

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**MAKROSİKLIK GRUP İHTİVA EDEN YENİ ÇÖZÜNÜR FTALOSYANİNLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Zekeriya BIYIKLIOĞLU

TEMMUZ 2009

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**MAKROSİKLİK GRUP İHTİVA EDEN YENİ ÇÖZÜNÜR FTALOSYANİNLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Zekeriya BIYIKLIOĞLU

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Doktor (Kimya)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15/06/2009
Tezin Savunma Tarihi : 09/07/2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN
Jüri Üyesi : Doç. Dr. Nevin KARABÖCEK
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ali CİHAN**

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2009

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu (Proje No: 2006.111.002.1) ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK Proje No: 107T429) tarafından desteklenmiştir.

Akademik hayata başladığım günden bugüne kadar olduğu gibi doktora tez çalışmalarında da gerek konu seçiminde gerekse çalışmamın her aşamasında imkanlarından, engin bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, her konuda yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e çok teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Sentezlemiş olduğum ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyasal ölçümlerinde ve yorumlamalarında bana çok yardım eden Sayın Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU'ya teşekkür ederim.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR verilerini almakta yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Miraç Nedim MISIR ve Arş. Gör. Dr. Osman ÜÇÜNCÜ'ye, kütle ve elementel sonuçları için Arş. Gör. Ahmet YAŞAR'a ve IR spektrumlarını almakta yardımcı olan Uzm. Muammer ERDÖL'e ve değerli arkadaşım İrfan ACAR'a teşekkür ederim.

Burada isimlerini sayamadığım, ancak tezimi oluşturmam sırasında geçen yıllar içinde yardımlarına başvurduğum diğer Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma ve bölüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Tez izleme jürisi üyelerinden Sayın Doç. Dr. Nevin KARABÖCEK ve Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ'e doktora tez izleme rapolarımın incelenmesi sırasındaki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmalarım ve yazımı sırasında her türlü yardım ve fedakarlığı göstererek destek veren eşim Sevgi BIYIKLIOĞLU'na, tahsil hayatım boyunca desteklerini hiç eksik etmeyen aileme sonsuz teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Zekeriya BIYIKLIOĞLU
Trabzon 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler.....	1
1.3. Taç Eterler.....	2
1.3.1. Taç Eterlerin Fiziksel Özellikleri.....	6
1.3.2. Taç Eterlerin Kimyasal Özellikleri.....	6
1.4. Ftalosiyanınlar.....	6
1.5. Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri.....	9
1.6. Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri.....	9
1.7. Ftalosiyanınların Redoks Reaksiyonları.....	10
1.8. Ftalosiyanınların Uygulama Alanları.....	10
1.8.1. Boya.....	11
1.8.2. Katalizör.....	11
1.8.3. Fotodinamik Terapi.....	11
1.8.4. Optik Veri Depolama.....	12
1.8.5. Kimyasal Sensör Yapımı.....	12
1.8.6. Sıvı Kristal.....	12
1.8.7. Elektrokromik Görüntüleme.....	13
1.8.8. Nükleer Kimya.....	13
1.9. Ftalosiyanınin Oluşum Mekanizması.....	13
1.10. Ftalosiyanınların Çözünürlüğü.....	15
1.11. Ftalosiyanınların Sentez Yöntemleri.....	15

1.11.1. o-Siyanobenzamiddenden Ftalosiyanın Sentezi.....	15
1.11.2. Ftalonitrilden Ftalosiyanın Sentezi.....	16
1.11.3. 1,3-Diiminoizindolinden Ftalosiyanın Sentezi.....	16
1.11.4. Ftalik Anhidritten Ftalosiyanın Sentezi.....	17
1.11.5. Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyanın Sentezi.....	17
1.11.6. 1,2-Dibromobenzen Türevlerinden Ftalosiyanın Sentezi.....	18
1.12. Ftalosiyanın Yeni Sentez Yöntemleri.....	19
1.13. Ftalosiyanın Spektral Özellikleri.....	24
1.13.1. Infrared (IR) Spektroskopisi.....	24
1.13.2. ¹ H-NMR Spektroskopisi.....	24
1.13.3. UV-Vis Spektroskopisi.....	25
1.14. Ftalosiyanın Saflaştırma Yöntemleri.....	26
1.15. Elektrokimyasal Teknikler ve Voltametri.....	27
1.16. Voltametik Metotlar.....	27
1.17. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	29
1.18. Tersinir Reaksiyonlar.....	30
1.19. Tersinmez Reaksiyonlar.....	34
1.20. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP).....	36
1.21. Metalli Ftalosiyanın Elektrokimyasal Özellikleri.....	37
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	40
2.1. Kullanılan Aletler.....	40
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	40
2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	41
2.3.1. 1-Fenil-2,6,9,12-tetraoksatetradekan-4,11-diol Sentezi.....	41
2.3.2. 2-[(Benziloksi)metil]-1,4,7,10-tetraoksasiklododekan Sentezi.....	41
2.3.3. 2-Hidroksimetil-(12-taç-4) (1) Sentezi.....	41
2.3.4. 4-Nitroftalimid Sentezi.....	42
2.3.5. 4-Nitroftalamid Sentezi.....	42
2.3.6. 4-Nitroftalonitril (2) Sentezi.....	42
2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi.....	43
2.4.1. 4-[(12-taç-4-il)metilenoksi]ftalonitril (3) Sentezi.....	43
2.4.2. Metalsiz Ftalosiyanın (4) Bileşiğinin Sentezi.....	44
2.4.3. Nikel (II) Ftalosiyanın (5) Bileşiğinin Sentezi.....	45

2.4.4.	Çinko (II) Ftalosiyanın (6) Bileşiminin Sentezi	46
2.4.5.	Kobalt (II) Ftalosiyanın (7) Bileşiminin Sentezi	47
2.4.6.	Bakır (II) Ftalosiyanın (8) Bileşiminin Sentezi	49
2.5.	Elektrokimyasal Ölçme Sistemi	50
2.5.1.	Deneysel Parametreler	50
2.6.	Kullanılan Çözeltiler	50
2.6.1.	Destek Elektrolit Stok Çözeltisi	50
2.6.2.	Kullanılan Ftalosiyanonin Türevlerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması.....	51
2.6.3.	Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	51
2.7.	Termik Analiz Ölçümleri (TG/DTA)	51
3.	BULGULAR	52
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	56
5.	ÖNERİLER	69
6.	KAYNAKLAR	71
7.	EKLER	79

ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

Bu çalışmada 2-hidroksimetil-(12-taç-4) (1) ve 4-nitroftalonitril (2) başlangıç bileşikleri kullanılarak 4-[(12-taç-4)-il]metilenoksi]ftalonitril (3) bileşiği sentezlendi. Elde edilen dinitril bileşiği (3) kullanılarak n-pentanol, DBU ile metalsiz ftalosiyenin (4) sentezlendi. Mikrodalga fırında dimetilaminoetanol varlığında sırası ile kuru NiCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , CuCl_2 tuzları kullanılarak nikel(II) ftalosiyenin (5), çinko(II) ftalosiyenin (6), kobalt(II) ftalosiyenin (7), bakır(II) ftalosiyenin (8) bileşikleri dinitril bileşiğinden sentezlendi. Bunun yanısıra metalsiz ftalosiyenin (4), çinko(II) ftalosiyenin (6) ve kobalt(II) ftalosiyenin (7) bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametre (CV) ve diferansiyel puls voltametre (DPV) yöntemleri ile incelendi. Ardından sentezlenen bütün ftalosiyeninlerin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz (TG/DTA) ile belirlendi. Elde edilen orijinal bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-Vis ve MS spektral verileri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Taç Eter, Ftalonitril, Metalsiz Ftalosiyenin, Dönüşümlü Voltametre, Diferansiyel Puls Voltametre, Termal Kararlılık.

SUMMARY

The Synthesis, Characterization and Investigation of Electrochemical Properties of New Soluble Phthalocyanines Containing Macrocylic Group

In this work, 4-[(12-crown-4)-yl]methylenoxy]phthalonitrile (3) compound was synthesized using 2-hydroxymethyl-(12-crown-4) (1) and 4-nitrophthalonitrile (2) as starting compounds. The metal-free phthalocyanine (4) was synthesized using dinitrile compound (3) with n-pentanol, DBU. Nickel(II) phthalocyanine (5), zinc(II) phthalocyanine (6), cobalt(II) phthalocyanine (7), copper(II) phthalocyanine (8) compounds were synthesized by the reaction of dinitrile compound in the presence of dimethylaminoethanol using dry NiCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , CuCl_2 salts, respectively in microwave oven. In addition, electrochemical properties of metal-free phthalocyanine (4), zinc(II) phthalocyanine (6) and cobalt(II) phthalocyanine (7) were investigated by using cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry techniques. Then, thermal stability of all synthesized phthalocyanines were determined by thermogravimetric analysis (TG/DTA). The structures of the synthesized original compounds were identified by using elemental analysis, IR, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, UV-Vis and MS spectroscopic data.

Key Words: Crown Ether, Phthalonitrile, Metal-free Phthalocyanine, Cyclic Voltammetry, Diferantial Pulse Voltammetry, Thermal Stability.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. S, N,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler	2
Şekil 2. Dibenzo-18-taç-6' nın sentez reaksiyonu	3
Şekil 3. Bazı taç eterlerin adlandırılması	3
Şekil 4. Çözelti ve zar yüzeylerindeki biyolojik fonksiyonlar	4
Şekil 5. Metal katyonuyla makrosiklik halkanın kompleks oluşturması	5
Şekil 6. Metalsiz ve metalli ftalosiyanın	7
Şekil 7. Ftalosiyanınların porfirin ile olan ilişkisi	8
Şekil 8. Metalli ftalosiyanınların ideal geometrileri	8
Şekil 9. Ftalosiyanınin oluşum mekanizması	14
Şekil 10. o-Siyanobenzamid'den metalsiz ftalosiyanın eldesi	16
Şekil 11. Ftalonitrilden ftalosiyanın eldesi	16
Şekil 12. 1,3-Diiminoizoidol türevi üzerinden ftalosiyanın sentezi	17
Şekil 13. Ftalik anhidritten ftalosiyanın sentezi	17
Şekil 14. Düşük sıcaklıkta ftalosiyanın sentezi	18
Şekil 15. 1,2-Dibromo türevinden ftalosiyanın sentezi	18
Şekil 16. Mikrodalga enerjisi ile ftalik anhidritten ftalosiyanın sentezi	19
Şekil 17. Ftalonitril ve ftalik anhidritten mikrodalga ile ftalosiyanın sentezi	20
Şekil 18. Mikrodalga enerjisi ile sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanın sentezi	21
Şekil 19. Oda sıcaklığında ftalosiyanın sentezi	21
Şekil 20. Mikrodalga enerjisi ile ftalosiyanın sentezi.....	22
Şekil 21. Mikrodalga enerjisi ile tetratiya makrosiklik içeren ftalosiyanın sentezi.....	23
Şekil 22. Mikrodalga enerjisi ile polimerik ftalosiyanın sentezi	23
Şekil 23. Metalsiz (—) ve metalli (---) ftalosiyanınların genel UV spektrumları.....	26
Şekil 24. Dönüşümlü voltametriye uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi	30
Şekil 25. LSV ve CV de akımın potansiyel tarama hızı ile değişmesi	31
Şekil 26. Dönüşümlü voltametriye akım potansiyel eğrisi	32
Şekil 27. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramında tarama hızı ile potansiyelin değişimi.....	34
Şekil 28. Diferansiyel puls polarografisinde potansiyelin zamanla değişimi.....	37

Şekil 29. Grubumuzca 2007 yılında sentezlenen çinko(II) ftalosiyanın.....	38
Şekil 30. Çinko(II) ftalosiyanınine ait dönüşümlü voltamogram	39
Şekil 31. Çinko(II) ftalosiyanınine ait diferansiyel puls voltamogramı	39
Şekil 32. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	44
Şekil 33. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	45
Şekil 34. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	46
Şekil 35. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	47
Şekil 36. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	48
Şekil 37. (8) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu	49
Şekil 38. R ₁ ve R ₂ piklerinin pik akımlarının $v^{1/2}$ ile değişimi	59
Şekil 39. R ₁ ve R ₂ pikleri log I _{p_k} - log v değişimi	59
Şekil 40. R ₁ ve R ₂ pikleri I _{p_a} /I _{p_k} - v değişimi	60
Şekil 41. O ₁ ve O ₂ piklerinin pik akımlarının $v^{1/2}$ ile değişimi	61
Şekil 42. O ₁ ve O ₂ pikleri log I _{p_a} - log v değişimi	61
Şekil 43. O ₁ ve O ₂ pikleri I _{p_k} /I _{p_a} - v değişimi	62
Şekil 44. O ₁ ve O ₂ piklerinin I _{p_k} /I _{p_a} - v değişimi	65

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, tablet, ν/cm^{-1})	53
Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri.....	53
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektral değerleri.....	53
Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektral değerleri.....	54
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z)	54
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri	54
Tablo 7. Sentezlenen ftalosiyanınların elektrokimyasal özellikleri	55
Tablo 8. Sentezlenen ftalosiyanınların termal kararlılıkları	55

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit
CDCl ₃	: Dötero kloroform
CV	: Siklik Voltametre
CD	: Kompakt Disk
CoCl ₂	: Kobalt(II) Klorür
CuCl ₂	: Bakır(II) Klorür
CuCN	: Bakır(I) Siyanür
D	: Difüzyon katsayısı, (cm ² /s)
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCE	: Damlayan Civa Elektrodu
DCM	: Diklorometan
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
DPV	: Diferansiyel Puls Voltametresi
DTA	: Diferansiyel Termik Analiz
e.n	: Erime Noktası
ESR	: Elektron Spin Rezonans
g	: Gram
GC	: Karbon elektrot
HCl	: Hidrojen Klorür
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
H ₂ SO ₄	: Sülfirik Asit
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IR	: Infrared Spektroskopisi
KBr	: Potasyum bromür
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
M	: Molarite
MgCl ₂	: Magnezyum Klorür

mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
MPc	: Metal Ftalosiyanin
MS	: Kütle Spektroskopisi
MW	: Mikrodalga
N	: Normalite
NaCN	: Sodyum Siyanür
NaH	: Sodyum Hidrür
NiCl ₂	: Nikel(II) Klorür
NH ₃	: Amonyak
NaOH	: Sodyum Hidroksit
(NO) _x	: Azotoksit
R	: Alkil
SiCl ₄	: Tetraklorosilan
TBAHFP	: Tetrabutilamonyumhekzaflorofosfat
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
ZnCl ₂	: Çinko(II) Klorür
Zn(CH ₃ COO) ₂	: Çinko Asetat
Å	: Angström
ν	: Tarama hızı, (V/s)
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
°C	: Santigrad derece
C ₀ [∞]	: O' nun ana çözelti konsantrasyonu, (mol/cm ³)
δ_{ppm}	: Kimyasal Kayma Değeri
I _p	: Akım yoğunluğu, (A/cm ²)
¹³ C-NMR	: Karbon-13- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
[M] ⁺	: Moleküler İyon Piki
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon Kimyası, Anorganik Kimyanın en hızlı gelişen bilim dalıdır. Koordinasyon Kimyası, koordinasyon bileşikleri veya kompleksler diye adlandırılan bileşiklerle ilgilenmektedir. Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal atomu veya iyonu ve bu metal iyonun özelliğine göre farklı sayıda yüklü veya nötral grupların merkez atomuna sıkıca bağlanması sonucu oluşur. Bu şekilde meydana gelen bileşiğe “kompleks” veya “koordinasyon bileşiği” denir. Merkez atomuna bağlanan yüklü veya nötral gruplara ligand denir. Yüklü ligandlara CN^- , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gibi iyonlar; yüksüz ligandlara da H_2O , NH_3 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ gibi moleküller örnek verilebilir. Bu ligandların iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grup içermesi durumunda, reaksiyon sonucunda oluşan komplekste bir veya daha fazla halkalı yapı meydana gelir. Meydana gelen bu bileşiğe “şelat bileşiği” veya “metal şelat”, metal ile reaksiyona giren bu tür ligandlara “şelat teşkil edici” denir [1].

Koordinasyon bileşiğinde katyona veya merkez atomuna bağlanan donör atomların sayısına o bileşiğin “koordinasyon sayısı” denir. Koordinasyon sayısı 2 ile 12 arasında değişir; fakat en çok rastlananlar 4 ile 6’dır [2]. Koordinasyon sayısı, Werner’in kendi teorisinde açıkladığı gibi yardımcı valans ile belirlenir. Yardımcı valansla katyona bağlanmış olan gruplar yüklü veya nötral olabilirler.

1.2. Makrosiklik Bileşikler

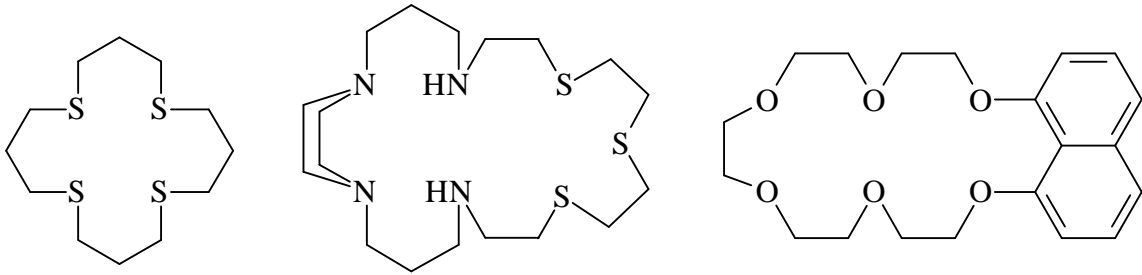
En az 9 atomdan oluşan ve bunların en az 3’ü donör karakterli olan halka sistemlerine makrosiklik bileşikler denir. Makrosiklik halkada bulunan heteroatomlar genelde oksijen, azot, kükürt olduğu gibi nadir de olsa fosfor, arsenik, silisyum gibi diğer atomlar da olabilir [3].

Ftalosiyanimler, kriptandlar, kaliksarenler, porfirazinler, polieterler, politiyoeeterler, poliaminler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşik sınıfında yer alır. Makrosiklik yapılardan olan polieterler, politiyoeeterler ve poliaminler çok ilginç ve farklı iyon bağlama özellikleri gösterirler. Özellikle polieterler alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı

kuvvetli affinite gösterirler. Bundan dolayı biyolojik sistemlerde iyon taşınması ile ilgili çalışmalarda “iyon taşıyıcı molekül” olarak kullanılırlar [4].

40 yıldır yapılan çalışmalar sonucunda sentetik makrosiklikler büyük ölçüde elde edilmiştir. Bunun yanında makrosiklik bileşiklere olan ilgi giderek artmıştır. Bu süreç içerisinde metal iyonlarının biyolojik sistemlerdeki etkinliği ve rolü üzerinde fazlaca çalışma yapılmıştır. Bu sayede biyoorganik çalışmalar hem doğal hem de sentetik makrosiklik kompleksleri kapsayacak şekilde genişletilmiştir. Bu amaçla kan proteinleri içeren demir atomlu porfirin halkası, klorofil molekülü ve B₁₂ vitamininin korrin halkası ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir.

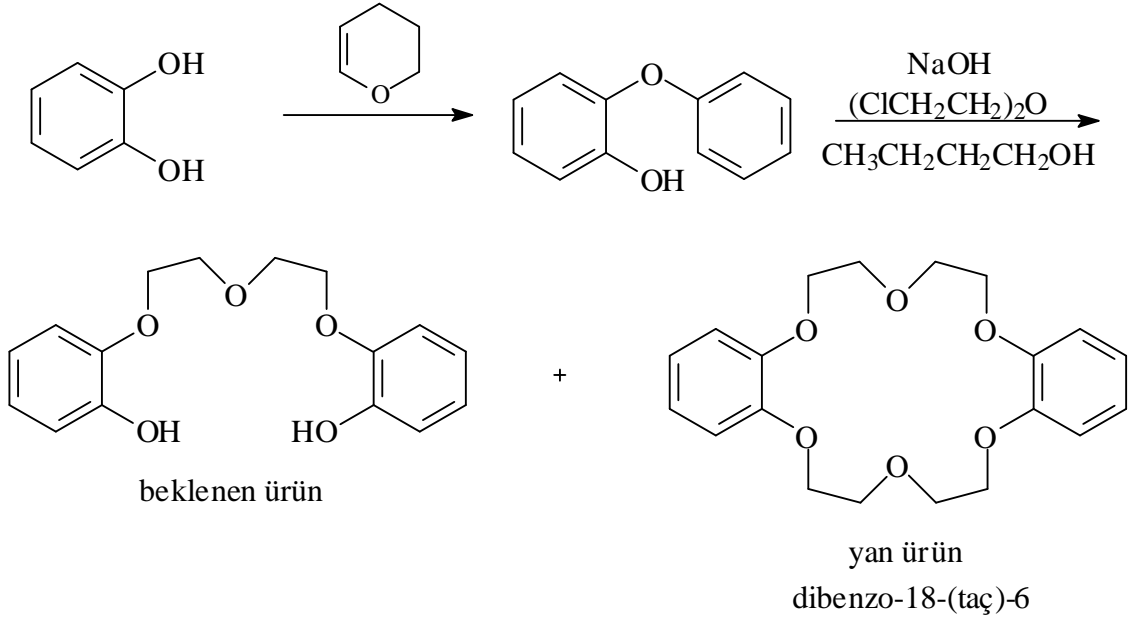
Makrosiklik bileşiklerin oluşumunda ortamda bulunan katyonların reaksiyon verimini büyük ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Düz zincir halindeki polieterik bileşiğin reaksiyon ortamında bulunan katyon ile kompleks oluşturarak reaksiyonun ikinci kademesinde halka kapanmasını sağlayan bu etkiye “template etki” denir [5,6]. Template etkiye kalıp veya şablon etkisi de denilebilir.



Şekil 1. S, N,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler

1.3. Taç Eterler

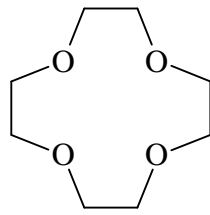
Sadece oksijen hetero atomu içeren tek halkalı polieterlere taç eterler denir. Taç eterlerin sentezi çok ilginçtir. Amerikada bir firmada laborant kimyacı olarak çalışan Charles Pedersen, yapmış olduğu bir çalışma sırasında tesadüfen taç eterleri bulmuş ve yapısını aydınlatmıştır. Pedersen, 2-(o-hidroksifenoksi) tetrahidropiranın sodyum tuzu ve bis(2-kloroetil)eterden bis[2-(o-hidroksifenoksi)etil] eter hazırlarken ortamda bulunan az miktarda kateholden yan ürün olarak dibenzo-18-taç-6 bileşiğini elde etmiştir.



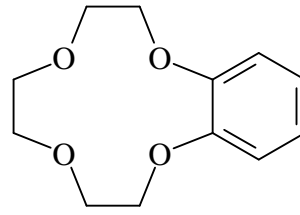
Şekil 2. Dibenzo-18-taç-6' nın sentez reaksiyonu

Taç eterlerin adlandırılması Pedersen tarafından yapılmış olup, adlandırmada Pedersen'in izlediği sıra şöyledir [7]:

- 1) Bağlı hidrokarbon halka varsa sayısı ve türü,
- 2) Polieter halkadaki atomların sayısı,
- 3) Taç adı,
- 4) Polieter halkadaki oksijen atomlarının sayısı,



12-taç-4



Benzo-12-taç-4

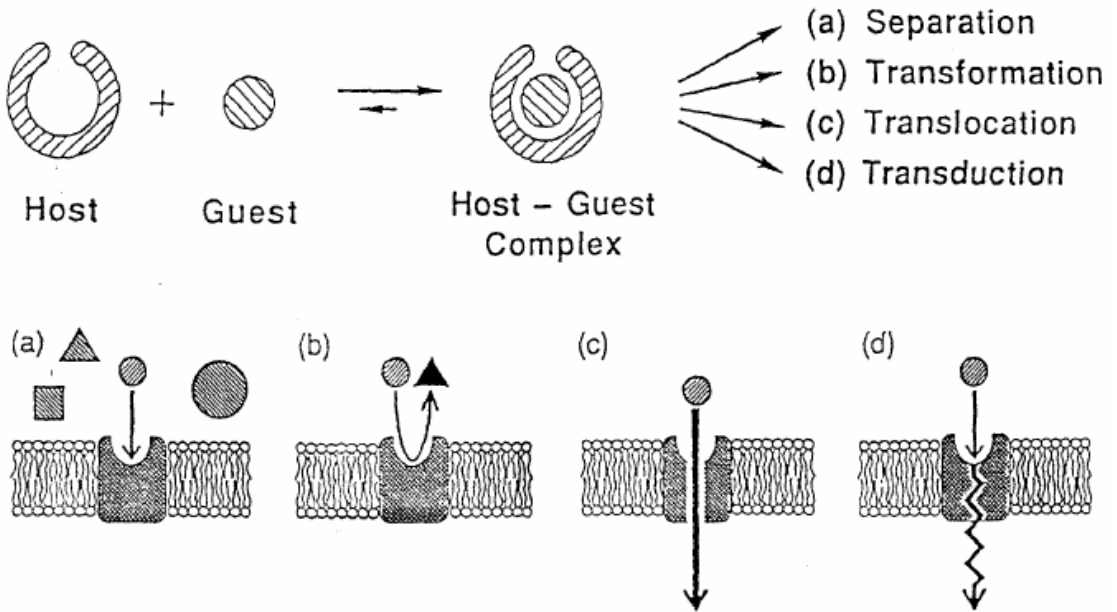
Şekil 3. Bazı taç eterlerin adlandırılması

Taç eterlerin çok ilginç ve olağanüstü iyon bağlama özelliklerinin olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiklerin yapısına bakıldığında hidrofik karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterdeki esnek bir çerçeveden oluştuğu görülür. İç oyukta

elektronegatif veya elektropozitif bağ yapıcı atomlar bulunur ve pek çok anyon, katyon hatta nötral moleküllerle bağ yapmaya isteklidirler. Bu bağ oluşumu sırasında ise çeşitli konformasyonel değişimlere uğradıklarını da belirtmek gerekir.

Taç eterler, hidrofobik dış çevreleri sayesinde, pek çok iyonik maddeyi organik çözücülerde ve membran ortamlarda çözülmüş halde tutabilirler [8]. Bu durum bu tür bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki aktif iyon taşınımı çalışmalarında model bileşikler olarak kullanılmasını sağlamıştır [9]. Bu iyonoforlar, antijen-antikor reaksiyonları, enzimatik reaksiyonlarda da önemli rol oynamaktadır. Bu iyonofor özelliklerinin üzerine yapılan çalışmalar, suni ve biyolojik membranlarda belirli bir iyonun zar geçirgenliğini önemli derecede artırdığını ortaya çıkarmıştır [10]. İyonoforlar, kanal içi taşıma veya taşıyıcı şeklinde olabilirler [11].

Taşıyıcılar, seçtikleri iyonları bağlayarak zarın geçirgenliğini artırır. Diğer taraftan, serbest kalan iyonlar zarın içine difüzyonlanır. Sürekli taşınmanın gerçekleşmesi için işlemin tekrarlanması ve daha sonra kompleks olmayan iyonoforlar zarın orijinal tarafına geri dönmelidirler. Kanal içi taşımada ise, geçirgen zar kanalları veya delikler oluşturarak seçtikleri iyonları içeriden difüzyonlayabilirler.

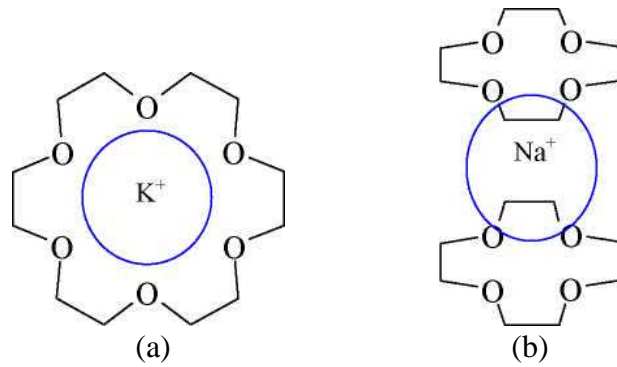


Şekil 4. Çözelti ve zar yüzeylerindeki biyolojik fonksiyonlar (a) iyonları, antijenantikor reaksiyonlarındaki gibi ayrılmaları (b) iyonların, enzimatik reaksiyonlardaki gibi dönüşümü (c) iyonların, taşıyıcı veya kanal içi taşınmaları gibi bölgesel geçişi (d) alıcı reaksiyonlardaki gibi konuklarla kompleksleşerek sinyal geçişi

Makrosiklik bileşikler amonyum dahil çok değişik katyonlarla ve bazı özel durumlarda anyonlarla kompleks yapabilmektedirler. Bu iyon-makrosiklik bileşik komplekslerinin oluşumu ve termodinamik kararlılığını etkileyen faktörler şunlardır [12].

- 1- Halkadaki bağ yapıcı uçların tipi
- 2- Halkadaki bağ yapıcı uçların sayısı
- 3- Halkadaki bağ yapıcı uçların fiziksel yerleşimi
- 4- İyonun ve taç eterdeki oyuğun bağlı büyüklükleri
- 5- Halkadaki sterik engeller
- 6- Çözücü ve iyon bağ yapıcı uçların solvasyon derecesi
- 7- İyonların elektriksel yükü

Makrosiklik polieterler, esnek konformasyona sahip çok dişli ligandlar olduklarından bu tür bileşiklerde metal iyonları makrosiklik oyuk içerisinde iyon-dipol ile tutulur ve bu oluşum konak-konuk bileşiklerinin oluşumuna benzer olarak gerçekleşir. Konak olarak adlandırılan ana örgü yapıdan oluşan farklı boyut ve şekillerdeki boşluklara ikinci bileşen olan konuk moleküller, ana örgü atomları ile kimyasal bağ yapmadan değişik oranlarda girebilirler. Konak ve konuk moleküllerin birbirlerine uygunluğu önemlidir. Konuk molekülün konak moleküle uygun olması halinde katyon taç eter sisteminin kavite boşluğuna Şekil 5a'da gösterildiği gibi yerleşecektir. Konuk molekülün konak molekülün kavitesinden daha büyük olması halinde farklı şekillerde kompleksleşmeler meydana gelebilir. Bunlardan biri olan sandviç yapıli kompleksleşme Şekil 5b'de gösterilmektedir.



Şekil 5. Metal katyonuyla makrosiklik halkanın kompleks oluşturması 18-taç-6 ile bir K^+ iyonunun kompleksleşmesi (b) iki 12-taç-4 ile Na^+ iyonunun meydana getirmiş olduğu sandviç tipi kompleks.

Konak-konuk bileşikleri teknolojide birçok alanda kullanılmaktadır. Mesela; ilaçların mikrokapsilasyonu, kanser kemoterapisi, kötü kokuların tutulması, deniz suyunun damıtılması vb.

1.3.1. Taç Eterlerin Fiziksel Özellikleri

Taç eterler etilen oksidin oligomerleşmesi ile oluşan renksiz, kokusuz, viskoz sıvılar veya erime noktası çok yüksek olan katılardır. Taç eterler yüksek oranda higroskopiktir. Suda ve organik çözücülerin bir çoğunda çözünür. Yapıda fazla aromatik halka içeren taç eterler renksiz, daha az higroskopik ve kristal yapıli bileşiklerdir [13].

1.3.2. Taç Eterlerin Kimyasal Özellikleri

Alifatik, alisiklik ve di alkil eterler kararlı yapıdadırlar. Taç eterler nitrolanmış veya halojenlenmiş olabilir ve formaldehitte tepkime verirler. Taç eterlerin termal kararlılıkları oldukça yüksektir. Dibenzo-18-taç-6 bozunmaksızın 380 °C'de damıtılabilir.

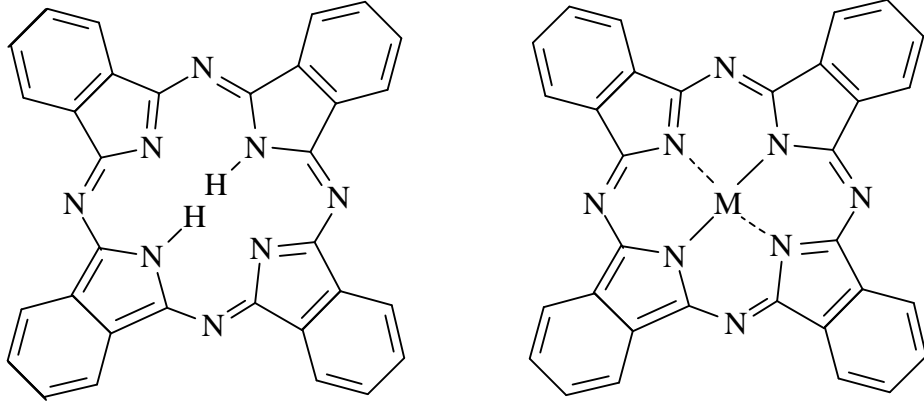
Kükürt veya azot donör atomları içeren taç eterler klasik taç eterlere göre daha reaktifdirler. Aza türevli taç eterler kuvvetli bazdırlar ve asitlerle reaksiyona girip tuz oluşturabilirler [14].

1.4. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin orijinal adı Yunancada mineral yağı anlamındaki *naphta* ve koyu mavi anlamına gelen *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır. Ftalosiyaninler tetrabenzoporfirazin içeren, renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen çok koyu renkli bileşiklerdir. Teknolojik ürünler sınıfına giren metalsiz ve metalli ftalosiyaninler günümüzde çok büyük öneme sahiptir ve en önemli özelliklerinden biri de kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ışığa ve kimyasal maddelere karşı olan dirençleridir.

Ftalosiyaninler 18 π eletron sistemine sahip, 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır. Ftalosiyanin molekülü çok gergin yapıda olup, dört izoindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelir. Metalsiz ftalosiyanin

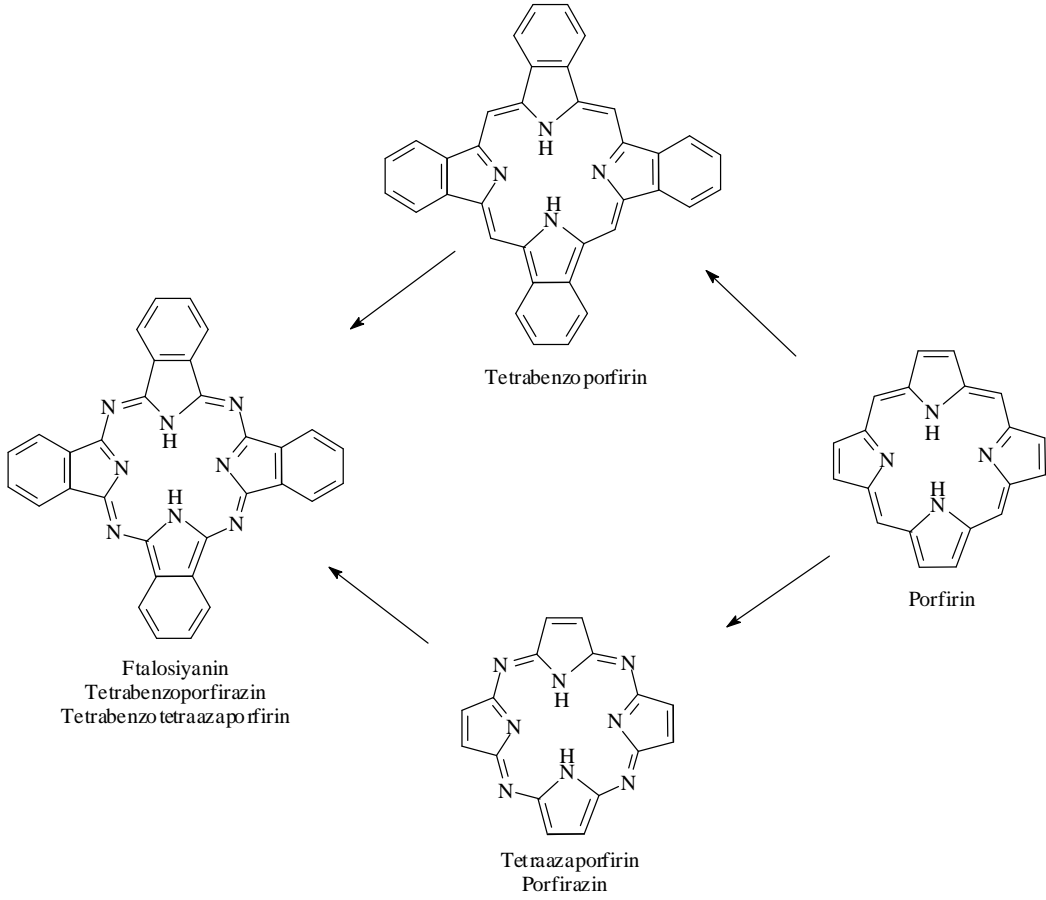
sentezinde ürün verimi metalli ftalosiyanınlerinkine göre daha düşüktür. Çünkü metalli ftalosiyanın sentezinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin artmasını sağlar. Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan izoindolün hidrojen atomları metal iyonu ile yer değiştirerek metalli ftalosiyanınlerin oluşumunu sağlar [15].



Şekil 6. Metalsiz ve metalli ftalosiyanın

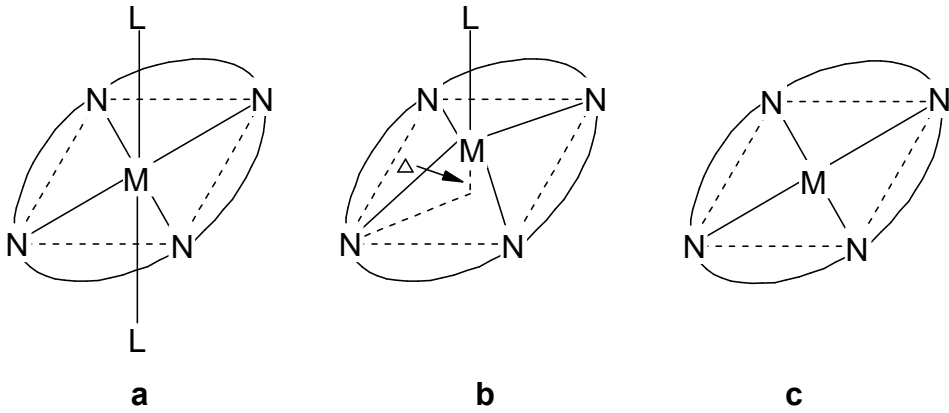
Ftalosiyanınler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından asetik asit ve ftalimit'den o-siyanobenzamid sentezi sırasında ya ürün olarak elde edilmiştir. Bunun yanı sıra 1927 yılında Diesbach ve Van Der Weid tarafından o-dibromobenzenin bakır siyanürle piridin içerisinde 200 °C de ısıtılması ile mavi renkli ürün olarak bakır ftalosiyanın elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [16,17]. Ftalosiyanınlerin yapısı 1929'dan 1933'e kadar Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar neticesinde aydınlatılmıştır. Linstead ftalosiyanınler üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapılarını doğrulamış, X-ışını veya elektron mikroskobu gibi metotlarla da ftalosiyanınlerin düzlemselliği tespit edilmiştir [18,19].

Porfirin yapısı, dört pirol biriminin metin karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanın molekülü ise yapısındaki dört izoindolin grubunun azo azotları ile bir arada tutunması ile oluşur. Porfirin halkası gibi ftalosiyanın de 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik özellik gösterir. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açısındaki ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçülmesine neden olmaktadır.



Şekil 7. Ftalosiyeninlerin porfirin ile olan ilişkisi

Ftalosiyeninler metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Kare düzlem ftalosiyenin halkasının koordinasyon sayısı dördtür.



Şekil 8. Metalli ftalosiyeninlerin ideal eometrilere: a) 6 koordinasyonlu tetragonal, b) 5 koordinasyonlu kare piramidal, c) 4 koordinasyonlu kare düzlem

Ftalosiyeninlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallere birleşmesi kare piramit, oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez atomu klorür, su yada piridin gibi ligandlarla ekstenel olarak koordine olur.

Son zamanlarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, eletrokromik, elektrokimyasal özellik gibi değişik alanların tespit edilmesi metalsiz ve metalli ftalosiyenlere yeni uygulama alanları açmıştır. Ftalosiyenin çekirdeğinin periferal pozisyonlarına değişik türde süstitüentlerin eklenmesi farklı uygulama alanları için gerekli özelliklere sahip yeni malzeme üretimini sağlayacaktır. Bu uygulama alanlarının araştırılmasında ftalosiyeninlerin çözünürlüğü çok önemlidir. Ftalosiyenin bileşikleride suda ve organik çözücülerde az çözünürlükler. Ftalosiyeninlerin periferal pozisyonuna süstitüent grup olarak taç eterler bağlandığında ftalosiyeninlerin çözünürlüğü arttığından dolayı bu tarz ftalosiyeninler yeni uygulama alanları için önemli bir alan oluşturmuştur.

1.5. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyeninlerin en önemli iki özelliği yüksek termal kimyasal kararlılığa ve keskin renge sahip olmalarıdır. Ftalosiyeninlerin çoğunun rengi bağlı olan grubun özelliğine, materyalin kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak koyu maviden bronz yeşile kadar çok çeşitlilik göstermektedir. İlk sentezlenen bakır ftalosiyenin mavi renk olmasına karşın merkez halkaya süstitüe olmuş klor atomlarının sayısının artması ile oluşan ftalosiyenin rengi yeşile doğru değışebilmektedir.

Ftalosiyeninlerin çoğunun erime noktası yoktur. Ftalosiyeninler 500 °C'nin üstünde ve yüksek vakum altında buharlaşır ve süblimleşir. Fakat bazı ftalosiyeninler vakum altında 900 °C'de dahi kararlıdırlar.

1.6. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri genellikle merkez atoma bağlı olarak değışir. Metal ftalosiyeninlerin bazı özellikleri ile birbirinden ayrılan iki çeşidi vardır. Birinci çeşit ftalosiyeninler alkali ve toprak alkali metalleri içerip organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, asitlerle kolayca metalsiz ftalosiyeninlere

dönüştürülebilirler. İkinci çeşit ftalosiyanimler ise kloronaftalin, kinolin gibi çözücülerde kısmi olarak çözümlenirler. Bu ftalosiyanimler vakumda asitlere karşı oldukça dayanıklıdır.

Ftalosiyanimlerin kararlılığı merkez kavitenin çapı ile metal atomunun atomik çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyanimlerin merkez kavitesinin çapı 1.35 Å'dur. Metallerin atomik çapları bu değerden önemli düzeyde büyük veya küçük olduğu zaman metal atomları ftalosiyaniminden kolaylıkla ayrılabilir. [20].

1.7. Ftalosiyanimlerin Redoks Reaksiyonları

Metal ftalosiyanimler kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolaylıkla hem indirgenebilir hemde yükseltgenebilirler. Oluşan redoks ürünleri manyetik süsseptibilite, elektron spin rezonans (ESR), elektronik spektra ölçüm teknikleri ile karakterize edilir. Elde edilen veriler elektron ilavesinin ligandın en düşük seviyedeki boş anti-bağ (LUMO) π orbitallerine girdiğini göstermektedir.

Divalent metal iyonu içeren ftalosiyanimler kimyasal ve elektrokimyasal olarak indirgenebilir. Bu amaçla genellikle alkali metaller gibi kuvvetli indirgeyici maddeler kullanılır. Merkez atom olarak Ni, Zn, Cu, Li içeren ftalosiyanimlerde redoks olayı sadece ligandlarda meydana gelebildiği gibi merkez atom olarak Cr, Mn, Fe, Co içeren ftalosiyanimler durumunda redoks hem liganda hemde metalde olabilir [21].

1.8. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları

İlk olarak ftalosiyanimler sadece boyar madde olarak kullanılmalarına karşın, son zamanlarda endüstrinin farklı alanlarında ve tıbbi alanda çok geniş kullanım alanları bulmuştur. Ftalosiyanimlerin kullanımında kaliteli ürün olmaları üç faktöre dayanmaktadır.

- 1- Parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları,
- 2- Olağanüstü kimyasal kararlılıkları,
- 3- Işığa karşı oldukça dayanıklı olmalarıdır. Ftalosiyanimlerin uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

1.8.1. Boya

Ftalosiyenin sentezlendiği ilk yıllarda boyar madde özelliği gösterdiği çabuk fark edilmiştir. İlk bakır ftalosiyenin 1935 yılında manastır mavisi ticari ismiyle ticari alanda üretilmeye başlanmıştır. Mükemmel mavi ve yeşil boyar madde olarak bilinen ftalosiyenler tekstil endüstrisinin yanı sıra inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Günümüzde endüstrinin giderek artan isteklerini karşılamak üzere yılda binlerce ton mavi ve yeşil boyar madde olarak ftalosiyenin sentezlenmektedir [22,23].

1.8.2. Katalizör

Redoks-aktif merkez metal iyonlarına sahip ftalosiyenler önemli kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılır. Örnek olarak kobalt ftalosiyenler sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizör olarak kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyenler, benzinin kükürdünü giderme işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırabilir. Benzaldehit ftalosiyenin varlığında hava ile oksitlenerek benzoik aside dönüşebilir. Yine ftalosiyenler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin giderilmesinde demir veya kobalt ftalosiyenler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Üzerinde yoğun çalışılan katalitik sistemlerden birtanesi de maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve çalışma arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotları yerine metali ftalosiyenin ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [22,23].

1.8.3. Fotodinamik Terapi

Fotodinamik terapi, tümürlü hücrenin kontrol edilmesi ve iyileştirilmesinde çalışılan yeni bir yöntemdir. Ftalosiyenin kompleksleri bu yöntemde fotoalgılayıcı olarak kullanılırlar. Burada tümürlü doku üzerine fotoalgılayıcı maddenin yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümürlü dokuyu yok eder. Oksijen spinleri temel halde iken aynı yönde iki elektron taşımaktadır. Fakat bu

elektronlar uyarıldığında oluşan singlet oksijen ise farklı yönde iki elektron bulundurlar. Bu elektronlar temel haldekinden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olurlar. [22,23].

1.8.4. Optik Veri Depolama

Son yıllarda bilgisayar ve müzik endüstrilerinde çok kullanılan CD'ler üzerine yüksek yoğunlukta veri depolanması önemli bir alan oluşturmuştur. Bu amaçla ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorblayan boyalar geliştirilmeye çalışılmıştır [24]. Çok yüksek kimyasal kararlılıklar ve yarı iletken diod lazerleri için uygunluk gösteren ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunabilen diskler üzerine optik veri depolanmasında çok ilgi çekici malzemeler olmuşlardır.

1.8.5. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyanimler azotoksidler (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algıladıklarından tek yada çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanılırlar [25].

1.8.6. Sıvı Kristal

Sıvı kristaller yaklaşık olarak yüzyıldır bilinmesine rağmen son yirmibeş yılda oldukça ilgi çeken bir alan olmuştur. Bunun nedeni sıvı kristaller display endüstrisinde yeni bir devir açmış olması ve bu yüzden temel bilimcilerde büyük ilgi uyandırmasındandır. Ayrıca insan vücudu gibi canlı sistemlerde bulunması ve hücre yapısı içindeki biyolojik olayları kontrol işlevleri nedeni ile biyofizik alanındaki araştırmalara yeni bir kapı açmasıdır.

Metal ftalosiyanimler, diskotik metallomesogenler arasında en çok çalışılan konulardan biridir. 1979 yılında 4,4,4,4-tetrakarboksilik asid ftalosiyanim sodyum tuzunun liyotropik mesomorfizmi [26] çalışılmasına rağmen ilk termotropik bileşiği 1982 yılında Simon tarafından sentezlenmiştir [27]. Metal ftalosiyanimlerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden dolayı sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilgi giderek artmıştır.

1.8.7. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanın bileşiklerinin redoks özellikleri çok ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu bileşikler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. Lutesyum bis(ftalosiyanın) ince filminin elektrokromik özellik göstermesinin bulunmasından sonra, metal ftalosiyanınların elektrokromik özellikleri incelenmeye başlamıştır. Lutesyum bis(ftalosiyanın) bileşiğinin uygulanan potansiyellere bağlı olarak görünür bölgede beş farklı renk verebilmesi, bu bileşiğin birçok prototip elektrokromik cihazda test edilmeye başlanmasına neden olmuştur. Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyanınlar ticari olarak araba aynalarında ışık yansımalarını engellemede, pil ömrü göstergelerinde, elektrokromik güneş gözlüklerinde, kamuflaj malzeme üretiminde kullanılırlar [28].

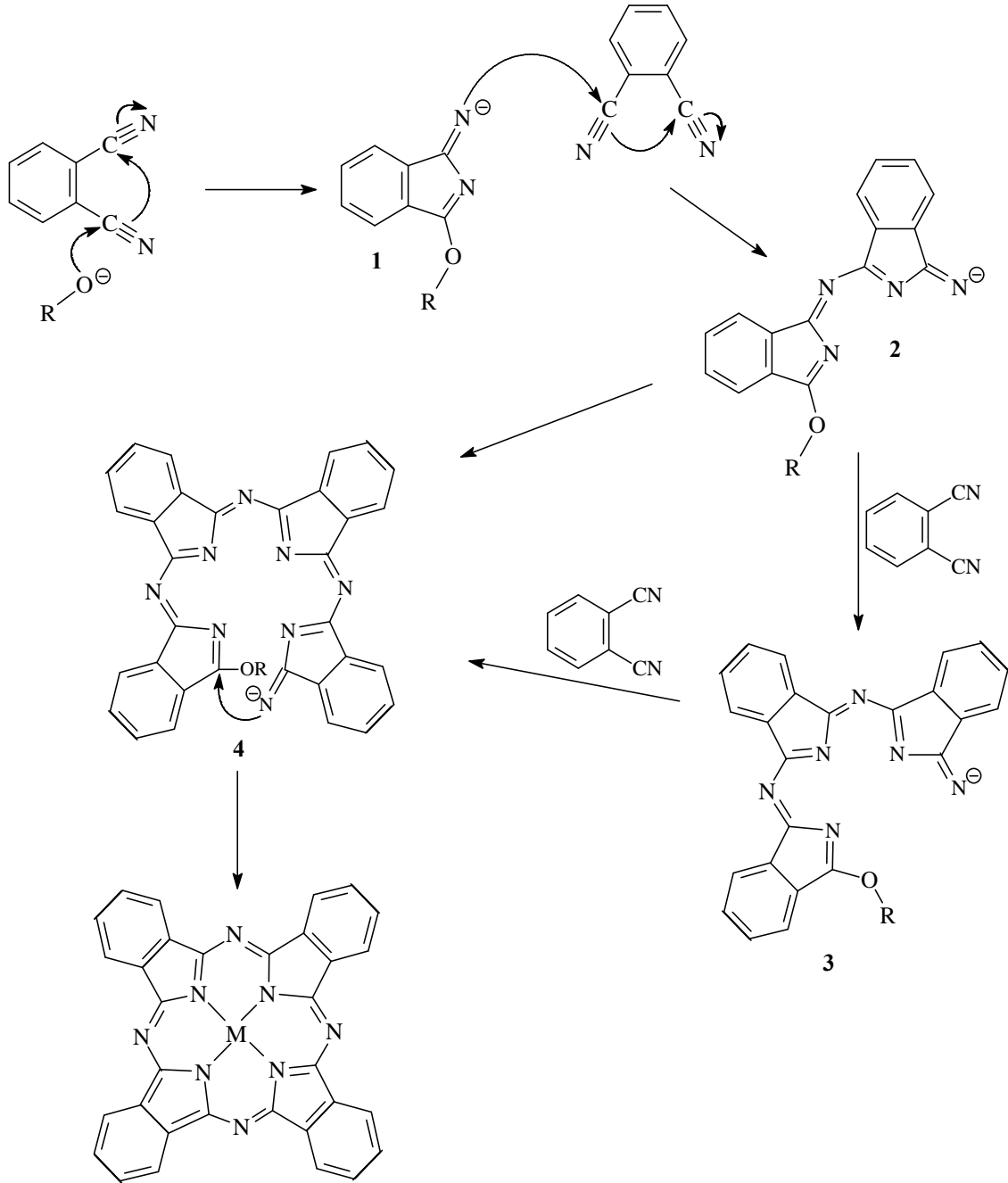
1.8.8. Nükleer Kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok kararlı olan ftalosiyanınların nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metal ftalosiyanınların nötronlarla ışınlanması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (^{64}Cu , ^{60}Co , ^{90}Mo gibi) üretilir. Oluşan nükleoidler ftalosiyanınla şelatlaşmaz ve karışım sülfirik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası süzülerek geride kalan metal ftalosiyanınından ayrılır [29].

1.9. Ftalosiyanınin Oluşum Mekanizması

Son 60 yılda çıkan ftalosiyanınin oluşum mekanizması ile yapılan çalışmada [30] ftalosiyanınin oluşum mekanizması Şekil 9'da verilmiş ve şöyle açıklanmıştır: Lityum alkoksitli ortamda ilk olarak alkoksi grubunun nitril grubuna nükleofilik saldırısı sonucunda $\text{C}\equiv\text{N}$ üçlü bağı $\text{C}=\text{N}$ ikili bağına indirgenerek 1 nolu monomerik araürün oluşur. Bu araürün diğer bir ftalonitril ile yarı ftalosiyanın halkasını temsil eden 2 nolu araürünü oluşturur. Daha sonra bu 2 nolu araürün kendi içinde kondenzasyona uğrayarak ftalosiyanın halkasını oluşturur veya diğer bir ftalonitril ile 3 nolu trimerik araürünü oluşturur. 3 nolu trimerik araüründe başka bir ftalonitril ile Şekil 9. da gösterilen

ftalosiyanin halkasını oluşturan 4 nolu tetramerik araürünü oluşturur. En son oluşan halka kapanması basamağında 18π elektronlu aromatik sistem, yani ftalosiyanin nükleofilik katılma ve eliminasyon reaksiyonları sonucu oluşur.



Şekil 9. Ftalosiyaninin oluşum mekanizması

1.10. Ftalosiyeninlerin Çözünürlüğü

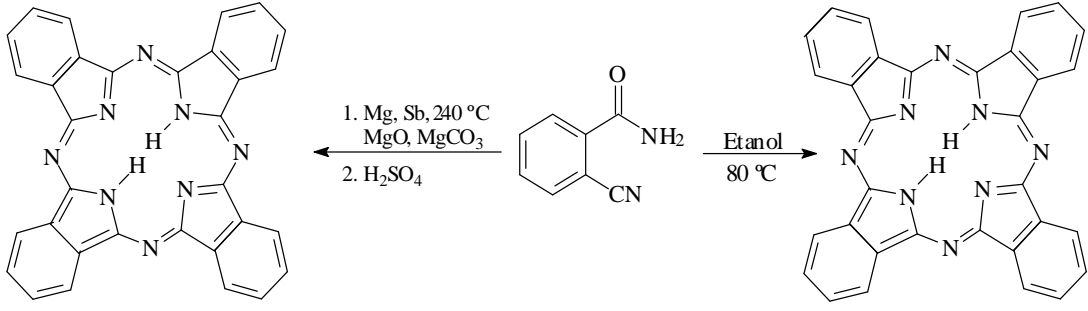
Ftalosiyeninlerin sentezi, saflaştırılması ve farklı özelliklerinin incelenmesi sırasında çözünürlük büyük önem kazanmaktadır [31]. Fakat süstitüe olmamış ftalosiyenin bileşiklerinin suda ve organik çözücülerde düşük çözünürlüğe sahip olması, yapılacak araştırmalar ve uygulama alanları için engel teşkil etmektedir [32,33]. Bu engel ftalosiyenin bileşiğinin periferel pozisyonuna çok çeşitli grupların eklenmesiyle ortadan kaldırılabılır [34]. Ftalosiyenin bileşiklerinin periferel pozisyonunda bulunan alkil, alkoksi, alkiltiyo gibi uzun zincirli gruplar [35], hacimli gruplar [36] veya taç eter gruplar [37] apolar çözücülerdeki çözünürlüğü, sülfonyum, karboksi veya kuarterner amonyum grupları ise su veya polar çözücülerdeki çözünürlüğü artırmaktadır [38,39].

Ftalosiyeninlerin periferel pozisyonuna eklenen grupların ftalosiyeninlerin yalnız çözünürlüklerine değil aynı zamanda da spektral ve elektrokimyasal davranışları üzerine de güçlü bir şekilde etki ettiği görülmektedir [40]. Bu sayede çözünürlük sorunu ortadan kalkarken farklı uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlanabilir.

1.11. Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri

1.11.1. o-Siyanobenzamid'den Ftalosiyenin Sentezi

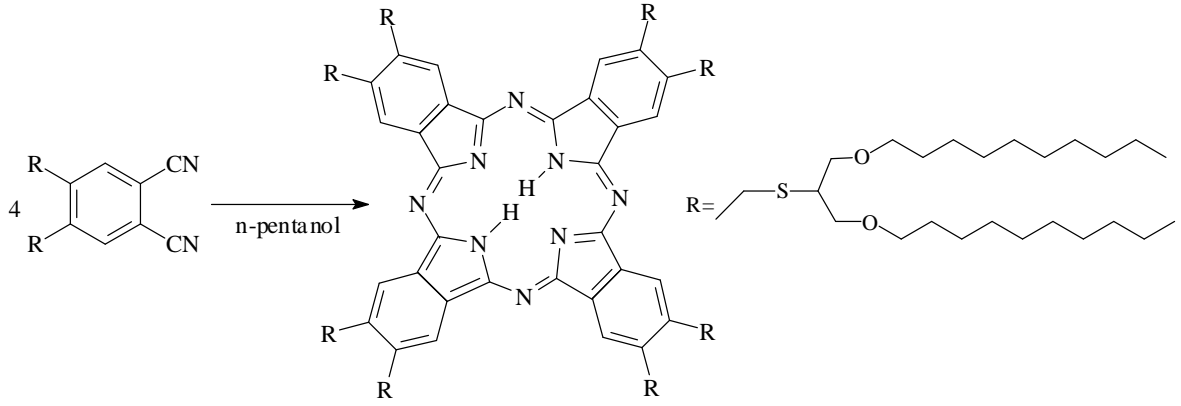
Ftalosiyeninlerin ilk sentez yöntemidir. o-Siyanobenzamid'in etanol içerisinde kaynatılması ile düşük verimle metalsiz ftalosiyenin (H_2-Pc) elde edilir. Bunun yanı sıra Linstead ve arkadaşları daha sonraki yıllarda o-siyanobenzamid'in metalik magnezyum veya antimon yada onların oksitleri veya karbonatlarının karışımı ile 240 °C ye ısıtılması ile % 40 verimle metalli ftalosiyenin, bu metalli ftalosiyanine derişik, soğuk H_2SO_4 ilavesiyle de metalsiz ftalosiyenin elde edilmiştir. Fakat bu sentez çok fazla kullanılmamaktadır [16].



Şekil 10. o-Siyanobenzamid'den metallsiz ftalosiyanın eldesi

1.11.2. Ftalonitril'den Ftalosiyanın Sentezi

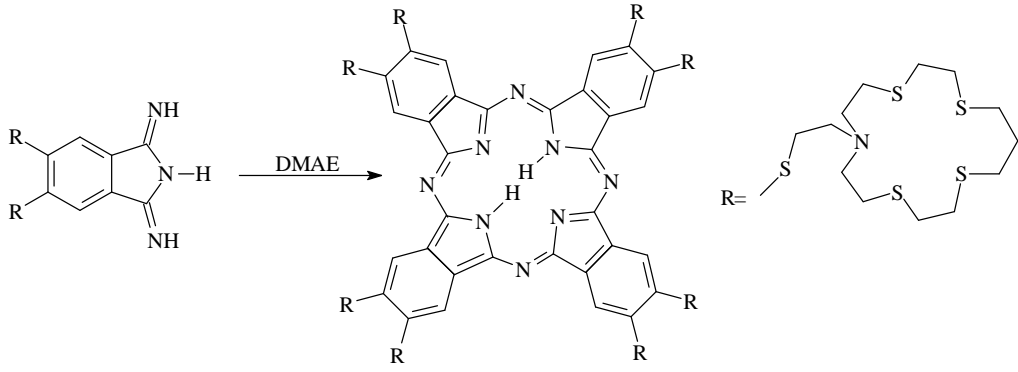
Ftalonitril (o-disiyanobenzen) ile metal tuzları veya metal oksitlerinin n-pentanol veya diğer alkoller içinde 135-140 °C de ısıtılması ile ftalosiyanın elde edilir. Bunun yanısıra çözücü olarak 2-dimetilaminoetanol kullanılarak aynı sıcaklıkta metallsiz veya metalli ftalosiyanın elde edilir [41].



Şekil 11. Ftalonitrilden ftalosiyanın eldesi

1.11.3. 1,3-Diiminoizindolin'den Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi

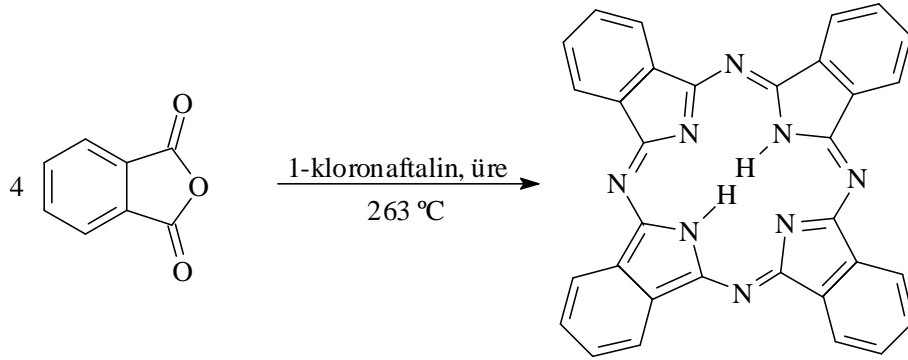
1,3-Diiminoizindolin'in sıcak formamid içerisinde NiCl_2 ile reaksiyonundan nikel ftalosiyanın elde edilir. Ayrıca 1,3-diiminoizindolin bileşiğinin 2-dimetilaminoetanol içerisinde 135 °C de 12 saat ısıtılması ile de metallsiz ftalosiyanın elde edilir [42].



Şekil 12. 1,3-Diiminoizoidol türevi üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.11.4. Ftalik Anhidritten Ftalosiyanın Sentezi

Ftalik anhidritin 1-kloronaftalin içerisinde çözünmesi daha sonra da üre ve kobalt ilave edildikten sonra 263 °C ye kadar ısıtılması ile metal-free ftalosiyanın elde edilir. Bunun yanında ftalik anhidritin nitrobenzen içerisinde çözünmesi daha sonra da üre, ZnCl₂ ve katalizör olarak amonyum molibdat ilave edilerek çözeltinin geri soğutucu altında kaynatılması ile de metalsiz ftalosiyanın elde edilir.



Şekil 13. Ftalik anhidritten ftalosiyanın sentezi

1.11.5. Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyanın Sentezi

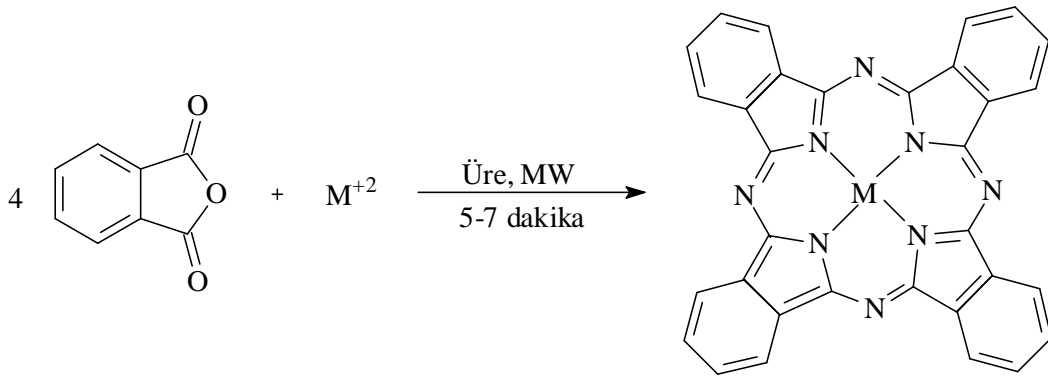
Son yıllarda yapılan çalışmalarla -20° C gibi düşük sıcaklıklarda ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir. 1-imino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizoidolen'in oda sıcaklığında 2-dimetilaminoetanol içinde reaksiyonundan % 5-18 verimle 2,9,16,23-

1.12. Ftalosiyeninlerin Yeni Sentez Yöntemleri

Son yıllarda ftalosiyeninlerin sentezinde bilinen klasik yöntemlere ek olarak yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar gittikçe artmaktadır. Geliştirilen bu yeni yöntemler ile daha kolay, daha ekonomik, daha kısa zamanda ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amaçlanmaktadır. Bu yeni yöntemlerin başında mikrodalga enerjisi (MW) kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelir. Mikrodalga enerjisi 1980'li yılların ortalarından sonra kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaya başlanmıştır [45,46]. Mikrodalga enerjisi kullanılarak gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve daha verimlidir. Bunun yanı sıra bu reaksiyonlar genel olarak çözücüsüz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bundan dolayı bu tarz reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girerler [47].

Mikrodalga enerjisi kullanılarak metal-free ve metal ftalosiyeninlerin sentezi konusunda çok çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu konudaki çalışmalar özellikle son yıllarda hızla artmaktadır.

1998 yılında A. Shaabani tarafından yapılan çalışmada, ftalik anhidrit ile metal tuzlarının üre varlığında çözücüsüz kuru şartlarda mikrodalga enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonda klasik yöntemlere göre çok daha kısa sürede ve yüksek verimle ftalosiyenin elde edilmiştir [48].



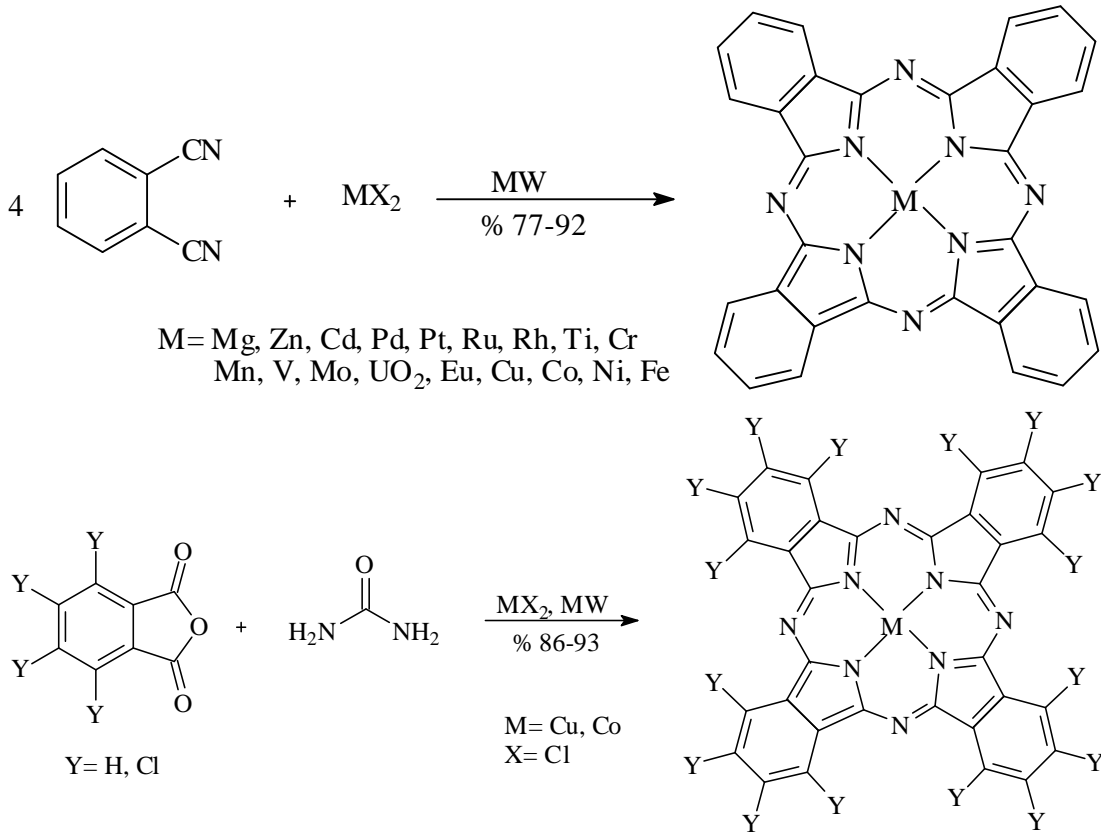
Şekil 16. Mikrodalga enerjisi ile ftalik anhidritten ftalosiyenin sentezi

J. Silver ve çalışma arkadaşları tarafından 2001 yılında yapılan bir çalışmada diiminoisoindolin, kinolin varlığında SiCl_4 ile mikrodalga enerjisi kullanılarak SiPcCl_2

bileşiği sentezlenmiştir. Klasik yöntemle %71 olan reaksiyon verimi mikrodalga ile %91 olmuştur. Bunun yanısıra klasik yöntemde reaksiyon saatlerce kaynatılırken mikrodalga enerjisi ile reaksiyon 5 dakikada tamamlanmıştır [49].

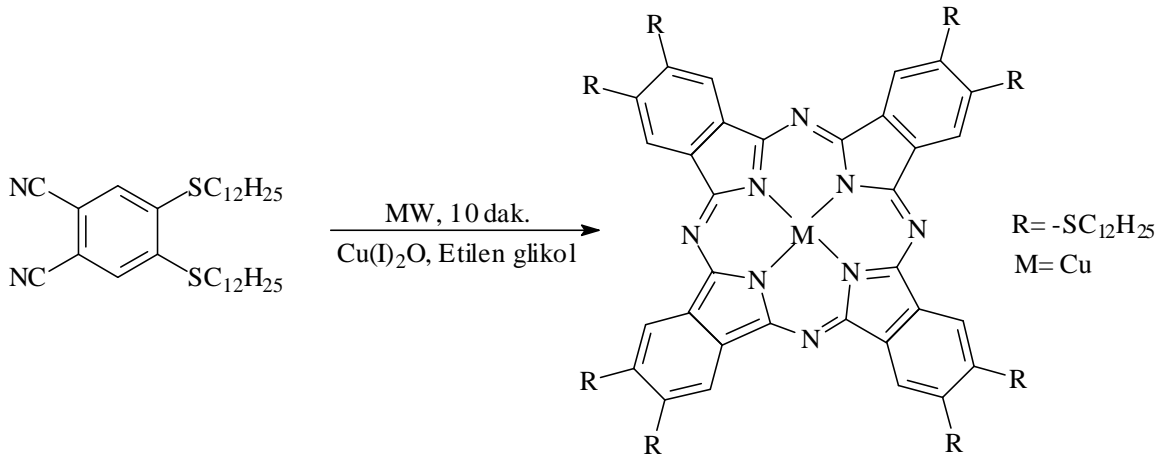
A. T. Hu ve çalışma arkadaşları metalsiz ftalosiyenin bileşiği ile farklı metal tuzlarını mikrodalga fırında reaksiyona sokarak metalli ftalosiyenin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada, metalsiz tetrakis(tert-bütül)ftalosiyenin bileşiği ile $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$ tuzları mikrodalga enerjisi altında etkinleştirilerek metalli ftalosiyenin türevleri elde edilmiştir. Bunun yanında bu çalışmada lantanit tuzları kullanılarak bis-ftalosiyenin türevleri de sentezlenmiştir [50].

D. Villemin ve çalışma arkadaşları 2001 yılında bu çalışmada ftalosiyenin başlangıç maddesi olarak ftalonitril bileşiği kullanarak ftalonitril ile birçok metal tuzu mikrodalga fırında etkinleştirerek süstitüe olmamış metalli ftalosiyenin türevleri sentezlenmiştir [51].



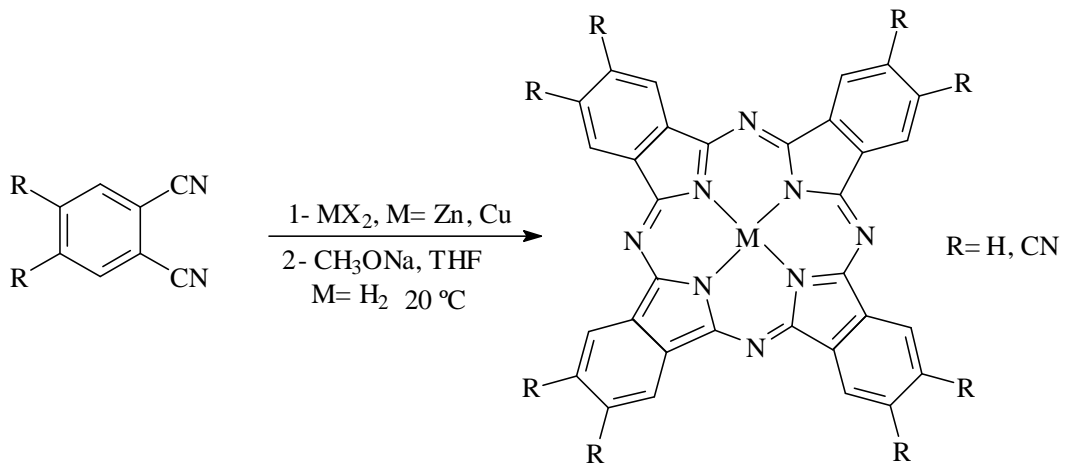
Şekil 17. Ftalonitril ve ftalik anhidritten mikrodalga ile ftalosiyenin sentezi

K. Ohta ve çalışma arkadaşları 2003 yılında mikrodalga enerjisi kullanarak süstitüe ftalonitril başlangıç maddelerinden ftalosiyanın türevlerini sentezlemiştir. Bu çalışmada sıvı kristal uzun alkiltiyozincirleri ile süstitüe edilmiş Cu(II) ftalosiyanın kompleksleri çözücü olarak çeşitli α -dioller kullanılarak hem klasik hemde mikrodalga enerjisi ile elde edilmiştir. $(C_{12}S)_8PcCu$ bileşiği bilinen klasik yöntemle n-hekzanol içerisinde 24 saat geri soğutucu altında kaynatılarak sentezlenirken mikrodalga enerjisi ile 10 dakikada sentezlenmiştir [52].



Şekil 18. Mikrodalga enerjisi ile sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanın sentezi

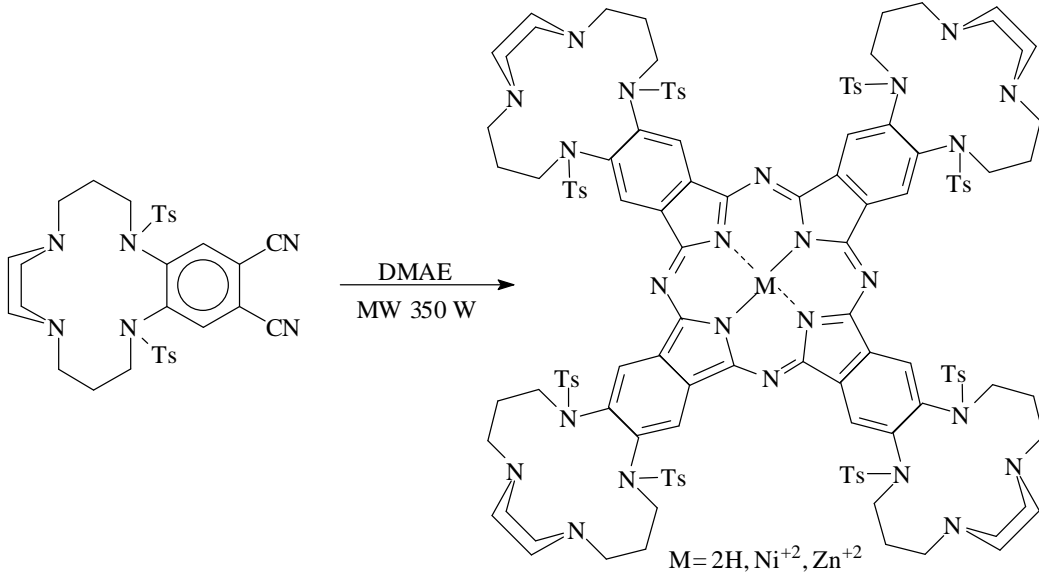
Oda sıcaklığında ftalosiyanın sentezi ile ilgili çok az sayıda çalışma vardır.



Şekil 19. Oda sıcaklığında ftalosiyanın sentezi

N. Kobayashi ve çalışma arkadaşları tarafından 2000 yılında yapılan çalışmada baz olarak sodyum metoksit kullanarak THF içerisinde 20 °C de metallsiz ftalosiyanın ve daha sonra da bu metallsiz ftalosiyanın içerisinde Zn ve Cu tuzlarının ilavesiyle de metalli ftalosiyanın türevleri elde edilmiştir [53].

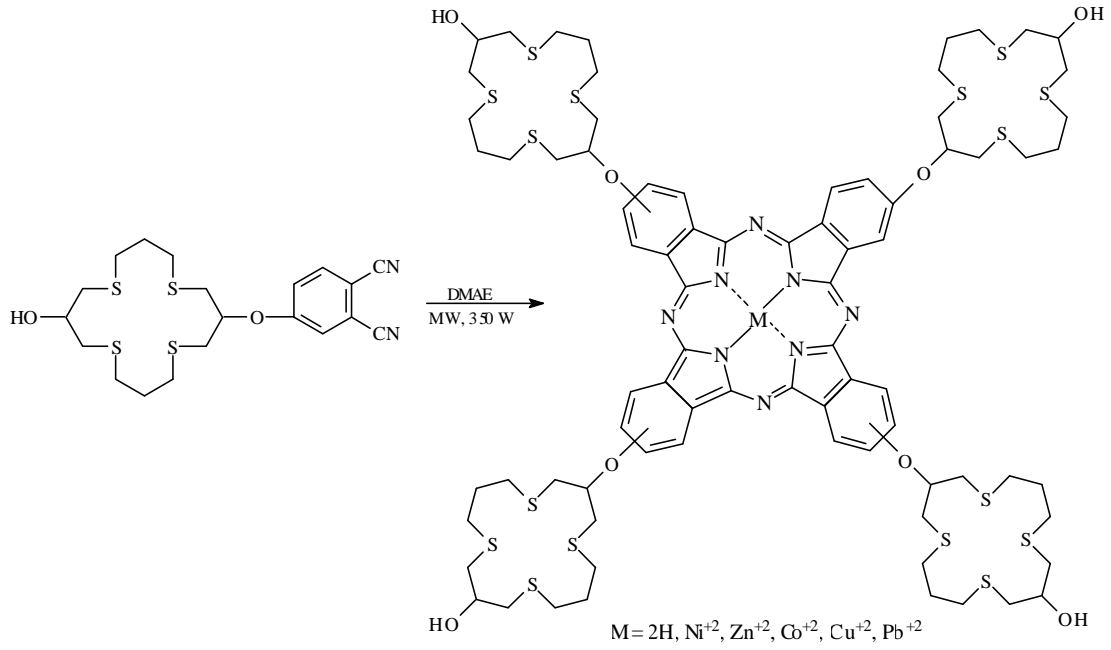
Çalışma grubumuz tarafından 2007 yılında mikrodalga enerjisi kullanılarak ilk ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 14-üyelı tetraaza makrosiklik grup içeren metallsiz ftalosiyanın ve Ni(II), Zn(II) metalli ftalosiyanın türevleri mikrodalga enerjisi ile 350W ve 175 °C de 8 dakikada sentezlenmiştir [54].



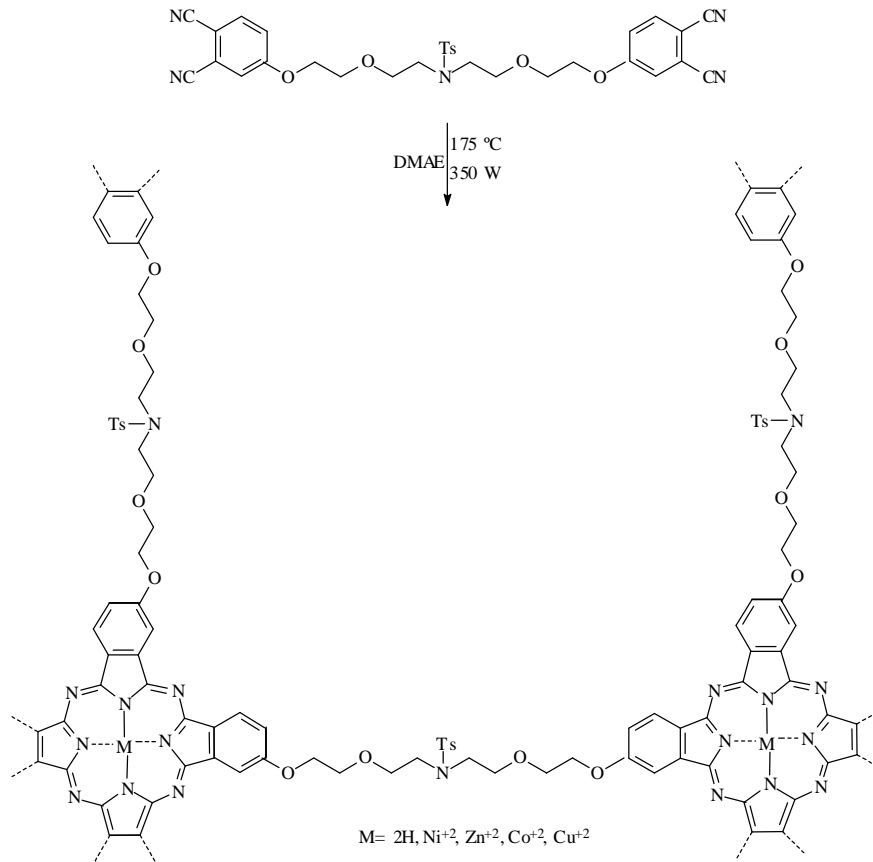
Şekil 20. Mikrodalga enerjisi ile ftalosiyanın sentezi

2008 yılında yine çalışma grubumuz tarafından mikrodalga enerjisi kullanılarak piridin [55], 13-üyelı ditiyadiaaza makrosiklik [56], 15-üyelı tetraoksamonoaza makrosiklik [57], 16-üyelı tetratiya makrosiklik [58], 19-üyelı ditiyadiazadioksa makrosiklik [59] grupları içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar sentezlenmiştir.

Yine 2008 yılında çalışma grubumuzca mikrodalga enerjisi ile metilenoksi köprülü [60], tetratiya makrosiklik grup [61] ve düz zincirli [62] grupları içeren polimerik tarzda metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar sentezlenmiştir.



Şekil 21. Mikrodalga enerjisi ile tetratiya makrosiklik içeren ftalosiyanın sentezi



Şekil 22. Mikrodalga enerjisi ile polimerik ftalosiyanın sentezi

1.13. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

1.13.1. Infrared (IR) Spektroskopisi

İnfrared ışınları, organik bir molekül üzerine gönderildiğinde bileşikteki atom veya atom gruplarını bir arada tutan kovalent bağlar etrafında titreşmeye neden olur. Organik bileşiğe bağlı her fonksiyonel grubun infrared ışınlarını kendine özgü bir soğurması vardır. İnfrared spektroskopisi moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Bir infrared spektrumu % geçirgenlik veya absorbansa karşılık dalga sayısı (cm^{-1}) grafiği çizilerek elde edilir.

Ftalosiyeninlerin IR spektrumları detaylı olarak incelenmiştir fakat molekülün büyüklüğü tüm bantların karakterize edilmesini güçleştirmektedir. Metalsiz ftalosiyeninlerin infrared spektrumunda 3280 cm^{-1} civarında zayıf bir (-NH) gerilme bandı görülürken metalli ftalosiyanine geçildiğinde bu gerilme bandı görülmemektedir.

1.13.2. ^1H -NMR Spektroskopisi

^1H -NMR spektroskopisi temel olarak hidrojen (^1H) ve karbon-13 (^{13}C) gibi çekirdeklerin manyetik özelliklerinden faydalanılarak oluşturulmuş bir spektroskopi çeşididir. Bu yöntemle molekül içindeki atomların birbirlerine bağlanış şekilleri, konfigürasyon ve konformasyon tayini yapılabilir.

Süstitüe olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki düşük çözünürlüğünden dolayı bu bileşiklerin karakterizasyonunda NMR spektroskopisinden iyi bir şekilde faydalanılamamaktadır. Fakat ftalosiyeninlerin periferik pozisyonlarına süstitüe gruplar eklenmesiyle çözünürlük artacağından NMR spektroskopisi karakterizasyonda önemli hale gelmiştir. Ancak Cu(II) gibi paramanyetik metal içeren ftalosiyeninlerin NMR spektrumları alınamamaktadır.

Ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumunda bu bileşiklerin 18π -elektron sisteminin etkisiyle geniş diyamanyetik halka kayması gösterdiği bilinmektedir [63]. Bilindiği gibi yapısında aromatik halka bulunan bileşikler bir manyetik alan içerisine getirildiğinde aromatik halkada bulunan π -elektronları, dış manyetik alanın etkisi ile bir halka akımı oluşturur. Bu halka akımı, sekonder bir manyetik alan meydana getirir. Oluşan sekonder manyetik alanın yönü, halka içinde dış manyetik alan ile zıt, halka dışında ise paralel

yöndedir. Aromatik halkanın meydana getirdiği halka akımına diyamanyetik halka akımı denir [64]. Bunun sonucunda, aromatik halkanın dışında kalan bölgede dış manyetik alanın şiddeti artarken, halka içinde ve üstünde kalan bölgelerde dış manyetik alanın şiddeti azalır. Böylece, aromatik halka çevresinde manyetik anizotropi oluşur. Halka dışında bulunan protonlar, dış manyetik alana oranla daha şiddetli bir manyetik alanın etkisinde kalarak anti-perdelemeye uğrar ve rezonansları aşağı alana kayar. Diğer taraftan halka içinde ve halka üzerinde bulunan protonlar kuvvetli perdeleme bölgesinde bulduklarından rezonansları yukarı alana kayar [64].

Bu yüzden ftalosiyanınların aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda gözlenir. Metalsiz ftalosiyanınlerde merkezde bulunan (-NH) protonları TMS'den daha kuvvetli alanda (eksi bölgede) sinyal verir [65]. Aksiyal olarak bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların makrosikliğe uzaklığı ve relatif pozisyonlarına bağlıdır.

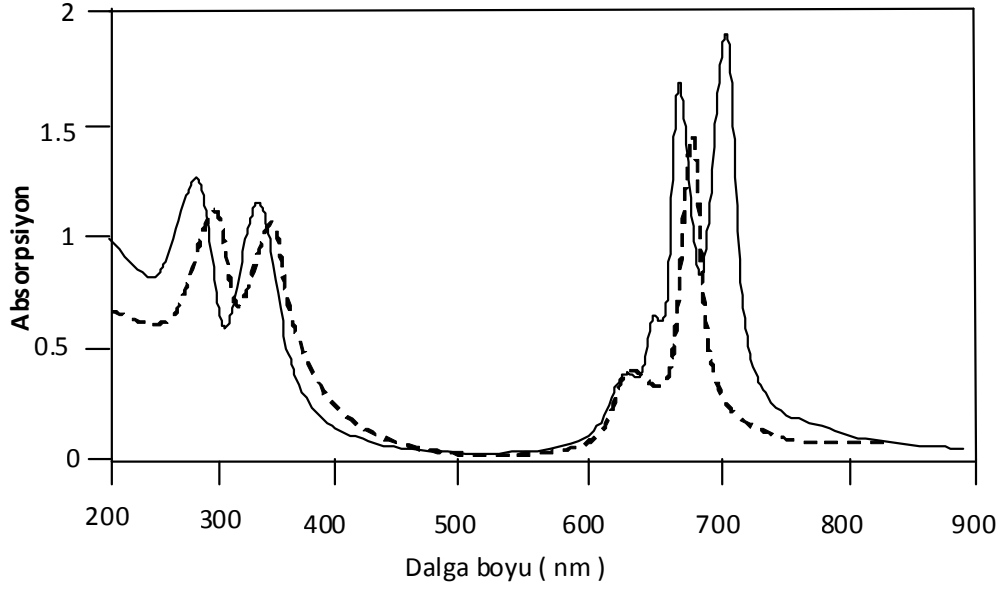
1.13.3. UV-Vis Spektroskopisi

Ftalosiyanınların π -elektronca zengin olmaları nedeniyle ultraviyole ve görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Çözelti halinde ftalosiyanınların absorpsiyon spektrumları Soret bandı (B bandı) ve Q bandı olmak üzere iki ana bant içerir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen ve 650-750 nm'de görülen Q bantları ftalosiyanınların metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi vermektedir.

Metalsiz ftalosiyanınler hemen hemen eşit çift bant verirken, metalli ftalosiyanınler tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Bunun nedeni metalli ftalosiyanın bileşiklerinde ftalosiyanın halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyanın bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptir ve HOMO \rightarrow LUMO geçişine karşılık gelen tek bir Q bandı verir. Metalsiz ftalosiyanınlerde ise ftalosiyanın halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomları oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün simetrisi D_{2h} olur. Meydana gelen bu simetri değişiminden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve birisinin şiddetinin diğerinden biraz az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir. Ftalosiyanınların UV-Vis spektrumlarında önemli karakteristik

bantlardan birisi de Soret (B) bandıdır. 300 nm civarında görülen bu bant $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

- Q bantları 720-500 nm
- B veya Soret bantları 420-320 nm



Şekil 23. Metalsiz (—) ve metalli (---) ftalosiyanınların genel UV spektrumları

1.14. Ftalosiyanınların Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmayan ftalosiyanınların süblimasyon veya konsantre sülfirik asit içerisinde çözme ve bunu takiben suda çöktürme ile saflaştırılabilir. Bu klasik yöntemler ftalosiyanınların saflaştırılması için uygulanabilir, çünkü ftalosiyanınların asit ve ısıya dayanıklıdır. Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir.

Süstitüe ftalosiyanınlarında süstitüe grupları arasındaki mümkün olabilecek dipol etkileşimler ve molekül ağırlığındaki artış sebebiyle saflaştırma için süblimasyon yöntemi pek uygulanmaz. Ftalosiyanınlarına süstitüe gruplarının eklenmesiyle artan çözünürlüklere bağlı olarak su ve organik çözücülerdeki çözünürlük farkından saflaştırma yapılması mümkündür.

Süstitüe ftalosiyanınlarının saflaştırılmasında kullanılan yöntemler aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- Çözünürlüğü az olan ftalosiyanınleri çeşitli çözücülerle yıkayarak çözünen safsızlıkları uzaklaştırmak,
- Amino sübstitüe ftalosiyanınler için der. HCl içinde çözme ve daha sonra sulu bazik ortamda çöktürme,
- Asimetrik ftalosiyanınlerin saflaştırılmasında alümina ve silikajel gibi dolgu maddeleri üzerinde normal, flaş veya vakum yöntemleri kullanılarak kolon kromatografif uygulamak,
- Jel-yayılm kromatografisi,
- Derişik H₂SO₄ içinde çözme ve daha sonra soğuk su yada buzda çöktürme,
- İnce tabaka kromatografisi (preparatif),
- Süblimasyon,
- HPLC yöntemi

1.15. Elektrokimyasal Teknikler ve Voltametri

Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Hemen hemen bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametrelere tekniğin adında yer verilir. Mesela, voltametri, kronoamperometri, kronokulometri gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametrelerinden teknik hakkında kabaca bilgi edinilebilir.

Elektroanalitik metotlar genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözleendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik metotlar çoğunlukla ya potansiyel kontrollü ya da akım kontrollüdür [66].

1.16. Voltametrik Metotlar

Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Voltametri Çekoslavak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında bulunan voltametrinin özel bir tipi olan polarografi'den geliştirilmiştir. Voltametrinin önemli bir

dalı olan polarografi, diğer voltametri tiplerinden çalışma mikroelektrodu olarak bir damlayan civa elektrodu (DCE) kullanılması bakımından farklılık gösterir. Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan ve çok başvurulan duyarlı ve güvenilir bir yöntem durumuna gelmiştir.

Voltametrde, bir mikroelektrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı doğrusal bir taramadır. Voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan bir cihazın hücresi üç elektrodun analit ve destek elektrolit adı verilen reaktif olmayan elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılarak oluşturulur. Üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen *mikroelektrot* veya *çalışma elektrodudur*. Çok çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrotları kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, camsı karbon vb. elektrotlardır. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir *referans elektrottur*. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Üçüncü elektrot ise elektriğin, sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek mikroelektroda aktarılmasını sağlayan *karşıt elektrottur*. Karşıt elektrotta genellikle bir platin teldir. Uygulanan potansiyele karşı akım grafiği *voltamogram* adını alır.

Voltametrde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise *anodik akım* adı verilir. Geleneksel olarak, katodik akımlar daima pozitif, anodik akımlar ise negatif işaretlerle gösterilir. Belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılır. Bu akıma *sınır akımı*, adı verilir. Elektrot üzerinde henüz reaksiyon olmadığı zaman küçük de olsa bir akım gözlenir. Bu akıma *artık akım* denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. Dalga yüksekliği, elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Sınır akımı, analitin kütle aktarım işlemiyle elektrot yüzeyine taşınma hızındaki sınırlamadan kaynaklanır. Sınır akımları genellikle analitin derişimi ile doğru orantılıdır.

Bir voltametrik çalışmada analit bir elektrot yüzeyine üç şekilde taşınır; bir elektrik alanı etkisi altında göç, karıştırma veya titreşim sebebiyle konveksiyon ve elektrot yüzeyindeki sıvı filmi ile ana çözelti arasındaki derişim farkından kaynaklanan difüzyon.

Göçten kaynaklanan akım voltametrinde istenmez ve elde edilen sonuçların açıklanmasını güçleştirir, bu nedenle ihmal edilecek ölçüde küçültülmeye çalışılır. Bunun için elektroliz çözeltisi içine *destek elektrolit* adı verilen elektrot reaksiyonlarına girmeyen elektrolitten aşırı miktarda eklenir. Destek elektroliti çoğu kez, yükseltgenme veya indirgenmesi güç olan alkali metal tuzları veya $(Et_4N)^+(BF_4)^-$, $(n-Bu)_4N^+BF_4^-$, $(n-Bu_4N)^+PF_6^-$ gibi anyonu ve kationu kararlı iyonik bileşikler kullanılır. Çözeltide bulunan bütün iyonlar elektriği taşıdıkları için destek elektrolitine oranla indirgenen veya yükseltgenen iyonun katkısı ihmal edilir ve reaksiyon veren iyonun göçü ihmal edilmiş olur [67].

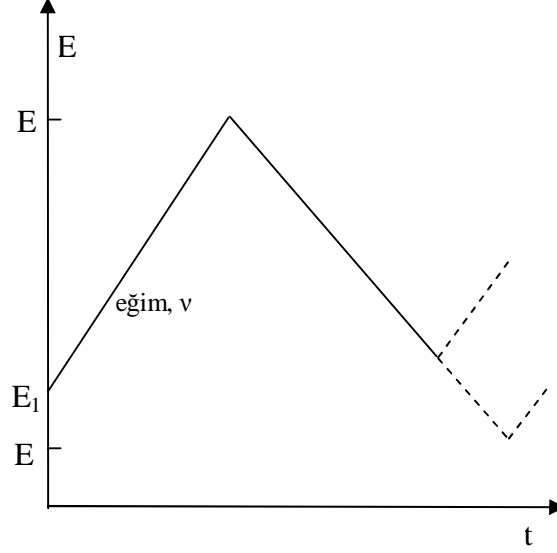
1.17. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV) son yirmi yılda elektrokimyasal yöntemler içerisinde en çok kullanılan tekniktir. Genel olarak bu yöntemi; organik kimyacılar biyosentetik reaksiyonların incelenmesinde ve elektrokimyasal olarak sentez edilen serbest radikallerle ilgili çalışmalarda, anorganik kimyacılar ise çeşitli komplekslerde ve organometalik bileşiklerde, ligandın yada metal iyonunun yükseltgenmesi veya indirgenmesini aydınlatmak için kullanırlar [68].

Dönüşümlü voltametri redoks sistemlerinin mekanizmasının incelenmesinde kullanılan en etkili yöntemdir. Dönüşümlü voltametri tekniğinin avantajı, hem indirgenme hem de yükseltgenme olaylarının geniş bir potansiyel aralığında ve çok hızlı bir şekilde incelenmesine imkan vermesinden kaynaklanmaktadır. Bu yöntemle elde edilen akım-voltaj eğrileri *dönüşümlü voltamogram* olarak adlandırılır. Bu yöntemle redoks sisteminin araştırılacağı elektrot potansiyeli hızlı bir şekilde taranarak akımın potansiyelle değişimini gösteren voltamogramlar elde edilir. Dönüşümlü voltamogramlardaki pik potansiyelleri, pik akımları ve bunların tarama hızıyla, elektroaktif türlerin konsantrasyonu ve çözücü sistemiyle değişimlerinden redoks çiftlerinin karakteri belirlenir. Bu voltamogramlar spektroskopik ölçümlerde olduğu gibi incelenen maddenin bir kimliği durumundadır [69-72].

Dönüşümlü voltametrinde (CV) uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 24'de gösterilmiştir. Potansiyel taraması E_1 ve E_2 arasında yapılırsa metot *doğrusal taramalı voltametri* (LSV) adını alır. Eğer E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama yönüne göre ters yönden tarama yapılırsa metodun adı *dönüşümlü voltametri*dir. Ters

taramada potansiyel E_1 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir.

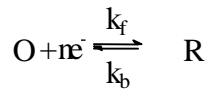


Şekil 24. Dönüşümlü voltamtride uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi

Dönüşümlü voltamtride akım direk olarak potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı pratikte 100 mV/s'den birkaç yüz V/s ye kadar değiştirilebilir. CV'de tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden basit difüzyon kontrollü olayların ötesinde adsorpsiyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri taramadan kinetik veriler de bulunabilir.

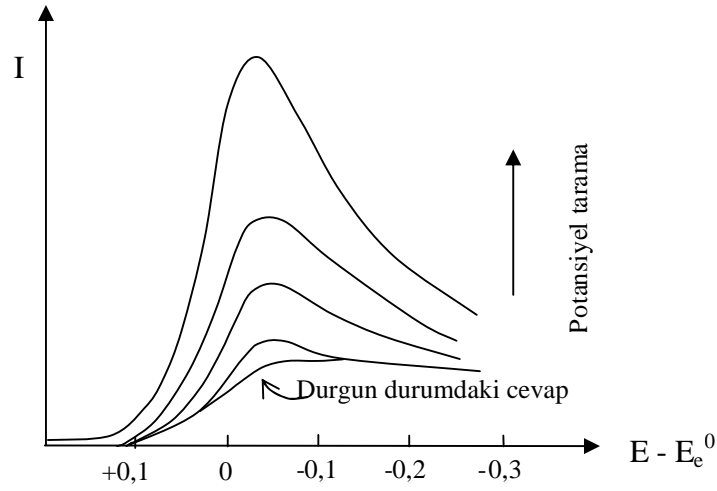
1.18. Tersinir Reaksiyonlar

Elektrot reaksiyonunun;



(1)

şeklinde tersinir indirgenme reaksiyonu olduğunu ve başlangıçta çözeltide yalnız O ile gösterilen maddenin bulunduğunu kabul edelim. Potansiyel tarama hızı çok yavaş ise i-E grafiği kararlı halde olduğu gibidir. Yani belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşılır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Potansiyel tarama hızı artırılınca i-E grafiği pik şeklinde gözlenir ve Şekil 25' ten görüleceği gibi tarama hızı arttıkça da pik yüksekliği artar. Bunun neden böyle olduğu, O maddesinin konsantrasyon-potansiyel profilinden anlaşılabilir.



Şekil 25. LSV ve CV de akımın potansiyel tarama hızı ile değişmesi

Kararlı hal durumunda tarama hızı yavaş ise herhangi bir potansiyelde elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki reaktif konsantrasyonu sabittir. Diğer taraftan Nernst difüzyon tabakası adı verilen elektrot yüzeyine çok yakın bir tabakada konsantrasyon gradienti doğrusaldır. Bu tabakada, tersinir bir reaksiyon için C_O^σ / C_R^σ oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel negatifleştikçe reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu (C_O^σ) azalır, yani konsantrasyon gradienti artar ve buna bağlı olarak akım da artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten kolayca görülebilir.

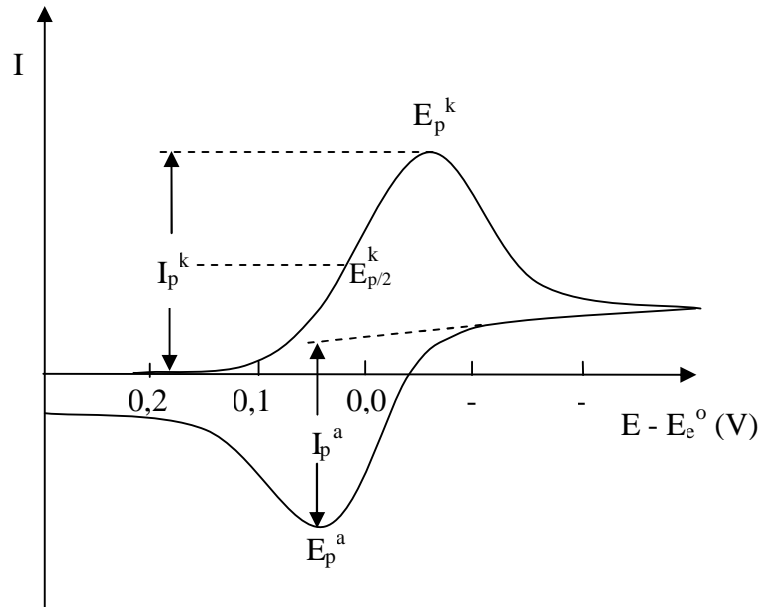
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^\sigma}{C_O^\sigma} \quad (2)$$

Son durumda reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olur. Bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon gradienti değişmez ve buna bağlı olarak akım sabitleşir.

Tarama hızı yüksek ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Hızlı taramada herhangi bir potansiyeldeki yüzey konsantrasyon gradienti kararlı hal gradientinden daha büyüktür ve bu nedenle akım daha fazladır. Elektrot yüzeyindeki O konsantrasyonu sıfır olunca konsantrasyon gradienti azalacak ve akım da buna bağlı olarak azalacaktır. Bu etkilerin toplamında $i - E$ grafiği pik şeklinde olacaktır. Pikin yüksekliği de tarama hızındaki artış ile artacaktır.

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar R bulunacağından E^0 değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da akım oluşacaktır. Ters tarama esnasında E^0 değerine kadar O indirgenmeye yani R oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre R yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gidecektir. İleri taramadaki düşünce şekli ile geri taramada da bir pik elde edileceği kolayca anlaşılabilir. Ancak deney esnasında yüzeyde oluşan R, çözeltiye doğru difüzleneceğinden ters pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır.

Tersinir bir $O + ne^- \rightleftharpoons R$ reaksiyonunun CV voltamogramı Şekil 26'daki gibidir.



Şekil 26. Dönüşümlü voltametri de akım potansiyel eğrisi

CV’de pik akımının değeri (I_p) için sınır durumları ve tarama hızı göz önünü alınarak ve $D_O=D_R=D$ kabul edilerek Fick’in ikinci kanunundan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$I_p = -0.4463 \text{ nF} \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3)$$

Bu eşitlik Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinir. 25 °C de Randles-Sevcik eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür.

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_o D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (4)$$

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıdaki şekildedir:

I_p : Akım yoğunluğu, (A/cm^2)

D : Difüzyon katsayısı, (cm^2/s)

ν : Tarama hızı, (V/s)

C_o^∞ : O’ nun ana çözelti konsantrasyonu, (mol/cm^3)

Görüldüğü gibi pik akımı elektroaktif maddenin konsantrasyonu ve tarama hızının kareköküyle doğru orantılıdır.

CV verileri ile bir reaksiyonun tersinirlik testi yapılabilir. Eğer $I_p-\nu^{1/2}$ grafiği doğrusal ise ve orijinden geçerse sistem tersinirdir. Buna ilaveten bir sistemin tersinir olması için diğer bazı özelliklerin de bulunması gerekir. Bu özelliklerin test edildiği kriterler şunlardır.

1. $\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = 59/n \text{ mV}$

2. $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$

3. $|I_p^a/I_p^k| = 1$

4. $I_p \propto \nu^{1/2}$

5. E_p, ν den bağımsızdır.

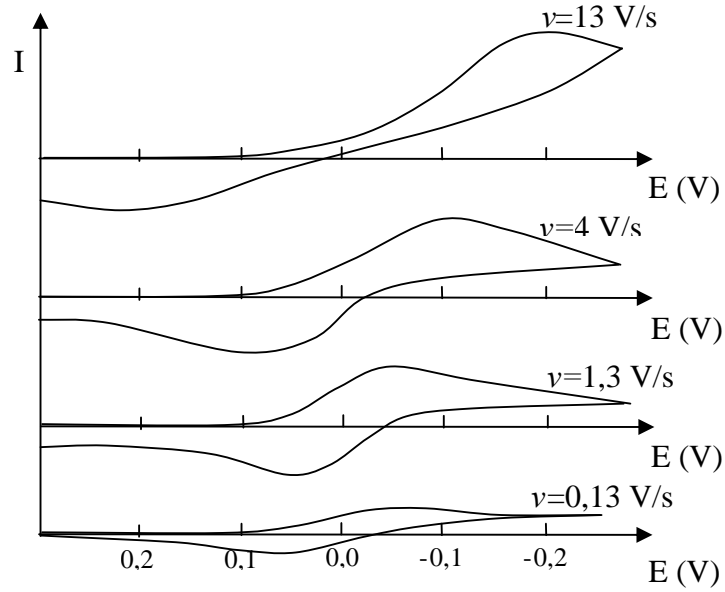
6. E_p ’den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde $I^2 \propto t$ ’dir.

Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gereklidir. Bir veya birkaçı geçerli değilse sistem tersinir değildir. I_p ve E_p ’nin ν ile ilişkisi yeteri kadar geniş bir tarama hızı aralığında test edilmelidir. Yukarıdaki kriterlerden biri

veya birkaçı geçerli değilse elektrot reaksiyonu ya tersinmez ya da kabul edilenden daha kompleks bir mekanizmaya sahiptir.

1.19. Tersinmez Reaksiyonlar

Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve Nernst eşitliği elektrot yüzeyinde geçerlidir. Tersinmez sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda CV voltamogramının şekli tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda potansiyel tarama hızı çok düşük ise elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı artar ve elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile kendini belli eder (Şekil 27).



Şekil 27. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramında tarama hızı ile potansiyelin değişimi

Fick'in ikinci kanunu sınır değerlerinde çözümlerse tersinmez sistemin 25°C'de pik akımını için aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$I_p = -(2,99 \times 10^5) n (\alpha_k n_\infty)^{1/2} C_o^\infty D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (5)$$

Burada n_{∞} aktarılan toplam elektron sayısıdır. Buna hız tayin basamağında aktarılan elektron sayısı da dahildir. Tersinir durumda olduğu gibi pik akımı konsantrasyon ve tarama hızının kare kökü ile doğru orantılıdır. Buna ilaveten transfer katsayısının kare kökü ile doğru orantılıdır. Aktarılan elektron sayısının 1 olduğu durumda eğer $\alpha_k = 0,5$ ise tersinmez pik akımı aynı şartlardaki tersinir pik akımının % 75,8'i kadardır.

Tamamen tersinmez bir sistemin en önemli belirtisi anodik pikin gözlenmemesidir. Her zaman anodik pikin gözlenmeyişi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermemektedir. Örneğin elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyon varsa yine aynı durum gözlenir. Oluşan ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir.

Tersinir durumda E_p^k , tarama hızının bir fonksiyonu olmadığı halde tersinmez durumda E_p^k , v ile aşağıdaki eşitliğe göre değişir.

$$E_p^k = K - \frac{2,303RT}{2\alpha_k n_{\alpha} F} \log v \quad (6)$$

Bu eşitlikte, $K = E_e^0 - \frac{RT}{\alpha_k n_{\alpha} F} \left(0,78 - \frac{2,303}{2} \log \frac{\alpha_k n_{\alpha} FD}{k_s^2 RT} \right)$ dir. Yani tersinmez bir elektron transfer reaksiyonunun katodik pik potansiyeli, tarama hızı arttıkça negatif bölgeye kayar ve bu kaymanın miktarı her 10 birimlik v artışına karşı 25°C 'de $30/\alpha_k n_{\alpha}$ 'mV dur. Ayrıca dalganın şeklindeki değişme kriteri olarak alınan $|E_p - E_{p/2}|$ kayması da farklıdır.

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{48}{\alpha_k n_{\alpha}} \text{ mV} \quad (25^{\circ}\text{C}'de) \quad (7)$$

Dolayısıyla E_p^k ve $|E_p - E_{p/2}|$ kaymalarından $\alpha_k n_{\alpha}$, D ve k_s sabitleri hesaplanabilir.

Özetlenecek olursa tersinmez bir dalganın aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekir.

1. Anodik pik gözlenmez (Ters tarama piki gözlenmez).
2. $i_p^k \propto v^{1/2}$
3. E_p^k kayması 25°C 'de tarama hızındaki 10 birimlik artmada $30/\alpha_c n_{\infty}$ dir.

4. Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_K n_c) \text{ mV}$ 'dur.

Sistem yarı tersinir ise, yani akım hem elektron aktarımı hem de kütle transferinin katkısıyla oluşuyor ise k_s değeri : $0,3 v^{1/2} \geq k_s \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2} \text{ cm/s}$ aralığındadır.

Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağlarsa yarı tersinirdir.

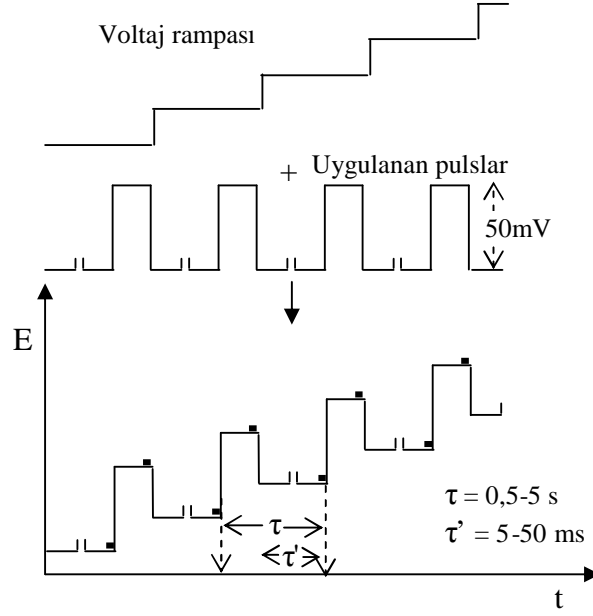
1. I_p , $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
2. $I_p^a/I_p^k = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)
3. $\Delta E_p > 59/n \text{ mV}$ ve ΔE_p , v ile artar.
4. E_p^k , v nin artması ile negatif değerlere kayar.

Elektron transferine eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığının tespitinde CV çok önemli bir metottür. Genellikle ilk mekanizma araştırmaları CV ile yapılır. CV ile mekanizma çalışmalarında mümkün olduğu kadar geniş potansiyel tarama hızı aralıklarında çalışılır.

1.20. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

Bu metot doğrusal olarak artan bir DC voltajına sabit genlikli pulslar bindirilmesiyle oluşturulur. Akım puls uygulamasından az önce ve uygulanan pulsun sonuna doğru ölçülür. İki akım arasındaki fark potansiyelle karşı geçirildiğinde elde edilen polarogram doğru akım polarografisindekinin aksine pik şeklinde oluşur. Bunun sebebi yarı dalga potansiyeli civarında akım farkının daha büyük olmasıdır. Şekil 28'de elektroda uygulanan potansiyelin zamanla değişimi gösterilmiştir.

İki akım değerinin ölçüldüğü potansiyeller arasındaki 10-100mV luk puls farkı kapasitif akımda çok az artışa neden olurken, potansiyeldeki bu değişim faradaik akımın artışına neden olur. DP polarografisi bu nedenle daha duyarlı bir tekniktir. DPP'nde dalgaların ayırt edilebilmesi için gerekli potansiyel farkı 50-100 mV civarındadır.



Şekil 28. Diferansiyel puls polarografisinde potansiyelin zamanla değişimi

1.21. Metalli Ftalosiyanın Elektrokimyasal Özellikleri

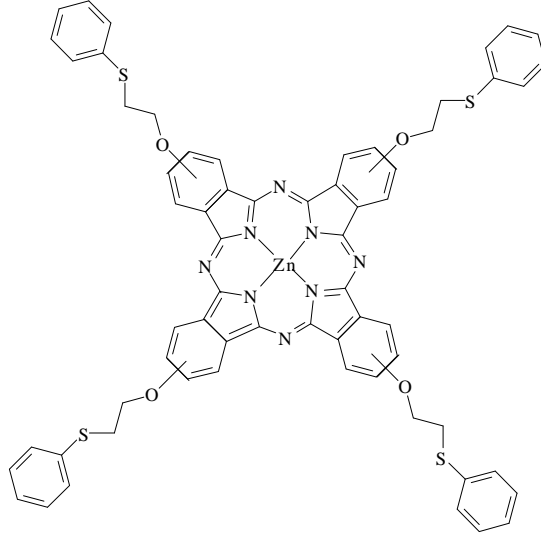
Periferal pozisyonlarda değişik süstitüentler içeren ftalosiyanınler teknolojiye kullanılan birçok materyalin temel yapıtaşını oluşturur. Ftalosiyanınler gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu gibi özellikler sebebiyle ilginç katalitik, elektronik ve optik aktivitelere sahiptirler. Bu gibi özellikleri bu komplekslere elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensörleri, sıvı kristal, lazer teknolojisi ve boyar maddeler gibi çok geniş bir uygulama alanı açmıştır. Ftalosiyanın komplekslerinin teknolojiye kullanım alanları bulabilmeleri için elektrokimyasal davranışlarının ayrıntılı olarak belirlenmiş olması gerekmektedir.

Ftalosiyanınler porfirin ve porfirazinlerde olduğu gibi tetrapireol halkasının sahip olduğu 18 π -elektron sistemi nedeniyle ilginç yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına sahiptirler.

Metalli ftalosiyanınler merkezinde metal iyonları içerdiğinden dolayı yükseltgenme durumlarında -2 değerlikli olurlar. Bu nedenle 1. yükseltgenme ve 2. yükseltgenme ürünleri Pc(-1) ve Pc(0) olarak gösterilmektedir. Metalli ftalosiyanınler indirgenmiş hali ise indirgenme ürünleri olarak Pc(-3), Pc(-4), Pc(-5) ve Pc(-6) oluşur. Ni(II), Zn(II) ve Cu(II) doğrudan yükseltgenme ve indirgenmeye dahil olmazken, Co(II) ftalosiyanınlerde Co(II)

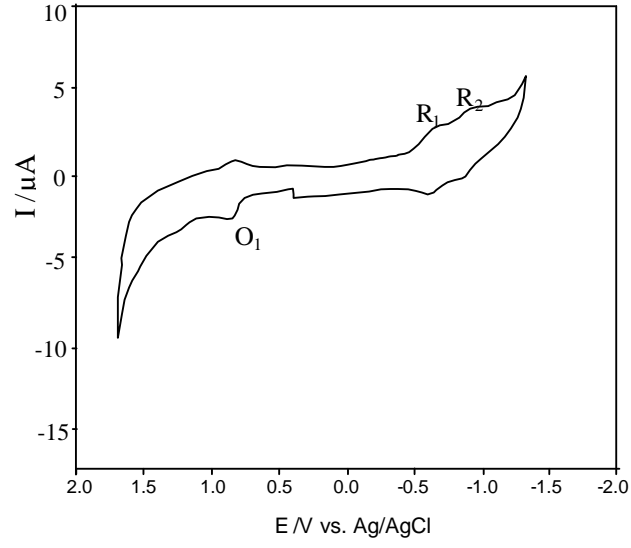
yükseltgenme sırasında Co(III)'e indirgenme sırasında ise Co(I)'e dönüşmeyi tercih eder [73].

Grubumuzca 2007 yılında 2-(feniltiyo)etoksi grubu içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanimler sentezlenmiş olup metallsiz, çinko(II) ve kobalt (II) ftalosiyanimlerin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Çinko(II) ftalosiyanimin Şekil 29'da verilmektedir.

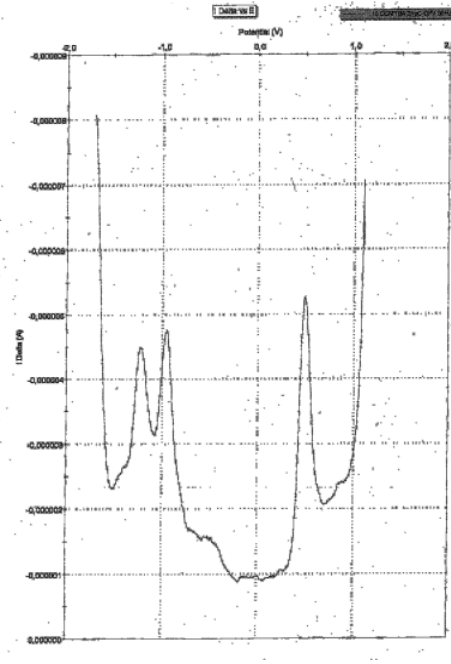


Şekil 29. Grubumuzca 2007 yılında sentezlenen çinko(II) ftalosiyanim

Çinko(II) ftalosiyaniminin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls polarografi yöntemleri ile incelenmiştir. Bu ftalosiyanimine ait dönüşümlü voltamogram ve diferansiyel puls voltamogramı sırası ile Şekil 30 ve Şekil 31'da verilmektedir. Çinko(II) ftalosiyaniminin dönüşümlü voltamogramında anodik taramada 0,498 voltta tersinir bir anodik pik katodik bölgede -1,072 V ve -1,288 voltta iki tersinir katodik indirgenme piki görülmüştür. Katodik taramada çinkoya ait indirgenme piki görülmemiştir. Çünkü çinko, nikel ve bakır gibi komplekslerde indirgenme ftalosiyanim halkasından kaynaklanmaktadır. -1,072 ve -1,288 voltta gözlemlenen indirgenme pikleri beklendiği potansiyellerde görülmüştür. Çinko(II) ftalosiyaniminin diferansiyel puls voltamogramında ise +0,498 voltta pik gözlenmiştir.



Şekil 30. Çinko(II) ftalosiyaninine ait dönüşümlü voltamogram



Şekil 31. Çinko(II) ftalosiyaninine ait diferansiyel puls voltamogramı

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

İnfrared Spektroskopisi	: Perkin Elmer One FT-IR Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 200 MHz NMR Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
UV-Vis Spektrofotometresi	: Unicam-UV2-100 UV-Vis Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Kütle Spektrofotometresi	: Micromass Quattro LC-MS / MS Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Elementel Analiz	: Costech ECS 4010 Spektrometre (C, H, N, S) (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Voltametik Analizör	: PAR 2273 Galvanostat/Potansiyostat (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Termal Gravimetrik Analizör	: Seiko II Exstar 6000 TG/DTA (K.T.Ü. Kimya Bölümü)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

2-[(Benziloksi)metil]oksiran, dioksan, sodyum hidrür, trietilenglikol, HCl, p-toluensülfonil klorür, NaOH, Pd/C (%5'lik), p-toluensülfonik asit, selit, ftalimid, H₂SO₄, HNO₃, etanol, %30'luk NH₃, THF, kuru DMF, tiyonil klorür, %5'lik NaHCO₃, 4-nitroftalonitril, potasyum karbonat, kuru magnezyum sülfat, kloroform, n-pentanol, 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), petrol eteri, metanol, 2-(dimetilamino)etanol, kuru NiCl₂, kuru Zn(CH₃COO)₂, kuru CoCl₂, kuru CuCl₂, difosfor pentaoksit, mavi bant, siyah bant, etil alkol, dietil eter, preparatif TLC (20x20 cm alüminyum plaka), tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat (TBAHFP).

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 1-Fenil-2,6,9,12-tetraoksatetradekan-4,11-diol Sentezi

500 mL'lik 2 boyunlu bir balona 50 ml dioksan ve NaH (1.584 g, 66 mmol) kondu 20 °C de karıştırılırken trietilenglikol (10 g, 66 mmol) yavaş yavaş bu ortama ilave edildi. Hidrojen gaz çıkışı bittikten sonra 2-[(benziloksi)metil]oksiran (5 g, 33 mmol) ilave edildi ve azot atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 3 ml konsantre HCl ilave edilerek nötrleştirildikten sonra oluşan NaCl süzüldü. Çözücü (dioksan) ve trietilenglikol düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırılarak kahverengi viskoz sıvı madde elde edildi. Verim: 6.14 g (%72). [74]

2.3.2. 2-[(Benziloksi)metil]-1,4,7,10-tetraoksasiklododekan Sentezi

500 mL'lik 3 boyunlu bir balona 1-fenil-2,6,9,12-tetraoksatetradekan-4,11-diol (5 g, 19.5 mmol), p-toluensülfoniklorür (3.73 g, 19.5 mmol) ve 60 ml dioksan kondu. Karışım 60 °C ye ısıtılarak bu karışıma 100 ml dioksan içindeki NaOH'm (3.12 g, 78 mmol) çözeltisi 10 saati aşkın sürede damlatma hunisi ile yavaş yavaş ilave edildi. İlave bittikten sonra karışım 60 °C de 10 saat daha karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan tuz mavi banttardan süzülerek diklorometan ile yıkandı. Süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve sarı renkli viskozumsu madde elde edildi. Verim: 3.41 g (%62). [74]

2.3.3. 2-Hidroksimetil-(12-taç-4) (1) Sentezi

500 mL'lik 2 boyunlu bir balona 2-[(Benziloksi)metil]-1,4,7,10-tetraoksasiklododekan (3.3 g, 11.7 mmol) konularak 20 ml dioksanda çözüldü. Bu karışıma 320 mg Pd/C (%5'lik) ve 320 mg p-toluensülfonik asit ilave edilerek oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon içeriği selitten hızlı bir şekilde süzüldü ve kalıntı dioksan ile yıkandı. Daha sonra dioksan düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Kalıntıya

basınç altında vakum destilasyonu uygulanarak madde saflaştırıldı ve renksiz yağimsı madde elde edildi. Verim: 2.33 g (%97). [74]

2.3.4. 4-Nitroftalimid Sentezi

250 ml'lik bir beher içine 25 ml H₂SO₄ kondu ve üzerine 6.5 ml %65'lik HNO₃ yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışım 15 °C'ye soğutulduktan sonra ftalimid (5 g, 0.034 mol) küçük kısımlar halinde ilave edildi. Karışım 35 °C'de 1 saat karıştırıldıktan sonra 0 °C'ye soğutuldu. Daha sonra karışım 150 g buza yavaş yavaş döküldü. Oluşan çökelti krozedden süzüldü ve saf suyla yıkandı. Elde edilen katı madde 200 ml etanolde ısıtılarak çözüldü ve kristallendirildi, daha sonra da vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 5.87 g (%45), E. n: 197-199 °C. [75]

2.3.5. 4-Nitroftalamid Sentezi

500 ml'lik tek boyunlu bir balona 4-nitroftalimid (5.7g, 29.6 mmol) ve 35 ml %30'luk NH₃ kondu ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı krozedden süzüldü ve katı madde saf suyla yıkandı. Katı maddeye 150 ml THF ilave edildi ve karıştırıldı. Beyaz katı madde krozedden süzüldü ve vakum etüvünde 110 °C de kurutuldu. Verim: 5.2 g (%84), E. n: 198 °C. [75]

2.3.6. 4-Nitroftalonitril (2) Sentezi

250 ml'lik üç boyunlu bir balona 50 ml kuru DMF kondu ve reaksiyon ortamının sıcaklığı buz banyosu ile 0 °C ye ayarlandı. Reaksiyon karışımı üzerine 5 ml tiyonil klorür sıcaklık 5 °C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlaveden sonra karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Bu karışıma 4-nitroftalamid (5g, 23.9 mmol) yavaş yavaş sıcaklık 5 °C yi geçmeyecek şekilde ilave edildi. İlaveden sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı ve 150 g buza döküldü. Oluşan katı madde krozedden süzüldü. Elde edilen katı madde önce %5'lik NaHCO₃ çözeltisiyle sonra fazla miktarda

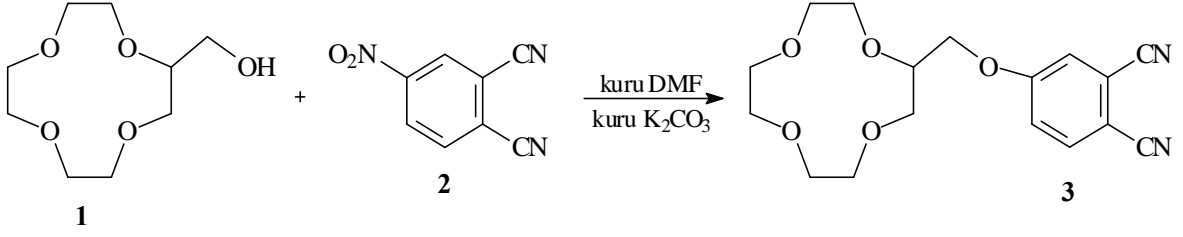
soğuk suyla yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde vakum etüvünde 65 °C de kurutuldu. Verim: 3.35 g (%81), E. n: 193 °C. [75]

2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 4-[(12-taç-4-il)metilenoksi]ftalonitril (3) Sentezi

300 ml'lik üç boyunlu bir balona azot atmosferinde 2-hidroksimetil-(12-taç-4) (**1**) (2.31 g, 11.20 mmol), 40 ml kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (**2**) (1.94 g, 11.20 mmol) kondu. Karışım 50 °C de 10 dakika karıştırıldıktan sonra kuru K₂CO₃ (4.64 g, 33.60 mmol) 2 saatte küçük kısımlar halinde ilave edildi. Daha sonra reaksiyon ortamının çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon içeriği azot atmosferinde 50 °C de 72 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve 100 g buza dökülerek 1 gün karıştırıldı. Sulu faz kloroform (3x50 ml) ile ekstrakte edilerek organik faz kuru MgSO₄ üzerinden kurutulularak kloroform düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ham ürün etanolden kristallendirildi. Vakum desikatöründe kurutuldu ve açık krem rengi madde elde edildi. Verim: 2.34 g (%63), E. n: 103 °C.

Elementel Analiz	: C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₅
Hesaplanan(%)	: C: 61.44; H: 6.07; N: 8.43
Bulunan(%)	: C: 61.46; H: 6.12; N: 8.03
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3076 (Ar-H), 2915-2863 (Alif. C-H), 2230 (C≡N), 1597, 1562, 1491, 1460, 1319, 1254, 1134, 1098, 1024, 915, 840, 524
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.71 (d, 1H, Ar-H), 7.29 (s, 1H, Ar-H), 7.23 (d, 1H, Ar-H), 4.11-3.65 (m, 17H, CH ₂ -O)
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 161.93, 135.14, 119.81, 119.41, 117.24, 115.62, 115.18, 107.25, 76.40, 71.28, 70.54, 70.40, 70.30, 70.06, 69.88, 69.53
MS (ES ⁺), (m/z)	: 355 [M+Na] ⁺

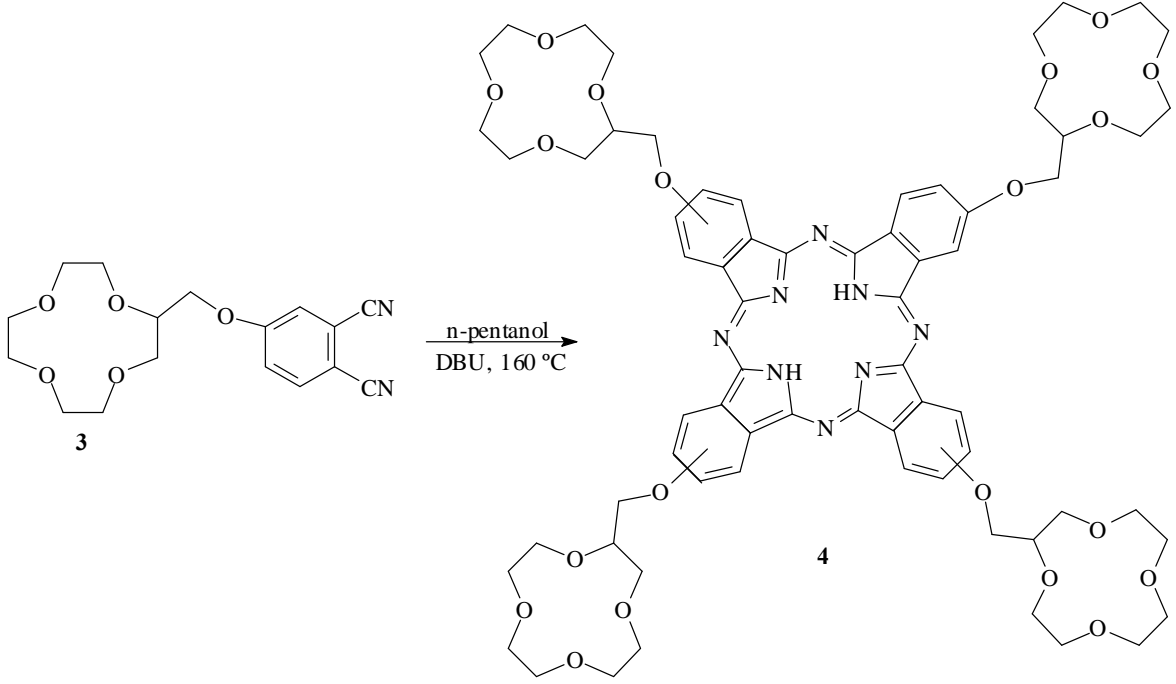


Şekil 32. (3) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.2. Metalsiz Ftalosiyanın (4) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-[(12-taş-4-il}metilenoksi]ftalonitril (**3**) (400 mg, 1.20 mmol), üzerine 5 ml n-pentanol ve 6 damla 1.8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C' de 1 gün karıştırıldı. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 20 ml etanol:dietil eter karışımı ilave edildi. Çöken ham ürün süzülde ve vakumda kurutuldu. Ham ürün preparatif TLC plağına tatbik edilerek kloroform/petrol eteri/metanol (7:2:1) çözücü sistemi içerisinde yürütüldü. Plaktaki yeşil renkli bant kazınarak bir erlene alındı ve kloroform ilave edilerek iki saat karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım süzülde ve süzüntü, evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 128 mg (%32).

Elementel Analiz	: C ₆₈ H ₈₂ N ₈ O ₂₀
Hesaplanan(%)	: C: 61.34; H: 6.21; N: 8.42
Bulunan(%)	: C: 61.37; H: 6.27; N: 8.49
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3289 (N-H), 3065 (Ar-H), 2909-2860 (Alif. C-H), 1611, 1481, 1396, 1342, 1239, 1130, 1095, 1016, 914, 824, 746.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.63 (d, 4H, Ar-H), 7.03 (br s, 4H, Ar-H), 6.96 (m, 4H, Ar-H), 4.06-3.41 (m, 68H, CH ₂ -O), -4.56 (br s, 2H, NH).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 167.80, 132.98, 132.44, 130.90, 128.81, 120.32, 120.14, 107.80, 75.62, 72.65, 71.93, 71.62, 71.46, 70.48, 70.28, 68.15.
UV-Vis (CHCl ₃), λ _{maks} (logε)nm	: 290 (4.92), 341 (5.17), 389 (4.47), 614 (4.34), 647 (4.86), 671 (5.25), 707 (5.29).
MS (ES ⁺), (m/z)	: 1332 [M+H] ⁺



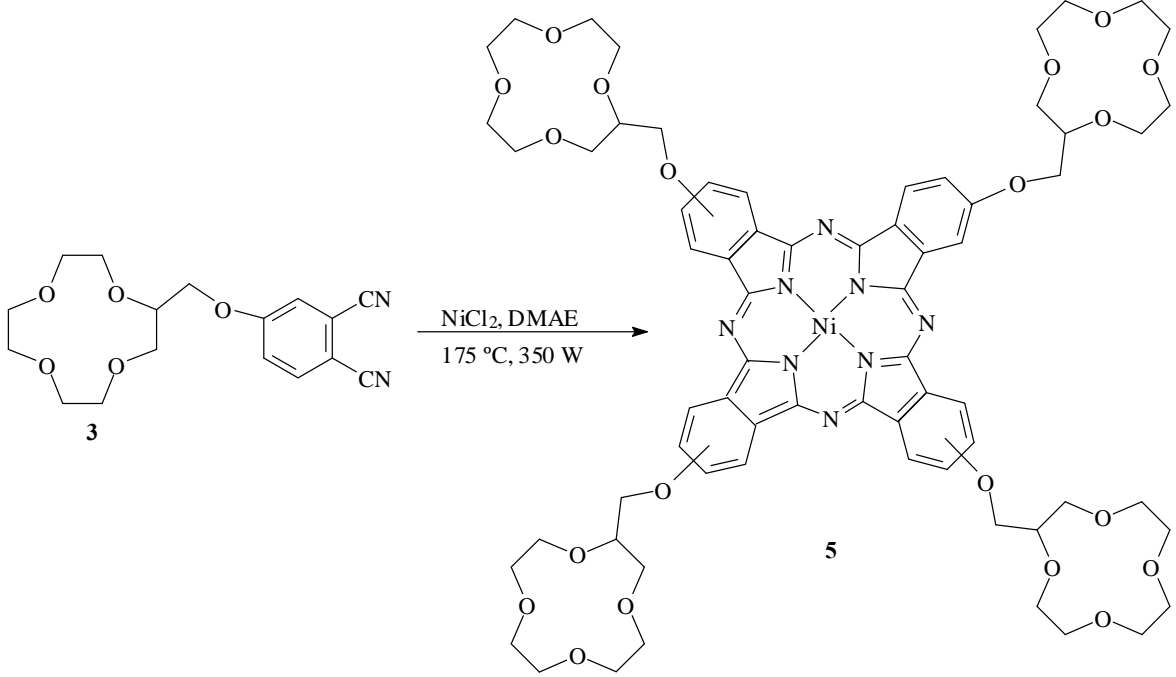
Şekil 33. (4) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.3. Nikel (II) Ftalosiyanın (5) Bileşiğinin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-[(12-taç-4)-il]metilenoksi]ftalonitril (**3**) (400 mg, 1.20 mmol), kuru NiCl₂ (39 mg, 0.3 mmol) ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 7 dakika bekletildi ve bu süre sonunda yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 22 ml etanol:dietil eter karışımı ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Yeşil katı madde preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel, kloroform/petrol eteri/metanol 4:4:2) ile saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 229 mg (%55).

Elementel Analiz	: C ₆₈ H ₈₀ N ₈ O ₂₀ Ni
Hesaplanan(%)	: C: 58.84; H: 5.81; N: 8.07
Bulunan(%)	: C: 58.94; H: 5.87; N: 8.02
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3054 (Ar-H), 2917-2858 (Alif. C-H), 1608, 1531, 1463, 1411, 1349, 1279, 1237, 1127, 1092, 1020, 912, 848, 749.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.70 (d, 4H, Ar-H), 7.32 (s, 4H, Ar-H), 7.20 (d, 4H, Ar-H), 4.09-3.69 (m, 68H, CH ₂ -O).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 161.68, 135.01, 121.90, 119.63, 119.23, 117.04, 115.89, 107.10, 72.35, 71.84, 71.48, 71.10, 70.92, 70.61, 70.17, 69.33.
UV-Vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)\text{nm}$: 275 (4.87), 328 (4.96), 382 (4.79), 616 (4.39), 678 (5.22)
MS (ES^+), (m/z)	: 1388 $[\text{M}]^+$

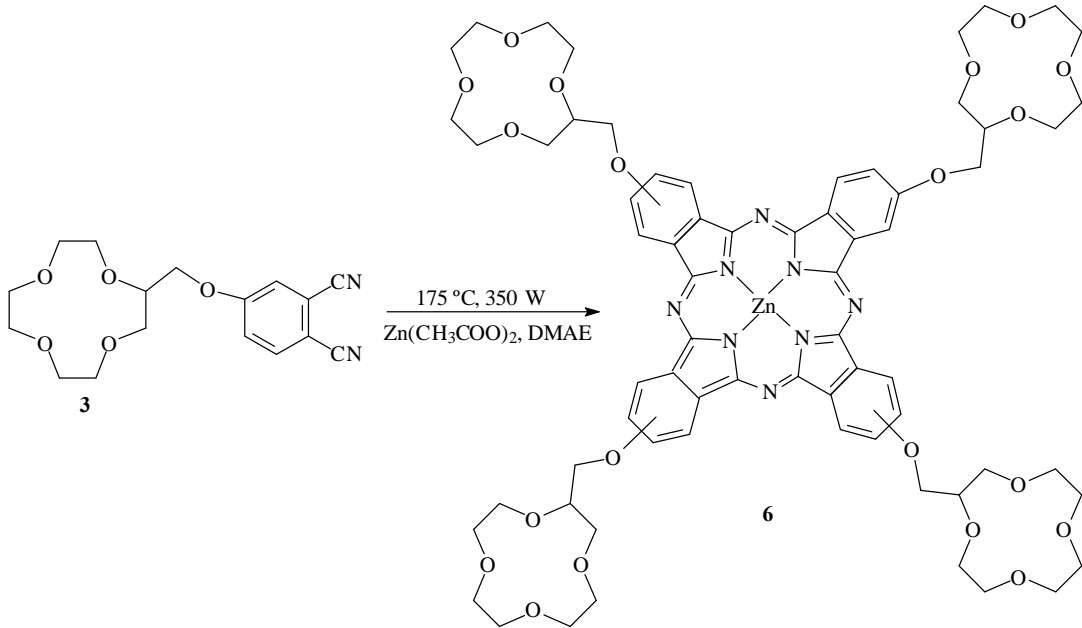


Şekil 34. (5) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.4. Çinko (II) Ftalosiyenin (6) Bileşiğinin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-[(12-taç-4)-il]metilenoksi]ftalonitril (**3**) (400 mg, 1.20 mmol), kuru $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (55 mg, 0.3 mmol) ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında $175\text{ }^\circ\text{C}$, 350 W'da 8 dakika bekletildi ve bu süre sonunda yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 24 ml etanol:dietil eter karışımı ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Yeşil katı madde preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel, kloroform/petrol eteri/metanol 7:2:1) ile saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 263 mg (%63).

Elementel Analiz	: $C_{68}H_{80}N_8O_{20}Zn$
Hesaplanan(%)	: C: 58.56; H: 5.78; N: 8.03
Bulunan(%)	: C: 58.71; H: 5.85; N: 8.00
IR (KBr Tablet), v/cm^{-1}	: 3043 (Ar-H), 2917-2860 (Alif. C-H), 1606, 1487, 1451, 1393, 1335, 1226, 1130, 1093, 1051, 914, 850, 745.
1H -NMR ($CDCl_3$), (δ :ppm)	: 7.72 (d, 4H, Ar-H), 7.36 (s, 4H, Ar-H), 7.17 (d, 4H, Ar-H), 4.10-3.69 (m, 68H, CH_2-O).
^{13}C -NMR ($CDCl_3$), (δ :ppm)	: 167.72, 135.14, 132.30, 128.23, 125.25, 120.62, 118.73, 108.73, 71.16, 71.06, 70.83, 70.72, 70.54, 70.41, 70.14, 69.15.
UV-Vis ($CHCl_3$), $\lambda_{maks}(\log \epsilon)nm$: 281 (4.74), 353 (4.91), 617 (4.54), 686 (5.29)
MS (ES^+), (m/z)	: 1394 $[M]^+$



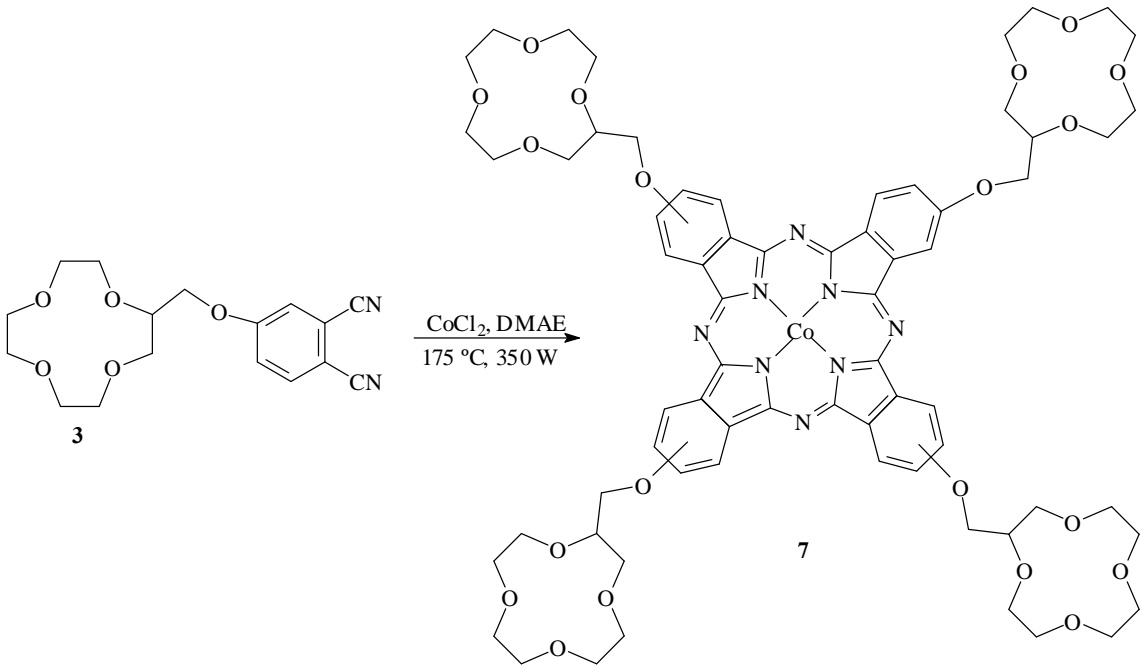
Şekil 35. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.5. Kobalt (II) Ftalosiyenin (7) Bileşiğinin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-[(12-taç-4)-il]metilenoksi]ftalonitril (**3**) (400 mg, 1.20 mmol), kuru $CoCl_2$ (39 mg, 0.3 mmol) ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 7

dakika bekletildi ve bu süre sonunda yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 26 ml etanol:dietil eter karışımı ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Yeşil katı madde preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel, kloroform/petrol eteri/metanol 5:3:2) ile saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 241 mg (%58).

Elementel Analiz	: C ₆₈ H ₈₀ N ₈ O ₂₀ Co
Hesaplanan(%)	: C: 58.83; H: 5.81; N: 8.07
Bulunan(%)	: C: 58.81; H: 5.86; N: 8.12
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	: 3065 (Ar-H), 2923-2856 (Alif. C-H), 1609, 1524, 1484, 1456, 1416, 1346, 1284, 1242, 1129, 1097, 1023, 916, 850, 751.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.69 (d, 4H, Ar-H), 7.25 (br s, 4H, Ar-H), 7.24 (d, 4H, Ar-H), 4.06-3.67 (m, 68H, CH ₂ -O).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 165.89, 138.42, 120.78, 120.56, 119.71, 119.68, 118.49, 104.22, 72.05, 71.68, 71.46, 71.22, 70.61, 70.30, 70.12, 66.75.
UV-Vis (CHCl ₃), λ _{maks} (logε)nm	: 280 (4.62), 328 (4.85), 618 (4.47), 678 (5.23).
MS (ES ⁺), (m/z)	: 1388 [M] ⁺

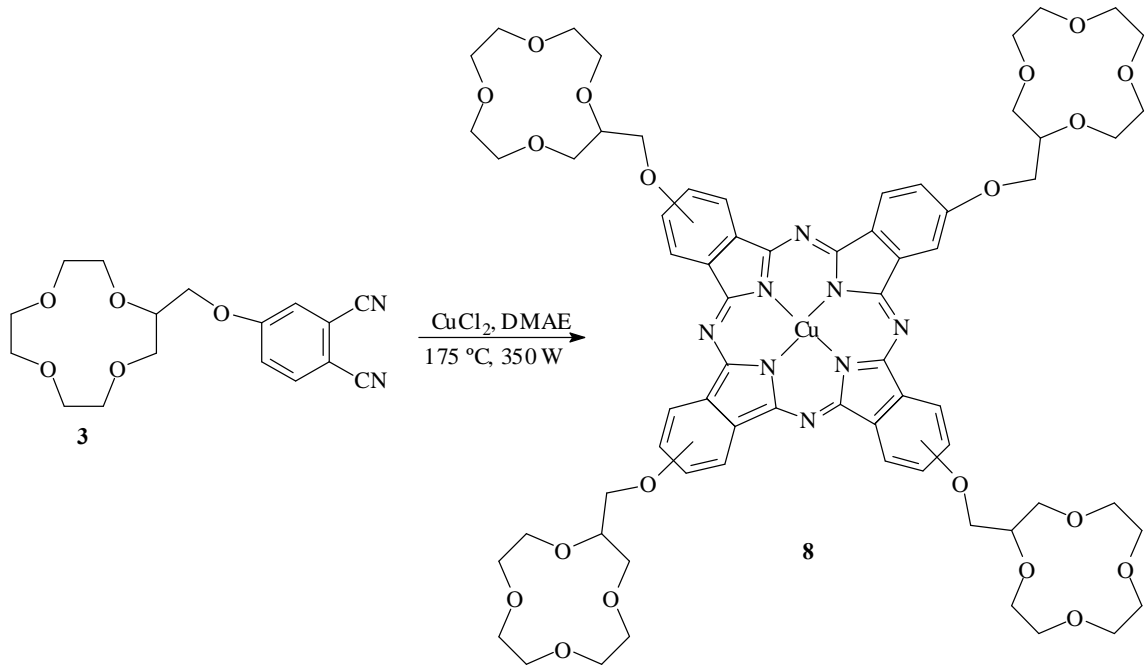


Şekil 36. (7) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.6. Bakır (II) Ftalosiyanın (8) Bileşiminin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-[(12-taç-4)-il]metilenoksi]ftalonitril (**3**) (400 mg, 1.20 mmol), kuru CuCl₂ (40 mg, 0.3 mmol) ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 8 dakika bekletildi ve bu süre sonunda yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 25 ml etanol:dietil eter karışımı ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Yeşil katı madde preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel, kloroform) ile saflaştırıldı. Ele geçen yeşil renkli ürün vakum etüvünde kurutuldu. Verim: 250 mg (%60).

Elementel Analiz	: C ₆₈ H ₈₀ N ₈ O ₂₀ Cu
Hesaplanan(%)	: C: 58.63; H: 5.79; N: 8.04
Bulunan(%)	: C: 58.65; H: 5.75 N: 8.08
IR (KBr Tablet), ν/cm ⁻¹	: 3054 (Ar-H), 2919-2862 (Alif. C-H), 1595, 1486, 1287, 1245, 1189, 1133, 1095, 1020, 913.
UV-Vis (CHCl ₃), λ _{maks} (logε)nm	: 288 (4.67), 338 (4.90), 620 (4.51), 689 (5.25).
MS (ES ⁺), (m/z)	: 1415 [M+Na] ⁺



Şekil 37. (8) Bileşiminin elde edilmiş reaksiyonu

2.5. Elektrokimyasal Ölçme Sistemi

Elektrokimyasal ölçümler yapılırken bölümümüzde bulunan PAR 2273 model voltametrik analizör cihazı kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri deneyleri Bölüm 2.6.2’de belirtilen çözelti içine daldırılmış üç elektrotla gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektodu olarak 3 mm çaplı camsı karbon elektrot (GC) ve karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da çift temas potansiyelli Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır. Her denemeden önce camsı karbon elektrot önce diklorometan ile sonra sulu Al_2O_3 süspansiyonu ile temizlenip sonra 30 saniye ultrasonik banyoda bekletildikten sonra aseton ve diklorometan ile yıkanıp elektrot yüzeyi yeniden kullanıma hazırlanmıştır. Çözeltide çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için deneylerden önce en az 15 dakika süreyle ölçümü alınacak çözeltiden ve deney süresince hücreye oksijen girişini önlemek amacıyla hücre üzerinden saf azot gazı geçirilmiştir.

2.5.1. Deneysel Parametreler

Diferansiyel puls voltametrisinde (DPV) çalışma aralığı +1800 ve -1800 mV aralığında 5 mV adımlarla puls periyodu 200 mS, puls genişliği 50 mS ve puls yüksekliği 100 mV olacak şekilde voltamogramlar alınmıştır. Taramalar aynı parametreler kullanılarak ters yönde de gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar (CV) alınırken çalışma aralığı değiştirilmemiş ve 25, 50, 100, 250, 500 ve 750 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır.

2.6. Kullanılan Çözeltiler

2.6.1. Destek Elektrolit Stok Çözeltisi

Deneylerde destek elektrolit olarak 0,10 M tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat (TBAHFP) stok çözeltisi kullanılmıştır. Bu amaçla tetrabutilamonyum hekzaflorofosfattan 7.7486 g alınarak çözelti hacmi 100 ml olacak şekilde diklorometan (DCM) ilave edilmiştir. Bu çözeltiden 5 ml her bir deney için gerekli çözelti sistemi olarak kullanılmıştır. Bu çözelti sistemiyle ölçümü yapılacak ftalosiyanın bileşiği

olmaksızın öncelikle boş ölçümler yapılmıştır. Boş ölçümlerin yapılması ile çözücü sisteminden kaynaklanabilecek olan safsızlıklar belirlenerek bunların giderilmesi sağlanmıştır. Daha sonra elektrokimyasal incelemesi yapılacak olan metal-free, çinko(II) ve kobalt(II) ftalosiyanın bileşiklerinin bu çözücü sisteminde çözülerek istenilen konsantrasyonda bileşiğin çözeltisi hazırlanıp gerekli ölçümler yapılmıştır. Çalışmada kullanılan bütün cam malzemelerin temizliği kromik asit ve ultra saf su kullanılarak yapılmıştır.

2.6.2. Kullanılan Ftalosiyanın Türevlerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılmak amacıyla, incelenen ftalosiyanın türevlerinin 0.5 mM'lık 5 ml stok çözeltileri hazırlanması için gerekli olan ftalosiyanın miktarı hesaplanmıştır. Metal-free ftalosiyanın için bu miktar 3.32 mg ($M_A = 1331.4$ g/mol), çinko(II) ftalosiyanın için 3.48 mg ($M_A = 1394.7$ g/mol), kobalt(II) ftalosiyanın için 3.47 mg ($M_A = 1388.3$ g/mol) olarak hesaplanmıştır. Çözücü olarak diklorometan (DCM) kullanılmıştır.

2.6.3. Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi deneylerinde kullanmak amacıyla Bölüm 2.6.1'de belirtilen destek elektrolit stok çözeltisinden 5 ml ve Bölüm 2.6.2'de hazırlanışı anlatılan ftalosiyanın stok çözeltilerinden 5'er ml alınarak toplam hacim 10 ml olacak şekilde deney çözeltileri hazırlanmıştır. TBAHFP'nin ölçüm alınan çözeltideki konsantrasyonu 0,1 M'dır.

2.7. Termik Analiz Ölçümleri (TG/DTA)

Sentezlenen metal-free ve metalftalosiyanın termik analiz (TG/DTA) çalışmalarında bölümümüzde bulunan Seiko II Exstar 6000 TG/DTA termik analiz cihazı kullanılmıştır. Ölçümler azot atmosferinde, 20 °C/dk ısıtma hızında, referans olarak Al_2O_3 ve her bir ftalosiyanın nümunesinden 3-5 mg arasında kullanılarak, 30-900 °C aralığı taranarak, platin kapsül içerisinde yapılmıştır.

3. BULGULAR

Bu çalışmada 2-hidroksimetil-(12-taç-4) (1) ve 4-nitroftalonitril (2) başlangıç bileşikleri kullanılarak 4-[(12-taç-4-il)metilenoksi]ftalonitril (3) türevi sentezlenmiştir. Elde edilen dinitril türevi (3) kullanılarak n-pentanol, DBU ile metalsiz ftalosiyenin (4), mikrodalga fırında dimetilaminoetanol varlığında sırası ile kuru NiCl₂, Zn(CH₃COO)₂, CoCl₂, CuCl₂ tuzları kullanılarak nikel(II) ftalosiyenin (5), çinko(II) ftalosiyenin (6), kobalt(II) ftalosiyenin (7), bakır(II) ftalosiyenin (8) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak kloroform kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan λ_{max} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen log ϵ değerleri hesaplanmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR alınırken dötero çözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır. Ayrıca elementel analizleri yapılan yeni bileşiklerin yapıları, LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

Ayrıca bu çalışmada, çalışma elektodu olarak 3 mm çaplı camsı karbon elektrot (GC) ve karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da çift temas potansiyelli Ag/AgCl elektrodu, destek elektrolit olarak 0,10 M tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat (TBAHFP) kullanılarak sentezi gerçekleştirilen metalsiz ftalosiyenin (4), çinko(II) ftalosiyenin (6) ve kobalt(II) ftalosiyenin'in (7) elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bunun yanısıra bütün ftalosiyeninlerin termal kararlılıkları Seiko II Exstar 6000 TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle ve UV-Vis spektral verileri ile sentezlenen ftalosiyeninlerin elektrokimyasal özellikleri ve termal kararlılıkları aşağıda tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, tablet, ν/cm^{-1})

Bileşik	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{Ar-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{N-H, eğilme})$	$\nu(\text{CH}_2\text{-O})$	$\nu(\text{Ar-O-C})$
(3)	-	3076	2915 2865	2230	-	1134 1098	1254
(4)	3289	3065	2909 2860	-	1611	1130 1095	1239
(5)	-	3065	2923 2853	-	-	1128 1096	1241
(6)	-	3043	2917 2860	-	-	1130 1093	1226
(7)	-	3065	2923 2855	-	-	1129 1098	1242
(8)	-	3054	2919 2862	-	-	1133 1095	1245

Tablo2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)$						
(4)	290(4.92)	341(5.17)	389(4.47)	614(4.34)	647(4.86)	671(5.25)	707(5.29)
(5)	275(4.87)	328(4.96)	382(4.79)	616(4.39)	-	678(5.22)	-
(6)	281(4.74)	353(4.91)	-	617(4.54)	-	686(5.29)	-
(7)	280(4.62)	328(4.85)	-	618(4.47)	-	678(5.23)	-
(8)	288(4.67)	338(4.90)	-	620(4.51)	-	689(5.25)	-

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektral değerleri

Bileşik	H- Aromatik	O-CH ₂	N-H
(3)	7.71 (1H), 7.29 (1H), 7.23 (1H)	4.11-3.65 (17H)	-
(4)	7.63 (4H), 7.03 (4H), 6.96 (4H)	4.06-3.41 (68H)	-4.56 (2H)
(5)	7.70 (4H), 7.32 (4H), 7.20 (4H)	4.09-3.69 (68H)	-
(6)	7.72 (4H), 7.36 (4H), 7.17 (4H)	4.10-3.69 (68H)	-
(7)	7.69 (4H), 7.25 (4H), 7.24 (4H),	4.06-3.67 (68H)	-

Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ^{13}C -NMR spektral değerleri

Bileşik	Ar-C	Ar-C \equiv N	O-CH $_2$
(3)	161.93, 135.14, 119.81, 119.41, 117.24, 107.25	115.62, 115.18	76.40, 71.28, 70.54, 70.40, 70.30, 70.06, 69.88, 69.53.
(4)	167.80, 132.98, 132.44, 130.90, 128.81, 120.32, 120.14, 107.80.	-	75.62, 72.65, 71.93, 71.62, 71.46, 70.48, 70.28, 68.15.
(5)	161.68, 135.01, 121.90, 119.63, 119.23, 117.04, 115.89, 107.10.	-	72.35, 71.84, 71.48, 71.10, 70.92, 70.61, 70.17, 69.33.
(6)	167.72, 135.14, 132.30, 128.23, 125.25, 120.62, 118.73, 108.73.	-	71.16, 71.06, 70.83, 70.72, 70.54, 70.41, 70.14, 69.15.
(7)	165.89, 138.42, 120.78, 120.56, 119.71, 119.68, 118.49, 104.22.	-	72.05, 71.68, 71.46, 71.22, 70.61, 70.30, 70.12, 66.75.

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z)

Bileşik	Molekül Kütlesi (g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi
(3)	332	355 [M+Na] $^+$	% 63
(4)	1331	1332 [M+H] $^+$	% 44
(5)	1388	1388 [M] $^+$	% 55
(6)	1394	1394 [M] $^+$	% 63
(7)	1388	1388 [M] $^+$	% 58
(8)	1392	1415 [M+Na] $^+$	% 60

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri

Bileşik	Hesaplanan (Bulunan) Elementel Analiz Sonuçları (%)		
	C	H	N
(3)	61.44 (61.46)	6.07 (6.12)	8.43 (8.03)
(4)	61.34 (61.37)	6.21 (6.27)	8.42 (8.49)
(5)	58.84 (58.94)	5.81 (5.87)	8.07 (8.02)
(6)	58.56 (58.71)	5.78 (5.85)	8.03 (8.00)
(7)	58.83 (58.81)	5.81 (5.86)	8.07 (8.12)
(8)	58.63 (58.65)	5.79 (5.75)	8.04 (8.08)

Tablo 7. Sentezlenen ftalosiyenin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	Redoks basamağı	E_p (V)	ΔE_p mV	$I_{p,a}/I_{p,c}$	$\Delta E_{1/2}$ (V)
H ₂ Pc	R ₁	-0.895 (-0.839)	56	0.93	1.702
	R ₂	-1.234 (-1.176)	58	0.97	
	O ₁	0.902 (0.768)	134	0.35	
	O ₂	1.382 (1,299)	83	0.70	
CoPc	R ₁	-0.401 (-0.352)	49	0.70	0.977
	R ₂	-1.282 (-0.803)	479	0.30	
	R ₃	-1.580 (-1.487)	93	0.95	
	O ₁	0.621 (0.586)	35	0.72	
	O ₂	1.280 (1.153)	127	0.44	
ZnPc	R ₁	-1.107 (-1.049)	58	0.93	1.530
	R ₂	-1.337 (-1.285)	52	0.97	
	O ₁	0.473 (0.431)	42	0.36	
	O ₂	1.261 (1.202)	59	0.70	

*Tarama hızı 100 mV/s

Tablo 8. Sentezlenen ftalosiyenin termal kararlılıkları

Bileşik	Başlangıç Bozunma Sıc. (°C)	Tam Bozunma Sıc. (°C)
(4)	389.7	437.0
(5)	374.3	427.1
(6)	390.2	430.3
(7)	280.9	382.3
(8)	358.0	409.1

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikle başlangıç bileşikleri 2-hidroksimetil-(12-taç-4) (**1**) [74] ve 4-nitroftalonitril (**2**) [75] verilen literatürlere göre sentezlendi. 2-Hidroksimetil-(12-taç-4) (**1**) ve 4-nitroftalonitril (**2**) kuru DMF içerisinde çözüldükten sonra azot atmosferinde kuru K_2CO_3 'ün 2 saatte eşit miktarlarda ortama ilavesi ile 50 °C de 72 saat karıştırılması sonucu 4-[(12-taç-4)-il]metilenoksi]ftalonitril (**3**) bileşiği % 63 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen 4-[(12-taç-4)-il]metilenoksi]ftalonitril (**3**) bileşiğinin IR spektrumunda başlangıç bileşiklerinde var olan O-H ve NO_2 grubu gerilim titreşimlerinin (3338 cm^{-1} ve $1538-1355\text{ cm}^{-1}$) kaybolması ve bunun yerine yapıda 3076 cm^{-1} de Ar-H, 2230 cm^{-1} de $C\equiv N$, 1254 cm^{-1} de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir (Ek Şekil 1). (**3**) Bileşiğinin 1H -NMR spektrumunda (Ek Şekil 2) başlangıç maddesine ait 2.75 ppm de görülen O-H grubuna ait singlet pikin kaybolması ve yapıda aromatik protonlara ait 7.71 (d, 1H, Ar-H), 7.29 (s, 1H, Ar-H), 7.23 (d, 1H, Ar-H) piklerin çıkması sentezlenen bileşiği 1H -NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**3**) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda (Ek Şekil 3) $\delta = 115.62$ ve 115.18 ppm' de $C\equiv N$ grubunun C atomlarına ait piklerinin çıkması yine yapıyı desteklemektedir. Ayrıca LC-MS/MS (ES^+) tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 4) $355 [M+Na]^{+}$ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması ve bileşiğe ait elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumu yeni bileşiğin yapısını desteklemektedir. Bunun yanısıra TG/DTA'sı alınan (**3**) bileşiğinin DTA eğrisinde (Ek Şekil 5) (**3**) bileşiğinin $103\text{ }^\circ\text{C}$ de eridiği görülmektedir.

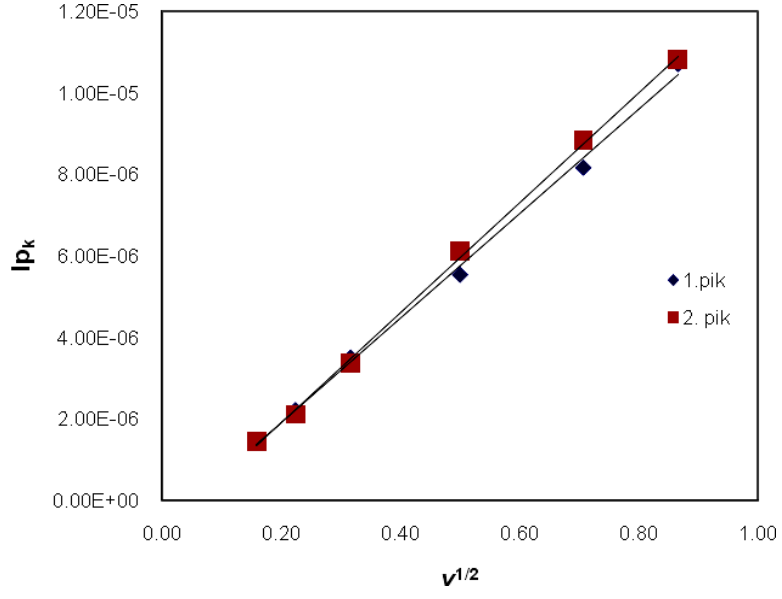
Metalsiz ftalosiyanın (**4**) bileşiği, dinitril türevi (**3**) bileşiğinin siklotetramerizasyonu ile hazırlanmıştır. 4-[(12-taç-4)-il]metilenoksi]ftalonitril (**3**) bileşiğinin n-pentanol içerisinde, azot atmosferinde DBU kullanılarak [76] $160\text{ }^\circ\text{C}$ de 1 gün karıştırılması ile metalsiz ftalosiyanın elde edilmiştir. Elde edilen yeşil renkli ham ürün preparatif TLC plağına tatbik edilerek kloroform/petrol eteri/metanol (7:2:1) çözücü sistemi içerisinde yürütüldü ve plaktaki yeşil renkli bant kazınarak bir erlene alındı. Silikajel mavi banttan süzülerek kloroform düşük basınç altında evapore edildi ve metalsiz ftalosiyanın yeşil renkte % 44 verimle elde edildi. Metalsiz ftalosiyanın (**4**) bileşiğinin KBr tabletiyle alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 6) (**3**) bileşiğine ait 2230 cm^{-1} de $C\equiv N$ gerilim titreşiminin

kaybolması ve 3289 cm^{-1} de gözlenen (-N-H) gerilim titreşiminin ortaya çıkması, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Bunun yanısıra yapıda 3065 cm^{-1} de Ar-H, $2909\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ de alif. C-H ve 1239 cm^{-1} de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 7), metallsiz ftalosiyanın için çok karakteristik olan merkezi ftalosiyanın halkasındaki (-NH) protonlarına ait $[77\text{-}80]$ kimyasal kayma $\delta = -4.56$ broad singlet (2H, NH) ppm'de gözlenmiştir. Bu veri bize ftalosiyanın halkasında yer alan protonların rezonans halinde bulunduğunu gösterir. Ayrıca ftalosiyanın halkasına ait iki protonun D_2O ilavesi ile döteryumla yer değiştirdiği (Ek Şekil 8) belirlenmiştir. Bunun yanısıra metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile ftalonitril başlangıç bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu arasında fazla fark olmamakla birlikte aromatik ve alifatik protonlara ait değerler şöyle sıralanabilir: 7.63 (d, 4H, Ar-H), 7.03 (br s, 4H, Ar-H), 6.96 (m, 4H, Ar-H), 4.06-3.41 (m, 68H, $\text{CH}_2\text{-O}$). Metallsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 9) başlangıç bileşiğindeki $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait $\delta = 115.62$ ve 115.18 ppm'deki karbon rezonanslarının kaybolması önerilen yapıyı desteklemektedir. Ayrıca aromatik ve alifatik karbonlara ait rezonanslar başlangıç bileşiğinkilerle benzerlik göstermektedir. Bunun yanısıra bu bileşiğin LC-MS/MS (ES^+) tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 10) 1332 [M+H]^+ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması ve bileşiğe ait elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumu yeni bileşiğin yapısını desteklemektedir.

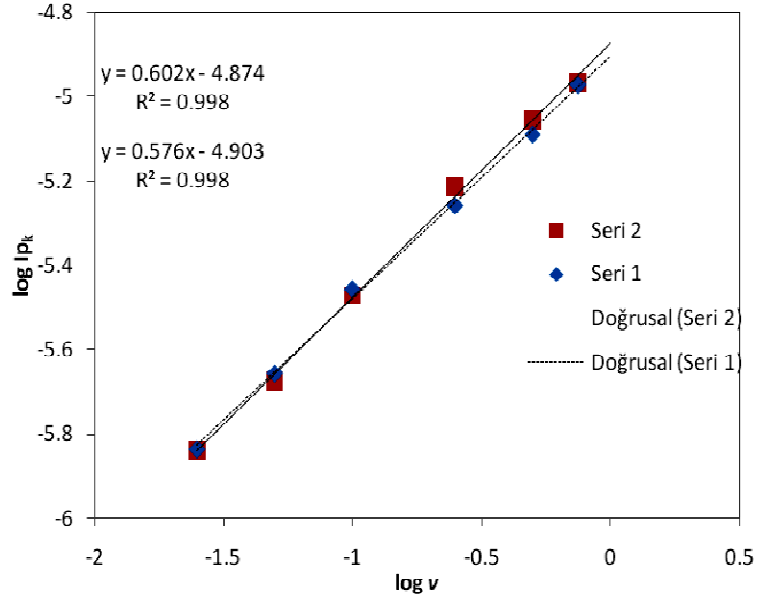
Çok keskin renkli ve π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyanınler, görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanınlerin UV-Vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli $\pi\text{-}\pi^*$ geçişleri $600\text{-}700\text{ nm}$ aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metallsiz ve metalli ftalosiyanınleri ayırt etmek için karakteristik bir bölgedir. Çünkü metallsiz ftalosiyanınler $600\text{-}700\text{ nm}$ aralığında eşit iki bant veririrken, metalli ftalosiyanınler tek bir bant verirler. Metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin (4) oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 11) görünür bölgede sinyal veren $\pi\text{-}\pi^*$ geçişlerine ait Q bantları $\lambda_{\text{max}} (\log\epsilon) = 707 (5.29)$, $671(5.25)$, $647 (4.86)$ ve $614 (4.34)$ nm'de gözlenmiştir. Soret bandına ait bantlar ise $389 (4.47)$, $341(5.17)$ ve $290 (4.92)$ nm'de görülmektedir. Bu bileşiğin 700 nm civarında iki adet şiddetli yarılmış Q bandı vermesi, D_{2h} simetrisinde olan monomerik metallsiz ftalosiyanınin oluştuğunu göstermektedir [81].

Sentezi gerçekleştirilen metallsiz ftalosiyenin (4), çinko(II)ftalosiyenin (6) ve kobalt(II)ftalosiyenin (7) elektrokimyasal davranışları diklorometanda (DCM) hazırlanan 0,1 mM'lık çözeltileri 0,1 M tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat (TBAHFP) destek elektrolit varlığında voltamogramları alınarak incelenmiştir. Elektrokimyasal reaksiyonlar çalışma elektrodu olarak 3 mm çaplı camı karbon elektrot karşı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak çift temas potansiyelli Ag/AgCl elektrodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Diferansiyel puls voltametrisinde (DPV) çalışma aralığı 1800 ve -1800 mV aralığında 5 mV adımlarla puls periyodu 200 mS, puls genişliği 50 mS ve puls yüksekliği 100 mV olacak şekilde voltamogramlar alınmıştır. Taramalar aynı parametreler kullanılarak ters yönde de gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar (CV) alınırken çalışma aralığı değiştirilmemiş ve 25, 50, 100, 250, 500 ve 750 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır.

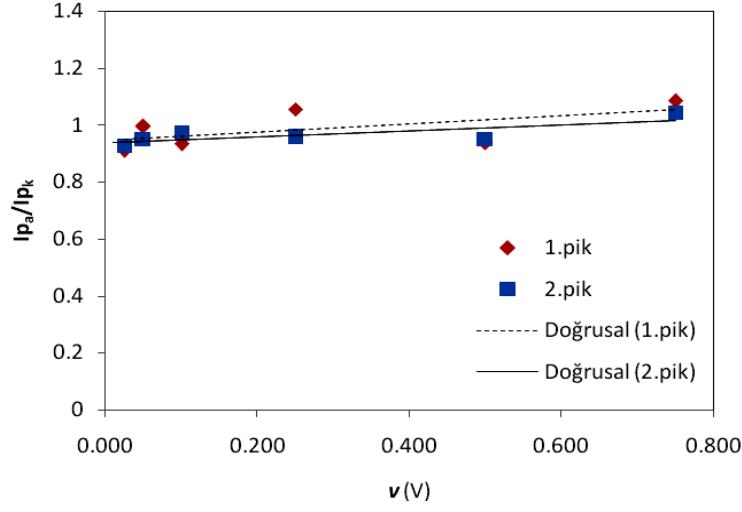
Metallsiz ftalosiyenin (4) dönüşümlü voltamogramını (Ek Şekil 12) inceleyecek olursak, dönüşümlü voltamogramın katodik bölgesinde -0,895 ve -1,234 V'da R₁ ve R₂ ile gösterilen iki adet keskin indirgenme piki görülmüştür. Potansiyel ters yönde tarandığında bu indirgenme piklerine karşılık gelen -0,839 ve -1,176 V'da iki yükseltgenme piki izlenmiştir. Anodik taramaya devam edildiğinde 0,902 ve 1,382 V'da O₁ ve O₂ ile gösterilen iki adet nispeten yayvan yükseltgenme pikleri gözlemlenmiştir. Potansiyel 1800 mV'a ulaştıktan sonra 0 V'a doğru tarama yönü değiştirildiğinde yükseltgenme piklerini 1,299 ve 0,768 V'da iki indirgen pikinin takip ettiği görülmüştür. Aynı potansiyellerde diferansiyel puls voltametrisi ile de pikler izlenmiştir. Redoks basamaklarının karakterizasyonu amacıyla hem katodik hemde anodik bölgedeki piklerin farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogram'lar Ek Şekil 13 ve Ek Şekil 14'de gösterilmiştir. Tarama hızı artışı ile pik akımlarının arttığı görülmektedir. Nicel değerlendirme amacıyla tarama hızının kareköküne karşı katodik pik akımları ile tarama hızının logaritmasına karşı log₁₀ grafiğe geçirilerek Şekil 38 ve 39'da verilmiştir. R₁ ve R₂ pikleri için anodik/katodik pik akım oranlarının tarama hızı ile değişimi ise Şekil 40'ta verilmiştir.



Şekil 38. R_1 ve R_2 piklerinin pik akımlarının $v^{1/2}$ ile değişimi



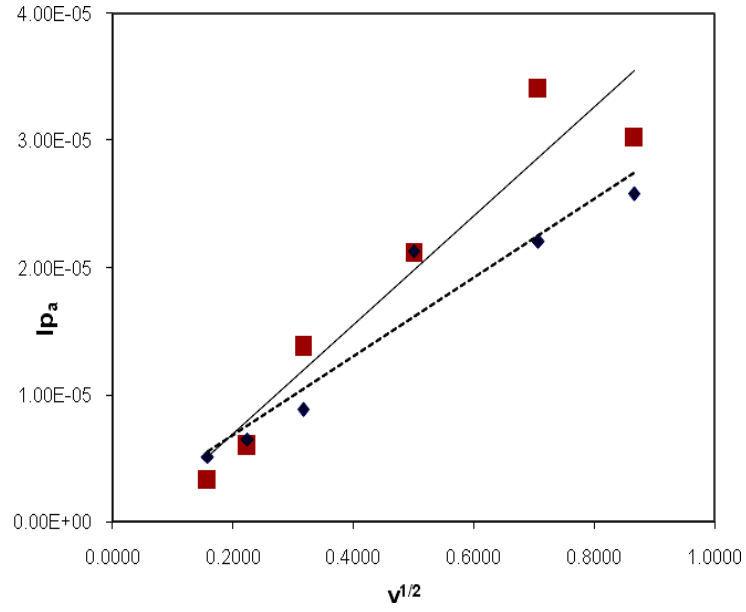
Şekil 39. R_1 ve R_2 pikleri $\log I_{p_k}$ - $\log v$ değişimi



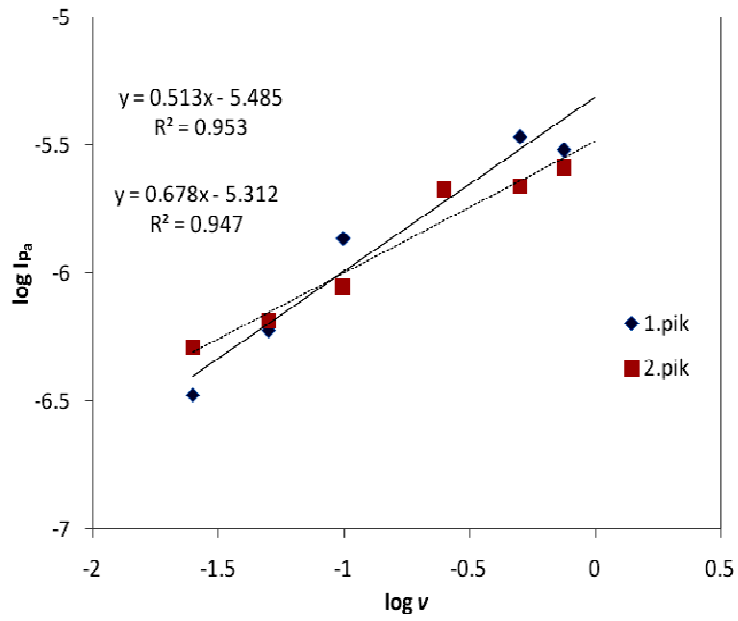
Şekil 40. R₁ ve R₂ pikleri I_{p_a}/I_{p_k} - v değişimi

R₁ ve R₂ piklerinin Şekil 30'da verilen tarama hızının kareköküne karşı katodik pik akımlarının değişimleri incelendiğinde doğrusal ve orijinden geçen türden bir değişimle karşılaşılmaktadır. Şekil 31'de verilen tarama hızının logaritmik değerine karşı katodik pik akımının logaritmasına ait grafiğin yine doğrusal ve eğim değerlerinin difüzyon kontrollü bir dalganın pik akımında olduğu gibi 0,5 değerine çok yakın olması ve Şekil 32'de verilen anodik/katodik pik oranlarının düşük ve yüksek hemen hemen bütün tarama hızlarında 1 değerine çok yakın olması bu iki katodik pikin difüzyon kontrollü bir redoks sistemine ait olduğunu göstermektedir [82-84]. Ayrıca en düşük tarama hızı olan 25 mV/s değerinde R₁ ve R₂ pikleri için kaydedilen $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk}$ değerleri arasındaki fark sırayla 53 ve 56 mV iken en yüksek tarama hızında bu fark sırayla 104 ve 96 mV'a kadar değişmektedir. Tam tersinir ve tek elektron aktarımı ile gerçekleşen bir redoks olayında I_{p_a}/I_{p_k} oranı 1 ve pik potansiyelleri arasındaki fark 59 mV kadardır [85]. Düşük tarama hızlarında ideal değere oldukça yakın bulunan ΔE_p değeri yüksek tarama hızlarında katı elektrot yüzeylerinde ters reaksiyonun yeterince hızlı oluşmaması nedeniyle biraz artmaktadır.

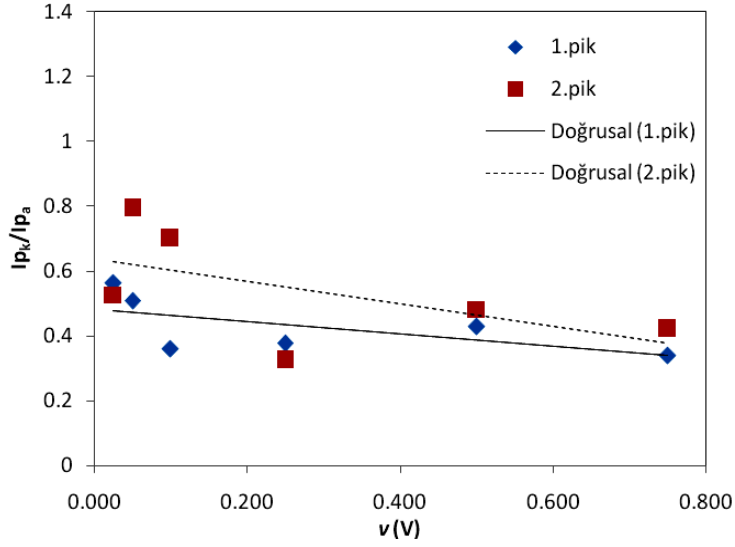
Metalsiz ftalosiyanınin (4) yükseltgenme basamaklarına ait olan O₁ ve O₂ pikleri içinde benzer analizler yapılmıştır. Tarama hızının kareköküne karşı anodik pik akımları ile tarama hızının logaritmasına karşı $\log i_a$ grafiğe geçirilerek Şekil 41 ve 42'de verilmiştir. O₁ ve O₂ pikleri için katodik/anodik pik akım oranlarının tarama hızı ile değişimi ise Şekil 43'te verilmiştir.



Şekil 41. O_1 ve O_2 piklerinin pik akımlarının $v^{1/2}$ ile değişimi



Şekil 42. O_1 ve O_2 pikleri $\log I_{p_a}$ - $\log v$ değişimi



Şekil 43. O₁ ve O₂ pikleri I_{p_k}/I_{p_a} - v değişimi

O₁ ve O₂ piklerinin Şekil 41'de verilen tarama hızının kareköküne karşı katodik pik akımlarının değişimleri incelendiğinde R₁ ve R₂ piklerinde gözlemlenende daha düzensiz bir değişim gösterdiği görülmektedir. Şekil 42'de verilen tarama hızının logaritmik değerine karşı katodik pik akımının logaritmasının daha düzensiz ve O₁'e ait eğim değerlerinin 0,68 olduğu 0,5 değerine daha fazla saptığı anlaşılmaktadır. Şekil 43'te verilen anodik/katodik pik oranlarının farklı tarama hızlarında ortalama olarak 0,5 değerine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca en düşük tarama hızı olan 25 mV/s değerinde O₁ ve O₂ pikleri için kaydedilen ΔE_p sırayla 178 ve 60 mV iken en yüksek tarama hızında bu fark sırayla 292 ve 169 mV'a kadar artmaktadır. 1. Oksidasyon pikinin ΔE_p değerinin düşük tarama hızlarında bile 59 mV'dan çok farklı olması 2. Oksidasyon pikinin R₁ ve R₂ ile simgelenen katodik piklerde gözlemlenen 100 mV civarındaki farkın çok üzerinde olması dikkat çekicidir. Bu değişimlere ek olarak yükseltgenme piklerinin I_{p_k}/I_{p_a} oranlarının 1'den oldukça düşük olması O₁ ve O₂ piklerinin yarı tersinir karakterde olduğunu göstermektedir.

Nikel(II) ftalosiyanın bileşiği (5) dinitril türevinden (3) başlanarak mikrodalga fırında [86-88] 175 °C, 350 W'da kuru NiCl₂ ve 2-(dimetilamino)etanol kullanılarak sentezlenmiştir. Ele geçen ham ürün preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel, kloroform/petrol eteri/metanol 4:4:2) ile saflaştırılarak % 55 verimle elde edilmiştir. Nikel(II) ftalosiyanın (5) bileşiğinin KBr tabletiyle alınan IR spektrumunda, (Ek Şekil 16) başlangıç bileşiğinin (3) IR spektrumunda 2230 cm⁻¹'de gözlenen C≡N grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının gözlenmemesi siklotramerizasyon reaksiyonu

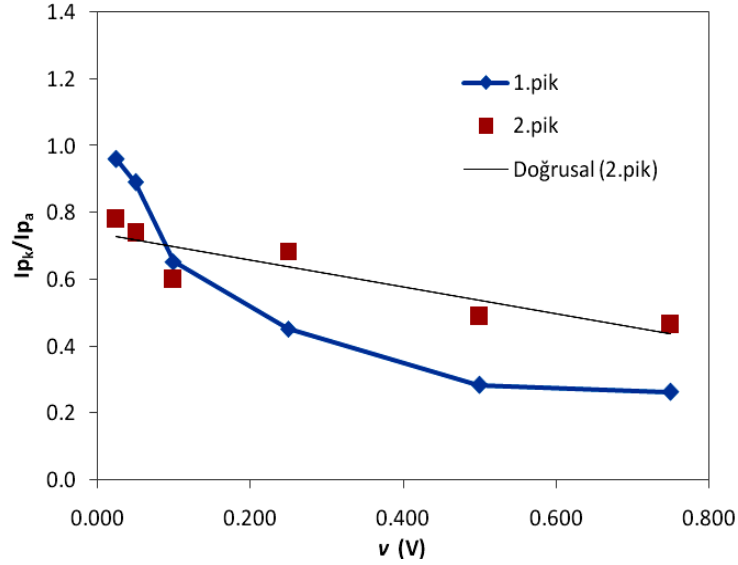
sonucu bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Nikel(II) ftalosiyanın (**5**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (Ek Şekil 17) ile ftalonitril başlangıç bileşiğinin (**3**) ^1H -NMR spektrumu arasında fazla fark yoktur. Bu bileşiğin aromatik ve alifatik protonlarına ait ^1H -NMR değerleri şöyledir: 7.70 (d, 4H, Ar-H), 7.32 (s, 4H, Ar-H), 7.20 (d, 4H, Ar-H), 4.09-3.69 (m, 68H, $\text{CH}_2\text{-O}$). Nikel(II) ftalosiyanın (**5**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda (Ek Şekil 18) bileşiğe ait pik değerleri şöyledir: 161.68, 135.01, 121.90, 119.63, 119.23, 117.04, 115.89, 107.10, 72.35, 71.84, 71.48, 71.10, 70.92, 70.61, 70.17, 69.33. Bu bileşiğin LC-MS/MS (ES^+) tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 19) 1388 $[\text{M}]^{++}$ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapı ile uyum içerisindedir. Nikel(II) ftalosiyanın bileşiğinin (**5**) oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 20) Q bandı, λ_{max} ($\log \epsilon$) 678 (5.22) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 616 (4.39) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Nikel(II) ftalosiyanın bileşiğinin (**5**) Soret bandına ait absorpsiyon bandları ise; λ_{max} ($\log \epsilon$) 382 (4.79), 328 (4.96), 275 (4.87) nm'de gözlenmiştir. Metalli ftalosiyaninlerde singlet Q bandının gözlenmesi, bu bileşiklerin simetrisinin D_{4h} olduğunun bir göstergesidir [89]. Nikel(II) ftalosiyanın bileşiğinin (**5**) UV-vis spektrumunda 678 nm'de singlet olarak gözlenen şiddetli Q bandı, bileşiğin simetrisinin D_{4h} olduğuna işaret etmektedir.

Çinko(II) ftalosiyanın bileşiği (**6**) dinitril türevinden (**3**) başlanarak mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da kuru $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 2-(dimetilamino)etanol kullanılarak sentezlenmiştir. Ele geçen ham ürün preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel, kloroform/petrol eteri/metanol 7:2:1) ile saflaştırılarak % 63 verimle elde edilmiştir. Çinko(II)ftalosiyanın (**6**) bileşiğinin KBr tabletiyle alınan IR spektrumunda, (Ek Şekil 22) başlangıç bileşiğinin (**3**) IR spektrumunda 2230 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının gözlenmemesi siklotetramerizasyon reaksiyonu istenilen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (**6**) CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda (Ek Şekil 23) ortaya çıkan pikler sırasıyla şöyledir; δ = 7.72 (d, 4H, Ar-H), 7.36 (s, 4H, Ar-H), 7.17 (d, 4H, Ar-H), 4.10-3.69 (m, 68H, $\text{CH}_2\text{-O}$). Çinko(II) ftalosiyanın (**6**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ise (Ek Şekil 24) bileşiğe ait pik değerleri de şöyledir: 167.72, 135.14, 132.30, 128.23, 125.25, 120.62, 118.73, 108.73, 71.16, 71.06, 70.83, 70.72, 70.54, 70.41, 70.14, 69.15. Bunun yanısıra bu bileşiğin LC-MS/MS (ES^+) tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 25) 1394 $[\text{M}]^{++}$ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması ve bileşiğe ait elementel analiz sonuçlarının

teorik değerlerle uyumu yeni bileşimin yapıasını desteklemektedir. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiminin (6) oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 26) Q bandı, $\lambda_{\max} (\log\epsilon)$ 686 (5.29) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 617 (4.54) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiminin (6) Soret bandına ait absorpsiyon pikleri ise; $\lambda_{\max} (\log\epsilon)$ 353 (4.91), 281 (4.74) nm'de ortaya çıkmıştır.

Çinko(II) ftalosiyanın (6) dönüşümlü ve diferansiyel puls voltamogramını (Ek Şekil 27) inceleyecek olursak, dönüşümlü voltamogramda katodik bölgede -1,107 ve -1,337 V'da R_1 ve R_2 ile gösterilen iki pik görülmektedir. R_1 ve R_2 piklerinin ters taramasında -1,049 ve -1,285 V'da karşılık gelen yükseltgenme pikleri gözlemlenmiştir. Anodik bölgede 0,473 ve 1,261 V'da iki yükseltgenme piki indirgenme pikleri ile birlikte belirlenmiştir. Farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlar Ek Şekil 28 ve Ek Şekil 29'da gösterilmiştir. Bu piklerin değerlendirilmesi sonucu R_1 ve R_2 piklerinin orijinden geçtiği ve $\log I_{pk}-\log v$ grafiklerinin eğimlerinin sırayla 0,77 ve 0,52 olduğu ve I_{pa}/I_{pk} oranının 1. pik için ortalama değerinin 1,3 iken 2. pik için yaklaşık 1 olduğu belirlenmiştir. R_1 difüzyonla birlikte adsorpsiyon nedeniyle etkilendiği anlaşılmaktadır.

O_1 ve O_2 piklerinin $\log I_{pa}-\log v$ grafiklerinin eğimleri sırayla 0,63 ve 0,51 olduğu difüzyon kontrollü oldukları anlaşılmıştır. O_1 pikinin I_{pk}/I_{pa} oranının 1'den başlayarak 0,3 değerine kadar artan tarama hızı ile belirgin şekilde azaldığı O_2 pikinin I_{pk}/I_{pa} oranının 0,8 civarında sabit olduğu belirlendi (Şekil 44). Bu test sonucu O_1 ile simgelenen yükseltgenme basamağını çözelti ortamında gerçekleşen bir kimyasal reaksiyonun takip ettiği sonucuna ulaşılmıştır [90]. Piklerin ΔE_p farkı R_1 için 54-102 mV, R_2 için 76-379, R_3 için 42-87 mV, O_1 için 68-204, O_2 için 53-136 mV aralığında değişim göstermiştir.



Şekil 44. O₁ ve O₂ piklerinin Ip_k/Ip_a - v değişimi

Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği (7) dinitril türevinden (3) başlanarak mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da kuru CoCl₂ ve 2-(dimetilamino)etanol kullanılarak sentezlenmiştir. Ele geçen ham ürün preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel, kloroform/petrol eteri/metanol 5:3:2) ile saflaştırılarak % 51 verimle elde edilmiştir. Kobalt(II)ftalosiyanın (7) bileşiğinin KBr tabletiyle alınan IR spektrumunda, (Ek Şekil 31) başlangıç bileşiğinin (3) IR spektrumunda 2230 cm⁻¹'de gözlenen C≡N grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının gözlenmemesi siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin (7) CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 32) ortaya çıkan pikler sırasıyla şöyledir; δ= 7.69 (d, 4H, Ar-H), 7.25 (br s, 4H, Ar-H), 7.24 (d, 4H, Ar-H), 4.06-3.67 (m, 68H, CH₂-O). Kobalt(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda ise (Ek Şekil 33) bileşiğe ait rezonans değerleri de şöyledir: 165.89, 138.42, 120.78, 120.56, 119.71, 119.68, 118.49, 104.22, 72.05, 71.68, 71.46, 71.22, 70.61, 70.30, 70.12, 66.75. Yine bu bileşiğin LC-MS/MS (ES⁺) tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 34) 1388 [M]⁺ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması ve bileşiğe ait elemental analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumu yeni bileşiğin yapısını desteklemektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin (7) oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 35) Q bandı, λ_{max} (logε) 678 (5.23) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 618 (4.47) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Kobalt(II)

ftalosiyenin bileşiminin (7) Soret bandına ait absorpsiyon pikleri ise; λ_{\max} ($\log \epsilon$) 328 (4.85), 280 (4.62) nm'de ortaya çıkmıştır.

Kobalt(II) ftalosiyaninin (7) dönüşümlü ve diferansiyel puls voltamogramını (Ek Şekil 36) inceleyecek olursak, dönüşümlü voltamogramda katodik bölgede -0,401; -1,282 ve -1,580 V'da R_1 , R_2 ve R_3 ile simgelenen üç pik görülmektedir. R_1 ve R_3 piklerine ait yükseltgenme pikleri ters taramada -0,352 ve -1,487 V'da gözlemlenmiştir. Anodik bölgede 0,621 ve 1.280 V'da iki yükseltgenme piki indirgenme pikleri ile birlikte belirlenmiştir. Farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlar Ek Şekil 37'de gösterilmiştir. Bu piklerin değerlendirilmesi sonucu R_1 ve R_3 piklerinin orijinden geçtiği ve $\log I_{pk} - \log v$ grafiklerinin eğimlerinin sırayla 0,56 ve 0,61 olduğu ve I_{pa}/I_{pk} oranının değişim göstermekle birlikte 1'e yakın olduğu belirlenmiştir. Ancak R_2 pikinin değerlendirilmesi sonucu difüzyon kontrolü dışında başka faktörlerin rol oynaması nedeniyle $I_{pk} - v^{1/2}$ grafiği orijinden geçmeyen yatay bir çizgi olarak çıkmış ve $\log I_{pk} - \log v$ grafiğinin eğimi -0,30 çıkmış ve I_{pa}/I_{pk} oranı tarama hızı ile artan bir doğru görünümü arz etmiştir. ΔE_p farkı R_1 için 49-188 mV, R_2 için 76-379, R_3 için 92-134 mV, O_1 için 47-90, O_2 için 76-137 mV aralığında değişim göstermiştir.

Ayrıca kobalt(II) ftalosiyaninin (7) diferansiyel puls voltamogram'ında başlangıç ve bitiş potansiyelleri aynı kalmak üzere tarama yönü değiştirildiğinde R_2 piki katodik taramada izlenmemiştir. Buna karşılık O_1 , R_1 ve R_3 piklerinin mevcut konumlarını koruduğu O_2 pikinin kaydığı belirlenmiştir. Bu verilerden yola çıkılarak R_1 , R_3 ve O_1 piklerinin tersinir ve difüzyon kontrollü olduğu O_2 pikinin kısmi tersinir difüzyon kontrollü bir pik olduğu ve R_2 pikinin ise I_{pa}/I_{pk} oranının artan tarama hızı ile artmasından elektrot reaksiyonunu takip eden bir kimyasal reaksiyonun gerçekleştiğini düşündürmektedir.

Kobalt metali içeren ftalosiyanın (7) türevi diğer iki metallsiz (4) ve çinko(II) (6) ftalosiyanın bileşiklerinden farklı olmak üzere HOMO-LUMO enerji seviyesi arasındaki farkı yansıtmak üzere ölçülen potansiyel fark 0,977 V olarak bulunmuştur. Bunun nedeni kobalt(II) iyonunun elektroaktif bir özelliğe sahip olması ve orbital enerjisinin ftalosiyanın halkasının HOMO-LUMO seviyesi aralığına düşmesinden kaynaklanmaktadır. Kobalt(II) ftalosiyanın'ın ilk indirgenme basamağı kobalt atomu üzerinden olmakta ve kobalt (I) indirgenme basamağına dönüşmektedir. İndirgenme bölgesinde gözlemlenen diğer R_2 ve R_3 indirgenme pikleri ftalosiyanın halkasından kaynaklanmaktadır. R_1 ve R_2 pikleri arasındaki 0,881 V'luk fark literatür verilerindeki 0,900 V'la R_1 ile O_1 arasında gözlemlenen 0,985 V'luk fark literatürde yaklaşık olarak 0,900 V olarak verilmektedir

[90]. Ölçümlerin DCM (dikolorometan) içinde alınmasından dolayı 1. yükseltgenme basamağı O_1 'in yine halkanın yükseltgenmesine karşılık geldiği ve O_2 ile gösterilen 2. basamağın kobalt(II)'nin yükseltgenmesine ait olduğu düşünülmektedir [91].

Çalışılan metalsiz, çinko(II) ve kobalt(II) ftalosiyanınların elektrokimyasal davranışlarına ait özellikler Tablo 7'de özetlenmiştir. Tablodaki veriler topluca değerlendirildiğinde metalsiz ftalosiyanın ile çinko(II) ftalosiyanın'ın 2 indirgenme 2 yükseltgenme basamağı ile benzer bir elektrokimyasal davranış sergilediği görülmektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda ftalosiyanınların elektrokimyasal davranışının merkez halkaya, metal iyonu bağlı olup olmamasına ve halkaya bağlı merkez atomunun elektroaktif olup olmamasına göre değişen bir elektrokimyasal özelliğe sahip olduğu bilinmektedir. Metalsiz ftalosiyanın'ın indirgenme ve yükseltgenme basamakları tek elektron aktarımlı ve difüzyon kontrollü olması yapılan diğer çalışmalarla uyum içerisinde. Aynı şekilde çinko(II) ftalosiyanın'ın de sadece halka üzerinden elektron alış-verişine girdiğinden benzeri bir tablo ile karşılaşılmıştır. Bu iki bileşiğin elektrokimyasal çalışmalarından çıkarılabilecek temel sonuç yapıya merkez atomunun girmesiyle HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki farkın daralması gösterilebilir. İlk indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri arasındaki fark bileşiğin boş ve dolu orbitalleri arasındaki enerjiye karşılık gelmektedir. Bu değer Tablo 7'den görüleceği üzere metalsiz ftalosiyanın için 1,702 V iken çinko(II) ftalosiyanıninde bu değer 1,530 V'a düşmüştür.

Bakır(II) ftalosiyanın bileşiği (**8**) dinitril türevinden (**3**) başlanarak mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da kuru $CuCl_2$ ve 2-(dimetilamino)etanol kullanılarak sentezlenmiştir. Ele geçen ham ürün preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel, kloroform) ile saflaştırılarak % 60 verimle elde edilmiştir. Bakır(II)ftalosiyanın (**8**) bileşiğinin KBr tabletiyle alınan IR spektrumunda, (Ek Şekil 39) başlangıç bileşiğinin (**3**) IR spektrumunda 2230 cm^{-1} 'de gözlenen $C\equiv N$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının gözlenmemesi siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu bileşiğin oluşumunu desteklemektedir. Bakır(II) ftalosiyanın (**8**) paramanyetik $Cu(II)$ merkez iyonu ihtiva ettiğinden 1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları alınmamıştır. Bunun yanısıra bu bileşiğin LC-MS/MS (ES^+) tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 40) 1415 $[M+Na]^+$ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması ve bileşiğe ait elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumu yeni bileşiğin yapısını desteklemektedir. Bakır(II) ftalosiyanın bileşiğinin (**8**) oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 41) Q bandı, λ_{max} ($\log \epsilon$) 689 (5.25) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 620 (4.51)

nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Bakır(II) ftalosiyanın bileşiğinin (8) Soret bandına ait absorpsiyon pikleri ise; λ_{\max} ($\log \epsilon$) 338 (4.90), 288 (4.67) nm'de ortaya çıkmıştır.

Sentezlenen metallsiz ve metalftalosiyanınların termik analiz (TG/DTA) ölçümleri Seiko II Exstar 6000 TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak azot atmosferinde, 20 °C/dk ısıtma hızında, referans olarak Al₂O₃ ve her bir ftalosiyanın nümunesinden 3-5 mg kullanılarak, 30-900 °C aralığı taranarak, platin kapsül içerisinde yapılmıştır. Metallsiz ftalosiyanine (4) ait DTA eğrisi Ek Şekil 15'de, nikel(II) ftalosiyanine (5) ait DTA eğrisi Ek Şekil 21'de, çinko(II) ftalosiyanine (6) ait DTA eğrisi Ek Şekil 30'da, kobalt(II) ftalosiyanine (7) ait DTA eğrisi Ek Şekil 38'de, bakır(II) ftalosiyanine (8) ait DTA eğrisi Ek Şekil 42'de verilmiştir. Eğrilerden görüldüğü gibi bütün ftalosiyanınların erime noktalarının olmadığı, erimeden bozunmaya başladıkları görülmektedir. Genel olarak ftalosiyanınların termal kararlılıkları iyi bilinmesine rağmen [92] bizim sentezlemiş olduğumuz metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar 280.9 °C'ye kadar termal olarak kararlılık gösterir. Bu sıcaklıktan sonra ftalosiyanınlar bozunmaya başlamaktadır. Elde edilen metallsiz ve metalli ftalosiyanınların başlangıç ve tam bozunma sıcaklıkları Tablo 8'de verilmiştir. Buradan da görüleceği gibi termal olarak en kararlı bileşik başlangıç bozunma sıcaklığı 390.2 °C olan çinko(II) ftalosiyanın (6) bileşiğidir. Sentezlenen ftalosiyanınların termal kararlılık sırası şöyledir: Çinko(II) ftalosiyanın 6 > metallsiz ftalosiyanın 4 > nikel(II) ftalosiyanın 5 > bakır(II) ftalosiyanın 8 > kobalt(II) ftalosiyanın 7. Süstitüe olan ftalosiyanınların başlangıç bozunma sıcaklıkları 200-350 °C ve tam bozunma sıcaklıkları 320-450 °C arasındadır. Sonuç olarak ftalosiyanın halkasına taç eter grubunun bağlanması termal kararlılığı artırdığı görülmektedir.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatüre kayıtlı olmayan 6 yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunlardan dinitril türevi (3), 4-nitroftalonitril ile kuru DMF kullanılarak kuru K_2CO_3 'lu ortamda 50 °C' de azot atmosferinde sentezlenmiştir. (4) nolu metalsiz ftalosiyenin, bir Schlenk tüpü içerisinde (3) nolu bileşiğin n-pentanol ve DBU ile birlikte argon atmosferi altında 1 gün 160 °C' de karıştırılarak ısıtılması sonucu elde edilmiştir. Nikel(II) ftalosiyenin (5), çinko(II) ftalosiyenin (6), kobalt(II) ftalosiyenin (7) ve bakır(II) ftalosiyenin (8) bileşikleri, (3) nolu bileşik ve sırasıyla susuz $NiCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$ ve $CuCl_2$ tuzlarının mikrodalga fırında 2-(dimetilamino)etanol kullanılarak 175 °C, 350 W'da sırası ile 7, 8, 7, 8 dakika bekletilmesi sonucu elde edilmişlerdir. Sentezlenen metalsiz (4), çinko(II) (6) ve kobalt(II) (7) ftalosiyeninlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü ve diferansiyel puls voltametri kullanılarak belirlenmiştir. Bunun yanısıra sentezi gerçekleştirilen yeni ftalosiyeninlerin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz (TG/DTA) ile belirlenmiştir.

Ftalosiyeninler çok çeşitli özellikleri sayesinde ileri teknoloji malzemesi olarak geniş uygulama alanları bulduklarından dolayı yoğun bir şekilde araştırma konusu olmaktadır. Ftalosiyeninlerin boya, optik ve elektriksel malzemeler olarak ticari kullanım alanlarının yanında yakıt pilleri, kimyasal sensörler, güneş pilleri, fotodinamik terapi gibi yüksek teknolojik kullanım alanlarına uygulanmaları her geçen gün artmaktadır. Bu yüzden amaca uygun süstitüe grupların ftalosiyenin halkasına bağlanması ile ftalosiyeninlerin termal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulama alanlarının geliştirilmesi sağlanabilir. Metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin kullanım alanlarını kısıtlayan en önemli etkenlerden biri organik çözücülerdeki sınırlı çözünürlükleridir. Bu durum bu sınıf bileşiklerin geniş uygulama alanlarını da sınırlamaktadır. Sentezlemiş olduğumuz metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin periferik pozisyonuna taç eter grubu bağlanması bu ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüklerini oldukça artırmıştır. Taç eter grubu içeren yeni bileşiklerin organik çözücülerde iyi çözünmeleri bu bileşiklerin iyon ekstraksiyon çalışmalarına yardımcı olabilir. Bu ftalosiyeninlerin yaygın çözücülerde iyi çözünmesi, pek çok uygulama alanı için fırsat sağlayabilir. Bunun yanısıra günümüzde kullanılan en büyük ölçekli renklendiriciler bakır ftalosiyeninlerdir. Sentezi gerçekleştirilen bakır(II) ftalosiyenin boyar madde sanayisinde etkili olarak kullanılabilir.

Organik çözücülerde çözünürlüğü iyi olan metallsiz ve metalli ftalosiyanınlerin elektrokimyasal ölçümleri sonucunda, bu bileşiklerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyel grafiklerindeki pik sayılarından merkez ftalosiyanın halkasına metal iyonunun bağlanıp bağlanmadığı anlaşılabilir. Yapılan elektrokimyasal çalışmalar bu ftalosiyanınlerin redoks özellikleri hakkında bize bilgi verebilir.

Ayrıca ftalosiyanınler genel olarak termal kararlılıkları yüksek olan bileşiklerdir. Bu özellik ftalosiyanınlerin teknolojik malzeme olarak kullanımlarına imkan vermektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
2. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
3. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am.Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
4. Liotta, C. L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Acedemic Press, New York, 1987.
5. Thompson, M. C. ve Busch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands. IX. Utilization of the Template Hypothesis to Syntesize Macrocyclic Ligands in situ, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 3651-3656.
6. Blinn, E. ve Busch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands. XV. Demonstration of The Kinetic Coordination Template Effect, Inorg. Chem., 7 (1968) 820-824.
7. Pedersen, C. J. ve Frensdorff, H. K., Macrocyclic Polyethers and Their Complexes, Angew. Chem. Internat., Edit II (1972) 16-25.
8. Vögtle, F. ve Weber, E., Neutrale Organische Komplexlignanden und Alkali Komplexe, I-Kronenether, Cryptanden, Podanten, Kontakte, 77 (1977) 11-28.
9. Vögtle, F., Weber, E. ve Elben. U., Neutrale Organische Komplexlignanden und Ihre Alkali Komplexe, III-Biologische Wirkungen Synthetischer und Natürlicher Ionophore, (Teil A), Kontakte, 78 (1978) 32-42.
10. Yamaguchi, K. ve Kubiniwa, H., Studies on Synthetic Ionophores, Bull. Chem. Soc. Jpn., 68 (1995) 315-321.
11. Reddy, P. J. and Chacko, K. K., preparation and x-Ray structures of two crystalline complexes between Macrocyclic pyridino Hosts and Bemonitrile supramolecular Chemistry, 3 (1998) 47-56.
12. Schauzer, G.N. ve Kohnle, J., Coenzym B₁₂-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056–3064.
13. Hiraoka, M., Crown Compounds, Their Characteristics and Applications, Studies in Organic Chemistry, 12, Amsterdam, New York, 1982.
14. Atilla, D., Yeni Benzo Azaeterli Ftalosiyanınlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2002.

15. Yılmaz, İ., Sübstitüe Ftalosiyanimler İçin Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
16. Moser, F. H. ve Thomas, A. L., The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC. Vol. II, Boca Raton, Florida, 1983.
17. De Diesbach, H. ve von der Weid, E., Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, Helv. Chim. Acta., 10 (1927) 886-887.
18. Linstead, R. P. ve Lowe, A. R., Phthalocyanines. Part III. Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitrile, J. Chem. Soc., (1934) 1022-1027.
19. Robertson, J. M., An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper an Platinum Complexes, J. Chem. Soc., (1935) 615-621.
20. Hamuryudan, E., Diaza-Dioksa Sübstitüe Ftalosiyanim, Oksim ve Kompleksleri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.
21. Melson, G. A., Coordinaton Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Pres, New York, 1973.
22. Thomas, A. L., Phthalocyanine Research and Applications, Boca Raton, Florida, 1990.
23. Durmuş, M., Yeni Tip Periferel ve Non-Periferel Alkoksi Sübstitüe Ftalosiyanim Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2004.
24. Emmelius, M., Pawlowski, G. ve Vollmann, H. W., Materials for Optical Data Storage, Angew. Chem. Int. Ed., 28 (1989) 1445-1470.
25. Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z. ve Bekaroğlu, Ö., Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemicals Sensors, Appl. Organomet. Chem., 10 (1990) 557-577.
26. Serrano. J. L., Metallomesogen, VCH, Weinheim, 1996.
27. Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P., Annelides. 7. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines. Toward Liquid Crystalline One-Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5245-5247.
28. Mortimer, R. J., Dyer, A. L. ve Reynolds, J. R. Electrochromoc Organic and Polymeric Materials for Display Applications, Displays, 27 (2006) 2-18.

29. Bağdır, B., Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
30. Baumann, F., Bienert, B., Rosch, G., Vollman, H. ve Wolf, W. Isoindolenines As Intermediate Products of The Phthalocyanin Synthesis, Angew. Chem. Int. Ed., 68 (1956) 133-150.
31. Kalkan, A., Koca, A. ve Bayır, A. Z., Unsymmetrical Phthalocyanines with Alkynyl Substituents, Polyhedron, 23 (2004) 3155-3162.
32. Şaşmaz, S., Açar, E. ve Açar, A., Synthesis and Characterization Phthalocyanines Containing 4-allyl-2-methoxyphenyl Moieties, Dyes and Pigments, 42 (1999) 117-122.
33. Janczak, J. ve Kubiak, R., Synthesis and Characterization of Dipyridinated Magnesium Phthalocyaninato(2-) Complex, Polyhedron, 21 (2002) 265-274.
34. Ağırtaş, M. S., Highly Soluble Phthalocyanines with Hexadeca Tert-Butyl Substituents, Dyes and Pigments, 79 (2008) 247-251.
35. Öztürk, Z. Z., Musluoğlu, E., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Electrical Properties of Monoazacrown Ether-Substituted Phthalocyanines, J. Mat. Sci., 27 (1992) 6183-6186.
36. Kalkan, A. ve Bayır, A. Z., Phthalocyanines with Rigid Carboxylic Acid Containing Pendant Arms, Polyhedron, 25 (2006) 39-42.
37. Gürol, İ. ve Ahsen, V., Synthesis and Aggregation Behaviour of Phthalocyanines Substituted with Flexible Crown Ether, J. Porp. Phthalocyan., 4 (2000) 621-626.
38. Bayır, A.Z., Synthesis and Characterization of Novel Soluble Octa-Cationic Phthalocyanines, Dyes and Pigments, 65 (2005) 235-242.
39. Sesalan, B. Ş., Koca, A. ve Gül, A., Water Soluble Novel Phthalocyanines Containing Dodeca-Amino Groups, Dyes and Pigments, 79 (2008) 259-264.
40. Kandaz, M., Yılmaz, İ. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Novel Symmetrical Phthalocyanines Substituted with Mono- or Bi-Macrocycles, Polyhedron, 19 (2000) 115-121.
41. Atilla, D., Aslıbay, G., Gürek, A. G., Can, H. ve Ahsen, V., Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Tetra- and Octa-Substituted Novel Phthalocyanines, Polyhedron, 26 (2007) 1061-1069.
42. Ertem, B., Bilgin, A., Gök, Y. ve Kantekin, H., The Synthesis and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Bearing Eight 16-Membered Macrocycles, Dyes and Pigments, 77 (2008) 537-544.

43. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Phthalocyanines, Properties and Applications, VCH, Weinheim, ch. 1-2, 1989.
44. Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., Highly Organosoluble Metal-Free and Metallphthalocyanines: Synthesis and Characterization, Eur. J. Inorg. Chem., 12 (2007) 1703-1712.
45. Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L. ve Rousell, J., The Use of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis, Tetrahedron Lett., 27 (1986) 279-282.
46. Giguere, R. J., Bray, T. L., Duncan, S. M. ve Majetich, G., Application of Commercial Microwave Ovens to Organic Synthesis, Tetrahedron Lett., 27 (1986) 4945-4948.
47. Kingston, H. M. ve Haswell, S. J., Microwave-Enhanced Chemistry, American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
48. Shaabani, A., Synthesis of Metallophthalocyanines Under Solvent-Free Conditions Using Microwave Irradiation, J. Chem. Res.(S), (1998) 672-673.
49. Davies, D. A., Schnik, C., Silver, J., Sosa-Sanchez, J. L. ve Riby, P.G., A High-Yield Microwave Heating Method For The Preparation of (Phthalocyaninato)bis(chloro)silicon(IV), J. Porp. Phthalocyan., 5 (2001) 376-380.
50. Liu, L. C., Lee, C. C. ve Hu, A. T., Synthesis of Soluble Metallophthalocyanines From a Metal-Free Phthalocyanine By Microwave Irradiation, J. Porp. Phthalocyan., 5 (2001) 806-807.
51. Villemin, D., Hammadi, M., Hachemi, M. ve Bar, N., Applications of Microwave In Organic Synthesis: An Improved One-Step Synthesis of Metallophthalocyanines and a New Modified Microwave Oven for Dry Reactions, Molecules, 161 (2001) 831-844.
52. Maeda, F., Uno, K., Sugibayashi, M., Nakamura, N., Matsuse, T. ve Kimura, M., Unique Molecular Structure and Properties of Novel Purple Intermediates of Phthalocyanine Derivative, J. Porp. Phthalocyan., 7 (2003) 58-69.
53. Nemykin, V. N., Kobayashi, N., Mytsyk, V. M. ve Volkov, S.V., The Solid Phase, Room-Temperature Synthesis of Metal-Free and Metallophthalocyanines, Particularly of 2,3,9,10,16,17,23,24-octacyanophthalocyanines, Chem. Lett., 5 (2000) 546-547.
54. Bıyıklıoğlu, Z, Kantekin, H. ve Özil, M., Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing four 4-Membered Tetraaza Macrocycles, J. Organomet. Chem., 692 (2007) 2436-2440.

55. Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing Four Pyridyl Groups, Transition. Met. Chem., 32 (2007) 851-856.
56. Kantekin, H. ve Bıyıklıoğlu, Z., Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing Four 13-Membered Dithiadiaza Macrocycles, Dyes and Pigments, 77 (2008) 98-102.
57. Kantekin, H., Bıyıklıoğlu, Z. ve elenk, E., Synthesis and Characterization of New Metal-Free and Metallophthalocyanines Peripherally Fused to Four 15-Membered Tetraoxamonoazamacrocycles by Microwave Irradiation, Inorg. Chem. Commun., 11 (2008) 633-635.
58. Bıyıklıoğlu, Z., Acar, İ. ve Kantekin, H., Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of New Soluble Metal-Free and Metallophthalocyanines Substituted With Four Tetrathiamacrocycles Through Oxy Bridges, Inorg. Chem. Commun., 11 (2008) 630-632.
59. Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., A Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing Four 19-Membered Dithiadiazadioxa Macrocycles by Microwave Irradiation: Synthesis and Characterization, J. Organomet. Chem., 693 (2008) 505-509.
60. Kantekin, H. ve Bıyıklıoğlu, Z., Synthesis and Characterization of New Polymeric Phthalocyanines Substituted With Pyridine Through Methyleneoxy Bridges by Microwave Irradiation, Dyes and Pigments, 77 (2008) 432-436.
61. Kantekin, H., Dilber, G. ve Bıyıklıoğlu, Z., A New Polymeric Phthalocyanine Containing 16-Membered Tetrathia Macrocyclic Moieties by Microwave Irradiation: Synthesis and Characterization, J. Organomet. Chem., 693 (2008) 1038-1042.
62. Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H., New Long-Chain Substituted Polymeric Metal-Free and Metallophthalocyanines by Microwave Irradiation: Synthesis and Characterization, Polyhedron, 27 (2008) 1650-1654.
63. Maskasky, J.E., Mooney, J.R. ve Kenney, M.E., Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 2132-2133.
64. Balcı, M., Nklear Manyetik Rezonans Spektroskopisi, Metu Press, Ankara, 2000.
65. Snow, A., Griffith, J.R. ve Marullo, N. P., Syntheses and Characterization of Heteroatom-Bridged Metal-Free Phthalocyanine Network Polymers and Model Compounds, Macromolecules, 17 (1984) 1614-1624.
66. Bard, A. J. ve Faulkner, L. R., Electrochemical Methods, John Wiley and Sens. Inc. Canada, 1980.

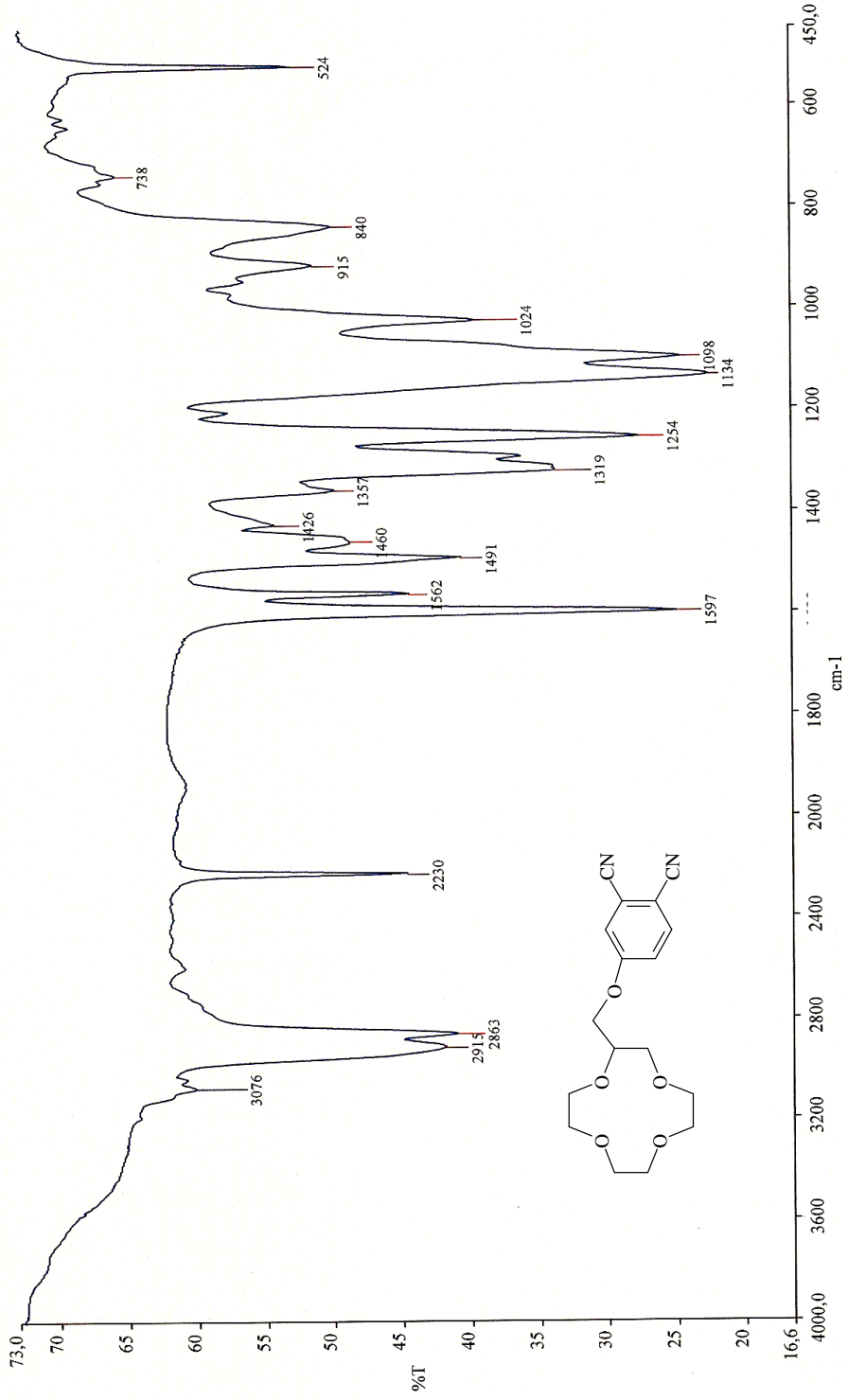
67. Güner, E. T., Yeni Tip Çözünür Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2007.
68. Özkaya, A. R., Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 1994.
69. Kissinger, P. T. ve Heineman, W. R., Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, 2. Eds., Markel Dekker Inc. New York, 1998.
70. Giliadi, E., Kirova-Eisner, E. ve Penciner, J., Interfacial Electrochemistry/An Experimental Approach, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts, London, 1975.
71. Delahay, P., New Instrumental Methods in Electrochemistry, Chap. 6, Interscience Publishers Inc., New York, 1966.
72. Koca, A., Bazı Porfirazin Komplekslerinin Voltametik İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002.
73. Yaraşır, M. N., Sensör Elektrokromik Fonksiyonel Ftalosiyaninler, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2007.
74. Ikeda, I., Yamamura, S., Nakasuji, Y. ve Okahara, M., Synthesis of Substituted Crown Ethers From Oligoethylene Glycols, J. Org. Chem., 45 (1980) 5355-5358.
75. Young, G. J. ve Onyebuagu, W., Synthesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
76. Drechsler, U., Pfaff, M. ve Hanack, M., Synthesis of Novel Functionalised Zinc Phthalocyanines Applicable in Photodynamic Therapy, Eur. J. Org. Chem., 1999 (1999) 3441-3453.
77. Yenilmez, H. Y., Özçeşmeci, İ., Okur, A. İ. ve Gül. A., Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metallophthalocyanines With Four Pendant Naphthoxy-Substituents, Polyhedron, 23 (2004) 787-791.
78. Dabak, S., Gürek, A. G., Musluoğlu, E. ve Ahsen, V., Synthesis and Characterization of New Soluble Phthalocyanines Substituted With Four Tetrathiamacrocycles Through Oxy Bridges and Their Complexes With Silver(I) and Palladium(II) İons, New J. Chem., 25 (2001) 1583-1587.
79. Hamuryudan, E., Synthesis and Solution Properties of Phthalocyanines Substituted With Four Crown Ethers, Dyes and Pigments, 68 (2006) 151-157.
80. Çakıcı, H., Esenpınar, A. A. ve Bulut, M., Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Bearing Quarternizable Coumarin, Polyhedron, 27 (2008) 3625-3630.

81. Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., The synthesis and characterization of a new metal-free phthalocyanine substituted with four diloop macrocyclic moieties, Tetrahedron Lett., 44 (2003) 3829-3833.
82. Kandaz, M., Yaraşır, M. N., Koca, A. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis, Characterization and Electrochemistry of Novel Differently Octasubstituted Phthalocyanines, Polyhedron, 21 (2002) 255-263.
83. Koca, A., Dinçer, H. A., Çerlek, H., Gül, A. ve Koçak, M. B., Spectroelectrochemical Characterization and Controlled Potential Chronocoulometric Demetallation of Tetra- and Octa-Substituted Lead Phthalocyanines, Electrochim. Acta., 52 (2006) 1199-1295.
84. Kandaz, M., Özkaya, A. R. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Electrochemistry of Soluble Phthalocyanine Complexes Containing Four Peripheral Dihexyl and Dihexylhexylmalonate Residues, Monats. Chem., 132 (2001) 1013-1022.
85. Bıyıklıoğlu, Z., Güner, E. T., Topçu, S. ve Kantekin, H., Synthesis, Characterization and Electrochemistry of a New Organosoluble Metal-Free and Metallophthalocyanines, Polyhedron, 27 (2008) 1707-1713.
86. Bekircan, O., Bıyıklıoğlu, Z., Acar, İ., Bektaş, H. ve Kantekin, H., Novel Metallophthalocyanines Bearing 3-(p-chlorophenyl)-5-p-tolyl-4H-1,2,4-triazole Bulky Substituents By Microwave Irradiation, J. Organomet. Chem., 693 (2008) 3425-3429.
87. Serbest, K., Değirmencioğlu, İ., Ünver, Y., Er, M., Kantar, C. ve Sancak, K., Microwave-Assisted Synthesis and Characterization and Theoretical Calculations of The First Example of Free and Metallophthalocyanines From Salen Type Schiff Base Derivative Bearing Thiophen and Triazole Heterocyclic Rings, J. Organomet. Chem., 692 (2007) 5646-5654.
88. Kahveci, B., Özil, M., Kantar, C., Şaşmaz, S., Işık, Ş. ve Köysal, Y., Microwave-Assisted and Conventional Synthesis of New Phthalocyanines Containing 4-(*P*-Fluorophenyl)-3-Methyl-4,5-Dihydro-1*H*-1,2,4-Triazol-5-One Moieties, J. Organomet. Chem., 692 (2007) 4835-4842.
89. Takahashi, K., Kawashima, M., Tomita, Y. ve Itoh, M., Synthesis and Spectral and Electrochemical Properties of 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutylthiophthalocyaninato Zinc(II), Inorg. Chim. Acta., 232 (1995) 69-73.
90. Sesalan, B. Ş., Koca, A. ve Gül, A., Synthesis and Electrochemical Properties of Porphyrazines With Annulated 1,4-Dithiaheterocycles, Polyhedron, 22 (2003) 3083-3090.
91. Özkaya, A. R., Okur, A. İ., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Electrochemical Properties of Octakis(Hydroxyethylthio)-Substituted Phthalocyanines, J. Porphyrin Phthalocyan., 4 (2000) 689-697.

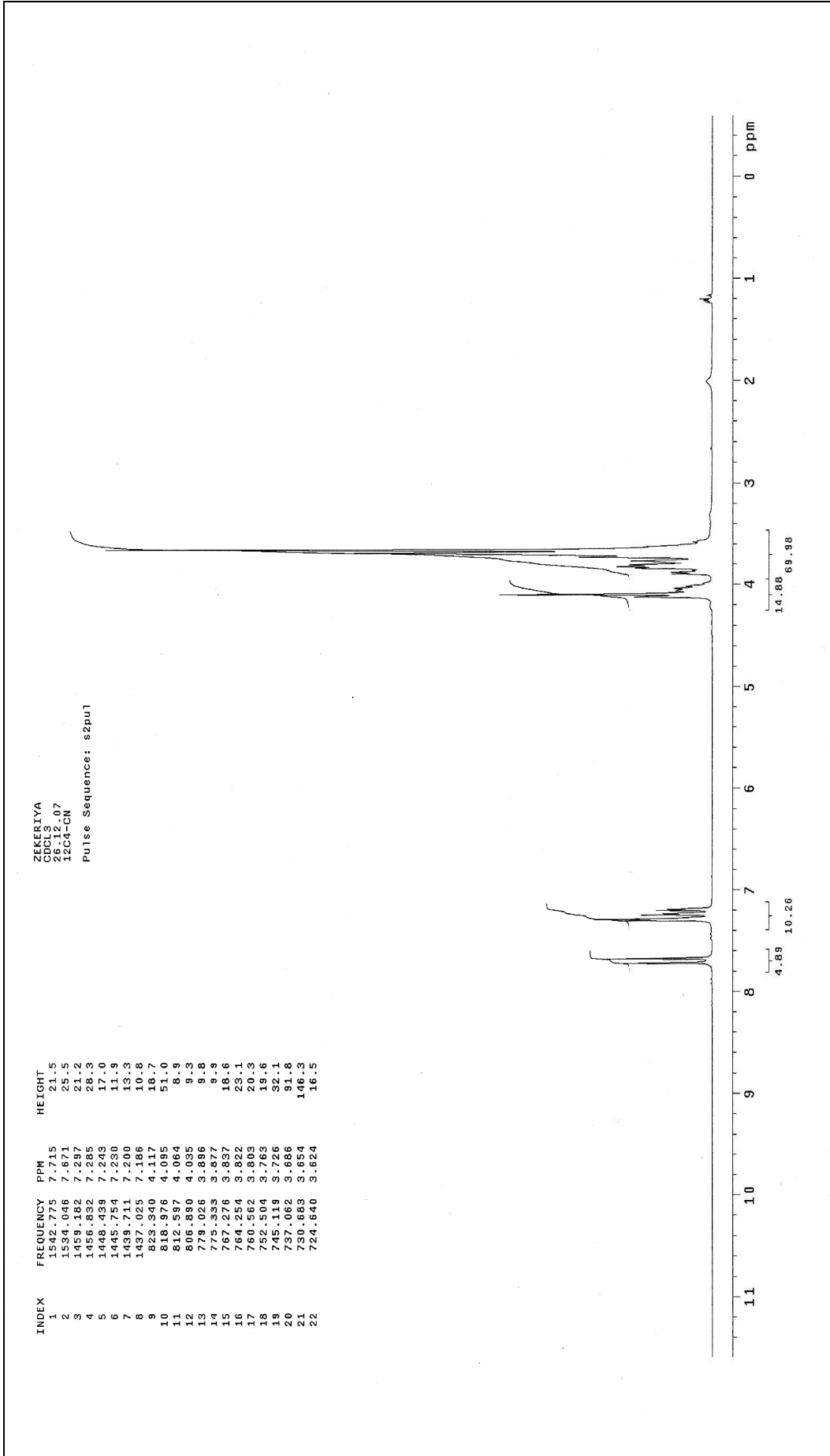
92. Yılmaz, F., Atilla, D. ve Ahsen, V., Synthesis and Liquid-Crystalline Behaviour of Ni(II) and Zn(II) Phthalocyanines With Peripheral Monoazacrown Ethers, Polyhedron, 23 (2004) 1931-1937.

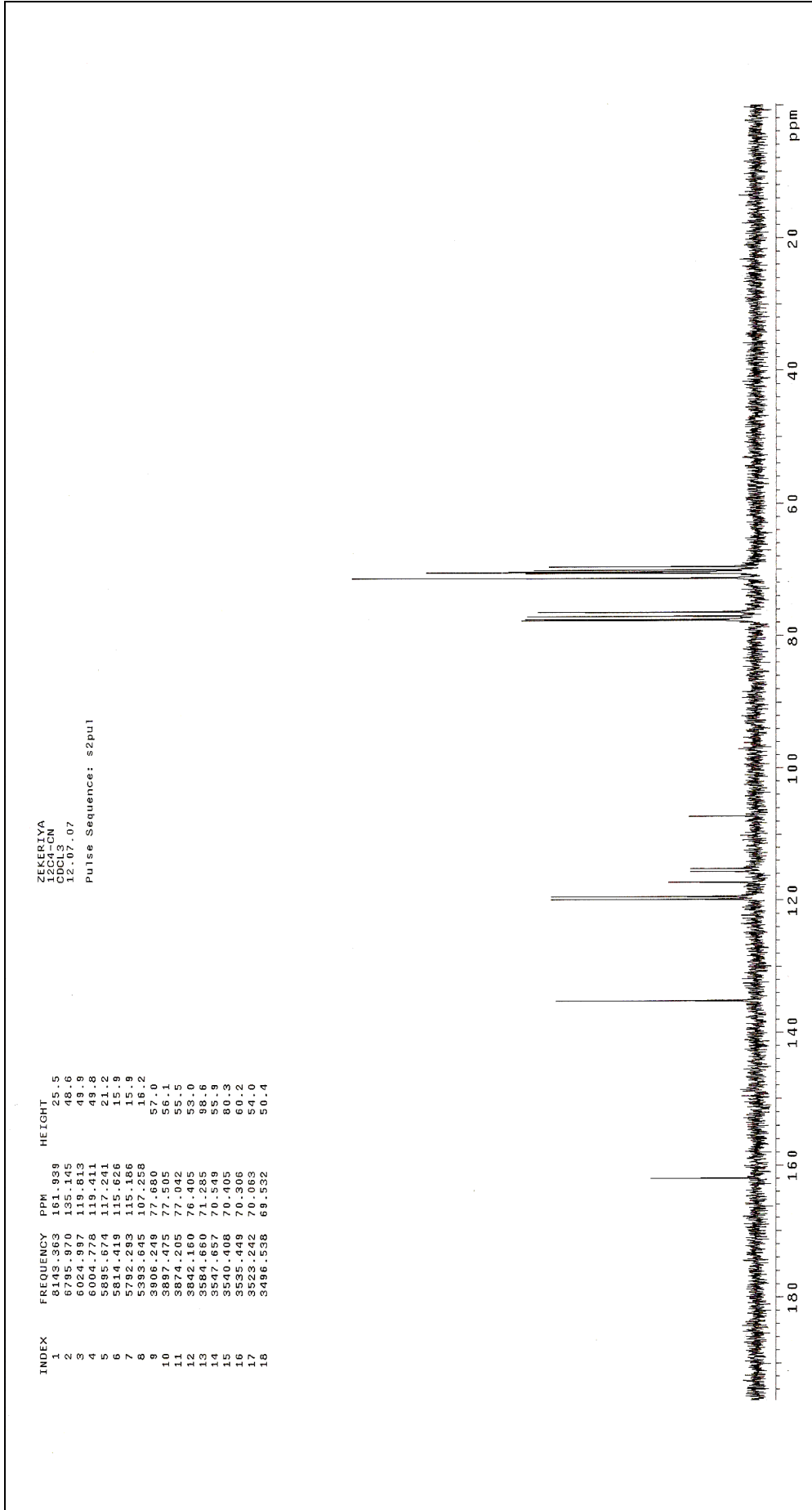
7. EKLER

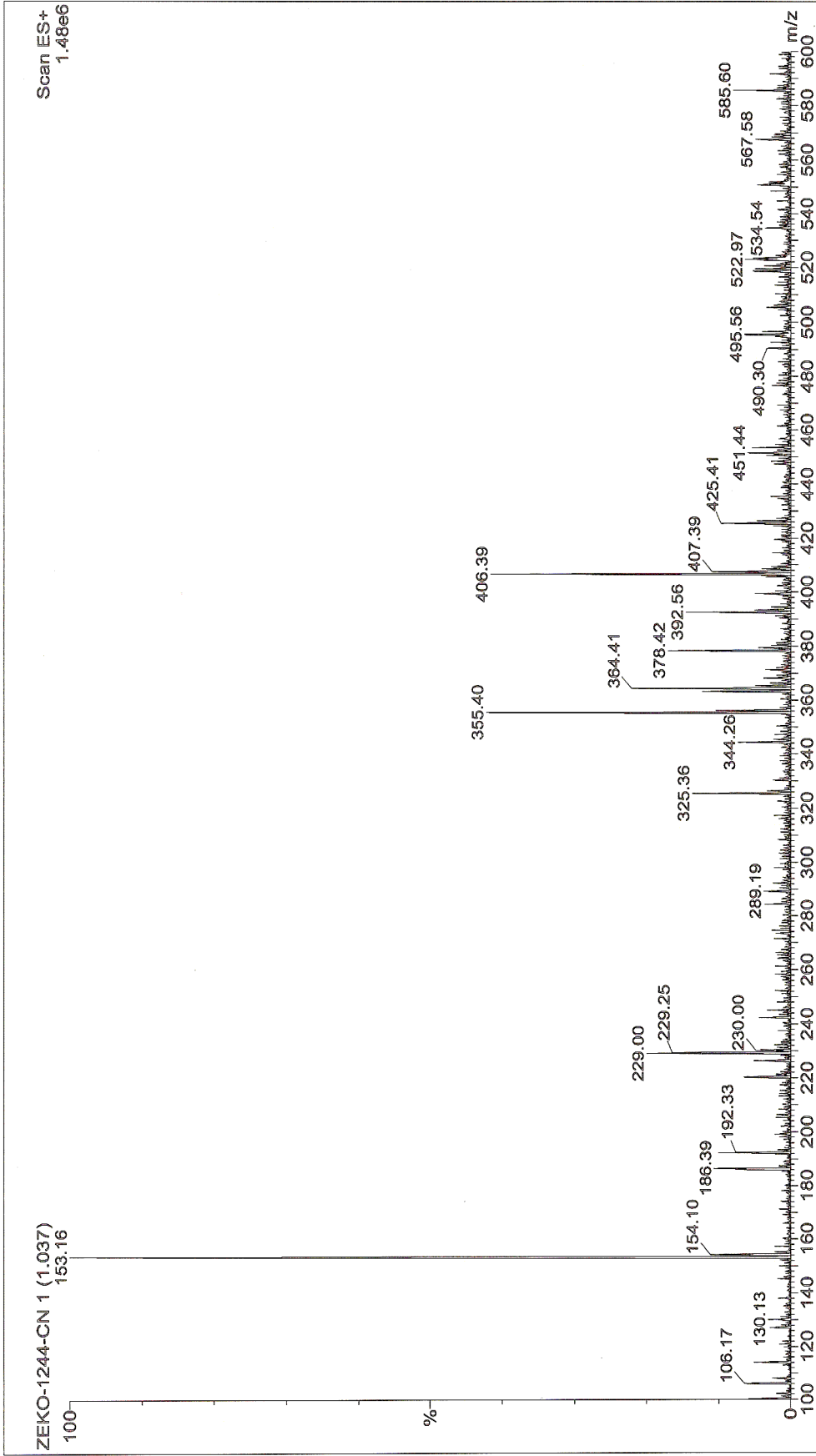
Ek 1.



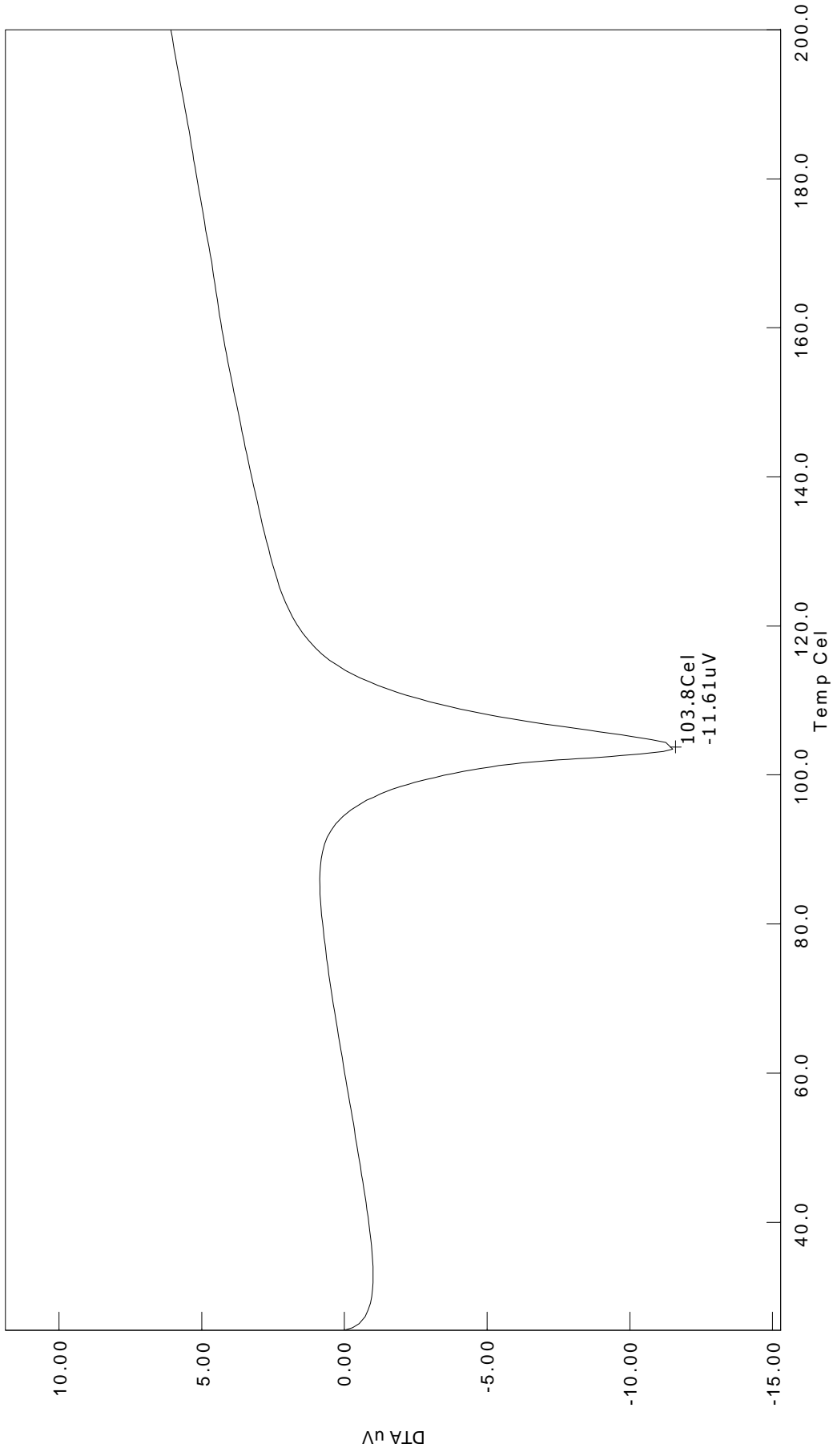
Ek Şekil 1. (3) Bileşiğinin IR spektrumu

Ek Şekil 2. (3) Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

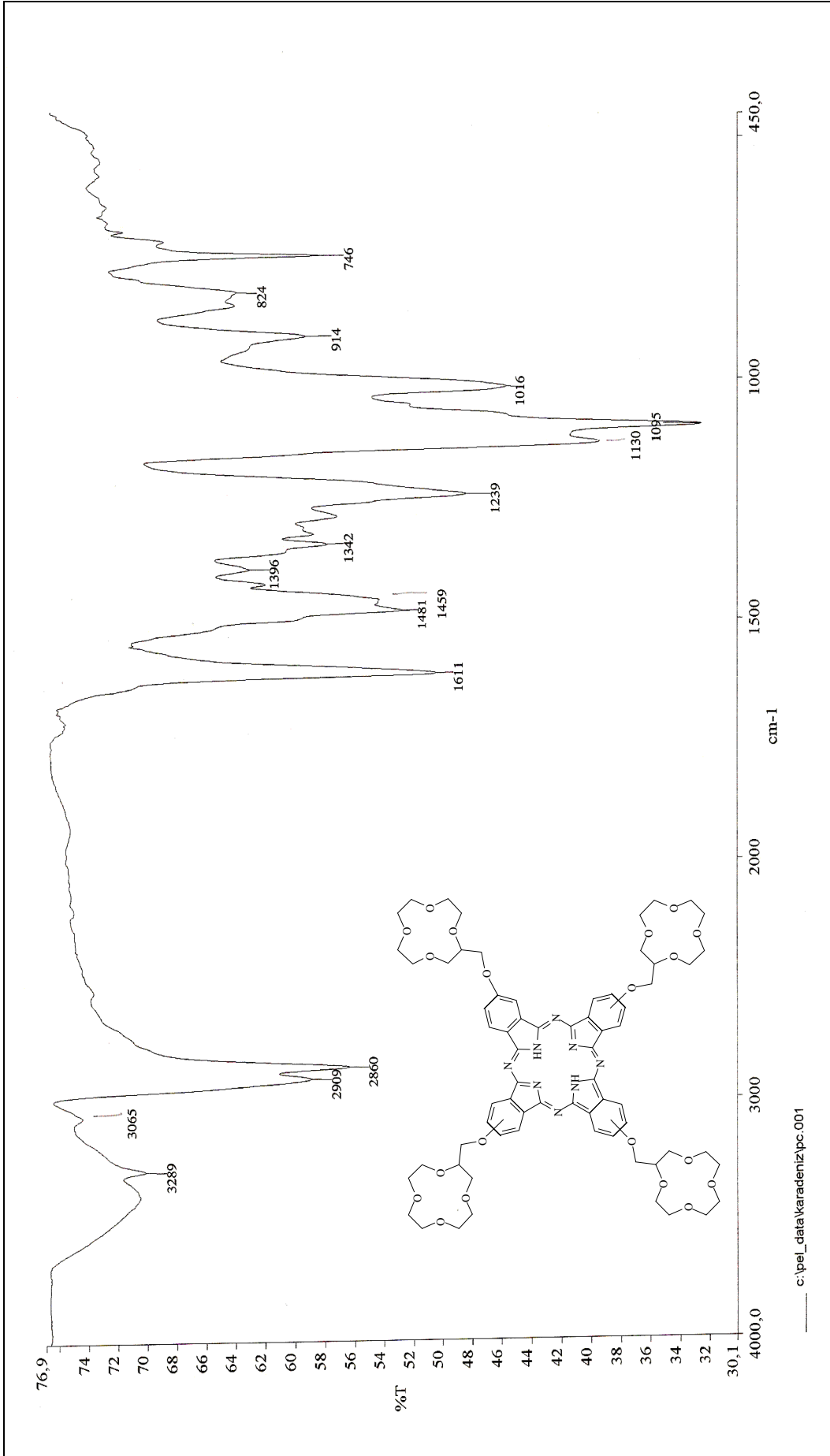
Ek Şekil 3. (3) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



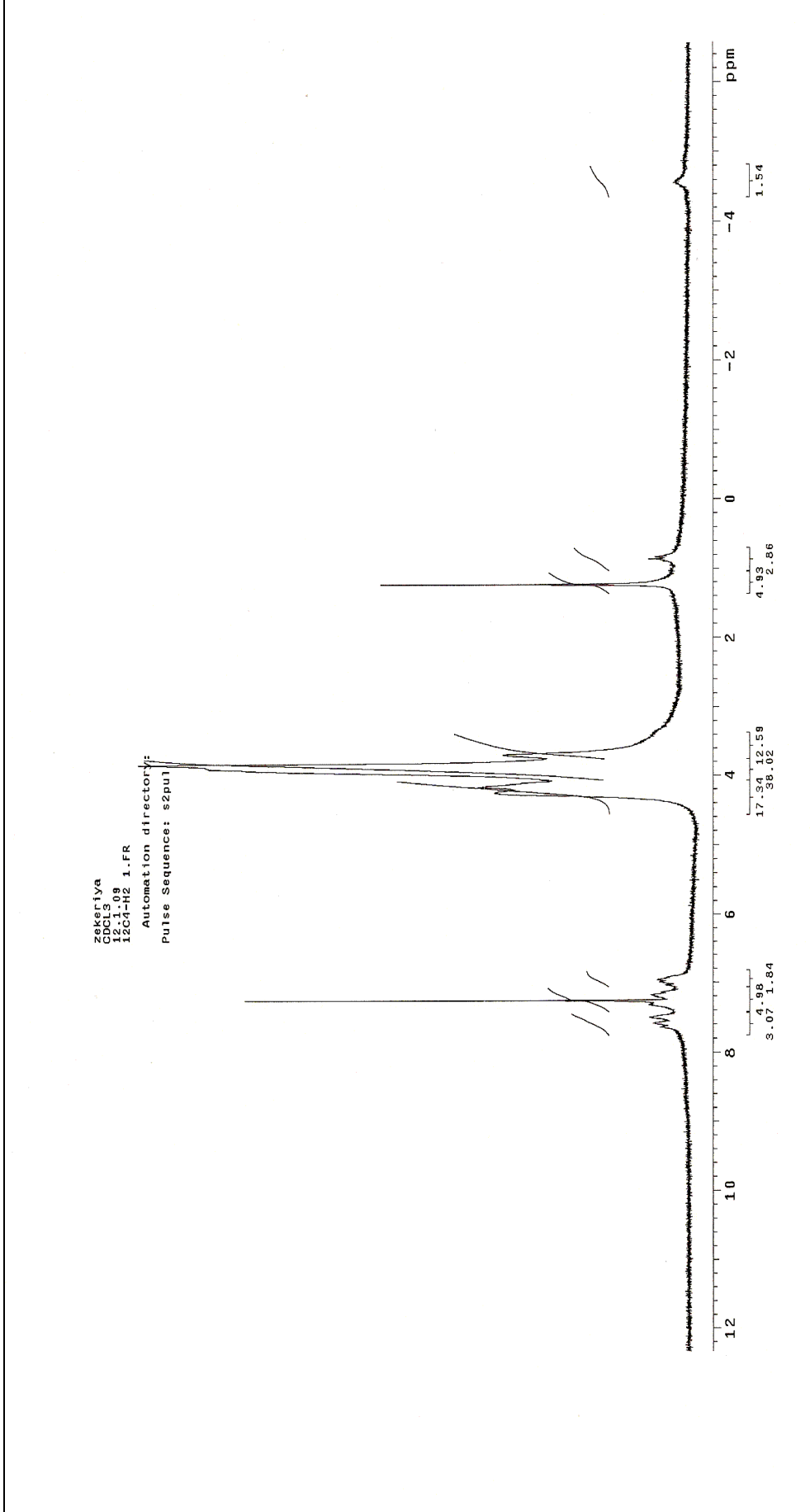
Ek Şekil 4. (3) Bileşiminin kütle spektrumu

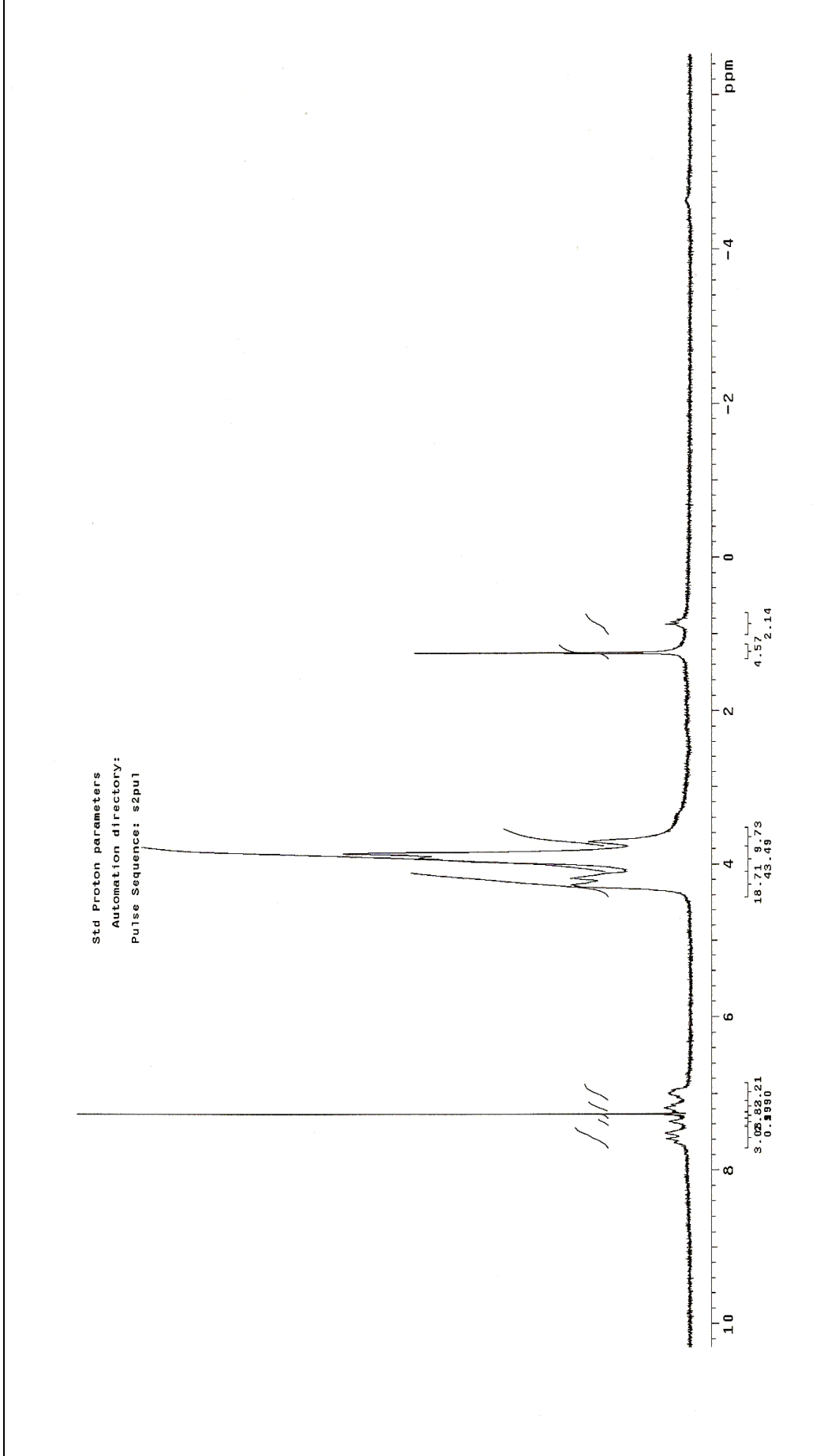


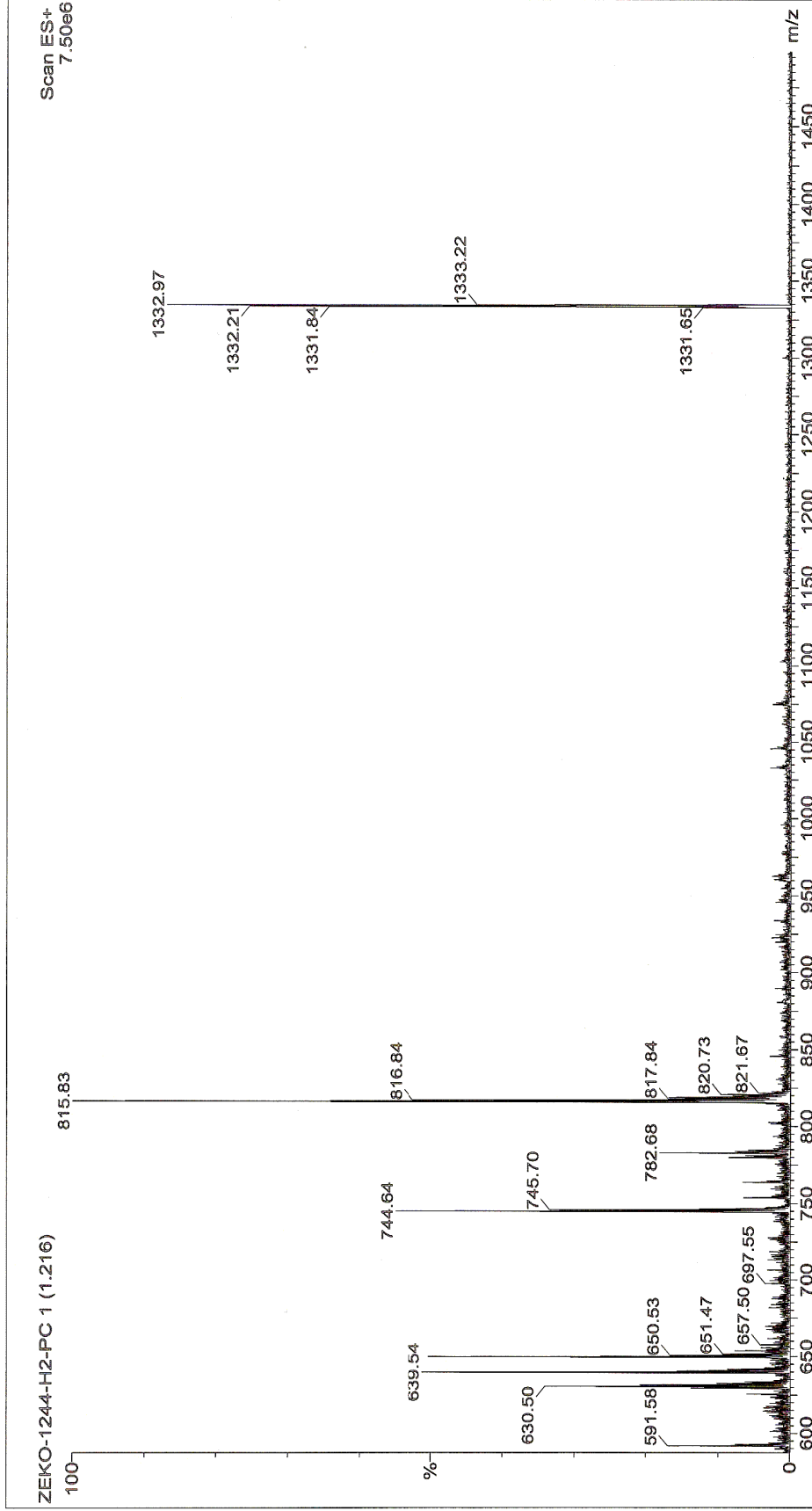
Ek Şekil 5. (3) Bileşiğinin DTA eğrisi



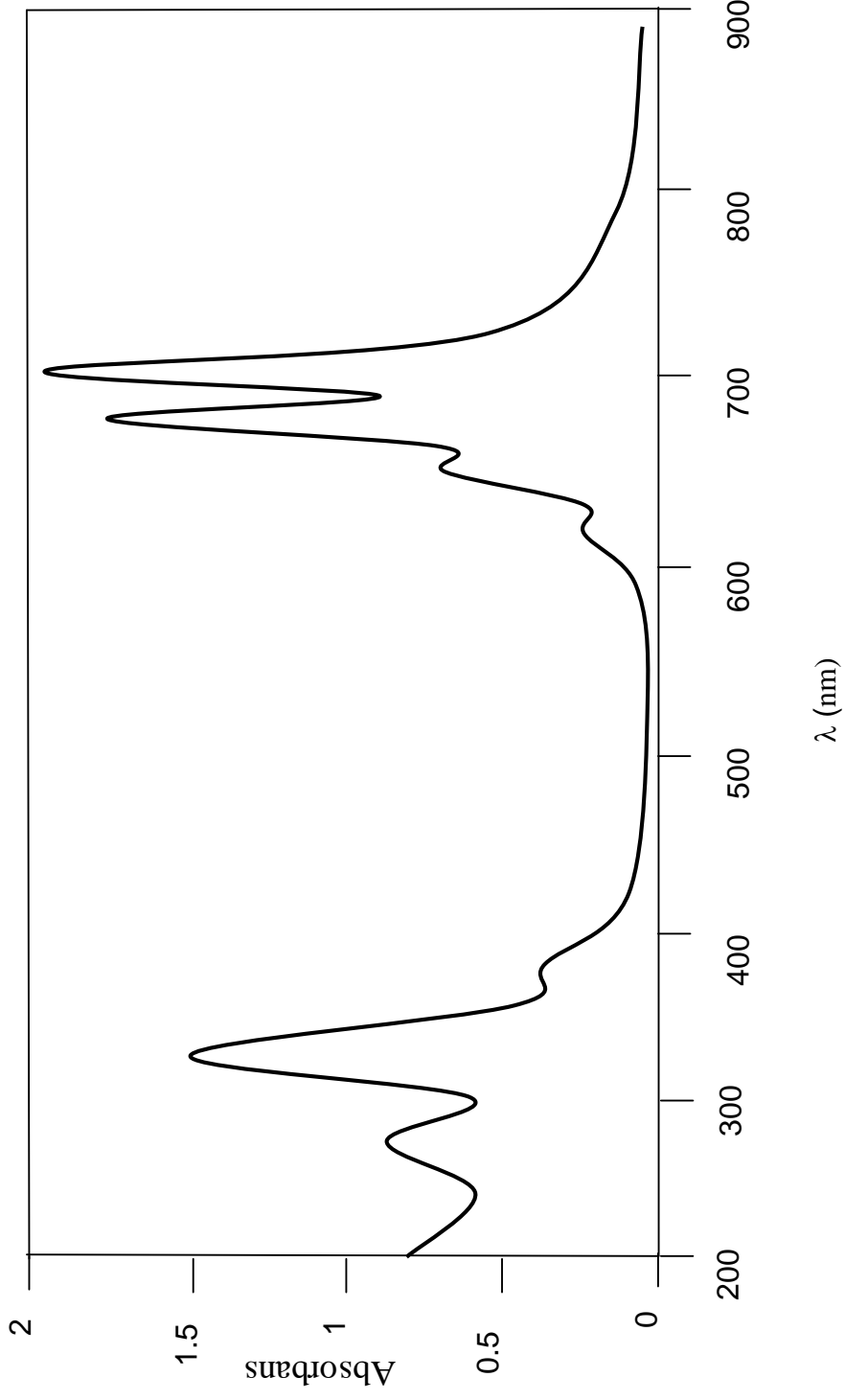
Ek Şekil 6. (4) Bileşiğinin IR spektrumu

Ek Şekil 7. (4) Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

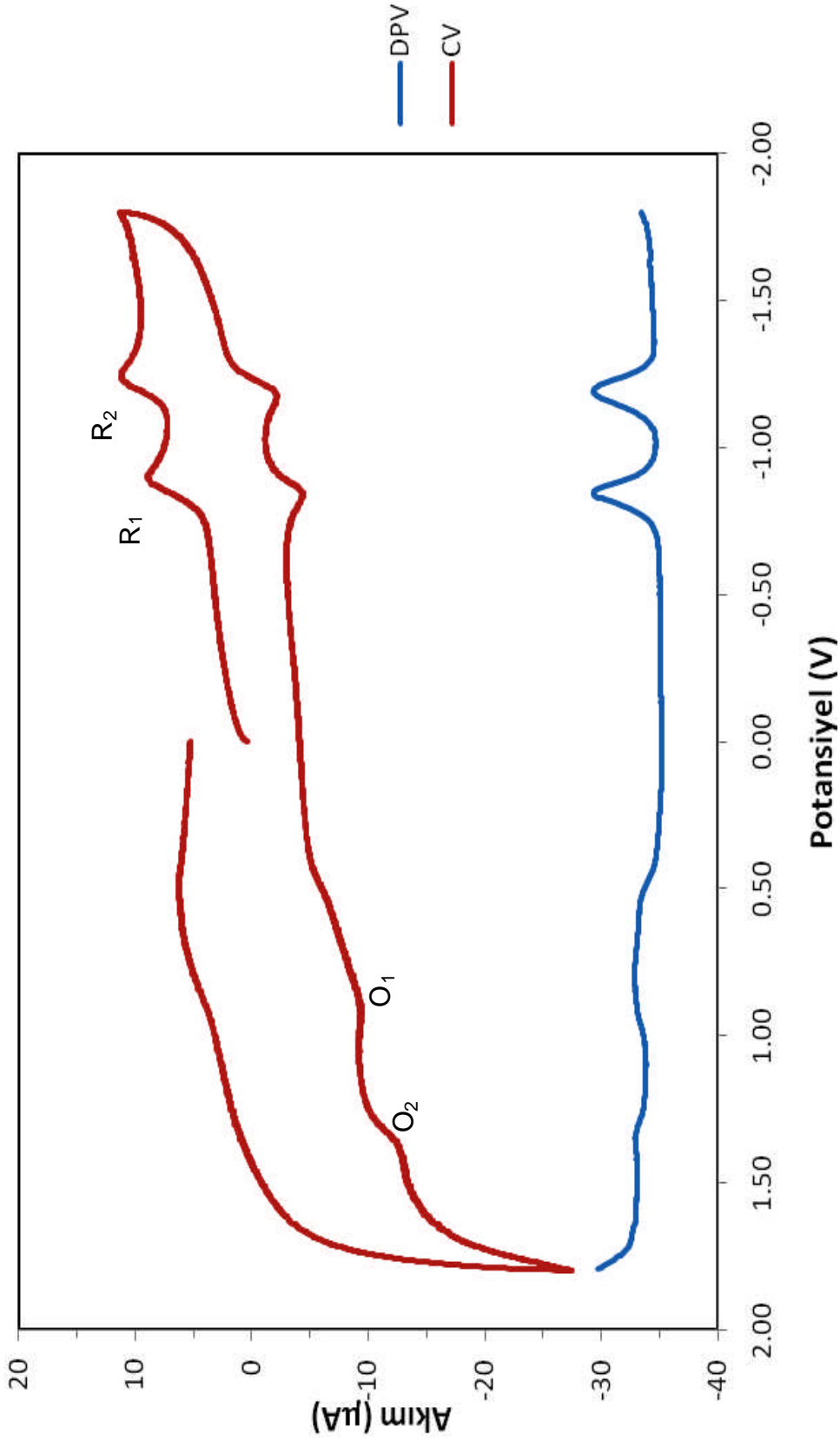
Ek Şekil 8. (4) Bileşiminin $^1\text{H-NMR}+\text{D}_2\text{O}$ spektrumu



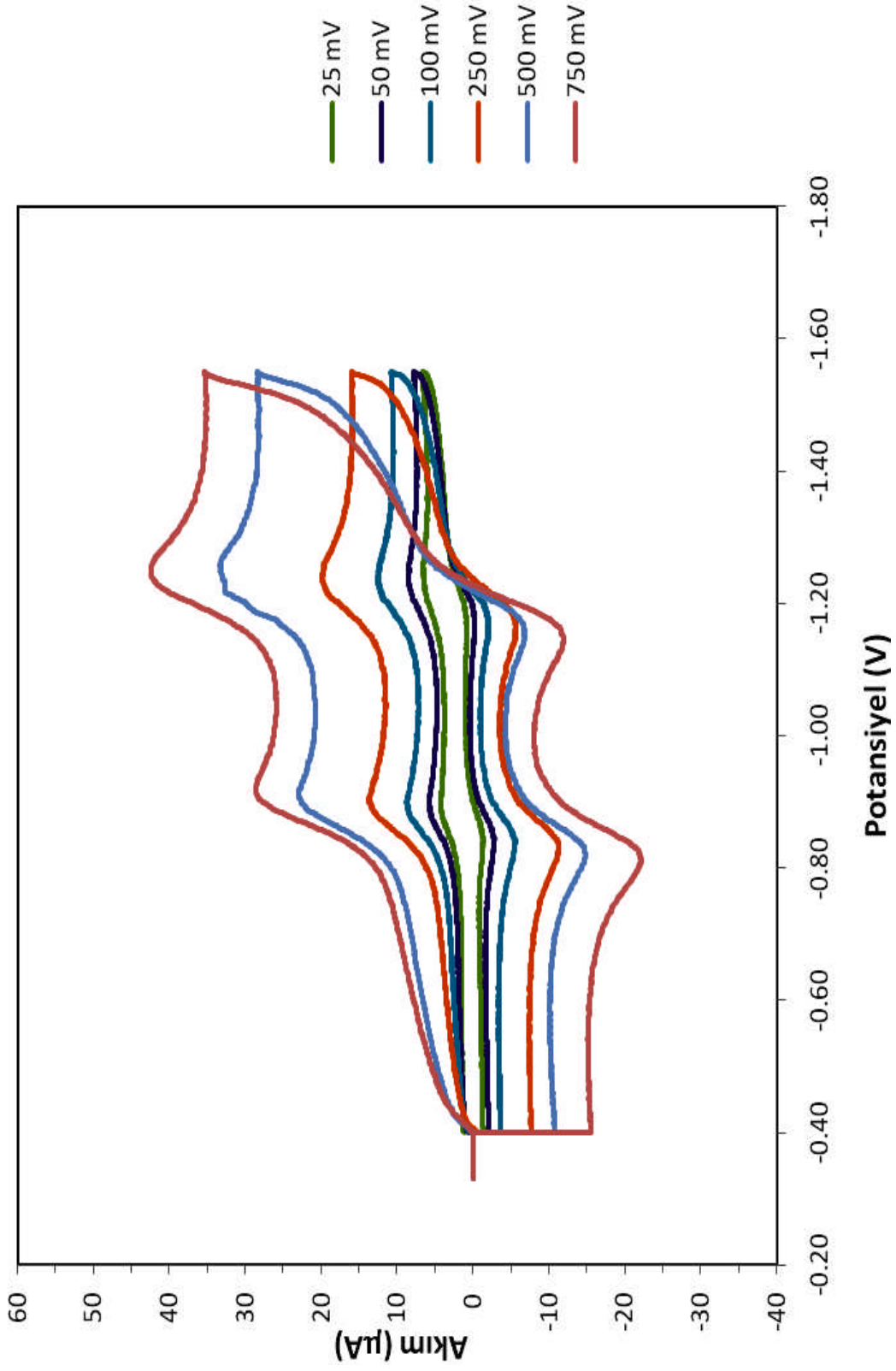
Ek Şekil 10. (4) Bileşiminin kütle spektrumu



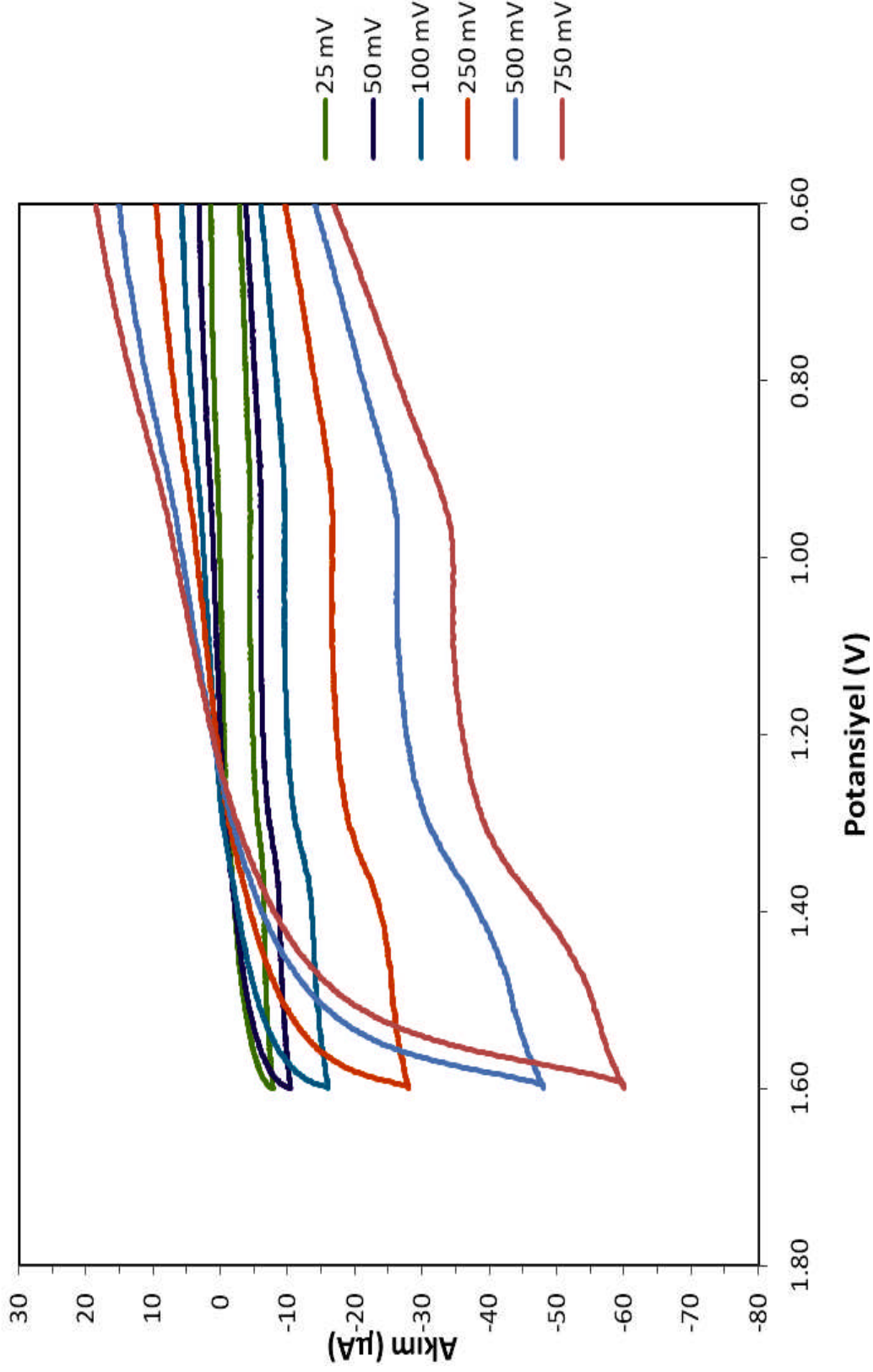
Ek Şekil 11. (4) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



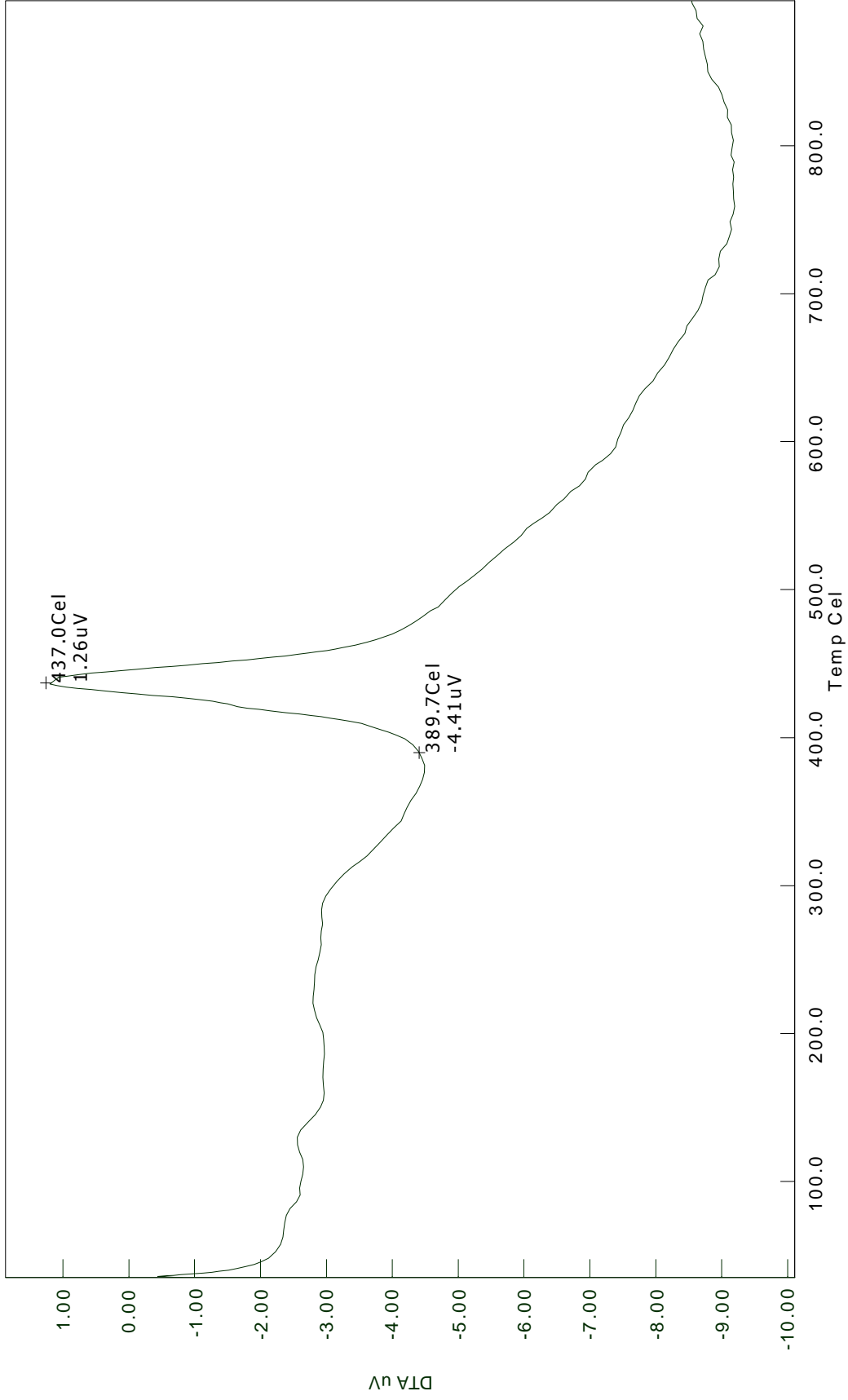
Ek Şekil 12. (4) Bileşiğinin dönüşümlü ve diferansiyel puls voltamogramları



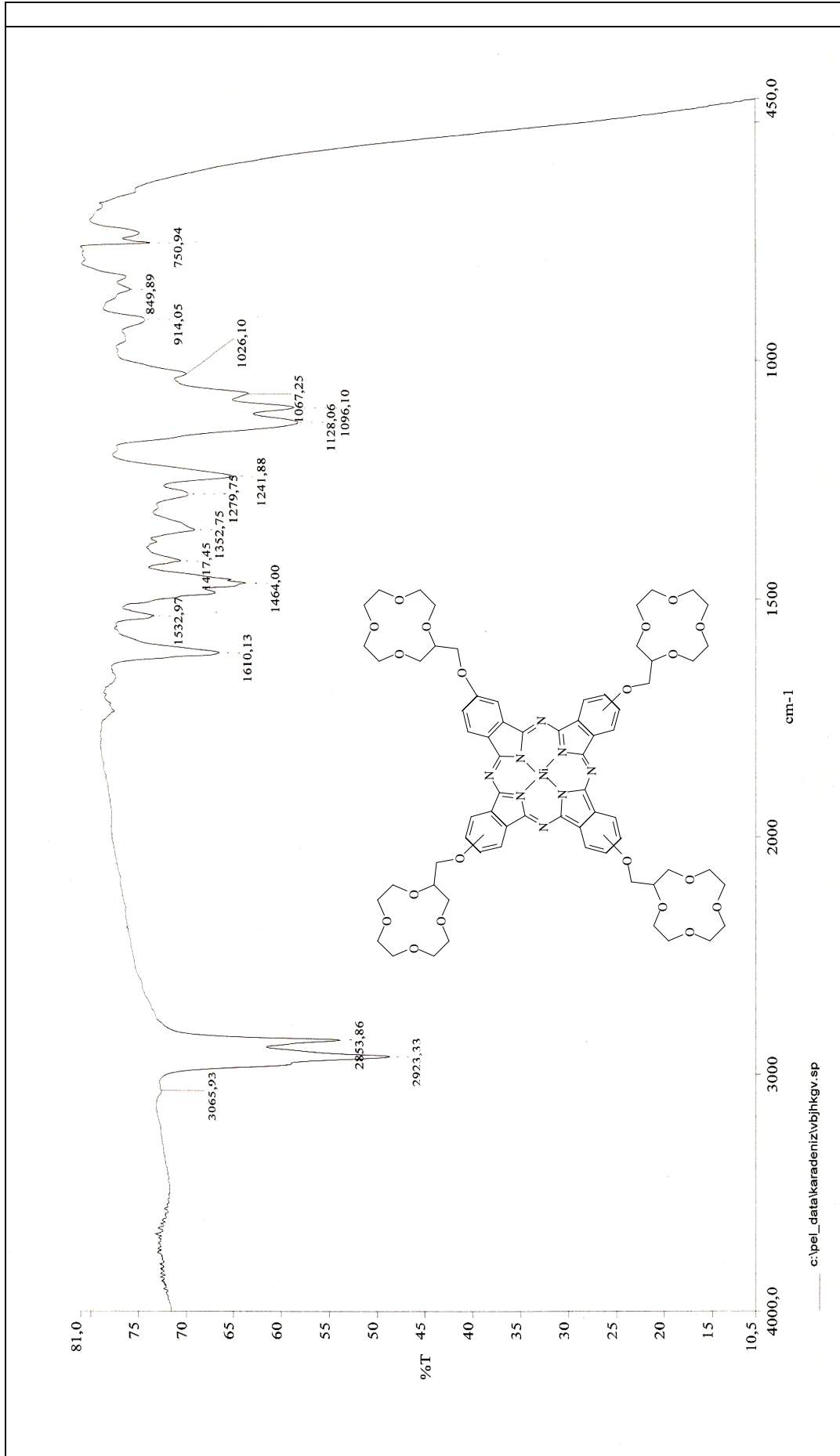
Ek Şekil 13. (4) Bileşiğinin katodik indirgenme piklerinin tarama hızı ile değişimi



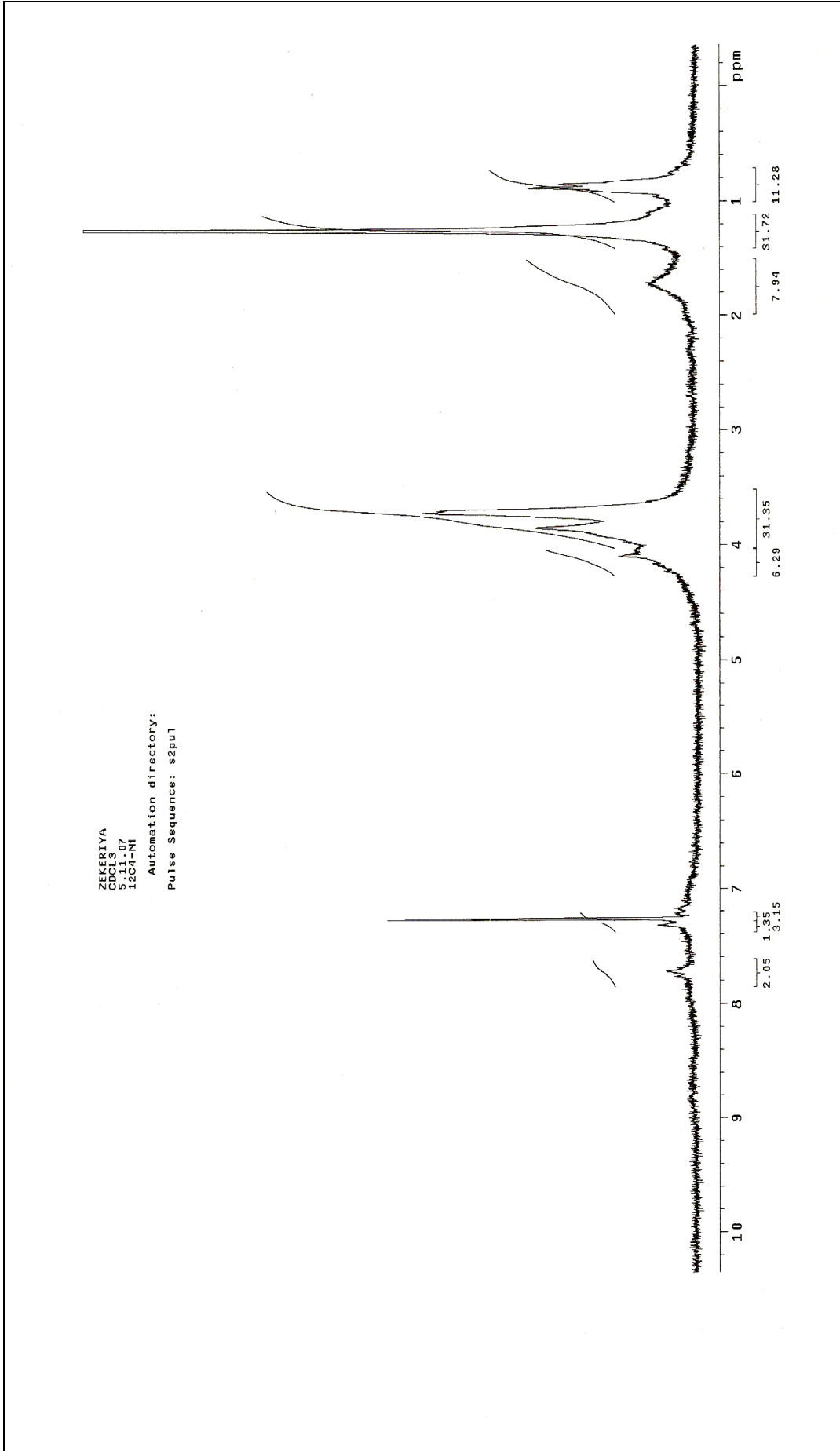
Ek Şekil 14. (4) Bileşiminin anodik yükseltgenme piklerinin tarama hızı ile değişimi

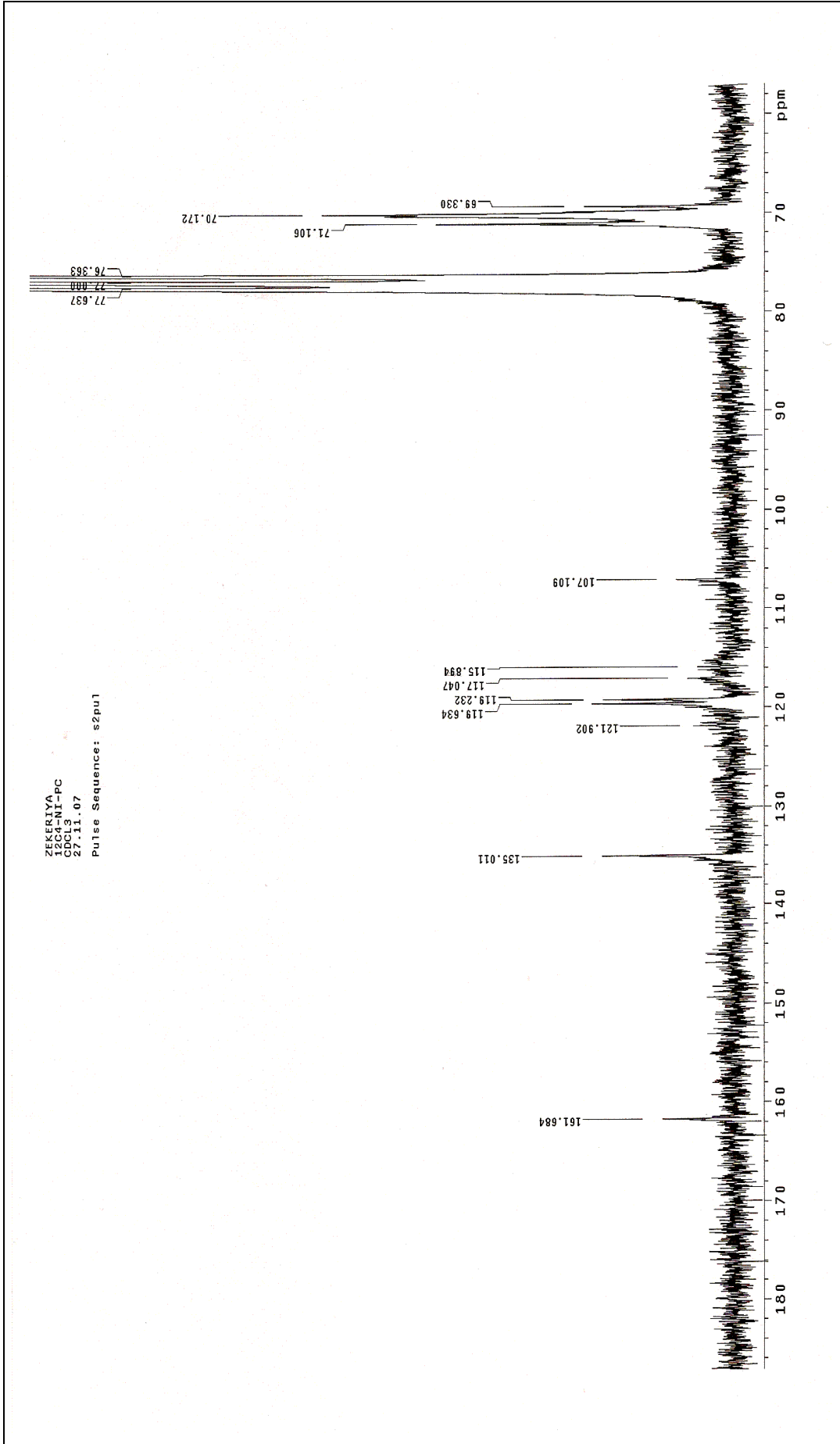


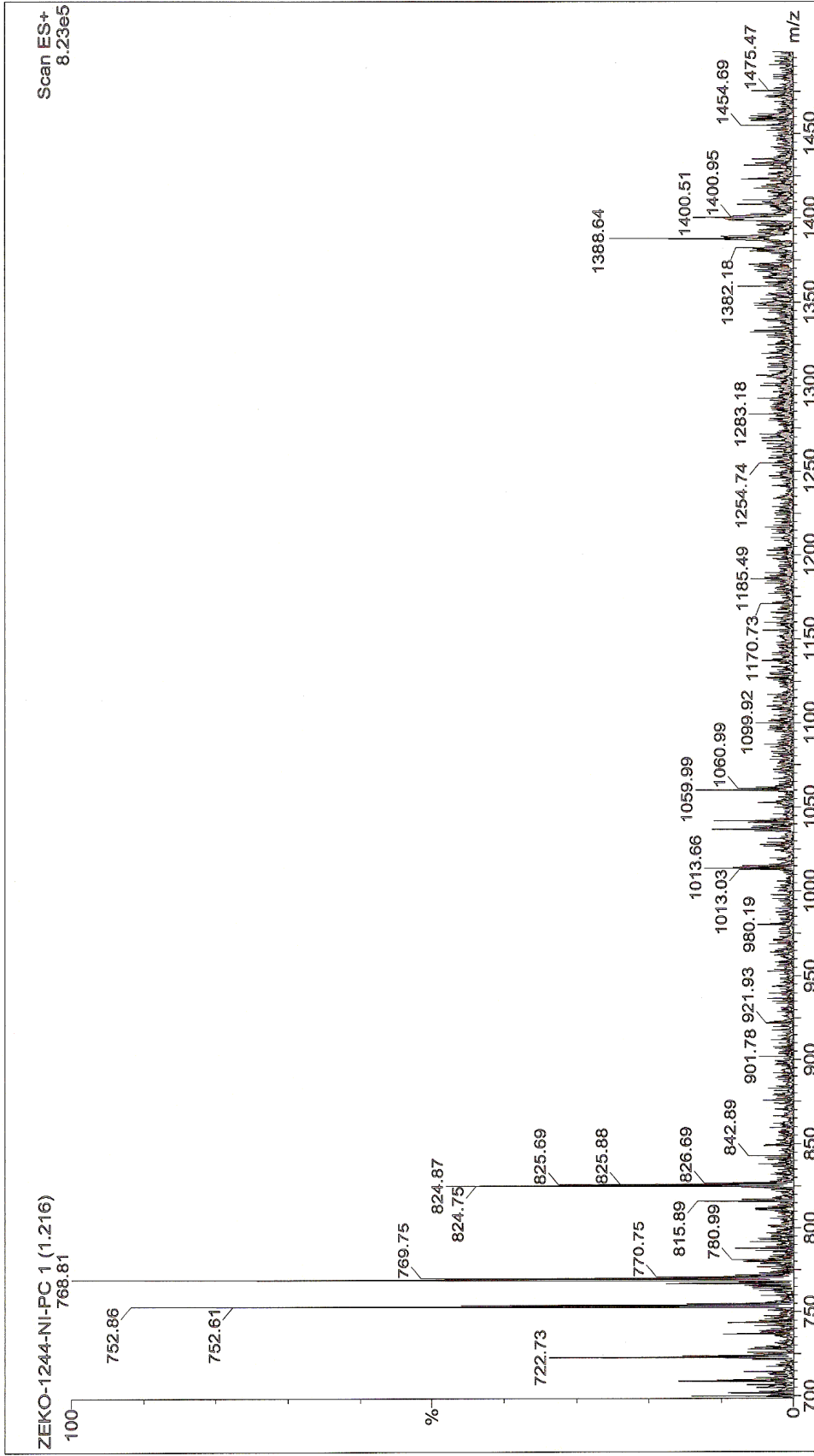
Ek Şekil 15. (4) Bileşiğinin DTA eğrisi



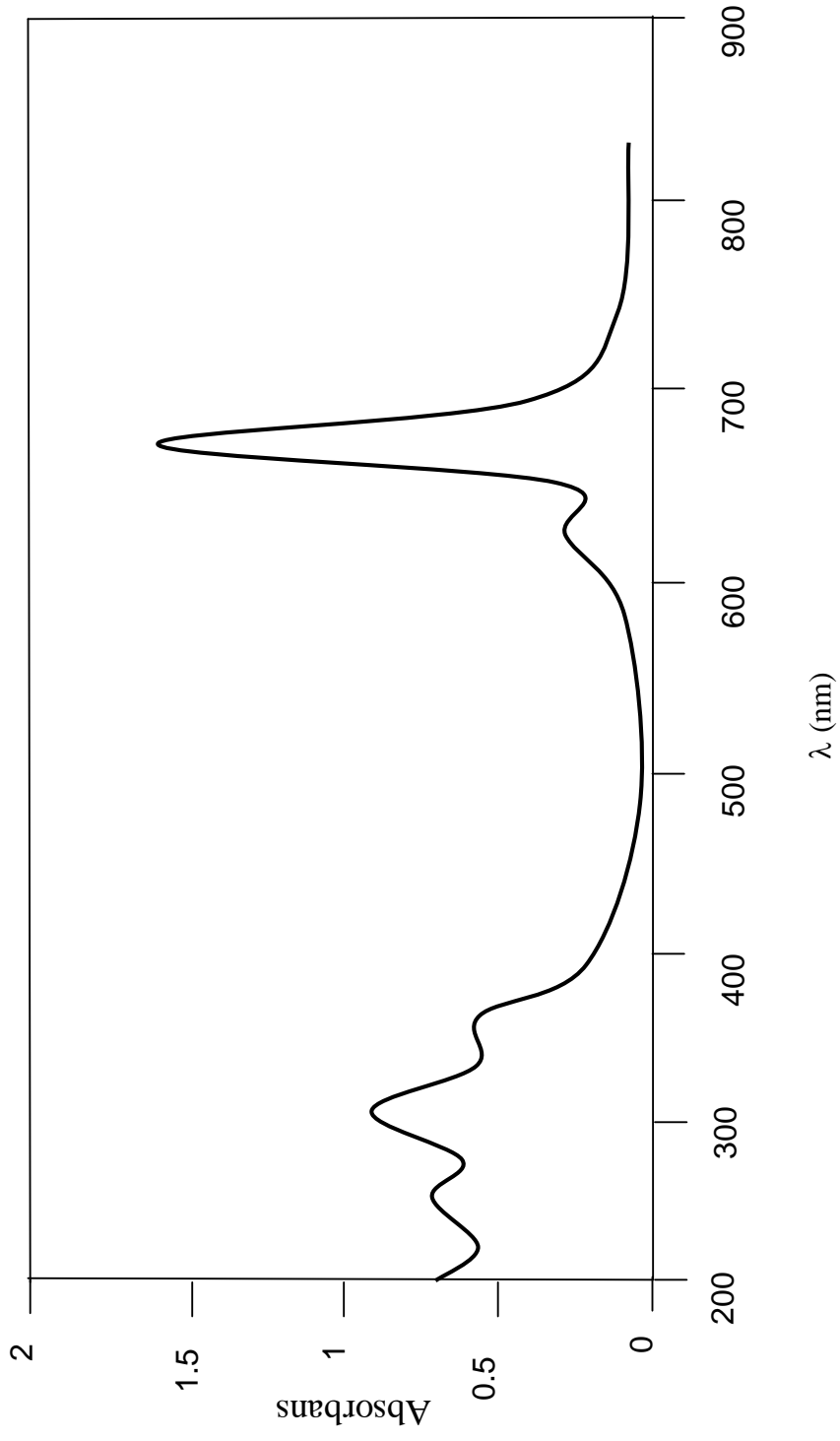
Ek Şekil 16. (5) Bileşiğinin IR spektrumu

Ek Şekil 17. (5) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

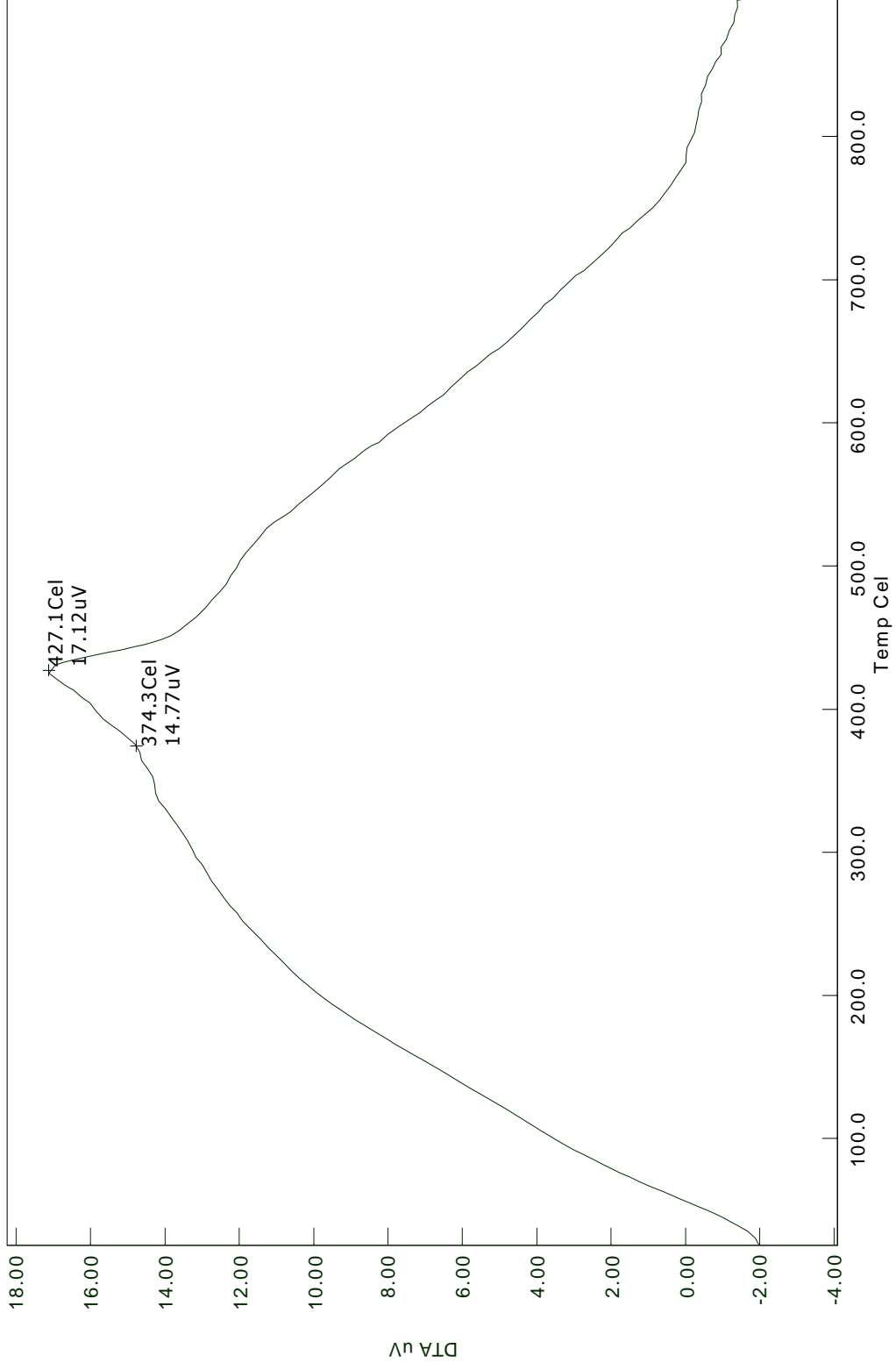
Ek Şekil 18. (5) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



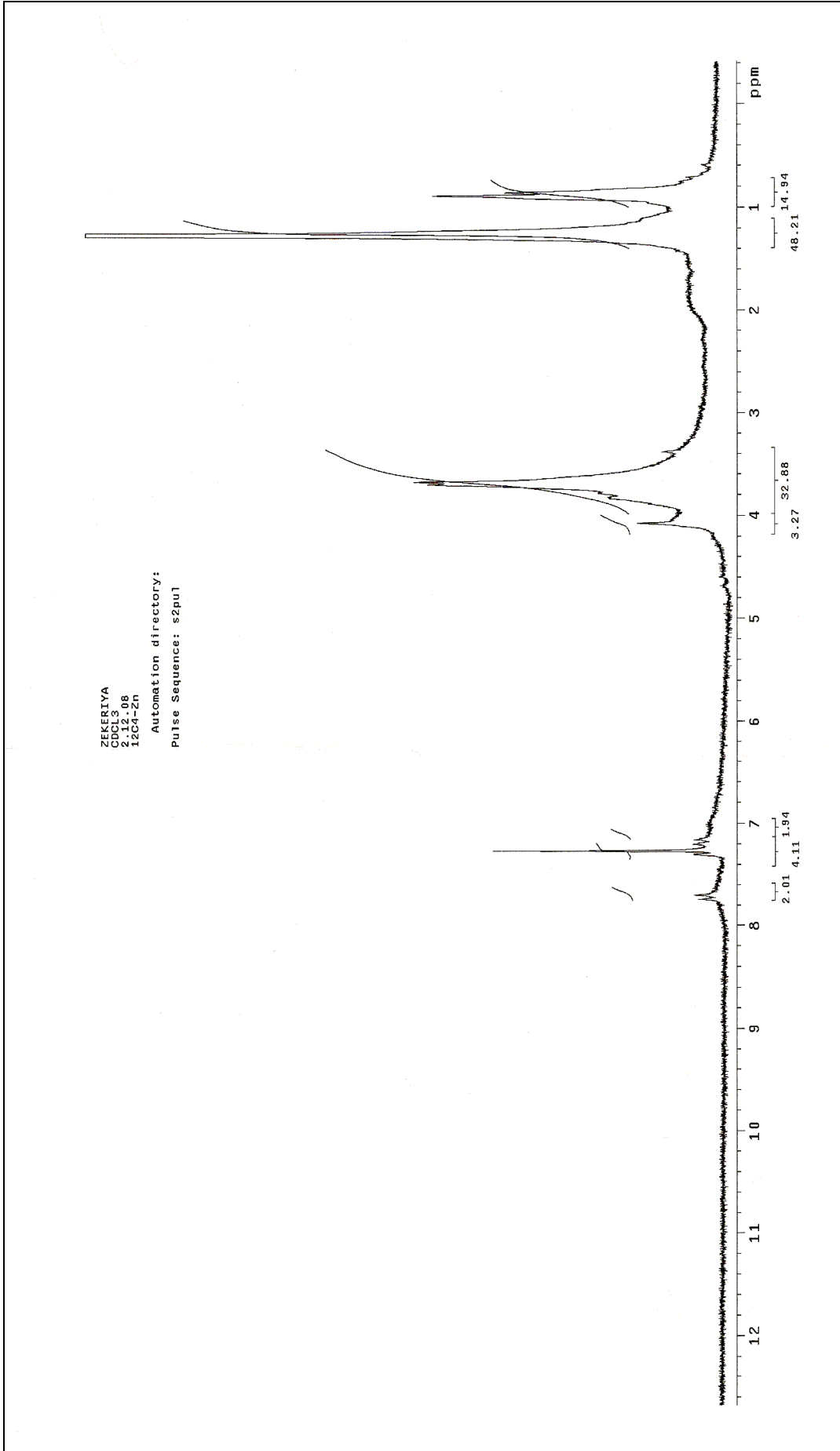
Ek Şekil 19. (5) Bileşiminin kütle spektrumu

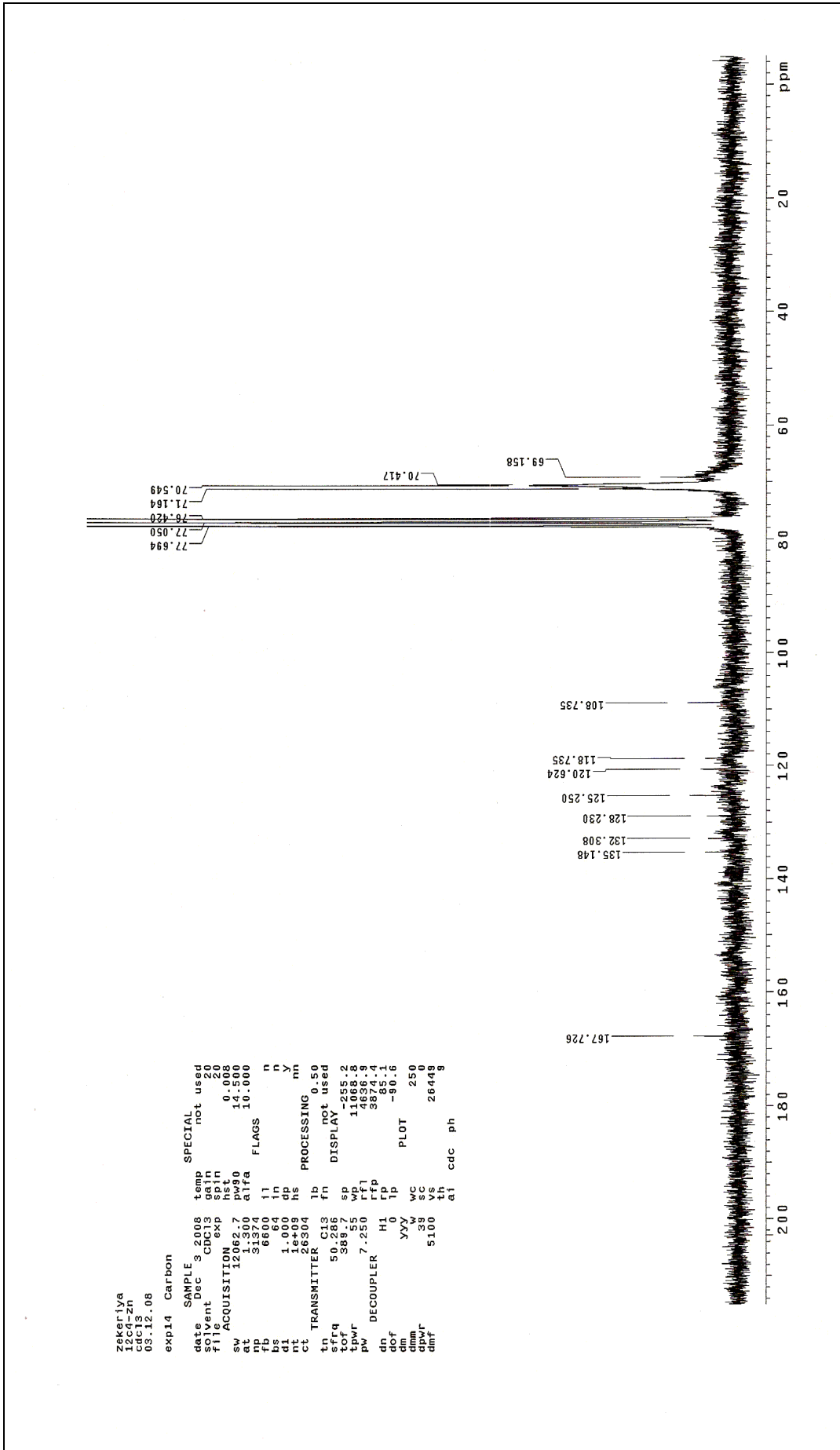


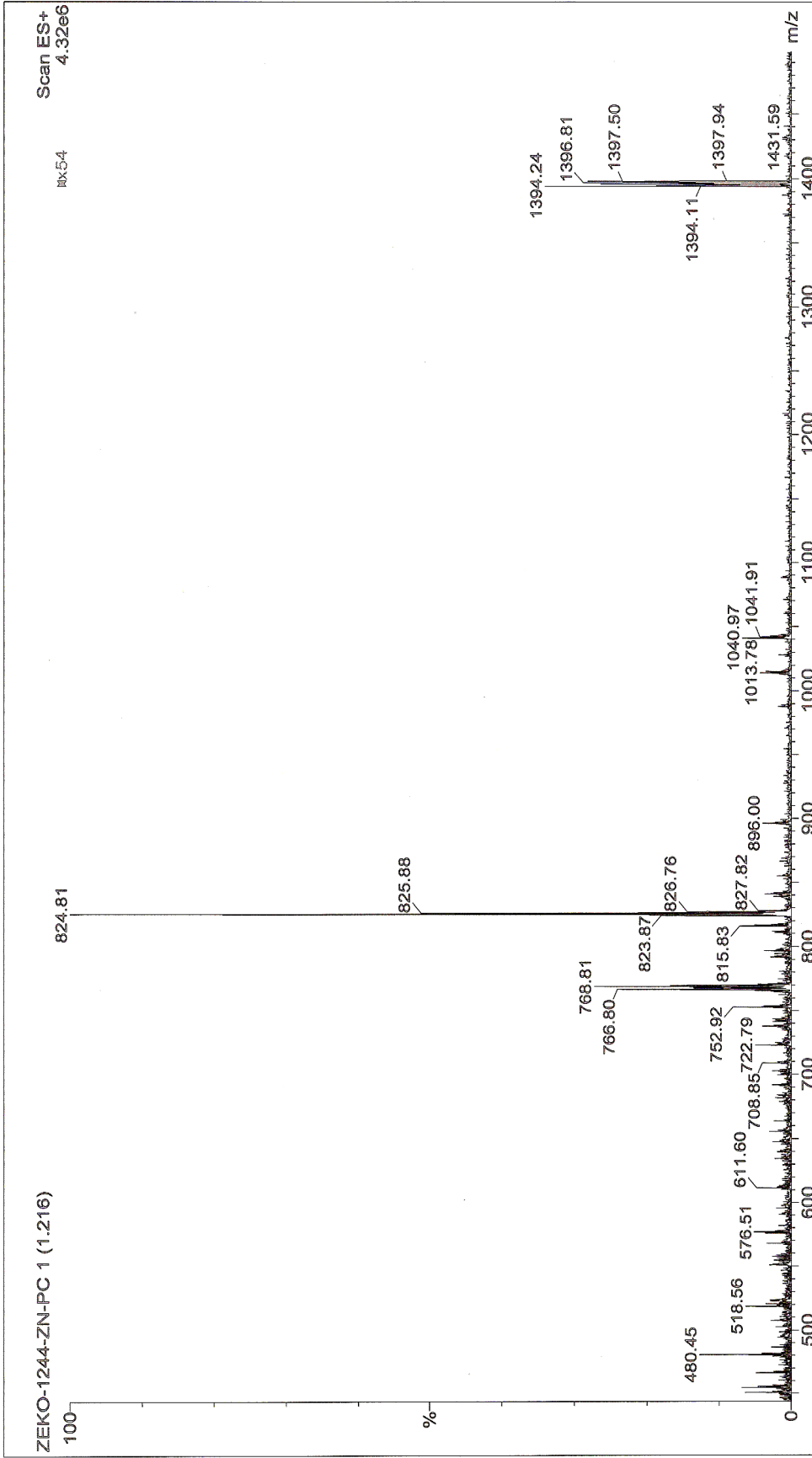
Ek Şekil 20. (5) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



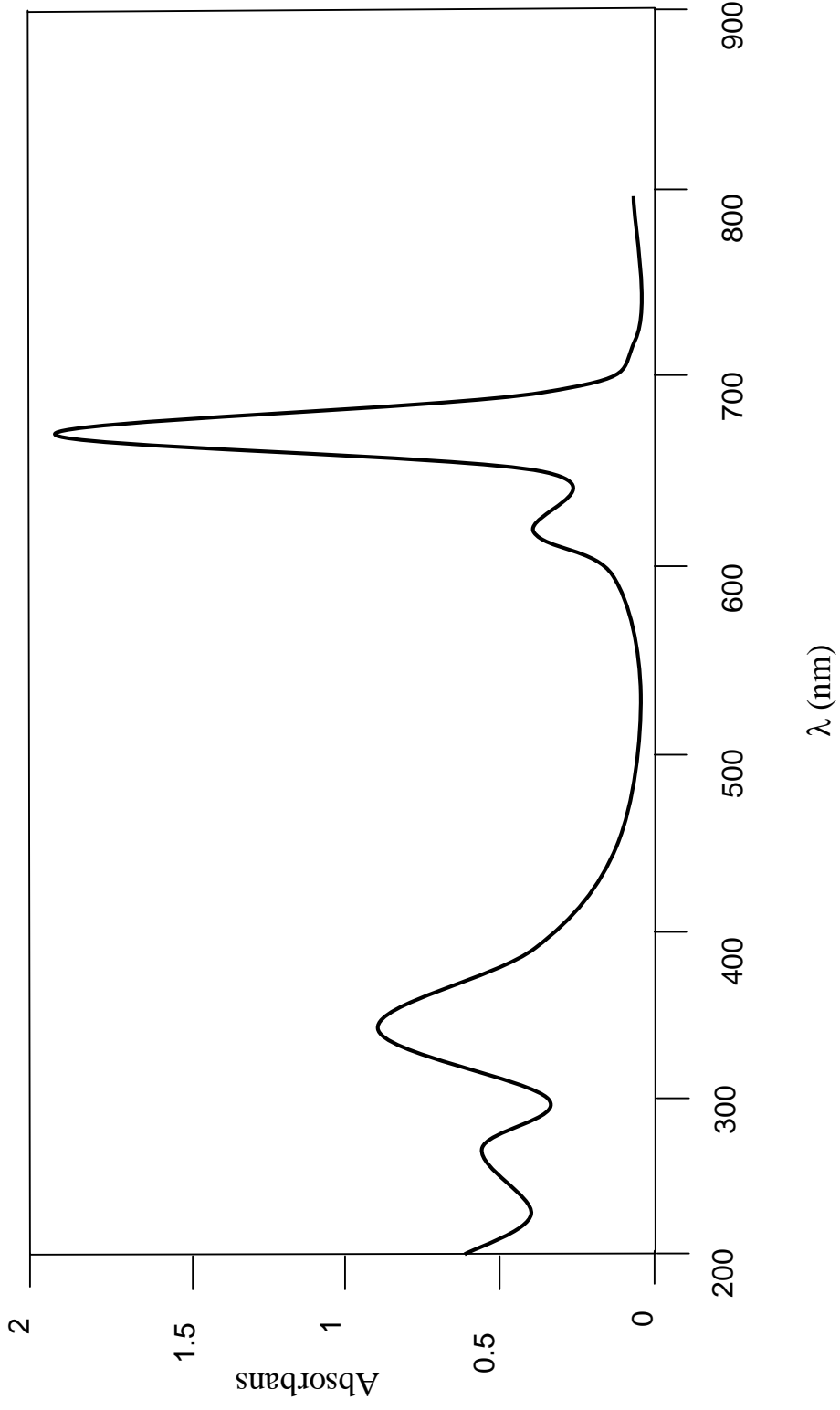
Ek Şekil 21. (5) Bileşiğinin DTA eğrisi

Ek Şekil 23. (6) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

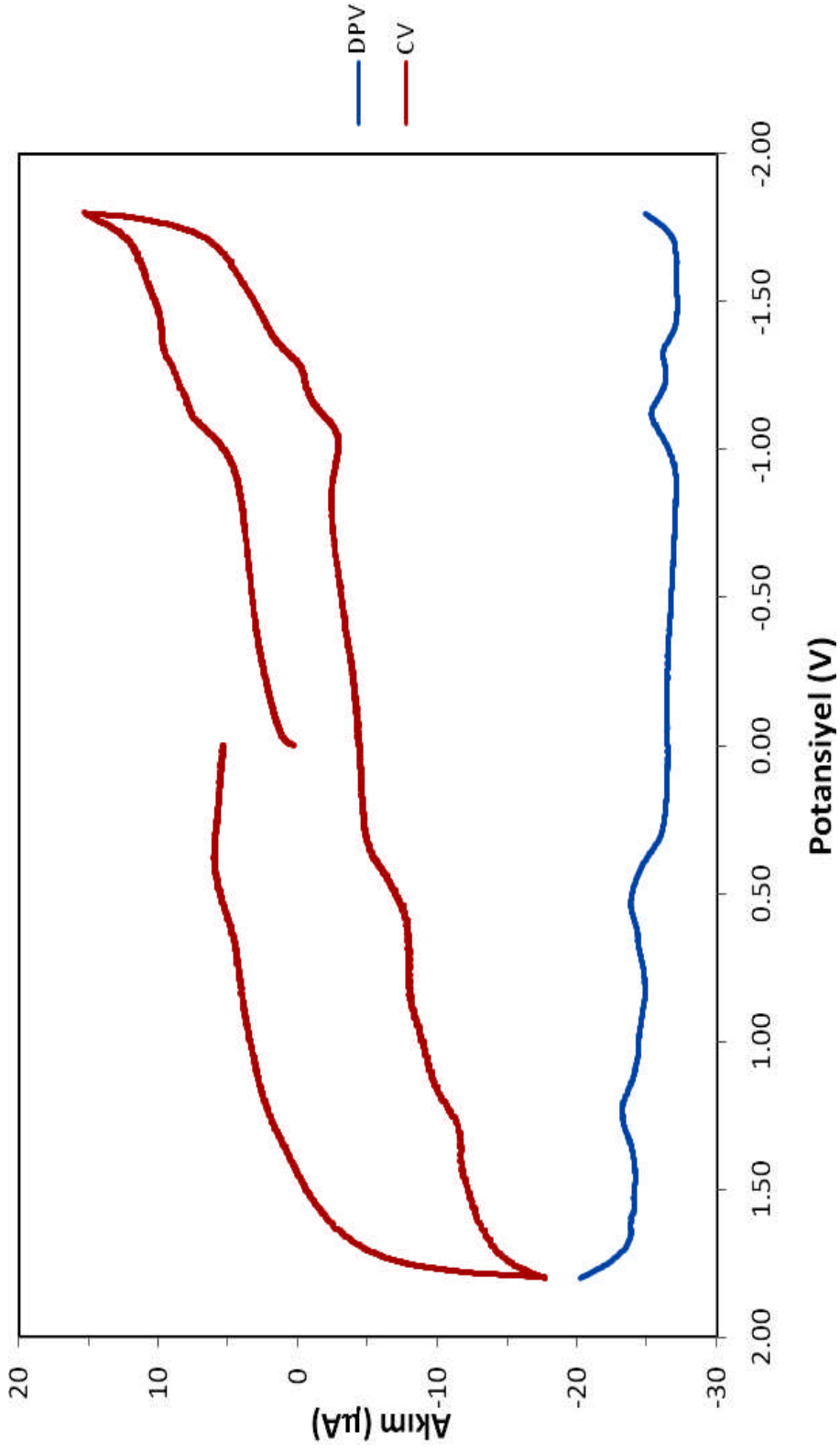
Ek Şekil 24. (6) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



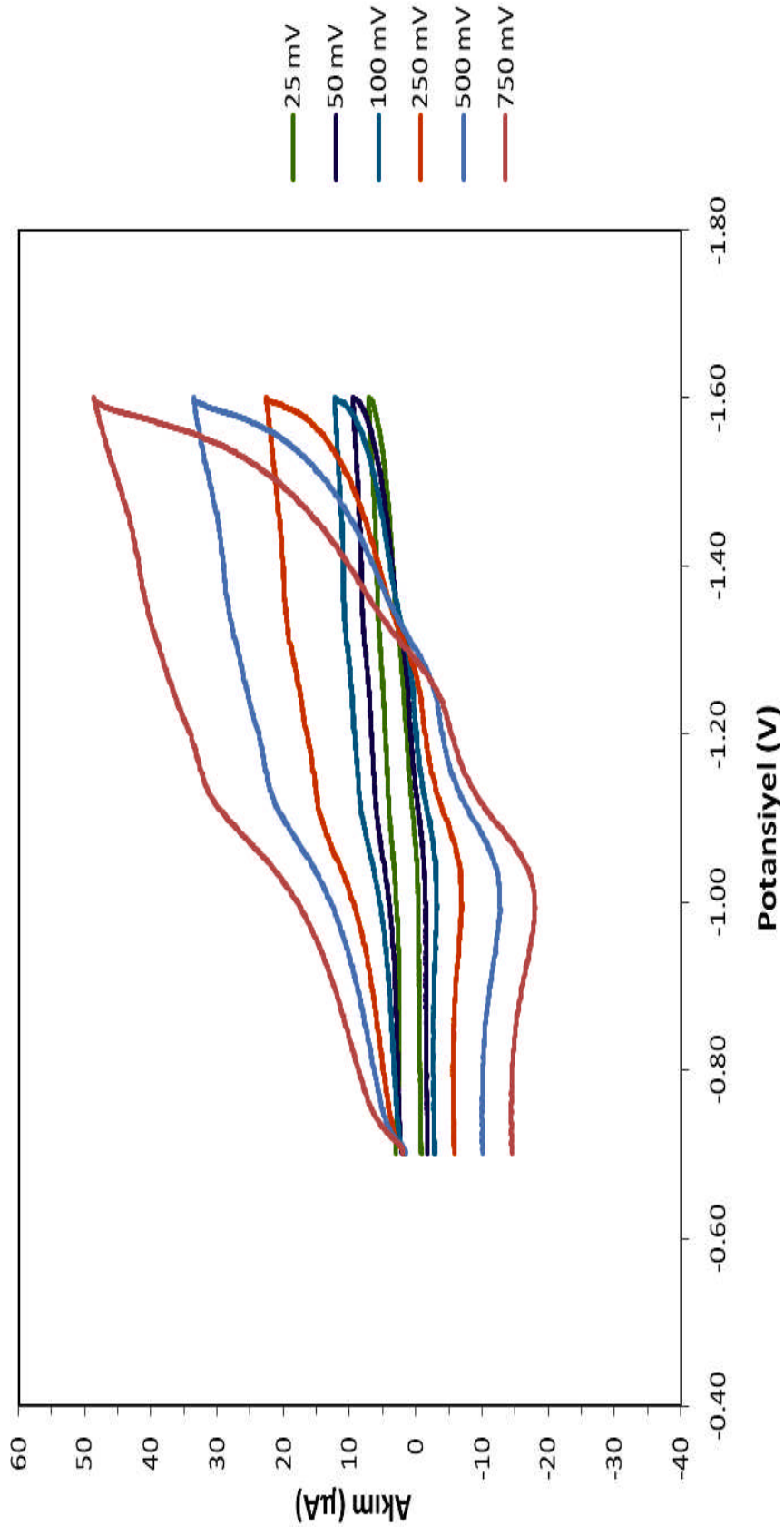
Ek Şekil 25. (6) Bileşiminin kütle spektrumu



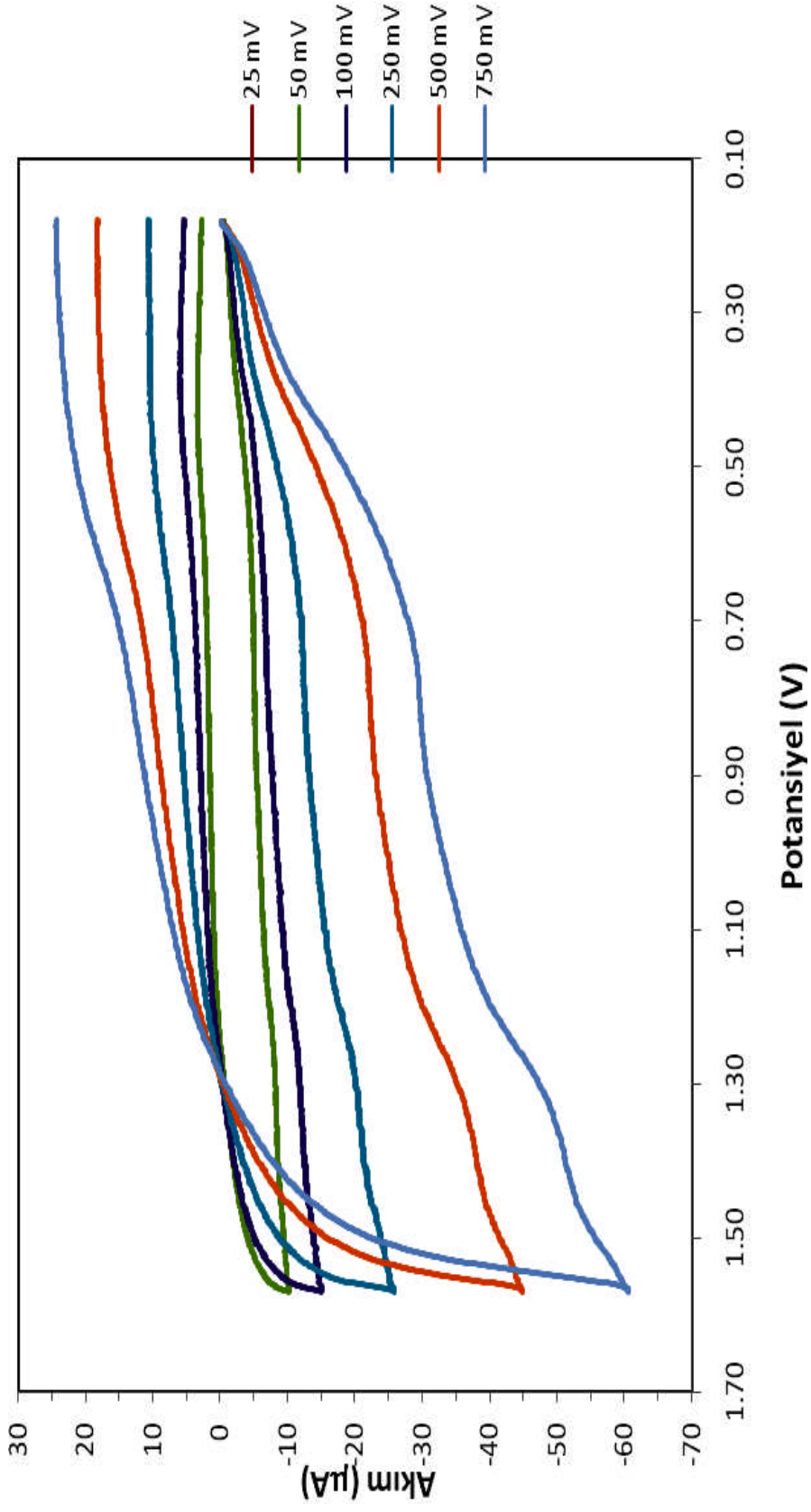
Ek Şekil 26. (6) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



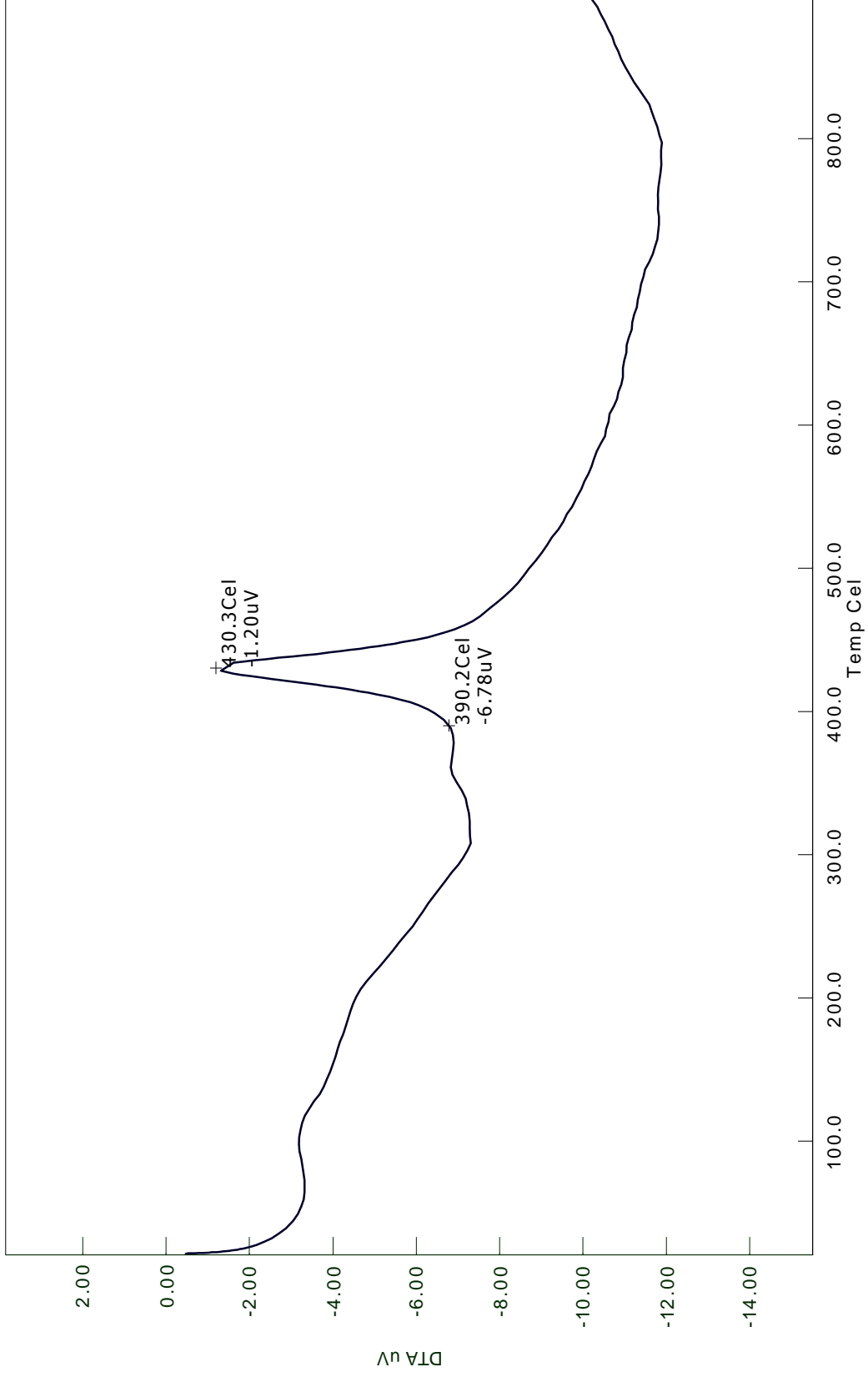
Ek Şekil 27. (6) Bileşiğinin dönüşümlü ve diferansiyel puls voltamogramları



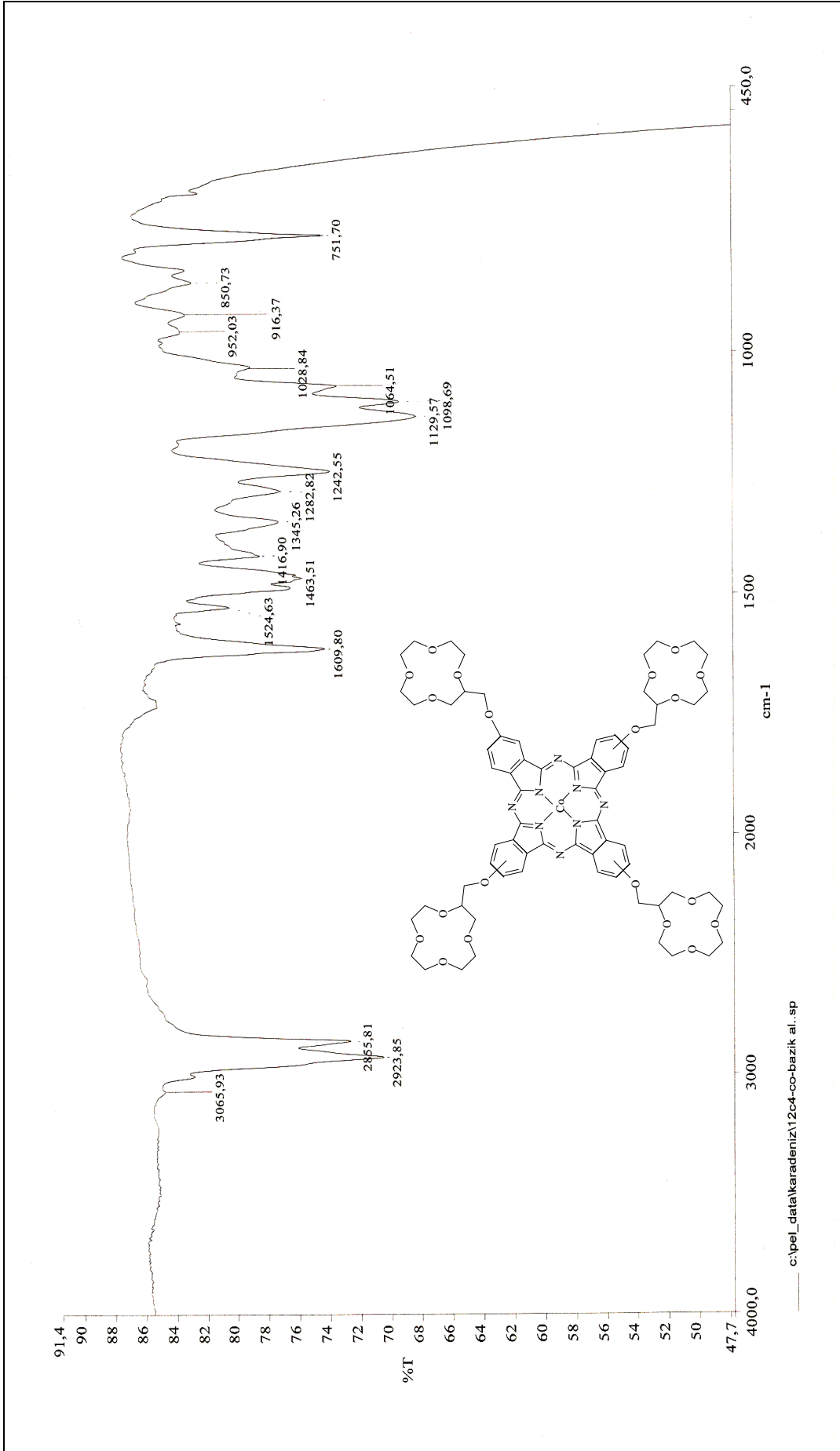
Ek Şekil 28. (6) Bileşiğinin katodik indirgenme piklerinin tarama hızı ile değişimi

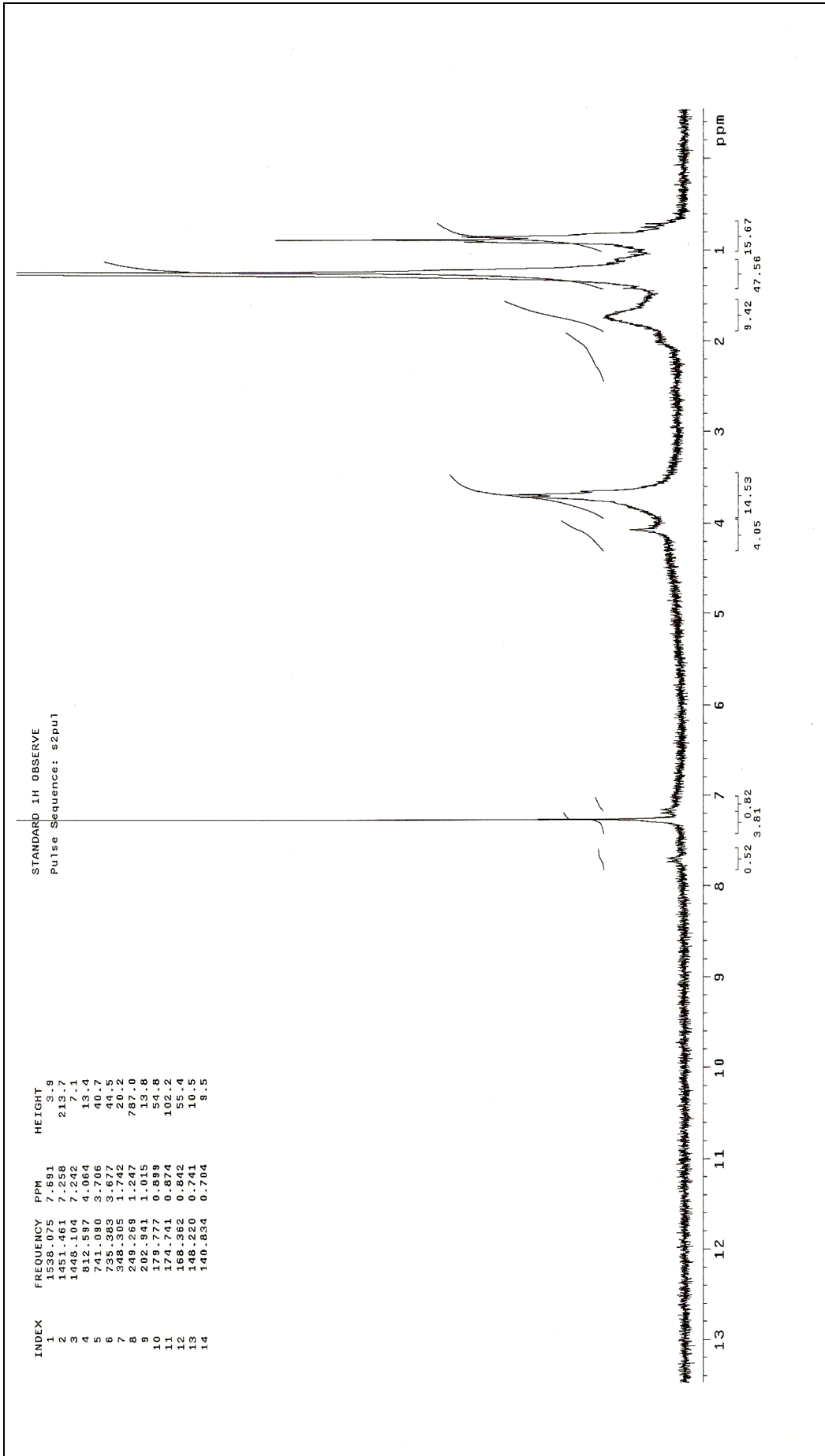


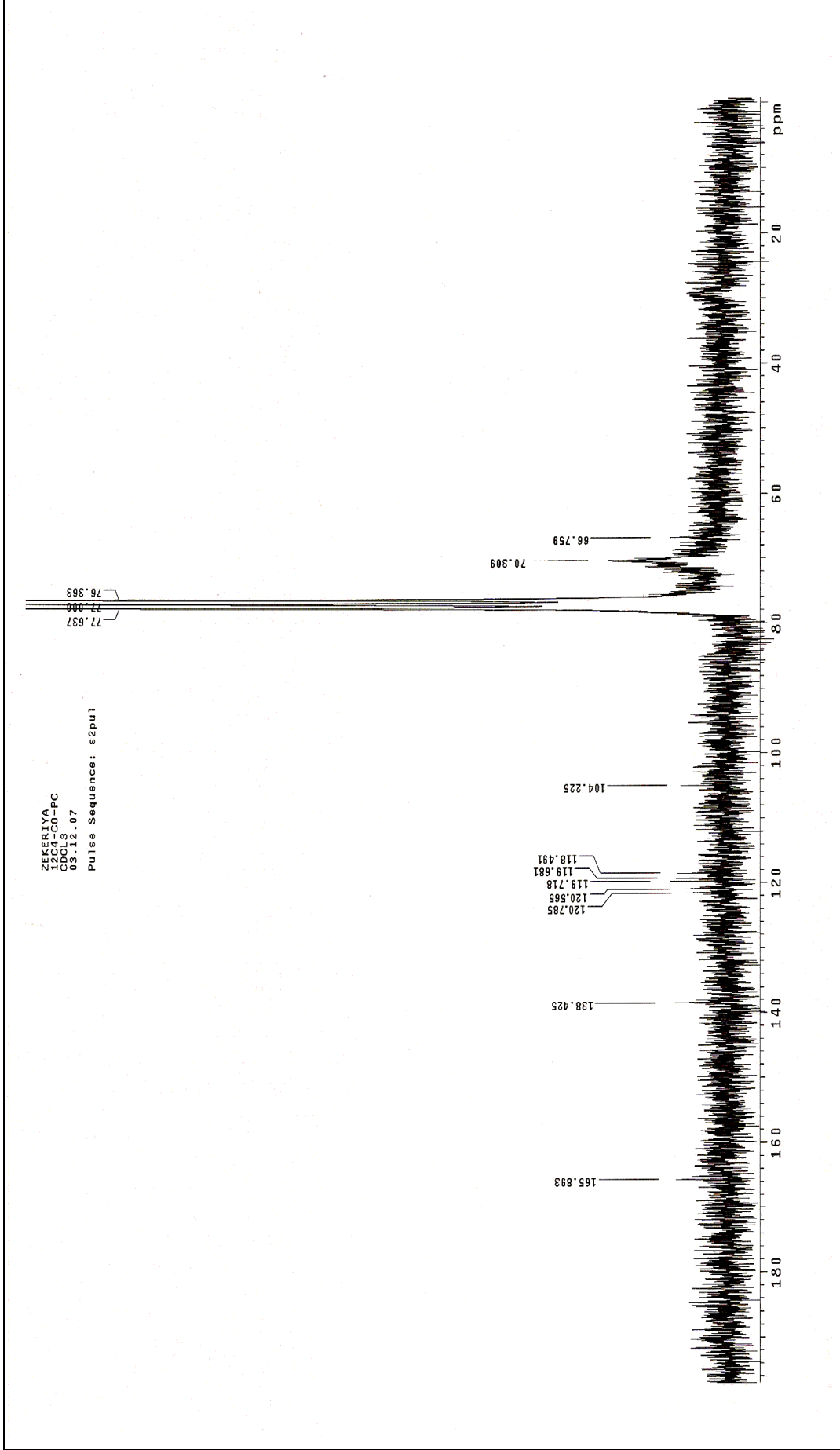
Ek Şekil 29. (6) Bileşiğinin anodik yükseltgenme piklerinin tarama hızı ile değişimi

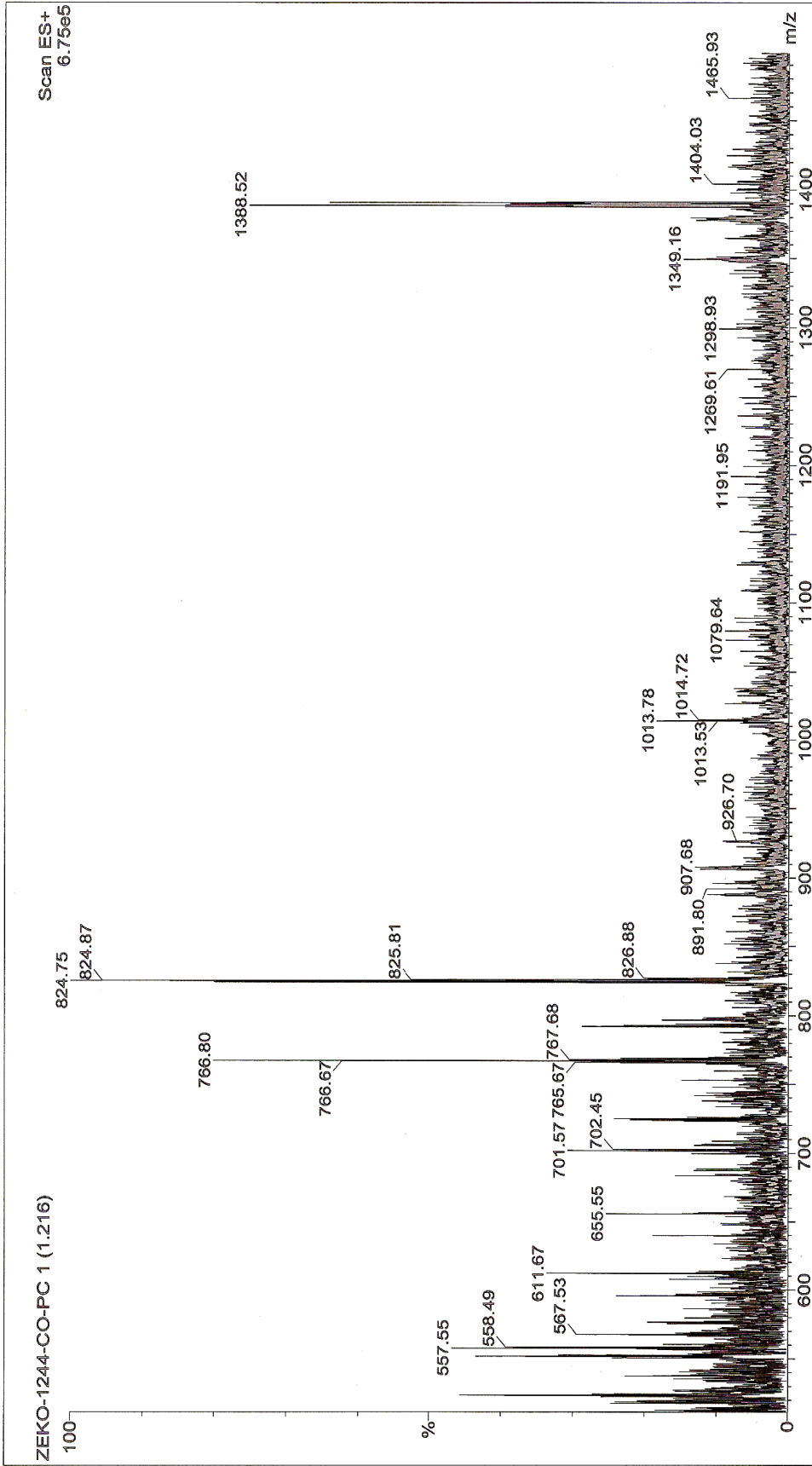


Ek Şekil 30. (6) Bileşiğinin DTA eğrisi

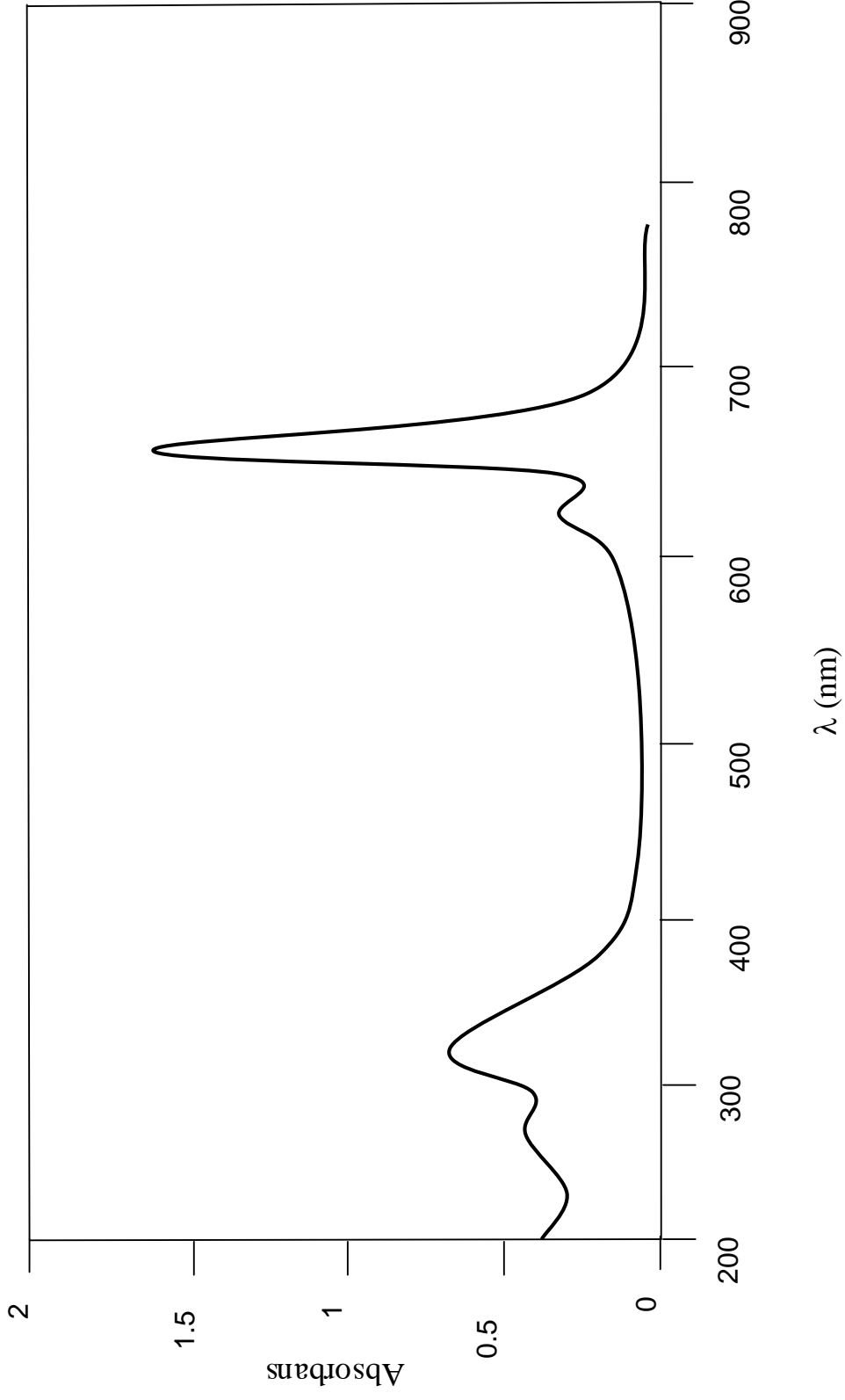


Ek Şekil 32. (7) Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

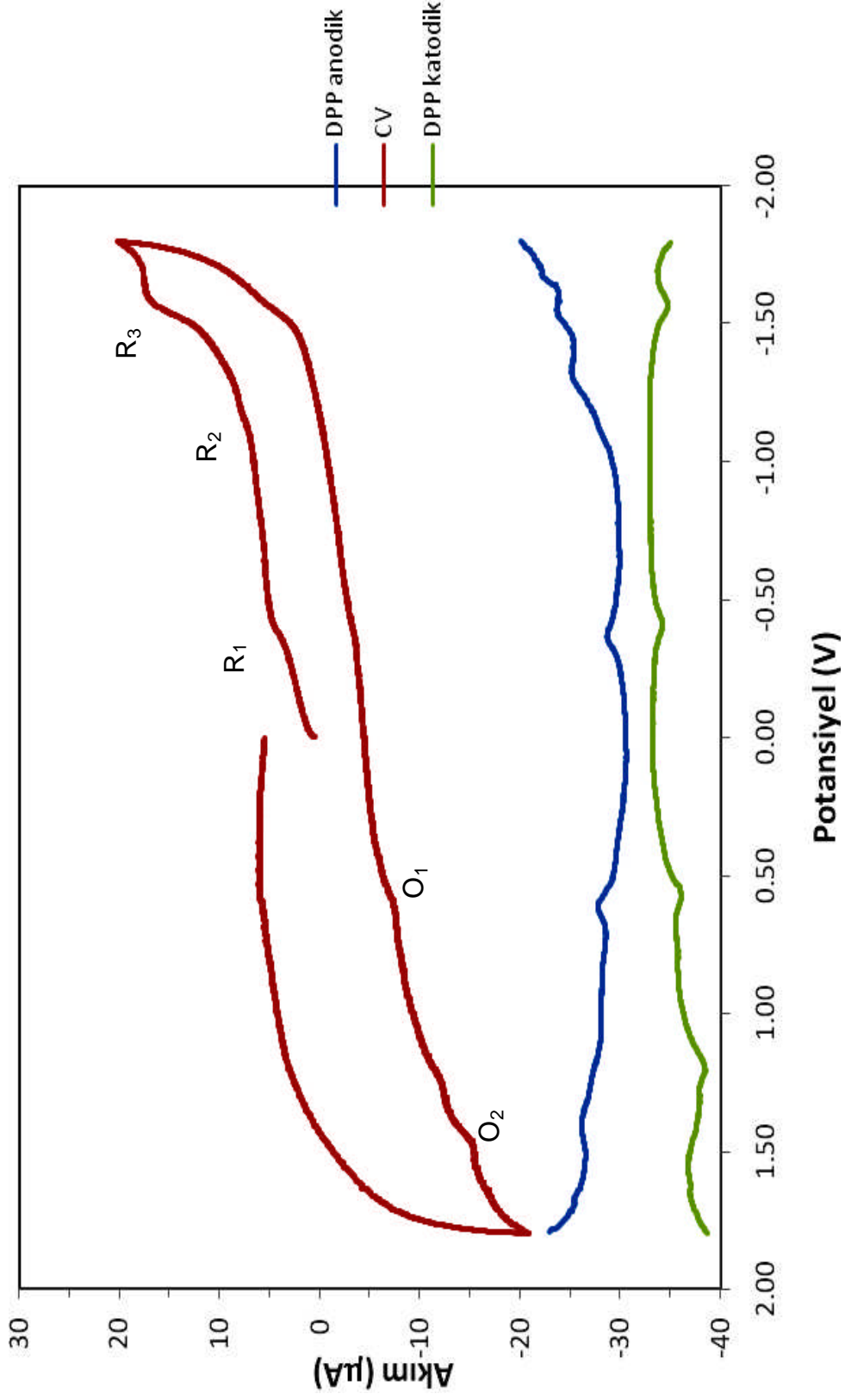
Ek Şekil 33. (7) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



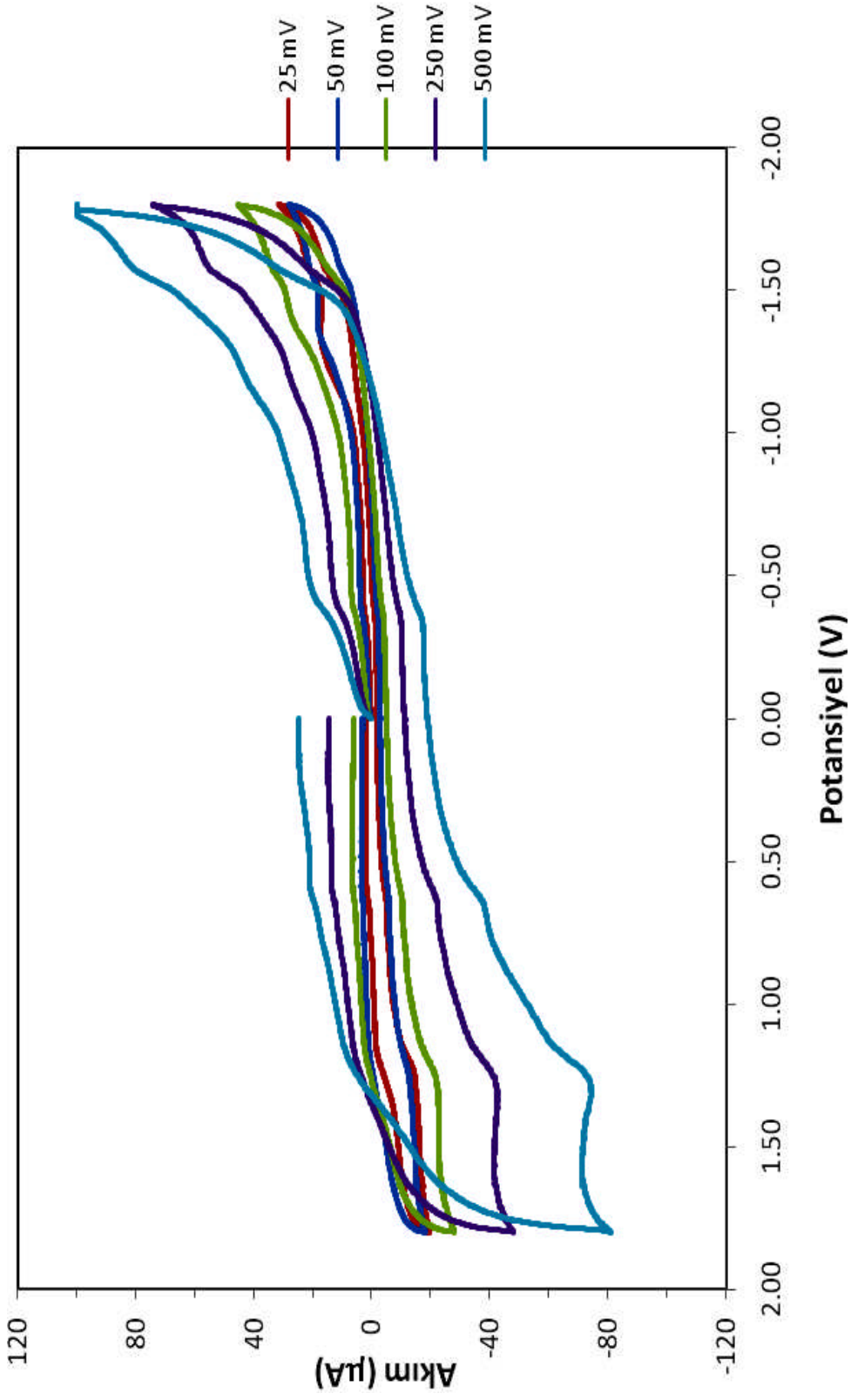
Ek Şekil 34. (7) Bileşiminin kütle spektrumu



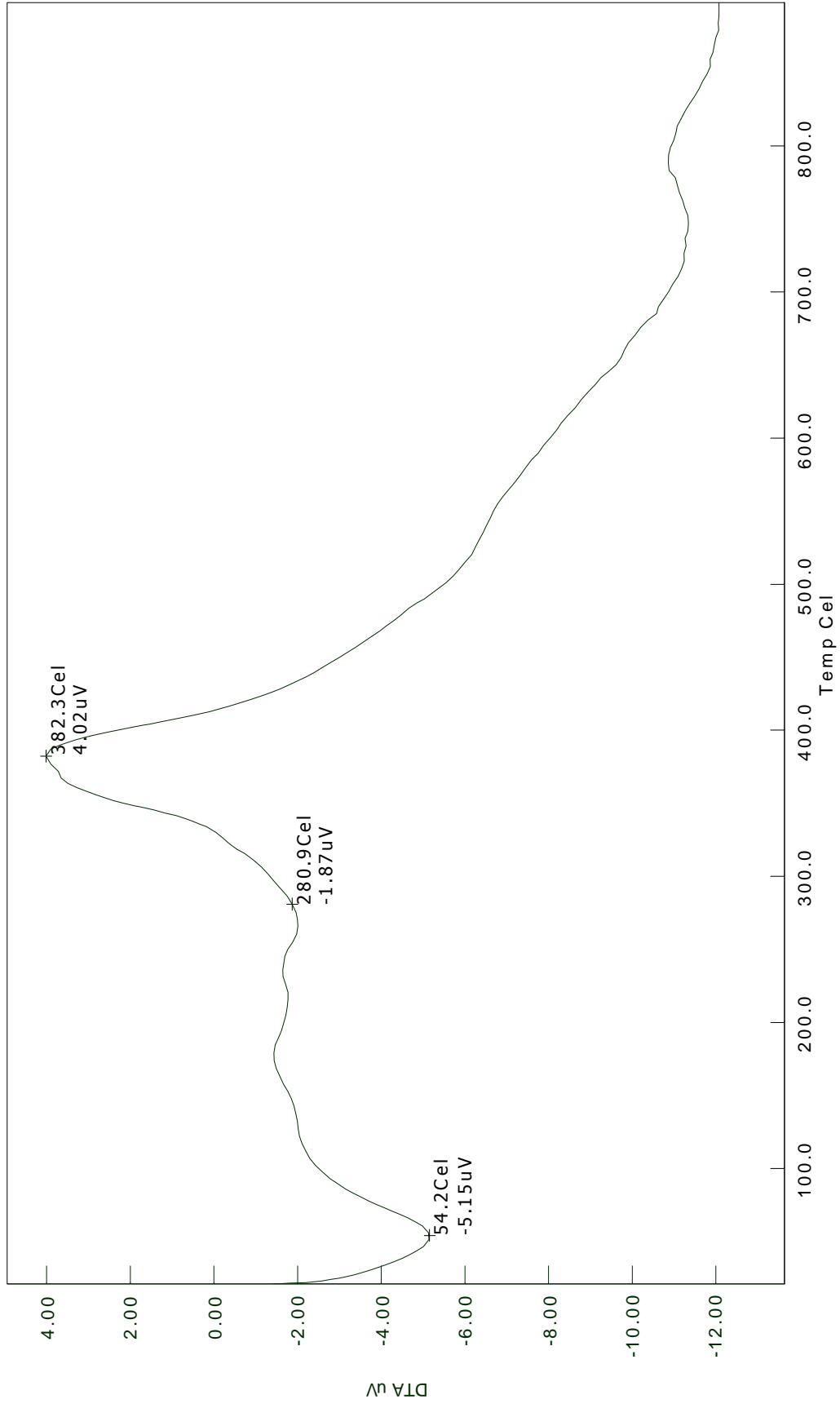
Ek Şekil 35. (7) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



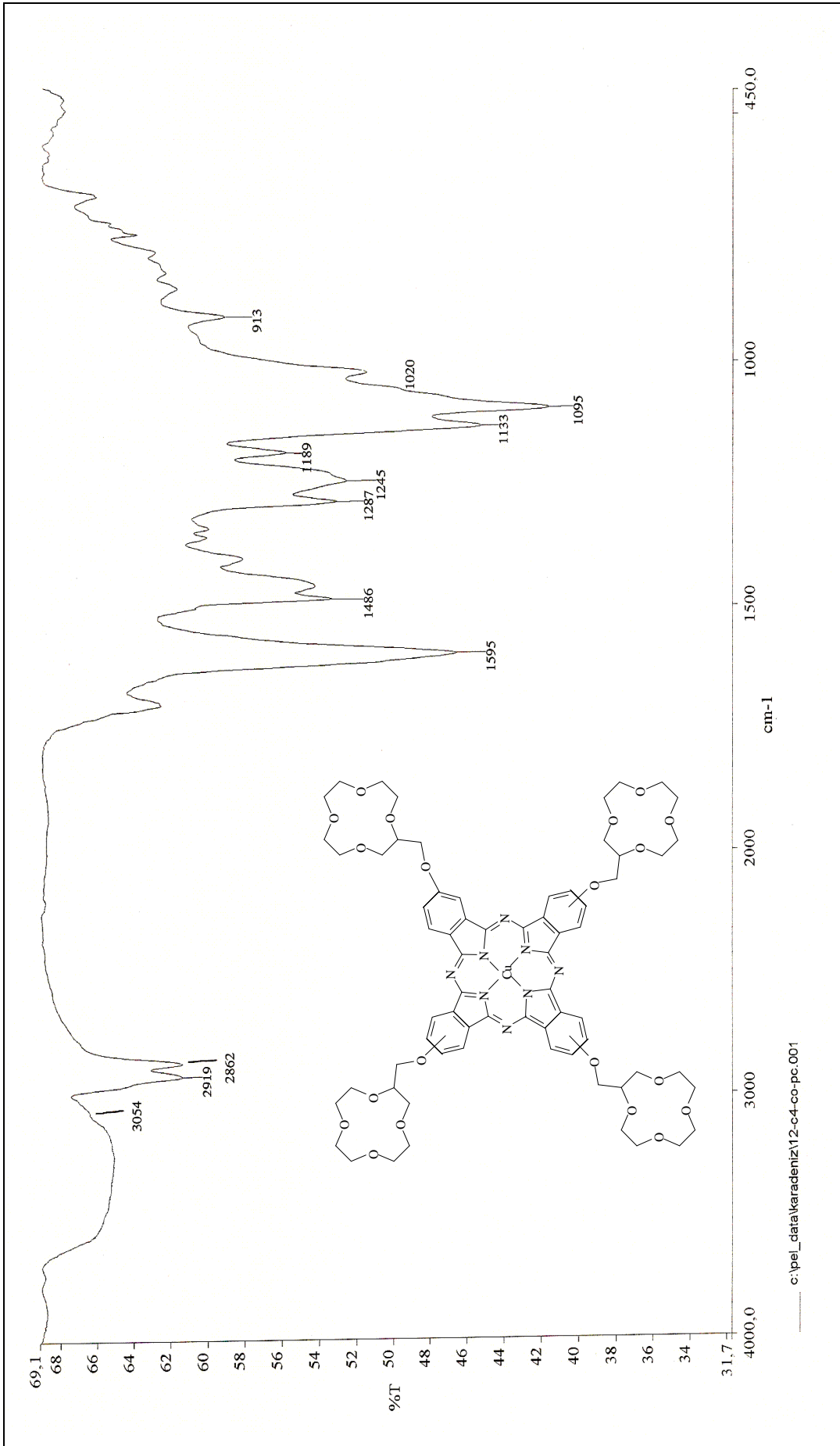
Ek Şekil 36. (7) Bileşiğinin dönüşümlü ve diferansiyel puls voltamogramları



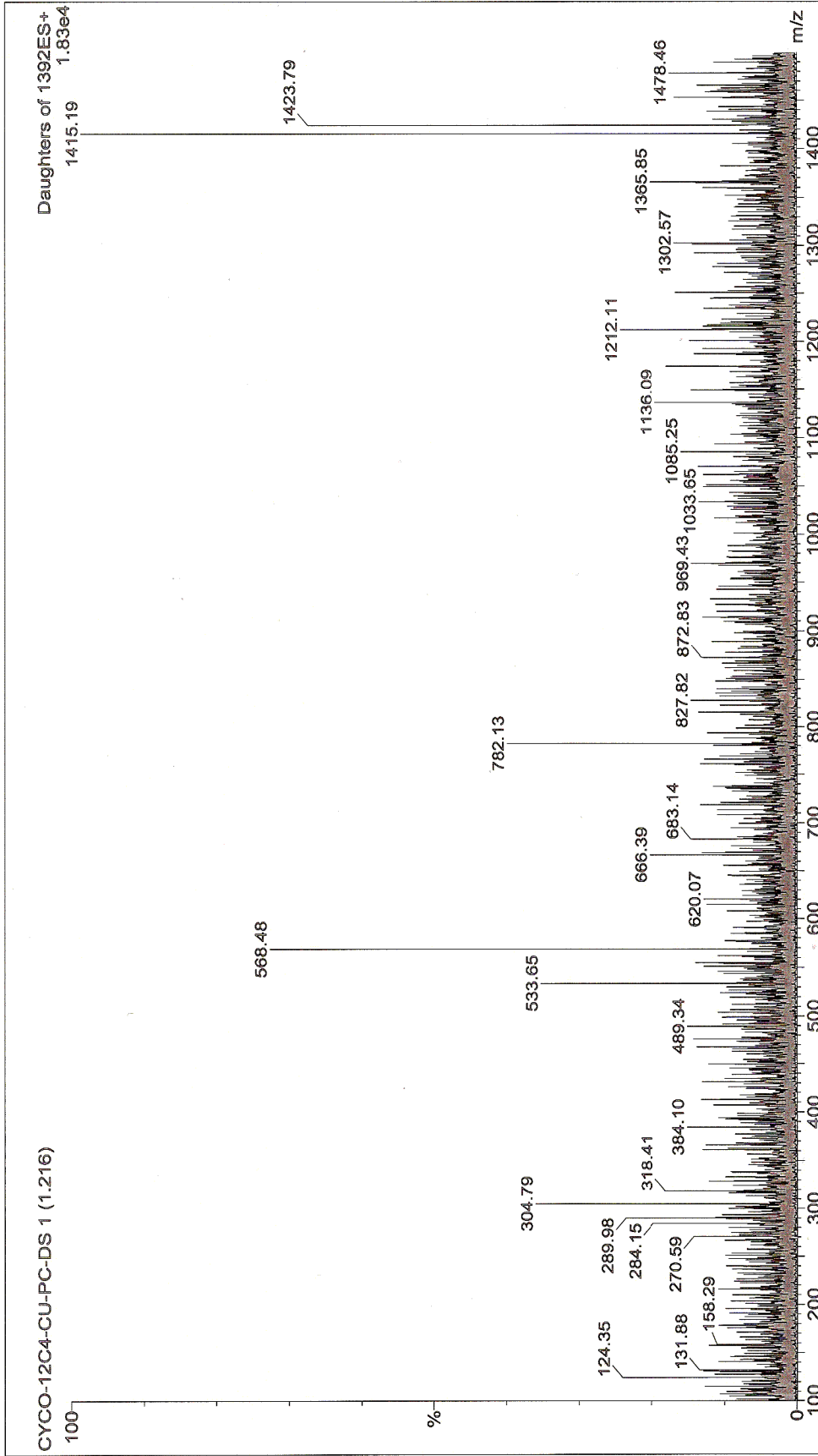
Ek Şekil 37. (7) Bileşiğinin dönüşümlü voltamogramlarının tarama hızı ile değişimi



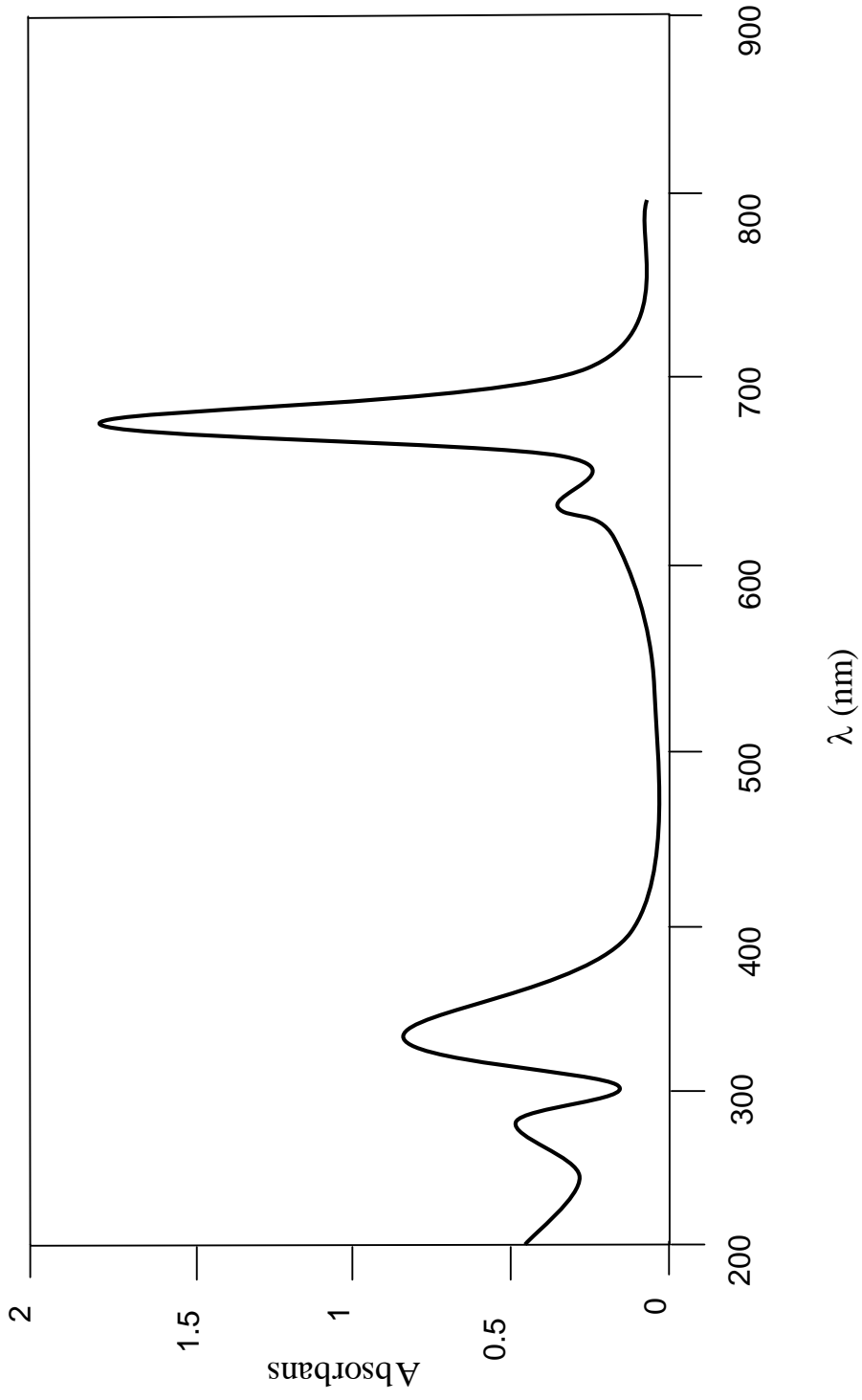
Ek Şekil 38. (7) Bileşiğinin DTA eğrisi



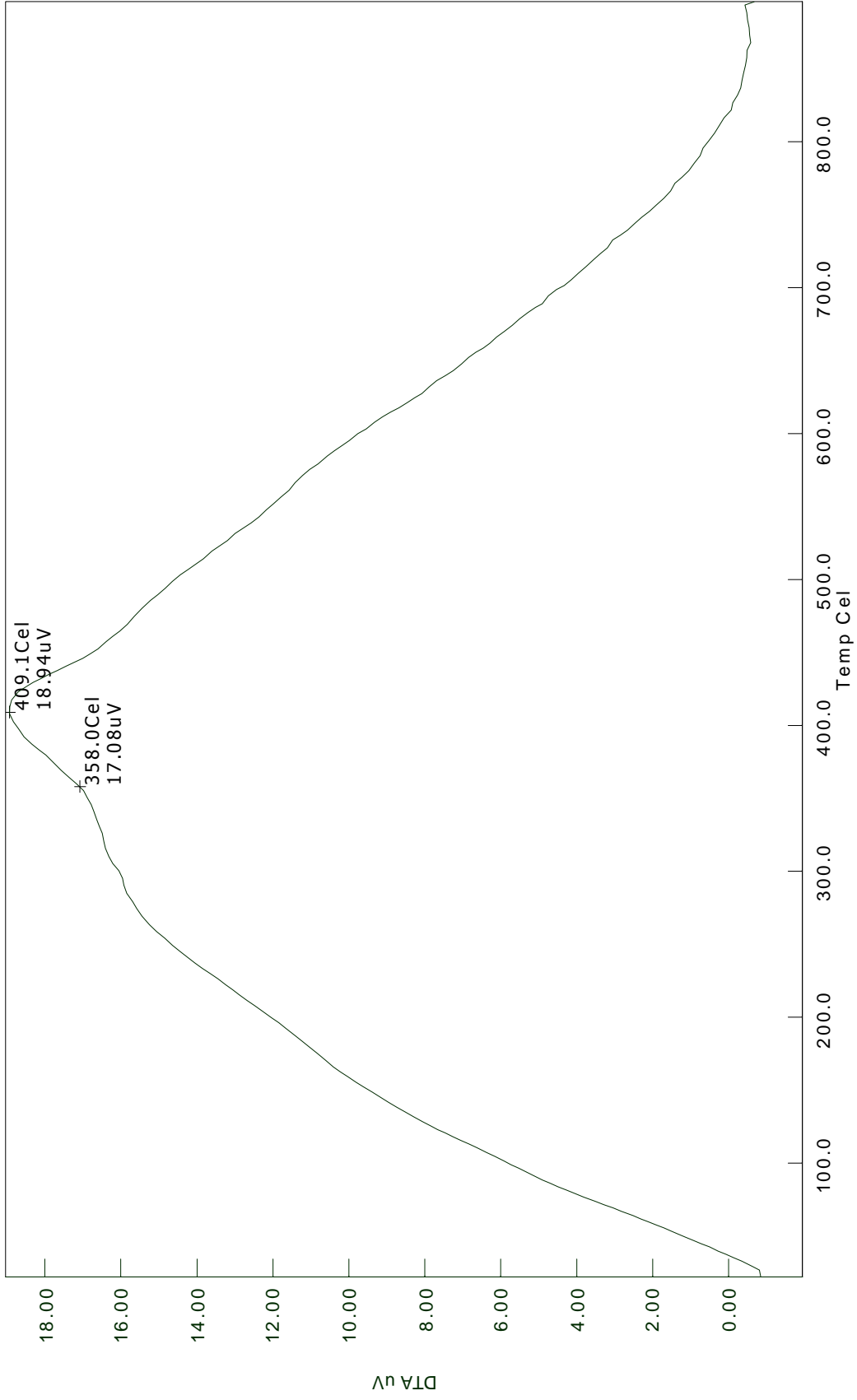
Ek Şekil 39. (8) Bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 40. (8) Bileşiminin kütle spektrumu



Ek Şekil 41. (8) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 42. (8) Bileşiminin DTA eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

15.11.1980 tarihinde Akçaabat'ın Akpınar köyünde doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Akçaabat'ta tamamladı. 1998 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. Haziran 2002'de aynı bölümü birincilikle bitirdi. 2002-2003 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı. Avrupa Birliği Socrates-Erasmus Öğrenci Değişim Programına seçilerek 15 Ocak-30 Haziran 2004 tarihleri arasında Belçika'nın Gent Üniversitesi'nde bulundu. Ağustos 2005'te "18 Üyeli Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Dioksim Sentezi ve Kompleks Oluşumunun İncelenmesi" adlı tez çalışmasını hazırlayarak Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. Yine 2005 yılı Ekim ayında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Doktora programına başladı. Yüksek Lisans Tezi ve yapmış olduğu diğer bilimsel çalışmaları yurtdışı bilimsel dergilerde yayınlandı. TÜBİTAK Yurtiçi Bilimsel Etkinliklere Katılım Desteği, TÜBİTAK, KTÜ, Giresun Üniversitesi Bilimsel Yayınları Teşvik Ödülü ve KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Başarı Teşvik Ödülü aldı.

29.11.2005-15.02.2009 tarihleri arasında Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yaptı. Halen KTÜ Maçka MYO'nda Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır. İyi derecede İngilizce bilmekte olup, evli ve bir çocuk babasıdır.