

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**6-HİDROKSİKİNOLİN SUBSTİTÜE GRUP İÇEREN YENİ METALSİZ ve  
METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve  
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Volkan ÇAKIR**

**HAZİRAN 2010  
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**6-HİDROKSİKİNOLİN SUBSTİTÜE GRUP İÇEREN YENİ METALSİZ ve  
METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve  
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Volkan ÇAKIR**

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25/05/2010  
Tezin Savunma Tarihi : 17/05/2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN  
Jüri Üyesi : Doç. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU**

**Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU**

**Trabzon 2010**

## ÖNSÖZ

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

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

Deneysel çalışmalarım boyunca ve tez yazımında her türlü destek ve yardımını esirgemeyen Sayın Yrd.Doç.Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na teşekkür ederim.

NMR spektrumlarını almakta yardımcı olan Uzman Gülsev DİLBER'e ve kütle spektrumlarını almakta yardımcı olan Bilge SOLAK'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans tez çalışmalarım ve yazımı sırasında her türlü yardım ve fedakarlığı göstererek bana destek olan nişanlım Dilek Başaran'a, tahsil hayatım boyunca desteklerini hiç eksik etmeyen babama, anneme ve ailemin diğer bütün fertleri ile birlikte tüm dostlarıma ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Volkan ÇAKIR  
Trabzon 2010

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET .....	VI
SUMMARY .....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ .....	XI
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Ftalosiyeninler .....	2
1.3. Ftalosiyeninlerin Genel Özellikleri.....	5
1.4. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri .....	6
1.5. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri.....	6
1.6.. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri.....	8
1.6.1. Infrared (IR) Spektroskopisi .....	8
1.6.2. UV-Vis Spektroskopisi .....	8
1.6.3. <sup>1</sup> H-NMR Spektroskopisi.....	9
1.6.4. Kütle Spektroskopisi.....	10
1.7. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri.....	10
1.8. Ftalosiyeninlerin Kristal Yapıları .....	13
1.9. Ftalosiyeninlerin Manyetik Özellikleri.....	14
1.10. Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri .....	15
1.11. Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizması .....	15
1.12. Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri .....	16
1.12.1. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden.....	16
1.12.2. Ftalik Anhidrit Türevleri Üzerinden .....	17
1.12.3. Ftalimid Türevleri Üzerinden .....	18
1.12.4. Ftalonitril Türevleri Üzerinden .....	18
1.12.5. 2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden.....	19

1.12.6.	Halka Büyümesi ile Subftalosiyeninler Üzerinden .....	20
1.12.7.	Halka Büzülmesi ile Süperftalosiyeninler Üzerinden.....	21
1.12.8.	1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyenin Sentezi.....	22
1.12.9.	1,3-Diiminoizoindol Türevleri Üzerinden .....	22
1.12.10.	1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden.....	23
1.12.11.	Ftalosiyeninlerin Yeni Sentez Yöntemleri.....	24
1.13.	Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri.....	26
1.14.	Ftalosiyenin Türleri .....	27
1.14.1.	Metalsiz Ftalosiyeninler (H <sub>2</sub> Pc).....	27
1.14.2.	Metalli Ftalosiyeninler (MPc).....	28
1.14.3.	Subftalosiyeninler (SubPc) .....	28
1.14.4.	Süperftalosiyeninler (SüperPc).....	29
1.14.5.	Asimetrik Ftalosiyeninler .....	30
1.14.6.	Çözünebilir Ftalosiyeninler .....	31
1.14.7.	Naftaftalosiyeninler .....	32
1.14.8.	Polimerik Ftalosiyeninler.....	32
1.15.	Ftalosiyeninlerin Reaksiyonları .....	33
1.15.1.	Merkez Metal Atomu ile Olan Reaksiyonlar.....	33
1.15.2.	Substitüentler ile Olan Reaksiyonlar .....	34
1.15.3.	Katalitik Reaksiyonlar .....	35
1.16.	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları .....	35
1.17.	Elektro Kimyasal Teknikler ve Voltametri.....	36
1.18.	Voltametrik Metotlar .....	37
1.19.	Dönüşümlü Voltametri (CV) .....	38
1.20.	Tersinir Reaksiyonlar.....	39
1.21.	Tersinmez Reaksiyonlar .....	41
1.22.	Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP).....	42
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	44
2.1.	Kullanılan Aletler .....	44
2.2.	Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler .....	44
2.3.	Başlangıç Maddesinin Sentezi .....	44
2.3.1.	3-Nitroftalimid Sentezi .....	44

2.3.2.	3-Nitroftalamid sentezi .....	45
2.3.3.	3-Nitroftalonitril sentezi .....	45
2.4	Orjinal Maddelerin Sentezi.....	46
2.4.1.	3-(kinolin-6-iloksi)ftalonitril (3) sentezi.....	46
2.4.2.	Dinitril Türevi (3) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyenin (4) Sentezi.....	47
2.4.3.	Dinitril Türevi (3) Üzerinden Ni(II) Ftalosiyenin (5) Sentezi .....	49
2.4.4	Dinitril Türevi (3) Üzerinden Zn(II) Ftalosiyenin (6) Sentezi.....	51
2.4.5.	Dinitril Türevi (3) Üzerinden Co(II) Ftalosiyenin (7) Sentezi .....	52
2.4.6.	Dinitril Türevi (3) Üzerinden Cu(II) Ftalosiyenin (8) Sentezi .....	54
2.5.	Elektrokimyasal Ölçümler .....	55
3.	BULGULAR.....	56
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	59
5.	ÖNERİLER .....	65
6.	KAYNAKLAR.....	67
7.	EKLER .....	76

ÖZGEÇMİŞ

## ÖZET

Bu çalışmada, literatürde kayıtlı olmayan yeni bir tip çözünebilir ftalosiyanın ve bu ftalosiyanın metal kompleksleri sentezlenmiştir. 6-hidroksikinolin (1) bileşiği ile 3-nitroftalonitril (2) bileşiğinin reaksiyonu sonucu 3-(kinolin-6-iloksi)ftalonitril (3) bileşiği elde edildi. Bu bileşiğin n-pentanol ile reaksiyonu sonucu da metalsiz ftalosiyanın (4) elde edilmiştir. Daha sonra (3) bileşiğinin 2-(dimetilamino)etanol içerisinde Ni, Zn, Co ve Cu tuzları ile ayrı ayrı reaksiyonu sonucu metalli ftalosiyanınlar (5), (6), (7), (8) sentezlenmiştir. Ardından (4) ve (5) bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri siklik voltametre (CV) ve kare dalgalı voltametre (SWV) yöntemleri ile incelenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları IR, UV-Vis, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR ve MS spektral verileri ile aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** 3-nitroftalonitril, Metalsiz ftalosiyanın, Metalli ftalosiyanın, Siklik voltametre, Diferansiyel puls voltametre.

## SUMMARY

### **Synthesis, Characterization and Investigation Electrochemical Properties of New Metal-Free and Metallophthalocyanines Substitued with 6-Hydroxyquinoline**

In this work, A new type soluble phthalocyanine and its complexes not recording in literature were synthesized. 3-(quinolin-6-yloxy)phthalonitrile (**3**) was prepared by the reaction of 6-hidroxyquinolin (**1**) with 3-nitrophthalonitrile (**2**). The metal free phthalocyanine was synthesized from compound (**3**) in n-penthanol. Metallophthalocyanines (**5**), (**6**), (**7**), (**8**) were sythesized by the reaction of compound (**3**) in dimethylaminoethanol with Ni, Cu, Zn, Co salts, respectively. Then, electrochemical properties of (**4**) and (**5**) were investigated by using cyclic voltammetry (CV) and square wave voltammetry (SWV) techniques. The structures of the synthesized compounds were identified by using IR, UV-Vis, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR and MS spectrometers.

**Key Words:** 3-nitrohthalonitrile, Metal free phthalocyanine, Metallophthalocyanines, Cyclic voltammetry, Diferantial pulse voltammetry.



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Metalsiz ve metalli ftalosiyeninler .....	3
Şekil 2. Metalli ftalosiyeninler için ideal geometriler: (a) tetragonal, (b) kare piramidal, (c) kare düzlem .....	4
Şekil 3. Ftalosiyeninlerin porfirin sistemi ile ilişkisini gösteren şema .....	5
Şekil 4. Metalsiz (—) ve metalli (---) ftalosiyeninlerin genel UV-Vis spektrumları.....	9
Şekil 5. H <sub>2</sub> Pc'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı Uv-vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74x10 <sup>-6</sup> -4.89x10 <sup>-4</sup> M) okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir.....	11
Şekil 6. Metalsiz ftalosiyenin kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (-) 50 °C' de elektronik absorpsiyon spektrumu .....	12
Şekil 7. Kristal yapıdaki ftalosiyeninlerin α- ve β- formları örnekleri.....	14
Şekil 8. Ftalosiyenin oluşum mekanizması .....	16
Şekil 9. Ftalik asit türevleri üzerinden ftalosiyenin sentezi .....	17
Şekil 10. Ftalik anhidrid türevleri üzerinden ftalosiyenin sentezi.....	18
Şekil 11. Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyenin sentezi.....	18
Şekil 12. Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyenin sentezi .....	19
Şekil 13. 2-Siyanobenzamid türevleri üzerinden ftalosiyenin sentezi .....	20
Şekil 14. Subftalosiyeninler üzerinden ftalosiyenin sentezi.....	21
Şekil 15. Süperftalosiyeninler üzerinden ftalosiyenin sentezi .....	21
Şekil 16. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin üzerinden ftalosiyenin sentezi .....	22
Şekil 17. 1,3-Diiminoizoindol türevleri üzerinden ftalosiyenin sentezi.....	23
Şekil 18. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyenin sentezi .....	23
Şekil 19. Mikrodalga enerjisi ile ftalik anhidritten ftalosiyenin sentezi .....	25
Şekil 20. Ftalonitril ve ftalik anhidritten mikrodalga ile ftalosiyenin sentezi.....	25
Şekil 21. Subftalosiyenin örneği .....	29
Şekil 22. Süperftalosiyenin sentez reaksiyonu .....	29
Şekil 23. Asimetrik ftalosiyenin sentez reaksiyonu .....	30
Şekil 24. Çözünebilir ftalosiyenin örnekleri .....	31
Şekil 25. Ftalosiyeninlerin polimerik reaksiyonları .....	33
Şekil 26. Ftalosiyeninlerin merkezi metal atomu ile olan reaksiyonları .....	34
Şekil 27. Ftalosiyeninlerin substituentlerle olan reaksiyonu.....	34

Şekil 28. Dönüşümlü voltametriye uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi .....	39
Şekil 29. LSV ve CV de akımın potansiyel tarama hızı ile değişmesi.....	40
Şekil 30. Dönüşümlü voltametriye akım potansiyel eğrisi .....	41
Şekil 31. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramında tarama hızı ile potansiyelin değişimi .....	42
Şekil 32. Diferansiyel puls polarografisinde potansiyelin zamanla değişimi .....	43
Şekil 33. 3-Nitroftalimid bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	45
Şekil 34. 3-Nitroftalamid bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	45
Şekil 35. 3-Nitroftalonitril bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu .....	46
Şekil 36. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	47
Şekil 37. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	49
Şekil 38. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	50
Şekil 39. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	52
Şekil 40. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	53
Şekil 41. (8) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	55

## TABLULAR DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri.....	56
Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR spektral değerleri.....	56
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin <sup>13</sup> C-NMR spektral değerleri.....	57
Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri .....	57
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, NaCl disk cm <sup>-1</sup> ) .....	57
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri.....	58
Tablo 7. Sentezlenen H <sub>2</sub> Pc ve Ni(II)Pc' nin elektrokimyasal özellikleri .....	58

## SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCM	: Dikolorometan
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
E	: Potansiyel
EtOH	: Etil Alkol
HPLC	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
I	: Akım
IR	: Infrared Spektroskopisi
KBr	: Potasyum Bromür
M	: Molarite
MPc	: Metalli Ftalosiyanın
MS	: Kütle Spektroskopisi
MW	: Mikrodalga
PDT	: Fotodinamik Terapi
R	: Alkil
SCM	: Doymuş Kalomel Elektrot
SubPc	: Subftalosiyanın
SüperPc	: Süper Ftalosiyanın
TBAP	: Tetrabutylamonyumfosfat
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
A°	: Amstrong
cm <sup>-1</sup>	: Dalga Sayısı
<sup>13</sup> C-NMR	: Karbon-13-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
e.n	: Erime Noktası

g	: Gram
$^1\text{H NMR}$	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
$\text{H}_2\text{Pc}$	: Metalsiz Ftalosiyanin
ml	: Mililitre
$[\text{MPc}]^+$	: Moleküler İyon Piki
$[\text{MPc}]^{+2}$	: Moleküler İyon Piki
nm	: Nanometre
$\delta_{\text{ppm}}$	: Kimyasal Kayma
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge spektroskopisi

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Yapılarının karmaşıklığından dolayı “Kompleks Bileşikler” olarak adlandırılan bileşikler inceleyen bilim dalına “Koordinasyon Kimyası” denmiştir. Koordinasyon kimyası ve kompleks bileşiklerin yapılarının aydınlatılması konusundaki ilk çalışmalar Danimarkalı kimyager S. M. Jorgensen (1837-1914) ve İsviçreli bilim adamı Alfred Werner (1866-1919) tarafından gerçekleştirilmiştir. Werner’ in koordinasyon teorisi üzerindeki çalışmaları kendisine 1913 yılında Nobel Ödülünü kazandırmıştır [1].

Kompleks bileşikler veya diğer adı ile koordinasyon bileşikler bir metal katyonunun inorganik iyonlarla veya organik iyonlarla veya polar organik moleküller ile verdiği katılma ürünleridir. Bu bileşiklerde katyona “merkez atom” denirken merkez atoma bağlanan gruplara “ligand” adı verilir. Merkez atom elektron çifti alan (akseptör) bir Lewis asidi iken ligandlar elektron çifti veren (donör) Lewis bazlarıdır. Merkez atom ile ligandlar arasında elektron çifti alış veriş ile oluşan bağa “Koordine Kovalent Bağ” adı verilir. Ligandlarda elektron çifti veren atom donör atomdur ve diş (dentat) olarak adlandırılır. Donör atom sayısına bağlı olarak ligandlar tek dişli (monodentat) ve çok dişli (polidentat) ligandlar olmak üzere ikiye ayrılır. Metal ile reaksiyona giren ligand donör özelliğe sahip iki ya da daha fazla atom içeriyorsa bu durumda kompleks bileşik bir ya da daha fazla halkalı yapı içerir. Meydana gelen molekül “şelat bileşiği” veya “metal şelat” olarak adlandırılır ve metal ile reaksiyona giren bu tür liganlarda “şelat teşkil edici” denir [2].

1916 yılında Lewis moleküllerin yapısını açıklamış ve hidrojen dışındaki atomların çevresindeki değerlik elektronlarının sayısının en çok sekiz olabileceğini söylemiştir. Böylece atomların kendilerine en yakın soygazın elektron dizilişine ulaşabileceğini belirtmiştir ve bu kurala “Oktet Kuralı” demiştir [3].

1927 yılında Sidwick koordinasyon bileşiklerinin de daha kararlı yapıya varabilmeleri için soy gaz yapısına varmaları gerektiğini düşünmüştür. Daha sonra bu düşünce “Etkin Atom Numarası” kuralının ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bu kurala göre merkez atomun elektronlarının ve ligandlardan gelen elektron çiftlerinin toplamı en yakın soygazın elektron sayısına eşit olmalıdır [3].

1930 yılına gelindiğinde Linus Pauling ‘‘Değerlilik Bağı Kuramı’’ nı önermiştir. Bu kurama göre merkez atom ile ligandlar arasında meydana gelen bağ kovalent bağdır ve bağın oluşmasını sağlayan elektron çifti ligandlar tarafından sağlanır bu yüzden bu bağlar koordine kovalent bağlar olarak adlandırılır. Bu kuram ayrıca ligandlar ile değişik yönlerde bağ yapabilmek için merkez atomda hibritleşmelerin olduğunu öne sürmektedir [3].

Pauling’ in Değerlilik Bağı Kuramı’ nı geliştirdiği sırada 1929 yılında H. Bethe ‘‘Kristal Alan Kuramı’’ nı önermiştir. Bu kuram ligandları eksi yüklü tanecikler olarak kabul eder ve ligandlar ile merkez atom arasındaki etkileşimin elektrostatik etkileşim olduğunu öne sürer. Kristal Alan Kuramı J. H. Van Vleck tarafından geliştirilmiştir [3].

Kristal Alan Kuramı koordinasyon bileşiklerinin yapısını aydınlatmak için tek başına yeterli değildir. Koordinasyon bileşiklerinin yapısını tam olarak açıklayabilmek için geliştirilen ‘‘Moleküler Orbital Teori’’ merkez atom ile ligandlar arasında meydana gelen bağların orbital bindirmeleri sonucu oluştuğunu ve böylece elektronların daha geniş bir hacme yayıldığını öne sürer [4]. Moleküler Orbital Teori kimyasal bağı kuantum mekaniğine göre incelerken molekül orbitallerinin atomik orbitallerin lineer kombinasyonu sonucu oluştuğunu kabul eder [5].

## 1.2. Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin kelimesinin orijinali Yunanca’ dan gelmektedir. Yunanca mineral yağı anlamına gelen *naphta* ve koyu mavi anlamına gelen *cyanine* kelimelerinin bileşimi bu ismi ortaya çıkarmıştır.

İlk kez 1907 yılında Londra’daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten *o*-siyanobenzamid üretimi sırasında koyu mavi renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak rapor edilmiştir [6]. Ancak o zamanlar pek ilgi görmemiştir.

1927’ de De Diesbach ve Von Der Weid, *o*-dibromoksilen ve dibromobenzeni bakır siyanür ile ısıttıklarında koyu mavi renkli bir bileşik oluştuğunu gözlemlemişlerdir yapılan araştırmalarda bu maddenin yapısı aydınlatılamamış ancak asit, baz ve ısıya dayanıklı olduğu anlaşılmıştır [7].

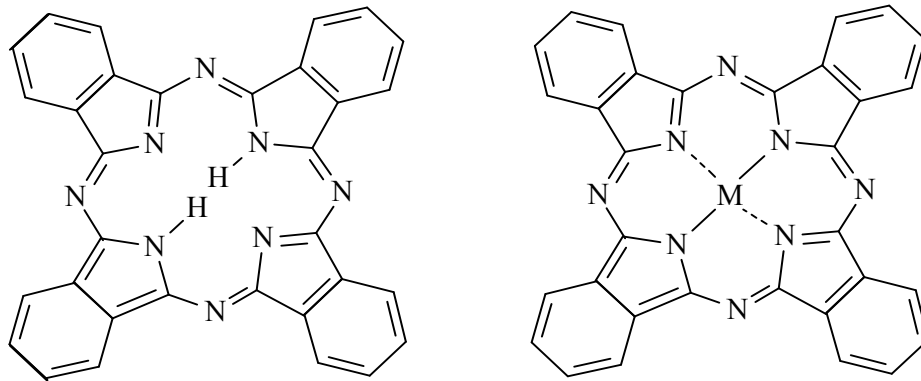
1928 yılında İskoçya’ da bir boya üretim şirketinde üretim sırasında reaktördeki sızıntıdan ortaya çıkan demir metali ile oluşmuş bir kompleks belirlenmiş ve kompleksin pigment özelliği gösterdiği anlaşılınca çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. 1929 yılında

maddenin özelliklerini içeren patent alınmış ve daha sonra maddenin endüstriyel üretimine geçilmiştir [8].

1929' dan 1933' e kadar Londra Üniversitesinde Linstead ve çalışma arkadaşları yapmış oldukları çalışmalarla ftalosiyanın yapısını aydınlatmış ve çeşitli metal ftalosiyanın sentezini gerçekleştirmişlerdir. Aynı zamanda bu grup 1930 ve 1940 yılları arasında çeşitli ftalosiyanın ve çok sayıda metal komplekslerinin sentez metodlarını geliştirmişlerdir. Ftalosiyanın ismi ilk kez 1933 yılında Linstead tarafından kullanılmıştır [9].

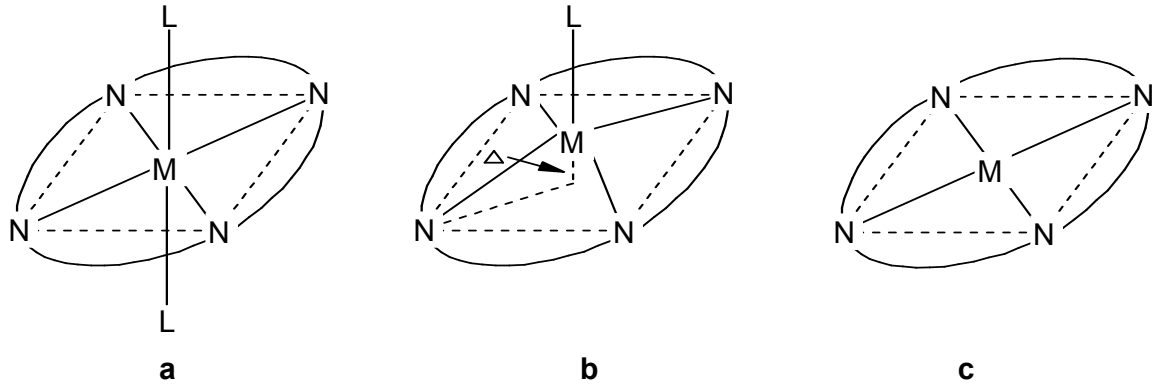
Ftalosiyanın yüksek konjugasyonlu 18  $\pi$  elektron sistemine sahip, 16 üyeli düzlemsel bir makro halkadan oluşur. Yapısal olarak hemoglobin, klorofil a ve B<sub>12</sub> gibi porfirinlere benzemelerine rağmen doğada bulunmazlar. Biçim bakımından dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünü oldukları için tetrabenzotetraazaporfirinler olarak da adlandırılırlar [10].

Ftalosiyanın genel olarak metallsiz ve metalli ftalosiyanın olmak üzere ikiye ayrılırlar. Metallsiz ftalosiyanın kısaca H<sub>2</sub>Pc metalli ftalosiyanın metal M (M= Zn, Fe, Co, Ni...) olmak üzere kısaca MPc olarak gösterilirler. Metalli ftalosiyanın ftalosiyanın bileşiminin merkezini oluşturan izoindolin hidrojen atomları, bağlanacak ilgili metal atomu ile yer değiştirerek oluşur. Metalli ftalosiyanın genelde kare düzlem geometrilidir ve dört koordinasyonludur. Ancak bağlanan metalin özelliğine göre tetrahedral geometrilidir ve dört koordinasyonlu, kare piramidal geometrilidir ve beş koordinasyonlu, tetragonal geometrilidir ve altı koordinasyonlu olabilirler. Bağlanan metal atomları Lantanitler ve Aktinitler ise sandviç tarzı sekiz koordinasyonlu kompleks bileşikler meydana gelir.



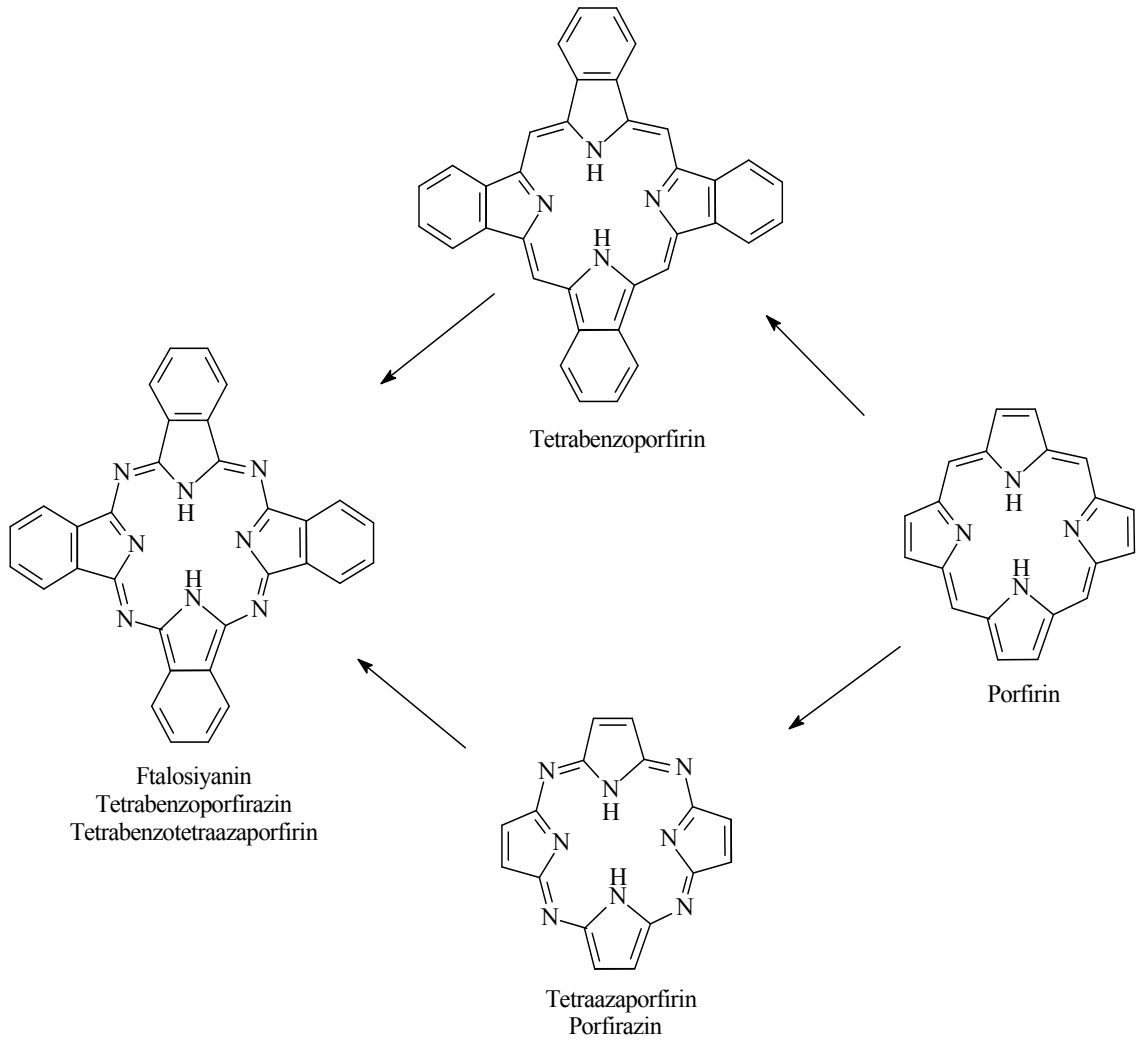
Şekil 1. Metallsiz ve metalli ftalosiyanın





Şekil 2. Metalli ftalosiyanimler için ideal geometriler: (a) tetragonal, (b) kare piramidal, (c) kare düzlem

Ftalosiyanimler porfirin sistemi türevleridirler. Porfirin sistemi de aynen ftalosiyanimler gibi  $18 \pi$  elektron sistemine sahiptirler. Hem porfirinler hemde ftalosiyanimler  $(4n+2\pi)$  kuralına uyar ve aromatik özellik gösterirler. Metalsiz ftalosiyanimler üzerine yaptığı çalışmada Robertson metalsiz ftalosiyanimlerin  $D_{2h}$  simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açılarındaki ve uzunluklarındaki bu azalmalar ftalosiyanimlerde oyuk çapının porfirinlere göre küçülmesine neden olur [11]. Ftalosiyanimlerde yapıya katılan azo nitrojenleri ftalosiyanimlerin, porfirinlere göre ısıya ve oksidasyona daha dayanıklı olmasını sağlar [12]. Ftalosiyanimlerde yüksek  $\pi$ -konjugasyonundan dolayı ftalosiyanim halkaları arasındaki agregasyon artmaktadır ve buda ftalosiyanimlerin su ve yaygın organik çözücüler içerisindeki çözünürlüğünü azaltmaktadır. Ftalosiyanimlerin çözünürlüğünü arttırmak için ftalosiyanim halkasına uzun zincirli alkil gruplarının bağlanması (London kuvvetlerinin artırılması ile çözücü molekülleri ile ftalosiyanim moleküllerinin etkileşiminin artırılması), ftalosiyanim halkasına kükürt atomu içeren grupların bağlanması, yapıda azot varsa kuaterner amonyum tuzu oluşturulması gibi yöntemler denenebilir. Bu yöntemlerle ftalosiyanimin kovalent karakteri artırılabilir buda ftalosiyanimin polarlaşabilirliğini artırır ve böylece molekülerliğe geçişin artması ile organik çözücülerdeki çözünürlük artırılmış olur.



Şekil 3. Ftalosiyeninlerin porfirin sistemi ile ilişkisini gösteren şema

### 1.3. Ftalosiyeninlerin Genel Özellikleri

- Ftalosiyeninler  $(4n+2\pi)$  Hückel kuralına uyarlar ve aromatik özellik gösterirler.
- Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Yalnızca kuvvetli oksidantlar (dikromat ve seryum tuzları) ftalosiyeninleri ftalimid veya ftalik asite parçalayabilir.
- Ftalosiyeninler ısıya karşı çok dayanıklıdır. Genellikle havada 400-500 °C' ye kadar bozulmazlar, vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C' den önce bozulmaz.
- Tamamen saflaştırılmaları zordur fakat çoğu bozulmadan süblimleşir ve kolay kristallenirler. Bu özellikleri kullanılarak yüksek saflıkta ftalosiyenin kompleksleri elde edilebilir.

- Ftalosiyeninler merkezde bir oyuğa sahip oldukları için bu oyuğa ftalosiyenin halkasındaki donör atomların sertliğine uygun ve çapları oyuk çapına uygun olan bir çok metal katyonu bağlanabilir. Bu özellik kullanılarak 70' den fazla metal ile metalli ftalosiyeninler sentezlenmiştir.
- Ftalosiyeninler ile çalışırken karşılaşılan en büyük sorun çoğu metalsiz veya metalli ftalosiyenin yaygın organik çözücülerde çözünmeme problemi.

#### 1.4. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

- Ftalosiyeninler keskin renklidirler. Ftalosiyeninlerin rengi kimyasal yapılarına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir.
- Ftalosiyeninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptir. Bu yüzden asit ve bazlara karşı çok dirençlidirler ve çok yüksek sıcaklıklarda erirler.
- Ftalosiyenin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak  $3.4 \text{ \AA}$  dur. Oyuk çapı ise yaklaşık olarak  $1.35 \text{ \AA}$  dur.
- Ftalosiyenin komplekslerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir ve düzlemsellikten sapma  $0.3 \text{ \AA}$  dur.
- Metalsiz ftalosiyeninlerin simetrisi  $D_{2h}$  simetrisine, metalli ftalosiyeninlerin simetriside  $D_{4h}$  simetrisine uymaktadır.
- Ftalosiyeninlerin çözünürlüğü ftalosiyenin halkasının periferal pozisyonlarına bağlanan substitüentlere göre farklılık gösterir. Herhangi bir çözücüde çözünmeyen ftalosiyenin periferal konumlarına substitüentlerin bağlanması ile bu çözücüde çözünür hale gelebilir.

#### 1.5. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

- Bir ftalosiyenin bileşiği aromatik *o*-dikarboksili asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden sentezlenebilir. Ftalosiyenin bu yolla sentezlenebilmesi için karboksil gruplarının doğrudan doymamış aromatik gruba bağlı olması gerekir ve aynı zamanda karboksil ya da siyano grupları taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ olmalıdır. Aksi takdirde sentezin gerçekleşmesi mümkün değildir.
- Ftalosiyenin molekülü oldukça gergin yapıdadır.

- Metalli ftalosiyeninlerin sentezi metalsiz ftalosiyeninlerin sentezinden daha kolay ve daha yüksek verimle gerçekleşir. Bunun nedeni Türkçe karşılığı şablon etkisi olan “Template Etki” dir. Metalli ftalosiyeninler sentezlenirken oyuk içerisinde bulunacak olan metal sentez sırasında reaksiyona giren reaktantlardan birini diğerinin kolaylıkla bağlanabileceği uygun pozisyonda tutar bundan dolayı reaksiyon sırasında istenmeyen yan ürünlerin oluşumu zorlaşır ve elde edilen ürünün miktarı yükselir.
- Metalli ftalosiyeninlerin kararlılığı oyuğa yerleşecek olan metalin oyuk çapına uygun olup olmamasına bağlıdır. Metalsiz ftalosiyenin oyuk çapı  $1.35 \text{ \AA}$  dur. Oyuğa giren metalin çapı bu değerden çok küçük ya da çok büyük olursa metal ftalosiyaninden kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Buda ftalosiyenin kararlılığının düşük olduğunu gösterir.
- Metalli ftalosiyeninlerin iki tipi vardır. Birinci tip, alkali veya toprak alkali metalleri içeren, organik çözücülerde çözünmeyen, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmayan, seyreltik anorganik asitlerle, sulu alkol ve su ile muamele adıldıklarında metali kolaylıkla bırakan “Elektrovalent Ftalosiyeninler” olarak adlandırılan ftalosiyeninlerdir. İkinci tip “Kovalent Ftalosiyeninler” olarak adlandırılır. Bunlar elektrovalent ftalosiyeninlere göre daha kararlıdır. Klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazıları vakumda  $400-500 \text{ }^\circ\text{C}$  de bozulmadan süblimleşebilir. Nitrik asit dışındaki asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir bozulma olmaz ve bunun nedeni metal ile ftalosiyenin molekülü arasındaki bağın kuvvetli olmasıdır ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.
- Ftalosiyeninler genelde suda çözünmezler ancak periferel uçlara suda çözünmeyi sağlayacak gruplar bağlanabilir.
- Bütün ftalosiyeninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiklerinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler.
- Metalli ftalosiyeninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilir. Örneğin; demir ftalosiyenin varlığında benzaldehit hava ile benzoik aside oksitlenebilir.

## 1.6. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

### 1.6.1. Infrared (IR) Spektroskopisi

Infrared ışını organik bir molekül üzerine gönderildiği zaman organik molekülü oluşturan atomları bir arada tutan kovalent bağlar kendi etrafında titreşme hareketi yapar. Organik bileşikte bulunan her fonksiyonel grubun infrared ışığı soğurma miktarı farklıdır. Bu sayede infrared spektroskopisi ile molekülde hangi fonksiyonel grupların bulunduğu anlaşılabilir. Bir infrared spektroskopisi % geçirgenlik veya absorbansa karşı dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ ) grafiğe geçirilerek elde edilir. Ftalosiyeninler büyük yapılı bileşikler olduklarından infrared spektrumlarında tüm bantların karakterize edilmesi güçtür [13]. Metalsiz ftalosiyeninlerin infrared spektrumlarında  $3280 \text{ cm}^{-1}$  civarında  $-\text{NH}$  fonksiyonel grubuna ait gerilme bandı görülürken metalli ftalosiyeninlerin infrared spektrumunda bu gerilme bandı görülmez.

### 1.6.2. UV-Vis Spektroskopisi

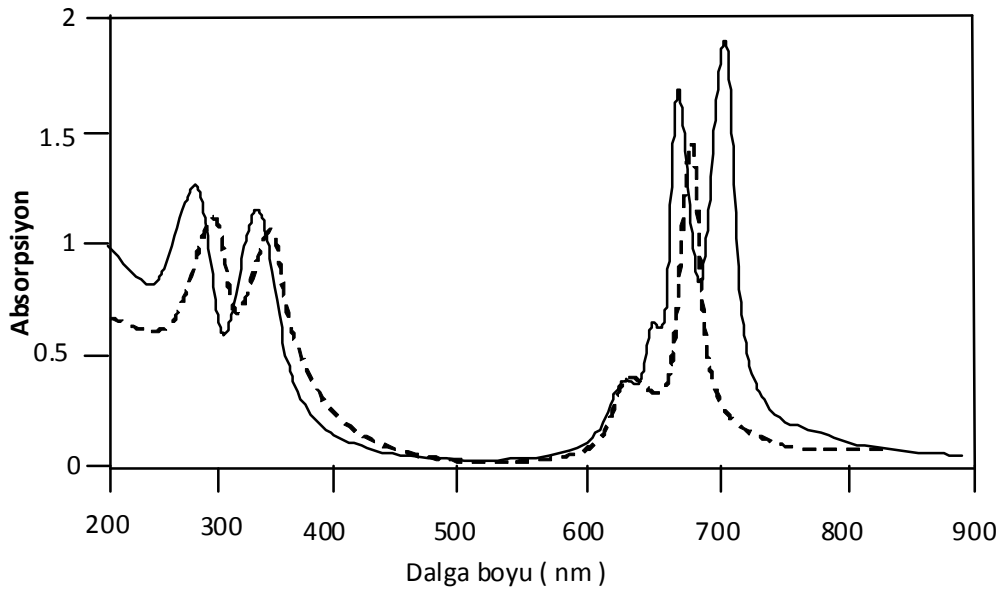
Ftalosiyeninlerin saflığı ve renk derinliği, görünür ışık spektrumunun sonundaki uzak kırmızı bölgede  $670 \text{ nm}$  civarında genellikle  $10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  i aşan bir molar absorpsiyon katsayısına sahip izole edilen bir band (Q bandı) ile kendini göstermektedir. İkinci absorpsiyon (B bandı) ise daha az yoğunudur ve görünür spektrumun mavi bölgesine kayarak  $340 \text{ nm}$  civarında kendini gösterir [12]. Ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları  $10^{-5} \text{ M}$ 'lık çözeltileri ile alınır. Ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarında Q ve B (soret) bandlarına ilaveten bazı moleküllerde ligandan metale ya da metalden liganda olan yük transferinden veya dimerik komplekslerin  $\pi$ -sistemleri arasında meydana gelen hareketli eşleşmelerden dolayı farklı bandlar da görülebilir. Periferel substitüent olarak 1,4-pozisyonunda alkoksi ya da alkil grubu bulunması kırmızı bölgeye önemli derecede kaymaya sebebiyet verir [14].

Ftalosiyeninler  $\pi$  elektronlarınca zengin oldukları için  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerinden dolayı UV-Vis spektrumunda;

- Q bantları  $720\text{-}500 \text{ nm}$
- B (soret) bantlar  $420\text{-}320 \text{ nm}$
- N bantları  $330\text{-}285 \text{ nm}$

- L bantları 270-230 nm civarında absorpsiyon bandları verirler.

$\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri olan Q bantları ftalosiyanınların metalli mi yoksa metallsiz mi oldukları hakkında bilgi verir. Metallsiz ftalosiyanınlar moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band veririrken metalli ftalosiyanınlar tek ve daha şiddetli band verirler [15]. Schaffer tarafından geliştirilmiş Hückel hesaplamaları kullanılarak tipik bir metalli ftalosiyanının elektronik molekül yörünge yapısı haritalandırılmıştır. Buna bakılarak  $a_{1u}$  simetrisindeki en yüksek enerjili dolu molekül yörüngesinden (HOMO),  $e_g$  simetrisindeki en düşük enerjili dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO)  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi ile Q bandı oluşur. Metallsiz ftalosiyanınlar  $D_{2h}$  simetrisinde iken metalli ftalosiyanınlar  $D_{4h}$  simetrisindedir. Metallsiz ftalosiyanının daha düşük simetrisinden dolayı LUMO yörüngesi  $Q_x$  ve  $Q_y$  durumlarını oluşturur ve Q bandı ikiye yarılr.



Şekil 4. Metallsiz (—) ve metalli (---) ftalosiyanınların genel UV-Vis spektrumları

### 1.6.3. $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi

$^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi sentezlenen maddelerin hidrojen iskeletini çıkarmak için kullanılan, bu sayede sentezlenen maddenin yapısı hakkında önemli bilgiler veren spektroskopi çeşididir. NMR, Nükleer Manyetik Rezonans demektir. NMR spektroskopisi sayesinde sentezlenen maddelerin atomlarının birbirine bağlanış şekilleri, konfigürasyon

ve konformasyonları hakkında yorum yapılabilir. Ftalosiyanimler  $\pi$  elektron sistemine sahip oldukları için diyamanyetik özellik gösteren büyük molekülü yapıların  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında gözlenen kimyasal kaymaları gösterirler [16]. Ftalosiyanimlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda görülmektedir. Metalsiz ftalosiyanimlerin  $18-\pi$  elektron sisteminden dolayı çekirdekdeki N-H protonları TMS' den daha kuvvetli alana (eksi bölgeye) kayar [17]. Ayrıca agregasyon ve çözücü konsantrasyonuna bağlı olarak ftalosiyanimlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusudur [18]. İlave aksiyal ligandlar ya da 1,4 pozisyonundan uzun zincirli grupların ilavesi ile agregasyon önlenirse bu etki azalabilir.

#### 1.6.4. Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyanimlerin kütle spektrumları alınarak, bu bileşiklerin moleküler iyonların kararlılıkları ve moleküler parçalanma ürünleri hakkında bilgi edinmek mümkündür. Bir metalli ftalosiyanimin kütle spektrumunda başlıca iki moleküler iyon piki görülür. Bunlar genel gösterim ile  $[\text{MPc}]^+$  ve  $[\text{MPc}]^{+2}$  moleküler iyon pikleridir. Ftalosiyanim halkasına bağlı olan metal, Ni(II), Zn(II), Fe(II), Cu(II), La(II) ve Ni(II) metallereinden biri olduğu zaman ftalosiyanim halkasının parçalanması ve metalin ayrılması esas işlem değildir.  $[\text{MPc}]^+$  ve  $[\text{MPc}]^{+2}$ , nin istisnai olarak kararlı olmadığı Mn(II)' nin kütle spektrumunda görülür çünkü Mn(II) için geniş bir parçalanma söz konusudur.

Çeşitli yüksek değerlikli komplekslerin kararlılığı metale oldukça bağlıdır. Bazı trivalent metal komplekslerinin kütle spektrumlarında  $[\text{MPc}]^+$  ve  $[\text{MPc}]^{+2}$  ilaveten başka kararlı moleküler iyon pikleri görülür. Örneğin;  $[\text{M}(\text{Pc})\text{Cl}]$ ' nin kütle spektrumunda (M =  $\text{In}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+3}$ )  $[\text{M}(\text{Pc})\text{Cl}]^+$  ve  $[\text{M}(\text{Pc})\text{Cl}]^{+2}$  kararlı moleküler iyon pikleri görülür.

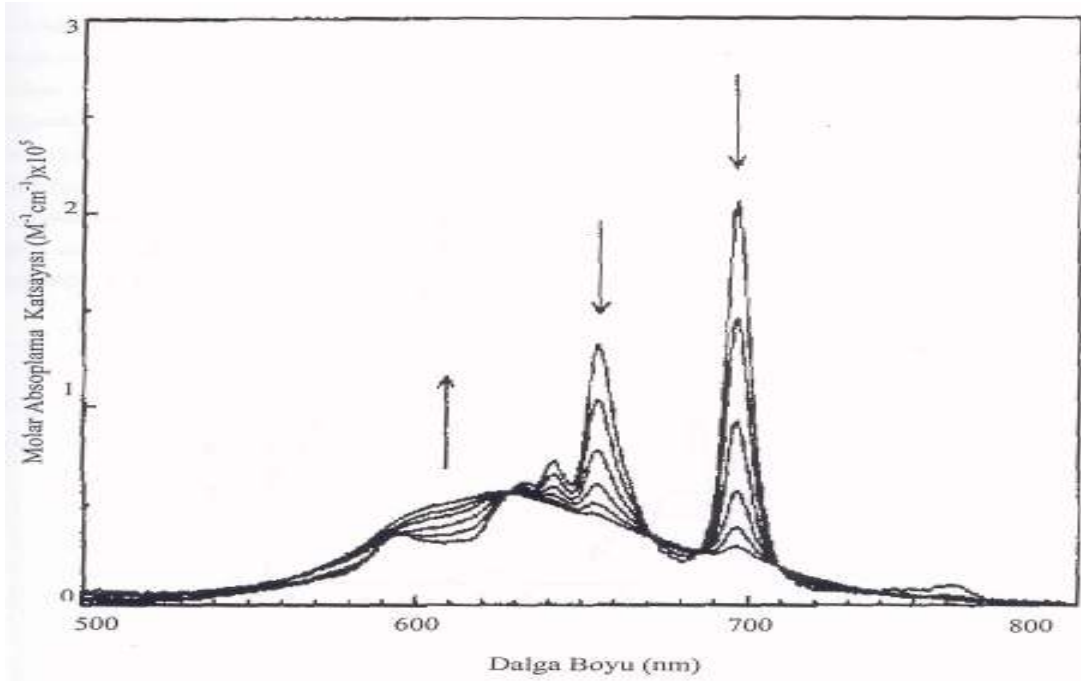
#### 1.7. Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri

İki ya da daha fazla ftalosiyanim halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri ile bir arada tutularak istiflenmesine agregasyon denir. Agregasyon ftalosiyanimlerin UV-Vis spektrumlarında belirgin değişikliklere neden olur. Agregasyonu oluşturan faktörler;

- Konsantrasyon
- Çözücü
- Sıcaklık

- Merkez iyonun atom ağırlığı
- Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması
- Faz hali (katı, sıvı, gaz)
- Çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali metal tuzları
- Ftalosiyaninin metalli ya da metalsiz olup olmaması şeklinde sıralanabilir.

Konsantrasyonun artışı agregasyona neden olan bir faktördür. Çözeltisi hazırlanan ftalosiyaninin çözeltideki konsantrasyonu artırılırsa 697 ve 655 nm' deki Q bandlarına ait absorpsiyon piklerinin şiddetinde azalma olur. Buna karşın 600-625 nm' deki pikin şiddeti ve yayvanlığı artar [19]. Aşağıdaki UV-Vis spektrumu 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis-(3,7-dimetiloksi)ftalosiyanin' in dodekan çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda UV-Vis spektrumlarının alınması ile oluşturulmuştur.



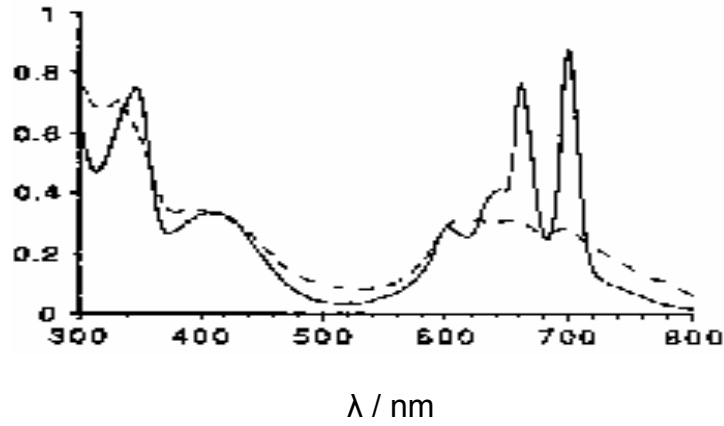
Şekil 5. H<sub>2</sub>Pc'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu, konsantrasyon aralığı ( $7,74 \times 10^{-6}$ - $4,89 \times 10^{-4}$  M), okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir.

Kullanılan çözücünün polarlığı artarsa yani dielektrik sabiti büyük olan çözücüler kullanılırsa ftalosiyaninlerin agregasyona uğrama ihtimali artar. Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumlarında 720 nm' deki şiddetli piklerinin yoğunluğunun azalması ve 630 nm' deki piklerin şiddetinin ve yoğunluğunun artması polar çözücülerin kullanılması durumunda



ortaya çıkarken, apolar çözücüler kullanılırsa 720 ve 670 nm’ de hemen hemen aynı yükseklikte olan iki band gözlemlenir.

Nolte ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmayla sıcaklıkla agregasyonun ters orantılı olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışma grubu sentezledikleri maddeye 25 °C’de UV-Vis spektrumunu almış ve 614 nm’ de yayvan bir absorpsiyon bandı gözlemlemişlerdir. Bu maddenin dimer halde olduğunun göstergesidir. Bu grup daha sonra aynı işlemi 50 °C’ de tekrarlamış ve 661 ve 700 nm’ de yaklaşık aynı yüksekliğe sahip iki absorpsiyon bandı gözlemlemişlerdir. Buda sıcaklığın artmasıyla maddenin monomer forma dönüştüğünün göstergesidir [20].



Şekil 6. Metalsiz ftalosiyanınin kloroformda farklı sıcaklıklarda (----) 25 °C ve (-) 50 °C’deki UV-Vis spektrumu

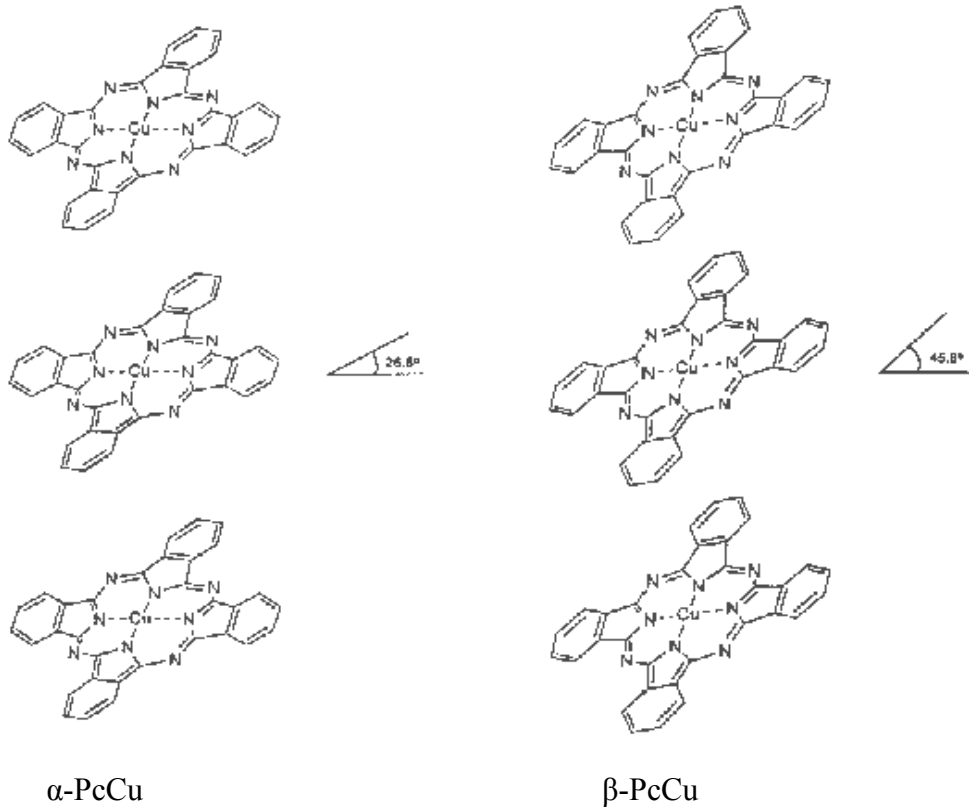
Makrosiklik grup içeren ftalosiyanınlerin agregasyon özellikleri, bu ftalosiyanınlerin çözültülerine periferale substitüent grup olarak alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının eklenmesinden önemli derecede etkilenir. Metal iyonunun çapı makrosiklik halkanın kavitesine uygun ise metal katyonu iki ftalosiyanın molekülünün arasında kalacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir ve dimer veya oligomer formlar oluşturarak ftalosiyanınlerin agregasyona uğramasına neden olur [21,22].

Ftalosiyanınlerin metalle ya da metalsiz olması da agregasyon özelliğine etki eden bir faktördür. Metalle ftalosiyanınler  $D_{4h}$  simetrisine sahip olduklarından dejenere olmuşlardır. Bu ftalosiyanınlerin UV-Vis spektrumlarında 680 nm’ de şiddetli bir absorpsiyon bandı gözlemlenirken 640 nm’ de geniş ve yayvan bir absorpsiyon bandı gözlemlenir. Buda metalle ftalosiyanınlerin agregasyona metalsiz ftalosiyanınlere göre çok daha eğilimli

olduğunu gösterir [22]. Çünkü metallsiz ftalosiyanimler konjugasyon yoksa  $D_{2h}$  simetrisindedirler ve monomer halde bulunurlar. Bu durumda bunların UV-Vis spektrumunda 670 ve 720 nm civarında iki şiddetli pik gözlemlenirken bunların overton pikleri 610 ve 640 nm civarında zayıf iki absorpsiyon bandı olarak ortaya çıkar. Konjugasyon durumunda 670 ve 720 nm civarındaki piklerin şiddeti azalırken 610 ve 640 nm civarındaki overton piklerinin şiddeti artar [23].

### 1.8. Ftalosiyanimlerin Kristal Yapıları

Ftalosiyanimlerin yaygın organik çözücüler içerisindeki çözünürlükleri azdır. Bu özelliklerinden dolayı ftalosiyanimlerin sanayide kullanılan çeşitleri katı halde kullanılır. Yapılan araştırmalarda ftalosiyanimlerin birden fazla kristal düzende bulunduğu anlaşılmıştır. Bir bileşiğin birden fazla kristal düzende bulunmasına ‘‘Polimorfizm’’ denir. Katı halde ftalosiyanimlerin (metalli ya da metallsiz) en az 10 poliformik yapısı vardır. Bunların en önemlilerin  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  formları olduğu söylenebilir.  $\alpha$  -poliformunun düzenli olarak öğütülmesi ile  $\gamma$ -poliformu oluşurken,  $\beta$ -poliformunun öğütülmesi ile  $\alpha$  -poliformu oluşur [24]. Katı halde olan ftalosiyanimlerin kolonlardaki moleküler istiflenmeden dolayı her formda ftalosiyanim halkası düzleminin normali ile kolon ekseninde farklı açılar bulunur. Örneğin Cu(II) ftalosiyaniminin  $\alpha$ -formunda halka düzleminin normali ile kolon ekseninde arasındaki açı  $26^\circ$  iken  $\beta$ -formunda açı yaklaşık  $48^\circ$  dir. Cu(II) ftalosiyaniminin  $\alpha$ - ve  $\beta$ - formları Şekil 7’ de verilmiştir [25].



Şekil 7. Kristal yapıdaki ftalosiyanın  $\alpha$ - ve  $\beta$ - formları örnekleri

### 1.9. Ftalosiyanın Manyetik Özellikleri

Bazı paramanyetik metalo ftalosiyanın katı fazlarının ferromanyetik molekül içi etkileşimler gösterdiği rapor edilmiştir. MnPc' nin  $\beta$  kristal formu kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özellik gösteren bir ferromanyettir. MnPc ve tetrasiyanoeten ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur [26].

Lee ve çalışma arkadaşları  $\beta$ -CuPc' nin kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimleri incelemiştir [27]. Kristallendirme diklorometan çözücüsü ile yapılırsa elde edilen kristal ftalosiyanın sandviç komplekslerinde tek boyutlu ferromanyetik zincirler vardır. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyanın manyetik özellik gösterirler. Kısmen polarize edilmiş MnPc, FePc, CoPc' de aynı özellikler görülür ve bunların kritik sıcaklıkları diğer organik bileşiklerinkinden yüksektir.

### 1.10. Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri

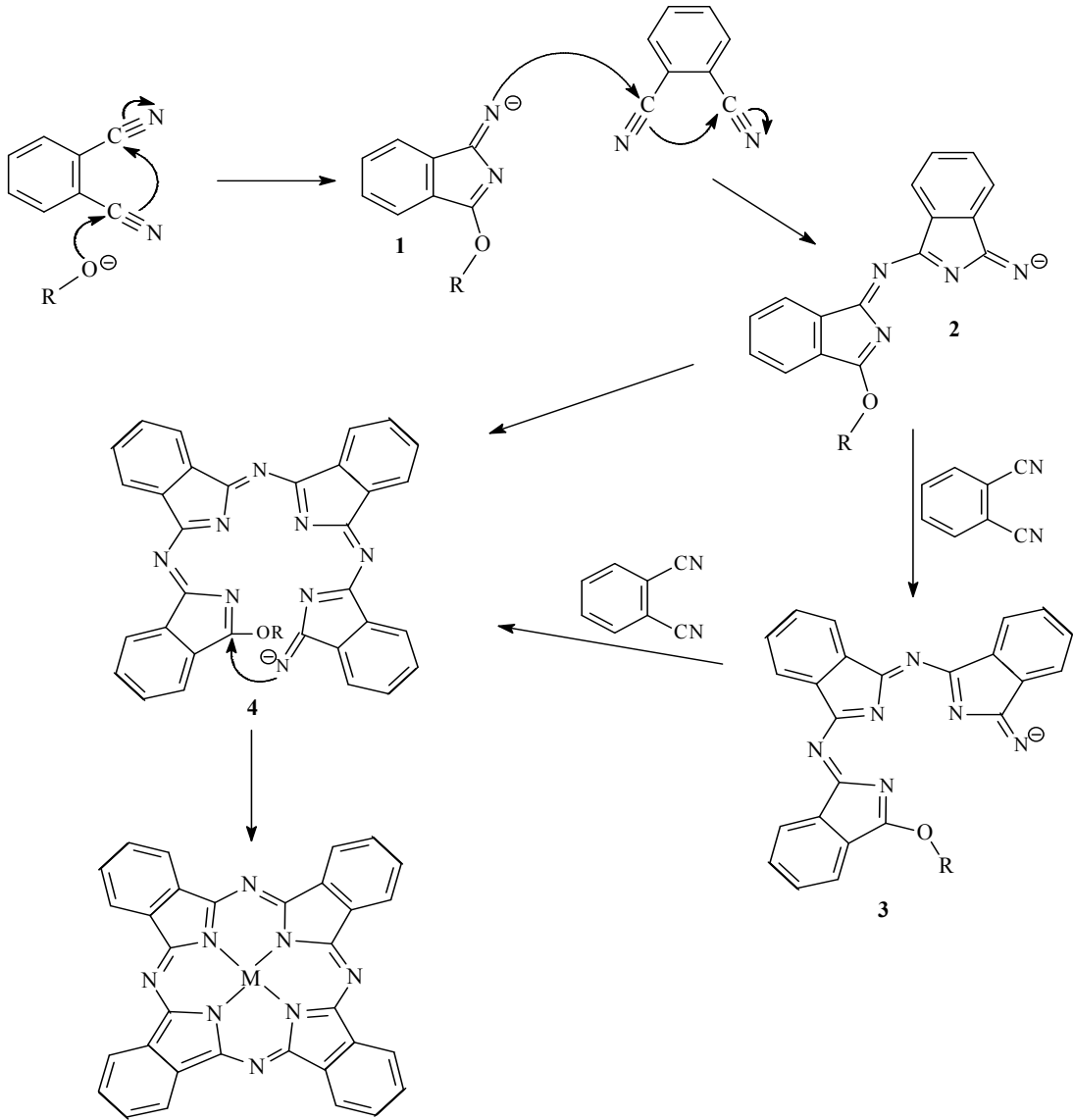
Ftalosiyeninlerin sentezi ve saflaştırılması daha sonra çeşitli özelliklerinin incelenmesi açısından, ftalosiyeninlerin çözünürlüğü büyük önem arzeder [28]. Ftalosiyeninlerin özelliklerinin incelenmesindeki en büyük engel bunların suda ve yaygın organik çözücülerde düşük çözünürlüğe sahip olmalarıdır. [29,30]. Ftalosiyeninlerin periferel pozisyonlarına çok çeşitli grupların bağlanması ile bu engel ortadan kaldırılabilir [31]. Periferel pozisyonlara alkil, alkoksi, alkiltiyo gibi uzun zincirli grupların [32], hacimli grupların [33] ve taç eterlerin [34] bağlanması durumunda apolar çözücülerdeki çözünürlük artar. Periferel pozisyonlara sülfonyum, karboksi veya kuaterner amonyum grupları bağlanırsa su ve diğer polar çözücülerdeki çözünürlük artar [35,36].

Yapılan araştırmalar sonucu, tetrasubstitüe ftalosiyeninlerin oktasubstitüe ftalosiyeninlerden daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları anlaşılmıştır bunun nedeni tetrasubstitüe ftalosiyeninlerin oktasubstitüe ftalosiyeninlere göre katı halde daha düzensiz olmaları ve dört yapı izomeri karışımı olarak elde edilmeleridir.

### 1.11. Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizması

Çok çeşitli başlangıç maddelerinden yola çıkılarak sentezlenebilen ftalosiyeninlerin genel oluşum mekanizması aşağıda anlatılan gibidir.

Lityum alkoksitli ortamda alkoksi grubu, nitril grubuna nükleofilik saldırıda bulunur ve  $C\equiv N$  üçlü bağı  $C=N$  ikili bağına indirgenir sonuçta Şekil 8' de gösterilen (1) nolu monomerik ara ürün oluşur. Bu ara ürün diğer bir ftalonitril ile ftalosiyeninlerin yarım halkasını temsil eden (2) numaralı ara ürünü oluşturur. (2) numaralı ara ürün kendi içinde kondenzasyona uğrayarak ftalosiyenin halkası oluşturur ya da diğer bir ftalonitril ile trimerik (3) nolu ara ürünü meydana getirir. (3) Nolu ara üründe başka bir ftalonitril ile ftalosiyenin halkasını temsil eden (4) nolu tetramerik ara ürünü meydana getirir. En son halka kapanması basamağında, ftalosiyenin nükleofilik katılma ve eliminasyon reaksiyonları sonucu  $18 \pi$  elektronlu aromatik sistem meydana gelir.



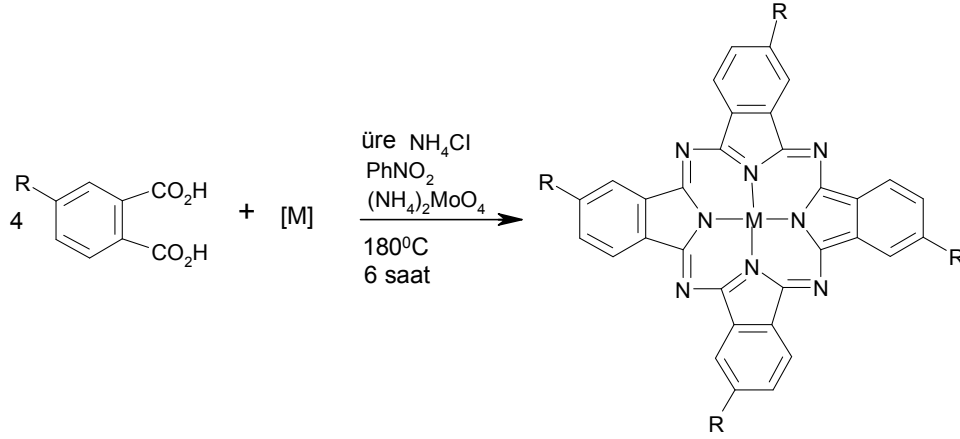
Şekil 8. Ftalosiyanin oluşum mekanizması

## 1.12. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

### 1.12.1. Ftalik Asit Türevleri Üzerinden

4-Substitue ftalik asit türevi, kobalt(II)sülfat heptahidrat, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat(VI)nitrobenzen içerisinde 180 °C' de 6 saat ısıtılır. Soğutulur. Daha sonra ham ürün süzülür ve nitrobenzeni uzaklaştırmak için metanol ile yıkanır. Nitrobenzen tamamen uzaklaşınca geriye kalan katı kısım NaCl ile doyurulmuş 1 M HCl çözeltisine ilave edilir ve kısa süre ısıtılır. İşlem sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışım

süzülür. Katı kısım 0.1 M NaOH çözeltisinde 80 °C' de çözülür ve süzülür. Daha sonra çözeltiye NaCl ilave edilerek 80 °C' ye ısıtılır ve amonyak çıkışı tamamlanincaya kadar ısıtılır. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak madde saflaştırılır. Benzer şekilde diğer metalofthalosiyanimler de sentezlenebilir [37,38]. Reaksiyon Şekil 9' da gösterilmiştir.

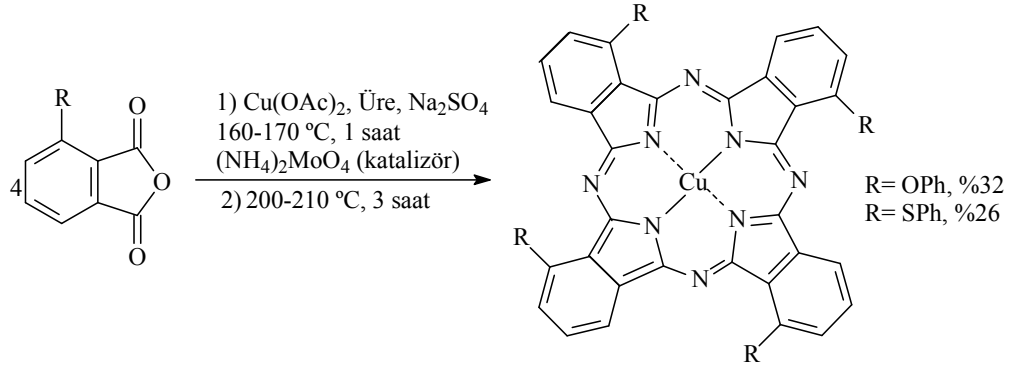


Şekil 9. Ftalik asit türevleri üzerinden ftalosiyanim sentezi

### 1.12.2. Ftalik Anhidrid Türevleri Üzerinden

Ftalik anhidrid türevleri ftalosiyanimlerin eldesinde tipik başlangıç maddeleri olmamalarına rağmen bunların ftalosiyanimlerin eldesinde kullanılmalarının nedeni reaksiyon sırasında ftalik anhidrid türevlerinin ftalimid ya da ftalonitril türevlerine dönüşmesi ve reaksiyonun bu yeni türevler üzerinden yüremesidir.

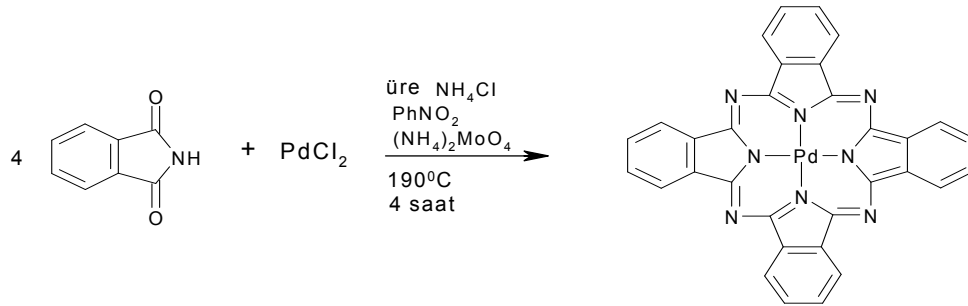
$\text{NH}_4\text{MoO}_4$  veya  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ortama katalizör olarak ilave edilir. 3-substitue ftalik anhidrid, üre, sodyum sülfat ve bakır(II) asetat triklorobenzen içerisinde 160-170 °C' de 1 saat ısıtılır ve daha sonra 200-210 °C' de 3 saat ısıtılır. Süre sonunda soğutulup süzülür. Metanol ile yıkanır. Saflaştırma için 80 °C' de % 3' lük  $\text{HNO}_3$  ile muamele edilir. Bu işlem yapıldıktan sonra sırasıyla seyreltik HCl ve NaOH ile ağırlığı değişmeyinceye kadar kaynatılır. Konsantre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile muamele etme işleminden sonra oluşan kompleks su ile çöktürülür. Meydana gelen ürün yapısal izomerlerinin karışımı halindedir [39]. Reaksiyon denklemi Şekil 10' da verilmiştir.



Şekil 10. Ftalokyanin türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.12.3. Ftalimid Türevleri Üzerinden

Katalizör olarak ( $\text{NH}_4$ ) $_2$ MoO $_4$  kullanılır, üre, ftalimid ve PdCl $_2$  (4:1:14 mol oranlarında) PhNO $_2$  içerisinde 4 saat reflaks edilir. Süre sonunda elde edilen bileşik sırası ile propan-2-ol, %2-3' lük NaOH çözeltisi ve %2-3' lük HCl çözeltisi ile yıkanır. Elde edilen PdPc konsantre sülfirik asitten ard arda 4 kez kristallendirilerek saflaştırılır. Reaksiyon denklemi Şekil 11' de verilmiştir.



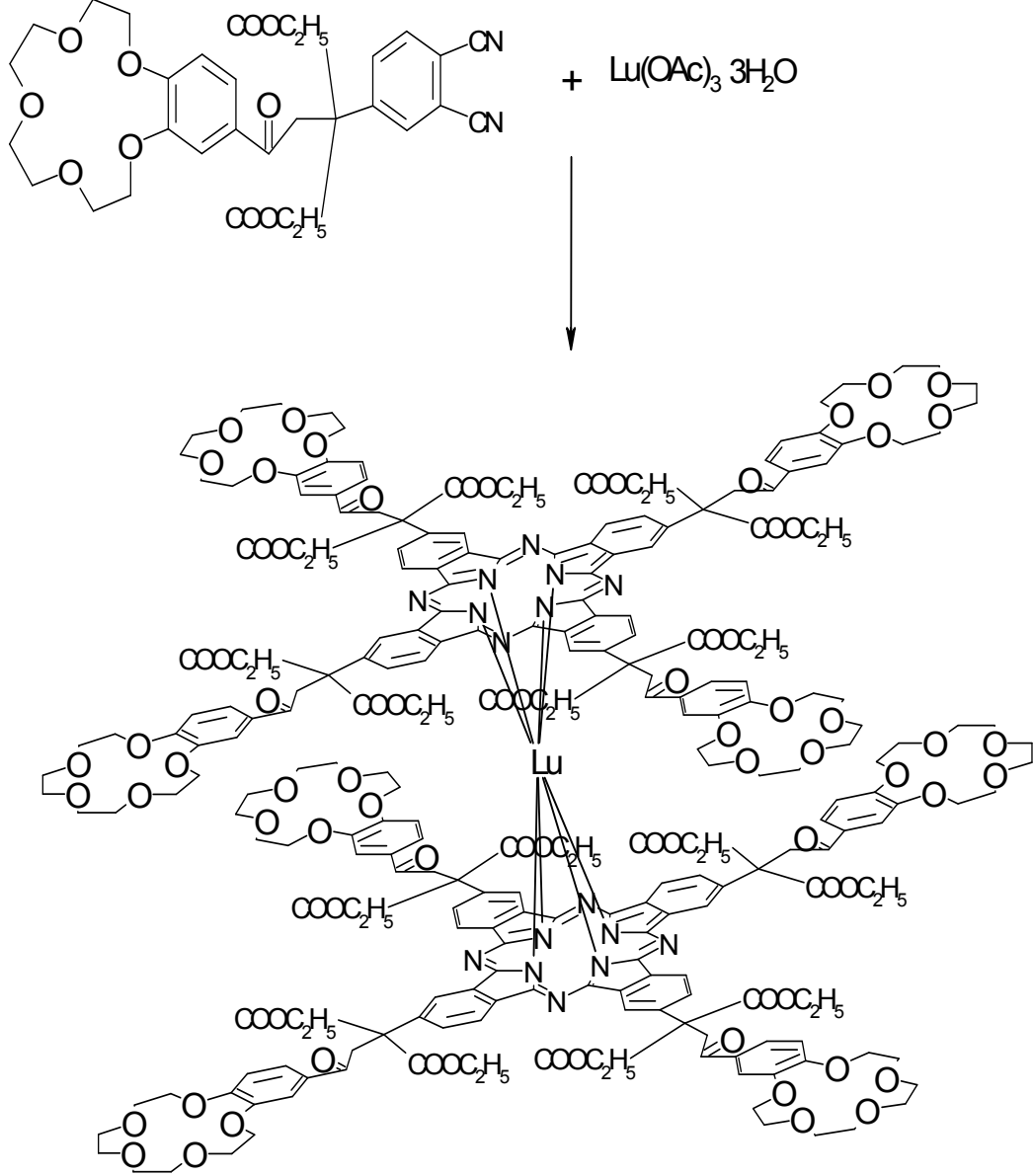
Şekil 11. Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

Ftalimidler üzerinden ftalosiyanın sentezinin yaygın olmamasının nedeni ftalimid türevlerinin bulundukları oksijenin reaksiyon sırasında metaller ile metal-oksijen bağı oluşturmasıdır [40].

### 1.12.4. Ftalonitril Türevleri Üzerinden

Dinitril türevi, Lu(OAc) $_3$ .3H $_2$ O, DBU ve n-hekzanol, azot gazı atmosferinde 170-175 °C' de 24 saat süre ile reaksiyona sokulur. Reaksiyon süresi tamamlanınca saflaştırma işlemleri yapılır. İşlemler sonunda yeşil iki-katlı lutenyum ftalosiyanın elde edilir [41]. Bu tip reaksiyonlar çözücü kullanılmadan ftalonitrilin erime noktasında gerçekleştirilir [42].

Bazende 1-kloronaftalen ve bazikliğinden dolayı kinolin gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler de kullanılabilir [43]. Reaksiyon denklemi Şekil 12’ de verilmiştir.



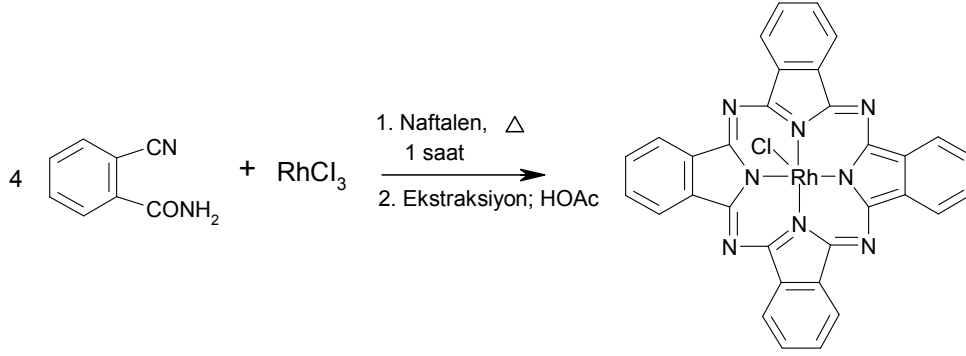
Şekil 12. Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.12.5. 2-Siyanobenzamid Türevleri Üzerinden

2-siyanobenzamid, naftalen, RhCl<sub>3</sub> ile oluşturulan karışım 1 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Bu süre sonunda elde edilen mavi renkli katı glasiyel asetik asit ile soksilet cihazında renksiz bir çözelti oluşturuncaya kadar ekstraksiyon edilir. Yapılan bu



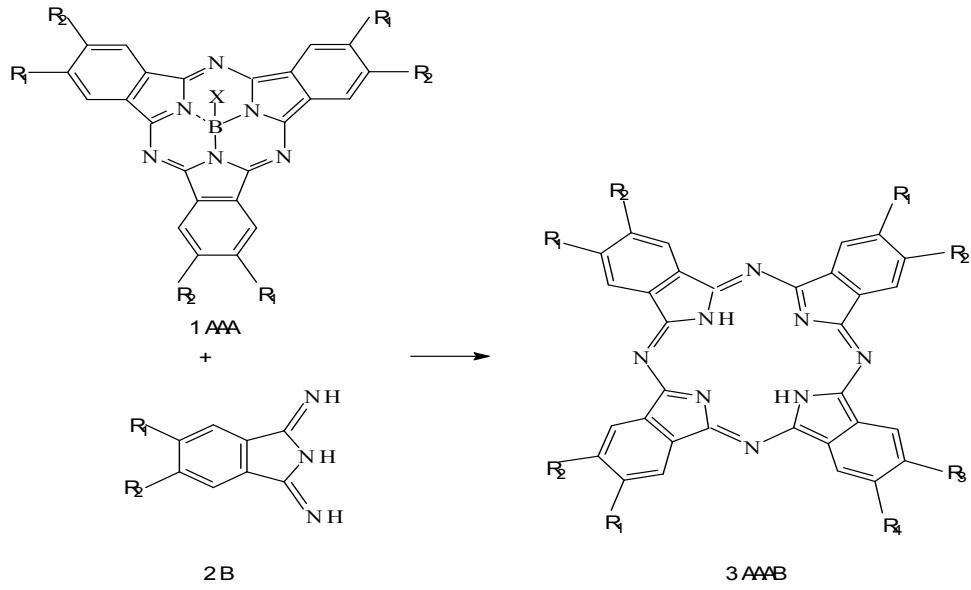
işlem tamamlanınca asetik asit fazlası 100 °C' de 12 saat kurutulur [44]. 2-Siyanobenzamid ve farklı metal tuzları ( $MCl_n = RuCl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $OsCl_3 \cdot H_2O$ ,  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $SiCl_4$  ve  $RhCl_3$ ) kullanılarak, çeşitli metalofталosiyaninler sentezlenmiştir. Reaksiyon denklemi Şekil 13' de verilmiştir.



Şekil 13. 2-Siyanobenzamid türevleri üzerinden ftalosiyanin sentezi

#### 1.12.6. Halka Büyümesi ile Subftalosiyaninler Üzerinden

Kloroboron 2,3,9,10,17-hegza (hegzasülfonil) subftalosiyanin( $AAA, R^1=R^2=SC_6H_{13}$ ), izoindolindiimin (2B,  $R^3=R^4=H$ ), susuz 1-kloronaftalen ve susuz DMSO' dan oluşan bir karışım, argon atmosferinde 80 °C' de 4 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulur ve daha sonra, etanol ile yıkanır ve yarı katı madde ayrılmış olarak elde edilir. Ele geçen katı, etanol ile ısıtılır ve safsızlıkları uzaklaştırmak amacı ile santrifüjlenir. Elde edilen gri renkli ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır [45]. Reaksiyon denklemi Şekil 14' de verilmiştir.

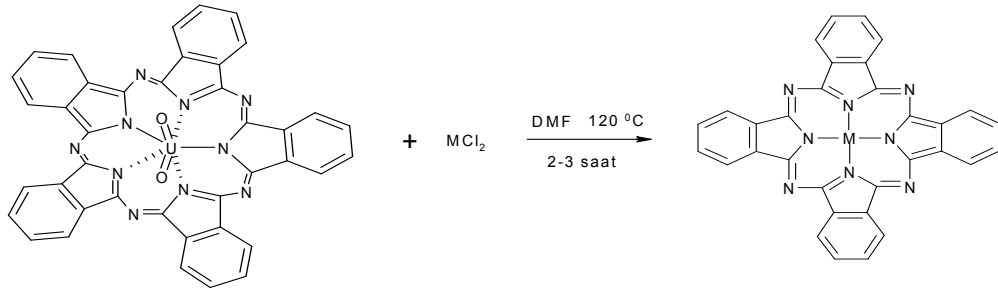


Şekil 14. Subftalosiyeninler üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.12.7. Halka Büzülmesi ile Süperftalosiyeninler Üzerinden

Asit ya da diğer metal iyonlarının varlığında beş üyeli bir süper ftalosiyanın makrosikliği, metal ftalosiyanimler ya da metallsiz ftalosiyanimleri oluşturmak üzere büzüşür. Bu reaksiyonun sentetik değerinden fazla bilimsel önemi vardır.

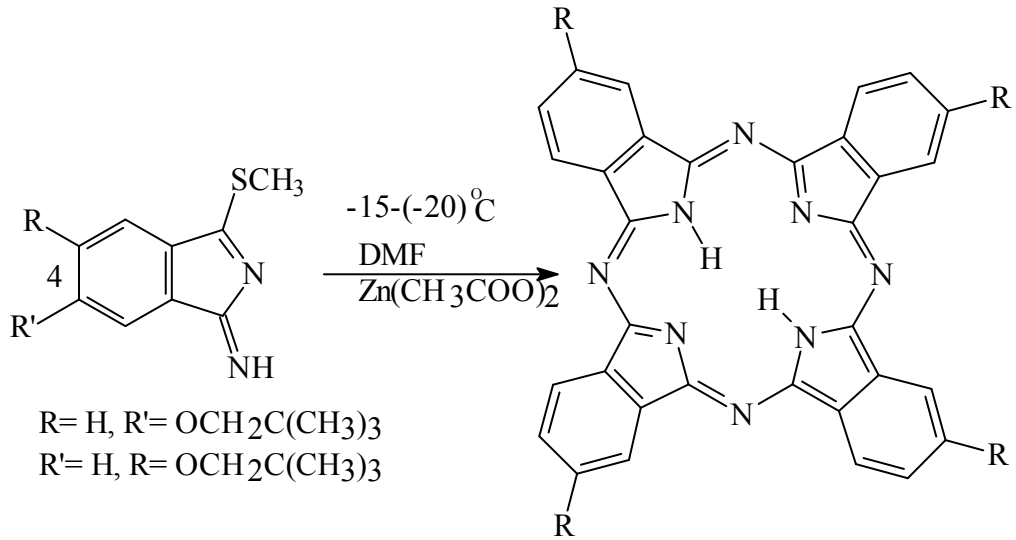
Susuz  $MCl_2$  ( $CuCl_2$  ve  $SnCl_2$ ) kuru DMF de çözünür ve çözelti üzerine dioksouranyum(VI)süperftalosiyanimin ilave edilir. Bu karışım azot atmosferinde  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 3 saat ısıtılır. Süre sonunda çözücü vakumda uzaklaştırılır. Ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkanır. Elde edilen toz halindeki menekşe renkli mikro kristal vakumda kurutulur [46]. Reaksiyon denklemi Şekil 15' de verilmiştir.



Şekil 15. Süperftalosiyeninler üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.12.8. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi

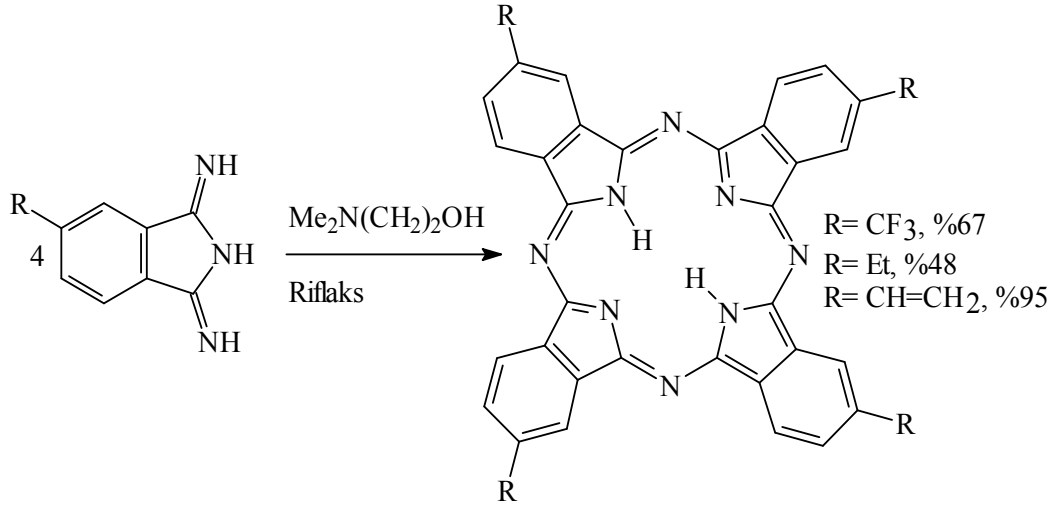
Ftalosiyanınların  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar inen düşük sıcaklıklarda sentezlenebileceği son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda anlaşılmıştır. 1-İmino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizoindolin veya 1-imino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizoindolin' in DMAE' de oda sıcaklığında kondenzasyonundan %5-18' lik bir verimle 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanın, elde edilir. Bu ürün, izomerlerin karışımından oluşur. Bu reaksiyon çinko asetat'da  $(-15)\text{-}(-20)\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de gerçekleşirse, %5-11 verimle tek izomer halinde 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanınato Zn(II) elde edilir [47]. Reaksiyon denklemi Şekil 16' da verilmiştir.



Şekil 16. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.12.9. 1,3-Diiminoizoindol Türevleri Üzerinden

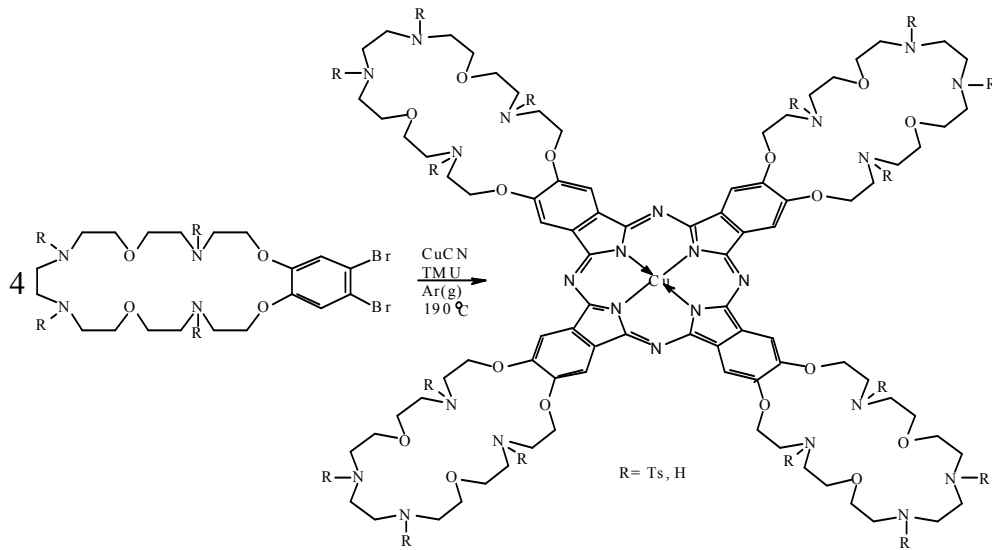
5-Substitue diiminoizoindol ve dimetilaminoetanol argon atmosferi altında 7 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Bu süre sonunda soğutulur ve daha sonra su ile seyreltilir. Karışım süzülür. Kalıntı renksiz oluncaya kadar metanol ile yıkanır. Toz halindeki gece mavisi renkli katı  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 1 saat kurutulur [48]. Reaksiyon verimi Şekil 17' de verilmiştir.



Şekil 17. 1,3-Diiminoizoindol türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

#### 1.12.10. 1,2-Dibromobenzen Türevleri Üzerinden

Argon atmosferi altında  $\text{CuCN}$  ve kuru tetrametilüre, dibromobenzen türevi ile  $190^\circ\text{C}$ ' de 8 saat ısıtılır. Süre sonunda reaksiyon ortamı soğutulur daha sonra karışım etanol ile seyreltilir ve süzülür. Katı kısım önce etilalkol sonra  $\text{NaCN}$  çözeltisi ile birkaç kez kaynatılır. Böylece reaksiyona girmeyen reaktandlar uzaklaştırılır. Son olarak kolon kromatografisi ile saflaştırılarak yeşil renkli ürün elde edilir [49]. Reaksiyon denklemi Şekil 18' de verilmiştir.



Şekil 18. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.12.11. Ftalosiyanın Yeni Sentez Yöntemleri

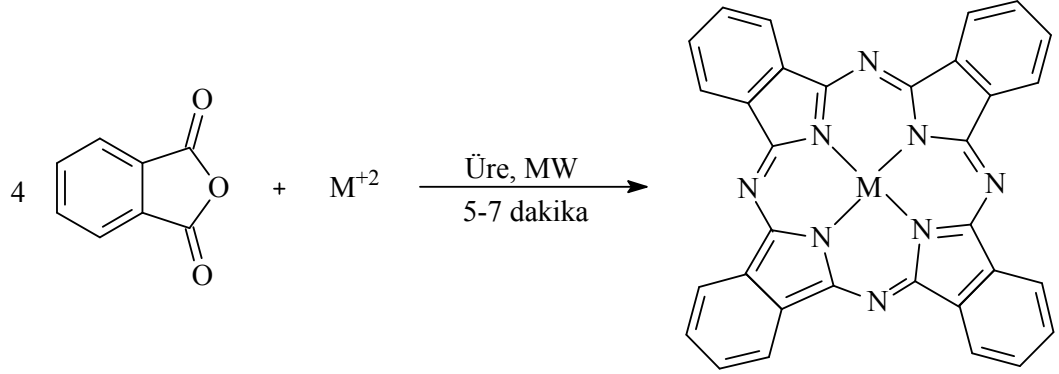
Ftalosiyanınler çok çeşitli yöntemler kullanılarak sentezlenebilir bu yüzden ftalosiyanınleri sentezlemek için yeni yöntemler geliştirmek son zamanlarda en fazla çalışılan konulardan biridir. Son zamanlarda ftalosiyanınleri daha ucuz daha kısa sürede ve daha yüksek verimde sentezlemek için kullanılan yöntem mikrodalga yöntemidir.

Mikrodalga yöntemi ile sentez 1980' li yılların sonlarına doğru kullanılmaya başlanmıştır [50,51]. Bu yöntemde sentezlenmek istenen madde mikrodalga enerjisinden (MW) yararlanılarak sentezlenir. Klasik ısıtma yöntemleri (yağ banyosu, su banyosu, kum banyosu, elektrikli ısıtıcı vb. ) ile gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonlar mikrodalga ışınları kullanılarak, mikrodalga enerjisi ile ısıtma yaparak da gerçekleştirilebilir. Mikrodalga enerjisi ile ısıtma gaz fazından ziyade katı ve sıvı fazlar için daha uygundur [52]. Mikrodalga ışınları aynı zamanda reaksiyon hızlarının maksimum düzeye çıkmasına neden olur. Bu durumun iki nedeni vardır. Birincisi madde-ışın etkileşmesi sonucu ısı transferinin anlık gerçekleştiği "Termal Etki", ikincisi ise reaktif maddelerin moleküler düzeyde aktiflenmesi olarak tanımlanan "Termal Olmayan Etki ya da Spesifik Mikrodalga Etkisi" dir. Reaksiyon hızındaki artış genelde termal etkiye dayanır. Bu iki etki sayesinde mikrodalga yöntemi ile gerçekleştirilen reaksiyonlar, klasik yöntemlerle gerçekleştirilen reaksiyonlara göre daha kısa sürede tamamlanır.

Mikrodalga yöntemi ile çözücü kullanılarak ya da çözücsüz olarak kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilebilir. Çözücü kullanılan reaksiyonlarda polar çözücüler kullanılırsa reaksiyonlar kısa sürede tamamlanır. Çünkü düşük molekül ağırlıkları ve yüksek dielektrik sabitlerinden dolayı polar çözücüler mikrodalga enerjisini direk olarak absorbe ederler. Apolar çözücüler ise mikrodalga enerjisini absorplayamazlar bundan dolayı reaksiyon apolar çözücüler kullanılarak gerçekleştirilirse mikrodalga enerjisi ile etkileşime girecek materyaller kullanılmalıdır. Mikrodalga yöntemi ile gerçekleştirilen reaksiyonlar genelde çözücsüzdür ve çözücünün kullanılmadığı bu tür reaksiyonlar "Katı Hal Reaksiyonları" olarak adlandırılır. Katı hal reaksiyonlarında kullanılacak reaktiflerin çok saf olması gerekir. Bu zorunluluk reaksiyon sonunda oluşan ürünün saflığının yüksek olmasına ortamda çözücü olmadığı için ortamdan daha kolay izole edilmesine neden olur. Bu tarz reaksiyonlar temiz kimya (Green Chemistry) sınıfına girer [53].

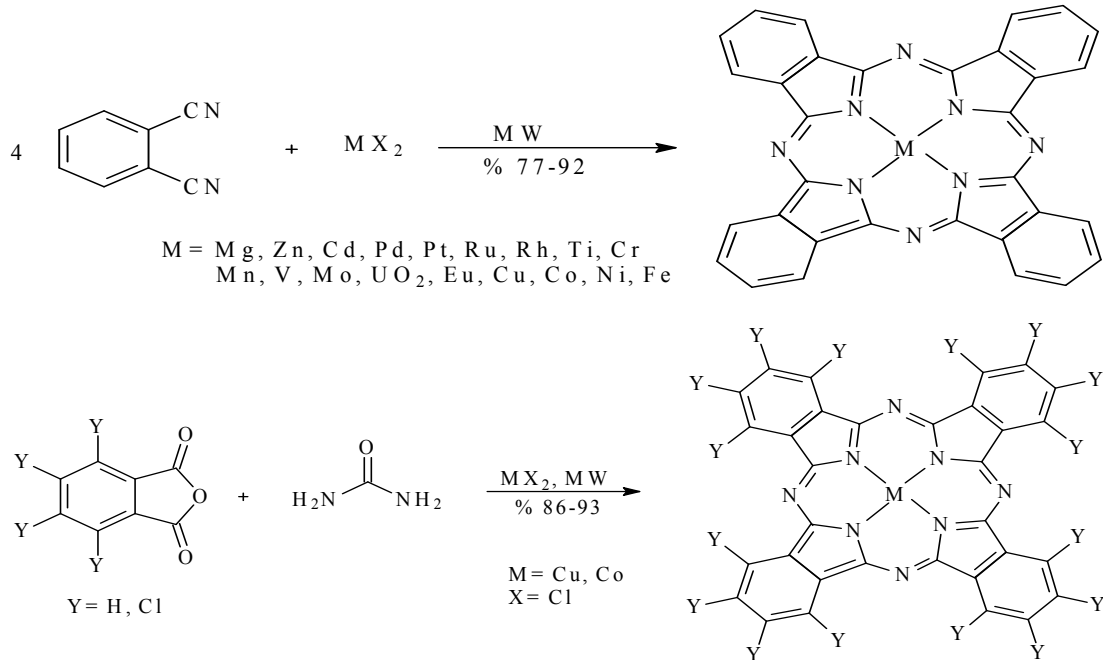
Mikrodalga yöntemi kullanılarak sentezlenen metallsiz ve metalli ftalosiyanınler hakkında literatürlerde çok sayıda makale ve yayın bulunmaktadır. Örneğin;

1998 yılında A. Shaabani tarafından ftalik anhidrit, üre, metal tuzları varlığında çözücüsüz ortamda mikrodalga enerjisi kullanılarak bir reaksiyon gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sonunda yüksek verim ile metalofalosiyanin elde edilmiştir [54].



Şekil 19. Mikrodalga enerjisi ile ftalik anhidritten ftalosiyanin sentezi

D. Villemijn ve çalışma arkadaşları 2001 yılında ftalosiyanin başlangıç maddesi olarak ftalonitril bileşiği kullanarak ftalonitril ile birçok metal tuzunu mikrodalga yöntemi ile etkinleştirerek sübstitüe olmamış metalli ftalosiyanin türevleri sentezlenmiştir [55].



Şekil 20. Ftalonitril ve ftalik anhidritten mikrodalga ile ftalosiyanin sentezi

Bu örnekler çok çeşitli olabilir ve çoğaltılabilir.

Bu yöntemde DBU, DBN, NH<sub>3</sub> gibi bazik maddeler ürün verimini arttırmak için katalizör olarak kullanılabilir. Bu maddeler ftalonitrilin bir çözelti fazda ya da çözücü içerisinde siklotetramerleşmesinde etkili maddelerdir [56].

### 1.13. Ftalosiyanınların Saflaştırma Yöntemleri

Substitüe olmamış ftalosiyanınlar ve bunların metal kompleksleri derişik sülfirik asitde çözme işleminden sonra suda çöktürme [57] ya da süblimasyon [58,59] yöntemleri ile saflaştırılabilirler. Yüksek kararlılıklarından dolayı ftalosiyanınlar asitlere karşı dayanıklıdır buda bu saflaştırma yöntemini onlara uygulama imkanı sunar. Substitüe olmamış ftalosiyanınların genelde çözünürlük problemi yoktur bu yüzden bu tür ftalosiyanınlar kromatografi ve genel kristallendirme yöntemleri ile de saflaştırılabilirler. Ayrıca çözünebilir ftalosiyanınlar ekstraksiyon ve kristallendirme yöntemleri uygulanarak saflaştırılabilir [59].

Substitüe olmuş ftalosiyanınlarda çok çeşitli yöntemler kullanılarak saflaştırılabilir. Bu yöntemler;

- Derişik sülfirik asit ile çözüp daha sonra su ile ya da buz ile çöktürme
- Amino substitüe ftalosiyanınları derişik HCl ile çözüp daha sonra seyreltik baz çözeltisi kullanarak çöktürme
- Alümina kolondan uygun çözücüler ile elüe etmek
- Silikajel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birini uygulayarak elüe etmek
- Jel permisyon yöntemini uygulamak
- Çözünür olmayan ftalosiyanınlardan safsızlıkları uzaklaştırmak için çeşitli çözücüler ile yıkamak
- Çözünür ftalosiyanınlardan çözünür olmayan safsızlıkları uzaklaştırmak için sıcak ekstraksiyon yapmak ve daha sonra çözücüyü uzaklaştırmak veya ftalosiyanını yeniden kristallendirmek
- Süblimasyon tekniğini uygulamak
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) veya ince tabaka kromatografisi (TLC) yöntemlerinden birini uygulamak.

Yukarıda bahsedilen saflaştırma metodlarının hepsini bir ftalosiyanine uygulamak mümkün değildir. Substitüe olmuş ftalosiyanın özelliğine göre yöntemlerden bir veya bir kaç bu ftalosiyanine uygulanabilir. Substitüe olmuş ftalosiyanınlerde substitüentlerin molekül ağırlığı çok büyük olursa ftalosiyanın normalde büyük olan molekül ağırlığı çok daha artacaktır sonuçta buda ftalosiyanın molekülleri arasındaki dipol etkileşimlerini artıracaktır. Bu tür substitüe ftalosiyanalara süblimasyon tekniği uygulanamaz [60]. Substitüe ftalosiyanınleri derişik sülfirik asitde çözüp takiben su veya buz ile çöktürülmesi nadiren kullanılan bir saflaştırma metodudur çünkü bazı substitüe ftalosiyanınler derişik sülfirik asitde soğukda çözünüyor olsalar dahi derişik sülfirik asit bu ftalosiyanınlerin bozulmasına neden olur. Bazı substitüe metalli ftalosiyanınlerde derişik sülfirik asitde çözünmemelerine rağmen içerdikleri fenil halkaları sülfolanabilir [61]. Amino ftalosiyanınlerin derişik HCl ile çözülüp seyreltik baz ile tekrar çöktürülmesi sırasında çeşitli amino safsızlıkları ftalosiyanın ile birlikte çökebilir. Çözünebilir ftalosiyanınlerin saflaştırılmasında en çok kullanılan saflaştırma teknikleri kromotografik yöntemlerdir. Ancak ftalosiyanınler çok kuvvetli agregasyon özelliği gösterdikleri için kolon kromotografisi kullanılarak kolondan elüe edilen substitüe ftalosiyanın TLC plağında tek leke olarak görünse bile substitüe olmamış türevlerini de içerebilir bu yüzden maddenin saf olup olmadığını anlamak için proton ve karbon NMR spektrumları alınmalıdır. Jel permisyon kromotografisi molekülleri büyüklüklerine göre ayırır. Bu metodla saflaştırılan ftalosiyanınler jel permisyon kolonunun yapısında bulunan divinilbenzen-stiren jeli ile birlikde kolondan ayrılmış olabilir bu yüzden bu ftalosiyanınlerin tekrar silikajel veya alümina kolondan saflaştırılmaları gerekebilir [62]. TLC metodu ile saflaştırmada saflaştırılacak ftalosiyanınin çok az miktarı kullanılabilir ve maddeyi TLC plağından geri kazanmak çok zahmetlidir. Çözücü ile yıkama ve ekstraksiyon yöntemleri ile saflaştırma metodlarında safsızlıklarında çözücü ile çözünme ihtimali unutulmamalıdır.

## **1.14. Ftalosiyanın Türleri**

### **1.14.1. Metalsiz Ftalosiyanınler (H<sub>2</sub>Pc)**

Metalsiz ftalosiyanınlerin sentezinde genelde başlangıç maddesi olarak ftalonitril ya da diiminoizindol kullanılır. Metalsiz ftalosiyanınlerin sentezi çözücü kullanarak ya da çözücüsüz olarak gerçekleştirilebilir. Çözücü kullanıldığında 1-pentanol veya 2-



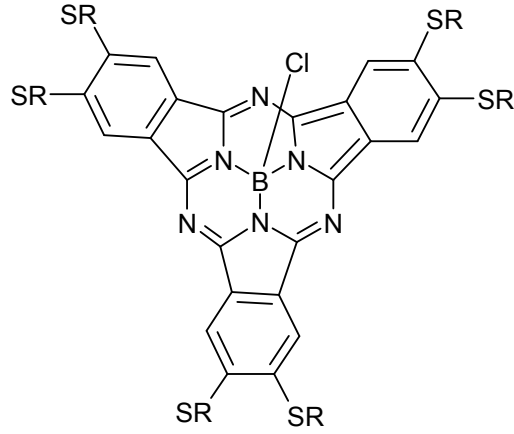
(dimetilamino)etanol gibi hidrojen veren çözücüler kullanılır. Metalsiz ftalosiyanınların sentezinde ürün verimliliğini arttırmak için DBU ve  $\text{NH}_3$  gibi bazik katalizörler reaksiyon ortamına ilave edilir [56,63]. Bu bazlar yerine lityum veya sodyum alkoksitler kullanılırsa alkali metal içeren metalli ftalosiyanın elde edilir. Bu ftalosiyanın su ya da asit ile muamele edilirse metal ftalosiyandan kolaylıkla ayrılır ve metalsiz ftalosiyanın elde edilir [18]. Çözücü kullanılmadan metalsiz ftalosiyanın elde etmek için kullanılan bir yöntem ftalonitril ve hidrokinon'u yaklaşık  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtmaktır [21].

### 1.14.2 Metalli Ftalosiyanınlar (MPc)

Metalli ftalosiyanınlar metalsiz ftalosiyanınlara göre daha kolay ve daha yüksek verimde sentezlenir. Bunun sebebi reaksiyon sırasında metalin oluşturduğu template etkidir. Bu sayede reaktantlar uygun pozisyonda birbirlerine bağlanırlar. Metalli ftalosiyanınların sentezinde n-pentanol veya benzer alkoller kullanılır. Reaksiyon n-pentanol veya kullanılan benzer alkollerin kaynama sıcaklığında gerçekleştirilir. Bazik katalizör olarak genelde DBU kullanılır. Günümüzde metalli ftalosiyanınların sentezi çok çalışılan bir konudur bunun nedeni metalli ftalosiyanınların çok iyi iletkenlik göstermeleri ve çok kaliteli ince film oluşturmalarıdır. Ayrıca metalli ftalosiyanınların moleküler ve kristal yapıları kolaylıkla değiştirilip çeşitli özellikleri incelenebilir [64].

### 1.14.3. Subftalosiyanınlar (SubPc)

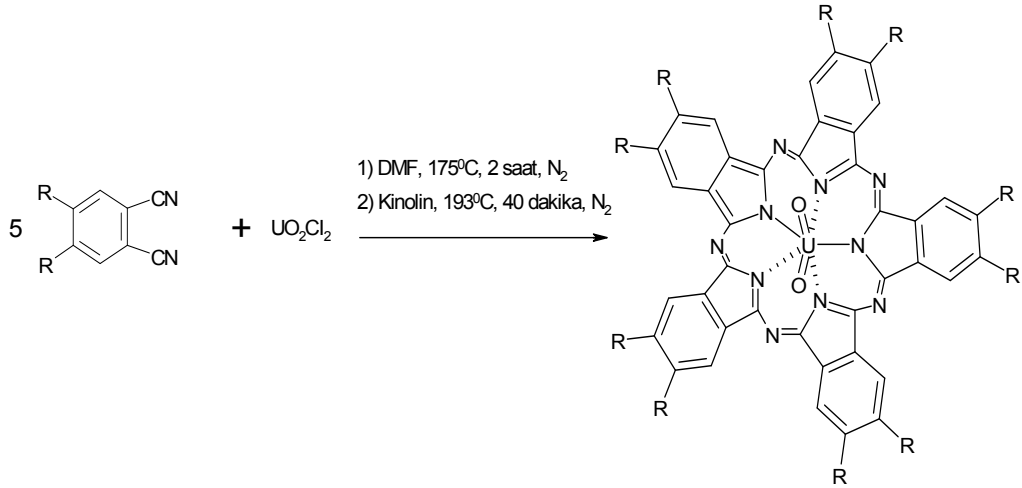
Subftalosiyanınlar ilk defa 1972 yılında Meller ve Ossko tarafından ftalonitril ve bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir [65]. Bu tür ftalosiyanınlar düzlemsel olmayan kase biçiminde aromatik özellik gösteren makrosikliklerdir [66]. Parlak renklidirler. Kristal yapıları kase biçimindedir. Optik ve elektriksel özellik gösterirler. Non-lineer optik özelliklerinden ve büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmalarından dolayı ışıkla çalışan cihazların yapımında kullanılırlar. Subftalosiyanınlar  $14\pi$  elektron sistemine sahip olup  $\pi$  elektronları delakolize olmuştur. Bu sebepten ötürü UV-Vis spektrumlarında şiddetli absorpsiyon bandları görülür. Bu absorpsiyon bandları 305 ve 565 nm civarında ortaya çıkar ve B ve Q bandlarına benzer.



Şekil 21. Subftalosiyaniin örneği

#### 1.14.4. Süperftalosiyaniinler (SüperPc)

Susuz uranyum *o*-disiyanobenzen ile olan reaksiyonundan beş siklik alt birim bulunduran bir pentakis (diiminoizoidol) kompleksi olan süperftalosiyaniin elde edilir.



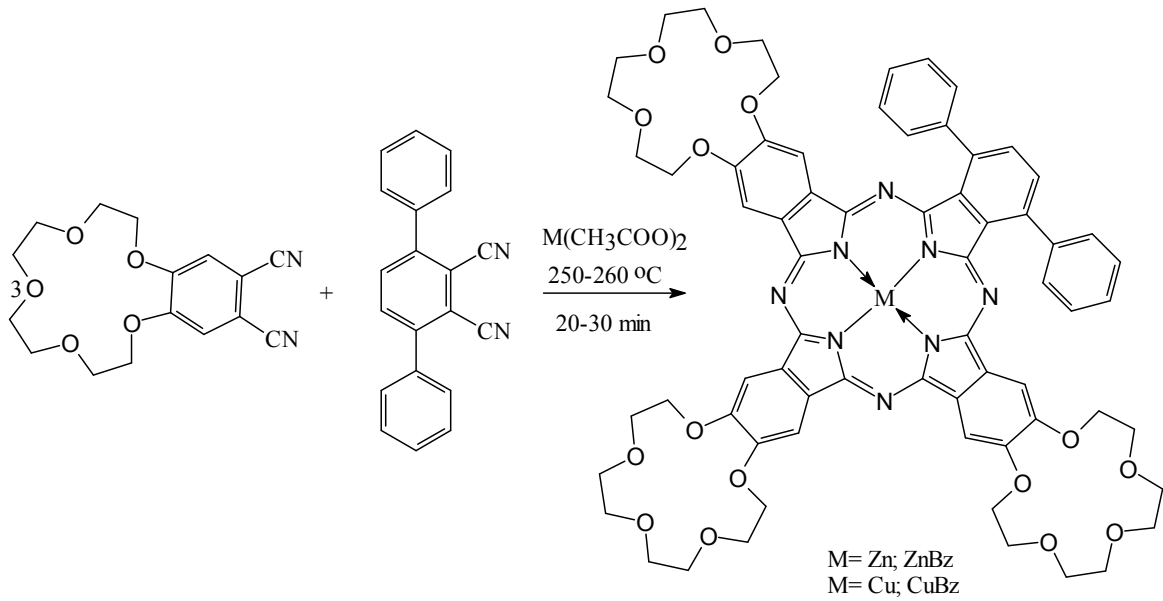
Şekil 22. Süperftalosiyaniin sentez reaksiyonu

Süperftalosiyaniinler 22  $\pi$ -elektron sistemine sahip Hückel kuralına uyan ( $4n+2$ ) yani aromatik özellik gösteren makrosikliklerdir. Diğer ftalosiyaniinlerde olduğu gibi  $\pi$ -elektronları halkada delokalize olmuştur. Süperftalosiyaniinlerin yapısı halkadaki azot atomları ile uranyum iyonunun pentagonal bipyramidal ya da hegzagonal bipyramidal geometrilere koordinasyonu sonucu oluşur. Süperftalosiyaniinlerin UV-Vis

spektrumlarında 914 nm' de yoğun bir band 810 nm' de bir omuz ve 420 nm' de tekrar yoğun bir absorpsiyon bandları gözlemlenir. Süperftalosiyanimler diğer ftalosiyanimlere göre düzlemsellikten bayağı bir sapma gösterir bunu süperftalosiyanimlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarından anlayabiliriz. Metalli ftalosiyanimlerin kolaylıkla demetalasyon reaksiyonu verdiği şartlarda süperftalosiyanimler asitlerle reaksiyona sokulursa bu durumda 4 tane iminoizindol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyanimlere dönüşürler [67,68,69].

### 1.14.5. Asimetrik Ftalosiyanimler

Asimetrik ftalosiyanimler asimetrik substitüe bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6- substitüe hali) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilmektedir. Asimetrik monosubstitüe ftalonitriller, tetrasubstitüe ftalosiyanimlerin dört yapısal izomerik karışımını oluştururlar.



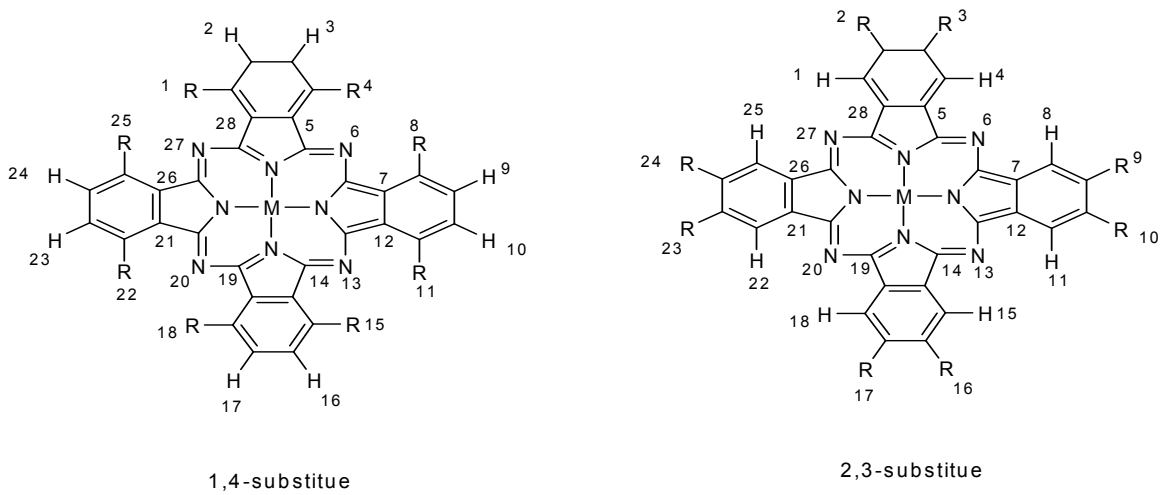
Şekil 23. Asimetrik ftalosiyanim sentez reaksiyonu

İki asimetrik izoindolin birimini içeren ftalosiyanimlerin sentezi için dört farklı yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler polimer destek yöntemi [70], subftalosiyanimlerin büyümesi [1], izoindolin-diimin ve 1,3,3 trikloroizoindolin'in reaksiyonunu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyon [71] yöntemleridir. İlk iki metodta, periferel gruplardan üçü aynı olup dördüncüsü farklı olan tek bir ürün elde edilir. Üçüncü metodta

iki tane özdeş izoindolin birimi içeren  $D_{2h}$  simetrisinde doğrusal bir ürün elde edilir. Son metotta ise farklı ftalonitrillerin birbirleri ile kondenzasyonu ile altı farklı ftalosiyanın oluşur. Kobayashi ve arkadaşları iki farklı ftalonitril kullanarak AAAB şeklinde tek bir ürün sentezlemeyi başarmışlardır. Bu sentez iki ekivalent disiyano benzo-15-taş-5, iki ekivalent 3,6- difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260 °C' de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç kez farklı çözücü sistemleri ile bazik alümina kolondan geçirilmiştir [72].

### 1.14.6. Çözünabilir Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin yaygın olarak kullanılan organik çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmak için ftalosiyanın halkasının periferal pozisyonlarına uzun zincirli grupların bağlanması ya da hacimli grupların bağlanması gibi yöntemler kullanılır [73]. 2,3,9,10,16,17,23,24- veya 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarından substitüentlerin bağlanması ile elde edilen tetra ya da okta substitüe ftalosiyaninler elde edilir. Bunlar sırası ile 2,3- ve 1,4- substitüe ftalosiyaninler olarak adlandırılır. Bu ftalosiyaninler 4-, 4,5- ve 3-, 3,6- substitüe ftalonitrillerden ayrı ayrı sentezlenebilir. Aynı zamanda bu ftalosiyaninler çevresel olarak en fazla incelenen ftalosiyanin türleridirler. Bu yaygın ftalosiyaninlerden başka 1,3,8,10,15,17,22,24- oktasubstitüe ve 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25- heksadekasubstitüe ftalosiyaninler de sentezlenmiştir [24].



Şekil 24. Çözünabilir ftalosiyanın örnekleri

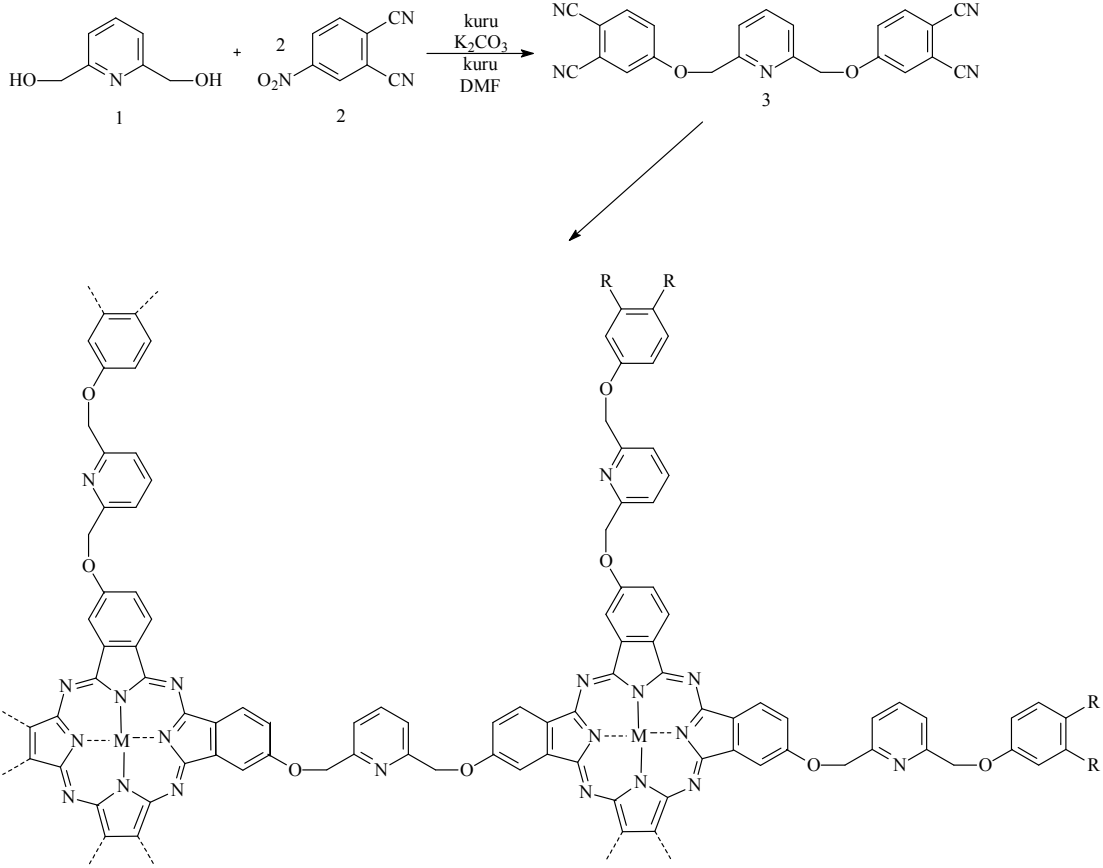
### 1.14.7. Naftaftalosiyeninler

Naftaftalosiyeninler bir ftalosiyenin türevidir. Naftaftalosiyeninler oluşurken her bir izoindol alt birimine bir benzo halkası eklenir. UV-Vis spektrumunda yaklaşık 740-780 nm' de Q bandı olarak adlandırılan şiddetli absorpsiyon piki verirler. Renkleri koyu yeşildir. Kolay süblimleşmezler. Saflaştırılmaları genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek yapılır [64,67]. Naftaftalosiyeninlerin 1,2-NPc ve 2,3-NPc olarak adlandırılan iki ana sınıfının yapısı aydınlatılabilmektedir. Naftaftalosiyeninler (NPc) ilave  $\pi$ -elektron sistemine sahip oldukları için oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave  $\pi$ -elektron sistemi naftaftalosiyeninlerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler.

### 1.14.8. Polimerik Ftalosiyeninler

Bir ftalosiyenin polimer ile birleşmesi ya da bir ftalosiyenin polimer içerisine yerleşmesi ile polimerik ftalosiyeninler meydana gelir. Polimerik ftalosiyeninlerin molekül ağırlığı diğer ftalosiyeninlere göre çok daha büyüktür. Farklı metodlar kullanılarak sentezlenen polimerik ftalosiyeninlerin rengi siyah, kahverengi veya mavidir. Kahverengi ve siyah renk genellikle safsızlıklardan kaynaklanır. Polimerik ftalosiyeninler 500 °C' ye kadar termal karalılık gösterirler. Polimer ftalosiyeninlerden yapılan ince filmler  $10^{-2}$  ile  $10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup> aralığında iletkenlik gösterir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler [74].

Ftalosiyeninleri içeren polimerlerin sentezinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan bir tanesi ftalosiyenin bir yan grup sayesinde polistiren gibi normal bir polimer zincirine ya da polikondenze yan gruplara bağlanması yöntemidir [75]. Ftalosiyenin polimerleri oluşturmak için kullanılan bir başka yöntem ise polimerik zincirin bir parçası olarak merkez atom kullanmaktır. Germanyum, kalay, silisyum gibi atomlar oksijen ve diğer kalkojenler ile köprü oluşturabilir. Bu atomları içeren ftalosiyeninler merkez atomlarının polimere bağlanması ile polimerlere katılabilirler. Sık kullanılan başka bir yöntem ise ftalosiyeninleri düzlemsel makrosiklikler yardımı ile polimerize etmektir [76].

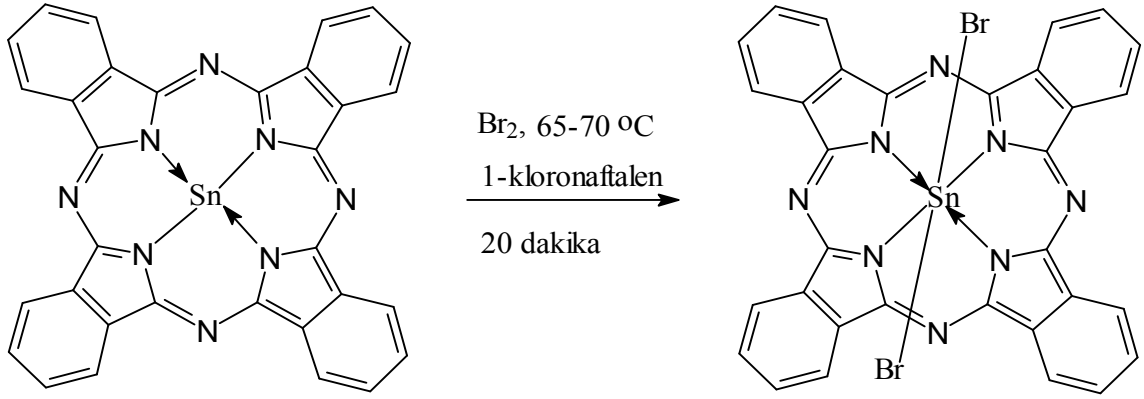


Şekil 25. Ftalosiyeninlerin polimerik reaksiyonları

## 1.15. Ftalosiyeninlerin Reaksiyonları

### 1.15.1. Merkez Metal Atomu ile Olan Reaksiyonlar

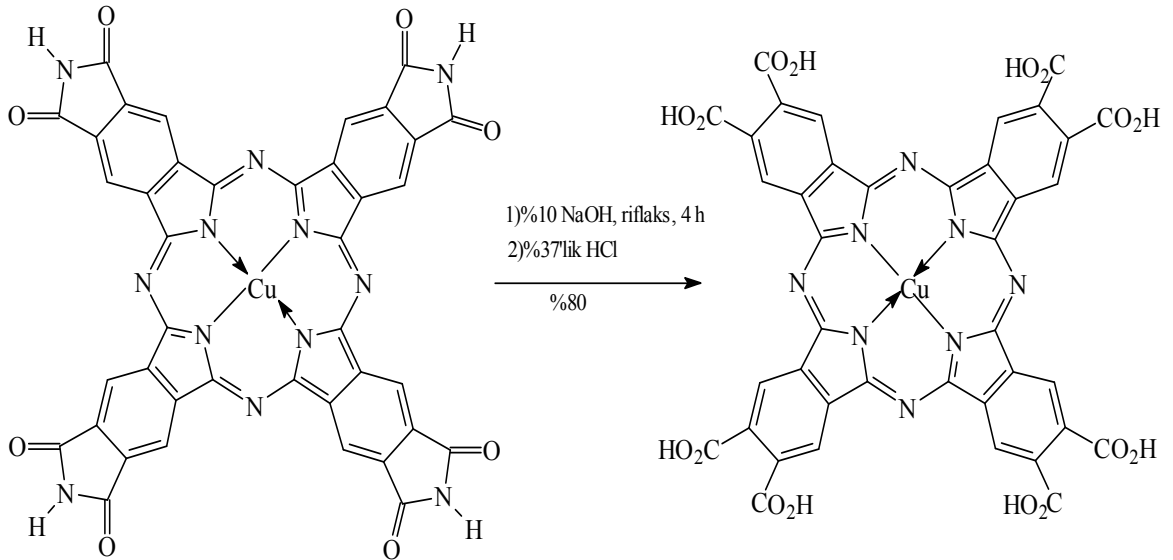
Ftalosiyeninler bir kavite boşluğuna sahip oldukları için bu kaviteye uygun özelliklere sahip metal atomları yerleştirilebilir. Ftalosiyenin makrosikliği, yerleşen metal atomunun kimyasal yapısını etkileyebilir. Bu yüzden ftalosiyeninlerin oksidasyonu hem kimyasal hemde elektrokimyasal olarak gerçekleşebilir. Kimyasal oksidasyon oksijen, tanyonil klorür, halojenler, siyanojen kullanımı ile gerçekleştirilebilir. Oksidasyon merkez iyonuna, aksiyal ligandlara ve periferel substitüentlere bağlı olarak değişebilir. Merkez iyonunun oksidasyonu Q bandlarında hafif bir batokromik kaymaya sebep olur. Örneğin,  $PcSn(II)$  ve  $Br_2$  karışımı 1-kloronaftalenli ortamda  $65-70\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 20 dakika ısıtılırsa parlak mavi toz ürün  $PcSn(IV)$  elde edilir (Şekil 26) [77].



Şekil 26. Ftalosiyanın merkezi metal atomu ile olan reaksiyonları

### 1.15.2. Substitüentler ile Olan Reaksiyonlar

Ftalosiyaninlere periferel pozisyonlarından çeşitli özelliklere sahip olan substitüentler bağlanabilir ve bu substitüentlerin özelliklerinden faydalanılarak ftalosiyaninler çok çeşitli reaksiyonlara sokulabilir. Örneğin, imid birimleri içeren ftalosiyaninin önce NaOH sonra da HCl ile hidrolitik parçalanması ile okta karboksilik asit ftalosiyanin elde edilir (Şekil 27) [78].



Şekil 27. Ftalosiyanın substituentlerle olan reaksiyonu

### 1.15.3. Katalitik Reaksiyonlar

Ftalosiyanimler düzlemsel  $\pi$ -elektron sistemlerinden dolayı enzimlere, B<sub>12</sub> vitaminine ve stokrom P450' ye benzer. Bu yüzden hem katalitik hemde fotokatalitik özelliklere sahiptirler. İlave aksiyal ligandları bağlama yeteneği olan geçiş metalleri (örneğin kobalt, demir v.b. ) ve metal (örneğin alüminyum v.b. ) kompleksleri; oksijen taşıyıcıları olarak, epoksidasyonların oksidasyon katalizörü olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehitlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonlarında, fenol ve tiollerin otooksidasyonlarında, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörü olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak görev yaparlar. Platin kompleksler gibi kapsamlı elektron kabuğuna sahip düzlemsel kompleksler katalitik özellik gösterirler [79,80].

### 1.16. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları

- Ftalosiyanimler çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olduklarından günümüzde en fazla çalışılan bileşikler arasındadır.
- Ftalosiyanimlerin rengi maviden yeşile uzanmaktadır. Endüstride boyar madde olarak kullanılmaktadırlar. Bu amaçla yılda binlerce ton ftalosiyanim üretilmektedir [81,82].
- Fotokromik özelliklerinden dolayı CD-ROM ve DVD-ROM teknolojilerinde veri okuma, veri yazma ve veri silme amacı ile kullanılırlar [83].
- Ftalosiyanimler elektrokromik özelliklerinden dolayı araba aynalarında ışık yansımalarını engelleme, pil ömrünü gösterme, kamuflaj malzemesi üretiminde kullanılır [84].
- Ftalosiyanimler azooksitler (NO<sub>x</sub>) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algılama özelliğine sahip oldukları için tek ya da çoklu tabakalar şeklinde gaz sensör yapımında kullanılırlar [85].
- Ftalosiyanimlerin sensör olarak kullanılabilir özellikleri gösterdikleri anlaşıldıktan sonra ftalosiyanimler tıp alanınada girmiştir. Tıpta ftalosiyanimler kanserli hücrelerin tedavisinde kullanılmaktadır [86,87,88,89]. Ftodinamik terapi (PDT) kanserli hücrelerin tanı ve tedavisinde yeni geliştirilen bir alandır. Bu alanda ftalosiyanimlerden fotoalgılayıcılar olarak faydalanılır. Bu yöntemde fotoalgılayıcı madde tümörlü doku üzerine yerleşir. Oksijenli ortamda lazer ışını ile aktif hale gelir



ve singlet oksijen oluşturur. Bu singlet oksijen tümörlü dokunun parçalamasına neden olur.

- Ftalosiyanimler asitler, bazlar, sıcaklık ve ışığa karşı kararlı oldukları gibi iyonlaştırıcı radyasyona karşı da kararlılık gösterir. Bu yüzden ftalosiyanimler nükleer kimya alanında da kullanılırlar. Metal ftalosiyanimler nötron bombardımanına maruz bırakılınca zenginleşmiş radyonükleoidler ( $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Mo}$  gibi) elde edilir. Oluşan nükleoidlerin ftalosiyanimlerle şelatlaşmamasından dolayı karışım sülfirik asitle çözülüp suda çöktürülerek ftalosiyanimden ayrılan zenginleşmiş metal elde edilebilir [90].
- Özellikle redoks aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanimler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metalleri enzimlerle çok sık karşılaşılır. Birçok reaksiyon reaktantların ve katalizör olarak ftalosiyanimin çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Aynı zamanda metalleri ftalosiyanimin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımının ve geri dönüşümünün kolaylığından dolayı oldukça ilginçtir.
- Ftalosiyanimler ayrıca enerji ve fotovoltajik pil üretimi, sıvı kristal ekran olarak, fuel-oil uygulamalarında elektro katalizör olarak, sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında ve lazer boylarında, doğada atık kükürdü kontrol katalizörlerinde ve moleküler metaller ile iletken polimerlerinde yaygın olarak kullanılırlar [67,91,92,93,94].

### 1.17. Elektrokimyasal Teknikler ve Voltametri

Elektrokimyasal teknikler, çözelti ve elektrottan oluşan bir sisteme bir elektriksel uyarı yapıldığında sistemin verdiği cevabın ölçüldüğü tekniklerdir. Elektrokimyasal tekniklerde genelde potansiyel, zaman ve akım parametreleri bulunur ve tekniğin adında bu parametrelere yer verilir. Örneğin; potansiyel-akım parametrelerinden yararlanılan teknik voltametri, zaman-akım parametrelerinden yararlanılan teknik ise kronoamperometri olarak adlandırılır.

Elektroanalitik metodlar, statik metodlar ve dinamik metodlar olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik metodlar akım kontrollü ya da potansiyel kontrollü bir elektroanalitik metottur [95].

### 1.18. Voltametrik Metodlar

Elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektronik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metodların genel adı voltametridir. Çeşitli ortamlarda oluşan indirgenme-yükseltgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak tasarlanmış elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmaları voltametrik yöntemlerin kullanımına dayanmaktadır. Voltametri günümüzde çok başvurulan güvenilir ve duyarlı bir yöntemdir.

Voltametride, bir mikroelektrodun bulunduğu elektrokimyasal hücreye değişebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır ve bu uyarma sinyali karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal şekilde arttığı doğrusal bir taramadır. Voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan cihazlarda hücre, üç elektrodun analit ve destek elektrolit adı verilen reaktif olmayan elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılması sonucu oluşturulur. Üç elektrotan biri “mikroelektrot” veya “çalışma elektrotu” dur ve bu elektrotların zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişir. Voltametride çalışma elektrotları civa, platin, altın, camsı karbon vb. elektrotlardır. İkinci elektrot “referans elektrot” dur ve referans elektrodun potansiyeli deney süresince sabit kalır. Referans elektrot olarak genelde Ag/AgCl veya doymuş kalomel kullanılır. Üçüncü elektrot “karşıt elektrot” olarak adlandırılır ve elektriğin sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek mikroelektroda aktarılmasını sağlar. Karşıt elektrot genelde bir platin teldir. Uygulanan potansiyele karşı akım grafiği “voltamogram” olarak adlandırılır.

Voltametride, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu akım oluşturulur. Dört türlü akım vardır, bunların ikisi indirgenmeden dolayı oluşan “katodik akım” ve yükseltgenmeden dolayı oluşan “anodik akım” dır. Katodik akımlar pozitif, anodik akımlar ise negatif işaretler ile gösterilir. Belli bir potansiyelden sonra akım sabit kalır ve bu akıma “sınır akımı” adı verilir. Elektrot üzerinde henüz reaksiyon olmadığı zaman küçükde olsa bir akım gölenir ve bu akım “artık akım” olarak adlandırılır. Dalga yüksekliği sınır akımı ile artık akım arasındaki yüksekliktir. Dalga yüksekliği elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Sınır akımı, analitin kütle aktarım işlemi ile elektrot yüzeyine taşınma hızındaki sınırlamadan dolayı oluşur ve genellikle analitin derişimi ile doğru orantılıdır.

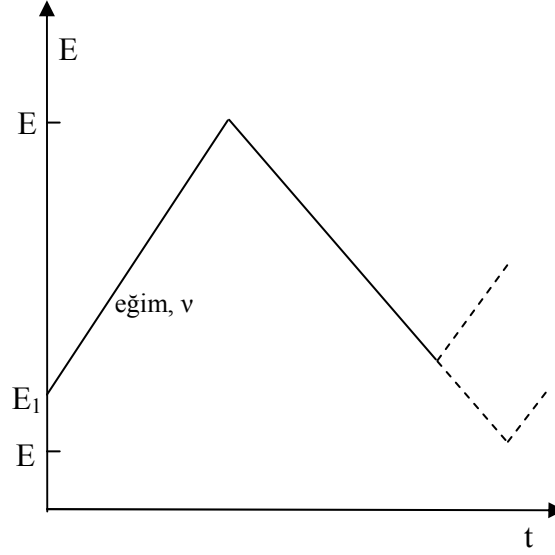
Voltametrik bir çalışmada analit bir elektrot yüzeyine; bir elektrik alanı etkisinde göç, karıştırma veya titreşim sebebi ile konveksiyon, elektrot yüzeyindeki sıvı filmi ile ana çözelti arasındaki derişim farkından kaynaklanan difüzyon yolları ile taşınır. Voltametri bir elektrik akımı etkisinde göç sonuçların açıklanmasını güçleştiren bir durum olduğu için istenmeyen bir durumdur ve bu olayı engellemek amacı ile elektroliz çözeltisi içine destek elektrolit adı verilen ve elektrot reaksiyonlarına girmeyen elektrolitten aşırı miktarda eklenir. Destek elektrolit olarak  $(Et_4N)^+(BF_4)^-$ ,  $(n-Bu_4N)^+PF_6^-$ ,  $(n-Bu)_4N^+BF_4^-$  gibi anyonu ve kasyonu poliatomik halde olan karalı bileşikler ya da indirgenmesi ya da yükseltgenmesi zor olan alkali metal tuzları kullanılabilir. Çözeltide bulunan bütün iyonlar elektriği iletir bu yüzden destek elektroda oranla indirgenen veya yükseltgenen iyonların katkısı ihmal edilerek reaksiyon veren iyonun göçü ihmal edilir [96].

### 1.19. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Organik kimyacıların biyosentetik reaksiyonların incelenmesinde ve elektrokimyasal olarak sentezlenen serbest radikaller ile ilgili çalışmalarda, anorganik kimyacıların ise çeşitli komplekslerde ve organometalik bileşiklerde, ligandın ya da metal iyonunun indirgenmesi veya yükseltgenmesini aydınlatmak için kullandığı [97] ve son yirmi yıldır elektrokimyasal metodlar içerisinde en çok kullanılan yöntem dönüşümlü voltametri (CV) yöntemidir. Dönüşümlü voltametri aynı zamanda redoks sistemlerinin mekanizmalarının incelenmesinde kullanılan en iyi yöntemdir çünkü dönüşümlü voltametri hem indirgenme hem yükseltgenme olaylarının geniş bir potansiyel aralığında hızlı bir şekilde incelenmesine olanak verir. Bu yöntemde elde edilen akım-voltaj eğrileri “dönüşümlü voltamogram” olarak adlandırılır. Bu yöntemde redoks sisteminin araştırılacağı elektrot potansiyeli hızlı bir şekilde taranarak akımın potansiyele değişimini gösteren voltamogramlar elde edilir. Redoks çiftlerinin karakteri dönüşümlü voltamogramlardaki pik potansiyelleri, pik akımları ve bunların tarama hızıyla, elektroaktif türlerin konsantrasyonu ve çözücü sistemi ile değişmelerinden belirlenebilir. Bu voltamogramlar bir maddenin karakterize edilmesinde madde için parmak izi durumundadır yani madde için karakteristiktir [98-101].

Şekil 28’ de potansiyelin zamanla değişimini gösteren voltamogram görülmektedir. Eğer potansiyel taraması  $E_1$  ve  $E_2$  arasında yapılırsa bu metod “Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) adını alır. Eğer  $E_2$  potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama yönüne

ters yönden tarama yapılırsa metod ‘‘Dönüşümlü Voltametri (CV)’’ olarak adlandırılır. Ters tarama sonucu potansiyel  $E_1'$  e ulaşabileceği gibi başka bir  $E_3$  potansiyeline de ulaşılabilir.



Şekil 28. Dönüşümlü voltametriye uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi

### 1.20. Tersinir Reaksiyonlar

Elektrot reaksiyonunun;



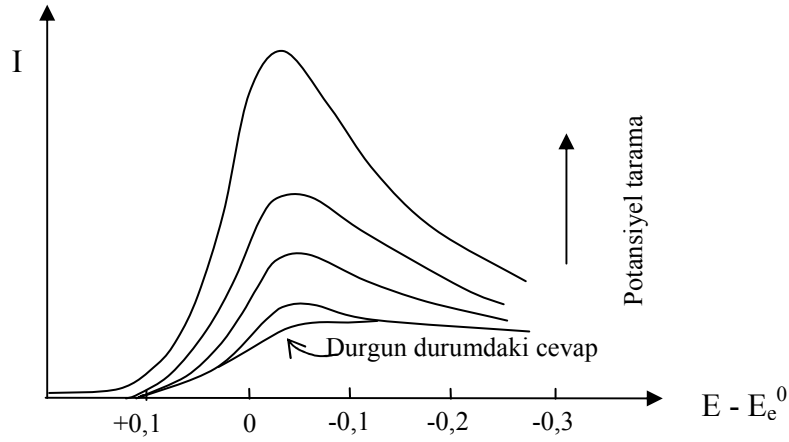
şeklinde tersinir indirgenme reaksiyonu olduğunu ve başlangıçta çözeltide yalnız O maddesinin bulunduğunu kabul edelim. Potansiyel tarama hızı çok yavaş ise i-E grafiği kararlı halde olduğu gibidir ve belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşılır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Potansiyel tarama hızı artırılınca i-E grafiği pik şeklinde gözlenir ve tarama hızı arttıkça da pik yüksekliği artar.

Kararlı hal durumunda tarama hızı yavaş ise herhangi bir potansiyelde elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki reaktif konsantrasyonu sabittir. Diğer taraftan Nernst difüzyon tabakası adı verilen elektrot yüzeyine çok yakın bir tabakada konsantrasyon gradienti doğrusaldır. Bu tabakada, tersinir bir reaksiyon için  $C_O^\sigma / C_R^\sigma$  oranı Nernst eşitliği ile

potansiyele bağlıdır. Potansiyel negatifleştikçe reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu ( $C_o^\sigma$ ) azalır, yani konsantrasyon gradienti artar ve buna bağlı olarak akım da artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten kolayca görülebilir.

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

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

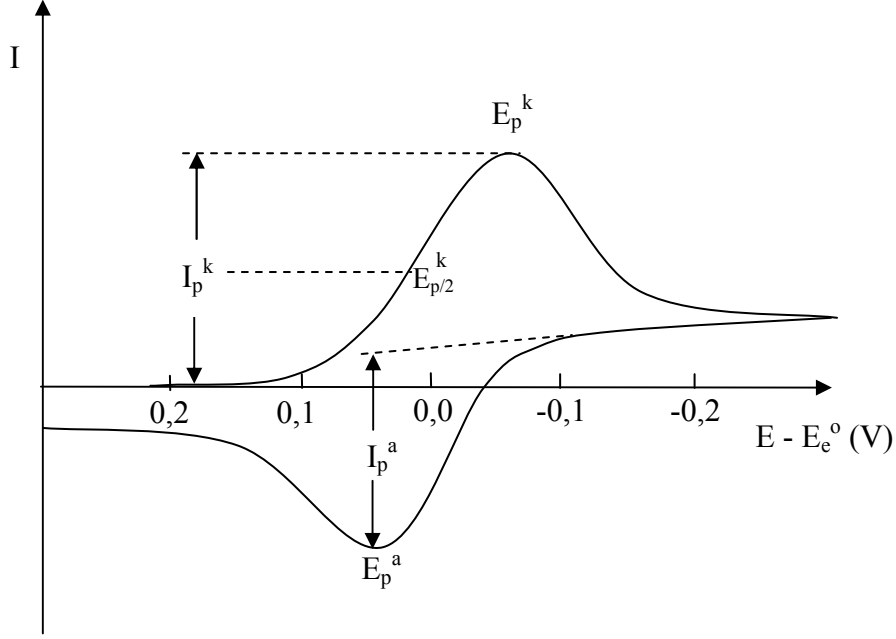


Şekil 29. LSV ve CV de akımın potansiyel tarama hızı ile değişmesi

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar R bulunacağından  $E^0$  değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da akım oluşacaktır. Ters tarama esnasında  $E^0$  değerine kadar O indirgenmeye yani R oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre R yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sifira gidecektir. İleri taramadaki düşünce şekli ile geri

taramada da bir pik elde edileceği kolayca anlaşılabilir. Ancak deney esnasında yüzeyde oluşan R, çözeltiye doğru difüzleneceğinden ters pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır.

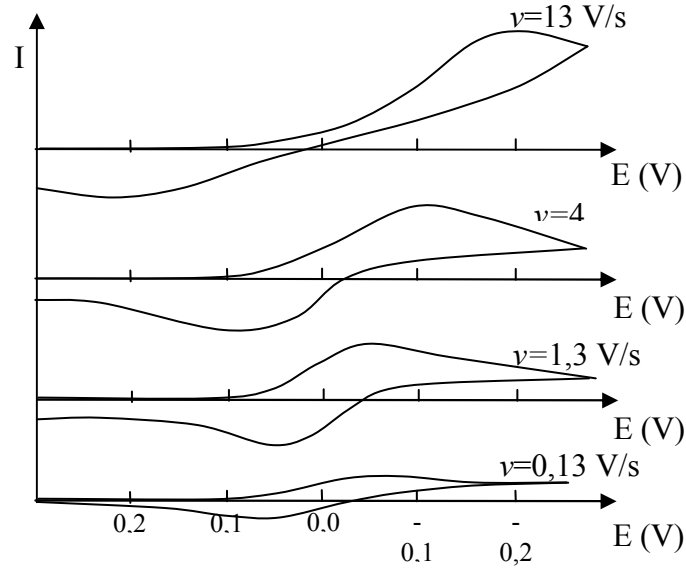
Tersinir bir  $O + ne^- \rightleftharpoons R$  reaksiyonunun CV voltamogramı Şekil 30' daki gibidir.



Şekil 30. Dönüşümlü voltametri de akım potansiyel eğrisi

### 1.21. Tersinmez Reaksiyonlar

Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve Nernst eşitliği elektrot yüzeyinde geçerlidir. Tersinmez sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda CV voltamogramının şekli tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda potansiyel tarama hızı çok düşük ise elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı artar ve elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile kendini belli eder (Şekil 31).

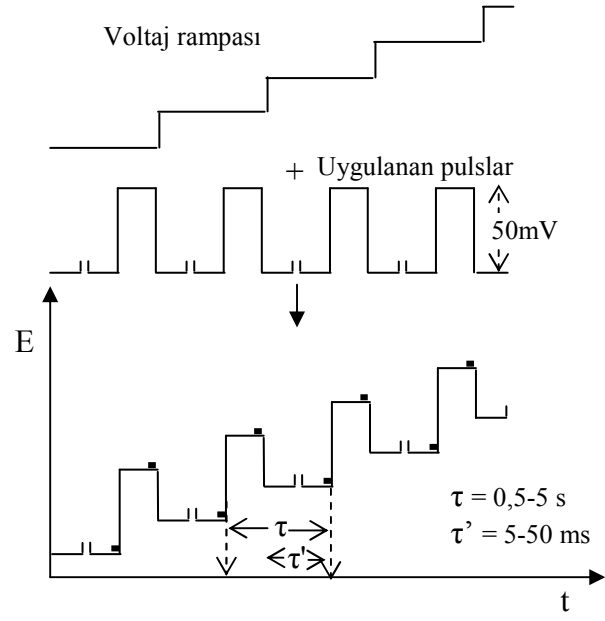


Şekil 31. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramında tarama hızı ile potansiyelin değişimi

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

### 1.22. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

Bu metot doğrusal olarak artan bir DC voltajına sabit genlikli pulslar bindirilmesiyle oluşturulur. Akım puls uygulamasından az önce ve uygulanan pulsun sonuna doğru ölçülür. İki akım arasındaki fark potansiyele karşı geçirildiğinde elde edilen polarogram doğru akım polarografisindekinin aksine pik şeklinde oluşur. Bunun sebebi yarı dalga potansiyeli civarında akım farkının daha büyük olmasıdır. İki akım değerinin ölçüldüğü potansiyeller arasındaki 10-100mV luk puls farkı kapasitif akımda çok az artışa neden olurken, potansiyeldeki bu değişim faradaik akımın artışına neden olur. DP polarografisi bu nedenle daha duyarlı bir tekniktir. DPP'nde dalgaların ayırt edilebilmesi için gerekli potansiyel farkı 50-100 mV civarındadır. Şekil 32' de elektroda uygulanan potansiyelin zamanla değişimi gösterilmiştir.



Şekil 32. Diferansiyel puls polarografisinde potansiyelin zamanla değişimi



## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Aletler

İnfrared Spektrofotometresi	: Perkin Elmer 1600 FT-IR Spektrometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 200 MHz NMR Spektrometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
UV-Vis Spektrofotometresi	: Unicam-UV2-100 UV-VİS Spektrometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Kütle Spektrometresi	: Micromass Quattro LC-MS / MS Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Elementel Analiz	: LECO 932 Elementel Analiz Cihazı (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Voltametik Analizör	: Gamry Reference 600Potansiyostat/Galvonostat (M.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü)

### 2.2. Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler

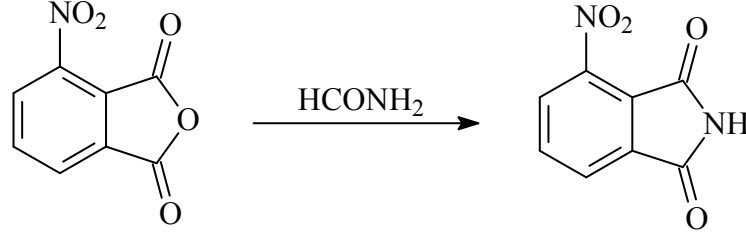
Formamid, tiyonil klorür, sodyum bikarbonat , amonyum hidroksit, 6-hidroksikinolin, 3-nitroftalonitril, n-pentanol, DBU, DMF, potasyum karbonat, 2-(dimetilamino)etanol, etil alkol, kloroform, dietil eter, metanol, petrol eteri, fosfor pentaoksit, saf su, N<sub>2(g)</sub>, Ar<sub>(g)</sub>, çinko(II) asetat, nikel(II) klorür, bakır(II) klorür, kobalt(II) klorür, KBr, CDCl<sub>3</sub>, mavi bant, siyah bant, bazik alümina, preparatif TLC, diklorometan, tetrabütülamonyumfosfat. Kullanılan çözücüler standart yöntemlere göre saflaştırıldılar.

### 2.3. Başlangıç Maddesinin Sentezi

#### 2.3.1. 3-Nitroftalimid Sentezi

(22.2 g, 115 mmol) 3-nitroftalik anhidrit 35 ml formamid içerisinde geri soğutucu altında üç saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan

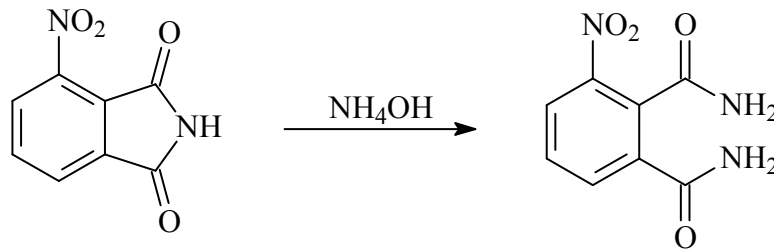
çökelti süzüldü ve ele geçen katı madde saf suyla yıkandı. Elde edilen sarı renkli katı madde vakumda  $P_2O_5$  yanında desikatörde kurutuldu. Kapalı formülü  $C_8H_4O_4N_2$  olan bileşiğin e.n.  $203\text{ }^\circ\text{C}$ ' dir. Verim(%90) [102].



Şekil 33. 3-Nitroftalimid bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.2. 3-Nitroftalamid Sentezi

(23.6 g , 123 mmol) 3-nitroftalimid 60 ml %25' lik  $NH_4OH$  çözeltisinde karıştırılarak ilave edildi. Sarı-kahverengi reaksiyon karışımı karıştırılarak yavaşça  $45\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye ısıtıldı ve 5 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışım süzüldü ve katı madde soğuk su ile yıkandı. Elde edilen beyaz renkli katı madde etüvde  $110\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kurutuldu. Kapalı formülü  $C_8H_7O_4N_3$  olan bileşiğin e.n.  $223\text{ }^\circ\text{C}$ ' dir. Verim(%74) [102].

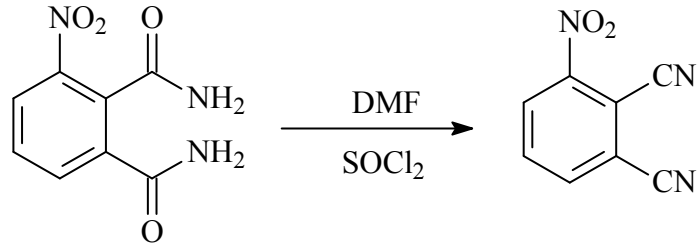


Şekil 34. 3-Nitroftalamid bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.3.3. 3-Nitroftalonitril Sentezi

250 ml' lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferinde 40 ml DMF konuldu. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye soğutuldu. Reaksiyon

karışımı üzerine 25 ml tanyonil klorür reaksiyon karışımı sıcaklığı 5 °C' yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışım üzerine (7.01 g, 33 mmol) 3-nitroftalamid sıcaklık 5 °C' yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 160 g buz üzerine yavaş yavaş döküldü. Buzlar tamamen eridikten sonra olusan katı madde süzöldü. Ele geçen katı madde önce %5' lik NaHCO<sub>3</sub> çözeltisiyle, daha sonra birkaç kez soğuk su ile yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde etüvde 65 °C' de kurutuldu. Kapalı formölü C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> olan bileşimin e.n. 163 °C' dir. Verim(%70) [102].



Şekil 35. 3-Nitroftalonitril bileşiminin elde edilış reaksiyonu

## 2.4. Orjinal Maddelerin Sentezi

### 2.4.1. 3-(kinolin-6-iloksi)ftalonitril (3) Sentezi

(1 g, 6.9 mmol) 6-hidroksikinolin bileşimi (1) ve (1.2 g, 6.9 mmol) 3-nitroftalonitril bileşimi (2) 100 ml' lik iki boyunlu bir balon iöerisine konuldu. Balona 10 ml kuru DMF ilave edildi. Geri soğutucu altında ortam azot gazı ile doyuruldu. Sıcaklık 50 °C' ye çıkartıldı ve bu sıcaklıkta yarım saat karıştırma yapıldı. Reaksiyona karışımı tamamen çözünönce (2.5 g, 18 mmol) kuru potasyum karbonat yarım saat aralıkla küçük kısımlar halinde 4 saatte ortama ilave edildi. İlave işleminden sonra ortamın çözönmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon 50 °C' de 2 gün boyunca karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışım 150 g buz üzerine döküldü ve oda sıcaklığında buz tamamen eriyinceye kadar karıştırıldı. Çöken kahverenkli katı madde süzöldü, petrol eteri ile yıkandı ve desikatörde vakumda kurutuldu. Elde edilen katı madde etanolden kristallendirildi. Açık

kahverenkli katı madde elde edildi. E.n: 195-198 °C. Verim: 0.80 g (%42). Kapalı formül: C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O

Elementel Analiz : C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O

Hesaplanan(%) : C: 75.34; H: 3.34; N: 15.50

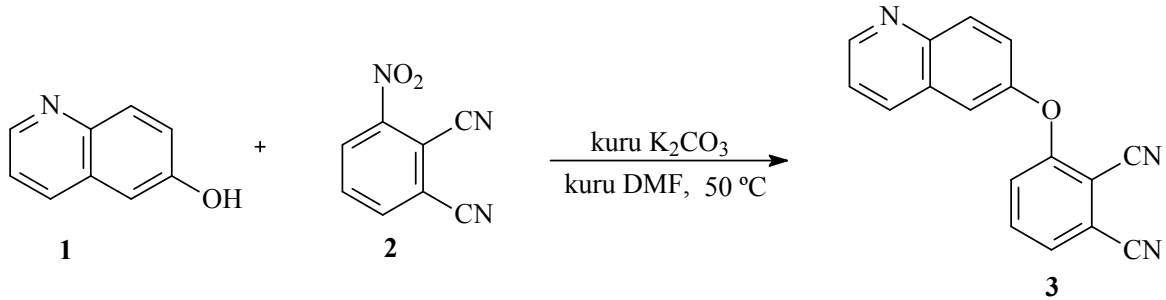
Bulunan(%) : C: 75.23; H: 3.37; N: 15.48

IR (KBr Tablet) ,  $\nu/\text{cm}^{-1}$  : 3019 (Ar-H), 2229 (C $\equiv$ N), 1621, 1598, 1581(C=N), 1501, 1455, 1375, 1327, 1279-1211 (Ar-O-Ar), 1149, 1113, 996, 888, 835, 805, 731, 697, 614.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) , ( $\delta$ :ppm) : 8.96 (br s, 1H, Ar-H), 8.23-8.11 (m, 2H, Ar-H), 7.65-7.51 (m, 5H, Ar-H), 7.17 (d, 1H, Ar-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) , ( $\delta$ :ppm) : 160.59, 151.95, 150.86, 146.35, 135.94, 134.94, 132.74, 129.23, 127.87, 123.42, 122.42, 121.34, 117.63, 116.96, 115.30, 112.86, 106.75.

MS (m/z) (ES<sup>+</sup>) : 271 [M]<sup>+</sup>.



Şekil 36. (3) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.2. Dinitril Türevi (3) Üzerinden Metalsiz Ftalosiyanın (4) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne (0.25g, 0.922 mmol) (3) bileşiği ilave edildi. Daha sonra üzerine 2.5 ml n-pentanol ve 10 damla DBU ilave edildi. Sistemden azot gazı geçirilerek ortamda çözünmüş oksijen giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C' de 1 gün karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışıma dietil eter ilave edildi ve

yarım saat karıştırıldı. Çöken koyu yeşil katı madde süzüldü ve desikatörde vakumda kurutuldu. Ürün bazik alümina yüklü kolondan, çözücü olarak kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Saflaştırma işleminin sonunda uygun fraksiyonlar TLC kontrolü yapılarak birleştirildi. Çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ürün sırası ile soğuk etanol ve dietil eterle ile yıkanarak vakum desikatöründe kurutuldu. Koyu yeşil renkli katı madde elde edildi. E.n:>300 °C. Verim : 100 mg (% 40). Kapalı formül:  $C_{68}H_{38}N_{12}O_4$

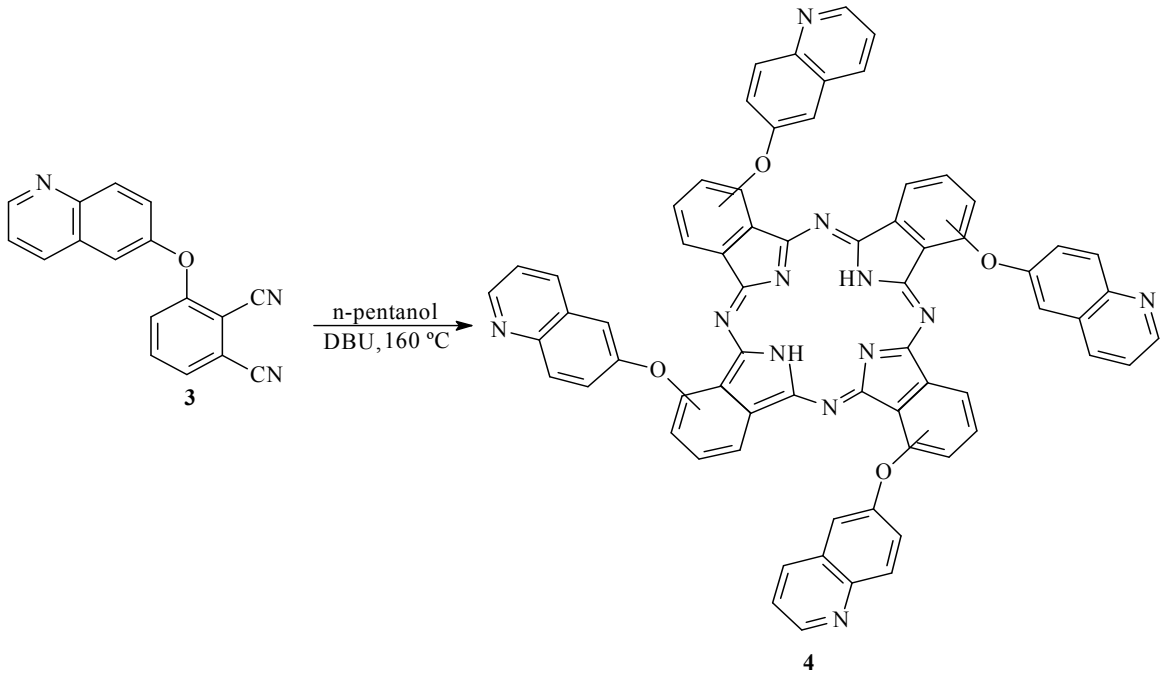
IR (KBr Tablet) ,  $\nu/cm^{-1}$  : 3291 (N-H), 3032 (Ar-H), 1622, 1591 (C=N), 1499, 1487, 1463, 1375, 1322, 1257-1219 (Ar-O-Ar), 1148, 1136, 1106, 1027, 968, 941, 866, 834.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) , ( $\delta$ :ppm) : 8.68-8.56 (m, 4H, Ar-H), 7.97-7.72 (m, 4H, Ar-H), 7.58-7.47 (m, 4H, Ar-H), 7.26-6.95 (m, 16H, Ar-H), 6.89-6.80 (m, 4H, Ar-H), 6.60-6.51 (m, 4H, Ar-H), -3, 22 (s, 2H, N-H).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ) , ( $\delta$ :ppm) : 156.85, 153.73, 153.50, 148.83, 148.40, 144.30, 137.95, 134.65, 130.70, 129.81, 128.68, 124.82, 123.45, 122.14, 118.65, 117.36, 110.20.

UV-Vis ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{maks}(\log\epsilon)nm$  : 331 (4.94), 625 (4.59), 659 (4.73), 689 (5.18), 721 (5.24).

MS (m/z) ( $ES^+$ ) : 1108  $[M+Na-2H]^+$ .



Şekil 37. (4) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.4.3. Dinitril Türevi (3) Üzerinden Ni(II) Ftalosiyanın (5) Sentezi

25 ml' lik bir balon içerisine (0.15 g, 0.55 mmol) (3) bileşiği ilave edildi. Daha sonra 2 ml DMAE 2-(dimetilamino)etanol bu balon içerisine eklendi ve ısıtılarak çözünme sağlandı. Balon içeriğine (0.071 g, 0.55 mmol) kuru NiCl<sub>2</sub> ilave edildi. Daha sonra balon büyük bir beher içerisine konularak bu şekilde 350 W' da 175 °C' ye ısıtılan mikrodalga fırın içerisine konuldu. Çözücü tamamen buharlaşınca kadar mikrodalga fırın içerisinde bırakıldı. Çözücü tamamen buharlaşınca balon mikrodalga fırın içerisinden çıkarıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Balon içerisindeki koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı üzerine 25 ml etanol ilave edildi ve yarım saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan katı süzüldü ve petrol eteri ile yıkandı. Elde edilen katı desikatörde vakumda kurutuldu. Ürün bazik alümina yüklü kolondan, çözücü olarak önce kloroform ile daha sonra 5 ml kloroform-0.025 ml metanol çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Saflaştırma işleminin sonunda uygun fraksiyonlar TLC kontrolü yapılarak birleştirildi. Çözücü düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ürün sırası soğuk etanol ve dietil eterle ile yıkanarak vakum desikatöründe kurutuldu. Koyu yeşil renkli katı madde elde edildi. E.n:>300 °C . Verim : 75 mg (% 48). Kapalı formül: C<sub>68</sub>H<sub>36</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Ni

Elementel Analiz :  $C_{68}H_{36}N_{12}O_4Ni$

Hesaplanan(%) : C: 71.40; H: 3.17; N: 14.69

Bulunan(%) : C: 71.46; H: 3.22; N: 14.72

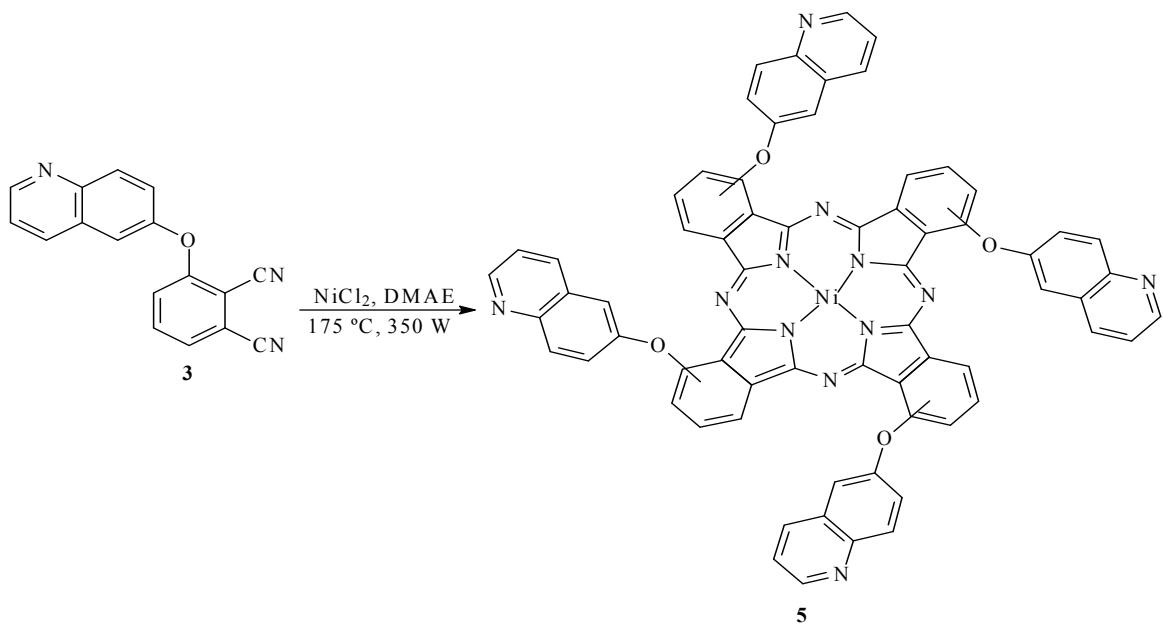
IR (KBr Tablet) ,  $\nu/cm^{-1}$  : 3027 (Ar-H), 1621, 1593 (C=N), 1530, 1499, 1479, 1463, 1375, 1331, 1257- 1217 (Ar-O-Ar), 1166, 1135, 1113, 1090, 1011, 987, 956, 913, 834, 797, 747.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) , ( $\delta$ :ppm) : 8.70-8.50 (m, 8H, Ar-H), 7.76 (m, 4H, Ar-H), 7.57-7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.19-6.88 (m, 12H, Ar-H), 6.89-6.80 (m, 4H, Ar-H), 6.51-6.35 (m, 4H, Ar-H).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ) , ( $\delta$ :ppm) : 157.21, 154.25, 153.68, 149.47, 148.60, 144.58, 138.73, 137.97, 134.87, 131.50, 128.83, 128.41, 124.43, 122.90, 121.42, 116.26, 110.31.

UV-Vis ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{maks}$ (log $\epsilon$ )nm : 299 (4.68), 331 (4.64), 625 (4.50), 693 (5.24).

MS (m/z) ( $ES^+$ ) : 1143  $[M]^+$ .



Şekil 38. **(5)** Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.4. Dinitril Türevi (3) Üzerinden Zn(II) Ftalosiyanın (6) Sentezi

25 ml' lik bir balon içerisine (0.15 g, 0.55 mmol) (3) bileşiği ilave edildi. Daha sonra 2 ml DMAE 2-(dimetilamino)etanol bu balon içerisine eklendi ve ısıtılarak çözünme sağlandı. Balon içeriğine (0.101 g, 0.55 mmol) kuru  $Zn(CH_3COO)_2$  ilave edildi. Daha sonra balon büyük bir beher içerisine konularak bu şekilde 350 W' da 175 °C' ye ısıtılan mikrodalga fırın içerisine konuldu. Çözücü tamamen buharlaşmaya kadar mikrodalga fırın içerisinde bırakıldı. Çözücü tamamen buharlaşınca balon mikrodalga fırın içerisinden çıkarıldı, oda sıcaklığına soğutuldu ve balon içerisindeki koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı üzerine 25 ml etanol ilave edildi bu şekilde yarım saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan katı süzüldü ve petrol eteri ile yıkandı. Elde edilen katı desikatörde vakumda kurutuldu. Saflaştırma için yeşil renkli katı madde kloroform'da çözüldü daha sonra preparatif TLC plağına tatbik edildi. Ardından 100 ml kloroform:13 ml etanol çözücü sistemi kullanılarak yürütme işlemi gerçekleştirildi. Plaktaki açık yeşil renkli bantlar TLC kontrolü ile değerlendirilerek kazındı ardından bir beher içerisine aktarıldı ve DMF ilave edilerek 3 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda mavi banttın süzme işlemi yapıldı. Süzüntünün çözücüsü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen katı madde sırası ile soğuk etanol ve dietil eterle ile yıkanarak vakum desikatöründe kurutuldu. Açık yeşil renkli katı madde elde edildi. E.n:>300 °C . Verim : 80 mg (% 51).  
Kapalı formül:  $C_{68}H_{36}N_{12}O_4Zn$

Elementel Analiz :  $C_{68}H_{36}N_{12}O_4Zn$

Hesaplanan(%) : C: 70.90; H: 3.15; N: 14.60

Bulunan(%) : C: 70.95; H: 3.21; N: 14.59

IR (KBr Tablet) ,  $v/cm^{-1}$  : 3076 (Ar-H), 1729, 1662, 1621, 1604, 1586 (C=N), 1503, 1482, 1463, 1377, 1330, 1245 (Ar-O-Ar), 1114, 1079, 976, 878, 833, 748.

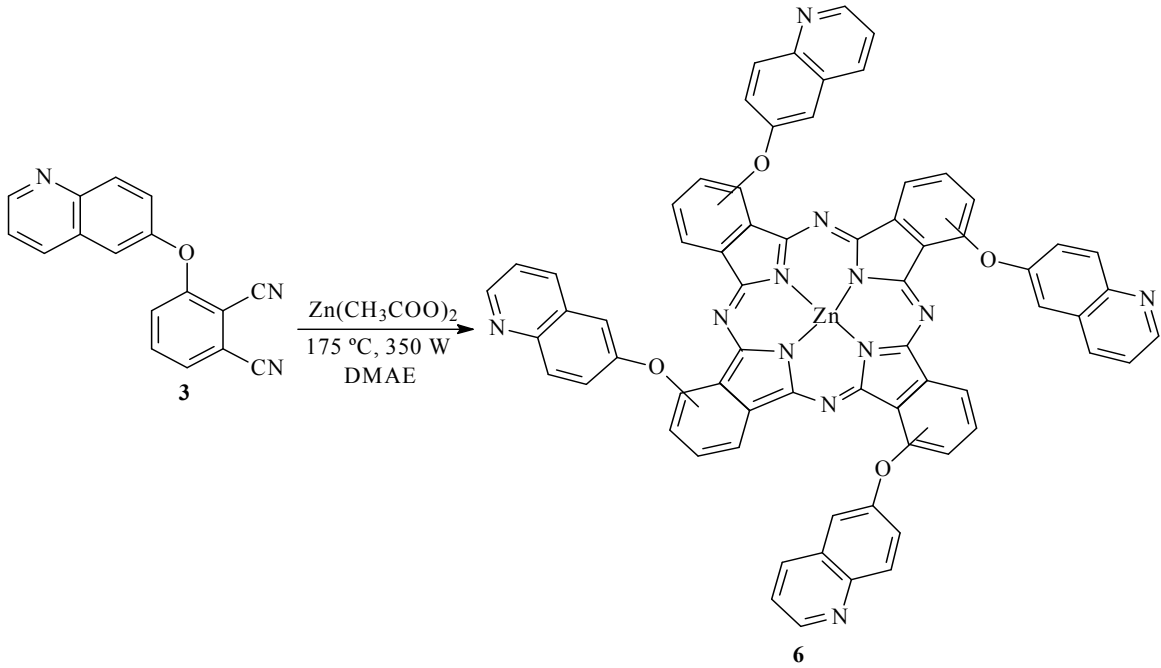
$^1H-NMR$  ( $CDCl_3$ ) , ( $\delta$ :ppm) : 8.91 (br s, 4H, Ar-H), 8.25 (br s, 4H, Ar-H), 7.92 (s, 4H, Ar-H), 7.71 (m, 8H, Ar-H), 7.53 (m, 4H, Ar-H), 6.90-6.79 (m, 12H, Ar-H).



$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) , ( $\delta$ :ppm) : 170.39, 167.77, 157.19, 155.17, 150.19, 135.71, 135.06, 133.12, 132.34, 130.88, 129.13, 128.75, 123.59, 122.78, 121.32, 114.64, 114.04.

UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{maks}}$ (log $\epsilon$ )nm : 329 (4.72), 631 (4.53), 699 (5.30).

MS (m/z) ( $\text{ES}^+$ ) : 1150 [ $\text{M}$ ] $^+$ .



Şekil 39. (6) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.5. Dinitril Türevi (3) Üzerinden Co(II) Ftalosiyanın (7) Sentezi

25 ml' lik bir balon içerisinde (0.08 g, 0.29 mmol) (3) bileşiği ilave edildi. Daha sonra 1.5 ml DMAE 2-(dimetilamino)etanol bu balon içerisinde eklendi ve ısıtılarak çözünme sağlandı. Balon içeriğine (0.038 g, 0.29 mmol) kuru  $\text{CoCl}_2$  ilave edildi. Daha sonra balon büyük bir beher içerisinde konularak bu şekilde 350 W' da  $175\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye ısıtılan mikrodalga fırın içerisinde konuldu. Çözücü tamamen buharlaşınca kadar mikrodalga fırın içerisinde bırakıldı. Çözücü tamamen buharlaşınca balon mikrodalga fırın içerisinde çıkarılıp oda sıcaklığına soğutuldu. Balon içerisindeki koyu yeşil reaksiyon karışımı üzerine 25 ml etanol ilave edildi ve yarım saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan katı süzüldü ve sırası ile etil alkol ve petrol eteri ile yıkandı daha sonra desikatörde vakumda kurutuldu. Ürün

bazık alümina yüklü kolondan, çözücü olarak önce kloroform ile daha sonra 5 ml kloroform-0.025 ml metanol çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Saflaştırma işleminin sonunda uygun fraksiyonlar TLC kontrolü yapılarak birleştirildi. Çözücü düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ürün sırası ile soğuk etanol ve dietil eterle ile yıkanarak vakum desikatöründe kurutuldu. Koyu yeşil renkli katı madde elde edildi. E.n.:>300 °C. Verim : 49 mg (% 59). Kapalı formül: C<sub>68</sub>H<sub>36</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Co

Elementel Analiz : C<sub>68</sub>H<sub>36</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Co

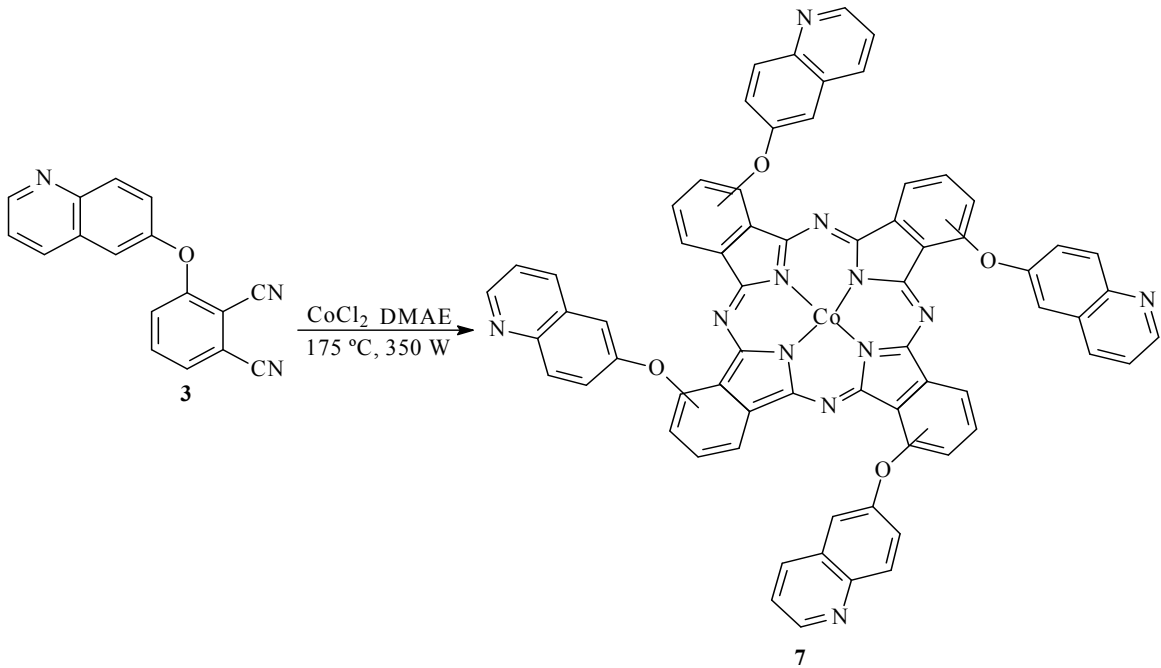
Hesaplanan(%) : C: 71.39; H: 3.17; N: 14.69

Bulunan(%) : C: 71.39; H: 3.19; N: 14.69

IR (KBr Tablet) ,  $\nu/\text{cm}^{-1}$  : 3054 (Ar-H), 1728, 1594 (C=N), 1500, 1475, 1459, 1374, 1324, 1247-1215 (Ar-O-Ar), 1114, 987, 834, 750.

UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)\text{nm}$  : 321 (5.22), 623 (4.64), 689 (5.26).

MS (m/z) (ES<sup>+</sup>) : 1144 [M]<sup>+</sup>.



Şekil 40. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.4.6. Dinitril Türevi (3) Üzerinden Cu(II) Ftalosiyenin (8) Sentezi

25 ml' lik bir balon içerisine (0.07 g, 0.258 mmol) (3) bileşiği ilave edildi. Daha sonra 1.5 ml DMAE 2-(dimetilamino)etanol bu balon içerisine eklendi ve ısıtılarak çözünme sağlandı. Balon içeriğine (0.0345 g, 0.258 mmol) kuru  $\text{CuCl}_2$  ilave edildi. Balon büyük bir beher içerisine konuldu bu şekilde 350 W' da  $175^\circ\text{C}$ ' ye ısıtılan mikrodalga fırın içerisine konuldu. Çözücü tamamen buharlaşınca kadar mikrodalga fırın içerisinde bırakıldı. Çözücü tamamen buharlaşınca balon mikrodalga fırın içerisinden çıkarıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Balon içerisindeki koyu yeşil renkli reaksiyon karışımı üzerine 25 ml etanol ilave edildi ve yarım saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan katı süzüldü ve sırası ile etil alkol ve petrol eteri ile yıkandı, desikatörde vakumda kurutuldu. Ürün bazik alümina yüklü kolondan, çözücü olarak önce kloroform ile daha sonra 5 ml kloroform-0.025 ml metanol çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Saflaştırma işleminin sonunda uygun fraksiyonlar TLC kontrolü yapılarak birleştirildi. Çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ürün sırası soğuk etanol ve dietil eterle ile yıkanarak vakum desikatöründe kurutuldu. Koyu yeşil renkli katı madde elde edildi. E.n:>300 °C. Verim : 45 mg (% 61). Kapalı formül:  $\text{C}_{68}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Cu}$

Elementel Analiz :  $\text{C}_{68}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Cu}$

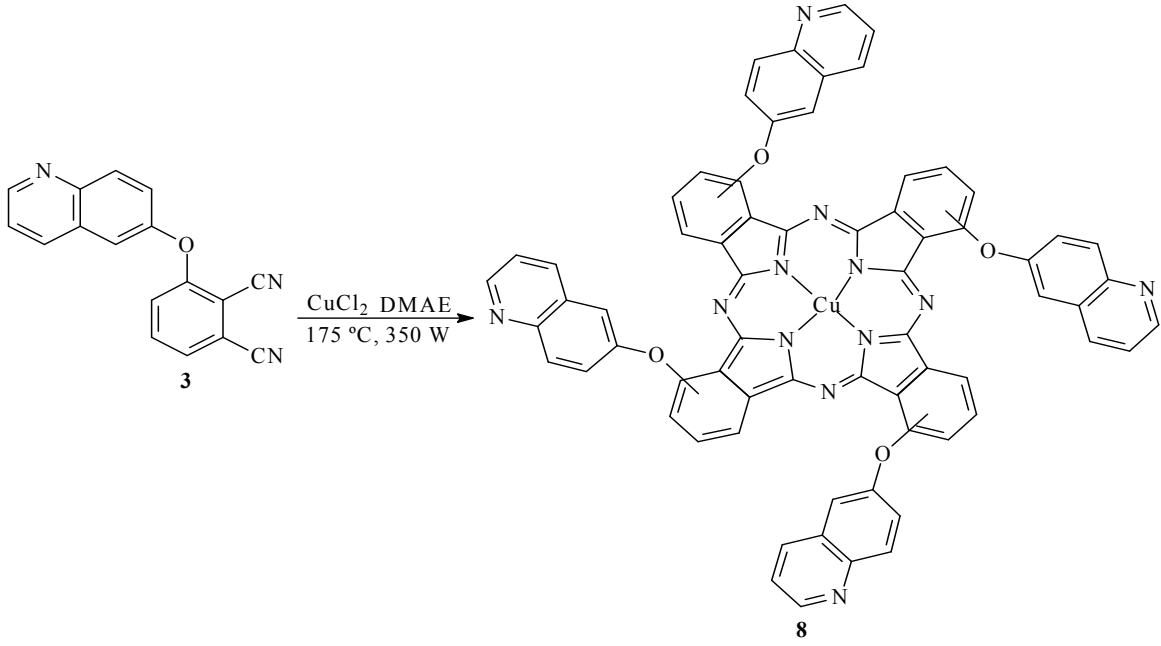
Hesaplanan(%) : C: 71.10; H: 3.15; N: 15.46

Bulunan(%) : C: 71.40; H: 3.10; N: 14.65

IR (KBr Tablet) ,  $\nu/\text{cm}^{-1}$  : 3043 (Ar-H), 1764, 1725, 1706, 1618 (C=N), 1593, 1500, 1473, 1459, 1380, 1316, 1242 (Ar-O-Ar), 1152, 1119, 1050, 976, 875, 828, 801, 749.

UV-Vis (DMF),  $\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)\text{nm}$  : 315 (5.23), 629 (4.39), 695 (4.83).

MS (m/z) ( $\text{ES}^+$ ) : 1147  $[\text{M-H}]^+$ .



Şekil 41. (**8**) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

## 2.5. Elektrokimyasal Ölçümler

Dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) ölçümleri Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan, Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvonostat voltametrik analizör cihazı ile yapılmıştır. Bu cihaz üç elektrot kombinasyonu ile ölçüm yapmaktadır ve ölçümler sırasında çalışma elektrodu olarak yüzey alanı  $0.071\text{ cm}^2$  olan platin disk elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Destek elektrolit çözeltisi konsantrasyonu  $0.1\text{ M}$  olacak şekilde, ekstra saf diklorometan içerisine elektrokimyasal düzeyli tetrabutylamonyumfosfat ilavesi ile hazırlanmıştır.

Ftalosiyanimler genelde mono, di, tri ve tetraanyonik hüllere indirgenebilir aynı zamanda bu bileşikler mono ve dikasyonik hüllere yükseltgenebilirler ve ftalosiyanimler redoks aktif iyonlar veya substitüentler ile tipik olarak metal merkezli veya substitüent merkezli redoks çiftleri oluşturabilirler. Yaptığımız çalışmada sentezlediğimiz yeni metallsiz ftalosiyanim (**4**) ve Nikel(II) ftalosiyanim (**5**) bileşiklerinin elektrokimyasal karakterizasyonunu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu iki ftalosiyanimin yapılarının doğruluğunu desteklemek amacı ile iki ftalosiyanimin voltametrik tepkileri birbirleri ve literatürdeki diğer metallsiz ve metalli ftalosiyanimlerin voltametrik ölçümleri ile karşılaştırılmıştır [103-108].

### 3. BULGULAR

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 6 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, kütle verileri ve elementel analiz sonuçları kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklere ait UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak kloroform ve DMF kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan  $\lambda_{\max}$  değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen log $\epsilon$  değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr disk yöntemi ile alınmıştır. Bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Ayrıca LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları değerlendirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, kütle ve UV-Vis spektral verileri ve elementel analiz sonuçları aşağıda tablolar halinde verilmiştir. Sentezlenen H<sub>2</sub>Pc ve Ni(II)Pc' ye ait elektrokimyasal ölçüm sonuçları Tablo 7 de verilmiştir.

Tablo1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\max}(\log\epsilon)$					
(4)	331 (4.94)	625 (4.59)	659 (4.73)	689 (5.18)	721 (5.24)	-
(5)	299 (4.68)	331(4.64)	625 (4.50)	693 (5.24)	-	-
(6)	329 (4.72)	631 (4.53)	699 (5.30)	-	-	-
(7)	321 (5.22)	623 (4.64)	689 (5.26)	-	-	-
(8)	315 (5.23)	629 (4.39)	695 (4.83)	-	-	-

Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR spektral değerleri

Bileşik	H- Aromatik	N-H
(3)	8.96 (br s, 1H, Ar-H), 8.23-8.11 (m, 2H, Ar-H), 7.65-7.51 (m, 5H, Ar-H), 7.17 (d, 1H, Ar-H)	-
(4)	8.68-8.56 (m, 4H, Ar-H), 7.97-7.72 (m, 4H, Ar-H), 7.58-7.47 (m, 4H, Ar-H), 7.26-6.95 (m, 16H, Ar-H), 6.89-6.80 (m, 4H, Ar-H), 6.60-6.51 (m, 4H, Ar-H)	-3,22 (s, 2H, N-H)
(5)	8.70-8.50 (m, 8H, Ar-H), 7.76 (m, 4H, Ar-H), 7.57-7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.19-6.88 (m, 12H, Ar-H), 6.89-6.80 (m, 4H, Ar-H), 6.51-6.35 (m, 4H, Ar-H)	-
(6)	8.91 (br s, 4H, Ar-H), 8.25 (br s, 4H, Ar-H), 7.92 (s, 4H, Ar-H), 7.71 (m, 8H, Ar-H), 7.53 (m, 4H, Ar-H), 6.90-6.79 (m, 12H, Ar-H)	-

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

Bileşik	Ar-C	C $\equiv$ N
(3)	160.59, 151.95, 150.86, 146.35, 135.94, 134.94, 132.74, 129.23, 127.87, 123.42, 122.42, 121.34, 117.63, 116.96, 115.30, 112.86, 106.75	115.30
(4)	156.85, 153.73, 153.50, 148.83, 148.40, 144.30, 137.95, 134.65, 130.70, 129.81, 128.68, 124.82, 123.45, 122.14, 118.65, 117.36, 110.20	-
(5)	157.21, 154.25, 153.68, 149.47, 148.60, 144.58, 138.73, 137.97, 134.87, 131.50, 128.83, 128.41, 124.43, 122.90, 121.42, 116.26, 110.31	-
(6)	170.39, 167.77, 157.19, 155.17, 150.19, 135.71, 135.06, 133.12, 132.34, 130.88, 129.13, 128.75, 123.59, 122.78, 121.32, 114.64, 114.04	-

Tablo 4. Sentezlenen bileşiklerin analitik ve fiziksel değerleri

Bileşik	Renk	E.n ( $^{\circ}\text{C}$ )	Verim (%)	M $^{+}$
(3)	Açık kahverengi katı	195-198 $^{\circ}\text{C}$	42	271 <sup>a</sup>
(4)	Koyu yeşil	>300 $^{\circ}\text{C}$	40	1108 <sup>b</sup>
(5)	Koyu yeşil	>300 $^{\circ}\text{C}$	48	1143 <sup>a</sup>
(6)	Açık yeşil	>300 $^{\circ}\text{C}$	51	1150 <sup>a</sup>
(7)	Koyu yeşil	>300 $^{\circ}\text{C}$	59	1144 <sup>a</sup>
(8)	Koyu yeşil	>300 $^{\circ}\text{C}$	61	1147 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>[M] $^{+}$ ; <sup>b</sup>[M+Na-2H] $^{+}$ ; <sup>c</sup>[M-H] $^{+}$

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, NaCl disk  $\text{cm}^{-1}$ )

Bileşik	(N-H)	(Ar-H)	(C $\equiv$ N)	(C=N)	(Ar-O-Ar)
(3)	-	3019	2229	1581	1279-1211
(4)	3291	3032	-	1591	1257-1219
(5)	-	3027	-	1593	1257- 1217
(6)	-	3076	-	1586	1245
(7)	-	3054	-	1594	1247-1215
(8)	-	3043	-	1618	1242

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri

Bileşik	Hesaplanan (Bulunan) Elementel Analiz Sonuçları (%)		
	C	H	N
(3)	75.34 (75.23)	3.34 (3.37)	15.50 (15.48)
(4)	-	-	-
(5)	71.40 (71.46)	3.17 (3.22)	14.69 (14.72)
(6)	70.90 (70.95)	3.15 (3.21)	14.60 (14.59)
(7)	71.39 (71.39)	3.17 (3.19)	14.69 (14.69)
(8)	71.10 (71.40)	3.15 (3.10)	15.46 (14.65)

Tablo 7. Sentezlenen H<sub>2</sub>Pc ve Ni(II)Pc' nin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	Redoks Basamağı	E <sub>p</sub> (V)	ΔE <sub>p</sub> mV	I <sub>p,a</sub> /I <sub>p,c</sub>
(4)	R <sub>1</sub>	-0.67	58	0.40
	R <sub>2</sub>	-1.07	63	0.95
	O <sub>1</sub>	1.05	165	0.90
(5)	R <sub>1</sub>	-0.67	58	0.40
	R <sub>2</sub>	-1.07	62	0.95
	O <sub>1</sub>	-0.37	-	-

\*Tarama hızı 0.100 mV.s<sup>-1</sup>

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

6-hidroksikinolin bileşiği (1) ve 3-nitroftalonitril bileşiği (2) dimetilforamid ile çözüldü. Sıcaklık 50 °C' ye çıkarıldı bu sıcaklıkta yarım saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon ortamına kuru potasyum karbonat yarım saat aralıkla küçük kısımlar halinde 4 saatte ilave edildi. Reaksiyon azot gazı atmosferinde 2 gün boyunca karıştırılarak devam ettirildi. Bu süre sonunda soğutulan karışım buza döküldü ve çöken kahve renkli katı madde süzüldü. Petrol eteri ile yıkandıktan sonra desikatörde vakumda kurutuldu. Elde edilen katı etanolden kristallendirildi. Vakumda desikatörde kurutuldu. Açık kahve renkli katı madde (3) %42 verimle elde edildi. Başlangıç maddesi (1) in IR spektrumunda var olan ve 3338 cm<sup>-1</sup> de gözlemlenen O-H grubu gerilim titreşimlerinin, katılma reaksiyonundan sonra elde edilen maddenin IR spektrumunda gözlemlenmemesi (3) bileşiğinin düşünülen yapısını desteklemektedir. Aynı zamanda başlangıç maddesi (2) nin IR spektrumunda 1538-1355 cm<sup>-1</sup> de -NO<sub>2</sub> grubuna ait gerilim titreşimleri elde edilen ürünün IR spektrumunda görülmemektedir.. Bunların yanında ürünün (3) IR spektrumunda 2229 cm<sup>-1</sup> de -C≡N grubuna ait gerilim titreşimi ürünün elde edildiğini destekleyen bir bulgudur (Ek Şekil 1). (3) Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda (Ek Şekil 2) δ= 8.96-7.17 ppm arasında ortaya çıkan sinyaller aromatik protonlara işaret etmektedir. (3) Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda (Ek Şekil 3) ise δ= 115.30 ppm' de ortaya çıkan karbon rezonansı C≡N grubunun varlığını desteklemektedir. Ayrıca LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 4) karakteristik moleküler iyon piki m/z= 271 [M]<sup>+</sup> olarak tespit edilmiştir. Elde edilen ürünün (3) hesaplanan ve bulunan elementel analiz sonuçları uyum içindedir.

Dinitril türevi (3), bir Schlenk tüpü içerisinde kuru n-pentanol ve DBU ile birlikte azot gazı atmosferi altında 24 saat 160 °C' de karıştırılarak ısıtılması sonucu metallsiz ftalosiyanın (4) bileşiği elde edildi. Elde edilen yeşil renkli katı ürün bazik alümina yüklü kolondan çözücü olarak kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Uygun fraksiyonlar TLC kontrolü yapılarak birleştirildi. Çözücü düşük basınç altında evaporatörde buharlaştırıldı. %40 verimle yeşil renkli katı ürün elde edildi. Dinitril türevinin (3) IR spektrumunda 2229 cm<sup>-1</sup> de gözlenen -C≡N grubuna karşılık gelen gerilim titreşim bandının metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin (4) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 5) kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu (4) bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir. Bu



bileşiğın  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 6) aromatik bölgede toplam 36 protona ait kimyasal kayma değerleri 8.68-8.56 (m, 4H, Ar-H), 7.97-7.72 (m, 4H, Ar-H), 7.58-7.47 (m, 4H, Ar-H), 7.26-6.95 (m, 16H, Ar-H), 6.89-6.80 (m, 4H, Ar-H), 6.60-6.51 (m, 4H, Ar-H) olarak ortaya çıkmaktadır. Metalsiz ftalosiyanın (4) bileşiğının  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda metalsiz ftalosiyanın için spesifik olan merkezi ftalosiyanın halkası  $-\text{NH}$  protonlarına (2H) [109-112] ait singlet şeklindeki sinyal  $\delta = -3,22$  ppm de ortaya çıkmıştır. Bu değer metalsiz ftalosiyanın oluştuğuna işaret etmektedir. (4) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 7) bileşiğe ait karbon rezonansları 156.85, 153.73, 153.50, 148.83, 148.40, 144.30, 137.95, 134.65, 130.70, 129.81, 128.68, 124.82, 123.45, 122.14, 118.65, 117.36, 110.20 olarak ortaya çıkmaktadır. Metalsiz ftalosiyanın bileşiği (4) oda sıcaklığında kloroform içerisinde çözünerek alınan UV-Vis spektrumunda,  $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)$ ; 331 (4.94), 625 (4.59), 659 (4.73), 689 (5.18), 721 (5.24) nm' de absorpsiyon pikleri gözlemlendi. (Ek Şekil 8).  $D_{2h}$  simetrisinde olan monomerik metalsiz ftalosiyanın UV-Vis spektrumlarında yaklaşık 650-670 nm civarında iki adet şiddetli yarılmış Q bandı gözlemlenmiştir [113]. Bu bileşiğinin UV-Vis spektrumunda 689 (5.18) nm ve 721 (5.24) nm olmak üzere iki adet şiddetli absorpsiyon piki gözlemlenmiştir. Bu değerler bileşiğın beklenen elektronik spektrumuyla uyum içindedir. Bu bileşiğın LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 9), moleküler iyon pikinin  $m/z = 1108$   $[\text{M}+\text{Na}-2\text{H}]^+$  da gözlemlenmiş olması bileşik için hesaplanan molekül ağırlığı ile uyum halindedir. Sentezi gerçekleştirilen metalsiz ftalosiyanın (4)' ün elektrokimyasal davranışları diklorometanda (DCM) hazırlanan 0,1 M'lık çözeltisi, 0,5 M diklorometan/tetrabutilamonyumfosfat DCM/TBAP destek elektrolit varlığında voltamogramları alınarak incelenmiştir. Bu çalışmada çalışma elektrodu olarak yüzey alanı  $0.071 \text{ cm}^2$  olan platin disk, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır (SCE). Metalsiz ftalosiyanın (4) DCM/TBAP elektrolitinde bir Platin çalışma elektrotu üzerinde elde edilen CVs ve SWV eğrilerini (Ek Şekil 10 (a) ve (b) ) inceleyecek olursak, bu bileşik iki adet dönüşümlü Pc halka esaslı bir elektronlu indirgeme çiftlerini  $-0.67 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 58 \text{ mV}$  ve  $I_{p_a}/I_{p_k} = 0.40$ ,  $0.100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama aralığında) ve  $-1.07 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 62 \text{ mV}$  ve  $I_{p_a}/I_{p_k} = 0.95$   $0.100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama aralığında) göstermiştir. Potansiyel ters yönde tarandığında metalsiz ftalosiyanın bileşiği için tek dönüşümlü Pc halka esaslı bir elektronlu yükseltgenme çifti  $1.05 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 165 \text{ mV}$  ve  $I_{p_k}/I_{p_a} = 0.90$ ,  $0.100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama aralığında) belirlenmiştir. Dönüşüm aralığında birinci indirgenme çifti için bütün tarama aralığında

$I_p/I_{p_k}$  değeri, ikinci indirgenme reaksiyonu için mevcut hızlı dönüşümsüz kimyasal reaksiyon için belirlenen değerden çok daha düşüktür [114].

Nikel(II) ftalosiyanın bileşiği (**5**), 25 ml' lik bir balon içerisine, dinitril türevi (**3**) ve kuru  $NiCl_2$  ile birlikte kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak 175 °C' de 350 W' da mikrodalga fırın içerisinde sentezlendi. Elde edilen yeşil renkli katı ürün bazik alümina yüklü kolondan önce kloroform daha sonra 5 ml kloroform-0.025 ml metanol çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Daha sonra uygun kısımlar TLC kontrolü ile birleştirilerek çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Desikatörde vakumda kurutuldu. Yeşil renkli katı ürün %48 verimle elde edildi. Başlangıç bileşiği (**3**)' ün IR spektrumunda  $2229\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlenen  $-C\equiv N$  grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim bandının Nikel(II) ftalosiyanın bileşiğinin (**5**) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 11) gözlenmemesi siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. Nikel(II) ftalosiyanın bileşiğinin (**5**)  $^1H$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 12) gözlenen ve aromatik gruplara ait sinyaller  $\delta = 8.70-8.50$  (m, 8H, Ar-H), 7.76 (m, 4H, Ar-H), 7.57-7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.19-6.88 (m, 12H, Ar-H), 6.89-6.80 (m, 4H, Ar-H), 6.51-6.35 (m, 4H, Ar-H) ppm' de ortaya çıkmıştır. (**5**) Bileşiğinin  $^{13}C$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 13 ) bileşiğe ait karbon rezonansları 157.21, 154.25, 153.68, 149.47, 148.60, 144.58, 138.73, 137.97, 134.87, 131.50, 128.83, 128.41, 124.43, 122.90, 121.42, 116.26, 110.31 ppm' de gözlenmektedir. Nikel(II) ftalosiyanın (**5**) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içerisinde kaydedilen UV-Vis spektrumundaki (Ek Şekil 14) değerler sırasıyla,  $\lambda_{max}(\log\epsilon)$ ; 299 (4.68), 331 (4.64), 625 (4.50), 693 (5.24) nm' dir. Metalli ftalosiyanınların UV-Vis spektrumlarında gözlenen singlet Q bandı bu bileşikler için karakteristik bir özelliktir [15]. Nikel(II) ftalosiyanın (**5**) bileşiğinin UV-Vis spektrumunda 693 (5.24) nm de singlet Q bandının gözlemlenmesi siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini destekleyen bir bulgudur. Nikel(II) ftalosiyanın (**5**) bileşiğinin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 15), moleküler iyon pikinin  $m/z = 1143 [M]^+$  şeklinde gözlenmiş olması önerilen yapının molekül ağırlığı ile uyum içerisindedir. Elde edilen ürünün (**5**) hesaplanan ve bulunan elementel analiz sonuçları uyum içindedir. Sentezi gerçekleştirilen Nikel(II) ftalosiyanın (**5**)' in elektrokimyasal davranışları diklorometanda (DCM) hazırlanan 0,5 M'lık çözeltisi, dimetilsülfoksit/tetrabutilamonyumfosfat DMSO/TBAP destek elektrolit varlığında voltamogramları alınarak incelenmiştir. Bu çalışmada çalışma elektrodu olarak yüzey alanı  $0.071\text{ cm}^2$  olan platin disk, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır (SCE). Bu bileşik metalsiz

ftalosiyanin ile karşılaştırıldığında metallsiz ftalosiyaninde  $2 H^+$  yerine Ni(II)' nin girmesi ile redoks davranışı belirgin bir şekilde değişmiştir. Böylece Ni(II) kompleksinin (5) tanınmasında CV ve SWV etkileri yardımcı olmaktadır. Metallsiz ftalosiyanin (4)' de yapılan katodik tarama Nikel(II) ftalosiyanin (5) için yapıldığında kompleks 2 yarı-dönüşümlü tek elektronlu indirgenme çifti gösterir ki bunlar  $-0.67 V$  ( $\Delta E_p=58 mV$  ve  $I_{p_a}/I_{p_k}=0.40$ ,  $0.100 mVs^{-1}$  tarama aralığında) ve  $-1.07 V$  ( $\Delta E_p=62 mV$  ve  $I_{p_a}/I_{p_k}=0.95$   $0.100 mVs^{-1}$  tarama aralığında) gözlenmiştir. Bu değerler metallsiz ftalosiyaninin (4) redoks potansiyelleri ile karşılaştırıldığında merkez nikel iyonunun etkin çekirdek yükünden dolayı bu çiftlerde negatif potansiyellere kayma yaklaşık  $0.15 V$  olarak belirlenmiştir. Buna karşın Nikel(II) ftalosiyanin kompleksinin (5) yükseltgenme davranışı tamamen metallsiz ftalosiyanin (4)' den farklıdır. Bu kompleks anodik potansiyel taraması sırasında elektrokimyasal çalışma elektrotu üzerinde polimerleşir. (Ek Şekil 16(a) ) da verilen grafik Ni(II) kompleksinin (5) sürekli tekrarlanan döngü sırasında iyi tanımlanmamış yükseltgenme dalgaları ve pik akımını göstermektedir. Değişen potansiyel polimerleşme mekanizmasını önemli ölçüde etkiler. Elektrolit sistemin bütün potansiyel aralığında tarama yapıldığında, pozitif potansiyellerin yerine yükseltgenme prosesinin pik akımlarının artmadığı belirlenmiştir ancak (Ek Şekil 16(b) ) da verilen tekrarlanan CV döngüleri ile negatif kaymalı artış gösteren yeni bir dalga  $-0.37 V$  da kaydedilmiştir. Bu voltometrik bulgular değişen potansiyellerin bir fonksiyonu olarak farklı mekanizmalı komplekslerin polimerleşmesini göstermektedir.

Çinko(II) ftalosiyanin bileşiği (6), 25 ml' lik bir balon içerisine, (3) bileşiği, susuz  $Zn(CH_3COO)_2$  ve kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak  $175 ^\circ C$ ' de ve  $350 W$ ' da mikrodalga fırın içerisinde sentezlendi. Ürünü saflaştırmak için ürün kloroformda çözülerek preparatif TLC plağına tatbik edildi ve 100 ml kloroform:13 ml etanol çözücü sistemi kullanılarak yürütme işlemi gerçekleştirildi. Madde vakumda desikatörde kurutuldu. Açık yeşil renkli katı madde (6) %51 verimle elde edildi. Bu bileşiğin alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 17)  $-C\equiv N$  grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon sonucu istenilen bileşiğin elde edildiğini doğrulamaktadır. Çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin (6) alınan  $^1H-NMR$  spektrumuna (Ek Şekil 18) aromatik protonlara ait pikler sırasıyla  $\delta= 8.91$  (br s, 4H, Ar-H),  $8.25$  (br s, 4H, Ar-H),  $7.92$  (s, 4H, Ar-H),  $7.71$  (m, 8H, Ar-H),  $7.53$  (m, 4H, Ar-H),  $6.90-6.79$  (m, 12H, Ar-H) ppm'de gözlenmiştir. Bileşiğin  $^{13}C$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 19) bileşiğe ait karbon rezonansları  $170.39$ ,  $167.77$ ,  $157.19$ ,  $155.17$ ,  $150.19$ ,  $135.71$ ,  $135.06$ ,  $133.12$ ,

132.34, 130.88, 129.13, 128.75, 123.59, 122.78, 121.32, 114.64, 114.04 ppm'de gözlenmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiğinin (6) oda sıcaklığında kloroform içerisinde alınan UV-Vis (Ek Şekil 20) spektrumunda absorpsiyon bandları,  $\lambda_{\max}(\log\epsilon)$ ; 329 (4.72), 631 (4.53), 699 (5.30) nm olarak gözlemlenmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiği (6) için 699 (5.30) nm' de gözlenen singlet Q bandı metalli ftalosiyanınlar için karakteristiktir ve yapının siklotetramerizasyon sonucu oluşumunu desteklemektedir. Bu bileşiğin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 21)  $m/z= 1150 [M]^+$  de moleküler iyon pikinin gözlenmesi elde edilen bileşiğin molekül ağırlığı ile uyum içerisinde. Elde edilen ürünün (6) hesaplanan ve bulunan elementel analiz sonuçları uyum içindedir.

Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiği (7), 25 ml' lik bir balon içerisine, (3) bileşiği, kuru  $\text{CoCl}_2$  ve kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak  $175^\circ\text{C}$ ' de ve  $350\text{ W}$ ' da mikrodalga fırın içerisinde çözücü tamamen buharlaştırılarak sentezlendi. Ürün, bazik alümina doldurulmuş kolondan önce kloroform daha sonra 5 ml kloroform-0.025 ml metanol çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. İşlem sonunda uygun fraksiyonlar TLC kontrolü ile birleştirilerek çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Madde desikatörde vakumda kurutuldu. Koyu yeşil renkli katı madde %59 verimle elde edildi. Başlangıç bileşiği (3)' ün IR spektrumunda  $2229\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlenen  $\text{C}\equiv\text{N}$  grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin kobalt(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 22) gözlenmemesi ve bu bileşiğe ait  $1594\text{ nm}$ ' de gözlenen  $\text{C}=\text{N}$  gerilim titreşimleri reaksiyon sonucu bileşiğin oluştuğunu destekler. Kobalt(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin,  $\text{Co}^{+2}$  katyonunun paramanyetik özelliğinden dolayı  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları alınmamıştır. Co(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 23),  $\lambda_{\max}(\log\epsilon)$ ; 321 (5.22), 623 (4.64), 689 (5.26) nm'de absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. UV-Vis spektrumunda  $689 (5.26)\text{ nm}$ ' de singlet olarak gözlenen Q bandı, bileşiğin  $D_{4h}$  simetrisinde olduğunun işaretidir. Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiğinin (7), LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 24), moleküler iyon pikinin  $m/z= 1144 [M]^+$  de gözlenmiştir. Bu değer bileşiğin hesaplanan molekül ağırlığı ile uyum içindedir. Elde edilen ürünün (7) hesaplanan ve bulunan elementel analiz sonuçları uyum içindedir.

Bakır(II) ftalosiyanın bileşiği (8), 25 ml' lik bir balon içerisine (3) bileşiği, susuz  $\text{CuCl}_2$  ve kuru 2-(dimetilamino)etanol konularak  $175^\circ\text{C}$ ' de ve  $350\text{ W}$ ' da mikrodalga fırın içerisinde sentezlendi. Ürün bazik alümina yüklü kolondan önce kloroform daha sonra 5 ml kloroform-0.025 ml metanol çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Uygun

fraksiyonlar TLC kontrolü ile birleştirilerek çözücü evaporatörde düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ürün sırası ile soğuk etanol ve dietileter ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. Yeşil renkli ürün %61 verimle elde edildi. Bakır(II) ftalosiyanın bileşiğinin (8) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 25)  $-C\equiv N$  grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin gözlenmemesi siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini desteklemektedir. Bakır(II) ftalosiyanın (8) bileşiğinin,  $Cu^{+2}$  kationunun paramanyetik özelliğinden dolayı  $^1H$ -NMR ve  $^{13}C$ -NMR spektrumları alınmamıştır. Bakır(II) ftalosiyanın bileşiğinin (8) oda sıcaklığında DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 26)  $\pi-\pi^*$  geçişlerine karşılık gelen Q bandı,  $\lambda_{max}(\log\epsilon)$  695 (4.83) nm' de şiddetli absorpsiyon ve 629 (4.39) nm' de zayıf bir omuz şeklinde gözlenmiştir. Soret bandına ait pik 315 (5.23) nm' de gözlenmiştir. (8) Bileşiği için elde edilen UV-Vis spektrumu metalli ftalosiyaninler için elde edilen UV-Vis spektrumları ile uyum içerisindedir. Bakır(II) ftalosiyanın bileşiğinin (8) alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 27)  $m/z = 1147 [M-H]^+$  de moleküler iyon pikinin gözlenmesi bileşiğin molekül ağırlığı ile uyum gösterir. Elde edilen ürünün (8) hesaplanan ve bulunan elementel analiz sonuçları uyum içindedir.

## 5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatürde kaydı bulunmayan 6 yeni bileşiğin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3-(kinolin-6-iloksi)ftalonitril (**3**) bileşiği; 6-hidroksikinolin bileşiği ve 3-nitroftalonitril bileşiğinin kuru DMF' li ortamda azot atmosferi altında reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. (**4**) nolu metallsiz ftalosiyenin bileşiği, 3-(kinolin-6-iloksi)ftalonitril bileşiğinin n-pentanol' de çözünmesi ile oluşan çözeltinin bir Schlenk tüpü içerisinde azot atmosferi ve DBU' lu ortamda 160 °C' de kaynatılması ile siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Nikel(II) ftalosiyenin (**5**), Çinko(II) ftalosiyenin (**6**), Kobalt(II) ftalosiyenin (**7**) ve Bakır(II) ftalosiyenin (**8**) bileşikler sırası ile kuru NiCl<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, tuzlarının çözücü olarak DMAE' nin kullanıldığı bir balon içerisinde mikradalga fırında 175 °C ve 350 W' da 5 ile 10 dakika arasında değişen sürelerde bekletilmeleri sonucu sentezlenmişlerdir.

Ftalosiyeninler çok çeşitli özelliklerinden dolayı hem bilimsel hem de ticari açıdan önemli bileşiklerdir. Ftalosiyeninler sahip oldukları önemli özelliklerden dolayı bir çok alanda geniş kullanım olanağı bulmuştur. Ftalosiyeninler endüstride boyar madde olarak, fuel-oil uygulamalarında elektro katalizör olarak, CD-ROM ve DVD-ROM teknolojilerinde veri depolama, veri yazma, veri silme işlemlerinde, gaz sensör yapımında, enerji ve fotovoltavik pil üretiminde, fotoiletken olarak fotokopi makinelerinde, laser boyalarında, , sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında, fotodinamik terapide (PDT) kanserli hücrelerin tanı ve tedavisinde kullanılmaktadır.

Günümüzde bakır ftalosiyeninlerden renklendirici olarak faydalanılmaktadır. Sentezlenen Cu(II) ftalosiyenin' in bu amaçla kullanılabileceği düşünülmektedir. Petrol endüstrisinde benzin içindeki kükürdün uzaklaştırılması ve ham petrol içerisindeki zehirli kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında katalizör olarak Kobalt(II) ftalosiyeninlerden yararlanılır. Sentezi gerçekleştirilen Co(II) ftalosiyenin bileşiğinin bu alanda kullanım olanağı bulabileceği düşünülmektedir. 600-700 nm civarında maksimum absorban veren ftalosiyeninler havadaki bakteri, virüs gibi kirleticilerin temizlenmesi işlemlerinde katalizör olarak kullanılır. Sentezlenen ftalosiyeninler aynı bölgede benzer absorbanları verdiklerinden bu alanda kullanılabilecekleri düşünülmektedir.

Sentezlenen metallsiz ftalosiyenin ve Ni(II) ftalosiyenin bileşiklerinin redoks merkezli olmaları ve elektrokimyasal özellik göstermeleri bu bileşiklerin kullanım alanlarını

genişletmektedir. Yaygın organik çözücülerde çözünen bu iki ftalosiyanın bileşiğinin elektrokimyasal ölçümler sonucunda elde edilen voltamogramlarından indirgenme ve yükseltgenme potansiyel pikleri görülebilir ve bu piklerin sayısına bakılarak merkez ftalosiyanın halkasına metal iyonunun bağlanıp bağlanmadığı anlaşılabilir.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen tüm bileşiklerin, bu alanda sentezi gerçekleştirilebilecek bileşikler için model bileşikler olarak kullanılacakleri düşünölmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

1. Ölmez, H. ve Yılmaz, V. T., Anorganik Kimya, O. M. Ü. Yayını, Samsun, 2004.
2. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ. T. Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
3. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1999.
4. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
5. Bekaroğlu, Ö. ve Tan, N., Genel Kimya Teori ve Problemler, 1986.
6. Braun, A. ve Tcherniac, J., Uber die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40 (1907) 2709-2714.
7. De Diesbach, H. ve Von Der Weid, E., Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, Helv. Chim. Acta., 10 (1927) 886-887.
8. Dandridge, A. G., Drescher, H. A. ve Thomas, J., Dyes, British Patent., 322 (1927) 169.
9. Linstead, R. P., Br. Assoc. Adv. Sci. Rep., (1993) 465.
10. Ziolo, R. F. ve Extine, M., New Alkali Metal Phthalocyanine (Pc) Complexes. Structure of the Quasi-Multimacrocycle  $K_2Pc(DMF)_4$  and the KPcK Template, Inorg. Chem., 20 (1981) 2709-2711.
11. Braun, A. ve Tcherniac, J., Ber. Disch. Chem. Ges., 40 (1907) 2709.
12. Stillman, M. J. ve Thomson, A., Assignment of Charge-Transfer Bands in Some Metal Phthalocyanines-Evidence for S:1 state of Iron(II) Phthalocyanine in Solution, J. Chem. Soc.-Faraday Trans., 70 (1974) 790-804.
13. Hamuryudan, E., Merey, S. ve Bayır, Z. A., Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups, Dyes and Pigments, 59 (2003) 263-268.
14. Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y. ve Osa, T., Reiospesific and Nonlinear Substituent Effects on the Electronic and Fluorescence Spectra of Phthalocyanines, Inorg. Chem., 34 (1995) 1636-1637.
15. Herrman, G. F., Shortt, F., Sturdy, L. A., Thornton, S. R. ve Willams, A. L., Methods of Organic Chemistry, New York, 9 (1998) 717-833.
16. Maskasky, J. E., Money, J. R. ve Kenney, M. E., Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 2132-2133.



17. Gürek, A. G. ve Bekaroglu, Ö., Octakis(alkylthio)-Substituted Phthalocyanines and Their Interactions with Silver(I) and Palladium(II)Ions, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1996) 1419-1423.
18. Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., Mc Arthur, C. R. ve Leznoff, C. C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on their <sup>1</sup>H NMR Spectra, J. Org. Chem., 61 (1996) 3034-3040.
19. Schutte, W. J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyters, J. H., Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution, J. Phys. Chem., 97 (1993) 6069- 6073.
20. Van Nostrum, C. F., Picken, S. J., Schouten, A. J. ve Nolte, R. J. M., Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965.
21. Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö., Sythesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown-Ether-Containing Phthalocyanine, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1998) 401-406.
22. Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R., Drenth, W. ve Nottle, R. M. J., Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
23. Dodsworth, E. S., Lewer, A. B. P., Seymour, P. ve Leznoff, C. C., Intramolecular Coupling in Metal-free Binuclear Phthalocyanines, J. Phys. Chem., 89 (1985) 5698-5705.
24. Eberhardt, W. ve Hanack, M., Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines, Synthesis, (1997) 95-100.
25. Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. ve Hanack, M., in Phthalocyanines: Properties and Applications: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Eds., VCH: New York, 4 (1996) 1-18.
26. Miller, J. S., Vazquez, C., Calabrese, J. C., Mclean, R. S. ve Epstein, A. J., Cooperative Magnetic Behavior of a-Manganese(III) and b-Manganese(III)phthalocyaninetetracyanoethenide (1/1), Adv. Mat., 6 (1994) 217-221.
27. Lee, S., Yudkowsky, M., Halperin, W. P., Ogawa, M. Y. ve Hoffman, B. M., One-Dimensional Magnetism in Copper Phthalocyanine, Phys. Rew. B. Cond. Mat., 35 (1987) 5003-5007.
28. Kalkan, A., Koca, A. ve Bayır, A. Z., Unsymmetrical Phthalocyanines with Alkynyl Substituents, Polyhedron, 23 (2004) 3155-3162.

29. Şaşmaz, S., Ağar, E. ve Ağar, A., Synthesis and Characterization Phthalocyanines Containing 4-allyl-2-methoxyphenyl Moieties, Dyes and Pigments, 42 (1999) 117-122.
30. Janczak, J. ve Kubiak, R., Synthesis and Characterization of Dipyridinated Magnesium Phthalocyaninato(2-) Complex, Polyhedron, 21 (2002) 265-274.
31. Ağırtaş, M. S., Highly Soluble Phthalocyanines with Hexadeca Tert-Butyl Substituents, Dyes and Pigments, 79 (2008) 247-251.
32. Öztürk, Z. Z., Musluoğlu, E., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Electrical Properties of Monoazacrown Ether-Substituted Phthalocyanines, J. Mat. Sci., 27 (1992) 6183-6186.
33. Kalkan, A. ve Bayır, A. Z., Phthalocyanines with Rigid Carboxylic Acid Containing Pendant Arms, Polyhedron, 25 (2006) 39-42.
34. Gürol, İ. ve Ahsen, V., Synthesis and Aggregation Behaviour of Phthalocyanines Substituted with Flexible Crown Ether, J. Porp. Phthalocyan., 4 (2000) 621-626.
35. Bayır, A. Z., Synthesis and Characterization of Novel Soluble Octa-Cationic Phthalocyanines, Dyes and Pigments, 65 (2005) 235-242.
36. Sesalan, B. Ş., Koca, A. ve Gül, A., Water Soluble Novel Phthalocyanines Containing Dodeca-Amino Groups, Dyes and Pigments, 79 (2008) 259-264.
37. Weber, J. H. ve Busch, D. H., Complexes Derived from Strong Field Ligands XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4I,4II,4III-Tetrasulfophthalocyanine, Inorg. Chem., 4 (1965) 469-471.
38. Rollman, L. D. ve Iwamoto, R. T., Electrochemistry, Electron Paramagnetic Resonance, and Visible Spectra of Cobalt, Nickel, Copper and Metal-free Phthalocyanines in Dimethyl Sulfoxide, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 1455-1463.
39. Derkacheva, V. M. ve Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines and Related Compounds XVIII. Phenoxy- and (Phenylthio)-Substituted Phthalocyanines, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 50 (1980) 1874-1978.
40. Negrimovski, V. M., Derkacheva, V. M., Kalya, O. L. ve Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines and Related Compounds XXXII. Sythesis and Some Properties of Tetra- and Octa-Nitro-Substituted Phthalocyanines, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 61 (1991) 419-428.
41. Kasuga, K., Ando, M. ve Morimoto, H., The Radical Formation of Diphtalocyanine Coplexes of Lanhanum(III), Neodymum(III) and Yttrium(III) with p-benzoquinone, Inorg. Chim. Acta., 112 (1986) 99-101.
42. Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertas, M. ve Bekaroğlu, Ö., Sythesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown-Ether-Containing Phthalocyanine, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1998) 401-404.

43. Koçak, M., Double-Decker Lutetium(III) Diphthalocyanine with Eight Crown Ether Substituents, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 742-744.
44. Nyokong, T., Cyclic Voltammetry and Spectroelectrochemistry of Rhodium Phthalocyanines, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1994) 1359-1366.
45. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, Chem. Ber., 125 (1992) 2337-2339.
46. Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., Large Metal-Ion Centered Template Reactions Chemical and Spectra Studies of The "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolate)Uranium(VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705.
47. Young, J. G. ve Onyebuagu, W., Sythesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
48. Burghard, M., Schmeizer, M., Roth, S., Haisch, P. ve Hanack, M., Langmuir Blodgett Film Formation of a Series of Peripherally Octasubstituted Metallo-Phthalocyanines, Langmuir, 10 (1994) 4265-4269.
49. Yıldız, S. Z., Kantekin, H. ve Gök, Y., Sythesis and Characterization of Novel Metal Free and Metallophthalocyanines Peripherally Fused to 24-Membered Tetraoxotetraaza Macrocycles, J. Porphyrins Phthalocyanines, 5 (2001) 367-375.
50. Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L. ve Rousell, J., The Use of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis, Tetrahedron Lett., 27 (1986) 279-282.
51. Giguere, R. J., Bray, T. L., Duncan, S. M. ve Majetich, G., Application of Commercial Microwave Ovens to Organic Synthesis, Tetrahedron Lett., 27 (1986) 4945-4948.
52. Langa, F., Barra, E., Contemp. Org. Synth., (1997) 373-386.
53. Kingston, H. M. ve Haswell, S. J., Microwave-Enhanced Chemistry, American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
54. Shaabani, A., Synthesis of Metallophthalocyanines Under Solvent-Free Conditions Using Microwave Irradiation, J. Chem. Res.(S), (1998) 672-673.
55. Villemin, D., Hammadi, M., Hachemi, M. ve Bar, N., Applications of Microwave In Organic Synthesis: An Improved One-Step Synthesis of Metallophthalocyanines and New Modified Microwave Oven for Dry Reactions, Molecules, 161 (2001) 831-844.
56. Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A., A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1993) 194-196.

57. Byrne, G. T., Linstead, R. P. ve Lowe, Phthalocyanines. Part II. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthalimide, J. Chem. Soc., (1934) 1017.
58. Dent, C. E. ve Linstead, R. P., Phthalocyanines. Part IV. Copper Phthalocyanines, J. Chem. Soc., (1934) 1027.
59. Barrett, P. A., Dent, C. E. ve Linstead, R. P., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., (1936) 1719.
60. Pawlowski, G. ve Hanacak, M., A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1980) 287.
61. Elvidge, J. A. ve Golden, J. H., Conjugated Macrocycles. Part XXVIII. Adducts from Diiminoisozindoline and Arylene-m-diamines and a New Type Cross-conjugated Macrocycle with Three-quarters of the Chromophore of Phthalocyanine, J. Chem. Soc., (1957) 700-709.
62. Nevin, W. A., Liu, W., Hempstead, M. R., Marcuccio, S. M., Melnik, M. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Redox Properties of A Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, Inorg. Chem., 26 (1987) 891.
63. Kobayashi, N. ve Lever, A. B. P., Cation- or Solvent-Induced Supermolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 7433-7441.
64. Hanack, M., Renz, G., Ströhle J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato)Iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, J. Org. Chem., 56 (1991) 3501-3509.
65. Meller, A. ve Ossko, A., Phthalocyaninartige Bor-Komplexe, Monatsh. Chem., 103 (1972) 150.
66. Rausch, N. J. ve Hanack, M., New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, Tetrahedron Lett., 36 (1995) 1629.
67. Ali, H. ve Van Lier, J. E., Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, Chem. Rev., 99 (1999) 2379-2450.
68. Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., Large Metal-Ion Centered Template Reactions Chemical and Spectra Studies of The "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis(1-iminoisindolate)Uranium(VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705.
69. Day, V. W., Marks, T. J. ve Wachter, W. A., Large metal ion-centered Template Reactions. Uranyl complex of Cyclopentakis (2-iminoisindoline), J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 4519-4527.

70. Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Ceryn, R. L., Seymour, P. ve Lever, A. B. P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, J. Org. Chem., 56 (1991) 82-90.
71. LinBen, T. G. ve Hanack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrical Substituted Phthalocyanines, Chem. Ber., 127 (1994).
72. Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. and Hino, H., Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crown Ether Voids and Their Cation-Induced Supermolecules, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 1073-1085.
73. Kennedy, B. J., Murray, K. S., Zwack, P. R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer Magnetic Susceptibility and ESR Measurements, Inorg. Chem., 25 (1986) 2539-2545.
74. Stillman, M. J., Wöhrle, D., Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH, New York, 2 (1989) 77-81.
75. Qiua, L., Zhaia, J., Shena, Y., Guob, L., Mab, G., Liub, Y., Mib, J. ve Qianb, S., Preparation of A Novel Class of Phthalocyanine Containing Cross-Linked Polymers and Their Thin Films, Thin Solid Films, 471 (2005) 96– 99.
76. Gürek, A. G. ve Bekaroglu, Ö., Dioxa-dithia Macrocyclic-bridged Dimeric with Hexakis(alkylthio) Substituents and Network Polymer Phthalocyanines, Journal of Porphyrins Phthalocyanines, 1 (1997) 67–76.
77. Kroenke, W. J. ve Kenney, M. E., A Series of Phthalocyaninotin Complexes, Inorg. Chem., 3 (1964) 251.
78. Solov'ea, L. I. ve Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines and Related Compounds XVII. Phthalocyanine-tetra-4 and Octa-4,5-Carboxylic Acids and Their Functional Derivatives, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 50 (1980) 907-915.
79. Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., in Phthalocyanines Properties and Applications, 2, VCH, New York, (1993) 197-222.
80. Türk, H. ve Ford, W. T., Autoxidation of 2,6-Di-tert-butylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids, J. Org. Chem., 53 (1989) 460-462.
81. Thomas , A. L., Phthalocyanine Research and Applications, Boca Raton, Florida, 1990.
82. Durmuş, M., Yeni Tip Periferel ve Non-Periferel Alkoksü Süstitüe Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2004.

83. Luo, Q., Tian, H., Chen, B. ve Huang, W., Effective Non-Destructive Readout of Photochromic Bisthiényleneephtalocyanine Hybrid, Dyes and Pigments, 73 (2007) 118-120.
84. Mortimer, R. J., Dyer, A. L. ve Reynolds, J. R., Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications, Displays, 27 (2006) 2-18.
85. Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z. ve Bekaroğlu, Ö., Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemicals Sensors, Appl. Organomet. Chem., 10 (1990) 557-577.
86. George, R. D., Phthalocyanines as Thin Film Chemical Sensors, Doktora Tezi, Arizona State University, USA, 1993.
87. Bencj, B. A., The Synthesis and Reactivity of Novel Perfluorinated Phthalonitriles and Phthalocyanines, Doktora Tezi, Brown University, USA, 2001.
88. Chaabe, R. F., Effect of Measuring Environment on The Electrical Characteristics of NiPc Based Thin Films Transistors: The Effect of Ozone, Mat. Sci. Eng. C., 26 (2006) 551-554.
89. Fleischer, M., Simon, E., Rumpel, E., Ulmer, H., Harbeck, M., Wandel, M., Fietzek, C., Weimar, U. ve Meixner, H., Dedection of Volatile Compounds Correlated To Human Diseases through Breath Analysis with Chemical Sensors, Sensors and Actuators, 83 (2002) 245-249.
90. Bağdır, B., Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
91. Gregory, P., Industrial Applications of Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines., 4 (2000) 432-437.
92. Liu, H., Liu, Y., Liu, M., Chen, C. ve Xi, F., Sythesis and Properties of Optically Active 6,6'-Didodecyl-1,1'-Binaphthyl-phthalocyanine Linked Through Crown Ether Units, Tetrahedron Letters., 42 (2001) 7083-7086.
93. Hanack, M., Datz, A., Fay, R., Fischer, K., Kepler, U., Kosch, J., Metz, J., Metzger, M., Schneider, O. ve Schulze, H. J., In Handbook of Conducting Polymer, 1, Stokheim, T. A., Dekker, M., New York, 1986.
94. Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines as Photosensitizers in the Photodynamic Therapy of Cancer, J. Porphyrines Phthalocyanines., 3 (1999) 424-432.
95. Bard, A. J. ve Faulkner, L. R., Electrochemical Methods, John Wiley and Sens. Inc. Canada, 1980.
96. Güner, E. T., Yeni Tip Çözünür Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, 2007.

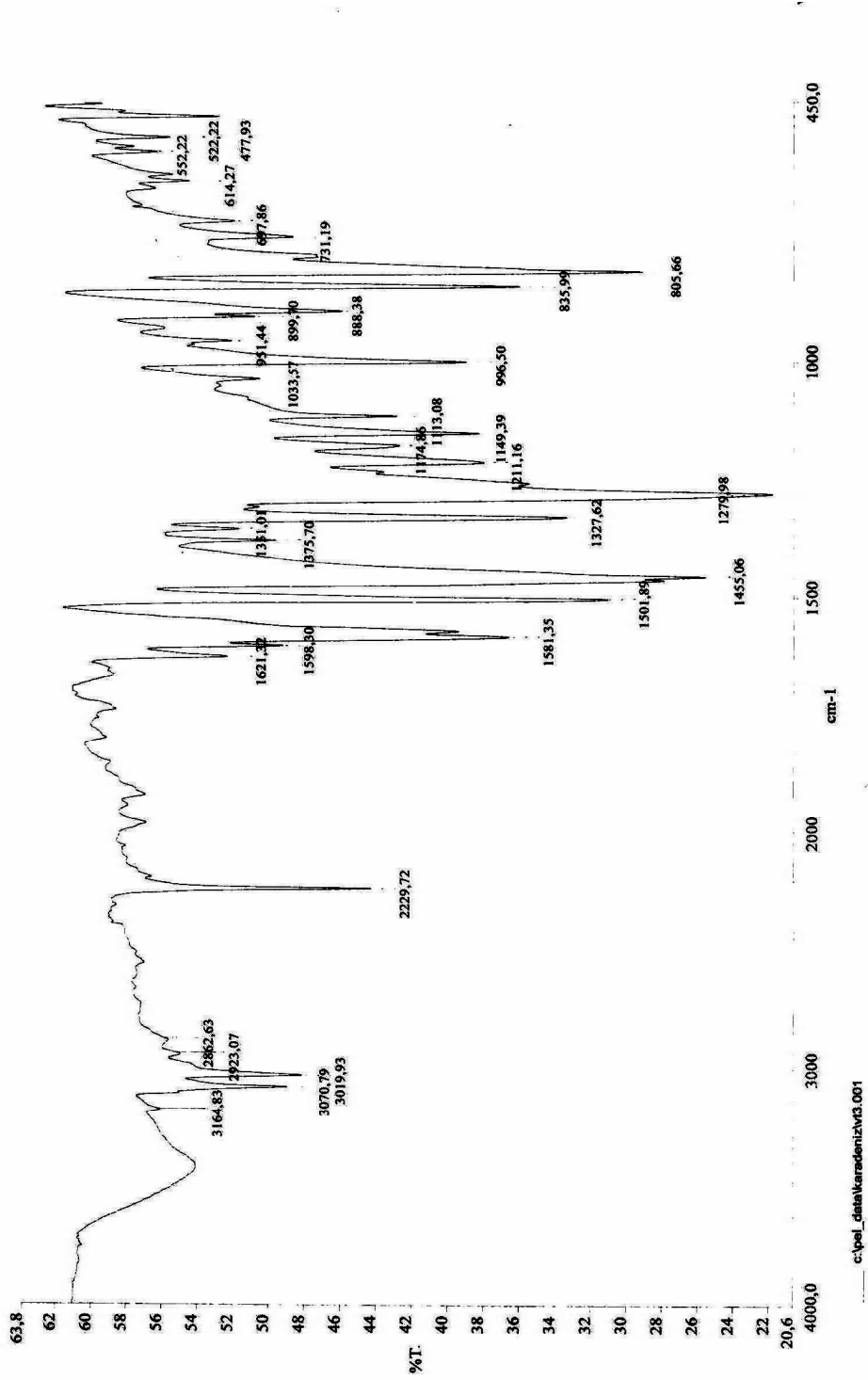
97. Özkaya, A. R., *Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri*, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 1994.
98. Kissinger, P. T. ve Heineman, W. R., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2. Eds., Markel Dekker Inc., New York, 1998.
99. Giliadi, E., Kirova-Eisner, E. ve Penciner, J., *Interfacial Electrochemistry/An Experimental Approach*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts, London, 1975.
100. Delahay, P., *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Chap. 6, Interscience Publisher Inc., New York, 1996.
101. Koca, A., *Bazı Porfirazin Komplekslerinin Voltametrik İncelenmesi*, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002.
102. George, R. D. ve Snow, A. W., *J. Heterocyclic Chem.*, 32 (1995) 495.
103. Lever, A. B. P., Milaeva, E. R. ve Speier, G., *The Redox Chemistry of Metallophthalocyanines in Solition.*, In: Leznoff, C. C., Lever, A. B. P. (eds) *Phthalocyanines: properties and applications*, VCH Publishers, New York, 3 (1996).
104. Kobayashi, N., Ashida, T. ve Osa, T., *Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry and Spectroelectrochemistry of a Zinc Phthalocyanine with D<sub>2h</sub> Symmetry*, *Chem. Lett.*, 10 (1992) 2031-2034.
105. Koca, A., Özkaya, A. R., Selçukoğlu, M. ve Hamuryudan, E., *Electrochemical and Spectroelectrochemical Characterization of the Phthalocyanines with Pentafluorobenzyloxy Substituents*, *Electrochimica Acta.*, 52 (2007) 2683-2690.
106. Nykong, T., *Electrochemistry of Some Second-Row Transition-Metal Phthalocyanine Complexes*, *South African Journal of Chemistry*, 48 (1995) 23-29.
107. Kimura, T., Tsuboi, T., Takaguchi, Y., Yomogita, A., Wakahara, T., Kuwahara, S., Nagatsugi, F. ve Akasaka, T., *Inorganic Chemistry*, 47 (2008) 3577-3583.
108. Li, R., Zhang, X., Zhu, I. P., Ng, D. K. P., Kobayashi, N. ve Jiang, J., *Electron-Donating or Withdrawing Nature of Substituents Revealed by the Electrochemistry of Metal-Free Phthalocyanines*, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2327-2334.
109. Yenilmez, H. Y., Özçeşmeci, İ., Okur, A. İ. ve Gül, A., *Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metallophthalocyanines with Four Pendant Naphthoxy-Substituents*, *Polyhedron*, 23 (2004) 787-791.
110. Dabak, S., Gürek, A. G., Musluoğlu E. ve Ahsen, V., *Synthesis and Characterization of New Soluable Phthalocyanines Substituted with Four Tetrathiamacrocycles Through Oxy Bridges and Their Complexes with Silver(I) and Palladium(II) Ions*, *New J. Chem.*, 25 (2001) 1583-1587.

111. Hamuryudan, E., Synthesis and Solution Properties of Phthalocyanines Substituted with Four Crown Ethers, Dyes and Pigments, 68 (2006) 151-157.
112. Çakıcı, H., Esenpınar, A. A. ve Bulut, M., Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Bearing Quarternizable Coumarin, Polyhedron, 27 (2008) 3625-3630.
113. Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., The Synthesis and Characterization of a New Metal-Free Phthalocyanine Substituted with Four Diloop Macrocyclic Moieties, Tetrahedron Lett., 44 (2003) 3829-3833.
114. Kissinger, P. T. ve Heineman, W. R., Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, 2. Eds., Markel Dekker Inc., New York, (1996) 51-163.

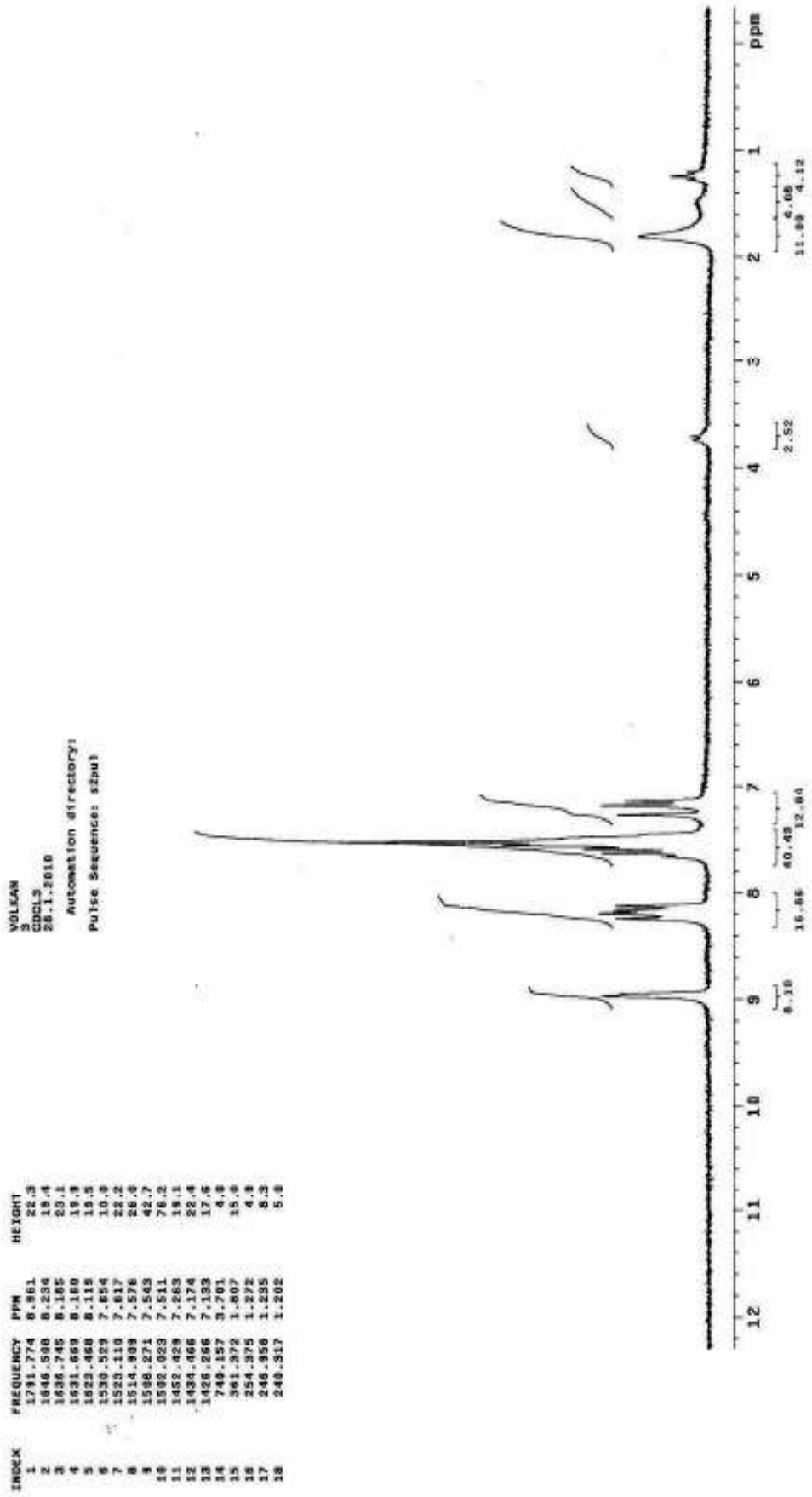


## 7. EKLER

### EK 1.



Ek Şekil 1. (3) Bileşiğinin IR spektrumu

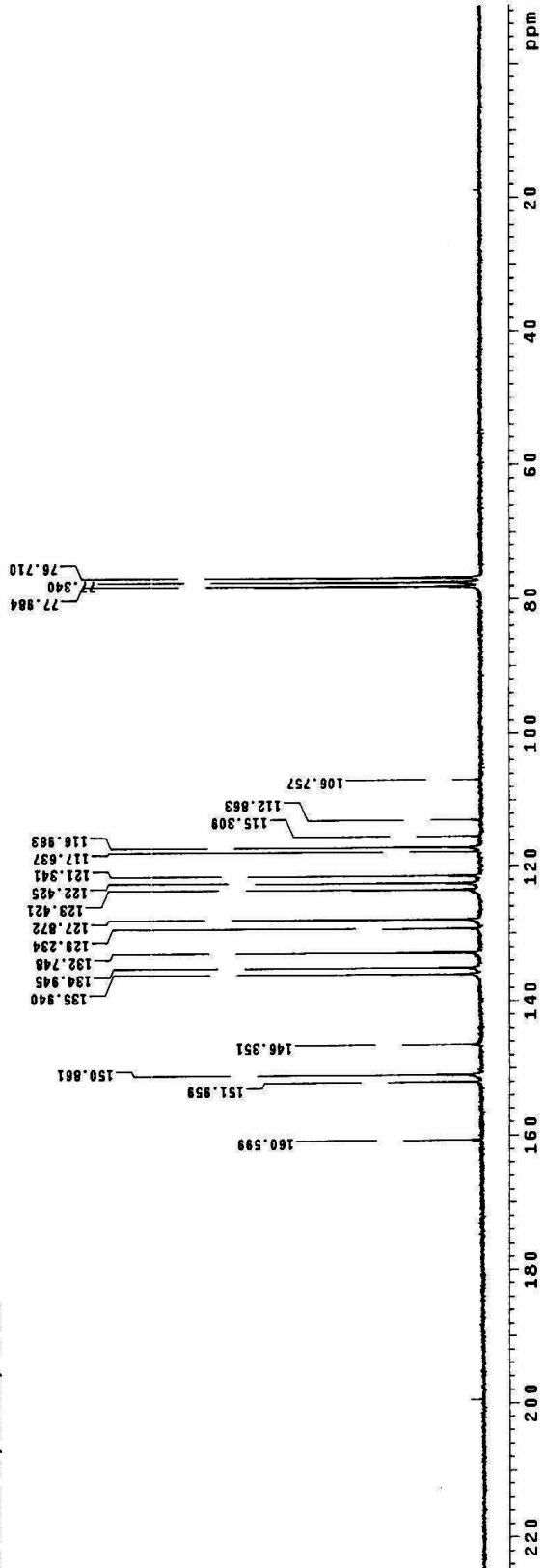

 Ek Şekil 2. (3) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Volkan  
173  
00613  
10.9.2010

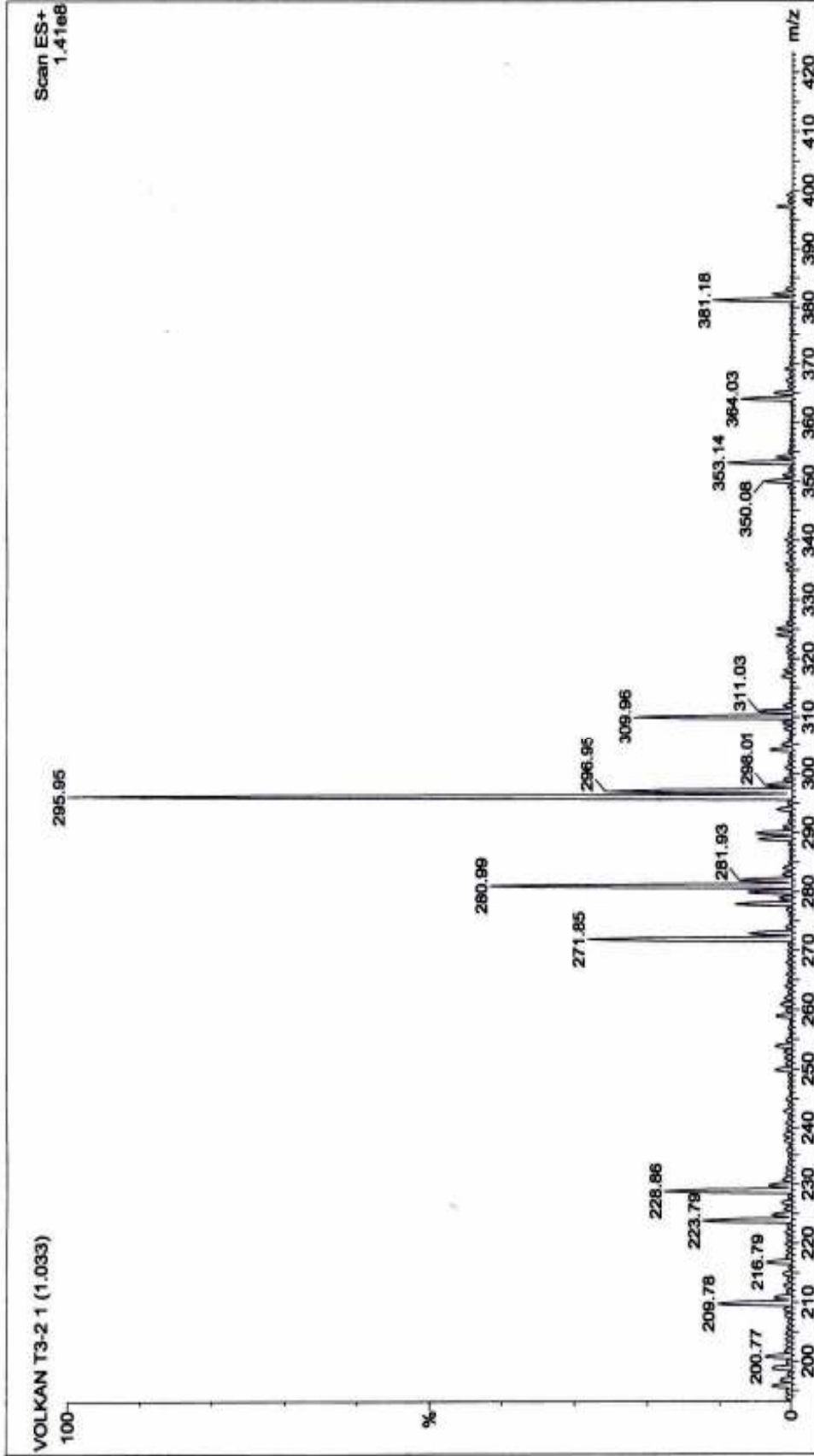
Automation directory:

Pulse Sequence: e2pul  
Solvent: CDCl3  
Ambiant temperature  
Operator: vmmj  
Mercury-200 "ktu2008"

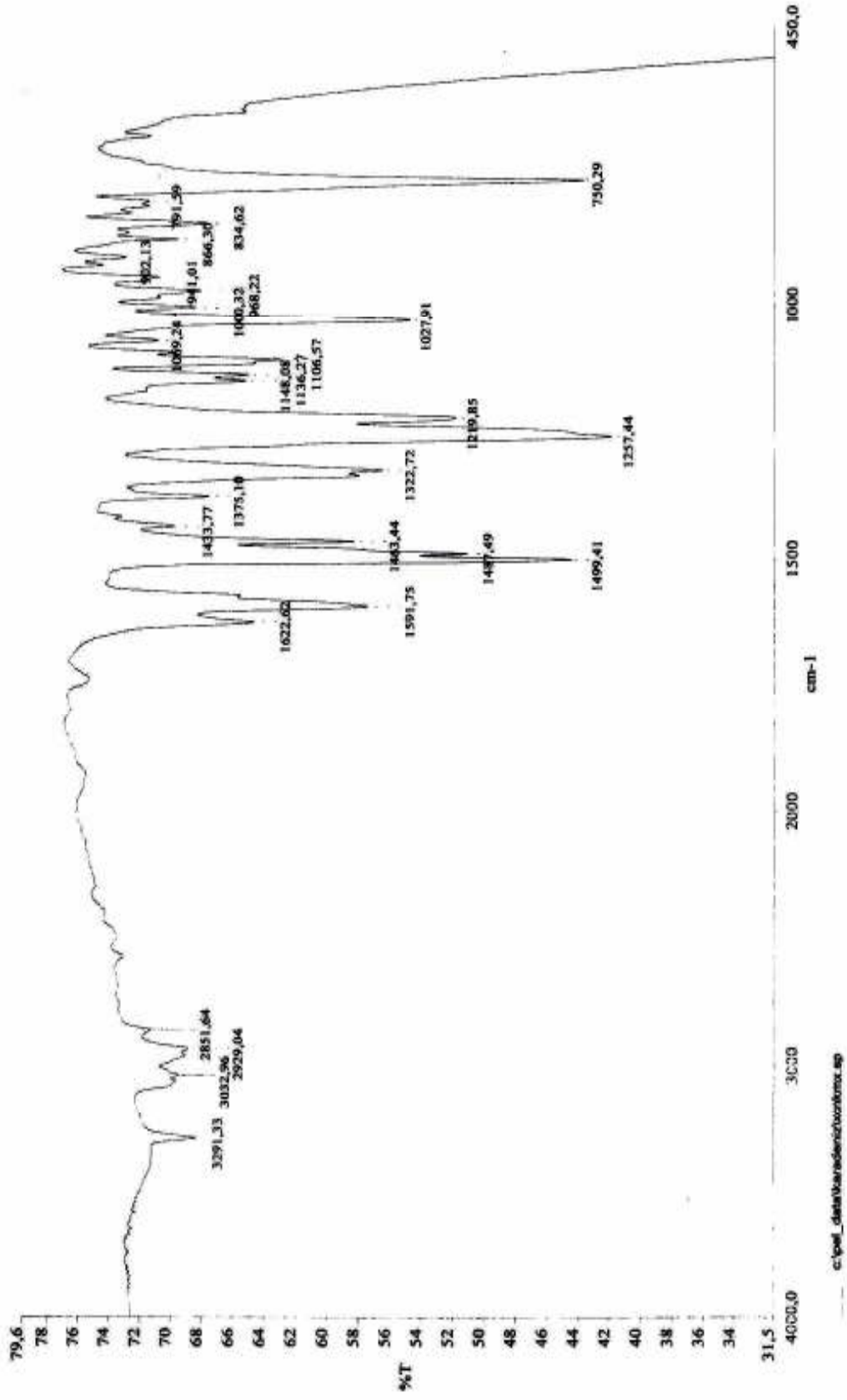
Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Pulse width 12.000 sec  
Width 12062.7 Hz  
25808 Repetitions  
OBSERVE C13, 150.2907910 MHZ  
DECOUPLE H1, 188.4642696 MHZ  
Continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
F1 size 32768  
Total time 084038 hr, 45 min, -8 sec



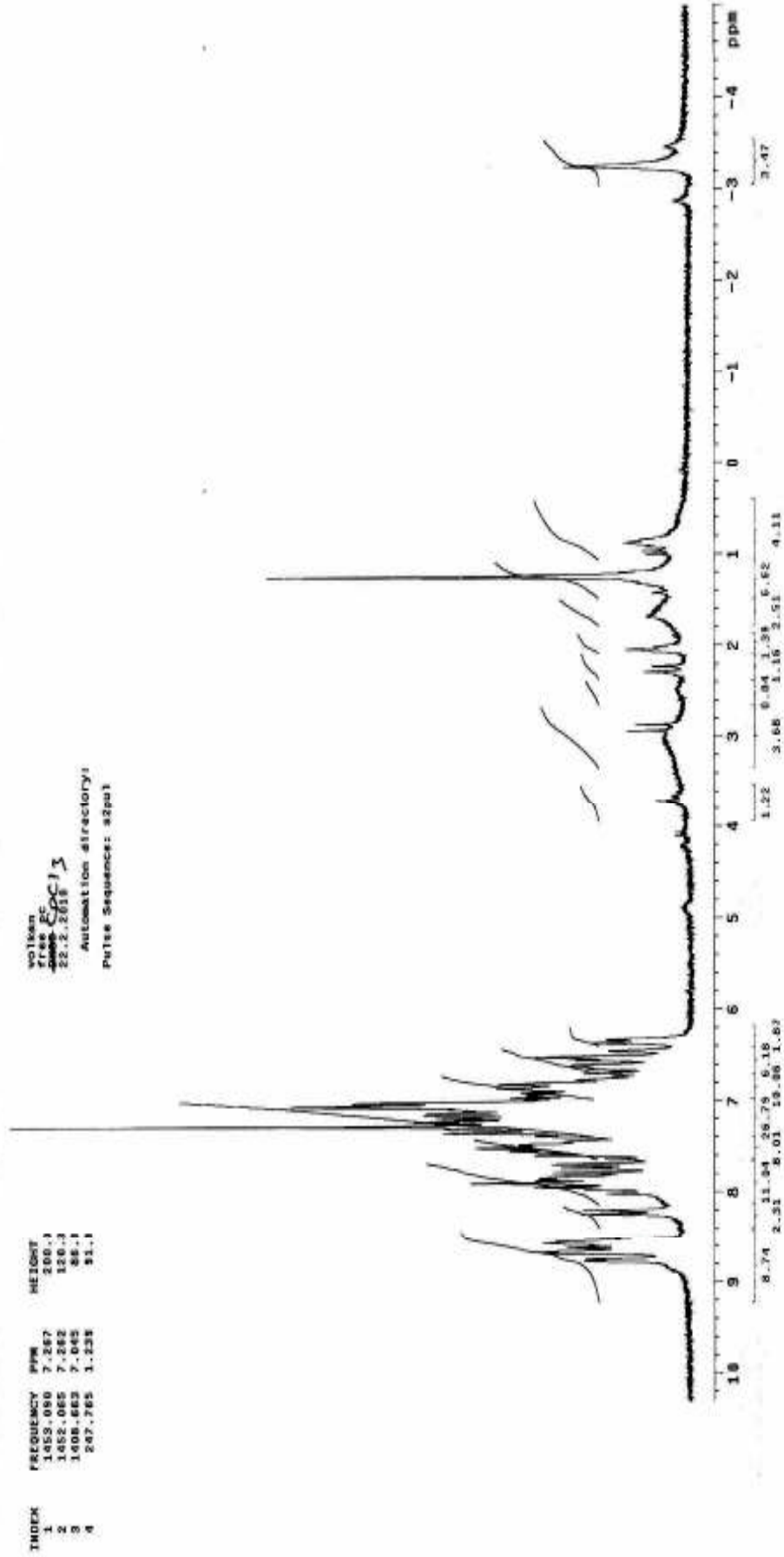
Ek Şekil 3. (3) Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

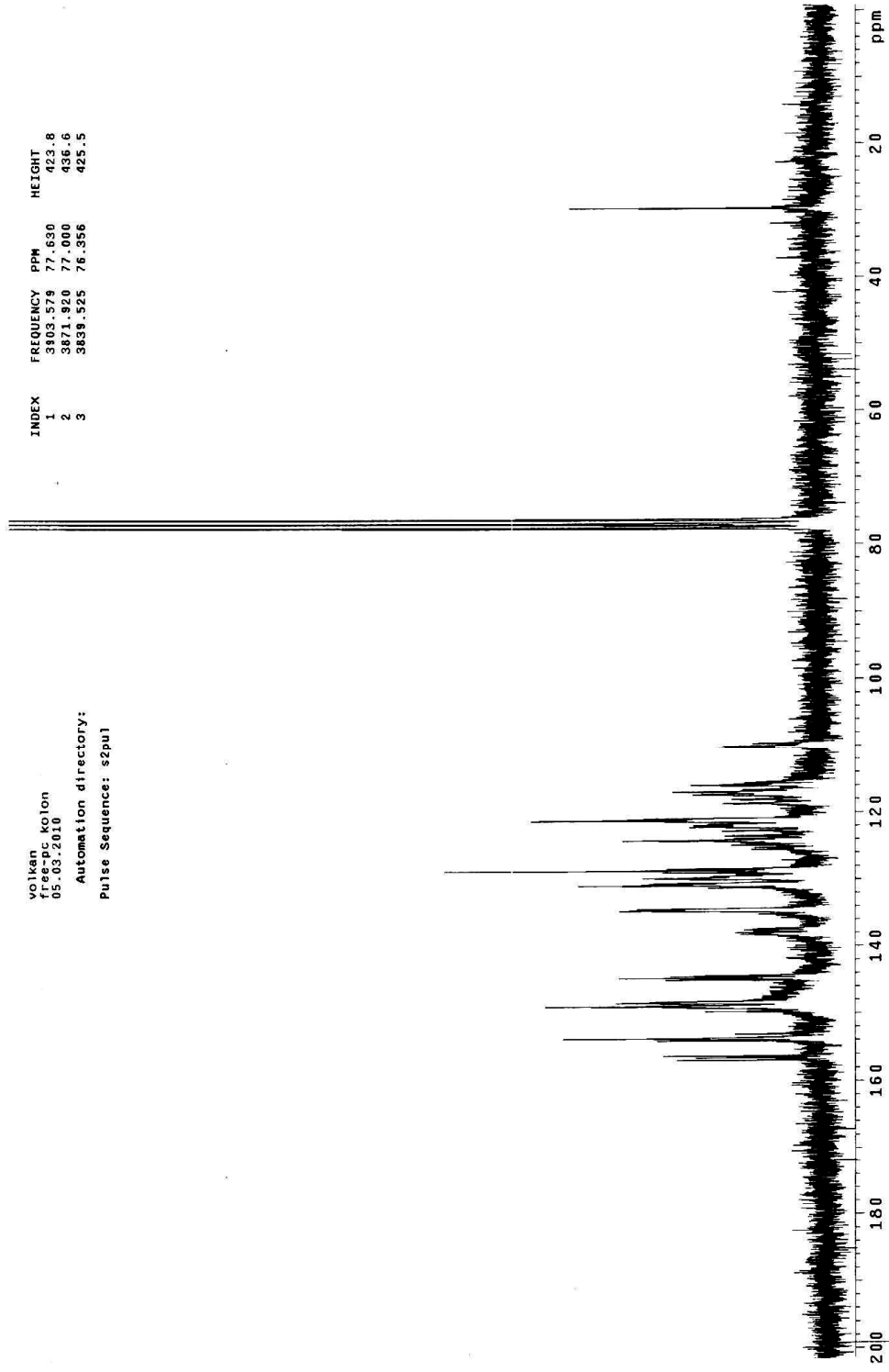


Ek Şekil 4. (3) Bileşiminin kütle spektrumu



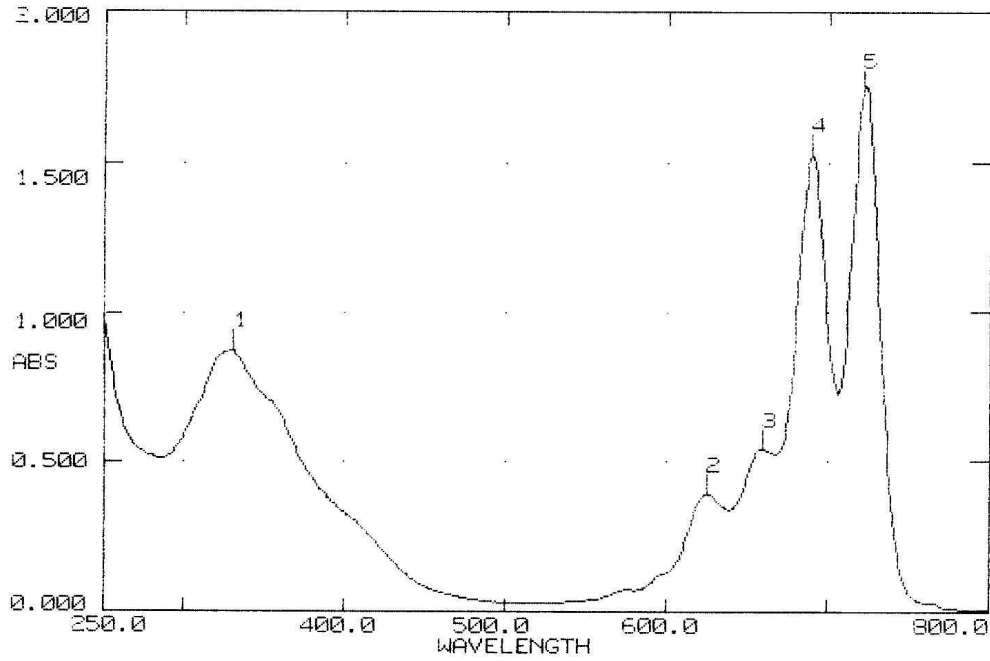
Ek Şekil 5. (4) Bileşiğinin IR spektrumu


 Ek Şekil 6. (4) Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Ek Şekil 7. (4) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

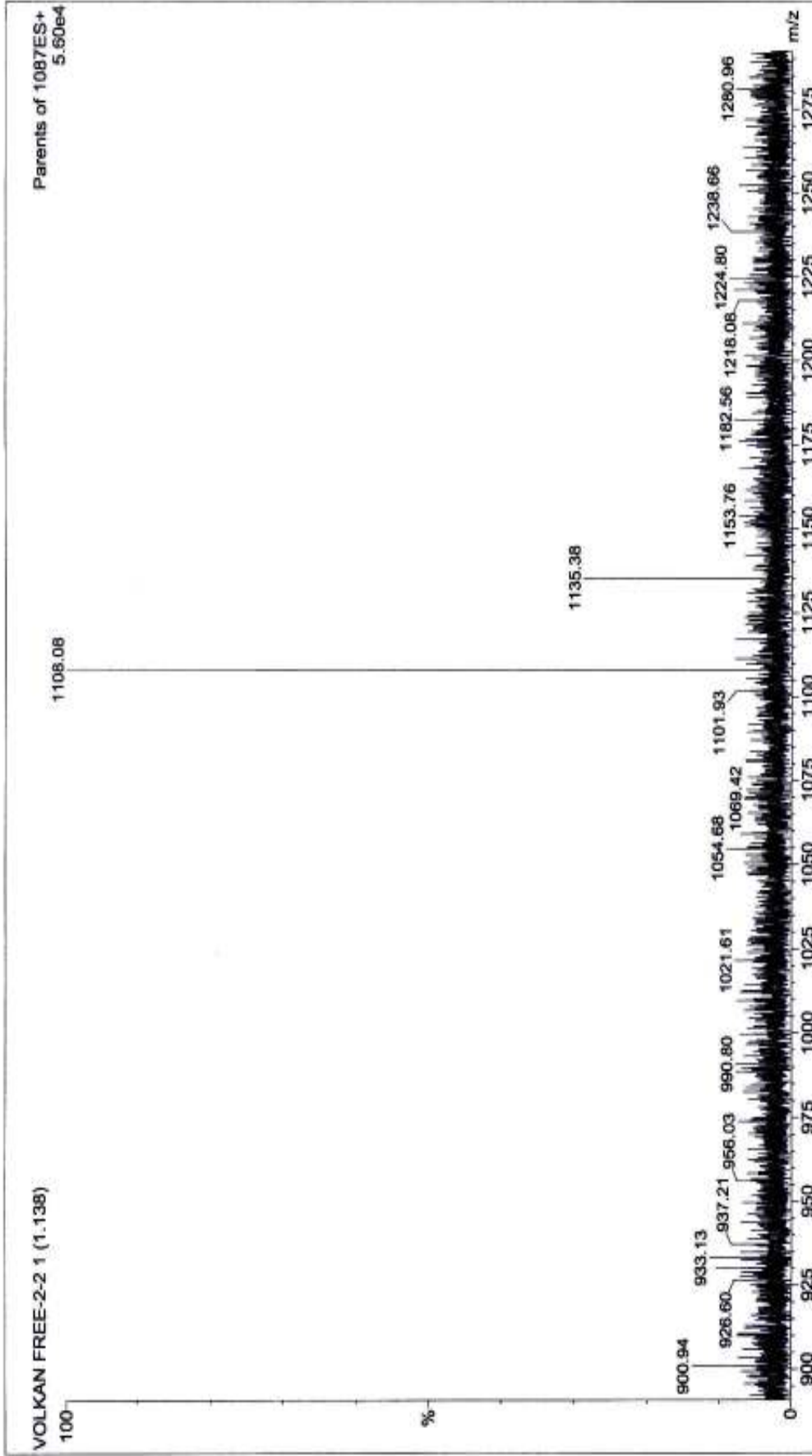
UNICAM UVZ-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.32 PAGE 1  
DATE: 24/02/10 TIME : 14:58:12 SERIAL No: 023403  
ID: OPERATOR:  
SCAN TYPE: INTELLISCAN SPEED: NORMAL DATA INT: 1.0nm  
BASELINE: DEFAULT BANDWIDTH: 2.0nm LAMP CHANGE: 325 nm

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λnm	331.0	625.0	659.0	689.0	721.0					
ABS	0.876	0.392	0.542	1.525	1.741					

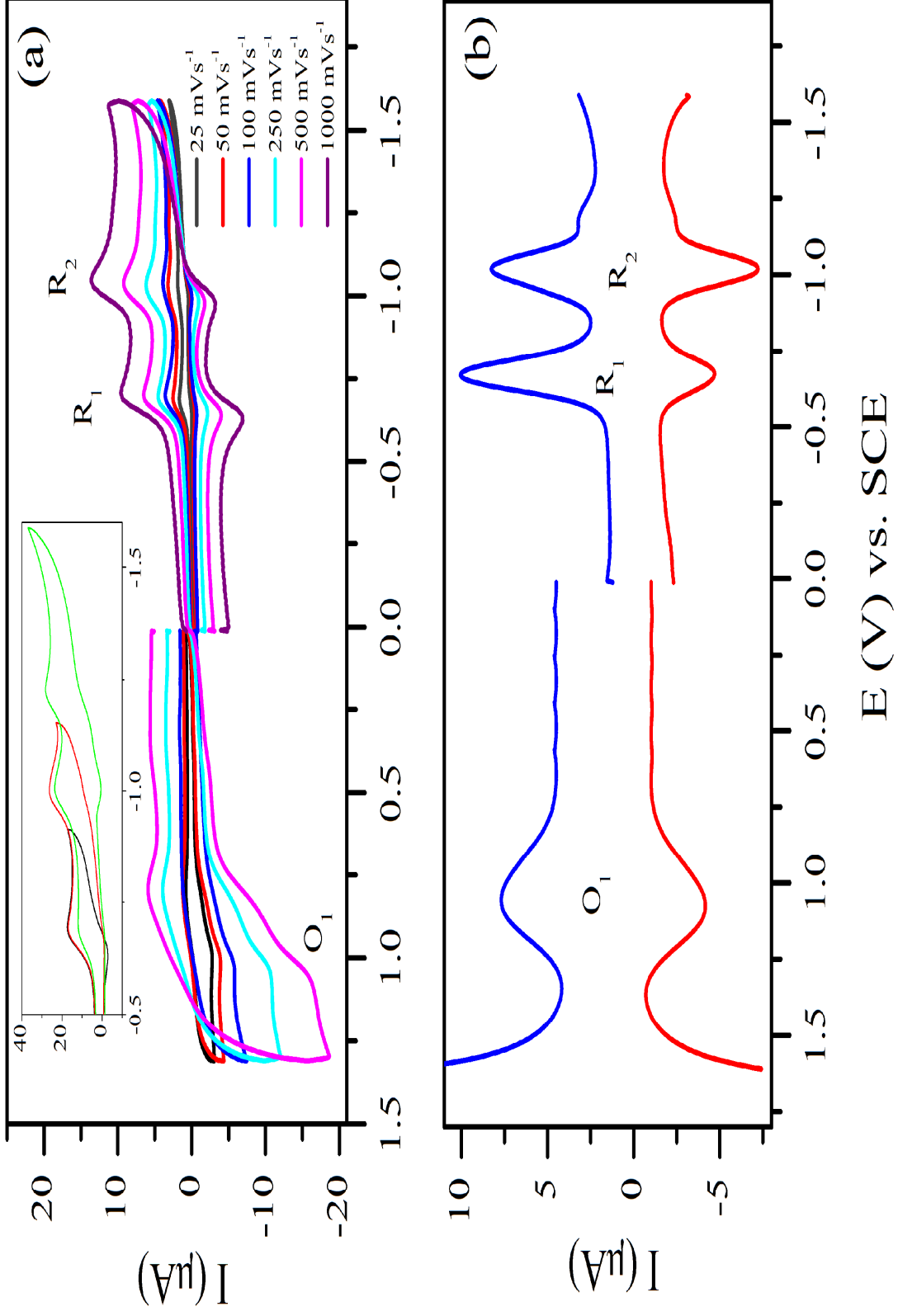


Ek Şekil 8. (4) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

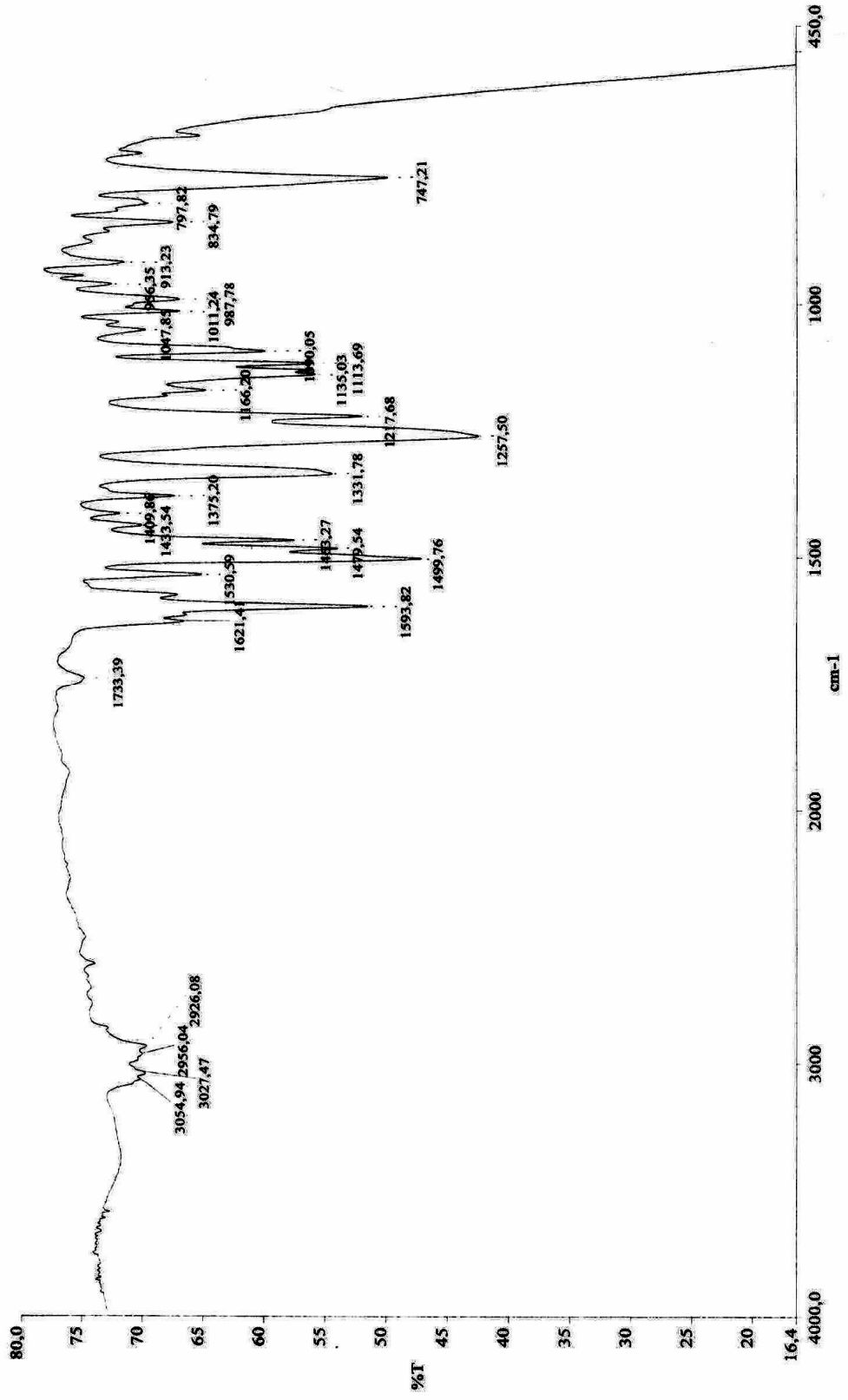




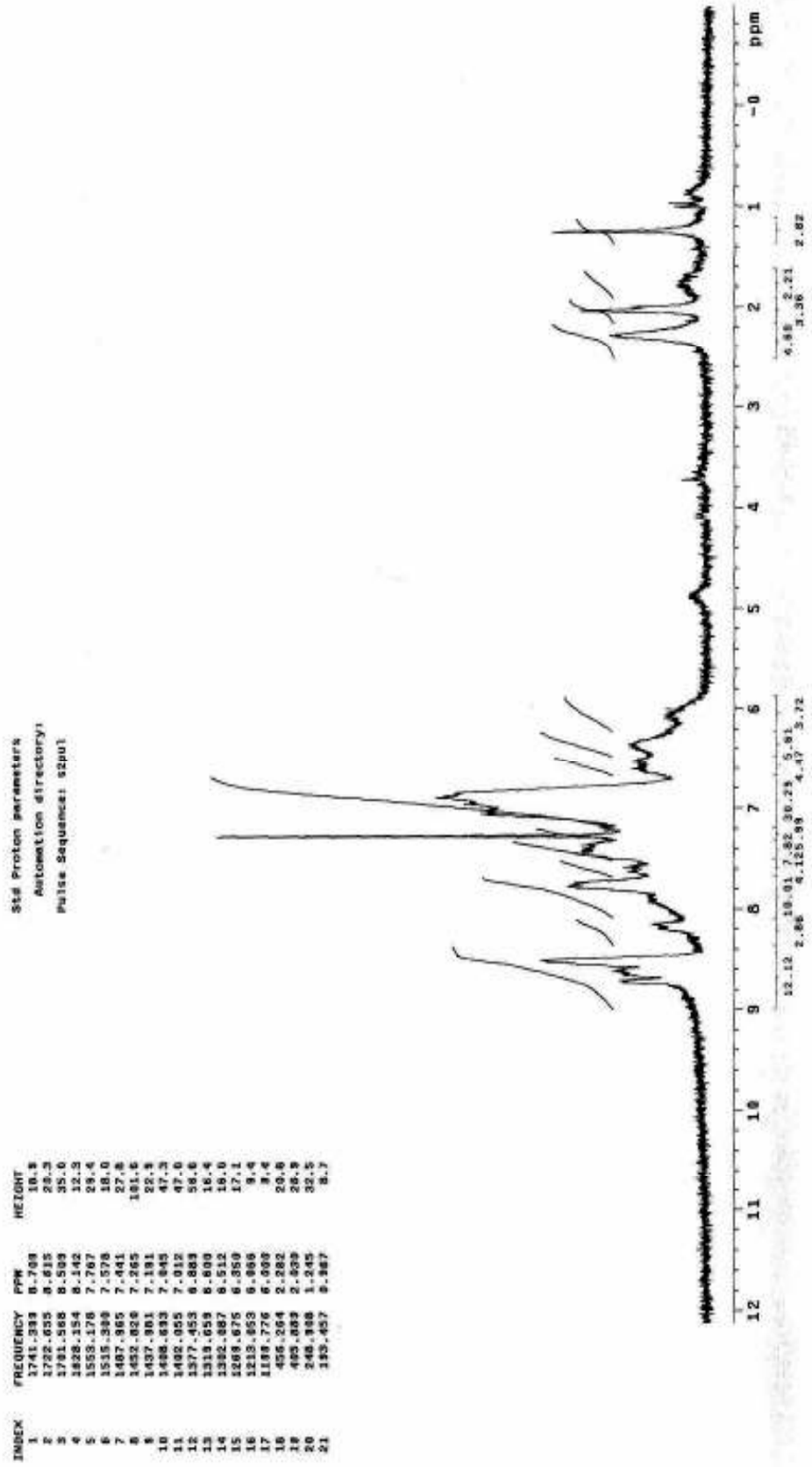
Ek Şekil 9. (4) Bileşiminin kütle spektrumu

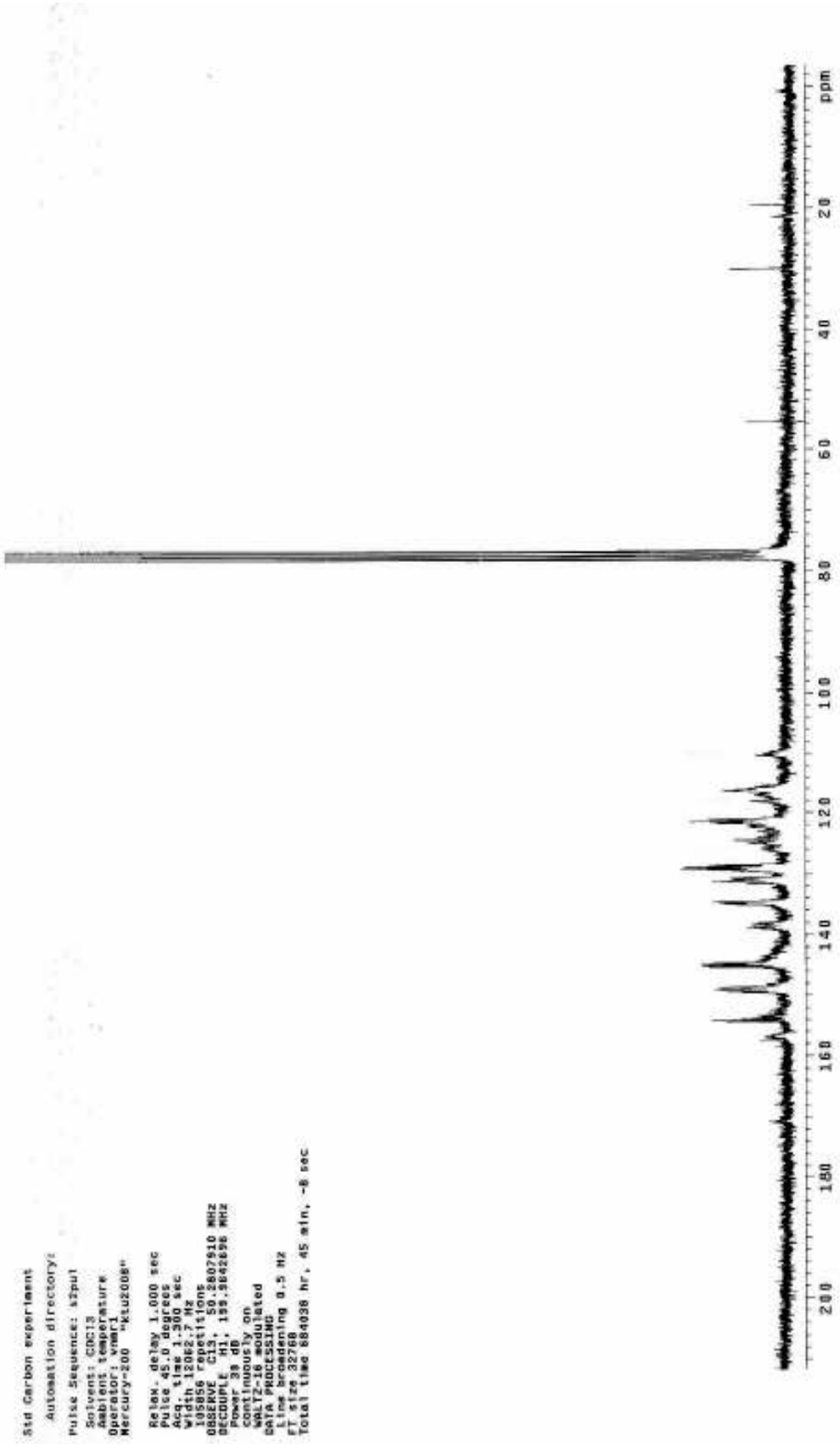


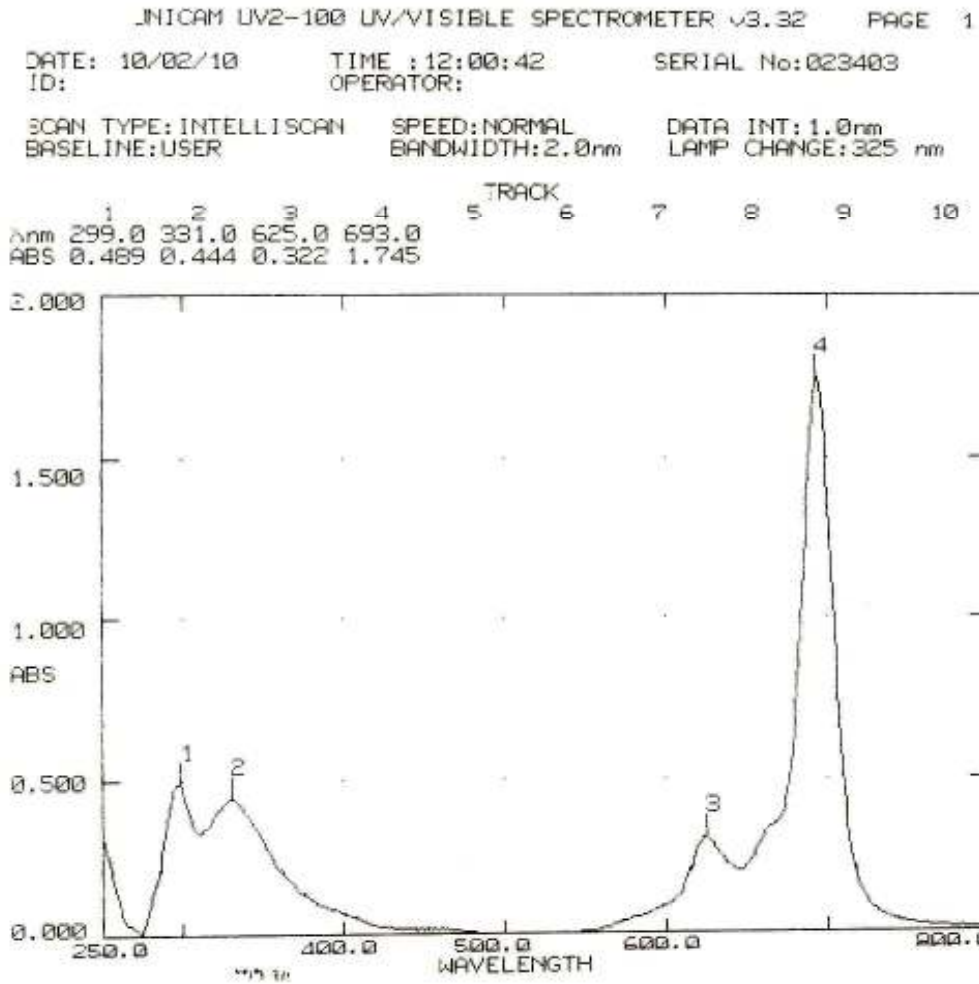
Ek Şekil 10. (4) Bileşiminin; (a) dönüşümlü ve (b) kare dalga voltamogramları [ $I(\mu\text{A})$ =Akım,  $E(\text{V})$ =Potansiyel]



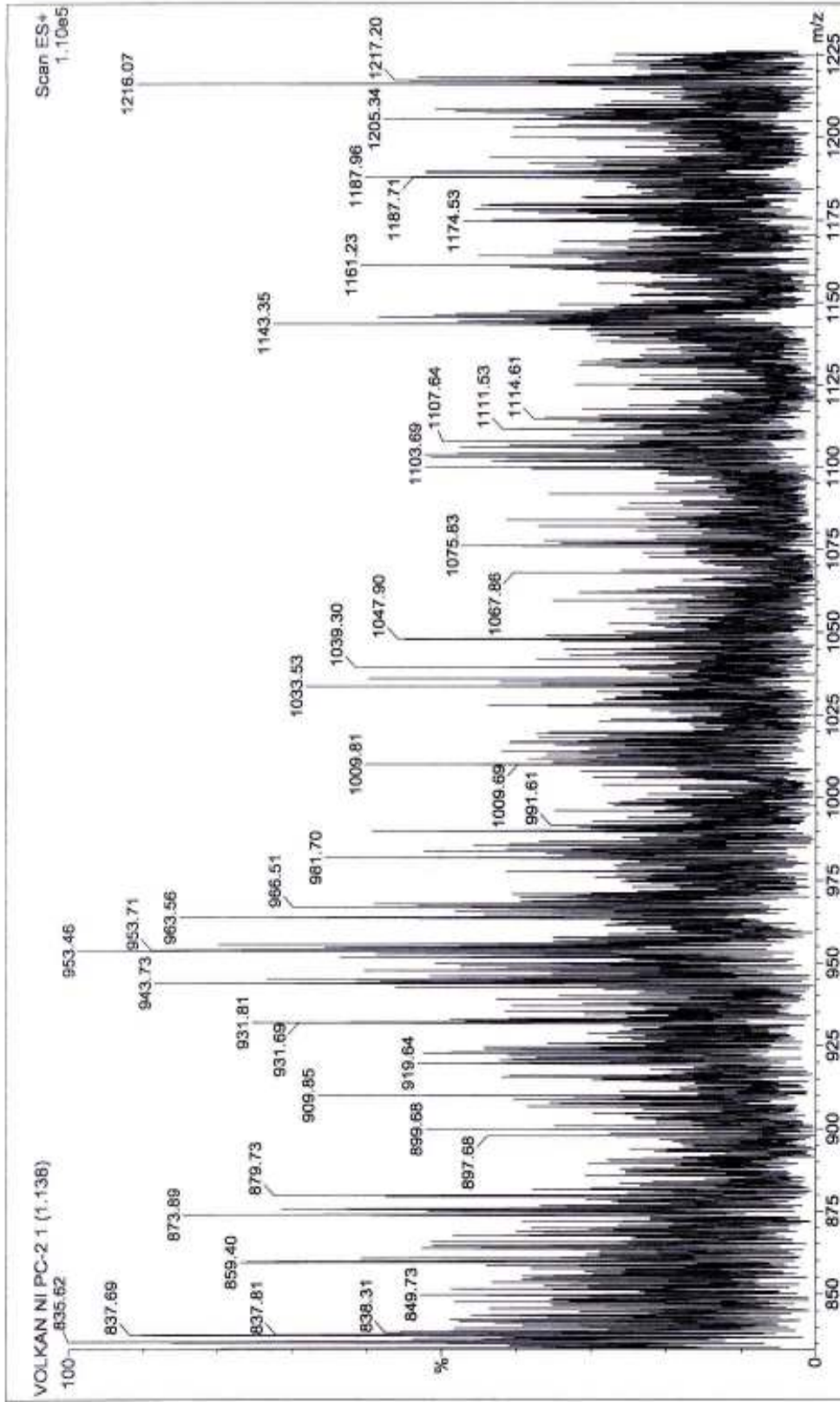
Ek Şekil 11. (5) Bileşiminin IR spektrumu

Ek Şekil 12. (5) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

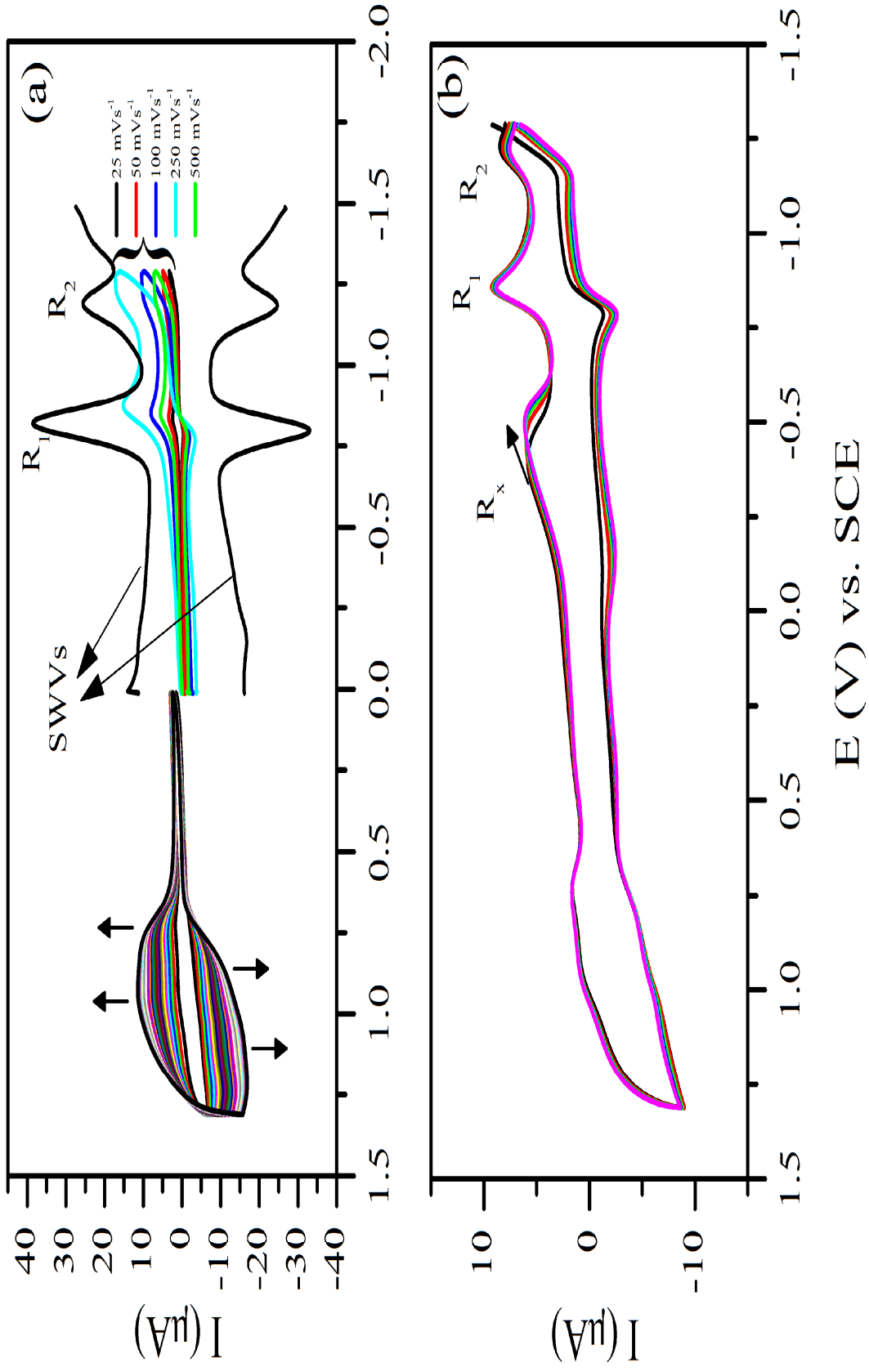
Ek Şekil 13. (5) Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Ek Şekil 14. (5) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

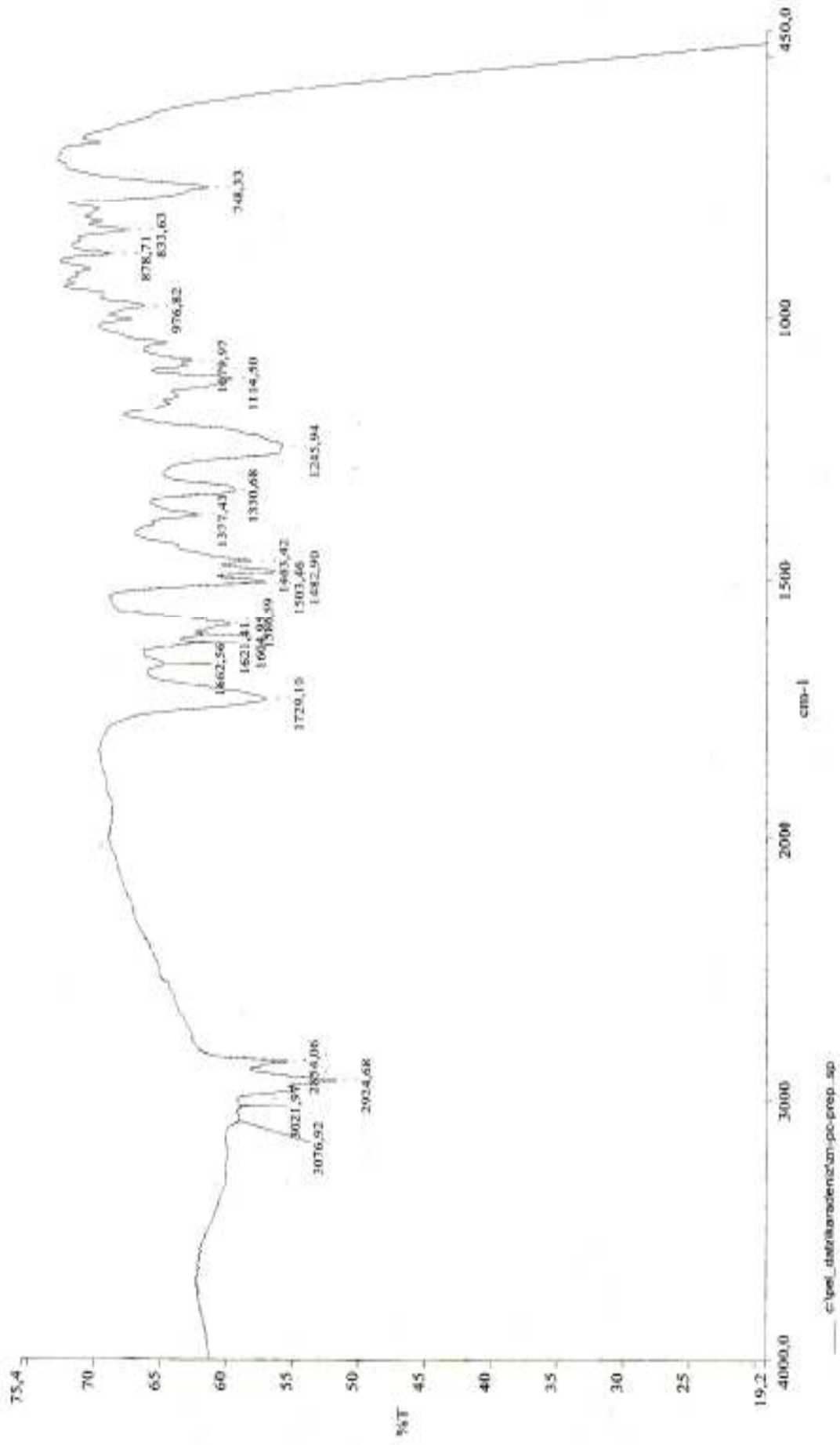


Ek Şekil 15. (5) Bileşiminin kütle spektrumu

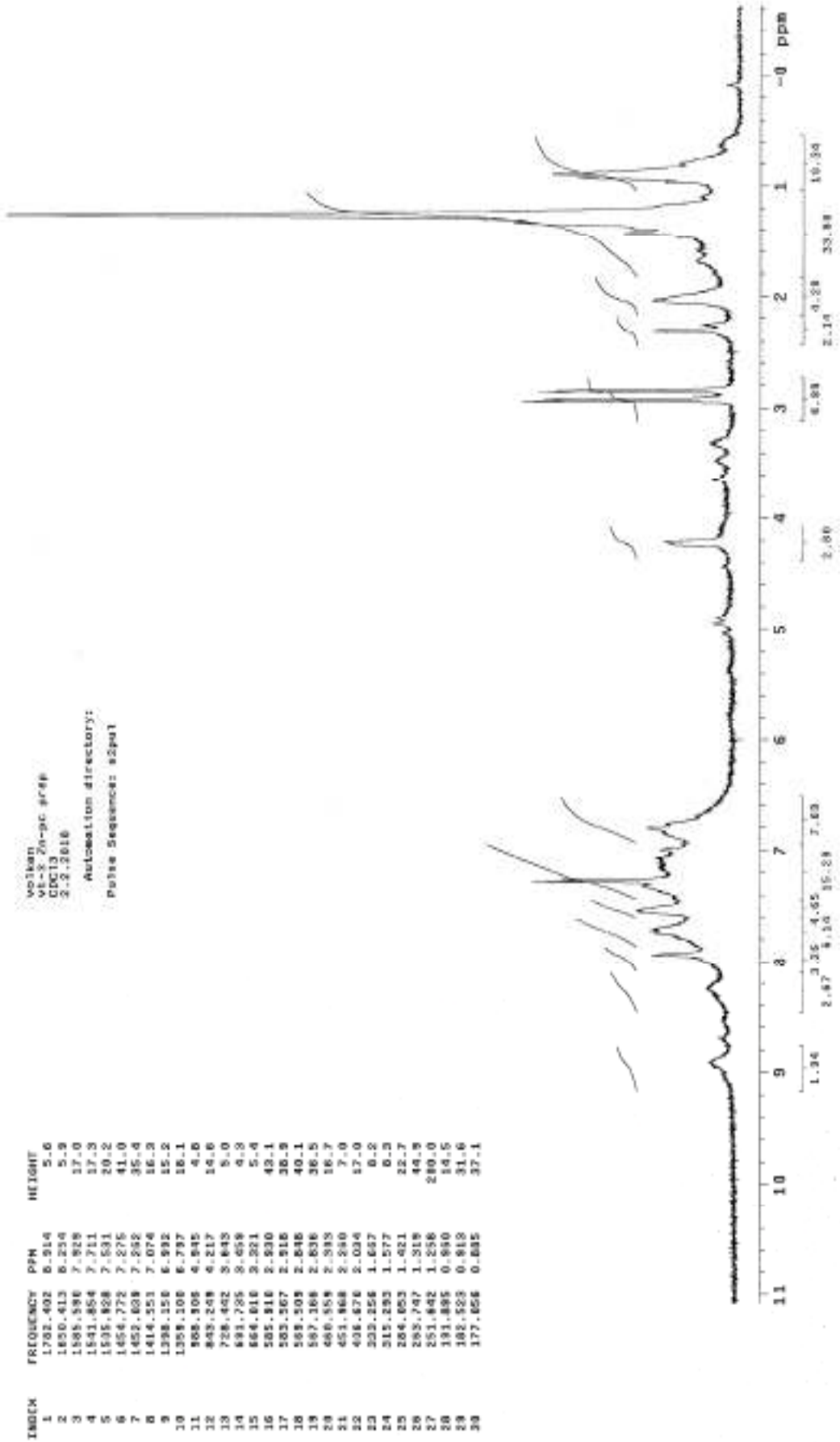


Ek Şekil 16. (5) Bileşiminin; (a) kare dalga ve (b) dönüşümlü voltamogramları [ $I$ ( $\mu\text{A}$ )=Akım,  $E$ (V)=Potansiyel]

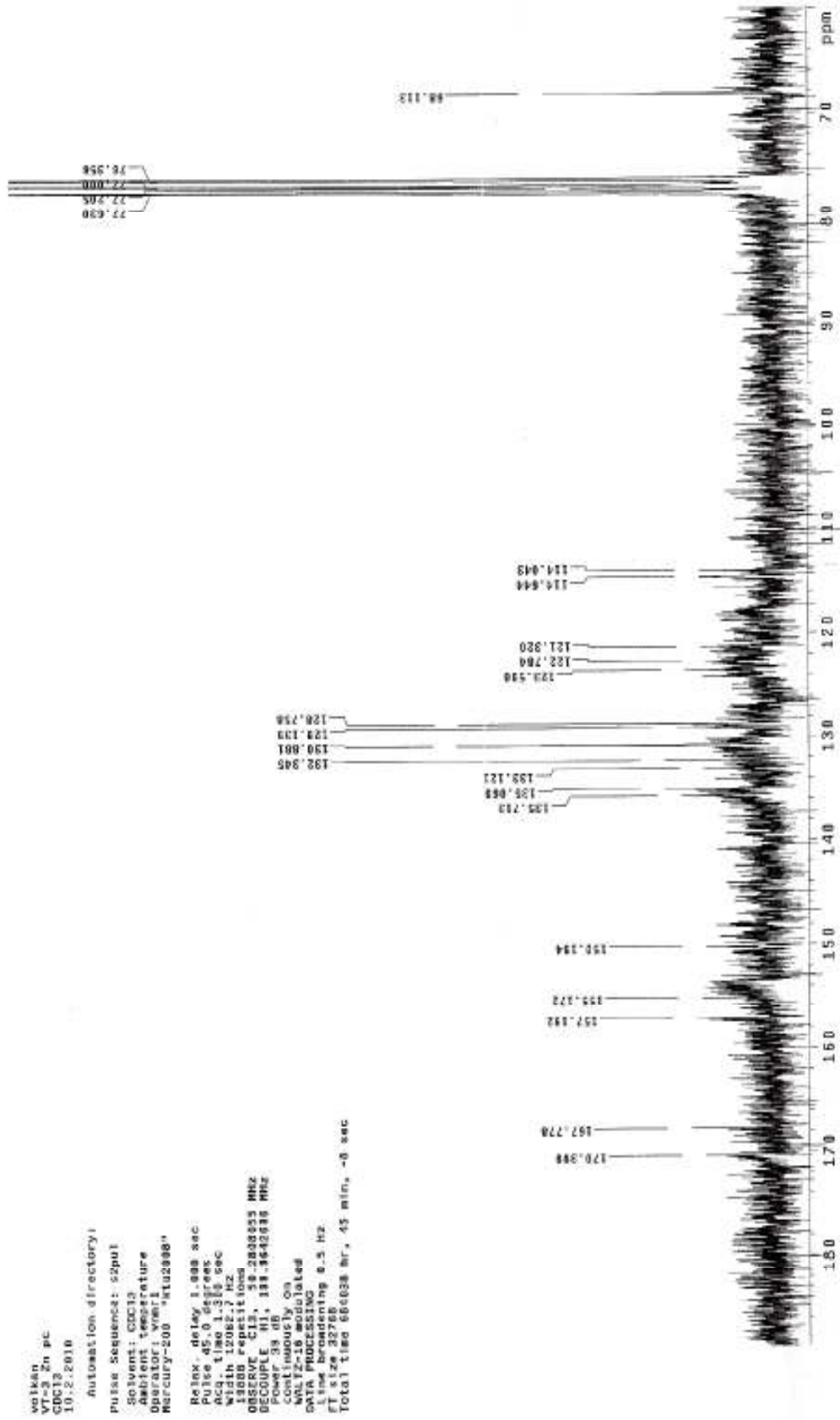


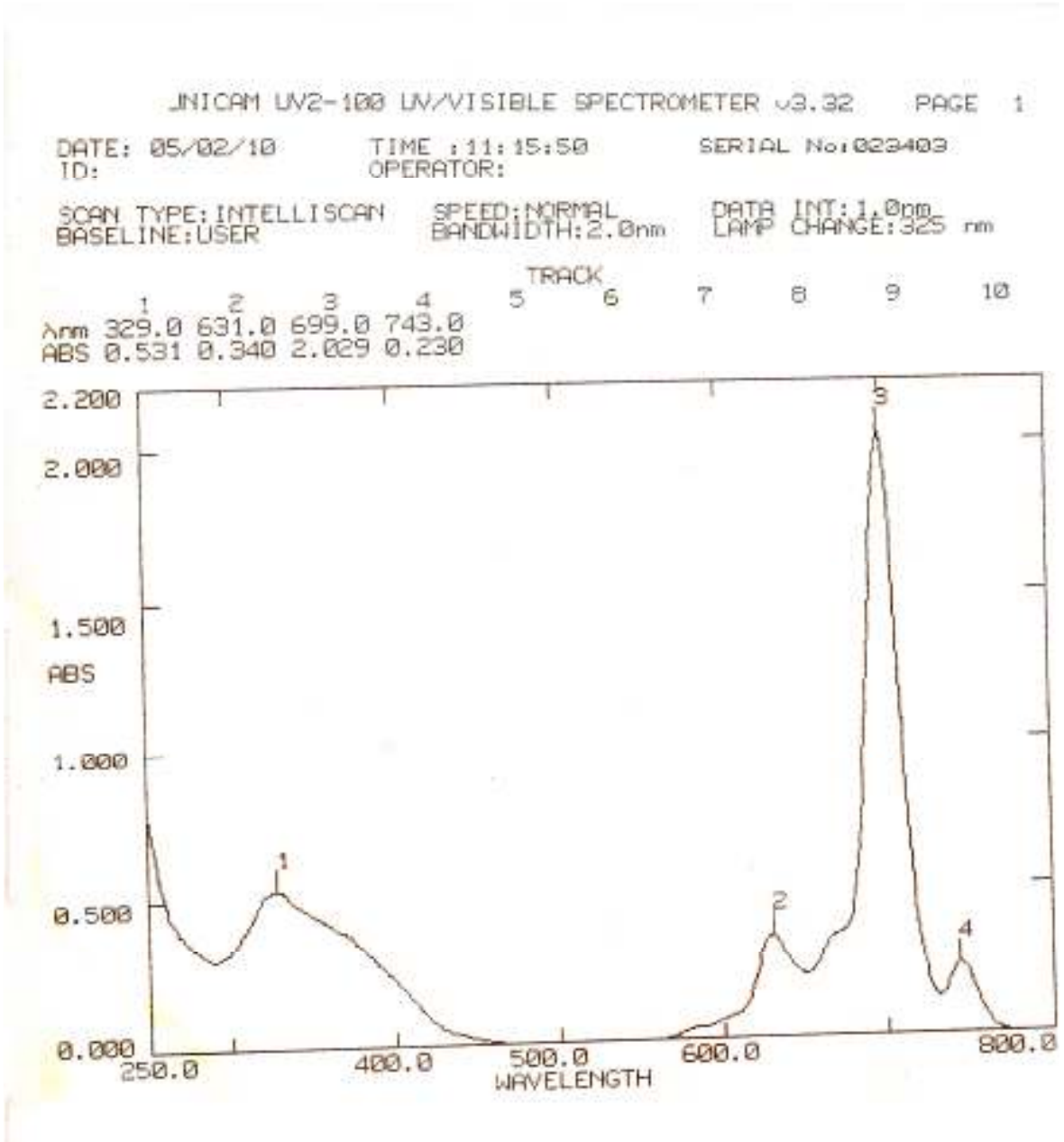


Ek Şekil 17. (6) Bileşiminin IR spektrumu

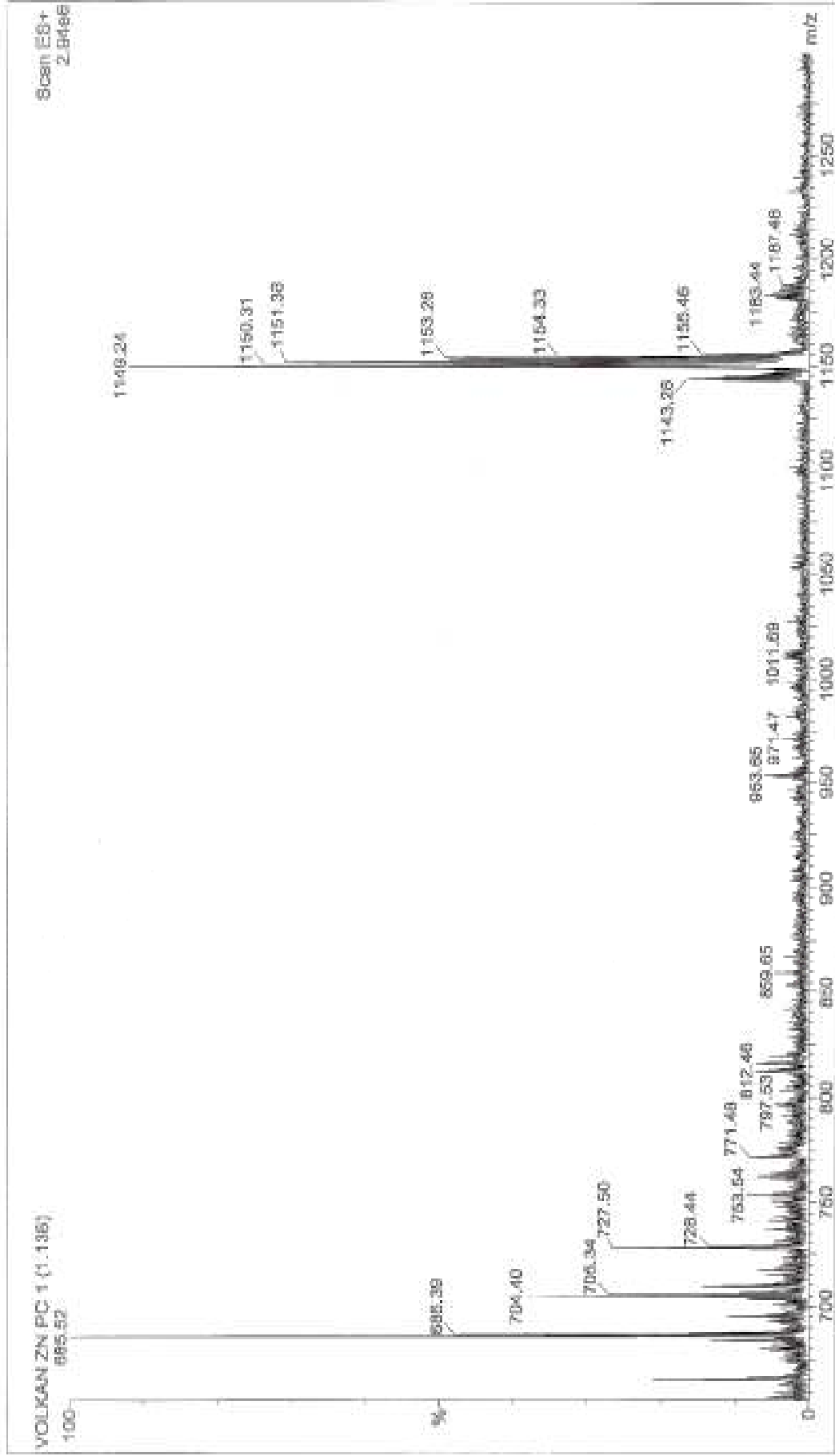


Ek Şekil 18. (6) Bileşiminin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

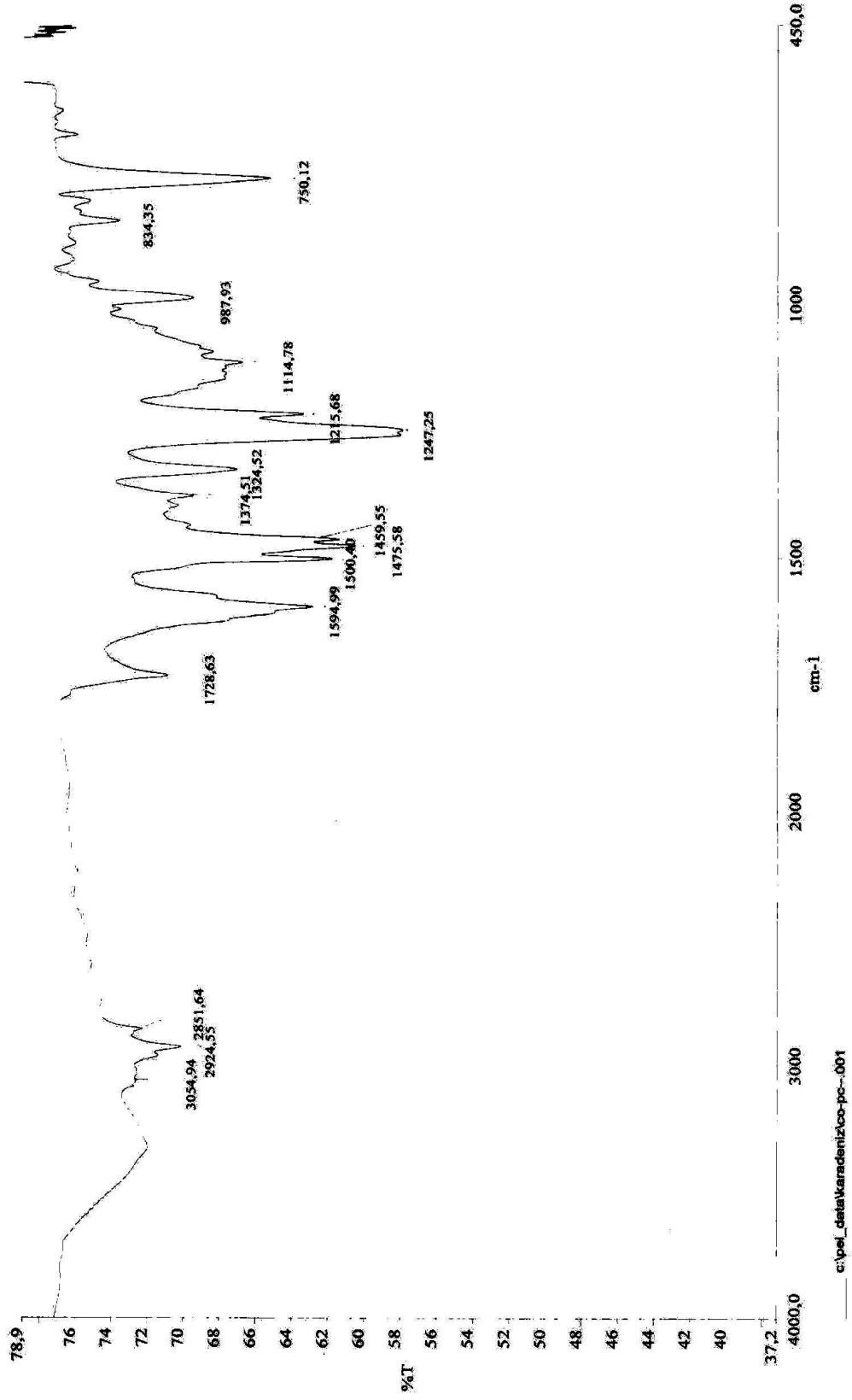

 Ek Şekil 19. (6) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



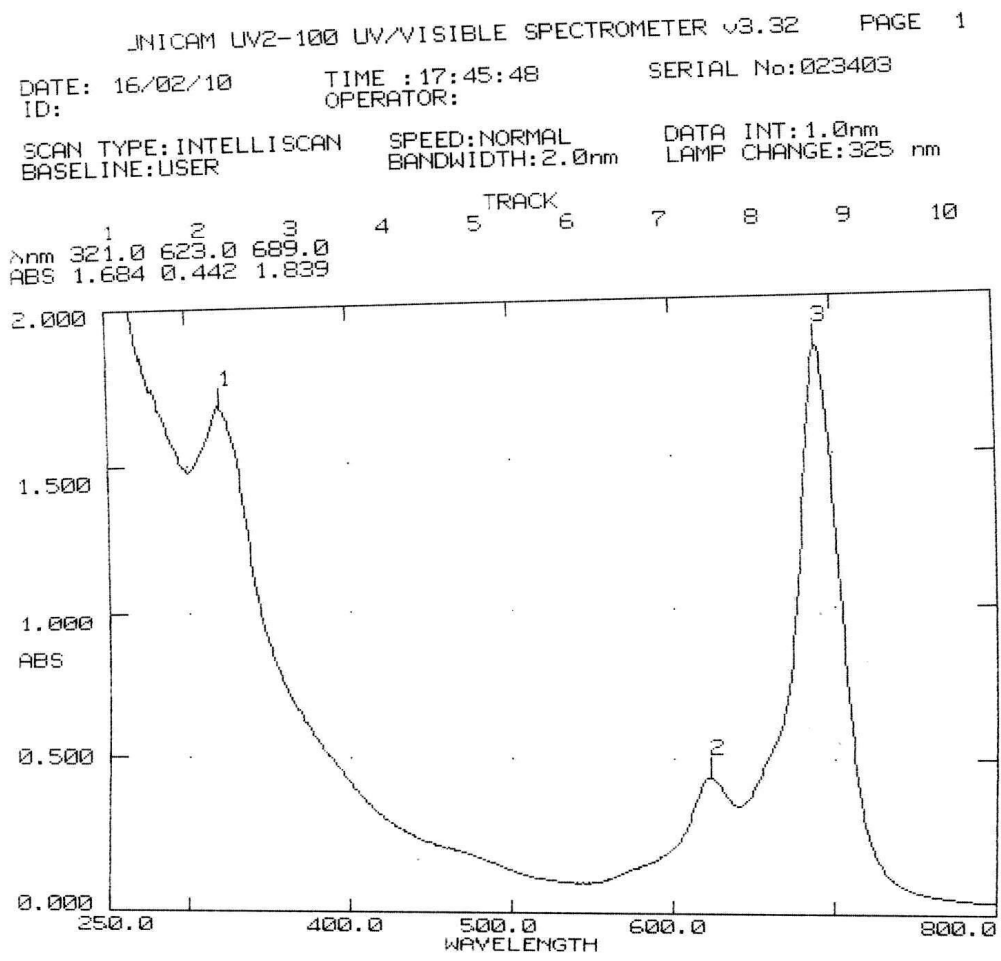
Ek Şekil 20. (6) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



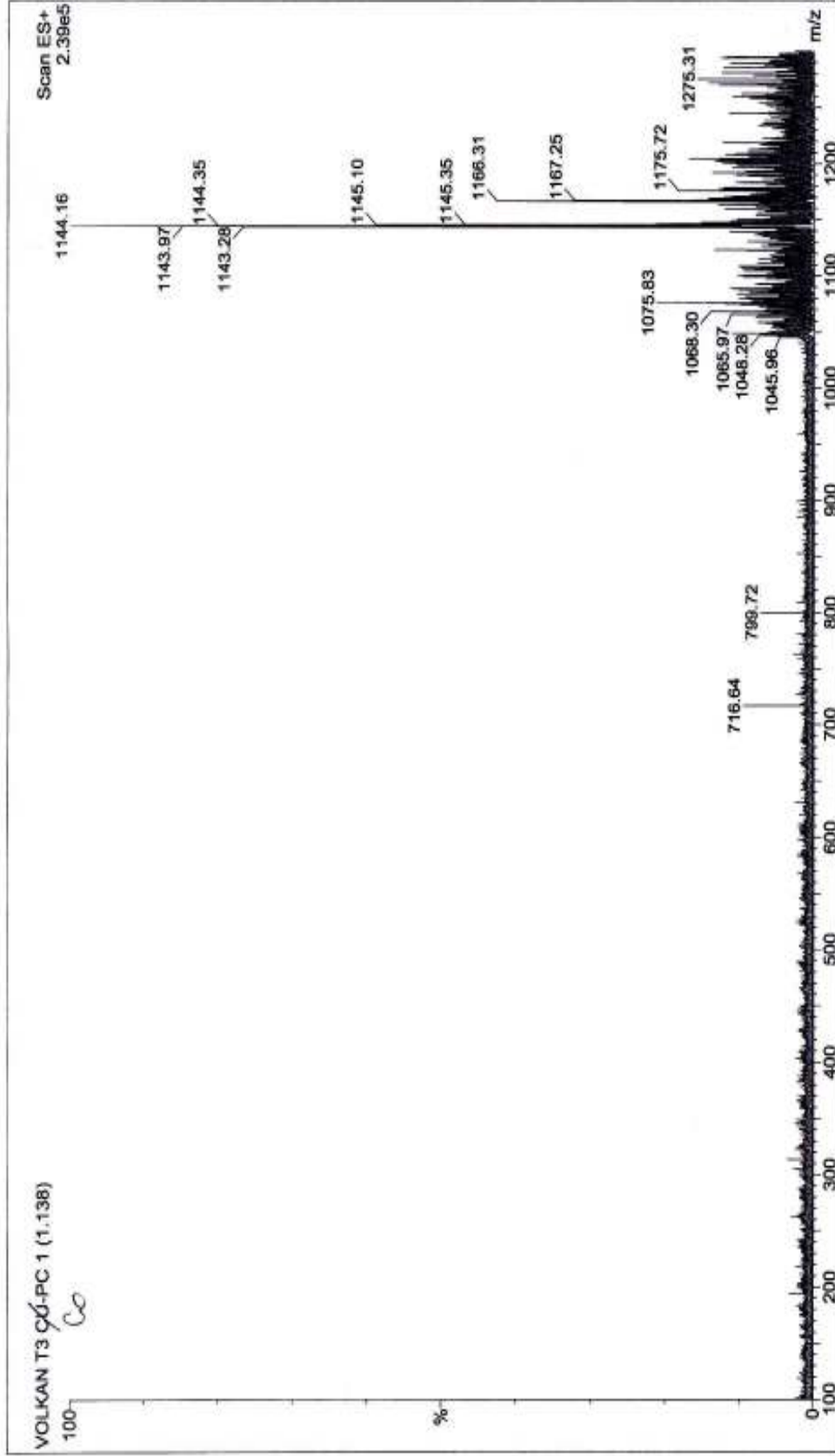
Ek Şekil 21. (6) Bileşiminin kütle spektrumu



Ek Şekil 22. (7) Bileşiminin IR spektrumu

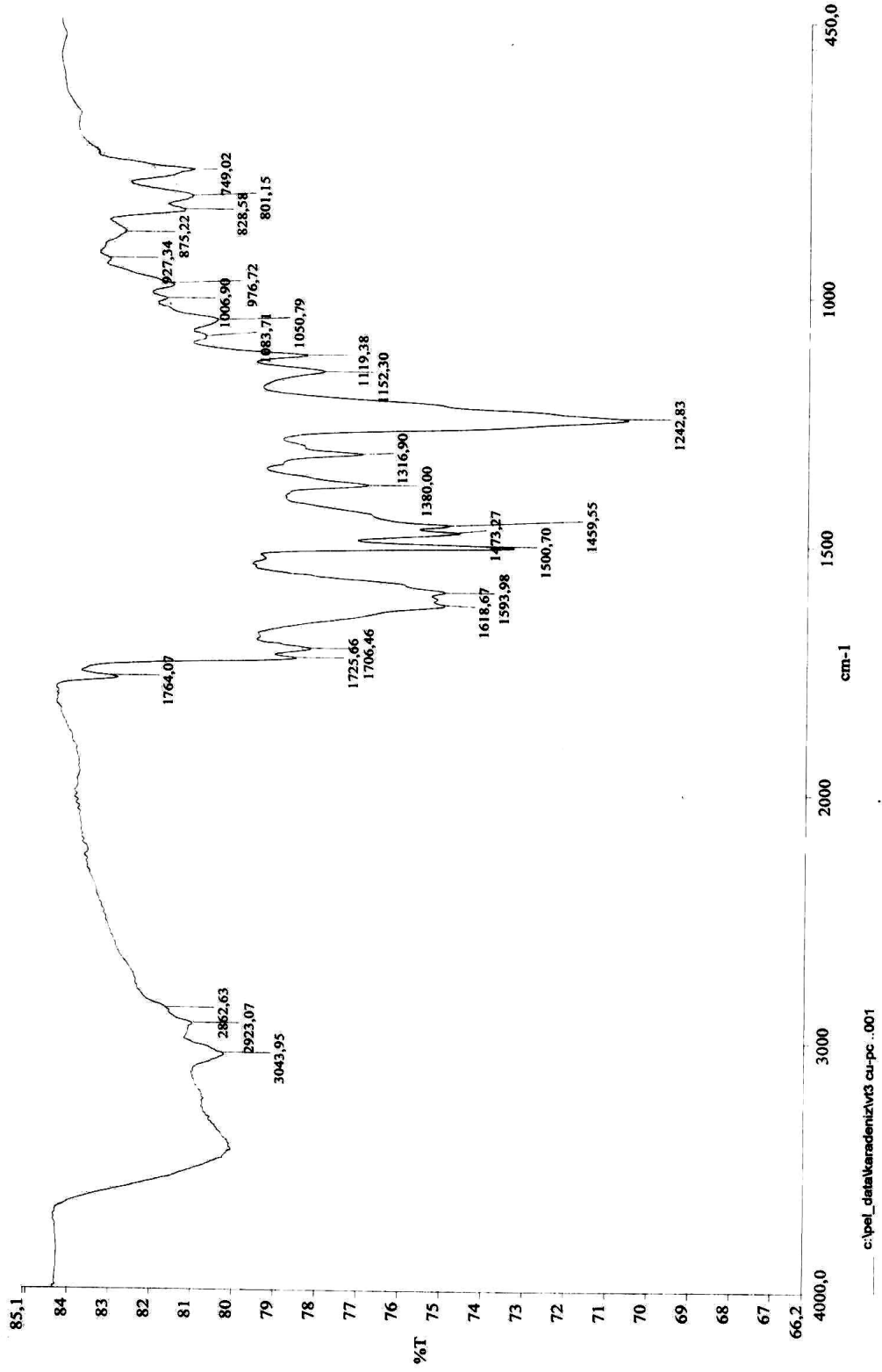


Ek Şekil 23. (7) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu

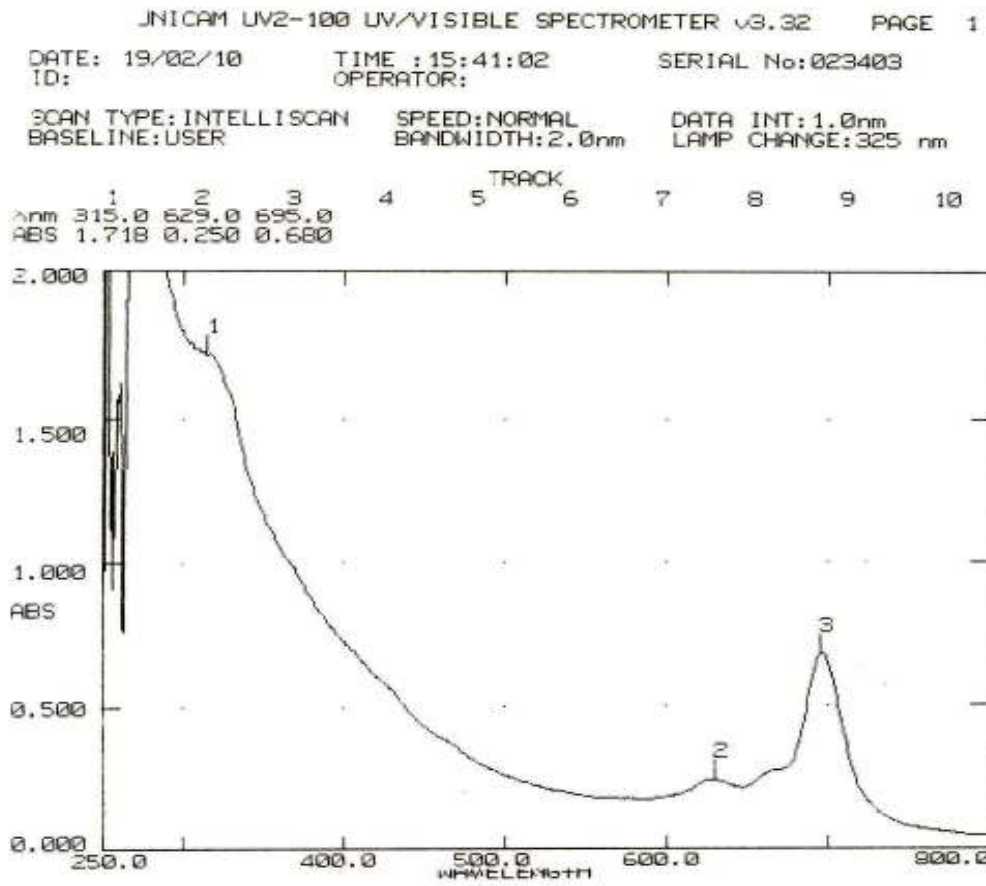


Ek Şekil 24. (7) Bileşiminin kütle spektrumu

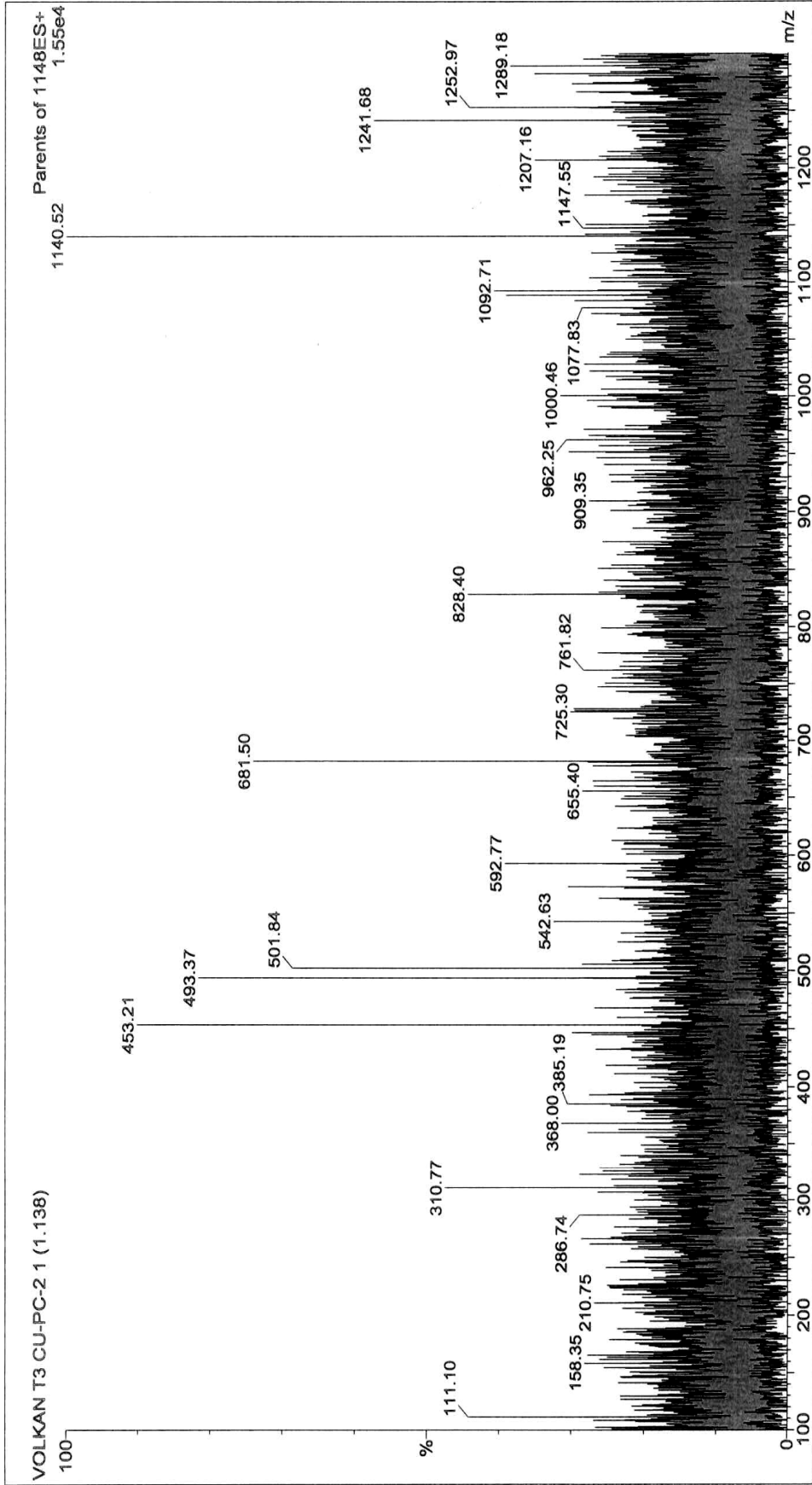




Ek Şekil 25. (8) Bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 26. (8) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 27. (8) Bileşiğinin kütle spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

12.03.1985 tarihinde İstanbul' da doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini İstanbul' da tamamladı. 2003 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Giresun Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nü kazandı. 2007 yılının Haziran ayında aynı bölümü bitirdi. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi' nde Yüksek Lisans' ı kazandı. 2007-2008 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Milli Piyango Yabancı Diller Yüksek Okulu' nda İngilizce hazırlık eğitimini tamamladı. 2008-2009 Eğitim-Öğretim yılında aynı üniversitede Yüksek Lisans' a başladı. İyi derecede İngilizce bilmektedir.