

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ TİP ÇÖZÜNÜR FTALOSİYANİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ece Tuğba GÜNER

**AĞUSTOS 2007
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ TİP ÇÖZÜNÜR FTALOSİYANİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ece Tuğba GÜNER

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 17.07.2007
Tezin Savunma Tarihi : 03.08.2007**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Uğur ÇEVİK

Jüri Üyesi : Doç. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon 2007

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Tez çalışmalarım sırasında her konuda desteklerini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e, saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım boyunca ve tez yazımında her türlü destek ve yardımını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca değerli arkadaşım Arş. Gör. Yasemin GÖBEL ve mesai arkadaşım Uzman Gülsev DİLBER'e her zaman yanımda oldukları için teşekkür ederim. Sentezi gerçekleştirilen maddelerin voltametrik ölçümlerini almakta ve yorumlamada yardımlarını gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Saim TOPÇU'ya teşekkür ederim.

NMR spektrumlarını almakta yardımcı olan Arş. Gör. Osman ÜÇÜNCÜ'ye, kütle, elementel ve IR spektrumlarını almakta yardımcı olan Arş. Gör. Ahmet YAŞAR'a ve Uzman Muammer ERDÖL'e teşekkür ederim.

Tahsilim süresince desteklerini hiç eksik etmeyen aileme, manevi desteklerini esirgemeyen tüm dostlarıma teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Ece Tuğba GÜNER
Trabzon 2007

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.....	3
1.3. Ftalosiyanimler.....	5
1.4. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları.....	6
1.5. Ftalosiyanimlerin Eldesi.....	7
1.5.1. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden	7
1.5.2. Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden.....	7
1.5.3. Ftalimid Türevleri Üzerinden.....	8
1.5.4. 2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden	9
1.5.5. Ftalonitril Türevleri Üzerinden	9
1.5.6. Halka Büyümesi ile Subftalosiyanimler Üzerinden	10
1.5.7. Halka Büzülmesi ile Süperftalosiyanimler Üzerinden	11
1.5.8. 1,3-Diiminoizoindol Türevleri Üzerinden.....	12
1.5.9. 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden	12
1.5.10. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyanim Sentezi	13
1.6. Ftalosiyanimlerin Kristal Yapıları.....	14
1.7. Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri	15
1.8. Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri	16
1.9. Ftalosiyanim Türleri	19
1.9.1. Subftalosiyanimler (SubPc).....	19

1.9.2.	Süperftalosiyaninler (SüperPc)	20
1.9.3.	Çözünebilir Ftalosiyaninler	21
1.9.4.	Asimetrik Ftalosiyaninler	22
1.9.5.	Polimer Ftalosiyaninler	23
1.9.6.	Naftaftalosiyaninler	24
1.10.	Ftalosiyaninlerin Reaksiyonları.....	25
1.10.1.	Substituentlerle Olan Reaksiyonları.....	25
1.10.2.	Merkezi Metal Atomunun Oksidasyonu ile Olan Reaksiyonlar	25
1.10.3.	Katalitik Reaksiyonlar	26
1.10.4.	Polimerik Reaksiyonlar	26
1.11.	Ftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri.....	27
1.11.1.	UV-Vis Spektroskopisi	28
1.11.2.	NMR Spektroskopisi	28
1.12.	Ftalosiyaninlerin Elektronik Özellikleri.....	28
1.13.	Sıvı Kristal Ftalosiyaninler.....	30
1.14.	Makrosiklik Substitue Grup İçeren Ftalosiyaninler ve Son Gelişmeler.....	32
1.15.	Elektrokimyasal Teknikler ve Voltametri	35
1.16.	Voltametik Metotlar	35
1.17.	Potansiyel Tarama Teknikleri ve Dönüşümlü Voltametri (CV)	37
1.18.	Tersinir Reaksiyonlar	38
1.19.	Tersinmez Reaksiyonlar	41
1.20.	Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP).....	44
2.	Yapılan Çalışmalar	45
2.1.	Kullanılan Aletler	45
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	45
2.3.	Başlangıç Maddesinin Sentezi	45
2.3.1.	2-(feniltiyo)etanol (3) Sentezi	45
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi	46
2.4.1.	4-[2-(feniltiyo)etoksi]ftalonitril (4) Sentezi	46
2.4.2.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanin (6) Sentezi	47
2.4.3.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Nikel (II) Ftalosiyanin (7) Sentezi.....	48
2.4.4.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Bakır (I) Ftalosiyanin (8) Sentezi.....	49
2.4.5.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Çinko (II) Ftalosiyanin (9) Sentezi.....	50

2.4.6.	Dinitril Türevi (5) Üzerinden Kobalt (II) Ftalosiyenin (10) Sentezi.....	51
2.5.	Elektrokimyasal Ölçme Sistemi	53
2.5.1.	Deneysel Parametreler.....	53
2.6.	Kullanılan Çözeltiler	53
2.6.1.	Destek Elektrolit Stok Çözeltisi	53
2.6.2.	Kullanılan Ftalosiyanonin Türevlerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması.....	54
2.6.3.	Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	54
3.	BULGULAR	55
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	57
5.	ÖNERİLER	62
6.	KAYNAKLAR	63
7.	EKLER	70
	ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Bu çalışmada, literatürde kayıtlı olmayan yeni bir tip ftalosiyanın bileşiği ve bu yeni bileşiğin kompleksleri sentezlendi. Merkaptofenol (1) ile 2-bromoetanol (2) ün reaksiyonu sonucu 2-(feniltiyo)etanol (3) bileşiğin elde edildi. 2-(feniltiyo)etanol (3) ile 4-nitroftalonitrilin (4) reaksiyonu sonucu 4-[2-(feniltiyo)etoksi]ftalonitril (5) bileşiği elde edildi. Bu bileşiğin 2-(dimetilamino)etanol ile reaksiyonu sonucu da metallsiz ftalosiyanın (6) elde edilmiştir. Daha sonra (5) bileşiğinin 2-(dimetilamino)etanol içerisinde Ni, Cu, Zn ve Co tuzları ile ayrı ayrı reaksiyonu sonucu metalli ftalosiyanınlar (7), (8), (9), (10) sentezlenmiştir. Ardından (6), (9), (10) bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri siklik voltametre (CV) ve diferansiyel puls voltametre (DPV) yöntemleri ile incelenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR, ve MS spektral verileri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalonitril, Metal ftalosiyanın, Metallsiz ftalosiyanın, Siklik voltametre, Diferansiyel puls voltametre.

SUMMARY

The Synthesis, Characterization and Investigation of Electrochemical Properties of A New Type Soluble Phthalocyanine

In this work, A new type soluble phthalocyanine and its complexes not recording in literature were synthesized. 2-(phenylthio)ethanol (3) was prepared by the reaction of mercaptophenol (1) with 2-bromoethanol (2). 4-[2-(phenylthio)ethoxy]phthalonitrile (5) was prepared by the reaction of 2-(phenylthio)ethanol (3) with 4-nitrophthalonitrile (4). The metal free phthalocyanine was synthesized from compound (5) in dimethylaminoethanol. Metallophthalocyanines (7), (8), (9), (10) were synthesized by the reaction of compound (5) in dimethylaminoethanol with Ni, Cu, Zn, Co salts, respectively. Then, electrochemical properties of (6), (9), (10) were investigated by using cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry techniques. The structures of the synthesized compounds were identified by using IR, $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$, and MS spectrometers.

Key words: Phthalonitrile, Metallophthalocyanines, Metal free phthalocyanine, Cyclic voltammetry, Diferantial pulse voltammetry.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. N,S,O Donör Atomu İçeren Makrosiklik Bileşikler.....	3
Şekil 2. İlk Sentezlenen Taç Eter Dibenzo-18-taç-6' nın Sentez Reaksiyonu	4
Şekil 3. Metalsiz ve Metal Ftalosiyanın Örnekleri	6
Şekil 4. Ftalik Asit türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi	7
Şekil 5. Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi	8
Şekil 6. Ftalimid Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi	8
Şekil 7. 2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi.....	9
Şekil 8. Ftalonitril Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi.....	10
Şekil 9. Subftalosiyanınler üzerinden Ftalosiyanın Sentezi	11
Şekil 10. Süperftalosiyanınler Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi	11
Şekil 11. 1,3-Diiminoizoidol Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi	12
Şekil 12. 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi.....	13
Şekil 13. 1-İmino-3-metiltiy-izoidolin Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi	14
Şekil 14. Kristal Yapıdaki Ftalosiyanınlerin α - ve β - formları Örnekleri	15
Şekil 15. PcH_2 'nin Dodekan Çözeltisinde Konsantrasyona Bağlı Uv-vis Spektrumu	17
Şekil 16. Metalsiz Ftalosiyanınin kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (-) 50 °C' de elektronik absorpsiyon spektrumu	18
Şekil 17. Bir subftalosiyanın örneği	19
Şekil 18. Süperftalosiyanın sentez reaksiyonu	20
Şekil 19. Çözünebilir ftalosiyanın örnekleri.....	22
Şekil 20. Asimetrik ftalosiyanın sentez reaksiyonu.....	23
Şekil 21. Ftalosiyanınlerin substituentlerle olan reaksiyonu	25
Şekil 22. Ftalosiyanınlerin merkezi metal atomu ile olan reaksiyonları	26
Şekil 23. Ftalosiyanınlerin polimerik reaksiyonları	27
Şekil 24. Ftalosiyanınlerin ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler	29
Şekil 25. Sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanın örnekleri.....	30
Şekil 26. Taç eter substitue ftalosiyanınin mezofazı için önerilen yapının şematik gösterimi	31
Şekil 27. Taç eter substitue ftalosiyanınler.....	32

Şekil 28. Azataç halkası içeren ftalosiyanimler.....	33
Şekil 29. Azot-oksijen karışık donörlü makrosiklik halka içeren substitute ftalosiyanimler	34
Şekil 30. 20 üyeli azot-oksijen karışık donörlü makrosiklik halka içeren substitute ftalosiyanimler	34
Şekil 31. Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değışmesi.....	37
Şekil 32. LSV ve CV de akımın potansiyel tarama hızı ile değışmesi	38
Şekil 33. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi	40
Şekil 34. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramında tarama hızı ile potansiyelin değışimi.....	42
Şekil 35. Diferansiyel puls polarografisinde potansiyelin zamanla değışimi.....	44
Şekil 36. (3) Bileşğinin elde edilış reaksiyonu	46
Şekil 37. (5) Bileşğinin elde edilış reaksiyonu	47
Şekil 38. (6) Bileşğinin elde edilış reaksiyonu	48
Şekil 39. (7) Bileşğinin elde edilış reaksiyonu	49
Şekil 40. (8) Bileşğinin elde edilış reaksiyonu	50
Şekil 41. (9) Bileşğinin elde edilış reaksiyonu	51
Şekil 42. (10) Bileşğinin elde edilış reaksiyonu	52

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri.....	55
Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹ H-NMR spektral değerleri.....	55
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹³ C NMR spektral değerleri.....	56
Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri.....	56
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, NaCl disk cm ⁻¹).....	56

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
CDCl ₃	: Dötero kloroform
CV	: Siklik Voltametre
D	: Difüzyon katsayısı, (cm ² /s)
DCM	: Diklorometan
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DPV	: Diferansiyel Puls Voltametresi
e.n	: Erime Noktası
EtOH	: Etanol
g	: Gram
GC	: Karbon elektrot
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
IR	: Infrared Spektroskopisi
KBr	: Potasyum bromür
M	: Molarite
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
MPc	: Metal Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
NPc	: Naftaftalosiyenin
R	: Alkil
SubPc	: Subftalosiyenin
SüperPc	: Süper ftalosiyenin
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TBATFB	: Tetrabutilamonyumtetrafloroborat
v	: Tarama hızı, (V/s)
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
°C	: Santigrad derece

C_o^∞	: 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

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon kimyası ve koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki ilk çalışmalar Danimarkalı kimyager S. M. Jorgensen (1837-1914) ve İsviçreli bilim adamı Alfred Werner (1866-1919) tarafından gerçekleştirilmiştir. Werner' in koordinasyon teorisi üzerindeki çalışmaları kendisine 1913 yılında Nobel Ödülünü kazandırmıştır [1].

Koordinasyon kimyası 70-80 yıldan beri hızlı bir gelişme temposu içine girmiştir. Bu bilim dalının zamanımızdaki gelişme, hızı organik kimyanın gelişme hızıyla karşılaştırılabilir duruma gelmiştir [2].

Klasik anlamda, bir metal katyonunun organik veya inorganik moleküllerle verdiği katılma ürünlerine koordinasyon bileşiği denir. Bu bileşiklerde katyona (merkez atoma) bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Ligandlar iki veya daha fazla donör atomu içerdiğinde, merkez atoma bağlanarak bir veya daha fazla halkalı bileşikler oluşturur. Oluşan bu halkalı bileşiklere şelat kompleksleri, bu tür ligandlara ise şelat oluşturuşu ligand denir [2].

Elde edilen kayıtlara göre sentezlenen ilk koordinasyon bileşiği, Prusya mavisidir. Bu madde ressam boyası yapmakla ün salmış Diesbach tarafından 18. asır başlarında elde edilmiştir. Bu bileşik elde edildiği zaman henüz koordinasyon kimyasının adı bile bilinmemekteydi. O günlerde kimyaya Valans Teorisi hakimdi ve bu teoriye göre katyonlar, ancak valans sayısı kadar bağ yapabilirlerdi. Bu düşünce koordinasyon kimyası için son derece sakıncalı olmuş ve onun gelişmesini uzun yıllar engellemiştir. Fakat aynı teori organik kimyanın gelişmesine çok yardımcı olmuştur [2].

Bilinen en eski amin-metal kompleksi Magnus tarafından 1828' de elde edilen yeşil renkli $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ kompleksidir. Böylece bileşiklere Magnus tuzları adı verilmiştir [2].

Danimarkalı bilim adamı S. M. Jorgensen koordinasyon bileşiklerinin yapısı ile ilgili ilk açıklamayı yapmıştır. $CoCl_3$ ve NH_3 ile meydana gelen bileşiklerin yapısını incelemiştir. Bu modele göre doğrudan doğruya kobalta bağlı olan klorlar sulu ortama geçmeyen, amonyağa bağlı olan klorlar ise, sulu ortama geçen klorlardı. Fakat aynı yaklaşım için Iridyumun komplekslerini denediğinde, beklediği sayıda klor iyonunun sulu

ortama geçmediğini görmüştür. Böylece Jorgensen ortaya attığı modelin doğru olmadığını kendi göstermiştir [3].

Koordinasyon kimyası alanındaki ilk başarılı yaklaşım bilim adamı Alfred Werner' den gelmiştir. Werner 1893 de adıyla anılan bir teori ortaya atmıştır. O dönemki bilim adamları 20 yıla yakın bir süre bu teoriyle ilgilenmediler. Ancak Werner 1911 de teorisini bir kısmının gereği olan bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerlerinin varlığını da gösterince bilim adamları bu alana ilgi duymaya başladılar. Wernerin teorisine göre koordinasyon bileşiklerinde esas valans ve yardımcı valans olmak üzere 2 tür valans vardır. Esas valans koordinasyon bileşiğindeki merkez atomun oksidasyon sayısı, yardımcı valans ise merkez atomun koordinasyon sayısıdır. Ayrıca Werner bu teorisıyla koordinasyon bileşiklerinin stereo kimyasını ile de ilgilenmiştir. Bu teorisini daha da ileriye götürerek altı koordinasyonlu komplekslerde merkez atomun çevresinde ligandların oktahedral geometride düzenlendiğini göstermiştir. Zaman içerisinde koordinasyon bileşiklerinin yapılarını ve bağ özelliklerini açıklamada birçok teori ortaya sürülmüştür. Ortaya çıkan her teori zaman içerisinde yetersizliğinden dolayı bir yenisinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur [2]. Valens Bağ Teorisinden sonra sırasıyla, merkez atom ve ligand etkileşimini elektrostatik etkileşime dayandırarak açıklayan Kristal Alan Teori, bütün bileşiklerin moleküler yapıda olduğu ve merkez atom ile ligandlar arasındaki bağların orbital bindirmesi sonucu olduğu kabulünü yapan Moleküler Orbital Teori ve son olarakta Ligand Alan Teoridir. Bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında Moleküler Orbital Teori ve Ligand Alan Teori sıklıkla kullanılmaktadır [3].

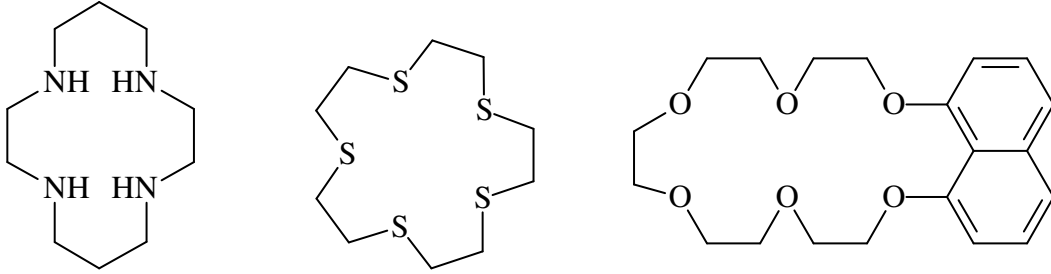
Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin kullanım alanları oldukça geniştir. Özellikle hayatın devamı için gerekli olan kandaki hemoglobinin yapısında bulunan hemin prostetik grubu ve bitkilerde fotosentez olayını gerçekleştiren yeşil pigment klorofil maddesi de koordinasyon bileşiklerine örnektir [4]. Bu tür koordinasyon bileşikleri ftalosiyaninler olarak adlandırılmıştır. "Ftalosiyanin" sözcüğü yunanca "kaya yağı" anlamına gelen nafta ve "koyu mavi" anlamına gelen "siyanin" kelimelerinden türetilmiştir. Ftalosiyaninler porfirin makro halkası gibi düzlemsel, 18 π elektronuna sahip oldukları için aromatik özellik göstermeleri bu komplekslerin oldukça geniş alanda kullanılmalarına sebep olmuştur [62].

Koordinasyon bileşikleri boyar madde olarak, otooksidasyon kataliz, polimerizasyonda, analitik reaktifler olarak, su geçirmez ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayinde, metal ekstraksiyonunda ve daha birçok alanda kullanılmaktadır.

Özellikle Ti^+ , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} gibi çok zehirli ağır metal katyonların sebep olduğu çevre kirliliğinin önlenmesinde koordinasyon bileşikleri önemli rol oynar [4].

1.2. Makrosiklik Bileşikler

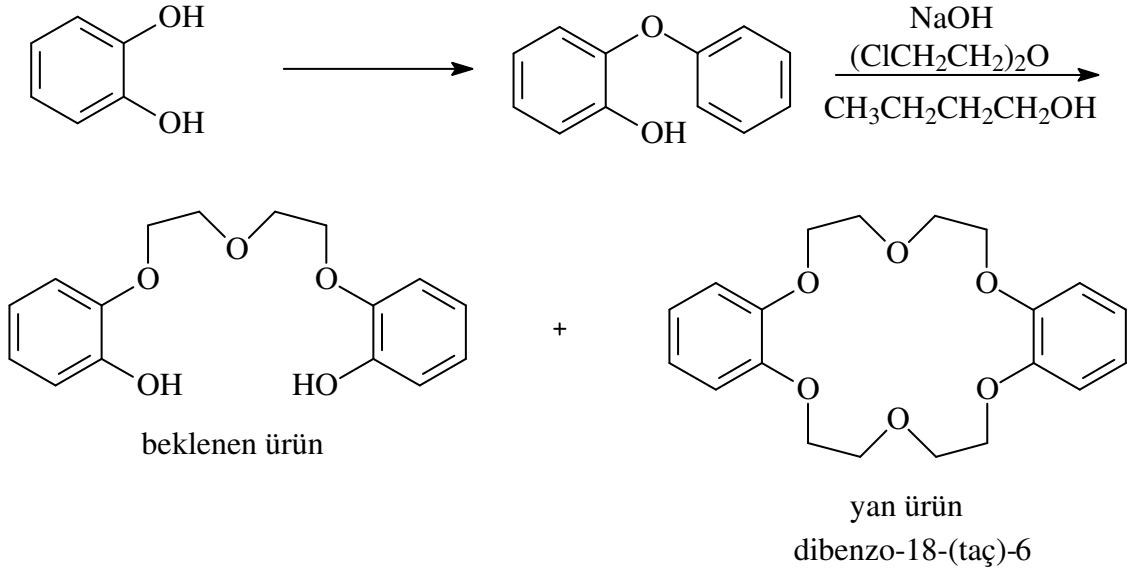
Makrosiklikler ortaklanmış yada siklik bir iskelete bağlanmış donör atomları içeren çok dişli ligandlardır. En az 9 atomdan oluşan ve bunların en az 3 ü donör karakterli olan halka sistemlerine makrosiklik bileşikler denir. Makrosiklik halkada bulunan donör atomları oksijen, azot, kükürt olduğu gibi fosfor, arsenik, silisyumda olabilir [5].



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

Makrosiklik bileşiklerin yapıları hidrofilik ve hidrofobik kısımdan oluşmaktadır. Hidrofilik kısım siklik yapının iç oyuk kısmı, hidrofobik kısım ise halkanın dış kısmıdır. Ftalosiyeninler, kriptandlar, rotaksenler, kaliksarenler, porfirazinler, podandlar, polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşikler sınıfında yer alır [6].

Polieterler sınıfından taç eterlerin (makromonosiklik polieterler) sentezi oldukça ilginçtir. USA' da bir şirkette kimyager olarak çalışan Charles Pederson, yaptığı bir çalışma sırasında tesadüfi bir şekilde taç eterleri bulmuş ve yapısını aydınlatmıştır. Pederson katekolün monotetrahidropranil kompleksini hazırladı. Sonra bu bileşiği NaOH ile dikloroeterler ve bütanol ile muamelesi sonucunda istenilen ürünü, bunun yanı sıra dibenzo-18 -taç- 6 bileşiğini elde etti.



Şekil 2. İlk sentezlenen taç eter dibenzo-18-taç-6' nın sentez reaksiyonu

Pederson yan ürün olarak elde ettiği bu bileşiklerin yapısını aydınlattıktan sonra, bu bileşiklerin moleküler modellerini bir kral tacına benzetti ve isimlerini "taç eterler" olarak tanımladı [7].

Alkali, toprak alkali ve geçiş metal kompleksleri ile makrosiklik bileşikler "konak-konuk etkileşimi" yaparlar. Makrosiklik bileşik bir konak, metal iyonu ise konuk olarak davranır. Metal iyonu ile makrosiklik bileşiğin etkileşimi sert-sert, yumuşak-yumuşak etkileşimdir. Bu etkileşimi ve oluşan yeni bileşiğin yapısal özelliklerini inceleyen bilim dalına da "konak-konuk kimyası" denir. Cram ve çalışma arkadaşları tarafından konak-konuk arasındaki etkileşimleri açıklamışlardır. Bu etkileşimler hidrojen bağı, van der Waals çekim kuvvetleri, π -asit ile π -baz etkileşimleri, iyon paylaşımı ve çözücüyle yeniden organizasyon şeklinde özetlenebilir [8].

Konak-konuk etkileşimi sonucu meydana gelen kompleksin kararlılığı makrosiklik ligandın kavite büyüklüğüne, makrosiklinin içerdiği donör atomların cinsine ve sayısına, sterik engellemelere, bağlanacak iyonun yüküne ve büyüklüğüne bağlıdır. Söz konusu olan sertlik kavramı asitler ve bazlar için elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan yani polarlaşabilirliği düşük olan atom veya iyon olarak tanımlanmaktadır. Yumuşaklık ise elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan yani polarlaşabilirliği yüksek olan atom, iyon veya moleküldür [8].

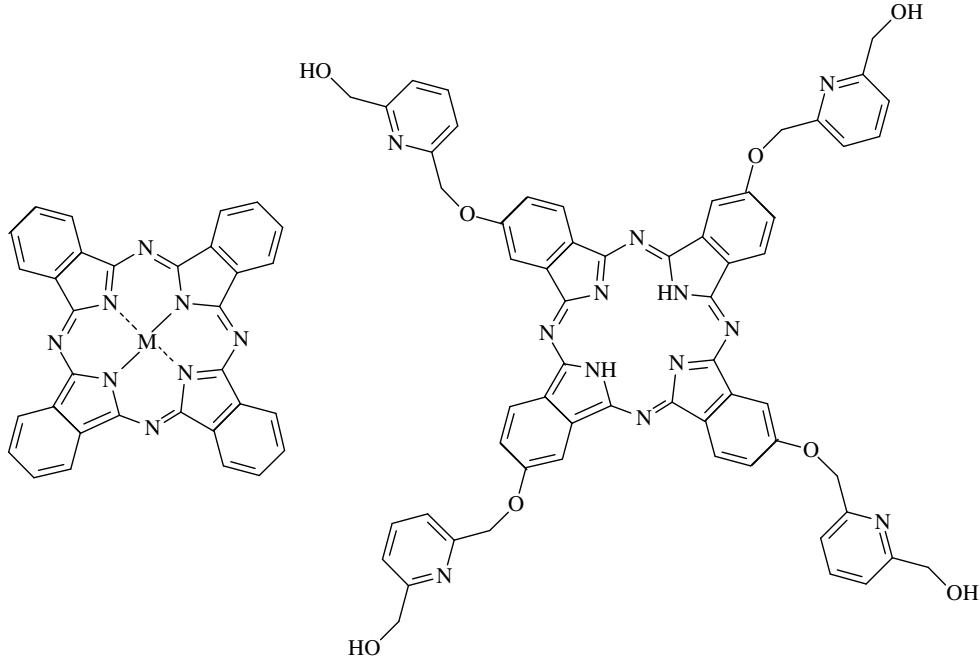
Katyonlar, makrosiklik bileşiklerin oluşumu esnasında reaksiyon verimini büyük ölçüde etkiler. Reaksiyon gerçekleşirken metal atom veya iyonu düz zincirli bileşiğe bağlanarak kompleks oluşturur ve tıpkı bir şablon gibi davranarak reaksiyonun ikinci kademesinde halkanın kapanmasını sağlar. Bu etkiye "template etki" denir [9,10].

1.3. Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından, yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asetik anhidritten o- cyanobenzenamid üretimi sırasında yan ürün olarak bulunmuş sentetik bir makrosiklidir. Ftalosiyanim bakır kompleksi (Cu-Pc) 1927 yılında o-bromobenzen ve bakır siyanürün piridindeki reaksiyonu ile Diesbach ve Van Der Weid tarafından elde edilmiştir. Aynı zamanda bu bileşiğin istisnai kararlılığını da gözlemlediler.

Metalsiz ve metalli ftalosiyanimlerin yapılarını 1929' dan beri uzun süre araştırmalarından sonra 1934 yılında Linstead ve çalışma arkadaşları aydınlattılar. Ardından Robertson ise sonuçları X-ışınları difraksiyon analizleri ile desteklemiştir. O zamandan beri, neredeyse periyodik tablodaki bütün metal iyonlarıyla, metal-ftalosiyanimler hazırlanmıştır.

Ftalosiyanim halkası 18π elektronu içeren ve bu elektronların bütün halka üzerine delokalize olmaları kararlı bir halka meydana getirir. Bu yüzden koordinasyon bileşikleri içerisinde renkliliği metal-ligand arasında yük aktarımından kaynaklandığı düşünüldüğünde metalsiz ftalosiyanimlerin renkli olması merkez halkayı daha da önemli duruma getirir. Ftalosiyanimlerin yapısındaki halka ve halkaya konjuge olmuş 18π elektronu aromatik bulutundan dolayı yüksek termal, kimyasal kararlılığa ve çok iyi fotoelektrik özelliğe sahip olmasının sebebidir.



Şekil 3. Metallsiz ve metal ftalosiyanin örnekleri

Monomerik ftalosiyaninler UV-Vis spektrumunda karakteristik absorpsiyon piki verirler. Bu pikler Soret bandı ve Q-bandıdır. Soret bandı 350 nm civarında, Q-bandı ise 700 nm civarında dar, şiddetli ve hemen hemen aynı yükseklikte olan iki absorpsiyon pikidir [11,12,13].

1.4. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

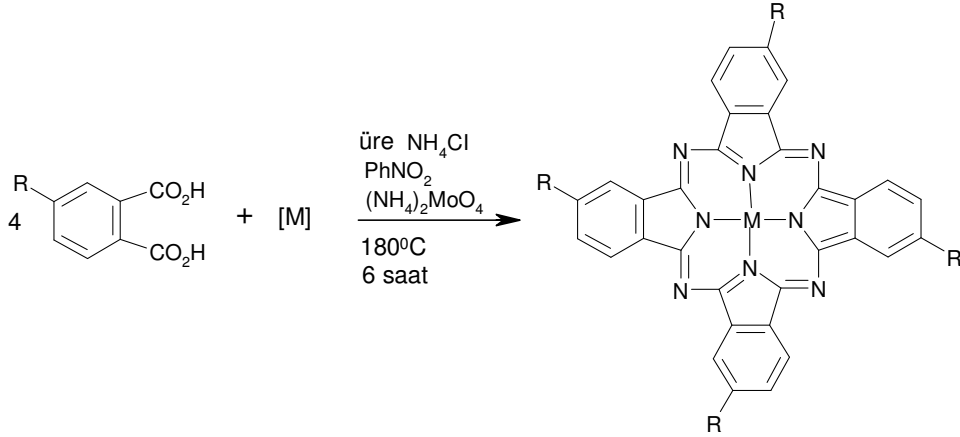
Ftalosiyaninler ilk sentezlendikleri yıllarda sadece boyar madde olarak kullanılmalarına rağmen, son yıllarda endüstrinin birçok kolunda ve özellikle tıbbi alanda oldukça geniş kullanım alanları bulmuştur.

Ftalosiyaninler enerji üretiminde ve fotovoltaik pil üretiminde, optik bilgisayar okuyucu ve yazıcıları ile bilgi depolama sistemleri içeren uygulamalarda, kanser tedavisinde ve diğer medikal uygulamalarda fotodinamik araç olarak, elektronik görüntüleyici türlerinde, sıvı kristal ekran olarak, fuel-oil (O_2 ve H_2 ile çalışan ve elektrik akımı üreten bir cihaz) uygulamalarında elektro katalizör olarak, sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında ve lazer boyalarında, doğada atık kükürdü kontrol katalizörlerinde, kimyasal algılayıcılarda uyarılmaya hassas elementlerin kullanılmasında ve moleküler metaller ile iletken polimerlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [13, 14, 15,16,17].

1.5. Ftalosiyeninlerin Eldesi

1.5.1. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden

4-Substitue ftalik asit türevi, kobalt(II)sülfat heptahidrat, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat (VI) nitrobenzen içerisinde 180 °C' de 6 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra ham ürün süzülür ve nitrobenzen tamamen uzaklaşınca kadar metanol ile yıkanır. Geriye kalan katı kısım NaCl ile doyurulmuş 1 M HCl çözeltisine ilave edilir ve kısa süre ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulur ve süzülür. Katı kısım 0.1 M NaOH çözeltisinde 80 °C' de çözülür ve süzülür. Çözeltiye NaCl ilave edilerek 80 °C' de amonyak çıkışı tamamlanincaya kadar ısıtılır. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak saflaştırılır. Benzer şekilde diğer metaloftalosiyeninler de sentezlenebilir [18, 19]. Reaksiyon Şekil 4 de gösterilmiştir.

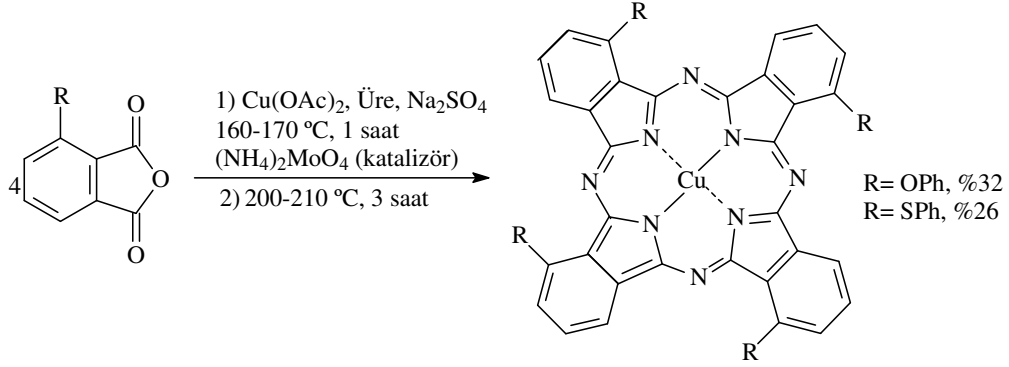


Şekil 4. Ftalik asit türevleri üzerinden ftalosiyenin sentezi

1.5.2. Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden

NH₄MoO₄ veya NH₄VO₃' ün ortamda katalizör olarak bulunmasıyla 3-substitue ftalik anhidrid, üre, sodyum sülfat ve bakır(II) asetat önce 160-170 °C' de triklorobenzen içerisinde 1 saat daha sonra 200-210 °C' de 3 saat ısıtılır. Daha sonra soğutulup süzülür. Metanol ile yıkanır. 80 °C' de % 3' lük HNO₃ ile muamele edilerek saflaştırılır. Bunu takliden sırasıyla seyreltik HCl ve NaOH ile ağırlığı değişmeyinceye kadar kaynatılır.

Konsantre H_2SO_4 ile muamele edildikten sonra oluşan kompleks su ile çöktürülür. Oluşan ürün yapısal izomerlerinin karışımı halindedir [20]. Reaksiyon denklemi Şekil 5 de verilmiştir.

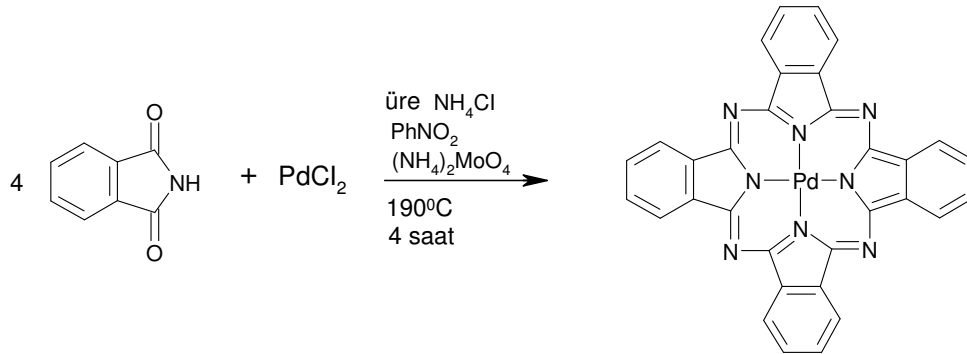


Şekil 5. Ftalik anhidrid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.5.3. Ftalimid Türevleri Üzerinden

(NH_4) $_2$ MoO $_4$ katalizörlüğünde, ftalimid, üre ve PdCl $_2$ (1:4:14 mol oranlarında) PhNO $_2$ içerisinde 4 saat reflaks edilir. Reaksiyon sonunda elde edilen bileşik sırası ile propan-2-ol, %2-3' lük NaOH çözeltisi ve %2-3' lük HCl çözeltisi ile yıkanır. Elde edilen PdPc konsantre sülfirik asitten 4 kez kristallendirilerek saflaştırılır.

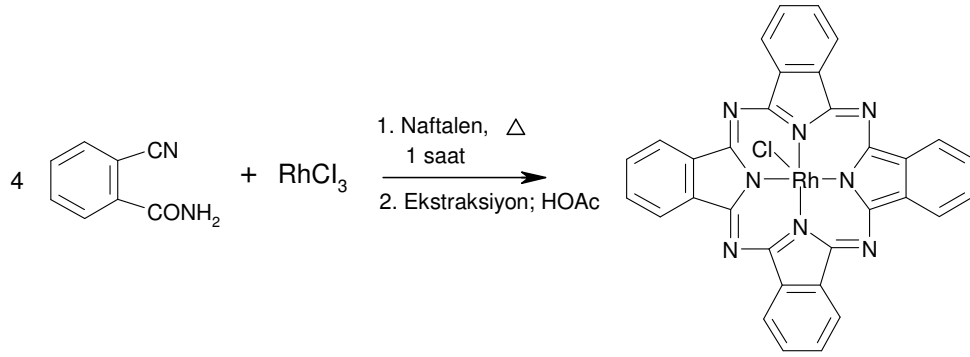
Bu yöntem pek tercih edilen bir yöntem değildir. Yapılarında bulunan oksijen yüksek sıcaklıklarda çeşitli metaller ile metal-oksijen bağının oluşmasına sebebiyet verebilir [21]. Reaksiyon denklemi Şekil 6 da verilmiştir.



Şekil 6. Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.5.4. 2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden

2-Siyanobenzamid ve farklı metal tuzları ($MCl_n = RuCl_3 \cdot 3H_2O$, $OsCl_3 \cdot H_2O$, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, $SiCl_4$ ve $RhCl_3$) kullanılarak, çeşitli metalofthalosiyaninler sentezlenmiştir. Naftalen, $RhCl_3$ ve 2-siyanobenzamid karışım 1 saat reflaks edilir. Elde edilen mavi renkli katı glasiyel asetik asit ile renksiz bir çözelti oluşturuncaya kadar soksilet cihazında ekstraksiyon edilir. Asetik asit fazlası $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 12 saat kurutulur [22]. Reaksiyon denklemi Şekil 7 de verilmiştir.

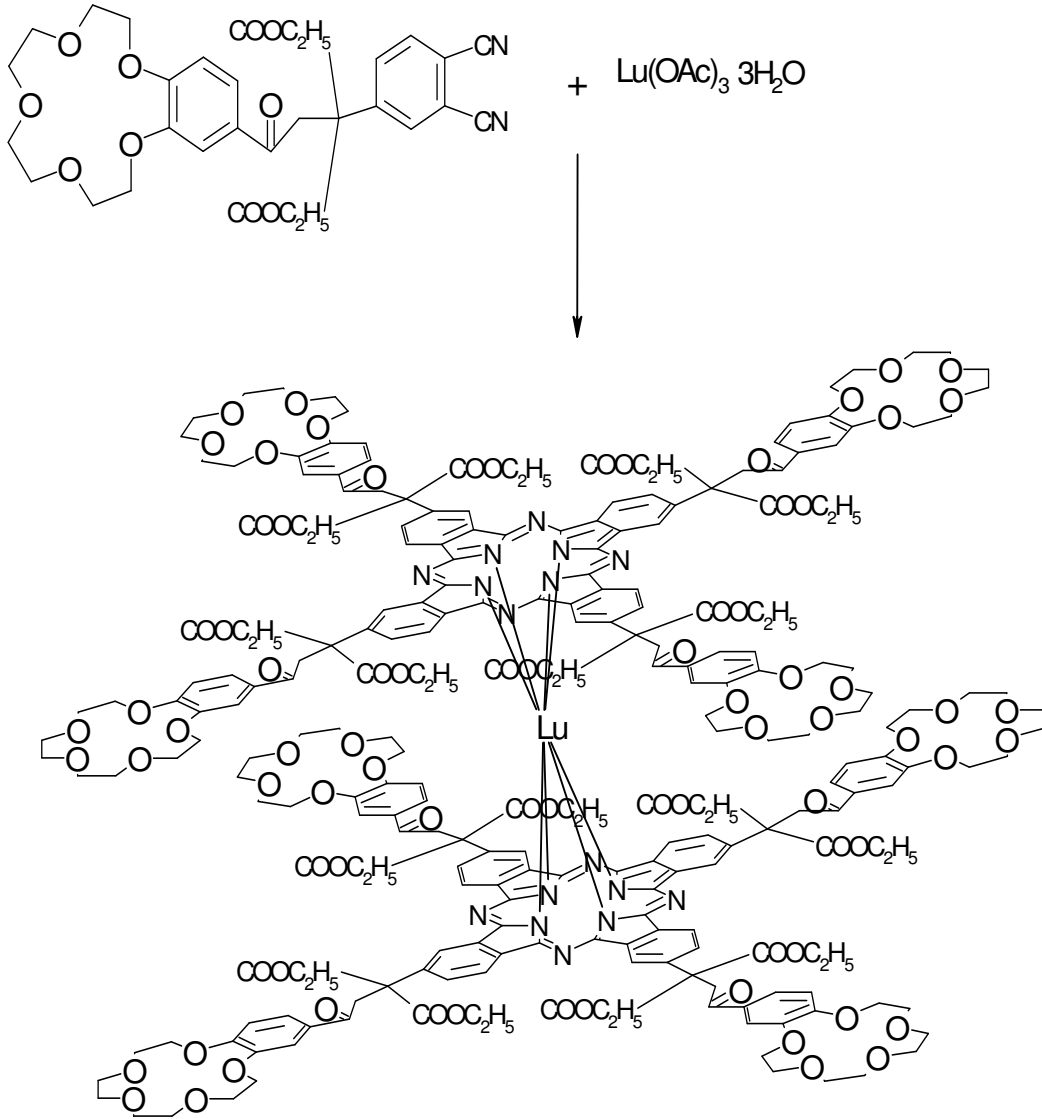


Şekil 7. 2-Siyanobenzamid türevleri üzerinden ftalosiyanin sentezi

1.5.5. Ftalonitril Türevleri Üzerinden

Bu yöntemde, dinitril türevi, $Lu(OAc)_3 \cdot 3H_2O$, DBU ve n-hekzanol azot gazı atmosferinde $170\text{-}175\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat süre ile reaksiyona sokulur. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra yeşil iki-katlı lutenyum ftalosiyanin elde edilir [23].

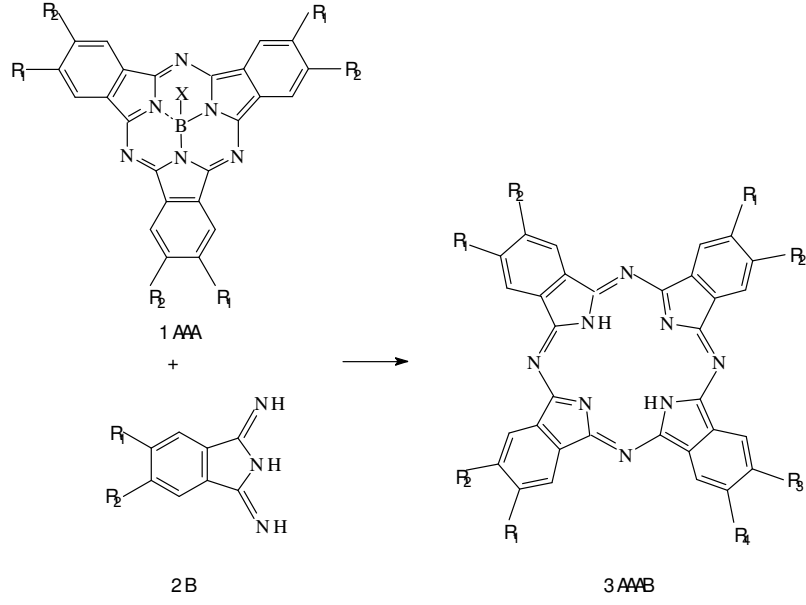
Bu tip reaksiyonlar çözücü kullanılmaksızın ftalonitrilin erime noktasında gerçekleştirilir [24]. Bazende 1-kloronaftalen ve kinolin (bazikliğinden dolayı) gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler de kullanılabilir [25]. Reaksiyon denklemi Şekil 8 de verilmiştir.



Şekil 8. Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.5.6. Halka Büyümesi ile Subftalosiyanınlar Üzerinden

Kloroboron 2,3,9,10,17-hegza (hegzasülfonil) subftalosiyanın (AAA,R¹=R²=SC₆H₁₃), izoindolindiimin (2B, R³=R⁴=H), susuz 1-kloronaftalen ve susuz DMSO' dan oluşan bir karışım, argon atmosferinde 80 °C' de 4 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, karışım etanol ile yıkanır ve yarı katı madde ayrılır. Elde edilen katı, etanol ile ısıtılır ve safsızlıklarını uzaklaştırmak için santrifüjlenir. Ele geçirilen gri renkli ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır [26]. Reaksiyon denklemi Şekil 9 da verilmiştir.

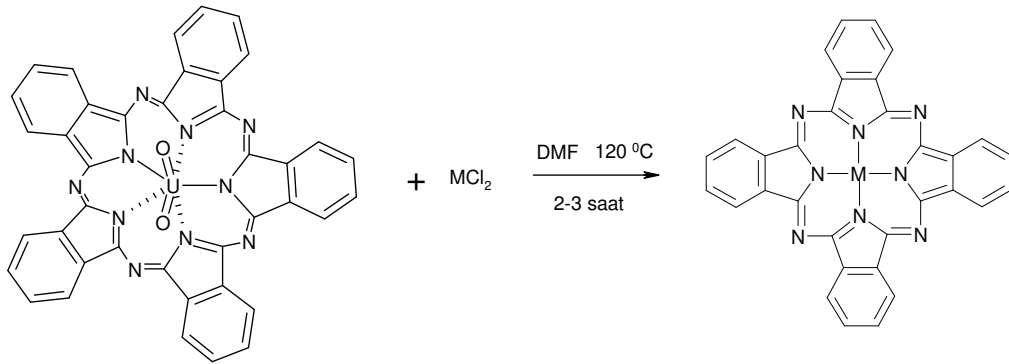


Şekil 9. Subftalosiyanın üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.5.7. Halka Büzülmesi ile Süperftalosiyanınlar Üzerinden

Beş üyeli bir süperftalosiyanın makrosikliği, asit ya da diğer metal iyonları varlığında, metal ftalosiyanınlar ya da metalsiz ftalosiyanınları oluşturmak üzere büzülür.

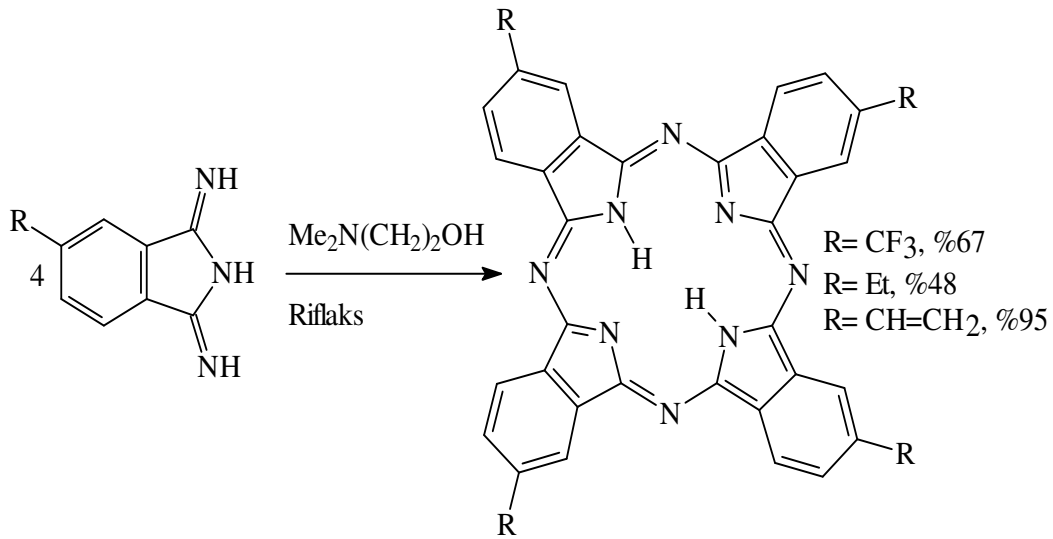
Susuz MCl_2 ($CuCl_2$ ve $SnCl_2$) kuru DMF de çözünür ve üzerine dioksouranyum (VI) süperftalosiyanın ilave edilir. Sonra bu karışım azot atmosferinde $120\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 3 saat ısıtılır. Bu süre sonunda çözücü vakumda uzaklaştırılır ve ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkanır. Toz halindeki kristal vakumda kurutulur [27]. Reaksiyon denklemi Şekil 10 da verilmiştir.



Şekil 10. Süperftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.5.8. 1,3-Diiminoizoidol Türevleri Üzerinden

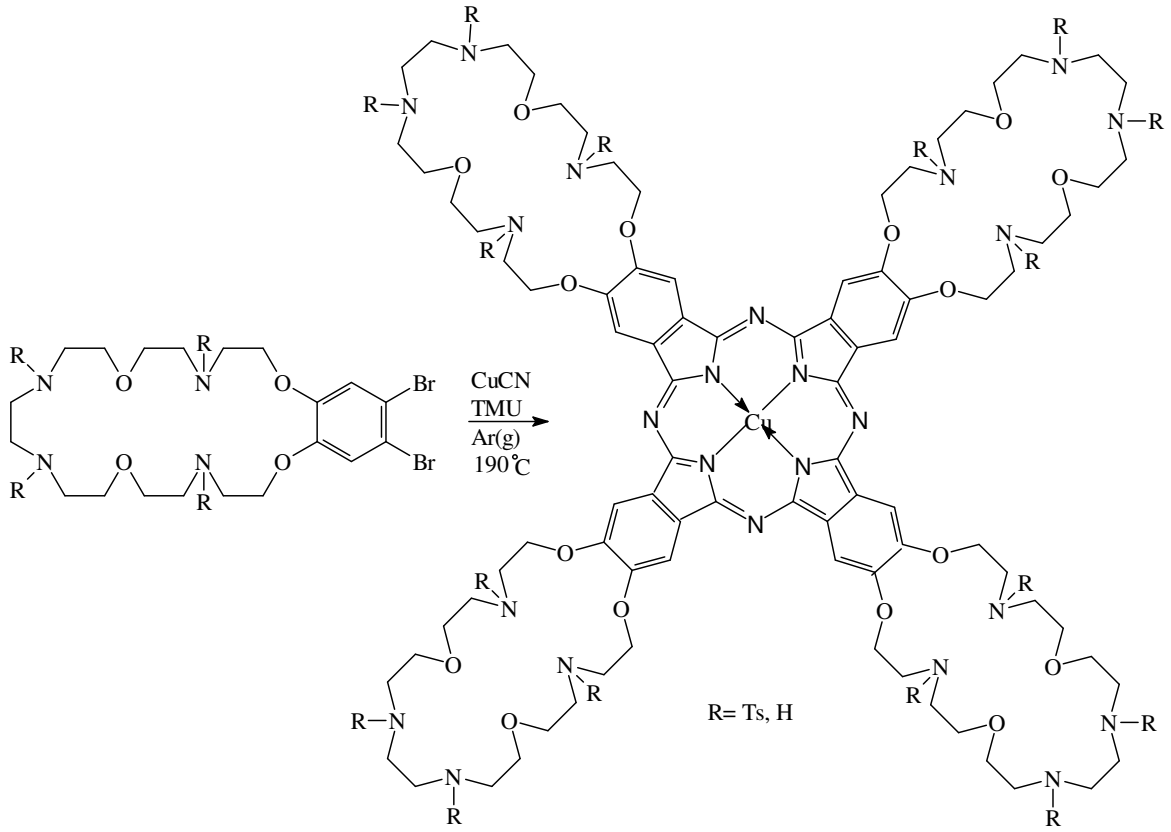
5-Substitue diiminoizoidol ve dimetilaminoetanol argon atmosferi altında 7 saat reflaks edildi. Soğutulduktan sonra su ile seyreltilir ve süzülür. Kalıntı metanol ile renksiz oluncaya kadar yıkanır. Toz halindeki gece mavisi renkli katı 110 °C' de 1 saat kurutulur [28]. Reaksiyon verimi Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 11. 1,3-Diiminoizoidol türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

1.5.9. 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden

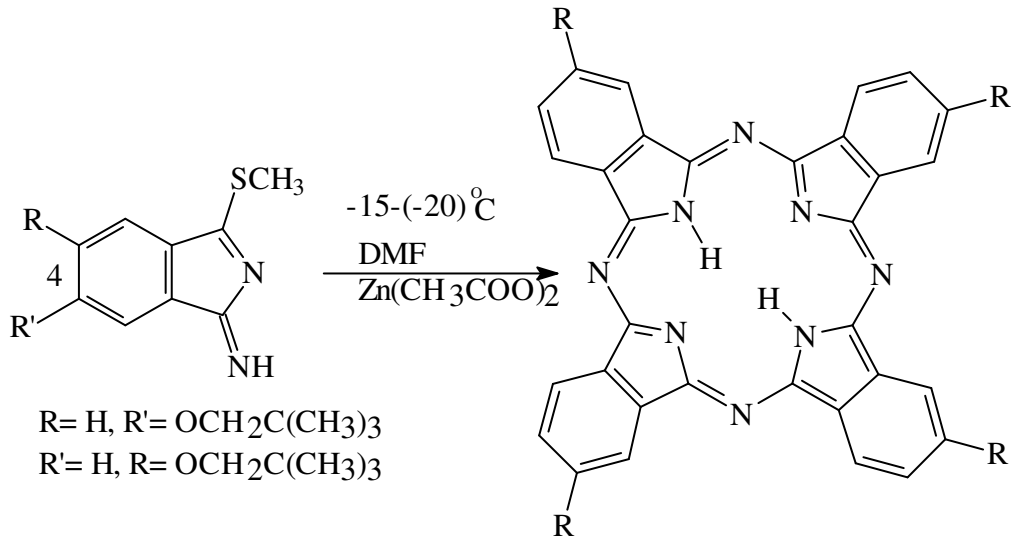
CuCN ve kuru tetrametilüre, dibromobenzen türevi ile argon atmosferi altında 190 °C' de 8 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra etanol ile seyreltilir ve süzülür. Katı kısım önce etilalkol sonra NaCN çözeltisi ile birkaç kez kaynatılır. Böylece reaksiyona girmeyen reaktandlar uzaklaştırılır. Son olarak kolon kromatografisi ile saflaştırılarak yeşil renkli ürün elde edilir [29]. Reaksiyon denklemi Şekil 12 de verilmiştir.



Şekil 12. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyenin sentezi

1.5. 10. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyenin Sentezi

Son yıllarda ftalosiyeninlerin $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar inen düşük sıcaklıklarda sentezlenebileceği ortaya çıkmıştır. 1-İmino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizoindolin veya 1-imino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizoindolin' in $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ' de oda sıcaklığında kondenzasyonundan 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyenin, %5-18' lik bir verimle elde edilir. Bu ürün, izomerlerin karışımından oluşur. Bu reaksiyon çinko asetat eşliğinde (-15) - $(-20)\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de gerçekleşirse, %5-11 verimle tek izomer halinde 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyeninato Zn(II) elde edilir [30]. Reaksiyon denklemi Şekil 13 de verilmiştir.

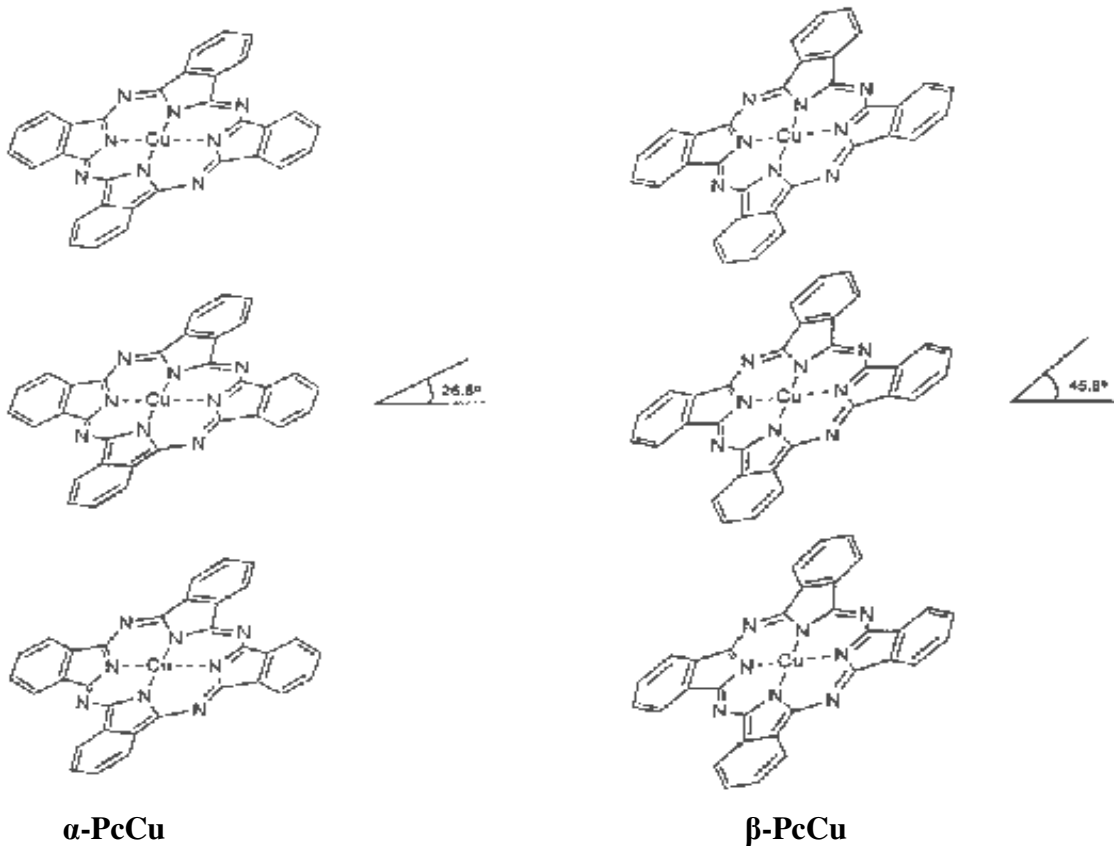


Şekil 13. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin üzerinden ftalosiyanin sentezi

1.6. Ftalosiyaninlerin Kristal Yapıları

Ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bu yüzden sanayinin bir çok kolunda katı halde kullanılmaktadır. Bu özellik araştırmacıları ftalosiyaninlerin yapısını incelemeye doğru yönlendirmiştir. Kimyasal bir bileşiğin birden fazla kristal düzende bulunmasına polimorfizm denir. Katı halde metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin en az 10 poliformik yapısı vardır. Bu yapılardan en önemlileri α , β ve χ formlarıdır. Ftalosiyaninlerin katı halde kolonlardaki moleküler istiflenmelerinden dolayı her bir formda ftalosiyanin halkası düzleminin normali ile kolon eksenini arasında farklı açılar bulunmaktadır. Örneğin bakır(II) ftalosiyanininin α -formunda halka düzleminin normali ile kolon eksenini arasındaki açı 26° iken β -formunda açı yaklaşık 48° dir. Bakır(II) ftalosiyanininin α - ve β - formları Şekil 14 de verilmiştir [31].

α -poliformunu düzenli öğütürerek χ -poliformu elde edilirken, β -poliformunun öğütülmesiyle de α -poliformu oluşur [32].



Şekil 14. Kristal yapıdaki ftalosiyanın α - ve β - formları örnekleri

1.7. Ftalosiyanın Saflaştırma Yöntemleri

Klasik yöntem olarak süstitüentsiz ftalosiyanın türleri, derişik sülfirik asitte veya süblimasyon ile hazırlanan çözeltilerinin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle saflaştırılır. Fakat diğer yandan bu yöntem substitüe ftalosiyanın için kullanılan yöntemler değildir. Bunun sebebi ise bu bileşiklerin sülfirik asitli ve yüksek sıcaklık ortamında bozunmalarıdır. Diğer yandan bu bileşiklerin çözüne problemlerinin olmasından dolayı kristallendirme ve kromatografi ile saflaştırmak mümkün olmamaktadır. Çözünebilir ftalosiyanın ise ekstraksiyon ve kromatografi ile saflaştırmak mümkündür [33].

Çözünürlüğü artırıcı yan grupların olması durumunda ise çeşitli saflaştırma teknikleri kullanılabilir. Bu teknikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Amino grubu ihtiva eden ftalosiyanın, derişik HCl' de çözülür, daha sonra seyreltik baz çözeltileri ile yeniden çöktürmek mümkün olabilir. Bu yöntemde, bazen safsızlıklarda çözünebilir.

- Alümina kolondan uygun çözücülerle elüe etmek suretiyle yapılabilir.
- Silika jel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla yapılabilir.
- Jel permitasyon yöntemi uygulanabilir.
- Çeşitli çözücüler ile yıkamak suretiyle yapılabilir.
- Sıcak ekstraksiyonla yapılabilir.
- Süblimasyon tekniği uygulanabilir.
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılabilir [34].

Ftaloosiyaninlerin kuvvetli agregasyon özelliğinden dolayı kromatografik yöntemler uygulanırken zorluklar yaşanır. Agregasyona uğrayan ftalosiyenin TLC ve kolon bantlarının birbirine girmesinden dolayı maddenin ilerlemesine engel olur. Uygulanan en iyi yöntemlerden biri vakumlu sıvı kromatografisidir. Fakat oldukça yorucu ve elüsyon zamanı yavaştır. Jel-permütasyon kromatografisinde ise polimerik ftalosiyeninlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkaması muhtemeldir [35].

1.8. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

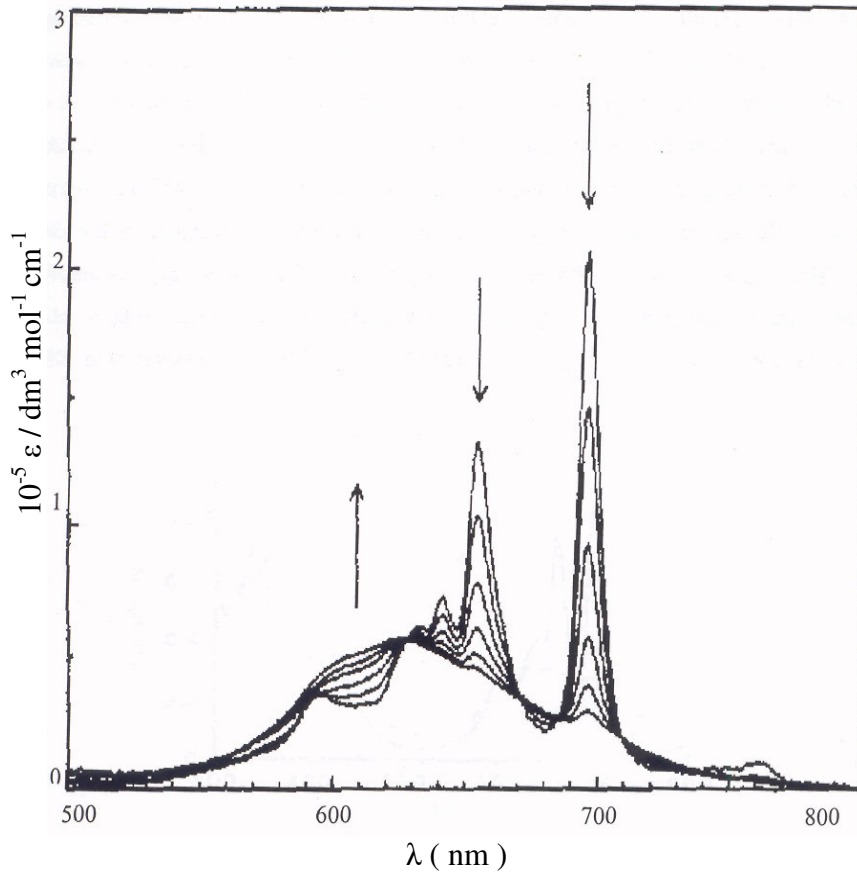
İki veya daha fazla ftalosiyenin halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesine agregasyon denir. Ftalosiyeninlerin agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar:

- Çözücü etkisi
- Konsantrasyon etkisi
- Faz hali(katı, sıvı, gaz)
- Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- Sıcaklık
- Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması
- Ftalosiyenin metalsiz ya da metalli ftalosiyenin oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyeninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarıdır [36].

Ftaloosiyaninlerin agregasyona uğraması kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe artar. Polar çözücü kullanıldığında UV-vis spektrumunda

monomer yapılı ftalosiyanınların 720 nm' deki şiddetli piklerin yoğunluğu azalırken 630 nm' deki piklerin yayvanlığı ve şiddeti artar. Fakat çözücü apolar olduğunda UV-vis spektrumunda 720 ve 670 nm' de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir.

2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyanınin (Pc-H₂) dodekan çözücüsünde farklı konsantrasyondaki absorpsiyonları incelenmesi suretiyle deneysel çalışmalar yapılmıştır. (Şekil 15)

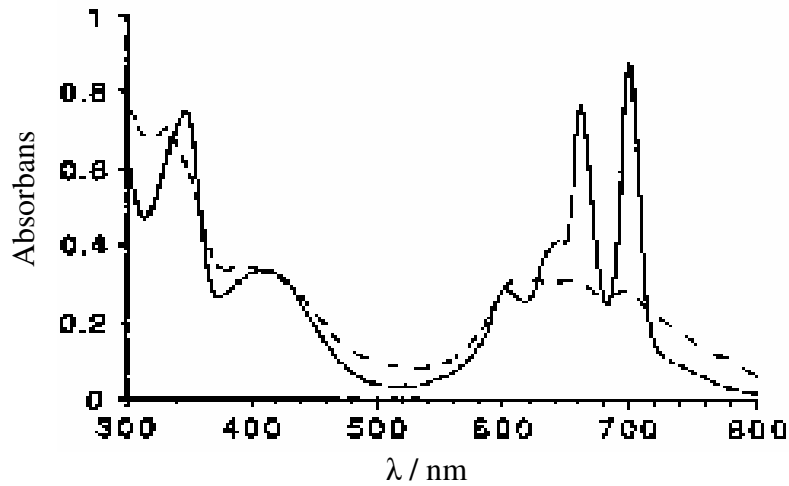


Şekil 15. PcH₂'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74×10^{-6} - 4.89×10^{-4} M). okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir.

Dielektrik sabiti oldukça düşük olmasından dolayı dodekan seçilmiş ve böylece çözücünden kaynaklanan agregasyon etkisi engellenmiştir. Ftalosiyanın çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm' deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620-625 nm' deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında artış

olur. Sebebi ise konsantrasyon azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır [37].

Lever ve çalışma arkadaşları ise agregasyon üzerine sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Oda sıcaklığında Q bandlarını 670 ve 720 nm civarına monomer şeklinde, -180 °C' ye kadar soğuttuklarında bu bandların 650 nm civarındaki yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler halinde gözlemlenmişlerdir. Bir diğer çalışma ise Nolte ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Şekil 23 de gösterilen metallsiz ftalosiyanınin 25 °C' deki UV-vis spektrumunu aldıklarında yaklaşık 614 nm de yayvan bir band gözlemlenmişlerdir. Bu band maddenin dimer olduğunu göstermektedir. Sıcaklık 50°C' ye çıkartıldığında UV-vis spektrumunda yaklaşık 661 ve 700 nm de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik görmüşlerdir. Bu sonuç sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma döndüğünü göstermektedir (Şekil 16) [38].



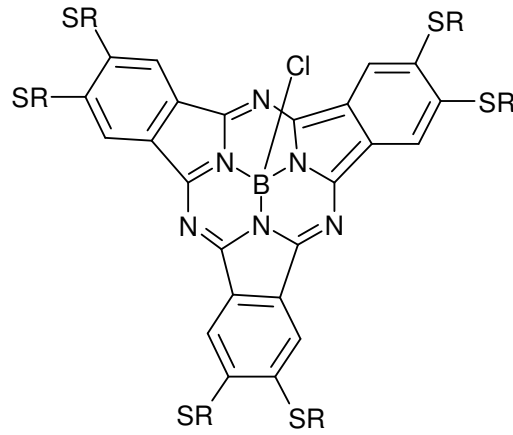
Şekil 16. Metallsiz ftalosiyanınin kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (-) 50 °C' de elektronik absorpsiyon spektrumu

Substituent olarak makrosiklik grup içeren ftalosiyanınlerin bulunduğu çözelti ortamına alkali ya da toprak alkali tuzları ilave edildiğinde tuzdaki metal katyonunun iyon çapı makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyanın molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir. Böylece dimer ya da oligomer oluşturmak suretiyle,ftalosiyanınin agregasyona uğramasına sebep olur [24,36].

1.9. Ftalosiyanin Türleri

1.9.1. Subftalosiyaninler (SubPc)

Merkel ve Ossko tarafından ilk kez 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerinin reaksiyonundan elde edilmiştir [39]. Subftalosiyaninler yapılarında üç diiminoizindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir [40]. Subftalosiyaninler tıpkı diğer ftalosiyaninler gibi optik ve elektriksel özellikler gösterirler. Non-linear optik özellikleri ve oldukça büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları sebebiyle diğer ftalosiyaninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça kullanışlıdır.

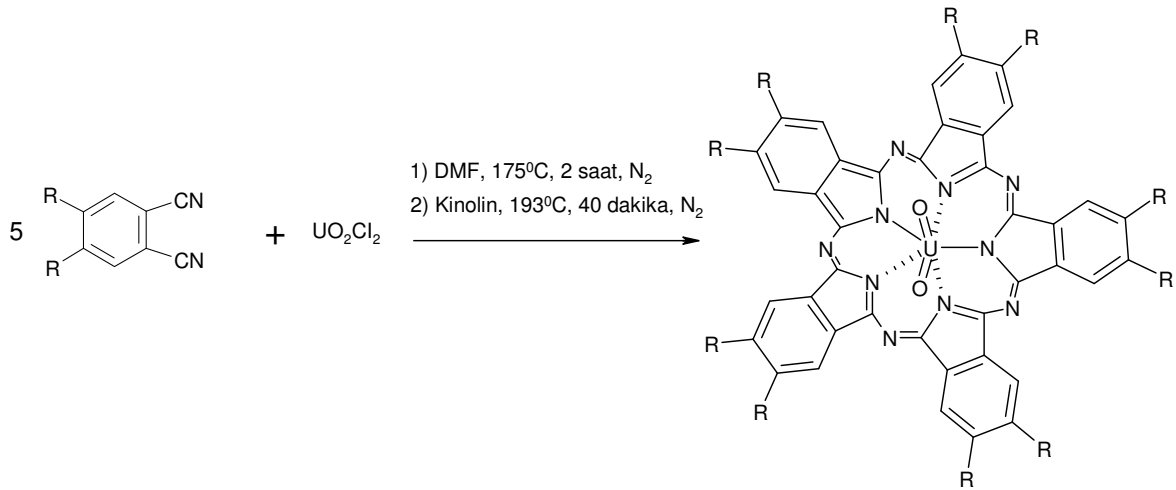


Şekil 17. Bir subftalosiyanin örneği

Subftalosiyaninler delokalize olmuş $14-\pi$ elektronu ihtiva eden sistemlerdir. Bu nedenle UV-vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır, Soret bandı ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyaninlerin diğer türü de subnaftalosiyaninlerdir. Subnaftalosiyaninler de UV-vis spektrumunda 276 ve 651 nm' de Soret ve Q bandına benzer pikler verirler. Gerek subftalosiyaninler gerekse de subnaftalosiyaninler hem çözücü ortamında hem de katı halde parlak renkli maddelerdir Subftalosiyaninlerin kristal yapıları aydınlatılmış olup kase biçimindedir. Bu konformasyonda aksiyel konumdaki ligand kasenin açık tarafından merkezdeki bor atomuna doğru uzanır [41].

1.9.2. Süperftalosiyaninler (SüperPc)

Susuz uranyum klorürün o-disiyanoobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanin kompleksi oluşumu ile sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis(diiminoizoidol) kompleksi yani süperftalosiyanin (SüperPc) elde edilir. Süperftalosiyaninler 22 π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyaninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyanin çekirdeğindeki azot atomları ile koordine olmasıyla oluşur. Burada uranyum atomuyla azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.5-2.6 Å ya da 1.85-2.05 Å'dür. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal geometride ortalama 0.20 Å'luk bir sapma ile ftalosiyanin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyaninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir band, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir band gözlenir. Bu bandlar ftalosiyanin türlerinde gözlenen Soret ve Q-bandlarının analoglarıdır. Süperftalosiyaninler, kuru DMF'li veya kuru kinolinli ortamda substitue ftalonitril ile susuz UO_2Cl_2 'ın siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir. Bu reaksiyonlarda verim çok düşüktür. Genellikle ürün izomerlerin karışımı halinde elde edilir.



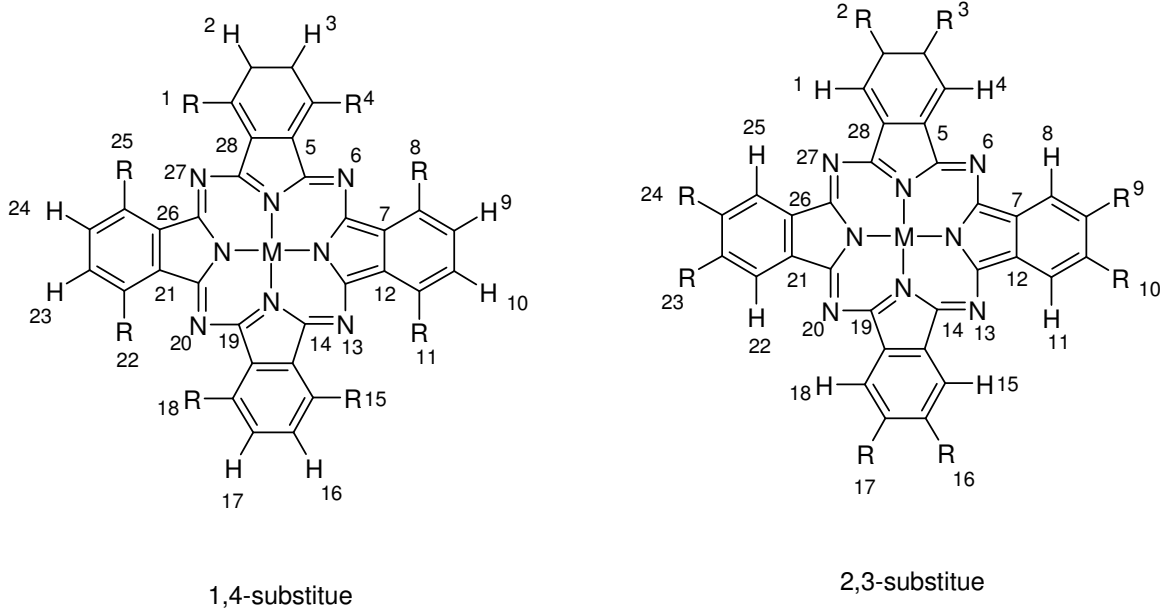
Şekil 18. Süperftalosiyanin sentez reaksiyonu

Süperftalosiyaninlerin asitlerle, metalli ftalosiyaninlerin kolayca demetalasyon (makrosiklik yapıdan metal iyonun ayrılması) reaksiyonu verdiği şartlarda reaksiyona

sokulması beklenmedik şekilde ftalosiyanın çekirdeğinin süperftalosiyaninden (beş tane iminoizoinol içeren makrosiklik yapı) dört tane iminoizoinol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyanın türlerine dönüşmesine neden olur. Uranyum dioksit süperftalosiyaninden uranyum iyonunun Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} yada Fe^{3+} ile yer değiştirme girişimleri benzer yapıya dört alt birimli metaloftalosiyanın türevlerinin elde edilmesine neden olur. Ayrıca daha büyük iyon çapına sahip Sn^{2+} ve Pb^{2+} ile yapılan denemeler de aynı sonucu vermiştir. Süperftalosiyanınların, dört alt birimli Pc türevlerine dönüşme eğilimi bize uranyum iyonunun süperftalosiyanınların kararlılığını sağlamada ne kadar önemli bir rol oynadığını gösterir. Süperftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları diğer ftalosiyanın türlerine göre düzlemsellikten bir hayli uzaklaştığını gösterir [13,27,42].

1.9.3. Çözünabilir Ftalosiyanınlar

Ftalosiyanınların çözünürlüğü genel olarak ftalosiyanın çekirdeği etrafındaki periferal substituentlerin uzun zincirli olması ile ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesi ile ve metaloftalosiyanınlarda merkezi metal atomunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda artırılabilir [43]. 2,3,9,10,16,17,23,24- veya 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarındaki her bir substituentin lokalizasyonu nedeniyle tetra ve oksasubstitue ftalosiyanınlar, 1,4- ve 2,3-substitue yapılar olarak isimlendirilirler (Şekil 19) [34]. Bu yapılar, 4-,4,5- ve 3,6-substitue ftalonitrillerden elde edilebilir. Bu genel tetra ve oktasubstitue ftalosiyanınlar yanında 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasubstitue ve 1,2,4,8,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hegzasubstitue ftalosiyanınlar de sentezlenmiştir [44].

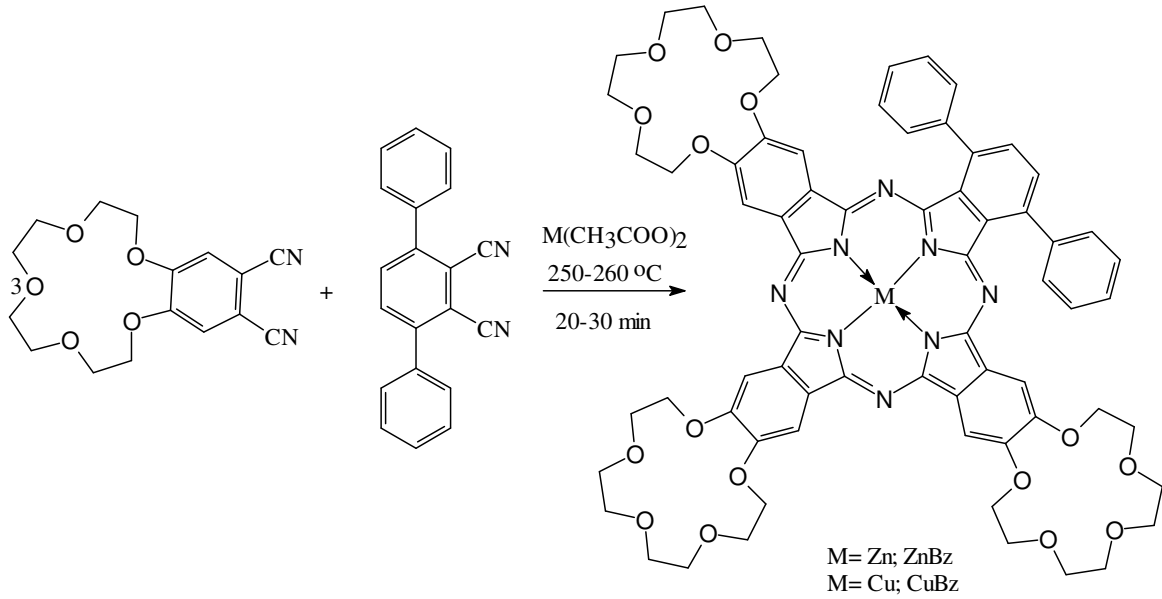


Şekil 19. Çözünebilir ftalosiyanın örnekleri

Çevresel olarak en fazla araştırılmış substitue çözünür ftalosiyaninler, tetra ve oktasubstitue ftalosiyaninlerdir. Genelde tetrasubstitue ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, oktasubstitue analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi, tetrasubstitue ftalosiyaninlerin dört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesidir [45]. Aynı zamanda daha az simetrik izomerler daha yüksek dipol momente sahiptir. Bu dört yapısal izomer karışımdan ayrılabilmiştir [46].

1.9.4. Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler, asimetrik substitue bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-substitue hali) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. İki farklı ftalonitril kullanıldığında AAAB türünde tek bir ürünün sentezi, Kobayashi ve arkadaşlarınca yapılmıştır. Bu sentez iki ekivalent disiyanobenzo-15-taç-5, iki ekivalent 3,6- difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260 °C' de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç kez farklı çözücü sistemleri ile bazik alümina kolondan geçirilmiştir (Şekil 20) [47].



Şekil 20. Asimetrik ftalosiyanın sentez reaksiyonu

Asimetrik monosubstitue ftalonitriller, tetrasubstitue ftalosiyanın dört yapısal izomerik karışımını oluştururlar.

İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden asimetrik ftalosiyanın sentezi için dört tane metod mevcuttur. Bunlar polimer destek yöntemi [35], subftalosiyanın büyümesi [26], izoindolin-diimin ve 1,3,3-trikloroizoindolin' in reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyondur [48].

İlk iki metodla, periferel gruplardan üçü aynı olup dördüncüsü farklı olan tek bir ürün elde edilir. Üçüncü metodla, iki tane özdeş izoindolin birimi ihtiva eden D_{2h} simetrisinde doğrusal bir ürün elde edilir. Son yöntemde ise iki farklı ftalonitrilin birbiri ile kondenzasyonu ile altı farklı ftalosiyanın oluşur.

1.9.5. Polimer Ftalosiyaninler

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

Polisiklopolymerizasyon reaksiyonunun olabilmesi için 1,2,4,5,-tetrasiyano-benzen gibi bifonksiyonel tetrakarbonil monomerler; değişik türde -oksi, -arilendioksi ve -alkilendioksi grubu bağlı diftalonitril türevleri ile diğer nitril ve tetrakarboksilik asit

türevleri, metal tuzları ya da metal varlığında kullanılır. Böylece polimer tarzında ftalosiyanimler elde edilir. Bu polimerler yaklaşık 500 °C 'ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyanimlerinkinden 10^{-7} - 10^{-2} Scm⁻¹ daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fototelektrokimyasal özellikler gösterirler.

Polimerik ftalosiyanimler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarında ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Soksilet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileri ile muamele edilerek saflaştırılırlar. Tetrakarbonitrillerden polisiklopolimerizasyon reaksiyonu esnasında yan ürün olarak poli-izindolin ve politriazin oluşabilir. Oluşan bu yan ürünler kovalent bağlarla ftalosiyanim yapısına alt birimler olarak bağlanır ve bu yapıdan ayrılamazlar.

Polimerik ftalosiyanimler, reaktantların stokiometrik oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulması ile elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanim biriminin dianyonik formunu oluşturur [49].

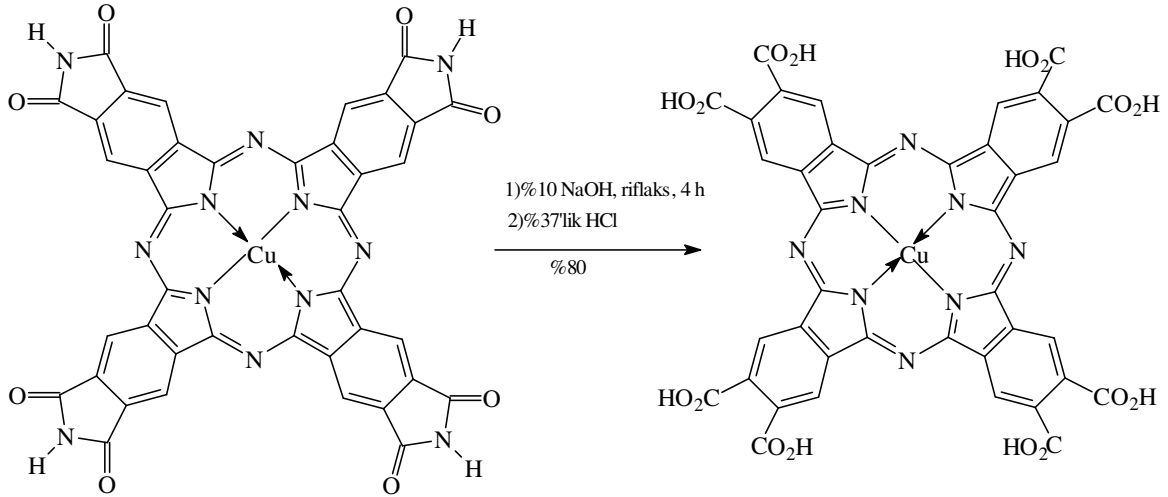
1.9.6. Naftaftalosiyanimler

Ftalosiyanimlerin diğeri bir türevi de naftaftalosiyanimlerdir. Naftaftalosiyanimler her bir izindolin alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftaftalosiyanimler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyanimlerin 1,2-NPc ve 2,3-NPc olmak üzere iki ana sınıfın yapısı aydınlatılabilmektedir. Naftaftalosiyanimler (NPc) ilave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π -elektron sistemi NPc'lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [13,50].

1.10. Ftalosiyanimlerin Reaksiyonları

1.10.1. Substituentlerle Olan Reaksiyonlar

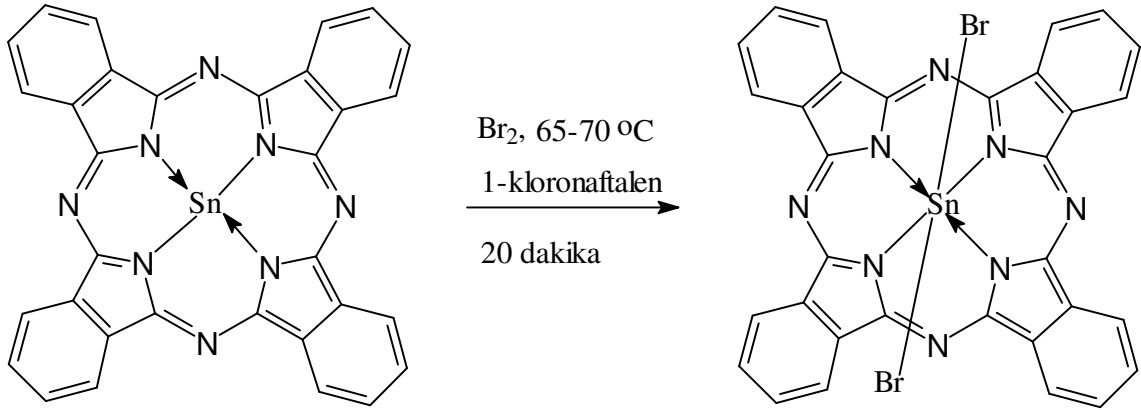
Ftalosiyanimler, sahip oldukları farklı fonksiyonel gruplu periferel substituentlerden dolayı birçok kimyasal reaksiyona maruz kalabilirler. Normalde yan gruplar ile olan reaksiyonlar eğer arzu edilen ürünler direkt olarak ftalik asit türevinden elde edilemiyor ya da reaksiyon ftalosiyanimini ikinci bir moleküle katmak için kullanıyorsa başarabilmiştir. Örneğin, imid birimleri içeren ftalosiyanim önce NaOH daha sonra HCl ile hidrolitik parçalanmasıyla okta karboksilik asit ftalosiyanim elde edilir (Şekil 21) [51].



Şekil 21. Ftalosiyanimlerin substituentlerle olan reaksiyonu

1.10.2. Merkezi Metal Atomunun Oksidasyonu ile Olan Reaksiyonlar

Ftalosiyanimlerin oksidasyonu ve indirgenmesi hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Kimyasal oksidasyon, oksijen, tiyonil klorür, halojenler ve siyanojen ile mümkün olabilir. Merkez iyonuna, aksiyal ligandlara ve periferel substituentlere bağlı olarak oksidasyon değişmektedir. Merkez iyonunun oksidasyonu Q bandlarında hafif bir batokromik kaymaya neden olur. Örneğin, PcSn (II) ve Br₂ karışımı 1-kloronaftalenli ortamda 65-70 °C' de 20 dakika ısıtılırsa parlak mavi toz ürün PcSn (IV) elde edilir (Şekil 22) [52].



Şekil 22. Ftalosiyanın merkezi metal atomu ile olan reaksiyonları

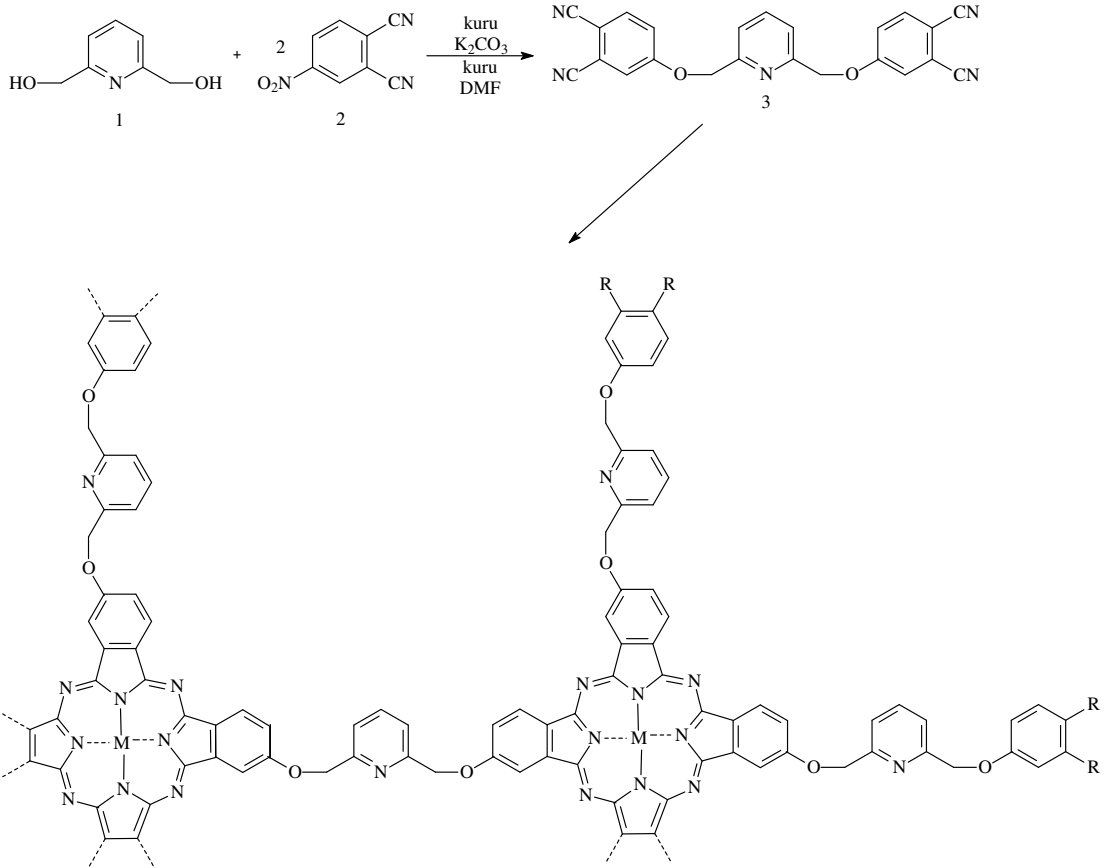
1.10.3. Katalitik Reaksiyonlar

Ftalosiyanimler düzlemsel π -elektron sistemlerinden dolayı enzimlere, B_{12} vitaminine ve strom P450' ye benzer. Bu sebeple hem katalitik hem de fotokatalitik özelliklere sahiptir. İlave aksiyal ligandları bağlama yeteneğine sahip geçiş metal ve metal kompleksleri, oksijen yakalayıcılar olarak, epoksitlemelerin oksidasyon katalizörleri olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehytlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonunda, fenollerin ve tiollerin otooksidasyonunda, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörleri olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak kullanılır. Platin kompleksler gibi kapsamlı elektron kabuğuna sahip düzlemsel kompleksler de katalitik özellikler gösterirler [53,54].

1.10.4. Polimerik Reaksiyonlar

Bir polimer içerisine ftalosiyanın yerleştirilmesi ya da polimer ile bir ftalosiyanın birleşmesi ilginç özelliklere sahip maddelerin tasarımı için oldukça faydalı bir yoldur. Ftalosiyanın ihtiva eden polimerleri üretmek için birkaç alternatif vardır. En kolay yöntem, polistiren gibi bir polimer zincirine bir yan grup vasıtasıyla bir ftalosiyanın bağlanmasıdır. Yalnızca demir atomu, oksijen ile dimerik bir köprü oluştururken, pirazin, tetrazin, disyanobenzen ve siyanid gibi bidentat ligandlar ile polimer vermek üzere bazı geçiş metallerine bağlanabilir [55,56].

Diğer yöntem ise ftalosiyanınları düzlemsel makrosiklikler yolu ile polimerize etmektir. Ftalosiyanın polimeri elde etmek için üçüncü yöntem ise crown eter ya da makrosiklikler arasındaki köprü üniteleri şeklinde dioksi-para-fenilen gibi diğer grupların kullanılmasıdır [57].



Şekil 23. Ftalosiyanınların polimerik reaksiyonları

1.11. Ftalosiyanınların Spektroskopik Özellikleri

Ftalosiyanınlar, görünen ışığı absorblarlar. Bu nedenle, çoğunlukla mavi ve yeşil renklidirler. Moleküler spektroskopi açısından çok ilginç özellikler gösterir. Ayrıca, bu bileşiklerin optik özellikleri, fotokimyasal ve fotobiyolojik özellikleri ile kristal özellikleri de ilginç olduğu kadar önemlidir.

1.11.1. UV-Vis Spektroskopisi

Ftalosiyaniinle için UV-vis spektrumunda 670 nm civarındaki Q bandına ait pik spesifiktir ve molar absorblama katsayısı genellikle $10^{-5} \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ dir. Daha az yoğunlukta mavi bölgeye kayan ikinci bir absorbsiyonda 340 nm civarındadır ve bu band B (Soret) bandı olarak adlandırılır. Ftalosiyaniinlerin UV-vis spektrumları 10^{-5} M lık çözeltileri ile alınır. Ftalosiyaniinlerin UV-vis spektrumunda Q ve B bandına ilaveten bazı moleküllerin spektrumunda ligandan metale ya da metalden liganda olan yük transferinden ya da dimerik komplekslerin π -sistemleri arasında meydana gelen hareketli eleşmelerden dolayı farklı bandlar da gözlenebilir. Periferal substituent olarak 1,4-pozisyonunda alkoksi ya da alkil grubu bulunması kırmızı bölgeye önemli derecede kaymalara sebebiyet verir [58].

1.11.2. NMR Spektroskopisi

Ftalosiyaniinler, makrosiklik π -elektron sistemi nedeniyle diğeri büyük diyamanyetik halkalı yapıların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen kaymaları gösterirler [59]. Ftalosiyaniinlerin aromatik proton sinyalleri, düşük alanda görülmektedir. Aksiyel konumda bağı olan ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma göstermektedir. Yüksek alana kayma, makrosiklik protonların pozisyonuna ve mesafesine bağıdır. Ayrıca agregasyon sebebiyle düzlemsel ftalosiyaniinlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma değeri gösterdiği saptanmıştır [60]. Şayet agregasyon, ilave aksiyel ligandlarla veya 1,4-pozisyonlarda uzun yan zincirlerle engellenebilirse, bu etki azaltılabilir.

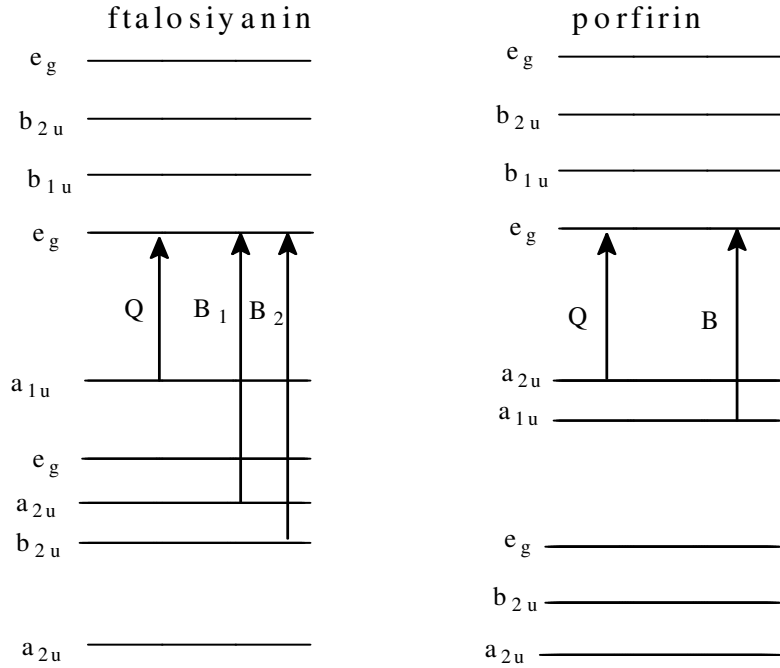
1.12. Ftalosiyaniinlerin Elektronik Özellikleri

Ftalosiyaniinlerin optik, elektrik ve fotokimyasal özellikleri molekölün elektronik yapısı ile ilgilidir ve bu özelliklerin incelenmesi, elektronik spektrumları, kristal haldeki numuneden, ince film halindeki numuneden, çoğı ftalosiyaniinler için çözeltiden veya buhar fazı ölçümlerinden elde edilmektedir.

Elde edilen bu spektrumlardan H_2Pc 'nin absorbsiyon spektrumu ve MCD spektrumu optik açıdan klorofil-a ile çok benzerlikler göstermektedir. Ftalosiyaniin moleküllerinin

optik özellikleri molekülün x, y veya z doğrultusunda polarizlenmesi sonucu belirli simetrik haller almasından ibarettir. Moleküldeki bu değişiklikler, elektronik geçişlerdeki ve dolayısıyla absorpsiyon spektrumundaki farklılıklar olarak ortaya çıkarlar [61].

Ftalosiyaninler absorpsiyon spektrumunda UV ve vis bölgede ortaya çıkan keskin piklerin sayısı bağ ve anti bağ orbitalleri arasında meydana gelen ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişlere bağlıdır. Benzer elektronik geçişler porfirin ve pofirazin ve yüksek doymamışlığa sahip makrosiklik ligandlarda da gözlenir. Şekil 24, Porfirin ve ftalosiyanin halkalarının absorpsiyonlarında Q ve B bantlarının ortaya çıkmasına neden olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Ayrıca bu elektronik yapılar, optik özellikler açısından yüksüz metaller için temel halin $^1A_{1g}$ simetrisinde olduğunu açıklarken, π^* halinde bu simetrijlerin $^1A_{1g}$ veya 1E_u simetrijlerinden biri olabileceğini gösterir [62].



Şekil 24. Ftalosiyaninlerin ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler

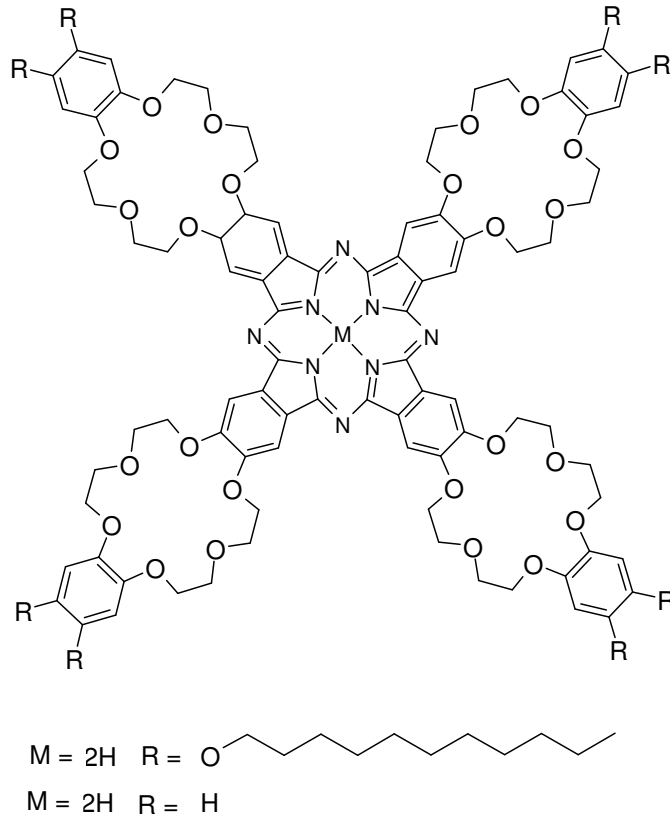
Ftalosiyaninler için a_{1u} ve a_{2u} HOMO'ları çoğunlukla tespit edilirken, porfirinler için a_{1u} ve a_{2u} HOMO'ları dejenere haldedir ve e_g LUMO ile etkileşim halindedir [63].

Porfirinlerle ftalosiyaninler arasında değinilmesi gereken önemli bir farklılık ise ftalosiyanin halkasında bağlı durumda bulunan pirrol ünitesindeki dört imino azotudur. Azo metin gruplarındaki dolu bağ yapmamış orbitaller uyarılmış halde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine

sebeplerden dolayı; bu da ftalosiyanimlerin redoks fotokimyasal özellikleri ve elektronik geçişlerdeki Q ve B bantlarının genişliklerinin artışından sorumlu olmaktadır.

1.13. Sıvı Kristal Ftalosiyanimler

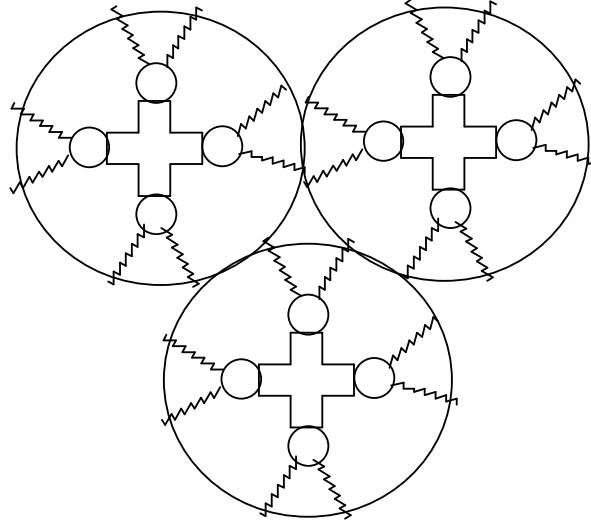
Moleküler ftalosiyanim malzemelerin dizilimi, çeşitli uygulama alanları için aydınlatılmalıdır. Bu, ftalosiyanim moleküllerine taç eter eklenmesiyle ve alkali metal iyonlarının katılmasıyla veya polimerleştirilerek gerçekleştirilebilir. Diğer yaklaşım Simon ve arkadaşlarınınca 1982 yılında ortaya atılmıştır [64].



Şekil 25. Sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanim örnekleri

Ftalosiyanim molekülüne bu çalışmada, sıvı kristal dizilimine imkan sağlayan sekiz tane alkoksümetil zinciri periferik olarak bağlanmıştır. O günden beri, alkil, alkilkarboniloksi ve alkoksi zincirleri ihtiva eden çeşitli sıvı kristal ftalosiyanim türevleri sentezlenmektedir. Çok geniş sıcaklık aralığında, 148 °C' den bozunma sıcaklığı olan 320 °C kadar mesofaz gösteren bir sıvı kristal taç eter ftalosiyanim hazırlandı. (Şekil 58) [65,66]

Hazırlanan bu bileşiğin kristal fazında, ftalosiyanın molekülleri birbiri üzerine dizilmiş taç eter türevleriyle bozulmuş bir elipsoid konformasyondadır. Mesofazda moleküller düzensiz bir konformasyonda yüz yüze istiflenmişlerdir. Ayrıca ilginç bir özellik olarak bu ftalosiyanın bileşiği kloroformda alkali metal iyonları ile kompleks oluşturmaya gerek kalmaksızın moleküler kalınlıkta ve mikrometre uzunluğunda mükemmel agregatlar oluşturarak kendiliğinden düzenlenmektedir. Elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde kloroformlu ortamda bu agregatlar birbirine karışmış çok uzun lifler olduğu tespit edilmiştir. Oluşan fiber ağ örgü, kloroformu jelleştirebilmektedir. Bu durum, büyük ftalosiyanın diskleri arasındaki çok şiddetli çekim kuvvetleri ile hidrokarbon zincirlerinin çözünürlükleri arasındaki mükemmel dengenin bir sonucudur.



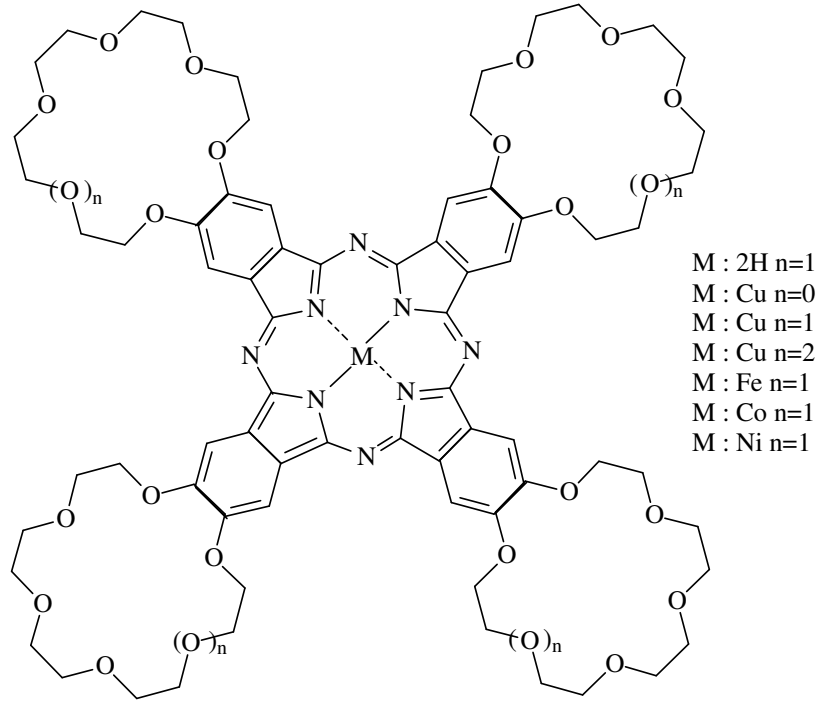
Şekil 26. Taç eter substitue ftalosiyanınin mezofazı için önerilen yapının şematik gösterimi

Oluşum ısısı -125 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sadece π - π istiflenmesine dayanan etkileşimler için bu değer oldukça büyüktür. Aynı bileşiğin hidrokarbon zincirleri içermeyen türevi, organik çözücülerde çözünmemektedir. Hidrokarbon zinciri içeren bileşikte hidrofobik etkileşimlerin kuvvetli agregasyonuna katkı sağladığını desteklemektedir [67]. Ftalosiyanın molekülüne periferal olarak ekstra aromatik grupların eklenmesi agregasyonu artırmaktadır. Bu etki, benziletoksi grupları ihtiva eden ftalosiyanınleri kullanarak O'Brien ve arkadaşlarınca da gösterilmiştir [68]. Bu bileşik

ekstra π - π etkileşimlerinden dolayı su ile hava yüzeyleri arasında mükemmel filmler oluştururlar.

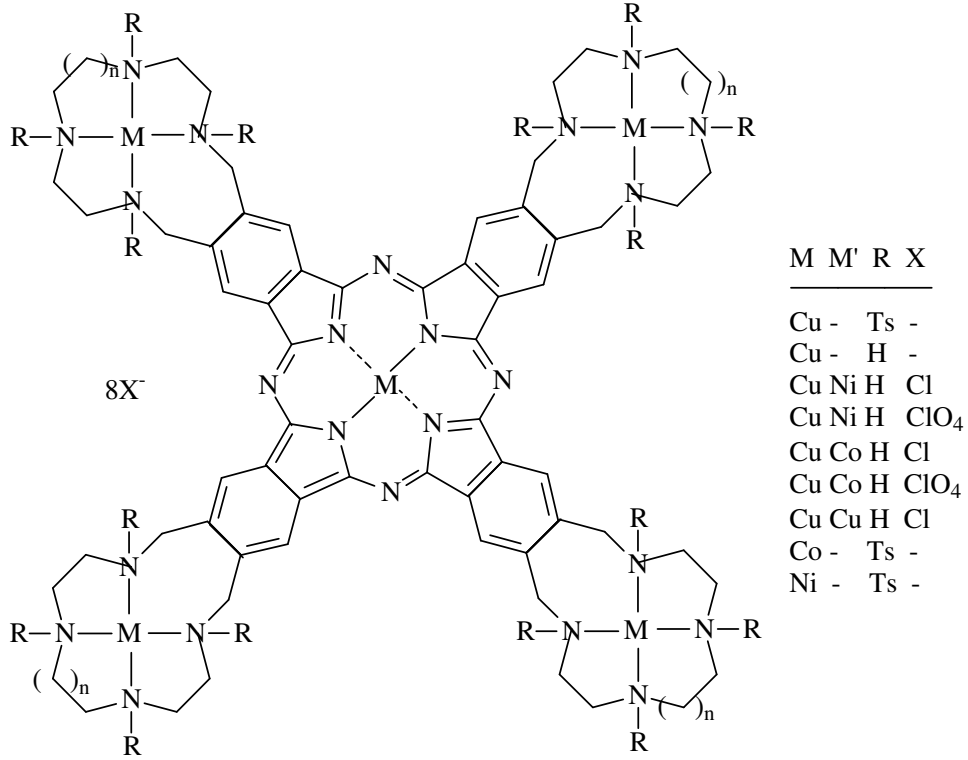
1.14. Makrosiklik Substitue Grup İçeren Ftalosiyaninler ve Son Gelişmeler

Substitue grup olarak makrosiklik halka içeren ilk ftalosiyaninler, tetra (15-taç-5) substitue ftalosiyaninlerdir. Bu bileşiklerin ilk olarak Cu-ftalosiyanin türevi 1986 yılında Bekaroğlu ve arkadaşlarının [70] yapmış olduğu bir çalışma ile bunlardan habersiz olarak Ntöle ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışma da sentezlenmiştir [69]. Daha sonra Bekaroğlu ve arkadaşları çalışmalarında 4',5'-dibromobenzo(15-taç-5)' in kuru DMF içinde CuCN ile reaksiyonundan 4',5'-disiyanobenzo(15-taç-5)' i ve bundan hareketle metallsiz ftalosiyanin ile birlikte çeşitli metal ftalosiyanin türevlerini sentezlemeyi başarmışlardır. (Şekil 27) Yine bu yıllarda Ntöle ve arkadaşları çeşitli büyüklükte crown eter halkaları içeren ftalosiyanin türevleri sentezlemişler ve "konak" özellik gösteren bu maddelerin agregasyon özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 27)[70]. Takip eden yıllarda ise oktasubstitue benzo(15-taç-5) içeren Cu-ftalosiyanin yine Bekaroğlu ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [24].



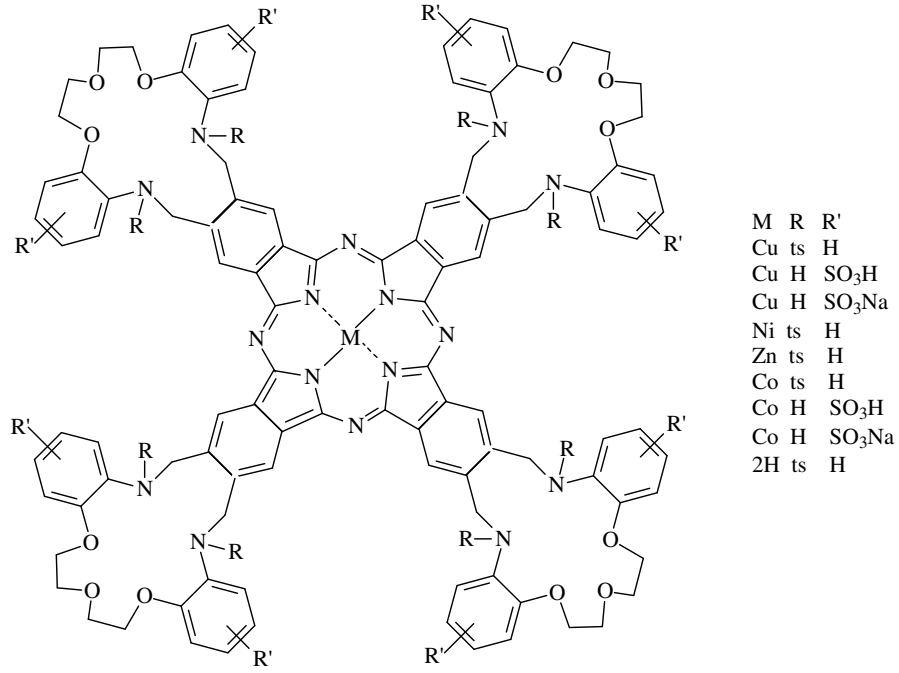
Şekil 27. Taç eter substitue ftalosiyaninler

1990' lı yıllardan sonra özellikle Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada 14 ve 15 üyeli tetraaza makrosiklik içeren tetrasubstitue ftalosiyanınların sentezi başarılı ve elde edilen bileşiklerin içerdikleri makrosiklik tetradentat ligandların metal iyonları ile koordinasyonları ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir (Şekil 28) [71,72]. Ağar ve arkadaşları da 11 ve 12 üyeli diaza ve triaza makrosiklik gruplar içeren substitue bakır ftalosiyanınların sentezini gerçekleştirmişlerdir [73].

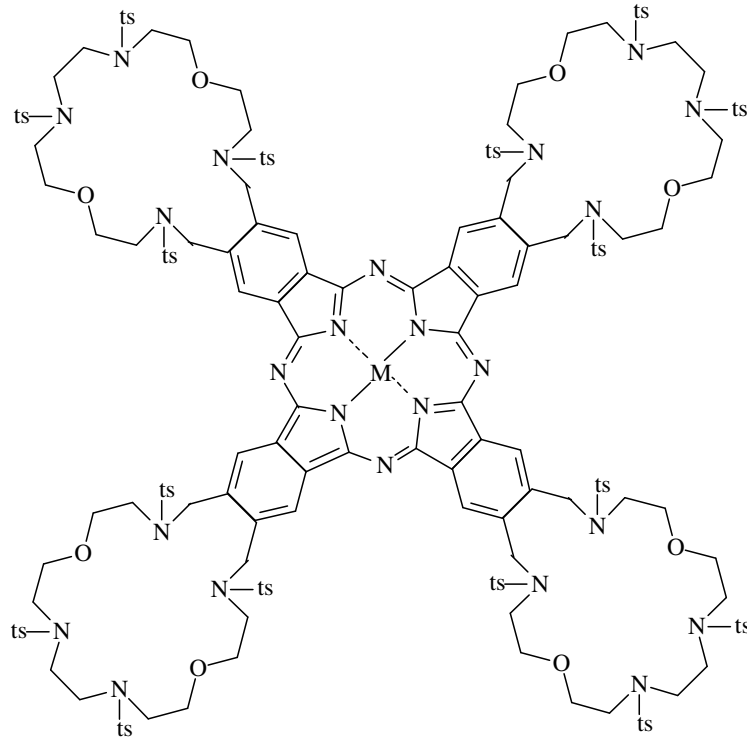


Şekil 28. Azataç halkası içeren ftalosiyanınlar

Azot-oksijen karışık donörli makrosiklikleri substituent olarak içeren ftalosiyanınlar de sentezlenmiştir. Doğal yapılarıdaki iyon kanalları oluşturma eğiliminde olan bu makrosiklik ftalosiyanınların elektrik özellikleri de incelenmiştir (Şekil 29) [74]. Buna benzer şekilde yine azot-oksijen karışık donörli 20 üyeli makrosiklik halka içeren substitue ftalosiyanınlar de sentezlenmiştir (Şekil 30) [75,76].



Şekil 29. Azot-oksijen karışık donörlü makrosiklik halka içeren substitute ftalosiyanimler



Şekil 30. 20 üyeli azot-oksijen karışık donörlü makrosiklik halka içeren substitute ftalosiyanimler

Elektrik ve optik özellikleri nedeniyle yeni türevleri sentezlenmekte olan makrosiklik substitue ftalosiyanimler, bugün bilim adamları için oldukça ilginç araştırma konuları olmaya devam etmektedir ve bilim adamları yeni substitue ftalosiyanimler hazırlayarak yepyeni ilginç özellikli malzemeler üretmek için yoğun çalışma içerisindeyler.

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.

1.16. Voltametrik Metotlar

Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Voltametri Çekoslovak 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 mikroelevodu 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.

Voltametrinde, bir mikroelevot 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 cihazının hücresi üç elektrodun analit ve destek elektrolit adı verilen reaktif olmayan elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltime 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. Genel olarak, kullanılan çalışma elektrotları polarizasyonu arttırmak için yüzey alanları küçük tutulur. 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.

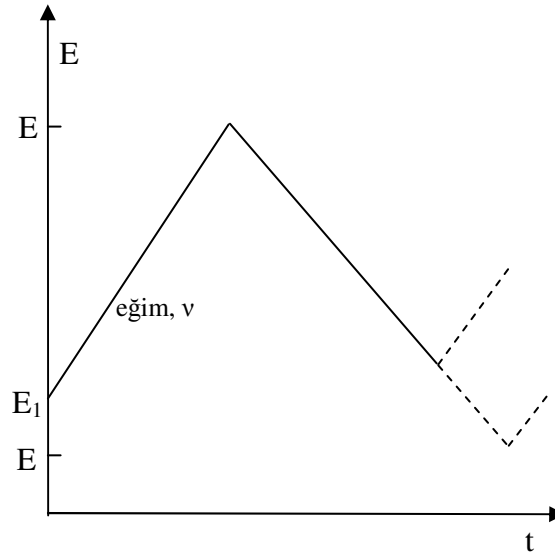
Voltametride akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise *anodik akım* adı verilir. Geleneksel olarak, katodik akımlar daima pozitif, anodik akımlar ise negatif 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 çözeltili arasındaki derişim farkından kaynaklanan difüzyon. Göçten kaynaklanan akım voltametride istenmez ve elde edilen sonuçların açıklanmasını güçleştirir, bu nedenle ihmal edilecek ölçüde küçültülmeğe 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 katyonu 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.

1.17. Potansiyel Tarama Teknikleri ve Dönüşümlü Voltametri (CV)

Sabit potansiyeldeki voltametriye elektroliz hücresinden geçen akım zamanın fonksiyonu olarak ölçülür. Sürekli değişen potansiyeldeki voltametriye potansiyel tarama yöntemi (potansiyel süpürme yöntemi) denir. Burada sistemin potansiyeli dışarıdan kontrol edilerek değiştirilir; buna bağlı olarak da akım kaydedilir. Normal polarografide potansiyel tarama hızı damla ömrüne göre çok yavaştır. Örneğin damla süresi 1 saniye iken 5 mV/s tarama hızında bir damla ömrü boyunca potansiyeldeki değişim 5 mV kadardır. Tarama hızı bir damla ömrü için 100-200 mV/s civarında tutulursa ve belli bir potansiyelden sonra ilk tarama yönünde tarama yapılırsa bu voltametrik metoda dönüşümlü voltametri (CV) denir.

CV'de uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 13'de gösterilmiştir. Potansiyel taraması E_1 ve E_2 arasında yapılırsa metod *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 31. Dönüşümlü voltametriye uygulanan potansiyelin zamanla değişimi

Dönüşümlü voltametriye akım direkt olarak potansiyel karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı pratikte 100 mV/s'den birkaç yüz V/s ye kadar değiştirilebilir. CV'de tarama

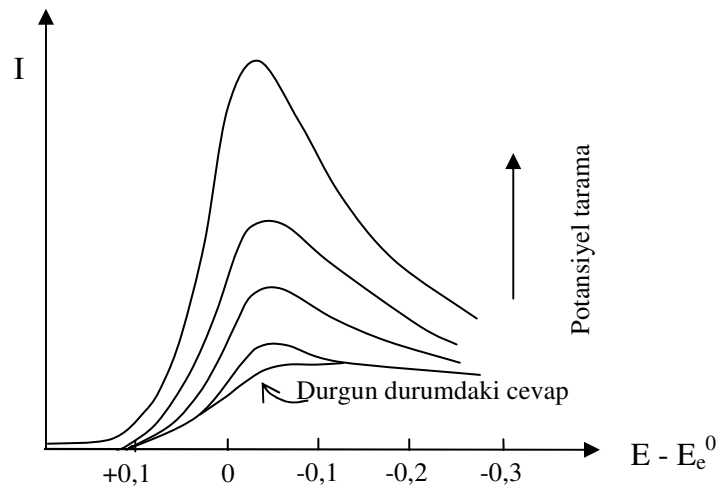
hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden basit difüzyon kontrollü olayların ötesinde adsorpsiyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri taramadan kinetik veriler de bulunabilir.

1.18. Tersinir Reaksiyonlar

Elektrot reaksiyonunun;



şeklinde tersinir indirgenme reaksiyonu olduğunu ve başlangıçta çözeltide yalnız O maddesinin 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 32' ten görüleceği gibi tarama hızı arttıkça da pik yüksekliği artar. Bunun neden böyle olduğu, O maddesinin konsantrasyon-potansiyel profilinden anlaşılabilir.



Şekil 32. 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.

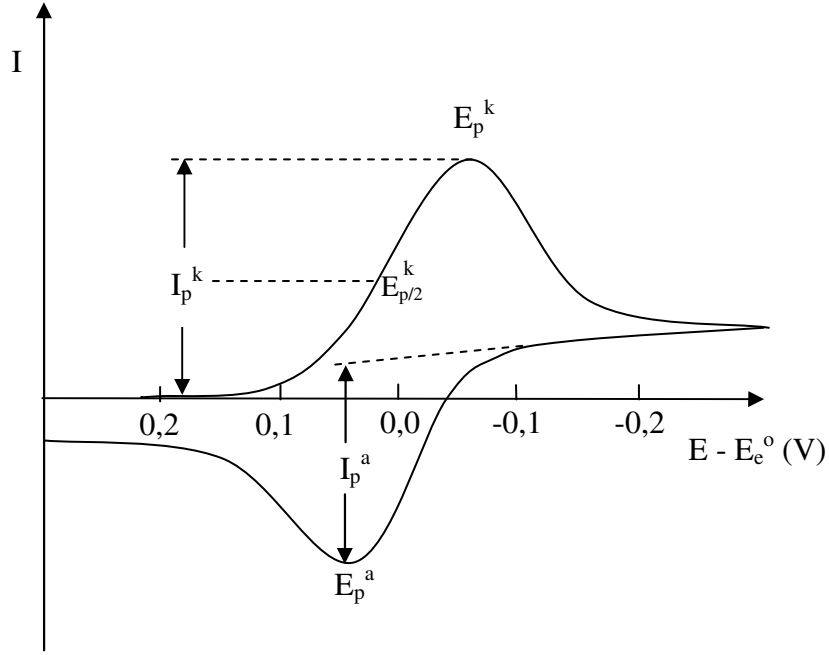
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^\sigma}{C_O^\sigma} \quad (2)$$

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° değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da akım oluşacaktır. Ters tarama esnasında E° 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 sifira gidecektir. İleri taramadaki düşünce şekli ile geri taramada da bir pik elde edileceği kolayca anlaşılabilir. Ancak deney esnasında yüzeyde oluşan R, çözeltiliye doğru difüzleneceğinden ters pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır.

Tersinir bir $O + ne^- \rightleftharpoons R$ reaksiyonunun CV voltamogramı Şekil 33'deki gibidir.



Şekil 33. Dönüşümlü voltametri 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.

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

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

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

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıdaki şekildedir:

I_p : Akım yoğunluğu, (A/cm^2)

D : Difüzyon katsayısı, (cm^2/s)

v : 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.

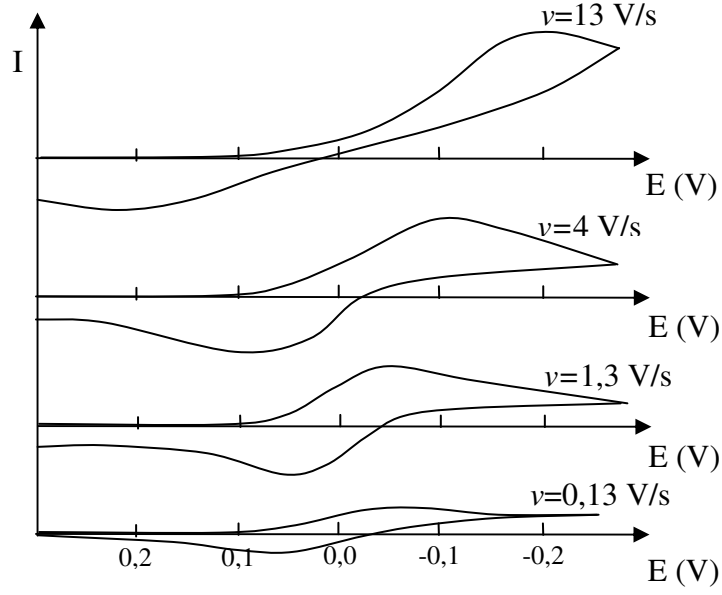
CV verileri ile bir reaksiyonun tersinirlik testi yapılabilir. Eğer $I_p - \nu^{1/2}$ grafiği doğrusal ise ve orijinden geçerse sistem tersinirdir. Buna ilaveten bir sistemin tersinir olması için diğer bazı özelliklerin de bulunması gerekir. Bu özelliklerin test edildiği kriterler şunlardır.

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 34).



Şekil 34. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramında tarama hızı ile potansiyelin değişimi

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

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

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 , ν 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 $30/\alpha_k n_\alpha$ dir.
4. Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_k n_\alpha)$ mV'dur.

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

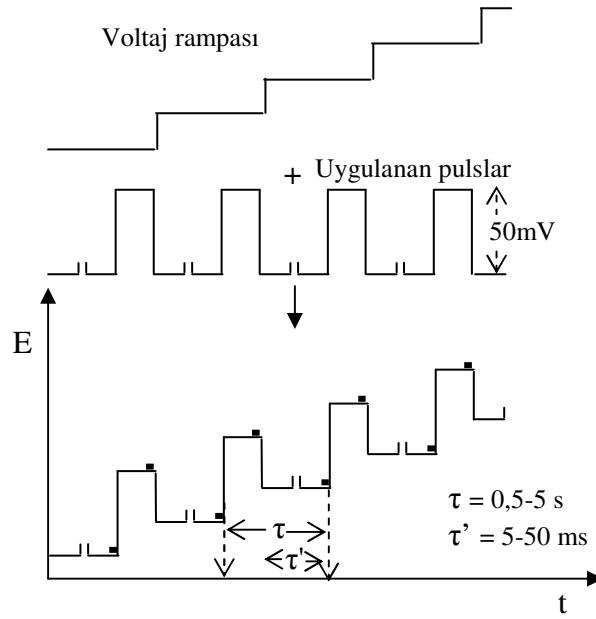
Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağlarsa yarı tersinirdir.

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. $\Delta E_p > 59/n$ 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 metottur. 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 pulsalar bindirilmesiyle oluşturulur. Akım puls uygulamasından az önce ve uygulanan pulsun sonuna doğru ölçülür. İki akım arasındaki fark potansiyele karşı geçirildiğinde elde edilen polarogram doğru akım polarografisindekinin aksine pik şeklinde oluşur. Bunun sebebi yarı dalga potansiyeli civarında akım farkının daha büyük olmasıdır. Şekil 35’de elektroda uygulanan potansiyelin zamanla değişimi gösterilmiştir.



Şekil 35. Diferansiyel puls polarografisinde potansiyelin zamanla değişimi

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.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

İnfrared Spektroskopisi	: Perkin Elmer One FT-IR Spectrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 200 MHz NMR Spectrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
UV-Vis Spektrofotometresi	: Unicam-UV2-100 UV-Vis Spectrometre (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 (K.T.Ü. Kimya Bölümü)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

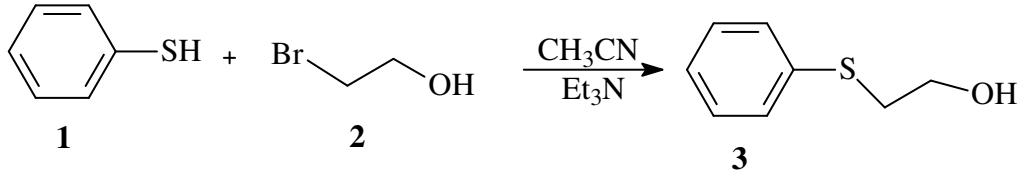
Merkaptofenol, trietilamin, 2-bromoetanol, amonyum klorür, etil asetat, kuru sodyum sülfat, hegzan, 4-nitroftalonitril, DMF (dimetil formamid), potasyum karbonat, 2-(dimetilamino)-etanol (DMAE), etil alkol, kloroform, dietil eter, metanol, petrol eteri, fosfor pentaoksit, saf su, nikel (II) klorür, $N_{2(g)}$, $Ar_{(g)}$, bakır(I) klorür, çinko (II) asetat, kobalt (II) klorür, silika jel, mavi bant, siyah bant, preparatif TLC (20x20 cm alüminyum plaka). Kullanılan çözücüler standart yöntemlere göre saflaştırıldılar.

2.3. Başlangıç Maddesinin Sentezi

2.3.1. 2-(feniltiyo)etanol (3) Sentezi

İki boyunlu bir balonda (3 g, 27.2 mmol) merkaptofenol (1) ve (7.63 ml, 54.5 mmol) trietilamin 80 ml asetonitril içerisinde çözünür. Oda sıcaklığındaki bu karışıma (4.5 ml,

27.2 mmol) 2-bromoetanol (2) ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımına 50 ml doymuş amonyum klorür çözeltisi ilave edilir. Bu karışım (2x100 ml) etilasetat ile ekstrakte edilerek organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulur. Daha sonra çözücü evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırılır. Ele geçen kısım hegzan:etilasetat (1:1) çözücü sistemi kullanılarak silikajel ile dolu kolona yüklenerek saflaştırılır. Saflaştırma işlemi sonunda beyaz yağimsı ürün elde edilir. Verim: 3.15 g (%75), [77].



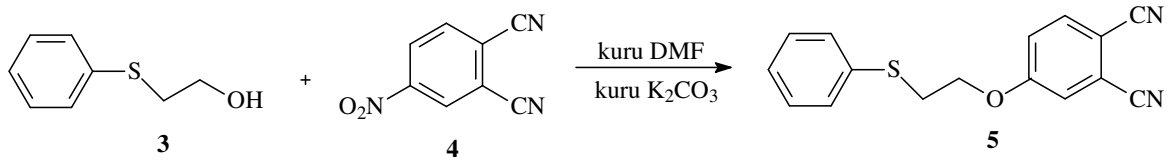
Şekil 36. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 4-[2-(feniltiyo)etoksi]ftalonitril (4) Sentezi

Üç boyunlu 300 ml' lik bir balona (2 g, 12.96 mmol, 1.76 ml) 2-(feniltiyo)etanol, (2.24 g, 12.96 mmol) 4-nitroftalonitril ve 20 ml kuru DMF konulur. Argon gazı atmosferinde oda sıcaklığında başlangıç maddeleri çözülür. Sarı renkli çözeltiye (5.36 g, 38.88 mmol) kuru K_2CO_3 iki saatte eşit parçalar halinde ilave edilir. K_2CO_3 ilavesi ile kahverengiye dönüşen karışımın tekrar çözünmüş oksijeni giderilir ve 3 gün 50 °C' de karıştırılır. Bu süre sonunda reaksiyon sonlandırılır. Başlangıç maddeleri ve ürün TLC plağına tatbik edilir ve kloroform:metanol:petrol eteri (7:2:1) çözücü sistemi kullanılarak kromatografik kontrol yapılır. Bu işlemden sonra TLC plağında ürün hizasında tek leke gözlenmiştir. Reaksiyon içeriği soğutulularak 200 g buza dökülür ve oda sıcaklığında 1 gün karıştırılır. Buzda çöken ürün por:4 krozeden süzülür ve dietil eter ve su ile yıkanır. Oluşan sarımsı yeşil katı madde vakum desikatöründe fosfor pentaoksit yanında kurutulur. Etil alkolden kristallendirilir ve açık sarı iğne kristal elde edilir. Verim: 1.88 g (% 52); e.n. 78-80 °C.

Elementel Analiz	: C ₁₆ H ₁₂ N ₂ SO
Hesaplanan(%)	: C:68.57; H:4.28; N:10.0; S:11.43
Bulunan(%)	: C:68.77; H:4.43; N:10.22; S:11.50
IR (KBr Tablet) , ν/cm ⁻¹	: 3077, 2933, 2851, 2229, 1598, 1562, 1489, 1319, 1253, 1170, 1090, 1012, 741, 691.
¹ H-NMR (CDCl ₃) , (δ:ppm)	: 7.64 (d, 1H, ArH), 7.39 (d, 1H, ArH), 7.38 (s, 1H, ArH), 7.32 (d, 2H, ArH), 7.28 (t, 1H, ArH), 7.15 (d, 2H, ArH), 4.20 (t, 2H, CH ₂ -O), 3.31 (t, 2H, CH ₂ -S).
¹³ C-NMR (CDCl ₃) , (δ:ppm)	: 161.39, 135.20, 134.37, 130.38, 129.22, 127.13, 119.53, 119.29, 117.31, 115.61, 115.15, 115.42, 67.67, 32.63.
MS (m/z) (FAB)	: 319 [M+K] ⁺

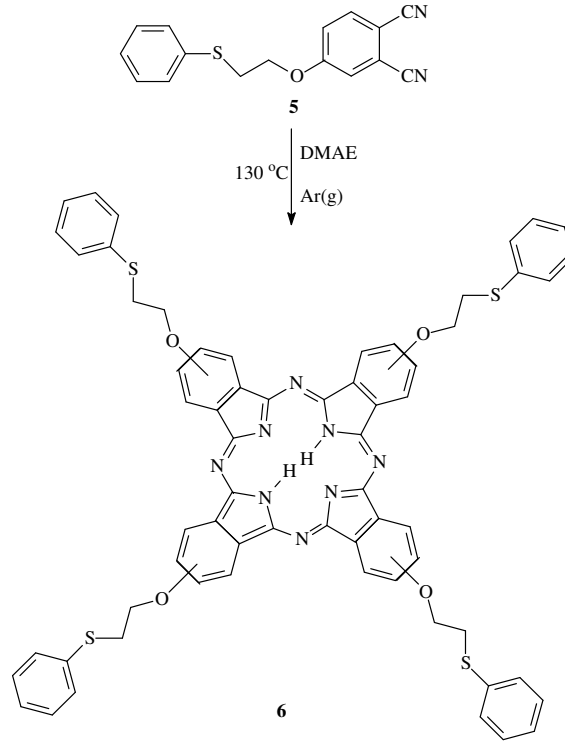


Şekil 37. (5) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.2. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (6) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (250 mg, 0.892 mmol) (5) bileşiği, üzerine 2 ml 2-(dimetilamino)etanol (DMAE) ilave edilip sistemin argon atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderilir. Reaksiyon karışımı argon gazı atmosferinde 130 °C' de 1 gün karıştırılır. Reaksiyon bitiminde çözücü vakumda kuruluğa kadar buharlaştırılır. Geri kalan koyu yeşil yarı katı ürüne 25 ml etanol/su (3:1) karışımı ilave edilerek yarım saat karıştırılır ve süzülür. Elde edilen koyu yeşil katı madde etanol ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Ham ürün silikajel yüklü kolondan, çözücü olarak sadece kloroform kullanılarak saflaştırılır. Bu işlem sonrasında uygun fraksiyonlar birleştirilerek çözücü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırılır. Ürün saf su, soğuk etanol ve dietil eterle ile yıkanarak vakum desikatöründe kurutulur. Verim : 103 mg (%41) e.n: 145-147 °C.

Elementel Analiz	: C ₆₄ H ₅₀ N ₈ O ₄ S ₄
Hesaplanan(%)	: C: 68.36; H: 4.45; N: 9.96; S: 11.39
Bulunan(%)	: C: 67.90; H: 4.60; N: 9.60; S: 12.02
IR (KBr Tablet) , ν/cm ⁻¹	: 3296, 3060, 2926, 2857, 1602, 1517, 1463, 1283, 1121, 1070, 1017, 825, 743, 691.
¹ H-NMR (CDCl ₃) , (δ:ppm)	: 7.66 (d, 4H, ArH), 7.61 (d, 4H, ArH), 7.48 (s, 4H, ArH), 7.43 (d, 8H, ArH), 7.28 (t, 4H, ArH), 7.19 (d, 8H, ArH), 4.25 (m, 8H, CH ₂ -O), 4.13 (m, 8H, CH ₂ -S).
¹³ C-NMR (CDCl ₃) , (δ:ppm)	: 167.96, 139.12, 132.70, 131.09, 129.02, 124.68, 124.18, 119.92, 119.86, 113.26, 104.38, 99.55, 68.38, 38.96.
UV-Vis (CHCl ₃) , λ _{maks} (log _e)nm	: 287 (5.21), 335 (5.20), 392 (4.82), 644 (4.93), 671 (5.10) 707 (5.11).
MS (m/z) (FAB)	: 1122 [M-H] ⁺

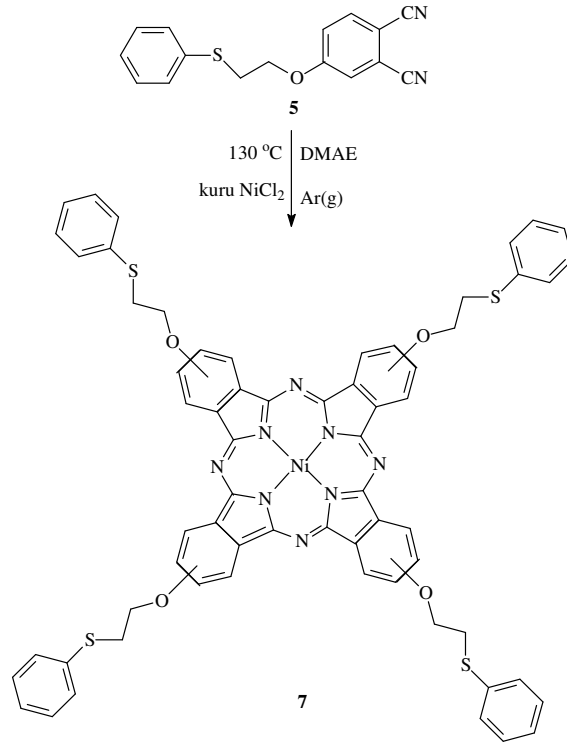


Şekil 38. (6) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.3. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Nikel (II) Ftalosiyanın (7) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (220 mg, 0.786 mmol) (5) bileşiği, (25.34 mg, 0.196 mmol) susuz NiCl_2 ve 2 ml 2-(dimetilamino)etanol ilave edilip argon atmosferinde sistemin çözünmüş oksijeni birkaç kez giderilir. Reaksiyon karışımı argon gazı atmosferinde 125 °C' de 24 saat karıştırılır. Reaksiyon bitiminde çözücü vakumda kuruluğa kadar buharlaştırılır. Geri kalan koyu yeşil katı ürün 15 ml etanol/su (3:1) karışımı ilave edilerek yarım saat karıştırılır ve süzülür. Daha sonra etanol ile yıkanır. Vakumda kurutulur. Ham ürün önce kloroform:metanol (9.9:0.1) çözücü sistemi kullanılarak silikajel ile dolu kolona yüklenerek saflaştırılır. Daha sonra uygun fraksiyonlar birleştirilerek çözücü düşük basınç altında kuruluğa kadar uçurulur. Ardından yeşil renkli katı ürün(5), preparatif TLC plağına tatbik edilir ve kloroform çözücü sistemi içerisinde yürütülür. Plaktaki yeşil renkli bant kazınarak bir behere alınır ve kloroform ilave edilerek iki saat karıştırılır. Bu süre sonunda süzülür ve süzüntü, evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar buharlaştırılır. Ürün sırasıyla saf su, soğuk etanol ve dietil eter ile yıkanarak vakum desikatöründe kurutulur. Verim: 37 mg (%37) e.n.:>300 °C.

Elementel Analiz	: C ₆₄ H ₄₈ N ₈ O ₄ S ₄ Ni
Hesaplanan(%)	: C:65.08; H:4.06; N:9.49; S:10.84
Bulunan(%)	: C:65.10; H:4.40; N:9.90; S:10.90
IR (KBr Tablet) , v/cm ⁻¹	: 3043, 2923, 2862, 1606, 1529, 1479, 1415, 1329 1271, 1230, 1120, 1090, 1012, 820, 737, 689.
¹ H-NMR (CDCl ₃) , (δ:ppm)	: 7.64 (d, 4H, ArH), 7.47 (d, 4H, ArH), 7.45 (s, 4H, ArH), 7.43 (d, 8H, ArH), 7.28 (t, 4H, ArH), 7.18 (d, 8H, ArH), 4.21 (t, 8H, CH ₂ -O), 3.53 (t, 8H, CH ₂ -S).
¹³ C-NMR (CDCl ₃) , (δ:ppm)	: 167.74, 142.45, 132.52, 130.90, 129.23, 128.84, 125.88, 124.53, 123.68, 119.12, 102.24, 68.21, 38.80.
UV-Vis (CHCl ₃), λ _{maks} (logε)nm	: 295 (5.17), 329 (5.18), 389 (4.83), 620 (4.60), 677 (5.17)
MS (m/z) (FAB)	: 1182 [M+2H] ⁺



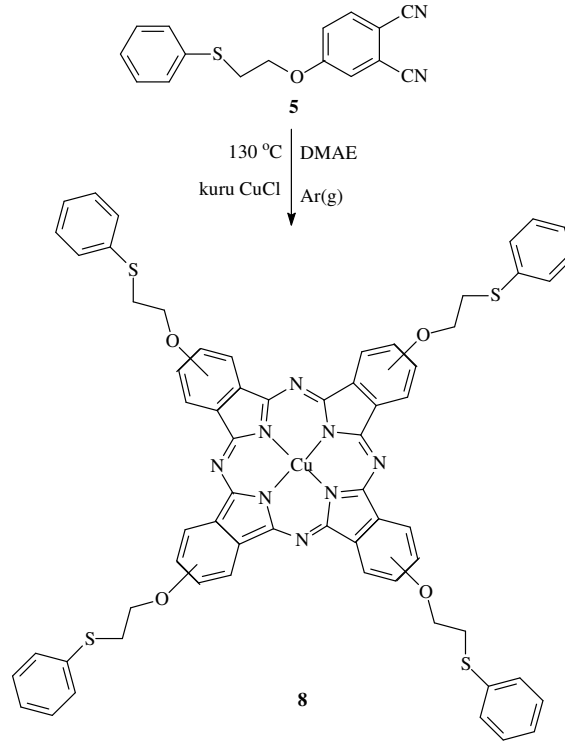
Şekil 39. (7) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.4. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Bakır (I) Ftalosiyanın (8) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (240 mg, 0.857 mmol) dinitril türevi (5), (21.21 mg, 0.214 mmol) CuCl ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol konularak argon atmosferinde 128 °C' de 1 gün karıştırılarak ısıtılır. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriğine 15 ml etanol/su (3:1) ilave edilerek yarım saat karıştırılır. Sonra süzülür ve oluşan koyu yeşil katı vakumda kuruluğa kadar kurutulur. Ham ürün çözücü olarak kloroform kullanılıp silikajel kolondan ayrılır. Kolon kromatografisi işlemi sonrasında uygun kısımlar birleştirilir ve çözücü düşük basınç

altında kuruluğa kadar buharlaştırılır. Yeşil renkli ürün önce etanol ardından alkol ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Verim: 109 mg (%43) e.n:>300 °C

Elementel Analiz	: C ₆₄ H ₄₈ N ₈ O ₄ S ₄ Cu
Hesaplanan(%)	: C:64.81; H:4.05; N:9.45; S:10.80
Bulunan(%)	: C:64.90; H:4.30; N:9.90; S:10.40
IR (KBr Tablet) , ν/cm ⁻¹	: 3049, 2923, 2851, 1592, 1484, 1382, 1327, 1224, 1188, 1147, 1076, 1014, 897, 787, 737, 690.
UV-Vis (CHCl ₃), λ _{maks} (logε)nm	: 265 (5.15), 334 (5.17), 617 (4.52), 686 (5.20).
MS (m/z) (FAB)	: 1184 [M] ⁺



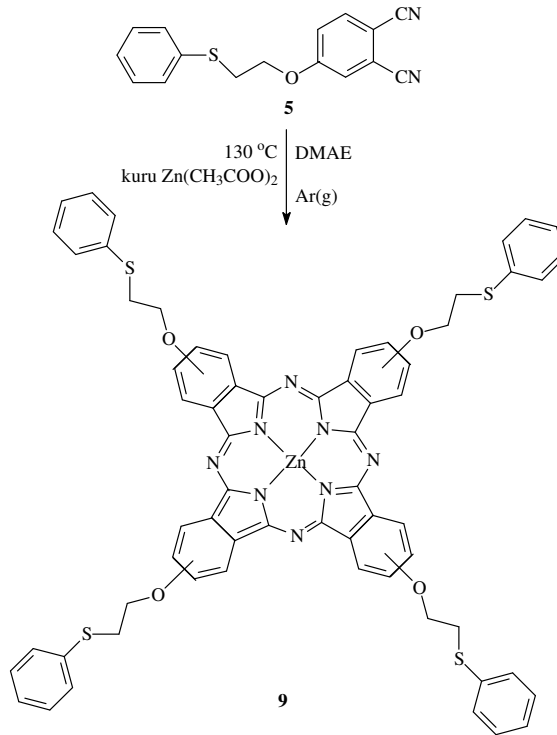
Şekil 40. (8) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.5. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Çinko (II) Ftalosiyanın (9) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (230 mg, 0.821 mmol) dinitril türevi (5) bileşiği, (44.97 mg, 0.205 mmol) Zn(CH₃COO)₂ ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol ilave edilir. Sistemin çözünmüş oksijeni argon atmosferinde birkaç kez giderilir. Reaksiyon karışımı, 130 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırılır. Bu süre sonunda reaksiyon sonlandırılır. Reaksiyon karışımına 15 ml etanol/su (3:1) karışımı ilave edilip çökeltme oluncaya kadar karıştırılır. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülür ve sırasıyla saf su, metanol ve dietileter ile yıkanır.

Yeşil renkli ürün vakum desikatöründe kurutulur. Ham ürün kloroform ile silikajel kolona yüklenir ve kolondan gelen fraksiyonlar alınır. Uygun fraksiyonlar bakılarak birleştirilir. Çözücü evaporatörde düşük basınçta kuruluğa kadar uçurulur. Ürün saf su ve dietil eter ile yıkanır. Yeşil renkli katı vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 121 mg (%50) e.n: 87-89 °C.

Elementel Analiz	: C ₆₄ H ₄₈ N ₈ O ₄ S ₄ Zn
Hesaplanan(%)	: C:67.71; H:4.04; N:9.44; S:10.79
Bulunan(%)	: C:66.60; H:4.20; N:10.0; S:11.0
IR (KBr Tablet) , ν/cm ⁻¹	: 3049, 2924, 2857, 1606, 1481, 1379, 1337, 1230, 1119, 1092, 1045, 946, 823, 743, 690
¹ H-NMR (CDCl ₃) , (δ:ppm)	: 7.69 (d, 4H, ArH), 7.55 (d, 4H, ArH), 7.53 (s, 4H, ArH), 7.50 (d, 8H, ArH), 7.26 (t, 4H, ArH), 7.16 (d, 8H, ArH), 4.28 (m, 8H, CH ₂ -O), 4.21 (m, 8H, CH ₂ -S).
UV-Vis (CHCl ₃) , λ _{maks} (logε)nm	: 270 (5.22), 353 (5.19), 617 (4.64), 686 (5.23).
MS (m/z) (FAB)	: 1186 [M] ⁺



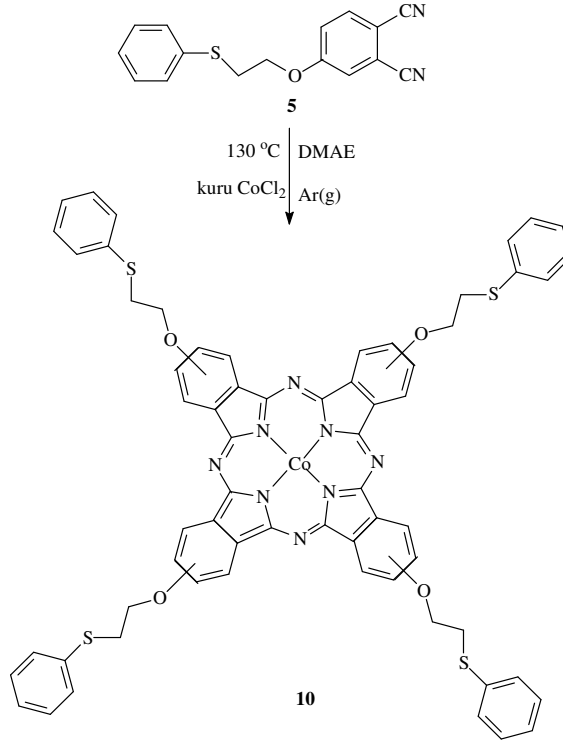
Şekil 41. (9) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.6. Dinitril Türevi (5) Üzerinden Kobalt (II) Ftalosiyanın (10) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (220 mg, 0.785 mmol) dinitril türevi (5) bileşiği, (25.53 mg, 0.196 mmol) CoCl₂ ve 2.5 ml 2-(dimetilamino)etanol ilave edilir. Sistemin argon

atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderilir. 125 °C Sıcaklıkta 24 saat karıştırılır. Bu süre sonunda reaksiyon sonlandırılır. Reaksiyon karışımına 10 ml etanol ilave edilerek oda sıcaklığında çökelme oluncaya kadar 45 dakika karıştırılır. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülür ve metanol ardından da saf su ile yıkanır. Yeşil renkli katı madde vakumda kuruluğa kadar kurutulur. Ham ürün preparatif TLC plağına tatbik edilerek, kloroform: metanol (9.5:0.5) çözücü sisteminde yürütülür. Plaktaki yeşil renkli bant kazınarak bir behere alınır, kloroform ilave edilerek 4 saat karıştırılır. Bu süre sonunda süzülür ve süzüntü kuruluğa kadar evaporatörde buharlaştırılır. Yeşil renkli katı saf su ve dietileter ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Verim: 92 mg (%40) e.n:171-173 °C.

Elementel Analiz	: C ₆₄ H ₄₈ N ₈ O ₄ S ₄ Co
Hesaplanan(%)	: C:65.07; H:4.07; N:9.49; S:10.84
Bulunan(%)	: C:65.10; H:4.40; N:9.90; S:10.80
IR (KBr Tablet) , ν/cm ⁻¹	: 3056, 2926, 2868, 1603, 1481, 1382, 1279, 1228, 1124, 1072, 1014, 829, 739, 691.
¹ H-NMR (CDCl ₃) , (δ:ppm)	: 7.71 (d, 4H, ArH), 7.69 (d, 4H, ArH), 7.54 (s, 4H, ArH), 7.50 (d, 8H, ArH), 7.27 (t, 4H, ArH), 7.23 (d, 8H, ArH), 4.29 (m, 8H, CH ₂ -O), 4.20 (m, 8H, CH ₂ -S).
UV-Vis (CHCl ₃) , λ _{maks} (logε)nm	: 275 (5.14), 345 (5.16), 611 (4.59), 677 (5.18).
MS (m/z) (FAB)	: 1181 [M+H] ⁺



Şekil 42. (10) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.5. Elektrokimyasal Ölçme Sistemi

Elektrokimyasal ölçümler 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 2 mm çaplı camsı karbon elektrot (GC) ve karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da Ag/AgCl (KCl 3,5 M) kullanılmıştır. Her denemeden önce camsı karbon elektrot sulu Al₂O₃ süspansiyonu ile temizlenerek elektrot yüzeyi yeniden kullanıma hazırlanmıştır. Çözeltide çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için deneylerden önce 10 dakika süreyle ölçümü alınacak çözeltiden ve deney süresince hücreye oksijen girişini önlemek amacıyla hücre üzerinden azot gazı geçirilmiştir.

2.5.1. Deneysel Parametreler

Dönüşümlü voltametri deneylerinde -2,00 ile +1,8 volt aralığında ölçüm alınarak potansiyel aralığı olabildiğince geniş tutulmuştur. CV deneylerinde başlangıç potansiyel 0,00 V birinci döngü potansiyeli +1,80 V ve ikinci döngü potansiyeli olarak -2,00 V seçilmiş ve son potansiyel 0,00 V ayarlanarak başlangıç potansiyeline dönülmüştür. Tarama hızı 100 mV/s olarak seçilmiştir.

Diferansiyel puls voltametrisinde +1,80 V ile -1,8 V aralığında tarama yapılmıştır. Potansiyel tarama aralığında adım büyüklüğü 5 mV, uygunan puls yüksekliği 100 mV, puls süresi 50 mS ve tarama hızı 50 mV/s olarak ayarlanmıştır.

2.6. Kullanılan Çözeltiler

2.6.1. Destek Elektrolit Stok Çözeltisi

Deneylerde destek elektrolit olarak 0,20 M Tetrabutylamonyumtetrafloroborat (TBATFB) stok çözeltisi kullanılmıştır. Bu amaçla tetrabutylamonyumtetrafloroborattan gerekli miktarda tartım alınarak çözelti hacmi 100 ml olacak şekilde çözücü ilave edilmiştir. Kullanılan çözücüler diklorometan (DCM) ve dimetil sulfoksit (DMSO)’tir.

2.6.2. Kullanılan Ftalosiyanonin Türevlerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılmak amacıyla, incelenen ftalosiyanonin türevlerinin 1×10^{-3} M'lık stok çözeltileri hazırlanmıştır. Bu amaçla maddelerden gerekli tartımlar alınarak çözelti hacmi 100 ml olacak şekilde çözücü ilave edilmiştir. Kullanılan çözücüler DCM ve DMSO'dur.

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 ftalosiyanoninlerin stok çözeltilerinden 5'er ml alınarak toplam hacim 10 ml olacak şekilde deney çözeltileri hazırlanmıştır. TBATFB'nin ölçüm alınan çözeltideki konsantrasyonu 0,1 M'dır.

3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 6 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-Vis, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklere ait UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak kloroform kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan λ_{\max} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen log ϵ değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Ayrıca elementel analizleri yapılan yeni bileşiklerin yapıları, LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan elementel analiz, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, kütle ve UV-Vis spektral verileri aşağıda tablolar halinde verilmiştir.

Tablo1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\max}(\log\epsilon)$					
(6)	287(5.21)	335(5.22)	392(4.82)	644(4.93)	671(5.10)	707(5.11)
(7)	295(5.17)	329(5.16)	389(4.83)	620(4.60)	677(5.17)	–
(8)	265(5.15)	334(5.17)	–	617(4.52)	686(5.20)	–
(9)	270(5.22)	353(5.19)	–	618(4.64)	688(5.23)	–
(10)	275 (5.14)	345 (5.16)	–	611 (4.59)	677 (5.18)	–

Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹H-NMR spektral değerleri

Bileşik	H- Aromatik	O-CH ₂	S-CH ₂
(5)	7.64 (1H), 7.39 (1H), 7.38 (1H), 7.32 (2H),7.28 (1H), 7.15 (2H)	4.20 (2H)	3.31 (2H)
(6)	7.66 (4H), 7.61 (4H), 7.48 (4H), 7.43 (8H), 7.28 (4H), 7.19 (8H)	4.25 (8H)	4.13 (8H)
(7)	7.64 (4H), 7.47 (4H), 7.45 (4H), 7.43 (8H), 7.28 (4H), 7.18 (8H)	4.21 (8H)	3.53 (8H)
(8)	-	-	-
(9)	7.69 (4H), 7.55 (4H), 7.53 (4H), 7.50 (8H), 7.26 (4H), 7.16 (8H)	4.28 (8H)	4.21 (8H)
(10)	7.71 (4H), 7.69 (4H), 7.54 (4H), 7.50 (8H), 7.27 (4H), 7.23 (8H)	4.29 (8H)	4.20 (8H)

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ^{13}C -NMR spektral değerleri

Bileşik	Ar-C	Ar-C \equiv N	O-CH ₂	S-CH ₂
(5)	161.39, 135.20, 134.37, 130.38, 129.22, 127.13, 119.53, 119.29, 117.31	115.61, 115.15	67.67	32.63
(6)	167.96, 139.12, 132.70, 131.09, 129.02, 124.68, 124.18, 119.92, 104.38, 99.55	119.86, 113.26	68.38	38.96
(7)	167.74, 142.45, 132.52, 130.90, 129.23, 128.84, 125.88, 124.53, 123.68	119.12, 102.24	68.21	38.80
(8)	-	-	-	-
(9)	-	-	-	-
(10)	-	-	-	-

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri

Bileşik	Renk	E.n (°C)	Verim (%)	M ⁺
(5)	Açık sarı	78-80 ° C	52	319 ^c
(6)	Turkuaz mavisi	145-147 ° C	41	1122 ^c
(7)	Yeşil	>300° C	37	1182 ^d
(8)	Açık yeşil	>300° C	43	1184 ^b
(9)	Koyu Yeşil	87-89 ° C	50	1186 ^b
(10)	Yeşil	171-173 ° C	40	1181 ^a

^a[M+H]⁺ ; ^b[M]⁺ ; ^c[M+K]⁺ ; ^d[M+2H]⁺ ; ^e[M-H]

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, NaCl disk cm⁻¹)

Bil.	v(N-H)	v(C-H)	v(C \equiv N)	v(N-H, eğilme)	v(Ar-H)	v(CH ₂ -O)	v(Ar-O-C)	v(CH ₂ -S)
(5)	-	2933 2851	2229	-	3077 1598	1170	1253	1090
(6)	3296	2926 2857	-	1602	3060	1121	1283	1070
(7)	-	2923 2862	-	-	3043	1120	1271	1090
(8)	-	2923 2851	-	-	3049	1147	1224	1076
(9)	-	2924 2857	-	-	3049	1119	1230	1092
(10)	-	2926 2868	-	-	3056	1124	1228	1072

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Merkaptofenol (1) ve trietilamin bileşiği asetonitrilde çözüldü. Ardından 2-bromoetanol (2) reaksiyon karışımına ilave edilir ve 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon içeriğine doygun amonyum klorür çözeltisi ilave edildi ve etilasetat ile ekstrakte edildi. Sonra çözücü evaporatör cihazında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen kısım hegzan:etilasetat (1:1) çözücü sistemi kullanılarak silikajel ile dolu kolona yüklenerek saflaştırıldı. Saflaştırma işlemi sonunda beyaz yağmsı ürün %75 verimle elde edildi. 2-(feniltiyo)etanol (3), 4-nitroftalonitril (4) ile dimetil formamidli ortamda K_2CO_3 varlığında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucu 4-[2-(feniltiyo)etoksi]ftalonitril (5) bileşiği %52 verimle elde edilmiştir. Başlangıç bileşiğinin IR spektrumunda var olan O-H grubu gerilim titreşimleri, katılma reaksiyonundan sonra kayboldu. Kaybolan grup yerine yapıdaki C-O ve $C\equiv N$ gruplarına ait gerilim titreşimleri 1090 ve 2229 cm^{-1} de ortaya çıkması sentezi düşünülen (3) bileşiğini IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (Ek Şekil 1) (3) Bileşiğinin 1H NMR spektrumunda (Ek Şekil 2) $\delta = 7.38$ ppm ortaya çıkan singlet yapıdaki aromatik protona karşılık gelmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda (Ek Şekil 3) ise $\delta = 115.42$ ppm' de $C\equiv N$ grubunun C atomuna aittir. Ayrıca LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 4) $319 [M+K]^+$ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması ve bileşiğe ait elementel analin sonuçları arasındaki uyum yeni bileşiğin yapısını desteklemektedir.

Dinitril türevi (5), bir Schlenk tüpü içerisinde kuru 2-(dimetilamino)etanol ile birlikte argon atmosferi altında 24 saat $130\text{ }^\circ\text{C}$ ' de karıştırılarak ısıtılması ile metallsiz ftalosiyanın (6) bileşiği elde edildi. Elde edilen yeşil renkli ham ürün silikajel kolondan kloroform ile saflaştırdı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında evaporatörde buharlaştırıldı. Ürün parlak yeşil renkte %41 verimle elde edildi. IR spektrumunda 2229 cm^{-1} de gözlenen $C\equiv N$ grubuna karşılık gelen gerilim titreşim bandının metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin (6) alınan spektrumunda (Ek Şekil 5) gözlenmemesi siklotramerizasyon reaksiyonu sonucu (6) bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir [77]. Bu bileşiğin 1H NMR spektrumu (Ek Şekil 6) ile ftalonitril başlangıç bileşiğinin (5) 1H NMR spektrumu (Ek Şekil 2) arasında fazla bir fark olmamakla birlikte değerler şöyledir. Aromatik protonlar, 7.66 (d, 4H, ArH), 7.61 (d, 4H, ArH), 7.48 (s, 4H, ArH), 7.43 (d, 8H, ArH), 7.28 (t, 8H, ArH), 7.19 (d, 8H, ArH) alifatik protonlar; 4.25 (m, 8H, CH_2-O), 4.13 (m, 8H, CH_2-O). Metallsiz ftalosiyanın

(6) bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda merkezi ftalosiyanın halkası NH protonlarına ait singlet şeklindeki sinyalin gözlenmemesi büyük moleküllerin kuvvetli agregasyonuna bağlanabilir [78]. (6) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Ek Şekil 7) bileşiğe ait pikler şöyledir: 167.96, 139.12, 132.70, 131.09, 129.02, 124.68, 124.18, 119.92, 119.86, 113.26, 104.38, 99.55, 68.38, 38.96.

Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin (6) oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 8) λ_{max} (log ϵ); 287 (5.21), 335 (5.22), 392 (4.82), 644 (4.93), 671 (5.10), 707 (5.11) nm' de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir.

D_{2h} simetrisinde olan monomerik metalsiz ftalosiyanınlar 700 nm civarında iki adet şiddetli yarılmış Q bandı vermesi ile karakteristiktir [79]. (6) Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda 671 (5.10) nm ve 707 (5.11) nm olmak üzere iki adet şiddetli absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Bu bileşiğin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 9), moleküler iyon pikinin $m/z= 1122$ $[\text{M-H}]^+$ de gözlenmiş olması hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

Nikel (II) ftalosiyanın bileşiği (7), bir Schlenk tüpü içerisine (5) bileşiği, susuz NiCl_2 ve kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak $125\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ve argon atmosferi altında 24 saat karıştırılması ile elde edildi. Ele geçen koyu yeşil renkli katı silikajelle doldurulmuş kolondan kloroform:metanol (9:1) çözücü sistemi ile saflaştırılarak %37 verimle elde edildi. Kolondan alınan ürün kloroform kullanılıp, preparatif ince tabaka kromatografisi ile yeniden yapıldı. Yeşil renkli metaloftalosiyanın elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (5) IR spektrumunda 2229 cm^{-1} ' de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim bandının nikel (II) ftalosiyanın bileşiğinin (7) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 10) gözlenmemesi siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu oluştuğunu gösterir. Nikel (II) ftalosiyanın bileşiğinin (7) ^1H NMR spektrumunda (Ek Şekil 11) gözlenen pikler aromatik gruplara ait protonlar $\delta= 7.64(\text{d}, 4\text{H}, \text{ArH}), 7.47(\text{d}, 4\text{H}, \text{ArH}), 7.45(\text{s}, 4\text{H}, \text{ArH}), 7.43(\text{d}, 8\text{H}, \text{ArH}), 7.28(\text{t}, 4\text{H}, \text{ArH}), 7.18(\text{d}, 8\text{H}, \text{ArH})$ ppm' de ortaya çıkmıştır. Ayrıca bu bileşiğe ait diğer pikler $\delta= 4.21(\text{t}, 8\text{H}, \text{CH}_2\text{-O})$ ve $3.53(\text{t}, 8\text{H}, \text{CH}_2\text{-S})$ ppm' de gözlenmiştir. (7) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (Ek Şekil 12) bileşiğe ait pikler şöyledir: 167.74, 142.45, 132.52, 130.90, 129.23, 128.84, 125.88, 124.53, 123.68, 119.12, 102.24, 68.21, 38.80. Nikel (II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumundaki (Ek Şekil 13) değerler sırasıyla, λ_{max} (log ϵ); 295 (5.17), 329 (5.18), 389 (4.83), 620 (4.60), 677 (5.17) nm' dir. Metalli ftalosiyanınlar

UV-Vis spektrumunda gözlenen singlet Q bandı ve bunların metalsiz analoglarında ayrılmış Q bandı gözlenmesi bu bileşikler için karakteristik bir özelliktir [79]. Nikel (II) ftalosiyanın bileşiğinin (7) LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 14), moleküler iyon pikinin $m/z=1182 [M+2H]^+$ de gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapı ile uyum içerisindedir.

Bakır (I) ftalosiyanın bileşiği (8), bir Schlenk tüpü içerisine (5) bileşiği, susuz CuCl ve kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak 128 °C' de argon atmosferi altında 24 saat karıştırılması ile elde edildi. Ham ürün kloroform ile elue edildi. Uygun fraksiyonlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Yeşil renkli ürün etanol ve dietileter ile yıkanarak %43 verimle elde edildi. Bakır(I) ftalosiyanın bileşiğinin (8) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 15) $C\equiv N$ grubuna karşılık gelen şiddetli absorpsiyon pikinin gözlenmemesi siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Bakır(I) ftalosiyanın bileşiğinin(8) oda sıcaklığında kloroform içerisinde alınan UV-Vis spektrumu (Ek Şekil 16) nikel(II) bileşğinde olduğu gibi $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı, $\lambda_{max}(\log\epsilon)$ 686 (5.20) nm'de şiddetli absorpsiyon ve 617 (4.52) nm' de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon piki gözlenmiştir. Soret bandına ait pikler 265 (5.15), 334 (5.17) nm' de gözlenmiştir. (8) Bileşiği için elde edilen UV-Vis spektrumu metalli ftalosiyanın için elde edilen UV-Vis spektrumları ile uyum içerisindedir. Bakır(I) ftalosiyanın bileşiğinin (8) alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 17) $m/z =1184 [M]^+$ de moleküler iyon pikinin gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

Çinko (II) ftalosiyanın bileşiği (9), bir Schlenk tüpü içerisine (5) bileşiği, susuz $Zn(CH_3COO)_2$ ve kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak 130 °C' de ve argon atmosferi altında 24 saat karıştırılması ile elde edildi. Ele geçen ürün önce silikajel kolondan çözücü olarak kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Uygun kısımlar birleştirilerek düşük basınç altında buharlaştırıldı. Ürün açık renkte %50 verimle elde edildi. Bu bileşiğin alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 18) $C\equiv N$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon sonucu istenilen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Çinko (II) ftalosiyanın bileşiğinin (9) alınan ^1H-NMR spektrumuna (Ek Şekil 19) ait pikler sırasıyla şöyledir; $\delta=7.69$ (d, 4H, ArH), 7.55 (d, 4H, ArH), 7.53 (s, 4H, ArH), 7.50 (d, 8H, ArH), 7.26 (t, 4H, ArH), 7.16 (d, 8H, ArH), 4.28 (t, 8H, CH_2-O), 4.21 (t, 8H, CH_2-S)

Çinko (II) ftalosiyenin bileşiğinin (9) oda sıcaklığında kloroform içerisinde alınan UV-Vis (Ek Şekil 20) spektrumunda, Q bandı, λ_{\max} ($\log\epsilon$) 270 (5.22), 353 (5.19), 617 (4.64), 686 (5.23) nm'dir. Çinko(II) ftalosiyenin bileşiğinin (9) için 686 (5.23) nm' de gözlenen singlet Q bandı metalli ftalosiyenler için karakteristiktir. Bu bileşiğin alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 21) $m/z=1186$ $[M]^+$ de iyon pikinin gözlenmesi ve elementel analiz verileri arasındaki uyum önerilen yapıyı desteklemektedir.

Kobalt(II) ftalosiyenin bileşiği (10), bir Schlenk tüpü içerisine (5) bileşiği, kuru CoCl_2 ve kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak 126°C ' de ve argon atmosferi altında 24 saat karıştırılarak elde edildi. Ham ürün, preparatif TLC' de çözücü olarak sadece kloroform kullanılarak yürütüldü. Yeşil renkli bant preparatif TLC plakasından kazınarak alındı ve kloroform ile bir erlen içerisinde karıştırıldı, süzüldü ve süzüntü düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ürün yeşil renkte %40 verimle elde edildi. Başlangıç bileşiğinin (5) IR spektrumunda 2229 cm^{-1} de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna karşılık gelen şiddetli absorpsiyon pikinin kobalt(II) ftalosiyenin bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 22) gözlenmemesi ve bu bileşiğe ait 1603 nm ' de gözlenen $\text{C}=\text{N}$ gerilim titreşimleri reaksiyon sonucu bileşiğin oluştuğunu destekler verilerden ilkidir. Kobalt (II) ftalosiyenin bileşiğinin (10) ^1H NMR spektrumunda gözlenen pikler aromatik gruplara ait protonlar $\delta=7.71$ (d, 4H, ArH), 7.69 (d, 4H, ArH), 7.54 (s, 4H, ArH), 7.50 (d, 8H, ArH), 7.27 (t, 4H, ArH), 7.23 (d, 8H, ArH) ppm' de ortaya çıkmıştır. Ayrıca bu bileşiğe ait diğer pikler $\delta=4.29$ (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.20 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-S}$) ppm' de gözlenmiştir. Co (II) ftalosiyenin (10) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 23) Q bandı, λ_{\max} ($\log\epsilon$); 275 (5.14), 345 (5.16), 611 (4.59), 677 (5.18) nm'de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. UV-Vis spektrumunda 677 (5.18) nm' de singlet olarak gözlenen Q bandı, bileşiğin D_{4h} simetrisinde olduğunun işaretidir [80]. Kobalt (II) ftalosiyenin bileşiğinin (10), LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 24), moleküler iyon pikinin $m/z=1181$ $[M+H]^+$ de gözlenmiştir. Ayrıca elementel analiz sonuçları arasındaki uyum önerilen yapı ile uyum içerisindedir.

Serbest ftalosiyenin çözeltisinin bölüm 2.6'da belirtilen şartlarda hazırlanan çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı Ek Şekil 10'da gösterilmiştir. Voltamogramda anodik bölgede belirgin herhangi bir pik okunamazken katodik bölgede 3 tane tersinir pik gözlenmiştir. 1. pik $-0,820\text{ V}$ ve $-0,750\text{ V}$, 2. pik $-1,048\text{ V}$ ve $-1,014\text{ V}$, 3. pik ise $-1,408\text{ V}$ ile $-1,284\text{ V}$ voltta görülmüştür.

Aynı maddenin diferansiyel puls voltamogramı alındığında katodik bölgede belirgin olmasa da iki pik ve anodik bölgede dönüşümlü voltamogramda gözlemlenen üç indirgenme basamağına karşılık gelen üç pik gözlemlenmiştir (Ek Şekil 11). Pikler sırayla -0,730 V, -1,275 V ve -1,685 voltta görülmektedir. CV ve DP voltametriyi piklerinin aynı yerde görülmemesi uygulanan tekniklerin, tarama hızlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Diferansiyel puls voltamogramında görünen beş pik kompleks yapmamış ftalosiyanın pek çoğu için karakteristiktir. Ftalosiyanın halkasının indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerini halkaya bağlı olan yan gruplar etkilemektedir.

Çinko-ftalosiyanın kompleksinin 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 kobalt kompleksinde olduğu gibi çinkoya ait indirgenme piki görülmemiştir. Çünkü çinko, nikel ve bakır gibi komplekslerde indirgenme ftalosiyanın halkasından kaynaklanmaktadır. -1,072 ve -1,288 voltta gözlemlenen indirgenme pikleri beklendiği potansiyellerde görülmüştür. Serbest ftalosiyanın Ek Şekil 25’de verilen DPV’nda +0,650 V civarındaki belirgin olmayan pik ile çinko kompleksinde +0,498 voltta gözlenen piklerin karşılaştırılması ile çinko iyonunun ftalosiyanın halkasına bağlandığını ve HOMO-LUMO orbital enerjilerini değiştirdiğini göstermektedir (Ek Şekil 25). Voltamogramda gözlenen ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme pikleri arasındaki fark maddenin HOMO-LUMO arasındaki enerji farkını vermektedir.

Kobalt-ftalosiyanın kompleksinin voltamogramı Ek Şekil 29’da verilmiştir. Anodik bölgede 0,822 voltta tersinir pik katodik bölgede -0,406 V, -1,204 V ve -1,528 voltta üç pik gözlemlenmiştir.

Alınan diferansiyel puls voltamogramında dönüşümlü voltamogramda gözlenen pikler daha belirgin bir şekilde 0,820 V, -0,310 V, -1,080 V ve -1,420 voltta görülmüştür. -0,310 voltta görülen pik kobalt iyonlarının indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyanın metal komplekslerinde mangan, kobalt ve demir gibi elektroaktif metal iyonlarının bulunduğu komplekslerde metalin d orbitallerinin enerji seviyeleri ftalosiyanın halkasının HOMO-LUMO orbitalleri arasına düşmekte ve ilk indirgenme veya yükseltgenme pikleri metal merkezinden kaynaklanmaktadır [81]. DP voltamogramında -0,310 V ve CV’de -0,406 voltta gözlenen pik Co(II)/Co(I) redoks çiftine ait olduğu düşünülmektedir.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatüre kayıtlı olmayan 6 yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. (5) nolu bileşik, (3) nolu bileşiğin 4-nitroftalonitril ile kuru DMF'li ortamda azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. (6) nolu metalsiz ftalosiyanın, bir Schlenk tüpü içerisinde (5) nolu bileşiğin kuru 2-(dimetilamino)etanol ile birlikte argon atmosferi altında 24 saat 130 °C' de karıştırılarak ısıtılması sonucu elde edilmiştir. Nikel (II) ftalosiyanın (7), Bakır (I) ftalosiyanın (8), Çinko (II) ftalosiyanın (9), Kobalt (II) ftalosiyanın (10) bileşikleri bir Schlenk tüpü içerisinde (5) bileşiğinin sırasıyla susuz NiCl₂, CuCl, Zn(CH₃COO)₂, CoCl₂ tuzları ve kuru 2-(dimetilamino)etanol ile 125 °C' de ve argon atmosferi altında 24 saat karıştırılması ile elde edildi.

Metalsiz ve metalli ftalosiyanınların kullanım alanını kısıtlayan özelliklerden biri sınırlı çözünürlükleridir. Bu durum bu sınıf bileşiklerin geniş uygulama alanlarını da sınırlamaktadır. Sentezi gerçekleştirilen metalli ve metalsiz ftalosiyanınların ftalosiyanın halkasına bağlı kükürt donör atomu içeren fonksiyonel substituent grupları içermeleri çözünürlüklerini artırıcı bir parametre olarak düşünülebilir. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yaygın çözücülerde çözünmesi pek çok uygulama için fırsat sağlayabilir. Ftalosiyanınlar 600 ile 700 nm arasında maksimum absorpsiyon vermelerinden dolayı, havadaki toz, bakteri ve virüsler gibi kirleticilerin temizlenmelerinde katalizör rolü oynarlar. Çok önemli kullanım alanlarından biri de fotodinamik terapide (PDT) kullanımlarıdır.

Günümüzde en büyük ölçekli renklendiriciler bakır ftalosiyanınlardır. Bu yüzden sentezlenen yeni bakır (I) ftalosiyanın (8) bileşiği boyar madde sanayiinde etkili bir şekilde kullanılabilir.

Çözünür olan metalsiz ve metalli ftalosiyanınların elektrokimyasal ölçümleri sonucunda, bu bileşiklerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyel grafiklerindeki pik sayısından merkez ftalosiyanın halkasında metal iyonu olup olmadığı anlaşılır. Yapılan elektrokimyasal çalışmalar bu bileşiklerin redoks özellikleri hakkında bilgi verir.

Ayrıca sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin, bu alanda sentezlenmesi düşünülen yeni bileşikler için model bileşikler olarak kullanılabilirler düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., Anorganik Kimya, O.M.Ü. Yayını, Samsun, 2004.
2. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
3. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1999.
4. Schauzer, G.N. ve Kohnle, J., Coenzym B₁₂-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056–3064.
5. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am.Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
6. Liotta, C. L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Acedemic Pres, New York, 1987.
7. Gokel, G. W. ve Korzeniowski, S. H., Macrocyclic Polyether Sytheses, Springer, Berlin, 1982.
8. Cram, D. J., The Design of Molecular Hosts, Guests and Their Complexes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1009-1020.
9. Reinhoudt, D. N., Gray, R. T., Smith, C. J. ve Veenstra, M. I., Chemistry of Crown Ethers, Tetrahedron, 32 (1976) 254-257.
10. Blinn, E. ve Busch, D. H., Reaction of Coordinated Ligands. XV. Demonstration of The Kinetic Coordination Template Effect, Inorg. Chem., 7 (1968) 820-824.
11. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, 4, VCH, New York, (1996).
12. Byrne, G. T., Linstead, R. P. ve Lowe, A. R., Phthalocyanines Part II. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimid, J. Chem. Soc., (1934) 1017.
13. Ali, H. ve Van Lier, J. E., Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, Chem. Rev., 99 (1999) 2379-2450.
14. Liu, H., Liu, Y., Liu, M., Chen, C. ve Xi, F., Sythesis and Properties of Optically Active 6,6'-Didodecyl-1,1'-Binaphthyl-phthalocyanine Linked Through Crown Ether Units, Tetrahedron Letters., 42 (2001) 7083-7086.
15. Hanack, M., Datz, A., Fay, R., Fischer, K., Kepler, U., Kosch, J., Metz, J., Metzger, M., Schneider, O. ve Schulze, H. J., In Handbook of Conducting Polymer, 1, Stokheim, T. A., Dekker, M., New York, 1986.

16. Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines as Photosensitizers in the Photodynamic Therapy of Cancer, J. Porphyrins. Phthalocyanines., 3 (1999) 424-432.
17. Gregory, P., Industrial Applications of Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines., 4 (2000) 432-437.
18. Weber, J. H. ve Busch, D. H., Complexes Derived from Strong Field Ligands XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4^I,4^{II},4^{III}-Tetrasulfophthalocyanine, Inorg. Chem., 4 (1965) 469-471.
19. Rollman, L. D. ve Iwamoto, R. T., Electrochemistry, Electron Paramagnetic Resonance, and Visible Spectra of Cobalt, Nickel, Copper and Metal-free Phthalocyanines in Dimethyl Sulfoxide, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 1455-1463.
20. Derkacheva, V. M. ve Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines and Related Compounds XVIII. Phenoxy- and (Phenylthio)-Substituted Phthalocyanines, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 50 (1980) 1874-1978.
21. Negrimovski, V. M., Derkacheva, V. M., Kalya, O. L. ve Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines and Related Compounds XXXII. Synthesis and Some Properties of Tetra- and Octa-Nitro-Substituted Phthalocyanines, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) 61 (1991) 419-428.
22. Nyokong, T., Cyclic Voltammetry and Spectroelectrochemistry of Rhodium Phthalocyanines, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1994) 1359-1366.
23. Kasuga, K., Ando, M. ve Morimoto, H., The Radical Formation of Dipthalocyanine Complexes of Lanthanum(III), Neodymium(III) and Yttrium(III) with p-benzoquinone, Inorg. Chim. Acta., 112 (1986) 99-101.
24. Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown-Ether-Containing Phthalocyanine, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1998) 401-406.
25. Koçak, M., Double-Decker Lutetium(III) Dipthalocyanine with Eight Crown Ether Substituents, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 742-744.
26. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, Chem. Ber., 125 (1992) 2337-2339.
27. Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., Large Metal-Ion Centered Template Reactions Chemical and Spectra Studies of The "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolate)Uranium(VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705.

28. Burghard, M., Schmeizer, M., Roth, S., Haisch, P. ve Hanack, M., Langmuir Blodgett Film Formation of a Series of Peripherally Octasubstituted Metallo-Phthalocyanines, Langmuir, 10 (1994) 4265-4269.
29. Yıldız, S. Z., Kantekin, H. ve Gök, Y., Sythesis and Characterization of Novel Metal Free and Metallophthalocyanines Peripherally Fused to 24-Membered Tetraoxotetraaza Macrocycles, J. Porphyrins Phthalocyanines, 5 (2001) 367-375.
30. Young, J. G. ve Onyebuagu, W., Sythesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
31. Moser, F. H. ve Thomas, A. L., The Phthalocyanines, Vol.1:Properties, CRS Pres, Boca Rotan, FL, 1983.
32. Ebert, A. A. ve Gottlieb, Jr., Gottlieb, H. B., Infrared Spectra of Organic Compounds Exhibiting Polymorphism, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 2806-2810.
33. Baret, P. A., Dent, C. E. ve Linstead, R. P., Phthalocyanines Part VII, Phthalocyanine as a Co-ordinating Group A General Investigation of the Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., (1936) 1719-1736.
34. Pawlovski, G. ve Hanack, M., A Convenient Sythesis of Octasubstituted Phthalocyanine, Sythesis, (1980) 287-289.
35. Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Ceryn, R. L., Seymour, P. ve Lever, A. B. P., Sytheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methoda, J. Org. Chem., 56 (1991) 82-90.
36. Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R., Drenth, W. ve Notle, R. M.J., Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
37. Schuttle, W. J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyter, J. H., Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution, J. Phys. Chem., 97 (1993) 6069-6073.
38. Van Nostrum, C. F., Picken, S. J., Schouten, A. J. ve Notle, R. J. M., Sythesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965.
39. Claessens, C. G., Gonzalez-Rodriguez, D. and Torres , T., Subphthalocyanines: Singular Nonlinear Aromatic Compounds-Sythesis, Reactivity, and Physical Properties, Chem. Rev., 102 (2002) 835-853.

40. Rauschnabel, J. ve Hanack, M., New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, Tetrahedron Lett., 36 (1995) 1629.
41. Claessens, C.G. and Torres, T., Synthesis, Separation and Characterization of the Topoisomers of Fused Bicyclic Subphthalocyanine Dimers, Angew. Chem. Int. Ed., 41 (2002) 2561-2565.
42. Day, V. W., Harks, T. J. ve Wachter, W. A., Large metal ion-centered Template Reactions. Uranyl complex of Cyclopentakis (2-iminoisoindoline), J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 4519-4527.
43. Kennedy, B. J., Murray, K. S., Zwack, P. R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility and ESR Measurements, Inorg. Chem., 25 (1986) 2539-2545.
44. Eberhardt, W. ve Hanack, M., Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, Synthesis, (1997) 95-100.
45. Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. ve Hanack, M., in Phthalocyanines: Properties and Applications: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Eds., VCH: New York, 4 (1996) 1-18.
46. Sommerauer, M., Rager, C. ve Hanack, M., Separation of 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 10085-10093.
47. Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. and Hino, H., Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crownm Ether Voids and Their Cation-Induceed Supermolecules, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996)1073-1085.
48. LinBen, T. G. ve Hanack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrical Substituted Phthalocyanines, Chem. Ber., 127 (1994).
49. Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T. B., Synthesis of Structually Uniform Polymeric Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 491-497.
50. Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato) Iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, J. Org. Chem., 56 (1991) 3501-3509.
51. Solov'ea, L. I. ve Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines and Related Compunds XVII. Phthalocyanine-tetra-4 and Octa-4,5-Carboxylic Acids and Their Functional Derivatives, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 50 (1980) 907-915.
52. Kronke , W. J. ve Kenney, M. E., A Series of Phthalocyanine Complex, Inorg. Chem., 3 (1964) 251-254.

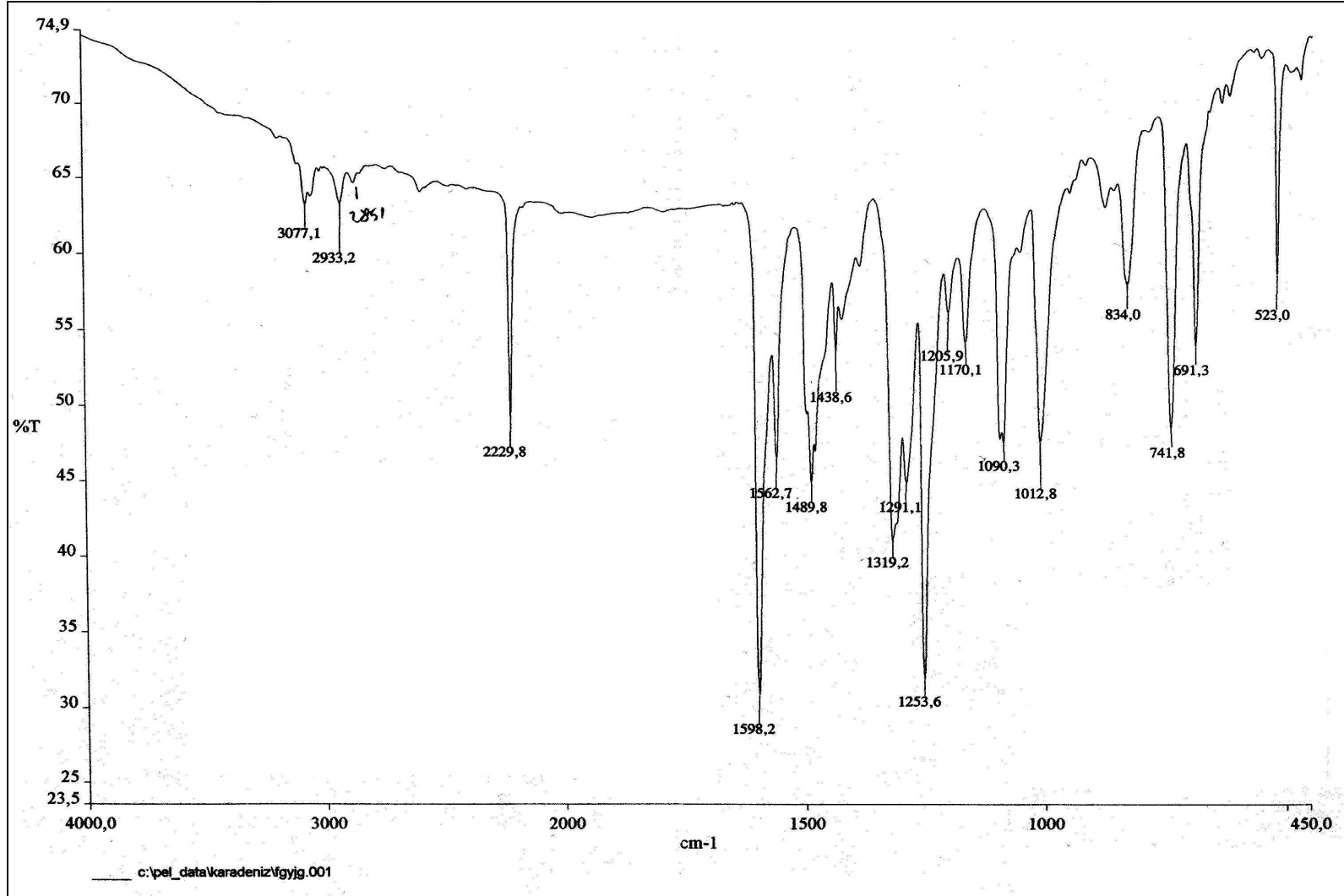
53. Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., in *Phthalocyanines Properties and Applications*, 2, VCH, New York, (1993) 197-222.
54. Türk, H. ve Ford, W.T., Autoxidation of 2,6-Di-tert-butylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids, *J. Org. Chem.*, 53 (1989) 460-462.
55. Ercolini, C., Floris, B., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., in *Properties and Applications 2*, VCH, New York (1993) 1-42.
56. Drechsler, U., Hanack, M., Atwood, J. L., Davies, J.E.D., Macnicol, D.D. ve Vögtle, F., in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, 9 Pergamon, Oxford, (1996) 283-312.
57. Ahsen, V., Yilmazer, E. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of (18-crown-6) Bridges Phthalocyanine Network Polymers, *Macromol. Chem.*, 189 (1998).
58. Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y. ve Osa, T., Reiospesific and Nonlinear Substituent Effects on the Electronic and Fluorescence Spectra of Phthalocyanines, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 1636-1637.
59. Maskasky, J. E., Money, 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.
60. Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., Mc Arthur, C. R. ve Leznoff, C. C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on their ¹H NMR Spectra, *J. Org. Chem.*, 61 (1996) 3034-3040.
61. Leznoff, C. C., ve Lever, A. B. P., *Phthalocyanines Properties and Applications*, VCH, Weinheim, 1989.
62. Gouterman, M., In the *Porphyrines*, Vol.III, Part A, Academic Pres, New York, 1978.
63. Toupance, T., Ahsen, V., ve Simon, J., Ionoelectrics Cation-Induced Nonlinear Complexation: Crown Ether and Poly(ethylene oxide)-Substituted Lutetium Bis Phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 5352-5361.
64. Pieckocki, C., Simmon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P., Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines Toward Liquid Crystalline One-Dimensional Conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1983) 5245-5247.
65. Engelkamp, H. ve Nottle, R. J. M., Molecular Material Based on Crown Ether Functionalized Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4 (2000) 454-459.
66. Smolenyak, P., Peterson, R., Nebesny, K., Törker, M., O'Brien, D. F. ve Armstrong, N. R., Highly Ordered Thin Films of Octa-substituted Phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 8626-8636.

67. Van Nostrum, C. F., Picken, S. J. ve Nottle, R. J. M., Construction of a Multiwired Molecular Cable of Micrometer Length by a Self-Assembly Process, Angew.Chem. Int. Ed. Engl., 33 (1994) 2137-2175.
68. Van Nostrum, C. F., Picken, S. J., Schouten, A. J. ve Nottle, R. J. M., Sythesis and Supramolecular Chemistry of Novel liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionelectronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965.
69. Hendriks, R., Sielcken, E. D., Drenth, W. ve Nottle, R. J. M., Polytopic Ligand System; Sythesis and Complexation Properties of a Crownde Phthalocyanine, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1986) 1464.
70. Koray, A. R., Ahsen, V. ve Bekaroğlu, Ö., Preparation of a Novel, Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1986) 932-933.
71. Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Sythesis and Characterization of a New Copper(II) Phthalocyaninate Substituted with Four 15-Membered Tetraazamacrocycles and its Water Soluble Pentanuclear Complexes, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1991) 3367-3371.
72. Koçak, M., Gürek, A. ve Bekaroğlu, Ö., Sythesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four-14-memberd Tetraaza Macrocycles, Chem.Ber., 127 (1994) 355-358.
73. Açar, E., Şaşmaz, S., Batmaz, B. ve Özdemir, M., Sythesis and Characterization of Copper(II) Phthalocyanines Substituted with Four Aza Macrocycle Groups, Synth and React.Inorg. Met. Org. Chem., 25, 7 (1995) 1165-1175.
74. Gümüş, G., Öztürk, Z. Z., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Sythesis and Characterization and Electrica properties of Phthalocyanines Substituted with 17-Membered Trioxadiaza Macrocycles, J. Chem. Soc. Dalton. Trans., (1992) 2485-2489.
75. Gök, Y. ve Yıldız, S. Z., The Synthesis and Characterization of New Copper(II) Phthalocyanines Containing Four 20 Member Tetraaza-Dioxa Macricyclic Moieties, J. Coord. Chem., 36 (1995) 175-181.
76. Gök, Y. ve Yıldız, S. Z., Sythesis and Characterization of Novel Phthaolcyanines Peripheral Fused to 20-Membered Tetraaza-dioxa Macricycles, Polyhedron, 16 (1997) 113-117.
77. Diego, A., Alonso, C.N. ve Monrserrat, V., π -Deficient 2-(Arylsulfonyl)ethyl Esters as Protecting Groups for Carboxylic Acids, Sythesis, (2003) 277-287.

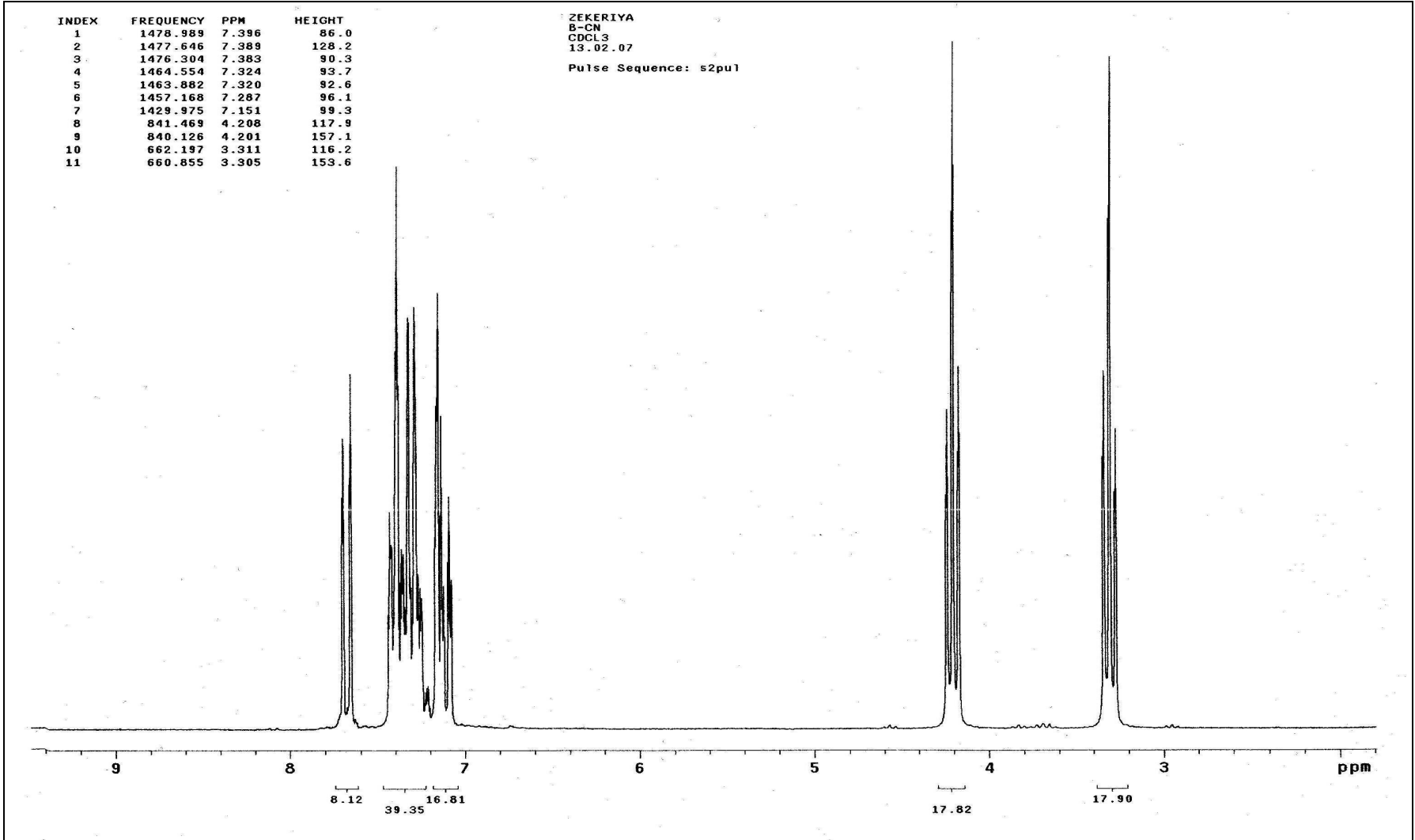
78. Hang, L., Chuan, C., Min, A., Gang, A. J. ve Jiangang, J., Synthesis of Optically Active 1,1'-binaphthyl-phthalocyanines Linked via a Crown Ether Unit, Tetrahedron Asymmetry 11 (2000) 4915-4922.
79. Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., The synthesis and characterization of a new metal-free phthalocyanine substituted with four diloop macrocyclic moieties, Tetrahedron Lett. 44 (2003) 3829-3833.
80. Bıyıklioğlu, Z., Kantekin, H. ve Özil, M., Microwave-assisted Synthesis and Characterization of Novel Metal-free and Metallophthalocyanines Containing Four 14-Membered Tetraaza Macrocycles, J. Organomet. Chem. 692 (2007) 2436-2440.
81. Koca, A., Özkaya, A.R., Selçukoğlu, M. ve Hamuryudan, E., Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of the phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy substituents, Electrochim. Acta. 52 (2007) 2683-2690.

7. EKLER

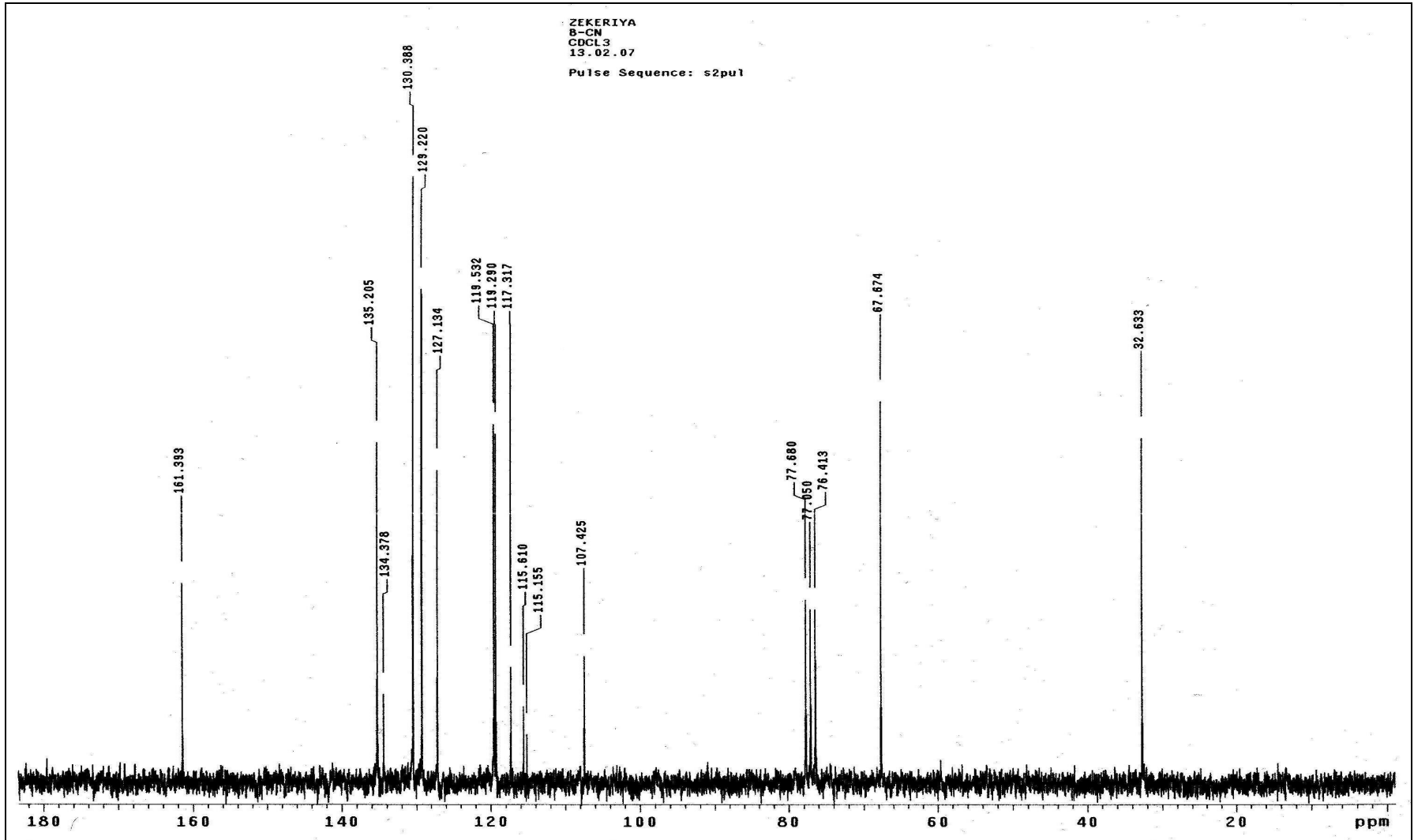
EK 1.



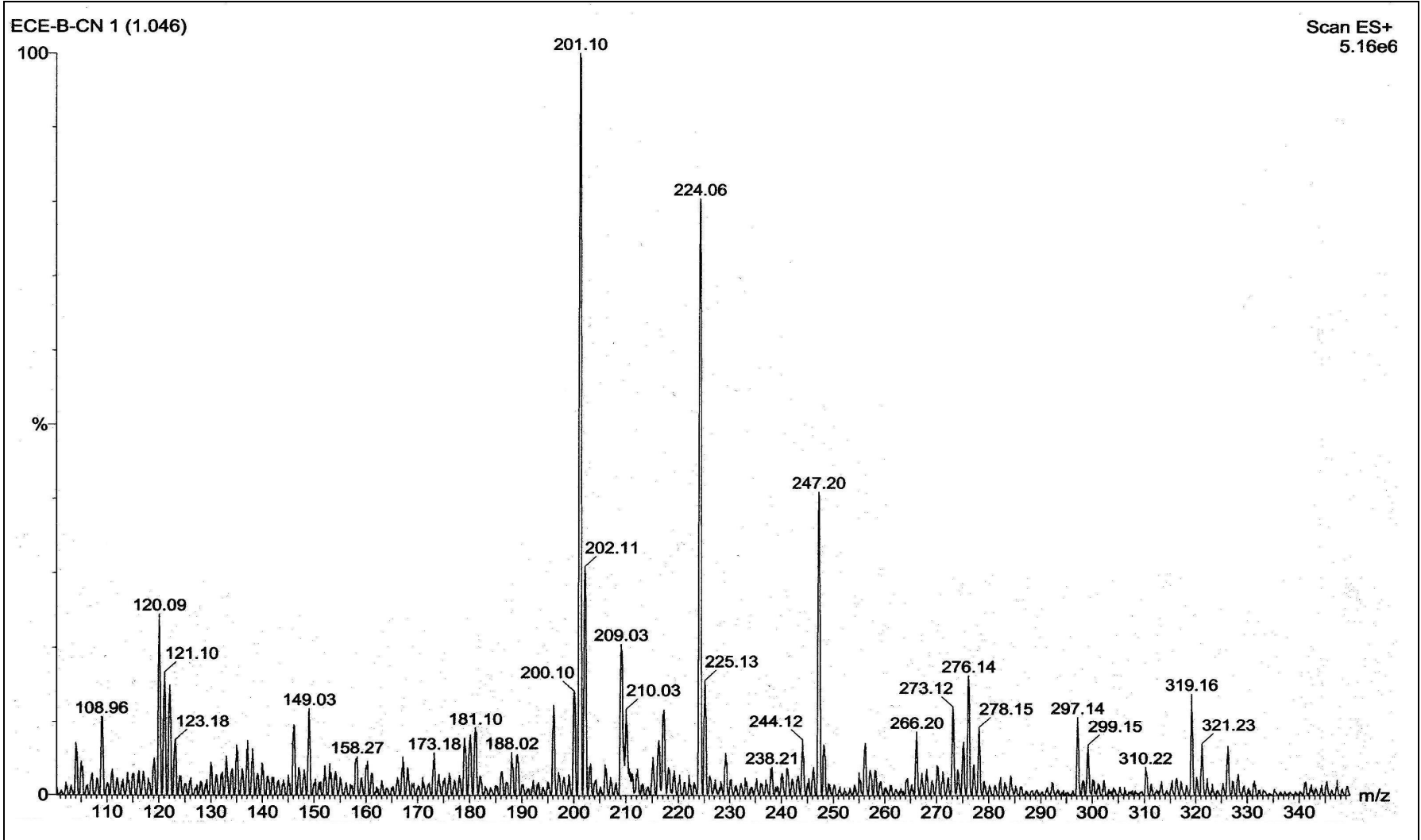
Ek Şekil 1. (5) Bileşiğinin IR spektrumu



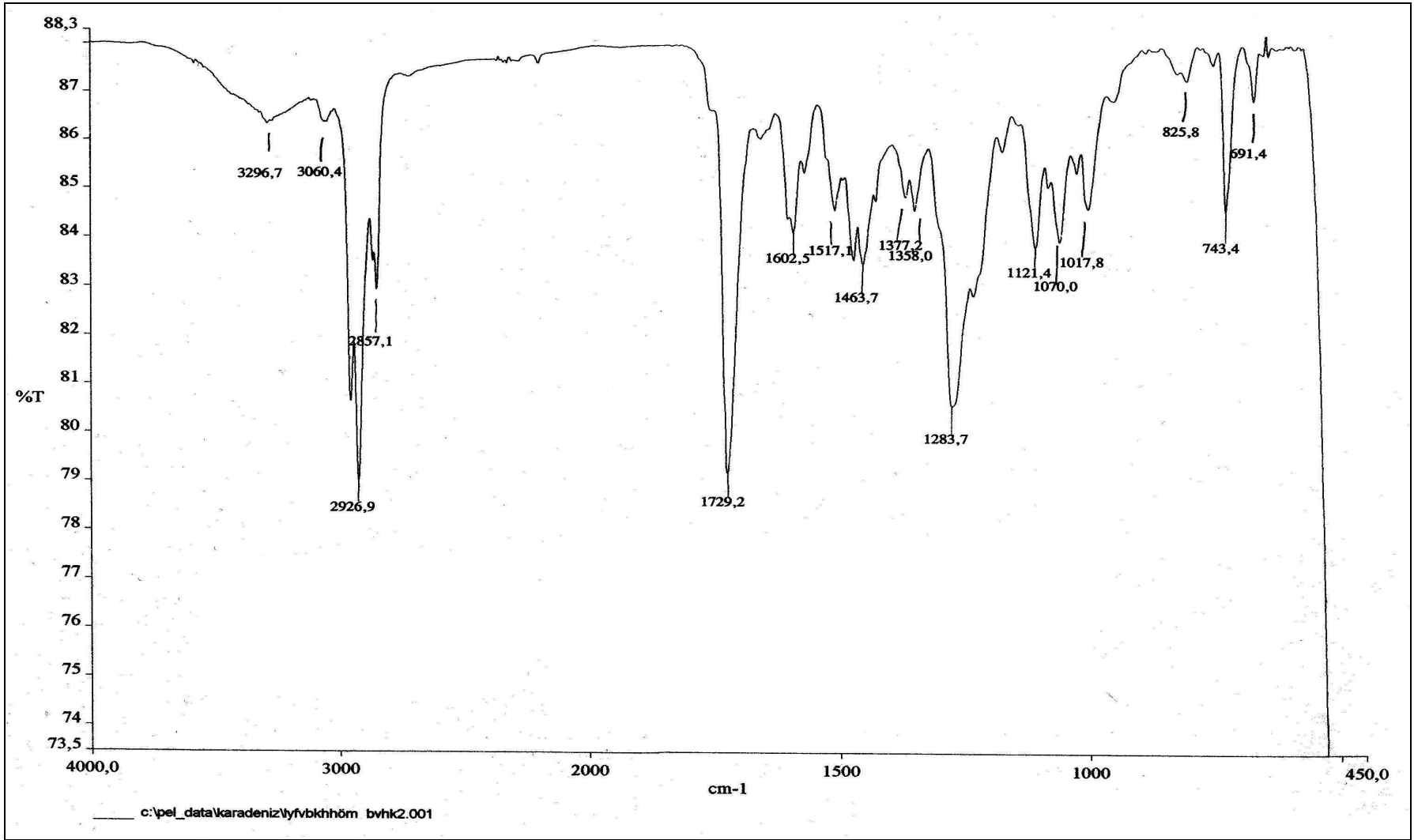
Ek Şekil 2. (5) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



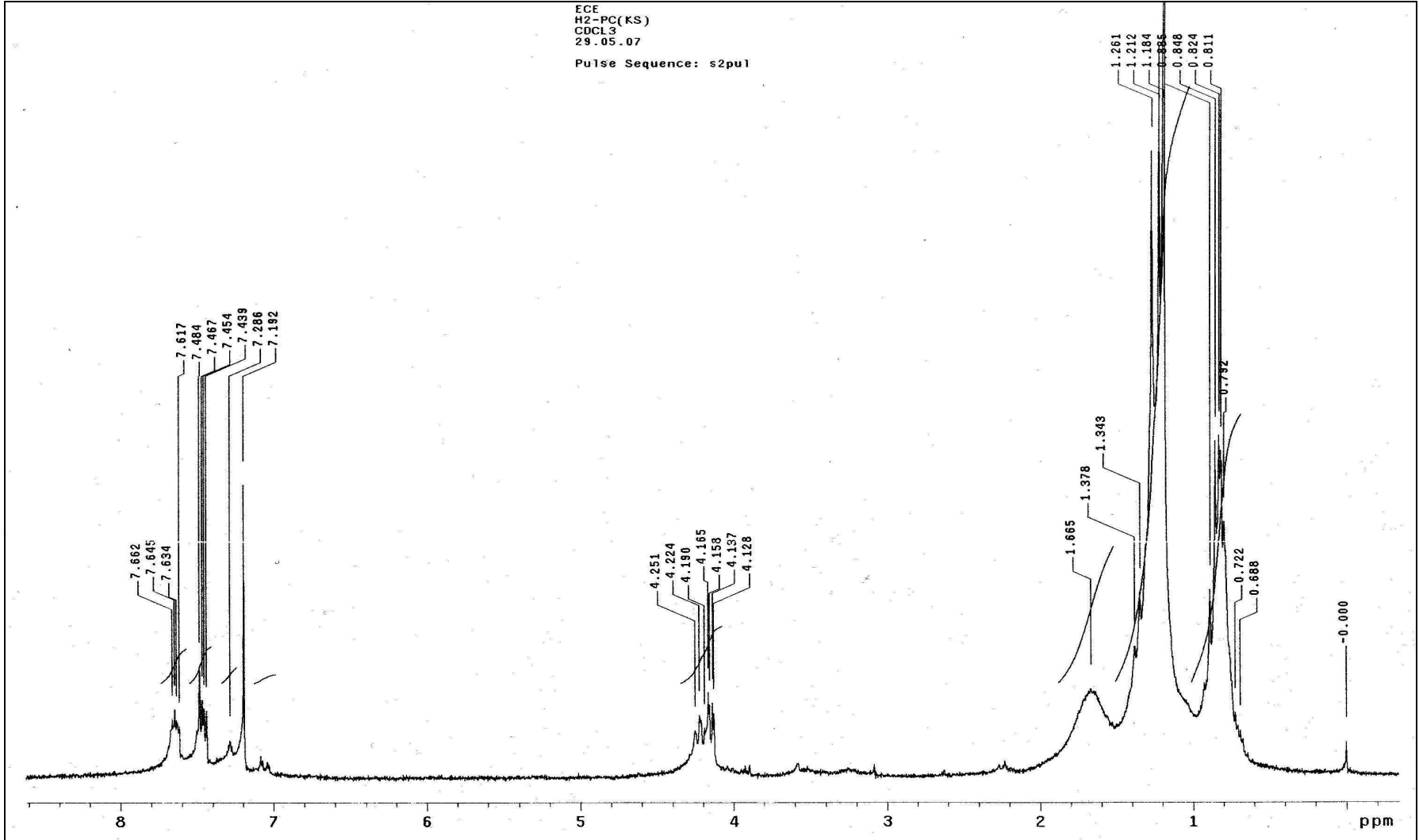
Ek Şekil 3. (5) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



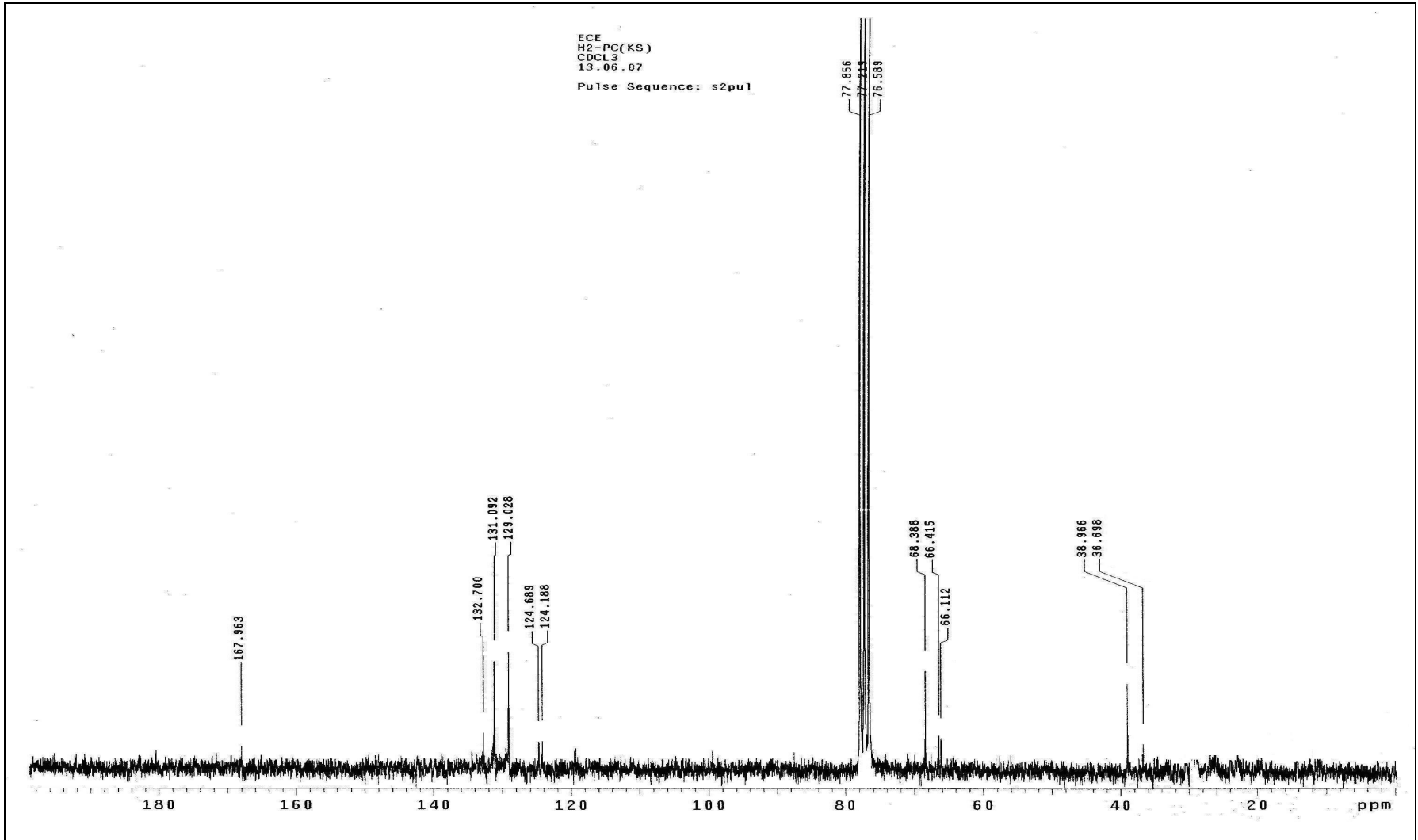
Ek Şekil 4. (5) Bileşğinin kütle spektrumu



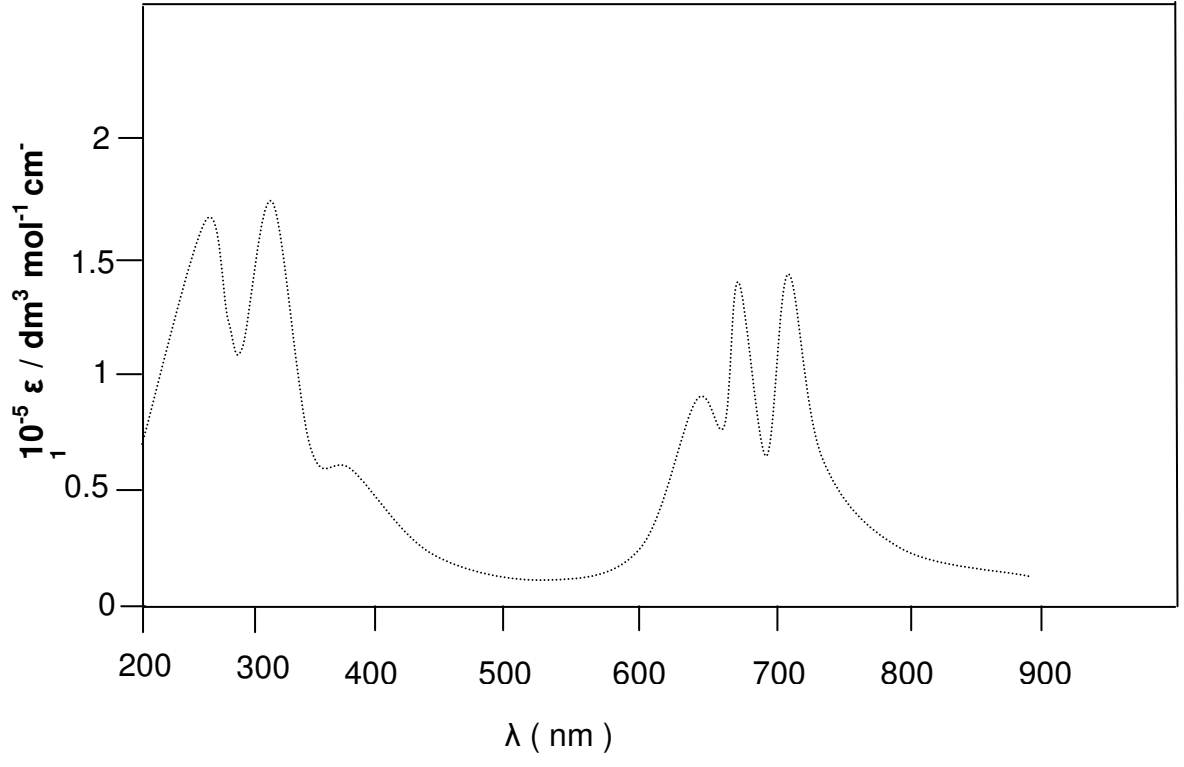
Ek Şekil 5. (6) Bileşiğinin IR spektrumu



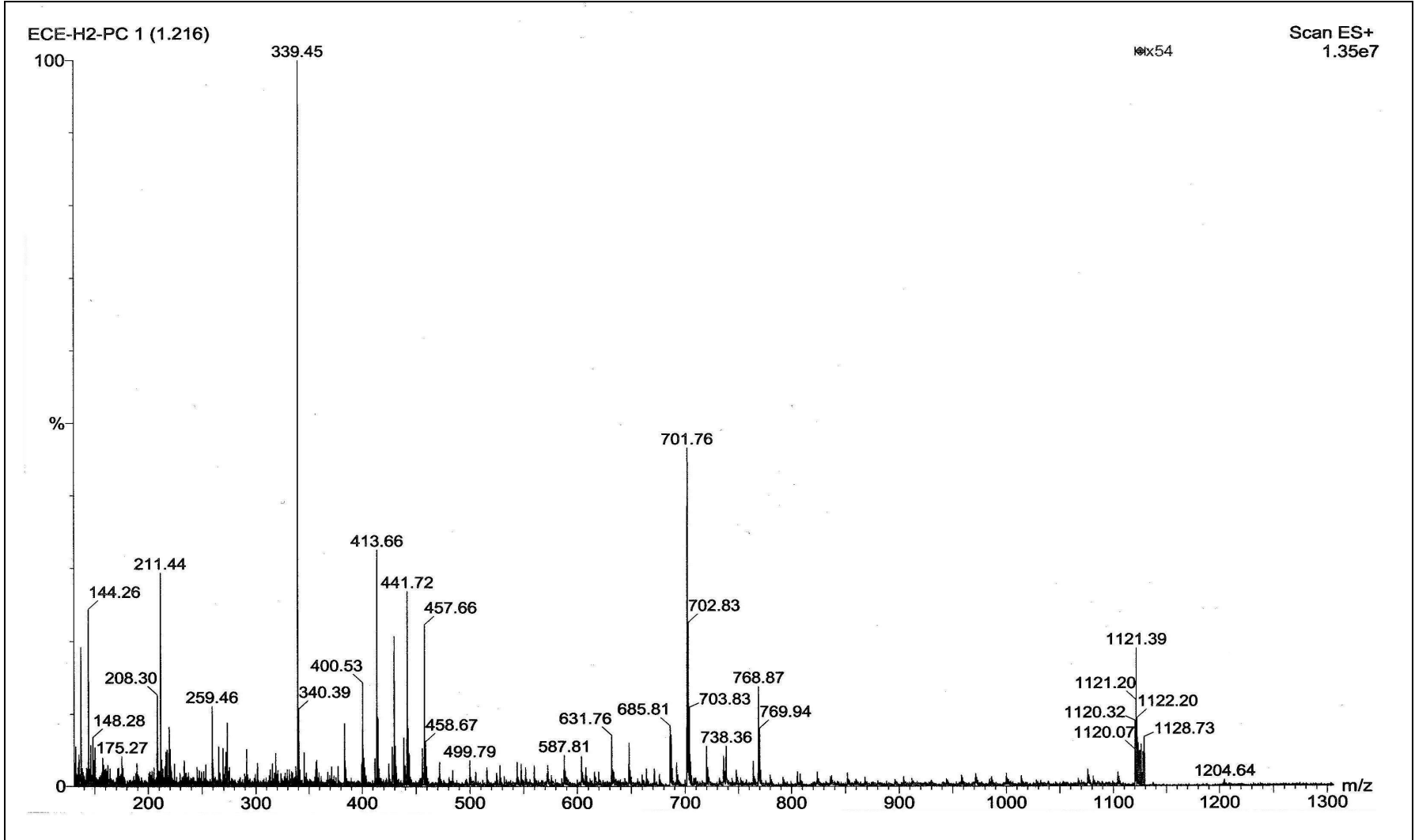
Ek Şekil 6. (6) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



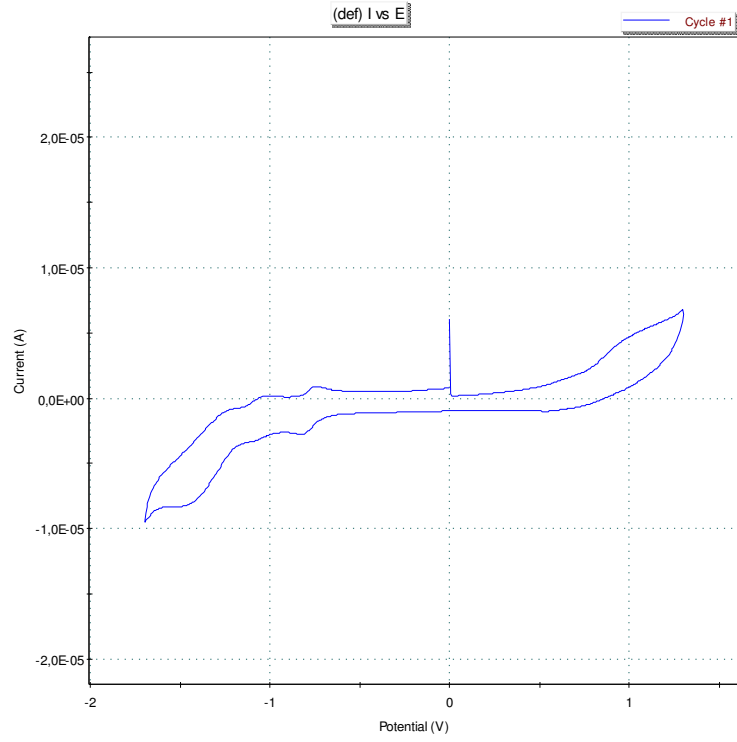
Ek Şekil 7. (6) Bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



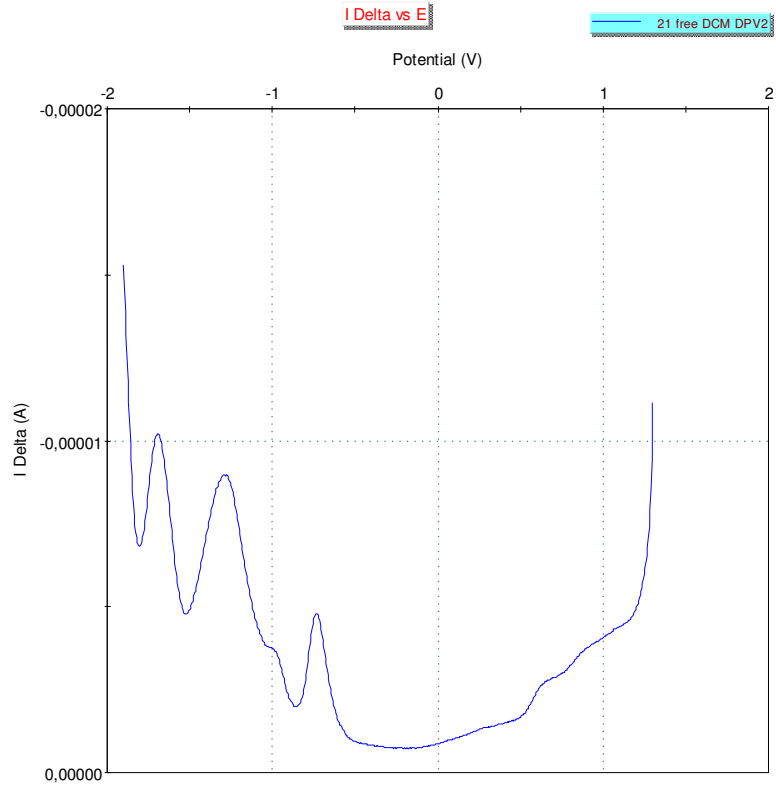
Ek Şekil 8. (6) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



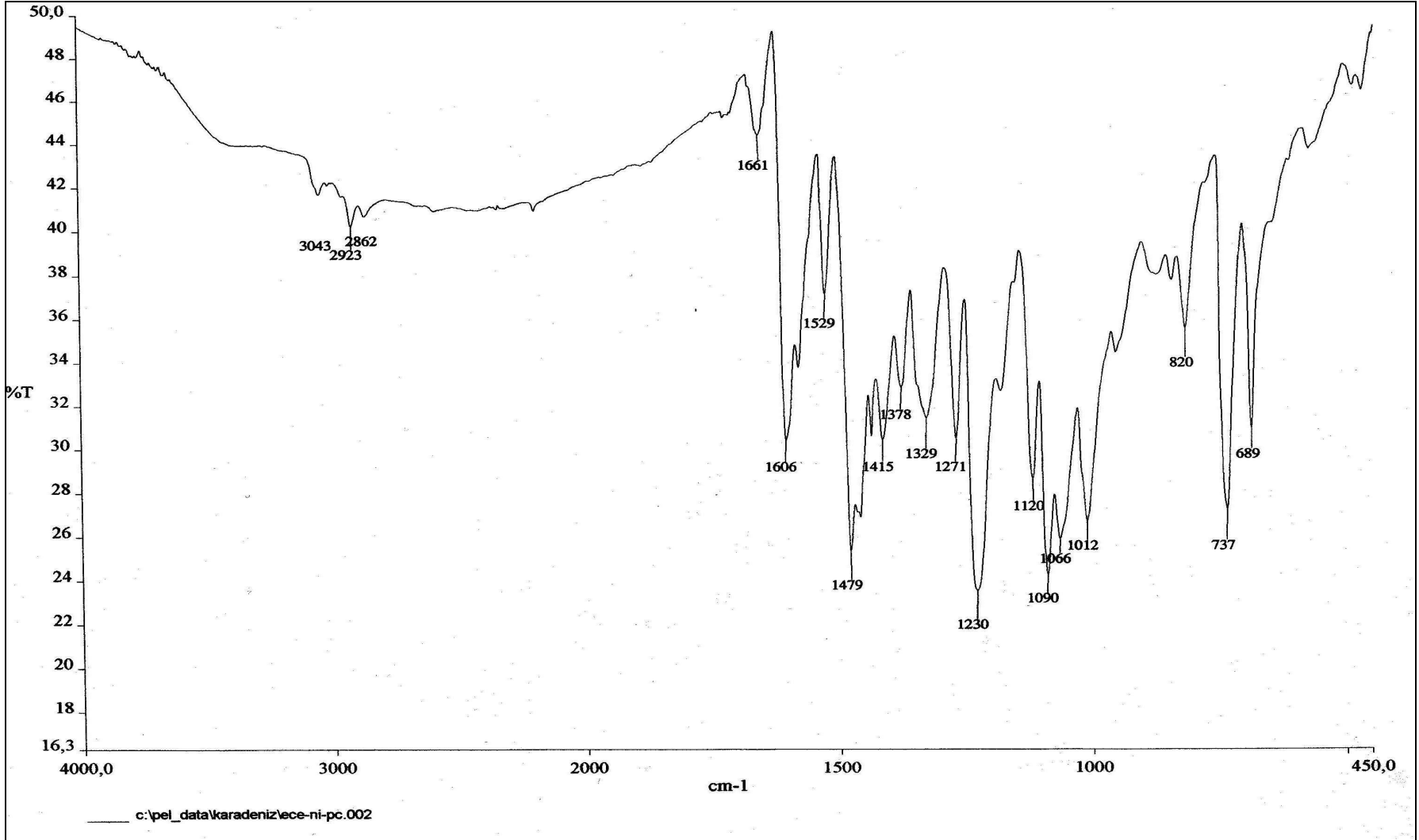
Ek Şekil 9. (6) Bileşiğinin kütle spektrumu



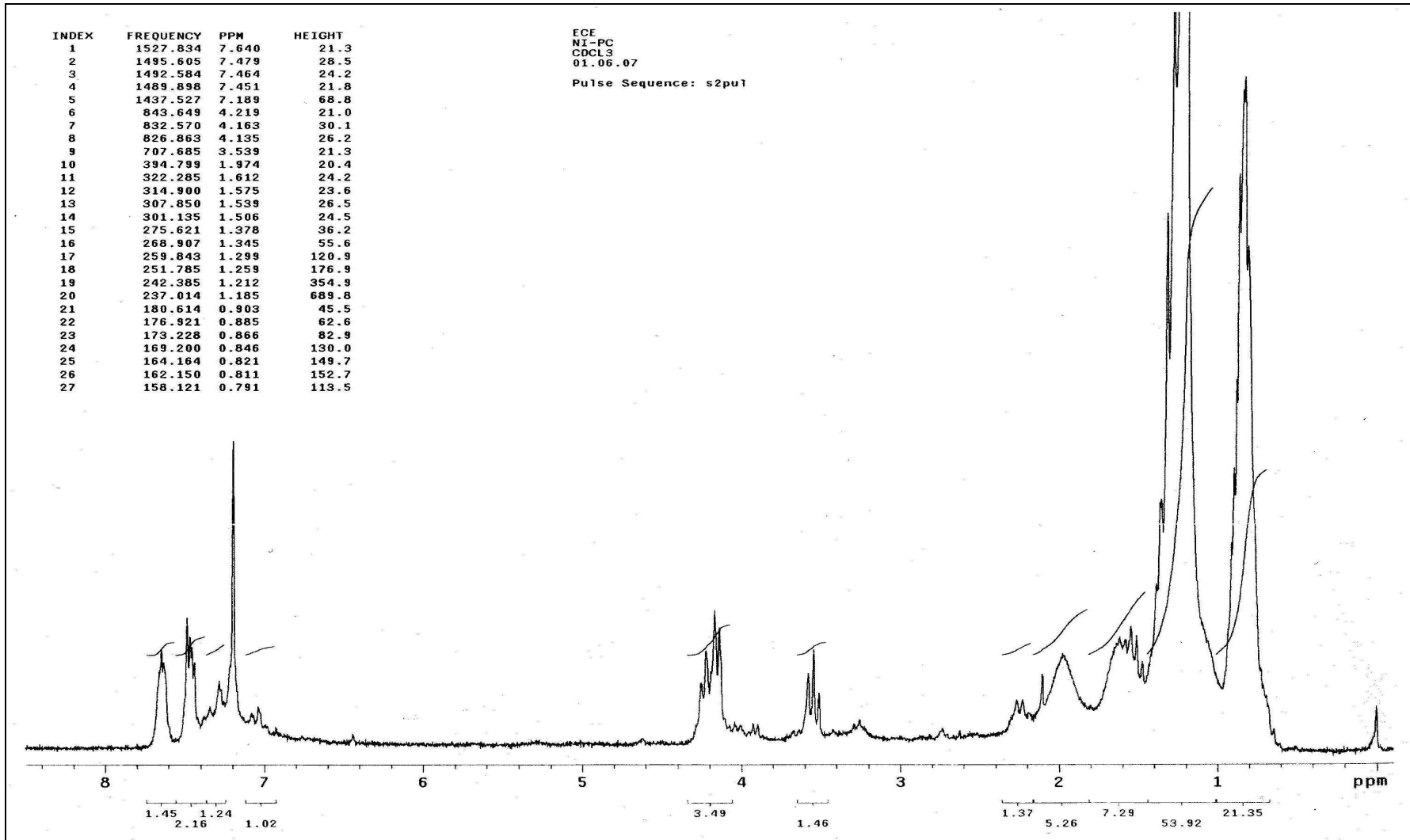
Ek Şekil 10. (6) Bileşiğinin CV grafiği



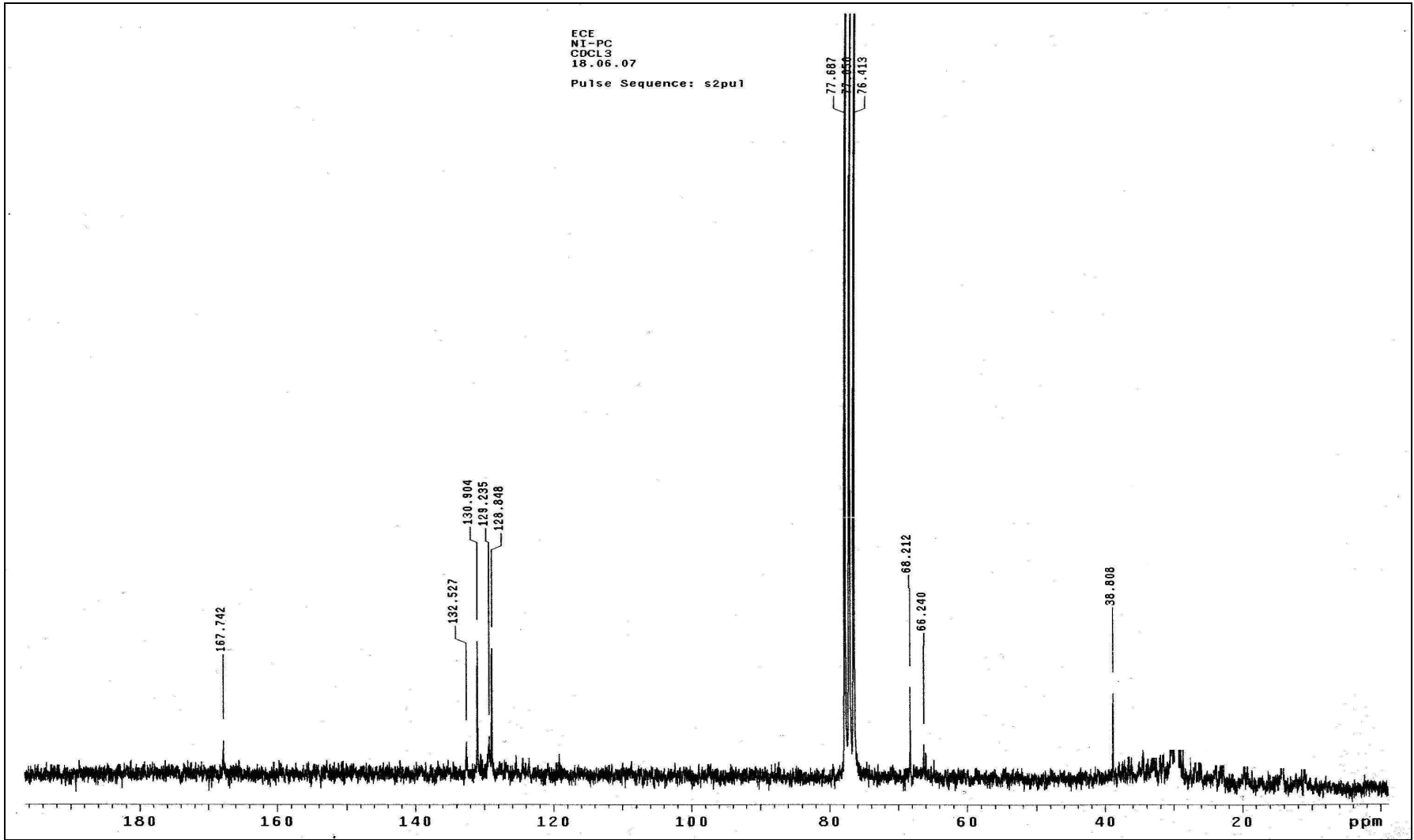
Ek Şekil 11. (6) Bileşiğinin DPV grafiği



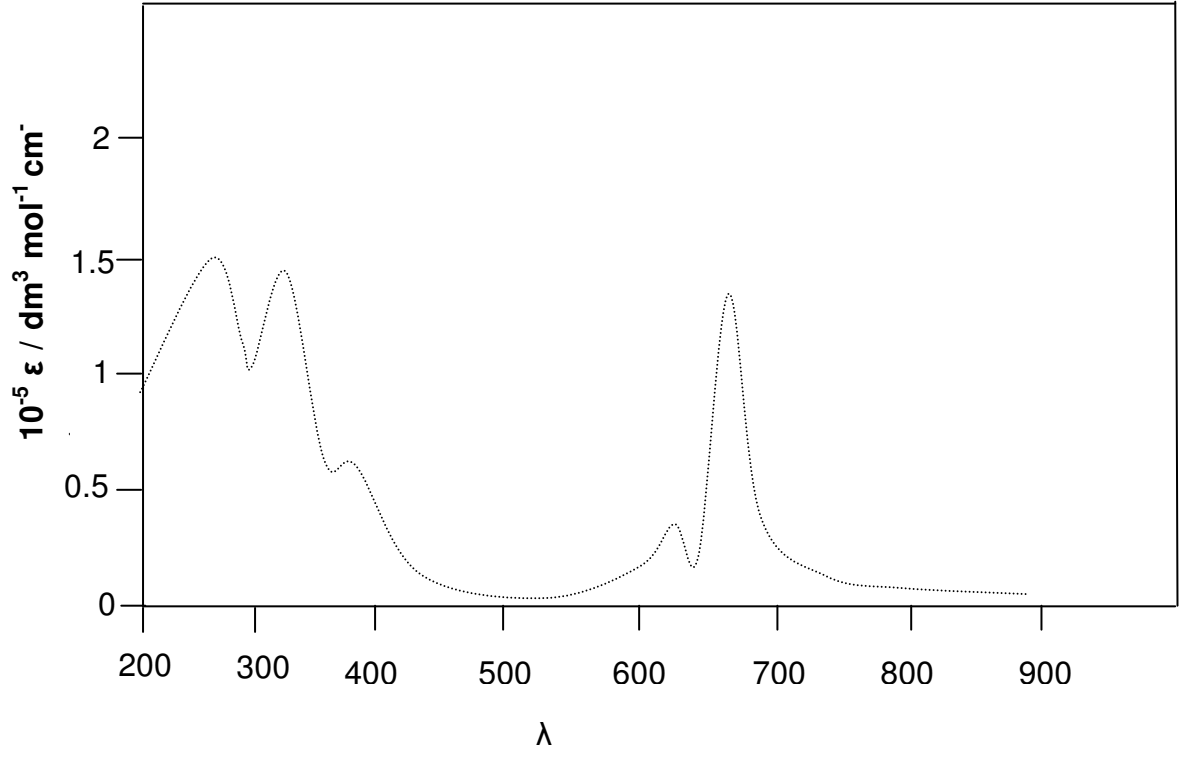
Ek Şekil 12. (7) Bileşğinin IR spektrumu



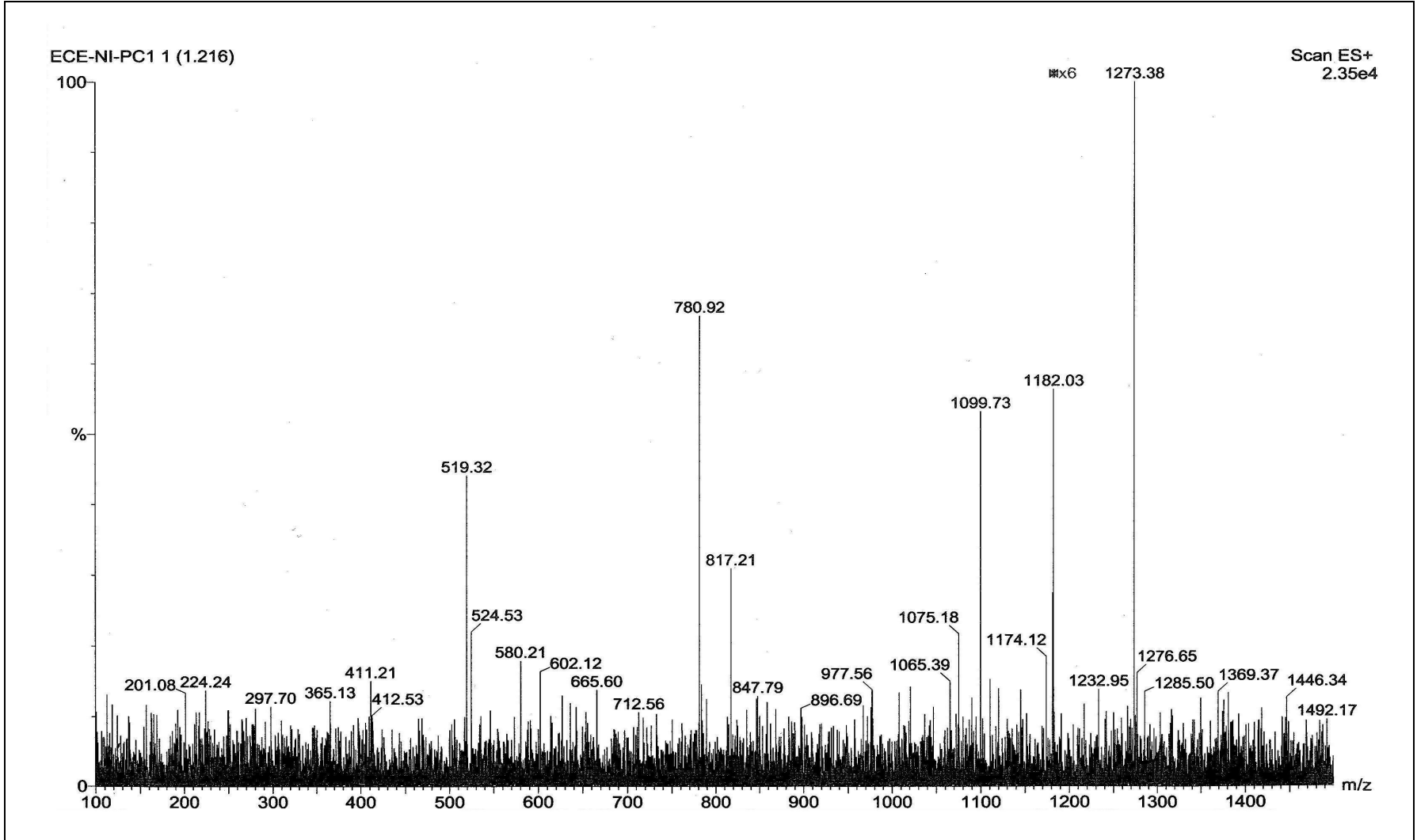
Ek Şekil 13. (7) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



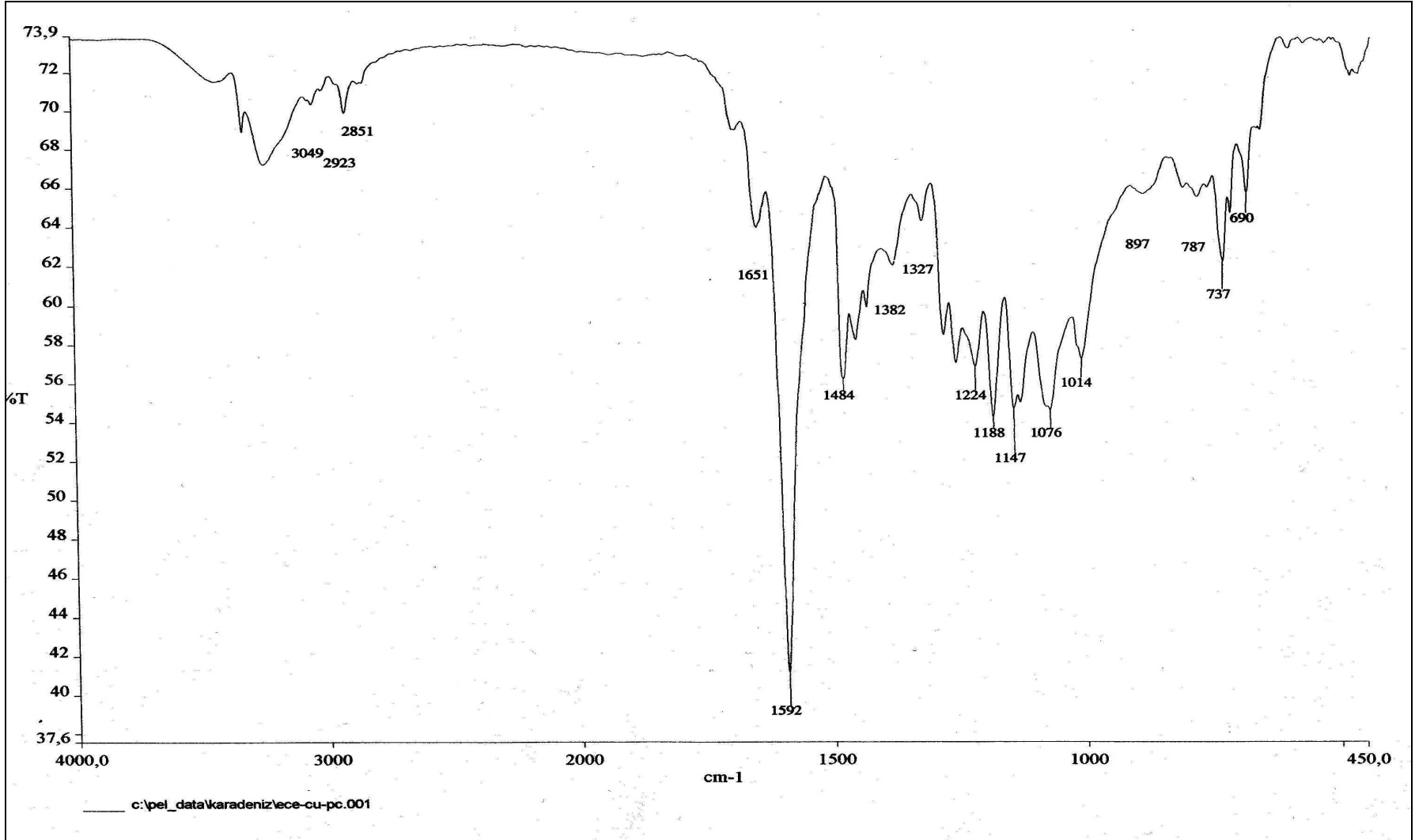
Ek Şekil 14. (7) Bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



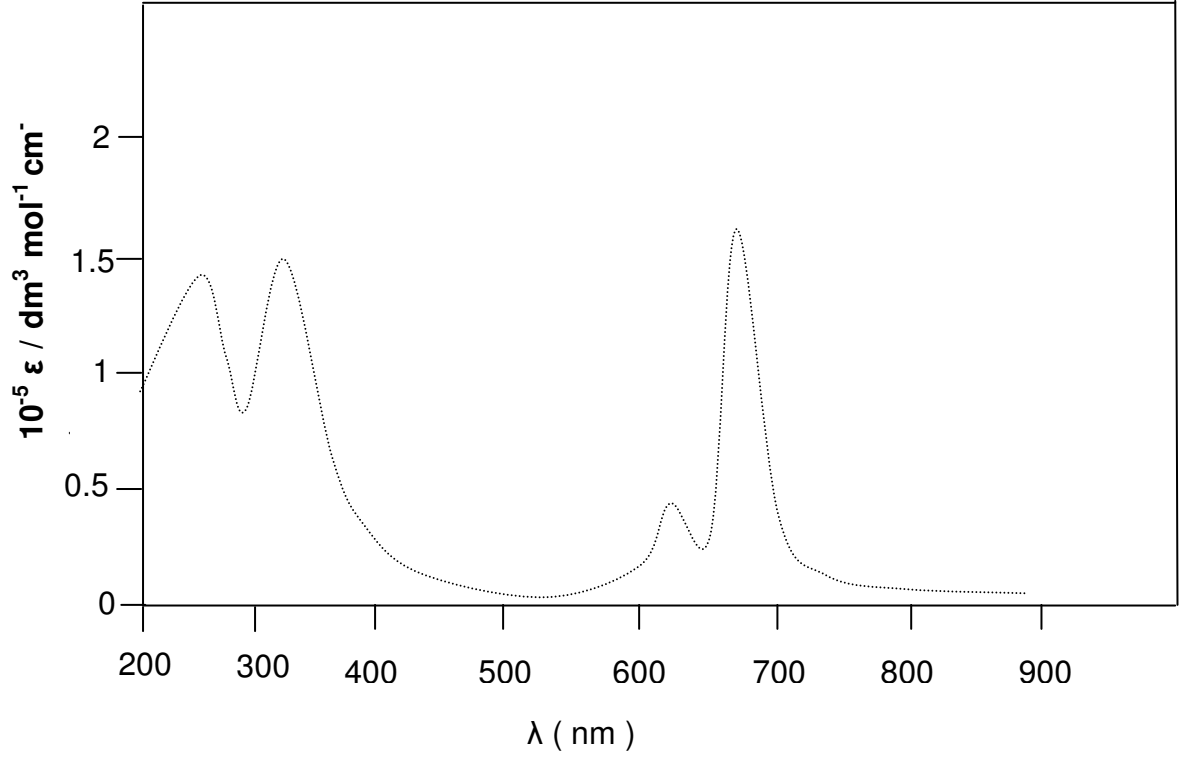
Ek Şekil 15. (7) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



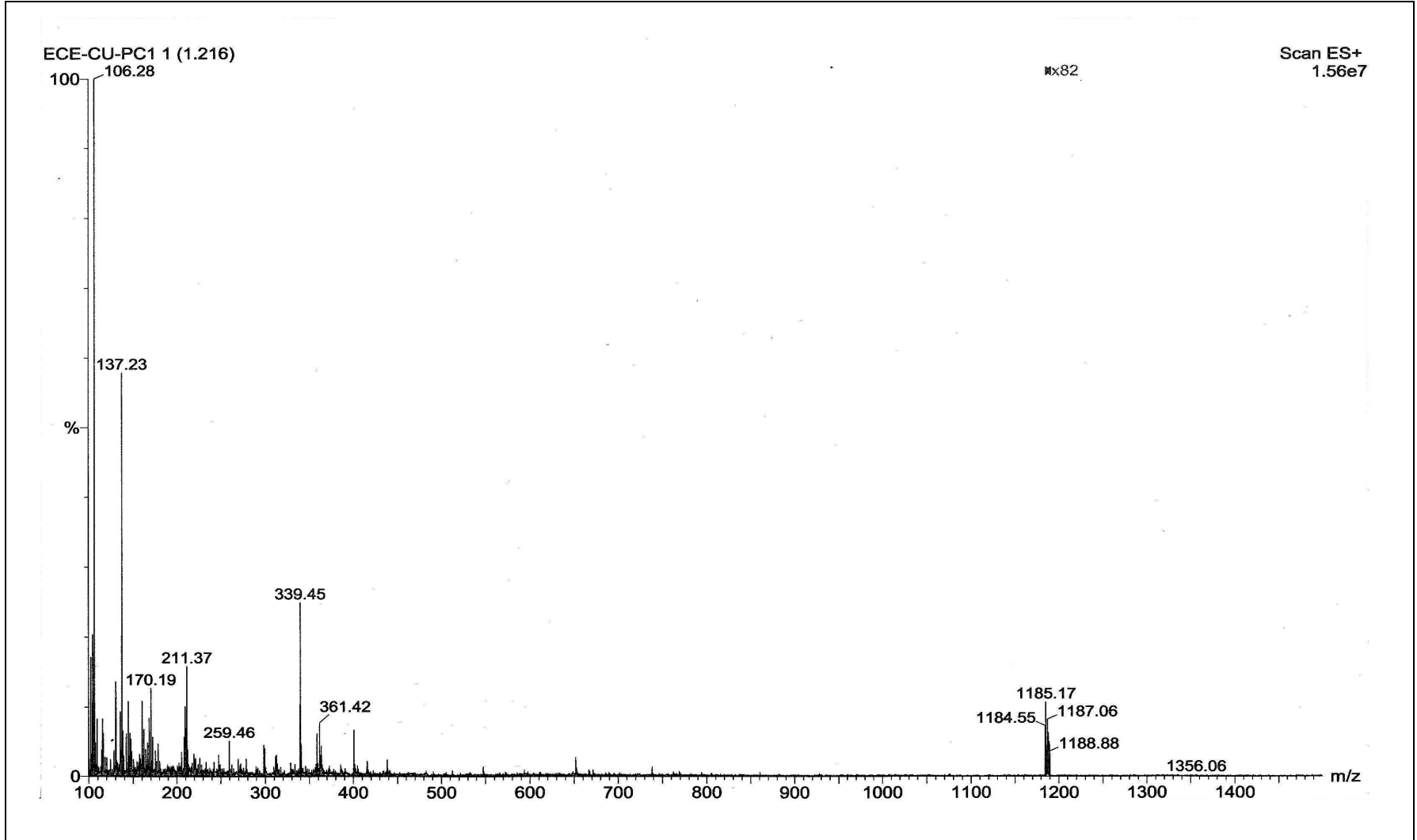
Ek Şekil 16. (7) Bileşinin kütle spektrumu



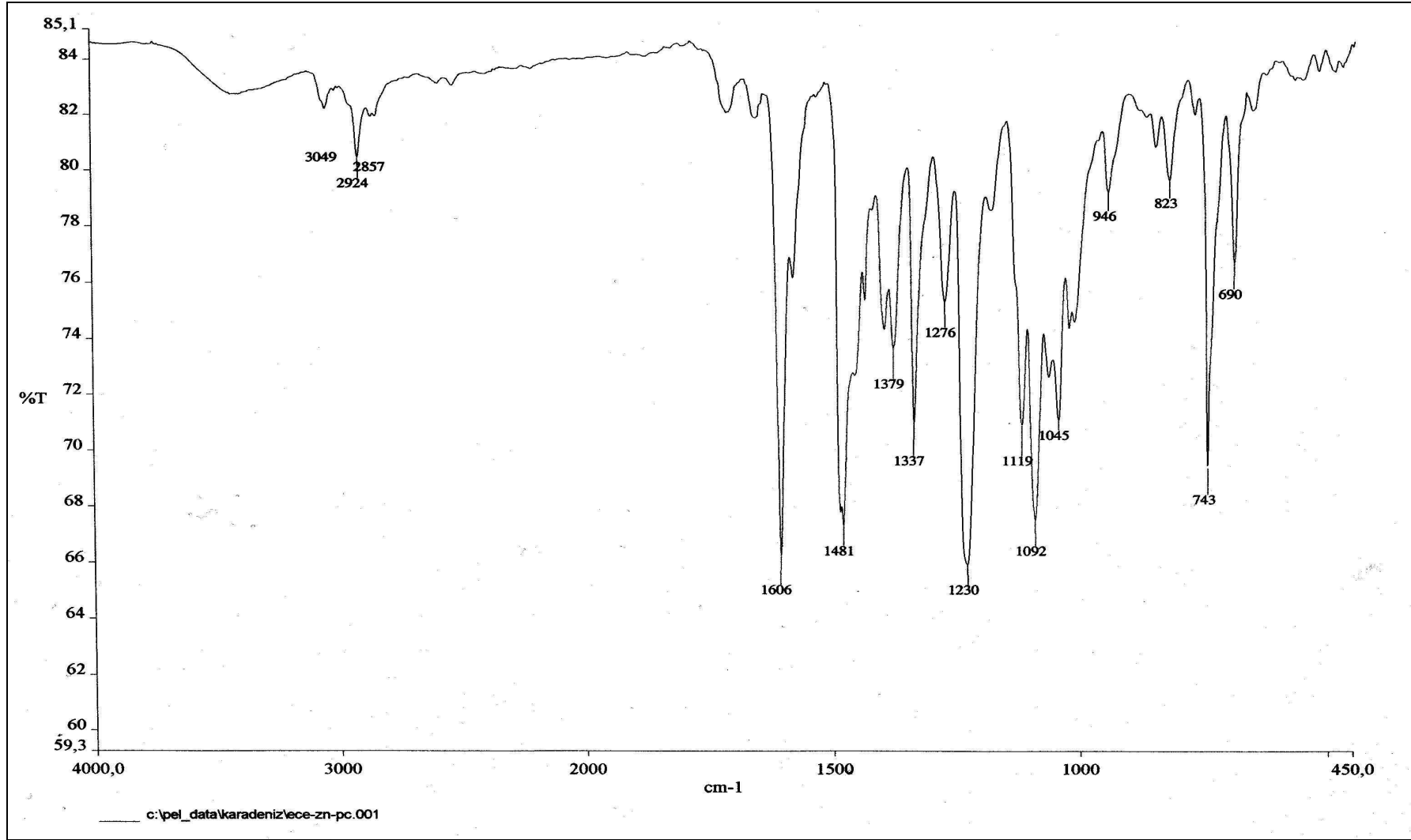
Ek Şekil 17. (8) Bileşğinin IR spektrumu



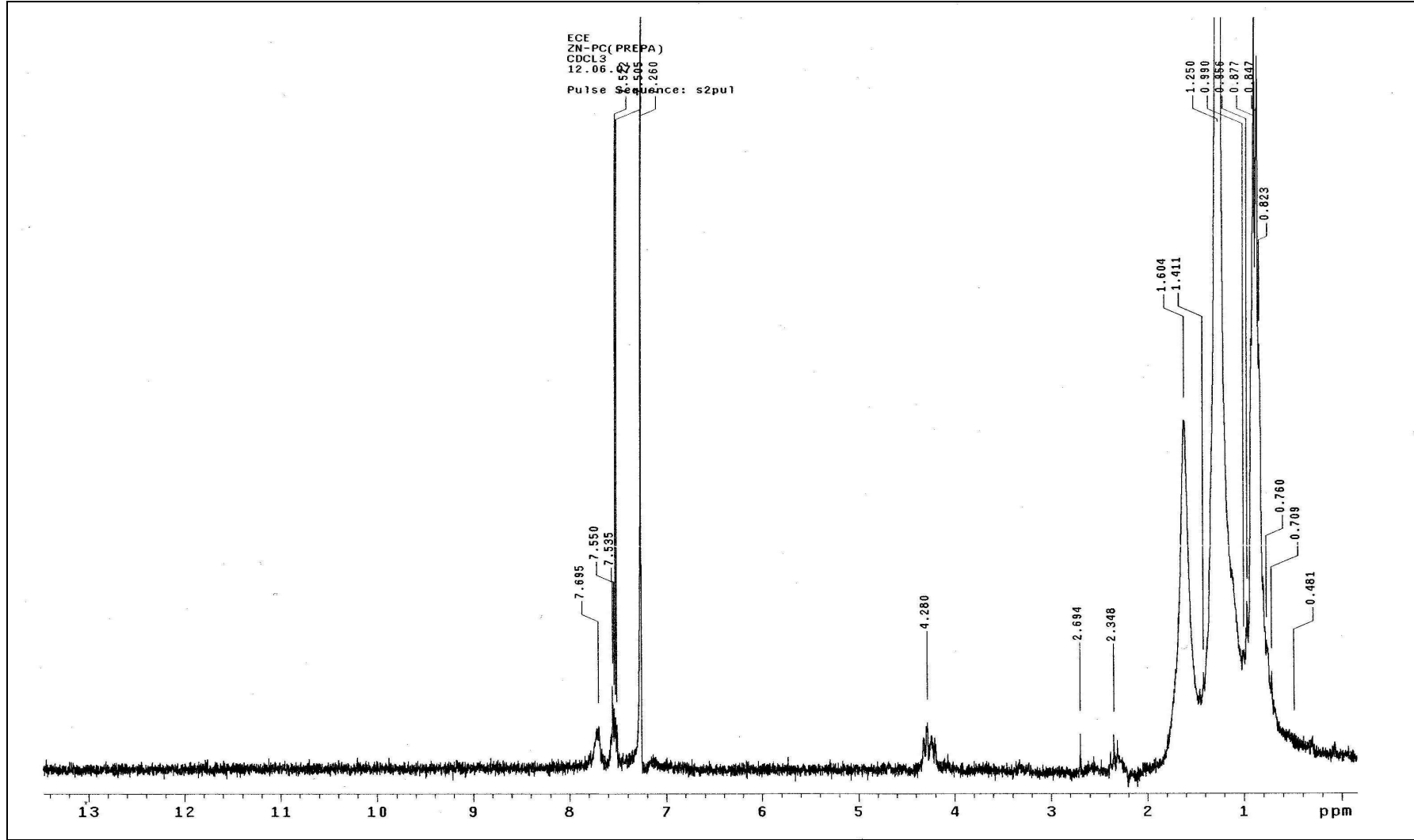
Ek Şekil 18. (8) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



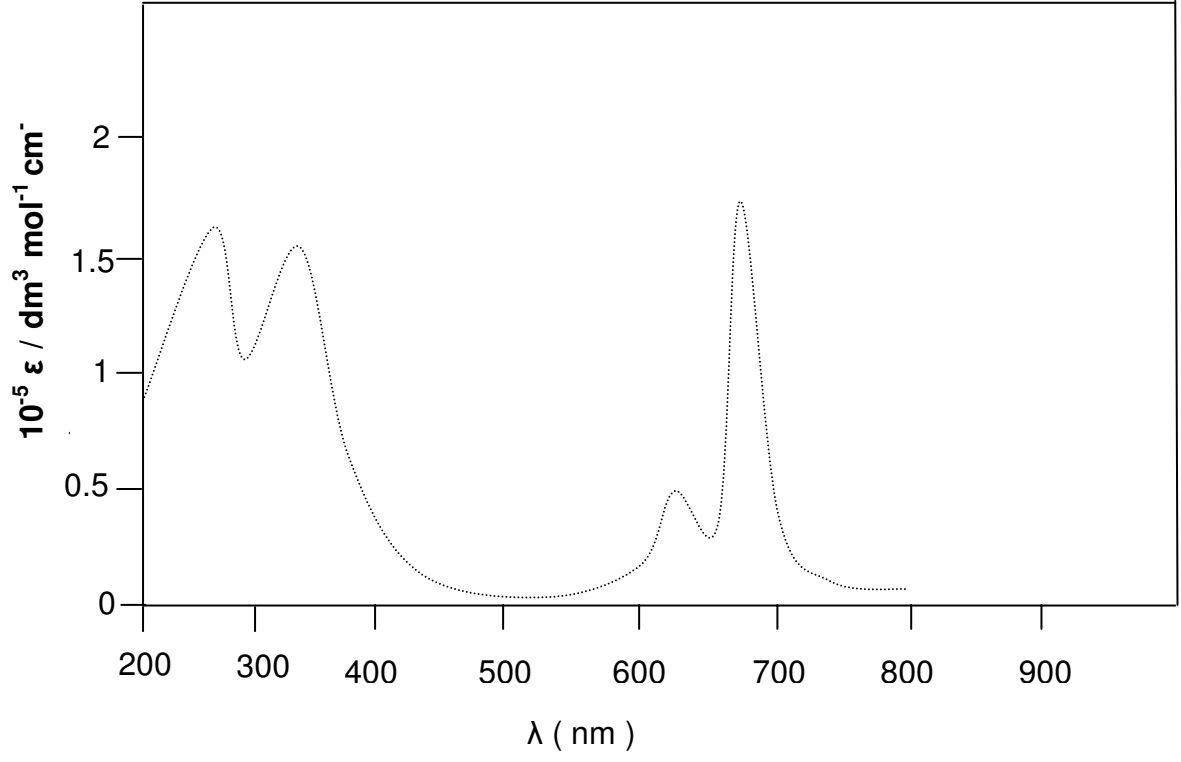
Ek Şekil 19. (8) Bileşğinin kütle spektrumu



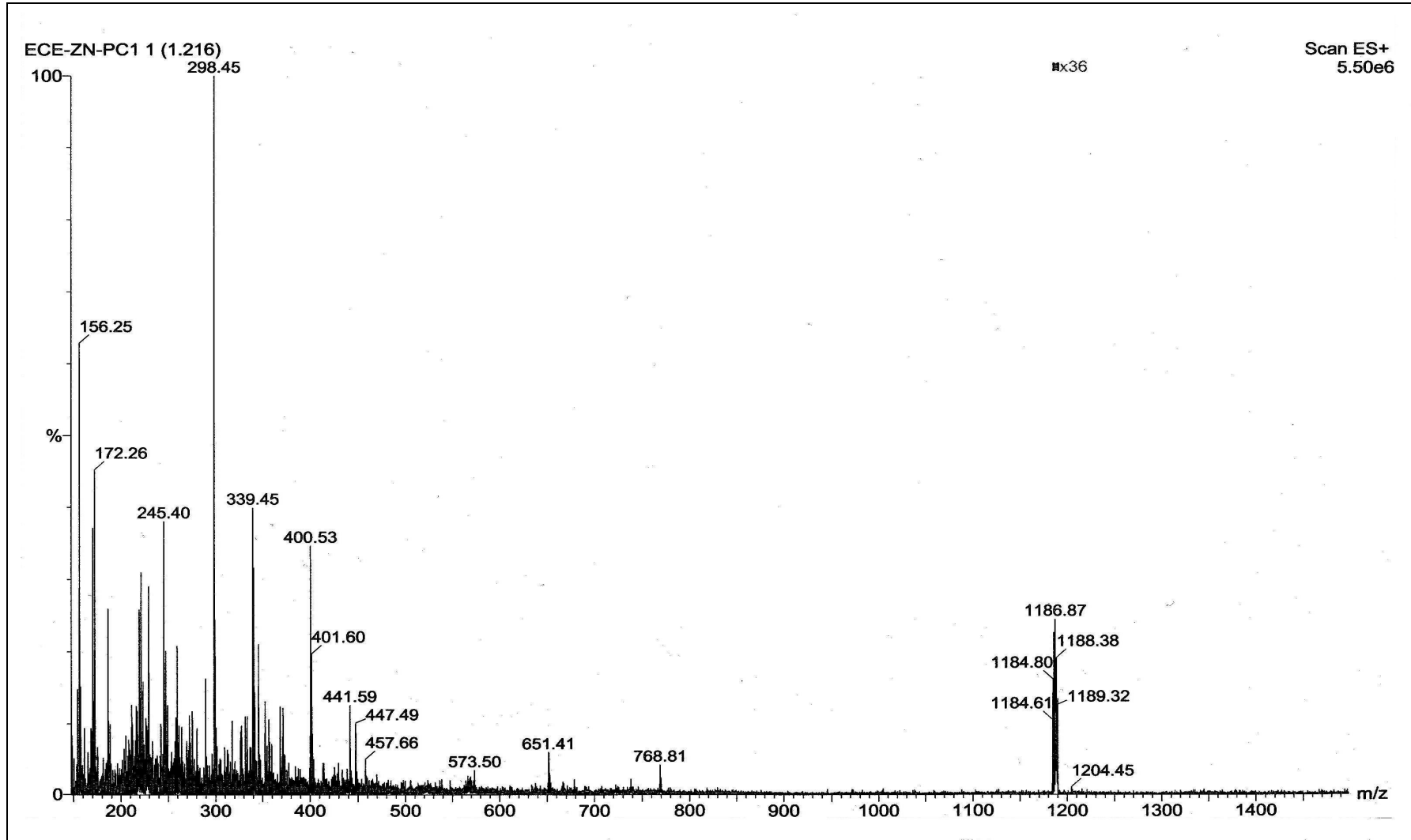
Ek Şekil 20. (9) Bileşiminin IR spektrumu



Ek Şekil 21 (9) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

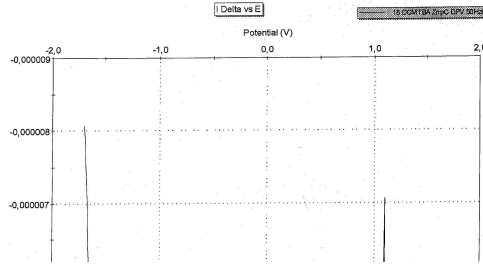


Ek Şekil 22. (9) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 23. (9) Bileşiminin kütle spektrumu

Ek Şekil 24. (9) Bileşiğinin CV grafiği



ERROR: stackunderflow
OFFENDING COMMAND: ~

STACK:

ÖZGEÇMİŞ

24.05.1983 tarihinde Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Trabzon'da tamamladı. 2000 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2000-Haziran 2005'de aynı bölümü bitirdi. 2005-2006 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı. 2005 Ocak ayında Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne araştırma görevlisi olarak atandı. Yabancı dili İngilizcedir.