

TC
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

4,4'-(2,3-BİS(1,3-BİS(4,7-DİTOSİL-1,4,7-TRİAZONAN-1-İL)PROPAN-2-İLOKSİ)BÜTAN-1,4-DİİL)BİS(OKSİ)FTALONİTRİL BİLEŞİĞİ İÇEREN METALSİZ VE METALLİ FTALOSİYANİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

HANDE ESERCİ

KİMYA ANABİLİM DALI

SAMSUN
2016

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Hande Eserci tarafından hazırlanan “4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)ftalonitril bileşiği içeren metallsz ve metalli ftalosiyanın polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu” adlı tez çalışması 30/12/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman Doç. Dr. Erbil AĞAR
Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Prof. Dr. Hasan KOCAOKUTGEN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye Doç. Dr. Erbil AĞAR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye Doç. Dr. Musa ÖZİL
Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2016

.....imza.....

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

30.12.2016

Hande ESERCİ



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

4,4'-(2,3-BİS(1,3-BİS(4,7-DİTOSİL-1,4,7-TRİAZONAN-1-İL)PROPAN-2-İLOKSİ)BÜTAN-1,4-DİİL)BİS(OKSİ)FTALONİTRİL BİLEŞİĞİ İÇEREN METALSİZ VE METALLİ FTALOSİYANİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hande Eserci

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Erbil AĞAR

Ftalosiyanın bileşikleri ilk defa (1,2)-disüstitüe benzen türevlerinin kimyasal reaksiyonları ile elde edilmiştir. Ftalosiyanın molekülünün yapısı 1929 yılında Linstead ve ekibinin çalışmaları sonucunda aydınlatılmıştır. Ftalosiyanınler iki boyutlu 18π elektronuna sahip aromatik porfirin bileşiğinin sentetik benzerleridir. Kuvvetli asidik ve bazik ortamlara, ısıya, ışığa karşı yüksek direnç göstermesi, güçlü mavi, yeşil renkleriyle boyarmadde, elektronik ve optoelektronik maddeler için yeni moleküler materyallerin dizaynında temel yapılar olarak dikkat çekmektedirler. Geleneksel uygulama alanlarının dışında, ftalosiyanın bileşikleri son zamanlarda fotodinamik terapi, kimyasal sensör, optik veri depolama, fotoiletkenlik, sıvı kristal, tekstil, baskı mürekkep, reaksiyon katalizleme, elektrokromik görüntüleme, karbon nano tüp, nükleer kimya ve güneş pilleri gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanınlerin periferik konumlarına çeşitli süstitüentler modifiye edilerek farklı özelliklerde ürünler elde edilebilmekte, her geçen gün değeri artmaktadır. Ftalosiyanınlerin merkezine yetmiş farklı elementin bağlanması ve birbirinden değişik ftalosiyanın türleri sentezlenebilmektedir Bu çalışmamızda makrosiklik bileşiklerin bir üyesi olan 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan bileşiği (III) içeren metalsiz (H_2) ve metal içeren (Co, Ni, Cu, Zn) ftalosiyanın polimerleri sentezlendi. Başlangıç maddeleri olarak sırasıyla *N,N'*-(ethan-1,2-diil)bis(4-metilbensülfonamid) (I), Bis(2-kloroetil)aminhidroklorür (II), 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan (III), 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol (IV) ve 4-nitroftalonitril (V), (Va, Vb, Vc) bileşikleri literatüre uygun şekilde sentezlendi. 2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diol (VI) ve 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril(VII) bileşiklerle ri sentezlenerek literatüre kazandırıldı. Sentezlenen 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril (VII) bileşiği n-bütanol, DMEA (*N,N*-Dimetilaminoetanol) çözücüleri ve DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) varlığında metalsiz (H_2Pc) (1), sırasıyla susuz metal tuzları $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ ve $Zn(Ac)_2$ ile metalli ($CoPc$ (2), $NiPc$ (3), $CuPc$ (4), $ZnPc$ (5)) polimerleri ve $NiPc$ 'nin H_2SO_4 içerisinde reaksiyonu ile tosil grubu çıkarılan $NiPc$ (3a) ftalosiyanın polimeri sentezlendi. Sentezlenen başlangıç maddeleri ve ftalosiyanın polimerlerinin yapıları elemental analiz, FT-IR, UV/Vis., 1H -NMR, TGA ve DTA analiz teknikleriyle aydınlatıldı.

Aralık 2016, 155 sayfa

Anahtar kelimeler: Ftalosiyanın, metalsiz ftalosiyanın, metalli ftalosiyanın, ftalosiyanın polimer, makrosiklik.

ABSTRACT

Master's Thesis

4,4'-(2,3-BIS(1,3-BIS(4,7-DITOSYL-1,4,7-TRIAZONAN-1-YL)
PROPAN-2-YLOXY)BUTANE-1,4-)BIS(OXY)PHTHALONITRILE COMPOUND
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANIC
METAL-FREE AND METAL CONTAINING PHTHALOCYANINE POLYMERS

Hande Eserci

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Erbil AĞAR

Phthalocyanine compounds are first produced with chemical reactions of (1,2)-substituted benzene derivatives. The molecular structure of phthalocyanine is discovered by Lindsey and his team in 1929. Phthalocyanine are synthetic analogs of aromatic porphyrin compound which has 2 dimensioned 18 π electron. It stands out with its high resistance against light and heat in strong acidic and base environments, as colorant with powerful green and blue colors and building block for designing new molecular materials which used for electronic and optoelectronic devices. Besides its traditional utilization fields, phthalocyanine compounds are used in fields like photodynamic therapy, chemical sensor, optical data storing, photoconductivity, liquid crystal, textile, printer inks, reaction catalyzing, electrochromic imaging, carbon nanotubes, nuclear chemistry and solar cells. By modifying various substituents into peripheral locations of phthalocyanines, different products can be obtained and these products become more valuable day after day. Different phthalocyanine types can be synthesized just by connecting 70 different elements. In this research phthalocyanine polymers containing metal (Co, Ni, Cu, Zn) and metal-free (H_2) are synthesized containing one of the macrocyclic compounds member 1,4-ditosyl-1,4,7-triazonan (III). Compounds down below are synthesized as started compounds according to literature in order; N, N'-(ethane-1,2-diyl)bis(4-methylbenzenesulfonamide)(I), Bis(2-chloroethyl)amine hydrochloride (II), 1,4-ditosyl-1,4,7-triazonan (III), 1,3-bis(4,7-ditosyl-1,4,7-triazonan-1-yl) propan-2-ol (IV) and 4-nitroftalonitrile (V), (Va, Vb, Vc). (VI) and (VII) are synthesized and added to the literature. Synthesized compound 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosyl-1,4,7-triazonan-1-yl) propan-2-yloxy) butane-1,4-diyl) bis(oxy) diftalonitrile (VII), n-butanol, DMEA dissolvers and in the presence of DBU (1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene) without metal (H_2Pc) (1), anhydrous metal salts $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ and $Zn(Ac)_2$ respectively, with metal containing ($CoPc$ (2), $NiPc$ (3), $CuPc$ (4), $ZnPc$ (5)) polymers and with $NiPc$'s reaction in H_2SO_4 , without tosyl group of $NiPc$ (3a) phthalocyanine polymer are synthesized. Synthesized starter compounds and phthalocyanine polymers structures are brought into open with elemental analyze techniques like FT-IR, UV/Vis., 1H -NMR, TGA and DTA.

December 2016, 155 pages

Keywords: Phthalocyanine, metal-free phthalocyanine, metal containing phthalocyanine, phthalocyanine polymer, macrocyclic.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Ana Bilim Dalı ftalosiyanın laboratuvarında gerçekleştirildi.

Tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren saygıdeğer hocam ve tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Erbil AĞAR'a,

Çalışmalarım boyunca laboratuvarını açan, bilgileriyle aydınlatan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ayşen AĞAR, Doç. Dr. Mustafa MACİT'e, Doç. Dr. Yıldırım TOPÇU'ya,

Değerli jüri üyelerim, Prof. Dr. Hasan KOCAOKUTGEN ve Doç. Dr. Musa ÖZİL'e,

Teknik talep ve ihtiyaçlarımızı gidermede her an yanımızda olan Uzman Kazım CANPOLAT, Arife AKMAN ve Mustafa AL'a,

Eğitimim boyunca her zaman yanımda olan, beni destekleyen, onlarsız bir hayat düşünemediğim canımın parçası olan babam Faruk ESERCİ'ye, annem Seher ESERCİ'ye, kardeşim Müge ESERCİ'ye,

Çalışmalarım boyunca her an yanımda olan, maddi manevi her konuda yardımına koşan, yegâne dostum Onur Erman DOĞAN'a,

Laboratuvar çalışma arkadaşlarım Ferda ERŞAHİN, Songül ŞAHİN, İbrahim Hakkı SANCAK, Seda Nur AYGÜN, Fatih KAVRAZ ve Mahmut TAŞDOĞAN'a

Akademik hayatımda her daim bir fincan çayı ve sohbeti olan sevgili arkadaşlarım Okan UÇARLI'ya, Seher MERAL'e, Esra KAYHAN'a, Hatice YİĞİT'e, Hakan BALCI'ya, Esra DEMİRCAN'a,

Tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, PYO.FEN.1904.14.006 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Aralık 2016, Samsun

Hande ESERCİ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	7
2.1. Makrosiklik Bileşik Olarak Tetrapirrol Türevleri.....	7
2.2. Porfirin, Porphirazin ve Ftalosiyanın Arasındaki İlişki.....	7
2.2.1. Porfirin, porfirazin ve ftalosiyanın yapıları.....	7
2.2.2. Ftalosiyanın ve porfirinlerin yapılarındaki farklılıklar.....	9
2.2.3. Ftalosiyanın ve porfirinin spektral özellikleri ve uygulama alanları arasındaki farklılıklar.....	11
2.3. Ftalosiyanın Yapısı ve Adlandırılması.....	12
2.3.1. Ftalosiyanın adlandırılması.....	13
2.4. Ftalosiyanın Çekirdeğinde Kullanılan Metaller.....	15
2.5. Ftalosiyanın Genel Özellikleri.....	15
2.5.1. Ftalosiyanın yapısal özellikleri.....	15
2.5.2. Ftalosiyanın moleküler geometrisi.....	16
2.5.3. Ftalosiyanın merkez metal atom-ligand bağları.....	17
2.5.4. Ftalosiyanın manyetik özellikleri.....	19
2.5.5. Ftalosiyanın yükseltgenme özellikleri.....	20
2.5.6. Ftalosiyanın indirgeme özellikleri.....	21
2.5.7. Ftalosiyanın fotoiletkenlik özellikleri.....	21
2.5.8. Ftalosiyanın lüminesans özellikleri.....	23
2.5.9. Ftalosiyanın floresans özellikleri.....	24
2.5.10. Ftalosiyanın topaklanma (flokülasyon) özellikleri.....	25
2.5.11. Ftalosiyanın çözünürlük özellikleri.....	27
2.5.12. Ftalosiyanın molekül ağırlığı.....	27
2.5.13. Ftalosiyanın simetri özellikleri.....	28
2.6. Ftalosiyanın Spektroskopik Özellikleri.....	31
2.6.1. Ftalosiyanın molekül orbital enerji seviyeleri.....	31
2.6.2. Ftalosiyanın UV-Vis spektrumları.....	35
2.6.3. Ftalosiyanın IR spektrumları.....	36
2.6.4. Ftalosiyanın ¹ H-NMR spektrumları.....	38
2.7. Ftalosiyanın Sentezi ve Homologları.....	39
2.7.1. Ftalosiyanın sentezi.....	39
2.7.2. Metalli ve metalsiz ftalosiyanın oluşum mekanizması.....	41
2.7.3. Simetrik süstitüe ftalosiyanın.....	42
2.7.3.1. Tetrasüstitüe ftalosiyanın.....	42
2.7.3.2. Oktasüstitüe ftalosiyanın.....	45
2.7.3.3. Hekzadeka süstitüe ftalosiyanın.....	47
2.7.4. Süstitüe olmayan ftalosiyanın.....	48

2.7.4.1. İstatistiksel kondenzasyon ile sentezi	48
2.7.4.2. Subftalosiyanın yöntemi	49
2.7.4.3. Polimer destekli yöntem	50
2.7.4.4. Çapraz kondenzasyon yöntemi	51
2.7.4.5. Yarım-Pc (half-pc) ara sentez	51
2.7.5. Çok çekirdekli sistem	52
2.8. Ftalosiyanınlarla İlişkili Bileşikler	55
2.8.1. II-genişletilmiş sistemler	55
2.8.2. Ftalosiyanın Homologları	58
2.8.2.1. Subftalosiyanın türevleri	58
2.8.2.2. Süper ftalosiyanınlar	59
2.8.2.3. Ftalosiyanınların aza analogları	60
2.9. Polimerik ftalosiyanınlar	61
2.9.1. Network (Ağ) örgülü polimer ftalosiyanınlar	62
2.9.2. Köprülü (şiş-kebab) polimer ftalosiyanınlar	65
2.9.3. Sandviç tipi polimer ftalosiyanınlar	66
2.10. Ftalosiyanınların Saflaştırma Yöntemleri	70
2.10.1. Sübstitüe olmayan ftalosiyanınların saflaştırılması	70
2.10.2. Sübstitüe ftalosiyanınların saflaştırılması	70
2.11. Ftalosiyanınların Uygulama Alanları	72
2.11.1. Boyarmadde ve pigment uygulamaları	73
2.11.2. Tekstil uygulamaları	74
2.11.3. Baskı mürekkep uygulamaları	75
2.11.4. Reaksiyon katalizleme uygulamaları	76
2.11.5. Elektrokromik görüntüleme uygulamaları	77
2.11.6. Optik veri depolama uygulamaları	80
2.11.7. Optik uygulamalar	81
2.11.8. Sıvı kristal uygulamaları	82
2.11.9. Fotodinamik terapi (pdt) uygulamaları	84
2.11.10. Karbon nano tüp uygulamaları	86
2.11.11. Kimyasal sensör uygulamaları	87
2.11.12. Nükleer kimyada uygulamalar	89
2.11.13. Güneş pilleri uygulamaları	89
3. MATARYEL METOT VE DENEYSSEL ÇALIŞMALAR	91
3.1. Kullanılan Kimyasallar	91
3.2. Kullanılan Cihazlar	91
3.3. Deneysel Çalışmalar	92
3.3.1. <i>N,N'</i> -(ethan-1,2-diil)bis(4-metilbenzensülfonamid) bileşiğinin (I) sentezi	93
3.3.2. Bis(2-kloroetil)aminhidroklorür bileşiğinin (II) sentezi	93
3.3.3. 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan bileşiğinin (III) sentezi	94
3.3.4. 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol bileşiğinin (IV) sentezi	94
3.3.5. Ftalimidden 4-Nitroftalonitril bileşiğinin (V) sentezi	95
3.3.6.2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diol bileşiğinin (VI) sentezi	96
3.3.7.4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4- diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiğinin (VII) sentezi	99
3.3.8. Metalli ve metalsiz ftalosiyanın polimerlerinin sentezi ve deneysel sonuçlar	102

3.3.8.1. Metallsiz ftalosiyenin polimerinin (H ₂ Pc) (1) sentezi ve deneysel sonuçları ..	102
3.3.8.2. Kobalt içeren ftalosiyenin polimerinin (CoPc) (2) sentezi ve deneysel sonuçları.....	106
3.3.8.3. Nikel içeren ftalosiyenin polimerinin (NiPc) (3) sentezi ve deneysel sonuçları.....	108
3.3.8.4. Bakır içeren ftalosiyenin polimerinin (CuPc) (4) sentezi ve deneysel sonuçlar.....	112
3.3.8.5. Çinko içeren ftalosiyenin polimerinin (ZnPc) (5) sentezi ve deneysel sonuçları.....	114
3.3.9. Nikel İçeren ftalosiyenin polimerinden (3a) tosil grubu çıkarma yöntemi ve deneysel sonuçları.....	119
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	120
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	129
KAYNAKLAR	131
ÖZGEÇMİŞ	155



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Pc	Ftalosiyanın
λ_{\max}	Maksimum dalga boyu
Å	Angstrom
Δ	Isı

KISALTMALAR

SPc	Süperftalosiyanın
NPc	Naftalosiyanınların
Ps	Porfirin
SubPc	Subftalosiyanın
SuperPc	Süperftalosiyanın
Pzs	Porfirazin
HOMO	En yüksek dolu molekül orbital
LUMO	En düşük boş molekül orbital
PDT	Fotodinamik Terapi
TPP	Tetrafenilporfirin
TAP	Tetraazaporfirin
FTIR	Infrared Spektrometrisi
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamit
DMSO	Dimetil sülfoksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Ftalimid ve asetik anhidritten <i>o</i> -siyanobenzamid bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	2
Şekil 2.1. Porfirin Yapısı.....	7
Şekil 2.2. Porfin ve Porfirazin Yapıları.....	8
Şekil 2.3. Ftalosiyanın ve Naftaftalosiyanın yapıları.....	9
Şekil 2.4. Porfirin ve ftalosiyanın molekül yapılarının karşılaştırılması.....	11
Şekil 2.5. Metalli ve Metalsiz Porfirin, Ftalosiyanın UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması.....	12
Şekil 2.6. Metalsiz ftalosiyanın, Metalli ftalosiyanın, Elektronik delokalizasyon durumunda ftalosiyanın yapıları.....	13
Şekil 2.7. Ftalosiyanın çeşitli sübsitüe yan grupları.....	13
Şekil 2.8. Ftalosiyanın yapısındaki atomlarının numaralandırılması.....	14
Şekil 2.9. Ftalosiyanın molekülün adlandırılmasının şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.10. Ftalosiyanın merkez atomunda kullanılan elementler.....	15
Şekil 2.11. Ftalosiyanın molekül yapısının geometrik parametrelerinin belirlenmesi.....	16
Şekil 2.12. Linstead tarafından öngörülen ftalosiyanın merkez metal ligant bağı.....	18
Şekil 2.13. Endermann tarafından öngörülen ftalosiyanın merkez metal-ligant bağı.....	19
Şekil 2.14. Enstigneev ve Terenin ftalosiyanın fotoiletkenlik ölçümlerinde kullandıkları cihazın şematik gösterimi.....	22
Şekil 2.15. Işık kesildiğinde aydınlanma boyunca ftalosiyanın potansiyelindeki değişimi.....	23
Şekil 2.16. Magnezyum ftalosiyanın aseton içerisinde lüminesans spektrumu.....	24
Şekil 2.17. Floresans ölçümleri için kullanılan Purfrich fotometresinin şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.18. Deflokülasyon sistemi , flokülasyon sistemi.....	26
Şekil 2.19. Ftalosiyanın, NiPc ve PtPc moleküllerinin X-ray analiziyle bağ açıları ve uzaklıklarının gösterimi.....	29
Şekil 2.20. Ftalosiyanın kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.....	30
Şekil 2.21. Metalli ftalosiyanın (D_{4h}), Metalsiz ftalosiyanın (D_{2h}) simetri yapıları.....	31
Şekil 2.22. Ftalosiyanın moleküler orbital simetrisi ve enerji seviyeleri.....	32
Şekil 2.23. ZnPc, MgPc, CoPc, NiPc ve CuPc komplekslerinin enerji seviyeleri.....	33
Şekil 2.24. Çinko ftalosiyanın HOMO ve LUMO enerji seviyeleri.....	34
Şekil 2.25. Sandviç tipi double-decker ve triple-decker ftalosiyanın LUMO, LUMO+1 enerji seviyeleri.....	35
Şekil 2.26. Ftalosiyanın UV-Vis Spektrumları.....	36
Şekil 2.27. Farklı sübsitüe grup içeren (A,B,C) Zn(II) ftalosiyanın 1H -NMR spektrumları.....	38
Şekil 2.28. Farklı yöntemlerle ftalosiyanın sentezi.....	40
Şekil 2.29. Metalli ftalosiyanın oluşum mekanizması.....	41
Şekil 2.30. Bisftalonitril köprülünden ortaya çıkan tetrasübsitüe ftalosiyanın.....	43

Şekil 2.31. Nonperiferik tetra ftalosiyeninlerin basitleştirilmiş C _{4h} izomerleri	43
Şekil 2.32. Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri	44
Şekil 2.33. Nonperiferal oktasübstitüe ftalosiyenin	45
Şekil 2.34. Çeşitli periferal oktasübstitüe ftalosiyeninler	46
Şekil 2.35. Kükürt ve oksijen köprülü crown-eter ftalosiyenin	46
Şekil 2.36. Oktasübstitüe ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri	47
Şekil 2.37. Simetrik olmayan sübstitüe ftalosiyeninlerin istatikselsel kondenzasyon yöntemiyle sentezi	48
Şekil 2.38. İki farklı ftalonitrilin (A ve B) kondenzasyonu ile sentezlenen ftalosiyeninler	49
Şekil 2.39. Simetrik olmayan sübstitüe ftalosiyeninlerin halka genişletme yöntemiyle sentezi	50
Şekil 2.40. Polimerik destekli ftalosiyenin sentezi	51
Şekil 2.41. Simetrik olmayan ABAB ftalosiyeninlerin çapraz kondenzasyonu ile sentezi	51
Şekil 2.42. Half-Pc yöntemiyle simetrik olmayan sübstitüe AABB ftalosiyenin sentezi	52
Şekil 2.43. İki çekirdekli (Binuclear) ftalosiyeninler	53
Şekil 2.44. Kaynaşmış çift çekirdekli ftalosiyenin kompleksi	54
Şekil 2.45. Merdiven tipi oligomer tabanlı ftalosiyenin kompleksi	55
Şekil 2.46. 1,2-naftaftalosiyenin, 2,3-naftaftalosiyenin yapıları	56
Şekil 2.47. Çeşitli sübstitüe 2,3-naftaftalosiyenin kompleksleri	57
Şekil 2.48. Antrasen ftalosiyenin, Fenantro ftalosiyeninler türevleri	57
Şekil 2.49. Sübstitüe olmayan SubPc, TriiyodoSubPc, TrialkilSubPc türevleri	58
Şekil 2.50. Sübstitüe süperftalosiyenin temel sentez reaksiyonu	59
Şekil 2.51. Ftalosiyeninlerin aza-analog türevleri	60
Şekil 2.52. Metalli azaftalosiyeninlerin temel sentez reaksiyonu	61
Şekil 2.53. 1,2,4,5-tetrasiyenobenzen ve piromelitik anhidrid'den network polimer ftalosiyenin sentezi	63
Şekil 2.54. Ağ (network) örgülü metalli ftalosiyeninlerin genel yapısı	63
Şekil 2.55. Oksijen köprülü ağ (network) örgülü ftalosiyenin	64
Şekil 2.56. Polysiloksan sentezi yüksek vakumda dehidrasyonu	65
Şekil 2.57. Çeşitli sübstitüe grupları içeren köprülü ftalosiyeninlerin sentezi	66
Şekil 2.58. Dimer ve trimer sandviç tipi ftalosiyeninler	67
Şekil 2.59. Schiff bazı içeren triple-decker sandviç tipi polimer ftalosiyenin	68
Şekil 2.60. Triple-decker sandviç tipi ftalosiyenin tek kristal yapısı	68
Şekil 2.61. Dört katlı sandviç tipi ftalosiyenin SMM ile karakterize edilmesi	69
Şekil 2.62. Farklı iki metal içeren beş katlı sandviç tipi ftalosiyenin	69
Şekil 2.63. Ftalosiyeninlerin uygulama alanlarının şematik gösterimi	72
Şekil 2.64. Lutesyumbisftalosiyenin yapısı ve elektrokromik görüntüsü	79
Şekil 2.65. Sıvı kristal geçiş şeması	82
Şekil 2.66. Colh denilen düzgün altıgen kafes, üzerine yığılmış sütunların şematik gösterimi	83

Şekil 2.67. Fotosentizer ftalosiyenin ile kanser tedavisinin şematik gösterimi	85
Şekil 2.68. PDT kullanarak kanser tedavisinin şematik gösterimi	86
Şekil 2.69. Grafen levhasında değişik yapılara sahip nanotüp oluşumunun gösterimi	87
Şekil 3.1. Yapılan deneysel çalışmaların özet şeklinde gösterilmesi.....	92
Şekil 3.2. <i>N,N'</i> -(ethan-1,2-diil)bis(4-metilbenzenesülfonamid) bileşiğinin (I) sentez reaksiyonu.....	93
Şekil 3.3. Bis(2-kloroetil)amin hidroklorür bileşiğinin (II) sentez reaksiyonu.....	93
Şekil 3.4. 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan bileşiğinin (III) sentez reaksiyonu.....	94
Şekil 3.5. 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol bileşiğinin (IV) sentez reaksiyonu	95
Şekil 3.6. 4-nitroftalonitril bileşiğinin (V) sentez reaksiyonu	96
Şekil 3.7. 2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diol bileşiğinin (VI) sentez reaksiyonu	97
Şekil 3.8. 2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi) bütan-1,4-diol bileşiğine (VI) ait IR spektrumu	98
Şekil 3.9. 2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi) bütan-1,4-diol bileşiğine (VI) ait ¹ H-NMR spektrumu.....	99
Şekil 3.10. 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diflalonitril bileşiğinin (VII) sentez reaksiyonu	100
Şekil 3.11. 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diflalonitril bileşiğine (VII) ait IR spektrumu	101
Şekil 3.12. 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diflalonitril bileşiğine (VII) ait ¹ H-NMR spektrumu	102
Şekil 3.13. Sentezlenen metallsiz ftalosiyenin polimerine (H ₂ Pc) (1) ait IR spektrumu	103
Şekil 3.14. Sentezlenen metallsiz ftalosiyenin polimerine (H ₂ Pc) (1) ait UV-Vis spektrumu	104
Şekil 3.15. Sentezlenen metallsiz ftalosiyenin polimerine (H ₂ Pc) (1) ait TGA ve DTA grafiği	104
Şekil 3.16. Sentezlenen metallsiz ftalosiyenin polimerine (H ₂ Pc) (1) ait ¹ H-NMR spektrumu	105
Şekil 3.17. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyenin polimerine (CoPc) (2) ait IR spektrumu	106
Şekil 3.18. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyenin polimerine (CoPc) (2) ait UV-Vis spektrumu	107
Şekil 3.19. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyenin polimerine (CoPc) (2) ait TGA ve DTA grafiği	108
Şekil 3.20. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyenin polimerine (NiPc) (3) ait IR spektrumu	109
Şekil 3.21. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyenin polimerine (NiPc) (3) ait UV-Vis spektrumu	110
Şekil 3.22. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyenin polimerine (NiPc) (3) ait TGA ve DTA grafiği	110

Şekil 3.23. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait ¹ H-NMR spektrumu	111
Şekil 3.24. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait IR spektrumu	112
Şekil 3.25. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait UV-Vis. spektrumu	113
Şekil 3.26. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait TGA ve DTA grafiği	114
Şekil 3.27. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait IR spektrumu	115
Şekil 3.28. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait UV-Vis. spektrumu	116
Şekil 3.29. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait TGA ve DTA grafiği	116
Şekil 3.30. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait ¹ H-NMR spektrumu	117
Şekil 3.31. Metalsiz ve Metalli ftalosiyanın polimerlerine ait tahmini molekül yapısı	118
Şekil 3.32. Tosil grubu çıkarılan nikel içeren ftalosiyanın polimerine (3a) ait IR spektrumu	119
Şekil 3.33. Tez kapsamında sentezlenmesi planlanan sandviç tipi polimer yapısı	128

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Şekil 2.11'da süstitüe grup içermeyen ftalosiyanın geometrik parametre değerleri	16
Çizelge 2.2. Çözücülere bağılı olarak floresans yoğunluklarının karşılaştırılması.....	25
Çizelge 2.3. Ftalosiyanın moleköl ağırlıkları.....	28
Çizelge 3.1. 2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diol bileşiğine (VI) ait elementel analiz sonuçları.....	97
Çizelge 3.2. 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil) bis(oksi)diftalonitril bileşiğine (VII) ait elementel analiz sonuçları.....	100
Çizelge 3.3. Sentezlenen metalsiz ftalosiyanın polimerine (H ₂ Pc) (1) ait elementel analiz sonuçları	103
Çizelge 3.4. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (2) ait elementel analiz sonuçları.....	106
Çizelge 3.5. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait elementel analiz sonuçları	109
Çizelge 3.6. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait elementel analiz sonuçları.....	112
Çizelge 3.7. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait elementel analiz sonuçları.....	115
Çizelge 3.8. Tosil grubu çıkarılan nikel içeren ftalosiyanın polimerine (3a) ait elementel analiz sonuçları.....	119

1. GİRİŞ

Geçmiş ile günümüzün teknolojik ürünleri karşılaştırıldığında, hacimce daha küçük, dayanıklı, maliyeti az ve güvenli olan ürünler tercih edilmektedir. Yıllar içerisinde gelişerek bu tür teknolojik ürünlere ilgi daha da artmış olup, üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Geçmişte yapılan çalışmalarda bir maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri kendisinden yapılan malzemenin özelliğini de belirlerdi. Günümüzde aynı maddenin kimyasal yapısında bir takım değişiklikler yaparak (süstitüe grupları değiştirerek) farklı özellikler kazandırarak malzemeler üretilmektedir.

Teknolojik amaçlı bir malzemenin istenilen nitelikte olabilmesi (iletkenlik, manyetik özellik, optik, boyar madde, sensör v.s.) önceden hedefin ve başlangıç maddelerinin seçiminin çok iyi tespit edilmesine bağlıdır (Moser, 1983).

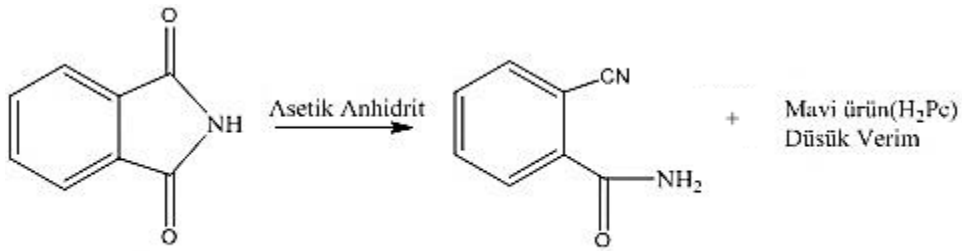
En az 9 atomdan oluşan ve bunların en az 3'ü donör karakterli olan halka sistemlerine makrosiklik bileşikler denir. Makrosiklik halkada bulunan heteroatomlar genellikle oksijen, azot, kükürt olmakla birlikte nadirde olsa fosfor, silisyum gibi diğer atomlarda olabilir. Sentetik makrosiklik bileşik olarak farklı metallere kristal kompleksleri veren taç eter bileşiği 1967 yılında Pedersen tarafından yapılmıştır (Pedersen, 1967). 50 yıldır yapılan çalışmalar sonucunda sentetik makrosiklik birleşikler büyük ölçüde elde edilmiş ve makrosiklik bileşiklere olan ilgi giderek artmıştır. 1930'lu yıllardan bu yana sentetik makrosiklik bileşiklerinden birisinin de ftalosiyanın bileşiği olduğu bilinmektedir.

Makrosiklik bileşiklerin günümüzde birçok örneği bulunmaktadır. Taç eterler, kriptandlar, ketananlar, kaliksarenler ve tetrapireol türevleri başlıca örnekleridir. Tetrapireol türevi olan porfirinler doğal olarak bulunmasına karşın bunlara yapıca benzeyen porfirazin ve ftalosiyanınlar ise sentetik makro halkalı bileşiklerdir (Leznoff, 1989, 1992, 1993, 1996).

“Phthalocyanine” kelimesi naphtha (kaya yağı) ve “cyanine” (koyu mavi) sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir.

Ftalosiyenin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metallsiz ve metalli ftalosiyenler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır (Thomas, 1990).

Sentetik bir makro halka bileşik olan ftalosiyenin ilk kez 1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta *o*-siyanobenzamid üretimi sırasında tesadüfen mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkmıştır (Braun & Tcherniac, 1907a).



Şekil 1.1. Ftalimid ve asetik anhidritten *o*-siyanobenzamid bileşiğinin sentez reaksiyonu

1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von der Weid *o*-dibromobenzen ve bakır siyanürü (CuCN) piridin ile reaksiyonunu gerçekleştirirken %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir (de Diesbach & von der Weid, 1927). Aynı zamanda bu kompleksin çok kararlı bir ürün olduğunu ve elde edilen ftalosiyenin bileşiğinin sülfürik asite ve ışığa karşı son derece dayanıklı olduğunu gözlemlemişlerdir. Daha sonra Hindsight ilk yan ürünü metallsiz ftalosiyenin bileşiği, ikinci yan ürünün ise bakır (II) ftalosiyenin bileşiği olarak belirlemiştir.

1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinin Grangemouth tesislerinde endüstriyel olarak ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid ürettikleri reaksiyon ortamında mavi-yeşil renkli bir safsızlık görülmüştür. İncelemeler sonucu safsızlığın reaktörün cam astarındaki bir çatlaktan dış demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı, çözünmeyen pigment özelliği taşıyan ve çok kararlı bir madde olduğu anlaşılmıştır. Bu ürün daha sonra demir ftalosiyenin (FePc) bileşiği olarak tanımlanmıştır. Ftalosiyenin ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra metalli ve metallsiz ftalosiyenlerin yapıları Imperial Chemical Industries tarafından

desteklenen Linstead ve arkadaşlarının (Byrne vd, 1934; Dent & Linstead, 1934; Linstead & Lowe, 1934a). 1929 yılında başlayan uzun süreli çalışmaları ile Robertson'ın (Robertson, 1935; Robertson & Woodward, 1937) X-ışını Kırınım Analizleri sonucunda 1933-1940 yılları arasında aydınlatılmıştır. Ftalosiyanın molekülünün iç çapı birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte olup kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomu içeren dört iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş simetrik makro halka yapısındadır (Stuzhin & Ol'ga, 1996). Bu yapı X-ışını Kırınım Analizi tekniği ile de doğrulanmıştır.

Ftalosiyanın molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal atomlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanın sentezlenmiş ve 1935 yılında fazla miktarlarda üretilerek piyasaya verilmiştir. İlk defa sentezlenen ve patenti alınan ftalosiyanın boyası polisülfonlu ftalosiyanıdır. Sonraki yıllarda katalitik yükseltgenme, indirgenme, sıvı kristal, manyetik, gaz sensör gibi çeşitli özellikleri de araştırılmıştır. Ftalosiyanın kullanım alanları göstermiş olduğu bu özellikler sayesinde giderek artmaktadır.

20. yüzyılın başlarında bir rastlantı sonucu bulunuşlarından bu yana ve 1934 yılında yapılarının aydınlatılıp yayınlanmasından sonra ftalosiyanın bileşikleri belirgin mavi ve yeşil renkleriyle uzun yıllar boyar madde olarak kullanılmıştır. Önemli endüstriyel ürün olan ftalosiyaninler, 1987 yılında 45.000 ton olarak üretilmiş ve öncelikle mürekkep (özellikle tükenmez kalemlerde), plastiklerin, metal yüzeylerinin ve diğer giysilerin renklendirilmesinde kullanılmışlardır. Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyaninler özellikle son yıllarda araştırılarak başarılı pratik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman (Gregory, 1991), kanser hastalığının foto dinamik terapisinde (PDT) ve diğer tıbbi uygulamalar, lazer boyaları, kükürtlü gaz atıklarının kontrol edilmesinde, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedi ve benzinin oktan sayısını arttırılmasında katalizör olarak uygulamaları vardır. Ayrıca elektrokromik görüntü cihazlarında, bilgisayar optik okunan-yazılan diskler ve ilgili veri depolama sistemlerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında ve fotovoltaiik (güneş pilleri ya da dizinleri sayesinde ışık kaynağından, çoğu zaman güneşten,

elektrik elde etme yöntemi) hücre elemanları gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Bekaroğlu, 2010).

Bu uygulamaların gerçekleştirilmesinde belirgin özellikleri geliştirmek, çözünürlüğü artırmak ya da polimerler gibi bazı bileşiklerle birleşmeyi sağlamak amacıyla sübstitüentler bulunduran çeşitli ftalosiyanimler hazırlanmıştır. Asimetrik şekilde sübstitüe olmuş ftalosiyanimlerin uygulama alanları arasında oligomer ve polimer sentezleri, Langmuir-Blodgett (LB) film yapımı, çinko ve alüminyum türevlerinin kanser hastalığının fotodinamik terapisinde kullanılması sayılabilir (Mohammed vd, 1992).

Son yıllarda ftalosiyanim kimyasının temel özelliklerini araştıran laboratuvarların sayısında büyük bir artış görülmektedir. Yeni tip çözünür ve asimetrik ftalosiyanimlerin sentezleri; polinükleer, köprülü ve polimerik maddelerin sentezlerinde yeni yaklaşımların geliştirilmesi; elektronik yapıları, redoks özellikleri, elektro ve foto katalitik reaktivlikleri ilgi odağı olmayı sürdürmektedir (Braun & Tcherniac, 1907b). Ftalosiyanim merkezdeki metal iyonu ve periferik sübstitüentler en önemli iki büyük değişkendir. Çok sayıda değişik metal iyonunu merkeze yerleştirme ve çeşitli sübstitüent grupları ile birleştirilince elde edilebilecek yeni ve ilgi çekici ftalosiyanimlerin çeşidi oldukça artmaktadır.

Ftalosiyanimlerin keşfedilmesini izleyen ilk 30 yıl içerisinde ftalosiyanimler, yüksek termal, kimyasal ve fotokimyasal stabilitelerinden dolayı ışığa dayanıklı mavi yeşil pigment, boya olarak kağıt ve tekstil endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmışlardır (Herbst & Hunger, 2004). İlk ftalosiyanim komplekslerinin hemen hemen hepsi periferik pozisyonlarında sübstitüe olmuş 1-kloro veya 1-bromonaftalen, kinolin gibi yüksek kaynama noktalı çözücülerde düşük çözünürlüğe sahiptiler. Merkez atomun değiştirilmesi ve/veya aksiyel koordinasyona uğraması, ftalosiyanim makro halkasındaki mezo atomların değiştirilmesi ve periferik modifikasyonu ftalosiyanim yapısının değiştirilmesi için temel yollardır ve özellikle periferik modifikasyon en kullanışlı yöntemdir (Mckeown, 2003). Periferik terimi ftalosiyanimdeki benzen halkalarındaki bütün sübstitüentleri kapsamaktadır, ftalosiyanim halkasındaki 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22 ve 25 pozisyonları α pozisyonlarını, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23 ve 24 β pozisyonlarını kapsamaktadır. Periferik sübstitüentlerin değiştirilmesi ftalosiyanimlerin yaygın organik çözücülerdeki çözünürlüğünü büyük

oranda artırır. Ftalosiyanın optik ve redoks özelliklerini etkileyerek spesifik ileri teknoloji uygulamalarında kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır.

Periferal süstitüentler ayrıca köprü özellikleriyle ftalosiyaninlere kontrollü supramoleküler ve benzer yapı (örneğin heterojen kataliz) özellikleri katmaktadır (Kimura & Shirai, 2003)

Bu çalışmada daha önce literatürde olmayan periferal süstitüentler modifiye edilerek 1,4,7-triazasiklononan türevi içeren makrosiklik yapıdaki metallsiz (H_2Pc) ve metalli (MPc) ftalosiyanın polimerleri sentezlendi. Sentezlenen (H_2Pc (1), CoPc (2), NiPc (3), CuPc (4), ZnPc (5)) ftalosiyanın polimerleri ve tosil grubu çıkarılan NiPc (3a) polimeri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FTIR, UV-Vis, 1H -NMR, DTA, TGA ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır.



2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Makrosiklik Bileşik Olarak Tetrapiol Türevleri

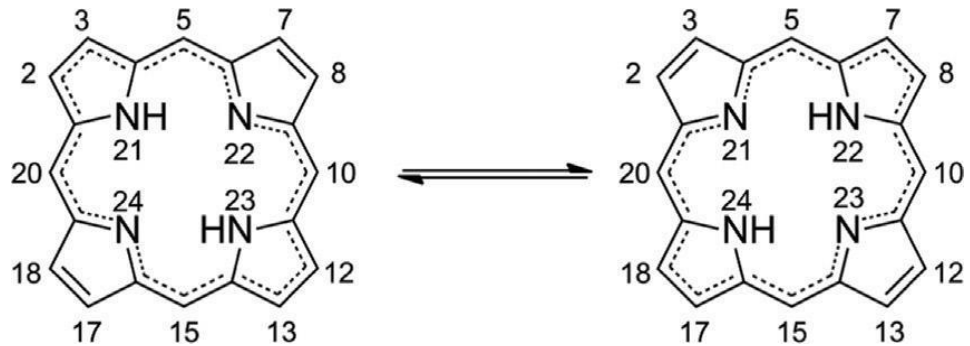
Porfirinler (Ps) tetrapiol türevlerinden olup doğal olarak bulunmaktadırlar. Bunlara yapıcı kardeş diyebileceğimiz çok benzeyen porfirazin (Pz) ve ftalosiyaninler (Pc) ise sentetik makrohalkalı bileşiklerdir (Leznoff & Lever, 1989; Leznoff, 1992, 1996).

Tetrapiol türevlerinin en önemli özellikleri düzlemsel ve aromatik olmalarıdır. Bu bileşikler konjuge çift bağlar içermekte ve konjugasyon boyunca tüm atomlar sp^2 hibritleşmesi yapmaktadırlar. Bundan dolayı da yapıları düzlemseldir. Ayrıca Hückel kuralına göre, konjugasyona sebep olan π bağı elektronlarının toplam sayısı, n bir tam sayı olmak üzere $4n+2$ kuralına uyduğundan yapıları aromattir. Aromatik yapılar olmaları sebebiyle oldukça kararlıdır. Bu kararlılık tetrapiol türevlerinin birçok alanda kullanılır hale getirmiştir. Bu çalışmada ağırlıklı olarak tetrapiol türevleri olan ftalosiyaninler üzerinde durulmuştur.

2.2. Porfirin, Porfirazin ve Ftalosiyaninlerin Arasındaki İlişki

2.2.1. Porfirin, porfirazin ve ftalosiyaninlerin yapıları

Porfirinler ve ftalosiyaninlerin biyokimyası ve kimyası, bunlarla ilişkili bileşiklerin hakkında bilgilerin temeli 20. yüzyıl boyunca ve 21. yüzyılların başında elde edilmiştir.

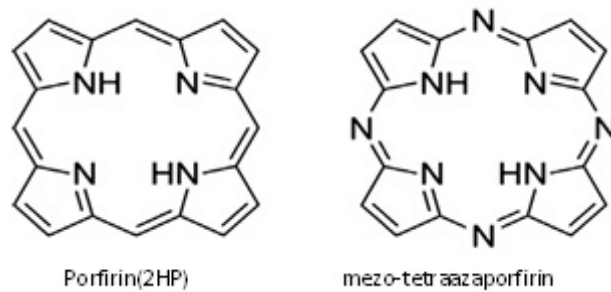


Şekil 2.1. Porfirin Yapısı

Makrosiklik yapıların üyesi olan porfirin (2HP) mevcut IUPAC numaralandırma sistemine göre numaralandırılmıştır. Aynı zamanda siklik halkasında aromatik 18 π -elektron yolu ve moleküller arası iki proton transferinden kaynaklanan tautomerizm gösterilmiştir. 2,3,7,8,12,13,17 ve 18 pozisyonları genellikle β -pozisyonlarını temsil etmektedir. Benzer şekilde 1,4,6,9,11,14,16 ve 19 pozisyonları α -pozisyonlarını temsil ederken 5,10,15 ve 20 pozisyonları mezo-pozisyonunu temsil etmektedir (Gottfried, 2015).

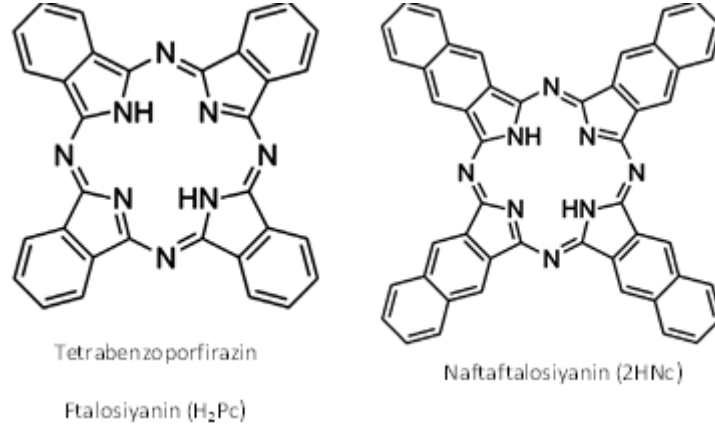
Dört metiliden (-CH=) köprüsüyle birbirine bağlı dört pirol halkasından ibaret olan porfin halka sistemi ihtiva eden molekül sistemidir. Doğada genellikle yan zincirleri simetrik ve asimetric porfirin molekülü bulunmakla birlikte asimetric izomerleri en fazla bulunan yapıdır. Doğada bulunan porfirinler, porfin çekirdeğindeki hidrojenlerin yerine çeşitli yan grupların (asetil, propil, vinil...vb.) bağlanmasıyla oluşurlar. Porfin halkasında her pirol halkasının dört karbon atomundan sadece ikisinde hidrojen vardır ve toplam sekiz olan hidrojen atomları yerine organik süstitüentlerin geçmesiyle porfirin halka sistemi oluşur (Shinoda, 2007).

Doğal porfirinler yaşayan organizmalar ve bitkilerde geniş çapta birçok önemli biyokimyasal prosesler içerisinde bulunmaktadır. Porfirinlerin analogları olan porfirazin (Pzs) ise doğada bulunmaz. Ancak kimyasal sentez yöntemleriyle elde edilebilir. Porfirazin çekirdeğindeki dört pirol halkasının birbiriyle bağlı olması nedeniyle porfirin halka sisteminden önemli derece farklı makrosiklik yapıdadır. Porfirinlerde mevcut metin köprüleri(=CH-) yerine porfirazinlerde azometin (=NH-) grupları bulunmaktadır (Rodríguez-Morgade & Stuzhin, 2004).



Şekil 2.2. Porfin ve Porfirazin Yapıları

Makrosiklik porfirazin bileşiği ftalosiyanın, naftaftalosiyanın bileşiklerinin ve bunların türevlerinin ebeveynlerini temsil etmektedir. Ftalosiyanın ve naftaftalosiyanınler porfirazinlerin pirol gruplarının naftalin veya benzen ile açillenmesinden ortaya çıkmaktadırlar (Kobayashi, 2002b).



Şekil 2.3. Ftalosiyanın ve Naftaftalosiyanın yapıları

2.2.2. Ftalosiyanınler ve porfirinlerin yapılarındaki farklılıklar

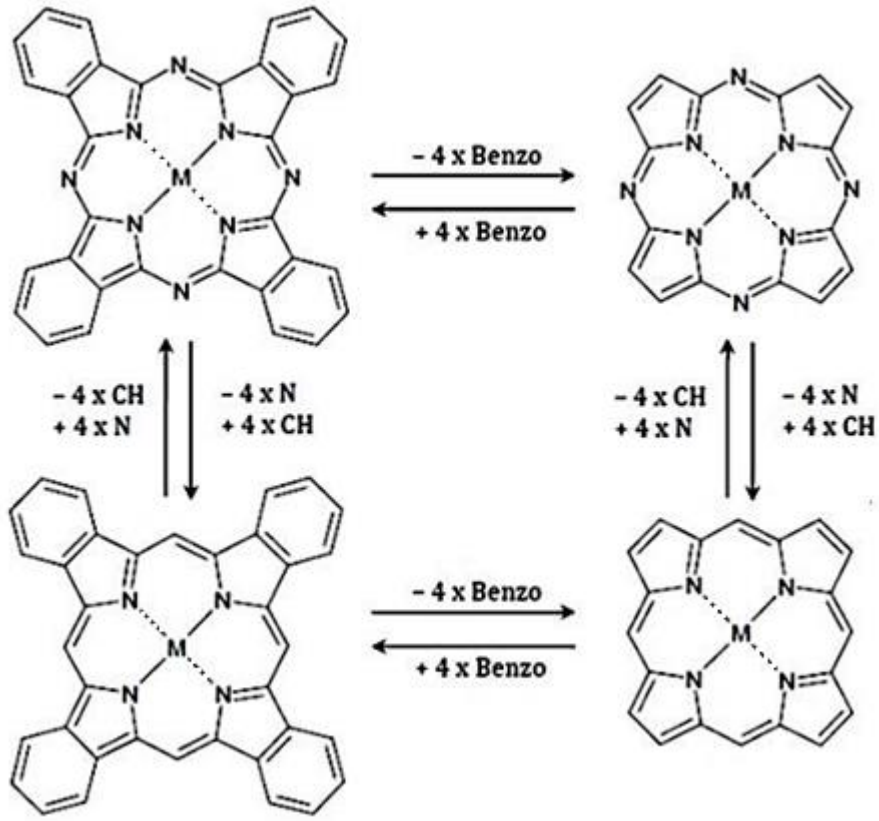
Ftalosiyanın yapısı porfirin yapısına ve sistemine benzemektedir. Ftalosiyanın tetrabenzotetraazaporfirin olarak adlandırılmaktadır. Porfirin makrosiklik yapısı gibi ftalosiyanın yapısı da düzlemsel 18π elektron sistemiyle aromatik davranış göstermektedir. Yaygın olarak bilinen porfirinlerden tetrafenilporfirin (TPP), tetraazaporfirin (TAP) ile ftalosiyanınler arasındaki benzerlik ve farklılıklar spektroskopik özelliklerde gözlemlenmiştir. Görülen farklar: dört benzo ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur.

Ftalosiyanın dianyonuna metal bağlanması, moleküler planaritesini D_{2h} simetrisinden (H_2Pc), D_{4h} simetrisine dönüştürür (MPc). Simetri metaller için C_{4v} 'ye düşer ve buda halkaya uymaz. Koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar. Katı halde molekül geometrisinin değerlendirilmesinde X-ışını kristalografisi en güvenilir yöntemdir. Metalsiz ftalosiyanınlerle yapılan çalışmalarda ftalosiyanın molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir (Robertson, 1935).

Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu *mezo* azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16

16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır, yani *mezo* azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ uzunlukları ve açılarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre daha küçük olmasına neden olur (Diesbach & Von der Weid, 1927).

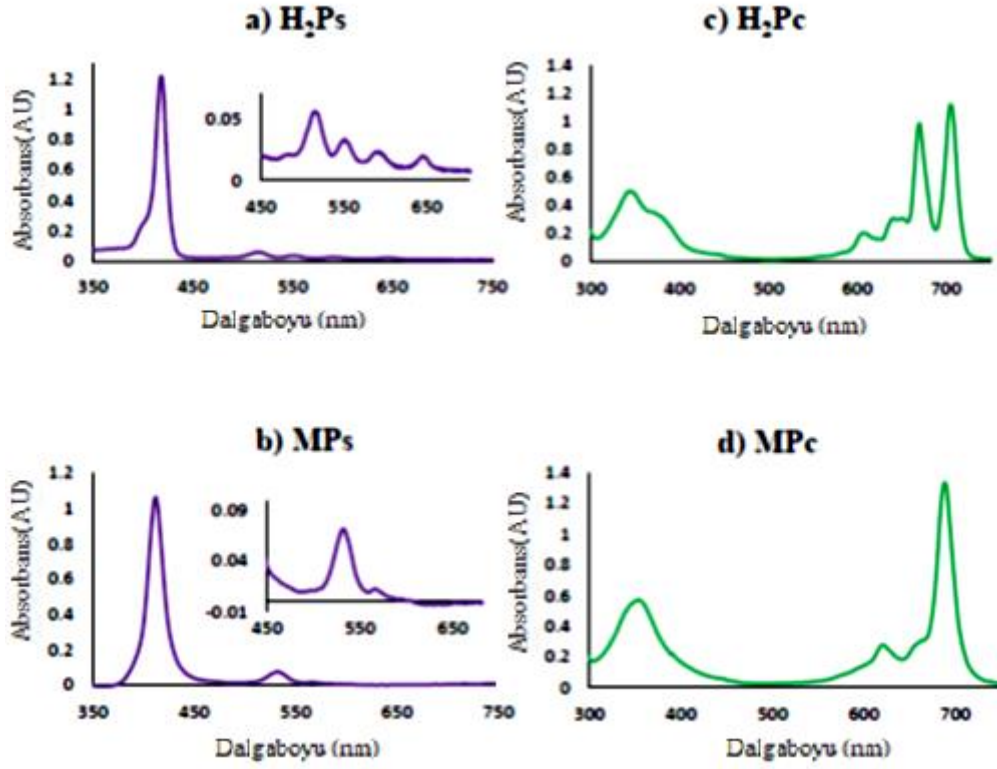
Ftalosiyanın diyagonal azotlar arasındaki uzaklık 396 pm iken porfirinlerde bu uzaklık 402 pm olarak ölçülmüştür. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşan açıların farklı olmasından kaynaklanır. Ftalosiyanın 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır başka bir deyişle mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ uzunlukları ve açılarındaki bu azalmalar, merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre 0.026 nm daha küçülmesine neden olmaktadır. Örneğin FePc'de Fe-N uzaklığı 192.2 pm olurken Fe-TPP'de Fe-N uzaklığı 192.7 pm olmaktadır. Bu farklılığının en önemli sebebi de porfirinlerde planar kompleksler oluşturmasına karşılık ftalosiyanın kare piramid kompleksler oluşturması anlamına gelmektedir (McKeown, 1998).



Şekil 2.4. Porphirin ve ftalosiyanın molekül yapılarının karşılaştırılması

2.2.3. Ftalosiyanın ve porfirinin spektral özellikleri ve uygulama alanları arasındaki farklılıklar

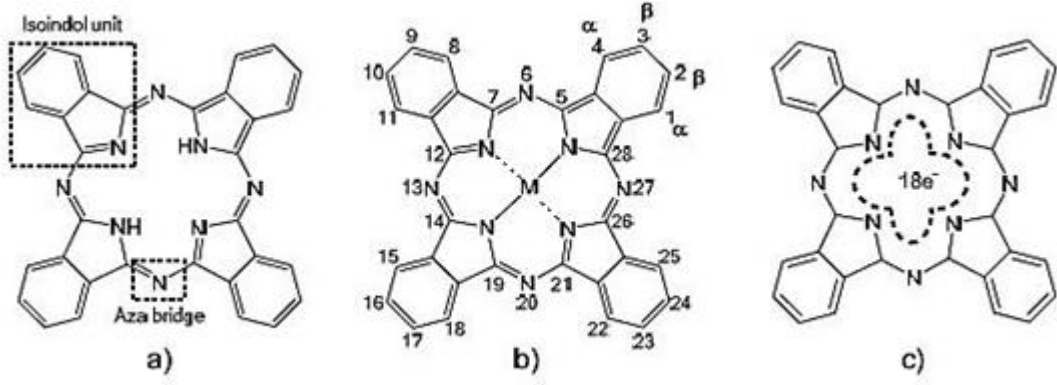
Porfirin ve ftalosiyanın güçlü ışık absorpsiyonları özelliklerinden dolayı çok renkli metaryel olmalarını sağlar, bu yüzden boya ve pigment olarak geniş çapta kullanılırlar. Porfirin metali veya metalsiz olmasına bakılmaksızın 390-425 nm aralığında şiddetli (B) bandı ve 480-700 nm aralığında iki veya dört zayıf (Q) bandı gösterir (Gouterman, 1961). Ftalosiyanın UV bölgesinde 320-370 nm'de B(soret)-bandı ve 670-690 nm'de şiddetli Q-bandı daha karakteristiktir. Bu absorpsiyonları onlara mavi ve yeşil rengi kazandırır. Metali ftalosiyanınlarda tek Q-bandı ile kıyaslandığında metalsiz ftalosiyanınlarda Q-bandı ikiye bölündüğü görülmüştür. Bunun nedeni H_2Pcs (D_{2h})'ın $MPcs$ (D_{4h})'dan daha düşük simetride olmasındandır (McKeown, 1998). Metalsiz porfirin (H_2Ps)'nin düşük simetrisi aynı zamanda metali porfirinlerde (MP_s) iki yarılma olan Q-bandının dört yarılma olan H_2Ps sayılarını etkiler. UV-Vis spektrumları ve anlatılan etkiler şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Metalli ve Metallsiz Porfirin, Ftalosiyeninlerin UV-Vis Spektrumlarının Karşılaştırılması

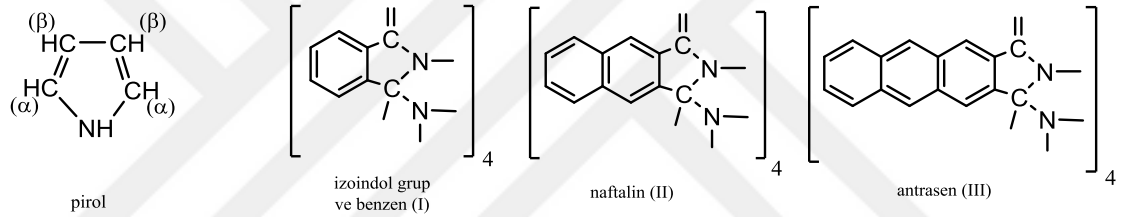
2.3. Ftalosiyenin Yapısı ve Adlandırılması

Ftalosiyeninler dört izoiminoindolin biriminin 1,3-konumlarından aza köprüleriyle bağlanması sonucu oluşan 18π elektronlu düzlemsel bir makro halkadırlar. Yapısal olarak ftalosiyeninler benzo halka sistemiyle (halka yapısı gibi izoindole şekillenmesi) alt ünitesindeki dört pirol halka sisteminden oluşan makrosiklik moleküllerdir. Altı üyeli halka sistemi dört azot atomu tarafından aza köprüsü oluşturarak bağlanır. Ftalosiyenin anyonu (Pc^{2-}) dört dişli ligant olarak hareket edebilir, çoğu metal atomlarıyla alt ünitedeki pirol halkalarında bulunan dört azot atomu kompleks oluşturarak metalli ftalosiyenin ($M(n)Pc^{n-2}$) şekillenir. Aynı zamanda ftalosiyenin anyonu merkez boşluğundaki pirol alt gruplarını üzerindeki azot atomlarına iki proton veya Li_2Pc ve $NaPc$ gibi küçük kation bağlayarak metallsiz ftalosiyenin (H_2Pc) şekillenir (Clayden, 2001).



Şekil 2.6. (a)Metalsiz ftalosiyanın, (b)Metalli ftalosiyanın, (c)Elektronik delokalizasyon durumunda ftalosiyanın yapıları

Genellikle ftalosiyanın terimi tetra aza porfirinin aromatik çekirdeğindeki her bir pirol halkasının benzen (I), naftalin (II), antrasen (III) gibi yapılarla kaynaşmasıyla tanımlanmaktadır.



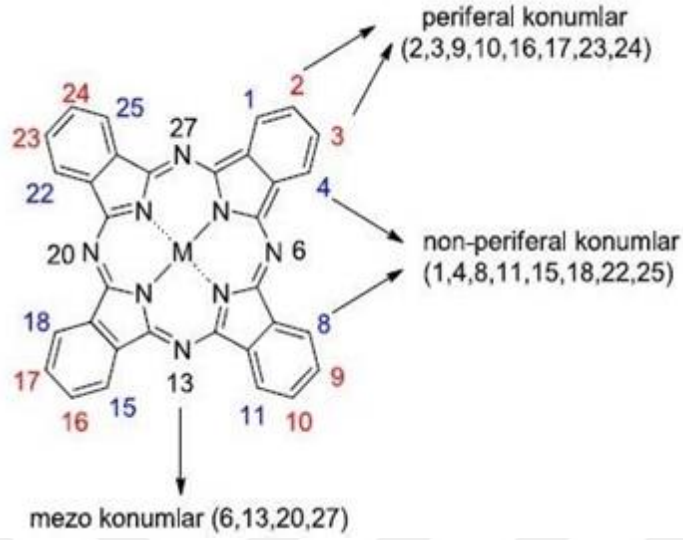
Şekil 2.7. Ftalosiyanın çeşitli süstitüe yan grupları

2.3.1. Ftalosiyanın adlandırılması

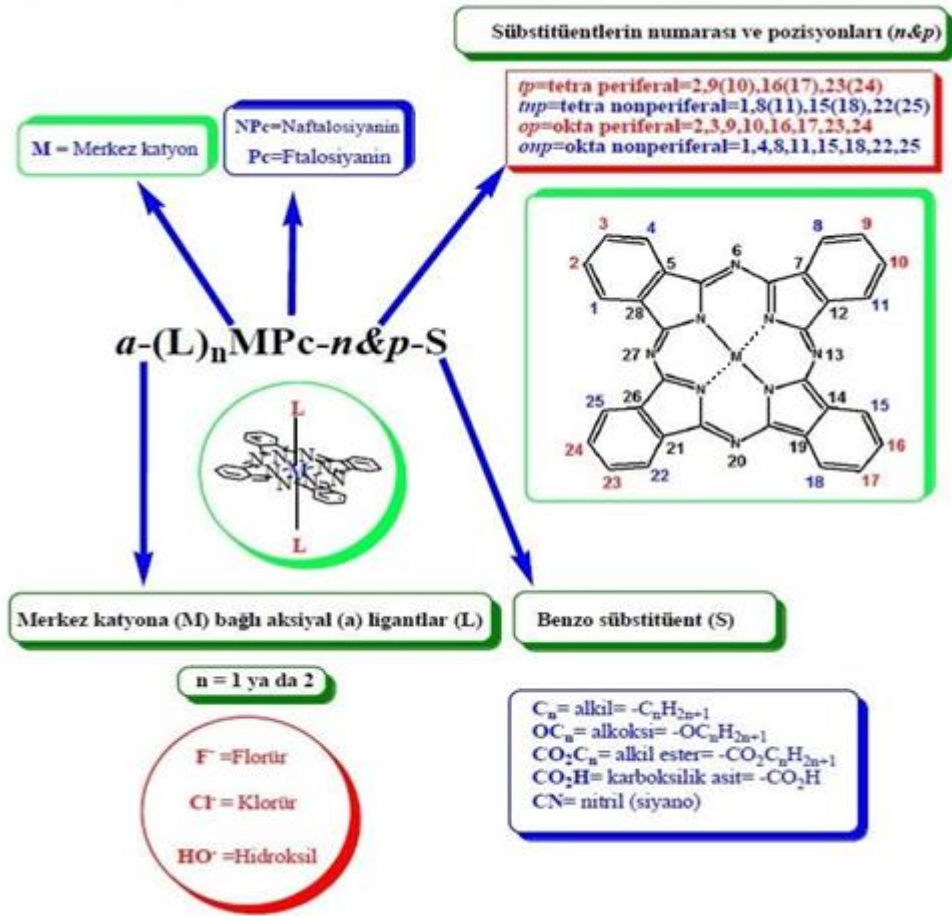
Ftalosiyanın çekirdeklerinde, benzen halkasının boşta kalan konumları çeşitli şekilde adlandırılmaktadır. Bunlardan biri şekil 2.9'da gösterildiği gibi alfa konumlarında kalan karbonlara non-periferal, beta konumlarında kalan ise periferal karbonlar denmektedir.

Ftalosiyanın halka sistemi kabul edilen numaralandırma şekil 2.8'de verilmiştir. Makrosiklik substitüsyon için ftalosiyanın molekülünde benzen üniteleri üzerinde toplam 16 adet uygun yer bulunmaktadır. Bunlar 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı periferal(p) konumundaki karbon atomları ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı periferal olmayan (np) konumdaki karbon atomlarıdır.

Adlandırılmalarda kullanılan t- kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-substitüe ftalosiyanini temsil etmektedir (McKeown, 1998).



Şekil 2.8. Ftalosiyanın yapısındaki atomlarının numaralandırılması



Şekil 2.9. Ftalosiyanın molekülün adlandırılmasının şematik gösterimi

2.4. Ftalosiyanın Çekirdeğinde Kullanılan Metaller

Ftalosiyanın molekülün merkezindeki iki hidrojen atomu periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanın (MPc) türevi sentezlenebilir. Günümüzde bu metallerden 70'e yakını merkez atomu olarak kullanılarak metal içeren ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir (Dini & Hanack, 2003).

1 H 1.0																	2 He 4.0
3 Li 6.9	4 Be 9.0											5 B 10.8	6 C 12.0	7 N 14.0	8 O 16.0	9 F 19.0	10 Ne 20.2
11 Na 23.0	12 Mg 24.3											13 Al 27.0	14 Si 28.1	15 P 31.0	16 S 32.1	17 Cl 35.5	18 Ar 39.9
19 K 39.1	20 Ca 40.1	21 Sc 45.0	22 Ti 47.9	23 V 50.9	24 Cr 52.0	25 Mn 54.9	26 Fe 55.8	27 Co 58.9	28 Ni 58.7	29 Cu 63.5	30 Zn 65.4	31 Ga 69.7	32 Ge 72.6	33 As 74.9	34 Se 79.0	35 Br 79.9	36 Kr 83.8
37 Rb 85.5	38 Sr 87.6	39 Y 88.9	40 Zr 91.2	41 Nb 92.9	42 Mo 95.9	43 Tc 98.9	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La* 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac† (227)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Ds (281)	111 Uuu (272)	112 Uub (285)	114 Uuq (289)	116 Uuh (289)				
			* 58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm 144.9	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0	
			† 90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np 237.0	94 Pu 244.0	95 Am 243.0	96 Cm 247.0	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)	

Şekil 2.10. Ftalosiyanın merkez atomunda kullanılan elementler

2.5. Ftalosiyanın Genel Özellikleri

2.5.1. Ftalosiyanın yapısal özellikleri

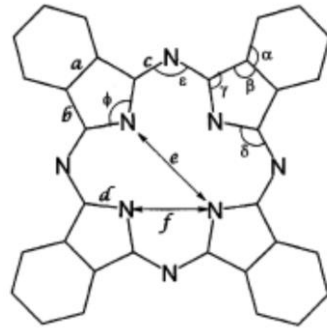
Ftalosiyanın keşfinden bu yana çeşitli kuruluşlarda (üniversite, endüstri) farklı alanlarda (kimya, fizik, malzeme bilimi) birçok bilim insanının ilgisini çekmiştir. Bu anlamda çoğu kişi tarafından özellikle moleküler işlevselliği üzerinde durulmuştur (Armstrong, 2000; McKeown, 1998).

Özellikle ftalosiyanın temelli malzemeler elektrokromik görüntüleme, gaz sensör, xerografik makinalar, renkli yazıcılar, optik sınırlayıcılar, organik transistörler, moleküler transistörler, kompakt disk (DVD), sağlık alanında kanser türlerinin bazılarında antitümör ajanı olarak fotodinamik terapi (PDT) gibi uygulama

alanlarında geçtiğimiz yirmi yıl içerisinde önemli gelişmeler göstermiştir. Bu denli geniş çeşitlilikte uygulama alanları olmasına rağmen, ftalosiyanın uygun alanla ilgili özelliklerinin belirlenmesi zordur. Örneğin ftalosiyanın elektrik iletkenliği DVD, PDT ve daha karışık optik sınırlıyıcıların yanısıra hem gaz sensör hemde organik transistörleride kapsamaktadır (Gregory, 2000)

2.5.2. Ftalosiyanın moleküler geometrisi

Substitüe grup içermeyen ftalosiyanın halkasının geometrisi çeşitli araştırmacılar tarafından ftalosiyanın tek kristal üzerinde temel kristalografik çalışmalar sonucunda belirlenmiştir (Robertson & Woodward, 1937).



Şekil 2.11. Ftalosiyanın molekül yapısının geometrik parametrelerinin belirlenmesi

Çizelge 2.1. Şekil 2.11’da substitüe grup içermeyen ftalosiyanın geometrik parametre değerleri

Parametreler	Uzunluk (pm)	Açı (derece)
a	140	-
b	150	-
c	140	-
d	135	-
e	365-450	-
f	260-285	-
α	-	120
β	-	105
γ	-	110
δ	-	120-130
ε	-	115-125
φ	-	100-110

Yüksek simetri süstitüe grup içermeyen ftalosiyanın halka geometrisi (D_{4h}) tam olarak geometrik parametrelerin belirlenmesini kolaylaştırmıştır. Bazı parametreler ftalosiyanın halka sisteminde merkez metal atomuna göre ve koordinasyonuna göre farklılık göstermektedir. Ftalosiyanın merkez kavitesi oldukça geniş değerlik aralığında (yaklaşık 50-150 pm) olmakla birlikte bu özelliği sayesinde periyodik tabloda neredeyse her elementle koordinasyon yeteneğine sahiptir.

Atomların boyutu ve çeşitli birleşme değeri ile koordine olup ftalosiyanın halkası farklı geometrilere merkez metali ftalosiyanın molekül kompleksleri vermektedir (Engel, 1997). Ftalosiyanın standart yükseltgenme durumu -2 değerliğindedir. Merkez atomun koordinasyon durumu +1 değerli H, Li, Na, K...vb. ile +5 değerli Mo, Ta, W, Re...vb. arasında sıralanabilir.

Ftalosiyanın katı nispi molekül yöneliminin belirlenmesi için, ftalosiyanın tozlarının X-ışını analizi ile difraksiyon pikleriyle algılamak yeterli değildir (Engel, 1997). Çünkü difraksiyon tepe noktaları katı fazda ftalosiyanın içerisinde kristalleri belli derecede sadece varlığını gösterir. Ftalosiyanın kristal yapıları yunan ve latin harfleriyle geleneksel olarak tanımlanır. İlk kapsamlı MPC çeşitli kristal formları Moser ve Thomas tarafından 1983 yılında verilmiştir. Moser ve Thomas ftalosiyanın kristal formlarını α -, β -, γ -, ϵ -, π , X- ve R- formları olarak sekiz harfle ifade etmişlerdir (Moser & Thomas, 1983).

2.5.3. Ftalosiyanın merkez metal atom-ligand bağları

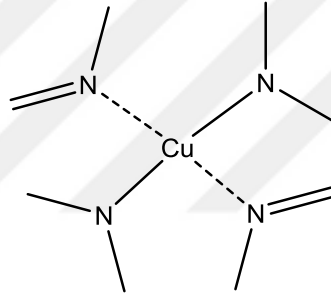
Metalli ftalosiyanın merkez metal atomuna ve onu çevreleyen büyük organik halka yapısı arasındaki kimyasal bağ doğasına dair büyük ilgi bulunmaktadır. Özellikle dikkatler bağlanma iki tür mümkün olduğu bir karenin köşelerini oluşturan merkez metal atomuna bağlanmasına verilmiştir.

Ftalosiyanın merkez metal atom-ligand bağlarında elektrokovalent ve kovalent bağlanma mümkündür. Elektrokovalent bağ kısmen zayıf iyonik karakteriyle karakterize edilmiştir. Örneğin, bir iyonik bağ oluşturan atomlar katyon ve anyon olarak, sulu ortam içinde kolayca ayrılır. Kovalent bağ kısmen güçlü non-iyonik karakteri olduğu bulunmuştur. Elektrokovalent bağda elektropozitif atom

kolayca elektronegatif atoma bir elektron verir. Kovalent bağı bir bağ katılan her iki elektron tutulur ve ilgili atomlar tarafından ortak paylaşılır.

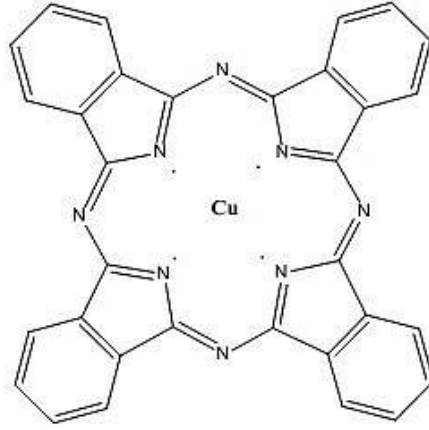
Kovalent bağın elektronlarının sadece bir atom tarafından sağlandığı koordine kovalent bağıdır. Elektrokovalent bağ için yaygın sembol olarak Na-Cl örneği verilebilir. Pauling elektrokovalent bağı $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ yani +,- olarak simgelemiştir. Azot atomu bağ yapmak için beş elektrona sahiptir, genellikle kovalent bağ yapar, amonyak gibi (NH_3) azot atomu iki veya üç elektronuyla diğer atomlarla kovalent bağ ilişkisini kurar.

Ftalosiyanın molekülünün her zamanki gösteriminde, molekül benzen halkalarından biri Linstead tarafından başlangıçta önerilen *o*-quinonoid yapısını içerecek şekilde bir rezonans çift bağ yapısı ile ifade edilmiştir. Yani başka bir deyişle bakır atomu iki azot atomuna kovalent bağ, diğer iki azot atomu ile koordine kovalent bağ oluşturmaktadır (Dent vd, 1934).



Şekil 2.12. Linstead tarafından öngörülen ftalosiyanın merkez metal ligant bağı

Endermann ftalosiyanın molekülü içerisinde bu tür quinonoid grup olmadığını belirlemiştir. Bu durumda iç azot atomlarının bir kovalent bağ ile koordine ederler. Elektropozitif bakır atomunu çevreleyen paylaşılmamış dört elektron çifti ile nötralize edilir, bakır atomunu çevreleyerek bağlanır (Endermann, 1942).



Şekil 2.13. Endermann tarafından öngörülen ftalosiyanın merkez metal-ligant bağı

Aynı zamanda Linstead ve Endermann eğer metal atomu yalnızca koordine bağlar ile tutulsaydı 580°C'de buhar fazında bakır kompleksin kararlılığı mümkün olmadığını düşündüler (Dent vd, 1934).

Ayrıca eğer dört iç azot atomları sadece koordine kovalent bağ olsaydı, o halde metalsiz ftalosiyanın merkezinde hiçbir hidrojen atomu olmayacağını ileri sürmüşlerdir. Sonraki yıllarda bu konu üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. 1935 yılında Robertson merkez atom olarak nikel, kobalt ve platinyum içeren ftalosiyaninleri X-ray kırınımı ile detaylı şekilde incelemiştir (Kauffman & Graddon, 1961). Daha sonraki yıllarda Langenbeck, Schubert ve Giesemann demir metali içeren ftalosiyaninlerin sterokimyası üzerine çalışmışlardır (Langenbeck vd, 1954). Tüm araştırmalar sonucunda ftalosiyanın merkez metal atomuna göre bağların değişiklik gösterdiği keşfedilmiştir (Barrett vd, 1938).

2.5.4. Ftalosiyaninlerin manyetik özellikleri

Klemm ve Klemm 1935 yılında ilk kez ftalosiyaninlerin manyetik özelliklerini ölçmüştür (Klemm & Klemm, 1935). Onlar nikel ve bakır ftalosiyaninlerinin manyetik momentlerini oda sıcaklığında 0.30 ve 1.73 bohr magneton olarak belirlemişlerdir. Böylelikle nikel ftalosiyanin benzer birleşikler için Pauling teorisine uyumlu olarak orta düzeyinde on altı elektron ve merkez atomun etrafında düzlemsel bağların düzenlenmesiyle diamanyetiktir. Öte yandan bakır ftalosiyanin paramanyetiktir çünkü orta düzeyinde ortaklaşmamış elektron çifti sekiz elektronu dört azot atomu tarafından dokuz elektron da bakır atomu tarafından sağlanmaktadır.

Senff ve Klemm kobalt, demir, magnezyum ve vanadil ftalosiyanimlerinin manyetik özellikleri üzerinde çalışmışlardır. Sırasıyla 20°C’de manyetik momentleri 2.9, 10.5, 15 ve 1.6 bohr magnetonu olarak hesaplamışlardır (Klemm, 1940).

Figgis ve Nyholm kobalt ftalosiyaniminin 80-300°K aralığında sıcaklığa bağlı olarak manyetik duyarlılığını ölçmüştür; 90 °K ve üzerindeki sıcaklıklarda 2.22, 300 °K sıcaklığında 2.72 bohr magneton olarak hesaplamışlardır (Figgis & Nyholm, 1959).

Ftalosiyanimlerin de içinde bulunduğu çeşitli aromatik moleküllerin diamanyetik anizotropiye sahip olduklarını düşünülmüştür. Diamanyetik anizotropi ftalosiyanimde benzeninkinden on beş kat daha büyüktür. Anizotropi dengesi Krishnan vasıtasıyla ftalosiyanimin ana duyarlılıkları belirlenmiştir (Krishnan & Banerjee, 1935).

Ingram ve Bennett bakır, kobalt, demir, magnezyum, vanadyum ve nikel ftalosiyanim kristallerinin paramanyetik rezonans absorpsiyon ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. Uzun süren yoğun araştırmalar sonucunda makrosiklik halka bozulmadan kalır ve eşleşmemiş elektronlar merkez atomda değil halkadaki π -orbital sisteminde kalır. Bunlar sülfürik asit vasıtasıyla kısa sürede okside olur (Ingram & Bennett, 1954, 1955).

2.5.5. Ftalosiyanimlerin yükseltgenme özellikleri

Ftalosiyanimlerin göze çarpan kararlılığı atmosferik basınçta 100°C’de veya özellikle metal komplekslerine bağlı olarak daha yüksek sıcaklıklarda oksidasyona karşı dirençli olmasıdır. Fakat sulu asit çözeltisi güçlü asitleyici etkindir ve ftalosiyanimleri ftalimidler gibi ftalik kalıntılara oksitler. 1927 yılında Diesbach ve Von Der Weid piridin içerisinde bakır ftalosiyanimle *o*-dibromobenzen den *o*-disiyanobenzenin oluşumları üzerinde çalışmışlardır. Sıcak nitrik asitin bakır ftalosiyanimini benzen türevlerine kadar parçaladığını bulmuşlardır. Çoğu ftalosiyanim konsantre sülfürik asit çözücüsü içerisine az miktar nitrik asit içeren formik asit eklendiğinde çözücüye güçlü renk vermektedir. Bu reaksiyon eğer ftalosiyanimin dört halojen atomdan daha fazla içeriyor ise gerçekleşmez (de Diesbach & von der Weid, 1927).

Pedersen bakır ftalosiyani benzoil peroksit veya diğer peroksitlerle yükseltegebileceğini ve çok iyi yükseltgenme ürünü verdiğini bulmuştur. Pedersen aynı zamanda metalsiz ftalosiyaninler ve magnezyum, çinko, kobalt ve nikel ftalosiyaninlerin tersinir oksidasyona uğradıklarını fakat perkloratlı bakır ftalosiyaninlerin oksidasyona karşı dirençli olduğunu belirlemiştir. Ftalosiyaninler ve porfinler halkalarının genel benzerlikleri, benzer bir elektron oksidasyon prosesleri porfirin kompleksleri işleyişinde önemli olmayabileceğini gündeme getirmişlerdir (Pedersen, 1954). Ftalosiyaninlerin elektron oksidasyonu paramanyetik rezonansları araştırılmıştır. Alüminyum, kobalt, bakır ve tetrasülfonat ftalosiyaninler metalsiz tetrasülfonat ftalosiyaninlerden daha stabil ara ürünler ve bu nedenle de iyi tanımlanmış sinyaller vermiştir (Bennett vd, 1957).

2.5.6. Ftalosiyaninlerin indirgeme özellikleri

Ftalosiyanin molekülünde indirgeme merkez metal atomunda veya dört fenilen halkalarının 16 periperal karbon atomlarında yer alabilmektedir. Molekülün merkezindeki indirgenmenin büyüklüğü, belirli bir metal atomu ile elde edilebilen valans (değerlik) durumlarının sayısı ve ftalosiyanin liganti ile sınırlıdır.

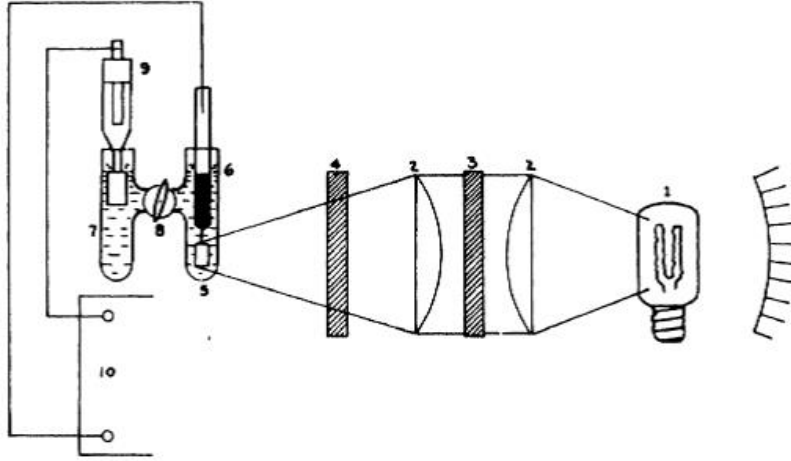
Ftalosiyanin molekülünün merkezinde en yüksek değerlik durumu; kalay (IV) ftalosiyaninin kinolin içerisinde kaynatılırken hidrojen gazı gecirilmesiyle iki değerlik indirgenmesi sonucu oluşan, dikloro kalay ftalosiyaninin dört değerlik olarak elde edilmiştir. Kalay ftalosiyanindeki kalayın dört değerliği her iki tarafında yer alan ftalosiyanin iki paralel molekülleri tarafından karşılanmaktadır (Barrett vd, 1936). Merkez metal atomun tam indirgenmesi (sıfır değerliğinde olması) Watt ve Dawes tarafından bakır ftalosiyaninde elde edilmiştir (Watt & Dawes, 1960).

2.5.7. Ftalosiyaninlerin fotoiletkenlik özellikleri

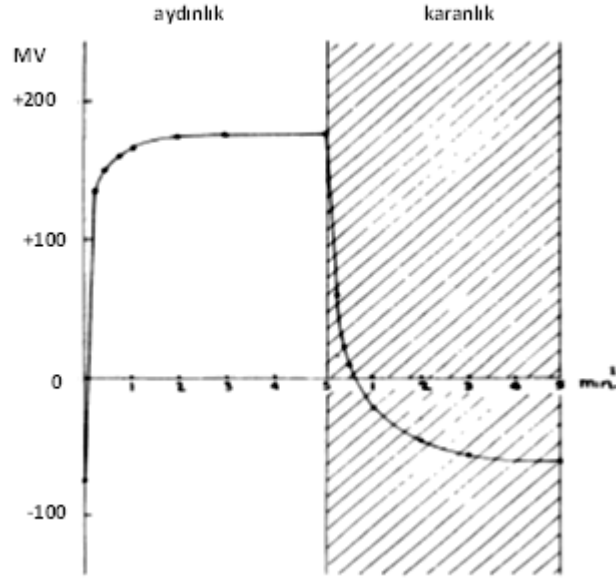
Ftalosiyaninlerde elektrik iletkenliği ftalosiyanin gövdesine bir elektrik alanı uygulanmasının yanı sıra ışığın sıkıştırılmasıyla da indüklenebilmektedir. Ftalosiyaninlerin fotoelektrik duyarlık gösterdiği 1949 yılında Putseiko tarafından bulunmuştur. Putseiko toz ftalosiyanin ince, şeffaf izolasyon yastıklar arasında sıkıştırılmış ve bir kondansatör yerleştirmiştir. Elektriksel iletkenlik şeffaf elektrotta

-70 voltta +70 volt potansiyelinden daha büyük olduğu keşfedilmiş, aynı zamanda elektrik iletkenliği -70 volt uygulandığı potansiyelinden alanı daha büyük olmuştur. Aydınlanma beyaz ışık tarafından ve tek renkli ışık olmuştur. Bu sonuçlara dayanarak elektronik iletkenlikten ziyade ftalosiyanın delik iletkenliği sergilediği kabul edilmiştir (Putseiko, 1949).

Aynı zamanda magnezyum ftalosiyanın filmleri üzerinde foto elektrokimyasal ölçümleri incelenmiştir. Evstigneev ve Terenin magnezyum ftalosiyanın tozunu taşıyan bir iç elektrotu elektrolit içine batırdığında aydınlatma üzerinde fotopotansiyel olduğunu göstermişlerdir. Filmler vakumda süblimasyon ile elektrotlar üzerine birikmiştir. Potansiyel 2N potasyum klorür ve 0.1N potasyum hidroksitten oluşan elektrolit solüsyonu görünür ve mor ötesi ışık uygulandığında hızla azaldığını gözlemlemişlerdir (Evstigneev & Gavrilova, 1950; Evstigneev vd, 1950).



Şekil 2.14. Enstigneev ve Terenin ftalosiyanın fotoiletkenlik ölçümlerinde kullandıkları cihazın şematik gösterimi



Şekil 2.15. Işık kesildiğinde aydınlanma boyunca ftalosiyanın potansiyelindeki değişimi

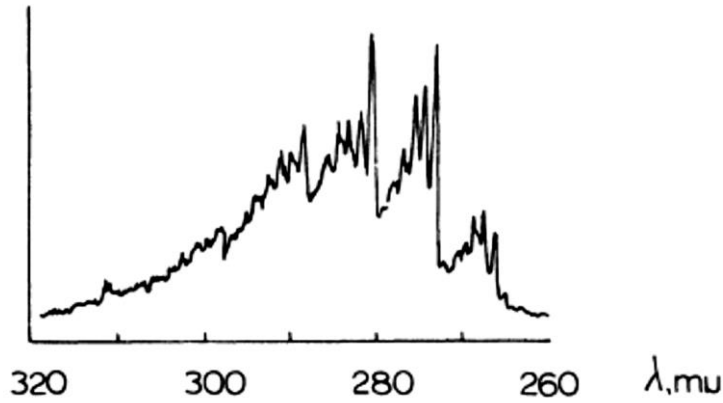
Putseiko ve Terenin fotoiletkenliğin üzerinde merkez atomun rolünün olup olmadığı üzerine detaylı araştırmalar yapmışlardır. Magnezyum, çinko ve bakır ftalosiyanimlerinden foto etkisinin oldukça fazla olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Ftalosiyanimler foto etkisinin 20-100°C aralığındaki sıcaklıkta gaz ve buhar hareketlerine karşı dirençlidir. Çinko, magnezyum ve bakır ftalosiyanimlerin hepsi görünür veya kızılötesi ışığıyla oda sıcaklığında boşluk tipi iletkenlik gösterir. Ftalosiyanimlerin fotoiletkenlikleri sıcaklığın artırılıp oksijene maruz kalması gibi dış etkenler altında etkilenmemesine rağmen, çinko ve bakır ftalosiyanimler oksijene bu ftalosiyanimlerin fotoiletkenliklerinin artması yönünde tepki verirler. Aynı zamanda su buharına maruz kaldıklarında ftalosiyanimler kendileri etkilenmezken bakır ve çinko ftalosiyanimlerin fotoiletkenleri artmaktadır. Shurmann metallerin foto emisyonu etkileri üzerine çalışmıştır (Suhrmann, 1955).

2.5.8. Ftalosiyanimlerin lüminesans özellikleri

Fotokimyasal reaksiyonlar, fotosensitizer hareketleri, fotoilektenlik özelliklerinin yanı sıra belli ftalosiyanimler reaksiyonlarda lüminesans özellik göstermektedir ve floresans ile karakterize edilmektedir. Fotokimyasal ve lüminesans arasında karşılıklı ilişki olması beklenir. Bir durumda ışık absorblanır bu da kimyasal hareketlere yol

açar diğeri yandan kimyasal proses sürecinde ışık yayılır (Linschitz & Abrahamson, 1953).

1939 yılında Helberg magnezyum ve çinko ftalosiyanın lüminesans özelliği gösterdiğini gözlemlemiştir. Çalışmalarında belirli miktarda ftalosiyanın birkaç dakika süren yoğun kırmızı lüminesansla tahrip edildiğini saptamıştır. Ayrıca magnezyum ftalosiyanın lüminesanslarının çinko ftalosiyanın lüminesanslarından daha iyi olduğunu bulmuştur (Helberger, 1938). Thielert ve Pfeiffer demir ftalosiyanın lüminesans özelliği gösterdiğini gözlemlemiştir. Lüminesans özelliği için uygun çözücü seçimi oldukça önemlidir. Örneğin magnezyum ftalosiyanın benzen veya ksilen çözücüsüyle lüminesans özelliği gösterirken, kurşun ftalosiyanın magnezyum ftalosiyana göre daha az olmasına karşın toluende lüminesans özelliği göstermektedir (Thielert & Pfeiffer, 1938).

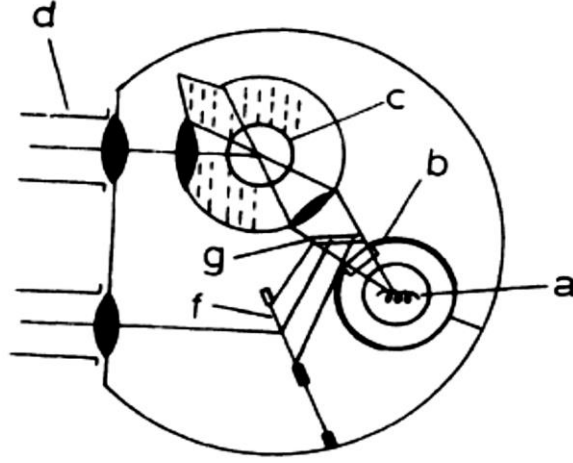


Şekil 2.16. Magnezyum ftalosiyanın asetonda lüminesans spektrumu

Neporent ve Klochkov magnezyum ftalosiyanın lüminesans spektrumu üzerinde 200-1000 mμ bölgesinde detaylı çalışmalar yapmışlardır (Neporent & Klochkov, 1956).

2.5.9. Ftalosiyanın floresans özellikleri

Enstigneev ve Krasnovskii klorofil ve onun analogu olan ftalosiyanın floresans özellikleri üzerine araştırma yapmışlardır. Magnezyum ftalosiyanın alkol solüsyonu içerisinde klorofilin temel floresans bandının yaklaşık 5 mμ ötesinde, 670-675 mμ bölgesinde dar kırmızı bant emisyon olarak floresans göstermiştir. Floresans yaygın olarak Purfrich fotometresiyle ölçülmüştür.



Şekil 2.17. Floresans ölçümleri için kullanılan Purfrich fotometresinin şematik gösterimi (a;parlak lamba, b;kırmızı filtre, c;floresan solüsyon içeren tüp, d;floresan ışık, g;cam plaka, f;buzlu cam levha)

Purfrich fotometre yardımıyla çeşitli çözücülerde magnezyum ftalosiyanın ve klorofil floresans değerleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.2. Çözücülere bağlı olarak floresans yoğunluklarının karşılaştırılması

Çözücü	Magnezyum Ftalosiyanın		Klorofil	
	E	F	E	F
%95 etanol	0,415	61,5	0,418	40,5
Aseton	0,413	70,5	0,417	50,5
Piridin	0,412	35,5	0,416	32,0
E:kırmızı pikin optik yoğunluğu				
F:7±0.5°C'de ölçülen floresans değerleri				

Rachow ve König aynı zamanda piridin çözücüsü içerisinde askorbik asit varlığında klorofil ve ftalosiyanın floresans özellikleri üzerine çalışmışlar yapmışlardır (Rackow & König, 1958).

2.5.10. Ftalosiyanınların topaklanma (flokülasyon) özellikleri

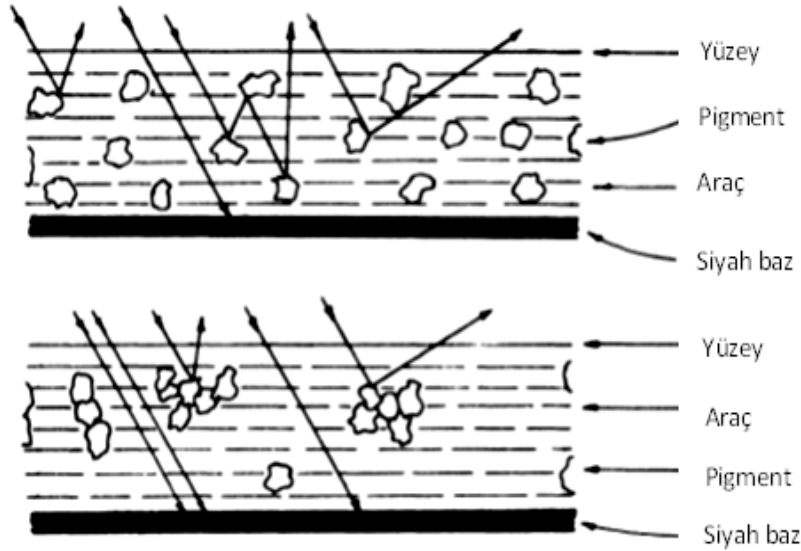
Ftalosiyanınların özellikleri onların boya sistemlerinde topaklanması (flocklanması) eğiliminin pratik öneminden dolayı tamamıyla araştırılmıştır. Bu özellik topaklanma meydana gelirken tüm sistem faktörlerinden etkilenirken, ftalosiyanın parçacıklarının topaklanma üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Fakat boya sistemleri içerisinde pigmentlerin (renk veren maddeler, boya maddesi) topaklanan

ftalosiyanimlerle sınırlı değildir ve ftalosiyanimlerin keşfinden yıllar öncesinden kabul edilmiştir (Green, 1923).

Dağılım devamlı (sürekli) faz olarak sıvı ve devamsız (süreksiz) olarak katı fazla iki faz sistemi içerisinde ayrışır. Göç edebilen özgür moleküllerin kimyasal özellik, polarite, viskozite, molekül boyutu katı kısım tarafından ve diğer maddelerle etkileşimi sıvı kısım tarafından belirlenir (Anderson & Bradbrook, 1938).

Tanaka bakır ftalosiyanim pigmentlerinin toplanma üzerinde organik dağılım ortamının çeşitli etkileri üzerinde çalışmıştır. Deneysel sonuçlar dağılan fazın polaritesinin sadece bakır ftalosiyanim toplanması tarafından etkilenmediğini göstermesine rağmen, çözücü toplanma eğilimleri üzerinde derin bir etkiye sahiptir. Alkil asetat esterlerinin bakır ftalosiyanim pigmentlerinin üzerindeki etkisi diğer yaygın kullanılanlardan çok daha üstün olduğunu bulmuştur.

Topaklanmanın ekonomik önemi özellikle giysi ve film sektöründe yeniden üretilebilir olmasının yanı sıra uygulanma özellikleri bakımından oldukça büyüktür. Bir toplanma sisteminde tanecikler moleküller akıcı sisteme yüksek alan değeri verir, bir yapı oluşmasına yol açan yüzey kuvvetleri birbirine yapışır (Tanaka vd, 1978).



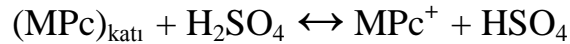
Şekil 2.18. Deflokülasyon sistemi (yukarıdaki resim), flokülasyon sistemi (aşağıdaki resim)

2.5.11. Ftalosiyeninlerin çözünürlük özellikleri

Ftalosiyeninler ve ftalosiyeninlerin metal türevleri çoğu yaygın çözücüler de ve suda çözünmezler. Ftalosiyeninlerin 1-kloronaftalin, piridin, piridin/ether ve kinolin içerisinde bir kısım çözünmekten çözünmemeye kadar değişkenlik göstermektedir, fakat bekletilme derecelerine göre çökme eğilimleri vardır (Elvidge, 1961).

Kurşun ftalosiyenin kinolin çözücüsünde kristallendirilerek saflaştırılabilmektedir (Barrett vd, 1936). Magnezyum ftalosiyenin molekül ağırlığının belirlenebilmesi için naftalin çözücüsünde kaynatılarak yeterli çözünme sağlanmaktadır (Linstead & Lowe, 1934b). Lityum ftalosiyeninler amil alkol içerisinde iyi çözünürlüğe sahiptir.

Ftalosiyeninler konsantre fosforik asit ve sülfürik asitler ve klorosülfonik asit, susuz hidroflorik asit, etilsülfürik asit ve trikloroasetik asit içerisinde çözünürler (Dahlen, 1939). Ftalosiyeninler su ile seyreltme ile yeniden çökebilirler. Koordine kovalent metal bağlarına sahip ftalosiyeninler hidroliz ile metal atomlarını kaybederler. Çinko, nikel ve metalsiz ftalosiyeninlerin konsantre sülfürik asit içerisindeki çözünürlükleri 20°C'de, kobalt ftalosiyenin 25 ve 40°C'de, bakır ftalosiyenin 18, 25, 50 ve 70°C'de Aşağıdaki reaksiyona göre, Berezin (Berezin, 1959) tarafından belirlenmiştir;



Bakır ftalosiyenin susuz sıvı amonyak içerisinde -35°C'de ki çözünürlüğü yaklaşık 20 mg/100 ml olarak bulunmuştur (Watt & Dawes, 1960). Metal ftalosiyeninlerin çözünürlüğünü arttırmak için bir yöntem Pedersen tarafından geliştirilmiştir. Pedersenin yaptığı araştırmada bakır ftalosiyenin belirli oksitleyici maddelerle geri oksidasyona tabi tutulduğunda yaklaşık %68 oranında çözünürlüğün attığını bulmuştur (Pedersen, 1957).

2.5.12. Ftalosiyeninlerin molekül ağırlığı

Ftalosiyeninlerin maksimum molekül ağırlığını belirlenmesi için Robertson, Linstead ve Dent ftalosiyenin kristalinin hücre boyutlarını kullanmışlardır;

$$\text{Molekül Ağırlığı} = \frac{\text{Hücre hacmi} \times \text{yoğunluk}}{\text{Hücre başına molekül sayısı}}$$

Kompleksin elementel analiz sonuçlarında metal yüzdesiyle birlikte mümkün olan minimum moleküler ağırlığını vermektedir. Bu iki yöntemle molekül ağırlıklarını belirleyip karşılaştırmışlardır (Dent & Linstead, 1934).

Çizelge 2.3. Ftalosiyanın molekül ağırlıkları

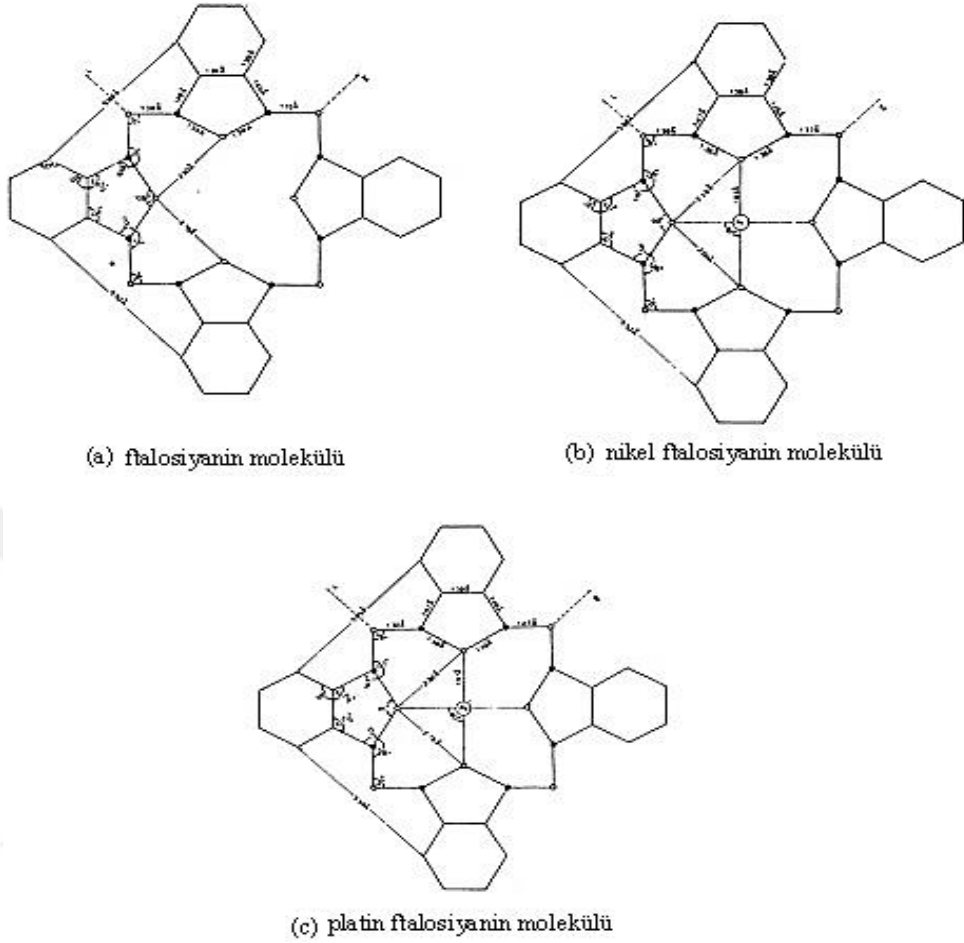
	Nikel Ftalosiyanın	Bakır Ftalosiyanın	Platin Ftalosiyanın
Minimum Molekül Ağırlığı	559	573	720
Maksimum Molekül Ağırlığı	586	583	712
Hesaplanan Molekül Ağırlığı	571	576	707

2.5.13. Ftalosiyanın simetri özellikleri

Robertson ftalosiyanınları kapsayan organik moleküllerin X-ray analizleri üzerine çalışmıştır. Yaptığı çalışmalarda ftalosiyanın simetrisinin merkezindeki metale göre kristal yapısını değiştirerek düzenlenebilir olduğunu bulmuştur. Robertson ftalosiyanınların X-ray çalışmalarını Davy Faraday Reserch Laboratory of the Royal Institution kurumunda gerçekleştirmiş ve yayınlamıştır. Yapılan çalışmada bakır, nikel ve platin metali içeren ftalosiyanınların kristallerini 500°C'nin yukarısında karbondioksit buharında düşük basınçta uzun iğneler halinde elde etmiştir ve elde ettiği kristalleri X-ray analiz sonuçlarıyla karşılaştırarak açıklamıştır (Robertson, 1936).

Robertson daha sonraki çalışmasında direk monoklinik kristalin X-ray Fourier analizden ftalosiyanınların yapılarını belirlemiştir. Çalışmalarında özellikle nikel ftalosiyanın üzerinde durmuştur. Bunun sebebi metalsiz ftalosiyanın yapısına neredeyse özdeş olması ve çok iyi tek kristal vermesiydi. Analiz sonuçlarında ftalosiyanınların iç çekirdek yapısının 16 karbon sistemi ve azot atomlarından oluşan sistemiyle yakından porfirinlere benzediği ayrıca çift bağ ve tek bağ rezonans sistemine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda merkez simetrisine sahip

olan tüm moleküllerin genel sterokimyasının belirlenmesinin çok önemli olduğunu vurgulamıştır (Robertson, 1936).

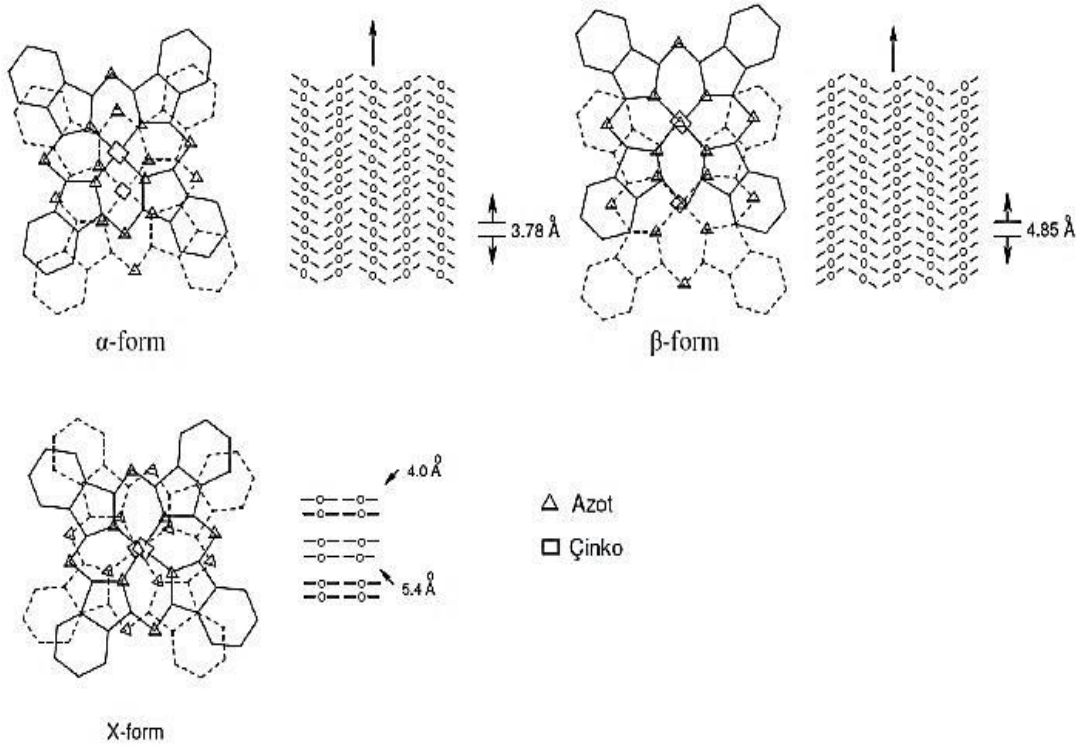


Şekil 2.19. Ftalosiyanin, NiPc ve PtPc moleküllerinin X-ray analiziyle bağ açıları ve uzaklıklarının gösterimi

Ftalosiyanin ve nikel ftalosiyanin moleküler yapılarının birbirine oldukça benzer olmasına rağmen, kristal yapılarının polimorfik olarak bağ açıların çok az bir farkla düzenlenmesinden dolayı tamamen birbirinden farklı olduğuna dikkat çekmiştir. Robertson çeşitli ftalosiyanin kristallerinin polimorfik varlığının mümkün olacağını farkında değildi. Robertsonun yaptığı moleküllerin β -formunda kristaller olduğu bilinmektedir. Ftalosiyaninler genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin α -formu ve β -formu olmak üzere iki tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β -formu, α -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler.

β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X-formu bulunmaktadır. α -formu, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir (Robertson, 1936).

Derişik sülfat asidi içinde çözülmüş ftalosiyanınin hızla seyreltilmesiyle α -formunun çökmesi bu olaya örnek olarak verilebilir. Daha kararlı olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşmaktadır. α -formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir (Moser & Thomas, 1983). X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka 0,3 Å sapma ile düzlemseldir. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık 3,4 Å dır ve molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır (Iyechika vd, 1982).

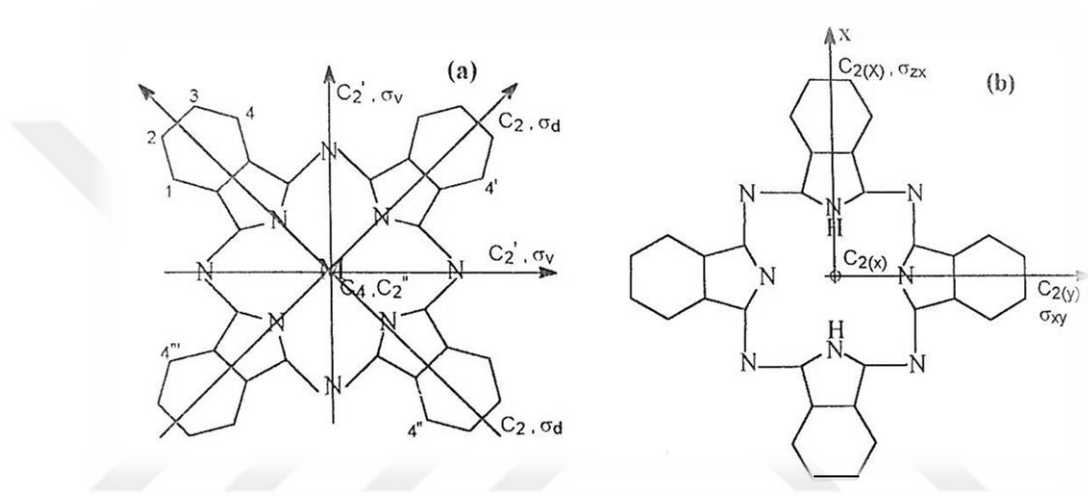


Şekil 2.20. Ftalosiyanınin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Dodsworth ve Shurvell metallsiz ftalosiyanın ve nikel ftalosiyanınin kristal yapıları incelendikten sonra simetri yapıları da karşılaştırılmıştır. Metalli ftalosiyanınlerde metal atomu iki pirrolik hidrojen atomuyla yer değiştirerek simetri yapılarının bozulduğu belirtilmiştir. Bunun sonucunda metalli ftalosiyanınin simetrilerinin D_{4h} olduğu kanıtlanmıştır. Pirrolik hidrojenler ftalosiyanın düzleminde

ise D_{2h} nokta grubuna sahip olması, ancak pirrolik hidrojenlerin ftalosiyanın düzleminde farklı bir düzlemde bulunabileceği de belirtilmiştir.

Sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda van der Waals yarıçapları ve atomlar arası uzaklıklar için bilinen değerleri kullanarak pirrolik hidrojenlerin ftalosiyanın düzleminde farklı olarak cis,trans düzlemlerinde bulunabileceğini vurgulamışlardır. Cis durumunda ise pirrolik hidrojenler nokta grubunun C_{2v} , trans durumundaysa pirrolik hidrojenler nokta grubunun C_{2h} olduğunu kanıtlamışlardır (Dodsworth vd, 1985; Shurvell & Pinzuti, 1966).



Şekil 2.21. (a) Metalli ftalosiyanın (D_{4h}), (b) Metalsiz ftalosiyanın (D_{2h}) simetri yapıları

2.6. Ftalosiyanın Spektroskopik Özellikleri

2.6.1. Ftalosiyanın molekül orbital enerji seviyeleri

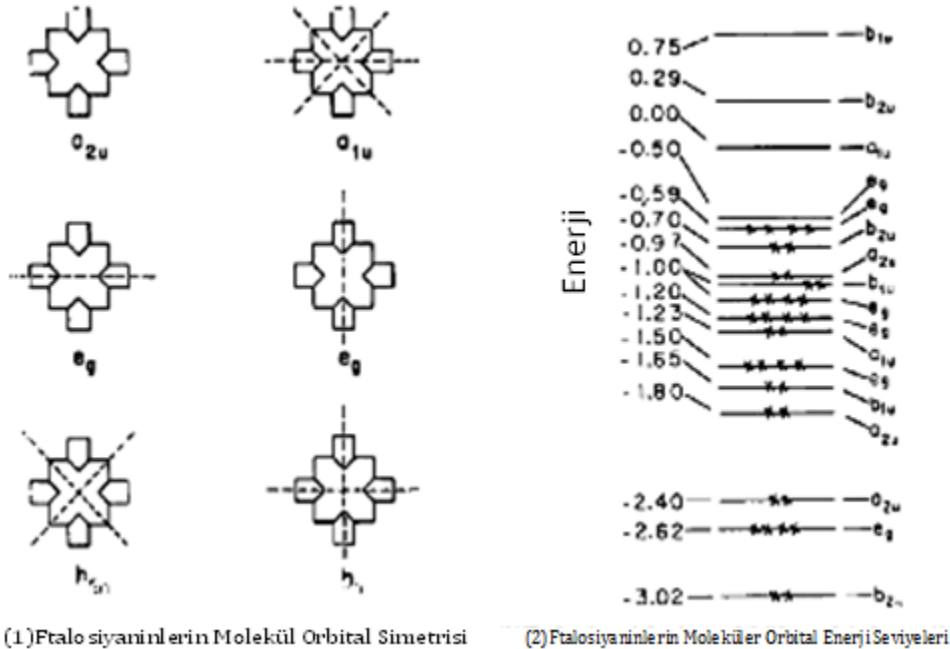
Metalli ftalosiyaninler, metalsiz ftalosiyaninlerin aksine güçlü şekilde D_{4h} simetrisine sahiptir. Longuet ve Higgins tarafından yapılan çalışmada 10_{eg} , $4_{a_{1u}}$, $6_{a_{2u}}$, $5_{b_{1u}}$ ve $5_{b_{2u}}$ orbitallerinde olabileceğini ve moleküler orbital şekillerini göstermişlerdir.

Ftalosiyaninlerin $a_{1u} \rightarrow e_g$ enerji geçiş Q bandına karşılık gelmekte ve enerjisi artmakta iken $a_{2u} \rightarrow e_g$ geçişi B (Soret) bandına karşılık gelmekte ve enerjisi azalmaktadır. Bunların yanında ftalosiyaninler de birde B_2 bandı gözlenebilir fakat hem B_1 hemde B_2 bandı aynı anda gözlenmeyebilir bunun yerine daha yüksek enerjili olan B_2 bandı gözlemlenir.

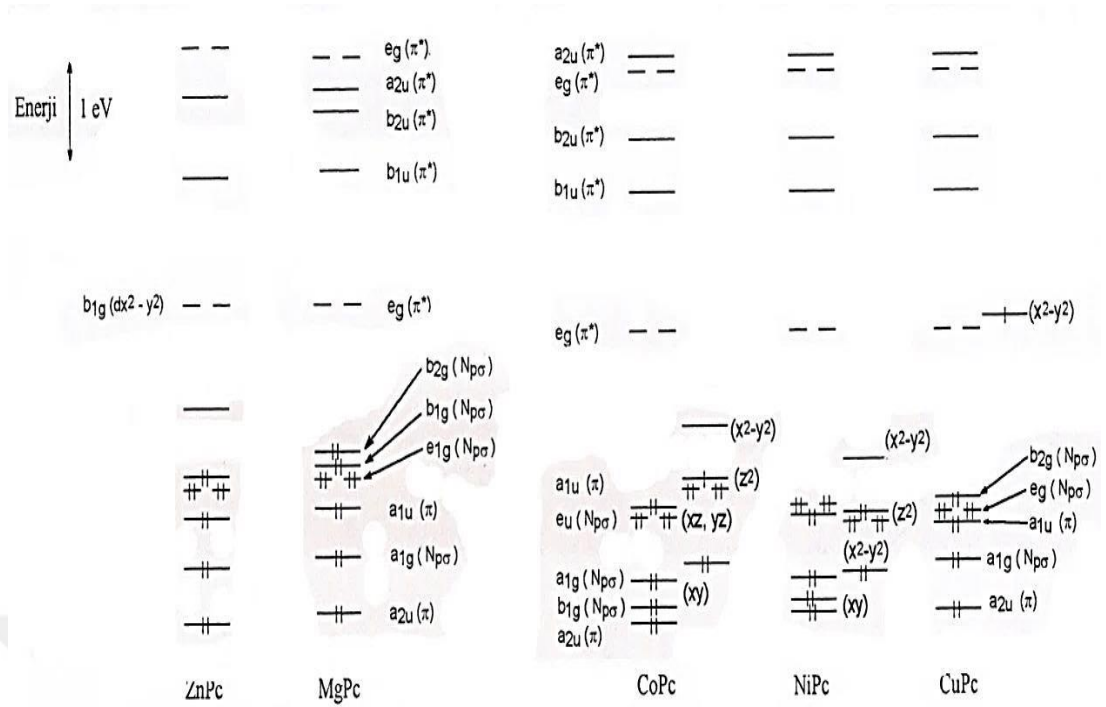
Ligand-metal yük aktarımında ligand kolayca yükseltgenirken metal kolayca indirgenbiliyorsa yük aktarımı enerjisi çok düşüktür ve görünür bölgede absorpsiyon pikine sebep olur. Metaldeki d orbitallerinin enerji düzeylerinden dolayı d→d geçişleri gözlemlenebilir, fakat yük aktarımı aynı bölgede şiddetli bir şekilde olduğundan dolayı d→d geçişlerini maskeler. Bundan dolayı ftalosiyanın metal komplekslerinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin altında kalır ve spektrumda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olan Q ve B bantları gözlemlenir (Longuet-Higgins vd, 1950; Platt, 1956).

Metal-ligand yük aktarımı metal kolayca yükseltgenebiliyorken ligandda kolaylıkla indirgenbiliyorsa gerçekleşir. Ligandların π^* orbitalleri boştur kolaylıkla yükseltgenebilen metallerle birlikte renkli kompleksler oluştururlar. Yük aktarım bantlarının gözlemlenebilmesi için enerjinin liganddaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden düşük olması gerekir. Metal-ligand yük aktarımında da ligand-metal yük aktarımında olduğu gibi d→d geçişleri $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri tarafından maskelenir.

Metal-metal yük aktarımında metal iki farklı yükseltgen basamağında bulunuyorsa yük aktarım bantları gözlenir. Bu durum ikinci metalin ligand gibi davrandığından kaynaklanmaktadır. Fakat metal-metal yük aktarımı ftalosiyanın kompleksleri için söz konusu değildir (Leznoff & Lever, 1989; Saji vd, 1993).

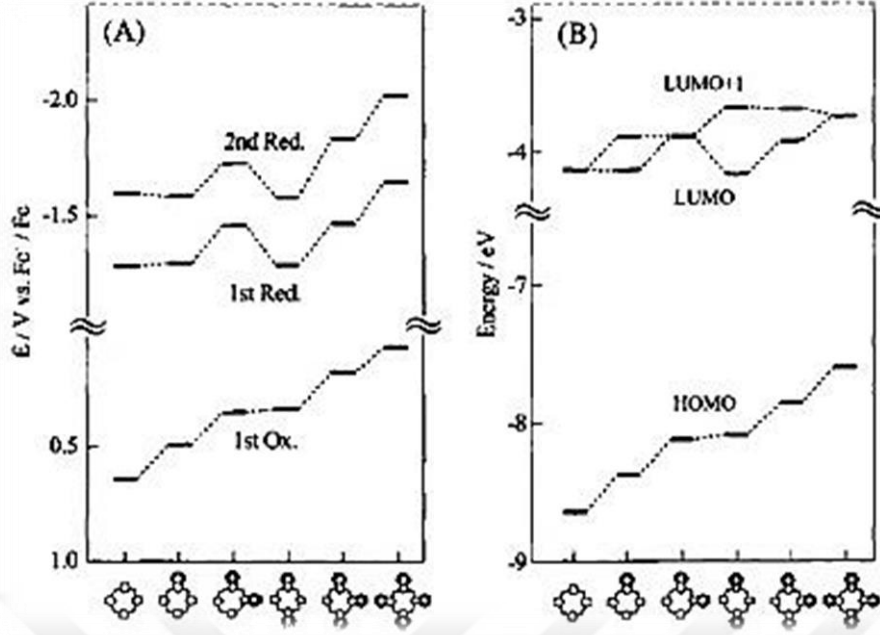


Şekil 2.22. Ftalosiyanın moleküler orbital simetrisi (1) ve enerji seviyeleri (2)



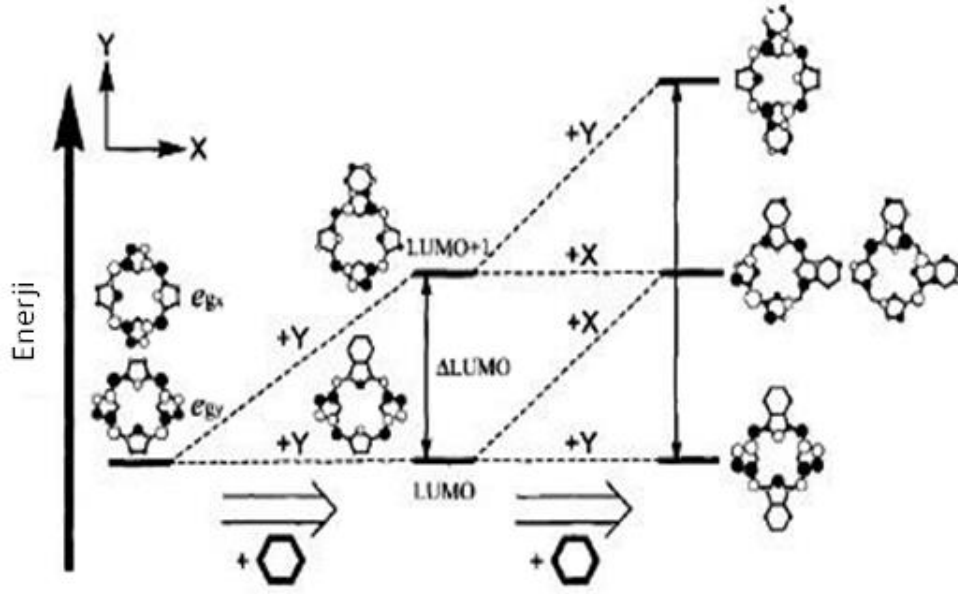
Şekil 2.23. ZnPc, MgPc,CoPc,NiPc ve CuPc komplekslerinin enerji seviyeleri

Kobayashi ve Fukuda düşük simetriye sahip ZnPc'lerin komşu orbitallerinin enerjilerini hesaplamış (A) ve elektrokimyasal verilerle (B) karşılaştırmışlardır. Yaptıkları araştırmada π -sisteminin boyutuna bağlı olarak potansiyelinin değiştiğini ve ligandın büyüklüğüyle HOMO enerjilerinde kararsızlık olduğunu belirtmişlerdir. HOMO enerjilerinin aksine LUMO enerjilerin benzen halkasına bağlanan ligandlara bağlı olmadığını belirtmişlerdir. Bunun sonucunda LUMO enerjisiye π -sistemi arasında açıkça bir ilişki bulunmaktadır.



Şekil 2.24. Çinko ftalosiyeninlerin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri

Sadece ZnPc'de bulunan e_{gy} enerjisinde hiçbir değişiklik meydana gelmezken e_{gx} orbitali değişkenlik göstermektedir. Bunun nedeni ise enerjinin LUMO ve LUMO+1 arasında bölünmesidir. Düşük simetrlili ftalosiyeninlerin kolaylıkla tanımlanabilmesi için HOMO ve LUMO enerjilerindeki bu değişkenlik kullanılabilir. Aynı zamanda sandviç tipi double-decker ve triple-decker ftalosiyenin türlerinin benzen halkalarında LUMO, LUMO+1 enerji durumlarını incelemişlerdir (Kobayashi & Fukuda, 2006).



Şekil 2.25. Sandviç tipi double-decker ve triple-decker ftalosiyanimlerin LUMO,LUMO+1 enerji seviyeleri

2.6.2. Ftalosiyanimlerin UV-Vis spektrumları

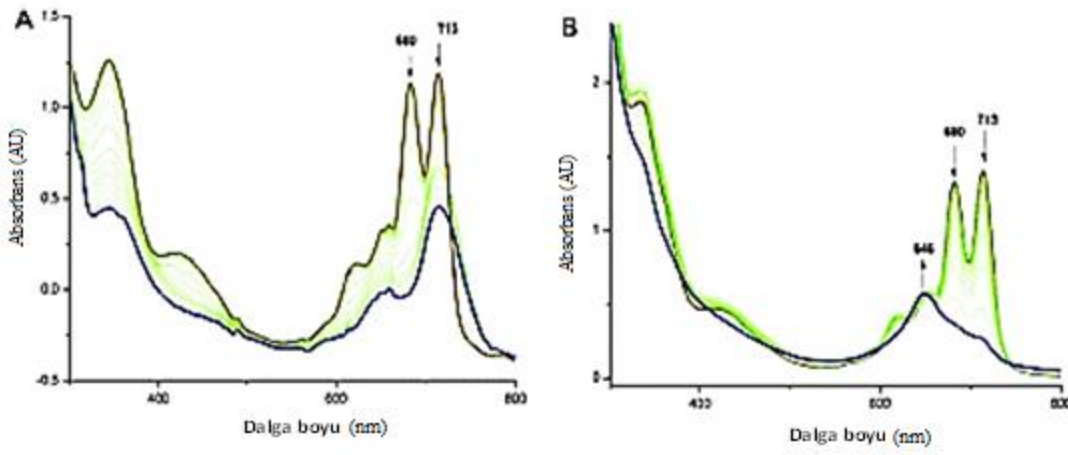
Doğada bulunan porfirin halka yapısının analoğu olan ftalosiyanimler, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir. π -elektronlarının zengin ve çok keskin renkli olan ftalosiyanimler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Metal iyonunun 1s, üç adet p ve beş adet d (toplam 9 adet) orbitalleri, merkezdeki azot atomlarının 4 σ -hibrit orbitali ve makro halkanın 40 π -orbitali kullanılarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle enerji şeması hakkında şunlar söylenebilir. Metal atomu ile azot atomları arasında 4 kuvvetli bağ yapan σ -orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan π -orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1,6 eV'luk bir enerji farkı vardır (Leznoff & Lever, 1989).

Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s- kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur. Ftalosiyanimlerin Q ve B (soret) bantlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri çevre şartlarına (çözücü, aksiyel koordinasyon v.s), süstitüsyonlara, metal iyonlarının büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır (Moser, 1983).

Ftalosiyanimlerin UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sebep olduğu Q

bantları bulunmaktadır. Bu aralık aynı zamanda metallsiz ve ftalosiyanimleri ayırt etmek için karakteristik bölgedir.

Metallsiz ftalosiyanimler 650-720 nm aralığında çözücü derişimine ve polariteye bağılı olarak değışebilen eşit iki bant vermektedirler. Metalli ftalosiyanimler ise şiddetli tek bir bant verirler (Leznoff, 1992, 1993). Ftalosiyanimlerin UV-vis spektrumlarında 300 nm civarında görülen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşı gelen ikinci bant ise karakteristik Soret bandları (B bandı) denilen bir absorpsiyon bandı olup, Q bandından daha az keskindir. Ftalosiyanimlere özğü spesifik Q bandı ve B bandı Şekil 2.26'da verilmiştir.



Şekil 2.26. Ftalosiyanimlerin UV-Vis Spektrumları

Metalli ftalosiyanimlerin spektrumdaki şiddetli Q bandı, $A_{1g}(a^2_{1u})$ temel hal ile $E_u(a^1_{1u}e^1_g)$ simetrisindeki ilk uyarılmış singlet (tek) hal arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin çifte dejenerasyonundan doğmaktadır. Yani en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük boş molekül yörüngesine (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyile Q bandı absorpsiyonu oluşur. İkinci $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini gösteren B bandının oluşumuna a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g (LUMO) orbitali arasındaki geçiş sebep olmaktadır (Osati vd, 2015).

2.6.3. Ftalosiyanimlerin IR spektrumları

Ftalosiyanimlerin IR spektrumlarında gözlenen bant sayısındaki fazlalık ve makrohalkalı sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bantların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metallsiz ftalosiyanimlerin IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyanimin iç kısmındaki 3280 cm^{-1} de görülen NH titreşiminden

kaynaklanmaktadır. Farklı ftalosiyanınların IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı ftalosiyanınların α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır.

Süstitüe olmayan ve *o*-süstitüe olan ftalosiyanınların kıyasla sülfonil grubu süstitüe olan ftalosiyanınların, yakın-IR'de absorpsiyon bantlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir. Pd, Pt, Rh, Ir, Ru ve Os metallerini içeren ftalosiyanın türevlerinin 220-5000 cm^{-1} bölgesinde IR spektrumları incelendiğinde platin metali içeren ftalosiyanınların, diğer metalleri içeren ftalosiyanınların kıyasla 910-918 cm^{-1} aralığında daha karakteristik bant gösterdiği farklı zayıf bantlar gösterdiği bulunmuştur (Keen & Malerbi, 1965).

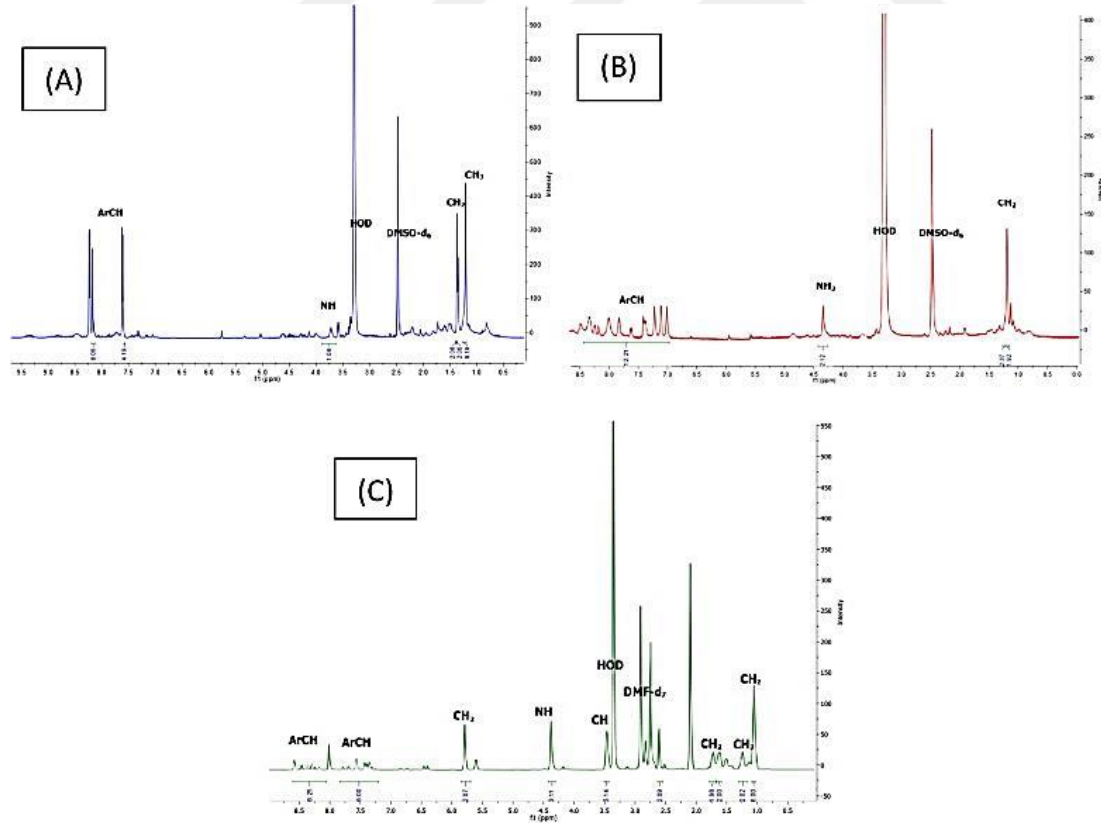
Aynı zamanda IR spektroskopisi sandviç tipi ftalosiyanınların kendine has özelliklerini incelemek için çok yönlü tekniklerden biridir. H_2Pc (metalsiz ftalosiyanın) 1000-1020 cm^{-1} aralığında bulunan bantı karakteristiklidir (Lever, 1965). Uzun bir süre sandviç tipi metalli ftalosiyanın komplekslerinin saflığını kontrol etmek için bu karakteristik bant kullanılmıştır (Clarisse & Riou, 1987). Süstitüe grup içermeyen bis(Pc) kompleksleri ve $\text{M}(\text{Pc})_2$ ($\text{M}=\text{Th}, \text{U}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Bi}, \text{Sn}$) komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde 1310-1330 cm^{-1} çevresinde Pc^- ve Pc^{2-} anyonlarına ait bir bant olduğu düşünülen pik gözlemlenmiştir (Jiang vd, 1999). Yayınlanan sandviç tipi metalli ftalosiyanınların özetlendiğinde double-decker $\text{M}(\text{Pc})_2$ ($\text{M}:\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) ve triple-decker $\text{Nd}_2(\text{Pc})_3$ ftalosiyanınların IR absorpsiyon spektrumunda 1310-1330 cm^{-1} çevresinde karakteristik IR bantı görülmüştür (Walton vd, 1981). Kadish ve arkadaşlarının sonraki yıllarda farklı sandviç tipi ftalosiyanınların üzerinde yaptığı çalışmalarda, Pc^- ve Pc^{2-} anyonların π -radikaline bağlı olarak bu bantın değişmesine yol açtığını tespit etmiştir (Kadish vd, 1993).

Ftalosiyanınların izoindol yapısında pirollere ait IR spektrumunda C-N gruplarına ait 1460-1506 cm^{-1} bölgesinde orta şiddette geniş bantlar göztermektedir. 2850-2960 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenen güçlü üç bant ftalosiyanınların bulunan alifatik $-\text{CH}$ gruplarına ait titreşimlerdir. Bu bantlar ftalosiyanınların bağlı olan süstitüe gruplara ve merkez metal atomuna göre farklılıklar gösterirler (Jiang vd, 1999) (Suzuki & Oku, 2016).

2.6.4. Ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

Ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, makro halkalı π -sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinmektedir. Ayrıca aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkmaktadır. Ftalosiyenlere ek aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma göstermektedir. Bu kayma uzaklığa ve makro halkadaki protonların pozisyonlarına bağlıdır (Lever, 1965).

Metalsiz ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18 π -elektron sistemlerinin ($4n+2$ elektron) etkisiyle, ftalosiyenin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS den daha yüksek -3 ile -4 aralığına kaymasıdır (Yamada, 2013). Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır (Suito, 1980).



Şekil 2.27. Farklı süstitüe grup içeren (A,B,C) Zn(II) ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

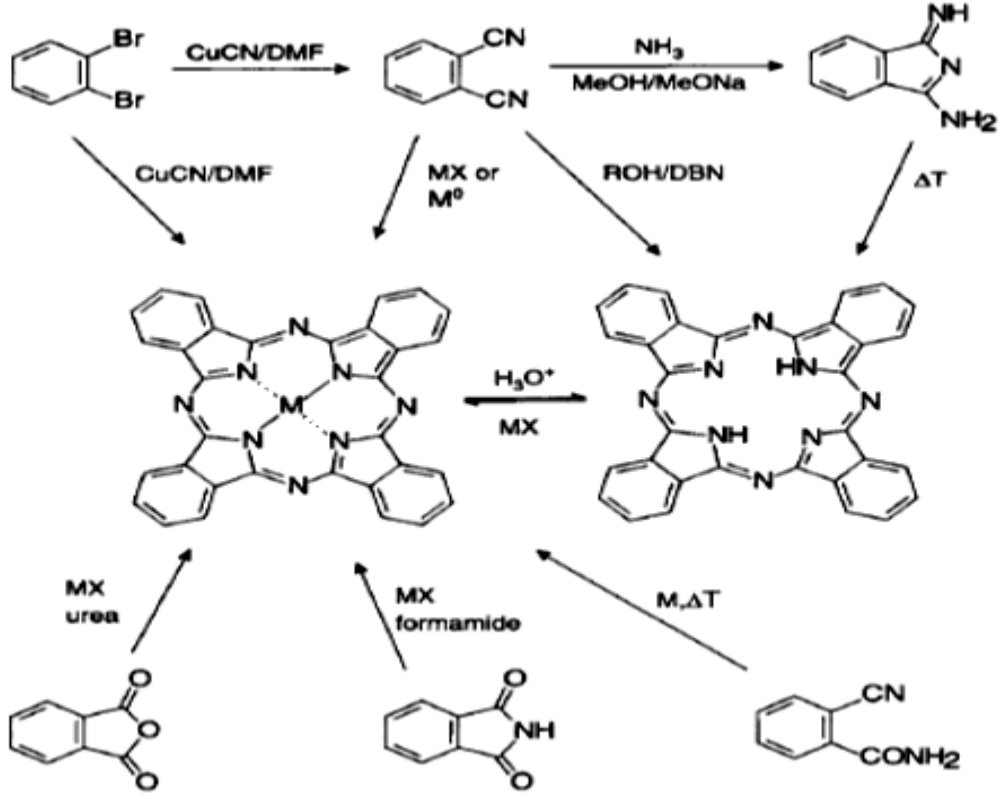
2.7. Ftalosiyaların Sentezi ve Homologları

2.7.1. Ftalosiyaların sentezi

Süstitüe olmayan ftalosiyaların türevleri yüksek kaynama noktalı çözücüler içinde siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucunda ftalik asit, ftalik anhidrid, ftalimid, ftalonitril ve 1,2-dibromobenzen veya 1,3-diiminoizindolin'den yaygın olarak sentezlenmektedir.

Metalsiz ftalosiyaların elde etmek için 1,3-diiminoizindolin kullanırken, metal türevlerinin hazırlanması için en yaygın kullanılan yöntem, ftalonitril metal-şablonu(templat) reaksiyondur. Metalsiz ftalosiyaların elde etmek için kullanılan diğer bir yöntem sodyum ya da lityum alkoksit ile ftalonitril reaksiyonuyla alkali metal-ftalosiyaların kompleksi ardından da mineral bir asit yardımıyla metal uzaklaştırılarak elde edilir. Üstelik, metal içermeyen ftalosiyaların reaktif olarak benzeri hidrokinon, tetrahidropiridin varlığında ftalonitril ısıtılması ve oluşturulabilir. Ftalonitrilden başlayarak ilgili kompleks ftalosiyaların sentezi, reaktif öncülerin oluşumu, ara reaktif ürünlerin kondenzasyonu ve halka kapanması gibi bir dizi proses sonucunda makrosiklik kompleksler oluşur (Leznoff & Lever, 1989; Leznoff, 1992, 1993, 1996; Vigh vd, 1991).

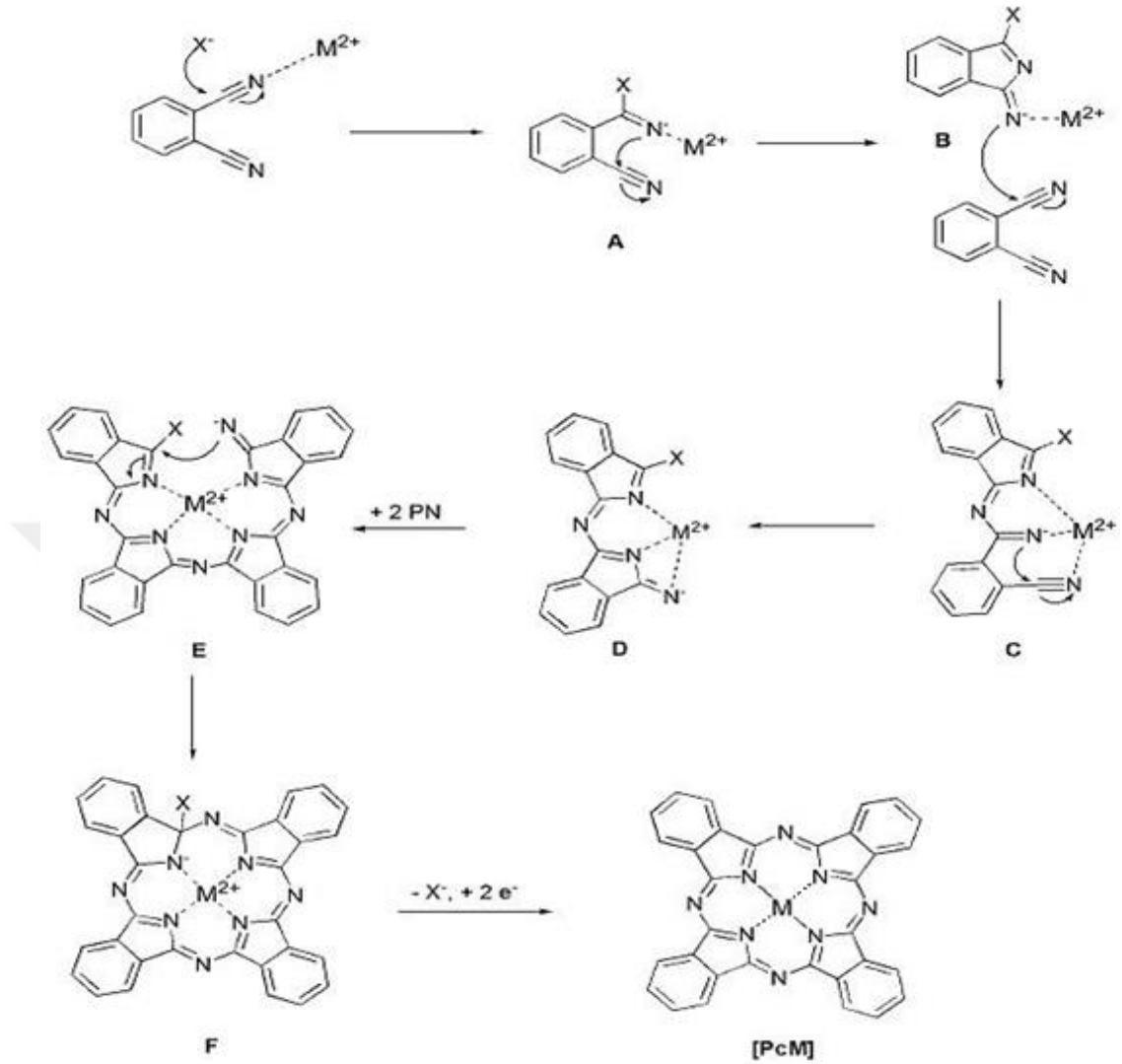
Başlangıç maddesi olarak genellikle ftalonitril kullanılmasına rağmen, reaksiyon koşulları oldukça farklıdır. Çünkü her bir reaksiyonun mekanizması veya ara basamakları farklılık göstermektedir.



Şekil 2.28. Farklı yöntemlerle ftalosiyanın sentezi

Şekil 2.28’de sabit ara ürün ftalosiyanine göre özetlenmiş sentez yöntemlerini göstermektedir. Genel sentez yöntemlerinde ftalonitrillerin sadece elektron çekici sübstituentlerle ara ürünler verebilmektedir. Ancak ilerleyen zamanlarda Leznoff ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmalarda sübstitüe ve ftalonitril birleşiklerinin metanolde kaynatılarak ftalosiyanın sentezlemiştir. Siklokondensasyon için ftalonitrilin elektronik etkileri reaksiyonun gerçekleşebilmesi için önemli bir etken olduğu görülmüştür. Bu sentetik sentezlerde, alkoksit grubu belirleyici bir rol oynamaktadır. Ftalonitril türevlerinin oligomerizasyon başlatılması yanı sıra, alkoksit halka kapatmaya kadar giden tüm reaksiyon dizilerini kapsamaktadır. Ftalosiyanın termal dayanıklılığı yüksek bileşiklerdir. Yalnızca süblimasyon ile veya konsantre sülfürik asit içinde eritilmesiyle, ya da su içinde çökeltme yoluyla saflaştırılabilirler. Çözünabilir ftalosiyanın elde edebilmek için uzun zincir grupları içeren sübstitüe gruplar içeren ftalosiyanın elde edilerek gerçekleştirilebilir (Nolan vd, 1997).

2.7.2. Metalli ve metallsiz ftalosiyenin oluşum mekanizması



Şekil 2.29. Metalli ftalosiyenin oluşum mekanizması

Christie ve arkadaşları ftalosiyenin oluşum mekanizması üzerine çalışmışlardır. İlk adım bir negatif partikülün (X), dinitril karbon anyonuna (A) nükleofilik saldırıdır. Bir saldırı sonucunda A elde edilirse, diğer bir dinitril molekülü(B), dimerik kompleks (C) oluşturmak için saldırır. Bir sonraki adımda (D) ürününe dönüşür. İki veya daha fazla dinitril molekülü aynı mekanizmayı takip eder. (E) yapısı metal-template koordinasyon yapısını temsil etmekte, ardından kristali(F) oluşmaktadır. Daha sonra X uzaklaştırılıp iki elektron transferi sağlandığında MPc oluşmaktadır (Christie & Deans, 1989; Wöhrle vd, 1993).

2.7.3. Simetrik süstitüe ftalosiyeninler

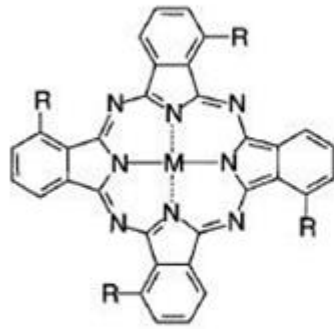
Periferik yapılı ftalosiyeninler yeterli süstitüe bileşikleriyle kendi kendine kondenzasyon reaksiyonu ya da ftalosiyenin üzerine kimyasal modifikasyon yapılarak hazırlanabilir. Genel olarak, süstitüe ftalosiyeninlerin hazırlanması için reaksiyon koşulları, süstitüe edilmemiş türevlerin sentezinde kullanılanlardan daha ılımlıdır. Bunun başlıca nedeni süstitüe grupların geniş çapta çeşitli çözücülerin kullanımına izin vermesi, başlangıç maddelerin çözünlüğü artırmasıdır. Süstitüe edilmiş metallsiz ftalosiyeninlerin sentezi, genellikle başlangıç maddesi olarak ftalonitril, 1,3-diiiminoizoindolin kullanılarak gerçekleştirilir. Ftalonitrille basit kataliz olarak 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) ve çözücü olarak *N,N*-dimetiletanolamin veya 1-pentanol kullanılmaktadır (Ağar vd, 1999).

2.7.3.1. Tetrasüstitüe ftalosiyeninler

Tetrasüstitüe ftalosiyeninler literatürde yaygın olarak görülmektedir. Bu bileşikler 3- ve 4- süstitüe grup içeren ftalonitriller veya diğer türevleri D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} , C_{2s} simetrilerinin dört yapısal izomerlerin karışımları şeklinde elde edilmektedir (Akdemir vd, 2006; Akdemir vd, 2005). Sterik etki ve elektronik dağılım göz ardı edilirse 1:1:2:4 sırasıya D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} , C_{2s} tetraPc izomerleri elde edilmesi beklenir. Bu dört izomerin varlığı katı durumunda yüksek çözünlüğe neden olmaktadır. Nonperiferal süstitüe ftalosiyeninler 1,8,15,22-, 1,8,15,25-, 1,11,15,25-, ve 1,11,18,22- izomerlerinden oluşan bileşik karışımıyla 3-ftalonitrilden ortaya çıkmaktadır. Bazı durumlarda, sterik etkiler arasında güçlü bir bileşik olmayan ve istatistik dağılım sebebiyet veren, bu bileşiklerin verimi ve izomerlerin oranlarını etkileyebilir. Ftalosiyeninler halojen (Oksengendler vd, 1978), nitro (Negrimovskii vd, 1991), amino, alkoksi (George & Snow, 1995), fenil (Mikhaleenko & Luk'yanets, 1969), alkil (Knecht vd, 1999), triflorometil (Oksengendler vd, 1977) veya tioeter (Oksengendler vd, 1978) ve daha birçok radikalle süstitüe olabilmektedir. Çevresel olarak süstitüe edilmiş çeşitli 4-süstitüe ftalonitrilden ortaya çıkan ftalosiyeninler hazırlanmıştır (Şekil2.31.). Bu bileşikler 2,9,16,23-, 2,9,16,24-, 2,10,16,24- ve 2,9,17,24-izomerlerin bir karışımından oluşur (Achar vd, 1987; Beck & Hanack, 1993; Fouriaux vd, 1996; George & Snow, 1994; George & Snow, 1995; Gürol vd, 1994; Kasuga vd, 1996; Kondratenko vd, 1997).



Şekil 2.30. Bisftalonitril köprülünden ortaya çıkan tetrasüstitüe ftalosiyanın

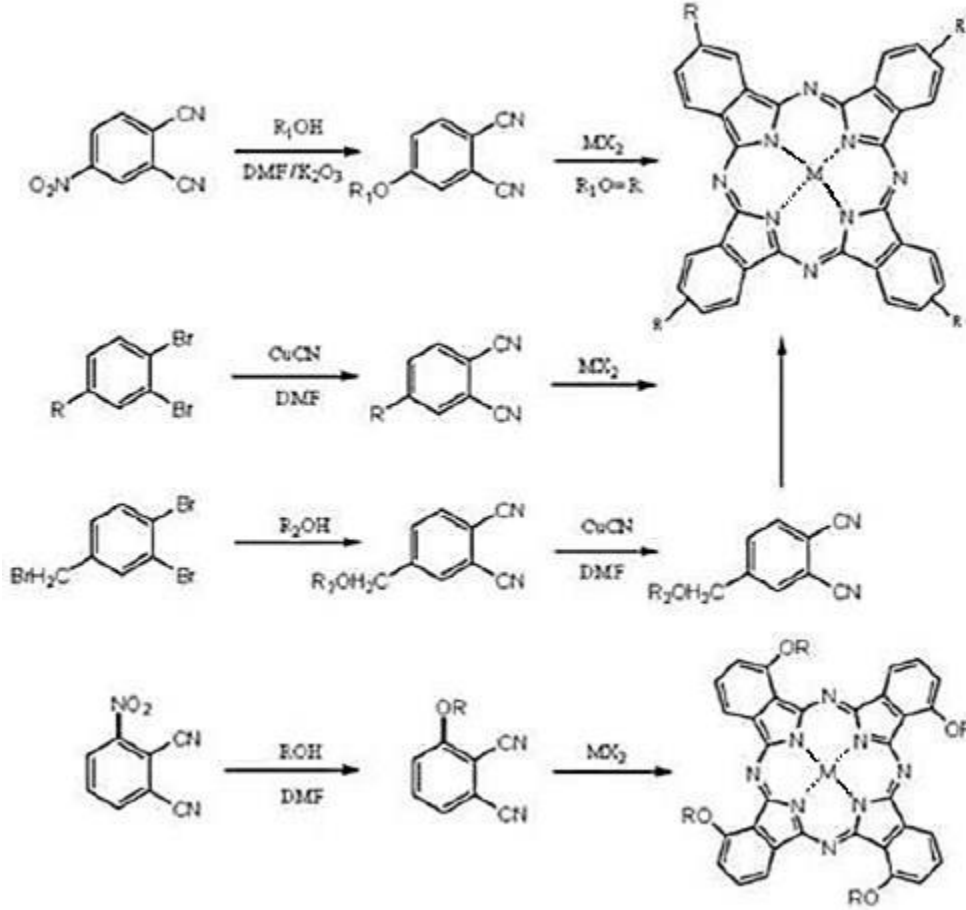


R
Cl
F
NO ₂
NH ₂
NMe ₂
OMe
OPh
O- <i>p</i> -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ Ph
OCH ₂ CH(Et)Bu
OCH ₂ - <i>p</i> -C ₆ H ₄ -Bu
O- <i>p</i> -C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅
Ph
C ₇ H ₁₅
CF ₃
SCF ₃

Şekil 2.31. Nonperiferik tetra ftalosiyanınların basitleştirilmiş C_{4h} izomerleri

Tetra ftalosiyanınların sentezinde oluşan izomerlerin ayrılması zor bir süreçtir, çünkü ftalosiyanınların çözelti içinde agregasyona güçlü eğilimi vardır, fakat ayırım kromatografik teknikler ile mümkün olmuştur. Hanack ve arkadaşları olabilecek her dört tetrakis (2-etilheksiloksi)ftalosiyanın nikel(II) izomerlerini HPLC yardımıyla ayırmışlardır. İzomer karışımlarında D_{2h} izomerinin oldukça düşük oranda bulunduğunu farketmiş, diğer üç izomerin ile ilgili komşu alkoksi grupların sterik engellerinden olduğunu belirtmişlerdir (Hanack vd, 1993). Başka bir çalışmada 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrasüstitüe ftalosiyanınları kromatografik (HPLC) yöntemiyler ayırmışlardır (Sommerauer vd, 1996).

Son zamanlarda bu araştırma grubu sübstitüentlerin (tip,konum), reaksiyon koşulları ve merkez metal atomların tetrasübstitüe ftalosiyoninlerin izomer dağılımı üzerine etkilerini çalışmaktadırlar (Rager vd, 1999).



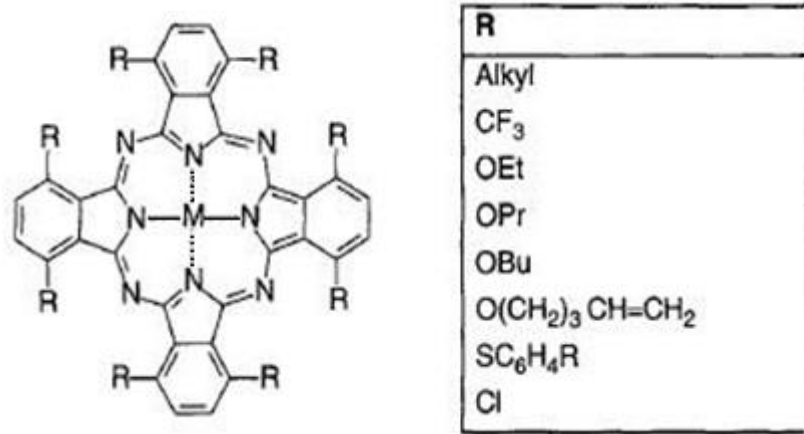
Şekil 2.32. Tetrasübstitüe ftalosiyoninlerin sentez yöntemleri

Tetrasübstitüe ftalosiyoninlerin sentezleri esnasında dört yapısal izomerden oluşan bir karışım elde edilmektedir. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metot vardır.

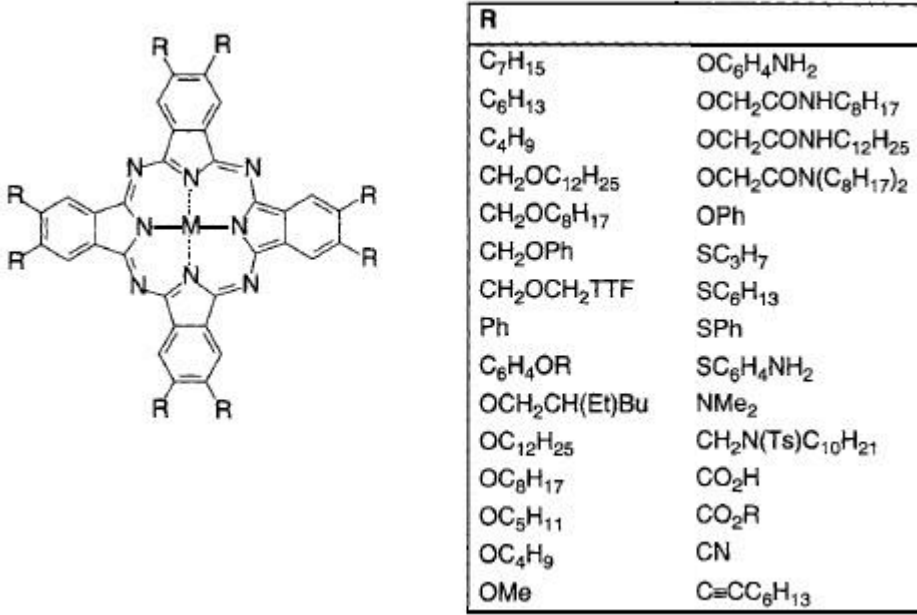
Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması (Sharp & Lardon, 1968) diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı söz konusudur (Moser, 1983).

2.7.3.2. Oktasübstitüe ftalosiyeninler

Oktasübstitüe ftalosiyeninler ya periferik (2,3,9,10,16,17,23,24) ya da periferik olmayan (1,4,8,11,15,18,22,25) pozisyonlarda sübstitüe ftalosiyeninler olarak tarif edilmiştir (Şekil2.41.). Oktasübstitüe ftalosiyeninlerin çoğu her bir izoindol birimlerinin iki sübstitüent simetrik olarak içeren bileşimler halinde elde edilir (Şaşmaz vd, 1999b). Bu sübstitüe türevlerini genellikle tetrasübstitüe ftalosiyeninlerden daha az organik çözücülerde çözüdürler. Fakat çekici bir özelliği bu türevlerden bazılarının geniş sıcaklık aralığında sıvı kristal özellik göstermeleridir. Ftalosiyeninler sekiz sübstitüe sterik gereksinimli (1,4,8,11,15,18,22,25) pozisyonlarında ve hatta daha büyük sübstitüe gruplarla şekillenebilir (Aoudia vd, 1997). Bazı durumlarda sterik engel siklotetramerizasyon reaksiyonuna izin vermez. Farklı metaller ve geniş yelpazede periferik fonksiyonel grup içeren çok sayıda 2,3,9,10,16,17,23,24- sübstitüe ftalosiyeninler (Şekil 2.35.) özetlenmiştir (Blower vd, 1996).

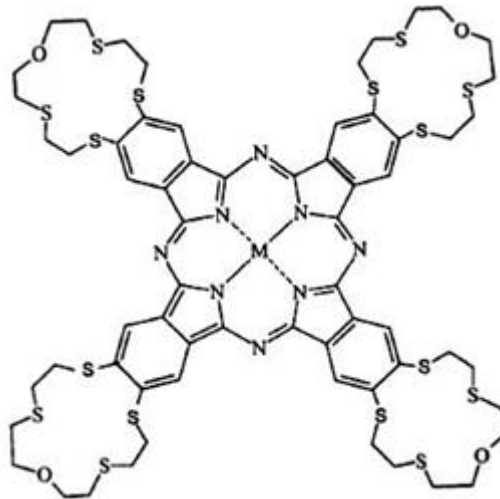


Şekil 2.33. Nonperiferik oktasübstitüe ftalosiyenin



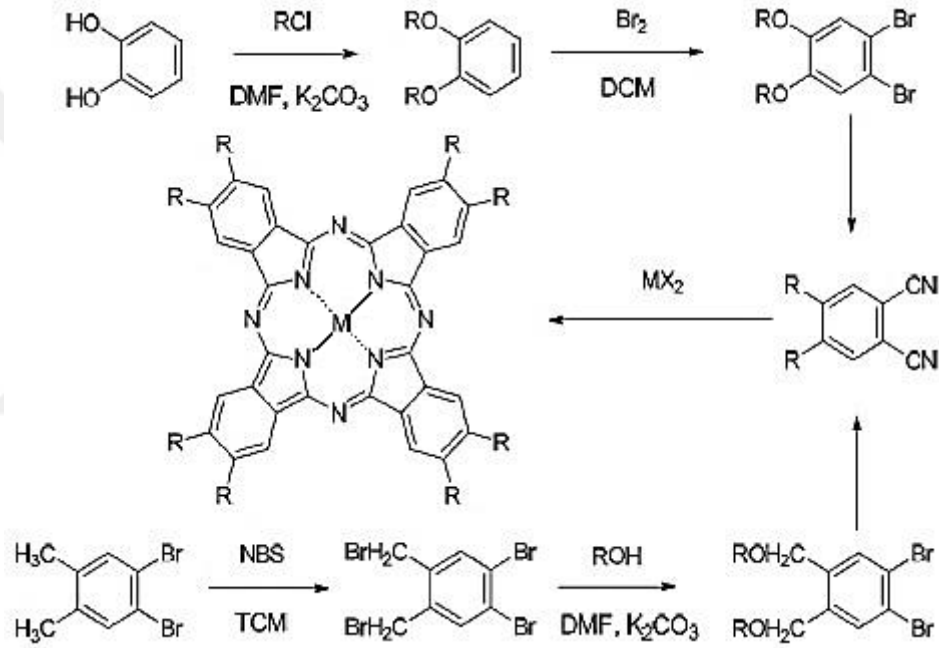
Şekil 2.34. Çeşitli periferel oktasüstitüe ftalosiyanınlar

Her bir kiral karbonla sekiz zincir içeren ftalosiyanınların hazırlanması ilginçtir. 4,5-köprülü ftalosiyanınlar komşu süstitüe gruplarla bağlanmaktadır (Feucht vd, 1994; Kopranev vd, 1980). Bu tip süstitüentlere crown eter (Ağar vd, 1999) (Şekil2.36) ve aza (Özil vd, 2007) veya tiyo- (Şaşmaz vd, 1999a) makrosiklik analoglar örnek verilebilir. Crown (taç)-eter süstitüe ftalosiyanınlar alkali metal bağlarına yüksek eğilim göstermektedir, bu şekilde sandviç tipi yapılar oluşturabilirler.



Şekil 2.35. Kükürt ve oksijen köprülü crown-eter ftalosiyanın

Okta-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi tetra-sübstitüe sentezinde olanlar ile aynıdır. Tek fark sırasıyla 3- ve 4-monosubstitue ftalonitrillerin yerine 3,6- ve 4,5-disubstitue ftalonitrillerin kullanılmasıdır. İki çeşit ürün elde edilir. Bu ürünler 1,4,8,11,15,18,22,25 ve 2,3,9,10,16,17,23,23 pozisyonlarında sübstitüent bulunduran non-periferal 1,4- ve periferal 2,3-oktasübstitüe ftalosiyeninlerdir (Kantar vd, 2008b). 2,3-Oktasubstitue makrosiklilerinin sentezi 1,4- oktasübstitüe ftalosiyeninlerin senteziyle kıyaslandığı zaman 1,4-sübstitüelerin sentezi sterik engelden dolayı daha zordur ve düşük verimlidir.



Şekil 2.36. Oktasübstitüe ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri

2.7.3.3. Hekzadeka sübstitüe ftalosiyeninler

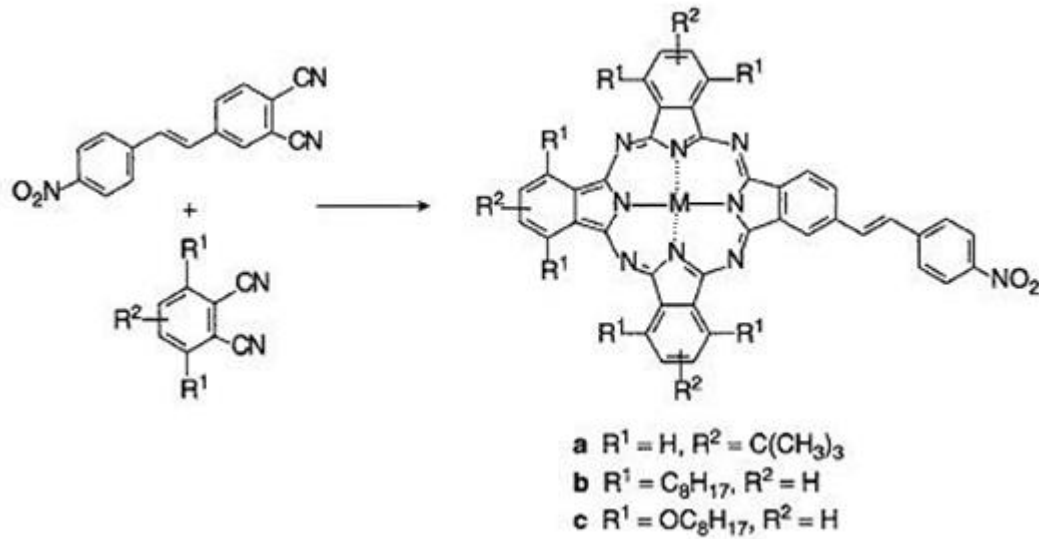
Hekzadeka-sübstitüe ftalosiyenin bileşikler, okta- ve tetrasübstitüe ftalosiyenin türevlerinden sentetik zorluklardan dolayı daha az çalışılmıştır. Klorlu (Metz vd, 1984), florlu (Handa vd, 1995), alkoksi- (Eberhardt & Hanack, 1997) ve hekzadeka(pirazol-1-ol) (Fernandez Castano vd, 1996) sübstitüe çalışmaları bulunmaktadır.

2.7.4. Süstitüe olmayan ftalosiyanimler

Simetrik olmayan süstitüe ftalosiyanimler mevcut çarpıcı özelliklerinden dolayı kimyacılar için ilgi çekici olmuştur. Bu bileşikler second-harmonic jenerasyon (SGH) prosesleri tarafından iki katlı frekans dalgaları üretebilirler. Simetrik olmayan ftalosiyanimleri sentezleyebilmek için büyük çabalar sarfedilmiştir. Bu simetrik olmayan makrosikllerin hazırlanması için geliştirilmiş sentetik yolların çeşitliliğine rağmen, saflaştırma işlemlerinde istenen ürünün izolasyonu zordur. İki farklı süstitüe izoindol alt ünitesiyle simetrik olmayan ftalosiyanimlerin hazırlanması için bilinen dört metot vardır (de la Torre vd, 1998; Kobayashi vd, 1996).

2.7.4.1. İstatistiksel kondenzasyon ile sentezi

İstatistiksel kondenzasyon üç özdeş ve bir farklı izoindol alt ünitesinden oluşan ftalosiyanim sentezlemek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu metot iki farklı süstitüe ftalonitril veya 1,3-diiminoizoindol istatikselsel reaksiyonuna dayanır, istatikselsel bileşik karışımının AAAA, AAAB, ABAB, AABB, ABBB ve BBBB kromotografik ayrımı yapılabilmektedir (McKeown vd, 1990).

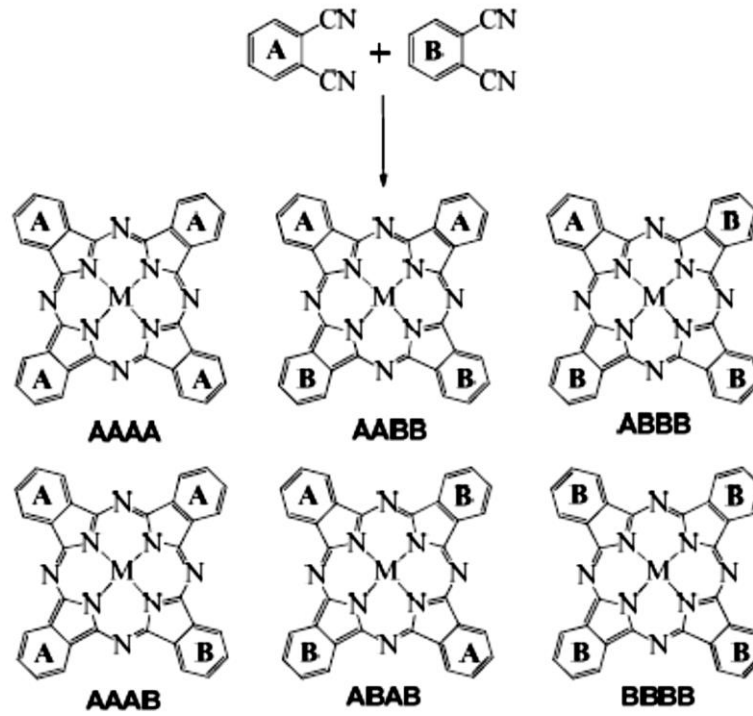


Şekil 2.37. Simetrik olmayan süstitüe ftalosiyanimlerin istatikselsel kondenzasyon yöntemiyle sentezi

Stokiyometri, elektronik karakter veya süstitüent konumu elde edilen ürünlerin oranı belirlenebilir. Bunun nedeni reaktantın stokiyometrisine göre kısmen

modifiye edilebilmesidir. Bu yüzden 9:1 oranında veya daha yüksek molar oranında A'dan daha reaktif B veya A'dan daha az reaktif B kullanılabilir (Bryant vd, 1996).

Büyük hacimli grupları taşıyan ftalonitrillerin farklı diğer 3,6-yerlerinde süstitüe ftalonitrillerle kondenzasyonunda çevre gruplar arasında sterik engelden dolayı ürün sayısının azalmasına yol açar (Linßen & Hanack, 1994). Ayrıca, bu tür bir engel nedeniyle azalan agregasyon etkileri ftalosiyanınların karışımının ayrılmasını kolaylaştırır. İstatistiksel kondenzasyon vasıtasıyla AAAB ftalosiyanının sentezine bir örnek Şekil 2.39'da verilmiştir (De La Torre & Torres, 1997).

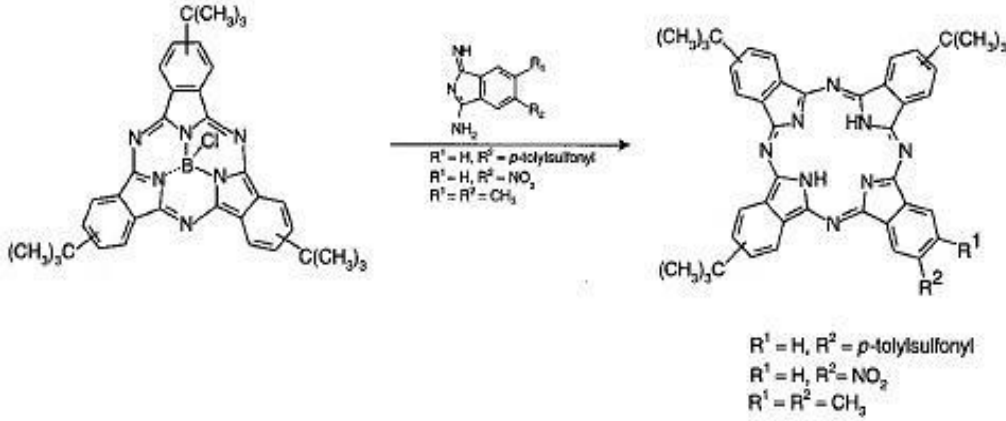


Şekil 2.38. İki farklı ftalonitrilin (A ve B) kondenzasyonu ile sentezlenen ftalosiyanınlar

2.7.4.2. Subftalosiyanın yöntemi

Simetrik olmayan A_3B ftalosiyanınların hazırlanmasında kullanılan diğer bir yöntem 1,3-diiminoizindol süstitüe ile önceden oluşturulmuş subftalosiyanınların halka genişletme reaksiyonlarıdır (Şekil 2.40.). Bu halka büyütme reaksiyonları olup reaksiyona giren maddeler ve deneysel koşullara bağlıdır, genellikle ya subftalosiyanın halkası ya da proses boyunca herhangi bir ara ürün karışımının oluşumuna neden olur. Subftalosiyanın genişleme reaksiyonu seçici bir reaksiyon

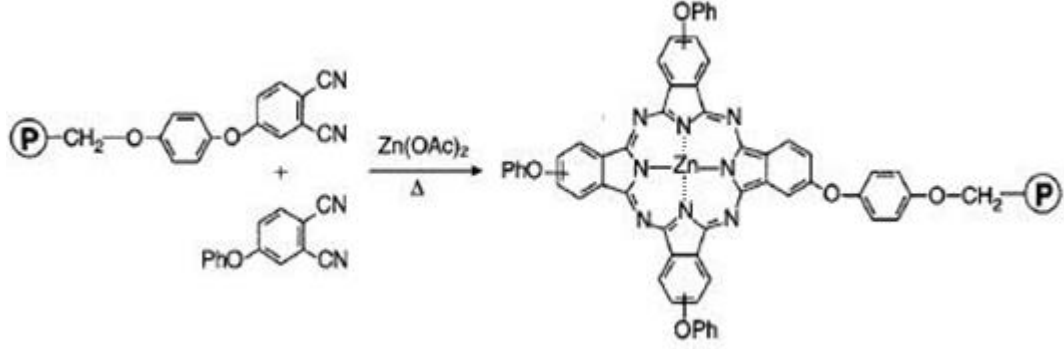
olmadığı kanıtlanmıştır, fakat birçok adımın bir olmadığı çeşitli faktörlere göre değiştiği bilinmektedir. Ayrıca subftalosiyaninlerin saflaştırılması ve hazırlanmasındaki güçlükler, kullanılan işlevsel grupların sınırlı olması bu metodu sınırlandırmaktadır (Gürek & Bekaroğlu, 1997; Musluoglu vd, 1992).



Şekil 2.39. Simetrik olmayan süstitüe ftalosiyaninlerin halka genişletme metoduyla sentezi

2.7.4.3. Polimer destekli yöntem

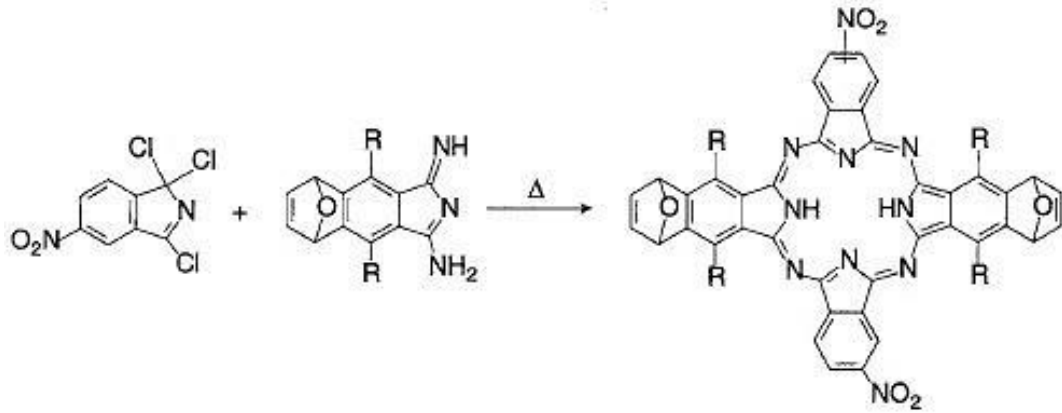
Simetrik olmayan ftalosiyaninlerin sentezinde başka bir yaklaşımda Leznoff ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu sentez metodunda çözünmeyen bir polimere 1,3-diiminoizoindol veya ftalonitril bağlanması ve polimerden A₃B ftalosiyanin serbest simetrik ftalosiyanin çıkarılmasından sonra farklı çözünebilir diiminiizoindolin fazlası ile reaksiyona girerek toplanmasıdır. Bu durumda, Şekil2.40'da gösterilen 4-benziloksifenilftalonitril olan tetrafenoksiftalosiyaninato çinko (II) ve karşılık gelen simetrik olmayan şekilde süstitüe edilmiş ftalosiyanin vermek üzere çinko (II) asetat, mevcudiyetinde bir 4-fenoksiftalonitril fazlası ile reaksiyona girebilen bir polimere bağlanmıştır. Daha sonra, bir asit ile muamele edilmek sureti ile polimerden kurtulmuştur (Hall vd, 1983; Leznoff vd, 1991; Wöhrle & Krawczyk, 1986).



Şekil 2.40. Polimerik destekli ftalosiyanın sentezi

2.7.4.4.Çapraz kondenzasyon yöntemi

1,3,3-trikloroizoindol ile birlikte 1,3-diiminoizoindol türevinin 1:1 mol oranında kondenzasyonu, indirgeyici kloro bileşiğinin bağlanması ve diiminoizoindolin türevi ile yüz yüze eşit süstitüe izoindol ftalosiyanınlar elde edilmesi için etkili bir yöntem olarak belirtilmiştir (Leznoff vd, 1987a; Stihler vd, 1997; Young & Onyebuagu, 1990).

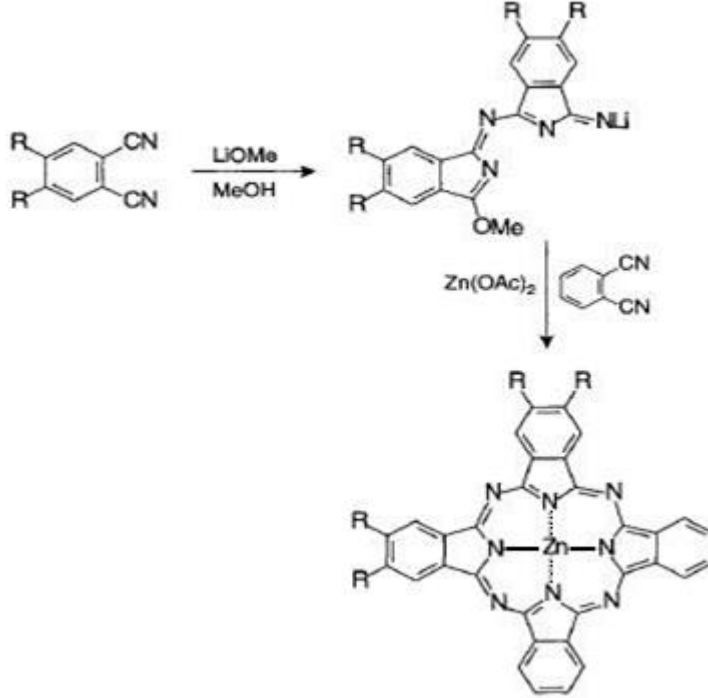


Şekil 2.41. Simetrik olmayan ABAB ftalosiyanınların çapraz kondenzasyonu ile sentezi

2.7.4.5.Yarım-Pc (half-pc) ara sentez

Leznoff ve arkadaşları AABB komplekslerinin sentezi için "half-Pc" denilen ara basamak kullanımını içeren yeni bir yaklaşım getirmişlerdir. Bu geliştirilen sentez yönteminde ilk önce ara ftalosiyanın elde edilip, hemen ardından oldukça yumuşak koşullarda başka ftalonitrille reaksiyon gerçekleştirilir ve izole edilir (Nolan vd,

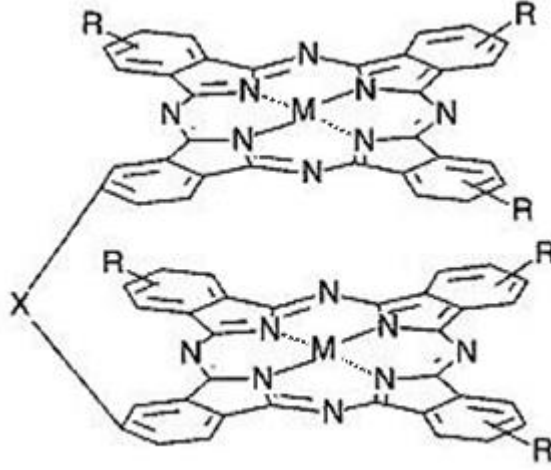
1997). Yarım ara ürünlerin hazırlanması daha önce belirtilmiştir, ancak yalnızca kararlı ara ürün veren kuvvetli elektron çekiçi grupları ihtiva eden ftalonitriller önerilmişti (Oliver & Smith, 1987).



Şekil 2.42. Half-Pc yöntemiyle simetrik olmayan süstitüe AABB ftalosiyenin sentezi

2.7.5. Çok çekirdekli sistem

Çok çekirdekli ftalosiyeninler kendi alt üniteleri arasında elektronik ve fotonik etkileşimleri açıklamak için önemli yanları vardır. Kovalent farklı köprüler ile benzo halkaları ile bağlantılı iki ve dört çekirdekli ftalosiyeninler yaygın Leznoff ve arkadaşları tarafından incelenmiştir.

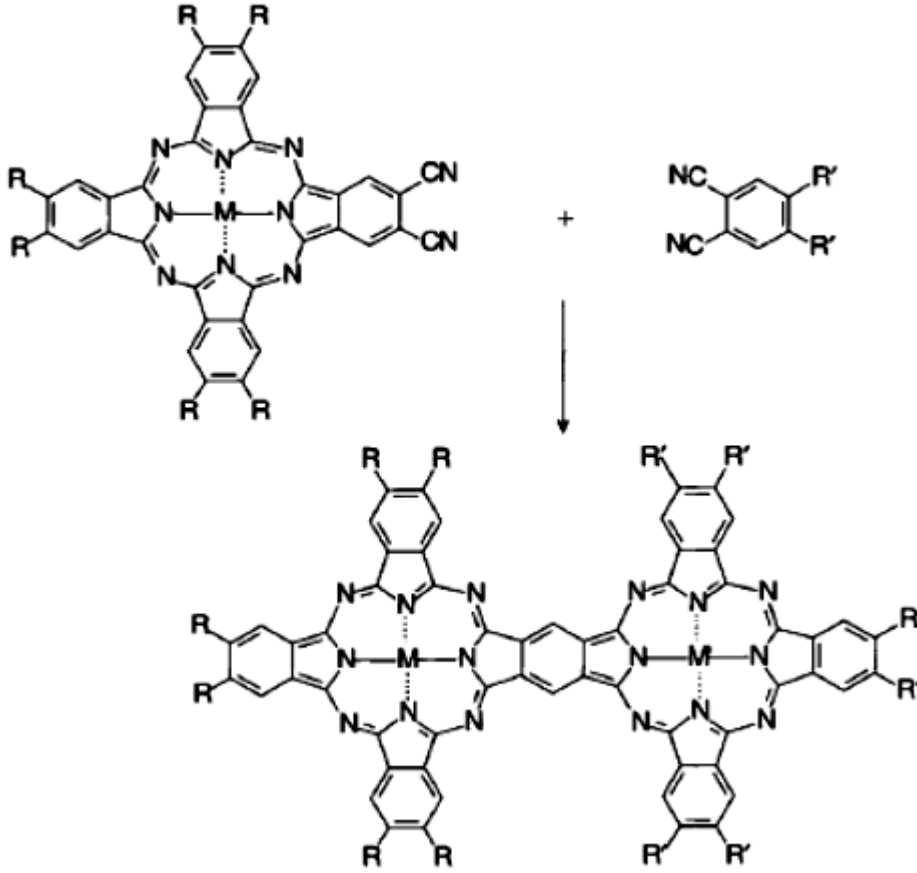


Şekil 2.43. İki çekirdekli (Binuclear) ftalosiyanınlar

Bu türevlerin sentezi genellikle iki benzen birimlerin köprü ile birbirine bağlanmış olduğu, karşılık gelen bis(ftalonitril) ya da bis-1,3-diiniinoisindoline, statiksel çapraz kondenzasyonu , ve başka bir uygun süstitüe edilmiş ftalonitril veya 1,3-diiniinoisindolin ile gerçekleştirilir. Bu sistemlerde, ftalosiyanın alt birimlerin cofacial düzenlemesi, bağın büyük ve esnek olduğu zaman elde edilir. Bu cofacial konformasyonlar π sistemin üst üste binmesine izin verir, ana bileşikten spektroskopik ve elektrokimyasal özelliklerin önemli derece farklılıklar gösterebilmektedir (Maya vd, 1999).

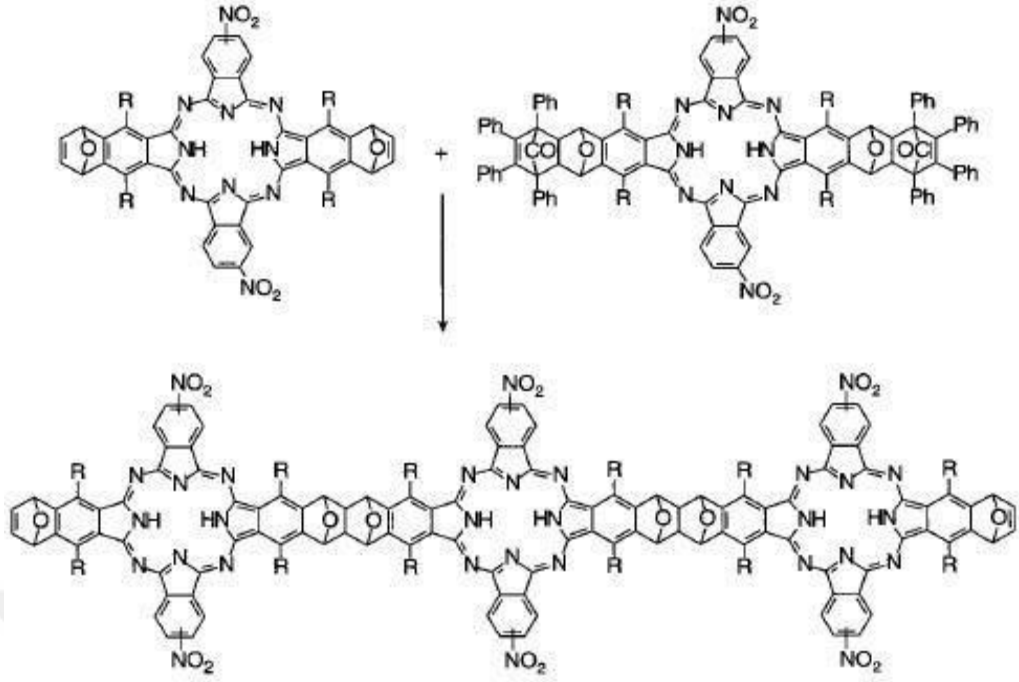
Farklı heterodimetallik çok çekirdekli makrosiklik alt birimlerinin her biri farklı süstitüe bileşikleri elde etmek mümkündür. Başka bir yaklaşım π -sisteminin üst üste maksimize için aromatik alt birimleri kaynaştırarak aynı düzlemler makrosikliklerin tutulmasıdır. Bu şekilde, ortak bir benzen halkası paylaşan düzlemsel binükleer ftalosiyanın kompleksleri yayınlanmıştır (Lelievre vd, 1992; Leznoff vd, 1987b) ve en az iki tam ftalosiyanın halkasından daha az içerdiği belirtilmiştir. Bu türevler iki ftalosiyanın kromoforları arasında anlamlı bir etkileşim gösterir. Makrosiklik alt birimlerinin her biri farklı süstitüe ya da metal içeren bisftalosiyanınların hazırlanması iki siyano grubu taşıyan bir simetrik olmayan şekilde süstitüe edilmiş ftalosiyanınin önce sentezini gerektirir, daha sonra farklı işlevselleştirilmiş disiyan türevi ile reaksiyona sokulabilir. Bu adımsal yaklaşımı kullanarak, bir ftalosiyanın halkası içeren türevleri ve başka ftalosiyanın analog iki çekirdekli birleşmiş

heterobinükleer ftalosiyeninler türevleri hazırlanmaktadır (de la Torre vd, 1998; Ishii vd, 1999).



Şekil 2.44. Kaynaşmış çift çekirdekli ftalosiyenin kompleksi

Polimerize ftalosiyeninlerin hazırlanması için iki yol vardır: polarize olabilen son grup içeren düşük molekül ağırlıklı ftalosiyeninlerin tetrasübstitüe reaksiyonu veya tetrakarboksilik asit veya tetrakarbonitriller türevlerinin polikondensasyon reaksiyonudur, bu düzlemsel polimerize ftalosiyenin tanımlanması için saflaştırma ve karakterize edilmesinde zorluklar yaşandığı bildirilmiştir (Wöhrle vd, 1985; Wöhrle & Schulte, 1988). Hannack ve arkadaşları oligomerik merdiven tipi ftalosiyeninlerin sentezlenmesi için yeni sentez yöntemi geliştirmişlerdir. Bu yöntem bisdienler ve bisdienofiller gibi darabilen bir ABAB süstitüsyon biçimine sahip ftalosiyeninler ile tekrarlanan Diels-Alder reaksiyonlarına dayanmaktadır (Stihler vd, 1997).

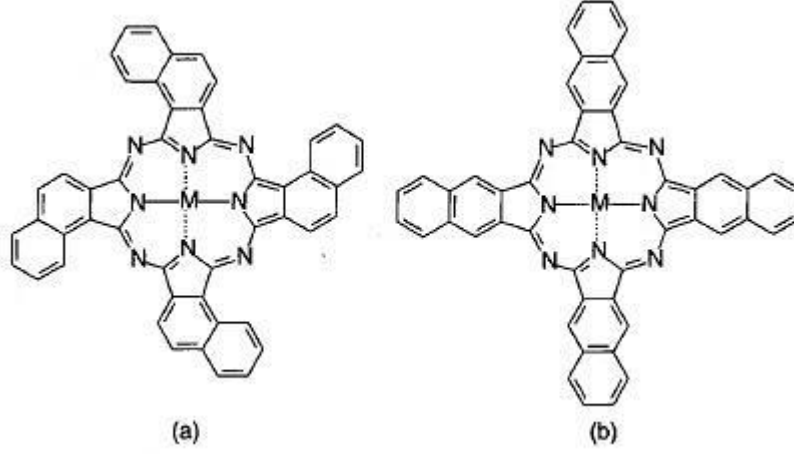


Şekil 2.45. Merdiven tipi oligomer tabanlı ftalosiyanin kompleksi

2.8. Ftalosiyaninlerle İlişkili Bileşikler

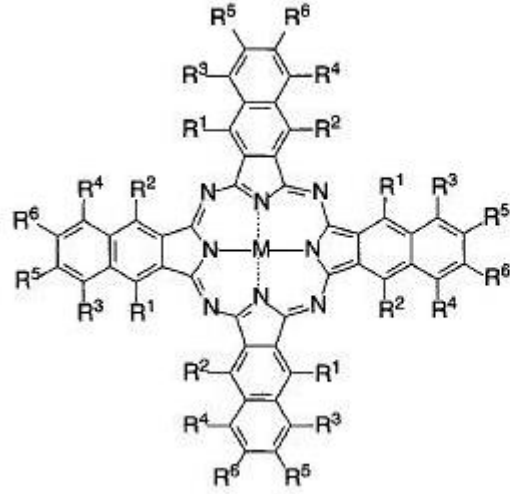
2.8.1. Π -genişletilmiş sistemler

Genişletilmiş π -sistemleri içeren ftalosiyaninler naftaftalosiyanin, antrasen ftalosiyanin fenantro ftalosiyaninler ve florant siyanin türevleridir (Kobayashi vd, 1998). Naftalin türevleri için bilinen iki tip makrosiklik; 1,2-naftaftalosiyanin ve 2,3-naftaftalosiyanindir. (NPc) ilave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π -elektron sistemi NPc'lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, foto iletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler (Ali & Van Lier, 1999; Hanack vd, 1991).



Şekil 2.46. (a) 1,2-naftaftalosiyenin, (b) 2,3-naftaftalosiyenin yapıları

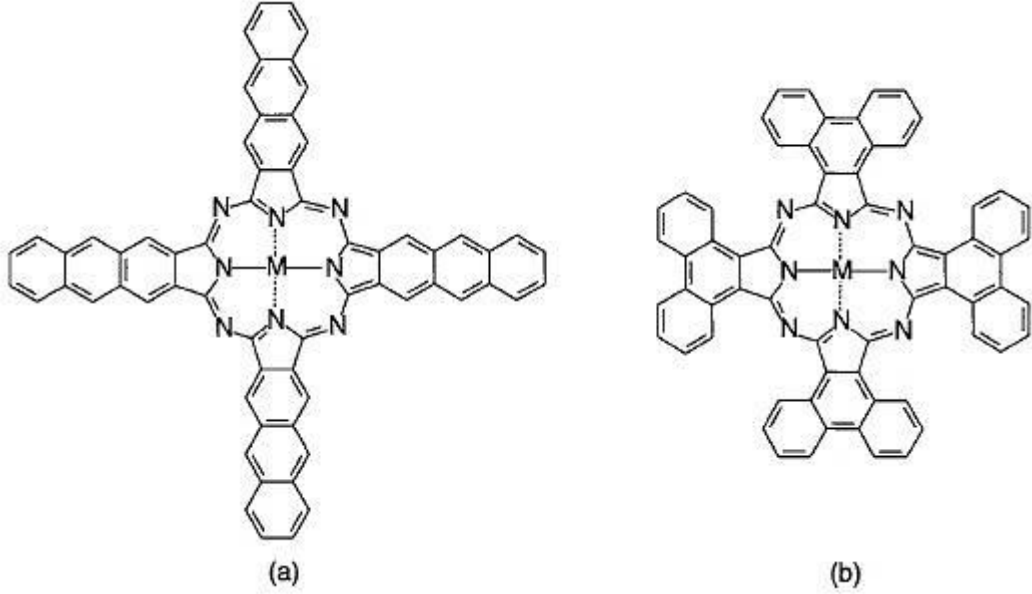
Yapısal olarak izomer olmalarına rağmen 2,3-Nc C_{4h} formundadır. Naftaftalosiyeninler 1,2- veya 2,3- disiyanonaftalin veya diğer naftalin türevlerinden sentezlenebilir. 1,2-naftaftalosiyeninler termal ve kimyasal kararlılığı diğer ftalosiyeninlerden daha fazladır, bu sistem içerisinde merkez atom olarak oldukça geniş element aralığına sahiptir. 2,3-naftaftalosiyeninlerin çözünür türevleri elde edilebilir, kolon kromatografisinde kolaylıkla saflaştırılabilir. Süstitüe 2,3-bileşikleri 1- (Goncharova vd, 1982), 5- (Polley & Hanack, 1995), 6- (Hanack & Großhans, 1992), 1,4- (Cammidge vd, 1997), 5,8- (âM Lui & Ng, 1997) ve 6,7-süstitüe 2,3-naftaftalosiyenin (Kitahara vd, 1990) türevleri hazırlanabilmektedir. Bunlara ek olarak süstitüe 1,2-naftaftalosiyeninlerde çeşitli örnekler bilinmektedir (Hanack vd, 1988).



R	
$R^1 = \text{Ph}$	$R^5 = \text{OMe}$
$R^3 = \text{NH}_2$	$R^1 = R^2 = \text{OC}_6\text{H}_{13}$
$R^3 = \text{NHAc}$	$R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_{13}$
$R^3 = \text{NO}_2$	$R^3 = R^4 = \text{C}_7\text{H}_{15}$
$R^3 = \text{OC}_6\text{H}_{13}$	$R^3 = R^4 = \text{C}_6\text{H}_{13}$
$R^5 = \text{NH}_2$	$R^5 = R^6 = \text{Br}$
$R^5 = \text{NO}_2$	$R^5 = R^6 = \text{Cl}$
$R^5 = \text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$	$R^5 = R^6 = \text{CF}_3$
$R^5 = \text{OC}_6\text{H}_{13}$	$R^5 = R^6 = \text{OC}_6\text{H}_{13}$
$R^5 = \text{CN}$	$R^5 = R^6 = \text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
$R^5 = t\text{-Bu}$	$R^5 = R^6 = \text{SC}_{12}\text{H}_{25}$
$R^5 = \text{CF}_3$	$R^5 = R^6 = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$
$R^1 = \text{C}(\text{CF}_3)_3$	

Şekil 2.47. Çeşitli süstitüe 2,3-naftaftalosiyanın kompleksleri

Daha çok π -sistemi genişletilmesi antrasen ftalosiyanın ve fenantro ftalosiyanın türevlerinde bulunmaktadır. 1986 yılında süstitüe olmayan metalli 2,3-antrasenftalosiyanın sentezlenmiştir (Bedworth vd, 1997).



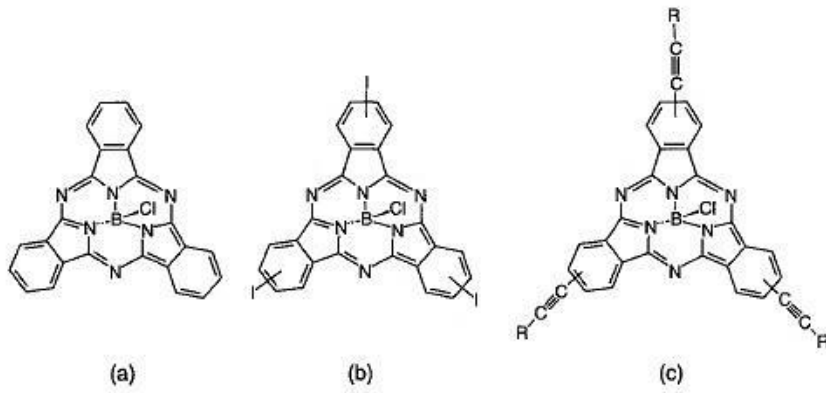
Şekil 2.48. (a) Antrasen ftalosiyanın, (b) Fenantro ftalosiyanınler türevleri

2.8.2. Ftalosiyenin Homologları

2.8.2.1. Subftalosiyenin türevleri

Subftalosiyeninler (SubPcs) simetrik olmayan süstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde ara ürün olarak ve özellikle karakteristik optik özelleklerinden dolayı büyük ilgi uyandırmıştır. Subftalosiyeninler merkez atomu olarak bor içeren üç izoindol birimlerinden oluşan ftalosiyeninlerin en düşük homologlarıdır. Bu makrosiklik kompleksler aromatik delokalize 14π -elektron sistemi ve C_{3v} koni şekilli yapıda bulunmaktadır. Bu makrosiklik yapıların türevleri ilk kez 1972 yılında ftalonitril ile BCl_3 1-kloronaftalin içerisinde reflüx yapılarak sentezlenmiştir (Meller & Ossko, 1972), iki yıl sonra yapısı X-ray kromotografi yardımıyla çözümlenmiştir. Diğer merkezi atomu ihtiva eden subftalosiyeninler şimdiye kadar tarif edilmemiştir, ancak aksenel olarak boron reaktantına bağlı süstitüe kloro-, bromo- ya da fenil grupları içeren (BCl_3 , $BBrCl_3$, $PhBCl_3$)türevlerleri vardır.

Ftalosiyeninlerin aksine süstitüe olmayan SubPc'ler farklı çözücülerde çözünmektedir. Bu komplekslerin halkanın periferal konumlarına farklı süstitüe gruplar bağlanmasıyla çözünlük artırılabilir. Ancak bağlanabilen fonksiyonel grupların çeşitliliği sentetik sentez yönteminin zor koşullarından dolayı kısıtlanmaktadır. Örneklerin çoğunda 4- veya 4,5- süstitüe ftalonitrilden ortaya çıkan subftalosiyeninler gözükmemektedir (Rauschnabel & Hanack, 1995). Diğer bir özellikleri ise kimyasal (inorganik asitlere dayanır) ve ısısal ($10-4\text{mmHg}$ ve 350°C de süblimleşir) kararlılıklarıdır (Cao vd, 2002).



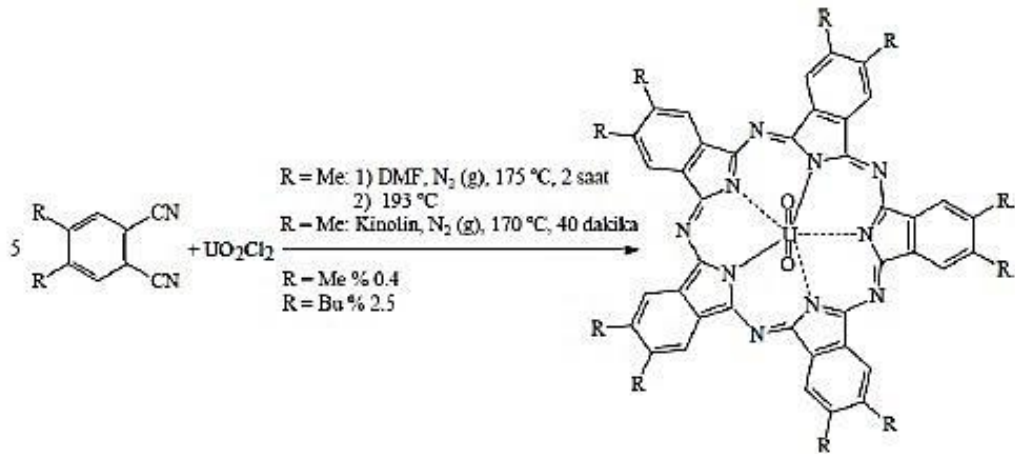
Şekil 2.49. (a) Süstitüe olmayan SubPc, (b) TriiyodoSubPc, (c) TrialkilSubPc türevleri

2.8.2.2.Süper ftalosiyeninler

Başka ftalosiyenin analogu susuz uranyumklorit ve ftalonitril reaksiyonu sonucunda izoindol ünitesin sayısının değişmesinden elde edilen süperftalosiyanindir. X-ray çalışmalarında yapının son derece bozulduğu ortaya çıkmıştır. Kompleksin alkil zincirleri içerdiği bilinmektedir. Süperftalosiyeninler geçiş metallerinin varlığında ftalosiyeninlerin halka daralma reaksiyonuna uğrarlar. Süperftalosiyeninler 22-elektronuna sahip konjuge makrosikliklerdir.

Bu tarz ftalosiyeninler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşmaktadır. Burada uranyum atomuyla azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.5-2.6 Å ya da 1.85-2.05 Å'dur. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal geometride ortalama 0.20 Å'luk bir sapma ile ftalosiyenin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu göstermektedir.

Süperftalosiyeninlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir bant, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir bant gözlemlenmektedir. Bu bantlar diğer ftalosiyenin türlerinde gözlenen B ve Q bantlarının analoglarıdır (Day vd, 1975; Marks & Stojakovic, 1978).

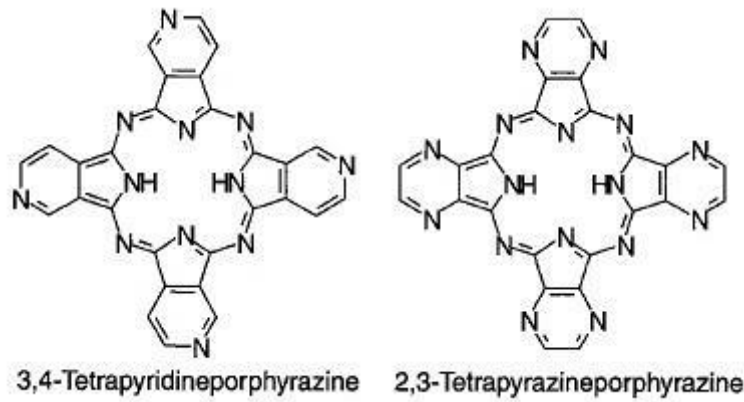


Şekil 2.50. Sübstitüe süperftalosiyenin temel sentez reaksiyonu

2.8.2.3. Ftalosiyeninler azo analogları

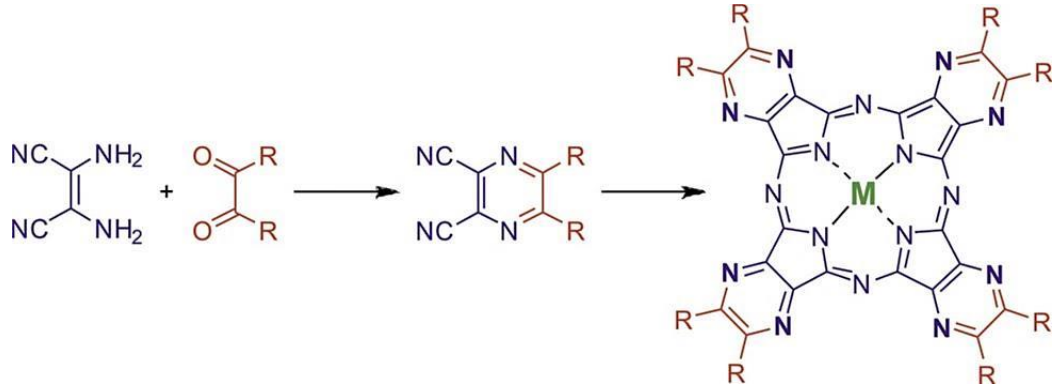
Ftalosiyeninlerin azo analogları porfirazin çekirdeğinde dört heterosiklik azot atomu kondanse biçiminden oluşmaktadır (Kudrevich & van Lier, 1996; Leznoff, 1992). Galpern ve Lu'yanets bu tür analogların gelişmesinde dikkate değer katkılarda bulunmuş (Kudrevich vd, 1996) olmalarına rağmen Linstead ve arkadaşları ftalosiyeninlerin azo analoglarını ilk kez sentezlemişlerdir (Linstead, 1937). Ftalosiyenin azo-analoglarının sentezi karşılık gelen azot ihtiva eden heterosiklikleri (Şaşmaz vd, 1999a) *o*-dinitril türevlerinin tetramerizasyon ile elde edilir. *o*-dikarboksilik türevleri veya *o*-karboksiamin türevlerinden biri kullanılabilir, fakat saflaştırma prosesi oldukça zordur. Ftalosiyeninler benzer şekilde, çevresine lipofilik zincir gruplarının getirilmesi organik çözücüler içinde çözülebilen makrosikliklerin oluşmasını sağlar.

Bu süstitüe bileşikleri doğru süstitüe öncülerin tetramerizasyonu veya periferazotların uzun alkil zincirleriyle kuaternizasyonu sonucunda hazırlanabilmektedir (Kobayashi & Nevin, 1998; Palacin vd, 1986).



Şekil 2.51. Ftalosiyeninlerin azo-analog türevleri

Periferazot süstitüe tetrapirazinoporfirazinlerin ve bunların metal türevleri (TPyzPzs) en kolay ulaşılabilir ftalosiyenin analogları arasında yer almaktadır. TPyzPzs kendi *o*-disiyano öncüleri veya TPyzPz makrosiklik çevresel değiştirerek temel olarak hazırlanabilir (Donzello vd, 2016).



Şekil 2.52. Metalli azaftalosiyeninlerin temel sentez reaksiyonu

2.9. Polimerik ftalosiyaninler

Genellikle üç tip polimer ftalosiyanin vardır; ilki ftalosiyaninlerin monomer fenil halkaların difenil bağlarla bağlanmasıdır (Kantar vd, 2008b), ikincisi ftalosiyaninlerin monomerlerle birlikte ortak fenil halkalarını paylaşması, üçüncüsü ftalosiyaninlerin ortak fenilen halkalarını paylaşmasıdır. Bakır ftalosiyanin polimerleri ilk olarak 1940 yılında hazırlanmıştır.

Ciba 1949 yılında bakır klorit ve amonyum molibdat katalizörü ile 4,4'-disiyanobenzofenol-3,3'-dikarboksilik asit reaksiyonundan siyah pigment elde etmiştir (Bienert & Baumann, 1952). Polimer ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanin türlerine kıyasla oldukça büyüktür.

Ftalosiyaninleri içeren polimerlerin sentezinde birkaç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar içinde en kolay olanı, bir yan grup vasıtasıyla ftalosiyaninin polistiren gibi normal bir polimer zincirine ya da polikondenze yan gruplara bağlanmasıdır (Qiu vd, 2005). Polimerik ftalosiyaninlerin elektriksel özellikleri konjuge yapıları, havaya, ışığa, sıcaklığa ve neme karşı dayanıklılıkları sebebiyle ilginçtir. Taşıdıkları bu özelliklerinden dolayı polimer ftalosiyaninler çevreye dayanıklı elektriksel iletken malzemeler için uygun adaylardır (Saravanan vd, 2006). Polimer ftalosiyaninler 500°C'ye kadar oldukça iyi termal kararlılık gösterirler. Bu tarz yarı iletken polimerlerin iletkenliği düşük molekül ağırlıklı ftalosiyaninlerden daha yüksektir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler.

Organik çözücülerde çözünmeyen polimer ftalosiyanimler bazen konsantre sülfürik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarında ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Sokslet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileri ile muamele edilerek saflaştırılırlar. Polimer tarzdaki ftalosiyanimlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı diğer ftalosiyanim türlerine göre oldukça azdır (Wöhrle vd, 2000).

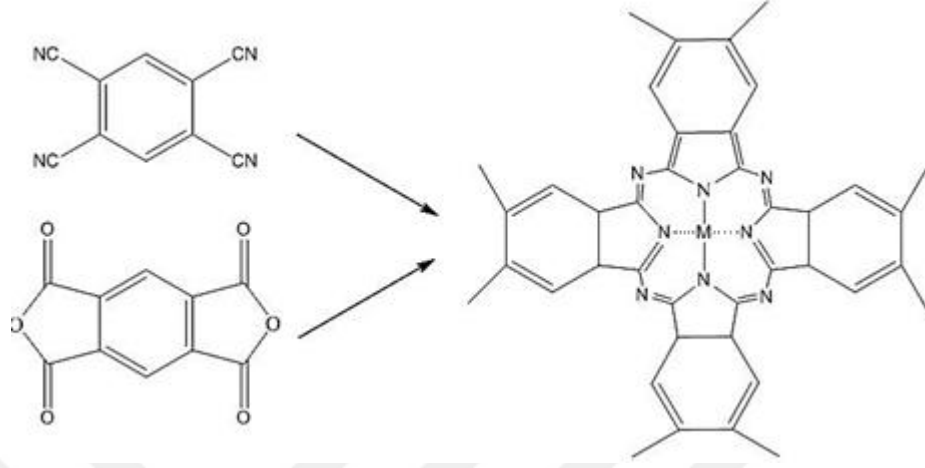
2.9.1. Network (Ağ) örgülü polimer ftalosiyanimler

Bu polimerizasyon ilk kez Marvel ve Martin tarafından çalışılmıştır, 3,3'-, 4,4'-tetrasiyano-difenil eter ile bronze bakır 275⁰C'de heterojen füzyon reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir (Marvel & Martin, 1958). Ürünlerin yapısal karakterizasyon yoksun olmasına rağmen metal ya da metal tuzları ile füzyon reaksiyon koşulları altında bis-(ftalonitrillerin) çok sayıda polimerizasyonları bulunmaktadır (Sherle vd, 1980; Wildi & Katon, 1964). Bu tip polimerler ağ şeklinde olup, diğer polimerlere nazaran daha kolay sentez edilmelerine rağmen karakterize edilmeleri zordur. Ağ polimerlerinde birbirine komşu ftalosiyanim halkaları ile eşleşerek bağlanırlar ve ağ şeklini alırlar (Akdemir vd, 2006).

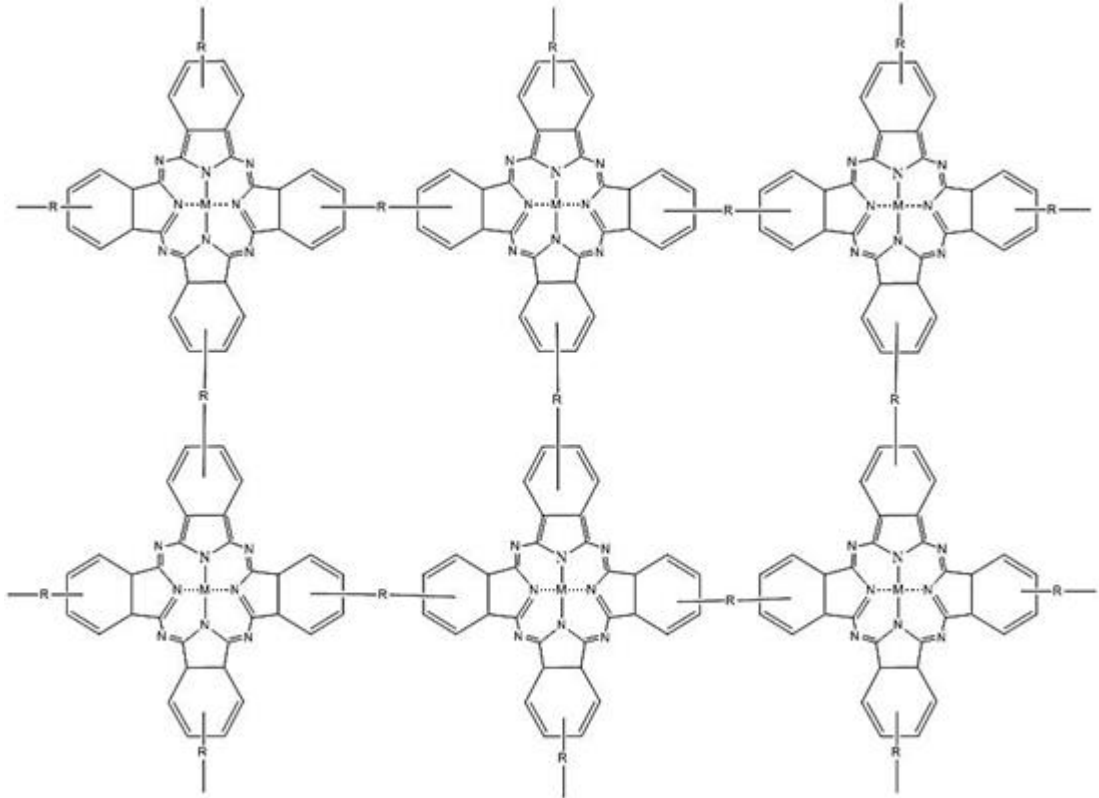
1,2,4,5-tetrasiyano-benzen ve piromelitik anhidrid'den elde edilebilir. Süstitüe içermeyen metal ftalosiyanimlerde benzer reaksiyonlar kullanılarak sentezlebilir. Wöhrle ve arkadaşları zor oluşan bu PMPC'yi elde etmek için detaylı bir şekilde çalışmışlardır (Wöhrle vd, 1985; Wöhrle & Preußner, 1985). Çift fonksiyonlu grup reaktantlarından sentezlenen polimerik ftalosiyanimler, tercihen iki yönlü network polimeri oluştururlar.

Bu polimerlerin organik çözücülerdeki zayıf çözünürlüğünden dolayı, molekül ağırlıkları bilinen yöntemlerle belirlenemez. Çalışmalar analitik verilerin korelasyonu gibi polimerik ftalosiyanimlerin polimerleşme derecesiyle sınırlıydı. 1989 yılında Wöhrle polimerik ftalosiyanimler için bir model önerdi, bu modele göre son grup belirlendiğinde polimerizasyon derecesi hesaplanabilirdi (Knothe & Wöhrle, 1989). Bu yüzden bu model karboksilik asit son grubu veya nitril gruplu polimerlerin molekül ağırlıklarını hesaplamak için oldukça faydalıdır.

Fakat bazı polimerik ftalosiyanimler imid ve ester gibi son grupları içerir. Bu son grubu içeren polimerlerin polimerizasyon derecesi elementel analiz ile belirlenmektedir.

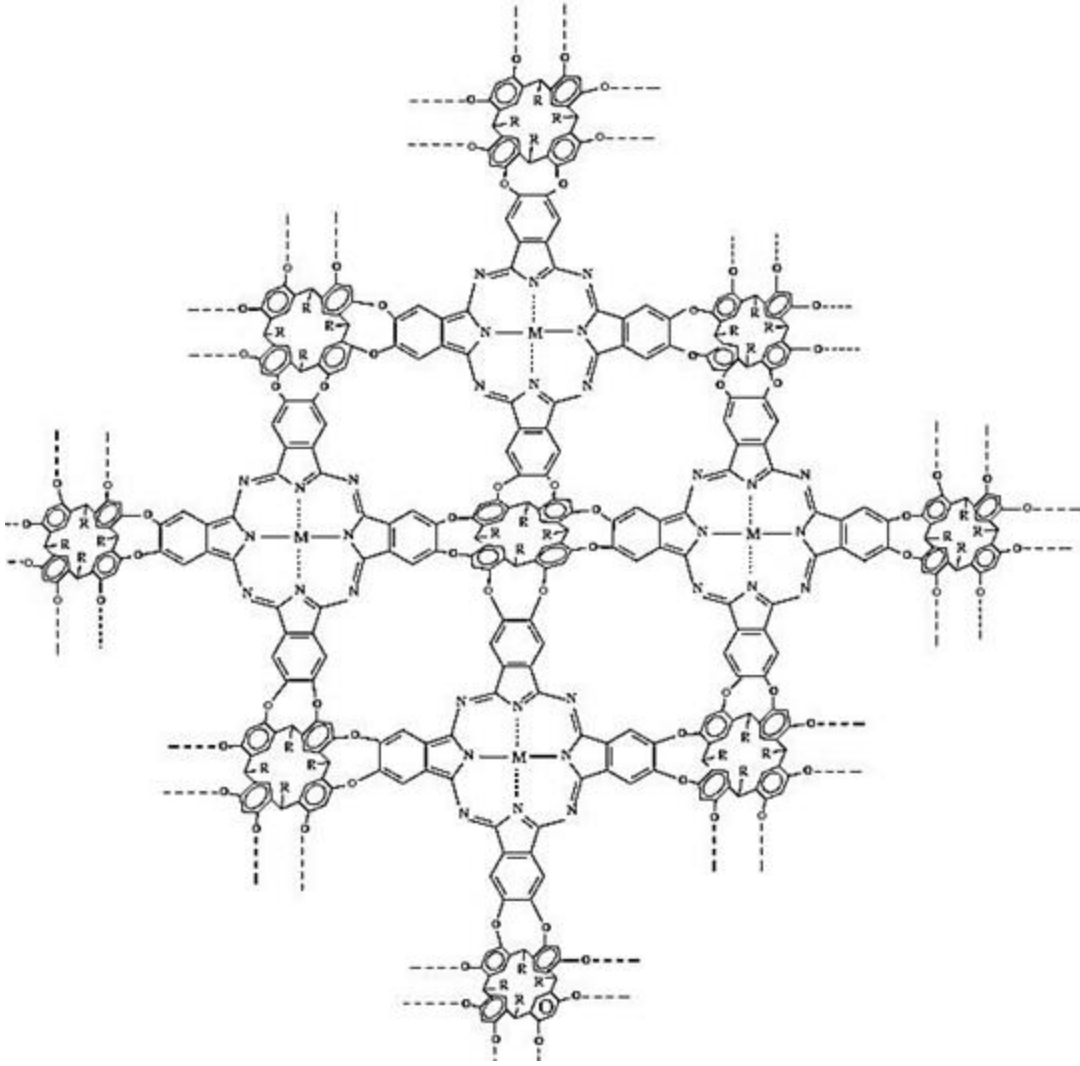


Şekil 2.53. 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen ve piromelitik anhidrid'den network polimer ftalosiyanim sentezi



Şekil 2.54. Ağ (network) örgülü metalli ftalosiyanimlerin genel yapısı

Network örgülü ftalosiyenin keşfinden bu yana birçok farklı türevleri sentezlenmiştir. Polimer ftalosiyenin üzerinde durulmasının ana sebeplerinden biride binlerce değişik kombinasyonlarda farklı süstitüe grup ihtiva etmesidir. Süstitüe grupların bağlanması çözünürlüğü arttırmakta, dolayısıyla kullanım alanlarında uygulanabilir kılmaktadır. Literatür taramalarında dikkat çekici network örgülü ftalosiyeninler görülmektedir (Kantar vd, 2008a; Özil vd, 2007).

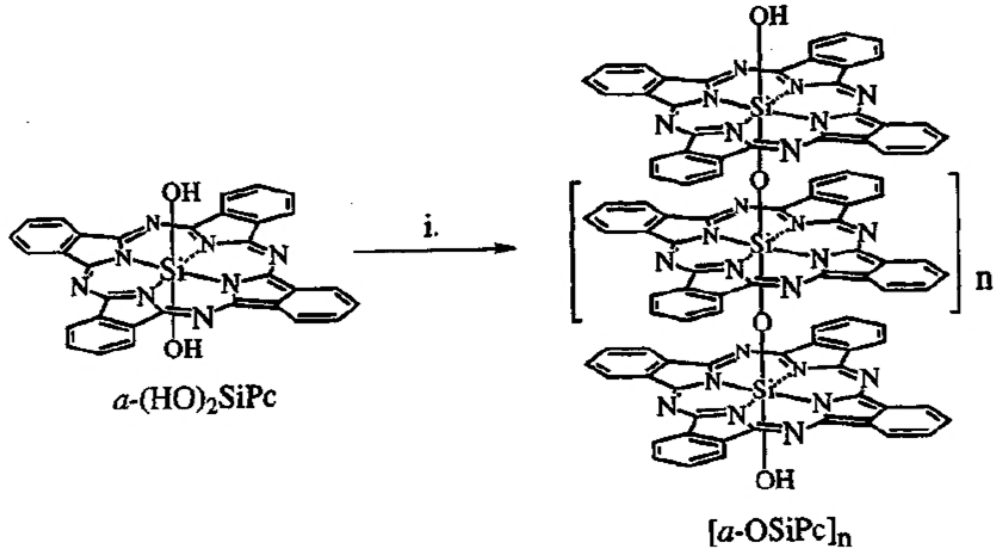


Şekil 2.55. Oksijen köprülü ağ (network) örgülü ftalosiyenin

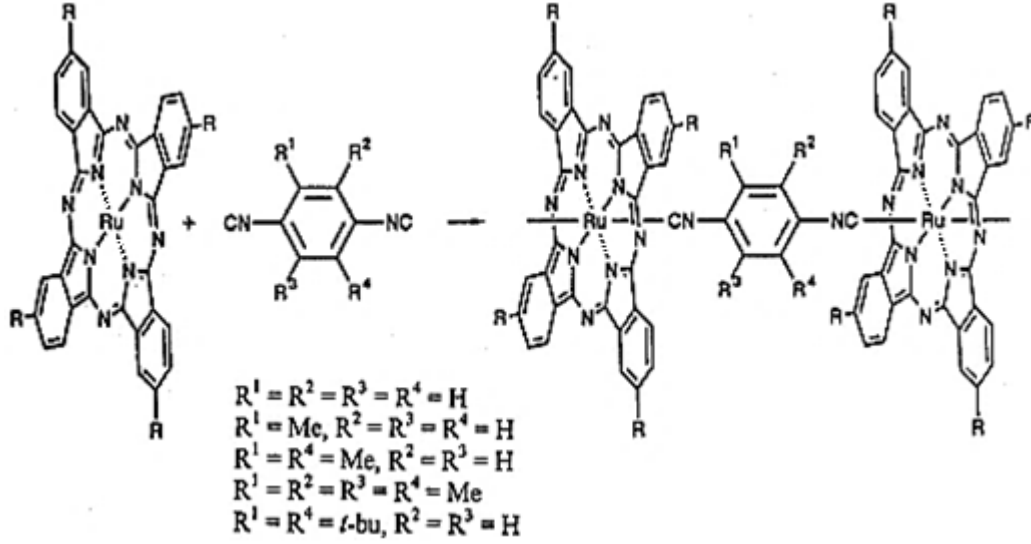
2.9.2. Köprülü (şiş-kebab) polimer ftalosiyanınlar

Merkez boşluğuna karşılıklı ligantların vasıtasıyla takılan metal iyonları ftalosiyanın halkalarını birbirine bağlar ve böylece lineer polimerler oluşturulur. Bu tip polimerlere şiş kebab (cofacial) polimerlerde denilir. Aksial liganda sahip ftalosiyanınlar Ge, Sn, Si metalleri gibi +4 yükseltgenme basamağına sahip metallerle cofacial tipi polimerler sentezlenebilmektedir.

Yüksek çözünürlükteki elektron mikroskobu kullanılarak köprülü polimerlerin yapısı aydınlatılabilir (Hohol & Urban, 1993; Kawase vd, 1993). Ftalosiyanın silikon dimerleri, trimerleri ve tetramerlerinin elektrokimyasal analizleri yapılmıştır (Mandal vd, 1995; Simic-Glavaski vd, 1987).



Şekil 2.56. Polysiloksan sentezi $[\alpha-OSiPc]_n$; (i)400°C'de, yüksek vakumda dehidrasyonu Köprülü polimer tipi geçiş metali kompleksleri $[MacM(L)]_n$ [Mac=örneğin ftalosiyanın (Pc), 1,2- ve 2,3-naftalosiyanın (1,2-ve2,3-Nc) ve diğerleri, M = Fe, Ru, Os; L= pirazin (pyz), tetrazin (z), p-disiyanobenzen (dib)], sentezlenmiş ve yarı iletken özellikleri için test edilmiştir (Hanack vd, 2000).

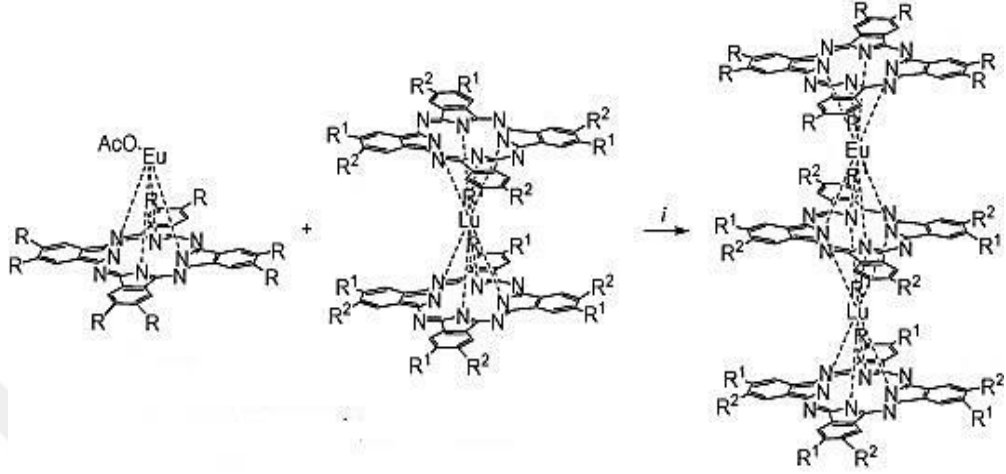


Şekil 2.57. Çeşitli süstitüe grupları içeren köprülü ftalosiyanınların sentezi

2.9.3. Sandviç tipi polimer ftalosiyanınlar

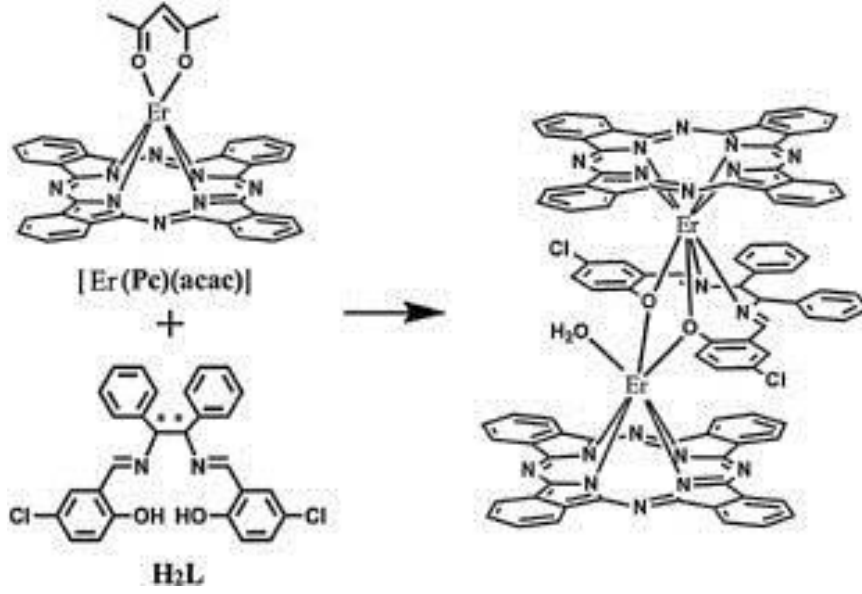
Bu tür yapılar da; uç grup olarak; $-C_{10}H_{21}$, $-CH_2OC_6H_{13}$, $-OC_9H_{17}$ gibi gruplar kullanılırken, metal merkezi olarak; İtiryum, Zirkonyum, Hafniyum, Kalay, İndiyum, Titanyum, Civa, Bizmut gibi yüksek koordinasyona ulaşılabilir metaller kullanılmaktadır (Kobayashi, 2002a; McKeown, 1999). Lantanid ve aktinid türevleri de ağırlıklı olarak çalışılmıştır. Bu türlerin hazırlanmasında en basit yöntem; bir metal tuzu ve ftalonitril karışımının $280-290^\circ C$ 'de ısıtılmasıdır. Birçok X-ışını kristalografik çalışması; iki ftalosiyanın düzleminin çekirdekleri arasındaki uzaklığın $2.70 \pm 0.04 \text{ \AA}$ olduğunu ve çoğunlukla bikonkav yapı gösteren saucer-shaped şekli oluşturduğunu göstermiştir. Bu düzlemler, birbirlerine göre $\sim 42^\circ$ lik bir açıyla merkez etrafında dönerler (Kobayashi, 2002a; Leznoff, 1993). İki ftalosiyanın düzlemi arasındaki bükülme açısı çoğu kez lantanid metal merkezinin büyüklüğüne bağlıdır. Bazı lantanid metalleri arasında, daha küçük olanlar daha büyük bükülme açısına sahiptir. Ayrıca bis(ftalosiyanat)lantanid(III) komplekslerinin, iki ftalosiyanın halkası üzerinde delokalize olmuş bir π -orbitalinde ortaklaşmamış bir elektron bulunduğu için kararlı radikaller oluşturduğu bilinir.

Katı fazda bu kompleksler, ortaklaşmamış bu elektron yüzünden iletkenlik gösterirler. Bu ilginç özellikleri yüzünden bis(ftalosiyanimato)lantanid(III) kompleksleri, moleküler iletken teller ve molekül-based magnetlerin yapımında kullanılırlar (Ishikawa & Kaizu, 2002).



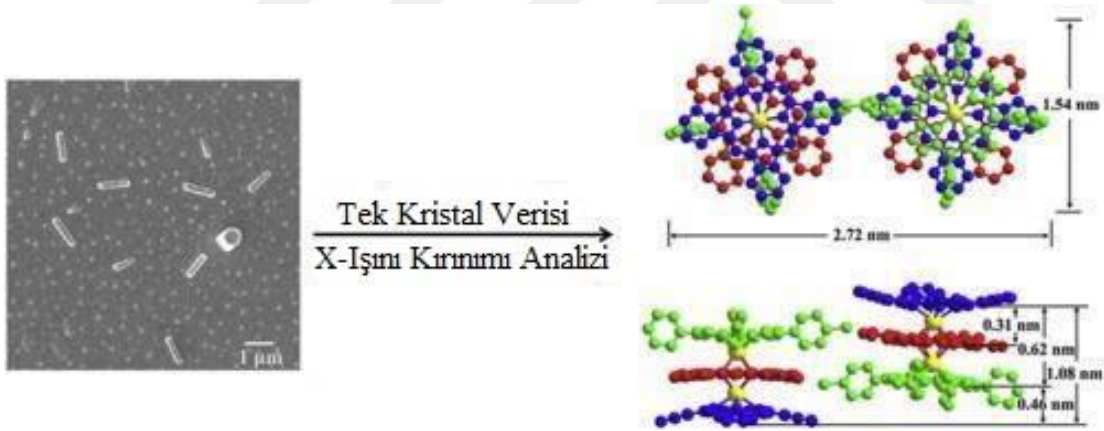
Şekil 2.58. Dimer ve trimer sandviç tipi ftalosiyanimler (Pushkarev vd, 2007)

Yb, Y, Er ve Ho metalleri içeren dimer sandviç ftalosiyanimler sentezlenerek 800 nm dalga boyunda Z-scan tekniğiyle kompleksler araştırılmıştır. Tüm kompleksler 2PA yan kesik vermiştir. Bunun sebebi yüksek delokalize π -elektron sistemi ve yoğun ftalosiyanim makrosiklikleri arasındaki π - π etkileşiminden kaynaklanmaktadır (Sheng vd, 2017). Aynı teknikle Schiff bazı içeren triple sandviç tipi ftalosiyanim yapısı incelenmiştir (Li vd, 2015).



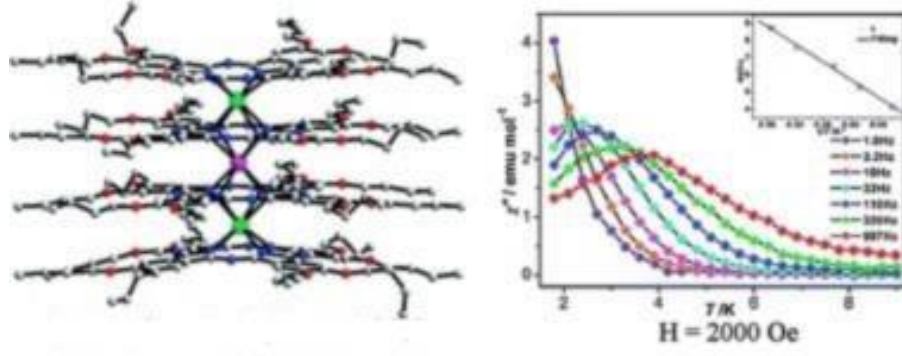
Şekil 2.59. Schiff bazı içeren triple-decker sandviç tipi polimer ftalosiyanın

$Eu_2[Pc(\beta-OC_4H_9)_8]_2(TCIPP)$ triple sandviç tipi ftalosiyanın tek kristal olarak elde edilmiştir ve X-ray ışını kırımında yapısı aydınlatılmıştır (Lu vd, 2015a; Lu vd, 2015b).



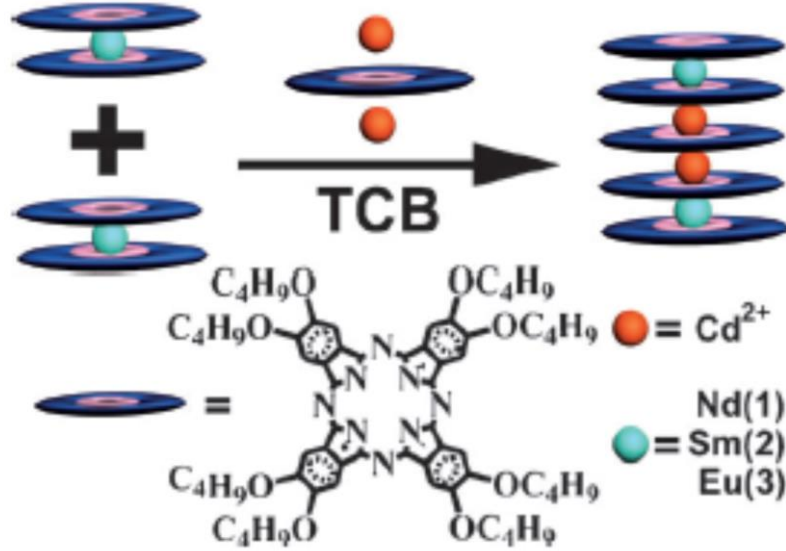
Şekil 2.60. Triple-decker sandviç tipi ftalosiyanın tek kristal yapısı

Sandviç tipi dört katlı tetrakis nadir toprak grubu kadmiyum ftalosiyanın yapısı karakterize edilmiştir (Wang vd, 2011).



Şekil 2.61. Dört katlı sandviç tipi ftalosiyanınin SMM ile karakterize edilmesi

Yapılan diğer bir çalışmada iki farklı metal içeren beş katlı sandviç tipi ftalosiyanınler sentezlenerek yapısı MALDI-TOF, MS ve NMR spektrumları ile karakterize edilmiştir. Yapılan sentezde en dikkat çekiçi özellik metalsiz ftalosiyanın sentezlenerek beş katlı sandviç ftalosiyanınlerin izolasyonu için anahtar rol oynamasıdır (Wang vd, 2012b). Bu çalışmadan sonra dörtlü ligand içeren sandviç ftalosiyanınlere ilgi artmıştır (Bağda vd, 2017).



Şekil 2.62. Farklı iki metal içeren beş katlı sandviç tipi ftalosiyanın

2.10. Ftalosiyeninlerin Safılaştırma Yöntemleri

2.10.1. Sübstitüe olmayan ftalosiyeninlerin safılaştırılması

Bu tür ftalosiyeninlerin çözünlükleri az olduğundan ve yaklaşık 550°C gibi sıcaklığa dayanıklı olduklarından süblimasyon yöntemiyle safılaştırılabilir. Güçlü asitlere karşı son derece dayanıklı olduklarından ya derişik sülfürik asit ya da nitrik asit içerisinde çözmek ve ardından soğuk su veya buz içerisinde çöktürölerek kolayca safılaştırılabilir. Bu klasik safılaştırma yöntemlerinin uygulanabilirliği ftalosiyenin bileşiklerinin kuvvetli asitlere karşı olan dayanıklılığına ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında gösterdikleri kararlılıklara bağlıdır. Sübstitüe ftalosiyeninlerin aside karşı dayanıklılıkları azaldığı için sülfürik asitle safılaştırma genellikle önerilmez.

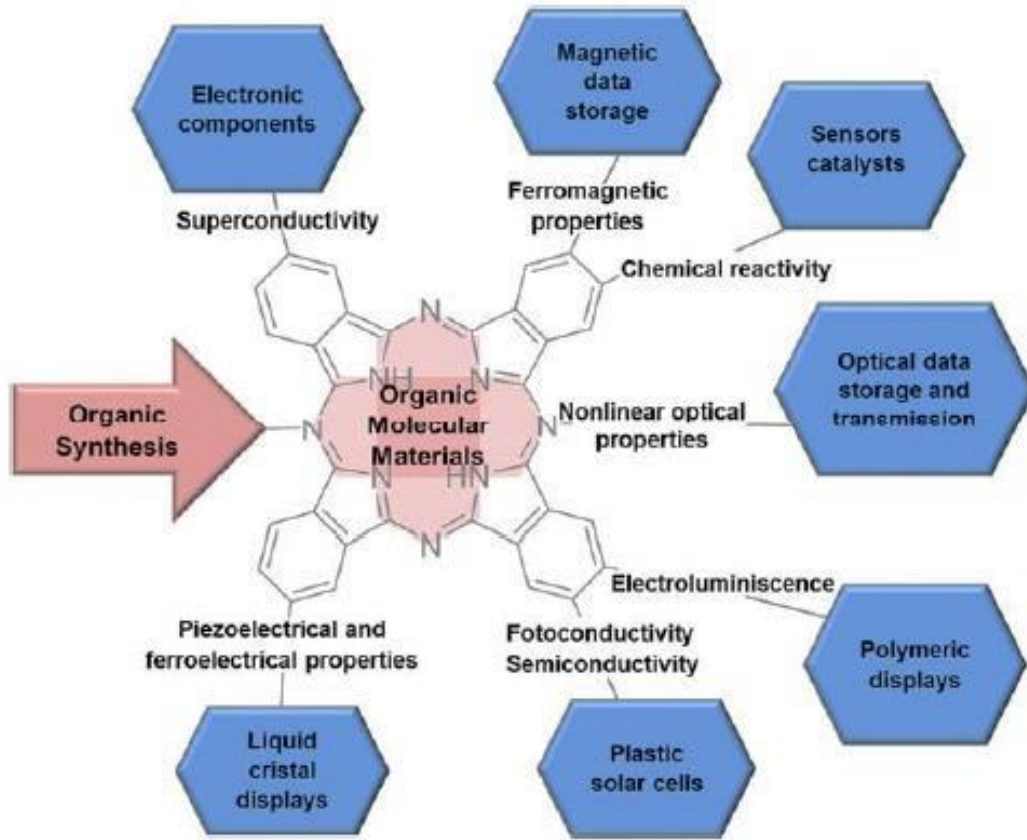
Sübstitüe ftalosiyeninlerde, sübsitüye gruplar arasında mümkün olabilecek dipol etkileşimler ve moleköl ağırlığındaki artış sebebiyle safılaştırma için süblimasyon yöntemi fazla tercih edilmemektedir. Bu türler çözültide agregasyona güçlü eğilim gösterebilir, su ve organik çözücülerde daha fazla çözülmektedirler. Bu yüzden sübstitüentlerin bağlanması sonucu artan çözünlüklere bağlı olarak su ve organik çözücülerdeki çözünlük farkından yola çıkarak safılaştırma işlemi yapılması mümkündür (Leznoff, 1989, 1992, 1993, 1996).

2.10.2. Sübstitüe ftalosiyeninlerin safılaştırılması

- Çözünlüğü az olan ftalosiyeninleri çeşitli uygun çözücülerde yıkayarak safsızlıkların uzaklaştırmak (Ghanbari vd, 2017; Kantar vd, 2016).
- Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için, çözünen sübsitüye ftalosiyeninlerin ekstraksiyonu ve daha sonra çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirilme (Demirbaş vd, 2016).
- Genellikle amino sübstitüe ftalosiyeninler olmak üzere derişik HCl içerisinde çözmek ve ardından sulu bazik ortamda çöktürme (Oluwole & Nyokong, 2017).
- Özellikle asimetric ftalosiyeninlerin safılaştırılmasında, alimuna veya silikajel gibi dolgu maddeleri üzerinden normal, flaş veya vakum yöntemleri kullanılarak kolon kromatografisi uygulamak.
- Jel geçirgenlik kromatografisi uygulamak.

- Derişik sülfürik asit içerisinde çözmek ve ardından soğuk su veya buzla çöktürmek. Süblimasyon metodları uygulamak.
- İnce Tabaka Kromatografisi (TLC), yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC), işlemleri uygulamak. Özellikle, tetra- ve okta-süstitüye ftalosiyanın oluşumunda her zaman süstitüye grupların birbirine göre simetrik konumlarda bağlanması beklenemez, bir izomer karışımı olan süstitüe ftalosiyanınlar oluşur. Oluşan bu izomer karışımı, mevcut bulunan saflaştırma yöntemlerinden hiçbirleriyle birbirinden ayırlamaz. Ürün, izomer karışımlar şeklinde elde edilmektedir.
- Dimer, trimer ve dendritik ftalosiyanınlar, yukarıda açıklanan ftalosiyanın saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırılabilmektedirler. Bu tekniklerden ürün saflaştırılması çoğunlukla kolon kromatografisi yöntemi ve farklı çözücülerdeki çözünürlük farklarından yararlanılarak yapılmaktadır. Ayrıca elde edilen dimer, trimer ve dendritik ftalosiyanınlar de, herbir tepkime basamağının saflığı, Elementel analiz ve TLC yöntemleriyle kontrol edilebilmektedir (Leznoff vd, 1987a; Leznoff & Lever, 1989; Leznoff, 1992, 1993, 1996; Vigh vd, 1991).

2.11. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları



Şekil 2.63. Ftalosiyaninlerin uygulama alanlarının şematik gösterimi

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

Bu nedenle ftalosiyeninler üzerindeki bilimsel araştırmalar hız kazanarak artmıştır. Ftalosiyeninlerin ticari etkinliğinin temel üç ana nedeni vardır; Maviden yeşile kadar güzel parlak renklere ve yüksek renklendirme kabiliyetine sahip olmaları, oldukça yüksek kimyasal kararlılıkları ve ışığa karşı dayanıklı olmalarıdır.

2.11.1. Boyarmadde ve pigment uygulamaları

Ftalosiyeninlerin renk tonu aralığı, sınırlı olmasına ve sadece spektrumun mavi yeşil kısmını kaplamasına rağmen, mükemmel dayanıklılık (solmama) özellikleri, temiz oluşu ve rengin yoğunluğu, maddenin pek çok alanda kullanılmasını sağlamıştır. Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyeninler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyarmadde olarak yılda binlerce ton ftalosiyenin üretilmektedir (McKeown, 1998). Son zamanlarda yapılan çalışmalarda zwitter iyonik yapıya sahip CI-pigment Mavi 15 kodlu ftalosiyenin türevinin yapısında bazik amin grupları ve sülfonik asit grupları bulunmaktadır.

Boya yapısındaki sülfonat ve serbest amino grupları nedeniyle alkali mürekkepte çözünürken, amin ve sülfonat grupları arasında gerçekte zwitter-iyon oluşumu nedeni ile kağıt üzerinde çözünmemektedir (Thomas, 1990). Hem ftalosiyenin mavi (bakır ftalosiyenin) hem de ftalosiyenin yeşil (klorun 14–16 atomlarını içeren bakır polikloro ftalosiyenin), boya pigmentleri olarak geniş kullanım alanı bulmuştur.

Ftalosiyenin mavi ve yeşil, tüm boya çeşitlerinde kullanıma sahiptir; dış boyalar, çeşitli tiplerde emülsiyon boyaları, otomobil cilaları örnek olarak verilebilir. Koyu ya da pastel tonlarda dış ortamın etkilerine karşı mükemmel bir dayanıklılık gösterirler. Boya sistemlerinin dayanıklılığı uygun biçimde formüle edildiklerinde istenen standartlara uyması için kristalize olmayan tipleri geliştirilmiştir. Ftalosiyeninlerin diğer pigmentlerle karışımı, boya alanında bazı özel kullanımlar bulmuştur. Buna örnek olarak, bakır ftalosiyenininin % 5–75 halojene edilmiş izodibenzatronlarla daha kırmızı bir pigment oluşturmak için karıştırılmasını verebiliriz.

Yine, bakır ftalosiyanınin % 33–90 oranında sarı α -aromatik açilamino antrakinin ile yeşil renk vermek üzere karıştırılmasını; metalik alüminyum ile ya da krom hidroksit –demir hidroksit kombinasyonu ile olağan dışı boya etkileri oluşturmak için karıştırılması örnek verilebilir. Boya ve laklama için uygun olan ftalosiyanınlerin taşıyıcılarda hazırlanan dispersiyonları yıllardır mevcuttur. Metalli ftalosiyanınler, metal yüzeyler üzerinde doğrudan metalli ftalosiyanın oluşturarak metal yüzeyleri kaplamada kullanılmaktadırlar. Geniş metal yüzeyler, bunları ftalonitrilin asetonadaki çözeltisine daldırıp, kurutup daha sonra metali kapalı bir etüvde yaklaşık 350°C’de ısıtarak metalli ftalosiyanınle kaplanabilir. Ayrıca, 310°C’de ftalonitrilin buharına tutarak da kaplama yapılabilir. Kaplama, oldukça dayanıklıdır; rengin tonu kullanılan metale bağlıdır ancak çoğunlukla kırmızı mavidir. Sülfonik grup olmaksızın suda çözünebilir boya, azo-boya, krom boya, löko boya, vat boya, sülfür boya, ternary boya, S-triazine boya gibi çeşitli türevleri mevcuttur. Vat boyalarda CoPc diğer ftalosiyanınlerden daha yeşil-mavi renge sahip olduğunu fakat çözünürlüğünün ve kararlılığının daha zayıf olduğu gözlenmiştir. Löko boyalarındaki bileşiklerin alkol, benzen ve kloroformda çözüldüğünü, fakat herhangi bir boya özelliğinin olmadığını bildirmişlerdir (Al-Omari vd, 2014).

2.11.2. Tekstil uygulamaları

Tekstil baskı mürekkepleri için iyileştirilmiş reçinelerin geliştirilmesiyle birlikte, ftalosiyanın pigmentleri, bu tür tekstil uygulamalarında artan bir kullanım alanı bulmuştur. Gessler ve Gans, bakır ftalosiyanınin kristalize tipi rengini yitirmeden kullanılabilir diye tekstil mürekkeplerini kristalize edici çözücülerini bertaraf edecek şekilde formüle etmişlerdir.

Demir ftalosiyanın ya da onun sülfonatu, buharlaşmada bunların gelişmesine yardımcı olmak amacıyla tekne boyaları için baskı yardımcısı olarak kullanılmaktadırlar; bu amaçla % 1’i aşmayan (a/a) miktarda tekne boyasında kullanılmıştır. Sulu dispersiyon halindeki ftalosiyanın pigmentleri, reçine emülsiyonları ile birlikte, kâğıt boyamada da kullanılmaktadır. Tekstilin yüzeyinden suda çözünen reçine bağlayıcılar içeren ftalosiyanın pigmentinin uzaklaştırılmasıyla ilgili işlem, kuarternery amonyum bileşiği, kostik soda ve bir alkali metal hidrosülfiti içeren sulu bir dispersiyona kumaşın bastırılmasından ibarettir.

Ftalosiyenin pigmentlerine ait diğer bir tekstil uygulaması ise, iplik eğirmeye boyamadır. Polivinilklorür iplikler, viskoz, bakır amonyum selüloz, naylon “Perlon L” ve “Rilsan”ın boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sulu dispersiyonları halinde viskoz için ve çok ince toz edilmiş oldukça kuvvetli boyalar halinde de naylon, “Perlon” ve “Rilsan” için kullanılabilirler (Conneely vd, 1999). Son yıllarda yapılan çalışmalardan çok fonksiyonlu kapsüle ftalosiyenin pigmenti mavi kullanarak faz ayırma yöntemi ile baskı selülozik kumaşlar üzerine çalışılmıştır. Özgün ve kapsüle pigmentler tarafından pamuk ve viskon kumaşlar üzerinde pigment baskının yıkama ve ışığa karşı dayanıklılığı karşılaştırılmıştır (Haroun vd, 2016).

2.11.3. Baskı mürekkep uygulamaları

Bugün kullanılan ftalosiyenler, toz edilmesi oldukça güç olan eski ürünlerle kıyaslanırsa büyük bir gelişim olarak kabul edilir. 3 silindri değirmende 2 geçişle tüm etkinliğinin % 98’ine sahip olacak şekilde geliştirilen tonerler mevcuttur. Reçineli ftalosiyenler, daha yumuşak mürekkep, daha iyi akış ve gelişmiş bir doku sağlayan ilk ürünlerdir. Bakır ftalosiyenin metastabil α -tipi, daha kırmızı tondadır ve kristalizasyonu arttıran çözücüler içermeyen taşıyıcılarda kullanılabilir.

Ftalosiyenin yeşili de, tüm baskı mürekkeplerinde kullanılır. Boya, kristalize olmayan bir boyadır ancak, bazı sistemlerde topaklanma olabilir. Yeşilin ton aralığı, son zamanlarda, sarıya doğru genişletilmiştir. Tavus kuşu mavisinin Eriyoglisin tipinden 4–7 kez, Ultramarin mavisinden 20 kez daha güçlü boyalardır. Ftalosiyenler, uzun yağ alkidleri, ısı-ayarlı vernikler (buhara dayanıklı), hintyağı, madeni yağ, fleksografik mürekkep taşıyıcıları, parlak cilalar ve taş basma verniklerde mevcuttur. Permut ftalosiyenlere baskı mürekkebi formülasyonu yapanlar için çekici kılacak özellikleri listelemiştir (Moser & Thomas, 1964);

- Baskı mürekkebi (yayıncılık için): 4 renk baskı için kalıcı mavi.
- Metal litografi (taş basma): Kimyasal maddeler, yağlar ya da gıda asitleriyle reaksiyona girmez. Çözücüler ve yağlarda sızmaz.
- Flesografik ve gravur mürekkepleri: Alkoller, esterler ya da ketonlarda sızmaz. Yüksek asit reçineleri ile reaksiyona girmez. Geçirgen filmlerde kalıcıdır.

- Buhar-ayarlı mürekkepler: Glikollerle sızmaz, fumarik reçinelerle reaksiyona girmez.
- Litografi: Kalıcı işlem boyasıdır, dokum çözeltileri ile reaksiyona girmez.
- Gıda sarıcılar: Tereyağı ya da diğer gıda yağlarında sızmaz, laktik ve sitrik asitlerle reaksiyona girmez. Balmumu kaplamalarda sızmaz, toksit değildir.
- Sabun sarıcılar: Sabunda akmaz. Sabun ya da alkalilerden etkilenmez.

Mürekkep püskürtmeli baskı gibi geniş alanlarda ve esnek yüzeylere desenlendirme yeteneği, atıkların azaltılması, yüksek hız, düşük maliyet, oda sıcaklığı birikimi, uygulanabilirlik gibi ince filmlerin, birikimi için diğer yöntemlere göre çeşitli avantajlar sunmaktadır. Bunlara ek olarak, pahalı fotolitografik maske kullanımı ile ilgili bağlı olmayan bir yüzeye doğrudan desenlendirme yapabilmektir. Ayrıca, baskılı desen açısından ve biriken malzeme kalınlığına sahip bir operatör son derece özgürdür (O'Toole vd, 2009). Döndürerek kaplama, batırarak kaplama veya manuel pipetleme gibi sensör imalatı için diğer yaygın yerleştirme yöntemlerine göre mürekkep püskürtmeli baskı, belirli avantajlara sahiptir. Son zamanlarda, bu mürekkep püskürtmeli baskı gömülü proteinleri (Hossain vd, 2009), (Di Risio & Yan, 2007) ve (Wang vd, 1996), sol-jel tabakası biriktirilmesi için geçerli olduğu gösterilmiştir. Bunun sonucunda baskı mürekkepte önemli yeri olan çeşitli ftalosiyanın türevleri sentezlenerek araştırılmıştır (Mensing vd, 2013).

2.11.4. Reaksiyon katalizleme uygulamaları

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanınlar birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metalli enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanın katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir.

Bununla birlikte, metalli ftalosiyanınların heterojen sistemlerde katalizör geri kazanımlarındaki ve geri dönüşümündeki kolaylık yönünden oldukça ilginçtir. Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir.

Birçok metalli ftalosiyanın oksijenin suya dört elektronu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit'e iki elektronla indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferik olarak süstituentleri bulunan bazı kobalt ftalosiyanın ve demir ftalosiyanın türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur. Metalli ftalosiyanınlar suyun yararlı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde foto algılayıcı olarak da önerilmektedir. Ftalosiyanınlar birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun metalli ftalosiyanınlarla kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği artar.

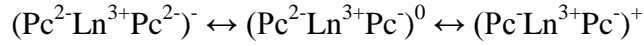
Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ftalosiyanın ya da kobalt ftalosiyanınlar heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır (Sun vd, 2006). Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir (Basu vd, 1993) ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPC bağlanır ve silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Kobalt ftalosiyanınli karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksit'e daha sonra da karbon monoksitin metanolde elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanın ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePC-t-SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır (Kapusta & Hackerman, 1984; Sharma vd, 2003).

2.11.5. Elektrokromik görüntüleme uygulamaları

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

En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanınlar nadir toprak metallerinin (lantanitler) bisftalosiyanınleridir. Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPC₂ olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPC₂ olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, LnPC₂'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan [PC²⁻Ln³⁺PC²⁻] anyonudur.

Dianyon şeklindeki yapısı lantanid bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde özetlenebilir:

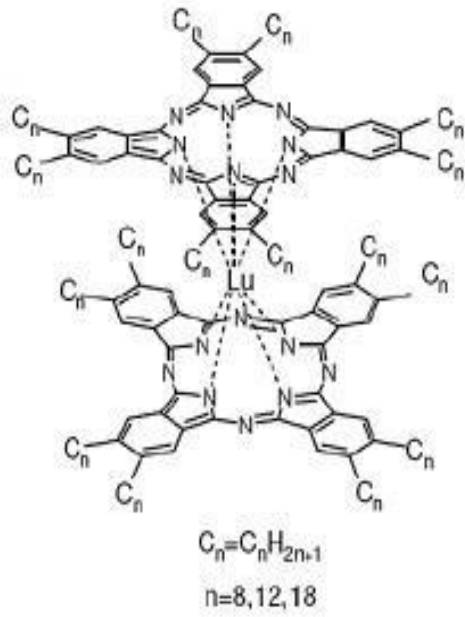


Mavi

Yeşil

Portakal-Kırmızısı

1994 yılında Komatsu ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lütesyum bisftalosiyanine türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada lutesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyanın türevinin diklormetan (CH_2Cl_2) içindeki çözeltisi iki cam elektrot arasına yerleştirilmiş ve elektrolit olarak tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) kullanılmıştır. Belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir. Nadir toprak metallerinin monoftalosiyanın kompleksleriyle yapılan elektrokimyasal çalışmalarda bisftalosiyanınlarla birlikte elektrokromik bileşikler olarak kullanabilecekleri görülmüştür (Komatsu vd, 1994).



Şekil 2.64. Lutesyumbisftalosiyenin yapısı ve elektrokromik görüntüsü

1970’lerde lutesyumbisftalosiyenin ince filmlerinin çok renkli elektrokromizm özelliğinin belirlenmesinden bu yana çok sayıda metal ftalosiyenin elektrokromik özellikleri araştırılmıştır. 30 dan fazla metal içeren ftalosiyenin bileşiminde katı hal elektrokromizmi gözlenmiştir (Collins & Schiffrin, 1982; Green & Faulkner, 1983; Kahl vd, 1986; Moskalev & Kirin, 1970; Somani & Radhakrishnan, 2003; Tomilova vd, 1988).

Süstitüe ftalosiyeninler (çok büyük gruplar içerseler bile) çözücüsüz ortamda elektrokromizm özelliği gösterirler. Bu tip ftalosiyeninler arasında tersiyer bütül, propoksi grupları, siyano grupları, oktametil grupları ve dodesiloktametil grupları içeren lantanid ftalosiyeninleri önemli bir yer tutmaktadır (Bardin vd, 1989).

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

2.11.6. Optik veri depolama uygulamaları

Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Yüksek yoğunluklu optik veri kayıt alanında lazer kaynağı, bir alt-tabaka üzerinde ince bir film küçük Optik olarak saptanabilir etkiler kaydetmek için kullanılır (Bartolini vd, 1978; Bulthuis vd, 1979; Kivits vd, 1981). Uygulama için önemli bir gereklilik, malzeme ile yerine getirilmesi için, korozyon ve oksidasyona karşı kararlılıktır. Lazer işleme termal bir süreçtir ve ısı kayıpları mümkün olduğunca küçük olmalıdır. Teknolojik açıdan boyaların kullanımı çekicidir, çünkü yüksek vakum biriktirmesinden ziyade döndürerek kaplama (spincoating) ihtimalinin kapılarını açar.

Organik boyaların başka bir avantajı optik özelliklerinden dolayı farklı tipte antirefle kaplama tabakalarında kolaylıkla kullanılabilmesidir (Bell & Spong, 1978). Ne yazık ki, birçok boyaların, yüksek güç enjeksiyon lazerleri (780-890 nm) tayf aralığında daha yüksek optik sönmeye sahip oldukları bilinmektedir. Vanadil ftalosiyanın (VOPc, $C_{32}H_{16}N_sVO$) bu konuda istisnalardan biridir. Vanadil ftalosiyanın çeşitli tabaka yapısı ile yüksek yoğunluklu optik depolama malzemesi olarak uygulanabilirliğini göstermek ve bu tabakaların bir lazere maruz kalmaya bağlı olarak bazı fiziksel özellikleri araştırılmıştır. Organik boya olan VOPc 350°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kararlı, 365-620°C aralığında tamamen süblime olmaktadır (Griffiths vd, 1976; Kivits vd, 1981; Markova vd, 1976). Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diyot lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diyot lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanınlar, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanın malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir (Emmelius vd, 1989).

2.11.7. Optik uygulamalar

Optik filtre alanında metalli ftalosiyanimler, moleküllerin birbirlerine paralel dizildikleri kristaller oluşturdıklarında iyot gibi bir elemanla uygun depolama yapılırsa moleküler metaller oluşur. Metalli ya da metallsiz ftalosiyanimler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi ışınları geçiren optik filtreler yapılır (Tucker, 1977). Monomerik ftalosiyanim kromoforlar; fotokimyasal kararlılıkları ve spektral absorpsiyonları nedeni ile optik filtre uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Bu özellikler, ftalosiyanimleri ışın kaynağı yoğunluğunun ve spektral dağılımının kontrolü ve ayarlanması için ideal bileşikler haline getirmektedirler. Ftalosiyanimler dar aralıklı Q-bantları, dalga boyunda keskin bir eşğin oluşmasına olanak sağlamaktadırlar.

Optiğin bir dalı olan nonlinear optik, ışığın nonlinear ortamdaki davranışını incelemektedir. 1960'lı yıllarda lazer mekanizmasına dayanan şiddetli ışık kaynaklarının icadı, optik sensörlerin ve insan gözünün lazerlerden korunması için araştırma yapılmasını zorunlu kılmıştır (Anderberg vd, 1992; Maiman, 1960). Yakın zamanda bu konu ile ilgili bazı malzemeler ve cihazlar geliştirilmiştir. Bu yeni malzemeler içerisinde, NLO özellik gösteren organik, organometalik bileşikler ve inorganik kompleksler sahip oldukları geniş nonlinearlikleri, kendilerine özgü cevaplama sürelerinin hızlı olması, oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında oldukça uygun adaylardır. Bu tür malzemelere örnek olarak porfirinler, ftalosiyanimler, fullerenler ve organometalik bileşikler verilebilir. Merkeze metal iyonunun bağlanması, lineer optik spektrumunda yoğun bir yük transfer geçişine sebep olur, nonlinear optik özelliği artırır. Özellikle porfirin ve ftalosiyanimler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özellikleri değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri, absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdır (Roberts vd, 2009; Rong-Yi vd, 2006).

ftalosiyaninler simetri merkezine sahip oldukları düşünül­düğü için, NLO çalışmalarının pek çoğu üçüncü derece uygulamalarla ilgili olmuştur. Ancak simetri merkezi bulunmayan ftalosiyaninlerin sentezi daha zor olduğundan, SHG özelliklerini incelemek için daha az çaba harcanmıştır. Düşük simetriye sahip ftalosiyaninler, özellikle ikinci derece NLO özellikler gösterdiklerinden daha çok telekomünikasyon sistemlerinde, data üretiminde ve yüksek hızlı elektrooptik düğmelerde kullanılmaktadırlar. Simetri merkezi olmayan bileşikler (subftalosiyaninler, triazolhemiporfirazinler gibi) sahip oldukları zengin yük–akış yapıları ile farklı derecelerde NLO cevaplar verebilmektedirler (Del Rey vd, 1998; Fernández-Lázaro vd, 1998; Jin vd, 2005).

2.11.8. Sıvı kristal uygulamaları

Anisotropik moleküllerden oluşan bazı organik maddelerde kristal halden sıvı hale geçiş iki veya daha fazla adımda gerçekleşir. Bu tür maddelerde katı ve sıvı fazlar arasında, hem katı hem de sıvı halin özelliklerinden bazılarını gösteren, termodinamik açıdan kararlı ilave fazlar oluşur. Bu özelliğe sahip maddelere sıvı kristal adı verilir. Bu fazda moleküller arası düzenlilik ve yönelim en belirgin özellikler olup bu yapı anizotropiktir. Moleküllerin dizili olmalarına rağmen hareketli oldukları sıvı kristal ara fazına, “mezomorfik faz” ya da sadece “mezofaz” denilir. Mezofazı (arafaz) oluşturan bu moleküllere de “mezोजen” denir.

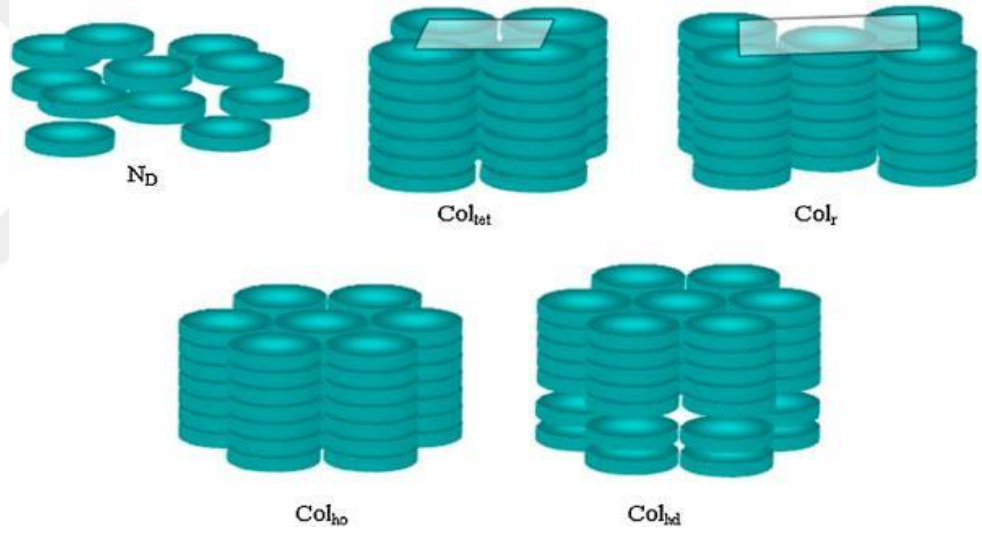


Şekil 2.65. Sıvı kristal geçiş şeması (T_1, T_1' :erime noktası, T_2, T_2' :berraklaşma noktası)

Sıvı kristaller, pratik uygulamaları açısından büyük bir öneme sahiptirler. Saatler, hesap makinaları, dizüstü bilgisayar ekranları gibi elektrikli gösterge cihazlarında büyük ölçüde kullanılırlar. Bu özelliklerin tümü sıvı kristallerin *anizotropik* madde olmalarının sonucudur. Sıvı kristaller, uygulanan elektrik ya da manyetik alanların yönüne göre farklı davranış gösterirler. Ayrıca sıvı kristal ekranların kullanıldığı osilografi ve televizyon göstergeleri de geliştirilmiştir. Sıvı

kristallerin display endüstrisinde yeni bir devir açmış olması temel bilimcilerde büyük bir ilgi uyandırmıştır.

Ftalosiyanimler birçok özelliğinin yansıya, sahip oldukları yan gruplara bağlı olarak sıvı kristal özellik gösterirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile süstitüe edilmiş, metal içeren veya metalsiz ftalosiyanim türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler (Guillon vd, 1985; Piechocki vd, 1982). X-ışını kırınım verileri bu moleküllerde merkez atomundan bağımsız olarak 31 Å luk sabit tabaka parametrelili iki boyutlu bir hegzagonal yapıyı göstermektedir. Mohamed Ahmida ve arkadaşları 2010 yılında okta ve tetra süstitüe gruplar içeren bakır ftalosiyanim türevlerinin bir serisini sentezlemişlerdir. Bakır ftalosiyanim bileşiklerinin bir kısmının hegzagonal kolumnar mezofaz (Col_h) bir kısmının da rektangular kolumnar mezofaz (Col_r) gösterdiğini belirtmişlerdir (Ahmida vd, 2010).



Şekil 2.66. Col_h denilen düzgün altıgen kafes, üzerine yığılmış sütunların şematik gösterimi

Piechocki tarafından 1982 yılında yapılan çalışmalarda, mezojenik ftalosiyanimler optoelektronik cihaz uygulamalarındaki ilginç optik ve elektronik özellikleri bakımından önemlidirler (Piechocki vd, 1985). Disk gibi ftalosiyanimler eksen sütunlar boyunca 1D iletkenlerin oluşumuna yol açan, sütunlu yapılar olarak yığılanmaktadır. Son yıllarda yapılan çeşitli metalli sıvı kristal ftalosiyanimlerin istiflenme şekilleri, yapıları ve uygulama alanları araştırılmıştır (Basova vd, 2016a; Basova vd, 2016c; Gowda vd, 2016; Yildirim vd).

2.11.9. Fotodinamik terapi (pdt) uygulamaları

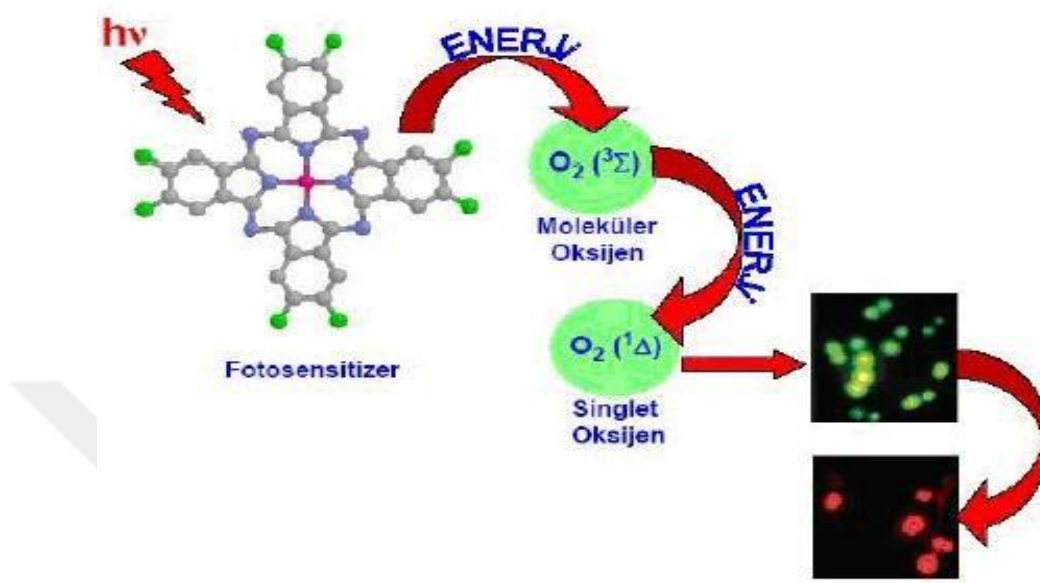
Işığa duyarlı bir madde ve oksijen varlığında gerçekleşen kimyasal reaksiyonları ifade etmek üzere foto dinamik etki (photodynamic action) terimini ilk defa kullanan da Von Tappeinerdir (Moan & Peng, 2002). Hedef dokunun seçimli tahribini içerdiğinden PDT; cerrahi, kimyasal tedavi ve radyasyon terapisi gibi mevcut diğer tedavilerden daha üstün özellikler sergilemektedir.

Tedavinin seçimli olmasını sağlayan faktörler; foto algılayıcı konsantrasyonunun hedef ve çevresindeki normal dokular arasında farklı olması, hedef dokunun görünür ışıkla uyarılmasıdır (Bonnett, 1995). Fotoalgılayıcının foto dinamik etkinliği, fotooksidatif reaksiyonlara dayanmaktadır. Foto algılayıcı ışıkla singlet halin triplet hale sistem içi dönüşüm prosesi üzerinden uyarılır. Etkinlik gösterebilmesi için triplet hal durumunu uzun süre koruması gerekmektedir. Fotosentizer olarak sentezlenen ve anti kanser etkinliğinin üzerine araştırmalar bulunmaktadır (Mantareva vd, 2011; Ochoa vd, 2012; Ranyuk vd, 2013; Wang vd, 2012a).

Ftalosiyanimler uzun dalga boylu ışığı kuvvetli bir şekilde absorpladıklarından PDT’de çok düşük dozlarda kullanılırlar. Ayrıca, bu bileşikler 400–600 nm arasındaki ışığı kuvvetli bir şekilde absorplamadıklarından güneş ışığına olan duyarlılığı azaltır. Enjeksiyon için gerekli olan suda çözünür olma gerekliliğini sağladıklarından ftalosiyanimlerden sülfolanmış çinko ve alüminyum ftalosiyanimler; foto uyarılmış triplet halin yaşam süresinin oksijen gibi hücrel hasarı sağlayan anahtar türlerin oluşumunu sağlayacak kadar uzun ve maksimum absorpsiyon bantlarının uzun dalga boyu bölgesinde olması nedeni ile PDT uygulamaları için uygun birer foto algılayıcıdır (Tabata vd, 2000).

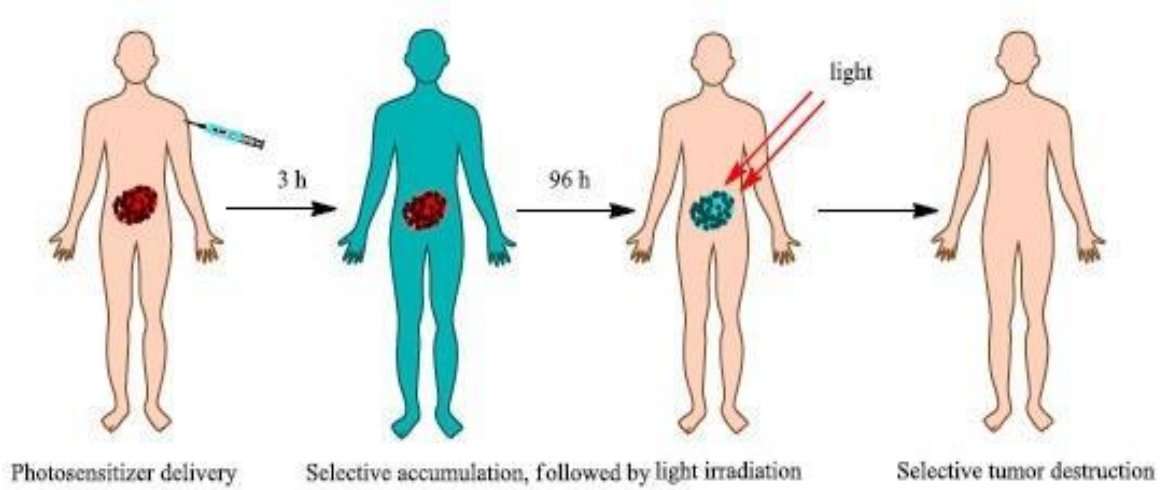
Son yıllarda yapılan araştırmalar çeşitli tetra süstitüe grup içeren özellikle ZnPc’lerin PDT üzerindeki etkilerine yöneliktir (Ince vd, 2016; Kuzyniak vd, 2016). 1978 yılında Moan’ın grubundaki araştırmacılar, virüs ve hücrelerin fotodinamik inaktivasyonu, protein ve nükleik asitler, lipidlerin boya duyarlı fotooksidasyonu ve kanserin fototerapisi gibi çeşitli kimyasal ve biyolojik proseslerde oksijenin önemini keşfetmişlerdir. PDT esnasında oluşan aşırı reaktif singlet oksijen (1O_2), temel toksit reaktif olarak bulunmuştur.

Singlet oksijen üretiminin kanıtı, PDT esnasında hücre inaktivasyonundaki rolü, tümörlü dokulardaki oksijen varlığının önemi aynı grup tarafından kapsamlı şekilde çalışılmıştır.



Şekil 2.67. Fotosensitizer ftalosiyanın ile kanser tedavisinin şematik gösterimi

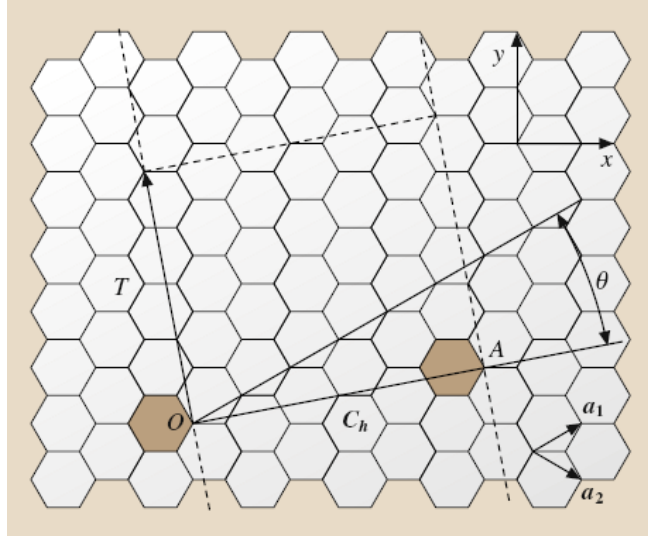
Işık, normal dokuya nazaran tümörlü dokuda daha uzun süre kalabilmektedir. Işığa duyarlı-ilaç tarafından soğurulduğunda gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda, açığa çıkan aşırı reaktif ve son derece toksit singlet oksijen (¹O₂), sadece o bölgede nekroz oluşumuna neden olmaktadır. ¹O₂'in dokudaki ömrü çok kısa ($t < 5 \times 10^{-7}$ s) ve lokaldir (difüzyon mesafesi=0.1µm). Böylelikle çevre dokuya zarar vermeden tümörlü bölgedeki hücrelerin ölmesi sağlanır (Moan, 1990; Moan & Berg, 1991; Moan & Sommer, 1985).



Şekil 2.68. PDT kullanarak kanser tedavisinin şematik gösterimi (Josefsen & Boyle, 2008)

2.11.10. Karbon nano tüp uygulamaları

1985 yılında, Richard Smalley'in bulduğu, karbon atomlarının 60'lı gruplar halinde birbirlerine bağlanmasıyla oluşan "buckyball"lar (küresel molekül) kütlesine birkaç kobalt veya nikel atomu eklendiğinde şekil değiştirerek, kimyasal olarak kararlı ve duvar kalınlığı bir nanometre boyutundaki "nanotüp" şekline dönüşür. Nanotüpler ilk olarak 1991 yılında ortaya çıkmıştır. Grafen düzlemi dediğimiz örülü yapının bir silindir şekline sarılması ve uçlarının küresel bir silindir kapağı şeklinde kapatılmasıyla oluşturulur. Koltuk tipi nanotüp, zikzak yapan nanotüp ve her iki tür nanotüpten farklı yapıya sahip chiral tip nanotüp olmak üzere üç şekilde oluşum gösterirler. Ayrıca mukavemet artışı amacıyla birden fazla sarım üst üste yapılarak çok duvarlı nanotüp yapılar da elde edilebilir.



Şekil 2.69. Grafen levhasında değişik yapılarla sahip nanotüp oluşumunun gösterimi (Hamada vd, 1992)

Grafenin simetrisi ve kendine has elektriksel yapısından ötürü, karbon nanotübün yapısı elektriksel özelliklerini önemli bir şekilde etkilemektedir. Nanotüplerin çeşitlerine yani atomların diziliş şekline göre elektriksel özellikleri de değişmektedir. Örneğin tüm koltuk tipi nanotüpler, metalik özelliğe sahiptir; yani iletkenlerdir. Teoride metalik nanotüplerin elektrik gerilim yoğunlukları gümüş ya da bakır gibi metallere kıyasla 1000 kat daha fazladır (Hong & Myung, 2007; Ribeiro vd, 2016).

Bu bağlamda ftalosiyanimler üstün özellikleri ve istenilen şekilde modifiye edilebilmesiyle çeşitli karbon nanotüp uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Metalli porfirinler ve metalli ftalosiyanimler karbon nanotüp yüzeylerine absorbe edilerek sıradışı katalitik özellikler göstermektedirler (Aragão vd, 2017; Hu vd, 2016; Kaare vd, 2016; Sharma vd).

2.11.11. Kimyasal sensör uygulamaları

Langmuir-Blodgett (LB) yöntemi, molekülerin mimarisi, kalınlığı ve son derece organize yapıların inşası için tuhaf bir teknik oluşturmaktadır. Bileşimin önceden kontrol 'nanometrik seviyede'; dolayısıyla, bu minyatür boyuta ulaşmak için diğer tekniklere göre daha kolay sağlamaktadır. Bu 'Elektroaktif malzemeler' güçlü kristal ve konjugasyon filmler oluştururlar.

Bu doğrultuda, aktif merkezler ve algılama katmanının içindeki analitlerin difüzyonuyla tamamen LB yöntemiyle manipüle edilmiş film özellikleri ve kalınlığı etkilenmektedir (Zhihua vd, 2016).

Ftalosiyanimler mekanik ve termal kararlılığıyla, fonksiyonel araçlarda aktif katman olarak LB flim işletimi için önemli ve uyumludur. Elektrokromik ekran, optik depolama, fotovoltajik hücreler, elektroışma, elektroskopi ve renk filtresi boyaları gibi bazı iyi bilinen sınır uygulamaları, moleküler boyutlarda katmanları gerektirdiğinden LB yönteminin kullanılmasında önemlidir (Armstrong, 2000; Kadish vd, 2000).

Ftalosiyanimlerin cazip yarı iletken, elektrokimyasal ve fotofiziksel özellikleri sayesinde sensörlerde mükemmel aktif maddelerdir. Ayrıca, ftalosiyanimlerin yarı iletken özelliklerinin adsorpsiyon ve (ppb konsantrasyonları aşağı) gazların desorpsiyon ile modüle olduğu anlaşıldığında algılama cihazlarının aktif katmanı olarak entegrasyonu hakkında yoğun araştırmalara öncülük etmiştir (Basova vd, 2016b; Kumar vd, 2016).

Ftalosiyanimin LB filmlerin ilk çalışmalarında, Baker ve arkadaşları bir asimetrik süstitüe edilmiş bakır ftalosiyanim olan [CuPc tris (CH₂NHC₃H₇-iso)] (asy-CuPc) LB filmler sentezleyerek araştırmışlardır (Baker vd, 1983). Daha sonraki çalışmalarda Wohltjen ve arkadaşları bakır tetracumylphenoxy ftalosiyanimin stearyl alkolün eş molar miktarı ile kaplamışlardır. Lithographically kuvars alt-tabaka üzerinde desenli altın elektrotlar bir interdijital dizi üzerinden transfer edilerek bu aktif tabakalar oluşturulmuştur. Hu ve ark. asimetrik bir ftalosiyanimin LB filmlerin amino-tri-tert-butil ftalosiyanimin (AmBuPc), cam substratlar üzerine aktarılmış, interdijital elektrot özelliklerini incelemişlerdir (Hu vd, 1999). Clavijo ve arkadaşları NO_x tespiti için aktif tabakalar olarak YbPc₂ ve LuPc₂ LB filmlerin kullanarak gaz ile indüklenen varyasyonları raman ve UV-vis spektroskopi teknikleriyle incelemişlerdir (Clavijo vd, 1992).

2.11.12. Nükleer kimyada uygulamalar

Ftalosiyenin malzemelerinin iyonlaşma radyasyonuna karşı mükemmel kararlılığından dolayı nükleer kimyada çok sayıda kullanıma sahiptirler, metalli ftalosiyeninler nötronlarla yayılması zenginleşmiş radyo nükleotidlerini üretirler (örneğin: ^{64}Cu , ^{60}Co ve ^{90}Mo). Elde edilen radyo nükleotidler artık ftalosiyenin ile şelat oluşturmaz ve filtrasyonla reaksiyona girmemiş metalli ftalosiyenin ayrılır. Zenginleştirilmiş radyo nükleotidler sulu ortamdadır. Bu Szilard Prosesi olarak bilinir (Hanack vd, 1995).

Bu tekniği kullanarak çok sayıda farklı nükleotidler üretmek mümkündür, fakat bu tekniğin daha başarılı olması için metalli ftalosiyenin sülfürik asit içinde metal iyonunu kaybetmemesi gerekir. Çeşitli asidik ortamlar, çinko ftalosiyenin gibi asit etiketli metalli ftalosiyeninlerden radyoizotopların hazırlanması için incelemiştir. Bakır ftalosiyenin düzgün bir katı veya konsantre H_2SO_4 içinde çözülmüş halde (α ve β formları) nötron ışınlandığında ^{64}Cu ve ^{66}Cu izotoplarının ftalosiyeninleri tutma değerleri araştırılmıştır (Matsuura vd, 1989).

2.11.13. Güneş pilleri uygulamaları

Ftalosiyeninler, etkin foton hasadı, zengin redoks kimyası ve p-tipi yarı iletkenlik özelliklerini sağlayan 700 nm civarında yüksek uyarılma katsayısını sağlayan bileşiklerdir. Ayrıca bu bileşikler yüksek kararlılığa, yüksek LUMO enerji seviyesine ve yüksek boşluk hareketliliğine sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle ftalosiyeninler, güneş enerji dönüştürme sistemlerindeki uygulamalar için üzerinde en çok çalışma gerçekleştirilen bileşik sınıfını oluşturmaktadırlar (Mori vd, 2010).

Ftalosiyeninler ve yarı iletken polimer veya fulleren gibi akseptör moleküllerle birlikte fotovoltajik cihazlara anten olarak eklenmektedirler. Ftalosiyenin- C^{60} diyot ve ftalosiyenin esaslı polimer örnekleri sentezlenmiş, bu örneklerden bazıları konjuge polimer/fulleren karışımlarına ilave edilmiştir. Ancak bu yapılardan elde edilen verimlerin çok düşük olduğu gözlenmiştir (Martí vd, 2003).

Boya ile hassaslaştırılmış güneş pillerinde (DSSC) fotonlar; gözenekli metal oksit gibi geniş bant aralığına sahip materyal tabakası üzerindeki boya molekülleri tarafından toplanmaktadır. Uv/mavi/kırmızı/yakın IR spektral alanlarındaki yoğun absorpsiyonları nedeniyle ftalosiyanimler DSSC’lerde boya olarak kullanılmaktadırlar. Boya hassas güneş pilleri (DSSC) düşük maliyetli, hafif ve esnek cihazlar olarak ilgi çekmektedirler (Hagfeldt & Graetzel, 1995; O’regan & Grfitzeli, 1991).



3. MATARYEL METOT VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

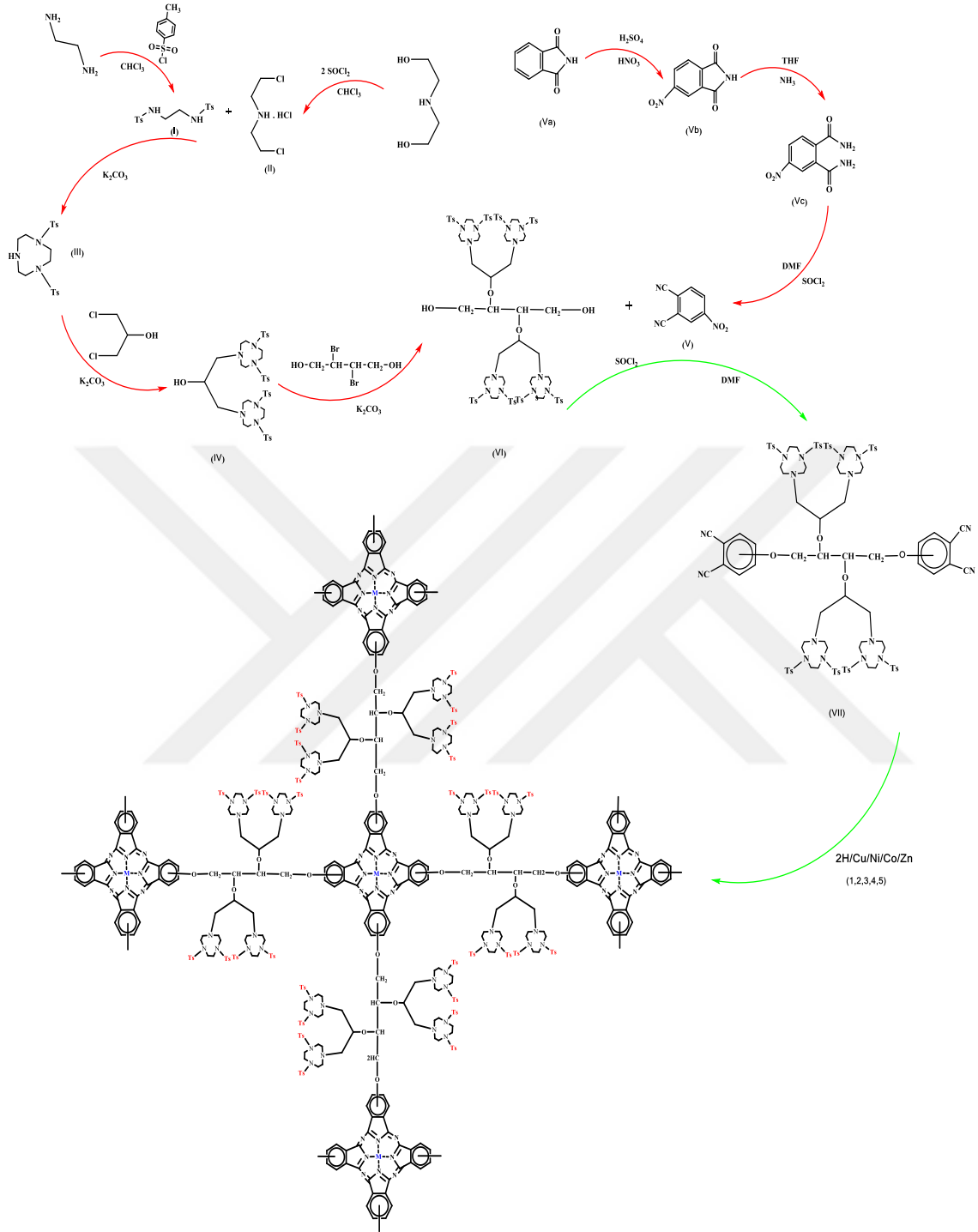
3.1. Kullanılan Kimyasallar

Etilendiamin, 4-metilbenzenesülfonil klorit, kloroform, Dietanolamin, Ftalimid , tiyonil klorür, *N,N*-dimetilformamid, potasyum karbonat, susuz metal tuzları (CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂, Zn(CH₃COO)₂), 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en, etil alkol, sülfürik asit, amonyak gazı, nitrik asit, dimetil sülfoksit, tetrahidrafuran, dietil eter, potasyum bromür, metanol, 1,3-dikloropropan-2-ol, 2,3-dibromobütan-1,4-diol, sodyum bikarbonat.

3.2. Kullanılan Cihazlar

- Erime noktası tayin cihazı Electrothermal -IA9200 sentezlenen maddelerin E.N (mp) tayini için kullanıldı.
- Hassas terazi tüm hassas tartım işlemlerinde kullanıldı.
- Manyetik karıştırıcı ısıtıcı sentez süreçlerinin gerçekleştirilmesi için kullanıldı.
- Differential thermal analysis TA Q600 SDT+BRUKER TENSOR 27 FTIR (TGA,DTA),
- Vertex 80V Bruker FTIR spektrometresi,
- GBC CINTRA 20 UV-Vis spektrometresi,
- Nükleer magnetik rezonans spektrumları (¹H NMR) Bruker Ultra Shield Plus, ultra long hold time Magnet system 500 MHz 54 mm,.
- Elementel analiz sonuçları marka: Costech model:ECS 4010, Cihazları ftalosiyanınlerin moleküler yapısının aydınlatılmasında kullanıldı.

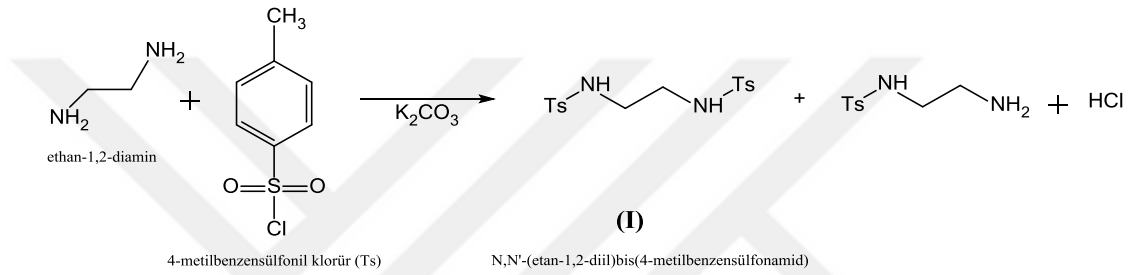
3.3. Deneysel Çalışmalar



Şekil 3.1. Yapılan deneysel çalışmaların özet şeklinde gösterilmesi

3.3.1. *N,N'*-(ethan-1,2-diil)bis(4-metilbenzensülfonamid) bileşiğinin (I) sentezi

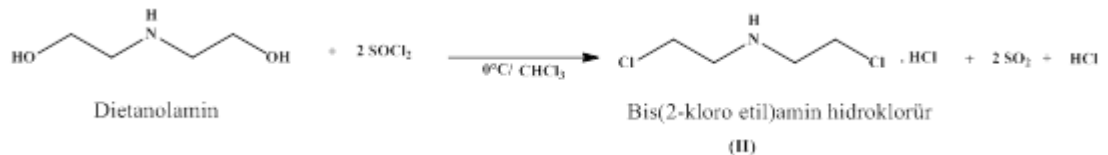
250 ml'lik behere 27,3 g (198 mmol) K_2CO_3 ve 6 g (99 mmol) etilendiamin ilave edildi. Üzerine yavaş yavaş 38 g (199 mmol) 4-metilbenzen-1-sülfonil klorür ilave edilirken hızlıca karıştırıldı. Gaz çıkışı bitinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Daha sonra çökelek iki kez 100 ml metanol ile 4 saat reflüks yapıldı. Süzülme metanol evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Oluşan çökelekler sıcak su ile kaynatıldı ve süzüldü. Daha sonra su ile yıkandı, vakum altında kurutuldu. Beyaz renkli 22,74 g *N,N'*-(ethan-1,2-diil)bis(4-metilbenzensülfonamid) bileşiği elde edildi. Erime noktası: 121-123°C, Verim : %75 (Massah vd, 2006).



Şekil 3.2. *N,N'*-(ethan-1,2-diil)bis(4-metilbenzenesülfonamid) bileşiğinin (I) sentez reaksiyonu

3.3.2. Bis(2-kloroetil)aminhidroklorür bileşiğinin (II) sentezi

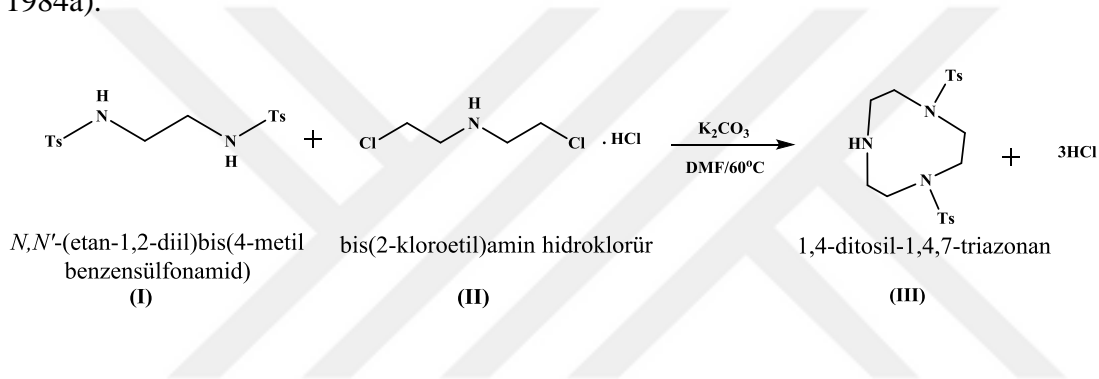
250 ml'lik balonda 10,5 g (100 mmol) dietanolamin 100 ml susuz kloroform içerisinde çözüldü. Çözelti üzerine 21,79 ml (300 mmol) tiyonil klorür soğukta (buz-tuz) banyosunda damla damla ilave edildi. Çözelti bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı. Beyaz katı çökelek, etanol:petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi. 17,3 g bis(2-kloroetil)aminhidroklorür bileşiği elde edildi. Verim:% 98, Erime noktası 211-213°C (Ciampolini vd, 1984b).



Şekil 3.3. Bis(2-kloroetil)amin hidroklorür bileşiğinin (II) sentez reaksiyonu

3.3.3. 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan bileşiğinin (III) sentezi

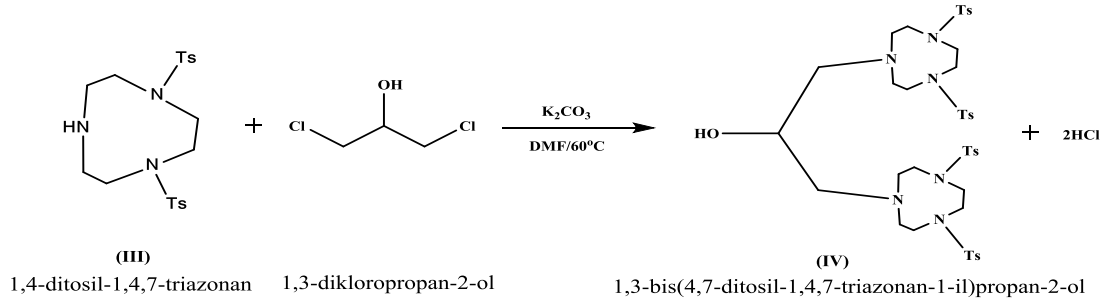
250 ml'lik bir balon içerisinde 15 g (49 mmol) *N,N'*-(etan-1,2-diil)bis(4-metilbenzenesülfonamid) bileşiği (I) ve 28 g (202 mmol) susuz K_2CO_3 50 ml DMF içerisinde çözüldü. N_2 atmosferi altında $60^\circ C$ 'de 2 saat karıştırıldı. Daha sonra 8,71 g (49 mmol) bis(2-kloroetil)amin hidroklorürün (II) 20 ml DMF' de ki çözeltisi önceki çözeltiliye damla damla ilave edildi. 72 saat N_2 atmosferi altında $60^\circ C$ 'de reaksiyon karıştırılarak devam edildi. Çözelti 500 g buz üzerine döküldü oluşan çökelekler süzüldü, saf su ile yıkandı, kurutuldu. Daha sonra etanol ve dietiler ile yıkandı. Oluşan çökelekler vakum altında kurutuldu. 16,17 g 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan bileşiği elde edildi. Erime Noktası: $102-104^\circ C$, Verim: %75 (Ciampolini vd, 1984a).



Şekil 3.4. 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan bileşiğinin (III) sentez reaksiyonu

3.3.4. 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol bileşiğinin (IV) sentezi

250 ml'lik balon içerisinde 24 g (55 mmol) 1,4-ditosil-1,4,7-triazonane bileşiği (III) 100 ml DMF'de çözüldü, 7,57 g (55 mmol) susuz K_2CO_3 ilave edildi. N_2 atmosferi altında $60^\circ C$ 'de iki saat karıştırıldı. Daha sonra 3,54 g (27 mmol) 1,3-dikloropropan-2-ol'ün 50 ml DMF deki çözeltisi önceki çözeltiliye 2 saatde damla damla ilave edildi. N_2 atmosferi altında $60^\circ C$ 'de 168 saat reaksiyona sürdürüldü. Çözelti 500 g buz üzerine döküldü. Oluşan çökelekler süzüldü, saf su ile yıkandı, kurutuldu. Soğuk etanol ile yıkandı, vakum altında kurutuldu. 22,48 g 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol bileşiği elde edildi. E.N: $70^\circ C$ Verim: % 88 (Sessler vd, 1993).



Şekil 3.5. 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol bileşiğinin (IV) sentez reaksiyonu

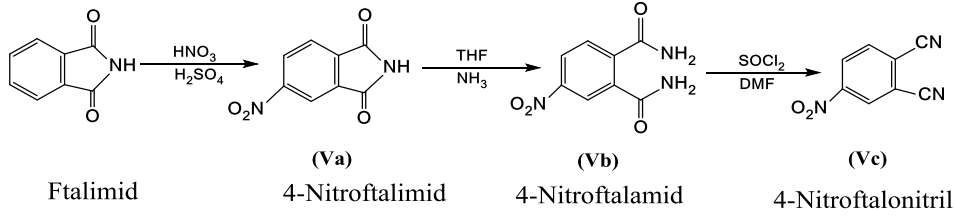
3.3.5. Ftalimidden 4-Nitroftalonitril bileşiğinin (V) sentezi

4-Nitroftalimit bileşiğinin (Va) sentezi için iki litrelik bir balonda derişik sülfirik asit ve % 100 lük nitrik asidin 4:1 (V/V) oranında hazırlanmış 250 ml'lik karışımına, 40 g (170 mmol) ftalimit, sıcaklık 15°C geçmeyecek şekilde yaklaşık 15 dakika aralıklarla ilave edildi. Sıcaklık yavaşça 35°C çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 45-50 dakika karıştırıldı. Karışımın renginin sarıya döndüğü gözlemlendi. Karışımın sıcaklığı 0°C'ye düşürüldü ve 1000 g buza sıcaklığı 15°C'yi geçmeyecek şekilde döküldü. Oluşan çökelek vakumda süzülerek soğuk suyla yıkayıp kurutuldu. Etil alkolde kristallendirildi. Verim: %70, Erime noktası: 194°C (Young & Onyebuagu, 1990).

4-Nitroftalamid bileşiğinin (Vb) sentezi için iki litrelik balonda, 50 g (260 mmol) 4-nitroftalimit (Va) 500 ml THF'da çözüldü. Çözeltinin sıcaklığı 40°C'ye çıkarıldı. Daha sonra çözeltiliye 360 ml derişik NH₃ ilave edildi ve çökeltme gözlemlendi. Karışımından 2 saat süreyle NH₃ gazı geçirildi. 0°C'ye soğutulan karışım vakumda süzüldü, çökelek soğuk suyla yıkandı ve kurutuldu. Verim:%73, Erime noktası: 196°C (Young & Onyebuagu, 1990).

4-Nitroftalonitril bileşiğinin (Vc) sentezi için bir litrelik iki boyunlu bir balona, 200 ml DMF (*N,N*-dimetilformamid) konulup 0°C'ye kadar soğutuldu. Üzerine 80 ml SOCl₂ (tiyonil klorür) sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde ayırma hunisi ile damla damla ilave edildi. Karışım 10 dakika karıştırıldıktan sonra 43,40g (200 mmol) 4-Nitroftalamid (Vb) kısımlar halinde sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 2 saat 0-5°C aralığında tutuldu. Daha sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 1000 g buz üzerine

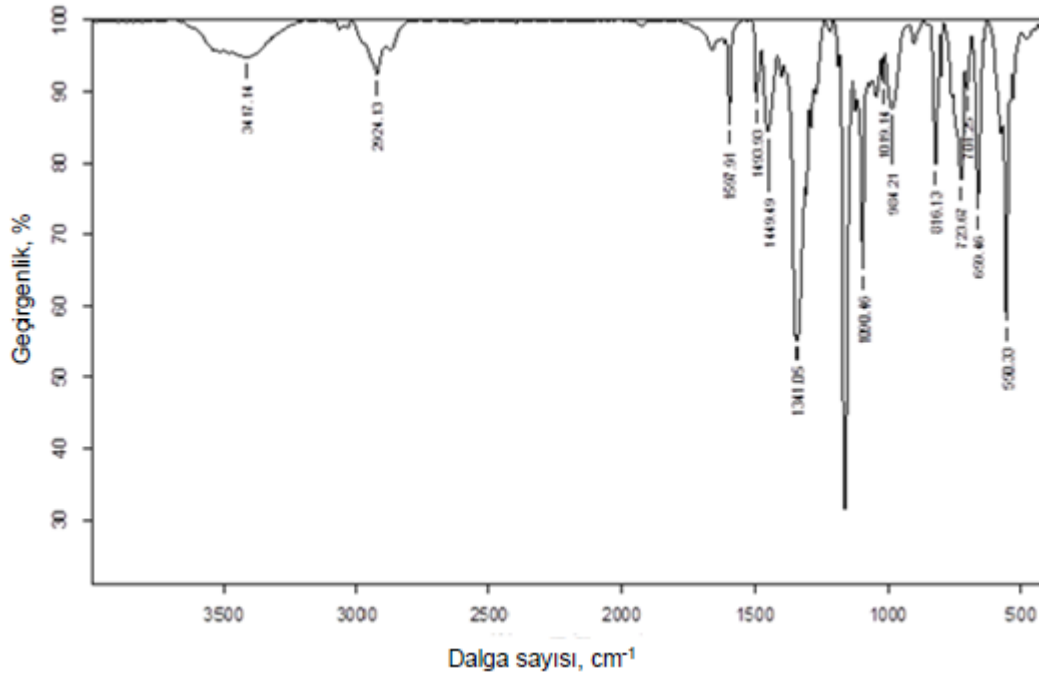
döküldü, oluşan çökelek (Vc) süzüldü. Daha sonra çökelek, önce saf su, ardından %5 lik NaHCO₃ çözeltisi ile yıkandı. Tekrar saf su ile yıkanıp, kurutuldu. 4-Nitroftalonitril bileşiği elde edildi. Verim: %82, Erime noktası: 141°C (Young & Onyebuagu, 1990).



Şekil 3.6. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin (V) sentez reaksiyonu

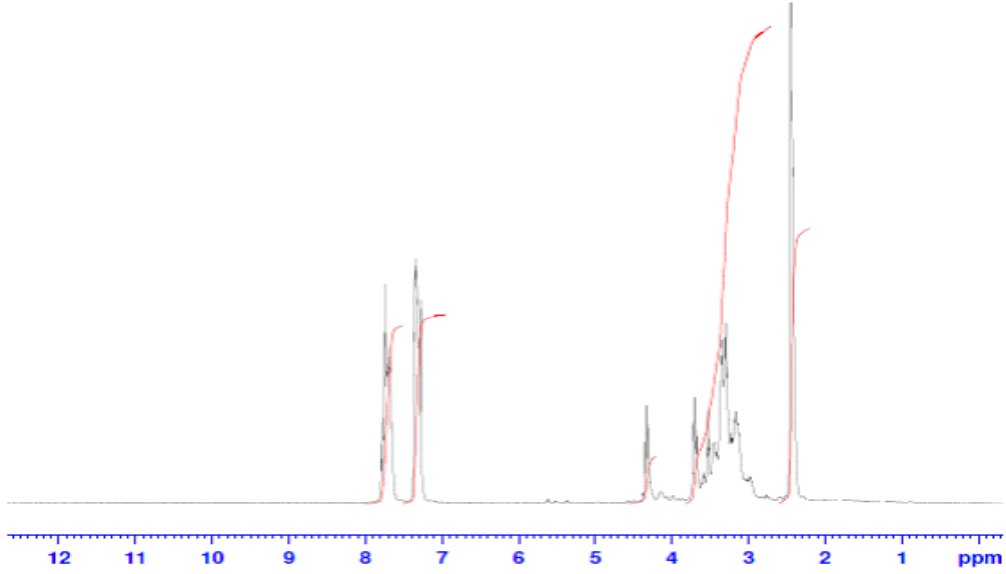
3.3.6. 2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diol bileşiğinin (VI) sentezi

250 ml'lik balon içerisine 37,69 g (40 mmol) 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol bileşiği (IV) 100 ml DMF içerisinde çözündü, 5,58 g (40 mmol) susuz K₂CO₃ ilave edildi. N₂ atmosferi altında 60°C'de 2 saat karıştırıldı. Daha sonra 5 g (20 mmol) 2,3-dibromobütan-1,4-diol 50 ml DMF deki çözeltisi önceki çözeltiliye damla damla 2 saatde ilave edildi. N₂ atmosferi altında 60°C'de 72 saat reaksiyona devam edildi. Çözelti 500 g buz üzerine yavaş yavaş döküldü. Oluşan çökelekler süzüldü, saf su ile yıkandı, kurutuldu. Ürün soğuk etanol ve dietil eter ile yıkandı, vakum altında kurutuldu. 33,12 g 2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diol bileşiği elde edildi. Erime Noktası: 75-77°C, Verim:%85.



Şekil 3.8. 2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi) butan-1,4-diol bileşiğine (VI) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (cm^{-1} KBr disk): 3417 (y, uç grup OH gerilme), 3064 (z, arom. CH gerilme), 2924 (z, alif. CH gerilme), 1597, (d, arom. C-C gerilme), 1493, 1446 (d, arom. C-N gerilme) 1342,1159 (ş, S=O gerilme), 1228,1271,1289 (z, C-O gerilme), 550 (ş, Ar-S), 816, 721, 1090, 1019, 984, 701, 659, 550. ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, d: değişgen, y: yayvan.

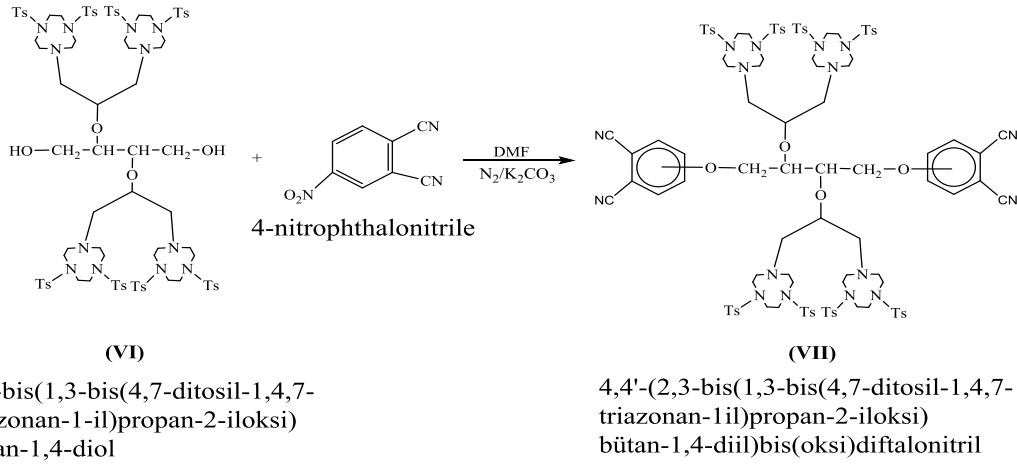


Şekil 3.9. 2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)butan-1,4-diol bileşiğine (VI) ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 2,45; (s, Ar- CH_3 , metil protonu), 2,96-3,72; (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(Ts)-}$ grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları), 4,20; (s, -OH), 4,31-4,35; (m, Alif. O- CH_2 , metin protonları), 7,28-7,80; (m, Ar-CH, metin protonları). s: singlet, m: multiplet.

3.3.7. 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)butan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiğinin (VII) sentezi

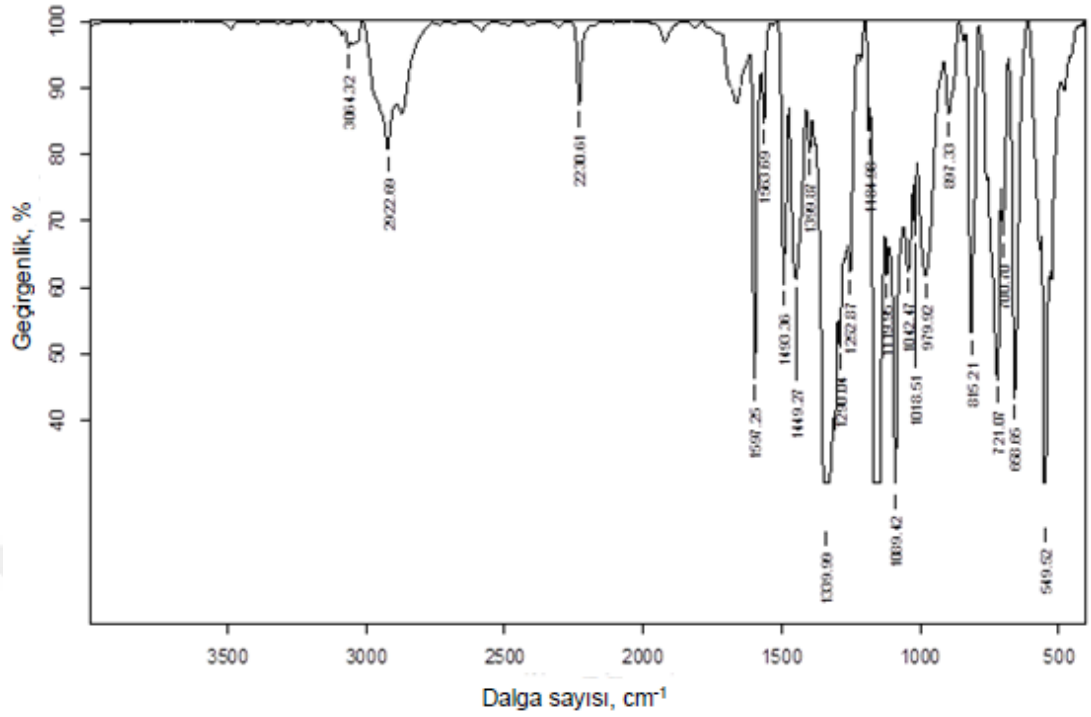
250 ml'lik balonda 5 g (2,56 mmol) 2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)butan-1,4-diol bileşiği (VI) 100 ml DMF'de çözüldü, 0,70 g (5,1 mmol) susuz K_2CO_3 ilave edildi. N_2 atmosferinde 60°C 'de 2 saat karıştırıldı. 0,89 g (5,1 mmol) 4-Nitroftalonitrilin (Vc) 50 ml DMF içerisindeki çözeltisi önceki çözeltiye 2 saat süresince damla damla ilave edildi. N_2 atmosferinde 60°C 'de 72 saat reaksiyona devam edildi. Çözelti 500 g buz üzerine döküldü. Oluşan çökelek süzüldü. Saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Soğuk etanolde çözünen kısım alındı. Etanol çözeltisi 1 gece soğukta bekletildi. Oluşan çökelekler süzüldü. Etanol ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 4,52 g 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)butan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiği elde edildi. Erime Noktası: $118\text{-}120^\circ\text{C}$, Verim: %80.



Şekil 3.10. 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)butan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiğinin (VII) sentez reaksiyonu

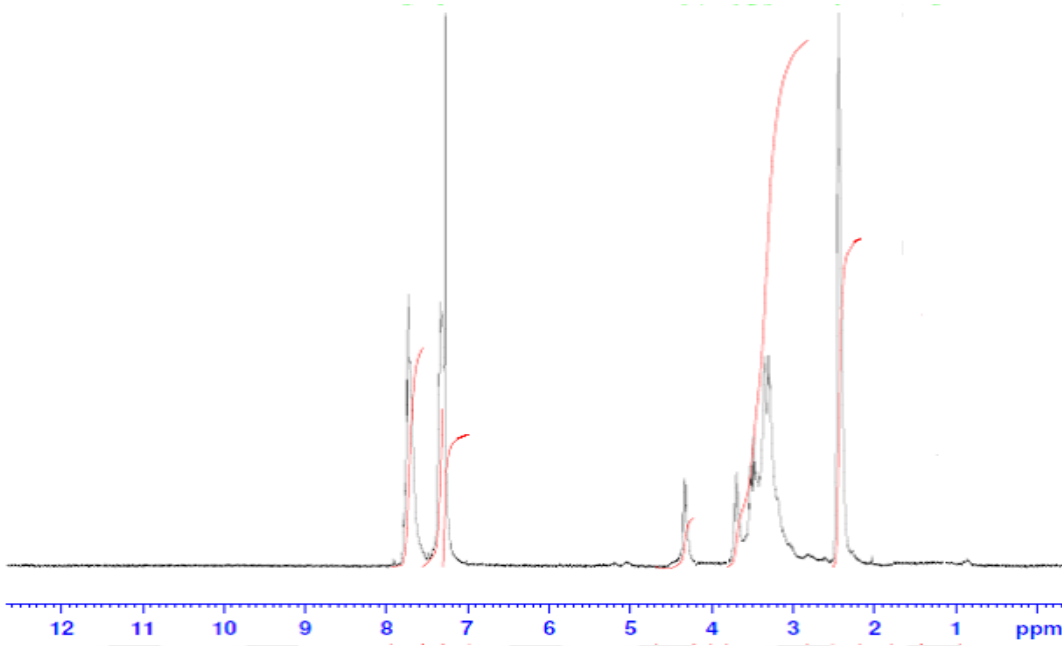
Çizelge 3.2. 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)butan-1,4-diil) bis(oksi)diftalonitril bileşiğine (VII) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Teorik	57,85	5,77	10,18	11,65
Bulunan	57,15	5,10	9,81	11,10



Şekil 3.11. 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)difitalonitril bileşiğine (VII) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (cm⁻¹ KBr palet): 3064 (z, arom. CH gerilme), 2922 (z, alif. CH gerilme), 2230 (o, uç grup C≡N), 1610, 1597 (d, arom. C-C gerilme), 1493, 1446 (d, arom. C-N gerilme), 1339, 1184 (ş, S=O gerilme), 1228, 1271, 1289 (z, C-O gerilme), 1042-979, 1184, 1089, 1018 (z, alif. CH eğilme), 897, 815, 721, 700 (d, arom. C=C eğilme), 549 (ş, Ar-S), 658, . ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, d: değişgen, y: yayvan.



Şekil 3.12. 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiğine (VII) ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (DMSO- d_6 , 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 2,46; (s, Ar- CH_3 , metil protonu); 3,29-3,73; (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(Ts)-}$) grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları); 4,32-4,36; (m, Alif. O- CH_2 , metin protonları); 7,31-7,80; (m, Ar. CH, metin protonları). s: singlet, m: multiplet.

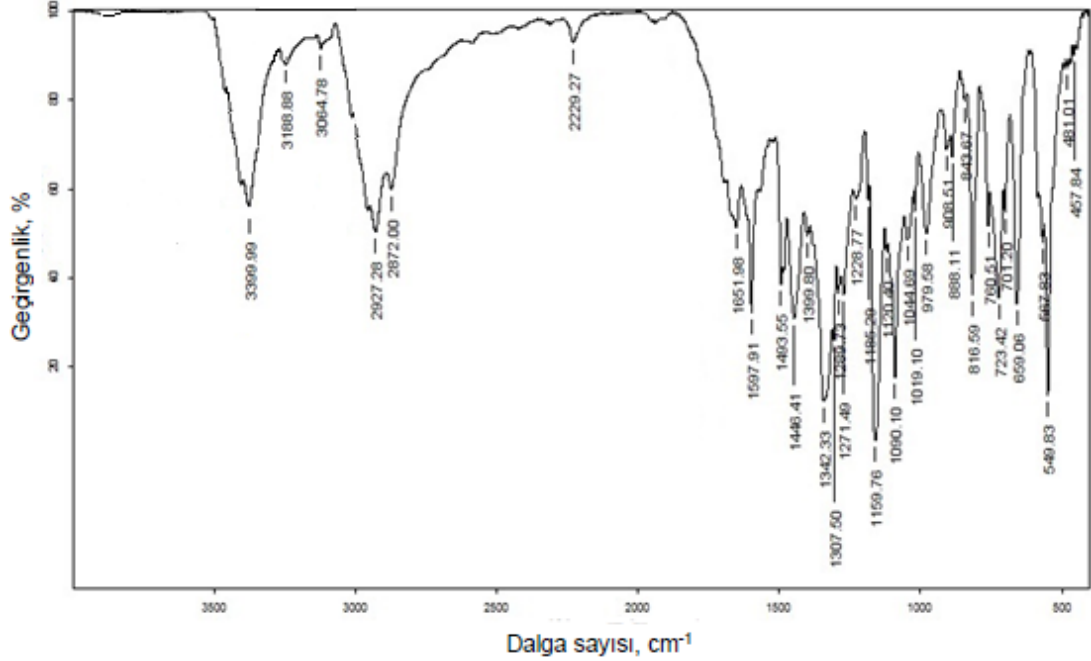
3.3.8. Metalli ve metalsiz ftalosiyanın polimerlerinin sentezi ve deneysel sonuçlar

3.3.8.1. Metalsiz ftalosiyanın polimerinin (H_2Pc) (1) sentezi ve deneysel sonuçları

50 ml'lik bir balon içerisine 1 g (0,45 mmol) 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiği (VII) 10 ml n-bütanol içerisinde çözüldü. 4 damla DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) ilave edildi. N_2 atmosferi altında 48 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü. Sıcak etanol, metanol, THF ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0,65 g metalsiz ftalosiyanın polimeri elde edildi. Verim: %65. Polimer DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.

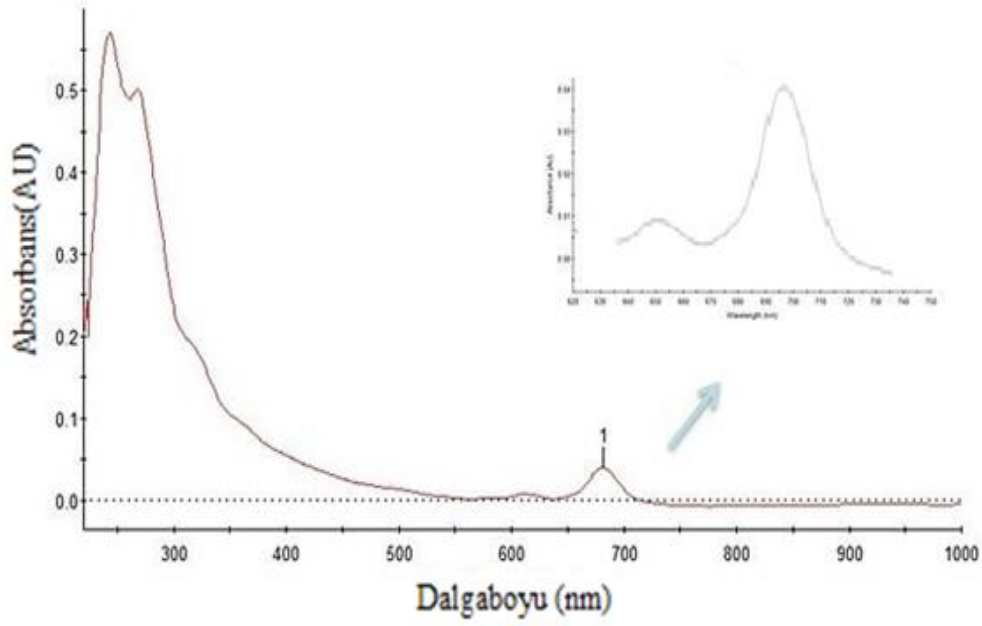
Çizelge 3.3. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H₂Pc) (1) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Teorik	57,83	5,81	10,18	11,65
Bulunan	58,90	5,00	11,03	10,96



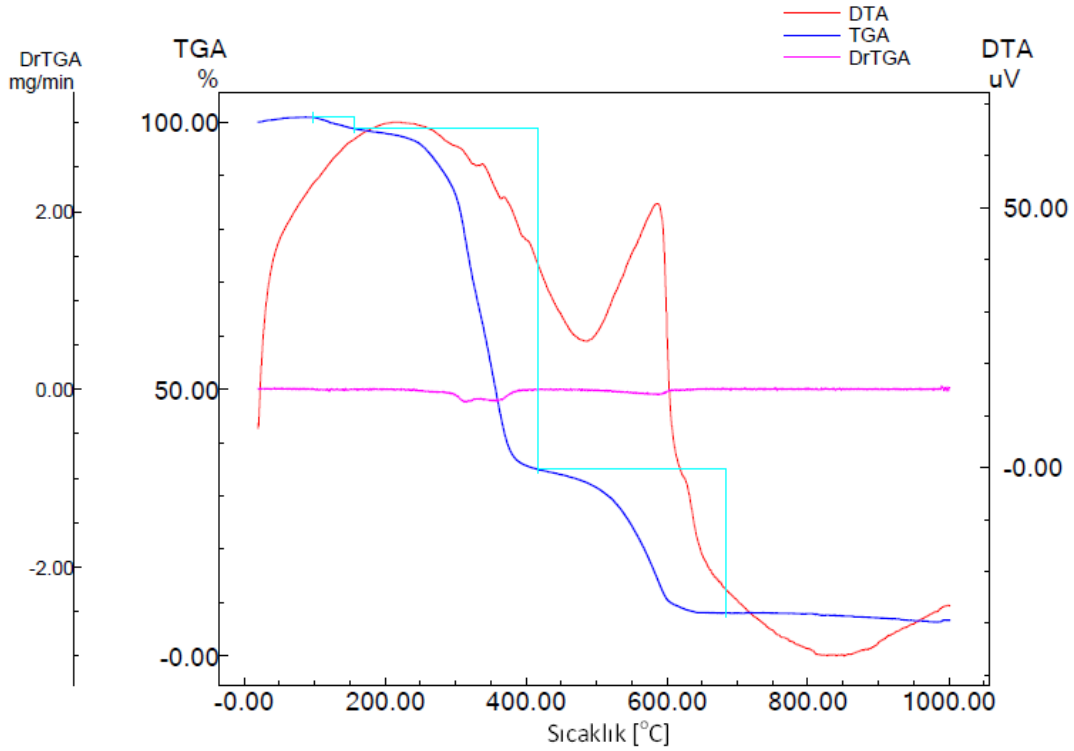
Şekil 3.13. Sentezlenen metallsiz ftalosiyanın polimerine (H₂Pc) (1) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (cm⁻¹ KBr disk): 3399 (o, N-H gerilme), 3118, 3064 (z, arom. CH gerilme), 2927, 2872 (z, alif. CH gerilme), 2229 (z, uç grup C≡N gerilme), 1651, 1597 (d, arom. C-C gerilme), 1493, 1446 (d, arom. C=N gerilme), 1342, 1159 (ş, S=O gerilme), 1228, 1271, 1289 (z, C-O gerilme), 1090, 1044, 1019 (o, N-H eğilme), 549 (o, Ar-S), 979, 908, 888, 843, 818, 760, 723, 701 (d, arom. C-C eğilme), 659, 567, 461, 457. ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, d: değişgen, y: yayvan.



Şekil 3.14. Sentezlenen metallsiz ftalosiyenin polimerine (H₂Pc) (1) ait UV-Vis. spektrumu

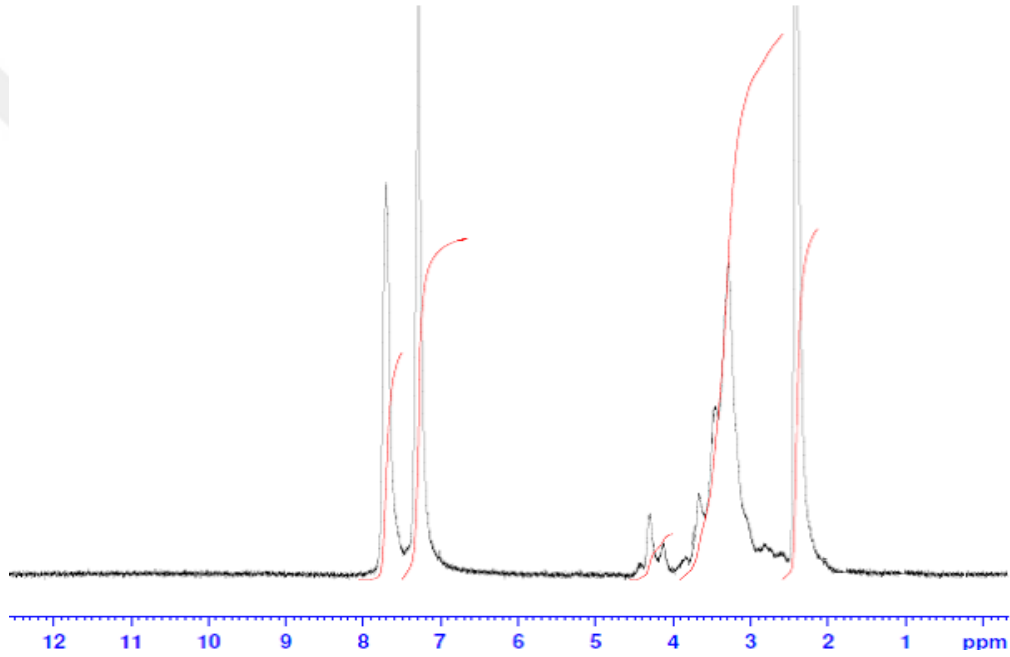
UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (λ_{max} /nm, 0,0015 g bileşik 1/ 10 ml DMSO):
Soret (B Bandı) bölgesi: 252; Q bandı bölgesi: 681.



Şekil 3.15. Sentezlenen metallsiz ftalosiyenin polimerine (H₂Pc) (1) ait TGA ve DTA grafiği

TGA/DTA verileri : (10°C /dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000°C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 156-684°C.

Termogravimetrik analizi sonucunda 97,89-155,65°C aralığında %2,183 ağırlık kaybı, 155,65-416,71°C aralığında %63,791 ağırlık kaybı ve 416,71-683,67°C aralığında %26,890 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda %7,136 kalan ağırlık yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.16. Sentezlenen metalsiz ftalosiyanın polimerine (H₂Pc) (1) ait ¹H-NMR spektrumu

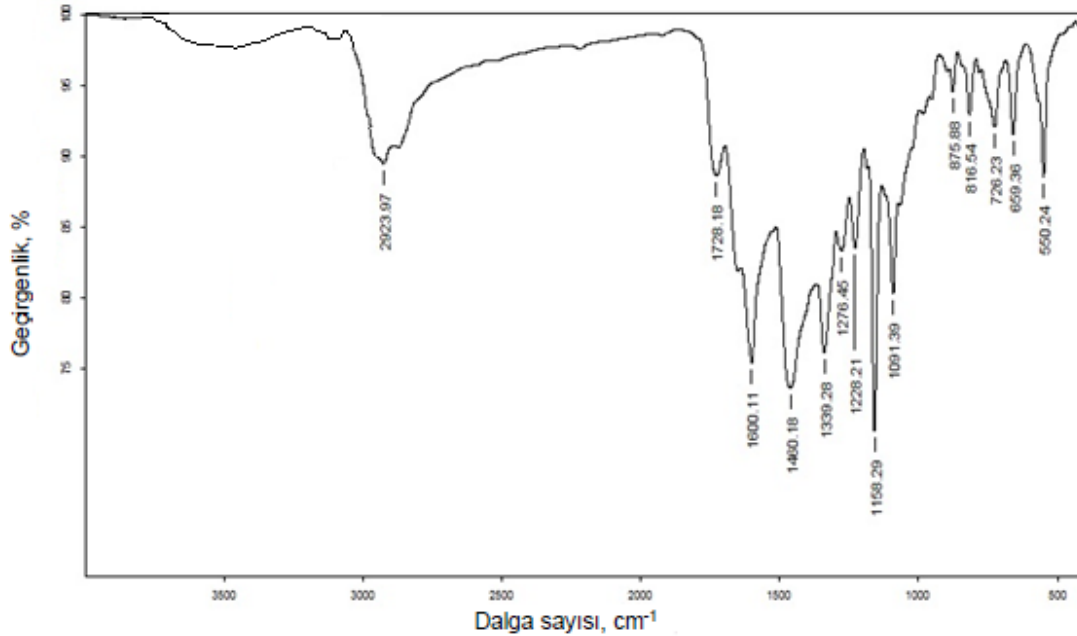
¹H-NMR Spektrumu (DMSO-d₆, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 2,37; (s, Ar-CH₃, metil protonu), 3,19-3,69; (m, CH₂-CH₂-N(Ts)-) grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları), 4,18-4,20; (m, Alif. O-CH₂, metin protonları), 7,34-7,70; (m, Ar. CH, metin protonları). s: singlet, m: multiplet.

3.3.8.2. Kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin (CoPc) (2) sentezi ve deneysel sonuçlar

50 ml'lik bir balon içerisine 1 g (0,90 mmol) 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazolan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiği (VII) 10 ml *N,N*-Dimetilaminoetanol içerisinde çözüldü. 0,088 g (0,68 mmol) susuz CoCl_2 ve 4 damla DBU (1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) ilave edildi. N_2 atmosferi altında 2 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü. Sıcak etanol, metanol, THF ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0,70 g kobalt içeren ftalosiyanın polimeri elde edildi. Verim:%70. Polimer DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.

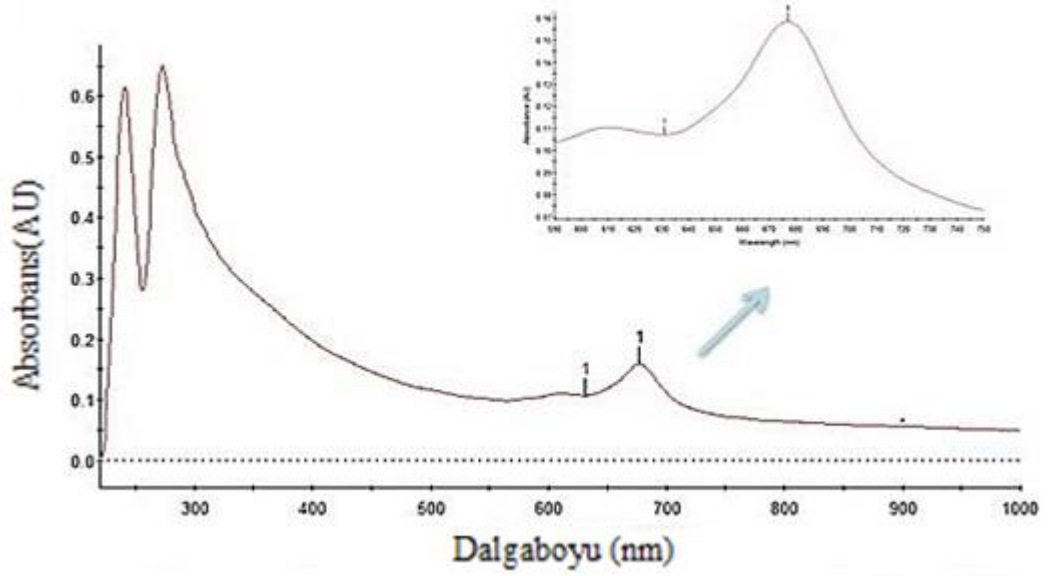
Çizelge 3.4. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (2) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Teorik	57,45	5,75	10,11	11,57
Bulunan	56,31	5,05	10,68	10,93



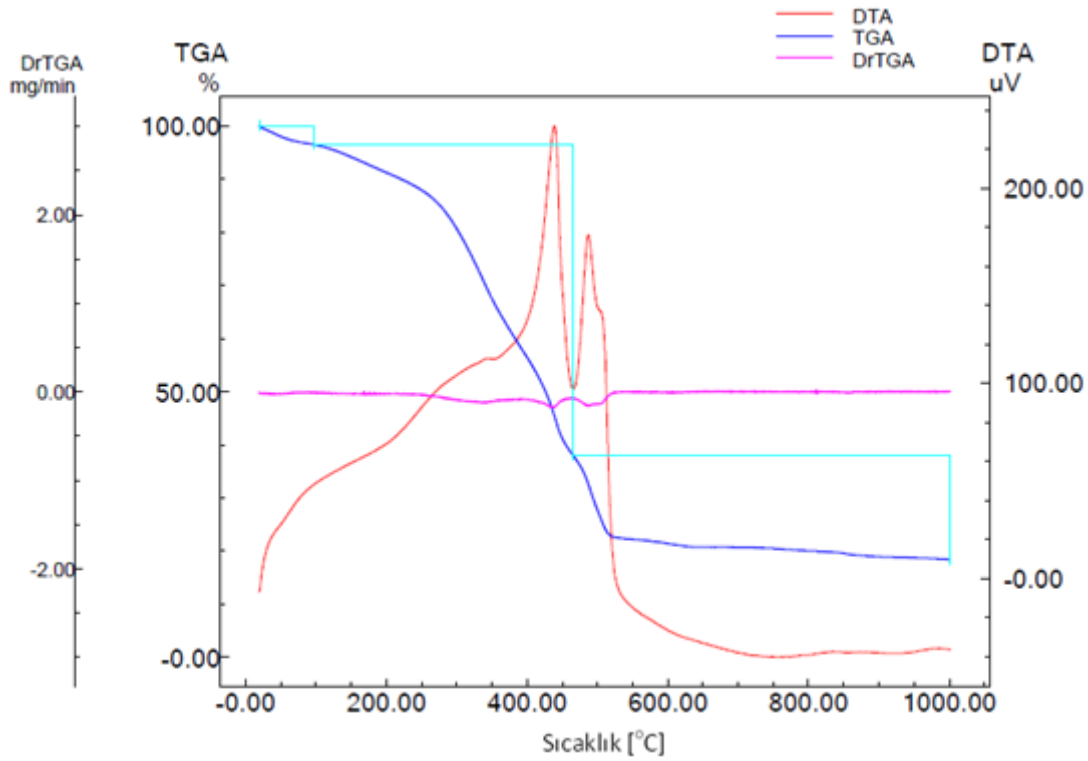
Şekil 3.17. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (2) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (cm⁻¹ KBr disk): 3050 (z, arom. CH gerilme), 2923, 2918 (z, alif. CH gerilme), 1728 (z, imit), 1600 (d, arom. C-C gerilme), 1460 (d, arom. C=N gerilme), 1339, 1158 (ş, S=O gerilme), 1228,1276 (z, C-O gerilme), 550 (o, Ar-S), 1091 (d, alifatik CH eğilme), 875, 816, 726 (d, arom. C-C eğilme), 659, 550. ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, d: değişgen, y: yayvan.



Şekil 3.18. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanin polimerine (CoPc) (2) ait UV-Vis spektrumu

UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (λ_{max} /nm, 0,0015 g bileşik 1/ 10 ml DMSO):
Soret (B Bandı) bölgesi: 300; Q bandı bölgesi: 677.



Şekil 3.19. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerine (CoPc) (2) ait TGA ve DTA grafiği

TGA/DTA verileri : (10°C /dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000°C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 97-751°C.

Termogravimetrik analizi sonucunda 20,86-96,11°C aralığında %3,502 ağırlık kaybı, 96,11-465,85°C aralığında %58,581 ağırlık kaybı ve 465,85-750,10°C aralığında %19,481 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda %18,918 kalan ağırlık kobalt oksit ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

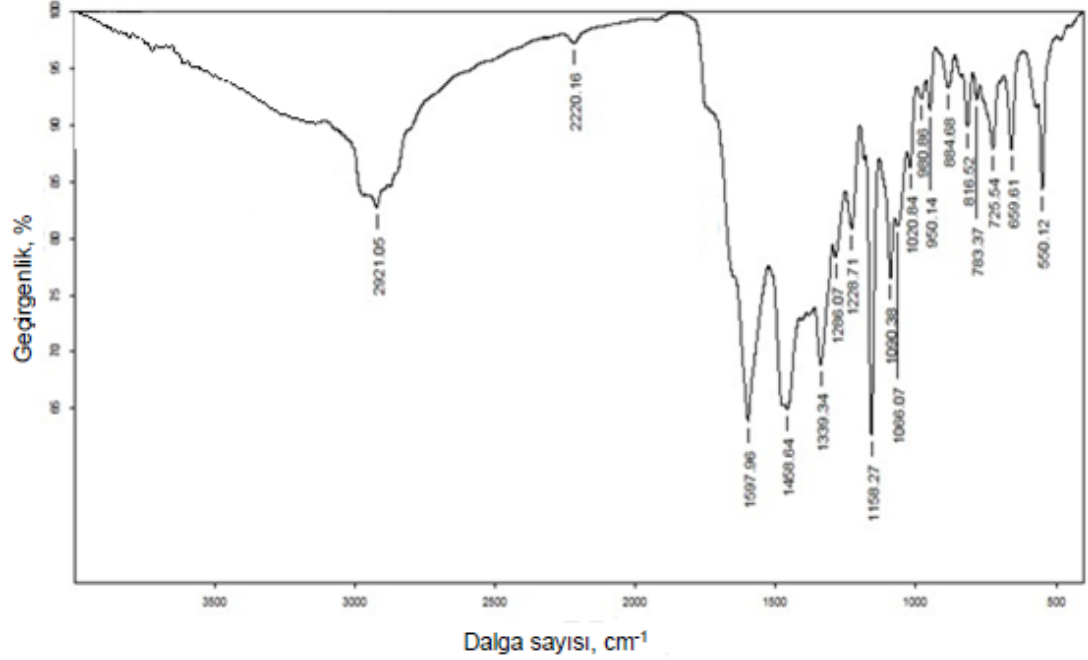
3.3.8.3. Nikel içeren ftalosiyanın polimerinin (NiPc) (3) sentezi ve deneysel sonuçları

50 ml'lik bir balon içerisine 1 g (0,90 mmol) 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diflalonitril bileşiği (VII) 10 ml *N,N*-Dimetilaminoetanol içerisinde çözüldü. 0,088 g (0,68 mmol) susuz NiCl₂ ve 4

damla DBU (1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) ilave edildi. N₂ atmosferi altında 2 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü. Sıcak etanol, metanol, THF ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0,80 g nikel içeren ftalosiyanın polimeri elde edildi. Verim: %80. Polimer DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.

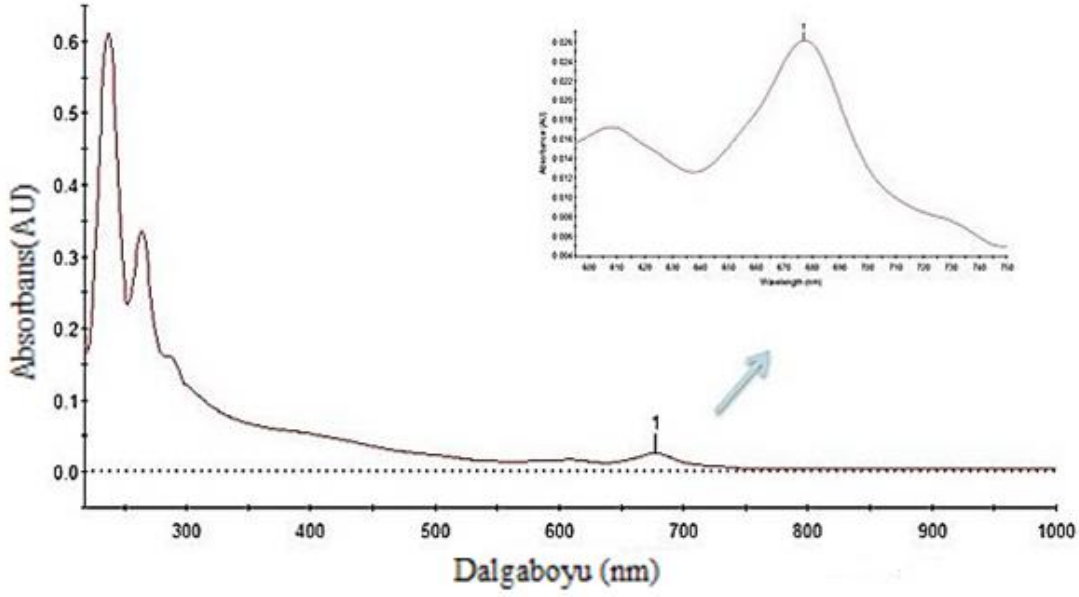
Çizelge 3.5. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Teorik	57,46	5,75	10,11	11,57
Bulunan	58,31	5,01	11,36	10,96



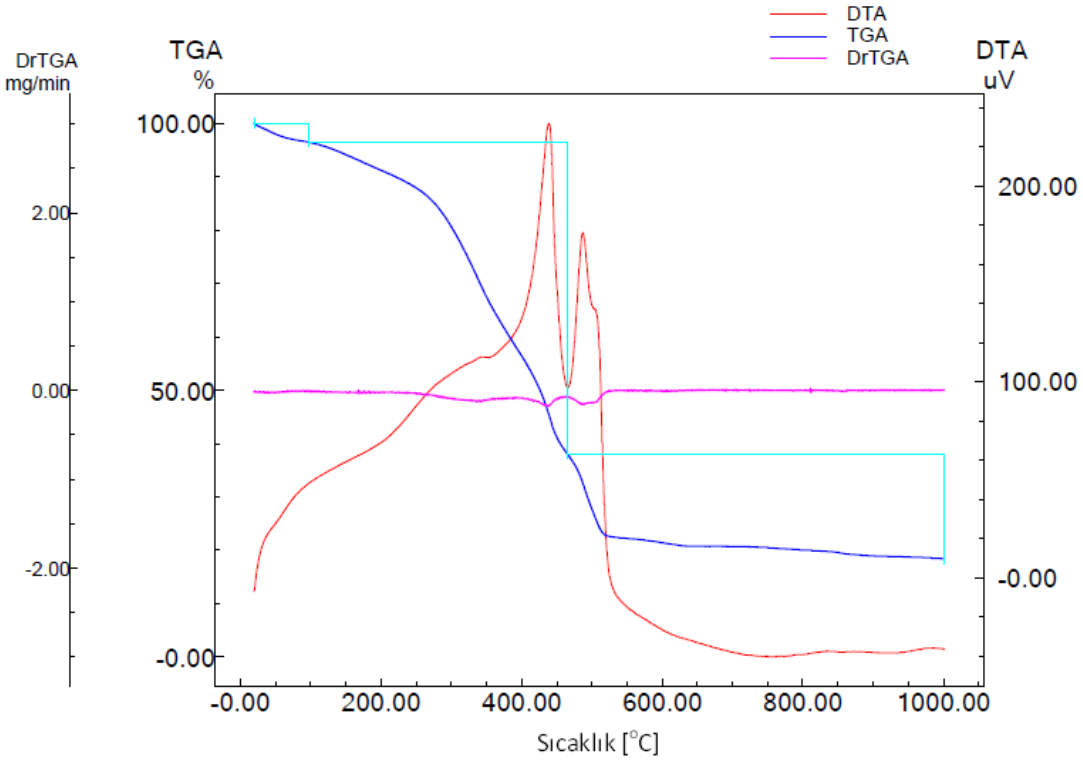
Şekil 3.20. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (cm⁻¹ KBr disk): 3050 (z, arom. CH gerilme), 2921, 2915 (z, alif. CH gerilme), 2220 (z, uç grup C≡N), 1600, 1597 (d, arom. C-C gerilme), 1458 (d, arom. C=N gerilme), 1339, 1158 (ş, S=O gerilme), 1228 (z, C-O gerilme), 550 (o, Ar-S), 1020, 1090, 1066 (d, alif. CH eğilme), 980, 950, 884, 816, 783, 725 (d, arom. C-C eğilme), 659. ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, d: değişgen, y: yayvan.



Şekil 3.21. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait UV-Vis spektrumu

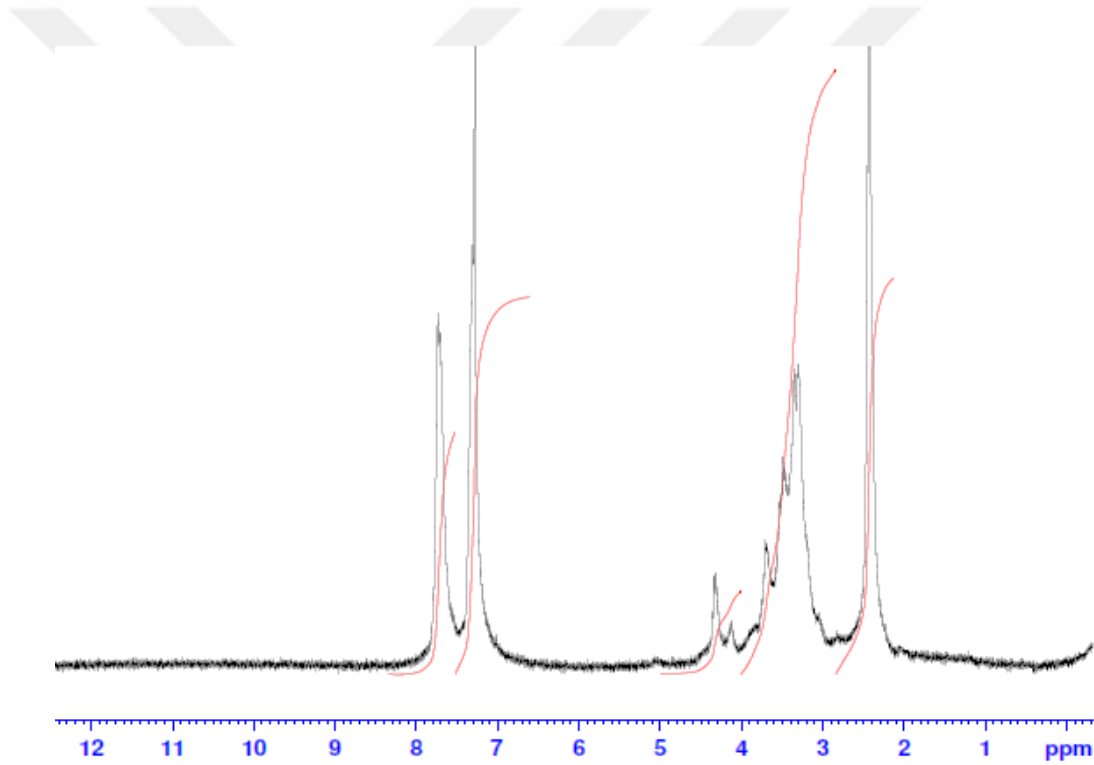
UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (λ_{max}/nm , 0,0015 g bileşik 1/ 10 ml DMSO):
Soret (B Bandı) bölgesi: 280; Q bandı bölgesi: 677.



Şekil 3.22. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait TGA ve DTA grafiği

TGA/DTA verileri : (10°C/dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000°C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 96-701°C.

Termogravimetrik analizi sonucunda 19,10-95,15°C aralığında %3,533 ağırlık kaybı, 95,15-445,35°C aralığında %55,138 ağırlık kaybı ve 445,35-700,85°C aralığında %26,781 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda %14,548 kalan ağırlık nikel oksit ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.23. Sentezlenen nikel içeren ftalosiyanın polimerine (NiPc) (3) ait ¹H-NMR spektrumu

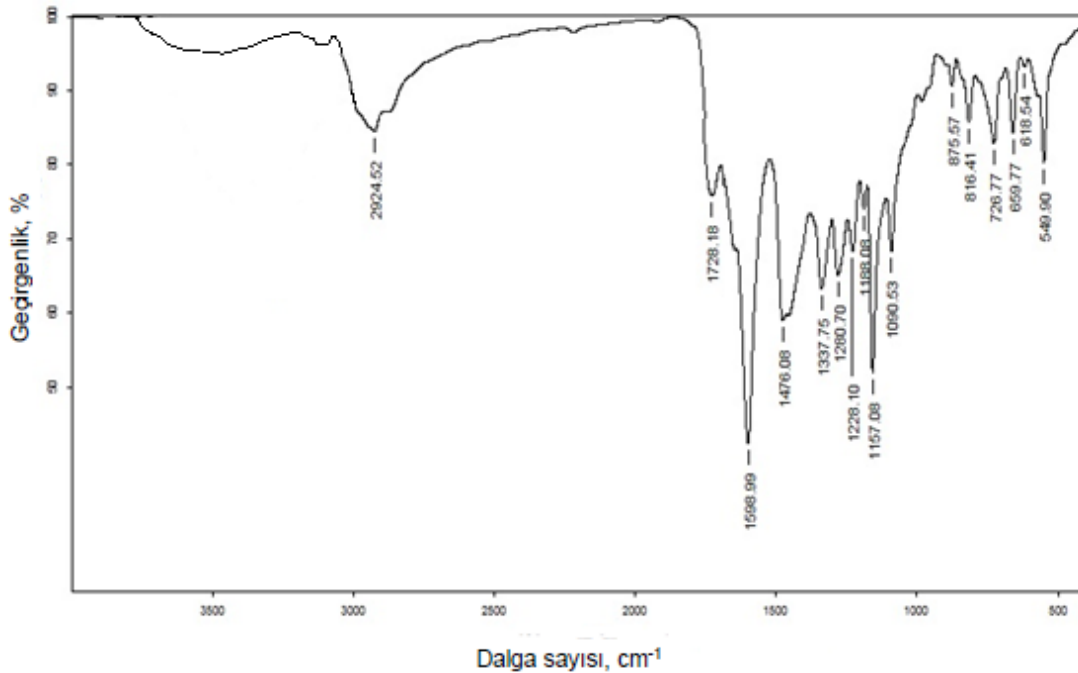
¹H-NMR Spektrumu (DMSO-d₆, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 2,44; (s, Ar-CH₃, metil protonu), 3,30-3,71; (m, CH₂-CH₂-N(Ts)-) grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları), 4,14-4,34; (m, Alif. O-CH₂, metin protonları), 7,28-7,74; (m, Ar. CH, metin protonları). s: singlet, m: multiplet.

3.3.8.4. Bakır içeren ftalosiyanın polimerinin (CuPc) (4) sentezi ve deneysel sonuçları

50 ml'lik bir balon içerisine 1 g (0,90 mmol) 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazolan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiği (VII) 10 ml *N,N*-Dimetilaminoetanol içerisinde çözüldü. 0,088 g (0,65 mmol) susuz CuCl_2 ve 4 damla DBU (1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) ilave edildi. N_2 atmosferi altında 2 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü. Sıcak etanol, metanol, THF ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0,70 g bakır içeren ftalosiyanın polimeri elde edildi. Verim: %70. Polimer DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.

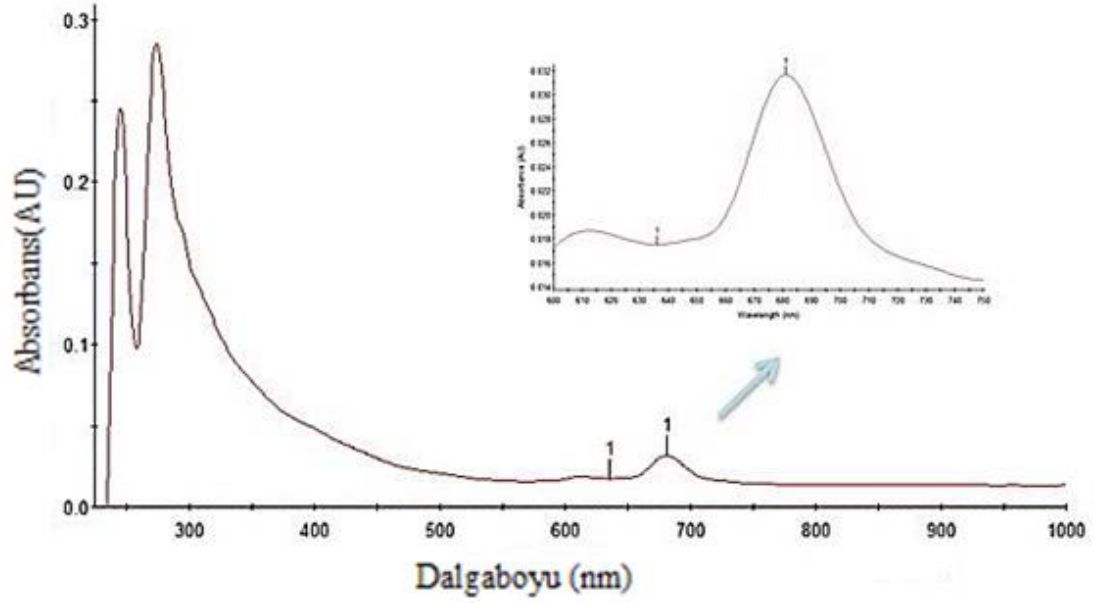
Çizelge 3.6. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Teorik	57,42	5,75	10,11	11,57
Bulunan	58,25	5,04	11,83	10,90



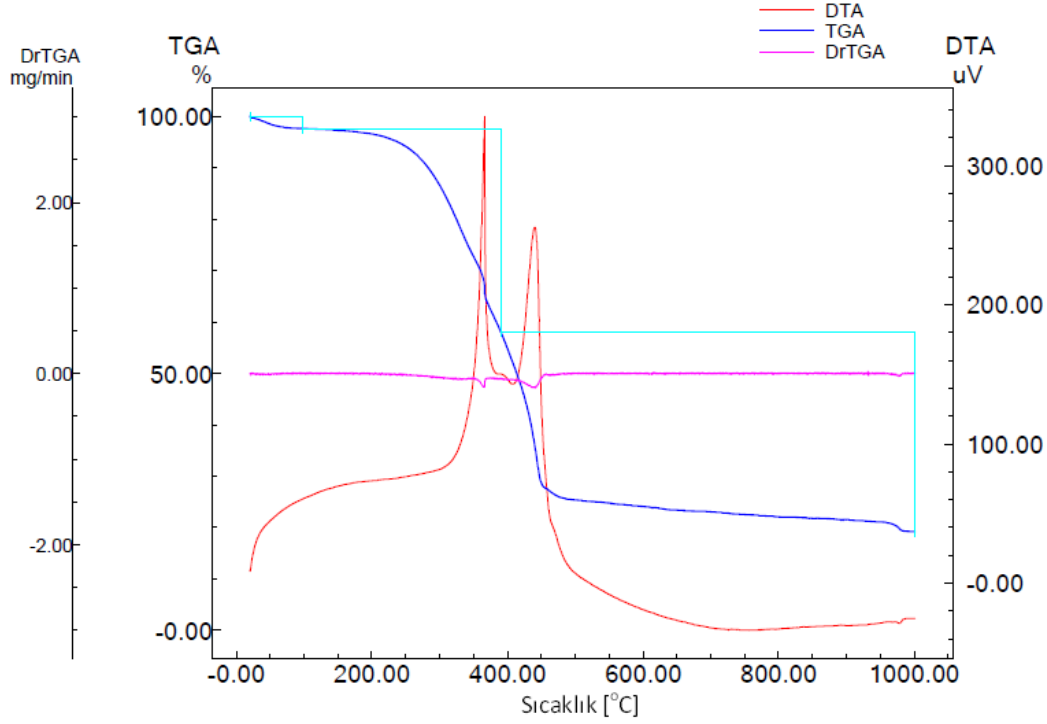
Şekil 3.24. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (cm⁻¹ KBr disk): 3050 (z, arom. CH gerilme), 2924 (z, alif. CH gerilme), 1728 (z, uç grup imit), 1600, 1599 (d, arom. C-C gerilme), 1476 (d, arom. C=N gerilme), 1337, 1157 (ş, S=O gerilme), 1228, 1280 (z, C-O gerilme), 1188, 1090 (z, alif. CH eğilme) 549 (o, Ar-S), 875, 816, 726 (d, arom. C-C eğilme), 659, 618, 549. ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, d: değişgen, y: yayvan.



Şekil 3.25. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait UV-Vis. spektrumu

UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (λ_{max} /nm, 0,0015 g bileşik 1/ 10 ml DMSO):
Soret (B Bandı) bölgesi: 300; Q bandı bölgesi: 681.



Şekil 3.26. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerine (CuPc) (4) ait TGA ve DTA grafiği

TGA/DTA verileri : (10°C /dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000°C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 98-701°C.

Termogravimetrik analizi sonucunda 19,89-97,91°C aralığında %2,338 ağırlık kaybı, 97,91-390,22°C aralığında %39,645 ağırlık kaybı ve 390,22-700,95°C aralığında %38,890 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda %19,167 kalan ağırlık bakır oksit ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

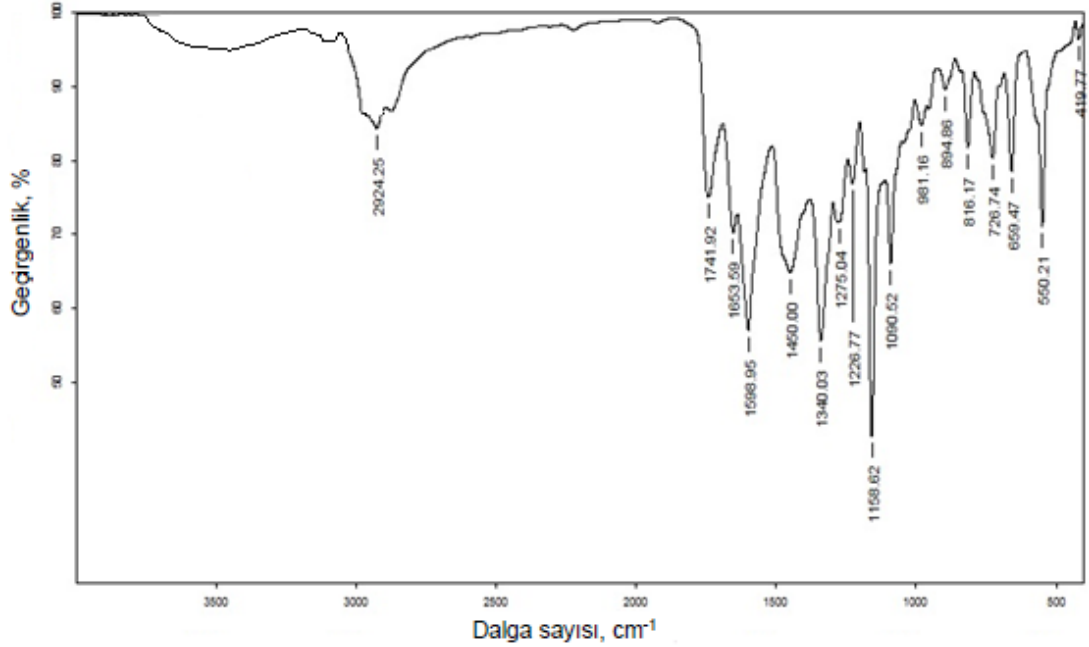
3.3.8.5. Çinko içeren ftalosiyanın polimerinin (ZnPc) (5) sentezi ve deneysel sonuçları

50 ml'lik bir balon içerisine 1 g (0,90 mmol) 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiği (VII) 20 ml *N,N*-Dimetilaminoetanol içerisinde çözüldü. 0,088 g (0,48 mmol) susuz

Zn(CH₃COO)₂ ve 4 damla DBU (1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) ilave edildi. N₂ atmosferi altında 2 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü. Sıcak etanol, metanol, THF ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0,50 g çinko içeren ftalosiyanın polimeri elde edildi. Verim: %50. Polimer DMF ve DMSO çözücülerinde az çözünmektedir.

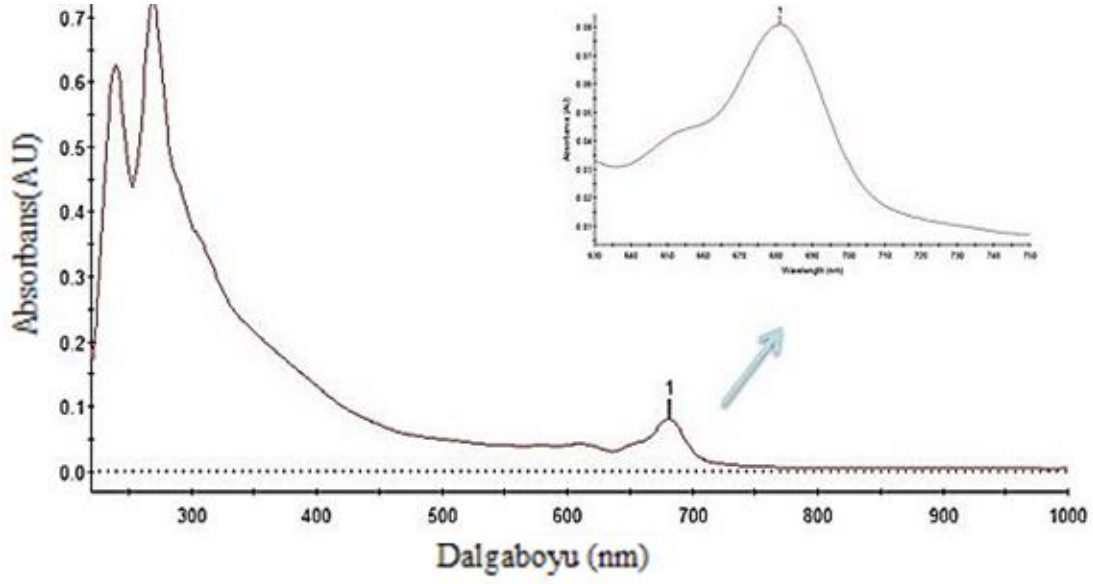
Çizelge 3.7. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N	%S
Teorik	57,41	5,75	10,11	11,57
Bulunan	56,23	5,02	9,67	10,96



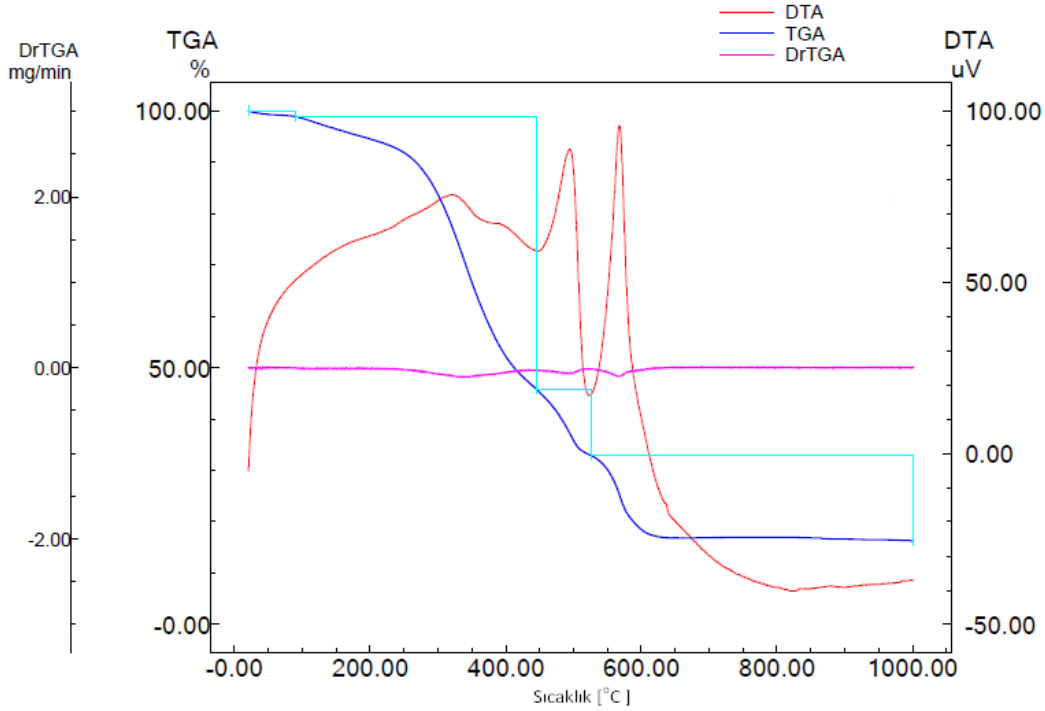
Şekil 3.27. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (cm⁻¹ KBr disk): 3050 (z, arom. CH gerilme), 2924, 2918 (z, alif. CH gerilme), 1741 (z, uç grup imit), 1598 (d, arom. C-C gerilme), 1450 (d, arom. C=N gerilme), 1340, 1158 (ş, S=O gerilme), 1226, 1275 (z, C-O gerilme), 550 (o, Ar-S), 1090 (d, alif. CH eğilme), 981, 894, 816, 726 (d, arom. C-C eğilme), 659, 419. ş: şiddetli, o: orta şiddetli, z: zayıf, d: değişgen, y: yayvan.



Şekil 3.28. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait UV-Vis. spektrumu

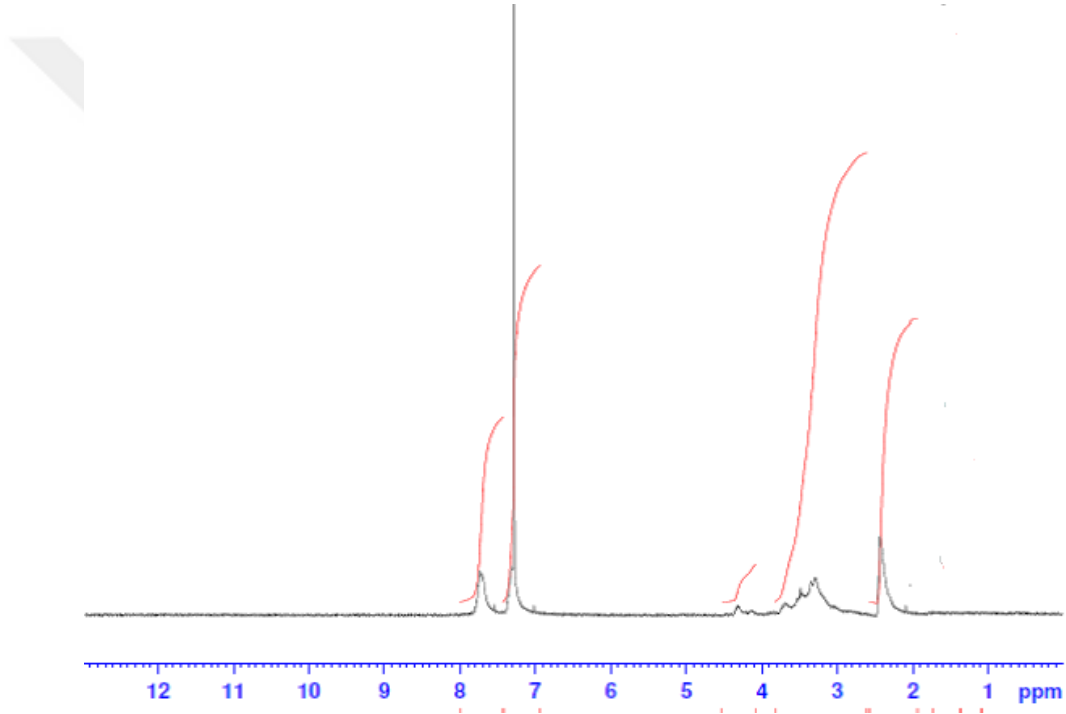
UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu (λ_{max} /nm, 0,0015 g bileşik 1/ 10 ml DMSO):
 Soret (B Bandı) bölgesi: 300; Q bandı bölgesi: 681.



Şekil 3.29. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait TGA ve DTA grafiği

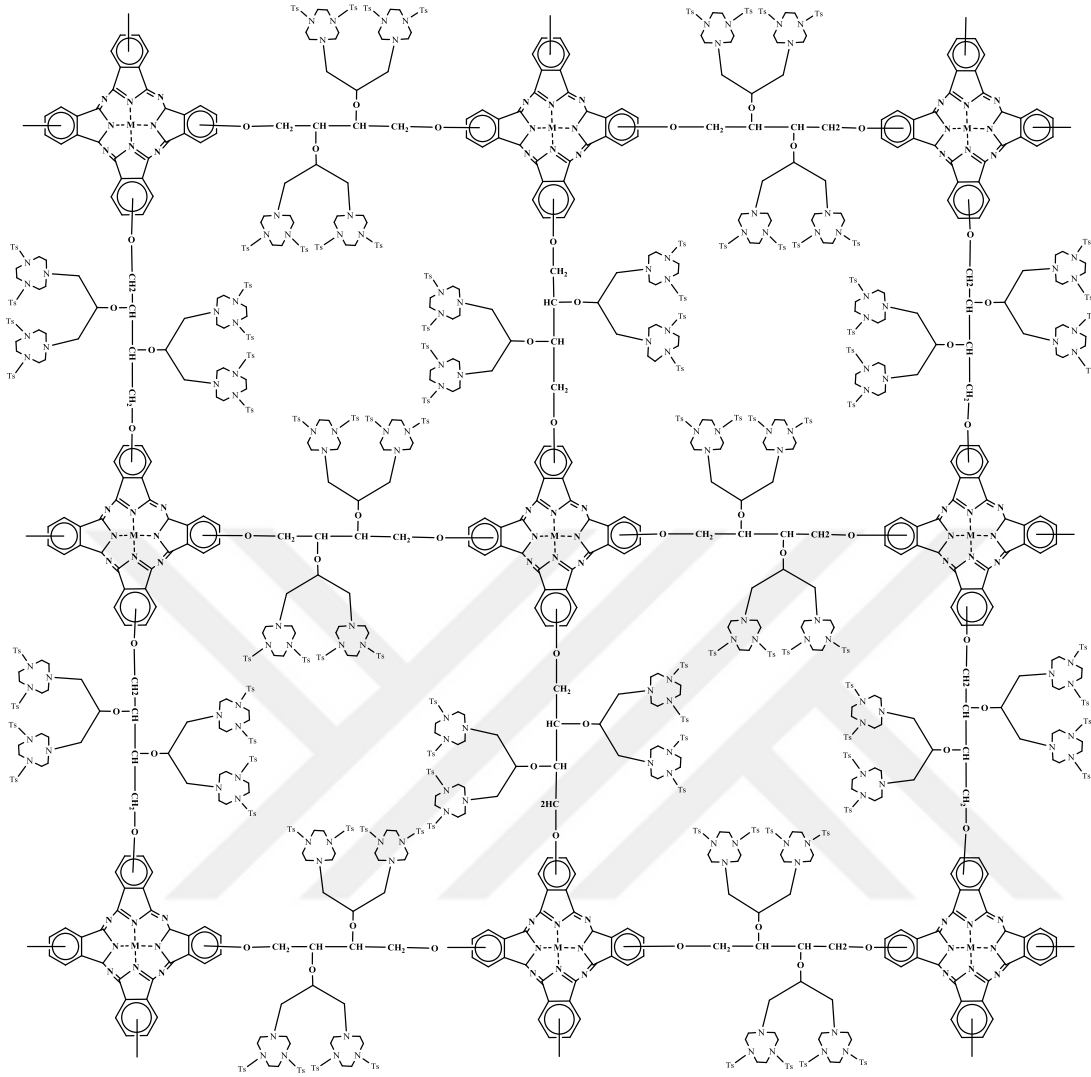
TGA/DTA verileri :(10°C/dk ısıtma hızında, saf kuru hava atmosferinde, 20 mL/dk gaz akış hızında, 20-1000°C aralığında, 5-10 mg madde) Bozunma aralığı (°C) : 90-790°C.

Termogravimetrik analizi sonucunda 20,88-89,99°C aralığında %1,185 ağırlık kaybı, 89,99-445,83°C aralığında %53,120 ağırlık kaybı ve 445,83-525,36°C aralığında %12,827 ağırlık kaybı, 525,36-790°C aralığında %16,661 ağırlık kaybı olmak üzere dört basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda %16,207 kalan ağırlık çinko oksit ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.30. Sentezlenen çinko içeren ftalosiyanın polimerine (ZnPc) (5) ait ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR Spektrumu (DMSO-d₆, 400 MHz, Standart: TMS, ppm): 2,25; (s, Ar-CH₃, metil protonu), 3,29-3,66; (m, CH₂-CH₂-N(Ts)-) grubundaki halka içi ve halka dışı metilen protonları), 4,16-4,35; (m, Alif. O-CH₂, metin protonları), 7,39-7,64; (m, Ar. CH, metin protonları). s: singlet, m: multiplet.



M	2H	Co	Ni	Cu	Zn
Bileşik kodu	1	2	3	4	5

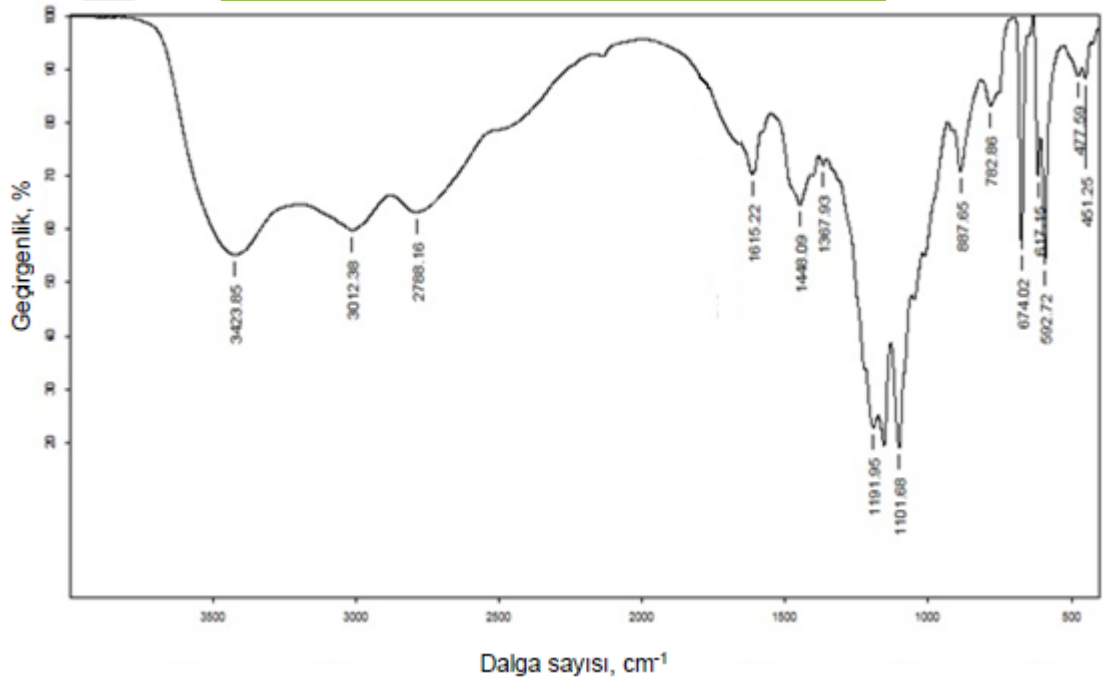
Şekil 3.31. Metalsız ve Metalli ftalosiyenin polimerlerine ait tahmini molekül yapısı

3.3.9. Nikel İçeren ftalosiyenin polimerinden (3a) tosil grubu çıkarma yöntemi ve deneysel sonuçları

0,5 g nikel içeren ftalosiyenin polimeri (3) 10 ml (%98) H₂SO₄ içerisinde 100°C'de 48 saat ısıtıldı. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan çözeltiyeye soğuk etanol yavaş yavaş ilave edildi. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzöldü, soğuk etanol ve dietil eter ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu. 0,3 g nikel içeren ftalosiyenin polimeri elde edildi. Verim %46. Polimer DMF ve DMSO özöcülerinde az özönmektedir.

Çizelge 3.8. Tosil grubu çıkarılan nikel içeren ftalosiyenin polimerine (3a) ait elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N
Teorik	61,13	8,05	22,81
Bulunan	62,23	7,51	22,02



Şekil 3.32. Tosil grubu çıkarılan nikel içeren ftalosiyenin polimerine (3a) ait IR spektrumu

FT-IR Spektrumu (cm⁻¹ KBr disk): 3423 (y, N-H gerilme), 3012 (y, arom. CH gerilme), 2788 (y, alif. CH gerilme), 1645 (d, arom. C-C gerilme), 1448 (d, arom. C=N gerilme), 1367 (z, alif. CH eğilme), 1191 (o, N-H eğilme), 1101 (o, C-O gerilme), 887, 782 (d, arom. C-C eğilme), 674, 617, 592, 477, 451. o:orta Şiddetli, z:zayıf, d:değişgen, y:yayvan.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada toplam on üç bileşik sentezlenmiştir. Beş bileşik literatüre uygun şekilde, sekiz bileşik ilk kez sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler sırasıyla; *N,N'*-(ethane-1,2-diil)bis(4-methylbenzenesülfonamid)(I), Bis(2-kloroetil)amin hidroklorür (II), 1,4-ditosil-1,4,7-triazonan (III), 1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol (IV), 4-Nitroftalonitril (V) bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlendi. Bu bileşiklerden yola çıkılarak, 2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diol (VI) ve 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diiil)bis(oksi)diftalonitril (VII) bileşikleri ve sırasıyla metallsiz H₂Pc (1), susuz metal tuzları (CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂ ve Zn(Ac)₂) ile reaksiyon sonucunda CoPc (2), NiPc (3), CuPc (4), ZnPc (5) ve tosil grubu çıkarılan NiPc (3a) ftalosiyenin polimerleri sentezlenerek literatüre kazandırıldı.

Sentezlenen bileşiklerin (I, II, III, IV, V, VI, VII) saflaştırılmasında ekstraksiyon ve kristallendirme yöntemleri; ftalosiyenin polimerlerinin (1, 2, 3, 4, 5, 3a) saflaştırılmasında ise sadece ekstraksiyon metodu kullanılmıştır. Saflaştırmalar çoğunlukla bileşiklerin farklı çözücüler içindeki çözünürlük farklılığına bağlı kalınarak yapılmıştır.

Basit analiz metodu olan erime noktası tayini ve çözünürlük testleri periferel sübstitüent hazırlanması için bileşiklere [I-VII] uygulanmıştır. [I-V] bileşiklerinin erime noktası literatürde bildirilen değerlerle uyumludur. VI ve VII orijinal bileşiklerinin erime noktası değerleri arasında en az 37-39°C fark bulunmuştur.

UV/Vis analizi [I-VII] bileşiklerinin yapısı hakkında çok bilgi vermeyeceği için yapılmamıştır, ancak bu analiz yöntemi ftalosiyenin oluşup oluşmadığını anlamak için en geçerli tekniklerden bir tanesidir. Bunun için [1-5,3a] bileşiklerinin oluşumunun izlenmesinde kullanılmıştır.

1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-ol bileşiği (IV) ile 2,3-dibromobütan -1,4-diol bileşiğinin reaksiyonu sonucunda 2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diol bileşiği (VI) %85 verimle sentezlendi. Erime noktası 75-77°C olarak gözlemlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok

yakındır. (VI) nolu bileşiğin % bileşimi: C; %55,50, H; %6,62, N; %9,36, S; %12,49 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise: C ; %55,22, H; %6,35, N; %9,00, S; %12,07 olarak belirlenmiştir. IR spektrumunda 2,3-dibromobütan-1,4-diol bileşiğine ait 600 cm^{-1} 'de gelen C-Br pikinin kaybolduğu, $1342, 1159\text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik tosil gruplarına ait S=O gerilme ve 550 cm^{-1} 'de Ar-S piklerin varlığı gözlemlendi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda var olan aromatik CH metin protonları 7,28-7,80 ppm aralığında, alifatik O-CH₂ metin protonları 4,31-4,35 ppm aralığında, -OH protonları 4,20 ppm'de ve 1,4,7-triazasiklododekan bileşiğinin halka içi ve halka dışı metilen protonları 2,96-3,72 ppm aralığında, Ar-CH₃ metil protonları 2,45 ppm'de rezonans olmuşlardır. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

4-Nitroftalonitril bileşiği (Vc) ve 2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diol bileşiğinin (VI) reaksiyonu ile 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiği (VII) %80 verimle sentezlendi. Erime noktası $118-120^\circ\text{C}$ olarak gözlemlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. (VII) nolu bileşiğin % bileşimi: C; %57,85, H; %5,77, N; %10,18, S; %11,65 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise: C ; %57,15, H; %5,10, N; %9,81, S; %11,10 olarak belirlenmiştir. IR spektrumunda (VI) numaralı bileşiğine ait 3417 cm^{-1} 'de yayvan OH ve (Vc) numaralı bileşiğe ait 1548 cm^{-1} 'de Ar-NO₂ piklerin kaybolduğu, 3064 cm^{-1} 'de aromatik CH gerilme, 2230 cm^{-1} 'de uç grup C \equiv N, $1339, 1184\text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik tosil gruplarına ait S=O gerilme, 549 cm^{-1} 'de Ar-S ve $1228, 1271, 1289\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme piklerinin varlığı gözlemlendi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda var olan aromatik CH protonları 7,31-7,80 ppm aralığında; alifatik O-CH₂ metin protonları 4,32-4,36 ppm aralığında ve 1,4,7-triazasiklododekan bileşiğinin halka içi ve halka dışı metilen protonları 3,29-3,73 ppm aralığında, Ar-CH₃ metil protonları 2,46 ppm'de rezonans olmuşlardır. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiğinden (VII) yola çıkılarak metalsiz (H₂Pc) (1), kobalt ftalosiyanın (CoPc) (2), nikel ftalosiyanın (NiPc) (3), bakır ftalosiyanın (CuPc) (4), çinko ftalosiyanın (ZnPc) (5) ve tosil grubu çıkarılan NiPc (3a) ftalosiyanın

polimerleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin elementel analiz, FT-IR, UV/Vis, ¹H-NMR, DTA ve TGA analiz yöntemleriyle yapısı aydınlatılmıştır.

Metalsiz ftalosiyanın polimeri (H₂Pc) (1); 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiğinden (VII) yola çıkılarak %65 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. H₂Pc (1) bileşiğin % bileşimi: C; %57,83, H; %5,81, N; %10,18, S; %11,65 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise: C; %58,90, H; %5,00, N; %11,03, S; %10,96 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3399 cm⁻¹ de metalsiz ftalosiyanın çekirdeğinde bulunan N-H gruplarına ait gerilme piki, 3118, 3064 cm⁻¹ de aromatik CH gruplarına ait gerilme pikleri, 2927, 2872 cm⁻¹ de alifatik CH gerilme pikleri, 2229 cm⁻¹ de uç grup C≡N gruplarına ait pik; tamamen siklotetramerizasyonun gerçekleşmediği ve yapının açık uçlarında siyanür gruplarının olduğunun göstergesidir, 1651, 1597 cm⁻¹ de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme piki, 1493, 1446 cm⁻¹ de isoindol ünitelerinde bulunan C=N gerilme pikleri, 1342, 1159 cm⁻¹ de tosil gruplarına ait S=O gerilme pikleri, 549 cm⁻¹ de Ar-S, 1228, 1271, 1289 cm⁻¹ de C-O gerilme pikleri, 1090, 1044, 1019 cm⁻¹ de N-H eğilme pikleri ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. Ftalosiyaninler oksokrom gruplarının etkisiyle uzun dalga boyu adsorpsiyon yaparlar, bu karakteristik B ve Q bantları ftalosiyaninlerin tayini için oldukça önemlidir. H₂Pc (1) polimerinde bu bantlar DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda n→π* geçişleri için Soret bandı; λ_{max} (logε) 252 nm'de ve π→π* geçişleri için Q bandı; λ_{max} (logε) 681 nm'de net absorpsiyon bantları gözlemlenmiştir. H₂Pc (1) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda 97,89-155,65°C aralığında %2,183 ağırlık kaybı, 155,65-416,71°C aralığında %63,791 ağırlık kaybı ve 416,71-683,67°C aralığında %26,890 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda %7,136 kalan ağırlık yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. ¹H-NMR spektrumunda var olan aromatik CH protonları 7,34-7,70 ppm aralığında; alifatik O-CH₂ metin protonları 4,18-4,20 ppm aralığında ve 1,4,7-

triasasiklododekan bileşiminin halka içi ve halka dışı metilen protonları 3,19-3,69 ppm aralığında, Ar-CH₃ metil protonları 2,37 ppm'de rezonans olmuşlardır. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

Kobalt içeren ftalosiyanın polimeri (CoPc) (2); 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiğinden (VII) yola çıkılarak %70 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. CoPc (2) bileşiğin % bileşimi: C; %57,45, H; %5,75, N; %10,11, S; %11,57 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise: C ; %56,31, H; %5,05, N; %10,68, S; %10,93 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3050 cm⁻¹'de aromatik CH gerilme piki, 2923, 2918 cm⁻¹'de alifatik CH gerilme piki, 1728 cm⁻¹'de uç grup imit piki; polimerizasyon sonucunda açık uçların imit olarak kaldığını göstermekte, 1600 cm⁻¹'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme piki, 1460 cm⁻¹ de isoindol ünitelerinde bulunan C=N gerilme piki, 1339, 1158 cm⁻¹'de tosil gruplarına ait S=O gerilme pikleri, 550 cm⁻¹ de Ar-S, 1228, 1276 cm⁻¹'de C-O gerilme pikleri, 1091 cm⁻¹ de alifatik CH eğilme pikleri ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. Co-N titreşimi 400-100 cm⁻¹'de gelmektedir, KBr paletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir (Nakamoto, 1970). CoPc (2) polimerinin DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda n→π* geçişleri için Soret bandı ; λ_{max} (logε) 300 nm'de ve π→π* geçişleri için Q bandı; ; λ_{max} (logε) 677 nm'de net absorpsiyon bantları gözlenmiştir. CoPc (2) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda 20,86-96,11°C aralığında %3,502 ağırlık kaybı, 96,11-465,85°C aralığında %58,581 ağırlık kaybı ve 465,85-750,10°C aralığında %19,481 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda %18,918 kalan ağırlık kobalt oksit ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sentezlenen kobalt içeren ftalosiyanın polimerinin paramanyatik özelliğinden dolayı ¹H-NMR spektrumu alınamamıştır. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

Nikel içeren ftalosiyanın polimeri (NiPc) (3); 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiğinden (VII) yola çıkılarak %80 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. NiPc (3) bileşiğin % bileşimi: C; %57,46, H; %5,75, N; %10,11, S; %11,57 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise: C ; %58,31, H; %5,01, N; %11,36, S; %10,96 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3050cm^{-1} 'de aromatik CH gruplarına ait gerilme piki, $2921, 2915\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik CH gerilme pikleri, 2220cm^{-1} 'de uç grup $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait pik; tamamen siklotetramerizasyonun gerçekleşmediği ve yapının açık uçlarında siyanür gruplarının olduğunun göstergesidir, $1600, 1597\text{cm}^{-1}$ 'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme piki, 1458cm^{-1} 'de isoindol ünitelerinde bulunan C=N gerilme piki, $1339, 1158\text{cm}^{-1}$ 'de tosil gruplarına ait S=O gerilme pikleri, 550cm^{-1} 'de Ar-S, 1228cm^{-1} 'de C-O gerilme piki, $1020, 1090, 1066\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik CH eğilme pikleri ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. Ni-N titreşimi $400-100\text{cm}^{-1}$ 'de gelmektedir, KBr paletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir (Nakamoto, 1970). NiPc (3)polimerinin DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda $n\rightarrow\pi^*$ geçişleri için Soret bandı ; $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)$ 280nm 'de ve $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişleri için Q bandı ; $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)$ 677nm 'de net absorpsiyon bantları gözlenmiştir. NiPc (3) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda $19,10-95,15^\circ\text{C}$ aralığında %3,533 ağırlık kaybı, $95,15-445,35^\circ\text{C}$ aralığında %55,138 ağırlık kaybı ve $445,35-700,85^\circ\text{C}$ aralığında %26,781 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda %14,548 kalan ağırlık nikel oksit ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda var olan aromatik CH protonları $7,28-7,74\text{ppm}$ aralığında; alifatik O-CH₂ metin protonları $4,14-4,34\text{ppm}$ aralığında ve 1,4,7-triazasiklododekan bileşiğinin halka içi ve halka dışı metilen protonları $3,30-3,71\text{ppm}$ aralığında, Ar-CH₃ metil protonları $2,44\text{ppm}$ 'de rezonans olmuşlardır. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

Bakır içeren ftalosiyanın polimeri (CuPc) (4); 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiğinden (VII) yola çıkılarak %70 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok yakındır. CuPc (4) bileşiğin % bileşimi: C; %57,42, H; %5,75, N; %10,11, S; %11,57 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise: C ; %58,25, H; %5,04, N; %11,83, S; %10,90 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3050 cm⁻¹'de aromatik CH gerilme piki, 2924 cm⁻¹'de alifatik CH gerilme piki, 1728 cm⁻¹'de uç grup imit piki; polimerizasyon sonucunda açık uçların imit olarak kaldığını göstermekte, 1600, 1599 cm⁻¹'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme pikleri, 1476 cm⁻¹'de isoindol ünitelerinde bulunan C=N gerilme piki, 1337, 1157 cm⁻¹'de tosil gruplarına ait S=O gerilme pikleri, 549 cm⁻¹'de Ar-S, 1228, 1280 cm⁻¹'de C-O gerilme pikleri, 1188, 1090 cm⁻¹'de alifatik CH eğilme pikleri ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. Cu-N titreşimi 400-100 cm⁻¹'de gelmektedir, KBr paletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir (Nakamoto, 1970) . CuPc (4) polimerinin DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda n→π* geçişleri için Soret bandı ; λ_{max} (logε) 300 nm'de ve π→π* geçişleri için Q bandı ; λ_{max} (logε) 681 nm'de net absorpsiyon bantları gözlenmiştir. CuPc (4) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda 19,89-97,91°C aralığında %2,338 ağırlık kaybı, 97,91-390,22°C aralığında %39,645 ağırlık kaybı ve 390,22-700,95°C aralığında %38,890 ağırlık kaybı olmak üzere üç basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda %19,167 kalan ağırlık bakır oksit ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sentezlenen bakır içeren ftalosiyanın polimerinin paramanyatik özelliğinden dolayı ¹H-NMR spektrumu alınamamıştır. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

Çinko içeren ftalosiyanın polimeri (ZnPc) (5); 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazonan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil)bis(oksi)diftalonitril bileşiğinden (VII) yola çıkılarak %50 verimle sentezlendi. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında bulunan % bileşim değerleri hesaplanan bileşim değerlerine çok

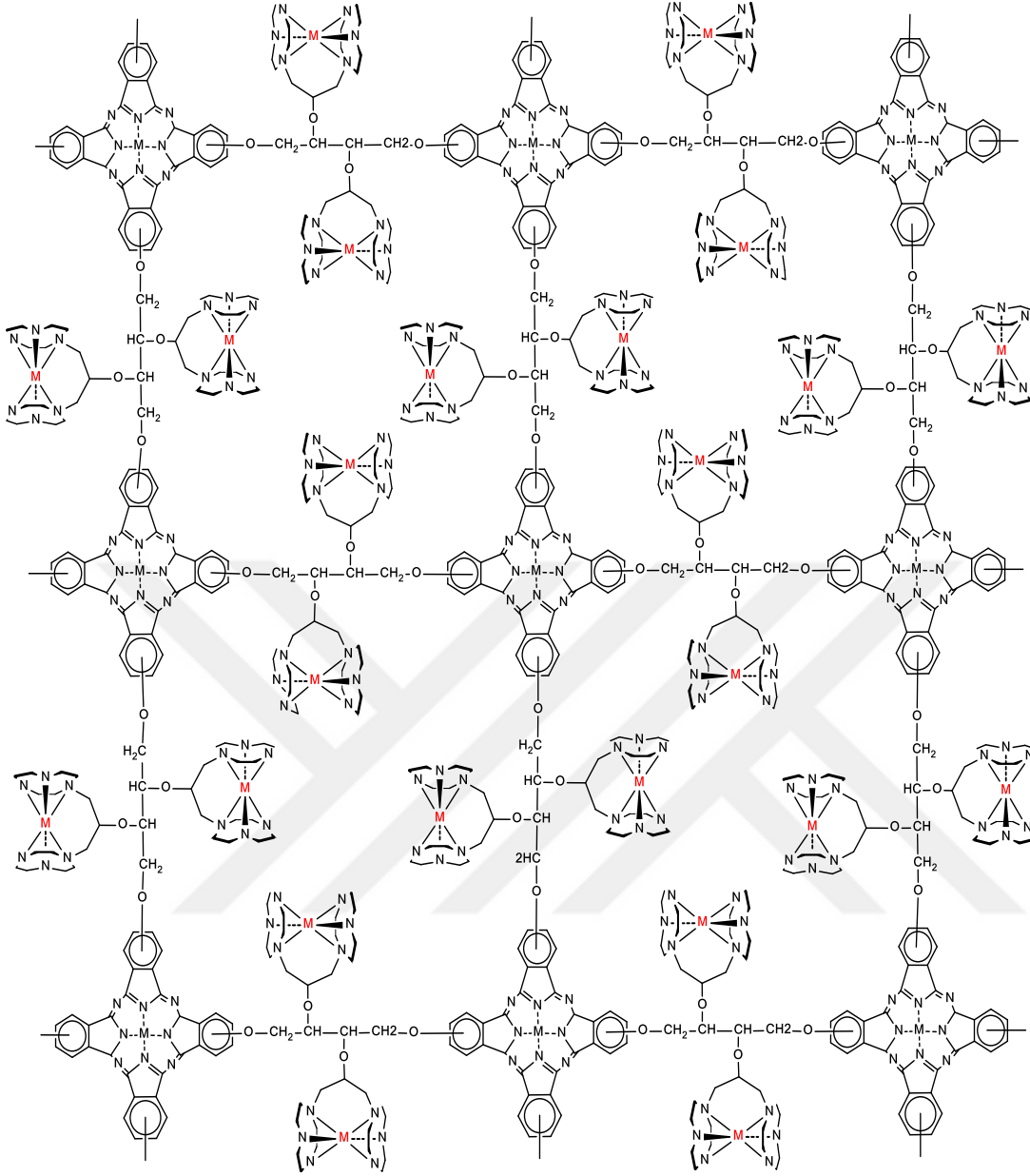
yakındır. ZnPc (5) bileşiğin % bileşimi: C; %57,41, H; %5,75, N; %10,11, S; %11,57 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise: C ; %56,23, H; %5,02, N; %9,67, S; %10,96 olarak belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 3050 cm⁻¹'de aromatik CH gerilme piki, 2924, 2918 cm⁻¹'de alifatik CH gerilme pikleri, 1741 cm⁻¹'de uç grup imit piki; polimerizasyon sonucunda açık uçların imit olarak kaldığını göstermekte, 1598 cm⁻¹'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme piki, 1450 cm⁻¹'de isoindol ünitelerinde bulunan C=N gerilme piki, 1340, 1158 cm⁻¹'de tosil gruplarına ait S=O gerilme pikleri, 550 cm⁻¹'de Ar-S, 1226, 1275 cm⁻¹'de C-O gerilme pikleri, 1090 cm⁻¹'de alifatik CH eğilme piki ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. Zn-N titreşimi 400-100 cm⁻¹'de gelmektedir, KBr paletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir (Nakamoto, 1970). ZnPc (5) polimerinin DMSO içindeki UV-Vis. spektrumunda n→π* geçişleri için Soret bandı ; λ_{max} (logε) 300 nm'de ve π→π* geçişleri için Q bandı; ; λ_{max} (logε) 681 nm'de net absorpsiyon bantları gözlenmiştir. ZnPc (5) polimerin termogravimetrik analizi sonucunda 20,88-89,99°C aralığında %1,185 ağırlık kaybı, 89,99-445,83°C aralığında %53,120 ağırlık kaybı ve 445,83-525,36°C aralığında %12,827 ağırlık kaybı, 525,36-790°C aralığında %16,661 ağırlık kaybı olmak üzere dört basamakta ekzotermik bozunma gerçekleşmiştir. İlk basamaktaki ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir, ikinci ve üçüncü basamakta ftalosiyanın polimeri bozunmaktadır. Bozunma sonucunda %16,207 kalan ağırlık çinko oksit ve yanmayan karbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. ¹H-NMR spektrumunda var olan aromatik CH protonları 7,39-7,64 ppm aralığında; alifatik O-CH₂ metin protonları 4,16-4,35 ppm aralığında ve 1,4,7-triazasiklododekan bileşiğinin halka içi ve halka dışı metilen protonları 3,29-3,66 ppm aralığında, Ar-CH₃ metil protonları 2,25 ppm'de rezonans olmuşlardır. Yapı aydınlatılmış ve sonuçlar kompleksin açık yapısını desteklemektedir.

Sentezlenen nikel ftalosiyanın polimeri (NiPc) (3) %96'lık H₂SO₄ içerisinde 100°C'de 48 saat ısıtılmasıyla tosil gruplarının hidroliz edilmesi sonucunda, serbest amin (-NH) grubu içeren nikel ftalosiyanın (3a) polimeri %46 verimle sentezlendi. NiPc (3a) bileşiğin % bileşimi: C; %61,13, H; %8,05, N; %22,81 olarak hesaplanmış, bulunan % bileşim ise: C ; %62,23, H; %7,51, N; %22,02 olarak

belirlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 1339, 1158 cm^{-1} 'de tosil gruplarına ait S=O piklerinin kaybolduğu, 3423 cm^{-1} de N-H gruplarına ait gerilme piki, 3012 cm^{-1} 'de aromatik CH gruplarına ait gerilme piki, 2788 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilme piki, 1645, cm^{-1} 'de benzen ve pirol halkalarında bulunan C-C gerilme piki, 1448 cm^{-1} 'de isoindol ünitelerinde bulunan C=N gerilme pikleri, 1367 cm^{-1} 'de alifatik CH eğilme piki, 1191 cm^{-1} 'de N-H eğilme piki ve diğer düşük dalga sayısında gelen çoklu pikler polimer yapısındaki C-C, C=C gruplarına ait eğilme pikleri gözlemlendi. Ni-N titreşimi 400-100 cm^{-1} 'de gelmektedir, KBr paletinde çekilen IR spektrumunda bu aralıkta M-N titreşim pikleri gözlenmemiştir (Nakamoto, 1970).

NiPc (3a) ftalosiyenin polimerinde yapıdaki tosil gruplarının çıkartılmasının ardından metal atomları ile koordinasyona uygun hale gelen tetraaza halkasına, ftalosiyenin merkezindeki ile aynı ve ftalosiyenin merkezindekinden farklı olmak üzere toplamda 5 farklı metal yerleştirilmesi planlanmıştır. Polimer ftalosiyeninlerin monomer ftalosiyenlere oranla büyük makrosiklik bileşikler olması ve çeşitli sterik engellerin bulunmasından dolayı ikinci metalin bağlanmasında zorluklar yaşanmıştır. Bu zorluklardan biri sentezlenen ftalosiyenin polimerlerinin [1-5,3a] DMF, DMSO gibi yüksek polariteye sahip çözücülerde az çözünmesidir. Bunun dışındaki Etanol, THF, etilasetat, hekzan gibi diğer organik çözücülerde çözünmediği görüldü. Bu sebeple DMF/EtOH (2:1), Piridin/EtOH (2:1) gibi çeşitli çözücü karışımları ile metal-ligant bağlanma reaksiyonu hem normal yöntem hem de mikrodalga yöntemiyle gerçekleştirildi. Yapılan birçok denemede çözünürlük etkisinden dolayı ikinci metalin bağlanmadığı görüldü.

NiPc (3a) ftalosiyenin polimerin çözünürlüğü az olması sebebiyle çözünürlük faktöründen dolayı istenilen sandviç yapının (Şekil 3.33) sentezlenmeyeceği sonucuna varılarak diğer metallsiz (H_2Pc) (1) ve metalli kobalt (CoPc) (2), bakır (CuPc) (4) ve çinko (ZnPc) (5) ftalosiyenin polimerlerinde tosil gruplarının çıkarılma reaksiyonu gerçekleştirilmemiştir.



M	H ₂ Pc (1)	CoPc (2)	NiPc (3)	CuPc (4)	ZnPc (5)
M'	Co, Ni, Cu, Zn	Co, Ni, Cu, Zn	Co, Ni, Cu, Zn	Co, Ni, Cu, Zn	Co, Ni, Cu, Zn

Şekil 3.33. Tez kapsamında sentezlenmesi planlanan sandviç tipi polimer yapısı

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

On basamaktan oluşan sentez reaksiyonları sonucunda periferik pozisyonlarında 4,4'-(2,3-bis(1,3-bis(4,7-ditosil-1,4,7-triazolan-1-il)propan-2-iloksi)bütan-1,4-diil) bis(oksi)difaloni-tril bileşiminden metallsiz H₂Pc (1) ve metal içeren CoPc (2), NiPc (3), CuPc (4), ZnPc (5) ftalosiyenin polimerleri ve tosil grubu çıkarılan NiPc (3a) ftalosiyenin polimeri sentezlenmiştir. Yapıları elementel analiz, FT-IR, UV/Vis, ¹H-NMR, DTA ve TGA analiz yöntemleriyle başarılı şekilde aydınlatılmıştır. Süstitüe ftalosiyeninlerin, süstitüe olmayan ftalosiyeninlere kıyasla çözünlüğüne fazla olduğu bilinmektedir. Çözünür süstitüe sandviç tipi polimer ftalosiyeninlerin oldukça geniş endüstriyel kullanım alanı olduğu literatürlerde belirtilmiştir. Sentezlenen metallsiz ve metalli ftalosiyenin polimerlerinin çözünlüğüne DMSO, piri-din gibi yüksek polariteye sahip organik çözücülerde az çözüldüğü görülmüştür. Düşünölen çift çekirdekli ligant içeren sandviç tipi ftalosiyenin yapısının sentezlenebilmesi için; ftalosiyenin köprüsünde kükürt, oksijen, azot gibi farklı elementler içeren çeşitli süstitüe gruplar modifiye edilerek, çözünlüklerin arttırılabileceği ve ikinci metalin bağlanabileceği ön görülebilir. Bu tür ağı yapı-lı bileşiklerin fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanımına daha önce rastlanmamıştır. Bu bileşikler kendi bünyesinde kendi nanopartiküllerini (ftalosiyenin bileşiklerinden üretilen) taşıyan bileşikler olarak düşünölebileceği için daha etkili sonuçlar gösterebilirler. Uzun karbon zincirleriyle köprü oluşturan ftalosiyeninlerin sıvı kristal özelliği gösterdiği bilinmektedir. Sentezlenen polimer ftalosiyeninlere farklı süstitüe grupların modifiye edilmesiyle sıvı kristal özellik sergileyebilirler. Ayrıca karbon nano tüplerde fonksiyon iletici yüzey materyalleri olarak araştırılabilir.



KAYNAKLAR

- Achar B, Fohlen G, Parker J & Keshavayya J (1987). Synthesis and structural studies of metal (II) 4, 9, 16, 23-phthalocyanine tetraamines. *Polyhedron*, 6(6): 1463-1467.
- Ağar E, Sasmaz S, Akdemir N & Keskin I (1999). Synthesis and Characterization of new Phthalocyanines Containing Four 15-Membered Tetrathiaoxa Macrocycles. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29(3): 473-485.
- Ahmida M, Larocque R, Ahmed M S, Vacaru A, Donnio B, Guillon D & Eichhorn S H (2010). Halide effect in electron rich and deficient discotic phthalocyanines. *Journal of Materials Chemistry*, 20(7): 1292-1303.
- Akdemir N, Ağar E, Şaşmaz S, Gümrükcüoğlu İ E & Çelebi T (2006). Synthesis and properties of 1,4-bis[N-(2-tolylsulphonylaminoethyl)]-1,4-diazacyclohexane bridged network polymeric phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 69(1-2): 1-6.
- Akdemir N, Gümrükcüoğlu İ E & Ağar E (2005). Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Containing N-(n-Octyl)Mercapto Acetamid Substituents. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 35(10): 819-824.
- Al-Omari S, Algezawi N, Al-Noaimi M, Aqili A, Al-Hamarneh I F & Marashdeh M (2014). Observation on symmetry properties of sodium zinc (II)-2, 9, 16, 23-phthalocyanine tetracarboxylate in water: NaOH solution. *Journal of Fluorescence*, 24(3): 835-839.
- Ali H & Van Lier J E (1999). Metal complexes as photo-and radiosensitizers. *Chemical Reviews*, 99(9): 2379-2450.
- ám Lui K & Ng D P (1997). Preparation, solution behaviour and electrical properties of octasubstituted phthalocyaninato and 2, 3-naphthalocyaninato oxotitanium (IV) complexes. *Journal of Materials Chemistry*, 7(10): 2063-2067.
- Anderberg B, Bring O E & Wolbarsht M L (1992). Blinding laser weapons and international humanitarian law. *Journal of Peace Research*, 287-297.
- Anderson J, Bradbrook E, Cook A H, Linstead R P (1938). 212. Phthalocyanine and associated compounds. Part XIII Absorption Spectra. *Journal of the Chemical Society*, 1151-1156.
- Aoudia M, Cheng G, Kennedy V O, Kenney M E & Rodgers M A (1997). Synthesis of a series of octabutoxy- and octabutoxybenzophthalocyanines and photophysical properties of two members of the series. *Journal of the American Chemical Society*, 119(26): 6029-6039.

- Aragão J S, Ribeiro F W P, Portela R R, Santos V N, Sousa C P, Becker H, Correia A N & de Lima-Neto P (2017). Electrochemical determination diethylstilbestrol by a multi-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine film electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239: 933-942.
- Armstrong N R (2000). Phthalocyanines and porphyrins as materials. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(4): 414-417.
- Bağda E, Bağda E & Yabaş E (2017). Circular dichroism spectroscopic investigation of double-decker phthalocyanine with G-Quadruplex as promising telomerase inhibitor. *Journal of Molecular Structure*, 1127: 716-721.
- Baker S, Roberts G G & Petty M C (1983). Phthalocyanine Langmuir Blodgett-film gas detector. *IEE Proceedings I-Solid-State and Electron Devices*, 130(5): 260-263.
- Bardin M, Bertounesque E, Plichon V, Simon J, Ahsen V & Bekaroglu O (1989). Electrochemistry of lutetium crowned ether diphthalocyanine films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 271(1-2): 173-180.
- Barrett P, Dent C & Linstead R (1936). 382. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives. *Journal of the Chemical Society*, 1719-1736.
- Barrett P, Frye D & Linstead R (1938). 213. Phthalocyanines and associated compounds. Part XIV. Further investigations of metallic derivatives. *Journal of the Chemical Society*, 1157-1163.
- Bartolini R A, Bell A E, Flory R E, Lurie M & Spong F W (1978). Data communications: Optical disk systems emerge: Laser-powered recording systems with instant playback could upstage magnetic tape as a medium for high-speed mass data storage. *IEEE Spectrum*, 15(8): 20-28.
- Basova T, Hassan A, Durmuş M, Gürek A G & Ahsen V (2016). Liquid crystalline metal phthalocyanines: Structural organization on the substrate surface. *Coordination Chemistry Reviews*, 310: 131-153.
- Basova T V, Mikhaleva N S, Hassan A K & Kiselev V G (2016). Thin films of fluorinated 3d-metal phthalocyanines as chemical sensors of ammonia: An optical spectroscopy study. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 227: 634-642.
- Basova T V, Parkhomenko R G, Polyakov M, Gürek A G, Atilla D, Yuksel F, Ryabchikova E I, Kadem B Y & Hassan A K (2016). Effect of dispersion of gold nanoparticles on the properties and alignment of liquid crystalline copper phthalocyanine films. *Dyes and Pigments*, 125: 266-273.

- Basu B, Satapathy S & Bhatnagar A K (1993). Merox and related metal phthalocyanine catalyzed oxidation processes. *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, 35(4): 571-609.
- Beck A & Hanack M (1993). Synthese von Tetravinylphthalocyanin. *Chemische Berichte*, 126(6): 1493-1494.
- Bedworth P, Perry J & Marder S (1997). The synthesis of a symmetrically substituted α -octa (isopentoxy) anthralocyanine. *Chemical Communications*, (15): 1353-1354.
- Bekaroğlu Ö (2010). *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*. 105-136.
- Bell A E & Spong F W (1978). Antireflection structures for optical recording. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 14(7), 487-495.
- Bennett J, Gibson J & Ingram D (1957, April). Electron-resonance studies of haemoglobin derivatives. I. Haem-plane orientation. *In Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 240(1220): 67-82.
- Berezin B (1959). Izo Vyssh, Uchebn Zaced. *Khimiya i Tekhnoliya Vody*. 2: 165.
- Bienert B & Baumann F (1952). Vat dyeing compositions, including a mixture of cobalt phthalocyanine dyes: *Google Patents*.
- Blower M A, Bryce M R & Devonport W (1996). Synthesis and aggregation of a phthalocyanine symmetrically-functionalized with eight tetrathiafulvalene units. *Advanced Materials*, 8(1): 63-65.
- Bonnett R (1995). Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chemical Society Reviews*, 24(1): 19-33.
- Braun A & Tcherniac J (1907). Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40(2): 2709-2714.
- Braun A V & Tcherniac J (1907). Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40(2): 2709-2714.
- Bryant G C, Cook M J, Ryan T G & Thorne A J (1996). Synthesis and characterisation of some mesogenic mononuclear and multinuclear phthalocyanines. *Tetrahedron*, 52(3): 809-824.
- Bulthuis K, Carasso M G, Heemskerk J P J, Kivits P J, Kleuters W J & Zalm P (1979). Communications: Ten billion bits on a disk: High-power laser diodes and pregrooved disks enable low-cost digital data recording and retrieval. *IEEE Spectrum*, 16(8): 26-33.

- Byrne G, Linstead R & Lowe A (1934). 213. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide. *Journal of the Chemical Society*, 1017-1022.
- Cambridge A N, Chambrier I, Cook M J, Garland A D, Heeney M J & Welford K (1997). Octaalkyl-and Octaalkoxy-2, 3-naphthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1(01): 77-86.
- Cao W F, Tu H Y, Wang J, Tian H, Wang Y, Gu D & Gan F (2002). Synthesis and optical properties of axially bromo-substituted subphthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 54(3): 213-219.
- Christie R M & Deans D D (1989). An investigation into the mechanism of the phthalonitrile route to copper phthalocyanines using differential scanning calorimetry. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2(2): 193-198.
- Ciampolini M, Micheloni M, Nardi N, Paoletti P, Dapporto P & Zanobini F (1984). Synthesis and characterisation of 1, 7-dimethyl-1, 4, 7, 10-tetra-azacyclododecane: crystal structure of the nickel (II) bromide monohydrate complex of this macrocycle; thermodynamic studies of protonation and metal complex formation. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (7): 1357-1362.
- Ciampolini M, Micheloni M, Nardi N, Vizza F, Buttafava A, Fabbrizzi L & Perotti A (1984). Synthesis of 1, 2-bis (1, 4, 7, 10-tetra-azadodecanyl) ethane, a double-ring fully saturated macrocycle containing 12-membered tetra-aza subunits. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (15): 998-999.
- Clarisse G & Riou M (1987). Synthesis and characterization of some lanthanide phthalocyanines. *Inorganica Chimica Acta*, 130(1): 139-144.
- Clavijo R E, Battisti D, Aroca R, Kovacs G J & Jennings C A (1992). Surface-enhanced Raman spectra and gas chemisorption of Langmuir-Blodgett layers of lutetium and ytterbium diphtalocyanines. *Langmuir*, 8(1): 113-117.
- Clayden J, Greeves N, Warren S, Wothers P (2001). Books-Organic Chemistry. *Angewandte Chemie-International Edition*, 40(12): 2355-2355.
- Collins G C S & Schiffrin D J (1982). The electrochromic properties of lutetium and other phthalocyanines. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 139(2): 335-369.
- Conneely A, Smyth W F & McMullan G (1999). Metabolism of the phthalocyanine textile dye remazol turquoise blue by *Phanerochaete chrysosporium*. *FEMS Microbiology Letters*, 179(2): 333-337.

- Dahlen M A (1939). The Phthalocyanines A New Class of Synthetic Pigments and Dyes. *Industrial & Engineering Chemistry*, 31(7): 839-847.
- Day V W, Marks T J & Wachter W A (1975). Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis (2-iminoisoindoline). *Journal of the American Chemical Society*, 97(16): 4519-4527.
- de Diesbach H & von der Weid E (1927). Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. *Helvetica Chimica Acta*, 10(1): 886-888.
- de la Torre G, Martínez Díaz M V, Ashton P R & Torres T (1998). Novel homo-and heterodimetallic heterobinuclear phthalocyaninato-triazolehemiporphyrina te complexes. *The Journal of Organic Chemistry*, 63(24): 8888-8893.
- De La Torre G & Torres T (1997). Synthesis and characterization of highly conjugated unsymmetrically substituted phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1(03): 221-226.
- Del Rey B, Keller U, Torres T, Rojo G, Agulló-López F, Nonell S, Marti C, Brasselet S, Ledoux I & Zyss J (1998). Synthesis and nonlinear optical, photophysical, and electrochemical properties of subphthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 120(49): 12808-12817.
- Demirbaş Ü, Pişkin M, Barut B, Bayrak R, Durmuş M & Kantekin H (2016). Metal-free, zinc(II) and lead(II) phthalocyanines functioning with 3-(2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-yl)-4-hydroxyphenethyl methacrylate groups: Synthesis and investigation of photophysical and photochemical properties. *Synthetic Metals*, 220: 276-285.
- Dent C & Linstead R (1934). 215. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society*, 1027-1031.
- Dent C, Linstead R & Lowe A (1934). 217. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society*, 1033-1039.
- Di Risio S & Yan N (2007). Piezoelectric Ink-Jet Printing of Horseradish Peroxidase: Effect of Ink Viscosity Modifiers on Activity. *Macromolecular Rapid Communications*, 28(18-19): 1934-1940.
- Diesbach H & Von der Weid E (1927). Derivatives of Cumidinic and Pyromellitic *Helvetica Chimica Acta*, 10: 886.
- Dini D & Hanack M (2012, December). The Porphyrin Handbook. *Phthalocyanines: Properties and Materials; Physical Properties of Phthalocyanine-based Materials*, 17(107): 1-36.
- Dodsworth E S, Lever A, Seymour P & Leznoff C (1985). Intramolecular coupling in metal-free binuclear phthalocyanines. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(26): 5698-5705.

- Donzello M P, Ercolani C, Novakova V, Zimcik P & Stuzhin P A (2016). Tetrapyrazinoporphyrazines and their metal derivatives. Part I: Synthesis and basic structural information. *Coordination Chemistry Reviews*, 309: 107-179.
- Eberhardt W & Hanack M (1997). Synthesis of hexadecaalkoxy-substituted nickel and iron phthalocyanines. *Synthesis*, 1997(01): 95-100.
- Emmelius M, Pawlowski G & Vollmann H W (1989). Materials for optical data storage. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 28(11): 1445-1471.
- Endermann F (1942). Betrachtungen über die Struktur der Imido-Porphyrine im Zusammenhang mit den Phtalocyaninen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 190: 129-173.
- Engel M K (1997). Single crystal and solid state molecular structures of phthalocyanine complexes. *Kawamura Rikagaku Kenkyusho Hokoku*, 8: 11-54.
- Evstigneev V & Gavrilova V (1950). Comparison of the photochemical properties of chlorophyll pheophytin phthalocyanine and their Mg complexes. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 781.
- Evstigneev V, Gavrilova V & Krasnovskii A (1950). Effect of various molecules on the absorption spectrum and fluorescence of magnesium phthalocyanin and chlorophyll in solution. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 261-264.
- Fernández Lázaro F, Torres T, Hauschel B & Hanack M (1998). Hemiporphyrazines as targets for the preparation of molecular materials: synthesis and physical properties. *Chemical Reviews*, 98(2): 563-576.
- Fernandez Castano C, Foces Foces C & Llamas Saiz A L (1996). Hexadeca (pyrazoI-1-y|) phtha| ocyanine: a soluble phthalocyanine absorbing at 780 nm. *New Journal of Chemistry*, 20(10-1996): 1081-1086.
- Feucht C, Linßen T & Hanack M (1994). Synthese dienophiler und enophiler Phthalocyanine. *Chemische Berichte*, 127(1): 113-117.
- Figgis B & Nyholm R (1959). 61. Magnetochemistry. Part II. The temperature-dependence of the magnetic susceptibility of bivalent cobalt compounds. *Journal of the Chemical Society*, 338-345.
- Fouriaux S, Armand F, Araspin O, Ruaudel Teixier A, Maya E M, Vazquez P & Torres T (1996). Effect of the metal on the organization of tetraamidometallophthalocyanines in Langmuir-Blodgett Films. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(42): 16984-16988.

- George R & Snow A (1994). Phthalocyanine glasses. *Chemistry of Materials*, 6(10): 1587-1588.
- George R D & Snow A W (1995). Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- α -substituted phthalocyanines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 32(2): 495-498.
- Ghanbari B, Shahhoseini L, Mahlooji N, Gholamnezhad P & Taheri Rizi Z (2017). Through-space electronic communication of zinc phthalocyanine with substituted [60]Fullerene bearing ONxaza-crown macrocyclic ligands. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 171: 330-339.
- Goncharova G I, Galpern M G & Lukyanets E A (1982). Phthalocyanines And Related-Compounds. 21. Tetra-1-Phenyl-Naphtalocyanines. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 52(3): 666-670.
- Gottfried J M (2015). Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines. *Surface Science Reports*, 70(3): 259-379.
- Gouterman M (1961). Spectra of porphyrins. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 6: 138-163.
- Gowda A N, Kumar M, Thomas A R, Philip R & Kumar S (2016). Self-Assembly of Silver and Gold Nanoparticles in a Metal-Free Phthalocyanine Liquid Crystalline Matrix: Structural, Thermal, Electrical and Nonlinear Optical Characterization. *Chemistry Select*, 1(7): 1361-1370.
- Green H (1923). Factors Governing Paint Consistency. *Industrial & Engineering Chemistry*, 15(2): 122-126.
- Green J M & Faulkner L R (1983). Reversible oxidation and rereduction of entire thin films of transition-metal phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 105(10): 2950-2955.
- Gregory P (1991). "Ink-Jet Printing". *High-Technology Applications of Organic Colorants*. Springer US, 175-205.
- Gregory P (2000). Industrial applications of phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(4): 432-437.
- Griffiths C H, Walker M S & Goldstein P (1976). Polymorphism in vanadyl phthalocyanine. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 33(1-2): 149-170.
- Guillon D, Weber P, Skoulios A, Piechocki C & Simon J (1985). Columnar mesophases from metal and metal-free derivatives of phthalocyanine. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 130(3-4): 223-229.

- Gürek A G & Bekaroğlu Ö (1997). Tetrathia macrocycle-bridged dimeric with hexakis (alkylthio) substituents and network polymer phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1(03): 227-237.
- Gürol İ, Ahsen V & Bekaroglu Ö (1994). Synthesis of tetraalkylthio-substituted phthalocyanines and their complexation with Ag I and Pd II. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(4): 497-500.
- Hagfeldt A & Graetzel M (1995). Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical Reviews*, 95(1): 49-68.
- Hall T W, Greenberg S, McArthur C R, Khouw B & Leznoff C C (1983). The Solid Phase Synthesis of Unsymmetrical Phthalocyanines. *Chemischer Informationsdienst*, 14(25).
- Hamada N, Sawada S I & Oshiyama A (1992). New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68(10): 1579.
- Hanack M & Großhans R (1992). (Tetracyannaphthalocyaninato) eisen (II) mit Isocyaniden als axialen Liganden. *Chemische Berichte*, 125(5): 1243-1247.
- Hanack M, Kamenzin S, Kamenzin C & Subramanian L R (2000). Synthesis and properties of axially disubstituted monomeric and oligomeric phthalocyaninato ruthenium(II) compounds. *Synthetic Metals*, 110(2): 93-103.
- Hanack M, Polley R, Knecht S & Schlick U (1995). Reaction of Cyanogen with Cobalt Phthalocyanines. *Inorganic Chemistry*, 34(14): 3621-3624.
- Hanack M, Renz G, Straehle J & Schmid S (1991). Synthesis and characterization of substituted (1,2-naphthalocyaninato) iron compounds and bisaxially coordinated isocyanide complexes. *The Journal of Organic Chemistry*, 56(11): 3501-3509.
- Hanack M, Renz G, Strähle J & Schmid S (1988). (1, 2-Naphthalocyaninato) eisen (II)-Verbindungen mit Isocyaniden als axiale Liganden; Kristallstruktur eines Isomeren des Bis (cyclohexylisocyanid)-(1, 2-naphthalocyaninato) eisen (II). *Chemische Berichte*, 121(8): 1479-1486.
- Hanack M, Schmid G & Sommerauer M (1993). Chromatographic Separation of the Four Possible Structural Isomers of a Tetrasubstituted Phthalocyanine: Tetrakis (2-ethylhexyloxy) phthalocyaninatonickeI (II). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 32(10): 1422-1424.
- Handa M, Suzuki A, Shoji S, Kasuga K & Sogabe K (1995). Spectral and electrochemical properties of vanadyl hexadecafluorophthalocyanine. *Inorganica Chimica Acta*, 230(1): 41-44.

- Haroun A A, Diab H A & Hakeim O A (2016). Cellulosic fabrics printing with multifunctional encapsulated phthalocyanine pigment blue using phase separation method. *Carbohydrate Polymers*, 146: 102-108.
- Helberger J H (1938). Über einen neuen Fall von Chemiluminiscenz. *Naturwissenschaften*, 26(20): 316-317.
- Herbst W & Hunger K (2006). Industrial organic pigments: production, properties, applications. John Wiley & Sons, 650-678.
- Hohol M D & Urban M W (1993). Room temperature polymerization and spectroscopic analysis of germanium phthalocyanine polymers. *Polymer*, 34(9): 1995-2002.
- Hong S & Myung S (2007). A flexible approach to mobility. *Nature Nanotech*, 2: 207-208.
- Hossain S M Z, Luckham R E, Smith A M, Lebert J M, Davies L M, Pelton R H, Filipe C D M & Brennan J D (2009). Development of a bioactive paper sensor for detection of neurotoxins using piezoelectric inkjet printing of sol-gel-derived bioinks. *Analytical Chemistry*, 81(13): 5474-5483.
- Hu J, Liu H, Wang L, Li N, Xu T, Lu W, Zhu Z & Chen W (2016). Electronic properties of carbon nanotubes linked covalently with iron phthalocyanine to determine the formation of high-valent iron intermediates or hydroxyl radicals. *Carbon*, 100: 408-416.
- Hu W, Liu Y, Xu Y, Liu S, Zhou S, Zeng P & Zhu D B (1999). The gas sensitivity of Langmuir-Blodgett films of a new asymmetrically substituted phthalocyanine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 56(3): 228-233.
- Ince M, Er O, Ocakoğlu K, Lambrecht F Y, Colak S G, Soylu H M, Kayabasi C & Gunduz C (2016). Investigation of In vitro PDT Activities and In vivo Biopotential of Zinc Phthalocyanines Using ¹³¹ Radioisotope. *Chemical Biology & Drug Design*, 87(2): 224-232.
- Ingram D & Bennett J (1954). Paramagnetic resonance in phthalocyanine, chlorophyll, and haemoglobin derivatives. *The Journal of Chemical Physics*, 22(6): 1136-1137.
- Ingram D & Bennett J (1955). Paramagnetic resonance in phthalocyanine, haemoglobin, and other organic derivatives. *Discussions of the Faraday Society*, 19: 140-146.
- Ishii K, Kobayashi N, Lelièvre D & Simon J (1999). First observation of excited triplet dimers with strong intramolecular interactions: planar binuclear phthalocyanines. *Chemical Communications*, (11): 969-970.

- Ishikawa N & Kaizu Y (2002). Synthetic, spectroscopic and theoretical study of novel supramolecular structures composed of lanthanide phthalocyanine double-decker complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 226(1): 93-101.
- Iyechika Y, Yakushi K, Ikemoto I & Kuroda H (1982). Structure of lead phthalocyanine (triclinic form). *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 38(3): 766-770.
- Jiang J, Arnold D P & Yu H (1999). Infrared spectra of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes. *Polyhedron*, 18(16): 2129-2139.
- Jin S, Cheng G, Chen G Z & Ji Z (2005). Tuning the maximum absorption wavelengths of phthalocyanine derivatives. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 9(01): 32-39.
- Josefsen L B & Boyle R W (2008). Photodynamic therapy: novel third-generation photosensitizers one step closer. *British Journal of Pharmacology*, 154(1): 1-3.
- Kaare K, Kruusenberg I, Merisalu M, Matisen L, Sammelselg V & Tammeveski K (2016). Electrocatalysis of oxygen reduction on multi-walled carbon nanotube supported copper and manganese phthalocyanines in alkaline media. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20(4): 921-929.
- Kadish K, Moninot G, Hu Y, Dubois D, Ibnlfassi A, Barbe J & Guillard R (1993). Double-decker actinide porphyrins and phthalocyanines. Synthesis and spectroscopic characterization of neutral, oxidized, and reduced homo- and heteroleptic complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 115(18): 8153-8166.
- Kadish K M, Smith K M & Guillard R (2000). *The Porphyrin Handbook, Applications: Past, Present and Future*, vol. 6. Academic Press, San Diego, CA. Lefevre, M., Dodelet, JP, and Bertrand, P.(2005) Molecular oxygen reduction in PEM fuel cell conditions: ToF-SIMS analysis of co-based electrocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 109: 16718-16724.
- Kahl J L, Faulkner L R, Dwarakanath K & Tachikawa H (1986). Reversible oxidation and rereduction of magnesium phthalocyanine electrodes. Electrochemical behavior and in situ Raman spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 108(18): 5434-5440.
- Kantar C, Ağar E & Şaşmaz S (2008). The microwave-assisted synthesis and characterization of novel polymeric phthalocyanines containing resorcinarene. *Dyes and Pigments*, 77(3): 487-492.

- Kantar C, Akdemir N, Ağar E, Ocak N & Şaşmaz S (2008). Microwave-assisted synthesis and characterization of differently substituted phthalocyanines containing 3,5-dimethoxyphenol and octanethiol moieties. *Dyes and Pigments*, 76(1): 7-12.
- Kantar C, Mavi V, BaltaŐ N, İslamoğlu F & Şaşmaz S (2016). Novel zinc(II)phthalocyanines bearing azo-containing schiff base: Determination of pKa values, absorption, emission, enzyme inhibition and photochemical properties. *Journal of Molecular Structure*, 1122: 88-99.
- Kapusta S & Hackerman N (1984). Carbon dioxide reduction at a metal phthalocyanine catalyzed carbon electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 131(7): 1511-1514.
- Kasuga K, Moriwaki N & Handa M (1996). Reaction of carbon dioxide with tetra-t-butylphthalocyaninato-aluminium (III)-ethylate or ethoxide. *Inorganica Chimica Acta*, 244(1): 137-139.
- Kauffman G B & Graddon D P (1961). An Introduction to Co-ordination Chemistry. 432A-432A, New York.
- Kawase N, Kurata H, Kubono K, Isoda S & Kobayashi T (1993). Study of structure and polymerization of epitaxially grown SiPc (OH) 2 thin films by high-resolution electron microscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 31(12): 1713-1723.
- Keen I & Malerbi B (1965). The preparation and infra-red spectra of phthalocyanine derivatives of the platinum-group metals. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 27(6): 1311-1319.
- Kimura M & Shirai H (2003). Enzyme-Like Catalytic Reactions 120 of Metallophthalocyanines and Polymeric Metallophthalocyanines. *The Porphyrin Handbook: Applications of Phthalocyanines*: 151.
- Kitahara K, Asano T, Hamano K i, Tokita S & Nishi H (1990). Synthesis of 2, 3, 11, 12, 20, 21, 29, 30-octadodecylthio-2, 3-naphthalocyanines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 27(7): 2219-2220.
- Kivits P, De Bont R & Van der Veen J (1981). Vanadyl phthalocyanine: An organic material for optical data recording. *Applied Physics A*, 26(2): 101-105.
- Klemm L & Klemm W (1935). Magnetochemische Untersuchungen, XIV. Das magnetische Verhalten einiger Schwermetallverbindungen des Phthalocyanins. *Journal für Praktische Chemie*, 143(1-4): 82-89.
- Klemm W (1940). Magnetochemische Untersuchungen XXXVI. Über den Diamagnetismus edelgasähnlicher Ionen. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 244(4): 377-396.

- Knecht S, Dürr K, Schmid G, Subramanian L & Hanack M (1999). Synthesis and properties of soluble phthalocyaninatomanganese (III) complexes. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(04): 292-298.
- Knothe G & Wöhrle D (1989). Polymeric phthalocyanines and their precursors, 16. A structure model for polymeric phthalocyanines. *Die Makromolekulare Chemie*, 190(7): 1573-1586.
- Kobayashi N (2002). Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 227(2): 129-152.
- Kobayashi N & Fukuda T (2006). *Recent progress in phthalocyanine chemistry: Synthesis and characterization*. Elsevier, BV: Amsterdam.
- Kobayashi N & Nevin W A (1998). Optically Active Tetrapyrizinoporphyrazines and Their Circular Dichroism in Monomeric and Dimeric Forms. *Chemistry Letters*, (8): 851-852.
- Kobayashi N (2002). The Porphyrin Handbook, Vol. 15, Kadish KM, Smith KM and Guillard R.(Eds.) Academic Press: San Diego, CA, 2003. c) Claessens C G, González-Rodríguez D and Torres. *Chemical Reviews*, 102: 835.
- Kobayashi N, Togashi M, Osa T, Ishii K, Yamauchi S & Hino H (1996). Low symmetrical phthalocyanine analogues substituted with three crown ether voids and their cation-induced supermolecules. *Journal of the American Chemical Society*, 118(5): 1073-1085.
- Kobayashi N, Yoshikawa Y, Ito O, Goodbrand H B & Mayo J (1998). Fluoranthocyanine: A New Member of the Phthalocyanine Family. *Chemistry Letters*, (5): 423-424.
- Komatsu T, Ohta K, Fujimoto T & Yamamoto I (1994). Chromic materials. Part 1. Liquid crystalline behaviour and electrochromism in bis (octakis-n-alkylphthalocyaninato) lutetium (III) complexes. *Journal of Materials Chemistry*, 4(4): 533-536.
- Kondratenko N, Nemykin V, Lukyanets E, Kostromina N, Volkovan S & Yagupolskii L (1997). The synthesis and properties of some polyfluoroalkoxy substituted phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1(04): 341-347.
- Kopranenkov V N, Vorotnikov A M & Luk'yanets E A (1980). Zinc Tetra-2, 3-Naphthoporphine. *Chemischer Informationsdienst*, 11(20).
- Krishnan K & Banerjee S (1935). Investigations on Magne-Crystallic Action. III. Further Studies on Organic Crystals. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 234(739): 265-298.

- Kudrevich S V, Lier J E V, Galpern M G & Luk'yanets E A (1996). Substituted tetra-2, 3-pyrazinoporphyrazines. Part I. Angular annelation of tetra-2, 3-quinoxalinoporphyrazine. *Canadian Journal of Chemistry*, 74(4): 508-515.
- Kudrevich S V & Van Lier J E (1996). Azaanalogs of phthalocyanine: syntheses and properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 156: 163-182.
- Kumar A, Brunet J, Varenne C, Ndiaye A & Pauly A (2016). Phthalocyanines based QCM sensors for aromatic hydrocarbons monitoring: Role of metal atoms and substituents on response to toluene. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 230: 320-329.
- Kuzyniak W, Ermilov E A, Atilla D, Gürek A G, Nitzsche B, Derkow K, Hoffmann B, Steinemann G, Ahsen V & Höpfner M (2016). Tetra-triethyleneoxysulfonyl substituted zinc phthalocyanine for photodynamic cancer therapy. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 13: 148-157.
- Langenbeck W, Schubert H & Giesemann H (1954). Über die sterische Hinderung bei der Bildung von Basenkomplexen des Hämins, Häms und EisenII-phthalocyanins. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 585(1): 68-80.
- Lelievre D, Bosio L, Simon J, Andre J J & Bensebaa F (1992). Dimeric substituted copper phthalocyanine liquid crystals. Synthesis, characterization and magnetic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 114(12): 4475-4479.
- Lever A B P (1965). *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. Academic Press, 27-114.
- Leznoff C C, Greenberg S, Khouw B & Lever A B P (1987). The syntheses of mono- and disubstituted phthalocyanines using a dithioimide. *Canadian Journal of Chemistry*, 65(8): 1705-1713.
- Leznoff C C, Lam H, Marcuccio S M, Nevin W A, Janda P, Kobayashi N & Lever A B P (1987). A planar binuclear phthalocyanine and its dicobalt derivatives. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (9): 699-701.
- Leznoff C C & Lever A B P (1989). *Phthalocyanines, Properties and Applications*. VCH, New York.
- Leznoff C C & Lever A B P (1992). *Phthalocyanines, Properties and Applications*, New York.
- Leznoff C C & Lever A B P (1993). *Phthalocyanines, Properties and Applications*, New York.
- Leznoff C C & Lever A B P (1996). *Phthalocyanines, Properties and Applications*, New York.

- Leznoff C C, Svirskaya P I, Khouw B, Cerny R L, Seymour P & Lever A B P (1991). Syntheses of monometalated and unsymmetrically substituted binuclear phthalocyanines and a pentanuclear phthalocyanine by solution and polymer support methods. *The Journal of Organic Chemistry*, 56(1): 82-90.
- Li Z, Gao F, Xiao Z, Ao G, Wu X, Fang Y, Nie Z, Wei T-H, Yang J, Wang Y, Zhang X, Zuo J & Song Y (2015). Synthesis and third-order nonlinear optical properties of a sandwich-type mixed (phthalocyaninato)(schiff-base) triple-decker complexes. *Dyes and Pigments*, 119: 70-74.
- Linschitz H & Abrahamson E W (1953). Kinetics of porphyrin-catalysed chemiluminescent decomposition of peroxides, and the mechanism of photosensitized oxidation. *Nature*, 172(4385): 909-910.
- Linßen T G & Hanack M (1994). Synthesis, separation and characterization of unsymmetrically substituted phthalocyanines. *Chemische Berichte*, 127(10): 2051-2057.
- Linstead R & Lowe A (1934). 214. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile. *Journal of the Chemical Society*, 1022-1027.
- Linstead R & Lowe A (1934). 216. Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine. *Journal of the Chemical Society*, 1031-1033.
- Linstead R P (1937). E G Nobel, and J M Wright. Phthalocyanines part IX. Derivatives of Thiophen, Thio-naphthen, Pyridine and Pyrazine, and a Note on the Nomenclature. *Journal Chemistry Society*, 911.
- Longuet Higgins H, Rector C & Platt J (1950). Molecular orbital calculations on porphine and tetrahydroporphine. *The Journal of Chemical Physics*, 18(9): 1174-1181.
- Lu J, Meng Q, Zhang L, Liu Y, Liu W & Zhang X (2015). Single crystal structure, self-assembled nano-structure and semiconductor properties of a sandwich-type mixed (phthalocyaninato)(porphyrinato) europium triple-decker complex. *Dyes and Pigments*, 115: 1-6.
- Lu J, Zhou L, Meng Q, Sui H, Li Y & Tai X (2015). Self-assembly of sandwich-type (phthalocyaninato)(porphyrinato) europium double-decker complexes: Effects of hydrogen bonding on intermolecular stacking mode and morphology of self-assembled nanostructures. *Dyes and Pigments*, 113: 138-144.
- Maiman T H (1960). Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187: 493-494.
- Mandal B K, Bihari B, Sinha A K, Kamath M & Chen L (1995). Third-order nonlinear optical response in a multilayered phthalocyanine composite. *Applied Physics Letters*, 66(8): 932-934.

- Mantareva V, Angelov I, Kussovski V, Dimitrov R, Lapok L & Wöhrle D (2011). Photodynamic efficacy of water-soluble Si(IV) and Ge(IV) phthalocyanines towards *Candida albicans* planktonic and biofilm cultures. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46(9): 4430-4440.
- Markova I Y, Kiryukhin I A, Shaulov Y, Benderskij V A & Grigorovich S M (1976). Thermographic analysis of phthalocyanine series. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*, 21(3): 660-665.
- Marks T J & Stojakovic D R (1978). Large metal ion-centered template reactions. Chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine" dioxo cyclopentakis (1-iminoisoinolato) uranium (VI) and its derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 100(6): 1695-1705.
- Martí M V, Esperanza S, de la Escosura A, Catellani M, Yunus S, Luzzati S & Torres T (2003). New polythiophenes bearing electron-acceptor phthalocyanine chromophores. *Tetrahedron Letters*, 44(46): 8475-8478.
- Marvel C S & Martin M M (1958). Polymeric Phthalocyanines. II. *Journal of the American Chemical Society*, 80(24): 6600-6604.
- Massah A R, Kazemi F, Azadi D, Farzaneh S, Aliyan H, Naghash H J & Momeni A (2006). A mild and chemoselective solvent-free method for the synthesis of N-aryl and N-alkylsulfonamides. *Letters in Organic Chemistry*, 3(3): 235-241.
- Matsuura T, Sasaki K & Shoji H (1989). Isotope effect of retention value between ^{64}Cu and ^{66}Cu in neutron-irradiated copper phthalocyanine. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 134(2): 311-316.
- Maya E M, Vázquez P & Torres T (1999). Synthesis of Alkynyl Linked Phthalocyanine Dyads: Push Pull Homo and Heterodimetallic Bisphthalocyaninato Complexes. *Chemistry Weinheim European Journal*, 5: 2004-2013.
- McKeown N B (1998). *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, 6: Cambridge University Press.
- McKeown N B (1999). Phthalocyanine-Containing Dendrimers. *Advanced Materials*, 11(1): 67-69.
- McKeown N B (2003). The Synthesis of Symmetrical 98 Phthalocyanines. *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Synthesis*, 15: 61.
- McKeown N B, Chambrier I & Cook M J (1990). Synthesis and characterisation of some 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octa-alkyl-and 1, 4, 8, 11, 15, 18-hexa-alkyl-22, 25-bis (carboxypropyl) phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 1(4): 1169-1177.

- Meller A & Ossko A (1972). Phthalocyaninartige Bor-Komplexe. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 103(1): 150-155.
- Mensing J P, Wisitsoraat A, Tuantranont A & Kerdcharoen T (2013). Inkjet-printed sol-gel films containing metal phthalocyanines/porphyrins for opto-electronic nose applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176: 428-436.
- Metz J, Schneider O & Hanack M (1984). Synthesis and properties of substituted (phthalocyaninato)-iron and-cobalt compounds and their pyridine adducts. *Inorganic Chemistry*, 23(8): 1065-1071.
- Mikhalenko S & Luk'yanets E (1969). Phthalocyanines and related compounds. I. Synthesis and some properties of tetraphenylphthalocyanines. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 39(9): 2129-2136.
- Moan J (1990). On the diffusion length of singlet oxygen in cells and tissues. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 6(3): 343-344.
- Moan J & Berg K (1991). The photodegradation of porphyrins in cells can be used to estimate the lifetime of singlet oxygen. *Photochemistry and Photobiology*, 53(4): 549-553.
- Moan J & Peng Q (2002). An outline of the hundred-year history of PDT. *Anticancer Research*, 23(5A): 3591-3600.
- Moan J & Sommer S (1985). Oxygen dependence of the photosensitizing effect of hematoporphyrin derivative in NHIK 3025 cells. *Cancer Research*, 45(4): 1608-1610.
- Mohammed M A, Ottenbreit P, Prass W, Schnurpfeil G & Wöhrle D (1992). Langmuir-Blodgett films of phthalocyanine derivatives: mono-and multilayer films prepared from phthalocyanine derivatives containing polar and cationic substituents. *Thin Solid Films*, 213(2): 285-294.
- Mori S, Nagata M, Nakahata Y, Yasuta K, Goto R, Kimura M & Taya M (2010). Enhancement of incident photon-to-current conversion efficiency for phthalocyanine-sensitized solar cells by 3D molecular structuralization. *Journal of the American Chemical Society*, 132(12): 4054-4055.
- Moser F H & Thomas A (1983). *The Phthalocyanines* CRC Press. Boca Raton.
- Moser F H & Thomas A L (1964). Phthalocyanine compounds. *Journal of Chemical Education*, 41(5): 245.
- Moser F H & Thomas A L (1983). *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, Florida.

- Moskalev P N & Kirin I S (1970). Effect of electrode potential on absorption spectrum of a rare-earth diphthalocyanine layer. *Optics and Spectroscopy-USSR*, 29(2): 220.
- Musluoglu E, Gürek A, Ahsen V & Gül A (1992). Unsymmetrical phthalocyanines with a single macrocyclic substituent. *Chemische Berichte*, 125(10): 2337-2339.
- Nakamoto K (1970). Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, 75(6): 603-604, New York.
- Negrimovskii V, Derkacheva V, Kaliya O & Luk'yanets E (1991). Phthalocyanines and Related Compounds. Part 32. Synthesis and Some Properties of Tetra-(II),(IV) and Octanitro-Substituted Phthalocyanines (VI). *ChemInform*, 22(50).
- Neporent B & Klochkov V (1956). A spectrometric installation of high light power for the investigation of luminescence. *Izvestiya Akademii Nauk SSR, Seriya Fizicheskaya*, 20: 601-604.
- Nolan K, Hu M & Leznoff C (1997). Adjacent Substituted Phthalocyanines. *Synlett*, (5): 593-594.
- O'regan B & Grfitzeli M (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized. *Nature*, 353(6346): 737-740.
- O'Toole M, Shepherd R, Wallace G G & Diamond D (2009). Inkjet printed LED based pH chemical sensor for gas sensing. *Analytica Chimica Acta*, 652(1): 308-314.
- Ochoa A L, Tempesti T C, Spesia M B, Milanesio M E & Durantini E N (2012). Synthesis and photodynamic properties of adamantylethoxy Zn(II) phthalocyanine derivatives in different media and in human red blood cells. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 50: 280-287.
- Oksengendler I, Kondratenko N, Luk'yanets E & Yagupolskii L (1978). Trifluoromethylthio- And Trifluoromethylsulfonyl-Substituted Phthalocyanines. *Chemischer Informationsdienst*, 9(35).
- Oksengendler I, Kondratenko N, Luk'yanets E & Yagupolskii L (1977). Trifluoromethyl-Substituted Phthalocyanines. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 13(7): 1554-1558.
- Oliver S W & Smith T D (1987). Oligomeric cyclization of dinitriles in the synthesis of phthalocyanines and related compounds: the role of the alkoxide anion. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2(11): 1579-1582.

- Oluwole D O & Nyokong T (2017). Photophysicochemical behaviour of metallophthalocyanines when doped onto silica nanoparticles. *Dyes and Pigments*, 136: 262-272.
- Osati S, Ali H & Van Lier J E (2015). Synthesis and spectral properties of phthalocyanine–Bodipy conjugates. *Tetrahedron Letters*, 56(16): 2049-2053.
- Özil M, Açar E, Şaşmaz S, Kahveci B, Akdemir N & Gümrükçüoğlu İ E (2007). Microwave-assisted synthesis and characterization of the monomeric phthalocyanines containing naphthalene-amide group moieties and the polymeric phthalocyanines containing oxa-aza bridge. *Dyes and Pigments*, 75(3): 732-740.
- Palacin S, Ruaudel-Teixier A & Barraud A (1986). Chemical reactivity in monolayers: study of an amphiphilic tetrapyridinoporphyrine in Langmuir-Blodgett films. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(23): 6237-6242.
- Pedersen C (1957). Reversible oxidation of phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, 22(2): 127-132.
- Pedersen C J (1954). Diarylbenzoquinonediimine dioxides: Google Patents.
- Pedersen C J (1967). Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *Journal of the American Chemical Society*, 89(26): 7017-7036.
- Piechocki C, Simon J, André J J, Guillon D, Petit P, Skoulios A & Weber P (1985). Synthesis and physico-chemical studies of neutral and chemically oxidized forms of bis (octaalkyloxyphthalocyaninato) lutetium. *Chemical Physics Letters*, 122(1-2): 124-128.
- Piechocki C, Simon J, Skoulios A, Guillon D & Weber P (1982). Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors. *Journal of the American Chemical Society*, 104(19): 5245-5247.
- Platt J R (1956). Electronic structure and excitation of polyenes and porphyrins. *Radiation Biology*, 3: 71-123.
- Polley R & Hanack M (1995). Synthesis of alkyl-and alkyloxy-substituted 2, 3-naphthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, 60(25): 8278-8282.
- Pushkarev V E, Shulishov E V, Tomilov Y V & Tomilova L G (2007). The development of highly selective approaches to sandwich-type heteroleptic double- and triple-decker lutetium(III) and europium(III) phthalocyanine complexes. *Tetrahedron Letters*, 48(30): 5269-5273.
- Putseiko E (1949). Primenenie Metoda Kondensatora K Opredeleniyu Znaka Nositelei Fototoka. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 67(6): 1009-1012.

- Qiu L, Zhai J, Shen Y, Guo L, Ma G, Liu Y, Mi J & Qian S (2005). Preparation of a novel class of phthalocyanine containing cross-linked polymers and their thin films. *Thin Solid Films*, 471(1): 96-99.
- Rackow B & König H (1958). Die Struktur und Funktion der reversiblen photoreduzierten Form des Chlorophylls und ihre mutmaßliche Beziehung zur Photosynthese. *Zeitschrift Für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 62(4): 482-488.
- Rager C, Schmid G & Hanack M (1999). Influence of substituents, reaction conditions and central metals on the isomer distributions of 1 (4)-tetrasubstituted phthalocyanines. *Chemistry Weinheim European Journal*, 5: 280-288.
- Ranyuk E, Cauchon N, Klarskov K, Guérin B & van Lier J E (2013). Phthalocyanine–Peptide Conjugates: Receptor-Targeting Bifunctional Agents for Imaging and Photodynamic Therapy. *Journal of Medicinal Chemistry*, 56(4): 1520-1534.
- Rauschnabel J & Hanack M (1995). New derivatives and homologues of subphthalocyanine. *Tetrahedron Letters*, 36(10): 1629-1632.
- Ribeiro F W P, de Souza Lucas F W, Mascaro L H, Morais S, da Silva Casciano P N, de Lima Neto P & Correia A N (2016). Electroanalysis of formetate hydrochloride by a cobalt phthalocyanine functionalized multiwalled carbon nanotubes modified electrode: characterization and application in fruits. *Electrochimica Acta*, 194: 187-198.
- Roberts R L, Schwich T, Corkery T C, Cifuentes M P, Green K A, Farmer J D, Low P J, Marder T B, Samoc M & Humphrey M G (2009). Organometallic Complexes for Nonlinear Optics. 45. Dispersion of the Third-Order Nonlinear Optical Properties of Triphenylamine-Cored Alkynylruthenium Dendrimers. *Advanced Materials*, 21(22): 2318-2322.
- Robertson J M (1935). 136. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds. *Journal of the Chemical Society*, 615-621.
- Robertson J M (1936). 255. An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound. *Journal of the Chemical Society*, 1195-1209.
- Robertson J M & Woodward I (1937). 37. An X-ray study of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine. *Journal of the Chemical Society*, 219-230.
- Rodríguez Morgade M S & Stuzhin P A (2004). The chemistry of porphyrazines: an overview. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 08(09): 1129-1165.

- Rong Yi Z, Xue Qiong Q, Yu C & Shi Xiong Q (2006). Nonlinear Optical Properties of Indium Phthalocyanine Axially Grafted Polystyrene Thin Film. *Chinese Physics Letters*, 23(3): 622.
- Saji T, Leznoff C & Lever A (1993). Phthalocyanines: Properties and Applications. *New York, VCH*: 59-60.
- Saravanan S, Anantharaman M R & Venkatachalam S (2006). Structural and electrical studies on tetrameric cobalt phthalocyanine and polyaniline composites. *Materials Science and Engineering: B*, 135(2): 113-119.
- Sessler J L, Sibert J W, Burrell A K, Lynch V, Markert J T & Wooten C L (1993). Oxo-bridged iron clusters. Synthesis of 1, 3-bis (1, 4, 7-triaza-1-cyclononyl)-2-hydroxypropane and its stabilization of the Fe₄O₆ core. *Inorganic Chemistry*, 32(20): 4277-4283.
- Sharma A K, Kumar P, Saini R, Bedi R K & Mahajan A (2016). Kinetic response study in chemiresistive gas sensor based on carbon nanotube surface functionalized with substituted phthalocyanines, *Proceeding of International Conference on Condensed Matter and Applied Physic*, 1728(1): 020493.
- Sharma V B, Jain S L & Sain B (2003). Cobalt phthalocyanine catalyzed aerobic oxidation of secondary alcohols: an efficient and simple synthesis of ketones. *Tetrahedron Letters*, 44(2): 383-386.
- Sharp J H & Lardon M (1968). Spectroscopic characterization of a new polymorph of metal-free phthalocyanine. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(9): 3230-3235.
- Sheng N, Gu B, Ren B, Wang Y, Han L, Wang J, Cao H, Guan M, Zhai X & Sha J (2017). Strong two-photon absorptions in heteroleptic bis(phthalocyaninato) rare earth sandwich complexes. *Dyes and Pigments*, 136: 553-558.
- Sherle A I, Promyslova V V, Shapiro N I, Epshtein V R & Berlin A A (1980). Synthesis Of Soluble Polyazoporphines. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A*, 22(6): 1258-1263.
- Shinoda S (2007). Nanoscale substrate recognition by porphyrin dendrimers with patched structures. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 59(1-2): 1-9.
- Shurvell H & Pinzuti L (1966). Sur Les Spectres Infrarouges des Phthalocyanines. *Canadian Journal of Chemistry*, 44(2): 125-136.
- Simic Glavaski B, Tanaka A A, Kenney M E & Yeager E (1987). Spectroscopic and electrochemical studies of transition-metal tetrasulfonated phthalocyanines. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 229(1): 285-296.

- Snow A W, Barger W R, Klusty M, Wohltjen H & Jarvis N L (1986). Simultaneous electrical conductivity and piezoelectric mass measurements on iodine-doped Phthalocyanine Langmuir-Blodgett films. *Langmuir*, 2(4): 513-519.
- Somani P R & Radhakrishnan S (2003). Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials Chemistry and Physics*, 77(1): 117-133.
- Sommerauer M, Rager C & Hanack M (1996). Separation of 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-tetrasubstituted phthalocyanines with newly developed HPLC phases. *Journal of the American Chemical Society*, 118(42): 10085-10093.
- Stihler P, Hauschel B & Hanack M (1997). Synthesis of a Bisdienophilic Phthalocyanine and of Precursors for Repetitive Diels-Alder Reactions Based on Hemiporphyrazines and Phthalocyanines. *Chemische Berichte*, 130(6): 801-806.
- Stuzhin P A & Ol'ga G K (1996). Azaporphyrins: structure of the reaction centre and reactions of complex formation. *Coordination Chemistry Reviews*, 147: 41-86.
- Suhrmann R (1955). Electronic Interaction Between Metallic Catalysts and Chemisorbed Molecules. *Advances in Catalysis*, 7: 303-352.
- Suito E, Iwatsu F, Kobayashi T, & Uyeda N (1980). Solvent effects on crystal growth and transformation of zinc phthalocyanine. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(24), 3223-3230.
- Sun A, Xiong Z & Xu Y (2006). Adsorption and photosensitized oxidation of sulfide ions on aluminum tetrasulfophthalocyanine-loaded anionic resin. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 259(1): 1-6.
- Suzuki A & Oku T (2016). Effects of central metal on electronic structure, magnetic properties, infrared and Raman spectra of double-decker phthalocyanine. *Applied Surface Science*, 380: 127-134.
- Şaşmaz S, Açar E & Açar A (1999). Synthesis and characterization of phthalocyanines containing phenothiazine moieties. *Dyes and Pigments*, 42(2): 137-142.
- Şaşmaz S, Açar E & Açar A (1999). Synthesis and characterization of phthalocyanines containing 4-allyl-2-methoxyphenyl moieties. *Dyes and Pigments*, 42(2): 117-122.
- Tabata K, Fukushima K, Oda K & Okura I (2000). Selective aggregation of zinc phthalocyanines in the skin. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(3): 278-284.
- Tanaka T, Ishizuka S, Tokuda K & Suzuki A (1978). Phthalocyanine pigment compositions: Google Patents.

- Thielert H & Pfeiffer P (1938). Zur Kenntnis der Lumineszenzerscheinungen bei der Oxydation des Luminols. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 71(7): 1399-1403.
- Thomas A L (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*; CRC Press, 1-73.
- Tomilova L G, Ovchinnikova N A & Luk'yanets E A (1988). Phthalocyanines and related compounds. XXIX. Spectrometric and electrochemical investigation of hafnium and zirconium diphthalocyanines. *Journal Chemistry USSR; (United States)*, 57(9).
- Tucker R J (1977). Visibly opaque infrared transmitting optical filter containing a combination of copper and vanadyl phthalocyanine sulfonamides: Google Patents.
- Vigh S, Lam H, Janda P, Lever A B P, Leznoff C C & Cerny R L (1991). Synthesis and electrochemistry of linear and cofacial conjugated binuclear phthalocyanines covalently linked by alkyne and alkene bridges. *Canadian Journal of Chemistry*, 69(9): 1457-1461.
- Walton D, Ely B & Elliott G (1981). Investigations into the Electrochromism of Lutetium and Ytterbium Diphthalocyanines. *Journal of The Electrochemical Society*, 128(11): 2479-2484.
- Wang A, Zhou L, Fang K, Zhou L, Lin Y, Zhou J & Wei S (2012). Synthesis of novel octa-cationic and non-ionic 1,2-ethanediamine substituted zinc (II) phthalocyanines and their in vitro anti-cancer activity comparison. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 58: 12-21.
- Wang H, Kobayashi N & Jiang J (2012). New Sandwich-Type Phthalocyaninato–Metal Quintuple-Decker Complexes. *Chemistry A European Journal*, 18(4): 1047-1049.
- Wang H, Qian K, Wang K, Bian Y, Jiang J & Gao S (2011). Sandwich-type tetrakis(phthalocyaninato) dysprosium-cadmium quadruple-decker SMM. *Chemical Communications*, 47(34): 9624-9626.
- Wang J, Pamidi P V A & Park D S (1996). Screen-printable sol-gel enzyme-containing carbon inks. *Analytical Chemistry*, 68(15): 2705-2708.
- Watt G & Dawes J (1960). Copper (0) phthalocyanine. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 14(1): 32-34.
- Wildi B S & Katon J E (1964). Synthesis and electrical conductivity measurements on semiconducting organic polymers derived from nitriles. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 2(11): 4709-4718.

- Wöhrle D, Benters R, Suvorova O, Schnurpfeil G, Trombach N & Bogdahn-Rai T (2000). Syntheses of structurally uniform polymeric phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(05): 491-497.
- Wöhrle D, Eskes M, Shigehara K & Yamada A (1993). A Simple Synthesis of 4, 5-Disubstituted 1, 2-Dicyanobenzenes and 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octasubstituted Phthalocyanines. *Synthesis*, 1993(02): 194-196.
- Wöhrle D & Krawczyk G (1986). Polymeric bound porphyrines and their precursors. *Polymer Bulletin*, 15(3): 193-200.
- Wöhrle D, Marose U & Knoop R (1985). Polymeric phthalocyanines and their precursors, 8. Synthesis and analytical characterization of polymers from 1, 2, 4, 5-benzenetetracarbonitrile. *Die Makromolekulare Chemie*, 186(11): 2209-2228.
- Wöhrle D & Preußner E (1985). Polymeric phthalocyanines and their precursors, 7. Synthesis and analytical characterization of polymers from 1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylic acid derivatives. *Die Makromolekulare Chemie*, 186(11): 2189-2207.
- Wöhrle D & Schulte B (1988). Polymeric phthalocyanines and their precursors, 15. Syntheses of alkylendioxy bridged polymeric phthalocyanines and their absorption capacities for organic solvents in comparison to other phthalocyanines. *Die Makromolekulare Chemie*, 189(6): 1229-1238.
- Yildirim M, Köysal O, Önsal G & Gümüş E (2016). Effect of iron phthalocyanine (FePc) concentration on electrical and dielectric properties of the nematic liquid crystal composites. *Journal of Molecular Liquids*, 223: 868-872.
- Young J G & Onyebuagu W (1990). Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, 55(7): 2155-2159.
- Zhihua L, Xucheng Z, Jiyong S, Xiaobo Z, Xiaowei H, Tahir H E & Holmes M (2016). Fast response ammonia sensor based on porous thin film of polyaniline/sulfonated nickel phthalocyanine composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 226: 553-562.



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Hande ESERCİ

DoğumYeri : Kayseri

Doğum Tarihi : 07.10.1988

Medeni Hali : Bekar

Eğitim Durumu (Kurum / Kurumlar)

Lise : Lise 1-2 Polatlı Lisesi, Lise 3 Düzce Lisesi.

Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Anabilim Dalı : Kimya/Organik Kimya

İletişim Bilgileri

Adres : Siteler Mah. 462. Sokak No: 6/1 Güzelbahçe/İZMİR

e-posta : handeserci@gmail.com

Tel No : 0506 523 30 14