

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

SÜBSTİTÜE TRİAZOL ÇEVRELİ YENİ METALLİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Murat ERMAN

TEMMUZ 2021

TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

SÜBSTİTÜE TRIAZOL ÇEVRELİ YENİ METALLİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Murat ERMAN

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"DOKTOR (KİMYA)"

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 23/06/2021

Tezin Savunma Tarihi : 26/07/2021

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

Trabzon 2021

ÖNSÖZ

Bu Doktora Tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

Gerek lisans / yüksek lisans ve gerekse doktora çalışmam boyuncaengin bilgi ve tecrübelerini eksik etmeyen değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Elektrokimyasal ölçümlerin alınmasındaki yardımlarından dolayı, İstanbul Teknik Üniversitesi Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. İsmail YILMAZ'a ve yorumlanmasındaki yardımlarından dolayı, Karadeniz Teknik Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na, lisans, yüksek lisans ve doktora öğrenimim süresince yardımlarından dolayı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca her zaman benden maddi, manevi desteklerini eksik etmeyen, varlıklarıyla her daim mutlu olduğum değerli HOCAM, kıymetli annem Fatma, merhum kıymetli babam Şerafettin ve sevgili eşim Ayşe'ye; canım çocuklarım Fâtıma, Kübra ve Şerafettin Haydar'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Murat ERMAN

Trabzon 2021

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum ‘‘Sübstitüe Triazol Çevreli Yeni Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi’’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU’nun sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 26/07/2021

Murat ERMAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIV
1. Genel Bilgiler.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler.....	2
1.3. Triazoller.....	3
1.4. Ftalosiyanimler.....	7
1.4.1. Ftalosiyanimlerin Tarihçesi.....	7
1.4.2. Ftalosiyanimlerin Yapısı.....	8
1.4.3. Ftalosiyanimlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	11
1.4.4. Ftalosiyanimlerin Kristal Özellikleri.....	13
1.4.5. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri.....	13
1.4.5.1. Absorpsiyon (UV-Vis) Spektrumları.....	13
1.4.5.2. IR Spektrumları.....	15
1.4.5.3. ¹ H - NMR Spektrumları.....	15
1.4.5.4. Kütle Spektrumları.....	16
1.4.6. Ftalosiyanimlerde Agregasyon.....	17
1.4.7. Ftalosiyanim Çeşitleri.....	18
1.4.7.1. Sub Ftalosiyanimler (SubPc).....	18
1.4.7.2. Süper Ftalosiyanimler (SüperPc).....	19
1.4.7.3. Nafto Ftalosiyanimler (NPc).....	20
1.4.7.4. Simetrik Ftalosiyanimler.....	20
1.4.7.5. Asimetrik Ftalosiyanimler.....	21
1.4.7.6. Polimerik Ftalosiyanimler.....	22

1.4.7.7.	Dendrimer Ftalosiyeninler.....	23
1.4.7.8.	Sandviç Ftalosiyeninler.....	24
1.4.8.	Ftalosiyeninlerin Sentez ve Saflaştırma Yöntemleri.....	26
1.4.8.1.	Süstitüe Olmamış Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	27
1.4.8.1.1.	Metalsiz Ftalosiyeninlerin (H ₂ Pc) Sentezi.....	27
1.4.8.1.2.	Metalli Ftalosiyeninlerin (MPc) Sentezi.....	29
1.4.8.1.3.	Süstitüe Ftalosiyeninlerin (H ₂ Pc ve MPc) Sentezi.....	30
1.4.8.2.	Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri.....	33
1.4.9.	Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları.....	34
1.4.9.1.	Ftalosiyeninlerin Pigment ve Boyar Madde Uygulamaları.....	35
1.4.9.2.	Ftalosiyeninlerin Katalizör Uygulamaları.....	35
1.4.9.3.	Ftalosiyeninlerin Foto-Dinamik Terapi (PDT) Uygulamaları.....	36
1.4.9.4.	Ftalosiyeninlerin Optik Veri Depolama Uygulamaları.....	37
1.4.9.5.	Ftalosiyeninlerin İnce Film Uygulamaları.....	37
1.4.9.6.	Ftalosiyeninlerin Elektrokromik Görüntüleme Uygulamaları.....	38
1.4.9.7.	Ftalosiyeninlerin Kimyasal Sensör Uygulamaları.....	39
1.4.9.8.	Ftalosiyeninlerin Sıvı Kristal Uygulamaları.....	39
1.4.9.9.	Ftalosiyeninlerin Non Lineer Optik (NLO) Uygulamaları.....	41
1.4.10.	Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal Özellikleri	42
1.5.	Elektrokimya Tarihine Kısa Bir Bakış.....	42
1.5.1.	Elektrokimyasal Teknikler.....	43
1.5.1.1.	Voltametri.....	44
1.5.1.1.1.	Dönüşümlü Voltametri (CV).....	45
1.5.1.1.2.	Kare Dalga Voltametrisi (SWV).....	47
1.5.1.2.	Değişik Triazol Çevreli Ftalosyaninlerin Elektrokimyasal Çalışmaları...	49
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	54
2.1.	Kullanılan Aletler.....	54
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	54
2.3.	Orijinal Maddelerin Sentezi.....	54
2.3.1.	4-(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il-tio) ftalonitril (3a).....	54
2.3.2.	4-(4,5-difenil-4H-1,2,4-triazol-3-il-tio)ftalonitril (3b).....	55
2.4.	Metallo-ftaosyaninler için Genel Elde Yöntemi (4-9).....	56

2.4.1.	{2,9,16,24 - tetrakis [(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il) sulfanil] - 29H,31H-ftalosyaninato (2-)-κ ₄ N ₂₉ ,N ₃₀ ,N ₃₁ ,N ₃₂ }ZnPc (4).....	57
2.4.2.	{2,9,16,24 - tetrakis [(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il) sulfanil] - 29H,31H-ftalosyaninato (2-)-κ ₄ N ₂₉ ,N ₃₀ ,N ₃₁ ,N ₃₂ } CoPc (5).....	57
2.4.3	{2,9,16,24-tetrakis [(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il) sulfanil] - 29H,31H-ftalosyaninato(2-)-κ ₄ N ₂₉ ,N ₃₀ ,N ₃₁ ,N ₃₂ } MnPc(6).....	58
2.4.4.	{2,9,16,24 – tetrakis [(4,5 – difenil - 4H-1,2,4-triazol-3-il) sulfanil] - 29H,31H-ftalosyaninato(2-)-κ ₄ N ₂₉ ,N ₃₀ ,N ₃₁ ,N ₃₂ }ZnPc(7).....	58
2.4.5.	{2,9,16,24 – tetrakis [(4,5 – difenil - 4H-1,2,4-triazol-3-il) sulfanil] - 29H,31H- ftalosyaninato(2-)-κ ₄ N ₂₉ ,N ₃₀ ,N ₃₁ ,N ₃₂ }CoPc (8).....	59
2.4.6.	{2,9,16,24 - tetrakis [(4,5 - difenil - 4H - 1,2,4 -triazol-3-il) sulfanil]- 29H,31H- ftalosyaninato(2-)-κ ₄ N ₂₉ ,N ₃₀ ,N ₃₁ ,N ₃₂ }MnPc (9).....	59
3.	BULGULAR.....	60
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	64
4.1.	Sentez ve Karakterizasyon.....	64
4.2.	Elektrokimyasal Ölçümler.....	66
5.	ÖNERİLER.....	80
6.	KAYNAKLAR.....	81
7.	EKLER.....	92
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi
ÖZET
SÜBSTİTÜE TRİAZOL ÇEVRELİ YENİ METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ

Murat ERMAN

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

2021, 91 Sayfa, 27 Ek Sayfa

Bu tez çalışması kapsamında, (3a) No'lu 4-(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il-tiyo) ve (3b) no'lu 4-(4,5-difenil-4H-1,2,4-triazol-3-il-tiyo) sübstitüe ftalonitril bileşikleri, aseton ortamında ve baz olarak trietilamin kullanılarak sentezlendi. Metalli-ftalosyanin molekülleri (4-9), sübstitüe dinitril türevi ile azot gazı altında ve DMAE varlığında sentezlenmiştir. Metal tuzu olarak $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$ ve $MnCl_2$ kullanılmıştır. Elde edilen bileşiklerin yapıları FTIR, ^1H-NMR , $^{13}C-NMR$, UV-Vis ve MS spektral verileri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen metalli ftalosyanin bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosyanin, Sentez, Ftalonitril, Triazol, Elektrokimya

Doctoral Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF
ELECTROCHEMISTRY BEHAVIOUR OF NOVEL METALLO PHTHALOCYANINES
WITH SUBSTITUTED TRIAZOLE ENVIROMENT

Murat ERMAN

The Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chemistry Graduate Program

Supervisor: Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU

2021, 91 Pages, 27 Appendixes

Within the scope of this thesis, 4-(4-methyl-5-phenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl-thio) (3a) and 4-(4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl-thio) (3b) substituted phthalonitrile compounds were synthesized in acetone medium and using triethylamine as base. Metallo-phthalocyanine molecules (4-9) were synthesized with the aid of substituted dinitrile derivative under nitrogen gas and in the presence of DMAE. $Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$ and $MnCl_2$ were used as metal salt. The structures of the new compounds obtained were illuminated by FTIR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis and MS spectral data. The electrochemical properties of the synthesized metallo phthalocyanine compounds have been extensively studied.

Keywords: Phthalocyanine, Synthesis, Phthalonitrile, Triazole, Electrochemistry

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. a) Polieter (Dibenzo taç eter) b) kriptant c) Porfirin d) Porfirazin (Tetraazaporfirin) e) Ftalosiyanın (tetrabenzoporfirin).....	3
Şekil 2. a) 1H-Triazol Bileşiği b) 1,2,4-Triazol'un 1H- ve 4H- tautomerik yapısı.....	3
Şekil 3. İmidazol.....	4
Şekil 4. 1,2,4-triazol türevi acarbose bileşiği.....	4
Şekil 5. Piyasada bulunan 1,2,4-triazol türevi bazı ilaçlar.....	5
Şekil 6. 1H-1,2,4-triazol bileşiğinin sentezi.....	5
Şekil 7. Literatürde 1,2,4-triazol molekülünün sentezine yönelik çeşitli yöntemler.....	6
Şekil 8. Ftalosiyanın bileşiğinin rastlantı sonucu oluşum tepkimeleri.....	8
Şekil 9. Metalli ftalosiyanın molekülü ve kaviteye girebilen bazı metaller.....	9
Şekil 10. Ftalosiyanın bileşiğinin periferel ve non-periferel konumları.....	10
Şekil 11. a) 2,9,16,23-tetra süstitüe ve b) 3,10,17,24-tetra süstitüe ftalosiyanın.....	10
Şekil 12. Ftalosiyanın okta süstitüsyonlar (a) 2,3-okta süstitüe (periferel) (b) 1,4-okta süstitüe (non-periferel).....	11
Şekil 13. Ftalosiyanın Alfa ve beta kristal formları.....	13
Şekil 14. Ftalosiyanın klasik elektronik absorpsiyon spektrumları (a) MPc (b) H ₂ Pc.....	14
Şekil 15. Metalli ftalosiyanın temsili enerji diyagramları.....	15
Şekil 16. Ftalosiyanın H ve J agregat istiflenme şekilleri.....	17
Şekil 17. BCl- Sub ftalosiyanın molekülü.....	18
Şekil 18. UO ₂ - süper ftalosiyanın molekülünün yapısı.....	19
Şekil 19. Nafta ftalosiyanın örnekleri.....	20
Şekil 20. Simetrik süstitüe ftalosiyanın örnekleri (a) Simetrik periferel tetra süstitüe metalli ftalosiyanın, (b) Simetrik non-periferel tetra süstitüe metalli ftalosiyanın (c) Simetrik non-periferel okta süstitüe metalli ftalosiyanın, (d) Simetrik periferel okta süstitüe metalli ftalosiyanın.....	21
Şekil 21. Asimetrik ftalosiyanın için istatistiksel bir sentez şeması.....	22
Şekil 22. Polimerik ftalosiyanın örneği.....	23
Şekil 23. Bir dendrimerik ftalosiyanın örneği.....	24
Şekil 24. Homoleptik (a) ve Heteroleptik yapı (b) bir sandviç ftalosiyanın örneği.....	25
Şekil 25. İki katlı ve üç katlı sandviç ftalosiyanın örnekleri.....	25
Şekil 26. Farklı başlangıç maddelerinden ftalosiyanın sentez şeması.....	26
Şekil 27. Süstitüe olmamış ftalosiyanın elde yöntemleri.....	27

Şekil 28. o-Siyanobenzamit'ten ftalosiyenin sentezi. Yöntem A: Etanol, Yöntem B: Mg, Sb, MgO veya MgCO ₃ (240°C) ve H ₂ SO ₄	29
Şekil 29. Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyenin sentez şeması.....	29
Şekil 30. Sübstitüe Metalli ftalosiyenin elde edilme yöntemleri.....	30
Şekil 31. Tetra sübstitüe metalli ftalosiyenin sentez yöntemleri.....	31
Şekil 32. Okta sübstitüe metalli ftalosiyenin sentez yöntemleri.....	32
Şekil 33. Hekzadeka sübstitüe metal ftalosiyenin sentez yöntemi.....	33
Şekil 34. Ftalosiyenin başlıca kullanım alanları.....	34
Şekil 35. Ftalosiyenin başlıca kullanım alanları.....	36
Şekil 36. X, Y ve Z tipi Langmuir-Blodgett film çeşitleri.....	38
Şekil 37. Lutesyum bisftalosiyenin bileşiği.....	38
Şekil 38. Kolestiril benzoat bileşiğinin yapısı.....	39
Şekil 39. Sıvı kristal özellik gösteren bazı ftalosiyenler.....	40
Şekil 40. Optik sınırlayıcı özellik gösteren bazı ftalosiyenin bileşikleri.....	41
Şekil 41. Tersinir indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi.....	42
Şekil 42. Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması.....	44
Şekil 43. Voltametrik analiz hücresi.....	45
Şekil 44. Dönüşümlü voltamogramlar.....	46
Şekil 45. Kare dalga voltamogramına ait bir grafik.....	48
Şekil 46. Sübstitüe triazolü metalftalosiyenin eldesi.....	49
Şekil 47. Florofenil-metoksifenil sübstitüentli triazol ftalosiyenin eldesi.....	50
Şekil 48. Metil-fenil-tiyotoksi sübstitüentli triazolftalosiyenin eldesi.....	51
Şekil 49. Metoksi-fenil-etil çevreli triazolftalosiyenin eldesi.....	52
Şekil 50. Piridin-tiol çevreli triazol ftalosiyenin eldesi.....	53
Şekil 51. 4-(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il-tio) ftalonitril bileşiğinin eldesi.....	55
Şekil 52. 4-(4,5-difenil-4H-1,2,4-triazol-3-il-tiyo) ftalonitril bileşiğinin eldesi.....	56
Şekil 53. ZnPc (4) molekülünün eldesi.....	57
Şekil 54. CoPc (5) molekülünün eldesi.....	57
Şekil 55. MnPc (6) molekülünün eldesi.....	58
Şekil 56. ZnPc (7) molekülünün eldesi.....	58
Şekil 57. CoPc (8) molekülünün eldesi.....	59
Şekil 58. MnPc (9) molekülünün eldesi.....	59

- Şekil 59. Çinko (II) ftalosiyanınların (4) (a) ve (7) (b) TBAP destek elektrolit varlığında farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları. Grafik içindeki; a: ZnPc (4)'ün kare dalga (SWV) voltamogramı, grafik içindeki b: İlk indirgenme prosesindeki I_c 'nin çizimi.....67
- Şekil 60. ZnPc (4)'ün TBAP destek elektrolit varlığında UV-Vis spektral değişimleri (a) ilk indirgenme için ($E_{app} = -1.40$ V), (b) ikinci indirgenme için ($E_{app} = -1.89$ V), (c) üçüncü indirgenme için ($E_{app} = -2.40$ V).....69
- Şekil 61. Kobalt (II) ftalosiyanınların (5) (a) ve (8) (b) TBAP destek elektrolit varlığında farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları. Grafik içindeki a: CoPc (5) ve (8)'in kare dalga (SWV) voltamogramı Grafik içindeki b: İlk indirgenme prosesindeki I_c 'nin çizimi.....71
- Şekil 62. CoPc (8)'in TBAP destek elektrolit varlığında UV-Vis spektral değişimleri yükseltgenme için ($E_{app} = 1.00$ V), (b) ilk indirgenme için ($E_{app} = -1.00$ V), (c) ikinci indirgenme için ($E_{app} = -1.80$ V).....73
- Şekil 63. Manganez (II) ftalosiyanınların (6) (a) ve (9) (b) TBAP destek elektrolit varlığında farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları. Grafik içindeki a: MnPc (6) ve (9)'un kare dalga (SWV) voltamogramı, Grafik içindeki b: İlk indirgenme prosesindeki I_c 'nin çizimi.....75
- Şekil 64. MnPc (6)'nın TBAP destek elektrolit varlığında UV-Vis spektral değişimleri (a) ilk yükseltgenme için ($E_{app} = 0.14$ V), (b) ilk indirgenme için ($E_{app} = -1.50$ V), (c) ikinci indirgenme için ($E_{app} = -2.10$ V).....77

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin FTIR spektrum değerleri (ATR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$	60
Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri(δ :ppm)	61
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (δ :ppm)	61
Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis Spektral Değerleri.....	62
Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z)	62
Tablo 6. Çinko ftalosiyanın (4 ve 7) moleküllerinin elektrokimyasal analiz sonuçları.....	62
Tablo 7. CoPc (5 ve 8) moleküllerinin elektrokimyasal analiz sonuçları	63
Tablo 8. MnPc (6 ve 9) moleküllerinin elektrokimyasal analiz sonuçları.....	63
Tablo 9. Çinko (II) ftalosiyanın (4 ve 7) ve literatürden seçilmiş bazı ftalosiyanınlerin elektrokimyasal analiz sonuçları.....	78
Tablo 10. Kobalt (II) ftalosiyanın (5 ve 8) ve literatürden seçilmiş bazı ftalosiyanınlerin elektrokimyasal analiz sonuçları.....	78
Tablo 11. Mangan (III) ftalosiyanın (6 ve 9) ve literatürden seçilmiş bazı ftalosiyanınlerin elektrokimyasal analiz sonuçları.....	79

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
AgCl	: Gümüş (I) Klorür
CD	: Taşınabilir Disk
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
CE	: Yardımcı Elektrot
CHCl ₃	: Kloroform
CO ₂	: Karbondioksit
CoCl ₂	: Kobalt (II) Klorür
CT	: Yük Transfer Geçişi
CuCl ₂	: Bakır (II) Klorür
CuCN	: Bakır (I) Siyanür
CV	: Dönüşümlü Voltametri
DBN	: 1,5-Diaza-bisiklo[4.3.0]non-5-ene
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMAE	: N,N-dimetilaminoetanol
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
en	: Erime Noktası
E _{pa}	: Anodik Pik Potansiyeli
E _{pc}	: Katodik Pik Potansiyeli
E _{1/2}	: Yarım Dalga Pik Potansiyeli
FAB-MS	: Hızlı Atom Bombardımanı-Kütle Spektrometrisi
FD	: Foto Duyarlaştırıcı
FDT	: Foto Dinamik Terapi
g	: Gram
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
Hg ₂ Cl ₂	: Civa (I) Klorür
HPLC	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
I _{pa}	: Anodik Pik Akımı
I _{pc}	: Katodik Pik Akımı
IR	: Infra Red

LB	: Langmuir-Blodget
LC	: Sıvı Kristal
LCD	: Sıvı Kristal Görüntüleyici
Li ₂ Pc	: Dilyum Ftalosiyenin
LMCT	: Ligant Metal Yük Transfer Geçişi
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
KBr	: Potasyum Bromür
KCl	: Potasyum Klorür
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
KNO ₃	: Potasyum Nitrat
M	: Metal
MALDI	: Matris Destekli Lazer Desorpsiyon İyonlaşması
MgSO ₄	: Magnezyum Sülfat
MLCT	: Metal Ligant Yük Transfer Geçişi
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
mmol	: Milimol
MPc	: Metalloftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
MW	: Mikro Dalga
mV	: Milivolt
m/z	: Kütle/Yük Oranı
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NH ₃	: Amonyak
NiCl ₂	: Nikel (II) Klorür
NLO	: Doğru Olmayan Optik (Optik Sınırlama)
(NO) _x	: Azot Oksitler
nm	: Nanometre
NPc	: Nafta Ftalosiyenin
OR	: Alkoks grubu
Pc	: Ftalosiyenin
R	: Alkil grubu
RE	: Referans Elektrot

SCE	: Doymuş Kalomel Elektrot
SHE	: Standart Hidrojen Elektrot
SIMS	: İkincil İyon Kütle Spektrometrisi
SubPc	: Sub Ftalosiyenin
SWV	: Kare Dalga Voltametrisi
TBAP	: Tetra Butil Amonyum Perklorat
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
VBT	: Valans Bağ Teori
WE	: Çalışma Elektrodu
WORM	: Bir Kez Yazılıp Çok Kez Okunabilen Disk
δ (ppm)	: Kimyasal Kayma Değeri
Å	: Angstrom
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat Derece
ν	: Tarama Hızı
$(\nu/s) \text{ cm}^{-1}$: Dalga Sayısı
$^{13}\text{C-NMR}$: Karbon 13 – Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
$^1\text{H-NMR}$: Proton – Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
$[\text{M}]^+$: Moleküler İyon Piki
$[\text{M}+\text{H}]^+$: Proton Yakalamış Moleküle Ait Moleküler İyon
$[\text{M}+\text{Na}]^+$: Sodyum Yakalamış Moleküle Ait Moleküler İyon

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon kimyası, bütün kimya dallarının kesim noktasında bulunan bir daldır. Gelişmesi diğer bilim dallarının gelişmesine bağlı olarak gecikerek gerçekleşmiştir. Valans Bağ Teorisi (VBT) de bu gecikmede pay sahibidir. Bu teoriye göre her katyonun belirli bir valans sayısı vardır ve bu sayıyı doyuracak kadar anyonla bileşik verebilir. Kısaca bu teori koordinasyon sayısını tanıımıyordu. Oysa koordinasyon sayısı, koordinasyon kimyasının temelini oluşturmaktadır [1].

Valans sayısı teorisi, A. Werner tarafından aşılmış, bir katyonun esas valansından (birinci valans) başka, bir de koordinasyon sayısının (ikinci valans) olabileceği gösterilmiştir. A. Werner'in bu çalışmaları ona 1913 yılında Nobel Kimya ödülünü kazandırmıştır [2]. Günümüzde A. Werner'in iddiaları pek değişmemiş fakat ikinci valans terimi, koordinasyon sayısı ve birinci valans terimi de oksidasyon basamağı terimleriyle yer değiştirmiştir [3].

G. N. Lewis'in koordinasyon kimyasına, oksidasyon basamağı ve koordinasyon sayıları terimlerini kazandırması, N. V. Sidgwick'in de birçok bileşiğin yapısını açıklayabilmesi, koordinasyon kimyasına büyük katkı sağlamıştır. Buna karşın, koordinasyon kimyasının en önemli gelişimi, 1945 yılından sonra olmuştur. L. Pauling'in VBT teorisi, yeni enstrümental yöntemlerinin ortaya çıkması, atom pilleri ve uzay projeleri bu sürece katkı sağlamıştır. Atom pilleri ve uzay projelerinde kullanılan malzemelerin çok saf olması gerekliliği, bu bileşiklerin önemini bir kat daha arttırmaktadır [1].

Bu denemelerin ilk defa ABD ve Sovyetler Birliğinde yapılmasından dolayı, koordinasyon kimyası öncelikli olarak bu ülkelerde gelişmiştir. İlaveten, hemoglobin gibi son derece önemli maddeler de koordinasyon bileşiği olduğundan, bu bilim dalının birçok bilim dalıyla ne kadar iç içe girmiş olduğu kolayca anlaşılabilir [1].

Koordinasyon bileşikleri, metal katyonu ya da metal atomu ile ligandlar arasındaki etkileşimler sonucu meydana gelmiştir ve koordinasyon kimyası, bu bileşiklerin yapısını incelemeyi amaç edinmiştir. Bir koordinasyon bileşiği merkezde bir metal iyonu veya merkez atomuna (Lewis asidi) farklı sayıda yüklü ya da nötr grupların (Lewis bazı) bağlanmasıyla oluşur [4].

Kasyon veya merkez atomuna bağlanan atomların sayısına o bileşiğin “koordinasyon sayısı” denir. Bu sayı 2 ile 12 arasında değişir, ancak en çok 4 ile 6 sayıları görülür [3].

Merkez atomuna bağlanan ligandlar iki veya daha fazla ise oluşan komplekste bir veya daha fazla sayıda halka oluşur. Bu molekül “şelat bileşiği” veya “metal şelat” olarak adlandırılır. Metal iyonuna bağlanan liganda “şelat teşkil edici” denir [4].

Valans Bağ Teorisinin açıklayamadığı bazı özellikleri Kristal Alan Teori açıklayabilmiştir. Valans Bağ Teorisi, merkez atomunun valans (değerlik) orbitallerinin hibritleşmesini ve bu etkileşim sonucunda oluşan sigma (σ) bağlarını temel alır. Bu teori, kationların valans sayısı kadar bağ oluşturabileceklerini açıklayabilmiştir. Ancak Kristal Alan Teori metal-ligand arasındaki bağı %100 iyonik bağ olarak kabul etmiştir. Valans Bağ Teorisinin açıklayamadığı bazı özellikler bu sayede açıklanabilmiştir [5].

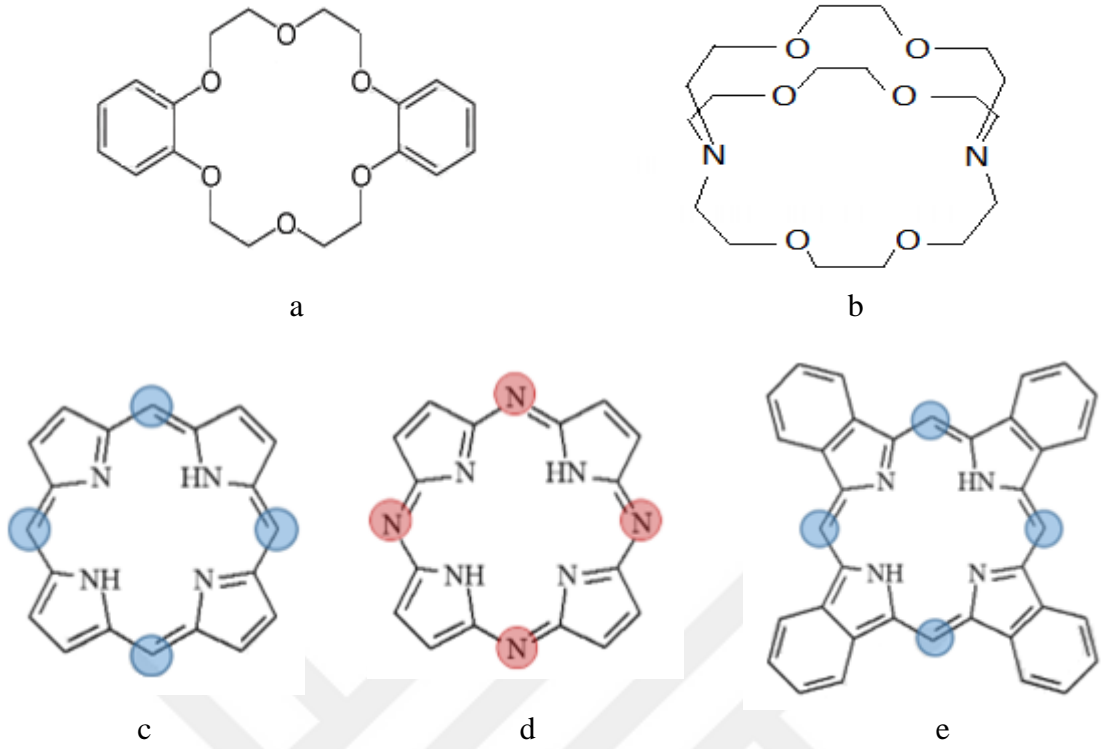
Daha sonra ise bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, bileşikler molekülerdir diyen ve merkez tanecik ile ligand bağlarının orbital bindirmesi ile meydana geldiği temel ilkesini kabul eden Moleküler Orbital Teorisi geliştirilmiştir [6].

Koordinasyon bileşikleri günümüzde; tekstil sanayiinde pigment olarak, tepkime katalizlemede katalizör olarak, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, ilaç sanayiinde, su geçirmezlik ve yanmaya karşı dayanıklı madde yapımında, cevher zenginleştirmede, demetalizasyon işlemlerinde, elektrik sanayii, elektronik sanayii ve sulara sertlik veren kalsiyum ve magnezyum iyonlarının giderilmesinde kullanılmaktadır [7].

1.2. Makrosiklik Bileşikler

Minimum üç donör atomu olan hetero atoma ve minimum dokuz üyeye sahip halkalı bileşiklere makrosiklik bileşik denir. Halkadaki hetero atomlar tipik olarak genellikle oksijen, azot, kükürt ve bazen de nadir olarak fosfor, silisyum, arsenik ve selenyum gibi diğer atomlar olabilmektedir. Makrosiklik bileşikler son derece nadir türlerdir. Makrosiklik bileşiklerin metal kompleksleri 60 yıl öncesine kadar bilinmesine rağmen incelenmesi 40 yıldır hız kazanmıştır [8].

Makrosiklik bileşikler hirofobik ve hidrofilik olmak üzere iki kısımdan oluşur. Hidrofobik kısım halkanın dış kısmı, hidrofilik kısım ise halkanın iç oyuk kısmıdır. Polieterler (Şekil 1a), kriptantlar (Şekil 1b), porfirazinler (Şekil 1c), ftalosiyanınler (Şekil 1d) ve bunlar gibi birçok bileşik grubu makrosiklik bileşikler sınıfında yer alır. Makrosiklik yapılar biyolojik sistemlerde iyon taşıyıcı molekül görevi görürler [9].



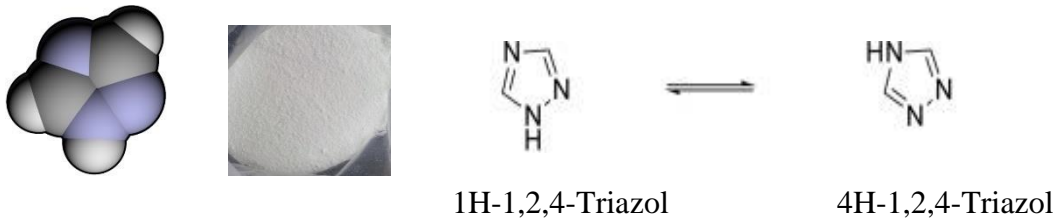
Şekil 1. a) Polieter (Dibenzo Taç eter) b) kriptant
c) Porfirin d) Porfirazin (Tetraazaporfirin) e) Ftalosiyanin (tetrabenzoporfirin)

1.3. Triazoller

1,2,4-Triazol, halkanın 1-, 2- ve 4-pozisyonlarında bulunan üç azot ve iki karbon atomundan oluşan beş üyeli, aromatik bir azot heterosiklidir. 1,2,4-triazollerdeki tüm atomlar sp^2 hibritleşmiştir ve aromatik karakterinden sorumlu halka üzerinde delocalize 6π elektrona sahiptir. Aynı zamanda s-triazol (simetrik) olarak da bilinir.

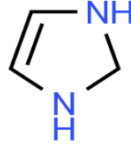
1,2,4-Triazol genellikle katı halde bulunur, polar çözücüler içinde kolayca çözünür ve polar olmayan çözücüler içinde daha az çözünür (Şekil 2a).

1,2,4-triazol; 1H-1,2,4-triazol ve 4H-1,2,4-triazol olarak bilinen iki tautomerik formda bulunur ve hızlı dönüşümleri nedeniyle bunları ayırmak çok zordur (Şekil 2b).



Şekil 2. a) 1H-Triazol Bileşiği b) 1,2,4-Triazol'ün 1H- ve 4H- tautomerik yapısı.

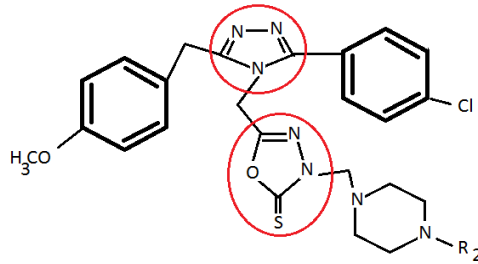
1,2,4-Triazoller, hetero halkalı organik bir bileşik sınıfı olup, önemli biyolojik aktif maddelerdir. Doğada çekirdeği triazol olan doğal bileşik bulunmamaktadır. Triazol yapay elde edilebilen bir bileşiktir. Triazoller, bazı doğal bileşiklerin yapısında olan “imidazol”ün (Şekil 3) bir izosteridir.



Şekil 3. İmidazol

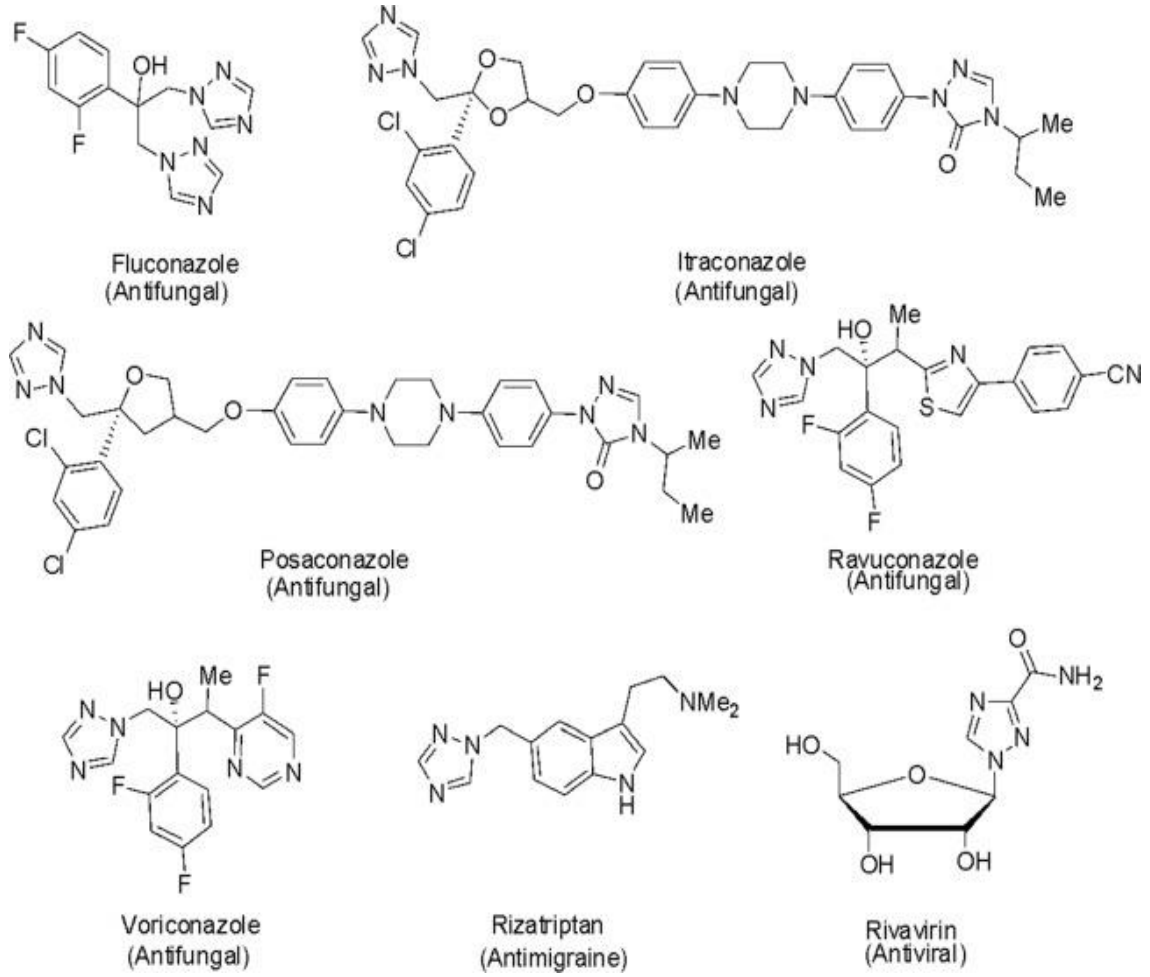
Triazoller yeni bileşiklerin sentezi için başlangıç maddesidir [11]. Bu bileşikler; antifungal [12], antiviral [13], herbisit [14] ve anti kanser [15] gibi çeşitli farmakolojik aktiviteleri olan bileşiklerdir. Bir çalışmada 1,2,4-triazol içeren bir bileşik için in-vitro olarak anti kanser etkisi incelenmiştir [16].

Olcay Bekircan ve arkadaşlarının elde ettiği 1,2,4 - triazol içeren bileşiklerin lipaz ve Alfa-glikosidaz enzimlerinin dikate değer aktivite azalmaları, bu yapıların önemini bir kez daha ortaya koymuştur. Ayrıca bu bileşiklerin, obezite ilacı “Orlistad” ve tip-II diyabet ilacı olan “Acarbose” için alternatif olması, ilgili çalışmayı daha da ilginç hale getirmiştir (Şekil 4) [17].



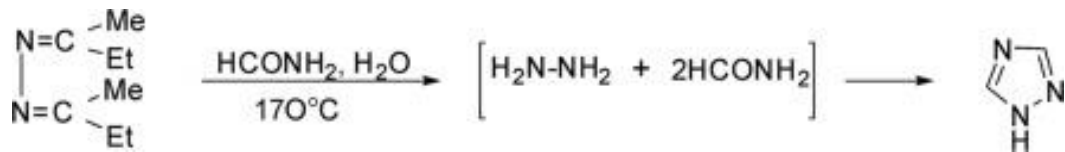
Şekil 4. 1,2,4 - triazol türevi acarbose bileşiği

Çeşitli hastalıkların tedavisi için klinik kullanımda çok sayıda 1,2,4-triazol bazlı ilaç vardır. Günümüzde kullanılan bazı önemli ilaçlar Şekil 5'te gösterilmektedir.



Şekil 5. Piyasada bulunan 1,2,4 - triazol türevi bazı ilaçlar

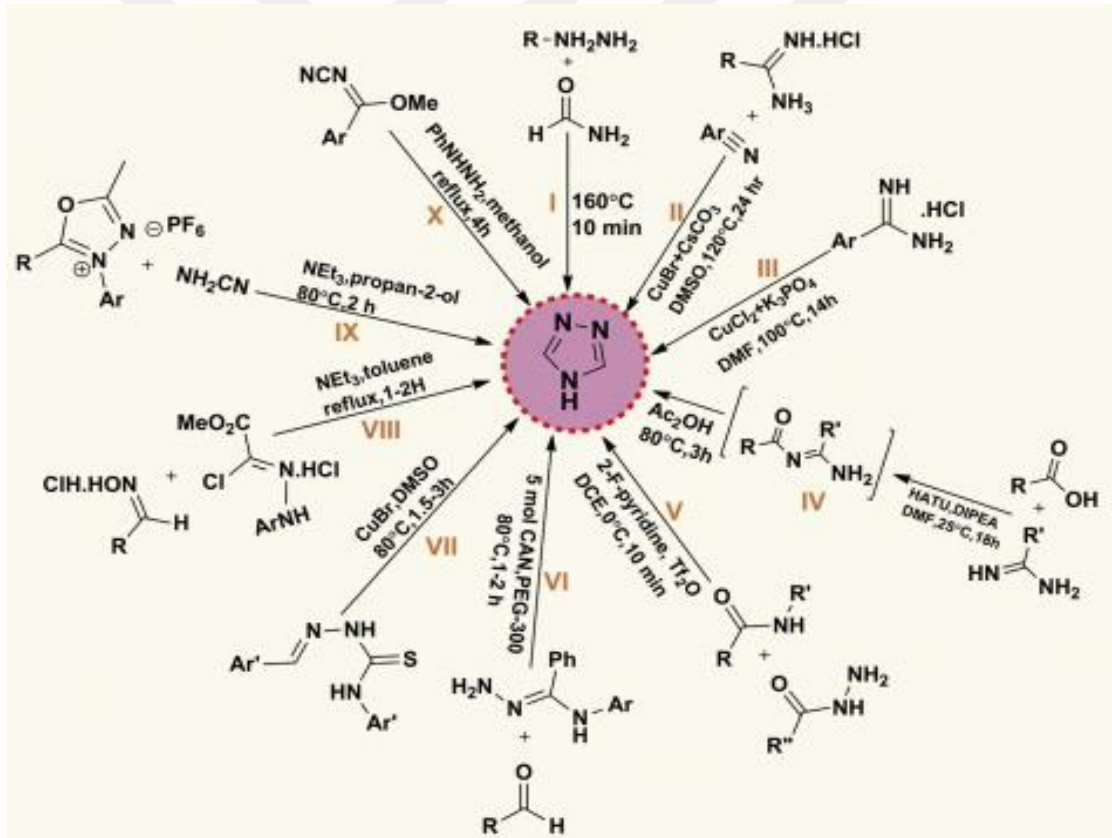
1H - 1,2,4 - triazol, 1,2 - di (butan-2-yliden) hidrazinin 170°C'de formamid ile hidrolizinden elde edilen hidrazinin reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. 1H - 1,2,4 - triazol bileşiğinin sentezi

Literatürde 1,2,4-triazol çekirdeğinin sentezine yönelik çeşitli yöntemler bildirilmiştir (Şekil 7). Şekil 7 I'de gösterilen yöntem; 1,2,4-triazollerin sentezi için katalizör yokluğunda hidrazinlerin ve formamidlerin mikrodalga ışınlamasını içeren basit ve etkili bir yöntemdir. Şekil 7 II'de gösterilen başka bir yöntem, bakırla katalize edilmiş N – C bağ oluşumunun ve oksidatif N – N bağlanmasının kolay sentezini içerir. Huang ve arkadaşları, baz olarak K_3PO_4 varlığında amidinleri ve trialkilaminleri azaltmak için O_2 kullanılarak elde edilmiş 1,2,4-triazolün sentezini de bildirmiştir. Bu yöntem oldukça ucuz ve yüksek bölge seçiciliğine sahiptir. (Şekil 7 III).

Başka bir yöntem, çözücü olarak peptid birleştirme ajanları, baz ve dimetilformamid (DMF) kullanılarak karboksilik asitleri, birincil amidinleri ve tek ikameli hidrazinleri reaksiyona sokarak yüksek oranda rejyoselektif (bölgesel seçici) çeşitli triazolleri sentezlemek için mikrodalgayla indüklenen tek kap sentezini içerir (Şekil 7 IV).



Şekil 7. Literatürde 1,2,4-triazol çekirdeğinin sentezine yönelik çeşitli yöntemler

Bechara ve arkadaşları ikincil amidlerin trifilik anhidrit yoluyla aktivasyonunu bildirmiş, ardından ikame edilmiş 1,2,4 triazol sentezi için mikrodalgayla indüklenen siklodehidrasyon gerçekleştirmek için hidrazidlerin eklenmesi gerektiğini belirtmiştir (Şekil 7V). Nakka ve arkadaşları, geri dönüştürülebilir reaksiyon ortamı olarak polietilen

glikol kullanılarak, çok saf hazırlanmış amonyum nitrat varlığında amidrazonların oksidatif siklizasyonunu içeren başka bir yöntem bildirmiştir (Şekil 7 VI). Gogoi ve arkadaşları katalizör olarak Cu (II) varlığında kükürt giderme yoluyla arilidene aril tiyosemikarbazidler kullanılarak oluşturulmuş triazol sentezini gerçekleştirmiştir (Şekil 7 VII). Başka bir yöntem, süstitüe edilmiş triazollerin sentezini sağlamak için bir baz olarak trietilamin varlığında oksimlerin hidrazonoil hidroklorürler ile nitril imin siklo ilavesini içerir (Şekil 7 VIII). Triazoller ayrıca 1,3,4-oksa diazolyum hekzafloro fosfat tuzunun, baz olarak trietilamin kullanılarak propan-2-ol içinde siyanamid ile reaksiyona girmesiyle üretilir (Şekil 7 IX). Bir yükseltgeyici olarak N-bromo süksinimid ve bir azot kaynağı olarak siyanamid kullanılarak aldehitlerin siyano-imidasyonu, 1,2,4-triazollerini sentezlemek için bildirilen başka bir yöntemdir. Süstitüe edilmiş N-siyanobenzimidatlar ayrıca çözücü olarak metanol varlığında fenil hidrazin ile ısıtılarak, 1,2,4-triazoller oluşturmak üzere siklize edilir (Şekil 7 X) [10].

1.4. Ftalosiyaninler

1.4.1. Ftalosiyaninlerin Tarihçesi

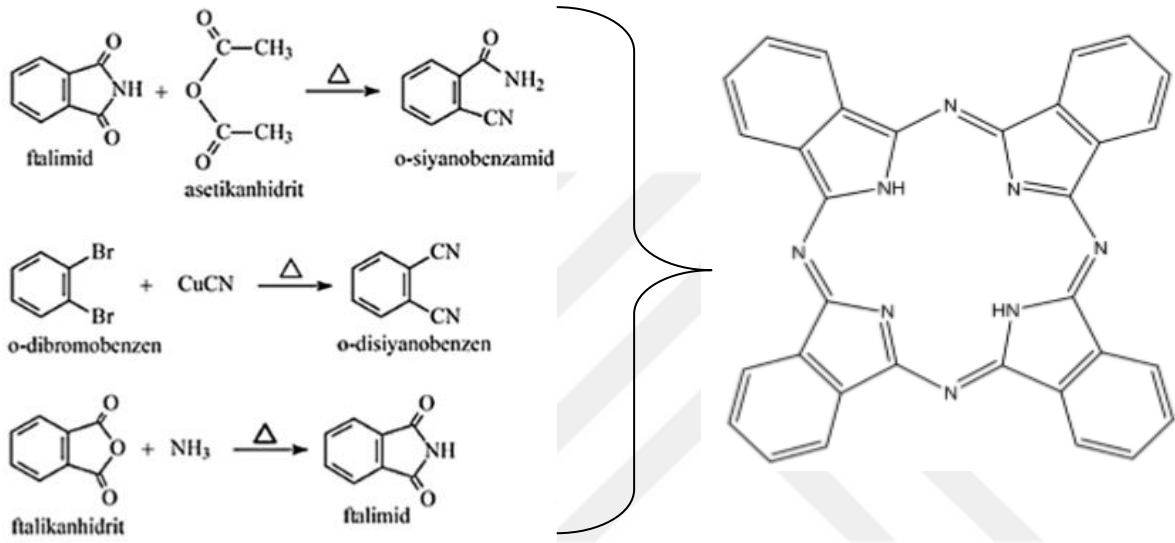
“Ftalosiyanin” kelimesi, Yunanca’da kaya yağı anlamına gelen “nafta” ve koyu mavi demek olan “siyanin” den türetilmiştir. “Ftalosiyanin” ismini ilk olarak 1933’te Linstead kullanmıştır [18].

Braun ve Tcherniac 1907’de Londra’da South Metropolitan Gas Company’de, aşırı sıcaklıkta o-siyanobenzamidin, ftalimit ve asetik asitle sentezi sırasında, metallsiz ftalosiyanini ilk defa, rastlantı sonucu, eser miktarda mavi-yeşil, çözünürlüğü olmayan bir yan ürün olarak sentezlemişlerdir (Şekil 8). Fakat yapısı aydınlatılamamış ve pek ilgi görmemiştir [19].

Yirmi yıl sonra Diesbach ve Vonder Weid, bir sentez sırasında yine rastlantı sonucunda, mavi renkli bir yan ürün olarak bakır (I) ftalosiyanin kompleksi elde etmişlerdir (Şekil 8). Kompleksin bazlara, asitlere ve ısıya karşı kararlılık gösterdiği gözlenmiş ancak yapısı yine karakterize edilememiştir [20].

1928’de “Scottish Dyes” şirketindeki bir deneyde, ftalik anhidrit ve amonyak birleşmesiyle elde edilen ftalimidden, tamamen rastlantı sonucu, reaktörün cam kısımlarındaki kırıktan çıkan ürünün cihazın demir parçasıyla tepkimesi sonucunda, mavi-

yeşil bir madde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 8). Bu yeni yapının pigment özelliği gösterdiği anlaşılmış ve yapısı üzerinde birçok deneme yapılmıştır. 1929 yılında da, muazzam boyama özelliğinden dolayı, Imperial Chemical Industries (ICI) tarafından patenti alınmıştır [21]. 1929-1933 yılları arasında, Linstead ve arkadaşları, elementel analiz, kütle spektroskopisi, oksidatif degradasyon (bozunma) gibi, analiz tekniklerini kullanmak suretiyle, bu molekülün yapısını aydınlatmayı başarmıştır [22].



Şekil 8. Metalsiz Ftalosiyenin bileşiğinin farklı yöntemlerle eldesi

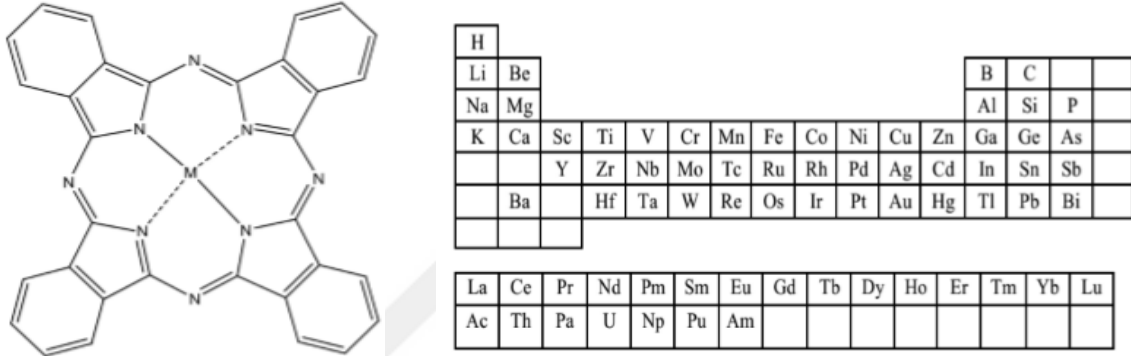
1.4.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı

Ftalosiyaninler doğada bulunan porfirin halka yapısının benzeri olan, sentetik makrosiklik organik bir moleküldür. Ftalosiyaninler B12 vitamini gibi doğal porfirinlere benzemelerine rağmen, doğal olmayan tamamen yapay ürünlerdir [23].

Ftalosiyaninler, “Porfirin”, “Tetraazaporfirin (porfirazin)”, “Tetrabenzoporfirin (ftalosiyanin)” ve “Tetraazatetrabenzoporfirin” den meydana gelen “Porfirin ailesi”nin bir üyesidir (Şekil 1).

Ftalosiyaninler konjuge 18π -elektronu içeren düzlemsel makrosiklik halkalı yapıya sahiptirler. Hückel kuralına $(4n + 2)\pi$ ($n = 4$) uygun olarak, 18π -elektronlu aromatikliğine ek olarak yapısındaki dört benzen ile aromatiklikleri artarak, onlara üstün özellikler kazandırır. Böylece görünür bölgede renkliliğe sahip olmalarının yanında, katı halde kimyasal ve termal kararlılığa da sahiptirler.

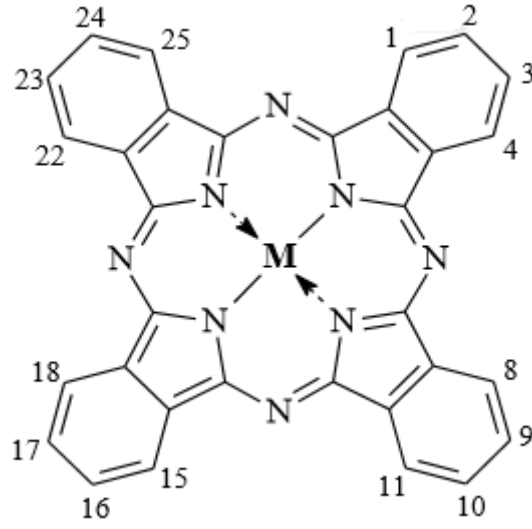
Ftalosiyanimler kendi arasında metallsiz ve metalli ftalosiyanimler olmak üzere ikiye ayrılır. Sübstitüe olmamış metallsiz ftalosiyanim tetrabenzotetraazaporfirin olarak isimlendirilir ve dört iminoizoindolin birimine sahiptir. Metalli ftalosiyanimler ise iminoizoindolin hidrojen atomlarının metal ile yer değiştirmesi ile oluşur (Şekil 9) [24]. Merkezdeki bu metal, farklı pozitif yüklere sahip olmak üzere, metal ve yarı metal olarak yaklaşık 70 kadar element olabilir [25].



Şekil 9. Metalli ftalosiyanimin molekülü ve kaviteye girebilen bazı metaller

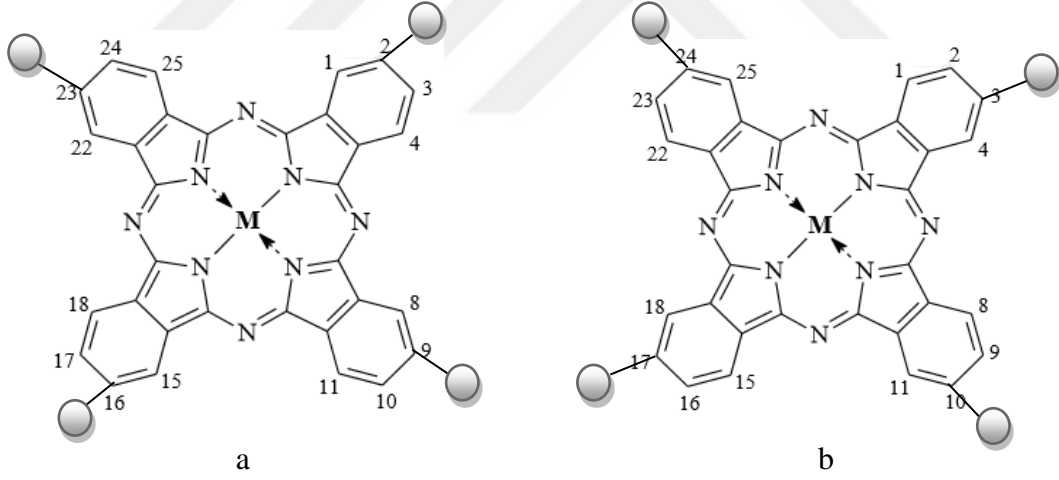
Bu katyonlar ftalosiyanimin kavitesine koordine kovalent bağ ve elektrostatik etkileşim ile bağlanır. Metalli ftalosiyanimlerde kompleksin geometrisi genelde kare düzlemdir (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} gibi d^8 iyonlarının oluşturduğu kompleksler). Bağlanan metal iyonunun özelliklerine göre daha yüksek koordinasyonlu metalli ftalosiyanim kompleksleride oluşabilir. Bu tür yüksek koordinasyonlu komplekslerde merkez metal iyonuna aksiyel pozisyonlarda klor, piridin, su, gibi ligandlar bağlanmıştır. Böyle durumlarda kompleksin geometrisi 5 koordinasyonlu karepiramit veya 6 koordinasyonlu oktahedral olabilir. Lantanit ve aktinitlerin merkez atom olması durumunda bu metal atomları iki ftalosiyanim halkasının arasında olacak şekilde sandviç denilen metalli ftalosiyanim komplekslerini oluşturur ve bu komplekslerde merkez atomun koordinasyon sayısı sekizdir. Ftalosiyanimin kavitesine yerleşen metal iyonunun türüne ve oksidasyon basamağına göre metalli ftalosiyanimin fiziksel özellikleri değişir [26].

Moleküle bağlı ligantların türü ve konumuna göre simetrik, asimetrik, periferel, non-periferel, tetra sübstitüe, okta sübstitüe vb. olarak sınıflara ayrılabilirler. Halkadaki benzenlerin 2-3, 9-10, 16-17 ve 23-24 numaralı konumlarına “periferel konumlar”; 1-4, 8-11, 15-18, 22-25 numaralı konumlarına ise “non-periferel konumlar” denmektedir (Şekil 10).



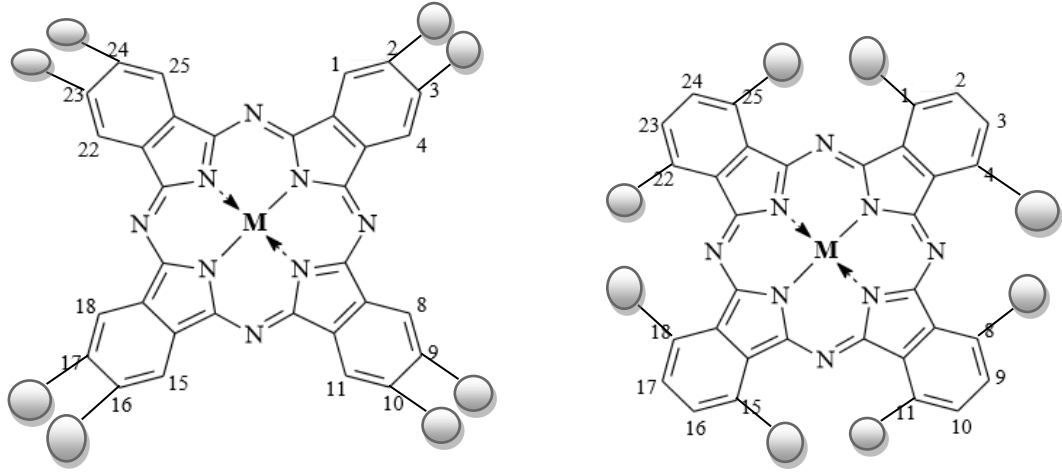
Şekil 10. Ftalosiyanin bileşiğinin periferel ve non-periferel konumları

Ftalosiyaninlerde periferel konumlarına bağlanan gruplar tetra sübtitüe izomerleri oluştururlar (Şekil 11 a ve b).



Şekil 11. a) 2,9,16,23-tetra sübtitüe ve b) 3,10,17,24-tetra sübtitüe ftalosiyanin

Ftalosiyaninlerde, okta sübtitüe izomerleri meydana gelebilir. Bunun için ftalosiyaninlerdeki benzen halkalarının periferel veya non-periferel konumlarına ikişerli olarak bağlanan gruplar 2,3 ve 1,4 okta sübtitüe izomerleri oluşturur (Şekil 12 a ve b).



(a) 2,3-okta süstitüe (periferal)

(b) 1,4-okta süstitüe (non-periferal)

Şekil 12. Ftalosiyanimlerde okta süstitüsyonlar

Periferal veya non-periferal konumlara süstitüentlerin yerleşmesi ile Ftalosiyanimlerin çözünlükleri dikkate değer oranda artmaktadır. Farklı özellikteki ligantların, kristal yapıdaki moleküller arası etkileşimleri azaltması, beraberinde de çözünlüğün artması demektir. Uzun zincirli alifatik karakterdeki ligantların sıvı kristal özellik gösterdiği de bilinmektedir.

1.4.3. Ftalosiyanimlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyanimlerin fiziksel özelliklerinin başında maviden yeşile kadar çeşitlilik gösteren renkleri gelir. Ftalosiyanim komplekslerinin renklerini belirleyen temel öğeler; bileşiğin kristal yapısı ve halkaya süstitüe olan ligandların kimyasal özellikleridir.

Ftalosiyanim kompleksler yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir. Bu nedenle çoğu ftalosiyanim kompleksinin belirli bir erime noktası yoktur. Birçok süstitüe metallsiz ve metalli ftalosiyanim kompleksi yüksek vakum altında genelde 500-900 °C aralığında süblimleşirler. Merkezinde 1A ve 2A metalleri içeren ftalosiyanimlerin süblimleşmediği de gözlemlenmiştir [27].

0,3 A°luk bir açıya rağmen, yapı genellikle düzlemseldir. Ftalosiyanim molekülünün ortalama kalınlığı 3,4 A° ve kavite çapıda da 1,35 A° dur. Halka boşluğuna (kavitesine) girecek metalin yarıçapı, bu boşluğa ne kadar uygunsa, o oranda da kararlı ve yüksek verimli bir yapı oluşur. Tersisi durumda ise, daha kararsız bir molekül oluşabilir [28].

Metallsiz ftalosiyanimlerin D_{2h} simetrisinde olduğu, metalli ftalosiyanimlerin simetrisinin ise D_{2h} dan D_{4h} 'a değiştiği belirlenmiştir. Metallsiz ftalosiyanim durumunda,

halka içi protonlar (iki -NH protonu) ya da halka içi azotlara metal iyonunun ilavesi, molekülü nötralleştirir. Ftalosiyanın çekirdeğini oluşturan izoindolin birimlerindeki hidrojen atomlarının son derece yüksek reaktiviteye sahip olması, uygun metal iyonlarıyla kolaylıkla yer değiştirebilmelerine imkân tanımaktadır. Metal iyonunun yapıyı bir arada tutma kabiliyeti (template etki) sayesinde, metallsiz ftalosiyanine oranla, metalli ftalosiyanimler (MPc) daha yüksek verimli elde edilebilir [29].

Metalli ftalosiyanimler fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından elektrokovalent ftalosiyanimler ve kovalent ftalosiyanimler olmak üzere ikiye ayrılır;

Elektrokovalent Ftalosiyanimler:

- ❖ Çoğunlukla 1A ve 2A metal kompleksleridir
- ❖ Organik çözücülerde çözünlükleri yoktur
- ❖ Süblimleşmezler
- ❖ Alkol, su ve mineral asitler ile metallsiz ftalosiyanimlere dönüşürler

Kovalent Ftalosiyanimler:

- ❖ Bazı organik çözücülerde kısmen çözünlükler
- ❖ Bazılarını inert ortamda ve vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olurlar
- ❖ Nitrik asit dışında diğer inorganik asitlere karşı kararlıdır. Metal - Pc bağı çok sağlamdır ve kompleks aromatiktir. Bundan dolayı kovalent ftalosiyanimler elektrokovalent ftalosiyanimlerden daha kararlıdır.

Ftalosiyanimler genellikle suda çözülmmezler. Elektrovalent ftalosiyanimler organik çözücülerde de çözülmmezken; kovalent ftalosiyanimler, THF, DMF, DMSO, kloroform, diklorometan, dietiler gibi organik çözücülerde kolayca çözülebilmektedir. Ayrıca, organik çözücülerdeki çözünlüklerin artırılması amacıyla ftalosiyanim molekülüne değişik süstitüe gruplar takılabilir. Bu amaçla, metalli ftalosiyanimlerin merkezinde, (+3) veya daha yüksek iyon yüküne sahip katyonlar tercih edilir. (+2) yük, halka içi -NH protonları tarafından karşılanır. Geriye kalan değerlik, uygun anyonlarca tamamlanır.

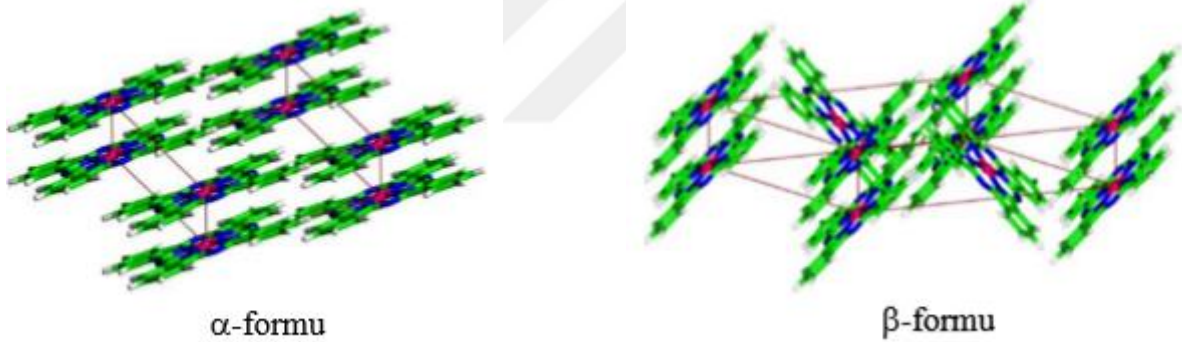
Ftalosiyanimlerin içerdikleri benzenler üzerinde 16 eşdeğer pozisyonu vardır. Bundan dolayı, kolayca elektrofilik süstitüsyon tepkimeleri verirler.

HNO₃ gibi güçlü yükseltgenlerle, kolayca “ftalimid”e yükseltgenebilirler. Ayrıca Metalli ftalosiyanimler, endüstriyel proseslerde, yükseltgenme reaktifi olarak da kullanılabilirler. Örneğin benzaldehidin benzoikaside yükseltgenmesi, ftalosiyanim ortamında gerçekleştirilir. Sülfürlü atıkların sülfatlara yükseltgenmesi reaksiyonunda da katalizör olarak Co(II) ftalosiyanim kullanılmaktadır. Ftalosiyanimlerin derişik nitrik asit

içerisinde parçalanarak bozunması, bu reaktifle kullanımını engellemektedir. Ancak, enteresan bir şekilde, kuvvetli bir asit olan sülfürik asit ortamında ise, kolayca sülfolonabilirler [30].

1.4.4. Ftalosiyanınların Kristal Özellikleri

Ftalosiyanınların birçok kristal formu (α , β , γ , π , ϵ ...vb.) gözlemlenebilir, farklı formlarının oluşması ftalosiyanınların üretim şekline (çöken madde, yük dengeleyici iyonlar veya kristallendirme çözücüsünden gelen moleküller) bağlıdır [31]. Günümüzde, bilinen en önemlileri α ve β yapılarıdır. α yapısı, üst üste istiflenmiş ftalosiyanın agregatlarından oluşur. α yapısı ısıtma ile, β yapısına dönüşebilir. β yapısı ısı olarak daha karardır. β yapısında, ftalosiyanının kavitesindeki metal iyonu sandiviç benzeri, iki komşu moleküldeki azot atomları ile bağlanarak oktahedral bir yapı oluşturur (Şekil 13).



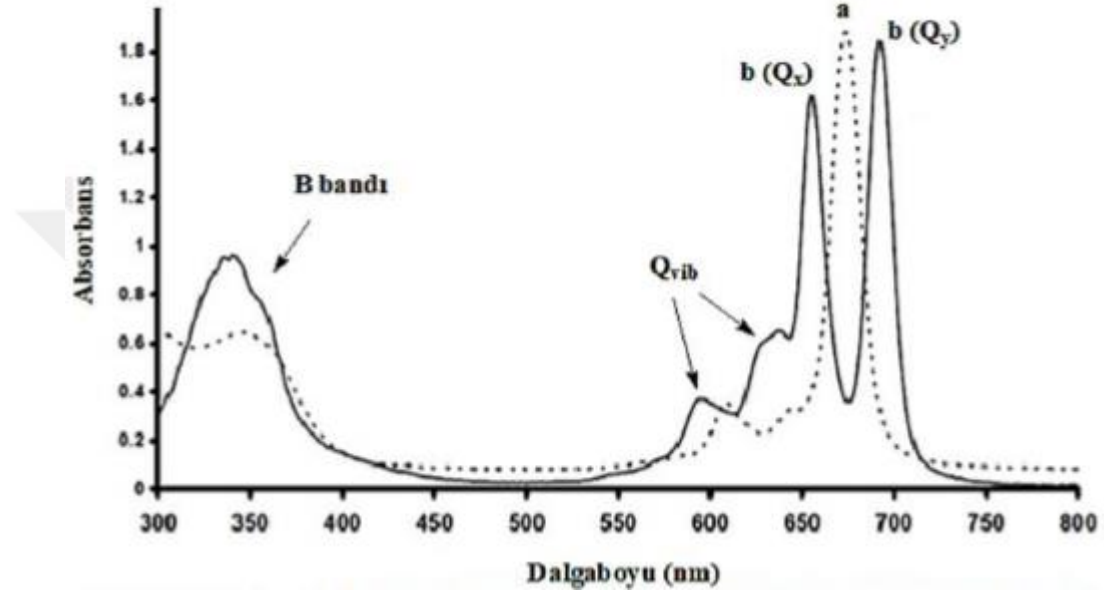
Şekil 13. Ftalosiyanınlarda alfa ve beta kristal formları

1.4.5. Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri

1.4.5.1. Absorpsiyon (UV-Vis) Spektrumları

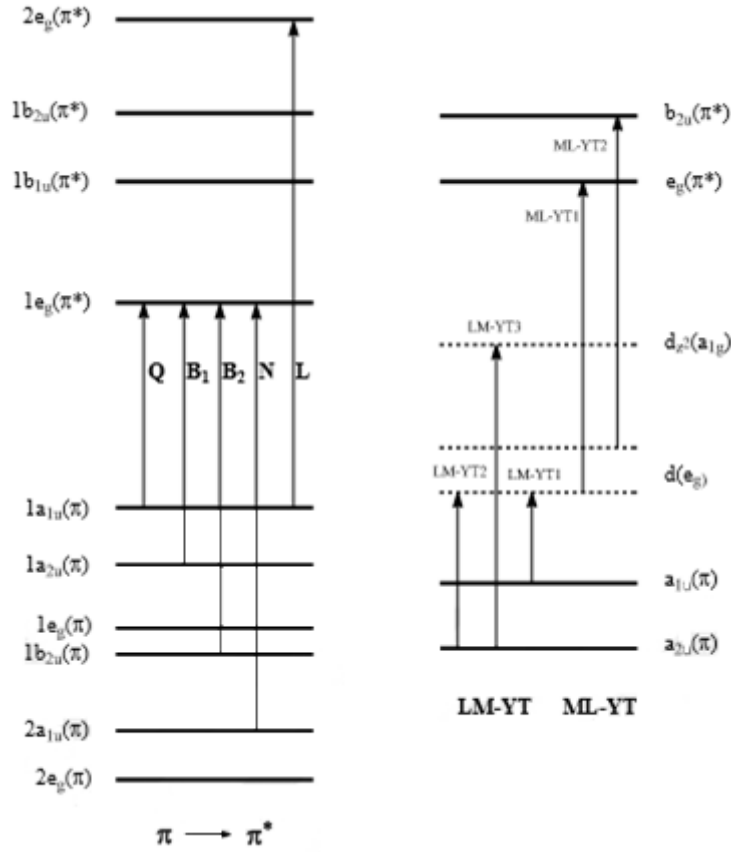
Ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları onların karakterizasyonunda önemlidir. Ftalosiyanın bileşiğinin oluşup oluşmadığının aynı zamanda metalli mi yoksa metalsiz mi olduğunun kontrolü için UV-Vis spektrumu alınır. Ftalosiyanınların eşsiz kimyasal ve fiziksel özellikleri, 18π -elektron sistemine sahip olmalarından kaynaklanır. Ftalosiyanınların elektronik spektrumunda karakteristik iki adet absorpsiyon bandı gözlemlenir. Kırmızı

bölgeye daha yakın ve daha yoğun olan (yaklaşık 650-750 nm band aralığında) Q bandı ve yüksek enerjili-kısa dalga boyunda mavi bölgeye daha yakın ve daha düşük yoğunlukta olan (yaklaşık 330-400 nm band aralığında) B bandı olarak görünür. Metalsiz ftalosiyaninlerde, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetrisinden dolayı, orbitaller arası geçişler farklı enerji seviyelerinde olur. Q bandı, eksenler yönünde değişkenlik gösterir ve birbirine eşit yoğunlukta iki bant oluşur (Şekil 14) [32].



Şekil 14. Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları (a) MPc (b) H₂Pc

Metalli ftalosiyaninlerin spektrumları incelendiğinde; Q-bandı, temel haldeki A_{1g} ($2a_{1u}$) ile E_u ($1a_{1u}$ $1e_g$) simetrik iki orbital arasındaki, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi nedeniyle oluşur. Mavi bölgeye kayan diğer ikinci izinli geçiş ise (B-bandı), $\pi \rightarrow \pi^*$ simetrik, a_{2u} veya b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişlerden ibarettir. Ayrıca Metal \rightarrow Ligant (MLYT) veya Ligant \rightarrow Metal (LMYT) şeklindeki yük transfer geçişleri veya dimerik komplekslerin π -sistemleri arasındaki elektronik geçişler diğer bantlardır (Şekil 15) [33].



Şekil 15. Metalli ftalosiyanın temsilî enerji diyagramları

1.4.5.2. IR Spektrumları

Ftalosiyanimler makrosiklik bileşikler olduğundan IR spektrumlarında oldukça fazla gerilim titreşim bantları gözlemlenir ve hepsinin karakterize edilmesi zordur [34]. Metalli ve metallsiz ftalosiyanimlerin IR spektrumlarını birbirinden ayıran önemli fark, N-H gerilim bantıdır ve 3290 cm^{-1} civarında gözlenir. Ayrıca hem metallsiz ftalosiyanim ve hem de metalli ftalosiyanimler için aromatik halka C - H gerilim titreşimleri, $3000 - 3050 \text{ cm}^{-1}$, C-H bükülme titreşimleri $750 - 800 \text{ cm}^{-1}$, C = C gerilme titreşimleri $1580-1610 \text{ cm}^{-1}$, C-C gerilme titreşimleri $1450-1600 \text{ cm}^{-1}$ ve düzlem dışı C-H eğilme bantları $750-800 \text{ cm}^{-1}$ gözlenir.

1.4.5.3. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

Süstitüe olmamış ftalosiyanimlerdeki 1,4 ve 2,3 konumlarındaki protonlar, aynı şiddette gözlenirler. Ayrıca süstitüe olmamış ftalosiyanimlerin organik çözücüler içinde

çözünmemesi, NMR spektrumlarının alınmasını güçleştirir. Bu sebeple bu tarz ftalosiyanınların NMR spektrumlarından pek faydalanılamamaktadır. Okta süstitüe ftalosiyanın yapıları, tek bir izomere sahipken, tetra süstitüe olanları, temel dört izomere elli iki izomere kadar, çok değişik sayıda izomer oluşturabilir. Bu yüzden, tetra süstitüe ftalosiyanınların NMR spektrum görüntüleri, okta süstitüe bileşiklerden, daha karmaşık ve yayvandır.

Metalli ftalosiyanınlarıdaki aksiyal süstitüsyon veya hem metalli ftalosiyanın hem de metalsiz ftalosiyanınlarıdaki halka üzerindeki süstitüsyonlar, $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının yorumlanmasında birçok problemi de beraberinde getirir. Moleküler çevreye ve bağlı grubun konumuna göre, sinyaller aşağı alana (\leftarrow / asidik bölgeye) veya yukarı alana (\rightarrow / bazik bölgeye) kayabilir. Genel olarak, elektron verici grupların sinyalleri yukarı alana (perdelemeden dolayı) kayarken; elektron çekici gruplar aşağı alanı tercih ederler. Süstitüe periferal veya non-periferal ftalosiyanınların farklı organik çözücülerdeki çözünürlükleri daha yüksek olduğu için yapılarının karakterize edilmesinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumları oldukça önemli hale gelmiştir. Süstitüe olmuş metalsiz ftalosiyanınların halka içi N-H protonlarına ait sinyal, ftalosiyanın halkasının $18-\pi$ elektron sisteminin oluşturduğu diamagnetik anizotropi nedeniyle, yukarı alana (eksi bölgeye) kayar [35].

Metalsiz ftalosiyanınlar çözeltilerde güçlü agregasyona uğrarsa, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun eksi bölgesinde N-H protonlarına ait sinyal gözlenemeyebilir [36]. Ayrıca metalli ftalosiyanınlarıdaki metalin türü $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında önemli role sahiptir. Co^{2+} , Cu^{2+} gibi paramanyetik metalli ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınmamaktadır. Çözünür metalli ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ftalosiyanın kompleksinin yapısının karakterize edilmesinde önemli role sahiptir. Ancak çözelti konsantrasyonu ve metalli ftalosiyanının agregasyona uğraması $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda piklerin yayvanlaşmasına neden olur ve karakterizasyonu güçleştirir [37].

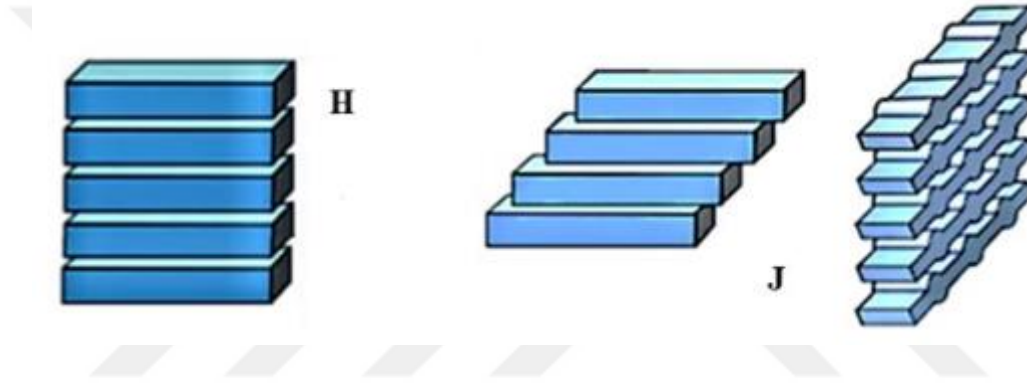
1.4.5.4.Kütle Spektrumları

Ftalosiyanınlar makrosiklik moleküller olduğundan analizleri ve yapısal karakterizasyonları zordur. Yüksek molekül ağırlıkları, güçlü polariteleri, uçucu olmamaları ve agregasyona sahip olmalarından dolayı karakterizasyonları karmaşıktır. Ftalosiyanınların analizinde genellikle SIMS, FAB ve MALDI teknikleri kullanılır [38,39,40].

1.4.6. Ftalosiyanimlerde Agregasyon

Aynı tür moleküllerin bir çözücü içerisinde moleküllerarası çekim kuvvetleri yardımıyla bir araya gelerek kümelenmeleri olayına “agregasyon”, oluşturdukları bu kümelere ise “agregat” denir.

Ftalosiyanimler genellikle düzlemsel yapıdadır. Bu sayede değişik istiflenmeler oluşturarak agregasyona uğrarlar. J -agregat olarak bilinen düzenlenme, moleküllerin yan yana dizilmesi ($\Theta = 0^\circ$) ve H -agregat olarak bilinen istiflenmede, kristallerin yüz yüze dizilmesiyle ($\Theta = 90^\circ$) oluşan yapıdır. Değişik şekillerde istiflenen bu agregat yapılar, farklı optik özelliklere sahiptirler (Şekil 16).



Şekil 16. Ftalosiyanimlerde H ve J agregat istiflenme şekilleri

Agregasyon, beklenen UV-Vis spektrumları değişime uğrattır. Ayrıca Agregasyon, $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının piklerini yayvanlaştırır ve yarılmasına neden olur bu yüzden, eşleşmelerin görülmesini engeller. H tipi agregasyon Q bandını maviye, J tipi agregasyon Q bandını kırmızıya kaydırır [41].

Ftalosiyanimin moleküllerinin çözeltilerde agregasyona uğraması; kullanılan çözücünün polarlığına, çözeltilinin sıcaklığına ve derişimine, halkaya bağlanan ligandların türüne, pozisyonuna ve sayısına bağlıdır [42].

Agregasyonu arttıran etmenler:

- ❖ Çözücü polarlığı ile ftalosiyanimlerin agregasyonunun doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Çözücü polarlığı arttıkça UV-Vis spektrumunda Q bandının şiddetinin azaldığı ve genel olarak kırmızıya kaydığı tespit edilmiştir.

- ❖ Çözeltinin derişiminin artması moleküller arası etkileşimleri arttırdığından agregasyonu attırdığı gözlemlenmiştir.

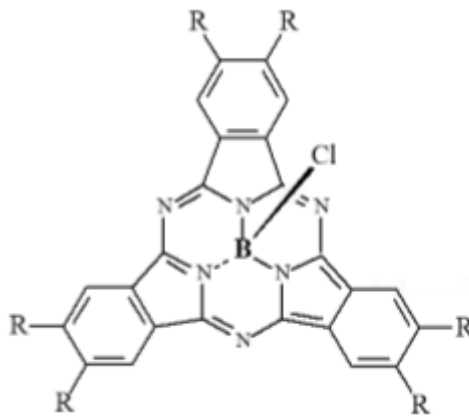
Agregasyonu azaltan etmenler:

- ❖ Sıcaklığın artması ftalosiyaninlerin agregasyon özelliğini azaltır.
- ❖ Halkaya hacimli ligandların bağlanması halkanın düzlemselliğinde bozulmaya neden olur ve agregasyonu azaltır.
- ❖ Sübstitüentlerin non-periferel pozisyonlardan bağlanması çözeltide ftalosiyanin molekülleri arasındaki sterik engellemeyi artırır ve agregasyonu azaltır [43].

1.4.7. Ftalosiyanin Çeşitleri

1.4.7.1. Sub Ftalosiyaninler (Sub Pc)

Meller ve Ossko, Sub ftalosiyaninleri ilk defa 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonu sonucu tesadüfen elde etmiştir [44]. Sub Pc'ler üç iminoizoindolin grubunun aza-köprüleri ile bor atomuna bağlanması ile oluşmuş makrosiklik bileşiklerdir [45]. Sub Pc, merkezde B^{+3} iyonu içeren, 14π -elektronlu aromatik bir heterosiklik yapıdır (Şekil 17).



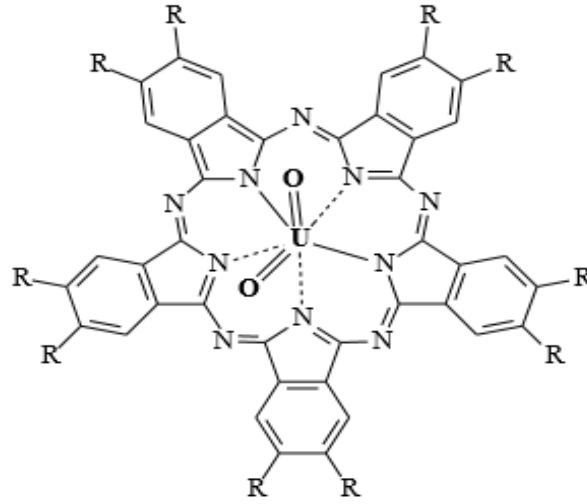
Şekil 17. BCl- Sub ftalosiyanin molekülü

Sub ftalosiyeninlerin Bor elementinden başka türleri yoktur. 305 ve 560 nm’lerde şiddetli Q-bandına benzeyen absorpsiyon bandları gözlenir. Bu nedenle subftalosiyeninlerin rengi, kırmızı ile viyole arası değişir [46].

Sub ftalosiyeninlerin kâse biçiminde kristal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca B^{+3} ’e halka dışından bağlanan ligandın kâsenin açık tarafından bor atomuna bağlandığı tespit edilmiştir [47].

1.4.7.2 Süper Ftalosiyeninler (SüperPc)

Diğer ftalosiyeninlerin aksine Süper ftalosiyeninler, 5 tane izoindolin biriminin aza köprüleriyle biraraya gelerek oluşturdukları yapılardır (Şekil 18).



Şekil 18. UO_2 - süper ftalosiyenin molekülünün yapısı

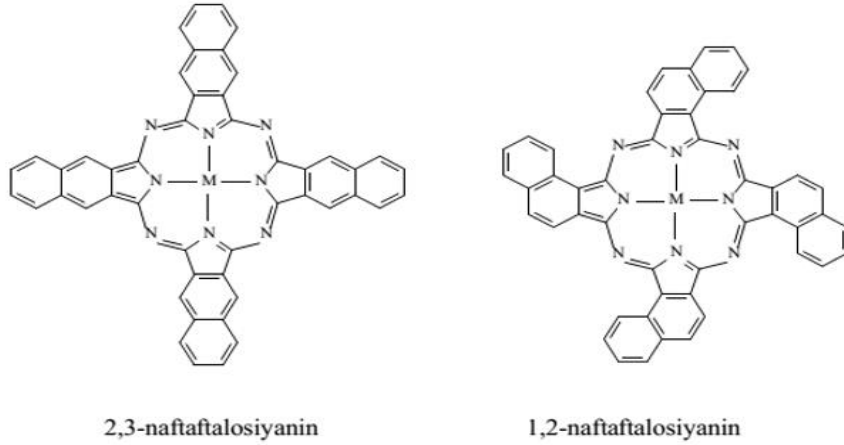
Süper ftalosiyeninler susuz UO_2Cl_2 ile süstitüe ftalonitrilin siklotetramerizasyonu sonucu düşük verim ile ve genellikle izomerlerinin karışımı şeklinde elde edilirler. Ftalosiyeninlere oranla, gelişmiş π -aromatik özelliklerinden dolayı, 22π -elektronuyla Hückel kuralına uyan aromatik makrosikliklerdir [48].

Süper ftalosiyeninlerin hem Q bandı hem de B bandı kırmızıya kayar [49]. Bu makrosiklik bileşiklerde düzlemsellikten sapma diğer ftalosiyenin türlerine göre daha fazladır. Bu durum 1H -NMR spektrumlarından anlaşılabilir. UV-Vis spektrumlarında metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin Q ve B bandlarının analogları olan, 900-1000 nm aralığında şiddetli bir absorpsiyon bandı, 800-850 nm’de bir omuz bandı ve 400-450 nm aralığında daha da yayvanlaşmış yine şiddetli bir absorpsiyon bandı gözlemlenir [50].

1.4.7.3. Nafta Ftalosiyeninler (NPc)

Ftalosiyenin halkasındaki herbir iminoizindolin birimine bir benzen halkasının eklenmesi ile oluşurlar. Bu benzen halkalarından dolayı ilave π elektron sistemine sahiptirler. İlave π elektron sistemleri onların elektriksel iletkenliklerini, redoks potansiyellerini, katalitik aktivitelerini ve foto-iletkenliklerini olumlu etkiler [51].

Bu hacimli moleküllerin metalli yapılarının, absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, Q bandının yaklaşık 750-800 nm aralığında şiddetli bir pik şeklinde meydana geldiği kolayca görülebilir. Son derece yüksek konjugasyondan dolayı, süblimleşme ile saflaştırılmaları zordur. Çözünürlükleri az olduğu için, çoğunlukla, yüksek kaynama sıcaklıklı çözücülerden kristallendirilmeleri tercih edilir. Günümüze kadar, Nafta ftalosiyeninlerin iki izomer yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 19).



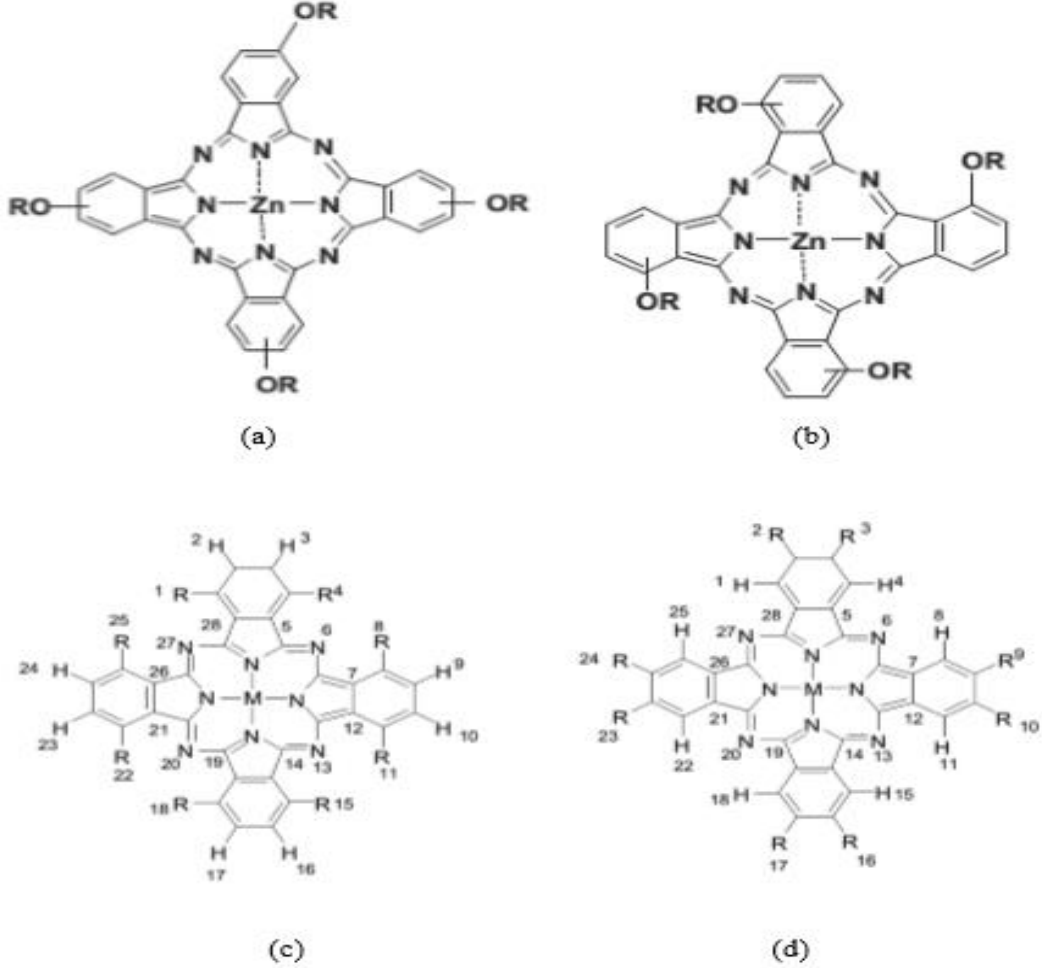
Şekil 19. 2,3 ve 1,2 Nafta ftalosiyenin izomer örnekleri

1.4.7.4. Simetrik Ftalosiyeninler

Oktasüstitüe ftalosiyenin türevlerinden perifere pozisyonlarında benzer grupların yer aldığı ftalosiyeninlere “simetrik ftalosiyeninler” ismi verilmiştir. Simetrik ftalosiyeninler tek izomer şeklinde elde edilebildiklerinden, tetrasüstitüe ftalosiyeninlere göre bazı avantajlara sahiptirler:

- ❖ Saflaştırma işlemleri kolaylaşır
- ❖ Tek izomer avantajından dolayı, elektronik endüstrisindeki uygulamaları büyük önem taşır

Okta süstitüe simetrik bir ftalosiyenin olan triptisenin, yüksek floresans davranış ve singlet oksijen üretimine sahip birimleri taşıyan, yeni simetrik Zn ftalosiyenin olduğu gösterilmiştir. (Şekil 20) [52].

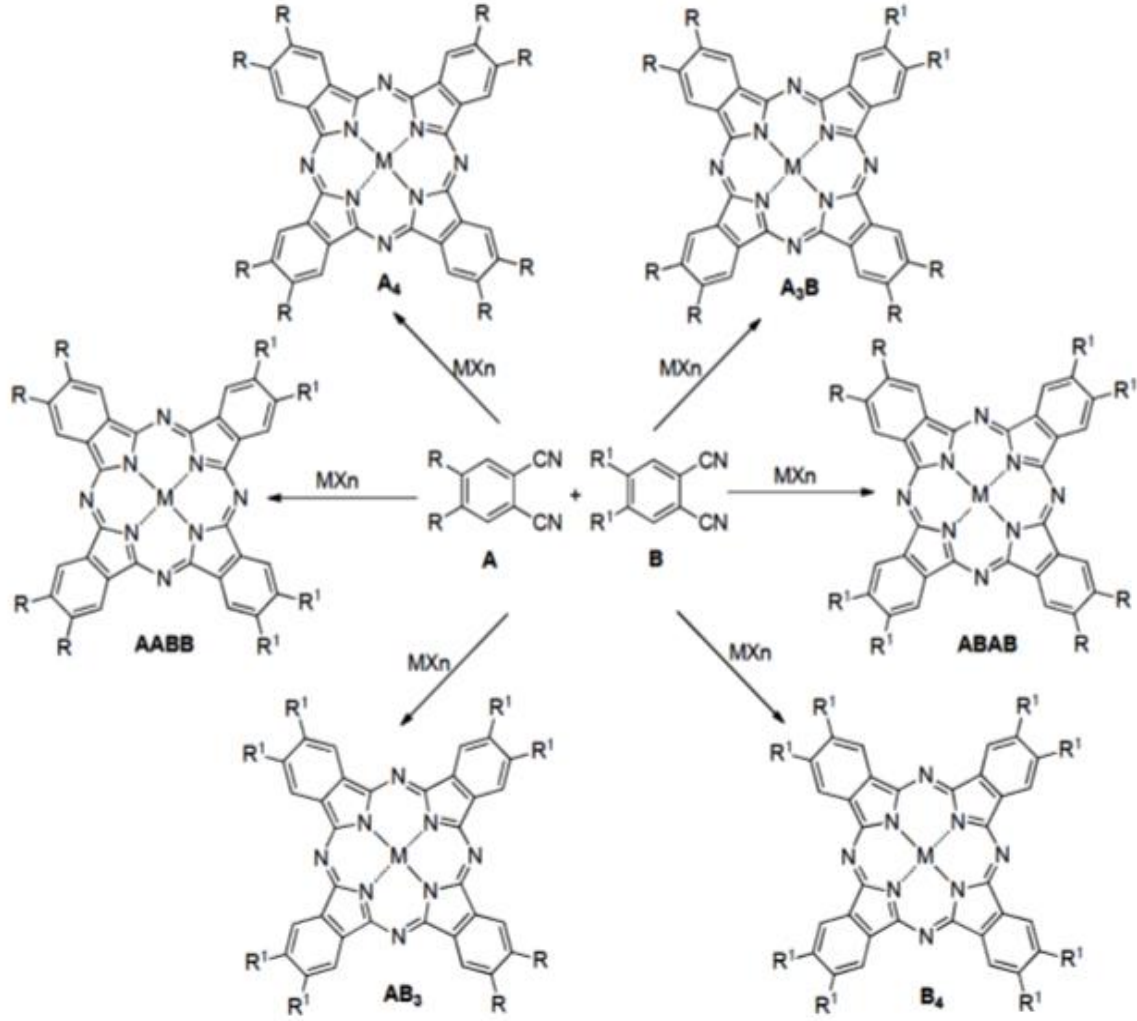


Şekil 20. Birkaç simetrik süstitüe ftalosiyenin örneği (a) Perifere tetra süstitüe metalli ftalosiyenin, (b) Non-perifere tetra süstitüe metalli ftalosiyenin (c) Non-perifere okta süstitüe metalli ftalosiyenin, (d) Perifere okta süstitüe metalli ftalosiyenin

1.4.7.5. Asimetrik Ftalosiyeninler

Molekül yapılarındaki periferale pozisyonlarda farklı süstitüe gruplar içeren ftalosiyeninlere asimetrik ftalosiyeninler denir. Reaksiyon koşullarından dolayı, bu yapıların oluşumunda, birbirine çok yakın R_f değerli izomer karışımları oluşmaktadır. Bu moleküllerin dışarıdan herhangi bir müdahale olmaksızın olası yapısı üzerinden düzenlenebilme kabiliyeti, yapısında barındırdığı farklı ligandlardan dolayı, oligomer ve polimer sentezlerinde

kullanılabilir ve birçoğunun sıvı kristal özellik de göstermesi, ilginç özellikleri olarak sayılabilir. Teoride farklı altı asimetrik ftalosiyanınin karışımı elde edilir. Başlangıç nitrillerinin birbirine göre oranları iyi bir şekilde ayarlanabilirse, istenilen asimetrik ftalosiyanınin oranı artırılabilir (Şekil 21) [53].

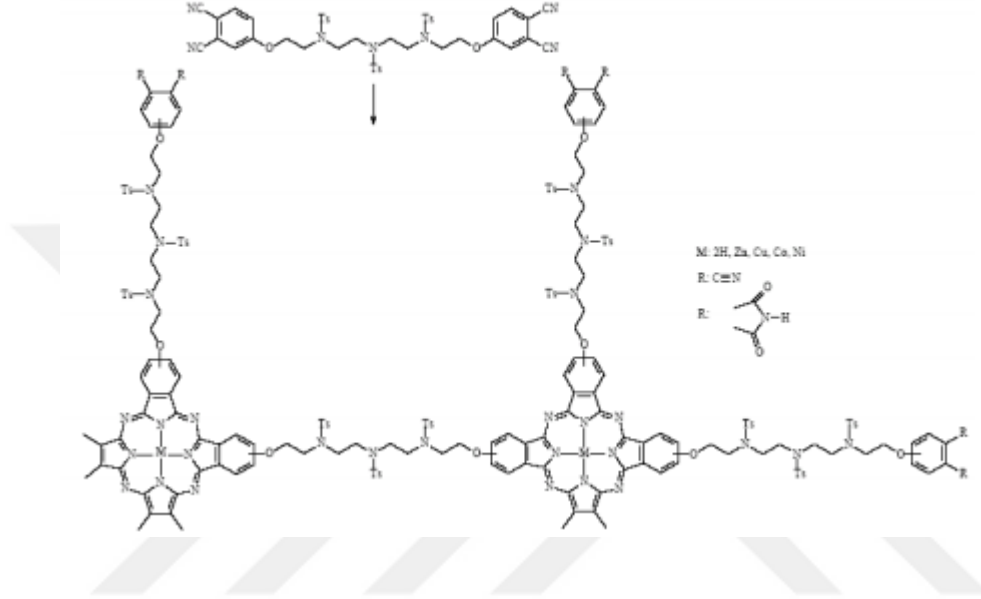


Şekil 21. Asimetrik ftalosiyanıninler için istatistiksel bir sentez şeması

1.4.7.6. Polimerik Ftalosiyanıninler

Polimerik ftalosiyanıninler, aromatik tetrakarbonitriller, oksi-, alkilendioksi-, arilendioksi- ve köprülü diftalonitril gibi monomerlerin polisiklotetramerizasyonu ile elde edilirler [54]. Polimerik ftalosiyanıninler hakkındaki çalışmalar oldukça azdır ancak son yıllarda artmaktadır [55]. Mol kütleleri diğer ftalosiyanıninlerden büyüktür, çözünürlükleri

yoktur, yüksek ısılarda kararlılık gösterirler ve renklerinde mavi, kahverengi veya siyahtır. Polimerik ftalosiyanınların ince film oluşturabilmeleri oldukça büyük öneme sahiptir. Bu ince filmler iyi yarı iletkenlik, önemli elektrokimyasal ve fotokimyasal özellikler gösterirler [56]. Bu nedenle, çevresel olarak kararlı elektriği iletebilen malzemeler olarak kullanılabilirler. Ayrıca polimerik ftalosiyanınlar, makrosiklik halkaların kavitesine uygun metalleri ekstrakte edebilme özelliğine de sahiptirler (Şekil 22) [57].



Şekil 22. Polimerik ftalosiyanının örneği

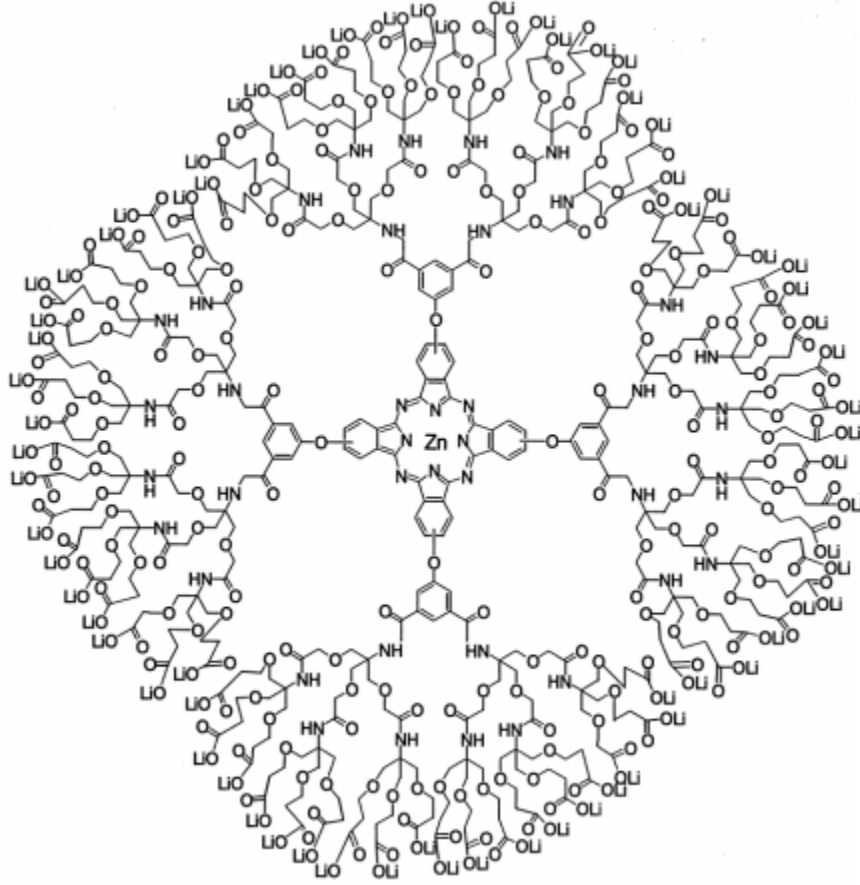
1.4.7.7. Dendrimer Ftalosiyanınlar

Dendrimer türü ftalosiyanınlar, moleküler hacmi ve bağlandığı fonksiyonel grupların pozisyonları gibi çeşitli özellikleri ile değişkenlik gösteren üç boyutlu devasa yapılardır. Bu yeni moleküller, ftalosiyanın kimyasının yeni ve heyecan verici sınıfını oluşturmaktadır. Bu yapılarda, moleküler ve katı hal arasındaki mesafeyi ifade eden ‘nanometrik’ boyut, bugüne kadar pek bilinmeyen bir özellik olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu yapıların kataliz, malzeme bilimi ve biyoloji alanları başta olmak üzere, birçok sektörde kullanımı mevcuttur. Hidrofobik bir merkez ile hidrofilik uç bulundurmaları, suda çözünebilir “anorganik” dendrimer malzemeler için, kullanılma kabiliyetlerine göre, ümit verici bir durum da oluşturmaktadır [58,59].

İlk dendrimer, Kimura tarafından 1997 yılında, Zn ftalosiyanın içeren bir polieteramid dendrimer şeklinde sentezlenmiştir (Şekil 23) [60].

Şekil 23'te verilen dendrimerin içyapısı hidrofobiktir. Bu nedenle suda küçülürken; THF eklenmesiyle boyut ve hacminin genişlediği görülür (1,5 katına kadar). Dendrimerin bu tepkisi bir sünger gibi davrandığını gösterir [61].

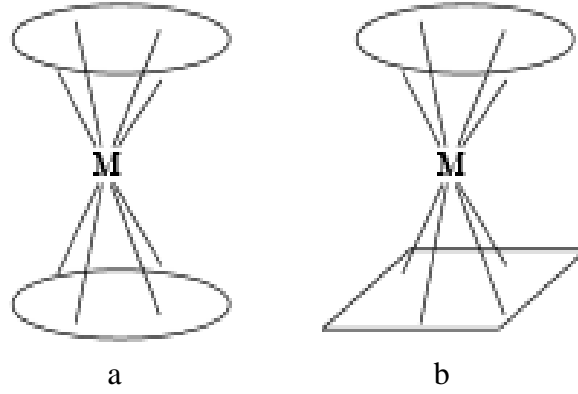


Şekil 23. Bir dendrimerik ftalosiyanın örneği

1.4.7.8. Sandviç Ftalosiyaninler

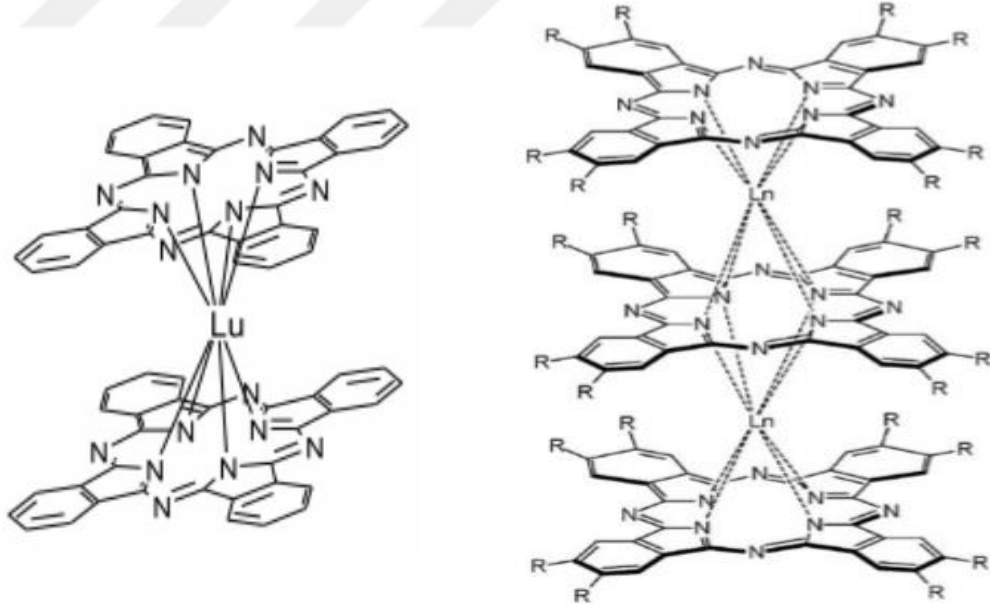
Genellikle büyük atom numaralı metallerin MPC bileşikleridir. Çift-katlı veya çok-katlı (triple-, tetra-, penta- vb.) olabilirler [62].

Sekiz koordinasyonlu metaller ailesinden olan; nadir toprak metalleri (La, Sc, Y gibi elementler), aktinitler, 4B grubu metalleri ile indiyum, antimon, kalay, arsenik ve bizmut gibi baş grup elementleri sandviç tarzı ftalosiyaninleri oluştururlar. Bu yapılarda, ftalosiyanin halkaları aynı tipte ise homoleptik (Şekil 24a), farklı tipte ise heteroleptik yapı olarak isimlendirilir (Şekil 24b).



Şekil 24. Homoleptik (a) ve Heteroleptik yapı (b) bir sandviç ftalosiyanın örneği

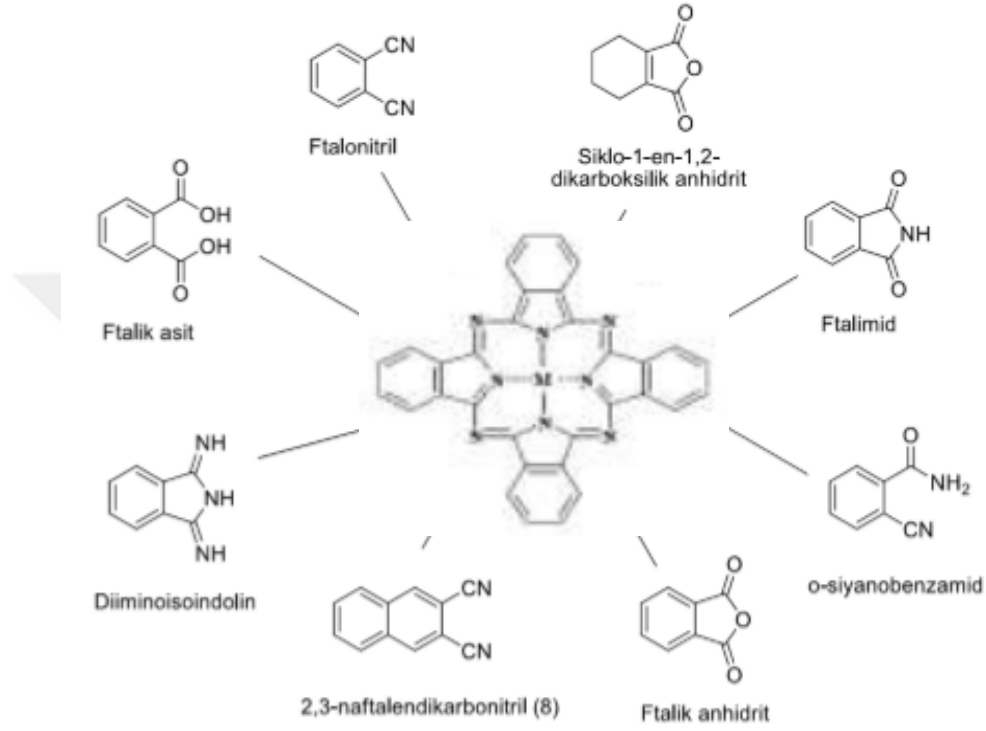
Sandviç ftalosiyanınların, yükseltgenme-indirgeme sürecinde elektronik absorpsiyon spektrumlarında güçlü değişikliklere sahip olmaları, geleceğin elektrokromik materyalleri olabileceklerini düşündürmektedir. Bu özelliklerinden dolayı, sandviç tipli ftalosiyanınlar; transistör, moleküler mıknatıs, harddisk malzemeleri ile metal iyonları ve çeşitli organik bileşikler için seçici bileşikler olarak kullanılır (Şekil 25) [63].



Şekil 25. İki katlı ve üç katlı sandviç ftalosiyanın örnekleri

1.4.8. Ftalosiyeninlerin Sentez ve Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyeninler, başlangıç maddesi olarak; ftalonitril, 2,3-nafalendikarbonitril, diiminoizindolin, ftalimid, ftalik asit, ftalik anhidrit, o-siyanobenzamid gibi birçok farklı bileşik veya bunların süstitüe bileşikleri kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 26).



Şekil 26. Farklı başlangıç maddelerinden çıkılarak ftalosiyenin sentez şeması

Bu başlangıç maddelerinin çözücüsüz ortamda veya amil alkol, kinolin, DMF, DMAE gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde, geri soğutucu altında, inert gaz ortamında, yüksek sıcaklıkta kaynatılmasıyla ftalosiyeninler sentezlenebilir. Bu işleme klasik yöntem denir. Klasik yöntem düşük verim, yüksek safsızlık ve uzun reaksiyon süresine sahiptir. Her ne kadar ürün verimini arttırmak için başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyon reaksiyonlarına yardımcı olan DBU, DBN, susuz NH₃ gibi bazik katalizörler kullanılsa da bu durum verimi çok fazla arttırmaz. Ürün verimini arttırma için alternatif yollar araştırılmaktadır. Bunların başında mikrodalga yöntemi (Micro Wave, MW) gelir. MW yönteminde mikrodalga kabına konulan başlangıç maddeleri ile çözücülü veya çözücüsüz ortamda, uygun mikrodalga ışın gücü ile 10-15 dk içinde ftalosiyenin veya metalli

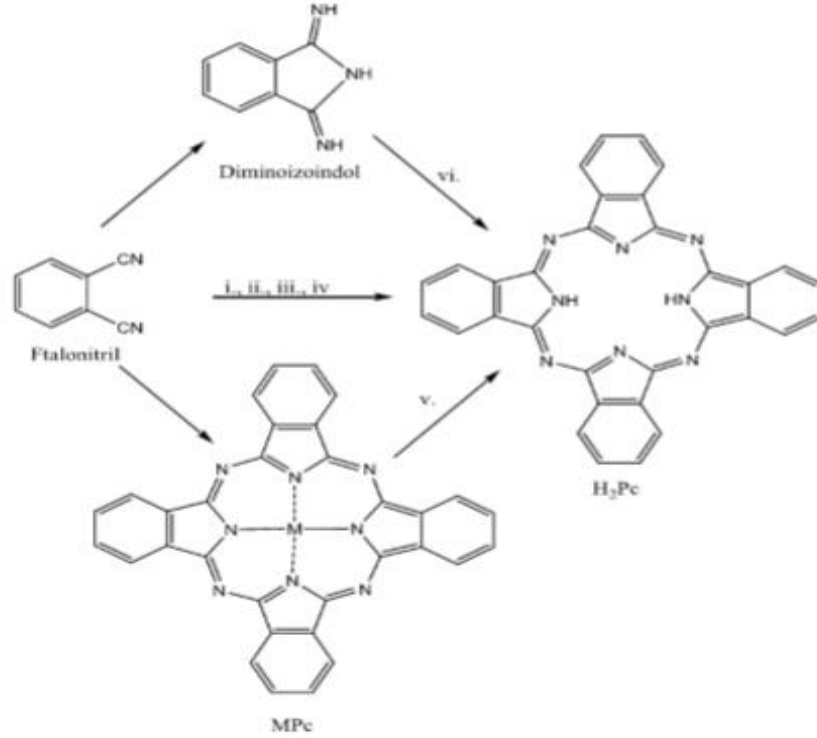
ftalosiyanin sentezi gerçekleşir. Klasik yöntemde bu süre saatler hatta günler alabilmektedir. Ayrıca saflık ve verim oldukça yüksektir [64].

Ftalosiyanin sentezleri; süstitüe olmamış metalli veya metallsiz ftalosiyaninler, süstitüe metalli veya metallsiz ftalosiyaninler şeklinde olabilir.

1.4.8.1. Süstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

1.4.8.1.1. Metallsiz Ftalosiyaninlerin (H₂Pc) Sentezi

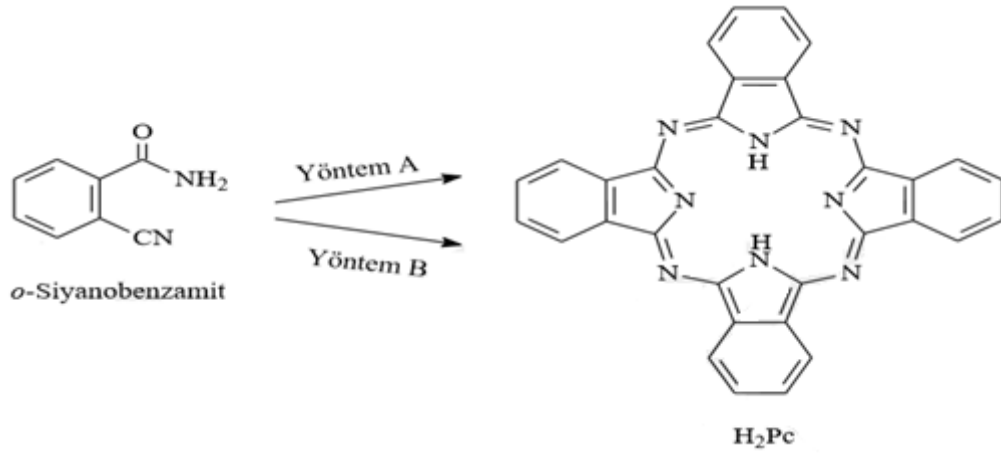
Metallsiz ftalosiyaninlerin eldesinde birçok yöntem kullanılabilir. En çok tercih edilen yöntemler; ftalik anhidrit ve ftalonitrilin halka kapanması yöntemleridir. Oldukça ekonomik bir yöntem olan ftalik anhidrit üzerinden Metallsiz ftalosiyanin eldesi daha çok endüstriyel bir elde edilme yöntemidir. Kimya laboratuvarlarında ise ftalonitril türevleri üzerinden daha kolay ve daha saf olarak Metallsiz ftalosiyanin elde edilebilmektedir. (Şekil27) [65].



Şekil 27. Süstitüe olmamış ftalosiyanin elde yöntemleri

Metalsiz ftalosiyenin elde yöntemleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

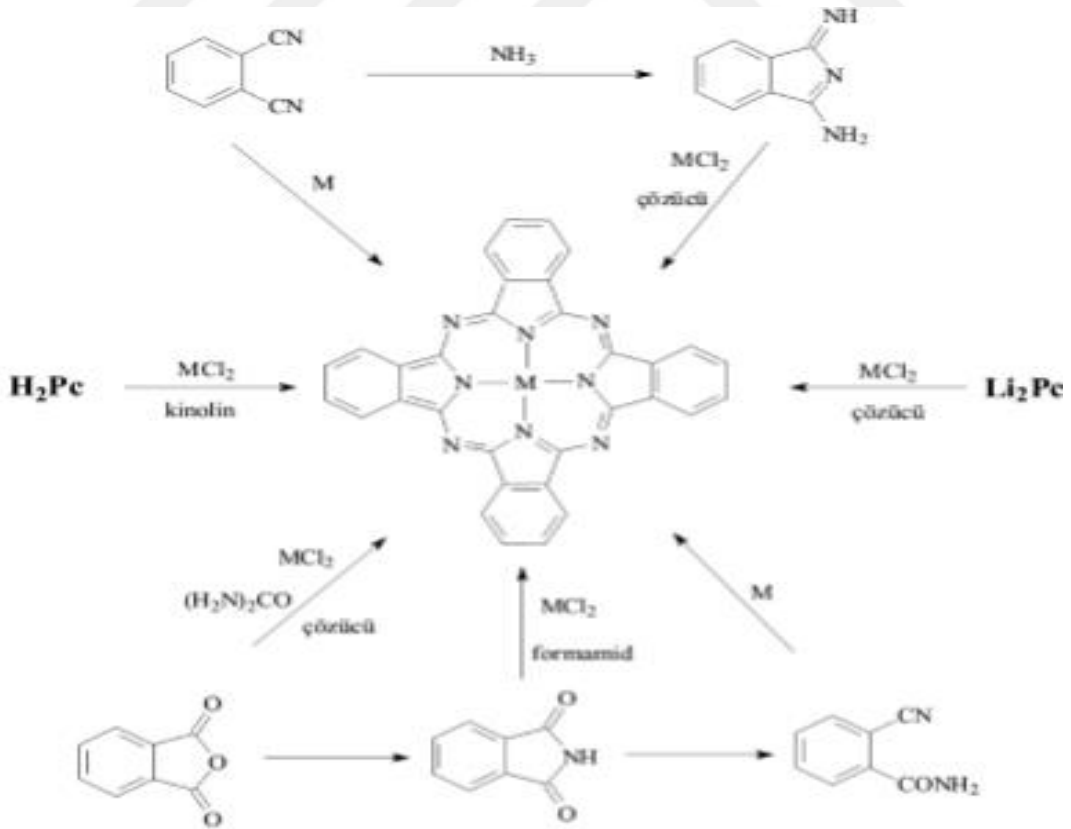
- ❖ Ftalonitril bileşiğinin çözücüsüz ortamda doğrudan ısıtılması ile Metalsiz ftalosiyenin sentezlenebilir [66] (Şekil 27) (i).
- ❖ Yine ftalonitril bileşiğinin, DMAE veya amil alkolde çözülüp, DBU, DBN, kuru NH_3 gibi bazik bir katalizör eklenerek ısıtılıp ortamda diiminoizoindol oluşumu üzerinden siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu Metalsiz ftalosiyenin sentezlenebilir. Bu yöntemin bir özelliği de ortama metal tuzu ilave edilerek Metalli ftalosiyenin de elde edilir olmasıdır. [67] (Şekil 27) (ii).
- ❖ Ftalonitril bileşiğinin n-pentanol (amil alkol) içinde Na veya Li ile 135-140°C'de kaynatılmasıyla disodyum ve dilyum ftalosiyeninler oluşur. Elde edilen metalli ftalosiyenin bileşiğinin anorganik asitlerle veya asetik asitle muamelesi sonucunda metalsiz ftalosiyenin oluşur [65,68] (Şekil 26) (iii).
- ❖ Hidrokinon veya 1,2,3,6-tetrahidropiridin içinde çözücü kullanılmadan eritilmiş ftalonitril bileşiğinin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile elde edilebilirler. Bu reaksiyonda metalsiz ftalosiyenin için gerekli iki e^- ve iki H^+ hidrokinon veya 1,2,3,6 - tetrahidropiridin bileşiklerinden sağlanır. [69] (Şekil 26) (iv).
- ❖ o-siyanobenzamitten başlanarak da H_2Pc elde edilebilir. Pc'ler zaten ilk olarak o-siyanobenzamid'in etil alkol içinde kaynatılmasından elde edilmiştir. Oluşan mavi renkli ürünün düşük verimli olması bu yöntemin en büyük sorunudur. (Şekil 28 A). Ekibi ile Linstead, yeni bir yöntem uygulayarak metalsiz ftalosiyeninleri %40 üzerinde verimle elde edebilmişlerdir. Yüksek verimli bu yeni yöntemde; Magnezyum veya Antimonun O^{2-} veya CO_3^{2-} bileşiklerinin o-siyanobenzamid ile 230°C'den yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla önce metalli ftalosiyenin elde edilir ve sonrasında bu yapı derişik H_2SO_4 ile muamele edilerek metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc) sentezlenir (Şekil 28 B) [70].
- ❖ Metalli ftalosiyenin demetalizasyonu ile de H_2Pc sentezlenebilir. 1A, 2A veya B grubu katyonlarının (Na^+ , Ca^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{2+} ... vb.) merkez metal katyonu olduğu metalli ftalosiyeninlerin derişik anorganik asitler veya asetik asit ile muamelesiyle merkez metal katyonu kaviteden ayrılarak, metalsiz ftalosiyenin oluşur [65,71] (v).



Şekil 28. o-siyanobenzamit üzerinden H_2Pc eldesi A: Etanol (düşük verimli), B: MgO , $MgCO_3$ veya SbO , $SbCO_3$ ($240^\circ C$) ve Zaç Yağı (yüksek verimli)

1.4.8.1.2. Metalli Ftalosiyanınların (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyanınlar birçok farklı yöntemle elde edilebilir. Bu farklı sentez yöntemlerinin hepsinin ortak özelliği yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmeleri ve çok basamaklı olmalarıdır (Şekil 29).



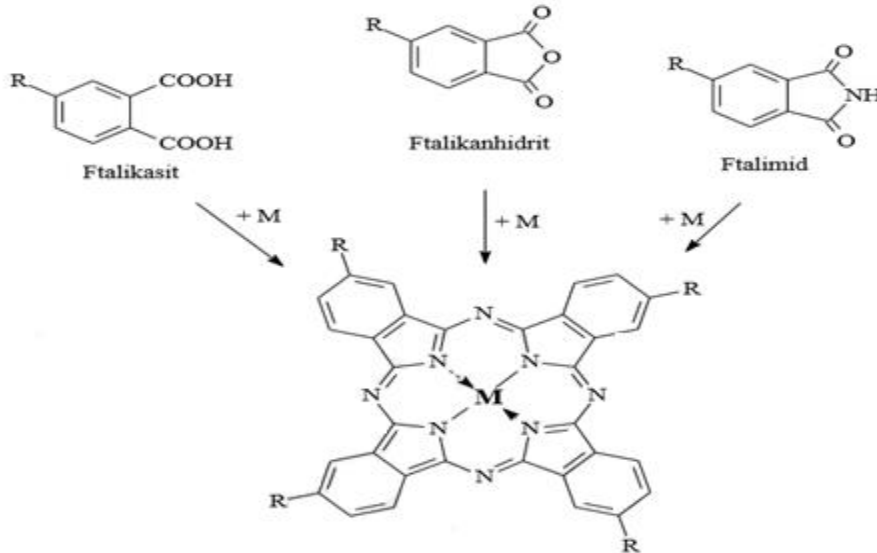
Şekil 29. Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyanınların sentez şeması

Metalli ftalosiyeninlerin genel olarak bazı elde edilmiş yöntemleri aşağıda özetlenmiştir.

- ❖ Metallik ftalosiyeninler ftalonitril veya diiminoizindolin üzerinden, elde edilebilirler. Ftalonitril veya iminoizindolinin yüksek kaynama noktalı çözücüler (DMF, DMAE, kinolin gibi) içerisinde, metal iyonunun template etkisi kullanılarak, metal veya metal tuzları ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu sentezlenirler [72].
- ❖ Ayrıca Li_2Pc veya metallsiz ftalosiyeninlerin metal tuzları ile reaksiyonu sonucu Metallik ftalosiyeninler sentezlenebilir [73].
- ❖ Ftalikanhidrit veya ftalimidin yüksek kaynama noktalı inert bir çözücü (kinolin veya kloro naftalen gibi) içerisinde molibdat katalizörü ile bir azot kaynağı (örneğin üre) ve metal tuzları ile kaynatılması sonucu metallik ftalosiyeninler elde edilebilir [74].

1.4.8.1.3. Sübstitüe Ftalosiyeninlerin (H_2Pc ve MPc) Sentezi

Uygun koşullarda metal tuzu ortamında ftalimid, ftalikanhidrit ve ftalikasitten başlayarak sübstitüe metallik ftalosiyenin bileşikler sentezlenebilir (Şekil 30) [65].

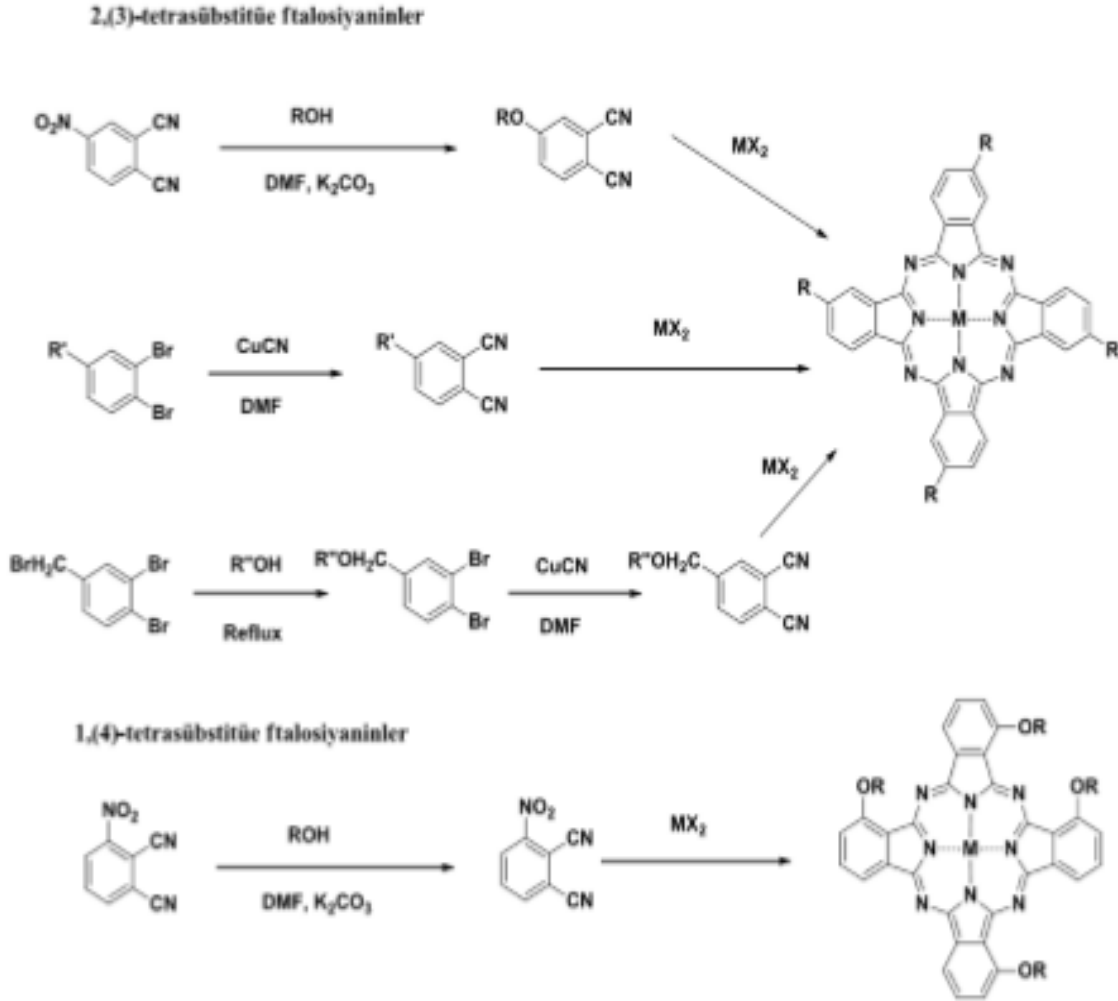


Şekil 30. Sübstitüe Metallik ftalosiyeninlerin elde edilme yöntemleri

Ancak laboratuvar koşullarında en fazla kullanılan yöntem sübstitüe ftalonitril üzerinden tetra ve okta sübstitüe metallik ve metallsiz ftalosiyeninlerin eldesidir. Önemine

bağlı olarak bu bölümde özellikle ftalonitriller üzerinden Pc elde yöntemleri üzerinde durulacaktır.

- ❖ Non-periferal tetra süstitüe ftalosiyeninler için 3-nitroftalonitrilin ve periferal tetrasüstitüe ftalosiyeninler için ise 4-nitroftalonitrilin (Şekil 31), bazık karakteri yüksek bir alkol ile (N,N-dimetil amino etanol gibi) kaynatılarak halka kapanması yöntemidir [75].



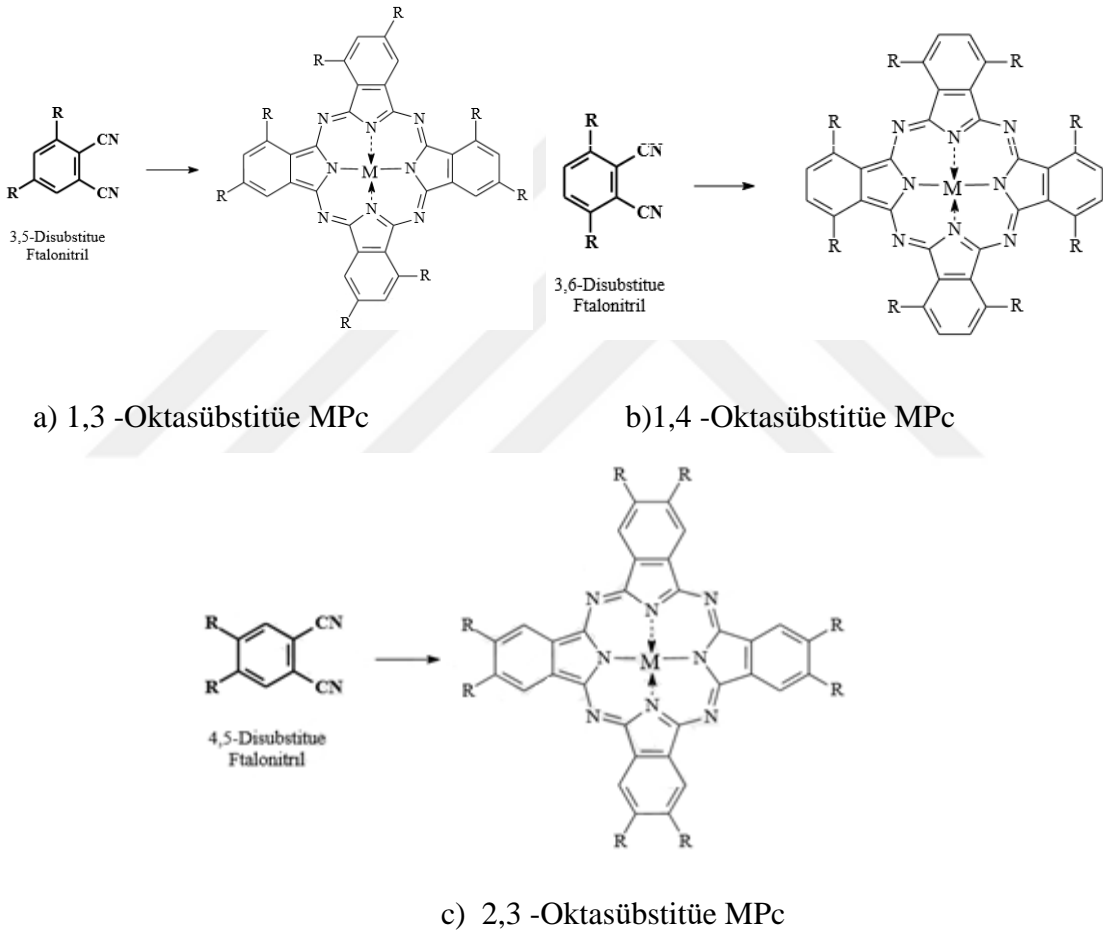
Şekil 31. Tetra süstitüe metalli ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri

- ❖ Yine Periferal tetrasüstitüe ftalosiyeninler için ikinci yöntem ise aynı başlangıç maddelerinin yüksek kaynama noktalı bir çözücü içerisinde (DMF, DMAE, kinolin, n-pentanol gibi), DBU, DBN, susuz NH_3 gibi bazık katalizörler yardımı ile siklotetramerizasyonudur [76].

Yöntemler farklılık gösterse de tüm yöntemlerde ortak olan tetra süstitüe ftalosiyeninlerin dört izomer karışımı halinde sentezlenmesidir. Bu izomerler klasik

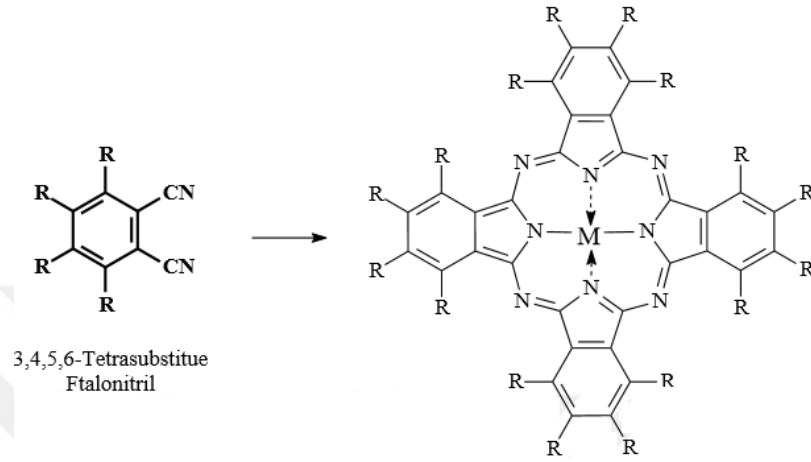
saflaştırma yöntemleri ile birbirinden ayıramadığı için, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemi ile izomerlerine ayrılabilir [77].

- ❖ Okta sübstitüe ftalosiyaninler tetra sübstitüe ftalosiyaninler ile aynı yöntemler kullanılarak sentezlenir. Okta sübstitüe ftalosiyaninlerin, tetra sübstitüe Pc'lerin sentezinden farkı 3,5-disübstitüe ftalonitril (Şekil 32a), 3,6-disübstitüe ftalonitril (Şekil30b) ve 4,5-disübstitüe ftalonitril (Şekil 32c) bileşiklerinin başlangıç maddesi olarak kullanılmasıdır.



Şekil 32. Okta sübstitüe metalli ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri

- ❖ 3,4,5,6-Tetrasüstitüe ftalonitril türevlerinin değişik metal tuzları ile uygun şartlar altında ısıtılması ile 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hekzadekasüstitüe metalli ftalosiyeninler elde edilir. Ürün olarak sadece bir yapısal izomer meydana geleceğinden saflaştırılmaları diğer süstitüe ftalosiyeninlere oranla daha kolaydır (Şekil 33).



Şekil 33. Hekzadeka süstitüe metal ftalosiyenin sentez yöntemi

1.4.8.2. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyeninler, fiziksel özelliklerine göre değişik yöntemlerle saflaştırılabilirler. Bu amaçla en çok kullanılan bazı yöntemler şunlardır:

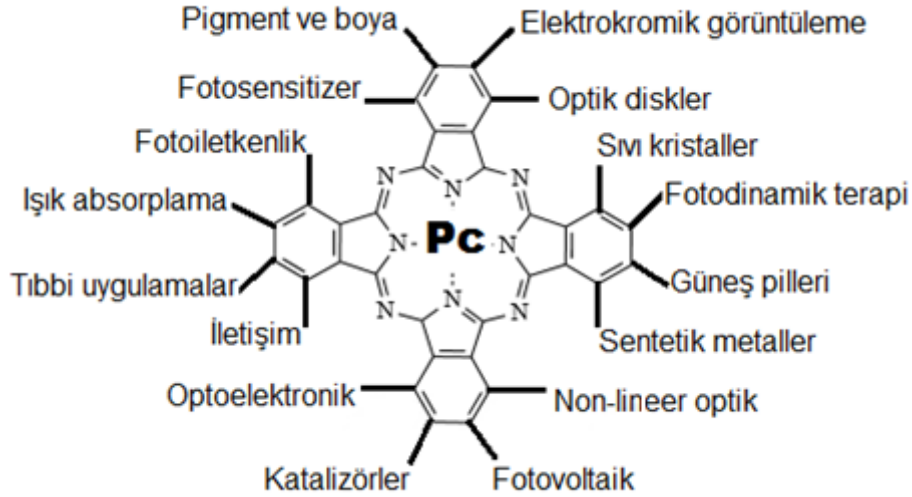
- ❖ Süstitüe olmamış metallsiz ftalosiyenin ve metalli ftalosiyeninler organik çözücülerde çözünmezler, kuvvetli asitlere karşı kararlıdırlar ve termal kararlılığa sahiptirler. Bu yüzden ancak derişik H_2SO_4 ile çözülüp çözeltiye buz veya soğuk su ilavesi ile çöktürülerek saflaştırılabilirler [78].
- ❖ Vakum altında süblimleşme özelliklerinden yararlanılarak saflaştırılabilirler [78].
- ❖ Çözünür süstitüe metallsiz ve metalli ftalosiyeninler; kolon kromatografisi, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC), jel permasyon kromatografisi, ekstraksiyon ve çözünürlük farkı ile kristallendirme, farklı organik çözücüler ile yıkama yöntemleri ile temizlenebilir [78, 79].
- ❖ Çözünmeyen süstitüe metallsiz ve metalli ftalosiyeninler farklı çözücüler ile yıkama sonucu safsızlıkları uzaklaştırma yöntemi ile saflaştırılabilirler [80].

- ❖ Amino- grubu içeren metallsiz ve metalli ftalosiyaninler, derişik hidroklorik asitte çözümlü ve seyreltik baz çözeltilisi ile çöktürölüp saflaştırılabilirler [80].

Bu yöntemlerde bazı zorluklar oluşabilir. Örneğın konsantre H₂SO₄, organik sübstütüentler içeren ftalosiyaninleri parçalayacağı için, bu yöntem kullanılamaz. Amino grubu bulduran ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında HCl bulunduğında, ortamdaki diğeri amino gruplarını da çözebildiğinden, yeterli saflaştırma olamamaktadır. Saflaştırmada kromatografik yöntemler, agregasyon (istiflenme) göstermeyen ftalosiyaninler için kullanılabilir. Pc'ler genellikle agregasyona uğrarlar. Bu yüzden bantlar karışabilir ve ayrılma zorluklarına neden olur [81].

1.4.9. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

Günümüzde hala tüm özellikleri bilinmeyen bu yüzden teorik olarak araştırılmaya devam edilen, metallsiz ve metalli ftalosiyaninler; pigment, sıvı kristaller, foto iletkenlik, güneş pilleri, elektronik, iletişim, katalizörler, tıbbi uygulamalar ...vb. oldukça geniş uygulama alanı olan bileşiklerdir (Şekil 34).



Şekil 34. Ftalosiyaninlerin başlıca kullanım alanları

Ftalosiyaninleri bu kadar önemli yapan şey renkleridir. Bu moleküllerin bu şekilde yoğun renk tonunda olması, uyarılma sonucu absorbe olan elektronların IR bölgedeki

absorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca HOMO-LUMO geçişleri Pc'ler için karakteristik bir özelliktir.

Pc'ler için π sistemleri arttıkça absorpsiyon dalga boyları artar:

SubPc (560 nm) < Pc (680 nm) < Nc (770 nm) < Ac (830 nm) < SüperPc (920 nm)

Ancak π sistemleri genişledikçe bu sefer kararlılıkları azalır. Ftalosiyanimler, bozunmaya karşı kararlıdırlar, ayrıca sübstitüentlerin türüne bağlı olarak görünür bölge olan 650-750 nm civarında absorpsiyon yaparlar. Yüksek absorpsiyon katsayısına sahiptirler ($\epsilon > 105 \text{ L/mol.cm}$). Bu yüzden, diğerlerine üstünlükleri vardır [82].

1.4.9.1. Ftalosiyanimlerin Pigment ve Boyar Madde Uygulamaları

Pc'ler, molar absorpsiyon katsayıları büyük olduğundan, pigment ve boyar madde olarak kullanılabilirler [82]. Zaten ftalosiyanimler, ilk keşfedildiklerinde pigment olarak kullanılmışlardır [83]. 1930'lu yıllarda endüstriyel olarak ilk defa bakır ftalosiyanim (CuPc), Monastral Blue ismi ile üretilmeye başlanmıştır [84, 85].

Yüksek renk haslığı (kimyasal ve fiziksel etkilere karşı rengin solma veya akma direnci), renk kararlılığı ile renk homojenliğine sahip olan ftalosiyanimler, günümüzde daha çok (yaklaşık %90 oranında) pigment olarak üretilirler. CuPc'nin kloro veya bromo türevleri en çok pigment olarak kullanılan bileşiklerdir. Ftalosiyanimler genellikle hiç çözünmezler. Yaygın çözücülerde çözünmelerini sağlamak üzere periferik konumlarına çeşitli gruplar takılır. Böylece boya olarak kullanılabilirler. Renkleri, parlak maviden, turkuaza ve yeşile kadar uzanır. Bu sayede ftalosiyanim boyalar deri, kâğıt, tekstil boyamada ve yüksek kaliteli mürekkep yapımında kullanılır [86]. Ayrıca plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde de kullanılan ftalosiyanimler, endüstrinin artan ihtiyaçları nedeniyle mavi yeşil boyar madde olarak günümüzde her yıl binlerce ton üretilmektedir [87].

1.4.9.2. Ftalosiyanimlerin Katalizör Uygulamaları

Metalli ftalosiyanimlerin uygulama alanlarından biriside, büyük ölçekli endüstriyel işlemlerde kullanılabilme potansiyelli malzemelerdir. Bu malzemelerin en belirgin katalitik özelliği, metal ve kompleks kombinasyonuna bağlıdır ve yerinde yapısal değişikliklerle de ayarlanabilir. Redoks aktif metal iyonu içeren MPc'ler önemli reaksiyonları katalizler.

Örneğin, ham petrol işlenirken “tatlandırma” yöntemi olarak bilinen merox işleminde, kötü kokulu tiyollerin ortamdan uzaklaştırılması işleminde, demir ya da kobalt ftalosiyanimler, heterojen yükseltgeyici görevi görmektedir. Sülfolanmış Fe ftalosiyanim veya Co ftalosiyanim ortamında, merkaptanlar katalitik olarak yükseltgenir ve kötü kokulu tiyollerin büyük bir kısmı ham petrolden uzaklaştırılır [88].

Diğer bir örnekte, demir tetrasülfotalosiyanim (FePcS) kompleksinin, H_2O_2 'li ortamda, sulu çözeltilerdeki klorlanmış fenollerin, yükseltgenerek bozunmasını sağladığı tespit edilmiştir [89].

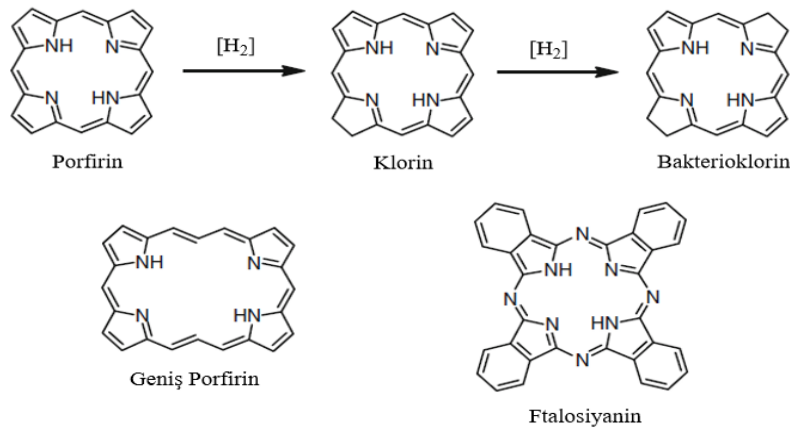
Metalli ftalosiyanimler, çoğunlukla yükseltgenme işlemlerinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Aynı şekilde indirgeme işlemlerinde de indirgeyici katalizör olarak kullanılabilir [90].

1.4.9.3. Ftalosiyanimlerin Foto Dinamik Terapi (PDT) Uygulamaları

İstem dışı hücre bölünmesi ve bu hücrelerin diğer vücut kısımlarına yayılması ile meydana gelen metastazın öncül sebebi olan kanser hastalığı ölümcüldür [91].

Hücre veya dokuların tedavisinde, Foto Dinamik Terapi (PDT), yeni bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu protokolda, lokâl olarak hastalıklı bölgeye verilen molekül, ışıkla uyarılma sonucu ortamdaki moleküler oksijen ile etkileşerek oluşan singlet oksijen yardımıyla kanserli hücreleri öldüren reaktif oksijen (ROS) üretilir. Bu tedavi yönteminin diğer yöntemlere üstünlüğü, sağlıklı dokulara hasar vermeden seçici olarak sadece tümörü ortadan kaldırabilmesidir [92].

Foto Duyarlaştırıcılar (FD) genel olarak porfirin, klorin, bakterioklorin, geniş porfirin ve Pc'lerdir (Şekil 35).



Şekil 35. Porfirin tabanlı foto duyarlaştırıcıların yapıları

Ftalosiyanın avantajları şöyle sıralanabilir:

- ❖ 600-800 nm de absorpsiyon verebilmeleri
- ❖ Singlet oksijen ve radikal üretebilmeleri
- ❖ Kanserli hücrelere karşı seçici olmaları
- ❖ Işıksız ortamda toksik olmamaları [93].

1.4.9.4. Ftalosiyanın Optik Veri Depolama Uygulamaları

Optikte bilginin depolanması ve yeniden işlenmesi işlemine “Optik Veri Depolama” denmektedir. 1982 yılında, bu amaçla kullanılan ilk diskler, compact disk (CD) adıyla kullanıma sunulmuştur. Daha sonraları, CD-ROM, CD/R, CD/RW’ler de üretilmiştir.

CD’ler içinde kullanılan uygun dalga boyundaki IR ışınımı absorplayan boyalar, ucuz yarı iletken diyot lazerlerin üretimindeki en önemli basamağı oluşturmaktadır. Buna karşın, ftalosiyanın yarı iletken diyotlar için kimyasal kararlılıkları yüksek olan maddelerdir [94].

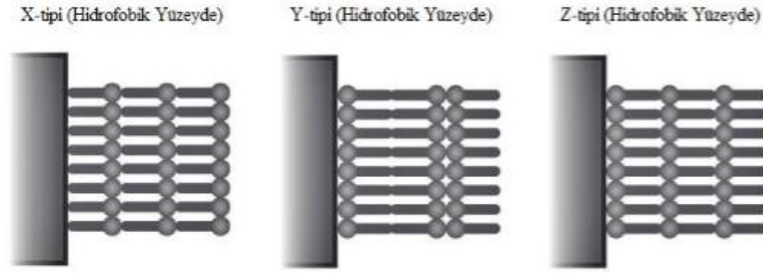
İnce film formundaki ftalosiyanın malzeme üzerine lazer ile noktasal ısıtma yapılır. Bu esnada, ftalosiyanın molekülü süblimleşir. Toplanan verilerin optik olarak fark edilmesi ile okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilir [95, 96].

1.4.9.5. Ftalosiyanın İnce Film Uygulamaları

1 µm kalınlığındaki ince filmler, bilgisayarların hafıza kartlarında yaygın olarak kullanılan ferromagnetik film gibi elektronik kaplamalarda kullanılırlar. Değişik kalınlıklarda hazırlanarak değişik mikro elektronik aygıtlarda kullanılabilirler [97].

İnce film üretimi için Langmuir-Blodgett (LB), spin, vakum ve soljel kaplama gibi üç farklı yöntem kullanılmaktadır. En çok tercih edilen yöntem Langmuir-Blodgett yöntemidir [97].

Organik çözücülerde çözünmeyen, süstitüentsiz ftalosiyanın LB film yapımında kullanılamazlar. Uygun süstitüe ftalosiyanın geliştirilerek, organik çözücülerde çözünebilir ve amfifilik (hidrofilik ve hidrofobik özellikleri olan) derecesi uygun olan Pc’lerin kullanımı, LB ince filmlerinin üretiminde tercih sebebidir (Şekil 36) [98].

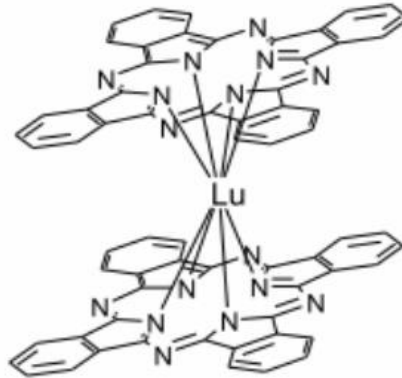


Şekil 36. X, Y ve Z tipi Langmuir-Blodgett film çeşitleri

1.4.9.6. Ftalosiyaninlerin Elektrokromik Görüntüleme Uygulamaları

Bir elektrik potansiyeli çevrimi uygulandığında elektro aktif bir materyalin renginin değiştiği işlemler bütününe “Elektrokromizm” denir. “Elektrokromizm” ifadesini ilk defa 1961 yılında Platt, bu şekildeki renk oluşumları için kullanmıştır [99]. Elektroaktif madde, redoks tepkimesinde elektron alarak ya da vererek yeni absorpsiyon bandı vererek rengi değişir. Bu sayede dijital ekranlar üretilmiştir. Daha sonraları Televizyon ekranları ve optik bilgisayarlar gibi daha iddialı uygulamalar yapılmıştır [100]. Günümüzde ayrıca, görüntülü saat ekranlarında, otomobil aynalarında, panolarda, güneş gözlüklerinde, binalarda kullanılan pencere camlarında elektrokromik özelliğe sahip bileşikler uygulama alanı bulmaktadır [101].

Ftalosiyaninlerin redoks aktiflik özelliklerinin kolayca değiştirilebilmesi, bu alandaki etkinliklerinin de artması anlamına gelmektedir. Genelde, elektrokromik özellikli Pc’ler nadir toprak elementlerinin çift katlı Pc bileşikleridir. Lutesyum bisftalosiyanin (LuPc_2) bunların başında gelir (Şekil 37).



Şekil 37. Lutesyum bisftalosiyanin bileşiği

Bundan başka, alüminyum, bakır, kobalt, mangan, molibden, uranyum, vanadyum, zirkonyum, toryum, galyum, amerikyum... vb. gibi pek çok MPC'nin elektrokromik özellikleri tespit edilmiştir [102].

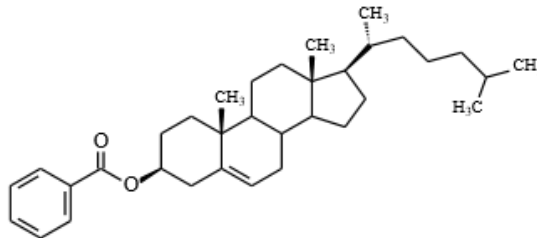
1.4.9.7. Ftalosiyanın Kimyasal Sensör Uygulamaları

Ftalosiyanın kimyasal sensör olarak kullanılmaları gelişmekte olan uygulamalarından biridir. Ftalosiyanın redoks aktif özellikleri sayesinde elektron alan veya veren gazlarla etkileşime girdiklerinde, elektronik absorpsiyon spektrumlarında gözle görülen değişiklikler olur. Bu değişikliklerin ölçülmesi, optik gaz sensörlerinin temelini oluşturmaktadır [103].

Metalsiz ve metalli ftalosiyanın ince film haline getirilip tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında ppb birimi kadar düşük konsantrasyonlardaki değerlerde bile SO₂, Br₂, Cl₂, NO_x, O₂ ve NH₃ gazlarını algılayabilmektedirler [104-105].

1.4.9.8. Ftalosiyanın Sıvı Kristal Uygulamaları

Sıvı kristal bir malzeme, aynı anda hem katıların hemde sıvıların fizikokimyasal özelliklerini gösteren maddelerdir. 19. Yüzyılın son çeyreğinde Avusturya Karl-Ferdinand Üniversitesi'nden Botanikçi ve Fizyolog F. Reinitzer, günümüzde "kolesterik sıvı kristaller" olarak tanınan birçok kolesterol türevlerinin fiziko-kimyasal özelliklerini incelemiştir. Reinitzer, kolesteril benzoatın (Şekil 38) sadece ortam ve şartlara göre renk değiştirmedini ve de iki erime noktasının olduğunu bulmuştur.



Şekil 38. Kolesteril benzoat bileşiğinin yapısı

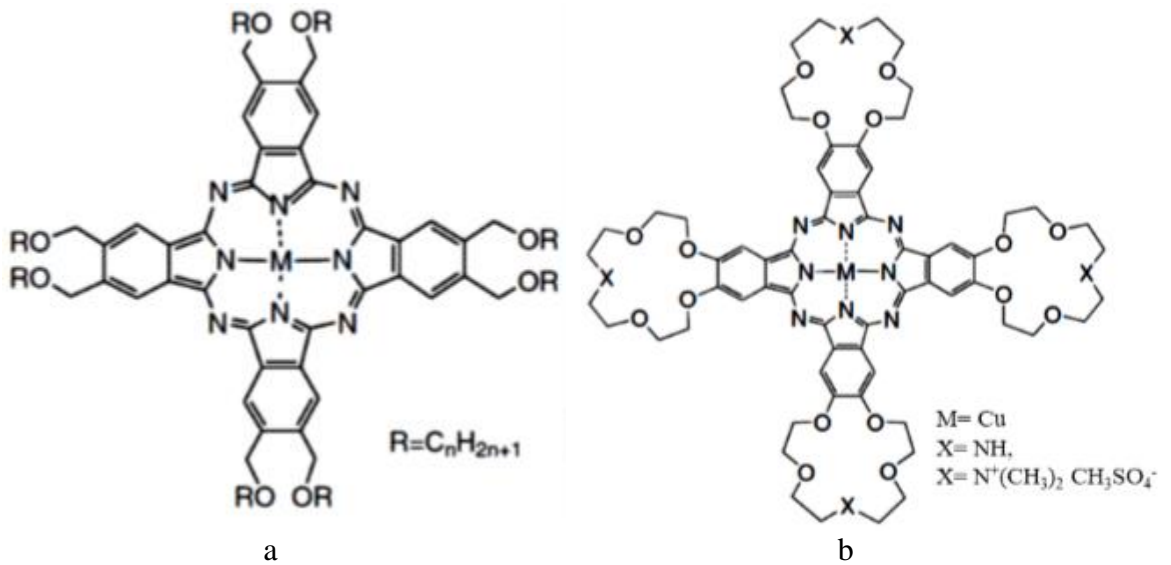
Maddenin, önce birinci erime noktası olan 145,5°C’de bulutsu bir sıvı görünümü aldığı, ardından 178,5°C’de ikinci bir erimeyle berrak bir sıvı olduğunu belirlemiştir. Reinitzer bu keşfiyle, kolesterik sıvı kristallerinin üç önemli özelliğinden bahsetmiştir:

- ❖ Erime noktaları iki tanedir.
- ❖ Polarize ışığı dairesel olarak yansıtır.
- ❖ Polarize ışığın yönünü değiştirebilir [106].

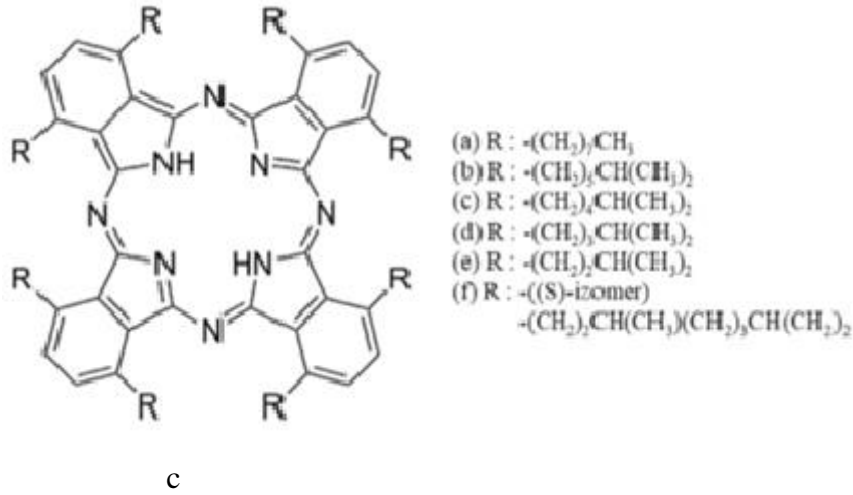
Sıvı kristaller (LC), sıvılar ile katı kristaller arasında özelliklere sahiptirler. Örneğin, bir sıvı kristal, sıvı gibi akışkanlık özelliğine sahiptir; ancak molekülleri kristal gibi de yönlendirilebilir [77].

Sıvı kristallerin, keşfedilmelerinden yaklaşık bir asır sonra, elektriksel bir yük uygulandığında geçen ışığın özelliklerini değiştirdiği fark edilebilmiştir. Bu keşif sıvı kristallerin görüntü oluşturma amacıyla çalışmasını sağlamıştır. Günümüzde sıvı kristal maddeler dijital aygıtlarda, televizyonlarda, havacılık sanayiinde, bilgisayar ekranlarında, telefonlarda, saatlerde, otomotiv sektöründe kısaca ekranı olan bütün cihazlarda “sıvı kristal görüntüleyici (LCD)” olarak kullanılmaktadırlar.

Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanimler oldukça ilgi çekicidirler. Çünkü sıvı kristal ftalosiyanimler tek boyutlu iletkenlik gösterebilen özellik taşırlar. 1982 yılında Piechocki ve ekibi, sıvı kristal özelliğine sahip ilk ftalosiyanim yapısını elde etmiş ve akabinde, bu malzemeler ile ilgili çalışmaların sayısı giderek artmıştır. Metalli ftalosiyanimler, diskotik (kolonlu) metal merkezli düzensiz katılar veya sıralı sıvılar arasında en çok çalışılan bileşikler sınıfındadır (Şekil 39 a,b,c) [108].



Şekil 39. a ve b Sıvı kristal özellik gösteren bazı ftalosiyanimler

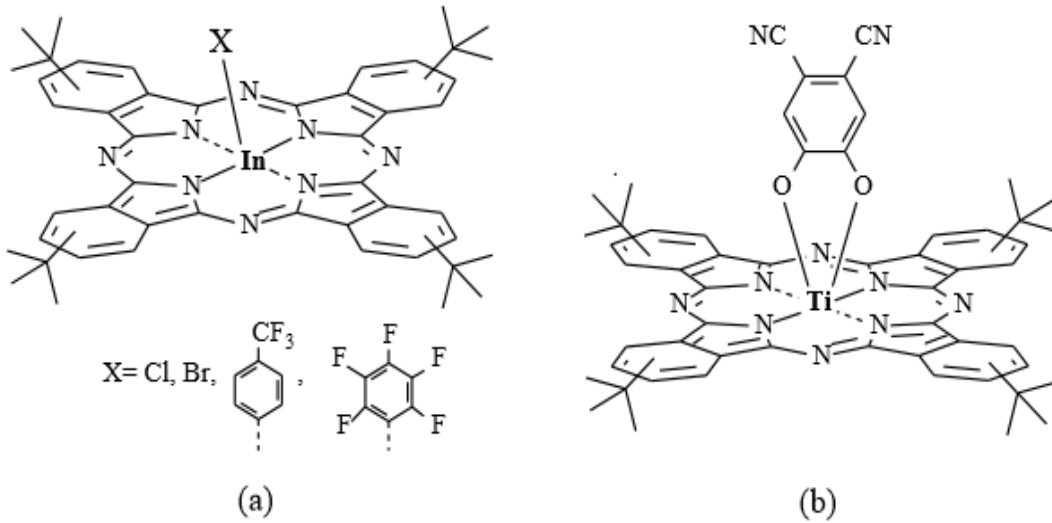


Şekil 39. c Sıvı kristal özellik gösteren bazı ftalosiyaninler

1.4.9.9. Ftalosiyaninlerin Non Lineer Optik (NLO) Uygulamaları

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın non-lineer ortamdaki davranışlarını incelemektedir. Ftalosiyaninler optik sınırlayıcı malzemeler olarak da kullanılmaktadır. Ftalosiyaninler konjuge makro halkalarındaki yüksek π -elektron delokalizasyonundan dolayı yüksek optik non-lineer (optik sınırlayıcı) özellik gösterirler. Bu alanda ftalosiyaninler başta telekomünikasyon olmak üzere elektronik sektörlerinde kullanılmaya başlanmıştır [109].

Optik sınırlayıcı malzemeler olarak kullanılan Pc bileşikler önemli örneklerdir (Şekil 40 a, b) [110].



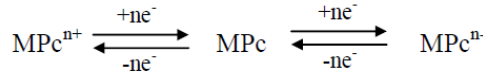
Şekil 40. Optik sınırlayıcı özellik gösteren bazı ftalosiyanin bileşikleri

1.4.10. Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal Özellikleri

Metalli ftalosiyeninlerin metal merkezinin redoks yönünden değişkenlik göstermesi, onları birçok sektörde aranan ürün konumuna getirmiştir [111]. Bu özellik, elektrokromik özellik, elektronik malzemeler, fotovoltaik pil ve katalizör gibi, birçok sahada son derece önemlidir. Çözücü, merkezdeki metal iyonunun cinsi, süstitüentler, agregasyon ve aksiyal ligandlar gibi unsurlar, ftalosiyenin moleküllerinin redoks özelliklerinde önemli farklılıklara sebep olmaktadır [112].

Bir ftalosiyenin ünitesinin elektrokimyasal özelliği, değişik süstitüentlerin ftalosiyenin halkasına bağlı olması durumunda, 18 π -elektron sistemi ile merkez metali arasındaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır [113].

Ftalosiyenin yapılarında yükseltgenme yanında indirgenme de olur [114]. Temel haldeki bir Pc halkası, Pc(-2) iyon yüküne sahiptir. Eğer bir ya da dört elektron alırsa (-3) ve (-6) iyonu, bir ya da iki elektron vermesiyle de (-1) ve (0) türleri meydana gelir [114]. Bu tip elektron alış-verişinde, metal ya da halka merkezli ve çoğunlukla, iki yönlü redoks denge tepkimeleri oluşur [114]. Bu reaksiyonlar Şekil 41'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 41. Tersinir indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi

1.5. Elektrokimya Tarihine Kısa Bir Bakış

Elektrokimya tarihi, yirmi birinci yüzyılda hem endüstriyel üretimi hem de günlük yaşamı tanımlamaya yardımcı olan anlayış ve teknolojideki büyük ilerlemelerle doludur. Elektrokimyanın hikâyesi, 1800 yılında ilk modern elektrik pili olan volta pilini icat ettiğini açıklayan Alessandro Volta ile başlar. Volta Benjamin Franklin ile birlikte, günümüzde statik elektrik olarak adlandırılan konu üzerinde çalışıyordu. Volta pili sürekli bir akım üretti ve böylece iki yeni çalışma alanı açtı. Bu araştırmada, elektriğin kimyasal üretimi ve elektriğin kimyasallar üzerindeki etkileri incelendi.

Volta, Luigi Galvani'nin hayvanların elektrik ürettiği iddiası üzerinde de çalışmalar yapıyordu. Volta'ya göre, Galvani'nin sonuçları, nemli bir iletkenle birbirine (kurbağa bacağı) bağlanan iki farklı metali kullanmasından kaynaklanıyordu. Volta, tuzlu suya

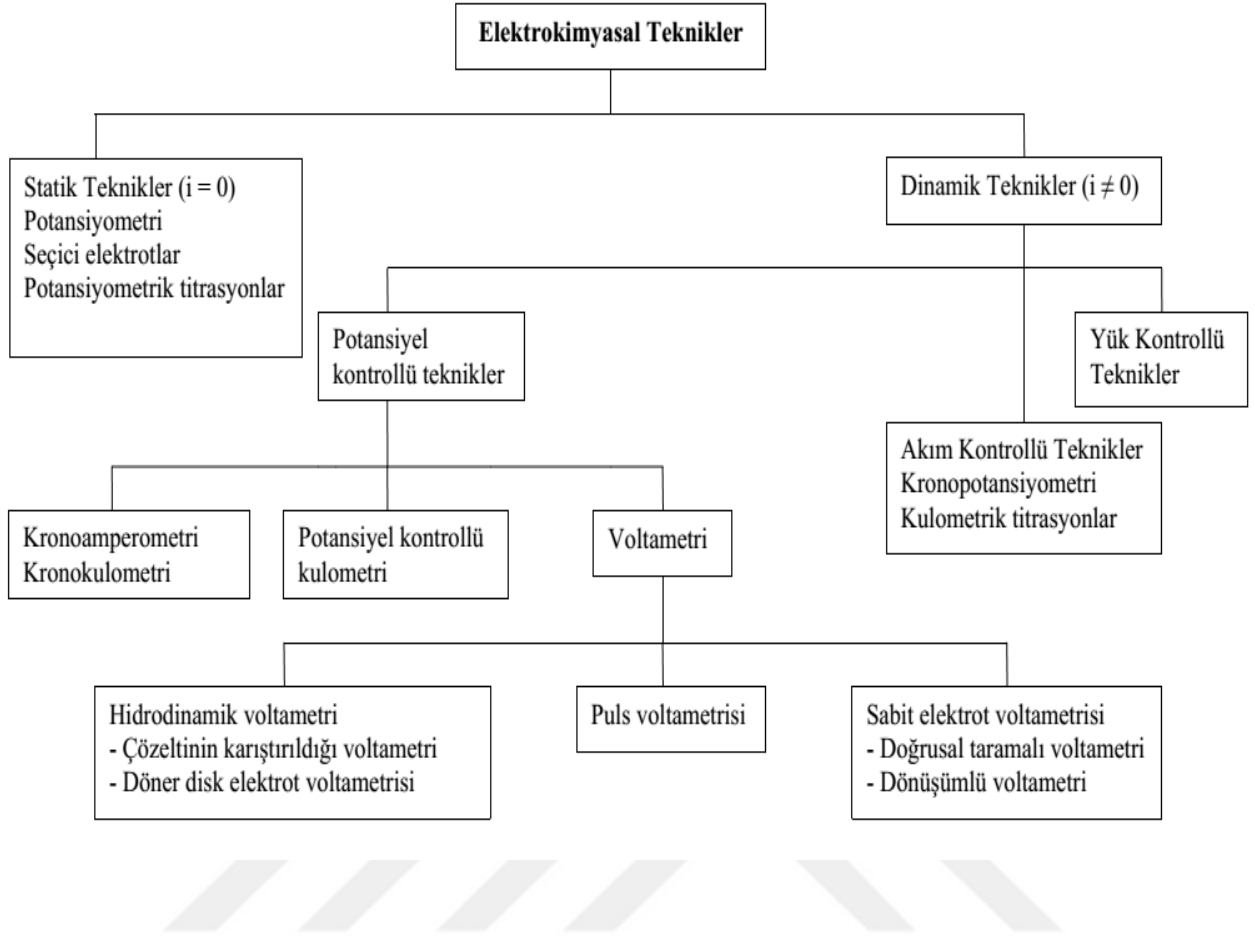
batırılmış kartonla birbirine bağlanan çinko ve gümüş disk çiftlerinden oluşan yeni buluşunda bu konfigürasyonu yeniden üretti.

Volta, elektriğin "temas" teorisini açıklarken, metalleri ve diğer maddeleri elektriksel etkilerinin gücüne göre sıralayan en eski elektromotor serilerinden birini yayınladı. Temas ettirildiğinde en güçlü etkileri yaratan malzemeleri en uzağa yerleştirdi. Volta'nın sıralaması, kimyagerlerin yıllardır düzenlediği afinite tablolarına, bileşiklerde hangi maddelerin diğerlerinin yerini alacağını gösteren tablolara çarpıcı bir benzerlik taşıyordu. Birkaç yıl sonra Humphry Davy, kimyasal yakınlıkların elektrik teorisinde bu benzerliğin tesadüf olmadığını iddia edecekti.

Londra'daki Kraliyet Enstitüsü'nden Sir Humphry Davy, yeni volta pili ile ilgili en önemli deneycilerden biriydi. Davy, metal yığını tarafından sağlanan akımı kullanarak bileşikler parçalarına ayırdı ve birkaç yeni element keşfetti. Deneyleri onu 1806'da bir elektriksel kimyasal afinite teorisi önermeye yöneltti. Davy, elektrik akımı, elementleri bileşiklerde bir arada tutan normal kuvveti aştığından, bu kuvvetin doğada elektriksel olması gerektiğini savundu [113].

1.5.1. Elektrokimyasal Teknikler

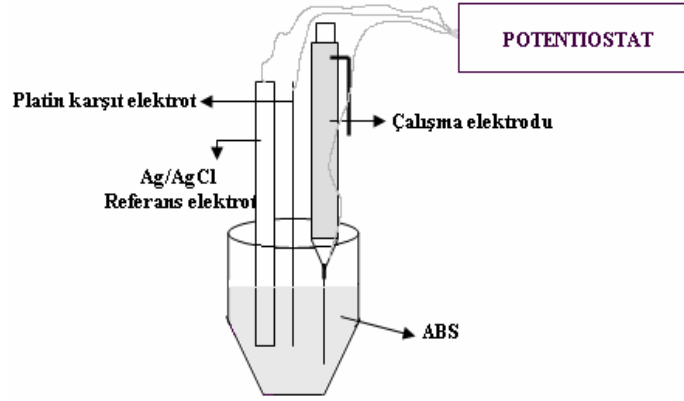
Sadece üç temel elektrokimyasal sinyal olmasına rağmen, pek çok olası deneysel tasarım vardır. Elektrokimyasal tekniklerin en basit bölümü, elektrokimyasal hücredeki çözeltinin bir özelliğini ölçtüğümüz yığın teknikleri ile potansiyelin, akımın veya yükün bir elektrot ve bir elektrot arasındaki ara-yüz de bulunan türlere bağlı olduğu ara yüzey teknikleri arasındadır. Çözünmüş iyonların toplam konsantrasyonuyla orantılı olan bir çözeltinin iletkenliğinin ölçümü, toplu elektrokimyasal tekniğin bir örneğidir. Bir pH elektrodu kullanılarak pH tayini, arayüzey elektrokimyasal tekniğine bir örnektir [115]. Elektrokimya dalında nicel ve nitel çalışmalar yeni yöntemlerin geliştirilmesinde öncelik etmektedir (Şekil 42) [116].



Şekil 42. Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması

1.5.1.1. Voltametri

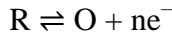
Voltametrde, bir elektrokimyasal hücreye zamana bağlı bir potansiyel uygulanır. Oluşan akıma karşı uygulanan potansiyel grafiğe geçirilir. Bu grafiğe “voltamogram” denir. Bu, bir spektrumun elektrokimyasal eşdeğeridir. Voltamogramlar, yükseltgenme veya redüksiyon tepkimesindeki türler hakkında kantitatif veya kalitatif bilgi sağlar. En eski voltametrik teknik, 1920’lerin başında Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilen polarografidir. Bu keşif sayesinde, Jaroslav Heyrovsky 1959’da Nobel Kimya Ödülünü almıştır. O zamandan beri, birçok farklı voltametri formu geliştirilmiştir, bunlardan biri aşağıda gösterilmiştir (Şekil 43) [117].



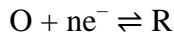
Şekil 43. Voltametrik ölçüm analiz hücresi

1.5.1.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Voltametrik tekniklerde potansiyel bir yönde, ya daha fazla pozitif potansiyele ya da daha fazla negatif potansiyele doğru taranır. Döngüsel voltametrde ise her iki yönde de tarama yapılır. Şekil 44 a, tipik bir potansiyel uyarma sinyalini gösterir. Bu örnekte, önce potansiyeli daha pozitif değerlere tarayarak, R türü için aşağıdaki oksidasyon reaksiyonu meydana gelir.



Belirlenmiş bir anahtarlama potansiyele ulaşıldığında, taramanın yönü daha negatif potansiyellere doğru çevrilir. İleri taramada 'O' türünü oluşturduğumuz için, ters taramada 'R' ye geri döner.



Döngüsel voltametri, Şekil 44 b'de gösterildiği gibi, sınırlayıcı akımlar yerine tepe akımları ile sonuçlanan, karıştırılmamış bir çözelti içinde gerçekleştirilir. Voltamogram, her biri bir tepe potansiyeli ve bir tepe akımı ile karakterize edilen oksidasyon ve redüksiyon tepkimeleri için ayrı ayrı tepe noktalarına sahiptir.

Döngüsel voltametrdeki tepe akımı, Randles-Sevcik denklemi ile verilir.

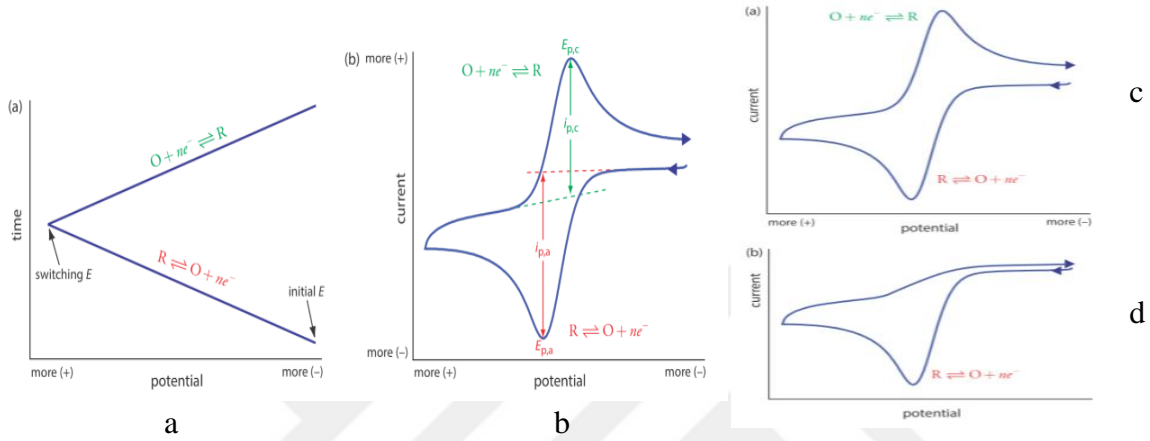
$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C_A$$

Denklemden ν tarama hızı ve C_A hücredeki elektroaktif türlerin derişimidir. Arzu edilen sonuçların oluşması durumunda, anot ve katot tepe akımları birbirine eşittir ve $i_{p,a}/i_{p,c}$

oranı 1.00'dir. Aşağıdaki denklemde ise yarım dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) hesaplaması görülmektedir.

$$E_{1/2} = E_{p,a} + E_{p,c} / 2$$

Her iki yönde potansiyel taraması yapılması, redoks tepkimesinde üretilen türlerin elektrokimyasal davranışını keşfetme fırsatı sağlar. Bu, döngüsel voltametrinin diğer voltametrik tekniklerden üstünlüğüdür.



Şekil 44. Döngüsel voltametri için ayrıntılar. (a) Başlangıç potansiyelini ve anahtarlama potansiyelini gösteren üçgen potansiyel uyarma sinyalinin bir döngüsü. Döngüsel bir voltametri deneyi, bir döngü veya birçok döngüden oluşabilir. Bu örnekteki başlangıç potansiyeli negatif anahtarlama potansiyeli olmasına rağmen, döngü bir ara başlangıç potansiyeli ile başlayabilir ve iki limit arasında döngü yapabilir. (b) Tepe akımlarının ve tepe potansiyellerinin ölçümünü gösteren sonuçtaki döngüsel voltamogram. (c) daha hızlı tarama hızında ve (d) daha yavaş bir tarama hızında elde edilen R için döngüsel voltamogramlar.

Şekil 44 c-d, aynı redoks çifti için hem daha hızlı hem de daha yavaş bir tarama hızında döngüsel voltamogramı gösterir. Daha hızlı tarama hızında, şekil 44 c, iki tepe noktası görünmektedir. Ancak Şekil 44 d de yavaş hızda ters taramadaki tepe noktası kaybolur. Bu kaybolmanın anlamı ise, ileri taramada R'nin indirgenmesinden elde edilen türlerin, yeterli zamanın olması sebebiyle, ürünleri elektroaktif olmayan bir kimyasal reaksiyona katılmasıdır.

Döngüsel voltametrinin başlıca kullanımlarından biri, bileşiklerin kimyasal ve elektrokimyasal davranışlarını incelemektir. [118-119].

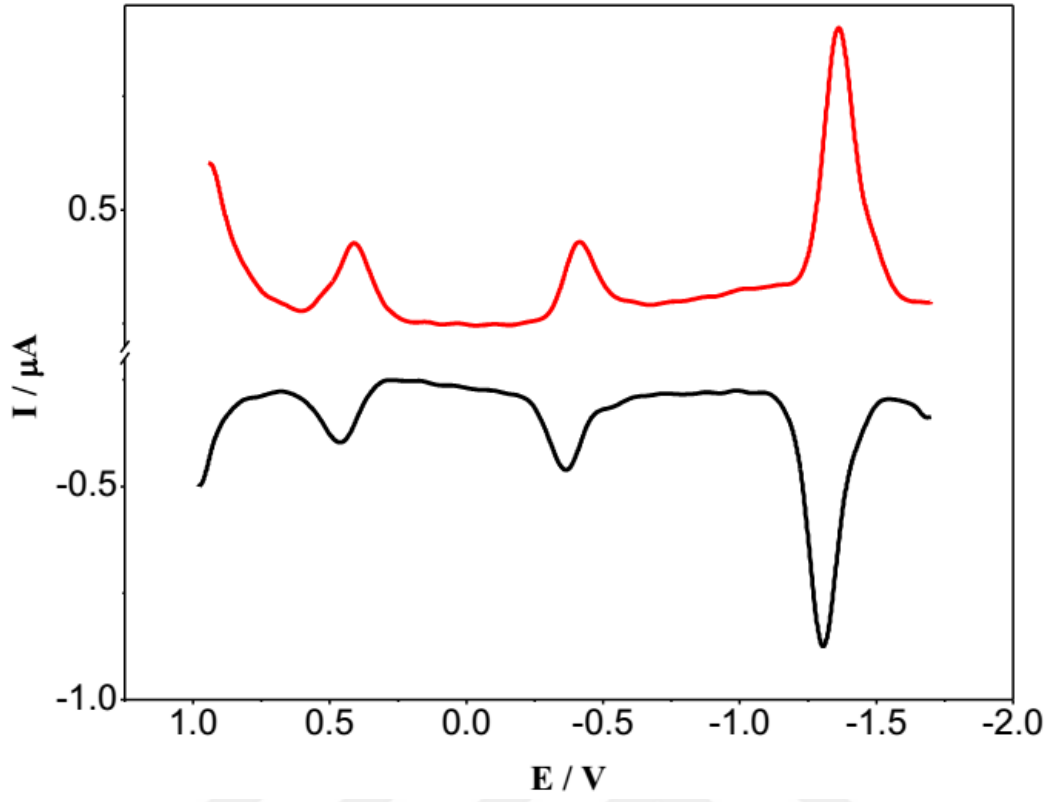
1.5.1.1.2. Kare Dalga Voltametri (SWV)

Kare dalga voltametik bir deneyde, (genellikle sabit) bir çalışma elektrotundaki akım ölçülürken, çalışma elektrotu ile referans elektrot arasındaki potansiyel sabit bir frekansta ileri ve geri darbeleme oluşur. Potansiyel dalga biçimi, düzenli bir kare dalganın alttaki bir merdiven üzerine bindirilmesi olarak görülebilir. Bu anlamda SWV, merdiven voltametrisinin bir modifikasyonu olarak düşünülebilir.

Akım iki kez örneklenir, bir kez ileri potansiyel darbesinin sonunda ve tekrar ters potansiyel darbesinin sonunda (her iki durumda da potansiyel yön tersine çevrilmeden hemen önce). Bu akım örnekleme tekniğinin bir sonucu olarak, kapasitif (bazen faradaik olmayan veya şarj olarak anılır) akımdan kaynaklanan akım sinyaline katkısı minimumdur. Kare dalga döngüsü başına iki farklı örnekte akım örnekleme yapılmasının bir sonucu olarak, iki akım dalga biçimi toplanır, her ikisi de tanısal değere sahiptir, bu nedenle korunur. Aynı ayrı bakıldığında, ileri ve geri akım dalga biçimleri, döngüsel bir voltamogramın görünümünü taklit eder (bu, anodik veya katodik yarılar karşılık gelir, ancak, deneysel koşullara bağlıdır). Hem ileri hem de geri akım dalga biçimlerinin teşhis değeri olmasına rağmen, SWV'de potansiyostat yazılımının ileri akım dalga biçiminden ters akım dalga biçimini çıkararak türetilen bir diferansiyel akım dalga biçimini çizmesi neredeyse her zaman böyledir. Bu diferansiyel eğri daha sonra uygulanan potansiyelle karşı çizilir. Diferansiyel akıma karşı uygulanan potansiyel grafiğindeki tepe noktaları, redoks süreçlerinin göstergesidir ve bu çizimdeki tepe noktalarının büyüklükleri, aşağıdakilere göre çeşitli redoks aktif türlerinin konsantrasyonlarıyla orantılıdır:

$$\Delta i_p = \frac{nFA D_0^{1/2} C_0^*}{(\pi t_p)^{1/2}} \Delta \Psi_p$$

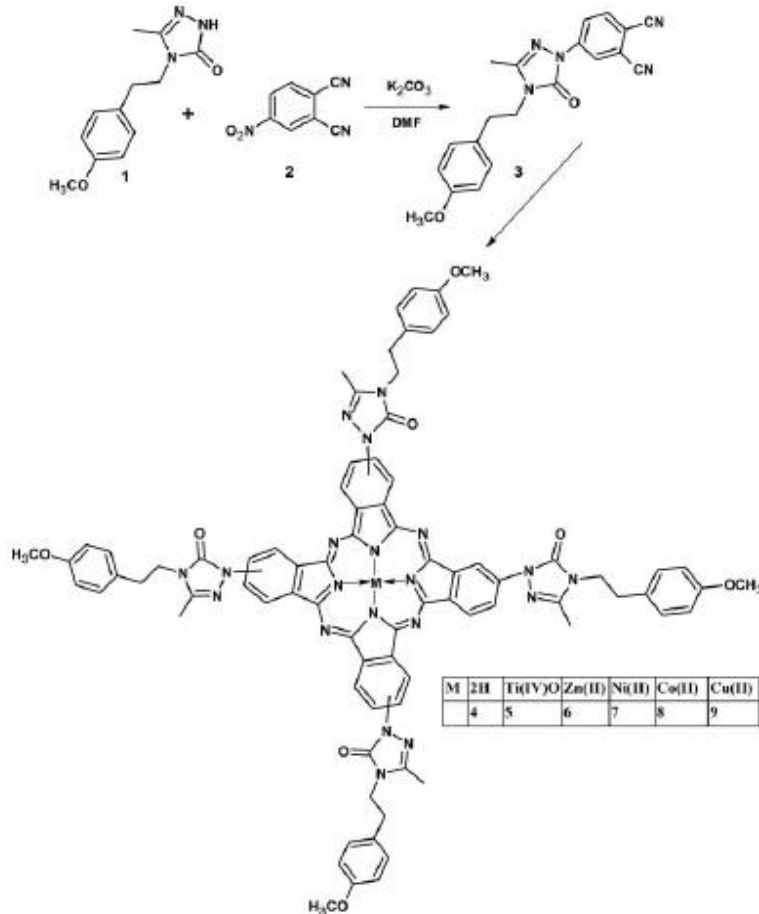
Burada Δi_p diferansiyel akım tepe değeridir, A elektrotun yüzey alanı, C_0^* türün konsantrasyonu, D_0 türün yayılma gücü, t_p darbe genişliği ve $\Delta \Psi_p$ normal nabız voltametrisindeki sınırlayıcı tepkiye göre SWV'deki tepe yüksekliğidir [120].



Şekil 45. Kare dalga voltamogramına ait bir grafik

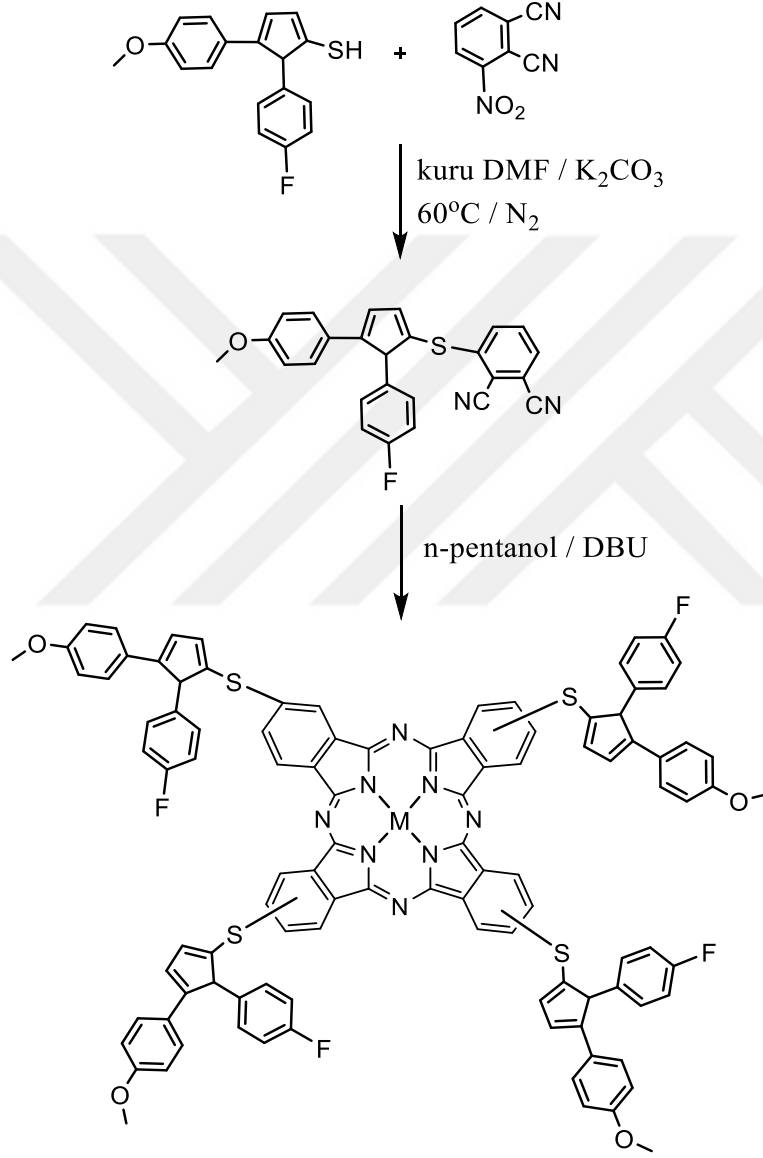
1.5.1.2. Değişik Triazol Çevreli Ftalosiyanınların Elektrokimyasal Çalışmaları

İrfan Acar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, periferal konumlarında 4-[2-(4-metoksifenil)etil]-5-metil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on içeren metalli ve metallsiz ftalosiyanınların elektrokimyasal deneylerinde, redoks inaktif merkezli metalli ftalosiyanınların (H^+ , Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Ni^{+2}) birbirine benzer Pc tabanlı elektron-transferi verdiklerini, buna karşın, redoks aktif merkezli metalli ftalosiyanınların ise (Co^{+2} ve TiO^{+2}), Pc merkezli elektron-transferine ilave olarak metal-merkezli elektron-transferini de gösterdikleri belirtilmiştir. Ölçüm sisteminin elektrolit tipi, polar koordinasyon çözücü moleküllerinin CoPc'nin oksitlenmiş Co(III) merkezine koordinasyonu nedeniyle CoPc'nin oksidasyon davranışlarını önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir (Şekil 46) [121].



Şekil 46. Sübstitüe triazolölü metalli ftalosiyanınların eldesi

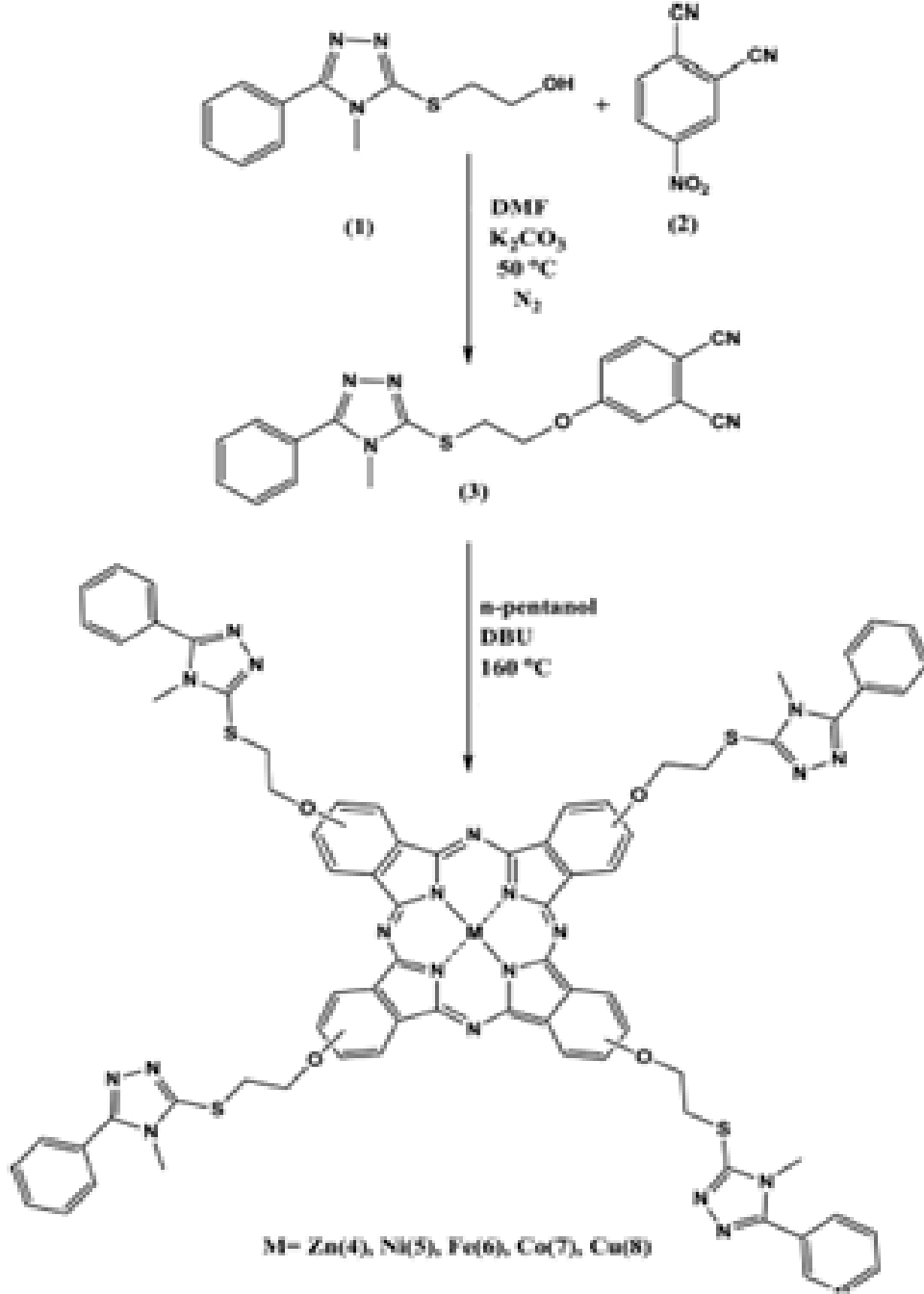
Ümit Demirbaş ve arkadaşlarının yaptığı diğer çalışmada, florofenil-metoksifenil sübstitüentli triazol ftalosiyanınlerin spektro elektrokimyasal çalışmasında, bileşiklerin halka bazlı, tersine çevrilebilir ve/veya yarı tersine çevrilebilir indirgeme ve oksidasyon süreçleri sergilediği tespit edildi. Komplekslerin renk değişimi ile ilişkilendirilen yerinde UV-Vis spektro elektrokimyasal ölçümler, elektrokimyasal teknolojiler alanında uygulanabilirliğini göstermiştir (Şekil 47) [122].



M = 2H, Zn, Pb, Cu

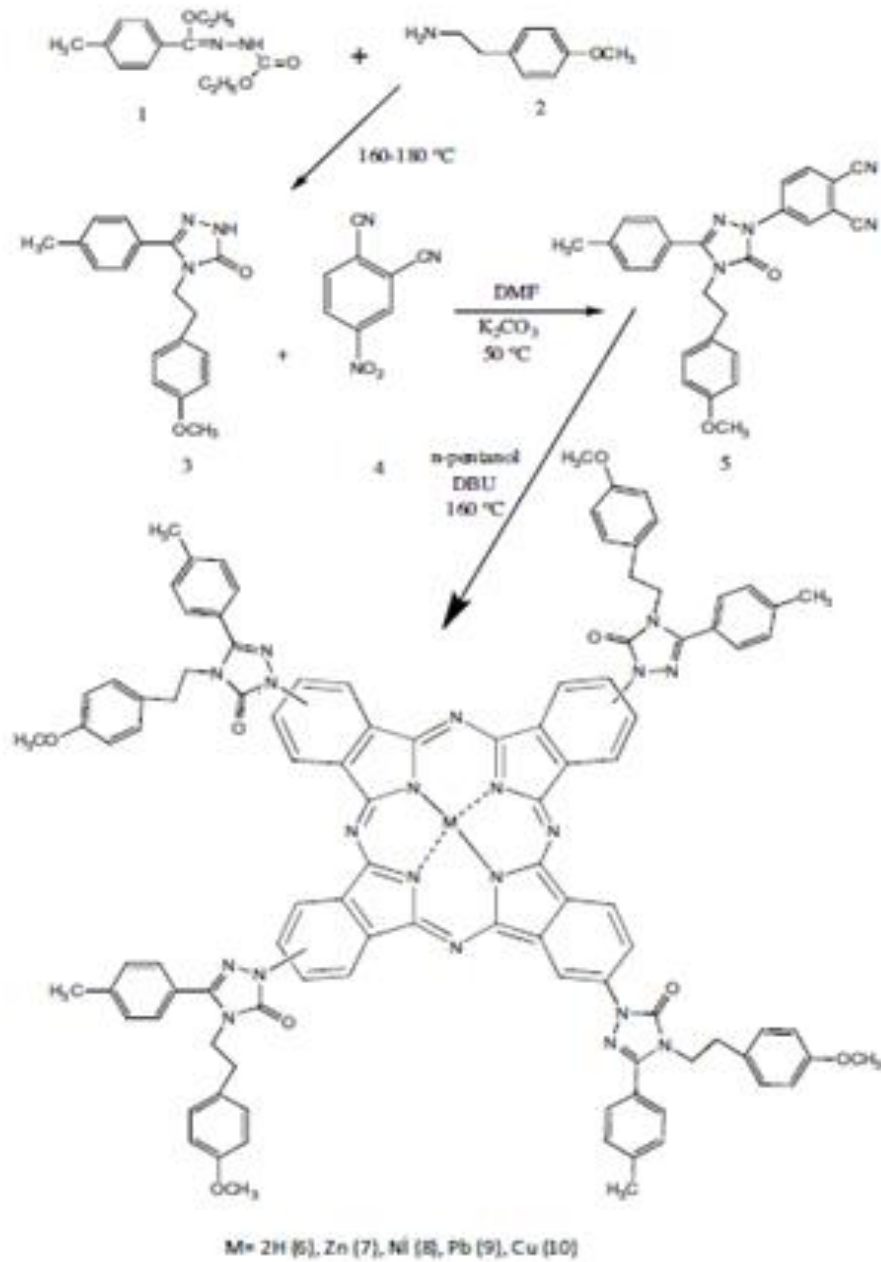
Şekil 47. Florofenil-metoksifenil sübstitüentli triazol ftalosiyanınlerin eldesi

Ümit Demirbaş ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada ise, metil-fenil-tiyotoksi sübstitüentliritriazol ftalosiyanınların redoks aktif ve inaktif metal merkezlerinin halka üzerine etkileri incelenmiştir (Şekil 48) [123].



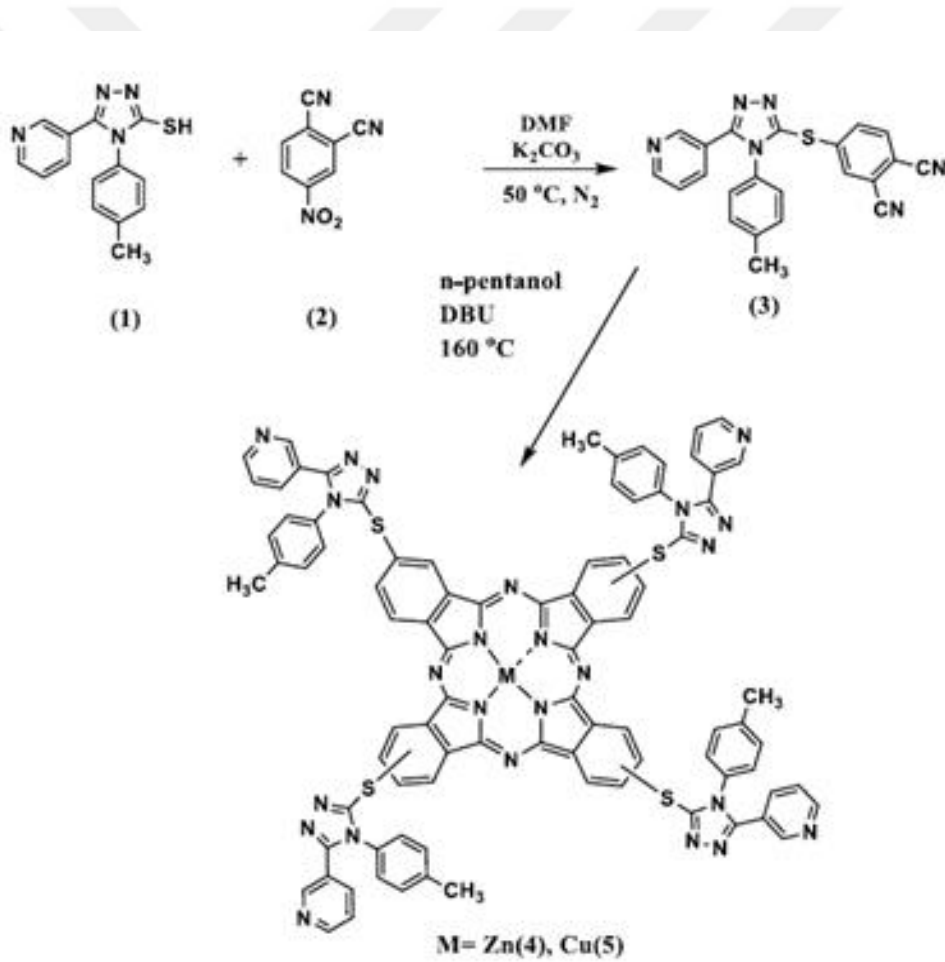
Şekil 48. Metil-fenil-tiyotoksi sübstitüentli triazol ftalosiyanınların eldesi

Halit Kantekin ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada da, redoks aktif olmayan merkezlere (H^+ , Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Ni^{+2}) sahip ftalosiyanın benzer ftalosiyanın bazı elektron transfer süreçlerini gösterdiği görüldü. Bu komplekslerin redoks davranışları, ftalosiyanın halkasının çekirdeğindeki iyonların farklı etkin nükleer yüküne bağlı olarak biraz kayar. En kolay indirgenebilir olan, H^+ 'nın en yüksek etkili nükleer yükü nedeniyle metal içermeyen ftalosiyandır. Pb(II) ftalosiyanın çekirdeğindeki büyük iyon boyutu, kompleksin kare düzlemsel yapısını bozsa da, bu durum Pb (II) ftalosiyanın redoks sürecini önemli ölçüde etkilememiştir (Şekil 49) [124].



Şekil 49. Metoksi-fenil-etil çevreli triazol ftalosiyanın eldesi

Duygu Akyüz ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise, MPc'lerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri ve SWV teknikleri ile belirlenmiş ve metal merkezlerin sonuçlara etkisi araştırılmıştır. Her iki kompleksin de metal merkezlerin redoks hareketsizliği nedeniyle ftalosiyanın tabanlı redoks tepkimesini gösterdiği görülmüştür. Redoks değişimleri, yerinde spektroelettrokimyasal ölçümlerle desteklenmiştir. Komplekslerin elektrokimyasal ve spektroelettrokimyasal tepkileri, her iki kompleks de dimetilformamid içinde değerlendirildiğinde, Cu ftalsiyanınin toplanma eğiliminin Zn ftalosiyaninden daha fazla olduğunu gösterdi. Yerinde spektroelettrokimyasal sonuçlar, bu komplekslerin akıllı cam teknolojilerinde elektrokromik malzeme olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 50) [125].



Şekil 50. Piridin-tiyol çevreli triazol ftalosiyanınlerin eldesi

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

Infrared Spektrofotometresi: Perkin Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometre
(K.T.Ü. Kimya Bölümü - Trabzon)

NMR Spektrofotometresi : Bruker Ascend 400 MHz NMR Spektrometre
(K.T.Ü. Kimya Bölümü - Trabzon)

UV-VisSpektrofotometresi : Perkin Elmer Lambda 25 Spektrofotometre
(K.T.Ü. Kimya Bölümü - Trabzon)

Kütle Spektrofotometresi : Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS/MS
Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon) ve
MALDITOF-MS sektrometre (G.T.Ü. Kimya Bölümü)

Voltametrik Analizör : Princeton Applied Research model 2263 potansiyostat
(İ.T.Ü. Kimya Bölümü - İstanbul)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

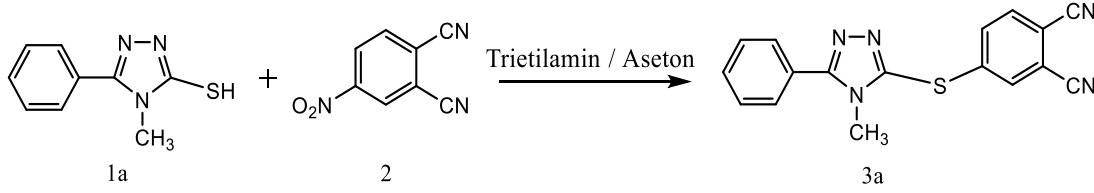
Trietilamin, 4-nitroftalonitril, DMAE, P₂O₅, kloroform, metanol, MgSO₄, aseton, THF, Zn(CH₃CO₂)₂, CoCl₂, MnCl₂, silikajel.

2.3. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.3.1. 4-(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il-tio) ftalonitril (3a)

Bileşik (1a) (1 g, 5.24 mmol) ve trietilamin (1.11 mL, 7.86 mmol), oda sıcaklığında 15 dakika boyunca 30 mL kuru aseton içerisinde karıştırıldıktan sonra, 10 mL kuru aseton içerisinde bileşik (2) (0.91 g, 5.24 mmol) çözünmesi ile hazırlanan çözelti, karışıma damla damla eklendi (Şekil 51). Daha sonra karışım, oda sıcaklığında 9 saat daha karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi, ince tabaka kromatografisi (TLC) ile izlendi ve reaksiyonun optimal süresi belirlendi. Bu sürenin sonunda çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve kalıntı

kloroform / su çözücü sistemi ile 3 kez ekstrakte edildi. Daha sonra, durağan faz (kloroform: metanol, 100: 1.7) olarak silika jel kullanılarak kolon kromatografisi ile saf ürün elde edildi.

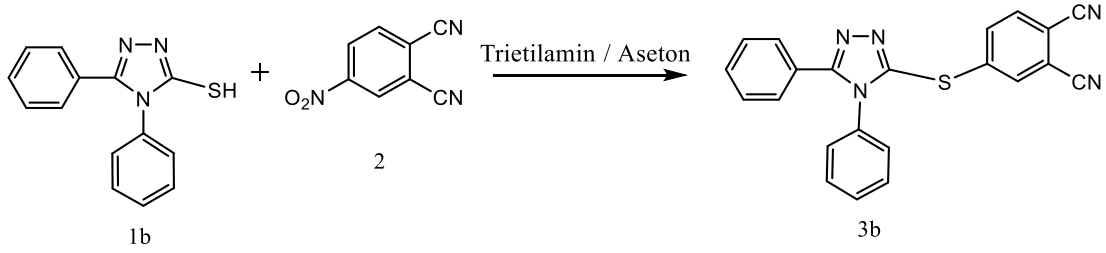


Şekil 51. 4-(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il-tio)ftalonitril bileşiğinin eldesi

Verim	: 1.31 g (%79).
E.n	: 170-172°C.
FT-IR (ATR), v/cm ⁻¹	: 3102-3027 (=CH), 2956 (-CH), 2235 (C≡N), 1585-1552 (C=C/C=N), 1472-1379 (C-N/C-S).
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.78-7.72 (m, 5H/Ar-H), 7.59 (s, 3H/Ar-H), 3.75 (s, 3H/CH ₃).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 157.62, 145.25, 140.96, 134.03, 131.92, 130.93, 129.19, 128.73, 126.26, 117.04, 114.86 (C≡N), 114.51 (C≡N), 114.07, 32.45 (-CH ₃).
MS (ESI), (m/z): Hesaplanan	: 317.13; bulunan: 318.30 [M +H] ⁺ .

2.3.2. 4-(4,5-difenil-4H-1,2,4-triazol-3-il-tio) ftalonitril (3b)

Bileşik (1b) (0.43 g, 1.72 mmol) ve trietilamin (0.36 mL, 2.58 mmol), oda sıcaklığında 15 dakika boyunca 30 mL kuru aseton içerisinde karıştırıldıktan sonra, 10 mL kuru aseton içerisinde bileşik (2) (0.29 g, 1.72 mmol) çözünmesi ile hazırlanan çözelti, karışıma damla damla eklendi (Şekil 52). Daha sonra karışım, oda sıcaklığında 9 saat daha karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi, ince tabaka kromatografisi (TLC) ile izlendi ve reaksiyonun optimal süresi belirlendi. Bu sürenin sonunda çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve kalıntı kloroform / su sistemi ile 3 kez ekstrakte edildi. Daha sonra, durağan faz olarak silika jel kullanılarak kolon kromatografisi ile (kloroform: metanol, 100: 1.7) saf ürün elde edildi.



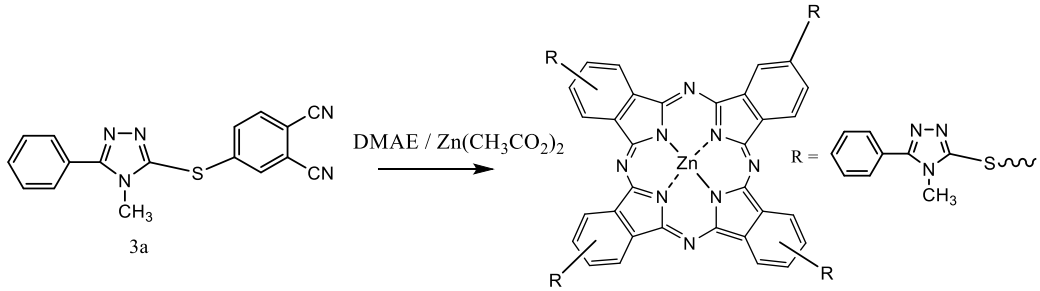
Şekil 52. 4-(4,5-difenil-4H-1,2,4-triazol-3-il-tio) ftalonitril bileşiğinin eldesi

Verim	: 0.46 g (%70).
E.n	: 186-188 °C.
FT-IR (ATR), ν/cm^{-1}	: 3062-3021 (=CH), 2233 (C \equiv N), 1584-1550 (C=C/C=N), 1496-1386 (C-N/C-S).
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl ₃), (δ :ppm)	: 7.69 (s, 3H/Ar-H), 7.58-7.55 (t, 1H/Ar-H), 7.51-7.46 (m, 4H/Ar-H), 7.43-7.40 (t, 1H/Ar-H), 7.35-7.31 (m, 2H/Ar-H), 7.13-7.11 (d, 2H/Ar-H).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl ₃), (δ :ppm)	: 156.51, 146.62, 140.26, 133.77, 133.28, 133.24, 130.56, 130.51, 130.14, 128.75, 128.36, 127.33, 125.77, 116.69, 114.85 (C \equiv N), 114.45 (C \equiv N), 114.26.
MS (ESI), (m/z)	: Hesaplanan : 379.13; bulunan: 380.24 [M +H] ⁺ .

2.4. Metallo-ftalosyaninler İçin Genel Elde Yöntemi (4-9)

Şekil 53'te gösterildiği gibi, Metallo-ftalosyaninler (4-6), bileşik (3a) üzerinden ve Metallo-ftalosyaninler de (7-9) bileşik 3b üzerinden sentezlendi. Her bir ftalosyanin bileşiği için, eşdeğer miktarlarda başlangıç bileşikleri (3a) (MPc 4-6 için; 0.55 mmol) ve (3b) (MPcs 7-9 için; 0.55 mmol) ve onlara karşılık gelen metal tuzlarının Zn(CH₃CO₂) / ZnPc (4 ve 7); 0.55 mmol), CoCl₂ / CoPc (5 ve 8; 0.55 mmol) ve MnCl₂ / MnPc (6 ve 9; 0.55 mmol) ilavesiyle başlangıç maddeleri birbiriyle karıştırıldı ve sıcaklık 170°C'ye ayarlandı. Reaksiyon, ince tabaka kromatografisi (TLC) ile izlendi ve her reaksiyonun optimal süresi belirlendi. Bu reaksiyon karışımları, N₂ atmosferi altında ve N,N dimetil amino etanolün (DMAE) kaynama sıcaklığında 15 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol: su (3: 1) ilave edildi ve çöken ham ürünler süzüldü. Elde edilen yeşil ham ürünler sırasıyla sıcak etanol, aseton ve etil asetat ile yıkandı.

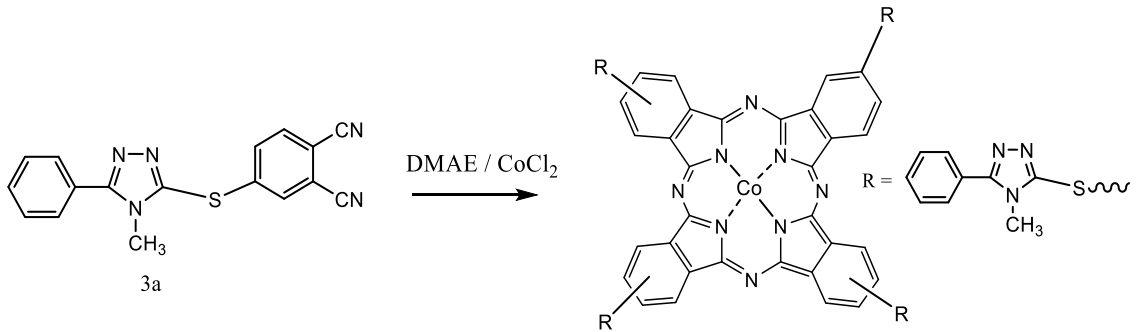
2.4.1. {2,9,16,24-tetrakis[(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il) sulfanil]-29H, 31H-ftalosiyaninato (2-)- $\kappa_4N_{29},N_{30},N_{31},N_{32}$ }ZnPc (4)



Şekil 53. ZnPc (4) molekülünün eldesi

Verim	: 0.24 g (% 34).
E.n.	: > 300°C.
FT-IR (ATR), v/cm^{-1}	: 3059 (=CH), 2954 (-CH ₃), 1647-1600 (C=C/C=N), 1470-1383 (C-N/C-S).
¹ H-NMR (DMSO-d ₆), (δ :ppm)	: 8.92-8.68 (m, 5H/Ar-H), 7.90-7.60 (m, 27H/Ar-H), 4.05 (s, 6H/CH ₃), 3.69 (s, 6H/CH ₃).
UV-vis (DMF) $\lambda_{max/nm}$: 691(4.95), 622 (4.31), 363 (4.68).
MS (FAB-MS), (m/z)	: Hesaplanan: 1334.88; bulunan: 1334.13 [M] ⁺ .

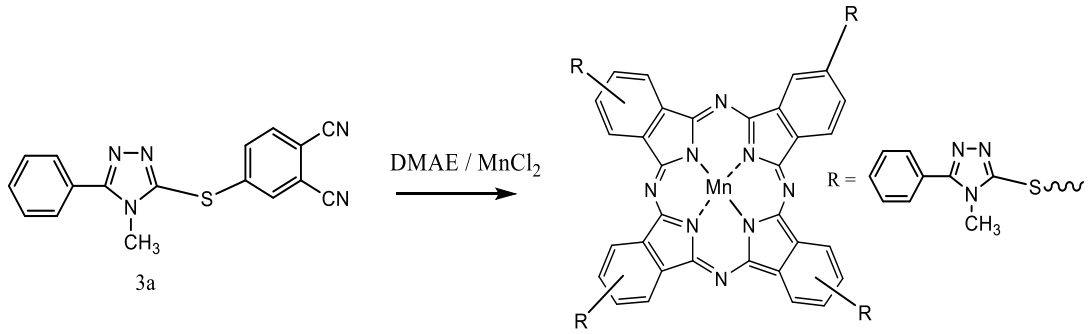
2.4.2. {2,9,16,24-tetrakis[(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il) sulfanil]-29H,31H-ftalosiyaninato (2-)- $\kappa_4N_{29},N_{30},N_{31},N_{32}$ } CoPc (5)



Şekil 54. CoPc (5) molekülünün eldesi

Verim	: 0.28 g (% 40).
E.n.	: > 300°C.
FT-IR (ATR), v/cm^{-1}	: 3050 (=CH), 2955 (-CH ₃), 1604-1522 (C=C/C=N), 1470-1396 (C-N/C-S).
UV-vis (DMF) $\lambda_{max/nm}$: 671 (4.93), 598 (4.38), 335 (4.89).
MS (FAB-MS), (m/z)	: Hesaplanan: 1328.40; bulunan: 1328.57 [M] ⁺ .

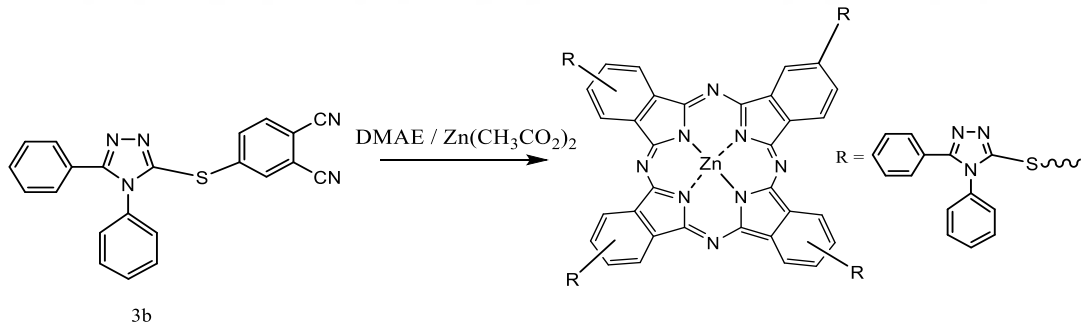
2.4.3. {2,9,16,24-tetrakis [(4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il) sulfanil] 29H,31H-Ftalosiyanimato (2-) - $\kappa_4N_{29},N_{30},N_{31},N_{32}$ } MnPc (6)



Şekil 55. MnPc (6) molekülünün eldesi

Verim	: 0.27 g (% 39).
E.n	: > 300°C.
FT-IR (ATR), ν/cm^{-1}	: 3063 (=CH), 2956 (-CH ₃), 1603-1501 (C=C/C=N), 1471-1389 (C-N/C-S).
UV-vis (DMF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 634 (4.88), 579 (4.27), 351(4.76).
MS (FAB-MS), (m/z)	: Hesaplanan: 1324.41; bulunan: 1324.27 [M] ⁺ .

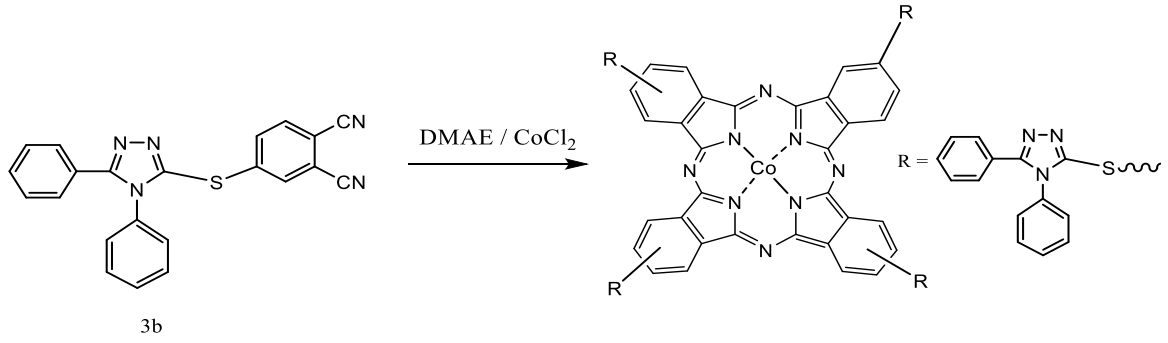
2.4.4. {2,9,16,24-tetrakis[(4,5-difenil-4H-1,2,4-triazol-3-il)sulfanil]-29H,31H-ftalosiyanimato(2-)- $\kappa_4N_{29},N_{30},N_{31},N_{32}$ }ZnPc (7)



Şekil 56. ZnPc (7) molekülünün eldesi

Verim	: 0.27 g (% 31).
E.n	: > 300°C.
FT-IR (ATR), ν/cm^{-1}	: 3061 (=CH), 1647-1597 (C=C/C=N), 1495-1383 (C-N/C-S).
¹ H-NMR (DMSO-d ₆), (δ :ppm)	: 8.58 (bs, 6H/Ar-H), 7.88 (bs, 4H/Ar-H), 7.57-7.49 (m, 26H/Ar-H), 7.42-7.37 (m, 16H/Ar-H).
UV-vis (DMF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 686 (4.30), 620 (4.05), 370 (4.30).
MS (FAB-MS), (m/z)	: Hesaplanan: 1583.16; bulunan: 1583.55 [M] ⁺ .

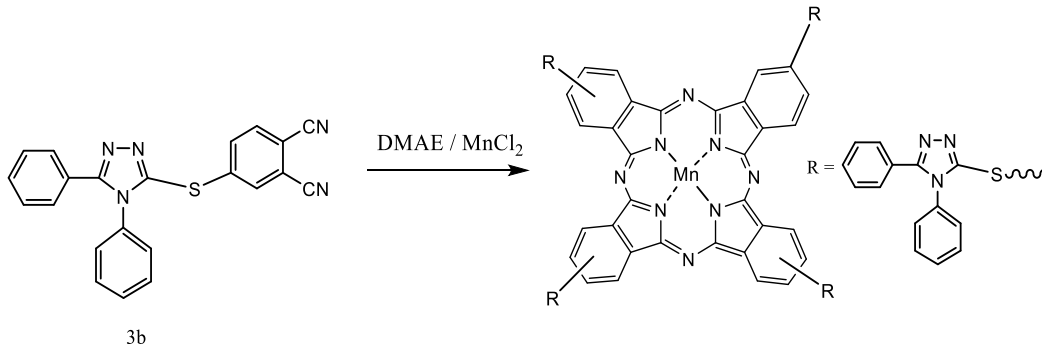
2.4.5. {2,9,16,24-tetrakis[(4,5-difenil-4H-1,2,4-triazol-3-il) sulfanil]-29H,31H-ftalosiyanimato(2-)-κ4N29,N30,N31,N32}CoPc (8)



Şekil 57. CoPc (8) molekülünün eldesi

Verim	: 0.22 g (% 25).
E.n	: > 300°C.
FT-IR (ATR), v/cm ⁻¹	: 3061 (Ar-CH), 1660-1597 (C=C/C=N), 495-1394 (C-N/C-S)
UV-vis (DMF) λ _{max} /nm	: 670 (4.98), 608 (4.49), 340 (4.92).
MS (FAB-MS), (m/z)	: Hesaplanan: 1576.68; bulunan: 1576.55 [M] ⁺ .

2.4.6. {2,9,16,24-tetrakis [(4,5-difenil-4H-1,2,4-triazol-3-il) sulfanil]-29H,31H-ftalosiyanimato(2-)-κ4N29,N30,N31,N32}MnPc (9)



Şekil 58. MnPc (9) molekülünün eldesi

Verim	: 0.17 g (% 20).
E.n	: > 300°C.
FT-IR (ATR), v/cm ⁻¹	: 3061 (Ar-CH), 1598 (C=C/C=N), 1497-1387 (CN/C-S).
UV-vis (DMF) λ _{max} /nm	: 634 (4.83), 583 (4.20), 353 (4.68).
MS (FAB-MS), (m/z)	: Hesaplanan: 1572.69; bulunan: 1572.37 [M] ⁺ .

3. BULGULAR

Bu tez de literatürde daha önce sentezlenmiş [128] ancak, elde yöntemi kısmen değiştirilen iki ftalonitril (3a ve 3b), iki ZnPc (4 ve 7) ve kayıtlı olmayan yeni CoPc (5 ve 8) ve MnPc (6 ve 9) molekülleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerinin yapılarının aydınlatılması için ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FTIR, UV-vis ve kütle gibi spektral analiz verilerinden faydalanılmıştır. FTIR spektrumları direkt (doğrudan) katı madde üzerinden alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin FTIR spektrumlarında ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Ftalosiyanın moleküllerinin UV-vis spektrumları 1x10⁻⁵ mol.dm⁻³ konsantrasyonda DMF’de alınmış olup, spektrumlarda meydana gelen maksimum absorbanza karşılık gelen dalga boyu belirlenerek bu dalga boyuna karşılık oluşan molar absorplama katsayılarının logaritmaları (logε) hesaplanmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınırken dötoro çözücü olarak CDCl₃ ve DMSO-d₆ kullanılmıştır. Elde edilen bu yeni bileşiklerin yapıları MALDI-TOF ve LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin FTIR spektrum değerleri (ATR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$)

Bileşik	(=CH)	(-CH)	(C≡N)	(C=C/C=N)	(C-N/C-S)
3a	3102-3027	2956	2235	1585-1552	1472-1379
3b	3062-3021	-	2233	1584-1550	1496-1386
4	3059	2954	-	1647-1600	1470-1383
5	3050	2955	-	1604-1522	1470-1396
6	3063	2956	-	1603-1501	1471-1389
7	3061	-	-	1647-1597	1495-1383
8	3061	-	-	1660-1597	1495-1394
9	3061	-	-	1598	1497-1387

Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ:ppm)

Bileşik	Ar-H	-CH ₃
3a	7.78-7.72 (m, 5H) 7.59 (s, 3H)	3.75 (s, 3H)
3b	7.69 (s, 3H) 7.58-7.55 (t, 1H) 7.51-7.46 (m, 4H) 7.43-7.40 (t, 1H) 7.35-7.31 (m, 2H) 7.13-7.11 (d, 2H)	-
4	8.92-8.68 (m, 5H) 7.90-7.60 (m, 27H)	4.05 (s, 6H/CH ₃) 3.69 (s, 6H/CH ₃)
7	8.58 (bs, 6H) 7.88 (bs, 4H) 7.57-7.49 (m, 26H) 7.42-7.37 (m, 16H)	-

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri (δ:ppm)

Bileşik	Ar-C	C≡N	-CH ₃
3a	157.62, 145.25, 140.96, 134.03, 131.92, 130.93, 129.19, 128.73, 126.26, 117.04, 114.07	114.86, 114.51	32.45
3b	156.51, 146.62, 140.26, 133.77, 133.28, 133.24, 130.56, 130.51, 130.14, 128.75, 128.36, 127.33, 125.77, 116.69, 114.26	114.85, 114.45	-

Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-vis Spektral Değerleri

Bileşik	λ max, nm (log ϵ)		
	4	691 (4.95)	622 (4.31)
5	671 (4.93)	598 (4.38)	335 (4.89)
6	634 (4.88)	579 (4.27)	351(4.76)
7	686 (4.30)	620 (4.05)	370 (4.30)
8	670 (4.98)	608 (4.49)	340 (4.92)
9	634 (4.83)	583 (4.20)	353 (4.68)

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

Bileşik	Hesaplanan Kütle(g/mol)(m/z)	Bulunan Değer	Reaksiyon Verimi
3a	317.13	318.30 [M +H] ⁺	%79
3b	379.13	380.24 [M +H] ⁺	%70
4	1334.88	1334.13 [M] ⁺	%34
5	1328.40	1328.57 [M] ⁺	%40
6	1324.41	1324.27 [M] ⁺	%39
7	1583.16	1583.55 [M] ⁺	%31
8	1576.68	1576.55 [M] ⁺	%25
9	1572.69	1572.37 [M] ⁺	%20

Tablo 6. ZnPcs (4 ve 7) moleküllerinin elektrokimyasal analiz sonuçları

ZnPc	İndirgenmeler			Yükseltgenmeler		^b ΔE	^c ΔE	^d ΔE
	Pc ⁻⁴ /Pc ⁻⁵	Pc ⁻³ /Pc ⁻⁴	Pc ⁻² /Pc ⁻³	Pc ⁻² /Pc ⁻¹	Pc ⁻¹ /Pc ⁰			
	^a $E_{1/2}$ (V)	^a $E_{1/2}$ (V)	^a $E_{1/2}$ (V)	^a $E_{1/2}$ (V)	^a $E_{1/2}$ (V)	(V)	(V)	(V)
4	-2.27*	-1.53	-1.15	0.23	0.45	0.22	1.38	0.38
7	-	-1.54	-1.14	0.19	0.44	0.25	1.33	0.40

$${}^a E_{1/2}(\text{V}) = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2 \quad ; \quad {}^b \Delta E = E_{1/2}(\text{oxd}_2) - E_{1/2}(\text{oxd}_1);$$

$${}^c \Delta E = E_{1/2}(\text{oxd}_1) - E_{1/2}(\text{red}_1); \quad {}^d \Delta E = E_{1/2}(\text{red}_1) - E_{1/2}(\text{red}_2)$$

Tablo 7. CoPc (5 ve 8) moleküllerinin elektrokimyasal analiz sonuçları

CoPc	İndirgenmeler			Yükseltgenmeler		$^b\Delta E$
	Pc^{-3}/Pc^{-4}	Pc^{-2}/Pc^{-3}	Co^{+2}/Co^{+}	Co^{+2}/Co^{+3}	Pc^{-2}/Pc^{-1}	
	$^aE_{1/2}(V)$	$^aE_{1/2}(V)$	$^aE_{1/2}(V)$	$^aE_{1/2}(V)$	$^aE_{1/2}(V)$	(V)
5	-2.24	-1.64	-0.68	-	0.58	2.22
8	-2.25	-1.64	-0.69	-	0.57	2.21

$$^aE_{1/2}(V) = (E_{pa} + E_{pc})/2, \quad ^b\Delta E = E_{1/2}(Pc^{-2}/Pc^{-1}) - E_{1/2}(Pc^{-2}/Pc^{-3})$$

Tablo 8. MnPc (6 ve 9) moleküllerinin elektrokimyasal analiz sonuçları

MnPc	İndirgenmeler			Yükseltgenmeler		$^a\Delta E$	$^b\Delta E$
	Pc^{-4}/Pc^{-5}	Pc^{-3}/Pc^{-4}	Pc^{-2}/Pc^{-3}	Mn^{+2}/Mn^{3+}	Pc^{-2}/Pc^{-1}		
6	-2.18	-1.69	-1.03 (-1.19)*	-0.45	0.77	1.80	0.66
9	-2.20	-1.69	-1.03 (-1.17)*	-0.46	0.80	1.83	0.66

$$E_{1/2}(V) = (E_{pa} + E_{pc})/2, \quad ^a\Delta E = E_{1/2}(Pc^{-2}/Pc^{-1}) - E_{1/2}(Pc^{-2}/Pc^{-3});$$

$$^b\Delta E = E_{1/2}(Pc^{-2}/Pc^{-3}) - E_{1/2}(Pc^{-3}/Pc^{-4});$$

*agrega/agrega olmamış form

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

4-metil-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (1a) [126] ve 4,5-difenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (1b) bileşiği [127] nolu makalelere göre elde edilmiştir. Sübstitüe nitril bileşikleri (3a ve 3b), Akçay ve arkadaşları tarafından [128], bilinen klasik K_2CO_3 / DMF yöntemiyle elde edilmiştir. Bu çalışmada ise hem çözücü hem de baz değiştirilerek, inorganik bir baz olan K_2CO_3 'a karşılık organik bir baz olan trietilamin ve DMF yerine aseton kullanılmıştır. Çalışma sonucunda, her iki ürünün de (3a ve 3b) verimi yükselmiştir. Bunun yanında, reaksiyon sıcaklığı ve süresinde de iyileştirme yapılmıştır. Akçay ve arkadaşlarının çalışmasında, ortamın sıcaklığı ve süresi $50^\circ C$ ve 5 gün iken bu çalışmada süre ve sıcaklık oda sıcaklığı ve 9 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Böylece, daha verimli ve kısa sürede gerçekleştirilebilen çevre dostu bir yöntem geliştirilmiştir [129].

FTIR spektroskopisine (spektrumlarına) göre, her iki bileşik için de (3a ve 3b) 2545 cm^{-1} 'deki zayıf -SH gerilim titreşiminin kaybolup, yerine 2235 (3a) ve 2233 cm^{-1} 'de (3b) ($C\equiv N$) gerilim titreşiminin görülmesi, bu bileşiklerinin oluştuğunu doğrulamıştır (Ek Şekil 1 ve 2).

1H -NMR spektroskopisine (spektrumlarına) göre (Ek Şekil 3 ve 4), başlangıç bileşiğindeki 13.05 ppm 'deki triazol halkasına bağlı -SH pikinin kaybolması (3a ve 3b), ilaveten, ^{13}C -NMR spektrumunda ise (Ek Şekil 5 ve 6), yeni yapılara ait $114.86 / 114.51$ ($C\equiv N$) (3a) ve $114.85 / 114.45\text{ ppm}$ ($C\equiv N$) (3b) karbon (rezonanslarının) sinyallerinin görülmesi yapılarının oluşumunu doğrulamıştır. Ayrıca, LCMS/MS (ESI^+) tekniği kullanılarak alınan kütle spektrumlarında (Ek Şekil 7 ve 8), $318.30 [M+H]^+$ (3a) ve $380.24 [M +H]^+$ (3b) moleküler iyon piklerinin görülmesi, bu bileşiklerin önerilen yapısını desteklemiştir. Tüm veriler [128] ile uyum içerisindedir.

Zn (II) ftalosiyeninler (4 ve 7) reaksiyon koşulları kısmen değiştirilerek [128] yeniden elde edilmiştir. Diğer metalli ftalosiyeninler (Co (II) / (5) ve (8); Mn (II) / (6) ve (9)) ise, DMAE ortamında 15 saat kaynatılarak elde edildi. Moleküller çeşitli organik çözücülerle yıkanarak saflaştırılmıştır. Yapıları FTIR, NMR, UV-vis ve Kütle spektrometresi yardımıyla aydınlatılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen metalli ftaloyaninlerin (4-9) FTIR spektrumlarında (Ek Şekil 9-14), başlangıç moleküllerine (3a ve 3b) ait 2235 (3a) ve 2233 cm^{-1} 'deki (3b) ($\text{C}\equiv\text{N}$) gerilme titreşimlerinin kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir.

Diamanyetik karakterli Zn (II) ftalsyaninlerin (4 ve 7) (Ek Şekil 15 ve 16) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, (4) nolu yapı için; 8.92-7.60 ppm aralığında (32 / Ar-H) ve 4.05-3.69 ppm aralığında (12 / CH_3) protonu, (7) nolu yapı için ise; 8.58-7.49 ppm aralığında (52 / Ar-H) protonunun meydana gelmesi, her iki yapının da oluşumunu teyit etmiştir. Buna karşın, (Co (II) / (5) ve (8); Mn (II) / (6) ve (9)) ftalsyaninlerin NMR spektrumları ilgili metalin paramanyetik doğasından dolayı, alınamadı.

Ftalosiyanın moleküllerinin kütle spektrumları, yüksek molekül ağırlıklı oluşları ve metanol gibi polar çözümlerdeki düşük çözünürlüklerinden dolayı, küçük molekül ağırlıklı organik ya da inorganik yapılara oranla daha zor yorumlanmaktadır. Yapılarının büyüklüğü sebebiyle, fragment analizi yapılarak, sonuca gidilmesi de çoğu zaman zordur. Bu bileşiklerin MALDI-TOF kütle spektrometresi yardımıyla alınan kütle spektrumlarında, sırasıyla, 1334.13 $[\text{M}]^+$ (Zn(II) Pc (4)), 1328.57 $[\text{M}]^+$ (Co(II) Pc (5)), 1324.27 $[\text{M}]^+$ (Mn(II) Pc (6)), 1583.55 $[\text{M}]^+$ (Zn (II) Pc (7)), 1576.55 $[\text{M}]^+$ (Co (II) Pc (8)), 1572.37 $[\text{M}]^+$ (Mn(II) Pc (9)) moleküler iyon piklerinin görülmesi önerilen yapıyı desteklemiştir (Ek Şekil 17-22).

Tüm ftalosiyanınların UV-vis spektrumları oda sıcaklığında DMF içerisinde ölçüldü. Ftalosiyanın moleküllerinin UV-vis skalasında hem UV hem de visible bölgede absorpsiyon vermesi, molekül içerisindeki farklı enerjili/simetrik orbitaller arasındaki geçişlerin olduğunun bir göstergesidir. Buna göre, NIR bölgeye yakın yerde oluşan şiddetli absorpsiyon bantlarının (Q bandı olarak bilinir) π -simetrik HOMO \rightarrow LUMO ve HOMO \rightarrow LUMO + 1(n) geçişlerine ait olduğu bilinmektedir [130-131]. UV bölgede oluşan absorpsiyon bandı ise (B bandı olarak bilinir), daha düşük enerjili molekül orbitallerinden yüksek enerjili molekül orbitallerine geçişler olarak bilinir (HOMOs \rightarrow LUMOs). Bu geçişlerde genellikle, π -simetrik ve bağa katılmayan (n) orbitaller kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten, Pc halkasının periferik/periferik olmayan konumdaki ligantların özelliklerine bağlı olarak, yük-transfer geçişleri de (MLCT / LMCT) bu bölgede meydana gelmektedir. Metalli ftalosiyanınlar da moleküler bozunmanın metallsiz homoloğa oranla daha fazla olması, elektronik geçişlerde kendini açık bir şekilde göstermektedir. Metallsiz yapılarda (H_2Pc) kırmızı bölgede meydana gelen Q bandı, iki eşit bant şeklinde absorpsiyon veriyorken, metalli yapılarda bozunmanın derecesine bağlı olarak, biri çok şiddetli diğeri daha zayıf olan

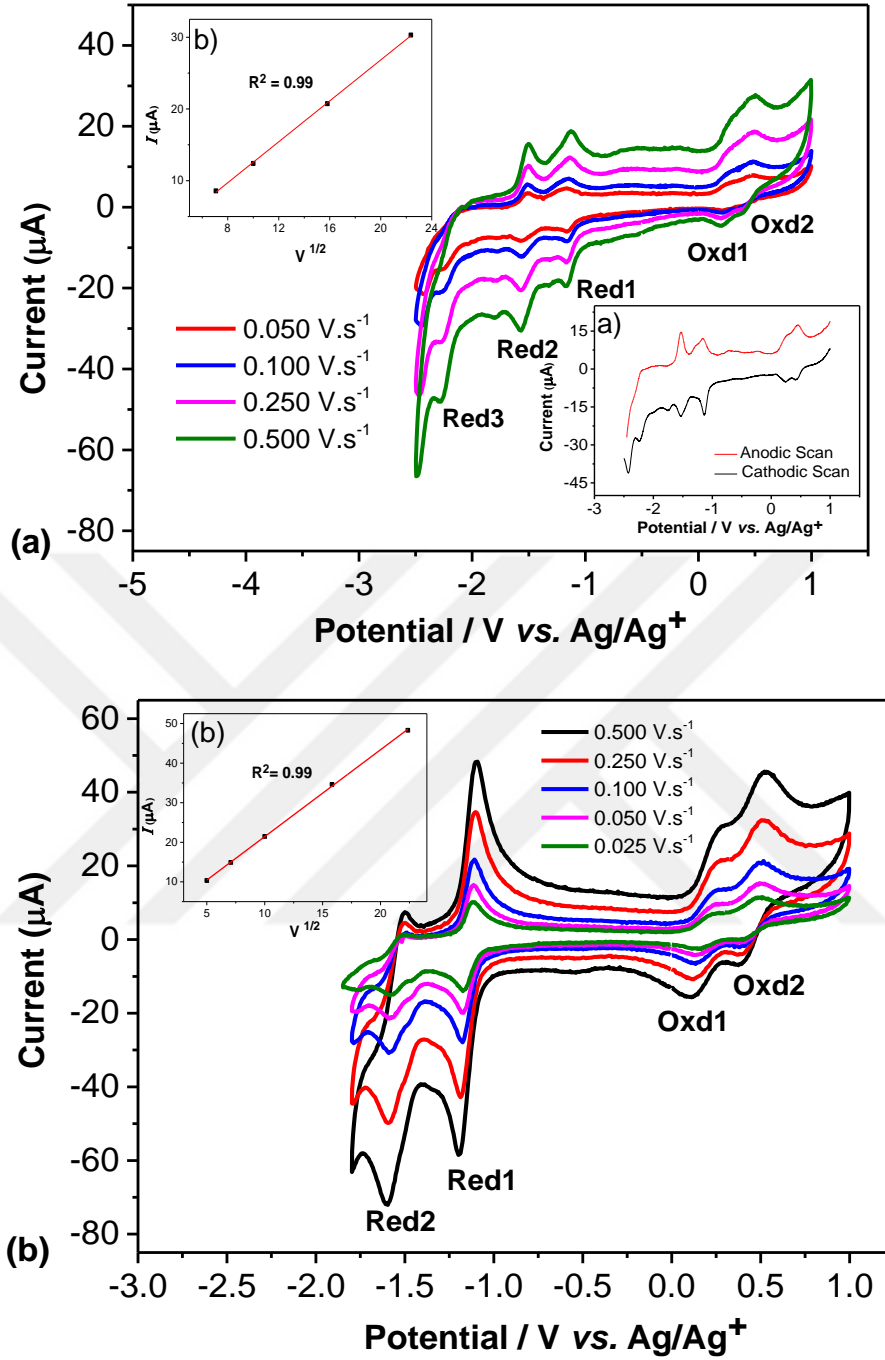
Q bantları oluşmaktadır [130-131]. Buna göre, tüm metalli ftalosiyanınların (4-9) DMF içerisindeki UV-vis spektrumlarında (Ek Şekil 23-28), 691 (4), 671 (5), 634 (6), 686 (7), 670 (8) ve 634 nm (9) deki şiddetli Q bantlarına ilaveten, 622 (4), 598 (5), 579 (6), 620 (7), 608 (8) ve 583 nm (9) deki omuz şeklindeki absorpsiyonların molekülün dimerik formlarının aggregasyonu nedeniyle meydana gelen bantlardır. Daha yüksek enerjili mavi bölgede oluşan B bantları ise, sırasıyla, 363 (4), 335 (5), 351 (6), 370 (7), 340 (8) ve 353 nm (9) de ölçülmüştür. Tüm bu veriler metalli ftalosiyanınların bilinen D_{4h} simetrisi ile uyum içerisinde [130-131].

4.2. Elektrokimyasal Ölçümler

Döngüsel (CV) Voltametri ve Kare Dalga Voltametri (SWV), harici bir bilgisayar tarafından kontrol edilen bir Princeton Applied Research model 2263 potansiyostat ile gerçekleştirildi. DMF’de CV ve SWV ölçümleri için üç elektrotlu bir sistem [BAS modeli (Bio Analytical System Inc.)] kullanıldı. Sistemde çalışma elektrodu olarak camsı karbon (3.0 mm çaplı) disk elektrotları, bir platin tel elektrot ve bir Ag/AgNO₃ referans elektrotu sayacı kullanıldı. Referans elektrolit içeriği (Ag / 0.001 M AgNO₃) (kuru çözücü: CH₃CN) her seferinde taze olarak hazırlandı. In-situ UV-vis spektroeletrokimyasal deneyler, hafif şeffaf platin gazlı bez çalışma elektrodu kullanan ev yapımı ince tabakalı bir hücre ile gerçekleştirildi. Potansiyeller uygulanmış ve bir Princeton Applied Research model 2263 potansiyostat ile izlenmiştir. Zamana bağlı UV-vis spektrumları, bir Agilent model 8453 diyot dizili spektrofotometre üzerinde kaydedilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyasal davranışları dimetilformamid (DMF) içerisinde 0.20 M’lık tetrabutil amonyum perklorat (TBAP) destek elektrolit varlığında voltamogramları alınarak incelenmiştir.

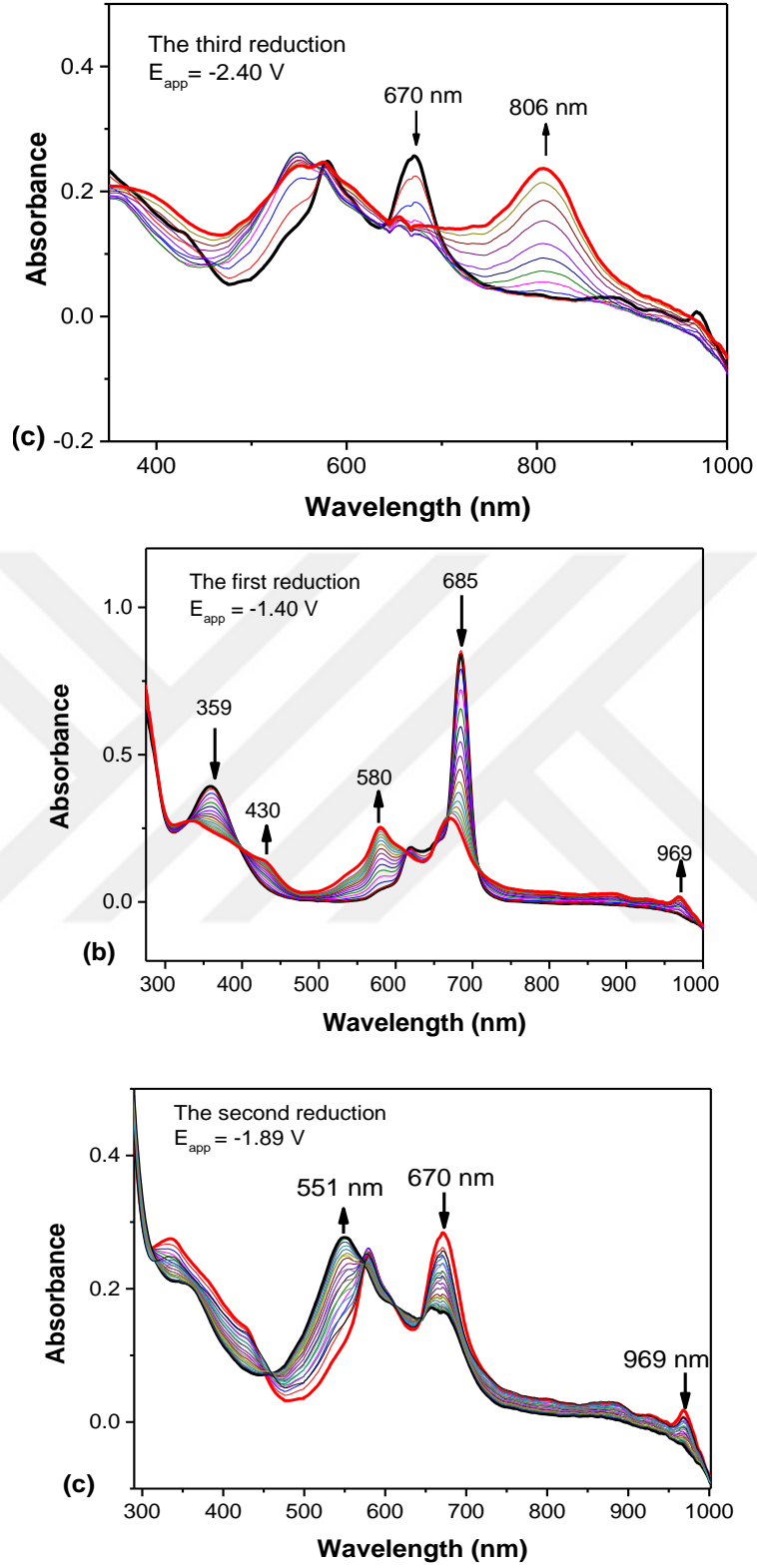
Çinko ftalosiyanınların (4 ve 7) farklı tarama hızlarında katodik ve anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen dönüşümlü (CV) voltamogramları Şekil 57’de görülmektedir.



Şekil 59. ZnPc'lerin (4) (a) ve (7) (b) TBAP destek elektrolit varlığında farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları. Grafik içindeki; a: ZnPc (4)'ün kare dalga (SWV) voltamogramı, grafik içindeki b: İlk indirgenme prosesindeki I_c 'nin çizimi.

Şekil 59'da görüldüğü gibi, ZnPc (4) ftalosiyanın halka merkezli üç adet indirgenme ve iki adet yükseltgenme prosesi gösterirken ZnPc (7) ftalosiyanın halka merkezli iki adet indirgenme ve iki adet yükseltgenme prosesi göstermiştir [132-133]. İndirgenme

dalgalarının tümü kare dalga voltamogramlardan da (SWV) görülmektedir. (Şekil 59'da grafik içindeki a şekli). ZnPc (4) için indirgenme prosesleri Şekil 59'da Red₁, Red₂, Red₃ olarak, yükseltgenme prosesleri ise Oxd₁ ve Oxd₂ olarak, ZnPc (7) için ise indirgenme prosesleri Şekil 59'da Red₁, Red₂ olarak, yükseltgenme prosesleri ise Oxd₁ ve Oxd₂ olarak simgelenmiştir (Tablo 9). Çinko ftalosiyanınların (4 ve 7) katodik ve anodik akımların her biri, tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak 0,025 ile 0,500 Vs⁻¹ arasında artmıştır, bu da çözeltideki redoks reaksiyonlarının difüzyonla kontrol edildiğini ortaya koymaktadır (Şekil 59'da grafik içindeki b şekilleri) [134-137]. ZnPc (4)'ün dönüşümlü (CV) ve kare dalga (SWV) voltamogramları ile belirlenen elektrokimyasal davranışlarını daha da doğrulamak için, elektro-indirgenmiş türlerin UV-Vis spektral değişiklikleri de uygulanan potansiyeller de ince tabakalı bir hücrede spektroeletrokimyasal teknikler kullanılarak kaydedilmiştir (Şekil 60).

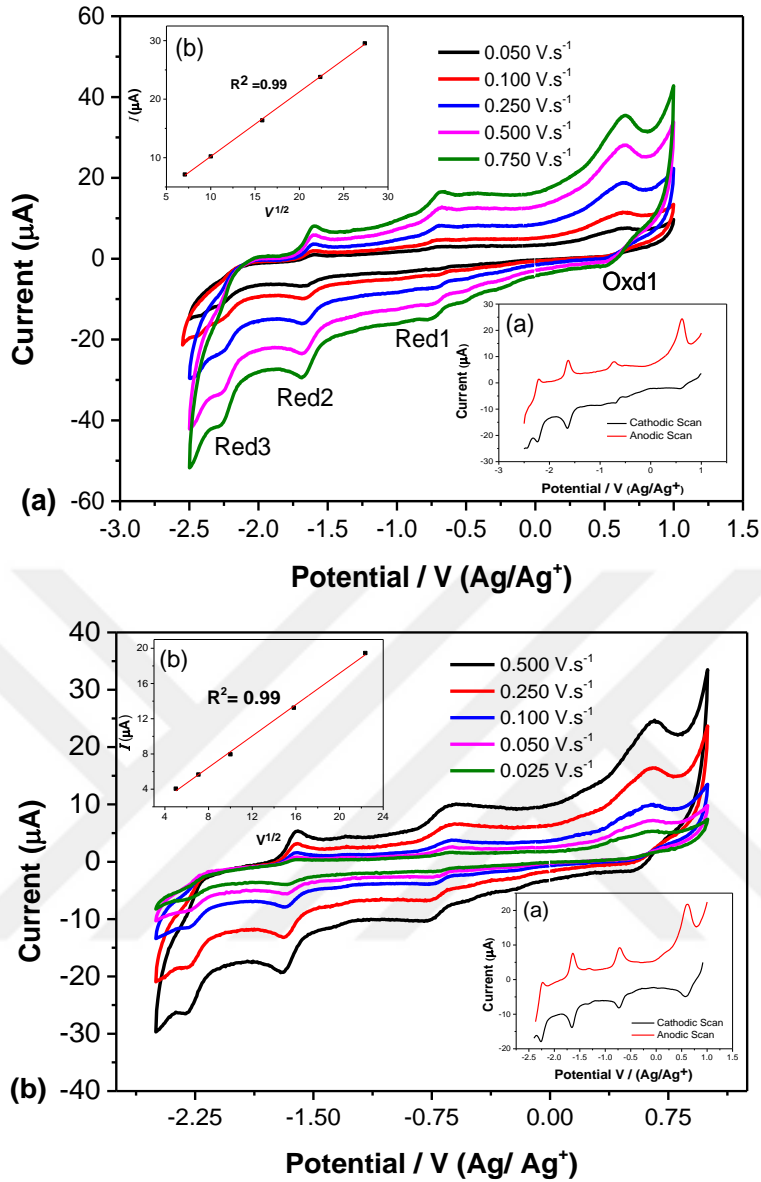


Şekil 60. ZnPc (4)'ün TBAP destek elektrolit varlığında UV-Vis spektral değişimleri

- (a) ilk indirgenme için ($E_{app} = -1.40$ V),
- (b) ikinci indirgenme için ($E_{app} = -1.89$ V),
- (c) üçüncü indirgenme için ($E_{app} = -2.40$ V).

ZnPc (**4**)'ün ilk indirgenme reaksiyonu için UV-vis spektral değişiklikleri, indirgenme sürecinde 685 nm'deki ana Q-bandının kaybolduğunu ve MLCT bölgesinde 430 nm, 580 nm ve 969 nm'de bazı yeni bantların ortaya çıktığını, nötr ZnPc (**4**)'ün $[\text{Zn}^{2+}\text{Pc}^{3-}]^{1-}$ türüne indirgenmesini göstermektedir (Şekil 60a). DMF çözeltilisinde nötr ve indirgenmiş türler durumunda kümelenmiş türlerin olmadığı açıktır. 969 nm'de gözlemlenen bant, $[\text{Zn}^{2+}\text{Pc}^{3-}]^{1-}$ 'ün ilk indirgenmesi üzerine indirgenmiş türlerin DMF'de monoanyonik bir form olarak var olduğunu göstermektedir [132]. 670 ve 969 nm'de bantlardaki azalma ve 551 nm'de yeni bir bandın gözlemlenmesi, dianyonik $[\text{Zn}^{2+}\text{Pc}^{4-}]^{2-}$ türlerinin oluşumuna işaretir (Şekil 60b). $[\text{Zn}^{2+}\text{Pc}^{3-}]^{1-}$ ve $[\text{Zn}^{2+}\text{Pc}^{4-}]^{2-}$ için gözlemlenen bu spektral değişiklikler makrosiklik bir halkaya dayanan tek ve iki kat indirgenmiş monoftalosiyaninlerin tipik özelliğidir [132, 138-141]. Ayrıca, elektroliz sırasında üçüncü olarak indirgenmiş türlerin stabilitesini gösteren, uygulanan potansiyelde ($E_{\text{app}} = -2.40$ V) üçüncü indirgenme sürecine ($[\text{Zn}^{2+}\text{Pc}^{5-}]^{3-}$) karşılık gelen açık spektral değişiklikleri gözlemleyebiliriz. Bununla birlikte, yerinde spektroeletrokimya çalışmasında, oksidasyon ürünü ($E_{\text{app}} = 1.00$ V) elektroliz sırasında bozulmuştur.

Kobalt ftalosiyaninlerin (**5** ve **8**) farklı tarama hızlarında katodik ve anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen dönüşümlü (CV) voltamogramları Şekil 61'de görülmektedir.



Şekil 61. CoPc'lerin (5) (a) ve (8) (b) TBAP destek elektrolit varlığında farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları.

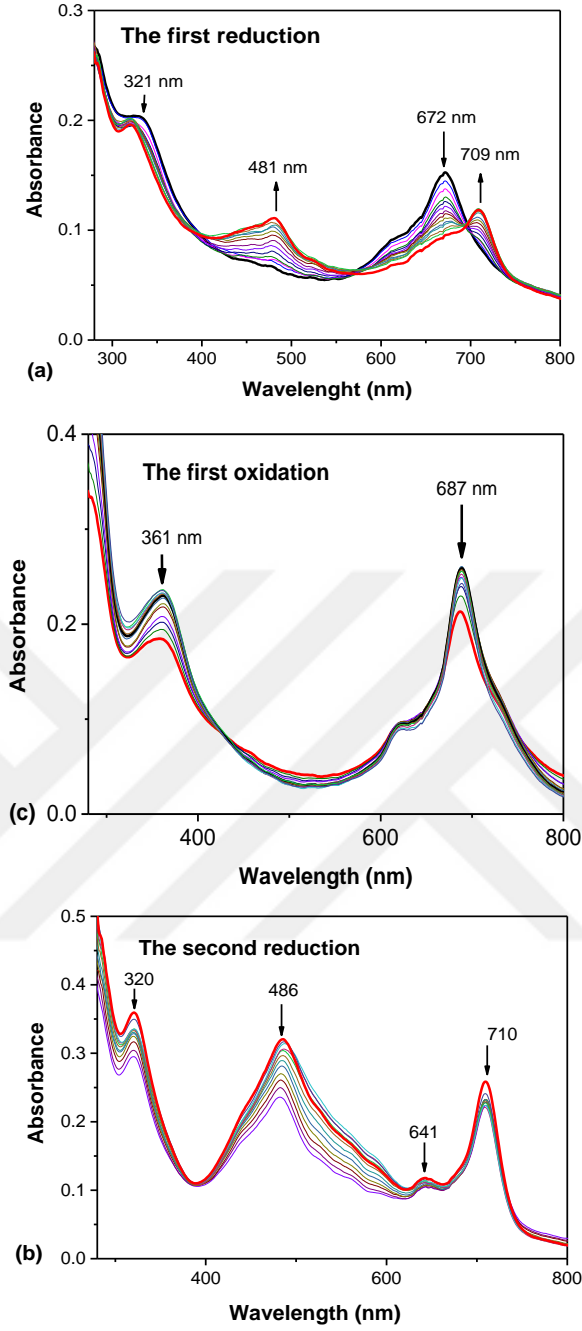
Grafik içindeki a: CoPc (5) ve (8)'in kare dalga (SWV) voltamogramı

Grafik içindeki b: İlk indirgenme prosesindeki I_c 'nin çizimi.

Şekil 61a ve 61b'de görüldüğü gibi, kobalt ftalosiyanimler (5 ve 8) üç adet indirgenme ve bir adet yükseltgenme prosesi göstermiştir. Ortaya çıkan bu redoks dalgaları, elektroaktif bir metal olan kobalt metalinden ve ftalosiyanim halkasından kaynaklanmaktadır. İndirgenme ve yükseltgenme dalgalarının tümü kare dalga voltamogramlardan da (SWV) görülmektedir. (Şekil 61'de grafik içindeki a şekilleri). DMF gibi koordinasyon yapabilen çözücü içerisinde ilk oksidasyon reaksiyonu kobalt ftalosiyaniminin merkez metalinde

gerçekleşmektedir. Fakat bu çalışmada metal bazlı oksidasyon reaksiyonu gözlemlenmemiştir. Kobalt ftalosiyanimler (5) ve (8) için ortaya çıkan yükseltgenme prosesleri ((5) için 0.58 V, (8) için 0.57 V), ftalosiyanim halka merkezli olduğundan bu prosesler $[\text{Co}^{+2}\text{Pc}^{-2}] / [\text{Co}^{+2}\text{Pc}^{-1}]^{+1}$ reaksiyonundaki gibi ortaya çıkmıştır. Kobalt ftalosiyanimler (5) ve (8) için ikinci indirgenme ve yükseltgenme pik potansiyelleri arasındaki farklar literatürdeki bazı kobalt ftalosiyanimler ile uyum içerisindedir (Tablo 10) [141-142]. Kobalt ftalosiyanimler (5) ve (8) için ortaya çıkan ilk indirgenme prosesleri ((5) için -0.68 V, (8) için -0.69 V), metal merkezli olduğundan bu prosesler $[\text{Co}^{+2}\text{Pc}^{-2}] / [\text{Co}^{+1}\text{Pc}^{-2}]^{-1}$ reaksiyonundaki gibi ortaya çıkmıştır [140-143]. Diğer indirgenme prosesleri ise şu şekildedir: Red₂ ($[\text{Co}^{+1}\text{Pc}^{-2}]^{-1} / [\text{Co}^{+1}\text{Pc}^{-3}]^{-2}$) ve Red₃ ($[\text{Co}^{+1}\text{Pc}^{-3}]^{-2} / [\text{Co}^{+1}\text{Pc}^{-4}]^{-3}$). Ayrıca kobalt ftalosiyanimlerinin (5 ve 8) katodik ve anodik akımların her biri, tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak 0,025 ile 0,500 Vs⁻¹ arasında artmıştır, bu da çözeltideki redoks reaksiyonlarının difüzyonla kontrol edildiğini ortaya koymaktadır (Şekil 61’de grafik içindeki b şekilleri)

Ftalosiyanimlerin spektroeletrokimyasal çalışmaları, merkezi metal atomunda veya ftalosiyanim halkasında meydana gelebilecek redoks proseslerinin doğasının anlaşılmasını kolaylaştırır, ancak bu genellikle tek başına elektrokimya kullanılarak ayırt edilemez [143]. CoPc (8)’in dönüşümlü (CV) ve kare dalga (SWV) voltamogramları ile belirlenen elektrokimyasal davranışlarını daha da doğrulamak için, elektro-indirgenmiş ve elektro-indirgenmiş türlerin UV-Vis spektral değişiklikleri de, uygulanan potansiyellerde ince tabakalı bir hücrede spektroeletrokimyasal teknikler kullanılarak kaydedilmiştir (Şekil 62).



Şekil 62. CoPc (8)'in TBAP destek elektrolit varlığında UV-Vis spektral değişimleri

(a) yükseltgenme için ($E_{app} = 1.00$ V),

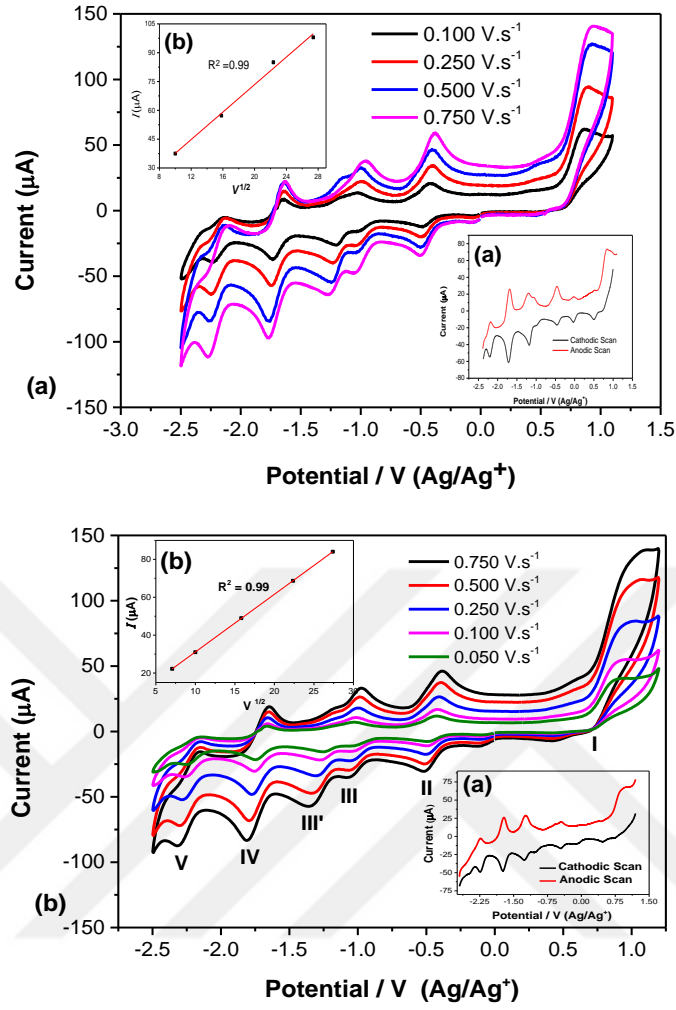
(b) ilk indirgenme için ($E_{app} = -1.00$ V),

(c) ikinci indirgenme için ($E_{app} = -1.80$ V).

CoPc (8)'in oksidasyonuna ait UV-vis spektral değişiklikler DMF çözücüsü içerisinde Şekil 62a'da gösterilmektedir. Şekil 62a'da görüldüğü gibi Q (687 nm) ve B bantlarının (361 nm) şiddetinde düşüşler gözlenmiştir. Geniş, düşük yoğunluklu spektrum,

ftalosiyenin ve porfirin katyon radikal türlerini oluşturmak için ftalosiyeninlerin ve metaloporfirinlerin halka oksidasyonları için bildirilenlere görünüş olarak çok benzerdir [140]. Şekil 62b, Ag / Ag⁺ elektroda karşı -0.69 V'da CoPc (8)'in ilk indirgenmesi sırasındaki UV-vis spektral değişiklikleri göstermektedir. 672 nm'deki Q bandının şiddeti azalarak 709 nm'ye kayar ve 481 nm'de yeni bir bant ortaya çıkmıştır. 481 nm'deki bant ve Q bandının kayması, [Co⁺Pc⁻²]⁻¹ türlerinin oluşumunu göstermektedir ve dönüşümlü voltametrideki Red1'in [Co⁺²Pc⁻²] / [Co⁺¹Pc⁻²]⁻¹ prosesinde olduğunu doğrulamaktadır [143]. Spektrum, Co⁺¹Pc⁻²'den [d (xz; yz)] → π (1b_{1u}) Pc⁻²) metalden liganda yük transferi olarak atanan 481 nm'de güçlü bandın ortaya çıkmasıyla karakterize edilen [Co⁺¹Pc⁻²]⁻¹ türünün tipik bir örneğidir. CoPc (8)'in ikinci indirgenmesi sırasındaki UV-vis spektral değişiklikler Şekil 7c'de göstermektedir. Şekil 62c'de görüldüğü gibi Q ve B bantlarının yoğunluğunda ilk indirgeme ürününe göre bir azalma gözlemlenmiştir [143].

Mangan ftalosiyenin (MnPc) kompleksleri, mangan metalinin komplekslerinde Mn⁺¹ ile Mn⁺⁴ arasında değişen oksidasyon basamaklarına sahip olması nedeniyle çok ilginç bir elektrokimyaya sahiptirler [144-147]. Mangan ftalosiyeninler, reaksiyon koşullarının durumlarına göre mangan (+2) ftalosiyenin ([Mn⁺²Pc]), mangan (+3) ftalosiyenin ([Mn⁺³Pc]) ve μ-okso-mangan (+3) ftalosiyenin ([Mn⁺³Pc-O-PcMn⁺³]) olmak üzere üç farklı forma sahiptir [135]. Mangan ftalosiyeninlerin (6 ve 9) DMF içerisindeki dönüşümlü (CV) ve are dalga (SWV) voltamogramları Şekil 63'te görülmektedir.



Şekil 63. MnPcs'lerin (6) (a) ve (9) (b) TBAP destek elektrolit varlığında

farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları.

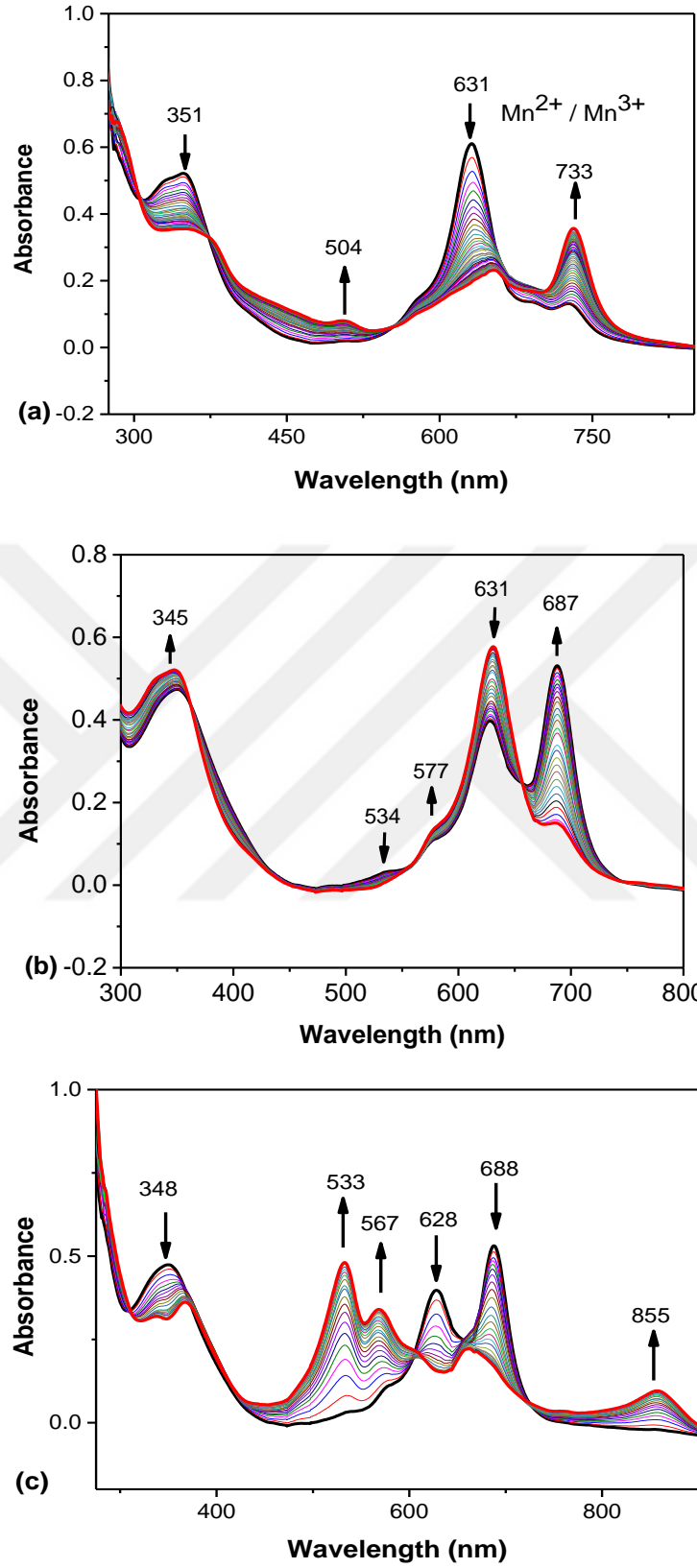
Grafik içindeki a: MnPc (6) ve (9)'un kare dalga (SWV) voltamogramı,

Grafik içindeki b: İlk indirgenme prosesindeki I_c'nin çizimi.

Şekil 63'te görüldüğü gibi mangan ftalosiyanimler (6 ve 9) ftalosiyanim halka merkezli veya elektroaktif metal olan mangan merkezli üç adet indirgenme ve iki adet yükseltgenme prosesi göstermiştir. Mangan ftalosiyanimlerin (6) ve (9)'un oksidasyon dalgaları, $[\text{Mn}^{+2}\text{Pc}^{-2}] / [\text{Mn}^{+3}\text{Pc}^{-2}]^{+1}$ çiftlerine karşılık gelen metal bazlı oksidasyonları göstermektedir. Bunun yanı sıra, diğer oksidasyon dalgaları ((6) için 0.77V, (9) için 0.80V), $[\text{Mn}^{+3}\text{Pc}^{-2}]^{+1} / [\text{Mn}^{+3}\text{Pc}^{-1}]^{+2}$ çiftlerine karşılık gelen ftalosiyanim halka bazlı oksidasyonları göstermektedir (Tablo 11). Mangan ftalosiyanimler (6) ve (9) için ortaya çıkan indirgenme prosesleri, ftalosiyanim halka merkezli olduğundan bu prosesler $[\text{Mn}^{+2}\text{Pc}^{-2}] / [\text{Mn}^{+2}\text{Pc}^{-3}]^{-1}$, $[\text{Mn}^{+2}\text{Pc}^{-3}]^{-1} / [\text{Mn}^{+2}\text{Pc}^{-4}]^{-2}$ ve $[\text{Mn}^{+2}\text{Pc}^{-4}]^{-2} / [\text{Mn}^{+2}\text{Pc}^{-5}]^{-3}$ reaksiyonlarındaki gibi ortaya

çıkıştır ve bu redoks potansiyelleri daha önce yayımlanmış mangan ftalosiyanimler ile karşılaştırılmıştır [134,147]. Mangan ftalosiyanimler (6) ve (9)'un redoks prosesleri daha önce yayımlanmış mangan ftalosiyanimler ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca redoks dalgalarının tümü kare dalga (SWV) voltamogramlardan da görülmektedir (Şekil 63'te grafik içindeki a şekilleri). Bunun yanı sıra çinko ve kobalt ftalosiyanimlerde de görüldüğü gibi mangan ftalosiyanimlerin (6 ve 9) katodik ve anodik akımların her biri, tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak 0,050 ile 0,750 Vs^{-1} arasında artmıştır, bu da çözeltideki redoks reaksiyonlarının difüzyonla kontrol edildiğini ortaya koymaktadır (Şekil 63'te grafik içindeki b şekilleri).





Şekil 64. MnPc (6)'nın TBAP destek elektrolit varlığında UV-Vis spektral değişimleri
 (a) ilk yükseltgenme için ($E_{app} = 0.14$ V), (b) ilk indirgenme için ($E_{app} = -1.50$ V),
 (c) ikinci indirgenme için ($E_{app} = -2.10$ V).

MnPc (6)'nın ilk oksidasyonuna ait UV-vis spektral değişiklikler DMF çözücüsü içerisinde Şekil 62'de gösterilmektedir. Şekil 64'te görüldüğü gibi, 631 nm'deki Q bandının şiddetinin önemli ölçüde azalması, 733 nm ve 504 nm'deki bantların şiddetlerinin artması, metal bazlı oksidasyon türlerinin $[Mn^{+3}Pc^{-2}]^{+1}$ oluşumunu açıkça göstermektedir [135]. Şekil 64b ve 64c, MnPc (6)'nın indirgenme potansiyellerinin UV-vis spektral değişikliklerini göstermektedir. Şekil 9b ve 9c'de gözlemlenen spektral değişiklikler [135] nolu literatürdeki mangan ftalosiyaninlerle benzerlik göstermiştir.

Tablo 9. ZnPcs (4 ve 7) ve literatürden seçilmiş bazı ftalosiyaninlerin elektrokimyasal analiz sonuçları.

İndirgenmeler				Yükseltgenmeler					
ZnPcs	Pc ⁻⁴ /Pc ⁻⁵	Pc ⁻³ /Pc ⁻⁴	Pc ⁻² /Pc ⁻³	Pc ⁻² /Pc ⁻¹	Pc ⁻¹ /Pc ⁰	^b ΔE	^c ΔE	^d ΔE	Referans
		^a E _{1/2} (V)	^a E _{1/2} (V)	^a E _{1/2} (V)	^a E _{1/2} (V)	(V)	(V)	(V)	
4	-2.27*	-1.53	-1.15	0.23	0.45	0.22	1.38	0.38	bç
7	-	-1.54	-1.14	0.19	0.44	0.25	1.33	0.40	bç
P-CfZnPc	-1.94*	-1.31	-0.98	0.49	-	-	1.47	0.33	[148]
ZnPc(SC ₂ H ₄ OH) ₈	-1.76	-1.11	-0.74	0.64	-	-	1.38	0.37	[149]
Zn(htpc)	-	-1.10	-0.79	0.70	0.90	0.20	1.49	0.31	[150]

$${}^a E_{1/2}(V) = (E_{pa} + E_{pc})/2; {}^b \Delta E = E_{1/2}(oxd_2) - E_{1/2}(oxd_1);$$

$${}^c \Delta E = E_{1/2}(oxd_1) - E_{1/2}(red_1); {}^d \Delta E = E_{1/2}(red_1) - E_{1/2}(red_2);$$

* Tersinmez pik; **bç**: bu çalışma

Tablo 10. CoPcs (5 ve 8) ve literatürden seçilmiş bazı ftalosiyaninlerin elektrokimyasal analiz sonuçları.

İndirgenmeler			Yükseltgenmeler				Referanslar
CoPcs	Pc ⁻³ /Pc ⁻⁴	Pc ⁻² /Pc ⁻³	Co ⁺² /Co ⁺	Co ⁺² /Co ⁺³	Pc ⁻² /Pc ⁻¹	^b ΔE	
	^a E _{1/2} (V)	^a E _{1/2} (V)	^a E _{1/2} (V)	^a E _{1/2} (V)	^a E _{1/2} (V)	(V)	
5	-2.24	-1.64	-0.68	-	0.58	2.22	bç
8	-2.25	-1.64	-0.69	-	0.57	2.21	bç
CoPcOR	-	-1.45	-0.38	0.49	0.97	2.42	[138]
Co[(Et) ₄ Pc]	-	-1.45	-0.32	0.49	0.94	2.39	[139]

$${}^a E_{1/2}(V) = (E_{pa} + E_{pc})/2; {}^b \Delta E = E_{1/2}(Pc^{-2}/Pc^{-1}) - E_{1/2}(Pc^{-2}/Pc^{-3}); \text{bç: bu çalışma}$$

Tablo 11. MnPcs (6 ve 9) ve literatürden seçilmiş bazı ftalosiyanınların elektrokimyasal analiz sonuçları.

MnPcs	İndirgenmeler			Yükseltgenmeler				
	Pc ⁻⁴ /Pc ⁻⁵	Pc ⁻³ /Pc ⁻⁴	Pc ⁻² /Pc ⁻³	Mn ⁺² /Mn ³⁺	Pc ⁻² /Pc ⁻¹	^a ΔE	^b ΔE	Referanslar
6	-2.18	-1.69	-1.03 (-1.19)*	-0.45	0.77	1.80	0.66	bç
9	-2.20	-1.69	-1.03 (-1.17)*	-0.46	0.80	1.83	0.66	bç
(Mn(II)ftalosiyanın)	-	-1.46	-0.69	-0.14	0.87	1.66	0.77	[144]
[NhtMnPc]	-	-1.31	-0.67	-0.055	-		0.64	[133]

$$E_{1/2}(V) = (E_{pa} + E_{pc})/2, \quad {}^a\Delta E = E_{1/2}(\text{Pc}^{-2}/\text{Pc}^{-1}) - E_{1/2}(\text{Pc}^{-2}/\text{Pc}^{-3}); \quad {}^b\Delta E = E_{1/2}(\text{Pc}^{-2}/\text{Pc}^{-3}) - E_{1/2}(\text{Pc}^{-3}/\text{Pc}^{-4});$$

*agrega/agrega olmamış form; **bç**: bu çalışma

5. ÖNERİLER

Nanomateriyal uygulamaları açısından, pek çok kullanım alanına sahip olan ftalosiyanin molekülünün gelişen teknoloji ile kullanımı da yaygınlaşmıştır. Elektrokimyasal sensörler, bu kullanım alanlarından en önde gelendir. Bu malzemelerin periferel konumundaki yapıların iletkenliği ve katalitik özelliklerinden dolayı, çok sayıda kompozit sensör geliştirilmektedir. Bu sensörler, hassasiyet, seçicilik ve tekrarlanabilirlik gibi doğrulama parametreleri açısından olağanüstü üstünlük sunar. Bu nedenle, son on yılda, çok sayıda maddenin analizi için bir bağlayıcı (değiştirici) olarak çeşitli metali-ftalosiyaninler (MPc) kullanılarak birçok yeni voltametrik, amperometrik ve potansiyometrik sensör üretilmiştir. Bu çalışmalardaki Pc'lerin ortak özelliği, katalitik özelliklere ve biraz daha yüksek iletkenliğe sahip olmalarıdır. Hızlı elektrokimyasal redoks reaksiyonlarına girme kabiliyetini sağlayan genişletilmiş p sistemleri dahil olmak üzere, makrosiklik yapılarına dayanan redoks reaksiyonlarındaki elektrokimyasal aktivite için bir elektron aracı olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Bu yüzden, işlenmiş modifiye elektrotlar, tepe potansiyellerini daha az pozitif bölgelere kaydardıklarından ve tepe akım yoğunluklarını önemli ölçüde artırdıklarından büyük ilgi görmüştür. Sadece kan serumu ve üre gibi biyolojik numunelerde değil, aynı zamanda musluk suyu, sebze, meyve suyu, süt ve ticari ilaç formülasyonları gibi gerçek numunelerde de birçok ilacın, pestisit, katyonun analizine varıncaya kadar birçok sahada kullanılmaktadırlar. Dahası, Pc tabanlı elektrokimyasal sensörler, üstün seçicilikleri nedeniyle, muhtemelen numune matrislerinde bulunabilen enterferans yapan türlerin varlığında büyük avantajlar sağlamıştır. Son on yılda yapılan çalışmalara bakıldığında, ftalosiyanin elektrotların üstün özelliklerinden dolayı GCE, CPE, SPE ve PGE gibi diğer indikatör elektrotlar arasında yerini aldığı görülmektedir. Özellikle yeni nesil hibrit sensörlerin geliştirilmesinde ve biyolojik numunelerde uygulanmasında yeni ftalosiyaninlerinin keşfinin literatüre büyük katkı sağlayacağı aşikârdır. Ayrıca, bu tip malzemelerin elektroaktif maddelerin analizi için yeni kompozit malzemelerin yapımına da ışık tutacağı ümit edilmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Gündüz, T., Koordinasyon kimyası. Gazi Kitapevi Yayını, Ankara. 3. Baskı, 2005.
2. Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., Anorganik Kimya, O. M. U. Yayını, Samsun, 2004.
3. Kettle, S.F.A., Physical Inorganic Chemistry, Oxford University Press, New York, 1988.
4. Gündüz, T., Koordinasyon kimyası. A.Ü., Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976 .
5. Smith, P.A.S., The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds. Benjamin, W.A., Second Edition, New York, 1966.
6. Tunalı, N.K., ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1999
7. Moser, F.H., Thomas, A.L., The phthalocyanines, manufacture and applications. CRC, Boca Raton, Florida, 1983.
8. Pedersen, C.S., Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
9. Liotta, C. L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Acedemic Press, NewYork, 1987.
10. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/1-2-4-triazole>
11. Al-Masoudi, I.A. Al-Soud, Y.A., Al-Salihi, N.J. Al-Salihi, N.A. ve Al-Masoudi, N.A., 1,2,4-Triazoles: Synthetic Approaches and Pharmacological Importance, Chem. Heterocycl. Compd., 42-11 (2006) 1377-1403.
12. Hope, W.W., Lewis, R. ve Smith, J.A., Clinical Primer: Potential Hepatic Complications with Triazole Therapy, University of Wisconsin-Madison, LLC, ABD, 2010.
13. Abdullah, H.M., Jassim, I.K. ve Safi, M.N., Synthesis and Characterization of New Heterocyclic Compounds with Studying Its Biological Activity, Kerbala J. Pharm. Sci., 4 (2012) 115-135.
14. Shukla, P.K., Soni, N., Verma, A. ve Jha, A.K., Synthesis, Characterization and in vitro Biological Evaluation of a Series of 1,2,4-Triazoles Derivatives & Triazole Based Schiff Bases, Der Pharma Chem., 6,3 (2014) 153-160.
15. Arul, K. ve Smith, A.A., Synthesis and in vitro Anticancer Evaluation of Some Novel 1,2,4- Triazole Derivatives, The Experiment, 21,1 (2014) 1439-1452.

16. Li, X., Li, XQ., Liu, H.M., Zhou, XZ. ve Shao, ZH., Synthesis and Evaluation of Antitumor Activities of Novel Chiral 1,2,4-Triazole Schiff Bases Bearing γ -Butenolide Moiety, Org. Med. Chem. Lett., 2,26 (2012) 1-5.
17. Bekircan, O., Ülker, S. ve Mentşe, E., Synthesis of Some Novel Heterocyclic Compounds Derived from 2-[3-(4-chlorophenyl)-5-(4-methoxybenzyl)-4H-1,2,4-triazol-4-yl]acetohydrazide and Investigation of Their Lipase and Alpha-Glucosidase Inhibition, Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, 30,6 (2015) 1002-1009.
18. Thomas, A.T., Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990.
19. Braun, A. ve Tcherniac, J., Über Die Producte Der Einwirkung Von Acetanhydrid Auf Phthalamid, Ber. Disch. Chem. Ges., 40 (1907) 2907–2914
20. 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.
21. Dandridge, A. G., Drescher, H. A. ve Thomas, J., Dyes, British Patent., 322 (1927) 169.
22. Linstead, R. P., A New Type of Synhetic Colouring Matter, J. Chem. Soc., (1934) 1016.
23. Sobbi, A. K., Wöhrle, D. ve Schlettwein, D. J., Photochemical Stability of Various Porphyrins in Solution and as Thin Film Electrodes, J. Chem. Soc.- Perkin Trans., 3 (1993) 481–488.
24. Yılmaz, İ., Süstitüe Ftalosiyeninler İçin Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
25. a) McKeown, N.B., Phthalocyanine Materials, Cambridge University Press, İngiltere, 1998. b) Polley R., Heckmann H. ve Hanack M., Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl), 4 Ed, Vol. E9, 717-842, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1997. c) Kadish K.M., Smith K.M. ve Guillard R., The Porphyrin Handbook, Vol. 15-20, Elsevier Science, San Diego, 2003.
26. Turek, P., Petit, P., Andre, J. J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. ve Maitrot, M., A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5119–5122.
27. Şen, N. B., Terminal Alkinil Süstitüe Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.

28. Hamuryudan, E., Diaza-Dioksa Süstitüe Ftalosiyenin, Oksim ve Kompleksleri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.
29. Stillman, M. J., Nyokong, T., Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion, Phthalocyanines Properties and Applications, VCH, 3 (1989) 139–289.
30. Carvalho, E.F.A., Calvete, M.J.F., Tomé, A.C. ve Cavaleiro, J.A.S., Synthesis of Sulfonamide-Süstitüted Phthalocyanines, Tetrahedron Lett., 50 (2009) 6882-6885.
31. Durmuş, M., Yeni Tip Non-Periferal Alkoksi Süstitüe Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, G.Y.T.E., Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, 2004.
32. Orti, E., Bredas, J.L. ve Clarisse, C., Electronic Structure of Phthalocyanines: Theoretical Investigation of The Optical Properties of Phthalocyanine Monomers, Dimers And Crystals, J. Chem. Phys., 92 (1990) 1228-1235.
33. Gouterman, M., Wagniere, G.H. ve Synder, L.C., Spectra of Porphyrins. Part II. Four Orbital Model, J. Mol. Spectrosc., 11 (1963) 108-127.
34. Hamuryudan, E., Merey, S., Bayır, Z. A., Synthesis of Phthalociyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkilthio Groups, Dyes Pigm., 59 (2003) 263-268.
35. Agboola, B. O., Catalytic Acitivities of Metallophthalocyanines Towards Detection and Transformation of Pollutants, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2007.
36. Acar, İ., Kantekin, H., Bıyıklıoğlu, Z., The Synthesis, Using Microwave Irradiation and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines, J. Organomet. Chem., 695 (2010) 151–155.
37. Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., Mc Arthur, C. R. ve Leznoff, C. C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on their 1H-NMR Spectra, J. Organomet. Chem., 61 (1996) 3034–3040.
38. Swift, A.J. ve Vickerman, J.C., Surface Analysis of Corrosion Inhibitor Films by XPS and TOF SIMS, Royal Soc. Chem., 84 (1990) 37-48.
39. Freas, R.B. ve Campana, J.E., Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry of Phthalocyanines, Inorg. Chem., 23,26 (1984) 4654-4658.
40. Shankai, Z., Feng, Z., Weide, H., Zhongping, Y. ve Hanhui, W, Matrix-assisted Laser Desorption and Fast-atom Bombardment Mass Spectrometry of Water-soluble Phthalocyanines and Their Carboxyl Derivatives, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 9 (1995) 230-232.

41. Sessler, J. L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Patnos, G. D., Torres, T. ve Guldi, D. M., Guanosine and Fullerene Derived de-Aggregation of a New Phthalocyanine-Linked Cytidine Derivative, Tetrahedron, **62** (2006) 2123–2131.
42. Snow, A. W., Properties and Materials Phthalocyanines, The Porphyrin Handbook, **17** (2003) 129.
43. Chidawanyika, W. J. U., Photophysical Studies of d^{10} Metallo phthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2010.
44. Meller, A. ve Ossko, A., Phthalocyaninartige Bor Komplexe, Monatsh. Chem., **103** (1972) 150–155.
45. Kobayashi, N., Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subzaporphyrins, Subphthalocyanines, Subnaphthalocyanines and Related Compounds, J. Porphyr. Phthalocvan., **3** (1999) 453–467.
46. Zhao, L., Wang, K., Furuyama, T., Jiang, J. ve Kobayashi, N., Synthesis and Spectroscopic Properties of Chiral Binaphthyl-linked Subphthalocyanines, Chem. Commun., **50** (2014) 7663-7665.
47. Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Cerny, R. L., Seymour, P. ve Lever, A. B. P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, J. Org. Chem., **56** (1991) 82–90.
48. Furuyama, T., Sato, T. ve Kobayashi, N., A Bottom-up Synthesis of Antiaromatic Expanded Phthalocyanines: Pentabenzotriazasmaragdyrins, i.e. Norcorroles of Superphthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., **137** (2015) 13788-13791.
49. Isago, H., Optical Spectra of Phthalocyanines and Related Compounds: A Guide for Beginners, NIMS Monographs, Ed: 1, Springer, Japan, 2015.
50. Jasat, A. ve Dolphin, D., Expanded Porphyrins and Their Heterologs, Chem. Rev., **97** (1997) 2267–2340.
51. 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.
52. Al-Sohaimia, B.R., Pişkin, M., Aljuhania, A., Y. Al-Raqaa, S.Y. ve Durmuş, M., Enhancing Photophysical and Photochemical Properties of Zinc (II) Phthalocyanine Dyes by Substitution of Triptycene Moieties, J. Luminescence, **173** (2016) 82-88.
53. Sastre, A., del Rey, B. ve Torres, T., Synthesis of Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines, J. Org. Chem., **61** (1996) 8591–8597.

54. Bilgin, A., Mendi, A. ve Yıldız, U., Novel Phthalocyanine Polymers with Very Flexible Pentathiatetraethylene Units, Polymer, 47 (2006) 8462–8473.
55. Wöhler, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T. B., Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines, J. Porphyr. Phthalocyan., 4 (2000) 491–497.
56. Ağin, F., Süstitüe Grup İçeren Yeni Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009
57. (a) Wöhrle, D., Marose, U. ve Knoop, R., Polymeric Phthalocyanines and Their Precursors, 8. Synthesis and Analytical Characterization of Polymers from 1,2,4,5Benzenetetracarbonitril, Makromol. Chem. Phys., 186,11 (1985), 2209-2228. (b) Bilgin, A., Yağcı, C. ve Yıldız, U., Novel Network Polymeric Phthalocyanines: Synthesis and Characterization, Macromol. Chem. Phys., 206,22 (2005), 2257-2268. (c) Bilgin, A., Mendi, A. ve Yıldız, U., Novel Phthalocyanine Polymers with Very Flexible Pentathiatetraethylene Units, Polymer, 47,26 (2006), 8462-8473. (d) Saranavan, S., Mathai, C.J., Anantharaman, M.R., Venkatachalam, S. ve Prabhakaran, P.V.J, Dielectric and Conductivity Studies on Cobalt Phthalocyanine Tetramers, Appl. Polym. Sci., 91,4 (2004) 2529-2535
58. (a) Frechet, J.M.J. ve Tomalia, D.A., Dendrimers and Other Dendritic Polymers, , John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2001. (b) Moorefield, G.R., ve Vögtle, F., Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications, Newkome, WileyVCH: Weinheim, 2001.
59. Mısır, G. 1,2,4-Triazol Halkası İçeren Kükürt Köprülü Yeni Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanınların Sentezi ve Fotodinamik Terapideki Aktivitelerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2019
60. Li, W.S., ve Aida, T., Dendrimer Porphyrins and Phthalocyanines, Chem. Rev., 109 (2009) 6047-6076.
61. Leclaire, J., Coppel, Y., Caminade, A.M. ve Majoral, J.P., Nanometric Sponges Made of Water-Soluble Hydrophobic Dendrimers, J. Am. Chem. Soc., (2004) 126, 2304-2305.
62. Jianzhuang, J., ve Dennis, K.P., A Decade Journey in the Chemistry of Sandwich-Type Tetrapyrrolato-Rare Earth Complexes, Acc. Chem. Res., 42,1 (2009) 79-88.
63. Jiang, J., Kasuga, K. ve Arnold, D.P., Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials, Ed. Nalwa, H. S., 3, 113-210, Academic Press, New York, ABD, 2001.
64. Turek, P., Petit, P., Andre, J. J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. ve Maitrot, M., A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5119–5122.

65. Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R. ve Willams, A.L., Methods of Organic Chemistry, 9, 717-833, New York (1998).
66. Chauhan, S. M. S., Srinivas, K. A., Srivastava, P. K. ve Sahoo, B., Solvent-Free Synthesis of Phthalocyanines, J. Porphyr. Phthalocyan., 7 (2003) 548–550.
67. Lee, C. H. ve Ng, D. K. P., Cerium-Promoted Formation of Metal-Free Phthalocyanines, Tetrahedron Lett., 43 (2002) 4211–4214.
68. Brewis, M., Clarkson, G. J., Humberstone, P., Makhseed, S. ve McKeown, N. B., The Synthesis of Some Phthalocyanines and Naphthalocyanines Derived from Sterically Hindered Phenols, Chem-Eur. J., 4 (1998) 1633–1640.
69. Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman B. M. ve Ibers, J. A., Synthesis of High-Purity Phthalocyanines (Pc)-High Intrinsic Conductivities in the Molecular Conductor H₂(Pc)I and Ni(Pc)I, Inorg. Chem., 32 (1993) 3546–3553.
70. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara, 1994.
71. Alzeer, J., Roth, P. J. C. ve Luedtke, N. W., An Efficient Two-Step Synthesis of Metal-Free Phthalocyanines Using a Zn(II) Template, Chem. Commun., 15 (2009) 1970–1971.
72. Lokesh, K. S., Adriaens, A., Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes, Dyes Pigm., 96 (2013) 269–277.
73. Fukuda, T., Ishiguro, T. ve Kobayashi, N., Non-planar Phthalocyanines with Q Bands Beyond 800 nm, Tetrahedron Lett., 46 (2005) 2907–2909.
74. Topuz, B. B., Gündüz, G., Maviş, B. ve Çolak, Ü., Synthesis and Characterization of Copper Phthalocyanine and Tetracarboxamide Copper Phthalocyanine Deposited Mica-Titania Pigments, Dyes Pigm., 96 (2013) 31–37.
75. Esenpınar, A. A., Durmuş, M. ve Bulut, M., Tetra-3-[(2-Diethylamino) Ethyl]-7Oxo-4-Methylcoumarin-Substituted Zinc Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Aggregation Effects on Photophysical/Photochemical Properties, J. Photochem. Photobiol. A, 213 (2010) 171–179.
76. Lokesh, K. S., Adriaens, A., Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes, Dyes Pigm., 96 (2013) 269–277.
77. Hannack, M., Schmid, G., Sommerauer, M., Chromatographische Trennung der vier Möglichen Strukturisomere eines Tetrasubstituierten Phthalocyanins. Tetrakis (2ethylhexyloxy) phthalocyaninato nickel (II), Angewandte Chem., 105 (1993) 1540.
78. a) Barret P, Dent C.E. ve Linstead R.R., Phthalocyanines Part: VII, Phthalocyanines as a Co-Ordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives, J. Chem.

- Soc., (1936) 1719-1736. b) Berezin, B.D., Coordination Compound of Porphyrins and Phthalocyanines. Wiley Chichester, 1981
79. Moser, F. H. ve Thomas, A.L., The Phthalocyanines: Properties, CRC Pres, 1(1983) 277.
 80. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., Phthalocyanines, Properties and Applications, Vol. 1, VCH. Publishers, New York, ABD, 1989
 81. Gürek, A. G., Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1996.
 82. Josefsen, L.B. ve Boyle, R.W., Photodynamic Therapy: Novel Third-Generation Photosensitizers One Step Closer, British J. Pharmacy, 154,1 (2008) 1-3.
 83. Scottish Dyes Limited, GB Patent 322 (1929), 169.
 84. Imperial Chemical Industries (ICI) GB Patent 464 (1937) 126.
 85. Cronshaw, C. J. T., Les Phthalocyanines, Endeavour, 1 (1942) 79–89.
 86. Erk, P. ve Hengelsberg, H., 19, 106-146, The Porphyrin Handbook, Academic Press, Boston, ABD, 2003.
 87. Bekaroğlu, Ö., Phthalocyanines Containing Macrocycles, Appl. Organomet. Chem., 10 (1996) 605–622.
 88. Basu, B., Satapathy, S. ve Bhatnagar, A.K., Merox and Related Metal Phthalocyanine Catalyzed Oxidation Processes, Catal. Rev., 35 (1993) 571-609.
 89. Sorokin, A., De Suzzoni-Dezard, S., Poullain, D., Noël, J.-P. ve Meunier, B., CO₂ as the Ultimate Degradation Product in the H₂O₂ Oxidation of 2,4,6-Trichlorophenol Catalyzed by Iron Tetrasulfophthalocyanine, J. Am.Chem. Soc., 118(1996)7410-7411.
 90. Thomas, A. L., Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Florida, 1990.
 91. Siegel, R.L., Miller, K.D. ve Jemal, A., Cancer Statistics, CA Cancer J. Clin., 66,1 (2016) 7-30.
 92. Rosenthal, I., Phthalocyanines-Properties and Applications, 4, 13, 486, Eds: Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., VCH, New York, ABD, 1996.
 93. Kaya, E. Ç., Yeni Ftalosiyanim Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapi, İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
 94. Emmelius, M., Pawlowski, G., Vollmann, H. W., Materials for Opticaldata Storage, Angewandte Chem., 28 (1989) 1445–1471.

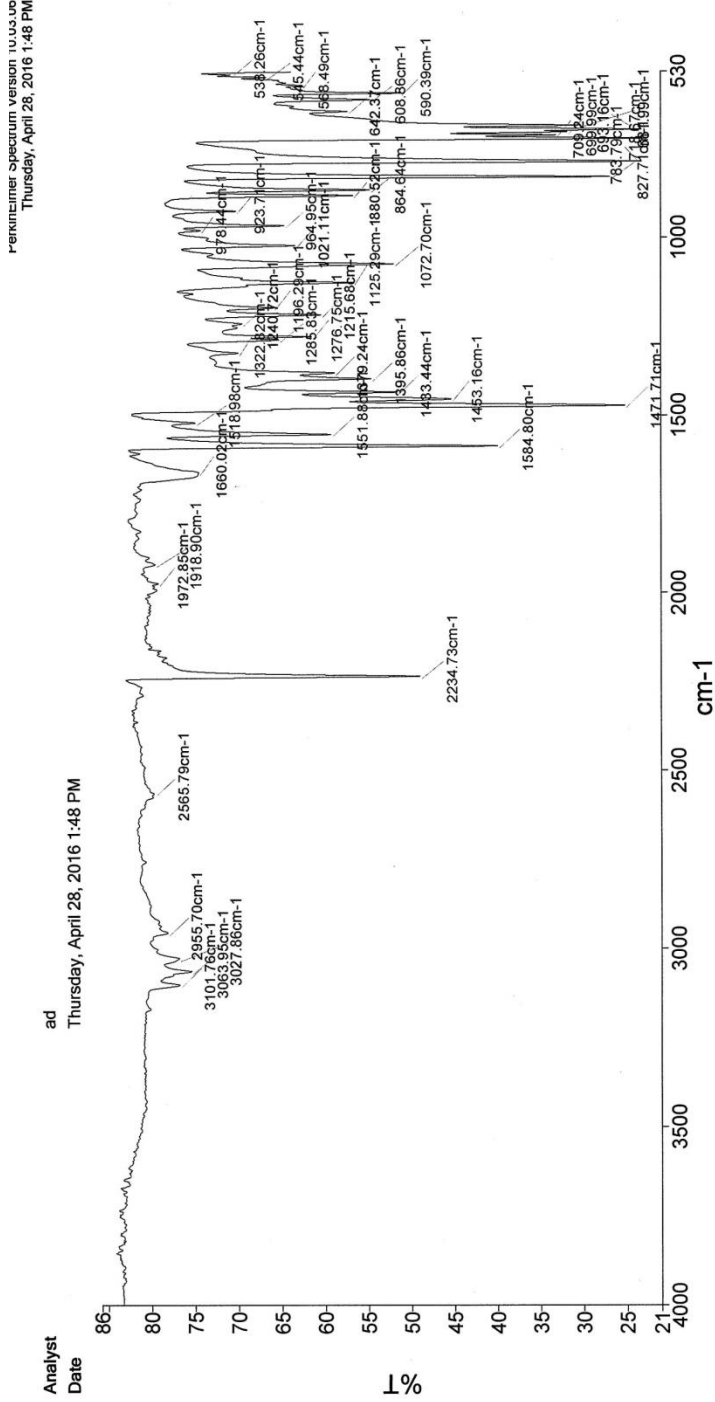
95. Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, Inorg. Chem., 27 (1988) 1287–1291.
96. Tanaka M., High Performance Pigments, Ed. Faulkner E.B., Schwartz R.J., , Wiley-VCH, Weinheim, Almanya, (2009) 275-292.
97. Campos-Terán, J., Garza, C., Beltrán, H. I. ve Castillo, R., Thin Film Formation at the Air–Water Interface and on Solid Substrates of Soluble Axial Substituted Cis Bis-Decanoate Tin Phthalocyanine, Thin Sol. Films, 520 (2012) 2211–2219.
98. (a) Roberts, G.G., Langmuir-Blodgett Films, Plenum Pres, New York, ABD, 1990. (b) Mukhopadhyay, S., Hogarth, C.A., Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films, Adv. Mater., 6 (1994) 162-164. (c) Petty, M.C., LangmuirBlodgett Films, Canbridge University Pres., Cambridge, İngiltere, 1996.
99. Platt, J.R., Electrochromism, a Possible Change of Color Croducible in Dyes by an Electric Field, J. Chem. Phys., 34,3 (1961) 862-863.
100. Kubota, S., Shimada, J., Okada, S., Nakamura, Y. ve Kido, E., Television Viewing Conditions at Home, J. Inst. Image Inf. and Tel. Eng., 60,4 (2006) 597-603.
101. Mortimer, R. J., Dyer, A. L. ve Reynolds, J. R., Electrochromoc Organic and Polymeric Materials for Display Applications, Displays, 27 (2006) 2–18.
102. Monk, P.M.S., Mortimer, R.J. ve Rosseinsky, D.R., Electrochromism : Fundamentals and Applications, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, 1995.
103. (a) Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P. ve Valli, L., Gas Sensitivity Measurements on NO₂ Sensors Based on Copper (II) Tetrakis(N-Butylaminocarbonyl) Phthalocyanine LB Films, Langmuir, 15 (1999) 1748-1753. (b) Campbell, D. ve Collins, R.A., Spectral Response of Monoclinic and Triclinic Lead Phthalocyanine to Nitrogen-Dioxide, Thin Solid Films, 261 (1995) 311-316.
104. Zykowski, C.D., Kennedy, V.O., Compound in the Series from Boron Subphthalocyanine to Boron Subnaphthalocyanines, J. Prophyr. Phthalocyan., 4 (2000) 707–712.
105. Cattral, R.W., Chemical Sensors, Oxford University Pres, İngiltere, 1997.
106. Sluckin, T.J., Dunmur, D.A. ve Stegemeyer, H., Crystals That Flow-Classic Papers from the History of Liquid Crystals, London, 2004.
107. Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P., Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines. Toward Liquid Crystalline One-Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5245– 5247.

108. Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P., Discotic Mesophases Obtained from Süstitütö Metallophthalocyanines. Toward Liquid Crystalline One-Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5245– 5247.
109. Zengin, H., Mikrodalga Yöntemi ile Yeni Ftalosiyeninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
110. (a) Lyubimtsev, A, Mısır, M.N., Calvete, M.J.F., Hanack, M., Titanium Phthalocyanines with Axial Phenylenevinylens, Eur. J. Org. Chem., 18 (2008) 32093214. (b) Nalwa, H. S., Hanack, M., Pawlowski, G. ve Engel, M. K., Third-Order Nonlinear Optical Properties of Porphyrine, Phthalocyanine and Naphthalocyanine Germanium Derivatives: Demonstrating The Effect of π -Conjugation Length on Third-Order Optical Nonlinearity of two-Dimensional Molecules, Chem. Phys., 245,1 (1999) 17-26
111. Karadag, S., Bozoglu, C., Sener, M.K., Koca, A., Synthesis and electrochemical properties of a double-deckerlutetium (III) phthalocyanine bearing electro polymerizable süstitütös on non-peripheral positions, Dyesand Pigments 100 (2014) 168-176.
112. Lever, A.B.P., Milaeva, E.R., Speier, G., in: Leznoff, C.C., Lever (Eds.), A.B.P., Phthalocyanines: Propertiesand Applications, vol. 3, VCH Publishers, New York, (1993) 1–69.
113. Mingos, D.M.P., Jiang, J.; Functional Phthalocyanine Molecular Materials, (2010) Vol. 135, Springer.
114. Clack, D.W., Hush, N.S.; Woolsey, I.S.: Reduction potentials of some metal phthalocyanines, Inorg. Chem. Acta, 19, (1976)129-132.
115. Göver, T., “6-(ferrosenil) hegzantiyol’ün Altın Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Etkisinin ve Özelliklerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2011
116. Yıldız, A., Genç, Ö., ve Bektaş S., Enstrümental Analiz Yöntemleri, 2. Baskı, Hacettepe Yayınları, Ankara, 1997.
117. Gökmeşe, F., Bazı Naftaldimin ve Salisilaldiminlerin Çeşitli Voltametrik Tekniklerle Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014
118. Emir Diltemiz, S., (Eds), Aletli Analiz Laboratuar Kitabı, Anadolu Üniversitesi Yayını No: 2092, Açıköğretim Fakültesi Yayını No: 1123, 2010.
119. Emir Diltemiz, S., (Eds), Aletli Analiz Laboratuar Kitabı, Anadolu Üniversitesi Yayını No: 2092, Açıköğretim Fakültesi Yayını No: 1123, 2010.

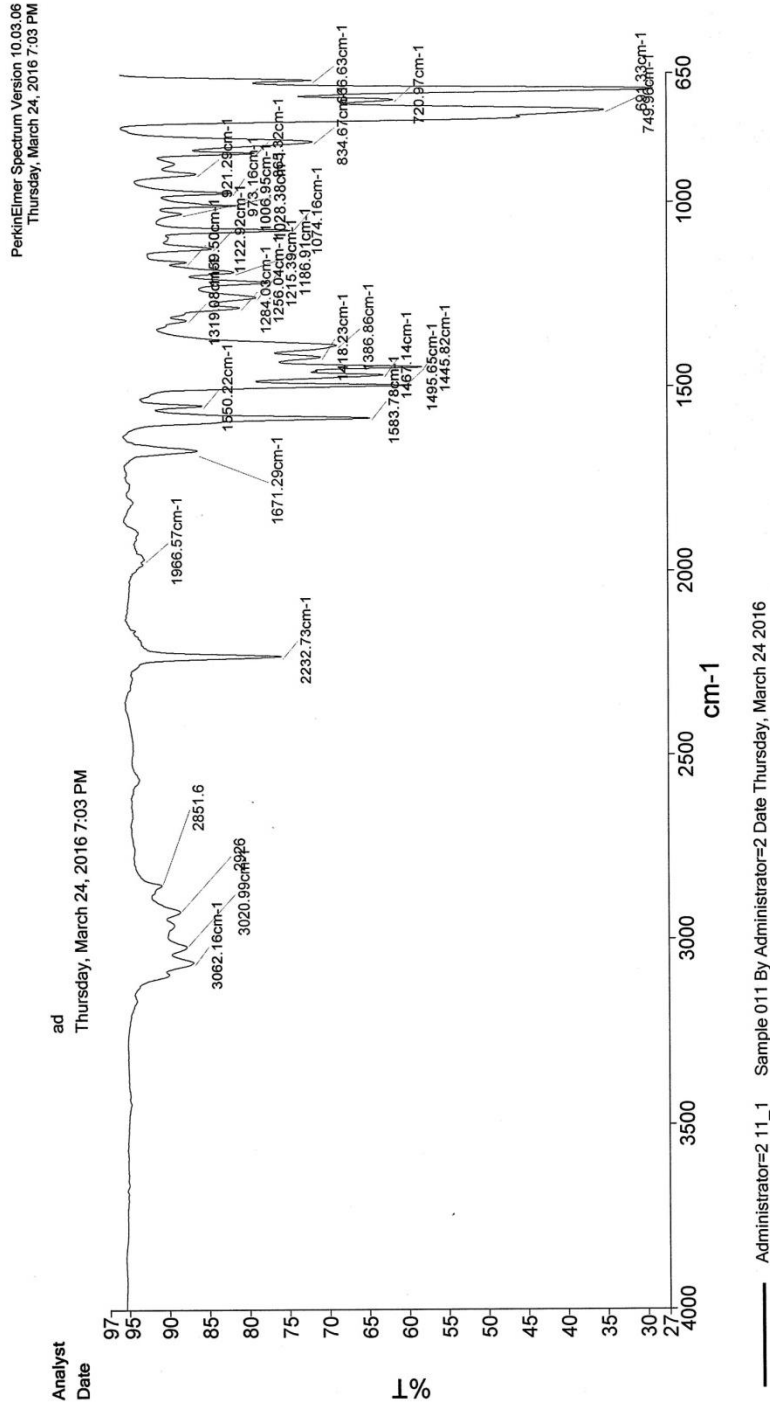
120. Skoog, D.A., Principles of Instrumental Analysis, 3. Baskı, SaundersCollege Publishing, Japan, 1985.
121. Ayşe Aktaş, Dilek Ünlüer, Rabia Zeynep Uslu Kobak, İrfan Acar, Esra Düğdü, Atıf Koca, Halit Kantekin, (2017) 1,2,4-triazole-5(4H)-one based novel peripherally tetrasubstituted metal-free and metallophthalocyanines: Synthesis, characterization, and electrochemical and spectroelectrochemical properties 47, 830–840.
122. Ümit Demirbaş, Duygu Akyüz, Hakkı Türker Akçay, Atıf Koca, Olcay Bekircan, Halit Kantekin Electrochemical and spectroelectrochemical study on novel nonperipherally tetra-1,2,4-triazole substituted phthalocyanines, Journal of Molecular Structure 1155 (2018) 380-388.
123. Ümit Demirbaş, Duygu Akyüz, Hakkı Türker Akçay, Atıf Koca, Emre Mentese, Halit Kantekin, Novel 1,2,4-triazole substituted metallo-phthalocyanines: Synthesis, characterization and investigation of electrochemical and spectroelectrochemical properties, Journal of Molecular Structure 1173 (2018) 205-212.
124. Ümit Demirbaş, Rabia Zeynep Uslu Kobak, Hakkı Türker Akçay, Dilek Ünlüer, Atıf Koca, Fatih Çelik, Halit Kantekin, Synthesis, characterization, electrochemical and spectroelectrochemical properties of novel peripherally tetra-1,2,4-triazole substituted phthalocyanines, Synthetic Metals 215 (2016) 68–76.
125. Duygu Akyüz, Ümit Demirbaş, Atıf Koca, Hakkı Türker Akçay, Emre Mentese, Halit Kantekin, Synthesis, electrochemical and insitu spectroelectrochemical properties of 1,2,4 triazole containing metallo-phthalocyanines, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry (2021) 99, 99–10.
126. H.T. Akçay, U. Çoruh, R. Bayrak, E. Mentese, E.M.V. Lopez, J. Mol. Struct. 1127 (2017) 539-548.
127. R. Ustabaş, U. Çoruh, H.T. Akçay, E. Mentese, E.M. Vazquez Lopez, J. Struct. Chem. 59 (5) (2018) 1245-1248.
128. Ü. Demirbaş, R. Bayrak, G. Dilber, E. Mentese, H.T. Akçay, Journal of Luminescence, 206 (2019) 199-204.
129. A.P. Morozova, S.A. Znoiko, A.S. Vashurin, A.V. Zav'yalov, V.E. Maizlish, G.P. Shaposhnikov, Russian Journal of General Chemistry 87 (2017) 3063-3070.
130. R. Bayrak, S.K. Ataseven, I. Yılmaz, I. Yalçın, M. Erman, Y. Ünver, İ. Değirmencioglu J. Mol. Structure 1231 (2021) 129-677.
131. C. B. Anucha, I. A. E. Bacaksız, I. Degirmencioglu, T. Kucukomeroglu, S. Yılmaz, V. N. Stathopoulos Separations 8, 24 (2021) 1-21.
132. O. Yavuz, Y. Alcay, K. Kaya, M. Sezen, S. Kirlangıç Atasen, M.S. Yildirim, Y. Özkılıç, N.Ş. Tüzün, I. Yılmaz. Inorg. Chem., 58 (2019) 909-923.

133. A.R. Özkaya, E. Hamuryudan, Z.A. Bayır, Ö. Bekaroğlu, J. Porphyr. Phthalocya. 4 (2000) 689-697.
134. I. Yılmaz, New J. Chem. 32 (2008) 37-46.
135. A. Kirlangıç Atasen, Y. Alçay, O. Yavuz, B. Yucel, I. Yılmaz. J. Chem. Sci. 131 (2019).
136. I. Yılmaz, S. Arslan, S. Guney, I. Becerik, Electrochim. Acta 52 (2007) 6611-6621.
137. K.M. Kadish, T. Nakanishi, A.G. Gurek, V. Ahsen, I. Yılmaz, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 9817-9821.
138. S. Arslan, I. Yılmaz, Transition Met. Chem. 32 (2007) 292-298.
139. O. Yavuz, Y. Alçay, K. Kaya, M. Sezen, S. KirlangıçAtasen, M.S. Yildirim, Y. Özkılıç, N.Ş. Tüzün, I. Yılmaz. Inorg. Chem., 58 (2019) 909-923.
140. A.B.P. Lever, E.R. Milaeva, G. Speier, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), Phthalocyanines: Properties and Applications, vol.3, VCH, New York, 1993 (Chapter 1)
141. A. Erdoğan, A.I. Adebayo, T. Nyokong, Polyhedron 29 (2010) 2352-2363.
142. A. Beck, K.M. Mangold, M. Hanack, Chem. Ber. 124 (1991) 2315-2321.
143. I. Yılmaz, M.B. Koçak, Polyhedron 23 (2004) 1279-1285.
144. A. Alemdar, A.R. Özkaya, M. Bulut, Polyhedron 28 (2009) 3788-3796.
145. M. Arıcı, D. Arıcan, A.L. Uğur, A. Erdoğan, A. Koca, Electrochim. Acta 87 (2013) 554-566.
146. A.I. Adebayo, T. Nyokong, Polyhedron 28 (2009) 2831-2838.
147. A.B.P. Lever, P.C. Minor, J.P. Wilshire, Inorg. Chem. 20 (1981) 2550-2553.
148. İ. Yalçın, H. Yanık, H.T. Akçay, İ. Değirmencioğlu, M. Durmuş, Journal of Luminescence, 192 (2017) 739-744.
149. A. Aktaş Kamiloğlu, İ. Acar, Z. Bıyıklıoğlu, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 88 (2017) 219-228.
150. Ü. Demirbaş, D. Akyüz, H.T. Akçay, B. Barut, A. Koca, H. Kantekin, Synthetic Metals 1144 (2017) 112-119.

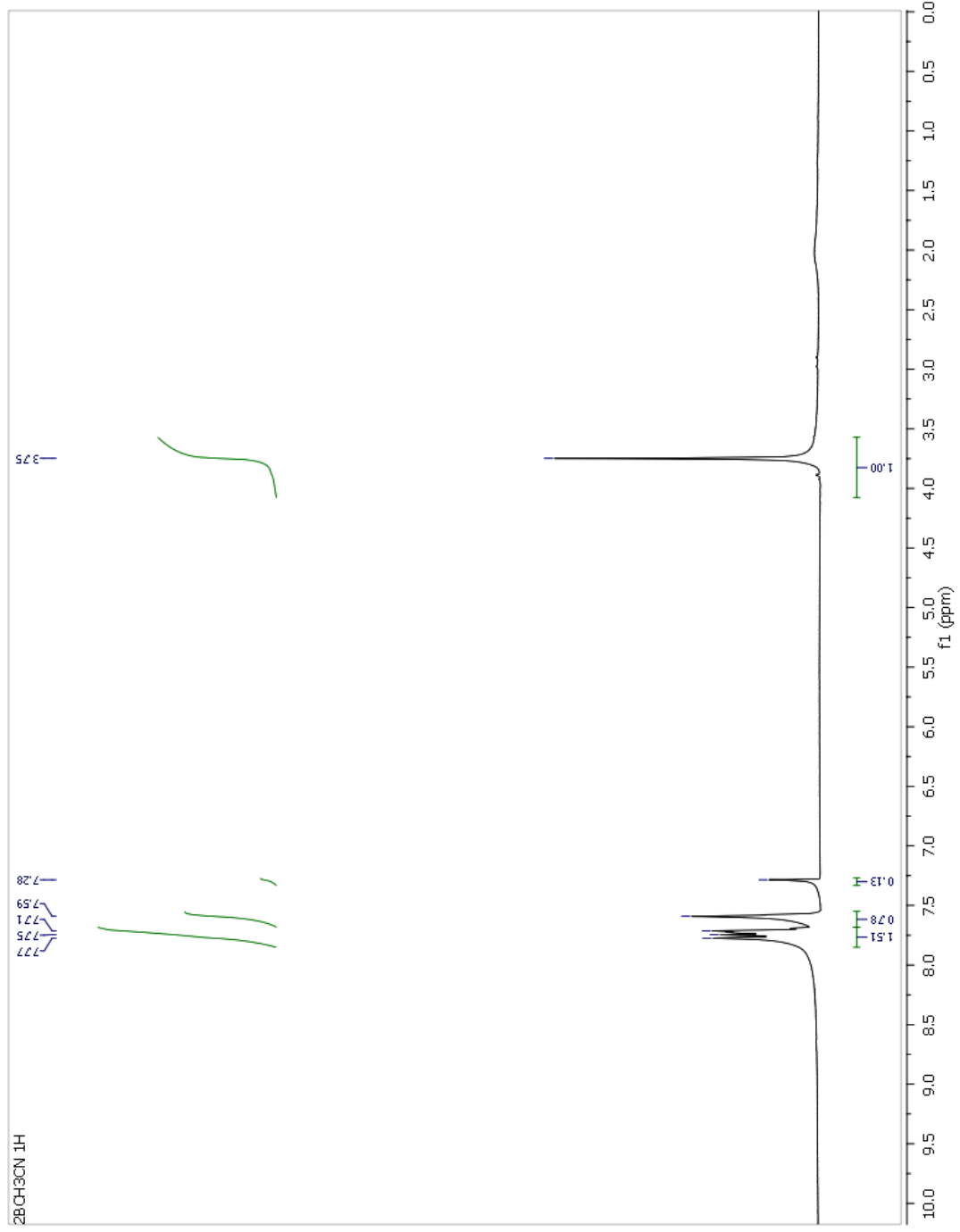
7. EKLER



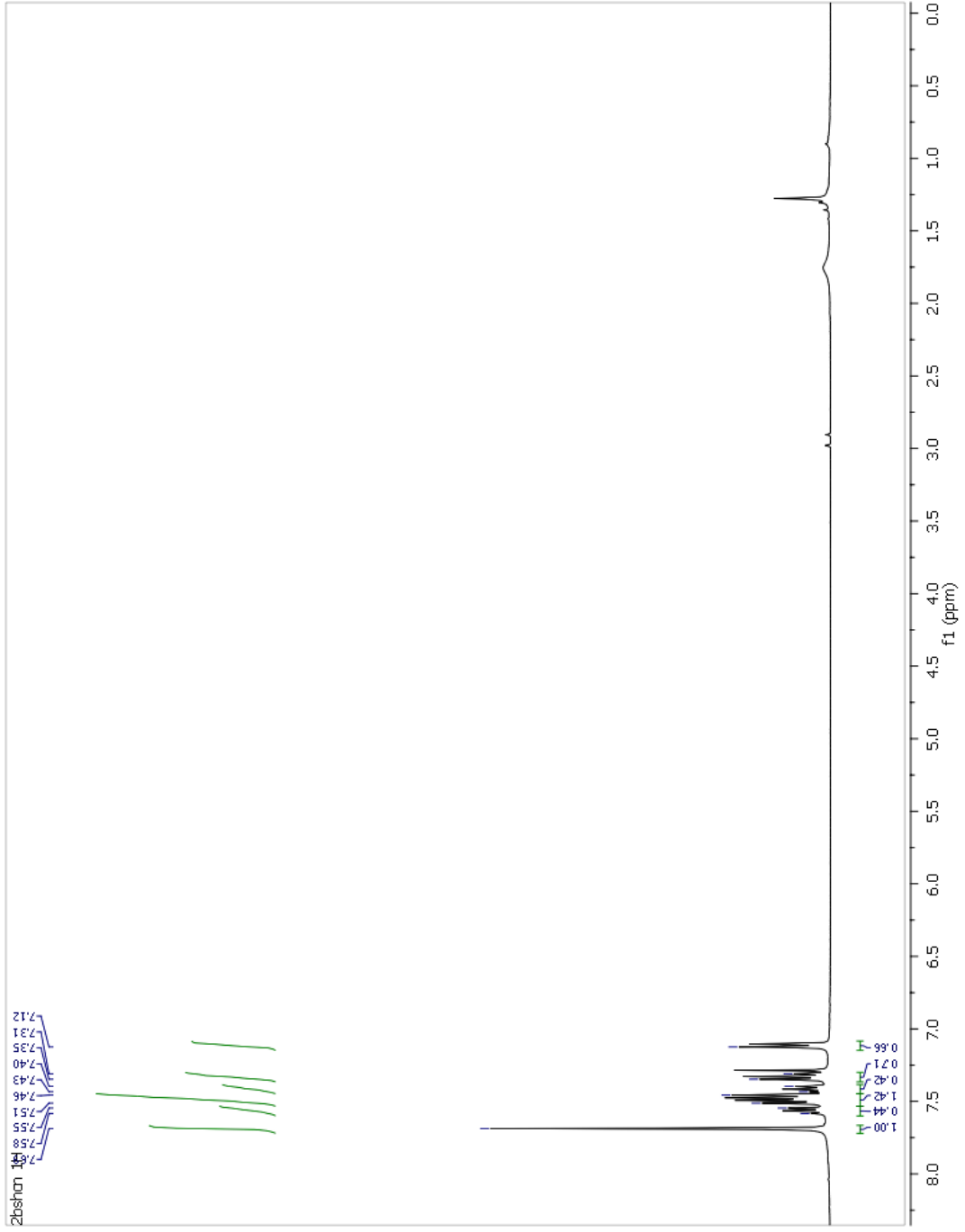
Ek Şekil 1. (3a) molekülünün FTIR spektrumu



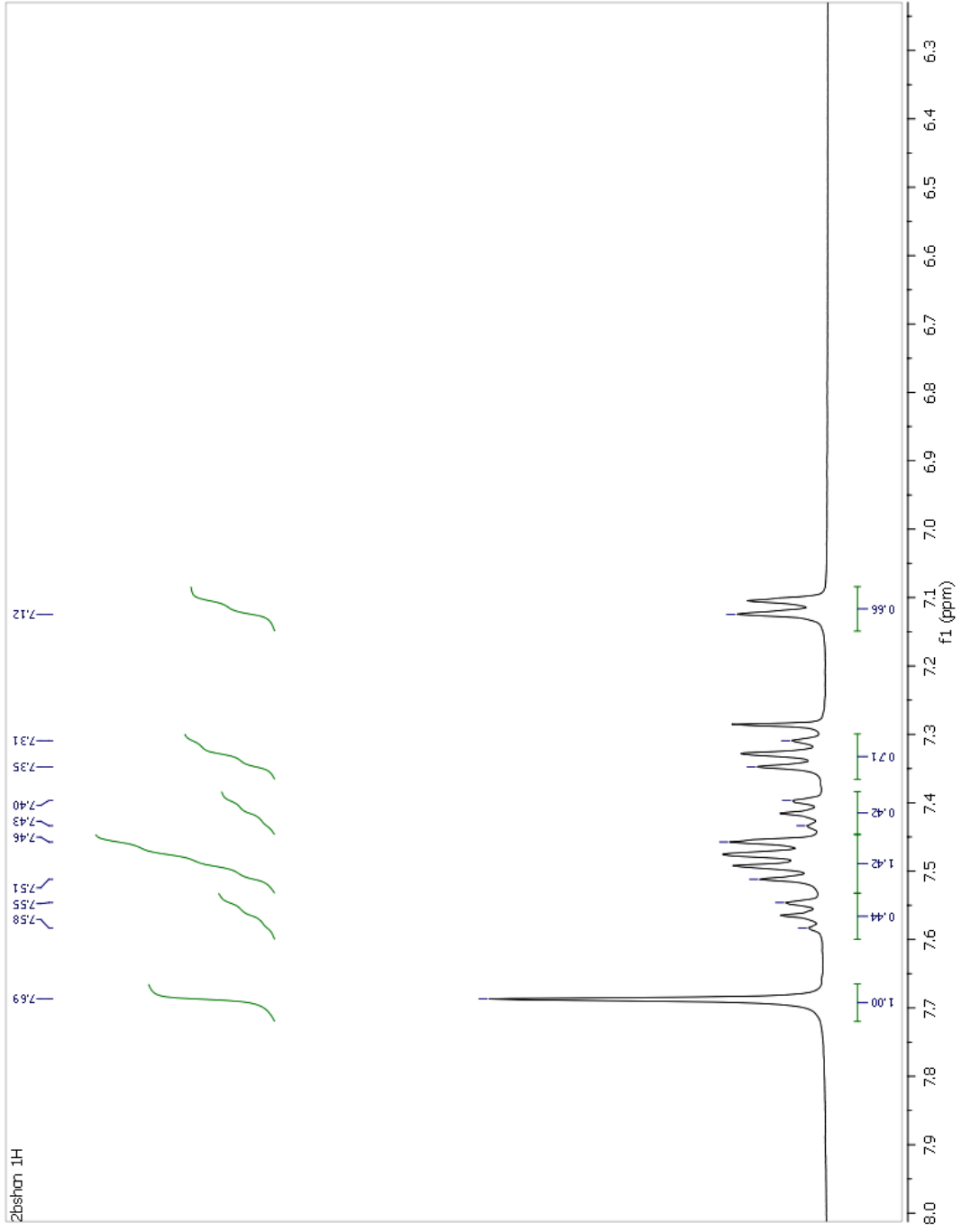
Ek Şekil 2. (3b) molekülünün FTIR spektrumu



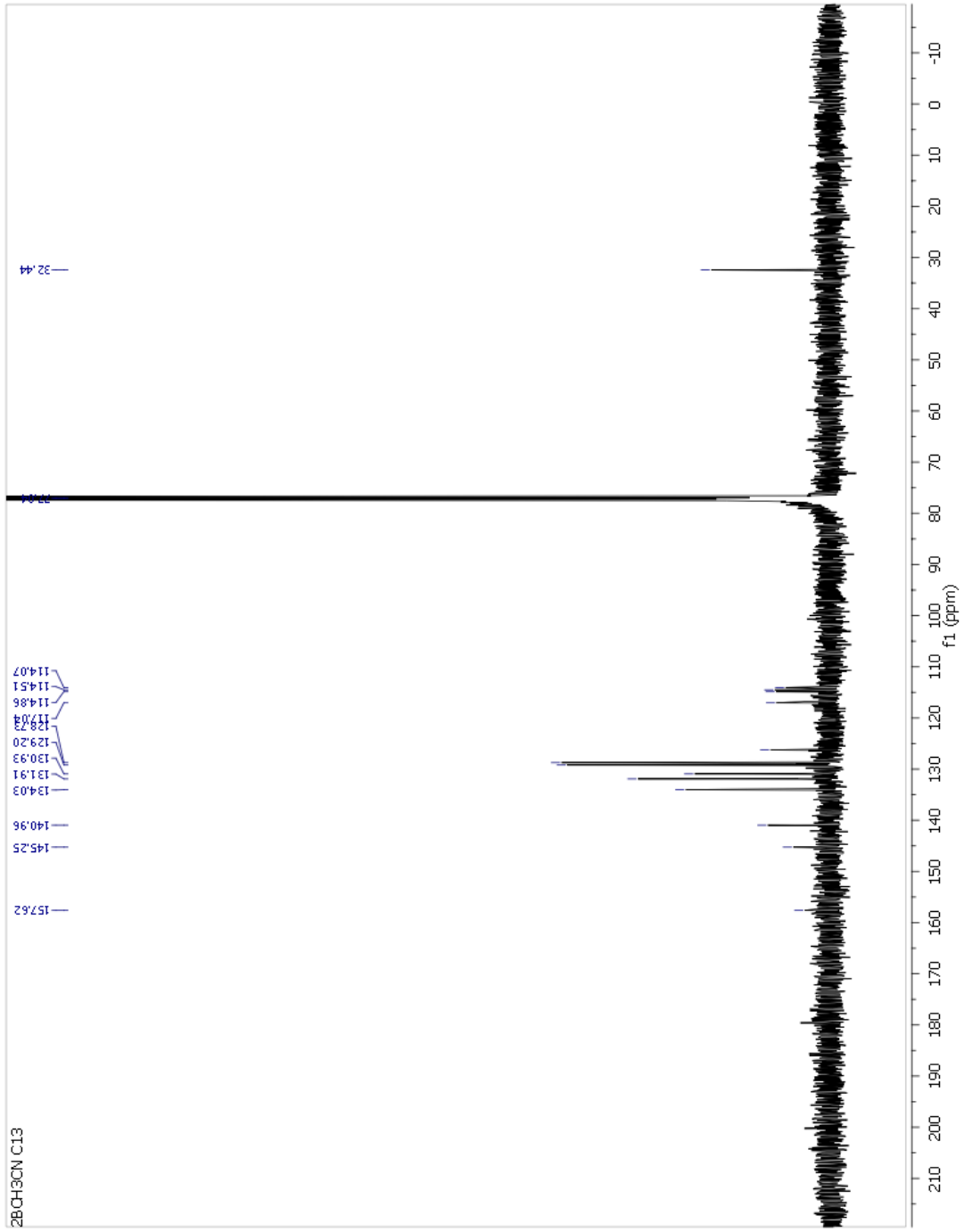
Ek Şekil 3. (3a) molekülünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3 içinde)



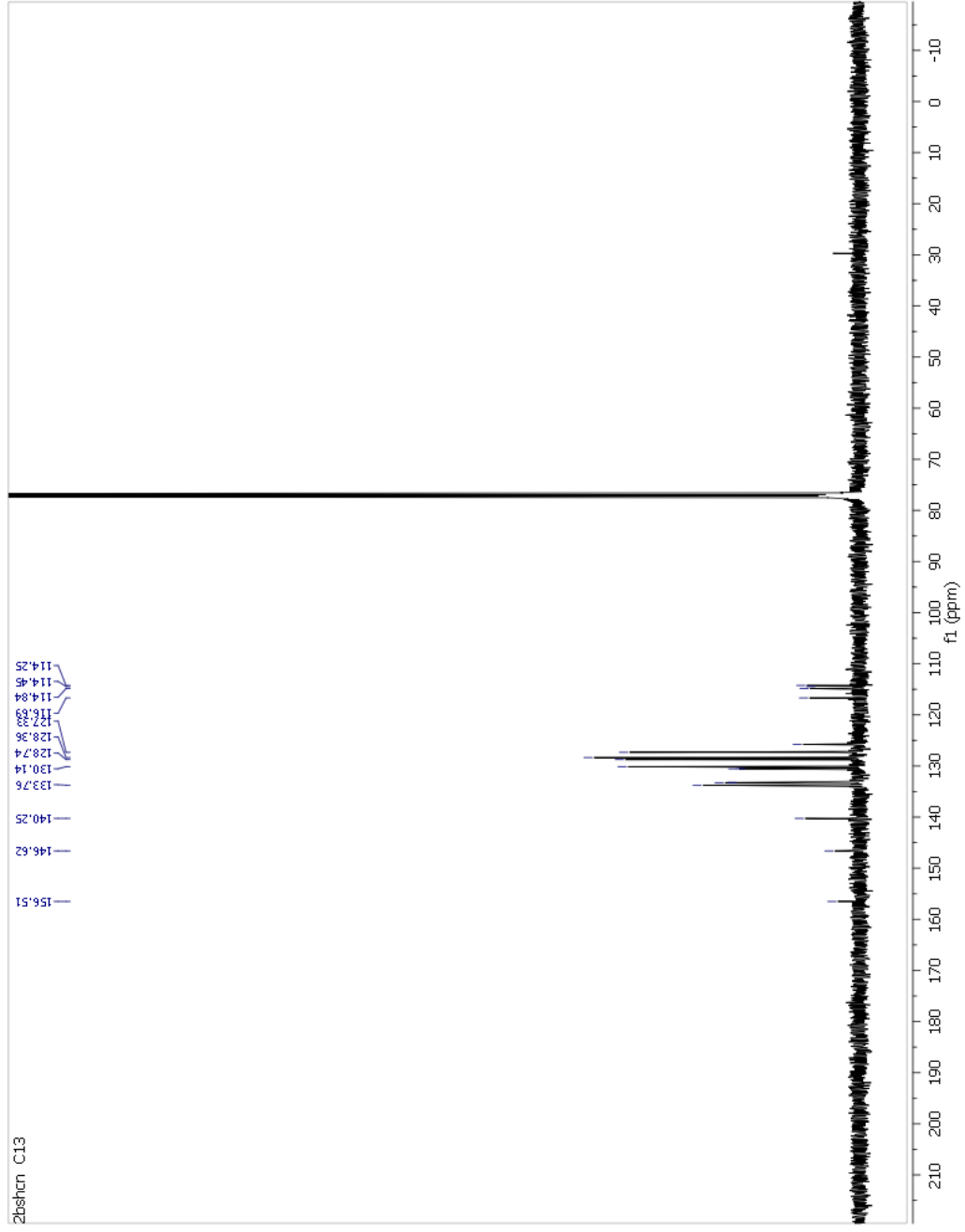
Ek Şekil 4a. (3b) molekülünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3 içinde)



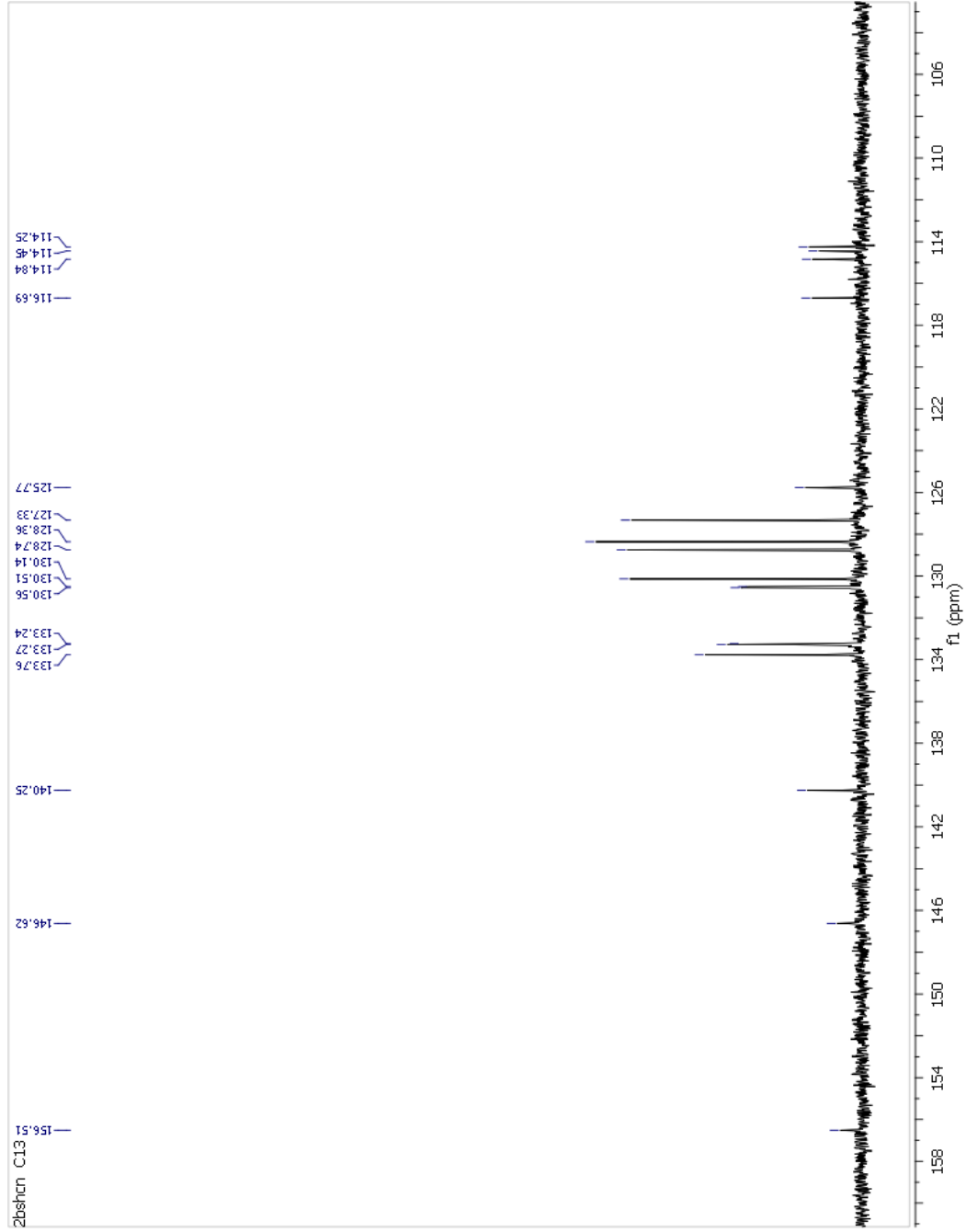
Ek Şekil 4b. (3b) molekülünün aromatik bölgenin genişletilmiş halinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3 içinde)



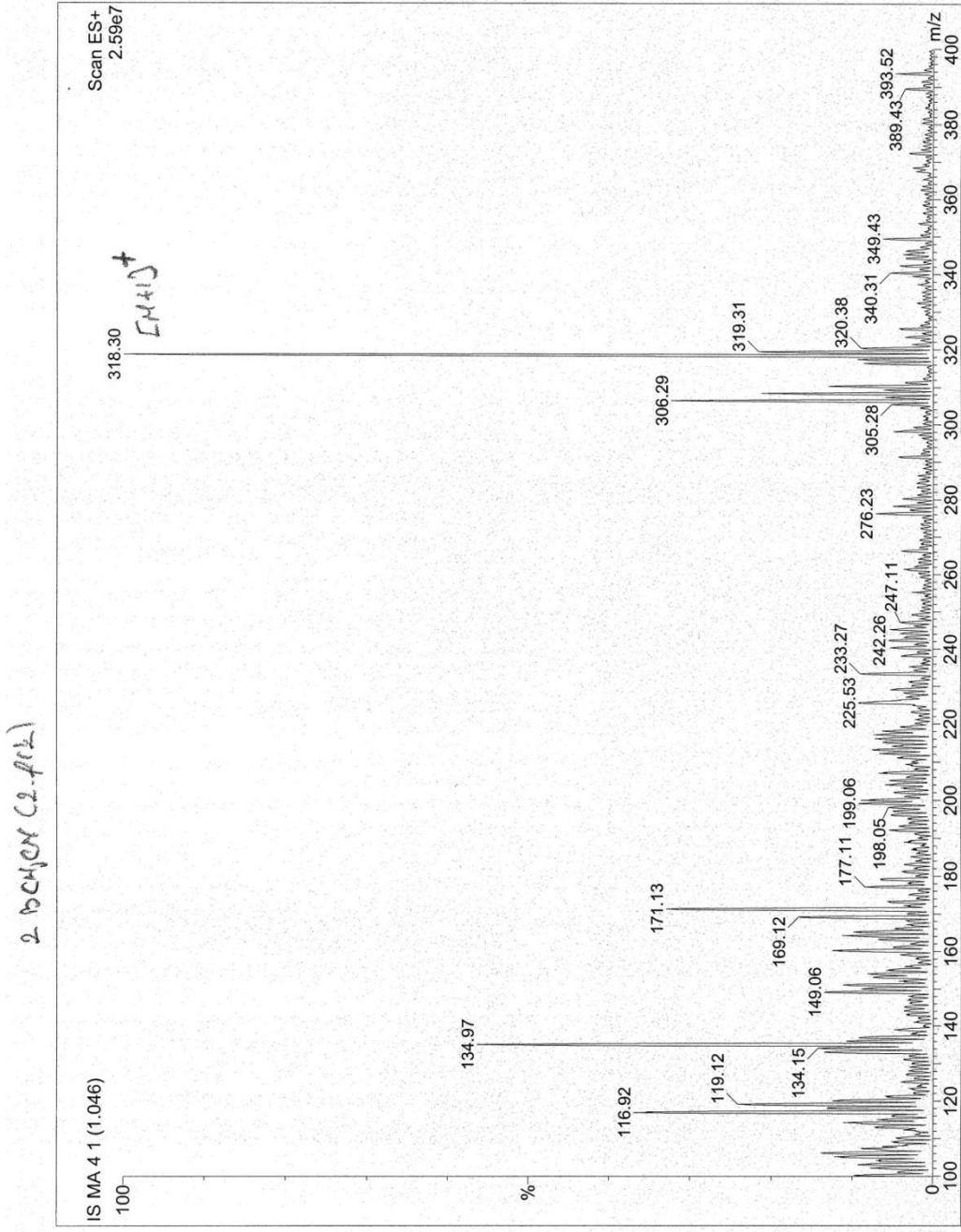
Ek Şekil 5. (3a) molekülünün ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



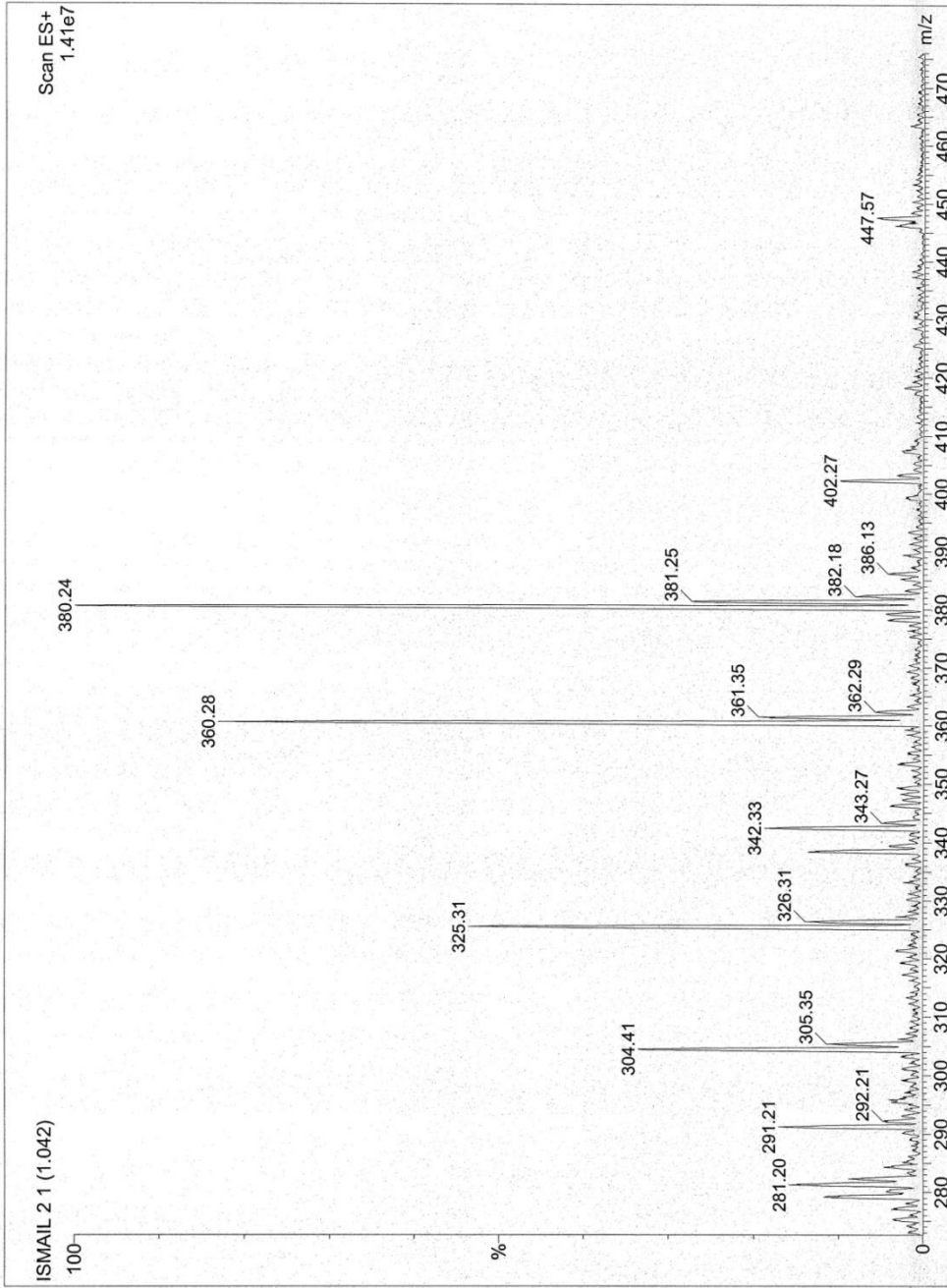
Ek Şekil 6a. (3b) molekülünün ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



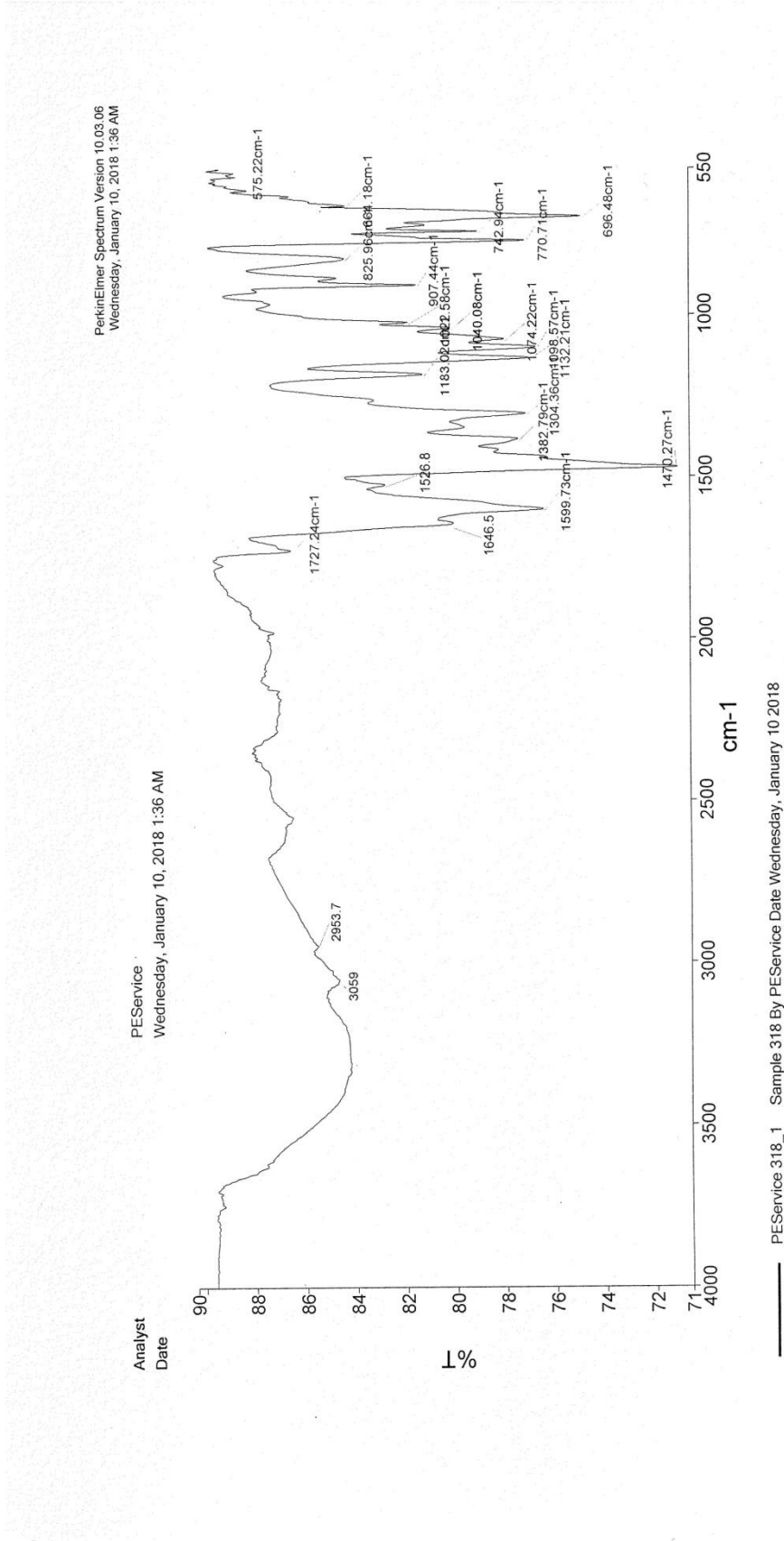
Ek Şekil 6b. (3b) molekülünün aromatik karbon bölgesinin genişletilmiş halinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3 içinde)



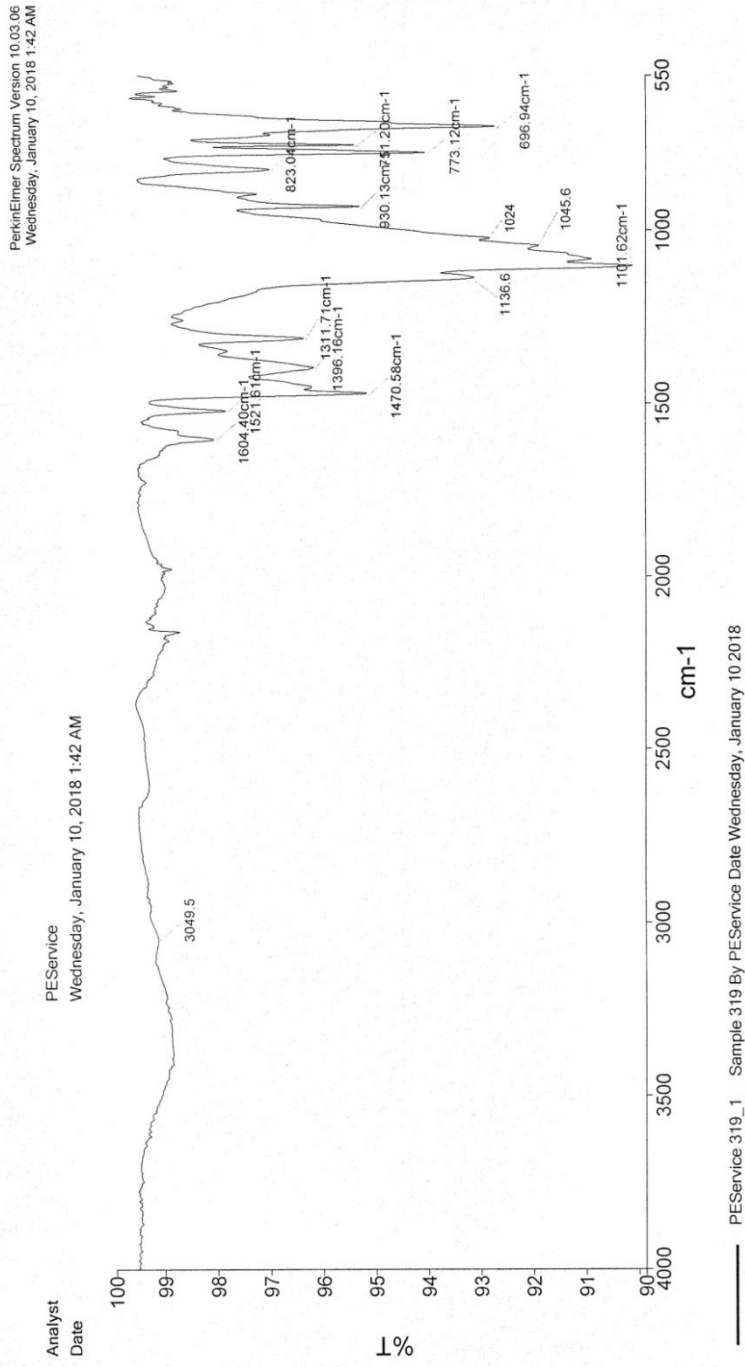
Ek Şekil 7. (3a) molekülünün LCMS/MS kütle spektrumu



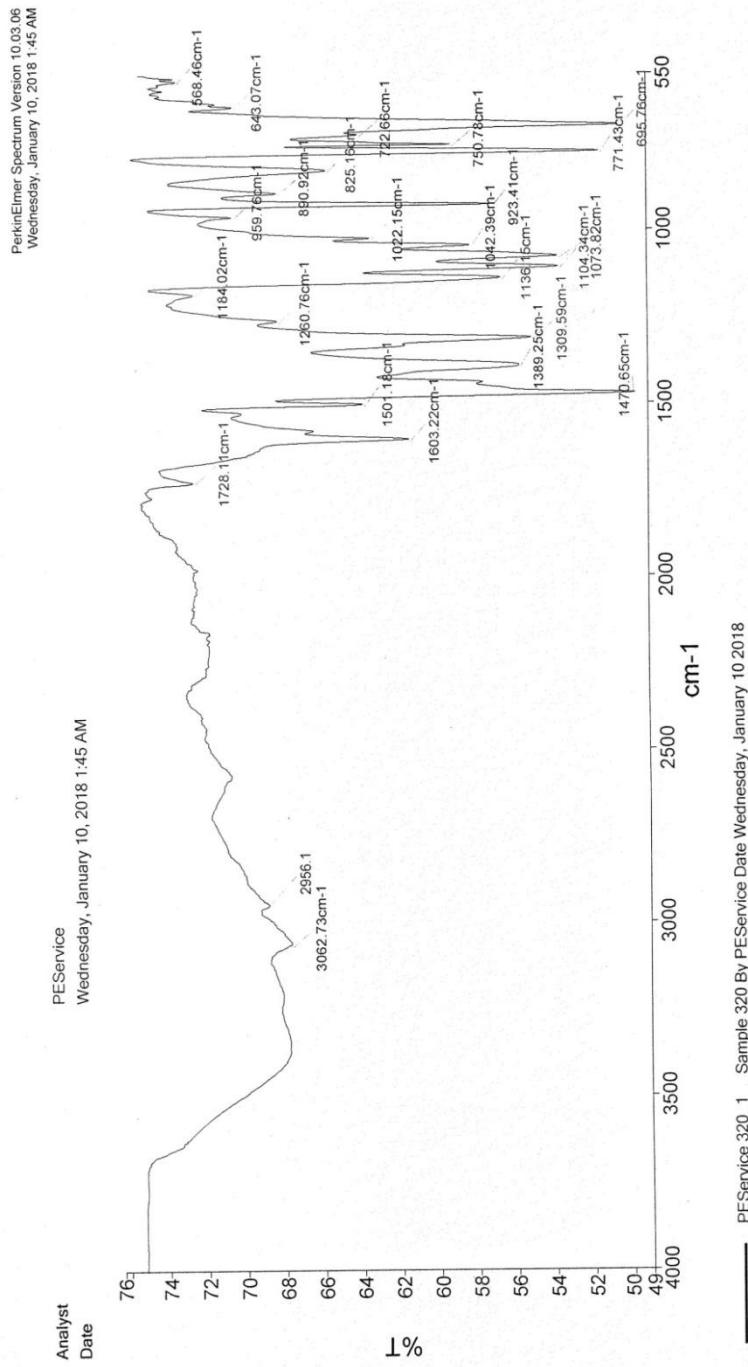
Ek Şekil 8. (3b) molekülünün LCMS/MS kütle spektrumu



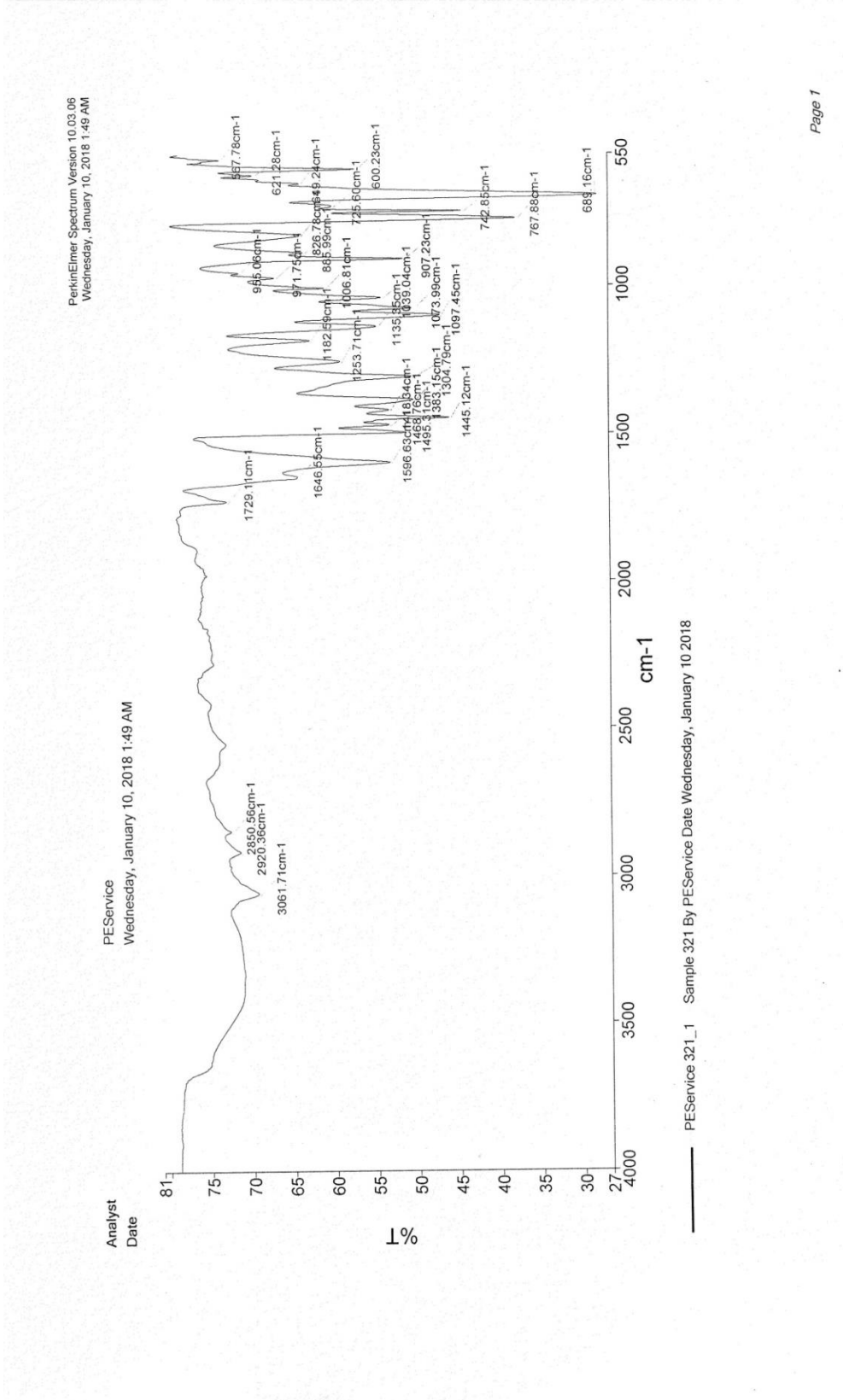
Ek Şekil 9. ZnPc (4) molekülünün FTIR spektrumu



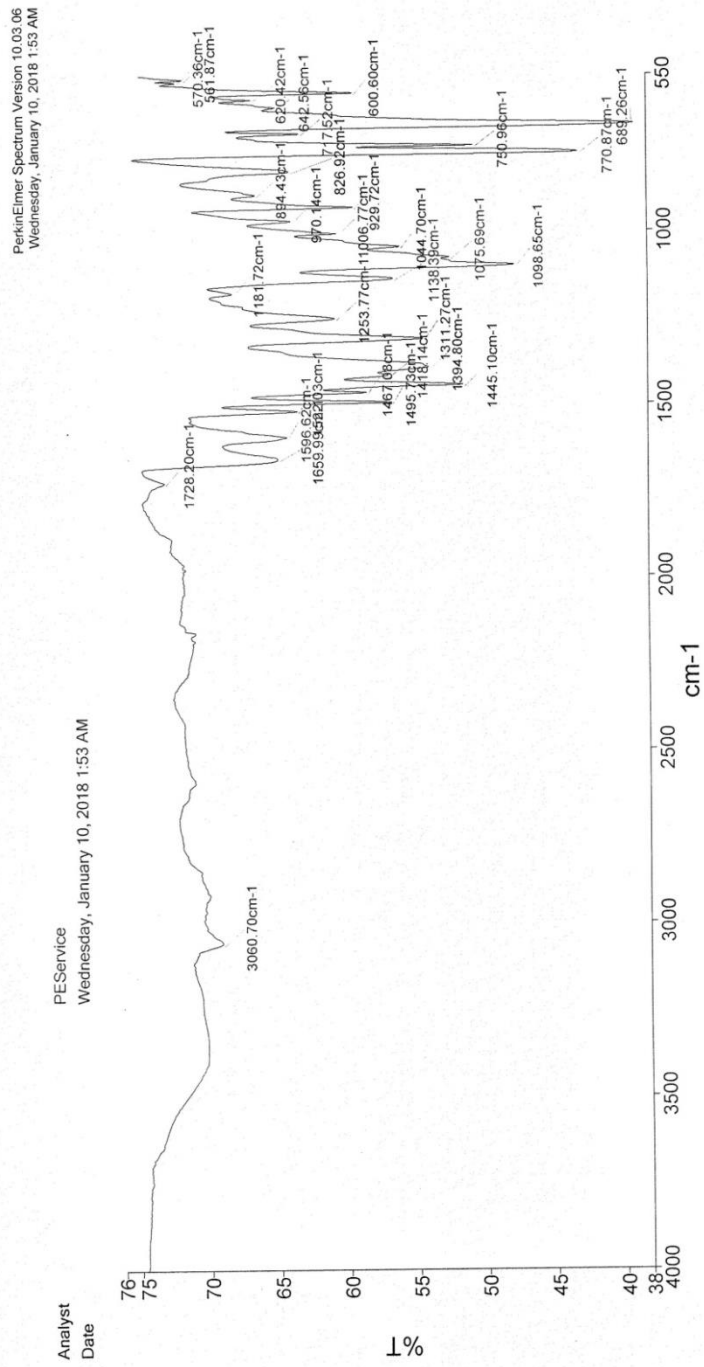
Ek Şekil 10. CoPc (5) molekülünün FTIR spektrumu



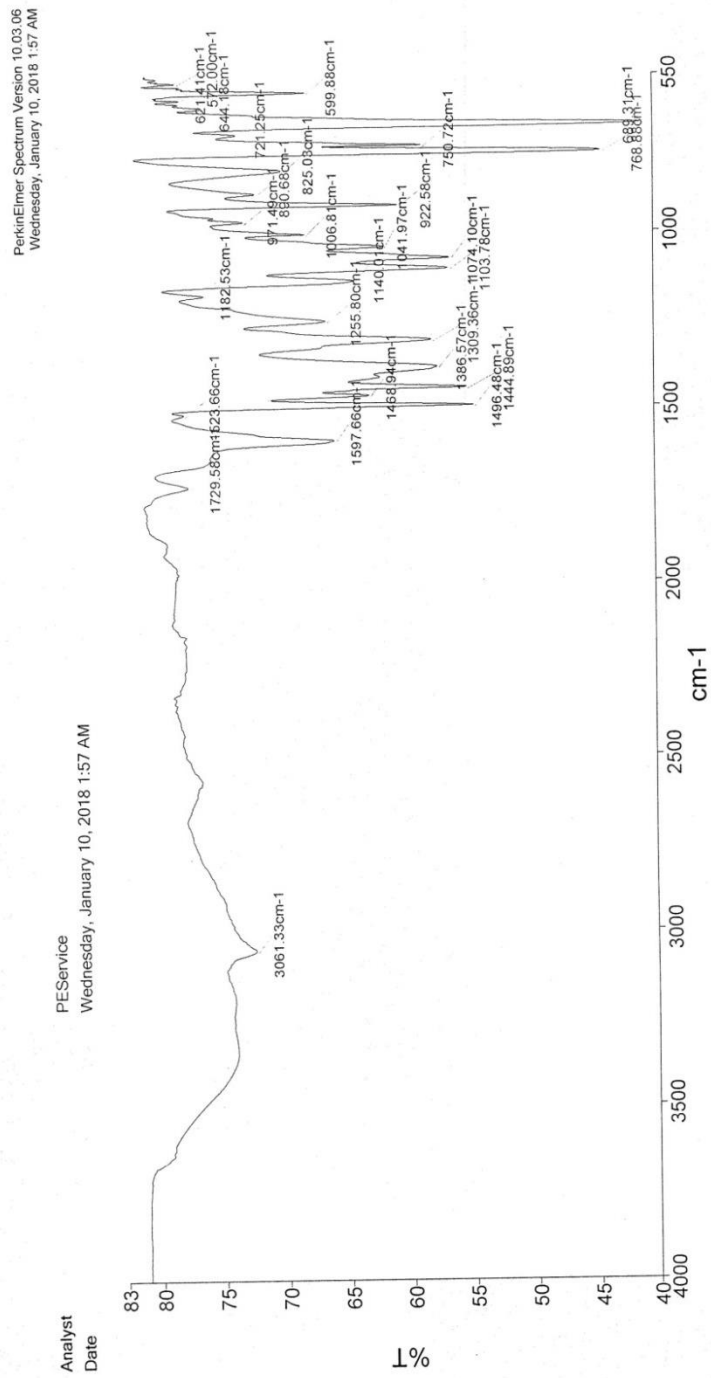
Ek Şekil 11. MnPc (6) molekülünün FTIR spektrumu



Ek Şekil 12. ZnPc (7) molekülünün FTIR spektrumu

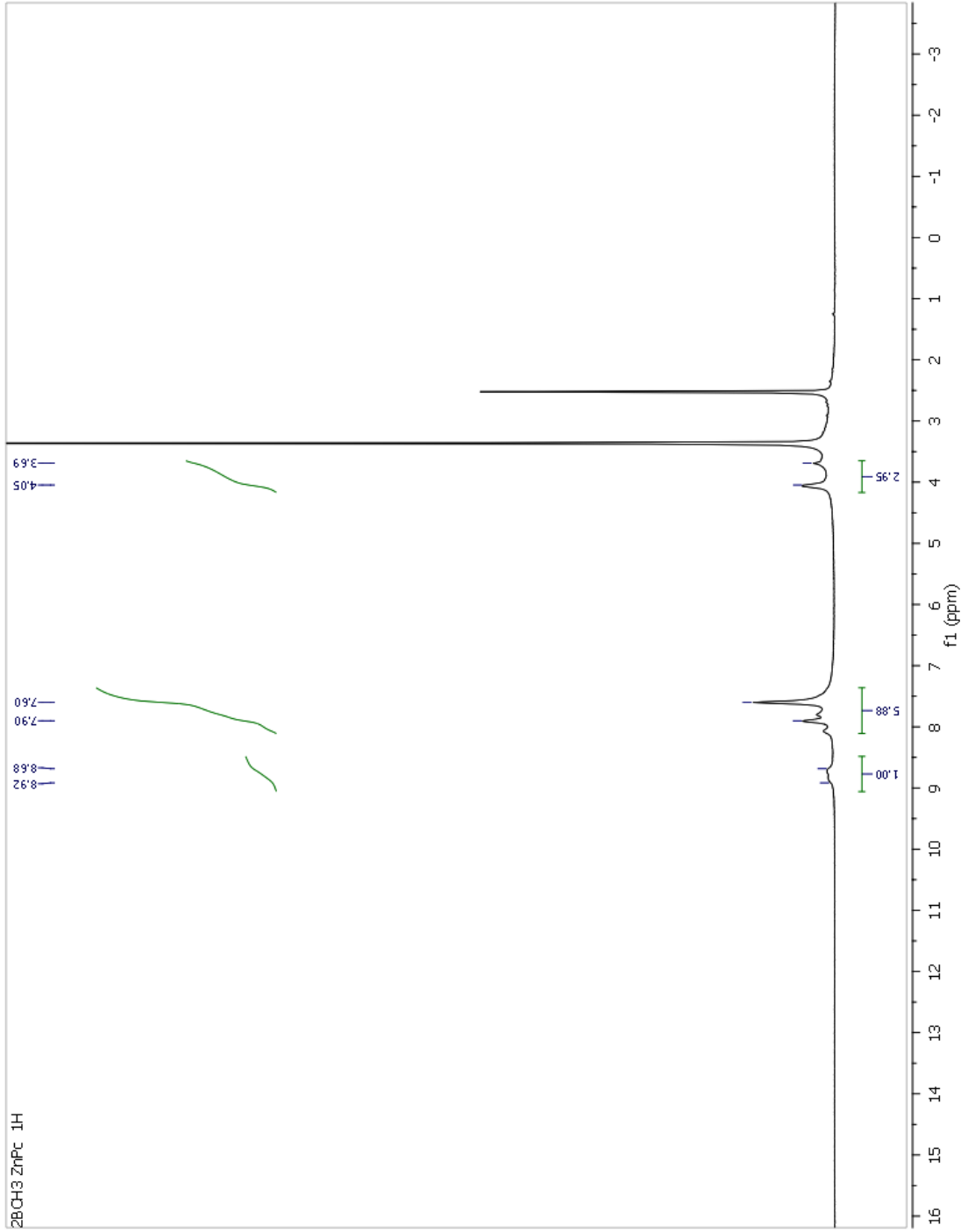


Ek Şekil 13. CoPc (8) molekülünün FTIR spektrumu

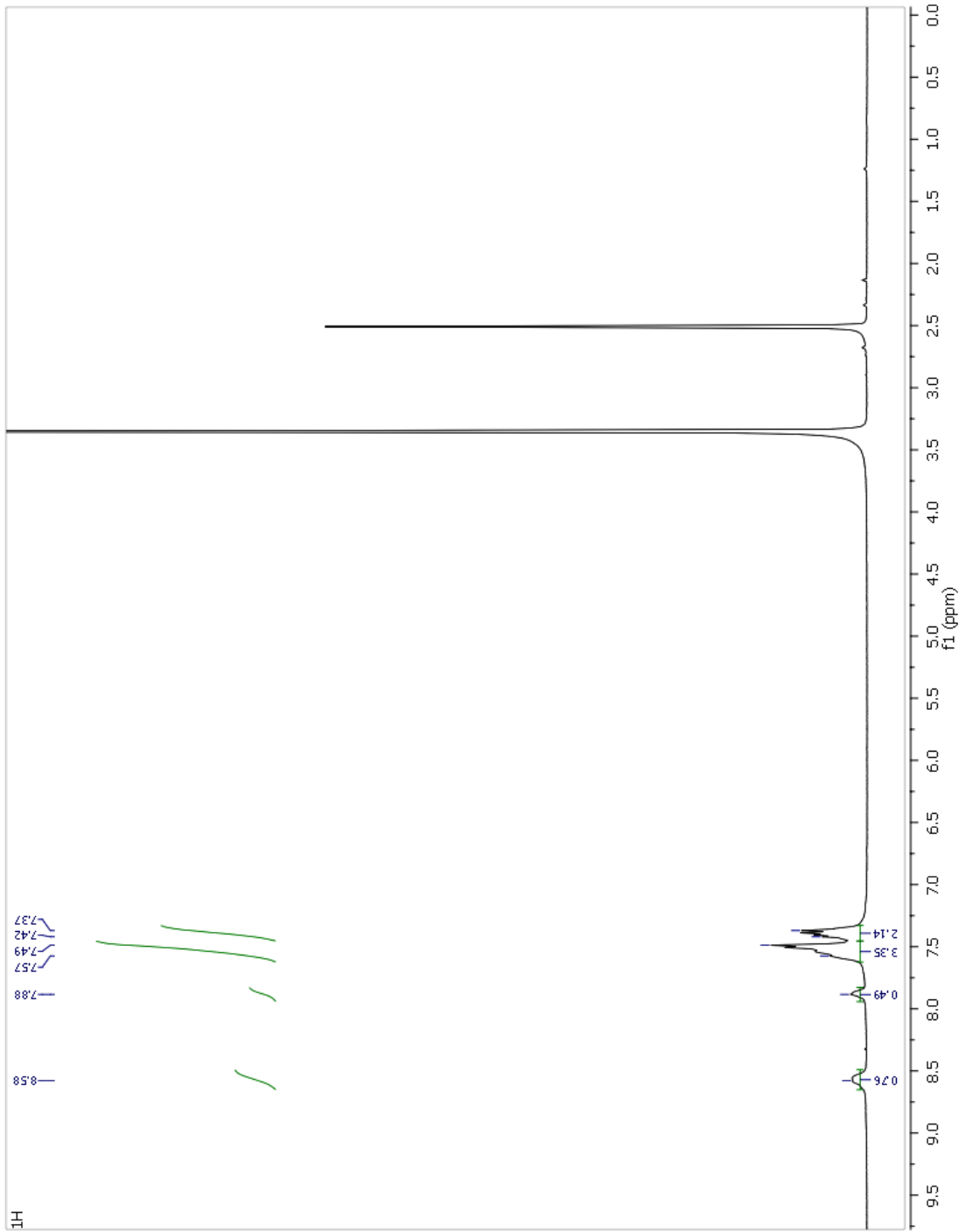


PEService 323_1 Sample 323 By PEsService Date Wednesday, January 10 2018

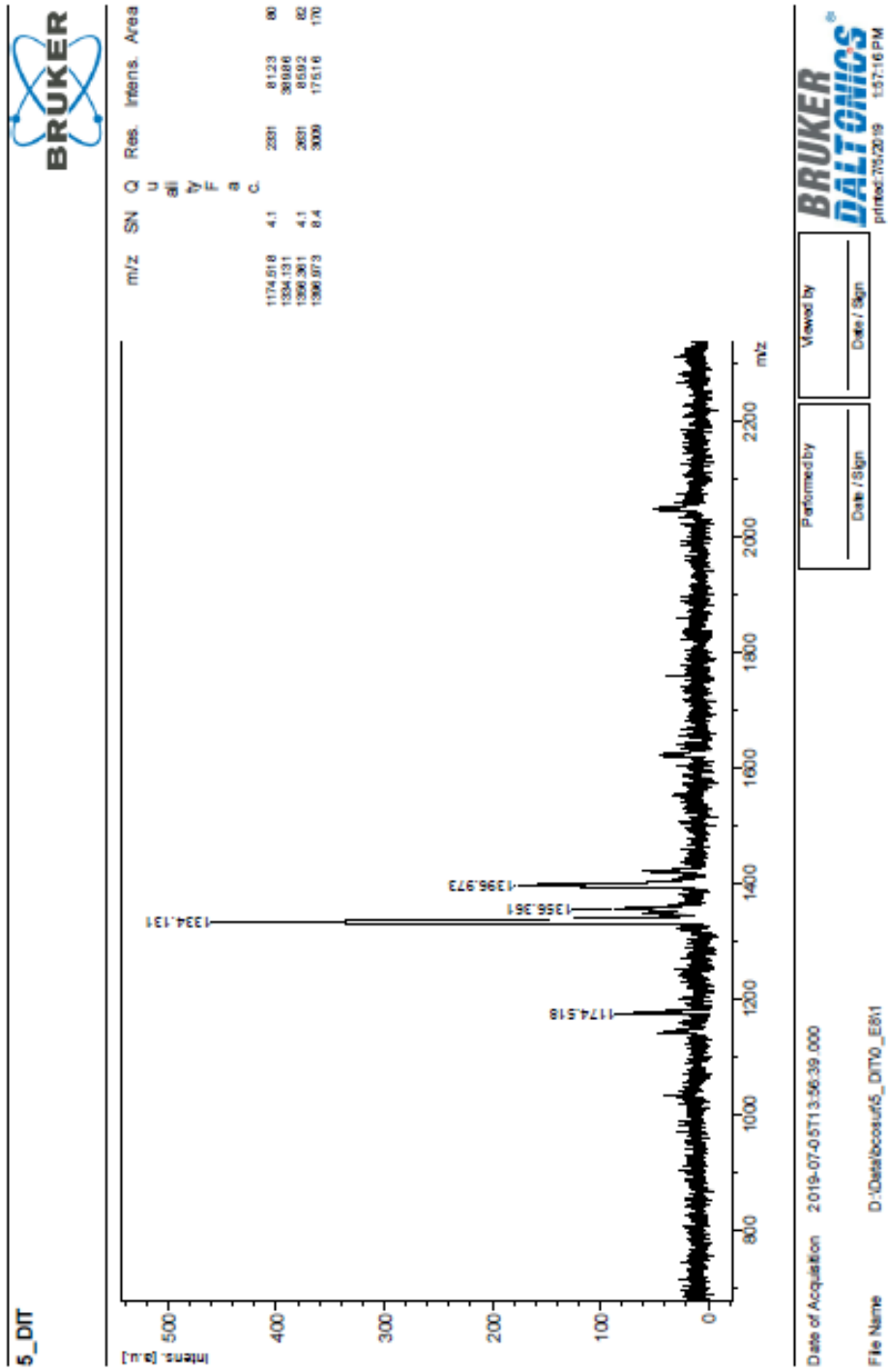
Ek Şekil 14. MnPc (9) molekülünün FTIR spektrumu



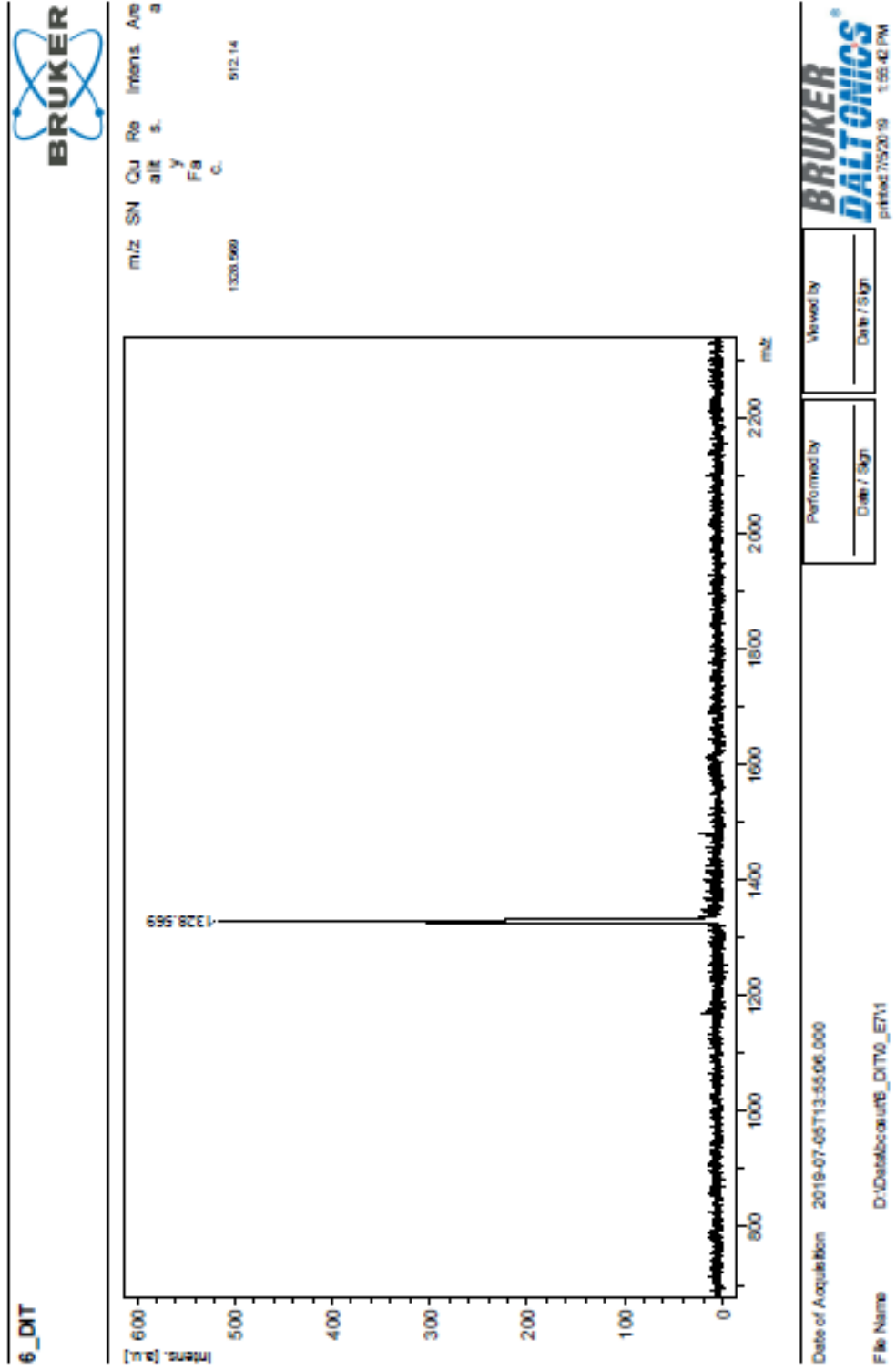
Ek Şekil 15. ZnPc (4) molekülünün ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6 içinde)



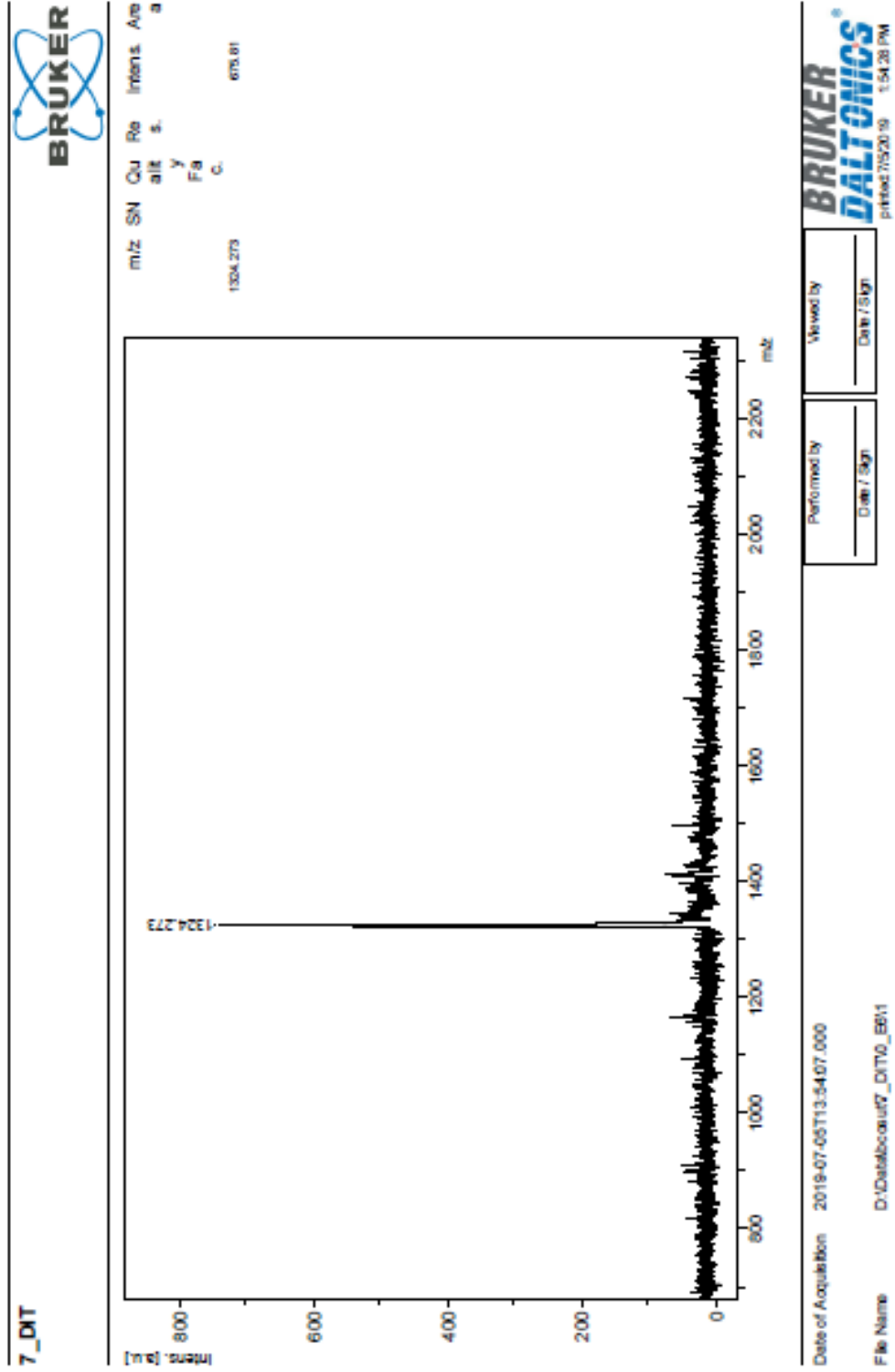
Ek Şekil 16. ZnPc (7) molekülünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6 içinde)



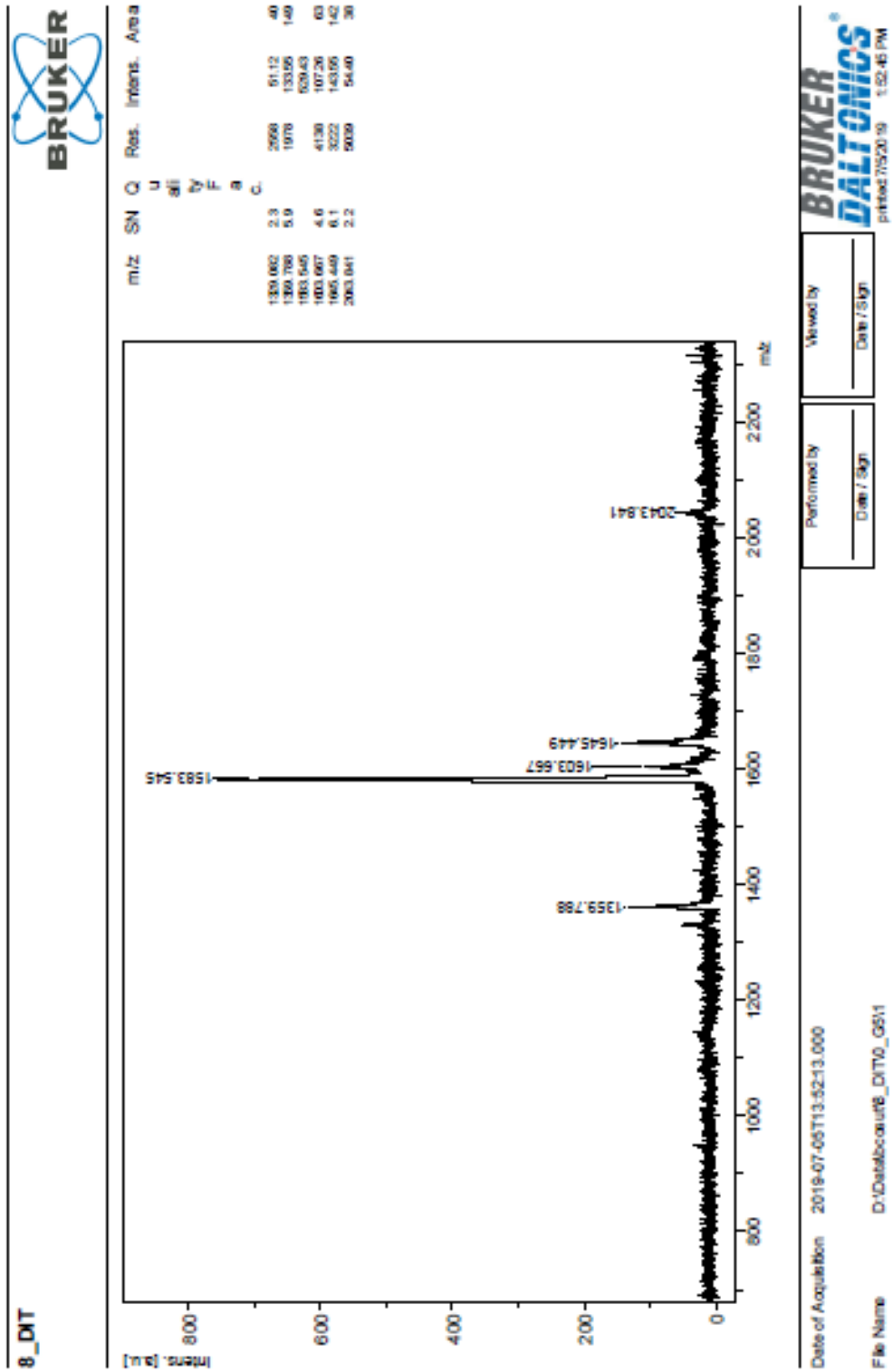
Ek Şekil 17. ZnPc (4) molekülünün MALDI-TOF kütle spektrumu



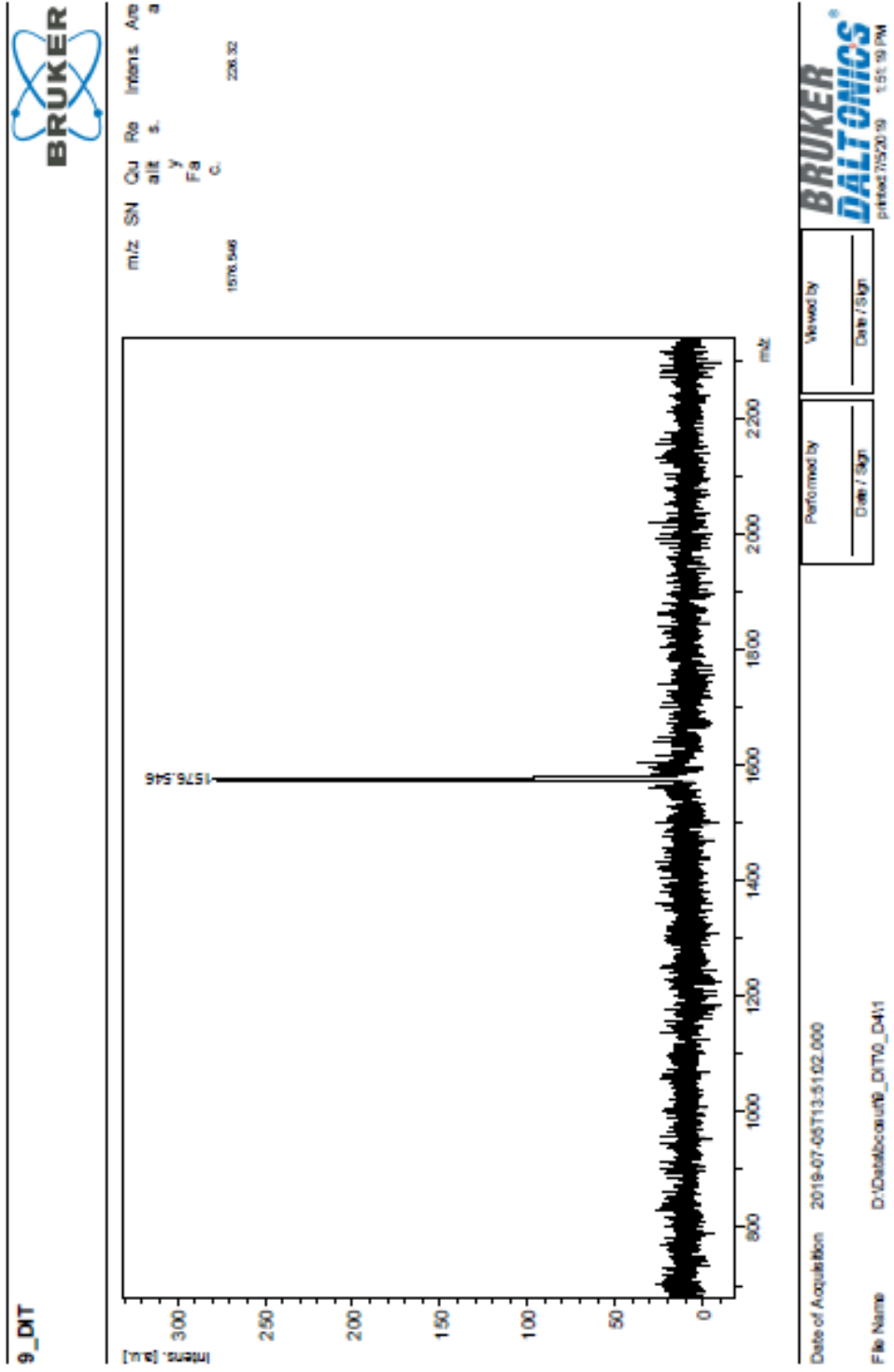
Ek Şekil 18. CoPc (5) molekülünün MALDI-TOF kütle spektrumu



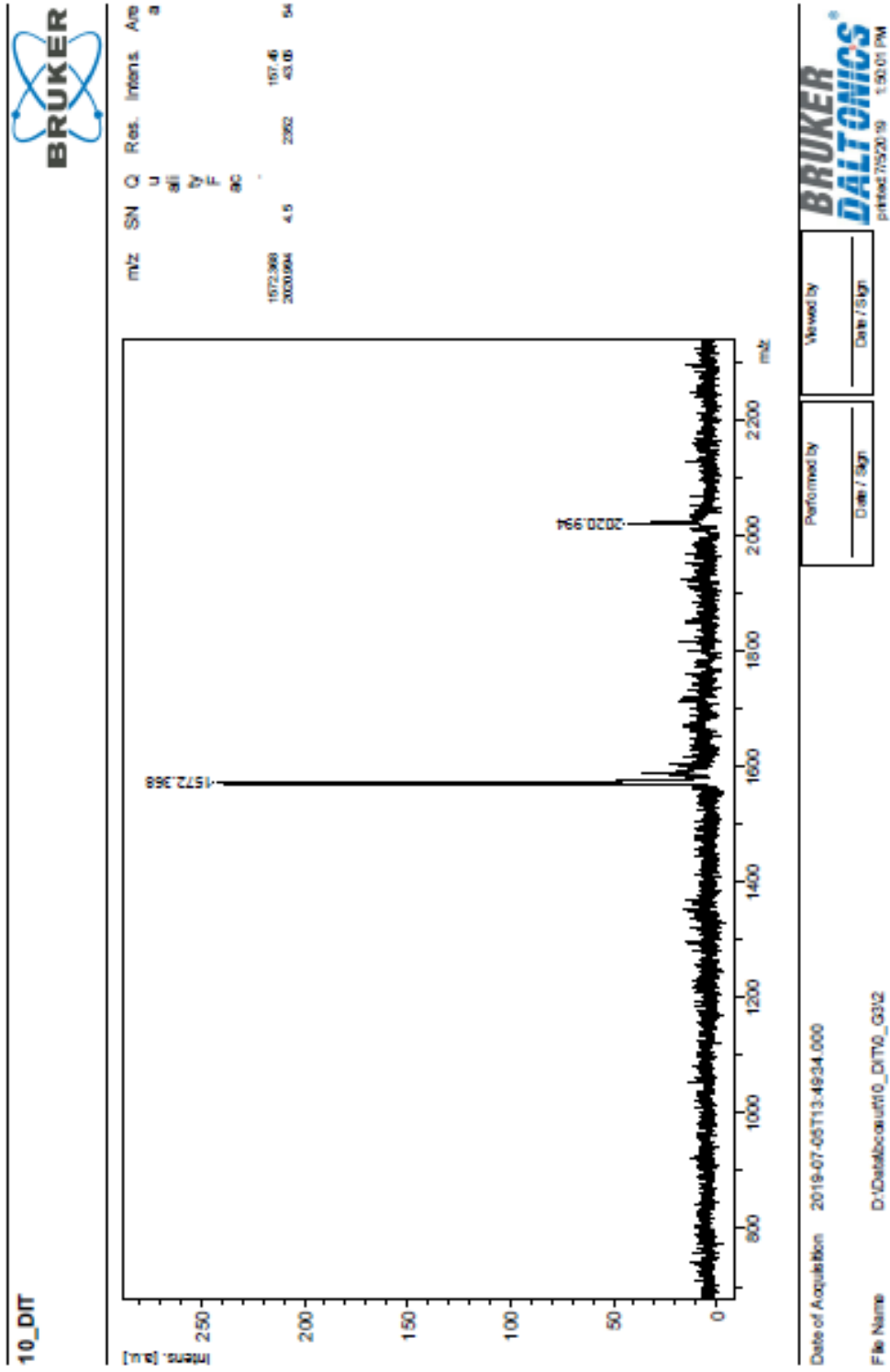
Ek Şekil 19. MnPc (6) molekülünün MALDI-TOF kütle spektrumu



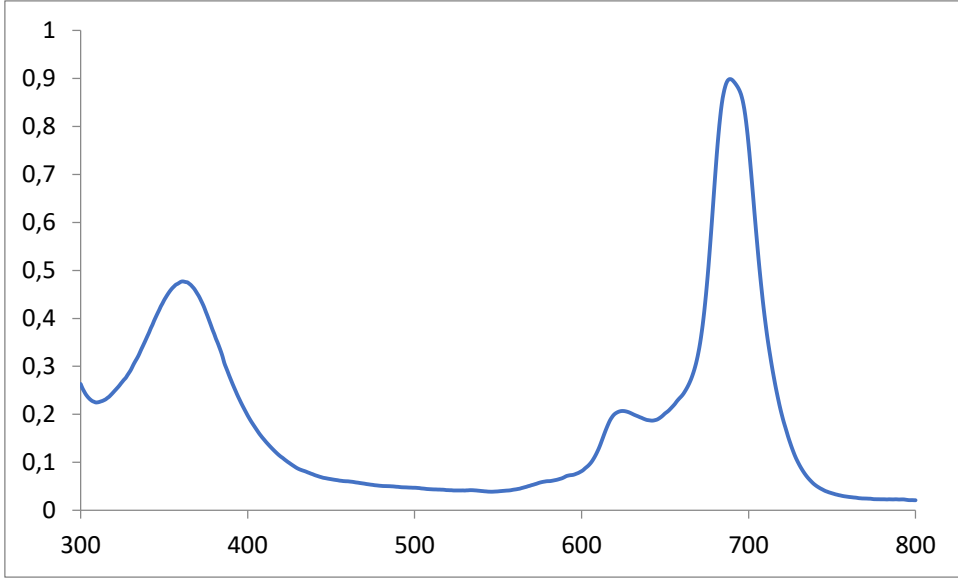
Ek Şekil 20. ZnPc (7) molekülünün MALDI-TOF kütle spektrumu



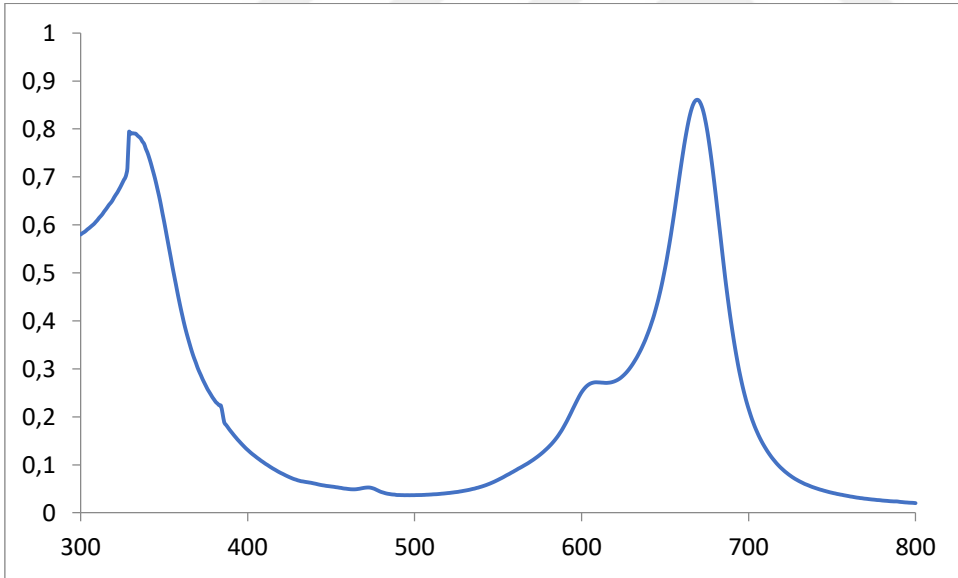
Ek Şekil 21. CoPc (8) molekülünün MALDI-TOF kütle spektrumu



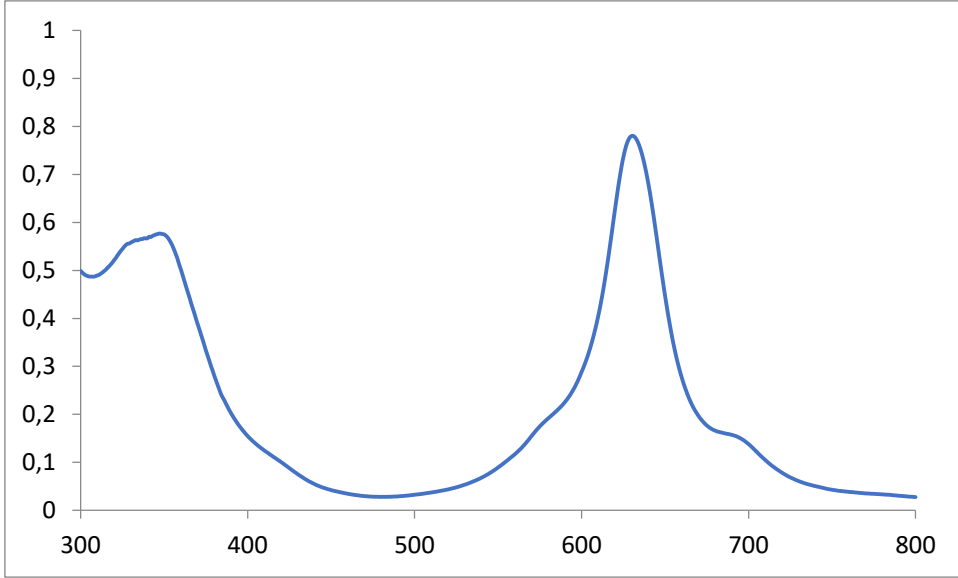
Ek Şekil 22. MnPc (9) molekülünün MALDI-TOF kütle spektrumu



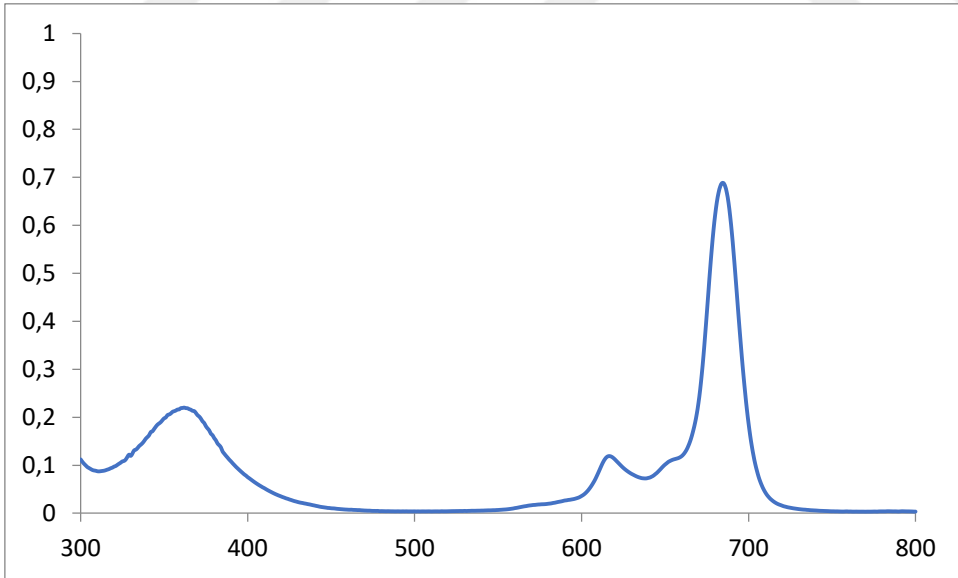
Ek Şekil 23. ZnPc (4) molekülünün UV-vis spektrumu (DMF içinde)



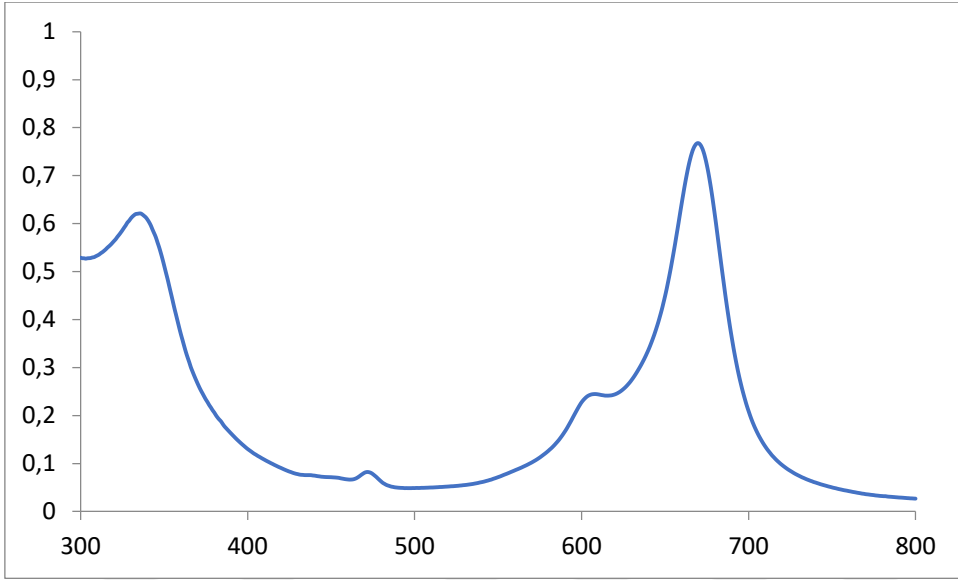
Ek Şekil 24. CoPc (5) molekülünün UV-vis spektrumu (DMF içinde)



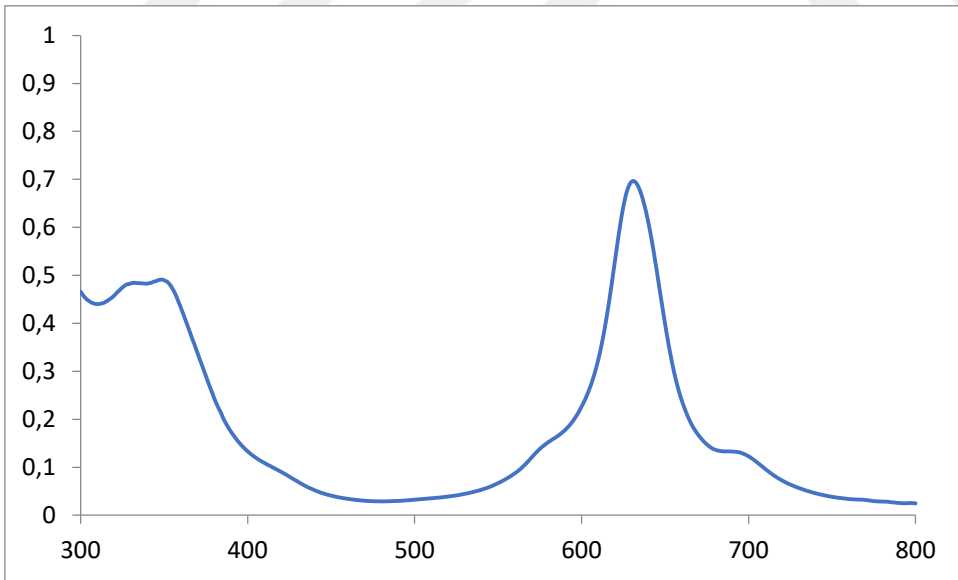
Ek Şekil 25. MnPc (6) molekülünün UV-vis spektrumu (DMF içinde)



Ek Şekil 26. ZnPc (7) molekülünün UV-vis spektrumu (DMF içinde)



Ek Şekil 27. CoPc (8) molekülünün UV-vis spektrumu (DMF içinde)



Ek Şekil 28. MnPc (9) molekülünün UV-vis spektrumu (DMF içinde)

ÖZGEÇMİŞ

İlkokul ve ortaokul eğitimini İstanbul'da tamamladı. Lise eğitimini İstanbul İnönü Teknik Lisesi Kimya bölümünde tamamladı. Lisans eğitimini 1992-1996 yılları arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi-Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde tamamladı. 1994-1996 yılları arasında Eğitim Fakültesi derslerini almaya hak kazanarak Eğitim Fakültesi fark derslerini verip Kimya öğretmenliği diploması aldı. Lisans eğitimi esnasında Tübitak eğitim bursu kazandı. Yüksek Lisansını 2008-2011 yılları arasında Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya anabilim dalında yaptı. 2011 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya anabilim dalında Doktora programına başladı. 1996 yılından beri Lise Kimya öğretmeni olarak görev yapmaktadır. Evli ve üç çocuk babasıdır. Yabancı dili İngilizcedir