



**T.C.  
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLIK GRUP İHTİVA  
EDEN YENİ BİR FTALOSİYANİN SENTEZİ VE  
ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU**

**Berna FARSAK**

**KİMYA  
ANABİLİM DALI**

**OSMANIYE  
EYLÜL-2012**

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü “Kimya” Anabilim Dalı “2010YLKMY004” no’lu öğrencisi “Berna FARSAK” tarafından “Yrd.Doç.Dr. Halil Zeki GÖK” danışmanlığında hazırlanan “Karışık Donörlü Makrosiklik Grup İhtiva Eden Yeni Bir Ftalosiyanın Sentezi ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Yrd. Doç. Dr. Halil Zeki GÖK (Danışman) .....

Yrd. Doç. Dr. Mustafa KELEŞ (Üye) .....

Yrd. Doç. Dr. Hasan DEMİR (Üye) .....

Yukarıdaki Jüri kararı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun ...../...../..... tarih ve ..... /..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mustafa ÜBEYLİ

Enstitü Müdürü

*Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.*

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

(İmza)

Berna FARSAK

**Üniversitesi** : **Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi**  
**Enstitüsü** : **Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Anabilim Dalı** : **Kimya**  
**Tez Danışmanı** : **Yrd. Doç. Dr. Halil Zeki GÖK**  
**Tez Türü** : **Yüksek Lisans**  
**Tarihi** : **Eylül - 2012**

**Berna FARSAK**

**KARIŞIK DONÖRLÜ MAKROSİKLIK GRUP İHTİVA EDEN YENİ BİR  
FTALOSİYANİN SENTEZİ VE ELEKTROKİMYASAL  
KARAKTERİZASYONU**

**ÖZET**

Bu çalışmada, ilk olarak bir bisamid bileşiği (2) ve N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O tipi donör atomları içeren yeni 21-üyelik makrosiklik bileşiği (3) sentezlenmiştir. Çevresel konumlarda 21-üyelik oksatetratyadiaza makrosiklik bileşiğini ihtiva eden metallsiz, Zn(II) ve Co(II) metalloftalosiyanimler, makrosiklik bileşiğin (3) siklotetramerizasyon tepkimesi sonucunda elde edilmişlerdir. Bu ftalosiyanim bileşiklerinin agregasyon özellikleri üzerine derişim etkisi çalışılmıştır. Metallsiz ve metalloftalosiyanimler, DMF içerisinde 10 x 10<sup>-6</sup> ve 1 x 10<sup>-6</sup> mol dm<sup>-3</sup> derişim aralığında agregasyon eğilimi göstermemişlerdir. Ftalosiyanimlerin agregasyon özellikleri DMF, THF ve CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibi farklı çözücüler içerisinde de incelenmiştir. Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları, elementel analiz, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, IR, UV-Vis ve kütle spektral verileri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ftalosiyanim bileşiklerinin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Makrosiklik Bileşik, Ftalosiyanim, Dönüşümlü Voltametri

**University** : **Osmaniye Korkut Ata University**  
**Institute** : **Institute of Natural and Applied Sciences**  
**Science Programme** : **Chemistry**  
**Supervisor** : **Assist.Prof.Dr. Halil Zeki GÖK**  
**Degree Awarded** : **M.Sc.**  
**Date** : **September - 2012**

**Berna FARSAK**

**SYNTHESIS OF A NOVEL PHTHALOCYANINE CONTAINING  
MIXED-DONOR MACROCYCLES AND ITS ELECTROCHEMICAL  
CHARACTERIZATION**

**ABSTRACT**

In this study, a bisamide compound (**2**) and a novel 21-membered macrocycle (**3**) containing N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O donor atoms were synthesized as first. The syntheses of novel metal-free, Zn(II) and Co(II) phthalocyanines containing four 21-membered oxatetrathiadiaza macrocycles on peripheral positions were prepared by cyclotetramerization of a novel macrocyclic compound (**3**). Concentration effect on the aggregation properties of those phthalocyanines was investigated. There was no aggregation behaviour in DMF for the metal-free and metallophthalocyanine complexes from concentration between  $10 \times 10^{-6}$  and  $1 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup>. The aggregation properties of all phthalocyanines were also investigated in different solvents such as DMF, THF and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. All new compounds were characterized by a combination of elemental analysis and <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, IR, UV-Vis and MS spectral data, all of which were in agreement with the proposed structures. Electrochemical characterization of phthalocyanines was investigated by using the technique of cyclic voltammetry.

**Key Words:** Macrocyclic Compound, Phthalocyanine, Cyclic Voltammetry

*Çok kıymetli aileme...*

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Kimya Bölümüne,

Yüksek Lisans eğitimim boyunca deneyimlerinden faydalandığım ve çalışmalarım sırasında maddi manevi desteğini esirgemeyen tez danışmanım ve hocam **Yrd. Doç. Dr. Halil Zeki GÖK**'e en içten dileklerle,

Erasmus sürecimde de her zaman yanımda olan Erasmus kurum koordinatörü **Yrd. Doç. Dr. Yaşar GÖK** ve Katolik Leuven Üniversitesi öğretim üyelerinden **Prof. Dr. Erik VAN DER EYCKEN**'e

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin elektrokimyasal karakterizasyonlarındaki yardımlarından dolayı **Yrd. Doç. Dr. Hülya KELEŞ**'e

Ayrıca her türlü desteklerini esirgemeyen bölüm hocalarım **Prof. Dr. Sabri ULUKANLI**, **Doç. Dr. Abdullah Ali GÜRTEN**, **Yrd. Doç. Dr. Mustafa KELEŞ**'e ilgilerinden dolayı,

Bu tez çalışması 109T806 nolu TÜBİTAK projesinin bir kısmını oluşturmaktadır. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a,

Eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca sabır ve metanetle her zaman yanımda olan eşim **Murat FARSAK**'a ve aileme teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
TEZ BİLDİRİMİ	
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İTHAF SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Koordinasyon Bileşikleri.....	2
1.2. Makrosiklik Bileşikler.....	3
1.2.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi.....	5
1.3. Taç Eterler ve Sentezi.....	6
1.4. Karışık Donörlü Makrosiklikler.....	7
1.4.1. Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Makrosiklikler.....	8
1.4.2. Kükürt-Azot Donörleri İçeren Makrosiklikler.....	8
1.4.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklikler.....	9
1.4.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Mono ve Bisiklik Örnekleri.....	9
1.5. Ftalosiyanimler.....	10
1.5.1. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması.....	12
1.5.2. Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	13
1.5.2.1. Metalsiz Ftalosiyanim ( $H_2Pc$ ) Sentezi.....	13
1.5.2.2. Metalloftalosiyanimler.....	14
1.5.3. Genel Saflaştırma Yöntemi.....	15
1.5.4. Ftalosiyanim Türleri.....	17
1.5.4.1. Metalsiz Ftalosiyanimler( $H_2Pc$ ).....	17
1.5.4.2. Metalloftalosiyanimler.....	18
1.5.4.3. Naftaftalosiyanimler (Nc).....	18
1.5.4.4. Subftalosiyanimler.....	19
1.5.4.5. Süperftalosiyanimler.....	20
1.5.4.6. Asimetrik Ftalosiyanimler.....	21
1.5.4.7. Çözünür Ftalosiyanimler.....	22



1.5.4.8.	Polimerik ftalosiyeninler.....	24
1.5.4.9.	Dendritik Ftalosiyeninler.....	27
1.5.4.10.	Çok Çekirdekli Ftalosiyeninler.....	28
1.5.4.11.	Kiral Ftalosiyeninler.....	29
1.5.5.	Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri.....	30
1.5.5.1.	NMR Spektroskopisi.....	30
1.5.5.2.	IR Spektroskopisi.....	31
1.5.5.3.	Kütle Spektroskopisi.....	33
1.5.5.4.	UV/Vis Spektroskopisi.....	33
1.5.6.	Ftalosiyeninlerde Agregasyon Özellikleri.....	34
1.5.7.	Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal Özellikleri.....	36
1.5.7.1.	Dönüştürümlü Voltametri.....	38
1.5.8.	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları.....	40
2.	<b>ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>43</b>
3.	<b>MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>47</b>
3.1.	Kullanılan Cihazlar.....	47
3.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	47
3.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	48
3.3.1.	5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion (1) Sentezi.....	48
3.3.2.	5,6-Dikloro-1H-izindol-1,3-(2H)-dion (2) Sentezi.....	48
3.3.3.	5,6-Dikloro-1,2-benzendikarboksiamid (3) Sentezi.....	49
3.3.4.	4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (4) Sentezi.....	49
3.3.5.	4,5-Bis(2'-aminofenilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen (5) Bileşiğinin Sentezi.....	50
3.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi.....	50
3.4.1.	2-Kloro-N-(2-{2-[2-(2-kloroasetilamino)-fenilsulfanil]-4,5-disiyanofenilsulfanil}-fenil)-asetamid (6) Bileşiğinin Sentezi.....	50
3.4.2.	6, 16- diokso - 5, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 17 - dekahidrotribenzo [h,k,n] [1,4,10,13,19,7,16] oksatetrayadiazasiklohenkosin-24,25-dikarbonitril (7) Bileşiğinin Sentezi.....	52
3.4.3.	Metalsiz Ftalosiyenin (8) Bileşiğinin Sentezi (H <sub>2</sub> Pc) .....	53
3.4.4.	Kobalt Ftalosiyenin (9) Bileşiğinin Sentezi (CoPc) .....	54
3.4.5.	Çinko Ftalosiyenin (10) Bileşiğinin Sentezi (ZnPc) .....	56
3.5.	Elektrokimyasal Ölçümler.....	57
4.	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>58</b>
5.	<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>77</b>
	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>80</b>

ÖZGEÇMİŞ.....	94
EKLER.....	95

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. (6) bileşiğin analiz verileri .....	51
Çizelge 3.2. (7) bileşiğinin analiz verileri .....	53
Çizelge 3.3. (8) bileşiğinin analiz verileri .....	54
Çizelge 3.4. (9) bileşiğinin analiz verileri .....	55
Çizelge 3.5. (10) bileşiğinin analiz verileri .....	57
Çizelge 4.1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri .....	58
Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerleri (m/z) .....	59
Çizelge 4.3. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve fiziksel değerleri .....	60
Çizelge 4.4. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR değerleri (cm <sup>-1</sup> ) .....	61
Çizelge 4.5. Sentezlenen bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerleri (δ=ppm) .....	62
Çizelge 4.6. Metalsiz ftalosiyanın için yükseltgenme sinyaline ait yarı sinyal potansiyelleri E <sub>p/2</sub> ve sinyal akımları .....	74
Çizelge 4.7. Kobalt merkezli ftalosiyanın için yükseltgenme sinyaline ait yarı sinyal potansiyelleri E <sub>p/2</sub> ve sinyal akımları .....	76

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	İlk defa Pedersen tarafından sentezlenen taç eter tepkimesi.....	7
Şekil 1.2.	Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentez tepkimesi .....	8
Şekil 1.3.	4,7,13,16-tetratiya-1,10-diaza makrosikliği.....	8
Şekil 1.4.	Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi.....	9
Şekil 1.5.	Azot-kükürt-oksijen karışık donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekleri .....	9
Şekil 1.6.	1,7-ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan.....	10
Şekil 1.7.	Porfirin halkası ve metalli bir ftalosiyanın.....	10
Şekil 1.8.	Metalloftalosiyanınların ideal geometrilerileri .....	12
Şekil 1.9.	Ftalosiyanın halkasında adlandırma sistemi .....	13
Şekil 1.10.	Metalsiz ftalosiyanın sentezi.....	14
Şekil 1.11.	Metalloftalosiyanınların genel sentez yöntemi .....	15
Şekil 1.12.	1,2- ve 2,3-naftaftalosiyanın .....	19
Şekil 1.13.	Bir subftalosiyanın örneği.....	20
Şekil 1.14.	Yan grup içeren süperftalosiyanın sentezi .....	21
Şekil 1.15.	Asimetrik ftalosiyanınların dört yapısal izomerik karışımı .....	22
Şekil 1.16.	1,4- ve 2,3-substitue çözünebilir ftalosiyanınlar.....	23
Şekil 1.17.	Ftalosiyanınin bir yan grup ile bir polimer zincirine bağlanması.....	24
Şekil 1.18.	Merkez atom üzerinden polimer oluşturma .....	25
Şekil 1.19.	Düzlemsel polimerize ftalosiyanın [MPc] <sub>n</sub> .....	25
Şekil 1.20.	Ağ polimer ftalosiyanın .....	26
Şekil 1.21.	İlk dendritik ve suda çözünebilir ftalosiyanın.....	28
Şekil 1.22.	Çok çekirdekli ftalosiyanın .....	29
Şekil 1.23.	Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılabilir yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanın .....	30
Şekil 1.24.	Yan grup bağlanmamış metalloftalosiyanın yapısının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	31
Şekil 1.25.	Yan grup bağlanmamış metalsiz ftalosiyanın yapısının FT-IR spektrumu .....	32
Şekil 1.26.	Yan grup bağlanmamış metalloftalosiyanın yapısının FT-IR spektrumu	32

Şekil 1.27. Metalsiz (H <sub>2</sub> Pc) ve metaloftalosiyanınlarının (MPc) UV-Vis spektrumları.....	34
Şekil 1.28. Farklı sıcaklıklarda (- - -) 25 ve (—) 50 °C’de metalsiz ftalosiyanınin kloroform da alınan elektronik soğurma spektrumu .....	36
Şekil 1.29. Dönüşümlü voltametik uyarma sinyali.....	38
Şekil 1.30. Örnek bir dönüşümlü voltamogram ve bu voltamogramda belirlenen parametreler .....	39
Şekil 1.31. 1,10-di-sülfonato-18,26-di-ftalimidometil ftalosiyanın çinko-dipotasyum .....	40
Şekil 1.32. Demir (II) ftalosiyanın .....	41
Şekil 2.1. Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezi gerçekleştirilen ilk taç eter bağlı ftalosiyanın .....	43
Şekil 2.2. Lutesyum (II) ftalosiyanınin sentezi .....	43
Şekil 2.3. Agregasyon özellikleri incelenen ftalosiyanın.....	44
Şekil 2.4. Dört salideminin bağlı çinko (II) ftalosiyanın .....	45
Şekil 2.5. OHAIOCPc(Pt) <sub>4</sub> kompleksi .....	46
Şekil 2.6. Katehol bağlı çinko ftalosiyanın .....	46
Şekil 3.1. (1) bileşiğinin elde ediliş tepkimesi .....	48
Şekil 3.2. (2) bileşiğinin elde ediliş tepkimesi .....	48
Şekil 3.3. (3) bileşiğinin elde ediliş tepkimesi .....	49
Şekil 3.4. (4) bileşiğinin elde ediliş tepkimesi .....	49
Şekil 3.5. (5) bileşiğinin elde ediliş tepkimesi .....	50
Şekil 3.6. (6) bileşiğinin elde ediliş tepkimesi .....	51
Şekil 3.7. (7) bileşiğinin elde ediliş tepkimesi .....	52
Şekil 3.8. (8) bileşiğinin elde ediliş tepkimesi .....	54
Şekil 3.9. (9) bileşiğinin elde ediliş tepkimesi .....	55
Şekil 3.10. (10) bileşiğinin elde ediliş tepkimesi .....	56
Şekil 4.1. Metalsiz ftalosiyanınin bileşiğinin (8) DMF ve THF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumu .....	65
Şekil 4.2. Kobalt (II) (9) ve çinko (II) (10) ftalosiyanın bileşiklerinin DMF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumları.....	67

Şekil 4.3. Metalsiz ftalosiyenin ( <b>8</b> ) bileşiğinin DMF çözücüsü içerisinde farklı derişimlerde ( $10 \times 10^{-6}$ , $8 \times 10^{-6}$ , $6 \times 10^{-6}$ , $4 \times 10^{-6}$ , $2 \times 10^{-6}$ , $1 \times 10^{-6}$ mol $\text{dm}^{-3}$ ) kaydedilen UV-Vis spektrumu .....	68
Şekil 4.4. Çinko (II) ftalosiyenin ( <b>10</b> ) bileşiğinin DMF çözücüsü içerisinde farklı derişimlerde ( $10 \times 10^{-6}$ , $8 \times 10^{-6}$ , $6 \times 10^{-6}$ , $4 \times 10^{-6}$ , $2 \times 10^{-6}$ , $1 \times 10^{-6}$ mol $\text{dm}^{-3}$ ) kaydedilen UV-Vis spektrumu .....	69
Şekil 4.5. Kobalt (II) ftalosiyenin ( <b>9</b> ) bileşiğinin DMF çözücüsü içerisinde farklı derişimlerde ( $10 \times 10^{-6}$ , $8 \times 10^{-6}$ , $6 \times 10^{-6}$ , $4 \times 10^{-6}$ , $2 \times 10^{-6}$ , $1 \times 10^{-6}$ mol $\text{dm}^{-3}$ ) kaydedilen UV-Vis spektrumu .....	69
Şekil 4.6. Kobalt (II) ftalosiyenin ( <b>9</b> ) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde kaydedilmiş UV-Vis spektrumu (derişim = $6 \times 10^{-6}$ mol $\text{dm}^{-3}$ ) .....	70
Şekil 4.7. Çinko (II) ftalosiyenin ( <b>10</b> ) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde kaydedilmiş UV-Vis spektrumu (derişim = $6 \times 10^{-6}$ mol $\text{dm}^{-3}$ ) .....	70
Şekil 4.8. Metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramları .....	73
Şekil 4.9. Metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin voltamogramlarından elde edilen $\sqrt{\nu} - I_p$ grafiği .....	74
Şekil 4.10. Kobalt merkezli ftalosiyenin bileşiğinin farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramları .....	75
Şekil 4.11. Kobalt merkezli ftalosiyenin bileşiğinin voltamogramlarından elde edilen $\sqrt{\nu} - I_p$ grafiği .....	75

## SİMGELER ve KISALTMALAR

Ac	: Antrasen
CDCl <sub>3</sub>	: Dötero kloroform
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
e.n	: Erime noktası
EtOH	: Etanol
g	: Gram
H <sub>2</sub> Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
KBr	: Potasyum bromür
M	: Molarite
mmol	: Milimol
ml	: Mililitre
MPc	: Metal ftalosiyenin
MS	: Kütle spektroskopisi
Nc	: Naftaftalosiyenin
NLO	: Non-lineer optik
nm	: Nanometre
IR	: IR spektroskopisi
Phc	: Fenantren
Py	: Piridin
R	: Alkil
SubPc	: Subftalosiyenin
SuperPc	: Süper ftalosiyenin
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi
A	: Absorbans
Å	: Angström
<sup>0</sup> C	: Santigrat derece

$\text{cm}^{-1}$	: Dalga sayısı
ppm	: Kimyasal kayma değeri
$^1\text{H-NMR}$	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
$^{13}\text{C-NMR}$	: Karbon-13 nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
$[\text{M}]^+$	: Moleküler iyon sinyali
$\nu$	: Tarama hızı
$I_p$	: Sinyal akımı ( $\text{mA} / \text{cm}^2$ )
$E_{p/2}$	: Yarı sinyal potansiyeli
V	: Potansiyel (Volt)



## 1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler yaklaşık 100 yıl önce şans eseri sentezlenmiş [1] ve yapıları X-ray analizi ile 65-70 yıl önce doğrulanmıştır. Ftalosiyanimler ve bunların metal kompleksleri, çeşitli uygulamalarda kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı en çok çalışılan bileşikler sınıfı arasında yer almaktadır [2]. Ftalosiyanim türevlerinin optik ve elektrokimyasal aktiviteleri ticari uygulamalar sahasında büyük umutlar vaat etmektedir. Kimyasal sensör geliştirilmesi, nano yapılı materyal hazırlanması, metalli ftalosiyanimler ile değiştirilmiş elektrotların üretilmesi ve fotodinamik kanser tedavisi bu çok yönlü boyar maddelerin araştırma alanları içerisinde yer almaktadır [3-6].

Bu bileşiklerin uygulamalardaki verimlilikleri, bileşiğin yapısı ve çözünürlüğü ile ilgilidir. Ftalosiyanimlerin fizikokimyasal özellikleri ftalosiyanine bağlı metal ve/veya grupların değiştirilmesi ile farklılandırılabilir. Ftalosiyanine bağlı grupların özellikleri ve kavitesindeki metalin türü bu anlamda büyük rol oynar. Ftalosiyanim molekülüne bağlı grupların konumu da ftalosiyanim bileşiklerinin özelliklerini kontrol etmede oldukça önemlidir. Makrosiklik yapıya uygun fonksiyonel grupların eklenmesi, ftalosiyanim halkaları arasındaki etkileşimin önemli ölçüde bozulmasına sebep olarak çözünürlüğün artmasına yardımcı olur. Farklı zincir uzunluklarında alkil veya alkoksi gruplarının ftalosiyanim halkasına bağlanması molekülün spektroskopik özelliklerini etkileyebilir. Ftalosiyanimlerin görünür bölgedeki soğurmalarının maviye veya kırmızıya kayması, yapıya bağlı olan grupların özellikleri ile ilişkilendirilebilmektedir [7,8].

Bu çalışmada, 21 üyeli  $N_2S_4O$  karışık donörlü makrosiklik yapıları içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanim bileşiklerinin sentezi hedeflenmiştir. Ftalosiyanim yapısına bağlı makrosiklik halkada, halka büyüklüğü, donör atom sayısı ve türünün değiştirilmesinin ftalosiyanim molekülünün spektroskopik özellikleri üzerine etkisini açıklama çalışmalarına yardımcı olması amaçlanmıştır.

## 1.1. Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşikleri, inorganik kimyada kullanılan bir terimdir; bir metal atomu ile bir veya daha çok ligandın oluşturduğu bileşiklerdir. Koordinasyon bileşiğinin adı “koordine kovalent bağ” dan gelmektedir. Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal iyonu ve bu metal iyonun özelliğine göre farklı sayıda yüklü veya yüksüz grupların merkez atomuna sıkıca bağlanması sonucu oluşur. Bu şekilde meydana gelen bileşiğe “kompleks” veya “koordinasyon bileşiği” denir. Merkez atomuna bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Ligandların iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grup içermesi halinde, tepkime sonucunda oluşan komplekste bir veya daha fazla siklik yapı meydana gelir. Meydana gelen bileşik “şelat bileşiği” veya “metal şelat”, metal ile tepkimeye giren bu tür ligandlara “şelat teşkil edici” denir [9].

Koordinasyon kimyası alanında ilk ciddi çalışma 1895 yılında Alfred Werner tarafından yapılmıştır [9]. Koordinasyon kimyası alanındaki bu hızlı ilerlemeler ve koordinasyon bileşiklerinin organik ve inorganik bileşiklerin tepkimesinden meydana gelmesi, organik ve inorganik kimya arasındaki sınırı ortadan kaldırmıştır [10].

Kompleks veya koordinasyon bileşiğinin gösterdiği özellikler, tepkimeye giren merkez atomun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve merkez atoma bağlı ligandların taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır.

Bu özelliklerin sonucunda koordinasyon bileşiği organik ve inorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkar. Klasik kimyasal teoriler, bu bağ karakterini açıklamada güçlük çeker. Bu bileşikleri yapılarını ve bağ özelliklerini açıklamak için günümüze kadar birçok teori uygulanmıştır. Werner ve öğrencileri ortaya attıkları teorilerini desteklemek için önerdikleri ve daha da ileriye giderek altı koordinasyonlu komplekslerde merkez atomunun çevresinde ligandların oktahedral geometride düzenlendiğini gösterdikleri Valans Bağ Teorisi Werner’e 1913 yılında Nobel ödülü kazandırmıştır. Daha sonraki yıllarda ortaya atılan teoriler Kristal Alan Teorisi,

Molekül Orbital Teorisi ve Ligand Alan Teorisi'dir. Bu teorilerin her biri koordinasyon bileşiklerinin yapılarının belirli kısımlarını açıklayabilmiştir. Bu bileşiklerin yapılarını aydınlatmada son iki teori günümüzde daha çok kullanılmaktadır.

Koordinasyon bileşiklerinin önemli bir grubunu oluşturan makrosiklikler 1967 yılından beri üzerinde yoğun olarak çalışılan taç eter bileşikleridir. Taç eterler alkali ve toprak alkali metallere, hatta organik moleküllerle bile kompleks oluşturmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı biyolojik sistemlerde önemli model olarak kullanılmaktadırlar [11]. Çalışmaların birçoğu alkali veya toprak alkalilere karşı seçici reseptörlerin yapımı üzerine yoğunlaşmıştır. Bu katyonlar, düşük polarlaşabilme yeteneklerinden dolayı sert katyonlar olarak ifade edilirler. Geçiş metalleri ise kolay polarlaşabilmeleri nedeniyle yumuşak katyonlar olarak ifade edilirler.

Koordinasyon bileşikleri, günümüzde tekstil boyaları, pigmentler, ilaç sanayi, flotasyon aracı olarak cevher zenginleştirme, suların sertliğinin giderilmesi, antioksidan, dezenfektan, stabilizatör maddelerin sentezi ve B12 vitamini gibi biyolojik sistemler için model olarak endüstriyel ve akademik alanlarda yaygın bir kullanıma sahiptir. Kimyasal sensörler, atık sulardan radyoaktif veya zehirli metallerin uzaklaştırılması, membran taşınımı, faz-transfer katalizi ve katyonların seçimli kompleksleşmesi de koordinasyon bileşiklerinin uygulama alanları arasında yer almaktadır [11].

## **1.2. Makrosiklik Bileşikler**

En az 9 atomdan oluşan ve bunlardan en az 3'ü donör karakterli olan halka sistemlerine "makrosiklik bileşikler" adı verilir. Makrosiklik bileşiklerin yapıları incelendiğinde, hidrofilik karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır [11]. Yapısal olarak incelendiklerinde, merkezde elektropozitif atomları bağlayabilen hidrofilik bir kavite (boşluk) ve dışta da hidrofobik karakter gösteren esnek bir yapının olduğu görülür [12].

Pedersen, 1967 yılında taç eterlerin (makromonosiklik polieterler) sentezini ve kompleksleşme özelliklerini rapor ettikten sonra [11], bu tür bileşiklerin farklı inorganik ve organik katyonlar ile kompleksleşme özelliklerine olan ilgi giderek arttırmaktadır [13]. Makrosiklik halkadaki donör atomların sayısı, halkanın büyüklüğü ve bağlı grupların türü gibi özellikler değiştirilerek pek çok taç eter türevidir sentezlenmektedir. 1960'lı yıllardan beri, diğer sentetik makrosikliklerin büyük bir çoğunluğu elde edilmiştir ve bu makrosiklik sistemler kimyasına karşı artan bir ilginin ortaya çıkmasına yol açmıştır. O zamandan bu yana biyolojik sistemlerdeki metal iyonlarının rolü üzerindeki ilgi artmaya başlamıştır. Biyoinorganik çalışmaların birçoğu hem doğal hem de sentetik makrosiklik komplekslerini kapsamaktadır. Sentetik makrosiklikleri içeren araştırmaların büyük bir çoğunluğu doğal makrosikliklere benzeyen model bileşiklerin hazırlanmasına yönelmiştir. Bu çalışmalar her zaman şaşırtıcı başarılar göstermemesine rağmen, yeni makrosiklik ligand kimyasında meydana gelen gelişmeler iyi bir alt yapı sağlamaktadır.

Önemli makrosiklik yapılar olan polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve diğer ilgili bileşikler çok ilginç ve farklı iyonik bağlanma özellikleri göstermektedirler. Özellikle polieterlerin alkali ve toprak alkali metallerine karşı kuvvetli affinite göstermesi ve biyolojik sistemlerde iyon taşıma çalışmalarında taşıyıcı molekül modelleri olarak kullanımı ile sonuçlanan belli katyonlara seçimli olarak bağlanma özellikleri ilginçtir [14].

Tıpkı basit yapılı çok dişli ligandlarda olduğu gibi makrosiklik ligandlarda da metal katyonunun iyon-dipol etkileşimiyle makrosiklik halkadaki donör atomlara bağlanabileceği moleküler bir kavite (boşluk) mevcuttur. Bu kavitenin büyüklüğü (çapı) makrosiklik yapıda yer alan atomların sayısı ile doğru orantılıdır. Makrosiklik birim dört tane donör atom bulundurduğu zaman oniki-onyediy üyeli makrosiklik halkalar, beş donör atom bulundurduğu zaman onbeş-yirmibir üyeli ve altı donör atom bulundurduğu zaman onsekiz-yirmibeş üyeli makrosiklikler meydana gelir.

Makrosiklik halkada bulunan donör atomların sert veya yumuşak olma özelliğine bağlı olarak yine sert veya yumuşak asitler olan metal iyonları ile tercihli etkileşmesi söz konusu olmaktadır. Genel olarak sert asitler sert bazlarla ve yumuşak asitlerinde yumuşak bazlarla etkileşmesi söz konusu olduğundan, makrosiklik halkanın da katyonlarla etkileşmesinde bu kuralın geçerli olduğu görülür [13].

Gerçekte makrosiklik ligand komplekslerini, uzun zamandan beri bilinen esas biyolojik sistemlerin birkaçı içermektedir. Böyle komplekslerin önemi, örneğin fotosentezin mekanizması veya memelilerdeki ve diğer solunum sistemlerine oksijen taşınması, siklik ligand sistemlerinin olduğu kadar bu sistemlerin metal iyon kimyasının da araştırılmasına bir motivasyon sağlamıştır. Sentetik makrosikliklerin biyolojik sistemler için model olarak kullanılabilmesi bu çalışmaların birçoğunda itici güç sağlamaktadır.

Kan proteinleri içeren demir atomlu porfirin halkası ve klorofildeki magnezyumun benzer klorin halkası, vitamin B12'nin korrin halkası ile birlikte uzun yıllar boyunca çalışılmıştır. Ancak, bu bağlı sistemlerde olduğu kadar, doğada bulunan oldukça farklı halkalı ligandlar vardır. Bu ikinci grubun bir örneği potasyuma karşı seçici olan nonactin antibiyotigidir. Bu antibiyotik, hücre membranları ve suni yağ tabakaları gibi yağ bariyerlerinden potasyum iyonunun geçmesini sağlar.

Biyolojiyle alakalı ilişkinin dışında, makrosiklik ligand kimyası diğer dalların birkaçıyla ilgilidir. Gerçekten, son zamanlarda diğer alanların yaptığı araştırmanın büyüklüğü dikkat çekmektedir. Gelişmelerin birçoğu şu konuları etkilemektedir; Metal iyon katalizörleri, organik sentezler, metal-iyon ayrımı ve analitik metotlar. Ayrıca, endüstriyel, medikal ve diğer uygulama alanlarının birçoğunu etkilemektedir.

### **1.2.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi**

Donör atoma göre makrosiklik bileşikler iki kısma ayrılabilir. Birinci gruptaki makrosiklik bileşikler başlıca azot, kükürt, fosfor ya da arsenik atomlarını donör atom olarak bulundururlar. Bu makrosiklikler geçiş ve diğer ağır metal iyonlarına

karşı önemli bir affinite gösterirler. Alkali ve toprak alkali metallere karşı ise daha az affinite gösterirler.

İkinci gruptaki makrosiklik bileşikler ise ligandları donör olarak eter fonksiyonu içeren halkalı grup bileşikleri içerir. Bunlar taç eterler olarak adlandırılır. Bu tür bileşikler alkali ve toprak alkalilere karşı güçlü bir kompleks verme yeteneğine sahiptir. Buna karşın geçiş metali iyonlarına karşın birleşme eğilimi daha azdır.

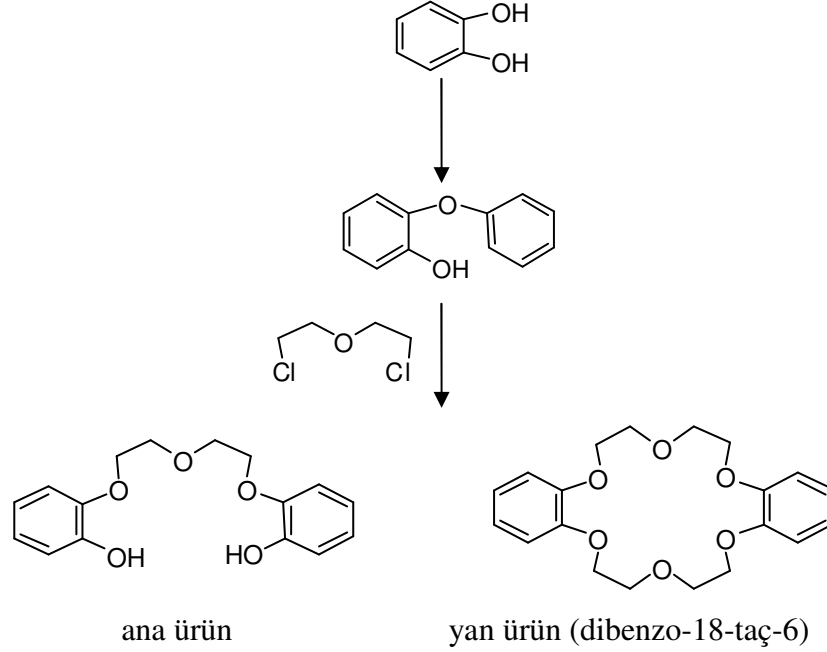
### 1.3. Taç Eterler ve Sentezi

Taç eterlerin keşfi ilginç bir tesadüf olarak gerçekleşmiştir. Charles Pedersen, Wilmington USA'da bir şirketin elastomer kimyasallar bölümünde laborant kimyacı olarak çalışmaktaydı. Pedersen, vanadyum ile kompleks yapan bir reaktif hazırlamıştı. Bu çalışmanın ardından kalsiyum iyonunun etrafını sarabilecek bir bis (fenol) bileşiğinin sentezlenebileceği fikrinden hareketle her iki hidroksil grubunun protonunun koparılması durumunda nötral bir kompleksin oluşabileceğini düşünmüştü.

Pedersen, kateholün monotetrahidropranil kompleksini hazırlamış, iki ekivalent fonksiyonel grubun mono değişiminin zor olduğunu ve ürün içinde değişmeyen kateholün az miktarının aynen kaldığını ortaya koymuştu. O zamanlar bu alanda kullanılabilecek bazı materyaller mevcuttu. *n*-Butanol içerisinde NaOH ile muamelesi sonucu fenolün protonların koparılabilceğini ve 2,2'-dikloroetil eter ile tepkimesini takiben köprülü bis(fenol) bileşiğinin elde edilebileceğini belirlemişti.

Bu bileşik vanadyum ile kompleks oluşturmada kullanılmış, yapısı açık olmayan az sayıda beyaz kristaller izole edilmiş, bu proje ile beklenmedik bir şeyler ortaya çıkmıştı. Pedersen, vanadyum reaktifi ile oluşturulan bu bileşiğin IR spektrumunun hidroksil gerilme bantları göstermemesine rağmen, UV-Vis spektrumunda bir baz kayması olduğuna işaret etmişti. Bu etkinin, bir hidroksil grubunun bir fenoksit iyonu oluşturmak üzere protonların koparıldığı zaman olacağını ümit etmişti. Ancak bu şekilde bir oluşum beklenmiyordu. Pedersen tamamen de olmasa, değişen başlangıç

maddelerinin yeni bir halka içeren bileşiklere dönüşme eğilimi olduğunu ve sonuçta dibenzo-18-taç-6 yapısının oluştuğunu keşfetti [15].



Şekil 1.1. İlk defa Pedersen tarafından sentezlenen taç eter tepkimesi

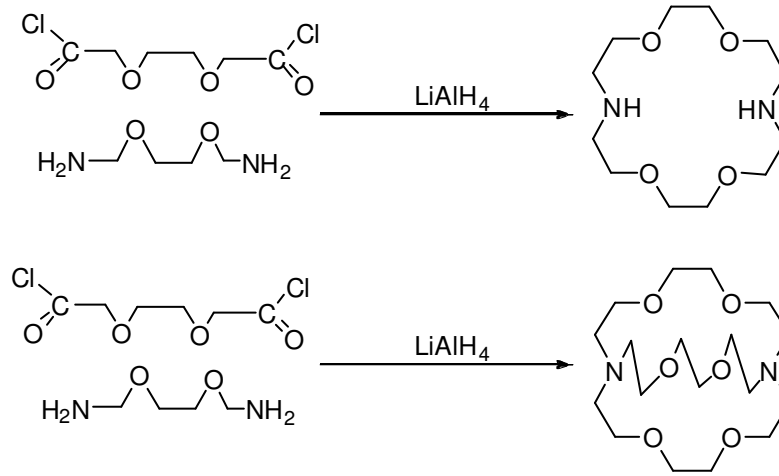
Pedersen, Şekil 1.1’de görülen iki benzen halkalı taç eter molekülünü dibenzo-18-taç-6 olarak isimlendirmeyi önermiştir. Burada 18, toplam üye sayısını, taç, halkalı bir yapıyı, 6 molekül içinde hidrojen ve karbondan başka heteroatom sayısını ve dibenzo da yapıda iki adet benzen halkasının bulunduğunu anlatmak için kullanılan ifadelerdir.

#### 1.4. Karışık Donörlü Makrosiklikler

Bu makrosiklikler, içerdikleri donör atomlarının türlerine göre: azot-oksijen donör atomları içeren makrosiklikler, kükürt-azot donör atomları içeren makrosiklikler, kükürt-oksijen donör atomları içeren makrosiklikler ve azot-kükürt-oksijen karışık donörlü makrosiklikler gibi alt başlıklarda ele alınabilir.

### 1.4.1. Azot-Oksijen Donör Atomlarını İçeren Makrosiklikler

Hem azot hem de oksijen atomu içeren bir seri mono ve bisiklik makrosiklikler, Dietrich, Lehn ve Sauvage tarafından sentezlenmiştir. Gerekli dioksadiazin ve dikarboksilik asit diklorürden başlayarak %75 verimle makrosiklik diamid elde edilir. Tepkimede oluşan diamidin indirgenmesi (lityum alüminyum hidrür veya diboranla) çok seyreltik ortamda bir kondenzasyonla meydana gelir [16].

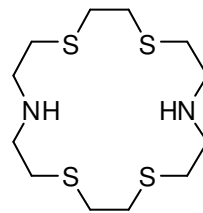


Şekil 1.2. Azot-oksijen donör atomlarını içeren bisiklo makrosiklik bileşiğinin sentez tepkimesi

Uygun başlangıç materyaliyle asit klorürlerin kondensasyonu (çok seyreltik) sonrasında diamid ara ürünün indirgenmesi (diboran) ile %25 verimle makrosiklik diamin elde edilir.

### 1.4.2. Kükürt-Azot Donörleri İçeren Makrosiklikler

Dietrich, Lehn ve Sauvage, Şekil 1.2’de gösterilen yöntemi kullanmış fakat oksijenle kükürdü değiştirerek mono ve bisiklik tiya makrosiklik diamini sentezlemişlerdir.



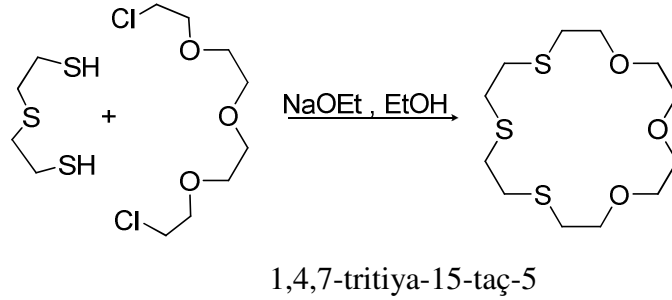
Şekil 1.3. 4,7,13,16-tetratiya-1,10-diaza makrosikliği



Ayrıca, etan-1,2-diol'ün disodyum tuzu ve di(2-bromometil) aminin etanoldaki çok seyreltik ortamdaki tepkimesi sonucunda %8 verimle elde edilmiştir. Busch ve arkadaşları metal atomunun doğrudan metal kompleks oluşturduğu “insitu” yöntemiyle değişik kükürt-azot içeren makrosiklikler sentezlemişlerdir [12, 17].

### 1.4.3. Kükürt-Oksijen Donör Atomları İçeren Makrosiklikler

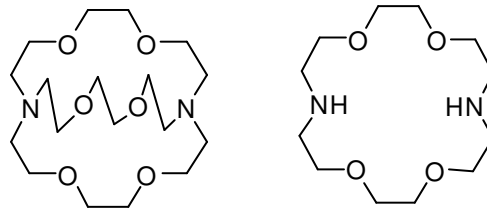
Tiyataç eterlerin sentezinde en uygun yöntem, uygun bir  $\alpha,\omega$ -oligoetilenglikol diklorür ile bir  $\alpha,\omega$ -dimerkaptan veya sodyum sülfürün tepkimesini içermektedir. Bradshaw ve arkadaşları, Dann, Chniesa ve Gates'in yöntemine benzer bir yöntemle 11 farklı tiyoeter sentezlenmiştir. Bu yöntemde uygun oligoetilen glikol diklorür, bir ditiol veya sodyum sülfür ile tepkimeye sokulur [18]. Verim genellikle polimer oluşumu nedeniyle düşüktür (%5-30).



Şekil 1.4. Bazı kükürt-oksijen karışık donörlü makrosikliklerin sentezi

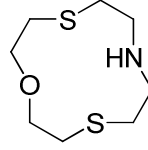
### 1.4.4. Azot-Kükürt-Oksijen Karışık Donörlü Mono ve Bisiklik Örnekleri

Şekil 1.5'te gösterilen monosiklik ve bisiklik makrosiklikler, Şekil 1.2'deki yöntemle sentezlenmiştir



Şekil 1.5. Azot-kükürt-oksijen karışık donör atomları içeren mono ve bisiklik örnekleri

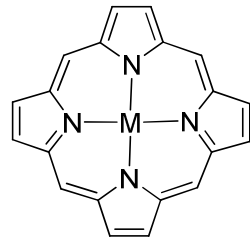
Gerekli ditiyoamin ve dikarboksilik asit diklorür bileşiğinden başlayarak monosiklik bileşikler %55 verimle elde edilir. Gerekli diasit diklorür ile sonraki kondenzasyonu takiben intermediate (ara ürün) diamidin indirgenmesi ile yaklaşık %20 verimle bisiklik bir makrosiklik meydana gelir. Makrosiklik bileşiği, 3-oksapentan-1,5-ditiol'ün disodyum tuzu ile di(2-bromoetil) aminin etanoldaki çok seyreltik ortamdaki tepkimesi sonucunda hazırlanır [19].



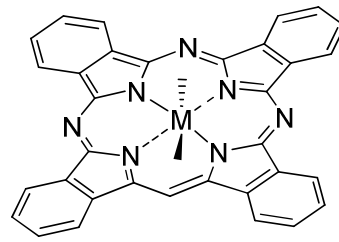
Şekil 1.6. 1,7-ditiya-4-aza-10-oksa siklododekan

### 1.5. Ftalosiyanimler

1960'lı yıllardan önce sentetik siklik ligandların tek bir kolu mevcuttu. Bunlar yüksek konjugasyonlu ftalosiyanimlerdi. Ftalosiyanim kelimesi Yunanca nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) terimlerinden türetilmiştir. Ftalosiyanimler, yüksek konjugasyonlu  $18\pi$  elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyanimler genel olarak tetrabenzotetraaza porfirinler veya dört izoindolin biriminin kondensasyon ürünleri olarak kabul edilmektedir. Ftalosiyanimler, hemoglobin, klorofil a ve B12 vitamini gibi porfirinlere yapısal olarak benzemesine rağmen, doğada mevcut değildirler.



porfirin halkası



metalli bir ftalosiyanim

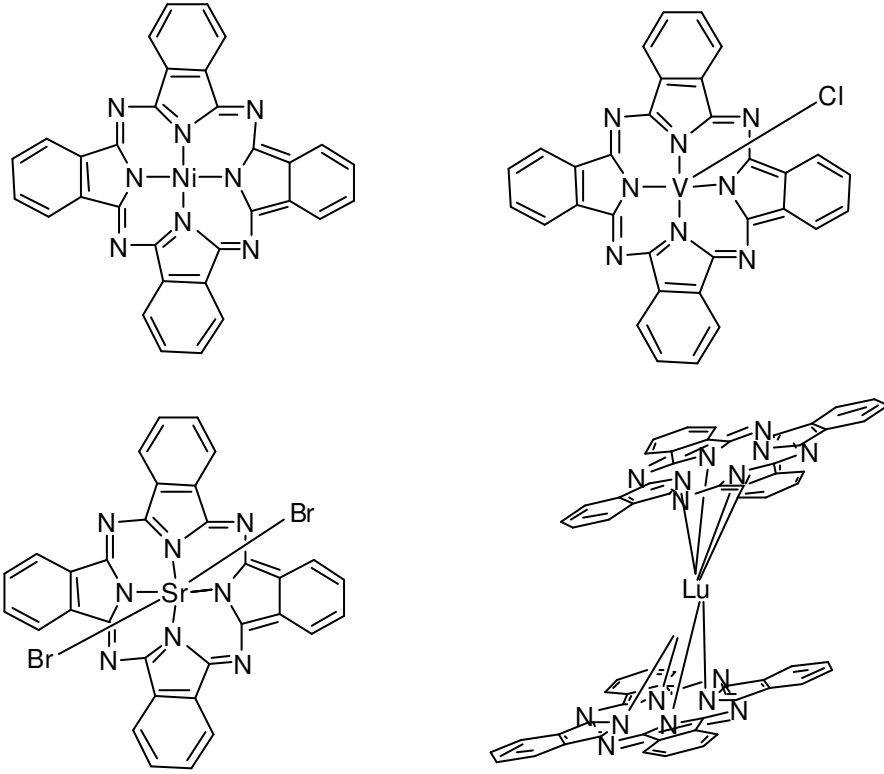
Şekil 1.7. Porfirin halkası ve metalli bir ftalosiyanim

Ftalosiyanim ilk kez 1907 yılında Londra'da "South Metropolitan Company"de araştırmacı olan A. Braun ve J. Tcherniac, ftalimid ve asetik anhidritten, yüksek sıcaklıkta o-siyano benzamid ürettikleri bir anda mavi renkli bir madde gözlemlemişler. Daha sonra 1927 yılında De Diesbach ve Von der Weid Fribourg

Üniversitesindeki çalışmalarında o-dibromobenzen ile CuCN çözücü olarak piridinin kullanıldığı ortamda tepkimesi sokarak benzeni nitrillemeye çalışırken mavi renkli bir ürünü %23 verimle elde etmişlerdir. Ftalosiyanın yapısı ilk defa Linstead ve arkadaşlarınca 1933 yılında aydınlatıldı. Linstead ve arkadaşları “ftalosiyanın” ismini benimseyip birkaç metalloftalosiyanın yapısını aydınlatmışlardır [20 -22].

Ftalosiyanın grubu bileşikler, ftalosiyanın metal türevlerinden oluşmuştur. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomu, metaller, yarı metaller (metaloidler) ve hatta fosfor gibi ametaller ile yer değiştirerek metalloftalosiyanınleri oluştururlar. Bazen metalloftalosiyanınlerin eksen konumlarına çeşitli Lewis bazları yerleştirilebilir. Ayrıca benzen halkalarındaki hidrojen atomları, çeşitli gruplarla değiştirilerek çevresel yan grup içeren pek çok yeni ftalosiyanın türevi sentezlenmektedir.

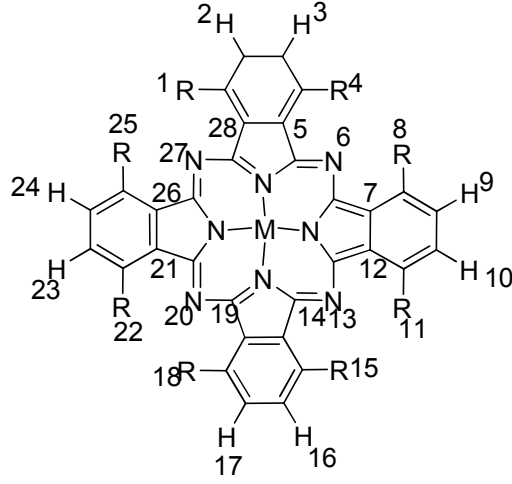
Kare düzlem yapılu ftalosiyanınlerin koordinasyon sayısı dördür. Farklı metaller ftalosiyanın çekirdeğine eklendiğinde kare piramidal, tetrahedral ve oktahedral gibi daha yüksek koordinasyon sayılı geometrileri tercih ederler. Bu geometriler aşağıda gösterilmiştir. Böyle durumlarda, merkez iyonu eksen konumlarına bir veya iki tane klorür, su veya piridin gibi ligandları bağlayabilirler. Metalloftalosiyanınlerde M-N bağlarının uzunluğunun, benzer analogları olan porfirinlerinkinden daha kısa olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple, ftalosiyanınler porfirinlere göre daha gergin ve daha küçük hacimlidirler [23,24]. Ftalosiyanınler, lantanit ve aktinit grubu elementlerle sandviç tarzı kompleksler oluşturabilirler. Bu sandviç tipi kompleksler iki ftalosiyanın ve bir merkez iyonundan oluşmaktadır. Ftalosiyanınlerin sandviç komplekslerinde, merkez iyonuna sekiz azot atomu koordine olmuştur [25,26].



Şekil 1.8. Metalloftalosiyenin ideal geometrileri: a) 4-koordinasyonlu kare düzlem, b) 5-koordinasyonlu kare piramidal, c) 6- koordinasyonlu tetrahedral, d) 8 koordinasyonlu sandviç

### 1.5.1. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Metal içermeyen ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyanin”, “dihidrojen ftalosiyanin” ( $H_2Pc$ ) veya sadece “ftalosiyanin” ( $Pc$ ) olarak adlandırılırlar. Merkezinde metal atomu içeren ftalosiyaninler ise “ $MPc$ ” şeklinde katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak ifade edilirler (“ $ZnPc$ ” gibi). Makrosiklik ftalosiyanin halkası için belirli bir numaralandırma sistemi kabul edilmiştir.



Şekil 1.9. Ftalosiyanin halkasında adlandırma sistemi

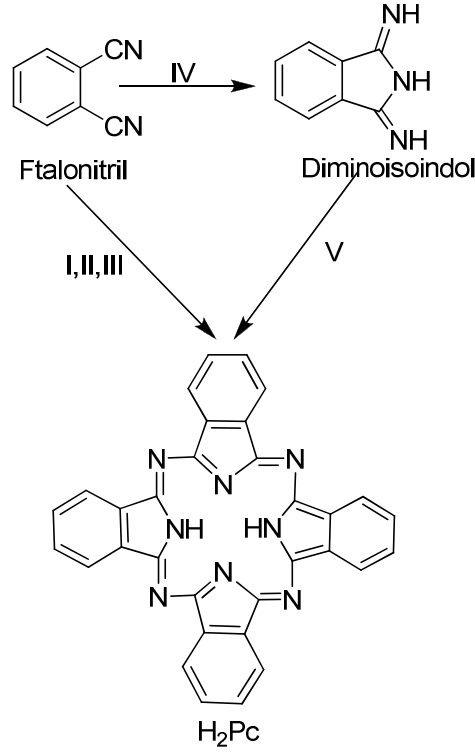
Makrosiklik yer değiştirme için dört benzen birimi üzerinde 16 uygun konum bulunur. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları çevresel “p” (peripheral) konumlar ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np” (non-peripheral) konumlar olarak adlandırılır [4].

## 1.5.2. Ftalosiyaninlerin Sentezi

### 1.5.2.1. Metalsiz Ftalosiyanin ( $H_2Pc$ ) Sentezi

Ftalosiyanin sentezinde en yaygın olarak kullanılan çıkış maddesi ftalonitrildir (1,2-disiyanobenzen). Ftalonitrilin hidrokinoonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanin ( $H_2Pc$ ) elde edilebilir. Benzer olarak ftalonitrilin n-pentanol içerisinde 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) varlığında siklotetramerizasyonu sonucu  $H_2Pc$  elde edilebilir. İlave olarak, metalsiz ftalosiyanin ftalonitrilin n-pentanol içerisinde çözülmüş lityum metali çözeltisi ile kaynatılması sonucunda elde edilebilir.

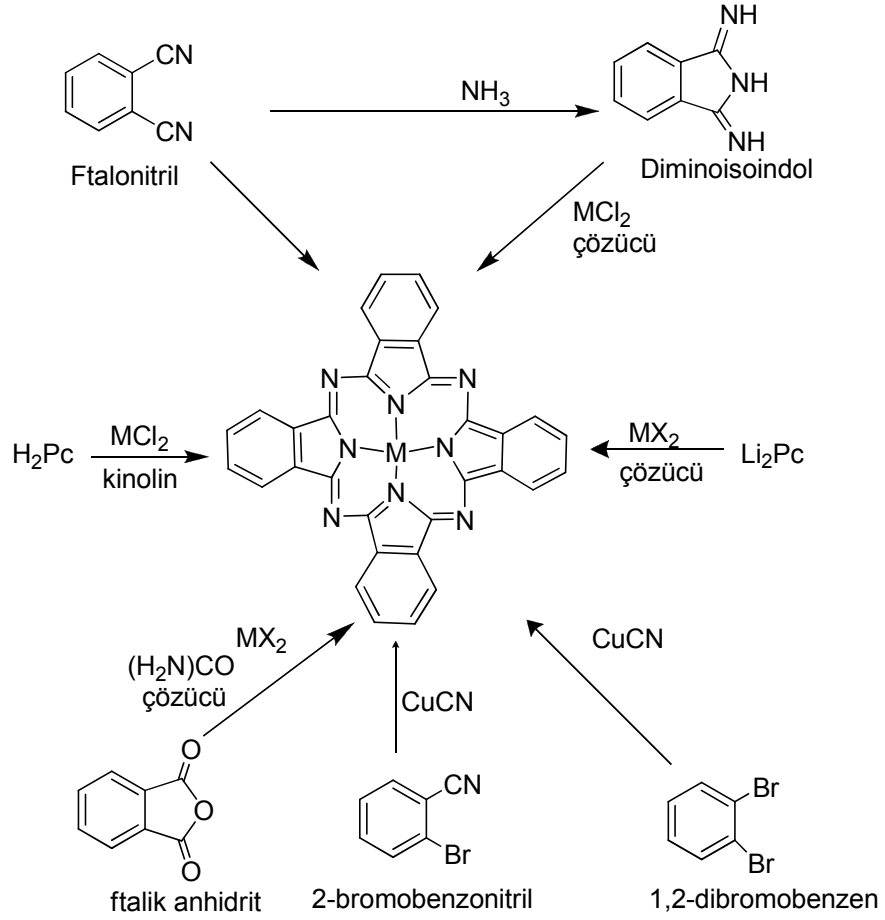
Metalsiz ftalosiyanin elde edilmesinde kullanılan diğer bir çıkış maddesi de diiminoizoinolindir. Diiminoizoinolün ftalonitrilin amonyakla tepkimesinden elde edilir.



Şekil 1.10. Metalsiz ftalosiyenin sentezi: I.lityum, pentanol ve hidroliz II. Hidrokinon ile eritme III. DBU ile pentanolde kaynatma IV. Amonyak, metanol, sodyum metoksit V. Yüksek kaynama noktasına sahip alkolde kaynatma [27].

### 1.5.2.2. Metalloftalosiyeninler

Metal içeren ftalosiyeninler (MPc) ftalonitril veya diiminoizoindolin ile metal veya metal tuzlarının tepkimesinden elde edilebilir. İlave olarak ftalik anhidrit veya ftalimidin, inert bir çözücü içerisinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal tuzu ve üre ile tepkimelerinden sentezlenebilir. Alternatif olarak metalsiz ftalosiyeninlere metal ilavesi veya lityum metali içeren ftalosiyeninlerin (Li<sub>2</sub>Pc) uygun şartlarda başka bir metal ile yer değiştirmesinden metalloftalosiyeninler elde edilir. Li<sub>2</sub>Pc kompleksinin aseton ve etil alkolde çözünmesinden dolayı metalloftalosiyenin sentezi için avantajdır ve çözünür olmayan metalloftalosiyenin ürünü, metal-iyon yer değiştirme tepkimesinin tamamlanmasıyla kolayca elde edilir. Belirtilen sentez yöntemlerinin hepsinde, tepkime yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Çözücü olarak genellikle n-pentanol, n-hekzanol, kinolin gibi yüksek kaynama sıcaklığına sahip çözücüler kullanılmaktadır.



Şekil 1.11. Metalloftalosiyeninlerin genel sentez yöntemi

### 1.5.3. Genel Saflaştırma Yöntemi

Bağlı grup içermeyen ftalosiyaninler ve bunların metal türevleri, derişik sülfirik asitte çözülmelerini takiben suda çöktürülerek [20] ya da süblimasyon ile [21,22] kolayca saflaştırılabilirler. Ftalosiyaninler, ısı ve aside karşı yüksek kararlılık gösterdikleri için bu klasik saflaştırma yöntemleri onlara uygulanabilmektedir. Ayrıca bu tür bileşiklerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırmaları da mümkün olamamaktadır. Bununla birlikte çözünebilir ftalosiyaninler için ekstraksiyon ve kristallendirme ile saflaştırılmaları mümkündür [22].

Ftalosiyenin çözünürlüğünü artırıcı yan grupların eklenmesiyle çeşitli saflaştırma yöntemleri uygulanabilmektedir. Bu yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1) Derişik sülfürik asitte çözüp ardından soğuk su veya buz ile tekrar çöktürmek;
- 2) Amino grubu ihtiva eden ftalosiyeninler derişik HCl'de çözülüp daha sonra seyreltik baz çözeltileriyle yeniden çöktürülerek;
- 3) Alümina kolondan uygun çözücülerle yıkamak ve çözücünün uzaklaştırılması veya yeniden kristallendirme ile;
- 4) Silika jel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla;
- 5) Jel-permisyon yöntemi ile;
- 6) Çözünür olmayan ftalosiyeninleri çeşitli çözücülerle yıkamak suretiyle safsızlıkları uzaklaştırarak;
- 7) Çözünür ftalosiyeninleri çözünür olmayan safsızlıklardan çeşitli çözücülerle sıcak ekstraksiyonu yapıp, çözücünün uzaklaştırılması ile veya ekstrakte edilmiş ftalosiyeninini yeniden kristallendirilmesi ile;
- 8) Süblimasyon tekniğiyle;
- 9) Diğer teknikler; yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ince tabaka kromatografisi (TLC) ile saflaştırılabilirler.

Yukarıda bahsedilen saflaştırma yöntemlerinin uygulanmasında bazı zorluklarla karşılaşılabilir. Yan grup içeren ftalosiyeninlerin moleköl ağırlığında meydana gelecek artış, bağılı gruplar arasındaki dipol etkileşimi artıracaktır. Bu etkileşimin artması sonucunda, bu tür ftalosiyeninlerin süblimasyon tekniği ile saflaştırılması mümkün olmamaktadır [28]. Yan grup içeren ftalosiyeninler için zaman zaman uygulanan sülfürik asit ile saflaştırma tekniğinde, oktasubstitue ftalosiyeninlerin bazıları sülfürik asit içerisinde soğukta çözülmüş olsalar dahi bozunmaktadırlar. Ya da sülfürik asit varlığında bazı yan grup içeren metal ftalosiyeninlerin sülfürik asit içerisinde çözünmüyor olmalarına rağmen fenil halkalarının sülfolandığı gözlenmiştir [29]. Bu sebeplerden dolayı, yan grup içeren ftalosiyeninlerin sülfürik asitte çözünmesi ve bunu takiben çöktürülmesi nadiren kullanılan bir saflaştırma



metodudur. Amino grup içeren ftalosiyeninler, HCl asit içerisinde çözüldükten sonra sulu baz içerisinde tekrar çöktürme işlemi sırasında, istenmeyen amino safsızlıkları hem çözünebilir hem de yeniden ftalosiyeninle birlikte çökebilir. Çözünebilir yan grup içeren ftalosiyeninler için kromatografik saflaştırma oldukça sık kullanılan bir yoldur. Fakat ftalosiyeninler oldukça kuvvetli agregasyon özelliği göstermesinden dolayı [30], kolon kromatografisi sırasında elde edilen bant saf yan grup içeren ftalosiyenin olarak sanılsa da, yan grup içeren olmayan türevi de içerisinde bulundurulabilir. Bundan dolayı TLC’de tek leke olarak kendini gösteren veya kolondan tek bant olarak toplanan kısımların diğer spektroskopik yöntemlerle de analizi gerekmektedir. Jel permisyon kromatografisi, molekülleri büyüklüklerine göre ayırabilmektedir. Jel permisyon metoduyla ayrılmış moleküller, jel permisyon kolonun yapısında bulunan çapraz bağlı divinilbenzen-stiren jeli ile birlikte alınmış olabilir. Bundan dolayı maddeler bu safsızlıkları uzaklaştırmak için tekrar silikajel veya alümina kolondan saflaştırılmalıdırlar [30]. Çözünür olmayan yan grup içeren ftalosiyeninler, çeşitli çözücüler ile yıkanmak sureti ile saflaştırılabilirler. Ancak bu metotla çözünür olmayan safsızlıklar da madde ile birlikte geri de kalacaktır. Çözünür yan grup içeren ftalosiyeninler de çözücü ile yıkanarak veya ekstrakte edilerek saflaştırılabilir, ancak burada da safsızlığında ftalosiyenin ile birlikte çözünme olasılığı vardır. Preparatif TLC ile çok küçük miktarlarda ftalosiyenin saflaştırılabilir. Ancak TLC’den saflaştırılmış ftalosiyenini geri kazanmak oldukça zahmetlidir.

#### **1.5.4. Ftalosiyenin Türleri**

##### **1.5.4.1. Metalsiz Ftalosiyeninler(H<sub>2</sub>Pc)**

Ftalonitrillerden, genelde çözücünün kullanılıp kullanılmamasıyla metalsiz ftalosiyeninler sentezlenebilir [31]. En fazla kullanılan çözücüler, n-pentanol ve 2-(dimetilamino) etanol gibi hidrojen verici çözücülerdir [32]. DBU gibi bazik bir katalizör ürün verimini artırmak için kullanılmaktadır. Lityum ya da sodyum alkoksit bazları kullanıldığında ise, alkali metal ftalosiyeninleri oluşur. Bu alkali metal

ftalosiyanin bileşğine su ya da asit eklenirse serbest baz olan metalsiz ftalosiyanin meydana gelir.

Çözücünün kullanılmadığı metalsiz ftalosiyanin eldesi için, ftalonitril ve hidrokinon yaklaşık 200°C'de ısıtılır [33,34]. Bu yöntemlerden farklı olarak değişik metotlarla metalsiz ftalosiyaninler sentezlenebilmektedir.

#### **1.5.4.2. Metalloftalosiyaninler**

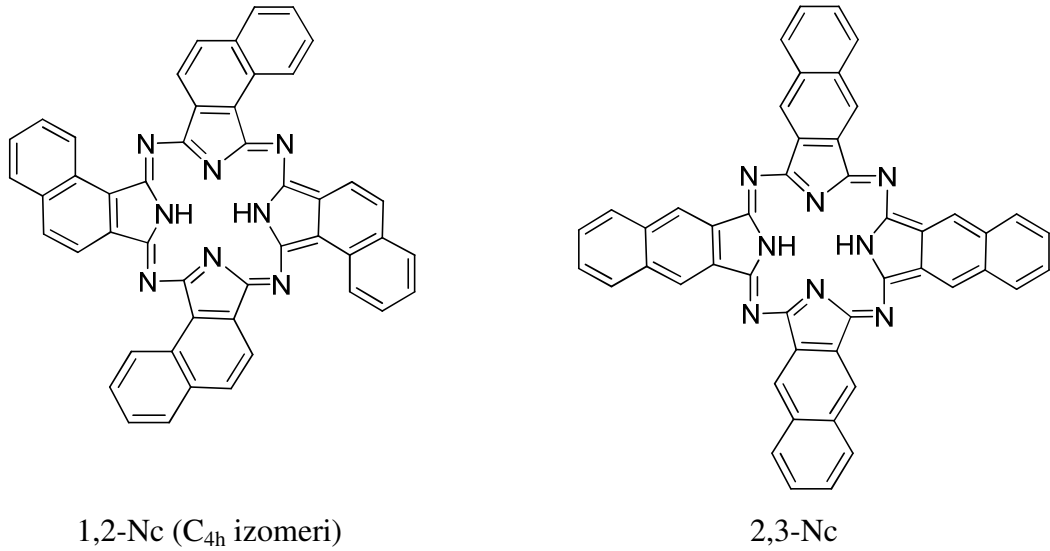
Ftalosiyaninlerin sentezinde gerekli olan şartlar, yapıya bağlanacak metalle moleküle bağlı yan grupların özelliklerine göre değişiklik gösterir. Yan grup içermeyen ftalosiyaninlerin sentezi, çözünen yan grup içeren türevlerine kıyasla daha zor şartlarda gerçekleşir. Aynı zamanda reaktiflerin çözünürlük artışı ile sentezlenen ürünün tepkimesi olumlu etkileri olabilir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, tepkime için gerekli sıcaklık şartlarının düşürülmesini amaçlamaktadır [35]. Uygulanan işlemlerin çoğu, Linstead tarafından geliştirilen lityum metodu [20,22] ile Tomoda'nın yöntemiyle sentezlenmiştir [36,37]. Her iki tepkime türünde de, n-pentanol ya da benzer bir alkol çözücü olarak kullanılmaktadır. Tomoda'nın yönteminde bir baz olarak katalitik miktarda 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) kullanılırken, Linstead'in yöntemindeki lityum alkoksitler, farklı metal tuzları ilavesiyle diğer bir metalloftalosiyanin çeşidine dönüştürülebilen bir lityum ftalosiyanin ara ürününün oluşumuna sebep olur. Metalsiz ftalosiyanin bileşği oluşturulmak istenirse sülfürik asitle muamele edilir.

Farklı merkez atomlar (H<sub>2</sub>, Cu, Zn, Ni, Pt, Pd, Lu, gibi) içeren ftalosiyaninlerin sentezinde bu yöntemler kullanılırken, bütün metalloftalosiyaninlerin sentezinde aynı sonuç elde edilemeyebilir.

#### **1.5.4.3. Naftaftalosiyaninler (Nc)**

Naftaftalosiyaninler, izoindol alt birimlerine benzo halkası eklenmesiyle meydana gelir. Başlangıç naftalonitril bileşğine bağlı olarak, iki tür naftaftalosiyanin vardır.

Eğer 1,2-naftalonitril bileşiğinden başlanacak olursa, 1,2-naftaftalosiyenin (1,2-Nc), 2,3-naftalonitril bileşiğinden başlanacak olursa, 2,3-naftaftalosiyenin (2,3-Nc) elde edilmektedir [38]. Ftalosiyaninlere benzer olarak, ışık spektrumunda yaklaşık 765-790 nm'de Q bandında ait şiddetli soğurma sinyali verirler. Yapılarında buldukları ilave  $\pi$  elektron sistemi ile oldukça ilgi çeken bileşiklerdir. Ftalosiyaninlerin ve analoglarının birçok uygulama alanı bulmasına karşın, naftaftalosiyaninler daha az ilgi çekmişlerdir. Bunun nedeni, sentezlenmelerindeki güçlüğü yanı sıra birçok organik çözücü içerisindeki çözünürlüklerinin az olması olarak açıklanabilir. Yapılarındaki ilave  $\pi$  elektron sistemi, bu bileşiklerin potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, foto iletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [39].

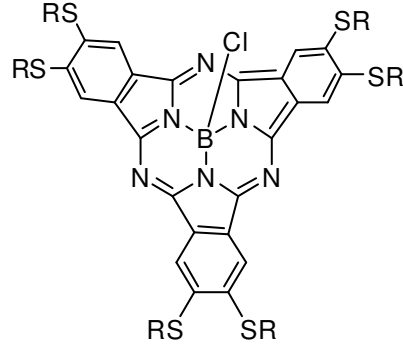


Şekil 1.12. 1,2- ve 2,3-naftaftalosiyenin

#### 1.5.4.4. Subftalosiyaninler

Subftalosiyaninler ilk kez Ossko ve Meller tarafından ftalonitril ile bor halojenürlerin tepkimesinden 1972 yılında sentezlenmiştir [40]. Subftalosiyaninler, ftalosiyaninlerin en düşük homolog serisini oluşturan ve üç diiminoizindolinin azot atomlarıyla bor atomuna bağlandığı düzlemsel olmayan kase şeklindeki aromatik makrosikliklerdir [41].

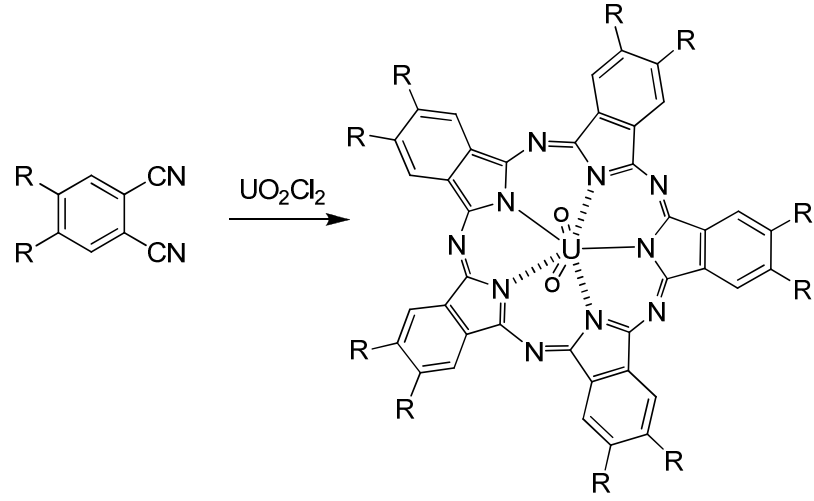
Subftalosiyeninler aromatik halkaya delokalize olmuş 14  $\pi$  elektron sistemine sahip bileşiklerdir ve bundan dolayı UV-Vis spektrumunda 305 ve 565 nm civarında Q bandına benzeyen kuvvetli soğurma bandı verirler.



Şekil 1.13. Bir subftalosiyenin örneği

#### 1.5.4.5. Süperftalosiyeninler

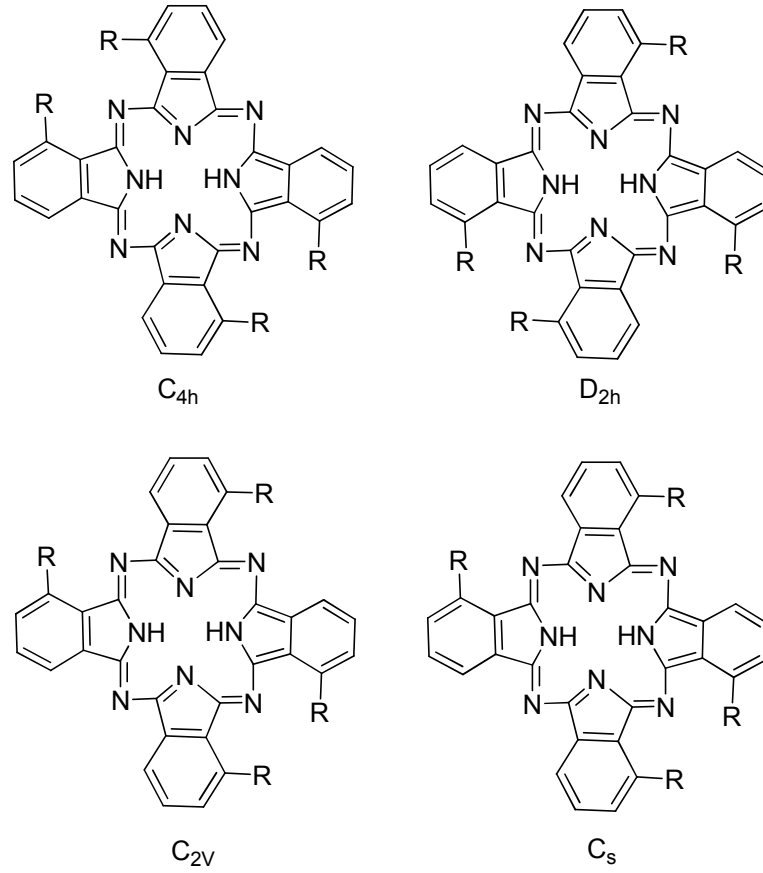
Yapısında beş tane siklik alt birimi bulunduran, 22  $\pi$ -elektron sistemine ( $4n+2$ ) sahip bir pentakis (diiminoizoindolin) kompleksi, süperftalosiyeninler olarak bilinirler. Bu ftalosiyenin bileşikleri uranyumun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşurlar. Süperftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde 914 nm'de yoğun band, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de yoğun bir band daha gözlenir. Bu bandlar diğer ftalosiyenin türlerinde gözlenen Soret ve Q bandlarının analoglarıdır. Süperftalosiyenin bileşikleri, kuru DMF'li ortamda yan grup bağlı ftalonitril ile susuz  $UO_2Cl_2$ 'nin siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilirler. Tepkime verimi çok düşük olup, genellikle izomerlerin karışımı halinde bulunurlar [42].



Şekil 1.14. Yan grup içeren süperftalosiyanın sentezi

#### 1.5.4.6. Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler, bir asimetrik yan grup içeren ftalonitrilden başlanarak (3-, 4-, 3,4,3,5-, 3,4,5-, 3,4,6- yan grup içeren) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilirler. Asimetrik tek yan grup içeren ftalonitriller, dört yan grup içeren ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerinin bir karışımını meydana getirirler.



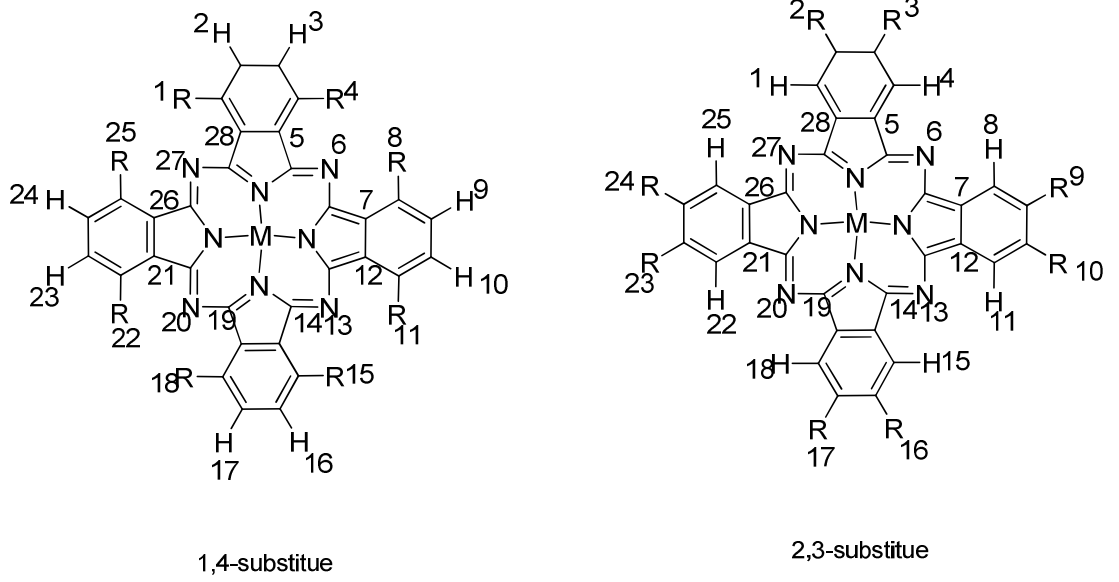
Şekil 1.15. Asimetrik ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerik karışımı

Asimetrik bir yan grup içeren ftalosiyaninin bir izomerini ayırmak ya da sentezlemek için birçok deneme yapılmasına rağmen, ürün karışımı sadece iki durumda ayrılmıştır [43]. İstatistiksel ürün karışımının kromatografik ayırımından başka, hacimli grupların sterik engellemesinin kullanımı ile  $C_{4h}$  izomerini sentezlemek mümkündür. Örneğin, 7-tert-butilnaftalen-1,2-dikarbonitril hekzan-1-ol içerisinde ısıtıldığında sadece tetra(terbutil) bağlı 1,2-NcFe'nin  $C_{4h}$  izomeri oluşur. Son zamanlarda, üç tane yan grup içeren ftalonitrillerde hacimli gruplar kullanılarak bazı 1, 8, 15, 22 - yan grup içeren saf izomerler düşük sıcaklıkta sentezlenmiştir.

#### 1.5.4.7. Çözünür Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin genel organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makrosiklinin çevresine uzun zincirli ya da hacimli grupların bağlanmasıyla veya metale ilave ekstenel ligandların bağlanmasıyla artırılabilir [44]. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 - veya 1, 4, 8,

11, 15, 18, 22, 25 konumlarına yan grupların yerleşmesi nedeniyle tetra- ve oktasubstitue ftalosiyanimler sırasıyla 2,3 ve 1,4 - substitue yapılar olarak adlandırılırlar.



Şekil 1.16. 1,4- ve 2,3-substitue çözümlü ftalosiyanimler

Bu yapılar, 4-, 4,5- ve 3-, 3,6-substitue ftalonitrillerden ayrı ayrı sentezlenebilirler. En yaygın tetra- ve oktasubstitue ftalosiyanimlerden başka, 1, 3, 8, 10, 15, 17, 22, 24 - oktasubstitue ve 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25 – heksadekasubstitue ftalosiyanimler de sentezlenmiştir [45].

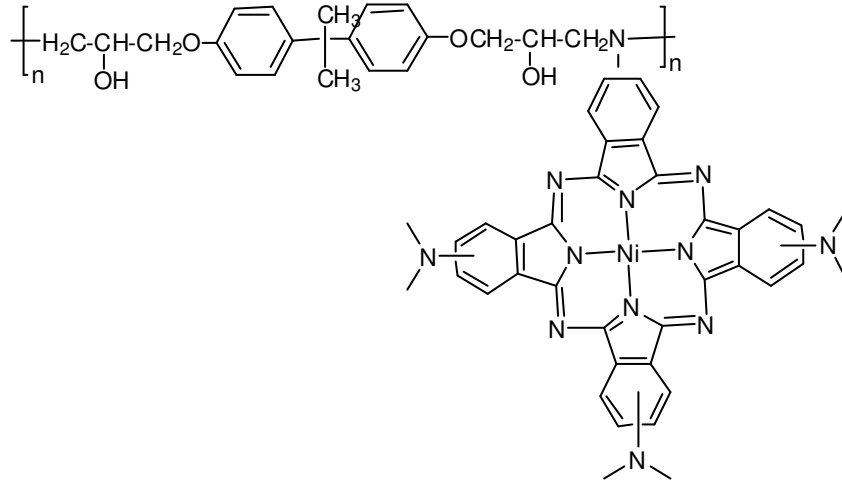
Bu gruplar, yığılmış makrosiklikler arasındaki daha büyük bir mesafeden sorumludurlar ve bu makrosikliklerin solvasyonunu kolaylaştırırlar. Etraflı bir şekilde incelenen çevresel yan grup içeren çözümlü ftalosiyanimler, tetra ve oktasubstitue olanlardır.

Genellikle, tetrasubstitue ftalosiyanimlerin çözümlülüğü, substitue analoglarının çözümlülüğünden daha fazladır. Bu davranışın ana nedeni, tetrasubstitue ftalosiyanimlerin dört yapısal izomerin bir karışımı olarak sentezlenmeleridir [46]. Bu durum, katı halde simetrik oktasubstitue ftalosiyanimler ile karşılaştırıldıklarında, onların daha düşük bir düzenlenme derecesine sahip olmalarına neden olmaktadır. Ayrıca, daha düşük dereceli simetrik izomerler, makrosikliğin çevresindeki grupların

daha çok simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan daha yüksek bir dipol momente sahiptirler. Bu yapısal izomer karışımlarının ayrılmasının mümkün olduğu kanıtlanmıştır [43].

#### 1.5.4.8. Polimerik ftalosiyaninler

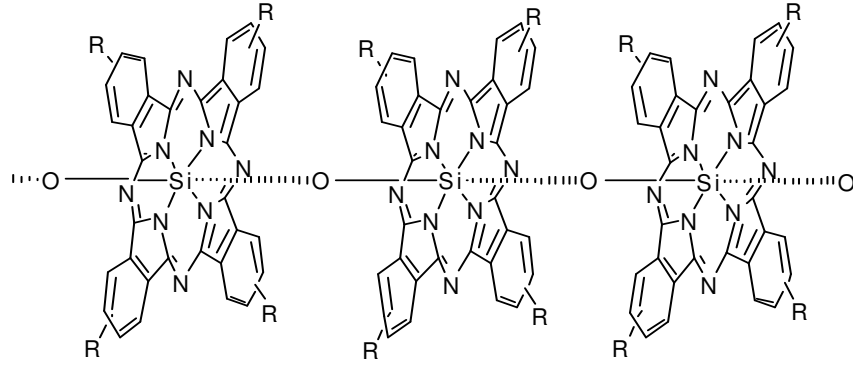
Bir ftalosiyaninin bir polimerle birleşmesi ya da bir ftalosiyaninin bir polimer içine yerleştirilmesi, ilginç özelliklere sahip bileşiklerin sentezinde etkili bir yöntemdir. Ftalosiyaninleri içeren polimerlerin sentezinde birkaç yöntem vardır. En kolay yöntem, ftalosiyaninin bir yan grup vasıtasıyla polistiren gibi normal bir polimer zincirine ya da polikondenze yan gruplara bağlanmasıdır [47].



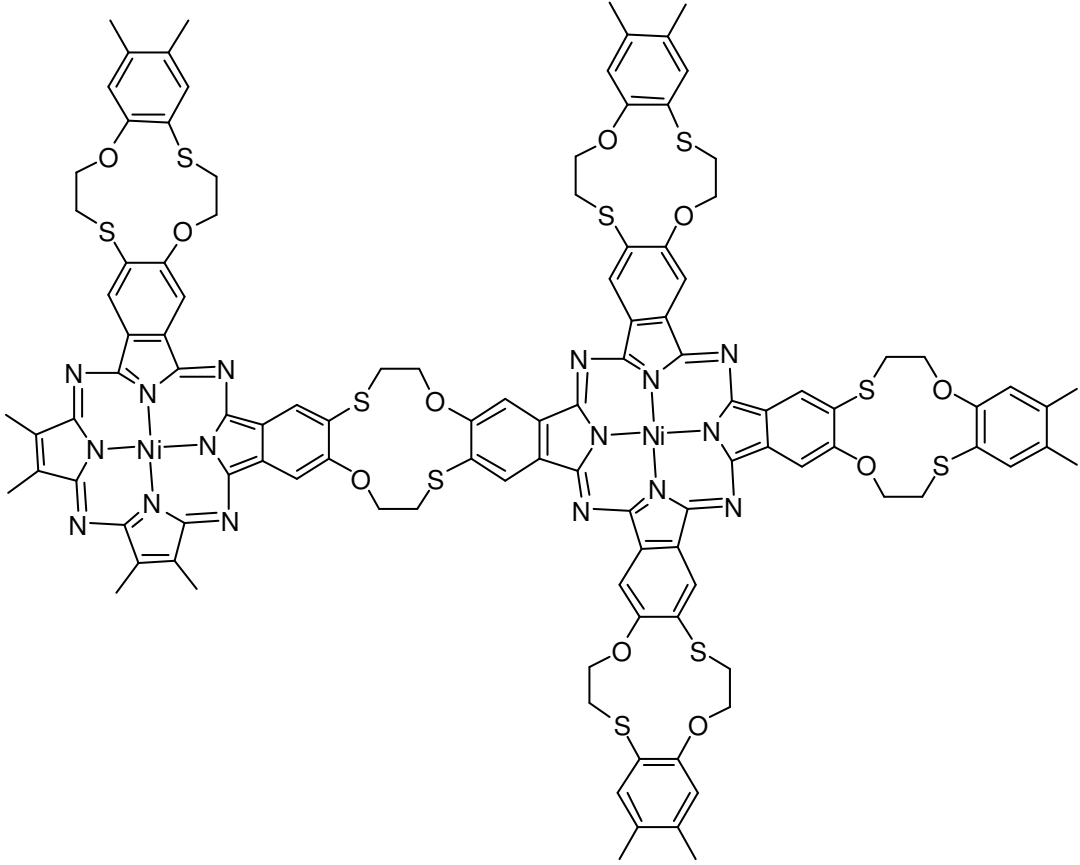
Şekil 1.17. Ftalosiyaninin bir yan grup ile bir polimer zincirine bağlanması

Ftalosiyanin polimerleri oluşturmanın diğer bir yolu ise polimerik zincirin bir parçası olarak merkez atom kullanılmasıdır. Silisyum, germanyum ve kalay gibi elementler oksijen ve diğer kalkojenler ile köprü oluşturabilirler.





Şekil 1.18. Merkez atom üzerinden polimer oluşturma

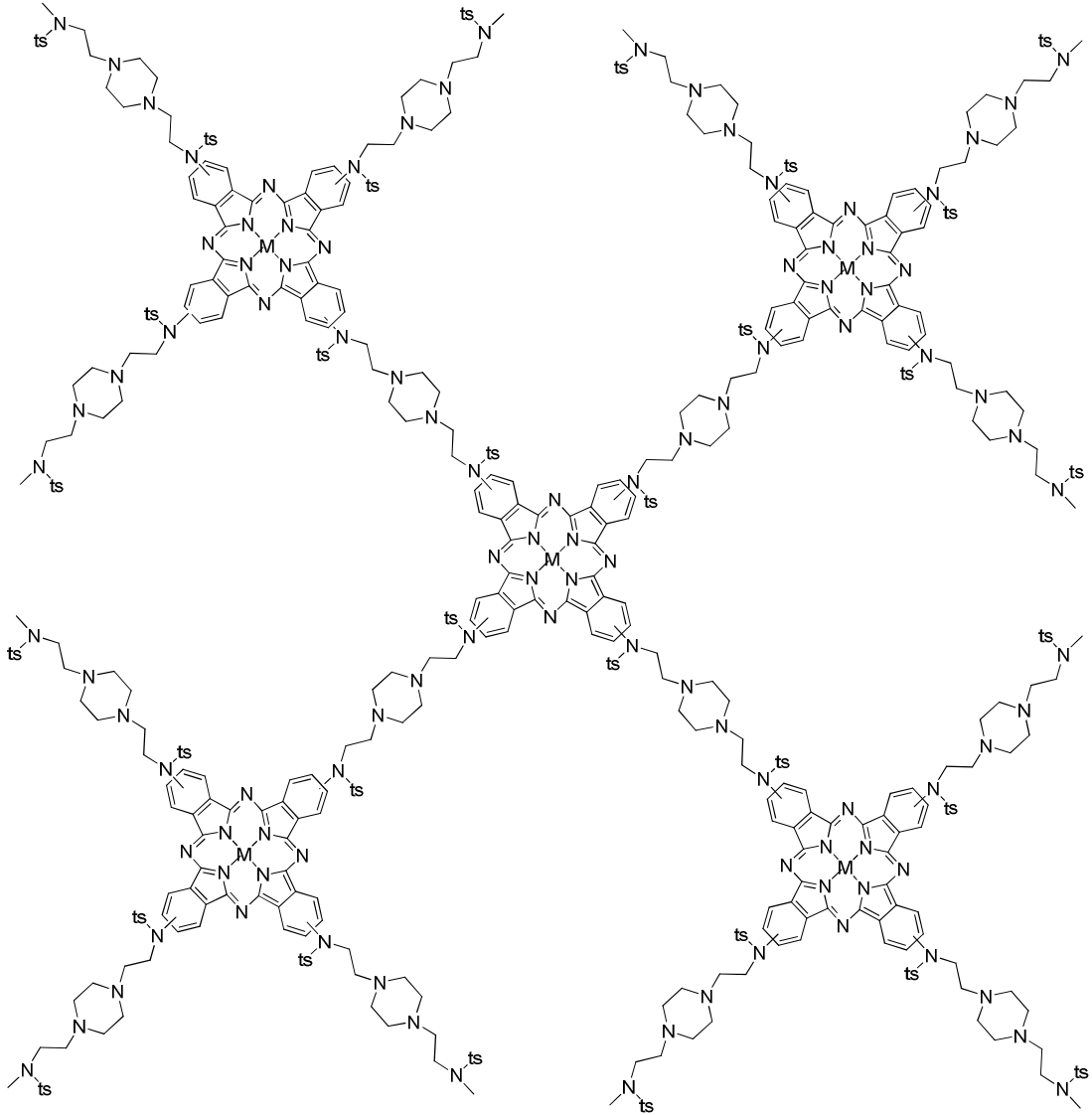


Şekil 1.19. Düzlemsel polimerize ftalosiyanın [MPC]<sub>n</sub>

Bu elementleri içeren ftalosiyanimler, merkez atomlarının polimere bağlanmasıyla poliesterlere katılabilirler. [PcSiO]<sub>n</sub> için polimerizasyon derecesi (n), 65-140 arasında değişim göstermektedir. Demir oksijen ile sadece bir köprülü dimer oluştururken, pirazin, tetrazin, diizosyanobenzen ve siyanür gibi iki dişli ligandlar ile bir polimer oluşturmak üzere diğer bazı geçiş metalleri gibi bağlanabilir [48].

Üçüncü bir yöntem ise, ftalosiyaninleri düzlemsel makrosiklikleri yardımıyla polimerize etmektir (Şekil 1.19.) [49].

Ftalosiyanın ağ polimerleri elde etmek için diğer bir yaklaşım ise, makrosiklikler arasında köprü birimleri olarak taç eterler ya da dioksi-para-fenilen gibi diğer grupların kullanımındır [50].

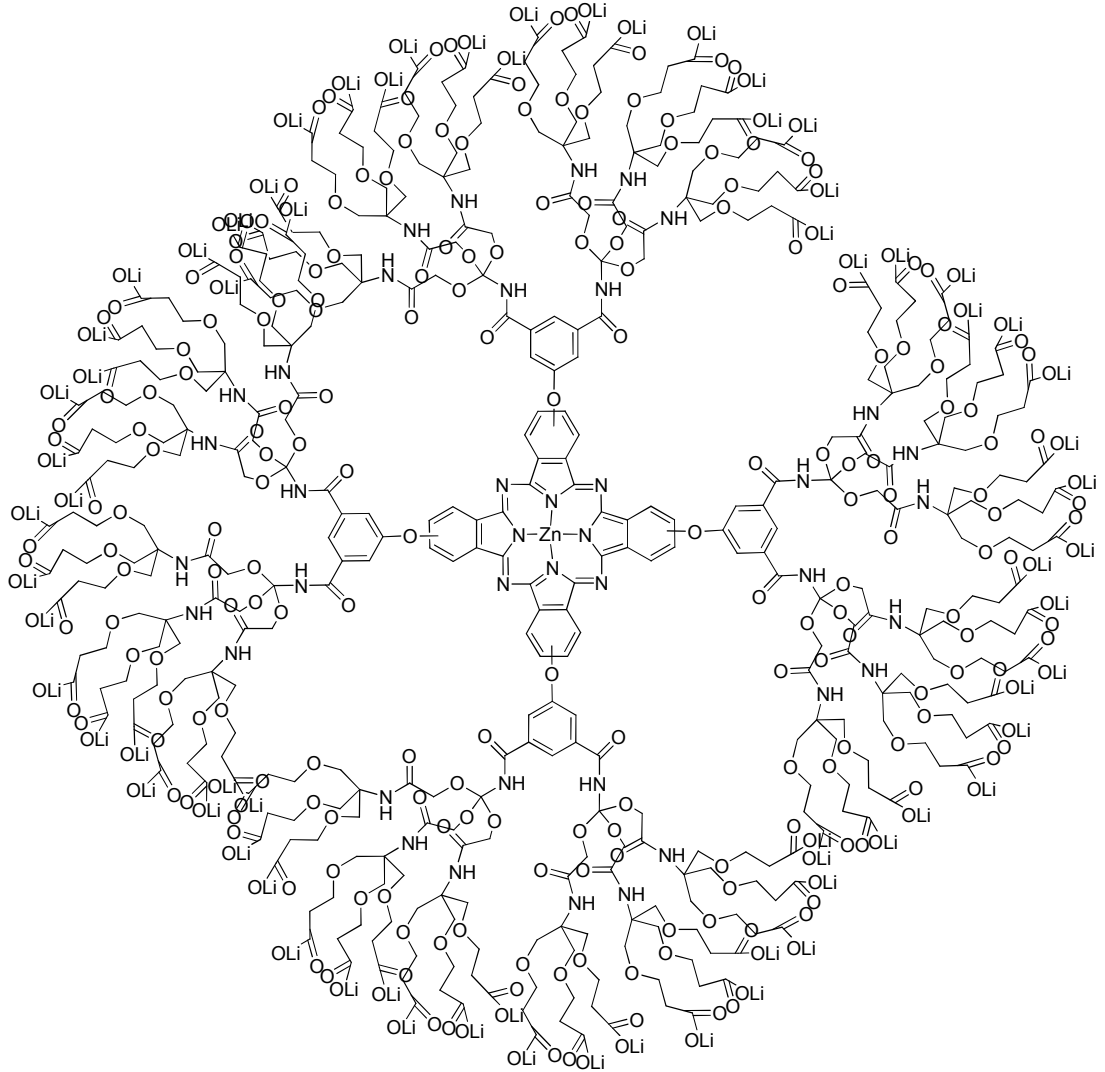


Şekil 1.20. Ağ polimer ftalosiyanın

#### 1.5.4.9. Dendritik Ftalosiyeninler

Sentezlenen ilk dendritik ftalosiyenin Kobayashi ve arkadaşları tarafından 1998 yılında sentezlenmişti. İlk olarak [3,5-(dikarboksi)-fenoksi] çinko ftalosiyenin sentezlenmiştir. Bu ftalosiyenin içerdiği sekiz amino grubu ve bu gruplara bağlı karboksietilesterler, disikloheksilkarbodiimid ile etkileştirildikten sonra metanol-su karışımı içerisinde LiOH ile hidrolize uğratılmıştır. Bu tepkimenin tekrar edilmesi ile ikinci nesil dendrimer elde edilmiştir. İkinci nesil dendrimerin hidroliz edilmesi ile, ilk suda çözünebilir dendritik ftalosiyenin elde edilmiştir [51].

İkinci dendritik ftalosiyenin örneği silikon ftalosiyanindir. Bu bileşik yukarıdaki dendritik ftalosiyaninden farklıdır. Burada dendritik gruplar direkt olarak ve eksenel konumlarda merkez atoma bağlanmışlardır [52].



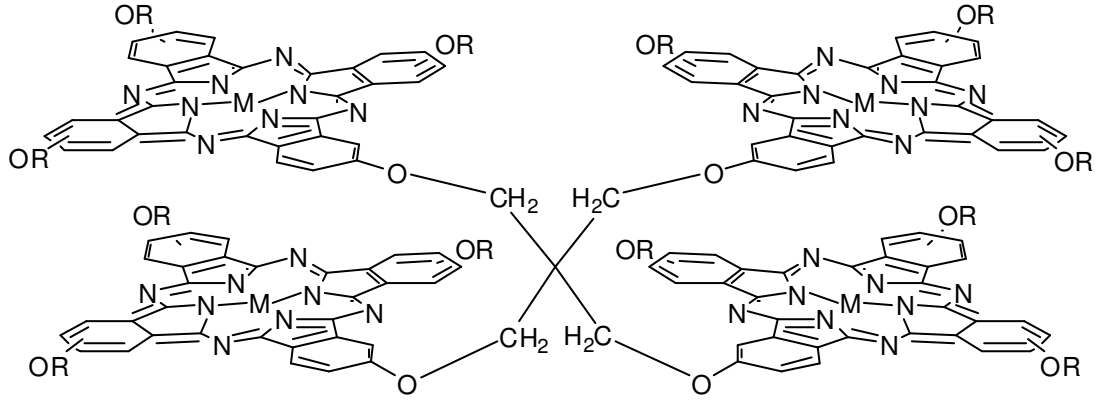
Şekil 1.21. İlk dendritik ve suda çözünebilir ftalosiyanın

#### 1.5.4.10. Çok Çekirdekli Ftalosiyaninler

Metal ftalosiyaninler, bir yakıt hücresi katodunda genellikle oksijen indirgeme de kullanılmaktadırlar. Dimerik ve polimerik ftalosiyanın türevleri oksijen indirgeme de tek çekirdek içeren türevlerine göre daha etkilidir. Bundan dolayı çok çekirdekli ftalosiyanın türlerinin elektrokatalitik olarak çok daha etkili olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

Nevin ve arkadaşları, her bir ftalosiyanın halkasının benzo gruplarından birine pentaeritrolün kovalent bağlanması ile çok çekirdekli ftalosiyanın sentezini

gerçekleştirmişlerdir (Şekil 1.22.). Bu dört çekirdekli bileşik, yapısında bulunan pentaertirol grubunun ftalosiyanın merkezlerini spiro konformasyonunda tutmaktadır. Bu da her zaman kofasiyal eksenlerde iki ftalosiyanın merkezinin bulunmasını sağlamaktadır. Bu düzenlenme sayesinde oksijen indirgenmesinde etkili olan Co(III)-Co(II) veya Co(II)-Co(I) sistemi bu yapı içerisinde daha etkili olmaktadır [30].

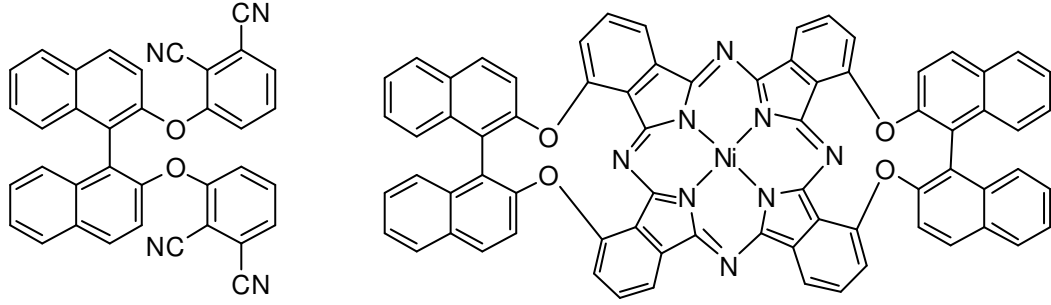


Şekil 1.22. Çok çekirdekli ftalosiyanın

#### 1.5.4.11. Kiral Ftalosiyaninler

Optikçe aktiflik doğanın her yerinde mevcuttur. Porphirinik bileşiklerden hemoproteinler ve klorofiller yıllardır bilinmektedir. Sentetik kiral porfirinler son 20 yıldır yoğun olarak rapor edilmektedir. Buna karşılık ftalosiyaninlerde kirallik hemen hemen incelenmeyen parametrelerden birisidir. Ftalosiyaninler genellikle template tepkimelerle sentezlenmektedirler. Bunun sonuçlarından biri ftalosiyaninlerin moleküler yapılarını kontrol etmekteki güçlük olarak görülmektedir. Bununla birlikte, bazı durumlarda kiral ftalosiyaninler, kiral porfirinlerden daha cazip özelliklere sahiptirler. Örneğin, kiral ftalosiyaninler kendiliğinden agregasyona eğilimli olduklarından heliksel iskeleti oluşturmak için tek boyutlu olarak istiflenebilirler. Ayrıca ftalosiyaninlerin dairesel dikroizm oluşum mekanizmalarını analiz edebilmek porfirinlere göre daha uygundur. Çünkü geçişi sağlayan en uzun dalga boyuna karşılık gelen Q bandı çok daha yoğun ve keskindir. Böylece, bu doğrultudaki çalışmalar kiral ftalosiyaninler üzerinde yoğunlaşmaktadır [53].

Son zamanlarda, merkezi simetrik olmayan yan grup içeren ftalosiyenin ve türevlerinin hazırlanması ve bunların spektroskopik özellikleri bildirilmiştir [54]. Bu bileşiklerin eldesinde kullanılabilen başlangıç bileşiklerinden biri olan Şekil 1.23'deki ftalonitril türevi, ticari olarak bulunan (S)-(-), veya (R)-(+)-2,2 -dihidroksi-1,1-binaftil ile 3-nitroftalonitrilden elde edilirken herhangi bir optikçe aktiflik kaybı olmamaktadır. Bundan daha da önemlisi, bileşiğin yapısında bulunan hacimli grupların sterik engellemelerinden dolayı ftalosiyenin sentezi şartlarında bu bileşik rasemik karışım oluşturmamaktadır. İstenilen izomer dışında herhangi bir izomer oluşmamaktadır. Ayrıca bu bileşiğin diğer izoindolindiimin veya ftalonitril türevleri ile tepkimeye sokulması sonucu yeni tür kiral ftalosiyeninler elde edilmektedir [54].

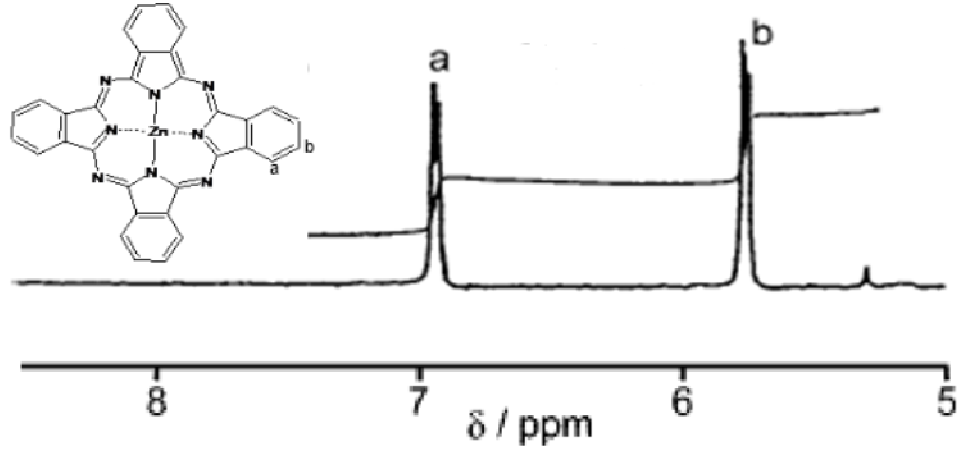


Şekil 1.23. Kiral ftalosiyenin sentezinde kullanılacak yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyenin

## 1.5.5. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

### 1.5.5.1. NMR Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları, başlangıç dinitril türevlerinin sinyallerinden daha geniştir. Bu genişlik ftalosiyeninlerin bir araya gelmesi veya ayrılması sonucu oluşan kimyasal değişimler ve bu tepkimeler sırasında oluşan ürünün izomer karışımı halinde oluşmasından kaynaklanır [55].



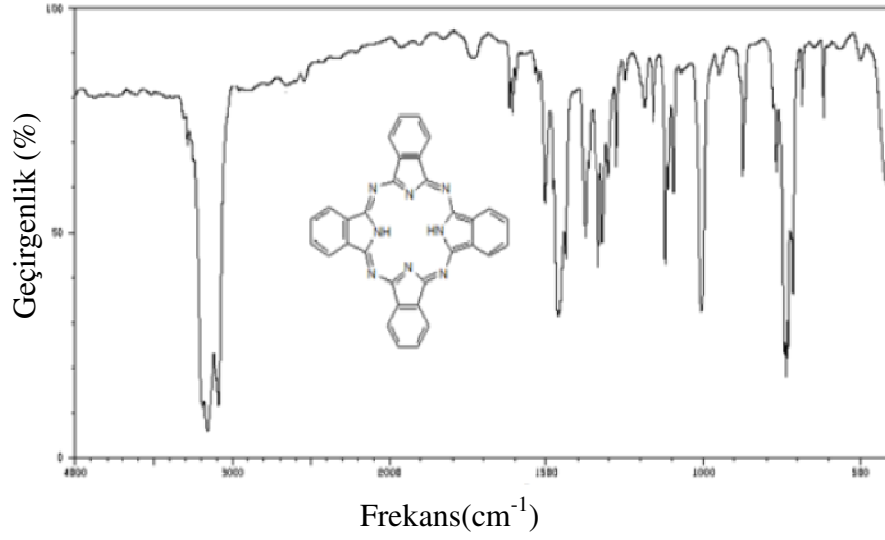
Şekil 1.24. Yan grup bağlanmamış metalloftalosiyenin yapısının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu [56, 57]

Metalsiz ftalosiyaninlerin merkezindeki  $-\text{NH}$  protonları ftalosiyanin halkasının  $18 \pi$ -elektron sisteminin oluşturduğu manyetik anizotropi sonucu karakteristik sinyaller gösterirler [58]. Çekirdekteki bu  $-\text{NH}$  protonları TMS'den daha kuvvetli alana kayarlar [59].

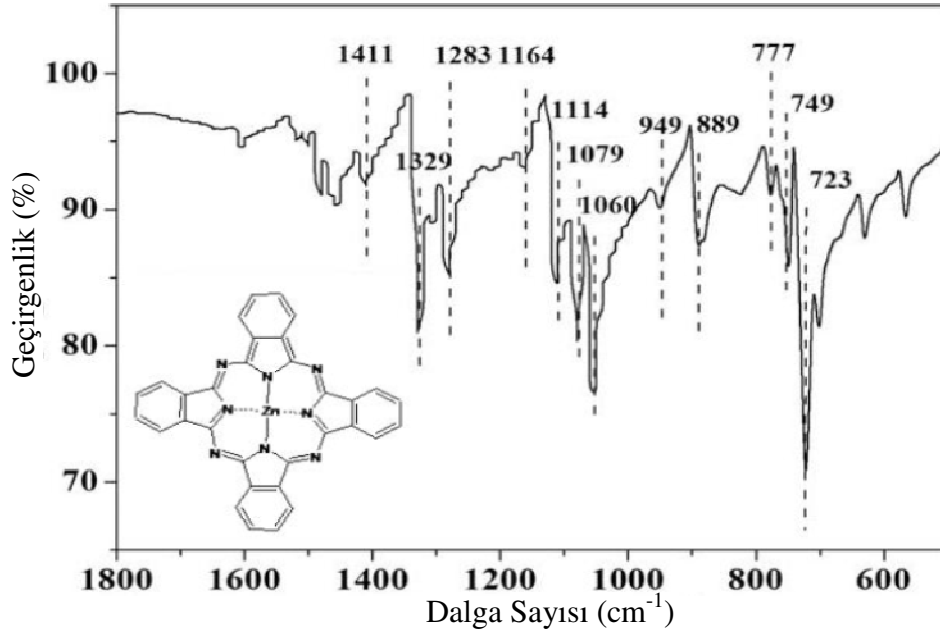
Metalsiz ve metalloftalosiyaninlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları neredeyse aynıdır, tek fark metalsiz ftalosiyanin çekirdeğindeki  $-\text{NH}$  protonlarının daha geniş bir sinyal şeklinde görünmesidir [56, 58].

### 1.5.5.2. IR Spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin IR spektrumları  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  aralığında ölçülmektedir. Makrosiklik yapının büyüklüğü nedeniyle IR spektumları oldukça karmaşıktır. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumlarındaki en önemli fark, metalsiz ftalosiyaninlerin iç kısmında yer alan  $-\text{NH}$  grubunun titreşim frekansından kaynaklanan sinyaldir [60].



Şekil 1.25. Yan grup bağlanmamış metallsiz ftalosiyanın yapısının FT-IR spektrumu [56]



Şekil 1.26. Yan grup bağlanmamış metalloftalosiyanın yapısının FT-IR spektrumu [56]

IR spektrumları ftalosiyanın yapıları hakkında yeterli bilgi vermemektedir, ancak ftalosiyanın üzerinden yapılan tepkimelerde fonksiyonel gruplarda meydana gelebilecek değişikliklerin görülebilmesi açısından önemlidir [60].



### 1.5.5.3. Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyeninler gibi makrosiklik yapılara sahip porfirin türevlerinin analizlerinde kütle spektroskopisi (MALDI-TOF) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, makrosiklik bileşiklerin metal komplekslerinin (MALDI-TOF) analizlerinde metal atomunun kararlılığı önemli bir sorun teşkil etmektedir. Çünkü metallerin kararlılığı analiz sırasında ani olarak değişerek, sabit moleküler iyon sinyallerinin elde edilmesini zorlaştırabilmektedir. Bu nedenle kütle spektroskopisi çalışmalarında, metalin kararlılığını korumak gerekir [60].

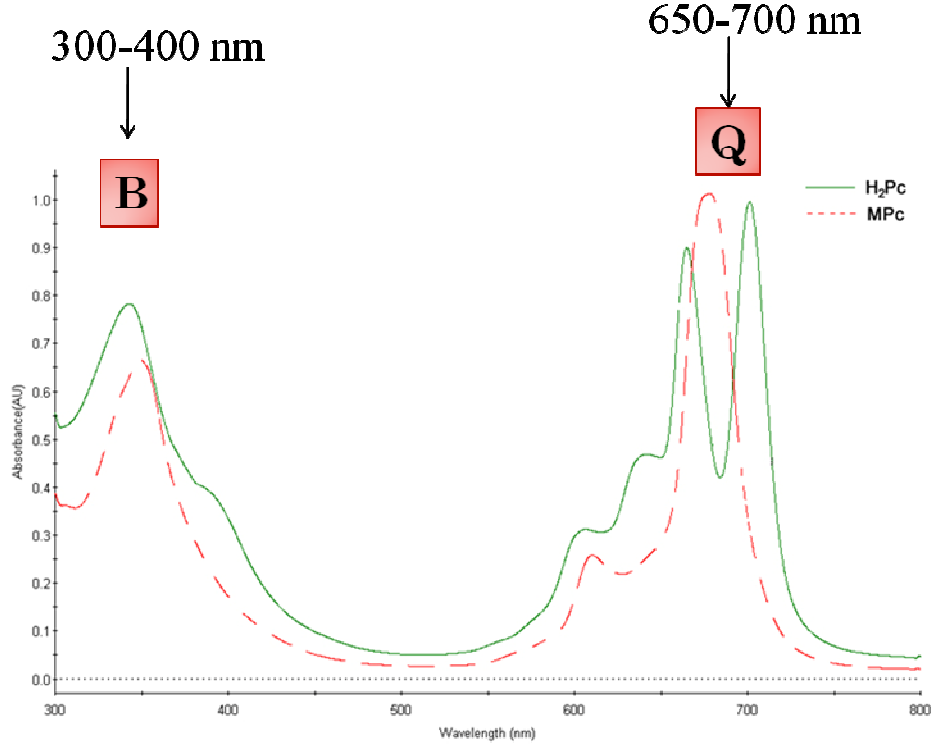
Metalloftalosiyeninlerin kütle spektrumu başlıca  $[M(Pc)]^+$  ve  $[M(Pc)]^{+2}$  moleküler iyonlarını gösterir.  $M=Pt(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $La(II)$ ,  $Cu(II)$  ve  $Ni(II)$  olduğu zaman ftalosiyenin halkasının parçalanması ve metalin ayrılması gözlenemez. Bununla birlikte  $Mn(II)$  için geniş bir parçalanma vardır ve  $[Mn(Pc)]^+$  ve  $[Mn(Pc)]^{+2}$ 'nin istisnai olarak stabil olmadığı görülür.  $[M(Pc)]^+$  ve  $[M(Pc)]^{+2}$ 'ye ilaveten bazı trivalent kompleksleri  $[M(Pc)Cl]^+$ 'nin kütle spektrumunda  $[M=In(III)$ ,  $Al(III)$ ,  $Mn(III)]$ ,  $[M(Pc)Cl]^+$  ve  $[M(Pc)Cl]^{+2}$  kararlı moleküler iyonları da görülür. Böylece yüksek değerlikli komplekslerin kararlılığının metale bağlı olduğu gözlenmiştir.

### 1.5.5.4. UV/Vis Spektroskopisi

Ftalosiyeninler sahip oldukları zengin  $\pi$ -elektron sisteminden dolayı UV-Vis spektrumlarında iki karakteristik bant gösterirler. Bunlar Q ve B (soret) bantlarıdır. 600-750 nm arasında soğurma yapan Q bantları  $Pc^{2-}$  halkasının en yüksek dolu molekül orbitalinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül orbitaline (LUMO)  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişiyle oluşmaktadır. 300-400 nm arasında soğurma yapan B (soret) bantları ise daha az şiddetlidirler ve  $a_{2u}-e_g^*$  arasındaki  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişine karşılık gelmektedirler [55,56].

Metalloftalosiyeninler sahip oldukları  $D_{4h}$  simetrisinden dolayı tek ve şiddetli Q bandı gösterirler. Metalsiz ftalosiyeninler ise  $D_{2h}$  simetrisine sahiptirler ve sahip

oldukları bu moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift bant şeklinde Q bandı gösterirler [55,56].



Şekil 1.27. Metallsız (H<sub>2</sub>Pc) ve metalofthalosiyininin (MPc) UV-Vis spektrumları

### 1.5.6. Ftalosiyanimlerde Agregasyon Özellikleri

Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanim halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri ile üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyanimlerin agregasyona uğramasının nedenleri ise aşağıda sıralanmıştır. Bu sebepler;

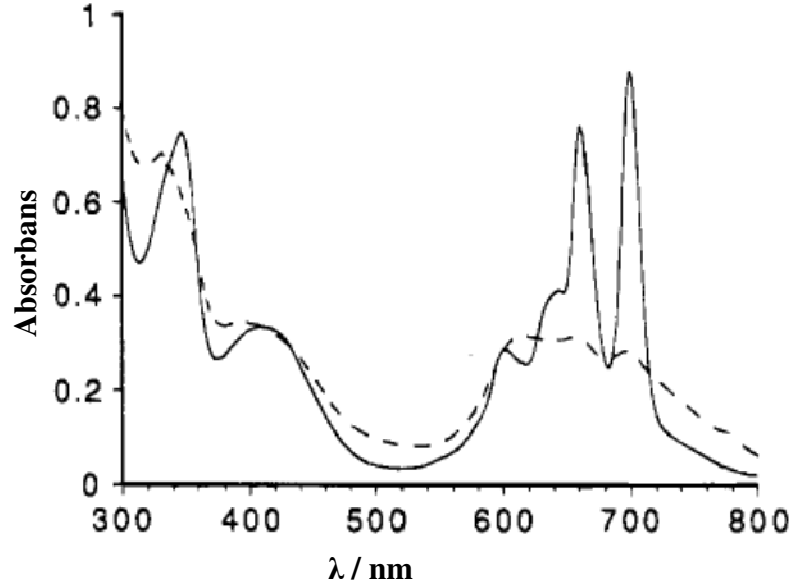
- 1.Çözücü
- 2.Sıcaklık
- 3.Derişim
- 4.Faz hali (katı, sıvı, gaz)
5. Merkez iyonunun atom ağırlığının artması

Alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının çevresel bağlı grup olarak makrosiklik birim içeren ftalosiyanimlerin bulunduğu çözelti ortamına ilave edilmesinden

ftalosiyeninlerin agregasyon özellikleri önemli ölçüde etkilenir. Tuzdaki metal katyonunun iyon çapı, makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyenin molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir ve dimer ya da oligomer formlar oluşturarak ftalosiyeninlerin agregasyona uğramasına sebep olur [34, 31,61].

Çözücüden kaynaklanan agregasyon etkisini engellemek için dielektrik sabiti oldukça düşük olan dodekan seçilmiştir. Ftalosiyenin çözeltisinin derişimi artırıldığında 697 ve 655 nm' deki Q bandlarına ait sinyallerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620-625 nm' deki sinyalin şiddetinde ve yayvanlığında artış olur. Sebebi ise derişim azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır [62].

Kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe ftalosiyeninlerin agregasyona uğrama ihtimalleri artar. Polar çözücü kullanıldığında UV-Vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyeninlerin 720 nm' deki şiddetli sinyallerin yoğunluğu azalır, 630 nm' deki sinyallerin yayvanlığı ve şiddeti artarken apolar çözücü kullanıldığında UV-Vis spektrumunda 720 ve 670 nm' de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir. Nolte ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sıcaklık-agregasyon ilişkisi incelenmiştir. Metalsiz bir ftalosiyenin 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 661 ve 700 nm' de yaklaşık aynı yükseklikte iki sinyal görmüşlerdir. Bu sonuç sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma döndüğünü göstermektedir (Şekil 1.28) [63].



Şekil 1.28. Farklı sıcaklıklarda (- - -) 25 ve (—) 50 °C’de metallsiz ftalosiyaninin kloroform da alınan elektronik soğurma spektrumu

Agregasyon oluşmasını önlemek için;

1. Ftalosiyanin halkasının merkezindeki metal iyonunun oktahedral koordinasyon geometrisine sahip olması
2.  $\alpha$  konumunda çevresel grup bulunması Pc halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olur ve bağlanacak grupların yapısı dikkatlice seçildiğinde agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir.
3.  $\beta$ -konumunda çevresel gruplarla agregasyonu azaltmak için pek çok genel yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasında bağlanma noktasının yakınında kalabalık oluşturma, esnek zincire sahip uzun gruplar, kapatıcı (capping) gruplar ve dendrimer yapılar sayılabilir [64].

### 1.5.7. Ftalosiyaninlerin Elektrokimyasal Özellikleri

Metal ftalosiyanin bileşiklerinin redoks özellikleri, söz konusu bileşiklerin teknolojik uygulamaları açısından büyük önem taşımaktadır [56, 65]. Bu bileşiklerin redoks davranışlarının anlaşılması; özellikle yarı iletkenler, elektrokromik göstergeler, fotovoltajik piller ve katalizörler gibi uygulama alanları ile yakından ilgilidir.

Ftalosiyenin moleküllerinde yapılan küçük değişiklikler redoks özelliklerinde dikkate değer değişimlere neden olabilmektedir. Çünkü bu özellikler merkezdeki metal iyonunun türü, çözücü, ekstenel ligandlar, bağılı gruplar ve agregasyon gibi çeşitli faktörlere dayanmaktadır [6,66-70]. Bir ftalosiyenin biriminin elektrokimyasal özellikleri sahip olduğu 18  $\pi$  elektron sistemi ile merkez metali arasındaki etkileşimlere ve farklı bağılı grupların bu etkileşimlere etkilerinden ileri gelmektedir [65,71,72].

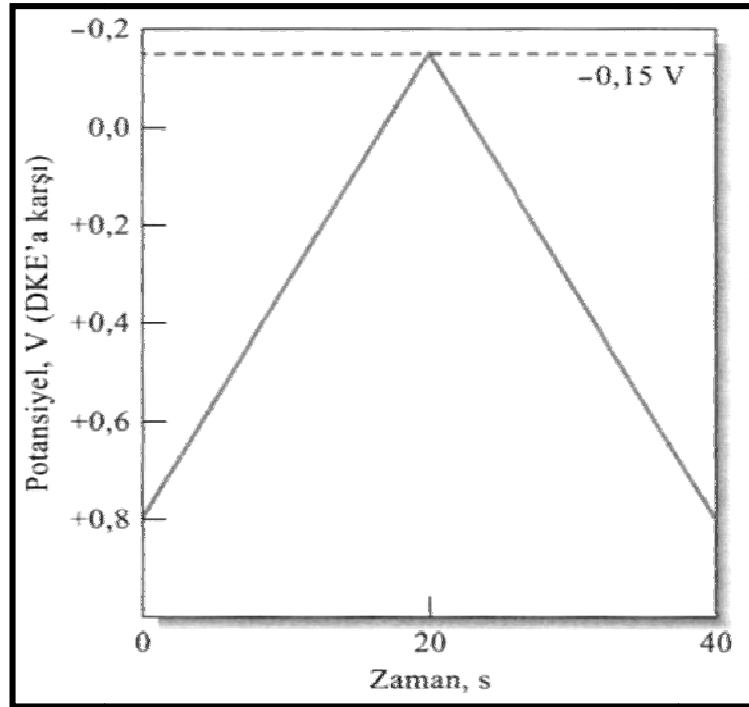
Bir ftalosiyenin birimi temel halde iki negatif yük taşıır ve Pc(-2) şeklinde gösterilir [65]. Ftalosiyenler hem indirgenme hem de yükseltgenme kabiliyetine sahip bileşiklerdir [65, 73 - 76]. Böylece Pc(-2) anyonu, bir elektron transferinin gerçekleştiği birbirini takip eden ard arda redoks adımları sonucunda toplam 2 elektron kaybederek sırasıyla Pc(-1) ve Pc(0) türleri, toplamda 4 elektron kazanarak sırasıyla Pc(-3), Pc(-4), Pc(-5) ve Pc(-6) türleri oluşturabilmektedir [65]. Bu bileşikler bu şekilde, meydana getirdiği birçok elektrokimyasal sistemde, halka ve/veya metal merkezli ve genellikle tersinir olan indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri vermektedir [65,77 - 80].

Redoks aktif metal merkezi içermeyen ftalosiyenler için, elektrokimyasal özellikler ile en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital arasındaki enerji farkı arasında yakın bir ilişki söz konusudur. Redoks aktif olmayan metale sahip veya metalsiz bir ftalosiyenin için HOMO-LUMO enerji farkı, birinci indirgenme ve birinci yükseltgenme potansiyelleri arasındaki potansiyel farkından hesaplanabilir. Genellikle ana grup ftalosiyenlerinin HOMO-LUMO enerji farkı yaklaşık olarak 1.5 V büyüklüğündedir [56,65].

Ftalosiyenlerin genel elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yapılmaktadır.

### 1.5.7.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü Voltametri; sayısız organik, inorganik ve biyolojik bileşiğin redoks davranışlarının belirlenmesinde, tepkime ara ürünlerinin gözlenmesinde ve elektrotlarda oluşan ürünlerin oluşum sonrası tepkimelerini yakalamada yaygın olarak kullanılan ve bu açıdan diğer voltametrik yöntemlere kıyasla çok daha üstün ve avantajlı olan bir yöntemdir. [81, 82]



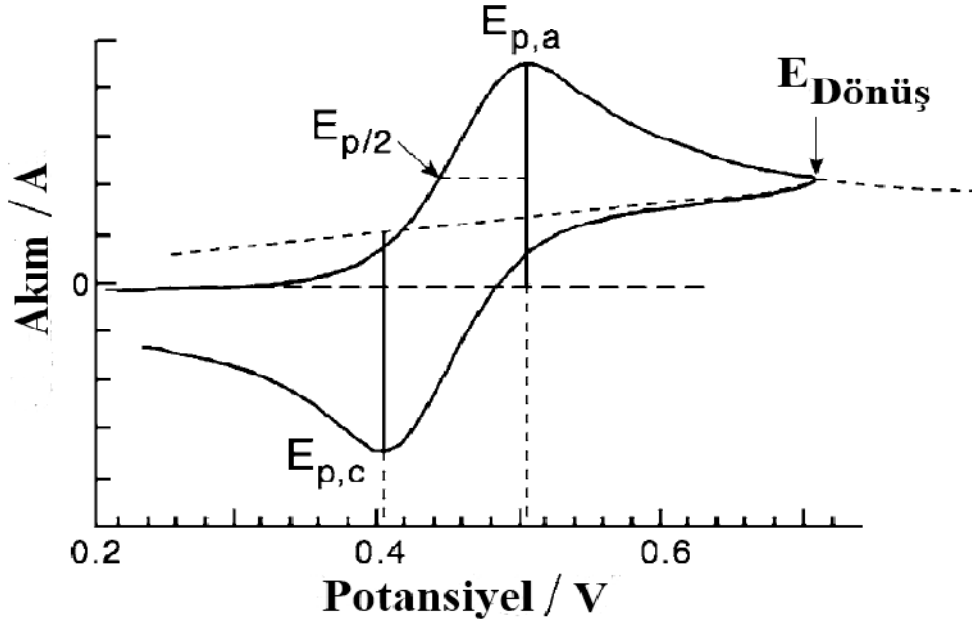
Şekil 1.29. Dönüşümlü voltametrik uyarma sinyali [56]

Bu yöntem belli bir potansiyel aralığında ve durağan bir elektrotta akım potansiyel değişiminin izlenmesi olarak tanımlanabilir. Kullanılan potansiyel uyarı sinyali üçgen dalga formundadır. Elde edilen akım-voltaj eğrilerine “dönüşümlü voltamogram” adı verilir. Bir bileşiğin voltamogramı tıpkı bir kişinin kimliği gibi o bileşiğe özel önemli bilgiler taşır [56].

Bir dönüşümlü voltametri uyarı sinyali Şekil 1.29'da örnek olarak gösterilmektedir. Potansiyel taramasına 0,8 V' ta başlanmış ve -0,15 V'a kadar taramaya devam edilmiştir. -0,15 V dönüş potansiyelidir. Potansiyel -0,15 V' a ulaştığında, ilk tarama yönünün tersi yönünde potansiyel taramaya devam edilir. Bu şekilde bir uyarı sinyali

sonucu Şekil 1.30'dakine benzer bir dönüşümlü voltamogram elde edilir. Aynı şekilde birden fazla potansiyel çevrimi de gerçekleştirilebilir. Birden fazla çevrim gerçekleştirmek, özellikle elektrokimyasal tepkimeler sonucu oluşan ara ürünlerin verdiği tepkimeleri belirlemede önemli bir uygulamadır.

Elektrokimyasal ölçümler sırasında kaydedilen voltamogramlar analiz edilerek sinyal potansiyelleri ( $E_p$ ), yarı sinyal potansiyelleri ( $E_{p/2}$ ), sinyal potansiyel ayrımları ( $\Delta E_p$ ), sinyal akımları ( $\dot{I}_c$  ve  $\dot{I}_a$ ) ve sinyal akımları oranı ( $\dot{I}_a/\dot{I}_c$ ) gibi önemli parametreler belirlenir. Bu sonuçlara dayanarak, elektrokimyasal tepkimelerin dönüşümlü/dönüşümsüz oluşu, bu tepkimelere kimyasal tepkimelerin eşlik edip etmediği, agregasyon olayının var olup olmadığı ve mevcut ise elektrokimyasal tepkimeler üzerine bir etkide bulunup bulunmadığı, elektron aktarımının ligand üzerinde mi yoksa merkez metal üzerinde mi gerçekleştiği belirlenebilmektedir [56].



Şekil 1.30. Örnek bir dönüşümlü voltamogram ve bu voltamogramda belirlenen parametreler

Örnek bir dönüşümlü voltamogram ve bu voltamogramda belirlenen geri dönüşümlü bir elektrot tepkimesinde, anodik ve katodik sinyal akımları mutlak değerce yaklaşık olarak birbirine eşit, işaretçe zıttır. Yine,  $n$  elektron aktarımıyla gerçekleşen ve

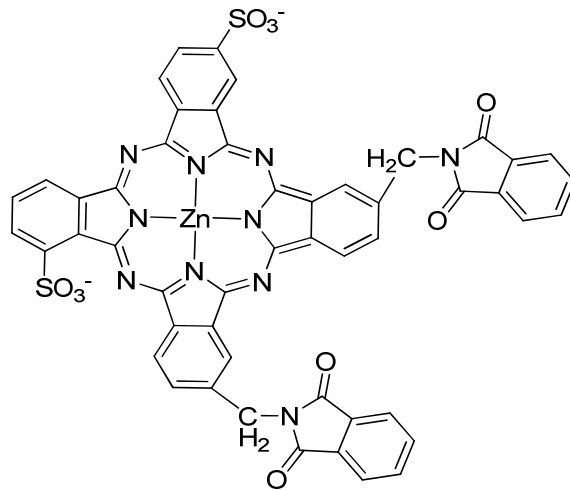
kimyasal tepkimelerin eşlik etmediği dönüşümlü bir elektrot tepkimesi için, 25°C'de, sinyal potansiyelleri farkının ( $\Delta E_p$ ), olması beklenir [56].

$$\Delta E_p = | E_{pa} - E_{pc} | = 0.059/n$$

### 1.5.8. Ftalosiyanın Kullanım Alanları

İlk zamanlarda sadece boyar madde olarak bilinen ftalosiyaninler, son yıllarda sanayinin birçok dalında ve özellikle tıpta çok değişik alanlarda kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarını özetleyecek olursak;

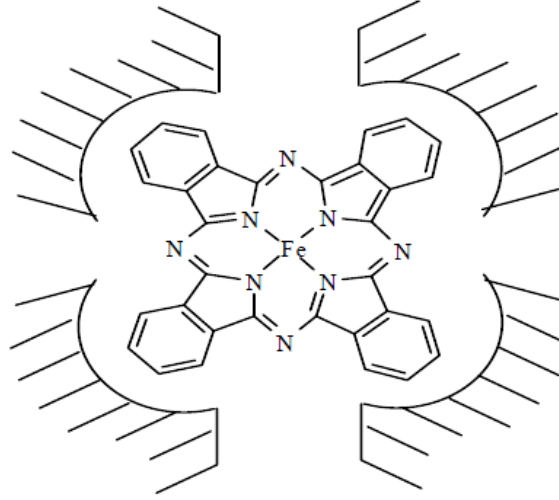
- 1- CuPc, CoPc ve fotodinamik aktiviteye sahip ZnPc, gibi türler kimyasal sensörlerde duyarlı algılayıcı elementler olarak, MgPc ince filmleri yüksek duyarlıklı gaz sensörlerinde, özellikle iki ve üç katlı ftalosiyaninler de voltametrik algılayıcılar olarak kullanılmaktadır
- 2- Elektrokromik görüntüleme aygıtları olarak,
- 3- Kanser tedavisi ve diğer tıbbi uygulamalar için fotodinamik maddeler (ışığa karşı duyarlı) olarak, ftalosiyanin türevleri kullanılmaktadır. Penga ve arkadaşları tarafından sentezlenen ve patent alınan 1,10-di-sülfonato-18,26-di-ftalimidometil ftalosiyanin çinko-di-potasyum tuzunun (Şekil 1.31.) S<sub>180</sub> kanser türüne karşı farelerde yapılan ilaç testi denemelerinden %90 oranında hastalıklı bölgeyi iyileştirdiği görülmüştür.



Şekil 1.31. 1,10-di-sülfonato-18,26-di-ftalimidometil ftalosiyanin çinko-dipotasyum tuzunun yapısı



- 4- Optik bilgisayar okuma-yazma disklerin uygulamalarında,
- 5- Sülfür atıklarının kontrolü için katalizör olarak, sülfür heterohalkalarının parçalanmaları için kullanılan katı fotokatalizörler olarak silika üzerine destekli ya da zeolit içine hapsedilmiş demir ftalosiyanın aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 1.32. Demir (II) ftalosiyanın

- 6- Yakıt hücreleri ( $H_2$  ve  $O_2$  ile çalışan elektrik akımı veren cihaz) uygulamaları için elektrokatalizde,
- 7- Enerji üretimi için fotovoltmik hücre elementleri olarak, bu amaç için fotoelektrokimyasal özelliklere sahip ZnPc türleri kullanılmaktadır.
- 8- Moleküler metallerde ve iletken polimerlerde,
- 9- Yarı iletken malzemelerin hazırlanmasında,
- 10- Sıvı kristalleri ve langmuir filmleri hazırlanmasında kullanılmaktadır [83, 84]

Bu amaçlar için, yılda 500.000 tondan fazla monomerik ftalosiyaninler kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda ftalosiyaninlerin üstünlükleri;

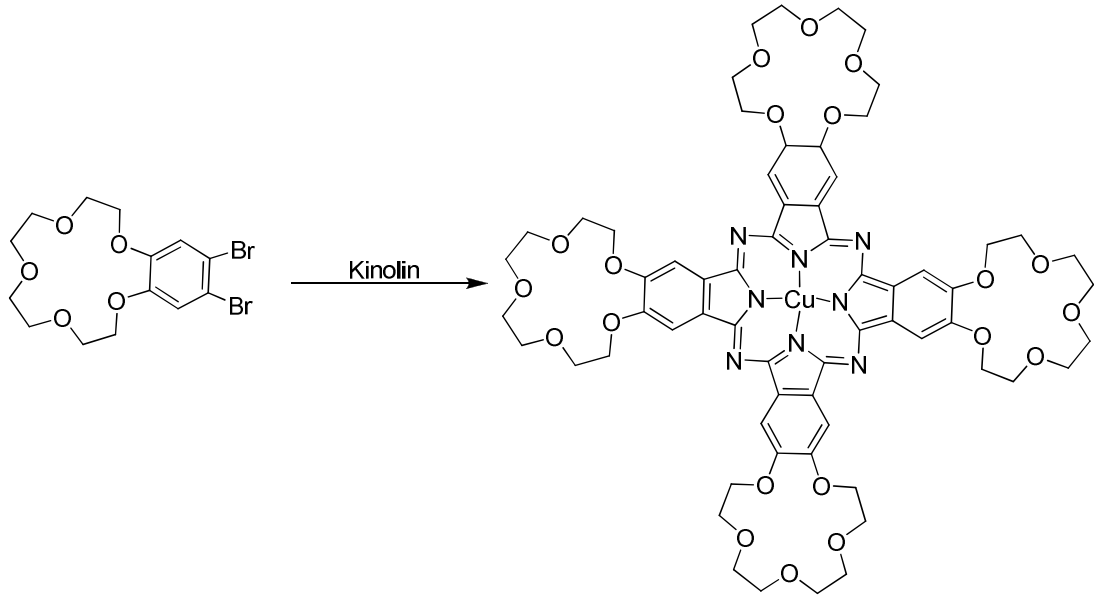
- termal ve kimyasal kararlılıklarına,
- yoğun renklerine,
- redoks özelliklerine,
- katalitik, elektronik ve optik özelliklerine,
- zehirleyici olmamalarına, bağlıdır.

Yine son yıllarda, ftalosiyanın kimyasının temel akademik araştırmalarının sayısı artmaktadır. Bu alışmalar;

- Yeni özünebilir türlerin sentezi,
- Asimetrik ftalosiyaninler,
- Polinükleer, köprölü, polimerik ve dendritik türlerin sentezi üzerine yeni yaklaşımların geliştirilmesi,
- Ftalosiyaninlerin elektronik yapısı ve redoks özellikleri,
- Elektro ve fotokatalitik reaktiviteleri, yönünde olmuştur.

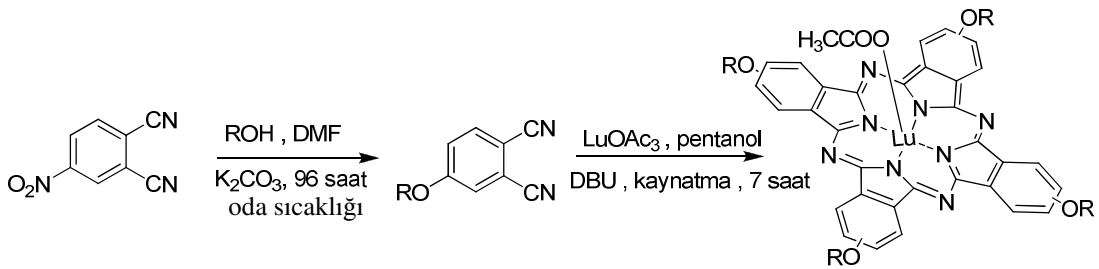
## 2. Önceki Çalışmalar

Makrosiklik taç eterleri ftalosiyanimlerle birleştirerek ilk örneklerinin verilmesi Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından 1986 yılında yapılmıştı [85]. Çözünebilir taç eter bağlı bakır(II) ftalosiyanim bileşiği, 4,5-dibromobenzo-15-taç-5 ile CuCN'ün kinolin içerisinde 8 saat kaynatılması ile elde edilmiştir. O andan beri bu bileşik sınıfı üzerine artan bir ilgi olmuş ve günümüze kadar birçok özellikleri araştırılmış ve sentezleri olanca hızıyla sürmüştür.



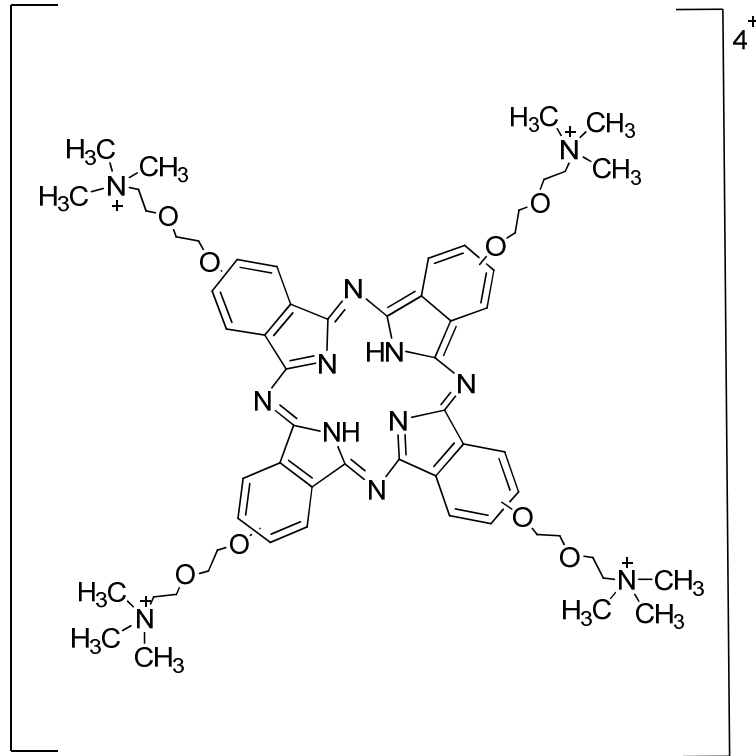
Şekil 2.1. Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezi gerçekleştirilen ilk taç eter bağlı ftalosiyanim

Şekil 2.2.'de Nyokong ve arkadaşları, 2-oksipridil ve fenoksi grup ile çevresel bağlanmış lutesyumun ftalosiyanim komplekslerinden iki tanesini geleneksel metotlar ile sentezlemiş ve spektroskopi teknikleri ile karakterize etmişlerdir [86].



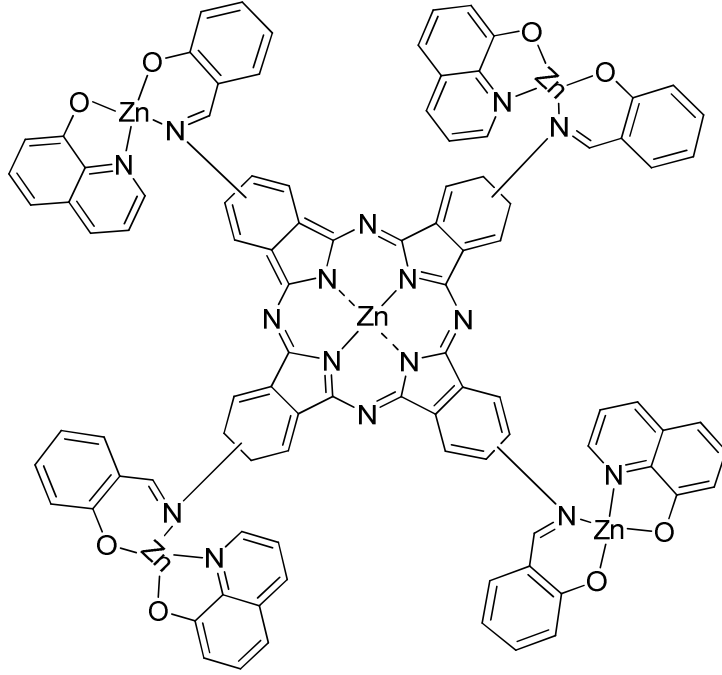
Şekil 2.2. Lutesyum (II) ftalosiyaniminin sentezi

Bıyıklıoğlu yaptığı çalışmada metalsiz, kobalt ve bakır ftalosiyanimler sentezlemiş ve karakterize etmiştir. Bu yeni ftalosiyanimleri metil iyodür ile tepkimeye sokarak suda çözünebilen ürünlere dönüştürmüştir. Bu ftalosiyanimlerin agregasyon özellikleri incelendiğinde metalloftalosiyanimlerin kloroform, THF ve DMSO'da, metalsiz ftalosiyaniminin ise sadece DMSO'da agregasyon gösterdiği belirlenmiştir [87].



şekil 2.3. Agregasyon özellikleri incelenen ftalosiyanim

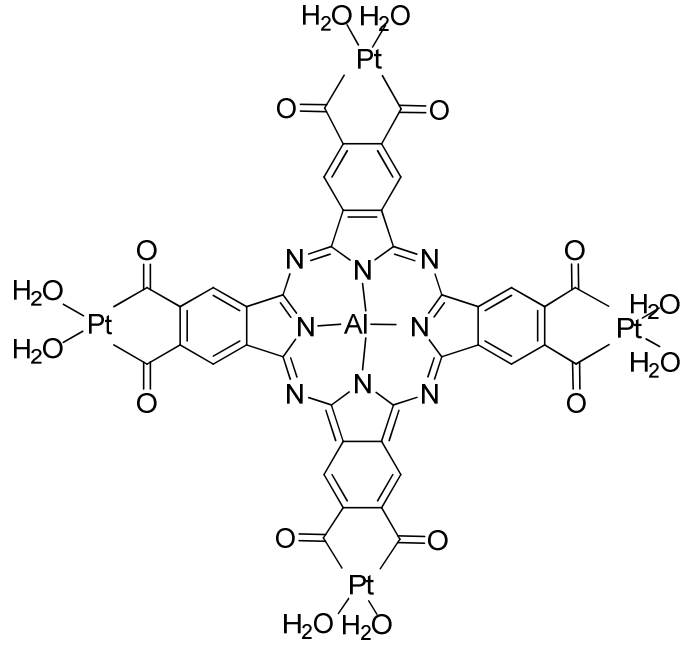
Gümrükçü ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, salisilaldehit ile tetramino ftalosiyaniminin kondenzasyonu ile makrosiklik çekirdeğe doğrudan bağlanmış dört salisildeniminin bağlı soy bir ftalosiyanim sentezlemiştir [88].



Şekil 2.4. Dört salideminin bağı çinko (II) ftalosiyanın

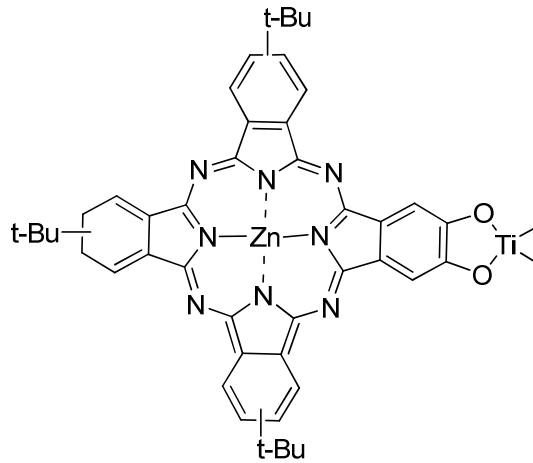
Dimetilsülfoksit, dimetilformamid ve tetrahidrofuran içinde bileşiklerin floresans ve floresans ömürlerinin genel eğilimleri belirlenmiştir. Çinko (II) ftalosiyanın ve çinko (II) kompleks modellerinin de fotofiziksel parametrelere çözücü etkisi çalışılmıştır. Çinko (II) ftalosiyanın bağı komplekslerin bu çözücüler içinde 1,4-benzekinin tarafından etkinliğinin bastırıldığı bulunmuştur [88].

Malinga ve arkadaşları platin ile bağı ftalosiyanın kompleksleri sentezleyip karakterize ederek, kemoterapi ve fotodinamik terapiye etkisini incelemişlerdir. Sentezlenen kompleksler; hidroksalüminyum trikis(diakuaplatinyum) oktakarboksiftalosiyanın  $\text{OHAIOCPc(Pt)}_3$ , hidroksalüminyum tetrakis (diakuaplatinyum) oktakarboksiftalosiyanın  $\text{OHAIOCPc(Pt)}_4$ . Platin ftalosiyanın kompleksinin uzun triplet ömür süresi  $\text{OHAIOCPc(Pt)}_3$  için 577  $\mu\text{s}$  ve  $\text{OHAIOCPc(Pt)}_4$  için 526  $\mu\text{s}$  bulunmuştur [89].



Şekil 2.5. OHAIOCPc(Pt)<sub>4</sub> kompleksi

Sarker ve arkadaşları yaptıkları çalışmada katehol bağlı gruplar ile modifiye edilmiş asimetrik çinko ftalosiyanın sentezini gerçekleştirmiştir. Bu sensorün boya duyarlı güneş pili hücrelerinde performansını incelemişler. Üretilen güneş pili hücresinde bulunan ftalosiyanın sensörün ışık-eletron çevirimi etkinliği  $\eta = \%0.92$  bulunmuştur. Bu değer boya sensörlü güneş pili hücresinde birkaç katehol boyadan beklenen değerden ( $\eta = \%0.7$ ) bağıl olarak daha yüksek olduğunu göstermiştir [90].



Şekil 2.6. Katehol bağlı çinko ftalosiyanın

### 3. Malzeme ve Yöntem

#### 3.1. Kullanılan Cihazlar

IR Spektrofotometresi	: Perkin-Elmer Spectrum 65FT-IR Spektrofotometresi
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 400MHz Spektrofotometresi
UV-Vis Spektrofotometresi	: PG-T80+ UV-Vis Spektrofotometresi
Kütle Spektrofotometresi	: Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS/MS ve Bruker Daltonics MALD-TOF
Elementel Analiz	: LECO 932 Elementel Analiz Cihazı
Analitik Terazı	: Denver Analitik Terazı
Erime Noktası cihazı	: Thermo Scientific 9200 Erime noktası
Elektrokimyasal Analiz Cihazı	: CHI 608D

#### 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada sentez için kullanılan kimyasal maddeler: Azot gazı, 4,5-dikloroftalik asit, asetik anhidrit, kuru  $\text{CaCl}_2$ , petrol eteri, dietil eter, etanol, metanol, tetrahidrofur, diklorometan, sodyum karbonat, sodyum sülfat, n-hekzan, aseton, N,N-dimetilformamid, silikajel, nötral alümina, çınko asetat, kobalt (II) asetat, DBU, kinolin, n-pentanol, fosfor pentaoksit, sodyum bikarbonat, preparatif TLC, potasyum bromür, %32'lik amonyum hidroksit, potasyum karbonat, tıyonül klorür, distile su, 2-aminotiyofenol, kloroform, kloroasetil klorür, etil asetat, asetonitril, 2-merkaptotileter, toluen .

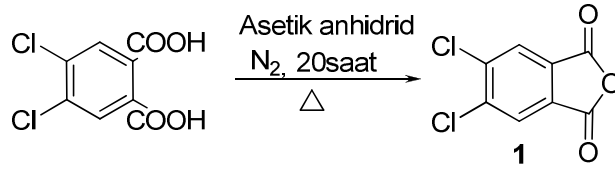
Kullanılan çözücüler standart yöntemle göre saflaştırılmıştır [91].

Elektrokimyasal ölçümler için 0,001 M  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ve 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  100 ml sulu çözeltisi ve 0,1 M  $\text{TBABF}_4$ 'ın 250 ml DMF içerisindeki çözeltisi hazırlanmıştır.

### 3.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

#### 3.3.1. 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion (1) Sentezi

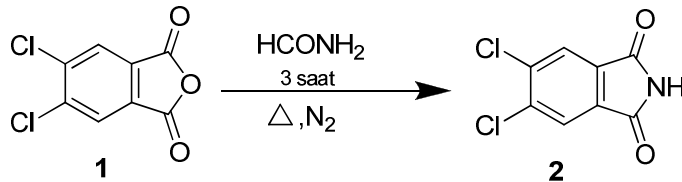
Tek boyunlu 250 ml'lik bir balona, 4,5-dikloroftalik asit (50 g, 0.212 mol) ve asetik anhidrit (116.6 ml) konuldu ve balonun ağzına geri soğutucu yerleştirildi. Geri soğutucunun üstüne kuru  $\text{CaCl}_2$  tüpü takıldı. Karışım, geri soğutucu altında karıştırılarak 20 saat dikkatlice kaynatıldı. Bu sürenin sonunda balon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan ürün süzüldü ve petrol eteri ile yıkandı. Ele geçen beyazımsı katı desikatörde vakumda altında  $\text{P}_2\text{O}_5$  yanında kurutuldu. Verim: 41 g (%90); e.n. 186-188 °C [32].



Şekil 3.1. (1) bileşiğinin elde ediliş tepkimesi

#### 3.3.2. 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion (2) Sentezi

Tek boyunlu 250 ml'lik bir balona, 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion (43 g, 0.198 mol) ve  $\text{HCONH}_2$  (59.82 ml) ilave edilerek 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda karışım oda sıcaklığına soğutularak süzüldü. Elde edilen katı su ile yıkandı ve vakumlu etüvde  $\text{P}_2\text{O}_5$  yanında kurutuldu. Verim: 42.5 g (%99); e.n.: 217 °C [32].

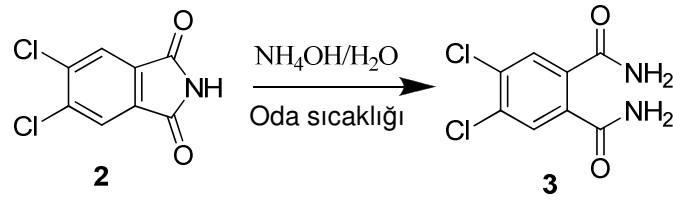


Şekil 3.2. (2) bileşiğinin elde ediliş tepkimesi



### 3.3.3. 5,6-Dikloro-1,2-benzendikarboksiamid (3) Sentezi

İki litrelik bir erlene, 5,6-dikloro-1H-izindol-1,3-(2H)-dion (42.5 g, 0.195 mol) ve %25'lik 582 ml NH<sub>3</sub> ilave edilerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda %32'lik 196 ml NH<sub>3</sub> ilave edilip 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan ürün süzüldü. Ele geçen katı, yıkama suyu nötral oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Elde edilen ürün vakumlu etüvde 60 °C'de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 38.08 g (%83); e.n.: 245-247 °C [32].



Şekil 3.3. (3) bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi

### 3.3.4. 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (4) Sentezi

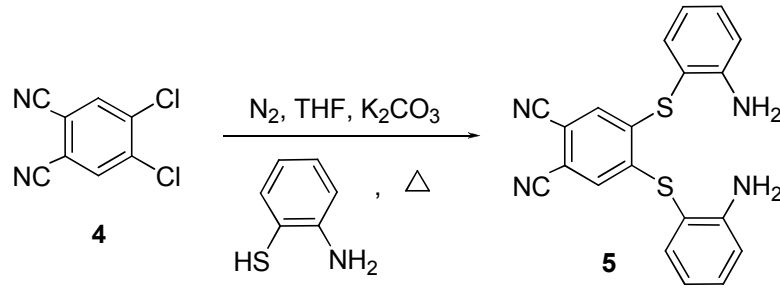
Çift cidarlı bir kriyostat hücresi 0 °C'ye soğutulmuş SOCl<sub>2</sub> (134.2 ml) ve 190.4 ml kuru DMF ilave edilerek azot gazı atmosferinde 2 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda 5,6-dikloro-1,2-benzendikarboksiamid (38.08 g, 0.163 mol) küçük kısımlar halinde 2 saatte ilave edildi. İlave tamamlandıktan sonra tepkime karışımı 0-5°C'de 5 saat ve daha sonra oda sıcaklığında azot gazı atmosferinde 24 saat karıştırıldı. Oluşan sarı renkli katı madde 1500 ml'lik bir erlene aktarılıp üzerine 700 g çok ince kırılmış buz ilave edilip buzlar eriyinceye kadar karıştırıldı. Süzülüp bol su ile yıkandı. Elde edilen madde metanolden iki kez kristallendirildi. Katı, vakumlu etüvde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 30 g (%93); e.n.: 180 °C [32].



Şekil 3.4. (4) bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi

### 3.3.5. 4,5-Bis(2'-aminofenilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen (5) Bileşiğinin Sentezi

2-aminotiyofenol (6,5 g; 51 mmol) bileşiği ile 4,5-dikloroftalonitril (5 g; 25,4 mmol) bileşiği iki boyunlu bir balonda 600 ml kuru THF içerisinde çözüldü. 20 dakika etkili bir şekilde karıştırıldıktan sonra  $K_2CO_3$  (28 g; 203 mmol) tepkime ortamına yaklaşık 30 dakika boyunca belirli aralıklarla ilave edildi. Tepkime kaynama sıcaklığında ve azot atmosferinde 24 saat tutulduktan sonra su ilave edilerek anorganik kalıntıların ayrılması sağlandı. Sulu faz kloroform ile ekstrakte edildikten sonra organik fazlar sulu  $Na_2CO_3$  ile yıkandı. Kloroform fazının  $Na_2SO_4$  üzerinden kurutulması ve kuruluğa kadar buharlaştırılması sonucu 4,5-bis(2'-aminofenilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen (5) bileşiği elde edildi. Elde edilen (5) bileşiği toluenden tekrar kristallendirilerek saflaştırıldı [92]. Verim: 6,68 g (%70).



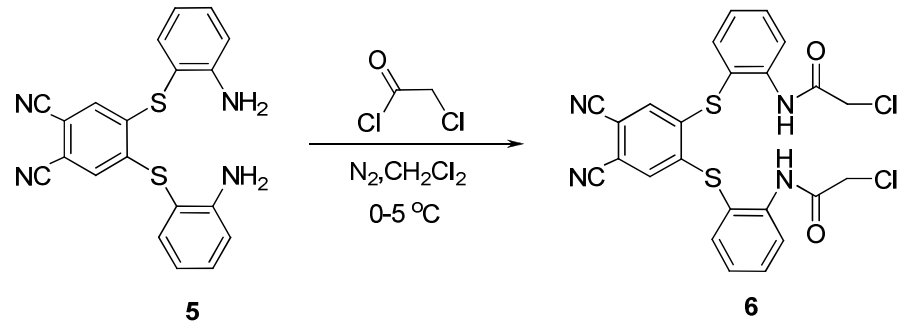
Şekil 3.5. (5) bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi

## 3.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

### 3.4.1. 2-Kloro-N-(2-{2-[2-(2-kloroasetilamino)-fenilsulfanil]-4,5-disiyanofenilsulfanil}-fenil)-asetamid (6) Bileşiğinin Sentezi

İki boyunlu 500 ml'lik bir balona, 4,5-bis(2'-aminofenilsulfaniletoksi)-4,5-disiyanobenzen (5) (4,61 g, 12,32 mmol) ve 260 ml  $CH_2Cl_2$  konularak azot atmosferinde sistem azot gazı ile doyuruldu. Bu içerik 0-5 °C'ye soğutuldu ve kloroasetil klorür'ün (4,176 g, 36,97 mmol) 65 ml  $CH_2Cl_2$  çözeltisi, bir damlatma hunisi yardımıyla azot atmosferi altında karışmakta olan bu çözeltiye 1.5 saati aşkın

bir sürede ilave edildi. İlaveden sonra oda sıcaklığında 1 gece karışmaya bırakıldı. Tepkime içeriği ince tabaka kromatografisi ile [hekzan/etil asetat (6:4)] takip edildi. Bu süre sonunda, içeriği nötralleştirmek için doymuş NaHCO<sub>3</sub> eklendi. Karışım bir ayırma hunisine alındı. Organik faz ayrılarak iki kez 100'er ml'lik doymuş NaHCO<sub>3</sub> ve iki kez de 100 ml su ile yıkandı. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Kurutucuyu uzaklaştırmak için organik faz mavi banttardan süzülür ve süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan beyaz katı süzülerek alkol ve eter ile yıkandı, asetonitrilden tekrar kristallendirilen bileşik desikatörde vakum altında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 5,65 g (% 87); e.n. 221-222 °C.



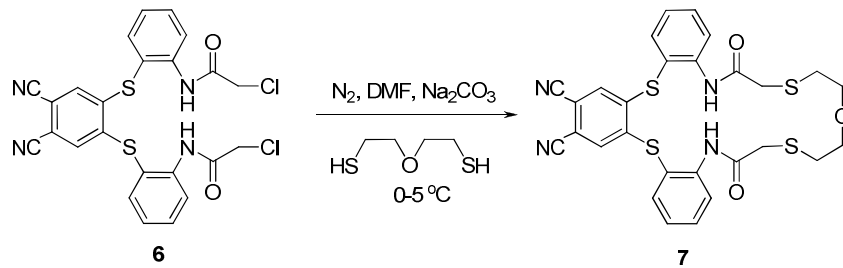
Şekil 3.6. (6) bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi

Çizelge 3.1. (6) bileşiğin analiz verileri

Elementel Analiz	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	C: 54.65; H: 3.06; N: 10.62;
Bulunan (%)	C: 53.89, H: 2.99, N: 10.55,
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	3336 (NH), 3080 (CH <sub>Ar</sub> ), 2230 (C≡N), 1697 (C=O), 1584, 1565, 1525, 1437, 1348, 1304, 1219, 1161, 1105, 1035, 918, 757, 632, 528, 501
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	9.27 (s, 2H, NH), 8.65 (d, 2H, ArH), 7.70-7.66 (m, 4H, ArH), 7.38 (t, 2H, ArH), 6.92 (s, 2H, ArH), 4.21 (s, 4H, O=CCH <sub>2</sub> Cl).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	163.80, 141.75, 139.38, 137.21, 133.36, 129.48, 126.46, 121.61, 116.14, 114.79, 113,16, 43.26.
MS (m/z)	527.35 [M+H] <sup>+</sup> , 549.31 [M+Na] <sup>+</sup>

**3.4.2. 6, 16- diokso - 5, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 17 - dekahidrotribenzo [h,k,n] [1,4,10,13,19,7,16] oksatetratiyadiazasiklohenkosin-24,25-dikarbonitril (7) Bileşiminin Sentezi**

İki boyunlu 100 ml'lik bir balona, kuru Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,08 g, 0,19 mmol), 25 ml kuru DMF ve 2-merkaptotetiler (0,026 g, 0,19 mmol) konularak 0-5 °C'ye soğutuldu ve azot atmosferi altında karıştırılmaya başlandı. (6) bileşiminin (0,1 g, 0,19 mmol) 25 ml kuru DMF içerisindeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 0-5 °C'de ve azot atmosferi altında karışmakta olan tepkime karışımına 1,5 saatte damlatıldı. Damlatma tamamlandıktan sonra tepkimenin ilerleyişi ince tabaka kromatografisi yöntemiyle [hekzan:etil asetat (6/4)] ile takip edildi. 0-5 °C'de 10 saat karıştırılan içeriğin yapılan TLC kontrolünde başlangıç bileşiklerinin bittiği gözlemlendi. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve DMF süzuntüsü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan kalıntıya su ilave edilerek kalan inorganik kalıntıların çözünmesi sağlandı ve su fazı CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı sırasıyla % 5'lik 2x15 ml Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 2x15 ml saf su ile yıkandı. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Kurutucuyu uzaklaştırmak için organik faz mavi banttı süzüldü ve süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalan sarı yağimsı ham ürün silikajel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Flash kolon kromatografisi [hekzan:etil asetat (6/4)] yapıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen açık sarı renkli katı ürün desikatörde vakum altında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 0,057 g (% 51); e.n.: 213-215°C.



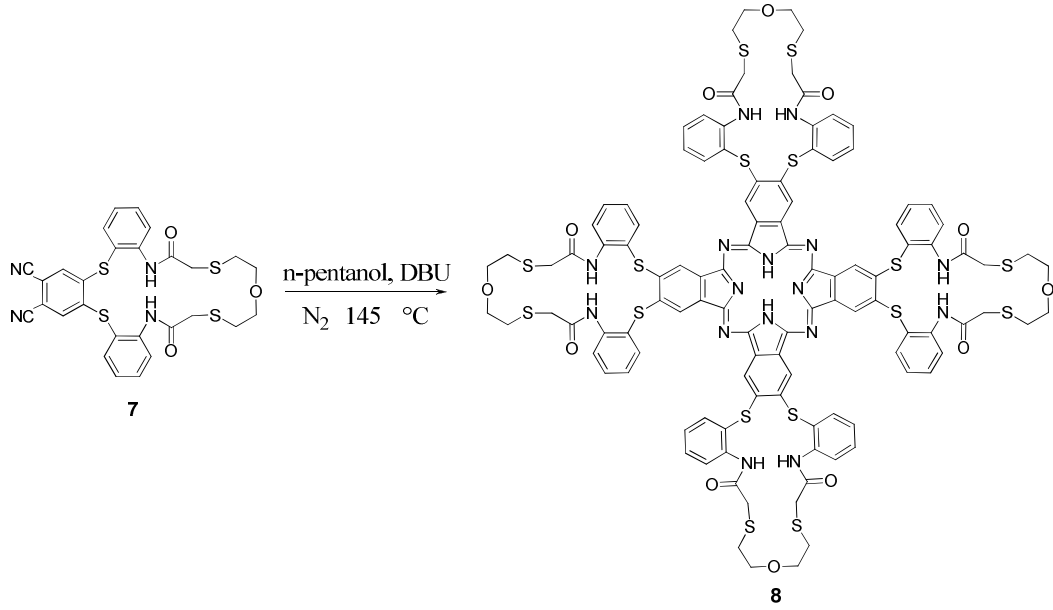
Şekil 3.7. (7) bileşiminin elde edilmiş tepkimesi

Çizelge 3.2. (7) bileşiğinin analiz verileri

Elementel Analiz	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
Hesaplanan (%)	C:56.73; H:4.08; N:9.45;
Bulunan (%)	C: 56.42, H: 4.13, N:9.40
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	3251 (NH), 3067 (CH <sub>Ar</sub> ), 2919, 2860 (CH <sub>3</sub> ), 2227 (C≡N), 1691 (C=O), 1577, 1455, 1435, 1346, 1295, 1103, 1033, 917, 763, 667, 529.
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	9.68 (s, 2H, NH), 8.73 (d, 2H, ArH), 7.69 (t, 2H, ArH), 7.61 (d, 2H, ArH), 7.33 (t, 2H, ArH), 6.87 (s, 2H, ArH), 3.80 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ), 3.52 (s, 4H, O=CCH <sub>2</sub> Cl), 2.80 (t, 4H, SCH <sub>2</sub> ).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	167.22, 142.16, 140.60, 137.14, 133.39, 128.99, 126.06, 121.58, 115.31, 114.89, 112.79, 71.19, 38.15, 33.10
MS (m/z)	593.47 [M+H] <sup>+</sup> , 615.49 [M+Na] <sup>+</sup> ,

### 3.4.3. Metalsiz Ftalosiyenin (8) Bileşiğinin Sentezi (H<sub>2</sub>Pc)

Bir Schlenk tüpüne, 6,16-diokso-5,6,7,9,10,12,13,15,16,17-dekahidrotribenzo [h,k,n] [1,4,10,13,19,7,16] oksatetrayadiazasiklohenikosin-24,25-dikarbonitril (7) bileşiği (0.4 g, 0.674 mmol), 3-4 damla DBU ve 1.5 ml kuru n-pentanol konularak sistemden azot gazı geçirildi. Tepkime içeriği bir yağ banyosunda, azot atmosferi altında 140 °C'de 24 saat karıştırılarak ısıtıldı. Bu süre sonunda tepkime içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Tepkime içeriği 10 ml etanol ile seyreltildi. Çöken ham ürün süzüldü, etanol ve dietil eter ile yıkandı. Kalan ham ürün silikajel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Flash kolon kromatografisi çözücü sistemi diklorometan/metanol'ün farklı bileşimleri kullanılarak [(99/1)-(70/30)] yapıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen koyu mavi katı ürün desikatörde vakum altında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 0,085 g (%21); e.n. > 300 °C.



Şekil 3.8. (8) bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi

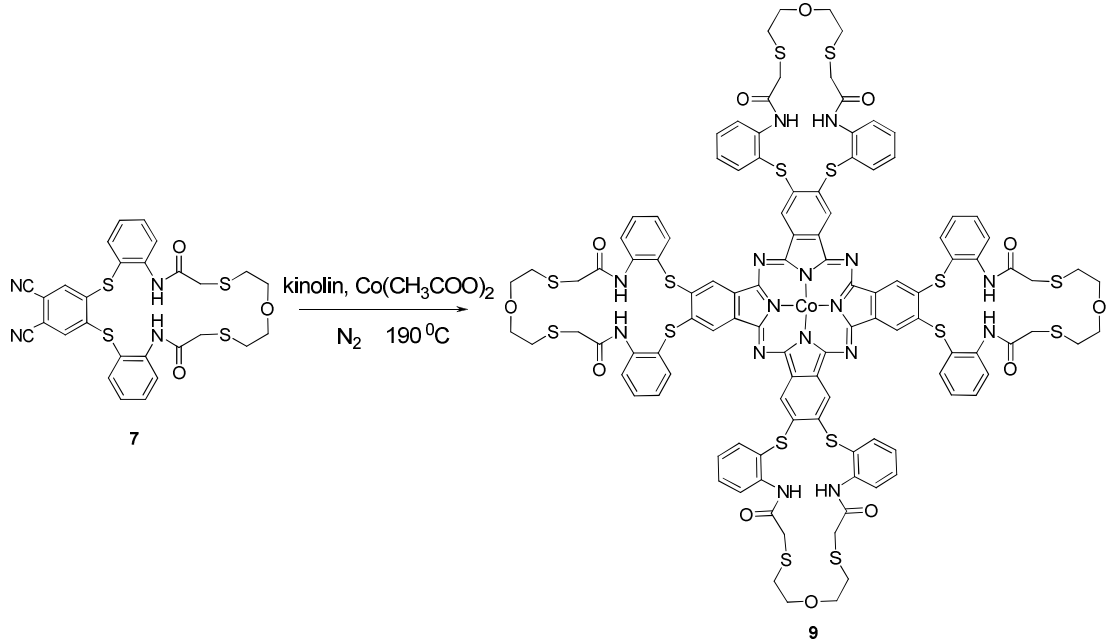
Çizelge 3.3. (8) bileşiğinin analiz verileri

Elementel Analiz	$C_{112}H_{98}N_{16}O_{12}S_{16}$
Hesaplanan (%)	C, 56.68; H, 4.16; N, 9.44
Bulunan (%)	C, 56.42; H, 4.21; N, 8.92
IR (KBr tablet), ( $cm^{-1}$ )	3386 (NH), 3290(NH), 3051 ( $CH_{Ar}$ ), 2918 ( $CH_3$ ), 1658 (C=O), 1607, 1576, 1508, 1473, 1439, 1379, 1304, 1262, 1107, 1025, 877, 740, 677.
$^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ), ( $\delta$ :ppm)	9.92 (s, 8H, NH), 9.07 (m, 8H, ArH), 7.39-6.85 (m, 32H, ArH), 3.54 (t, 16H, $OCH_2$ ), 3.45 (s, 16H, $O=C-CH_2$ ), 2.89-2.74 (m, 16H, $SCH_2$ ), -3,28 (s, 2H, NH).
MS (m/z)	2371 $[M+H]^+$
UV-Vis (DMF) $\lambda_{max}$ (log $\epsilon$ ) (nm)	743 (5.06), 364 (5.21), 324 (5.23)

#### 3.4.4. Kobalt Ftalosiyenin (9) Bileşiğinin Sentezi (CoPc)

Bir Schlenk tüpüne, 6, 16 - diokso - 5, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 17-dekahidrotribenzo [h,k,n] [1,4,10,13,19,7,16] oksatetrayadiazasiklohenkosin-24, 25-dikarbonitril (7) bileşiği (0.3 g, 0.506 mmol), susuz  $Co(CH_3COO)_2$  (0.02 g, 0.112

mmol) ve 1.5 ml kuru kinolin konularak sistem azot gazı ile doyuruldu ve içerisinde azot gazı geçirildi. Tepkime içeriği bir yağ banyosu içerisinde, 190 °C’de ve azot atmosferi altında 7 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda tepkime içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Yeşil renkli tepkime içeriği 10 ml etanol ile seyreltildi. Çöken ham ürün süzülde, etanol ile geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı, süzülde. Flash silikajel kolon kromatografisi CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH çözücü sisteminin farklı bileşimleri kullanılarak [(99/1)-(70/30)] yapıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil katı ürün desikatörde vakum altında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Verim: 0,197 g (%65,6); e.n. > 300 °C.



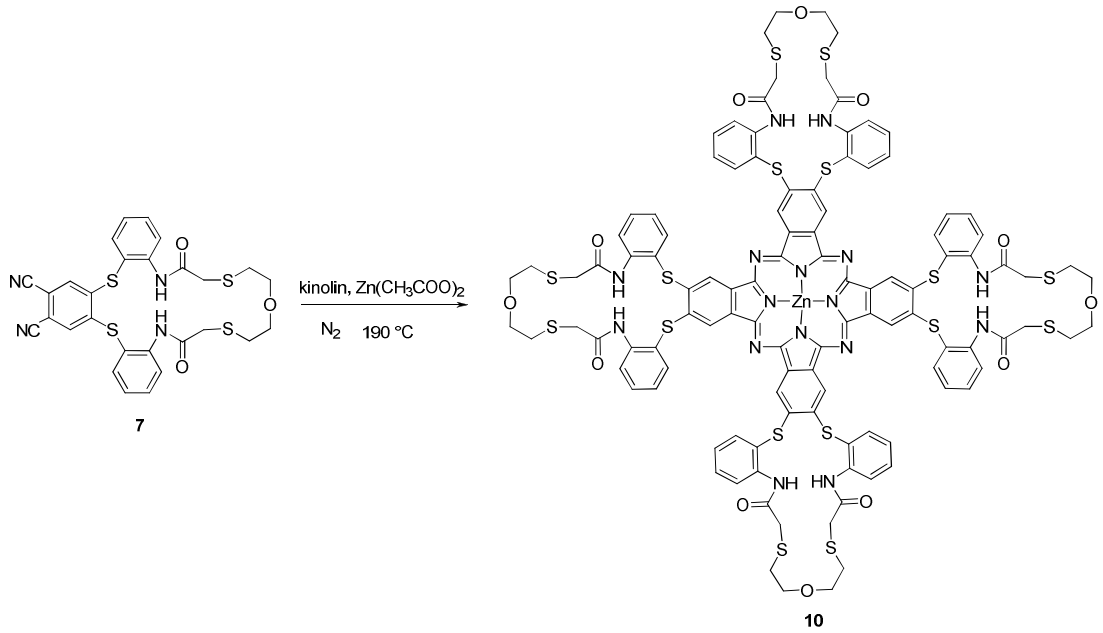
Şekil 3.9. (9) bileşiğinin elde edilış tepkimesi

Çizelge 3.4. (9) bileşiğinin analiz verileri

Elementel Analiz	C <sub>112</sub> H <sub>96</sub> N <sub>16</sub> O <sub>12</sub> S <sub>16</sub> Co
Hesaplanan (%)	C, 55.36; H, 3.98; N, 9.22
Bulunan (%)	C, 54.91; H, 3.41; N, 8.62
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	3292(NH), 3058 (CH <sub>Ar</sub> ), 2918 (CH <sub>3</sub> ), 2865, 1683 (C=O), 1578, 1514, 1435, 1408, 1379, 1297, 1115, 958, 755.
MS (m/z)	2428 [M+H] <sup>+</sup> , 2522 [M+4Na] <sup>+</sup>
UV-Vis (DMF) λ <sub>max</sub> (logε) (nm)	694 (5.17), 629 (4.70), 338 (5.17)

### 3.4.5. Çinko Ftalosiyenin (10) Bileşiğinin Sentezi (ZnPc)

Bir Schlenk tüpüne, 6,16 - diokso - 5,6,7,9,10,12,13,15,16,17-dekahidrotribenzo[h,k,n] [1,4,10,13,19,7,16] oksatetratyadiazasiklohenikosin-24,25-dikarbonitril (**7**) bileşiği (0.3 g, 0.506 mmol) kullanıldı. Susuz  $Zn(CH_3COO)_2$  (0.02 g, 0.112 mmol) ve 1.5 ml kuru kinolin konularak sistem azot gazı ile doyuruldu ve içerisinden azot gazı geçirildi. Tepkime içeriği bir yağ banyosu içerisinde, 190 °C'de ve azot atmosferi altında 7 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda tepkime içeriği oda sıcaklığına soğutuldu. Yeşil renkli içeriği 10 ml etanol ile seyreltildi. Çöken ham ürün süzüldü, etanol ile geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı, süzüldü. Flash silikajel kolon kromatografisi diklorometan/metanol çözücü sisteminin farklı bileşimleri kullanılarak [(99/1)-(70/30)] yapıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen koyu yeşil katı ürün desikatörde vakum altında  $P_2O_5$  yanında kurutuldu. Verim: 0,138 g (%46); e.n. > 300 °C.



Şekil 3.10. (**10**) bileşiğinin elde edilmiş tepkimesi



Çizelge 3.5. (10) bileşiğinin analiz verileri

Elementel Analiz	C <sub>112</sub> H <sub>96</sub> N <sub>16</sub> O <sub>12</sub> S <sub>16</sub> Zn
Hesaplanan (%)	C, 55.21; H, 3.97; N, 9.20;
Bulunan (%)	C, 55.90; H, 4.40; N, 8.40
IR (KBr tablet), (cm <sup>-1</sup> )	3280 (NH), 3055 (CH <sub>Ar</sub> ), 2914 (CH <sub>3</sub> ), 285, 1680 (C=O), 1578, 1512, 1434, 1400, 1370, 1297, 1109, 938, 755.
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO- d <sub>6</sub> ), (δ:ppm)	10.07 (s, 8H, NH), 8.68 (m, 8H, ArH), 8.06-6.89 (m, 32H, ArH), 3.64 (t, 16H, OCH <sub>2</sub> ), 3.48 (s, 16H, O=C-CH <sub>2</sub> ), 2.82 (m, 16H, SCH <sub>2</sub> ),
MS (m/z)	2433 [M+H] <sup>+</sup> , 2455 [M+Na] <sup>+</sup>
UV-Vis (DMF) λ <sub>max</sub> (logε) (nm)	711 (5.44), 637 (4.80), 372 (5.15)

### 3.5. Elektrokimyasal Ölçümler

Sentezlenen ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak kullanılan grafit elektrotlar, grafit çubuktan 5 cm uzunluğunda kesilerek bir tarafından delinip bakır telle iletkenliği sağlandıktan sonra polyester kaplanarak hazırlanmıştır. Yüzey alanı 0.283 cm<sup>2</sup> dir. Karşı elektrot olarak yüzey alanı 1 cm<sup>2</sup> olan platin elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot olarak ise Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> elektrot kullanılmıştır. Her bir ölçümden önce grafit elektrotun yüzeyi 1200 gritlik zımpara kağıdı ile temizlenmiş ve DMF ile yüzeyi yıkanmıştır. Ölçümler sırasında destek elektrolit olarak DMF içerisinde çözülmüş tetra butil amonyum tetrafloroborat (TBABF<sub>4</sub>) kullanılmıştır. Daha sonra (8), (9), (10) bileşiklerinin, 5x10<sup>-4</sup> M derişimdeki çözeltileri destek elektrolit içerisinde hazırlanmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerden önce çözelti içinden N<sub>2</sub> gazı geçirilmek suretiyle, çözülmüş oksijen ortamdan uzaklaştırılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında, farklı tarama hızlarında (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 mV/s ), dönüşümlü voltametri tekniğiyle yapılmıştır.

#### 4. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 5 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, kütle ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklere ait UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak DMF, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözücüsü kullanılmıştır. Spektrumda ortaya çıkan değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen logε değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Ayrıca elementel analizleri yapılan yeni bileşiklerin yapıları, LC-MS/MS ve MALDİ-TOF tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir. Sentezleri gerçekleştirilen metalsiz ve metalloftalosiyenin bileşiklerinin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri ve üç elektrot tekniği kullanılarak yapılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, kütle, elektrokimyasal ölçüm verilerini gösterir tablolar ve UV-Vis spektral değerleri ile spektrumları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\max}$ (logε)	
	Q Bandı	B Bandı
(8)	743 (5.06)	364 (5.21), 324 (5.23)
(9)	694 (5.17), 629 (4.70)	338 (5.17)
(10)	711 (5.44), 637 (4.80)	372 (5.15)

Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum değerleri (m/z)

Bileşik	Molekül Kütlesi (g/mol)	Spektrum Değerleri
(6)	526.01	527.35 [M+H] <sup>+</sup> , 549.31 [M+Na] <sup>+</sup>
(7)	592.78	593.47 [M+H] <sup>+</sup> , 615.49 [M+Na] <sup>+</sup> ,
(8)	2370.31	2371 [M+H] <sup>+</sup>
(9)	2427.33	2428 [M+H] <sup>+</sup> , 2522 [M+4Na] <sup>+</sup>
(10)	2432.22	2433 [M+H] <sup>+</sup> , 2455 [M+Na] <sup>+</sup>

Çizelge 4.3. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz ve fiziksel değerleri

Bileşik	Renk	e.n. (°C)	Verim (%)	Hesaplanan (Bulunan Elementel Analiz Sonuçları) (%)				
				C	H	N	Co	Zn
(6)	beyaz	221	87	54.65 (53.89)	3.06 (2.99)	10.62 (10.55)	-	-
(7)	sarı	213 - 215	51	56.73 (56.42)	4.08 (4.13)	9.45 (9.40)	-	-
(8)	koyu mavi	> 300	21	56.42 (56.68)	4.21 (4.16)	8.92 (9.44)	-	-
(9)	koyu yeşil	> 300	65,6	54.91 (55.36)	3.41 (3.98)	8.62 (9.22)	-	-
(10)	koyu yeşil	> 300	46	55.21 (55.90)	3.97 (4.40)	9.20 (8.40)	-	-

Çizelge 4.4. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR değerleri (cm<sup>-1</sup>)

<b>Bileşik</b>	<b>N-H</b>	<b>Ar-H</b>	<b>C≡N</b>	<b>C=O</b>	<b>C-O</b>	<b>C-H</b>
<b>(6)</b>	3336	3080	2230	1697		
<b>(7)</b>	3251	3067	2227	1691	1295	2919,2860
<b>(8)</b>	3386,3290	3051		1658	1262	2918
<b>(9)</b>	3292	3058		2865,1683	1297	2918
<b>(10)</b>	3280	3055		285,1680	1297	2914

Çizelge 4.5. Sentezlenen bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum değerleri ( $\delta$ =ppm)

Bileşik	Ar-H	NH-C=O	O=CCH <sub>2</sub>	O-CH <sub>2</sub>	NH-	S-CH <sub>2</sub>
(6)	8.65 (d, 2H, ArH), 7.70-7.66 (m, 4H, ArH), 7.38 (t, 2H, ArH), 6.92 (s, 2H, ArH)	9.27	4.21 (s, 4H, O=CCH <sub>2</sub> Cl).			
(7)	8.73 (d, 2H, ArH), 7.69 (t, 2H, ArH), 7.61 (d, 2H, ArH), 7.33 (t, 2H, ArH), 6.87 (s, 2H, ArH),	9.68	3.52 (s, 4H, O=CCH <sub>2</sub> Cl),	3.80 (t, 4H, OCH <sub>2</sub> ),		2.80 (t, 4H, SCH <sub>2</sub> ).
(8)	9.07 (m, 8H, ArH), 7.39-6.85 (m, 32H, ArH),	9.92 (s, 8H, NH),	3.45 (s, 6H, O=C-CH <sub>2</sub> )	3.54 (t, 16H, OCH <sub>2</sub> ),	-3.28 (s, 2H, NH)	2.89-2.74 (m, 16H, SCH <sub>2</sub> ),
(10)	8.68 (m, 8H, ArH), 8.06-6.89 (m, 32H, ArH),	10.07 (s, 8H, NH),	3.48 (s, 16H, O=C-CH <sub>2</sub> ),	3.64 (t, 16H, OCH <sub>2</sub> ),		2.82 (m, 16H, SCH <sub>2</sub> ),

(1),(2),(3),(4) [32] ve (5) bileşikleri [92] literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi. 4,5-Bis(2'-aminofenilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen bileşiğinin (5), 2.5 ekivalent kloroasetil klorür ile 0-5 °C diklorometan içinde ve azot atmosferi altındaki tepkimesi, 2- kloro – N - (2 - {2 - [2 - (2 - kloroasetilamino) - fenilsulfanil] -4,5-disiyano-fenilsulfanil}-fenil)-asetamid (6) bileşiğinin %87 verimle elde edilmesini sağlamıştır. Başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 6 ve Çizelge 4.4.) var olan –NH<sub>2</sub> grubu gerilim titreşimleri, amid grubunun yapıya katılmasından sonra kaybolmuştur. Kaybolan bu grup yerine, yapıya katılan amid grubunun C=O ve –NH gruplarına ait gerilim titreşimlerinin sırasıyla 1697 ve 3336 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkması tepkimenin gerçekleştiğini göstermektedir. (6) Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda (Ek Şekil 13 ve Çizelge 4.5.) δ = 4.21 ppm'de ortaya çıkan tekli sinyal, başlangıç bileşiğindeki –NH<sub>2</sub> fonksiyonel grubuna kloroasetil klorürün katılmasıyla meydana gelen yeni yapıda C=O ve Cl gruplarının arasında kalan metilen protonlarına karşılık gelmektedir. Katılma sonrası meydana gelen sekonder amin protonlarının tekli yarılma olarak δ = 9.27 ppm'de gözlenmesi önerilen yapının doğruluğuna işaret etmektedir. Önerilen yapıya ait <sup>1</sup>H NMR spektrumunda aromatik protonlara ait olan diğer sinyaller δ = 8.65 (d, 2H, ArH), 7.70-7.66 (m, 4H, ArH), 7.38 (t, 2H, ArH), 6.92 (s, 2H, ArH) ppm olarak gözlenmiştir. (6) Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda (Ek Şekil 11), C=O grubundaki karbona ait rezonans δ = 163.80 ppm'de gözlenmiştir. Yapıdaki, Cl-CH<sub>2</sub> karbon rezonansı, δ = 43.26 ppm'de gözlenmiştir. (6) bileşiğinin oluşumu, LC-MS/MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda (Ek Şekil 17 ve Çizelge 4.2.) karakteristik moleküler iyon sinyallerinin m/z = 527.35 [M+H]<sup>+</sup> ve 549.31 [M+Na]<sup>+</sup> varlığı ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum (6) bileşiği için önerilen yapıyı desteklemektedir. Literatürde de Crab tipi, α-kloro-bisamidlerin sentezinde benzer sonuçlar elde edilmiştir [93,94].

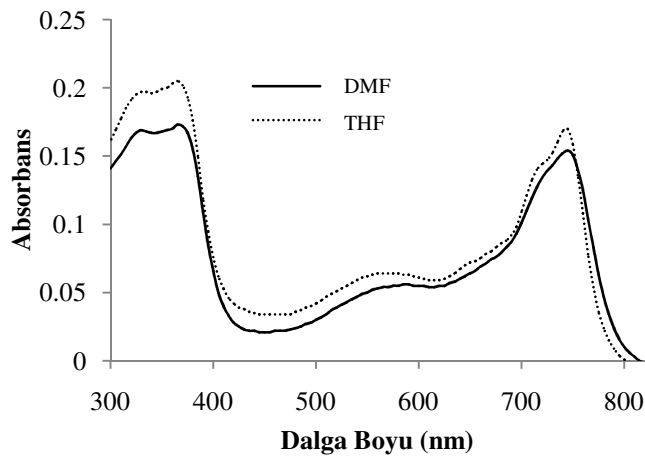
6,16-diokso-5,6,7,9,10,12,13,15,16,17-dekahidrotribenzo [h,k,n] [1,4,10,13,19,7,16] oksatetratiyadiaza siklohenikosin - 24, 25 - dikarbonitril (7) bileşiğinin sentezi, kuru Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, kuru DMF ve 2-merkaptotilelerin bir balon içerisinde 0-5 °C'de ve azot atmosferi altında karışıyor olan tepkime karışımına (6) bileşiğini içeren DMF

çözeltilisinin damlatma hunisinden damlatılmasıyla % 51'lik bir verimle elde edilmiştir. Bileşiğinin IR spektrumu (Ek Şekil 7 ve Çizelge 4.4.) dalga sayılarındaki küçük değişmeler hariç, (6) bileşiğinin IR spektrumu ile benzerlik göstermektedir. Makrosiklik bileşik (7) var olan, C=O ve -NH grupların ait gerilim titreşimleri sırasıyla 1691 cm<sup>-1</sup> ve 3251 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkması ve C≡N grubuna ait şiddetli gerilim titreşiminin 2227 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmesi beklenen yapı ile uyum içindedir. (7) bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda (Ek Şekil 14 ve Çizelge 4.5.), (6) bileşiğinin spektrumundan farklı olarak, yeni katılan SCH<sub>2</sub> ve OCH<sub>2</sub> protonlarına karşılık gelen sinyaller sırasıyla δ = 2.80 ve 3,80 ppm'de üçlü yarıma olarak gözlemlendi. Ayrıca (6) bileşiminde δ = 4.21 ppm'de gözlenen C=O ve Cl gruplarının arasında kalan metilen protonları, halka kapanmasından sonra δ = 3.52 ppm'e kaydığı gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan sekonder amin protonlarının tekli yarıma olarak δ = 9.68 ppm'de gözlenmesi önerilen yapının doğruluğuna işaret etmektedir. (7) Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda (Ek Şekil 12), C=O grubundaki karbona ait rezonans δ = 167.22 ppm'de gözlenmiştir. Yapıdaki O-CH<sub>2</sub> ve S-CH<sub>2</sub> karbon rezonansları, sırasıyla δ = 71.19, 38.15 ve 33.10 ppm'de gözlenmiştir. (7) bileşiğinin oluşumu, LC-MS/MS tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda (Ek Şekil 18 ve Çizelge 4.2.) karakteristik moleküler iyon sinyalinin m/z = 593.47 [M+H]<sup>+</sup> ve 615.49 [M+Na]<sup>+</sup> varlığı ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum (7) bileşiği için önerilen yapıyı desteklemektedir. Sonuçların halka kapanması reaksiyonlarının literatürde elde edilen sonuçlarıyla uyumlu olduğu gözlenmiştir [93,94].

6,16-diokso-5,6,7,9,10,12,13,15,16,17-dekahidrotribenzo[h,k,n] [1,4,10,13,19,7,16]-okstatetridiazasiklo henikosin-24,25-dikarbonitril (7) bileşiğinin, bir Schlenk tüpü içerisinde kuru 1-pentanol ve katalitik miktardaki DBU ile azot atmosferi altında 24 saat 140 °C'de karıştırılarak ısıtılması ile metalsiz ftalosiyanın bileşiği (8) elde edilmiştir. Ele geçen koyu mavi renkli ham ürün süzülüp, etanol ve dietil eter ile yıkanmıştır. Kalan ham ürün silikajel kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Flash silikajel kolon kromatografisi çözücü sistemi diklorometan/metanol'ün farklı bileşimleri kullanılarak [(99/1)-(70/30)] yapılmıştır. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırılmıştır. Ürün parlak koyu mavi renkte %21 verimle



elde edilmiştir. Başlangıç bileşiğinin (7) IR spektrumunda  $2230\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $\text{C}\equiv\text{N}$  grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin (8) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 8 ve Çizelge 4.4.) gözlenmemesi siklotetramerizasyon tepkimesi sonucu bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Ayrıca (8) bileşiğinin IR spektrumunda ftalosiyanın halkasının iç kavitesinde bulunan  $-\text{NH}$  grubuna ait gerilim titreşiminin  $3386\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi ve bunun yanında ftalosiyanine bağlı makrosiklik halka içerisindeki  $-\text{NH}$  grubuna ait gerilim titreşiminin  $3290\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi önerilen yapıyla uygunluk göstermektedir [93,94]. Bu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 15), metalsiz ftalosiyaninler için karakteristik olan ftalosiyanın çekirdeğindeki  $-\text{NH}$  protonlarına ait sinyal  $-3.28\text{ ppm}$ 'de gözlemlenmiştir [87]. Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin (8)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ile ftalonitril başlangıç bileşiğinin (7)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu arasında fazla fark olmamakla birlikte değerler şöyle sıralanabilir;  $9.92\text{ (s, 8H, NH)}$ ,  $9.07\text{ (m, 8H, ArH)}$ ,  $7.39\text{-}6.85\text{ (m, 32H, ArH)}$ ,  $3.54\text{ (t, 16H, OCH}_2\text{)}$ ,  $3.45\text{ (s, 16H, O=C-CH}_2\text{)}$ ,  $2.89\text{-}2.74\text{ (m, 16H, SCH}_2\text{)}$ ,  $-3.28\text{ (s, 2H, NH)}$ . Bu bileşiğin MALDİ-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 19 ve Çizelge 4.2.), moleküler iyon sinyalinin  $m/z = 2371\text{ [M+H]}^+$ 'de gözlenmiş olması önerilen yapıyı desteklemektedir. Metalsiz ftalosiyanınin (8) oda sıcaklığında DMF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda  $\pi\text{-}\pi^*$  geçişleri için;  $\lambda_{\text{max}} 743\text{ nm}$ 'de ve Soret bandı için;  $\lambda_{\text{max}} 364, 324\text{ nm}$ 'de soğurma bantları gözlenmiştir (Şekil 4.1. ve Çizelge 4.1.).

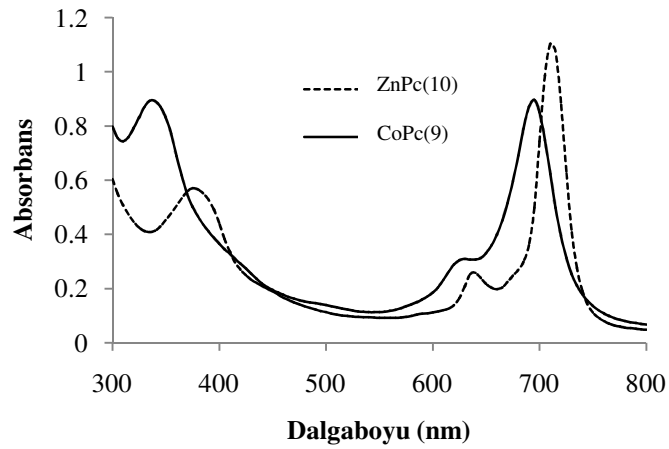


Şekil 4.1. Metalsiz ftalosiyanınin bileşiğinin (8) DMF ve THF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumu

Kobalt (II) ftalosiyenin bileşiği (9), bir Schlenk tüpü içerisine (7) bileşiği, susuz  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  ve kuru kinolin konularak  $190\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve azot atmosferi altında 7 saat karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Ele geçen ham ürün süzülüp, etanol ile sıcak ekstraksiyon yapılmıştır. Ham ürün flash silikajel kolon kromatografisi ile çözücü sistemi diklorometan/metanol'ün farklı bileşimleri kullanılarak [(99/1)-(70/30)] saflaştırılmıştır. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırılmıştır. Koyu yeşil renkli metalloftalosiyenin, etanol ve dietil eter ile yıkama sonucunda %65,6 verimle elde edilmiştir. Bu bileşiğin alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 9 ve Çizelge 4.4.)  $\text{C}\equiv\text{N}$  grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon tepkimesi sonucu istenilen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Ayrıca metalsiz analogunda ftalosiyenin halkasının iç kavitesinde bulunan  $-\text{NH}$  grubuna ait gerilim titreşiminin kaybolması ve makrosiklikte yer alan  $-\text{NH}$  ve  $\text{C}=\text{O}$  gruplarına ait titreşimlerin  $3292$  ve  $1683\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi yapıyla uyum içerisindedir. Kobalt (II) ftalosiyenin bileşiğinin (9) oda sıcaklığında DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.2.),  $\pi-\pi^*$  geçişlerine karşılık gelen Q bandı,  $\lambda_{\text{max}}$   $694\text{ nm}$ 'de şiddetli bir soğurma ve  $629\text{ nm}$ 'de zayıf bir omuz şeklinde soğurma bandı olarak gözlenmiştir. Kobalt (II) ftalosiyenin bileşiği (9) için gözlenen tekli Q bandı, bileşiğin simetrisinin  $D_{4h}$  olduğunu göstermektedir [21]. Kobalt (II) ftalosiyenin bileşiğinin (9) Soret bandına ait soğurma sinyalleri;  $\lambda_{\text{max}}$   $338\text{ nm}$ 'de gözlenmiştir. Kobalt (II) ftalosiyenin bileşiğinin (9) alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 20 ve Çizelge 4.2.)  $m/z = 2428\text{ [M+H]}^+$  ve  $2522\text{ [M+4Na]}^+$ 'de moleküler iyon sinyallerinin gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

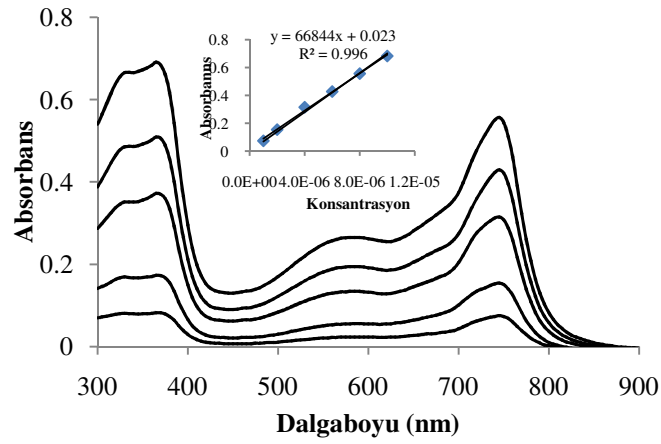
Çinko (II) ftalosiyenin bileşiği (10), bir Schlenk tüpü içerisine (7) bileşiği, susuz  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  ve kuru kinolin konularak  $190\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve azot atmosferi altında 7 saat karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Ele geçen ham ürün süzülüp, etanol ile sıcak ekstraksiyon yapılmıştır. Ham ürün flash silikajel kolon kromatografisi ile çözücü sistemi diklorometan/metanol'ün farklı bileşimleri kullanılarak [(99/1)-(70/30)] saflaştırılmıştır. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırılmıştır. Koyu yeşil renkli metalloftalosiyenin, etanol ve dietil eter ile

yıkama sonucunda %46 verimle elde edilmiştir. Bu bileşiğin alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 10 ve Çizelge 4.4.),  $C\equiv N$  grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin gözlenmemesi, siklotramerizasyon tepkimesi sonucu istenilen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Ayrıca metalsiz analogunda ftalosiyanın halkasının iç kavitesinde bulunan  $-NH$  grubuna ait gerilim titreşiminin  $3386\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiyor olması kaviteye çinko metalinin koordine olduğu göstermektedir. Makrosiklikteki  $-NH$  grubuna ait gerilim titreşimi  $3280\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bileşiğin alınan  $^1H$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 16);  $\delta = 10.07$  (s, 8H, NH), 8.68 (m, 8H, ArH), 8.06-6.89 (m, 32H, ArH), 3.64 (t, 16H,  $OCH_2$ ), 3.48 (s, 16H,  $O=C-CH_2$ ), 2.82 (m, 16H,  $SCH_2$ ) ppm'de gözlenmiştir. Çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin (**10**) oda sıcaklığında DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.2.) ,  $\pi-\pi^*$  geçişlerine karşılık gelen Q bandı,  $\lambda_{max}$  711 nm'de şiddetli bir soğurma ve 637 nm'de zayıf bir omuz şeklinde soğurma bandı olarak gözlenmiştir (Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1.). Çinko (II) ftalosiyanın bileşiği (**10**) için gözlenen tekli Q bandı, bileşiğin simetrisinin  $D_{4h}$  olduğunu göstermektedir [95]. Çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin (**10**) Soret bandına ait soğurma bandı;  $\lambda_{max}$  372 nm'de gözlenmiştir. Çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin (**10**) alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 21 ve Çizelge 4.2.)  $m/z = 2433 [M+H]^+$  ve  $2455 [M+Na]^{++}$ 'de moleküler iyon sinyallerinin gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

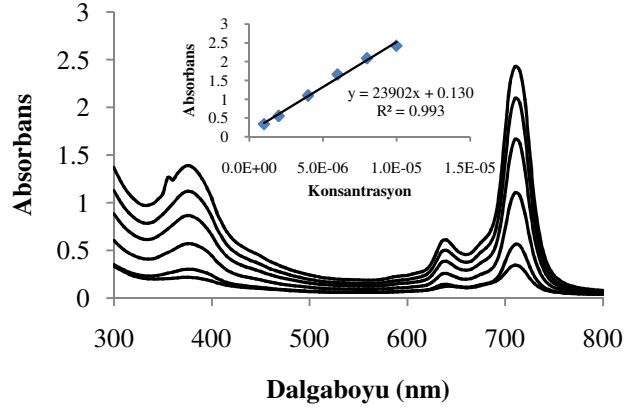


Şekil 4.2. Kobalt (II) (**9**) ve çinko (II) (**10**) ftalosiyanın bileşiklerinin DMF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumları

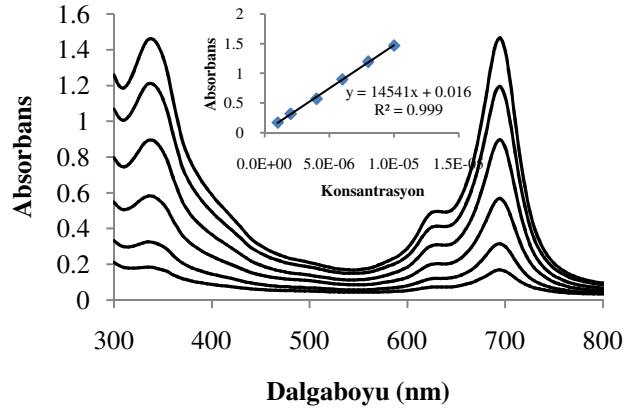
Metalsiz ve metalloftalosiyenin bileşiklerinin UV-Vis spektrumlarında derişim değişimleri ile elde edilen sonuçlardan bileşiklerin agregasyon eğiliminin olup olmadığı belirlenebilir [96]. Elde edilen ftalosiyenin bileşiklerinin agregasyon özellikleri farklı derişimlerde DMF çözücü içerisinde incelenmiştir (Şekil 4.3.-4.5.). DMF içerisinde, ftalosiyenin bileşiklerinin derişimleri arttıkça, Q bandının soğurma şiddetinin artıyor olması ve derişim artışı ile birlikte agregatlaşmış türlerin varlığında maviye kaymanın olduğu yeni bir bandın [97] ortaya çıkmamış olması sentezleri gerçekleştirilen ftalosiyenin bileşiklerinin çalışılan derişim aralığında agregatlaşmaya uğramadığını göstermektedir. Tüm ftalosiyenin bileşiklerinin  $1 \times 10^{-6} \text{M}$ - $10 \times 10^{-6} \text{M}$  konsantrasyon aralığı için UV-Vis spektrumları kaydedilmiştir. Ölçülen soğurma değerlerine karşı çalışılan derişim değerleri kullanılarak çizilen grafikler ilgili bileşiğin UV-Vis spektrumu üzerine yerleştirilmiştir (Şekil 4.3.-4.5.). Grafiklerden elde edilen  $R^2$  değerlerinin 1'e çok yakın oluşu tüm ftalosiyenin bileşiklerinin çalışılan derişim aralığında Beer-Lambert kanuna uyduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. Metalsiz ftalosiyenin (8) bileşiğinin DMF çözücüsü içerisinde farklı derişimlerde ( $10 \times 10^{-6}$ ,  $8 \times 10^{-6}$ ,  $6 \times 10^{-6}$ ,  $4 \times 10^{-6}$ ,  $2 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-6}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) kaydedilen UV-Vis spektrumu



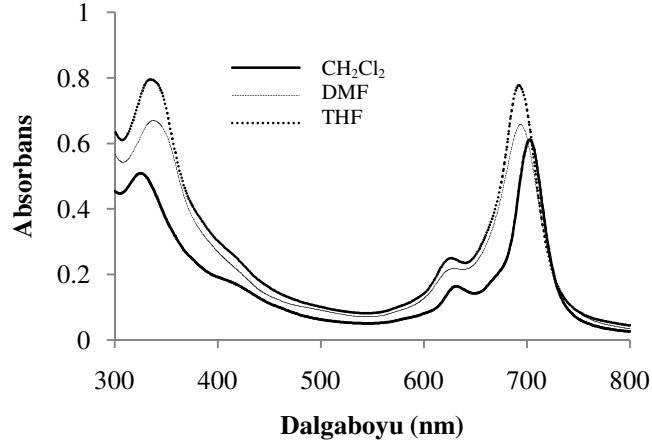
Şekil 4.4. Çinko (II) ftalosiyenin (10) bileşiğinin DMF çözücüsü içerisinde farklı derişimlerde ( $10 \times 10^{-6}$ ,  $8 \times 10^{-6}$ ,  $6 \times 10^{-6}$ ,  $4 \times 10^{-6}$ ,  $2 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup>) kaydedilen UV-Vis spektrumu



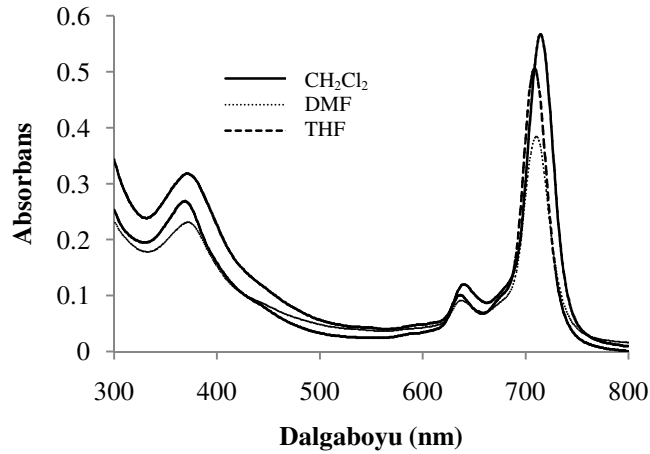
Şekil 4.5. Kobalt (II) ftalosiyenin (9) bileşiğinin DMF çözücüsü içerisinde farklı derişimlerde ( $10 \times 10^{-6}$ ,  $8 \times 10^{-6}$ ,  $6 \times 10^{-6}$ ,  $4 \times 10^{-6}$ ,  $2 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup>) kaydedilen UV-Vis spektrumu

Oktasubstitue metalloftalosiyeninlerin elektronik spektrumunda monomerik türlerin varlığı tek bir dar Q bandı ile karakterize edilir [98]. Sentezleri gerçekleştirilen metal ftalosiyeninlerin farklı çözücüler içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.6. ve 4.7.) gözlenen şiddetli Q bantları monomerik türlerin varlığını göstermektedir. Metalloftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumunda yüksek enerji tarafında zayıf soğurma gözlenmesi, agregatlaşmış türlerin varlığını işaret eder. Bu agregatlaşmış türler monomerik formlarla birlikte bulunurlar [99,100]. Sentezi gerçekleştirilen tüm metalloftalosiyenin bileşiklerinin DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda şiddetli Q bantlarının hemen solunda yüksek enerji tarafında zayıf

soğurma bantlarının gözlenmesi ortamda agregatlaşmış türlerin varlığına işaret etmektedir.



Şekil 4.6. Kobalt (II) ftalosiyanın (9) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde kaydedilmiş UV-Vis spektrumu (derişim =  $6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ )



Şekil 4.7. Çinko (II) ftalosiyanın (10) bileşiğinin farklı çözücüler içerisinde kaydedilmiş UV-Vis spektrumu (derişim =  $6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ )

Metalloftalosiyanimlerde tekli Q bandı ve bunların metalsiz analoglarında yarılmış Q bandı gözlenmesi bu bileşikler için karakteristik bir özelliktir [101]. Yan grup içeren ve yan grup içermeyen metalloftalosiyanimlerde tekli Q bandının gözlenmesi, bu bileşiklerin simetrisinin D<sub>4h</sub> olduğunun bir göstergesidir [21]. 700 nm civarında şiddetli ve yarılmış Q bandı vermesi D<sub>2h</sub> simetrisindeki monomerik metalsiz ftalosiyanimin göstergesidir [39,63,102-104]. Yarılmış Q bantları, 18  $\pi$  elektronlarına sahip ftalosiyanim halkasındaki  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinden meydana gelmektedir [98,105-107]. Çözelti içerisinde, ftalosiyanimin dimerik türleri için Q bandı 640 nm civarında

gözlenirken, agregasyona uğrayan türleri için 615 nm civarında gözlenmektedir [108 - 111]. Sentezi gerçekleştirilen metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin (5) DMF içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda hiç birisinde yarılmış Q bandı gözlenememiştir. Ancak metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin THF çözücü kullanılarak tekrar kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.1.) Q bandında beklenen yarılmaya ait izler zorlukla gözlenmiştir.

Ftalosiyanın bileşiklerinin farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumları(Şekil 4.6. ve 4.7.) incelendiğinde, çözücüye bağlı olarak Q bandının konumunda değişimler meydana geliyorsa ftalosiyanın bileşiği ile çözücü molekülleri arasında basit bir dipol-dipol etkileşimi vardır [112]. Q bantlarının konumundaki değişimle ilgili diğer bir açıklama, çözücünün kırılma indisi artışı ile Q bandında kırmızıya kaymanın gözlenmesidir [113].

Sentezi gerçekleştirilen metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin diklorometan içerisindeki çözünürlüğü çok düşük olduğundan, bu bileşiğin UV-Vis spektrumları DMF ve THF içerisinde kaydedilmiştir (Şekil 4.1.). Kullanılan çözücülerden DMF, THF'ye göre daha büyük kırılma indisine sahiptir. Q bandının çözücüye göre değişimi incelendiğinde, metalsiz ftalosiyanın bileşiği (8) daha yüksek kırılma indisi olan DMF içerisindeki alınan UV-Vis spektrumunda gözlenen Q bandı, THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda gözlenen Q bandına göre kırmızıya kayma göstermiştir. Bu sonuç yukarıda açıklanan literatür bilgisi ile uyum içindedir [113].

Metalloftalosiyanın bileşiklerinin diklorometan içerisinde daha iyi çözündüklerinden, bu bileşiklerin UV-Vis spektrumları üç farklı çözücü DMF, THF ve diklorometan içerisinden kaydedilmiştir (Şekil 4.6. ve 4.7.). Kullanılan çözücülerden kırılma indisi en büyük olan DMF sonra diklorometan ve son olarak THF'dir. Kırılma indisleri sırasına göre, sentezleri yapılan bileşiklerin Q bantlarındaki en büyük kırmızıya kayma DMF>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>>THF sırasında olması beklenmektedir. Ancak elde edilen sonuçlara göre Q bantlarındaki kırmızıya kayma değerlerinin büyüklükleri CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>>DMF>THF şeklinde gözlenmiştir. Ftalosiyanınlerdeki Q bantlarının yeri, merkez metal atom, aksenel ligandlar, çözücü, çevresel ve çevresel olmayan

konumlara bağlı, konjugasyon artışı ile agregasyondan etkilenir [7,114]. Q bandının konumu üzerine etki eden faktörlerin sayısının çok fazla olması, genel eğilimden sapmaları çok az da olsa meydana getirmektedir [115].

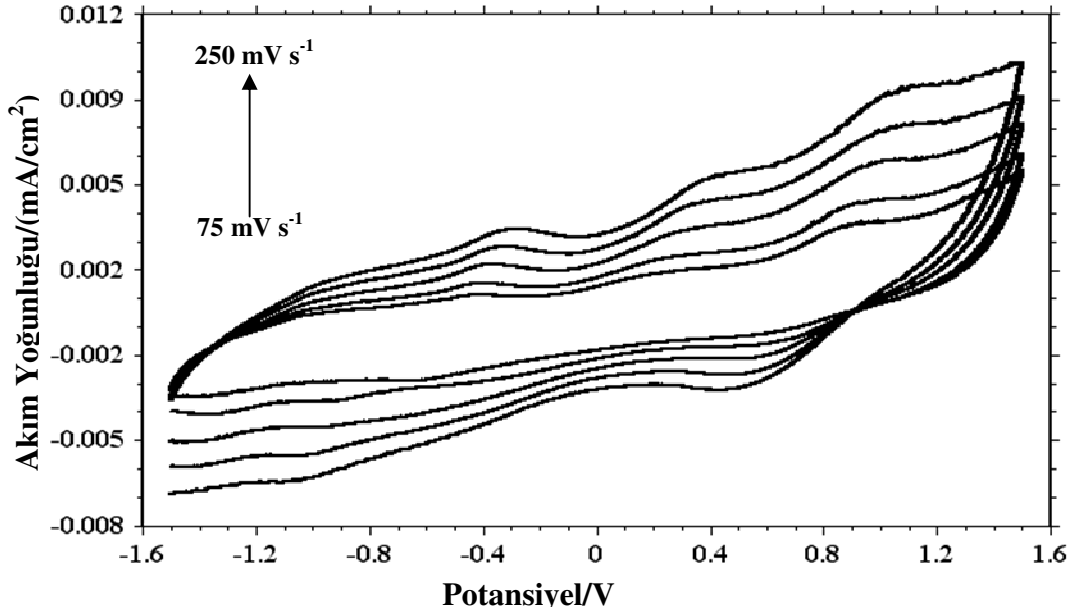
Aynı ftalonitril başlangıç bileşiğinden sentezlenen metalsiz ve metalloftalosiyanınlerin aynı çözücü içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda Q bantları farklı konumlarda gözlenmektedir (Çizelge 4.1.). Metalsiz ftalosiyanınin Q bandının konumu, metalloftalosiyanın analoglarının Q bandının konumuna göre daha çok kırmızıya kayma göstermektedir. Metalloftalosiyanın analoglarının Q bantlarının konumu, merkez kaviteye giren metal atomunun yarıçapına ve elektron sayısına bağlıdır. Çok elektrona sahip olan metal atomlarının ftalosiyanın kavitesine yerleşmesi HOMO orbitallerini kararsızlaştırarak daha küçük HOMO-LUMO boşluğu meydana getirir. Bu durumda Q bandı kırmızıya kayma göstermektedir [115]. Metal atomunun artan elektron sayısı ile HOMO-LUMO geçiş enerjisini düşürmesi çinko ftalosiyanın türevlerinin kobalt ftalosiyanın türevlerine göre daha çok kırmızıya kayma göstermesi ile uyum içindedir. Çinko (II) ftalosiyanın bileşiklerinin Q bantlarının, kobalt (II) ftalosiyanın bileşiklerinin Q bantlarına göre daha yüksek dalga boyunda çıktığı gözlenmiştir. Bileşikler için dalga boylarında gözlenen bu farklılık, daha önce elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir [116,117].

Elektrokimyasal ölçüm sonuçları ftalosiyanınlerin Co ve Zn kompleksleri ile metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin  $5 \times 10^{-4}$  M çözeltilerinin destek elektrolit olarak 0.1 M TBABF<sub>4</sub> içeren DMF ortamında grafit elektrot üzerinde elektrokimyasal çalışmaları yapılmıştır. Ortamda doygun derişimde oksijen bulunduğu zaman oksijen sinyali çok yüksek akım değerlerine ulaştığından, bu bileşiklerin grafit elektrotta oksijen çıkışına izin vermeyecek potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Bunun için deney ortamındaki çözünmüş oksijenin ortamdan uzaklaştırılması için çözelti içinden azot gazı geçirilmesine dikkat edilmiştir.

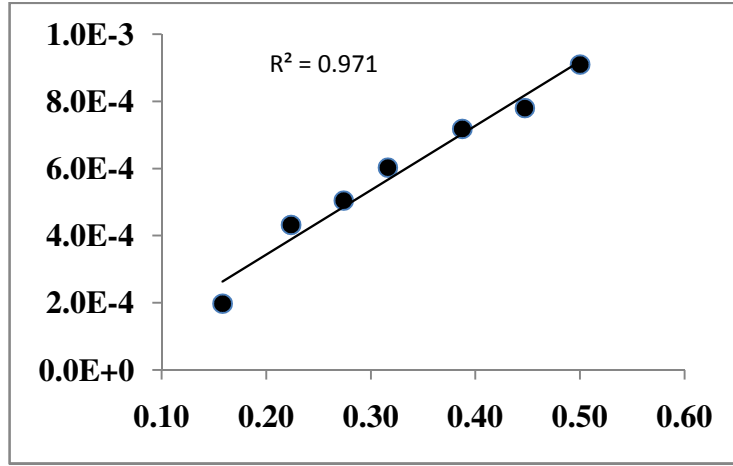
Şekil 4.8.'de -1,5-(+1,5) V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında alınmış metal içermeyen ftalosiyanine ait voltamogram görülmektedir. Voltamogramdan görüldüğü gibi tarama hızlarının değişmesiyle ftalosiyanine ait sinyallerde önemli bir



değişim görülmemektedir. Yüksek tarama hızlarında daha net bir şekilde gözlenen sinyallerin akım yoğunluğu düşük tarama hızlarında beklenildiği gibi azaldığı gözlenmektedir. Bu durum yüzeyde indirgenme/yükseltgenme tepkimesine katılan türlerin yüzeyden fazla uzaklaşmadan tekrar aynı prosese girebilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.8.'den görüldüğü gibi pozitif yöndeki ilk taramada ftalosiyanine ait 4 yükseltgenme sinyali gözlenmesine karşılık; negatif yönlü taramada belirgin sinyallere rastlanmamıştır. Katodik sinyallerin gözlenmeyişi yükseltgenme tepkimesindeki elektron aktarım basamaklarının tersinmez olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramları



Şekil 4.9. Metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin voltamogramlarından elde edilen  $\sqrt{v} - I_p$  grafiği

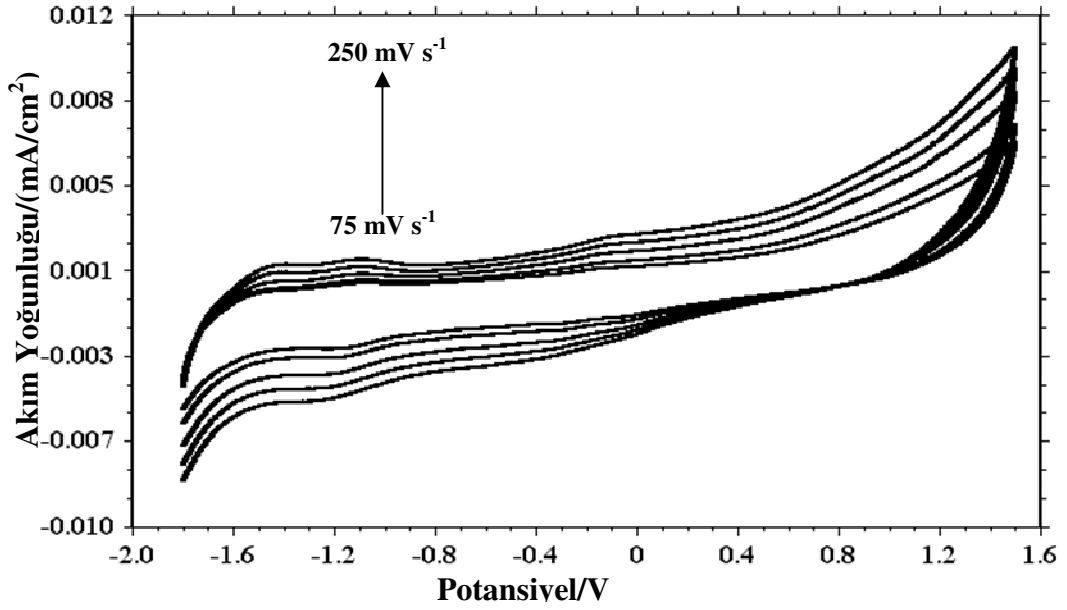
Çizelge 4.6. Metalsiz ftalosiyenin için yükseltgenme sinyaline ait yarı sinyal potansiyelleri  $E_{p/2}$  ve sinyal akımları

Sinyal akımı $I_p$ ( $A/cm^2$ )	Yarı Sinyal pot $E_{p/2}$
2,02E-04	-0,238
2,01E-04	-0,243
1,53E-04	-0,243
9,42E-05	-0,242
6,98E-05	-0,239
5,91E-05	-0,238
3,99E-05	-0,254

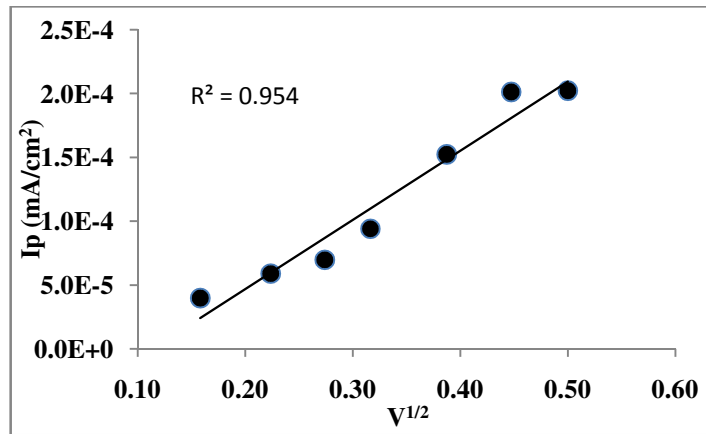
Metalsiz ftalosiyanine ait voltamogramda yükseltgenmeye ait sinyallerden 1,0 V civarında gözlenen yükseltgenme sinyaline ait yarı sinyal potansiyelleri  $E_{p/2}$  ve sinyal akımları Çizelge 4.6.'da verilmektedir. Tarama hızının kareköküne karşılık sinyal akımlarının grafiğe geçirilmesi ile elde edilen grafik Şekil 4.9.'da verilmektedir.  $\sqrt{v} - I_p$  grafiğinin doğrusal olması grafit elektrot üzerinde metalsiz ftalosiyanine ait elektrokimyasal tepkimenin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.10'da (-1,8 - 1.5) V aralığında farklı tarama hızlarında alınmış kobalt merkezli ftalosiyanine ait voltamogram görülmektedir. Kobalt merkezli ftalosiyanın bileşiğinden elde edilen bu voltamogramda olayın tersinmez olarak gerçekleştiği gözlenmektedir. Kobalt merkezli ftalosiyanın bileşiğinin farklı tarama hızlarında elde

edilen voltamogramlarından yola çıkılarak oluşturulan  $\sqrt{v}$  -  $I_p$  grafiğinin (Şekil 4.11.) doğrusal olmasından, elektrot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal tepkimenin difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.10. Kobalt merkezli ftalosiyenin bileşiğinin farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramları



Şekil 4.11. Kobalt merkezli ftalosiyenin bileşiğinin voltamogramlarından elde edilen  $\sqrt{v}$  -  $I_p$  grafiği

Çizelge 4.7. Kobalt merkezli ftalosiyenin için yükseltgenme sinyaline ait yarı sinyal potansiyelleri  $E_{p/2}$  ve sinyal akımları

Sinyal akımı $I_p$ (A/cm <sup>2</sup> )	Yarı sinyal pot $E_{p/2}$
2.02E-04	-0.238
2.01E-04	-0.243
1.53E-04	-0.243
9.42E-05	-0.242
6.98E-05	-0.239
5.91E-05	-0.238
3.99E-05	-0.254

Çinko metali merkezli ftalosiyenin bileşiminin farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlarından yükseltgenme – indirgenme sinyalleri gözlemlenememiştir. Bu nedenle  $E_{p/2}$  ve  $I_p$  değerleri elde edilememiştir.

## 5. Sonuçlar ve Öneriler

Bu tez çalışmasında beş adet yeni bileşiğin sentezi ve saflaştırılması yapılmış, sentezlenen bileşikler bulgular ve tartışma bölümünde bahsedilen spektral ve analitik metotlar kullanılarak karakterize edilmiştir.

Kloroasetil klorürün, 4,5-bis(2'-aminofenilsulfanil)-1,2-disiyanobenzen bileşiğine (5) katılması ile %87 verimle sentezi gerçekleştirilen 2-kloro-N-(2-{2-[2-(2-kloroasetilamino) - fenilsulfanil] - 4,5 - disiyano - fenilsulfanil}-fenil) - asetamid (6) bileşiğinin yapısında bulundurduğu uç Cl gruplarının C=O grubuna komşu olması, C=O gruplarının elektron çekici özelliği sayesinde halka kapanması tepkimelerinde çok daha rahat ayrılan bir grup olarak kullanılabilirliği yönünden önemli olacağı düşünülmektedir. Amid yapısındaki bu bileşiğin halka kapanması tepkimesi sırasında, bis-sekonder aminin hidrojen atomları ile bis( $\alpha$ -kloramid)'in oksijen atomları arasındaki var olması muhtemel hidrojen bağından dolayı [118, 119] bir template rolü üstlenerek daha yüksek verimle bir sonraki basamakta makrosiklizasyon tepkimesinin gerçekleşmesini sağladığı gözlenmiştir. Halka kapanması tepkimesinde sağladığı kolaylık ve yüksek verim sayesinde, bu bileşiğin farklı sayıda ve çeşitte donör atomları içeren kimyasallarla halkanın kapatılması ile farklı türde ve farklı özellikler gösteren yeni makrosikliklerin sentezinde çok rahatlıkla kullanılabilmesi düşünülmektedir.

6,16-diokso-5,6,7,9,10,12,13,15,16,17-dekahidrotribenzo [h,k,n] [1,4,10,13,19,7,16] oksatetrayadiaza siklohenikosin-24,25-dikarbonitril (7) bileşiği %51 verimle, kuru Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, kuru DMF ve 2-merkaptotilelerin bir balon içerisinde 0-5 °C'de ve azot atmosferi altında karışıyor olan tepkime karışımına (6) bileşiğini içeren DMF çözeltisinin damlatma hunisinden damlatılmasıyla elde edilmiştir. 21-üyelik N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O karışık donörlerini ihtiva eden makrosiklik bileşik (7), yumuşak kükürt donör atomları ve orta derecede yumuşak azot atomlarından dolayı, geçiş metal iyonlarının çeşitli ortamlardan ekstraksiyonu için kullanılabilmesi düşünülmektedir.

Metalsiz ftalosiyenin bileşiği (8), ftalonitril türevi (7) bileşiğinin bir Schlenk tüpü içerisinde argon atmosferi altında kuru 2-(dimetilamino)etanol, katalitik miktarda DBU varlığında 24 saat geri soğutucu altında kaynatılması sonucu %21 verimle koyu mavi renkte elde edilmiştir. Ftalosiyenin halkasının çevresel konumlarında –SR gibi elektron verici grupların varlığı, ftalosiyenin bileşiğinin UV-Vis spektrumunda gözlenen şiddetli Q bandında batakmik kaymaya neden olur [32,49]. Bu türlü bileşikler yarı iletken lazer uygulamaları için önem teşkil etmektedir [49].

Kobalt (II) ftalosiyenin bileşiği (9), bir Schlenk tüpü içerisinde, (7) bileşiği, susuz  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  ve kuru kinolinin  $190\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve azot atmosferi altında 7 saat karıştırılmasıyla %65 verimle elde edilmiştir. Kimyasal olarak değiştirilmiş elektrotların katalitik aktive çalışmalarında kullanımı, hızlı ve artan bir ilgiyle yaygınlaşmaktadır [120, 121]. Özellikle altın ve gümüş gibi metal yüzeylerin metalloftalosiyeninler ile kimyasal olarak modifiye edilmesi için tek yol, bu metaller üzerinde metalloftalosiyeninlerin SAM (Self-Assembled Monolayer) oluşturmasıdır [122]. Bu tür metaller üzerindeki SAM oluşumu, altın veya gümüş ile kükürt atomu arasında meydana gelen kuvvetli kovalent bağ oluşumuna dayanmaktadır [123]. Elde edilen kobalt (II) ftalosiyenin bileşiğinin (9) ve sentezi gerçekleştirilen diğer ftalosiyenin bileşiklerinin yapılarında bulundurduğu çok sayıdaki kükürt atomu, bu bileşiklerin SAM oluşumu gerektiren uygulamalarda rahatlıkla kullanımına olanak sağlayacağı düşünülmektedir. Kobalt gibi elektroaktif metal iyonu içeren ftalosiyenin bileşikleri diğer metalloftalosiyenin bileşiklerine göre daha iyi elektro katalitik aktivite göstermektedir [124]. Kobalt (II) ftalosiyenin bileşiğinin (9) redoks aktif kobalt merkez metal iyonuna sahip olması bu bileşiğin elektrokatalitik özelliklerinin kullanımına olanak sağlayacaktır.

Çinko (II) ftalosiyenin bileşiği (10), bir Schlenk tüpü içerisinde, (7) bileşiği, susuz  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  ve kuru kinolinin  $190\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve azot atmosferi altında 7 saat karıştırılmasıyla %46 verimle elde edilmiştir. Metalloftalosiyenin türevleri fotoaktif bileşiklerdir ve tümörlerin fotodinamik kanser tedavisinde foto uyarıcılar olarak kullanılabilirler. Özellikle çinko ftalosiyeninler,  $d^{10}$  elektronik yapısından dolayı optik spektrumlarında ilave karmaşık bantların oluşumuna yol açmadığından

fotodinamik kanser tedavisi için geniş bir şekilde çalışılmaktadır. Ayrıca çinko merkez metal iyonuna sahip ftalosiyanın bileşikleri yoğun kırmızı soğurmaya, sahiptirler [125]. Sentezi gerçekleştirilen çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin **(10)** UV-Vis spektrumunda yoğun kırmızı soğurmaya sahip olması fotoaktif bir bileşik olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

Yapılan elektrokimyasal ölçümler sonucunda elde edilen  $\sqrt{v} - I_p$  grafiğinden gerçekleşen elektrokimyasal tepkimelerin difüzyon denetimli olduğu görülmektedir.

Farklı derişimlerde alınan UV-Vis ölçümlerinde elde edilen band şiddetlerinin düzenli bir şekilde artması, derişim değişmesine rağmen ftalosiyanın bileşiklerinin agregasyona uğramadığını göstermiştir.

Makrosiklik bileşiklerin ve bunları içeren ftalosiyanınların çok yaygın kullanım alanlarının olması ve karakteristik özellikler göstermeleri bu grup bileşikler üzerinde yapılan çalışmaları daha da önemli kılmaktadır. Bu tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin, bu alanda sentezlenecek yeni bileşiklere model bileşikler olarak kullanılabilcekleri düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- 
- [1] Braun, A., Tcherniac, Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40, 2709, 1907.
- [2] Sakamoto, K., Kato, E., Ohno-Okumura, E., Watanabe, M., Cook, M.J., Synthesis of novel cationic amphiphilic phthalocyanine derivatives for next generation photosensitizer using photodynamic therapy of cancer, Dyes and Pigments, 64, 63-71, 2005.
- [3] Okura, I., Photosensitization of porphyrins and phthalocyanines, Amsterdam, Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [4] McKeown, N.B., Phthalocyanine materials synthesis, structure and function, Cambridge, University Press, 1998.
- [5] Kadish, K., Smith, K.M., in: Guilard R. (Ed.), The porphyrin handbook, 15-20, Boston, Academic Press, 2003.
- [6] Özer, M., Altındal, A., Özkaya, A.R., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö., Synthesis, characterization and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel cyclic borazine derivative containing three phthalocyaninato zinc(II) macrocycles, Synthetic Metals, 155(1), 222-231, 2005.
- [7] Gregory, P., Industrial applications of phthalocyanines, Journal of Porphyrins Phthalocyanines, 4(4), 432, 2000.
- [8] Fukuda, T., Ishiguro, I., Kobayashi, N., Non-planar phthalocyanines with Q-bands beyond 800 nm, Tetrahedron Letters, 46, 2907, 2005.
- [9] Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ. T. Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
- [10] Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
- [11] Pedersen, C.S., Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, Journal of the American Chemical Society, 89(10), 7017-7036, 1967.



- 
- [12] Busch, D.H., Distinctive coordination chemistry and biological significance of complexes with macrocyclic ligands, *Account of Chemical Research*, 11(10), 392-400, 1978.
- [13] Izatt, R.M., Pawlak, K., Bradshaw, J.S., Bruening, R.L., Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interactions with cations and anions, *Chemical Reviews*, 23(12), 1721-2085, 1992.
- [14] Liotta, C.L., *Synthetic multidentate macrocyclic compounds*, Academic Press, New York, 1978.
- [15] Pedersen, C.J., Frensdorff, H.K., *Macrocyclic polyethers and their complexes*, *Angewandte Chemie International Edition* 11(1), 16-25, 1972.
- [16] Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., *Les Cryptates*, *Tetrahedron Letters*, 10, 2889-2892, 1969.
- [17] Parker, D., Lehn, J.M., Rimmer, J., Mono-and-di-nuclear rhodium and palladium complexes of macrocyclic ligands containing the 2,6-di(thiomethyl) pyridine sub-unit, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 7, 1517-1521, 1985.
- [18] Bradshaw, J.S., Hui, J.Y., Chan, Y., Haymore, B.L., Izatt, R.M., Christensen, J.J., *Macrocyclic polyether sulfide syntheses the preparation of thia-crown-5,6 and 7 compounds (1,2)*, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 11(1), 45, 1974.
- [19] Pelissard, D., Louis, R., *Ligands macrocycloques pentedendates*, *Tetrahedron Letters*, 45(13), 4589-4592, 1972.
- [20] Byrne, G.T., Linstead, R.P., Lowe A.R., *Phthalocyanines, Part II, The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide*, *Journal of the Chemical Society*, 1017-1022, 1934.
- [21] Dent, C.E., Linstead, R.P., *Phthalocyanines, Part IV, Copper phthalocyanines*, *Journal of the Chemical Society*, 1027-1031, 1934.
- [22] Barrett, P.A., Dent, C.E., Linstead, R.P., *Phthalocyanine as a co-ordinating group, a general investigation of the metallic derivatives*, *Journal of the Chemical Society*, 1719, 1936.

- 
- [23] Robertson, J.M., An X-Ray study of the phthalocyanines, Part II, Quantitative structure determination of the metal-free compound, *Journal of the Chemical Society*, 1195-1209, 1936.
- [24] Fleischer, E.B., Miller, C.K., Webb, L.E., Crystal and molecular structures of some metal tetraphenylporphines, *Journal of the American Chemical Society*, 86(12), 2342-2347, 1964.
- [25] Turek, P., Petit, P., Andre, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G., Maitrot, M., A new series of molecular semiconductors: phthalocyanine radicals, *Journal of the American Chemical Society*, 109(17), 5119-5122, 1987.
- [26] Andre, J.J., Holczer, K., Petit, P., Riou, M.J., Clarisse, C., Even, R., Fourmigue, M., Simon, J., Electrical and magnetic properties of thin films and single crystals of bis(phthalocyaninato)lutetium, *Chemical Physics Letters*, 115(4-5), 463-466, 1985.
- [27] Dulog, L., Gittinger, A., *Macromolokulare chemie, Macromolecular Chemistan An Physics*, 194, 394, 1993.
- [28] Pawlowski, G., Hanacak, M., A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines synthesis, 4, 287, 1980.
- [29] Elvidge, J.A., Golden, J.H., Conjugated macrocycles, Part XXVIII, Adducts from diiminoizindoline and arylene-m-diamines, and a new type cross-conjugated macrocycle with three-quarters of the chromophore of phthalocyanine, *Journal of the Chemical Society*, 700-709, 1957.
- [30] Nevin, W.A., Liu, W., Hempstead, M.R., Marcuccio, S.M., Melnik, M. Leznoff, C.C. Lever, A.B.P., Synthesis, aggregation, electrocatalytic activity, and redox properties of a tetranuclear cobalt phthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, 26(6), 891-899, 1987.
- [31] Kobayashi, N., Lever, A.B.P., Cation or solvent induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, 109(24), 7433-7441, 1987.

- 
- [32] Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A., A simple synthesis of 4,5-disubstituted-1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis*, 24(25), 194-196, 1993.
- [33] Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R., Leznoff, C.C., Synthesis of 2, 3, 9,10, 16, 17, 23, 24-octaalkynylphthalocyanines and the effects of concentration and temperature on their <sup>1</sup>H-NMR spectra, *The Journal of Organic Chemistry*, 61(9), 3034-3040, 1996.
- [34] Ahsen V., Yilmazer, E., Ertaş, M., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of metal-free and metal derivatives of a novel soluble crown-ether-containing phthalocyanine, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2, 401-406, 1988.
- [35] Gök Y., Yıldız, S.Z., The synthesis and characterization of novel copper(II) phthalocyanines substituted with four 17-membered macrocyclic ionophores, *Polyhedron*, 16, 2335-2339, 1997.
- [36] Tomado, H., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S., Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with strong organic bases, *Chemistry Letters*, 9, 1277-1280, 1980.
- [37] Tomado, H., Saito, S., Shiraishi, S., Synthesis of metallophthalocyanines from phthalonitrile with strong organic bases, *Chemistry Letters*, 12, 313-316, 1983.
- [38] Kobayashi, N., Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Phthalocyanines-properties and applications, vol. 2 (Chapter 3), VCH, New York, 1992.
- [39] Gürek, A., Bekaroğlu, Ö., Octakis(alkylthio)-substituted phthalocyanines and their interactions with silver(I) and palladium(II) ions, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 9, 1419-1423, 1994.
- [40] Meller, A., Ossko, A., Phthalocyaninartige bor-komplexe, *Monatshefte für Chemie*, 103(1), 150-155, 1972.
- [41] Rauschnabel, J., Hanack, M., New derivatives and homologues of subphthalocyanine, *Tetrahedron Letters*, 36(10), 1629-1632, 1995.
- [42] Marks, T.J., Stojakovic, D.R., Large metal ion-centered template reactions chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine"

- 
- dioxocyclopentakis (limino isoindolino) uranium(VI) and its derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, 100(6), 1695-1705, 1978.
- [43] Sommerauer, M., Rager, C., Hanack, M., Separation of 2(3),9(10),16(17), 23(24)- tetrasubstituted phthalocyanines with newly developed HPLC phases, *Journal of the American Chemical Society*, 118(42), 10085-10093, 1996.
- [44] Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H., Kalz, W., Spin states in iron(III) phthalocyanines studied by Mössbauer magnetic susceptibility and ESR measurements, *Inorganic Chemistry*, 25(15), 2539-2545, 1986.
- [45] Eberhardt, W., Hanack, M., Synthesis of hexadecaalkoxy-substituted nickel and iron phthalocyanines, *Synthesis*, 1, 95-100, 1997.
- [46] Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M., Hanack, M., (Editörler: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.), *Phthalocyanines: properties and applications*, vol 4, VCH Publishers: New York, 1996.
- [47] Qiu, L., Zhai, J., Shen, Y., Guo, L., Ma, G., Liu, Y., Mi, J., Qian, S., Preparation of a novel class of phthalocyanine containing cross-linked polymers and their thin films, *Thin Solid Films*, 471(1-2), 96– 99, 2005.
- [48] Chen, P., Tang, D., Wang, X., Chen, H., Liu, M., Li, J., Liu, X., Monolayer behaviors and thin films of dihydroxo(phthalocyaninato) silicon and its polymer one-dimensional phthalocyaninato-polysiloxanes, *Colloid Surface A: Physicochemical Engineering Aspects*, 175(1-2), 171–178, 2000.
- [49] Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö., Dioxa-dithia macrocycle-bridged dimeric with hexakis(alkylthio) substituents and network polymer phthalocyanines, *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*, 1(1), 67–76, 1997.
- [50] Akdemir, N., Açar, E., Saşmaz, S., Gümrükçüoğlu, İ.E., Çelebi, A., Synthesis and properties of 1,4-bis[n-(2-tolylsulphonylaminoethyl)]-1,4-diazacyclohexane bridged network polymeric phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 69(1-2), 1-6, 2006.
- [51] Kimura, M., Nakada, K., Yamaguchi, Y., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N., Dendritic metallophthalocyanines: synthesis and

- 
- characterization of a zinc(II) phthalocyanine[8]<sup>3</sup>-arborol, *Chemical Communication*, 13, 1215–1216, 1997
- [52] Brevis, M., Clarkson, G.J., Goddard, V., Helliwell, M., Holder, A.M., Mckeown, N.B., Silicon phthalocyanines with axial dendritic substituents, *Angewandte Chemie International Edition*, 37(8), 1092–1094, 1998.
- [53] Kobayashi, N., Optically active phthalocyanines, *Coordination Chemistry Reviews*, 219-221, 99-123, 2001.
- [54] Kobayashi, N., Phthalocyanines, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4(4), 345–353, 1999.
- [55] Çamur, M., Bulut, M., Kandaz, M., Güney, O., Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents, *Polyhedron*, 28(2-3), 233-238, 2009.
- [56] Özgül, G., 4-hidroksi-3-metoksibenzoik asit türevi ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 9-12, 34-40, 2012.
- [57] Mack, J., Kobayashi, N., Low symmetry phthalocyanines and their analogues, *Chemical Reviews*, 111(2), 281-321, 2011.
- [58] Hacıvelioğlu, F., Durmuş, M., Yeşilot, S., Gürek, A.G., Kılıç, A., Ahsen, V., The synthesis, spectroscopic and thermal properties of phenoxy-cyclotriphosphazeny-substituted phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 79(1), 14-23, 2008.
- [59] Hamuryudan, E., Merey, S., Bayır, Z.A., Synthesis of phthalocyanines with tridentate brached bulky and alkylthio groups, *Dyes and Pigments*, 59(3), 263-268, 2003.
- [60] Dur, E., Etil-7-oksokumarin-3-karboksilat türevi bazı ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 88-90, 2009.
- [61] Monohan, A.R., Brado, J.A., De Luca, A.F., The dimerization of a copper (II)-phthalocyanine dye in carbon tetrachloride and benzene, *The Journal of Physical Chemistry*, 76(3), 446-449, 1972.

- 
- [62] Schuttle, W.J., Sluyters-Rehbach, M., Sluyter, J.H., Aggregation of and octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution, *The Journal of Physical Chemistry*, 97(22), 6069-6073, 1993.
- [63] Van Nostrum C.F., Picken S.J., Schouten A.J., Nolte R.J.M., Synthesis and supramolecular chemistry of novel liquid crystalline crown ether-substituted phthalocyanines, toward molecular wires and molecular ionoelectronics, *Journal of The American Chemical Society*, 117(40), 9957-9965, 1995.
- [64] Sakamoto, K., Ohno, E., Electrochemical characterization of soluble cobalt phthalocyanine derivative, *Dyes and Pigments*, 37(4), 291–306, 1998.
- [65] Lever, A.B.P., Milaeva, E.R., Speier, G., The redox chemistry of metallophthalocyanines in solution, *phthalocyanines: properties and applications*, Vol. 3, VCH Publishers Inc., New York, USA, 5-57,1993.
- [66] Mingos, D.M.P., Jiang, J., *Functional phthalocyanine molecular materials*, Vol. 135, Springer, 2010.
- [67] Kandaz, M., Çetin, H.S., Koca, A., Özkaya, A.R., Metal ion sensing multi-functional differently octasubstituted ionophore chiral metallophthalocyanines: Synthesis, characterization, spectroscopy, and electrochemistry, *Dyes and Pigments*, 74(2), 298-305, 2007.
- [68] Kulaç, D., Bulut, M., Altındal, A., Özkaya, A.R., Synthesis and characterization of novel 4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy substituted symmetrical and unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) phthalocyanines, *Polyhedron*, 26(18), 5432–5440, 2007.
- [69] Osmanbaş, Ö.A., Koca, A., Özçeşmeci, İ., Okur, A.İ., Gül, A., Voltammetric, spectroelectrochemical, and electrocatalytic properties of thiol-derivatized phthalocyanines, *Electrochimica Acta*, 15(53), 4969- 4980, 2008.
- [70] Esenpınar, A.A., Özkaya, A.R., Bulut, M., Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives, *Polyhedron*, 28(1), 33–42, 2009.
- [71] Kobayashi, N., Lam, H., Nevin, W.A., Janda, P., Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Electrochemistry and spectroelectrochemistry of 1,8- naphthalene-

- 
- linked and 1,8-anthracene-linked cofacial binuclear metallophthalocyanines - new mixed- valence metallophthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, 29(18), 3415-3425, 1990.
- [72] Koç, İ., Çamur, M., Bulut, M., Özkaya, A.R., Electrochemical and in situ spectroelectrochemical investigations into the redox and aggregation behaviours of phthalocyanines bearing octyl-4-phenyloxyacetate moieties, *Canadian Journal of Chemistry*, 88(4), 375-382, 2010.
- [73] Myers, J.M., Rayner Canham, G.W., Lever, A.B.P., Higher oxidation level phthalocyanine complexes of chromium, iron, cobalt and zinc phthalocyanine radical species, *Inorganic Chemistry*, 14(3), 461-468, 1975.
- [74] Clack, D.W., Yandle, J.R., Electronic spectra of the negative ions of some metal phthalocyanines, *Inorganic Chemistry*, 11(8), 1738-1742, 1972.
- [75] Clack, D.W., Hush, N.S., Woolsey, I.S., Reduction potentials of some metal phthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta*, 19, 129-132, 1976.
- [76] Rollmann, L.D., Iwamoto, R.T., Electrochemistry, electron paramagnetic resonance, and visible spectra of cobalt, nickel, copper, and metal-free phthalocyanines in dimethyl sulfoxide, *Journal of the American Chemical Society*, 90(6), 1455-1463, 1968.
- [77] Lever, A.B.P., Licoccia, S., Magnell, K., Minor, P.C., Ramaswamy, B.S., Mapping of the energy levels of metallophthalocyanines via electronic spectroscopy, electrochemistry, and photochemistry, *Advance in Chemistry*, 201, 237, 1982.
- [78] Nyokong, T., Gasyna, Z., Stillman, M.J., Analysis of the absorption and magnetic circular dichroism spectra of zinc phthalocyanine and the .pi. cation-radical species [ZnPc(1-)].cntdot.+, *Inorganic Chemistry*, 26(7), 1087-1095, 1987.
- [79] El Meray, M., Louati, A., Simon, J., Giraudeau, A., Gross, M., Malinski, T., Kadish, K.M., Redox properties and demetalation of reduced lead phthalocyanine in dimethylformamide, *Inorganic Chemistry*, 23(17) , 2606-2609, 1984.

- 
- [80] Liu, W., Hempstead, M.R., Nevin, W.A., Melnik, M., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C., Disproportionation, electrochemistry, and electronic coupling involving mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanine derivatives, *Journal of the Chemical Society*, 11, 2511-2518, 1987.
- [81] Bard, A.J., Faulkner, L.R., *Electrochemical methods*, 2nd edition, New York, USA, 239-246, 2000.
- [82] Kissinger, P.T., Heinemann, W.R., Cyclic voltammetry, *Journal of the Chemical Education*, 60(9), 702, 1983.
- [83] Valli, L., Phthalocyanine-based Langmuir-Blodgett films as chemical sensors, *Advances in Colloid and Interface Science*, 116(1-3), 13-44, 2005.
- [84] Peng, Y., Lin, Z., Huang, J., Chen, N., Synthesis, separation and characterization of amphiphilic 2,10-di-sulfonato-18,26-di-phthalimidomethyl phthalocyanine zinc di-potassium salt by template reaction, *Dyes and Pigments*, 67(2), 145-151, 2005.
- [85] Koray, A.R., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö., Preparation of a novel soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 12, 932- 933, 1986.
- [86] Zügler, R., Nyokong, T., Physico-chemical properties of lutetium phthalocyanine complexes in solution and in solid polystyrene polymer fibers and their application in photoconversion of 4-nitrophenol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 358, 49–57, 2012.
- [87] Bıyıklıoğlu, Z., Synthesis, characterization and aggregation properties of water-soluble metal-free and metallophthalocyanines peripherally tetra-substituted with 2-[2-(dimethylamino)ethoxy]ethoxy moiety, *Synthetic Metals*, 162, 26– 34, 2012.
- [88] Gümrükçü, G., Karacaoğlan, G.K., Erdoğan, A., Gül, A., Avcıata, U., A novel phthalocyanine conjugated with four salicylideneimino complexes: photophysics and fluorescence quenching studies, *Dyes and Pigments*, 95(2), 280-289, 2012.
- [89] Malinga, N., Dolotova, O., Bulgakov, R., Antunes, E., Nyokong, T., Synthesis and physicochemical behaviour of aluminium trikis and tetrakis



- 
- (diacquaplatinum) octacarboxyphthalocynine, *Dyes and Pigments*, 95(3), 572-579, 2012.
- [90] Sarker, A., Kang, M.G., Hong, J.D., A near-infrared dye for dye-sensitized solar cell: Catecholate-functionalized zinc phthalocyanine, *Dyes and Pigments*, 92(3), 1160-1165, 2012.
- [91] Armarego, W.L.F., Chai, L.L.C., *Purification of laboratory chemicals*, 5th edition, BH, 2003.
- [92] Kandaz, M., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of novel octakis (2'-aminophenoxy and 2'-aminophenylsulfanyl) - substituted metallophthalocyanines, *Chemische Berichte*, 130(12), 1833-1836, 1997.
- [93] Gök, H.Z., Kantekin, H., Gök, Y., Herman, G., The synthesis and characterization of novel metal-free and metallophthalocyanines bearing four 27-membered dioxadiazapentathia macrocycles, *Dyes and Pigments*, 74(3), 699-705, 2007.
- [94] Gök H.Z., Kantekin, H., Gök, Y., Herman, G., The synthesis and characterization of new metal-free and metallophthalocyanines containing four 27-membered diazaheptathia macrocycles, *Dyes and Pigments*, 75(3), 606-611, 2007.
- [95] Takahashi, K., Kawashima, M., Tomita, Y., Itoh, M., Synthesis and spectral and electrochemical properties of 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutyl thiophthalocyaninato zinc(II), *Inorganica Chimica Acta*, 232(1-2), 69-73, 1995.
- [96] Maksheed, S., Samuel, J., The synthesis and characterization of zincphthalocyanines bearing functionalized bulky phenoxy substituents, *Dyes and Pigments*, 82(1), 1-5, 2009.
- [97] Snow, A.W., Jarvis, N.L., Molecular association and monolayer formation of soluble phthalocyanine compounds, *Journal of the American Chemical Society*, 106(17), 4706-4711, 1984.
- [98] Stillmann, M.J., Nyokong, T., (Editörler: Leznoff C.C., Lever A.B.P.), *Phthalocyanines: properties and applications; Vol. 1.*, VCH, Weinheim, 1989.

- 
- [99] Bıyıklıoğlu, Z., Kantekin, H., Synthesis and spectroscopic properties of a series of octacationic water-soluble phthalocyanines, *Synthetic Metals*, 161(11-12), 943-948, 2011.
- [100] Yılmaz, F., Atilla, D., Ahsen, V., Synthesis and liquid-crystalline behaviour of Ni(II) and Zn(II) phthalocyanines with peripheral monoazacrown ethers, *Polyhedron*, 23(11), 1931-1937, 2004.
- [101] Pullen, A.E., Faulmann, C., Cassoux, P., Synthesis and investigation of chalcogen atom substituted dinitriles and porphyrazines, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2, 269, 1999.
- [102] Sielcken, O.E., Van Tilborg M.M., Hendricks, R., Drenth, W., Nolte, R.J.M., Synthesis and aggregation behavior of hosts containing phthalocyanine and crown ether subunits, *Journal of the American Chemical Society*, 109(14), 4261-4265, 1987.
- [103] Whalley, J.M., Conjugated Macrocycles, Part XXXII, Absorption spectra of tetrazaporphins and phthalocyanines. formation of pyridine salts, *Journal of the Chemical Society*, 866-869, 1961.
- [104] Choi, M.T.M., Li, P.P.S., Ng, D.K.P., A direct comparison of the aggregation behavior of phthalocyanines and 2,3-naphthalocyanines, *Tetrahedron*, 56(24), 3881-3887, 2000.
- [105] Gök, Y., Kantekin, H., Bilgin, A., Mendil, D., Değirmencioğlu, İ., Synthesis and characterization of new metal-free phthalocyanine substituted with four diazatetrathiamacrobicyclic moieties, *Chemical Communications*, 3, 285-286, 2001.
- [106] Bilgin, A., Gök, Y., Synthesis and characterization of novel metal-free phthalocyanines substituted with four diazadithiatetraoxa or diazahexaoxamacrobicyclic moieties, *Tetrahedron Letters*, 43(30), 5343-5347, 2002.
- [107] Gürsoy, S., Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of new unsymmetrically substituted phthalocyanines, *Monatshefte für Chemie*, 131(3), 287-292, 2000.

- 
- [108] Bilgin, A., Bertem B., Gök, Y., The synthesis and properties of new metal-free and metallophthalocyanines containing four diloop macrocyclic moieties, *Supramoleküler Chemistry*, 18(4), 361-369, 2006.
- [109] Brewis, M., Hassan, B.M., Li, H., Makhseed, S., Mckeown, N.B., Thompson, N., The synthetic quest for 'splendid isolation' within phthalocyanine materials, *Journal Porphyrin Phthalocyanin*, 4(5), 460, 2000.
- [110] Fujiki, M., Tabie, H., Kurihara, T., Self-assembling features of soluble nickel phthalocyanines, *The Journal Of Physical Chemistry*, 92(5), 1281-1285, 1988.
- [111] Hu, Y., Shen, Y., Synthesis of zinc phthalocyanine derivative functionalized with four peripheral tetrathiafulvalene units, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 39(5), 1071-1075, 2002.
- [112] Isago, H., Kogaya, Y., Matsushita, A., Solvatochromic shift of phthalocyanine Q band governed by a single solvent parameter, *Chemistry Letters*, 33(7), 862-863, 2004.
- [113] Ogunsipe, A., Maree, D., Nyokong, T., Solvent effects on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives, *Journal of Molecular Structure*, 650(1-3), 131-140, 2003.
- [114] Nombona, N., Nyokong, T., The synthesis, cyclic voltammetry and spectroelectrochemical studies of Co(II) phthalocyanines tetra-substituted at the  $\alpha$  and  $\beta$  positions with phenylthio groups, *Dyes and Pigments* 80(1), 130-135, 2009.
- [115] Moeno, S., Nyokong, T., Solvent and central metal effects on the photophysical and photochemical properties of peripherally tetra mercaptopyridine substituted metallophthalocyanines, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 203(2-3), 204-210, 2009.
- [116] Selçukoğlu, M., Hamuryudan, E., Novel phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy substituents, *Dyes and Pigments*, 74, 1-4, 2006.
- [117] Wei, S., Huang, D., Li, L., Meng, Q., Synthesis and properties of some novel soluble metallophthalocyanines containing the 3-trifluoromethylphenoxy moiety, *Dyes and Pigments*, 56(1), 1-6, 2003.

- 
- [118] Yang, Z., Bradshaw, J.S., Zhang, X.X., Savage, P.B., Krakowiak, K.E., Dalley, N.K., Su, N., Todd Bronson, R., Izatt, R.M., New tetrazacrown ethers containing two pyridine, quinoline, 8-hydroxyquinoline, or 8-aminoquinoline sidearms, *Journal of Organic Chemistry*, 64(9), 3162-3170, 1999.
- [119] Bradshaw, J.S., Krakowiak, K.E., Izatt, R.M., A simple crab-like cyclization procedure to prepare polyaza-crowns and cyclams with one or two unsubstituted macroring nitrogen-atoms or with a hydroxy group, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 26(5), 1431-1435, 1989.
- [120] Mashazi, P.N., Ozoemena, K.I., Maree, D.M., Nyokong, T., Self-Assembled monolayers (SAMs) of cobalt tetracarboxylic acidchloride phthalocyanine covalently attached onto a preformed mercaptoethanol SAM: a novel method, *Electrochimica Acta*, 51(17), 3489–3494, 2006.
- [121] Ozoemena, K.I., Nyokong, T., Surface electrochemistry of iron phthalocyanine axially ligated to 4-mercaptopyridine self-assembled monolayers at gold electrode: applications to electrocatalytic oxidation and detection of thiocyanate, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 579(2), 283–289, 2005.
- [122] Li, Z., Lieberman, M., XPS, SERS study of silicon phthalocyanine monolayers: umbrella vs octopus design strategies for formation of oriented SAMs, *Langmuir*, 17(16), 4887-4894, 2001.
- [123] Sehlotho, N., Nyokong, T., Electrocatalytic oxidation of thiocyanate, l-cysteine and 2-mercaptoethanol by self-assembled monolayer of cobalt tetraethoxy thiophene phthalocyanine, *Electrochimica Acta*, 51(21), 4463–4470, 2006.
- [124] Thamae, M., Nyokong T., Cobalt(II) porphyrine catalysed reduction of nitrite, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 470(2), 126–135, 1999.
- [125] Acar, I., Bıyıklıoğlu Z., Durmuş, M., Kantekin, H., Synthesis, characterization and comparative studies on the photophysical and photochemical properties of peripherally and non-peripherally tetra-

---

substituted zinc(II) phthalocyanines, *Journal of Organometallic Chemistry*  
708-709, 65-74, 2012.