

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ MONO VE BİS FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Kimyager Gülşah GÜMRÜKÇÜ

**FBE Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi	: 11 Kasım 2010
Tez Danışmanı	: Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR (YTÜ)
Jüri Üyeleri	: Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK (GYTE)
	: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)
	: Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)
	: Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN (YTÜ)

İSTANBUL, 2010

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ MONO VE BİS FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Kimyager Gülşah GÜMRÜKÇÜ

**FBE Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

**Tez Savunma Tarihi
Tez Danışmanı
Jüri Üyeleri**

: 11 Kasım 2010.
: Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR (YTÜ)
: Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK (GYTÜ)
: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)
: Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)
: Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN (YTÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xvi
1 GİRİŞ	1
2 GENEL BİLGİ	5
2.1 Ftalosiyaninler	5
2.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılmaları	11
2.3 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri	12
2.3.1 Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninler	16
2.3.1.1 Metalsiz Ftalosiyaninler (H ₂ Pc)	16
2.3.1.2 Metalli Ftalosiyaninler (MPc)	17
2.3.1.3 Sandviç Türü Ftalosiyaninler	18
2.3.2 Eksenel Sübstitüe Ftalosiyaninler	19
2.3.2.1 Okso-Titanyum(IV) Pc ve İlgili Bileşikler	19
2.3.2.2 Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc, GaPc ve SnPc	19
2.3.3 Benzo Sübstitüe Ftalosiyaninler	20
2.3.3.1 Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninler	21
2.3.3.1.1 2,(3)-Tetrasübstitüe Ftalosiyaninler	23
2.3.3.1.2 1,(4)-Tetrasübstitüe Ftalosiyaninler	25
2.3.3.2 Okta Sübstitüe Ftalosiyaninler	26
2.3.3.2.1 Periferik Okta(<i>op</i>)-Sübstitüe Ftalosiyaninler	26
2.3.3.2.2 Non-Periferik Okta(<i>onp</i>)-Sübstitüe Ftalosiyaninler	27
2.3.4 Naftaloftalosiyaninler (NPcs)	28
2.3.5 Asimetrik Sübstitüe Ftalosiyaninler	29
2.3.5.1 İstatiksel Kondenzasyon	30
2.3.5.2 Halka Büyümesi ile Subftalosiyanin (SubPc) Yaklaşımı	32
2.3.5.3 Polimerik Destek Yöntemi	35
2.3.5.4 Yarı Simetrik Ftalosiyanin	36
2.3.6 Süperftalosiyaninler	37
2.3.7 Halka Büzülmesi ile Süperftalosiyaninler Üzerinden Elde Edilen Ftalosiyaninler	37
2.3.8 Çözünebilir Ftalosiyaninler	38
2.3.9 Polimerik Ftalosiyaninler	39
2.3.10 Binükleer Ftalosiyaninler	40
2.4 Ftalosiyaninlerin Reaksiyonları	40
2.4.1 Katalitik Reaksiyonlar	40

2.4.2	Sübstitüentlerle Olan Reaksiyonlar	41
2.4.3	Merkezi Metal Atomunun Oksidasyonu Olan Reaksiyonlar	41
2.4.4	Polimerik Reaksiyonlar	42
2.5	Ftalosiyanın Uygulama Alanları	42
2.5.1	Boya ve Tekstil	42
2.5.2	Katalizör	44
2.5.3	Sensör	45
2.5.3.1	Gaz Sensörler	46
2.5.4	Elektrokromik Görüntüleme	47
2.5.6	Yüzey Filmleri	49
2.5.7	Fotodinamik Terapi	50
2.5.8	Optik Veri Depolama	52
2.5.9	Elektrofotografi	52
2.5.10	Ftalosiyanın Optik Uygulamaları	52
2.5.11	Sıvı Kristal Ftalosiyanınlar	54
2.6	Ftalosiyanın Elektriksel İletkenlikleri	55
2.6.1	Doğru Akım (DC) İletkenliği	55
2.6.1.1	Tünelleme Modeli	55
2.6.1.2	Hoplama Modeli	56
2.6.2	Alternatif Akım (AC) İletkenliği	56
3	ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	57
4	KULLANILAN MADDELER ve CİHAZLAR	59
4.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	59
4.2	Kullanılan Cihazlar	60
5	DENEYSEL BÖLÜM	61
5.1	4-Nitroftalimid Sentezi	61
5.2	4-Nitroftalamid Sentezi	61
5.3	4- Nitroftalonitril (1) Sentezi	62
5.4	4- {[(2E)-5-metilhekza-2,4-dien-1-yl]oksi } ftalonitril (3) Sentezi	62
5.5	4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi] ftalonitril (5) Sentezi	63
5.6	2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanınato çinko(II) (6) Sentezi	64
5.7	2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanınato nikel(II) (7) Sentezi	65
5.8	2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanınato kobalt(II) (8) Sentezi	66
5.9	2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanınato bakır(II) (9) Sentezi	67
5.10	2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanınato lutesyum(III) asetat (10) Sentezi	68
5.11	2,9,16,23-Tetrakis(4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanın (11) Sentezi	69
5.12	Bis-[2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanınato lutesyum (III)] (12) Sentezi	70
5.13	Elektriksel ve Gaz Algılama Ölçümleri	72
5.13.1	İnterdijital Elektrot Yapısının Oluşturulması	72

5.13.1.1	Taban malzemesinin (cam) temizlenmesi	73
5.13.1.2	Metal Kaplama	73
5.13.1.3	Fotorezist Kaplama	73
5.13.1.4	Pozlama ve Banyo	73
5.13.1.5	Metal Aşındırma	73
5.13.2	Ftalosiyanın İnce Filmlerin Hazırlanması	73
5.13.3	Elektriksel Karakterizasyon.....	73
5.13.3.1	Elektriksel Karakterizasyonlarda Kullanılan Deneysel Düzenekler.....	74
5.13.4	Gaz Algılama Ölçümleri.....	74
6	SONUÇLAR ve YORUMLAR	76
KAYNAKLAR.....		98
EKLER.....		117
ÖZGEÇMİŞ.....		144

SİMGE LİSTESİ

$^{\circ}\text{A}$	Angstrom
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
$\sigma_{d.c}$	Filmlerin doğru akım iletkenliği
σ_0	Orantı Sabiti
ε	Molar Ekstinksiyon Katsayısı ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)
E_A	Aktivasyon Enerjisi
G	Gram
K	Boltzman Sabiti
M^+	Moleküler iyon piki
M	mol L^{-1}
nm	Nanometre
mL	Mililitre
λ_{max}	Maksimum Dalgaboyu
T	Sıcaklık
τ_0	Durulma Zamanı
V	Volt
v/v	Hacim/Hacim
W_{OB}	Optik band Aralığı
ω	Açısal Frekans

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternatif akım
Anc	Antrasenftalosiyenin
BPT	Büyük Polaron Tünellemesi
CV	Siklik Voltametre
DC	Doğru akım
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi
IDT	İnterdiijital Elektrot Yapısının Oluşturulması
İEH	İlşikilendirilmiş Engel Hoplama
EA	Elementel Analiz
EN	Erime Noktası
ESI-MS	Elektron Sprey İyonlaşma Kütle Spektroskopisi
ESR	Elektron Spin Rezonans
FTIR	Fourier Transform Infrared
HPLC	Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
HOMO	En Yüksek Dolu Molekül Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
IR	Infrared (Kızıl Ötesi)
KMT	Kuantum Mekaniksel Tünelleme
KPT	Küçük Polaron Tünellemesi
LB	Langmuir-Blodgett
LC	Sıvı Kristal (Liquid Crystal)
LUMO	En Düşük Boş Molekül Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
M	Metal Atomu, Molar
MALDI-TOF	Matrix Associated Laser Desorption Ionization (Time of Flight analyser)
MS	Kütle Spektroskopisi
MO	Moleküler Orbital
NIR	Yakın Infra-Red
NLO	Non-Lineer Optik
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
PDT	Fotodinamik Terapi (Photodynamic Therapy)
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
UV-Vis	Ultraviyole-Visible (morötesi-görünür)
WORM	Bir kez yazılan çok kez okunan bilgisayar diskisi (Write-Once Read-Many-Times)

Kimyasallar

Anc	Antrasenftalosiyenin
Cb	<i>o</i> -siyanobenzamid
CoPc	Kobalt Ftalosiyenin
CuPc	Bakır Ftalosiyenin
DBN	1,8-diazabisiklo[4,3,0]-non-5-ene
DBU	1,8-diazabisiklo[5,4,0]-undek-7-ene(1,5-5)
DCM	Diklormetan
Di	Diiminoisindolin
DMF	N,N-Dimetilformamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyenin
LnPc ₂	Lantanit Bisftalosiyenin
LuPc	Lutesyum Mono Ftalosiyenin
LuPc ₂	Lutesyum Bisftalosiyenin
MPc(s)	Metalli Ftalosiyenin(ler)

MPc- <i>onp</i> -C _n	Metalli <i>Okta</i> -alkil-sübstitüe Ftalosiyanin
MPc- <i>t</i> -cp	Metalli <i>Tetra</i> -kümilfenoksi Ftalosiyanin
MPc- <i>t</i> - np	Metalli <i>Tetra</i> -neopentoksi Ftalosiyanin
MPc- <i>t</i> -tb	Metalli <i>Tetra</i> -tersiyerbütil Ftalosiyanin
NPc(s)	Naftaloftalosiyanin(ler)
NiPc	Nikel Ftalosiyanin
Pan	Ftalik anhidrit
P	Porfirin
Phc	Fenantroftalosiyanin
Pc	Ftalosiyanin
Pn	Ftalonitril
SubPc	Subftalosiyanin
SuperPc	Süperftalosiyanin
THF	Tetrahidrofuran
TMS	Tetrametilsilan
ZnPc	Çinko Ftalosiyanin

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1	Ftalosiyanınların porfirin sistemi ile olan ilişkisini gösteren şema 2
Şekil 1.2	Sandviç komplekslerin yapıları..... 4
Şekil 2.1	Ftalosiyanın molekülü..... 6
Şekil 2.2	Metalli ve metalsiz ftalosiyanın ile porfirin arasındaki yapısal ilişki..... 6
Şekil 2.3	Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapıları 8
Şekil 2.4	Homoleptik ve heteroleptik sandviç komplekslerin şematik yapıları..... 9
Şekil 2.5	Subftalosiyanın (SubPc) ve Süperftalosiyanın (SuperPc)..... 10
Şekil 2.6	Naftaloftalosiyanın (Nc), Antrasenftalosiyanın (Anc) ve Fenantroftalosiyanın (Phc)..... 11
Şekil 2.7	Ftalosiyanınların şematik olarak adlandırılmaları 12
Şekil 2.8	Ftalosiyanın başlangıç maddeleri..... 13
Şekil 2.9	H ₂ Pc'nin sentez şeması 16
Şekil 2.10	Metalli ftalosiyanınların genel sentez metodları..... 17
Şekil 2.11	Lutesyum bisftalosiyanın 18
Şekil 2.12	Eksenel olarak süstitüe edilmiş SiPc'lerin sentezi..... 20
Şekil 2.13	Pc'nin süstitüsyon yapılabilen periferel ve periferel olmayan konumlarının gösterimi 21
Şekil 2.14	Tetrasüstitüe ftalosiyanınlar 21
Şekil 2.15	Tetrasüstitüe ftalosiyanınların sentezi..... 22
Şekil 2.16	MPc- <i>t</i> -tb için sentez yöntemleri..... 23
Şekil 2.17	4-Nitroftalonitrilin nitro grubu değişim reaksiyonu ile tetrasüstitüe ftalosiyanınların sentezi 24
Şekil 2.18	Ftalik anhidrit ile tetrasüstitüe MPcs sentez yöntemleri 25
Şekil 2.19	1,4-Tetrasüstitüe ftalosiyanınların yapısal izomerleri..... 25
Şekil 2.20	2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasüstitüe ftalosiyanınların sentezi..... 26
Şekil 2.21	Nonperiferel oktasüstitüe ftalosiyanınların sentezi (H ₂ Pc-onp-C _n) 27
Şekil 2.22	Nonperiferel oktasüstitüe ftalosiyanınların ve naftaloftalosiyanınların sentezi..... 28
Şekil 2.23	Naftaloftalosiyanınların sentezi (NPc)..... 29
Şekil 2.24	İki farklı başlangıç maddelerinden asimetrik ftalosiyanınların sentezi 30
Şekil 2.25	İstatiksel ftalonitril karışımının siklotetramerizasyonu ile asimetrik ftalosiyanınların sentezi 31
Şekil 2.26	Elektron çekici ve elektron verici gruplara sahip asimetrik ftalosiyanınlar 32
Şekil 2.27	Subftalosiyanınların yapısal izomerleri 33
Şekil 2.28	Subftalosiyanın üzerinden asimetrik ftalosiyanın sentezi..... 34
Şekil 2.29	Subftalosiyanın ile halka kapanmasında oluşabilecek ürün karışımı 35
Şekil 2.30	Polimer destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanın sentezi..... 36
Şekil 2.31	Yarı simetrik ftalosiyanın sentezi 36
Şekil 2.32	Süstitüe süperftalosiyanın sentezi 37
Şekil 2.33	Süperftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın sentezi 38
Şekil 2.34	1,4-Süstitüeftalosiyanın ve 2,3-süstitüeftalosiyanınların gösterimi 39
Şekil 2.35	Benzen ve naftalen halkası içeren binükleer ftalosiyanınlar..... 40
Şekil 2.36	Ftalosiyanınların süstitüentlerle olan reaksiyonları 41
Şekil 2.37	Merkez iyonunun oksidasyonu ile olan reaksiyonlar..... 42
Şekil 2.38	Bakırftalosiyanın pigmentleri 43
Şekil 2.39	Lutesyum bis(oktakisalkil)ftalosiyanın kompleksi 48
Şekil 2.40	Langmuir-Blodgett film 49
Şekil 2.41	Çok katlı Langmuir-Blodgett film türleri 50
Şekil 2.42	Işık ile tedavi uygulamaları..... 51
Şekil 2.43	NLO özellik gösteren indiyumftalosiyanın..... 53

Şekil 5.1	4-Nitroftalimid sentezi	61
Şekil 5.2	4-Nitroftalamid sentezi	62
Şekil 5.3	4-Nitroftalonitril sentezi (1)	62
Şekil 5.4	4-[(2E)-5-metilheksa-2,4-dien-1-yl]oksi} ftalonitril (3) sentezi	63
Şekil 5.5	4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi] ftalonitril (5) sentezi	64
Şekil 5.6	2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanimato çinko(II) (6)	65
Şekil 5.7	2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanimato nikel(II) (7)	66
Şekil 5.8	2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanimato kobalt(II) (8)	67
Şekil 5.9	2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanimato bakır(II) (9)	68
Şekil 5.10	2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanimato lutesyum(III)asetat (10)	69
Şekil 5.11	2,9,16,23-Tetrakis(4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])ftalosiyanimato sentezi (11)	70
Şekil 5.12	Bis-[2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanimato lutesyum(III)] (12)	71
Şekil 5.13	Bileşiklerin elektriksel ve gaz algılama özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan IDT yapısı	72
Şekil 6.1	(3) numaralı ftalonitril bileşiği	77
Şekil 6.2	(5) Numaralı ftalonitril bileşiği	78
Şekil 6.3	(5) Numaralı ftalonitril bileşiğinin sırasıyla 61 °C, 83 °C ve 121 °C’ de polarize mikroskop altında göstermiş olduğu tekstürler	80
Şekil 6.4	Tetrametilbütülfenilbenzotriazolfenoksi süstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyanimatlar	81
Şekil 6.5	MPc bileşiğine ait MO diyagramı	83
Şekil 6.6	6, 7, 8, 9 ve 10 numaralı bileşiklere ait UV-Vis spektrumları	84
Şekil 6.7	H ₂ Pc bileşiğine ait MO diyagramı	86
Şekil 6.8	LuPc ve (10) Pc ₂ Lu (12) komplekslerine ait UV-Vis-NIR spektrumları	88
Şekil 6.9	Pc ₂ Lu (12) kompleksinin nötral ve indirgenmiş hallerine ait UV-Vis-NIR spektrumları	88
Şekil 6.10	ZnPc (6) kompleksine ait kloroformda değişik konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları	90
Şekil 6.11	CuPc (9) kompleksine ait kloroformda değişik konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları	90
Şekil 6.12	LuPc ₂ (12) kompleksine ait kloroformda değişik konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları	91
Şekil 6.13	LuPc ₂ (12) kompleksinin değişik çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları	92
Şekil 6.14	Filmlerin dc iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi	93
Şekil 6.15	Filmlerin oda sıcaklığında ölçülen dc iletkenliklerinin frekansa bağıllığı	94
Şekil 6.16	a) Oda sıcaklığında ölçülen empedans spektrumu b) 400 K’ de ölçülen empedans spektrumu	95
Şekil 6.17	Bileşiklerin oda sıcaklığında farklı konsantrasyonlardaki toluen buharına duyarlılıkları	96

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Ftalosiyaninlerin genel sentez metodları 14
Çizelge 3.1	Kullanılan kimyasal maddeler 59
Çizelge 5.1	(5) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları 63
Çizelge 5.2	(6) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları 64
Çizelge 5.3	(7) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları 65
Çizelge 5.4	(8) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları 66
Çizelge 5.5	(9) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları 67
Çizelge 5.6	(10) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları 68
Çizelge 5.7	(11) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları 69
Çizelge 5.8	(12) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları 70
Çizelge 6.1	6, 7, 8, 9, 10, 11 ve 12 komplekslerinin CHCl ₃ 'da alınan UV-Vis spektrumlarında gözlenen λ_{max} ve ϵ değerleri 91

ÖNSÖZ

Bu doktora tez çalışması, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında gerçekleştirildi.

Tez çalışmalarım sırasında her konuda desteklerini gördüğüm, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, her zaman değerli önerileri ile bana yol gösteren kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mahmure ÜSTÜN ÖZGÜR'e;

Çalışmalarım sırasında engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU'na;

Çalışmalarım süresince değerli önerileri ile bana her zaman yol gösteren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü Öğretim Üyesi kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e;

Hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen Anabilim Dalı Başkanımız Sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya;

Doktora tezimde bulunan çalışmalarımın elektriksel iletkenlik ve gaz sensör özelliklerini inceleyen Marmara Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Ahmet ALTINDAL'a, MALDI TOF MS ölçümlerini alan Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Bekir SALİH'e, sıvı kristal özelliklerinin incelenmesini sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Belkız Bilgin ERAN'a;

Doktora çalışmam boyunca ihtiyaç duyduğum her an benden yardım ve bilgilerini esirgemeyen Marmara Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Sayın Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU ve Sayın Doç. Dr. Metin ÖZER'e;

Doktora çalışmam boyunca her an yanımda olan, her türlü destek ve yardımlarını bir an dahi esirgemeyen sevgili arkadaşım Sayın Dr. Gülnur KESER KARAOĞLAN'a, arkadaşım Sayın Dr. Ali ERDOĞMUŞ ve laboratuardaki tüm arkadaşlarıma;

Bana bugüne kadar her konuda destek olan sevgili aileme

Sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Eylül, 2010

ÖZET

YENİ MONO VE BİS FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Porfirinler, ftalosiyanınlar, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler, tetrapirel makrohalkalarının türevleridir. Bu yapılar, son yıllarda hem temel bilim hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir üyesi olan ftalosiyanınlar, porfirinlerin yapısal tetraazatetrabenzo analogları olup laboratuvar çalışmaları sonucu elde edilen tamamen sentetik ürünlerdir. Bunlar baskı mürekkeplerinde, kaplamalarda, boya ve plastiklerde mavi ve yeşil olarak kullanılmalarının yanı sıra, katalizör, kimyasal sensör, elektrokromik gösterge cihazları, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal renkli ekran uygulamaları, nonlineer optik, fotodinamik terapi, bilgisayar teknolojisi, lazer teknolojisi, fotokopi, yüksek enerji pilleri gibi pek çok alanda da yoğun olarak kullanıma sahiptirler.

Ftalosiyanınlar genellikle ftalonitril ve bunların çeşitli türevlerinden (örneğin; ftalimid, ftalik asit vb.) veya bunların substitüsyon ürünlerinden metallsiz olarak ve metal tuzları ile de genellikle yüksek sıcaklıklarda metalli olarak sentezlenmişlerdir. Merkezde bulunan metal iyonu ve periferik substitüentler değiştirilerek yeni ftalosiyanınlar elde edilebilmektedir.

Isıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı oldukça dayanıklı olan metallsiz ve metalli ftalosiyanınların en büyük dezavantajı organik çözücülerde ve suda çözünürlüklerinin az olmasıdır. Ftalosiyanın moleküllerine çeşitli substitüe gruplar bağlanarak çözünürlük özellikleri artırılabilir. Substitüe olmamış ftalosiyanınların organik çözücülerde çözünür olmamalarından ve uygulamaya yönelik malzemelerin uygun çözücülerde çözünür olmaları gerektiğinden son yıllarda ftalosiyanın kimyasındaki araştırmacıların önemli bir hedefi de çözünür ürünler elde etmek olmuştur. Katı haldeki düşük düzenlenme nedeniyle tetra-substitüe ftalosiyanınlar okta-substitüe ftalosiyanınlardan daha fazla çözünürler. Metallsiz ve metalli tetra-substitüe ftalosiyanınlar normal olarak 3- veya 4- substitüe ftalonitril ya da diiminoisindolinden başlanarak uygun bir metal tuzu varlığında uygun bir solvent içerisinde elde edilirler.

Bu çalışmanın ilk bölümünde, istenilen yeni dinitril türevinin sentezinde kullanılan 4-nitroftalonitril (**1**) literatürde belirtilen aşamalar doğrultusunda sentezlendi. (2E)-5-metilhekza-2,4-dien-1-ol (**2**) ve 2-(2H)-Benzotriazol-2-yl)-4-1.1.3.3-tetrametilbutilfenol (**4**) başlangıç maddeleri olarak seçildi. Çalışmanın ikinci aşamasında, 4-nitroftalonitril (**1**) bileşiğinin ayrı ayrı (2E)-5-metilhekza-2,4-dien-1-ol (**2**) ve 2-(2H)-Benzotriazol-2-yl)-4-1.1.3.3-tetrametilbutilfenol (**4**) bileşikleriyle reaksiyonundan literatürde bulunmayan yeni ftalonitril türevleri sırasıyla [4-{(2E)-5-metilhekza-2,4-dien-1-yl}oksi]ftalonitril (**3**) ve 4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütill)fenoksi] ftalonitril (**5**)] sentezlendi (Şekil 1). Bu nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonlarında K₂CO₃ baz olarak kullanıldı. Sentezlenen dinitril türevlerinden **5** numaralı bileşiğin uygun metal tuzları varlığında komplekslerine geçildi. Bu ligand ve kompleksler reaksiyon ortamından yan ürünlerle birlikte elde edildiklerinden ve yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde kolaylıkla çözünbildiklerinden elde edilen ligand ve kompleksler kromatografik yöntemler kullanılarak saflaştırıldı. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, ESI-MS, GC MS ve ¹H NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

3 ve **5** nolu bileşiklerinin IR spektrumlarında 4-nitroftalonitril bileşiğinin NO₂ grubuna ait olan 1535 cm⁻¹ ve 1350 cm⁻¹ bantlarının gözlenmesi bileşiklerin oluşumunun bir göstergesidir. **3** ve **5** nolu ftalonitril türevlerinin FTIR spektrumunda 2233 cm⁻¹’de gözlenen C≡N gerilme titreşimlerine ait pik, ftalosiyanimlerde (**6**, **7**, **8**, **9**, **10**, **11** ve **12**) gözlenmemektedir. **3** nolu maddenin ¹H-NMR spektrumunda, aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri δ 7.84, 7.41 ve 7.32 ppm’de, konjuge karbonlardaki protonlar δ 6.90 ve 4.94 ppm’de ve alifatik protonlar δ 1.36 ppm’de tespit edildi. **5** nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda, aromatik yapıya ait protonlar δ 7.99, 7.75, 7.57, 7.33, 7.18, 7.10 ve 7.09 ppm’de tespit edildi. Alifatik kısımdaki protonlar ise δ 1.77, 1.42 ve 0.78 ppm’de ortaya çıktı. **3** ve **5** bileşiklerinin kütle spektrumlarında sırasıyla *m/z* 239 (**3**) ve 450.5’de (**5**) [M+H]⁺ molekül iyon pikinin gözlenmesi, beklenen ürünlerin oluştuğunu gösterdi. Sentezlenen **5** bileşiğinin ve metal komplekslerinin sıvı kristal özellikleri polarizasyon mikroskobu ve diferensiyel tarama (DSC) ile incelendi.

Çalışmanın üçüncü kısmında, periferik pozisyonlarda tetrametilbütilfenilbenzotriazolfenoksi grupları taşıyan tetra süstitüe metalli ftalosiyanimlerin sentezi (**6**, **7**, **8**, **9** ve **10**), susuz metal tuzları [Zn(OAc)₂, NiCl₂, CoCl₂, CuCl₂ ve Lu(OAc)₃] ile **5** bileşiğinin 170–180 °C’de argon atmosferi altında, metallsiz ftalosiyanimin sentezi (**11**) argon atmosferi altında ftalonitril türevinin (**5**) siklotetramerizasyonu ile n-hekzanol’de ve lutesyum bis ftalosiyanim kompleksinin sentezi (**12**) ise azot atmosferinde ve susuz ortamda **5**’in lutesyum (III) asetat tuzu ile kuvvetli bir baz olan DBU varlığında 1-hekzanol içerisinde kaynatılmasıyla gerçekleştirildi.

8, **9** ve **10**’un ¹H NMR spektrumları, paramanyetik özellik göstermelerinden dolayı alınmadı. Bunun yanında **6**, **7** ve **11**’in ¹H NMR spektrumlarının, yapıları ile uyum içinde olduğu gözlemlendi. **6** ve **7** komplekslerinin ¹H NMR spektrumlarında, aromatik protonlar sırasıyla δ 7.94–6.98 ve δ 7.98–7.10 ppm arasında çıkan piklerle; alifatik grupta bulunan -CH₂-protonları sırasıyla δ 1.50-0.81 ve δ 1.48-0.87 ppm’de görüldü. **11** kompleksinde aromatik yapıya ait protonlar δ 8.72–7.12 ppm aralığında, alifatik -CH₂, -C(CH₃)₂ and *t*-Bu(CH₃)₃ protonlar ise δ 1.83, 1.46 ve 0.86 ppm’de gözlemlendiler. N-H protonları, beklenildiği gibi TMS’den daha kuvvetli alanda δ -2.31 ppm’de gözlemlendi. Döteryum oksit (D₂O) değişimiyle internal N-H piki kayboldu. Lutesyum-bis(ftalosiyanim) **12**’nin paramagnetik olmasına rağmen çok iyi bir çözünürlüğe sahip olması nedeniyle alınan ¹H-NMR spektrumunda paramagnetik merkeze yakın olan aromatik protonlar δ 8.62-7.06 ppm aralığında çok geniş multipliket bantlar halinde, alifatik gruplara ait protonlar ise δ 1.82-0.80 ppm’de gözlemlendi. Sentezlenen simetrik ftalosiyanimlerin ¹H NMR spektrumları önerilen yapılar ile uyum içindedir.

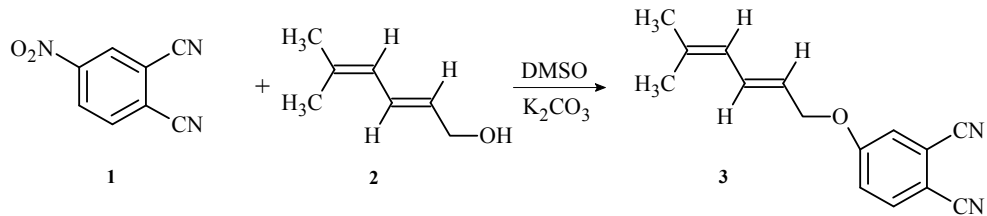
Tetrapirel sistemler için en uygun veriler çözeltideki elektronik spektrumlar ile verilmektedir. **6**, **7**, **8**, **9** ve **10** bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarında Q bandı bölgesinde sırasıyla λ_{max} 680, 674, 674, 682 ve 685 nm’de tek bir band gözlemlenmiş olup, bu da D_{4h} simetrisine sahip metallo ftalosiyanimlerin karakteristik spektrumları ile uygunluk göstermektedir. B bantları ise UV bölgede sırasıyla λ_{max} 354, 330, 295, 340 ve 354 nm’de tespit edildiler. **11** numaralı bileşiğin UV-Vis spektrumunda, Q bandı, λ_{max} 667 ve 702 nm dalga boyunda iki şiddetli absorpsiyon piki halinde gözlemlendi. Bu pik metallsiz ftalosiyanim türevi olan **11**’in D_{2h} simetrisinde olduğunu gösterdi. Soret bantları ise 345 nm civarında gözlemlendi. (**12**) kompleksinin UV-Vis spektrumunda Q bandı absorpsiyonu 673 nm’de, B bandı 356 nm’de, radikalik yapısına ait olan karaktistik bantlar 464, 912 ve 1375 nm civarında izlendi. LuPc (**10**) kompleksine ait spektrum ise diğer mono ftalosiyanim spektrumları gibi olup bu spektrumda, beklenildiği gibi sözkonusu bantların hiçbiri gözlemlenmedi.

6, **7**, **8**, **9**, **10**, **11** ve **12** komplekslerinin oluşumları ile FT-IR spektrumlarında ftalonitril türevine (**5**) ait 2233 cm⁻¹’deki C≡N (nitril) gruplarına ait titreşim bantlarının kaybolduğu

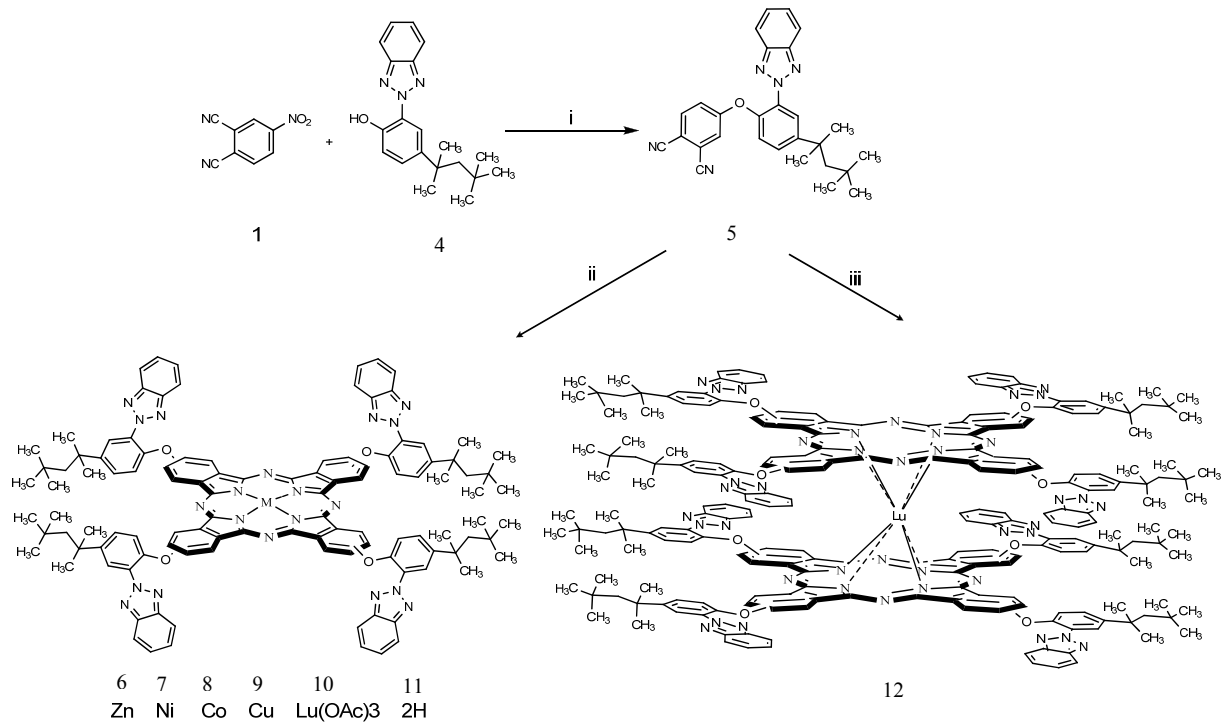
gözlendi. Bu da siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Yine ftalosiyanınların (6, 7, 8, 9 ve 10) IR spektrumlarında aromatik ve alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} in hemen üzerinde ve altında, Ar-O-Ar gruplarına ait titreşimler sırasıyla $1234\text{-}1236\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C=C pikleri $1589\text{-}1607\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında gözlendi. Metalsiz ftalosiyanın (11) bileşiğinin IR spektrumu, metalli ftalosiyanınların (6, 7, 8, 9 ve 10) IR spektrumlarına benzemektedir. Aradaki en önemli fark ise, metalsiz ftalosiyanın (11) 3291 cm^{-1} 'de gözlenen -NH titreşiminin metalli ftalosiyanınlarda gözlenmemesidir. (12) bileşiğine ait FT-IR spektrumunda gözlenmesi gereken orta şiddetteki gerilme bandı 1322 cm^{-1} 'de, aromatik -CH 3066 cm^{-1} 'de, alifatik -CH $2958\text{-}2865\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C=C 1601 cm^{-1} 'de ve Ar-O-Ar 1234 cm^{-1} 'de gözlendi.

6, 7, 8, 9, 10, 11 ve 12 bileşiklerinin MS (MALDI-TOF) yöntemiyle alınan kütle spektrumlarında, $[M+H]^+$ moleküler iyon piklerinin sırasıyla m/z 1864, 1857, 1858, 1862, 2127, 1801 ve 3773 olarak gözlenmesi önerilen yapıları doğruladı.

Son olarak sentezlenen ftalosiyanınların elektriksel iletkenlik ve gaz sensör özellikleri Doç. Dr. Ahmet Altındal tarafından incelendi. Ac iletkenlik ölçümleri komplekslerin filmlerinde yük iletiminin CBH modeline uygun olarak gerçekleştiğini göstermektedir. 6-9 numaralı komplekslerin toluen buharına duyarlı olduğu görülmüş, dolayısıyla bu bileşiklerin toluen sensörü olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 1 Yeni mono süstitüe ftalonitril türevinin (3) sentezi



Şekil 2 Ftalosiyanın (6-12) sentezi (i) K_2CO_3 , DMF, 85 °C; (ii) metal tuzları, DBU sadece 9, 10 ve 11 için 24 sa; (iii) $Lu(OAc)_3 \cdot 3H_2O$, DBU, n-hekzanol, 175-178 °C.

Anahtar kelimeler: sentez, ftalosiyanın, bis ftalosiyanın, mono ftalosiyanın, iletkenlik, gaz sensör.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF NOVEL MONO AND BIS PHTHALOCYANINES

Porphyrins, phthalocyanines, tetrabenzoporphyrins and porphyrazines are tetrapyrrole derivatives. Because of both theoretical studies and applications in advanced materials science, tetrapyrrole derivatives receive extensive attention. Phthalocyanines which are used in electrophotography, optic data collection, gas sensor, liquid crystal, laser technology and the photodynamic therapy of tumors as well as their classical fields as pigments and dyes, are constitutionally tetraazatetrabenzo analogues of porphyrins since they have a porphyrazine and completely synthetic materials. They are extensively used in printing inks, coatings, paints and plastics as blues and greens pigments. The phthalocyanines find use also in catalyts for control of sulfur effluents, lasers, lubricants, photodynamic reagents for cancer therapy, optical information storage systems, photography and xerography, high energy density batteries, chemical sensors, electrochromic display devices and liquid crystal colour display applications.

Phthalocyanines are usually synthesized starting from the appropriate phthalonitriles and their derivatives (ex.: phthalimide, phthalic acid, etc.) or their substitution yield as metal-free phthalocyanine and metallophthalocyanines which obtained especially in high temperatures with the presence of a suitable anhydrous metal salt.

Phthalocyanines which are rather resistant to heat, light, non oxidant acids and bases, can not be solved in organic solvents unless they contained substituted groups. Phthalocyanine molecule's solubility properties can be improved by substitution of different groups. Substituted derivatives can also be used for photodynamic cancer therapy and other processes driven by visible light. A decisive disadvantage of phthalocyanine and metal phthalocyanines is their low solubility in organic solvents or water. The solubility can be increased, however, by introducing alkyl or alkoxy groups into the peripheral and non-peripheral positions of the phthalocyanine framework. Because of their lower degree of order in solid state, tetrasubstituted phthalocyanines are more soluble than the corresponding octasubstituted ones. The synthesis of tetrasubstituted metallophthalocyanines and metal-free phthalocyanines normally starts with a 3- or 4-substituted phthalonitrile or the corresponding diiminoisoindolines with an appropriate metal salt in a suitable solvent.

As a member of lanthanide bis-phthalocyanine lutetium bis-phthalocyanine (Pc_2Lu) series has attracted much attention because of their characteristic properties such as, intense color, redox activity, high intrinsic conductivity and high thermal stability. There are special properties of this class of compounds that make them suitable for applications in the field of molecular electronics such as, optical logic displays, photovoltaic cells, and organic light emitting diodes and as the basis of sensor devices for environmental and industrial applications.

Much attention has been paid to bis(phthalocyaninato) lanthanide complexes, especially lutetium complexes, $[\text{LnPc}_2](\text{Pc}=\text{phthalocyaninato dianion})$, because they are considered as the most promising electrochromic display materials, materials for molecular semiconductors, and attractive candidates for nonlinear optical applications. Considerable efforts have been made to investigate their spectral, electrochromic, electrochromical, magnetic and structural properties. Most of the interesting characteristics of the bis(phthalocyaninato)lanthanide complexes from their sandwich type structure and the interplanar interaction between the π -electron system of the two Pc rings.

The sandwich complexes are being synthesized with the reaction of lutetium (III) acetate and phthalonitriles that are produced during the fourth step of our research. These compounds that have strong connection and stable neutral radical states have very fantastic electronical properties. While these complexes are being produced there may be some pureness. Because of the solubility property of the sandwich complexes in organic solvent, the extra products are going to be eliminated with different purification methods such as washing by water or organic solvents, the column chromatography on silicagel, the solubility differentiation.

The suggested structures of these newly being synthesized composition are going to be resulted with the help of the elemental analysis, IR, ^1H -NMR, Mass, ESR, UV-vis spectrums. Moreover, the electrochromic properties are going to be researched with the cyclic voltammetric process and their use of technology are going to be explained.

In the first step of this study, 4-nitrophthalonitrile **1** was synthesized and purified according to the methods described previously in literature. (2E)-5-methylhexa-2,4-dien-1-ol (**2**) and 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol (**4**) were chosen as starting materials. In the second step of the study, new phthalonitrile derivatives [4-{(2E)-5-metilheksa-2,4-dien-1-yl}oksi]ftalonitril (**3**) ve 4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütil)fenoksi] ftalonitril (**5**)] were obtained by a base catalyzed nucleophilic aromatic nitro displacement of 4-nitrophthalonitrile **1** with the -OH group of (2E)-5-methylhexa-2,4-dien-1-ol (**2**) and 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol (**4**) in anhydrous DMSO, respectively (Scheme 1 and 2). K_2CO_3 was used as the base for this nucleophilic aromatic displacement. Purification of the crude product was carried out on a silica gel column chromatography. All these new compounds were characterized by elemental analysis, FT-IR, UV-Vis, ESI-MS, GC- MS ve ^1H NMR.

The comparison of the IR spectrums of **3**, **5** and **1** gave support for the proposed structure. They indicated the formation of **3** and **5** by the disappearance of the NO_2 band of 4-nitrophthalonitrile at 1535 cm^{-1} and 1350 cm^{-1} and the appearance of new absorption at 1254 cm^{-1} belonging to Ar-O-C and at 1248 cm^{-1} belonging to Ar-O-Ar, respectively. While the strong $\text{-C}\equiv\text{N}$ band appeared at 2233 cm^{-1} in the IR spectrum of **3** and **5**, it disappeared after conversion to metallophthalocyanines (**6-11** and **12**). ^1H NMR spectra were also in good correlation with the structures of the synthesized compounds. In the ^1H NMR spectrum of **3**, the aromatic protons appear at δ 7.84, 7.41 and 7.32 ppm, the protons in the conjugated system appear at δ 6.90 and 4.94 ppm and the aliphatic protons appear at δ 1.36 ppm. The spectrum of **5** exhibited the aliphatic -CH_2 , $\text{-C(CH}_3)_2$ and $t\text{-Bu(CH}_3)_3$ protons at δ 1.77 ppm, 1.42 ppm and 0.78 ppm as three singlets and the aromatic protons in the low field region around δ 7.99, 7.75, 7.57, 7.33, 7.18, 7.10 and 7.090 ppm as multiplets and doublets. In the mass spectra of the compounds **3** and **5**, the presence of the characteristic molecular ion peaks at m/z 239 (**3**) and 450.5 (**5**) $[\text{M}+\text{H}]^+$ confirmed the proposed structure.

In the third part of this work, novel metallophthalocyanines **6**, **7**, **8**, **9**, **10** ($\text{M} = \text{Zn, Ni, Co, Cu, Lu}$ respectively), metal free **11** and double decker Lu(III) phthalocyanine **12** with four peripheral 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy groups were synthesized by cyclotetramerisation of the phthalonitrile. The compounds **6-10** were synthesized by heating **5** with anhydrous Zn(OAc)_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2 and Lu(OAc)_3 salts respectively at $170\text{-}180\text{ }^\circ\text{C}$ in a sealed tube under argon atmosphere in 71%, 58%, 44%, 74% and 13% yields, respectively. Compounds **9-11** were synthesized in the presence of DBU as a strong base. Cyclotetramerization of the phthalonitrile derivative **5** to the metal-free Pc **11** was accomplished in anhydrous DMF at $170\text{ }^\circ\text{C}$ in 41% yield. The synthesis of the desired double-decker lutetium (III) compound **12** was accomplished by the reaction of the compound **5** with lutetium acetate in n-hexanol in the presence of DBU (Scheme 2). Purification of the crude product was carried out on a silica gel column chromatography.

^1H NMR measurements were precluded, due to their paramagnetic nature for **8**, **9** and **10**. ^1H NMR measurements were precluded, due to their paramagnetic nature for **6**, **7** and **8**. On the other hand, ^1H NMR spectrums were in good correlation with the structures of **6**, **7** and **11**. The aromatic protons appeared at δ 7.94-6.98 ppm for **4** and at δ 7.98-6.84 ppm for **5** while the aliphatic -CH peaks were observed in the range δ 1.50-0.81 ppm for **4** and at δ 1.48-0.87 ppm for **5**. In the ^1H NMR spectrum of compound **11**, the aromatic protons appeared as multiplets at 8.46-7.12 and the broad spectrums at δ 1.83 ppm, 1.46 ppm and 0.86 ppm indicated the presence of the aliphatic -CH₂, -C(CH₃)₂ and *t*-Bu(CH₃)₃ protons, respectively. The NH protons of metal-free phthalocyanine appeared at δ -2.31 ppm and the signals disappeared after the addition of D₂O. For all neutral forms, the paramagnetism of LuPc₂ perturbs the proton signals situated in the vicinity of the aromatic core. However, the good solubility of lutetium bis(phthalocyaninates) complex **12** in chloroform enabled us to record ^1H NMR spectra. The broad signals at δ 8.62-7.06 ppm in the aromatic region could be attributed to the aromatic protons in the substituent group. While aromatic protons were not observed distinctly in the neutral form because of their proximity to the paramagnetic center, the aliphatic -CH peaks were monitored in the range δ 1.82-0.80 ppm. ^1H NMR spectra were also in good correlation with the structures of the synthesized compounds.

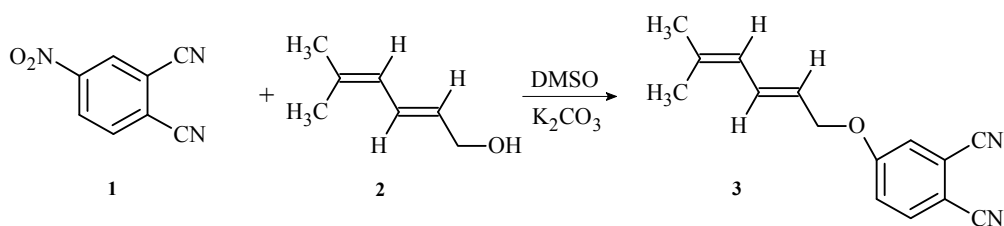
The most revealing data for tetrapyrrol systems are given by their electronic spectra in solution. The electronic absorption spectra of (**6**, **7**, **8**, **9** ve **10**) exhibit a Q band absorption at λ_{max} 680, 674, 674, 682 ve 685 nm respectively. The characteristic Q band absorption of metallophthalocyanines with *D*_{4h} symmetry is observed as single band of high intensity in the visible region. Soret or B bands of these phthalocyanines appeared in the UV region at λ_{max} 354, 330, 295, 340 ve 354 nm, respectively. The split Q band of **11**, which is quite typical for metal-free Pcs, showed two intense absorptions at 702 and 667 nm, indicating the lower symmetry (*D*_{2h}) of the compound. B bands of the phthalocyanine appeared in the UV region at λ_{max} 345 nm. The Q band absorption of neutral Pc₂Lu in chloroform was observed at 673 nm. Moreover, an intense peak at 322 nm and a relatively weak and broad absorption around 356 nm as a shoulder (B bands) were monitored. The characteristic absorption band for a radical Pc anion was observed at 464 nm in the spectra of compound **12**. The band around 920 nm and 1375 nm in near IR region is also characteristic for radical Pc anion.

While the strong -C $\equiv$ N band appeared at 2233 cm⁻¹ in the IR spectrum of **3**, it disappeared after conversion to free and metallophthalocyanines (**6-11** and **12**). This indicated the cyclotetramerisation. The aromatic and aliphatic CH peaks at above and below 3000 cm⁻¹ and the rest of the spectra of **6**, **7**, **8**, **9** and **10** are closely similar to that of compound **5** and identified easily. The IR spectra of compounds **6-10** showed Ar-O-Ar peaks at 1234-1236 cm⁻¹, C=C (in the phenyl and naphthalene rings) peaks at 1589–1607 cm⁻¹. The IR spectra of the Pcs **6-10** are very similar, with the exception of the metal-free **11** showing an NH stretching band peak at 3291 cm⁻¹ due to the inner core. The IR spectrum of LuPc₂ **12** showed a band at 1322 cm⁻¹ which is a diagnostic marker band for the radical. The characteristic stretching vibrations are attributable to aromatic -CH at 3066 cm⁻¹, aliphatic -CH at 2958-2865 cm⁻¹, aromatic C=C at 1601 cm⁻¹ and Ar-O-Ar at 1234 cm⁻¹.

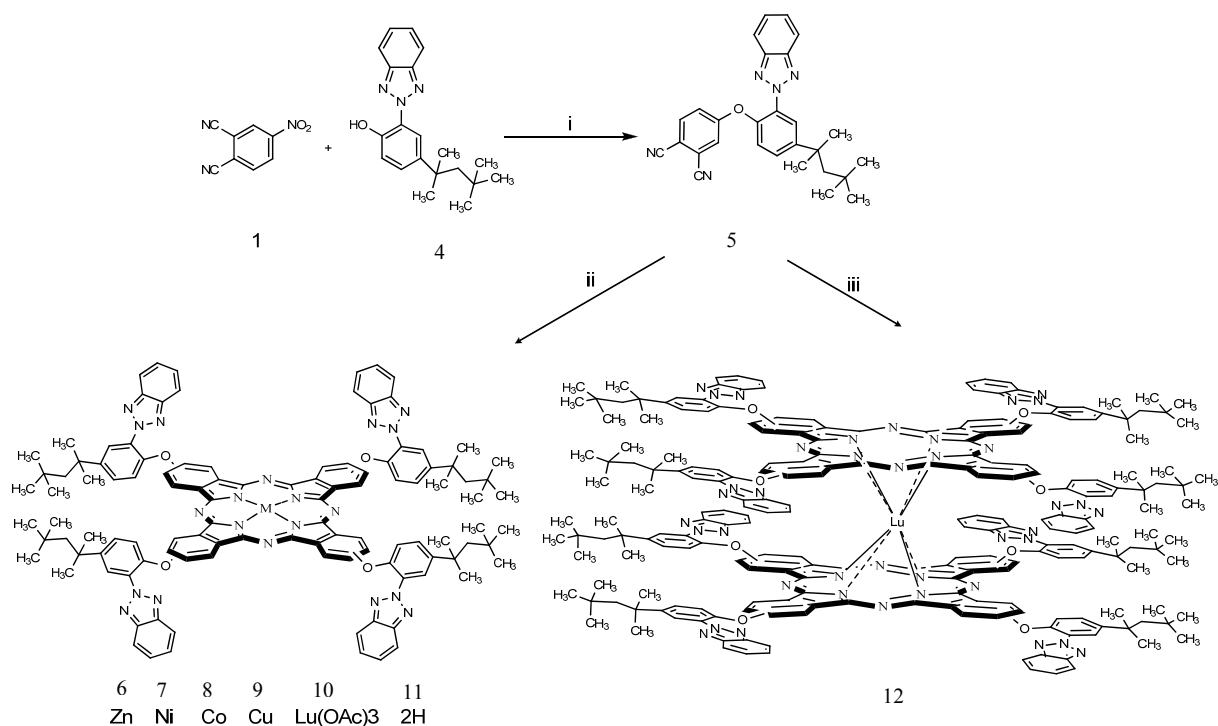
In the MS (MALDI-TOF) mass spectra of the phthalocyanines (**6**, **7**, **8**, **9**, **10**, **11** and **12**) the presence of the molecular ion peaks at *m/z* 1864, 1857, 1858, 1862, 2127, 1801 and 3773 respectively confirmed the proposed structures.

Finally, electrical and gas sensing properties of the phthalocyanines were also investigated by Assoc. Prof. Ahmet Altındal. Ac conductivity measurements showed that the CBH model is the dominant conduction mechanism for the electron transport in the films of compounds. It was concluded from the gas sensing measurements that the films of compounds **6-9** have reversible sensor response to toluene vapor. It was also concluded that the operating

temperature have a considerable effect on sensing characteristics of the films.



Scheme 1 Synthesis of a new mono substituted phthalonitrile derivative (**3**)



Scheme 2. The synthesis of Pcs **6-12**. (i) K_2CO_3 , DMF, 85°C ; (ii) metal salts, DBU only for **9**, **10** and **11**, 24h; (iii) $\text{Lu}(\text{OAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, DBU, n-hexanol, $175-178^\circ\text{C}$.

Keywords: synthesis, phthalocyanine, bis phthalocyanine, mono phthalocyanine, conductivity, gas sensing.

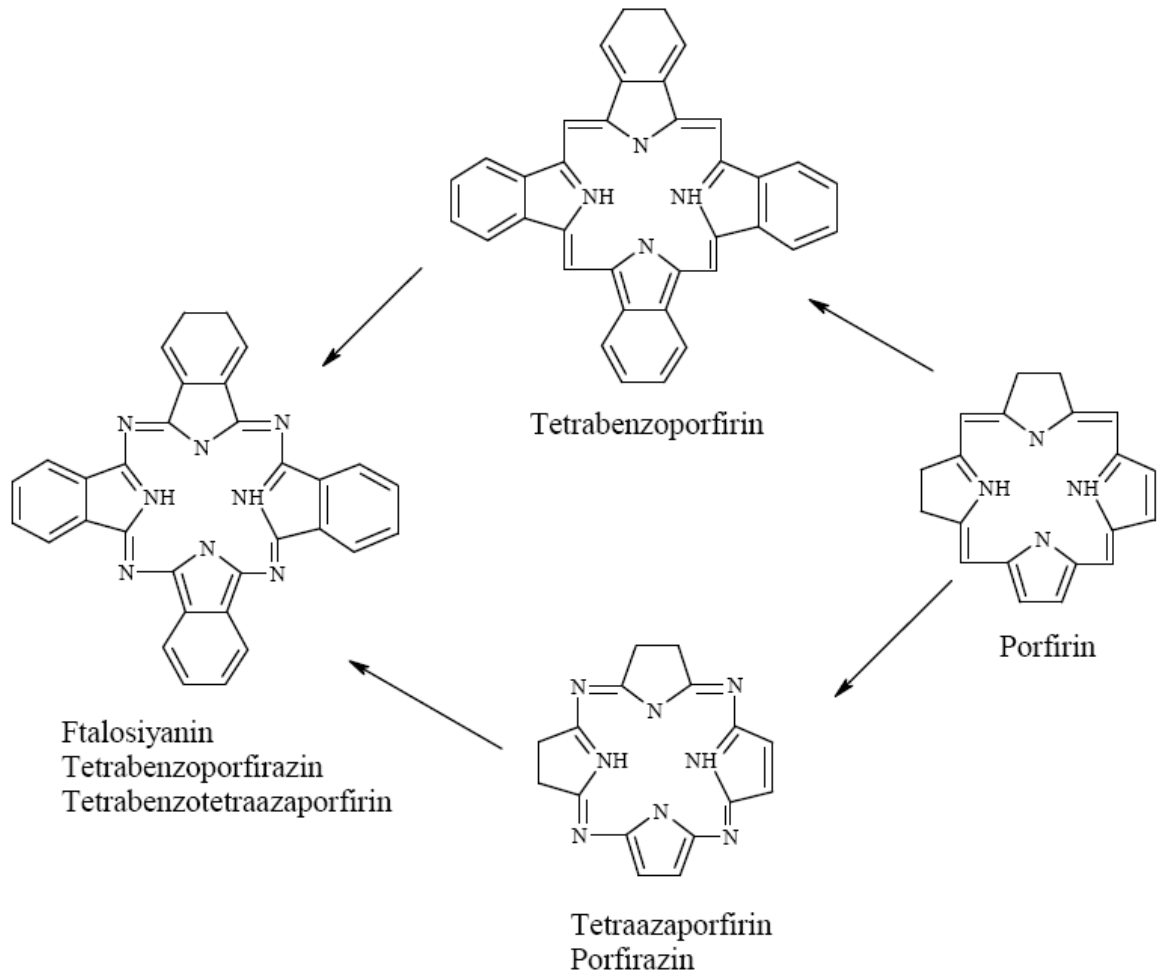
1 GİRİŞ

Koordinasyon bileşiklerini bugünkü modern bilim anlayışına uygun bir biçimde ele alan ilk çalışmalar 1895 yılında A. Werner tarafından başlatılmıştır. Koordinasyon kimyası alanındaki hızlı ilerlemeler ve koordinasyon bileşiklerinin organik ve inorganik bileşiklerin reaksiyonundan meydana gelmesi, organik ve inorganik kimya arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır (Kettle, 2000).

Makrosiklik bileşikler, koordinasyon bileşikleri arasında önemli bir yere sahip olup bu yüzyılın ilk on yılından itibaren büyük bir ilerleme göstererek bilimsel önem ve uygulamalarının yanında büyük bir endüstriyel önem de arz etmektedirler. En az 9 üyeli ve bunların en az üçü donör karakterli olan halka sistemlerine “makrosiklik bileşikler” adı verilir. Tipik olarak makrosiklik halka, oksijen, azot, kükürt ve nadir de olsa fosfor, arsenik, selenyum ve silisyum gibi heteroatomları içerir. Makrosiklik bileşikler yapısal olarak incelendiğinde merkezde elektropozitif ya da elektronegatif atomları bağlayabilen hidrofilik bir kavite (oyuk) ve dışta da hidrofobik karakter gösteren esnek bir yapının olduğu görülür. Makrosiklik bileşiklere ftalosiyeninler, kriptandlar, rotaksenler, kaliksarenler, porfirazinler, spherandlar, homo- ve heterotaç eterler ve daha birçok bileşik grubu girer (McKeown, 1998).

Günümüzde sentetik makrosiklikler konusunda pek çok araştırma yapılmaktadır. Çünkü heterohalkalı ligand ve türevleri bulunan makrosiklik bileşikler, biyolojik etkileri nedeniyle, oldukça önemlidirler. Halka üyesi olarak azot, kükürt ve oksijen gibi atomları içeren heterohalkalı bileşikler, hem endüstrinin çeşitli alanlarında hem de biyolojik sistemlerde oksitlenme reaksiyonları için ve katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Zeng vd., 2002). Biyolojik yapılarda bulunan hemoglobin, sitokrom ya da klorofil gibi makrohalkalar koordinasyon bileşiklerine örnek olarak verilebilir. Bitkilerdeki klorofil bir magnezyum kompleksi olup canlı vücudunda oksijen taşımakla görevli olan hemoglobin ise bir demir kompleksidir (Purcell ve Kotz, 1977). Özellikle Ti^{+} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} gibi çok zehirli ağır metal katyonlarının sebep olduğu çevre kirliliğinin önlenmesinde koordinasyon bileşikleri özel bir öneme sahiptir (Schrauzer ve Kohnle, 1964).

Önemli koordinasyon bileşiklerinden olan tetrapiröl türevleri pratik ve teorikte yoğun olarak incelenen bileşiklerdir (Leznoff ve Lever 1993a). Tüm yapılarda dikkat çeken ortak özellik 16 elektronlu konjuge, düz makrosiklik çekirdektir. Bu çekirdek, dört piröl birimin birbirine metin (-CH=) köprüleriyle bağlanmasından meydana gelir ve bu yapıya porfirin denir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Ftalosiyaninlerin porfirin sistemi ile olan ilişkisini gösteren şema

Porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler, tetrapirrol türevleridir. Bu yapılar, son yıllarda hem temel bilim hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Porfirinler sadece biyoloji açısından önem taşımakla kalmayıp zengin koordinasyon kimyası, çeşitli sentezlenebilme metotları ve sayısız teknolojik uygulamaları nedeniyle de ilgi çekmektedirler. Ftalosiyaninler, tamamen sentetik ürünlerdir. Bunların boyar madde, pigment ve ileri teknoloji malzemesi olarak değerlendirilmeleri yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal ve lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır (Şener vd., 2007; Nazlı ve Gül, 2008).

Ftalosiyaninler (Pcs) ilk olarak tesadüfen 1907 yılında Braun ve Tcherniac adlı araştırmacılar tarafından o-siyanobenzamidin yüksek sıcaklıkta ısıtılması sonucu sentezlenmiştir (Leznoff ve Lever, 1989). 1936'da Robertson tarafından ftalosiyanin yapısı, X-ışını difraksiyonu analiziyle aydınlatılmıştır. D_{4h} simetrisine sahip ftalosiyaninler, kararlı π -konjuge sistemine sahiptirler (Kobayashi, 1999a).

Günümüzde ftalosiyanin ve türevleri mavi ve yeşil renklerinden dolayı boya ve pigment olarak yaygın kullanılmalarının yanı sıra karakteristik π -konjugasyonlarından dolayı elektronik, optik, yapısal ve koordinasyon özelliklerinin amaca göre modifiye edilebilmeleri onlara klasik kullanımlarının dışında oldukça farklı uygulama alanları oluşturmuştur (McKeown, 1999; Brewis vd., 2000). Bu uygulama alanlarına, bilgi teknolojisi, optik veri depolama (Kuder, 1998) yarı iletkenler (Hanack ve Lang, 1994), fotohissediciler (Liu vd., 2005) elektrokromik araçlar (Schlettwein vd., 1989; Law, 1993), elektrofotografi (Gregory, 1991), gaz sensörler (Dogo vd., 1992), likit kristal malzemeler (Simon ve Sirlin, 1989; Engel vd., 1993), moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemeler (de la Torre vd., 1998), yakıt hücreleri (Wöhrle vd., 1993), fotoelektrokimyasal hücreler (Lever vd., 1986), fotovoltaiik hücreler (Schlettwein vd., 1991; Wöhrle ve Meissner, 1991), LB filmler (Cook vd., 1991) ve pek çok katalitik proses örnek olarak verilebilir (Lever vd., 1986).

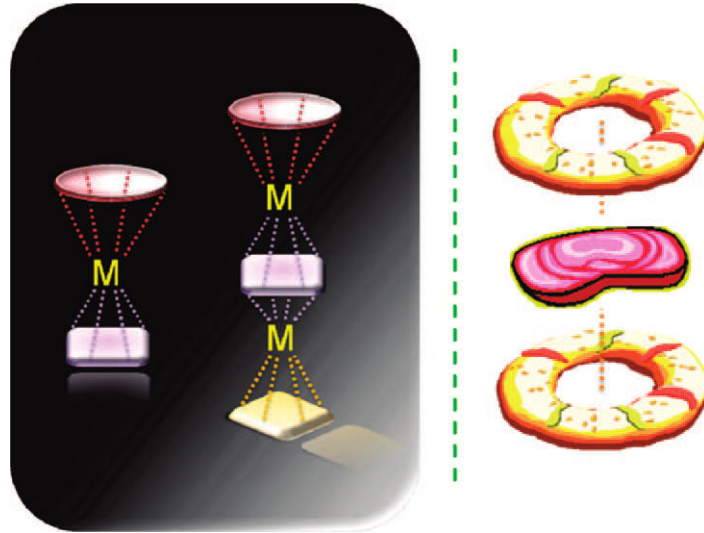
Ancak ftalosiyaninlerin son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanı, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotohissedici olarak kullanılmaları (Battenberg vd., 1996; Durmuş ve Vefa, 2010) olup bu tür tedavilerde özellikle çinko ve alüminyum türevlerinin uygun oldukları saptanmıştır (Leznoff ve Lever, 1996; Machado vd., 2009). Yüksek dalga boyunda absorpsiyon yapmaları, yüksek triplet kuantum verimleri, triplet halde kalma sürelerinin uzun olması ve etkili bir şekilde singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri nedeniyle ftalosiyanin bileşikleri fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılabilecek hedef moleküllerdir. Bu bileşiklerin fotodinamik terapi özellikleri üzerine yapılmış bir çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar sonucunda elde edilmiş olan bir ftalosiyanin bileşiği olan Photosens[®], fotodinamik terapi ile kanser tedavisi için klinik çalışmalarda kullanılmaktadır. Geleneksel tedavi yöntemlerine alternatif yöntemlerden biri olan PDT; kemoterapi, radyasyon ya da cerrahi tedavi ile birlikte veya tek başına uygulanabilir (Hanack vd., 1989; Li vd., 2005; Qian vd., 2009).

Ftalosiyanin metal komplekslerinin özellikleri, ftalosiyanin halkasına bağlı süstitüentlere ve merkez metal iyonuna bağlanan ligantlara göre son derece kuvvetli bir şekilde değişip, bu kadar geniş bir kullanım alanı bulmasında halka merkezindeki metal atomu ve halkaya bağlı olan süstitüentlerin özellikleri etkilidir (Gonca ve Gül, 2005; Açıkbaş vd., 2009). Endüstriyel talepler doğrultusunda farklı merkez atomu ve/veya süstitüe gruplar içeren ftalosiyaninler sentezlenmekte ve özellikleri incelenmektedir (Rella vd., 2002; Bo vd., 2008).

Çok yönlü ve kararlı bir bileşik sınıfından olan ftalosiyaninlerin süstitüent içermeyen türevleri su ve organik çözücülerde son derece az çözünürler (Leznoff ve Lever, 1996).

Yapılan çalışmalar çözünür yeni tiplerin ve asimetrik ftalosiyanınların sentezi, polinükleer köprü ve polimerik yapıların sentezine yeni yaklaşımların geliştirilmesi, elektronik yapıları ve redoks özellikleri, elektro ve fotokatalitik reaktivitesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Ftalosiyanınların periferel pozisyonlarına hacimli grupların süstitüsüonu organik solventlerde çözünürlüklerini arttırmıştır. Bundan dolayı tetra ve oktasüstitüe ftalosiyanınlar çok geniş bir biçimde çalışılmışlardır. Özellikle tetrasüstitüe ftalosiyanınlar oktasüstitüentlere nazaran daha yüksek çözünürlük gösterirler (Leznoff ve Lever, 1996; Şener vd., 2007). Periferel süstitüsyon, ftalosiyanınların çözünürlüğünü arttırması yanında spektral ve elektrokimyasal özelliklerini de etkili bir şekilde değıştirir (Eberhardt ve Hanack, 1998; Seelan vd., 2001).

Günümüzde gittikçe artan bir ilgiyle Zn, Co, Cu, Rh, Ru gibi metallerle monomer, dimer, trimer ftalosiyanınlar çalışılmaktadır (Kobayashi, 2002; Gunaratne, vd., 2004; Abdurrahmanoğlu vd., 2006; Yüksek vd., 2008; Ueno vd., 2009). Ayrıca, La, Eu, Lu, Th, U gibi Lantanid ve Aktinidlerle asimetrik, çift katlı ve üç katlı ftalosiyanın sentezleri ve özellikleri ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır (Şekil 1.2). (Bekaroğlu, 2000; Gürek, 2001; Kulinich ve Shaposhnikov; 2003; Altındal vd., 2005; Pushkarev vd., 2007; Jiang ve Ng, 2009; Saydam vd., 2009; Durmuş vd., 2010; Martynov vd., 2010).



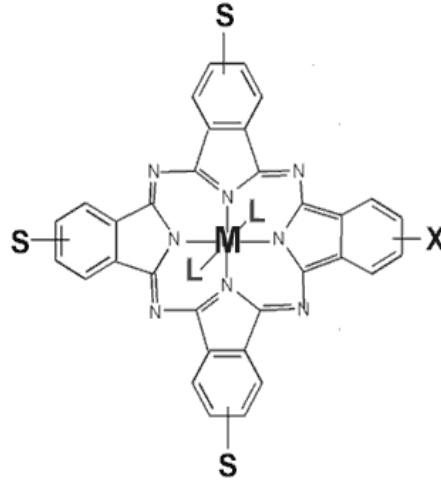
Şekil 1.2 Sandviç komplekslerin yapıları

2 GENEL BİLGİ

2.1 Ftalosiyanınlar

“Ftalosiyanın” kelimesi, “nafta (kaya yağı)” ve “siyanin (koyu mavi)” sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiş olup “ftalosiyanın” (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyanınlar ile bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır (Thomas, 1990).

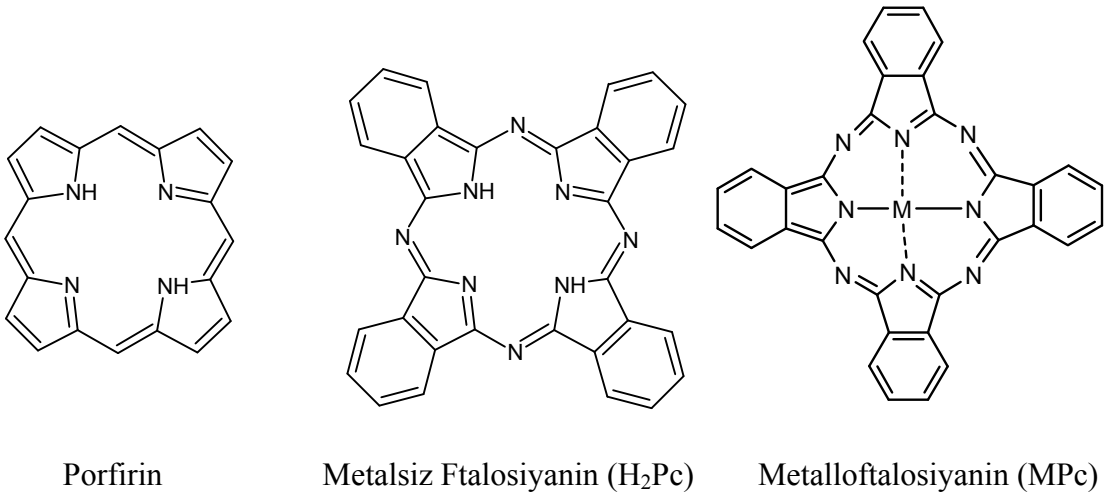
Yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmayıp tetrapirel türevi olan ftalosiyanınlar, ilk kez 1907 yılında Londra’da bulunan South Metropolitan Gas Company’de çalışan A. Braun ve J. Tcherniac tarafından tesadüfen sentezlenmişlerdir (Braun ve Tcherniac, 1907). Ardından 1927 yılında Fribourg Üniversitesi’nde De Diesbach ve Von der Weid, o-dibromobenzen ile bakır siyanürün piridindeki reaksiyonu ile benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken mavi renkli bakır ftalosiyanini elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır (De Diesbach ve Von der Weid, 1927). Ftalosiyanın eldesi ile ilgili bir diğer çalışmada 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketinin Grangemouth tesislerinde, emaye kaplı bir reaktörde endüstriyel olarak ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen mavi-yeşil maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan çok kararlı ve çözünmeyen bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır (Soppok, 1979). Tamamıyla rastlantılar sonucu ortaya çıkan bu maddeye daha sonra “ftalosiyanın” adı verilmiş, gerçek yapısı 1929 yılında Linstead ve arkadaşlarının incelemeleri ve 1933–1940 yılları arasında Robertson’un X-ışını kırınım analizleri sonucunda kesinlik kazanmıştır (Şekil 2.1) (Linstead ve Lowe, 1934; Robertson, 1935).



Şekil 2.1 Ftalosiyanin molekülü

(**M**: Metalin eklenebileceği bölge, **L**: Farklı aksiyal ligandların bağlanabileceği bölge, **S** ve **X**: Farklı yan grupların (yağda ve suda çözünen gibi) bağlanabileceği bölgedir.)

Linstead metalsiz ftalosiyaninin doğru yapısına ulaşmak için elementel analiz, ebülyoskopik molekül kütlesi saptama ve oksijenle bozunma yöntemlerini kullanmıştır. Ftalosiyanin yapısı, doğal olarak bulunan porfirin halka sistemine benzemektedir. Görülen farklar dört benzo ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur (Şekil 2.2). Bu yüzden ftalosiyanin, tetrabenzotetraazaporfirin olarak da anılmaktadır. Porfirin makrohalkası gibi ftalosiyanin de düzlemsel 18 π elektronuyla aromatik davranış göstermektedir (McKeown, 1998).



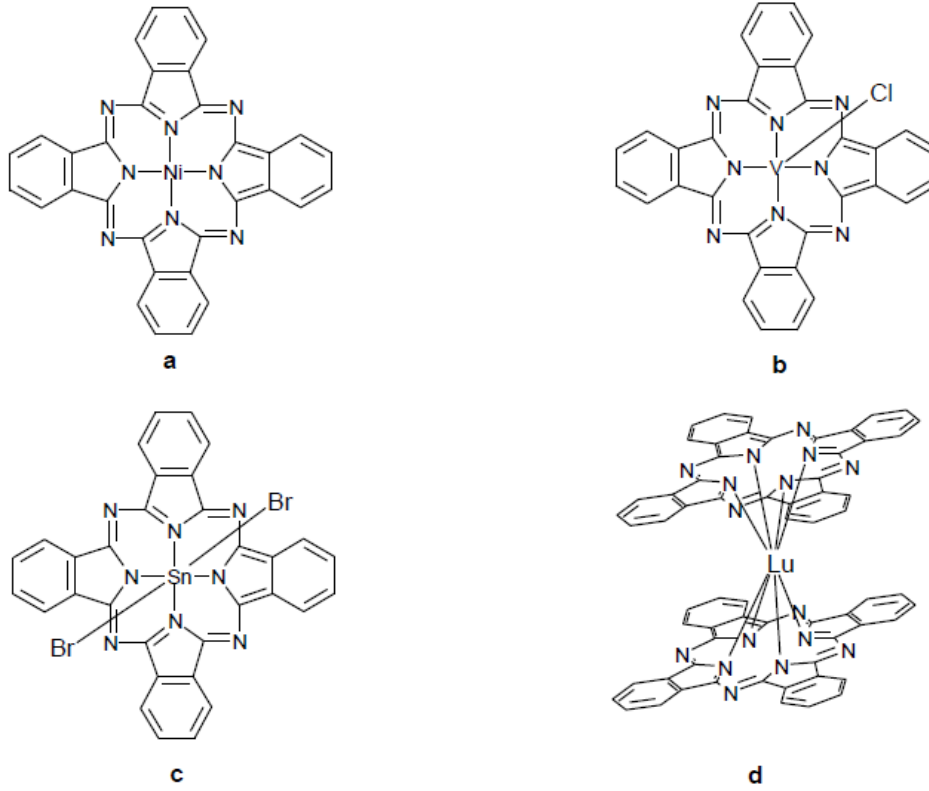
Şekil 2.2 Metalli ve metalsiz ftalosiyanin ile porfirin arasındaki yapısal ilişki

Robertson'un metalsiz ftalosiyanin üzerinde yaptığı çalışmalar ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak simetride meydana gelen bu değişimin sebebi mezo pozisyonunda bulunan azot atomlarının bağ

açılarını değiştirmesidir. Ftalosiyaninlerde diyagonal azotlar arasındaki uzaklık 396 pm iken porfirinlerde bu uzaklık 402 pm'dir. Dolayısıyla 16 üyeli iç makrohalkayı oluşturan bağlar porfirindeki bağlardan daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü, bağları önemli ölçüde küçültmüştür. Bağ uzunlukları ve açılarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre 0.026 nm daha küçük olmasına neden olmaktadır. İç oyğunun çapı 1.35 Å olan ftalosiyanin molekülünün kalınlığı ise yaklaşık 3.4 Å'dur. Örneğin FePc'de Fe-N uzaklığı 192.6 pm iken Fe-TTP'de bu uzaklık 197.2 pm'dir (McKeown, 1998).

Ftalosiyaninler, halka boşluklarına metal iyonlarının hemen hepsini koordine edebilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminizoindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalka olup metal iyonu türünün fiziko kimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, bağlanan metal iyonunun tabiatı ile oldukça hassas bir şekilde ilgilidir. Bunun yanında, makrohalkalar arasındaki molekül içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücüde çözünürlüklerinin olmaması, kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır (Van der Pol vd., 1990; Sugimori vd., 2000; Kobayashi ve Muranaka, 2000; Muto vd., 2000). Periferel pozisyonlara, sistemin elektronik yapısını değiştiren geniş bir sübstitüent karışımını bağlamak mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik yapıda ise ftalosiyaninlerin konjuge 18- π elektron sistemini genişletmek suretiyle ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüğünün artmasını sağlamaktadırlar (Acar vd., 2010).

Ftalosiyanin ligandı genellikle dört koordinasyonlu karedüzlem kompleksler oluşturmaktadır. Ancak daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle karepiramit ya da oktahedral kompleksler de oluşturabilmektedir (Şekil 2.3). Bu durumda merkez metal atomu klorür, su ya da piridin gibi ligandlarla eksensel olarak koordine olur. Aksiyal pozisyonlardaki sübstitüsyon çözünürlüğü arttırmakta ve moleküllerarası etkileşimleri azaltmaktadır bu da molekülleri optik özellikleri bakımından ilginç kılmaktadır (McKeown, 1998; Leznoff, 1993b).



Şekil 2.3 Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapıları

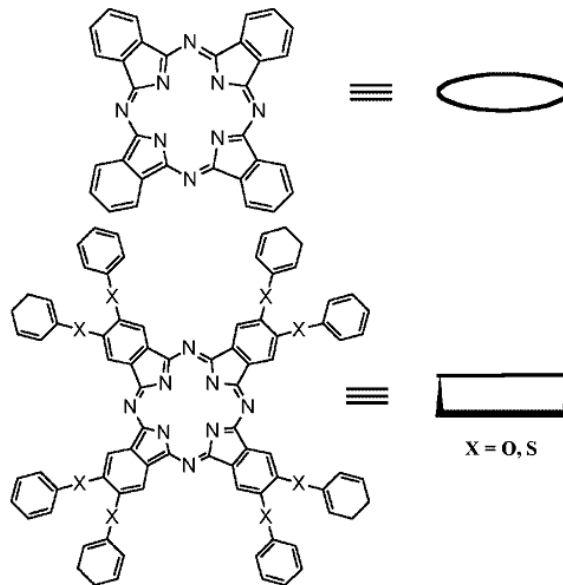
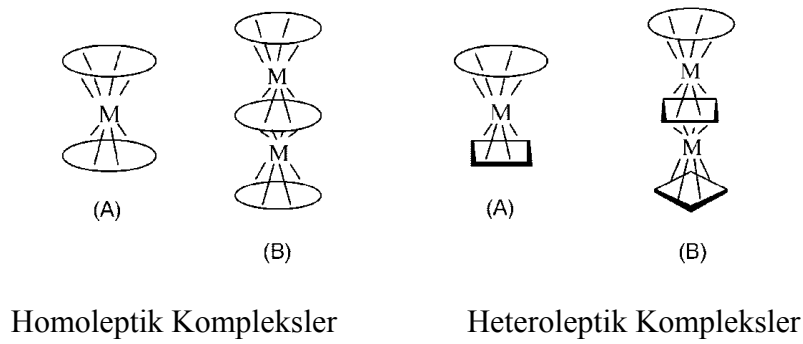
- (a) Kare düzlem, dört koordinasyonlu
- (b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- (c) Tetrahedral, altı koordinasyonlu
- (d) Kare-antiprizma, sekiz koordinasyonlu

Ftalosiyaninler, başlangıç maddelerinin bir veya iki sübstitüent taşımasına göre tetra veya okta sübstitüe olarak ayrıldıkları gibi taşıdıkları grupların aynı veya farklı olmasına göre simetrik veya asimetrik sübstitüe olarak da ayrılmaktadırlar. Tetra sübstitüe ftalosiyaninler genellikle birbirinden nadiren ayrılabilen dört yapısal izomerin bir karışımı olarak elde edilirler. Ancak tetra sübstitüe ftalosiyaninler organik çözücülerde çoğunlukla okta sübstitüe ftalosiyaninlerden daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranış izomer karışımından dolayı katı haldeki düşük düzenli yapı ve sübstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipolmoment ile açıklanır. Uzun tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyo sübstitüentlerinin periferik pozisyonlarda ftalosiyaninlere bağlanması bu bileşiklerin polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaktadır (Clarkson vd., 1995; Duro vd., 1996; Bayır vd., 1997; Hamuryudan vd., 1999; Calvete ve Hanack, 2003; Öztürk vd., 2005; Kulaç vd., 2007). Sülfö ve kuaterner amonyum grupları ise ftalosiyaninlerin geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerde çözünürlüğünü sağlamaktadır (Dinçer vd., 2004; Karaoğlu vd., 2008). Ftalosiyaninler periferik konumlarında pentaoksa,

tetraaza, tetraoksamonoaza, tetratiya ve diazaditiya gibi ilave makro halkalar bulundurmaları durumunda değişik metal iyonları ile multi nükleer yapılar oluşturabilmektedirler.

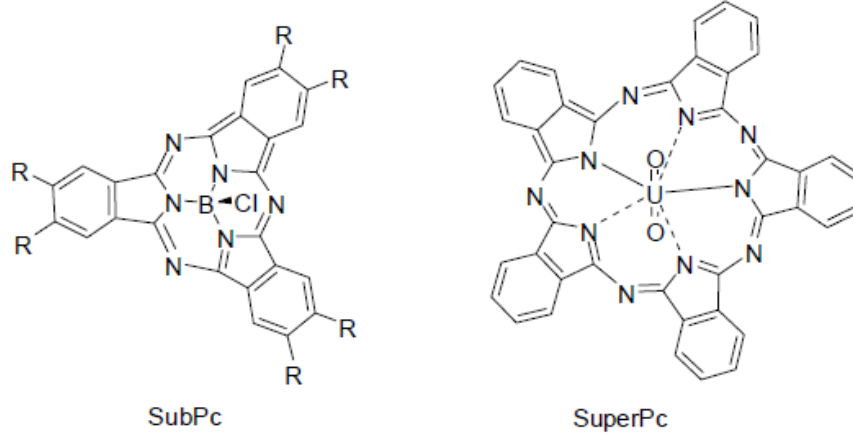
Ftalosiyanın moleküler yapısında, halkanın π -sisteminin büyütülmesi, isoindol ünitelerinin sayısının değiştirilmesi veya bazı isoindol ünitelerinin farklı heterosiklik gruplarla yer değiştirmesi gibi yaklaşımlarla rasyonel değişiklikler yapılabilir. Bu nedenle zenginleştirilmiş özelliklere sahip yeni ftalosiyanın sentezi için çok fazla çaba harcanmaktadır.

Ftalosiyanın ligandı, klasik metalli türevlerinin yanında nadir toprak elementleri ile iki katlı veya üç katlı sandviç türü kompleksler de oluşturabilmektedir (Şekil 2.4). Bu tür sandviç türü komplekslerde, bir lantanit ya da aktinit iyonu ile koordinasyona giren iki ftalosiyanın halkası varlığında, sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu içeren sandviç yapı kompleksi oluşur (Lu vd., 2006; Chambrier vd., 2009; Jiang ve Ng, 2009; Gao vd., 2010).



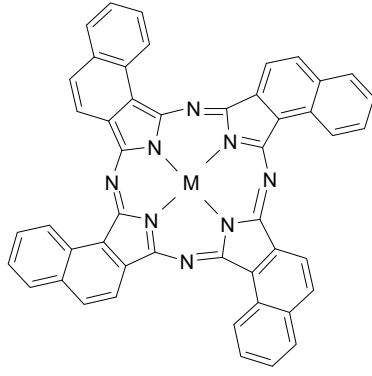
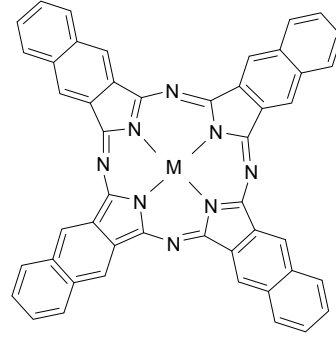
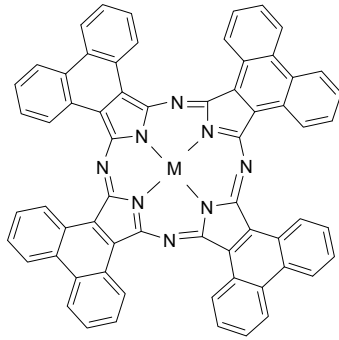
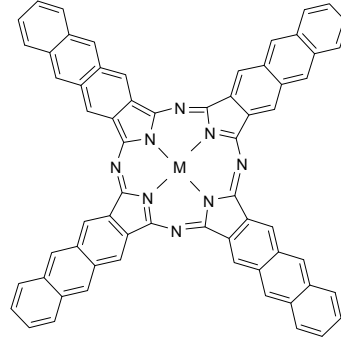
Şekil 2.4 Homoleptik ve heteroleptik sandviç komplekslerin şematik yapıları

Ayrıca ftalosiyaninler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı ağ tipi polimerik yapılar oluşturabildikleri gibi ko-fasial veya yan süstitüentlerle birbirine bağlı zincir şeklinde polimerler gibi daha karmaşık yapılar da oluşturabilmektedirler. Sıra dışı ftalosiyanin türevlerine örnek olarak, merkezde bor atomunun bulunduğu üç isoindolin ünitesinden oluşmuş subftalosiyaninler (SubPc) (Geyer vd., 1996; Rodriguez-Morgade vd., 2008) ve merkezde uranyumun bulunduğu beş isoindol biriminden oluşan süperftalosiyaninler (SüperPc) (Silver ve Jassim, 1988; Fukuda ve Kobayashi, 2004) verilebilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Subftalosiyanin (SubPc) ve Süperftalosiyanin (SuperPc)

Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı naftalenPc, antrasen (2,3-Anc) ve fenantren (9,10-Phc) Pc türevleri de ftalosiyanin ailesinin önemli üyelerindendir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftaloftalosiyanin (1,2-Nc) ve 2,3-naftaloftalosiyanin (2,3-Nc) bilinmektedir (Şekil 2.6) (Hanack vd., 1991)

**1,2-NcM****2,3-NcM****PhcM****AncM**

Şekil 2.6 Naftaloftalosiyenin (Nc), Antrasenftalosiyenin (Anc) ve Fenantroftalosiyeninler (Phc)

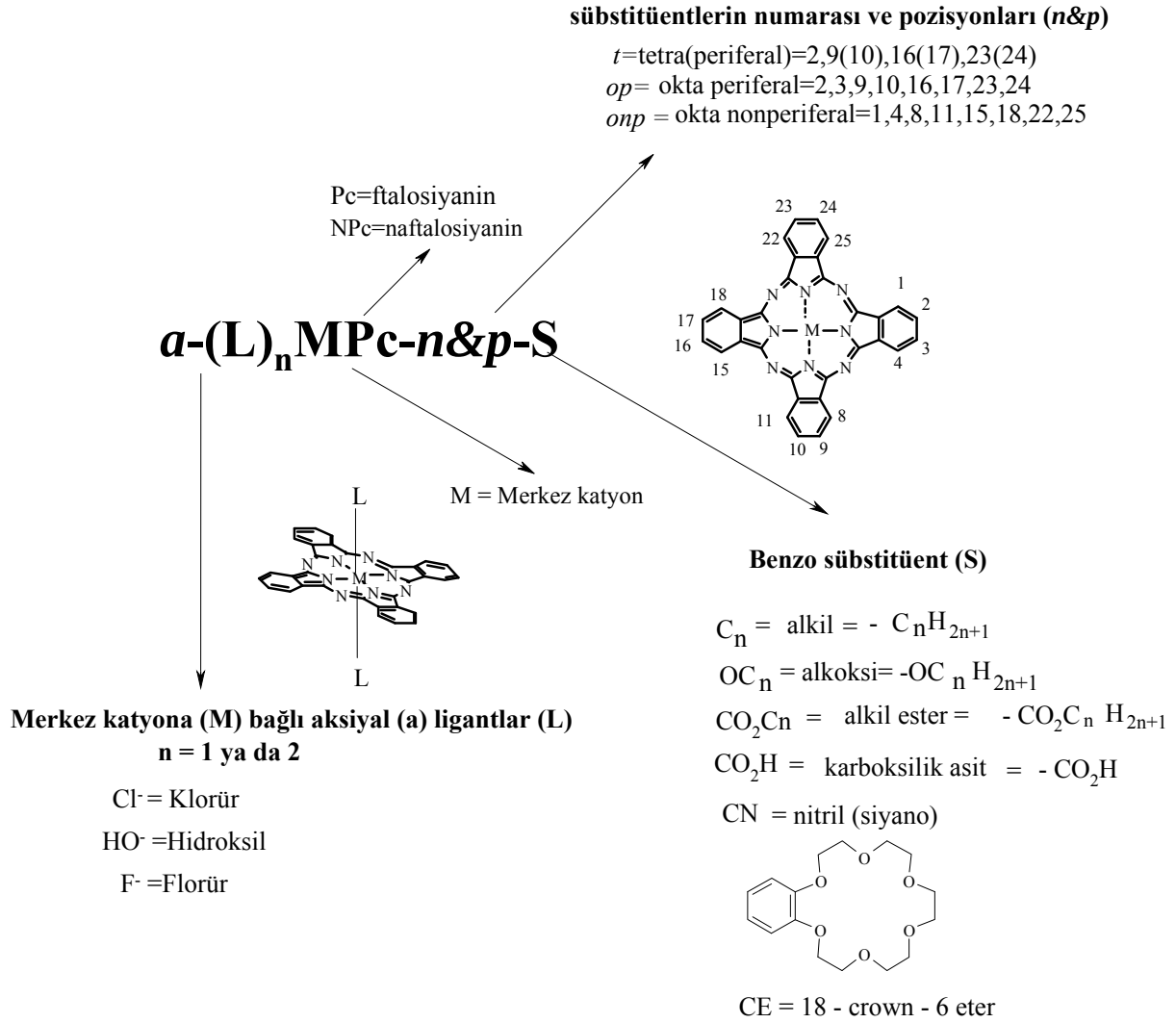
2.2 Ftalosiyaninlerin Adlandırılmaları

Metalsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyanin”, “dihidrojen ftalosiyanin” (H_2Pc) ya da yalnız ftalosiyanin (Pc) olarak adlandırılırlar. Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır (“ZnPc” gibi). Ftalosiyanin halkasındaki kabul edilmiş numaralama sistemi Şekil 2.7’ de görülmektedir. Dört benzo ünitesi üzerinde makrosiklik süstitüsyon için on altı konum bulunur. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları çevresel “p” (periferal) konumlar ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np” (non-periferal) konumlar olarak adlandırılır.

“t” kısaltması dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-süstitüe olmuş bir ftalosiyanini belirler. Örneğin; metalsiz tetra-terciyer-bütıl ftalosiyanin “ $H_2Pc-ttb$ ” olarak kısaltılır. Makro halkaya bağlanmış süstitüentler kısaltılmış isimde “Pc”den sonra kullanılır. Sıvı kristal bileşik 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzil ftalosiyaninatonikel(II) “NiPc-onp- C_6 ” olarak

kısaltılır. Burada C₆ herbiri altı karbon atomu bulunduran (hekzil,-C₆H₁₃) periferik olmayan sekiz alkil substitüenti gösterir.

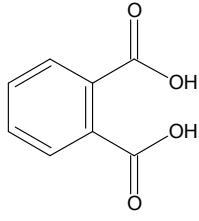
Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir aksiyel ligand “a” kısaltılmış isimde iyondan önce gösterilir. Örneğin; bir ftalosiyanın türevi olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyanınatosilikon(IV)dihidroksit “a-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂” şeklinde kısaltılır (McKeown, 1998).



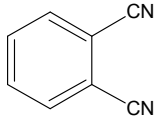
Şekil 2.7 Ftalosiyanınların şematik olarak adlandırılmaları

2.3 Ftalosiyanınların Genel Sentez Yöntemleri

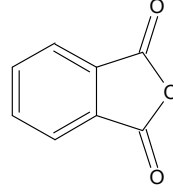
Ftalosiyanınlar genelde ftalik asitler, ftalonitriller, ftalik anhidritler, ftalimidler, diiminoisindolinler ve o-siyanobenzamidler gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinin yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilirler (Leznoff, 1989, 1993a, 1993b, 1996) (Şekil 2.8).



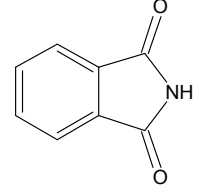
Ftalik asit (1)



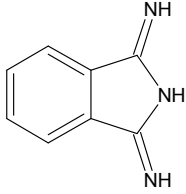
Ftalonitril (2)



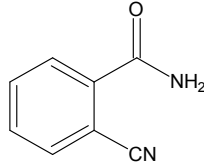
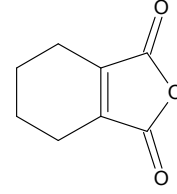
Ftalik anhidrit (3)



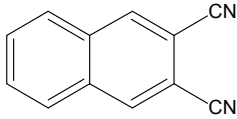
Ftalimid (4)



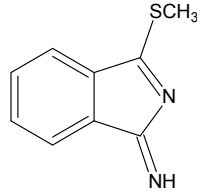
Diiminoisindolin (5)

*o*-siyanobenzamid (6)

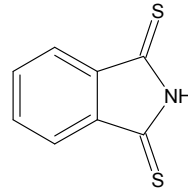
1-siklohekzene-1,2-dikarboksilik anhidrit (7)



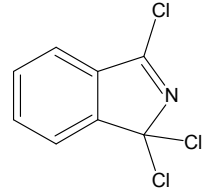
2,3-naftalendikarbonitril (8)



İminotiyoamid (9)



Ditiyoimid (10)

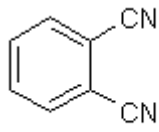
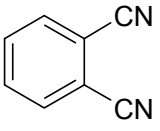
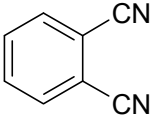
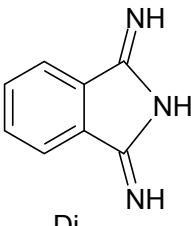
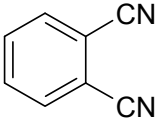
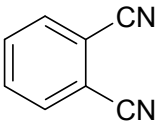
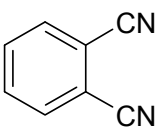


1,3,3-trikloroisindolin (11)

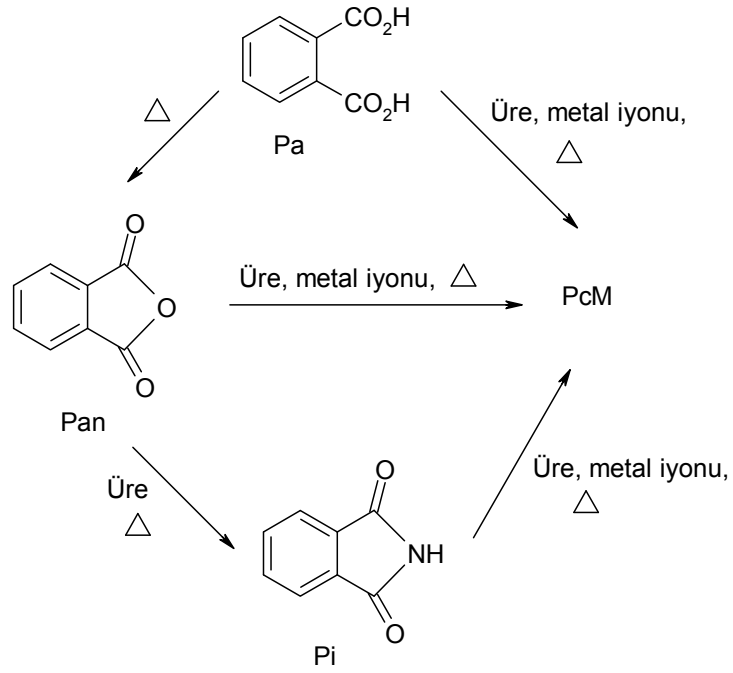
Şekil 2.8 Ftalosiyanin başlangıç maddeleri

Ftalosiyaninlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir. Ftalosiyanin sentezi için gerekli olan sınırlı ön şartlara rağmen, çok çeşitli başlangıç maddelerinin sentezi, ilginç ve faydalı fonksiyonel grupların ftalosiyanin halkasına eklenmesi ile ilgili pek çok gelişme olmuştur. Çizelge 2.1' de ftalosiyanin genel sentez metodları özetlenmiştir (Kadish vd., 2003).

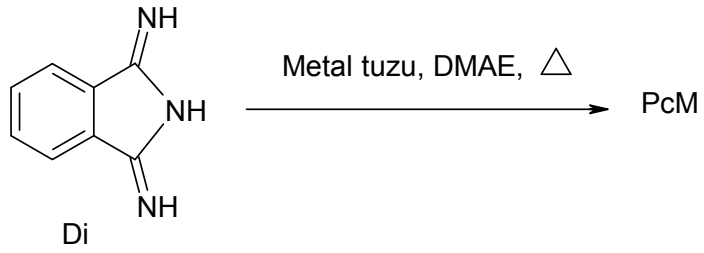
Çizelge 2.1 Ftalosiyanın genel sentez metodları

Metod I	 Ftalonitril (Pn)	$\xrightarrow{\text{Baz, } \Delta}$	PcH ₂
Metod II	 Pn	$\xrightarrow[\text{ii. H}^+]{\text{i. Li (Na, Mg), alkol, } \Delta}$	PcH ₂
Metod III	 Pn	$\xrightarrow{\text{Hidrokinon, } \Delta}$	PcH ₂
Metod IV	 Di	$\xrightarrow{\text{DMAE, } \Delta}$	PcH ₂
Metod V	 Pn	$\xrightarrow{\text{Metal ya da metal tuzu, } \Delta}$	PcM
Metod VI	 Pn	$\xrightarrow{\text{Metal tuzu, solvent, } \Delta}$	PcM
Metod VII	 Pn	$\xrightarrow{\text{Metal tuzu, baz, solvent, } \Delta}$	PcM

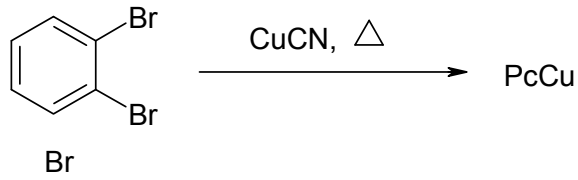
Metod VIII



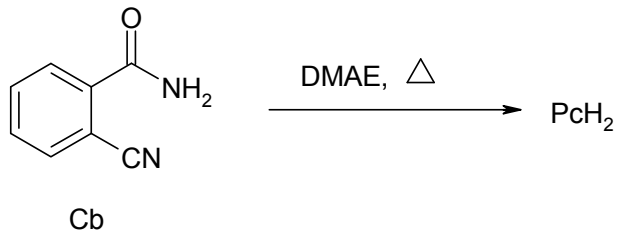
Metod IX



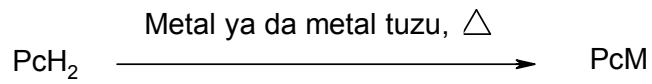
Metod X



Metod XI



Metod XII



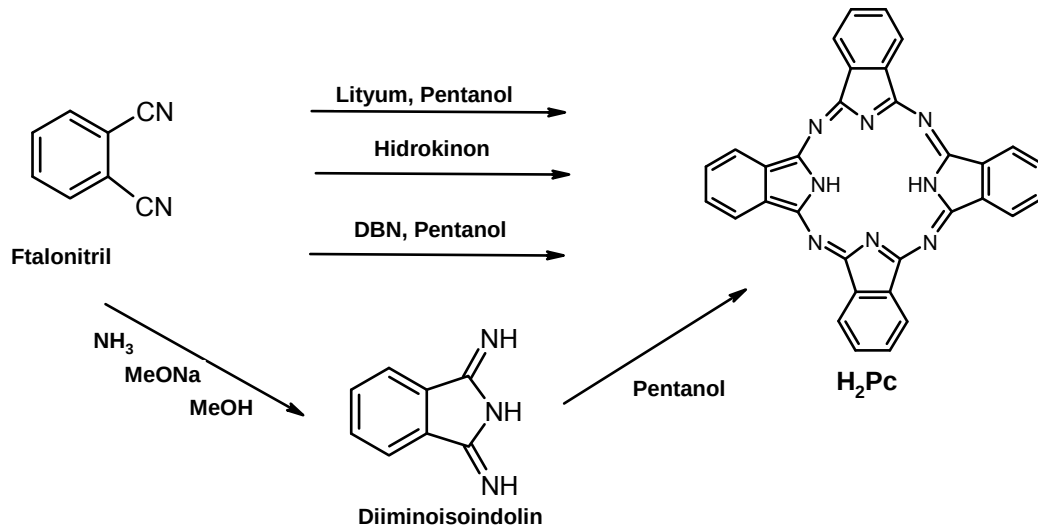
Metod XIII

Daha önce sentezlenen ftalosiyanınların modifikasyonu ile ftalosiyanın sentezi

2.3.1 Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninler

2.3.1.1 Metalsiz Ftalosiyaninler (H_2Pc)

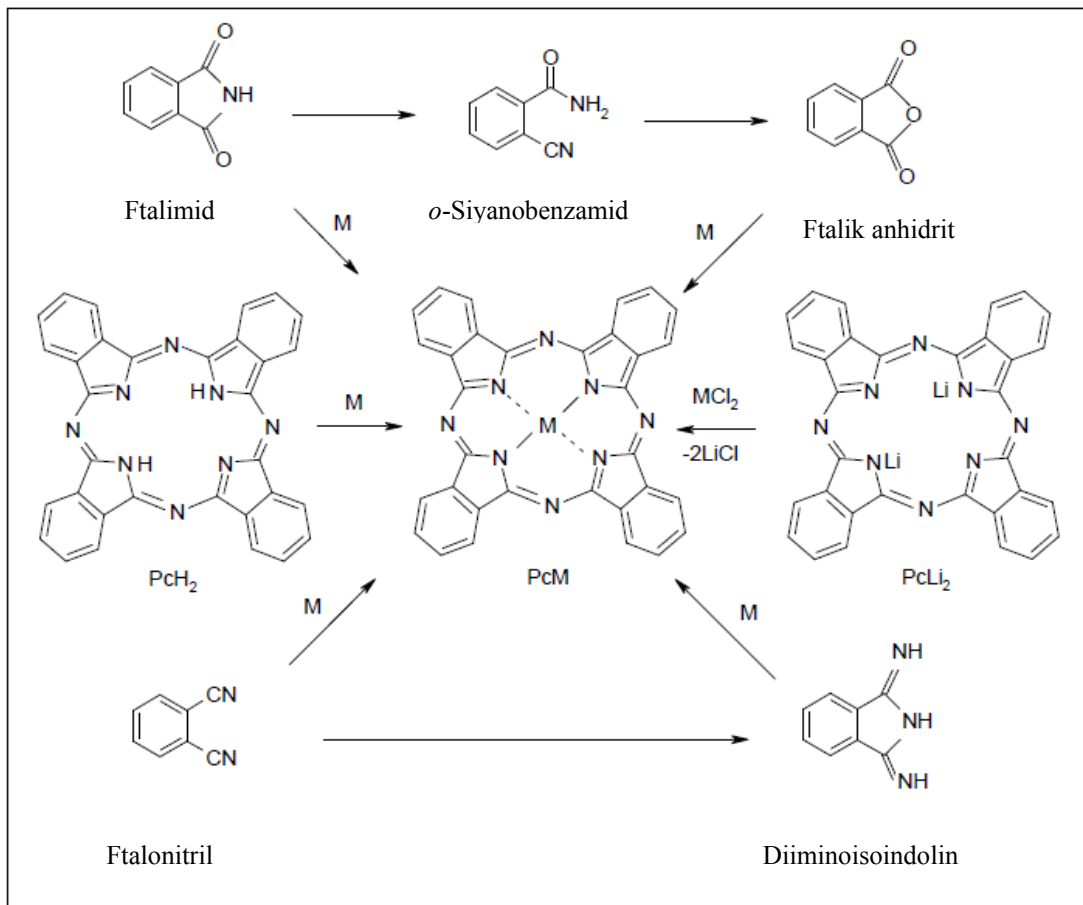
Çok sayıda o-disüstitüe benzen türevi metalsiz ftalosiyanin sentezinde başlangıç maddelerini oluşturur fakat laboratuar sentezinde en yaygın olarak ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (Şekil 2.9) (Moser ve Thomas, 1983). Bu yöntemlerde ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoisoindolin, H_2Pc 'yi oluşturur (Chauhan vd., 2007). İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde ftalonitrilin erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur (Thompson vd., 1993). 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBU) gibi nükleofilik olmayan sterik olarak engellenmiş bir baz, ftalonitrilin erime noktasında veya pentanol çözeltisinde siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir (Ceyhan ve Bekaroğlu, 2002). Metalsiz ftalosiyanin eldesinde diğer bir sentez yöntemi ise, elektrovalent metalli ftalosiyaninlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bunun için önce Li metalinin pentanoldeki çözeltisinde ftalonitrilden Li_2Pc üretilir. Daha sonra Li_2Pc 'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sonucu H_2Pc hazırlanır. Metalsiz ftalosiyaninleri elde etmek için alkali ve toprak alkali metaller kullanılır. Alkali ve toprak alkali ftalosiyaninler asitlere karşı hassas olup asitle muamele edildiklerinde, metal iyonu koparak asit protonuyla yer değiştirirler (McKeown vd., 1990; Bilgin vd., 2008; Kalkan ve Bayır, 2008).



Şekil 2.9 H_2Pc 'nin sentez şeması

2.3.1.2 Metalli Ftalosiyeninler (MPc)

Metalli-ftalosiyeninler (MPc), konjuge π elektronlara sahip bir çeşit makrosiklik bileşikler olup, ftalonitrilden ya da diiminoisindolinden siklotetramerizasyon için tamamlayıcı etki gösteren metal iyonları kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 2.10). Geçiş metali kullanıldığında metal, sülfürik asit ile uzaklaştırılmaz. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır (II) asetat ya da nikel (II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc ile metal tuzu arasındaki reaksiyonda MPc oluşur. Ancak bu yol, H_2Pc 'nin çoğu organik çözücünde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir. Li_2Pc 'nin başlangıç maddesi olarak kullanılması daha uygundur çünkü bu kompleks aseton ve etanolde çözünebilir ve çözünmeyen MPc ürün metal değişim reaksiyonu tamamlandıktan sonra kolaylıkla ayrılır (Leznoff ve Lever, 1996; Seven vd., 2009).



Şekil 2.10 Metalli ftalosiyeninlerin genel sentez metodları

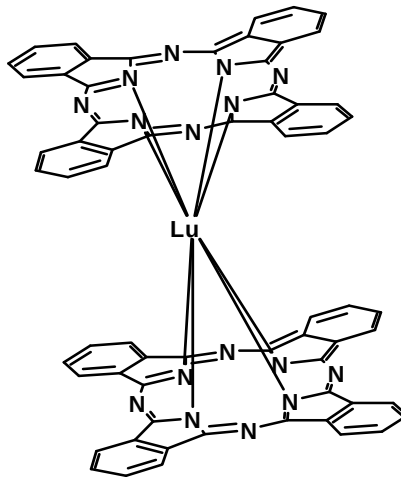
2.3.1.3 Sandviç Türü Ftalosiyaninler

Nadir toprak elementleri içeren diftalosiyaninler yoğun araştırmaların odak noktası olmuştur. Nadir toprak diftalosiyanin bileşiklerine ait ligand π orbitallerinin karakteristik örtüşmeleri nedeniyle iki Pc halkası arasındaki elektronik etkileşim nedeniyle gözlenen ilginç elektronik özellikleri, bu bileşikleri çok çeşitli uygulamalara elverişli hale getirir. Lutesyum iyonu (Lu^{3+}) gibi lantanit (nadir toprak) metal iyonları aynı iyonu iki Pc halkasının bağlanmasıyla kompleks oluştururlar. Bu kompleksler sandviç kompleksler olarak adlandırılır (Şekil 2.11) (Saydam vd., 2009).

Sandviç kompleksler, DBU gibi kuvvetli bir baz ortamında, ftalonitril ile uygun lantanit asetat tuzunun eriyik fazda reaksiyonu ile hazırlanırlar. Ham ürün karışımında metal tuzu, MPc_2 , MPc bulunur (McKeown, 1998; Durmuş vd., 2010; Gao vd., 2010). Monomerik ftalosiyaninlere oranla, bis-ftalosiyanin lantanid komplekslerinin sentezinde, daha yüksek sıcaklık ve daha uzun reaksiyon süresi gözlenir (Battisti vd., 1992).

Pushkarev ve arkadaşlarının yüksek verimle sentezledikleri, yapılarını X-Ray difraksiyon analizi, UV-Vis, ^1H NMR ve kütle spektrumu ile aydınlattıkları heteroleptik bis- ve tris-ftalosiyaninler, elektrokromik özellik göstermeleri ve iletkenlikleri nedeniyle eşsiz fiziksel, spektroskopik ve elektrokimyasal özellikler sergilemektedirler (Pushkarev vd., 2007).

Sandviç türü ftalosiyaninlerin X-Ray difraksiyon çalışmaları lantanid metal iyonu (M^{3+}) içeren sandviç tipli bileşiklerin Pc halkalarındaki isoindol azotlara koordine olmuş bağ sayısının 8 olduğunu göstermektedir (Durmuş vd., 2010).



Şekil 2.11 Lutesyum bisftalosiyanin

2.3.2 Eksenel Sübstitüe Ftalosiyeninler

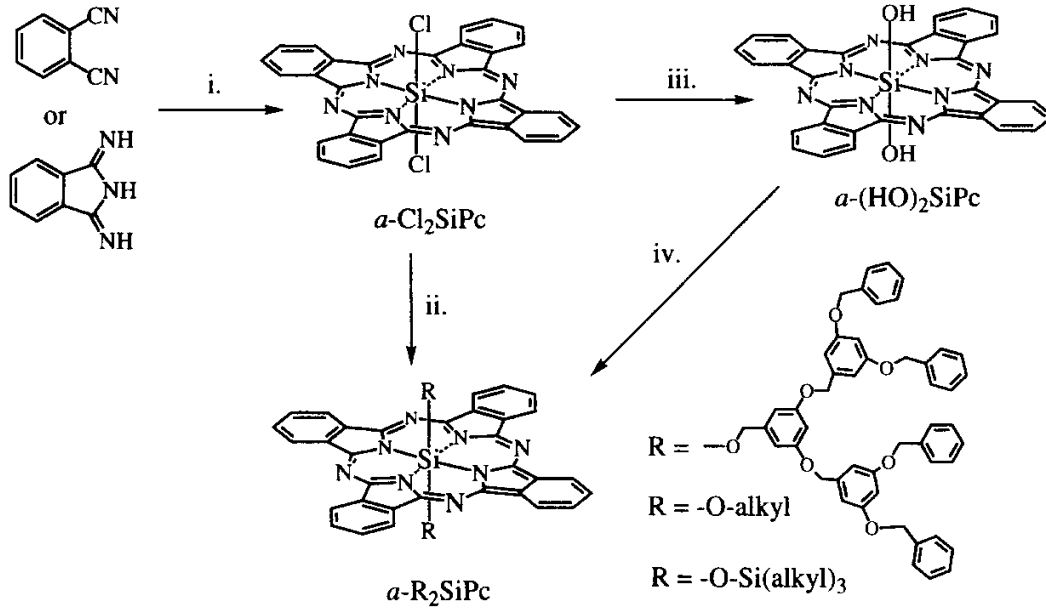
Bir metalli ftalosiyenin merkez iyonuna eksenel ligandlar bağlanabilir. Bu şekilde yapılan eksenel sübstitüsyon çözünürlüğü artırır ve yüz yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özellikleri bulunan malzemeler ortaya çıkar. Merkez metal iyonları +3 ya da +4 değerlikli olursa eksenel ligandlar kovalent bağlarla bağlanır. SiPc, GePc ve SnPc türevleri bu bileşiklere örnektir. Bundan başka, uygun ligandlar birçok merkez metal iyonuyla koordinasyon bağları oluşturur. Böylece metalli ftalosiyeninlerin piridin ve kinolindeki çözünürlükleri artar (Huang vd., 2009).

2.3.2.1 Okso-Titanyum(IV) Pc ve İlgili Bileşikler

Ftalonitril veya diiminoisoindolin ile titanyum klorür arasında olan reaksiyon ile *a*-ClTiPc kompleksi hazırlanır ve bunu takiben *a*-ClTiPc kompleksinin hidrolizi ve kendiliğinden oksidasyonu ile *okso*-titanyum ftalosiyenin (*a*-OTiPc) sentezlenir. *a*-OTiPc foto iletken olarak ticari öneme sahip ve üzerinde çok çalışılmış olan bir maddedir (Ghosez vd., 1993). Benzer bir metot *a*-OVPC kompleksi için de uygulanır. Üzerinde çok çalışılmış olan *a*-ClAlPc de alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır. Bu bileşiğin sulu asit veya baz ile hidrolizlenmesi ile *a*-HOAlPc elde edilir (Yao vd., 1995; McKeown, 1998).

2.3.2.2 Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc, GaPc ve SnPc

Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu ile *a*-Cl₂SiPc elde edilir. *a*-Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi *a*-(OH)₂SiPc'yi verir. *a*-(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksan [*a*-OSiPc]_n oluşumu için başlangıç maddesidir. *a*-Cl₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur (*a*-R₂SiPc, Şekil 2.12) (Chen vd., 2005; Huang vd., 2009). Bu kompleksler pek çok organik çözücünde çözünür. Eksenel sübstitüentleri farklı SiPc'ler de hazırlanabilir. Zhu ve grubu eksenel 2-morfolin etoksi sübstitüeli silikon ftalosiyenin çalıştılar. Eksenel pozisyonlara morfolin grubunun girişi ile çözünürlüğün arttığını gözlemlediler (McKeown, 1998; Zhu vd., 2006).



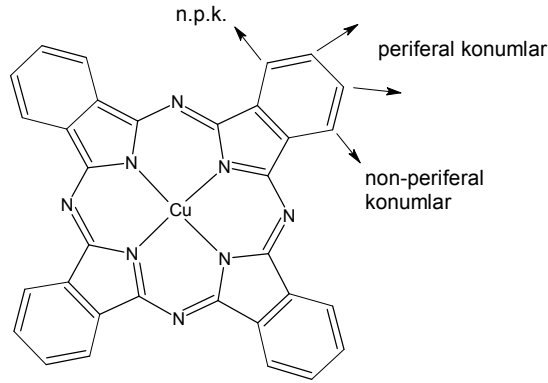
Şekil 2.12 Eksenel olarak sübstütüe edilmiş SiPc'lerin sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar:

- Silikon tetraklorürle yüksek kaynama noktasına sahip bir solventde (kinolin gibi) ısıtma.
- Katalizör olarak uygun bir baz kullanarak uygun bir alkolle toluen içerisinde 80°C 'de reaksiyon
- Asidik ve/veya bazik şartlarda hidroliz
- Uygun alkil veya silil klorürle kuru pridin içerisinde kaynatma

2.3.3 Benzo Sübstütüe Ftalosiyaninler

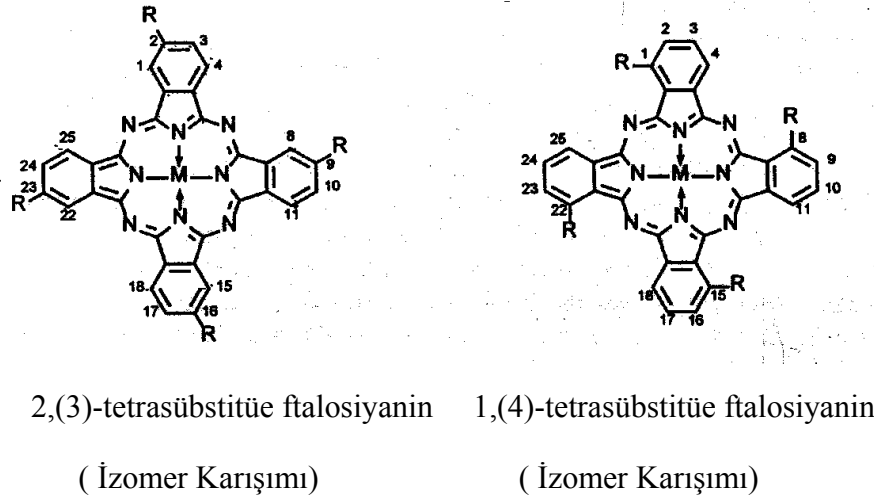
Benzen üzerinde sübstütüenti olmayan H_2Pc ve MPc (bazı Li_2Pc , MgPc ve aksiyal olarak sübstütüe ftalosiyaninler dışında), yaygın kullanılan organik çözücülerde çözünmezler. Bunlar sadece derişik sülfürik asit içerisinde protonlanmış halde veya 1-kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücünde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ftalosiyanin halkasındaki periferel ve periferel olmayan konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 2.13) sübstütüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Sübstütüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırır. Halkanın uygun sübstütüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaninin elektronik özellikleri değıştirilebilir (Leznoff ve Lever, 1996; McKeown, 1998; Chen vd., 2006).



Şekil 2.13 Pc'nin süstitüsyon yapılabilen periferal ve periferal olmayan konumlarının gösterimi

2.3.3.1 Tetra Süstitüe Ftalosiyeninler

Tetra süstitüe ftalosiyeninler süstitüentlerin makrosiklik halka üzerindeki pozisyonlarına göre genel olarak iki gruba ayrılır (Şekil 2.14).

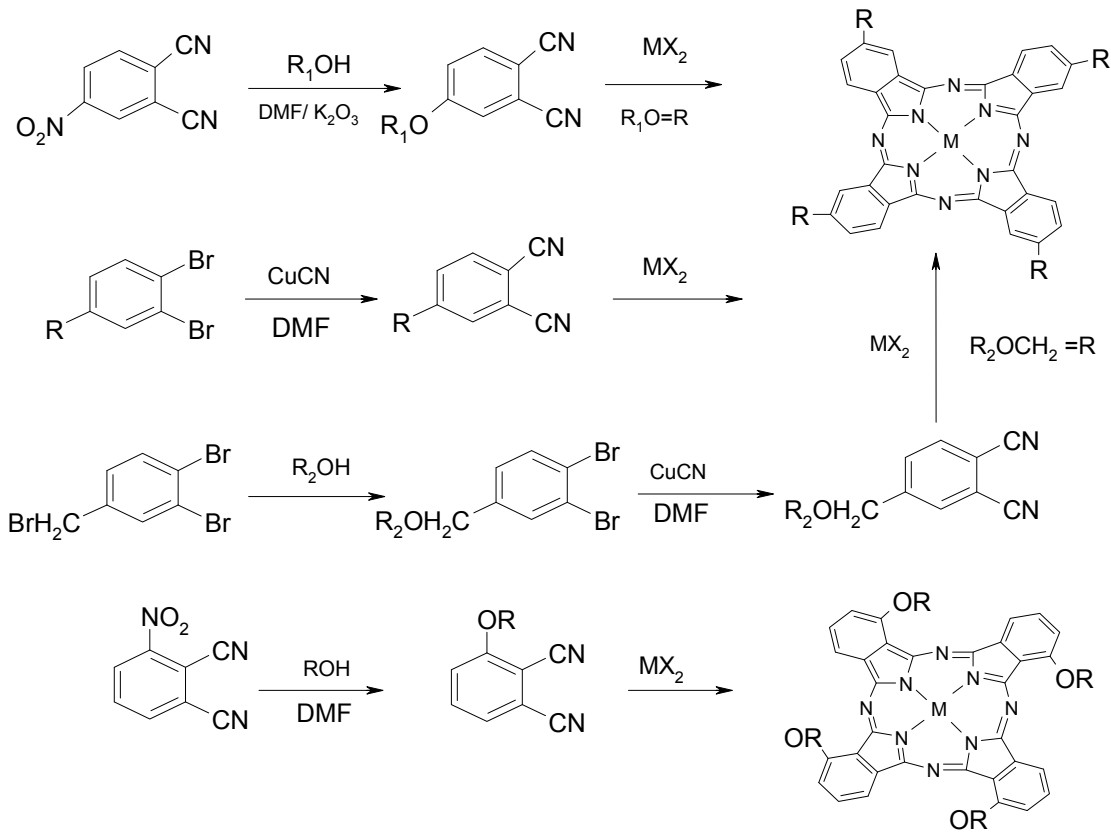


Şekil 2.14 Tetrasüstitüe ftalosiyeninler

Okta süstitüe ftalosiyeninlerin aksine tetra süstitüe ftalosiyeninler dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler.

Tetra-terciyer-butıl Pc (MPc-t-tb) dört hacimli süstitüenti yüzünden yaygın kullanılan organik çözücülerde iyi çözünür ve bu yüzden de üzerinde çok çalışılan ftalosiyenin türevlerinden biridir. Terciyer-bütıl gruplarının ftalosiyenin sisteminin görünür absorpsiyon spektrumu ve elektrokimyası gibi moleküler davranışı üzerine minimum etkisi vardır. Şekil 2.15' de sentez yöntemleri verilen bu gibi tetra süstitüe ftalosiyeninler üretim sonucu D_{2h} , C_{4v} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak elde edilirler. Bu izomerlerin ayrılması kromatografik yöntemlerle yapılır. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını

pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır. İzomerik karışımlar 4-*tersiyer*-bütilftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disüstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan süstitüe ftalosiyanın ürünleri verirler (McKeown, 1998; Rager vd., 1999). Tetra- ve okta-süstitüe ftalosiyanınların sentez ve mezomorfik özellikleri üzerine yapılan bir çalışmada, oda sıcaklığını da içeren son derece geniş bir ısı aralığında okta-süstitüe ftalosiyanın türevlerinin sıvı olmasına rağmen tüm tetra-süstitüe ftalosiyanınların diskotik mezofaz gösterdikleri görülmüştür (Gürek vd., 2004).



Şekil 2.15 Tetrasüstitüe ftalosiyanınların sentezi

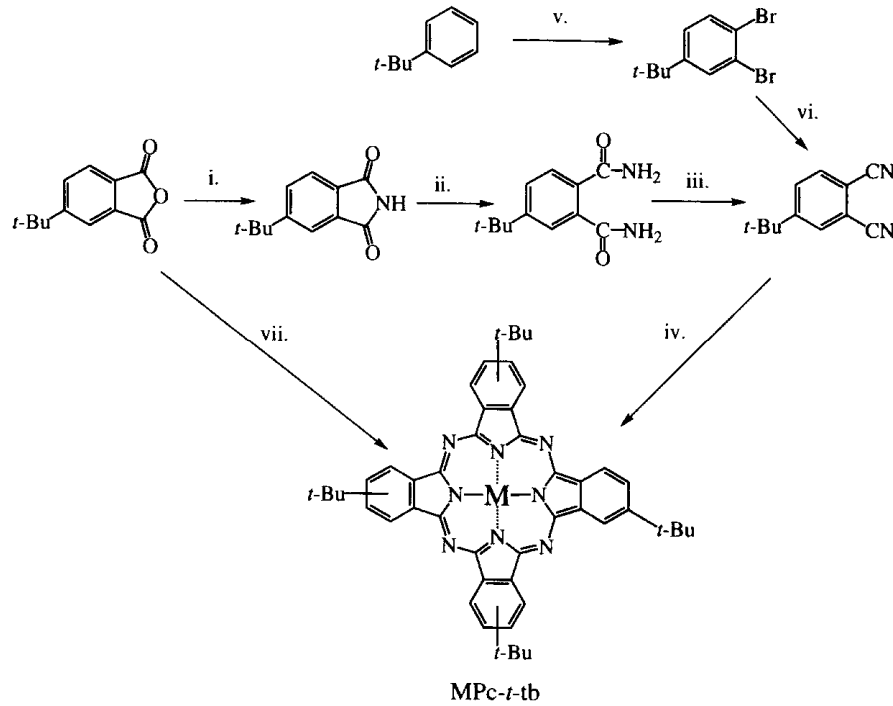
Yapısal izomer ftalosiyanınların kromatografik olarak ayrılan ilk örneği tetra-*tert*-butil süstitüe 1,2-naftalosiyanınlardır (Hanack vd., 1988; Hanack vd., 1993a).

Nadir toprak metalleri ($M=Eu$ ve Lu) ile yapılan bir sandviç tipli ftalosiyanın çalışmasında, metallsiz $H_2Pc(\alpha-OC_5H_{11})_4$ ftalosiyanın ile ilgili metalin asetatı kullanılarak oktanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılarak $Pc(\alpha-OC_5H_{11})_4 = 1,8,15,22$ -tetrakis(3-pentiloksi)ftalosiyanınat) kompleksleri hazırlandı. $Pc(\alpha-OC_5H_{11})_4$ ligandı ve çift katlı yapının C_{4h} simetrisi nedeniyle tüm reaksiyonlar C_{4h} ve D_4 simetrikli iki izomer karışımı verdi. Bu

karışım kristallendirme ile birbirinden ayrıldı. Yapı; tek-kristal X-Ray difraksiyon analizi ile belirlendi (Wang vd., 2005).

2.3.3.1.1 2,(3)-Tetrasüstitüe Ftalosiyeninler

Tersiyer bütıl grupları ftalosiyenin sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimal elektronik etkiye sahiptir. İlk kez Şekil 2.16'da gösterilen sentez yolu kullanılarak Luk'yanets'in grubu tarafından sentezlenmiştir (Ford vd., 1992). Alternatif olarak daha kısa sentez yolu (Şekil 2.16, v ve vi) *tersiyer*-bütıl-benzenden ftalonitril ve ftalonitrilden de ftalosiyenin sentezi şeklinde verilmiştir (Hanack vd., 1993b). Ayrıca 4-*tersiyer*-bütılftalik anhidritten de MPC-*t*-tb'nin sentezi yapılmaktadır (Şekil 2.16, vii) (Metz vd., 1984). 4-*tersiyer*-bütılftalonitril, H₂Pc-*t*-tb ve bazı metal türevleri ticari olarak da mevcuttur. MPC-*t*-tb'nin yapısı dört yapısal izomer karışımından oluşmaktadır.

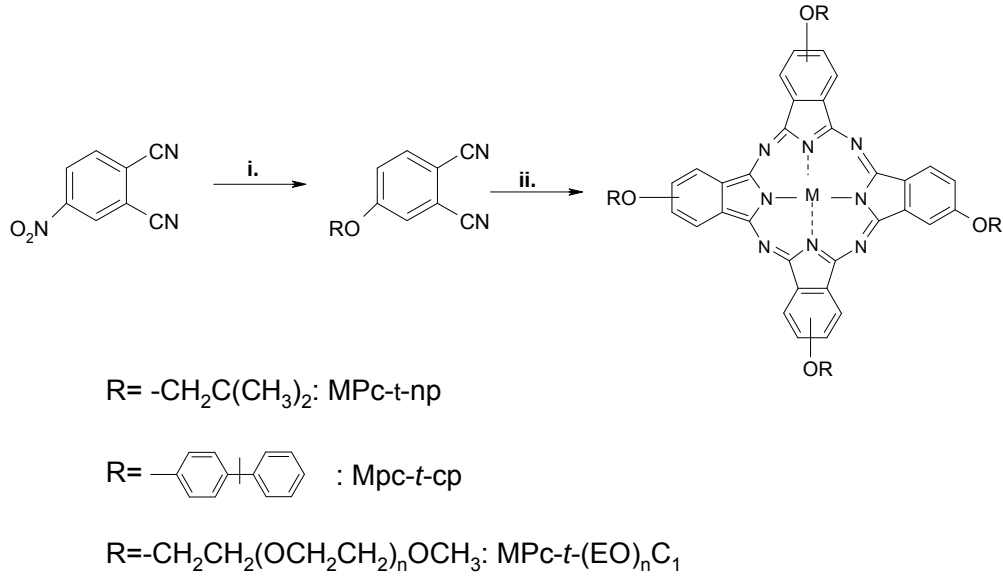


Şekil 2.16 MPC-*t*-tb için sentez yöntemleri

Kullanılan maddeler ve şartlar:

- i. Üre, 1s1
- ii. Amonyak
- iii. Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidratasyon
- iv. Ftalonitril tetramerizasyonu
- v. Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama
- vi. CuCN, DMF, kaynatma
- vii. Metal tuzu ve üreyle eritme

Tetra-süstitüe ftalosiyaninlerin eldesinde en çok uygulanan yöntemde ise 4-nitroftalonitril ile bir alkolün aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuyla senteze başlanır (Şekil 2.17) (Ogawa vd., 1989). Pek çok tetra-süstitüe ftalosiyaninler bu yolla hazırlanır. Özellikle, tetra-kümilfenoksi ftalosiyaninler (MPc-*t*-cp) ve tetra-neopentoksi ftalosiyaninlerin (MPc-*t*-np) ileri teknoloji malzemeler alanında önemleri büyüktür (Hanack vd., 1993a).

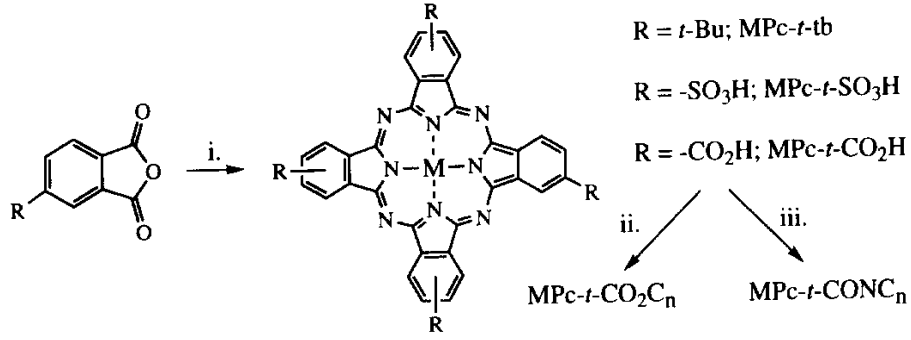


Şekil 2.17 4-Nitroftalonitrilin nitro grubu değişim reaksiyonu ile tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

Kullanılan maddeler ve şartlar:

- i. Uygun alkol, susuz K₂CO₃, DMF, 50°C
- ii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu

Yine heksametildisilazan varlığında ftalikanhidrit ve ftalimidlerden ftalosiyanin sentezlenmiştir. MPc-*t*-SO₃H ve MPc-*t*-CO₂H gibi suda çözünür tetra süstitüe metalli ftalosiyaninler için süstitüe ftalik anhidritin yönlendirici siklotetramerleşmesi uygulanır (Şekil 2.18) (Fujiki ve Tabie, 1988; Uchida vd., 2003).



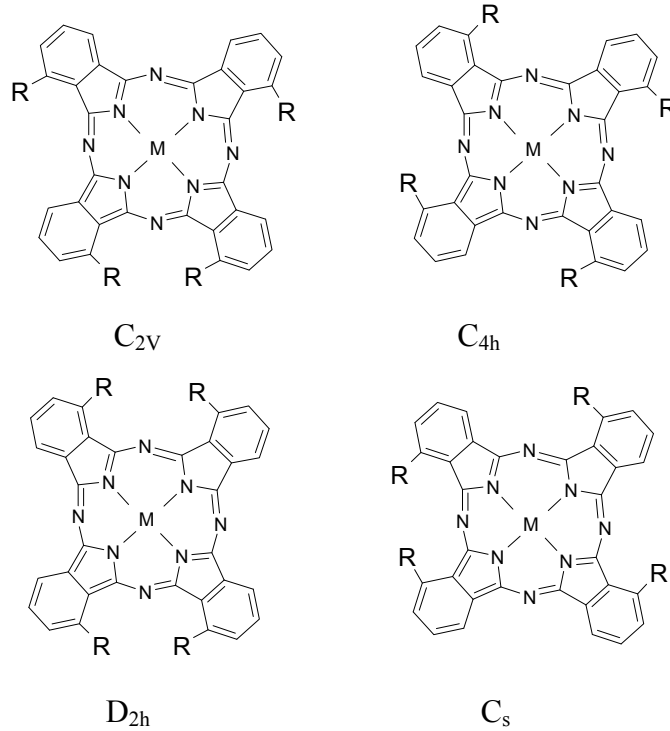
Şekil 2.18 Ftalik anhidrit ile tetrasüstitüe MPcs sentez yöntemleri

Başlangıç maddeleri ve şartlar:

- i. Üre ve metal tuzu ile eritme
- ii. Asit klorür oluşturmak için tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkol ile reaksiyon
- iii. Asit klorür yapmak için tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkil aminle reaksiyon

2.3.3.1.2 1,(4)-Tetrasüstitüe Ftalosiyeninler

1,4-tetra-süstitüe ftalosiyeninler de dört yapısal izomer olarak elde edilirler (Şekil 2.19). 1,4-tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin analitik olarak bütün izomerlerine tamamen ayrılması nitrofenil ile modifiye edilmiş silikajel kolon kullanarak HPLC yardımıyla yapılmıştır (Sommerauer vd., 1996; Rager vd., 1999).

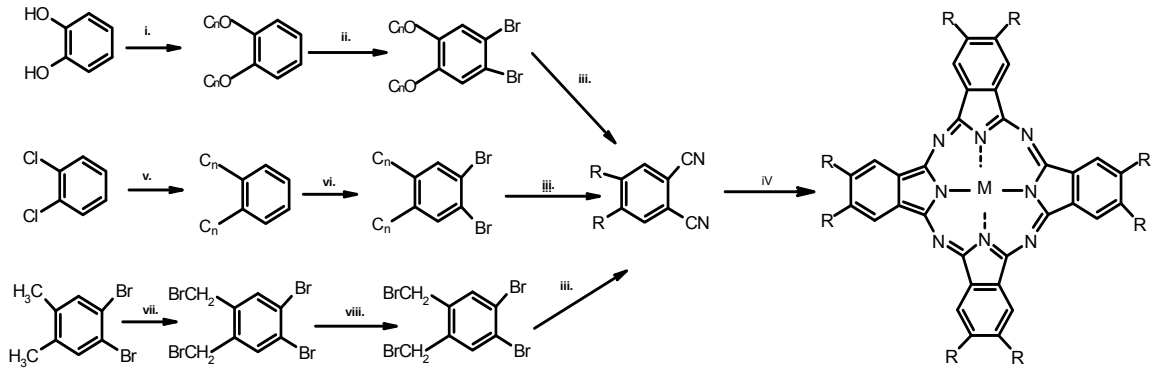


Şekil 2.19 1,4-Tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri

2.3.3.2 Okta Süstitüe Ftalosiyeninler

2.3.3.2.1 Periferal Okta(*op*)-Süstitüe Ftalosiyeninler

Bu tek-izomerli ftalosiyeninler 4,5-disüstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir (Gaspard ve Maillard, 1987). Genellikle pentilden ($-C_5H_{11}$) daha uzun alkil zincirli türevler pek çok organik çözücünde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-*op*- C_n), bir eter bağı (MPc-*op*- C_1OC_n) ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-*op*- OC_n) olabilir. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır (I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.20).



$R = -OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*- OC_n ,

$R = -C_nH_{2n+1}$; MPc-*op*- C_n ,

$R = -CH_2OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*- C_1OC_n ,

$R = -O(CH_2CH_2O)_nCH_3$; MPc-*op*-(OE) $_nC_1$

Şekil 2.20 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar:

i. Uygun alkil halojen, KOH ve faz transfer katalizörü, 100 °C

ii. Brom, CH_2Cl_3 , 0 °C

iii. CuCN, DMF, geri soğutucu altında kaynatma (150 °C)

iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu

v. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 saat

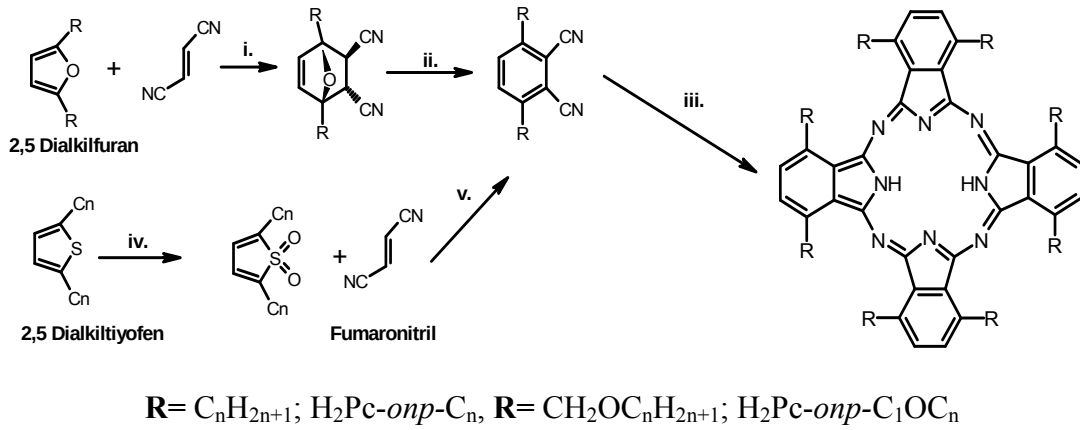
vi. Bromür, demir katalizörü, CH_2Cl_2 , 24 saat

vii. N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, CCl_4

viii. Uygun alkol, baz katalizör

2.3.3.2.2 Non-Periferal Okta(*onp*)-Süstitüe Ftalosiyaninler

Sıvı kristal özellik gösteren non-peripheral okta-alkil-süstitüe ftalosiyaninleri (MPc-*onp*-C_n) sentezlemek için iki yeni metot geliştirilmiştir (Cook, 2002). Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller, uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 2.21). Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit MPc-*onp*-C_n'lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnek, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde de bu yol kullanılır. Furan yolu sıvı kristal MPc-*onp*-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılır (McKeown vd., 1990).

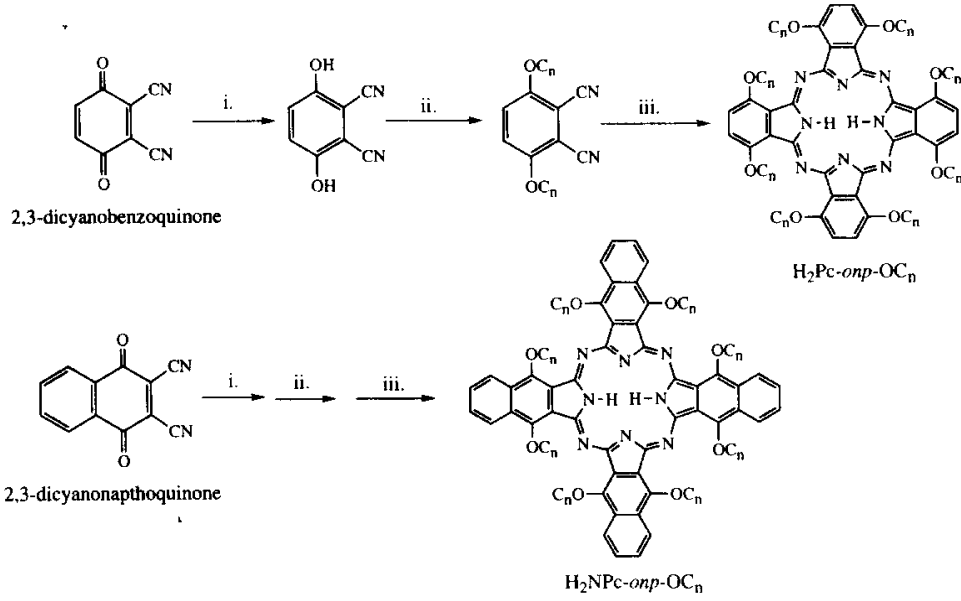


Şekil 2.21 Nonperiferal oktasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezi (H₂Pc-*onp*-C_n)

Başlangıç maddeleri ve şartlar:

- i. Aseton, 0 °C
- ii. Lityum bis(trimetilsilil) amid, tetrahidrofuran, -78 °C, sulu çalışma
- iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sonra sulu hidroliz
- iv. Klorobenzoik asit, diklorometan
- v. 200 °C.

Ayrıca MPc-*onp*-C_n serisinin sentezinde başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-benzokinon'un kullanıldığı etkili bir yol bulunmuştur (Cambridge vd., 1991) (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 Nonperiferal oktasüstitüe ftalosiyeninlerin ve naftaloftalosiyeninlerin sentezi

Başlangıç maddeleri ve şartlar:

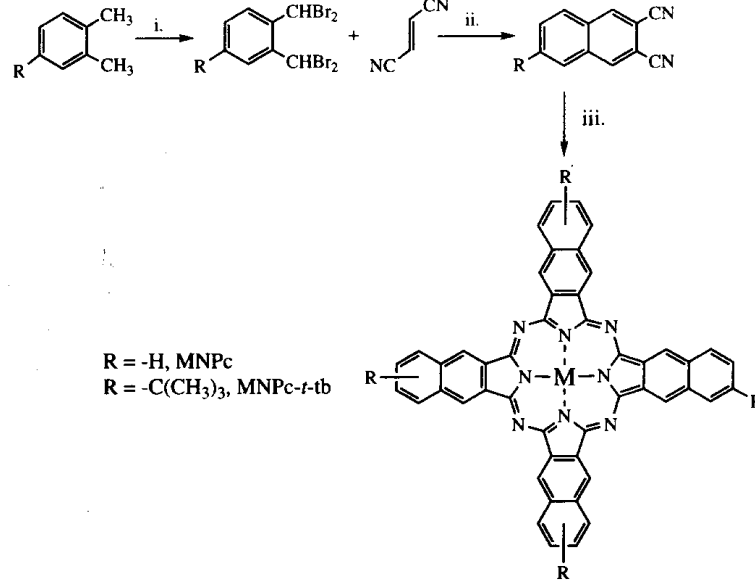
- Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme
- Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında potasyum karbonat varlığında kaynatma
- Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz

2.3.4 Naftaloftalosiyeninler (NPcs)

Naftaloftalosiyeninler, her bir isoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve yaygın bir konjüge yapı gösterirler. Çözeltileri 740–780 nm civarında, Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verir. Bu nedenle bunlar foto elektronik malzeme olarak ilgi çekerler. NPcs genellikle koyu yeşil renkte bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaloftalosiyeninlerin 1,2-NPc ve 2,3-NPc olmak üzere iki ana sınıfın yapısı aydınlatılabilmektedir. NPcs ilave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π -elektron sistemi NPcs' in redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler (Hanack vd., 1991; Pan vd., 2002).

NPc'in Şekil 2.23'de gösterilen ilk bilinen sentezi Luk'yanets ve arkadaşları tarafından orijinal olarak geliştirilmiştir (Cook vd., 1988). Çözünürlüğü artırılmış çeşitli periferal süstitüe naftalosiyenin türevleri (MNPc-t-tb)'de bu sentez şemasına uygun olarak elde edilmişlerdir. Bu yol, ileri derecede konjüge olmuş bir ftalosiyenin türevi olan antrasiyanin ve onun 2,3-dimetilnaftalen'den hazırlanan çözünen tetra-terciyer-bütıl türevinin

hazırlanmasında kullanılabilir. MPc-*onp*-OCn sentezi için kullanılan yöntem başlangıç maddesi olarak 2,3-disyano-1,4-naftalokinon kullanılarak süstitüe NPc(MNPc-*onp*-OCn) sentezine de uygulanabilir (Cambridge vd., 1991).



Şekil 2.23 Naftaloftalosiyeninlerin sentezi (NPc)

Kullanılan maddeler ve şartlar:

i. N-Bromsüksinimid, ışık, benzoilperoksit, CCl_4 (çözücü)

ii. Susuz sodyum iyodür, DMF, 80°C

iii. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu

2.3.5 Asimetrik Süstitüe Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler, etkili elektronik ve optik özellikleri nedeniyle kimyasal sensörler, sıvı kristaller, kataliz ve nonlinear optik gibi birçok uygulama alanında gittikçe yoğunlaşan bir ilgiyle araştırılmaktadırlar. Şimdiye kadar çok çeşitli simetrik ftalosiyenin sentezlenmiş olmasına rağmen sentez ve saflaştırması zor olduğu için asimetrik ftalosiyenin çalışmaları sınırlı kalmıştır. Son yıllarda yapılan araştırmalar göstermiştir ki; üzerinde farklı süstitüentler bulunduran asimetrik ftalosiyeninler, sıvı kristal, oligomer ve polimer sentezlerinde ve Langmuir-Blodgett (LB) film eldesinde, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) ve nonlinear optikte kullanılmakta olup son yıllarda araştırmacılar, asimetrik süstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde seçici metodlar bulmak için çalışmalar yapmaktadırlar (Calvete vd., 2005; Yüksel vd., 2007; Chen vd., 2009; Chidawanyika vd., 2010)

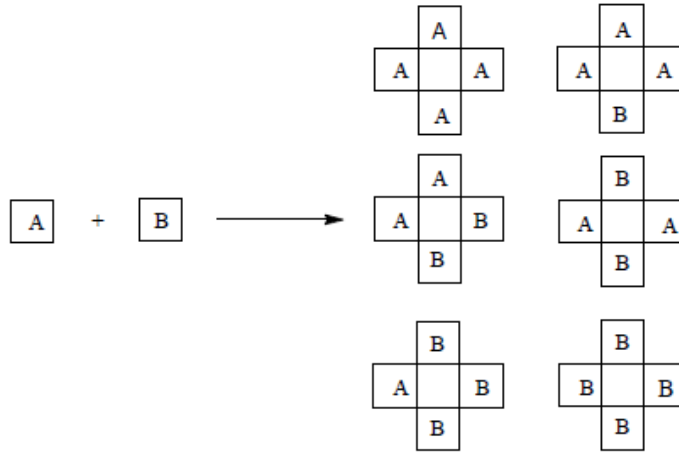
Asimetrik yapılar genellikle iki veya daha fazla farklı isoindol türevleri (mesela A ve B) içermektedirler. Hedeflenen ürünün türüne göre (A_3B veya A_2B_2) spesifik yaklaşımlar

uygulanabilmektedir. Asimetrik veya düşük simetrikli ftalosiyanimler, periferik pozisyonlardaki süstitüentlerin farklı olmasından dolayı bu şekilde adlandırılırlar. Asimetrik makrohalkaları sentezlemek için pek çok yöntem geliştirilmesine rağmen farklı Pc karışımlarının ortamda bulunması istenilen ürünün ayrı izolasyonunu ve dolayısıyla saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır (Leznoff vd., 1991).

Asimetrik ftalosiyanimlerin sentezi için farklı metodlar mevcuttur. Bunlar iki farklı süstitüe ftalosiyanimin veya halkadaki 1,3-diiminoisindolin gruplarının istatistiksel kondenzasyonu (Tian vd., 1997), subftalosiyanim yaklaşımı (Musluoğlu vd., 1992; Lee ve Suh, 1999; Calvete vd., 2005) polimer destekli sentez yöntemi (Leznoff vd., 1991) ve farklı süstitüe gruplar içeren diimino isindolinlerin kullanıldığı subftalosiyanim sentez reaksiyonudur (Sastre vd., 1996).

2.3.5.1 İstatistiksel Kondenzasyon

Asimetrik ftalosiyanim sentezinde kullanılan en yaygın yol ftalonitril veya diiminoisindolin karışımının siklotetramerizasyonudur (Dulog ve Gittinger, 1993). İki farklı ftalonitril kullanıldığında teorik olarak 6 farklı ürünün (Şekil 2.24) ortaya çıkması mümkündür.

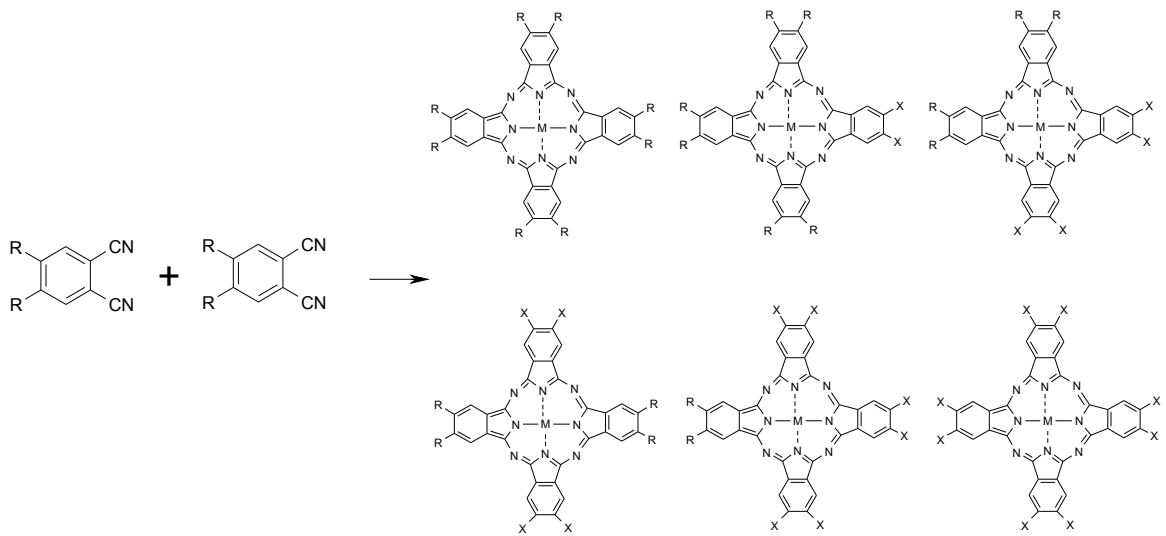


Şekil 2.24 İki farklı başlangıç maddelerinden asimetrik ftalosiyanimlerin sentezi

Başlangıç maddelerinin miktarları kontrol edilerek istenen asimetrik ftalosiyanim verimi artırılabilir. Bu tür reaksiyonlarda stokiometri önemli rol oynar ve genellikle 3:1 molar oranlarında bir reaktanın aşırısı kullanılır. Böylece, reaktanın fazlalığından dolayı büyük miktarda ftalosiyanim oluşmasına rağmen, istenilen A_3B formundaki asimetrik ftalosiyanim sentezlenmiş olur. İstenen asimetrik ftalosiyanim bunların arasında kromatografik yöntemle ayrılır. Bu nedenle, iki farklı tip süstitüent (X ve R, Şekil 2.25) içeren ftalosiyanimler arasında farklı kromatografik özellik gösteren çözünür ftalosiyanimlerin seçilmesi

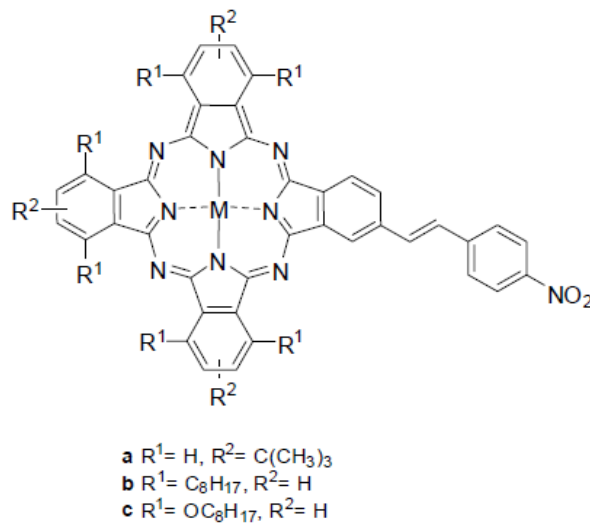
gerekmektedir (Clarkson vd., 1996a). Bu yöntemde elektronik karakter veya süstituentlerin pozisyonu istenilen ürünlerin oranlarını belirler. Eğer B, A'dan daha az reaktif ise 9:1 veya daha fazla molar oranda A:B kullanılabilir. İzomer karışımın fazla olması nedeniyle istenilen ürünün saflaştırılması oldukça güçtür. 3,6-pozisyonunda tert-butil grupları veya hidrokarbon zincirleri gibi grupları taşıyan hacimli ftalonitril gruplarının diğer farklı süstitüe ftalonitrillerle reaksiyonunda genellikle ürün sayısı daha az olup A_3B ürününün saflaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Bunun nedeni hem karışımlardaki gruplar arası sterik etki (George vd., 1998) hem de ftalosiyanınin çözünürlüğünü artırıp makrohalkanın agregasyonunu azaltmasıdır. Alkinil ve oligo(oksoetilen) gibi polariteleri birbirinden farklı süstituentleri taşıyan asimetrik ftalosiyanınler de kromotografik yöntemlerle oldukça başarılı bir şekilde ayrılabilirler (Clarkson vd., 1996b). Aynı zamanda dendritik süstituentler de A_3B maddesinin ayrılmasını kolaylaştıran gruplardır (Brewis vd., 1998; Ng, 2003).

Yapılan bir çalışmada, 3,6-disüstitüe ftalonitril (A) ile başka bir ftalonitrili (B) 9:1 oranında kullanarak asimetrik ftalosiyanın sentezlemiştir (McKeown vd., 1990). Her ne kadar bu oran simetrik (A_4) ürününün miktarını arttırıp asimetrik (A_3B) ürününün miktarını azaltsa da, diğer çapraz kondenzasyon ürünlerinin oluşmaması, istenilen asimetrik yapının saflaştırılmasını kolaylaştırmıştır. Ayrıca bu oran B'nin reaktivitesinin A'dan daha fazla olması durumunda oldukça uygundur, çünkü birden fazla B süstitüenti taşıyan ürünün oluşması ihtimalini de azaltmış olmaktadır. Bununla beraber olası ftalosiyanınlerin sayısını azaltmanın bir diğer yolu da, 3,6-pozisyonunda makrohalkanın agregasyonunu azaltacak hacimli süstituentler taşıyan A maddesi ile hacimli gruplar taşımayan B maddesini kullanmaktır (Kobayashi vd., 1992).



Şekil 2.25 İstatiksel ftalonitril karışımının siklotetramerizasyonu ile asimetrik ftalosiyanınlerin sentezi

İstatistiksel kondenzasyon, genellikle bir farklı ve üç aynı isoindol birimlerini içeren (A_3B) ftalosiyanınların hazırlanması için kullanılmaktadır (Aoudia vd., 1997). Tores ve grubu tarafından üzerinde hem elektron verici (A) hem de elektron çekici (B) grupları taşıyan asimetrik ftalosiyanınlar sentezlenmiştir (De La Torre ve Torres, 1997) (Şekil 2.26). Bu tür yapılar molekül üzerinde ikinci-derece NLO etkiye sahip asimetrik yük dağılımının oluşmasını sağlamaktadırlar. Ancak A_2B_2 türündeki (komşu AABB veya çapraz ABAB) yapıların sentezi için farklı yöntemler geliştirilmek zorunda kalınmıştır. İstatistiksel kondenzasyon yöntemi ile sentezlenen ve kromatografik yöntemlerle saflaştırılan bu tür yapılara ait çok az örnek bulunmaktadır (Polley vd., 1997).



Şekil 2.26 Elektron çekici ve elektron verici gruplara sahip asimetrik ftalosiyanınlar

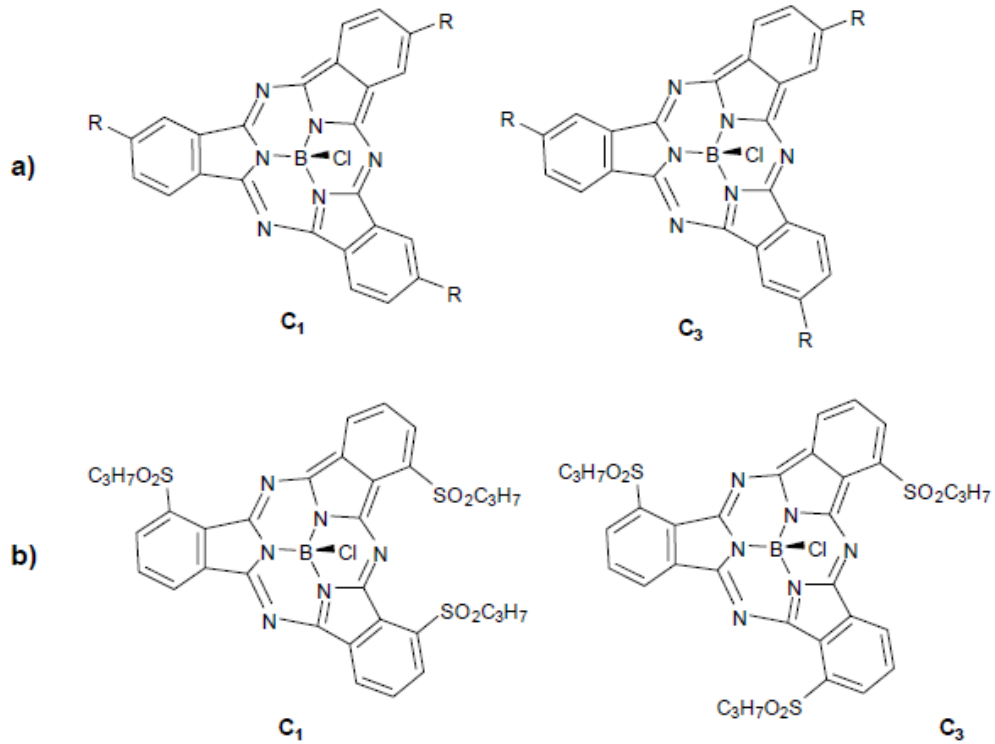
İki farklı ftalonitril kullanıldığında AAAB türünde tek bir ürünün sentezi, Kobayashi ve arkadaşlarınca yapılmıştır. Bu sentez, disiyanobenzo-15-taç-5: 3,6- difenilftalonitril: çinko(II) veya bakır(II) asetat (4:4:1 molar oranında) bileşiklerinin 250–260 °C' de 20–30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç kez farklı çözücü sistemleri ile bazik alümina kolondan geçirilmiştir (Kobayashi vd., 1996).

2.3.5.2 Halka Büyümesi ile Subftalosiyanın (SubPc) Yaklaşımı

Subftalosiyanınlar, Merkel ve Ossko tarafından ilk kez 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerinin reaksiyonundan elde edilmiştir (Claessens vd., 2002). Subftalosiyanınlar yapılarında üç diiminoizoindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir (Rauschnabel ve Hanack, 1995). Subftalosiyanınlar tıpkı diğer ftalosiyanınlar gibi optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Non-lineer optik

özellikleri ve oldukça büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları sebebiyle diğer ftalosiyaninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça kullanışlıdır.

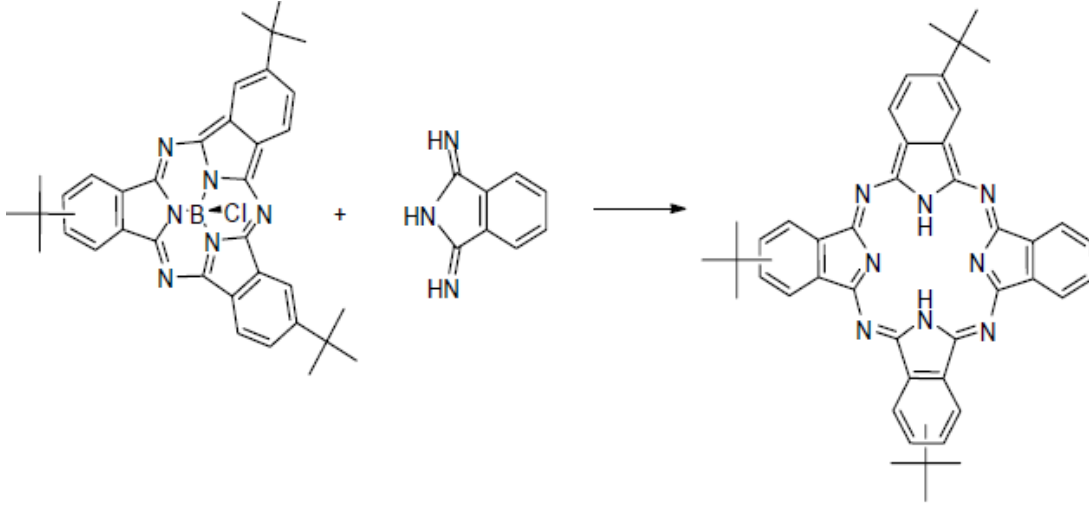
Subftalosiyaninler ilginç fiziksel özellikler göstermekte olup, asimetric süstitüe ftalosiyaninlerin hazırlanmasında önemli başlangıç maddeleridir (Kobayashi, 1999b). 14 π -elektronuna sahip koni şeklindeki subftalosiyaninler, ftalonitrillerden hazırlanırlar ve iki yapısal izomerin (C_1 ve C_3) karışımı halinde bulunurlar (Şekil 2.27). 1995 yılında Hanack ve grubu, tri-terbütilsüstitüe subftalosiyaninin yapısal izomerlerini birbirinden ayırmayı başarmış ve bu izomerlerin 3:1 oranında (C_1/C_3) bulunduklarını tespit etmiştir (Hanack ve Geyer 1994) (Şekil 2.27a). 3-propilsülfonil-1,2-disiyanobenzenin BCl_3 ile 1-kloronaftalen içindeki reaksiyonundan C_1 ve C_3 yapısal izomerlerinin istatistiksel değerin aksine 9:1 oranında oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 2.27b). Bu sonuç reaksiyonun dimerik bir ara ürün üzerinden ilerlediği ve başlangıç maddesindeki sterik etki nedeniyle bu oranda gerçekleşmiş olabileceği yönündedir.



Şekil 2.27 Subftalosiyaninlerin yapısal izomerleri

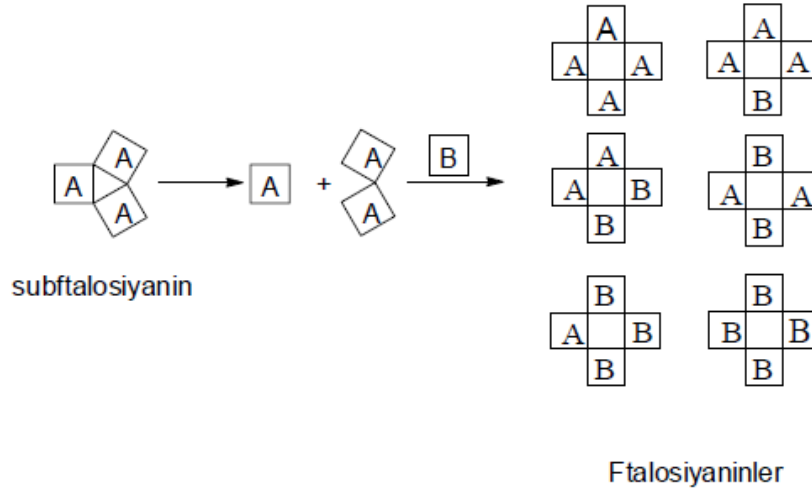
A_3B yapısındaki asimetric ftalosiyaninlerin seçimli sentezi ile ilgili bu yöntem ilk defa Kobayashi ve grubu tarafından 1980 yılında bulunmuştur (Kobayashi vd., 1990) (Şekil 2.28). Geometrik olarak gergin olan subftalosiyanin çekirdeği diiminoisoindolin (veya süksinimid) türevinin varlığında hızlı bir şekilde açılmakta ve A_3B asimetric yapısını oluşturmak için

diiminoisoindolin ile halka genişlemesi reaksiyonu vermektedir. Bu reaksiyon pek çok durumda oldukça seçici ve etkilidir. Ayrıca daha önce sentezlenemeyen ftalosiyanınların sentezlenmesine de olanak sağlamıştır (Sastre vd., 1995).



Şekil 2.28 Subftalosiyanın üzerinden asimetric ftalosiyanın sentezi

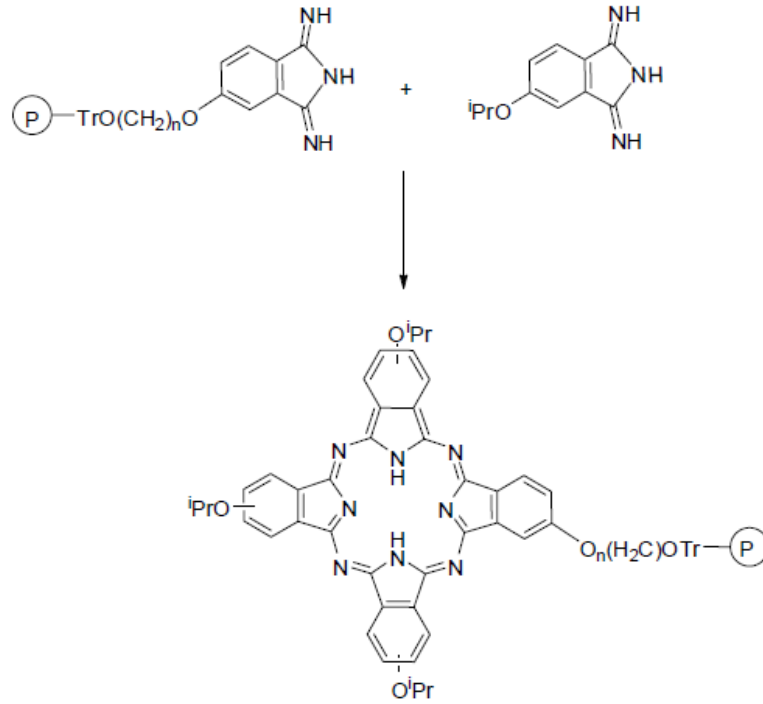
Yapılan çalışmalar, bu sentetik yöntemin, hem reaksiyon koşullarına hem de başlangıç maddelerinin özelliklerine oldukça bağlı olduğunu göstermiştir (Musluoğlu vd., 1992; Dabak vd., 1994). Örneğin, tipik bir halka genişlemesi diiminoisoindolin türevinin 6–9 molar ekivalent aşırısı kullanılarak subftalosiyanın DMSO/1-kloronaftalen veya diklorobenzen ya da (dimetilamino)etanol çözücülerinde 80–100 °C’de 5–12 saat aralığında bekletilmesiyle gerçekleşmektedir. Bu tür reaksiyonlarda istenilen asimetric yapı 3–90 % verimle elde edilebilmektedir. Torres ve grubu 1995 yılında yaptıkları çalışmalarıyla, kısmen veya tamamen subftalosiyanın halka açılması reaksiyonunun başlangıç maddesi diiminoisoindolini de içeren altı farklı ürün karışımının oluşacağı bir reaksiyon olabileceğini ileri sürmüştür (Sastre vd., 1995) (Şekil 2.29). Wöhrle ve grubu ise yaptıkları çalışmalarında metalin template etkisinin, hem A₃B maddesi hem de reaksiyon karışımındaki diğer ürünlerin verimlerini arttırdığını tespit etmişlerdir. Yine bu çalışmada, subftalosiyanın kendisinden daha az reaktif bir ftalonitril türevi ile DBU gibi kuvvetli bir baz varlığında iyi bir verimle A₃B maddesini oluşturduğu görülmüştür (Weitemeyer vd., 1995). Subftalosiyanın yaklaşımı ile asimetric ftalosiyanın sentezinde, en yüksek verimler ve en iyi seçicilik, subftalosiyanın hiçbir süstitüent taşımadığı veya elektron çekici gruplar ile diiminoisoindolin türevinin elektron veren süstitüentlere sahip olması durumunda elde edilmiştir.



Şekil 2.29 Subftalosiyenin ile halka kapanmasında oluşabilecek ürün karışımı

2.3.5.3 Polimerik Destek Yöntemi

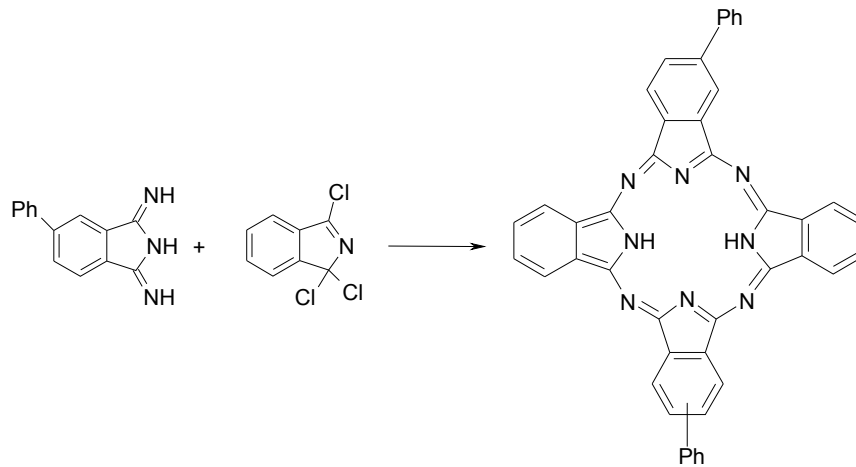
A₃B yapısındaki asimetrik ftalosiyeninlerin seçimli sentezi ile ilgili bu yöntem Leznoff ve Hall tarafından geliştirilmiştir (Şekil 2.30). Bu metotda, bir diiminoisoindolin veya ftalonitrilin (B) çözünmeyen bir polimere bağlanması sağlanıp farklı bir diiminoisoindolin (A) ile reaksiyonu gerçekleştirilir. Ardından ilk olarak simetrik ftalosiyenin (A₄) daha sonra hedeflenen asimetrik yapı polimer desteğinden kopartılır. Bu yöntemde verimler yaklaşık 20–25 % civarındadır. Modifiye edilmiş silikajeller, bu tür katı faz reaksiyonlarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu yöntemdeki en önemli kısıtlama ise kullanılacak olan ftalonitrillerdeki fonksiyonel grupların polimere bağlanıp daha sonra yine polimerden ayrılabilir gruplar olması gerektiğidir. Ancak son yıllarda gerek katı faz teknolojisindeki ilerlemeler ve gerekse pek çok katı fazın ticari olarak yaygın bir şekilde bulunabilmesi bu yöntem ile asimetrik ftalosiyeninlerin sentezinde oldukça ümit verici bir gelişme olmuştur (Leznoff, 1982; Leznoff vd., 1991).



Şekil 2.30 Polimer destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanin sentezi

2.3.5.4 Yarı Simetrik Ftalosiyanin

Bir diğer asimetrik ftalosiyanin sentez yöntemi ise, herhangi bir diiminoisoindolin ile 1,3,3-triklorisoindolinin kullanıldığı yarı simetrik ftalosiyanin sentezidir. Bunlar karşılıklı benzo birimlerinde benzer grupları içeren asimetrik disüstitüe türevleri, trikloroisoindolin ile diiminoisoindolin türevlerinin siklotetramerizasyonundan hazırlanır. Örneğin, 5-fenil-1,3-diiminoisoindolinin, trietilamin varlığında, 1,3,3-triklorisoindolin ile oda sıcaklığında muamele edildiğinde yarı simetrik ftalosiyanin ele geçer (Şekil 2.31) (Young ve Onyebuagu, 1990).

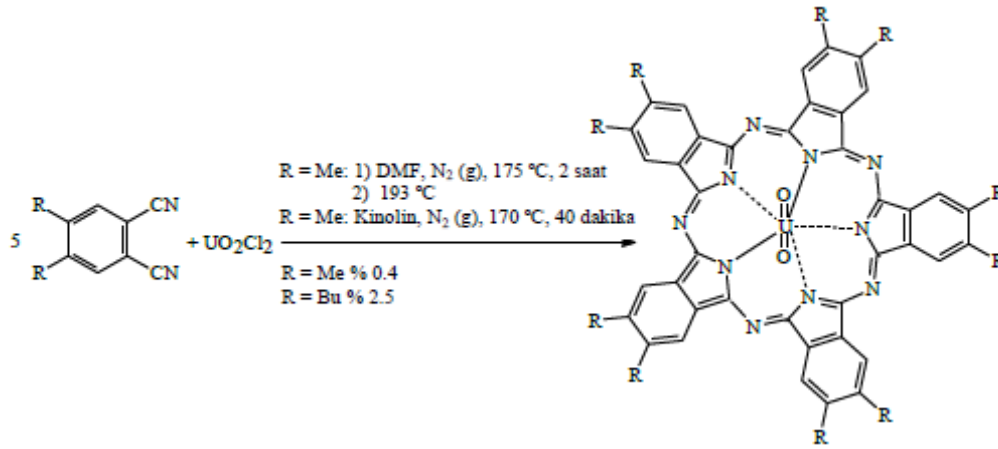


Şekil 2.31 Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi

2.3.6 Süperftalosiyaninler

Susuz uranyum klorürün *o*-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu, siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoisoindol) kompleksi yani süperftalosiyanin (SuperPc) elde edilir.

Süperftalosiyaninler 22 π -elektronuna sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyaninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur. Burada uranyum atomuyla azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.5–2.6 Å ya da 1.85–2.05 Å'dür. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal geometride ortalama 0.20 Å'luk bir sapma ile ftalosiyanin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyaninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm' de yoğun bir bant, 810 nm' de bir omuz ve 420 nm' de tekrar yoğun bir bant gözlenir. Bu bantlar diğer ftalosiyanin türlerinde gözlenen Soret ve Q bantlarının analoglarıdır (Leznoff ve Lever, 1993a).



Şekil 2.32 Sübstitüe süperftalosiyanin sentezi

Süperftalosiyaninler, kuru DMF'li veya kuru kinolinli ortamda sübstitüe ftalonitril ile susuz UO_2Cl_2 'in siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir. Bu reaksiyonlarda verim çok düşüktür (Şekil 2.32). Genellikle izomerlerin karışımı halinde elde edilirler (Ali ve Van Lier, 1999).

2.3.7 Halka Büzülmesi ile Süperftalosiyaninler Üzerinden Elde Edilen Ftalosiyaninler

Beş üyeli bir süperftalosiyanin makrosikliği, asit ya da diğer metal iyonları varlığında, metal ftalosiyaninler ya da metalsiz ftalosiyaninleri oluşturmak üzere büzülür. Susuz MCl_2 ($CuCl_2$

ve SnCl_2) kuru DMF' de çözünür ve üzerine dioksouranyum (VI) süperftalosiyenin ilave edilir. Sonra bu karışım azot atmosferinde $120\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 3 saat ısıtılır. Bu süre sonunda çözücü vakumda uzaklaştırılır ve ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkanır. Toz halindeki kristal vakumda kurutulur (Leznoff ve Lever, 1996). Reaksiyon denklemi Şekil 2.33'de verilmiştir.

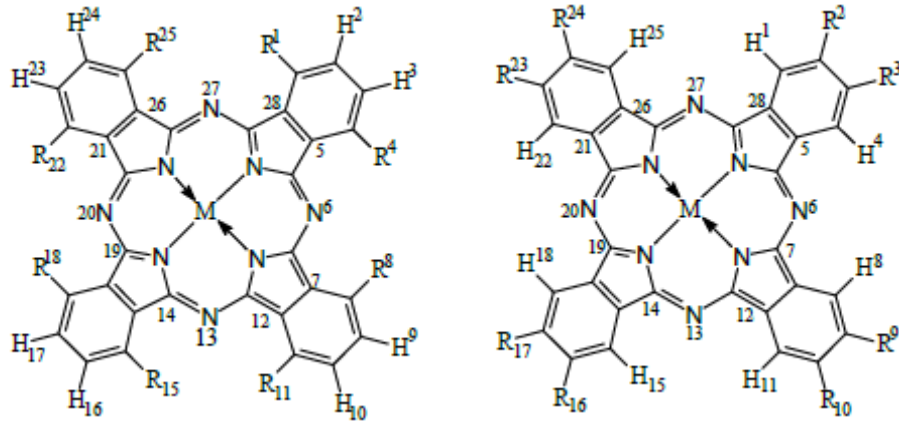


Şekil 2.33 Süperftalosiyenler üzerinden ftalosiyenin sentezi

2.3.8 Çözünebilir Ftalosiyenler

Ftalosiyenlerin çözünürlüğü genel olarak ftalosiyenin çekirdeği etrafındaki periferik sübstituentlerin uzun zincirli olmasıyla ya da büyük hacimli gruplar içermesiyle ve metalloftalosiyenlerde merkezi metal atomunun aksiyel ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir. 2,3,9,10,16,17,23,24- veya 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarındaki her bir sübstituentin lokalizasyonu nedeniyle tetra ve oktasübstitüe ftalosiyenler, 1,4- ve 2,3- sübstitüe yapılar olarak isimlendirilirler (Şekil 2.34). Bu yapılar, 4-,4,5- ve 3,6- sübstitüe ftalonitrillerden elde edilebilir. Bu genel tetra ve oktasübstitüe ftalosiyenler yanında 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasübstitüe ve 1,2,4,8,10,11,15,16,17,18,22,23, 24,25- heksasübstitüe ftalosiyenler de sentezlenmiştir (Leznoff ve Lever, 1996; Eberhardt ve Hanack, 1997).

Çevresel olarak en fazla araştırılmış sübstitüe çözünür ftalosiyenler, tetra ve okta-sübstitüe ftalosiyenlerdir. Genelde tetra sübstitüe ftalosiyenlerin çözünürlüğü, okta sübstitüe analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi, tetra sübstitüe ftalosiyenlerin dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesidir (Selçukoğlu ve Hamuryudan, 2007) . Aynı zamanda daha az simetrik izomerler daha yüksek dipol momente sahiptir. Bu dört yapısal izomer karışımından ayrılabilmiştir (Sommerauer vd., 1996).



Şekil 2.34 1,4-Süstitüeftalosiyenin ve 2,3-süstitüeftalosiyeninlerin gösterimi

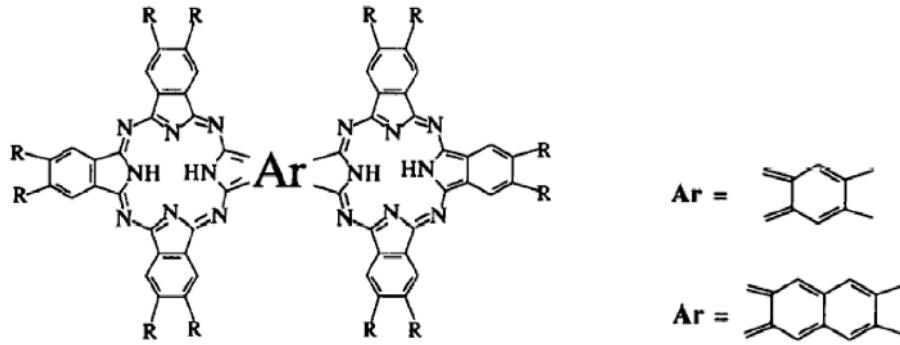
2.3.9 Polimerik Ftalosiyaninler

Polimer tarzındaki ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanin türlerine kıyasla oldukça büyüktür. Bu tip ftalosiyaninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı diğer ftalosiyanin türlerine kıyasla az olmasına rağmen, özellikle son yıllarda polimerik ftalosiyaninlerle ilgili çok sayıda çalışma rapor edilmektedir. Polisiklopolimerizasyon reaksiyonunun olabilmesi için 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen gibi bifonksiyonel tetrakarbonil monomerler; değişik türde –oksi, -arilendioksi ve –alkilendioksi grubu bağlı diftalonitril türevleriyle diğer nitril ve tetrakarboksilik asit türevleri, metal tuzları ya da metal varlığında kullanılır. Böylece polimer tarzında ftalosiyaninler elde edilir. Bu polimerler yaklaşık 500 °C' ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyaninlerinkinden 10^{-7} – 10^{-2} Scm⁻¹ daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler (Hanabusa vd., 1993).

Polimerik ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen derişik sülfürik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden sokslet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poliisindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanin yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar. Polimerik ftalosiyaninler, reaktantların stokiometrik oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanin biriminin dianyonik formunu oluşturur (Wöhrle vd., 2000).

2.3.10 Binükleer Ftalosiyaninler

Dimerlerinde köprü konumunda naftalen birimi içeren bileşikler de mevcuttur. Binükleer porfirinlerin zamanla katalitik aktivitelerini kaybettikleri bilinmektedir. Bu nedenden dolayı, termal ve fotokimyasal yönden kararlı ftalosiyanin çekirdeği içeren binükleer fotokatalizörler elektrokimyasal ve fotokatalitik çalışmalarda sentezlenen çok değerli moleküllerdir. Kovalent bağlı benzen ve naftalen halkaları içeren simetrik binükleer ftalosiyaninlerin (Şekil 2.35) sentezi ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir (Marcuccio vd., 1985; Yang ve Van De Mark, 1993).



Şekil 2.35 Benzen ve naftalen halkası içeren binükleer ftalosiyaninler

Düzlemsel binükleer ftalosiyaninlerin lazer boya olarak kullanılmalarının yanında, nonlinear optik ve veri depolama aygıtlarında, iletken metallomakrosiklik polimer sentezinde, elektrokatalitik ve fotokatalitik uygulamalar gibi birçok alanlarda potansiyel kullanımları nedeniyle gittikçe artan bir öneme sahiptirler. (Liu vd., 2004; Dubinina vd., 2010).

2.4 Ftalosiyaninlerin Reaksiyonları

Ftalosiyaninler, yapı bakımından oldukça kararlı bileşikler olduğu için kimyasal reaksiyonlar sırasında makrosiklik yapıları korunur. Ftalosiyaninlerin reaksiyonlarına genelde diğer ftalosiyanin bileşiklerinin senteziymiş gibi bakılır.

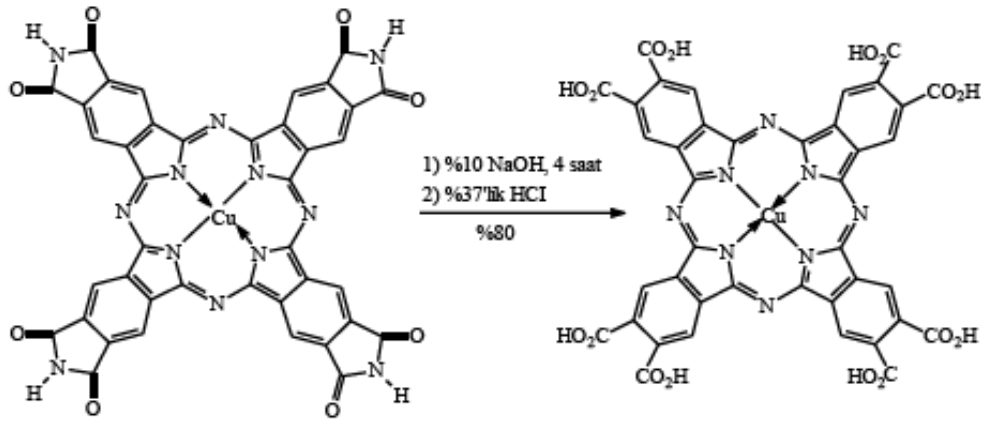
2.4.1 Katalitik Reaksiyonlar

Ftalosiyaninler sahip oldukları düzlemsel π -elektron sistemlerinden dolayı enzimlere, B₁₂ vitaminine ve sitokrom P450' ye benzer. Bu nedenle hem katalitik hem de fotokatalitik özelliklere sahiptirler. İlave aksiyel ligandları bağlama yeteneğine sahip geçiş metal ve metal kompleksleri, oksijen yakalayıcılar olarak, epoksitletmelerin oksidasyon katalizörleri olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehytlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonunda, fenollerin ve tiollerin otooksidasyonunda, hidroperoksitlerin ayrışma

katalizörleri olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak kullanılırlar. Platin kompleksler gibi kapsamlı elektron kabuğuna sahip düzlemsel kompleksler de katalitik özellikler gösterirler (Türk ve Ford, 1989; Hanabusa vd., 1993; Capobianhi vd., 1994).

2.4.2 Sübstitüentlerle Olan Reaksiyonlar

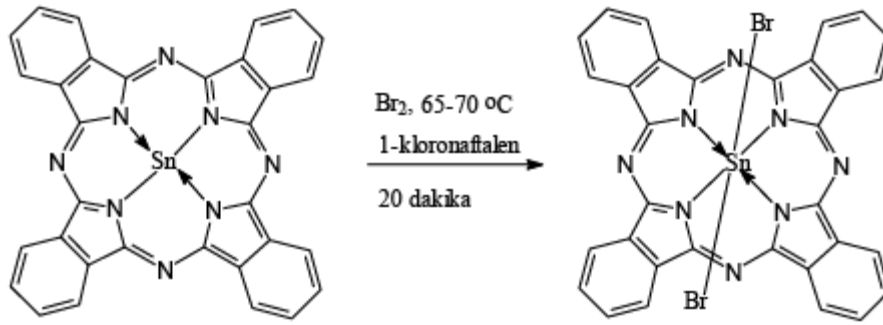
Ftalosiyanin bileşikleri, sahip oldukları farklı fonksiyonel gruplu periferel sübstitüentlerden dolayı birçok kimyasal reaksiyona uğrar. Normalde yan gruplar ile olan reaksiyonlar eğer arzu edilen ürünler direkt olarak ftalik asit türevinden elde edilemiyor ya da reaksiyon ftalosiyanini ikinci bir moleküle katmak için kullanıyorsa başarılı olmuştur. Örneğin, imid birimleri içeren ftalosiyanin önce NaOH ve daha sonra HCl ile hidrolitik parçalanma sonucu okta karboksilik asit ftalosiyanin elde edilir (Şekil 2.36) (McKeown, 1998).



Şekil 2.36 Ftalosiyaninlerin sübstitüentlerle olan reaksiyonları

2.4.3 Merkezi Metal Atomunun Oksidasyonu ile Olan Reaksiyonlar

Ftalosiyanin bileşiklerinin yükseltgenmesi ve indirgenmesi hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Kimyasal oksidasyon, oksijen, tityonil klorür, halojenler ve siyanojen ile mümkün olabilir. Merkez iyonuna, aksiyal ligandlara ve periferel sübstitüentlere bağlı olarak oksidasyon değişmektedir. Merkez iyonunun oksidasyonu Q bantlarında hafif bir batokromik kaymaya neden olur. Örneğin, PcSn(II) ve Br_2 karışımı 1-kloronaftalenli ortamda $65-70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 20 dakika ısıtılırsa parlak mavi toz ürün PcSn(IV) elde edilir (Şekil 2.37) (McKeown, 1998).



Şekil 2.37 Merkez iyonunun oksidasyonu ile olan reaksiyonlar

2.4.4 Polimerik Reaksiyonlar

Bir polimer ile bir ftalosiyanın birleştirilmesi ya da bir polimer içerisine bir ftalosiyanın yerleştirilmesi ilginç özelliklere sahip maddelerin tasarımı için oldukça faydalı bir yoldur. Ftalosiyanın ihtiva eden polimerleri üretmek için birkaç alternatif yöntem vardır. En kolay yöntem, polistiren gibi bir polimer zincirine bir yan grup vasıtasıyla bir ftalosiyanın bağlanmasıdır. Yalnızca demir atomu, oksijen ile dimerik bir köprü oluştururken, pirazin, tetrazin, diisosiyanobenzen ve siyanid gibi bidentat ligandlar ile polimer vermek üzere bazı diğer geçiş metallerine bağlanabilir (Ercolini vd., 1993; Drechsler vd., 1996). Diğer bir alternatif yöntem ise ftalosiyanın düzlemsel makrosiklikleri yoluyla polimerize etmektir. Ftalosiyanın polimerleri elde etmek için üçüncü bir yöntem ise taç eter ya da makrosiklikler arasındaki köprü üniteleri şeklinde dioksi-para-fenilen gibi diğer grupların kullanılmasıdır (Ahsen vd., 1988).

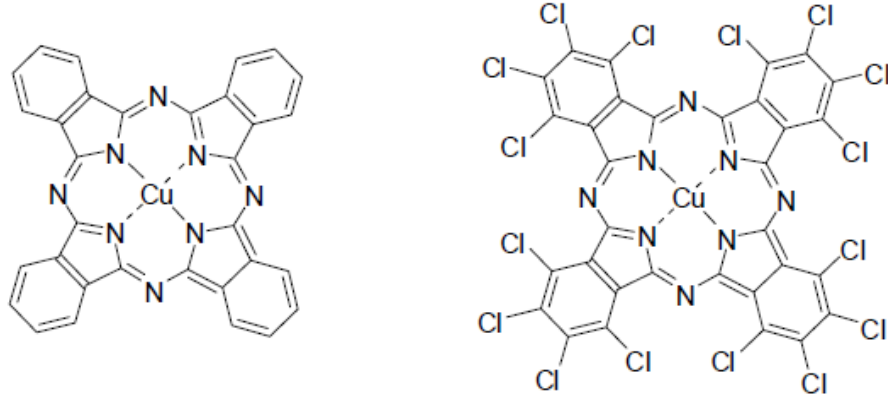
2.5 Ftalosiyanın Uygulama Alanları

2.5.1 Boya ve Tekstil

Ftalosiyanın temel kullanım alanlarından bir tanesi de endüstriyel renklendiricilerdir. Renk vericiler, başlıca boyalar ve pigmentler olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Boya ile pigment arasındaki temel fark şudur; Boya su veya diğer çözücülerde çözünebilir organik renk vericilerdir. Pigment ise çözünmeyen organik veya inorganik renk vericilerdir. Ftalosiyanın renklendiricilerin ikinci en önemli sınıfıdır ve bakır ftalosiyanın en çok satılan renklendiricidir (Gregory, 2000).

Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari ismi ile bakır ftalosiyanın ilk kez 1953 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürme ile α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanın pigmentinin parlaklığı artırılmıştır (Şekil 2.38). Bu

taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini engellemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyeninler kullanılmıştır. Bakır ftalosiyanınin çözünürlüğünü arttırmak için bir veya daha fazla sülfü grubu içeren türevleri sentezlenmiştir Sülfonik asit grubuna sahip bakır ftalosiyanınlerin amin tuzları ise solvent boyalar olarak adlandırılmaktadırlar. Çünkü bu tür ftalosiyanınler pek çok solventte oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptirler (McKeown,1998; Heinfling vd., 2001).



Şekil 2.38 Bakırftalosiyanın pigmentleri

Ftalosiyanınlerin ticari önemi üç temel faktöre bağlıdır:

- a) Maviden yeşile kadar uzanan hoş berrak renklere sahip olmaları;
- b) Kimyasal yönden son derece kararlı olmaları;
- c) Işığa karşı mükemmel dayanıklılıklarıdır.

Diğer renklencilerde bu özelliklerin tümünü bir arada bulmak güçtür. Klorofil ve hemoglobin gibi doğal boyalarla karşılaştırıldıklarında, klorofil ve hemoglobin ışıqla, ısıyla ve ılımlı koşullarda bile kimyasallarla kolaylıkla bozunmaktadırlar. Ftalosiyanınler eşsiz özelliklere sahiptirler. Çok pahalı olmalarına rağmen bunların renk koyulukları ve özellikle dayanıklı olmaları maliyetlerini azaltmaktadır (Gregory, 2000). Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanınler; tekstilde, inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Günümüzde, endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanın üretilmektedir (Bekaroğlu, 1996). Spor arabalar başta olmak üzere, arabaların boyanmasında mavi ve yeşil pigmentler kullanılmaktadır. Bakır ftalosiyanınler başlı başına mavi pigmentlerdir. Bilindiği gibi bunlar pek çok polimorfik formlara sahiptirler. Bunlardan α - ve β -formları daha önemlidir. Orta derecede kararlı kızıl mavi α -formu daha çok yağlı boyamada tercih edilirken, daha kararlı yeşilimsi mavi β -formu bandrollerde kullanılan

mürekkeplerde tercih edilmektedir (Gregory 1999, 2000). Boya sensörlü güneş pilleri üzerine yapılan çalışmalarda, ftalosiyanın ve türevleri önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmalarda, ilgili tetrapirrol metal kompleksleri ve ftalosiyanınların uygulamaları incelenmektedir. Bağladıkları grupların pozisyonları ve türlerine göre simetrik, asimetrik ve eksenel süstitüe olarak ayrı ayrı incelenmektedirler (Li vd., 2010).

Tekstil baskı mürekkepleri için reçinelerin geliştirilmesiyle birlikte, ftalosiyanın pigmentleri, bu tür tekstil uygulamalarında artan bir kullanım alanı bulmuştur. Demir ftalosiyanın ya da onun sülfonatu, tekne boyları için baskı yardımcısı olarak kullanılmaktadırlar. Tekstil baskı mürekkeplerinin pek çok formülasyonu, ftalosiyanın pigmentlerini genellikle, % 10, % 20 ya da daha fazla pigment içeren, “pat” ya da “hamur” olarak adlandırılan, sulu dispersiyonlar halinde kullanılmaktadır. Sulu dispersiyon halindeki ftalosiyanın pigmentleri, reçine emilsiyonları ile birlikte, kâğıt boyamada da kullanılmaktadır. Ftalosiyanınlerde büyük ve rijit makrosiklik grupların bulunması selüloz (pamuk ve kâğıt) gibi açık zincirli yapılara sahip substratların boyanabilmesine olanak sağlamaktadır. (Fu vd., 2008; Bergsten vd, 2009; Peterlin vd., 2009).

2.5.2 Katalizör

Katalizörler hem endüstriyel önemleri hem de kimya bilimine katkıları nedeni ile kimyada önemli araştırma alanlarından biri olup kimya ve petrol rafineri işlemlerinin yaklaşık %90’ında kullanılmaktadırlar. Genel anlamıyla homojen ve heterojen olarak sınıflandırılabilir. Heterojen katalizörler homojen katalizörlere göre daha az etkin olmalarına karşılık dönüşüm işlemi sonunda kolaylıkla ortamdan alınabildiklerinden endüstriyel işlemlerde daha sık kullanılır (Filippova vd., 1995).

Yapay katalizörler bir anorganik asit veya baz kadar basit olabileceği gibi geçiş metal kompleksleri gibi oldukça karmaşık bir yapıya da sahip olabilirler. Geçiş metalleri içeren katalizörlerin çoğu makrohalkalı metal bileşikleridir. Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanınlar birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanın katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanının katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır (Filippova vd., 1995).

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin

metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanın ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır (Thomas, 1990).

Ftalosiyanın bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanın oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyanınlar heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem MeroX işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanın bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanınlar özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidirler (Thomas, 1990; Nemykin vd., 2007).

Ftalosiyanınların katalizör özelliğinden özellikle petrol ürünlerinde ve sularda istenmeyen kükürtlü bileşiklerin disülfid, sülfat gibi zararsız ürünlere dönüştürölüp uzaklaştırılmasında yararlanılmaktadır (Sun vd., 2006).

2.5.3 Sensör

Başta radikal lantanid bisftalosiyanınlar olmak üzere ftalosiyanınlar ve metal kompleksleri; yarı iletkenlik, elektriksel, optik ve redoks özellikleri nedeniyle sensör uygulamalarında sıkça kullanılmaktadırlar (Zhou vd., 1996; De Saja ve Rodríguez-Mendez, 2005; Rodríguez-Mendez vd., 2009). Ftalosiyanınlar tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında halojen (Cl_2 , Br_2 ve I_2) (Altındal vd., 2001; Miyata vd., 2003), ozon (O_3) (Schütze vd., 1995) ve azotoksit (NO_x) (Wilson ve Wright, 1992; Liu vd., 1998) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar (Zhou vd., 1996).

İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değıştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanınlar en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değışimlerin oda sıcaklığında yapılabiliyor olması ve farklı organik yarı iletkenlere sahip ftalosiyanınların hazırlanabilmesi, ftalosiyanınların en büyük avantajıdır (Leznoff ve Lever, 1989).

Ftalosiyanınların optik özelliklerindeki değışimlere dayanan sensörler de yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Elektron veren veya alan gazlara maruz bırakılmış ftalosiyanın ince filmlerinin UV-vis spektrumları değışebilmektedir. Bu değışimler, optik gaz sensörlerin tasarımında kullanılmaktadır (Campbell ve Collins, 1995; Zhou vd., 1996; Capone vd., 1999; Hu vd., 1999). Gazların elektronik absorpsiyon spektrumunda meydana getirdiğı bu değışimler, metalli ftalosiyanınlara kıyasla nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanınlarında

daha belirgindir. Bu tür komplekslerin ince filmleri NO_2 , SO_2 , CO ve NH_3 gibi zehirli, patlayıcı ve organik gazlardan etkilenmektedir (Souto, 1996; John vd. 1999; Guo vd., 2008).

Organometalik komplekslerin çok geniş bir sınıfını oluşturan geçiş metalli ftalosiyanimlerle elektrot yüzeylerinin kimyasal modifikasyonu elektrokimyasal sensörlerin ilerlemesinde önemli bir adım olmuştur. Ftalosiyanimler ile modifiye edilmiş elektrotlar, pek çok inorganik, organik, endüstriyel ve biyolojik bileşiğin saptanmasında ümit verici sonuçlar göstermiştir. Bu nedenle bazı ftalosiyanimler özellikle kobalt ftalosiyanim (CoPc) ve türevleri redoks sistemlerinin geniş bir aralığında yeterli elektrokatalitik etkiye sahiptirler (Sivanesan ve John, 2010). Ayrıca ftalosiyanimler, iyon seçici elektrotlarda da kullanılabilirler. Bu durumda ftalosiyanim-doplu membranın potansiyometrik cevabı, analizlenecek olan anyonun ftalosiyanim molekülünün merkezindeki metale aksiyal pozisyondan koordinasyonuna dayanmaktadır (Shahrokhian ve Sourı, 1994).

Birkaç mm uzunluğunda ve birkaç mikron genişliğinde bir seri esnek kolun mono veya bisftalosiyanimlerle kaplandığı karbon nanotüp esaslı kütle sensörler çalışılmıştır. Bu şekilde küçük boyuttaki sensörlerin birçok gaza karşı hassasiyeti artmaktadır (Mateiu vd., 2004). Ftalosiyanimlerin, ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleri de ayrıca sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir (Mukhopadhyay ve Hogarth, 1994; Petty, 1996).

2.5.3.1 Gaz Sensörler

Bir gaz sensör sistemi, konsantrasyon, pH, basınç vb kimyasal bir girişi elektriksel yada optik sinyale dönüştüren aygıtlardır. Diğer bir ifadeyle kimyasal sensörler, kimyasal bilgiyi elektronik bilgiye dönüştüren aygıtlar olarak da tanımlanabilirler. Bir kimyasal sensör sistemi temel olarak dört birimden oluşmaktadır. Bunlar;

- Algılama Birimi
- Transduser Birimi
- Elektronik Birimi
- Pattern (Örüntü) Tanıma Birimidir.

Algılama Birimi: Ortamda bulunan ve algılanmak istenen kimyasal maddeyle etkileşen ve bu etkileşim sonucunda fiziksel özelliklerinde bazı değişimler olan “algılayıcı” bir malzemeden oluşur. Bir kimyasal sensör sisteminde en önemli birim algılama birimidir. Algılayıcı malzeme ile hedef moleküller arasındaki etkileşim, elektron alış-verişine, kütle değişimine

dayalı, optik özelliklerinde değişim oluşturacak türden veya ısı alış-verişine dayalı bir etkileşim olabilir. İdeal bir kimyasal gaz sensöründe algılama birimi; ısı ve kimyasal olarak kararlı olmalı, ortamdaki gaz molekülleri ile etkileşmesi seçici ve hızlı olmalı ayrıca etkileşme sonucuna fiziksel özelliklerindeki değişim kolayca ölçülebilecek büyüklükte olmalıdır.

Transduser Birimi: Bu birim algılama biriminin fiziksel özelliklerindeki değişimleri bir başka enerji türüne çevirmekle görevli olan birimdir. Kimyasal sensör tasarımında algılama biriminin fiziksel özelliklerinde oluşan değişimlere uygun nitelikte transduser seçimi önemlidir. Transduser tipinin seçiminde en belirleyici etken algılama biriminde elde edilen çıktıdır. Kimyasal sensör uygulamalarında uygun transduser tipinin seçimi en az algılama biriminin seçimi kadar önemlidir. Gaz sensörlerinde yaygın olarak kullanılan transduser tipi IDT tipi transduserdir.

Elektronik Birimi: Transduserler biriminin ürettiği sinyalin elektriksel bir sinyal olması için gerekli osilator devresi, fark devresi, yükselteç devresi, besleme devresi gibi devrelerden oluşur. Sensör sisteminin bu biriminin sağlaması gereken en önemli şart devrenin, özellikle uzun süre kullanımlarında kararlı olmasıdır.

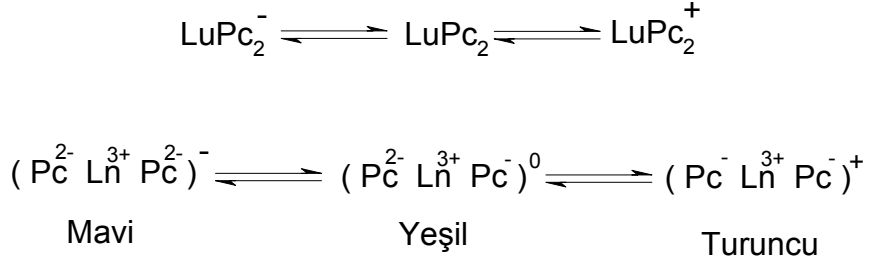
Örüntü Tanıma Birimi: Bu birim genelde bir mikrokontrolör ünitesi ve bilgisayardan oluşur. Bu birimin amacı, algılanmak istenen gaz/gazların oluşturduğu sinyalleri seviyelerine göre yapay sinir ağları (artificial neural network), baş bileşen analizi (principal component analysis) gibi değişik örüntü tanıma teknikleriyle işleyerek hangi seviyedeki sinyalin hangi gazın neden olduğu sinyal olduğunu ayırt etmektir.

2.5.4 Elektrokromik Görüntüleme

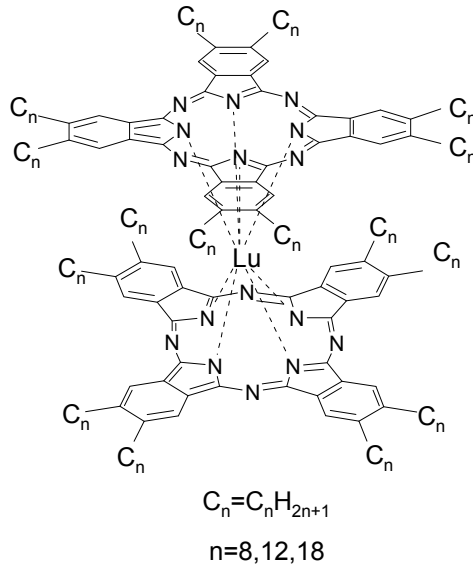
Elektrokromik maddeler elektrot yüzeyine uygulanan potansiyele bağlı olarak farklı renkler sergilerler. Nadir toprak metal türevli ftalosiyanimler elektrokromik özellik gösterir (Mortimer vd., 2006) ve bu malzemeler pencereden geçen ışığın ve ısıнын kontrolünde, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde ve görüntü panolarında kullanılır.

Bisftalosiyanimin bileşiklerinin katı film yüzeylerinde elektrokimyasal olarak ortaya çıkan çok renkli değişimlerinin ilk tanımı 1970 yılında Moskalev ve Kirin tarafından yapılan çalışmada görülmüştür. 0.1 M'lık KCl çözeltisi içerisinde, potansiyel gerilimin doymuş kalomel elektroda göre -0.9 - +0.9 V arasında değişmesi ile saydam ve yarı iletken kalay oksit üzerindeki lutesyum diftalosiyanimin maviden yeşile ve tarçın rengine dönüşümü gözlemlenmiştir. Molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanim halkasındaki π -

elektron sistemleri arasındaki etkileşimden ileri gelen bu davranış elektrokromizm olarak tanımlanmıştır. Birçok absorpsiyon spektrumları Neodyum, europium ve itriyum diftalosiyaninleri için incelendiğinde de benzer sonuçlar kaydedilmiştir (Magdesieva vd., 2006; Zhang vd., 2009).



1994 yılında Komatsu ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lutesyum bisftalosiyanin türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada, lutesyum bis(oktakisalkil)ftalosiyanin türevinin diklorometan içerisindeki çözeltisi iki cam elektrod arasına yerleştirilmiş ve belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak incelenmiştir (Şekil 2.39) (Komatsu vd., 1994).



Şekil 2.39 Lutesyum bis(oktakisalkil)ftalosiyanin kompleksi

Lantanid diftalosiyaninlerin elektriksel bilgi displayerlerinde kullanımı için çalışmalara 1978 yılında başlanmıştır (Nicholson ve Galiardi, 1978).

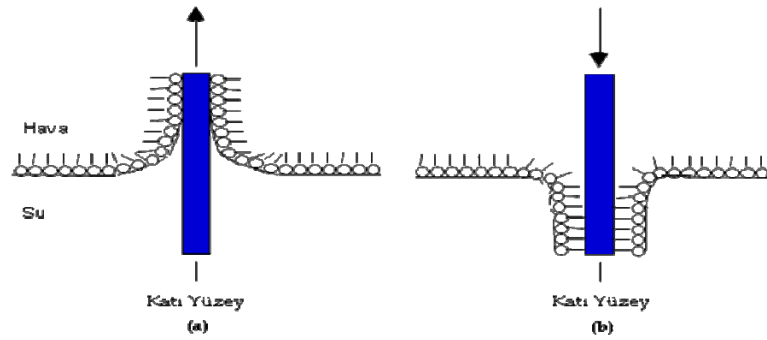
Elektrokromizm, özellikle sandviç tipli diftalosiyaninler arasında baskın bir biçimde gözlenir. İletkenliği düşük olan maddelerde bu renk değişimlerinin gözlenmesi daha zordur. Elektrokromizme dayalı pekçok kimyasal çalışmalar çözünürlüğü arttırmak için değişik süstitüe gruplar içeren ftalosiyaninlerin çözeltilerinde de yapılmıştır. Çözünürlüğü arttırıcı

gruplar, sülfonik asit, tersiyer butil, dodesil gibi gruplardır. Süstitüe ftalosiyeninler (çok büyük gruplar içerseler bile) çözücüsüz ortamda bile elektrokromizm özelliği gösterirler. Bu tip ftalosiyeninler arasında tersiyer butil, propoksi grupları, siyano grupları, oktametil grupları ve dodesiloktametil grupları içeren lantanid ftalosiyeninleri önemli bir yer tutmaktadır (Bardin vd., 1989; Ceyhan vd., 2008).

Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmede, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde, görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar.

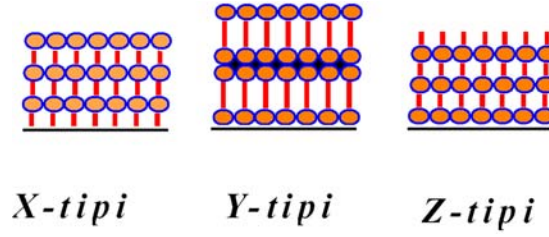
2.5.6 Yüzey Filmleri

Yüzey tabakalarının bileşimi, çözelti yüzeylerinden ince kesitler alarak ve onların bileşimini analiz ederek bulunabilir. Tek molekül kalınlığa sahip yüzey filmlerine tek tabaka adı verilir. Bu tek tabakaların bir katı desteğe aktarılmış haline, bunları incelemek için teknikler geliştirmiş olan Irwing Langmuir ve Katherine Blodgett'e atfen, *Langmuir-Blodgett filmi* adı verilir. Langmuir-Blodgett (LB) filmleri, su-hava ara yüzeyinde, su üzerine yayılmış hidrofilik ve hidrofobik olmak üzere iki bölümden oluşan suda çözünmeyen amfifilik moleküllerin katı yüzey üzerine düzenli çoklu tabakalar şeklinde transfer edilmesiyle oluşur (Şekil 2.40). LB tekniği moleküler düzeyde yapıyı kontrol eden düzenli tekli tabakaların elde edilmesinde kullanılmaktadır (Binks, 1991; Mukhopadhyay ve Hogarth, 1994; Petty, 1996).



Şekil 2.40 Langmuir-Blodgett film

Aynı madde üzerinde farklı türde LB filmler oluşturulabilmektedir (Şekil 2.41). Bunlardan en yaygın olanı tekli tabakaların katı üzerinde hem aşağı hem de yukarı yönde yönlendiği Y-tipidir. Eğer tekli tabakalar sadece yukarı doğru yönlenmiş ise Z-tipi, aşağı doğru yönlenmiş ise X-tipi olarak adlandırılmaktadırlar. Bu teknikte kullanılacak ftalosiyeninlerin, pek çok organik çözücüde çözünebilmesi ve amfifilik dereceleri oldukça önemlidir. Aksi takdirde hava/su ara yüzeyinde kararlı tekli tabakalar oluşturamazlar (Binks, 1991).



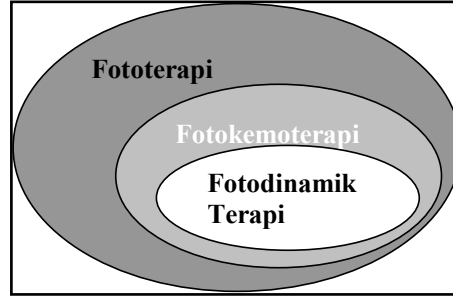
Şekil 2.41 Çok katlı Langmuir-Blodgett film türleri

ftalosiyanın ince filmlerinin yapımında en çok LB tekniği kullanılmakta olup bunlar yaklaşık 1µm kalınlığındaki tabakalarıdır. Genellikle süstitüe olmayan ftalosiyanınler organik çözücülerde çözünmedikleri için LB film yapımında kullanılamazlar. Bu nedenle çözünürlüklerini arttıracak grupların ftalosiyanın halkasına bağlanması gerekmektedir (Petty, 1996).

Son yıllardaki çalışmalar, zararlı gazları detekte edecek hassas ve ucuz gaz sensörlerin LB ince film tekniği yardımı ile organik moleküllerden üretilebileceğini gösterdi (Choudhury vd., 2006). Organik LB filmleri; telekomünikasyon endüstrisinde, optik anahtar, elektronik sanayisinde baskı devre üretimlerinde, süperiletkenlik çalışmalarında, elektronik cihazlarda kapasitör olarak kullanılabilir. Piroelektrik malzemeler, askeri, sanayi ve uzay araştırmalarında sıcaklık değişimine duyarlı sensörler olarak, yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları termal kameralar, gece görüntüleme cihazları, hırsız ve yangın alarmları gibi güvenlik sistemleri olarak sıralanabilir. Bu tür sensörler ile çevre kirliliğinin ölçülmesi ve önlenmesinde kullanılacak gaz sensörleri LB film tekniği yardımı ile daha hassas ve daha düşük maliyet ile üretilebilir (Petty, 1996; Zhavnerko ve Marletta, 2010).

2.5.7 Fotodinamik Terapi

Ultraviyole (UV), görünür ya da görünüre yakın bölgedeki ışığın tedavi edici olarak kullanıldığı tüm uygulamalar fototerapi olarak adlandırılır. Işığa duyarlı bir fotokemoterapotik ajanın kullanıldığı fototerapi uygulamaları için fotokemoterapi terimi kullanılmaktadır. Şekil 2. 42’de görüldüğü gibi fotodinamik terapi (PDT) fotokemoterapinin bir alt dalıdır (Bonnert, 2000).



Şekil 2.42 Işık ile tedavi uygulamaları

Fototerapiyi bilimsel bir yöntem olarak ilk kez kullanan ise Niels Finsen olmuştur. 19. yüzyılın sonlarında, güneşten elde ettiği UV ışığı kullanarak lupus vulgaris (deri tüberkülozu)'i tedavi etmeyi başararak, bu çalışmasıyla Nobel Ödülü almıştır. 1903 yılında ise Herman von Tappeiner ve A. Jesionek cilt tümörlerini beyaz ışık kullanarak tedavi etmeyi başarmışlardır. Işık, ışığa duyarlı bir madde ve oksijen varlığında gerçekleşen kimyasal reaksiyonları ifade etmek üzere fotodinamik etki (photodynamic action) terimini ilk defa kullanan da von Tappeiner olmuştur (Moan ve Peng, 2003).

Fotodinamik tedavi (PDT), tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırııcı bir yöntem niteliğinde olup kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan, minimum zarar ile tedavi edilebileceği alternatif bir yoldur. PDT' nin temelinde, belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen bir fotohissedici bulunmaktadır. Kullanılacak olan ilaç (fotohissedici) kolay sentezlenebilmeli, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermeli, kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir. Tercih edilen ilaç yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır. PDT' de görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılmaktadır çünkü kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki etmektedir. Kullanılan ışık, ilacı kimyasal olarak aktif hale getirip, sağlıklı hücrelere en az zararı veren kanserli hücreleri ise yok eden oksijenin toksik halinin oluşmasını sağlamaktadır. (Bonnet, 2000; Plaetzer vd., 2009).

PDT' de genellikle porfirin türü bileşikler, ftalosiyeninler, teksapirinler ve porfisinlerden oluşmaktadır. Bu tür bileşikler aromatik kararlılıkları, singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması ve kırmızı bölgede absorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle avantajlıdırlar (Plaetzer vd., 2009).

2.5.8 Optik Veri Depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Son yıllarda kompakt diskler üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir gelişme olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır (Emmelius vd., 1989). Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyeninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirtilebilen ftalosiyenin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir (Moussavi, 1988; Thomas, 1990).

2.5.9 Elektrofotografi

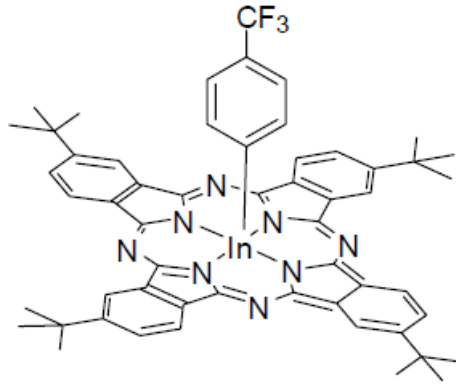
Elektrofotografi, ışığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyeninler hem fotokondaktör'de kopya oluşum sürecinde, hem de substrat kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir.

Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmaktaydı. Ancak üretimindeki zorluklardan ve yüksek toksikliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bırakmıştır. Daha sonraki yıllarda titanyum ftalosiyeninler bu pazarda oldukça önemli yer elde etmişlerdir. Yakın zamanda ise galyum ve aliminyum- μ -okso dimer gibi yeni tip fotoiletken ftalosiyeninler piyasaya sunulmuştur. Galyum ftalosiyenin dimeri 850 nm civarında oldukça iyi bir duyarlılığa sahipken aliminyum ftalosiyenin dimeri ise 600–650 nm' deki duyarlılığı ile kısa dalga boyundaki çalışmalar için avantajlıdır (Weiss ve Abkowitz; 2010).

2.5.10 Ftalosiyeninlerin Optik Uygulamaları

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın nonlinear ortamdaki davranışını incelemektedir. 1960'lı yıllarda lazer mekanizmasına dayanan şiddetli ışık kaynaklarının icadı, optik sensörlerin ve insan gözünün lazerlerden korunması için araştırma yapılmasını zorunlu kılmıştır (Maiman, 1960; Anderberg vd., 1992). Yakın zamanda bu konu ile ilgili bazı malzemeler ve cihazlar geliştirilmiştir. Bu yeni malzemeler içerisinde, NLO özellik gösteren organik, organometalik bileşikler ve inorganik kompleksler sahip oldukları geniş

nonlineerlikleri, kendilerine özgü cevaplama sürelerinin hızlı olması, oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında oldukça uygun adaylardır. Bu tür malzemelere örnek olarak porfirinler, ftalosiyeninler, fullerener ve organometalik bileşikler verilebilir. Merkeze metal iyonunun bağlanması, lineer optik spektrumunda yoğun bir yük transfer geçişine sebep olur, nonlineer optik özelliği arttırır. Özellikle porfirin ve ftalosiyeninler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özellikleri değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri, absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdır (Şekil 2.43) (Rong-Yi vd., 2006; Roberts vd., 2009).



Şekil 2.43 NLO özellik gösteren indiyumftalosiyenin

Son yıllarda ftalosiyeninler, ikinci harmonik jenerasyon (SHG), üçüncü harmonik jenerasyon (THG) ve optik azaltıcı (OL) cihazlarda kullanım için incelenmişlerdir (Henari vd., 1999; Rojo vd., 2000). Ftalosiyeninler simetri merkezine sahip oldukları düşünüldüğü için, NLO çalışmalarının pek çoğu üçüncü derece uygulamalarla ilgili olmuştur. Ancak simetri merkezi bulunmayan ftalosiyeninlerin sentezi daha zor olduğundan, SHG özelliklerini incelemek için daha az çaba harcanmıştır. Düşük simetriye sahip ftalosiyeninler, özellikle ikinci derece NLO özellikler gösterdiklerinden daha çok telekomünikasyon sistemlerinde, data üretiminde ve yüksek hızlı elektrooptik düğmelerde kullanılmaktadırlar. Düşük simetriden ftalosiyeninler, ya makro halkaya, elektron iten veya elektron çeken süstituentlerin bağlanması ile sentezlenirler ya da subftalosiyenin ve triazolhemiporfirazinler simetriyi azaltmak için kullanılırlar. Simetri merkezi olmayan bileşikler (subftalosiyeninler, triazolhemiporfirazinler gibi) sahip oldukları zengin yük-akış yapıları ile farklı derecelerde NLO cevaplar verebilmektedirler. (Del Rey vd., 1998; Fernandez-Lazaro vd., 1998; Jin vd., 2005).

2.5.11 Sıvı Kristal Ftalosiyanınlar

Ftalosiyanınlar çeşitli özellikleri sebebiyle değişik bilimsel ve teknolojik dalların ilgisini çekmektedirler. Ftalosiyanınlar periferel pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri hatta taç eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı kristal ftalosiyanınlara olan ilginin nedeni bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır. Ftalosiyanın metal kompleksleri diskotik metallomesogenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir. 4,4,4,4-tetrakarboksilik asid ftalosiyanın sodyum tuzunun liotropik mesomorfizminin 1979 yılında (Serrano, 1996) rapor edilmiş olmasına rağmen bu sınıfın ilk termotropik bileşiği 1982 yılında sentezlenmiştir (Piechocki vd., 1985). Sıvı kristal ftalosiyanınlara olan ilgi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden kaynaklanmıştır (İletken zincirler diskotik mezofaz kolonlarından oluşturulabilir).

Ftalosiyanınlar çok çeşitli metal iyonlarıyla kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile süstitüe edilmiş, metal içeren veya metalsiz ftalosiyanın türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler (Piechocki vd., 1985; Guillon vd., 1985). X-ışını kırınımı verileri bu moleküllerde merkez atomundan bağımsız olarak $31\text{\AA}$ luk sabit tabaka parametrelili iki boyutlu bir hegzagonal yapıyı gösterir.

Kolon şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferel pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki aromatik bir molekülden oluşmaktadırlar (Fox vd., 1998). Bu tür malzemeler ısıtıldıkları zaman kendiliğinden düzenlenerek moleküler kolonlar oluşturmaktadırlar. Bu durum özellikle elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik transferi için önemlidir (Van De Craats vd., 1998). Dolayısıyla bu tür malzemeler, yarı iletken aletlerde, transistorlerde, güneş hücrelerinde veya ışık yayan diyotlarda kullanılabilirler (Schmidt-Mende vd., 2001). Ftalosiyanın türevlerine dayanan kolon şeklindeki sıvı kristaller, 300–800 nm aralığında şiddetli absorpsiyon yapmaları ve HOMO-LUMO barajlarının (1.5–2.0 eV) düşük olması nedeniyle özellikle ilgi çekmektedirler. Bu tür ftalosiyanınlar çok geniş sıcaklık aralığında ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) kolon şeklinde mezofazlar oluşturabilmektedirler. Merkezdeki π -orbitalleri elektronları delokalize etmekte ve disk düzlemine dikey halde uzamasını sağlamaktadır. π -orbitalleri komşu moleküllerin maksimum şekilde girişim yapma eğilimi, molekül yığınlarının kendi kendine düzenlenmesine neden olmakta, kolon eksenleri boyunca yük taşınmasını arttırmakta ve bilginin tek boyutlu yarı iletken bir telden geçmesini sağlamaktadır. Moleküllerdeki alifatik zincirler, yalıtkan bir kılıf

oluşturacak şekilde yarı ilkten telin etrafını çevrelemektedirler (Humberstone vd., 1996; Liu vd., 1997; McKeown, 1998).

Süstitüe olmamış bis(ftalosiyanimato) Lutesyum(IV), kendiliğinden moleküler yarı iletkenlik gösteren bilinen ilk örneklerden birisidir (Turek vd., 1987). Simon ve arkadaşları, tek boyutlu yarı iletkenlik gösteren kolomnar sıvı kristal elde etmek amacıyla bu çeşit uzun alkil zincirler bulunduran sandviç kompleksleri sentezlemişlerdir. $[(C_nOCH_2)_8Pc]_2Lu$ şeklinde gösterilen alkoksimetil süstitüe edilmiş ($n= 8, 12, 18$) lutesyum türevleri ve bu türevlerin okside edilmiş hali olan $[(C_nOCH_2)_8Pc]_2Lu^+SbCl_6^-$ komplekslerini hazırlamışlardır. Bu kompleksler düşük sıcaklıklarda sıvı kristal özellik gösterirler. Dodesiloksi süstitüe edilmiş bu bileşikler için kolonlar arası mesafe $34.6-34.9A^0$ olarak bulunmuştur (Piechocki vd., 1985).

2.6 Ftalosiyanimlerin Elektriksel İletkenlikleri

2.6.1 Doğru Akım (DC) İletkenliği

Serbest elektron modeline göre doğru akım (dc) iletkenliği σ_{dc} ; iletim elektronlarının konsantrasyonu n , Fermi yüzeyindeki bir elektron için ortalama iki çarpışma arasındaki süre τ_F , elektronun etkin kütlesi m^* , Fermi hızı v_F ve Fermi yüzeyindeki durum yoğunluğu $g(E_F)$ 'ye bağlıdır. Bant modelinin gösterdiği iletkenlik ifadesi, tek elektron yaklaşımı olarak bilinen bir elektronun periyodik potansiyelde bulunduğu ve elektron-örgü etkileşmelerinin küçük bir pertürbasyon olarak alınabileceği varsayımlarından elde edilir. Bu varsayımlar, taşıyıcı hareketliliğinin $100 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ 'den daha büyük olduğu durumlarda geçerlidir. Ftalosyaninler gibi çoğu organik yarı iletkenlerde taşıyıcı hareketliliği çok küçüktür. Bu, elektron-örgü etkileşmelerinin küçük bir pertürbasyon olarak alınamayacağı dolayısıyla bant modelinin kabullerinin geçersiz sayılması demektir. Bu durumda ektriksel iletim, hoplama veya tünelleme mekanizmalarından birisi sayesinde gerçekleşir.

2.6.1.1 Tünelleme Modeli

Kuantum mekaniğine göre, bir parçacığın kendisinden daha yüksek enerjili bir bariyerden geçme olasılığı sıfır değildir. Bu geçiş olayına tünelleme denir. Bu modele göre; başlangıçta taban durumunda bulunan bir elektron; ΔE kadar enerji alarak, bulunduğu orbitale bir boşluk bırakarak $(n/2+1)$ uyarılmış seviyesine çıkar ve oradan tünelleme yaparak komşu moleküle geçer. Ayrıca bu modelde tünelleme esnasında enerjinin korunduğu kabul edilir. Bununla beraber uyarılmış bir elektronun, birkaç moleküler uzaklığa kadar tünelleme yoluyla gidebileceği kabul edilir.

2.6.1.2 Hoplama Modeli

Bu modelde, bir elektronun yeterli enerjiyi kazanmadığı halde moleküller arasındaki potansiyel engelinin üzerinden geçebileceği kabul edilir. Bant ortasında yerleşmiş durumlar arasında taşıyıcı hoptaması ya düşük sıcaklıklarda veya kusur durum yoğunluğunun yüksek olduğu malzemelerde yüksek sıcaklıklarda da gözlenen bir mekanizmadır. Bir elektronun bir lokalize durumundan daha yüksek enerjili bir başka lokalize duruma hoptama yoluyla geçme ihtimali, W_2 iki durum arasındaki enerji farkı olmak üzere $\exp(-W_2/kT)$ ye, r iki lokalize durum arasındaki uzaklık olmak üzere, dalga fonksiyonlarının üst üste binmesine yani $\exp(-2\alpha_L r)$ ' ye ve fonon spektrumu ν_{ph} 'ye bağlıdır.

2.6.2 Alternatif Akım (AC) İletkenliği

Düzensiz katılarda iletkenliğin frekans ve sıcaklığa bağıllığının incelenmesi, malzemedeki kusur seviyelerini belirlemenin en etkin yoludur. Bu nedenle, oldukça geniş bir malzeme grubunda iletkenliğin frekansa ve sıcaklığa bağıllığı incelenmiş ve toplam ac iletkenliğin,

$$\sigma_t(\omega, T) = \sigma(0, T) + \sigma(\omega, T)$$

şeklinde ifade edilebileceği görülmüştür. $\sigma(0, T)$ d.c iletkenlik iken, $\sigma(\omega, T)$ iletkenliğin frekansa bağı olan kısmıdır. İletkenliğin frekansa bağı kısmı $\sigma(\omega, T)$,

$$\sigma(\omega, T) = A(T) \omega^{s(T)}$$

şeklinde verilir. Burada $A(T)$ ve s sıcaklığa bağı parametreler ω ise açısal frekanstır. İletkenliğin bu şekildeki davranışını açıklamak için farklı modeller geliştirilmiştir. Bu modeller;

- a.) Kuantum Mekaniksel Tünelleme (KMT)
- b.) Küçük Polaron Tünellemesi (KPT)
- c.) Büyük Polaron Tünellemesi (BPT)
- d.) İlişkilendirilmiş Engel Hoptama (İEH) olarak özetlenebilir.

3 ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyeninler ve metal kompleksleri üzerinde uzun yıllardır ayrıntılı bir şekilde araştırmalar ve incelemeler yapılmaktadır. Koordinasyon kimyasının önemli bir bölümünü teşkil eden süstitüe ve süstitüe olmamış ftalosiyenin türevlerin yüksek ısı, ışık, asit ve bazlara karşı olan dayanırlılıkları, ftalosiyeninlerin kullanım alanlarının gelişen teknolojiye paralel olarak oldukça geniş bir alana yayılmasına neden olmuştur.

Mavi ya da yeşil boyar madde olan ftalosiyeninler, bu yüzyılın başlarından beri, boya ve pigment olarak matbaa mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılan ve yılda 50.000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biridir. Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ve bir tetrapirel türevi olan ftalosiyeninler zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile de ilgi çekmektedir.

Süstitüe olmamış ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünür olmamalarından ve uygulamaya yönelik malzemelerin uygun çözücülerde çözünür olmaları gerektiğinden yapılan çalışmaların amacı çözünür ftalosiyeninlerin elde edilmesidir.

Amaca uygun hacimli süstitüentlerin, polar grupların veya makro halkalar gibi farklı fonksiyonel grupların, ftalosiyenin halkasının periferik ve/veya periferik olmayan konumlarına eklenmesi ve farklı merkez iyonlarının kullanımı, sentezlenen her yeni ftalosiyenine benzersiz pek çok özellik kazandırmaktadır. Ancak uygulamada işlemsel kolaylığın sağlanabilmesi için bu grupların maddenin çözünürlüğü üzerinde olumlu etkiler yapması da beklenmektedir.

Yukarıda bahsedilen şekilde elde edilen ftalosiyeninlerin çözünürlükleri arttırıldığı gibi ftalosiyeninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri de önemli ölçüde değiştirilmektedir. Ftalosiyeninlere termal kararlılık, elektriksel iletkenlik, yükseltgen maddelere karşı stabilitelerinin artması, elektronik spektrumda absorpsiyon bandlarının uzun dalga boylarına kayması ve böylece çeşitli optik filtrelerin katı ve sıvı olarak hazırlanmasına olanak sağlamaları gibi önemli ek özellikler kazandırılarak uygulama alanlarının genişletilmesi sağlanmıştır. Ayrıca redoks özelliklerinin enteresan olmaları nedeniyle elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan ftalosiyenin türevlerinin sentezine olan ilgi son yıllarda oldukça artmış ve çalışmalar bu yöne kaymıştır.

Ftalosiyeninlere çeşitli süstitüentlerin takılmasıyla elde edilen bileşiklerin boya, optik ve elektrografik malzemeler olarak ticari kullanım alanlarının yanında yakıt pilleri, kimyasal

sensörler, solar piller, fotodinamik tedavide fotosensitif malzemeler, katalizör ve paketleme malzemelerinde saklama zamanını arttıran ajanlar olarak teknolojik kullanım alanlarına uygulamaları da her geçen gün artmaktadır.

Geniş bir uygulama alanında güncelliğini her geçen gün yeni bir adımla yineleyen çalışmalar, ftalosiyanın kimyasında önemli bir hedef olan çözünür ürünler elde etmek amacı ile yeni tip ftalosiyanın sentezlerine gereksinimi arttırmaktadır. Ftalosiyanın zengin koordinasyon kimyası bu çalışma için istenen bazı özellikleri verecek özel ürünler bulma olanağı vermiştir. Merkezdeki metal iyonu ve periferel süstitüentler iki büyük değişkendir. Çok sayıda değişik metal iyonunu merkeze yerleştirme olanağı limitsiz sayıda ve tipte süstitüent ile birleştirilince elde edilebilecek yeni ve ilgi çekici ürünler çeşidi sonsuz olmaktadır. Bu amaçla bu çalışmada çözünürlüğü arttıran hacimli süstitüentler, polar gruplar, alkil zincirleri ve makrohalkalar taşıyan değişik metalli ftalosiyanınler sentezlendi.

Bu araştırma ve çalışmada ticari ve teknolojik alanda kullanımları artmakta olan süstitüe ftalosiyanınlerden yeni tip monoftalosiyanın komplekslerini ve lutesyum bis(ftalosiyanın) kompleksini sentezlemeyi, yapılarını aydınlatmayı ve kullanım alanlarını araştırmayı amaçladık. Bu nedenle ilk etapta 4-{{(2E)-5-metilheksa-2,4-dien-1-yl}oksi} ftalonitril (**3**) ve 4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoksi] ftalonitril bileşiği (**5**), nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonları ile sentezlendi. Ardından ftalonitril (**5**) bileşiğinin siklotetramerizasyonu ile 2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoksi süstitüe yeni mononükleer metalli ftalosiyanınlere [Zn(OAc)₂, NiCl₂, CoCl₂, CuCl₂ ve Lu(OAc)₃] (**6-10**), metalsiz ftalosiyanine (**11**) ve lutesyum bis(ftalosiyanine) (**12**) geçildi. Sentezlenen tüm yeni ftalonitril bileşiklerinin ve ftalosiyanınlerin yapıları, elementel analiz, FTIR, UV-Vis, ¹H-NMR, ve MALDI-TOF MS kütle spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Elde edilen bu metalsiz ve metalli ftalosiyanınler pek çok çözücüde oldukça yüksek çözünürlüğe sahip olup Doç. Dr. Ahmet Altındal tarafından elektriksel iletkenlikleri ve gaz sensör özellikleri incelendi.

4 KULLANILAN MADDELER ve CİHAZLAR

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Madde Adı	Firma Adı	Katalog No
Argon gazı (99.999% saflıkta)	Habaş (Türkiye)	-
Aseton	Merck	822251
Asetonitril	Merck	115500
Amonyak %25	Merck	105422
Dietileter	Merck	822270
DCM	Merck	822271
DMF	Merck	822275
DMSO	Merck	116743
Dumanlı nitrik asit	Merck	100450
Etil alkol	Merck	818760
Etil asetat	Merck	822277
n-Hekzanol	Merck	804393
Kloroform	Merck	102431
Metil alkol	Merck	106008
n-Pentanol	Merck	807500
Sülfürik asit	Merck	112223
THF	Merck	108114
Tiyoniklorür	Merck	808154
Trans,trans-2,4-hekzadien-1-ol, 99%	Aldrich	325570
2-(2H)-Benzotriazol-2-yl)-4-1.1.3.3.tetra metilbutilfenol	Aldrich	322806
Bakır(II) klorür	Merck	818247
Çinko(II) asetat	Merck	108800
DBU	Merck	803282
Ftalimid	Merck	807303
Kalsiyumklorür	Merck	102391
Kobalt(II) klorür	Merck	102530
Lutesyum (III) asetat	Alfa	14571
Nikel(II) klorür	Merck	806722
Potasyum karbonat	Fluka	60108
Sodyum bikarbonat		102499
Molecular sieve	Merck	105706
Silikajel 60 (kolon kromatografisi için)	Merck	107734
Silikajel tabakalar	Merck	105554

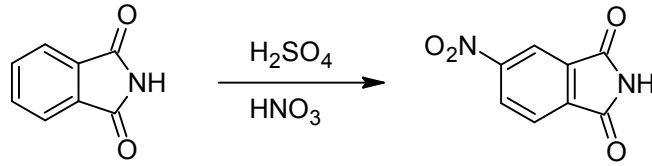
4.2 Kullanılan Cihazlar

- 1- Infrared spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (ATR tekniği ile) (YTÜ)
- 2- ^1H NMR Spektrometre: Varian UNITY INOVA 500 MHz (CDCl_3 içinde) (İÜ)
- 3- Ultraviole-visible spektrofotometresi: Agilent 8453 UV/Vis Spektrofotometre, Küvet 10 mm Hellma, 104-QS (YTÜ)
- 4- UV–3600 UV-Vis-NIR spektrofotometre (GYTE)
- 5- TLC’de UV-Vis model, 50 Hz UVP (ultraviyole lamba) kullanıldı (YTÜ)
- 6- Electrothermel IA 9100 dijital erime noktası tayin cihazı (YTÜ)
- 7- Distile su cihazı: Maxima Ultra-Pure Water (YTÜ)
- 8- Analitik Terazı: Agust Sauter D–7470
- 9- Elementel Analiz Cihazı: Thermo Electron Corporation Flasha 1122 Series (YTÜ)
- 10- GC/MS: Agilent Technologies 6890 N Network GC System, Agilent 5973 inert Mass Selective Detectör (YTÜ)
- 11- MS: Thermo Finnigon LCQ Advantage Max LC/MS/MS (İÜ)
- 12- MALDI -TOF MS: Voyager-DETM PRO MALDI-TOF (HÜ)
- 13- Sıvı kristal araştırmaları, Leitz Laborlux 12 Pol polarizasyon mikroskobu ve Linkam TMS93 sıcaklık kontrollü Linkam TMS 600 ısıtıcılı tabla ile gerçekleştirildi (YTÜ)
- 14- Ürünlerin elde edilmesi ve kristallendirme işlemlerinde çözücülerin geri kazanılması “Heidolph VV 2000” marka rotary evaporatörde yapıldı
- 15- Alternatif akım iletkenlik ölçümleri Keithley 3330 model LCZ-Metre cihazı kullanılarak yapıldı.

5 DENEYSEL BÖLÜM

5.1 4-Nitroftalimid Sentezi

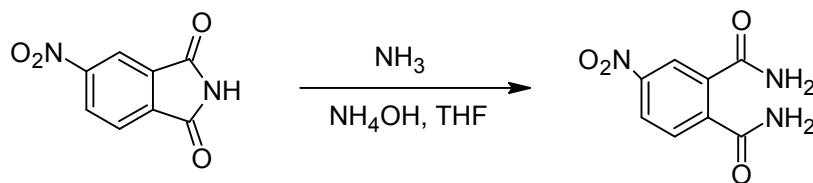
200 mL sülfürik asit (H_2SO_4) bir beher içerisine kondu ve üzerine 50 ml %65'lik nitrik asit (HNO_3) yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışım buz banyosunda $15\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulduktan sonra 40 g (0.272 mol) ftalimid (1H-isoindole-1,3(2H)-dione) küçük porsiyonlar halinde iç sıcaklık $10\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde 1–1.5 saat içinde karıştırılarak ilave edildi. $\frac{1}{2}$ saat buz banyosunda karıştırma sonrasında iç sıcaklık $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi. Bu arada sarı renkli tanecikler çözündü ve 1 saat bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra karışım $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu. Daha sonra karışım 1 kg buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Çöken sarı renkli ürün vakum altında filtrelendi ve çözelti asitliği gidip nötral oluncaya dek saf suyla yıkandıktan sonra 850–900 mL etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) üzerinden kristallendirildi. Oluşan parlak sarı renkli kristaller süzdürülerek soğuk etil alkol ile yıkandı ve vakum etüvünde $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu. Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ (192.129 g/mol) olan bileşiğin E.N. $195\text{ }^\circ\text{C}$ olup literatürde (Young ve Onyebuagu, 1990) verilen $194\text{--}195\text{ }^\circ\text{C}$ değeri ile uyumludur. Verim: %70 (36.5 g).



Şekil 5.1 4-Nitroftalimid sentezi

5.2 4-Nitroftalamid Sentezi

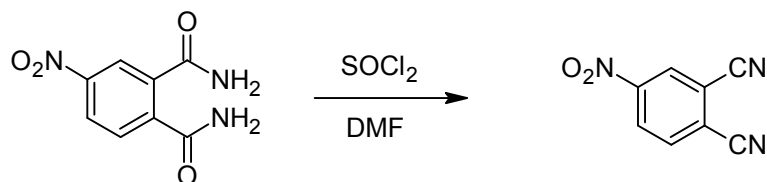
50 g (0.260 mol) 4-nitroftalimid 500 mL tetrahidrofuran (THF)'de çözöldü ve karıştırılarak $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldı. 360 mL %25'lik amonyak çözeltisi (NH_4OH) ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı süzdüröldü ve soğuk saf suyla yıkandı. Alınan beyaz çökelti 150 ml THF ile karıştırıldı ve süzöldü. Elde edilen beyaz renkli katı madde vakum etüvünde, $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu. Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$ (209.159 g/mol) olan bileşiğin E.N. $198\text{ }^\circ\text{C}$ olup literatürde (Young ve Onyebuagu, 1990) verilen $197\text{ }^\circ\text{C}$ değeri ile uyumludur. Verim %73 (24 g).



Şekil 5.2 4-Nitroftalamid sentezi

5.3 4- Nitroftalonitril (1) Sentezi

70 mL kuru DMF üç boyunlu bir balonda argon atmosferi altında tuz-buz banyosunda 0 °C'ye soğutuldu. 7.3 mL tiyoniklorür (SOCl₂) iç sıcaklık 5 °C'yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edildi ve argon gazı kesilerek balonun tepesine CaCl₂ borusu takıldı. Bu sırada renk sarardı. 10 g (0.048 mol) 4-nitroftalamid kısımlar halinde 0–5 °C arasında reaksiyon karışımına eklendi ve 1 saat süreyle buz banyosunda karıştırmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon 2 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya döküldü. Çöken beyaz ürün vakum altında filtrelendi, sırasıyla saf suyla, 250 mL %5'lik NaHCO₃ çözeltisiyle, son olarak da yine saf suyla yıkandı ve vakumlu etüvde 90 °C'de kurutuldu. Kapalı formülü C₈H₃O₂N₃ (173.129 g/mol) olan bileşiğin E.N. 141°C olup literatür (Young ve Onyebuagu, 1990) ile uyumludur. Verim: 7.4 g (%90)

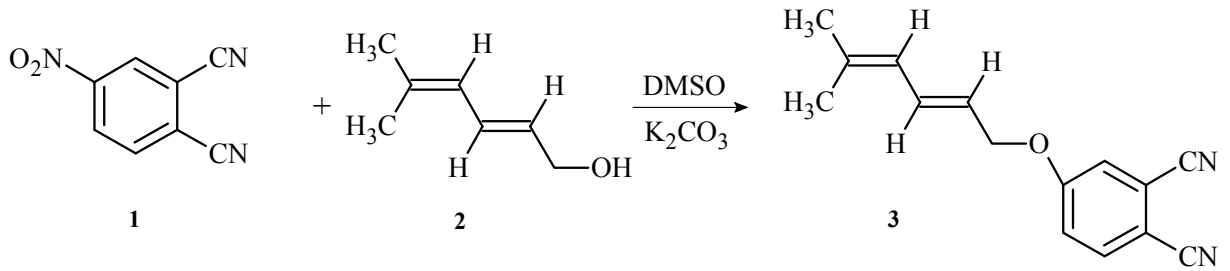


Şekil 5.3 4-Nitroftalonitril sentezi (1)

5.4 4-[(2E)-5-metilhekza-2,4-dien-1-yl]oksi}ftalonitril (3) Sentezi

0.6281 g (5.6 mmol) trans,trans-2,4-hekzadien-1-ol (2) ve 0.9695 g (5.6 mmol) 4-nitroftalonitril (1), 30 mL kuru DMSO içerisinde çözüldü. Geri soğutucu altında argon atmosferinde 50 °C'de 76 saat karıştırılan reaksiyon karışımına 2.318 g (16.8 mmol) K₂CO₃, porsiyonlar halinde 15 dakika arayla ilk 2 saat içinde ilave edildi. Reaksiyonun ilerleyişi düzenli olarak TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulurak 150 mL buzlu su üzerine dökülerek 15 dakika karıştırıldı. Oluşan koyu kahverengi çözelti ayırma hunisine alınarak (4x50 mL) kloroform ile ekstraksiyon yapıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Sentezlenen madde kloroform, etil asetat, aseton, asetonitril, THF, DCM, DMF, DMSO gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Verim: 0.27 g (% 20), E.N. 112 °C, C₁₅H₁₄N₂O (238.284 g/mol). Bileşiğe ait IR, ¹H NMR, UV-Vis ve MS spektrumları ektedir.

Bu bileşik literatürde bulunmamaktadır.



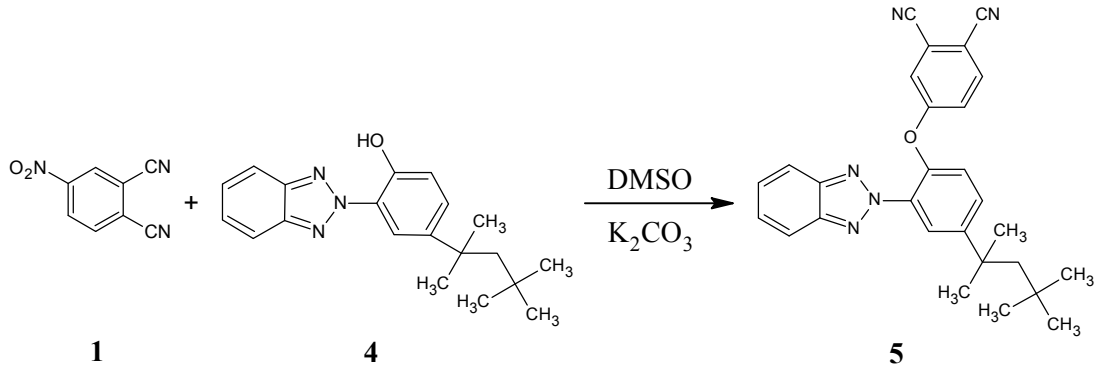
Şekil 5.4 4-[[2(E)-5-metilheksa-2,4-dien-1-yl]oksi} ftalonitril (3) sentezi

5.5 4-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütil)fenoksi] ftalonitril (5) Sentezi

0.9056 g (2.8 mmol) 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütil)fenol (4) ve 0.48475 g (2.8 mmol) 4-nitroftalonitril (1), 60 mL kuru DMSO içerisinde çözüldü. Geri soğutucu altında argon atmosferinde 85 °C'de 76 saat karıştırılan reaksiyon karışımına 1.159 g (8.4 mmol) K₂CO₃, porsiyonlar halinde 15 dakika arayla ilk 2 saat içinde ilave edildi. Reaksiyonun ilerleyişi düzenli olarak TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve 200 mL buzlu su üzerine dökülerek 15 dakika karıştırıldı. Oluşan koyu kırmızı-kahvemsı renkli çökelti süzülerek bol destile suyla nötralleşinceye kadar yıkandı. Ham ürün önce oda sıcaklığında daha sonra 50 °C vakum etüvünde kurutuldu. Silikajel kullanılarak CHCl₃'da yapılan kolon kromatografisi ile beyaz renkli saf ürün elde edildi. Sentezlenen madde kloroform, etil asetat, aseton, asetonitril, THF, DCM, DMF, DMSO gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Sıcak metanolde çok iyi çözünmesine rağmen soğuk metanolde kristallenmektedir. Verim: 0.61 g (% 48), E.N. 138 °C, C₂₈H₂₇N₅O (449.547 g/mol). Bileşiğe ait IR, ¹H NMR, UV-Vis ve MS spektrumları ektedir. Bu bileşik literatürde bulunmamaktadır.

Çizelge 5.1 (5) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	74.81	6.05	15.58
Pratik %	75.60	6.11	15.60



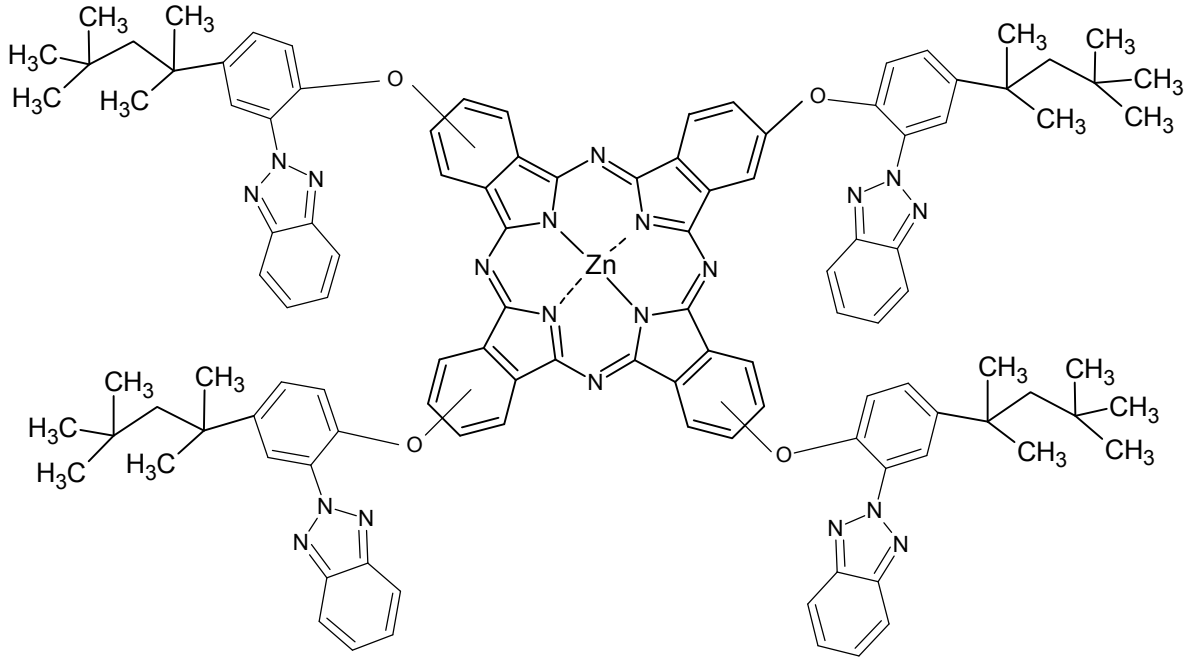
Şekil 5.5 4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi] ftalonitril (**5**) sentezi

5.6 2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanimato çinko(II) (**6**) Sentezi

0.100 g (0.224 mmol) **5** bileşiği ve 0.010 g (0.056 mmol) susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 1 mL kuru DMF içerisinde çözüldü ve argon atmosferinde 178 °C’de 24 saat yağ banyosunda ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti, buzlu su üzerine dökülerek çöktürüldü. Oluşan çökeltiler süzüldü. Reaksiyona girmemiş olan maddeleri uzaklaştırmak için sırasıyla soğuk su ve sıcak etanol ile defalarca yıkandı. Oluşan ürün, kolonda silikajel sabit fazı üzerinden THF: CHCl_3 =1: 4 (v/v) yürütücü fazı ile ayrıldı. Elde edilen koyu yeşil renkli madde CHCl_3 , THF, DMF and DMSO gibi pek çok çözücünde çözünmektedir. Verim: 0.074 g (% 71), E.N.> 200 °C, $\text{C}_{112}\text{H}_{108}\text{N}_{20}\text{O}_4\text{Zn}$ (1863.596 g/mol). Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS spektrumları ektedir.

Çizelge 5.2 (**6**) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	72.18	5.84	15.03
Pratik %	72,10	5,90	15,09



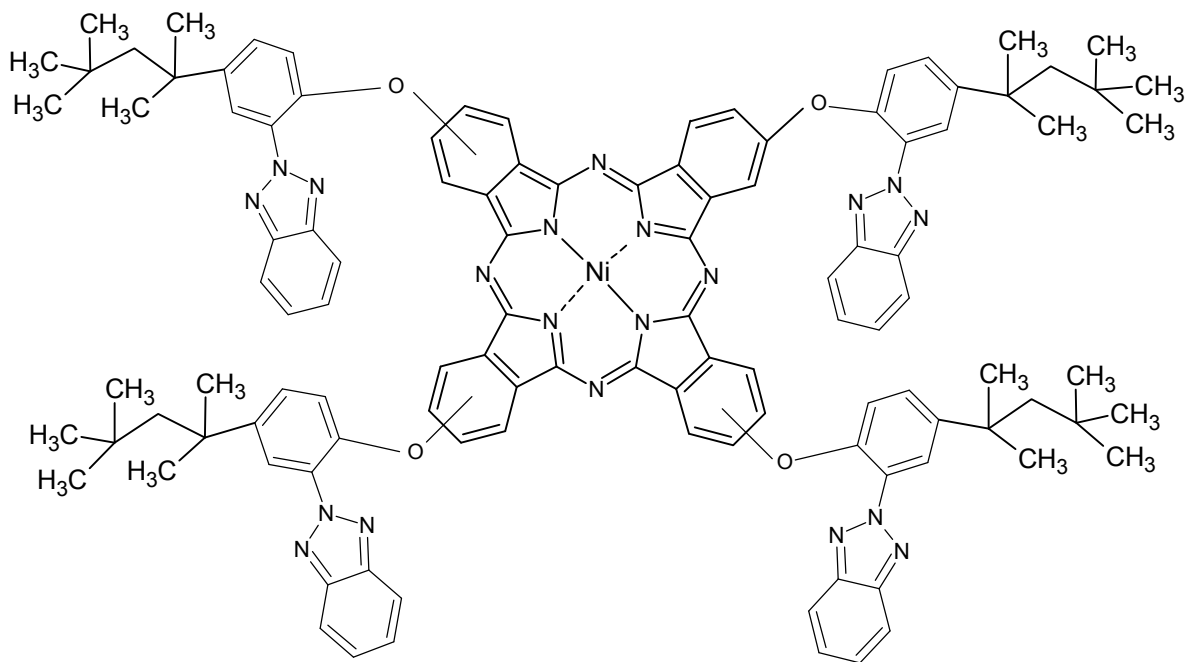
Şekil 5.6 2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanimato çinko(II) (**6**)

5.7 2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanimato nikel(II) (**7**) Sentezi

0.100 g (0.224 mmol) **5** bileşiği ve 0.007 g (0.056 mmol) susuz NiCl₂, 1 mL kuru DMF içerisinde çözüldü ve argon atmosferinde 178 °C’de 24 saat yağ banyosunda ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti, metanol ile çöktürüldü. Oluşan çökeltiler süzdürüldü. Reaksiyona girmemiş olan maddeleri uzaklaştırmak için sırasıyla soğuk su, metanol ve etanol ile defalarca yıkandı. Oluşan ürün silikajel kolondan CHCl₃ yürütücü fazı ile ayrıldı. Elde edilen koyu yeşil renkli madde CHCl₃, THF, DMF, DMSO gibi pek çok çözücüde çözünmektedir. Verim: 0.060 g (% 58), E.N.> 200 °C, C₁₁₂H₁₀₈N₂₀O₄Ni (1856.881 g/mol). Bileşiğe ait IR, ¹H NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS spektrumları ektedir.

Çizelge 5.3 (**7**) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	72.44	5.86	15.09
Pratik %	72.60	5.11	14.89



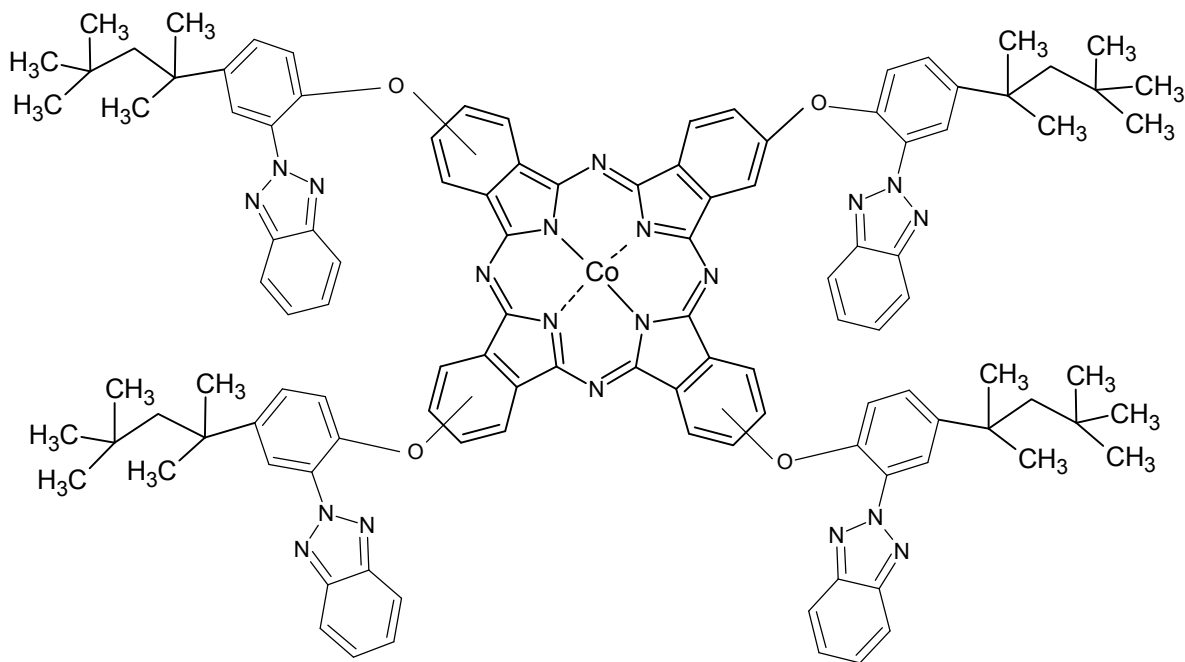
Şekil 5.7 2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül) fenoksi])-ftalosiyanimato nikel(II) (7)

5.8 2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül) fenoksi])-ftalosiyanimato kobalt(II) (8) Sentezi

0.100 g (0.224 mmol) **5** bileşiği ve 0.007 g (0.056 mmol) susuz CoCl₂, 1 mL kuru DMF içerisinde çözüldü ve argon atmosferinde 178 °C'de 24 saat yağ banyosunda ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti, buzlu su üzerine dökülerek çöktürüldü. Oluşan çökeltiler süzdürüldü. Reaksiyona girmemiş olan maddeleri uzaklaştırmak için sırasıyla soğuk su metanol ve etanol ile defalarca yıkandı. Oluşan ürün, kolondan silikajel sabit fazı üzerinden THF: CHCl₃ =1:8 (v/v) çözücü karışımından oluşan yürütücü faz ile ayrıldı. Elde edilen koyu yeşil renkli madde THF, CHCl₃, DMF, DMSO gibi pek çok çözücude çözünmektedir. Verim: 0.045 g (% 44), E.N.> 200 °C, C₁₁₂H₁₀₈N₂₀O₄Co (1857.121 g/mol). Bileşiğe ait IR, ¹H NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS spektrumları ektedir.

Çizelge 5.4 (8) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	72.43	5.86	15.08
Pratik %	72,49	5,80	15,06



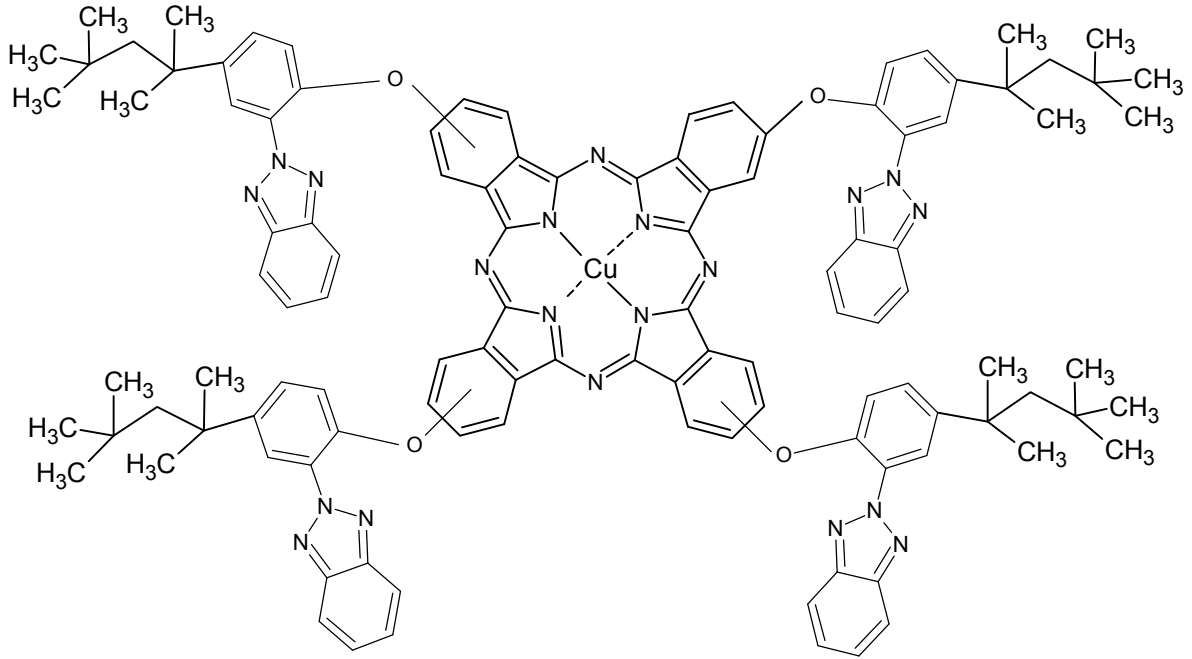
Şekil 5.8 2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütil) fenoksi])-ftalosiyanimato kobalt(II) (8)

5.9 2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütil) fenoksi])-ftalosiyanimato bakır(II) (9) Sentezi

0.15 g (0.337 mmol) **5**, 0.012 g (0.084 mmol) susuz CuCl₂ ve 35 µL (0.92 mmol) DBU, 1.5 mL kuru 1-hekzanol içerisinde argon altında 150 °C'de 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma metanol eklenerek mavi renkli ürün çöktürüldü, çökelti goach krozesinden (por 4) süzdürüldü ve birkaç kez sıcak metanol, etanol ve aseton ile yıkandı. Bakır ftalosiyanimato CHCl₃/ CH₃OH (10:1) çözücü karışımı kullanılarak kolondan saflaştırıldı. Ürün oldukça yüksek çözünürlüğe sahip olup THF, CHCl₃, DCM, THF, DMF ve DMSO gibi organik çözücülerde oldukça iyi çözünmektedir. Verim: 0.076 g (% 74), E.N.> 200 °C, C₁₁₂H₁₀₈N₂₀O₄Cu (1861.734 g/mol). Bileşiğe ait IR, ¹H NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS spektrumları ektedir.

Çizelge 5.5 (9) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	72.26	5.85	15.05
Pratik %	71.60	5.77	15.41



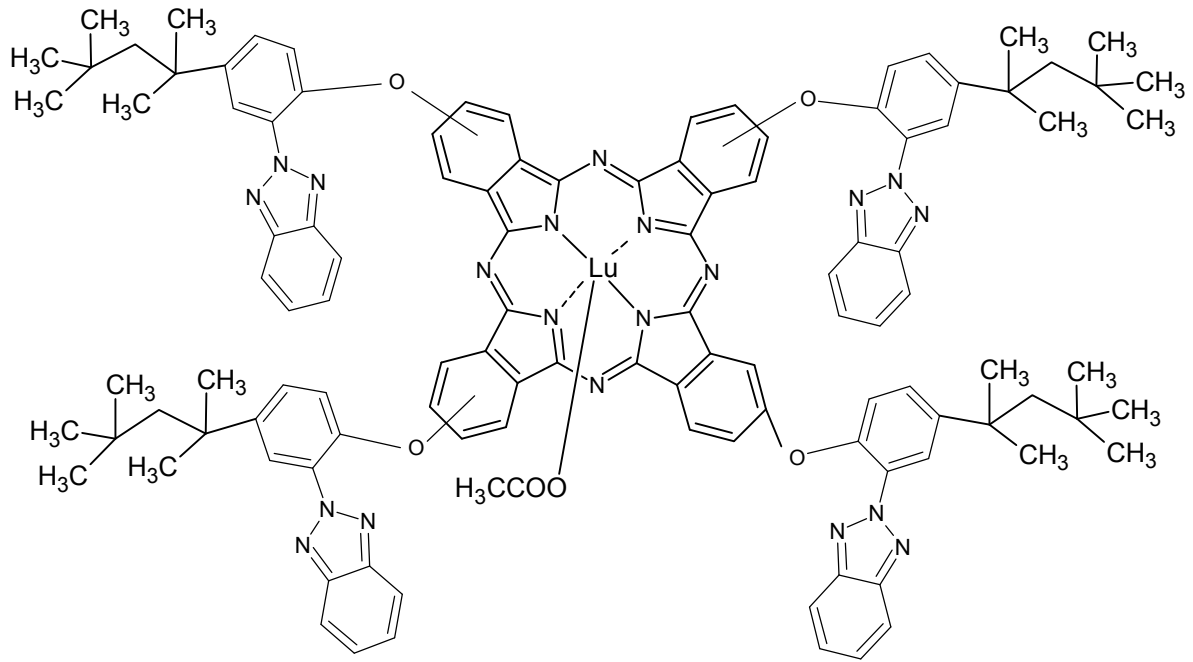
Şekil 5.9 2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül) fenoksi])-ftalosiyanimato bakır(II) (**9**)

5.10 2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül) fenoksi])-ftalosiyanimato lutesyum(III) asetat (**10**) Sentezi

0.100 g (0.224 mmol) **5** bileşiği ve 0.019 g (0.056 mmol) Lu(OAc)₃ ve 2 damla DBU 2.5 mL pentanol içerisinde argon atmosferinde 175–180 °C aralığında 6 saat karıştırıldı. Yeşil renkli reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra metanol ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelti süzülüp kurutulduktan sonra CHCl₃: MeOH 10:1–10:5 (v:v) çözücü karışımından oluşan yürütücü faz ile silikajel sabit fazlı kolonda saflaştırıldı. Verim: 0.015 g (% 13), E.N.> 200 °C, C₁₁₄H₁₁₁LuN₂₀O₆ (2032.198 g/mol). Bileşiğe ait IR, ¹H NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS spektrumları ektedir.

Çizelge 5.6 (**10**) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	67.38	5.51	13.78
Pratik %	67.71	5.77	14.21



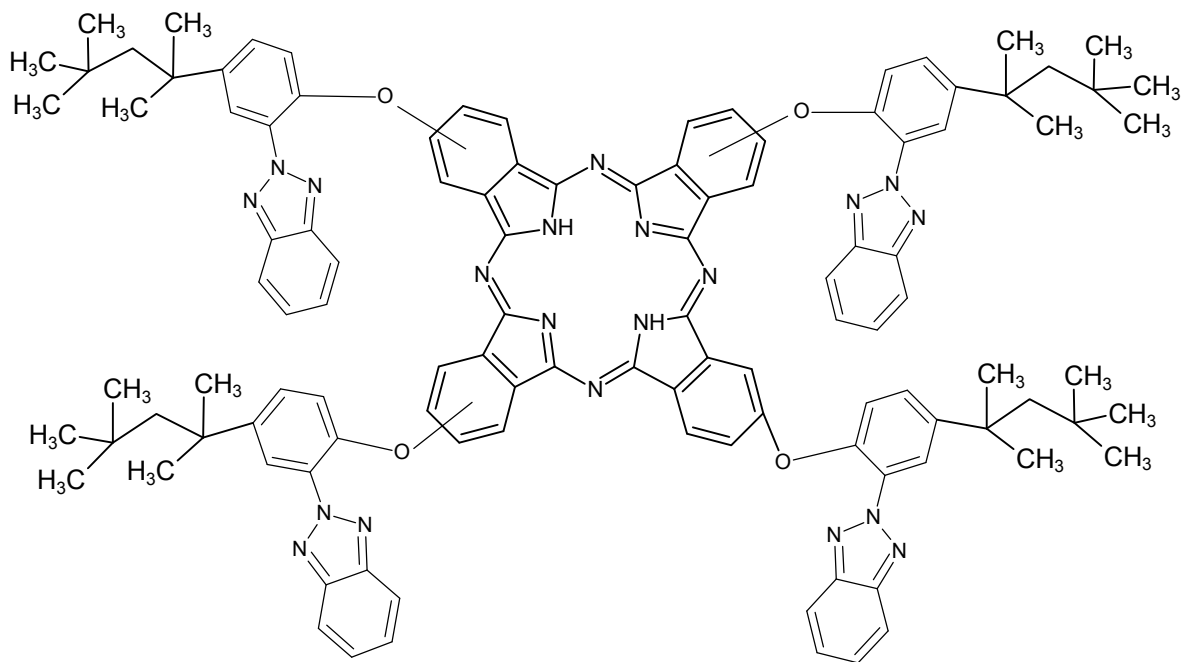
Şekil 5.10 2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanimato lutesyum(III)asetat (**10**)

5.11 2,9,16,23-Tetrakis(4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül)fenoksi])-ftalosiyanın (**11**) Sentezi

0.100 g (0.224 mmol) 4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoksi] ftalonitril (**5**), 35 μ L (0.92 mmol) DBU 1.5 mL kuru n-hekzanol içerisinde argon atmosferi altında 178 °C’ de karıştırıldı. 24 saat süre ile riflaks ettirilen reaksiyon daha sonra ilk olarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu ardından metanol içerisine dökülerek çöktürüldü. Oluşan çökelti metanol ve etanol ile yıkanarak kurutuldu. Oluşan çökelti süzülüp kurutulduktan sonra CHCl_3 : MeOH 9:1 (v:v) çözücü karışımı ile silikajel sabit fazlı kolonda saflaştırıldı. Mavimsi-yeşil renkli madde DMF, DMSO, THF ve CHCl_3 içerisinde çözünmektedir. Verim: 0.041 g (% 41), E.N.> 200 °C, $\text{C}_{112}\text{H}_{110}\text{N}_{20}\text{O}_4$ (1800.2034 g/mol). Bileşiğe ait IR, ^1H NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS spektrumları ektedir.

Çizelge 5.7 (**11**) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	74.72	6.16	15.56
Pratik %	74.60	6.20	15.01



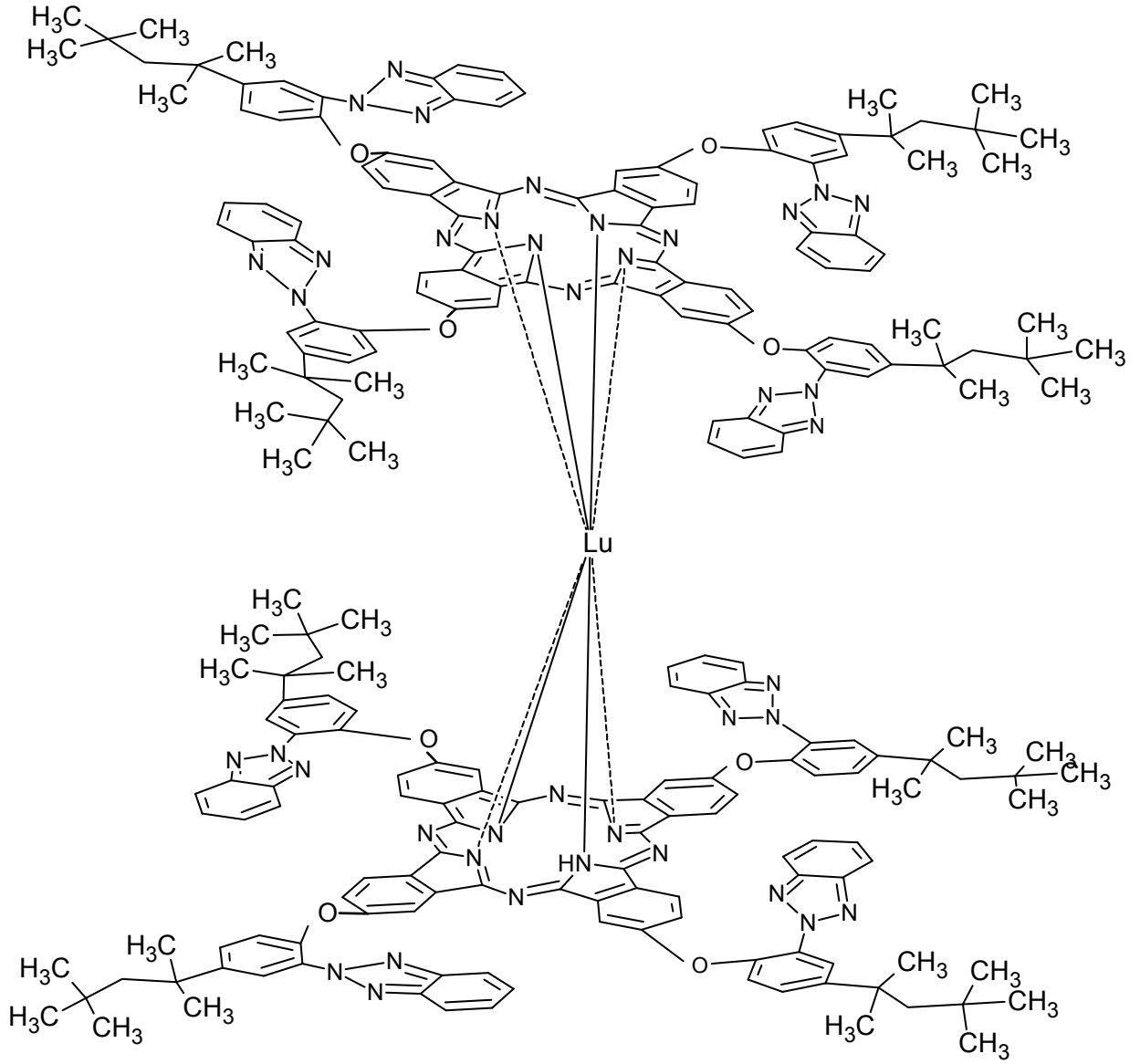
Şekil 5.11 2,9,16,23-Tetrakis(4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütil fenoksi)])ftalosiyanın sentezi (**11**)

5.12 Bis-[2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütil fenoksi)])-ftalosiyanınato lutesyum (III)] (**12**) Sentezi

0.100 g (0.224 mmol) **5**, 0.010 g (0.028 mmol) susuz Lu(AcO)₃, 35 µL (0.92 mmol) DBU ve 1.5 mL kuru n-hekzanol karışımı argon atmosferinde 180–185 °C’de 24 saat riflaks edildi. Çözelti soğutulduktan sonra 5 mL etanol ile çöktürüldü. Elde edilen koyu yeşil renkli ham ürün önce su ile yıkandı, sonra etanol ve metanol ile ayrı ayrı defalarca kaynatılarak süzüldü. Çökelti kolon kromatografisi (silikajel, THF) ile saflaştırıldı. Ayrılan yeşil renkli saf ürün CHCl₃, DCM, aseton, THF ve DMF’de çözünmektedir. Verim: 0,028 g (% 27), E.N.> 200 °C, C₂₂₄H₂₁₆LuN₄₀O₈ (3772.34998 g/mol). Bileşiğe ait IR, ¹H NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF MS spektrumları ektedir.

Çizelge 5.8 (**12**) Bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

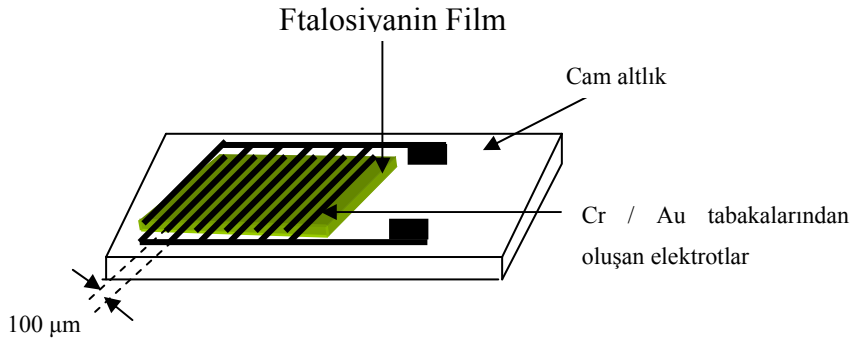
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	74.72	6.16	15.56
Pratik %	74.60	6.20	15.01



Şekil 5.12 Bis-[2,9,16,23-Tetra-(4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbütül) fenoksi])-ftalosiyanimato lutesyum(III)] (**12**)

5.13 Elektriksel ve Gaz Algılama Ölçümleri

6, 7, 8, 9, 10, 11 ve 12 numaralı bileşiklerin elektriksel özelliklerini incelemek amacıyla bileşiklerin uygun çözücülerde çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltiler kullanılmak suretiyle ince filmleri yapıldı. İnce filmler oda koşullarında ve spin kaplama yöntemiyle 2000 devir/dakika hızda cam taşıyıcılar üzerine fotolitografi tekniği ile oluşturulmuş IDT elektrot yapısı üzerine hazırlandı. IDT elektrot yapısı, iç içe geçmiş parmaklı bir yapıya sahip elektrotlardan oluşur (Şekil 5.13).



Şekil 5.13 Bileşiklerin elektriksel ve gaz algılama özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan IDT yapısı

Çalışmada kullanılan IDT elektrot yapısı Cr/Au tabakalarından oluşmaktadır. Hazırlanan filmlerde, dc ve ac yük iletim mekanizmasının anlaşılması amacıyla sıcaklığa bağlı dc ve ac iletkenlik ölçümleri yapıldı. Ayrıca filmlerin toluen buharına duyarlılıkları incelendi.

Gerek dc gerekse ac iletkenlik ölçümleri yaklaşık 10^{-3} mbar vakumda ve karanlık ortamda yapıldı. Ölçümler, 300 K ile 430 K sıcaklık aralığında yapıldı. Ac ölçümler yine aynı sıcaklık aralığında ve 40 Hz ile 10^5 Hz frekans aralığında gerçekleştirildi.

5.13.1 Interdiijital Elektrot Yapısının Oluşturulması

IDT elektrot yapıları fotolitografi tekniği ile oluşturuldu. IDT'ler sırasıyla aşağıdaki işlem basamaklarından geçirilmek suretiyle elde edildiler.

5.13.1.1 Taban malzemesinin (cam) temizlenmesi

Bu işlem; deiyonize su ve sıvı deterjan ile yıkama, sodyum dikromat dihidrat ile yıkama, deiyonize su ile durulama, asetonla banyo, deiyonize su ile durulama ve 95 °C de kurutma sırasında gerçekleşti.

5.13.1.2 Metal Kaplama

Metal kaplama işlemi (önce ~ 100 Å Cr sonrada 2000 Å Au) ısı buharlaştırma yöntemiyle gerçekleştirildi (Edwards Auto 500).

5.13.1.3 Fotoresist Kaplama

Bu işlem sarı ışıklı temiz bir odada gerçekleştirilmiş ve ışığa karşı pozitif direnç gösteren fotoresist kullanılmıştır.

5.13.1.4 Pozlama ve Banyo

Pozlama işlemi IDT yapısındaki maskenin fotoresist kaplı lam yüzeyine yerleştirilerek, 3-5 dakikalık bir süre ile 500 W 'lık bir ultraviyole ışık kaynağı altında gerçekleştirildi.

5.13.1.5 Metal Aşındırma

Pozlama işleminden geçirilen kaplı lamlarda, önce üstteki Au tabakası özel bir Au aşındırma çözeltisi kullanılarak aşındırıldı. Daha sonra Cr tabakasını aşındırmak için de 60-70 C⁰ ye kadar ısıtıldı. % 37' lik HCl kullanıldı. Böylece IDT yapısı elde edildi.

5.13.2 Ftalosiyanın İnce Filmlerin Hazırlanması

Ftalosiyanın ince filmlerini hazırlamada Langmuir-Blodgett (LB), vakum süblimasyon, spin coating, püskürtme ve damlatma gibi yöntemler kullanılır. Ancak bu yöntemlerin hepsi her moleküler yapıdaki ftalosyanine uygulanamamaktadır. Bu çalışmada, sentezlenen komplekslerin uygun çözücülerde belirli konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlandı. Daha sonra bu çözeltiler kullanılarak ftalosyaninlerin, yukarıda verilen işlem basamaklarından geçirilerek elde edilen IDT elektrot yapıları üzerine spin kaplama yöntemiyle ince filmleri hazırlandı.

5.13.3 Elektriksel Karakterizasyon

Elektriksel karakterizasyon özellikle belirli bir amaca yönelik olarak geliştirilmiş malzemelerin değişik koşullarda verilen bir elektriksel uyarıma karşı tepkilerinin belirlenmesi

amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca elektriksel karakterizasyon, malzemelerin potansiyel uygulama alanlarının belirlenmesi içinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Bu çalışmada, sentezleri gerçekleştirilen ftalosyanin malzemelerin IDT elektrot yapısı üzerine ince filmleri hazırlanmış ve bu ince filmlerin hem ac ($40 - 10^5$ Hz frekans aralığında) hem de dc elektriksel özellikleri ile gaz algılama özellikleri sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlendi. Aşağıda filmlerin elektriksel ve gaz algılama özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel düzenekler kısaca tanıtılmaktadır.

5.13.3.1 Elektriksel Karakterizasyonlarda Kullanılan Deneysel Düzenekler

Elektriksel karakterizasyon, hazırlanan örneklerin yük iletim mekanizmasının açıklanmasında kullanılmaktadır. Örneklerin belirlenen elektriksel karakteristikleri doğrultusunda, malzemenin teknolojik olarak hangi alanlarda kullanılabileceği belirlenmektedir. Bu çalışmada dc ve ac elektriksel özellikleri belirlenecek olan IDT üzerine kaplanmış ftalosyanin ince filmler, alüminyum altlık üzerine sabitlendi. Altlık üzerine yerleştirilen filmler, 3×10^{-3} mbar'lık vakum seviyesi sağlayabilen alüminyumdan yapılmış ölçüm odacığına yerleştirildi. Elektriksel kontaklar sıvı gümüş kullanılarak teflon mantolu kablolar ile yapıldı. Tüm dc ve ac elektriksel ölçümler 3×10^{-3} mbar'lık vakum ortamında ve karanlıkta IEEE-488 iletişim sistemine sahip bilgisayar destekli ölçüm sistemi ile yapıldı. Alternatif akım iletkenlik ölçümleri Keithley 3330 model LCZ-Metre cihazı kullanılarak yapıldı.

5.13.4 Gaz Algılama Ölçümleri

Bu tez çerçevesinde sentezlenen değişik moleküler yapılara sahip ftalosyanin ince filmlerin toluen buharını algılama özellikleri test edildi. Sentezlenen malzemelerin ince filmleri, elektriksel karakterizasyonlarının yapılması için belirtilen yöntemle hazırlandı. Sensörlerin gaz algılama ölçümleri için teflondan yapılmış silindirik bir test odacığı tasarlandı. Ölçüm odacığının hacmi yaklaşık olarak 80 cm^3 olup, yanal yüzeyinde biri gaz girişi diğeri de çıkış için iki adet delik açılarak kapağına da, sensörlere elektriksel bağlantıyı sağlamak için BNC konektörler yerleştirildi. Sensörler test odacığına yerleştirilip elektriksel bağlantıları yapıldıktan sonra, sensörlere bir elektrometre yardımıyla sabit bir gerilim (0.5 volt) uygulanıp yine aynı elektrometre ile algılayıcı malzeme üzerinden geçen akım zamana bağlı olarak gözlemlenerek kaydedildi. Daha sonra, bilgisayar kontrollü gaz akış ölçerler yardımıyla sensörlerin bulunduğu test odacığından 100 sccm akış hızında kuru azot gazının akışı sağlandı. Sensörlerin gaz algılama özelliklerinin belirlenmesinde azot gazı taşıyıcı gaz olarak kullanıldı. Sensör akımı kararlı hale gelinceye kadar test odacığından azot gazı akışı devam

etti ve bu esnada sensör akımı kaydedilmeye devam edildi. Sensör akımı kararlı hale geldikten sonra, diğer bir gaz akış ölçerle algılanmak istenen gazın, hedef gaz, test edilmek istenen konsantrasyonu ayarlanarak taşıyıcı gaz ile hedef gazın test odacığına girmeden karışması sağlandı. Böylece sensörlerin, hedef gazın farklı konsantrasyonlarına karşı duyarlılığı algılayıcı malzemenin iletkenliğindeki değişimler ölçülmek suretiyle test edildi. Ayrıca, sadece taşıyıcı gaz akışına izin verilen aradaki 10 dakikalık sürelerde de sensörlerin geri dönüşebilirlikleri test edilmiş olmaktadır.

6 SONUÇLAR ve YORUMLAR

Ftalosiyaniplerdeki renklerin yani elektronik geçiş dalga boylarının değişimine imkân sağlayan en iyi yol periferel konumlardaki süstitüentlerin değiştirilmesidir (Claessens vd., 2001; Wöhrle, 2001). Amin, eter, tioeter gibi elektron verici gruplar Q bandında kırmızı bölgeye kaymaya, amonyum, nitro ve ester gibi gruplar ise mavi bölgeye kaymaya neden olurlar (Stillman ve Nyokong, 1989). Bu nedenle istenilen süstitüentleri içeren ftalonitrillerin eldesi, ftalosiyaniplerin sentezi için önemli bir adımdır. 4-nitro ve 4,5-dihalo ftalonitriller birçok başlangıç maddesi arasında sıklıkla kullanılan maddelerdir. Çünkü bu bileşikler alkil/aryl eter veya tiyoeter türlerine kolaylıkla dönüştürülebilirler (George ve Snow, 1995; Gürol vd., 1994; Wöhrle vd., 1993; Gürek ve Bekaroğlu, 1994). Bu amaçla çalışmanın ilk bölümünde, ticari olarak bulunabilen ftalimid'den başlayarak istenilen yeni dinitril türevlerinin sentezlerinde kullanılan 4-nitroftalonitril (**1**) literatürde belirtilen aşamalar doğrultusunda sentezlendi (Young ve Onyebuagu, 1990).

Çalışmanın ikinci aşamasında, 4-nitroftalonitril (**1**) bileşiğinin ayrı ayrı (**2** ve **4**) bileşikleri ile aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonundan literatürde bulunmayan yeni ftalonitril türevleri sırasıyla (**3** ve **5**) sentezlendi. **5** nolu ftalonitril türevinin uygun şartlarda uygun metal tuzları varlığında siklotetramerizasyonu ile mononükleer metallo ftalosiyaniplerin kompleksleri (**6**, **7**, **8**, **9** ve **10**), metalsiz ftalosiyaniplerin kompleksi (**11**) ve DBU gibi kuvvetli bir organik baz varlığında lutesyum (III) asetat tuzu kullanılarak lutesyum bis(ftalosiyaniplerin) (**12**) kompleksi sentezlendi. Daha sonraki aşamalarda elde edilen yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis spektrofotometrisi, MALDI-TOF MS kütle ve ¹H NMR spektrometrisi ile aydınlatıldı.

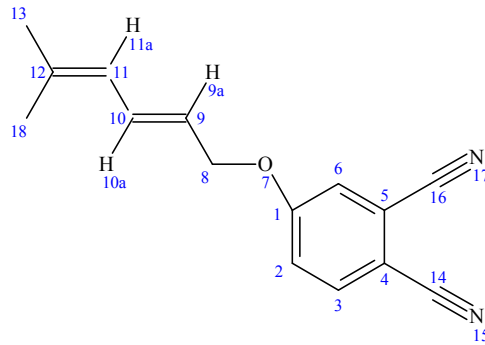
Çalışmanın son aşamasında sentezlenen komplekslerin elektriksel iletkenlik ve gaz sensör özellikleri Doç. Dr. Ahmet Altındal tarafından incelenerek yorumlandı.

3 nolu bileşik olan 4-{[(2*E*)-5-metilhekza-2,4-dien-1-yl]oksi} ftalonitril, 4-nitroftalonitril (**1**) ile (2*E*)-5-metilhekza-2,4-dien-1-ol (**2**) bileşiğinin K₂CO₃ varlığında kuru DMSO içerisinde, 50 °C sıcaklık ve argon atmosferi altındaki reaksiyonundan hazırlandı (Şekil 5.4). Reaksiyon ortamında oldukça fazla yan ürün oluşumu nedeniyle (**3**) nolu dinitril türevi % 20 verimle elde edildi.

4-[2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoksi]ftalonitril (**5**) sentezi, 4-nitroftalonitril (**1**) ve 2-(2*H*)-benzotriazol-2-yl)-4-1.1.3.3-tetrametilbutilfenol (**4**) bileşiklerinin K₂CO₃ varlığında, susuz DMSO içerisinde, 85 °C sıcaklık ve argon atmosferi altındaki

reaksiyonundan tek adımda gerçekleştirildi (Şekil 5.5). Bu tip çeşitli eter veya tioeter süstitüe gruplu ftalonitril türevlerinin hazırlanmasında, yaygın olarak bu reaksiyon kullanılmaktadır (Snow vd., 1984; Wöhrle vd., 1993). Reaksiyon ortamında çözücü olarak DMSO yerine DMF, THF ya da asetonitril gibi farklı çözücülerin denenmesi, oluşan ana üründe bir farklılığa sebep olmadı. Bu aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarında, nitro grubunu koparmak için baz olarak K_2CO_3 kullanıldı. Reaksiyon sırasında potasyum tuzu halinde ortama çöken madde daha sonrasında buzlu suya döküldüğünde çözünürken, saf olmayan ürün çöktü. Oluşan çökelti saf su ile yıkanıp nötrleştirildikten sonra bölüm 5.5’de belirtildiği gibi saf hale getirildiğinde beyaz renkli kristal yapıya yeni bileşik (**5**) % 48 verimle elde edildi.

Yapı aydınlatılması amacıyla alınan IR spektrumlarında iki bölge önemli derecede yardımcı olur. $4000-1300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki kısa dalga boyu bölgesi “fonksiyonel grup bölgesi” olarak adlandırılır. $-OH$, $-NH$, $-C\equiv N$ ve $-C=O$ gibi önemli fonksiyonel grupların karakteristik gerilme pikleri bu bölgede ortaya çıkar. $1300-909\text{ cm}^{-1}$ arasındaki spektrumun ara bölgesi genellikle “parmak izi bölgesi” olarak kabul edilir. Birbirleriyle etkileşimde olan titreşimlerin oluşturduğu piklerle bu bölgedeki absorpsiyon şekli çoğunlukla karışıktır ve büyük olasılıkla bir molekülün yalnız kendine özel ve tektir. $909-650\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede absorpsiyon pikleri aromatik yapıyı gösterir. Aromatik ve heteroaromatik bileşiklerin bu bölgedeki düzlem dışına çıkan $-CH$ ve halka bükülme absorpsiyon pikleri çoğunlukla süstitüsyon durumuyla ilgilidir (Erdik, 2007).



Şekil 6.1 (**3**) numaralı ftalonitril bileşiği

3 bileşiğinin (Şekil 6.1) FT-IR spektrumunda; $3115-3005\text{ cm}^{-1}$ ’de aromatik $-C-H$ gruplarına ait titreşimler, $2924-2869\text{ cm}^{-1}$ arasında alifatik $-C-H$ gruplarına ait titreşimler, 2233 cm^{-1} ’de $C\equiv N$ (nitril) gruplarına ait titreşimler, 1598 cm^{-1} ’de konjuge $-C=C$ gruplarına ait titreşimler, 1506 , 1492 ve 1443 cm^{-1} ’de aromatik $-C=C$ gruplarına ait titreşimler, 1388 ve 1321 cm^{-1} de $=C(CH_3)_2$ grubundaki alifatik $C-H$ düzlem içi eğilmesine ait titreşimler, 1254 cm^{-1} de $Ar-O-C$

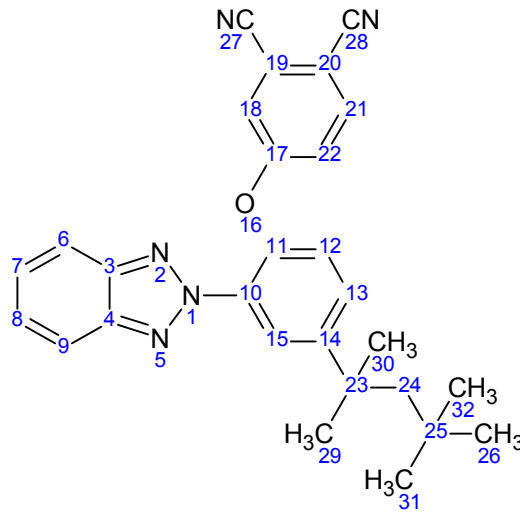
grubuna ait titreşim, 981 cm^{-1} de trans RHC=CHR grubuna ait titreşim görülürken **1** bileşiğine ait -NO_2 grubunun 1535 cm^{-1} ve 1350 cm^{-1} de gözlemlenen gerilme bantlarının yok olduğu görüldü (Ek A.1).

Bilindiği gibi NMR ölçümlerinde genellikle çözücü olarak CDCl_3 kullanılır. Bunun sebebi ^1H -NMR spektrumlarında kloroformun hidrojeninin çok büyük bir sinyal vererek diğer sinyalleri baskılamasını engellemektir. Ama yine de ^1H -NMR spektrumlarında 7.24 ppm civarı çözücüye ait bir singlet görülür ki bu CDCl_3 içinde az da olsa bulunan CHCl_3 hidrojenine aittir.

3 nolu maddenin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Ek A.2), aromatik yapıya ait protonlar ($_3\text{CH}$) 7.84 ppm, ($_6\text{CH}$) 7.41 ppm, ($_2\text{CH}$) 7.32 ppm' de sırasıyla dublet, dublet ve dubletin dubleti, konjuge karbonlardaki protonlar ($_{11}\text{CH}$, $_{10}\text{CH}$, $_9\text{CH}$) 6.90 ppm'de dublet yerine singlet olarak, ($_8\text{CH}$) 4.94 ppm'de dublet ve alifatik protonlar ($_{13}\text{CH}$, $_{18}\text{CH}$) 1.36 ppm'de singlet olarak tespit edildi.

3 bileşiğinin kloroform'da alınan UV-Vis spektrumunda 271 nm ve 299 nm'de absorpsiyon piki görüldü (Ek A.3).

3 maddesinin GC MS yöntemiyle alınan kütle spektrumunda m/z 239' da $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon pikinin gözlenmesi, beklenen ürünün oluştuğunu gösterdi (Ek A.4).



Şekil 6.2 (**5**) Numaralı ftalonitril bileşiği

5 bileşiğinin (Şekil 6.2) FT-IR spektrumunda; $3072\text{--}3045\text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-H gruplarına ait titreşimler, $2951\text{--}2892\text{ cm}^{-1}$ arasında alifatik C-H gruplarına ait titreşimler, 2233 cm^{-1} de $\text{C}\equiv\text{N}$ (nitril) gruplarına ait titreşimler, 1589 , 1567 , 1505 , 1481 ve 1463 cm^{-1} de aromatik $\text{C}=\text{C}$ gruplarına ait titreşimler, 1401 ve 1366 cm^{-1} de $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ grubundaki alifatik C-H düzlem içi

eğilmesine ait titreşimler, 1246 cm^{-1} de Ar-O-Ar grubuna ait titreşim, 887-864 ve 829-805 cm^{-1} de trisubstitue (1,2,4)-benzen halkasına ait titreşimler görülürken **1** bileşiğine ait $-\text{NO}_2$ grubunun 1535 cm^{-1} ve 1350 cm^{-1} de gözlemlenen gerilme bantları yok oldu (Ek A.5).

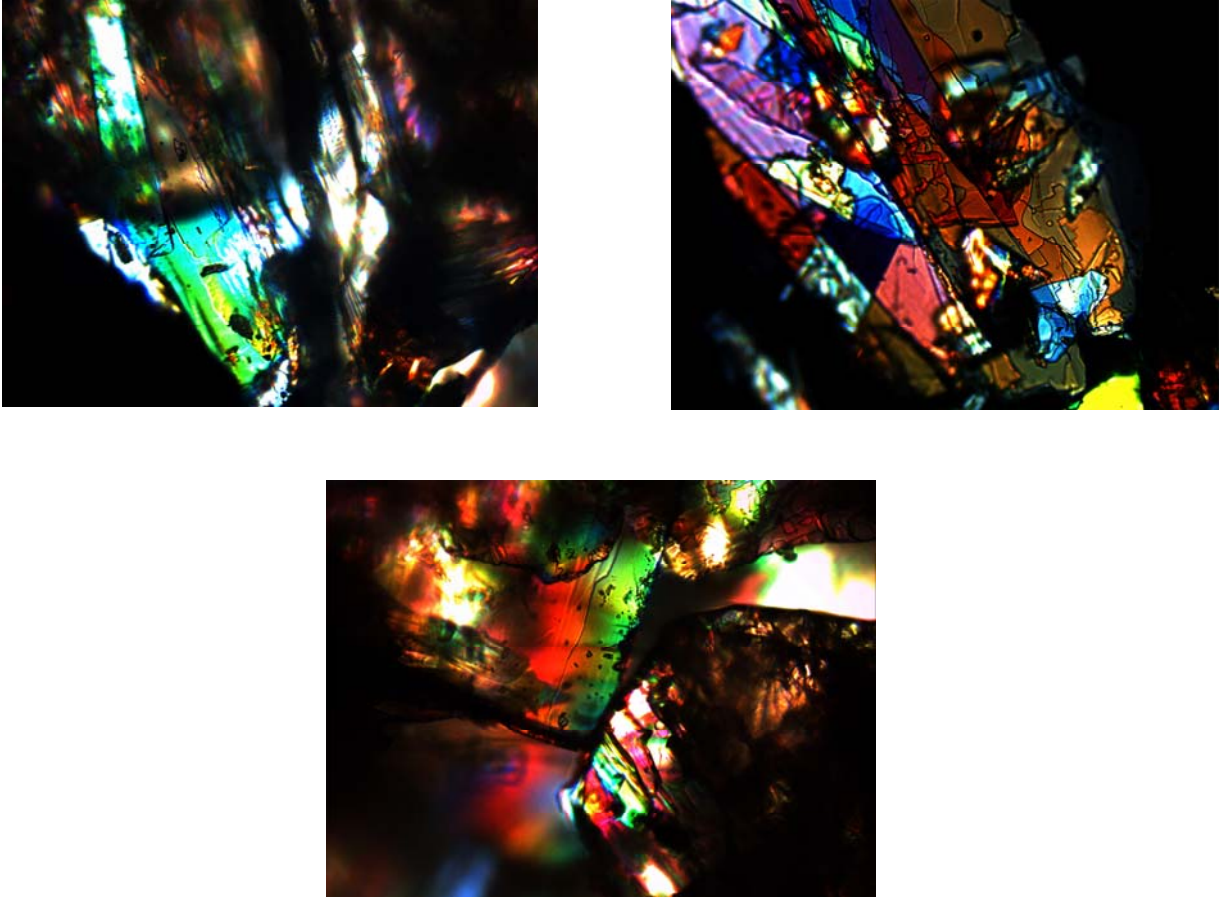
Maddenin CDCl_3 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek A.6), aromatik yapıya ait protonlar ($_{21}\text{CH}$) 7.99 ppm, ($_{6}\text{CH}$, $_{9}\text{CH}$) 7.75 ppm, ($_{18}\text{CH}$) 7.57 ppm, ($_{7}\text{CH}$, $_{8}\text{CH}$, $_{22}\text{CH}$) 7.33 ppm, ($_{13}\text{CH}$) 7.18 ppm, ($_{12}\text{CH}$) 7.10 ve 7.090 ppm’de sırasıyla dublet, quartet, dubletin dubleti, quartet, quartet, quartet, dublet ve dublet olarak tespit edildi. Alifatik kısımda ise $_{24}\text{CH}_2$, gruplarına ait protonlar 1.77 ppm’de singlet, $_{29}\text{CH}_3$, $_{30}\text{CH}_3$ gruplarına ait protonlar 1.42 ppm’de singlet ve $_{26}\text{CH}_3$, $_{31}\text{CH}_3$, $_{32}\text{CH}_3$ gruplarına ait protonlar 0.78 ppm’de singlet olarak ortaya çıktı.

5 bileşiğinin kloroform’da alınan UV-Vis spektrumunda 292 nm’de absorpsiyon piki görüldü (Ek A.7).

5 maddesinin +c ESI Full MS yöntemiyle alınan kütle spektrumunda m/z 450.5’ de % 100 bağlı bollukla $[\text{M}+\text{H}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi, beklenen ürünün oluştuğunu gösterdi (Ek A.8).

Bu bileşik (**5**) için saptanan deneysel elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Çizelge 5.1).

Sentezlenen **5** numaralı ftalonitril bileşiğinin farklı sıcaklıklarda polarize mikroskop altında göstermiş olduğu tekstürler Şekil 6.3’ de görülmektedir.



Şekil 6.3 (5) Numaralı ftalonitril bileşiğinin sırasıyla 61 °C, 83 °C ve 121 °C’ de polarize mikroskop altında göstermiş olduğu tekstürler

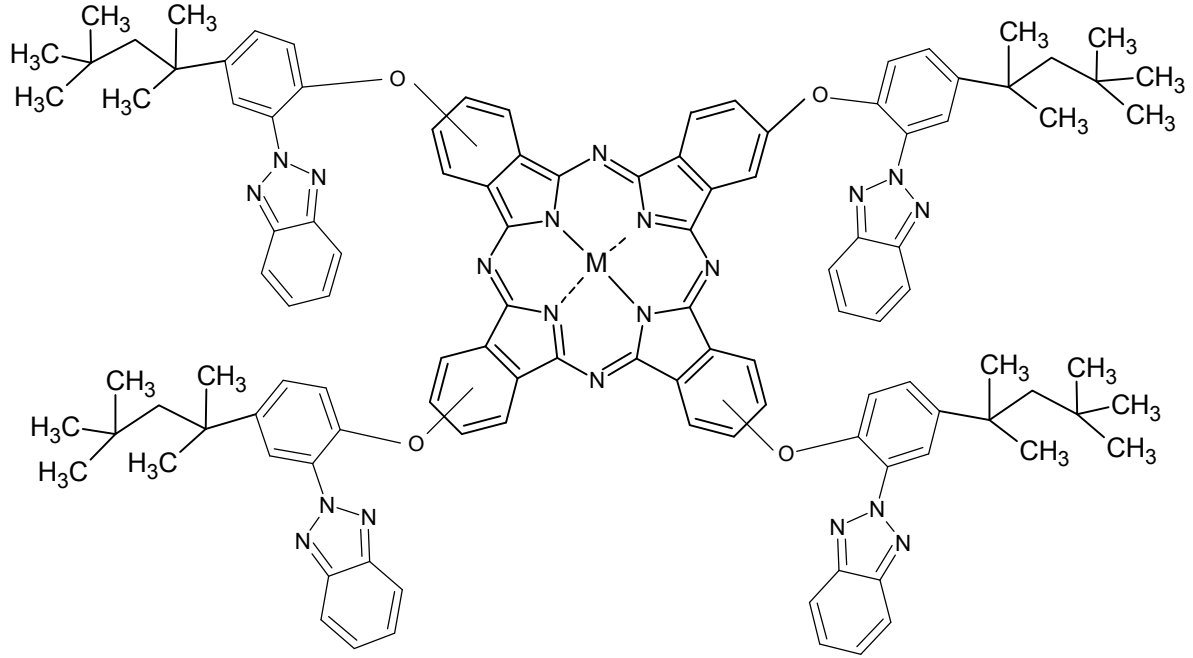
Sentezlenen **5** bileşiğinin ve metal komplekslerinin sıvı kristal özelliği polarizasyon mikroskobu ve diferensiyel tarama (DSC) ile incelendi. Elde edilen sonuçlardan ligand ve komplekslerinin sıvı kristal özelliğinin bulunmadığı gözlemlendi.

Çalışmanın üçüncü kısmında, periferel pozisyonlarda tetrametilbütilfenilbenzotriazolfenoksi grupları taşıyan tetra sübstitüe metalli, metallsiz ve bis ftalosiyenin komplekslerinin sentezleri gerçekleştirildi.

Metalloftalosiyeninler, genellikle 1-pentanol, 1-hekzanol, DMF gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içerisinde, N-donör bir baz (DBU, piridin) varlığında ftalonitril bileşiğinin uygun metal tuzu ile reaksiyonundan sentezlenmektedirler.

Çalışmamızda periferel tetra sübstitüe metalloftalosiyeninler (**6**, **7**, **8**, **9** ve **10**), susuz metal tuzları [Zn(OAc)₂, NiCl₂, CoCl₂, CuCl₂ ve Lu(OAc)₃] ile **5** bileşiğinin 170–180 °C’de argon atmosferi altında sentezlendikten sonra uygun çözücü sisteminde silikajel dolgu maddesinin kullanıldığı kolon kromatografisi ile saf hale getirilerek sırasıyla % 71, % 58, % 44, % 74 ve

% 13 verimle elde edildiler (Şekil 6.4). Elde edilen farklı tonlardaki yeşil renkli bu metalloftalosiyeninlerin en belirgin özellikleri; kloroform, DCM, THF, aseton, DMF ve DMSO gibi pek çok organik çözücünde oldukça yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. Verimler geçiş metal iyonuna bağlı olarak değişti.



M= Zn²⁺ (6), Ni²⁺ (7), Co²⁺ (8), Cu²⁺ (9), Lu³⁺ (10), 2H (11)

Şekil 6.4 Tetrametilbütilfenilbenzotriazolfenoksi süstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyeninler

Metalloftalosiyeninlerin (6, 7, 8, 9 ve 10) oluşumları ile FT-IR spektrumlarında (Ek A.9, A.12, A.15, A.17 ve A.19), başlangıç maddelerine ait 2233 cm⁻¹'deki -C≡N (nitril) gruplarına ait titreşim bantlarının kaybolduğu gözlemlendi. Bu da siklotetramerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Yine ftalosiyeninlerin (6, 7, 8, 9 ve 10) IR spektrumlarında aromatik -CH gruplarına ait titreşimler sırasıyla 3054, 3068, 3068, 3066 ve 3066 cm⁻¹'de; alifatik -CH gruplarına ait gerilme titreşimleri sırasıyla 2954–2870, 2952–2865, 2954–2865, 2953–2871 ve 2951–2865 cm⁻¹ aralıklarında; aromatik -C=C gerilim titreşimleri sırasıyla 1602-1473, 1602-1470, 1603-1471, 1604-1467 ve 1603-1467 cm⁻¹ aralıklarında; Ar-O-Ar gruplarına ait titreşimler sırasıyla 1238, 1237, 1236, 1236 ve 1235 cm⁻¹'de karakteristik pikler olarak gözlemlendi. Metalloftalosiyeninlerde internal azotlara bağlı hidrojenlerin yerini metal iyonları aldığından -NH titreşimleri görülmedi.

6 ve 7 komplekslerinin dötero kloroform ile alınan ¹H NMR spektrumlarında (Ek A.10 ve Ek A.13) aromatik protonlar sırasıyla δ 7.94–6.98 ppm ve δ 7.98–7.10 ppm arasında geniş çıkan piklerle; alifatik grupta bulunan -CH₂- protonları sırasıyla δ 1.50 ppm, δ 1.80 ppm'de dublet, -

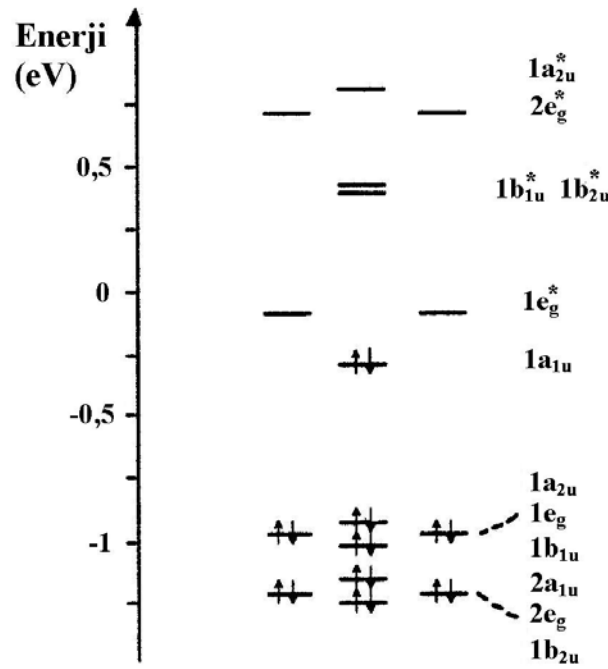
$C(CH_3)_2$ - protonları sırasıyla δ 1.26–1.19 ppm, δ 1.48–1.42 ppm aralıklarında multiplet, t -BuCH₃ protonları sırasıyla δ 0.81 ppm, δ 0.85 ppm’ de multiplet olarak görüldü. **8**, **9** ve **10** kompleksleri içerdikleri metaller gereği paramagnetik özellik gösterdiklerinden dolayı ¹H NMR spektrumları alınmadı.

Ftalonitrilin (**5**) ve ftalosiyaninlerin (**6** ve **7**) ¹H NMR spektrumları önerilen yapılar içinde olup, **5** nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu **6** ve **7** nolu bileşiklerinkini ile karşılaştırıldığında, **6** ve **7** nolu bileşiklerin spektrumları **5** nolu bileşiğe göre daha geniş pikler vermektedirler.

Piklerdeki bu genişleme, agregasyon-disagregasyon dengesinin sebep olduğu fiziksel değişmeden dolayıdır ve gerçekten bu reaksiyondan elde edilen ürün birbirinden ufak farklılıklar gösteren kimyasal kaymalara sahip olan 4 farklı pozisyonlu izomerin bir karışımıdır. Seyreltik çözücülerde yüksek alana sahip aletler veya çok taramalı aletler kullanılsa bile elde edilen spektrumlar geniş absorpsiyonlara sahiptirler. Bu sonuçlar bize pik genişlemesinin sebebinin izomerik karışımların varlığı olduğunu gösterir (Dinçer vd., 2005).

Başka bileşiklerin yapı analizinde çok az katkı sağladığı bilinen UV-Vis spektrumları, ftalosiyaninlerin analizinde en önemli araçlardan biri olup, bu sistemler için en uygun veriler, çözeltilerdeki elektronik spektrumlar ile verilmektedir. Aromatik yapıda 18 π elektronuna sahip çok belirgin renkteki ftalosiyaninler, UV-Vis bölgede gösterdikleri tipik elektronik geçişler yardımıyla, oluşumlarının en önemli kanıtı olan iki tip absorpsiyon piki verirler. Bunlardan $\pi \rightarrow \pi^*$ (HOMO $\rightarrow$ LUMO) geçişleri, ftalosiyaninlerin şiddetli yeşil renklerinin sonucu 600–700 nm dalga boyu aralığında olup Q bandı olarak gözlemlenir. $n \rightarrow \pi$ ($\pi \rightarrow$ LUMO) geçişleri ise 300–400 nm aralığında olup B (Soret) bantlarıdır (Ahsen vd., 1988; Karaoğlu vd., 2008).

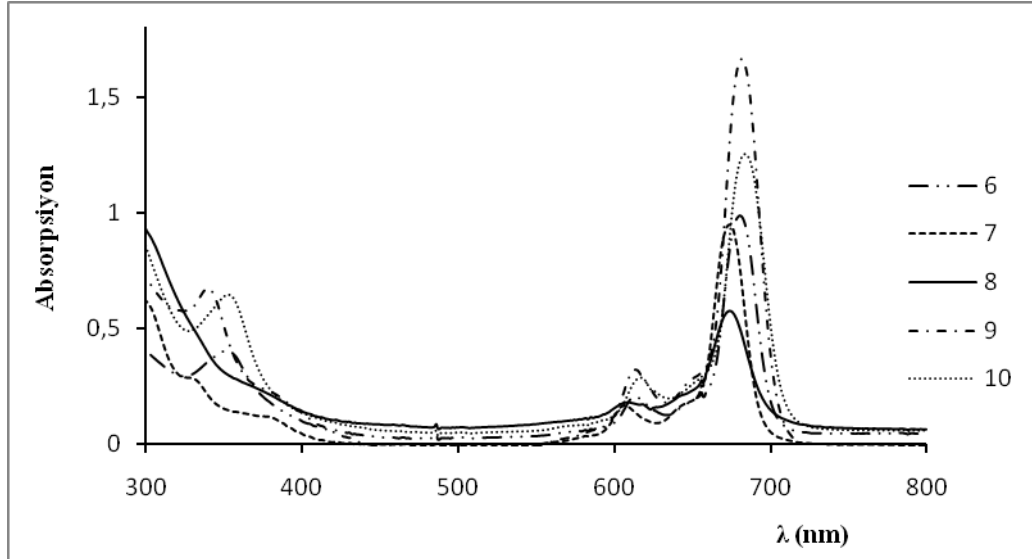
Düzlemsel metalloftalosiyanin bileşiklerinde ftalosiyanin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalloftalosiyanin bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler ve UV-Vis’de Q bandında $1a_{1u} \rightarrow 1e_g^*$ geçişlerine (Şekil 6.5) karşılık gelen tek bir absorpsiyon piki verirler (Durmuş, 2004).



Şekil 6.5 MPC bileşiğine ait MO diyagramı

Metalloftalosiyeninlerin (6, 7, 8, 9 ve 10) kloroform'da alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek A.11, Ek A.14, Ek A.16, Ek A.18 ve Ek A.20), Q bandı bölgesinde sırasıyla $\lambda_{\max}$ 680, 674, 674, 682 ve 685 nm'de tek bir band gözlenmiş olup, bu da D_{4h} simetrisine sahip metalloftalosiyeninlerin karakteristik spektrumları ile uygunluk göstermektedir. Spektrumlarda omuz şeklinde bulunan absorpsiyon bandları sırasıyla, $\lambda_{\max}$ 613, 606, 606, 614 ve 617 nm'de gözlemlendiler. B bantları ise UV bölgede sırasıyla $\lambda_{\max}$ 354, 330, 295, 340 ve 354 nm'de tespit edildiler.

Sentezlenmiş ftalosiyeninlerin absorplama durumu merkezi metal iyonunun yarıçapına bağlıdır. Merkezi metal iyonunun yarıçapı arttıkça, Q bandı absorpsiyonun dalga boyu kırmızıya (batokromik etki) kayar. Sübstitüe olmamış ZnPc'nin Q bandı absorpsiyonu 673 nm'de gözlemlenen maksimum ile karakterize edilmektedir (Wrobel ve Boguta, 2002). Bu çalışmada 6 nolu bileşik olan periferel sübstitüe ZnPc, Q bandı absorpsiyon pikini 680 nm'de vererek 7 nm'lik bir batokromik kayma gösterdi. Yine atomik yarıçaplar göz önüne alındığında, (7) NiPc 674 nm (1.16) < (6) ZnPc 680 nm (1.19) < (9) CuPc 682 nm (1.30) < (8) CoPc 674 nm (1.42) < (10) LuPc 685 nm (2.51) sıralamasında Q absorpsiyon bantlarının maksimumlarında genel olarak daha yüksek dalga boyuna doğru kayma olduğu gözlemlendi (Şekil 6.6).



Şekil 6.6 6, 7, 8, 9 ve 10 numaralı bileşiklere ait UV-Vis spektrumları

6, 7, 8, 9 ve 10 bileşiklerinin MS (MALDI-TOF) yöntemiyle alınan kütle spektrumlarında, $[M+H]^+$ moleküler iyon pikleri sırasıyla m/z 1864, 1857, 1858, 1862 ve 2127 olarak gözlemlendi (Ek A.11, Ek A.14, Ek A.16, Ek A.18 ve Ek A.20). 6, 7 ve 10 komplekslerinin MALDI-MS spektrumları, 2,5-dihidroksibenzoik asit, 8 ve 9 komplekslerinin ise α -cyano-4-hidroksisinamik asit MALDI matrikslerinde alındı. LuPc-asetat kompleksinin (10) MALDI-MS spektrumu, kompleksin asetat (59 g/mol) eliminasyonunu takiben onun yerine matriksin (153 g/mol) bağlandığını gösteren şiddetli bir pik verdi. Bu yüzden LuPc-asetat kompleksinin protonlaşmış moleküler iyon piki 2033 g/mol yerine 2127 g/mol olarak gözlemlendi. Bu da 2,5-dihidroksibenzoik asitin analit-matriks karışımında yüksek miktarda bulunmasından kaynaklandı. 6, 7, 8, 9 ve 10 komplekslerinin yüksek ayrışımli protonlaşmış iyon piklerinin deneysel izotopik dağılımları, teorik izotopik dağılımları ile kıyaslandığında, deneysel ve teorik izotopik dağılımların birbirleriyle birebir eşleştiği görüldü.

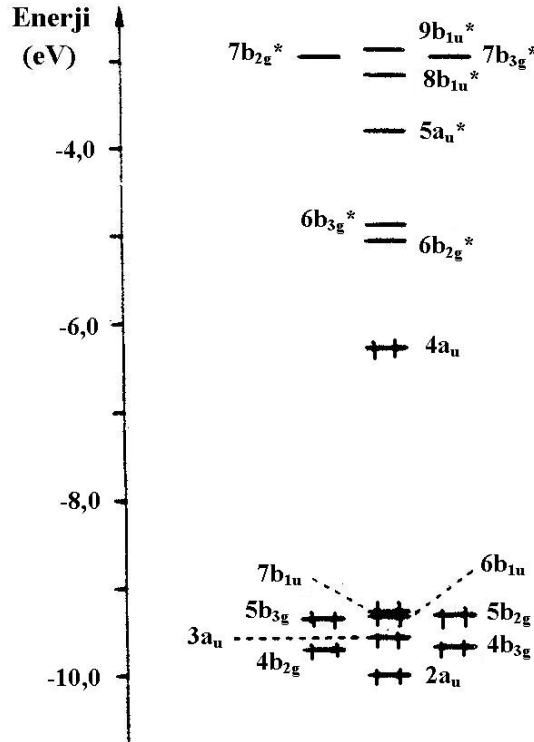
Metalloftalosiyaninler (6, 7, 8, 9 ve 10) için saptanan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Çizelge 5.2, 3.3, 5.4, 5.5 ve 5.6).

Metalsiz ftalosiyaninler genellikle, ftalonitril veya diiminoizoinidin gibi ftalik asit türevlerinin siklotetramerizasyonu ile hazırlanmaktadır. Diğer bir yol ise ftalonitril ile lityum alkoksitten önce alkali metal ftalosiyaninin hazırlanması ve ardından mineral asit ile muamele edilerek demetalizasyon ile metalsiz ftalosiyaninin elde edilmesidir (Kalkan ve Bayır, 2006). Bu çalışmada birinci yöntem takip edildi. 11, argon atmosferi altında ftalonitril türevinin (5) siklotetramerizasyonu ile n-hekzanol' de % 41 verimle elde edildi (Şekil 5.11).

Metalsiz ftalosiyenin (**11**) bileşiğinin IR spektrumu, metalloftalosiyeninlerin (**6, 7, 8, 9** ve **10**) IR spektrumlarına benzemektedir. Aradaki en önemli fark ise, metalsiz ftalosiyeninde (**11**) 3291 cm^{-1} 'de gözlenen -NH titreşiminin metalli ftalosiyenlerde gözlenmemesidir. **11** bileşiğine ait FT-IR spektrumunda (Ek A.21) aromatik -CH gerilme titreşimleri ortalama 3066 cm^{-1} 'de, alifatik -CH gruplarına ait gerilme titreşimleri $2955\text{--}2865\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C=C gruplarına ait gerilme titreşimleri $1605, 1504, 1469\text{ cm}^{-1}$ 'de, -Ar-O-Ar- grubuna ait gerilme titreşimi ise 1236 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Maddenin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda (Ek A.22), aromatik yapıya ait protonlar $8.72\text{--}7.12\text{ ppm}$ aralığında multipler olarak gözlemlendi. Alifatik gruplara ait protonlar ise 1.83 ppm 'de $\text{-CH}_2\text{-}$ gruplarına ait 8H, 1.46 ppm 'de $\text{-C(CH}_3)_2$ gruplarına ait 24H ve 0.86 ppm 'de $t\text{-Bu(CH}_3)_3$ gruplarına ait 36H piki sırasıyla dublet, çok geniş singlet ve dublet şeklinde gözlemlendiler. Metalsiz porfirazin türevine ait ^1H NMR spektrumunda porfirazin halkası içerisinde $18\text{-}\pi$ elektron sistemi tarafından çok kuvvetli bir şekilde perdelenen ftalosiyenin çekirdeğindeki N-H protonları, beklenildiği gibi TMS'den daha kuvvetli alanda -2.31 ppm 'de gözlemlendi. Döteryum oksit (D_2O) değişimiyle internal N-H piki kayboldu.

Metalsiz ftalosiyenlerde ftalosiyenin halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün simetrisi D_{2h} olur ve bu simetriye sahip metalsiz ftalosiyenlerde, 700 nm civarında Q bandı ikiye ayrılıp yan yana şiddetli iki absorpsiyon bandı gösterir (Koray vd., 1986; Gürsoy, 1999; Wei vd., 2003). Meydana gelen bu simetri değişiminden dolayı molekülün $1e_g^*$ LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve $1a_{1u}$ orbitalinden $1e_g^*$ orbitaline $4a_u \rightarrow 6b_{2g}^*$ ve $4a_u \rightarrow 6b_{3g}^*$ geçişlerine (Şekil 6.7) karşılık gelen, birisinin şiddetinin diğerinkinden biraz az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir (Cook vd., 1988; Rihter vd., 1990; George ve Snow, 1995).



Şekil 6.7 H₂Pc bileşiğine ait MO diyagramı

Ek A.23’de görüldüğü gibi **11** numaralı bileşiğin kloroform içerisinde $2.0 \cdot 10^{-5}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spekturumunda, metallsiz ftalosiyanın tipik tanınma bandı olan ikiye bölünmüş Q bandı, $\lambda_{\max}$ 667 ve 702 nm dalga boyunda iki şiddetli absorpsiyon piki halinde gözlemlendi. Bu pik metallsiz ftalosiyanın türevi olan **11**’ in D_{2h} simetrisinde olduğunu gösterdi. Bu metallsiz ftalosiyanın için simetri azalması nedeniyle görülen karakteristik bir durumdur. Ayrıca ikiye bölünmüş Q bandının hemen solunda 637 nm’de gözlenen bant spektrumun genişlemesine neden olup, ftalosiyanın halkasındaki moleküller arası kuvvetli etkileşimlerin bir göstergesidir. Metalli ftalosiyanınlar ise aynı bölgede şiddetli tek bir pik vermektedirler. Soret bandları ise 345 nm civarında gözlemlendi.

11 kompleksinin MS (MALDI-TOF) yöntemiyle alınan kütle spektrumunda, $[M+H]^+$ moleküler iyon piki m/z 1801 olarak gözlemlendi (Ek A.23). **11** bileşiğinin MALDI-MS spektrumu, 2,5-dihidroksibenzoik asit MALDI matriksinde alındı. **11** kompleksinin yüksek ayrışımli protonlaşmış iyon pikinin deneysel izotopik dağılımı, teorik izotopik dağılımı ile kıyaslandığında, deneysel ve teorik izotopik dağılımların birbirleriyle birebir eşleştiği görüldü.

Metallsiz ftalosiyanın kompleksi (**11**) için saptanan elementel analiz değeri, hesaplanan değerle uyumludur (Çizelge 5.7).

Lutesyum (III) asetat ile dinitril türevlerinin, yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (n-pentanol, n-hekzanol) içerisinde, DBU, piridin gibi organik bir N-donör baz varlığında, inert ortamdaki direkt reaksiyonu, yayınlanmış birçok çalışmada genellikle lutesyum bis(ftalosiyenin)'lerin sentezi ile sonuçlanmaktadır (Subbotin vd., 1986; Moussavi vd., 1988; Leznoff ve Lever, 1989). Çoğunlukla lutesyum mono-kompleksleriyle başlayan reaksiyon süre uzadıkça bis- kompleksine dönüşmektedir (Battisti vd., 1992).

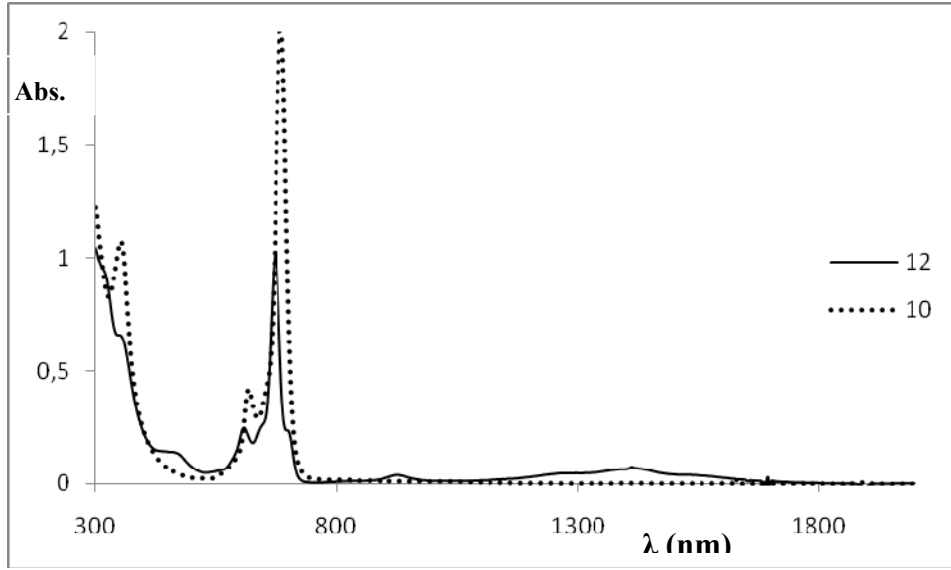
Lutesyum bis ftalosiyenin (**12**)'nin sentezi, azot atmosferinde ve susuz ortamda **5**'in lutesyum (III) asetat tuzu ile kuvvetli bir baz olan DBU varlığında 1-hekzanol içerisinde kaynatılmasıyla gerçekleştirildi. **12**, THF yürütücü fazında silikajel dolgu maddesinin kullanıldığı kolon kromatografisi ile saf hale getirilerek % 27 verimle elde edildi.

LuPc₂ (**12**) bileşiğine ait FT-IR spektrumunda (Ek A.24); ligandın (**5**) karakteristik özelliği olan 2240 cm⁻¹'de C≡N grubuna ait gerilme titreşiminin kaybolması ftalosiyenin oluşumu için gerekli bir gözlemdir. Aromatik -CH gerilme titreşimleri ortalama 3066 cm⁻¹' de, alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri 2958–2865 cm⁻¹' de, aromatik C=C gruplarına ait gerilme titreşimleri 1601, 1504, 1463 cm⁻¹' de, -Ar-O-Ar- grubuna ait gerilme titreşimi ise 1234 cm⁻¹' de gözlemlendi. M(Pc)₂ (M = Eu, Ho, Lu) komplekslerinde Pc⁻, [Pc(OPh)₈]⁻ ve [Pc(SPh)₈]⁻ radikal yapılarını gösteren 1317-1326 cm⁻¹ aralığında gözlenmesi gereken orta şiddetteki gerilme bandı (Lu vd., 2006), LuPc₂ (**12**) kompleksi için 1322 cm⁻¹' de gözlemlendi.

Lutesyum bis(ftalosiyenin), türevlerinin yeşil renkli bütün nötral formlarında olduğu gibi paramagnetiktir. Buna rağmen kompleks (**12**)'nin kloroformda çok iyi bir çözünürlüğe sahip olması nedeniyle dötoro kloroform içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda paramagnetik merkeze yakın olan aromatik protonlar gözlenemedi. (Ek A.25). Alifatik gruplara ait protonlar ise 1.82–1.78 ppm'de -CH₂- gruplarına ait 16H, 1.46–1.43 ppm'de -C(CH₃)₂ gruplarına ait 48H ve 0.86–0.80 ppm'de *t*-Bu(CH₃)₃ gruplarına ait 72H piki geniş bandlar halinde gözlemlendi. **6** ve **7**' nin spektrumlarına kıyasla daha sade ve bandların çok daha geniş görüldüğü **12**'nin spektrumu önerilen radikalik yapıyı doğrulamaktadır.

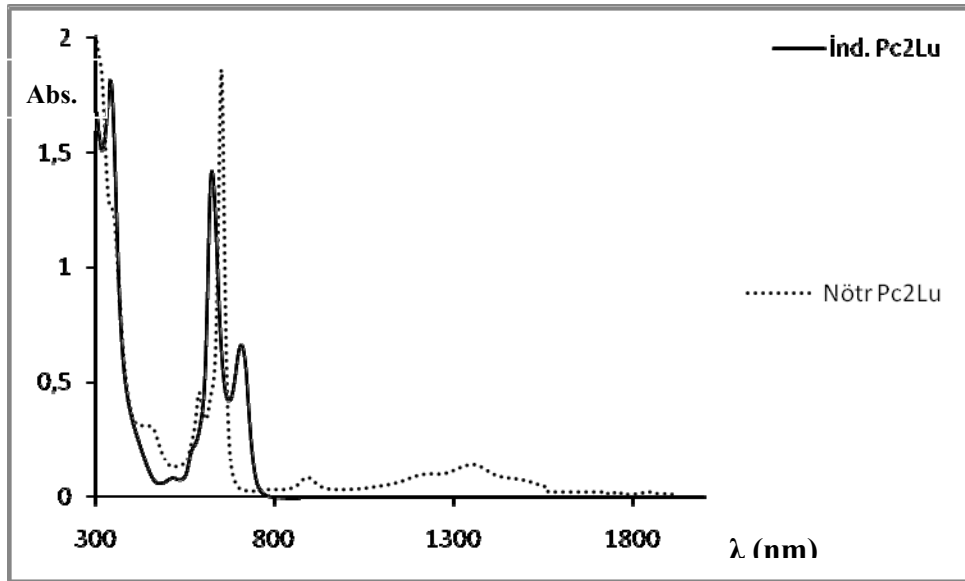
Nötral Pc₂Lu (**12**) kompleksinin kloroform'da alınan UV-Vis-NIR spektrumunda Q bandı absorpsiyonu 673 nm'de, B bandı 356 nm'de gözlemlendi (Ek A.26). Lutesyum bis ftalosiyeninler için karakteristik olan serbest radikal bandı 400-500 nm arasında gözlenir (Yağlıoğlu vd., 2008). **12** numaralı kompleksin radikalik yapısına ait olan bu karakteristik bant 464 nm' de gözlenirken ayrıca yakın infrared bölgesinde 912 nm ve 1375 nm civarında da yine karakteristik spektrum pikleri izlendi. LuPc kompleksine ait spektrum ise diğer mono ftalosiyenin spektrumları gibi olup bu spektrumda, beklenildiği gibi sözkonusu bantların

hiçbiri gözlenmedi (Şekil 6.8).



Şekil 6.8 LuPc ve (10) Pc_2Lu (12) komplekslerine ait UV-Vis-NIR spektrumları

Şekil 6.9’ da Pc_2Lu (12) kompleksinin nötral ve indirgenmiş spektrumları görülmektedir. 12 kompleksinin indirgenmesi THF ortamında $NaBH_4$ ile gerçekleştirildi. İndirgenme ürününün spektrumuna bakıldığı zaman Q bandının 628 nm’ ye kaydığı gözlemlendi. Ayrıca beklendiği gibi HOMO (SOMO) seviyesindeki e^- çiftleşmesinden dolayı radikalik karaktere ait olan bantların kaybolduğu gözlemlendi. Bütün bu veriler, çift-katlı lutesyumftalosiyenin kimyasal yolla indirgenmiş türlerin elektronik spektrumları ile uyumludur (Sleven vd., 2001).



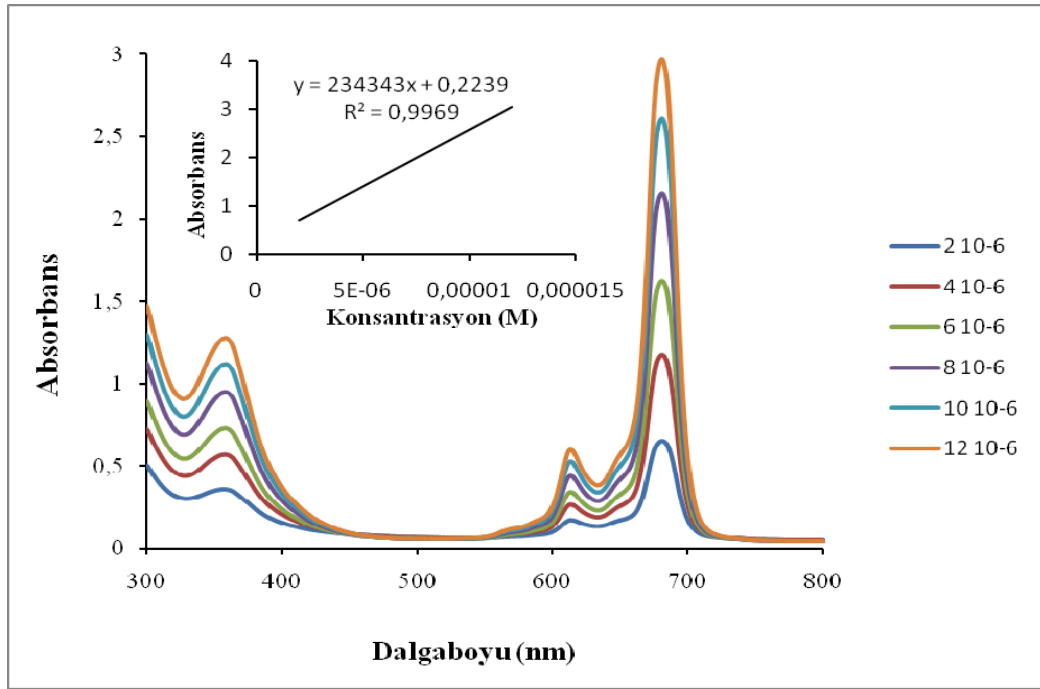
Şekil 6.9 Pc_2Lu (12) kompleksinin nötral ve indirgenmiş hallerine ait UV-Vis-NIR spektrumları

12 kompleksinin MS (MALDI-TOF) yöntemiyle alınan kütle spektrumunda, $[M+H]^+$ moleküler iyon piki m/z 3773 olarak gözlemlendi (Ek A.26). **12** bileşiğinin MALDI-MS spektrumu, α -cyano-4-hidroksisinamik asit MALDI matriksinde alındı. **12** kompleksinin yüksek ayrışımli protonlaşmış iyon pikinin deneysel izotopik dağılımı, teorik izotopik dağılımı ile kıyaslandığında, deneysel ve teorik izotopik dağılımların birbirleriyle birebir eşleştiği görüldü.

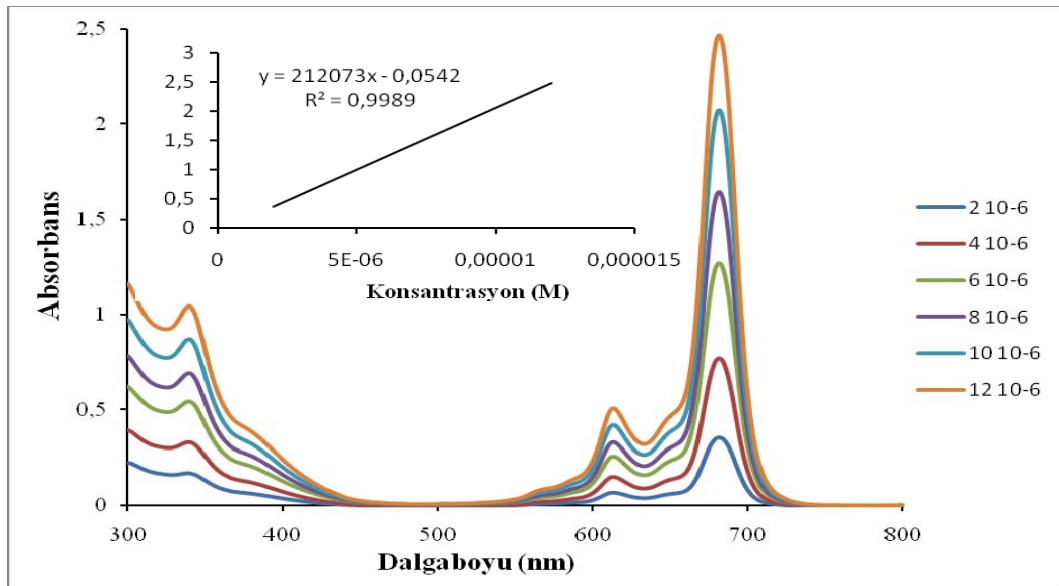
Bis ftalosiyanin kompleksi (**12**) için saptanan elementel analiz değeri, hesaplanan değerle uyumludur (Çizelge 5.8).

Lutesyum bis(ftalosiyanin) **12**, mono (**6**, **7**, **8**, **9** ve **10**) ve metallsiz ftalosiyanin **11**'e benzer olarak $CHCl_3$, DCM, aseton, THF ve DMF gibi yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde çok iyi çözünmektedir.

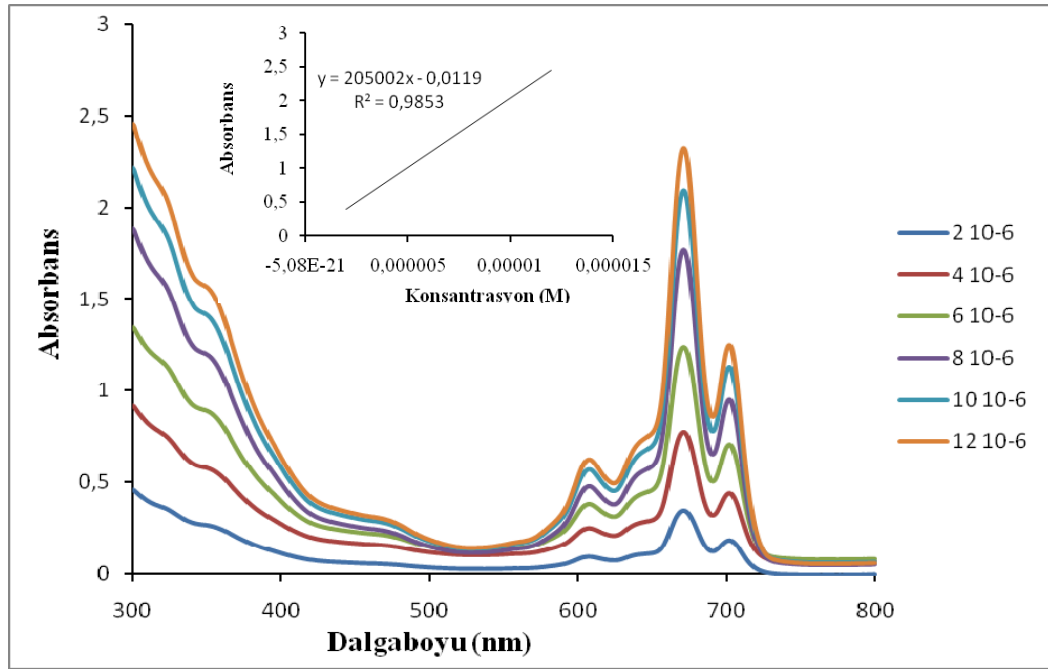
Agregasyon genellikle iki veya daha fazla ftalosiyanin halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde monomer yapıdan dimer ya da trimer yapılara ilerlemesiyle oluşan bir isitflenme olarak tanımlanır. Agregasyon varlığı spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin daha düşük dalga boyuna kayması (hipokromizm) ve absorpsiyon şiddetinin azalması ile gözlenip, çözücüye, konsantrasyona, periferel süstitüentlere, metal iyonuna ve sıcaklığa bağlıdır. (Dominguez vd., 2001). Bu çalışmada sentezlenmiş olan bazı ftalosiyanin bileşiklerinin kloroform içerisinde 2.10^{-6} - 12.10^{-6} M konsantrasyon aralığındaki absorpsiyonları ölçülerek agregasyon özellikleri incelendi (Şekil 6.10, 6.11 ve 6.12). **6**, **9** ve **12** numaralı bileşiklerin kloroform içerisinde 2.10^{-6} - 12.10^{-6} M konsantrasyon aralığında konsantrasyona bağlı olarak dalga boylarında bir kayma ve konsantrasyon değişimi ile absorpsiyonlarda orantısız bir değişme gözlenmedi. Ayrıca maksimum dalga boyundaki absorbans ile konsantrasyon arasında grafik çizildiğinde konsantrasyon artışı ile absorpsiyon artışının doğrusal olduğu ve Lambert-Beer yasasına uygun olduğu gözlemlendi. Bu sonuçlar konuyla ilgili literatürler (Dominguez vd., 2001; Camp, P.J. vd., 2002; Durmuş vd., 2008; Erdoğan ve Nyokong, 2010) ile karşılaştırıldığında bu çalışmada sentezlenmiş olan ftalosiyanin bileşiklerinin (**6**, **9** ve **12**) kloroform içerisinde 2.10^{-6} - 12.10^{-6} M konsantrasyon aralığında agregasyon yapmadıkları sonucuna varıldı.



Şekil 6.10 ZnPc (6) kompleksine ait kloroformda değişik konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları



Şekil 6.11 CuPc (9) kompleksine ait kloroformda değişik konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları



Şekil 6.12 LuPc₂ (**12**) kompleksinin indirgenmiş formunun kloroformda değişik konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumları

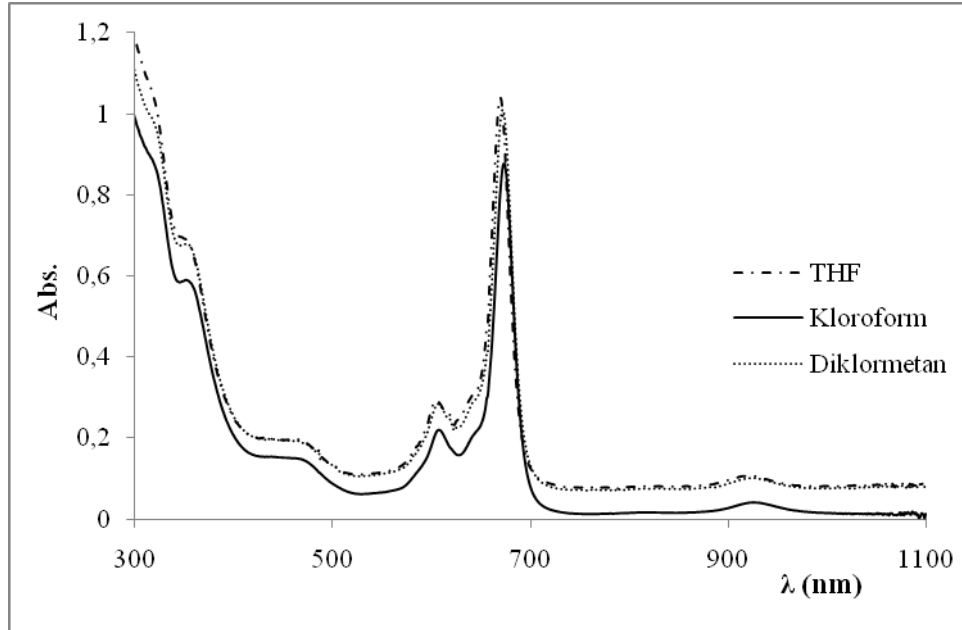
6, 7, 8, 9, 10, 11 ve **12** numaralı bileşiklerin kloroform içerisinde $1 \cdot 10^{-5}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında gözlenen $\lambda_{\max}$ ve bu değerlere karşılık gelen ϵ değerleri Çizelge 6.1’de verildi.

Çizelge 6.1 **6, 7, 8, 9, 10, 11** ve **12** komplekslerinin CHCl₃’da alınan UV-Vis spektrumlarında gözlenen $\lambda_{\max}$ ve ϵ değerleri

Bileşik	λ , nm (log ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)				
6	680 (5.36)	613 ^a (4.63)	354 (4.96)		
7	674 (5.20)	606 ^a (4.51)	330 (4.74)		
8	674 (4.16)	606 ^a (3.52)	295 (4.02)		
9	682 (5.32)	613 ^a (4.64)	340 (4.94)		
10	685 (5.51)	617 ^a (4.46)	354 (4.81)		
11	702 (5.02)	667 (4.99)	637 ^a (4.53)	605 ^a (4.36)	345 (4.74) 291 (4.84)
12	701 ^a (5.03)	673 (5.31)	609 ^a (4.72)	356 (5.12)	

^a = Omuz

Şekil 6.13’ de **12**’ nin THF, CHCl₃ ve CH₂Cl₂’ de alınan UV-Vis spektrumlarında belirgin bir farklılık görülmedi.



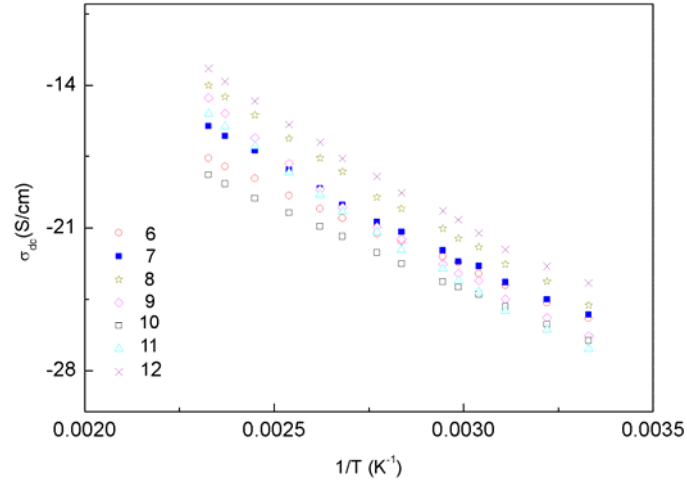
Şekil 6.13 LuPc₂ (**12**) kompleksinin değişik çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları

Elektriksel İletkenlik Özellikleri

Spin kaplama yöntemiyle hazırlanan ftalosyanin ince filmlerin dc iletkenliklerinin sıcaklığa bağılılığı Şekil 6.14’ de gösterilmiştir. Şekil 6.14’ den de görüleceği gibi, $\ln \sigma_{d.c} - 1/T$ grafiğinin lineer olması bu malzemelerin incelenen sıcaklık aralığında katkısız bir yarı iletken gibi davrandığını ve dolayısıyla iletim mekanizmasının

$$\sigma_{d.c} = \sigma_0 \exp(-E_A / kT) \quad (I)$$

bağıntısı ile açıklanabileceğini göstermektedir. Burada, $\sigma_{d.c}$ filmlerin doğru akım iletkenliğini, E_A aktivasyon enerjisini, T sıcaklığı, k Boltzman sabitini göstermektedir. σ_0 ise orantı sabitidir. dc iletkenlik ölçümlerinden görüleceği gibi, ftalosyanin molekülünün merkezinde bulunan metal atomunun cinsi, dc davranışın sıcaklığa bağılılığını fazla etkilemezken sadece, iletkenliğin büyüklüğünde bir değişime neden olmaktadır. İncelenen filmler arasında en büyük iletkenlik değeri **12** nolu bileşikte gözlemlendi. Filmlerin aktivasyon enerjileri denklem (I) kullanılarak hesaplanmış ve metalin türüne bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerji değerleri **6** numaralı bileşik için 0.67, **7** numaralı bileşik için 0.81, **8** numaralı bileşik için 0.93, **9** numaralı bileşik için 1.00, **10** numaralı bileşik için 0.70, **11** numaralı bileşik için 1.00 ve **12** numaralı bileşik için 0.91 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.14 Filmlerin dc iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi

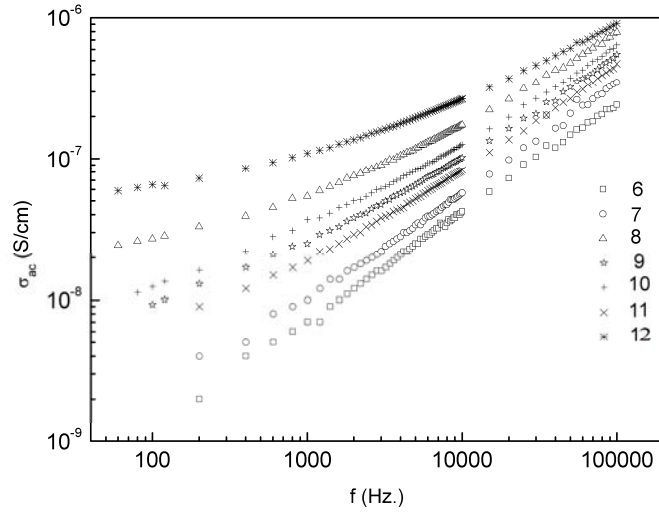
Şekil 6.15’de filmlerin oda sıcaklığında frekansın fonksiyonu olarak ölçülen iletkenlik değerleri gösterilmiştir. Şekilden açıkça görüleceği gibi tüm filmler için ac iletkenlik artan frekans ile artmaktadır. Yine Şekil 6.15’ den görüldüğü gibi her frekans değeri için en büyük iletkenliğe sahip olan bileşiğin **12** numaralı bileşik olduğu görülmektedir. Ac ölçümler iletkenliğin

$$\sigma_{a.c} = A\omega^s \quad (II)$$

ifadesiyle açıklanabileceğini göstermiştir. Burada A bir sabit, ω açısal frekans, s ise filmdeki iletim mekanizmasının belirlenmesinde belirleyici olan bir parametredir. Kuantum Mekaniksel Tünelleme (KMT) modeli s parametresinin sıcaklıktan bağımsız ve yaklaşık olarak 0.8 gibi sabit bir değere sahip olması gerektiğini söylerken bağlaşımlı engel hoplama modeli, s parametresinin sıcaklığa bağlı olması gerektiğini ve s’nin sıcaklığa bağlılığının

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_{OB} + kT \ln(\omega\tau_0)} \quad (III)$$

şeklinde olması gerektiğini söyler. Burada, k Boltzman sabiti, T sıcaklık, W_{OB} optik band aralığı, ω açısal frekans, τ_0 ise durulma zamanıdır. Diğer sıcaklıklar içinde benzer davranışlar gözlemlenmiştir.



Şekil 6.15 Filmlerin oda sıcaklığında ölçülen dc iletkenliklerinin frekansa bağılılığı

Ac iletim mekanizmasının anlaşılması için frekansın üssü olan s parametresinin sıcaklıkla değişimi incelendi. s parametresinin değeri $\ln f - \ln \sigma_{ac}$ grafiklerinin eğiminden hesaplandı ve tüm bileşikler için s parametresinin sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu gözlemlendi. s parametresinin tüm bileşikler için artan sıcaklıkla azaldığı bulundu. KMT modeli sıcaklıktan bağımsız ve sabit bir s değeri öngörür, dolayısıyla bizim sonuçlarımız KMT modeli ile açıklanamaz. s parametresinin sıcaklığa bağılılığı ac iletiminin hoplama mekanizmasına uygun olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu modelde ac iletkenlik

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi^2 N^2}{12} \omega R_{\omega}^6$$

ifadesi ile verilir. Bu modele göre, frekansın üssü olan s parametresi ise

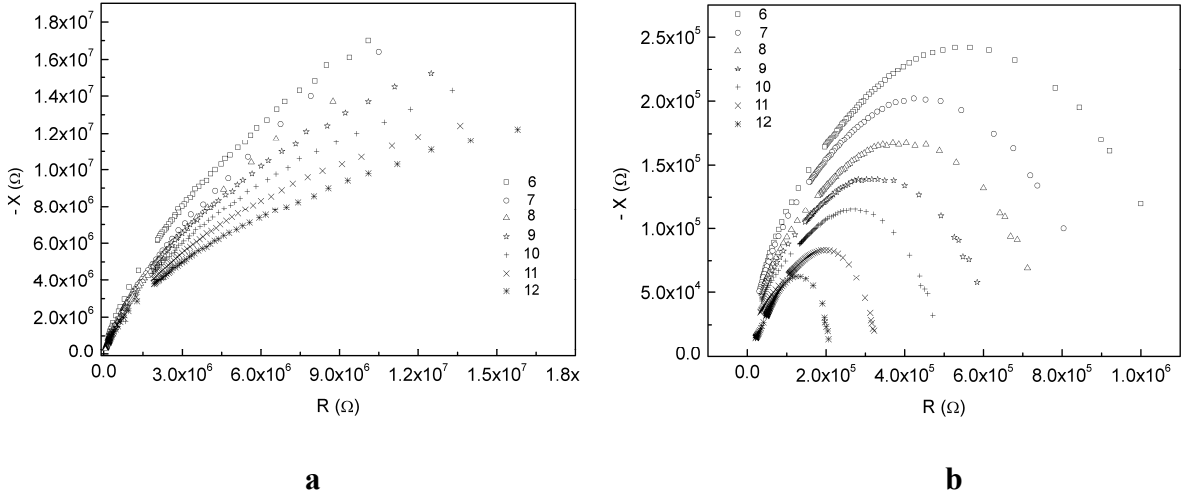
$$s = 1 - \frac{6kT}{W_{OB} + kT \ln(\omega\tau_0)}$$

ifadesi ile verilir. Sonuç olarak;

Ac iletkenlik ölçümlerinden elde edilen verilerin analizinden, tüm bileşikler için s parametresinin artan sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. Bu sonuç, her bileşik için ölçüm yapılan sıcaklık ve frekans aralığı için ac yük iletim mekanizmasının bağlaşımlı engel hoplama modeline uygun olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Filmlerin 40 Hz ile 100 kHz frekans aralığında ve farklı sıcaklıklarda empedans spektrumları ölçüldü. Ölçülen empedans spektrumlarının sıcaklığa bağlı olarak büyük değişimler gösterdiği bulundu. Düşük sıcaklıklarda 1/4 daire dilimi şeklinde eğriler elde edilirken yüksek sıcaklıklarda bu eğrilerin tam bir yarım daireye dönüştüğü görüldü (Şekil 6.16 a ve 6.16 b).

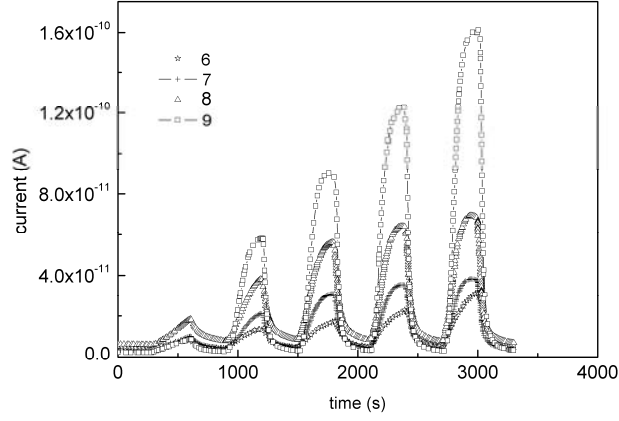
Bu şekildeki bir empedans spektrumu, empedansın daha çok kapasitif olduğu anlamına gelir. Yüksek sıcaklıklarda gözlenen yarım dairelerin yarıçaplarının da ftalosyaninlerin moleküler yapılarına bağlı olarak farklı olduğu görüldü. Belirli bir sıcaklık için, en büyük yarıçaplı yarım daire **6** numaralı bileşik için elde edilirken **12** numaralı bileşik için en küçük yarıçaplı yarım daire elde edildi. Empedans spektrumunun tek bir yarım daireden oluşması film içerisindeki elektriksel olaylara katkının büyük oranda bulk maddeden geldiğinin göstergesidir.



Şekil 6.16 a) Oda sıcaklığında ölçülen empedans spektrumu b) 400 K' de ölçülen empedans spektrumu

Gaz Algılama Özellikleri

Bu çalışma çerçevesinde sentezlenen değişik moleküler yapılara sahip ftalosyanin ince filmlerin kloroform, aseton, karbon tetraklorür ve tolüen gibi değişik uçucu organik buharlarına duyarlılıkları test edildi. Malzemelerin uçucu organik buharlarına duyarlılıkları oda sıcaklığında ve her bir organik buharının 4 farklı konsantrasyonu için test edildi. Algılayıcı malzemelerin gaz algılama özellikleri 10 dakika süreyle belirli konsantrasyondaki organik buhara maruz bırakma ve 10 dakika süreyle de kuru azot ile yıkama şeklinde gerçekleştirildi. **10, 11 ve 12** numaralı bileşiklerin test edilen hiç bir uçucu organik buharına duyarlı olmadığı **6, 7, 8 ve 9** numaralı bileşiklerin ise sadece tolüen buharına duyarlı olduğu görülmüştür. Şekil 6.17' de bu bileşiklerin 200 ile 1000 ppm konsantrasyonlarındaki tolüen buharına duyarlılıkları gösterilmiştir.



Şekil 6.17 Bileşiklerin oda sıcaklığında farklı konsantrasyonlardaki tolüen buharına duyarlılıkları

Şekil 6.17' den de görülebileceği gibi filmler organik buhara maruz bırakıldıklarında iletkenlikleri hızlı bir şekilde artmakta daha sonra iletkenliklerindeki artış nispeten yavaşlamakta ve sonuçta neredeyse bir doyum değerine ulaşmaktadır. Başlangıçtaki hızlı iletkenlik değişimi gösteriyor ki gaz molekülleri ile film yüzeyi arasındaki etkileşme yük alış-verişine dayalı bir etkileşmedir. Şayet ftalosyanin ince filmlerin p-tip yarıiletken özellik gösterdiği kabul edilecek olursa, ftalosyanin filmde film yüzeyindeki adsorpsiyon sitelerinde adsorplanan gaz moleküllerine bir elektron geçişi olmakta ve böylece ftalosyanin malzemedeki boşluk konsantrasyonu artmakta buda p-tip iletkenliğin artmasına neden olmaktadır.

Organik buhar kesilip filmlerin bulunduğu ortama kuru azot verildiğinde bu kez filmlerin iletkenlikleri hızla azalarak başlangıç değerine ulaşma eğilimi içerisinde oldukları gözlemlenmiştir. Elektriksel iletkenlikte azalmanın görüldüğü bu aşamada, adsorplanan gaz molekülleri film yüzeyinden atılmakta (desorpsiyon) dolayısıyla da filmin elektriksel iletkenliği azalmaktadır. Yine Şekil 6.17' nin dikkatlice incelenmesinden anlaşılabileceği gibi her konsantrasyondaki tolüen buharı için en büyük duyarlılığı 9 numaralı bileşiğin gösterdiği görülecektir. Sensörlerde kullanılan algılayıcı malzemelerin duyarlılığının filmin yüzey morfolojisine bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Filmin yüzey morfolojisinde filmin hazırlanma koşullarına, kullanılan altlığın cinsine ve film hazırlama esnasındaki sıcaklığı gibi birçok parametreye bağlıdır. 9 numaralı bileşiğin en büyük duyarlılığı göstermesi bu malzemelerin ince filmlerinin yüzey morfolojisinin farklı olmasına bağlanabilir.

Sonuç olarak tolüen buharının algılanmasında kullanılmak üzere algılama özellikleri test edilen bileşiklerin oda sıcaklığında, bu uçucu organik buharı algılamadaki duyarlılıklarının arzu

edilen seviyede olduğu dolayısıyla bu bileşiklerin toluen sensörü olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abdurrahmanoğlu, Ş., Altındal, A., Bulut, M. ve Bekaroğlu, Ö., (2006), “Synthesis and Electrical Properties of Novel Supramolecular Octa-Phthalocyaninato-Dicobalt(II)-Hexazinc(II) and Dicobalt(II) Dimeric-Phthalocyanine with Six Ferrocenylimin Pendant Groups”, *Polyhedron*, 25(18): 3639-3646.
- Acar, I., Bıyıklıoğlu, Z., Koca, A. ve Kantekin, H., (2010), “Synthesis, Electrochemical, in Situ Spectroelectrochemical and in Situ Electrocolorimetric Characterization of New Metal-Free and Metallophthalocyanines Substituted with 4-{2-[2-(1-Naphthyloxy)ethoxy]ethoxy} Groups”, *Polyhedron*, 29(5): 1475-1484.
- Açıkbaş, Y., Evyapan, M., Ceyhan, T., Çapan, R. ve Bekaroğlu, Ö., (2009), “Characterization and Organic Vapor Sensing Properties of Langmuir–Blodgett Film Using a new Three Oxygen-Linked Phthalocyanine Incorporating Lutetium”, *Sensors and Actuators B*, 135: 426-429.
- Ahsen, V., Yılmaz, E. ve Bekaroğlu, Ö., (1988), “Synthesis and Properties of (18-crown-6)-Bridged Phthalocyanine Network Polymers”, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 189(11): 2533-2543.
- Ali, H. ve Van Lier, J.E., (1999), “Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers”, *Chemical Reviews*, 99(9): 2379–2450.
- Altındal, A., Öztürk, Z.Z., Dabak, S. ve Bekaroğlu, Ö., (2001), “Halogen Sensing Using Thin Films of Crosswise-Substituted Phthalocyanines”, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 77(1-2): 389-394.
- Altındal, A., Abdurrahmanoğlu, Ş., Bulut, M. ve Bekaroğlu, Ö., (2005), “Charge Transport Mechanism in Bis(Double-Decker Lutetium(III) Phthalocyanine (Lu_2Pc_4) Thin Film”, *Synthetic Metals*, 150(2): 181-187.
- Anderberg, B., Bring, O.E. ve Wolbarsht, M.L., (1992), “Blinding Laser-Weapons and Humanitarian Law”, *Journal of Peace Research*, 29(3): 287-297.
- Aoudia, M., Cheng, G.Z., Kennedy, V.O., Kenney, M.E. ve Rodgers, M.A.J., (1997), “Synthesis of a Series of Octabutoxy- and Octabutoxybenzophthalocyanines and Photophysical Properties of Two Members of the Series”, *Journal of the American Chemical Society*, 119(26): 6029-6039.
- Bardin, M., Bertounesque, E., Pilchon, V., Simon, J., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., (1989), “Electrochemistry of Lutetium Crowned Ether Diphthalocyanine Films”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 271(1-2): 173-180.
- Battenberg, A., Breidt, V.F. ve Vahrenkamp, H., (1996), “Synthesis and Test of Organometallic Materials as Sensitive Layers on Quartz Microbalance Devices”, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 30(1): 29-34.
- Battisti, D., Tomilova, L. ve Aroca, R., (1992), “Spectroscopic Characterization of Rare Earth Octa-tert-butylbisphthalocyanine Complexes”, *Chemistry of Materials*, 4(6): 1323-1328.

- Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Gürek, A.G. ve Bekaroğlu, Ö., (1997), "Synthesis and Characterization of Octakis(Hydroxyl-ethylthio)-Substituted Phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, (1): 349-353.
- Bekaroğlu, Ö., (1996), "Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles", *Applied Organometallic Chemistry*, 10(8): 605-622.
- Bekaroğlu, Ö., (2000), "Synthesis of Phthalocyanines and Related Compounds", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(5): 465-473.
- Bergsten, T.L.R., Nishikawa, M.M., Baptista, D.F., Magalhaes, D.P. Ve Da Silva, M., (2009), "Decolorization of Different Textile Dyes by *Penicillium Simplicissimum* and Toxicity Evaluation After Fungal Treatment", *Brazilian Journal of Microbiology*, 40(4): 808-817.
- Bilgin, A., Yağcı, C., Mendi, A. ve Yıldız, U., (2008), "Synthesis and Characterization of New Monomeric and Polymeric Phthalocyanines", *Journal of Applied Polymer Science*, 110(4): 2115-2126.
- Binks, B.P., (1991), "Insoluble Monolayers of Weakly Ionizing Low Molar Mass Materials and Their Deposition to Form Langmuir-Blodgett Multilayers", *Advances in Colloid and Interface Science*, 34: 343-432.
- Bo, S., Tang, D., Liu, X. ve Zhen, Z., (2008), "Synthesis, Spectroscopic Properties and Electrochemistry of (2,9,16,23-Tetrasubstituted Phthalocyaninato) Erbium Complexes", *Dyes and Pigments*, 76(1): 35-40.
- Bonnett, R., (2000), *Chemical Aspects of Photodynamic Therapy*, Gordon and Breach Science Publishing, Amsterdam.
- Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907), "Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid", *Berichte der Deutschen Chemischen*, 40: 2709-2714.
- Brewis, M., Clarkson, G.J., Holder, A.M. ve McKeown, N.B., (1998), "Phthalocyanines Substituted with Dendritic Wedges: Glass-Forming Columnar Mesogens", *Chemical Communications*, 9: 969-970.
- Brewis, M., Hassan, B.M., Li, H., Makhseed, S., McKeown, N.B. ve Thompson, N., (2000), "The Synthetic Quest for 'Splendid Isolation' within Phthalocyanine Materials", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(5): 460-464.
- Calvete, M. ve Hanack, M., (2003), "A Binuclear Phthalocyanine Containing Two Different Metals", *European Journal of Organic Chemistry*, 11: 2080-2083.
- Calvete, M.J.F., Dini, D., Flom, S.R., Hanack, M., Pong, R.G.S. ve Shirk, J.S., (2005), "Synthesis of a Bisphthalocyanine and Its Nonlinear Optical Properties", *European Journal of Organic Chemistry*, 16: 3499-3509.
- Cambridge, A.N., Cook, M.J., Harrison, K.J. ve McKeown, N.B., (1991), "Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa(Alkoxyethyl)-Phthalocyanines-A New Series of Discotic Liquid Crystals", *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, 12: 3053-3058.

Camp, P.J., Jones, A.C., Neely, R.K. ve Speirs, N.M., (2002), "Aggregation of copper(II) tetrasulfonated phthalocyanine in aqueous salt solutions", *Journal of Physical Chemistry A*, 106 (44): 10725-10732.

Campbell, D. ve Collins, R.A., (1995), "Spectral Response of Monoclinic and Triclinic Lead Phthalocyanine to Nitrogen-Dioxide", *Thin Solid Films*, 261(1-2): 311-316.

Capobianchi, A., Paoletti, A.M., Pennesi, G., Rossi, G., Caminiti, R. ve Ercolani, C., (1994), "Ruthenium Phthalocyanine-Structure, Magnetism, Electrical Conductivity Properties, and Role in Dioxygen Activation and Oxygen Atom Transfer to 1- Octene, *Inorganic Chemistry*, 33(21): 4635-4640.

Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P. ve Valli, L., (1999), "Gas Sensitivity Measurements on NO₂ Sensors Based on Copper(II) Tetrakis(N-Butylaminocarbonyl)Phthalocyanine LB Films, *Langmuir*, 15(5): 1748-1753.

Ceyhan, T., Özdağ, M.A., Salih, B., Erbil, M.K., Elmalı, A. ve Özkaya, A.R., (2008), "Synthesis, Characterization, Nonlinear Absorption and Electrochromic Properties of Double-Decker Octakis(mercaptopropylisobutyl-POSS)-phthalocyaninatolanthanide(III) Complexes", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 31: 4943-4950.

Ceyhan, T. ve Bekaroğlu, Ö., (2002), "The Synthesis of New Phthalocyanines Substituted with 12-Membered Diazadioxo Macrocycles" *Monatshefte für Chemie*, 133(1): 71-78.

Chambrier, I., Swarts, J.C., Hughes, D.L. ve Cook, M.J., (2009), "Triple-Decker Cadmium Phthalocyanine Sandwich Complexes: Self-Assembled EPR Active Complexes", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13(2): 175-187.

Chauhan, S.M.S., Agarwal, S. ve Kumari, P., (2007), "Synthesis of Metal-Free Phthalocyanines in Functionalized Ammonium Ionic Liquids", *Synthetic Communications*, 37(17): 2917 – 2925.

Chen, Y., Hanack, M., Araki, Y. ve Ito, O., (2005), "Axially Modified Gallium Phthalocyanines and Naphthalocyanines for Optical Limiting", *Chemical Society Reviews*, 34(6): 517-529.

Chen, Y., Hanack, M., Blau, W.J., Dini, D., Liu, Y., Lin, Y. ve Bai, J.R., (2006), "Soluble Axially Substituted Phthalocyanines: Synthesis and Nonlinear Optical Response", *Journal of Materials Science*, 41(8): 2169-2185.

Chen, X.C., Salmon, T.R. ve McGrath, D.V., (2009), "Asymmetric Phthalocyanine Synthesis by ROMP-Capture-Release", *Organic Letters*, 11(10): 2061-2064.

Chidawanyika, W., Mack, J., Shimizu, S., Kobayashi, N. ve Nyokong, T., (2010), "Effect of Peripheral Fused Ring Substitution on the Optical Spectroscopy and Electronic Structure of Metal Phthalocyanine Complexes", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13(10): 1053-1062.

Choudhury, S., Betty, C.A., Girija, K.G. ve Kulshreshtha, S.K., (2006), "Room Temperature Gas Sensitivity of Ultrathin SnO₂ Films Prepared from Langmuir-Blodgett Film Precursors", *Applied Physics Letters*, 89(7): 1-3.

Claessens, C.G., Blau, W.J., Cook, M., Hanack, M., Nolte, R.J.M., Torres, T. ve Wohrle, D., (2001), "Phthalocyanines and Phthalocyanine Analogues: The Quest for Applicable Optical Properties", *Monatshefte Fur Chemie*, 132: 3-11.

Claessens, C.G., Gonzalez-Rodriguez, D. ve Torres, T., (2002), "Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic Compounds-Synthesis, Reactivity, and Physical Properties", *Chemical Reviews*, 102(3): 835-853.

Clarkson, G.J., McKeown, N.B. ve Treacher, K.E., (1995), "Synthesis and Characterization of Some Novel Phthalocyanines Containing Both Oligo(Ethyleneoxy) and Alkyl or Alkoxy Side-Chains – Novel Unsymmetrical Discotic Mesogens, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, 14: 1817-1823.

Clarkson, G.J., Hassan, B.M., Maloney, D.R. ve McKeown, N.B., (1996a), "Thermotropic and Lyotropic Mesophase Behavior of Some Novel Phthalocyanine-Centered Poly(oxyethylene)s", *Macromolecules*, 29(5): 1854-1856.

Clarkson, G.J., Cook, A., McKeown, N.B., Treacher, K.E. ve Ali-Adib, Z., (1996b), "Synthesis and Characterization of Mesogenic Phthalocyanines Containing a Single Poly(Oxyethylene) Side Chain: an Example of Steric Disturbance of The Hexagonal Columnar Mesophase", *Macromolecules*, 29(3): 913-917.

Cook, M.J., Dunn, A.J., Howe, S.D., Thomson, A.J. ve Harrison K.J., (1988), "Octa-Alkoxy Phthalocyanine Derivatives-Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near-Infrared", *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, (8): 2453-2458.

Cook, M.J., McKeown, N.B., Simmons, J.M., Thomson, A.J., Daniel, M.F., Harrison, K.J., Richardson, R.M. ve Roser, S.J., (1991), "Spectroscopic and X-Ray-Diffraction Study of Langmuir-Blodgett-Films of Some 1,4,8,11,15,18-Hexaalkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)-Phthalocyanines", *Journal of Materials Chemistry*, 1(1): 121-127.

Cook, M.J., (2002), "Properties of Some Alkyl Substituted Phthalocyanines and Related Macrocyces", *The Chemical Record*, 2(4): 225-236.

Dabak, S., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., (1994), "Hexakis(Alkylthio)-Substituted Unsymmetrical Phthalocyanines", *Chemische Berichte*, 127(10): 2009-2012.

De Deisbach, H. ve Von der Weid, E., (1927), "Quelques Sels Complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine", *Helvetica Chimica Acta*, 10: 886- 888.

De La Torre, G. ve Torres, T., (1997), "Synthesis and Characterization of Highly Conjugated Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1: 221-226.

De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F. ve Torres, T., (1998), "Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications", *Journal of Materials Chemistry*, 8(8): 1671-1683.

Del Rey, B., Keller, U., Torres, T., Rojo, G., Agullo-Lopez, F., Nonell, S., Marti, C., Brasselet, S., Ledoux, I. ve Zyss, J., (1998), "Synthesis and Nonlinear Optical, Photophysical, and Electrochemical Properties of Subphthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, 120: 12808-12817.

De Saja J.A. ve Rodríguez-Méndez, M.L., (2005), "Sensors Based on Double-Decker Rare Earth Phthalocyanines", *Advances in Colloid and Interface Science*, 116(1-3): 1-11

Dinçer, H.A., Gül, A. ve Koçak, M.B., (2004), "A Novel Route to 4-chloro-5-alkyl Phthalonitrile and Phthalocyanines Derived from It", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 8(10): 1204-1208.

Dinçer, A.K., Koçak, B.M. ve Hamuryudan, E., (2005), "Alkil Ftalodinitril Türevlerinin Sentezi ve Ftalosiyanınlarının Hazırlanması", *İTÜ Dergisi/c Fen Bilimleri*, 3(1): 88-96.

Dogo, S., Germain, J.P., Maleysson, C. ve Pauly, A., (1992), "Interaction of NO₂ with Copper Phthalocyanine Thin Films 2: Application to Gas Sensing" *Thin Solid Films*, 219(1-2): 251-256.

Dominguez, D.D., Snow, A.W., Shirk, J.S. ve Pong, R.G.S., (2001), "Polyethyleneoxide-Capped Phthalocyanines: Limiting Phthalocyanine Aggregation to Dimer Formation", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 5(7): 582-592.

Drechsler, U., Hanack, M., Atwood, J.L., Davies, J.E.D., Macnicol, D.D. ve Vögtle, F., (1996), In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, 9, Pergamon, Oxford.

Dubinina, T.V., Ivanov, A.V., Borisova, N.E., Trashin, S.A. ve Gurskiy, S.I., (2010), "Synthesis and Investigation of Spectral and Electrochemical Properties of Alkyl-Substituted Planar Binuclear Phthalocyanine Complexes Sharing a Common Naphthalene Ring", *Inorganica Chimica Acta*, 363: 8: 1869-1878.

Dulog, L. ve Gittinger, A., Roth, S. ve Wagner, T., (1993), "Synthesis and Characterization of Poly[2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(Dodecyloxycarbonyl) Phthalocyaninatogermoxane", *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 194(2): 493-500.

Durmuş, M., (2004), *Yeni Tip Periferal ve Non-Periferal Alkoksü Süstitüe Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması*, Doktora Tezi, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü (yayımlanmamış).

Durmuş, M., Ayhan, M.M., Gürek, A.G. ve Ahsen, V., (2008), "Peripherally Alpha(a)-Substituted Novel Phthalocyanines", *Dyes and Pigments*, 77(3): 570-577.

Durmuş, M. ve Ahsen, V., (2010), "Water-Soluble Cationic Gallium(III) and Indium(III) Phthalocyanines for Photodynamic Therapy", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 104(3): 297-309.

Durmuş, M., Yeşilot S., Coşut, B., Gürek, A.G., Kılıç, A. ve Ahsen, V., (2010), "Comparison of Photophysicochemical Properties of Hexaphenoxycyclotriphosphazanyl-Substituted Metal-Free, Mono- and Bis-Lutetium Phthalocyanines", *Synthetic Metals*, 160(5-6): 436-444.

Duro, J.A., De LaTorre, G., Barbera, J., Serrano, J.L. ve Torres, T., (1996), "Synthesis and Liquid Crystal Behaviour of Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines Substituted with Long-Chain Amide Groups", *Chemistry of Materials*, 8(5): 1061-1066.

Eberhardt, W. ve Hanack, M., (1997), "Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines", *Synthesis-Stuttgart*, 1: 95-100.

- Eberhardt, W. ve Hanack, M., (1998), Synthesis of Hexadecaalkyl-Substituted Metal Phthalocyanines, *Synthesis*, 12: 1760-1764.
- Emmelius, M., Pawlowski, G. ve Vollman, H.W., (1989), "Materials for Optical Data Storage", *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 28(11): 1445-1471.
- Engel, M.K., Bassoul, P., Bosio, L., Lehmann, H., Hanack, M. ve Simon, J., (1993), "Mesomorphic Molecular Materials-Influence of Chain-Length on the Structural Properties of Octa-Alkyl Substituted Phthalocyanines", *Liquid Crystals*, 15(5): 709-722.
- Ercolini, C., Floris, B., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1993), *Phthalocyanines In Properties and Applications 2*, VCH, New York.
- Erdik, E. (2007), *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Erdoğan, A. ve Nyokong, T., (2010), "Novel, Soluble, FluXoro Functional Substituted Zinc Phthalocyanines; Synthesis, Characterization and Photophysicochemical Properties", *Dyes and Pigments*, 86 (2): 174-181.
- Fernandez-Lazaro, F., Torres, T., Hauschel, B. ve Hanack, M., (1998), "Hemiporphyrines as Targets for the Preparation of Molecular Materials: Synthesis and Physical Properties", *Chemical Reviews*, 98(2): 563-575.
- Filippova, T.V., Kuznetsov M.V., Blyumberg, E.A. ve Milaeva, E.R., (1995), "Comparison of the Mechanisms of Homogeneous and Heterogeneous Hydroperoxide Decomposition in the Presence of Iron Phthalocyanines", *Kinetics and Catalysis*, 36(2): 218-221.
- Ford, W.E., Rodgers, M.A.J., Schechtman, L., Sounik, J.R., Rihter, B.D. ve Kenney, M.E., (1992), "Synthesis and Photochemical Properties of Aluminum, Gallium, Silicon and Tin Naphthalocyanines", *Inorganic Chemistry*, 31(16): 3371-3377.
- Fox, M.A., Grant, J.V., Melamed, D., Torimoto, T., Liu, C.Y. ve Bard, A., (1998), "Effect of Structural Variation on Photocurrent Efficiency in Alkyl-Substituted Porphyrin Solid-State Thin Layer Photocells", *Chemistry of Materials*, 10(7): 1771-1776.
- Fu, S.H., Fang K.J., Zhang X., Jiang, X., Tian, A.L. ve Wang, C.X., (2008), "Preparation of Waterborne Nanoscale Pigment Dispersions for Formulation of Ink Jet Inks", *Journal of Imaging Science and Technology*, 52(5): 500-505.
- Fujiki, M. ve Tabei, H., (1988), "Preparation and Electrical Properties of Lightly Substituted Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films", *Langmuir*, 4(2): 320-326.
- Fukuda, T. ve Kobayashi, N., (2004), "A Colormap Analysis Method for Visual Presentation of the Skeletal Deformations of Phthalocyanine Derivatives", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 8(11): 1251-1257.
- Gao, Y.N., Li, R.J., Dong, S.A., Bian, Y.Z. ve Jiang, J.Z., (2010), "Bis[1,4,8,11,15,18,22,25-Octa(butyloxy)phthalocyaninato] Rare Earth Double-Decker Complexes: Synthesis, Spectroscopy, and Molecular Structure", *Dalton Transactions*, 39(5): 1321-1327.
- Gaspard, S. ve Maillard, P.H., (1987), "Structure of Tetra-tert-butylphthalocyanines-Synthesis Mechanism, *Tetrahedron*, 43(6): 1083-1090.

George, R.D. ve Snow, A.W., (1995), "Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and Tetra-Alpha-Substituted Phthalocyanines", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 32: 495–498.

George, R.D., Snow, A.W., Shirk, J.S. ve Barger, W.R., (1998), "The Alpha Substitution Effect on Phthalocyanine Aggregation", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2(1):1-7.

Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., De Rey, B., Sastre, A. ve Torres, T., (1996), "Subphthalocyanines: Preparation, Reactivity and Physical Properties", *Synthesis*, 9: 1139-1151.

Ghosez, P., Cote, R., Gastonguay, L., Veilleux, G., Denes, G. ve Dodelet, J.P., (1993), "Characterization of a Highly Photoactive Molecular Semiconductor-Oxotitanium Phthalocyanine", *Chemistry of Materials*, 5(10): 1581-1590.

Gonca, E. ve Gül, A., (2005), "Periferal Fosforlu ve Naftalenli Gruplar İçeren Porfirazinler", *İTÜ Dergisi/c Fen Bilimleri*, 3(1): 40-50.

Gregory, P., (1991), *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum: Chapter 7, New York.

Gregory, P., (1999), "Steamrollers, Sports Cars and Security: Phthalocyanine Progress Through the Ages", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3: 432-437.

Gregory, P., (2000), "Industrial Applications of Phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4: 432-437.

Guillon, D., Weber, P., Skoulios, A., Piechocki, C. ve Simon, J., (1985), "Columnar Mesophases from Metal and Metal-Free Derivatives of Phthalocyanine", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 130(3-4): 223-229.

Gunaratne, T., Kennedy, V.O., Kenney, M.E. ve Rodgers, M.A.J., (2004), "Synthesis and Excited State Dynamics of Mu-Oxo Group IV Metal Phthalocyanine Oligomers: Trimers and Tetramers", 108(14): 2576-2582.

Guo, W.T., Li, X.L. ve Wei, T.X., (2008), "Applications of Surface Plasmon Resonance Technique in Gas Sensing", *Progress in Chemistry*, 20(1): 155-162.

Gürek, A.G. ve Bekaroğlu, Ö., (1994), "Synthesis and Characterization of New Phthalocyanines Peripherally Fused to Four 13-Membered Tetrathiamacrocycles", *Helvetica Chimica Acta*, 77(6): 1616-1622.

Gürek A.G., Ahsen V., Luneau, D. ve Pecaut J., (2001), "Synthesis, Structure, Spectroscopic Properties, and Magnetic Properties of an Octakis(alkylthio)-Substituted Lutetium(III) Bisphthalocyanine", *Inorganic Chemistry*, 40(18): 4793-4797.

Gürek, A.G., Durmuş, M. ve Ahsen, V., (2004), "Synthesis and Mesomorphic Properties of Tetra- and Octa-Substituted Phthalocyanines", *New Journal of Chemistry*, 28(6): 693-699.

Gürol, I., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., (1994), "Synthesis of Tetraalkylthio-Substituted Phthalocyanines and Their Complexation with Ag(I) and Pd(II)", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 4: 497-500.

Hamuryudan, E., Bayır, Z.A. ve Bekaroğlu, Ö., (1999), "Dioxadiaza Macrocyclic- Substituted Phthalocyanines", *Dyes and Pigments*, 43(2): 77-81.

Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1993), In *Phthalocyanines Properties and Applications*, 2, VCH, New York.

Hanack, M., Renz, G., Strahle, J. ve Schmid, S., (1988), "(1,2-Naphthalocyaninato)iron(II) Compounds with Isocyanides as Axial Ligands-Crystal-Structure of an Isomer of Bis(cyclohexylisocyanide)(Naphthalocyaninato)iron(II)", *Chemische Berichte-Recueil*, 121(8): 1479-1486.

Hanack, M., Datz, A., Fay, R., Keppeler, U., Koch, J., Metz, J., Metzger, M., Schneider, O. ve Schulce, H., (1989), *Handbook of Conducting Polymers*, Skotheim.

Hanack, M., Renz, G., Strahle, J. ve Schmid, S., (1991), "Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato)iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes", *Journal of Organic Chemistry*, 56(11): 3501-3509.

Hanack, M., Schmid, G. ve Sommerauer, M., (1993a), "Chromatographic-Separation of the 4 Possible Structural Isomers of a Tetrasubstituted Phthalocyanine-Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninatonicel(II)", *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 32(10): 1422-1424.

Hanack, M., Meng, D.Y., Beck, A., Sommerauer, M. ve Subramanian, L.R., (1993b), "Separation of Structural Isomers of Tetra-Tert-Butylphthalocyaninatonicel(II)", *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1: 58-60.

Hanack, M. ve Geyer, M., (1994), "Synthesis and Separation of Structural Isomers of Tri-Tert-Butylsubphthalocyaninatophenylboron(III)", *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 19: 2253-2254.

Hanack, M. ve Lang, M., (1994), "Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related-Compounds", *Advanced Materials*, 6(11): 819-833.

Heinfling-Weidtmann, A., Reemtsma, T., Storm, T. ve Szewzyk, U., (2001), "Sulfophthalimide as Major Metabolite Formed from Sulfonated Phthalocyanine Dyes by the White-Rot Fungus *Bjerkandera Adusta*", *Fems Microbiology Letters*, 203(2): 179-183.

Henari, F., Davey, A., Blau, W., Haisch, P. ve Hanack, M., (1999), "The Electronic and Non-Linear Optical Properties of Oxo-Titanium Phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(5): 331-338.

Hu, W.P., Liu, Y.Q., Xu, Y., Liu, S.G., Zhou, S.Q., Zeng, P.J. ve Ben Zhu, D., (1999), "The Gas Sensitivity of Langmuir-Blodgett Films of a New Asymmetrically Substituted Phthalocyanine", *Sensors and Actuators B-Chemical*, 56(3): 228-233.

Huang, J.D., Jiang, X.J., Shen, X.M. ve Tang, Q.Q., (2009), "Synthesis and Photobiological Properties of Novel Silicon(IV) Phthalocyanines Axially Modified by Paracetamol and 4-Hydroxyphenylacetamide", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13(12): 1227-1232.

Humberstone, P., Clarkson, G.J., McKeown, N.B. ve Treacher, K.E., (1996), "Synthesis and Liquid Crystal Properties of Phthalocyanine Derivatives Containing Both Alkyl and Readily Oxidised Phenolic Substituents", *Journal of Material Chemistry*, 6(3): 315-322.

Jiang, J. ve Ng, D.K.P., (2009), "A Decade Journey in the Chemistry of Sandwich-Type Tetrapyrrolo-Rare Earth Complexes", *American Chemical Society*, 42(1): 79-88.

Jin, S., Cheng, G.Z., Chen, G.Z. ve Ji, Z.P. (2005), "Tuning the Maximum Absorption Wavelengths of Phthalocyanine Derivatives", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 9(1): 32-39.

John, M.S., Thomas, J., Unnikrishnan, K.P., Radhakrishnan, P., Nampoori, V.P.N. ve Vallabhan, C.P.G., (1999), "NO₂ Detection with a Fibre Optic Evanescent Wave Sensor", *Advanced Photonic Sensors and Applications*, 3897: 173-178.

Kadish K.M., Smith K.M. ve Guillard R., (2003), *The Porphyrin Handbook*, vol. 15 / *Phthalocyanines: Synthesis*, 61. Academic Press, San Diego

Kalkan, A. ve Bayır, Z.A., (2006), "Phthalocyanines with Rigid Carboxylic Acid Containing Pendant Arms", *Polyhedron*, 25(1): 39-42.

Kalkan, A. ve Bayır, Z.A., (2008), "Bifenil Süstitüentler İçeren Ftalosiyeninler", *İTÜ Dergisi/c Fen Bilimleri*, 6(1): 86-97.

Karaoğlu, P.H.R., Gül, A. ve Koçak, M.B., (2008), "Synthesis and Characterization of a New Tetracationic Phthalocyanine", *Dyes and Pigments*, 76: 231-235.

Kettle, S.F.A., (2000), *Physical Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York.

Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S. ve Osa, T., (1990), "New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogs by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines", *Journal of the American Chemical Society*, 112(26): 9640-9641.

Kobayashi, N., Ashida, T. ve Osa, T., (1992), "Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry of a Zinc Phthalocyanine with D(2H) Symmetry", *Chemistry Letters*, 10: 2031-2034.

Kobayashi, N., Nakajima, S. ve Osa, T., (1993), "Spectroscopic Comparison of Tetra-tert-butylated Tetraazaporphyrin, Phthalocyanine, Naphthalocyanine and Anthracocyanine Cobalt Complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 210(2): 131-133.

Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. ve Hino, H., (1996), "Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crown Ether Voids and Their Cation-Induced Supramolecules", *Journal of the American Chemical Society*, 118(5): 1073-1085.

Kobayashi, N., (1999a), "Phthalocyanines", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4(4): 345-353.

Kobayashi, N., (1999b), "Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subazaporphyrins, Subphthalocyanines, Subnaphthalocyanines and Related Compounds", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(6-7): 453-467.

Kobayashi, N. ve Muranaka, A., (2000), "A Mutually Perpendicular Phthalocyanine Pentamer Obtained by a One-Step Reaction", *Chemical Communications*, 19: 1855-1856.

Kobayashi, N., (2002), "Dimers, Trimers and Oligomers of Phthalocyanines and Related Compounds", *Coordination Chemistry Reviews*, 227(2): 129-152.

Komatsu, T., Ohta, K., Fujimoto, T. ve Yamamoto, I., (1994), "Chromic Materials 1. Liquid Crystalline Behaviour and Electrochromism in Bis(octakis-n-alkylphthalocyaninato)lutetium (III) Complexes", *Journal of Materials Chemistry*, 4(4): 533-536.

Koray, A.R., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., (1986), "Preparation of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 12: 932-933.

Kroenke, W.J. ve Kenney, M.E., (1964), "A Series of Phthalocyaninotin Complexes", *Inorganic Chemistry*, 3: 251-254.

Kuder J.E., (1998), "Organic Active Layer Materials for Optical-Recording", *Journal of Imaging Science*, 32(2): 51-56.

Kulaç, D., Bulut, M., Altındal, A., Özkaya, A.R., Salih, B. ve Bekaroğlu, Ö., (2007), "Synthesis and Characterization of Novel 4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy Substituted Symmetrical and Unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) Phthalocyanines", 26(18): 5432-5440.

Kulinich, V.P. ve Shaposhnikov, G.P., (2003), "Unsymmetrical Sandwich Diphthalocyanine and Similar Complexes", *Russian Journal of General Chemistry*, 73(5): 794-805.

Law, K.Y., (1993), "Organic Photoconductive Materials: Recent Trends and Developments", *Chemical Reviews*, 93(1): 449-486.

Lee, S. ve Suh, H., (1999), "Synthesis of New Soluble Subphthalocyanine Substituted with Crown Ethers", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 20(9):991-992.

Lever, A.B.P., Hempstead, M.R., Leznoff, C.C., Liu, W., Melnik, M., Nevin, W.A. ve Seymour, P., (1986), "Recent Studies in Phthalocyanine Chemistry", *Pure and Applied Chemistry*, 58(11): 1467-1476.

Leznoff, C.C. ve Hall, T.W., (1982), "The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support", *Tetrahedron Letters*, 23 (30), 3023-3026.

Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1989), *Phthalocyanines Properties and Application*, 1, VCH, Weinheim, 1-54 ve 133-289.

Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouw, B., Cerny, R.L., Seymour, P. ve Lever, A.B.P., (1991), "Syntheses of Monometallated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods", *Journal of Organic Chemistry*, 56(1): 82-90.

Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1993a), *Phthalocyanines Properties and Application*, 2, VCH, Weinheim.

Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1993b), *Phthalocyanines Properties and Application*, 3,

VCH, Weinheim.

Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1996), *Phthalocyanines Properties and Application*, 4, VCH, Weinheim.

Li, H., Marotta, D., Kim, S., Chance, B., Glickson, J.D., Busch, T.M. ve Zheng, G., (2005), "Phthalocyanine-Labeled LDL for Tumor Imaging and Photodynamic Therapy", *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 8-15.

Li, X.Y., Wang, H.X. ve Wu, H.X., (2010), "Phthalocyanines and Their Analogs Applied in Dye-Sensitized Solar Cell", *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, 135:229-273.

Linstead, R.P. ve Lowe, A.R., (1934), "Phthalocyanines V. The Molecular Weight of Magnesium Phthalocyanine", *Journal of the Chemical Society*, 28: 1031-1033.

Liu, C.Y., Pan, H.L., Fox, M.A. ve Bard, A.J., (1997), "Reversible Charge Trapping/Detrapping in a Photoconductive Insulator of Liquid Crystal Zinc Porphyrin", *Chemistry of Materials*, 9(6): 1422-1429.

Liu, C.J., Peng, C.H., Ju, Y.H. ve Hsieh, J.C., (1998) "Titanyl Phthalocyanine Gas Sensor for NO₂", *Sensors and Actuators B-Chemical*, 52(3): 264-269.

Liu, M.O., Tai, C.H. ve Hu, A.T., (2004), "The Fluorescent and Photoelectric Conversion Properties of Phthalocyanines-Perylene Tetracarboxylic Complexes", *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 165(1-3):193-200.

Liu, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M. ve Vicente, M.G.H., (2005), "Synthesis and Cellular Studies of Nonaggregated Water-Soluble Phthalocyanines", *Journal of Medicinal Chemistry*, 48(4): 1033-1041.

Lu, G., Bai, M., Li, R., Zhang, X.X., Ma, C., Lo, P.C., Ng, D.K.P. ve Jiang, J.Z., (2006), "Lanthanide(III) Double-Decker Complexes with Octaphenoxy- or Octathiophenoxypthalocyaninato Ligands - Revealing the Electron-Withdrawing Nature of the Phenoxy and Thiophenoxy Groups in the Double-Decker Complexes", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006(18): 3703-3709.

Machado, A.H.A., Soares, C.P., Da Silva, N.S. ve Moraes, K.C.M., (2009), "Cellular and Molecular Studies of the Initial Process of the Photodynamic Therapy in HEp-2 Cells Using LED Light Source and Two Different Photosensitizers", *Cell Biology International*, 33(7): 785-795.

Magdesieva, T.V., Zhukov, I.V., Tomilova, L.G., Korenchenko, O.V., Kalashnikova, I.P. ve Butin, K.P., (2006), "Electrochemical and Electrochromic Properties of Rare-Earth Metal Diphthalocyanine Complexes", *Russian Chemical Bulletin*, 50(3): 396-403.

Maiman, T.H., (1960), "Stimulated Optical Radiation in Ruby", *Nature*, 187(4736): 493-494.

Marcuccio, S.M., Svirskaya, P.I., Greenberg, S., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C. ve Tomer, K.B., (1985), "Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked Through 2-Atom and 4-Atom Bridges", *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie*, 63(11): 3057-3069.

- Martynov, A.G., Safonova, E.A., Gorbunova, Y.G. ve Tsivadze, A.Y., (2010), "Synthesis and Structure of Heteroleptic Triple-Decker Neodymium, Europium, Holmium, Erbium, and Ytterbium Crown Phthalocyaninates", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 55(3): 347-354.
- Mateiu, R., Davis, Z.J., Madsen, D.N., Molhave, K., Boggild, P., Rassmusen, A.M., Brorson, M., Jacobsen, C.J.H. ve Boisen, A., (2004), "An Approach to a Multi-Walled Carbon Nanotube Based Mass Sensor", *Microelectronic Engineering*, 73-4: 670-674.
- Metz, J., Schneider, O. ve Hanack, M., (1984), "Synthesis and Properties of Substituted (Phthalocyaninato)iron and (Phthalocyaninato)cobalt Compounds and Their Pyridine Adducts", *Inorganic Chemistry*, 23(8): 1065-1071.
- McKeown, N.B., Chambrier, I. ve Cook, M.J., (1990), "Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-Alkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl) Phthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-Hexa-Alkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)Phthalocyanines, *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions*, 1(4): 1169-1177.
- McKeown, N.B., (1998), *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge.
- McKeown, N.B., (1999), "Phthalocyanine-Containing Dendrimers", *Advanced Materials*, 11(1): 67-69.
- Miyata, T., Kawaguchi, S., Ishii, M. ve Minami, T., (2003), "High Sensitivity Chlorine Gas Sensors Using Cu-Phthalocyanine Thin Films", *Thin Solid Films*, 425(1-2): 255-259.
- Moan, J. ve Peng, Q., (2003), "An Outline of the Hundered-year History of PDT", *Anticancer Research*, 23(5A): 3591-3600.
- Mortimer, R.J., Dyer, A.L. ve Reynolds, J.R., (2006), "Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications", *Displays*, 27: 2-18.
- Moser, F.H. ve Thomas, A.L., 1983, *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, CRC. Vol I, Boca Raton: Florida.
- Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J. ve Weiss, R., (1988), "Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine", *Inorganic Chemistry*, 27(7): 1287-1291.
- Mukhopadhyay, S. ve Hogarth, C.A., (1994), "Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films", *Advanced Materials*, 6(2), 162-164.
- Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., (1992), "Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent", *Chemische Berichte-Recueil*, 125(10): 2337-2339.
- Muto, T., Temma, T., Kimura, M., Hanabusa, K. ve Shirai, H., (2000), "A New Phthalocyanine Derivative Having Peripheral 2-thienyl Substituents", *Chemical Communications*, 17: 1649-1650.

Nazlı, A. ve Gül, A., (2008), "Porfirazin Esaslı Supramoleküler Yapılar", İTÜ Dergisi/c Fen Bilimleri, 6(1): 52-61.

Nemykin, V.N., Polshyna, A.E., Borisenkova, S.A. ve Strelko, V.V., (2007), "Preparation, Characterization, and Catalytic Activity of Synthetic Carbon-Supported (Phthalocyaninato)Cobalt-Containing Complexes in Dodecane-1-thiol Oxidation Reaction", Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 264(1-2): 103-109.

Ng, D.K.P., (2003), "Dendritic Phthalocyanines: Synthesis, Photophysical Properties, and Aggregation Behavior", Comptes Rendus Chimie, 6(8-10): 903-910.

Nicholson, M.M. ve Galiardi, R.V., (1978), Phthalocyanines and Related Macrocycles, IX. SID Symp. Dig., 1978, 24 (USA).

Ogawa, K., Kinoshita, S., Yonehara, H., Nakahara, H., ve Fukuda, K., (1989), "Highly Ordered Monolayer Assemblies Of Phthalocyanine Derivatives", Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 8: 477-479.

Öztürk, R., Güner, S., Aktaş, B. ve Gül, A., (2005), "Synthesis, Characterization and EPR Studies of Supramolecular Porphyrazines", Supramolecular Chemistry, 17(3): 233-241.

Pan, N., Rintoul, L., Arnold, D.P. ve Jiang, J.Z., (2002), "Raman Spectroscopic Characteristics of Phthalocyanine and Naphthalocyanine in Sandwich-Type Phthalocyaninato and Porphyrinato Rare Earth Complexes. Part 3. The Effect of Rare Earth Ionic Size on the Raman Characteristics of Naphthalocyanine in Bis(naphthalocyaninato) Rare Earth Complexes", Polyhedron, 21(19): 1905-1912.

Peterlin, S., Drnovsek, T., Perdih, A. ve Dolenc, D., (2009), "Dyeing of Papermaking Fibers with Dyes of Various Structural Types as a Means for Fiber Surface Characterization", Acta Chimica Slovenica, 56(2): 418-425.

Petty, M.C., (1996), Langmuir-Blodgett Films, Cambridge University Pres., Cambridge.

Piechocki, C., Simon, J., Andre J.J., Guillon, D., Petit, P., Skoulios, A. ve Weber, P., (1985), Synthesis and Physicochemical Studies of Neutral and Chemically Oxidized Forms of Bis(Octaalkyloxyphthalocyaninato) Lutetium", Chemical Physics Letters, 122(1-2): 124-128.

Plaetzer, K., Krammer, B., Berlanda, J., Berr, F. ve Kiesslich, T., (2009), "Photophysics and Photochemistry of Photodynamic Therapy: Fundamental Aspects", Lasers in Medical Science", 24(2): 259-268.

Polley, R., Linssen, T.G., Stihler, P. ve Hanack, M., (1997), "Synthesis, Separation and Characterization of Naphthobenzo-Condensed Porphyrizinato Nickel(II) Complexes", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 1: 169-179.

Purcell, K.F. ve Kotz, J.C., (1977), Inorganic Chemistry, W.B. Saunders, Philadelphia.

Pushkarev, V.E., Breusova, M.O., Nefedov, S.E. ve Tomilova, L.G., (2007), "Synthesis and Structure of Europium(III) Double- and Triple-Decker Complexes with 2,3,9,10,16,17,23,24-Octabutylphthalocyanine", Mendeleev Communications, 17(4): 220-221.

Qian, H.S., Guo, H.C., Ho, P.C.L., Mahendran, R. ve Zhang, Y., (2009), "Mesoporous-Silica-Coated Up-Conversion Fluorescent Nanoparticles for Photodynamic Therapy", *Small*, 5(20): 2285-2290.

Rager, C., Schmid, G. ve Hanack, M., (1999), "Influence of Substituents, Reaction Conditions and Central Metals on the Isomer Distributions of 1(4)-Tetrasubstituted Phthalocyanines", *Chemistry-A European Journal*, 5(1): 280-288.

Rauschnabel, J. ve Hanack, M., (1995), "New Derivatives and Homologs of Subphthalocyanine", *Tetrahedron Letters*, 36(10): 1629-1632.

Rella, R., Rizzo, A., Licciulli, A., Siciliano, P., Troisi, L. ve Valli, L., (2002), "Tests in Controlled Atmosphere on New Optical Gas Sensing Layers Based on TiO₂/Metal-Phthalocyanines Hybrid System", *Materials Science & Engineering, C: Biomimetic and Supramolecular Systems*, C22(2): 439-443.

Rihter, B.D., Kenney, M.E., Ford, W.E. ve Rodgers, M.A.J., (1990), "Synthesis and Photoproperties of Diamagnetic Octabutoxyphthalocyanines With Deep Red Optical Absorbency", *Journal of the American Chemical Society*, 112(22): 8064-8070.

Robertson, J.M., (1935), "An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds", *Journal of the Chemical Society*, 29: 615-621.

Roberts, R.L., Schwich, T., Corkery, T.C., Cifuentes, M.P., Green, K.A., Farmer, J.D., Low, P.J., Marder, T.B., Samoc, M. ve Humphrey, M.G., (2009), "Organometallic Complexes for Nonlinear Optics. 45. Dispersion of the Third-Order Nonlinear Optical Properties of Triphenylamine-Cored Alkynylruthenium Dendrimers", *Advanced Materials*, 21(22): 2318-2322.

Rodriguez-Mendez, M.L., Gay, M. ve De Saja, J.A., (2009), "New Insights into Sensors Based on Radical Bisphthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13(11): 1159-1167.

Rodriguez-Morgade M.S., Claessens C.G., Medina A., Gonzalez-Rodriguez, D., Gutierrez-Puebla, E., Monge, A., Alkorta, I., Elguero, J. ve Torres, T., (2008), "Synthesis, Characterization, Molecular Structure and Theoretical Studies of Axially Fluoro-Substituted Subazaporphyrins", *Chemistry-A European Journal*, 14(4): 1342-1350.

Rojo, G., Martin, G., Aquilo-Lopez, F., Torres, T., Heckmann, H. ve Hanack, M., (2000), "Second-Harmonic Generation from Axially Substituted Indium Phthalocyanines", *Journal of Physical Chemistry B*, 104(30), 7066-7070.

Rong-Yi, Z., Xue-Qiong, Q., Yu, C. ve Shi-Xiong, Q., (2006), "Nonlinear Optical Properties of Indium Phthalocyanine Axially Grafted Polystyrene Thin Film", *Chinese Physics Letters*, 23(3): 622-624.

Sastre, A., Torres, T. ve Hanack, M., (1995), "Synthesis of Novel Unsymmetrical Monoaminated Phthalocyanines", *Tetrahedron Letters*, 36(46): 8501-8504.

Sastre, A., delRey, B. ve Torres, T., (1996), "Synthesis of Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines", *Journal of Organic Chemistry*, 61(24): 8591-8597.

Saydam, S., Yılmaz, E., Bağcı, F., Yağlıoğlu, H.G., Elmalı, A., Salih, B. ve Bekaroğlu, Ö., (2009), "Synthesis, Characterization, Electrochemical, and Optic Limiting Properties of Novel Co-II, Cu-II, and Double-Decker Lu-III Phthalocyanines", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 14: 2096-2103.

Schrauzer, G.N. ve Kohnle, J., (1964), "Coenzym B12-Modelle", *Chemische Berichte*, 97(11): 3056-3064.

Schlettwein, D., Wöhrle D. ve Jaeger, N.I., (1989), "Reversible Reduction and Reoxidation of Thin-Films of Tetrapyrazinotetraazaporphyrines", *Journal of the Electrochemical Society*, 136(10): 2882-2886.

Schlettwein, D., Kaneko, M., Yamada, A., Wöhrle, D. ve Jaeger, N.I., (1991), "Light-Induced Dioxygen Reduction at Thin-Film Electrodes of Various Porphyrins", *Journal of the Physical Chemistry*, 95(4): 1748-1755.

Schmidt-Mende, L., Fechtenkötter, A., Mullen, K., Moons, E., Friend, R.H. ve MacKenzie, J.D., (2001) "Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics", *Science*, 293(5532): 1119-1122.

Schütze, A., Pieper, N. ve Zacheja, J., (1995), "Quantitative Ozone Measurement Using a Phthalocyanine Thin-Film Sensor and Dynamic Signal Evaluation", *Sensors and Actuators B-Chemical*, 23(2-3): 215-217.

Seelan S., Agashe M.S., Srinivas D. ve Sivasanker, S., (2001), "Effect of Peripheral Substitution on Spectral and Catalytic Properties of Copper Phthalocyanine Complexes", *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 168(1-2): 61-68.

Selçukoğlu, M. ve Hamuryudan, E., (2007), "Novel Phthalocyanines with Pentafluorobenzyloxy-Substituents", *Dyes and Pigments*, 74(1): 17-20.

Serrano J.L.(ed), (1996), *Metallomesogen*, VCH: Weinheim. 160.

Seven, O., Dindar ,B. ve Gültekin, B., (2009), "Microwave-Assisted Synthesis of Some Metal-Free Phthalocyanine Derivatives and a Comparison with Conventional Methods of Their Synthesis", *Turkish Journal of Chemistry*, 33(1): 123-134.

Shahrokhian, S. ve Sourı, A., (1994), "Metalophthalocyanine Complexes as Ion-Carriers in Membrane-Selective Electrodes for Detection of Thiosalicylic Acid", *Analytica Chimica Acta*, 518:101-108.

Silver, J. ve Jassim, Q.A.A., (1988), "Reactions That Involve Collapse of the Superphthalocyanine Dioxocyclopentakis(1-iminoisindolinato)uranium(vi) to Either Phthalocyanine or Metal Phthalocyanine", *Inorganica Chimica Acta*, 144(2): 281-288.

Simon, J. ve Sirlin, C., (1989), "Mesomorphic Molecular Materials for Electronics, Optoelectronics, Iono-Electronics- Octaalkyl-Phthalocyanine Derivatives", *Pure and Applied Chemistry*, 61(9):1625-1629.

Sivanesan, A. ve John, S.A., (2010), "Highly Sensitive Electrochemical Sensor for Nitric Oxide Using the Self-Assembled Monolayer of 1,8,15,22-Tetraaminophthalocyanatocobalt(II) on Glassy Carbon Electrode", *Electroanalysis*, 22(6): 639-644.

Sleven, J., Gorller-Walrand, C. ve Binnemans, K., (2001), "Synthesis, Spectral and Mesomorphic Properties of Octa-Alkoxy Substituted Phthalocyanine Ligands and Lanthanide Complexes", *Materials Science & Engineering C*, 18(1-2): 229-238.

Snow, A.W., Griffith, J.R. ve Marullo, N.P., (1984), "Synthesis and Characterization of Heteroatom-Bridged Metal-Free Phthalocyanine Network Polymers and Model Compounds" *Macromolecules*, 17(8): 1614-1624.

Sommerauer, M., Rager, C. ve Hanack, M., (1996), "Separation of 2(3),9(10),16(17),23(24) - Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases", *Journal of the American Chemical Society*, 118(42): 10085-10093.

Soppok, R., (1979), *Ullmans Enzyklöpedia der Technischen Chemie*, Urban & Schwarzenberg, München, Bd., 18, 501.

Souto, J., Rodriguez-Mendez, M.L., De Saja-Gonzalez, J. ve De Saja, J.A., (1996), "Ac Conductivity of Gas-Sensitive Langmuir-Blodgett Films of Ytterbium Bisphthalocyanine", *Thin Solid Films*, 284: 888-890.

Stillman, M.J. ve Nyokong, T., (1989), *Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part 1: Complexes of the Dianion Pc(-2), Phthalocyanines: Properties and Applications*, Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P. (Eds), WILEY-VCH, New York, 1: 133-291.

Subbotin, N.B., Tomilova, L.G., Kostromina, N.A. ve Lukyanets, E.A., (1986), "Phthalocyanes and Related Compounds .28. Synthesis and Spectral Electrochemical Investigation of Monophthalocyanines of Rare Earth Elements", *Zhurnal Obshchei Khimii*, 56(2): 397-400.

Sugimori, T., Okamoto, S., Kotoh, N., Handa, M. ve Kasuga, K., (2000), "Phthalocyanines Obtained from Phthalonitriles with Phenyl Derivatives: A New Method for the Synthesis of the Phthalonitriles by Use of Suzuki-Coupling Reaction", *Chemistry Letters*, 10: 1200-1201.

Sun, A.H., Xiong, Z.G., Xu ve Y.M., (2006), "Adsorption and Photosensitized Oxidation of Sulfide Ions on Aluminum Tetrasulfophthalocyanine-Loaded Anionic Resin", *Journal of Molecular Catalysis A Chemical* 259: 1-6.

Şener, M.K., Koca, A., Gül, A. ve Koçak, M.B., (2007), "Synthesis and Electrochemical Characterization of Biphenyl-Malonic Ester Substituted Cobalt, Copper, and Palladium Phthalocyanines", *Polyhedron*, 26: 1070-1076.

Tian, M., Wada, T., Kimura, H. ve Sasabe, H., (1997), "Novel Asymmetrically Substituted Metallophthalocyanines for Nonlinear Optics", *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A-Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 294: 271-274.

Thomas, A.L., (1990), *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC Press, Boca Raton, Florida.

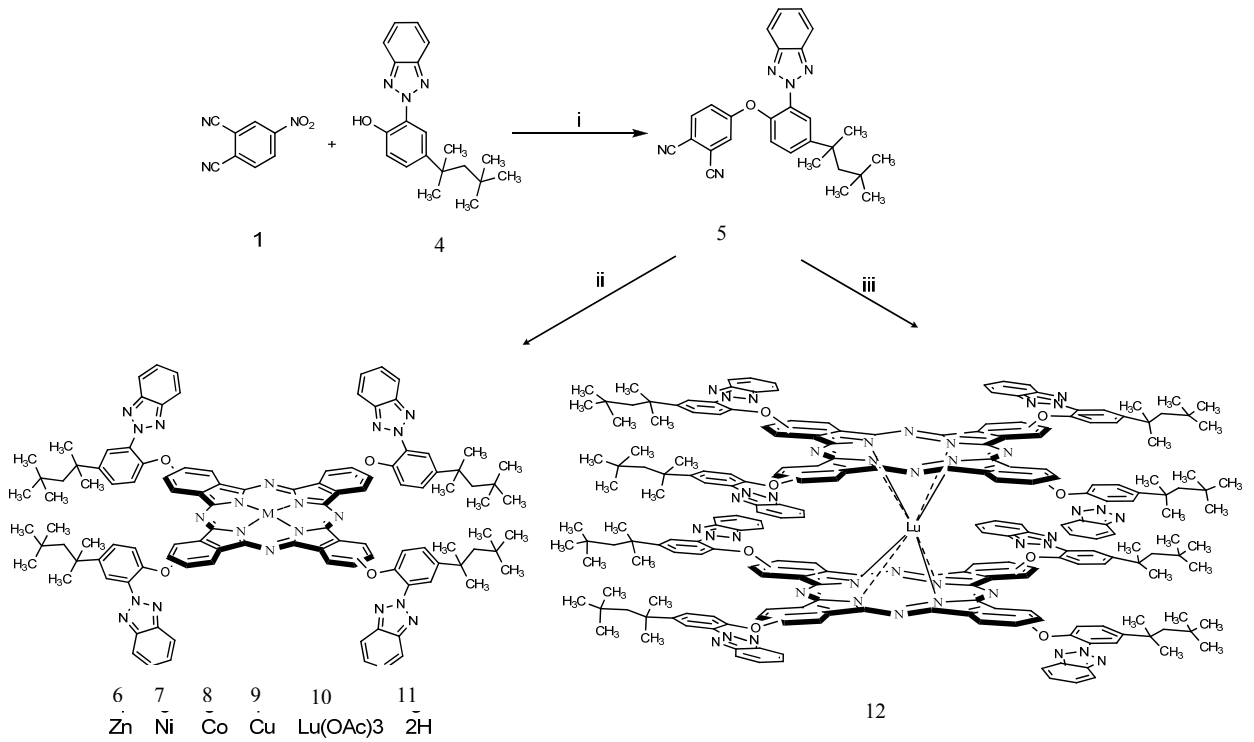
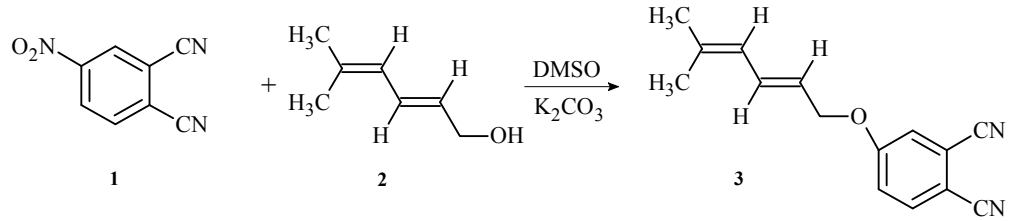
Thompson, J.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderick, W.E., Hoffman, B.M. ve Ibers, J.A., (1993), "Synthesis of High-Purity Phthalocyanines (Pc)-High Intrinsic Conductivities In The Molecular Conductors H₂(Pc)I And Ni(Pc)I", *Inorganic Chemistry*, 32(16): 3546-3553.

- Türk, H. ve Ford, W.T., (1989), "Autoxidation of 2,6-Di-tert-buthylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids", *Journal of Organic Chemistry*, 53(2): 460-462.
- Turek, P., Petit, P., Andre, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. ve Maitrot, M., (1987), "A New Series of Molecular Semiconductors - Phthalocyanine Radicals .2.", *Journal of the American Chemical Society*, 109(17): 5119-5122.
- Uchida, H., Reddy, P.Y., Nakamura, S. ve Toru, T., (2003), "Novel Efficient Method for Phthalocyanines from Phthalimides and Phthalic Anhydride with HMDS", *Journal of Organic Chemistry*, 68: 8736-38.
- Ueno L.T., Machado, A.E.H. ve Machado, F.B.C., (2009), "Theoretical Studies of Zinc Phthalocyanine Monomer, Dimer and Trimer Forms", *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 899(1-3): 71-78.
- Van De Craats, A.M., Warman, J.M., Mullen, K., Geerts, Y. ve Brand, J.D., (1998), "Rapid Charge Transport Along Self-Assembling Graphitic Nanowires", *Advanced Materials*, 10(1): 36-38.
- Van der Pol, J.F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J.C., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M. ve Drenth, W., (1990), "A Polymer with the Mesomorphic Order of Liquid Crystalline Phthalocyanine", *Macromolecules*, 23(1): 155-162.
- Wang, R., Li R., Bian, Y., Choi F., Ng D.K.P., Dou, J., Wang D., Zhu, P., Ma, C., Hartnell, R.D., Arnold, D.P. ve Jiang J., (2005), "Studies of "Pinwheel-Like" Bis[1,8,15,22-tetrakis(3-pentyloxy)-phthalocyaninato] Rare Earth(III) Double-Decker Complexes", *Chemistry A European Journal*, 11: 7351-7357.
- Weber, J.H. ve Busch, D.H., (1965), "Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4',4'',4'''- Tetrasulfophthalocyanine", *Inorganic Chemistry*, 4(4): 469-471.
- Wei, S., Huang, D., Li, L. ve Meng, Q., (2003), "Synthesis and Properties of Some Novel Soluble Metallophthalocyanines Containing The 3-Trifluoromethylphenoxy Moiety", *Dyes and Pigments*, 56(1): 1-6.
- Weiss, D.S. ve Abkowitz, M., (2010), "Advances in Organic Photoconductor Technology", *Chemical Reviews*, 100(1): 479-526.
- Weitemeyer, A., Kliesch, H. ve Wöhrle, D., (1995), "Unsymmetrically Substituted Phthalocyanine Derivatives via a Modified Ring Enlargement Reaction of Unsubstituted Subphthalocyanine", *Journal of Organic Chemistry*, 60(15): 4900-4904.
- Wilson, A. ve Wright, J.D., (1992), "Understanding and Optimizing NO₂-Sensing Using Semiconducting Phthalocyanine Films", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 211, 321-326.
- Wöhrle, D. ve Meissner, D., (1991), "Organic Solar Cells", *Advanced Materials*, 3(3): 129-38.

- Wöhrle, D., Shopova, M., Müller, S., Milev A.D., Mantareva, V.N. ve Krastev, K.K., (1993), "Liposome-Delivered Zn(II)-2,3-Naphthalocyanines as Potential Sensitizers for PDT-Synthesis, Photochemical, Pharmacokinetic and Phototherapeutic Studies", *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, 21(2-3): 155-165.
- Wöhrle, D., Benders, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Bogdahn-Rai, T., (2000), "Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(5): 491-497.
- Wöhrle, D., (2001), "Phthalocyanines in Macromolecular Phases – Methods of Synthesis and Properties of the Materials", *Macromolecular Rapid Communications*, 22(2): 68-97.
- Wrobel, D. ve Boguta, A. (2002), "Study of the Influence of Substituents on Spectroscopic and Photoelectric Properties of Zinc Phthalocyanines", *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 150(1-3): 67-76.
- Yağlıoğlu, H.G., Arslan, M., Abdurrahmanoğlu, Ş., Ünver, H., Elmalı, A. ve Bekaroğlu, Ö., (2008), "The Nonlinear Refraction and Nonlinear Absorption in 4-(4,6-diaminopyrimidin-2-ylthio) Substitued Double-Decker Lu(III) Phthalocyanine", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(1): 161-167.
- Yang, J. ve Van De Mark, M.R., (1993), "Synthesis of Binuclear Phthalocyanines Sharing a Benzene or Naphthalene Ring", *Tetrahedron Letters*, 34(33): 5223-5226.
- Yao, J.C., Yonehara, H. ve Pac, C.J. (1995), "A Convenient Synthetic Method for Pure Oxo(Phthalocyaninato)Titanium(IV) and Application to Other Metal Phthalocyanines", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 68(3): 1001-1005.
- Young, J.G. ve Onyebugu, W., (1990), "Synthesis and Characterization of Di-Substituted Phthalocyanines", *Journal of Organic Chemistry*, 55: 2155-2159.
- Yüksel, F., Atilla, D. ve Ahsen, V., (2007), "Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines" *Polyhedron* 26: 4551–4556.
- Yüksek, M., Ceyhan, T., Yağlıoğlu H.G., Elmalı, A. ve Bekaroğlu, Ö., (2008), "Trimeric Metallo-Phthalocyanines with Good Performances for Nanosecond Optical Limiting in Solution" *Optics Communications*, 281: 2970–2974.
- Zeng, W., Mao, Z., Wei, X., Li, J., Hong, Z. ve Qin, S., (2002), "Synthesis, Dioxygen Affinities and Biomimetic Catalytic Oxidation Performance of Crown Ether-tethered Schiff Base Transition-Metal Complexes", *Journal of Supramolecular Chemistry*, 2(6): 501-507.
- Zhang, Y., Qi, D.D., Jiang, J.Z. ve Sun, X., (2009), "A Novel Photochromic and Ellectrochromic Europium Tetraaza Porphyrinato and Phthalocyaninato Heteroleptic Double-Decker for Information Storage", 13(12): 1197-1205.
- Zhavnerko G. ve Marletta G., (2010), "Developing Langmuir-Blodgett Strategies Towards Practical Devices", *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Material*, 169(1-3): 43-48.
- Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. ve Bekaroğlu, Ö., (1996), "Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors", *Applied Organometallic Chemistry*, 10: 557-577.

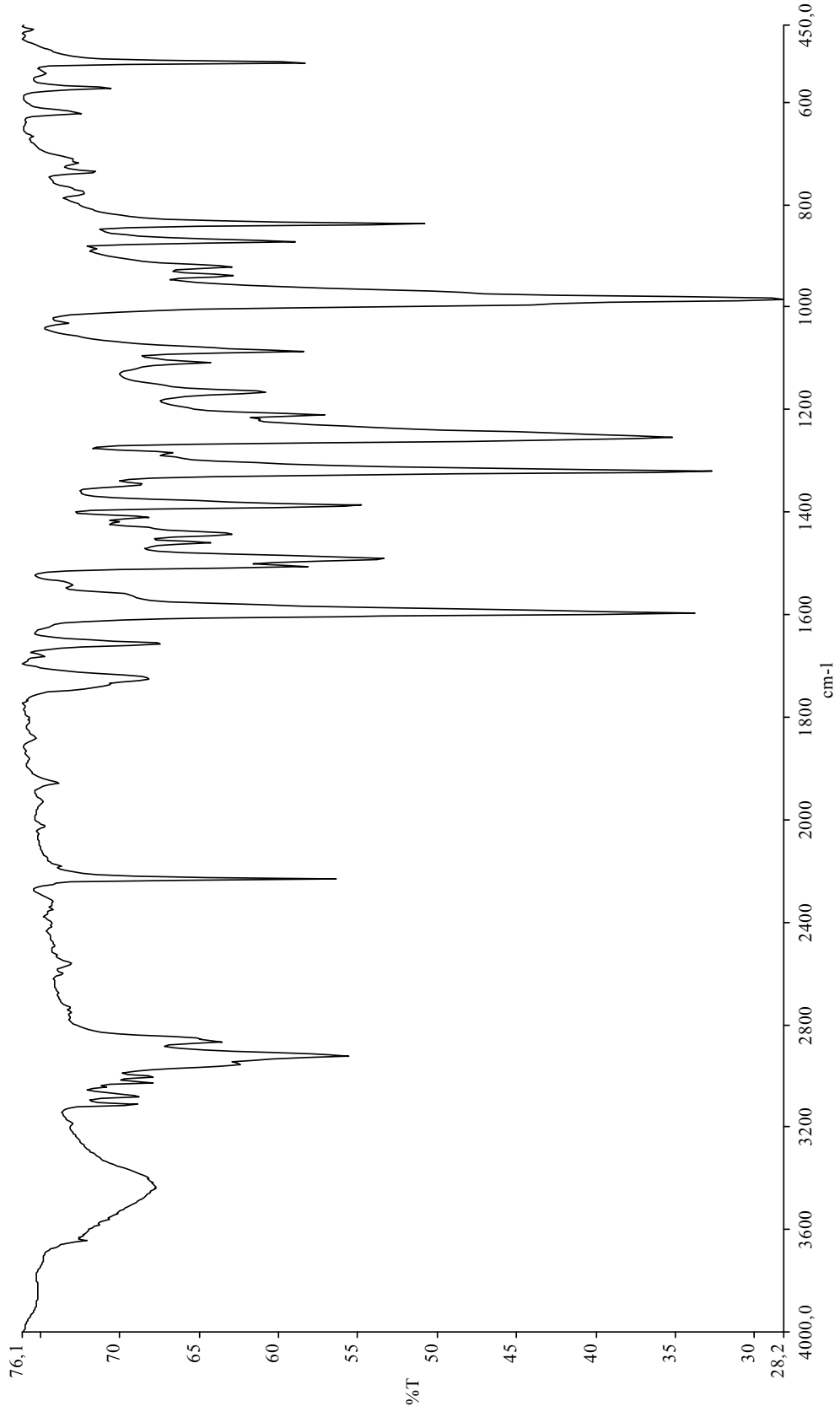
Zhu, Y.J., Huang, J.D., Jiang, X.J. ve Sun, J.C., (2006), “Novel Silicon Phthalocyanines Axially Modified by Morpholine: Synthesis, Complexation with Serum Protein and in Vitro Photodynamic Activity”, *Inorganic Chemistry Communications*, 9: 473–477.

EKLER



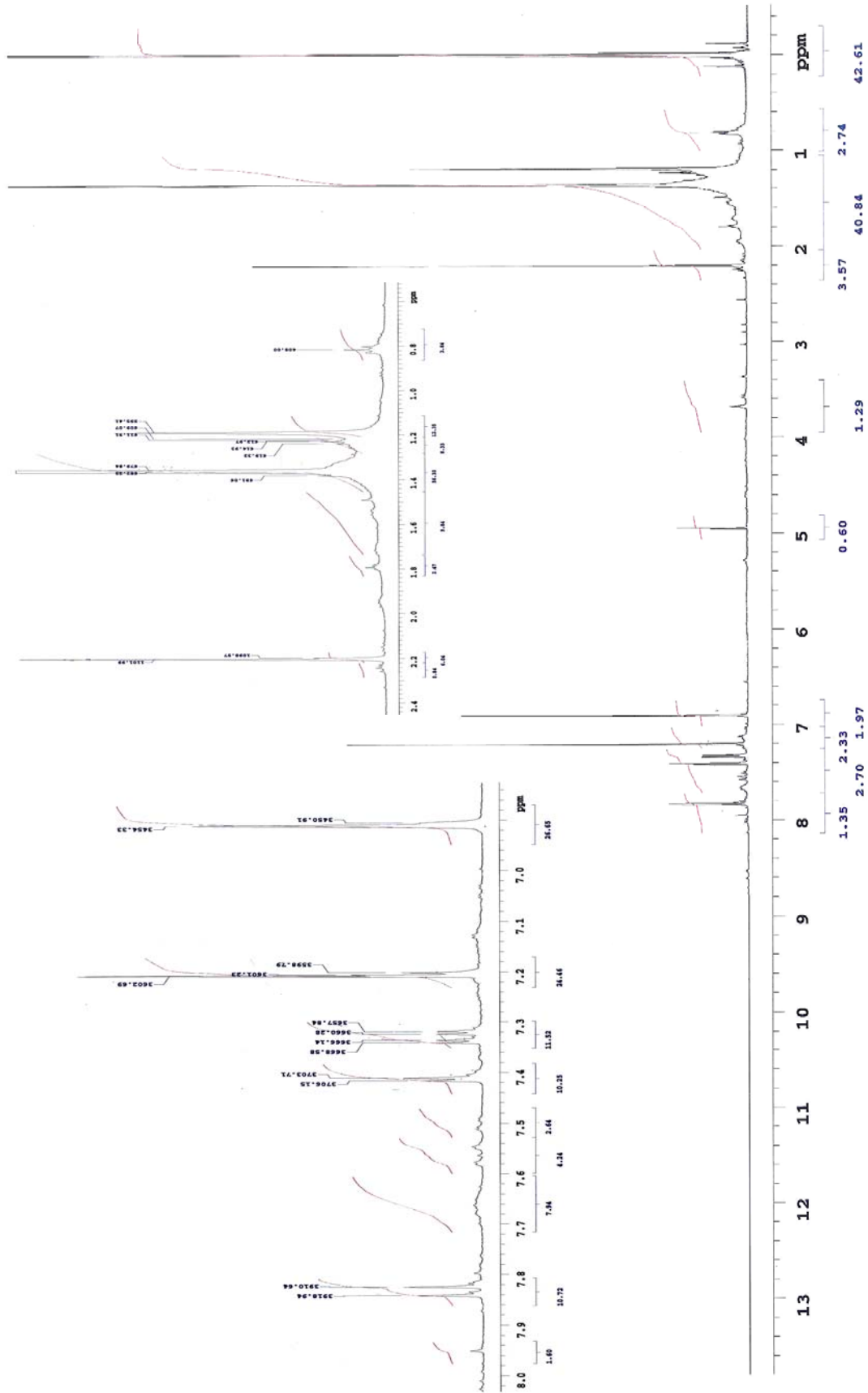
Yeni sentezlenen ftalonitril türevleri ile metallsiz, metallo ve bis ftalosiyanın kompleksleri

EK A.1

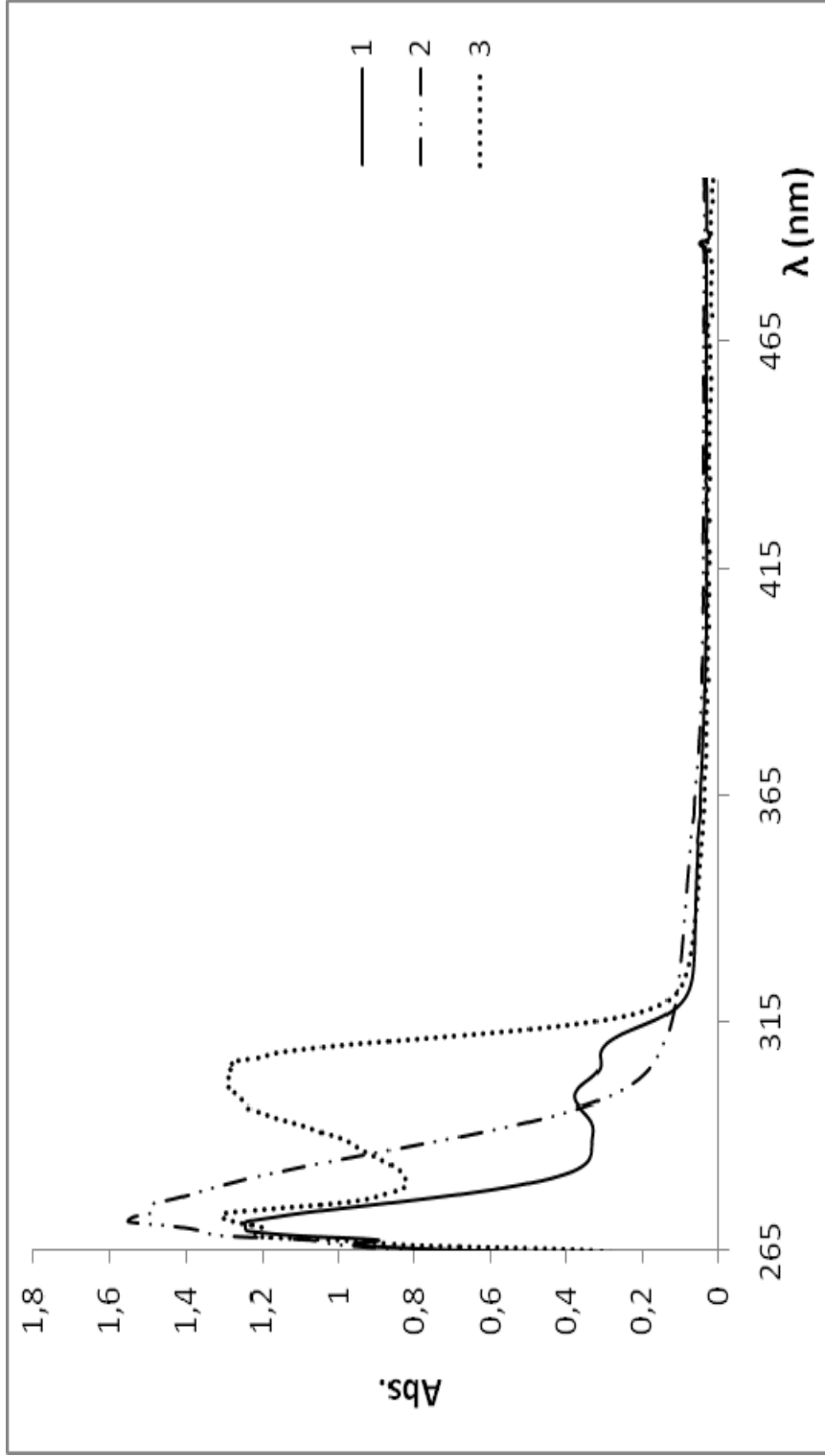


Şekil A.1 3 Bileşiğine ait IR spektrumu

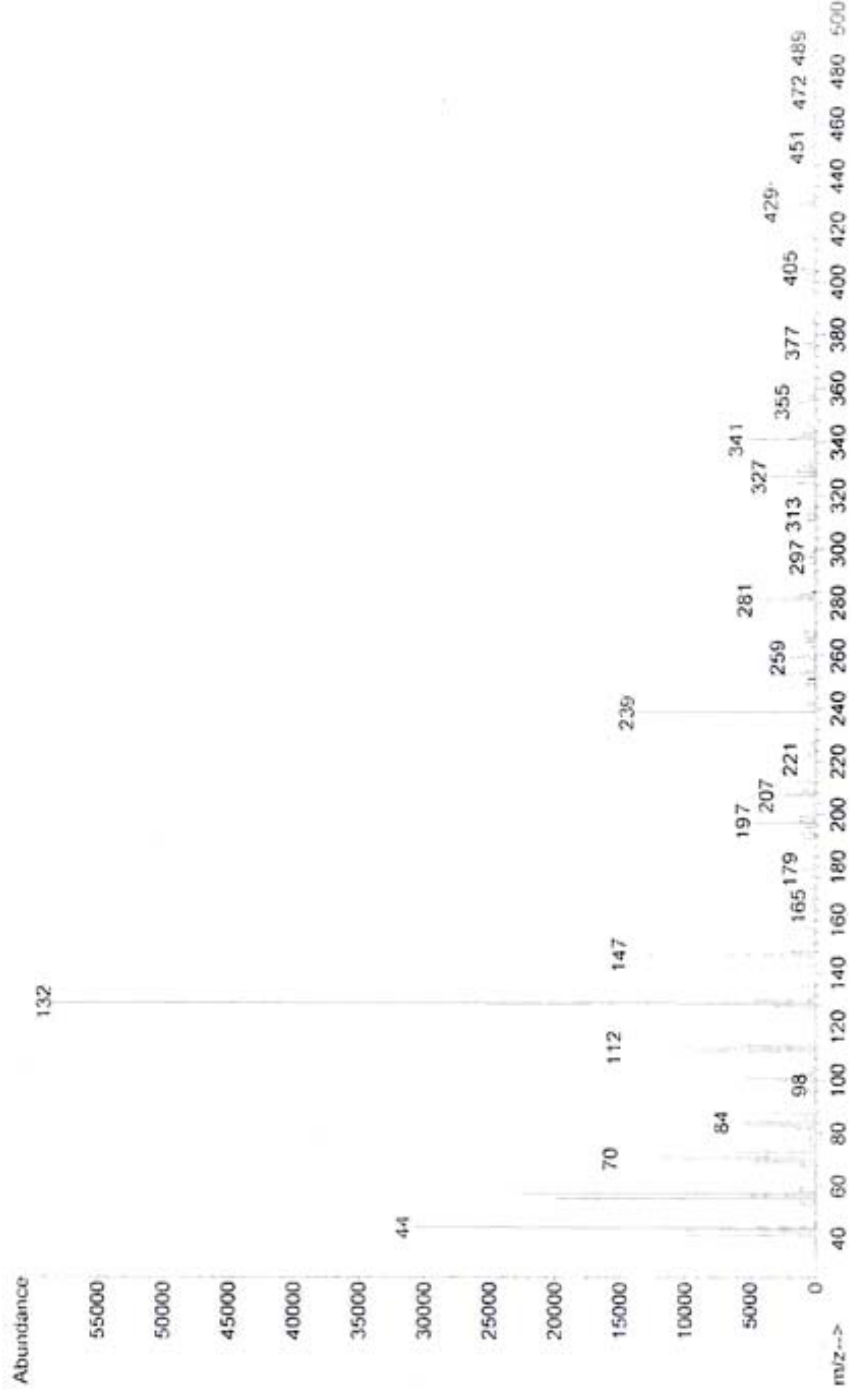
EK A.2

Şekil A.2 3 Bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

EK A.3

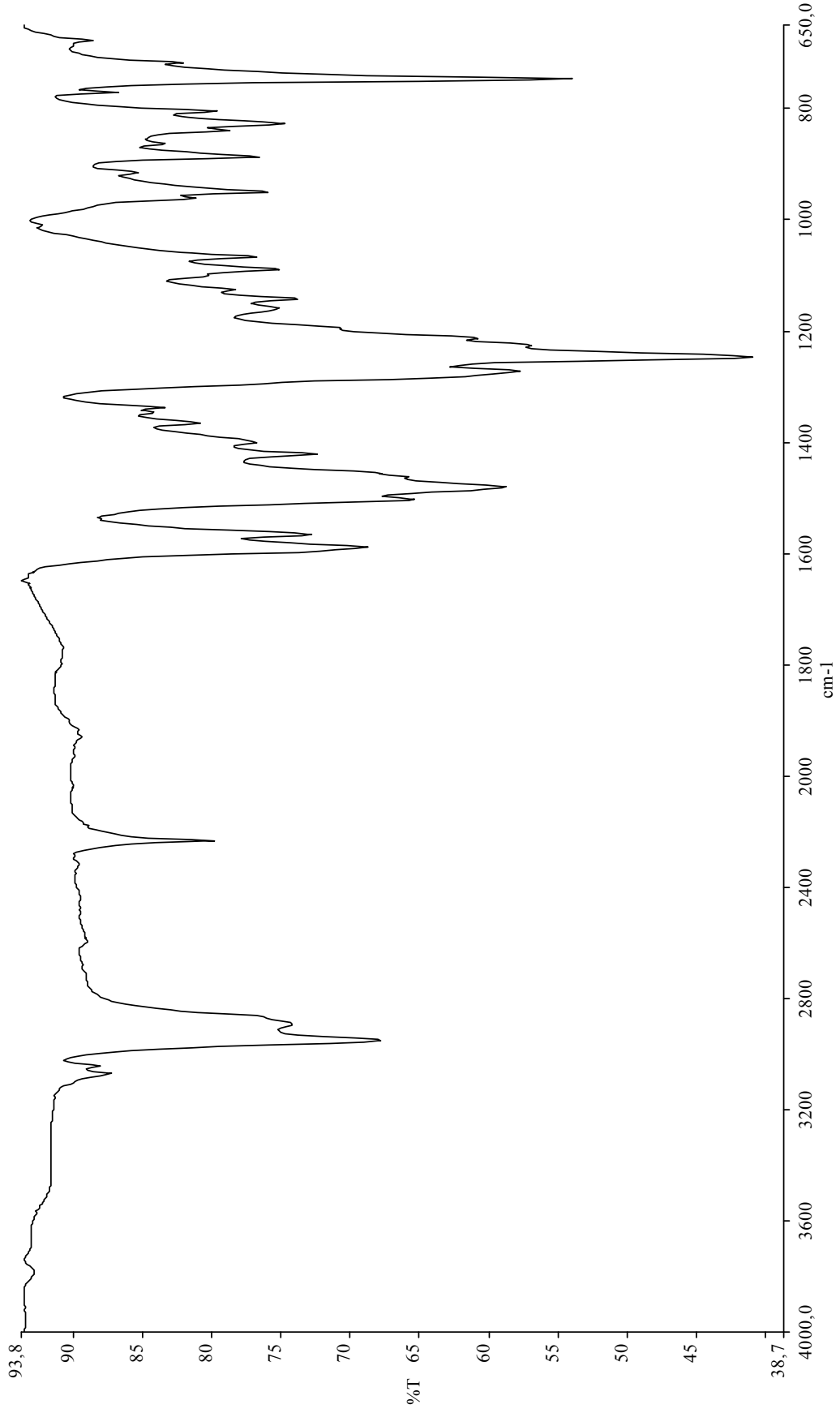
Şekil A.3 **1**, **2** ve **3** Bileşiklerine ait UV Vis spektrumları

EK A.4

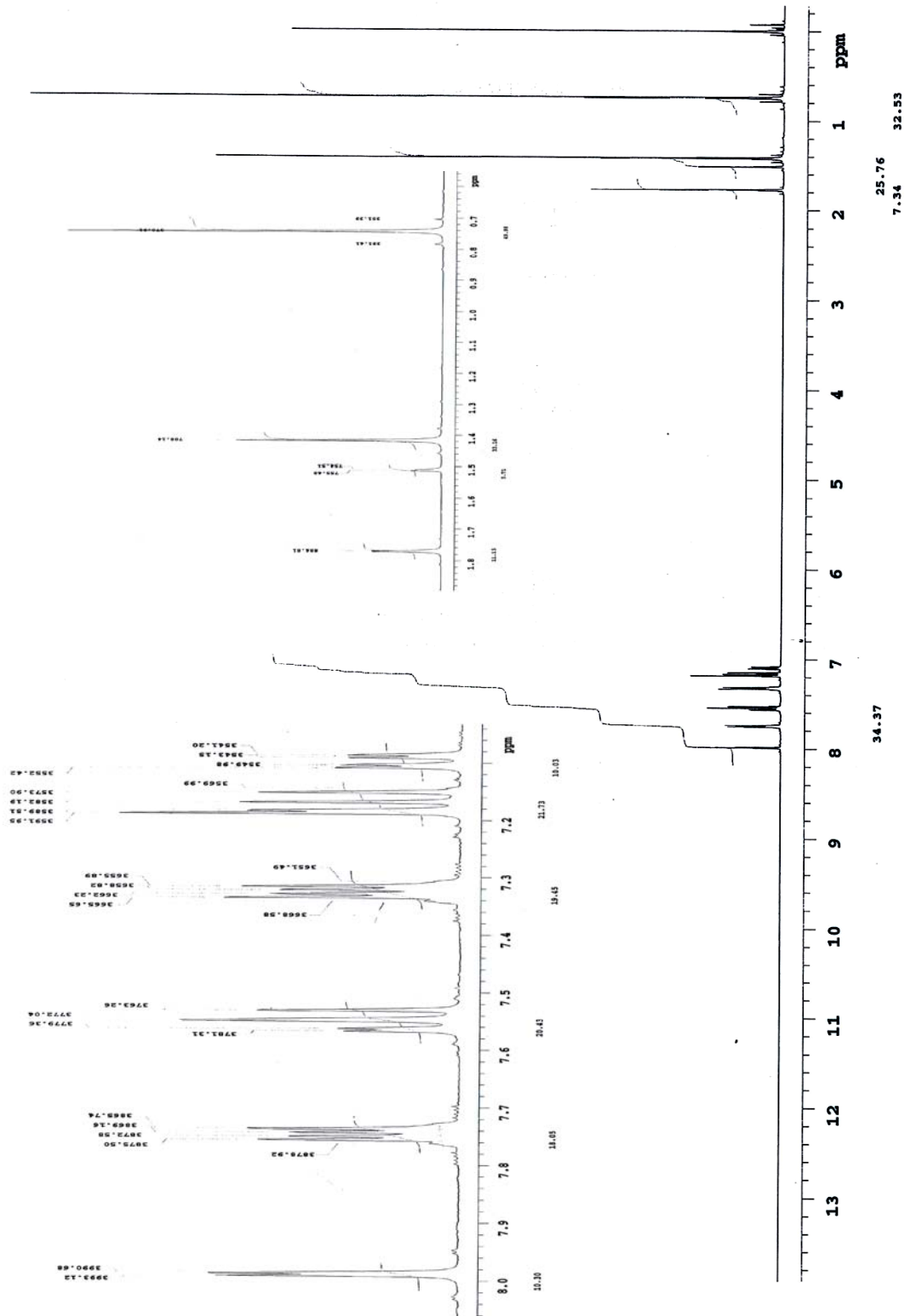


Şekil A.4 3 Bileşiğine ait GC MS kütle spektrumu

EK A.5

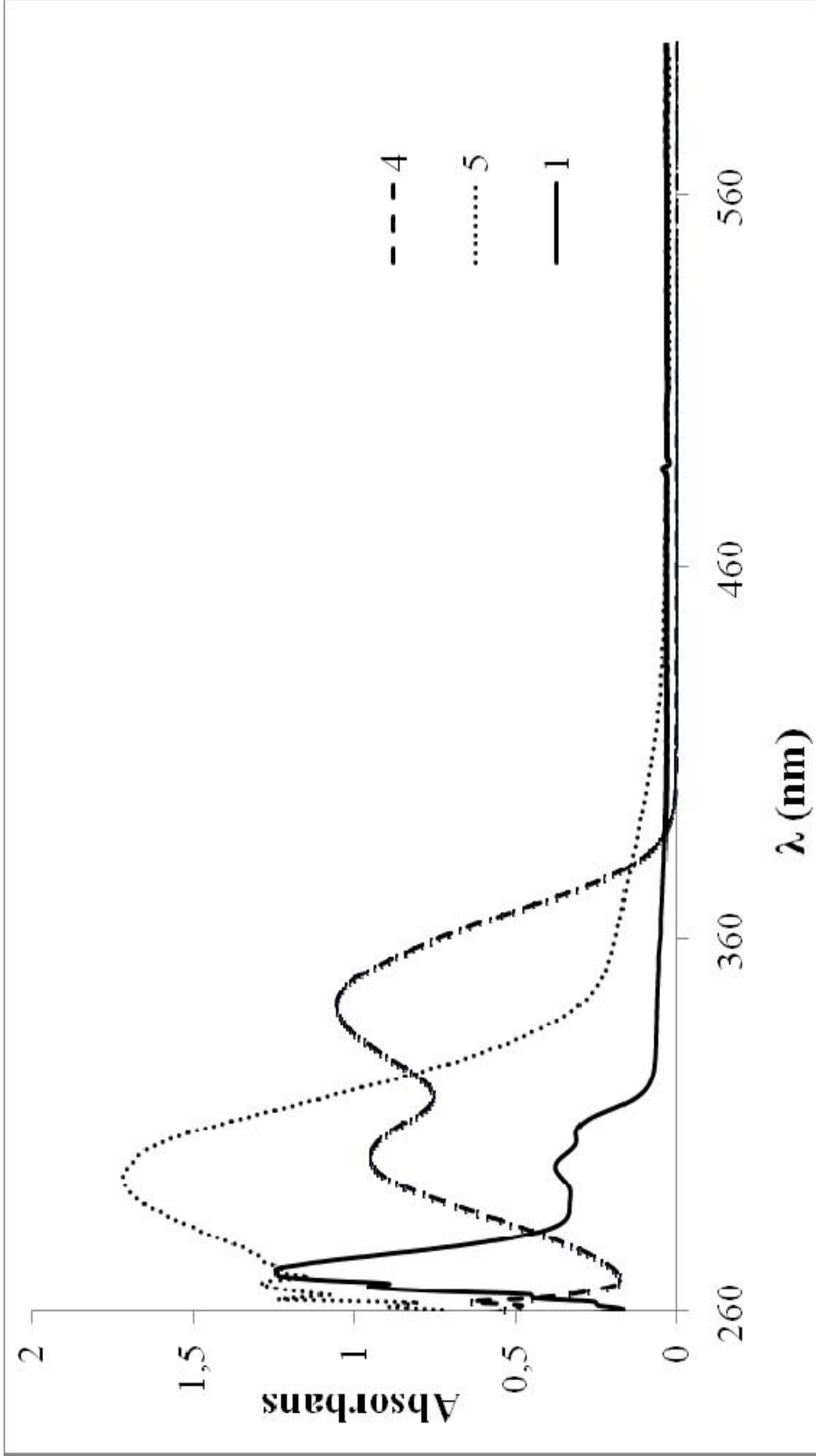


Şekil A.5 Bileşiğine ait IR spektrumu



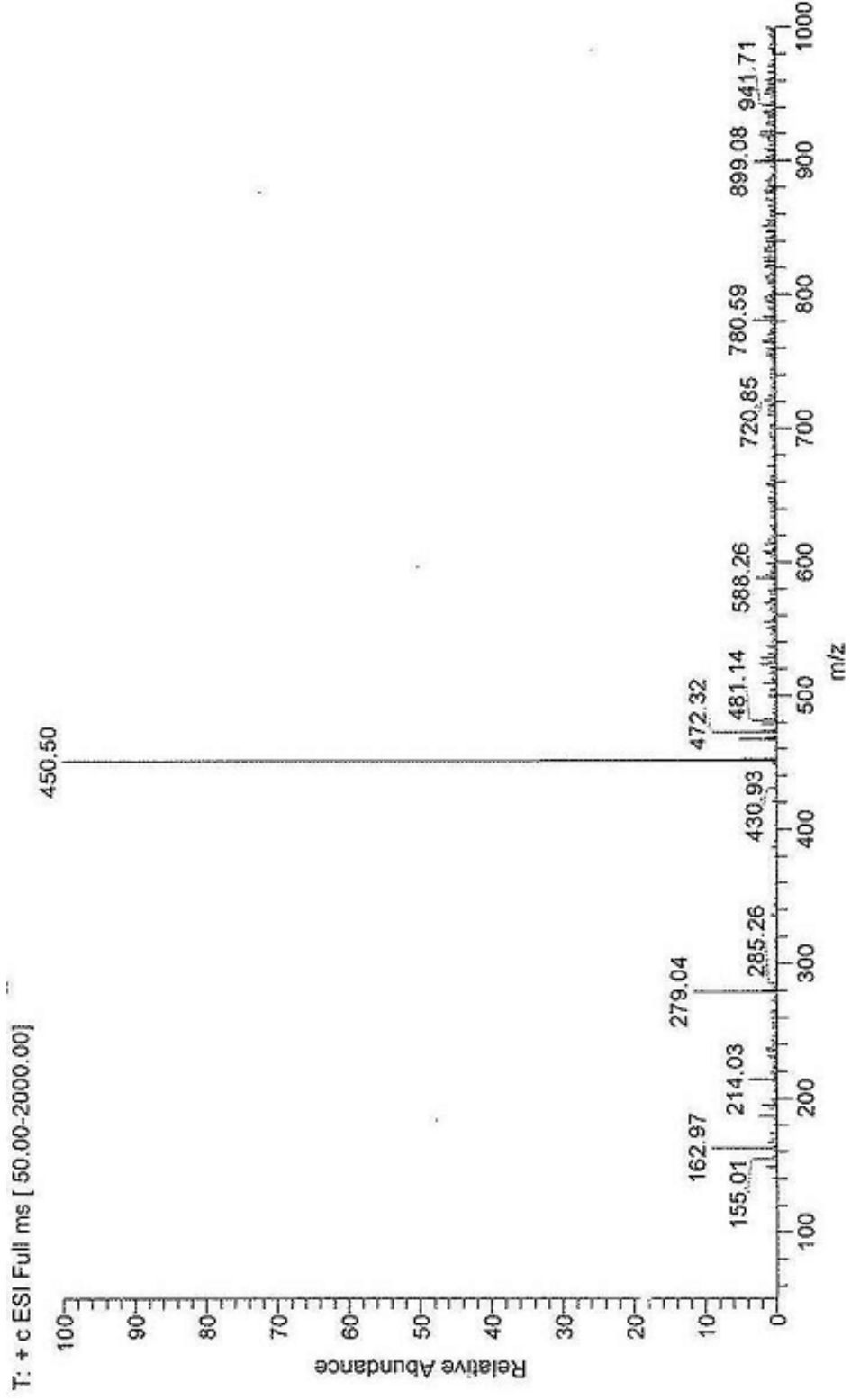
Şekil A.6 5 Bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

EK A.7



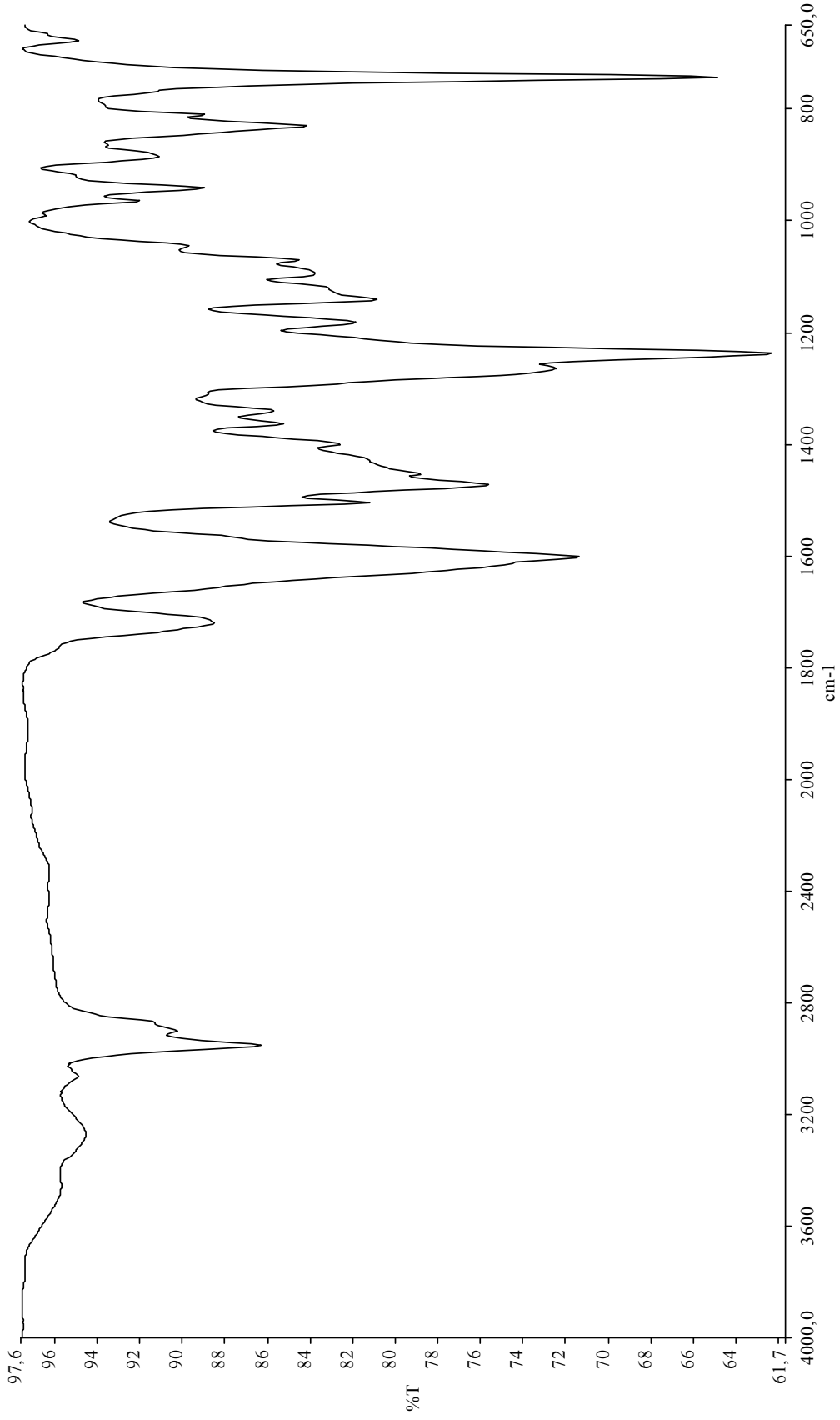
Şekil A.7 1, 4 ve 5 Bileşiklerine ait UV- Vis spektrumları

EK A.8



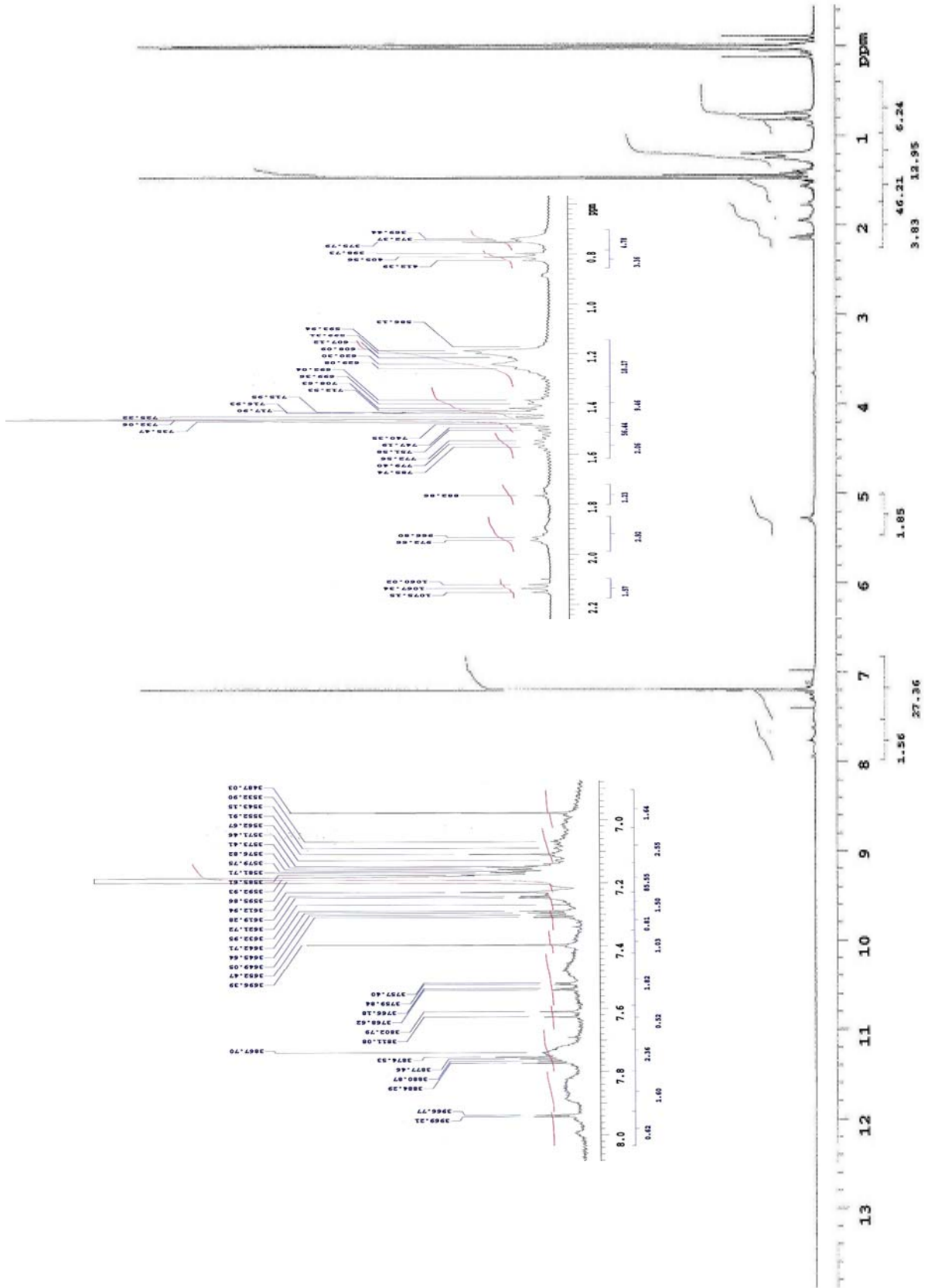
Şekil A.8 5 Bileşiğine ait ESI Full MS kütle spektrumu

EK A.9

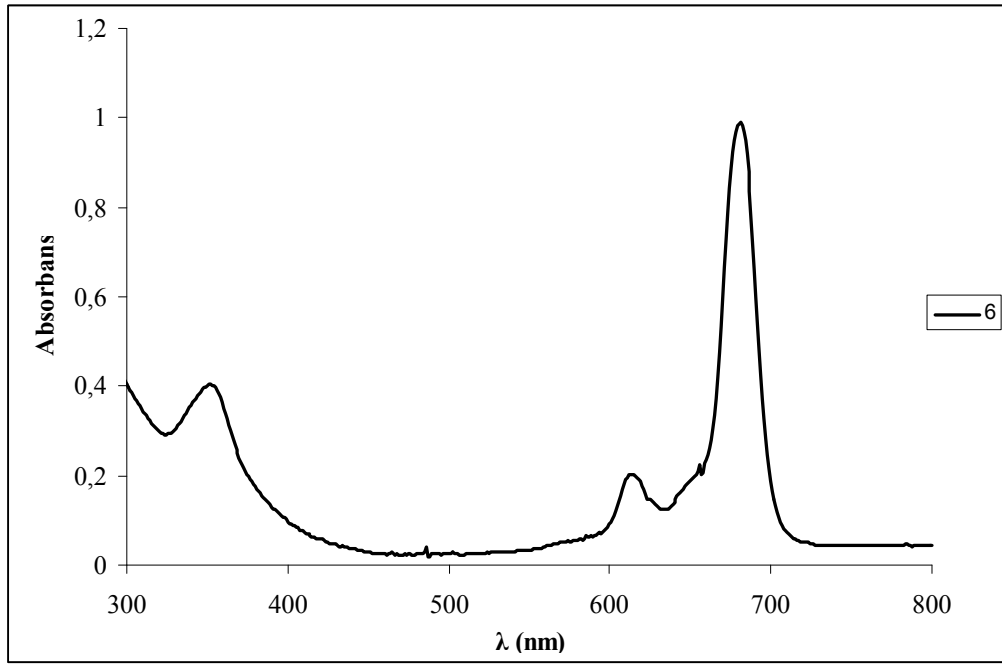


Şekil A.9 6 Bileşiğine ait IR spektrumu

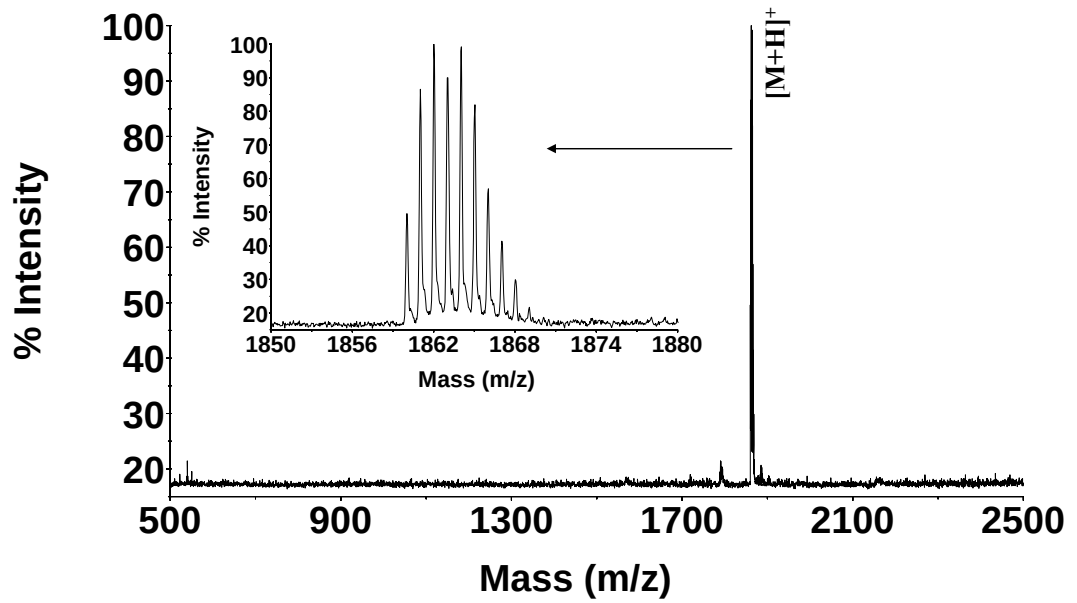
EK A.10

Şekil A.10 6 Bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

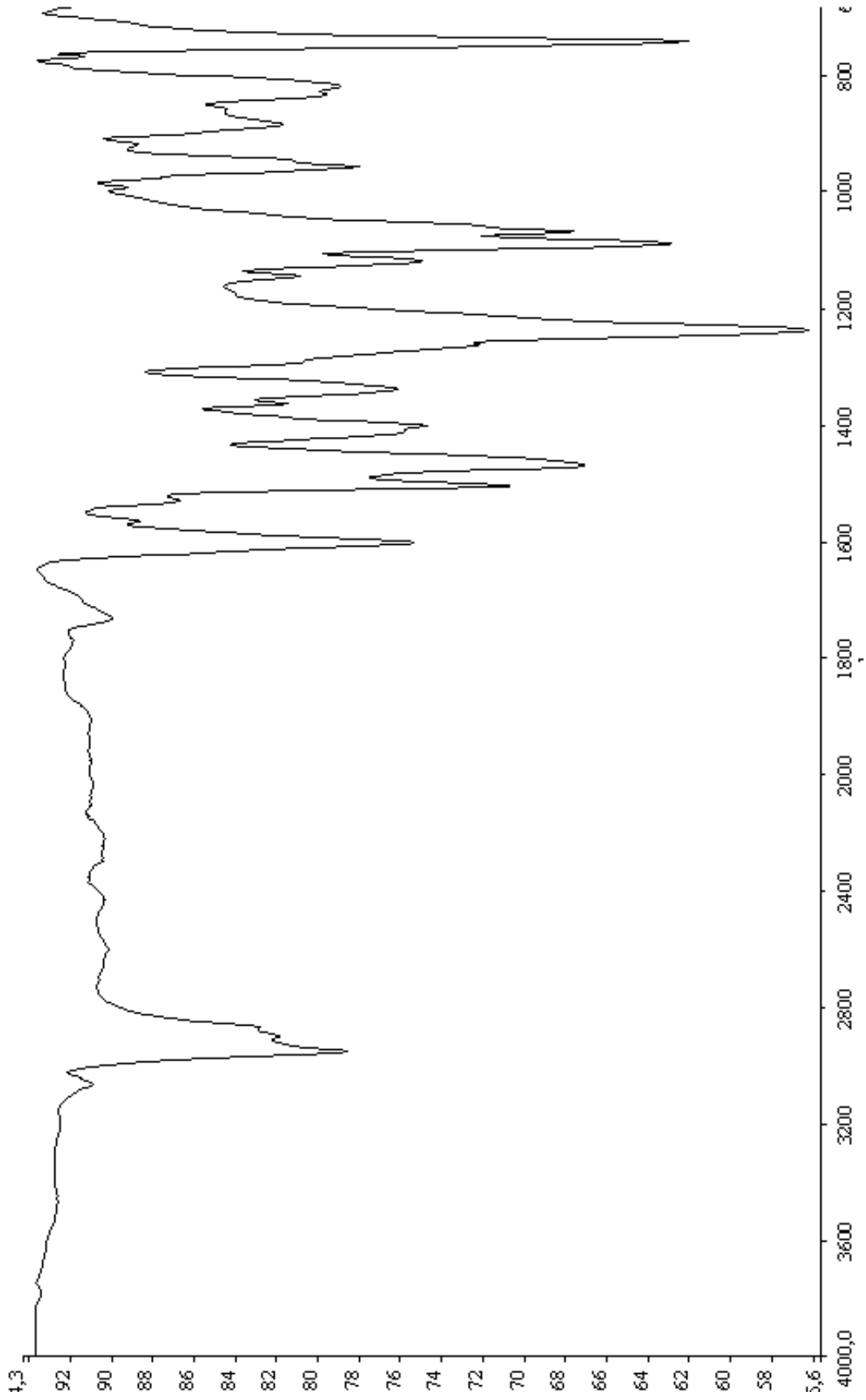
EK A.11



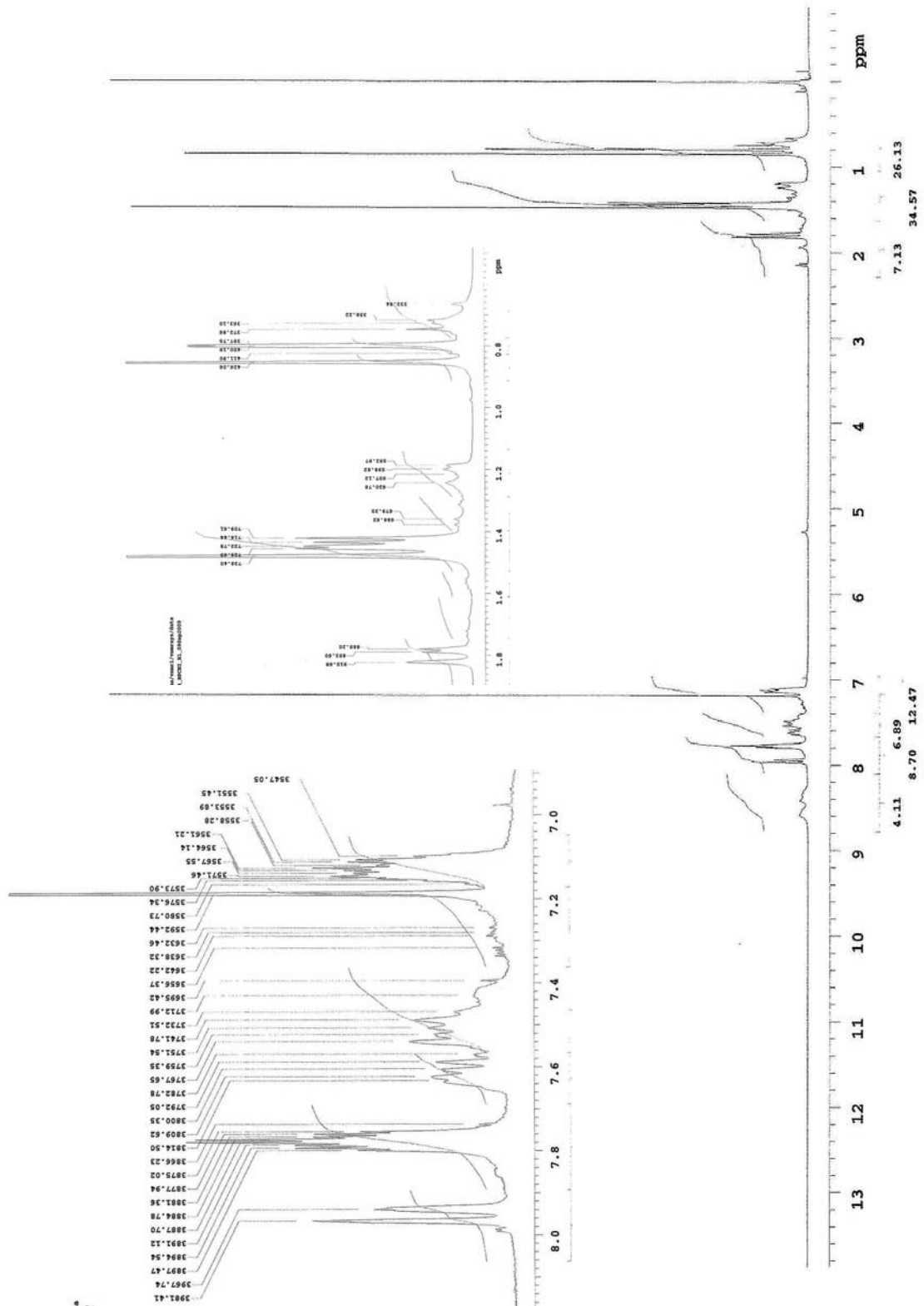
Şekil A.11 6 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

Şekil A.12 6 Bileşiğine ait MS (MALDI-TOF) kütle spektrumu
(Matriks: 2,5-dihidroksibenzoik asit)

EK A.12

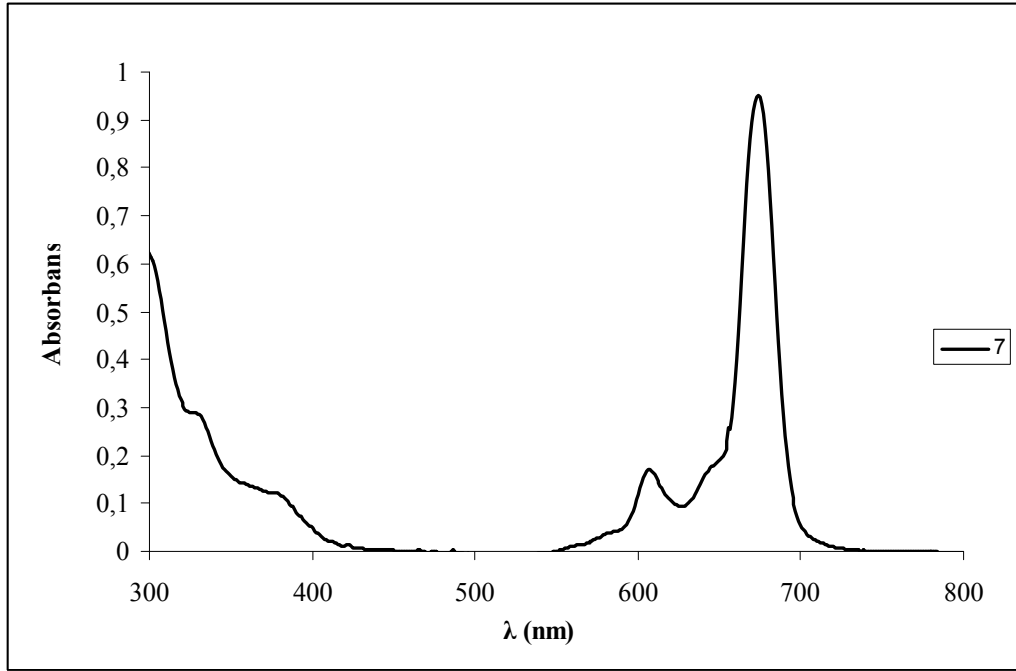


Şekil A.13 7 Bileşiğine ait IR spektrumu

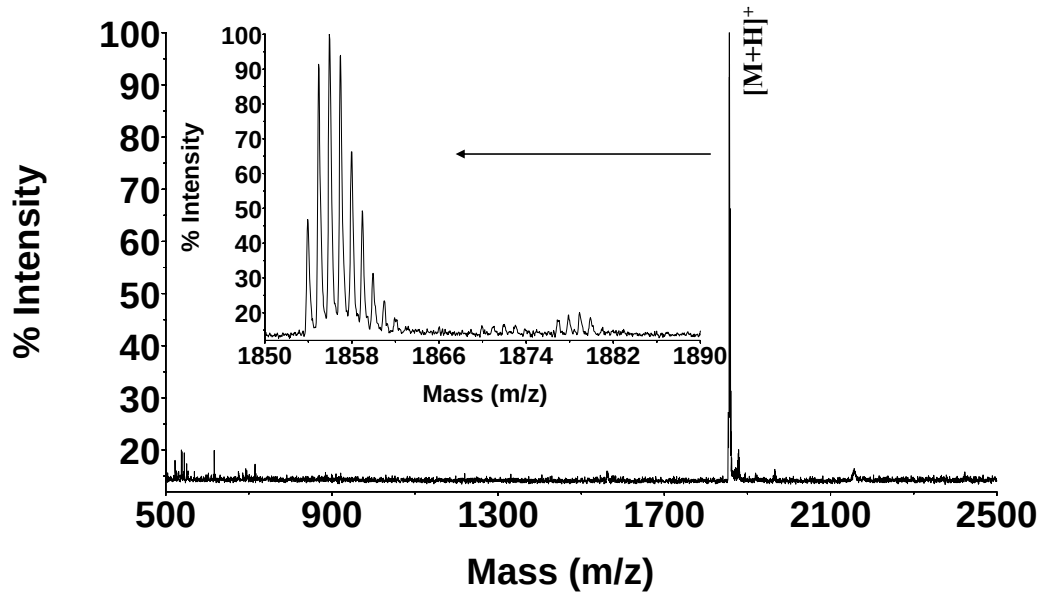


Şekil A.14 7 Bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

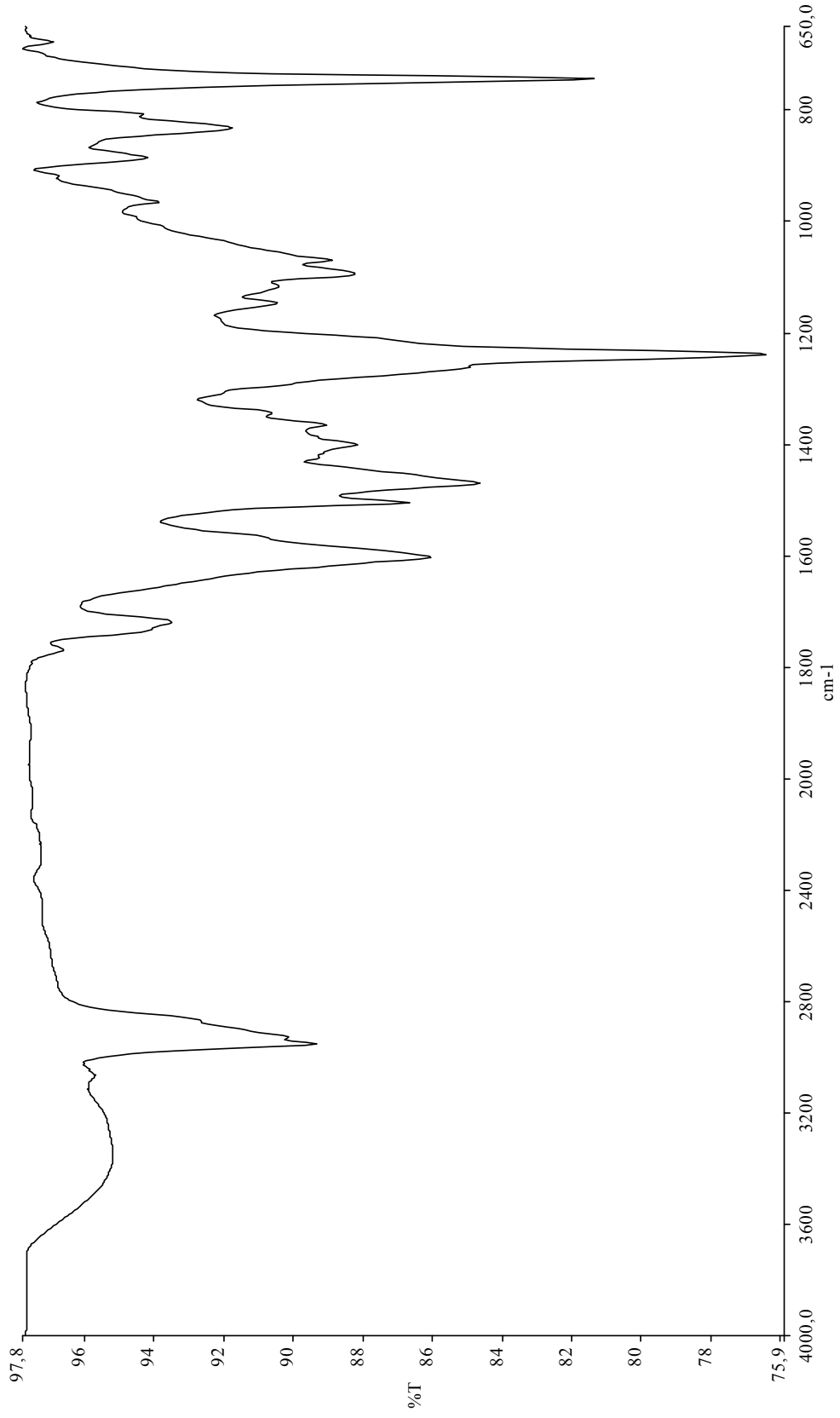
EK A.14



Şekil A.15 7 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

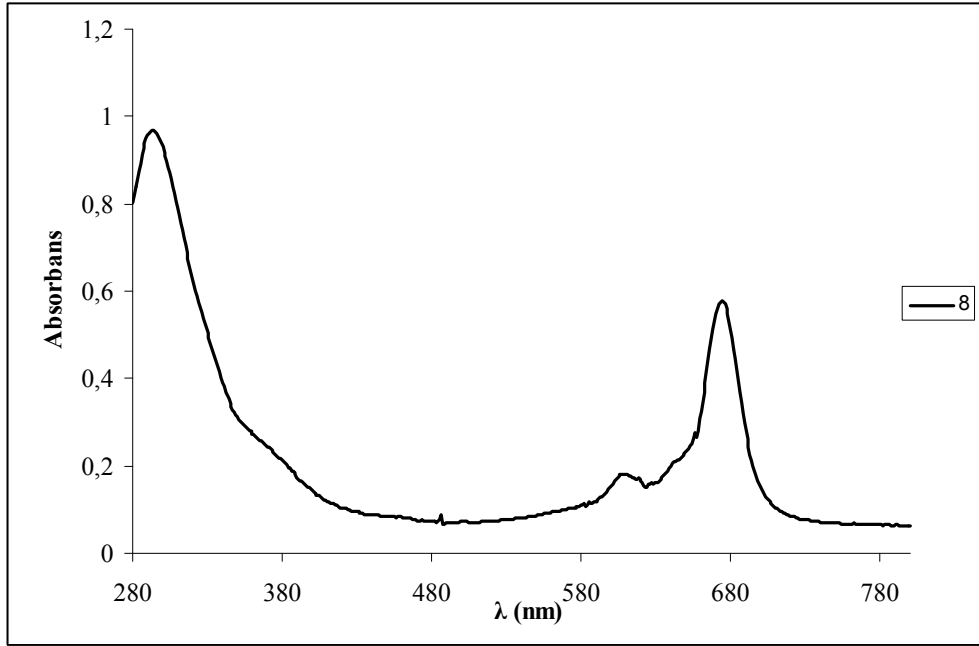
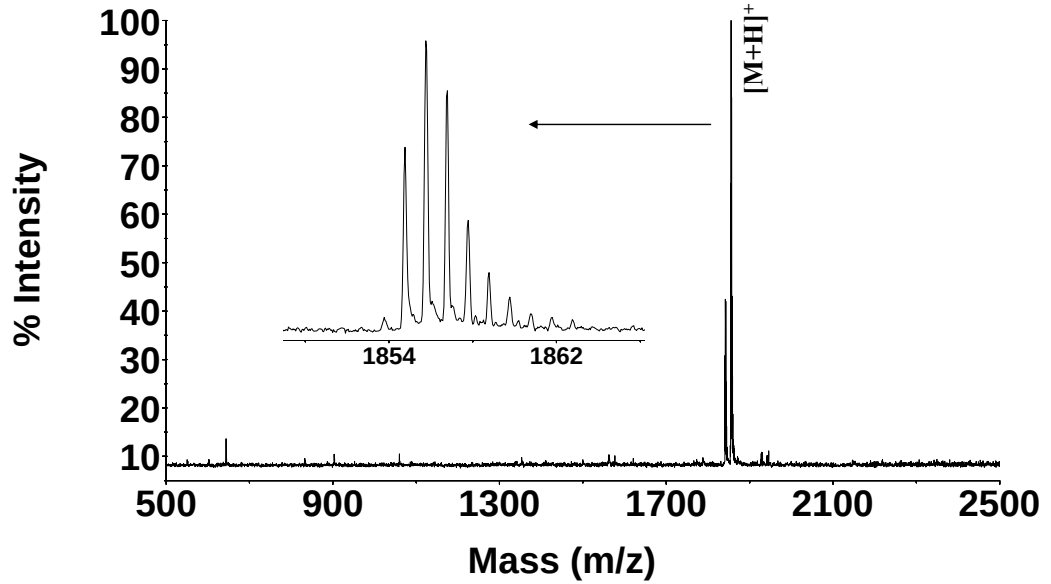
Şekil A.16 7 Bileşiğine ait MS (MALDI-TOF) kütle spektrumu
(Matriks: 2,5-dihidroksibenzoik asit)

EK A.15

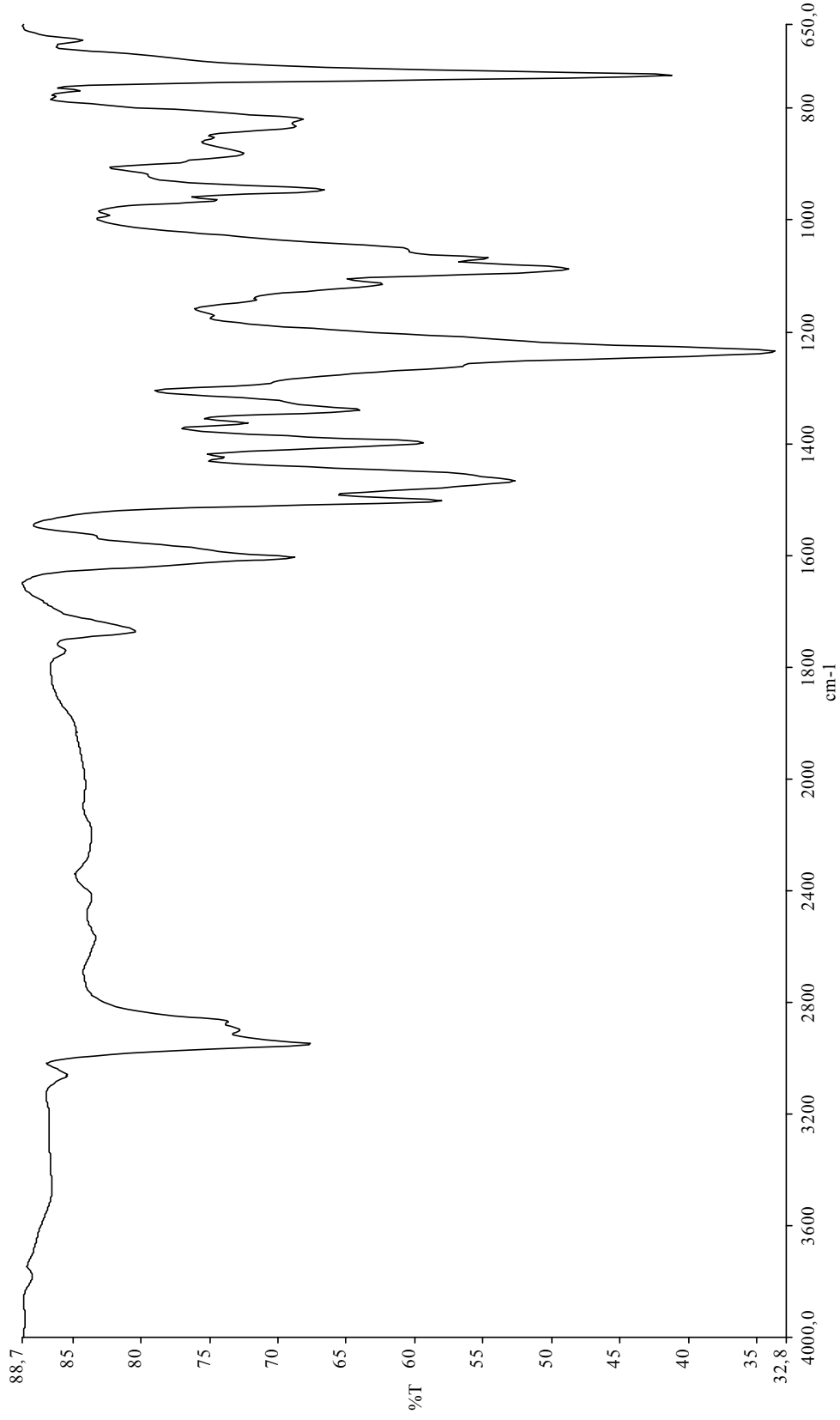


Şekil A.17 8 Bileşiğine ait IR spektrumu

EK A.16

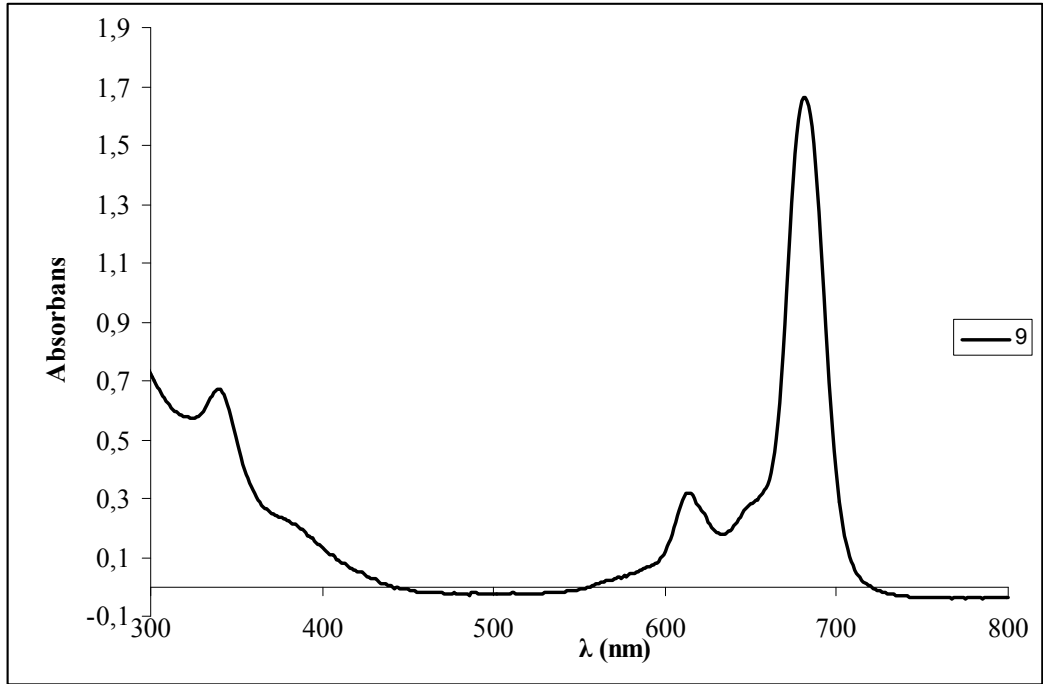
Şekil A.18 **8** Bileşiğine ait UV-Vis spektrumuŞekil A.19 **8** Bileşiğine ait MS (MALDI-TOF) kütle spektrumu
(Matriks: α -siyano-4-hidroksisinamik asit)

EK A.17

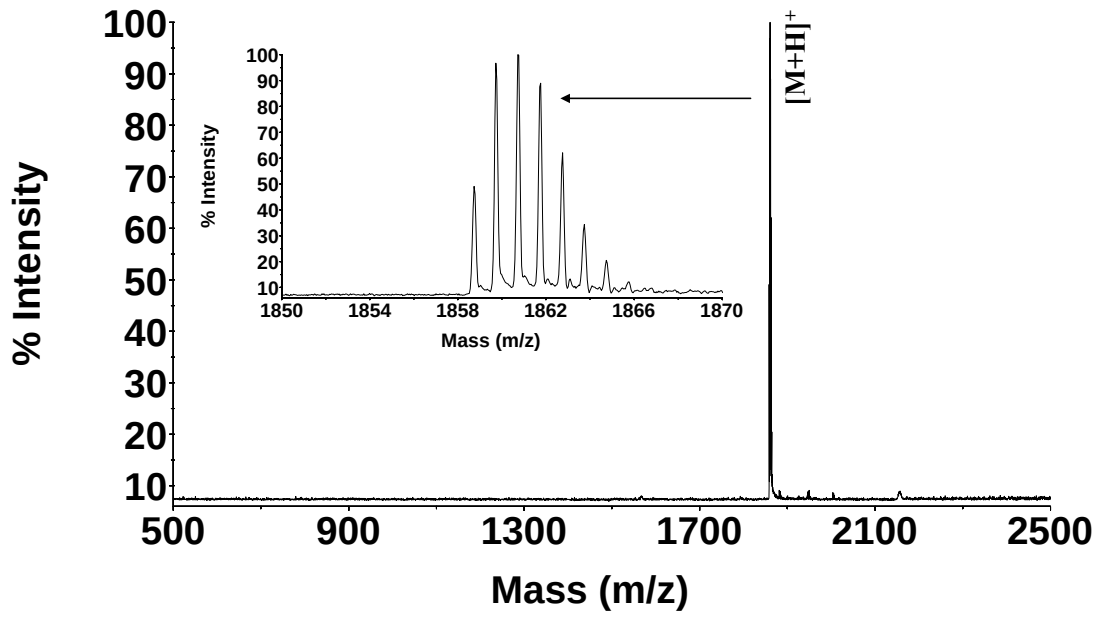


Şekil A.20 9 Bileşiğine ait IR spektrumu

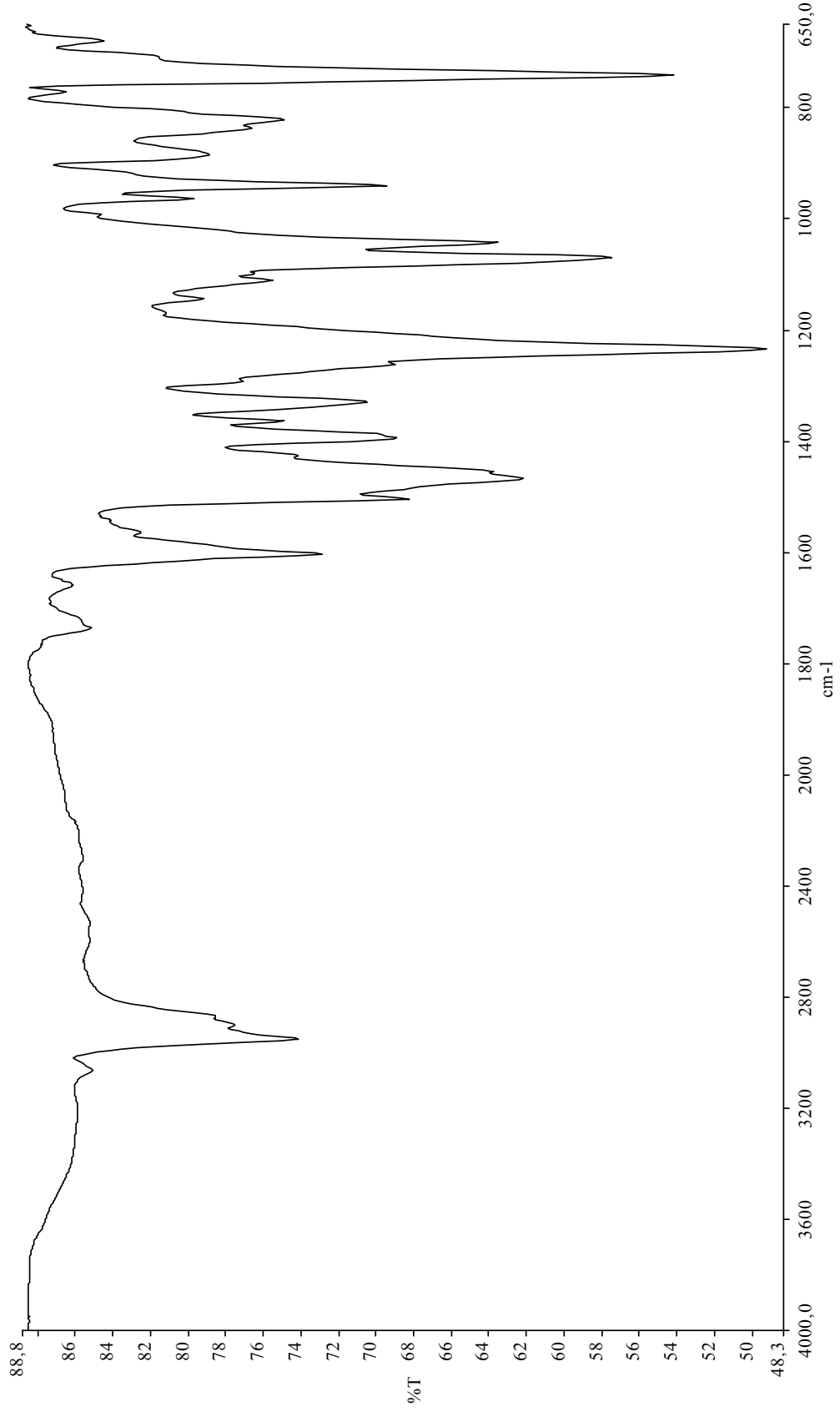
EK A.18



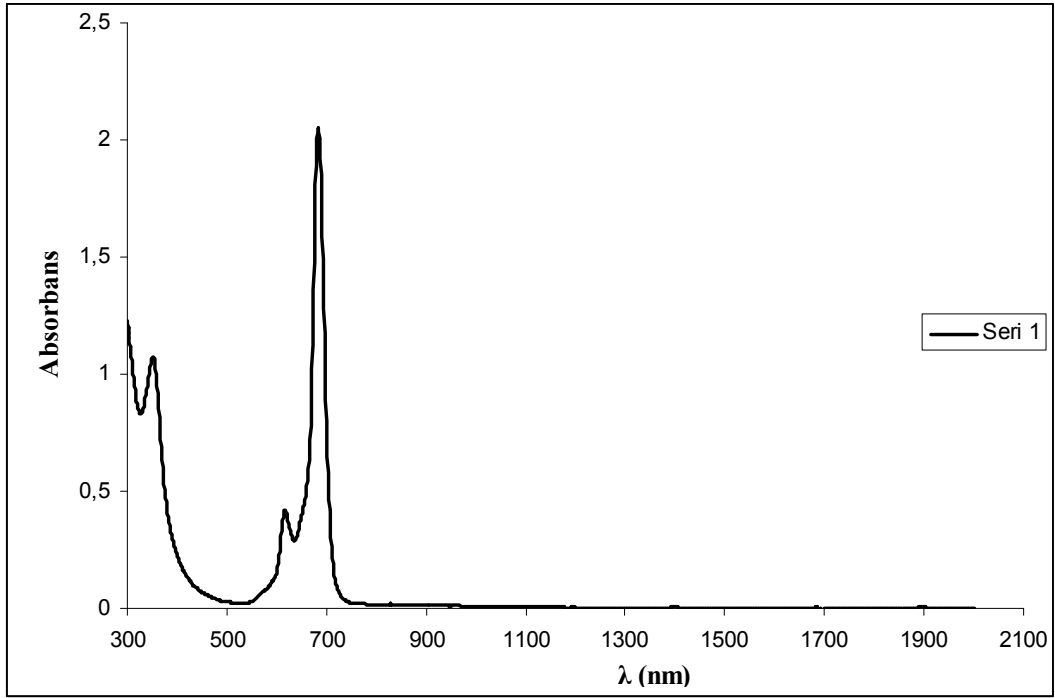
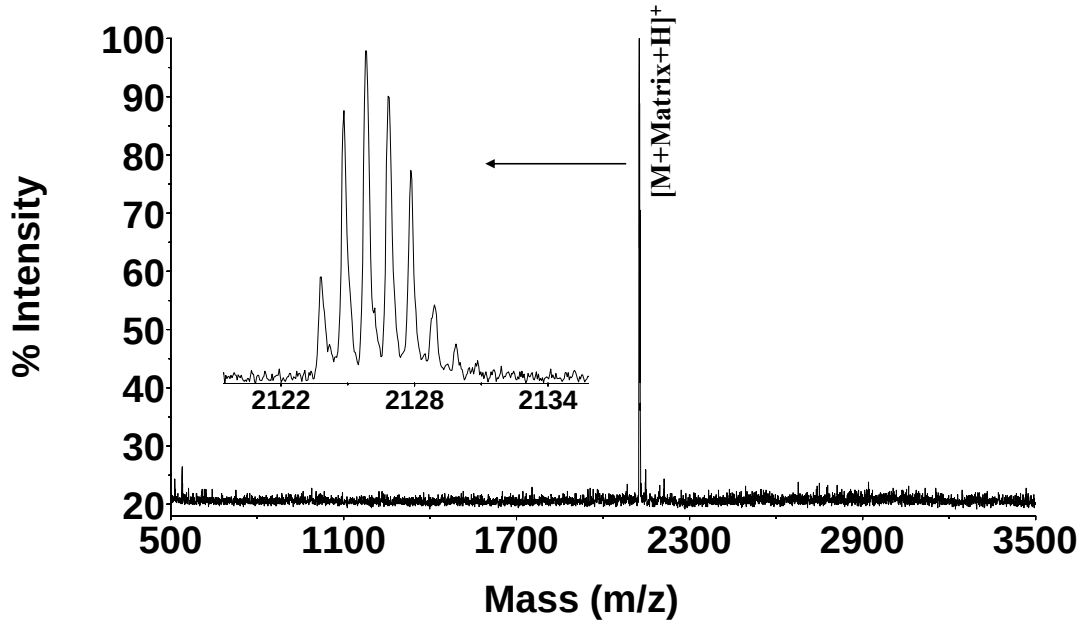
Şekil A.21 9 Bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

Şekil A.22 9 Bileşiğine ait MS (MALDI-TOF) kütle spektrumu
(Matriks: α -cyano-4-hidroksisinamik asit)

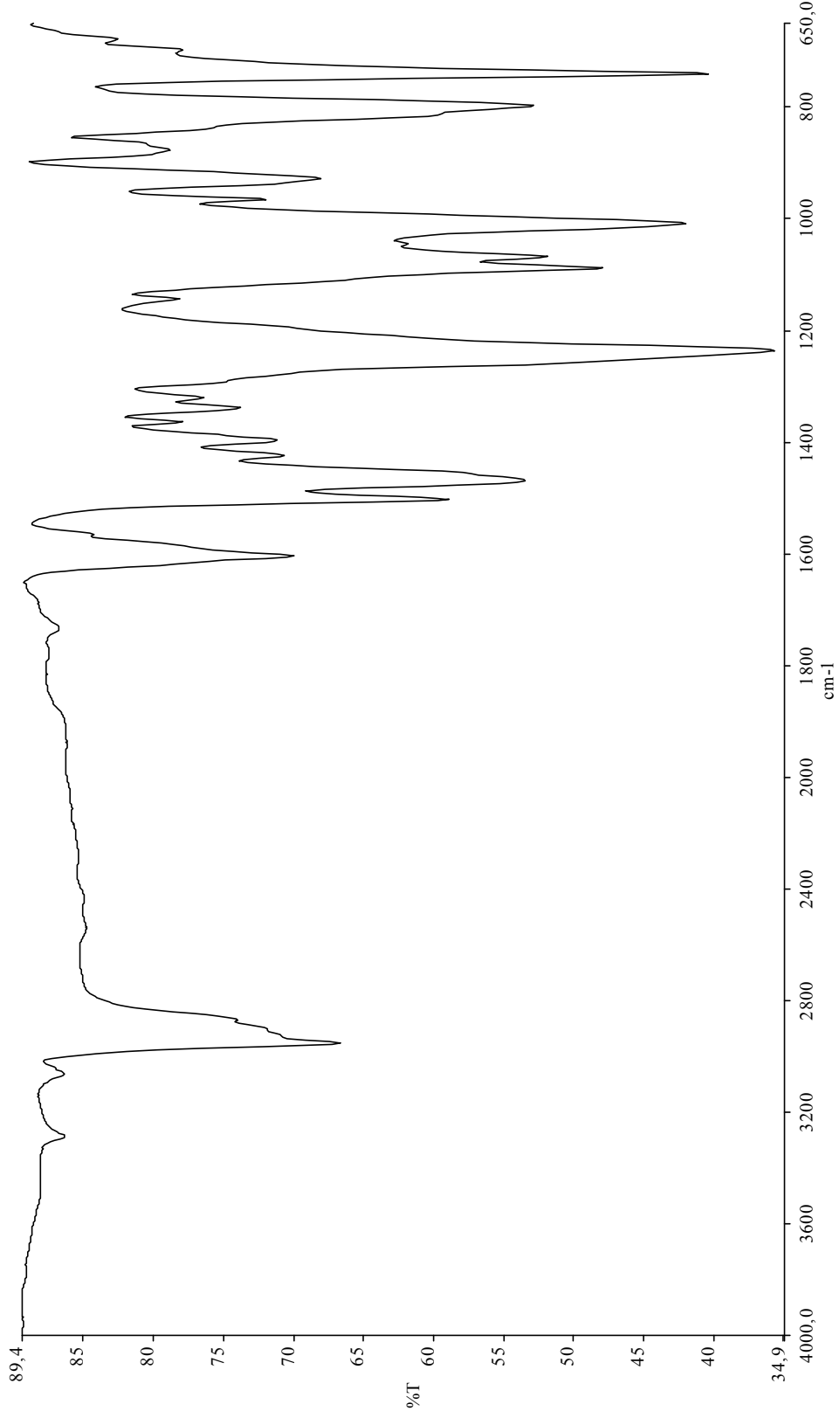
EK A.19

Şekil A.23 **10** Bileşiğine ait IR spektrumu

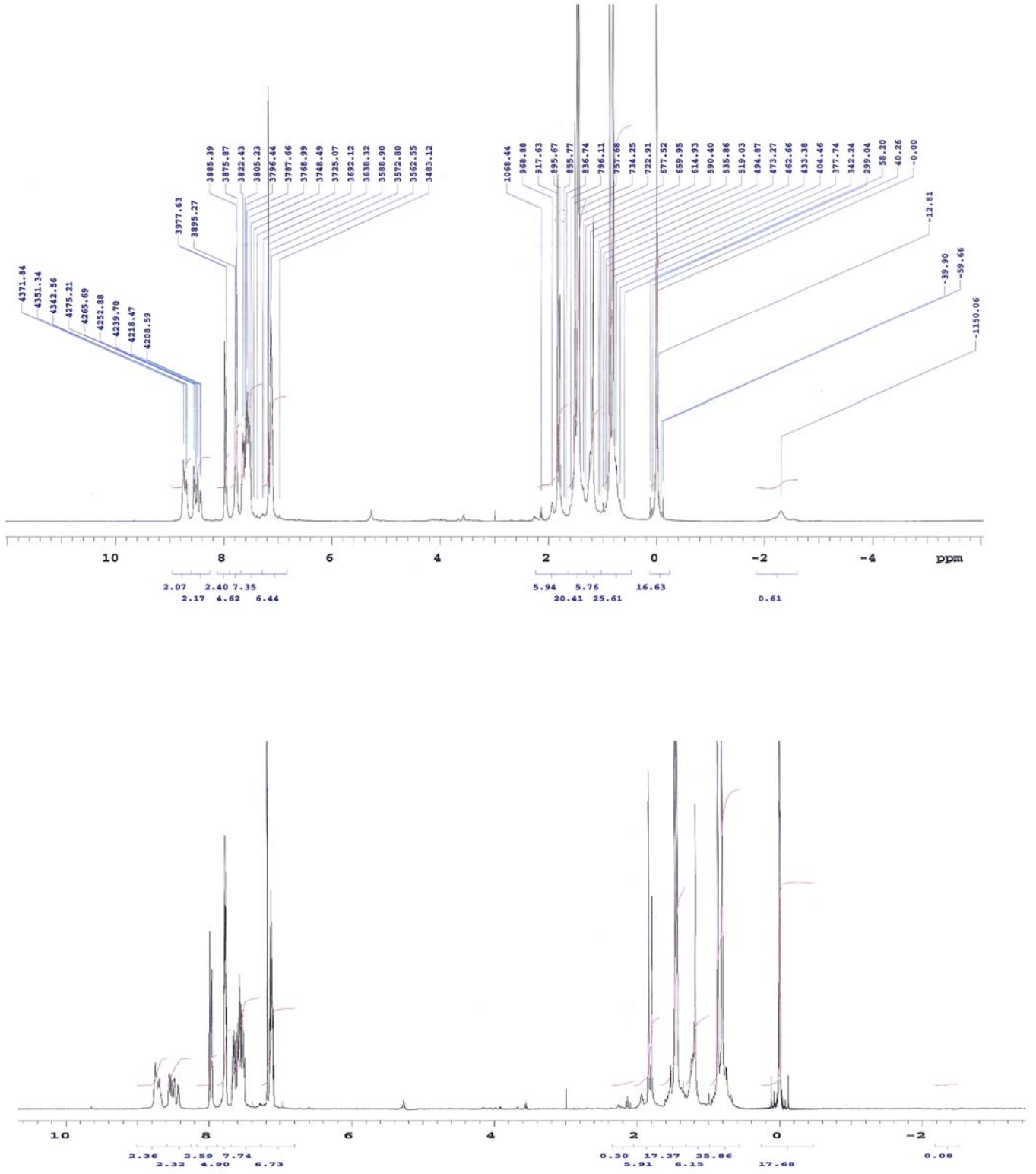
EK A.20

Şekil A.24 **10** Bileşiğine ait UV-NIR spektrumuŞekil A.25 **10** Bileşiğine ait MS (MALDI-TOF) kütle spektrumu
(Matriks: 2,5-dihidroksibenzoik asit)

EK A.21

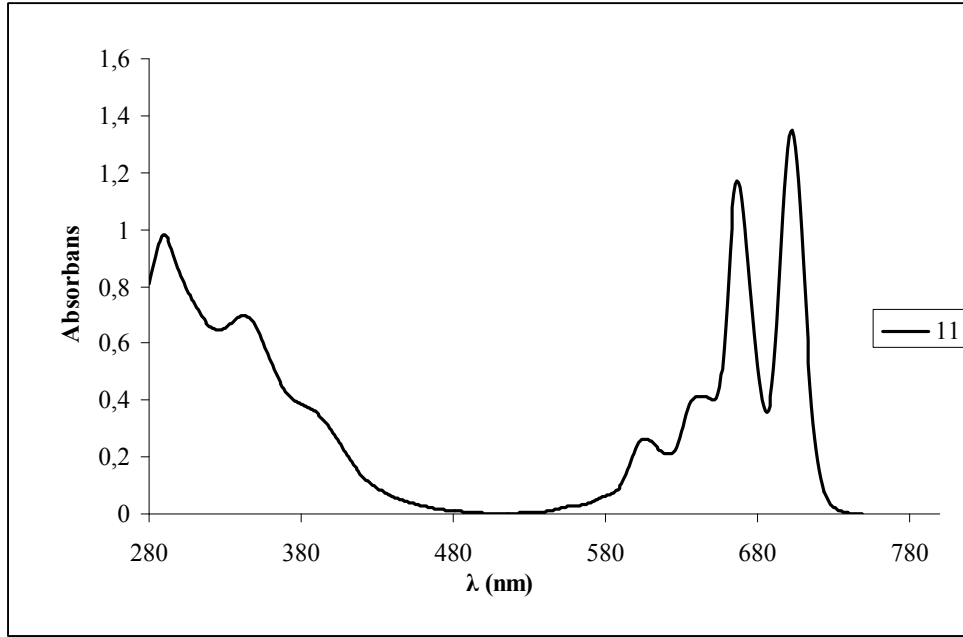
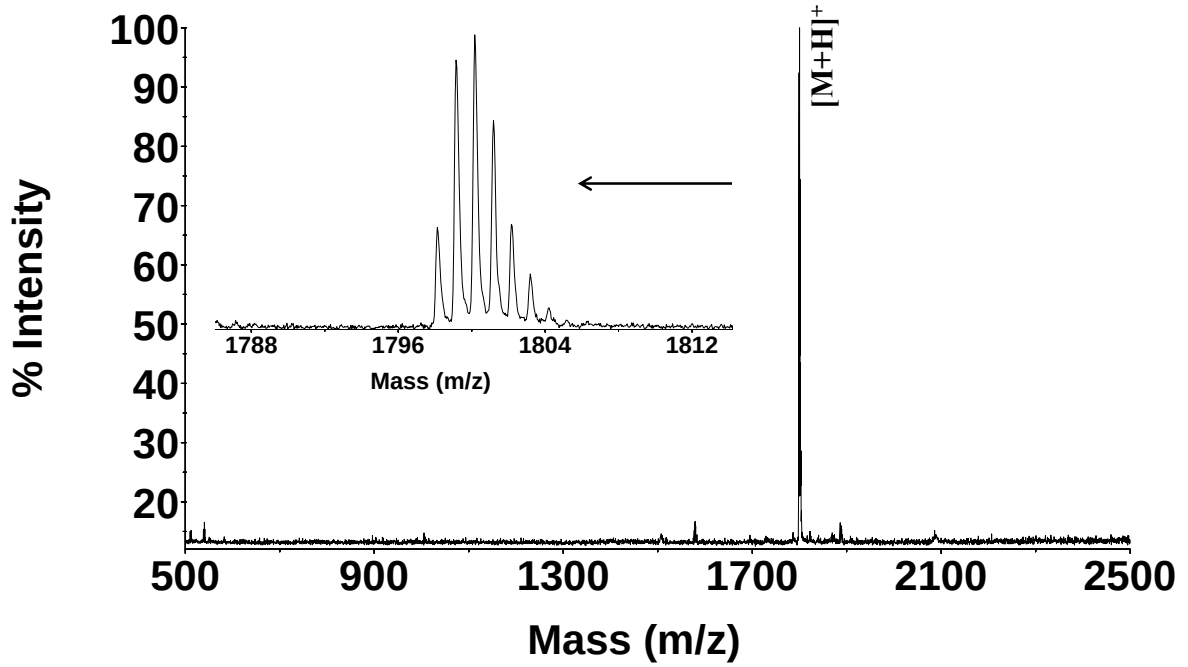
Şekil A.26 **11** Bileşiğine ait IR spektrumu

EK A.22

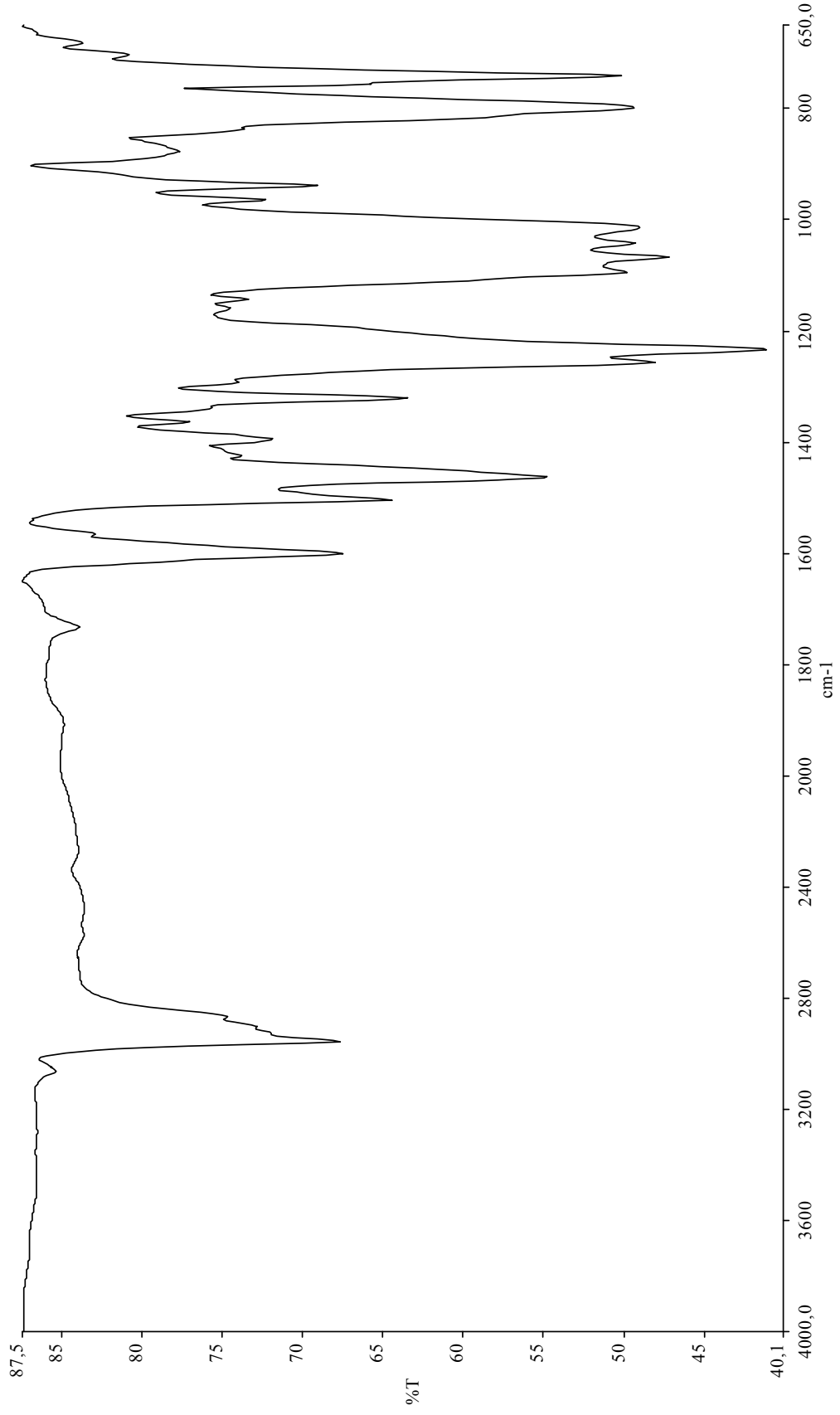


Şekil A.27 11 Bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu ve D_2O değişimi

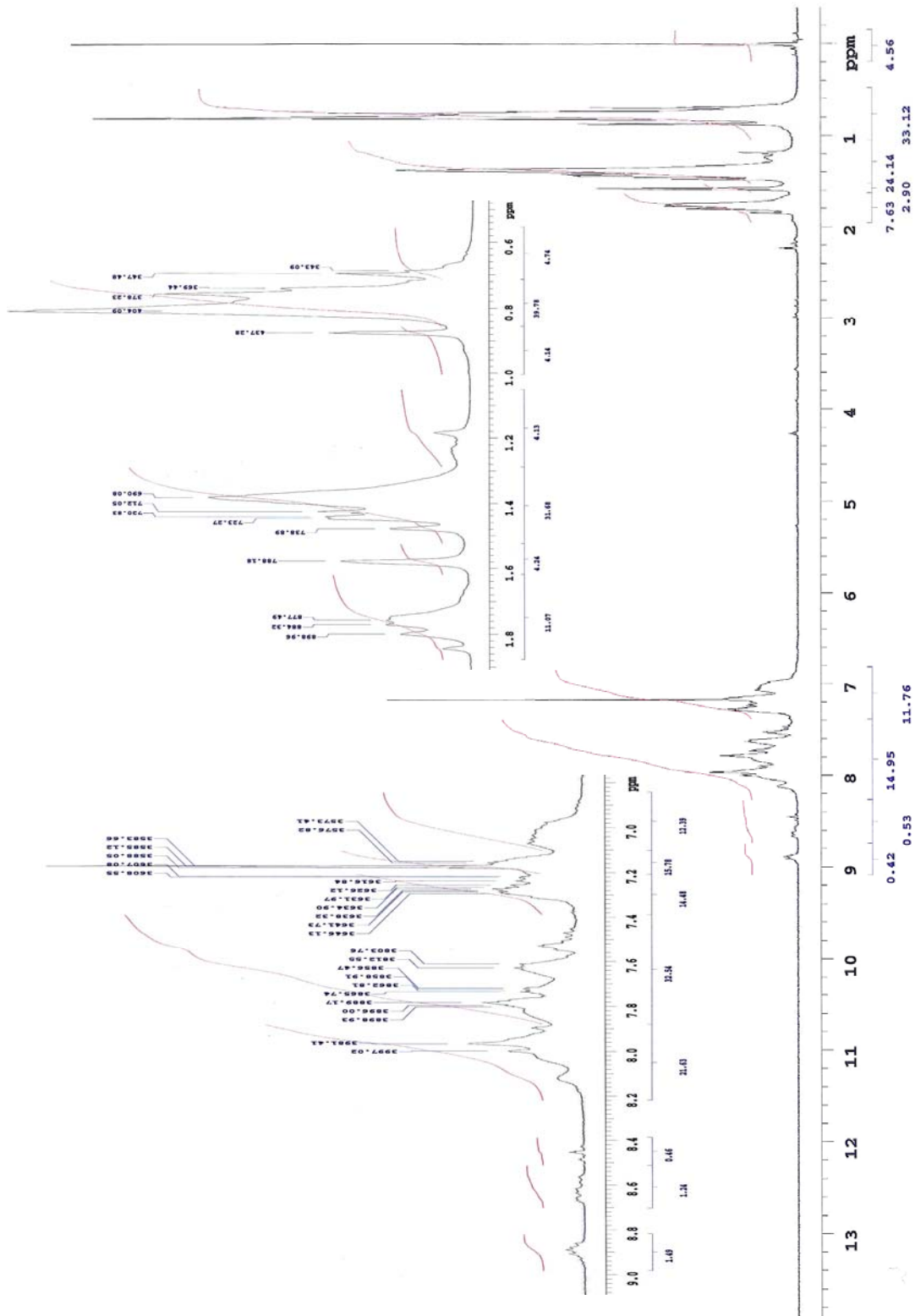
EK A.23

Şekil A.28 **11** Bileşiğine ait UV-NIR spektrumuŞekil A.29 **11** Bileşiğine ait MS (MALDI-TOF) kütle spektrumu
(Matriks: 2,5-dihidroksibenzoik asit)

EK A.24

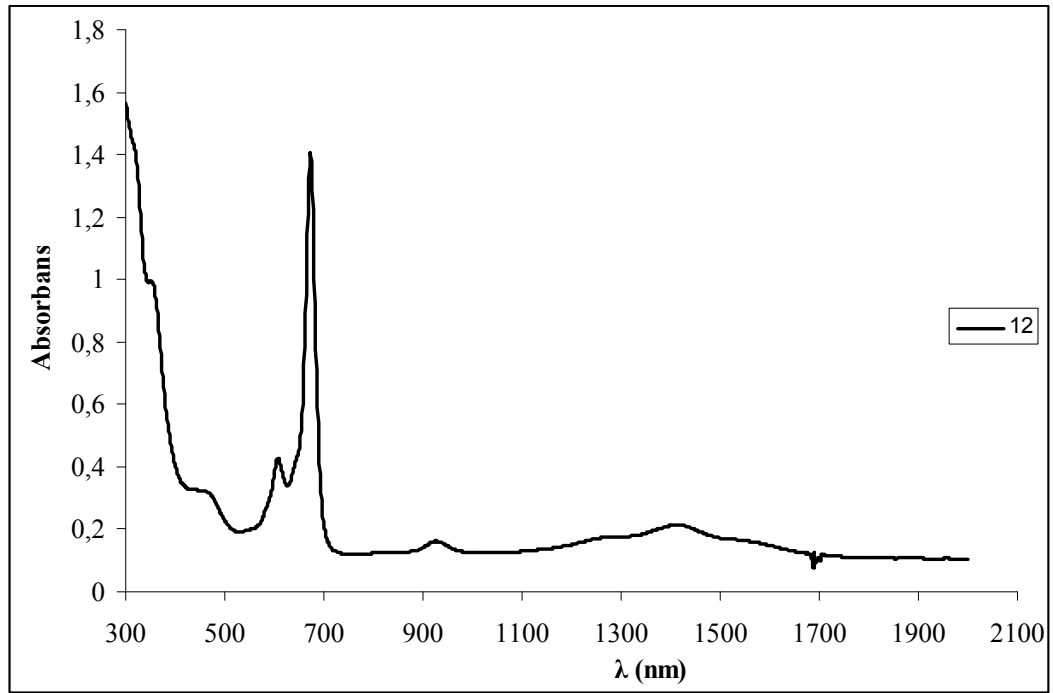
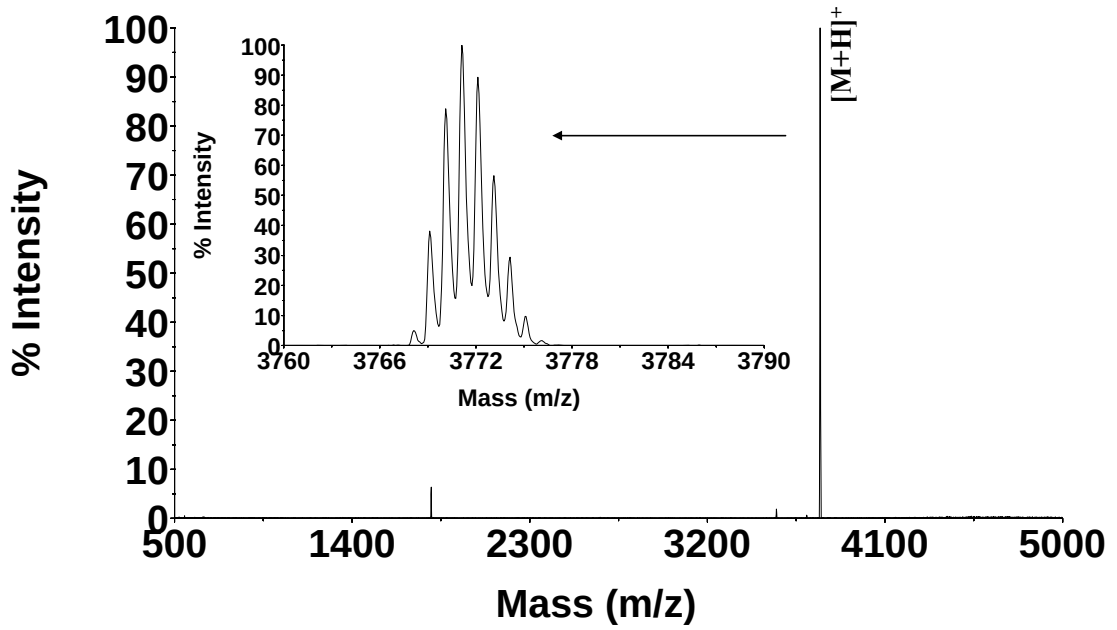


Şekil A.30 12 Bileşiğine ait IR spektrumu



Şekil A.31 **12** Bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

EK A.26

Şekil A.32 **12** Bileşiğine ait UV-NIR spektrumuŞekil A.33 **12** Bileşiğine ait MS (MALDI-TOF) kütle spektrumu
(Matriks: α -cyano-4-hidroksisinamik asit)

ÖZGEÇMİŞ

Lisans	1994–1998	Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2001–2003	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı
Doktora	2004–2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı

Çalıştığı Kurum

2002-Devam ediyor YTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Araştırma Görevlisi