

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**KALKON SÜBSTİTÜE GRUP İÇEREN METALSİZ VE METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Gülpınar SARKI

**Haziran 2019
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**KALKON SÜBSTİTÜE GRUP İÇEREN METALSİZ VE METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Gülpınar SARKI

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"DOKTOR (KİMYA)"

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 / 05 / 2019

Tezin Savunma Tarihi : 13 / 06 / 2019

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Trabzon 2019

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalında

Gülpınar SARKI tarafından hazırlanan

KALKON SÜBSTİTÜE GRUP İÇEREN METALSİZ VE METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 28 /05/2019 gün ve 1806 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

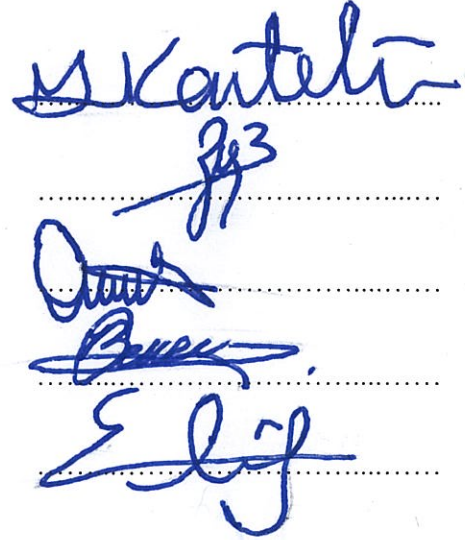
Başkan : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Prof. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU

Üye : Prof. Dr. Emin BACAKSIZ

Üye : Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Üye : Doç. Dr. Elif ÇELENK KAYA



Prof. Dr. Asim KADIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Doktora çalışmalarım süresince her türlü konuda desteğini esirgemeyen, her zaman değerli bilgi ve önerileri ile bana yol gösteren, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN' ne teşekkür ederim.

Doktora tezimde bulunan ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal ölçümlerini yapan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım hocam Sayın Prof. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na teşekkür ederim.

Doktora tezimde bulunan başlangıç maddelerinin (2a, 2b) sentezini gerçekleştiren, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım hocam Sayın Doç. Dr. Nuran KAHRİMAN'a teşekkür ederim.

Tez izleme raporlarımın incelenmesi sırasında kıymetli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım tez izleme jürisinden Sayın Prof. Dr. Emin BACAKSIZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması süresince her zaman bana yol gösteren, hiçbir yardımını esirgemeyen bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Ayşe AKTAŞ KAMILOĞLU' na teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım süresince her türlü yardımını esirgemeyen, desteğiyle bana güç veren, anlayışlı ve çok değerli laboratuvar arkadaşım doktora öğrencisi Halise YALAZAN' a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında beni daima destekleyen, bugünlere gelmemde çok büyük emekleri olan, varlıkları en büyük şükür sebebim olan, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim en kıymetlilerim annem ve babam MELAHAT ve MEHMET ALİ SARKI' ya, değerli kardeşlerim, Songül, Semra, Fatma Eda ve Sedanur SARKI' ya teşekkür ederim.

Hayatımın her anında beni her zaman destekleyen, varlığında hayatımı anlamlandıran ve yaşanan her anın ne kadar kıymetli olduğunu yokluğuyla hissettiğim, en kıymetlilerimden kardeşim İlhan SARKI' ya teşekkür ederim.

Gülpınar SARKI

Trabzon 2019

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Kalkon Sübstitüe Grup İçeren Metalsiz ve Metalli Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Halit KANTEKİN'nin 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. 13/06/2019

Gülpınar SARKI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	IX
SUMMARY	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XV
KISALTMALAR LİSTESİ	XVI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Ftalosiyanimler	1
1.2.1. Ftalosiyanimlerin Tanımı ve Tarihçesi.....	1
1.2.2. Ftalosiyanimlerin Yapısı.....	4
1.2.3. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	6
1.2.4. Ftalosiyanimlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	7
1.2.5. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri.....	10
1.2.5.1. UV-vis Spektroskopisi.....	10
1.2.5.2. Infrared Spektroskopisi (FT-IR).....	13
1.2.5.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹ H-NMR/ ¹³ C-NMR)	13
1.2.5.4. Kütle Spektroskopisi	15
1.2.6. Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri.....	16
1.2.6.1. Ftalosiyanim Yapısından Kaynaklanan Agregasyon Etkileri.....	17
1.2.6.2. Agregasyona Sebep Olan Dış Etkiler	18
1.2.7. Ftalosiyanimlerin Genel Sentez Yöntemleri	19
1.2.7.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	20
1.2.7.1.1. Metalsiz Ftalosiyanim (H ₂ Pc) Sentezi	20
1.2.7.1.2. Metalli Ftalosiyanim (MPc) Sentezi	21
1.2.7.1.3. Sandviç Ftalosiyanim (MPc ₂) Sentezi	22
1.2.7.2. Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	23

1.2.7.2.1.	Eksenel Olarak Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	23
1.2.7.2.2.	Oksotitanyum (IV) ve Oksovanadyum (IV) Pc'ler ve İlgili Bileşikler	23
1.2.7.2.3.	Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc, GePc ve SnPc	23
1.2.7.3.	Tetrasübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi.....	24
1.2.7.4.	Oktasübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi	25
1.2.7.4.1.	Periferel Okta(op)-Sübstitüe Ftalosiyeninler.....	25
1.2.7.5.	Asimetrik Ftalosiyeninlerin Sentezi	26
1.2.7.6.	Naftalosiyeninlerin (NPc) Sentezi	28
1.2.8.	Ftalosiyenin Türleri	28
1.2.8.1.	Tek Çekirdekli Ftalosiyeninler	29
1.2.8.1.1.	Eksenel Pozisyonda Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyeninler.....	29
1.2.8.1.2.	Oktasübstitüe ftalosiyeninler	29
1.2.8.1.3.	Tetrasübstitüe ftalosiyeninler	30
1.2.8.1.4.	Subftalosiyeninler	31
1.2.8.1.5.	Süperftalosiyeninler.....	32
1.2.8.2.	Binükleer (Dimerik) Ftalosiyeninle.....	32
1.2.8.2.1.	Sandviç Ftalosiyeninler	32
1.2.8.2.2.	Sepet Ftalosiyeninler	33
1.2.8.2.3.	Kapaklı (Clamshell) Ftalosiyeninler.....	34
1.2.8.2.4.	Polimerik Ftalosiyeninler	35
1.2.8.3.	Multinükleer Ftalosiyeninler	35
1.2.8.3.1.	Farklı Köprü Bileşikleri Barındıran Ftalosiyeninler.....	35
1.2.9.	Ftalosiyeninlerin Çözünürlük Özellikleri	36
1.3.	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları.....	38
1.3.1.	Fotodinamik Terapi (PDT)	38
1.3.2.	Katalizör	39
1.3.3.	Boya.....	40
1.3.4.	Sıvı Kristal.....	41
1.3.5.	Elektrokromik Görüntüleme.....	42
1.3.6.	Langmuir-Blodgett Filmleri	43
1.3.7.	Gaz Sensörler.....	43
1.3.8.	Non-Lineer Optik Cihazlar.....	45
1.4.	Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri.....	46

1.5.	Kalkonlar	46
1.5.1.	Kalkon Sübstitüent Grup İçeren Ftalosiyanın Bileşiklerinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelendiği Çalışmalar.....	48
1.6.	Elektrokimya.....	50
1.6.1.	Elektrokimyanın Tarihçesi.....	50
1.6.2.	Bazı Elektrokimyasal Kavramlar	51
1.6.3.	Elektroliz	51
1.6.4.	Elektrokimyasal Olaylarda Kütle Taşınımı	51
1.6.5.	Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri	53
1.6.6.	Voltametri ve Voltametrinin Esasları	54
1.6.7.	Voltametik Çalışmalarda Dikkat Edilecek Hususlar.....	55
1.6.8.	Voltametik Hücre Bileşenleri.....	57
1.6.8.1.	Elektrokimyasal Hücreler	57
1.6.8.2.	Destek Elektrolit	58
1.6.8.3.	Çalışma Elektrodu (Working) veya İndikatör Elektrot	58
1.6.8.4.	Referans Elektrot	58
1.6.8.5.	Yardımcı (Auxiliary) Elektrot	59
1.6.9.	Voltametik Teknikler	59
1.6.9.1.	Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV).....	60
1.6.9.2.	Kare Dalga Voltametrisi (SWV)	60
1.6.9.3.	Dönüşümlü Voltametri (CV).....	61
1.7.	Ftalosiyanın Elektrokimyasal Özellikleri.....	64
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	68
2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	68
2.2.	Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler	68
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi	68
2.3.3.	4-Nitroftalonitril Sentezi	68
2.4.	Orjinal Maddelerin Sentezi	69
2.4.1	(2E)-3-(5-klor-2-hidroksifenil)-1-(2-metilfenil)prop-2-en-1-on (2a) Bileşiğinin Sentezi	69
2.4.2.	(2E)-3-(5-brom-2-hidroksifenil)-1-(2-metoksifenil)prop-2-en-1-on (2b) Bileşiğinin Sentezi.....	70
2.4.3.	(E)-4-(4-kloro-2-(3-okso-3-o-toliprop-1-enil)fenoksi) Ftalonitril (3a) Sentezi.....	71

2.4.4.	(E)-4-(4-bromo-2-(3-(2-metoksifenil)-3-okso-prop-1-enil)fenoksi) Ftalonitril (3b) Sentezi	73
2.4.5.	Metalli Ftalosiyeninlerin (4a-6a) Genel Sentezi.....	74
2.4.5.1.	Kobalt(II)Ftalosiyenin (4a) Sentezi	75
2.4.5.2.	Bakır(II)Ftalosiyenin (5a) Sentezi	76
2.4.5.3.	Mangan(III)Ftalosiyenin (6a) Sentezi	77
2.4.5.4.	Metalsiz Ftalosiyenin (7a) Sentezi	78
2.4.6.	Metalli Ftalosiyeninlerin (4b-7b) Genel Sentezi	80
2.4.6.1.	Kobalt(II) Ftalosiyenin (4b) Sentez.....	81
2.4.6.2.	Bakır(II) Ftalosiyenin (5b) Sentezi.....	82
2.4.6.3.	Mangan(III) Ftalosiyenin (6b) Sentezi	83
2.4.6.4.	Metalsiz Ftalosiyenin (7b) Sentezi	84
2.5.	Elektrokimyasal Ölçümler.....	85
2.5.1.	Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri.....	85
2.5.2.	Elektrokimyasal Ölçümlerde Ön İşlemler	85
2.5.3.	Ftalosiyenin Türevlerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması.....	86
2.5.4.	Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kare Dalga Voltametrisi (SWV) Ölçümleri	86
3.	BULGULAR	87
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	92
4.1.	Sentez ve Karakterizasyon.....	92
4.2.	Voltametrik Ölçüm Sonuçları.....	99
5.	ÖNERİLER	107
6.	KAYNAKLAR.....	109
7.	EKLER	119
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

KALKON SÜBSTİTÜE GRUP İÇEREN METALSİZ VE METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gülpınar SARKI

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Halit KANTEKİN
2019, 119 Sayfa, 42 Sayfa Ek

Bu tez çalışması kapsamında on iki adet yeni bileşik sentezlendi. Bu bileşikler: iki farklı kalkon türevi ((2E)-3-(5-klor-2-hidroksifenil)-1-(2-metilfenil)prop-2-en-1-on (2a), (2E)-3-(5-brom-2-hidroksifenil)-1-(2-metoksifenil)prop-2-en-1-on (2b), bu kalkon türevlerinden sentezlenen iki farklı ftalonitril bileşiği (3a, 3b) ve bu ftalonitril bileşiklerinden sentezlenen, ftalosiyanın halkasına periferel pozisyonda bağlanan tetra sübstitüe metalsiz, mangan, kobalt ve bakır ftalosiyanın kompleksleridir (4a-7a, 4b-7b). İlk aşamada bileşikler uygun sentez yöntemleri kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen tüm yeni ftalosiyanın bileşiklerinin (2a-7a, 2b-7b) yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C NMR, UV-vis ve MS spektral verileri ile aydınlatıldı. İkinci aşamada redoks aktif metal içeren (4a, 6a, 4b, 6b) ftalosiyanın bileşikleri ve redoks inaktif metal içeren (5a, 5b) ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, Kalkon, Dönüşümlü Voltametri, Kare Dalga, Voltametri.

PhD. Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF
METAL-FREE AND METALLIC PHTHALOCYANINES CONTAINING THE
CHALCO SUBSTITUTED GROUP

Gülpınar SARKI

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Halit KANTEKİN
2019, 119 Pages, 42 Appendix

In this thesis, twelve new compounds were synthesized. These compounds: two different chalcone derivatives (*(2E)*-3-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)-1-(2-methylphenyl)prop-2-en-1-one (2a), (*(2E)*-3-(5-Bromo-2-hydroxyphenyl)-1-(2-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one (2b), two varied phthalonitrile compounds (3a, 3b) from these chalcone derivatives and in the peripheral position of the phthalocyanine ring linked tetra substituted metal-free, manganese, cobalt and copper phthalocyanine complex compounds (4a-7a, 4b-7b). In the first step, the compounds were synthesized using appropriate synthesis methods. The structures of all synthesized new phthalocyanine compounds (2a-7a, 2b-7b) were elucidated by IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-vis and MS spectral data. In the second step, the electrochemical properties of phthalocyanine compounds which containing redox active metal (4a, 6a, 4b, 6b) and redox inactive metal (5a, 5b) were investigated.

Anahtar Kelimeler: Phthalocyanine, Chalcone, Cyclic Voltammetry, Square Wave Voltammetry.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Braun ve Tscherniac tarafından ftalimitden sentezlenen metalsiz ftalosiyanın	2
Şekil 2. o- Dibromo benzenden bakır ftalosiyanın eldesi.....	2
Şekil 3. Ftalosiyanın, porfirin ve hemoglobin bileşiklerinin yapıları.....	3
Şekil 4. Porfirin, tetraazabenzoporfirin, tetrabenzoporfirin, ftalosiyanın arasındaki yapısal ilişki.....	3
Şekil 5. Metalli ftalosiyanınlar için ideal geometriler A) 4 koordinasyonlu kare düzlem B) 5 koordinasyonlu kare piramidal C) 6 koordinasyonlu oktahedral D) 8 koordinasyonlu sandviç	5
Şekil 6. Ftalosiyanın komplekslerinin yapımında kullanılan metaller.....	5
Şekil 7. Metalsiz (mavi renkli) ve metalli ftalosiyanın (yeşil renkli) bileşikleri	6
Şekil 8. Ftalosiyanınların IUPAC sistemine göre adlandırılma yöntemi	7
Şekil 9. C _{4v} simetriye sahip metalli ftalosiyanın bileşiği	8
Şekil 10. α ve β formunda ftalosiyanın moleküllerinin düzenlenmesi.....	9
Şekil 11. Metal Pc'lerin enerji diyagramı	11
Şekil 12. Metalsiz (mor) ve metalli (yeşil) ftalosiyanınların genel UV-vis spektrumları	11
Şekil 13. Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumu.....	13
Şekil 14. 1,4-Tetrasübstitüe ftalosiyanınların yapısal izomerleri	14
Şekil 15. ZnPc bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	15
Şekil 16. ZnPc bileşiğine ait kütle spektrumu	16
Şekil 17. H ve J tipi agregasyon sonucu Q bandındaki spektral değişimler	17
Şekil 18. Taç eter sübstitüe ftalosiyanının UV-vis spektrumları a) monomer b) dimer c) trimer d) oligomer	18
Şekil 19. Pc sentezinde kullanılabilecek farklı başlangıç maddeler.....	19
Şekil 20. H ₂ Pc' nin genel sentez yöntemi	21
Şekil 21. Metalli ftalosiyanınlara ait genel sentez metotları.....	21
Şekil 22. Lutesyum sandviç kompleksi	22
Şekil 23. Eksenel olarak sübstitüe edilmiş SiPc'lerin sentezi.....	24
Şekil 24. Tetra sübstitüe ftalosiyanınların farklı yöntemler ile sentezi	25
Şekil 25. Periferel okta sübstitüe ftalosiyanının sentezinin genel şeması	26

Şekil 26.	a) Tetra sübstitüe ftalosiyenin (C_{4h} izomeri) b) asimetric sübstitüe.....	27
Şekil 27.	Asimetric sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi	27
Şekil 28.	Naftalosiyeninlerin (NPc) sentezi	28
Şekil 29.	Ftalosiyeninlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi	28
Şekil 30.	Eksenel pozisyonda sübstitüe edilmiş ftalosiyeninlere örnek	29
Şekil 31.	Periferal okta sübstitüe ftalosiyenin bileşigine örnek	30
Şekil 32.	Periferal tetra sübstitüe ftalosiyenin bileşigine örnek	31
Şekil 33.	Subftalosiyenin bileşigine örnek	31
Şekil 34.	Süperftalosiyeninlere örnek.....	32
Şekil 35.	Sandviç türünde ftalosiyenin bileşigine örnek	33
Şekil 36.	Sepet ftalosiyenin bileşigine örnek	34
Şekil 37.	Kapaklı ftalosiyenin bileşigine örnek	34
Şekil 38.	Polimerik ftalosiyenin bileşigine örnek.....	35
Şekil 39.	Oksijen köprüsü içeren ftalosiyenin bileşigine örnek	36
Şekil 40.	Metalli ftalosiyeninlerde π -çakışması olayı	37
Şekil 41.	Ftalosiyeninlerin kullanım alanları	38
Şekil 42.	Operasyon esnasında fotodinamik terapi uygulaması.....	39
Şekil 43.	Katalizör özelliği gösteren ftalosiyenin bileşigi.....	40
Şekil 44.	Boya özelliği gösteren Cu ftalosiyenin bileşigi	40
Şekil 45.	Sıvı kristal özelliği gösteren Cu ftalosiyenin bileşigi.....	41
Şekil 46.	Elektrokromik görüntüleme özelliğe sahip lutesyum sandviç bileşigi	42
Şekil 47.	İnce film yapımında kullanılabilirliği incelenen metalli ftalosiyenin bileşigi.....	43
Şekil 48.	Gaz sensör özelliğine sahip üç dendritik ftalosiyenin bileşigi.....	45
Şekil 49.	Non-lineer optik özelliği incelenen CuPc ve LuPc bileşikleri	45
Şekil 50.	α,β -Doymamış aromatik keton türevleri sentez yöntemleri	47
Şekil 51.	İrfan ACAR ve çalışma grubu tarafından sentezi gerçekleştirilen ve elektrokimyasal özellikleri incelenen kalkon sübstitüenti içeren metalli ftalosiyenin bileşikleri	48
Şekil 52.	Dilek ÇAKIR ve çalışma grubu tarafından sentezi gerçekleştirilen ve elektrokimyasal özellikleri incelenen kalkon sübstitüenti içeren Co(II) ve Mn(III) ftalosiyenin bileşikleri	49
Şekil 53.	Periferal ve non-periferal konumlarda kalkon sübstitüenti içeren Co(II) ve Mn(III) ftalosiyenin bileşiklerinin elektrokimyasal ölçüm sonuçları	49

Şekil 54.	Hüseyin KARACA ve çalışma grubu tarafından sentezi gerçekleştirilen ve elektrokimyasal özellikleri incelenen kalkon sübstitüenti içeren Co(II) ve Zn(II) ftalosiyanın bileşikleri	50
Şekil 55.	Elektrot tepkimesine giren bir O türü için olası adımlar	52
Şekil 56.	Kütle transfer türlerinin şematik gösterimi.....	53
Şekil 57.	Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması	54
Şekil 58.	CV ve SWV ölçümlerinde kullanılan üç elektrodlu elektrokimyasal hücre	57
Şekil 59.	Voltametik tekniklerde kullanılan en yaygın uyarı sinyalleri	60
Şekil 60.	Diferansiyel puls polarografisinde potansiyelin zamanla nasıl değiştiğinin gösterimi	61
Şekil 61.	Dönüşümlü voltametriye taranan potansiyel boyunca akım-potansiyel değişimi ve bir voltamogramın oluşumu	62
Şekil 62.	Farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogram.....	63
Şekil 63.	Tersinir, yarı-tersinir ve tersinmez voltamogram.....	64
Şekil 64.	2a Nolu bileşiğin sentez şeması	69
Şekil 65.	2b Nolu bileşiğin sentez şeması	70
Şekil 66.	3a Nolu bileşiğin sentez şeması. (i) Kuru DMF, susuz K ₂ CO ₃ , 60 °C, N ₂	71
Şekil 67.	3b Nolu bileşiğin sentez şeması. (i) Kuru DMF, susuz K ₂ CO ₃ , 60 °C, N ₂	73
Şekil 68.	4a Nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, CoCl ₂ , N ₂	75
Şekil 69.	5a Nolu Cu(II)Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, CuCl ₂ , N ₂	76
Şekil 70.	6a Nolu Mn(III)Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, MnCl ₂ , N ₂	77
Şekil 71.	7a Nolu H ₂ Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, N ₂	79
Şekil 72.	4b Nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, CoCl ₂ , N ₂	81
Şekil 73.	5b Nolu Cu(II)Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, CuCl ₂ , N ₂	82
Şekil 74.	6b Nolu Mn(III)Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, MnCl ₂ , N ₂	83
Şekil 75.	7b Nolu H ₂ Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, N ₂	84
Şekil 76.	4a (A) ve 4b (B) bileşiklerinin katodik ve anodik bölgedeki dönüşümlü voltamogramı	100
Şekil 77.	CoPc'nin yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları	101

Şekil 78.	a) (a) 5a Bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki dönüşümlü voltamogramı. (b) 5a bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki kare dalga voltamogramı, b) (a) 5b Bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki dönüşümlü voltamogramı. (b) 5b bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki kare dalga voltamogramı.....	102
Şekil 79.	A) 6a Bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki dönüşümlü voltamogramı, B) 6b Bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki dönüşümlü voltamogram	103
Şekil 80.	Mn(III)Pc yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları	104
Şekil 81.	a) 4a Bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramları b) 4b Bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramları	105
Şekil 82.	A a) 5a Bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramları. b) 5b bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramları, B) a) 6a Bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramları. b) 6b bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramları.....	106

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.	2a Bileşiğine ait spektral veriler	70
Tablo 2.	2b Bileşiğine ait spektral veriler.....	71
Tablo 3.	3a Bileşiğine ait spektral veriler	72
Tablo 4.	3b Bileşiğine ait spektral veriler.....	74
Tablo 5.	4a Bileşiğine ait spektral veriler	76
Tablo 6.	5a Bileşiğine ait spektral veriler	77
Tablo 7.	6a Bileşiğine ait spektral veriler	78
Tablo 8.	7a Bileşiğine ait spektral veriler.....	79
Tablo 9.	4b Bileşiğine ait spektral veriler.....	81
Tablo 10.	5b Bileşiğine ait spektral veriler.....	82
Tablo 11.	6b Bileşiğine ait spektral veriler.....	83
Tablo 12.	7b Bileşiğine ait spektral veriler.....	85
Tablo 13.	Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri.....	88
Tablo 14.	Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis spektral değerleri.....	87
Tablo15.	Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin kütle spektral verileri ve reaksiyon verimleri	89
Tablo 16.	Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri	89
Tablo 17.	Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri.	90
Tablo 18.	Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri	91

KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Absorbans
AgCl	: Gümüş (I) Klorür
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
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
DCM	: Diklorometan
DMAE	: N,N-dimetilaminoetanol
DMF	: Dimetilformamit
DPV	: Diferansiyel Puls Voltametri
DTV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
en	: Erime Noktası
E _{pa}	: Anodik Pik Potansiyeli
E _{pc}	: Katodik Pik Potansiyeli
E _{1/2}	: Yarım Dalga Pik Potansiyeli
g	: Gram
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
HPLC	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografis
I _{pa}	: Anodik Pik Akımı
I _{pc}	: Katodik Pik Akımı
IR	: Infra Red
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
MgSO ₄	: Magnezyum Sülfat
MLCT	: Metal Ligant Yük Transfer Geçişi
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
mmol	: Milimol
MPc	: Metalloftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
mV	: Milivolt
m/z	: Kütle/Yük Oranı
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NH ₃	: Amonyak
nm	: Nanometre
Pc	: Ftalosiyenin
RE	: Referans Elektrot
SCE	: Doymuş Kalomel Elektrot
SHE	: Standart Hidrojen Elektrot
SWV	: Kare Dalga Voltametrisi
TBAP	: Tetrabutilamonyum Perklorat
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
WE	: Çalışma Elektrodu
δ (ppm)	: Kimyasal Kayma Değeri
Å	: Angstrom
°C	: Santigrat Derece
v	: Tarama Hızı (V/s)

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



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Ftalosiyanimler 18- π elektronuna sahip 16 üyeli (sekiz karbon, sekiz azot), çoklu ve tersinir elektron transfer özelliği gösteren aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Bu bileşikler ışık spektrumunun görünür bölgesindeki spektral özellikleri, yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları sebebiyle çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler. Periferel ve non-periferel konumlara bağlanan süstitüentler, merkezi boşluğa yerleştirilen metallere göre modifiye edilebilen ftalosiyanimler; fotodinamik terapi, gaz sensörleri, elektrokromik gösterge ve malzemeler, bilgi depolama, elektrokatalitik ve fotokatalitik malzemeler gibi çok çeşitli ileri teknoloji uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar.

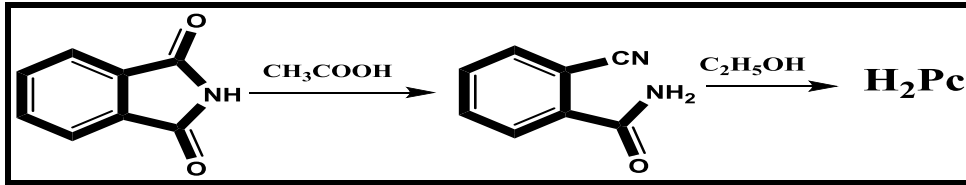
Bu tez çalışması kapsamında farklı aktif ve redoks aktif olmayan metaller ile elektron çekici ve salıcı gruplar içeren kalkon türevli periferel tetra süstitüe mangan, kobalt ve bakır ftalosiyanim komplekslerinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında iki farklı kalkon türevi kullanılarak iki farklı ftalonitril bileşiği ve bu ftalonitril bileşiklerinden sentezlenen tetra süstitüe metallsiz, mangan, kobalt ve bakır ftalosiyanim kompleksleri olmak üzere toplam on iki adet yeni bileşik sentezlenerek yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında ise sentez ve karakterizasyonu tamamlanmış olan altı yeni ftalosiyanim kompleksinin redoks özellikleri dönüşümlü ve karedalga voltamogramları alınarak incelenmiştir. Yapılan tüm çalışmalar sonucunda, literatüre kazandırılması amaçlanan yeni ftalosiyanim komplekslerinin elektrokromik, elektrokatalitik ve elektrosensör gibi uygulama alanları için uygun olup olmadıkları değerlendirilmiştir.

1.2. Ftalosiyanimler

1.2.1. Ftalosiyanimlerin Tanımı ve Tarihçesi

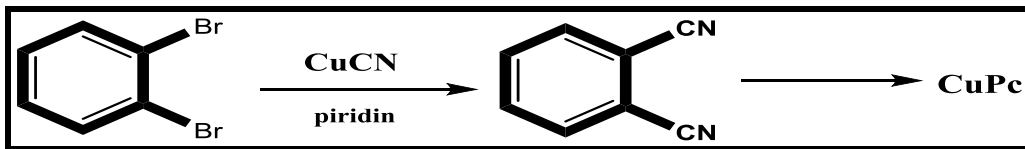
Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılan ftalosiyanim kelimesi orijinal adı Yunanca naphtha (mineral yağı) ve cyanine (koyu mavi) kelimelerinin birleşiminden oluşmaktadır.

Ftalosiyanimlere ait ilk çalışma 1907 yılında Braun and Tscherniac tarafından yapılmıştır. Braun and Tscherniac o-siyanobenzamidin, ftalimit ve asetik asitle sentezi sırasında renkli bilinmeyen bir yan ürün olarak metallsiz ftalosiyanim bileşimini sentezlemişlerdir. Ancak sentezlenen bileşimin yapısı karakterize edilememiştir.



Şekil 1. Braun ve Tscherniac tarafından ftalimitden sentezlenen metallsiz ftalosiyanim

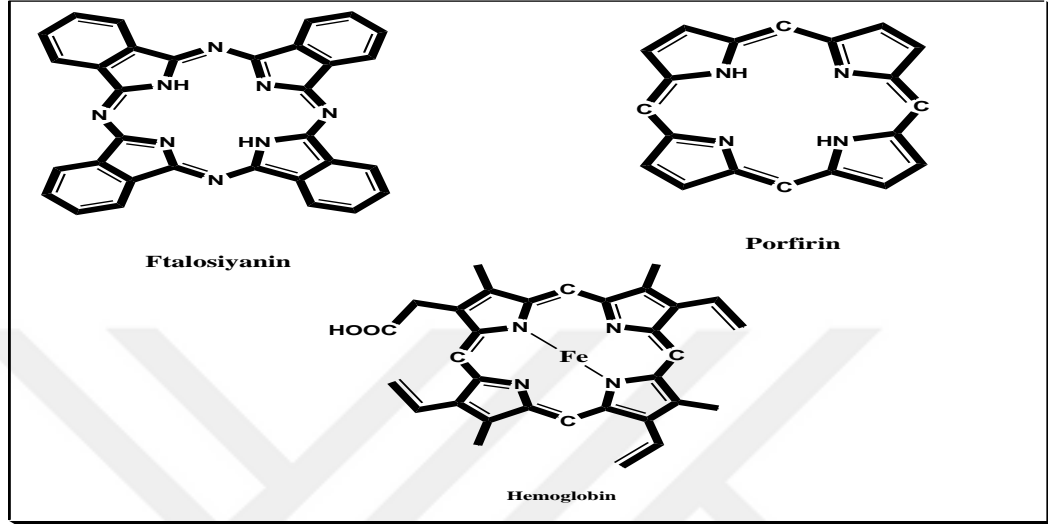
İlk metalli ftalosiyanim bileşimi bakır ftalosiyanindir. 1927 yılında Diesbach ve Van Der Weid tarafından o-dibromobenzenin bakır siyanürle piridin içerisinde 200 °C' de ısıtılması ile mavi renkli ve çözünmeyen ürün olarak elde edilmiş ancak yapısı karakterize edilememiştir [1]. Ftalosiyanimlerin keşfi İskoçya' daki Skotish Dyes Ltd. şirketinde demir ftalosiyanim bileşiminin sentezlenmesine ve yapısının aydınlatılmasına ışık tutmuştur. Linstead tarafından bileşimin yapısı aydınlatılmış ve Robertson tarafından ise X-ray difraksiyon yöntemi ile bu bileşimin yapısı desteklenmiştir [2]. 1933 Yılında Linstead, ftalik anhidritten kaynaklandığı için phthal ve çarpıcı mavi rengi siyanin pigmentine benzerliğinden dolayı da cyanine kelimelerini birleştirerek sentezlenen yeni bileşiğe "phthalocyanine" (ftalosiyanim) adını vermiştir.



Şekil 2. o- dibromo benzenden bakır ftalosiyanim eldesi

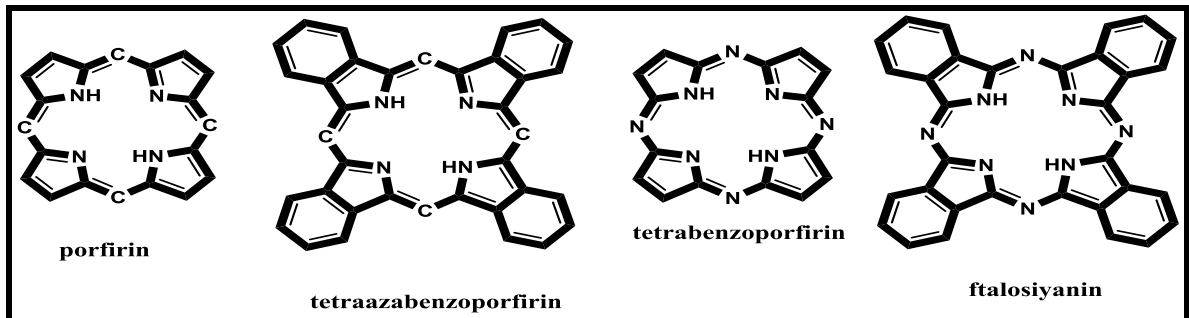
Ftalosiyanimler, siyanokobalamin (B₁₂), hemoglobin (HGB) ve klorofil gibi porfirin bileşiklerinin sentetik analoglarıdır [3]. 1929 yılında, Dandridge ve Dunsworth çok kararlı, organik çözücülerde çözünmeyen, ısıya (500 °C) ve kuvvetli aside dayanıklı bileşik olan demir (II) ftalosiyanimini ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimidin sentezi esnasında

demir kaplarındaki yeşil/mavi bir kirlilik olarak keşfetmişlerdir. [4]. Bir yıl sonra, demir (II) ftalosiyanın Dandridge, Drescher ve Thomas of Scottish Dyes, Ltd.'ye patent kazandırmıştır. Bu patent ftalosiyanın bileşikleri adına kazanılan ilk patenttir.



Şekil 3. Ftalosiyanın, porfirin ve hemoglobin bileşiklerinin yapıları

1929 Yılına kadar sentezlenen mavi renkli bileşiklerin yapısı aydınlatılamamıştır. Aynı yıl Prof. Dr. Linstead ve öğrencileri Londra Üniversitesi'nde, Imperial Chemical Industries tarafından desteklenen bilinmeyen mavi renkli bileşiklerin yapısını aydınlatmak için gerekli çalışmalara başlamışlardır. Ancak 1933 ve 1934 yılları içerisinde birkaç metalloftalosiyanın (MPcs) yapısı karakterize edilebilmiştir [5]. Yapısı karakterize edilen yeni organik bileşik sınıfı moleküller aynı zamanda renklendirici madde özelliği göstermeleri nedeniyle kromojen sınıfını oluşturmaktadırlar.



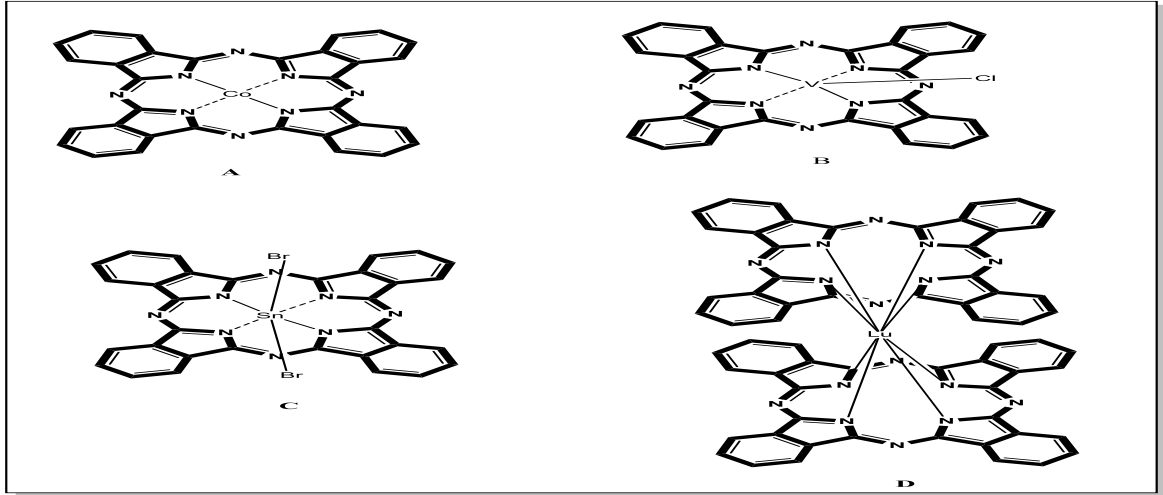
Şekil 4. Porfirin, tetraazabenzoporfirin, tetrabenzoporfirin, ftalosiyanın arasındaki yapısal ilişki

Kromojenlerde bulunmayan görünür bölge spektrumunda absorpsiyon yapma, düşük üretim maliyeti, renksel özellikleri, yüksek kararlılık gibi birçok önemli özelliği aynı anda bulunduran ftalosiyanimler bu mükemmel özellikleri sayesinde en fazla tercih edilen bileşikler arasında yer almaktadırlar. Ftalosiyanimlerin pigment olarak kullanımına ICI tarafından başlanılmıştır. 1935 Yılında Cu(II) ftalosiyanimin Monastral Mavisini adı altında sentezlenmeye başlanmıştır [6].

1934'ten günümüze kadar, özellikle renk alanındaki kullanımları ile dikkat çeken ftalosiyanimler, dünya çapındaki birçok bilim insanının yoğun araştırma konusu olmuştur. Renklendirici madde olarak özellikle de bakır ftalosiyanimin üretimi için çok sayıda üretim tesisi kurulmuştur. Bugün dünya çapında, renklendirici ve optoelektronik malzeme ihtiyacını karşılamak üzere yılda binlerce ton ftalosiyanimin üretimi gerçekleştirilmektedir.

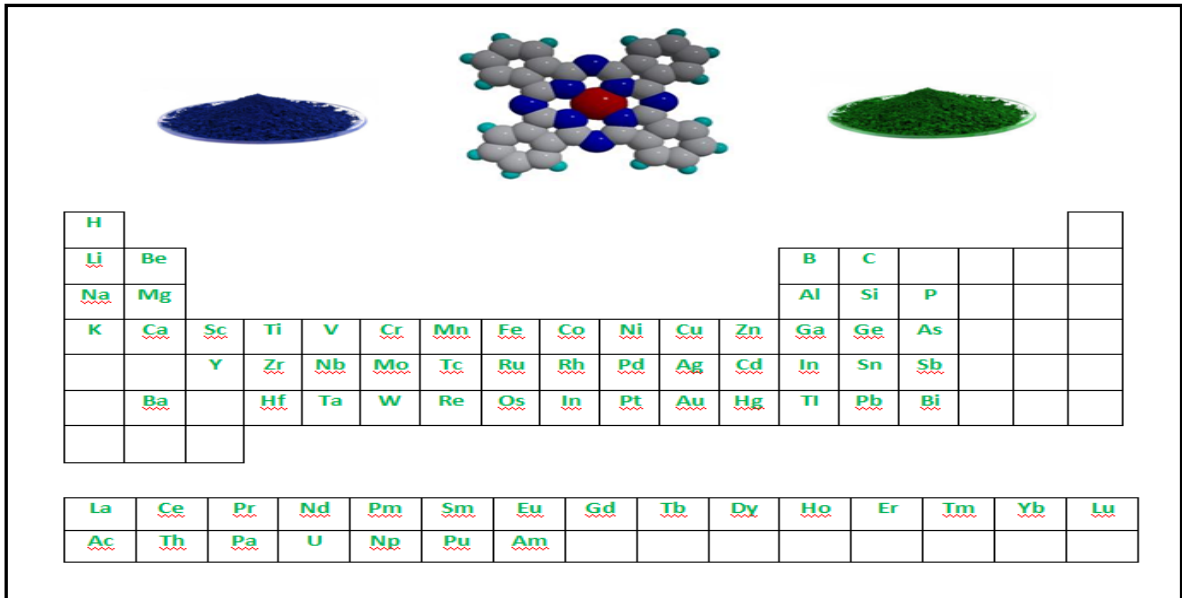
1.2.2. Ftalosiyanimlerin Yapısı

$C_{32}H_{18}N_8$ Kapalı formülüne sahip süstitüe olmamış ftalosiyanimler, $(4n+2)\pi$ Hückel kuralına uyan 18 π elektron sistemine sahip düzlemsel makro halkalı bileşiklerdir. Cu, Co, Ni ve Zn ftalosiyanimler düzlemsel yapıya sahiptirler. Bu kompleks bileşiklerin koordinasyon sayısı dördür ve kare düzlem yapıyı oluşturmaktadırlar. Düzlemsellikten sapma 0.3 Å'dur. Su, klorür, piridin ya da amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin merkez metal iyonuna aksiyal olarak koordine edilmesiyle 5 veya 6 koordinasyon sayısına sahip kare piramit ya da oktahedral yapılar oluşturulmaktadır [7,8]. Lantanit ve aktinit grubu içeren metaller iki ftalosiyanim halkasıyla etkileşerek sandviç türü bis ftalosiyanimleri oluşturmaktadır. Merkez metal atomu her bir Pc halkasındaki izoindol azotlarıyla koordine edilmiş şekilde bulunmaktadır [9].



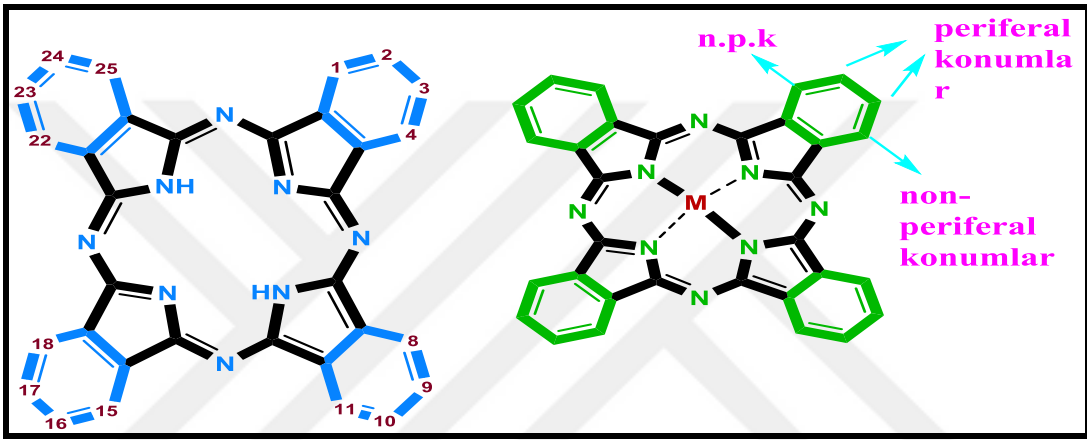
Şekil 5. Metalli ftalosiyeninler için ideal geometriler A) 4 koordinasyonlu kare düzlem B) 5 koordinasyonlu kare piramidal C) 6 koordinasyonlu oktahedral D) 8 koordinasyonlu sandviç

Ftalosiyenin halkasına, periferel ve non-periferel pozisyonlarda farklı süstitüe grupların bağlanmasıyla elde edilen bileşiğin kavitesine 70'den fazla farklı metal iyonu bağlanarak metalli ftalosiyenin bileşikleri elde edilmektedir.



Şekil 6. Ftalosiyenin komplekslerinin yapımında kullanılan metaller

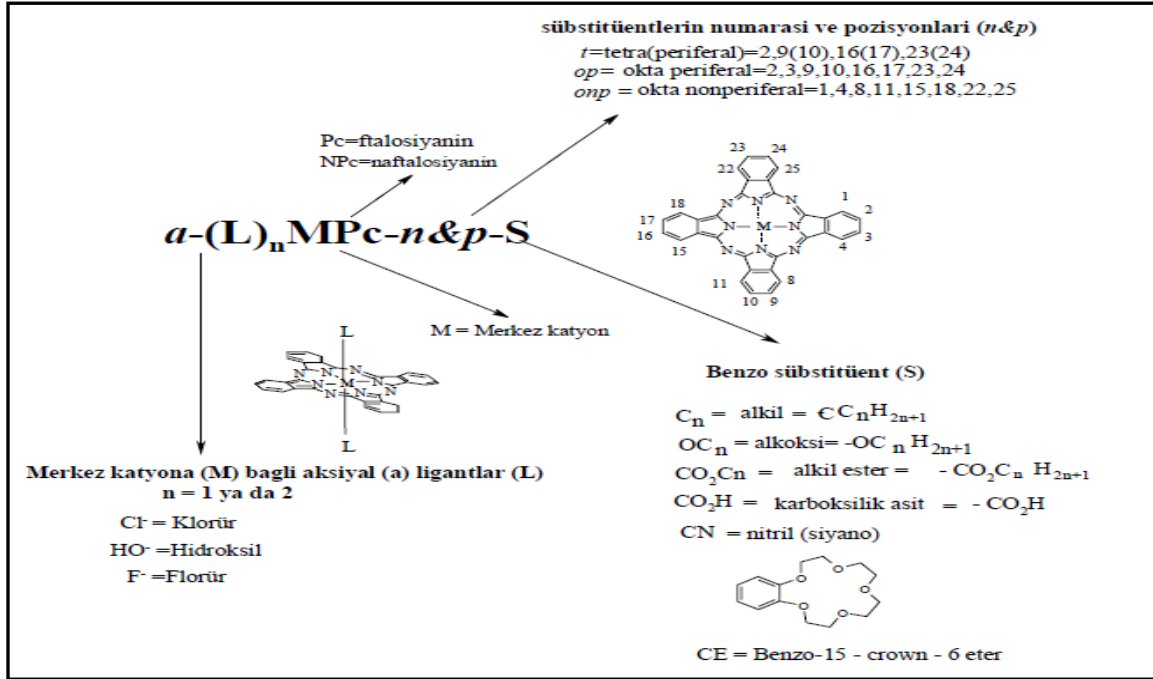
Ftalosiyenin bileşikleri genel olarak metallsiz ve metalli ftalosiyeninler olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadırlar. Ftalosiyenin merkezinde yer alan izoindolin hidrojen atomlarının metal atomlarıyla yer değiştirmesi sonucunda metalli ftalosiyeninler elde edilmektedir [10]. Metal içermeyen ftalosiyeninler dianyoniktir, yani Pc^{-2} 'dir, bu yüzden bir ligant gibi davranırlar. Ancak makro halkaya +2 değerlikli bir metal iyonu ya da iki proton bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır. Ftalosiyenin halkasının merkezi kavitesine metal iyonları koordine kovalent bağlar ve elektrostatik etkileşim ile bağlanırlar.



Şekil 7. Metallsiz (mavi renkli) ve metalli ftalosiyenin (yeşil renkli) bileşikler

1.2.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Metallsiz ftalosiyeninler “serbest baz ftalosiyenin” ve “dihidrojen ftalosiyenin” (H_2Pc) gibi iki farklı isim kullanılarak adlandırılırlar. Ancak metalli ftalosiyeninlerde (MPc) adlandırma yapılırken ftalosiyenin halkasının merkezinde yer alan katyon ftalosiyenininden önce kullanılarak kısaltma yapılır ($CoPc$ gibi). Ftalosiyenin halkasında numaralandırma karbon atomları üzerinden gerçekleştirilir ve IUPAC sistemine göre şekil 8’deki gibi adlandırılmaktadır. Makrosiklik süstitüsyon için dört benzo ünitesi üzerinde ligandların bağlanabileceği on altı farklı pozisyon bulunmaktadır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 karbon atomları çevresel “p” (periferik) süstitüsyon konumları ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları ise çevresel olmayan “np” (non-periferik) süstitüsyon konumlarını göstermektedir.



Şekil 8. Ftalosiyaninlerin IUPAC sistemine göre adlandırılma yöntemi

1.2.4. Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

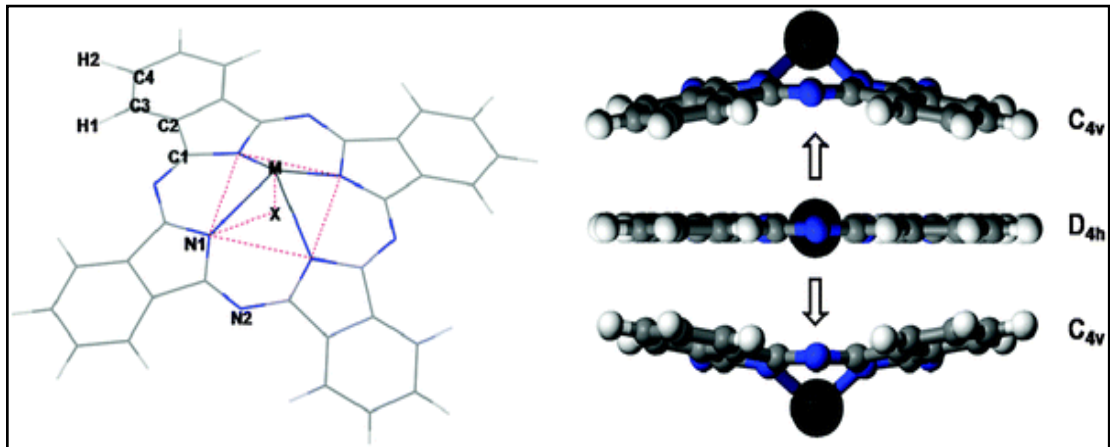
Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri genellikle merkez atomunun yapısına bağlıdır. Ftalosiyaninler, yüksek termal ve kimyasal kararlılık gösterirler. Bu yüzden yaklaşık 100°C'ye kadar atmosferik oksijene dayanıklıdırlar. Ancak hafif oksidasyon, orijinal ürünlere indirgenebilen oksidasyon ara maddelerinin oluşumuyla sonuçlanabilir. Örneğin seryum tuzları ya da dikromat gibi kuvvetli oksitleyicilerin sulu çözeltilerinde ftalosiyanin halkası parçalanır ve ftalimide oksitlenir. Oksidasyon ftalosiyanin halkasının metal atomunda gerçekleşir. Ftalosiyanin bileşikleri, dehidrojenasyon, oksidasyon, elektrokataliz, gaz fazı reaksiyonları ve yakıt hücreleri gibi oldukça avantajlı katalitik özellikler göstermektedirler.

Ftalosiyanin bileşiklerinin rengi genellikle mavi-siyahtan metalik bronzaya kadar değişiklik göstermektedir. Bu renk değişimi maddenin kristal formuna, kimyasal yapısına ve üretim prosesine bağlı olarak değişmektedir. Maviden yeşile değişen renk pigmentleri, ftalosiyaninlerin 600-700 nm görünür bölgede absorpsiyon yapmalarına neden olmaktadır. Bu bileşiklerin çoğunun erime noktası yoktur bu yüzden 200°C'nin üzerinde süblimleşirler [11].

Metal atomunun ftalosiyanin halkasına koordine edilmesi ile oluşan bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması sebebiyle, ftalosiyaninler nitrik asit dışında kuvvetli asit ve bazlara karşı oldukça kararlıdır. Bu nedenle asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında bir değişiklik olmamaktadır.

Ftalosiyanin halkasının mezo pozisyonlarında bulunan azot atomları bağ açılarının değişmesine sebep olmaktadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleşen köprü bağları önemli ölçüde bağ açılarını küçültmektedir. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı 3.4 Å ve kavitesinin çapıda 1.35 Å'dur. Metalli ftalosiyaninlerin oluşmasında metal iyonunun çapı 1.35 Å'dan büyük ya da küçük olması durumunda meydana gelecek olan kompleksin kararlılığı değişmektedir.

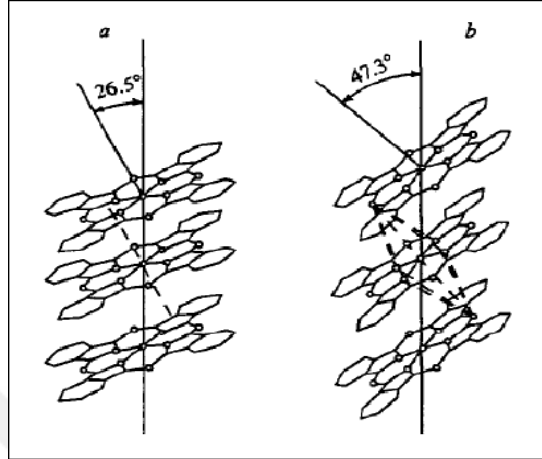
Metalli ftalosiyaninler D_{4h} simetrisine ve kare düzlem geometriye sahiptirler. Buna karşın metallsiz ftalosiyaninler ise D_{2h} simetrisine sahiptirler. Düzlemsel olmayan Pb^{2+} [12], iyonunun çapı 1.75 Å'dur. Bu yüzden büyük hacimli Pb^{2+} iyonları kaviteye uygun olarak yerleşemediğinden halka üzerinde uzama eğilimi gösterirler. Bu da kare düzlem geometrinin kare piramit geometri yapısına dönüşmesine sebep olmaktadır. Geometrinin değişmesine bağlı olarak simetri D_{2h} 'dan C_{4v} 'ye değişmektedir [13,14]. Ayrıca çapı büyük olan Pb^{2+} iyonunun oluşturduğu ftalosiyanin komplekslerinde halkaya Pb^{2+} iyonu uygun olarak yerleşemediğinden ftalosiyanin halkasından kolaylıkla ayrılmaktadır.



Şekil 9. C_{4v} simetriye sahip metalli ftalosiyanin bileşiği

Ftalosiyaninlerin üretim şekline bağlı olarak değişen birçok kristal yapısı gözlenmiştir. Bu kristal yapıları α , β , γ , π , ϵ , η , τ , η , i ve χ 'dir. Ancak en önemli kristal yapılar α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β - formunda metal

atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla bağ yaparak oktahedral geometriyi oluşturur. α -formu β -formuna kıyasla daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanın moleküllerinden meydana gelmektedir.



Şekil 10. α ve β formunda ftalosiyanın moleküllerinin düzenlenmesi

Metal içeren ftalosiyainler kovalent ve elektrovalent olmak üzere iki şekilde sınıflandırılırlar. Elektrovalent ftalosiyainlerin sentezinde metal olarak alkali ve toprak alkali metal iyonları kullanılır ve çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bu nedenle organik çözücülerde çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyainlerin seyreltik anorganik asitler, su ve sulu alkol gibi çözücülerle tepkimesi sonucunda metal iyonu ve ftalosiyainin halkası arasındaki bağ zayıflar. Bunun sonucunda metal iyonu ftalosiyainin halkasından ayrılır ve metallsiz ftalosiyainin (H_2Pc) bileşiği elde edilir. Lityum ftalosiyainler diğer elektrovalent ftalosiyainlerden oldukça farklıdır ve yeni ftalosiyainlerin sentezinde kullanılırlar. Çünkü oda sıcaklığında alkol içerisinde çözünürler ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir. Bu şekilde yeni bir ftalosiyainin bileşiği elde edilir. Kovalent ftalosiyainin bileşiklerinde ise metal ile ftalosiyainin arasındaki bağ çok kuvvetlidir. Molekülün aromatik karakter taşıması sebebiyle nitrik asit hariç anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında bir değişiklik olmaz. Bu özellikleri kovalent ftalosiyainlerin elektrovalent ftalosiyainlere kıyasla daha kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu bileşiklerin termal kararlılıkları oldukça iyidir ve vakumda 400-500°C sıcaklıkta bozunmadan süblime olabilirler.

1.2.5. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

Ftalosiyeninlerin yapıları aydınlatılırken infrared spektroskopisi (FT-IR), elementel analiz, UV-vis spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ($^1\text{H-NMR}/^{13}\text{C-NMR}$) ve kütle spektroskopisi gibi karakterizasyon yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Ancak UV-vis spektroskopisi ftalosiyeninlerin oluşup oluşmadığı, sentezlenen bileşiğin metalli ya da metallsiz olduğu ve elektronik yapıları hakkında önemli bilgiler vermesinden dolayı ftalosiyenin bileşikleri için büyük önem taşımaktadır.

1.2.5.1. UV-vis Spektroskopisi

Ftalosiyeninler $18-\pi$ elektron sistemine sahip olduğu için π elektronları açısından oldukça zengin moleküllerdir. Renkli özelliklere sahip olmaları sebebiyle ftalosiyeninler UV-vis spektrumunda karakteristik iki adet absorpsiyon bandı verirler (Q ve B bandları). Q Bandı yaklaşık olarak 500-800 nm dalga boyu aralığında keskin bir band şeklinde, B bandı (soret bandı) ise yaklaşık olarak 320-420 nm dalga boyu aralığında daha yayvan bir band şeklinde ortaya çıkmaktadır.

Metalli ftalosiyeninlerin B bandı iki adet elektronik geçişten dolayı B_1 ve B_2 olmak üzere iki tanedir. Bunların ilki olan B_1 , a_{2u} simetrlili moleküler orbitalden eg simetrlili moleküler orbitale olan elektronik geçişten kaynaklanan absorpsiyon bandıdır. B_2 Absorpsiyon bandı ise, b_{2u} simetrlili moleküler orbitalden eg simetrlili moleküler orbitale olan elektronik geçiştir. Metallik ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumu incelendiğinde, B_1 ve B_2 bandlarının üst üste çakışması sonucu iki yerine tek ve yayvan bir bant gözlemlenir.

Metalli ftalosiyeninlerde Q bandı temel haldeki HOMO enerji seviyesi ile uyarılmış haldeki LUMO enerji seviyelerindeki π (a_{1u} simetrlili) $\rightarrow\pi^*$ (eg simetrlili) geçişi sebebiyle gözlemlenebilmektedir (Şekil 11). Ftalosiyeninlerde merkez kavitede metalin varlığı simetrisinin belirlenmesinde oldukça önemlidir. Örneğin Co, Cu, Zn v.b. metallerin varlığı molekülün simetrisini D_{2h} 'dan D_{4h} 'a yükseltir. Fakat Pb^{+2} gibi halka merkezine göre daha büyük metal iyonu taşıyan ftalosiyeninlerde ise molekülün simetrisi D_{2h} 'dan C_{4v} 'ye düşer.

Ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumlarında Q bandını etkileyen birçok faktör vardır. Bu faktörler; çözücü, sübstitüent, sübstitüentin yeri ve metal atomudur. Çözücünün Q bandı üzerine etkisi incelendiğinde daha polar çözücüler kullanıldığında ya da konsantrasyon yüksek tutulduğunda agregasyon (yumaklaşma) artar. Bu nedenle Q bandının solunda bir omuz oluşur ve şiddetinde belirgin bir azalma gözlemlenir. Çözücünün polar ve polar aprotik olması Q bandının kırmızı bölgeye kaymasına sebep olmaktadır. Ancak bu kural her ftalosiyenin bileşiği için geçerli değildir. Örneğin FePc ve MnPc daha düşük polariteye sahip olan diklorometan ve kloroform çözücüleri içerisinde alınan UV-vis spektrumlarında bu çözücülerin rekraktif indekslerinin yüksek olması sebebiyle Q bandı oldukça kırmızıya kaymaktadır [19].

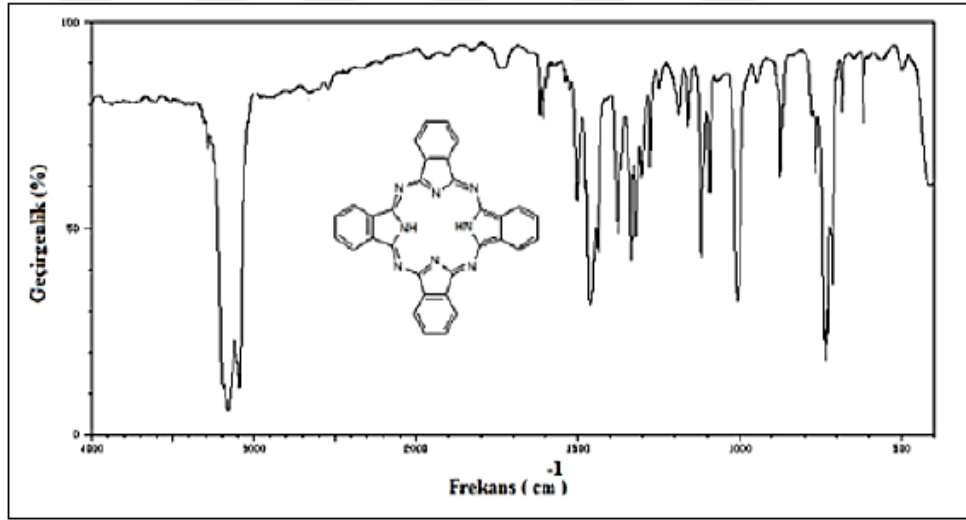
Benzer şekilde halkanın geometrisi de Q bandının şiddetini değiştiren faktörlerdendir. 6 Koordinasyonlu komplekslerde sterik engelden dolayı agregasyon görülmezken 4 koordinasyonlu komplekslerde agregasyon daha fazla görülür. Sübstitüentlerin Q bandı üzerinde etkisi incelendiğinde ise bandın şiddetinden çok yerini değiştirmesiyle ilgilidir. Non-periferale konumda elektron verici grupların bağlı olması Q bandında batokromik etkiye (kırmızıya kayma) neden olur. Periferale konumdaki sübstitüentler eğer NPc'lerde olduğu gibi π konjugasyonunu artırmıyorsa Q bandının konumunda değişiklik olmaz. Aslında Pc'lerde π konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kayması ile sonuçlanmaktadır.

Sübstitüentler ile ftalosiyenin halkasının merkezinde yer alan metal atomu arasındaki elektron geçişi bir köprü grubu tarafından sağlanmaktadır. Sübstitüentlerin ftalosiyenin iskeletine bağlanması çoğunlukla oksijen köprüsüyle sağlanmaktadır. Bu köprü görevini oksijen atomu yaparsa sübstitüentle merkez atomu arasındaki elektron aktarımı sağlıklı olarak gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır. Çünkü oksijenin kendisi elektron çekebildiği gibi elektronda verebilmektedir. Bu durum elektron aktarımının tek taraflı olmasına engel olmaktadır. Bu sebeple çok ekstra elektron çekici ya da salıcı gruplar bağlanmaması durumunda aynı metalli ftalosiyeninlerin Q bandları çok fazla değişim göstermemektedir.

Ftalosiyeninlerin merkez kavitesinde yer alan metal atomu Q bandında önemli değişikliklere neden olmaktadır. Genellikle Co, Cu, Mg, Ni ve Zn gibi +2 değerliğe sahip metalli ftalosiyeninler 660-680 nm arasında Q bandı verirken In, Al ve Ga gibi +3 değerlikli metalli ftalosiyeninler 700 nm ve üzerinde Q bandı vermektedirler [20,21].

1.2.5.2. Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Ftalosiyenin bileşikleri makrosiklik sınıfı bileşiklerdir. Bu sebeple IR spektrumlarında çok fazla sayıda bant gözlemlenir ve bu bandların hepsinin karakterize edilmesi oldukça güçtür. IR spektrumu, sentezlenen ftalosiyenin bileşiğinin metali ya da metalsiz olduğunu ayırt etmemiz konusunda yararlı bilgiler sunmaktadır. Metalsiz Pc'lerde halkanın iç kısmında bulunan N-H titreşimleri sebebiyle 3298 cm^{-1} civarında görülen gerilme titreşim bandı ile metalsiz türevleri metali türevlerinden ayrılır. Pc bileşiklerinin (metali ve metalsiz) IR spektrumlarında, aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bandlardan C-H gerilme bandı 3030 cm^{-1} 'de, C-C gerilme titreşim bandı 1600 cm^{-1} ve 1475 cm^{-1} civarında, düzlem dışı C-H eğilme bandları ise $750\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmektedir.

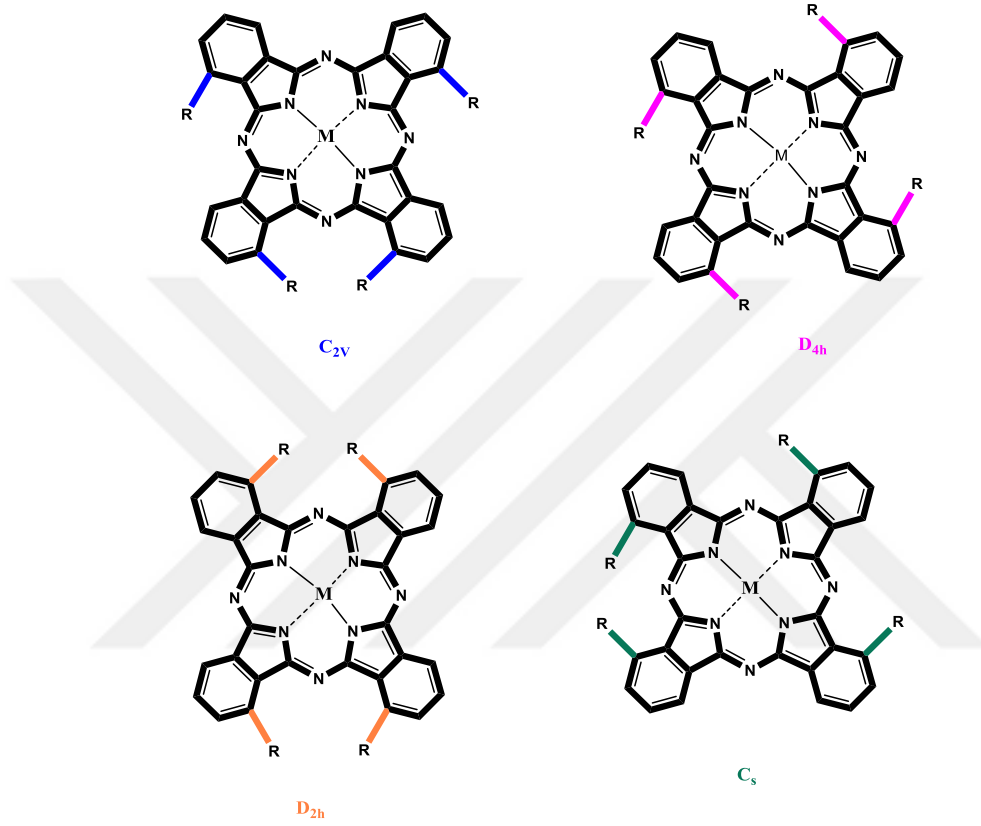


Şekil 13. Metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin IR spektrumu

1.2.5.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ($^1\text{H-NMR}/^{13}\text{C-NMR}$)

Süstitüe olmuş ftalosiyenin bileşiklerinin yapılarının karakterize edilmesinde NMR spektroskopisi büyük öneme sahiptir. Bağlı süstitüent grup, ftalosiyenin türü (tetra ya da okta Pc v.b.) ve merkez atom Pc bileşiklerinin NMR spektrumları için önemli faktörlerdir. Cu(II) ve Co(II) gibi paramanyetik metal atomu içeren ftalosiyeninlerin NMR spektrumları alınamamaktadır. Böylelikle Pc bileşiklerinin NMR spektrumu alınırken içerdiği metalin manyetik özelliği büyük önem taşımaktadır. Özellikle ftalosiyenin halkasına bağlı

sübstitüentlerin aromatik gruplar içermesi, tetra ftalosiyanın bileşiklerinin D_{2h} , D_{4h} , C_{2v} ve C_s gibi izomer karışımları halinde sentezlenmesine, $^1\text{H-NMR}$ sektrumlarında aromatik piklerin içiçe girmesine ve geniş piklerin oluşmasına neden olmaktadır. Ancak oktaftalosiyanınlar tek bir ürün olduğundan düzgün ve dar pikler vermektedirler.



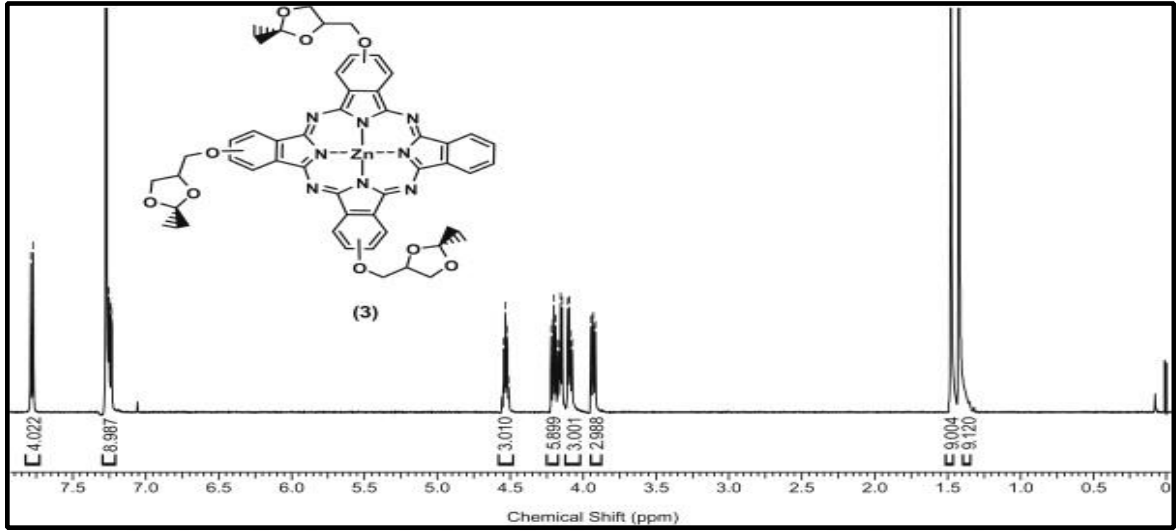
Şekil 14. 1,4-Tetrasübstitüe ftalosiyanınların yapısal izomerleri

Metalsiz ftalosiyanınların merkezinde bulunan halka içi N-H protonları, $18-\pi$ elektron sisteminin oluşturduğu manyetik anizotropiden dolayı referans kabul edilen tetrametilsilana (TMS) ait 0 ppm' deki sinyalden daha yukarı alanda (eksi bölgede) sinyal vermektedir [22]. Ancak metalsiz Pc bileşiğinde kuvvetli agregasyon olması durumunda $^1\text{H-NMR}$ sektrumunda eksi bölgede N-H protonlarına ait sinyal gözlemlenemeyebilir [23].

Manyetik alan sinyalleri sübstitüentlerin yapısına ve konumuna (periferel veya non-periferel) göre zayıf alana ya da kuvvetli alana kayabilir. Örneğin elektron verici gruplar sinyalleri kuvvetli alana kaydırırken, elektron çekici gruplar ise zayıf alana kaydırır. Ayrıca non-periferel konumlarında elektron verici sübstitüentler içeren ftalosiyanınlarda

$^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına ait sinyaller aynı grupları içeren periferel konumdaki süstitüe türevlerine göre genellikle daha zayıf alana kaymaktadır [24].

Ftalosiyanın yapılarının karakterize edilmesinde $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisinden de faydalanılmaktadır. Sentezlenen Pc bileşiginde, ftalosiyanın çekirdeğindeki C-N bağlarının ve süstitüent olarak yer alan alifatik ya da aromatik gruplara ait karbon atomlarının karakterizasyonu yapılmaktadır [25].

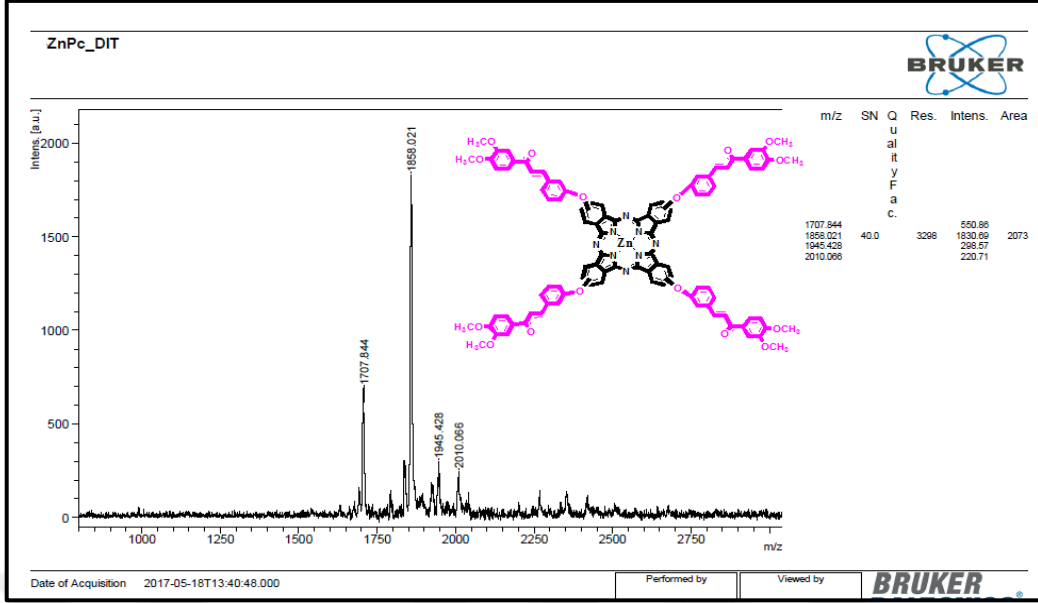


Şekil 15. ZnPc bileşigine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

1.2.5.4. Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyanın bileşiklerinin periferel ve non-periferel konumlarına bağlanan fonksiyonel gruplara bağlı olarak moleköl ağırlıklarında artış görölmektedir. Ftalosiyanın kütle spektrumları moleköl iyonlarının kararlılığı, moleköl ağırlığı ve moleköl parçalanma ürünleri hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu nedenle sentezi gerçekleştirilen bileşigin yapı karakterizasyonunda kütle spektroskopisi büyük öneme sahiptir.

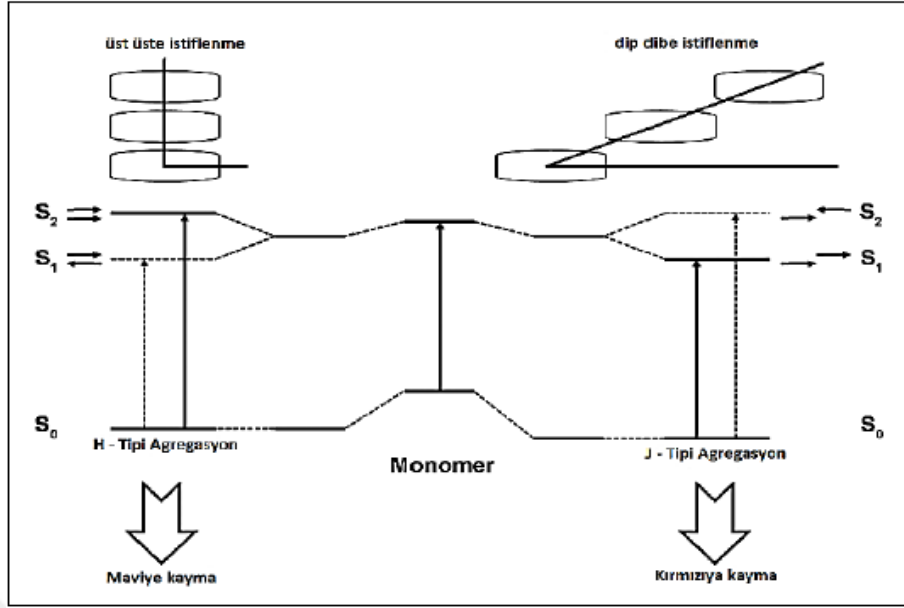
Bilinen kütle metotları ftalosiyanın yapılarını karakterize etmede kullanılabilir. Ancak en çok kullanılan kütle spektroskopisi metodu MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight) tır [26].



Şekil 16. ZnPc bileşiğine ait kütle spektrumu

1.2.6. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

Agregasyon, iki ya da daha fazla ftalosiyenin halkasının bir sıvı içerisinde moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı bir araya gelip kümelenmelerine denir ve bu kümelere agregat adı verilmektedir. Moleküler agregatlar çözücü içerisinde monomerlere bağlı olarak absorpsiyon spektrumlarında farklılıklara sebep olurlar. Agregatların nasıl düzenlendiğini ise soğurma bandlarında meydana gelen değişiklikler belirler. Moleküllerin yan yana dizilmesiyle J tipi, yüz yüze (karşılıklı) dizilmesiyle ise H tipi agregatlar oluşur (Şekil 17) [27].



Şekil 17. H ve J tipi agregasyon sonucu Q bandındaki spektral değişimler

Ftalosiyanın agregasyon etkileri, yapısından kaynaklanan etkiler ve dış etkiler olmak üzere iki grupta incelenmektedir.

1.2.6.1. Ftalosiyanın Yapısından Kaynaklanan Agregasyon Etkileri

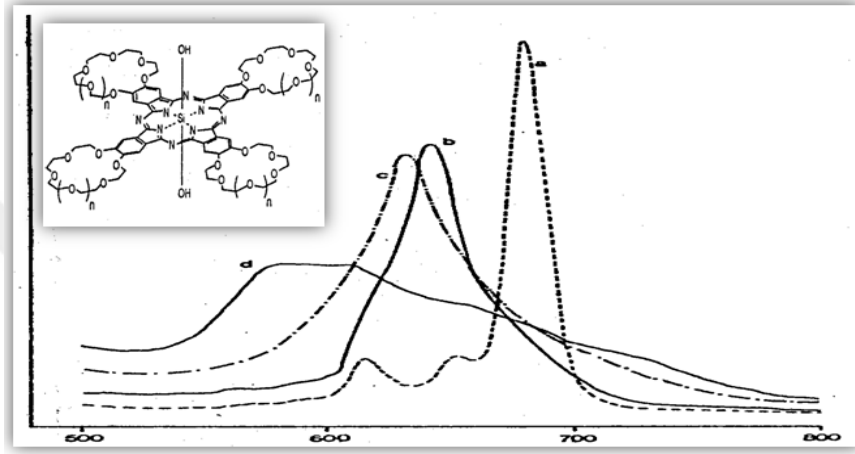
Ftalosiyanın yapısından kaynaklanan agregasyona sebep olan bazı faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Sübstitüent pozisyon etkisi (Periferal ve non-periferal)
- Sübstitüent bağlayan atom türü (O, S vb.)
- Sübstitüent türü (Poliokso, alkil ve büyük hacimli moleküller)
- Metal iyonu (Zn, Co vb.)
- Aksiyal sübstitüentler varlığı

Sübstitüent pozisyon etkisi: Sübstitüentlerin pozisyonu ve molekül yapısı agregasyonu etkileyen önemli faktörlerden biridir. Tetra- sübstitüe periferal ftalosiyanınler D_{2h} , D_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerine sahip dört izomer karışımı şeklinde bulunmalarından dolayı agregasyon eğilimleri azdır.

Sübstitüent türü: Sübstitüe grup olarak hidrofobik grup içeren ftalosiyanınler su içerisinde sulu ortamla temas etmekten kaçınma eğiliminin bir sonucu olarak daha yüksek sıralanmış kümeler oluştururlar. Periferal konumlarında sübstitüent olarak makrosiklik

birim içeren ftalosiyeninler, çözelti ortamına alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının ilave edilmesi ftalosiyeninler agregasyon özelliklerini etkilemektedir. Tuzdaki metal katyonunun iyon çapı, makrosiklik boşluğa uygunluğu agregasyona katkı sağlamaktadır. Metal katyonu, iki ftalosiyenin molekülü arasında olacak şekilde makrosiklik boşluğa yerleşir ve dimer ya da oligomer formlar oluşturması ile agregasyona neden olur [28].



Şekil 18. Taç eter süstitüe ftalosiyeninlerin UV-vis spektrumları a) monomer b)dimer c) trimer d) oligomer

Metal iyonu: Ftalosiyenin halkasının merkezinde bulunan metal iyonu (Co, Zn, H₂, Bi, Mg, vb.), bağlı süstitüentlerin ve çözücünün de etkisiyle dimer molekül oluşturmaya elverişli ise agregasyona sebep olabilir.

Aksiyal süstitüentler varlığı: Aksiyal süstitüentler ise molekülün bir yüzünü kapattığı için diğer bir monomerin yaklaşmasını engellemiş olur. Dolayısıyla bu tür ftalosiyenlerde agregasyon daha azdır.

1.2.6.2. Agregasyona Sebep Olan Dış Etkiler

Agregasyona sebep olan bazı dış faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

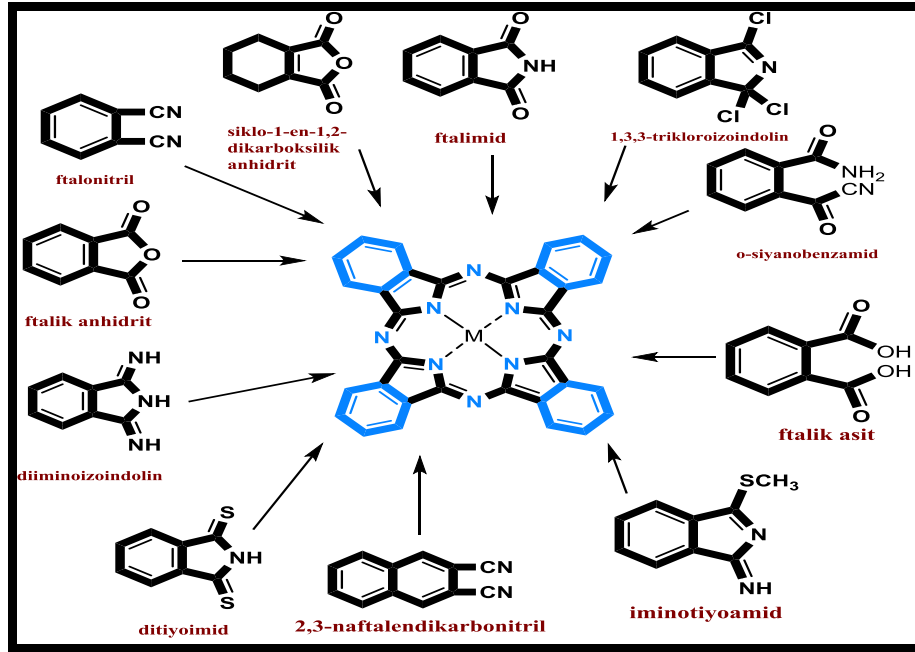
- Çözücü etkisi
- Sıcaklık etkisi
- Konsantrasyon etkisi

Çözücü etkisi: Çözelti içerisindeki Pc'lerin absorpsiyon spektrumları 350 nm civarında Soret bandı (B bandı) ve 670 nm civarında Q bandı olmak üzere iki ana bandtan oluşur. Ftalosiyanın agregasyona uğramasında çözücünün etkisi fazladır. Çözücülerin polariteleri arttıkça (dielektrik sabiti büyüdükçe) agregasyon eğilimide aynı oranda artmaktadır. Polar çözücü içerisinde monomer yapılu ftalosiyanın UV-vis spektrumunda yaklaşık 720 nm civarında keskin olan Q bandlarının şiddeti azalır, maviye kayma gözlemlenir ve aynı zamanda yaklaşık 630 nm civarında bulunan bandların yayvanlığı ve şiddeti artar. Apolar çözücü kullanılması durumunda ise UV-vis spektrumunda 720 ve 670 nm' de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlemlenir.

Sıcaklık etkisi: Sıcaklığın artması, moleküllerin birbirinden uzaklaşmasına neden olacağından agregasyonun azalmasına sebep olur. Bu durumda sıcaklık ve agregasyon ters orantılı olarak değişmektedir [27].

Konsantrasyon etkisi: Molekülün çözelti içerisindeki konsantrasyonunun artması, moleküllerin birbiri arasında toplanmasına olanak sağladığından agregasyon oluşumunu kolaylaştırmaktadır.

1.2.7. Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri



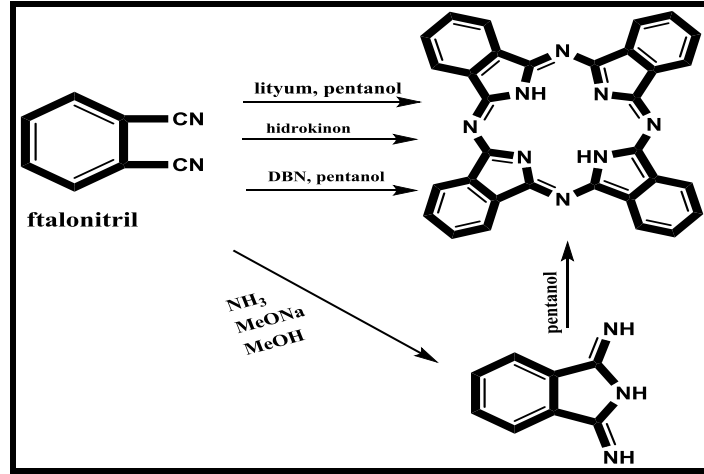
Şekil 19. Pc sentezinde kullanılabilir farklı başlangıç maddeleri

Ftalosiyenin bileşiklerinin 1,3 pozisyonu üzerinde azo köprüleri birbirine bağlı dört izoindolin molekülünü içermelerinden dolayı ftalosiyenin sentezi bir tür siklotetramerizasyon prosesidir. Sentezlenmesi düşünülen ürüne bağlı olarak sentezi gerçekleştirilecek ftalosiyenin bileşikleri için çeşitli sentez metodları kullanılabilir. Genel olarak orto-disüstitüe benzen türevleri olan ftalik asit, ftalik anhidrid, ftalonitril, o-siyanobenzamid, o-dibromobenzen, diiminoizoindolin gibi başlangıç maddeleri kullanılır [11].

1.2.7.1. Süstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

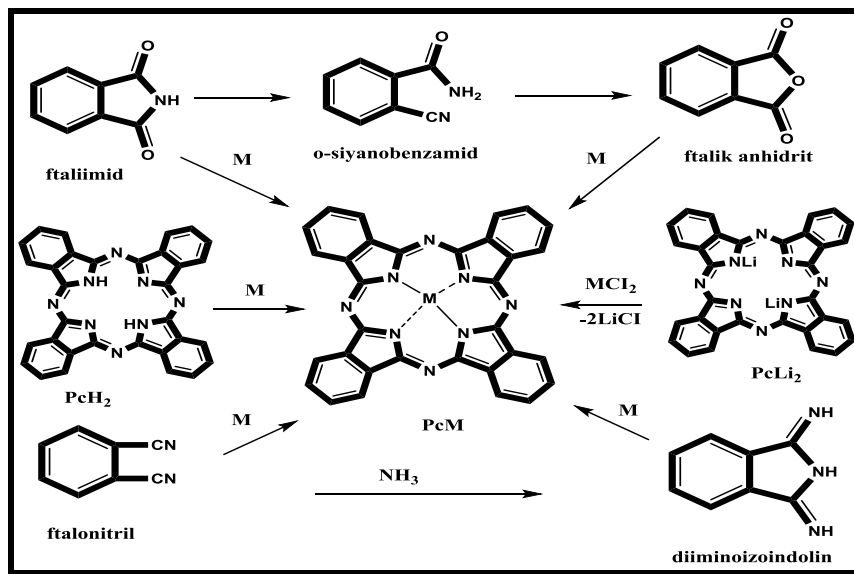
1.2.7.1.1. Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc) Sentezi

Ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi birçok farklı başlangıç maddesi kullanılarak gerçekleştirilebilir. En basit yöntemle çeşitli ftalik asit türevleri kullanılarak istenilen Pc bileşiği sentezlenebilir. Endüstriyel yöntemde ftalik anhidritten ftalosiyenin sentezi oldukça ekonomiktir. Ancak ftalosiyenin sentezlenirken amaç daha kolay yöntemle ve daha saf ürün elde etmektir. Bu nedenle genellikle ftalonitril'den (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyenin sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak siklotetramerizasyon metoduna dayanmaktadır. Bu metod şekil 21'de gösterilmektedir. Bu yöntemde ilk aşamada ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoizoindolin oluşumu başlar. Daha sonra diizoiminoindolün H_2Pc 'yi oluşturur. İkinci yöntemde ise hidrokinon (indirgeyici olarak kullanılan) içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile H_2Pc oluşumu gerçekleştirilebilir. Ancak bu yöntemin dezavantajı ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığının oluşmasıdır. Benzer şekilde ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde, katalizör olarak DBN (1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene) ya da DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) gibi nükleofilik bazların ilavesiyle oldukça yüksek verimle metalsiz Pc elde edilir. Bir diğer metod ise ftalonitrilin 135-140°C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi sonucunda disodyum ftalosiyanin elde edilir. Elde edilen metallo ftalosiyaninin asidik ortamda (derişik H_2SO_4) hidrolizi ile metalsiz ftalosiyanine geçilebilir [29]. H_2Pc Çoğu organik çözücülerde çözünmez bu yüzden kloronaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılması gerekmektedir [30].

Şekil 20. H₂Pc'nin genel sentez yöntemi

2.7.1.2. Metalli Ftalosiyanın (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyanın bileşikleri en basit yöntemle metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoizoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu elde edilirler (şekil 21). Bu reaksiyonda metal iyonu template etki yapmaktadır. Ayrıca diğer bir yöntem, metal tuzu olarak örneğin kobalt(II) klorür veya kurşun(II) asetat ve azot kaynağı olarak ise üre, ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak MPc sentezlenebilir. Bu yöntemlere alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc metal tuzu ilavesi ile MPc oluşturulabilir.



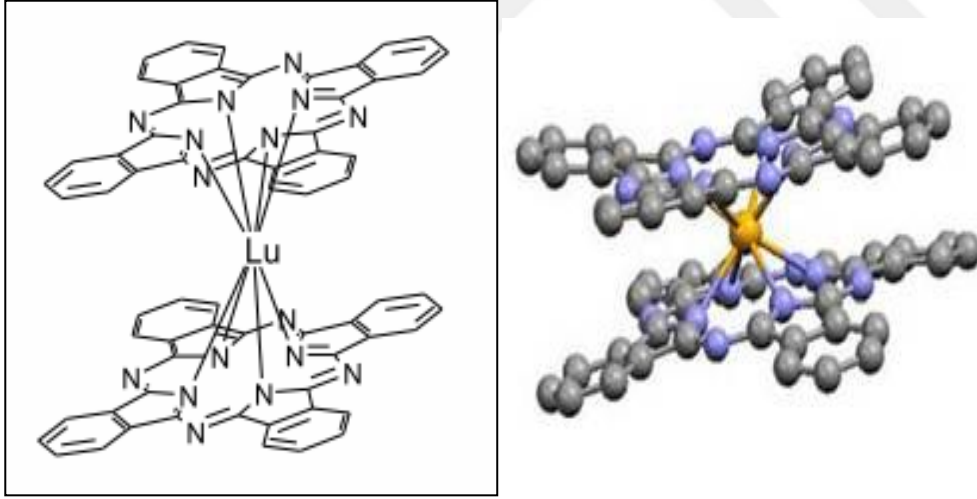
Şekil 21. Metalli ftalosiyaninlere ait genel sentez metotları

1.2.7.1.3. Sandviç Ftalosiyanın (MPc) Sentezi

$\text{Ln}^{3+}(\text{Pc}^{2-})(\text{Pc}^-)$ ya da $\text{Ln}^{3+}(\text{Pc}_2)^{3-}$ şeklinde gösterilen bileşiklere sandviç kompleksler adı verilir (şekil 22). Lantanit metal iyonları (lutesyum, Lu^{3+} gibi) iki ftalosiyanın halkasını birbirine bağlayarak kompleks oluştururlar ve ortaklanmamış bir elektron bulundurlar. Bu bileşikler kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahip olmaları sayesinde oldukça ilgi çeken bileşiklerdir.

Sandviç ftalosiyanınlar genel olarak lantanit metal tuzlarının ftalonitril veya diiminoizoidol türleri ile reaksiyonu sonucunda elde edilmektedirler. Ayrıca farklı bir yöntem olarak, metallsiz ftalosiyanın veya lityum ftalosiyanın türlerinin lantanit metal tuzları varlığında tetramerizasyon sonucunda da elde edilmektedirler [31-33].

Sandviç ftalosiyanınların sentezi için kloronaftalin gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler ve daha uzun reaksiyon süreleri gereklidir. Son zamanlarda ise n-hekzanol ve DBU genellikle verimi artırdığından daha çok tercih edilmektedir [34, 31].



Şekil 22. Lutesyum sandviç kompleksi

1.2.7.2. Süstitüe Edilmiş Ftalosiyanın Sentezi

1.2.7.2.1. Eksenel Olarak Süstitüe Ftalosiyanın Sentezi

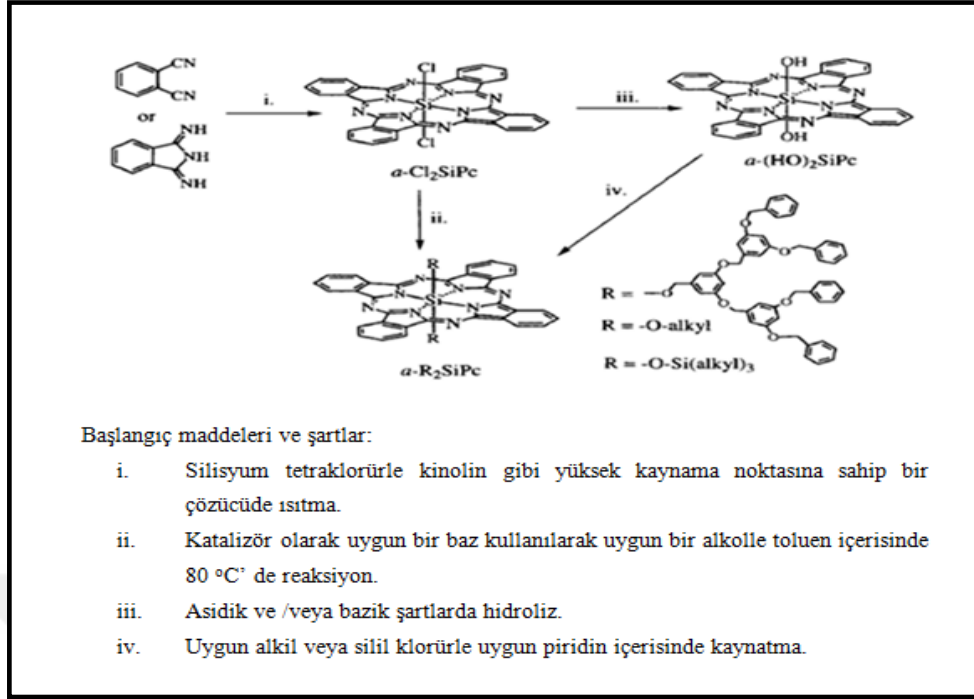
Ftalosiyanın halkasındaki merkezi boşluğa yerleşen metal iyonlarına eksenel konumda ligandlar (NH_3 , H_2O v.b.) bağlanabilir. Eksenel süstitüsyon, yüz yüze moleküller arası etkileşimi azaltır ve bu sayede Pc'lerin çözünürlüğünün artırılmasına katkı sağlar. Bu tip kompleks bileşiklere optik ve optoelektronik özellikleri sebebi ile oldukça fazla ilgi duyulmaktadır. Eksenel süstitüsyon için metal iyonunun oksidasyon basamağı +3 veya +4 olması gerekmektedir ve ligandların merkez iyonuna bağlanması genellikle kovalent bağla gerçekleşir. SiPc, GePc ve SnPc'ye piridin gibi uygun ligandlar metal iyonu ile koordinasyon bağı oluştururlar. Bu ligandların sayısı MPc'nin piridin ve kinolin içerisindeki çözünürlüklerini arttırmasına katkı sağlamaktadır [29].

1.2.7.2.2. Oksotitanyum (IV) ve Oksovanadyum (IV) Pc'ler ve İlgili Bileşikler

Oksotitanyum Pc, α -OTiPc, foto iletken olarak ticari önemi olan ve günümüzde oldukça ilgi duyulan bir maddedir. Bu maddenin sentezi, ftalonitril veya diiminoizoindolin ve titanyum üç klorür arasındaki reaksiyon ile gerçekleştirilmektedir. α -OVPC kompleksinin sentezi de bu metod ile gerçekleştirilir. Ayrıca alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon sonucunda α -ClAlPc kompleksinin sentezi gerçekleştirilmektedir [29].

1.2.7.2.3. Eksenel Olarak Süstitüe Edilmiş SiPc, GePc ve SnPc

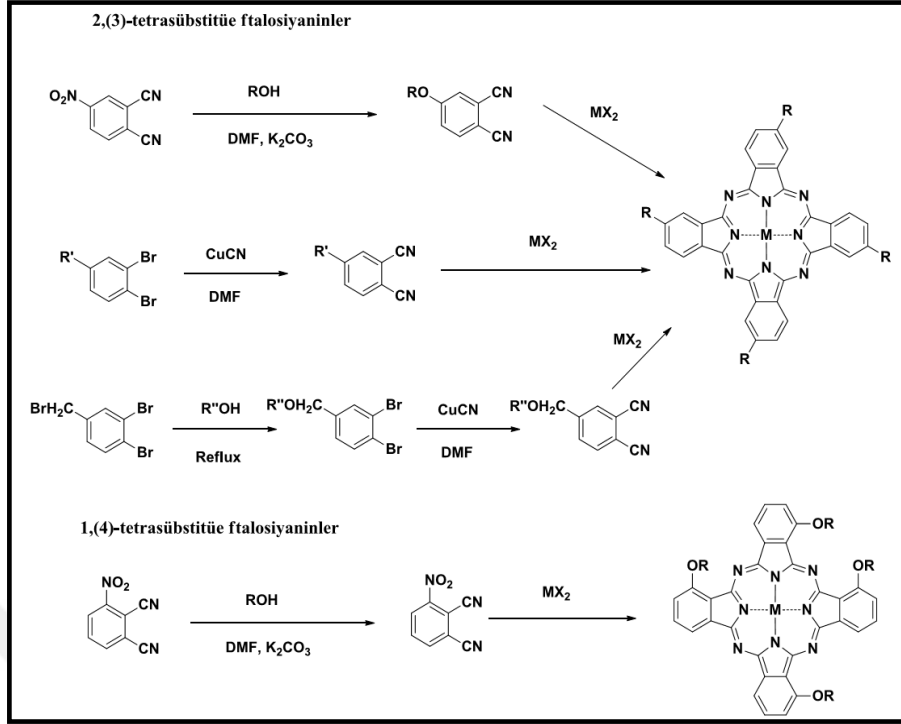
Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoizoindolin siklotetramerizasyonu sonucunda eksenel α -Cl₂SiPc elde edilir [35]. α -Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle muamelesi sonucunda hidroliz gerçekleşir ve α -(OH)₂SiPc'yi oluşturur. α -Cl₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu α -R₂SiPc oluşumu gerçekleşir (şekil 23) [36,37]. Bu komplekslerin avantajı pek çok organik çözücüde çözünürlüklerinin fazla olmasıdır. Eksenel olarak farklı süstitüentler içeren silisyum ftalosiyanın bulunmaktadı.



Şekil 23. Eksenel olarak süstitüe edilmiş SiPc'lerin sentezi

1.2.7.3. Tetrasüstitüe Ftalosiyanınların Sentezi

Tetrasüstitüe ftalosiyanınlar genel olarak periferel ve non-periferel olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Bu sınıflandırma süstitüentlerin makrosiklik yapı üzerindeki pozisyonlarına göre yapılmaktadır. Periferel süstitüe ftalosiyanınların sentezi için başlangıç maddesi olarak 4-süstitüe ftalonitriller kullanılırken, non-periferel süstitüe ftalosiyanınların sentezi için 3-süstitüe ftalonitril türevleri tercih edilmektedir (şekil 24)



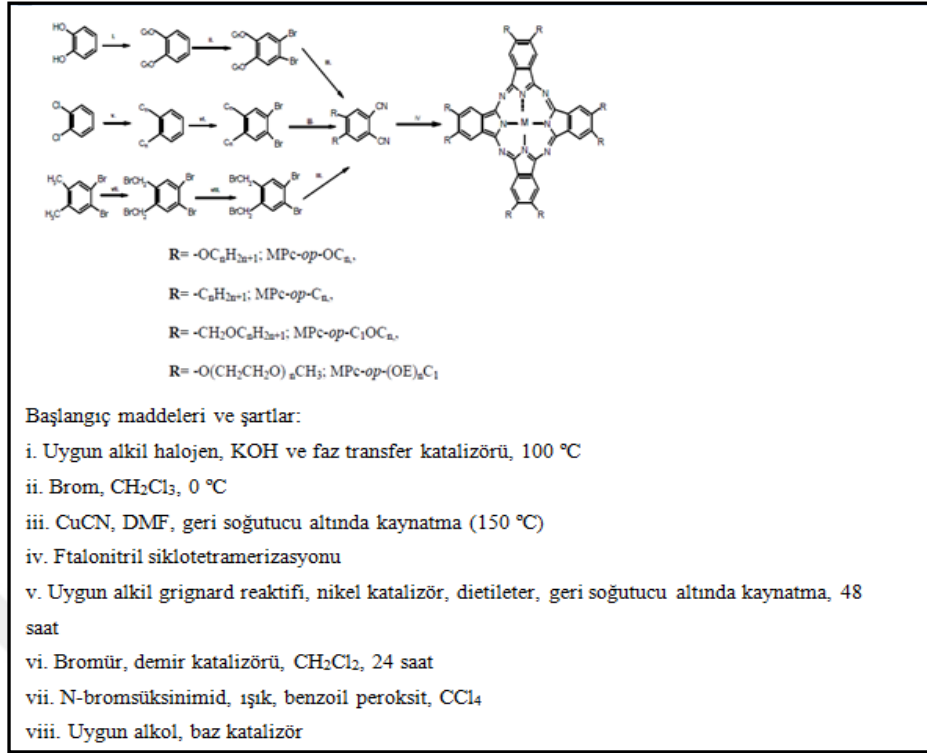
Şekil 24. Tetra sübstitüe ftalosiyenlerin farklı yöntemler ile sentezi

Tetra sübstitüe ftalosiyenlerin sentezlerinde D_{2h} , D_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerine sahip dört yapısal izomerden oluşan bir karışım ele geçer. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak karışımın kromatografik olarak ayrılması [38-40] ve seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesi yöntemi olmak üzere iki metod kullanılmaktadır [41].

1.2.7.4. Oktasübstitüe Ftalosiyenlerin Sentezi

1.2.7.4.1. Periferel Okta(op)-Sübstitüe Ftalosiyenler:

Periferel okta(op)-sübstitüe ftalosiyenler tek-izomerli ftalosiyenlerdir ve 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden sentezlenirler [38]. Sübstituent olarak alkil zincir türevleri (genellikle pentilden daha uzun, $-C_5H_{11}$) pek çok organik çözücünde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. Periferel okta sübstitüe ftalosiyenin sentezi için diğer bir metod ise, 1,2-dibromobenzen türevi ve bakır(I) siyanürün DMF içerisinde bromun yer değiştirmesi sonucunda ftalonitrile dönüştürülür daha sonra uygun çözücü ve metal tuzu ile istenilen ftalosiyenin bileşiğinin sentezi gerçekleştirilir (şekil 25).

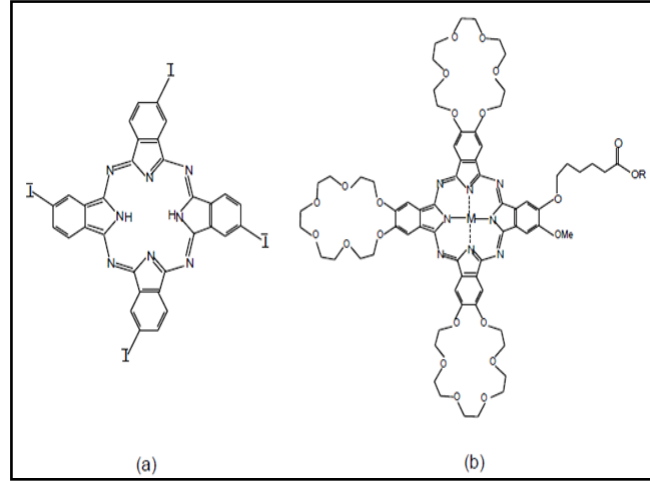


Şekil 25. Periferel okta sübstitüe ftalosiyanın sentezinin genel şeması

1.2.7.5. Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi

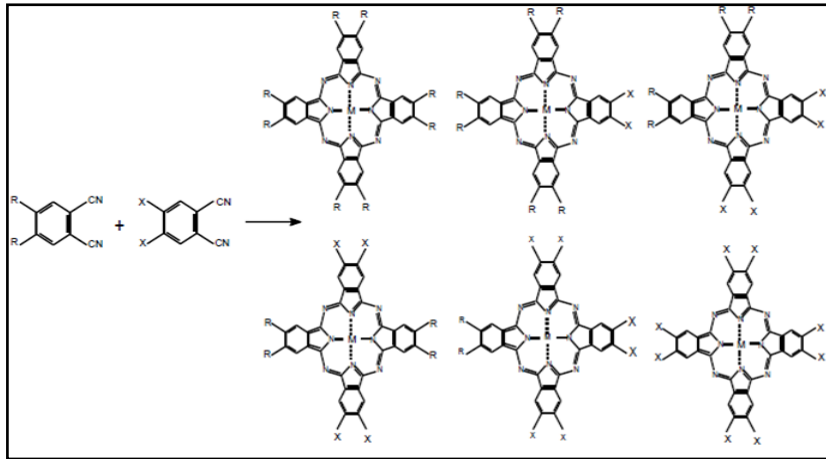
Periferel konumlardaki sübstitüentlerin farklı olması durumunda bu tür Pc'ler asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyanınlar olarak adlandırılırlar. Bu bileşiklerin çoğu sıvı kristal özelliği gösterdiği için oldukça fazla çalışılan bileşiklerdir. Ayrıca asimetrik Pc'ler oligomer ve polimer sentezlerinde ve LB filmlerinin yapımında kullanılırlar. Asimetrik Pc'ler iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinde elde edilirler, ancak bu izomerleri birbirinden ayırmak zordur.

Asimetrik Pc'leri sentezlemek için istatistiksel karışım yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyanın yöntemi olmak üzere başlıca üç yöntem kullanılır. (şekil 26)



Şekil 26. a) Tetra süstitüe ftalosiyanın (C_{4h} izomeri)
b) asimetrik süstitüe

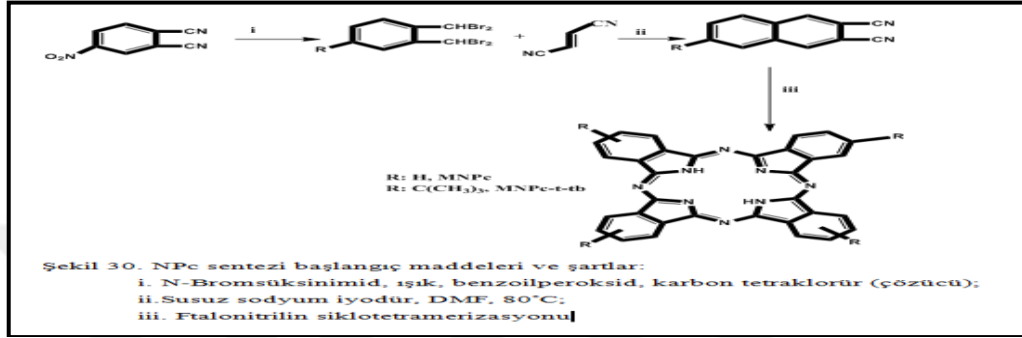
Bu yöntemlerden en çok tercih edileni istatistiksel karışım yöntemidir. İstatistiksel karışım yöntemine göre süstitüe ftalonitril veya diiminoizoidolinin karışımı ile siklotetramerizasyon sonucu asimetrik ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilir. İki farklı ftalonitril kullanıldığında teorik olarak 6 farklı ürün elde edilebilir (şekil 27). İki başlangıç maddesinin birbirlerine göre oranlarının kontrol edilmesi ile istenilen asimetrik ftalosiyanın bileşiğinin üretimi iyi verimle gerçekleştirilmektedir. Bu tür reaksiyonlarda stokiyometri önemlidir ve genellikle reaktanın aşırısı (3:1 molar) kullanılır. Bu reaksiyon sonucu reaktanın fazlalığından dolayı büyük miktarda ftalosiyanın oluşur, ancak istenilen A_3B formasyonundaki asimetrik ftalosiyanın de sentezi gerçekleştirilmiş olur.



Şekil 27. Asimetrik süstitüe ftalosiyanınların sentezi

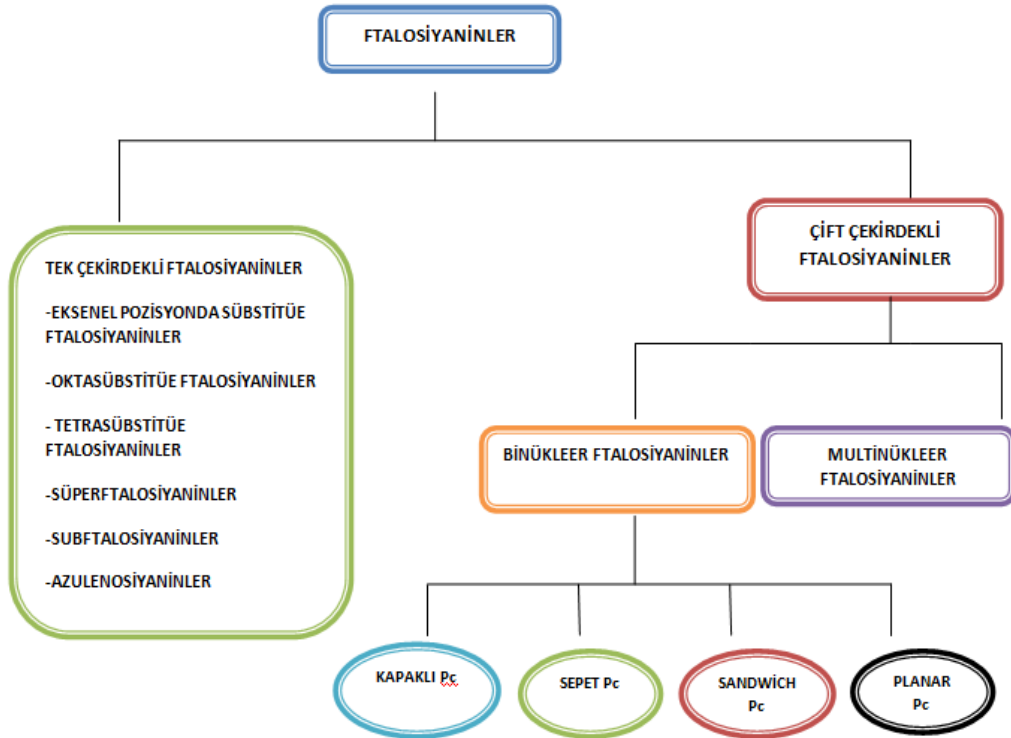
1.2.7.6. Naftalosiyaninlerin (NPc) Sentezi

Naftalosiyaninler 1,2-disiyanonaftalen veya 1,2-naftalik anhidritten sentezlenirler. Bu bileşiklerin önemli özellikleri ise çözeltileri yakın IR bölgesinde (800 nm civarında) absorpsiyon yaparlar. Bu sebeple fotoelektronik malzeme olarak ilginç özellik gösterirler.



Şekil 28. Naftalosiyaninlerin (NPc) sentezi

1.2.8. Ftalosiyanin Türleri



Şekil 29. Ftalosiyaninlerin sınıflandırılmasının şematik gösterim

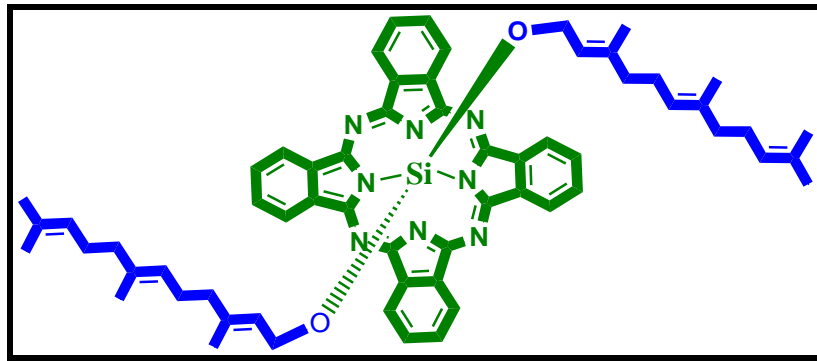
1.2.8.1. Tek Çekirdekli Ftalosiyanimler

1.2.8.1.1. Eksenel Pozisyonda Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyanimler

Eksenel ftalosiyanimlerde nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu ile bu bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilir. Bu nedenle bu bileşiklerde sübstituent değil metal atomu önem kazanmaktadır. Eksenel ftalosiyanimlerde özellikle +3 ve +4 değerlikli metali ftalosiyanimler (Al^{+3} , Ga^{+3} , In^{+3} , Sn^{+4} , Si^{+4} gibi) aksiyal pozisyonunda siklotetramerizasyon için kullanılan metal tuzlarının anyonlarını ya da herhangi bir sübstitüenti bulundurlar. Aksiyalde bulunan grup ftalosiyanim bileşiklerinin moleküler arası etkileşimlerini en aza indirdiği için çözünürlük artar ve benzer türevli ftalosiyanimlere kıyasla çözünürlükleri daha fazladır.

Eksenel ftalosiyanimlerden Al^{+3} , Ga^{+3} , In^{+3} ve Si^{+4} yüksek kuantum verimi ve uzun floresans yarı ömrüne sahip olduklarından özellikle PDT çalışmaları için uygun ftalosiyanimlerdir [42,43].

Halit Kantekin ve çalışma grubu tarafından sentezlenen uzun zincirli alkil grubu içeren silisyum ftalosiyanimler eksenel pozisyonda sübstituent bulduran ftalosiyanimlere örnek olarak literatüre geçmiş ve fotodinamik terapi özellikleri çalışılmıştır [44].



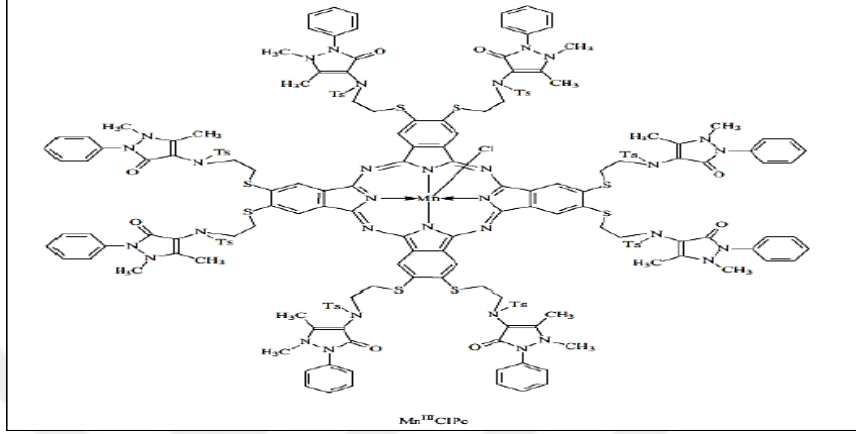
Şekil 30. Eksenel pozisyonda sübstitüe edilmiş ftalosiyanimlere örnek

1.2.8.1.2. Oktasübstitüe ftalosiyanimler

Oktasübstitüe ftalosiyanimlerin sentezi periferel ve non-periferel olarak gerçekleştirilebilmektedir. 2,3-Oktasübstitüe ftalosiyanim sentezi için 4,5-disübstitüe

ftalonitril, 1,4-oktasübstitüe ftalosiyenin için ise 3,6-disübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenmektedir.

Çalışma grubumuz tarafından oktasübstitüe kobalt, mangan ve bakır ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri incelemiştir [45].

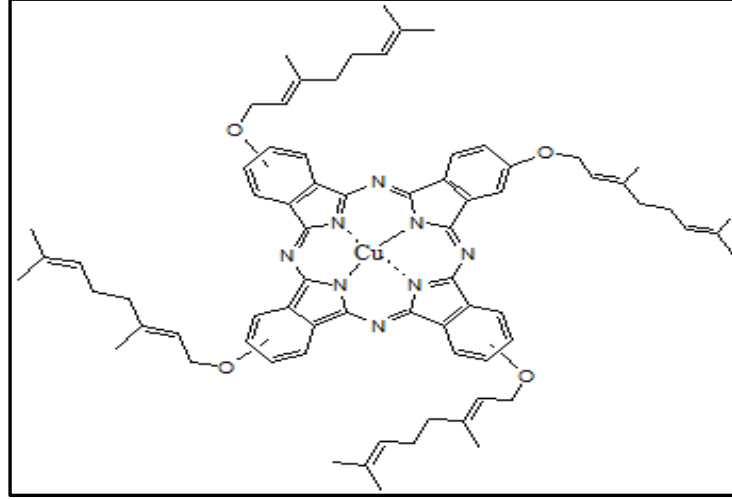


Şekil 31. Periferal okta sübstitüe ftalosiyenin bileşiğine örnek

1.2.8.1.3. Tetrasübstitüe Ftalosiyeninler

Tetrasübstitüe ftalosiyeninlerde makro halkaya bağlanan sübstitüent ve sübstitüentin bağlanma konumu ftalosiyeninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli rol oynamaktadır. Örneğin sülfonyum tuzları, kuarterner amonyum tuzları ve asit tuzlarını ihtiva eden periferal ve non periferal tetrasübstitüe ftalosiyenin bileşikleri fizyolojik pH' ta çözünür olduğu bilinmektedir.

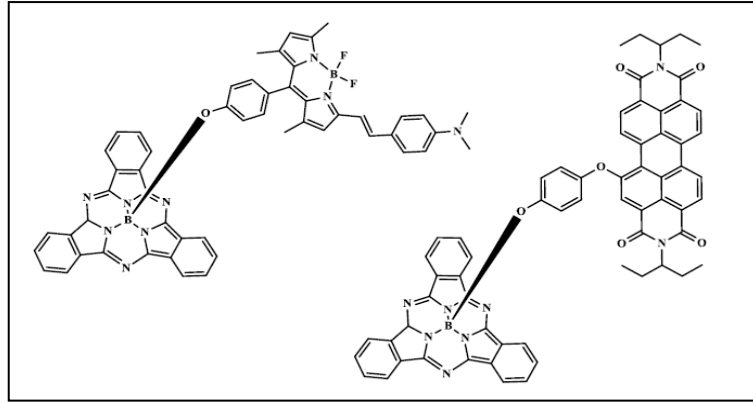
Halit Kantekin ve çalışma grubu tarafından sentezi gerçekleştirilen periferal pozisyonda sübstitüent bulunduran çinko, bakır, kobalt ve mangan ftalosiyeninler tetra sübstitüe ftalosiyeninlere örnek olarak literatüre geçmiş ve katalitik aktivite çalışmaları incelenmiştir [46].



Şekil 32. Periferel tetra süstitüe ftalosiyenin bileşigine örnekle

1.2.8.1.4. Subftalosiyeninler

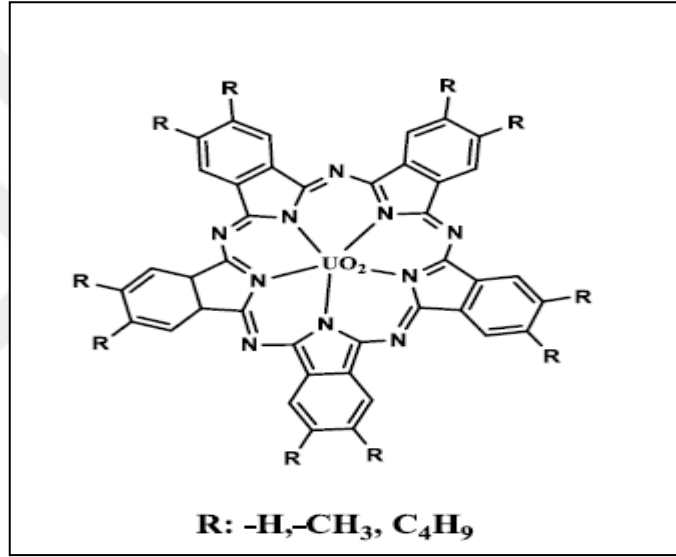
Subftalosiyeninler, merkezinde metal atomu olarak bor atomunu bulunduran ve düzlemsel olmayan yapılardır. Ayrıca bu bileşikler 14- π elektron sistemine sahip ftalosiyeninlerden bir iminoizindol halkası eksik yapılardır. Aksiyal pozisyonda Br, Cl atomlarının çeşitli nükleofillerle yer değiştirilmesi sonucu farklı özelliklere sahip olan bileşikler sentezlenebilir [47,48].



Şekil 33. Subftalosiyenin bileşigine örnekle

1.2.8.1.5. Süperftalosiyanimler

Ftalosiyanimlerden farklı olarak bir pirol halkası daha fazla olan süperftalosiyanimler 5 halka üyeli 22π -elektron sistemine sahip makrosiklik yapılardır. Uranyum atomunun merkezde olması bu bileşiklerde koordinasyon sayısını arttırarak 5 üyeli yapılar oluşturmaktadır. Bu bileşikler yakın IR bölgesinde absorpsiyon vermelerinden dolayı tıpkı diğer ftalosiyanimler gibi PDT ve güneş pili alanlarında kullanılmalarına olanak sağlamaktadır.



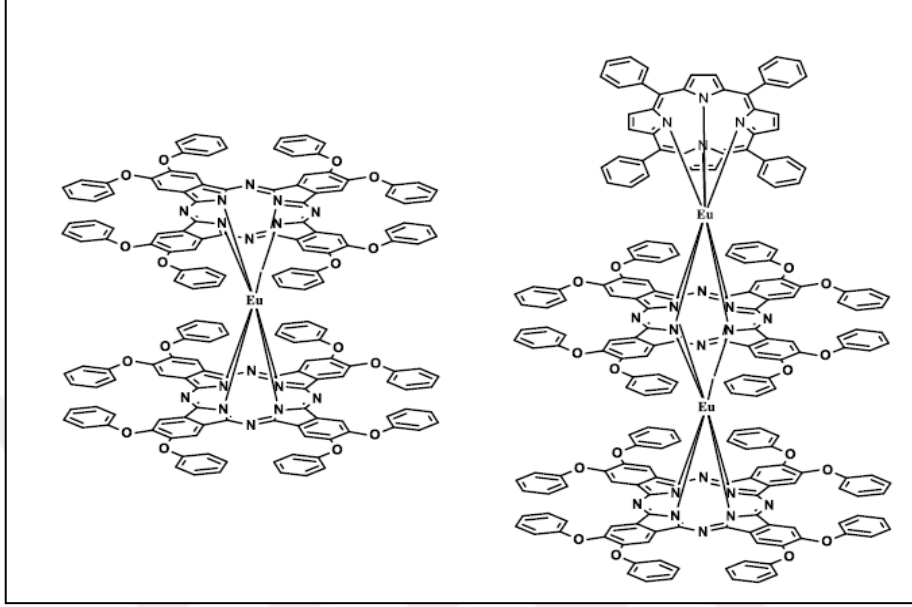
Şekil 34. Süperftalosiyanimlere örnek

1.2.8.2. Binükleer (Dimerik) Ftalosiyanimler

1.2.8.2.1. Sandviç Ftalosiyanimler

Sandviç ftalosiyanimler 2 ya da 3 ftalosiyanim molekülünün Lantanit serisi metal atomlarıyla oluşturdukları makrosiklik yapılardır. Sandwich ftalosiyanimler elektrokromik ve katalitik özelliklere sahip olmaları nedeniyle günümüzde çok fazla çalışılmaktadırlar. Özellikle Lutesyum metalinden elde edilen sandwich ftalosiyanimler literatürde çokça karşımıza çıkmaktadır. Sandwich ya da diğer adıyla Double-Decker ftalosiyanimler eğer

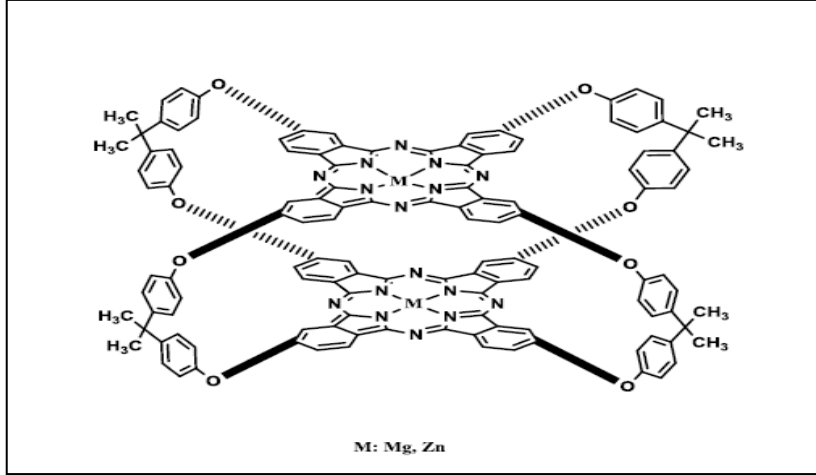
ftalosiyanin halkaları aynı ise homoleptik, farklı ise heteroleptik sandwich ftalosiyaninler olarak adlandırılırlar [49,50].



Şekil 35. Sandviç türünde ftalosiyanin bileşiğine örnek

1.2.8.2.2. Sepet Ftalosiyaninler

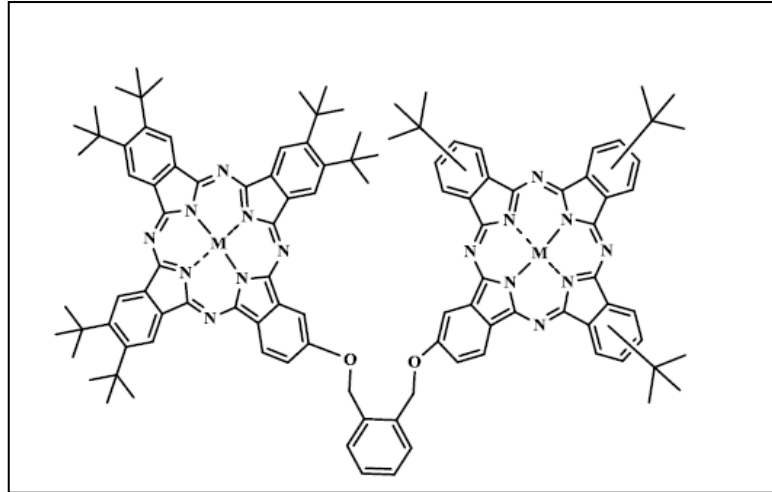
Sepet ftalosiyaninler, iki ftalosiyanin bileşiğinin her bir koldan birbirine bağlanmasıyla oluşan makrosiklik yapılardır. Sepet ftalosiyaninleri oluşturan bu iki ftalosiyanin bileşiğinin merkezindeki metal atomları farklı da olabilmektedir. Sepet ftalosiyaninlerin sentezini gerçekleştirebilmek için genellikle iki adet fonksiyonel (-OH) grubu içeren diftalonitril bileşiklerine ihtiyaç vardır. Son yıllarda, sepet ftalosiyaninler yapıları ve gösterdikleri ilginç özellikleri sebebi ile önemli bir çalışma konusudurlar [51,52].



Şekil 36. Sepet ftalosiyenin bileşiğine örnek

1.2.8.2.3. Kapaklı (Clamshell) Ftalosiyaninler

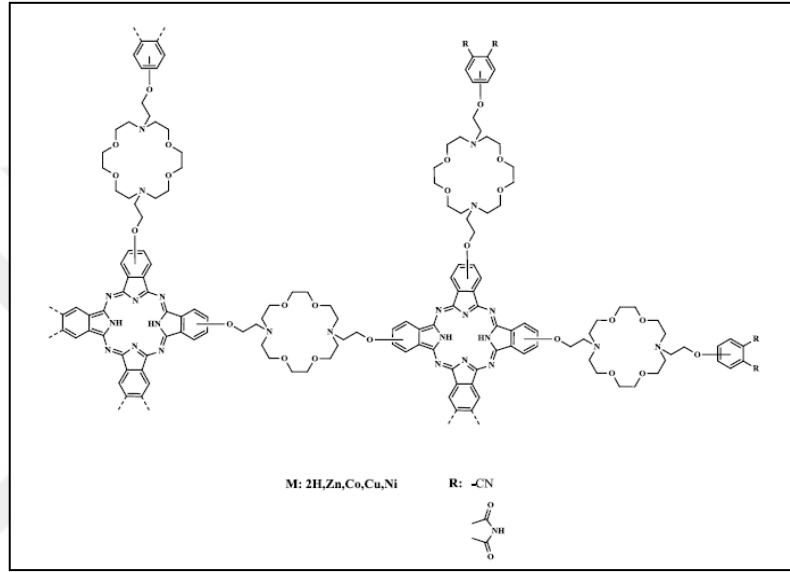
Bu tür ftalosiyaninler yapı olarak sepet ftalosiyaninlere benzemelerine rağmen sadece tek koldan birbirine bağlı olan makrosiklik bileşiklerdir. Yapı olarak istiridye kabuğuna benzediklerinden bu ismi almışlardır ve iki fonksiyonel (-OH) grubu içeren bir bileşiğin iki asimetrik ftalosiyanine bağlanması ile meydana gelmektedirler [53].



Şekil 37. Kapaklı ftalosiyenin bileşiğine örnek

1.2.8.2.4. Polimerik Ftalosiyanimler

Polimerik ftalosiyanimler yüksek molekül ağırlığına sahip bileşiklerdir. Birden çok ftalosiyanim bileşiğinin birbirine bağlanması ile meydana gelirler ve bu bağlanmaların kovalent bağla olması gereklidir. Bu tür ftalosiyanimler polimerik yapıda olduklarından çözünürlükleri düşüktür, ancak iletkenlik ve katalizör özelliği gösterebilmektedirler.



Şekil 38. Polimerik ftalosiyanim bileşiğine örnek

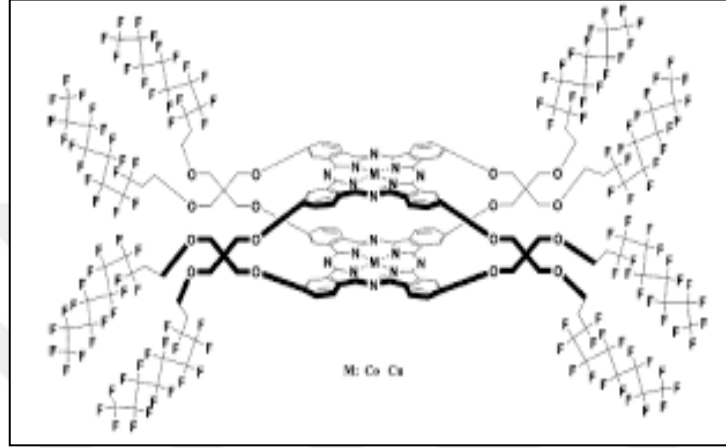
1.2.8.3. Multinükleer Ftalosiyanimler

1.2.8.3.1. Farklı Köprü Bileşikleri Barındıran Ftalosiyanimler

Ftalosiyanim bileşikleri sandviç, sepet, kapaklı, polimerik ftalosiyanimlerin dışında da dimer yapıda bulunabilirler ve bu tür dimerik ftalosiyanimler birbirlerine bir köprü bileşiği (oksijen atomu, azot atomu, alkin grubu bileşikler veya herhangi bir grup olabilir) ile bağlanırlar.

Özellikle oksijen atomuna seçici olan metal atomlarının oluşturduğu dimerik ftalosiyanimler okso köprülü ftalosiyanimler olarak adlandırılır. Okso köprüsü yapan ftalosiyanimlere örnek olarak, merkezinde mangan, demir [54] gibi redoks aktif metaller veya galyum, indiyum [55] gibi yarı metalleri bulunduran ftalosiyanimler verilebilir.

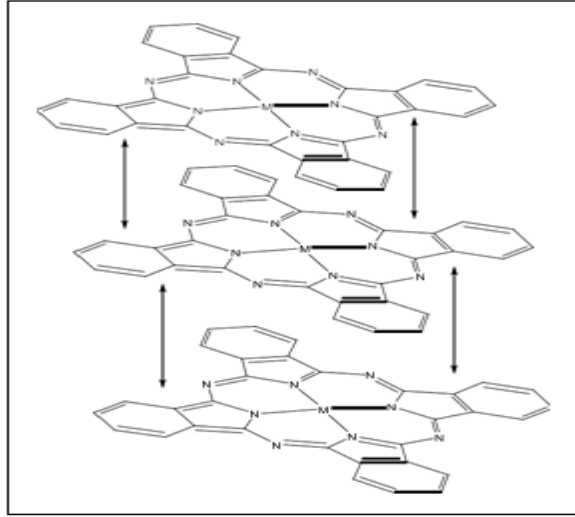
İki ftalosiyanın bileşiği birbirlerine bir benzen halkasıyla bağlanmış ise benzen kaynaşmış köprülü ftalosiyanınleri oluştururlar. Bu tür ftalosiyanınlerin, önemli özelliği benzen halkasının iki ftalosiyanın halkasındaki elektronların alışverişine imkan sunmasıdır. Bu özelliklerinden dolayı bu tür bileşikler ilginç elektrokimyasal özellikler göstermektedirler [56].



Şekil 39. Oksijen köprüsü içeren ftalosiyanın bileşiğine örnek

1.2.9. Ftalosiyanınlerin Çözünürlük Özellikleri

Düzlemsel ve hacimli yapıya sahip bileşik grubunun en önemlilerinden biri ftalosiyanın bileşikleridir. Bu bileşikler mükemmel özelliklere sahip olduklarından dolayı birçok kullanım alanında yer almaktadırlar. Ancak bu bileşiklerin en önemli dezavantajı organik çözücüler içerisindeki düşük çözünürlükleridir [57]. Çözünürlüklerinin düşük olması yapılarının karakterize edilmesini zorlaştırmakta ve kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle ftalosiyanın bileşiklerinin çözünür olmaları çok önemlidir. Ftalosiyanınlerin 18- π elektronuna sahip olması bu bileşiklere güçlü aromatik özellik kazandırır ve aynı zamanda çözünürlüklerini düşüren en önemli ana faktördür. Bu etkileşim π -çakışması olayı olarak adlandırılır [58].



Şekil 40. Metalli ftalosiyanimlerde π -çakışması olayı

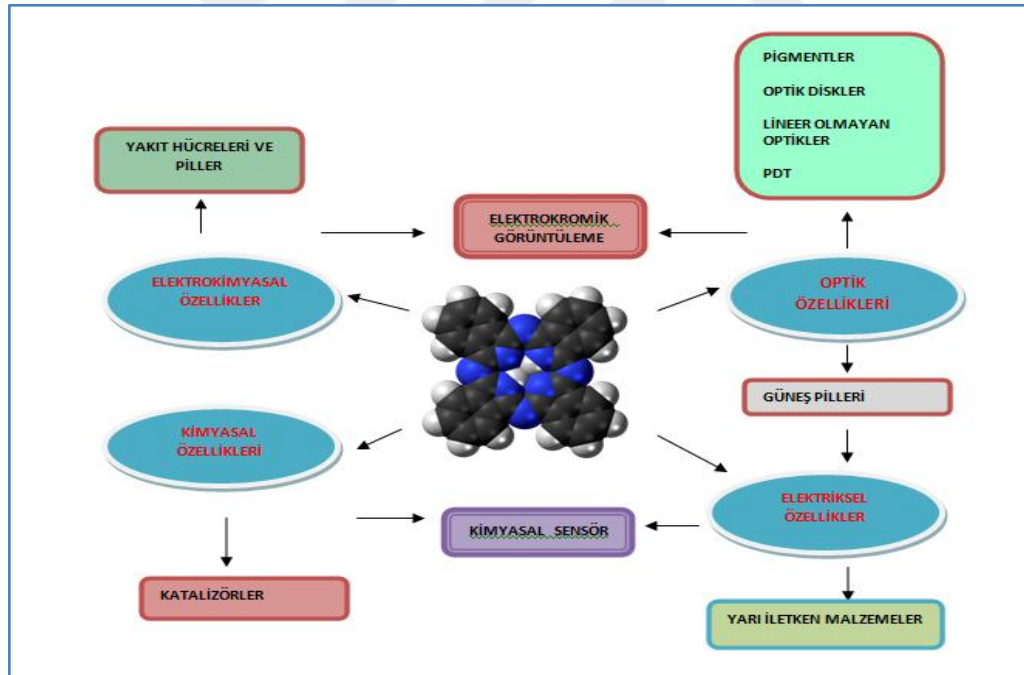
Ftalosiyanim bileşiklerinin çözünürlüğünü artırmak için:

- Oksidasyon basamağı +3 ve +4 olan Al, Si, Ge, Ti, Sn gibi süstitüe olmamış metalli ftalosiyanimlerin merkez metal katyonları piridin, klor, amonyak v.b liganlarla aksiyel konumlarda bağ yapma eğilimindedir. Bu durumda çözeltili içerisindeki ftalosiyanim molekülleri arasındaki etkileşim azalır ve π -çakışması olayı engellenir. Bu sayede bileşiklerin çözünürlükleri artırılabilir [59].
- Süstitüentin pozisyon etkisi çözünürlüğü etkilemektedir. Periferal süstitüe ftalosiyanimlerde molekül içi sterik engellemeler non-periferal süstitüe ftalosiyanimlere göre çok daha azdır. Molekül içi sterik engellemeler ftalosiyanim halkasının düzlemselliğini bozar ve bu sayede aromatikliği azaltır. Aromatikliği azalan ftalosiyanim molekülleri arasındaki etkileşim azalacağından π -çakışması olayı engellenir bunun sonucu olarak organik çözücülerdeki çözünürlük artar [58]. Bu durumda periferal süstitüe ftalosiyanimlerin çözünürlüğü non-periferal süstitüe ftalosiyanimlere kıyasla daha düşüktür. Periferal süstitüe bileşiklerin çözünürlüğünü arttırmak için periferal konumlarına büyük ve hacimli grupların (alkil, alkoksi, alkiltiyo gibi...) bağlanması ile ftalosiyanim moleküllerinin çözeltili içerisinde birbirlerine yaklaşmaları engellenir. Bu şekilde aralarındaki etkileşim azalır ve çözünürlükleri artırılır [60].
- Çözünürlüğü etkileyen diğer faktör ise ftalosiyanim halkasına bağlanan ligandların sayısıdır (ligandlar aynı cins olduğunda). Tetra-süstitüe

ftalosiyaninler 4 izomer karışımları halinde elde edilmelerinden dolayı istiflenme eğilimleri düşüktür bu sayede simetrik okta süstitüe ftalosiyaninlerden daha iyi çözünürler [61, 62].

- Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, periferik ve nonperiferik pozisyonlara bağlanan süstitü gruplarına bağli olarak değişir. Örneğin, polar grupların bağlanması kompleksin polar çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırır, apolar grupların bağlanması kompleksin apolar çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırır. Ayrıca karboksilik asit sodyum tuzu (-COONa[63], polioksi(-CH₂CH₂OCH₂CH₂OH)[64], kuarternize amin(-N⁺(CH₃)₃)[65], sülfonik asit[66] gibi fonksiyonel gruplar, ftalosiyaninlerin sudaki çözünürlüklerinin artmasına neden olmaktadır [26].

1.3. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları



Şekil 41. Ftalosiyaninlerin kullanım alanları

1.3.1. Fotodinamik Terapi (PDT)

Ftalosiyanin bileşiklerinin görünür bölgede 600-800 nm arasında şiddetli absorbans yapmaları, uyarılmış halde singlet oksijen ve radikal üretme potansiyeline sahip olmaları,

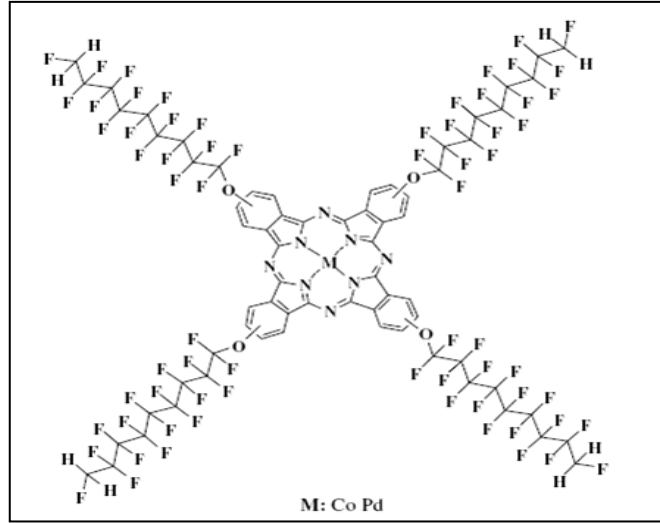
sağlıklı hücelere göre kanserli hücelere karşı daha seçici olmaları ve ışık olmadığı durumda toksit olmamalarından dolayı PDT de kullanılabilir uygun foto duyarlaştırıcılardır [67]. Fotoduyarlaştırıcılar kanserli hüceleri diğer kanser tedavi yöntemlerine kıyasla daha az zararlı yok ettiği için çok önem kazanmıştır. Kanser tüm dünyanın en önemli sağlık sorunlarından birisidir, bu nedenle kanserin teşhis ve tedavisine yönelik çalışmalar günümüzde hızla artmaktadır.



Şekil 42. Operasyon esnasında fotodinamik terapi uygulaması

1.3.2. Katalizör

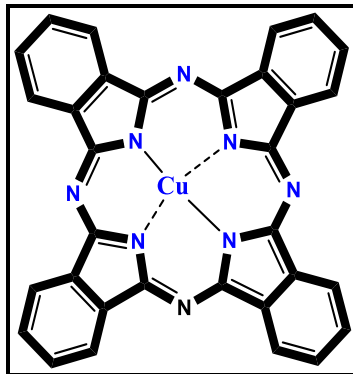
Co ve Fe gibi redoks aktif metallerin ftalosiyanın merkezinde bulunması bileşiğin katalizör olarak kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Sürekli değişen ve gelişen dünyada çevreye daha az zararı olan, toksik olmayan ve yenilenebilir katalizörlere ihtiyaç vardır. Bu yüzden bilim insanları yeni katalizör araştırmaları üzerine yoğun çalışmalar yapmaktadır. Ftalosiyanın bileşiklerinin katalizör özelliği göstermelerine özellikle yükseltgenme reaksiyonlarının önemli katkıları vardır. Ftalosiyanın katalizör olarak kullanımına örnek olarak yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak zeloit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanınlar verilebilir [68].



Şekil 43. Katalizör özelliği gösteren ftalosiyanin bileşiği

1.3.3. Boya

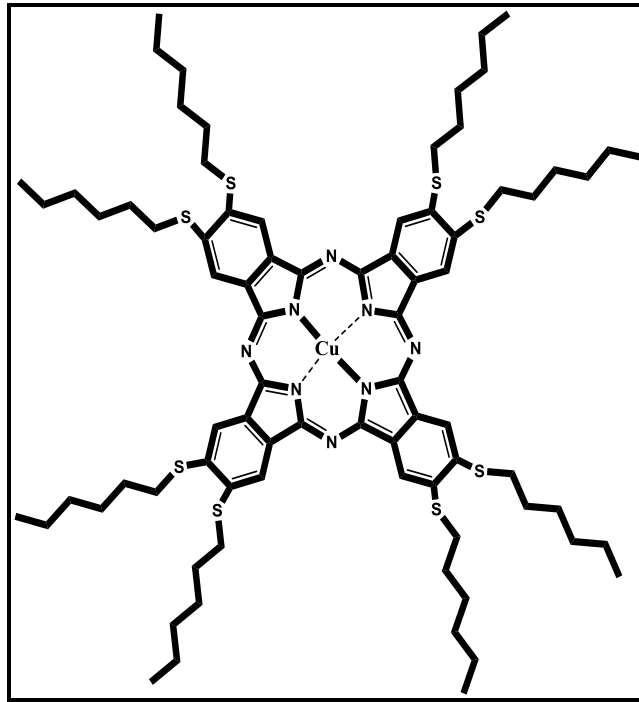
Ftalosiyaninlerin molar absorpsiyon katsayılarının (10^5) çok yüksek olmasından dolayı boya ve pigment alanında çok fazla tercih edilmektedirler. Maviden yeşile değişen mükemmel renkleri sayesinde ftalosiyaninler dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde ve kağıt endüstrisinde pigment yani boyar madde olarak kullanılmaktadırlar [68]. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde kullanımından dolayı bakır ftalosiyanin çok önemli yer tutmaktadır.



Şekil 44. Boya özelliği gösteren Cu ftalosiyanin bileşiği

1.3.4. Sıvı Kristal

Sıvı kristaller çoğunlukla sıvı formdadır, düşük sıcaklıklarda kristal özellik gösterip ultra ince filmler oluşturabilirler. Sıvı kristallerin önemli özelliği aynı anda hem katıların hemde sıvıların fizikokimyasal özelliklerini gösteren maddelerdir. Tek boyutlu iletken olma potansiyeli taşımaları sayesinde sıvı kristal ftalosiyanimler oldukça ilgi görmektedirler. Ftalosiyanim bileşikleri, LC özellik göstermeleri, elektrokromik davranışları, geniş görüş açısı, daha geniş sıcaklık aralığı, uyumlu renkler ve aynı film alanında bütün renkleri üretebilmeleri gibi ilginç özelliklere sahiptir [69]. Metalli ftalosiyanim bileşiğinin sıvı kristal özellik göstermesi için hacimli ya da uzun zinciri bulunduran yapılar içermesi gerekmektedir. Metalli ftalosiyanimler, diskotik metallomezojenler arasında en çok çalışılmış konulardan birisidir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler, havacılık sanayi, bilgisayar ekranları üretimi, dijital ürünler gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanim içeren sıvı kristallerin çoğu oktasüstitüe alkil yan zincirlerini içerir. Metal merkezi olarak düzlemsel kompleksler oluşturdukları için Cu, Zn, Ni, Mg gibi divalent metal merkezleri kullanılmaktadır [70,71].

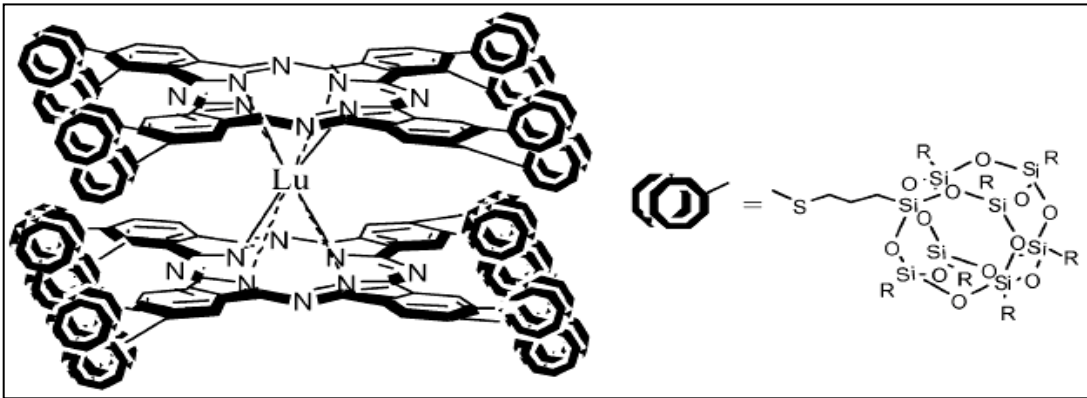


Şekil 45. Sıvı kristal özelliği gösteren Cu ftalosiyanim bileşiği

Yapılan çalışmalarda okta substitüe merkaptohexzan, merkaptododekan ve merkaptohexzadekanın asimetrik Nikel(II) ftalosiyaninlerinden özellikle 12 ve 16 karbonlu olan ftalosiyaninlerin sıvı kristal özellik gösterdikleri tespit edilmiştir [72]. Burada önemli olan diğer husus uzun zincirli grupların erime noktasını düşürmesidir.

1.3.5. Elektrokromik Görüntüleme

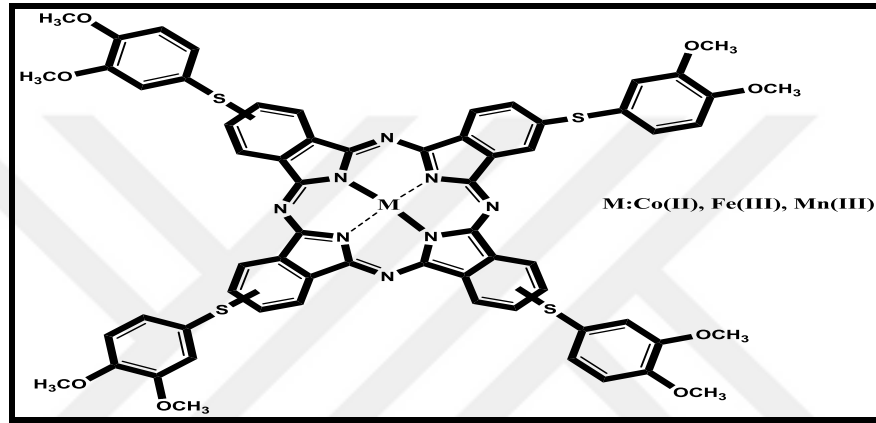
Elektrokromik madde bir elektrik alan uygulandığında renk değiştiren bileşikler olduğu için birçok kullanıma sahiptir. Elektrokromik özelliğe sahip bileşikler günümüzde, akıllı malzemelerin yapımında, görüntülü panolarda, güneş gözlüklerinde, saat ekranlarında, binalarda kullanılan pencere camlarında, otomobil aynalarında gibi birçok alanda kullanıma sahiptirler [73]. Lantanit serisi ftalosiyaninlerde (lutesyum bisftalosiyanin) metal atomu üzerinde tek bir elektronun kalması ve bu elektronun iki ftalosiyanin halkası üzerinde dolaşması bileşiğin farklı potansiyellerde görünür bölgede farklı renkler vermesine katkı sağlamıştır. Bu yüzden elektrokromizm çalışmalarında sandviç tipi ftalosiyaninlerin iyi bir örnek oldukları görülmüştür. Lantanit serisi ve nadir toprak elementlerinin ftalosiyaninleri bileşiğe elektrokimyasal, manyetik özellikler kazandırdığı gibi en çok elektrokromik özellik kazandırdığı bilinmektedir.



Şekil 46. Elektrokromik görüntüleme özelliğe sahip lutesyum sandviç bileşiği

1.3.6. Langmuir-Blodgett Filmleri

Ftalosiyeninler ince film yapımında çokça kullanılan bileşiklerdir ve bu filmlerin yapımında en çok kullanılan yöntem Langmuir- Blodgett (LB) tekniğidir. Bu yöntemde, bir sıvı yüzeyinde kararlı halde bulunan birbirlerine göre belli bir yönelime sahip amfibi moleküllerinin tek bir molekül kalınlığında katmanlar oluşturacak şekilde katı bir yüzey üzerine kaplanması ile elde edilen film türüdür.



Şekil 47. İnce film yapımında kullanılabilirliği incelenen metalli ftalosiyenin bileşiği

Langmuir-Blodgett filmlerinin hazırlanabilmesi için ilk aşamada ftalosiyenin ITO üzerine kaplanabilmesi ve daha sonra çabuk buharlaşan çözücülerde çözünmesi gerekmektedir (kloroform, diklorometan, aseton vs). Tetra dimetoksitiyofenol süstitüenti içeren metalli ftalosiyeninler (kobalt, demir ve mangan) LB filmleri iyi sonuçlar vermiştir [74]. Metoksi gruplarının bağlı olması bileşiğin çözünürlüğünü artırır öte yandan demir ve mangan gibi metaller ise bileşiğe elektrokromik özellik kazandırır.

1.3.7. Gaz Sensörler

Ftalosiyeninlerin yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları, elektriksel, optik ve redoks özellikleri sayesinde gaz sensör alanında önemli uygulamaları mevcuttur [75-78].

Ftalosiyeninlerin iletkenlik özellikleri birçok faktöre bağlı olarak değişir. Bunlardan bazıları; halkaya bağlanan metalin türü, süstitüentler ve indirgen/yükseltgen özellik

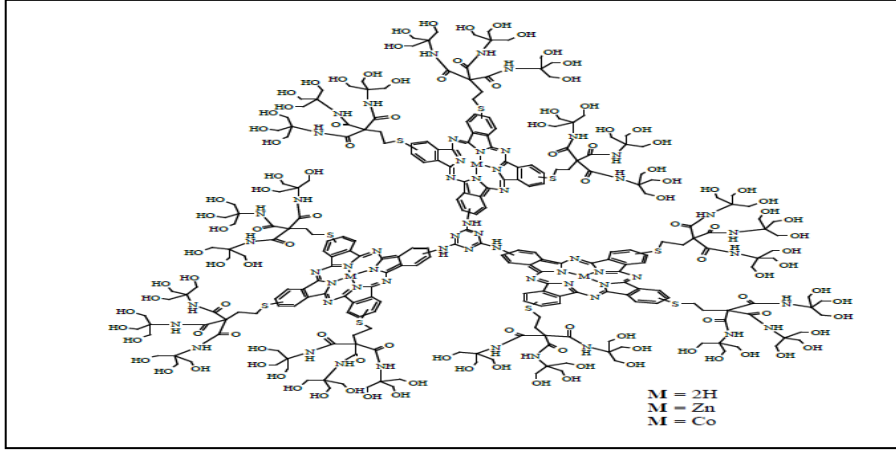
gösteren gazlara maruz bırakılma gibi özellikler bileşiğin iletkenlik özelliğini değiştirir. Eğer belli bir ortamda bulunan gaz, film tarafından absorplanırsa iletkenliği etkiler. O_2 , NO ve NO_2 gibi akseptör özellik gösteren gazlar, ftalosiyanınin iletkenliğinin artmasına neden olur. Bu durum UV-vis spektrumunda yük transfer bandları olarak ortaya çıkar. NH_3 gibi donör özellik gösteren gazlar ise birçok ftalosiyanınin iletkenliğinde azalmaya neden olur. Bu tür özelliğe sahip olan ftalosiyanınler özellikle gaz sensör alanında yaygın kullanım alanı bulmaktadırlar [77,78].

Genellikle lantanit ve aktinit grupları içeren sandviç tür ftalosiyanınler ve Mg, Fe, Co, Ni, Zn ve Mo metal merkezlerini içeren mononükleer ftalosiyanınler, farklı oksidasyon basamaklarındaki renk değişimlerinden kaynaklanan elektrokromik özelliklerinden dolayı gaz sensör alanında farklı uygulamalar bulmaktadırlar. Renk değişimlerinin gözlenmesi düşük iletkenlik gösteren malzemelerle çok zordur [31, 77, 78].

Örneğin, lutesyum sandviç ftalosiyanın farklı oksidasyon basamaklarında farklı renklere sahiptir. Nötral halde yeşil renkli olan lutesyum sandviç ftalosiyanın, yükseltendiğinde kırmızı, indirildiğinde ise mavi renk almaktadır [34].

Gaz sensör uygulamalarına örnek olarak tersiyer bütül silisyum-[bisetiloksi] ftalosiyanın türü verilebilir. Bu silisyum ftalosiyanın türünün (0.326 mg/mL konsantrasyonunda) hazırlanan langmuir blodget filmi ile iletkenlik artışından faydalanarak NO_2 gazına (5 ppm konsantrasyonunda) duyarlılığı tespit edilmiştir. NO_2 elektron akseptör bir gazdır. Ftalosiyanıninden NO_2 'ye bir yük transferinin gerçekleşmesi ile ölçülen iletkenlik değerlerinde artış gözlenmiştir [79].

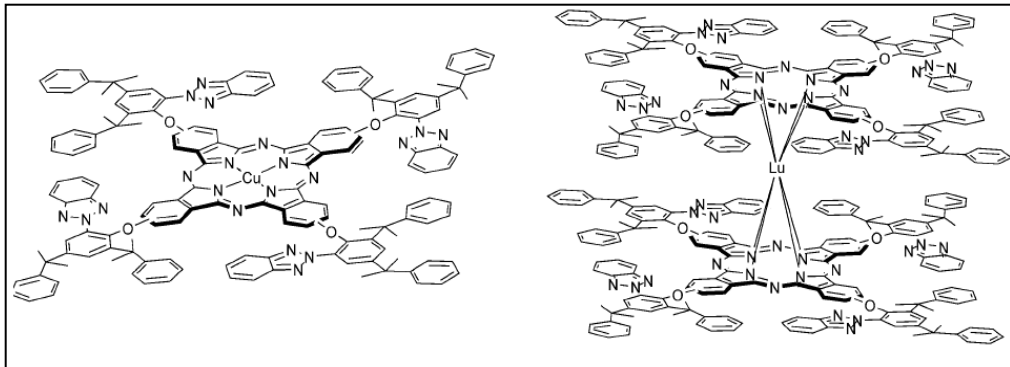
Gaz sensör özelliğine sahip bir diğer ftalosiyanın örneği olarak üç dendritik ftalosiyanın içeren triazin türleri verilebilir. Bu ftalosiyanın bileşiklerinin döner kaplama (spin-coated) metoduyla elde edilen filmlerinin iletkenliklerindeki değişimden faydalanarak CO_2 sensör özelliği gösterdiği belirlenmiştir [80].



Şekil 48. Gaz sensör özelliğine sahip üç dendritik ftalosiyanın bileşiği

1.3.8. Non-Linear Optik Cihazlar

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik uygulama, ışığın non-lineer ortamdaki davranışlarını incelemektedir. Günümüzde non-lineer optik cihazlarında yarı iletken kuantum yapıları baskınlığını korurken, ftalosiyanınli cihazların da bu alanda ağırlığı artmaya başlamıştır. Çünkü ftalosiyanınler konjuge makro halkalarındaki yüksek π -elektron delokalizasyonundan dolayı yüksek non-linearite özelliği gösterirler. Non-linear özellik gösteren ftalosiyanın bileşikleri telekomünikasyon kullanımı dışında elektronik sektörlerde tercih edilmektedir [81].



Şekil 49. Non-linear optik özelliği incelenen CuPc ve LuPc bileşikleri

1.4. Ftalosiyenin Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmamış metalsiz ya da metalli ftalosiyeninlerde karşılaşılan en büyük problem genel olarak organik çözücülerde çözünmemeleridir. Organik çözücülerde çözünmemeleri bileşiklerin saflaştırılmasında büyük zorluklara neden olmaktadır. Ftalosiyenin bileşiklerinin aşağıda verilen yöntemler kullanılarak saflaştırılmaları mümkündür. Bu yöntemler:

Ftalosiyenin bileşiklerini saflaştırma yöntemlerinden biri kuvvetli asitlerde çözme ve buz ile çöktürme yöntemidir bu yönteme göre: Süstitüe olmamış metalsiz ve metalli ftalosiyeninler konsantre sülfirik asit ile çözülüp daha sonra çözeltiye buz veya soğuk su ilavesi ile çöktürülmesi sağlanarak saflaştırılabilmektedir [82]. Süstitüe ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında kuvvetli asitlerde çözme ve buz ile çöktürme yönteminde ftalosiyenin halkası bu asitlere karşı kararlı iken genelde süstitüentler kararlı değildir. Bundan dolayı tercih edilmez ancak kuvvetli asitlere karşı kararlı süstitüentler olduğunda bu yöntem tercih edilebilir.

Ftalosiyeninler vakum altında yüksek sıcaklıkta süblimleşmelerinden dolayı saflaştırılabilirler [82]. Ancak süstitüe ftalosiyeninlerde süstitüe gruplardan dolayı molekül ağırlığı ve moleküller arası dipol-dipol etkileşimleri arttığından saflaştırılmalarında süblimasyon tekniği kullanılamaz.

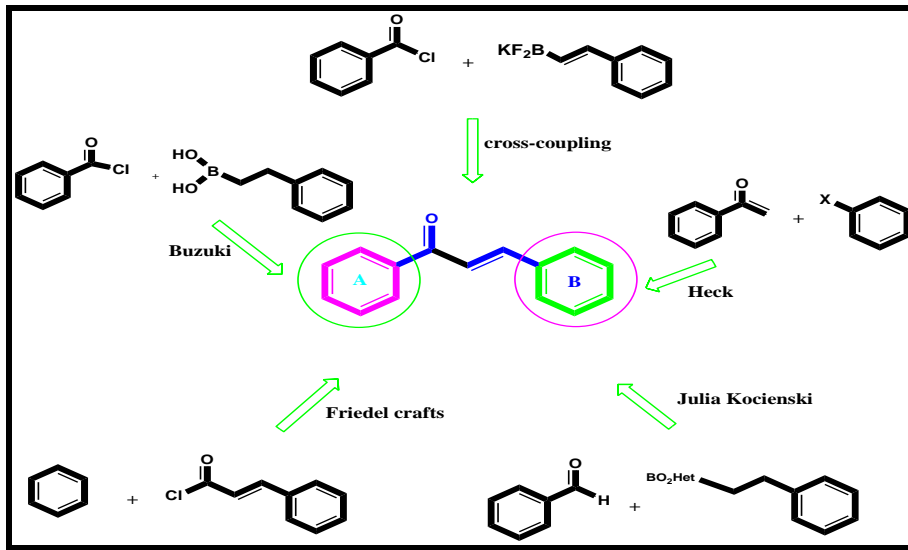
Süstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin özellikleri bağlanan ligandların özelliklerine göre değişmektedir. Bu özelliklerinden dolayı farklı birçok metot yardımı ile saflaştırılabilme olanakları mevcuttur. Çözünür özelliğe sahip süstitüe metalli ve metalsiz ftalosiyeninler ince tabaka kromatografisi (TLC), yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC), jel permasyon kromatografisi, sabit fazı silikajel veya bazik alümina olan kolon kromatografisi gibi kromatografik yöntemler kullanılarak saflaştırılabilirler [83].

1.5. Kalkonlar

α,β -Doymamış aromatik keton türevleri olan kalkonlar (1,3-Diaril-2-propen-1-on) (Şekil 50) flavonoidler grubunda yer almakta ve bitki, meyve ve sebzelerde yaygın olarak bulunmaktadır [84]. Kalkon bileşiklerinin sahip olduğu süstitüe aromatik halkalar farmokimyasal ve biyolojik aktivite göstermeleri konusunda oldukça önemli role sahiptirler [85]. Kalkonlar taşıdıkları fonksiyonel gruplardan dolayı, antikanser,

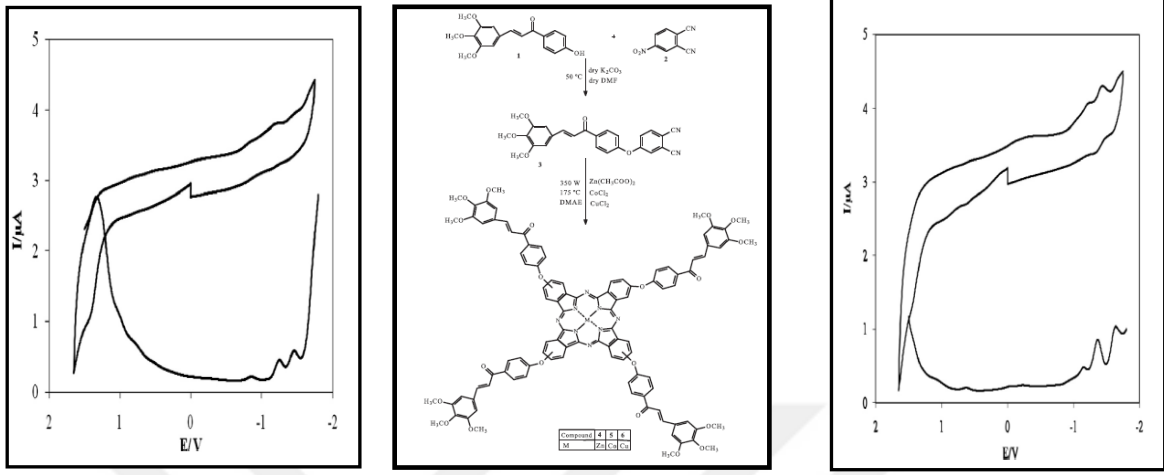
anti-inflamatuar, antifungal, antibakteriyel, anti-histaminik, anti-diabetik, anti-tüberküloz, antiülser olarak kullanılmaktadır [86]. Bu bileşiklerin ayrıca pestisitler, plastiklerdeki fotokoruyucular, güneş kremleri, gıda katkı maddeleri, non-lineer optik (NLO), optik sınırlama, elektrokimyasal sensör ve langmur films maddeleri olarak kullanımları söz konusudur [87-89]. Günümüzde sergiledikleri biyolojik, farmakolojik ve endüstriyel özellikleri sayesinde çok sayıda kalkon türevi bileşikler sentezlenmektedir. Ancak yeni kalkon türevlerinin sentezlenmesine ihtiyaç vardır.

Kalkon türevleri UV ışınını çok iyi geçirmelerinden ve iyi kristallenme özelliklerinden dolayı farkedilmişlerdir. Yapısında kalkon grubu içeren polimerler UV ışınlarına maruz kaldığı zaman çapraz bağlı polimerlere dönüşürler ve bu polimerler negatif fotorezist malzemeler olarak kullanılırlar. Kalkon gruplu fonksiyonel polimerler iyi bir çözünürlüğe, film oluşturma yeteneğine, yüksek fotoduyarlılığa, fotokrosslink olduktan sonra çözücülere karşı dirence ve termal kararlılığa sahiptirler [90]. Ayrıca kalkon ve türevleri fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlara sahip olmalarından dolayı organik ve tıp alanında çok fazla ilgi gören bileşiklerdir. Kalkon halkası içeren çok sayıda doğal ve sentetik bileşiğin görünür bölgede geniş bir floresans ve biyolojik aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir. Kalkon türevleri UV ve görünür bölgede güçlü floresans özelliğinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahip olup, ticari açıdan mavi ışık bölgesi olarak kullanılırlar. Aynı zamanda kalkon türevlerine sahip metakrilat polimerlerinin 250-400 nm aralığında iyi bir UV absorplayıcı olarak ticari potansiyele sahip olacağı tahmin edilmektedir.



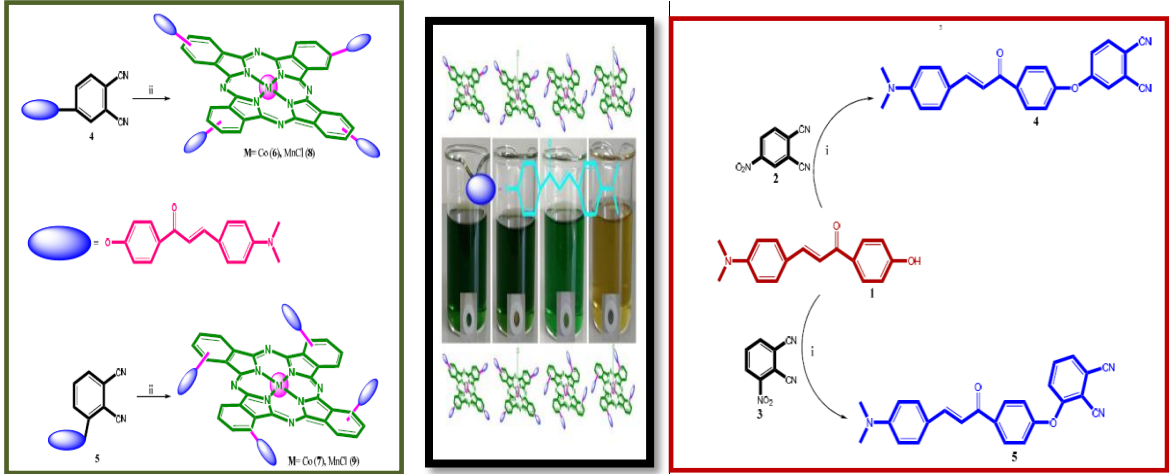
Şekil 50. α,β -Doymamış aromatik keton türevleri sentez yöntemleri

1.5.1. Kalkon Süstitüent Grup İçeren Ftalosiyanın Bileşiklerinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelendiği Çalışmalar



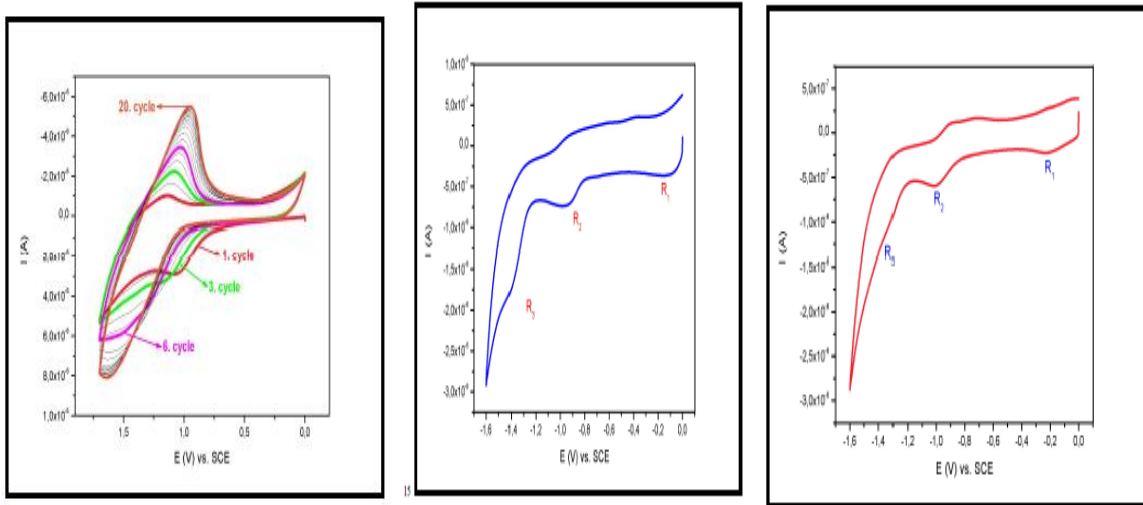
Şekil 51. İrfan ACAR ve çalışma grubu tarafından sentezi gerçekleştirilen ve elektrokimyasal özellikleri incelenen kalkon süstitüenti içeren metalli ftalosiyanın bileşikleri

1. 2014 yılında İrfan ACAR ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada: periferall konumlarda süstitüent grup olarak 4-(3-[(2E)-3-(3,4,5-trimetoksifenil)prop-2-enil]fenol içeren Zn(II), Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen metalli ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) metotları kullanılarak araştırılmıştır. Elektrokimyasal ölçüm sonuçlarına göre: Co(II)Pc bileşiği metal bazlı indirgenme prosesi gösterirken, Zn(II)Pc bileşiği ligand bazlı elektron transfer prosesi gösterdiği görülmüştür. Metalli ftalosiyanın redoks çalışmaları 0.1M tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat (TBAHFP) içeren DCB içerisinde platin elektrot varlığında yapılmıştır [91].



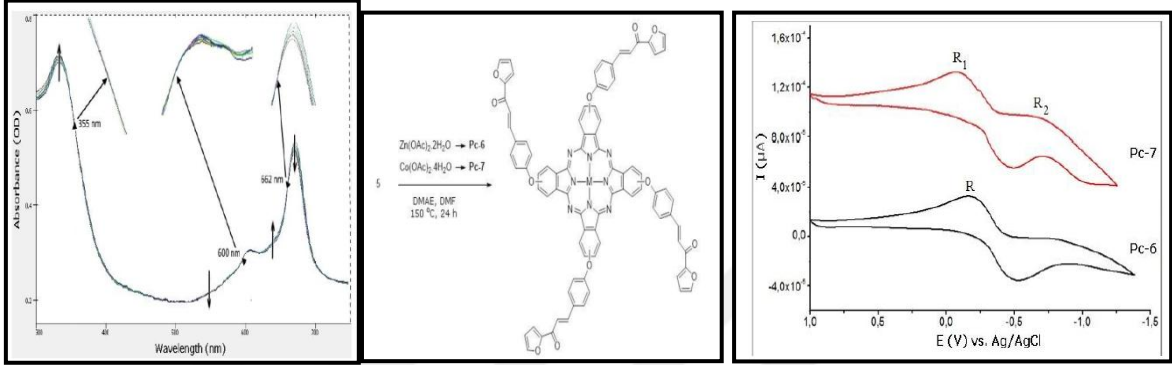
Şekil 52. Dilek ÇAKIR ve çalışma grubu tarafından sentezi gerçekleştirilen ve elektrokimyasal özellikleri incelenen kalkon sübtütüenti içeren Co(II) ve Mn(III) ftalosiyanın bileşikleri

2. Dilek ÇAKIR ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada: periferel ve non-periferel konumlarda sübtütüent olarak (2*E*)-3-[4-(dimetilamino)fenil]prop-2-enoil)fenoksi grubunu içeren Co(II) ve Mn(III) ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesinde dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) tekniklerinden faydalanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler esnasında Co(II) ve Mn(III) ftalosiyanın komplekslerinin platin elektrot üzerinde oksidatif elektropolimerizasyon gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir [92].



Şekil 53. Periferel ve non-periferel konumlarda kalkon sübtütüenti içeren Co(II) ve Mn(III) ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyasal ölçüm sonuçları

3. Hüseyin KARACA ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada: periferel konumlarda süstitüent grup olarak (*E*)-1-(furan-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on ligandını içeren Zn ve Co ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir. Elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde çinko ftalosiyanın bileşiğinin bir, kobalt ftalosiyanın bileşiğinin ise iki indirgenme prosesi vardır [93].



Şekil 54. Hüseyin KARACA ve çalışma grubu tarafından sentezi gerçekleştirilen ve elektrokimyasal özellikleri incelenen kalkon süstitüenti içeren Co(II) ve Zn(II) ftalosiyanın bileşikleri

1.6. Elektrokimya

1.6.1. Elektrokimyanın Tarihçesi

Yaklaşık 3000 yıl önce Yunan filozof Aristotle tüm maddelerin dört temel unsurdan meydana geldiğini öne sürmüştür. Bu elementler hava, ateş, su ve topraktır. Bu düşünce orta çağ simyasının gerçek bilime dönüştüğü zamana kadar yani 18.yüzyılın sonuna doğru oldukça baskındı. Kimyacılar modern bilimin metotlarını ve teorilerini kurunca kimya bilimi hızlıca gelişmeye başlamıştır. Kimya biliminin gelişimi elektrokimyanın oluşumuna ve gelişmesine olanak sağlamıştır. Elektrokimyasal sistemler insanlık tarihi üzerine baskın rol oynamaktadır. Elektriksel tekniklerin tamamı manyetik ve elektriksel olaylara dayanmaktadır. Yüzyıllar boyunca insanlar toprak içerisinde yer alan doğal minerallerin manyetik etkilerini incelediler ve doğal olarak ışığa sahip nesnelere ve yılan balığının da elektriksel etkilerini incelediler.

Bu gözlemlerden bazıları, mıknatıs navigasyon için, elektrikli yılan balığı tıp alanında zaten daha önceki zamanlarda pratik olarak kullanılmaktaydı. Manyetizma ve

elektrik arasındaki yakın ilişki 19.yüzyılda başlamıştır. Elektrokimyanın tarihsel gelişimi ise 1799 yılında Volta'nın elektrik pilini keşfetmesi ile başlamaktadır. İlk zamanlarda önemi pek anlaşılmasına karşın bu alandaki uygulamaların geliştirilmesi elektrokimyanın ilerlemesine olanak sağlamıştır. Bugün ise elektrokimya bilgisi; kuru pillerde, teknolojik cihazlarda, otomotivde, akümülatörlerde, sanayi gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

1.6.2. Bazı Elektrokimyasal Kavramlar

1.6.3. Elektroliz

Elektroliz, akımın elektrolit içinde iletilmesiyle birlikte kimyasal bileşiklerin ayrıştırılması işlemine elektroliz adı verilir. Bu değişiklik maddenin elektron vermesinden yani yükseltgenmesinden ya da elektron almasından diğer bir ifadeyle indirgenmesinden kaynaklanır. Elektrolit ise çoğunlukla erimiş ya da çözelti olarak bir tuzun sulu çözeltisidir ve bu çözelti elektrik akımını iletir. Elektroliz ile ilgili genel bazı terimler [94]:

Elektrot: Elektrolit içine batırılan iletken metallerdir (örneğin grafit çubuğu).

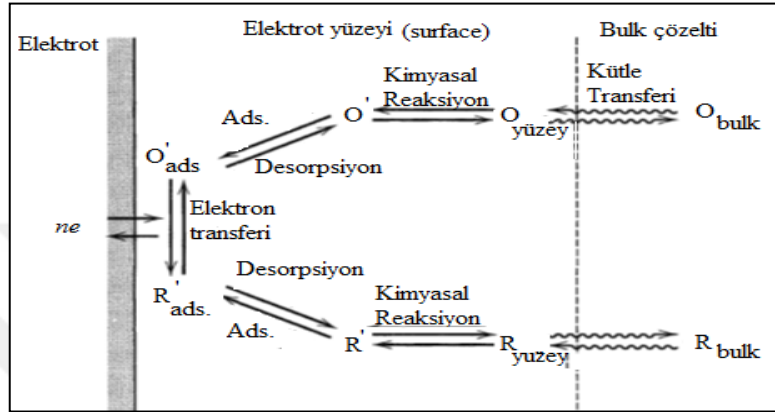
Anot: yükseltgenme (oksidasyon) olayının gerçekleştiği elektrottur ve elektroliz kabında üreticinin pozitif kutbuna bağlıdır.

Katot: indirgenme (redüksiyon) olayının gerçekleştiği elektrottur ve elektroliz kabında üreticinin negatif kutbuna bağlıdır.

1.6.4. Elektrokimyasal Olaylarda Kütle Taşınımı

Kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesi için temel şart aynı ya da farklı türlerin uygun koşullarda bir araya gelmesi ve birbirleriyle etkileşmesidir. Aynı şekilde elektrokimyasal tepkimelerin oluşabilmesi için de tepkimeye girecek tür ve elektrot materyallerinin bir araya gelmesi gerekmektedir. Elektrotlarda dönüşüme uğrayan madde miktarında belirleyici olan elektrokimyasal olaylar sırasında devreden geçen akımdır. Çünkü Faraday yasaları gereği elektrokimyasal olaylar sırasında devreden geçen akımla dönüşüme uğrayan madde miktarı doğru orantılı olarak değişir. Şekil 55'de görüldüğü gibi, herhangi bir elektrot tepkimesinin oluşması ve bu sayede devreden faradyik akımın geçebilmesi için ilk aşamada, elektroaktif türün elektrot yüzeyine taşınması gerekmektedir. Bu olay kütle

taşınımı olarak bilinmektedir. Elektroaktif maddeler akım sayesinde elektrot-çözelti ara yüzeyinde yükseltgenir veya indirgenir bu işlem sonucunda çözeltideki maddeler elektrot yüzeyine doğru hareket ederler ve bu hareket kütle transferi olarak isimlendirilir. Elektrokimyasal tekniklerde kütle transferi önemlidir ve üç şekilde gerçekleşir: a) Konveksiyon b) Göç (migrasyon) c) Difüzyon



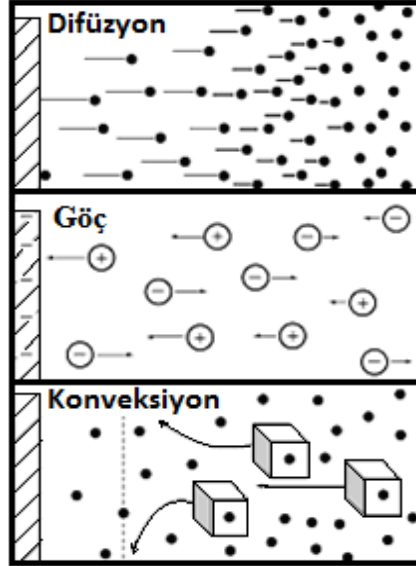
Şekil 55. Elektrot tepkimesine giren bir O türü için olası adımlar

1-Konveksiyon: Sıcaklık veya yoğunluk farkıyla, çözeltinin akışından doğal olarak oluşabileceği gibi çözeltiyi karıştırma veya çalkalama sonucundan da meydana gelen mekanik hareket ile de kütle aktarımı oluşabilir. Bu yöntemle oluşan kütle aktarımı konveksiyon olarak ifade edilir. Konveksiyon kütle transferini ortadan kaldırmak için çözeltinin durağan tutulması yeterlidir.

2- Elektriksel Göç: Elektriksel alanın etkisiyle, elektrik yüklü parçacıklar (iyonlar) ve yüklü elektrot arasındaki elektrostatik çekim iyonların hareketini sağlar. Bu şekilde oluşan aktarıma elektriksel göç adı verilir. Birçok elektrokimyasal teknikte analitin bir elektrik alanı etkisiyle elektrot yüzeyine taşınmasını engellemek için fazlaca miktarda taşıyıcı (destek) elektrolit kullanılmaktadır. Bu taşıyıcı elektrolitler iyonik göçün tamamını üstlenerek elektrot yüzeyindeki elektriksel alan kuvvetini azaltır. Destek elektrolit olarak genel olarak yükseltgenme ve indirgenmesi güç olan alkali metal tuzları (KCl, KNO₃), anyonu ve katyonu kararlı olan iyonik bileşiklerdir (Et₄N)⁺(BF₄)⁻, (n-Bu)₄N⁺(BF₄)⁻, (n-Bu)₄N⁺(PF₆)⁻.

3- Difüzyon: Elektrot yüzeyindeki sıvı film ile çözelti arasındaki derişim farkı nedeniyle oluşan kütle aktarımına difüzyon denir [95]. Difüzyonla gerçekleşen kütle aktarımının hızı ara yüzeyle çözeltinin iç kesimleri arasındaki konsantrasyon farkına ve

elektroaktif madde ile çözücünün türlerine bağlı olarak değişmektedir. Bu yüzden her maddenin difüzyon hızını gösteren difüzyon katsayısı (D) karakteristiktir.

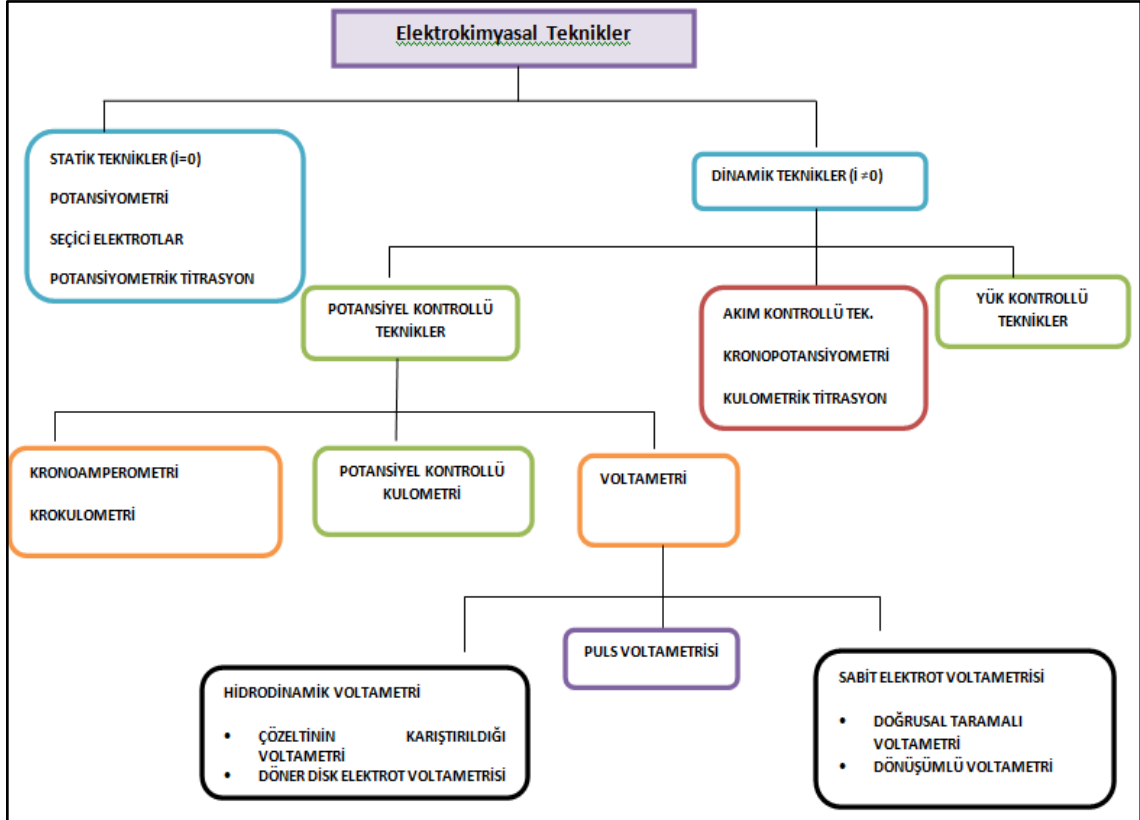


Şekil 56. Kütle transfer türlerinin şematik gösterimi

1.6.5. Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri

Elektrokimyasal teknikler, elektrot-çözelti sistemine elektriksel bir etki uygulanması sonucunda, sistemin verdiği tepkinin ölçülmesi esasına dayanır. Bu tepki genelde akım olarak ölçülmekte ve sistem özellikleri hakkında bilgi sunmaktadır. Tüm elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri yer alır ve tekniğin ismi bu parametrelere göre isimlendirilir (voltametri potansiyel-akım, kronoamperometri zaman-akım, kronokulometri zaman-yük). Kullanılan tekniğin ismine bakılarak, sistemin verdiği tepkinin türü anlaşılabilir ve kullanılan teknik hakkında genel bir bilgi edilebilir. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması şekil 57'de verilmiştir. Sınıflandırılan tekniklerde akımın veya potansiyelin kontrol edilmesi sağlanmaktadır. Elektroanalitik teknikler sahip olduğu özellikler sayesinde geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bu özellikler ise: ucuz ve seçici olması, az miktardaki numunelerin analizlerinin yapılabilmesi, alt tayin sınırının düşük olması, doğrusallık aralığının geniş olması ve çok farklı elektrotlarla çalışılabilmesidir. Belirtilen üstünlükler sayesinde, kalitatif analizler, kantitatif analizler, elektrot mekanizmalarını belirlenmesi, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyon kinetiklerinin incelenmesi, adsorbsiyon olaylarının incelenmesi, denge sabitlerinin

bulunması, difüzyon katsayılarının bulunması ve standart indirgeme potansiyellerinin belirlenmesi gibi kullanım alanlarında yer almalarına olanak sağlanmıştır [96].



Şekil 57. Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması

1.6.6. Voltametri ve Voltametrinin Esasları

Voltametri, elektrokimyasal bir hücreye uygulanan potansiyelin meydana getirdiği kimyasal değişim sebebiyle hücreden geçen akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanaliz yöntemlerinin genel adıdır. Klasik bir voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak lineer olarak arttığı ancak karakteristik olan bir taramadır. Bu uyarma sinyalinin sonucunda karakteristik elde edilen akım–potansiyel eğrisi oluşur ve bu eğriye voltamogram adı verilmektedir [97].

Tarihsel olarak, voltametri Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında bulunan voltametrinin özel bir tipi olan polarografiden geliştirilmiştir.

Bu önemli buluşu bilim adamına Kimya Nobel Ödülü'nü kazandırmıştır. Voltametrinin hala önemli bir dalı olan polarografi, diğer voltametri çeşitlerinden çalışma mikroelektrodu olarak bir damlayan cıva elektrodu (DCE) kullanılması sebebiyle farklılık göstermektedir.

Voltametrinin tarihsel gelişimine bakıldığında 1950 yıllarında voltametri (özellikle klasik polarografi), sulu çözeltilerdeki inorganik iyonların ve bazı organik türlerin tayinleri için kimyacılar tarafından çokça tercih edilen en önemli araçlardan biriydi; ancak 1950'lerin sonunda ve 1960'ların başında spektroskopik yöntemlerin gelişmesi sebebiyle bu analitik uygulamaların birçoğu yerini çeşitli spektroskopik yöntemlere bıraktı bu yüzden voltametri, önemini yitirdi. Bu yıllar içerisinde voltametri, çözeltideki moleküler oksijenin tayini gibi bazı özel uygulamalar için tercih edilmekteydi. 1960'ların ortalarında klasik voltametrik yöntemlerde, yöntemin duyarlılığını ve seçiciliğini önemli ölçüde artıran birçok ana değişiklik geliştirildi. Bu sayede voltametrik yöntemler tekrar önem kazandı. Farmosötik, çevre ve biyolojik açıdan önemli türlerin tayini için voltametrik yöntemlerin uygulanması, bu yöntemlere olan ilgiyi artmıştır. Ayrıca, farklı karışımların analizleri için yüksek performanslı sıvı kromatografi ile birleşik olarak kullanılan voltametrinin kullanılması bu tekniği güçlü bir teknik haline gelmesine olanak sağlamamıştır.

Günümüzde modern voltametri; inorganik kimyacı, fizikokimyacı ve biyokimyacılarca, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan birçok uygulamada oldukça tercih edilen güçlü bir teknik olarak kullanılmaya devam etmektedir.

1.6.7. Voltametrik Çalışmalarda Dikkat Edilecek Hususlar

Sıcaklık kontrolü; Sıcaklıktaki 1°C'lik farklanma, difüzyon katsayısını (D) yaklaşık %1-2 oranında değiştirir. Bu değişiklik ise voltametrinde ölçülen akımı değiştirir. Bu sebeple voltametrik çalışmalar termostatik koşullarda yapılmalı ve sıcaklık $\pm 0.5^\circ\text{C}$ aralığında sabit tutulmalıdır. Sıcaklığı sabit tutmak için suyun dolaşmasına izin veren özel hücre olan ceketli hücre kullanılması gerekmektedir.

Çözgen ve destek elektrolit seçimi; elektrokimyasal ölçümler genellikle çözelti ortamlarında gerçekleştirilir ve çözelti olarak genellikle destek elektrolit tercih edilmektedir. Voltametrik ölçümlerde destek elektrolit gerektiren durumlar; kontrollü potansiyel denemelerinde çözeltinin direncini düşürmek, elektromigrasyon etkilerini

azaltmak ve iyon şiddetini sabit tutmak için destek elektrolit gerekli olur. Destek elektrolit çözeltisi hazırlanırken kullanılan reaktifler saf olması gerekmektedir. Çözgen ya da çözücü seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli husus analitin seçilen çözücü ortamındaki çözünürlüğünün çok iyi olmasıdır. İyi bir çözücü; analitle ya da ürünle tepkime vermemeli, geniş bir potansiyel aralığında elektrotta da tepkimeye girmemelidir ve yüksek saflıkta olma koşullarını sağlaması gerekmektedir. Voltametik analizlerde yaygın kullanılan çözücüler, su içermeyen diklorometan, dimetilformamid, dimetilsülfoksit ve metanoldür.

pH kontrolü; organik moleküllerin elektrottaki tepkimeleri sırasında H^+ üretimi ya da tüketimi nedeniyle akım-potansiyel ilişkileri pH'ın değişimine neden olur. Voltametik ölçümlerde pH'ın değişimi yanlıgılar oluşturacağı için istenilen bir durum değildir. Bu yüzden asetat, fosfat ya da sitrat gibi yüksek kapasiteli tampon çözeltileri kullanılarak sistemin korunması gerekir. Ancak seçilen tamponun çalışma potansiyel aralığını daraltmaması da gerekir.

O_2 'nin uzaklaştırılması; normal şartlarda havayla dengede olan bir çözeltideki çözünmüş olarak bulunan oksijen molekülünün konsantrasyonu 2×10^{-4} M'dır ve bu konsantrasyondaki oksijen oldukça elektroaktiftir bu yüzden belirgin bir pik verir. Oksijenin voltametik ölçüm esnasında geniş bir aralıkta indirgenme dalgaları vermesi ve güçlü bir yükseltgen olarak davranması sebebiyle bazı sorunlar oluşturur. Bu sorunlardan bazıları;

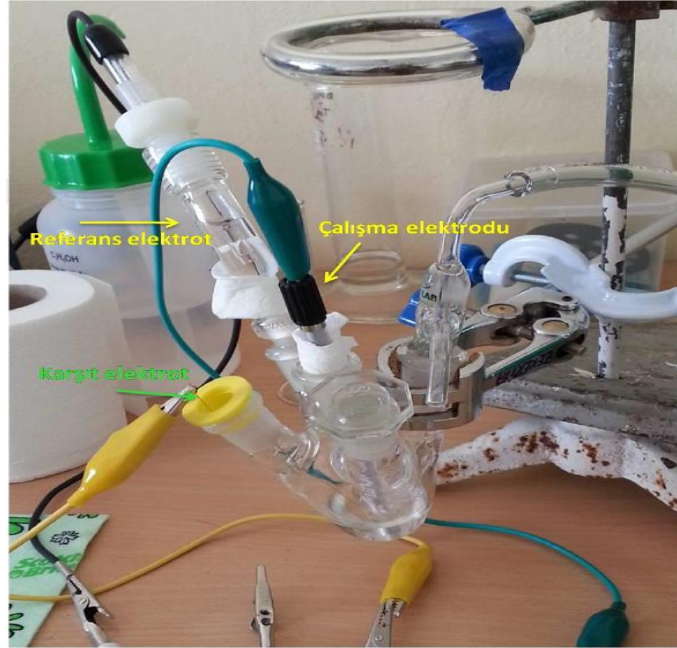
- İndirgenme ek bir Faradayik akım oluşmasına sebep olur, ek bir Faradayik akım artık akımı (zemini) yükseltir.
- İndirgenme dalgaları geniş bir potansiyel aralığını kapladığı için analit dalgalarıyla örtüşür ve girişim yapar.
- Bazı analitleri yükseltger. Örneğin ağır metal iyonlarının oksitlerini oluşturur.

Yukarıda belirtilen sakıncalar nedeniyle, voltametik çalışmalar süresince çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması gerekir. Oksijenin ortamdan uzaklaştırılması için ince boru yardımıyla çözeltiden azot veya argon gibi inert bir gazın uzun bir süre hücreden geçirilmesi gerekmektedir.

1.6.8. Voltametrik hücre bileşenleri

1.6.8.1. Elektrokimyasal Hücreler

Elektrokimyasal ölçümler bir hücre içerisinde gerçekleşir ve bu hücreler elektrot sayısına göre iki elektrotlu ve üç elektrotlu olarak sınıflandırılır. İki elektrotlu hücrelerde içerik olarak bir çalışma elektrodu ile referans elektrodu bulunur. İdeal referans elektrot polarize olmayan özellik göstermelidir ve potansiyeli çözülden geçen akım geçişiyle değişmemesi gerekir. Ancak iki elektrotlu hücreler ideal referans elektrot kullanmasına rağmen çalışma elektrodunun potansiyeli çözelti direncinden dolayı değişmektedir. Bu durumu engellemek için çalışma ile referans elektrotları birbirine çok yakın yerleştirilmelidir ve direnci düşük çözeltinin kullanılmaması gerekmektedir. Tüm bu problemleri ortadan kaldırmak için üç elektrotlu hücrelerin tasarlanmasına ihtiyaç duyulmuştur. Üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot yer alır. Bu sistemin önemli avantajı akım referans elektrot üzerinden geçmez. Potansiyel değeri ek bir devre kurularak, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında kontrol edilir; ancak hücreden geçen akım, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında ölçülür.



Şekil 58. CV ve SWV ölçümlerinde kullanılan üç elektrotlu elektrokimyasal hücre

1.6.8.2. Destek Elektrolit

Elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine yalnızca difüzyonla taşınması istenir. Göçten (migrasyon) kaynaklanan akım elde edilen sonuçların açıklanmasını güçleştirir. Dolayısıyla göçten kaynaklanan potansiyel değişimi ihmal edilecek ölçüde küçültülmek için çalışılır. Bunun için elektroliz çözeltisi içine destek elektrolit adı verilen yükseltgenme veya indirgenmesi güç olan ve elektrot reaksiyonlarına girmeyen elektrolitten aşırı miktarda eklenir. Çözeltide bulunan bütün iyonlar elektriği taşır ancak destek elektrolit kullanıldığında destek elektrolitine oranla indirgenen veya yükseltgenen iyonun katkısı ihmal edilir. Bu sayede reaksiyon veren iyonun göçü ihmal edilmiş olur. Destek elektrolit olarak çeşitli tuzlar, asitler ve bazlar kullanılabilir.

1.6.8.3. Çalışma Elektrodu (Working) veya İndikatör Elektrot

Analit bu elektrot üzerinde indirgenir ve/veya yükseltgenir ayrıca potansiyeli ölçüm esnasında doğrusal değişen elektrottur. Genel olarak, kullanılan çalışma elektrotlarının yüzey alanları polarizasyonu kolaylaştırdığı için birkaç mm^2 'den daha küçük olması istenir.

Voltametri de ideal bir çalışma elektrodunun aşağıdaki özelliklere sahip olması istenir.

- İletkenliği yüksek olmalı,
- İnert olmalıdır yani çalışılan potansiyel aralığında herhangi bir reaksiyon vermemeli,
- Katodik yönde taramalar için negatif potansiyel sınırı geniş olmalı,
- Kolay işlenebilir olmalıdır. Dolayısıyla istenilen şekli kolaylıkla alabilmelidir.

Mikroelektrot veya çalışma elektrodlarına örnek olarak civa, platin, altın, camısı karbon vb. gösterilebilir ancak voltametrik tekniklerde çalışma elektrodu olarak en yaygın platin elektrot kullanılır.

1.6.8.4. Referans Elektrot

Elektrot potansiyeli net olarak bilinen bir yarı hücre olan Referans elektrodun potansiyeli dış ortamdan bağımsızdır ve pil hücresindeki diğer elektrotlara kıyasla bir karşılaştırma görevi görür. Bu elektrodun iç direnci çok yüksek olduğundan hiç akım

geçmez bu sayede tüm akım yardımcı (karşıt) elektrottan çalışma elektroduna doğru akar. Potansiyometrik ölçümlerde her zaman anot olarak işlem görüp, daldırıldığı çözeltinin bileşiminden etkilenmez. Referans elektrot olarak genellikle Ag/Ag⁺, Ag/AgCl elektrot, Hg/Hg₂Cl₂ (kalomel) elektrot, standart hidrojen elektrot (SHE) ve doymuş kalomel elektrot (SCE) tercih edilmektedir [98].

İdeal bir referans elektrot;

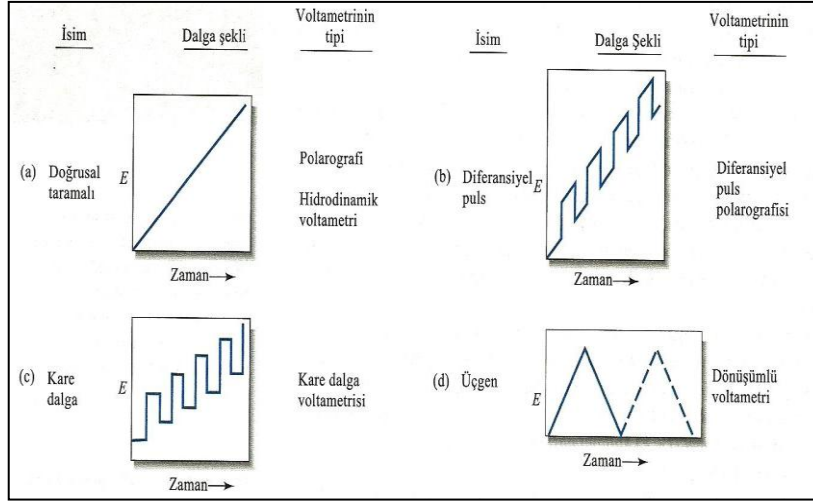
- Tersinir karakterli olmalı ve Nernst eşitliğine uymalıdır,
- Potansiyel sabit olmalı bu yüzden üzerinden çok az miktarda akım geçmesine rağmen potansiyelinde değişme olmamalı, ideal polarize olmayan özellik göstermelidir.
- Potansiyeli, sıcaklık ve basınç gibi deney şartlarının değişimlerinden fazla etkilenmemelidir.

1.6.8.5. Yardımcı (Auxiliary) Elektrot

Yardımcı (karşıt) elektrot elektriğin kaynaktan gelerek çözelti içinden çalışma elektroduna aktarılmasını sağlar. Yardımcı elektrodun çalışma elektrodundaki reaksiyona etkisi olmaz. Elektrokimyasal hücre içerisindeki görevi elektronlar için kaynak havuz oluşturmak ve bu sayede pilden akımın geçmesini sağlamaktır. Genellikle potansiyeli ölçülmez veya bilinmez ve Pt gibi soy metallerden seçilir. Çalışma elektroduna göre oldukça büyük yüzey alanına sahiptir.

1.6.9. Voltametrik Teknikler

Voltametri; prensip olarak elektroda, değişen potansiyel uyarma sinyali uygulanır ve sinyale karşı akım cevapları alınır [100] (Şekil 59).



Şekil 59. Voltametik tekniklerde kullanılan en yaygın uyarı sinyalleri

1.6.9.1. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)

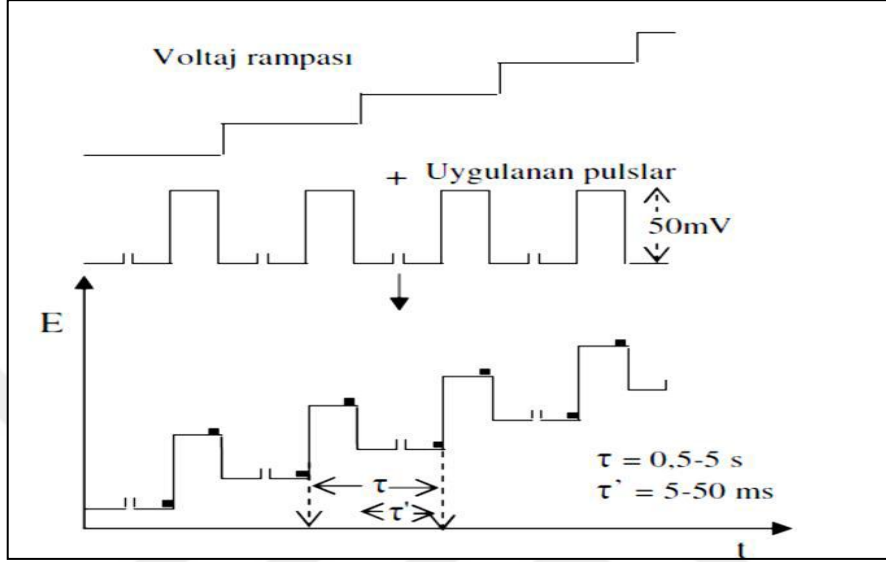
En çok tercih edilen puls tekniği diferansiyel puls polarografisi veya voltametrisi olup, bu teknikte doğrusal olarak artan bir DC sinyali üzerine yükseklikleri sabit voltaj pulslarının biniştirilmesi ile oluşmaktadır. Akım, pulstan hemen önce ve pulsun sonuna doğru iki kere ölçülerek bunların farkı sinyal olarak kaydedilmektedir ve voltamogram pik şeklinde oluşur. Yarı dalga potansiyeli civarında akım farkının daha büyük olması sinyalin voltamogramda pik olarak oluşmasına sebep olmaktadır.

DPV'nin önemli avantajı, iki akım değerinin ölçüldüğü potansiyeller arasındaki 10-100 mV'lik puls farkı kapasitif akımda minimum artışa neden olurken, potansiyeldeki bu değişim faradik akımın artışına neden olur. Bu sayede sinyal/gürültü oranı iyileştirilmiş olup, 10^{-7} - 10^{-8} M derişimlerin tayini kolaylıkla yapılabilmektedir [99-101]. Ayrıca birçok elektroaktif türün eser miktarlarının tayininde bu yöntem sıklıkla kullanılmaktadır. Bu voltametik yöntemin diğer bir üstünlüğü, yarı dalga potansiyelleri 0.04 V-0.05 V kadar farklı olan maddeler için bile ayrı ayrı pik maksimumları elde edilmesidir. Halbuki diğer yöntemlerde böyle bir sonuç elde edilebilmesi için bu farkın 0.2 V olması gerekmektedir.

1.6.9.2. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

Basamakların üst üste gelerek simetrik bir kare dalganın birleştirilmesiyle oluşan bir dalga şekli olan kare dalga voltametrisi geniş genlikli bir diferansiyel ölçüm tekniğidir. Kare dalga voltametrisinde tayin sınırı yaklaşık 10^{-8} M'dir. Bu yüzden oldukça hassastır ve

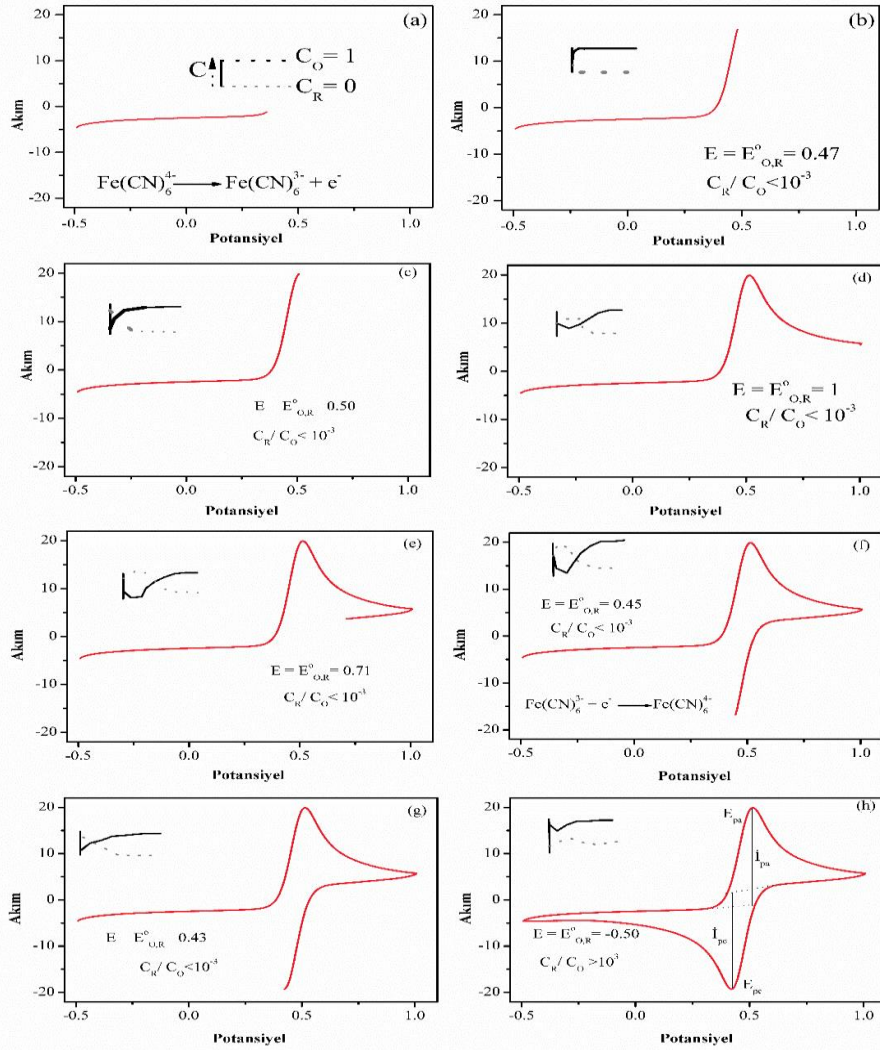
voltamogramın tamamı 10 ms'den daha az sürede elde edilir. Tekniğin hızı sayesinde pek çok klinik uygulamalarda istenildiği gibi analizlenen örnek sayısının artırılmasına olanak sağlar.



Şekil 60. Diferansiyel puls polarografisinde potansiyelin zamanla nasıl değiştiğinin gösterimi

1.6.9.3. Dönüşümlü Voltametri (CV)

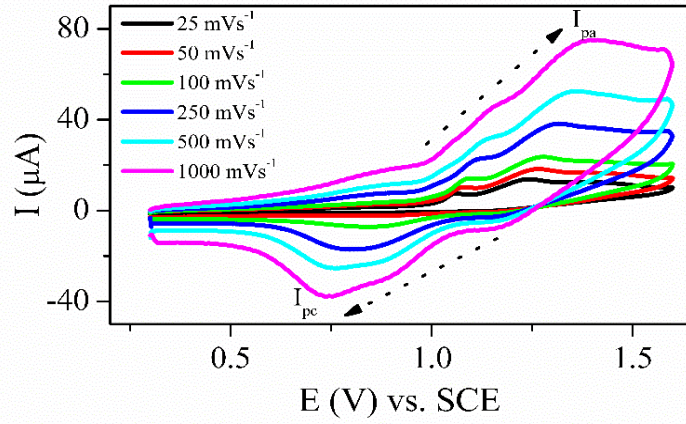
Bu teknikte potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra tekrar doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilirse dönüşümlü voltametri olarak adlandırılır. Bu teknikte redoks sisteminin araştırılacağı elektrot potansiyeli hızlı bir şekilde taranarak akımın potansiyelle değişimini gösteren akım-voltaj eğrileri (voltamogramlar) elde edilir. Elde edilen bu eğriler dönüşümlü voltamogram olarak adlandırılır.



Şekil 61. Dönüşümlü voltametri de taranan potansiyel boyunca akım-potansiyel değişimi ve bir voltamogramın oluşumu

Dönüşümlü voltametri redoks sistemlerin mekanizmasını inceler. Ayrıca indirgenme ve yükseltgenme olaylarının geniş bir potansiyel aralığında, hızlı ve çok yönlü incelenmesini sağlayan elektroanalitik bir tekniktir. Dönüşümlü voltametri tekniğinde, tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı da değişir. Bu değişimden faydalanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım sayısına eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının var olup olmadığı ve varsa büyüklüğünün belirlenmesi sağlanır. Ayrıca ileri ve geri tarama pikleri sayesinde reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilip, kinetik veriler de elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

Dönüşümlü voltametri çalışma prensibi, durgun bir çözelti içine batırılmış bir elektrotun potansiyelini, döngüsel olarak değiştirmek suretiyle bu elektrottan geçen akımın ölçülmesi esasına dayanmaktadır [99-101]. Dönüşümlü voltametri de en önemli parametreler, katodik pik potansiyeli (E_{pc}), anodik pik potansiyeli (E_{pa}), katodik pik akımı (I_{pc}) ve anodik pik akımı (I_{pa}) dır. Dönüşümlü voltamogram elde etmek için elektrot-çözelti ara yüzeyine uyarı sinyali uygulanır ve sinyalin zamana bağlı değişimi incelenir.



Şekil 62. Farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogram

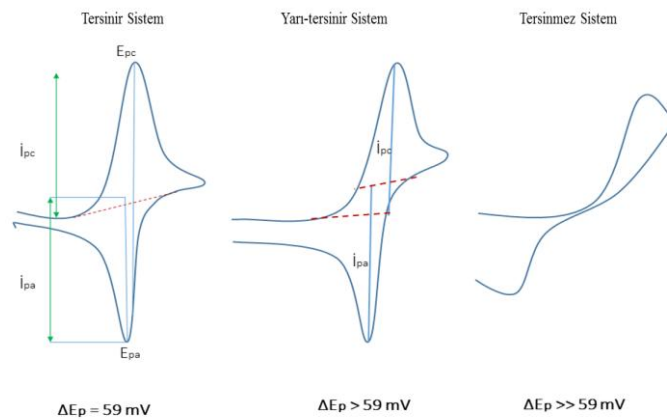
Bu yöntemde madde indirgenmesi, elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşıncaya başlar. Potansiyel negatif değeri arttıkça elektrot yüzeyinde biriken maddenin indirgenme hızı artar ve buna bağlı olarak akım da artış gösterir. İndirgenme hızı yeterince büyükse akım kontrolü, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı tarafından sağlanır. Ancak zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından difüzyon hızı azalır buna bağlı olarak akım da azalmaya başlar.

Dönüşümlü voltametri de elde edilen pik akımının büyüklüğü bazı faktörlere bağlı olarak değişir. Bu faktörler; elektroaktif maddenin konsantrasyonu, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısıdır. Üçgen dalga uygulanarak tarama yapıldığında şekil 63'deki gibi tersinir, yarı tersinir ve tersinmez sistemlerin dönüşümlü voltamogramları elde edilebilir. CV'de elde edilen voltamogramlar maddenin spesifik özelliklerini yansıttığı için maddenin kimliği durumundadır [102]. Tersinir (geri dönüşümlü) bir tepkimede, anodik potansiyel taraması esnasında bir yükseltgenme

gerçekleşmesi durumunda, tarama tersine çevrildiğinde yükseltgenme sırasında oluşan ürünün elektrotta yeniden indirgenmesi söz konusudur, böylece her iki tarama sırasında da pik gözlemlenir. Tersinir ve kimyasal reaksiyonların eşlik etmediği bir elektrokimyasal tepkimede anodik pik akımı (I_{pa}) ile katodik pik akımı (I_{pc}) şiddetleri birbirine eşit olmaktadır. Ayrıca anodik pik gerilimi (E_{pa}) ile katodik pik gerilimi (E_{pc}) arasında $59/n$ mV'luk bir gerilim farkı olmaktadır (n =aktarılan elektron sayısı). Elektrot potansiyelinin tersinirliğinin azalması ile anodik ve katodik pikler birbirinden daha uzak potansiyellere kayar ve bundan dolayı pikler yayvan olarak gözlemlenirler. Tersinmez (geri dönüşümsüz) bir elektrot tepkimesinde ise anodik ve katodik pikler birbirlerinden çok uzaklaşmıştır, hiçbir bölümleri birbirleri ile karşı karşıya gelmez (simetriklik tamamen kaybolmuştur) diğer bir deyişle anodik pik tamamen kaybolur ve gözlemlenmez [99].

Dönüşümlü voltametri birçok kullanım alanında yer almaktadır. Bu tekniğin kullanım alanlarından bazıları;

- Kantitatif analizler
- Yüzey modifikasyonu,
- Elektrot reaksiyonlarının kinetiklerinin incelenmesi,
- Çeşitli D , n , i , K , E , α gibi fizikokimyasal sabitlerin bulunması
- Adsorpsiyon olaylarının incelenmesi,
- Elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının incelenmesi
- Kompleks yapıların belirlenmesi olarak sıralayabiliriz.



Şekil 63. Tersinir, yarı-tersinir ve tersinmez voltamogram

1.7. Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal Özellikleri

40 Yılı aşkın süredir elektrokimyasal özellikleri araştırılan Pc komplekslerinin redoks özellikleri ve bunları etkileyen parametreler aşağıda ifade edilecektir.

Pc kompleksleri elektron alma-verme özelliğine sahip ve genellikle tek-elektronlu bir seri indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonları gerçekleştiren bileşiklerdir [103,104]. Ftalosiyenin iç halkasına bağlı metal katyonları genellikle +2 yüklüdür (M^{2+}) ve ftalosiyenin halkası N-H protonlarını içermediği durumda (ftalosiyenin iskeleti) iki elektron bulundurur yani dianyonik (Pc^{2-}) olarak bulunur. Ftalosiyenin halkası yükseltgenme ve indirgenme özelliği halka merkezli redoks prosesi olarak adlandırılır. Pc'lerin halka merkezli redoks prosesinde oksidasyon, en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalden (HOMO) (a_{1u}) toplam 2 elektron kaybederek sırasıyla Pc(-1) ve Pc(0) katyonik radikal türlerine yükseltgenerek gerçekleşir. Ftalosiyeninler en düşük enerjili boş moleküler orbitale (LUMO) 4 elektron kazanarak sırasıyla Pc(-3), Pc(-4), Pc(-5) ve Pc(-6) anyonik radikal türlerine de indirgenebilir [105].

$\Delta E_{1/2}$ değeri; metalsiz Pc'lerin elektrokimyasal özellikleri ile ilgili parametrelerden biridir ve değeri 1.30-1.70 V arasında değişen değerler alır. Bu parametre birinci indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri arasındaki HOMO-LUMO enerji farkına karşılık gelmektedir [105,106]. Metalsiz Pc ve redoks aktif olmayan metal merkezine sahip MPc komplekslerinde (M= Ni, Zn ve Cu gibi) meydana gelen redoks olayları incelendiğinde, halka bazlı redoks prosesi gerçekleşmekte diğer bir ifade ile indirgenme/yükseltgenme olayı sadece halkada meydana gelmektedir. Ayrıca Pc halkasına elektroaktif ligandların süstitüsüyonu sonucu, farklı potansiyel değerlerinde redoks indirgenme/yükseltgenme çiftleri oluştuğu görülmüştür [104].

Pc halka sisteminde redoks aktif metallerin (M= Fe, Co ve Mn gibi) bulunması komplekslerin elektrokimyasal davranışını etkilemektedir. Bu tür komplekslerde redoks olayları hem halka hemde metal merkezli gerçekleşir. Ayrıca bu komplekslerin $\Delta E_{1/2}$ değerlerinin genellikle 1.0 V'un altında olduğu gözlenmiştir. Redoks aktif metal atomu içeren MPc'lerin oksidasyonu ve redüksiyonu metalsiz Pc ve redoks aktif olmayan metal merkezine sahip MPc komplekslerine kıyasla çok daha kolay gerçekleşmektedir. Birinci indirgenme değeri kazandığı oldukça düşük negatif yarı pik potansiyeli ($E_{1/2}$) değeri ile, benzer şekilde ilk yükseltgenme redoks çifti de düşük pozitif $E_{1/2}$ değeri ile kendini gösterir. +2 Oksidasyon basamağına sahip redoks aktif metal merkezli Pc türlerinin LUMO

ile HOMO enerji düzeyleri arasında d orbital seviyeleri yer alır bundan dolayı metal merkezli redoks olayı, ligand merkezli olaylardan önce gerçekleşir. Ancak bu geçiş metallere enerji seviyeleri bu aralıkta olmasaydı bunların da elektrokimyasal davranışı metalsiz redoks aktif olmayan MPC'ler ile benzer olurdu [107].

Pc'lerin elektrokimyasal davranışları bileşiğin bulunduğu çözücü ortamı ve çevresel şartlara bağlı olarak değişiklik gösterir [107]. Özellikle [Co(II)Pc(-2)] ve [Fe(II)Pc(-2)] türlerinin elektrokimyasal davranışı çözücünün koordinatif özelliğe sahip olması ve koordinatif özelliğe sahip olmamasına bağlı olarak değişiklik gösterir. Örneğin [Co(II)Pc(-2)] türü [Co(III)Pc(-2)]⁺ formuna ya da [Co(II)Pc(-1)]⁺ formuna yükseltgenme eğilimi oldukça yüksektir. Donör çözücüler varlığında altı koordinasyonlu türlerin oluşumu söz konusu olup, [Co(III)Pc(-2)]⁺ formunun oluşumunu desteklemektedir. Eğer ortamda bu tür donör çözücüler yok ise, Co(III)'e yükseltgenme engellenir ve önce halkanın yükseltgenmesi gerçekleşir. Bu nedenle, DMSO/TBAP ortamında gerçekleştirilen voltametik ölçümlerde Fe, Co ve Mn gibi redoks aktif metallerin ilk yükseltgenme ve ilk indirgenme olayları muhtemelen metal merkezli ve sırasıyla [M(II)Pc(-2)]/[M(III)Pc(-2)]⁺ ve [M(II)Pc(-2)]/[M(I)Pc(-2)]⁻ çiftlerine karşılık gelmektedir, dolayısıyla ikinci indirgenme halka merkezli olmaktadır [105,106]. Yine de, bu türden metal Pc komplekslerinin redoks olaylarını net olarak aydınlatmak için spektroeletrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Kobalt metali 6 koordinasyon bağı yapabilme yeteneğine sahiptir ve DMSO çözücü sistemi ortamında [Co(II)Pc(-2)] + DMSO ↔ [DMSO-Co(II)Pc(-2)] şeklinde iki türün dengesi olarak ortamda yer almaktadır. Bu yüzden redoks olaylarının daha ayrıntılı anlaşılabilmesi için, farklı çözücü sistemleri çalışılması gerekmektedir. Koordinatif özelliğe sahip polar DMSO, DMF gibi çözücü sistemleri ile koordinatif özelliği olmayan apolar DCM gibi çözücü sistemlerinde elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığı zaman, metal merkezinin koordine polar çözücü sistemlerinde yüksek oksidasyon basamağında daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Oksidasyon sayısının azalması koordinasyon yapabilme yeteneğini de azaltacağı literatürde görülmektedir [108-110]. Bu sebeple aksiyal olarak bağlı olan asetat, klorat, perklorat gibi anyonik türler ve benzer şekilde koordinatif özelliği olan polar DMSO gibi çözücüler azalan oksidasyon sayısı ile indirgenme prosesinde kolayca ayrılırlar. Bu durumun varlığı, elektrokimyasal ölçümlerde koordine türleri ile farklı redoks prosesleri oluşmasına sebep olur. Bu da genellikle yarılmış redoks çiftleri ile anlaşılır. Bundan dolayı DMSO gibi koordine çözücü sistemi içeren redoks prosesinin ilk

indirgenme ve ilk yükseltgenme olayı metal temelli olması daha yüksek olasılıklıdır. Kobalt dışında Demir ve mangan gibi yüksek koordinasyon sayısına sahip olan redoks aktif metaller de benzer davranışlar sergilerler. Koordine tür ile koordine olmayan türün aynı denge içerisinde bulunması, farklı yarı pik potansiyel değerlerinde meydana gelen yarılmış redoks çiftleri ile anlaşılmaktadır [111]. Bu olayın agregasyon davranışından farkı ise artan tarama hızı ve konsantrasyona rağmen gerçekleşiyor olmasıdır [112]. Donör DMSO gibi çözücü sistemi kullanıldığında halka üzerindeki elektron yoğunluğu artar bu da tüm redoks proseslerinin negatif yönde kayması ile sonuçlanır [105, 106].

Süstitüentlerin karakteristik özellikleri benzer sistematik kaymaya neden olmaktadır. Ftalosiyanın halkasına bağlı elektron salıcı grupların (-NH₂, Ar-, S-, RO- vb.) ve elektron çekici grupların (-F, -Cl, -Br, -NO₂ vb.) elektrokimyasal davranışları birbirinden farklıdır. İlk grubun daha negatif yönde kayan E_{1/2} değerleri verdiği görülür [109]. Negatif yöne kayan E_{1/2} değerlerinin önemli sonucu; indirgenme olayı zorlaştırırken, yükseltgenme potansiyel değerlerinin başlangıç potansiyeline yaklaşması ile kolaylaştırır. Elektron çekici grupların etkisi incelendiğinde, beklenildiği üzere zor yükseltgenme ve kolay indirgenme potansiyeli değerleri verdiği görülür. Ftalosiyanın bileşiklerinin indirgenme-yükseltgenme çiftlerinin sistematik kaymasını etkileyen en önemli faktör, süstitüentin halkaya bağlanma konumudur. Bağlanan süstitüentin konumunun etkisi incelendiğinde, 1,4 alfa non-periferel konumda süstitüent, ftalosiyanın halka merkezine daha yakın olacağı için elektron salıcı/çekici özelliklerini daha kolay gösterdikleri yapılan elektrokimyasal ölçümlerle incelenmiştir. [113,109]. Dolayısıyla 1,4 alfa non-periferel pozisyonda bileşiklerin redoks prosesleri oldukça belirleyicidir.

Pc'lerin bazı kompleksleri için gözlenmiş olan başka bir eğilim ise agregasyon karakteridir, söz konusu eğilim redoks dalgalarının genişlemesi veya bölünmesi şeklinde kendini gösterir. Ancak redoks çiftlerinin agregasyon-disgregasyon olayları ile ilişkisi hakkında kesin karar vermek için sadece elektrokimyasal ölçümleri incelemek yeterli değildir.

Ftalosiyanın bileşiklerinde farklı süstitüentlerin ve metallerin etkileşmesi sonucu konjüge π -elektron delokalizasyonu artar. Bu sebeple elektrokimyasal tabanlı fotovoltaiik piller ve sensörler, gaz sensörleri, elektrokromik cihazlar ve malzemeler, bilgi depolama, elektrokatalitik ve fotokatalitik malzemeler gibi endüstriye yönelik alanlarda bu bileşiklerin üstün özellikler sergiledikleri gözlemlenmiştir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

- İnfrared Spektrofotometresi : Perkin-Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometresi
(K.T.Ü. Kimya Bölümü – Trabzon)
- NMR Spektrofotometresi : Bruker Ascend 400 MHz NMR Spektrofotometresi
(K.T.Ü. Eczacılık Bölümü – Trabzon)
- UV-vis Spektrofotometresi : Perkin Elmer - Lambda 25
(K.T.Ü. Kimya Bölümü – Trabzon)
- Kütle Spektrometresi : Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS Spekr.
(G.T.Ü. Kimya Bölümü – Gebze)
: Agilent LC/MS-TOF Spekr.
(G.Ü. GRÜMLAB– Giresun)
- Voltametik Analizör : Gamry Interface 1000 Potansiyostat/Galvanostat
(K.T.Ü. Kimya Bölümü – Trabzon)

2.2. Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler

Etanol, metanol, dietiler, diklorometan, kloroform, dötero kloroform, aseton, saf su, kuru n-pentanol, kuru DMF, 4-nitroftalonitril, susuz MgSO₄, susuz K₂CO₃, MnCl₂, CoCl₂, CuCl₂, DBU(1,8-diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en), bazik alümina, TBAP (tetrabutylamonyumperklorat).

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

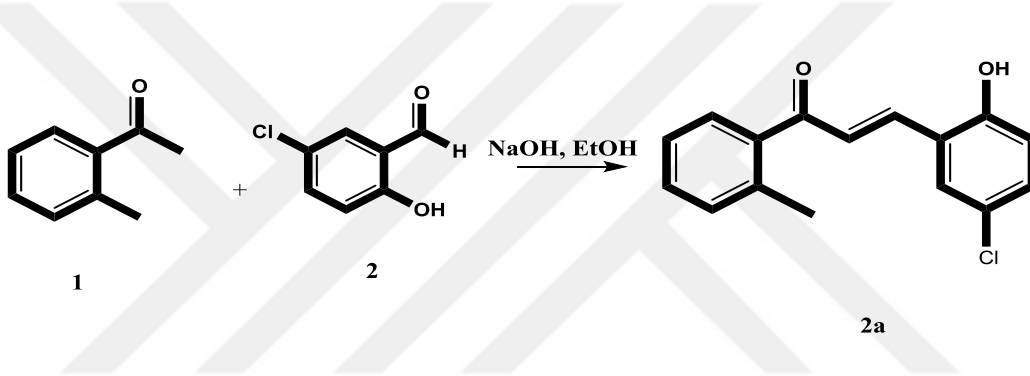
2.3.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi

250 mL'lik üç boyunlu bir balona 50 mL kuru DMF kondu ve reaksiyon ortamının sıcaklığı buz banyosu ile 0 °C'ye ayarlandı. Reaksiyon karışımı üzerine 5 mL tiyonil klorür sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlaveden sonra

karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Bu karışıma 4-nitroftalamid (5.00 g, 23.9 mmol) yavaş yavaş sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edildi. İlaveden sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı ve 150.0 g buza döküldü. Oluşan katı madde krozeden süzüldü. Elde edilen katı madde önce %5'lik NaHCO₃ çözeltisiyle daha sonra fazla miktarda soğuk saf su ile yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde vakum etüvünde 65 °C'de kurutuldu. Verim: 3.35 g (% 81), E. n: 193 °C [114].

2.4. Orjinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. (2E)-3-(5-klor-2-hidroksifenil)-1-(2-metilfenil)prop-2-en-1-on(2a) Bileşiğinin Sentezi



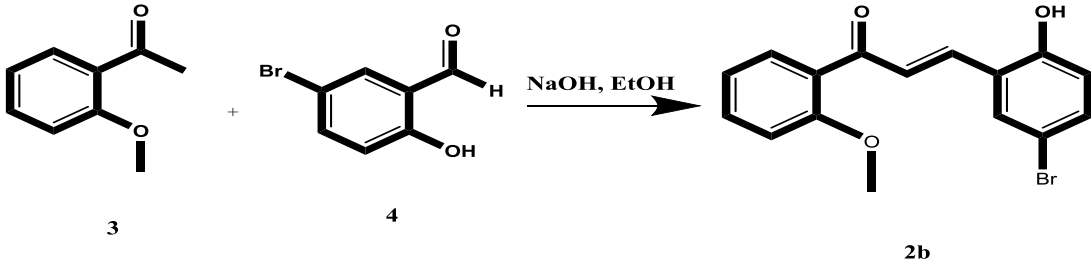
Şekil 64. 2a Nolu bileşiğinin sentez şeması

250 mL' lik beher içerisine konulan (0.80 g, 20 mmol) NaOH, 30 mL saf su ile çözüldü ve 20 mL etil alkol ilave edildi. Etil alkolde çözülmüş (1.34 g, 10 mmol) 2'-metil asetofenon reaksiyon içeriğine ilave edildi. 15 Dakika ortam sıcaklığında karıştırılan reaksiyon karışımı üzerine etil alkolde çözülmüş (1.56 g, 10 mmol) 5-klorosalisilaldehit 15 dakika süre içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Tamamlanan reaksiyon üzerine soğuk su ilave edildikten sonra 2N'lik HCl çözeltisi ile uygun pH'a (6.0-6.5) gelinceye kadar muamele edildi. Oluşan çökelek süzülüp su ile yıkandıktan sonra liyofilizatörde kurutuldu. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 64'de gösterilmektedir.

Tablo 1. **2a** Bileşiğine ait spektral veriler

Kapalı Formül	C ₁₆ H ₁₂ ClO ₂
Çözücü sistemi	Kloroform:etil alkol (100:5)
Verim/ Erime Noktası °C	2.23 g (% 82), e.n. 138-140 °C.
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	3150 (OH), 3020 (Ar-H), 2959-2854 (Alifatik. C-H), 1613 (-C=O), 1594, 1572, 1485, 1377, 1309, 1289 (Ar-O-C), 1118 (C-O-C), 1034, 957, 772, 656.
¹ H-NMR (DMSO-d ₆), (δ:ppm)	7.71 (d, 1H, -CH=CH), 7.70 (s, 1H, Ar-H), 7.56 (d, 1H, Ar-H), 7.43 (d, 1H, -CH=CH), 7.41 (d, 1H, Ar-H), 7.34-7.30 (m, 2H, Ar-H), 6.80 (d, 1H, Ar-H), 6.16 (dd, 1H, Ar-H), 2,36 (s, 3H, CH ₃).
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆), (δ:ppm)	196.10, 160.60, 141.13, 139.78, 136.54, 131.94, 131.52, 130.77, 128.54, 128.24, 126.09, 125.56, 123.21, 120.94, 119.40 20.38.
MALDI-TOF-MS, (m/z)	Hesaplanan: 272.73; Bulunan: 272.45 [M] ⁺ .

2.4.2. (2E)-3-(5-brom-2-hidroksifenil)-1-(2-metoksifenil)prop-2-en-1-on (2b) Bileşiğinin Sentezi

Şekil 65. **2b** Nolu bileşiğin sentez şeması

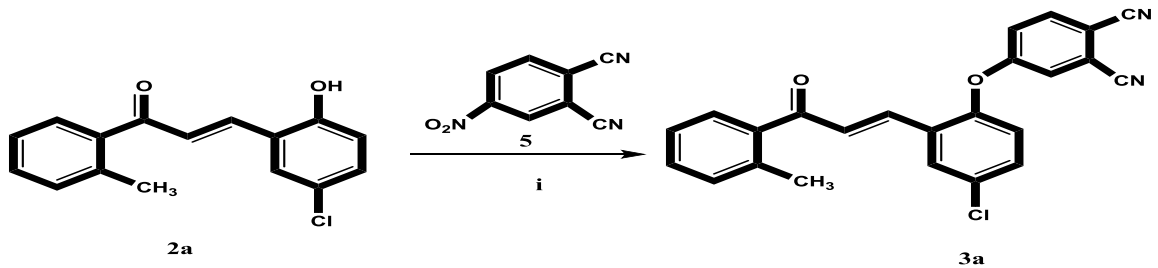
İlk olarak içerisinde 30 mL saf su bulunan 250 mL' lik beherde (0.80 g, 20 mmol) NaOH çözüldü devamında reaksiyon içeriğine 20 mL etil alkol ilave edildi. Bu reaksiyon içeriğine etil alkolde çözülmüş (1.50 g, 10 mmol,) 2'-metoksi asetofenon ilave edildi. Reaksiyon karışımı ortam sıcaklığında 15 dk karıştırıldı. Devamında karışım üzerine etil alkolde çözülmüş 5-bromosalisilaldehit (2.01 g, 10 mmol,) 15 dakika süre içerisinde damla

damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat süreyle karıştırılmış ve TLC ile reaksiyon ilerleyişleri kontrol edildi. Tamamlanan reaksiyon üzerine soğuk su ilave edildikten sonra 2N'lik HCl çözeltisi ile uygun pH'a (6.0-6.5) gelinceye kadar muamele edildi. Oluşan çökelek süzülüp su ile yıkandıktan liyofilizatörde kurutuldu. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 65'de gösterilmektedir.

Tablo 2. **2b** Bileşiğine ait spektral veriler

Kapalı Formül	C ₁₆ H ₁₂ Br O ₃
Çözücü sistemi	Kloroform:etil alkol (100:4)
Verim/ Erime Noktası °C	2.54 g (% 77), e.n. 142-144°C.
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	3170 (OH), 3000 (Ar-H), 2960-2851 (Alifatik. C-H), 1615 (-C=O), 1596, 1459, 1310, 1270 (Ar-O-C), 1112 (C-O-C), 1075, 975, 945, 898, 860, 714.
¹ H-NMR (CD ₃ OD, CDCl ₃), (δ:ppm)	7.79 (d, 1H, -CH=CH), 7.56 (s, 1H, Ar-H), 7.52 (d, 1H, Ar-H), 7.42 (t, 1H, Ar-H), 7.37 (d, 1H, -CH=CH), 7.22 (d, 1H, Ar-H), 6.98 (t, 1H, Ar-H), 6.95 (d, 1H, Ar-H), 6.71 (d, 1H, Ar-H), 3.84 (s, 3H, -OCH ₃).
¹³ C-NMR (CD ₃ OD), (δ:ppm)	194.44, 158.10, 156.03, 138.52, 133.87, 132.97, 130.98, 130.10, 128.99, 127.65, 124.09, 120.62, 117.91, 111.71, 111.58, 55.64.
MALDI-TOF-MS, (m/z)	Hesaplanan: 333.18; Bulunan: 333.67 [M] ⁺ .

2.4.3. (E)-4(4-kloro-2-(3-okso-3-o-toliprop-1-enil)fenoksi) Ftalonitril (3a) Sentezi



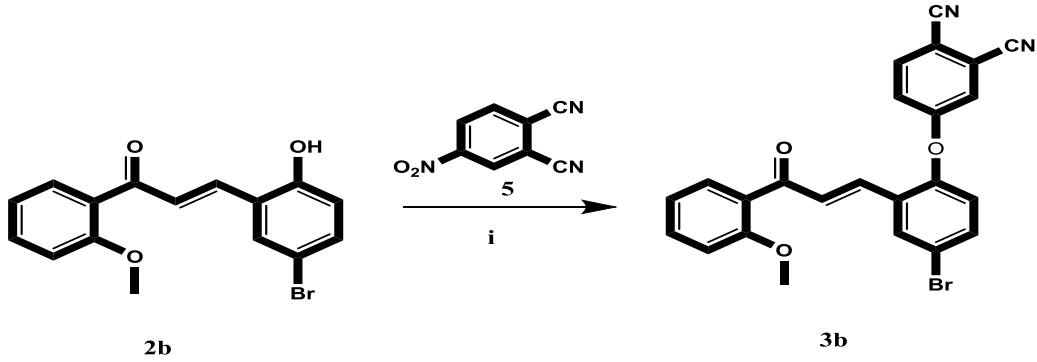
Şekil 66. **3a** Nolu bileşiğin sentez şeması. (i) Kuru DMF, susuz K₂CO₃, 60 °C, N₂

İki boyunlu 100 mL'lik bir balona azot atmosferinde (1.00 g, 3.65 mmol) (2E)-3-(5-klor-2-hidroksifenil)-1-(2-metilfenil)prop-2-en-1-on (**2a**), (0.63 g, 3.65 mmol) 4-nitroftalonitril ve 10 mL kuru DMF konularak 60 °C'de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra ortama susuz (1.51 g, 10.95 mmol) K₂CO₃, 2 saat içerisinde 8 eşit kısım halinde ilave edildi. Reaksiyon azot gazı atmosferinde 60 °C' de TLC (ince tabaka kromatografisi) kontrolü yapılarak 130 saat karıştırılarak sonlandırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı buzun üzerine dökülerek oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Çöken kahverengi renkli ham ürün krozeden süzüldü. Ham ürün sabit faz olarak alüminyum oksit hareketli faz olarak kloroform: etil alkol (100:1) çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Elde edilen beyaz renkli katı ürün (**3a**) desikatörde vakum altında kurutuldu. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 66'da gösterilmektedir.

Tablo 3. **3a** Bileşiğine ait spektral veriler

Kapalı Formül	C ₂₄ H ₁₅ ClN ₂ O ₂
Çözücü sistemi	Kloroform:etil alkol (100:1)
Verim/ Erime Noktası °C	0.80 g (% 55), e.n. 150-152 °C.
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	3105-3040 (Ar-H), 2930(Alifatik. C-H), 2232 (C≡N), 1669 (-C=O), 1571, 1485, 1310, 1248, 1214 (Ar-O-C), 1130 (C-O-C), 1014, 953, 925, 855, 745, 731, 676.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	7.76 (m, 2H, -CH=CH), 7.50-7.40 (m, 4H, ArH), 7.27-7.18 (m, 5H, ArH), 7.02 (d, 1H, ArH), 2.39 (s, 3H, -CH ₃).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	194.63, 160.93, 150.66, 138.03, 137.61, 135.93, 135.69, 132.50, 132.17, 131.65, 131.24, 129.65, 129.28, 128.47, 128.24, 125.57, 122.92, 121.33, 118.02, 115.46, 115.07, 114.67, 109.88, 20.47.
MS (ES+), (m/z)	Hesaplanan: 398.84; Bulunan: 399.09 [M+H] ⁺ .

2.4.4. (*E*)-4-(4-bromo-2-(3-(2-metoksifenil)-3-okso-prop-1-enil)fenoksi) Ftalonitril (**3b**) Sentezi



Şekil 67. **3b** Nolu bileşiğin sentez şeması. (i) Kuru DMF, susuz K_2CO_3 , $60\text{ }^\circ\text{C}$, N_2

İki boyunlu 100 mL'lik bir balona azot atmosferinde (0.56 g, 1.68 mmol) (*E*)-3-(5-brom-2-hidroksifenil)-1-(2-metoksifenil)prop-2-en-1-on (**2b**), (0.29 g, 1.68 mmol) 4-nitroftalonitril ve 10 mL kuru DMF konularak $60\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon içeriğine susuz (0.70 g, 5.10 mmol) K_2CO_3 , 2 saat içerisinde 8 eşit kısım halinde ilave edildi. Reaksiyon, azot gazı atmosferinde $60\text{ }^\circ\text{C}$ ' de TLC (ince tabaka kromatografisi) kontrolü yapılarak 144 saat karıştırılarak sonlandırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı buzun üzerine dökülerek oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Çöken kahverengi renkli ham ürün krozeden süzüldü ve sabit faz olarak alüminyum oksit hareketli faz olarak kloroform çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Elde edilen sarı renkli yağmsı ürün desikatörde vakum altında kurutuldu (**3b**). Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 67'de gösterilmektedir.

Tablo 4. **3b** Bileşiğine ait spektral veriler

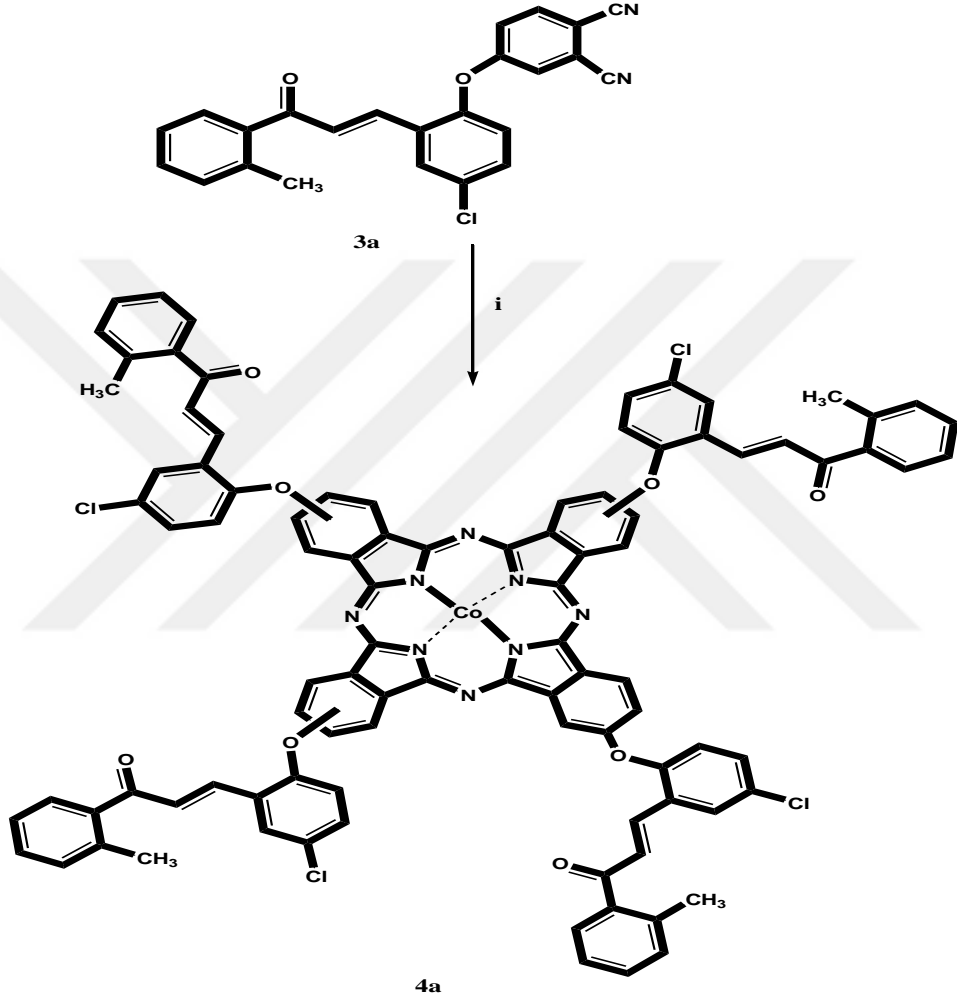
Kapalı Formül	C ₂₄ H ₁₅ BrN ₂ O ₃
Çözücü sistemi	Kloroform
Verim/ Erime Noktası °C	0.59 g (% 74)
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	3074-3006 (Ar-H), 2957-2850 (Alifatik. C-H), 2232 (C≡N), 1657 (-C=O), 1597, 1565, 1435, 1324, 1282, 1243 (Ar-O-C), 1177 (C-O-C), 1055, 951, 824, 754, 668, 577, 523, 518.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	7.92 (s, 1H, -CH=CH), 7.76 (d, 1H, -CH=CH), 7.58 (m, 5H, ArH), 7.43 (m, 2H, ArH), 7.04 (m, 3H, ArH), 3.89 (s, 3H, O-CH ₃).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	191.44, 160.93, 158.37, 151.25, 135.64, 134.62, 133.76, 132.93, 131.41, 130.63, 130.41, 130.34, 128.41, 123.08, 121.51, 121.31, 120.91, 119.89, 117.90, 115.11, 114.71, 111.65, 109.73, 55.81.
MS (ES+), (m/z)	Hesaplanan: 459.29; Bulunan: 459.03 [M] ⁺ .

2.4.5. Metalli Ftalosiyanınların (4a-6a) Genel Sentezi

(0.10 g, 0.25 mmol) (**3a**) Nolu bileşik, ilgili susuz metal tuzları tuzları (M= (16.0 mg, 0.13 mmol) CoCl₂); (18.0 mg, 0.13 mmol) CuCl₂); (11.0 mg, 0.13 mmol) MnCl₂) (3 mL) kuru n-pentanol ve (5 damla) DBU, Schlenk sisteminde 160 °C'de azot atmosferinde 20 saat boyunca karıştırıldılar. Bu süre sonunda reaksiyon karışımları oda sıcaklığına soğutuldu ve her bir karışım üzerine 20 mL etanol ilave edildi, oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldılar. Oluşan çökelekler krozedden süzüldü sırası ile sıcak etanol, metanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Elde edilen yeşil renkli katı ham ürünler, sabit faz olarak alüminyum oksit hareketli faz olarak sırasıyla CoPc için kloroform: etil alkol (100:2), CuPc için kloroform: etil alkol (100:3), MnPc için kloroform:etil alkol (100:3) çözücü sistemleri kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldılar. Kolon sonrasında elde edilen katı kompleksler vakumda desikatörde kurutuldu. CoPc ve CuPc kompleksleri EtOAc, DMF, DCM, CHCl₃ çözücülerinde, MnPc kompleksi ise EtOAc, DMF, DCM, CHCl₃, CH₃COCH₃, DMSO, EtOEt

çözücülerinde çözünmektedir. Bu reaksiyonlara ait sentez şemaları şekil 68-70'de gösterilmektedir.

2.4.5.1. Kobalt(II)Ftalosiyenin (4a) Sentezi

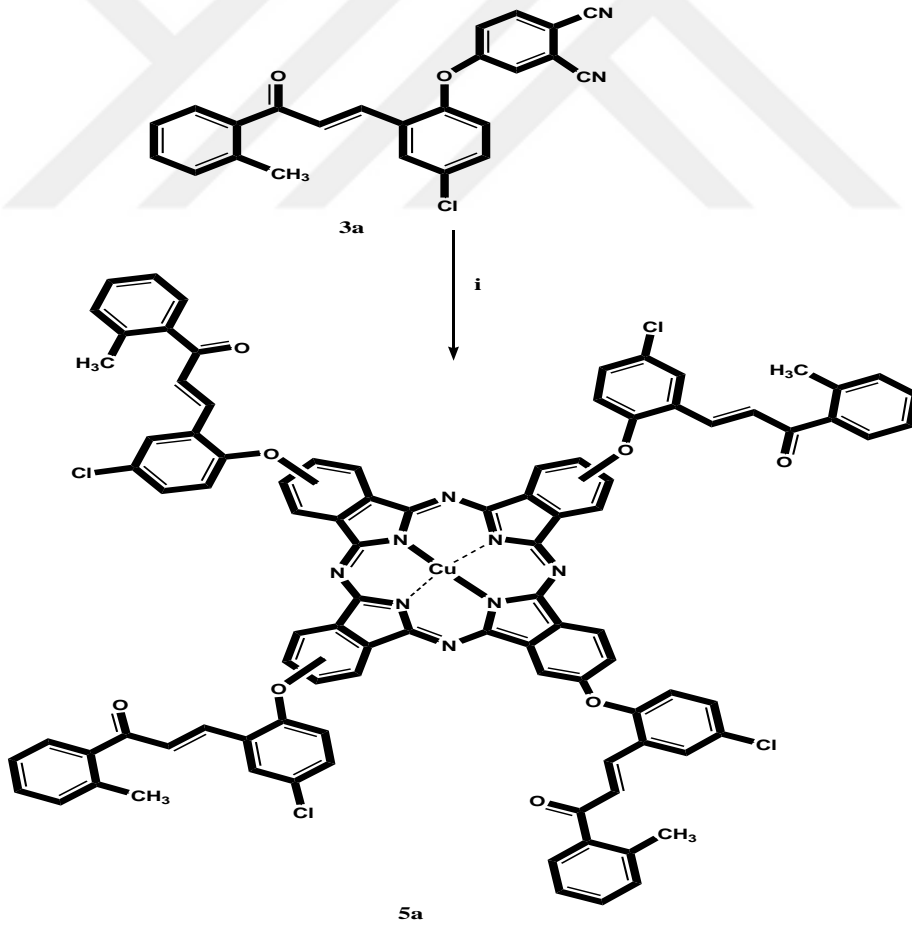


Şekil 68. **4a** Nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, CoCl₂, N₂

Tablo 5. **4a** Bileşiğine ait spektral veriler

Kapalı Formül	$C_{96}H_{60}Cl_4CoN_8O_8$
Çözücü sistemi	Kloroform:etil alkol (100:2)
Verim/ Erime Noktası °C	35.0 mg (% 34), e.n.>300 °C.
IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1}	3065-3025 (Ar-H), 2959-2862 (Alifatik. C-H), 1645(-C=O), 1523, 1464, 1322, 1231 (Ar-O-C), 1094, 1057, 1012, 978, 956, 869, 732, 651.
UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max} , nm (log ϵ)	673 (4.98), 612 (5.40), 328 (4.88).
MALDI-TOF-MS, (m/z)	Hesaplanan: 1654.30; Bulunan:1655.66 $[M+H]^+$.

2.4.5.2. Bakır(II)Ftalosiyenin (**5a**) Sentezi

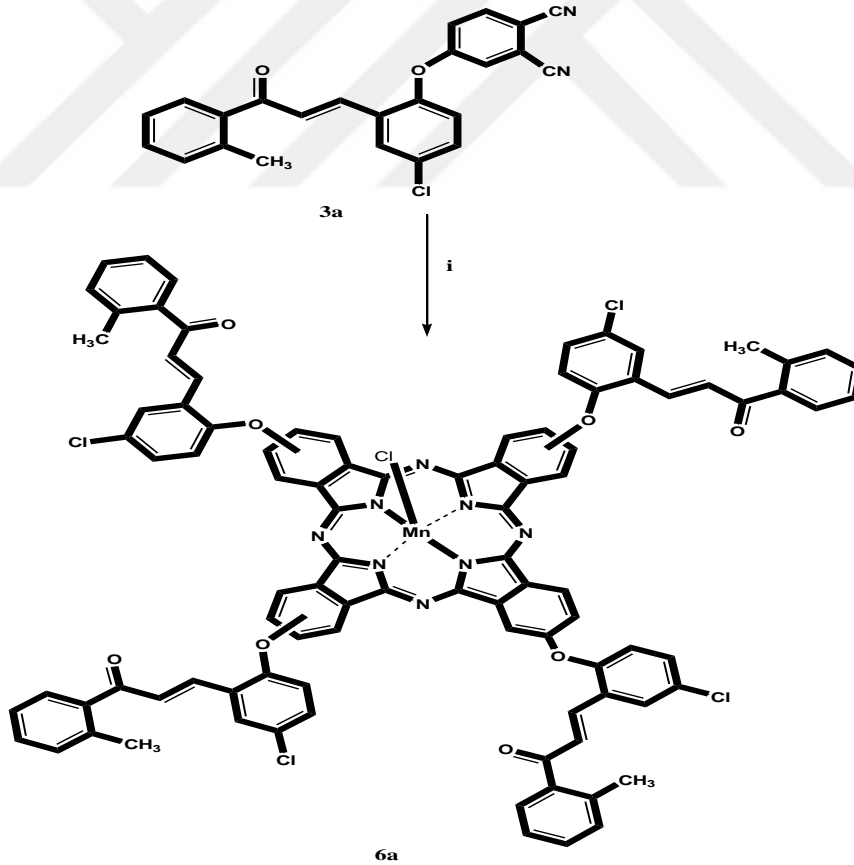


Şekil 69. **5a** Nolu Cu(II)Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, $CuCl_2$, N_2

Tablo 6. **5a** Bileşiğine ait spektral veriler

Kapalı Formül	$C_{96}H_{60}Cl_4CuN_8O_8$
Çözücü sistemi	Kloroform:etil alkol (100:3)
Verim/ Erime Noktası °C	40.0 mg (% 39), e.n.>300 °C.
IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1}	3062-3023 (Ar-H), 2954-2853 (Alifatik. C-H), 1665 (-C=O), 1507, 1465, 1401, 1320, 1257, 1230 (Ar-O-C), 1051, 1011, 981, 925, 868, 732, 743, 684, 608.
UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max} , nm (log ϵ)	682 (4.96), 616 (5.50), 342 (5.16), 286 (5.09).
MALDI-TOF-MS, (m/z)	Hesaplanan: 1658.91; Bulunan: 1658.69 $[M]^+$

2.4.5.3. Mangane(III) Ftalosiyenin (**6a**) Sentezi



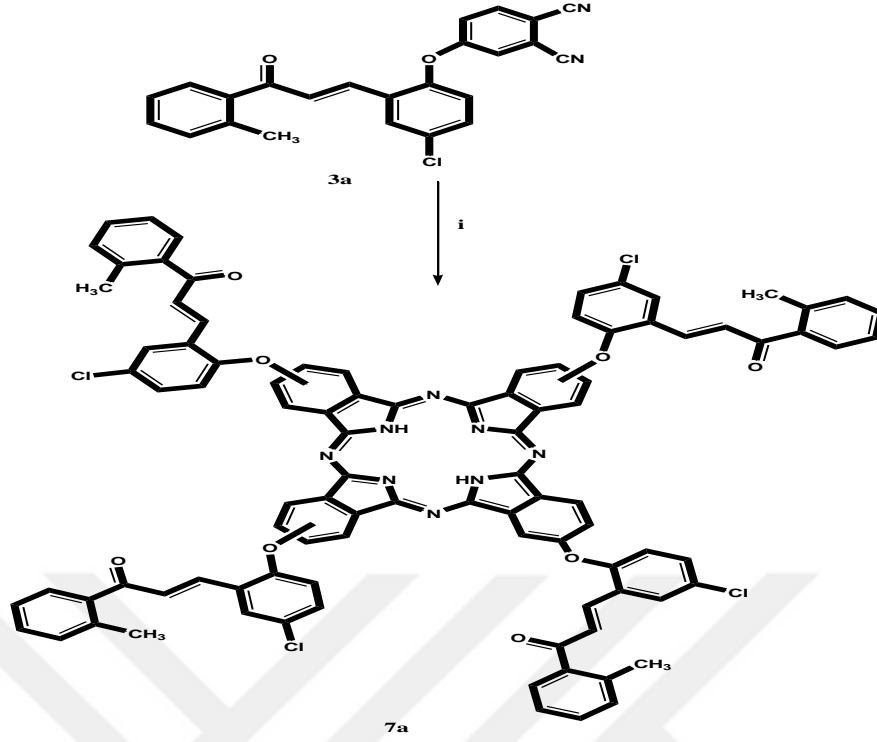
Şekil 70. **6a** Nolu Mn(III)Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, MnCl₂, N₂

Tablo 7. **6a** Bileşiğine ait spektral veriler

Kapalı Formül	$C_{96}H_{60}Cl_5MnN_8O_8$
Çözücü sistemi	Kloroform:etil alkol (100:3)
Verim/ Erime Noktası °C	23.0 mg (% 22), e.n.>300 °C.
IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1}	3098-3020 (Ar-H), 2952-2858 (Alifatik C-H), 1646 (-C=O), 1523, 1465, 1402, 1335, 1230 (Ar-C-O), 1116 (C-O-C), 1074, 1051, 1011 982, 952, 870, 822, 744, 650.
UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max} , nm (log ϵ)	732 (4.98), 665 (5.51), 515 (5.68), 352 (5.10).
MALDI-TOF-MS, (m/z)	Hesaplanan: 1685.76, Bulunan: 1650.93 $[M-Cl]^+$.

2.4.5.4. Metalsiz Ftalosiyanın (7a) Sentezi

(0.15 g, 0.38 mmol) (**3a**) Nolu bileşik, (10 damla) 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ve (4 mL) kuru n-pentanol, bir Schlenk tüpü içerisinde 160 °C'de azot atmosferinde 21 saat süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına soğutuldu, üzerine 20 mL etanol ilave edildi ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Oluşan çökelek krozedden süzüldü, sırası ile sıcak etanol, metanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakumda desikatörde kurutuldu. Elde edilen yeşil renkli katı ham ürün, sabit faz olarak kloroform:etil alkol (100:2) çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Yeşil renkli katı vakumda desikatörde kurutuldu. Ürün EtOAc, DMF, DCM, $CHCl_3$ çözücülerinde çözünmektedir. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 71'de gösterilmektedir.



Şekil 71. **7a** Nolu H₂Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, N₂

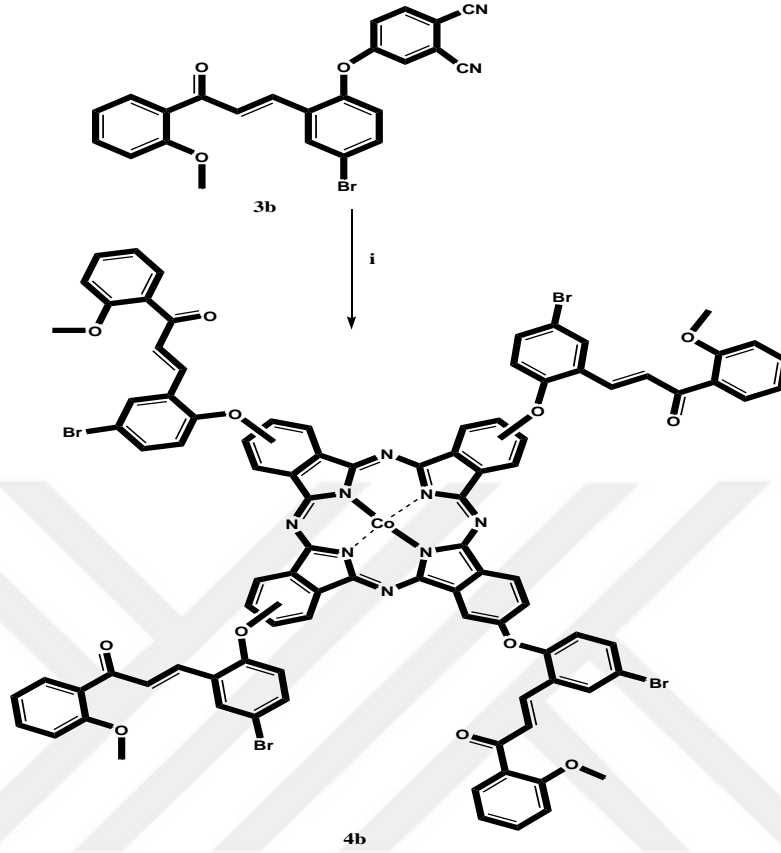
Tablo 8. **7a** Bileşiğine ait spektral veriler

Kapalı Formül	C ₉₆ H ₆₂ Cl ₄ N ₈ O ₈
Çözücü sistemi	Kloroform:etil alkol (100:2)
Verim/ Erime Noktası °C	45.0 mg (% 30), e.n.>300 °C.
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	3287 (N-H), 3063-3020 (Ar-H), 2955-2849 (Alifatik. C-H), 1651 (-C=O), 1601 (N-H, eğilme), 1523, 1463, 1378, 1339, 1229 (Ar-O-C), 1112 (C-O-C), 1092, 1010, 941, 924, 881, 818, 743, 730, 651.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	7.87-7.86 (m, 8H, -CH=CH), 7.65-7.43 (m, 16H, ArH), 7.11(s, 8H, ArH), 7.06-6.96 (m, 16H, ArH), 2.62 (s, 12H, CH ₃).
UV-vis (CHCl ₃): λ _{max} , nm (log ε)	705 (4.99), 671 (5.03), 650 (5.23), 612 (5.40), 324 (4.94).
MALDI-TOF-MS, (m/z)	Hesaplanan: 1597.38; Bulunan: 1598.50 [M+H] ⁺ .

2.4.6. Metalli Ftalosiyeninlerin (4b-6b) Genel Sentezi

(0.10 g, 0.22 mmol) **3b** Nolu bileşik, ilgili susuz metal tuzları (M= (14.0 mg, 0.11mmol) CoCl₂); (15.0 mg, 0.11 mmol) CuCl₂; (11.0 mg, 0.11 mmol) MnCl₂) (3 mL) kuru n-pentanol ve (5 damla) DBU, Schlenk sisteminde 160 °C’de azot atmosferinde 20 saat boyunca karıştırıldılar. Bu süre sonunda reaksiyon karışımınının sıcaklığı oda sıcaklığına soğutuldu, üzerine 20 mL etanol ilave edildi, oda şartlarında 2 saat karıştırıldılar. Oluşan çökelekler krozedden süzöldü sırası ile sıcak etanol, metanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakumda desikatörde kurutuldu. Elde edilen yeşil renkli katı ham ürünler, sabit faz olarak alüminyum oksit hareketli faz olarak sırasıyla CoPc ve CuPc için kloroform, MnPc için diklorometan kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldılar. Kolon sonrasında elde edilen katı kompleksler vakumda desikatörde kurutuldu. CoPc ve CuPc kompleks bileşikleri EtOAc, DMF, DCM, CHCl₃ çözücülerinde, MnPc kompleks bileşiğı ise EtOAc, DMF, DCM, CHCl₃, CH₃COCH₃, DMSO, EtOEt çözücülerinde çözünmektedir. Bu reaksiyonlara ait sentez şemaları şekil 72-74’de gösterilmektedir.

2.4.6.1. Kobalt(II) Ftalosiyenin (4b) Sentezi



Şekil 72. **4b** Nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, CoCl₂, N₂

Tablo 9. **4b** Bileşiğine ait spektral veriler

Kapalı Formül	C ₉₆ H ₆₀ Br ₄ CoN ₈ O ₁₂
Çözücü sistemi	Kloroform
Verim/ Erime Noktası °C	25.0 mg (% 24), e.n.>300 °C.
IR (KBr Tablet), ν/cm ⁻¹	3061 (Ar-H), 2963-2850 (Alifatik. C-H), 1654 (-C=O), 1599, 1454, 1276 (Ar-O-C), 1178 (C-O-C), 1094, 1016, 977, 855, 838, 751, 679.
UV-vis (CHCl ₃); λ _{max} , nm (log ε)	673 (4.99), 612 (5.59), 322 (4.96).
MALDI-TOF-MS, (m/z)	Hesaplanan: 1891.04; Bulunan:1892.10 [M+H] ⁺

2.4.6.2. Bakır(II) Ftalosiyanın (5b) Sentezi

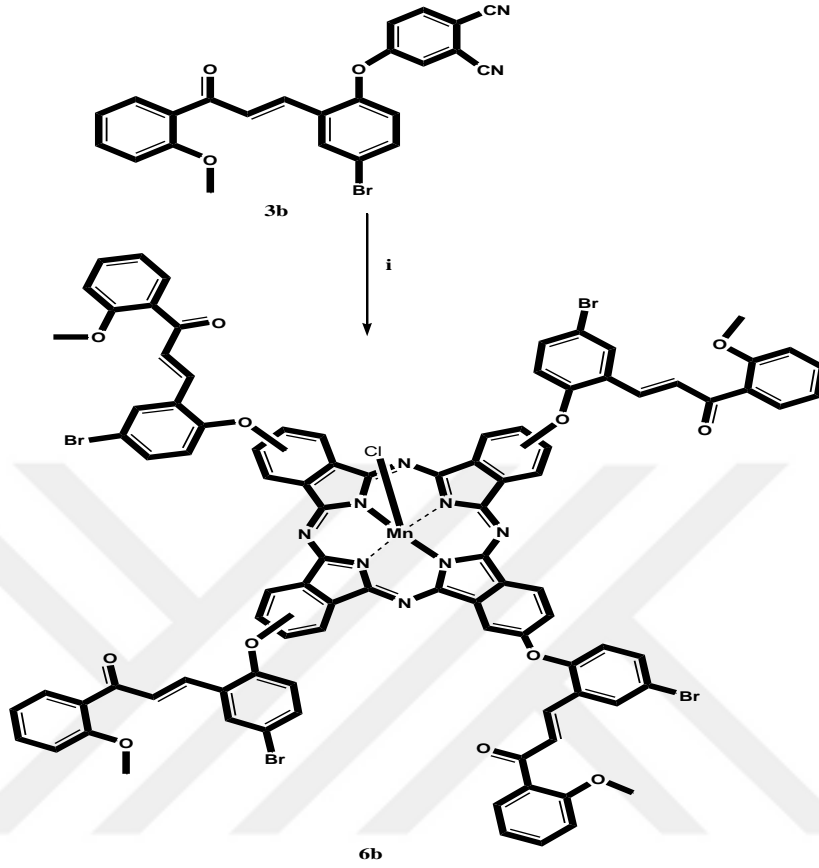


Şekil 73. **5b** Nolu Cu(II)Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, CuCl₂, N₂

Tablo 10. **5b** Bileşiğine ait spektral veriler

Kapalı Formül	C ₉₆ H ₆₀ Br ₄ CuN ₈ O ₁₂
Çözücü sistemi	Kloroform
Verim/ Erime Noktası °C	28.0 mg (% 27), e.n.>300 °C.
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	3067 (Ar-H), 2991-2850 (Alifatik. C-H), 1655 (-C=O), 1463, 1435, 1282, 1229 (Ar-C-O), 1162 (C-O-C), 1051, 1016, 978, 949, 865, 813, 747, 684.
UV-vis (CHCl ₃): λ _{max} , nm (log ε)	683 (4.99), 616 (5.49), 344 (5.13), 285 (5.09).
MALDI-TOF-MS, (m/z)	Hesaplanan: 1900.71; Bulunan:1901.19 [M+H] ⁺

2.4.6.3. Manganez(III) Ftalosiyenin (6b) Sentezi

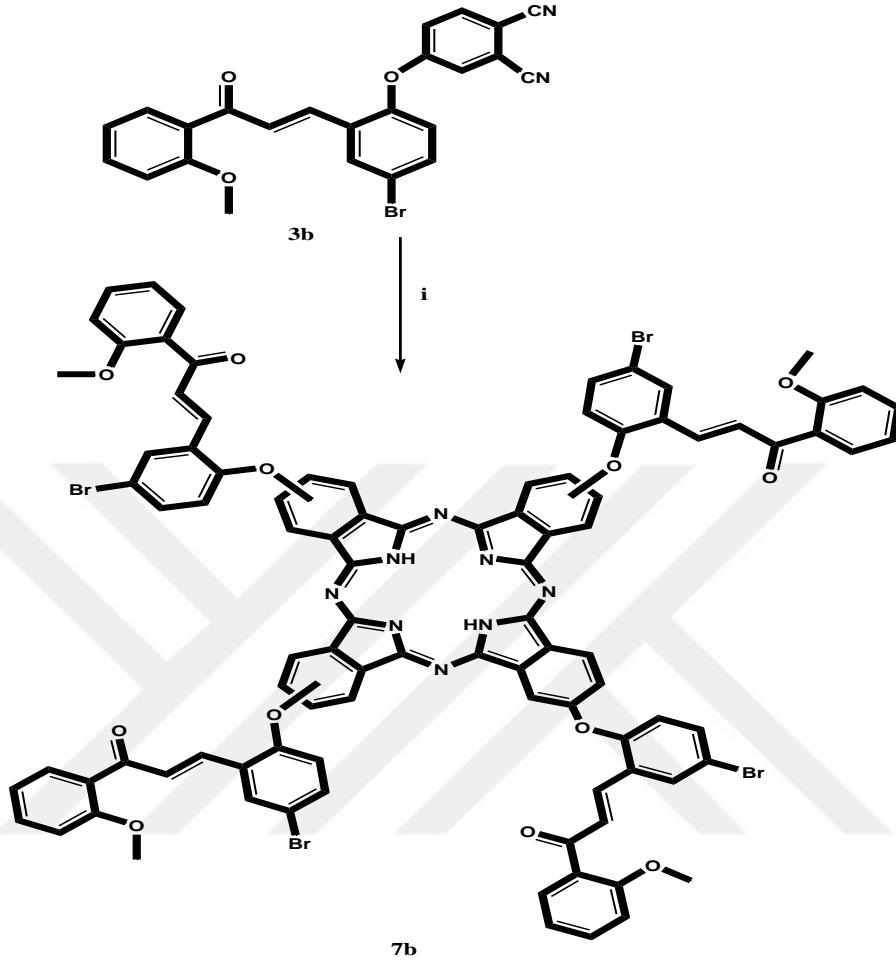


Şekil 74. **6b** Nolu Mn(III)Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, N₂

Tablo 11. **6b** Bileşiğine ait spektral veriler

Kapalı Formül	C ₉₆ H ₆₀ Br ₄ MnN ₈ O ₁₂
Çözücü sistemi	Diklorometan
Verim/ Erime Noktası °C	30.0 mg (% 28), e.n.>300 °C.
IR (KBr Tablet), v/cm ⁻¹	3070(Ar-H), 2954-2848 (Alifatik. C-H), 1668 (-C=O), 1599, 1463, 1400, 1336, 1230 (Ar-O-C), 1175 (C-O-C), 1115, 1075, 969, 953, 821, 744, 644.
UV-vis (CHCl ₃): λ _{max} , nm (log ε)	728 (4.97), 665 (5.46), 528 (5.70), 328 (5.06).
MALDI-TOF-MS, (m/z)	Hesaplanan: 1927.01; Bulunan: 1893.60 [M-Cl+2H] ⁺

2.4.6.4. Metalsiz Ftalosiyenin (7b) Sentezi



Şekil 75. **7b** Nolu H₂Pc bileşiğinin sentez şeması. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, N₂

(0.15 g, 0.25 mmol) **3b** Nolu bileşik, (10 damla)1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ve (4 mL) kuru n-pentanol, bir Schlenk tüpü içerisinde 160 °C'de azot atmosferinde 19 saat boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına soğutuldu, üzerine 20 mL etanol ilave edildi ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Oluşan çökelek krozeden süzüldü sırası ile sıcak etanol, metanol ve dietiler ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Elde edilen yeşil renkli katı ham ürün, sabit faz olarak alüminyum oksit hareketli faz olarak kloroform çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. H₂Pc kompleks bileşiği EtOAc, DMF, DCM, CHCl₃ çözücülerinde çözünmektedir. Verim: 42 mg (%28), e.n.>300 °C. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 75'de gösterilmiştir.

Tablo 12. **7b** Bileşiğine ait spektral veriler

Kapalı Formül	$C_{96}H_{62}Br_4N_8O_{12}$
Çözücü sistemi	Kloroform
Verim/ Erime Noktası °C	42.0 mg (% 28), e.n.>300 °C.
IR (KBr Tablet), v/cm^{-1}	3286 (N-H), 3077-3004 (Ar-H), 2957-2849 (Alifatik. C-H), 1656 (-C=O), 1599 (N-H, eğilme), 1523, 1535, 1463, 1320, 1281 (Ar-C-O), 1162 (C-O-C), 1111, 1091, 1013, 939, 866, 817, 719, 663.
1H -NMR ($CDCl_3$), (δ :ppm)	8.10-7.99 (m, 8H, -CH=CH), 7.64-7.37 (m, 26H, ArH), 7.00-6.91 (m, 16H, ArH), 3.85 (s, 12H, -OCH ₃).
UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max} , nm (log ϵ)	704 (4.98), 669 (5.03), 646 (5.30), 612 (5.48), 340 (4.93).
MALDI-TOF-MS (m/z)	Hesaplanan: 1839.18; Bulunan: 1840.18 $[M+H]^+$

2.5. Elektrokimyasal Ölçümler

2.5.1. Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri

Dönüşümlü voltametri (CV) ve karedalga voltametrisinde (SWV) çalışma aralığı -1.50 ve +1.50 V olacak şekilde ayarlanmış ve voltamogramlar alınmıştır. Karedalga voltametrisinde aynı aralıkda tarama hızı 100 mV/s olarak ayarlanmış ve aynı parametreler kullanılarak ters yönde de tarama gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar aynı çalışma aralığında 25, 50, 100, 250, 500 mV/s tarama hızlarında alınmıştır. Aynı zamanda -1.50 ve +1.50 V çalışma aralığında tarama hızı 100 mV/s ayarlanarak toplamda 20 döngü içeren dönüşümlü voltamogramlar da alınmıştır.

2.5.2. Elektrokimyasal Ölçümlerde Ön İşlemler

Her ölçümden önce platin disk elektrot, platin tel ve doymuş kalomel elektrot yüzeyi iyice temizlenip daha sonra aseton ve diklorometan ile yıkanıp kurutulmuş ve elektrotlar tekrar kullanıma hazır hale getirilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm cam malzemelerin temizliği ise kromik asit ve ultra saf su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CV ve SWV ölçümleri esnasında çözeltilerde bulunan çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için deneylerden önce en az 5 dakika süreyle ölçümü alınacak çözeltilerden ve deney süresince hücreye oksijen girişini engellemek amacıyla çözelti üzerinden saf azot gazı geçirilmiştir.

Elektrokimyasal saflıkta tetrabutylamonyumperkloratın (TBAP) ekstra saf diklorometandaki çözeltisi destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Tüm ölçümlerde kullanılan bu çözeltilerden ölçümler esnasında 5 mL kullanılmıştır. Her ölçümden önce bu çözelti sistemi ile boş ölçümler alınmıştır. Boş ölçümlerin yapılmasının amacı çözücüden kaynaklanabilecek olan safsızlıkların belirlenerek bunların giderilmesini sağlamaktır.

2.5.3. Ftalosiyanın Türevlerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

Elektrokimyasal ölçümlerin yapılması amacı ile incelenen ftalosiyanın türevlerinin 1mM'lık 5'er mL stok çözeltileri hazırlanmıştır. Çözücü olarak ultra saf diklorometan (DCM) kullanılmıştır. Daha sonra elektrokimyasal ölçümleri alınacak olan bu ftalosiyanın bileşiklerinin 1 mM'lık 5'er lik stok çözeltileri, 5 mL destek elektrolit çözeltisine ilave edilerek oluşturulan karışımda gerekli ölçümler yapılmıştır.

2.5.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kare Dalga Voltametri (SWV) Ölçümleri

Tüm elektrokimyasal ölçümler (CV ve SWV) Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Gamry Interface 1000 potansiyostat / galvanostat voltametrik analizör cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak yüzey alanı 0.071 cm^2 olan platin disk, yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR

Bu tez çalışması kapsamında literatürde kayıtlı olmayan toplam 12 adet yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapılarını aydınlatmak amacıyla IR, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle spektral analiz verilerinden faydalanılmıştır. Bileşiklerin UV-vis spektrumları 1x10⁻⁵ mol.dm⁻³ konsantrasyonda CHCl₃ içerisinde alınmıştır. Molar absorplama katsayılarının logaritmaları (logε) değerini hesaplamak için, spektrumlarda ortaya çıkan maksimum absorbansın gerçekleştiği dalga boyu tespit edilmiştir ve bu dalga boyuna karşılık gelen değer kullanılarak logε değerleri hesaplanmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ölçümleri CDCl₃, CD₃OD, DMSO-d₆ çözücülerini kullanılarak alınmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin kütle spektrumları ise kloroform içerisinde alınmıştır.

Ayrıca bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen 6 yeni metali ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacı ile dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) çalışmaları yapılmıştır.

Tablo 13. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri

Bileşik	(NH), (N-H, eğilme), (C≡N), (C=O), OH	(Ar-H)	(Alif. C-H)	(C-O-C)	(Ar-C-O)
2a	3150 (OH), 1613 (C=O)	3020	2959-2854	1118	1287
3a	2232 (C≡N), 1669 (C=O)	3105-3040	2930	1130	1214
4a	1645 (C=O)	3065-3025	2959-2862	1117	1231
5a	1665 (C=O)	3062-3023	2954-2853	1117	1230
6a	1646 (C=O)	3098-3020	2952-2858	1116	1230
7a	3287 (NH), 1601 (N-H, eğilme), 1651(C=O)	3063-3020	2955-2849	1112	1229
2b	3170 (OH), 1615 (C=O)	3000	2960-2851	1112	1270
3b	2232 (C≡N), 1657 (C=O)	3074-3006	2957-2850	1177	1243
4b	1654 (C=O)	3061	2963-2850	1178	1276
5b	1655 (C=O)	3067	2991-2850	1162	1229
6b	1668 (C=O)	3070	2954-2848	1175	1230
7b	3286 (NH), 1599 (N-H, eğilme), 1656 (C=O)	3077-3004	2957-2849	1162	1281

Tablo 14. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis spektral değerleri

Bileşik	λ_{\max} , nm (log ϵ)				
4a	673 (4.98)	612 (5.40)	318 (4.88)	-	-
5a	682 (4.96)	616 (5.50)	342 (5.16)	282 (5.09)	-
6a	732 (4.98)	665 (5.51)	515 (5.68)	352 (5.10)	-
7a	705 (4.99)	671 (5.03)	650 (5.23)	612 (5.40)	324 (4.99)
4b	673 (4.99)	612 (5.59)	322 (4.96)	-	-
5b	683 (4.99)	616 (5.49)	344 (5.13)	285 (5.09)	-
6b	728 (4.97)	665 (5.46)	528 (5.70)	328 (5.06)	-
7b	704 (4.98)	669 (5.03)	646 (5.30)	612 (5.48)	340 (4.93)

Tablo 15. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin kütle spektral (MS) verileri ve reaksiyon verimleri

Bileşik	Hesaplanan kütle (g/mol) (m/z)	Spektral veri	Reaksiyon verimi
2a	272.73	272.45 [M] ⁺	% 82
3a	398.84	399.09 [M+H] ⁺	% 55
4a	1654.30	1655.66 [M+H] ⁺	% 34
5a	1658.91	1658.69 [M] ⁺	% 39
6a	1685.76	1650.93 [M-Cl] ⁺	% 22
7a	1597.38	1598.50 [M+H] ⁺	% 30
2b	333.18	333.67 [M] ⁺	% 77
3b	459.29	459.03 [M] ⁺	% 59
4b	1891.04	1892.10 [M+H] ⁺	% 24
5b	1900.71	1901.19[M+H] ⁺	% 27
6b	1927.01	1893.60 [M-Cl+2H] ⁺	% 28
7b	1839.18	1840.89 [M+H] ⁺	% 28

Tablo 16. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik	Ar-C	O-CH ₃	C=O	=CH ₂	CH ₃
2a	160.60, 141.13, 136.54, 131.94, 131.52, 130.77, 128.54, 128.24, 126.09, 123.21, 120.94, 119.40.		196.10	125.56, 139.78	20.38
3a	160.93, 150.66, 137.61, 135.93, 135.69, 132.50, 132.17, 131.65, 131.24, 129.65, 129.28, 128.47, 128.24, 125.57, 122.92, 118.02, 115.46, 115.07, 114.67, 109.88.		194.63	121.33, 138.03	20.47
2b	158.10, 156.03, 133.87, 132.97, 130.98, 130.10, 128.99, 127.65, 124.09, 117.91, 111.71, 111.58.	55.64	194.44	120.62, 138.52	
3b	160.93, 158.37, 151.25, 134.62, 133.76, 132.93, 131.41, 130.63, 130.41, 130.34, 128.41, 123.08, 121.51, 120.91, 119.89, 117.90, 115.11, 114.71, 111.65, 109.73.	55.81	191.44	121.31, 135.64	

Tablo 17. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik	Ar-H	-CH=CH	NH	CH ₃	O-CH ₃
2a	7.70 (s, 1H, Ar-H), 7.56 (d, 1H, Ar-H), 7.34-7.30 (m, 2H, Ar-H), 6.80 (d, 1H, Ar-H), 6.16 (dd, 1H, Ar-H), 7.41 (d, 1H, Ar-H)	7.71 (d,1H,-CH=CH), 7.43 (d,1H,CH=CH)		2.36 (s, 3H, CH ₃)	
3a	7.50-7.40 (m, 4H), 7.27- 7.18 (m, 5H), 7.02 (d,1H)	7.76 (m, 2H,-CH=CH)		2.39 (s, 3H, CH ₃)	
7a	7.65-7.43 (m, 16H, ArH), 7.11(s, 8H, ArH), 7.06-6.96 (m, 16H, ArH)	7.87-7.86 (m,8H,-CH=CH)	-	2.62 (s,12H, CH ₃)	
2b	7.56 (s, 1H, Ar-H), 7.52 (d, 1H, Ar-H), 7.42 (t, 1H, Ar-H), 7.22 (d, 1H, Ar-H), 6.98 (t, 1H, Ar-H), 6.95 (d, 1H, Ar-H), 6.71 (d, 1H, Ar-H)	7.79 (d,1H,-CH=CH), 7.37 (d, 1H, -CH=CH)			3.84 (s,3H,-OCH ₃)
3b	7.58 (m, 5H, ArH), 7.43 (m, 2H, ArH), 7.04 (m, 3H, ArH)	7.92 (s,1H-CH=CH), 7.76 (d, 1H, -CH=CH)			3.89 (s,3H,-OCH ₃)
7b	7.64-7.37 (m, 26H, ArH), 7.00-6.91 (m, 16H, ArH)	8.10-7.99 (s, 8H, -CH=CH)	-		3.85 (s,12H,-OCH ₃)

Tablo 18. Sentezlenen metalli ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	Redoks Basamağı	^a $E_{1/2}$	^b ΔE_p (mV)	^c $\Delta E_{1/2}$
4a	R ₁	-0.28 ^d	133	1.08
	R ₂	-1.42 ^e	175	
	O ₁	0.80	148	
5a	R ₁	-0.82	145	1.78
	R ₂	-1.18	140	
	R ₃	-1.47	182	
	O ₁	0.96	138	
6a	R ₁	-0.13 ^f	140	1.28
	R ₂	-1.05 ^g	146	
	R ₃	-1.42 ^h	175	
	O ₁	1.15	129	
4b	R ₁	-0.32 ^d	145	1.05
	R ₂	-1.46 ^e	130	
	O ₁	0.73	128	
5b	R ₁	-0.88	132	1.80
	R ₂	-1.21	139	
	R ₃	-1.50	191	
	O ₁	0.92	128	
6b	R ₁	-0.16 ^f	135	1.23
	R ₂	-1.11 ^g	143	
	O ₁	1.07	131	

Tüm voltametik veriler doygun kalomel elektroda (SCE) karşı verilmiştir. **a:** $E_{1/2}$ değerleri 0.100 Vs⁻¹ tarama hızında SCE elektroduna karşı $((E_{pa}+E_{pc})/2)$ olarak verilmiştir. **b:** $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$. **c:** $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}$ (ilk yükseltgenme potansiyeli) - $E_{1/2}$ (ilk indirgenme potansiyeli) **d:** Co^{II}Pc/Co^IPc metal indirgenirken belirlenen değer **e:** Pc²⁻/Pc³⁻ Pc halkası indirgenirken belirlenen değer **f:** Cl-Mn^{III}Pc/Cl-Mn^{II}Pc metal indirgenirken belirlenen değer **g:** Cl-Mn^{II}Pc/Cl-Mn^IPc metal indirgenirken belirlenen değer **h:** Pc²⁻/Pc³⁻ Pc halkası indirgenirken belirlenen değer

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

(2E)-3-(5-klor-2-hidroksifenil)-1-(2-metilfenil)prop-2-en-1-on (**2a**) orijinal bileşiği sentezinde, içerisinde NaOH bulunan balona etil alkolde çözülmüş 2'-metil asetofenon ve 5-klorosalisilaldehit bileşikleri ilave edildi. Reaksiyon karışımı N₂ atmosferinde 24 saat karıştırıldı. Tamamlanan reaksiyon üzerine soğuk su ilave edildikten sonra 2N'lik HCl ile yıkandı, liyofilizatörde kurutuldu. Sentezlenen (**2a**) nolu orijinal bileşik % 82 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiğin yapısı IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen (**2a**) nolu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 1), 5-klorosalisilaldehit bileşiğinde var olan fenolik O-H grubu gerilim titreşiminin kaybolması ve bunun yerine elde edilen (**2a**) nolu bileşikte 3150 cm⁻¹ de alifatik O-H grubu gerilim titreşiminin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**2a**) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (Ek Şekil 3) sentezlenen bileşiği ¹H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**2a**) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 4) aromatik halkalara ait 12 adet karbon sinyalinin yanı sıra yapıya bağlanan alifatik gruplardaki karbon sinyali ise 20.38 ppm aralığında çıkması sentezlenen bileşiği ¹³C-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**2a**) Bileşiği için moleküler iyon piki m/z = 272.45 [M]⁺ 'nın gözlenmiş olması bu yeni bileşiğin yapısını desteklemektedir. (2E)-3-(5-brom-2-hidroksifenil)-1-(2-metoksifenil)prop-2-en-1-on (**2b**) orijinal bileşiği sentezinde, içerisinde NaOH bulunan balona etil alkolde çözülmüş 2'-metoksi asetofenon ve 5-bromosalisilaldehit bileşikleri ilave edildi. Reaksiyon karışımı N₂ atmosferinde 24 saat karıştırıldı. Tamamlanan reaksiyon üzerine soğuk su ilave edildikten sonra 2N'lik HCl ile yıkandı.

Sentezlenen (**2b**) nolu orijinal bileşik % 77 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiğin yapısı IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen (**2b**) nolu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 22), 5-bromosalisilaldehit bileşiğinde var olan fenolik O-H grubu gerilim titreşiminin kaybolması ve bunun yerine elde edilen (**2b**) nolu bileşikte 3170 cm⁻¹ de alifatik O-H grubu gerilim titreşiminin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**2b**) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (Ek Şekil 24) sentezlenen bileşiği ¹H-NMR

spektrumu yönünden desteklemektedir. **(2b)** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda (Ek Şekil 25) aromatik halkalara ait 12 adet karbon sinyalinin yanı sıra yapıya bağlanan alifatik gruplardaki karbon sinyali ise 55.64 ppm aralığında çıkması sentezlenen bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. **(2b)** Bileşiği için MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 23) ise $333.67 [\text{M}]^+$ da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması bu yeni bileşiğin yapısını desteklemektedir.

(2E)-3-(5-klor-2-hidroksifenil)-1-(2-metilfenil)prop-2-en-1-on **(2a)** ve 4-nitroftalonitril başlangıç maddeleri kuru DMF ortamında kuru K_2CO_3 ile N_2 atmosferinde (1:1) oranında reaksiyona sokularak $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 120 saat ısıtılıp karıştırılmasıyla (E)-4-(4-kloro-2-(3-okso-3-o-toliyprop-1-enil)fenoksi) ftalonitril **(3a)** bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalonitril bileşiği % 55 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiğin yapısı IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 1), Ar-H titreşimleri $3105\text{-}3040\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-H gerilim titreşimleri 2930 cm^{-1} , $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilim titreşimi 2232 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. **(2a)** Bileşiğindeki –OH gerilim titreşiminin **(3a)** nolu bileşiğin IR spektrumunda görülmemesi yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir. **(3a)** Bileşiğinin ^1H -NMR spekturumunda (Ek Şekil 5) başlangıç maddesi **(2a)** bileşiğinin –OH protonuna ait yayvan singlet pikin kaybolması, yapıda aromatik protonlara ait 7.50-7.40 (m, 4H, ArH), 7.27-7.18 (m, 5H, ArH), 7.02 (d, 1H, ArH) ve metil grubuna ait 2.39 (s, 3H, $-\text{CH}_3$) piklerin çıkması sentezlenen bileşiği ^1H -NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. **(3a)** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda (Ek Şekil 8) $\delta = 115.46, 115.07\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkan karbon rezonansları nitril grubunun varlığına işaret etmektedir. Ayrıca MS (ES+) tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 6) moleküler iyon piki $m/z = 399.09 [\text{M}+\text{H}]^+$ olarak tespit edilmiştir.

(2E)-3-(5-brom-2-hidroksifenil)-1-(2-metoksifenil)prop-2-en-1-on **(2b)** ve 4-nitroftalonitril başlangıç maddeleri kuru DMF ortamında kuru K_2CO_3 ile N_2 atmosferinde (1:1) oranında reaksiyona sokularak $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 120 saat ısıtılıp karıştırılmasıyla (E)-4-(4-bromo-2-(3-(2-metoksifenil)-3-okso-prop-1-enil)fenoksi)ftalonitril **(3b)** bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalonitril bileşiği % 74 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiğin yapısı IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 26), Ar-H titreşimleri $3074\text{-}3006\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-H gerilim titreşimleri $2957\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilim titreşimi 2232 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. **(2b)** Bileşiğindeki –OH gerilim titreşiminin **(3b)** nolu bileşiğin IR

spektrumunda görülmemesi yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir. **(3b)** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spekturumunda (Ek Şekil 28) başlangıç maddesi **(2b)** bileşiğinin –OH protonuna ait yayvan singlet pikin kaybolması, yapıda aromatik protonlara ait 7.58 (m, 5H, ArH), 7.43 (m, 2H, ArH), 7.04 (m, 3H, ArH) ve metoksi grubuna ait 3,89 (s, 3H, O-CH₃) piklerin çıkması sentezlenen bileşiği $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yönünden desteklemektedir. **(3b)** Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 29) $\delta = 115.11, 117.90$ ppm'de ortaya çıkan karbon rezonansları nitril grubunun varlığına işaret etmektedir. Ayrıca MS (ES⁺) tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 27) moleküler iyon piki $m/z = 459.03$ [M]⁺ olarak tespit edilmiştir.

Bir Schlenk sistemi içerisinde **(3a)** nolu bileşiğin kuru n-pentanoldeki çözeltisine, elde edilecek her kompleks için ilgili susuz metal tuzlarının (CoCl₂, CuCl₂ ve MnCl₂) ve DBU'nun ilavesinden sonra oluşan karışımın, 160 °C'de azot atmosferinde 20 saat boyunca karıştırılması sonucu kobalt(II) ftalosiyanın **(4a)** bileşiği, bakır(II) ftalosiyanın **(5a)** bileşiği ve mangan(III) ftalosiyanın **(6a)** bileşiği sentezlenmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen katı ham ürünler, sırasıyla CoPc için kloroform: etil alkol (100:2), CuPc için kloroform: etil alkol (100:3), MnPc için kloroform: etil alkol (100:3) çözücü sistemleri kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldılar. Ayrıca kobalt ftalosiyanın **(4a)** bileşiği % 34, bakır ftalosiyanın **(5a)** bileşiği % 39, mangan ftalosiyanın **(6a)** bileşiği % 22 verimle elde edilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen kobalt ftalosiyanın **(4a)** bileşiği, bakır ftalosiyanın **(5a)** bileşiği ve mangan ftalosiyanın **(6a)** bileşiğinin IR spektrumları oldukça benzerdir. Her bir ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumlarında (Ek Şekil 9, Ek Şekil 12 ve Ek Şekil 15) **(3a)** bileşiğine ait 2232 cm⁻¹'de görülen C≡N gerilme titreşiminin kaybolması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu kobalt ftalosiyanın **(4a)**, bakır ftalosiyanın **(5a)** bileşiği ve mangan ftalosiyanın **(6a)** bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ftalosiyanın sınıfı bileşiklerin kütle spektrumlarını yorumlamak bazı sebepler nedeniyle oldukça zordur. Bunlardan bazıları; yüksek molekül ağırlıklarına sahip olmaları, metanol gibi çözücülerdeki düşük çözünürlükleridir. Yapılarının büyüklüğü sebebiyle ftalosiyanın bileşiklerinde fragment analizi yaparak sonuca gidilmesi de oldukça zordur [58]. **(3a)** nolu ftalonitril türevi üzerinden sentezlenen Co(II), Cu(II) ve Mn(III) ftalosiyanın bileşiklerinin **(4a, 5a ve 6a)** kütle spektrumlarında sırasıyla 1655.66 [M+H]⁺, 1658.69 [M]⁺ ve 1650.93 [M-Cl]⁺ moleküler iyon pikleri gözlemlenmiştir (Ek Şekil 10, Ek Şekil 13 ve Ek Şekil 16) bu değerler sentezlenen kobalt ftalosiyanın **(4a)**, bakır ftalosiyanın **(5a)** ve mangan

ftalosiyenin (**6a**) bileşiklerinin önerilen yapılarını desteklemektedir. (**4a**) ve (**5a**) bileşiklerinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-vis spektrumları sırası ile Ek Şekil 11, Ek Şekil 14 ve Ek Şekil 17'de görülmektedir. Co(II) (**4a**) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 11) görünür bölgede $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait Q absorpsiyon bandları λ_{max} , nm(log ϵ): 673 (4.98), 612 (5.40) nm'de gözlemlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyon bandları ise λ_{max} , nm(log ϵ): 328 (4.88)nm'de gözlemlenmiştir. Cu(II) (**5a**) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 14) görünür bölgede $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait Q absorpsiyon bandları λ_{max} , nm(log ϵ): 682 (4.96), 616 (5.50), nm'de gözlemlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyon bandları ise λ_{max} , nm(log ϵ): 342 (5.16), 286 (5.09) nm'de gözlemlenmiştir. Mn(III) (**6a**) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 17) görünür bölgede $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait Q absorpsiyon bandları λ_{max} , nm(log ϵ): 732 (4.98), 665 (5.51), 515 (5.68) nm'de gözlemlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyon bandları ise λ_{max} , nm(log ϵ): 352 (5.10) nm'de gözlemlenmiştir. Bu spektral veriler önerilen bileşiklerin yapılarını desteklemektedir.

(**7a**) Nolu metallsiz ftalosiyenin bileşiği, (**3a**) numaralı sübstitüe ftalonitril türevinin çözücü olarak yüksek kaynama noktasına sahip n-pentanol ortamında ve katalizör olarak kuvvetli bir organik baz olan DBU varlığında, 160 °C'de 21 saat boyunca azot gazı atmosferinde karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. Elde edilen katı ham ürün, kloroform: etil alkol(100:2) çözücü sistemi kullanılarak bazik alümina üzerinden kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmıştır ve % 30 verimle yeşil renkli metallsiz ftalosiyenin (**7a**) bileşiği elde edilmiştir. Metallsiz ftalosiyenin (**7a**) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 18), (E) - 4- (4-kloro-2-(3- okso-3-o-toliyprop-1-enil)fenoksi) ftalonitril (**3a**) bileşiğine ait 2232 cm⁻¹'de görülen C \equiv N gerilme titreşiminin kaybolması ve 3287 cm⁻¹'de halka içi N-H gerilme titreşiminin ortaya çıkması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu metallsiz ftalosiyenin (**7a**) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 3063-3020 cm⁻¹'de Ar-H, 2955-2849 cm⁻¹'de Alif. C-H, 1601 cm⁻¹'de N-H (eğ.), 1229 cm⁻¹'de Ar-O-C ve 1112 cm⁻¹'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Metallsiz ftalosiyenin (**7a**) bileşiğinin dötero kloroformda alınan ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 20) beklenildiği gibi toplam 62 protona ait kimyasal kayma değerleri 7.87-7.86 (m, 8H, -CH=CH), 7.65-7.43 (m, 16H, ArH), 7.11(s, 8H, ArH), 7.06-6.96 (m, 16H, ArH), 2.62 (s, 12H, CH₃) ppm'de gözlemlenmiştir. Elde edilen bu ¹H-NMR spektrumu verileri (**7a**) bileşiğinin önerilen

yapısını desteklemektedir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 19) 1598.50 $[M+H]^+$ de görülen iyon piki metalsiz ftalosiyanın (**7a**) bileşiğinin yapısını desteklemektedir. Metalsiz ftalosiyanın (**7a**) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 21) görünür bölgede $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait Q absorpsiyon bandları λ_{max} , nm(log ϵ): 705 (4.99), 671 (5.03), 650 (5.23), 612 (5.40) nm'de gözlemlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyon bandları ise λ_{max} , nm(log ϵ): 324 (4.94) nm'de gözlemlenmiştir. Bu bileşiğin UV-vis spektrumunda 705 ve 671 nm'de görülen ikiye ayrılmış Q bandlarına sahip olması, D_{2h} simetrisine sahip monomerik metalsiz ftalosiyanın (**7a**) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

Bir Schlenk sistemi içerisinde (**3b**) nolu bileşiğin kuru n-pentanoldeki çözeltisine, elde edilecek her kompleks için ilgili susuz metal tuzlarının ($CoCl_2$, $CuCl_2$ ve $MnCl_2$) ve DBU'nun ilavesinden sonra oluşan karışımın, 160 °C'de azot atmosferinde 20 saat boyunca karıştırılması sonucu kobalt ftalosiyanın (**4b**) bileşiği, bakır ftalosiyanın (**5b**) bileşiği ve mangan ftalosiyanın (**6b**) bileşiği sentezlenmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen katı ham ürünler sırasıyla CoPc ve CuPc için kloroform, MnPc için diklorometan kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldılar ve kobalt ftalosiyanın (**4b**) bileşiği % 24, bakır ftalosiyanın (**5b**) bileşiği % 27, mangan ftalosiyanın (**6b**) bileşiği de %28 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen kobalt(II) ftalosiyanın (**4b**) bileşiğinin IR spektrumu Ek Şekil 30'da görülmektedir. Başlangıç bileşiğinin (**3b**) IR spektrumunda 2232 cm^{-1} 'de gözlenen $C\equiv N$ gerilim titreşiminin sentezlenen ftalosiyanın bileşiğinin (**4b**) IR spektrumunda kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca 3063 cm^{-1} 'de Ar-H, 2963-2923 cm^{-1} 'de Alif. C-H, 1727 (C=O), 1282 cm^{-1} 'de Ar-O-C ve 1112 cm^{-1} 'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Co(II), Cu(II) ve Mn(III) ftalosiyanınların (**4b**, **5b**, **6b**) paramanyetik Co(II), Cu(II), Mn(III) iyonlarını bulundurmaları sebebiyle 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır [115]. (**4b**) Bileşiğinin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 31) 1892.10 $[M+H]^+$ 'da iyon piki belirlenmiştir ve bu değer bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın (**4b**) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 32) görünür bölgede $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait Q absorpsiyon bandı λ_{max} , nm(log ϵ): 673 (4.99) nm' de ortaya çıkmıştır. 612 (5.49) nm'de Q bandı yanında gözlenen omuz ise ftalosiyanınların dimerik formlarının agregasyonu nedeniyle ortaya çıkan piktir. (**4b**) Bileşiğinin soret bandına ait absorpsiyon bandı ise λ_{max} : 322 (4.96) nm'de ortaya çıkmıştır. Bu ftalosiyanın

bileşiğinin UV-vis spektrumu metalli ftalosiyanın genel UV-vis spektrumları ile uyum içerisinde bu durum (**4b**) bileşiğinin önerilen yapısını desteklemektedir.

Sentezi gerçekleştirilen bakır(II) ftalosiyanın (**5b**) bileşiği ve mangan(III) ftalosiyanın (**6b**) bileşiğinin IR spektrumları oldukça benzerdir. Her iki ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 33 ve Ek Şekil 36) (**3b**) bileşiğine ait 2232 cm^{-1} 'de görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşiminin kaybolması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu bakır ftalosiyanın (**5b**) bileşiği ve mangan ftalosiyanın (**6b**) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ftalosiyanın sınıfı bileşiklerin kütle spektrumlarını yorumlamak bazı sebepler nedeniyle oldukça zordur. Bunlardan bazıları; yüksek molekül ağırlıklarına sahip olmaları, metanol gibi çözücülerdeki düşük çözünürlükleridir. Ayrıca, yapılarının büyüklüğü sebebiyle ftalosiyanın bileşiklerinde fragment analizi yaparak sonuca gidilmesi de oldukça zordur [58]. (**3b**) nolu ftalonitril türevi üzerinden sentezlenen Cu(II) ve Mn(II) ftalosiyanın bileşiklerinin (**5b** ve **6b**) kütle spektrumlarında sırasıyla $1901.19[\text{M}+\text{H}]^+$ ve $1893.60[\text{M}-\text{Cl}+2\text{H}]^+$ iyon pikleri gözlemlenmiştir (Ek Şekil 34, Ek Şekil 37) bu değerler sentezlenen bakır(II) ftalosiyanın (**5b**) ve mangan(III) ftalosiyanın (**6b**) bileşiklerinin önerilen yapılarını desteklemektedir. (**5b**) ve (**6b**) bileşiklerinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-vis spektrumları sırası ile Ek Şekil 35 ve Ek Şekil 38' de görülmektedir. Cu (II) (**5b**) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 35) görünür bölgede $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait Q absorpsiyon bandları λ_{max} , nm(log ϵ): 683 (4.99), 616 (5.49), 728 (4.97), 665 (5.46), 528 (5.70) nm'de gözlemlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyon bandları ise λ_{max} , nm(log ϵ): 344 (5.13), 285 (5.09) ve 328 (5.06) nm'de gözlemlenmiştir.

Metalsiz ftalosiyanın (**7b**) bileşiğinin dötero kloroform da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 41) beklenildiği gibi toplam 62 protona ait kimyasal kayma değerleri 8.10-7.99 (m, 8H, $-\text{CH}=\text{CH}$), 7.64-7.37 (m, 26H, ArH), 7.00-6.91 (m, 16H, ArH), 3.85 (s, 12H, $-\text{OCH}_3$) ppm' de gözlemlenmiştir. Metalsiz ftalosiyanın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda oldukça karakteristik olan merkezi ftalosiyanın halkasındaki N-H protonlarına ait kimyasal kayma değeri genellikle negatif ppm'de (yukarı alanda) görülmektedir [22], ancak kuvvetli agregasyon olması durumunda $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda N-H protonları gözlemlenmez [23]. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 40) $1840.18[\text{M}+\text{H}]^+$ 'de görülen moleküler iyon piki metalsiz ftalosiyanın (**7b**) bileşiğinin yapısını desteklemektedir.

Ftalosiyeninlerin ultraviyole (morötesi) ve görünür bölgede karakteristik iki absorpsiyon bandı vardır bu absorpsiyon bandları $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bandlardan biri yaklaşık olarak 650-700 nm civarında görülen keskin Q bandı ve değeri ise yaklaşık olarak 350 nm civarında zayıf B (Soret) bandıdır. $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı bölgesi, ftalosiyenin bileşiğinin metalli ya da metallsiz (metal-free) olduğu konusunda bilgi edinmemize yardımcı olmaktadır. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerde simetri farklıdır. Ftalosiyenin halkasında bulunan metal ile bağ yapabilen birbiriyle eşdeğer olan dört azot atomunun varlığından dolayı metalli ftalosiyeninler D_{4h} simetrisine sahiptir bundan dolayı Q bandı keskin bir band şeklinde görülmektedir [17]. Metallsiz ftalosiyeninler de ise simetri D_{2h} 'a düşer ve Q bandı yarılarak iki eşit band oluşmasıyla sonuçlanır [115]. Metallsiz ftalosiyenin (**7b**) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-vis spektrumunda (Ek Şekil 42) görünür bölgede $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait Q absorpsiyon bandları λ_{max} , nm(log ϵ): 704 (4.98), 669 (5.03), 646 (5.30), 612 (5.48), nm'de gözlemlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyon bandları ise λ_{max} , nm(log ϵ): 340 (4.93) nm'de gözlemlenmiştir. Bu bileşiğin UV-vis spektrumunda 704 ve 669 nm civarında görülen ikiye yarılmış Q bandına sahip olması, D_{2h} simetrisine sahip monomerik metallsiz ftalosiyenin (**7b**) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

4.2. Voltametrik Ölçüm Sonuçları

Çalışmanın bu bölümünde; redoks aktif olan ve olmayan farklı metal merkezleri içeren çeşitli Pc bileşiklerinin temel redoks davranışlarındaki farklarının aydınlatılmasına, bu farklı metal merkezlerinin Pc merkezli redoks olayları üzerindeki etkisinin anlaşılması çalışılmıştır.

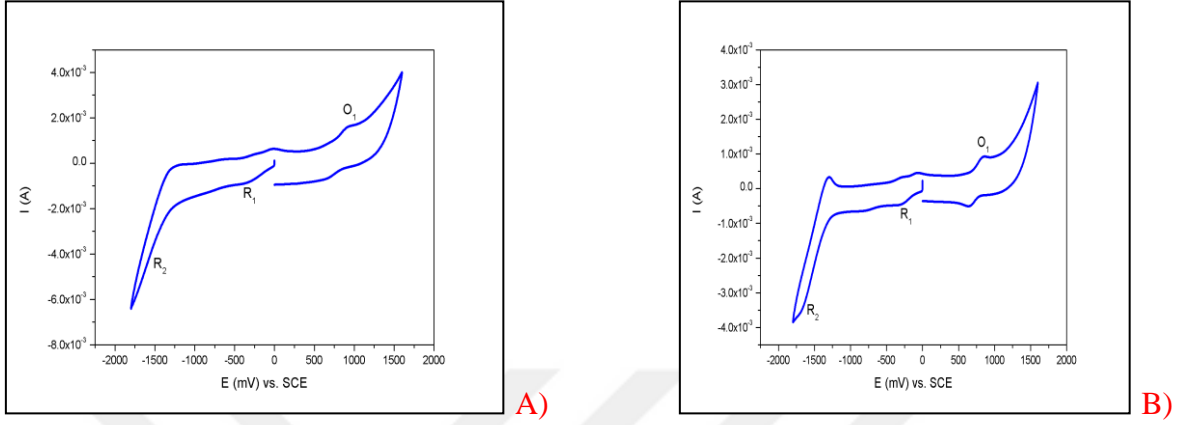
Tüm elektrokimyasal ölçümler Gamry Interface 1000 potansiyostat/galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen metalli ftalosiyenin bileşiklerinin (**4a-6a**, **4b-6b**) elektrokimyasal davranışları diklorometanda hazırlanan 1 mM'lık çözeltilerinin 0,10 M DCM/TBAP destek elektrolit varlığında voltamogramları alınarak incelenmiştir. Bu çalışmada üç elektrodlu elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Ölçümler esnasında çalışma elektrodu olarak yüzey alanı 0.071 cm² olan platin elektrot, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Kare dalga voltametrisinde -1.60 ve +1.60 V çalışma aralığında, 5 mV adımlarla puls yüksekliği 100 mV olacak şekilde voltamogramlar alınmıştır. Taramalar

aynı parametreler kullanılarak ters yönde de gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar alınırken çalışma aralığı değiştirilmemiş ve 25, 50, 100, 250, 500 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır.

(2E)-3-(5-klor-2-hidroksifenil)-1-(2-metilfenil)prop-2-en-1-on mononükleer periferik tetra sübstitüe kobalt, bakır, mangan [(CoPc (**4a**), CuPc(**5a**), Mn(Cl)Pc (**6a**), ve (2E)-3-(5-brom-2-hidroksifenil)-1-(2-metoksifenil)prop-2-en-1-on mononükleer periferik tetra sübstitüe kobalt, bakır mangan [(CoPc (**4b**), CuPc(**5b**), Mn(Cl)Pc (**6b**)] bileşiklerinin elektrokimyasal davranışlarının tespit edilmesi amacıyla, DCM/TBAP içeren çözelti ortamlarında platin çalışma elektrodu kullanılarak dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) yöntemleri kullanıldı. Bu teknikler ile söz konusu komplekslere ait voltamogramlar kaydedilmiş, anodik ve katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p), yarı dalga pik potansiyelleri ($E_{1/2}$) ve ilk yükseltgenme ile ilk indirgenme yarı pik potansiyelleri arasındaki farkı ($\Delta E_{1/2}$) gibi voltametrik veriler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait sonuçlar Tablo 18’de verilmiş ve genellikle yarıtersinir metal ve/veya Pc ligand kaynaklı redoks pikleri oluşturdukları gözlenmiştir. Bu bileşiklerin sahip oldukları metal merkezleri, bu elektrokimyasal parametreleri değiştirmektedir. Metal ftalosiyanınların genel redoks davranışlarındaki benzerlikler incelendiğinde; CoPc (**4a**), CoPc (**4b**), Mn(Cl)Pc (**6a**) ve Mn(Cl)Pc (**6b**) bileşiklerinin redoks davranışları kendi aralarında benzerdir ve elektroaktif metal merkezleri sebebiyle hem halka hem de metal merkezli elektron transfer prosesleri gösterirler. CuPc (**5a**), CuPc (**5b**) bileşikleride kendi aralarında benzer redoks özellikleri gösterirler ve redoks aktif olmayan metal merkezi sebebiyle halka merkezli elektron transfer prosesi gösterirler. Redoks aktif olmayan metal merkezli kompleksler için bulunan $\Delta E_{1/2}$ değeri HOMO-LUMO enerji düzeyleri arasındaki farkı gösterir [103, 113, 105, 106].

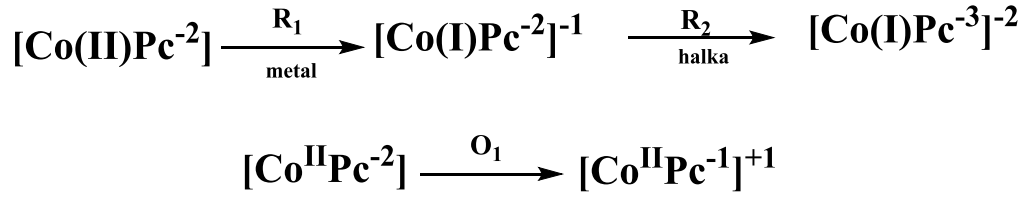
4a, **4b**, **6a** ve **6b** için birinci indirgenme redoks çifti daha az negatif potansiyel değerinde gerçekleşirken ilk yükseltgenmesi ise daha az pozitif potansiyel değerinde olur (**Tablo 18**). Bu voltametrik farkın temel sebebi, CoPc ve MnPc gibi elektro aktif metallere sahip komplekslerin, en düşük enerjili boş moleküler orbitali (LUMO) ile en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO) arasındaki enerji düzeylerinde d orbital seviyelerine sahip olmasından dolayıdır. Böylece bu türden metal merkeze sahip kompleksler hem kolay elektron alır hem de kolay elektron verirler. Kobalt(II) ftalosiyanın (**4a**) (**4b**) ftalosiyanın komplekslerinin bir platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP

destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik bölgede alınan CV voltamogramları Şekil 76'da görülmektedir.

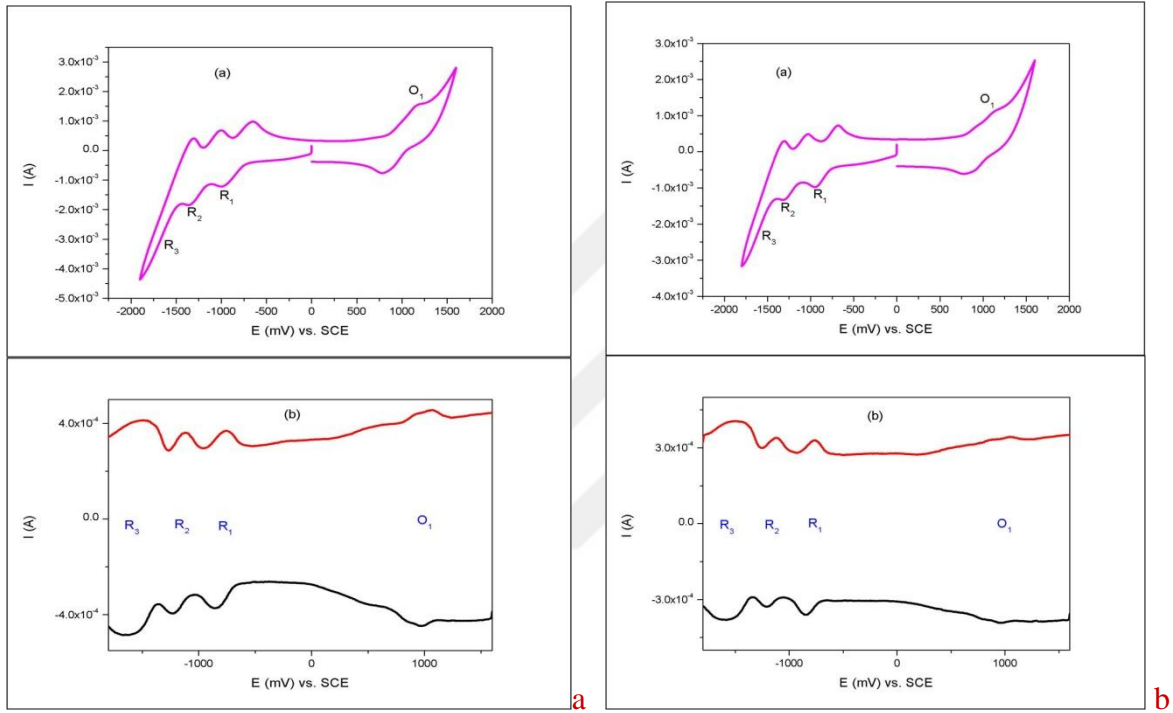


Şekil 76. **4a** (A) ve **4b** (B) bileşiklerinin katodik ve anodik bölgedeki dönüşümlü voltamogramı

Şekil 76 incelendiğinde kobalt(II) ftalosiyanın (**4a**) ve (**4b**) bileşikleri katodik bölgede 2'şer adet indirgenme piki vermiştir. Bu piklerden R_1 'ler metal bazlı, R_2 'ler ise halka bazlı olarak meydana gelmektedir. Sırası ile R_1 , R_2 olarak ifade edilen indirgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri kobalt(II) ftalosiyanın (**4a**) bileşiği için $E_{1/2}$: -0.28 V (R_1), -1.42 V (R_2), kobalt(II) ftalosiyanın (**4b**) bileşiği için $E_{1/2}$: -0.32 V (R_1), -1.46 V (R_2) olarak hesaplanmıştır. Kobalt(II) ftalosiyanın (**4a**) ve (**4b**) bileşikleri için R_1 ve R_2 olarak ifade edilen indirgenme piklerinin hepsi hesaplanan ΔE_p (**4a** için $R_1= 133 \text{ mV}$, **4a** için $R_2= 175 \text{ mV}$, **4b** için $R_1= 145 \text{ mV}$, **4b** için $R_2= 130 \text{ mV}$) değerlerinden yola çıkılarak yarı-tersinir karakterli oldukları belirlenmiştir. Anodik bölgedeki potansiyel taraması sırasında kobalt(II) ftalosiyanın (**4a**) ve (**4b**) bileşikleri için O_1 ile simgelenen CoPc (**4a**) için $E_{1/2}= 0.80 \text{ V}$; $\Delta E_p = 148 \text{ mV}$, CoPc (**4b**) için $E_{1/2} = 0.73 \text{ V}$; $\Delta E_p = 128 \text{ mV}$ değerleri 1'er adet CoPc (**4a**) ve CoPc (**4b**) için yarı tersinir karakterli yükseltgenme piklerinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kobalt(II) ftalosiyanın (**4a**) ve (**4b**) bileşikleri için HOMO-LUMO enerji seviyelerini belirleyen $\Delta E_{1/2}$ değerleri hesaplanmıştır. Kobalt(II) ftalosiyanın (**4a**) bileşiği için HOMO-LUMO enerji seviyesi $\Delta E_{1/2}= 1.08 \text{ eV}$ iken, kobalt(II) (**4b**) ftalosiyanın bileşiği için HOMO-LUMO enerji seviyesi $\Delta E_{1/2}= 1.05 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır.



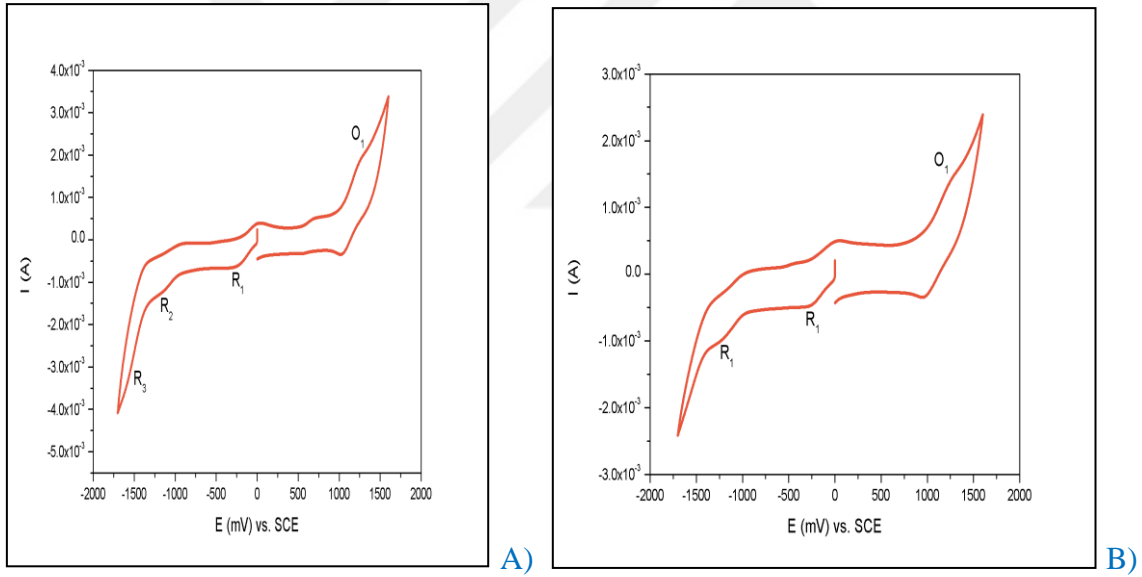
Şekil 77. CoPc' nin yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları



Şekil 78. a) (a) **5a** bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki dönüşümlü voltamogramı (b) **5a** bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki kare dalga voltamogramı, b) (a) **5b** bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki dönüşümlü voltamogramı (b) **5b** bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki kare dalga voltamogramı

Şekil 78 incelendiğinde bakır(II) ftalosiyanın (**5a**) ve (**5b**) bileşikleri katodik bölgede 3'şer adet indirgenme pikleri verdiği belirlenmiştir. Bu piklerden R_1 , R_2 ve R_3 halka bazlı olarak meydana gelmektedir. Sırası ile R_1 , R_2 ve R_3 olarak ifade edilen indirgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri bakır(II) ftalosiyanın (**5a**) bileşiği için $E_{1/2}$: -0.82 V (R_1), -1.18 V (R_2), -1.47 V (R_3), kobalt(II) ftalosiyanın (**5b**) bileşiği için $E_{1/2}$: -0.88 V (R_1), -1.27 V (R_2), -1.50 V (R_3) olarak hesaplanmıştır. Bakır(II) ftalosiyanın (**5a**) bileşiği için R_1 , R_2 ve R_3 olarak ifade edilen indirgenme piklerinin hepsi hesaplanan ΔE_p ($R_1= 145$, $R_2=$

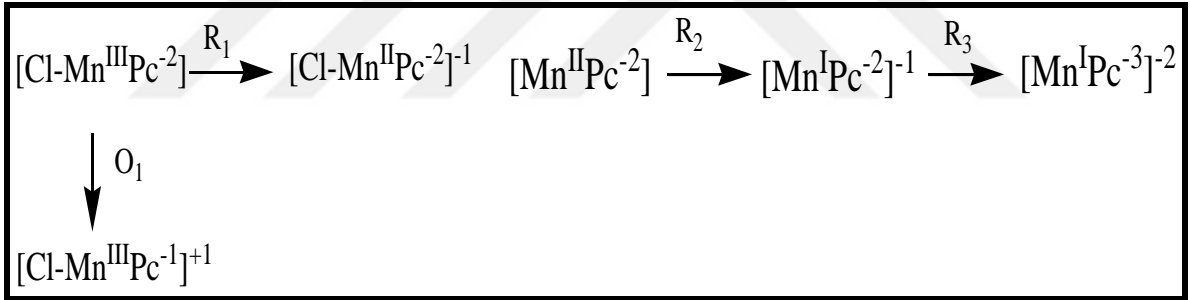
140, $R_3= 182$ mV) değerlerinden yola çıkılarak yarı tersinir karakterli olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde bakır(II) ftalosiyanın (**5b**) bileşiği için R_1 , R_2 ve R_3 olarak ifade edilen indirgenme piklerinin hesaplanan ΔE_p ($R_1= 132$, $R_2= 139$, $R_3= 191$ mV) değerlerinden yola çıkılarak yarı tersinir karakterli olduğu belirlenmiştir. Anodik bölgedeki potansiyel taraması sırasında bakır(II) ftalosiyanın (**5a**) ve (**5b**) bileşikleri için O_1 ile simgelenen CuPc (**5a**) için $E_{1/2}= 0,96$ V; $\Delta E_p = 138$ mV, CuPc (**5b**) için $E_{1/2}= 0,92$ V; $\Delta E_p = 128$ mV, değerleri CuPc (**5a**) ve CuPc (**5b**) için 1'er adet yarı tersinir karakterli yükseltgenme piklerinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bakır(II) ftalosiyanın (**5a**) ve (**5b**) bileşikleri için HOMO-LUMO enerji seviyelerini belirleyen $\Delta E_{1/2}$ değerleri hesaplanmıştır. Bakır(II) ftalosiyanın (**5a**) bileşiği için HOMO-LUMO enerji seviyesi $\Delta E_{1/2} = 1.78$ eV iken, bakır(II) (**5b**) ftalosiyanın bileşiği için HOMO-LUMO enerji seviyesi $\Delta E_{1/2} = 1.80$ eV olarak hesaplanmıştır.



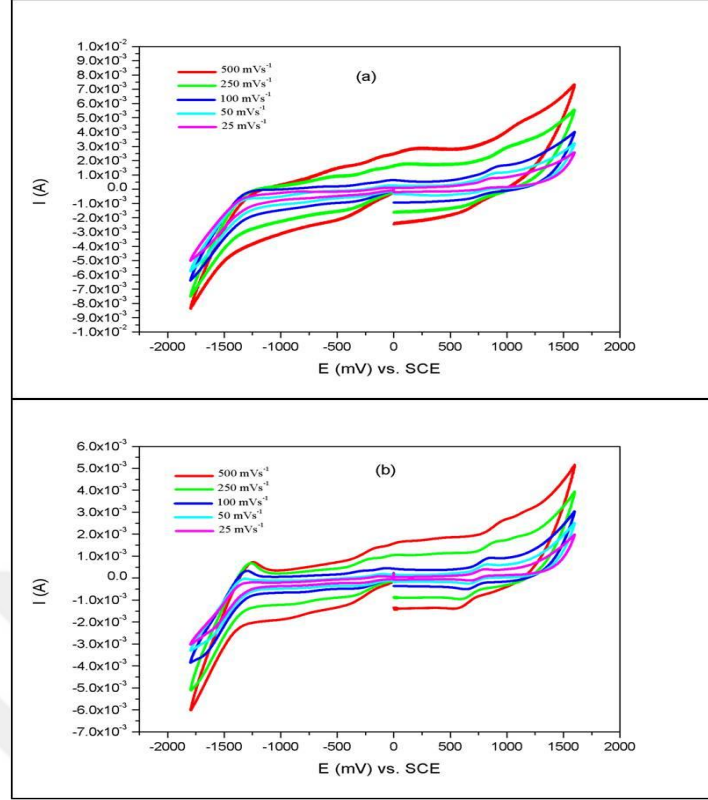
Şekil 79. A) **6a** bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki dönüşümlü voltamogram, B) **6b** bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki dönüşümlü voltamogramı

Şekil 79 incelendiğinde mangan(III) ftalosiyanın (**6a**) bileşiğinin katodik bölgede 3 adet indirgenme piki verdiği belirlenmiştir. (**6b**) bileşiğinin ise 2 adet indirgenme piki verdiği belirlenmiştir. Bu indirgenme piklerinden R_1 , R_2 'ler metal bazlı iken R_3 'ler ise halka bazlı olarak meydana gelmektedir. Sırası ile R_1 , R_2 ve R_3 olarak ifade edilen indirgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri mangan(III) ftalosiyanın (**6a**) bileşiği için $E_{1/2}$: -0.13 V (R_1), -1.05 V (R_2), -1.42 V, mangan(III) ftalosiyanın (**6b**) bileşiği için

$E_{1/2}$: -0.16 V (R_1), -1.11 V (R_2) olarak hesaplanmıştır. Mangan(III) ftalosiyanın (**6a**) bileşiği için R_1 , R_2 ve R_3 olarak ifade edilen indirgenme piklerinin hepsi hesaplanan ΔE_p ($R_1= 140$, $R_2= 146$ mV, $R_3= 175$ mV) değerlerinden yola çıkılarak yarı tersinir karakterli oldukları belirlenmiştir. Aynı şekilde mangan(III) ftalosiyanın (**6b**) bileşiği için R_1 ve R_2 olarak ifade edilen indirgenme piklerinin hesaplanan ΔE_p ($R_1= 135$, $R_2= 143$ mV) değerlerinden yola çıkılarak yarı tersinir karakterli oldukları belirlenmiştir. Anodik bölgedeki potansiyel taraması sırasında mangan(III) ftalosiyanın (**6a**) ve (**6b**) bileşikleri için O_1 ile simgelenen MnPc (**6a**) için $E_{1/2}= 1.15$ V; $\Delta E_p = 129$ mV, MnPc (**6b**) için $E_{1/2} = 1.07$ V; $\Delta E_p = 131$ mV, değerleri MnPc (**6a**) ve MnPc (**6b**) için 1'er adet yarı tersinir karakterli yükseltgenme piklerinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca mangan(III) ftalosiyanın (**6a**) ve (**6b**) bileşikleri için HOMO-LUMO enerji seviyelerini belirleyen $\Delta E_{1/2}$ değerleri hesaplanmıştır. Mangan(III) ftalosiyanın (**6a**) bileşiği için HOMO-LUMO enerji seviyesi $\Delta E_{1/2} = 1.28$ eV iken, mangan(III) (**6b**) ftalosiyanın bileşiği için HOMO-LUMO enerji seviyesi $\Delta E_{1/2} = 1.23$ eV olarak hesaplanmıştır.

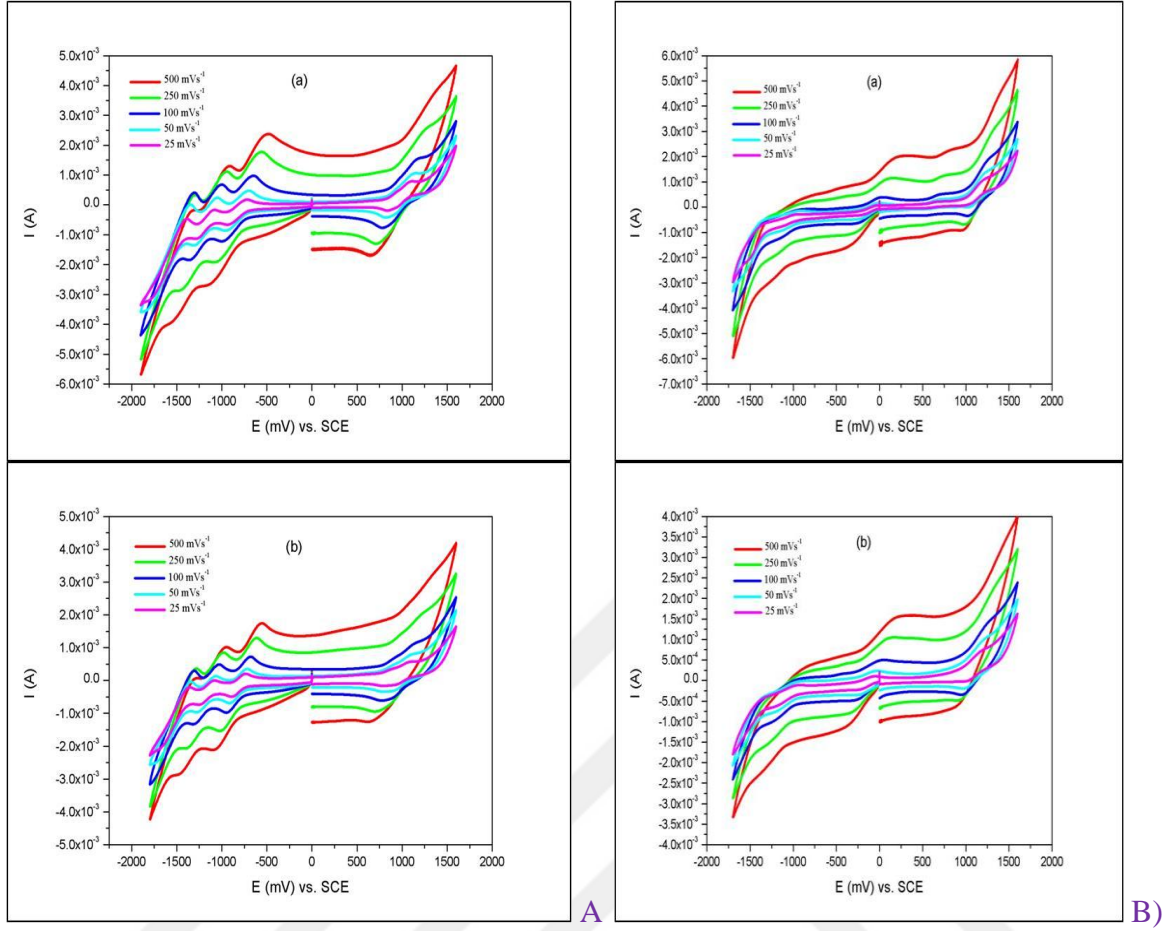


Şekil 80. Mn(III)Pc yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları



Şekil 81. a) **4a** bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs^{-1} tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramları, b) **4b** bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs^{-1} tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramları

Kobalt(II) ftalosiyanın (**4a**) ve (**4b**)'nin bir platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında farklı tarama hızlarında (25, 50, 100, 250, 500 mVs^{-1}) katodik bölgede alınan CV voltamogramları Şekil 81'de görülmektedir. Alınan voltamogramlar sonucunda kobalt(II) ftalosiyanın (**4a**) ve (**4b**) bileşikleri için tarama hızlarının artışı ile pik akımlarının da arttığı açıkça görülmektedir.



Şekil 82. A) a) **5a** bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs^{-1} tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramları. b) **5b** bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs^{-1} tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramları, B) a) **6a** bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs^{-1} tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramları. b) **6b** bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs^{-1} tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramları

Bakır(II) ftalosiyanın (**5a**) ve (**5b**)'nin ve mangan (III) ftalosiyanın (**6a**) ve (**6b**)'nin bir platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında farklı tarama hızlarında (25, 50, 100, 250, 500 mVs^{-1}) katodik bölgede alınan CV voltamogramları Şekil 82' de görülmektedir. Alınan voltamogramlar sonucunda bakır(II) ftalosiyanın (**5a**), (**5b**) ve mangan(III) ftalosiyanın (**6a**), (**6b**) bileşikleri için tarama hızlarının artışı ile pik akımlarının da arttığı açıkça görülmektedir.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatürde kayıtlı olmayan (2*E*)-3-(5-klor-2-hidroksifenil)-1-(2-metilfenil)prop-2-en-1-on(2a) ve (2*E*)-3-(5-brom-2-hidroksifenil)-1-(2-metoksifenil)prop-2-en-1-on (2b) maddeleri, iki nitrilli bileşik (*E*)-4-(4-kloro-2-(3-okso-3-o-toliyprop-enil)fenoksi) ftalonitril (3a) ve (*E*)-4-(4-bromo-2-(3-(2-metoksifenil)-3-okso-prop-1-enil)fenoksi)ftalonitril (3b) metallsiz (7a, 7b) ve altı metalli (4a, 5a, 6a, 4b, 5b, 6b) toplam 12 yeni bileşik sentezlenmiştir. 2'-Metil asetofenon, 5-klorosalisilaldehit, NaOH ve etilalkol kullanılarak (2a) nolu ftalonitril bileşiği sentezlendi. 2'-Metoksi asetofenon, 5-bromosalisilaldehit, NaOH ve etilalkol kullanılarak 2b nolu bileşik sentezlendi. (3a ve 3b) Nolu ftalonitril bileşikleri, 4-nitroftalonitril ile kuru DMF kullanılarak susuz K₂CO₃'lu ortamda 60 °C'de azot atmosferinde sentezlenmiştir. (3a ve 3b) Nolu dinitril bileşiklerinin, n-pentanol içerisinde, azot atmosferinde susuz CoCl₂, CuCl₂ ve MnCl₂ kullanılarak 160 °C' de 20 saat karıştırılması sonucu periferik tetra süstitüe kobalt ftalosiyenin, bakır ftalosiyenin, mangan ftalosiyenin (4a, 5a, 6a, 4b, 5b ve 6b) bileşikleri sentezlenmiştir. 3a ve 3b Ftalonitril bileşiklerinin sırasıyla azot atmosferinde, kuru n-pentanol ve DBU varlığında 7a için 21 saat, 7b için 19 saat ısıtılıp karıştırılmasıyla 7a ve 7b metallsiz ftalosiyenin bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen orjinal bileşiklerin yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, MS, UV-vis gibi spektroskopik karakterizasyon yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca periferik tetra süstitüe (4a, 5a, 6a, 4b, 5b ve 6b) ftalosiyenin bileşiklerinin voltametrik analizleri yapılmıştır. Sentezlenen yeni ftalosiyenin bileşiklerinin (4a, 5a, 6a, 4b, 5b ve 6b) CV ve SWV ölçümlerinde gözlemlenen redoks reaksiyonlarının hesaplanan elektrokimyasal parametreleri, literatürdeki metalli ftalosiyeninlerin aynı tür parametreleri ile uyum içerisinde. Bakır(II) ftalosiyenin bileşiği metal merkezli elektron transfer reaksiyonlar verirken, kobalt(II) ve mangan (III) ftalosiyenin kompleksleri (4a, 6a, 4b ve 6b) ek olarak metal merkezli elektron transfer reaksiyonu da vermiştir. Bu özelliklerinden dolayı kobalt(II) ve mangan (III) ftalosiyenin bileşikleri (4a, 6a, 4b ve 6b) elektrokimyanın çeşitli uygulama alanlarında daha geniş kullanım olanağı bulabilecekleri düşünülmektedir.

Redoks aktif metal iyonuna sahip ftalosiyenin kompleksleri daha kolay yükseltgenbilir ve indirgenbilir. Buna bağlı olarak bu tür komplekslerin gözlenebilir redoks proses sayısı da artış gösterebilmekte ve genel olarak daha zengin redoks

davranışları ortaya koymaktadırlar. Dolayısıyla, elektrokataliz ve elektrokromizm gibi teknolojik yönü olan uygulamalarda da daha aktif bir rol üstlenebilmektedirler. Ftalosiyanın komplekslerinin sahip oldukları polielektrokromik özelliklerinden dolayı, elektrokromik malzeme seçiminde uygun bileşikler olabilecekleri düşünülmektedir. Bu tez çalışmasında incelenen kobalt ve mangan kompleksleri, teze konu olan diğer analoguna göre (bakır kompleks bileşiği) daha zengin redoks prosesleri gösterdikleri gözlenmiştir. Dolayısıyla kobalt ve mangan kompleksleri elektrokataliz ve elektrokromizm gibi teknolojik uygulamalar için uygun bileşikler olduğu düşünülmektedir. Bakır kompleksi ise yazıcı mürekkeplerinde boyar madde olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.



6. KAYNAKLAR

1. Şen, N. B., Terminal Alkinil Sübstitüe Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyanimler, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
2. Robertson, J. M., An X-ray study of the structure of phthalocyanines, J. Chem. Soc., 1195 (1935) 615.
3. Gregory, P., Steamrollers, sports cars and security: phthalocyanine progress through the ages. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 3 06 (1999) 468-476.
4. Linstead, R. P., An unusual isomeric change in the three-carbon system, Journal of Chemical Society, 57 (1936) 1016-1024.
5. Byrne, G. T., Linstead, R. P., Lowe, A. R., Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide, Journal of the Chemical Society (Resumed), 213 (1934) 1017-1022.
6. Bottomley, L. A., Gorce, J. N., Goedken, V. L. and Ercolani, C., Inorg. Chem., 24 (1985) 3733–3737.
7. Templeton, D. H., Fischer, M .S., Zalkin, A. and Calvin, M., Structure and chemistry of the porphyrins. The crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex, J. Am. Chem. Soc., 93 11 (1971) 2622-2628.
8. Mooney, J. R., Choy, C. K., Knox, K. and Kenney, M., Determination of the SiPc-O-SiMe bond angle common to the shift reagent compounds $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{PcSiO})_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (X=1-5) by an induced shift technique and determination of the structure of $\text{PcSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ by x-ray crystallography, J. Am. Chem. Soc., 97 11 (1975) 3033-3038.
9. Turek, P., Petit, P., Andre, J. J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. and Maitrot, M., A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5119–5122.
10. Aytekin, A., Rijid Gruplar İçeren Ftalosiyanimler, Yüksek lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
11. Aydemir, M., Electrode Modification Based On Metallo Phthalocyanines and Their Electrochemical Applications, Master Thesis, Marmara University, Institute for Graduate Studies in Applied Sciences, İstanbul, 2014.
12. Day, P. N., Wang, Z. Q. and Pachter, R., Ab-initio study of the ring-opening reactions of pyran, nitrochromene, and spiropyran, J. Mol. Struct., (Theochem), 455, (1998) 33- 38.

13. Ukei, K., Lead Phthalocyanine, Acta Cryst. B., 154 (1973) 2290-2297.
14. Iyechika, Y., Yakushi K., Ikemoto, I. and Kuroda, H., Structure of Lead Phthalocyanine, Acta Cryst. B., 38 (1982) 766-770.
15. Chidawanyika, W. J. U., Photophysical Studies of d^{10} Metallophthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2010.
16. Idowu, M. A., Photophysical and Photochemical Behaviour of Metallo Phthalocyanines: Effect of Nanoparticles and Molecules of Biological Importance, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2009.
17. Modibane, K. D., Synthesis and Photophysical Properties of Antimonyl and Lead Phthalocyanines, Master of Science, Rhodes University, Grahamstown, 2009.
18. Orti, E., Bredas, J. L. and Clarisse, C., Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, The Journal of Chemical Physics, 92 (1990) 1228-1235.
19. Erdoğmuş, A. and Nyokong, T., Novel, Soluble, FluXoro Functional Substituted Zinc Phthalocyanines; Synthesis, Characterization and Photophysical Properties, Dyes and Pigments, 86 2 (2010) 174-181.
20. Canlica, M., Booyesen, I. N. and Nyokong, T., Synthesis and electrochemical behavior of novel peripherally and non-peripherally substituted ball-type cobalt phthalocyanine complexes, Polyhedron 30 (2011) 522- 528.
21. Yanık, H., Aydın, D., Durmuş, M. and Ahsen, V., Peripheral and Non-Peripheral Tetra Substituted Aluminium, Gallium and Indium Phthalocyanines: Synthesis, Photophysics and Photochemistry, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 206 (2009) 18-26.
22. Agboola, B. O., Catalytic Activities of Metallophthalocyanines Towards Detection and Transformation of Pollutants, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2007.
23. Acar, İ., Kantekin, H. and Bıyıklıoğlu, Z., The Synthesis, Using Microwave Irradiation and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines, J. Organomet. Chem., 695 (2010) 151–155.
24. Tau, P., Nyokong, T., Synthesis, Electrochemical and Photophysical Properties of Phthalocyaninato Oxotitanium(IV) Complexes Tetrasubstituted at the Alpha and Beta Positions with Arylthio Groups, Dalton Trans., 37 (2006) 4482–4490.
25. Cabir, B., Para ve Benzer Değerli Kağıtların Boyanması İçin Tasarlanan Yeni Ftalosiyenin bileşiklerinin Sentezi, Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 2017.

26. Köksoy, B., Polar Gruplar İçeren Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015.
27. Köç M., Asimetrik Amfifilik Çinko Ftalosiyanınlar, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 2011.
28. Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertaş, M. and Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivates of Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanine, J. of Chem. Soc., Dalton Trans., 5 (1988) 401–406.
29. Arslanoğlu, Y., Yeni Tip Çözünür Titanyum Ftalosiyanınların Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2004.
30. Selçukoğlu, M., Florlu Gruplar İçeren Ftalosiyanınlar, Yüksek Lisans Tezi İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
31. Kobayashi, N., Dimers, Trimers and Oligomers of Phthalocyanines and Related Compounds, Coord. Chem. Rev., 227 (2002) 129-152.
32. Saydam, S., Yılmaz, E., Bağcı, F., Yağlıoğlu, H. G., Elmalı, A., Salih, B. and Bekaroğlu, Ö., Synthesis, Characterization, Electrochemical, and Optic Limiting Properties of Novel Co(II), Cu(II), and Double-Decker Lu(III) Phthalocyanines, Eur. J. Inorg. Chem., 14 (2009) 2096-2103.
33. Ng, D. K. P. and Jiang, J., Sandwich-type Heteroleptic Phthalocyaninato and Porphyrinato Metal Complexes, Chem. Soc. Rev., 26 (1997) 433-442.
34. Lenzoff, C. C. and Lever, A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, Cilt 3, VCH publishers, 1993.
35. Durmuş, M., Yeni tip non-periferel alkoksi sübtitüe ftalosiyanın türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Doktora Tezi, G.Y.T.E., Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, 2004.
36. Joyner, R. D. and Kenney, M. E., Phthalocyaninosilicon Compounds. Inorg. Chem., 1 (1962) 236-238.
37. Krüger, C. and Kenney, M.E., Dialkoxyphtalocyaninosilicon Derivatives, J. Org. Chem., 28 (1962) 3379-338.
38. Yang, Y.C., Ward, J. R. and Seiders, R. P., Dimerization of Cobalt(II) tetrasulfonated phthalocyanine in Water and aqueous alcoholic solutions, Inorg. Chem., 24 12 (1985)1765-1769.
39. Pawlowski, G. and Hanack, M., A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines, Synthesis, 4 (1980) 287-289.
40. Wöhrle, D., Meyer, G. and Wahl, B., Polymere phthalocyanine und ihre vorstufen, Teil 1. Reaktive oktafunktionelle phthalocyanine aus 1,2,4,5-tetracyanobenzol, Macromol. Chem., 181, (1980) 2127-2135.

41. Ford, W. E., Rodgers, M. A. J., Schechtman, L.A., Sounik, J.R., Rihter, B. D. and Kenny, M. E., Synthesis and photochemical properties of aluminum, gallium and tin naphthalocyanines, Inorg. Chem., 31 16 (1992) 3371-3377.
42. Masilela, N., Nyokong, T., The synthesis and photophysical properties of water soluble tetrasulfonated, octacarboxylated and quaternised 2,(3)- tetra- (2 pyridiloxy) Ga phthalocyanines, Dyes and Pigments, 84 (2010) 242–248.
43. Jayme, C. C., Calori, I. R. and Tedesco, A. C., Spectroscopic analysis of aluminum chloride phthalocyanine in binary water/ethanol systems for the design of a new drug delivery system for photodynamic therapy concertreatment. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 15 (2016) 178–183.
44. Ertem, B., Yalazan, H., Güngör, Ö., Sarkı, G., Durmuş, M., Saka, E. T., Kantekin, H., Synthesis, structural characterization, and investigation on photophysical and photochemical features of new metallophthalocyanines, Journal of Luminescence, 204 (2018) 464-471.
45. Ertem, B., Sarkı, G., Yalazan, H., Bıyıklıoğlu, Z., Kantekin, H., The synthesis and electrochemical characterization of new metallophthalocyanines containing 4-aminoantipyrine moieties on peripherally positions, Inorganica Chimica Acta 462 (2017) 123–129.
46. Kantekin, H., Saka, E. T., Ertem, B., Mısıır, M. N., Yalazan, H. and Sarkı, G., New peripherally tetra-[trans-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol] substituted metallophthalocyanines: synthesis, characterization and catalytic activity studies on the oxidation of phenolic compounds, Journal of Coordination Chemistry, 71 (2018) 164–182.
47. Gao, Y., Solntseva, P. V. and Nemykina, V. N., Comparative electronic structures and UV–vis spectra of tribenzosubporphyrin, tribenzomonoazasubporphyrin, tribenzodiazasubporphyrin and subphthalocyanine: Insight from DFT and TDDFT calculations, Journal of Molecular Graphics and Modelling, 38 (2012) 369–374.
48. oşut, B., Yesilot, S., Durmus, M. and Kılıç, A., Synthesis and fluorescence properties of hexameric and octameric subphthalocyanines based cyclic phosphazenes, Dyes and Pigments, 98 (2013) 442-449.
49. Shang, H., Wang, H., Li, W. and Jiang, J., Vibrational spectroscopy of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes. Part 15: The IR characteristics of phthalocyanine in homoleptic tetrakis(phthalocyaninato) rare earth(III)- cadmium(II) quadruple-deckers. Vibrational Spectroscopy, 69 (2013) 8–12.
50. Sheng, N., Liu, D., Gu, B., He, J. and Cui, Y., A series of homoleptic bis(phthalocyaninato) rare earth sandwich complexes with large two- photon absorption cross-section, Dyes and Pigments, 122 (2015) 346-350.
51. Odabaş, Z., Altındal, A., Salih, B, Bulut, M. and Bekaroğlu, Ö., Synthesis, characterization and electrical properties of novel mono- and cofacial

- bisphthalocyanines bridged with four [1a,8b- dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diy] units. Tetrahedron Letters, 48 (2007) 6326–6329.
52. Ağırtaş, M. S., Altındal, A., Salih, B., Saydam, S. and Bekaroğlu, Ö., Synthesis, characterization and electrochemical and electrical properties of novel mono and ball-type metallophthalocyanines with four 9,9-bis(4- hydroxyphenyl)fluorene, Dalton Transactions, 40 (2011) 3315–3324.
 53. Pushkarev, V. E., Tolbin, A. Y., Zhurkin, F. E., Borisova, N. E., Trashin, S. A., Tomilova, L. G. and Zefirov, N. S., Sandwich Double-Decker Lanthanide(III) “Intracavity” Complexes Based on Clamshell-Type Phthalocyanine Ligands: Synthesis, Spectral, Electrochemical and Spectroelectrochemical Investigation, Chemistry A European Journal, 16 (2012) 9046-55.
 54. Guchhait, T., Sasmal, S., Khan, F. S. T. and Rath, S. P., Oxo- and hydroxo- bridged diiron(III) porphyrin dimers: inorganic and bioinorganic perspectives and effects of intermacrocyclic interactions, Coord. Chem. Rev., 337 (2017) 112-144.
 55. Liu, Y., Flaherty, S. M. O., Chen, Y., Araki, Y., Bai, J., Doyle, J., Blau, W. and Ito, O., Photophysical and nonlinear optical properties of m-oxo- bridged indium and gallium phthalocyanines, Dyes and Pigments, 75 (2007) 88-92.
 56. Ali H. and Lier J. E. V., Synthesis of phthalocyanine dimers, trimers, and oligomers bridged via phenyl groups, Tetrahedron Letters, 55 (2014) 4163–4167.
 57. Dao-cheng X. and Wan-cheng L., Synthesis, Characterization and Properties of 1,11,15,25-tetrahydroxy-4,8,18,22-bis(bridging butanedioic acid)phthalocyanin Copper, Synth.Met., 209 (2015) 549-554.
 58. Bayrak, R., Periferal Çevresinde Farklı Triazol Grupları Taşıyan Yeni Ftalosiyanınların Sentezi ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
 59. Seikel, E., Grau, M., Käsmarker, R., Oelkers, B. and Sundermeyer, J., Synthesis and Crystal Structure of Novel, Soluble Titanyl Phthalocyanines, Inorg. Chim. Acta, 374 (2011) 119–126.
 60. Snow, A. W., Properties and Materials Phthalocyanines, The Porphyrin Handbook, 17 (2003) 129.
 61. Durmuş, M. and Nyokong, T., The Synthesis, Fluorescence Behaviour and Singlet Oxygen Studies of New Water–Soluble Cationic Gallium(III) Phthalocyanines, Inorg. Chem. Commun., 10 (2007) 332–338.
 62. Lokesh, K. S., Adriaens, A., Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes, Dyes Pigm., 96 (2013) 269–277.
 63. Kudrevich, S. V., Galpern, M. G. and Van L., Synthesis of Octacarboxytetra (2,3-pyrazino)porphyrazine: novel of water soluble photosensitizers for photodynamic therapy, J. E. Synthesis, 8 (1994) 779-781.

64. Gürek, A. G., Durmus, M., Ahsen, V., Synthesis and solvent effects on the spectroscopic properties of octatosylamido phthalocyanines, New Journal of Chemistry, 28 (2004) 693-699.
65. Strassert, C. A., Dicoio, L. E., Awruch, J., Reduction of an Amido Zinc(II) Phthalocyanine by Diborane, Synthesis, 5 (2006), 799-802.
66. Shishkin, V. N., Kudrik, E. V. and Shaposhnikov, G. P., Synthesis and Some Properties of Transition Metal Complexes with Octa(sulfophenyl)tetrapyrazinoporphyrazine, Russian Journal of Coordination Chemistry, 31 (2005) 516-520.
67. Kaya, E. Ç., Yeni Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapi, İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
68. Thomas, A. L., Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Florida, 1990.
69. Komatsu, T., Ohta, K., Fujimoto, T. and Yamamoto, I., Chromic Materials. Part 1 .- Liquid-crystalline Behaviour and Electrochromism in Bis(octakis-n-alkyl phthalocyaninato) lutetium(III) Complexes, I. Mater. Chem, 4 (1994) 533-536.
70. Atilla, D., Aslibay, G., Gürek, A. G., Can, H. and Ahsen, V., Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Tetra- and Octa-Substituted Novel Phthalocyanines, Polyhedron, 26 (2007) 1061-1069.
71. Basova, T., Koltsov, E., Gürek, A. G., Atilla, D., Ahsen, V. and Hassan, A. K., Investigation of Liquid-Crystalline Behaviour of Copper Octakisalkylthio Phthalocyanine and Its Film Properties, Mater. Sci. Engineer. C, 28 (2008) 303-308.
72. Yüksel, F., Devrim, A. and Ahsen V., Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, Polyhedron, 26 15 (2007) 4551-4556.
73. Mortimer, R. J., Dyer, A. L. and Reynolds, J. R., Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications, Displays, 27 (2006) 2-18.
74. Arıcan, D., Erdoğan, A. and Koca, A., Electrochromism of the Langmuir-Blodgett films based on monophthalocyanines carrying redox active metal centers, Thin Solid Films, 550 (2014) 669-676.
75. Bekaroğlu, Ö., Ball-Type Phthalocyanines: Synthesis and Properties, Struct. Bond, 135 (2010) 105-136.
76. L. Vali., Phthalocyanine-based Langmuir-Blodgett Films as Chemical Sensors, Advances in Colloid and Interface Science, 116 (2005) 13-44.
77. Saja, J. A., Rodriguez-Mendez, M. L., Sensors Based on Double-Decker Rare Earth Phthalocyanines, Adv. Colloid Interface Sci, 116 (2005) 1-11.

78. Guillaud, G., Simon, J. and Germain, J. P., Metallophthalocyanines Gas Sensors, Resistors and Field Effect Transistors, Coord. Chem. Rev., 178 (1998) 1433-1484.
79. Fernandes, A. N. and Richardson, T. H., Characterisation and Gas Sensing Properties of Tert-Butyl Silicon-[Bis Ethyloxy]-Phthalocyanine LB Films, Colloids Surf, A, 284 (2006) 335-338.
80. Sülü, M., Altındal, A. and Bekaroğlu, Ö., Synthesis, Characterization and Electrical and CO₂ Sensing Properties of Triazine Containing Three Dendritic Phthalocyanine, Synth. Met., 155 (2005) 211-221.
81. Zengin, H., Mikrodalga Yöntemi ile Yeni Ftalosiyanın Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
82. Moser, F. H. and Thomas, A. L., The Phthalocyanines: Properties, CRC Pres, 1 (1983) 277.
83. Gürek, A. G., Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanın Sentezi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1996.
84. Taşkın, M., Benzofuran Süstitüe Kalkonlar Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Adıyaman, 2016.
85. Lunardi, F., Guzela, M., Rodrigues, A. T., Correa, R., Eger-Mangrich, I., Steindel, M., Grisard, E. C., Assreuy, J., Calixto, J. B. and Santos, A. R. S., Tripanocidal and Leishmanicidal Properties of Substitution-Containing Chalcones, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 47 (2003) 1449-1451.
86. Babasaheb, P. B., Shrikant, S. G., Ragini, G. B., Jalinder, V. T. and Chandras, N. K., Synthesis and Biological Evaluation of Simple Methoxylated Chalcones as Anticancer, Anti-Inflammatory and Antioxidant Agents, Bioorg. And Med. Chem., 18 (2010) 1364-1370.
87. Sarojini, B. K., Narayana, B., Ashalatha, B.V., Indira, J. and Lobo, K. G., Synthesis, crystal growth and studies on non-linear optical property of new chalcones, J. Cryst. Growth, 295 (2006) 54-59.
88. Delavaux-Nicot, B., Maynadie, J., Lavabre, D. and Fery-Forgues, S., Ca²⁺ vs. Ba²⁺ electrochemical detection by two disubstituted ferrocenyl chalcone chemosensors. Study of the ligand–metal interactions in CH₃CN, J. Organomet. Chem. 692 (2007) 874-886.
89. Shettigar, S., Umesh, G., Chandrasekharan, K., Sarojini, B.K. and Narayana, B., Studies on third order nonlinear optical properties of chalcone derivatives in polymer host, Opt. Mater., 30 (2008) 1297-1303.
90. Indira, J., Karat, P. P. and Sarojini, B. K., Growth, Characterization, and nonlinear optical property of chalcone derivative. J. Crystal Growth, 242 (2002) 209–214.

91. Acar, İ., Arslan, T., Topçu, S., Aktaş, A., Şen, S., Seremcam, H., Synthesis and electrochemistry of metallophthalocyanines bearing{4-[(2*E*)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)prop-2-enoyl]phenoxy} groups, Journal of Organometallic Chemistry, 752 (2014) 25-29.
92. Çakır, D., Arslan, T. and Bıyıklıoğlu, Z., Effect of substituent position and metal type on the electropolymerization properties of chalcone substituted metallophthalocyanines, Dalton Transactions, 28 44 (2015) 20859-66.
93. Karaca, H., Kurt Z. and Sezer, S., Synthesis of Novel Chalcone Substituted Metallophthalocyanines: Electrochemistry, Spectroelectrochemistry, and Catalytic Oxidation of 2-mercaptoethanol, Journal of the Turkish Chemical Society, 5 2 (2018) 701-718.
94. Zoski, C. G., Handbook of electrochemistry, Elsevier, 2006.
95. Cin, I., Elektrokimyasal Genosensör ile DNA Dizi Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2007.
96. Duran, T., 2-Aminopiridin'in Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde Temas Açısı Ölçüm Tekniğiyle Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2009.
97. Bockris, J. O. M. and Reddy, A. K., Modern electrochemistry 2B: electrocatalysis in chemistry, engineering, biology and environmental science (Vol. 2): Springer Science & Business Media, 2000.
98. Korsacılar, D., Metalik İmplant Malzeme Yüzeylerinin Elektropolimerizasyon Yöntemi ile Sentetik Hidrojel Polimerle Kaplanarak Biyoyumumluluğun Arttırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2012.
99. Kissinger, P. and Heineman, W. R., Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, revised and expanded: CRC press, 1996.
100. Bard, A. J. and Faulkner, L. R. Electrochemical Methods, 2nd. J. Wiley. New York, 669, 2001.
101. Lu, Y., and Reddy, R. G., The electrochemical behavior of cobalt phthalocyanine/platinum as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for DMFC, Electrochimica Acta, 52 (2007) 2562-2569.
102. Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., Stuzhin, P., Khelevina, O. and Berezin, B., Phthalocyanines: properties and applications: VCH publishers, 1996.
103. Rawling, T., Xiao, H., Lee, S. T., Colbran, S. B. and McDonagh, A. M., Optical and redox properties of ruthenium phthalocyanine complexes tuned with axial ligand substituents, Inorganic chemistry, 46 (2007) 2805-2813.
104. Milaeva, E., Speier, G. and Lever, A., The redox chemistry of metallophthalocyanines in solution, YORK UNIV NORTH YORK(Ont.), Department of Chemistry, 1992.

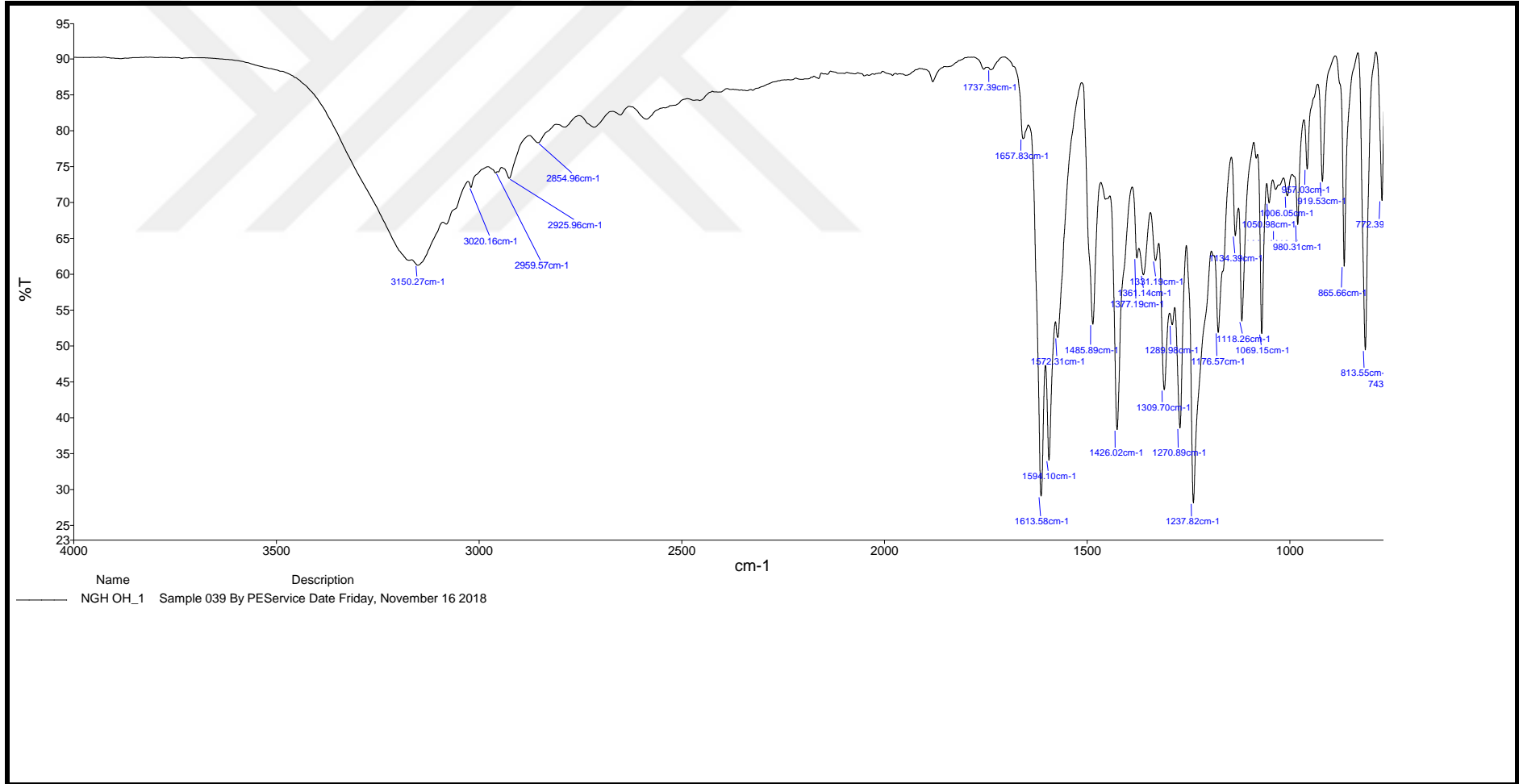
105. Clack, D., Hush, N. and Woolsey, I., Reduction potentials of some metal phthalocyanines, Inorganica Chimica Acta, 19 (1976) 129-132.
106. Koca, A., Özkaya, A. R., Arslanoğlu, Y. and Hamuryudan, E., Electrochemistry, spectroelectrochemistry and electrochemical polymerization of titaniumphthalocyanines, Electrochimica Acta, 52 (2007) 3216-3221.
107. Uzunmehmetoglu, H., Yenilmez, Z., Kaya, H. Y., Koca, K., Altındal, A. and Bayir, Z. A., Electrochemical, spectroelectrochemical, and dielectric properties of metallophthalocyanines bearing redox active cobalt and manganese metal centres, Inorganica Chimica Acta, 459 (2017) 51-62.
108. Yenilmez, H. Y., Akdag, O., Sevim, A. M., Koca, A. and Bayir, Z. A. Electrochemical, spectroelectrochemical characterization and electropolymerization of 2-(4-methyl-1,3-thiazol-5-yl)ethoxy-substituted manganese and indium phthalocyanines, Polyhedron, 99 (2015) 244-251.
109. Sevim, A. M., Yenilmez, H. Y., Aydemir, M., Koca, A. and Bayir, Z. A. Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of novel phthalocyanine complexes of manganese, titanium and indium, Electrochimica Acta, 137 (2014) 602.
110. Arici, M., Arican, D., Ugur, A. L., Erdogmus and A, Koca., Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of newly synthesized manganese, cobalt, iron and copper phthalocyanines, Electrochimica Acta, 87 (2013) 554-566.
111. Karaoglu, H. R. P., Koca, A. and Kocak, M. B., The synthesis and electrochemistry of novel, symmetrical, octasubstituted phthalocyanines, Synthetic Metals, 182 (2013) 1-8.
112. Demirbas, U., Kobak, R. Z., Barut, B., Bayrak, R., Koca, A. and Kantekin, H., Synthesis and electrochemical characterization of tetra-(5-chloro-2-(2,4 dichlorophenoxy)phenol) substituted Ni(II), Fe(II) and Cu(II) metallophthalocyanines, Synthetic Metals, 215 (2016) 7-13.
113. Orman, E. B., Altun, S., Odabaş, Z., Altındal, A. and Özkaya, A. R., Electrochemical, Electrocatalytic Dioxygen Reducing and Dielectric Relaxation Properties of Non-Peripheral Tetra-2,3-dihydro-1H-inden-5-yloxy Substituted Phthalocyanines, Journal of The Electrochemical Society, 162 (2015) H825-H840.
114. Young, G., J. and Onyebuagu, W., Synthesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines, The Journal of Organic Chemistry, 55 (1990) 2155-2159.
115. Kulaç, D., Bulut, M., Altındal, A., Özkaya, A. R., Salih, B. and Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Novel 4-Nitro-2-(octyloxy)phenoxy Substituted Symmetrical and Unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) Phthalocyanines, Polyhedron, 26 (2007) 5432-5440.

116. Makarov, S. G., Suvorova, O. N., Litwinski, C., Ermilov, E. A., Roeder, B., Tsaryova, O., Duelcks, T. and Woehrle, D., Linear and Rectangular Trinuclear Phthalocyanines, Eur. J. Inorg. Chem. 4 (2007) 546–552.

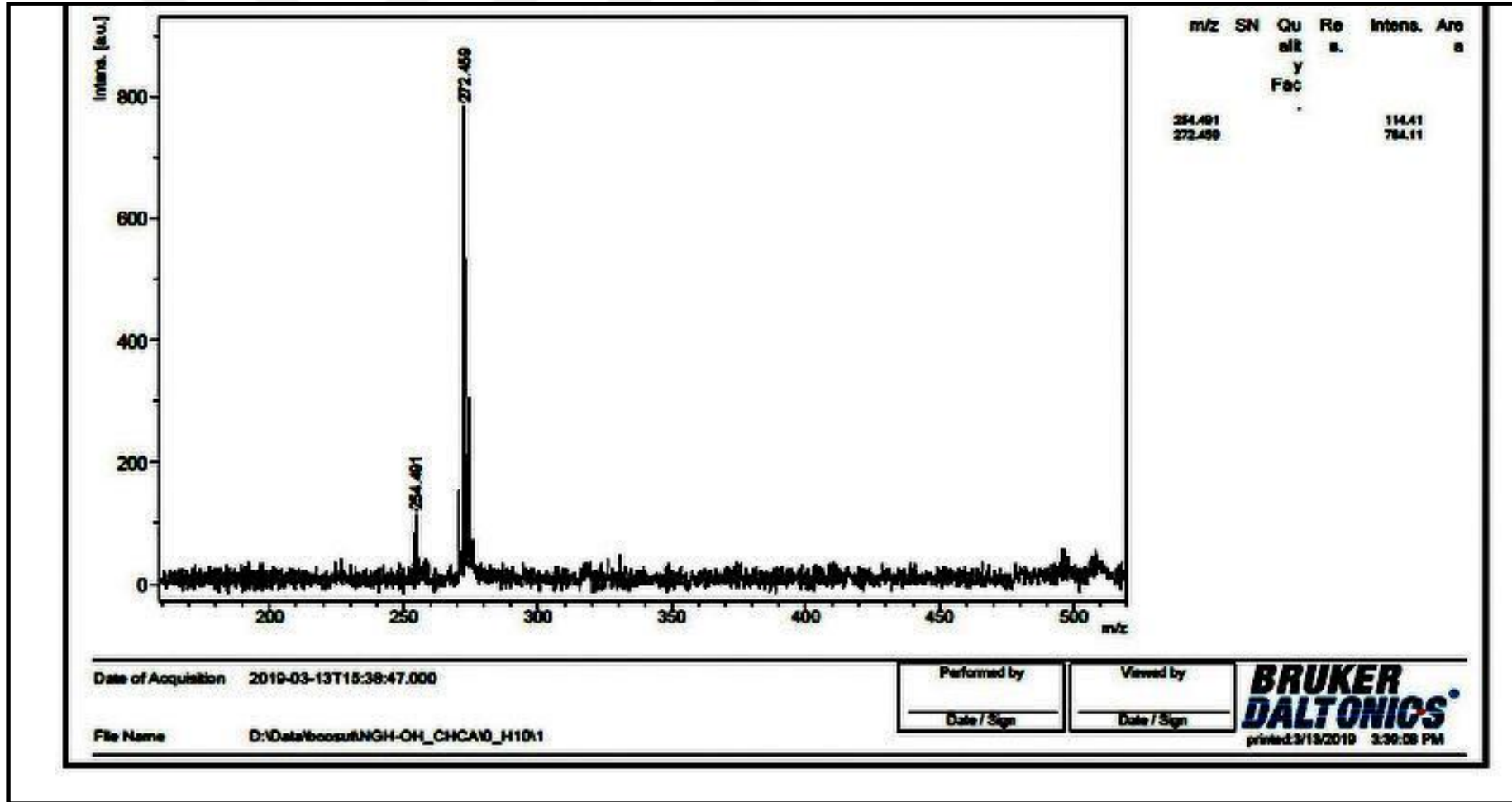


7. EKLER

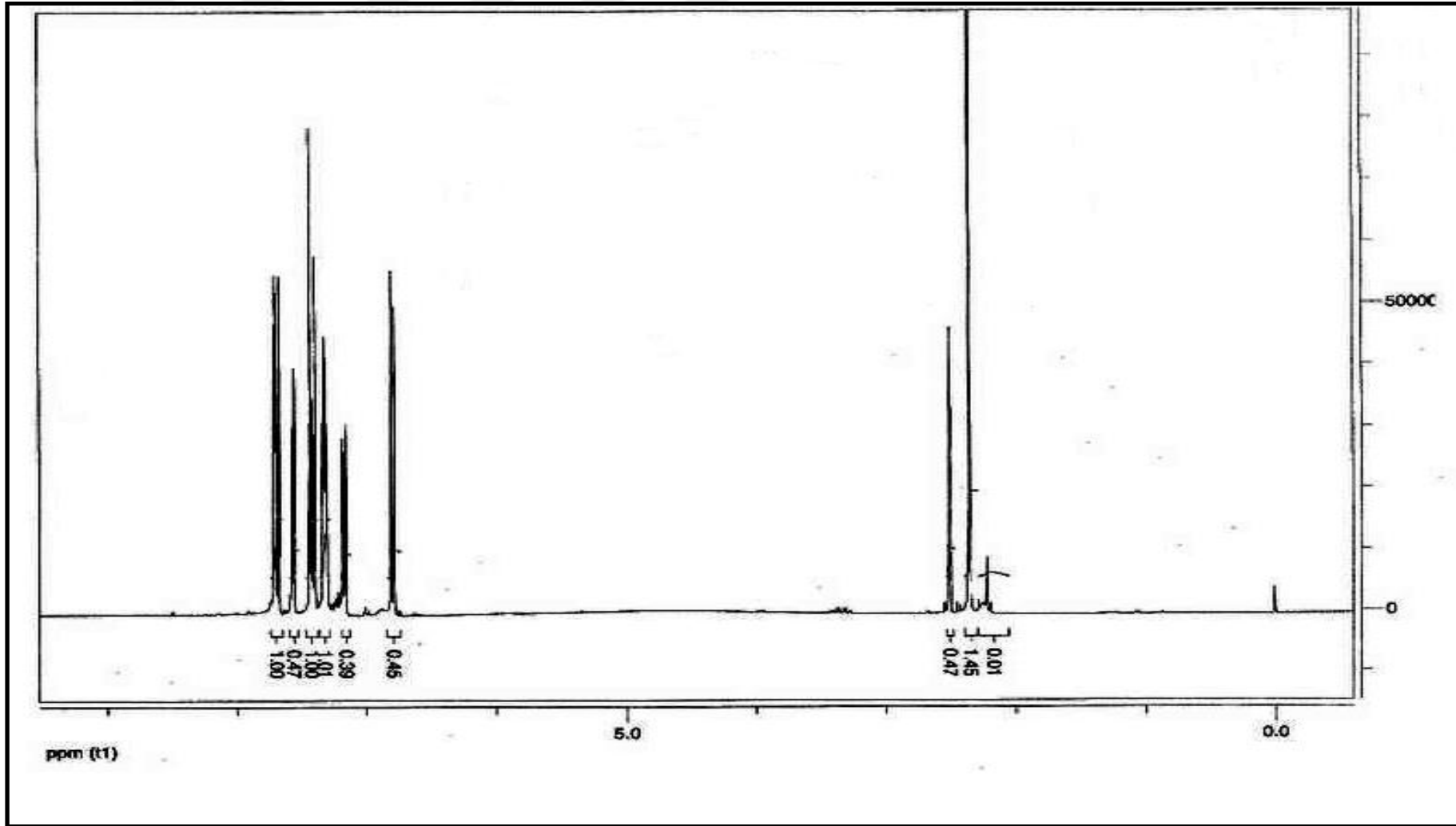




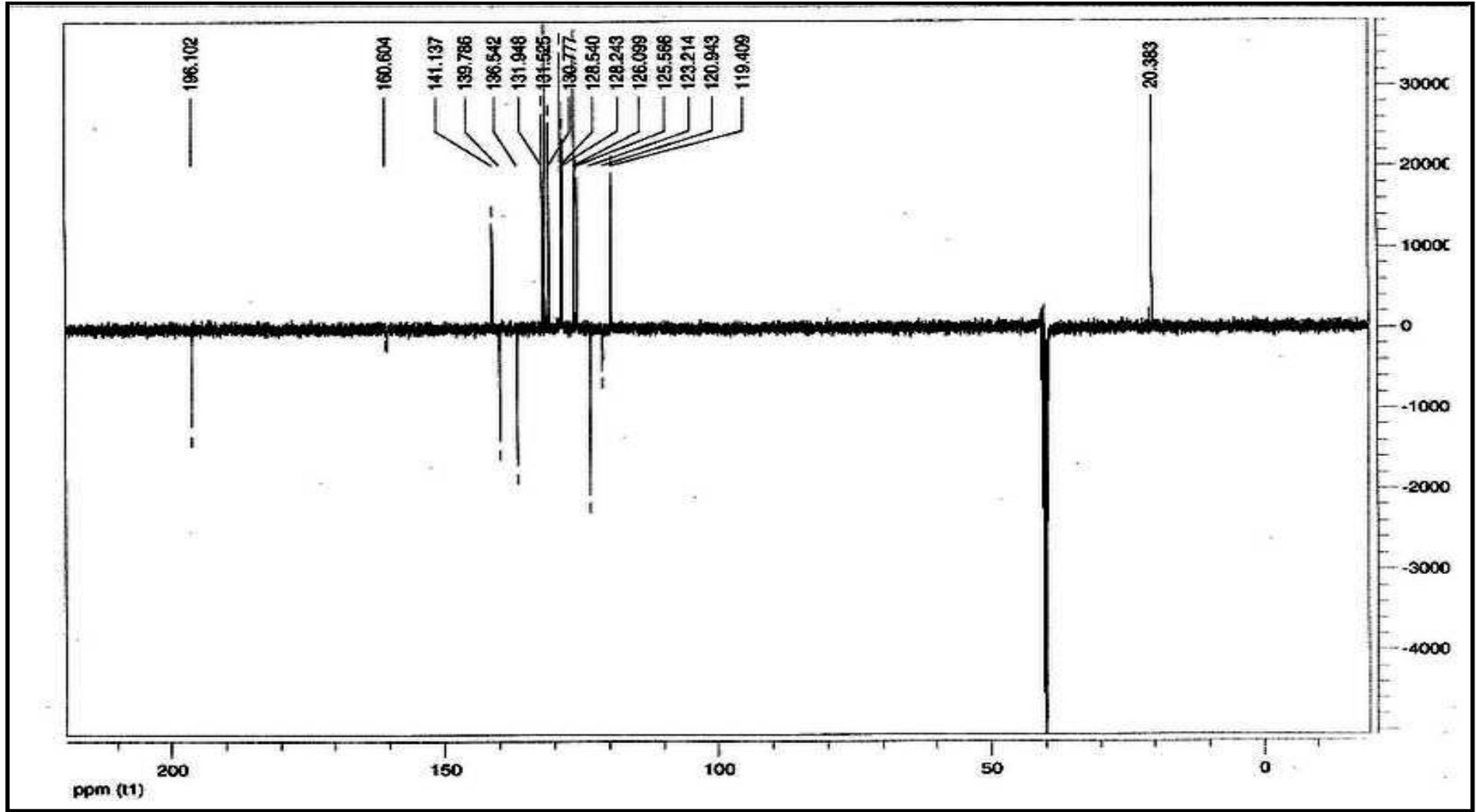
Ek Şekil 1. (2a) Nolu bileşiğinin IR spektrumu



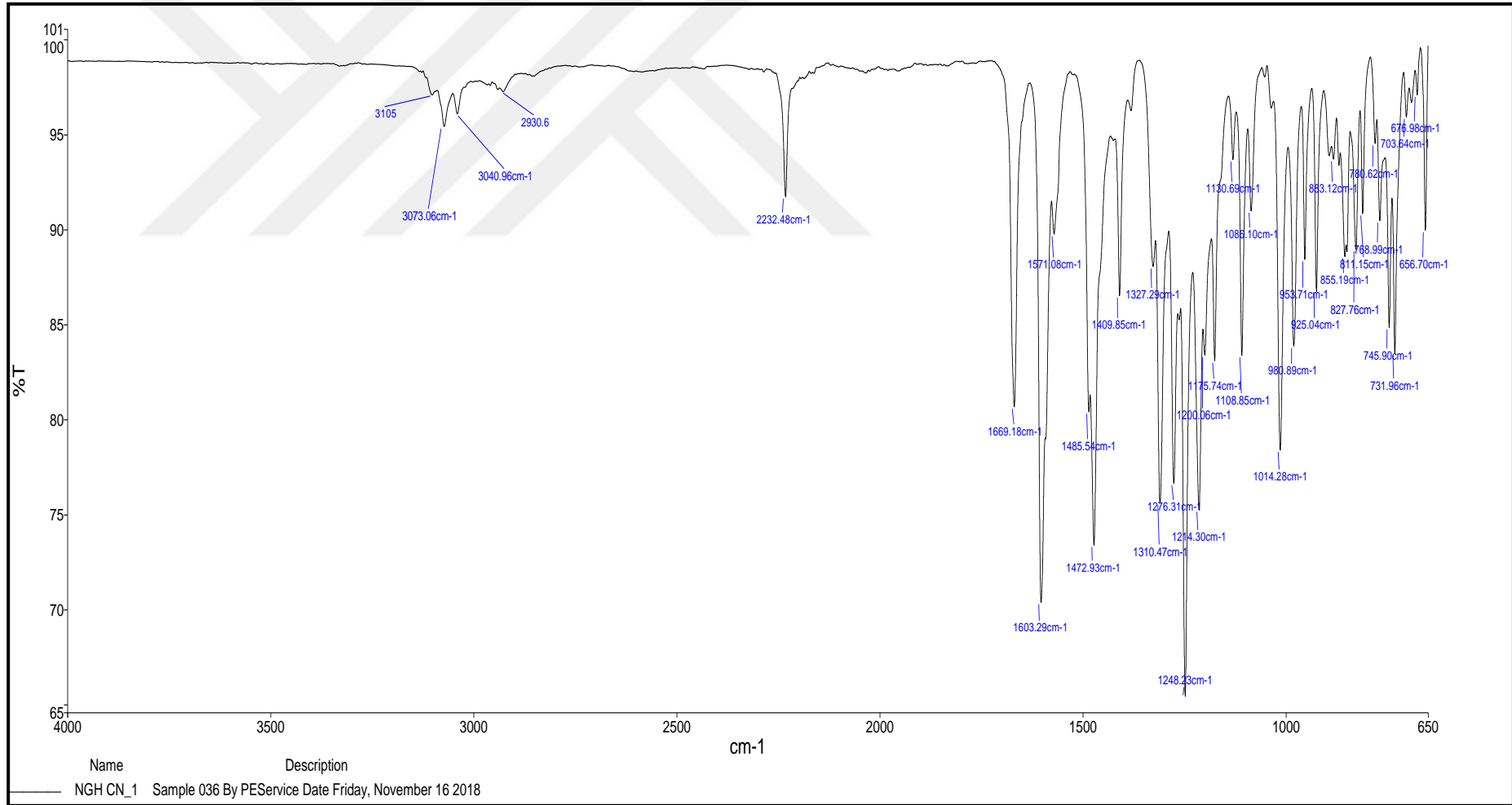
Ek Şekil 2. (2a) Nolu bileşğinin kütle spektrumu



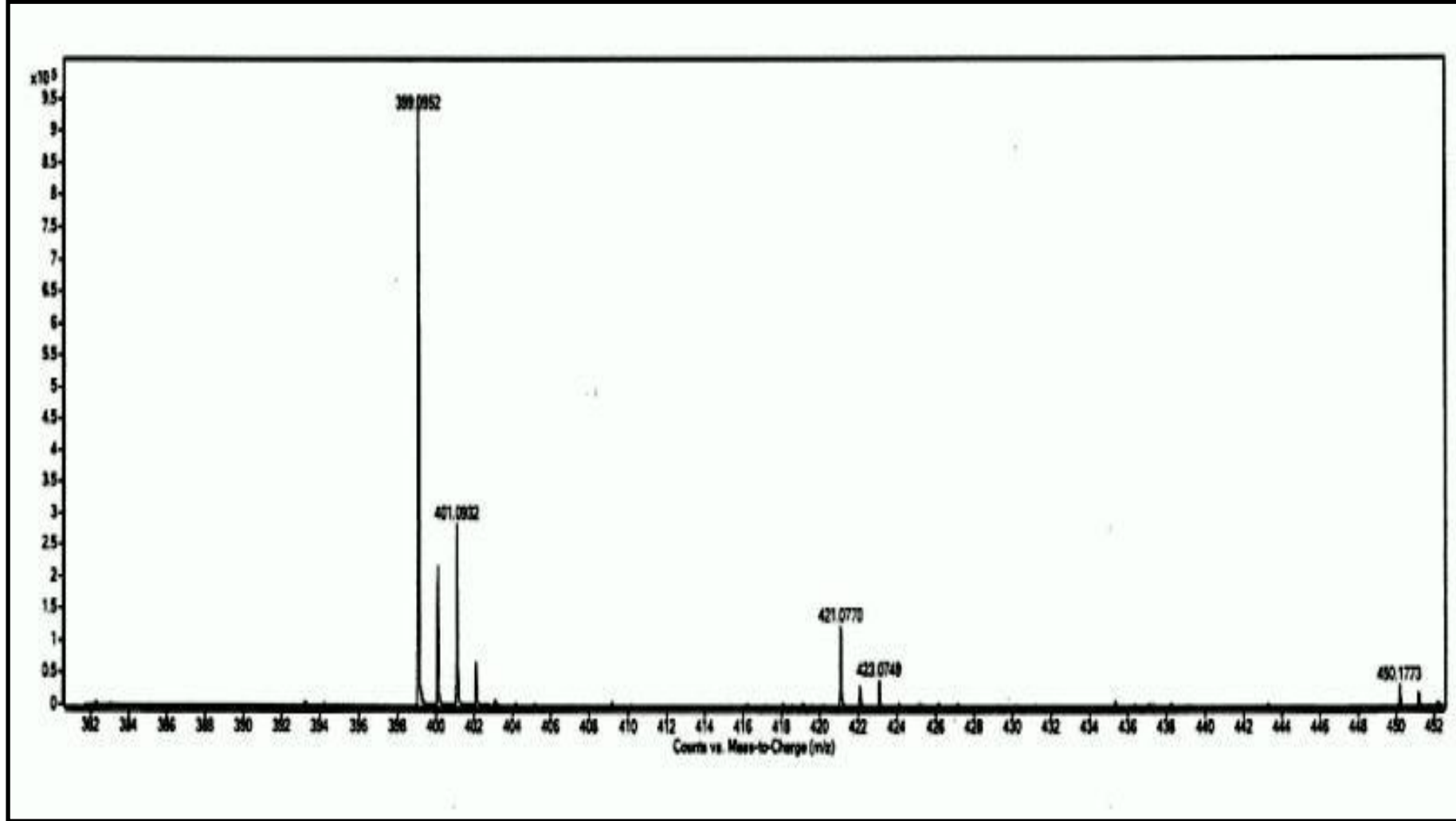
Ek şekil 3. (2a) Nolu bileşinin ¹H NMR spektrumu



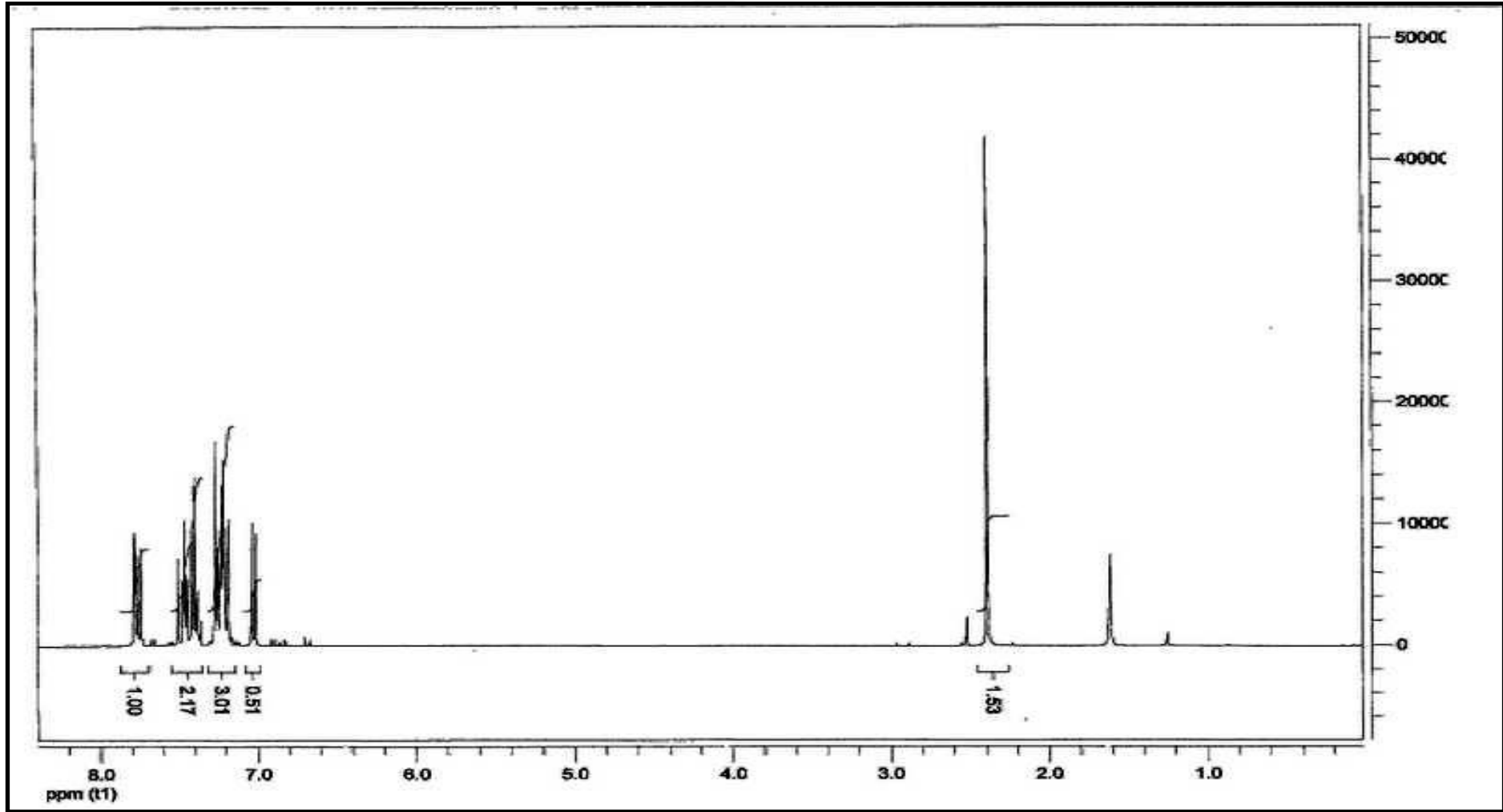
Ek Şekil 4. (2a) Nolu bileşiğin APT spektrumu



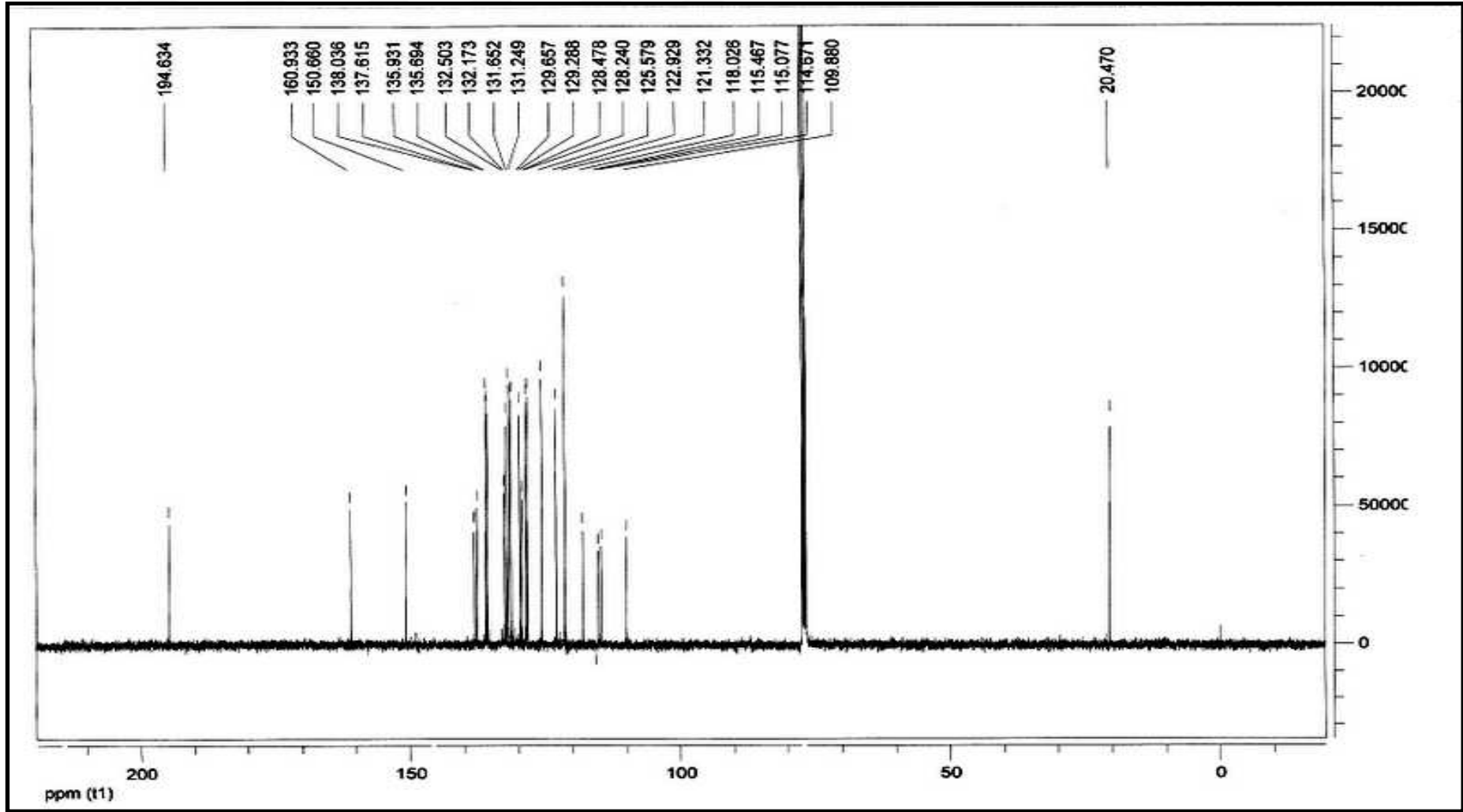
Ek Şekil 5. (3a) Nolu bileşiğin IR spektrumu



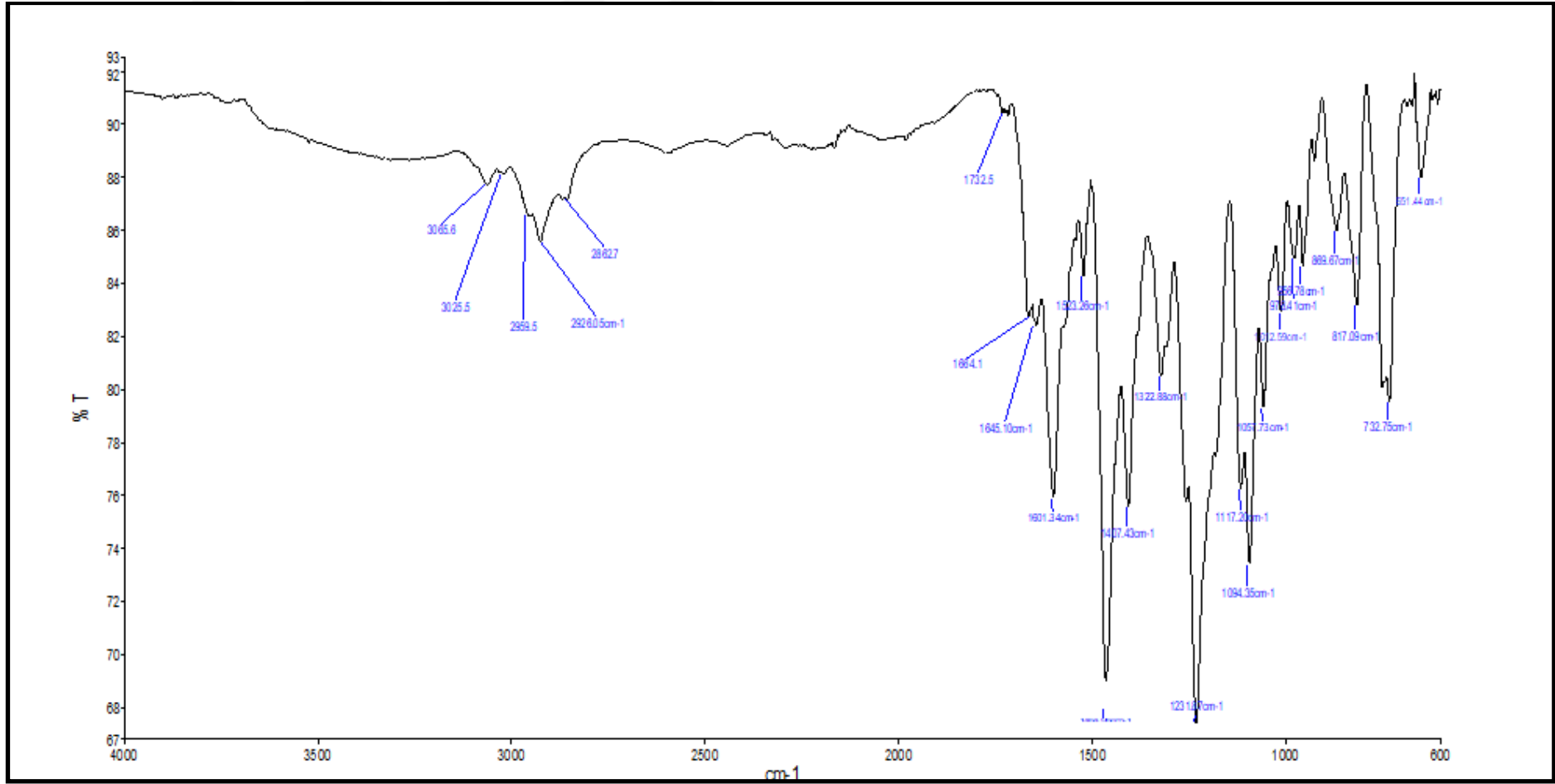
Ek Şekil 6. (3a) Nolu bileşğinin kütle spektrumu



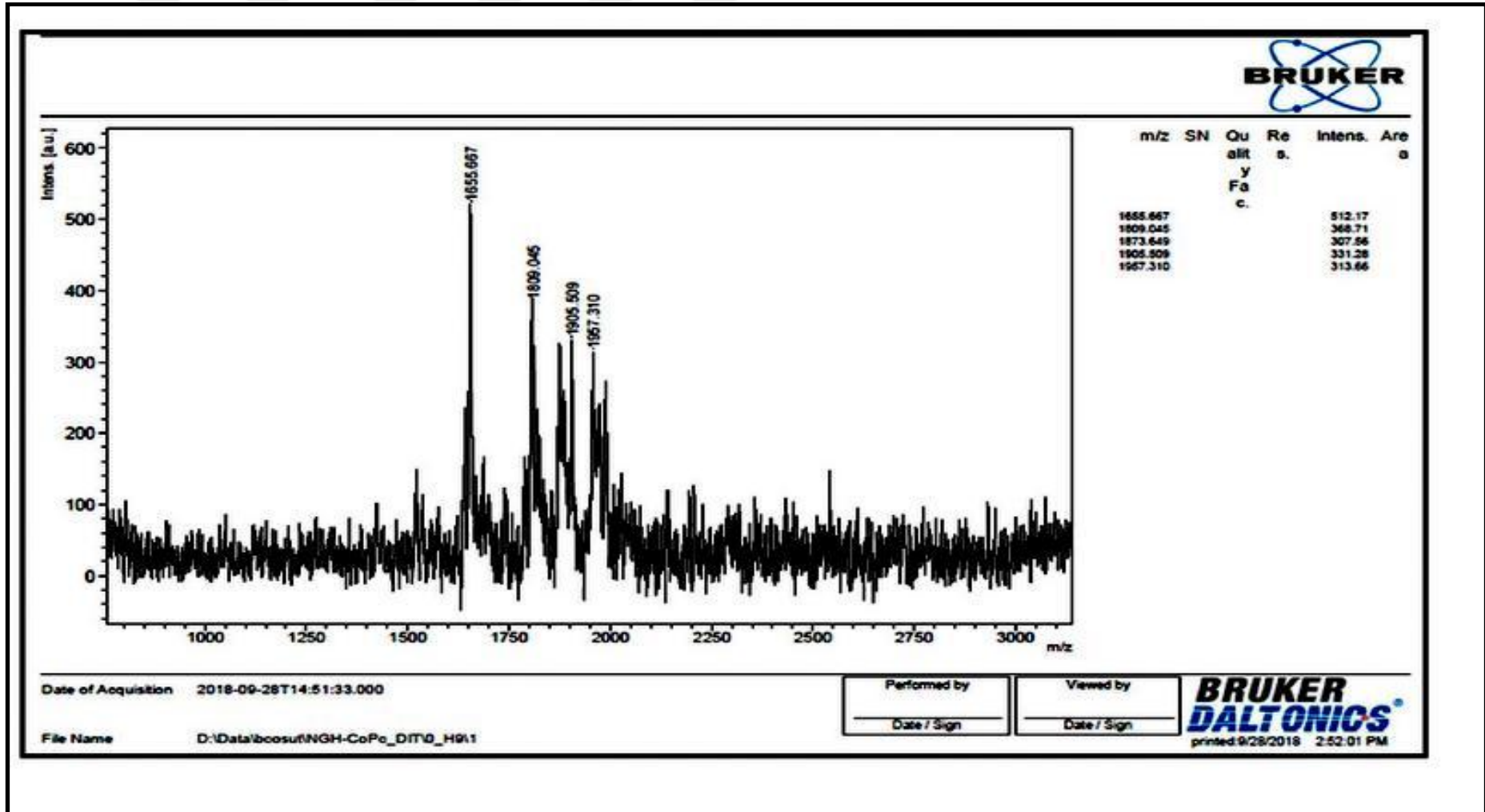
Ek Şekil 7. (3a) Nolu bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



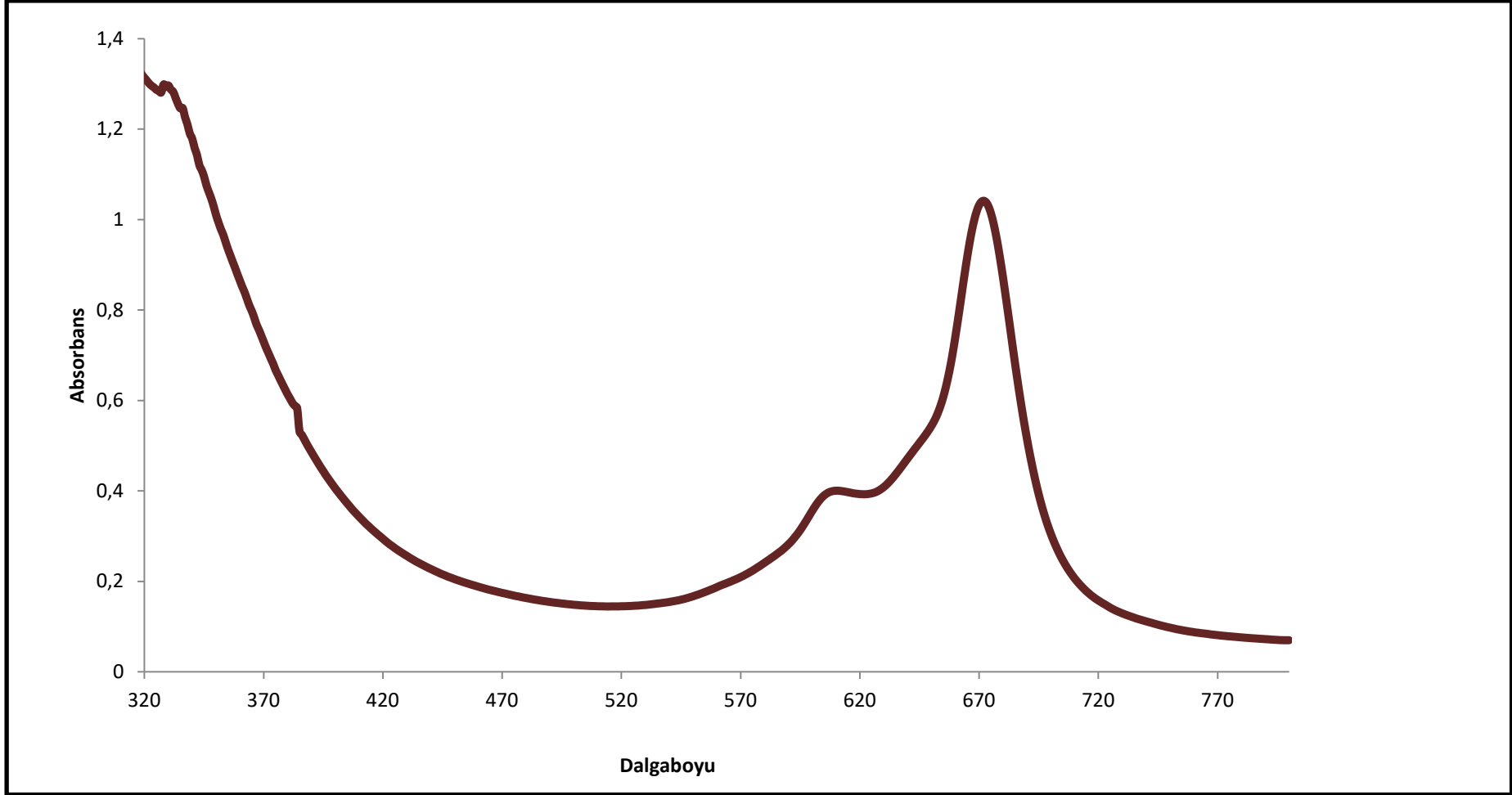
Ek Şekil 8. (3a) Nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu



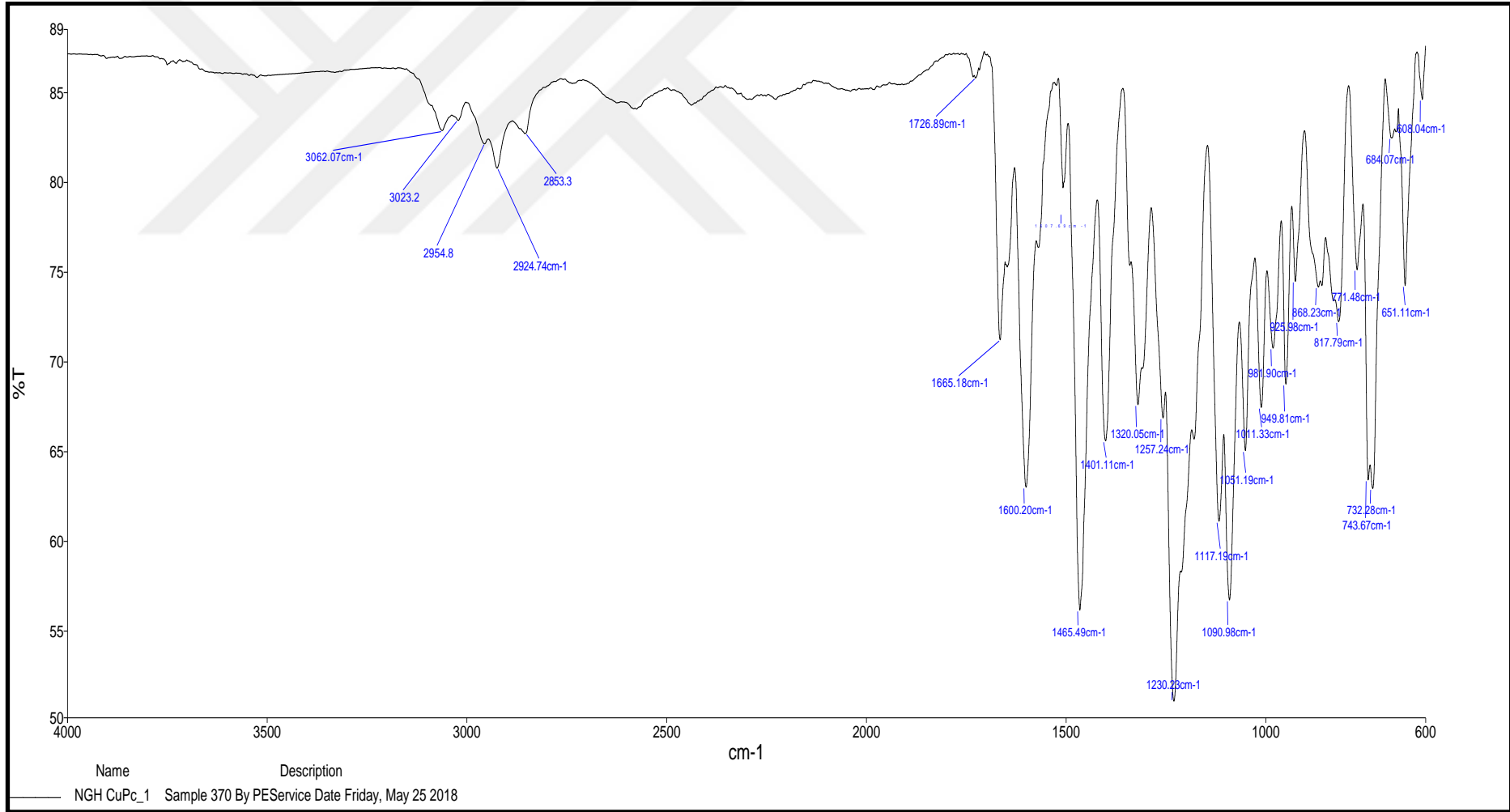
Ek Şekil 9. (4a) Nolu bileşiğinin IR spektrumu



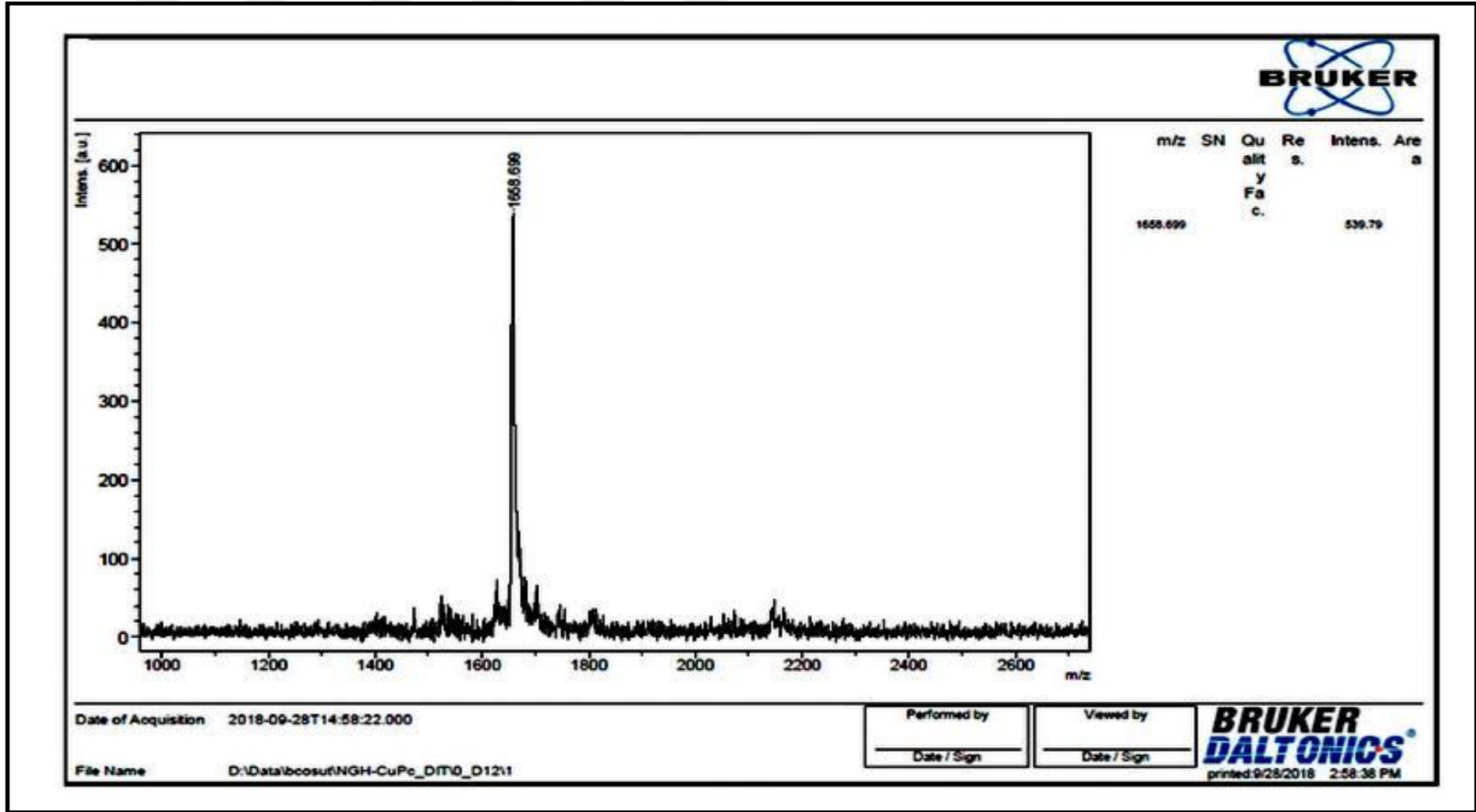
Ek Şekil 10. (4a) Nolu bileşiminin kütle spektrumu



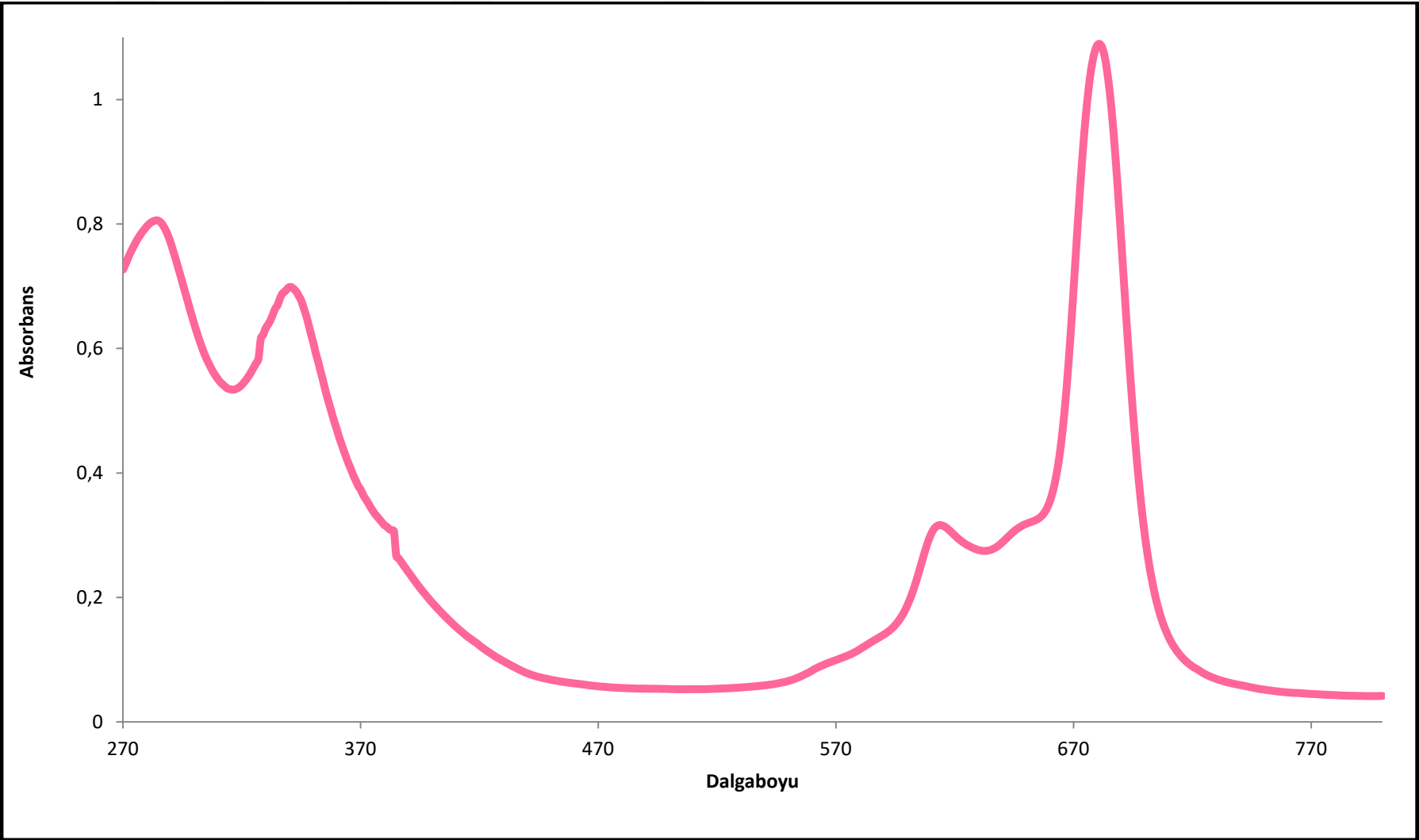
Ek Şekil 11. (4a) Nolu CoPc bileşiminin UV-vis spektrumu



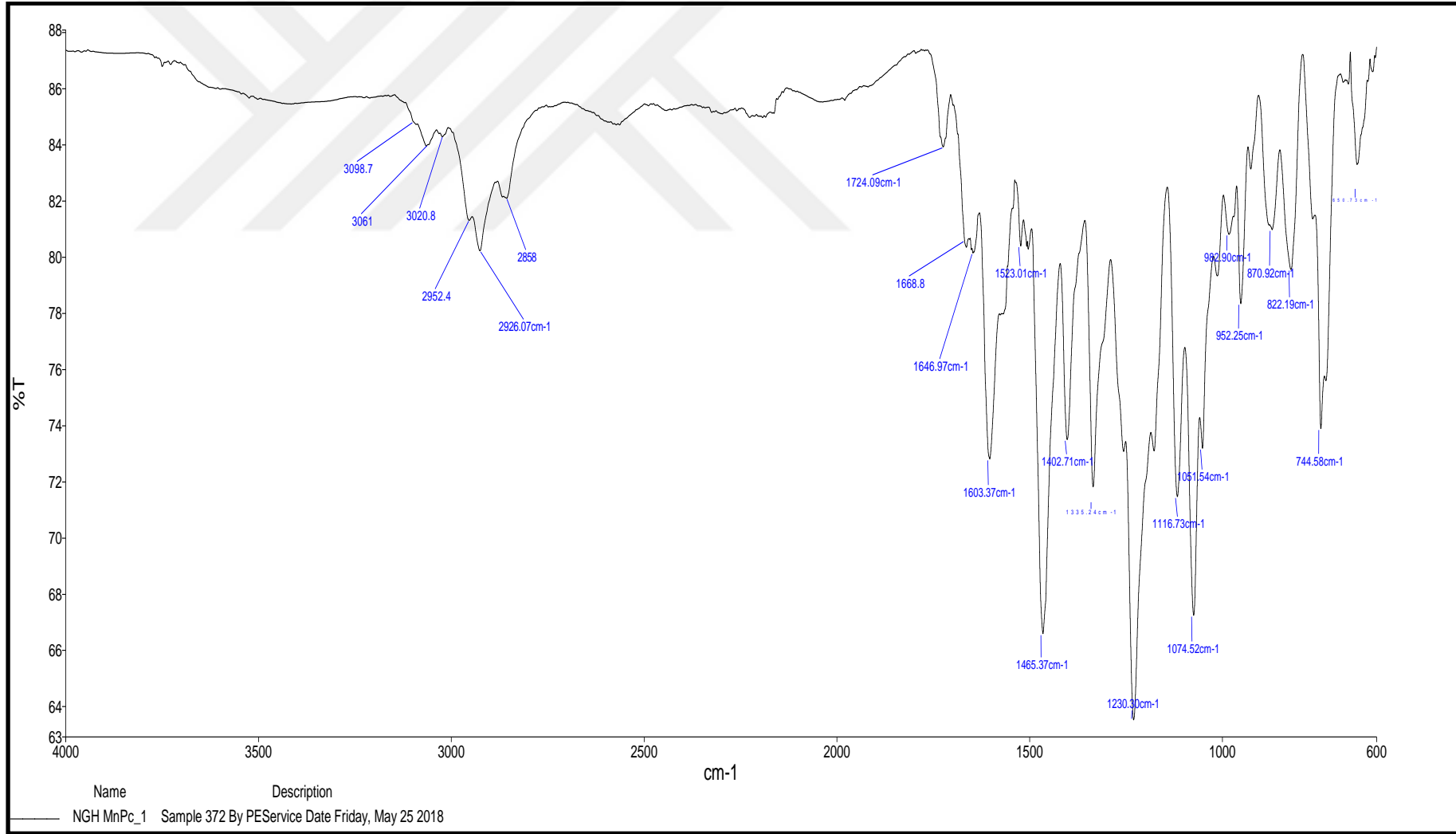
Ek Şekil 12. (5a) Nolu CuPc bileşiminin IR spektrumu



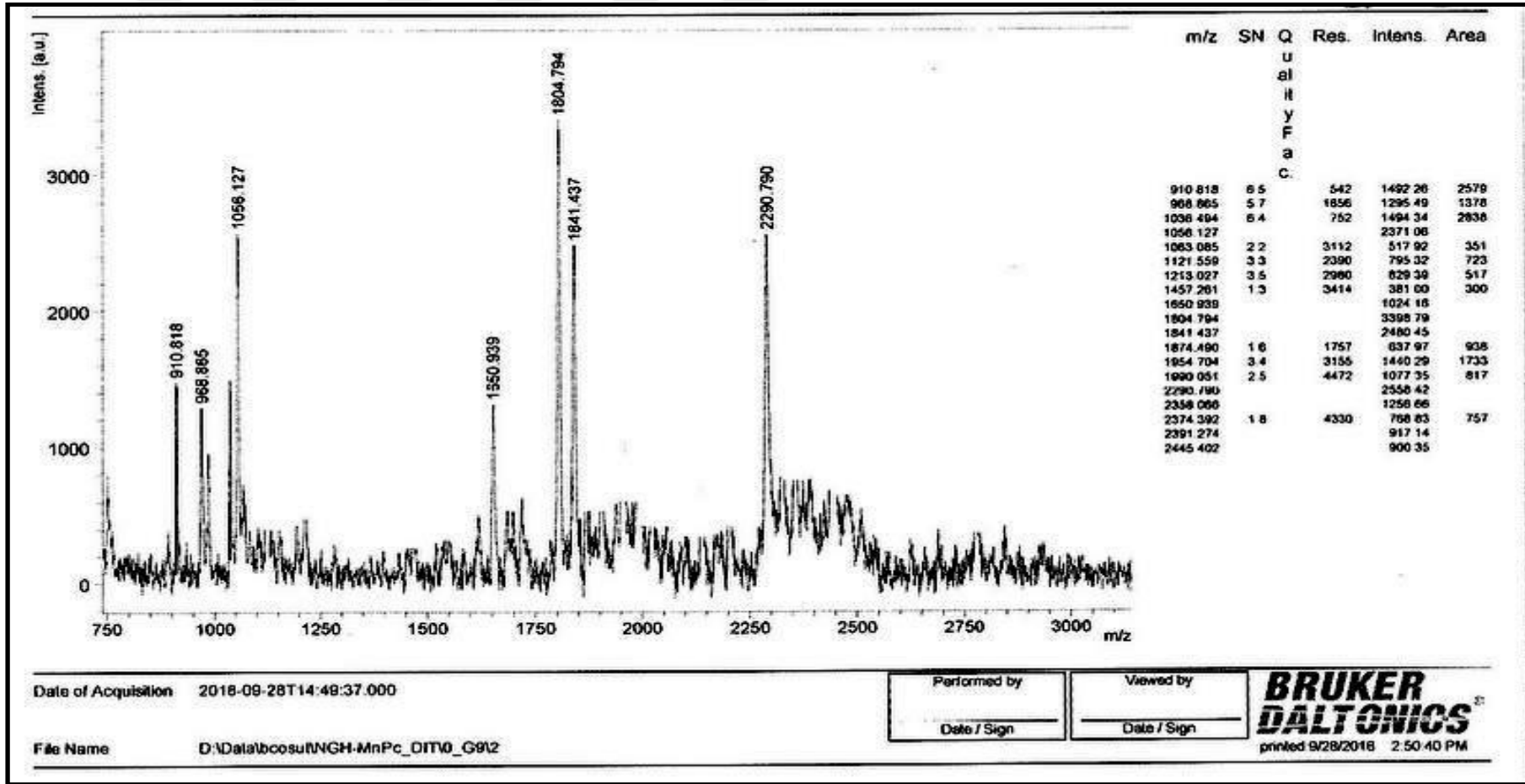
Ek Şekil 13. (5a) Nolu CuPc bileşiminin kütle spektrumu



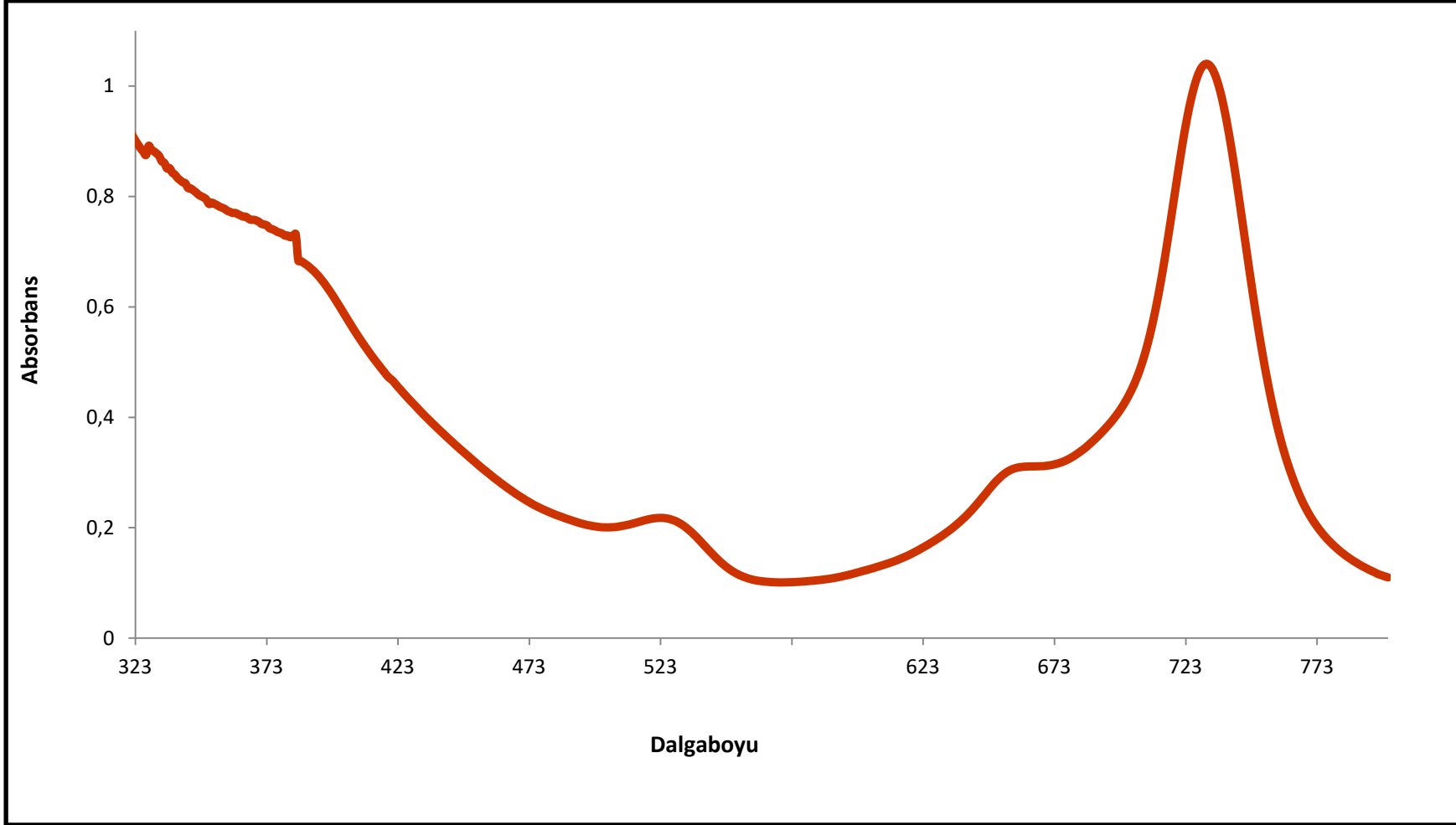
Ek Şekil 14. (5a) Nolu CuPc bileşiminin UV-vis spektrumu



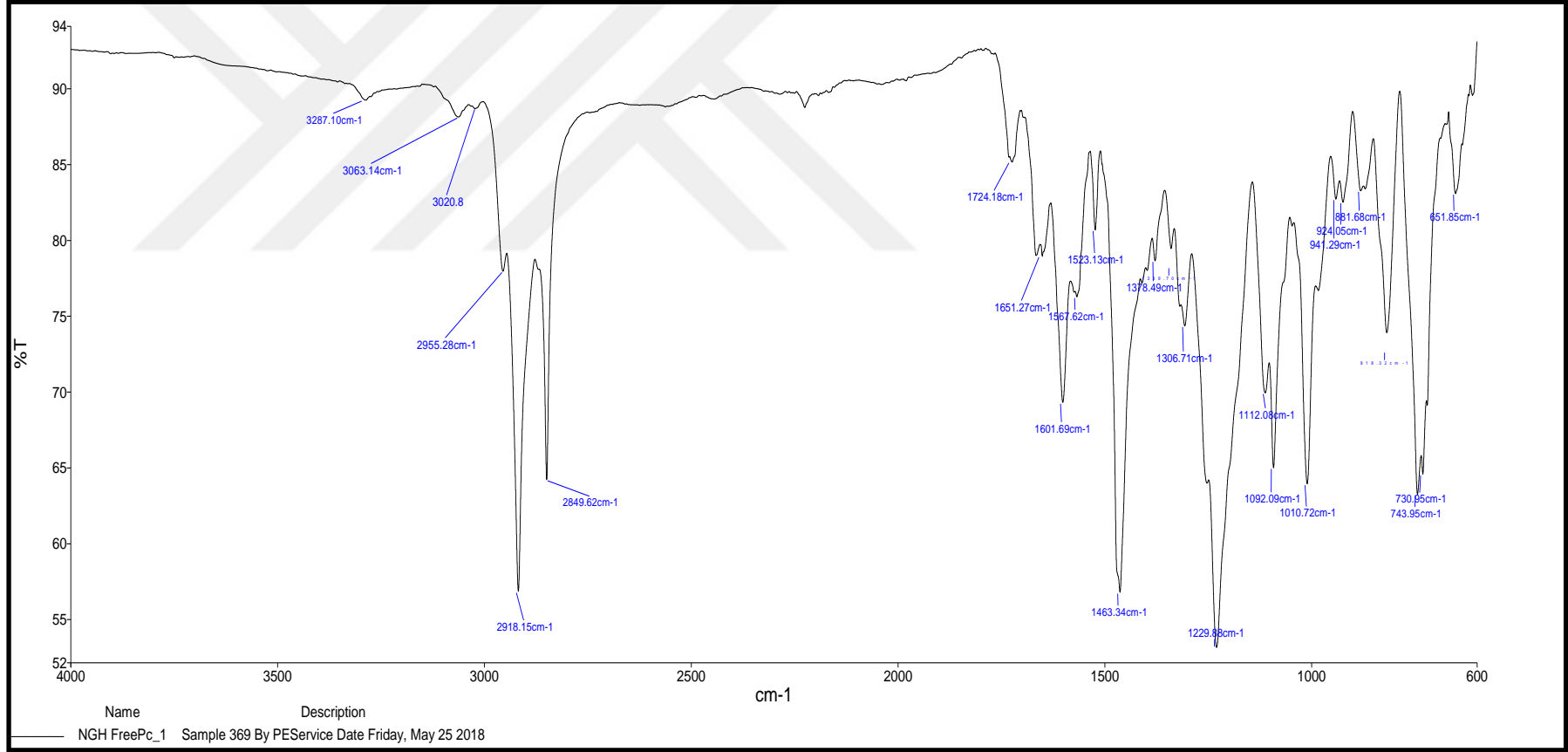
Ek Şekil 15. (6a) Nolu MnPc bileşiminin IR spektrumu



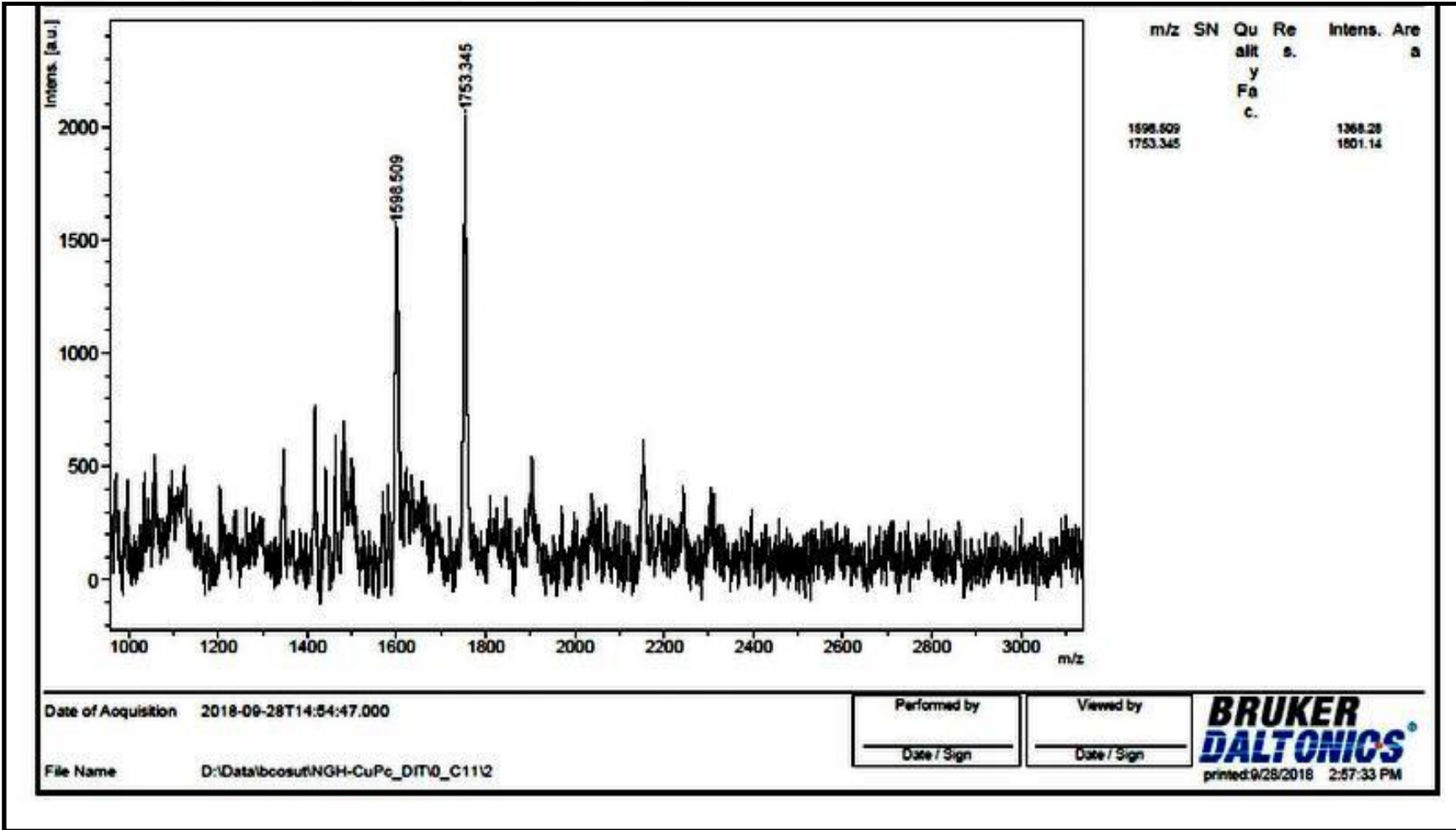
Ek Şekil 16. (6a) Nolu MnPc bileşiminin kütle spektrumu



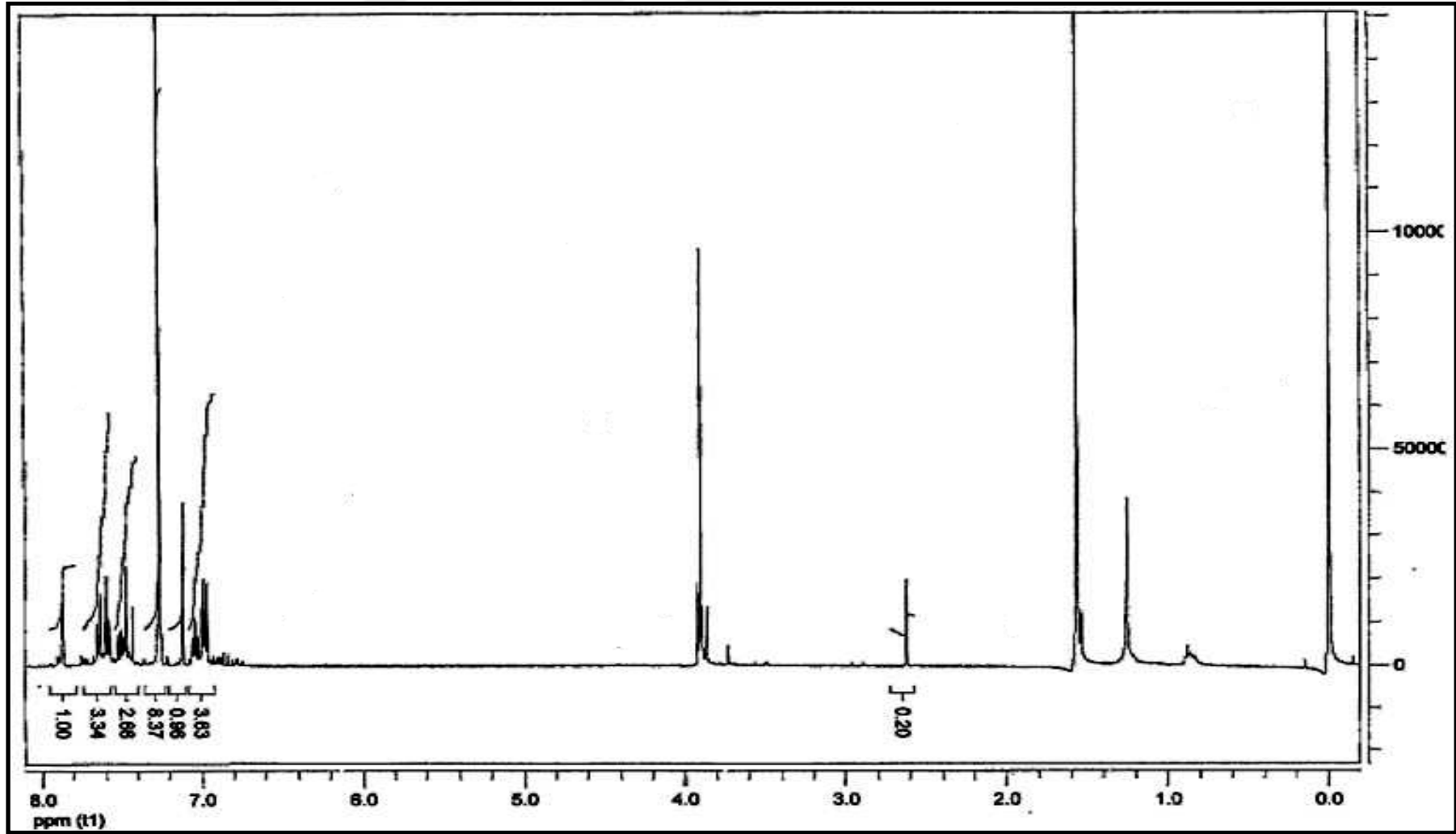
Ek Şekil 17. (6a) Nolu MnPc bileşğinin UV-vis spektrumu



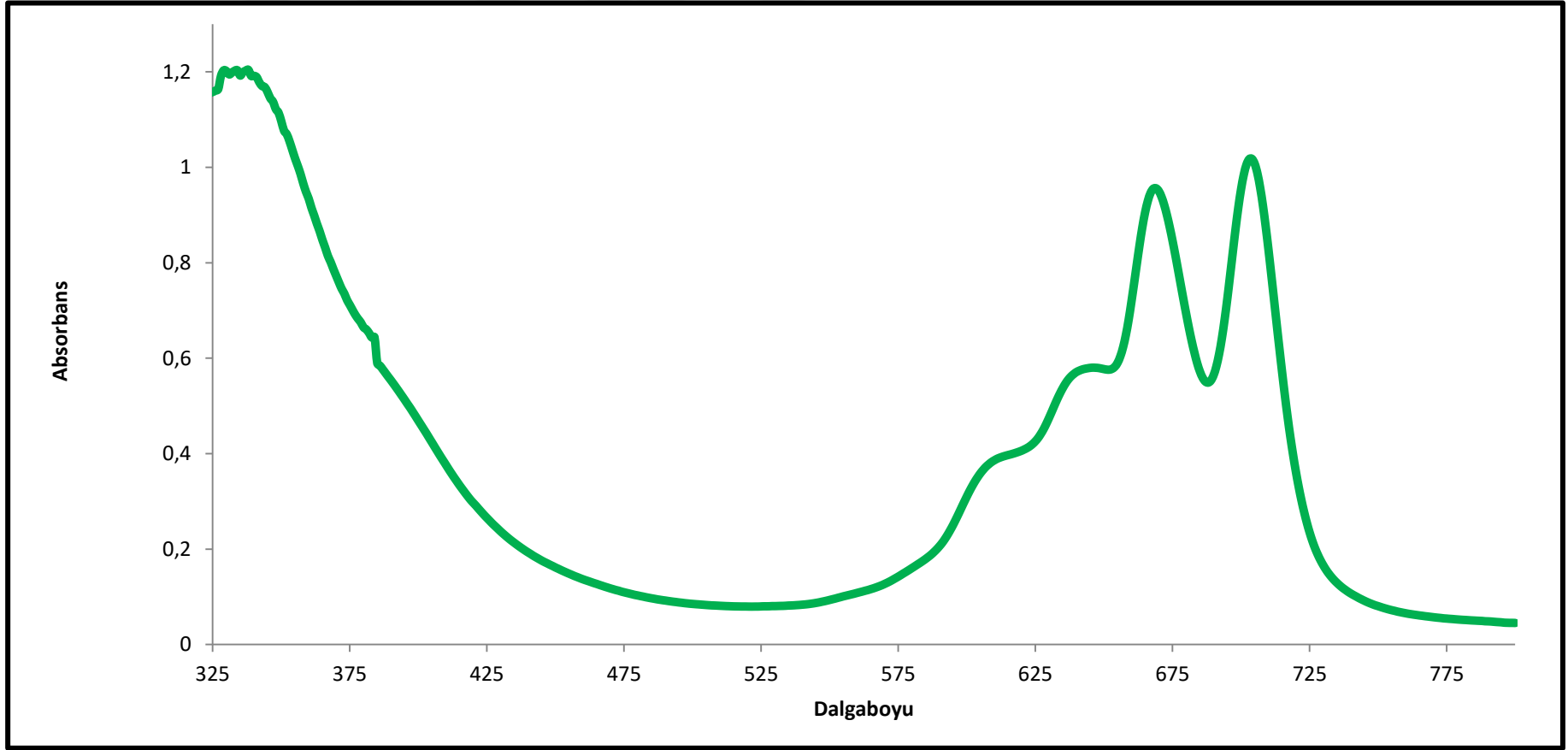
Ek Şekil 18. (7a) Nolu H₂Pc bileşiğinin IR spektrumu



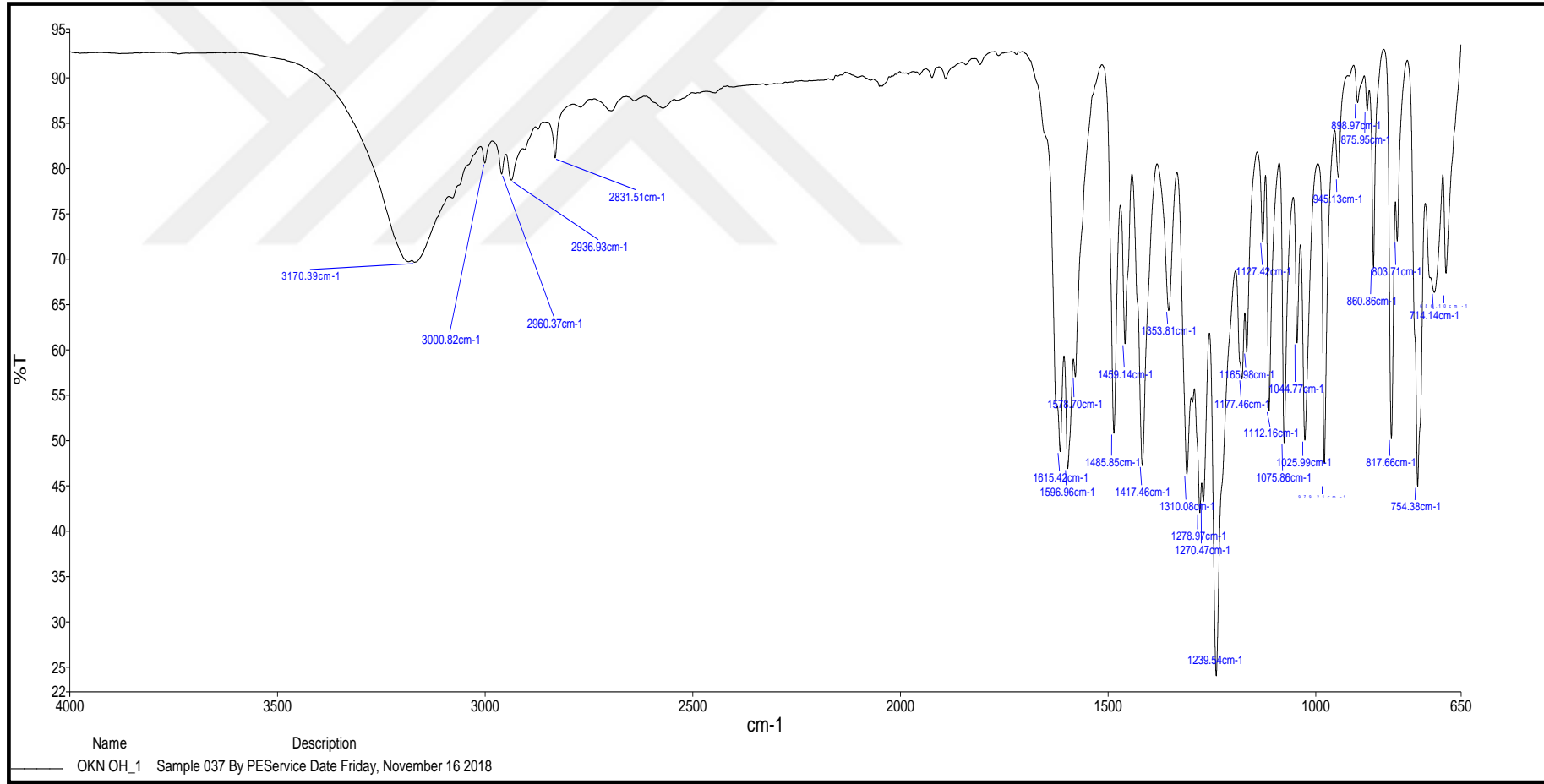
Ek Şekil 19. (7a) Nolu H₂Pc bileşiminin kütle spektrumu



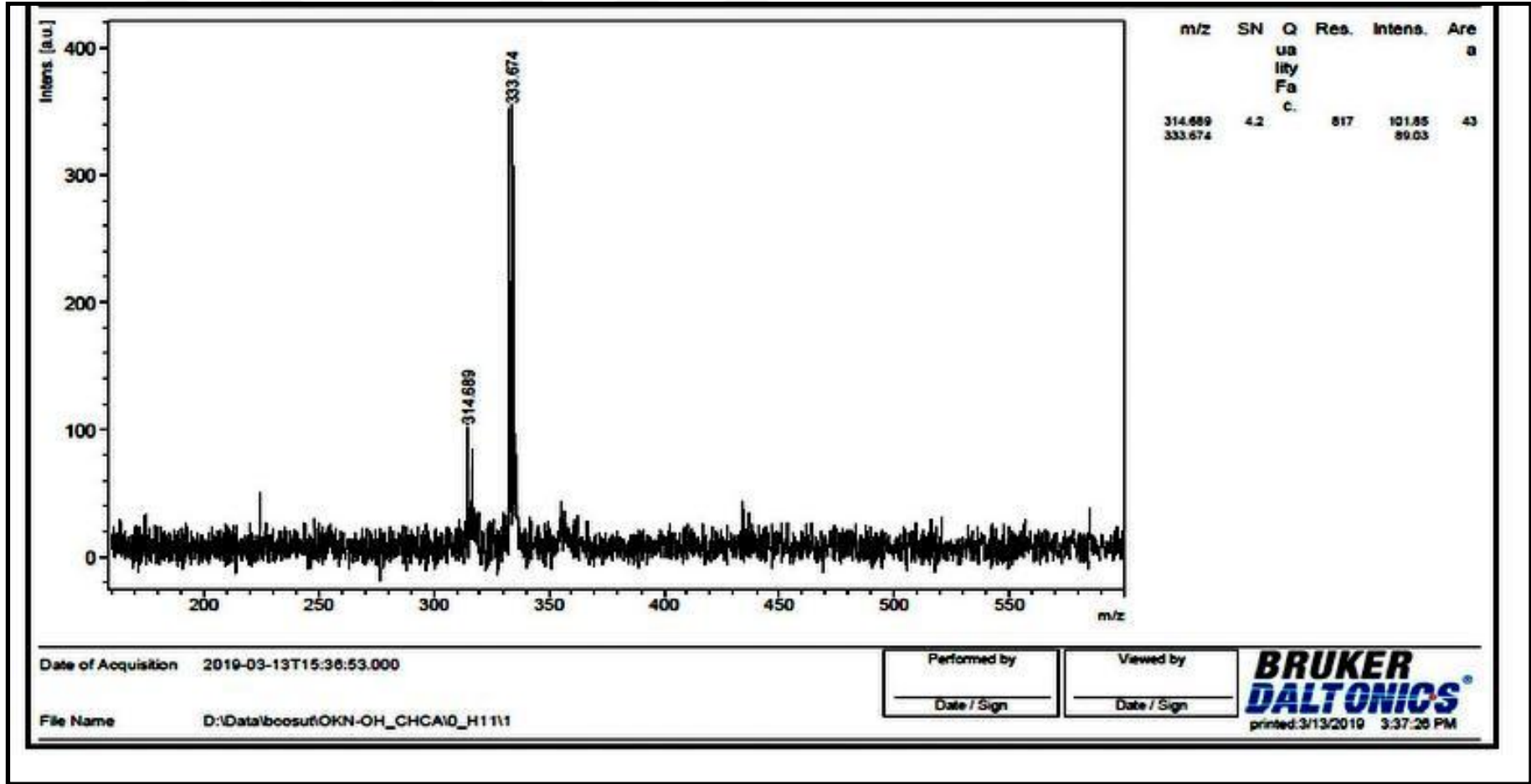
Ek Şekil 20. (7a) Nolu H_2Pc bileşiğinin ^1H - NMR spektrumu



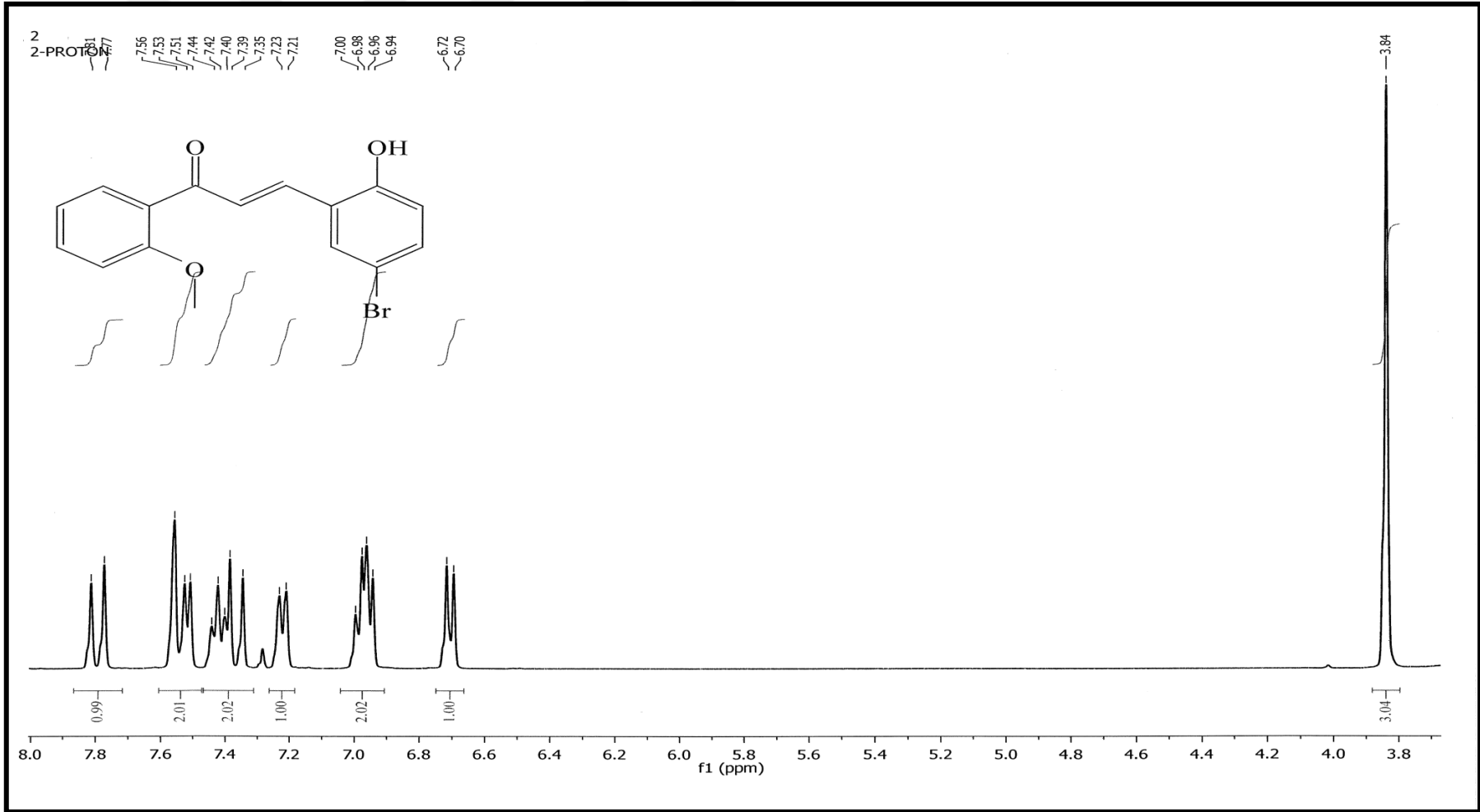
Ek Şekil 21. (7a) Nolu H₂Pc bileşiğinin UV-vis spektrumu



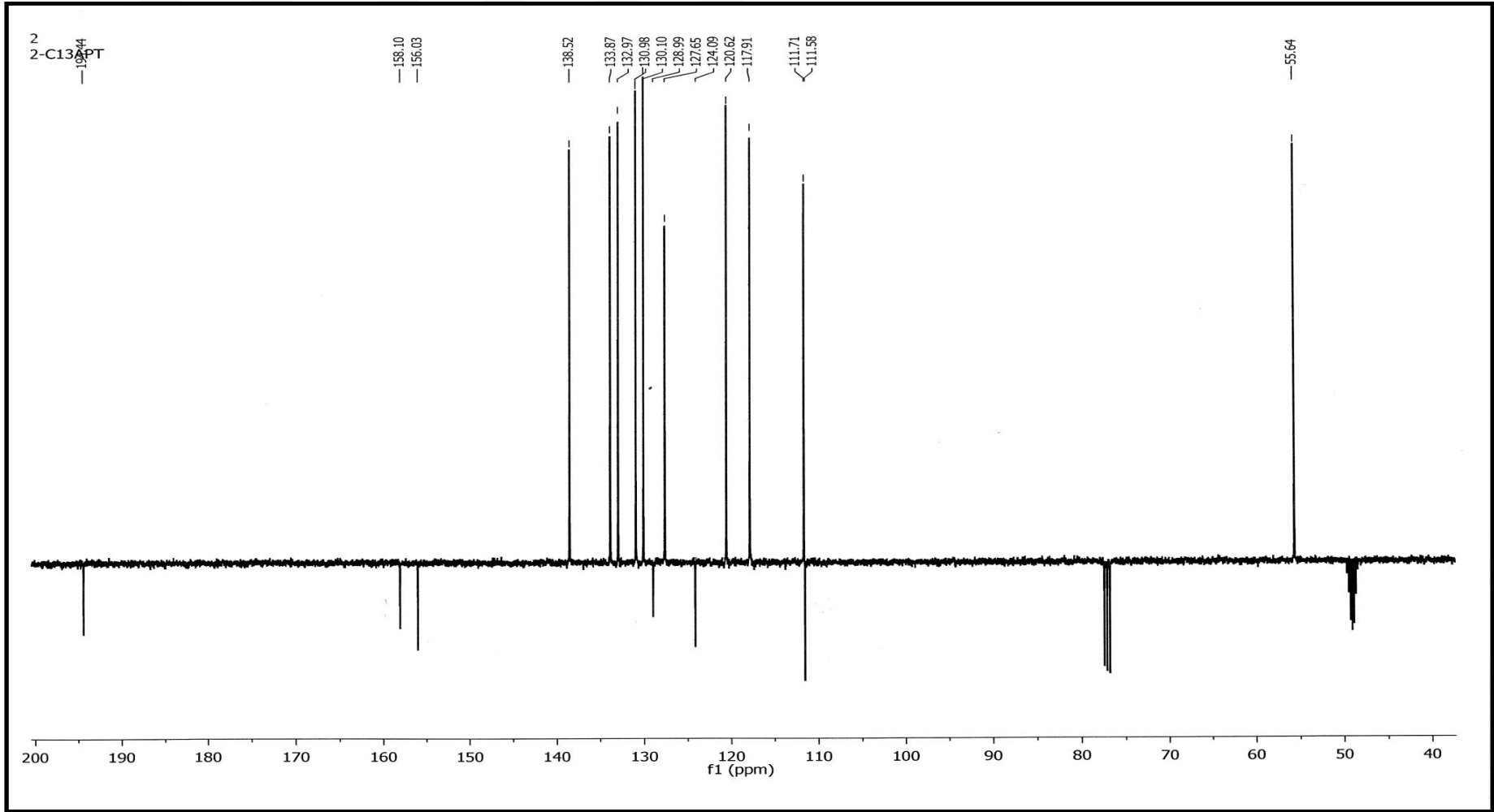
Ek Şekil 22. (2b) Nolu bileşiğin IR spektrumu



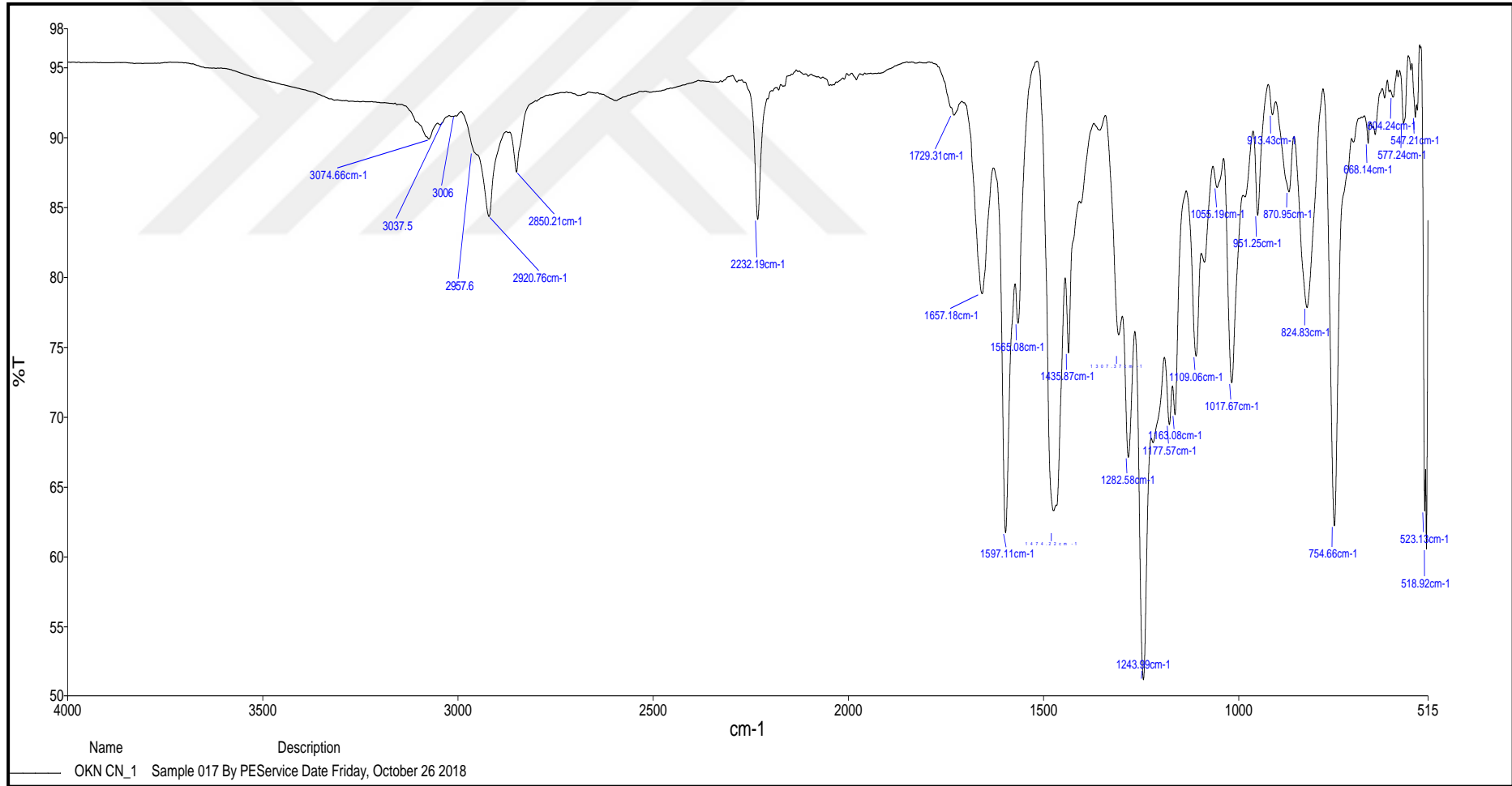
Ek Şekil 23. (2b) Nolu bileşğin kütle spektrumu



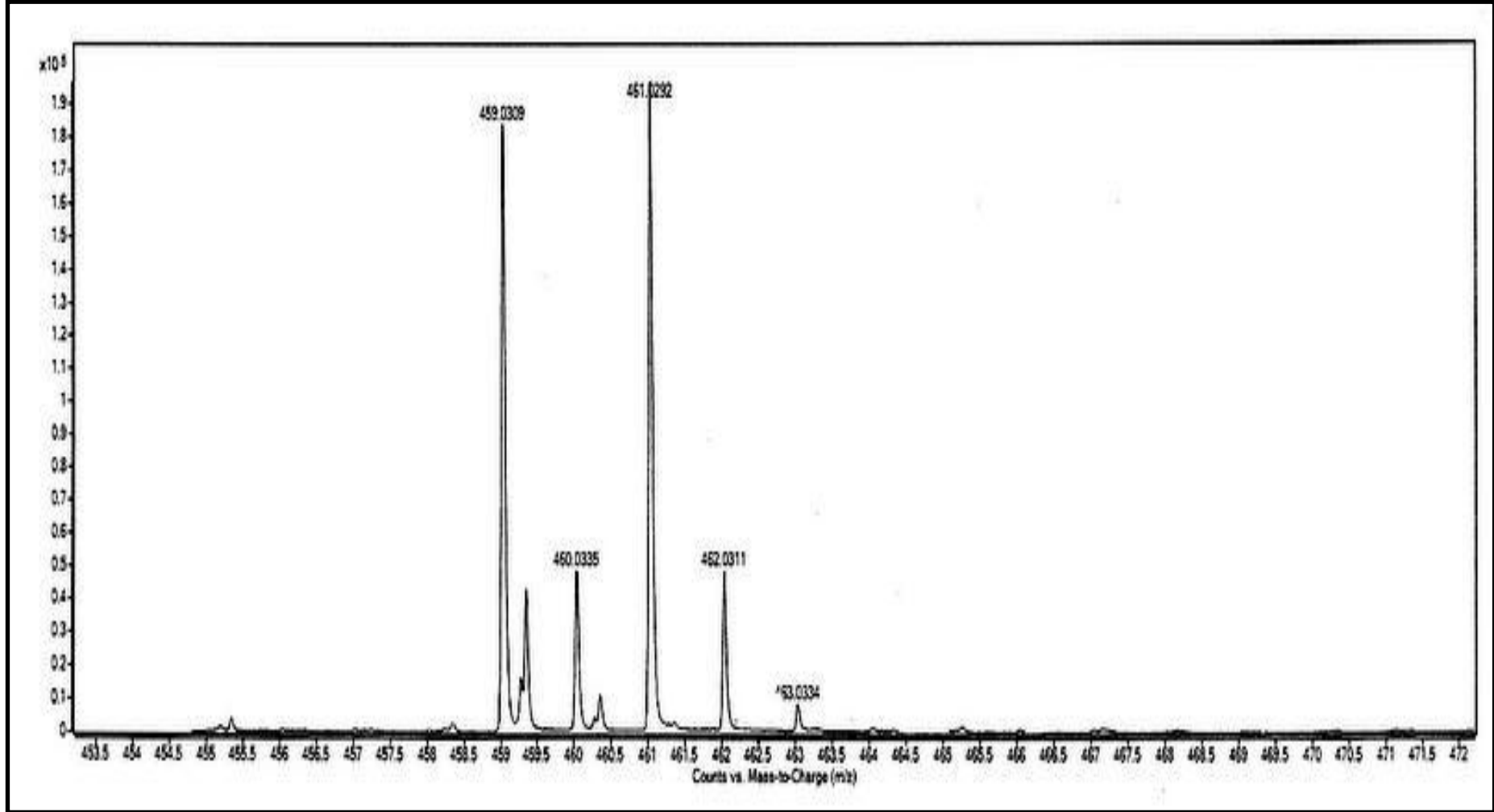
Ek Şekil 24. (2b) Nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu



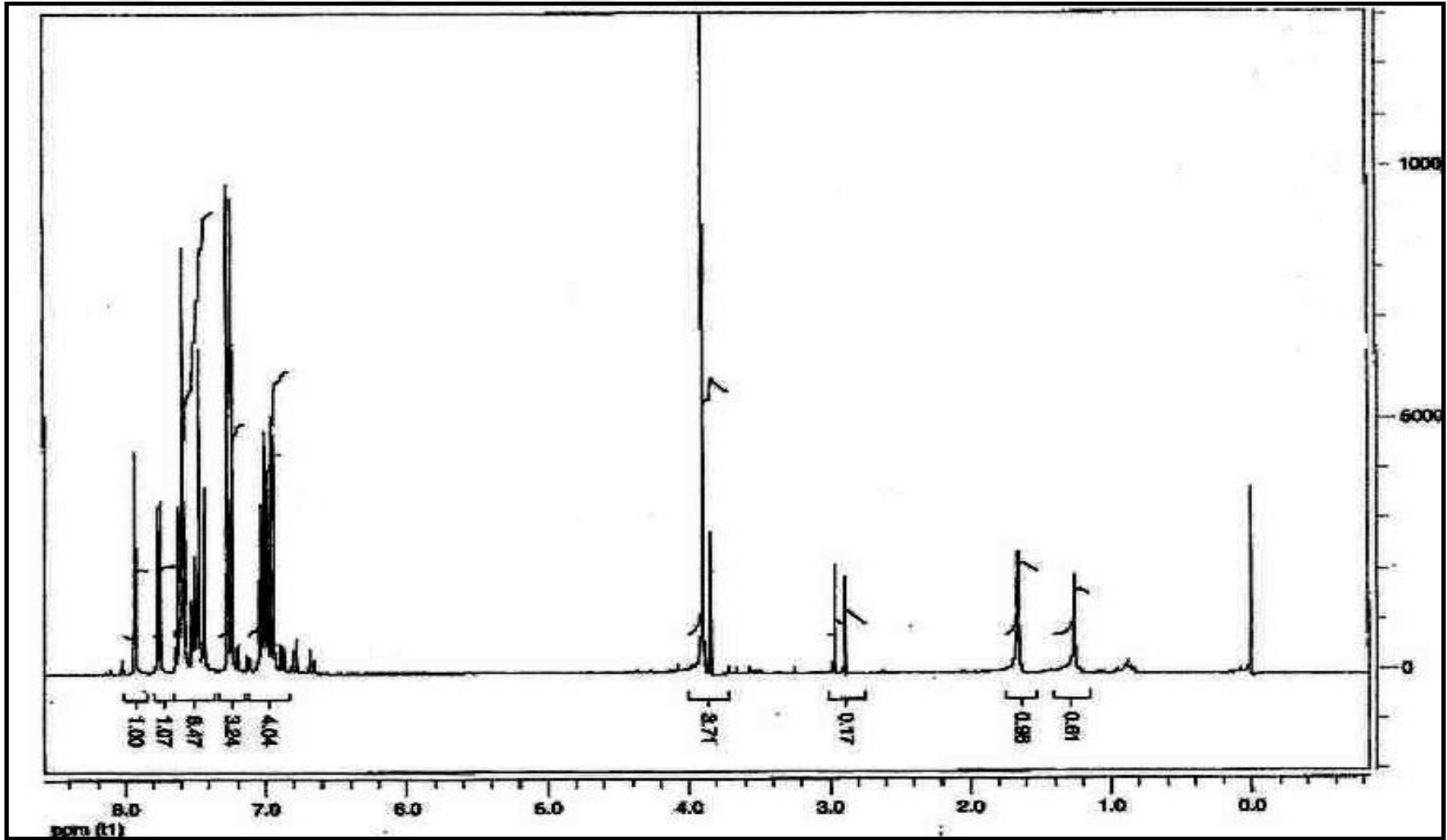
Ek Şekil 25. (2b) Nolu bileşiğinin APT spektrumu



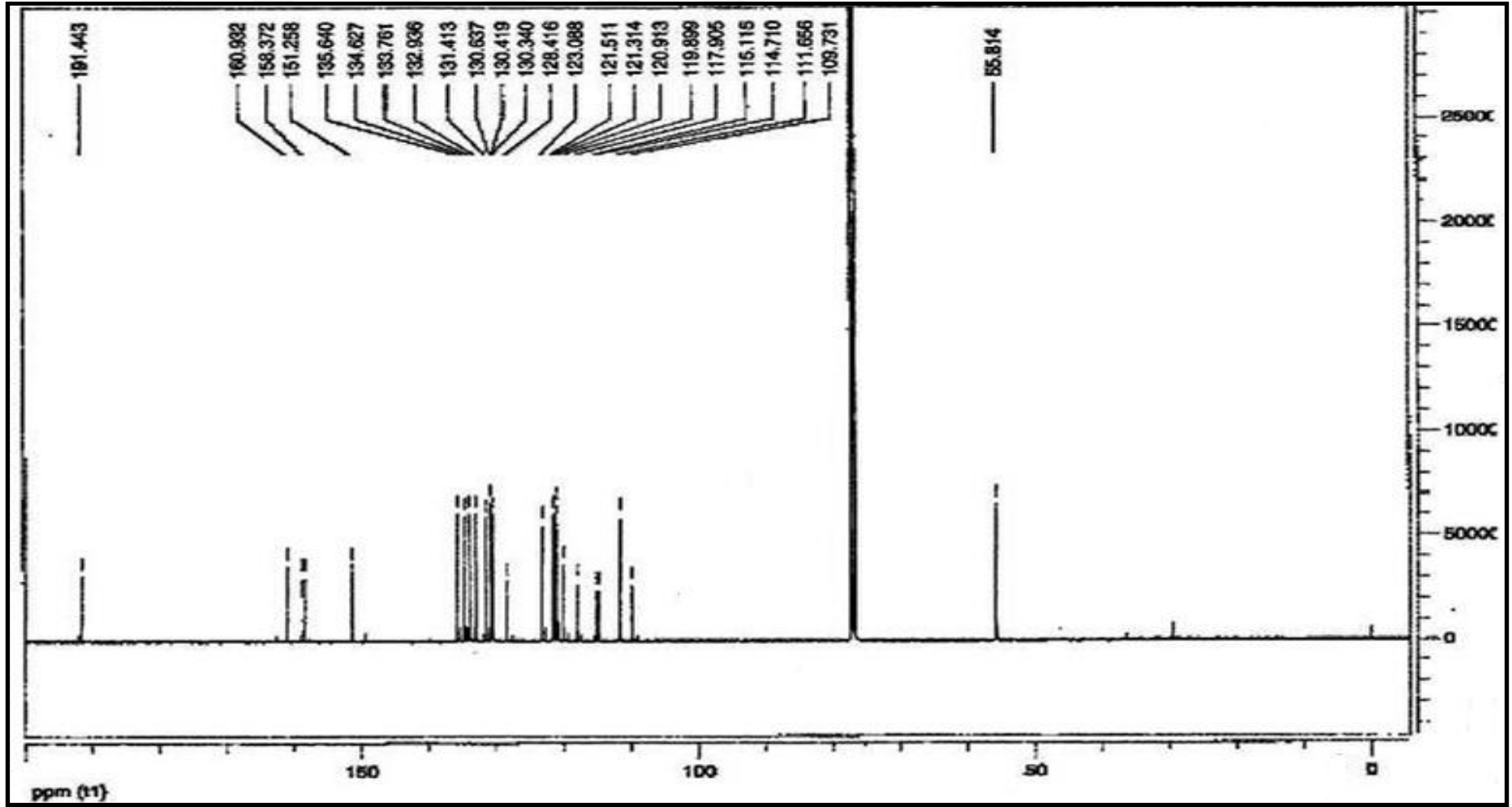
Ek Şekil 26. (3b) nolu bileşğinin IR spektrumu



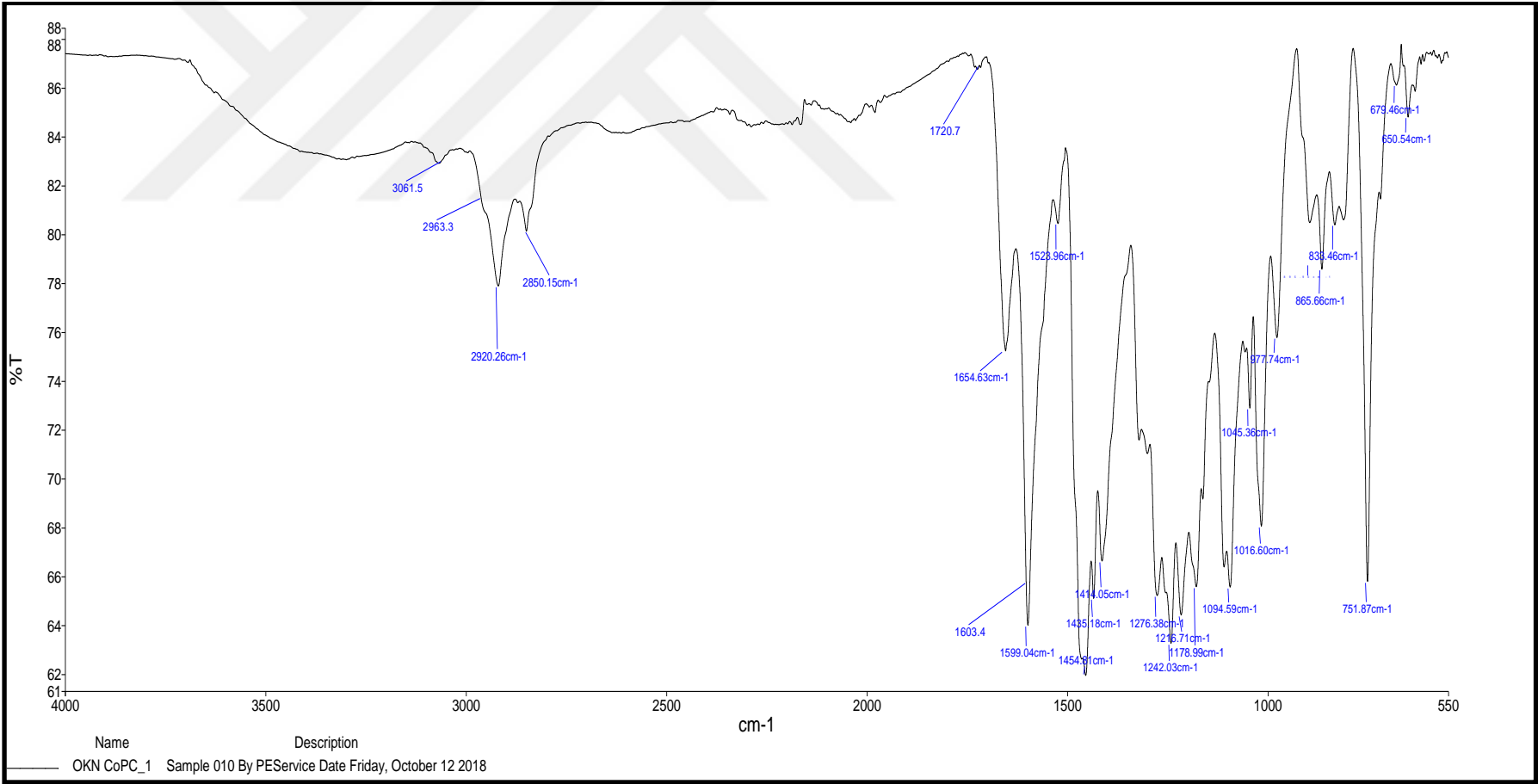
Ek şekil 27. (3b) Nolu bileşinin kütle spektrumu



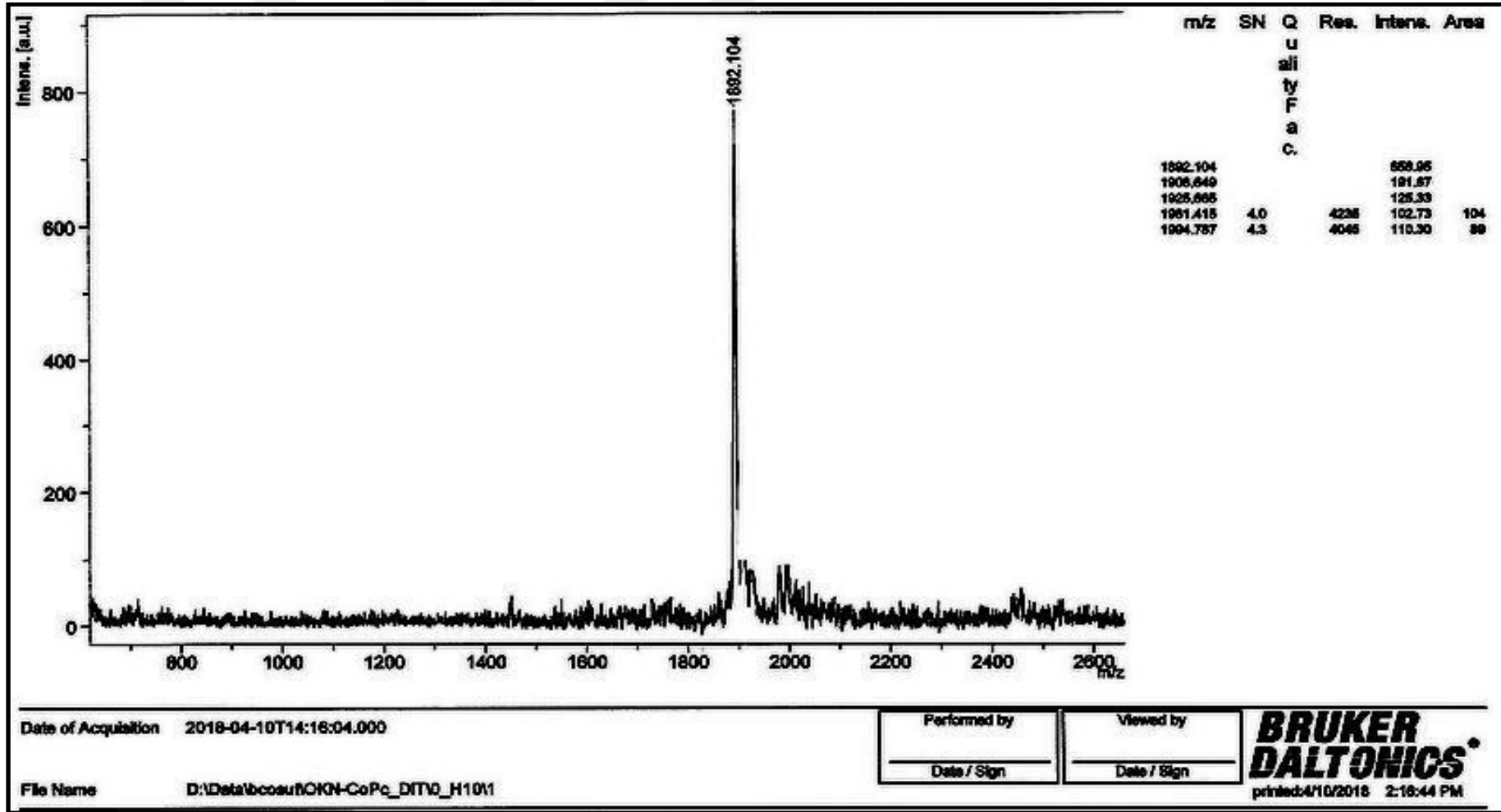
Ek Şekil 28. (3b) Nolu bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



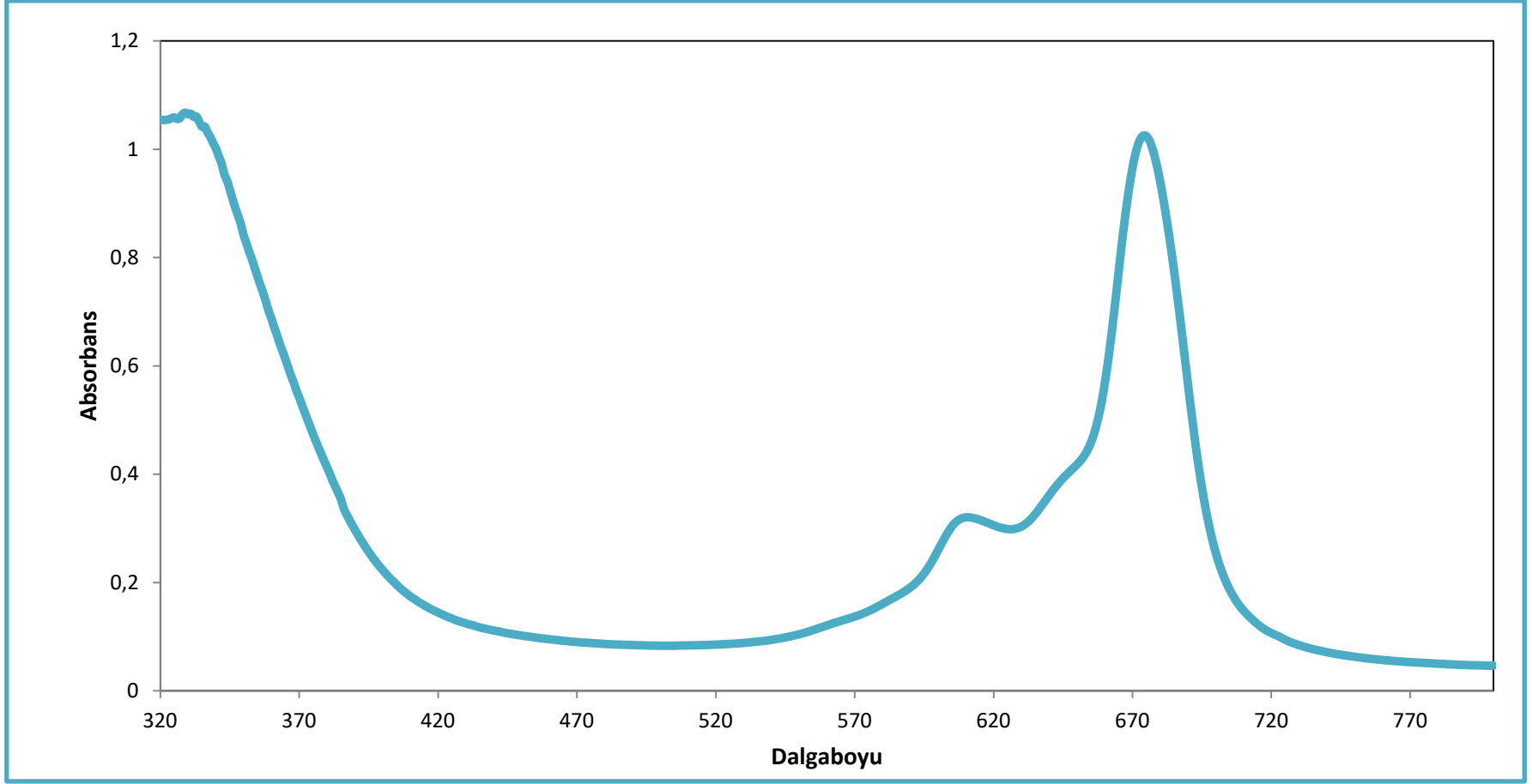
Ek Şekil 29. (3b) Nolu bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



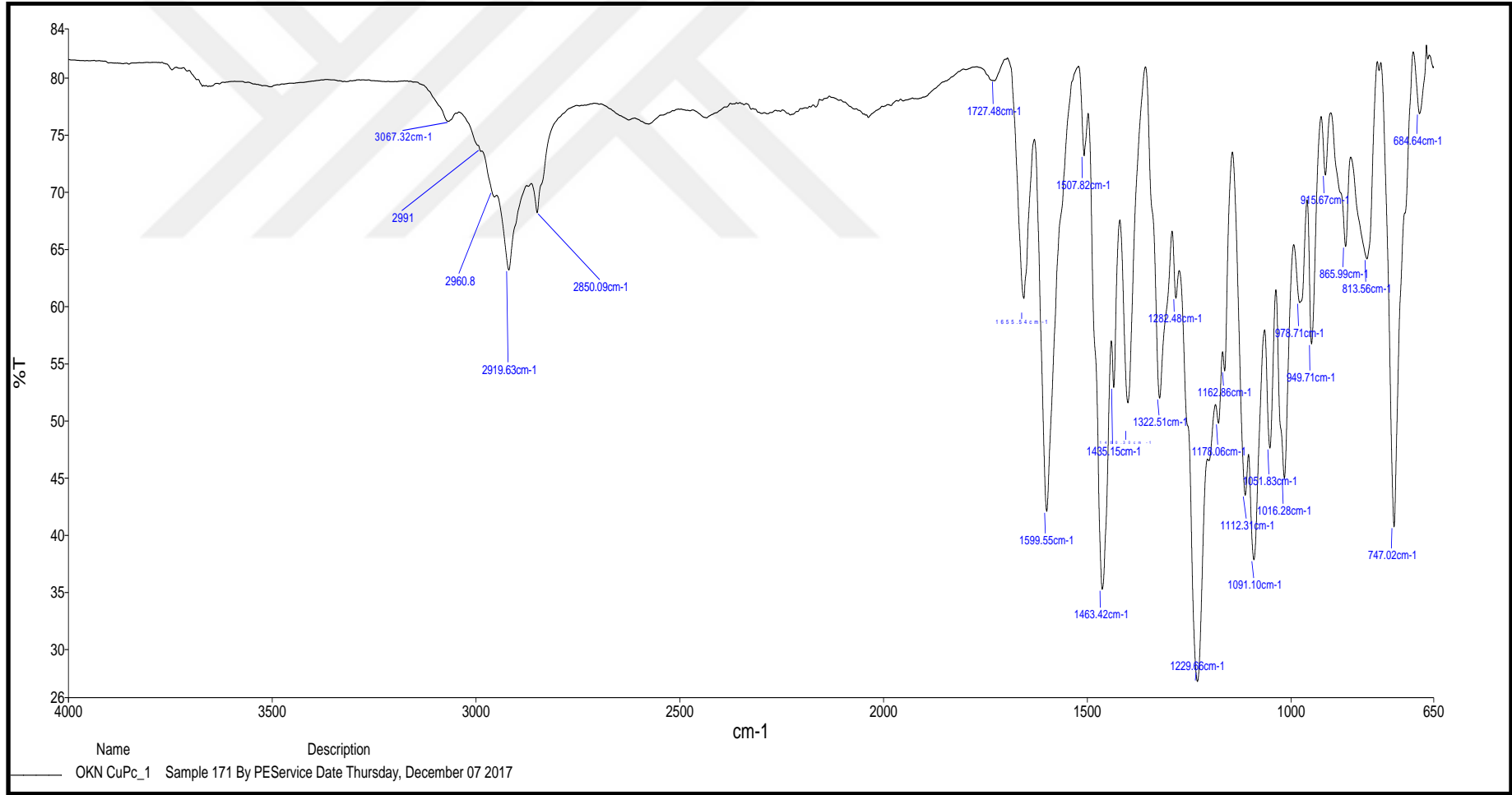
Ek Şekil 30. (4b) Nolu CoPc bileşiğinin IR spektrumu



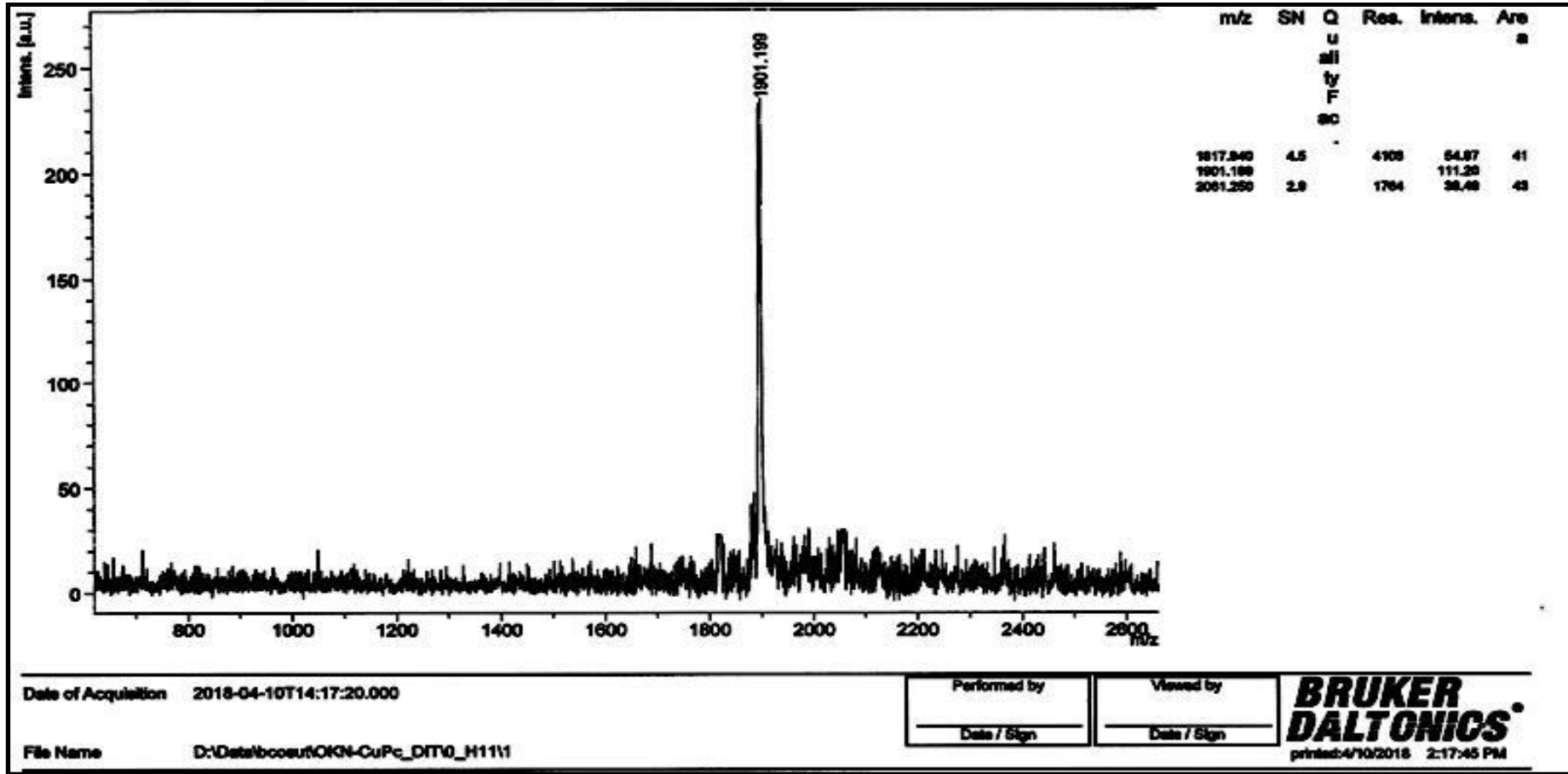
Ek Şekil 31. (4b) Nolu CoPc bileşiğinin kütle spektrumu



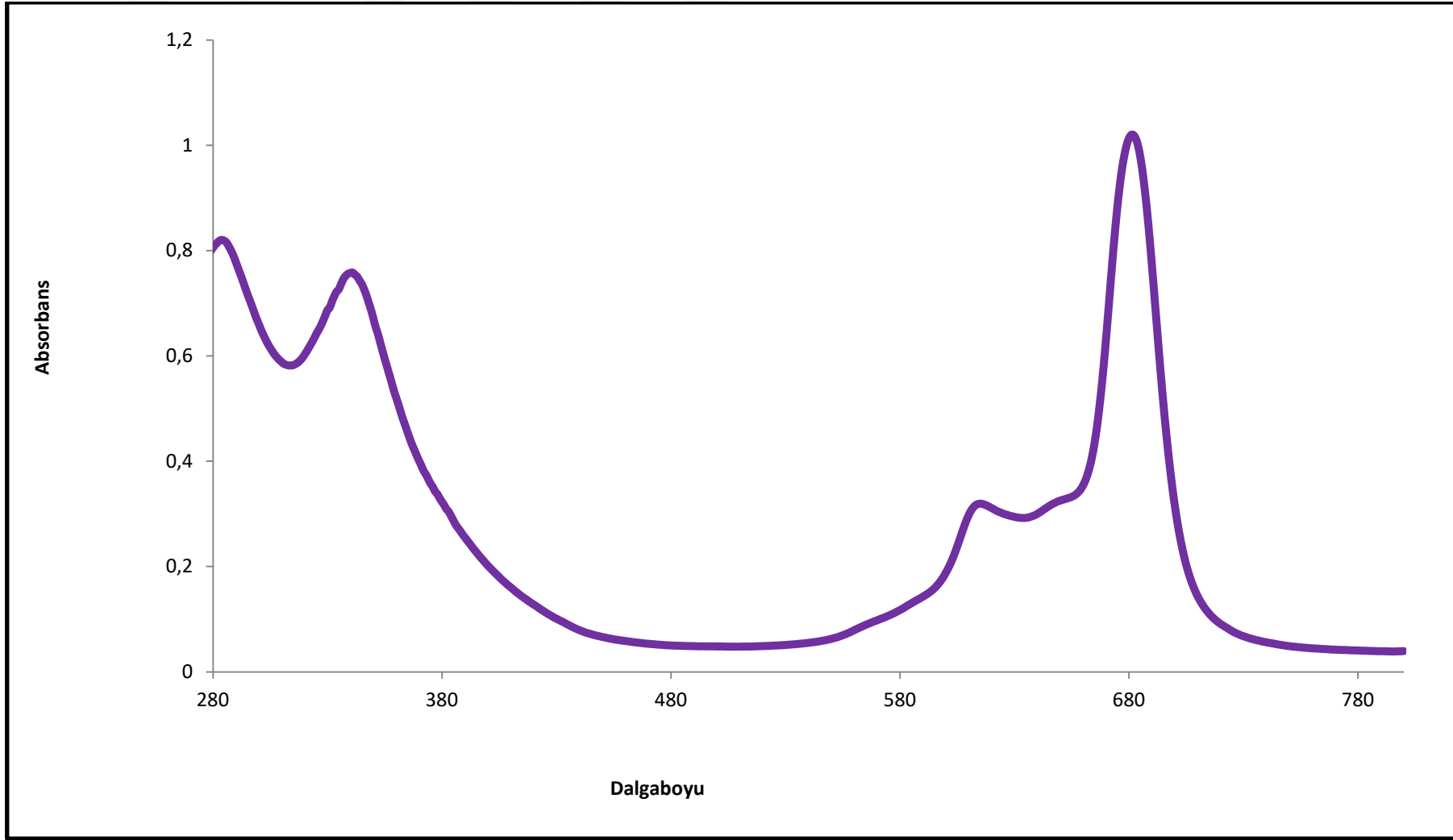
Ek Şekil 32. (4b) Nolu CoPc bileşiminin UV-vis spektrumu



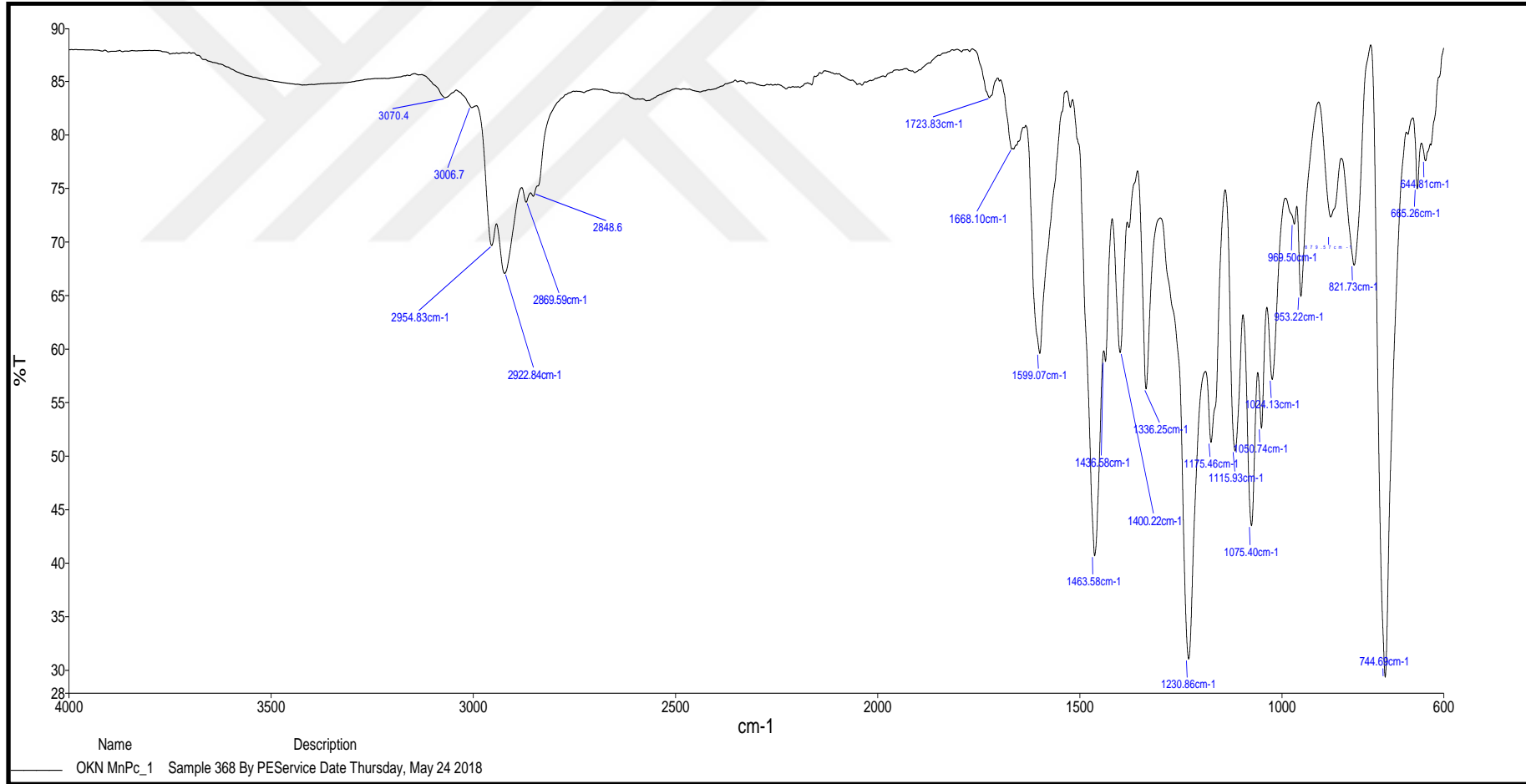
Ek Şekil 33. (5b) Nolu CuPc bileşiminin IR spektrumu



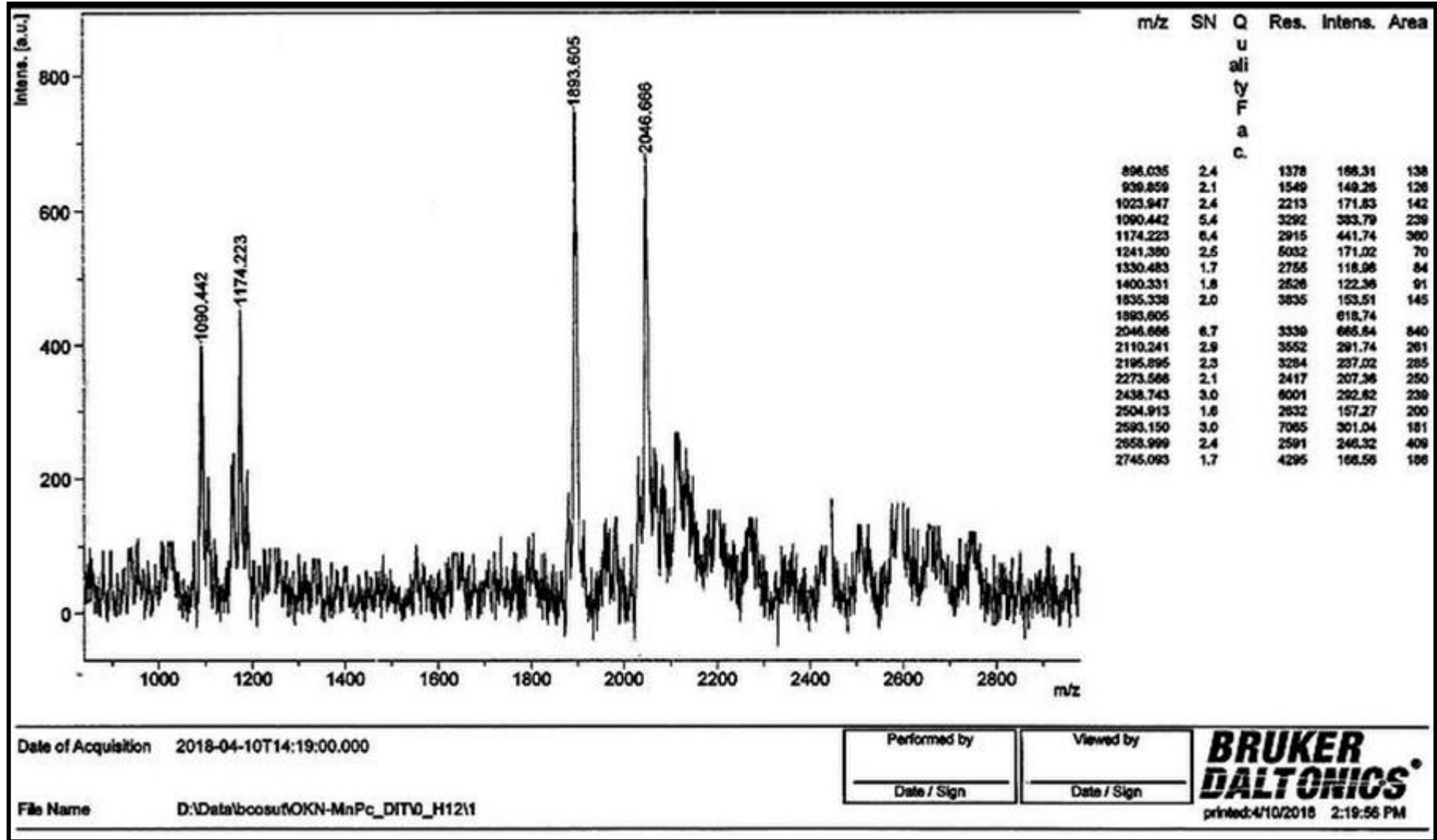
Ek Şekil 34. (5b) Nolu CuPc bileşiğinin kütle spektrumu



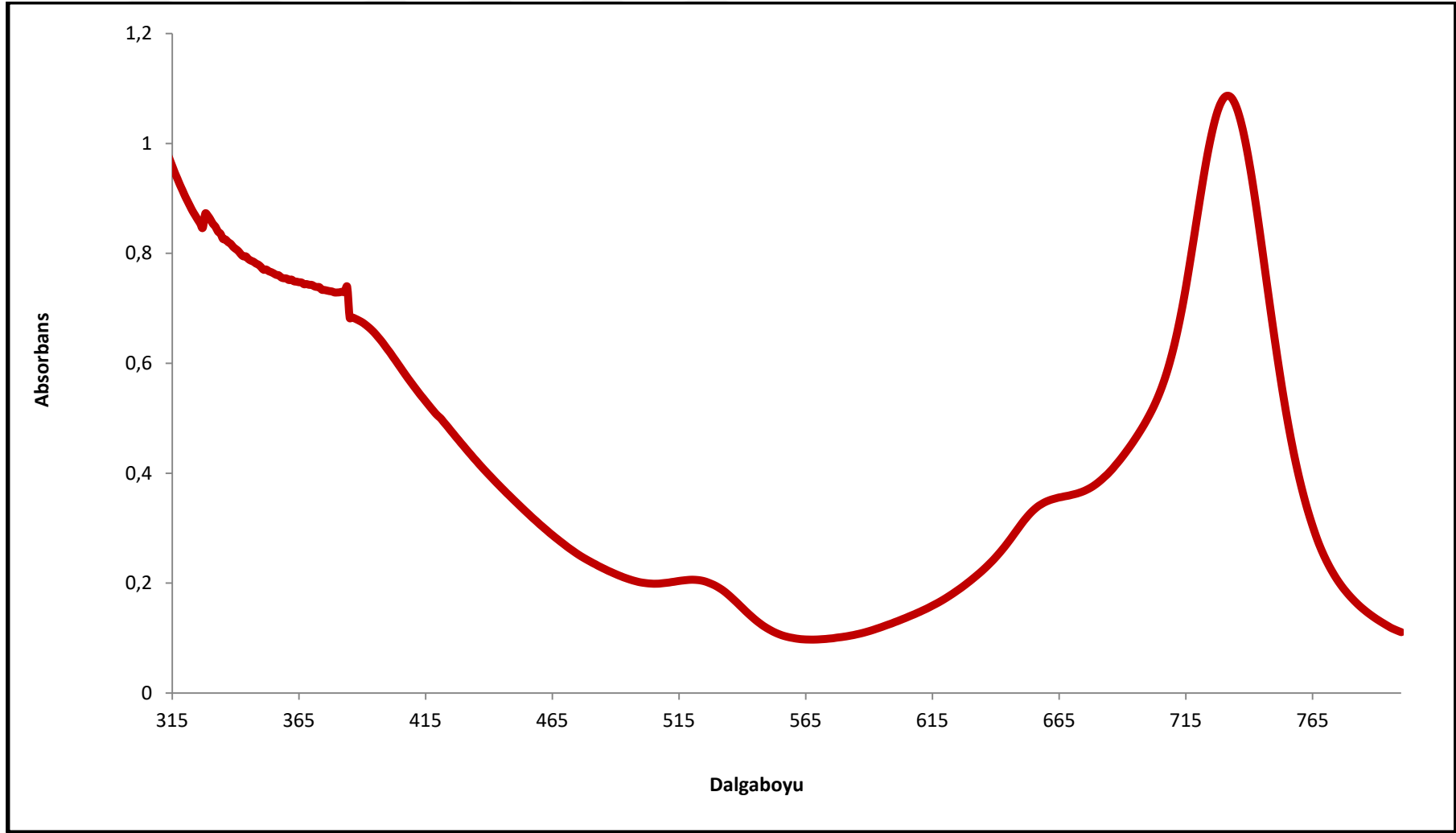
Ek Şekil 35. (5b) Nolu CuPc bileşiğinin UV-vis spektrumu



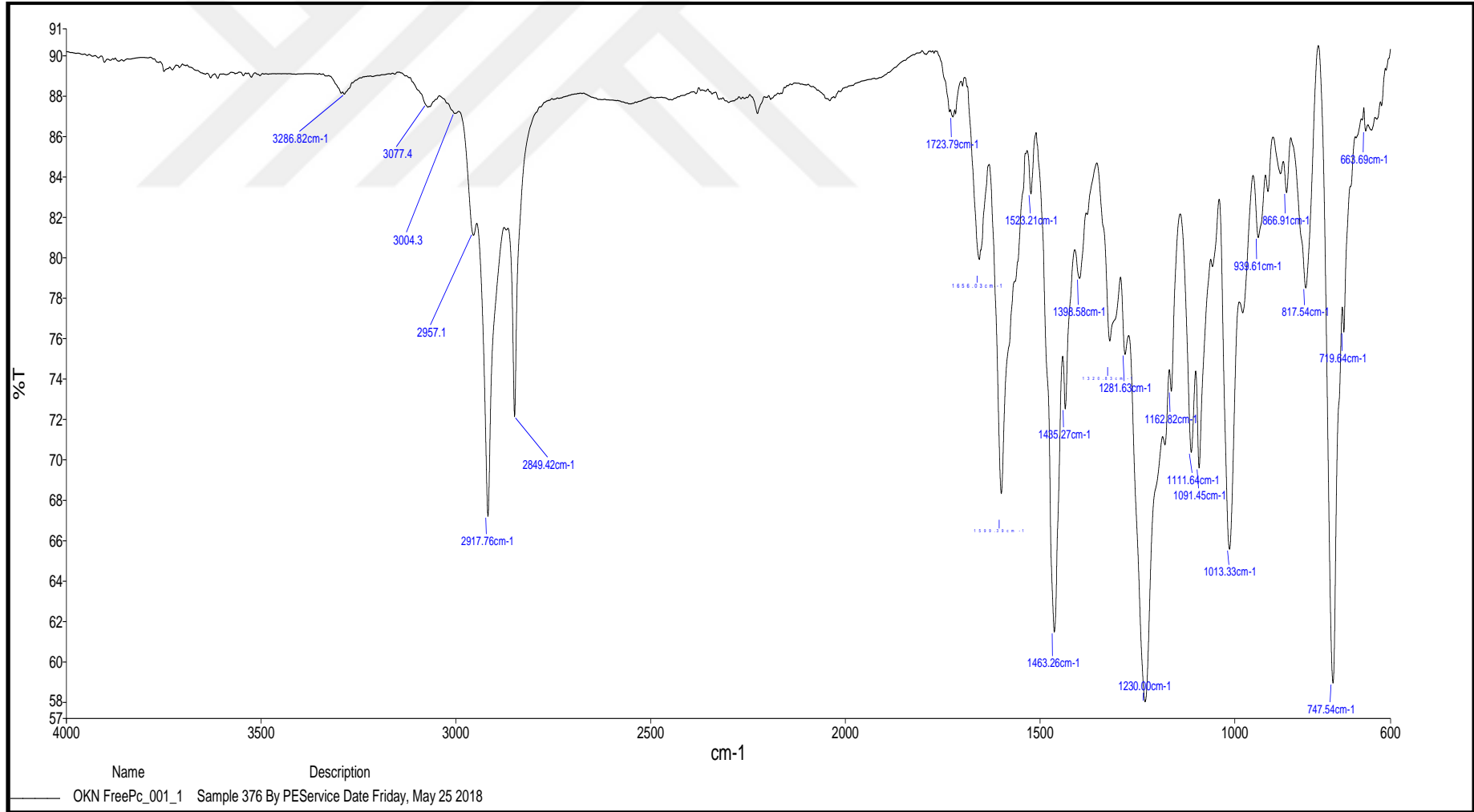
Ek Şekil 36. (6b) Nolu MnPc bileşiğinin IR spektrumu



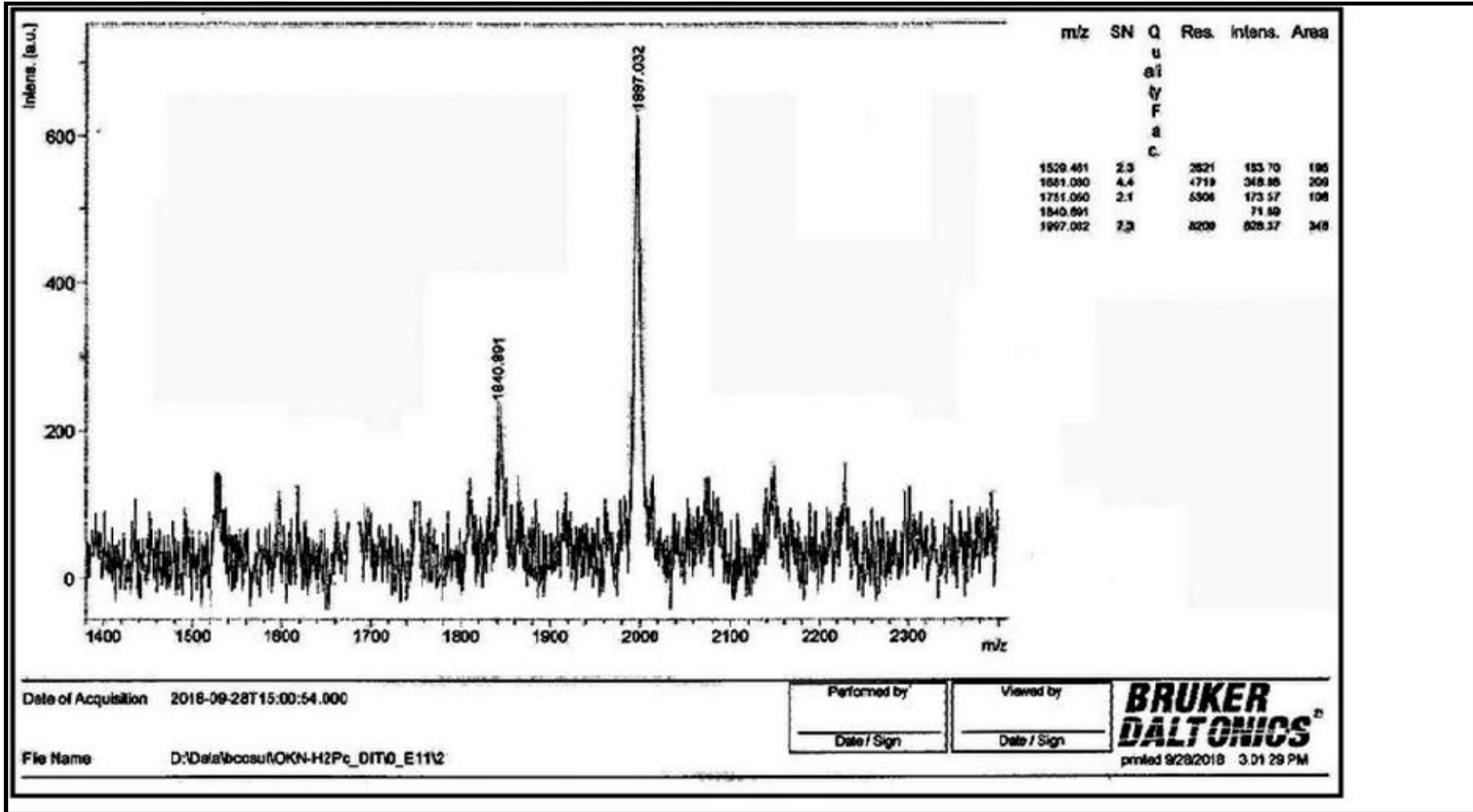
Ek Şekil 37. (6b) Nolu MnPc bileşiğinin kütle spektrumu



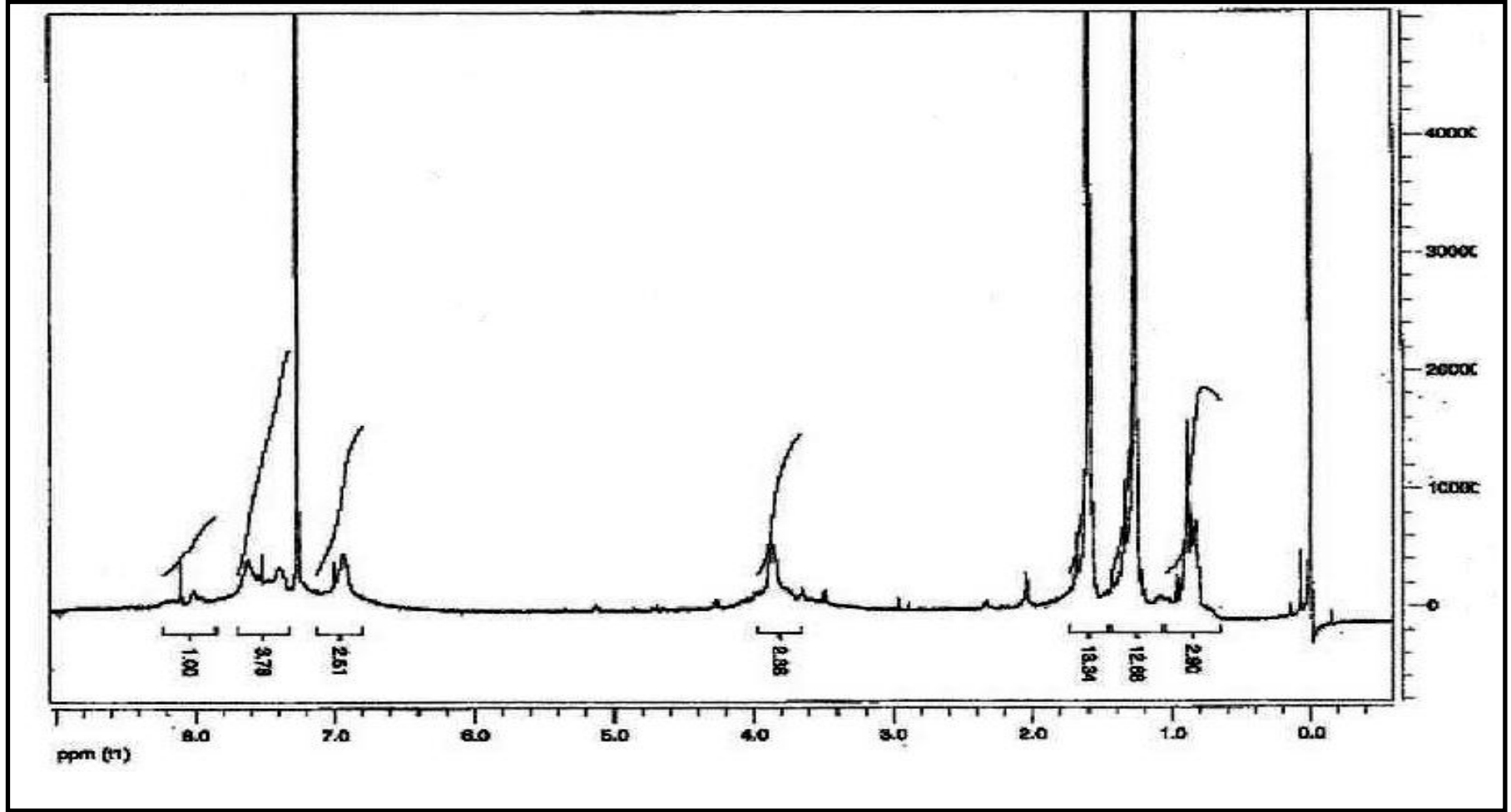
Ek Şekil 38. (6b) Nolu MnPc bileşiğinin UV-vis spektrumu



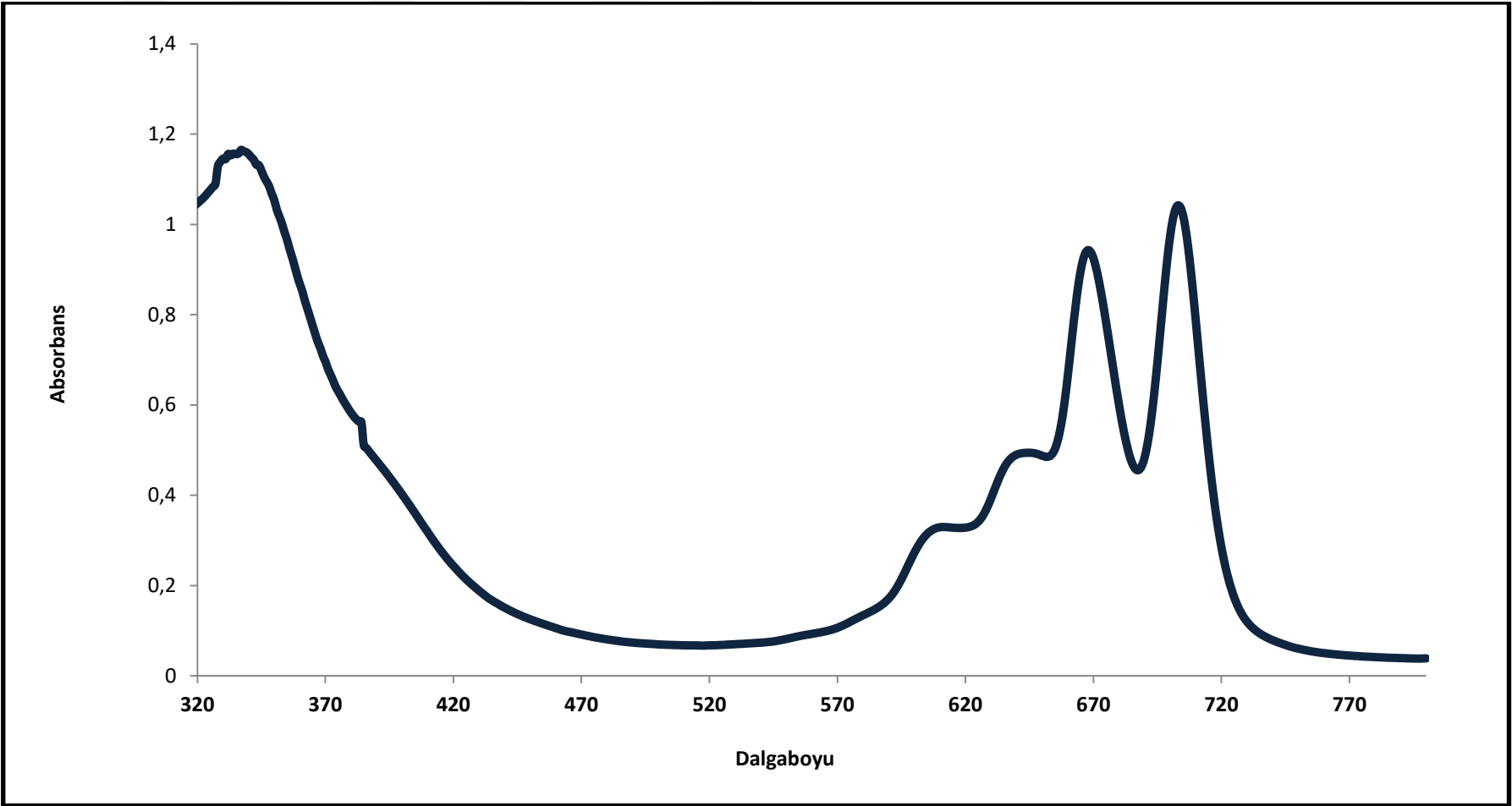
Ek Şekil 39. (7b) Nolu H₂Pc bileşiminin IR spektrumu



Ek Şekil 40. (7b) Nolu H₂Pc bileşiğinin kütle spektrumu



Ek Şekil 41. (7b) Nolu H_2Pc bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Ek Şekil 42. (7b) Nolu H₂Pc bileşiğinin UV-vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

10.09.1989 Tarihinde Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 2007 Yılında Kars, Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2008 Yılında Trabzon, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne yatay geçiş yaptı. Haziran 2011'de Fen Fakültesinden mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde Yüksek Lisansı kazandı. 2011-2012 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Milli Piyango Yabancı Diller Yüksek Okulu'nda İngilizce hazırlık eğitimini tamamladı. 2012-2013 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı. Aralık 2014'de "Metalsiz ve Metalli Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Kobalt (II) Ftalosiyanın Benzil Alkol Oksidasyonu Üzerine Katalitik Etkilerinin İncelenmesi" adlı tez çalışmasını hazırlayarak Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2015-2016 Bahar döneminde Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalında Doktora programına başladı.