

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE  
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**SEMİH GÖRDÜK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
PROF. DR. ULVİ AVCIATA**

**İSTANBUL, 2013**

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE  
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Semih GÖRDÜK tarafından hazırlanan tez çalışması ...../...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**EŞ Danışman**

Arş. Gör. Dr. Bahadır KESKİN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Ahmet GÜL  
İstanbul Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Doç. Dr Ali ERDOĞMUŞ  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün  
2012-01-02-GEP07 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

Bu çalışmamın başlangıcından itibaren bana her türlü desteği sağlayan ve çalışmalarımda değerli önerileriyle yol gösteren saygıdeğer hocam ve tez danışmanım YTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof.Dr. Ulvi AVCIATA'ya;

Çalışmalarım sırasında benden engin bilgisini, deneyimlerini esirgemeyen bana her türlü desteği sağlayan eş danışmanım Arş. Gör. Dr. Bahadır KESKİN'e;

Deneysel çalışmalarımın bir kısmı için bana laboratuvarını açan Doç.Dr. Erbil AĞAR'a; Bütün hayatım boyunca bana inanan, beni her zaman destekleyen ve bir an bile olsun beni aklından ve kalbinden çıkarmayan çok sevdiğim canım anneme; yaptığım her işte arkamda duran sevgisini ve şefkatini gösteren biricik babam'a; eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi hertürlü desteği sağlayan canım abime, çok sevdiğim canım kardeşlerim İslam ve Fırat'a;

Yaptığım her işte beni destekleyen, hep yanımda olan, sevgisini ve desteğini hiç esirgemeyen, tez çalışmam boyunca fikirlerini paylaşan ve tezimin bitmesine yardımcı olan çok sevdiğim sözlüm Özge KOYUN'a çok teşekkür ederim.

Haziran, 2013

Semih GÖRDÜK

## İÇİNDEKİLER

|                                                                  | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------|-------|
| SİMGE LİSTESİ.....                                               | viii  |
| KISALTMA LİSTESİ .....                                           | ix    |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                               | x     |
| ÇİZELGE LİSTESİ .....                                            | xii   |
| ÖZET .....                                                       | xiii  |
| ABSTRACT .....                                                   | xv    |
| BÖLÜM 1.....                                                     | 1     |
| GİRİŞ.....                                                       | 1     |
| 1.1    Literatür Özeti .....                                     | 1     |
| 1.2    Tezin Amacı .....                                         | 2     |
| 1.3    Hipotez .....                                             | 3     |
| BÖLÜM 2.....                                                     | 4     |
| FTALOSİYANİNLER.....                                             | 4     |
| 2.1    Ftalosiyanınların Tarihsel Gelişimi .....                 | 4     |
| 2.2    Ftalosiyanınların Yapısı .....                            | 6     |
| 2.3    Ftalosiyanınların Adlandırılması.....                     | 8     |
| 2.4    Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri.....               | 9     |
| 2.5    Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri .....              | 12    |
| 2.6    Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri.....               | 13    |
| 2.6.1    Ftalosiyanınların <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları ..... | 13    |
| 2.6.2    Ftalosiyanınların IR Spektrumları .....                 | 14    |
| 2.6.3    Ftalosiyanınların Kütle Spektrumları .....              | 15    |
| 2.6.4    Ftalosiyanınların UV-Vis Spektrumları.....              | 15    |
| 2.7    Farklı Tipteki Ftalosiyanınlar .....                      | 18    |
| 2.7.1    Polimer Ftalosiyanınlar.....                            | 18    |
| 2.7.2    Subftalosiyanınlar.....                                 | 20    |

|                                                  |                                                          |    |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----|
| 2.7.3                                            | Naftaftalosiyeninler .....                               | 21 |
| 2.7.4                                            | Süperftalosiyeninler .....                               | 22 |
| 2.7.5                                            | Çözünür Ftalosiyeninler .....                            | 23 |
| 2.7.6                                            | Sandviç Ftalosiyenin (MPc <sub>2</sub> ) .....           | 24 |
| 2.8                                              | Ftalosiyenin Genel Sentez Yöntemleri .....               | 25 |
| 2.8.1                                            | o-Siyanobenzamidden Ftalosiyenin Sentezi .....           | 27 |
| 2.8.2                                            | Ftalonitril den Ftalosiyenin Eldesi .....                | 28 |
| 2.8.3                                            | 1,3-Diiminoizindolin den Ftalosiyenin Eldesi .....       | 29 |
| 2.8.4                                            | Ftalik Anhidrit'ten Ftalosiyenin Eldesi .....            | 31 |
| 2.9                                              | Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri .....           | 32 |
| 2.10                                             | Ftalosiyeninlerin Diğer Özellikleri .....                | 33 |
| 2.10.1                                           | Ftalosiyeninlerin Molekül Ağırlığı .....                 | 33 |
| 2.10.2                                           | Ftalosiyeninlerin Manyetik Özellikleri .....             | 35 |
| 2.10.3                                           | Ftalosiyeninlerin Floresans Özellikleri .....            | 35 |
| 2.10.4                                           | Ftalosiyeninlerde Agregasyon .....                       | 36 |
| 2.11                                             | Ftalosiyeninlerin Başlıca Kullanım Alanları .....        | 40 |
| 2.11.1                                           | Boyar Madde ve Pigment .....                             | 41 |
| 2.11.1.1                                         | Tekstil Uygulamaları .....                               | 42 |
| 2.11.1.2                                         | Baskı Mürekkebi Uygulamaları .....                       | 43 |
| 2.11.2                                           | Reaksiyon Katalizleme .....                              | 44 |
| 2.11.3                                           | Elektrokromik Görüntüleme .....                          | 45 |
| 2.11.4                                           | Optik Veri Depolama Ortamı .....                         | 46 |
| 2.11.5                                           | Optik Filtreler .....                                    | 46 |
| 2.11.6                                           | Organik Alan Etkili Transistörler .....                  | 47 |
| 2.11.7                                           | Kimyasal Sensörler ve Işık Yayan Cihazlar .....          | 48 |
| 2.11.8                                           | Düşük Band Aralığına Sahip Moleküler Güneş Pilleri ..... | 49 |
| 2.11.9                                           | Fotodinamik Terapi .....                                 | 49 |
| BÖLÜM 3                                          | .....                                                    | 62 |
| MİKRODALGA YÖNTEMİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLER | .....                                                    | 62 |
| 3.1                                              | Mikrodalga Teknolojisi .....                             | 62 |
| 3.1.1                                            | Mikrodalga ve Mikrodalga ile Isıtma .....                | 62 |
| 3.1.2                                            | Mikrodalga ile Isıtmanın Avantajları .....               | 64 |
| 3.1.3                                            | Ftalosiyeninlerin Mikrodalga ile Sentezi .....           | 66 |
| 3.2                                              | Elektrokimyasal Özellikler .....                         | 69 |
| 3.2.1                                            | Elektrokimya .....                                       | 69 |
| 3.2.2                                            | Elektrokimyasal Kavramlar ve Terimler .....              | 70 |
| 3.2.3                                            | Elektrokimyasal Hücre .....                              | 70 |
| 3.2.4                                            | Elektrotlar .....                                        | 71 |
| 3.2.4.1                                          | Çalışma Elektrodu(WE) .....                              | 71 |
| 3.2.4.2                                          | Referans Elektrot .....                                  | 71 |
| 3.2.4.3                                          | Doygun Kalomel Elektrot(SCE) .....                       | 71 |
| 3.2.4.4                                          | Karşıt Elektrot(AE) .....                                | 72 |
| 3.3                                              | Voltametri .....                                         | 72 |
| 3.3.1                                            | Özel Voltametrik Teknikler .....                         | 73 |
| 3.3.1.1                                          | Dönüşümlü Voltametri(CV) .....                           | 73 |

|                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.1.2 KareDalga Voltametri(SWV) .....                                                                     | 75  |
| 3.4 Spektroelektrokimyasal Analiz Yöntemleri.....                                                           | 77  |
| BÖLÜM 4.....                                                                                                | 78  |
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....                                                                                   | 78  |
| 4.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....                                                                 | 78  |
| 4.1.1 Kullanılan Kimyasallar.....                                                                           | 78  |
| 4.1.2 Kullanılan Cihazlar .....                                                                             | 78  |
| 4.2 Deneyisel Yöntemler.....                                                                                | 79  |
| 4.2.1 4-(2-propiniloksi)-ftalonitril Sentezi (1).....                                                       | 79  |
| 4.2.2 2,9,16,23-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanimato çinko (II) Sentezi (2)<br>.....                        | 79  |
| 4.2.3 2,9,16,23-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanimato kobalt (II) Sentezi (3)<br>.....                       | 80  |
| 4.2.4 Mikrodalga Yöntemiyle 2,9,16,23-Tetra-(propiniloksi)-<br>ftalosiyanimato çinko (II) Sentezi (4) ..... | 82  |
| BÖLÜM 5.....                                                                                                | 83  |
| SONUÇ VE ÖNERİLER .....                                                                                     | 83  |
| 5.1 Sentez ve Karakterizasyon .....                                                                         | 83  |
| 5.2 ZnPc(2) ve CoPc (3) Bileşikleri için Elektrokimyasal ve<br>Spektroelektrokimyasal sonuçlar:.....        | 102 |
| 5.3 Sonuç ve tartışma .....                                                                                 | 106 |
| KAYNAKLAR.....                                                                                              | 107 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                               | 117 |

## SİMGE LİSTESİ

---

|                  |                              |
|------------------|------------------------------|
| Å                | Angstrom                     |
| $\Delta$         | Isı                          |
| nm               | Nanometre                    |
| $\lambda_{\max}$ | Maksimum dalga boyu          |
| e                | Elektron                     |
| $\alpha$         | Alfa                         |
| $\beta$          | Beta                         |
| $\omega$         | Omega                        |
| °C               | Santigrat derece             |
| S                | Siemens                      |
| cm               | Santimetre                   |
| mg               | Miligram                     |
| $\pi$            | Pi                           |
| h                | Planck sabiti                |
| $\nu$            | Frekans                      |
| $\epsilon$       | Molar absorptivite katsayısı |
| $\Phi_F$         | Floresans kuantum verimi     |
| R                | İndirgenme                   |
| O                | Yükseltgenme                 |

## KISALTMA LİSTESİ

---

|                   |                                              |
|-------------------|----------------------------------------------|
| Pc                | Ftalosiyanin                                 |
| MPc               | Metalli ftalosiyanin                         |
| H <sub>2</sub> Pc | Metalsiz ftalosiyanin                        |
| NPc               | Naftalosiyaninlerin                          |
| SPc               | Süperftalosiyanin                            |
| PF                | Porfirin                                     |
| SubPc             | Subftalosiyanin                              |
| SuperPc           | Süperftalosiyanin                            |
| DBU               | 1.8-diazabisiklo[5.4.0] undek-7-ene          |
| DMF               | N, N-Dimetilformamit                         |
| DMSO              | Dimetilsülfoksit                             |
| FTIR              | Fourier transform kızıl ötesi spektroskopisi |
| ATR               | Azaltılmış toplam yansıma spektroskopisi     |
| NMR               | Nükleer manyetik rezonans                    |
| THF               | Tetrahidrofuran                              |
| UV-Vis            | Ultraviolet-görünür                          |
| HOMO              | En yüksek dolu molekül orbital               |
| LUMO              | En düşük boş molekül orbital                 |
| PDT               | Fotodinamik Terapi                           |
| DSSC              | Boya ile hassaslaştırılmış güneş pilleri     |
| CD                | Kompakt diskler                              |
| TLC               | İnce tabaka kromatografisi                   |
| HPLC              | Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi          |
| GC                | Gaz Kromatografis                            |
| MS                | Kütle Spektroskopisi                         |
| TMS               | Tetrametilsilan                              |
| HCl               | Hidroklorikasit                              |
| n                 | Birim hacimdeki elektron sayısı              |
| eV                | Elektron volt                                |
| E                 | Elektrot potansiyeli                         |
| E <sub>1/2</sub>  | Yarı pil potansiyeli                         |
| CV                | Dönüşümlü voltametri                         |
| SWV               | Kare dalga voltametri                        |

## ŞEKİL LİSTESİ

|            | Sayfa                                                                                                                                |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Şekil 2.1  | Ftalosiyanın bişesiğinin şematik gösterimi ..... 5                                                                                   |
| Şekil 2.2  | a) Porphirin, b) Porphirazin, c) Tetrabenzoporphirin, d) Ftalosiyanın (MPc) ve metallsiz (H <sub>2</sub> Pc) ftalosiyanınler ..... 7 |
| Şekil 2.3  | a) (MPc) ve metallsiz (H <sub>2</sub> Pc) ftalosiyanınler ..... 8                                                                    |
| Şekil 2.4  | Ftalosiyanın molekülünün numaralandırılması ..... 9                                                                                  |
| Şekil 2.5  | Ftalosiyanınlerin Adlandırılmasının Özet Görünümü ..... 9                                                                            |
| Şekil 2.6  | Ftalosiyanınlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı ..... 12                                                                       |
| Şekil 2.7  | Metalli ftalosiyanınlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi ..... 13                                                      |
| Şekil 2.8  | Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi ..... 14                                                              |
| Şekil 2.9  | 2-Karboksilftalosiyanınçinko(II)'nin proton NMR spektrumu.....14                                                                     |
| Şekil 2.10 | 2-Karboksilftalosiyanın çinko (II) nin kütle spektrumu ..... 16                                                                      |
| Şekil 2.11 | Ftalosiyanınlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı ..... 17                                                                         |
| Şekil 2.12 | Tetranükleer ftalosiyanınin UV/vis spektrumu..... 18                                                                                 |
| Şekil 2.13 | Polimer Ftalosiyanın ..... 19                                                                                                        |
| Şekil 2.14 | Subftalosiyanın ..... 21                                                                                                             |
| Şekil 2.15 | Naftaftalosiyanın ..... 22                                                                                                           |
| Şekil 2.16 | Süperftalosiyanın ..... 23                                                                                                           |
| Şekil 2.17 | 1,4-süstitüe Ftalosiyanın; 2,3- süstitüe Ftalosiyanın ..... 24                                                                       |
| Şekil 2.18 | Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı ..... 25                                                                                    |
| Şekil 2.19 | Ftalosiyanın sentez yöntemleri..... 26                                                                                               |
| Şekil 2.20 | Metallsiz (1) ve metalli ftalosiyanınler (2) ..... 26                                                                                |
| Şekil 2.21 | Ftalosiyanınlerin genel sentez yöntemleri..... 27                                                                                    |
| Şekil 2.22 | o-Siyanobenzamid den ftalosiyanın sentezi ..... 27                                                                                   |
| Şekil 2.23 | Ftalonitril den ftalosiyanın sentezi ..... 28                                                                                        |
| Şekil 2.24 | 1,3-Diiminoizindolin'den ftalosiyanın sentezi ..... 29                                                                               |
| Şekil 2.25 | 2,16- ve 2,17-difenilftalosiyanın sentezi..... 30                                                                                    |
| Şekil 2.26 | Binükleer ve multinükleer ftalosiyanın sentezi ..... 31                                                                              |
| Şekil 2.27 | Ftalikanhidrit'ten ftalosiyanın sentezi ..... 31                                                                                     |
| Şekil 2.28 | PcH <sub>2</sub> nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu ... 36                                               |
| Şekil 2.29 | Metallsiz ftalosiyanınin kloroformda farklı sıcaklıklarda (-) 25 ve (-) 50 °C'de elektronik absorpsiyon spektrumu ..... 38           |
| Şekil 2.30 | Tetra ve okta süstitüe ftalosiyanınlerde agregasyon eğilimi..... 39                                                                  |
| Şekil 3.1  | Kondüksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma..... 63                                                                                       |
| Şekil 3.2  | Mikrodalga ile yapılan metallsiz ve metalli ftalosiyanın sentezi..... 67                                                             |

|            |                                                                                                                                                             |     |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 3.3  | Silisyum ftalosiyanınin aksiyal ligantlarının mikrodalga enerjisi yardımıyla sübstütasyonu.....                                                             | 68  |
| Şekil 3.4  | Elektrokimyasal hücre.....                                                                                                                                  | 70  |
| Şekil 3.5  | Doygun Kalomel Elektrot .....                                                                                                                               | 71  |
| Şekil 3.6  | Dönüşümlü voltametrde uyarma sinyali .....                                                                                                                  | 72  |
| Şekil 3.7  | 0.1 M KCl Yanında $Cd^{+2}$ , $Ni^{+2}$ ve $Zn^{+2}$ İyonlarının Dönüşümlü Voltamogramı.....                                                                | 73  |
| Şekil 3.8  | a)Tersinir, b)Tersinmez reaksiyonlar İçin Dönüşümlü Voltamogramlar .....                                                                                    | 74  |
| Şekil 3.9  | Karedalga voltametrde kullanılan voltaj rampası .....                                                                                                       | 75  |
| Şekil 3.10 | Bir karedalga polarogramı .....                                                                                                                             | 75  |
| Şekil 4.1  | 4-(2-propiniloksi)-ftalonitril Sentezi.....                                                                                                                 | 79  |
| Şekil 4.2  | 2,9,16,23-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanınato çinko (II) Sentezi .....                                                                                     | 80  |
| Şekil 4.3  | 2,9,16,23-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanınato kobalt (II) Sentezi .....                                                                                    | 81  |
| Şekil 4.4  | 2,9,16,23-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanınato çinko(II) Mikrodalga Yöntemiyle Sentezi.....                                                                 | 82  |
| Şekil 5.1  | Bileşik <b>1</b> , <b>2</b> , <b>3</b> ve <b>4</b> ün sentezini gösteren reaksiyon şeması.....                                                              | 84  |
| Şekil 5.2  | <b>1</b> Bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR).....                                                                                                             | 85  |
| Şekil 5.3  | <b>1</b> Bileşiğinin $^1H$ -NMR spektrumu ( $CDCl_3$ ) .....                                                                                                | 86  |
| Şekil 5.4  | <b>1</b> Bileşiğinin $^{13}C$ -NMR spektrumu ( $CDCl_3$ ) .....                                                                                             | 87  |
| Şekil 5.5  | <b>1</b> Bileşiğinin ESI-MS spektrumu .....                                                                                                                 | 87  |
| Şekil 5.6  | <b>2</b> Bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR).....                                                                                                             | 89  |
| Şekil 5.7  | <b>3</b> Bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR).....                                                                                                             | 89  |
| Şekil 5.8  | <b>4</b> Bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR).....                                                                                                             | 90  |
| Şekil 5.9  | <b>2</b> Bileşiğinin $^1H$ -NMR spektrumu .....                                                                                                             | 91  |
| Şekil 5.10 | <b>2</b> Bileşiğinin kütle spektrumu.....                                                                                                                   | 91  |
| Şekil 5.11 | <b>3</b> Bileşiğinin kütle spektrumu .....                                                                                                                  | 92  |
| Şekil 5.12 | <b>4</b> Bileşiğinin kütle spektrumu .....                                                                                                                  | 93  |
| Şekil 5.13 | <b>2</b> Bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumları.....                                                                      | 94  |
| Şekil 5.14 | <b>2</b> Bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları.....                                                             | 95  |
| Şekil 5.15 | <b>2</b> Bileşiğinin $1 \times 10^{-5}$ M farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları.....                                                            | 96  |
| Şekil 5.16 | <b>3</b> Bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları .....                                                             | 97  |
| Şekil 5.17 | <b>3</b> Bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları.....                                                             | 98  |
| Şekil 5.18 | <b>3</b> Bileşiğinin $1 \times 10^{-5}$ M farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları.....                                                            | 99  |
| Şekil 5.19 | <b>4</b> Bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları.....                                                              | 100 |
| Şekil 5.20 | <b>2</b> Bileşiğinin dönüşümlü voltametrisi ( $5 \times 10^{-3}$ mol $dm^{-3}$ ) çeşitli tarama hızlarında, Pt tel üzerinde DMSO/TBAP elektrolitinde .....  | 102 |
| Şekil 5.21 | <b>2</b> Bileşiğinin kare dalga voltametrtesi, kare dalga parametreleri.....                                                                                | 103 |
| Şekil 5.22 | <b>2</b> Bileşiğinin farklı indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerindeki eş-zamanlı görünür bölge spektral değişimleri.....                               | 104 |
| Şekil 5.23 | <b>3</b> Bileşiğinin dönüşümlü voltametrtesi ( $1 \times 10^{-3}$ mol $dm^{-3}$ ) çeşitli tarama hızlarında, Pt tel üzerinde DMSO/TBAP elektrolitinde ..... | 105 |

## ÇİZELGE LİSTESİ

---

|                                                                                                                                    | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1 Sübstitüe olmayan ftalosiyanınin molekül ağırlıkları.....                                                              | 34    |
| Çizelge 3.1 Şekil 3.2 de verilen bileşiklerin klasik metot ve mikrodalga metodu verim tablosu.....                                 | 68    |
| Çizelge 5.1 <b>2</b> Bileşiğine ait THF, CHCl <sub>3</sub> , DMSO ve DMF içindeki absorbands ve molarekstinksiyon katsayıları..... | 101   |
| Çizelge 5.2 <b>3</b> Bileşiğine ait THF, DMSO ve DMF içindeki absorbands ve molarekstinksiyon katsayıları.....                     | 101   |
| Çizelge 5.3 ZnPc için klasik ve mikrodalga metodun karşılaştırılması.....                                                          | 106   |

## YENİ FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Semih GÖRDÜK

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Ulvi AVCIATA

Eş Danışman: Arş.Gör. Dr. Bahadır KESKİN

Ftalosiyanimler, birbirlerine mezo konumlardaki azot atomlarıyla bağlanan dört izoindol ünitesinden oluşan makroheterohalkalı bileşiklerdir. Ftalosiyanimler genellikle ftalonitril ve bunların çeşitli türevlerinden (örneğin; ftalimid, ftalik asit vb.) veya bunların sübstitüsyon ürünlerinden metalsiz olarak ve metal tuzları ile de genellikle yüksek sıcaklıklarda sentezlenmektedir. Merkezde bulunan metal iyonu ve periferik sübstitüentler değiştirilerek yeni ftalosiyanimler elde edilebilmektedir.

Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyanimlerin boyarmadde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyarmadde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır. Kimyasal reaksiyonlarda mikrodalga ile ısıtma teknolojisi, son zamanlarda, daha kısa süreli reaksiyon imkanı ve kolay kontrol edilebilir yüksek verimli reaksiyon olanağı sağlamak gibi avantajlarından dolayı geleneksel ısıtma yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkmıştır.

Yeni sentezlenmiş ftalosiyanim komplekslerinin elektron transfer özelliklerinin incelenmesi ileri uygulamalarının çalışılabilmesi için gereklidir. Ftalosiyanimlerin elektron transfer özellikleri ftalosiyanim halkasının sahip olduğu konjuge  $\pi$ -elektron sistemi ile merkez metal atomu arasındaki etkileşime ve sahip oldukları sübstitüentin tür ve sayısına bağlı olarak değişmektedir. Bu çalışmada ilk olarak propargil alkol ve 4-nitroftalonitril den yola çıkılarak yeni alkil uçlu ligant sentezlenmiştir. Bu madde metal tuzları ile klasik metod şartlarında reaksiyona sokularak ftalosiyanimler elde edilmiştir.

Ayrıca çinkoftalosiyenin için klasik metoda alternatif olarak mikrodalga yöntemiyle de bu madde sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni maddelerin molekül yapıları UV-Vis, FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR ve MALDI-TOF Kütle spektrumları ile karakterize edilmiştir. Son olarak sentezlenen bu bileşiklerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ftalosiyenin, çinkoftalosiyenin, kobaltftalosiyenin, mikrodalga, elektrokimya

## ABSTRACT

---

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW PHTHALOCYANINE DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF THEIR ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

Semih GÖRDÜK

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Co-Advisor: Dr. Bahadır KESKİN

Phthalocyanines are macroheterocyclic compounds which comprise four isoindole units linked by nitrogen atoms at the meso position. Phthalocyanines are usually synthesized starting from the appropriate phthalonitriles and their derivatives (for exm. 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 that are completely synthetic materials are used in energy transfer, electrophotography, optic data collection, gas sensor, liquid crystal, lazer technology, one-dimensional metals as well as dyes and pigments. Recently, microwave technology in chemical reactions has emerged as an alternative to conventional heating methods due to some advantages such as the possibility of a shorter reaction time and providing the ability to easily controllable reaction with high-efficiency yield.

It is necessary to examine the electron transfer behaviour of newly synthesized phthalocyanine complexes in order to study further applications. Electron transfer behaviour of phthalocyanines change according to interaction of conjugated  $\pi$ -electron system with central metal atom and kind and number of substituent to phthalocyanine. In this study, firstly, a novel phthalonitrile derivative ending alkynyl

group was synthesized from propargyl alcohol and 4-nitrophthalonitrile. Metallophthalocyanines were obtained its cyclotetramerization with classical method in the presence of metal salts. Also zinc-phthalocyanine was synthesized using microwave irradiation as alternatively classical method. Molecular structures of new products have been characterized by FT-IR, UV-Vis,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and MALDI-TOF Mass Spectroscopy methods. At last, electrochemical and spectroelectrochemical properties of these compounds were investigated, comparatively.

**Keywords:** Phthalocyanine, zincphthalocyanine, cobaltphthalocyanine, microwave, electrochemistry

#### 1.1 Literatür Özeti

En az dokuz üye ve en az üç heteroatom içeren bileşiklere makrohalkalı bileşikler denir. Makrohalka taşıyan koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyanin kompleksleri, 20. yüzyılın başında bir rastlantı sonucu bulunmuştur. 'Phthalocyanine' sözcüğü 'naphtha (kayayağı)' ve 'cyanine (koyumavi)' sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. Ftalosiyanin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır.

Periferal sübstitüent içermeyen ftalosiyaninler organik çözücülerde genellikle çözünmezler. Bu nedenle ftalosiyanin kimyasındaki en önemli hedeflerden birisi çözünür ürünler elde etmektir. Ftalosiyaninlerin uzun alkil, alkoksi veya alkiltiyo zincirleri [1] ile sübstitüe hale gelmesi sonucu oluşan ftalosiyanin ürünleri apolar çözücülerde çözünür hale gelir. Eğer eklenen sübstitüent karboksil veya kuaterner amin grupları ise o zaman elde edilen ürünün geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerdeki çözünürlüğü artar [2-5]. Sübstitüe ftalosiyaninlerde sübstitüentin büyüklüğü ve doğası çözünürlüğü belirleyen tek faktör değildir. Ayrıca molekülün sübstitüent eklenmesi sonucu simetrisinde gerçekleşen değişimde çözünürlüğü etkileyen bir faktördür.

Genellikle tetrasübstitüe ftalosiyaninler dört yapısal izomerinden dolayı oktasübstitüentli ftalosiyaninlerden daha karardır [6-8].

Ftalosiyeninler makrohalkaları arasındaki kısa mesafe sayesinde düzlemsel halkaların arasında  $\pi$ -elektronu kümelenmesinin yüksek olduğu konjuge sistemlerdir. Bu makrohalkaların arasına sübstitüent eklenmesiyle birlikte ftalosiyenin kümeleri arasındaki mesafe artacağından dolayı makrohalkaların çözünürlüğü artarken, diğer taraftan değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlamaktadır [9–11]. Ftalosiyeninlerin ısıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı dayanıklılığı araştırmacıları bu konuda çalışmaya itmiştir. Ftalosiyeninlerin ve metal komplekslerinin (MPC) uygulama alanlarından başlıca birkaçı kanserin fotodinamik terapisi [12,13], organik boya esaslı nano kristal yapılı ince film güneş pilleri [14,15], sıvı kristal malzeme üretimi [16], elektrokatalitik uygulamalar [17], kimyasal sensör yapımı [18], elektrokromik görüntüleme [19], boyarmadde ve pigment [20] olarak kullanımı şeklinde sıralanabilir.

Sentetik makrohalkalı bileşikler hakkında Linstead, Elvidge ve çalışma arkadaşları birkaç makale yayınlamışlardır [21,22]. 1,4,8,11-Tetraazasiklo-tetradekan'ın sentezi ilk defa 1936 da [23] gerçekleştirilmiş ise de Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi 1960'lı yılların ortalarında gerçekleştirilebilmiştir [24,25]. 1960 lardan önce makrohalkalı ligand içeren koordinasyon bileşikleri hakkında, birbirlerinden bağımsız olarak birçok bilim insanı ve grubu çalışmalar yapmıştır. Yeni Zelanda da Curtis [22] tris-etilendiaminonikel (II) perklorat'ın asetonla reaksiyonunu gerçekleştirmiştir, daha sonra da bu bileşiğin yapısını aydınlatmıştır [26].

Alkil grubu ihtiva eden ftalosiyeninleri ile ilgili literatüre baktığımız da Tomas Torres ve arkadaşları Tetraetilftalosiyeninler sentezleyerek ftalosiyenin tabanlı 2D materyaller sentezlemişlerdir [27]. Başka bir çalışma ise Hatice Dinçer ve arkadaşları tarafından 4-nitroftalonitril ve 4-pentil-1-ol bileşiklerinden yola çıkılarak ftalosiyeninler sentezlenmiştir daha sonra azitleme reaksiyonu ile ftalosiyenin içeren yıldız polimerler elde edilmiştir [28]. Diğer bir çalışma ise Dieter Wöhrle ve arkadaşlarının o-karboran içeren ve alkil grubu ihtiva eden ftalosiyeninler sentezleyerek kanserin fotodinamik terapisi için yeni bir yaklaşım öne sürdükleri çalışmadır [29].

## 1.2 Tezin Amacı

Ftalosiyeninler (Pc) bileşikleri, 1,3 pozisyonlarından aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip aromatik makrohalkalı yapılardır. Tetrapirel türevleri arasında yer alan ftalosiyeninler, yapısal olarak porfirinlere benzemekle birlikte doğal olarak bulunmayan tamamen sentetik maddelerdir. Halka boşluklarına 70 den fazla metal katyonunu bağlayabilen ftalosiyeninlerin moleküler yapıları; izoindol ünitelerinin sayısının değiştirilmesi veya bazı izoindol ünitelerinin farklı heterosiklik gruplarla yer değiştirmesi gibi yaklaşımlarla değiştirilebilir. Ayrıca, sistemin elektronik yapısını değiştirilebilen çok farklı sübstitüentleri makrohalkalı yapısına bağlamak mümkündür.

Tez üç kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda propargil alkol ve 4-nitroftalonitril bileşiklerinden yola çıkılarak alkil grubu içeren ligant sentezlendi ve daha sonra bu ligant ve metal tuzları kullanılarak klasik metot ile çinko ve kobalt ftalosiyeninler elde edildi. Tezin ikinci kısmında ise çinko ftalosiyenin mikrodalga yöntemi kullanılarak sentezledi ve yapısı karakterize edildi. Tezin son kısmında ise sentezlenen bu bileşiklerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelendi.

## 1.3 Hipotez

Ftalosiyeninler elektronikten tıba kadar teknolojinin çok geniş bir alanında kullanılmaktadırlar. Isıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı oldukça dayanıklı olan ftalosiyeninlerin periferik ve non-periferik sübstitüent içermeyenleri organik çözücülerde çözünmezler. Periferik ve non-periferik pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave edilmesi bir taraftan çözünürlüğü artırırken diğer taraftan değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır.

Tez üç kısımdan oluşacaktır. Birinci kısımda propargil alkol ve 4-nitroftalonitril bileşiklerinden yola çıkılarak alkil grubu içeren ligant sentezlenmesi düşünülmektedir. Daha sonra bu ligant ve metal tuzları kullanılarak çinko ve kobalt ftalosiyeninler sentezlenmesi hedeflenmektedir. Tezin ikinci kısmında ise çinko ftalosiyenin mikrodalga yönetmi kullanılarak sentezlenmesi ve elde edilen bu ürünlerin ve

karakterize edilmesi amaçlanmaktadır. Tezin son kısmında ise sentezlenen bu bileşiklerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özelliklerinin incelenmesi düşünülmektedir.

## BÖLÜM 2

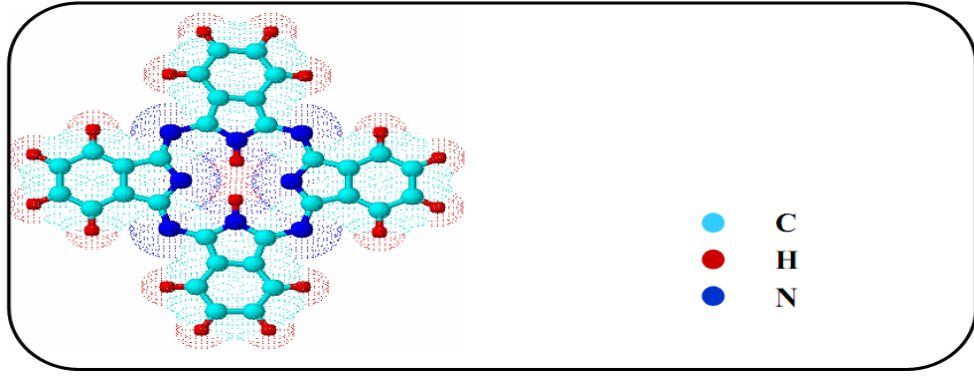
---

### FTALOSİYANİNLER

#### 2.1 Ftalosiyanın Tarihsel Gelişimi

Ftalosiyanın ilk kez 1907 de Braunve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gas Company (Londra) da asetikasit ve ftalimit'den *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen biryan ürün olarak elde edilmiştir [30]. Benzer şekilde Diesbach ve Vonder Weid 1927 de Fribourg üniversitesinde *o*-dibromobenzenin bakırsiyanürle piridin içerisinde 200 °C de ısıtılması esnasında mavirenkli bir ürün olarak ftalosiyanın bileşimini elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [31].

Ftalosiyanın eldesi ile ilgili bir başka çalışma da 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan birkompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır. 1929 yılında aynı firma ftalikanhidrit, amonyak ve metal tuzundan ftalosiyanın sentezinin patentini almıştır [32].



Şekil 2.1 Ftalosiyani bileşiğinin şematik gösterimi

1929 dan 1933 e kadar, Londra Üniversitesinde Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda metallsiz ftalosiyaninin yapısı aydınlatılmış ve ftalosiyaninin moleküler yapısını tanımlanmıştır (Şekil 2.1) [33].

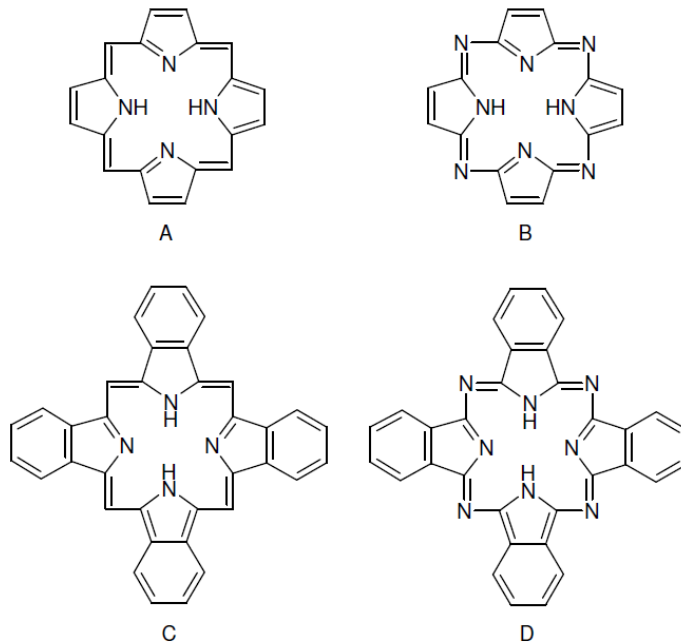
Ana bileşik 16 hidrojen tarafından çevrelenmiş ve çekirdek merkezinde 2 adet hidrojen atomunun bulunduğu  $C_{32}H_{18}N_8$  veya  $(C_8H_4N_2)_4H_2$  gibi kimyasal formüllere sahiptir. Linstead, orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin birleşiminden oluşan ftalosiyani kelimesini ilk defa kullanmıştır. Bu büyükorganik molekülün kristal yapısı süstitüe olmamış demir ftalosiyani üzerine yapılan X-ışını difraksiyon yöntemiyle Robertson tarafından aydınlatılmıştır [34].

Ftalosiyaninler, başlangıç maddelerinin bir veya iki süstitüent taşımalarına göre veya oktasüstitüe olarak ayrıldıkları gibi taşıdıkları grupların aynı veya farklı olmasına göre de simetrik veya asimetrik süstitüe olarakda ayrılmaktadırlar. Tetra süstitüe ftalosiyaninler genellikle birbirinden nadiren ayrılabilen dört yapısal izomerin bir karışımı olarak elde edilirler. Ancak tetra süstitüe ftalosiyaninler organik çözücülerde çoğunlukla oktasüstitüe ftalosiyaninlerden daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranış izomer karışımından dolayı katıhaldeki düşük düzenli yapı ve süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipol moment ile açıklanır. Uzun tetra veya okta alkil, alkoksi veya alkiltiyo süstitüentlerinin periferik pozisyonlarda ftalosiyaninlere bağlanması bu bileşiklerin polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaktadır. Sülfo ve kuarterner amonyum grupları ise ftalosiyaninlerin geniş bir pH aralığında sulu çözeltilerde çözünürlüğünü sağlamaktadır. Ftalosiyaninler periferik konumlarında pentaoksa, tetraaza, tetraoksamonoaza,

tetratiya ve diazaditiya gibi ilave makrohalkalar bulundurmaları durumunda değişik metal iyonları ile multinükleer yapılar oluşturabilmektedirler [35, 36, 37].

## 2.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı

Makrohalka tetrapiröl türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanin ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar. Ftalosiyaninler doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan, sentetik makrohalkalı organik bir moleküldür [38]. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlere benzemektedirler. Porphirin yapısı dört piröl biriminin metil karbonlarının  $\pi$ -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört isoindolin grubunun aza azotları ile bir arada tutulması ile oluşur ve  $18-\pi$  elektronlu iç çekirdekdeki delokalizasyon periferel benzo grupları ile daha iyi olmaktadır [38]. Ftalosiyanin ve porfirin yapıları arasındaki farklılık; dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonundaki dört azot atomudur [39]. Bir tetraisoindol ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan piröl halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur [40]. Porphirindeki metil grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir. Ftalosiyaninler dört isoindol biriminin kondenzasyon ürünü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilir (Şekil 2.2) [41].

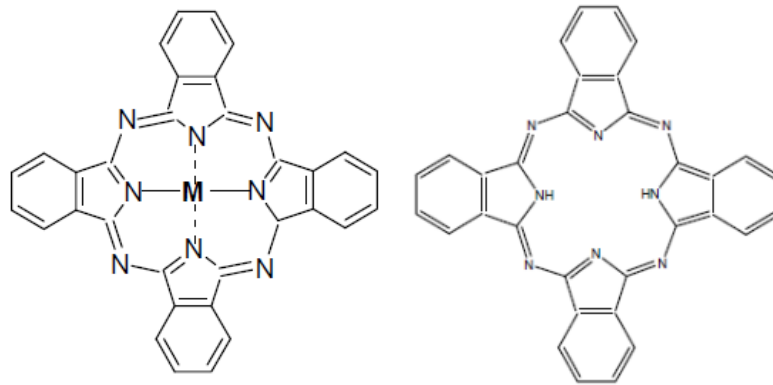


Şekil 2.2 a) Porphirin, b) Porphirazin, c) Tetrabenzoporfirin, d) Ftalosiyanin (MPC) ve metallsiz ( $H_2Pc$ ) ftalosiyaninler

Ftalosiyeninlerin yapısına katılan azonitrojenleri porfirinlere göre moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katmasına karşılık  $\pi$ -konjugasyonu nedeniyle ftalosiyenin halkaları arasındaki agregasyon artar, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır [38,42].

Robertson'un metalsiz ftalosiyeninler üzerine yaptığı çalımsalar  $H_2Pc$  molekülünün düzlemsel ve  $D_{2h}$  simetrisinde olduğunu göstermiştir [43]. Porphirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır [39]. Metalsiz Ftalosiyaninde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar Porphirinlerden daha kısadır. Mezo-azot atomları üzerinde gerçekleştirilen köprü bağlarının bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre daha küçük olmasına neden olmuştur [39].

Ftalosiyeninler, non-lineer optik, Langmuir-Blodgett (LB) filmlerinde ve elektrokimyasal cihazların yapımında kullanılırlar. Bu nedenle ayrıntılı bir biçimde ele alınmışlardır. ftalosiyeninlerle ilgili bu kadar geniş araştırma ve çalışma yapılmasının nedeni çok iyi elektriksel özellikler göstermeleri ve çok kaliteli ince film oluşturma yetkinlikleridir. Ayrıca moleküler ve kristal yapıları kolaylıkla değiştirilerek özellikleri incelenebilir [44]. Merkez atomu farklı (Cu, Zn, Ni, Pt, Lu v.b.) değişik ftalosiyenin türevlerinin sentezinde değişik metodlar kullanılabilir.



Şekil 2.3 a) (MPC) ve metalsiz ( $H_2Pc$ ) ftalosiyeninler

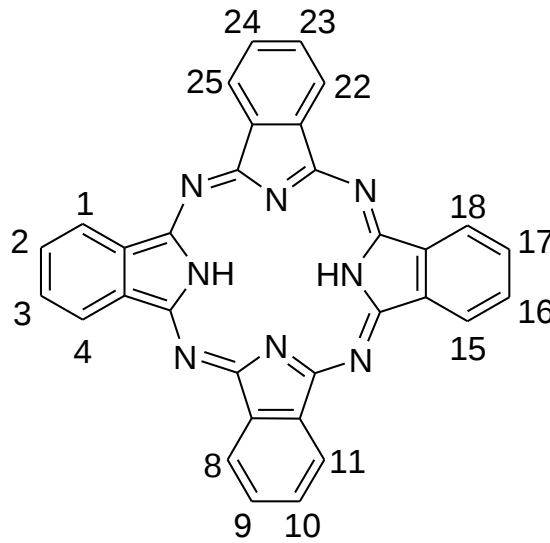
Ftalosiyeninlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır [45].

Ftalosiyenin çekirdeği üzerine çeşitli sübstitüentlerin ve çeşitli metal iyonlarının bağlanmasıyla, fotodinamik tümör terapi için, katalizör, elektro-katalizör, gaz sensör ve bilgi depolama sistemlerinde kullanılmak üzere özel amaçlı maddelerin elde edilmesi mümkündür [46].

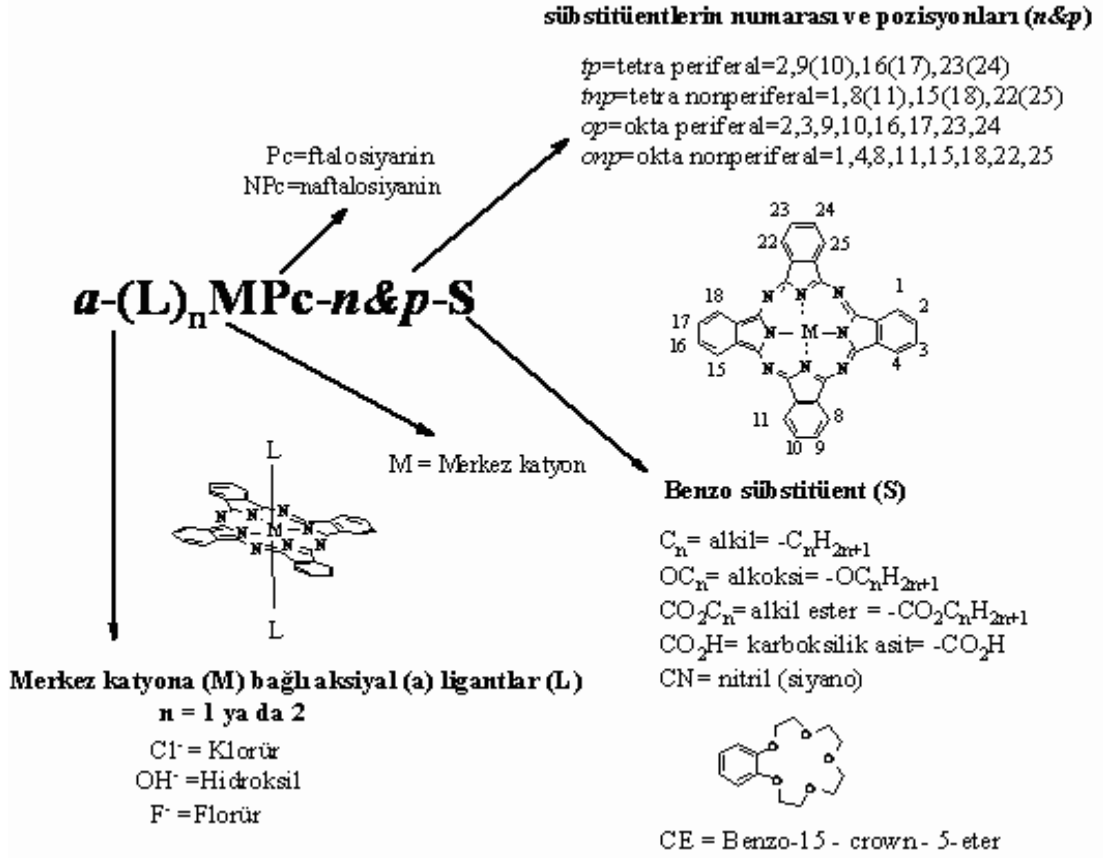
### 2.3 Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Metalsiz ftalosiyeninler “serbest baz ftalosiyenin”, “di-hidrojen ftalosiyenin” ( $H_2Pc$ ) ya da yalnız “ftalosiyenin” ( $Pc$ ) olarak adlandırılırlar. Metalil ftalosiyeninlerde ( $MPc$ ) bulunan katyon ftalosiyeninden önce kullanılarak kısaltma yapılır ( $ZnPc$  gibi). Ftalosiyenin halkasındaki kabul edilmiş numaralama sistemi Şekil 2.4 de gösterilmektedir. Ftalosiyenin molekülleri üzerinde 16 tane sübstitüsyon merkezi bulunmaktadır. Ftalosiyenin halkasındaki 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları, çevresel “p” (peripheral) konumlardaki sübstitüentler  $\beta$ -sübstitüentler; 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np”(non-peripheral) konumlardaki sübstitüentler  $\alpha$ -sübstitüentler olarak adlandırılır.

Tetrasübstitüe ftalosiyeninler dört farklı yapısal izomer ( $C_{4h}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_s$  ve  $D_{2h}$ ) karışımı halinde bulunmaktadır. İzomerlerin birbirinden kromotografik yöntemlerle ayrılması mümkün olmakla birlikte çok fazla çaba sarfedilmesi gerekmektedir [47].



Şekil 2.4 Ftalosiyenin molekülünün numaralandırılması



Şekil 2.5 Ftalosiyeninlerin Adlandırılmasının Özet Görünümü

## 2.4 Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilen, oldukça gergin bir yapıda olup dört isoindol çekirdeğinden oluşan ftalosiyeninler, karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse sentezlenememektedirler. Ayrıca karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunması ftalosiyenin sentezi için gerekli diğer bir şarttır.

Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan, isoindolin hidrojen atomları metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek ftalosiyeninlerin oluşumunu sağlar ve ortamdaki metal iyonunun template etkisi ile ftalosiyenin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyeninlere kıyasla yüksek olmaktadır.

Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyeninlerin kararlılığı ise, ancak metal iyon çapının, ftalosiyenin ortasındaki oyuk

çapına uygun olması ile gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı olan 1,35 Å dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyaninlerden kolayca ayrılabilir. ftalosiyaninlerin genel olarak iki tipi vardır:

1. Elektrokovalent Ftalosiyaninler: Genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir [48, 49, 50]. Alkali-Metal ftalosiyaninlere (Grup IA), Linstead metoduyla hazırlanabilen dilitiyum ftalosiyanin ( $\text{PcLi}_2$ ), neme ve alkole karşı dilitiyum bidesinden daha hassas olan disodyum ftalosiyanin ( $\text{PcNa}_2$ ) ve dipotasyum ftalosiyanin ( $\text{PcK}_2$ ) [51], Toprak Alkali-Metal ftalosiyaninlere (Grup IIA), baryum ftalosiyanin ( $\text{PcBa}$ ), kalsiyum ftalosiyanin ( $\text{PcCa}$ ) [52] örnek verilebilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur. Bunlar vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar.

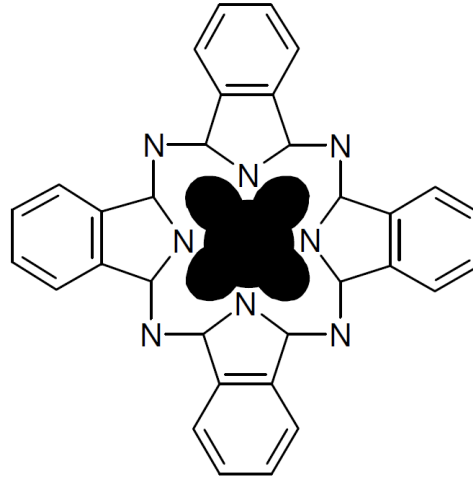
2. Kovalent Ftalosiyaninler: Elektrovalent ftalosiyaninlere kıyasla kararlıdırlar. Bazı türleri inert ortamda vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşirler. Nitrik asit dışında organik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun nedeni, metal ile ftalosiyanin molekülü arasında bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo(yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanin komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metalin (+2) yükseltgenme basamağı ftalosiyanin ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık, kovalent türde olanlar 1-kloroftalen, kinolin gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Buna karşılık ftalosiyaninlere çeşitli substitüe grupların eklenmesiyle organik çözücülerdeki çözünürlükleri arttırılabilir. Bütün ftalosiyaninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Metal ftalosiyaninlerin ilginç bir özelliği, oksidasyon

reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır. Ftalosiyanin varlığında,  $C_6H_5-CHO$  hava ile oksitlenerek  $C_6H_5COOH$ 'e dönüşebilir. Kobalt ftalosiyanin ( $CoPc$ ), sülfid artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanılır. Ftalosiyaninler kolayca sülfolanabilir, ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar [49,50]. Ancak nitro grupları ftalosiyaninin başlangıç maddesi olan ftalonitril veya ftalimide substitüsyonları ile indirek olarak ftalosiyaninlere bağlanabilirler [53]. Nitro grupları  $SnCl_2/HCl$  muamelesi ile amino ftalosiyanine indirgenebilirler [54].

Ftalosiyaninlerin önemli özelliklerinden biri yapısındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları oluşturabilmeleridir. Molekül etrafındaki 16 pozisyonun hepsi aynı derecede sübstitüsyona müsaittir.  $\pi$ - elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans halleri röntgen yapı analizleri ile tespit edilmiştir. Ftalosiyanin makrohalkanın 16 atomu ve 18  $\pi$ - elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatikdir. Makrohalkaya iki proton veya bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı

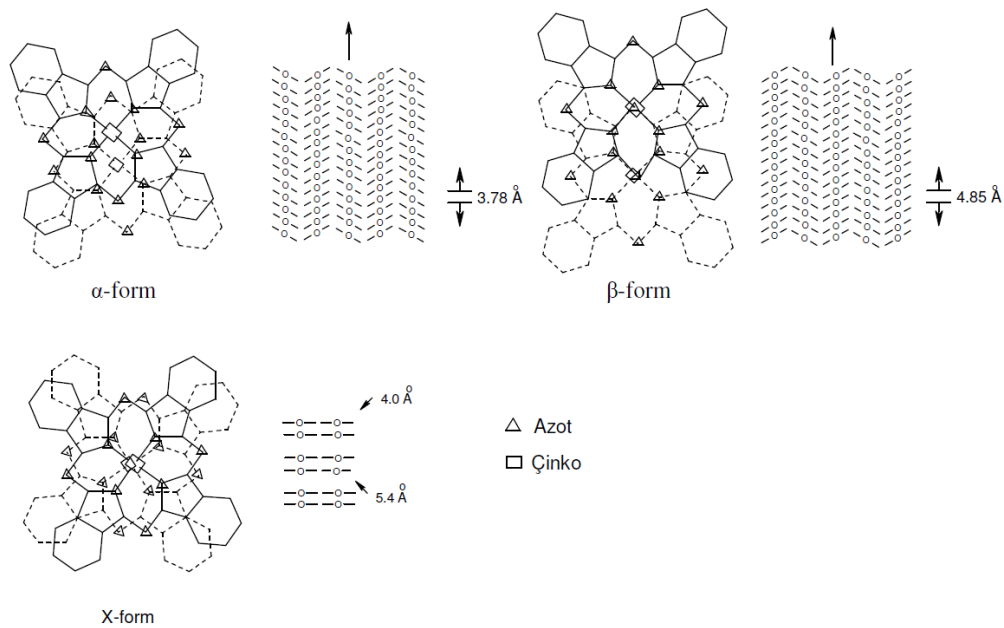
Ftalosiyaninler, bağlı olan sübstitüsyon gruplarının elektron çekici veya elektron verici özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler [55].

## 2.5 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninler genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin  $\alpha$ -yapısı ve  $\beta$ -yapısı olmak üzere 2 tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında

çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır.  $\beta$ - formu,  $\alpha$ -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler.  $\beta$ -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X-formu vardır [56].

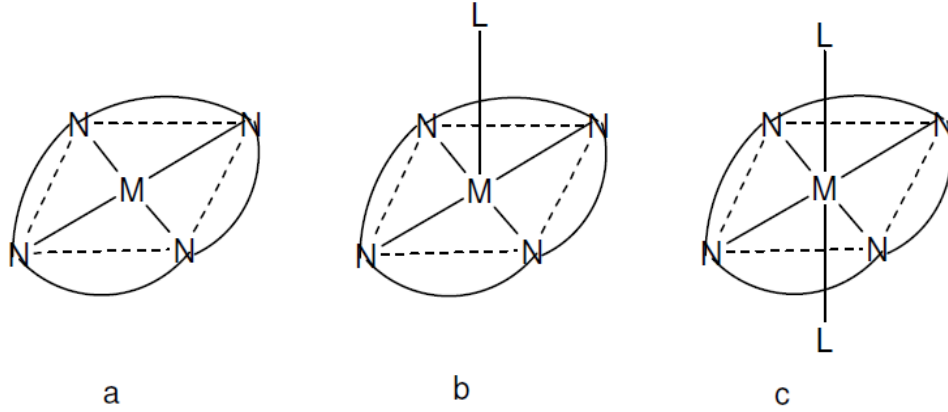
$\alpha$ -Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözülmüş ftalosiyanın hızla seyreltilmesi ile  $\alpha$ -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha kararlı olan  $\beta$ -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur.  $\alpha$ -Formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse  $\beta$ -formu elde edilir (Şekil 2.7) [43]. X-kristal yapısı ise  $\alpha$ -formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka 0,3 Å sapma ile düzlemseldir. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık 3,4 Å dır ve molekül simetrisi  $D_{4h}$  simetrisine uymaktadır [57,58].



Şekil 2.7 Ftalosiyanın kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakum ve 500 °C nin üzerinde süblimleşir. Ftalosiyanın yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler. İletkenlikleri  $10^{-15}$  ile  $10^{-4}$  Scm<sup>-1</sup> arasında değişmektedir [53]. Ftalosiyanın kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki

hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metallerle doldurulur. Çeşitli moleküllerin eksensel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.8) [55].



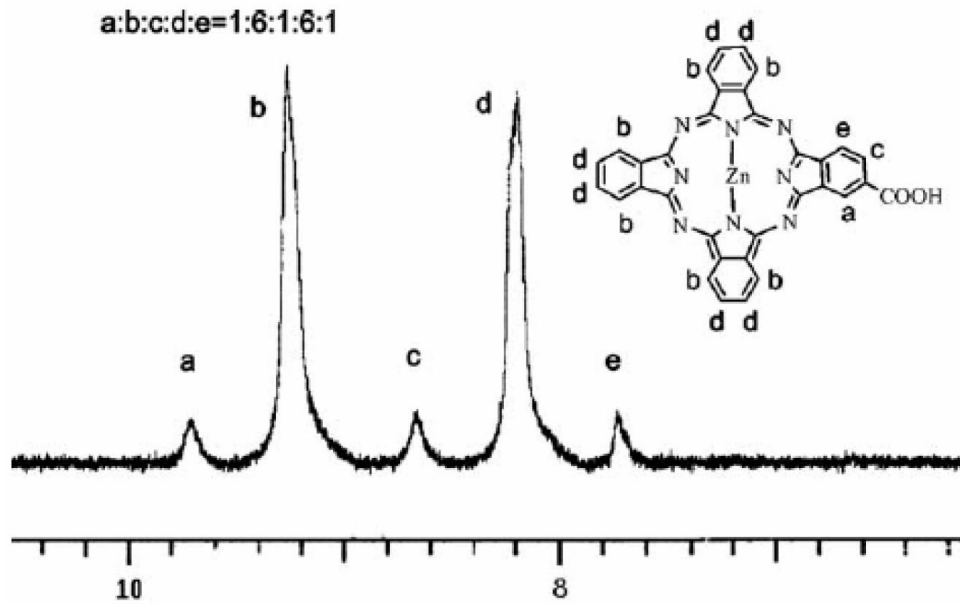
Şekil 2.8 Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi: a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu, b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu, c) Tetragonal, altı koordinasyonlu

## 2.6 Ftalosiyanın Spektrel Özellikleri

### 2.6.1 Ftalosiyanın $^1\text{H}$ -NMR Spektrumları

Ftalosiyanın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda, makrohalkalı  $\pi$ -sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyanın aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrohalkadaki protonların pozisyonlarına bağlıdır [59].

Metalsiz ftalosiyanın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18  $\pi$ -elektron sistemlerinin ( $4n+2$  elektron) etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonlarının TMS den daha yüksek alana kaymasıdır [52]. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyanın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır [60]. Şekil 2.9 da 2-karboksilftalosiyanınçinko(II) nin DMSO daki proton NMR'ı gösterilmektedir (9.710 ppm [a], 9.264ppm [b], 8.656 ppm [c], 8.204 ppm [d], 7.728 ppm [e]) [61].



Şekil 2.9 2-Karboxisilftalosiyaniçinko (II)'nin proton NMR spektrumu

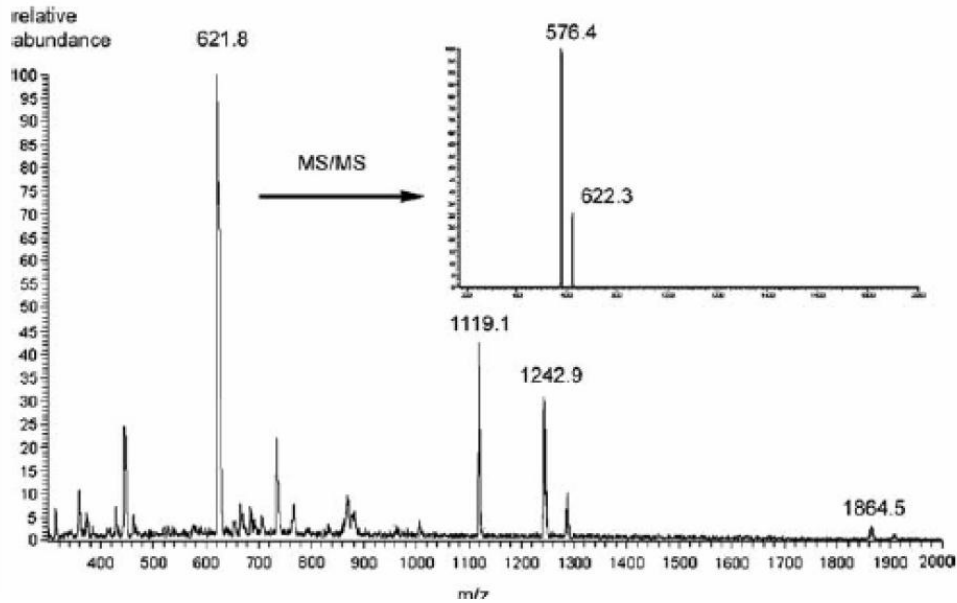
Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyaniinlere spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır [62]. Lutesyum ftalosiyaniin türevlerinin bütün nötral yeşil formları radikalik yapılarından dolayı paramagnetiktir ve  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarında aromatik çekirdek üzerindeki protonlar gözlenemez. Ayrıca aromatik çekirdek merkezine yakın yan zincirlerdeki protonlar da, paramagnetik merkezden etkilendiği için görülmemektedir. Nötral mavi bisftalosiyaniin ve monoftalosiyaniin türevleri diamagnetik özelliğe sahip olduklarından aromatik çekirdek üzerindeki protonlar görülebilmektedir [63].

### 2.6.2 Ftalosiyaniinlerin IR Spektrumları

Ftalosiyaniinlerin IR ve Far-IR spektrumlarında gözlenen bant sayısındaki fazlalık ve makrohalkalı sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bantların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalsiz ftalosiyaniinlerin IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyaniinin iç kısmındaki  $3280\text{ cm}^{-1}$  de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Farklı ftalosiyaniinlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı ftalosiyaniinlerin  $\alpha$  ve  $\beta$  formları arasındaki farktan az olmaktadır [52]. Ftalosiyaniinler sülfonil sübtitüentlerinin yönelmesiyle, sübtitüe olmayan ve o-sübtitüe olanlara göre yakın-IR'de absorbsiyon bantlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir [64].

### 2.6.3 Ftalosiyeninlerin Kütle Spektrumları

Ftalosiyeninlerin kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde ftalosiyeninlerin spektrumları başlıca  $[M(Pc)]^+$  ve  $[M(Pc)]^{2+}$  molekül iyonlarını gösterirler. Metal; Pt(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), La(II), Cu(II) ve Ni(II) olduğunda metalin ayrılması ve Pc molekülünün parçalanması esas işlem değildir. Ancak  $M=Mn(II)$  olduğunda parçalanma söz konusudur ve  $[Mn(Pc)]^+$  ve  $[Mn(Pc)]^{2+}$  iyonlarının stabil olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal  $[M=Al(III), Mn(III)]$  komplekslerinin kütle spektrumunda stabil moleküler iyonlar görülmektedir. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğini göstermektedir [65]. Şekilde 2-karboksilftalosiyenin çinko(II) nin kütle spektrumu gösterilmiştir. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki 621,8 olarak gözlenmiştir (beklenen=621,92). İkinci iyonizasyonda COOH kaybı nedeniyle 576,4 de pik gözlenmiştir (beklenen=576,9) [66].

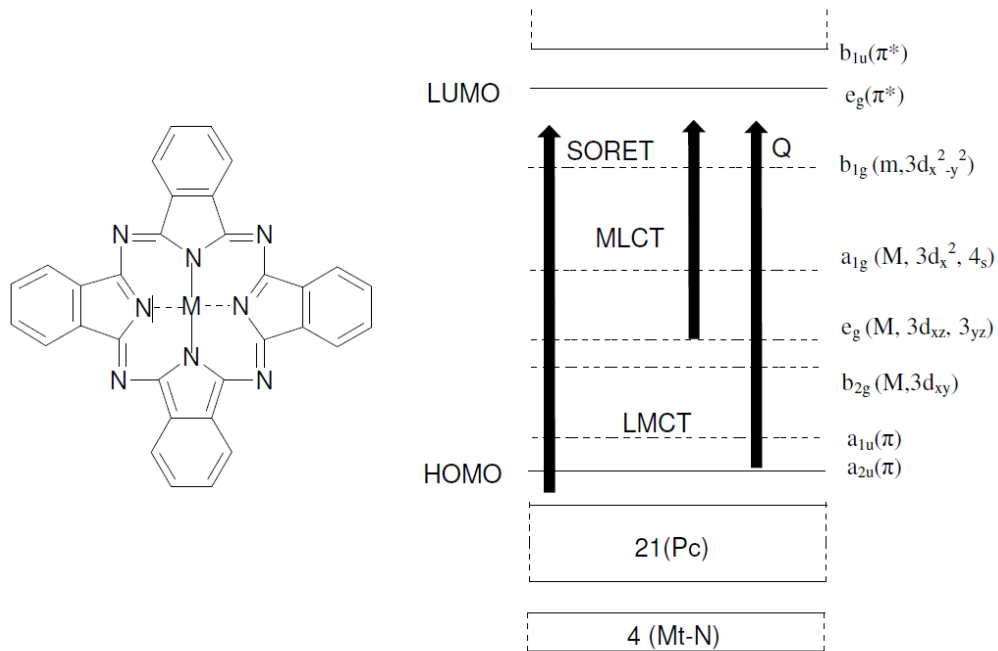


Şekil 2.10 2-Karboksilftalosiyenin çinko (II) nin kütle spektrumu

### 2.6.4 Ftalosiyeninlerin UV-Vis Spektrumları

Doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan ftalosiyeninler, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir [38].  $\pi$ -Elektronlarınca zengin ve çok keskin renkli olan ftalosiyeninler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler [62].

Metalli ftalosiyeninlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı Şekil 2.11 de gösterilmektedir. Şekilde metal iyonunun 1s, üç adet p ve beş adet d (toplam 9 adet) orbitalleri, merkezdeki azot atomlarının 4σ-hibrit orbitali ve makrohalkanın 40 π-orbitali kullanılarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle enerji seması hakkında şunlar söylenebilir. Metal atomu ile azot atomları arasında 4 kuvvetli bağ yapan σ-orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan π-orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1,6 eV luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s- kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur. Ftalosiyeninlerin Q ve soiret bandlarındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s), süstitüsyonlara, metal iyonlarının büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır [67].

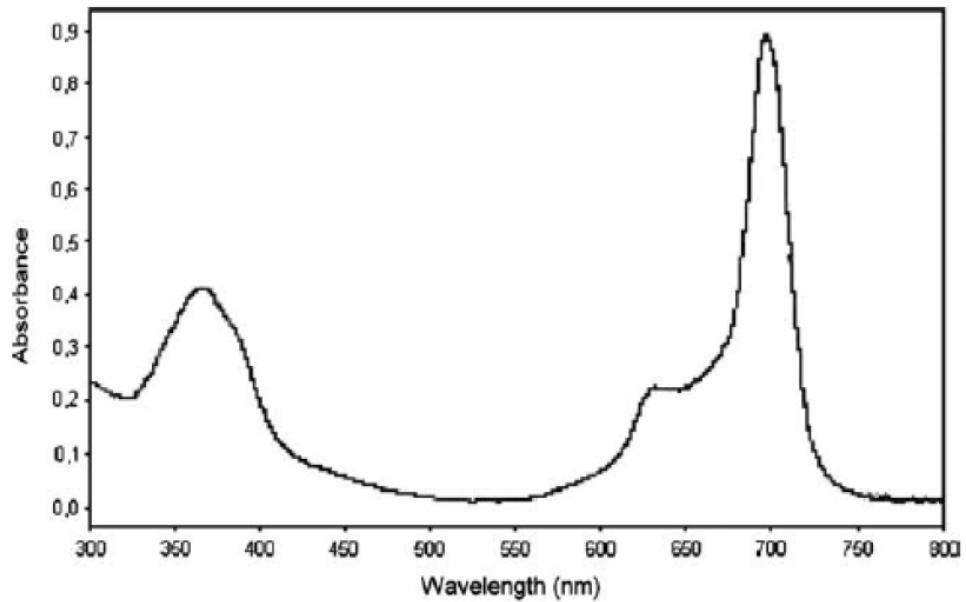


Şekil 2.11 ftalosiyeninlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı

Ftalosiyeninlerin UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin sebep olduğu Q bantları bulunmaktadır [68]. Bu aralık aynı zamanda metallsiz ve ftalosiyeninleri ayırt etmek için karakteristik bölgedir. Metallsiz ftalosiyeninler 650-720 nm aralığında çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değışebilen eşit iki bant vermektedirler. ftalosiyeninler ise şiddetli tek bir bant verirler [62].

Ftalosiyenin UV-vis spektrumlarında 300 nm civarında görülen  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşı gelen ikinci band ise karakteristik Soret bandları (B bandı) denilen bir absorpsiyon bandı olup, Q bandından daha az keskindir [69]. Şekil 2.12 de  $[(H_{13}C_6S)_6 ZnPc]_4N_2(57)$  multinükleer ftalosiyenin UV-vis spektrumu gösterilmiştir. Tetranükleer çinko ftalosiyenin Q-bandı 697 nm de B bandı da 367 nm de görülmektedir [70].

Metallo ftalosiyenin spektrumdaki şiddetli Q bandı,  $A_{1g} (a^2_{1u})$  temel hal ile Eu ( $a^1_{1u}e^1_g$ ) simetrisindeki ilk uyarılmış singlet (tek) hal arasındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinin çifte dejenerasyonundan doğmaktadır [69]. Yani en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO)  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişiyle Q bandı absorpsiyonu oluşur [71]. İkinci  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişini gösteren B bandının oluşumuna  $a_{2u}$  ya da  $b_{2u}$  orbitali ile eg ( LUMO) orbitali arasındaki geçiş sebep olmaktadır [69].



Şekil 2.12 Tetranükleer ftalosiyenin UV/vis spektrumu

Metalsiz ftalosiyenin durumunda tüm haller indirgenmiş  $D_{2h}$  molekül simetrisinden dolayı eş enerjili değildir. Bu yüzden Q bandı iki banda yarılr. Spektrumdaki belirli moleküllerde ortaya çıkan ek bantlar, metalden liganda veya liganddan metale yük transferinden ortaya çıkmaktadır [72].

Ftalosiyenlerde  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri; çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Genelde ftalosiyenlerin  $CHCl_3$  içinde alınan UV-vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir bant, 640 nm'de bir omuz, 610

nm'de ise zayıf bir bant gözlenir. Etanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının azaldığı 630 nm'de yeni bant oluştuğu görülür. Bu bize agregat oluşumunu gösterir [62].

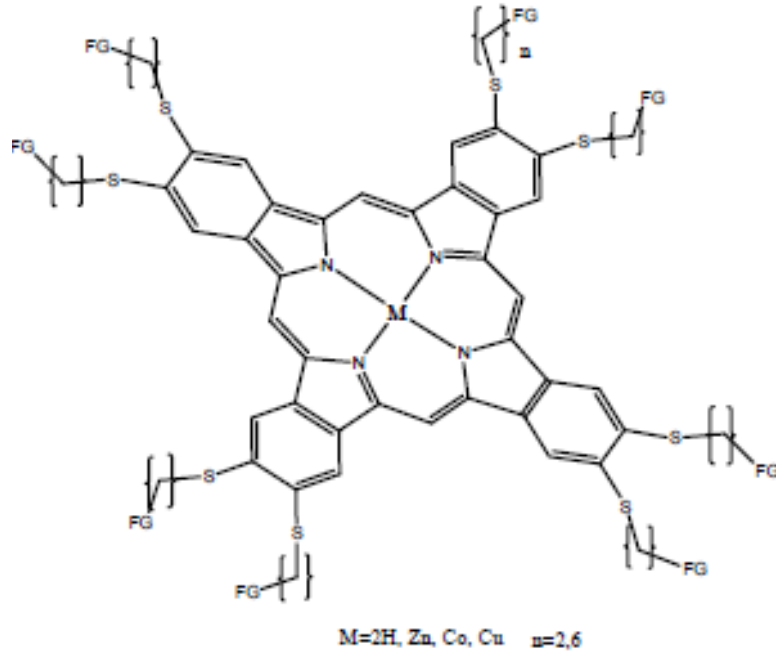
Birçok sübstitüsyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Ancak sübstitüentlerin benzen halkalarıyla  $\pi$ -yörünge sisteminin uzamasına neden olmaları etkileyebilir. Naftalosiyeninler (NPc) Q-bandları 90 nm, antrosiyeninkiler ise 170 nm kadar kırmızıya kaydırır. Periferik olmayan sübstitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur [71]. Buna karşılık birçok periferik sübstitüsyon Q bandının pozisyonu üzerinde çok az etkiye sahiptir [64].

Tüm lutesyum komplekslerinin elektronik spektrumu, tipik Q ve Soret bandları gösterirken, LuPc<sub>2</sub> bu bandlara ilaveten 450-470 nm civarında ilave bir band (serbest radikal bandı) ile karakterize edilir [73]. Lutesyum monoftalosiyeninler (LuPcX, X=anyon) 450 nm civarında serbest radikal bandı göstermemektedirler [74,75].

## **2.7 Farklı Tipteki Ftalosiyeninler**

### **2.7.1 Polimer Ftalosiyeninler**

Polimer tarzındaki ftalosiyeninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyenin türlerine kıyasla oldukça büyüktür ve polimerik tarzdaki ftalosiyeninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı da diğer ftalosiyenin türlerine oranla oldukça azdır.

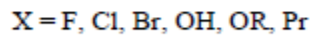
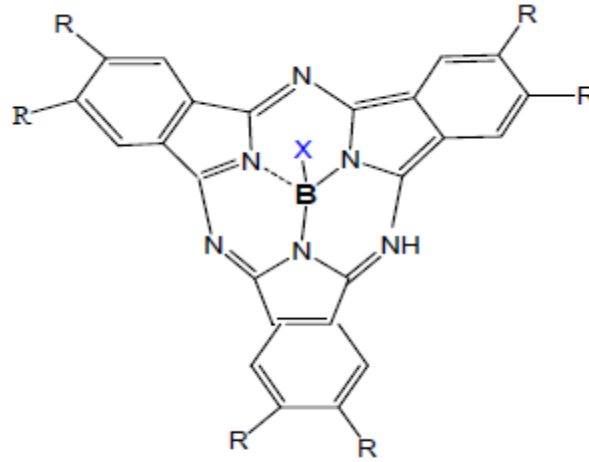


Şekil 2.13 Polimer Ftalosiyanin

Polihalkalı polimerizasyon reaksiyonu için 1,2,4,5-tetrasiyanoobenzen 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  $10^{-7}$ - $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler [76]. Polimerik ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfürik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazende istenmeyen yan ürünlerden sokslet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poliizoindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanin yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar. Polimerik ftalosiyaninler, reaktantların belirli oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanin biriminin dianyonik formu oluşur [76].

### 2.7.2 Subftalosiyaninler

Subftalosiyaninler ilk defa Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir [77]. Subftalosiyaninler delokalize olmuş 14- $\pi$  elektronu ihtiva eden sistemlerdir ve bu nedenle UV-Vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyaninlerin diğer bir türü de subnaftaftalosiyaninlerdir. Subnaftaftalosiyaninler delokalize olmuş 20- $\pi$  elektronu ihtiva eden konjuge sistemlerdir. Subnaftaftalosiyaninler de UV-Vis spektrumda 276 ve 651 nm de soret ve Q bandı benzeri pikler verirler. Gerek subftalosiyaninler gereksede subnaftaftalosiyaninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir. Subftalosiyaninlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup “kâse” biçimindedir. Bu konformasyonda aksiyel konumdaki ligand kâsenin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır.



**SubPc**

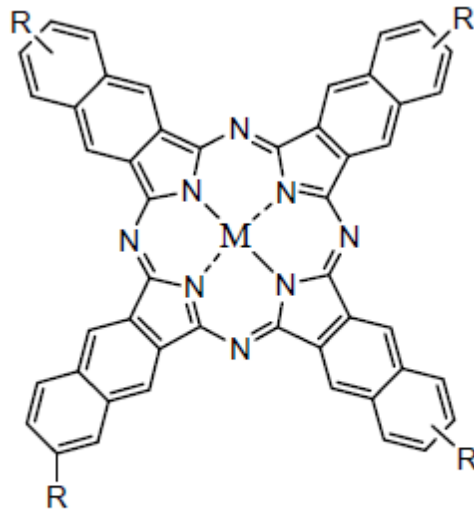
Şekil 2.14 Subftalosiyanin

Subftalosiyaninler diğer ftalosiyaninler gibi olağanüstü optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Subftalosiyaninler, non-lineer optik özellikleri ve çok büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları nedeniyle diğer ftalosiyaninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça uygundur.

Molekölün halka kısmındaki elektron verici (donör) bir grupta elektron çekici bir grup yer değiştirdiğinde elektronik özellikler çok az değişir. Sonuç olarak subftalosiyaninlerin aksiyel pozisyonundaki ligandın değiştirilmesi elektronik özelliklerinde çok az değişliklere neden olur [77]. Subftalosiyaninlere benzo gruplarının eklenmesiyle elde edilen subnaftaftalosiyaninlerde  $\lambda_{\text{max}}$  ın 100 nm daha büyük olduğu görülür.

### 2.7.3 Naftaftalosiyaninler

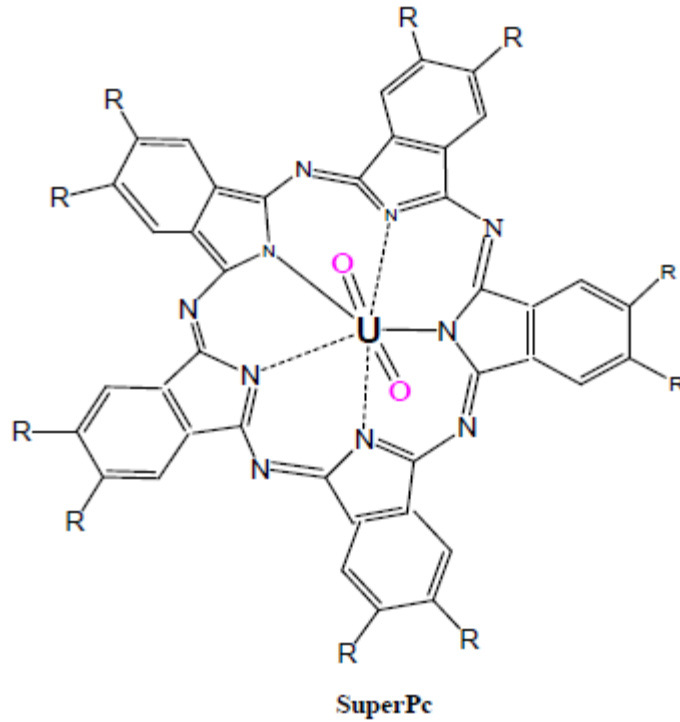
Ftalosiyaninlerin diğer bir türevi de naftaftalosiyaninlerdir. Naftaftalosiyaninler herbir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftaftalosiyaninler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar Kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyaninlerin 1,2-NPc ve 2,3-NPc olmak üzere iki ana sınıfla yapısı aydınlatılabilmiştiir. Naftaftalosiyaninler (NPc) ilave  $\pi$ -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave  $\pi$ -elektron sistemi NPc lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler. Naftaftalosiyanin şekil 2.15'te gösterilenen bilinen sentezi Lukyanest ve arkadaşları tarafından orjinal olarak geliştirilmiştir [78].



şekil 2.15 Naftaftalosiyanin

#### 2.7.4 Süper Ftalosiyaninler

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu halkalı yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane halkalı alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizindol) kompleksi yani süperftalosiyanin (SPc) elde edilir. Süper ftalosiyaninler  $22\pi$ -elektronuna ( $4n+2$ ) sahip konjuge makrohalkalıdır. Bu tarz ftalosiyaninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hekzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur. Burada uranyum atomuyla azot atomu arasındaki bağ uzunluğu  $2,5-2,6 \text{ Å}$  ya da  $1,85-2,05 \text{ Å}$  dir. X- ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonalbipiramidal geometride ortalama  $0,20 \text{ Å}$  luk bir sapma ile ftalosiyanin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyaninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman  $914 \text{ nm}$  de yoğun bir bant,  $810 \text{ nm}$  de bir omuz ve  $420 \text{ nm}$  de tekrar yoğun bir bant gözlenir. Bu bantlar diğer ftalosiyanin türlerinde gözlenen soiret ve Q bantlarının analoglarıdır.

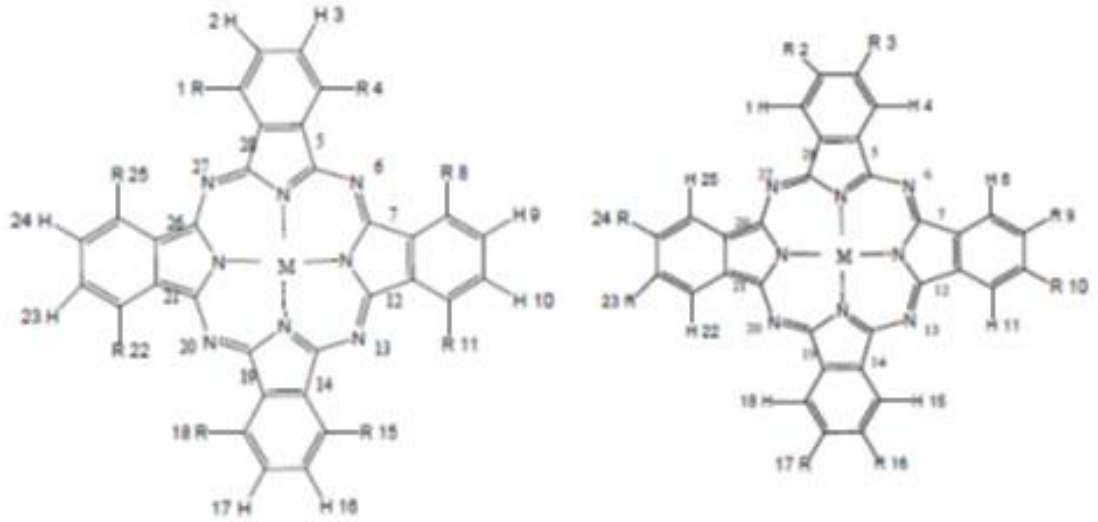


Şekil 2.16 Süperftalosiyanin

Süperftalosiyenin asitlerle, ftalosiyenin ve porfirin koordinasyon komplekslerinin kolayca demetalasyon (makrohalkalı yapıdan metal iyonunun ayrılması) reaksiyonu verdiği şartlarda reaksiyona sokulması beklenmedik bir şekilde ftalosiyenin çekirdeğinin süperftalosiyeninden (beş tane iminoizindol ihtiva eden makrohalkalı yapı) dört tane iminoizindol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyenin türlerine büzülmesine neden olur. Uranyumdioksit süperftalosiyeninden uranyum iyonunun  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  ya da  $\text{Fe}^{+3}$  ile yerdeğiştirme girişimleri benzer yapıları dört alt birimli ftalosiyenin türevlerinin elde edilmesine neden olur. Ayrıca daha büyük iyon çapına sahip  $\text{Sn}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{+2}$  ile yapılan denemelerde aynı sonucu vermiştir. Süperftalosiyenin, dört alt birimli Pc türevlerine büzülme eğilimi bize uranyum iyonunun süperftalosiyenin kararlılığını sağlamada ne kadar önemli bir rol oynadığını gösterir. Süperftalosiyenin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları diğer ftalosiyenin türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştığını gösterir [79].

#### 2.7.5 Çözünür Ftalosiyenler

Ftalosiyenlerin çözünürlüğü genel olarak ftalosiyenin çekirdeği etrafındaki periferik sübstüentlerin uzun zincirli olmasıyla ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesiyle ve ftalosiyenlerde merkezi metal atomunun aksiyel ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir [79]. 2,3,9,10,16,17,23,24- ya da 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarındaki her bir sübstüentin lokalizasyonu nedeniyle tetra ve okta sübstitüe ftalosiyenler, 2,3- ve 1,4- sübstitüe yapıları olarak isimlendirilirler. Bu yapılar 4-, 4,5- ve 3,6- sübstitüe ftalonitrillerden elde edilebilir. Bu genel tetra ve okta sübstitüe ftalosiyenler yanında 1,3,8,10,15,17,22,24-okta sübstitüe ve 1,2,4,8,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hekzasübstitüe ftalosiyenler sentezlenmiştir.



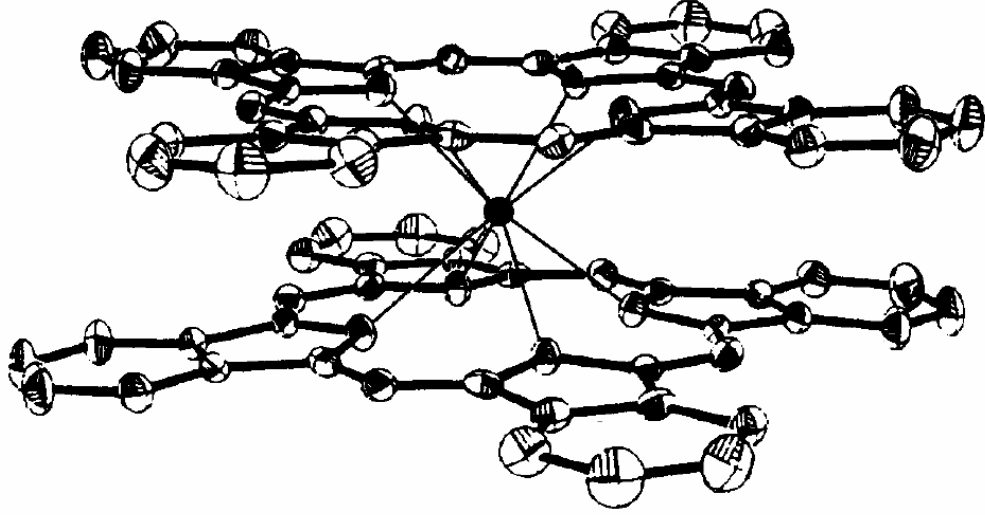
Şekil 2.17 1,4-Süstitüe ftalosiyanin; 2,3- Süstitüe ftalosiyanin

Çevresel olarak en fazla araştırılmış süstitüe çözüdür ftalosiyaninler, tetra ve okta süstitüe ftalosiyaninlerdir. Genelde tetra süstitüe ftalosiyaninlerin çözünlüğü, okta-süstitüe analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi, tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesidir [80,81].

#### 2.7.6 Sandviç Ftalosiyanin (MPc<sub>2</sub>)

Lantanit metal iyonları (lutesyum, Lu<sup>3+</sup> gibi) iki ftalosiyanin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır (Şekil 2.18) ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

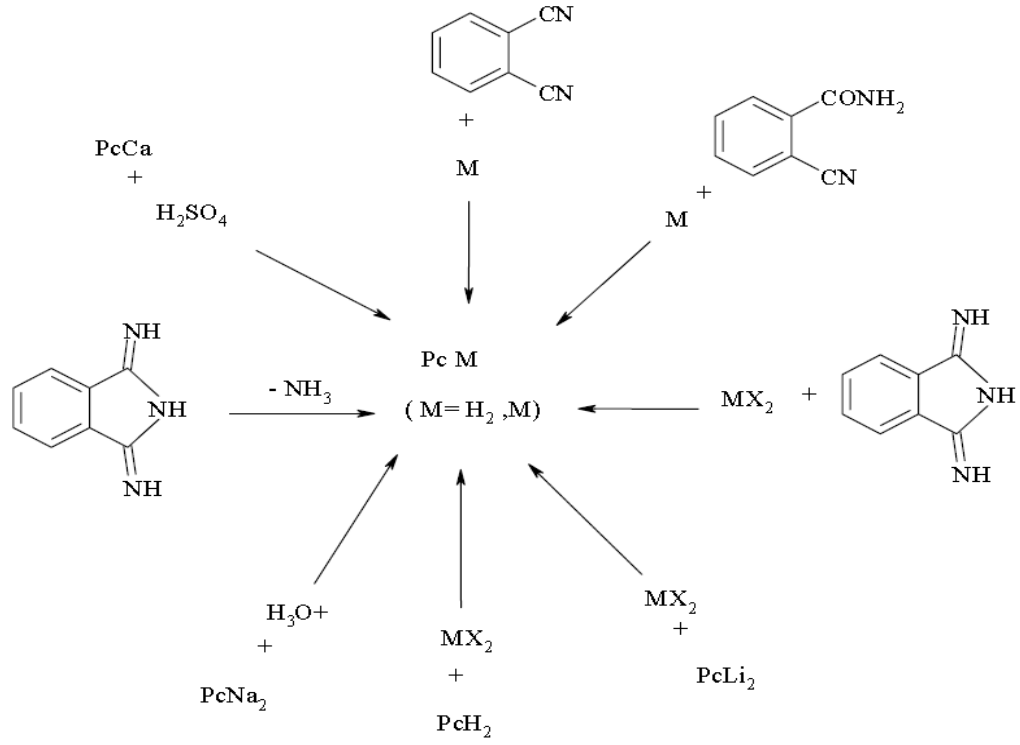
Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitril türevlerinden çözücüsüz ortamda ftalonitril türevlerinin eritilmesi ile sandviç kompleksler hazırlanabilir [74]. Ham ürün, MPc<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Pc ve bir miktar üçlü ftalosiyanin kompleksi (M<sub>2</sub>Pc<sub>3</sub>) içerir.



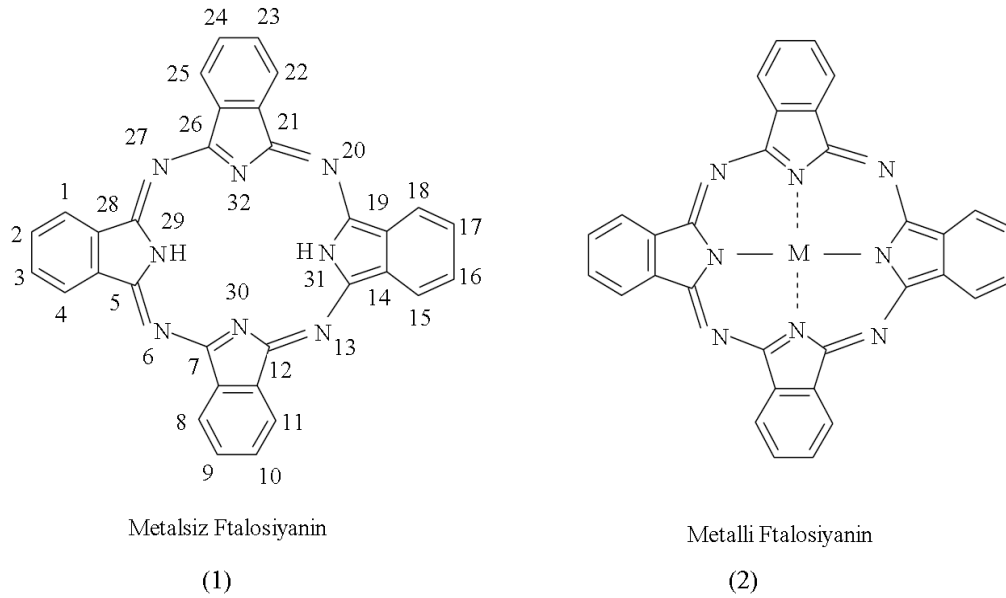
Şekil 2.18 Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı

## 2.8 Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri

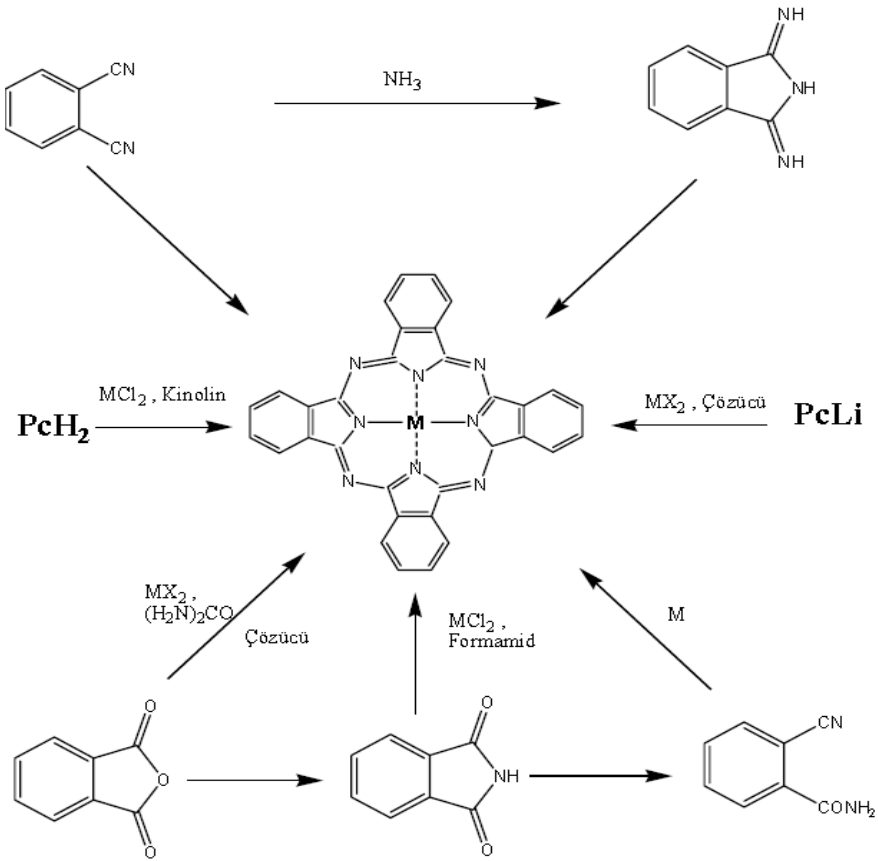
Metalsiz ftalosiyaninler ftalonitril ile aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Diğer bir yol ise elektrokovalent ftalosiyaninlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bu yol metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde en uygun yöntemdir. Ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri toplu olarak Şekil 2.19 da görülmektedir [82].



Şekil 2.19 Ftalosiyanin sentez yöntemleri



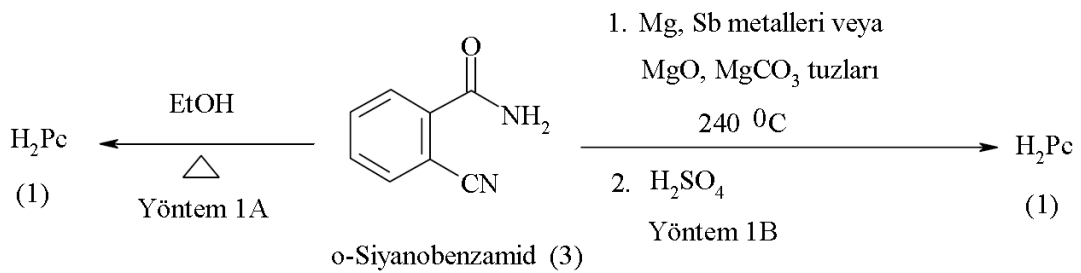
Şekil 2.20 Metalsiz (1) ve metalli ftalosiyaninler (2)



Şekil 2.21 Ftalosiyanın genel sentez yöntemleri

### 2.8.1 o-Siyanobenzamiddan Ftalosiyanın Sentezi

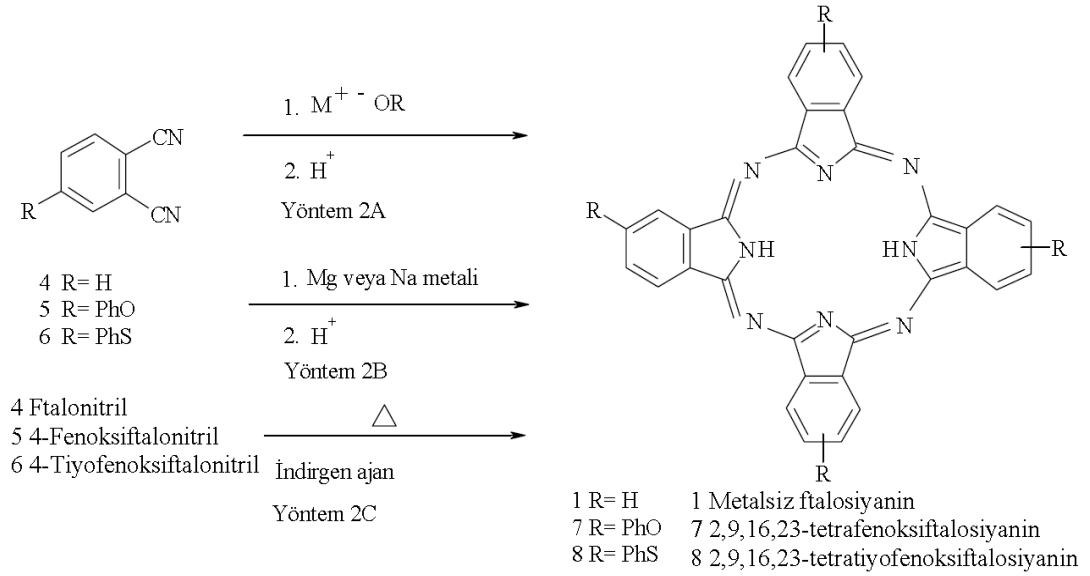
Metalsiz ftalosiyanın ilk sentezi o-siyanobenzamid'in etanolde kaynatılması ile mavi renkli metalsiz ftalosiyanın ( $H_2Pc$ , 1)'in düşük verimde eldesiyle gerçekleşmiştir (Şekil 2.22, Yöntem 1A). Linstead'ın grubu, Mg veya Sb metalleri, Mg'nin oksit veya karbonatını o-siyanobenzamid ile 230 °C üzerine ısıtarak ftalosiyanın elde etmiştir. Oluşan ftalosiyanın soğuk derişik  $H_2SO_4$  ile muamelesiyle metal uzaklaştırılarak, metalsiz ftalosiyanın (1) % 40 verimle elde edilmiştir (Şekil 2.22, Yöntem 1B) [68].



Şekil 2.22 o-Siyanobenzamid den ftalosiyanın sentezi

### 2.8.2 Ftalonitril den Ftalosiyenin Eldesi

Ftalonitril ile sodyum veya lityum metallerinin n-pentanol veya diğer alkoller içinde 135-140 °C'de reaksiyonu disodyum ftalosiyenin verir. Bu bileşikten derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile metal çıkarılarak metalsiz ftalosiyenin elde edilir (Şekil 2.23, Yöntem 2A). Yöntem 2A'nın diğer bir şeklinde, ftalonitrilin 2-N,N dimetilaminoetanol içinde NH<sub>3</sub> gazı ile muamelesiyle, asit muamelesi olmadan % 90 verimle metalsiz ftalosiyenin elde edilir. Sübstitüe ftalonitriller kullanılarak sübstitüe ftalosiyeninler hazırlanmıştır. Yöntem 2A'nın diğer bir uygulamasında, ftalonitril çözeltisi standart şartlarda UV ışınlama sonrası ısıtma ile DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) veya DBN (1,5-diazabisiklo [4.3.0]non-5- ene) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon vererek metalsiz ftalosiyenin yüksek verimlerde elde edilmiştir [68].



Şekil 2.23 Ftalonitril den ftalosiyenin sentezi

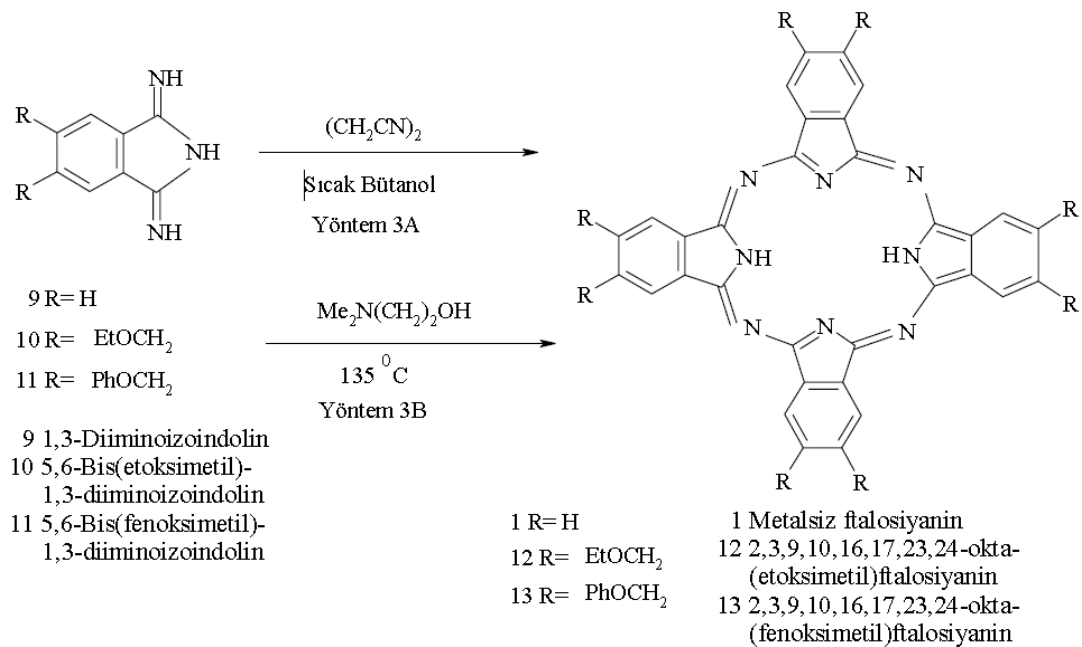
Ftalonitrilin 200 °C üzerinde Na veya Mg metali ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen ftalosiyenin derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyanine geçilmiştir (Şekil 2.23, Yöntem 2B).

Hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4'-dihidroksibifenil ile sübstitüe ftalonitriller sızdırmaz tüpte 180 °C de reaksiyona sokulduğunda metalsiz sübstitüe ftalosiyeninler, % 81 ve % 43 verimleriyle elde edilmiştir (Şekil 2.23, Yöntem 2C). Bu metodların

hepsinde başlangıç maddesi olarak ftalonitril kullanılmasına rağmen, bunlar çok farklı reaksiyonlardır. Farklı mekanizmalar ve farklı ara ürünler üzerinden yürürler [68].

### 2.8.3 1,3-Diiminoizoidolin den Ftalosiyanın Eldesi

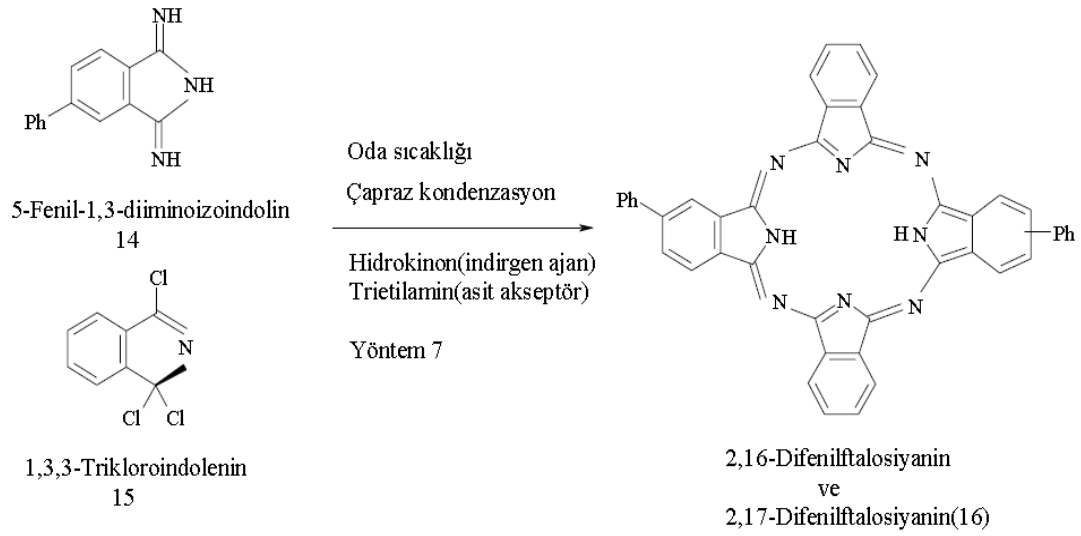
Oda sıcaklığında, metanol deki ftalonitril çözeltisi içine sodyum metoksit varlığında, NH<sub>3</sub> gazı gönderilerek 1,3-diiminoizoidolin elde edilmiştir. Elvidge ve Linstead, sıcak formamid içinde NiCl<sub>2</sub> ile 1,3-diiminoizoidolin'in muamelesinden % 96 verimle Ni ftalosiyanın eldesini göstermiştir. 1,3-Diiminoizoidolin, süksinonitril veya kaynar tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifte ısıtıldığında sırasıyla % 34 ve % 45 verimlerinde metalsiz ftalosiyanın üretilmiştir (Şekil 2.24, Yöntem 3A). 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde 1,3- diiminoizoidolin'in yüksek sıcaklıkta kaynatılması ile metalsiz ftalosiyanın % 85 verimle elde edilmiştir (Şekil 2.24, Yöntem 3B). Aynı metod kullanılarak okta-sübstitüe ftalosiyanın eldeside mümkündür. Örneğin; 5,6 bis(fenoksimetil)-1,3-diiminoizoidolin'den yola çıkılarak 2,3,9,10,16,17,23,24 okta(fenoksimetil)ftalosiyanın %80 verimle elde edilmiştir [68].



Şekil 2.24 1,3-Diiminoizoidolin'den ftalosiyanın sentezi

Bir diğer ilginç sentez tipi de, disübstitüe ftalosiyanın sentezidir. 5-Fenil-1,3 diiminoizoidolinin, hidrokinon gibi bir indirgen ajan ve trietilamin gibi bir asit akseptör

varlığında, oda sıcaklığında 1,3,3-trikloroizindolin ile çapraz kondenzasyona uğradığı zaman % 7 verimle, oldukça saf 2,16- ve 2,17-difenil ftalosiyenin elde edilmiştir (Şekil 2.25, Yöntem 7) [68].

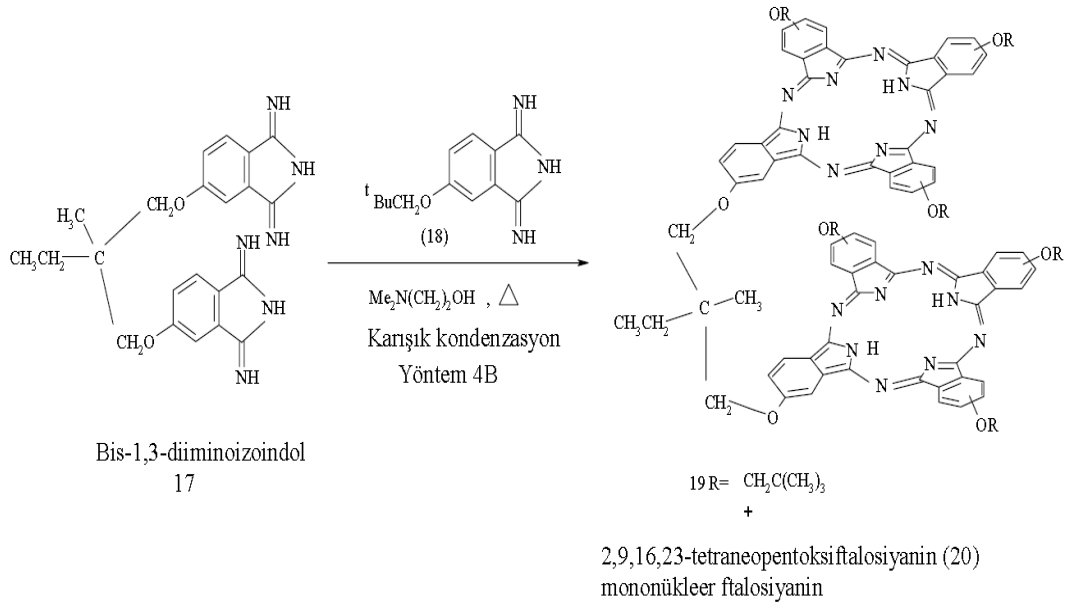


Şekil 2.25 2,16- ve 2,17-difenilftalosiyenin sentezi

Çapraz Kondenzasyon: İki değişik süstitüe başlangıç maddesinde farklı fonksiyonel gruplar vardır.

Karışık Kondenzasyon: İki değişik süstitüe başlangıç maddesinde aynı fonksiyonel gruplar vardır.

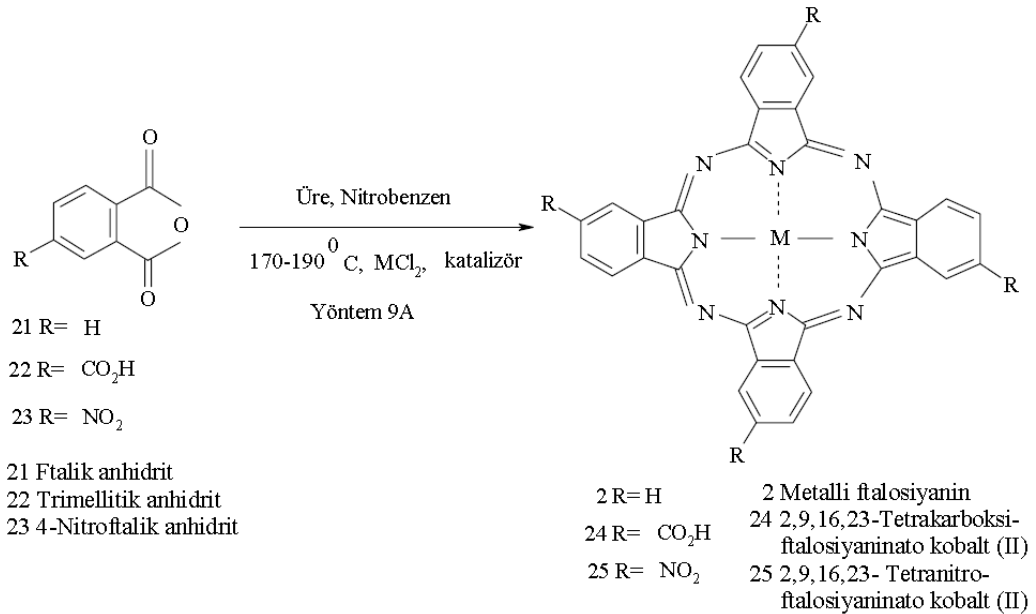
Bir bis-diiminoizindolinin başka bir diiminoizindolin bileşiğiyle reaksiyonu mümkündür. Bu durumda binükleer ve multinükleer ftalosiyaninler oluşur. Örneğin, bis-1,3-diiminoizindolin ile aşırı miktarda 5-neopentoksi-1,3-diiminoizindolinin muamelesi metalsiz binükleer ftalosiyanini %10 verimle vermiştir (Şekil 2.26, Yöntem 4B)[68].



Şekil 2.26 Binükleer ve multinükleer ftalosiyanın sentezi

#### 2.8.4 Ftalik Anhidrit'ten Ftalosiyanın Eldesi

Ftalik anhidrit veya ftalik asit, ftalimid ve ftalamid gibi ilgili bileşiklerini kullanarak ftalosiyanınlar hazırlanabilir. Trimellitik anhidrit veya 4-nitroftalikanhidritin 170-190 °C de üre,  $\text{CoCl}_2$  ve amonyum molibdat katalizörü ile nitrobenzen içinde muamelesi sonucu 2,9,16,23-tetrakarboksifthalosiyanınato Co(II) veya 2,9,16,23-tetranitroftalosiyanınato Co(II) yüksek verimde elde edilmiştir (Şekil 2.27, Yöntem 9A) [68,75].



Şekil 2.27 Ftalicanhidrit'ten ftalosiyanın sentezi

## 2.9 Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Metalli ve metalsiz ftalosiyenin (MPc ve H<sub>2</sub>Pc) türevlerinin saflaştırılmasında organik bileşiklerde olduğu gibi klasik saflaştırma metodları yaygın olarak kullanılmamaktadır. Çünkü bu bileşikler genellikle (MPc ve H<sub>2</sub>Pc) kuvvetli asitlerde ve 550 °C nin üzerinde kararlı olduklarından bunların saflaştırılmasında bazı özel saflaştırma metodları uygulanmaktadır [83].

Metalli ve metalsiz ftalosiyeninler, konsantre sülfürikasit içinde çözüldükten sonra çözeltiye buz veya soğuk su ilavesi ile çöktürülerek saflaştırılabilir. Ayrıca saflaştırma işlemlerinde süblimleşme özelliklerindende yararlanılabilir. Buna ilaveten metalli ve metalsiz ftalosiyenin türevlerinin çözünmediği durumlarda genellikle alışılmış olan tekrar kristallendirme yapılamaz ve kromatografikmetodlar kullanılamaz. Fakat bazı ftalosiyeninler, az da olsa çözündükleri çözücüler varsa, ekstraksiyon ve yeniden kristallendirme metodları ile saflaştırılabilmektedirler [83].

Sübstitüe ftalosiyeninler ise sübstitüe gruplarından dolayı molekül ağırlıklarının artması ve sübstitüe gruplar arasındabir dipol-dipol etkileşmeleri olması nedeniyle süblimleşme ile saflaştırılamazlar. Bu yüzden, bazı sekiz sübstitüentli (alkilzincirli türevleri) ftalosiyeninlerden süblimasyonla saflaştırılamadığı, buna karşılık bazı dört sübstitüentli ftalosiyeninlerde ise gerçekten süblimasyon metodları uygulanarak saflaştırılabildikleri görülmüştür [84].

Bazı sübstitüe ftalosiyeninlerden sübstitüe grupların büyüklüğüne bağlı olarak moleküldeki toplanma (agregasyon) engellenir. Bu tür ftalosiyeninlerin saflaştırılmalarında süblimasyon metodları kullanılmaktadır. Bir kısım sübstitüe ftalosiyeninler ise organik çözücülerde çözüldükten sonra silikajel veya alümina bulunan kolondan geçirilerek saflaştırılabilmektedir. Bazı sübstitüe ftalosiyeninlerde konsantre sülfürikasit içinde çözüldükten sonra soğutulduğunda bozunma oranının arttığı görülmüştür. Örneğin, tetrat-butil ftalosiyenin, oktametoksi ftalosiyenin ve 2,3-naftalosiyenin gibi bileşikler deirişik sülfürik asit içinde tamamen bozunmaktadırlar. Bu ortamda oktafenil ftalosiyenin bileşiği ise sülfolanmaktadır. Bir kısım ftalosiyeninler ise derişik sülfürik asit içinde çözünmemektedirler. Bu yüzden sübstitüe ftalosiyeninlerin konsantre sülfürik asiti çinde çözünmesi ve çökelek oluşturması, sübstitüe ftalosiyeninler için bir saflaştırma metodu gibi görünsede nadiren kullanılabilmektedir.

Çözünürlüğü az olan sübstitüe ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında ise bileşiği önce derişik sülfürik asit ile çözmek ve sonrada çöktürmek ya da süblimasyon kullanılamamakta, bu tür bileşikler için bazı organik çözücüler ve su ile sadece basit yıkama işlemleri yapılmaktadır. Yaygın organik çözücülerde çözünen pekçok sübstitüentli ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında ise, kolon kromotografisine ilaveten ekstraksiyon ve tekrar kristallendirme gibi metodlar kullanılabilmektedir [83,84,85,86].

## **2.10 Ftalosiyaninlerin Diğer Özellikleri**

### **2.10.1 Ftalosiyaninlerin Molekül Ağırlığı**

Robertson, Linstead ve Dent, maksimum molekül ağırlığının tayininde, ftalosiyanin kristalinin hücre boyutlarını kullanmışlardır.

$$\text{“Molekül Ağırlığı} = \text{Hücre hacmi} \times \text{Yoğunluk} / \text{Hücre başına düşen molekül sayısı} \text{”} \quad (2.1)$$

Bileşikteki metal yüzdesinin elementel analizle belirlenmesiyle elde edilen bilgi, kristale ait değerle kombine edilerek gerçek molekül ağırlığı kesin bir şekilde saptanabilir. Sonuçların, bu yapıların belirlenmesinde ne kadar önemli olduğu kanıtlanmıştır. Çünkü çözünürlüğün az olması, molekül tayininde kullanılan diğer yöntemlerin kullanılabilirliğini zorlaştırmakta, ya da imkânsız kılmaktadır.

Elementel analizle belirlenen, bileşikteki metal yüzdesi, olabilecek minimum molekül ağırlığını verir. Her iki yöntemle belirlenen molekül ağırlıkları uyum içinde olduğundan, Çizelge 2.1’ de verilen rakamlar gerçek molekül ağırlıklarını göstermektedir.

Çizelge 2. 1 Sübstitüe olmayan ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları

|                                     | Nikel Ftalosiyanin | Bakır Ftalosiyanin | Platin Ftalosiyanin |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| <b>Minimum Molekül Ağırlığı</b>     | 559                | 573                | 712                 |
| <b>Maksimum Molekül Ağırlığı</b>    | 586                | 583                | 720                 |
| <b>Hesaplanmış molekül Ağırlığı</b> | 571                | 576                | 707                 |

Daha önceki bir çalışmada Linstead ve Lowe, magnezyum ftalosiyanin molekül ağırlığının tayininde, hassas platin rezistanslı termometre ile ebülyoskopik yöntemi kullanmışlardır. Aside dayanıklı ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları, çözücü olarak sülfürik asidin kullanıldığı kriyoskopik yöntemle tayin edilmiştir.

Günümüzde sentezlenen çok farklı ftalosiyaninlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesinde en etkili yöntem kütle spektroskopisidir.

### 2.10.2 Ftalosiyaninlerin Manyetik Özellikleri

Moleküler malzemeler kullanılarak ftalosiyaninlerin ferromanyetlere geliştirilmesi oldukça ilgi çekmektedir. Birbirine komşu radikal konumları olan polimer ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir.

Bazı paramanyetik ftalosiyaninlerin katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görüldüğü rapor edilmiştir. MnPc'nin  $\beta$ -kristal şekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur.

$\beta$ -CuPc'nin kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Diklorametan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyanin sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyaninler

manyetik özellik gösterirler. Kısım polarize edilmiş MnPc, FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerinkinden daha yüksektir. Optik saydamlık, çözünürlük ve işlenebilirlik gibi sıradan metalik sistemlerde görülenlerden farklı özelliklere sahip malzemelerle manyetikliği birleştiren moleküler mıknatıslar elde etmek amacıyla araştırmalar sürmektedir.

### 2.10.3 Ftalosiyaninlerin Floresans Özellikleri

Merkez metal iyonunun türü porfirazin türevlerinin fotofiziksel özelliklerini etkilemektedir. Paramanyetik metal iyonu içeren ftalosiyaninler çok hızlı ışıması deaktivasyon ve sistemler arası geçiş gösterir ve bu bileşikler floresans göstermezler, diamanyetik metal iyonu içeren ftalosiyaninler ise gösterirler. Bununla birlikte, floresans özelliği, halka büyüklüğünden de çok etkilenmektedir, merkez metal iyonu diamanyetik özellikte olan süstitüe palladyum ftalosiyaninler de çok kısa floresans ömrü görülmüştür.

Birçok çalışmada, ftalosiyaninlerde violet emisyon gözleendiği belirtilmektedir. Bunun için değişik ftalosiyanin türevleri (ZnTSPc ve  $\alpha$ -H<sub>2</sub>Pc(OBu)<sub>8</sub>) üzerinde çalışma yapılmış ve yalnızca Q bandın uzun dalga boyunda uyarıldığı zaman floresans gözlenmediğini fakat B bandında uyarıldığında görünür bölgede emisyon verdiği belirtilmiştir.

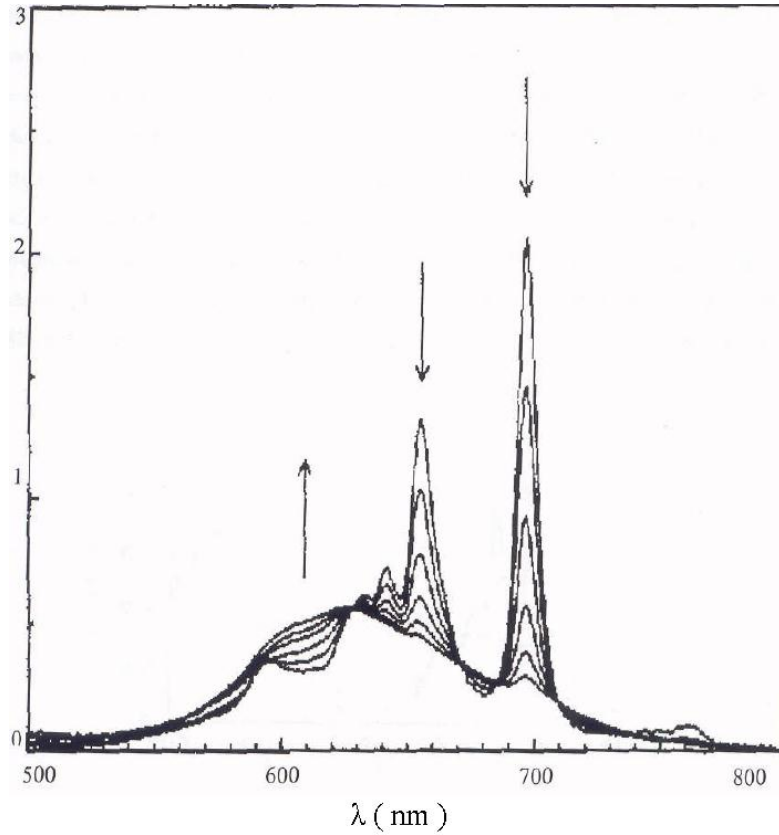
### 2.10.4 Ftalosiyaninlerde Agregasyon

Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanin halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyaninlerin agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar:

- Konsantrasyon etkisi
- Çözücü etkisi
- Faz hali (katı, sıvı, gaz)
- Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- Sıcaklık
- Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması

- Ftalosiyaninin metalsiz ya da ftalosiyaninin oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyaninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarının etkisi [87]. Alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının periferik süstitüent grup olarak makrosiklik birim içeren ftalosiyaninlerin bulunduğu çözelti ortamına ilave edilmesinden ftalosiyaninlerin agregasyon özellikleri önemli ölçüde etkilenir. Tuzdaki metal katyonunun iyon çapı, makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyanin molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir ve dimer ya da oligomer formlar oluşturarak ftalosiyaninin agregasyona uğramasına sebep olur [88].

Konsantrasyon artışının agregasyona neden olduğu 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7 dimetiloktoksi) ftalosiyaninin ( $Pc-H_2$ ) dodekan çözeltisinde farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumunun incelenmesi sonucu anlaşılmıştır Şekil 2.28 de konsantrasyon aralığı ( $7,74 \times 10^{-6}$ - $4,89 \times 10^{-4}$  M) okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir.



Şekil 2.28  $PcH_2$  nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu

Çözücüden kaynaklanan agregasyon etkisini engellemek için dielektrik sabiti oldukça düşük olan dodekan seçilmiştir. Ftalosiyanın çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620-625 nm deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında artış olur. Sebebi ise konsantrasyon azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır [89].

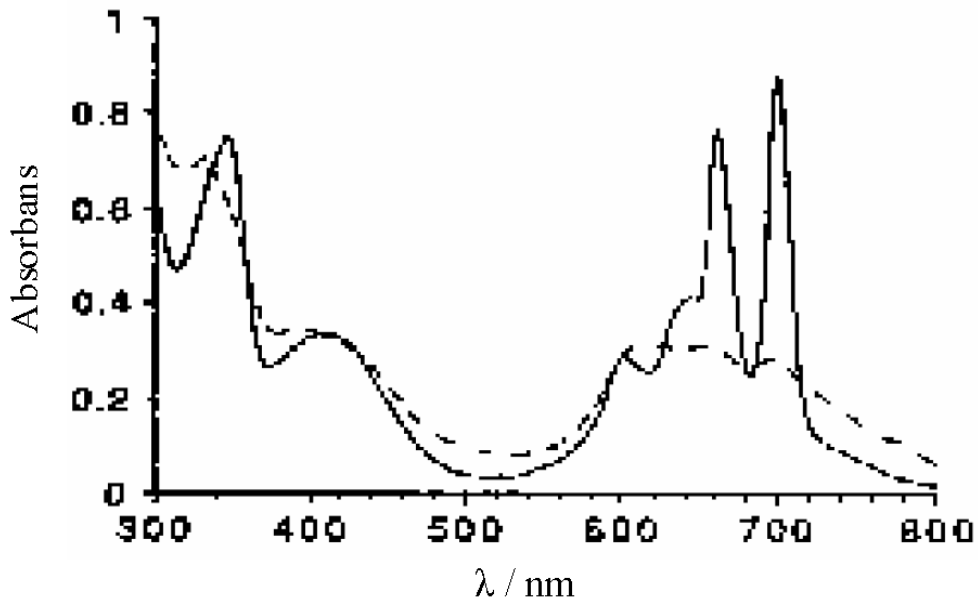
Kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe ftalosiyanınlerin agregasyona uğrama ihtimalleri artar. Polar çözücü kullanıldığında UV-Vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanınlerin 720 nm deki şiddetli piklerin yoğunluğu azalır, 630 nm deki piklerin yayvanlığı ve şiddeti artarken apolar çözücü durumunda olduğunda UV-Vis spektrumunda 720 ve 670 nm de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir.

Ftalosiyanın bileşiklerinin elektronik absorpsiyon spektrumu alındığında 300-400 nm arasında B bandına ait ve 600-800 nm aralığında da Q bandına ait absorpsiyon pikleri görülür. Bu piklerin şekli ve birbirine göre konumları büyük ölçüde agregasyonun derecesine bağlıdır. Konjugasyon yoksa metalsiz ftalosiyanınler  $D_{2h}$  simetrisine sahiptirler. Bu da ftalosiyanınlerin monomer halinde olduğunu gösterir. Bu durumda 670 ile 720 nm civarında iki pik gözlenir. Ayrıca bu bantların overton pikleri 610 ve 640 nm civarında daha zayıf olarak gözlenir. Konjugasyon durumunda 610 ve 640 nm civarındaki bantların pik yüksekliği artarken, 670 ve 720 nm'deki bantların pik yüksekliği azalmaktadır [90].

Metalftalosiyanınler genel olarak  $D_{4h}$  simetrisine sahiptirler ve dejenere olmuşlardır. Bu bileşiklerin elektronik spektrumlarında 680 nm'de şiddetli bir bant ve 640 nm civarında daha zayıf yayvan bir pik gözlenir. Bu da bize metalftalosiyanınlerin daha çok agregasyona eğilimli olduğunu göstermektedir [87].

Nolte ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sıcaklık-agregasyon ilişkisi incelenmiştir. Metalsiz bir ftalosiyanınin 25 °C deki UV-Vis spektrumunu aldıklarında yaklaşık 614 nm'de yayvan bir band gözlemlenmiştir. Bu band maddenin dimer olduğunu göstermektedir. Sıcaklık 50 °C ye çıkartıldığında UV-Vis spektrumunda yaklaşık 661 ve 700 nm de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik görmüşlerdir. Bu sonuç

sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma döndüğünü göstermektedir (Şekil 2.29) [91].



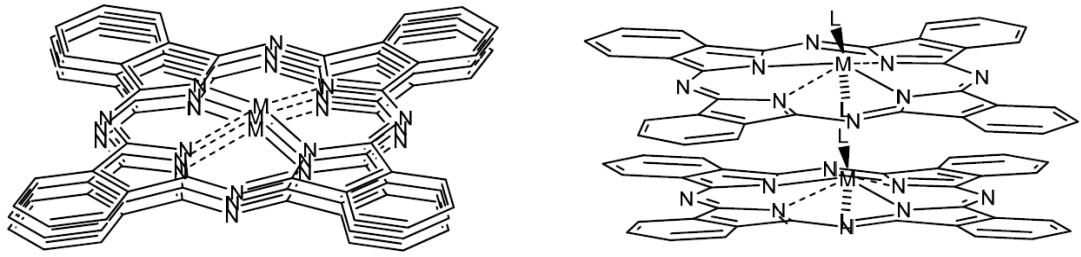
Şekil 2.29 Metalsiz ftalosiyanın kloroformda farklı sıcaklıklarda (-) 25 ve (-) 50 °C’de elektronik absorpsiyon spektrumu

Pc agregasyonu genellikle, monomer yapılardan dimer ve büyük kompleks yapılara Pc halkalarının üst üste istiflenmesi şeklinde oluşur. Pc halkalarındaki bu etkileşim kimyasal bağlar oluşmadan gerçekleşir. Agregasyon absorpsiyon spektrumunda Q bandının maviye kayması, bandın yarılması ve genişlemesi şeklinde açığa çıkar [92]. Altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde aksiyel ligantlardan dolayı agregasyon gözlenmezken, dört koordinasyonlu komplekslerinde ise agregasyonla sıklıkla karşılaşılır . Agregasyon özellikle fotodinamik terapi çalışmaları için ciddi bir problemdir. Bilindiği gibi Ftalosiyanın molekülleri PDT’de fotouyarıcı olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyanınlar inaktiftir [93].

Agregasyonun önlenmesi;

- Pc halkalarının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon yapması yalnızca agregasyonu azaltmakla kalmaz, ayrıca periferik olarak süstitüe olmamış Pc bileşiklerine çözünürlük olanağı da sağlar.

- $\alpha$ -konumunda periferel grup süstitüsüyonu Pc halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve süstitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir.
- $\beta$ -konumunda periferel grup süstitüent gruplarıyla agregasyonu azaltmak için pek çok genel yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasında bağlanma noktasının yakınında sterik kalabalık oluşturma, esnek zincire sahip uzun süstitüentler, kapatıcı (capping) gruplar ve dendrimer süstitüentler sayılabilir [94].



Şekil 2.30 Tetra ve okta süstitüe ftalosiyaninlerde agregasyon eğilimi

Ftalosiyaninlerin agregasyon özellikleri;

Ftalosiyaninler kendi yapısal özelliklerinden, çözündükleri çözünenin özelliğinden ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler. Bu olay agregasyon olarak tanımlanır. Ftalosiyaninlerin agregasyonuna birçok faktör etki eder, örneğin; metal ftalosiyaninler metalsiz ftalosiyaninlerden daha çok agregasyon eğilimine sahiptirler. Bazı metallerin agregasyon sıralaması  $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{VO} > \text{Zn} > \text{Co} \geq \text{Al}$  şeklindedir.

Agregasyonda çözünenin etkisi oldukça fazladır. Kullanılan çözünenin polar karakteri arttıkça agregasyon artar. Polar çözünenler kullanılarak alınan UV-Vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyaninlerin 675 nm'deki şiddetli piklerinin yoğunluğu azalırken 630 nm deki piklerin şiddeti ve yayvanlığı artar. Apolar çözünenler için durum yukarıdaki açıklamanın tersidir [95,75].

## 2.11 Ftalosiyeninlerin Başlıca Kullanım Alanları

1934 yılında yapılarının aydınlatılmasından sonra ftalosiyenin bileşikleri çok iyi mavi ve yeşil renkleriyle uzun yıllar pigment olarak kullanılmışlardır. Ftalosiyeninler ve türevlerinin kullanım alanları gelişen teknolojiye paralel olarak her geçen gün artmaktadır. Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan Pc'ler, fotokopi makinalarında foto iletken eleman, kanser iyileştirmesi ve tıp alanındaki diğer uygulamalarda fotodinamik eleman, kükürtlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedi ve benzinin oktan sayısını artırmada katalizör olarak uygulamaları vardır. Redoks özellikleri, singlet oksijen üretme v.b. gibi özelliklere sahip olmasından dolayı fotodinamik terapi, fotodinamik antimikrobiyal kemoterapi, biyosensör yapımı, doğrusal olmayan optik uygulamaları, ışığa duyarlı fotovoltaiik hücreler, yarıiletken materyaller, oksidasyon ve redüksiyon katalizi ve fotokataliz gibi alanlarda kullanılmaktadır. Bunların nanomateriyallerle olan kombinasyonu ise ftalosiyeninlerin özelliklerini olumlu etkilemektedir. Bu nedenle ftalosiyeninler üzerindeki bilimsel araştırmalar oldukça artmıştır.

Ftalosiyeninlerin ticari etkinliğinin temel üç ana nedeni vardır:

- Maviden yeşile kadar güzel parlak renklere ve yüksek renklendirme kabiliyetine sahip olmaları;
- Oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları,
- Işığa karşı dayanıklı olmaları,

Bu önemli özellikler diğer boyar maddelerde bulunmamaktadır; kıyaslama yapmak gerekirse doğal boyalar olan klorofil hassas yapılara sahip olduklarından ışığa, ısıya veya ılımlı kimyasal reaktiflere maruz bırakıldıklarında bozunurlar [96].

Bu üstün özelliklerine bağlı olarak ftalosiyenin bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

### 2.11.1 Boyar Madde ve Pigment

Ftalosiyenin renk tonu aralığı, sınırlı olmasına ve sadece spektrumun mavi yeşil kısmını kaplamasına rağmen, mükemmel dayanıklılık (solmama) özellikleri, temiz oluşu ve rengin yoğunluğu, maddenin pek çok alanda kullanılmasını sağlamıştır.

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyenler tekstil dışında inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyarmadde olarak yılda binlerce ton ftalosiyen üretilmektedir [20].

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda zwitter iyonik yapıya sahip CI-pigment Mavi 15 kodlu ftalosiyenin türevinin yapısında bazik amin grupları ve sülfonik asit grupları bulunmaktadır. Boya yapısındaki sülfonat ve serbest amino grupları nedeniyle alkali mürekkepte çözünürken, amin ve sülfonat grupları arasında gerçekleşen zwitter-iyon oluşumu nedeni ile kağıt üzerinde çözünmemektedir [97]. Hem ftalosiyenin mavi (bakır ftalosiyenin) hem de ftalosiyenin yeşil (klorun 14–16 atomlarını içeren bakır polikloro ftalosiyenin), boya pigmentleri olarak geniş kullanım alanı bulmuştur.

Ftalosiyenin mavi ve yeşil, tüm boya çeşitlerinde kullanıma sahiptir; dış boyalar, çeşitli tiplerde emülsiyon boyaları, otomobil cilaları. Koyu ya da pastel tonlarda dış ortamın etkilerine karşı mükemmel bir dayanıklılık gösterirler. Boya sistemlerinin dayanıklılığı uygun biçimde formüle edildiklerinde istenen standartlara uyması için kristalize olmayan tipleri geliştirilmiştir.

Ftalosiyenlerin diğer pigmentlerle karışımı, boya alanında bazı özel kullanımlar bulmuştur. Buna örnek olarak, bakır ftalosiyenin %5–75 halojene edilmiş izodibenzatronlarla daha kırmızı bir pigment oluşturmak için karıştırılmasını verebiliriz. Yine, bakır ftalosiyenin % 33–90 oranında sarı  $\alpha$ -aromatik açilamino antrakinon ile yeşil renk vermek üzere karıştırılmasını; metalik alüminyum ile ya da krom hidroksit-demir hidroksit kombinasyonu ile olağan dışı boya etkileri oluşturmak için karıştırılması örnek verilebilir. Boya ve laklama için uygun olan ftalosiyenlerin taşıyıcılarda hazırlanan dispersiyonları yıllardır mevcuttur.

Metal ftalosiyenler, metal yüzeyler üzerinde doğrudan metal ftalosiyen oluşturarak metal yüzeyleri kaplamada kullanılmaktadırlar. Geniş metal yüzeyler, bunları

ftalonitrilin asetondaki çözeltisine daldırıp, kurutup daha sonra metali kapalı bir etüvde yaklaşık 350 °C de ısıtarak metal ftalosiyaniyle kaplanabilir. Ayrıca, 310 °C de ftalonitrilin buharına tutarak da kaplama yapılabilir. Kaplama, oldukça dayanıklıdır; rengin tonu kullanılan metale bağlıdır ancak, çoğunlukla kırmızı mavidir.

#### **2.11.1.1 Tekstil Uygulamaları**

Tekstil baskı mürekkepleri için iyileştirilmiş reçinelerin geliştirilmesiyle birlikte, ftalosiyani pigmentleri, bu tür tekstil uygulamalarında artan bir kullanım alanı bulmuştur. Gessler ve Gans [98], bakır ftalosiyani kristalize tipi rengini yitirmeden kullanılabilir diye tekstil mürekkeplerini kristalize edici çözücülerini bertaraf edecek şekilde formüle etmişlerdir. Demir ftalosiyani ya da onun sülfonatu, buharlaşmada bunların gelişmesine yardımcı olmak amacıyla tekne boyaları için baskı yardımcısı olarak kullanılmaktadır; bu amaçla %1'i aşmayan (a/a) miktarda tekne boyasında kullanılmıştır. Tekstil baskı mürekkeplerinin pek çok formülasyonu, ftalosiyani pigmentlerini genellikle, %10, %20 ya da daha fazla pigment içeren, "pat" ya da "hamur" olarak adlandırılan, sulu dispersiyonlar halinde kullanılmaktadır. Sulu dispersiyon halindeki ftalosiyani pigmentleri, reçine emülsiyonları ile birlikte, kâğıt boyamada da kullanılmaktadır.

Tekstilin yüzeyinden suda çözünen reçine bağlayıcılar içeren ftalosiyani pigmentinin uzaklaştırılmasıyla ilgili işlem, kuaterner amonyum bileşiği, kostik soda ve bir alkali metal hidrosülfidi içeren sulu bir dispersiyona kumaşın bastırılmasından ibarettir.

Ftalosiyani pigmentlerine ait diğer bir tekstil uygulaması ise, iplik eğirmede boyamadır. Asit, alkali ve çözücülere karşı mükemmel dayanıklılıklarından ötürü, ftalosiyani pigmentler çok faydalıdır. Polivinil klorür iplikler, viskoz, bakır amonyum selüloz, naylon "Perlon L" ve "Rilsan"ın boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sulu dispersiyonları halinde viskoz için ve çok ince toz edilmiş oldukça kuvvetli boyalar halinde de naylon, "Perlon" ve "Rilsan" için kullanılabilirler.

#### **2.11.1.2 Baskı Mürekkebi Uygulamaları**

Bugün kullanılan ftalosiyani pigmentler, toz edilmesi oldukça güç olan eski ürünlerle kıyaslanırsa büyük bir gelişim olarak kabul edilir. 3 silindirli değirmende 2 geçişle tüm

etkinliğinin %98' ine sahip olacak şekilde geliştirilen tonerler mevcuttur. Reğineli ftalosiyeninler, daha yumuşak mürekkep, daha iyi akış ve gelişmiş bir doku sağlayan ilk ürünlerdir. Hala da bazı mürekkep türleri için kullanılmaktadırlar.

Bakır ftalosiyenin hem metastabil  $\alpha$ -tipi, daha kırmızı tondadır ve kristalizasyonu arttıran çözücüler içermeyen taşıyıcılarda kullanılabilir. Sabun kaplayıcı baskı (sabunların üstüne yapılan), poster boyaları, karton mürekkepleri ve etiket baskısında kullanılır. Hem kristalize ve floküle olmayan hafif klorlanmış  $\alpha$ -tipi, hem de daha yeşil olan, ancak, kristalize ve floküle olmayan  $\beta$ -tipi, kristalizasyona yol açan çözücülerle pigmentin temas halde olabileceği çözücü tipi mürekkeplerde kullanılır.  $\beta$ -bakır ftalosiyenin bazı türleri floküle olabilir, dolayısıyla, kullanılan sistemdeki flokülasyonun derecesinin tespit edilmesi gerekir.  $\beta$ -bakır ftalosiyenin, "tavus kuşu tonu" olarak da bilinen bu ftalosiyenin, 3 ya da 4 renk işlemi mürekkeplerinde kullanılır. Flokülasyon, pigmentle alüminyum p-tersiyer btil benzoat ya da alüminyum benzoatın çökertilmesi sonucu bertaraf edilir.

Ftalosiyenin yeşili de, tüm baskı mürekkeplerinde kullanılır. Boya, kristalize olmayan bir boyadır ancak, bazı sistemlerde floküle olabilir. Flokle olamayan tipler de geliştirilmiştir. Yeşilin ton aralığı, son zamanlarda, sarıya doğru genişletilmiştir.

Ftalosiyeninler, sabuna, aside, deterjana, alkaliye mkemmek bir direnç gösterirler; parafin ve çözücülerde znemezler, ışığa dayanıklıdırlar. Milori mavisinden iki kat daha gldrlar. Tavus kuşu mavisinin Eriyoglisin tipinden 4-7 kez, Ultramarin mavisinden 20 kez daha güçlü boyalardır.

Ftalosiyeninler, uzun yağ alkidleri, ısı-ayarlı vernikler (buhara dayanıklı), hintyağı, madeni yağ, fleksografik mürekkep taşıyıcıları, parlak cilalar ve taş basma verniklerde mevcutturlar. Ftalosiyeninler, maleik anhidrit ve akrilik asit içeren asit reğinelerine katılabilirler.

Permut [99] ftalosiyeninlere baskı mürekkebi formülasyonu yapanlar için çekici kılacak özellikleri listelemiştir:

- Baskı mürekkebi (yayıncılık için): 4 renk baskı için kalıcı mavi.

- Metal litografi (taş basma): Kimyasal maddeler, yağlar ya da gıda asitleriyle reaksiyona girmez. Çözücüler ve yağlarda sızmaz.
- Flesografik ve gravür mürekkepleri: Alkoller, esterler ya da ketonlarda sızmaz. Yüksek asit reçineleri ile reaksiyona girmez. Geçirgen filmlerde kalıcıdır.
- Buhar-ayarlı mürekkepler: Glikollerle sızmaz, fumarik reçinelerle reaksiyona girmez.
- Litografi: Kalıcı işlem boyasıdır, döküm çözeltileri ile reaksiyona girmez.
- Gıda sarıcılar: Tereyağı ya da diğer gıda yağlarında sızmaz, laktik ve sitrik asitlerle reaksiyona girmez. Balmumu kaplamalarda sızmaz, toksit değildir.
- Sabun sarıcılar: Sabunda akmaz. Sabun ya da alkalilerle etkilenmez.

### 2.11.2 Reaksiyon Katalizleme

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve ftalosiyanin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir.

Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotların yerine MPc ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [100]. Birçok MPc oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit'e iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferik olarak sübstituentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur. ftalosiyaninler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde fotoalgılayıcı olarak da önerilmektedir.

Ftalosiyaninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizlerler. Uygun ftalosiyaninlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktivliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin

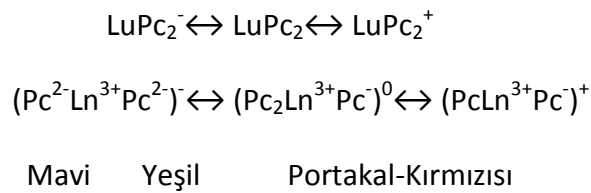
uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPc bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanınlar özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü ftalosiyanınin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz.

CoPc'li karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksit'e daha sonra da karbon monoksitin metanolde elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO<sub>3</sub>H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

### 2.11.3 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar.

En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanınlar nadir toprak metallerinin (lantanitler) bisftalosiyanınleridir, Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPc<sub>2</sub> olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc<sub>2</sub> olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, LnPc<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan [Pc<sup>2-</sup>Ln<sup>3+</sup>Pc<sup>2-</sup>] anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanid bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki π-elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc<sub>2</sub> molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde özetlenebilir:



1934 yılında Kazuchika ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lütesyum bisftalosiyenin türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada lütesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyenin türevinin diklormetan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) içindeki çözeltisi iki cam elektrot arasına yerleştirilmiş ve elektrolit olarak tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) kullanılmıştır. Belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir. Nadir toprak metallerinin monoftalosiyenin kompleksleriyle yapılan elektrokimyasal çalışmalarda bisftalosiyeninlerle birlikte elektrokromik bileşikler olarak kullanabilecekleri görülmüştür.

#### **2.11.4 Optik Veri Depolama Ortamı**

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyeninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyenin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.

#### **2.11.5 Optik Filtreler**

ftalosiyeninler, moleküllerin birbirlerine paralel dizildikleri kristaller oluşturdıklarında iyot gibi bir elemanla uygun depolama yapılırsa moleküler metaller oluşur. ya da metalsiz ftalosiyeninler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi ışınları geçiren optik filtreler yapılır. Monomerik ftalosiyenin kromoforlar; fotokimyasal kararlılıkları ve spektral absorpsiyonları nedeni ile optik filtre uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Bu özellikler, ftalosiyeninleri ışın kaynağı yoğunluğunun ve spektral dağılımının kontrolü ve ayarlanması için ideal bileşikler haline getirmektedirler. Ftalosiyeninler dar aralıklı Q-bantları, dalgaboyunda keskin bir eşiğin oluşmasına olanak sağlamaktadırlar. Organik boyaların kullanıldığı filtrelerde, boya cam, jelatin veya plastik üzerine homojen bir

tabaka halinde kaplanmalıdır. Jelatin filtrelerde suda çözünen boyalar kullanılmaktadır [101]. Suda çözünür dendrimerik ftalosiyanimler haricindeki pek çok monomerik ftalosiyanim bu koşullar altında kuvvetli agregasyon sergilediğinden jelatin filtrelerde kullanılamamaktadır [102].

Ftalosiyanimin bileşiklerinin termoplastik ve termoset polimerlerle dağılımları; esnek optik filtrelerin üretilmesine olanak tanımaktadır. Bu esnek optik filtreler, istenilen şekil ve boyutlarda kesilerek işlenebilirler. Ftalosiyanimlerin; polimer matriksine uyumluluk göstermeleri ve plastik içinde homojen monomerik boya çözeltileri oluşturmaları gerekmektedir. Ftalosiyanimin periferik grupları uyumluluğu arttıracak yönde çeşitlendirilebilir. Örneğin; kumilfenoksi gruplarının varlığı tetra sübstitüe ftalosiyanimlerin polikarbonat matriksine dağılımını teşvik etmektedir. Termoplastik polimerlerin kullanıldığı durumlarda dağılım; polimer ve ftalosiyanim bileşiğinin çözeltisinin hazırlanmasıyla basit bir şekilde sağlanır. Bu çeşit filtreler; vinilasetat-etilen kopolimerin okta- $\alpha$ -butoksi sübstitüe ftalosiyanimler ile örtülmesiyle elde edilir [103].

#### **2.11.6 Organik Alan Etkili Transistörler**

Organik alan etkili transistörler (OFET'ler) moleküler elektronikte potansiyel uygulamaları nedeni ile son zamanlarda çok dikkat çekmektedir. Ftalosiyanimler bu tür cihazların aktif birer bileşenidir [104]. Bu konuda gerçekleştirilen ilk çalışmalarda ftalosiyanim tabanlı transistörler; yarıiletken ( $\text{LuPc}_2$ ) ve yalıtkan ( $\text{ZnPc}$ ) ftalosiyanimlerden oluşan iki katlı yapılarıdır. Daha sonraları alan etkili transistörlerin üretiminde, hem p-tipi yarıiletkenlik (havada) hem de n-tipi davranış (vakumda) sergileyen aktif yarıiletken (doğal ya da doplanmış yalıtkan) katman genelde, yüksek eşik voltajına neden olan hataların çokça gözlemlendiği ince filmlerdir [105]. Ftalosiyanimlerin doğal yük taşıma özelliklerinin incelenmesi ve yüksek hareketlilik eldesi için tek kristal ve submikrometre boyutlu tek kristal sıralı bakır ftalosiyanim kuşakları, sentezlenmiş ve OFET cihazları üretilmiştir. Bu cihazlar düşük eşik voltajı ve yüksek taşıyıcı mobilitesi sergilemektedirler [106].

### 2.11.7 Kimyasal Sensörler ve Işık Yayan Cihazlar

Literatürde kimyasal sensörlerin farklı tanımları verilmektedir. Kimyasal sensörlerin özellikleri ve gereksinimleri hakkındaki tartışmalar hala devam etmektedir. IUPAC tarafından verilen tanım aşağıdaki gibidir:

Bir kimyasal sensör; kimyasal bilgiyi yararlı analitik sinyale dönüştüren bir kısımdır. Bu bahsedilen kimyasal bilgi, analitin kimyasal bir reaksiyonundan ya da incelenen sistemin fiziksel bir özelliğinden kaynaklanabilir. Bir kimyasal sensör, analizörün gerekli bir bileşenidir. Kimyasal sensöre ek olarak; analizöre örnek verme, örnek taşıma, sinyal işleme, veri işleme (processing) gibi fonksiyonları gerçekleştiren kısmı içerebilir.

Kimyasal sensörler iki temel kısım içerir:

- Reseptör kısmı
- Transduser kısmı

Bazı kimyasal sensörler, bir membran ayraç içerebilir. Bir kimyasal sensörün reseptör kısmında, kimyasal bilgi transduser tarafından ölçülebilen enerji şekline dönüştürülür. Transduser kısmı; örnek hakkındaki kimyasal bilgiyi taşıyan, enerjiyi yararlı analitik sinyale dönüştürebilen kısımdır. Böyle olunca transduser seçimlilik göstermez.

Wolfbeis'e göre; ideal bir kimyasal sensör; kimyasal ya da biyokimyasal bir türün derişimini nicel ve tersinir olarak ölçebilen cihazdır. Genel bir tanıma işlemi ve bu işlemi bir sinyale dönüştürme özeliği vardır. Böyle bir sensör doğrudan örneğin içine daldırılabilir ve ölçüm sonuçları çok kısa sürede gösterilir. Örnek verme, reaktif ekleme ya da seyreltme gerekli değildir.

Ftalosiyanınlerin organil ışın yayıcı cihazlardaki (LED) kullanımı da oldukça önemlidir. Son zamanlarda lineer ana zincire ve çoklu taşıyıcı iletim yapısına sahip ftalosiyanın temelli iletken polimerlerinin LED ve fotoelektrik dönüştürücülerdeki kullanımları ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Ayrıca; iki farklı okuma/yazama dalga boylu ftalosiyanın esaslı optik veri kayıt alanı sistemleriyle ilgili çalışmalar da bulunmaktadır. Ftalosiyanın ve subftalosiyanın boyalar CD teknolojilerinin kritik bileşenlerini oluşturmaktadır [107].

### **2.11.8 Düşük Band Aralığına Sahip Moleküler Güneş Pilleri**

Ftalosiyanimler, etkin foton hasadı, zengin redoks kimyası ve p-tipi yarıiletkenlik özelliklerini sağlayan 700 nm civarında yüksek uyarılma katsayısını sağlayan bileşiklerdir. Ayrıca bu bileşikler yüksek kararlılığa, yüksek LUMO enerji seviyesine ve görece yüksek boşluk hareketliliğine sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle ftalosiyanimler, güneş enerji dönüştürme sistemlerindeki uygulamalar için üzerinde en çok çalışma gerçekleştirilen bileşik sınıfını oluşturmaktadırlar.

Ftalosiyanimler ve yarıiletken polimer veya fulleren gibi akseptör moleküllerle birlikte fotovoltaiik cihazlara anten olarak eklenmektedirler [108]. Bu bağlamda; ftalosiyanim- $C_{60}$  diyod ve ftalosiyanim-esaslı polimer örnekleri sentezlenmiş ve bu örneklerden bazıları konjuge polimer/fulleren karışımlarına ilave edilmiştir. Ancak bu yapılardan elde edilen verimlerin çok düşük olduğu gözlenmiştir [109]. Boya ile hassaslaştırılmış güneş pillerinde (DSSC) fotonlar; gözenekli metal oksit gibi geniş band aralığına sahip materyal tabakası üzerindeki boya molekülleri tarafından toplanmaktadır. Uv/mavi/kırmızı/yakın IR spektral alanlarındaki yoğun absorpsiyonları nedeniyle ftalosiyanimler DSSC'lerde boya olarak kullanılmaktadırlar [110].

### **2.11.9 Fotodinamik Terapi**

Fotodinamik terapi (PDT) onkolojik, dermatolojik, kardiyovaskular ve oftalmik hastalıkların tedavisinde kullanılan bir yöntemdir. PDT yönteminde fotoalgılayıcı vücuda alınır ve hedef dokunun ışına mahruz bırakılmasının ardından fotonla doku seçimli bir şekilde yok edilir. Hedef dokunun seçimli tahribini içerdiğinden PDT; cerrahi, kemoterapi ve radyasyon terapisi gibi mevcut diğer tedavilerden daha üstün özellikler sergilemektedir. Tedavinin seçimli olmasını sağlayan faktörler; fotoalgılayıcı konsantrasyonunun hedef ve çevresindeki normal dokular arasında farklı olması ve hedef dokunun görünür ışıkla uyarılmasıdır [111].

Fotoalgılayıcının fotodinamik etkinliği, fotoooksidatif reaksiyonlara dayanmaktadır. Fotoalgılayıcı ışımayla singlet halin triplet hale sistemiçi dönüşüm prosesi üzerinden uyarılır. Etkinlik gösterebilmesi için triplet hal durumunu uzun süre ile koruması gerekmektedir.

Birinci nesil fotoalgılayıcılar hematoporfirin türevi (HpD) bileşikleridir. Oligomerik bileşenlerini tümör dokularına olan yüksek ilgileri nedeniyle, PDT’de HpD’nin saflaştırılmış versiyonu olan ‘fotofrin’ kullanılmaktadır. HpD’nin iki temel dezavantajı bulunmaktadır. Birincisi; daha yüksek dalga boylarında düşük absorpsiyonlara sahiptir. İkincisi; melanin ve hemaglobin gibi kromofor; ışığı absorblamaları ve saçmaları nedeniyle ışığın dokuya nüfusu azaltmaktadırlar. Bu fotoalgılayıcıların dezavantajları nedeniyle PDT’nin etkinliğinin artırılması için ikinci nesil fotoalgılayıcılar geliştirilmiştir. Bu bileşikler, daha uzun dalga boylu ışığı absorplamakta ve kırmızı dalga boyu bölgesinde kuvvetli absorpsiyon bandları vermektedirler. Dokulardan çok daha iyi nüfus edebildiği için kırmızı ışık tercih edilmektedir [112].

Yüksek dalga boyunda (yaklaşık 700 nm civarında) absorpsiyon yapmaları, yüksek triplet hal kuantum verimleri (yield), triplet halde kalma sürelerinin uzun olması (lifetime) ve etkili bir şekilde singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri nedeniyle ftalosiyanin bileşikleri fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılabilecek hedef moleküllerdir. Vücut sıvısına direkt olarak verilebileceği için suda çözünebilen fotoalgılayıcılar fotodinamik terapide önemli avantaj sağlamaktadır. Ftalosiyaninler uzun dalga boylu ışığı kuvvetli bir şekilde absorpladıklarından PDT’de çok düşük dozlarda kullanılırlar. Ayrıca, bu bileşikler 400-600 nm arasındaki ışığı kuvvetli bir şekilde absorplamadıklarından güneş ışığına olan duyarlılığı azaltır. Enjeksiyon için gerekli olan suda çözünür olma gerekliliğini sağladıklarından ftalosiyaninlerden sülfolanmış çinko ve alüminyum ftalosiyaninler; foto uyarılmış triplet halin yaşam süresinin oksijen gibi hücresel hasarı sağlayan anahtar türlerin oluşumunu sağlayacak kadar uzun olması ve maksimum absorpsiyon bandlarının uzun dalgaboyu bölgesinde olması nedeni ile PDT uygulamaları için uygun birer fotoalgılayıcıdır [113,114].

### MİKRODALGA YÖNTEMİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLER

#### 3.1 Mikrodalga Teknolojisi

Geleneksel ısıtma yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkan mikrodalga ile ısıtma, bazı maddelerin elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme özelliklerini kullanır. Bu enerji dönüşümü, kimyasal proses uygulamaları için çok caziptir.

Magnetron adı verilen ilk mikrodalga jeneratörü, II. Dünya Savaşı sırasında Birmingham Üniversitesi'nde çalışmalarını yapan Randall ve Booth tarafından radar araştırmalarının bir parçası olarak tasarlanmıştır. Mikrodalgalar savaşın İngiltere lehine sonuçlanmasında büyük rol oynamıştır. Magnetron, İngiltere'nin radar sistemine yerleştirilerek, İngiliz adalarını bombalamak üzere yol alan Nazi savaş uçaklarının belirlenmesini sağlamıştır.

##### 3.1.1 Mikrodalga ve Mikrodalga ile Isıtma

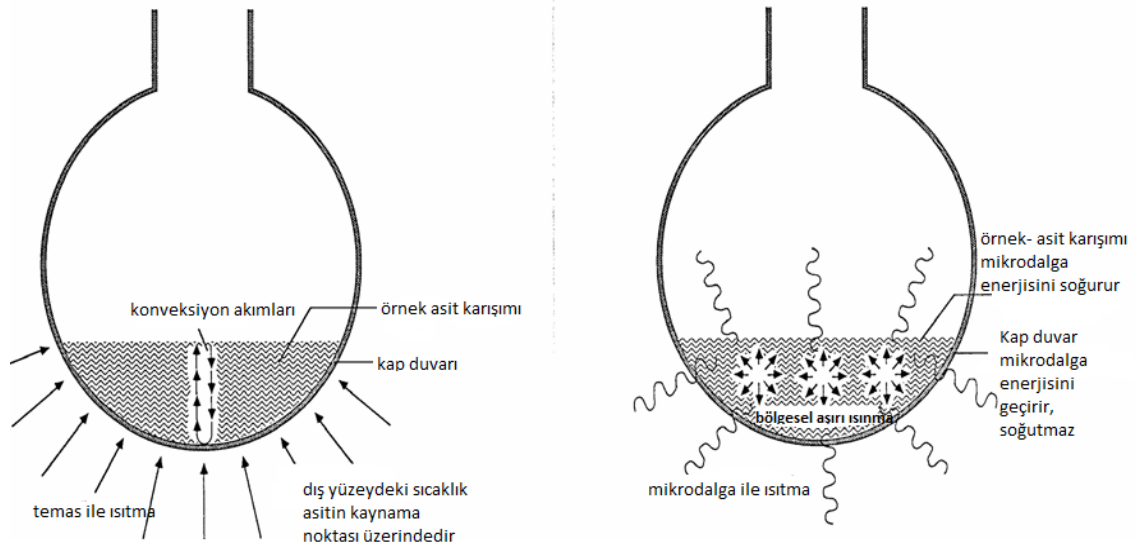
Mikrodalgalar elektromanyetik enerjidir. Mikrodalga enerjisi iyon göçüyle ya da dipollerin dönmesiyle moleküler geçişlere neden olan iyonize olmayan radyasyondur. Ancak molekülün yapısında bir değişikliğe yol açmaz. Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumda IR ve radyo dalgaları arasında kalır. 0,01-1 m dalga boyuna karşılık 30-0,3 GHz arasında değişen frekansa sahiptir.

Mikrodalga ile ısıtma, bazı katı ve sıvıların elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme yeteneğini kullanır. Bu ısıtma şekli yiyeceklerin ısıtılmasında 50 yılı aşkın süredir kullanılmaktadır. Ancak organik reaksiyonların gerçekleştirilmesi için kullanımı, 1980 lerin ortalarına rastlar. Bu teknoloji kimya alanında birçok yeni olanaklar yaratmış,

geleneksel yollarla yapılamayan reaksiyonlar yapılmıştır. Bu yöntem reaksiyon süresini azaltır, reaksiyon verimini artırır hatta çözücü kullanımını dahi ortadan kaldırabilir.

Bu alandaki gelişmeler, mikrodalga yardımcı kimyanın ısı gerektiren birçok reaksiyonda kullanılabileceğini önermektedir. Mikrodalga teknolojisi 1970 lerin sonlarından beri kimya alanında kullanılmaktadır. Ancak organik kimyada kullanımı 1980 lerin ortalarına rastlar.

Geleneksel olarak kimyasal reaksiyonlar bir dış ısıtma kaynağının kullanıldığı “kondüktif ısıtma” yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, ısıtma çözücüyü ve reaktiflere ulaşması için önce reaksiyon kabının ısınması gerekir. Kullanılan bu metod oldukça yavaştır çünkü kullanılan maddelerin ısı iletkenlikleri düşüktür. Bu nedenle kabı ısıtmak ve ısıyı transfer etmek zaman alır. Konveksiyon akımları nedeniyle bir sıcaklık gradienti (farkı) oluşur ve sadece ısıtılmak istenen sıvının küçük bir kısmı dışardan uygulanan sıcaklığa erişebilir. İstenen iç sıcaklığa ancak kullanılan materyalin yüzey sıcaklığını gereğinden fazla attırarak ulaşabiliriz. Mikrodalgalar ise direkt olarak moleküllerle etkileşir ve sıcaklıkta hızlı bir artışa neden olur. Proses, materyallerin ısı iletkenliklerine bağlı olmadığı için ısıtma anlık gerçekleşir. Yani mikrodalgalar kabı ısıtmadan bütün maddeyi eşzamannlı olarak ısıtırlar böylece örnek kaynama sıcaklığına çok hızlı bir şekilde ulaşır. Kondüksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma Şekil 3.1 de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Kondüksiyonla ve mikrodalga ile ısıtma

Mikrodalga enerjisinin elektrik alan ve manyetik alan bileşenleri vardır ancak elektrik alan bileşeni maddeyi ısıtmak üzere enerjiyi transfer eder. Manyetik alan bileşeni gizlidir. Mikrodalga fotonlarındaki enerji, moleküler bağlanmanın sağlanabilmesi için gerekli enerjiye göre çok düşüktür. Mikrodalga enerjisi tipik oksijen, hidrojen-oksijen ya da karbon-karbon bağ enerjilerinden düşüktür (0,25-0,01 kJ/mol). Bu nedenle, mikrodalgalar moleküler yapıyı etkilemeyeceklerdir. Moleküllerin uyarılmasında, mikrodalga absorpsiyonunun etkisi tamamen kinetiktir.

Tipik bir reaksiyonda, süreç belirli bir potansiyel enerji seviyesine sahip reaktiflerle başlar. Dönüşümü tamamlamak için bu reaktiflerin daha yüksek bir enerji seviyesinde olan geçiş durumuna (kararsız ara ürün) ulaşması gerekir. Potansiyel enerji ve geçiş enerjisi arasındaki fark aktivasyon enerjisini verir. Aktivasyon enerjisini aşan ve uygun doğrultuda çarpışan moleküller ürünlere dönüşür. Moleküllerin bu enerjiyi aşabilmesi için yeterli hıza sahip olması gerekir. İşte mikrodalga enerjisi, aktivasyon enerjisini aşmak ve reaksiyonu tamamlamak için gerekli olan momentumu sağlar [115].

### 3.1.2 Mikrodalga ile Isıtmanın Avantajları

Mikrodalga enerjisi, özellikle ön ısıtmalar, son kurutma ve dehidrasyon işlemleri için çok uygundur. Kütlelerin iç bölgeleri yüzeyden daha sıcak olduğu için suyun

buharlaşması ve difüzyonu içten dışa doğru kolay olmakta, kurutma anında kabuk oluşmadığı için kütleden su kolay kaçmaktadır. Isıtma işlemi, bilinen diğer yöntemlere göre çok hızlıdır ve ısıtma hızı kolaylıkla ayarlanabildiğinden kontrolü kolaydır.

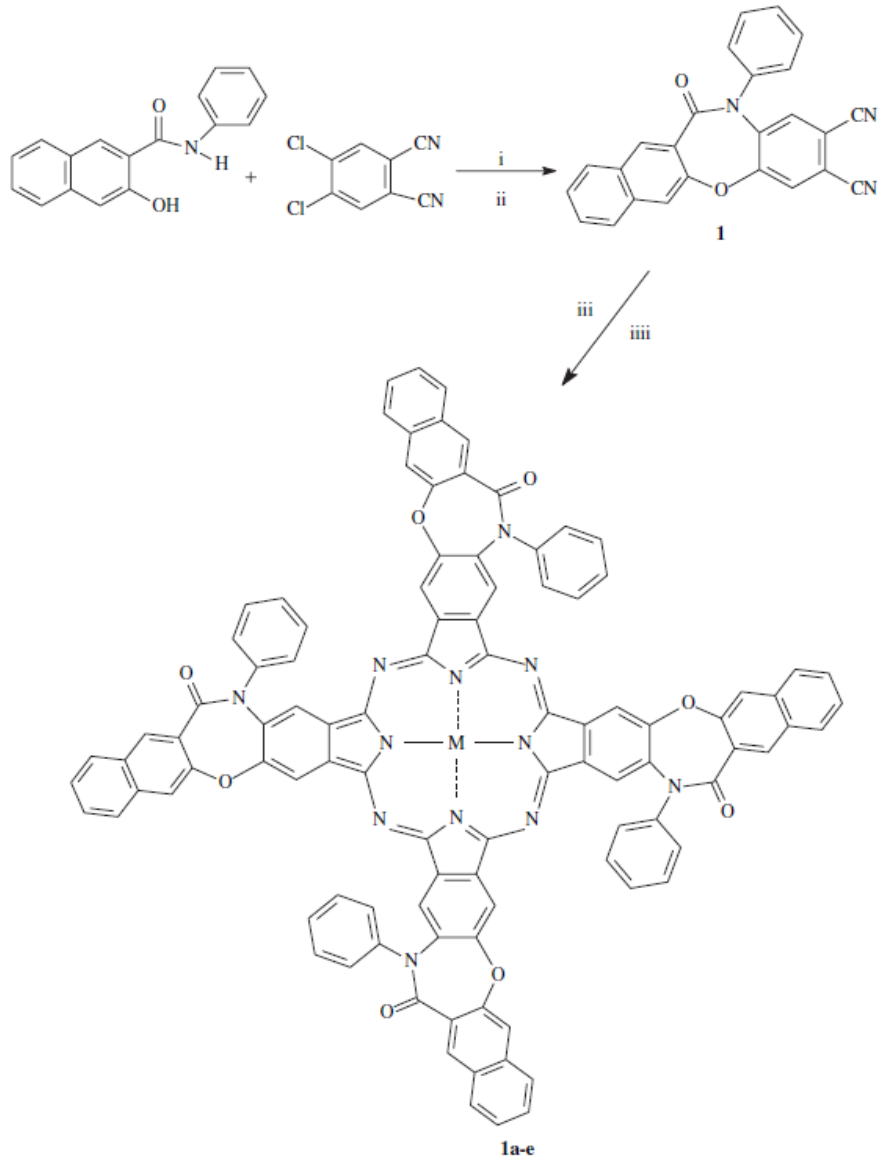
Mikrodalga ile ısıtmanın avantajları şunlardır:

1. Bilinen diğer yöntemlerle dıştan içe bir sıcaklık gradienti oluşurken mikrodalga ile madde içinde düzgün bir ısınma sağlanmaktadır.
2. Sadece ısıtılması istenen kütle ısındığından, ısıtma sisteminin duvarına ve etrafına ısı kaybı yoktur. Fırının taşıyıcı bandı ve etrafındaki hava mikrodalga ile ısınmamaktadır. Sistem ısınmadığından, tesis civarında izolasyon veya soğutmaya gerek yoktur.
3. Proses kontrolü, diğer yöntemlere göre daha hızlı yapılabilmektedir. Isıtma derecesine anında müdahale edilebilmekte, mikrodalga gücünü değiştirmekle, ısıtma hemen kontrol altına alınabilmektedir. Kontrol işlemi, hızlı, hassas ve etkilidir. Isıtma işlemi çok hızlı olduğundan, kullanılan ısıtıcıların boyutları küçük ve kapladığı alan çok azdır.
4. Heterojen kütlelerde seçici ısıtma yapma imkânı vardır. Elektromanyetik alan sadece solvent veya nemi etkilediğinden ana kütlenin veya taşıyıcının ısıtılması kondüksiyonla ve az miktarda olmaktadır.
5. Kütle yüzeyden ısıtılmadığından aşırı ısınmalara ve yüzeyde kabuk oluşmasına ya da yanmalara neden olmamaktadır. Böylece atık azalmakta ve daha kaliteli ürün alınmaktadır.
6. Bazı kimyasal reaksiyonlar ve fiziksel işlemler hızlandırılabilir. Kurutma, ergitme, protein denatürasyonu, jelleşme ve benzeri reaksiyonlar için mikrodalga ile ısıtma idealdir. Isıtma anında i stresler oluşmamaktadır.
7. Mikrodalga ısıtma uygulamalarında sıcak hava sirkülasyonu, infrared ve vakum sistemleri ile birlikte çalışma imkânı vardır. Böylece işlemin ekonomisi ve kurutmanın verimi artmaktadır. Sirküle eden sıcak hava yüzeye yakın olan serbest suyun kütleden kolaylıkla uzaklaşmasına yardım etmektedir. Mikrodalga ile kütlenin ortasında serbest hale gelen su buharının dışarıya difüzyonu daha kolay olmaktadır. Böylece kurutmanın maliyeti, işletme ve yatırım masrafları açısından düşmekte ve operasyonun verimi artmaktadır [116-118].

### 3.1.3 Ftalosiyaninlerin Mikrodalga ile Sentezi

Son yıllarda ftalosiyanin bileşiklerinin bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Geliştirilen bu yeni yöntemlerle daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amaçlanmaktadır. Geliştirilen bu yöntemlerin başında mikrodalga (MW) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelmektedir. Mikrodalga enerjisi 1980'li yılların ortalarından itibaren kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaya başlanmıştır. Mikrodalga enerjisi kullanılarak kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve verimli gerçekleşmektedir. Ayrıca bu reaksiyonlar genellikle çözücüsüz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu nedenle bu tip reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girerler [118-121].

Musa Özil ve çalışma arkadaşları solventsiz ortamda aşağıdaki reaksiyon gerçekleştirmiştir. Şekil 3.2 de 1.2-ftalonitrilden ve N,N-dimetilaminoetanol'den metalsiz ve farklı (M= Zn, Cu, Co, Ni) ftalosiyanin sentezi gösterilmektedir. Düşük reaksiyon süresi, yüksek verim ve kolay prosedür nedeniyle bu yöntem klasik yöntemlere tercih edilmektedir[122].



| Bileşik | 1a | 1b | 1c | 1d | 1e |
|---------|----|----|----|----|----|
| M       | 2H | Zn | Cu | Co | Ni |

i. DMF,  $K_2CO_3$ ,  $N_2$ ,  $75^\circ C$

ii. 350 MW 10 dk.

iii. Yüksek sıcaklıkta kaynatma 24 sa.

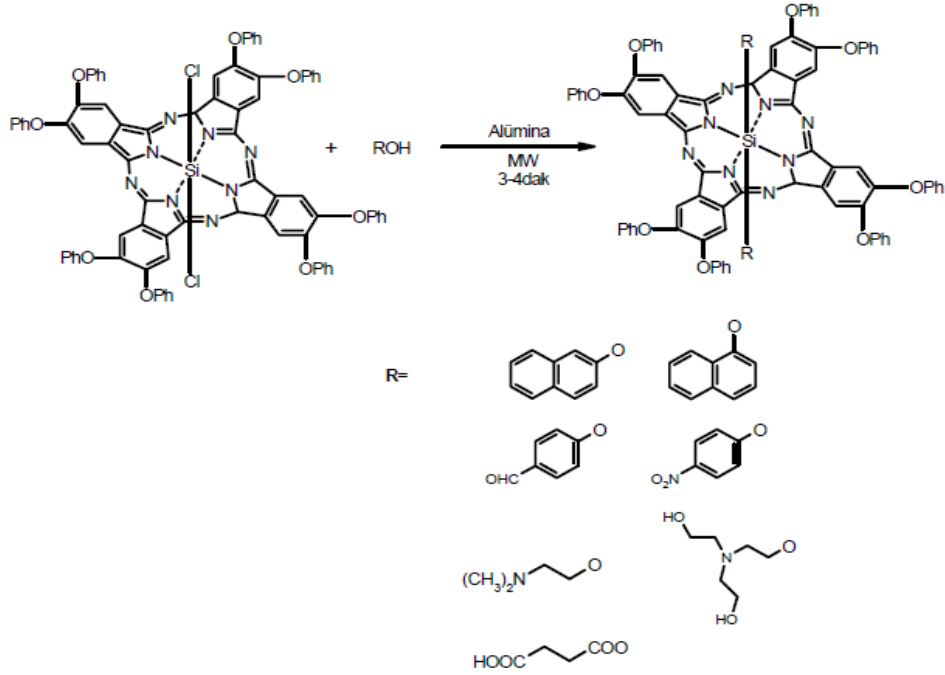
iv. 350MW 8 dk.

Şekil 3.2 Mikrodalga ile yapılan metallsiz ve metalli ftalosiyenin sentezi

Çizelge 3.1: Şekil 3.2 de verilen bileşiklerin klasik metot ve mikrodalga metodu verim tablosu

| Bileşik adı | % verim      |                   |
|-------------|--------------|-------------------|
|             | Klasik metot | Mikrodalga metodu |
| 1a          | 13           | 17                |
| 1b          | 20           | 38                |
| 1c          | 60           | 64                |
| 1d          | 6            | 11                |
| 1e          | 11           | 22                |

Giguere ve çalışma arkadaşları sübstitüe ftalosiyanin bileşiğindeki aksiyal klor atomlarını çeşitli alkol gruplarıyla sübstitüsyon reaksiyonlarını mikrodalga enerjisi ile gerçekleştirmişlerdir (Şekil 3.3) [123,124].



Şekil 3.3 Silisyum ftalosiyenin aksiyal ligantlarının mikrodalga enerjisi yardımıyla sübstitüsü

## 3.2 Elektrokimyasal Özellikler

### 3.2.1 Elektrokimya

Elektrokimya, elektrik enerjisi ile birlikte yürüyen kimyasal olayları inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimya esas olarak termodinamik, kimya ve fizikokimyanın temel yasa ve kurallarına dayanır ancak bunlara ilave olarak elektrik bilgisinde gerektirir.

Elektrokimyanın teori ve yasaları endüstride birçok uygulama alanı bulunmuştur. Metal kaplamacılığı, saf metal üretimi, piller, akümülatörler, katodik ve anodik koruma ile metallerin korozyondan korunması elektrokimyanın alanına girer. Elektrokimyasal olaylara bakacak olursak eğer, genel olarak bir elektrokimyasal olay birbirine bağlı üç basamaktan oluşur:

- Çözelti içinde elektrot yüzeyine doğru kütle aktarım olayı,
- Elektrot yüzeyine taşınan madde ile elektrot arasındaki elektron aktarımı olayı,
- Oluşan ürünün elektrot yüzeyinden çözelti içine doğru aktarımı olayı,

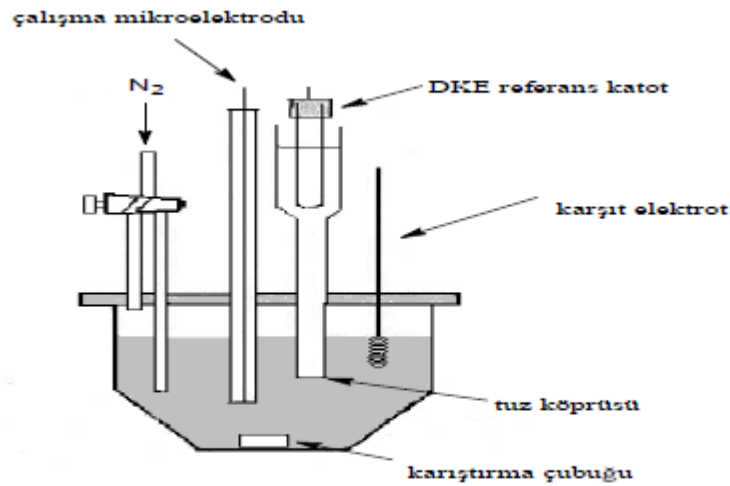
Elektron aktarımı olayı elektrot-çözelti ara yüzeyinde adsorbsiyon tabakasında olur. Bu tabakada incelenen maddenin molekülleri, elektron aktarımı sonucu oluşan ürünler, çözücü molekülleri ve adsorbe olmuş molekül veya iyonlar bulunur [125].

### 3.2.2 Elektrokimyasal Kavramlar ve Terimler

#### 3.2.3 Elektrokimyasal Hücre

Bir metal çözeltisinden oluşan çözeltiye ikinci bir elektrot daldırılarak bunlar birbirine bağlanırsa bunada bir elektrokimyasal hücre denir. Elektroliz süresini kısaltmanın yani elektroliz akımını ve hacim-zaman verimini yükseltmenin başlıca iki yolu vardır.

- 1- Elektrot yüzeyini büyötmek (böylece akım yoğunluğunu yükseltmeksizin akım şiddetini, dolayısıyla birim zamanda ayrışan madde miktarını arttırmak)
- 2- Elektrot/elektrolit bağıl hareketini yani konveksiyonu arttırmak (böylece difüzyon tabakasını inceltip, difüzyon yolunu kısaltmak)



Şekil 3.4 Elektrokimyasal hücre

#### 3.2.4 Elektrotlar

##### 3.2.4.1 Çalışma Elektrodu (WE)

Zamanla analit derişimindeki değışimlerle potansiyeli doğrusal olarak değışen

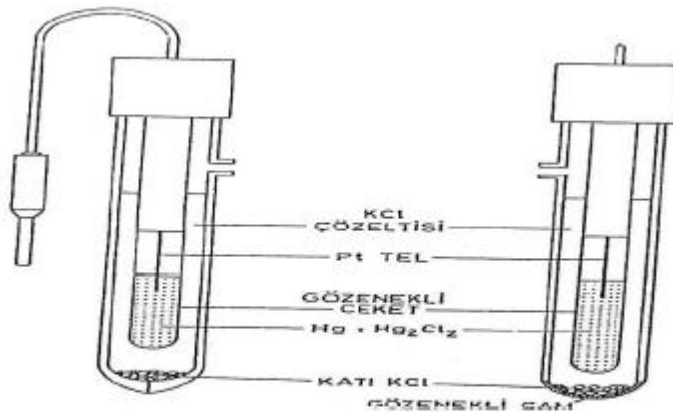
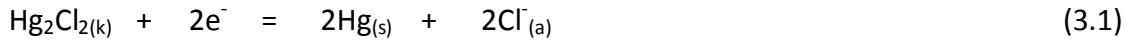
mikroelektrottur (yarıçapı <100µm). Bu elektrotlar esas olarak 3 sınıfa ayrılır: Metalik (Pt, Au vs.), Membran (Cam elektrot, Gaz duyarlı vs.) ve ISFET (iyon Seçici Alan Etkili Transistörler). Ayrıca hidrojen aşırı gerilimin civada büyük olmasından dolayı büyük negatif potansiyelerde civa elektrotlar kullanılır. Analit bu elektrot üzerine yükseltgenir ve indirgenir. Potansiyometrik ölçümlerde her zaman katot olarak işlem görür.

#### 3.2.4.2 Referans Elektrot

Elektrot potansiyellerini deneysel olarak doğrudan ölçmek mümkün olamaz. Bu ancak bir yardımcı elektrot kullanılarak ve bu iki elektrot arasındaki potansiyel farkın ölçülmesi yoluyla belirlenebilir. Referans elektrot olarak potansiyeli zamanla değişmeyen yarı hücre kullanılır.

#### 3.2.4.3 Doygun Kalomel Elektrot (SCE)

Metalik civa ve civa(I) klorür ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) çökeltisinden oluşan katı ile doymuş potasyum klorür çözeltisinin temasından oluşan elektroda doymuş kalomel elektrot denir. Bu elektrotun 25°C'deki potansiyeli +0.244 voltur.



Şekil 3.5 Doygun Kalomel Elektrot

#### **3.2.4.4 Karşıt Elektrot (AE)**

Helezon şeklinde sarılmış bir Pt tel ya da bir civa havucu şeklinde olan ve elektriğin kaynaktan gelerek çözelti içinden çalışma elektroduna aktarılmasını sağlayan elektrottur. Karşıt elektrodun çalışma elektrodundaki reaksiyona etkisi olmaz, sadece onu elektronlarla besler [125].

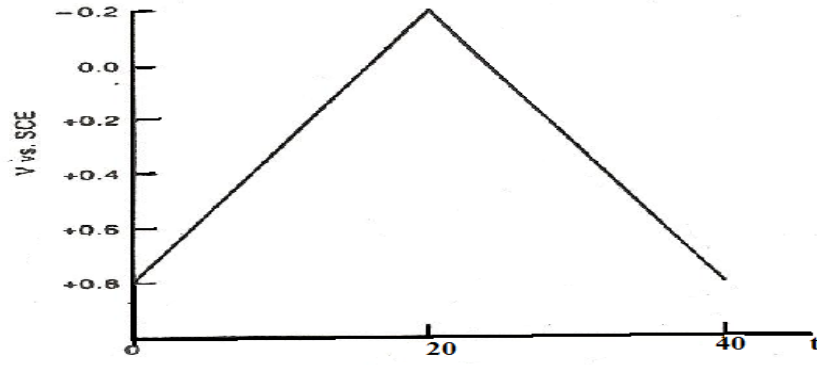
### **3.3 Voltametri**

Çekoslovak kimyacı Heyrovsky tarafından 1920 lerin başında bulunan voltametrinin özel bir tipi olan polarografi den geliştirilmiştir. Voltametrinin hala önemli bir dalı olan polarografi, diğer voltametri tiplerinden çalışma mikroelektrodu olarak bir damlayan civa elektrodu kullanılması bakımından farklılık gösterir. Voltametri, inorganik kimyacı, fizikokimyacı ve biyokimyacılara, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının yüzeylerdeki adsorbsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan, analitik olmayan amaçlarla yaygın olarak kullanılmaktadır.

#### **3.3.1 Özel Voltametrik Teknikler**

##### **3.3.1.1 Dönüşümlü Voltametri(CV)**

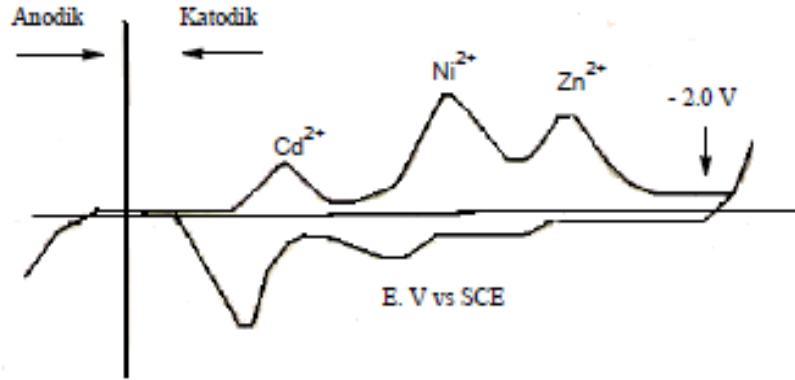
Hızlı lineer sweep voltametrinde denilen dönüşümlü voltametri, çok yönlü ve yararlı bir teknik olup redoks reaksiyonlarının mekanizmasını incelemede ideal bir yöntemdir. Dönüşümlü voltametrinde, karşılaştırılmayan bir çözeltideki küçük, durgun bir elektroda aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi, üçgen dalga şeklinde potansiyel uygulanır.



Şekil 3.6 Dönüşümlü voltametrde uyarma sinyali

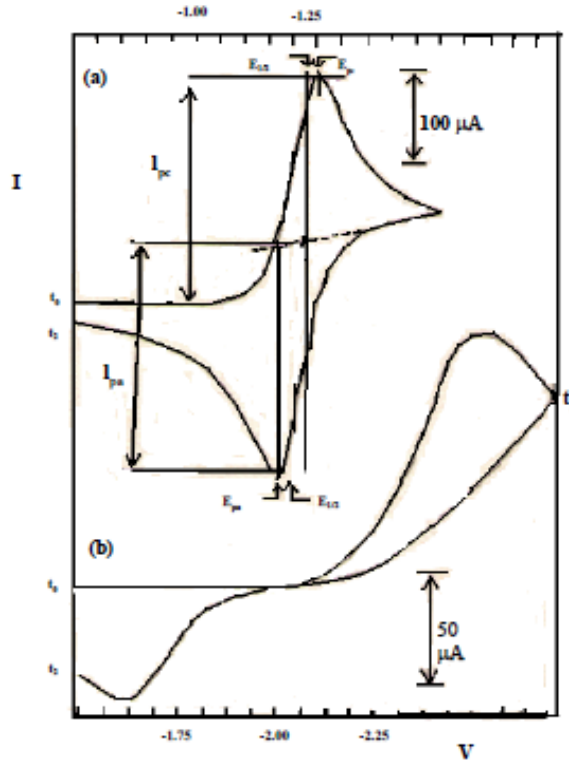
Şekil3.7 de, potansiyel önce +0.8 V dan -0.2 V'a doğrusal değişir (SCE'ye karşı). Daha sonra, tarama yönü değişir ve potansiyel, başlangıçtaki +0.8 V değerine döner. Bu uyarma devri, birçok kez tekrarlanır. Ters yöndeki potansiyele (bu örnekte -0.2 ve +0.8) Switching potansiyeli denir. Bir dönüşümlü voltamogramdaki önemli parametreler:  $E_{pk}$ ,  $E_{pa}$ ,  $i_{pk}$ ,  $i_{pa}$  dır. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları yaklaşık olarak eşittir ve pik potansiyelleri arasındaki fark  $0.059/n$  mV dur ( $25^{\circ}\text{C}$  için). Potansiyel tarama hızı,  $v$  arttırıldığında anodik ve katodik akımlar  $v^{1/2}$  ile orantılı olarak artar. Tersinir bir sistem için  $v^{1/2}$  ye karşı  $i_{pa}$  yada  $i_{pk}$  değişimi doğrusaldır. Kinetik karmaşıklıklar olmadığı zaman tersinir bir sistem için  $i_{pa}/i_{pk}$  oranı birdir ve tarama hızından bağımsızdır. Dönüşümlü voltametri ile de pik potansiyelleri yeterince yakın maddeler yanyana saptanabilir.

Dönüşümlü voltamogramlar; bilgisayar, osiloskop ya da hızlı bir X-Y kayıt cihazı ile kaydedilebilir. Tersinir olaylarda; anodik ve katodik pik akımları eşit büyüklükte olup pikler arasındaki potansiyel farkı  $E_{pa}-E_{pk}=2.22RT/nF=57/n$  (mV) eşitliğiyle bulunur.



Şekil 3.7 0.1 M KCl yanında  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarının dönüşümlü volatmogramı

Tersinmez reaksiyonlarda anodik ve katodik pik akımları ayrılmaya başlar. Tersinmezlik sınırında, yani oksidasyon çok yavaş olduğundan anodik pik görülmez. Uygulanan potansiyelin değişim hızının bir fonksiyonu olarak, pik akımının incelenmesiyle elektrokimyasal reaksiyonların hız sabiti bulunabilir. Dönüşümlü voltametri, bileşiklerin redoks davranışını belirlemede, reaksiyon kinetiklerini ve rakip reaksiyonları açıklamada kullanılır. En çok kullanılan elektrotlar; Pt,Cu, Au, ve Hg dir. Alkoller, dioksan, asetonitril, dimetilsülfoksit ve dimetilformamit gibi susuz çözücülerde destek elektroliti olarak LiCl, LiClO<sub>4</sub> ya da tetraalkilamonyum tuzları kullanılır.

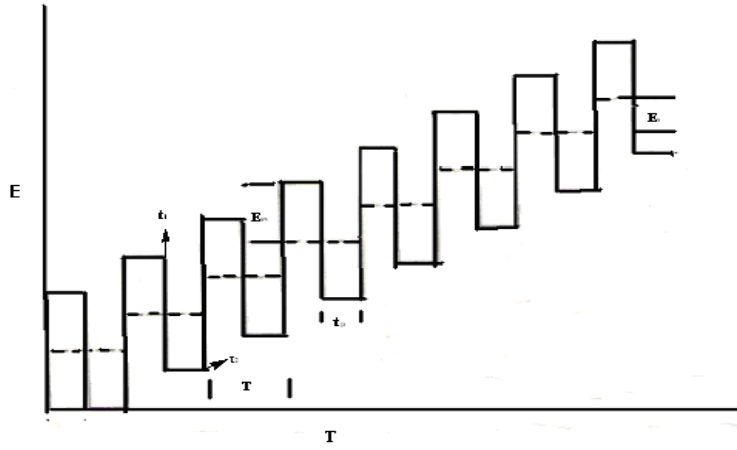


Şekil 3.8 a) Tersinir, b) Tersinmez reaksiyonlar için dönüşümlü voltamogramlar

Elektrokimyasal analizlerde, çapı 10  $\mu\text{m}$  kadar küçük elektrotların büyük önemi vardır. Böyle elektrotlar ile ohmik düşme (IR) oldukça küçüktür. Ayrıca mikro elektrotların elektriksel çift tabaka kapasitansı da düşüktür. Bu nedenle elektrodun potansiyeli, klasik elektrotlarda çok daha hızlı değiştirilebilir (saniyede 500 kV kadar). Dönüşümlü voltametrde potansiyelin hızlı taranması ile 1  $\mu\text{s}$  den daha kısa ömürlü türlerin incelenmesi olasıdır. Örneğin, sonyıllarda Nafion kaplı karbon fiber mikro elektrotlar dönüşümlü voltametrde kullanılmaktadır.

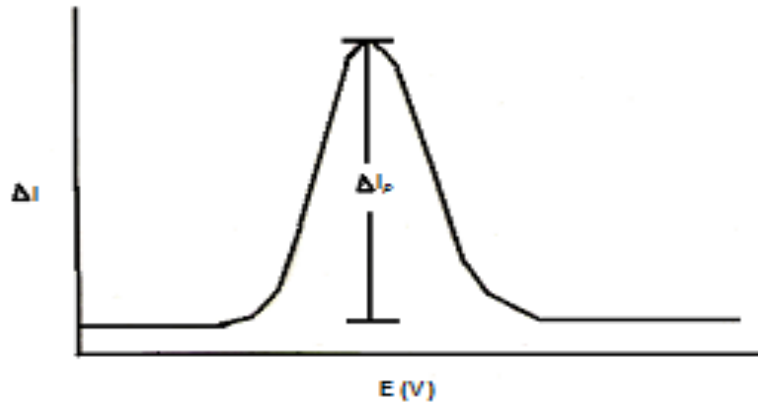
### 3.3.1.2 KareDalga Voltametrise (SWV)

Kare-dalga polarografide kullanılan potansiyel rampası şekil 3.9 da görüldüğü gibi bir DC rampasına bindirilmiş küçük genlikli kare dalgalarıdır. Şekil deki noktalı çizgiler basamakları göstermektedir. Basamaklı rampadaki her bir basamağın yüksekliği  $\Delta E$ , 10 mV kadardır. Kare dalganın genliği  $E_{kd}$ , 50/nm V dolayında tutulur. Yani, incelenen maddenin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sırasında bir elektron kullanılıyorsa;  $E_{kd}$  50 mV, iki elektronlu bir olayda ise 25 mV olmalıdır. Basamaklar üzerindeki her bir basamağın periyodu, kare dalga pulsun uygulama süresinin ( $t_p$ ) iki katıdır.



Şekil 3.9 Karedalga voltametrinde kullanılan voltaj rampası

Akım;  $t_1$  anında herbir kare dalga pulsun sonu da ve  $t_2$  anında bir sonraki puls uygulamadan hemen önce ölçülür. Bir puls programı, her puls sırasında uygulanan ortalama potansiyelin bir fonksiyonu olarak iki ölçüm arasındaki  $(i_{t1}-i_{t2})\Delta i$  akımındaki değişimin grafiğidir. Diferansiyel pulspolarografi de olduğu gibi polarogram, klasik polarogramın bir ikinci türevinin şekline benzer şekil 3.10' de gösterilmiştir.



Şekil 3.10 Bir karedalga polarogramı

Pulspolarografi ve diferansiyel puls polarografiden farklı olarak, tüm tarama, kare dalga polarografi sırasında tek bir damla üzerinde elde edilir. Çalışmalarda 5 s ya da daha uzun bir damla ömrü kullanılır. Damla ömrünü kontrol etmek için bir damla düşürücü kullanılır ve cihaz bilgisayar kontrollüdür [125].

### 3.4 Spektroelektrokimyasal Analiz Yöntemleri

Geleneksel elektroanalitik kimya, konsantrasyonları belirlemede mükemmel yöntemler sağlarken, redoks potansiyelleri formunda enerji verileri sağlamak ve kinetik analizler yoluyla reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması için bu teknikler redoks reaksiyonunda ürün veya ara ürün olarak oluşan ve bilinmeyen türlerin tanımlanmasında tek başına yeterli değildir.

Elektrokimya, maddelerin dönüşümü, bilgi transferi, enerjinin dönüşümü ve depolanması gibi fizik, kimya, biyoloji ve daha birçok araştırma alanında gerekli olması itibarıyla yaygın bilimsel bir disiplin haline gelmiştir.

Ayrıca, elektrokimyasal prosesler hem laboratuvar ölçeğindeki hem de geniş endüstriyel ölçeklerdeki kimyasal reaksiyonların önemli bir kısmını oluşturur.

Tür odaklı spektroskopik ile birlikte reaksiyon bazlı elektrokimyanın bir kombinasyonu olarak bilinen spektroelektrokimya (SEC) bu problemi çözebilir ve kimya bilimlerinin çeşitli alt dallarından birçok araştırma grubu son yıllarda bu kombine metodolojiyi kullanıp geliştirmek suretiyle bu konuyla ilgilenmişlerdir.

Tür karakterizasyonu için son derece uygun olan bu fiziksel spektroskopik yöntemlere zıt olarak, elektrokimya tipik bir çözelti ve katı arasında ara yüzeyde gerçekleşen kimyasal proseslerde zamandan bağımsız olma avantajını sağlar.

Spektroelektrokimyadaki başlıca spektroskopik yöntemler UV absorpsiyon spektroskopisi, görünür bölge spektroskopisi yakın infrared veya infrared bölgeler veya elektron paramagnetik rezonans gibi rezonans tekniklerini içerir.

Bu farklı spektroskopik yöntemler oldukça farklı enerjilere sahiptirler. Bu sebeple spektroelektrokimyasal yöntemlerin kullanımında dinamik moleküler proseslerin uygulamaları için zaman skalası önemlidir.

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 4.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

##### 4.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Aseton, Çinko(II)asetat, Diklorometan, N,N-Dimetilformamit, Dimetilsülfoksit, DBU(1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene), Etil alkol, Metil alkol, n-Hekzan, Propargil alkol, Potasyum karbonat, Kloroform, Kobalt(II)asetat, Tetrahidrofuran, 4-nitroftalonitril, n-Pentanol.

##### 4.1.2 Kullanılan Cihazlar

Infrared spektrumları (FT-IR) 'Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (ATR)' spektrofotometresinde alındı.

Mor Ötesi (UV) spektrumları 'Agilent 8453 UV-Vis Spectrophotometer' spektrofotometresinde alındı.

Kütle spektrumları 'Agilent 6890N GC-System-5973 MSD, Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS' ve 'Micro TOF ESI-MS' cihazı ile ölçüldü.

Nükleer magnetik rezonans spektrumları ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR) 'Bruker Ultra Shield Plus, ultra long hold time Magnet system 500 MHz 54 mm cihazı ile alındı.

Erime noktası tayini 'Electrothermal Gallenkamp Apparatus' cihazı ile yapıldı.

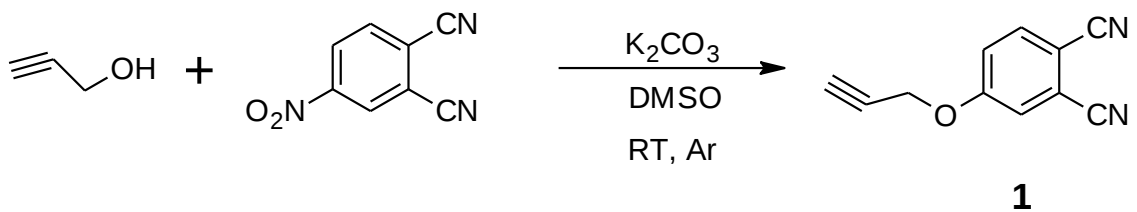
Elektrokimyasal çalışmalarda 'Gamry PCI4G750-43082 Model poentiostat/galvanostat' cihazı kullanıldı.

Mikrodalga yöntemi için ev tipi BEKO MD Mikrodalga Fırın kullanıldı.

## 4.2 Deneysel Yöntemler

### 4.2.1 4-(2-propiniloksi)-ftalonitril Sentezi (1)

4-nitroftalonitril (5,78 mmol, 1,007 gr) azot gazı altında DMSO (10 ml) ile çözülerek üzerine 2-propin-1-ol (6,94 mmol, 0,389 gr) eklendi. Daha sonra oda sıcaklığında 15 dk karıştırıldı ve üzerine susuz potasyum karbonat (9,83 mmol, 0,679 gr) eklendi. Reaksiyon 3 saat daha azot atmosferinde karıştırıldıktan sonra tekrar susuz potasyum karbonat (2,85 mmol, 0,3994 gr) ilavesi yapıldı ve 24 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 24 saat sonra tekrar susuz potasyum karbonat (2,85 mmol, 0,3994 gr) eklendi ve reaksiyon karışımı 26 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonucu elde edilen karışım 100 ml saf su içerisinde çöktürüldü ve santrifüj yapıldı. Santrifüj işleminde sulu kısım atıldı çöken kısım saf su, etanol ve hekzan ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Elde edilen ham ürün silika jel kullanarak kolonkromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Yürütücü olarak sırasıyla metanol ve kloroform kullanıldı. Kapalı formülü  $C_{11}H_6N_2O$  olan açık sarı renkli bileşiğin molekül ağırlığı 182,1 olup E.N.  $156^{\circ}C$  olup erişilebilen verim % 86 dır.

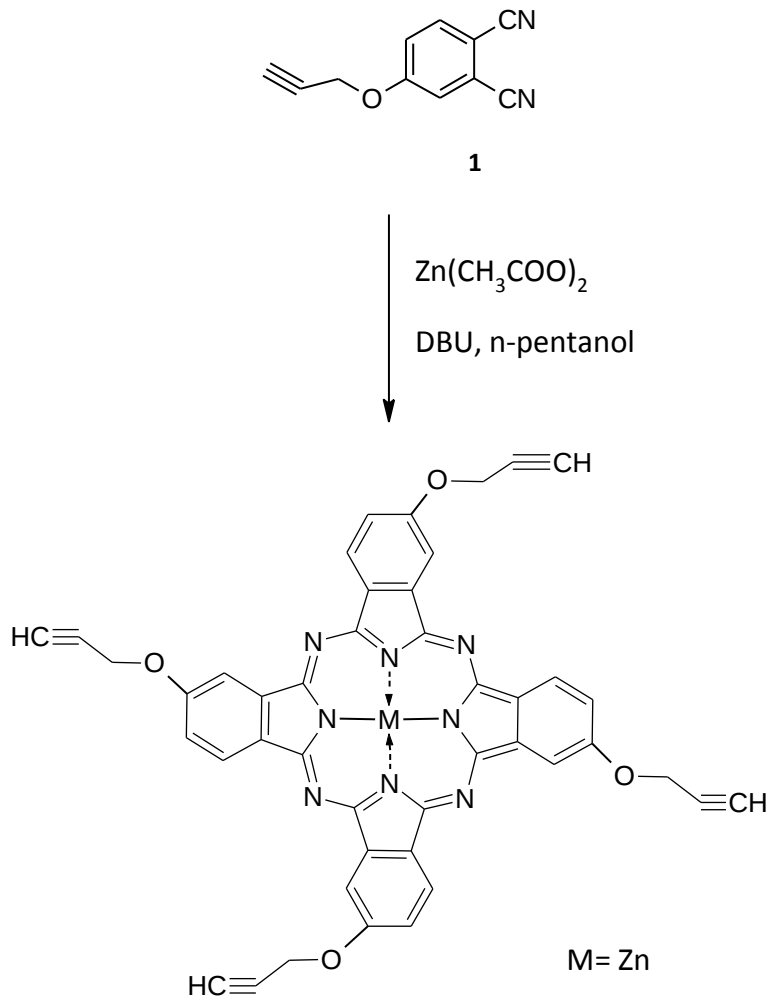


Şekil 4.1 4-(2-propiniloksi)-ftalonitril Sentezi (1)

### 4.2.2 2,9,16,23-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanimato çinko (II) Sentezi (2)

1 no' lu bileşik (0,55 mmol, 0,100 gr), susuz çinko asetat (0,138 mmol, 0,02532 gr) ve DBU (0,18 ml) ile kuru n-pentanol (2 ml) reaksiyon tüpü içerisinde ve azot atmosferi

altında 160 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan yeşil renkli karışım 100 ml n- hekzana damlatılarak çöktürüldü. Çökelmiş olan ham ürün hekzan ve metanol ile yıkanarak süzüldü. Son olarak yeşil renkli ham ürün silika jel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Yürütücü çözücü olarak THF kullanıldı. Kapalı formülü  $C_{44}H_{24}N_8O_4Zn$  olan bileşiğin molekül ağırlığı 794,1 dir. E.N. 300 °C üzerinde olup erişilebilen verim % 79 dur.

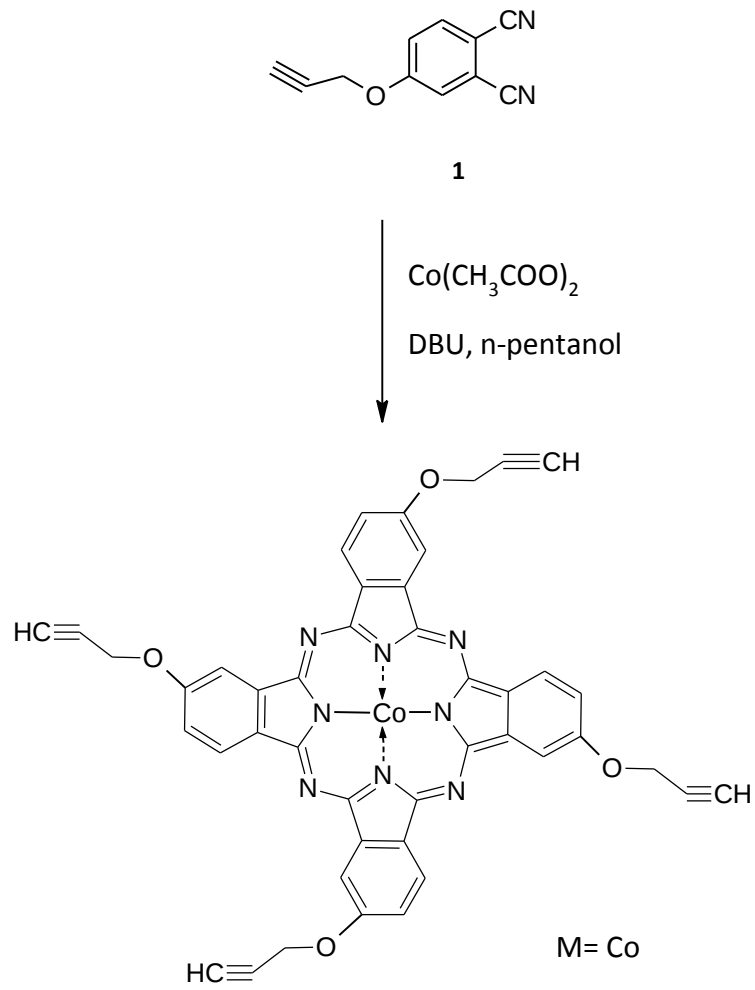


Şekil 4.2 2,9,16,23-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyaninato çinko (II) sentezi (2)

#### 4.2.3 2,9,16,23-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyaninato kobalt (II) Sentezi (3)

1 no' lu bileşik (0,55 mmol, 0,100 gr), susuz kobaltasetat (0,138 mmol, 0,0246 gr) ve DBU (0,18 ml) ile kuru n-pentanol (2 ml) reaksiyon tüpü içerisinde ve azot atmosferi altında 160 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına

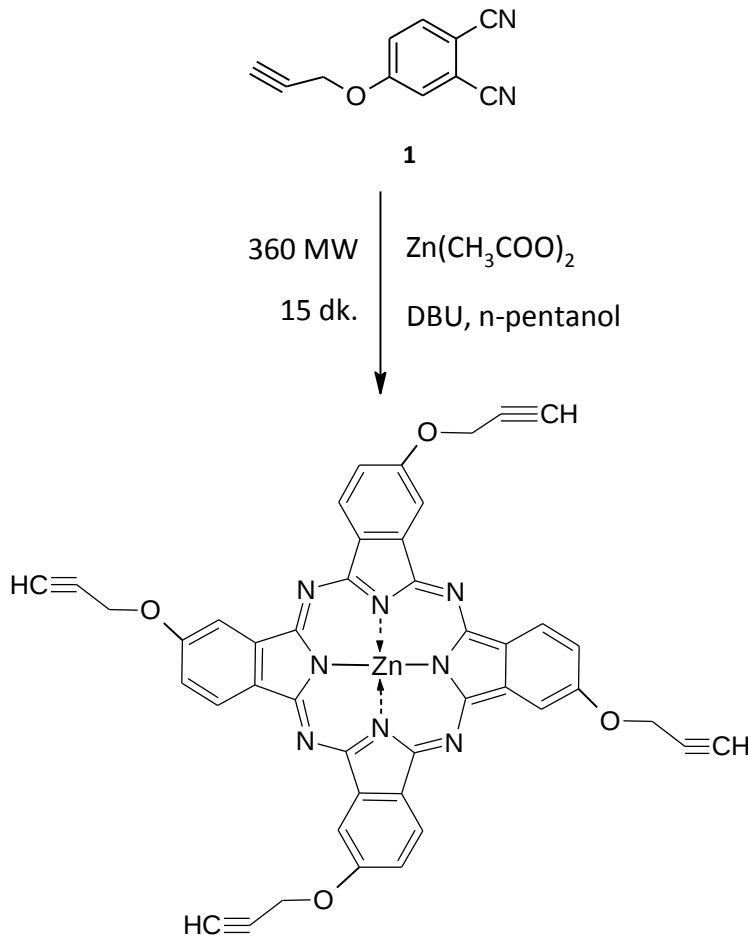
soğutulan yeşil renkli karışım 100 ml n- heksana damlatılarak çöktürüldü. Çökelmiş olan ham ürün hekzan ve metanol ile yıkanarak süzüldü. Son olarak yeşil renkli ham ürün silika jel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Yürütücü çözücü olarak THF kullanıldı. Kapalı formülü  $C_{44}H_{24}N_8O_4Co$  olan bileşiğin (**3**) molekül ağırlığı 787,6 dır. E.N. 300 °C üzerinde olup erişilebilen verim %73 dır.



Şekil 4.3 2,9,16,23-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyanimato kobalt (II) Sentezi (**3**)

#### 4.2.4 Mikrodalga Yöntemiyle 2,9,16,23-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyaninato çinko (II) Sentezi (4)

Bileşik **1** (0,55 mmol, 0,100 gr), susuz çinko asetat (0,138 mmol, 0,02532 gr) ve DBU (0,18 ml) ile kuru n-pentanol (2 ml) reaksiyon tüpü içerisinde ve azot atmosferi altında 15 dk boyunca 360 W mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak reaksiyon tamalandı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan yeşil renkli karışım 100 ml n-hekzana damlatılarak çöktürüldü. Çökelmiş olan ham ürün n-hekzan ve metanol ile yıkanarak süzüldü. Son olarak yeşil renkli ham ürün silika jel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Yürütücü çözücü olarak THF kullanıldı. Kapalı formülü  $C_{44}H_{24}N_8O_4Zn$  olan bileşik **4** ün molekül ağırlığı 794,1 dir. E.N. 300 °C üzerinde olup erişilebilen verim %83 dir.

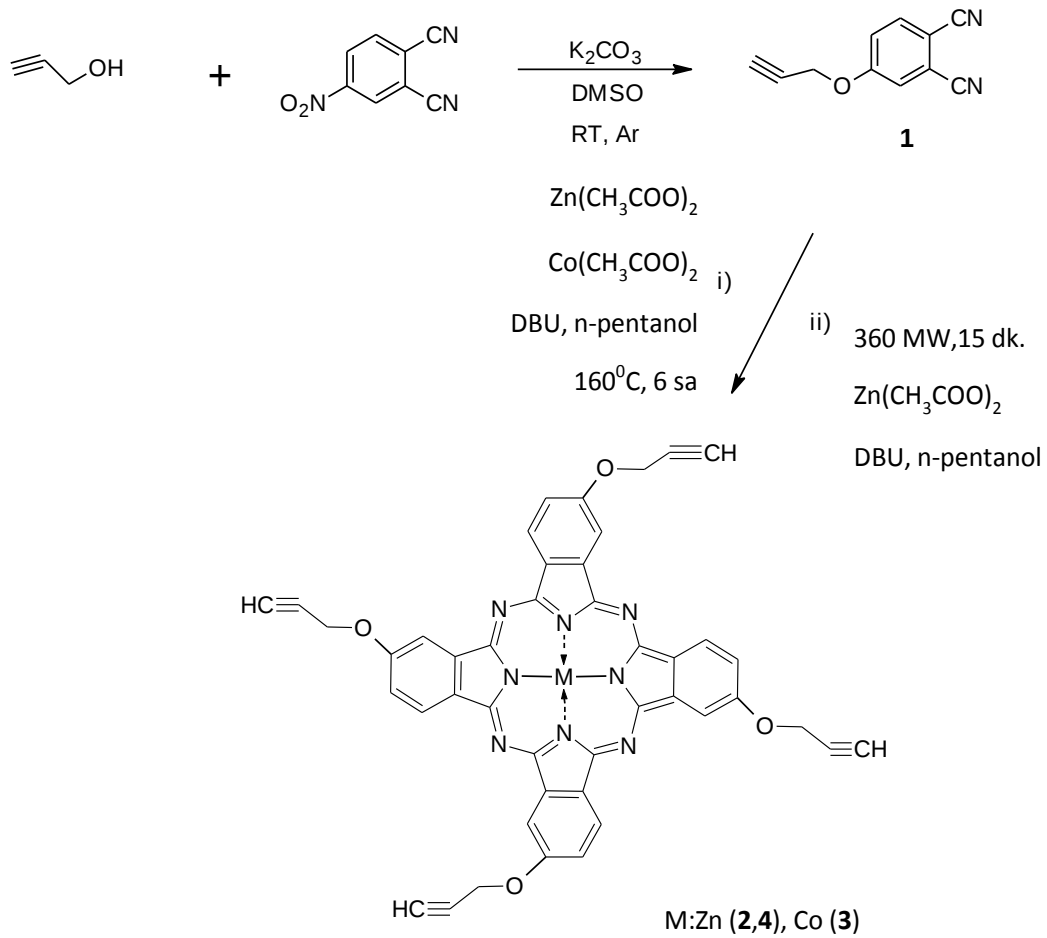


Şekil 4.4 2,9,16,23-Tetra-(propiniloksi)-ftalosiyaninato çinko (II) Mikrodalga Yöntemiyle Sentezi

### SONUÇ VE ÖNERİLER

#### 5.1 Sentez ve Karakterizasyon

Tez çalışması üç kısımdan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk kısmı periferel pozisyonda alkil grubu ihtiva eden yeni ftalosiyenin sentezlerini içermektedir. Bunun için  $-C\equiv C-H$  grubuna sahip propargil alkolün, 4-nitroftalonitrildeki  $NO_2$  grubu ile yerdeğiştirme yeteneğinden yararlanılarak yeni ftalonitril türevi sentezlenmiştir ve ftalosiyenin türevlerine geçilmiştir. Bu amaçla 4-nitroftalonitril, propargil alkol ile  $K_2CO_3$  varlığında susuz DMSO içerisinde reaksiyona sokulmuş ve 4-(2-propiniloksi)-ftalonitril (**1**) olarak adlandırdığımız ftalonitril türevine ulaşılmıştır. Bu ftalonitril türevi uygun metal tuzları ile reaksiyona sokularak tetra süstitüe ftalosiyenler sentezlenmiştir ( $M=Zn, Co$ ). Çalışmanın ikinci kısmında ise  $Zn(CH_3COO)_2$  tuzu ve n-petanol varlığında mikrodalga fırında gerçekleştirilen reaksiyon ile hedeflenen çinko ftalosiyanine geçilmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları FT-IR,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF kütle spektrumu gibi analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Hedeflenen ftalonitril türevinin sentezi ve yeni metalliftalosiyenler Şekil 5.1 de görülmektedir. Tezin üçüncü kısmında ise elde edilen bileşiklerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

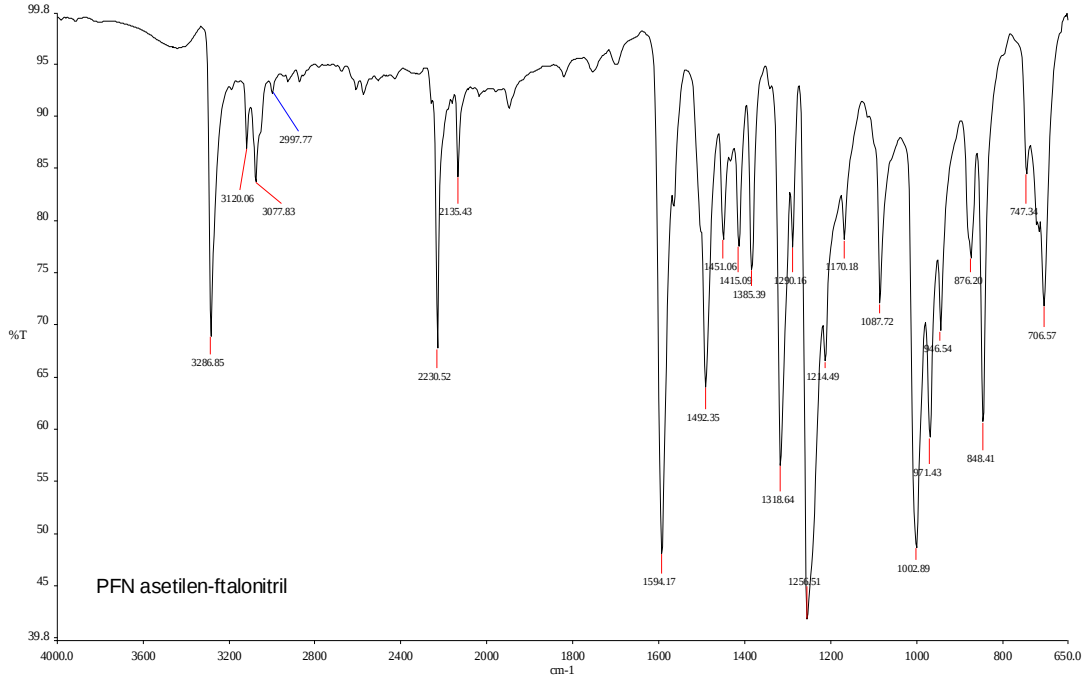


i: Klasik metot parametreleri

ii: Mikrodalga metot parametreleri

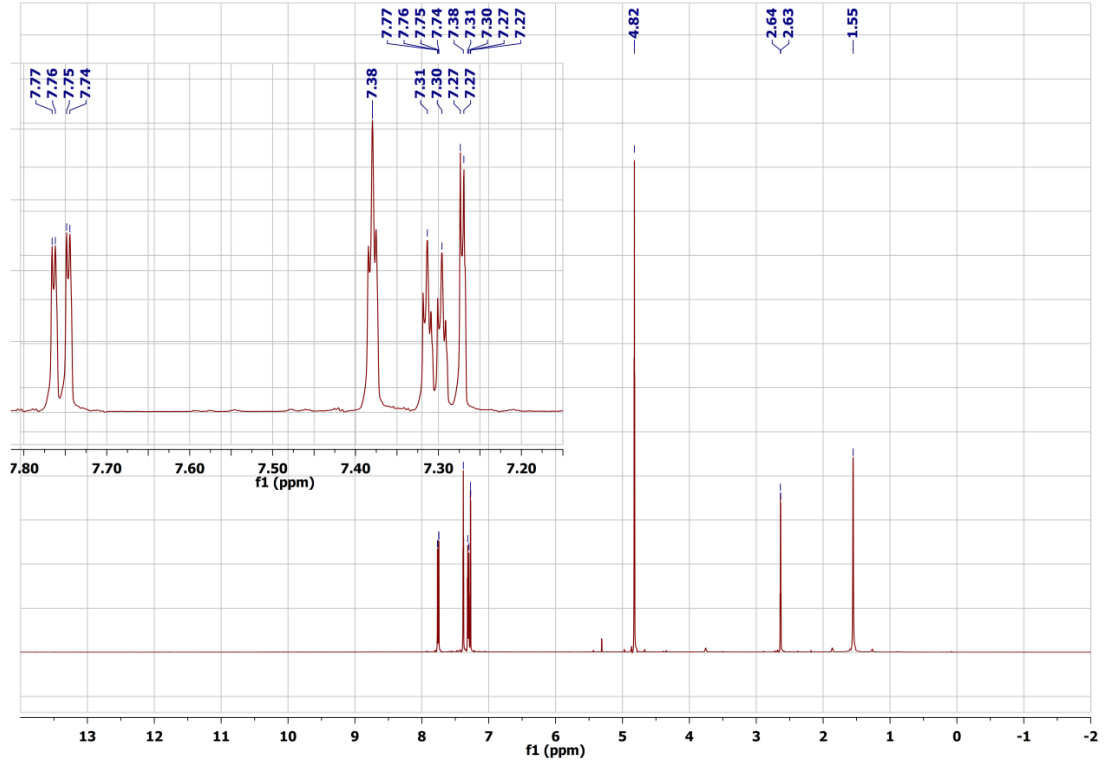
Şekil 5.1 Bileşik **1**, **2**, **3** ve **4** ün sentezini gösteren reaksiyon şeması

**1** bileşiğinin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik  $\text{-C}\equiv\text{N}$  gerilmesi  $2230\text{ cm}^{-1}$  de tek pik halinde çıkarken,  $\text{-C}\equiv\text{C-H}$  gerilmesi  $2135$  ve  $3286\text{ cm}^{-1}$  de,  $\text{-C-O-C}$  simetrik ve asimetrik gerilmeleri  $1256\text{-}1087\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. Ayrıca alifatik  $\text{-C-H}_{\text{al}}$  gerilmeleri  $2997\text{ cm}^{-1}$  civarında ve aromatik  $\text{-C-H}_{\text{ar}}$  gerilmeleri  $3120\text{-}3077\text{ cm}^{-1}$  aralığında çıkmıştır. Bileşik **1** oluşurken  $3300\text{ cm}^{-1}$  de geniş  $\text{-OH}$  bandı kaybolmuştur (Şekil 5.2).

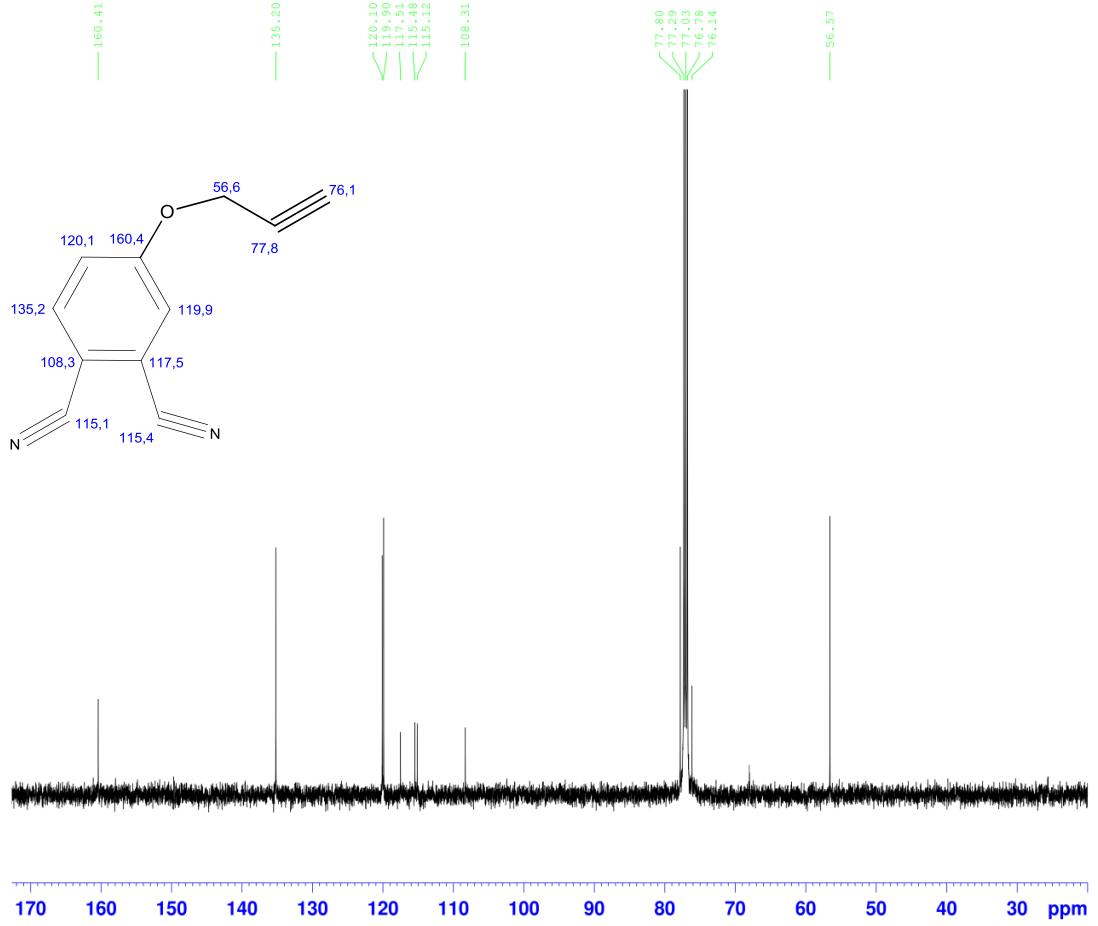


Şekil 5.2 **1** Bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR)

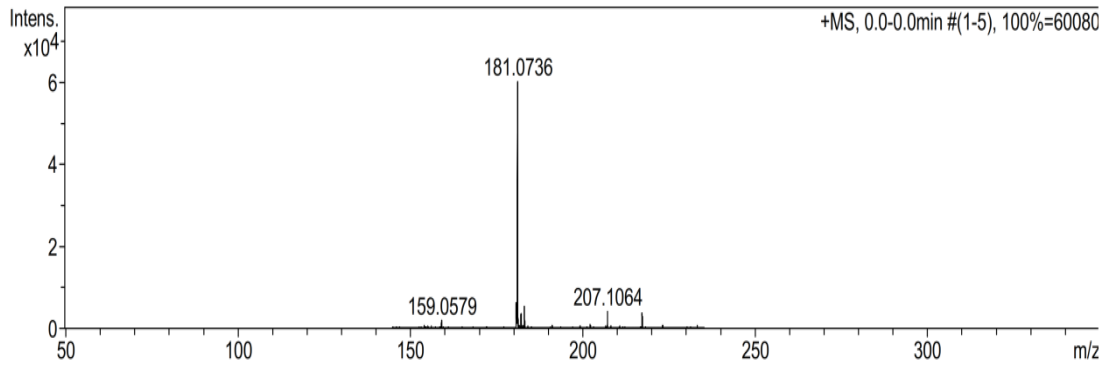
**1** bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonların toplam integrasyonu 3 olup 7,77-7,74 ppm, 7,38 ppm ve 7,31-7,30 ppm aralığında görülmektedir.  $-\text{CH}_2-\text{O}$  protonu 2,63 ppm ve  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  protonu 4,82 ppm civarında görülmektedir (Şekil 5.3). **1** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR verisi  $^1\text{H}$  NMR spektrum sonucunu doğrulamıştır (Şekil 5.4). Şekil 5.5 de **1** bileşiğinin ESI-MS (70 eV) spektrumunda  $m/z$  182 de  $[\text{M}-\text{H}]^+$  temel piki gözlenmiştir.



Şekil 5.3 **1** Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



Şekil 5.4 1 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  -NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



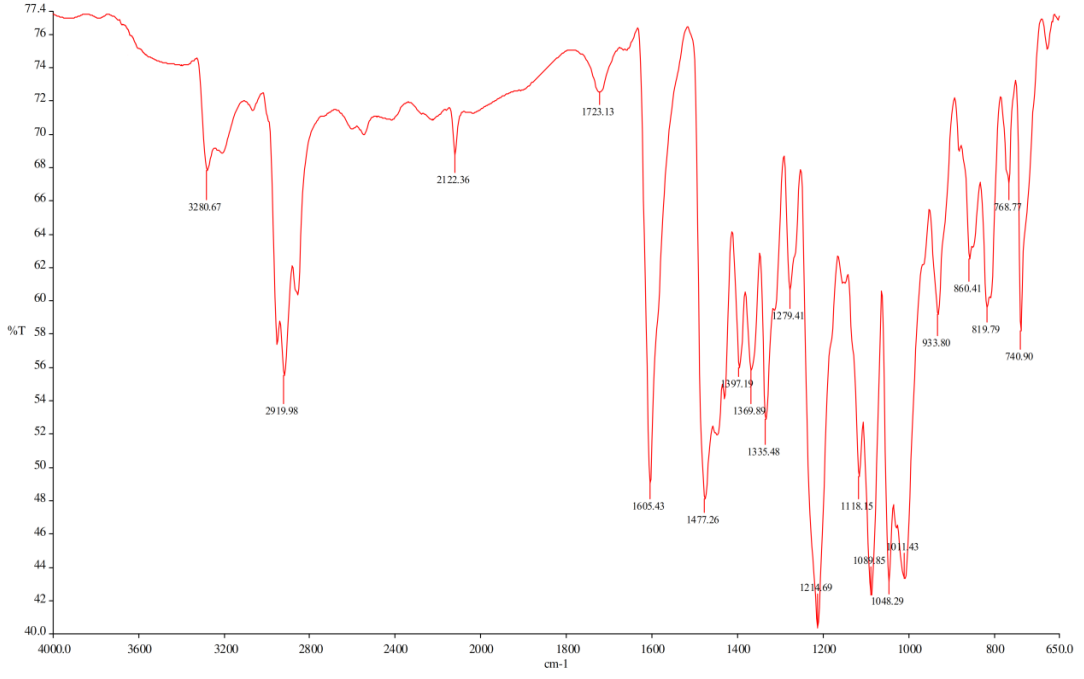
Şekil 5.5 1 Bileşiğinin ESI-MS spektrumu

Ftalonitril bileşiğinin ftalosiyanın türevleri genellikle yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (n-pentanol, n-hekzanol) içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin) varlığında gerçekleştirilmektedir. Ftalosiyanınlar hazırlanırken ilgili metal tuzu da ortamda

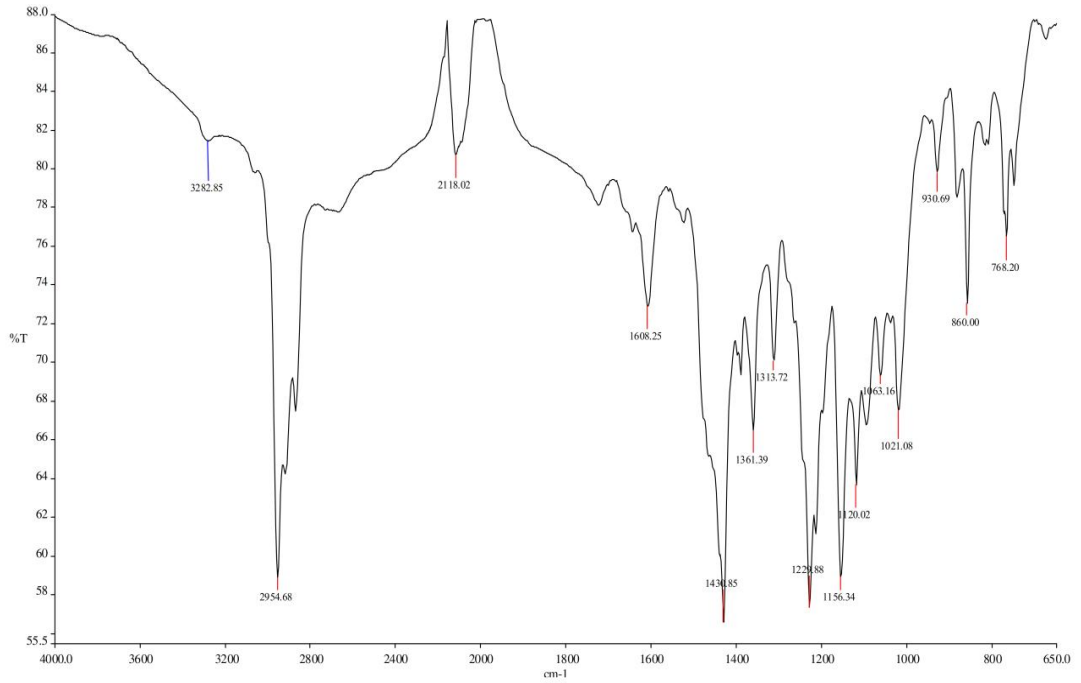
bulunmaktadır . Bu koşullarda **1** bileşişinin ftalosiyanın turevleri DBU varliğında n-pentanol cözucüsü içerisinde 160 °C de, 6 saat reaksiyona sokulduğunda tetramerizasyon reaksiyonu geręekleřmektedir. Çalışmanın ilk kısmında Zn(II) ve Co(II) ftalosiyanınler (**2-3**) bu metoda göre hazırlanmıştır. Ftalosiyanın turevleri kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Her bir benzo ünitesi üzerinde tek bir sübstituent bulunduğu için elde edilen ftalosiyanın turevleri (**2-3**) farklı yapısal izomerin karışımı şeklindedir. Elde edilen yeni ftalosiyanınler DMSO, DMF, kloroform ve tetrahidrofuran gibi organik cözucülerde kolayca cözünmektedir.

**1** bileşişinin FT-IR spektrumu ile **2** ve **3** bileşiklerine ait FT-IR spektrumları birbirine benzemektedir. Tek fark  $\text{-C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimine ait pikin  $2233\text{ cm}^{-1}$  **2** ve **3** bileşiklerin spektrumlarında olmaması ftalosiyanın turevlerinin oluşumunu desteklemektedir.  $2919\text{ cm}^{-1}$  civarındaki alifatik  $\text{-CH}$  grupları için görülen absorpsiyon pikinin **2** ve **3** bileşiklerinde **1** bileşişine göre daha şiddetli olduğu görölmektedir (şekil 5.2). **2** bileşişinin FT-IR spektrumunda  $\text{-C}\equiv\text{C-H}$  gerilmesi  $2122$  ve  $3280\text{ cm}^{-1}$  de,  $\text{-C-O-C}$  simetrik ve asimetrik gerilmeleri  $1214\text{ cm}^{-1}$  ve  $1089\text{ cm}^{-1}$  aralığında, alifatik  $\text{-C-H}$  gerilmeleri  $2919\text{ cm}^{-1}$  ve  $2855\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir (şekil 5.6). **3** bileşişinin FT-IR spektrumunda bileşişinin FT-IR spektrumunda  $\text{-C}\equiv\text{C-H}$  gerilmesi  $2118$  ve  $3282\text{ cm}^{-1}$  de,  $\text{-C-O-C}$  simetrik ve asimetrik gerilmeleri  $1229\text{ cm}^{-1}$  ve  $1156\text{ cm}^{-1}$  aralığında, alifatik  $\text{-C-H}$  gerilmeleri  $2954\text{ cm}^{-1}$  ve  $2845\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir (şekil 5.7).

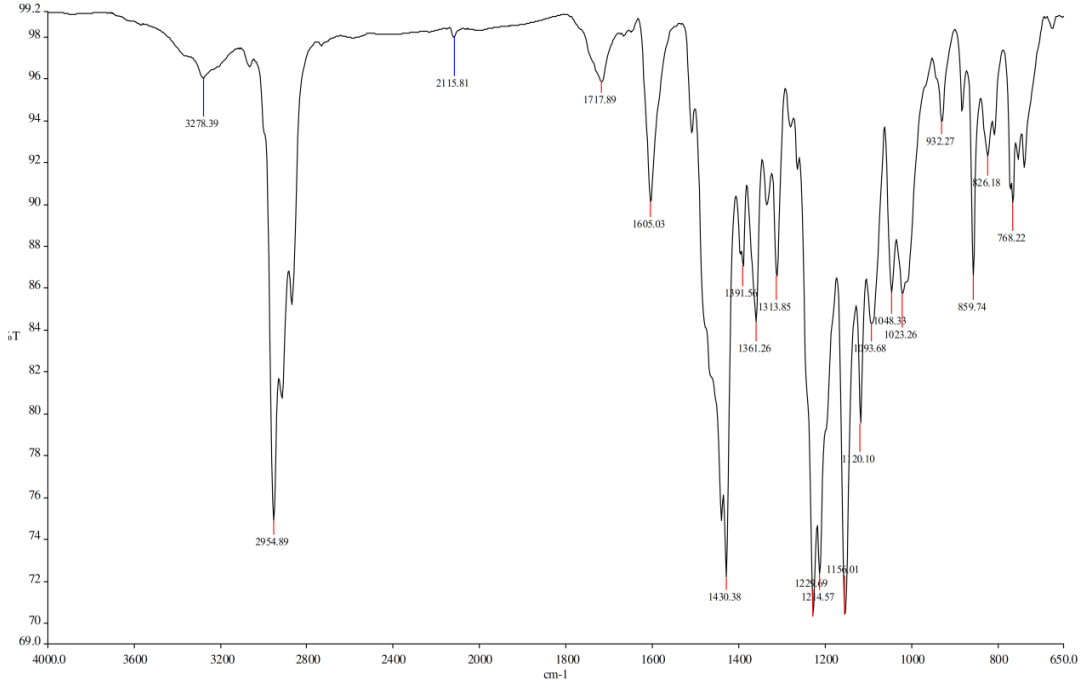
Çalışmanın ikinci kısmında ise ftalonitrilden (**1**) tetra sübstitüe ftalosiyanın turevi n-pentanol ve  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ile mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak 360 MW 15 dk. azot atmosferi altında reaksiyon geręekleřtirildi. Elde edilen ürün **4** n-hekzan iğerisine dökölerek cöktüröldü. Kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. **4** bileşişinin FT-IR bileşişinin FT-IR spektrumunda  $\text{-C}\equiv\text{C-H}$  gerilmesi  $2115$  ve  $3278\text{ cm}^{-1}$  de,  $\text{-C-O-C}$  simetrik ve asimetrik gerilmeleri  $1214\text{ cm}^{-1}$  ve  $1156\text{ cm}^{-1}$  aralığında, alifatik  $\text{-C-H}$  gerilmeleri  $2954\text{ cm}^{-1}$  ve  $2842\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir (şekil 5.8).



Şekil 5.6 **2** Bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR)

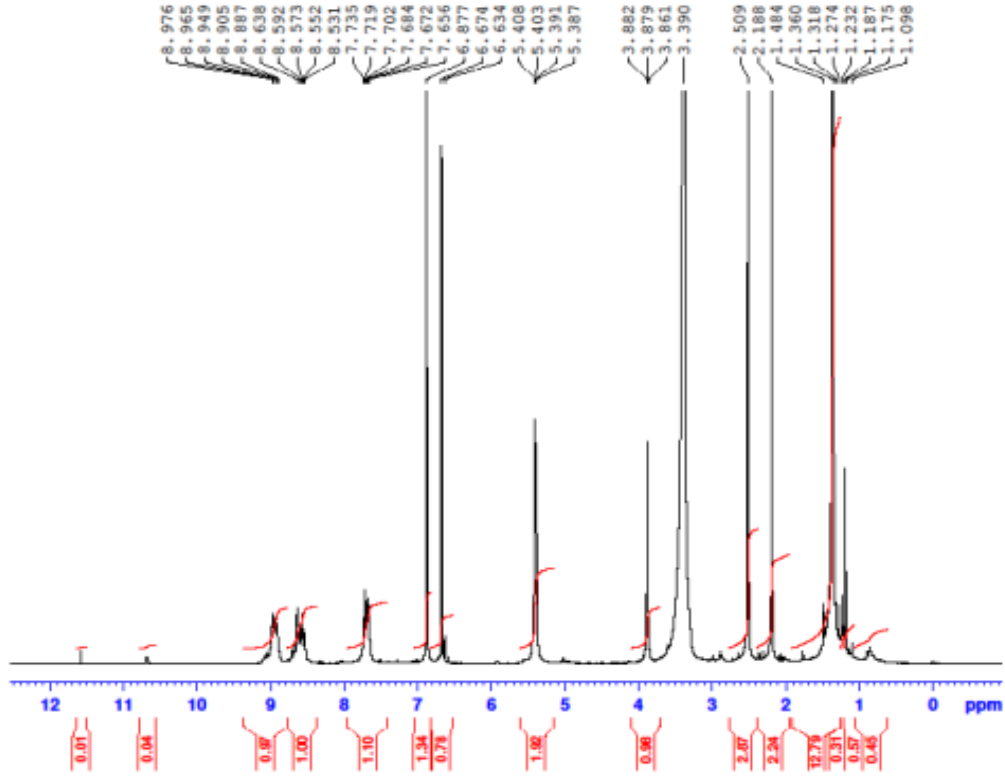


Şekil 5.7 **3** Bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR)



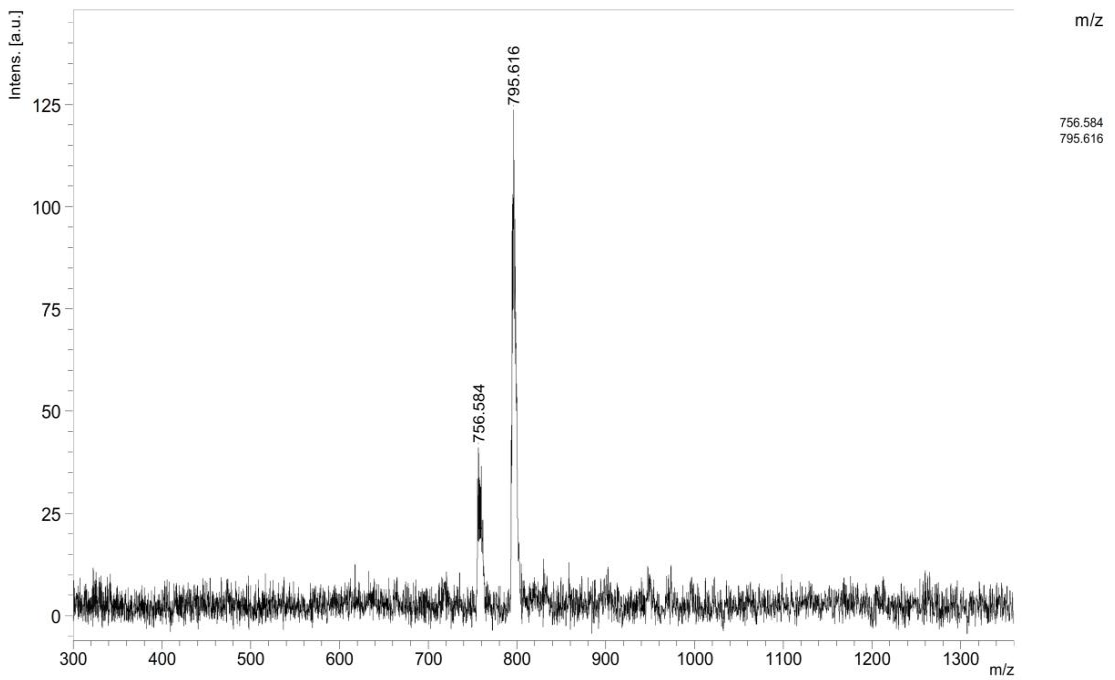
Şekil 5.8 4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu (ATR)

**2** bileşiğine ait beklenen karakteristik kimyasal kaymalar  $^1\text{H}$  NMR sonucunda görülmüştür (Şekil 5.13). **1** bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu **2** bileşiğin ki ile karşılaştırıldığında, **2** bileşiğinin spektrumu **1** bileşiğine göre daha geniş pikler vermektedir.



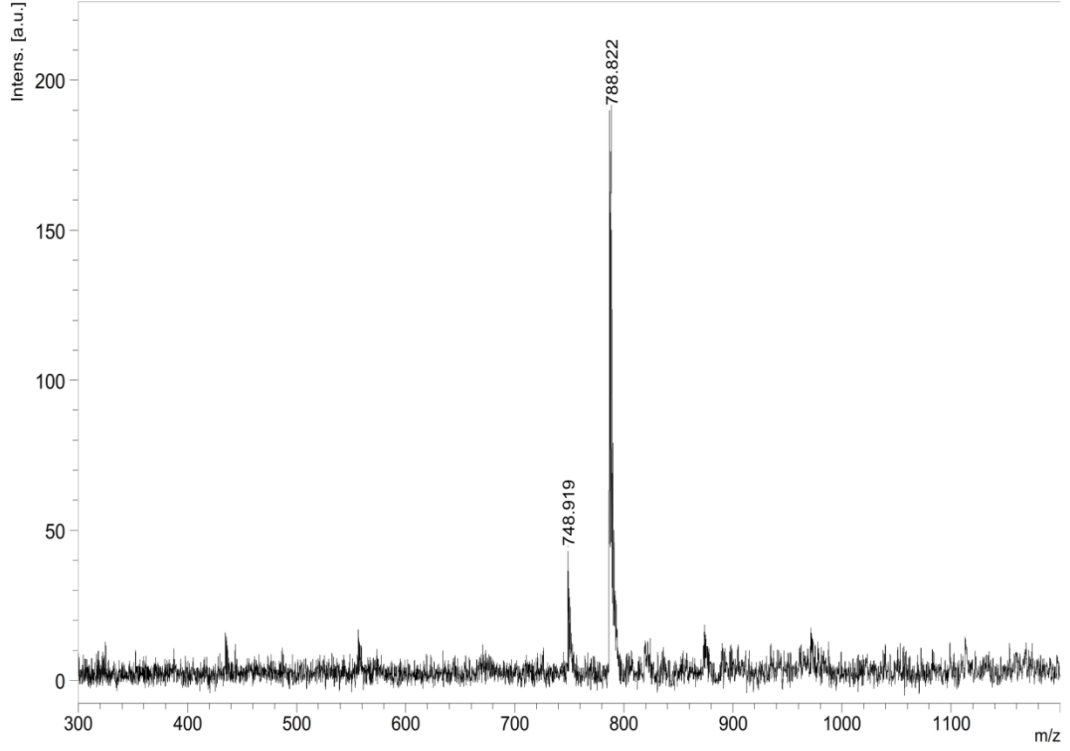
Şekil 5.9 2 Bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

2 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumunda 795,16 de  $[\text{M}+\text{H}]^+$  temel piki gözlenirken, gruplarının kopmasına karşılık gelen piklerde kolaylıkla tanımlanmıştır (Şekil 5.10).



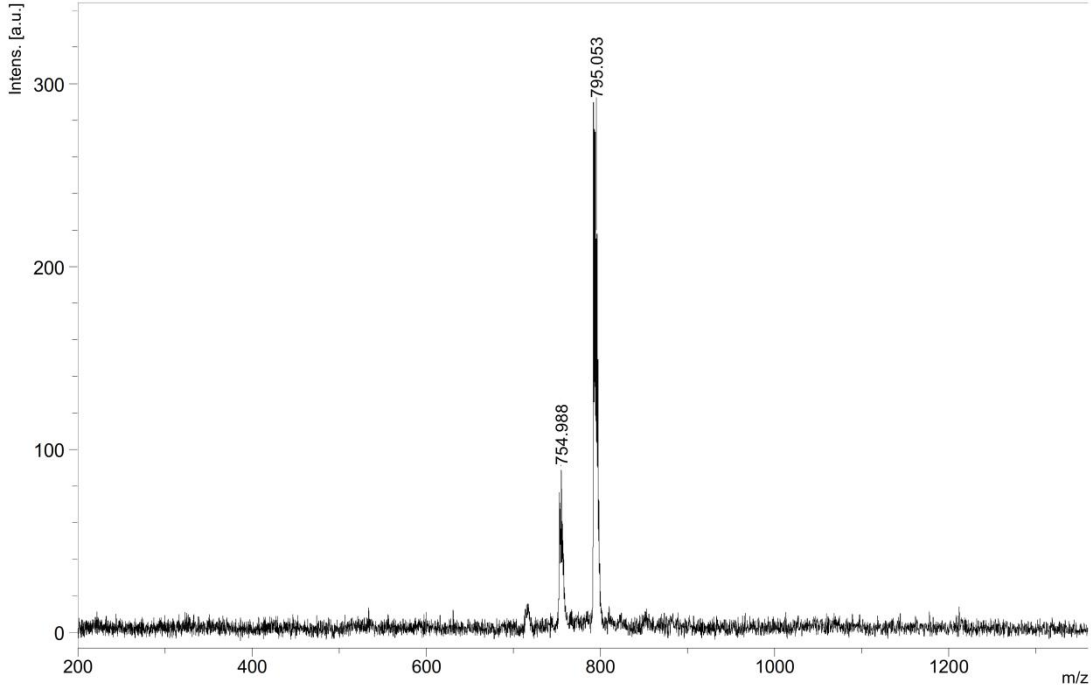
Şekil 5.10 2 Bileşiğinin kütle spektrumu

**3** bileşinin MALDI-TOF kütle spektrumun da 788,82 de  $[M+H]^+$  temel piki gözlenirken, gruplarının kopmasına karşılık gelen piklerde kolaylıkla tanımlanmıştır (şekil 5.11).



şekil 5.11 **3** Bileşinin kütle spektrumu

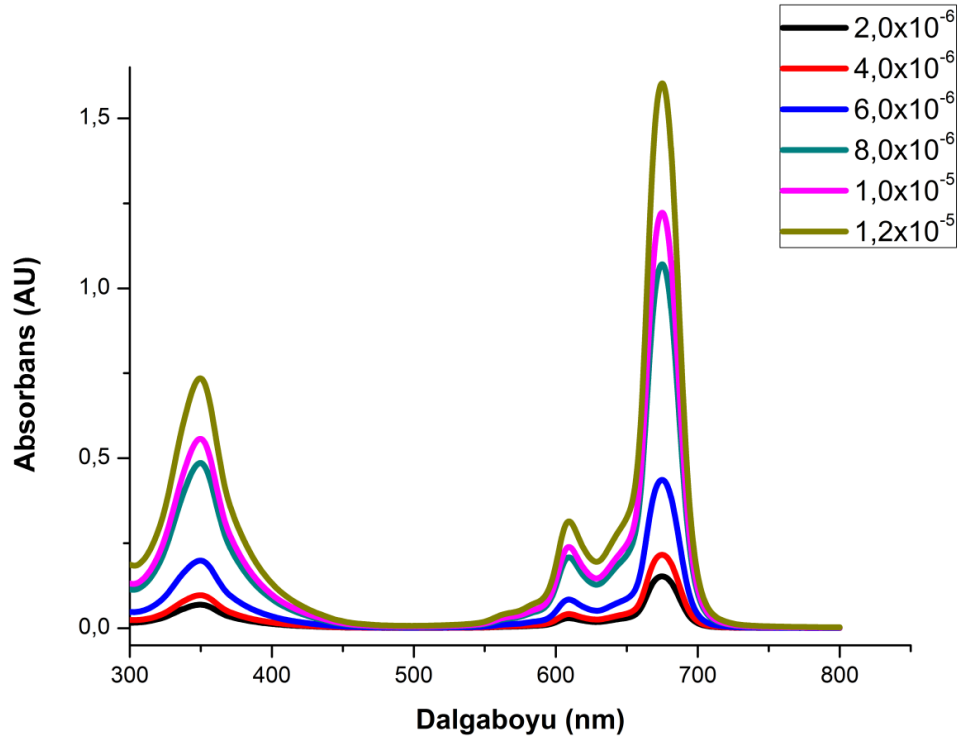
**4** bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumun da 795,16 de  $[M+H]^+$  temel piki gözlenirken, gruplarının kopmasına karşılık gelen piklerde kolaylıkla tanımlanmıştır (Şekil 5.12).



Şekil 5.12 **4** Bileşiğinin kütle spektrumu

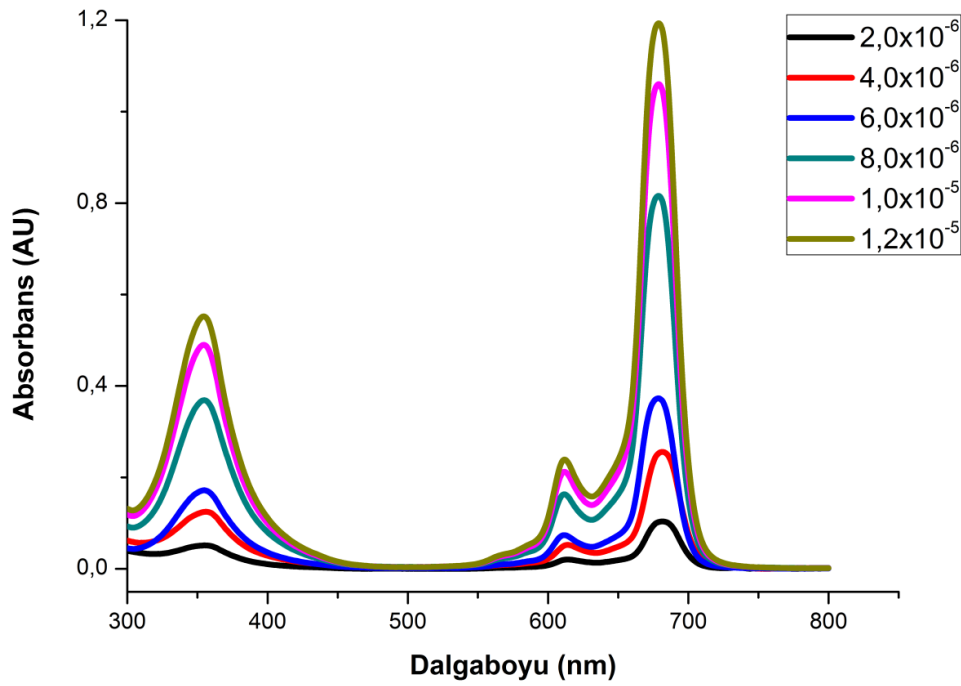
Bir tetrapirel sistemin oluştuğunu gösteren en iyi veri UV-görünür bölge spektrumlarıdır. Organik molekülde, özellikle konjugasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi verir. Çok halkalı aromatik bileşiklerde konjugasyon derecesi mor ötesi analizi ile anlaşılır. Aromatik yapıda 18  $\pi$  elektronuna sahip ftalosiyeninler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. 300–400 nm aralığında görülen B Bandı (Soret bandı) ve 600–700 nm arasında gözlenen Q bandı ftalosiyeninlerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. Bu aralık aynı zamanda ve metalsiz ftalosiyeninleri ayırt etmek içinde karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyeninler 600-700 nm aralığında eşit şiddette iki pik şeklinde gözlenirken, ftalosiyeninler de aynı aralıkta şiddetli tek bir absorpsiyon piki şeklinde gözlenmektedir.

Şekil 5.13 de **2** bileşiğinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 675 nm de Q bandı görülmektedir. 350 nm de görülen band ise yine ftalosiyanınların karakteristik bandlarından B bandıdır.



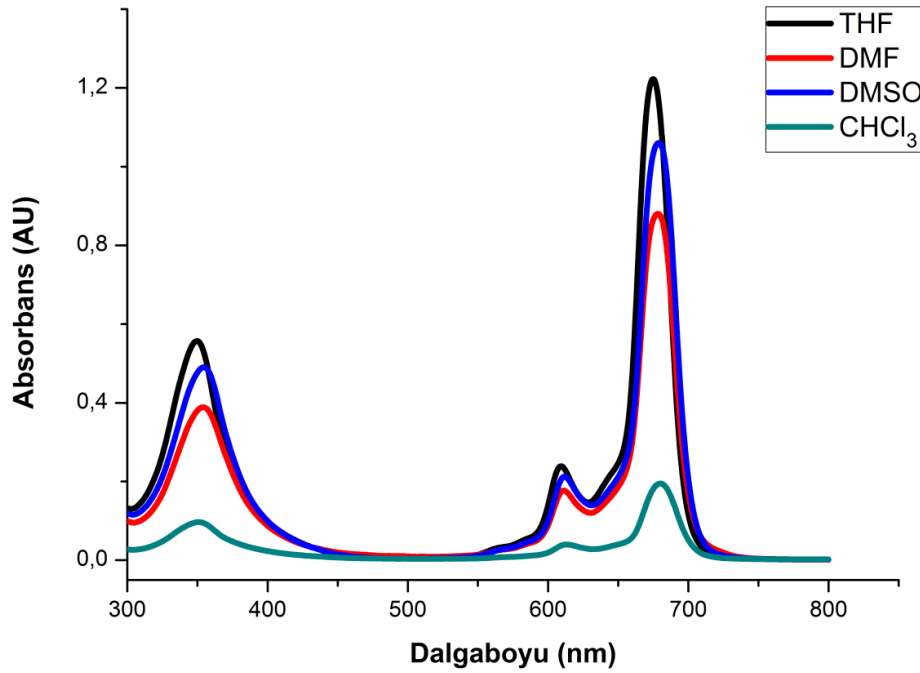
Şekil 5.13 **2** Bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumları

Şekil 5.14 de **2** bileşiğinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 679 nm de Q bandı görülmektedir. 355 nm de görülen band ise yine ftalosiyanın karakteristik bandlarından B bandıdır.



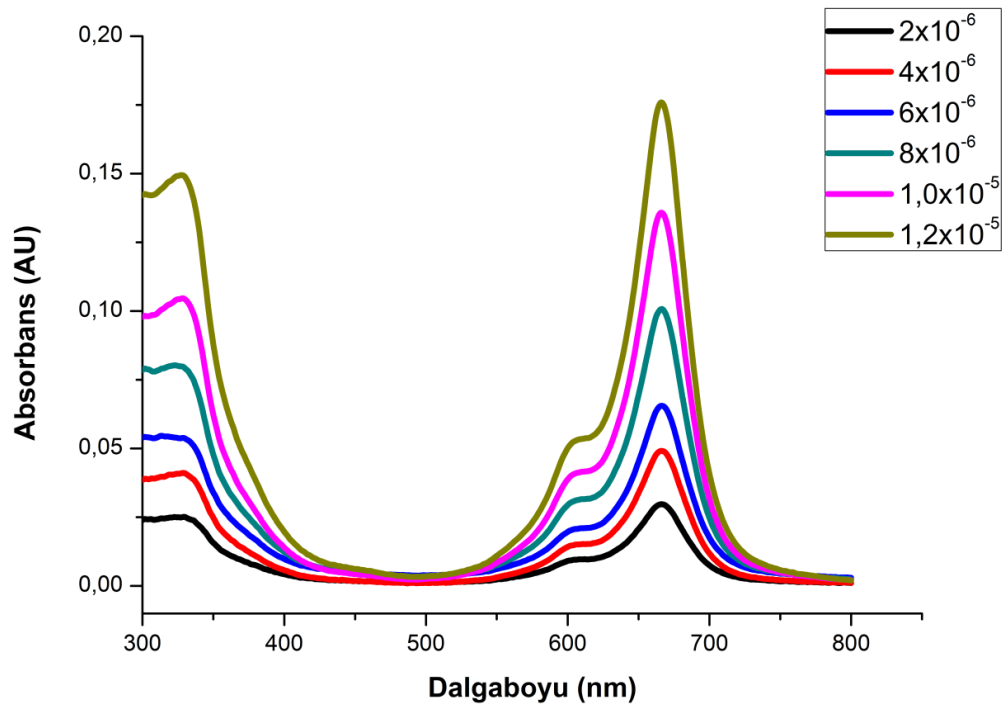
Şekil 5.14 **2** Bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları

Şekil 5.15 **2** bileşiğinin THF, DMSO, DMF ve CHCl<sub>3</sub> içerisinde 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. UV-Vis spektrumunda THF içerisinde alınan Q bantları 675 nm de, DMSO içerisinde 679 nm de, DMF içerisinde 678 nm de ve CHCl<sub>3</sub> içerisinde 680 nm de, B bantları THF içerisinde 349 nm, DMSO içerisinde, 355 nm de, DMF içerisinde 354 nm de, CHCl<sub>3</sub> içerisinde 351 nm de görülmektedir.



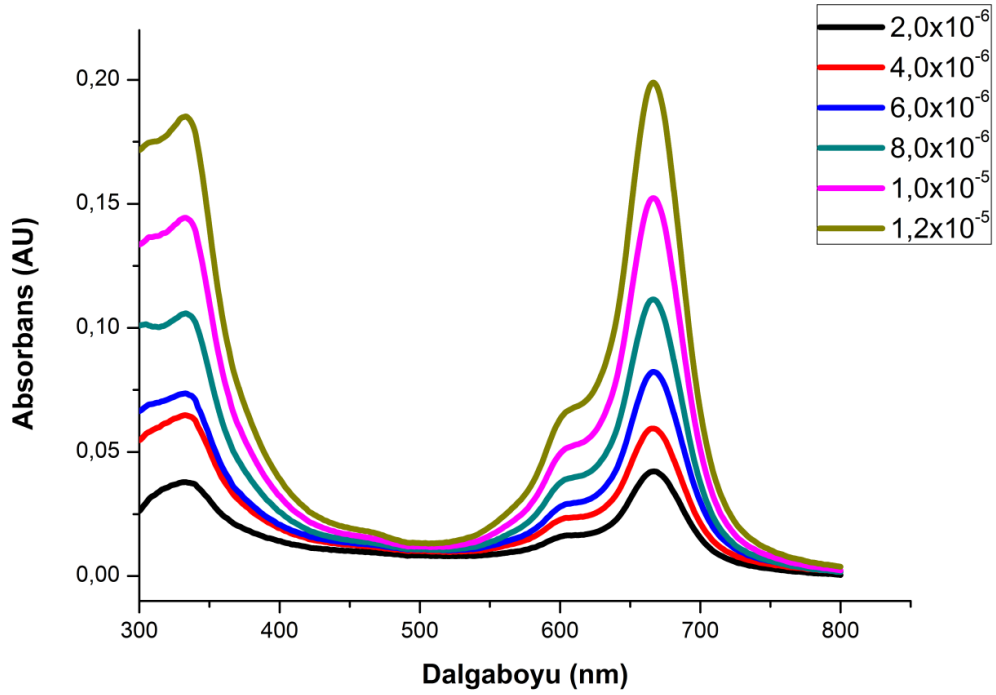
Şekil 5.15 **2** Bileşiğinin 1x10<sup>-5</sup> M farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları

Şekil 5.16 da **3** bileşiğinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 666 nm de Q bandı görülmektedir. 328 nm de görülen band ise yine ftalosiyanınların karakteristik bandlarından B bandıdır.



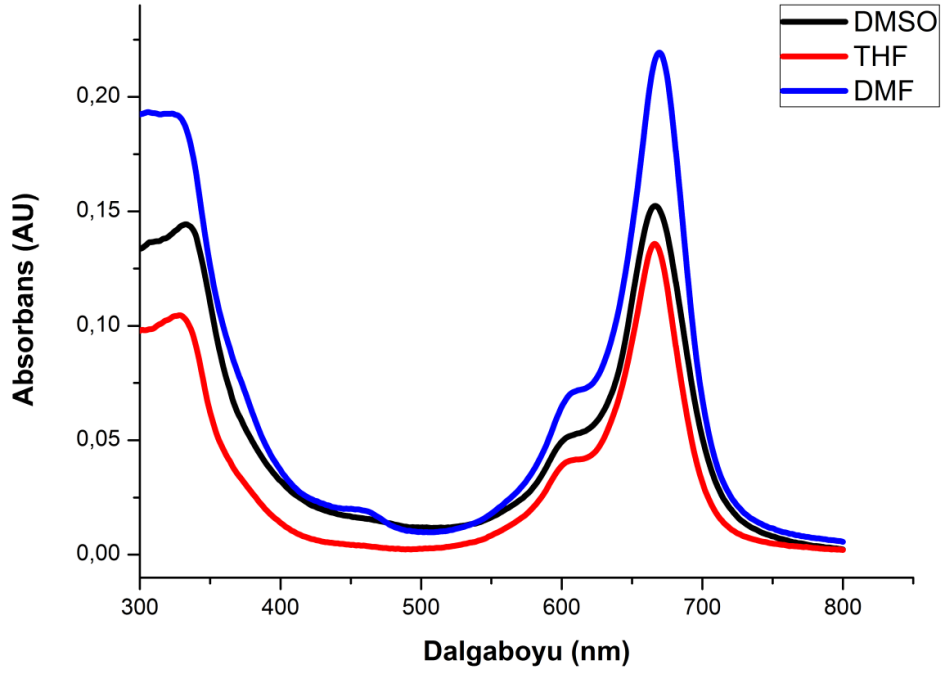
Şekil 5.16 **3** Bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları

Şekil 5.17 de **3** bileşiğinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 667 nm de Q bandı görülmektedir. 333 nm de görülen band ise yine ftalosiyaninlerin karakteristik bandlarından B bandıdır.



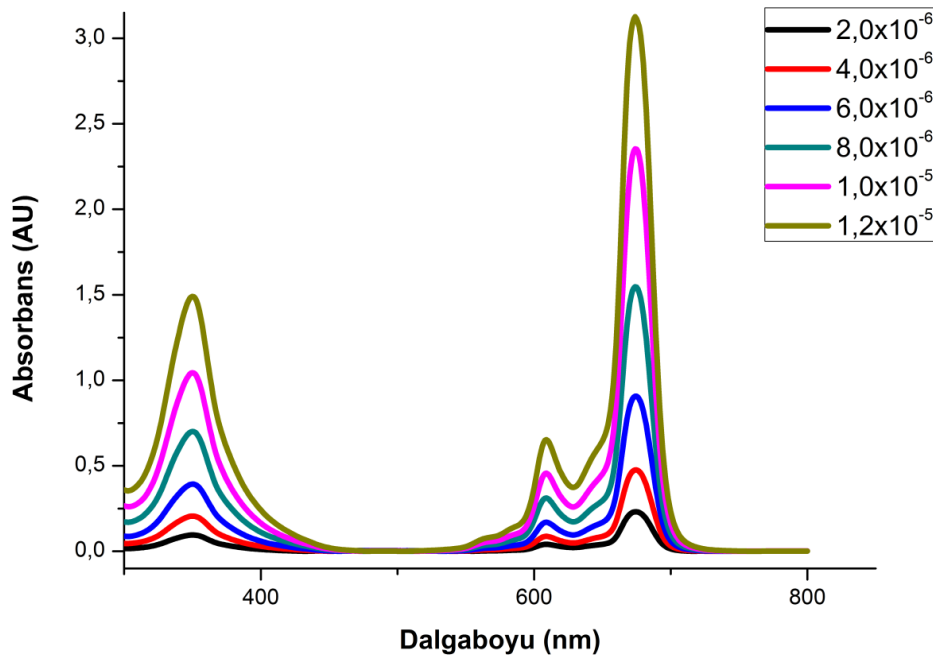
Şekil 5.17 **3** Bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları

Şekil 5.18 **3** bileşiğinin THF, DMSO ve DMF içerisinde  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyondaki UV-Vis spektrumları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. UV-Vis spektrumunda THF içerisinde alınan Q bandı 666 nm de, DMSO içerisinde 667 nm de, DMF içerisinde 669 nm de , B bantları THF içerisinde 328 nm, DMSO içerisinde 333 nm de, DMF içerisinde 325 nm de görülmektedir.



Şekil 5.18 **3** Bileşiğinin  $1 \times 10^{-5}$  M farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları

Şekil 5.19 da **4** bileşiğinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 674 nm de Q bandı görülmektedir. 350 nm de görülen band ise yine ftalosiyaninlerin karakteristik bandlarından B bandıdır.



Şekil 5.19 **4** Bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda ölçülen UV-Vis spektrumları

**2** Bileşiğı için THF, CHCl<sub>3</sub>, DMSO ve DMF içerisinde 1,0X 10<sup>-6</sup> M hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spekturumunda (Şekil 5.15) gözlenen dalga boyu değeri (λ<sub>max</sub>) ve bu değere karşılık gelen molarekstinksiyon katsayıları (ε) Çizelge 5.1 de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 600-700 nm arasında, Soretbandları ise 350 nm civarında gözlenmiştir.

Çizelge 5.1 **2** Bileşiğine ait THF, CHCl<sub>3</sub>, DMSO ve DMF içindeki absorbans ve molarekstinksiyon katsayıları

| Çözücü            | B bandı (nm) | log ε | Q bandı (nm) | log ε |
|-------------------|--------------|-------|--------------|-------|
| THF               | 349          | 4.39  | 675          | 5.09  |
| CHCl <sub>3</sub> | 351          | 3.99  | 680          | 4.29  |
| DMSO              | 355          | 4.69  | 679          | 5.03  |
| DMF               | 354          | 4.59  | 678          | 4.94  |

**3** Bileşiğı için THF, DMSO ve DMF içerisinde 1,0X 10<sup>-6</sup> M hazırlanan çözeltisinin UV-Vis spekturumunda (şekil 5.18) gözlenen dalga boyu değeri (λ<sub>max</sub>) ve bu değere karşılık gelen molarekstinksiyon katsayıları (ε) Çizelge 5.2’de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 600-700 nm arasında, Soret bandları ise 350 nm civarında gözlenmiştir.

Çizelge 5.2 **3** Bileşiğine ait THF, DMSO ve DMF içindeki absorbans ve molarekstinksiyon katsayıları

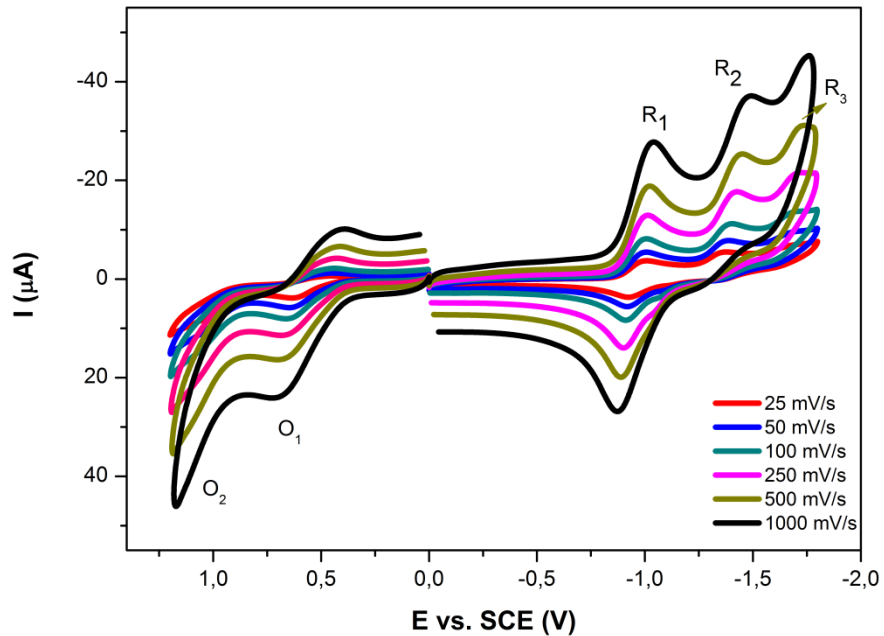
| Çözücü | B bandı (nm) | log ε | Q bandı (nm) | log ε |
|--------|--------------|-------|--------------|-------|
| THF    | 328          | 4.02  | 666          | 4.13  |
| DMSO   | 333          | 4.16  | 667          | 4.18  |
| DMF    | 328          | 4.28  | 669          | 4.34  |

## 5.2 ZnPc (2) ve CoPc (3) Bileşikleri için Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal

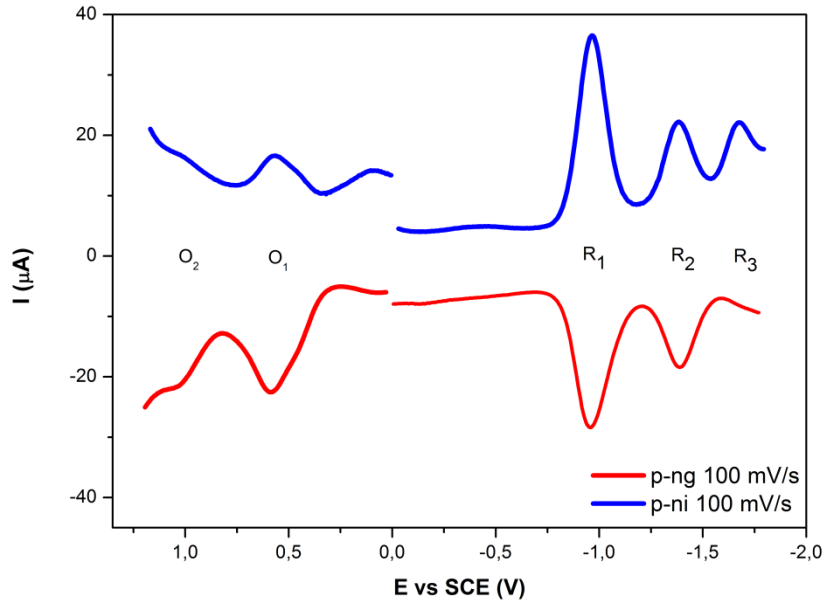
### Sonuçlar:

Tez çalışmasının üçüncü aşamasında ilginç elektrokimyasal özelliklerinden dolayı özellikle elektrokimyasal sanayide uygulama alanı bulmuş farklı iki ftalosiyaninlere ait yeni sentezlenmiş ZnPc ve CoPc komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri temel elektrokimyasal analiz yöntemleri olan dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametri (SWV), sabit potansiyelli kulometri (CPC), spektroelektrokimyasal ve spektrokolorimetrik yöntemler kullanılarak incelenmiş ve karakterize edilmiştir. Bir maddenin elektrokimya teknolojilerinde kullanım alanı bulabilmesi için söz konusu maddenin elektrokimyasal davranışlarının aydınlatılması gerekmektedir.

**2** bileşiğinin dönüşümlü ve kare dalga voltametri ölçümlerinde iki yükseltgenme ve üç indirgenme reaksiyonu gözlenmiştir. Dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisinde **2** bileşiğinin iki tek elektron yükseltgenmeleri 0,56 ve 1,05 volt ve üç tek elektron indirgenme çiftlerinin potansiyelleri -0,96, -1,38 ve -1,67 voltur (Şekil 5.20 ve 5.21).

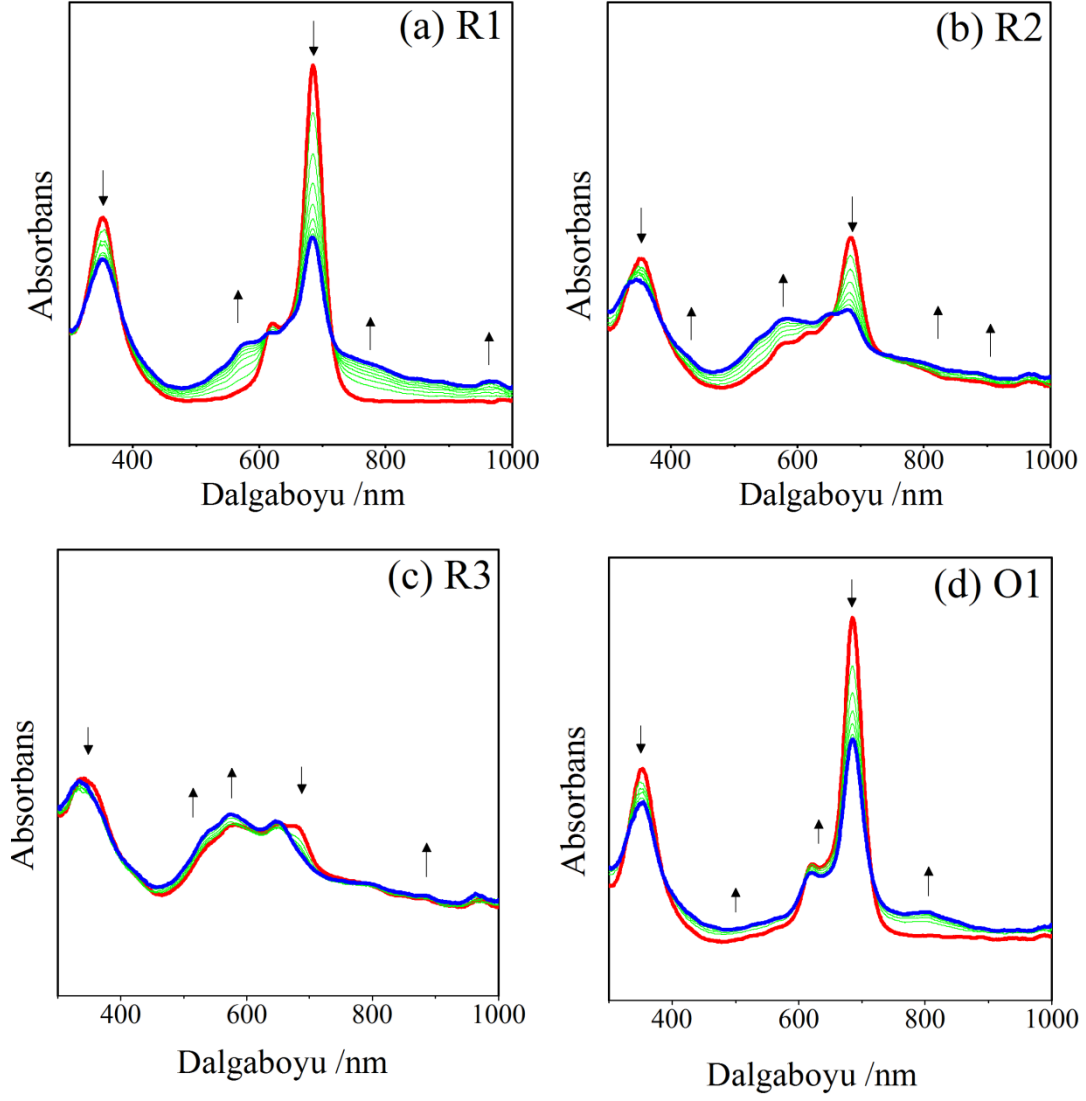


Şekil 5.20 **2** Bileşiğinin dönüşümlü voltametrisi ( $5 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>) çeşitli tarama hızlarında, Pt tel üzerinde DMSO/TBAP elektrolitinde



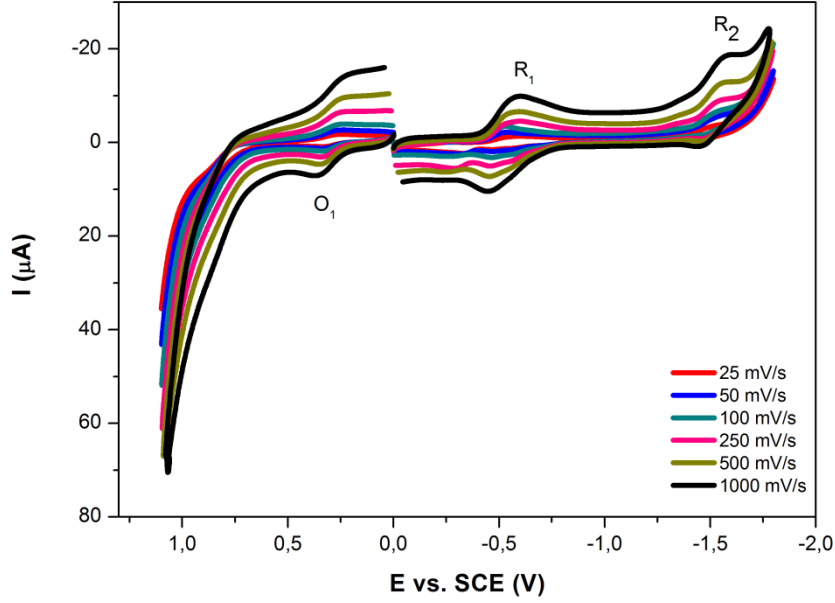
Şekil 5.21 **2** Bileşiğinin kare dalga voltametri, kare dalga parametreleri: puls potansiyeli: 100 mV; frekans: 25Hz

Ultraviyole bölgedeki absorpsiyonlar ligand orbitalin içindeki geçişlerden kaynaklanırken, görünür bölgedekiler muhtemelen metal-ligand yük transfer geçişlerinden olmaktadır. *Eş-zamanlı* spektroelektrokimyasal çalışmalar komplekslerin redoks türlerine ait spektrumları kaydetmek ve redoks proseslerinin kaynağının tayinini yapmak için gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.21 kontrollü potansiyel (sabit potansiyel) altında gerçekleştirilen indirgenme ve yükseltgenme prosesleri süresince **2** kompleksinin *eş zamanlı* UV-Vis spektral değişikliklerini göstermektedir. Sonuç olarak maddenin üç indirgenme ve iki yükseltgenme potansiyellerindeki tipik ZnPc spektrokimyasal özelliği gösterdiği gözlenmiştir (Şekil 5.22) Bu spektral değişimler ligand-merkezli redoks reaksiyonunun göstergesidir. İkinci yükseltgenme için 1,20 V'luk potansiyel uygulaması altında, kompleksin spektrası farkedilir derecede değişmemiştir [126].



Şekil 5.22 **2** Bileşiğinin farklı indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerindeki eş-zamanlı görünür bölge spektral değişimleri (a)  $E_{app} = -1,08$  V. (b)  $E_{app} = -1,51$  V. (c)  $E_{app} = -2,01$  V. (d)  $E_{app} = 0,67$  V

**3** bileşiğinin dönüşümlü ve kare dalga voltametri ölçümlerinde bir yükseltgenme ve iki indirgenme reaksiyonu gözlenmiştir. Dönüşümlü voltametrisinde **3** bileşiğinin bir tek elektron yükseltgenmesi 0,35 volt ve iki tek elektron indirgenme çiftlerinin potansiyelleri -0,59 ve -1,57 voltur (Şekil 5.23).



Şekil 5.23 **3** Bileşiğinin dönüşümlü voltametrisi ( $1 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) çeşitli tarama hızlarında, Pt tel üzerinde DMSO/TBAP elektrolitinde

Sonuç olarak, bu çalışmada, öncelikle elektroaktif grup taşıyan yeni sentezlenmiş simetrik metalli ftalosiyanın elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri belirlenmiştir. CV ve SWV ile alınan voltamogramlar doğrultusunda, 4ZnPc (**2**) bileşiğinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinde sabit gerilim uygulanmıştır. Komplekslerin zengin redoks özellikleri (birden fazla indirgenmesi) özellikle farklı hedef moleküllerinin elektrokatalitik indirgenme proseslerinde elektrokatalizör olarak kullanılabilirliklerini göstermektedir. Aynı zamanda bu komplekslerin çok elektronlu ve tersinir yükseltgenme reaksiyonları vermeleri özellikle oksijenin elektrokatalitik indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği yakıt pili uygulamalarında kullanılabilirliğini göstermektedir. Literatürde benzer uygulamalar mevcuttur ve bu çalışmada gerçekleştirilen elektrokimyasal analiz sonuçları literatür ile uyumludur [127,128].

### 5.3 Sonuç ve tartışma

Tez çalışması neticesinde 2-propin-1-ol ve 4-nitroftalonitril bileşiklerinden yola çıkılarak alkil grubu içeren ligant (**1**) sentezlendi. Elde edilen ligant metal tuzları varlığında ve uygun koşullarda reaksiyona sokularak ftalosiyanimler (**2,3**) sentezlendi. Ayrıca bu çalışmada **2** numaralı bileşik klasik metodun yanında mikrodalga metotla sentezlenerek (**4**) yeşil kimya adına temiz bir sentez yöntemi, reaksiyon verimini arttırmak ve reaksiyon süresinin kısaltmak gibi avantajlar sağlamıştır. Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları aydınlatılmış, elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Çizelge 5.3 ZnPc için klasik ve mikrodalga metodun karşılaştırılması

| Bileşik adı | % Verim      |                   | Reaksiyon süresi (dk) |                   |
|-------------|--------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
|             | Klasik metot | Mikrodalga metodu | Klasik metot          | Mikrodalga metodu |
| ZnPc        | 79           | 83                | 360 dk                | 15 dk             |

Bileşik **1** daha önce Tomas Torres ve grubu tarafından sentezlenmiştir [27]. Tez çalışması için deneysel çalışmalar sürerken bileşik **2** Dieter Wöhrle ve grubu tarafından sentezlenmiştir ve yayınlanmıştır [29]. Ancak; bu bileşik tarafımızdan hem farklı bir klasik metot ile hemde mikro dalga metodu ile ilk defa sentezlenip yeni bir yaklaşım ortaya koymuştur. Aynı zamanda bu bileşiğin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri çalışılmıştır.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Gümüş, G., Gül, A. ve Ahsen, V., (1997). "Synthesis and Characterization of New Soluble Metallo-phthalocyanines with Bulky Substituents", *New Journal of Chemistry*, 21: 589-594.
- [2] 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: 1204-1208.
- [3] Şener, M.K., Gül, A. ve Koçak, M.B., (2003). "Synthesis of tetra(tricarbethoxy)- and tetra(dicarboxy)- substituted soluble phthalocyanines" , *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7: 617-623.
- [4] Gürsoy, S., Cihan, A., Koçak, M.B. ve Bekaroğlu, Ö., (2001). "Synthesis of New Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines with Tertiary or Quaternary Aminoethyl Substituents", *Monatshefte für Chemie*, 132: 813-819.
- [5] Bayir, Z.A., (2005). "Synthesis and characterization of novel soluble octa-cationic phthalocyanines", *Dyes and Pigments*, 65: 235-242.
- [6] Leznoff, C.C., Marcuccio, S.M., Grinberg, S., Lever, A.B.P. and Tomer, K.B., (1985). "Metallophthalocyanine dimers incorporating five-atom covalent bridges", *Canadian Journal of Chemistry*, 63: 623-631.
- [7] Leznoff, C.C. and Lever A.B.P., (Eds), (1989, 1993, 1996). In *Phthalocyanines: Properties and Applications*, 1-4, VCH, New York.
- [8] Leznoff, C.C., Hu, M., McArthur, C.R., Qin, Y. and Van Lier, J.E., (1994). "The Syntheses of 2,9,16-23- and 1,8,15,22-Tetrahydroxyphthalocyanines", *Canadian Journal of Chemistry*, 72: 1990-1998.
- [9] McKeown, N.B., (2003). "With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine", In *Porphyrin Handbook*, 15: 61-124.
- [10] Lukyanets, E.A. and Nemykin, V.N., (2010). "The key role of peripheral substituents in the chemistry of phthalocyanines and their analogs", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14: 1-40.

- [11] Nemykin, V.N. and Lukyanets, E.A., (2010). "Synthesis of substituted phthalocyanines", *ARKIVOC*, 1: 136-208.
- [12] Lukyanets, E.A., (1999). "Phthalocyanines as photosensitizers in the photodynamic therapy of cancer", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3: 424-432.
- [13] Kahl, S.B. and Li, J., (1996). "Synthesis and Characterization of a Boronated Metallophthalocyanine for Boron Neutron Capture Therapy", *Inorganic Chemistry*, 35: 3878-3880.
- [14] Reddy, P.Y., Giribabu, L., Lyness, C., Snaith, H.J., Vijaykumar, C., Chandrasekharam, M., Yum, J-H., Kalyanasundaram, K., Gratzel, M. and Nazeeruddin, M.K., (2007). "Efficient Sensitization of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films by a Near-IR-Absorbing Unsymmetrical Zinc Phthalocyanine", *Angewandte Chemie International Edition*, 46: 373-376.
- [15] Giribabu, L., Kumar, C.V., Reddy, V.G., Reddy, P.Y., Rao, C.S., Jang, S-R., Yum, J-H., Nazeeruddin, M.K. and Gratzel, M., (2007). "Unsymmetrical alkoxy zinc phthalocyanine for sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91: 1611-1617.
- [16] Gürek, A.G., Basova, T., Luneau, D., Lebrun, C., Kol'tsov, E., Hassan, A.K. and Ahsen, V., (2006). "Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic properties of mesomorphic octakis(hexylthio)-substituted phthalocyanine rare-earth metal sandwich complexes", *Inorganic Chemistry*, 45: 1667-1676.
- [17] Koca, A., Şener, M.K., Koçak, M.B. ve Gül, A., (2006). "Investigation of the electrocatalytic activity of metallophthalocyanine complexes for hydrogen production from water", *International Journal of Hydrogen Energy* 31: 2211-2216.
- [18] Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. and Bekaroğlu, Ö., (1996). "Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors", *Applied Organoc Chemistry*, 10: 557-577.
- [19] Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J. and Weiss, R., (1988). "Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine", *Inorganic Chemistry*, 27: 1287-1291.
- [20] McKeown, N.B., (1988). *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [21] Linstead, R.P. and Whalley, M., (1952). "Conjugated Macrocycles. XXII. Tetraazaporphine (Porphyratine) and Its c Derivatives", *J. Chem. Soc.*, 4839-4846.
- [22] Curtis, N. F., (1960). *J. Chem. Soc.*, 4409.
- [23] Van Alphen, J., (1936). "Rec. Trav. Chim.", Pays-Bas, 55-835.
- [24] Bosnich, B., Poon, C. K. and Tobe, M. L., (1965). *Inorg. Chem.*, 4: 1102.
- [25] Bosnich, B., Tobe, M. L. and Webb, G. A. (1965). *Inorg. Chem.*, 4: 1109.

- [26] Curtis, N. F. and House, D. A., (1961). Chem.Ind.42:1708.
- [27] Maya, E., Haisch, P., Vazquez, P., and Torres, T., (1998) "Sythesis and characterization of tetraethynylphthalocyanines", *Tetrahedron* 54: 4397-4404.
- [28] Dinçer, H., Mert, H., Şen, B.N., Dağ, A., ve Bayraktar, S., (2013) "Synthesis and Characterization of Novel Tetra-Terminalalkynyl Substituted Phthalocyanines and Their Star Polymers via Click Reaction", *Dyes and Pigments*, doi: 10.1016/j.dyepig.2013.02.014.
- [29] Wöhrle, D., Tsaryova, O., Semioshkin, A., Gabel, D., and Suvorova, O., (2013). "Synthesis and photochemical properties of phthalocyanine zinc(II) complexes containing o-carborane units", *Journal of Organic Chemistry*, doi: 10.1016/j.jorgchem.2013.03.020.
- [30] Braun, A. And Tcherniac, J., (1907). "Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid", *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40: 2709-2714.
- [31] De Deibach, H. and Von der Weid, E., (1927). "Quelques Sels Complexes des o- dinitriles avec le cuivre et la pyridine", *Helvetica Chimica Acta*, 10: 886-888.
- [32] Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E and Thomas, A.L. (ICI),(1929). *Scottish Dyes, United Kingdom Patent*, No: GB322169.
- [33] Linstead, R.P., (1934). "Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters", *J. Chem. Soc.*, 28: 1016-1017.
- [34] Robertson, J.M., (1935). "An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds", *J. Chem. Soc.*, 29: 615-621.
- [35] Clarkson, G.J., McKeown, N.B., and 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", *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 14:1817-1823.
- [36] Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Gürek, A.G., ve Bekaroğlu, Ö., (1997). "Synthesis and Characterization of Octakis(Hydroxyl-ethylthio)-Substituted Phthalocyanines", *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1:349-353.
- [37] Arslanoğlu, Y., (2010). *Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyeninlerin sentezi, doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.*
- [38] Sobbi, A.K., Wöhrle, D. and Schlettwein, D.J., (1993). "Photochemical Stability of Various Porphyrins In Solution and As Thin – Film Electrodes", *J. Chem. Soc-Perkin Trans. II*, 3: 481 - 488.
- [39] Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., (1989). "Phthalocyanines Properties and Application", *VCH*, 3: 139 - 289.
- [40] Stuzhin, P.A. and Khelevina, O.G., (1996). "Azaporphirins; Structure of Reaction

- Centre and Reactions of Complex Formation", *Coord. Chem. Rev.*, 147: 41-86.
- [41] Diebach, H. and Von Der Weid, E., (1927). "Derivatives of Cumidinic and Pyromellitic Acids", *Helv. Chim. Acta.*, 10: 886.
- [42] Stillman, M.J. and Nyokong, T., (1989). "In Phthalocyanines: Properties and Applications", Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. Eds. VCH Publishers Inc., New York.
- [43] Moser, F.H. and Thomas, A.L., (1983). "The Phthalocyanine, Manufacture and Application's, CRC, Boca Raton, Florida, 11.
- [44] Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J., and Schmid, S., (1991). "Synthesis and characterization of substituted (1,2-Naphthalocyaninato)iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes", *J. Org. Chem.*, 56:3501-3509.
- [45] Ceyhan, T., (1997). Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyenin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-63.
- [46] Suito, E. and Uyeda, N., (1963). "Anomalous Diffraction Contrast On Face of Lamellar Single Microcrystal of Colloidal Au", *Kolloid Z. U. Z. Polym.*, 193.
- [47] Rager, C., Schmid, G. and 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: 280-288.
- [48] Gürsoy, S., (1999). Yeni Substitüe Ftalosiyenin Sentezi Ve Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 3-48.
- [49] Iwatsu, F., Kobayashi, T. and Uyeda, N., (1980). "Solvent Effect On Crystal Growth and Transformation of Zinc Phthalocyanine.", *J. Phys. Chem.*, 84: 3223- 3230.
- [50] Sharp, H. J. and Lardon, M., (1968). "Methods of Interpretation of Tetravalent Niobium Electroresonance Spectra in Solution and Glasses.", *J. Phys. Chem.*, 72:3230.
- [51] Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., (1989). "Phthalocyanines Properties and Application", VCH, Weinheim.
- [52] Mikhalenko, S. A. and Luk'yanets, E. A., (1936). *Zn. Obshch. Khim.*, 39: 2554.
- [53] Barrett, P. A., Dent, C. E. and Linstead, R. P., (1936). "A General Investigation of c Derivatives.", *J. Chem. Soc.*, 1719-1736.
- [54] Salan, Ü., Altındal, A., Bulut, M. ve Bekaroglu, Ö., (2005). "Synthesis and Characterization of A New Trans - 2,2' - Azoquinoxaline Bridged Bisphthalocyanine." *Tetrahedron Letters*, 46: 6057 -6061.
- [55] Marks, T. J. and Stojakovic, D. R., (1978). "Large Metal of Centered Template Reactions - Chemical and Spectral Studies of The 'Superphthalocyanine'

- Dioxocyclopentakis (1 İminoisojndolinato) Uranium and Its Derivatives.”, J. Am. Chem – Soc., 100: 4695 – 1705.
- [56] Erbil, H. Y., (1985). Türkiye’de Tekstil Boyarmaddeleri Ve Organik Pigment Üretimi İmkanları. TUBITAK Marmara Bilimsel Ve Endüstriyel Arastırma Enstitüsü, Kimya Arastırma Bölümü.
- [57] Ukei, K., (1973). “Lead Phthalocyanine” Acta. Cryst., 29: 2290-2292.
- [58] Yecnika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, L. and Kuroda, H., (1982). “Structure of Lead Phthalocyanine (Triclinic Form)”, Acta Cryst, 38: 776 – 770.
- [59] Lever, A. B. P., (1965). Adv. Inorg. Radiochem, 7 – 27.
- [60] Suito, E. and Uyeda, N., (1980). J. Phys. Chem., 84: 3223.
- [61] Chen, J., Chen, N., Huang, J., Wang, J. and Hunag, N., (2006). “Derivatives Phthalocyanine With Single Carboxyl Group: Synthesis and Purification”, Inorganic. Chem. Comm., 9: 313 – 315.
- [62] Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., (1989). anines Properties and Aplication, VCH, Weinheim.
- [63] Koray, A. G., Ahsen, V. ve Bekaroglu, Ö., (1986). “ Preparation of Novel Souble Copper Phthalocyanine With Crown Ether Moieties”, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 932 – 933.
- [64] Merey, S. ve Bekaroglu, Ö., (1999). “Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines With For Tridentate NNS Substituents and Four Chloro Groups” J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1 – 8.
- [65] Melson, G. A. and Busch, D. H., (1967). Helv. Chim. Acta, 174.
- [66] Chen, J., Chen, N., Huang, J., Wang, J. and Hunag, N., (2006). “Derivatives Phthalocyanine With Single Carboxyl Group: Synthesis and Purification”, Inorganic. Chem. Comm., 9: 313 – 315.
- [67] Dabak. S., (1996). “Yarı Simetrik Ftalosiyanın Ve Komplekslerinin Sentezi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-39.
- [68] Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P. , (1989). “Phthalocyanines: Properties and Applications”, Volume I, VCH Publishers, Inc., New York, 1-54.
- [69] Mário, C. ve Zur Erlangung Des Grades Eines Doktors Der Naturwissenschaften., ‘Dissertation, Binukleare Phthalocyanine: Synthese, Charakterisierung Und Optical Limiting Eigenschaften’ Der Fakultät Für Chemie Und Pharmazie Der Eberhang-Karis-Üni.
- [70] Ceyhan, T., Altındal, A., Erbil, M. K. ve Bekaroglu, Ö., (2005). “Synthesis, Characterization, Conduction and Gas Sensing Properties of Novel Multinuclear Metallo Phthalocyanines (Zn, Co) With Alkylthio Substituents”, Polyhedron, 1 – 10.
- [71] Sen, P., (2005). Yeni Tip Ftalosiyanınların Senyezi Ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Marmara

Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [72] Kobasyashi, N., Nakajima, S. and Osa, T., (1993). "Spectroscopic Comparison of Tetratert- Butylated Tetraazon Porphyrin Phthalocyanine, Naphthalocyanine and Anthrococyanine Cobalt Complexes", *Inorg. Chim. Acta.*, 210 -131.
- [73] Toupançe, T., Bassoul, P., Mineau, L. and Simon, J., (1996). "Poly (Oxyethylene)-Substituted Copper and Lutetium Phthalocyanine", *J. Phys. Chem.*, 100: 11704– 11710.
- [74] De Cian, A., Moussaui, M., Fischer, J. and Weiss, R., (1985). "Synthesis, Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties of Lutetium (III) Phthalocyanine Derivatives", *Inorganic Chem.*, 24: 3162 – 3167.
- [75] Yaşa. G., (2012). Fotodinamik Terapi Amaçlı Çözünür Yeni Ftalosiyanınların Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [76] Wöhrle, D., Benders, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N., and Rai, T.B.,(2000)." Synthesis of structually uniform polymeric phthalocyanine", *J.Phthalocyanines*; 4:707-712.
- [77] Zyskowski, C.D., and Kennedy, V.O.,(2000)."Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine". *J. Pprphyrins Phthalocyanines*; 4:707-712.
- [78] Alı, H., and Van Iler J.E.,(1999)." Metal complexes as photo- and radio sensitizers". *Chem.Rev.*, ; 99:2379-2450.
- [79] kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H., and Kalz W.,(1986)." Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by mössbauer, magnetic susceptibility, and ESR measurements". *Inorg. Chem.*, ;25:2539-2545.
- [80] Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M., Hanack, M., Leznoff, C.C., and Lever, A.B.P.(1996)."in Pnthalocyanines: Properties and Applications". 41-18.
- [81] Günsel, A., (2008). Oksijen köprülü Fonksiyonel Ftalosiyanınların Sentez Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye.
- [82] Gürek, A.G., (1996). Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanınların, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 33-77.
- [83] Moser, F.H. and Thomas, A.L., (1983). *The Phthalocyanines: Properties*, CRC Pres, Boca Raton, Florida. 277 p.
- [84] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Eds., (1996). "Phthalocyanines, Properties and Applications", VCH. Publishers, New York.
- [85] Moser, F.H. and Thomas, A.L., (1983). "The Phthalocyanines: Manufacture and Appications", CRC Pres, Boca Raton, Florida. 157 p.

- [86] Kantar, C., (2009). Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyanınların Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye.
- [87] Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R. ve Drenth, W. And Nottle, R. M.J., (1987). "Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits", J. Am. Chem. Soc., 109: 4261-4265.
- [88] Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M. ve Bekaroglu, Ö., (1988). "Synthesis and Characterization of Crown – Ether Containing, Metal – Free and Metallo Novel Soluble Phthalocyanines", J. Chem. Soc., Dalton Trans, 401 – 406.
- [89] Schuttle, W. J., Sluyters-Rehbach, M. and Sluyter.H., (1993). "Aggregation of An Octasubstituted Phthalocyanine In Dodecane Solution", J. Phys. Chem., 97:6069-6073.
- [90] Dodsworth, E.S., Lewer, A.B.P., Seymour, P. and Leznoff, C.C., (1985). "Intramolecular Coupling In Metal-Free Binuclear Phthalocyanines", J. Phys. Chem., 89: 5698- 5705.
- [91] Van, Nostrum., C.F., Picken, S.J., Schouten, A.-J. and Nolte, R.J.M., (1995). "Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics", J. Am. Chem. Soc., 117: 9957-9965.
- [92] Matsuzawa, Y., Seki, T., and Ichimura, K., (1997). "Spontaneous Aggregation of Octaalkoxyphthalocyanine Metal Complexes At An Air–Water Interface", Thin Solid Films, 301:162.
- [93] Snow, A.W.N., and Jarvis, L., (1984). "Molecular Association and Monolayer Fomation of Soluble Phthalocyanin Compounds", J. Chem Soc, 106: 4706.
- [94] Sakamoto K, Ohno E., (1998). "Electrochemical Characterization of Soluble Cobalt Phthalocyanine Derivative", Dyes and Pigments, 37: 291–306.
- [95] Yilmaz, Ö., (2006). Yeni Tip Okso-Titanyum(IV) Ftalosiyanınların Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi.
- [96] Gregory, P., (2000). "Industrial applications of phthalocyanines", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 4: 432-437.
- [97] Thomas, A.L., (1990). Phthalocyanine Research and Applicatians, CRC, Boca Raton, Florida.
- [98] Gessler, A.E. and Gans. D.M., (Apr. 27, 1943). U.S. Patent 2, 317.
- [99] Permut. A., (1953). American Ink Maker, 40-69.
- [100] Kobayashi, N. and Lever, A.B.P., (1987). "Cation or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines", Journal of the American Chemical Society, 109: 7433-7441.
- [101] Suzuki, Y. (1990). Infrared Absorbing Dyes, Plenum Press., New York.

- [102] Ng, A. C.H. ,Li, X. and Ng, D.K.P., (1999). "Synthesis and photophysical properties of nonaggregated phthalocyanines bearing dendritic substituents", *Macromolecules*, 32: 5292-5298.
- [103] Van Haeringen, C. J., West, J. S., Davis, F. J., Gilbert, A., Hadley, P., Pearson, S., Wheldon, A. E. and Henbest, R. G. C. (1998). "The development of solid spectral filters for the regulation of plant growth", *Photochemistry and Photobiology*, 67: 407-413.
- [104] Guillaud, G., Simon, J. and Germain, J.P., (1998). "Metallophthalocyanines-gas sensors, resistors and field effect transistors", *Coordination Chemistry Reviews*, 180: 1433-1484.
- [105] Zhang, J., Wang, H., Yan X., Wang, J., Shi J. and Yan, D., (2005). "Phthalocyanine composites as high-mobility semiconductors for organic thin-film transistors", *Advanced Materials*, 17: 1191-1193.
- [106] Tang, Q., Li, H., He, M., Hu, W., Liu, C., Chen, K., Wang, C., Liu, Y. and Zhu, D. (2006). "Low threshold voltage transistors based on individual single-crystalline submicrometer-sized ribbons of copper phthalocyanine", *Advanced Materials*, 18: 65-68.
- [107] Uehara, M. (2006). Pat. Appl., No: WO2006/075724 A1 tarih: 20.07.2006.
- [108] Rostalki, J., and Meissner, D., (2000). "Photocurrent spectroscopy: a new method for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n junction solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63: 37-47.
- [109] Martinez-Diaz, M. V., Esperanza, S., de la Escosura, A., Catellani, M., Yunus, S., Luzzati, S. and Torres, T., (2003). "New polythiophenes bearing electron-acceptor phthalocyanine chromophores", *Tetrahedron Letters*, 44: 8475-8478.
- [110] Hagfeldt, A., and Graetzel, M. (1995). "Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems", *Chemical Reviews*, 95: 49-68.
- [111] Bonnett, R., (1995). "Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy", *Chemical Society Reviews*, 24: 19-33.
- [112] Phillips, D. (1997). "Chemical mechanisms in photodynamic therapy with phthalocyanines", *Progress Reaction Kinetics*, 22: 175-300.
- [113] Tabata, K., Fukushima, K., Oda, K. and Okura, I., (2000). "Selective aggregation of zinc phthalocyanines in the skin", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4: 278-284.
- [114] Eken Korkut, S. (2013). *Yeni Tip Ftalosiyeninlerin Sentezi*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [115] Schutte W.J., Sluyters-Rehbach M., and Sluyters J.H., (1993). *J. Phys. Chem.*; 97:6069.
- [116] Loupy A., (2002). *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH.
- [117] Anastas P., T., Heine L., G., and Williamson T., C., *Green Chemical Synthesis and*

Processes, ACS Symposium Series 767.

- [118] Varma R. S., (1999). Solvent-free Organic Synthesis on mineral Supports Using Microwave Irradiation, Clean Products and Processes, Springer-Verlag.
- [119] Burczyk A., Loupy A., Bogdal D. and Petit A.,(2005) *Tetrahedron*; 61: 179.
- [120] Valencia C., Lemp E. and Zanocco A.L.,(2003) *J. Chil. Chem. Soc.*; 4: 48
- [121] Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisero L., Laberge L. and Rousell J.,( 1 9 8 6 ) *Tetrahedron Lett.*; 27: 279.
- [122] Özil, M., Ağar, E., Şaşmaz, S., Kahveci,B., Akdemir, N., ve Gümrükçüoğlu, İ.E.(2007) " Microwave-assisted synthesis and characterization of the monomeric phthalocyanines containing naphthalene-amide group moieties and the polymeric phthalocyanines containing oxa-aza bridge , Dyes and Pigments,75 732-740
- [123] Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M. and Majetich G.,(1986) *Tetrahedron Lett.*; 27: 4945.
- [124] Topal, T., (2008). Mikrodalga enerjisi ile yeni ftalosiyanınlerin sentezi,Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye.
- [125] Sezer, B., (2011). Redoks Aktif Grup İçeren Ftalosiyanınler, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [126] Koca, A., (2002). Bazı Porfirazin Komplekslerinin Voltametrik İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- [127] Leznoff, C. C., and Lever, A. B. P.,(1989). Phthalocyanines Properties and Applications, VCH, Weinhein.
- [128] Minor, P. C.; Gouterman, M.; Lever, A.B.P, (1985). "Electronic Spectra of Phthalocyanine Radical Anions and Cations", *Inorg. Chem.*, 24, 1894-1900.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Semih GÖRDÜK  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 28.01.1989  
**Yabancı Dili** : ingilizce  
**E-posta** : semih\_grdk@hotmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

| Derece | Alan  | Okul/Üniversite             | Mezuniyet Yılı |
|--------|-------|-----------------------------|----------------|
| Lisans | Kimya | Gaziosmanpaşa Üniversitesi  | 2011           |
| Lise   | Fen   | Tuzla Kaşif Kalkavan Lisesi | 2006           |

### İŞ TECRÜBESİ

| Yıl                | Firma/Kurum                | Görevi              |
|--------------------|----------------------------|---------------------|
| 2012-2013          | Yıldız Teknik Üniversitesi | Öğrenci Asistanlığı |
| 2013- devam ediyor | Ondokuz Mayıs Üniversitesi | Araştırma Görevlisi |

## **YAYINLARI**

### **Bildiri**

1. Gördük S., Koyun Ö., Keskin B., Avcıata U., “Yeni Tetrakis Alkin Sübstitüentli Metalli Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu” IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, P68, 2013.
2. Gördük S., Koyun Ö., Keskin B., Yaşa G., “Efficient Green Procedures for Preparation of Novel Zinc Phthalocyanines Containing Alkynyl Moieties” 6<sup>th</sup> International Conference On Green And Sustainable Chemistry, England, 2013.
3. Koyun Ö., Gördük S., Keskin B., Avcıata U., “Non-Periferel Tetrakis Alkin Sübstitüentli Metalli Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu” IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, P202, 2013.
4. Keskin B., Koyun Ö., Gördük S., Koca A., Avcıata U., “Non-Periferel Konumda Alkin Bağlı Ftalosiyanınların Voltametrik ve Spektroelektrokimyasal Özellikleri” Uluslararası Katılımlı Elektrokimya Çalıştayı Nanoyapı Modifiye ve Biyoelektrokimyasal Sistemler, Muğla, 2013.

### **Proje**

1. “Ftalosiyanın Çekirdeğine Sahip Yıldız Polimerlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje No: 2012-01-02-GEP07, Araştırmacı, (2012-2013).