

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**AKSİYAL SÜBSTİTÜE YENİ SİLİSYUM FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Hüseyin BAŞ

HAZİRAN 2016
TRABZON



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**AKSİYAL SÜBSTİTÜE YENİ SİLİSYUM FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Kimyager Hüseyin BAŞ

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
YÜKSEK LİSANS (KİMYA)
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 / 05 / 2016

Tezin Savunma Tarihi : 02 / 06 / 2016

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU

Trabzon 2016

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalında
Hüseyin BAŞ Tarafından Hazırlanan

AKSİYAL SÜBSTİTÜE YENİ SİLİSYUM FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ


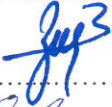
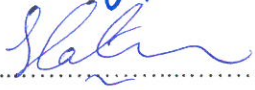
başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 10/05/2016 gün ve 1652 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Volkan ÇAKIR

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Bu tez çalışması 114Z110 nolu TÜBİTAK 1002 projesi kapsamında gerçekleştirilmiş olup, verdiği desteklerden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkür ederiz.

Yüksek Lisans çalışmam süresince her türlü imkanı bana sağlayan, engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, tetkik ve tavsiyeleriyle çalışmayı yönlendiren değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na sonsuz teşekkür eder şükranlarımı sunarım.

Lisans hayatımdan bugüne kadar her türlü desteğini gördüğüm, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkür eder şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince her türlü yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen değerli hocalarım Dr. Dilek ÇAKIR, Yrd. Doç. Dr. Volkan ÇAKIR ve Dr. Ayşe AKTAŞ KAMILOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Lisans hayatımdan bu güne kadar her konuda bana destek olan, maddi manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen değerli arkadaşlarım Kurban DURMUŞOĞLU ve Basri İŞÇİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde en büyük emeği olan, maddi ve manevi her türlü yanımda olan AİLEM'e şükranlarımı sunmayı borç bilirim.

Hüseyin BAŞ
Trabzon 2016

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Aksiyal Sübstitüe Yeni Silisyum Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU' nun sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda 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. 02/06/2016

Hüseyin BAŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
KISALTMALAR LİSTESİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler	3
1.3. Ftalosiyanimler	4
1.4. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	7
1.5. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri	8
1.6. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri	9
1.7. Ftalosiyanimlerin Çözünürlük Özellikleri	9
1.8. Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri	10
1.9. Ftalosiyanimlerin Spektroskopik Özellikleri	11
1.9.1. Infrared (IR) Spektroskopisi	11
1.9.2. ¹ H-NMR Spektroskopisi.....	11
1.9.3. UV/Vis Spektroskopisi	12
1.10. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri	13
1.10.1. Metalsiz (H ₂ Pc) Ftalosiyanim Sentezi.....	14
1.10.2. Metalli (MPc) Ftalosiyanim Sentezi	15
1.11. Ftalosiyanimlerin Saflaştırma Yöntemleri	16
1.12. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları.....	17
1.13. Ftalosiyanimlerin Elektrokimyasal Özellikleri.....	18
1.14. Silisyum Ftalosiyanimler	19
1.15. Silisyum Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri.....	21

1.15.1.	Aksiyal Disüstitüe Silisyum Ftalosiyeninler	23
1.15.2.	Si-Si Dimer Ftalosiyeninler	23
1.15.3.	Si-O-Si Dimer Ftalosiyeninler	24
1.15.4.	Silisyum Tetrabenzotriazakoroller	25
1.16.	Silisyum Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları	26
1.17.	Silisyum Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal Özellikleri	30
1.18.	Elektrokimyasal Teknikler	31
1.19.	Voltametri	32
1.20.	Voltametrinde Kullanılan Elektrotlar	34
1.20.1.	Çalışma Elektrodu (İndikatör Elektrot)	34
1.20.2.	Referans Elektrot (Karşılaştırma Elektrodu)	34
1.20.3.	Karşıt Elektrot	34
1.21.	Voltametik Yöntemler	35
1.21.1.	Kare Dalga Voltametrisi (SWV)	35
1.21.2.	Dönüşümlü Voltametri (CV)	35
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	38
2.1.	Kullanılan Aletler	38
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	38
2.3.	Orijinal Maddelerin Sentezi	38
2.3.1.	2-[2-(1 <i>H</i> -Nafto[1,2- <i>e</i>][1,3]oksazin-2(3 <i>H</i>)-il)etoksi]etanol (1) Sentezi	38
2.3.2.	6-(1 <i>H</i> -Nafto[1,2- <i>e</i>][1,3]oksazin-2(3 <i>H</i>)-il)hekzan-1-ol (2) Sentezi	40
2.3.3.	Silisyum Ftalosiyenin (SiPc) (3)	41
2.3.4.	Silisyum Ftalosiyenin (SiPc) (4)	43
2.4.	Elektrokimyasal Ölçümler.....	45
2.4.1.	Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri	45
2.4.2.	Elektrokimyasal Ölçümlerde Ön İşlemler	46
2.4.3.	Ftalosiyenin Türevlerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması	46
2.4.4.	Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kare Dalga Voltametrisi (SWV) Ölçümleri	46
2.5.	Agregasyon Çalışmaları	48
3.	BULGULAR	49
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	53
4.1.	Sentez ve Karakterizasyon	53

4.2.	Elektrokimyasal Ölçümler.....	56
4.3.	Agregasyon Çalışmaları	60
5.	ÖNERİLER	62
6.	KAYNAKLAR.....	64
7.	EKLER.....	71
	ÖZGEÇMİŞ	



Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

AKSİYAL SÜBSTİTÜE YENİ SİLİSYUM FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Hüseyin BAŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU
2016, 70 Sayfa, 16 Sayfa Ek

Bu çalışmada, yeni 2-[2-(1*H*-nafto[1,2-*e*][1,3]oksazin-2(3*H*)-il)etoksi]etanol, 6-(1*H*-nafto[1,2-*e*][1,3]oksazin-2(3*H*)-il)hekzan-1-ol bileşikleri sentezlenmiştir. Ardından, aksiyal olarak naftoksazin grupları içeren yeni silisyum ftalosiyanimler sentezlenip, karakterize edilmiştir. Silisyum ftalosiyanimlerin farklı çözücülerdeki ve konsantrasyonlardaki agregasyon davranışları incelenmiştir. Çalışılan bütün çözücülerde ve konsantrasyonlarda silisyum ftalosiyanimler herhangi bir agregasyon göstermemiştir. Silisyum ftalosiyanimlerin indirgenme ve yükseltgenme davranışları dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Aksiyal olarak naftoksazin grupları içeren silisyum ftalosiyanimler ftalosiyanim halka bazlı redoks prosesleri göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanim, Silisyum, Sentez, Agregasyon, Naftoksazin
Elektrokimya

Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF
NOVEL AXIALLY SUBSTITUED SILICON PHTHALOCYANINES

Hüseyin BAŞ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU
2016, 70 Pages, 16 Appendix

In this study, the new 2-[2-(1*H*-naphtho[1,2-*e*][1,3]oxazin-2(3*H*)-yl)ethoxy]ethanol, 6-(1*H*-naphtho[1,2-*e*][1,3]oxazin-2(3*H*)-yl)hexan-1-ol have been synthesized. Then, novel axially naphthoxazin substituted two silicon(IV) phthalocyanines (SiPcs) have been synthesized and characterized. The aggregation behavior of SiPcs were examined in different solvents and concentrations in DMSO. In all studied solvents and concentrations, SiPcs were non-aggregated. The reduction and oxidation behavior of the axially disubstituted SiPcs were established by cyclic (CV) and square wave (SWV) voltammetry techniques. Axially naphthoxazin substituted silicon(IV) phthalocyanines were observed to display phthalocyanine ring-based redox processes.

Key Words: Phthalocyanine, Silicon, Synthesis, Aggregation, Naphthoxazin
Electrochemistry

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. S, N,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler.....	3
Şekil 2. Metalsiz ve metalli ftalosiyanın bileşikleri	5
Şekil 3. Metalli ftalosiyanınlar için ideal geometriler	6
Şekil 4. Porfirin ve ftalosiyanın bileşikleri arasındaki yapısal benzerlik.....	7
Şekil 5. Ftalosiyanınların adlandırılması.....	8
Şekil 6. Metalli ftalosiyanınde 18- π elektron sistemi	10
Şekil 7. Ftalosiyanınlarında olası agregasyon türleri	11
Şekil 8. Metalsiz(i) ve Metalli(ii) Ftalosiyanınların UV-Vis Spektrumları (Q ve B bandları)	12
Şekil 9. Ftalosiyanın sentezinde kullanılabilir başlıca çıkış maddeleri	13
Şekil 10. Metalsiz ftalosiyanın sentezi	15
Şekil 11. Metalli ftalosiyanınların sentezi.....	16
Şekil 12. Ftalosiyanınların kullanım alanları	18
Şekil 13. Silisyum ftalosiyanın kompleksi	20
Şekil 14. Dikloro silisyum ftalosiyanın ve dihidroksi silisyum ftalosiyanın sentezi	21
Şekil 15. Sübtitüe dikloro silisyum ftalosiyanın sentezi	22
Şekil 16. Metalsiz Pc'den nonperiferal okta sübtitüe dihidroksi SiPc sentezi	22
Şekil 17. Aksiyal disübtitüe silisyum ftalosiyanın sentezi	23
Şekil 18. Si-Si Dimer ftalosiyanın	24
Şekil 19. Si-O-Si Dimer Pc sentezi	24
Şekil 20. Silisyum tetrabenzotriazakorol	26
Şekil 21. Pc ⁴ ® bileşiğinin yapısı	27
Şekil 22. BAM-SiPc'in yapısı	28
Şekil 23. Melezleştirilmiş aksiyal disübtitüe SiPc kompleksi	29
Şekil 24. Elektrokimyasal özellikleri çalışılan aksiyal disübtitüe SiPc	31
Şekil 25. Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması	32
Şekil 26. Kare dalga voltamogramı.....	35
Şekil 27. Dönüşümlü Voltamogramlar	37
Şekil 28. (1) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu	39

Şekil 29. (2) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu	41
Şekil 30. (3) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu	43
Şekil 31. (4) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu	45
Şekil 32. CV ve SWV ölçümlerinde kullanılan üç elektrodlu elektrokimyasal hücre	47
Şekil 33. (3) ve (4) Bileşiklerinin CHCl_3 İçerisindeki UV-Vis Spektrumu	56
Şekil 34. a) SiPc (3) bileşiğinin katodik bölgedeki CV ve SWV voltamogramları b) SiPc (3) bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki CV voltamogramı c) SiPc (4) bileşiğinin katodik bölgedeki CV ve SWV voltamogramları d) SiPc (4) bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki CV voltamogramı	57
Şekil 35. a) SiPc (3) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs^{-1} tarama hızlarında katodik bölgede alınan CV voltamogramı b) SiPc (4) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs^{-1} tarama hızlarında katodik bölgede alınan CV voltamogramı	59
Şekil 36. a) (3) Bileşiğinin farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumu b) (4) Bileşiğinin farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumu	60
Şekil 37. a) (3) Bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumu b) (4) Bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumu	61

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo1.Sentezlenen orjinal bileşiklerin IR spektrum değerleri (ATR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$	49
Tablo 2.Sentezlenen orjinal bileşiklerin ^1H -NMR spektral değerleri (δ :ppm).....	50
Tablo 3.Sentezlenen orjinal bileşiklerin ^{13}C -NMR spektral değerleri (δ :ppm).....	51
Tablo 4.Sentezlenen orjinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri	51
Tablo 5.Sentezlenen orjinal bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z)	52
Tablo 6.Sentezlenen Silisyum Ftalosiyanınların Voltametrik Analiz Sonuçları	52

KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Absorbans
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
CHCl ₃	: Kloroform
CH ₃ OH	: Metanol
CV	: Dönüşümlü Voltametri
DBN	: 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCM	: Diklorometan
DMAE	: N,N-dimetilaminoetanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
EtOAc	: Etil Asetat
g	: Gram
GPC	: Gel Permeasyon Kromatografisi
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
HCl	: Hidrojen Klorür
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HSiCl ₃	: Triklorosilan
IR	: Infrared Spektroskopisi
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
M	: Molarite
MgSO ₄	: Magnezyum Sülfat
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
N ₂	: Azot

NaH	: Sodyum Hidrür
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NaBH ₄	: Sodyum Borhidrür
NH ₄ OH	: Amonyum Hiroksit
NH ₃	: Amonyak
nm	: Nanometre
Pc	: Ftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik Terapi
PS	: Fotosensitizör
SCE	: Doymuş Kalomel Elektrot
SiCl ₄	: Tetraklorosilan
Si ₂ Cl ₆	: Disilisyumhegzaklorür
Si(Cl ₂)Pc	: Silisyum Ftalosiyenin Diklorür
SiPc	: Silisyum Ftalosiyenin
SiTBC	: Silisyum Tetrabenzotriazakoroller
SWV	: Kare Dalga Voltametri
TBA	: Tribütülamın
TBAP	: Tetrabutülamonyumperklorat
TBC	: Tetrabenzotriazakoroller
TEA	: Trietilamin
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
UO ₂ Cl ₂	: Uranil Klorür
Å	: Angstrom
cm ⁻¹	: Dalga Sayısı
δ _{ppm}	: Kimyasal Kayma Değeri
¹³ C-NMR	: Karbon-13- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
[M] ⁺	: Moleküler İyon Piki
[M+H] ⁺	: Proton Yakalamış Moleküle Ait Moleküler İyon

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki ilk çalışmalar A. Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamınının 1910'lu yıllardaki başarılı çalışmaları üzerine inşaa edilmiştir. A. Werner'in geçiş metal bileşiklerinin yapısı konusundaki önerisi ona 1913 yılında Nobel Kimya ödülünü kazandırmıştır [1].

Organik ve anorganik bileşiklerin reaksiyonundan oluşan koordinasyon bileşikleri, bu iki bilim alanı arasındaki sınırı ortadan kaldırır [2]. Bu bilim alanı, metal iyon veya metal atomunun elektron alıcı (akseptör), elektron verici (donör) ile etkileşmesi sonucu oluşan yeni bileşikler ve bunların yapılarının aydınlatılmasını içerir. Klâsik anlamda, bir metal katyonunun inorganik iyonlarla veya organik iyonlarla veya polar inorganik ve organik moleküllerle verdiği katılma ürünlerine koordinasyon bileşikleri denir [3].

Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal iyonu ve bu metal iyonunun özelliğine göre farklı sayıda yüklü veya yüksüz grupların merkez atomuna bağlanması sonucu oluşur. Bu şekilde meydana gelen maddeye "kompleks" veya "koordinasyon bileşiği" denir. Koordinasyon bileşiklerinde katyon veya merkez atomuna bağlı yüklü veya yüksüz gruplara "ligand" denir. Merkez atomu ile reaksiyona giren bu ligandlarda iki veya daha fazla donör özelliğe sahip gruplar varsa bu durumda reaksiyon sonucunda bir veya daha fazla halka meydana gelir. Meydana gelen bu molekül, "şelat bileşiği" veya "metal şelat" bileşiği olarak adlandırılır. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddeye de "şelat teşkil edici" denir [3].

Kompleksler ve şelatlar genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilir. Halen bilinen ligandların çok sayıda olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür. Elektron alan metalin elektron veren ligandla arasındaki elektron çiftinin oluşturacağı bağ "koordine kovalent bağ" olup "polar kovalent özellik" gösterir [4].

Bir çok organik bileşik birden fazla grupta bir metale bağlanabilir. Buna göre ligandlar taşıdıkları elektron verici grupların sayısına göre "bir dişli", "iki dişli", "çok dişli" vb. şekilde gösterilir. Diş sayısı ve halka sayısı arttıkça kompleksin sağlamlılığı da artar. Bir koordinasyon bileşiğinde katyona veya merkez atomuna bağlanan donör atomların

sayısına o bileşiğin "koordinasyon sayısı" denir. Koordinasyon sayısı 2 ile 12 arasında değişir; fakat en çok rastlananlar 4 ile 6'dır [3]. Koordinasyon sayısı, Alfred Werner'in de kendi teorisinde açıkladığı üzere yardımcı (yan) valens ile belirlenir. Yardımcı valens ile katyona bağlanmış olan gruplar yüklü veya yüksüz olabilirler. Metal atomuna kimyasal bağlarla bağlı ligandların oluşturduğu bölgeye ise "koordinasyon küresi" denir [2].

Zaman içerisinde koordinasyon bileşiklerinin yapılarını ve bağ özelliklerini açıklamak için birçok teori ileri sürülmüştür. Valens bağ teorisi, koordinasyon bileşiklerinin yapısının aydınlatılması için ele alınan ilk teoridir. Bu teori; merkez atomunun valens orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını dikkate alarak söz konusu orbitaller arasında hibritleşmenin varlığını ve bu sebeple oluşan (σ) bağlarını esas alır. Ortaya çıkan her teori zaman içerisinde yetersizliğinden dolayı bir yenisinin ortaya çıkmasına neden olmuştur [2]. Valens Bağ Teorisinden sonra, merkez atom ve ligand etkileşimini elektrostatik etkileşime dayandırarak açıklayan Kristal Alan Teorisi ortaya çıkmıştır ve 1950'li yıllara kadar valens bağ teorisinin açıklayamadığı bazı özellikleri açıklamıştır. Kristal Alan Teorisi geliştirilerek Ligand Alan Teorisi olmuştur [5]. Kristal Alan Teorisinden sonra ise bütün bileşiklerin moleküler yapıda olduğu ve merkez atom ile ligandlar arasındaki bağların orbital bindirmesi sonucu oluştuğunu gösteren Moleküler Orbital Teori'sidir. Bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında Moleküler Orbital Teori sıklıkla kullanılmaktadır [6].

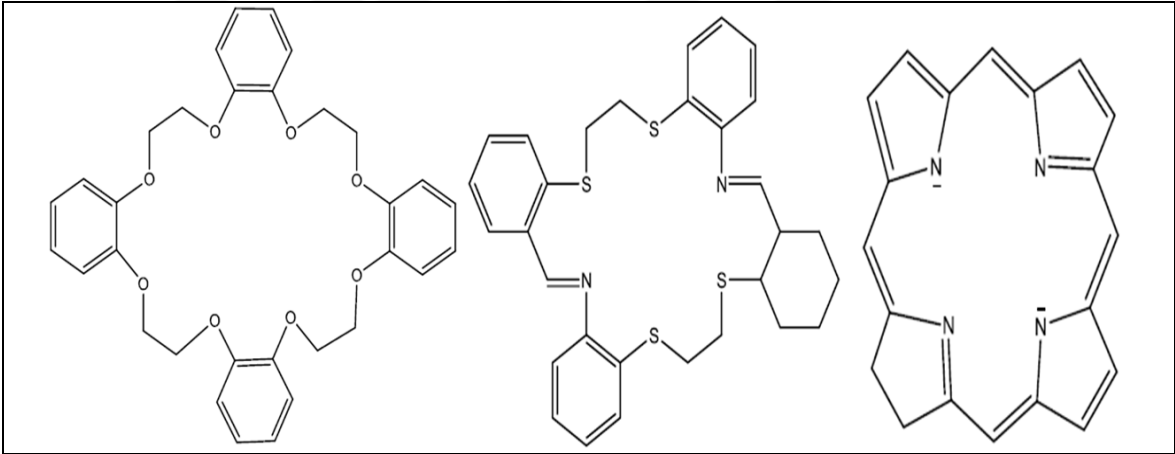
Günümüzde koordinasyon bileşikleri endüstriyel ve bilimsel birçok alanda kullanılmaktadır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayiinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [7].

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik birer örnekleridir. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmesindeki fonksiyonları hayati derecede önemlidir. Hemoglobin, Fe^{+2} iyonunun porfirin ile yaptığı bir komplekstir [8]. Bu yapılarda metal, pirol halka sistemine bağlanarak kompleks bir yapı oluşturmuştur. Miyogloblin, ftalosiyanın ve vitamin B_{12} de benzer öneme sahip koordinasyon bileşikleridir. Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunması, özellikle "vic-dioksim kompleksleri"

üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Bilimde, vic-dioksim komplekslerinin vitamin B₁₂ ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması önemini arttırmıştır [3].

1.2. Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik bileşikler; en az üç hetero atoma ve en az dokuz üyeye sahip halkalı bileşiklerdir. Makrosiklik halkada bulunan heteroatomlar genelde oksijen, azot, kükürt olduğu gibi nadir de olsa fosfor, arsenik, silisyum gibi diğer atomlar da olabilir. Makrosiklik bileşiklerin yapıları incelendiğinde, hidrofilik karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır [9].



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

Makrosiklik bileşiklerin yapıları hidrofilik ve hidrofobik kısımdan oluşmaktadır. Hidrofilik kısım siklik yapının iç oyuk kısmı, hidrofobik kısım ise halkanın dış kısmıdır. Ftalosiyeninler, kriptandlar, rotaksenler, kaliksarenler, porfirazinler, podandlar, polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşikler sınıfında yer alır. Makrosiklik yapılardan olan polieterler, politiyoeterler ve poliaminler çok ilginç ve farklı iyon bağlama özellikleri gösterirler. Özellikle polieterler alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı kuvvetli eğilim gösterirler. Bundan dolayı biyolojik sistemlerde iyon taşınması ile ilgili çalışmalarda "iyon taşıyıcı molekül" olarak kullanılırlar [10].

Makrosiklik bileşiklerin oluşumu için ortamda bulunan katyonların reaksiyon verimini büyük ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Düz zincir halindeki polieterik bileşiğin reaksiyon ortamında bulunan katyon ile kompleks oluşturarak reaksiyonun ikinci kademesinde halka kapanmasını sağlayan bu olaya "template etki" denilir. Template etkiye kalıp veya şablon da denilebilir. Böylece polimerleşmenin de önüne kısmen geçilmiş olur [11-13].

1.3. Ftalosiyaninler

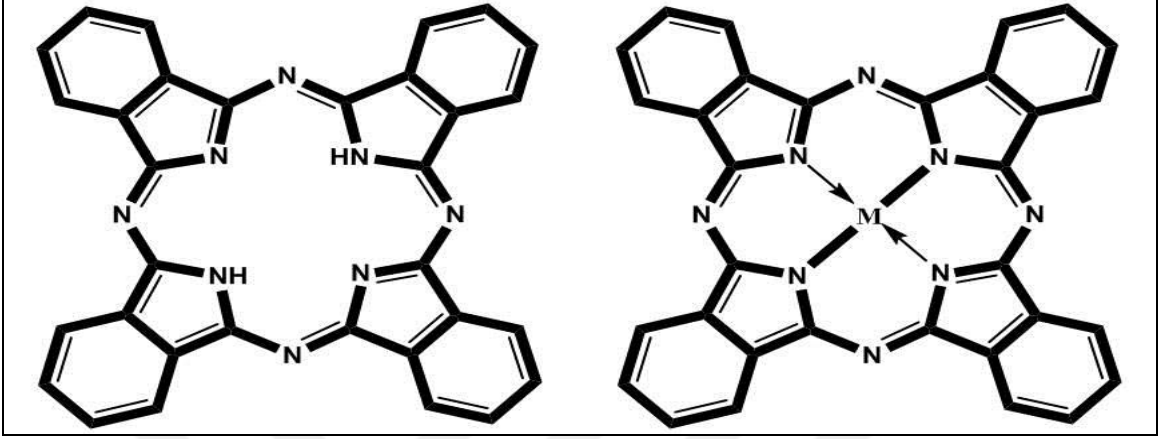
Ftalosiyaninlerin orijinal adı Yunancada mineral yağı anlamındaki *naphta* ve koyu mavi anlamına gelen *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır.

Ftalosiyanin (Pc) molekülü ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından o-syanobenzamidin, ftalimit ve asetik asitle sentezi sırasında koyu renkli, çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Daha sonra 1927 yılında, De Diesbach ve Von der Weid, bakır ftalosiyanini, o-dibromobenzen ile bakır(I)siyanürün pirindinde 200 °C'de kaynatılması sonucu mavi renkli bir ürün olarak %23 verimle elde etmişlerdir fakat yapısı aydınlatılmamıştır [14-16].

Ftalosiyaninlerin hikayesi 1928 yılında İskoç boya şirketinin Grangemouth fabrikasında ftalimidin ftalik anhidrit üzerinden hazırlanışı esnasında başlamıştır. İçerisinde ftalik anhidrit bulunan içi cam kaplı reaksiyon kabının çatlaması ve onu çevreleyen dış çelik kısmın açılması sonucu mavi-yeşil maddenin olduğu görülmüştür. Ftalosiyaninin ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yapıları Imperial Chemical Industries tarafından desteklenen Linstead ve arkadaşlarının 1929 yılında başlayan uzun süreli çalışmaları ile Robertson'ın X-ışını Kırınım Analizleri sonucunda 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır [17].

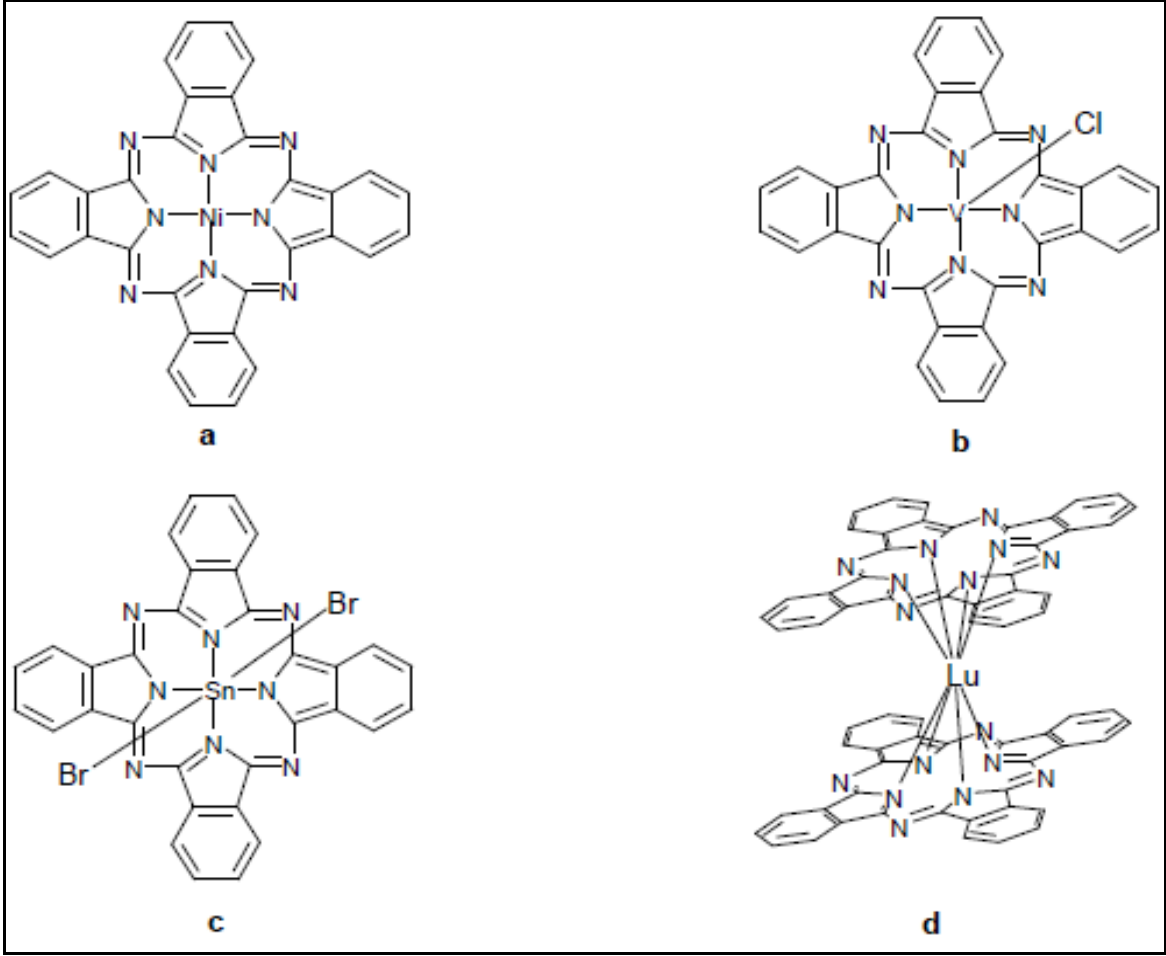
Ftalosiyaninler (Pc) 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden meydana gelen 18 π -elektron sistemli 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) sentetik makrosiklik yapılardır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır. Metalsiz ftalosiyaninler dört iminoizoindolin biriminin kondenzasyon ürünü olduklarından dolayı "tetrabenzotetraazaporfirin" olarak da adlandırılırlar [14]. Metalsiz ftalosiyanin sentezinde ürün verimi metalli ftalosiyaninlerinkine göre daha düşüktür. Çünkü metalli ftalosiyanin sentezinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin artmasını sağlar. Ftalosiyanin

molekülünün merkezini oluşturan izoindolün hidrojen atomları metal iyonu ile yer değiştirerek metalli ftalosiyanın oluşumunu sağlar [18].



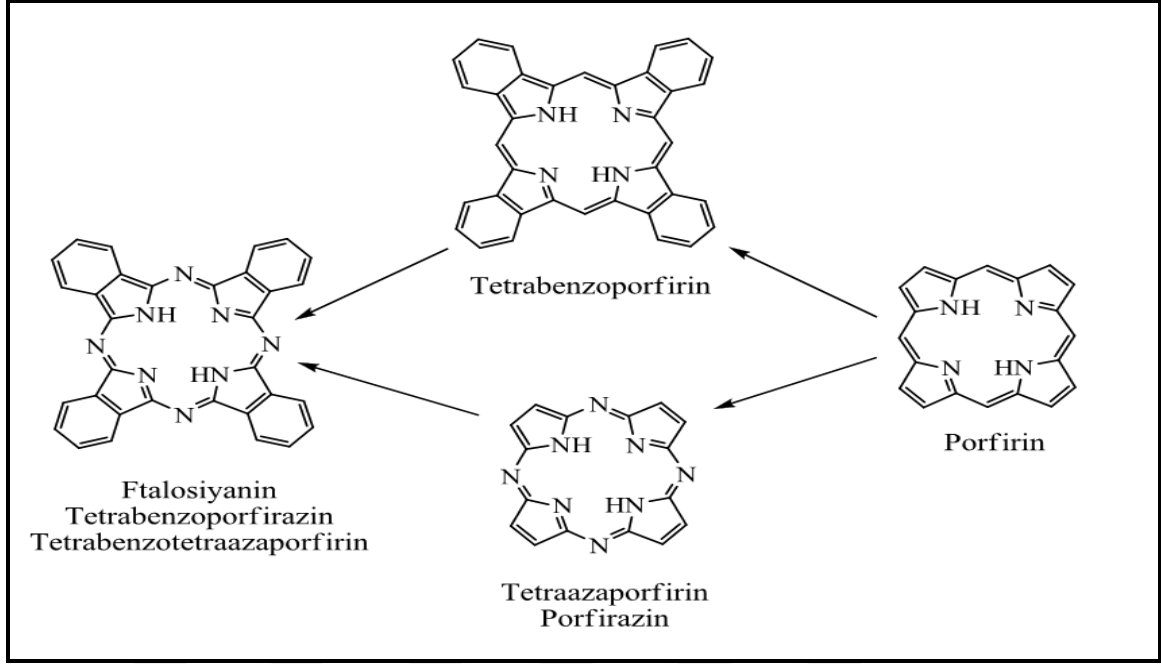
Şekil 2. Metalsiz ve metalli ftalosiyanın bileşikleri

Bugün yaklaşık 70 elementin ftalosiyanınlarla koordinasyon bağı yaptığı bilinmektedir. Bu elementlerin önemli bir kısmı metal olmakla birlikte metaloitler olarak bilinen bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi elementler de ftalosiyanınlarla koordine olurlar. Kare düzlem ftalosiyanının koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyanınler halka merkezine koordine olan metale bağlı olarak daha yüksek koordinasyonlu kompleksler de oluşturabilirler. Metal türüne bağlı olarak ortaya çıkan bu farklılık ftalosiyanınlerin karepiramit veya oktahedral geometride kompleksler meydana getirmesini sağlar. Bu tip yüksek koordinasyonlu geometrilere halkaya koordine olmuş merkez metale aksiyal pozisyonlardan klor, su veya piridin gibi ligandlar bağlanabilir. Ayrıca ftalosiyanınler, lantanit ve aktinitlerle, merkez metalin arada bulunduğu, iki ftalosiyanın molekülünün toplam sekiz koordinasyon yaparak metale bağlandığı sandviç türü metal komplekslerini de verebilirler. Farklı ligandların aksiyal pozisyonlardan bağlanmalarıyla veya benzen halkasına yapılabilecek süstitüsyon reaksiyonlarıyla birçok ftalosiyanın türevi sentezlenebilmektedir [19].



Şekil 3. Metalli ftalosiyanimler için ideal geometriler

Ftalosiyanimler porfirin sistemi türevleridirler. Porfirin sistemi de aynen ftalosiyanimler gibi $18-\pi$ elektron sistemine sahiptirler. Hem porfirinler hem de ftalosiyanimler $(4n+2)\pi$ kuralına uyar ve aromatik özellik gösterirler. Porfirinlerden dört benzo alt birimi içermeleri ve mezo pozisyonunda dört azot bulunmasıyla farklıdır ve bu sebeple tetrabenzotetraazaporfirin olarak tanımlanabilirler. Düzlemsel konjuge $18-\pi$ elektron sistemi sebebiyle ftalosiyanimler de porfirinler gibi yüksek aromatik özellik gösterirler. Ftalosiyanim yapısında halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır. Bağ açısı ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun ftalosiyanim yapısının porfirin yapısına göre küçülmesine neden olmaktadır [20]. Ftalosiyanim ile porfirin molekülü arasındaki yapısal benzerlik Şekil 4'de gösterilmiştir.

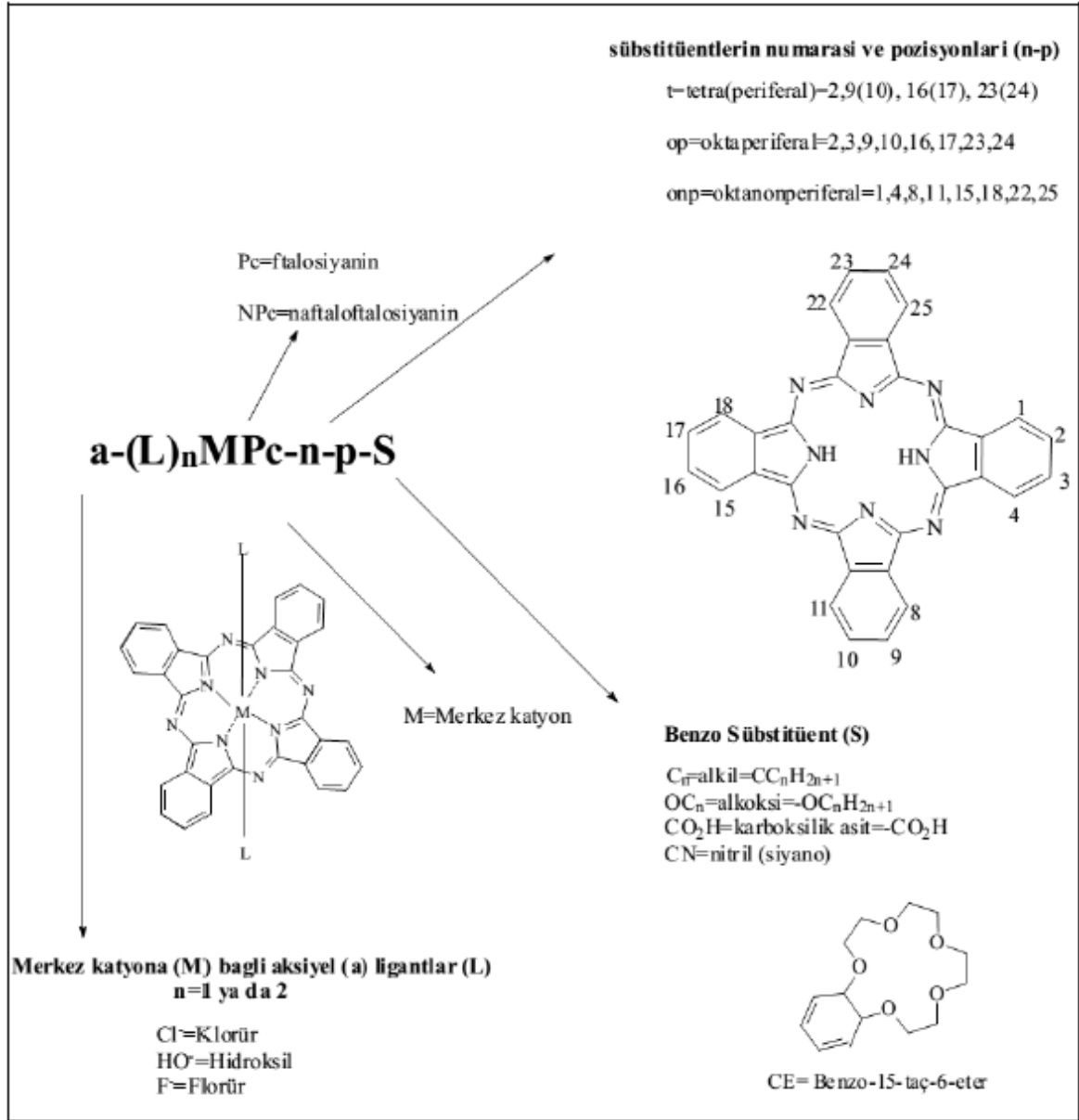


Şekil 4. Porphirin ve ftalosiyenin bileşikleri arasındaki yapısal benzerlik

1.4. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Oldukça büyük yapıli bileşikler olan ftalosiyeninlerin adlandırılmasındaki zorluğu ortadan kaldırmak için IUPAC tarafından önerilen adlandırma sistemi kullanılır. Ftalosiyenin halkasına ligandlar, halkanın benzo gruplarına ait karbon atomlarından bağlanabilir. Bu karbon atomları IUPAC sistemine göre şekil 5'deki gibi numalandırılır. Şekil 5'de görüldüğü üzere ligandlar benzo üniteleri üzerindeki 16 konumdan ftalosiyenin halkasına bağlanabilir ve bu konumlar kendi içlerinde periferal ve non-periferal olarak ayrılmıştır. Eğer bir ligant 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 pozisyonlarındaki karbon atomlarından ftalosiyenin halkasına bağlanırsa periferal süstitüsyon gerçekleştirmiştir ve bu ligant β -süstitüent olarak adlandırılır. Eğer bu ligant 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 pozisyonlarındaki karbon atomlarından ftalosiyenin halkasına bağlanırsa non-periferal süstitüsyon gerçekleşir ve ligant α -süstitüent olarak adlandırılır [21].

Merkez metal atomuna aksiyal konumlardan ligandlar bağlanırsa, her aksiyal ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yazılarak adlandırılır [21].



Şekil 5. Ftalosiyeninler adlandırılması

1.5. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri genellikle merkez atoma bağlı olarak değişir. Metalli ftalosiyeninlerin özelliklerine göre iki sınıf vardır. Birinci tip ftalosiyeninler alkali ve toprak alkali metalleri içerip organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, asitlerle kolayca metalsiz ftalosiyenlere dönüşebilirler. İkinci tip metalli ftalosiyeninler ise kinolin ve 1-kloronaftalen gibi çözücülerde az çözünürler ve kararlılıkları oldukça yüksektir. Diğer yandan ftalosiyenin ligandının merkez

çapı 1,35 Å'dur. Merkezi kaviteye yerleşen metal iyonunun çapı kavitenin çapından çok büyük ya da çok küçük olduğu durumlarda metal kaviteden kolaylıkla ayrılabilir [22].

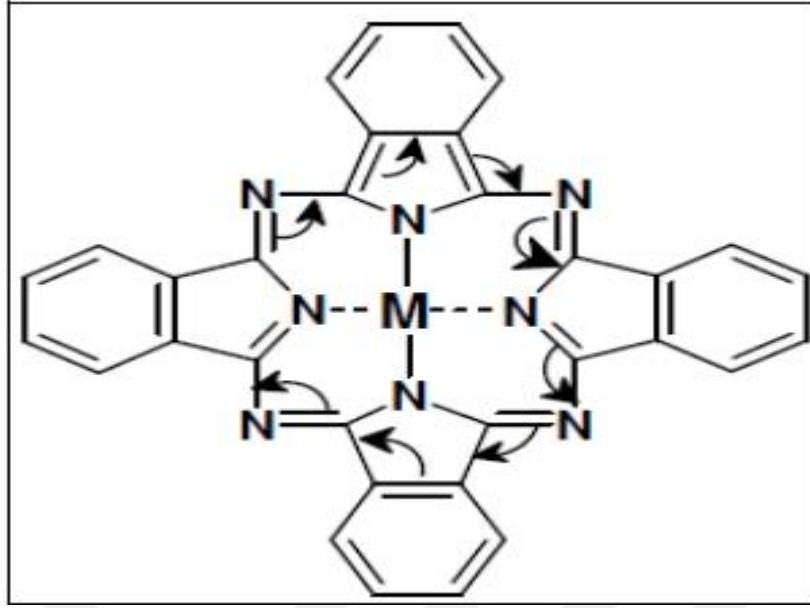
1.6. Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyanınların çoğunun erime noktası yoktur. Ftalosiyanınlar 500 °C'nin üstünde ve yüksek vakum altında buharlaşır veya süblimleşir. Fakat bazı ftalosiyanınlar vakum altında 900 °C'de dahi kararlıdır.

Ftalosiyanınların en önemli iki özelliği yüksek termal ve kimyasal kararlılığa ayrıca keskin renge sahip olmalarıdır. Ftalosiyanınların çoğunun rengi bağlı olan grubun özelliğine, materyalin kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak koyu maviden bronz yeşile kadar çok çeşitlilik göstermektedir. İlk sentezlenen bakır ftalosiyanın mavi renkli olmasına karşın merkez halkaya süstitüe olmuş klor atomlarının sayısının artması ile oluşan ftalosiyanın rengi yeşile doğru değişebilmektedir [23].

1.7. Ftalosiyanınların Çözünürlük Özellikleri

Ftalosiyanınların çözünürlüğü fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması için oldukça önemlidir. Ftalosiyanınların 18- π elektronik sisteminden kaynaklanan güçlü aromatik özelliği nedeniyle meydana gelen π -çakışması olayı (π -stacking), bu bileşiklerin çözünürlüğünü düşüren en önemli faktördür. Şekil 6'da metalliftalosiyanınlara (MPc) ait 18- π elektron sistemi görülmektedir. Çözünebilir ftalosiyanınlar elde etmenin en genel yöntemleri aksiyel veya eksenel pozisyonlara tersiyer bütül grupları, amid grupları, karboksilik asit grupları, azo grupları eklenmesiyle artırılabilir. Apolar organik çözücülerde çözünebilir ftalosiyanınlar sentezleyebilmek için ise uzun alkil veya alkoksi zincirleri, geniş hacimli substituentler veya taçeterler gibi makrosiklik gruplar eklenmelidir [24].



Şekil 6. Metalli ftalosiyaninde 18- π elektron sistemi

1.8. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri

Hückel kuralına uyan ftalosiyanın makrosiklik halkası aromatik bileşiklerin genel özelliği olan düzlemsel yapıdadır. Bundan dolayı çözelti içerisinde ftalosiyanın molekülleri moleküller arası etkileşimler ile yan yana (J tipi agregasyon) veya alt alta (H tipi agregasyon) dimerik veya oligomerik formlarda istiflenebilir ve bu durum agregasyon olarak adlandırılır. Agregasyon metallsiz ve metalli ftalosiyaninlerin beklenen genel UV-Vis spektrumlarında önemli değişmelere sebep olan, aynı zamanda $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında piklerin yayvanlaşması sonucu eşleşmelerin görülmesini engelleyen bir olaydır. Metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumlarında Q bandı J tipi agregasyon sonucu kırmızıya, H tipi agregasyon ise Q bandının maviye kaymasına neden olmaktadır. Agregasyon ayrıca ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumunda gözlemlenen absorpsiyon bandlarının yayvanlaşmasına ve yarılmasına neden olmaktadır.



Şekil 7. Ftalosiyanimlerde olası agregasyon türleri

1.9. Ftalosiyanimlerin Spektroskopik Özellikleri

1.9.1. Infrared (IR) Spektroskopisi

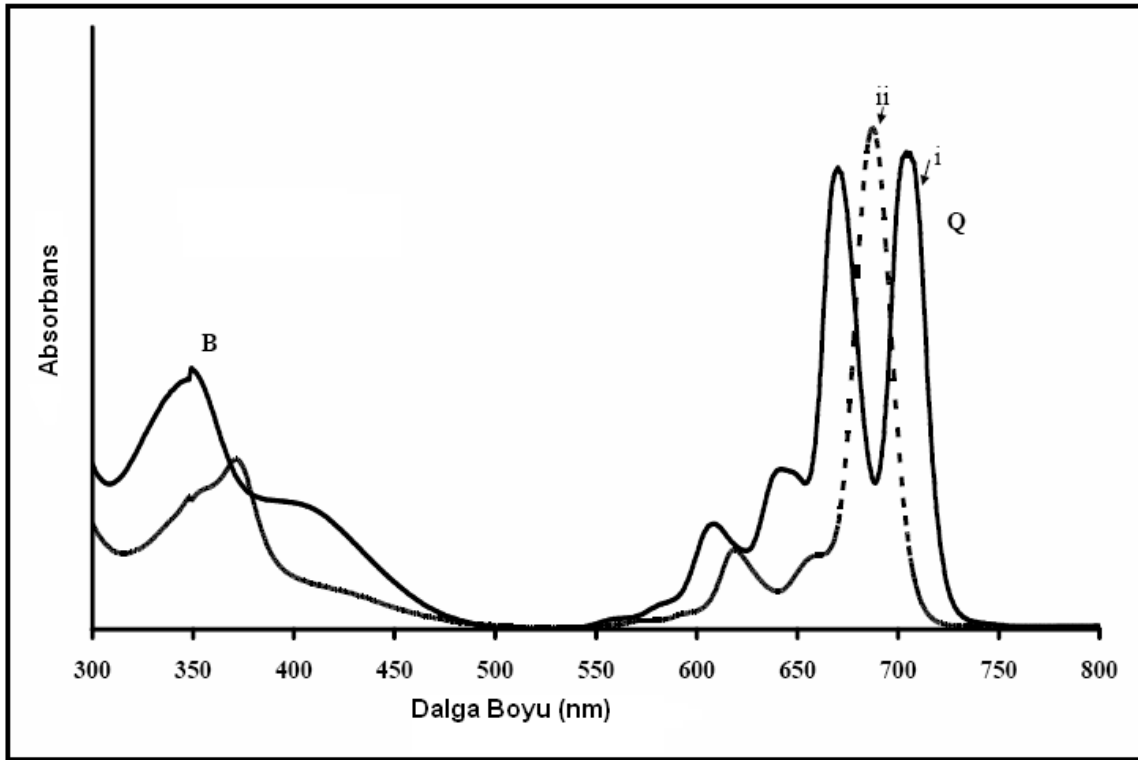
Ftalosiyanimlerde makrosiklik halkanın çok büyük olması nedeniyle FT-IR spektrumlarında bandların sayısı oldukça fazla gözükmektedir. Bu nedenle bandların karakterize edilmesi de oldukça güçleşmektedir [25]. Ftalosiyanimlerin metalli ve metallsiz komplekslerinin FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ise ftalosiyanimlerin iç kısmındaki -NH titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Metallsiz ftalosiyanimlerde bu -NH fonksiyonel grubuna ait gerilme bandı 3280 cm^{-1} civarında görülürken metalli ftalosiyanimlerde infrared spektrumunda bu gerilme bandı görülmez.

1.9.2 $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi

Çözünebilir ftalosiyanim türlerinin sentezlenmesi, ftalosiyanimlerin NMR ölçümlerinin alınabilmesini mümkün kılmaktadır. Metallsiz ftalosiyanimlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en belirgin özelliği, düzlemsel yapıdaki $18-\pi$ elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanim çekirdeğindeki N-H protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır [26]. Bunun yanında agregasyon ve çözücü konsantrasyonuna bağlı olarak ftalosiyanimlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusudur. İlave aksiyal ligandlar veya 1,4 pozisyonundan uzun zincirli gruplar ilave edilerek agregasyon önlenirse bu etki azalabilir [27].

1.9.3. UV/Vis Spektroskopisi

Ftalosiyanimler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanimlerin, bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} konsantrasyonlarda yapılan UV/VIS ölçümlerinde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalli ve metallsiz ftalosiyanimleri ayırt etmek için karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyanimler 600-700 nm arasında iki eşit bant veririrken, metalli ftalosiyanimler bu bölgede şiddetli tek bir bant verirler. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin şiddeti metal iyonuna göre de değişir. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak da spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir [26].

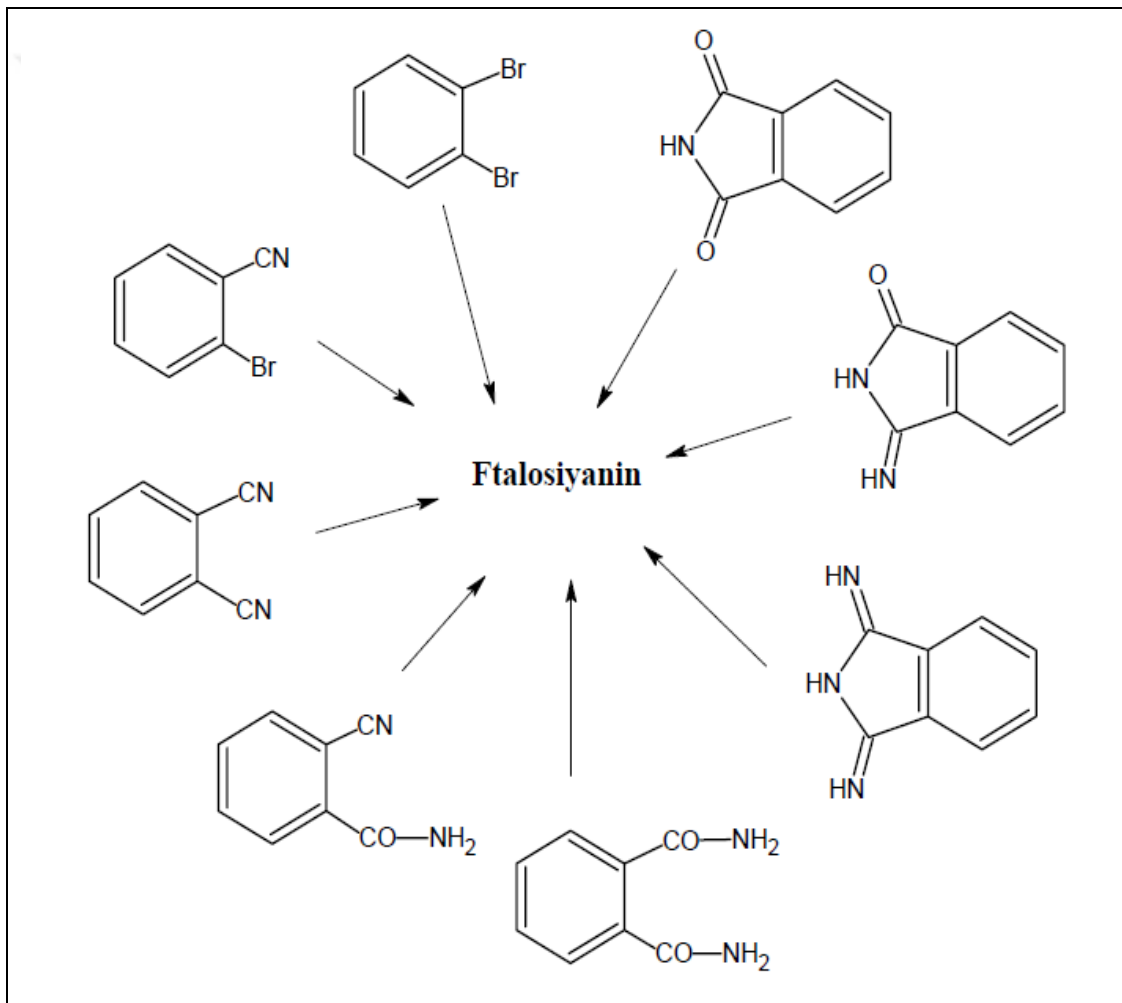


Şekil 8. Metallsiz(i) ve Metalli(ii) Ftalosiyanimlerin UV-Vis Spektrumları.(Q ve B bandları)

1.10. Ftalosiyenin Sentez Yöntemleri

Ftalosiyenin reaksiyonları template reaksiyonları (halkalaşma) olarak da bilinirler. Bu reaksiyonlarda, etkileşimin yüksek olması için, konsantrasyon yüksek olmalıdır. Bu sebeple, kullanılan çözücünün mümkün olduğunca az olması gerekmektedir [28].

Ftalosiyeninler genelde ftalonitril, ftalik asit, ftalimid, ftalik anhidrit, diiminoizoidolin ve o-siyanobenzamid gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden sentezlenebilirler [29].



Şekil 9. Ftalosiyenin sentezinde kullanılabilecek başlıca çıkış maddeleri

Bu başlangıç maddelerinin n-pentanol, kinolin, dimetilformamid, N,N-dimetil amino etanol gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücü içerisinde ısıtılması sonucu siklotetramerizasyon reaksiyonu ile ftalosiyeninler sentezlenebilir. Reaksiyon ortamına

DBU (1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en), DBN (1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en) ve susuz NH_3 (Amonyak) gibi bazik katalizörler ilave edilerek ürün verimi artırılabilir.

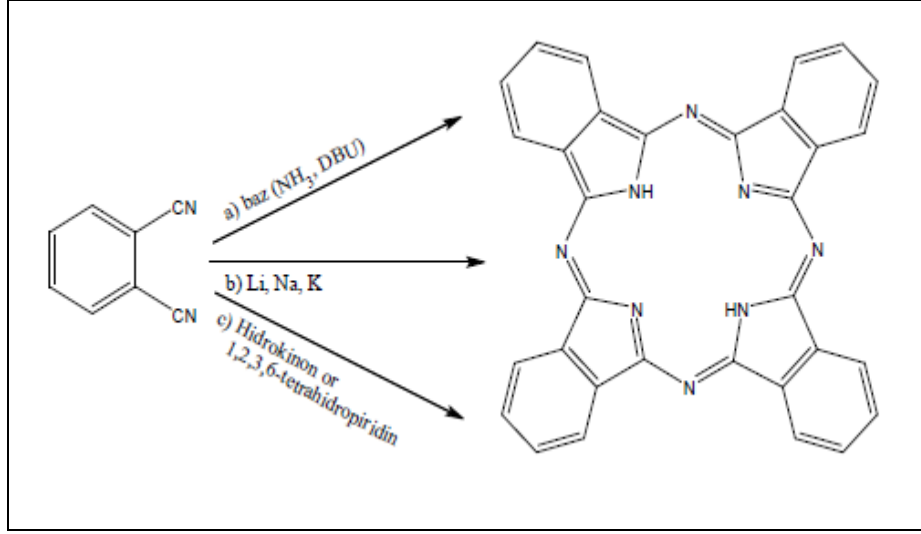
1.10.1. Metalsiz Ftalosiyanın (H_2Pc) Sentezi

Metalsiz ftalosiyanınların sentezi, kullanılan başlangıç maddelerinin çoğunlukla metal içermeyen koşullarda siklotetramerleşmesiyle gerçekleştirilir. Bu reaksiyonlarda pentan-1ol veya 2-(dimetilamino)etanol gibi hidrojen verici çözücüler sıklıkla kullanılır [30].

Ftalosiyanınların sentezinde çıkış maddesi olarak çok sayıda orto-disübütite benzen türevi kullanılmaktadır. Laboratuvarlarda ftalosiyanın sentezinde en çok kullanılan ise ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) dir.

Ftalonitrilden, metalsiz ftalosiyanın sentezi için çeşitli metodlar vardır. Ftalonitril, alkali metal alkolatları ile DBU (1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) veya DBN (1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en) gibi kuvvetli bir baz varlığındaki reaksiyonundan metalsiz ftalosiyanınlar sentezlenebilir. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan elde edilen diiminoizoidolin metalsiz ftalosiyanınların sentezinde kullanılan bir başka çıkış maddesidir ve ftalonitrilden daha ılıman koşullarda gerçekleşmektedir [31].

Bir diğer metalsiz ftalosiyanın elde etme yöntemi de metalli ftalosiyanın komplekslerinden metalin çıkarılmasıyla elde edilmektedir. Ftalosiyanın kompleksinin oyuk çapı ile oyuktaki metal iyonunun çapı arasındaki farkın çok büyük olduğu lityum, sodyum ve kurşun gibi metalli iyonları içeren ftalosiyanınlardan metalin çıkarılmasıyla elde edilir [32].

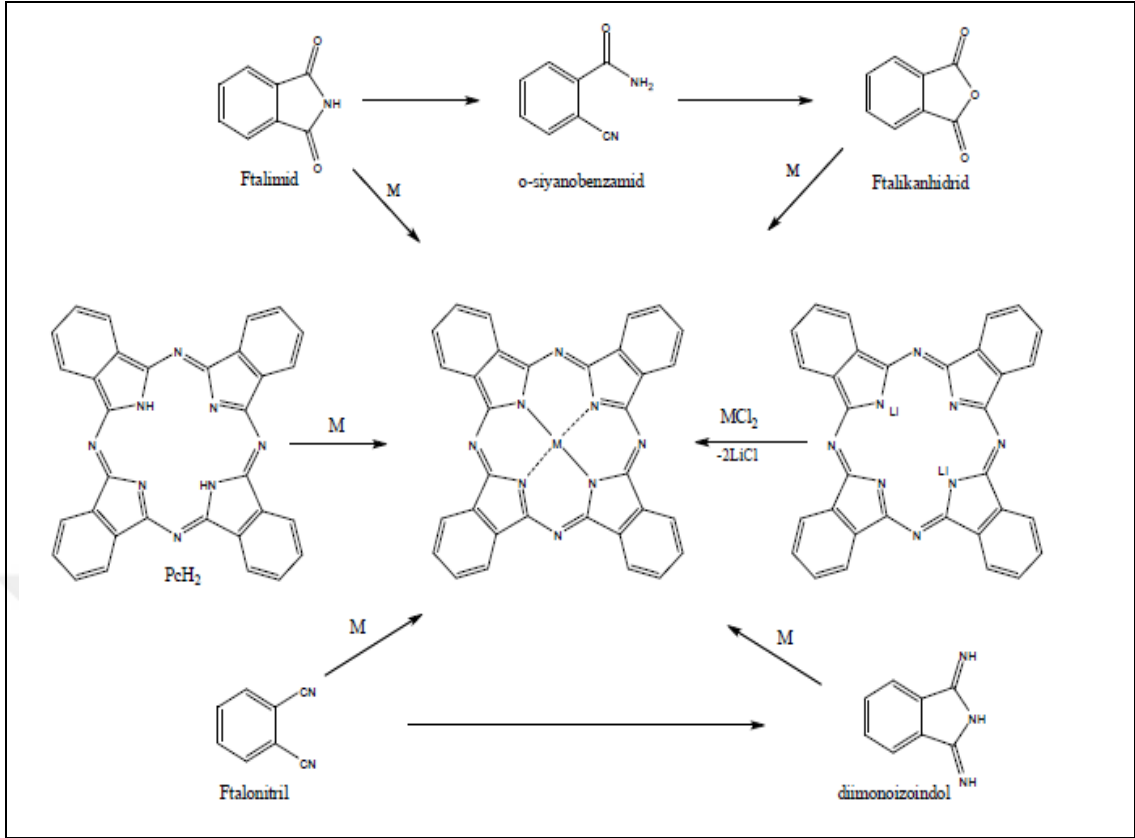


Şekil 10. Metalsiz ftalosiyenin sentezi

1.10.2. Metalli Ftalosiyenin (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyeninlerin sentezleri esnasında metalin gösterdiği template etki sayesinde metalsiz ftalosiyenlere oranla daha yüksek verimle ve daha kolay sentezlenebilirler.

Metalli ftalosiyeninlerin sentezi ftalik anhidrit, ftalik asit, ftalimid, ftalonitril ve türevlerinin yüksek kaynama noktasına sahip kinolin, hidrokinon, DMF (N,N Dimetil formamid), DMSO (Dimetil sülfoksit) gibi çözücüler içerisinde, metal veya metal tuzu varlığında kaynatılmasıyla gerçekleştirilir. Çoğu zaman DBU (1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en), DBN (1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en) gibi bazik katalizörler kullanılarak da ürün verimi artırılabilir. Çok fazla tercih edilmese de metalsiz ftalosiyeninlerden de metalli ftalosiyeninler elde edilebilir. Bunun için metalsiz ftalosiyeninler metal tuzu varlığında 1-kloronaftalen, kinolin gibi aromatik çözücüler ile kaynatılarak metalli ftalosiyanine dönüştürülebilir [33].



Şekil 11. Metalli ftalosiyeninlerin sentezi

1.11. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyeninlerin saf olarak elde edilmesi oldukça büyük sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle ftalosiyeninler sentezlendikten sonra çeşitli saflaştırma işlemlerine tabi tutulurlar. Herhangi bir sübtitüent içermeyen ftalosiyenin türleri, derişik sülfirik asitte veya süblimasyon ile hazırlanan çözeltilerinin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle saflaştırılır. Ancak bu yöntem sübtitüe ftalosiyeninler için kullanılan bir yöntem değildir. Bu tür sübtitüe ftalosiyeninler sülfirik asit ve yüksek sıcaklıkta bozduklarından dolayı kromatografi ve kristallendirme gibi farklı teknikler uygulanmalıdır [34]. Bu tekniklerden bazıları aşağıda sıralanmıştır.

- Kolon kromatografisi ile saflaştırma.
- Gel permitasyon kromatografisi (GPC) ile saflaştırma.
- Amin grubu içeren ftalosiyeninleri derişik hidroklorik asit ile suda çözüdür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme.

- Çözünürlüğü olmayan ftalosiyanimleri, farklı çözücülerde yıkayarak, çözünebilen safsızlıkları uzaklaştırmak, çözünürlüğü iyi olan ftalosiyanimleri ise farklı organik çözümlerle muamele ederek, çözünmeyen safsızlıkları süzerek uzaklaştırma.
- Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve preparatif kromatografisi ile saflaştırma (PLC) [34,35].

1.12. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları

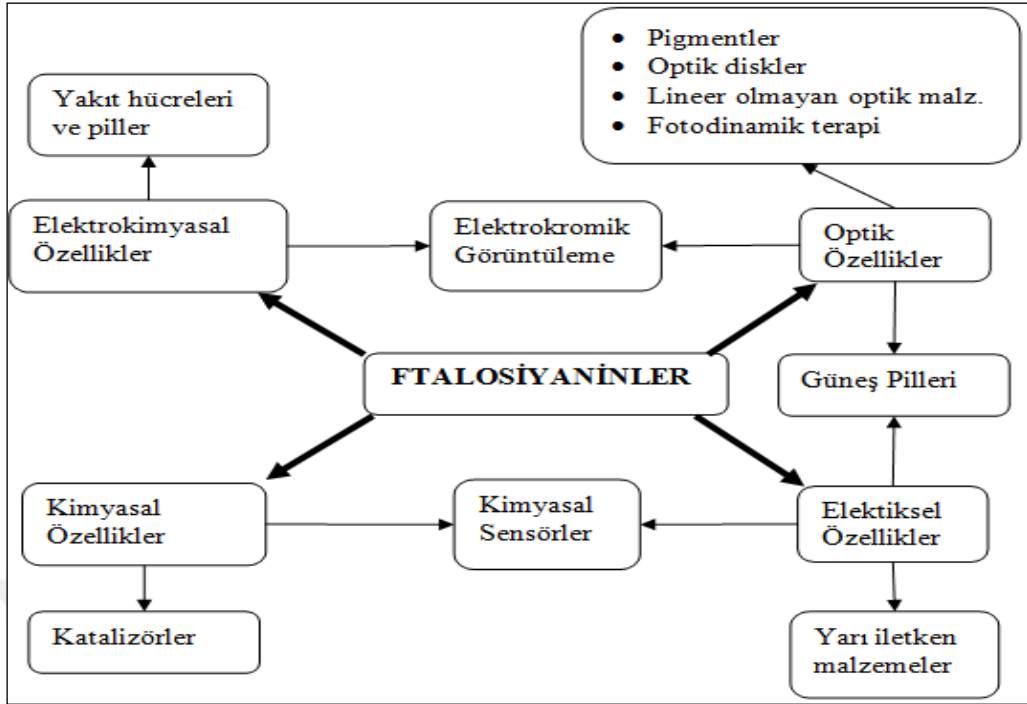
İlk kez 1907 yılında tamamıyla rastlantısal olarak bulunan ve uzun süren çalışmalar sonucunda yapısı aydınlatılan ve adına "Ftalosiyanim" denilen bu büyük makrosiklik bileşikler halen renk kimyasının en büyük keşfi olma özelliğini de elinde bulundurmaktadır [36]. 1934 yılında ticari üretimine başlanan ftalosiyanimler halen yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [37].

Koyu yeşilden maviye kadar değişen renkleri ve her türlü kimyasal ve fiziksel dış etkenlere karşı sağlamlığı ile pigment ve boyar madde olarak kullanılmaları yanı sıra yüksek teknolojide tıptan elektronik sanayisine kadar çok geniş bir alanda kullanım imkanı oluşturmaktadır [36].

Genişlemiş π -elektron sistemleri sayesinde molekülleri arasında kuvvetli bir etkileşim yapması onlara sıra dışı bir kararlılık kazandırmaktadır. Bu sayede boya, tekstil, plastik ve metal yüzeylerin kaplanmasında geniş ölçüde kullanılmaktadır [38].

Ftalosiyanimler sadece maviden yeşile kadar olan renkleriyle değil aynı zamanda elektronik özellikleri ile de çok önemli bileşikleridir. Bu özellikleri sayesinde sıvı kristal malzemelerde, elektronik aletlerde, gaz ve kimyasal sensörlerde, elektrokromik görüntüleme, lineer olmayan optik malzemelerde, optik veri depolayıcı olarak kaydedilebilir disklerde kullanılan en temel kimyasal maddelerden biridir [39].

Makrosiklik bileşiklerin eşsiz bir sınıfını temsil eden ftalosiyanimler, çeşitli uygulamalar için yoğun bir şekilde incelenmektedir. En önemli uygulamalarından biri de tıp da kanserin fotodinamik tedavisi için ışığa duyarlı madde olarak kullanılmasıdır. Kırmızı görünür bölgede yoğun emilimi, yüksek verimlilikle reaktif oksijen türleri (örneğin singlet oksijeni) oluşturmak için ve karanlıkta düşük toksisite etki göstermesi nedeniyle çeşitli kanser tedavilerinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [40].



Şekil 12. Ftalosiyanın kullanım alanları

1.13. Ftalosiyanın Elektrokimyasal Özellikleri

Ftalosiyanın elektrokimyasal özellikleri 40 yıldan daha fazla süredir çalışılan bir alandır. Ftalosiyanın düşük çözünürlükleri ve saflaştırılmalarının zorluğu nedeni ile çalışmaların ilk yıllarında onların elektrokimyasal özellikleri iyi anlaşılabilmiştir. Ancak günümüzde ftalosiyanın elektron alıp-verme kapasitesine sahip, ilginç elektrokimyasal özellikler gösteren bileşikler olduğu anlaşılmıştır ve çeşitli elektrokimyasal uygulama alanlarında kullanılabilirlikleri üzerine oldukça fazla çalışma yapılmaktadır.

Ftalosiyanın halkası HOMO (a_{1u}) sundan elektron vererek yükseltgenen veya LUMO (e_g) sundan elektron alarak indirgenen redoks aktif bir halkadır. Ftalosiyanın halkası halka içi N-H protonlarını içermediği durumda (ftalosiyanın iskeleti) iki elektron bulundurur yani dianyoniktir $Pc (-2)$. HOMO (a_{1u}) dan bu elektronların peş peşe verilmesi ile sırasıyla $Pc (-1)$ ve $Pc (0)$ türlerine yükseltgenmektedir veya LUMO (e_g) dan peş peşe 4 elektron kazanarak sırası ile $Pc (-3)$, $Pc (-4)$, $Pc (-5)$ ve $Pc (-6)$ türlerine indirgenmektedir [41]. Ftalosiyanın bu indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları halka üzerinden meydana geldiği için buna halka merkezli redoks prosesi denmektedir. Metallsiz ve metalli ftalosiyanın dönüşümlü voltamogramlarında halka merkezli

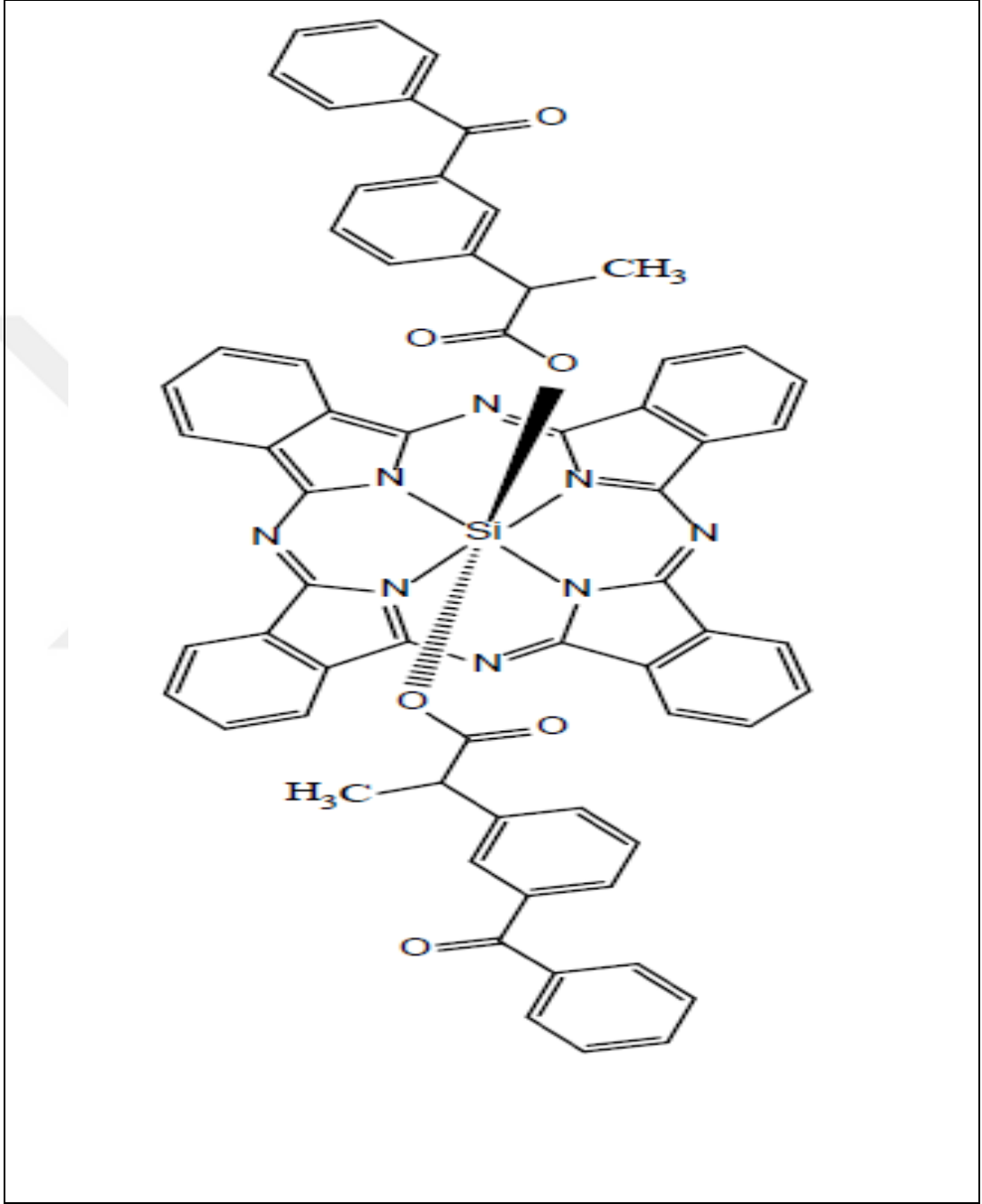
redoks prosesine ait karakteristik indirgenme ve yükseltgenmeler redoks pikleri veya çiftleri olarak belli potansiyelerde gözlemlenir.

Metalli ftalosiyanimler, ftalosiyanim kavitesine yerleşen metal iyonunun elektroaktifliğine göre daha farklı elektrokimyasal özellikler de sergilemektedir. Halka kavitesine yerleşen metal iyonu Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Mg^{2+} gibi redoks aktif olmayan metal iyonları ise bu tarz metalli ftalosiyanimlerde indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları halka merkezlidir. Ancak kaviteye Co^{2+} , Fe^{2+} ve Mn^{2+} gibi redoks aktif metaller yerleşirse halka merkezli redoks prosesine ek olarak metal merkezli redoks prosesi de oluşmaktadır. Dönüşümlü voltamogramlarda elektroaktif merkez metal iyonunun indirgenme veya yükseltgenmesine ait redoks pikleri genelde halka merkezli redoks prosesine ait pikler ile birlikte gözlemlenir [42]. Redoks aktif metal iyonlarının değerlik orbitalleri enerji olarak ftalosiyanim halkasının HOMO ve LUMO'sunun enerjileri arasındadır. Bu nedenle elektronu ilk merkez metal iyonu olarak indirgenir metal iyonunun d orbitalleri dolduktan daha sonra ftalosiyanim halkasında indirgenme olur [43-45]. Böylece hem merkez metal hem de ftalosiyanim halka merkezli redoks prosesi gerçekleşir. Bu durum dönüşümlü voltamogramda belirli iki potansiyel arasında tekrarlanan döngü sırasında tersinir redoks piklerinin gözlemlenmesi ile karakterize edilir [46-48]. Redoks aktif merkez metal iyonu içeren metalli ftalosiyanimlerde metal ve ftalosiyanim halkasının indirgenme ve yükseltgenmesinin uyum içerisinde olması kompleksin toplam yükünün korunmasına neden olur böylece redoks reaksiyonları sırasında kompleksin moleküler yapısı ve kararlılığı korunur [49].

1.14. Silisyum Ftalosiyanimler

Silisyum ftalosiyanimler sıra dışı spektral özellikleri, artan çözünürlükleri ve aksiyal süstitüsyon ile farklı özellikler kazandırma olanağı sağladığından büyük ilgi uyandırmaktadır. Silisyum ftalosiyanimlerin aksiyal olarak süstitüe edilmeleri aksiyal pozisyonlarda makrohalkanın altına ve üstüne süstüentlerin ilavesi onların agregasyon özelliklerini azaltmakta ve çözünürlüğünü artırmaktadır. Ligandlar daha fazla fonksiyonlandırılabilen ve bu sayede silisyum ftalosiyanim kimyasal olarak daha kararlı hale gelmektedir. Ayrıca silisyum ftalosiyanimler, aksiyal süstitüsyon yapılabilmelerinden dolayı periferik ve non periferik olarak süstitüe edilmiş metal ftalosiyanim türevleri ile kıyaslandığında, makrosiklik π sisteminden kaynaklanan agregasyonu engellemesi,

moleküller arası etkileşimi azaltması, çözünürlüğü artırması ve cazip fotofiziksel özellikleri nedeniyle özellikle fotodinamik terapide (PDT) kullanılmaktadır.



Şekil 13. Silisyum ftalosiyenin kompleksi

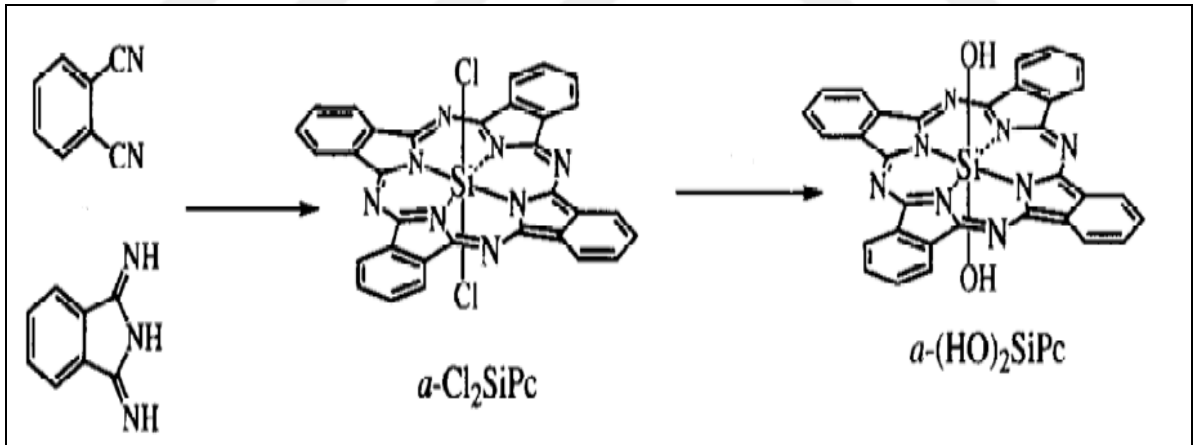
1.15. Silisyum Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

Genel olarak silisyum ftalosiyanimler dinitril, diiminoizindolin, anhidrit ve metallsiz ftalosiyanimlerden farklı yöntemlerle sentezlenebilmektedir [50].

Genellikle silisyum ftalosiyanimlerin aksiyal pozisyonlarının türünü kullanılan silisyum tuzu belirlemektedir. Ancak reaksiyon sonrasında aksiyal pozisyonların değişimi için alternatif yöntemlerde kullanılabilir. Bunun yanında aksiyal pozisyonların türü aksiyal olarak sübtitüe edilmek istenen grup ve reaksiyon şartlarına göre belirlenmektedir [51].

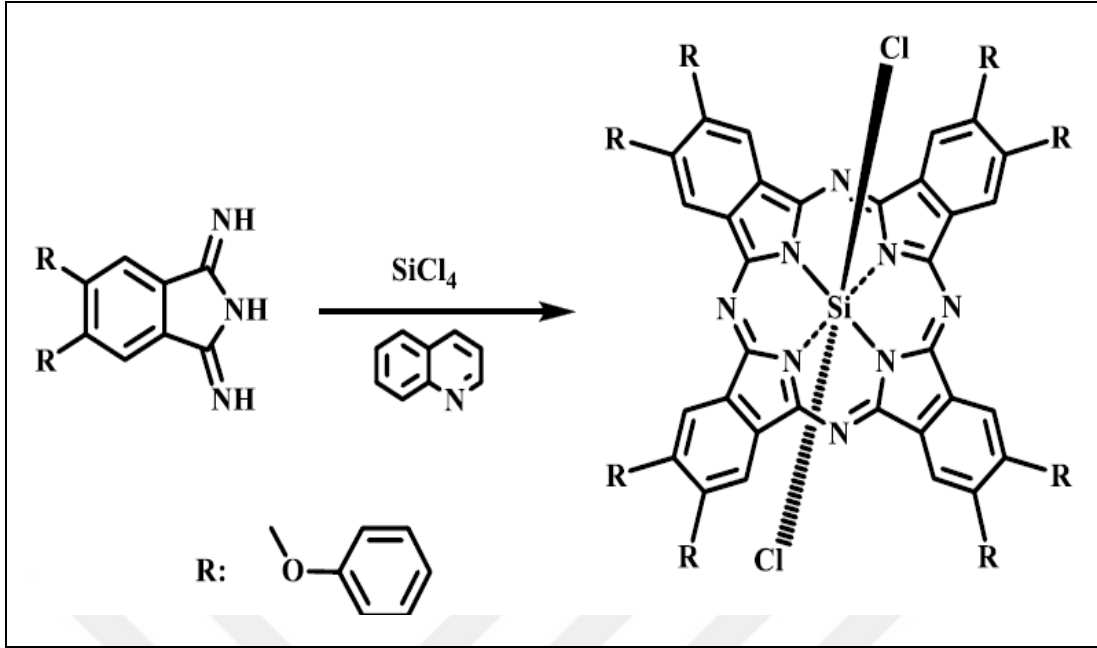
Dikloro silisyum ftalosiyanimin ilk olarak sübtitüe olmayan ftalonitrilin SiCl_4 veya Si_2Cl_6 ile kuru kinolinde çözünmesi ve geri soğutucu altında kaynatılması ile sentezlenmiştir [53]. Daha sonra aynı yöntemle diiminoizindolin kullanılarak silisyum ftalosiyanimler elde edilmiştir.

Dikloro silisyum ftalosiyaniminin 1'e 1 oranında piridin ve %25' lik NH_4OH ile hidrolizi sonucu dihidroksi silisyum ftalosiyanimler elde edilmiştir [54].



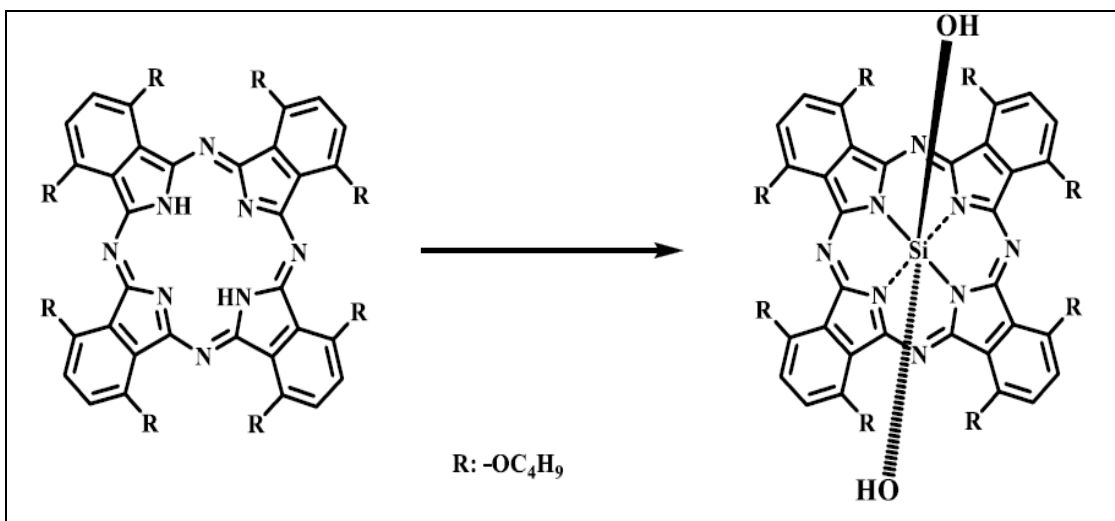
Şekil 14. Dikloro silisyum ftalosiyanimin ve dihidroksi silisyum ftalosiyanimin sentezi

Sübtitüe olmayan dikloro SiPc ' ler ile aynı yöntemler kullanılarak sübtitüe dikloro SiPc ' ler sentezlenebilmektedir. Sübtitüe diiminoizindolin ve SiCl_4 susuz kinolin içerisinde argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda periferel sübtitüe $\text{Si}(\text{Cl}_2)\text{Pc}$ elde edilmiştir [51,52].



Şekil 15. Sübtitüe dikloro silisyum ftalosiyanın sentezi

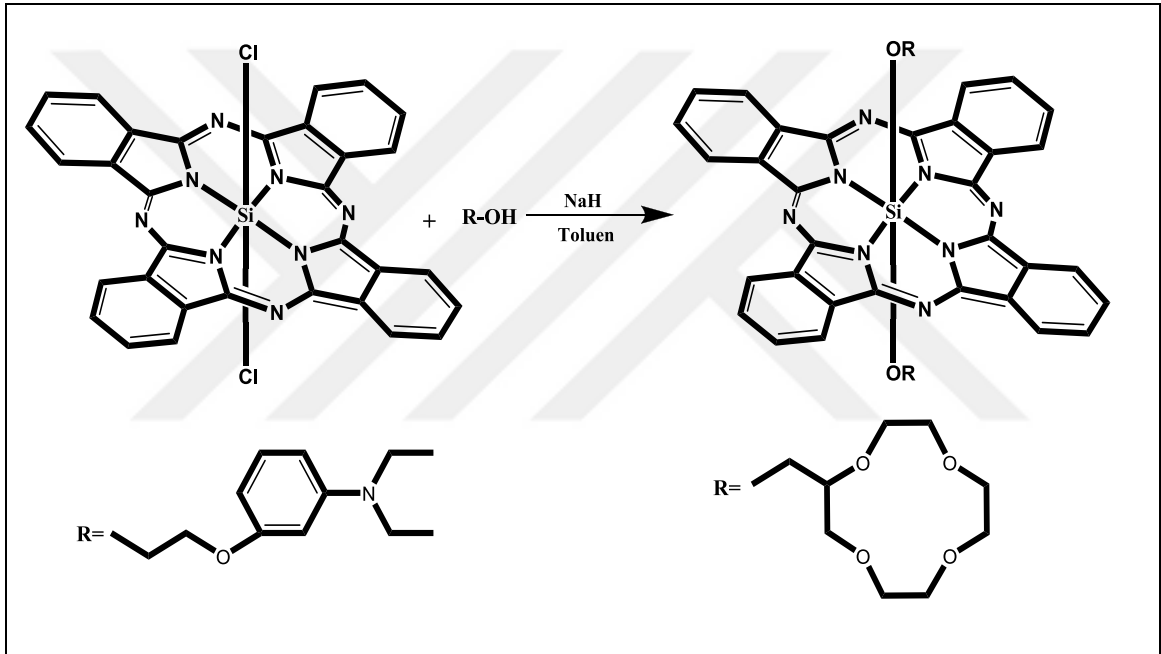
Nonperiferal oktabütoksi ftalosiyanınin diklorometan da çözdükten sonra üzerine tribütülamın (TBA) ve HSiCl_3 ilave edilerek oda sıcaklığında argon atmosferinde üç gün, trietilamin (TEA) ve su ilavesi sonunda üç saat ve HCl ilavesi sonunda bir saat daha karıştırılması sonunda nonperiferal oktabütoksi dihidroksi SiPc elde edilmiştir [51].



Şekil 16. Metalsiz Pc'den nonperiferal okta sübtitüe dihidroksi SiPc sentezi

1.15.1. Aksiyal Disübstitüe Silisyum Ftalosiyanın Sentez Yöntemi

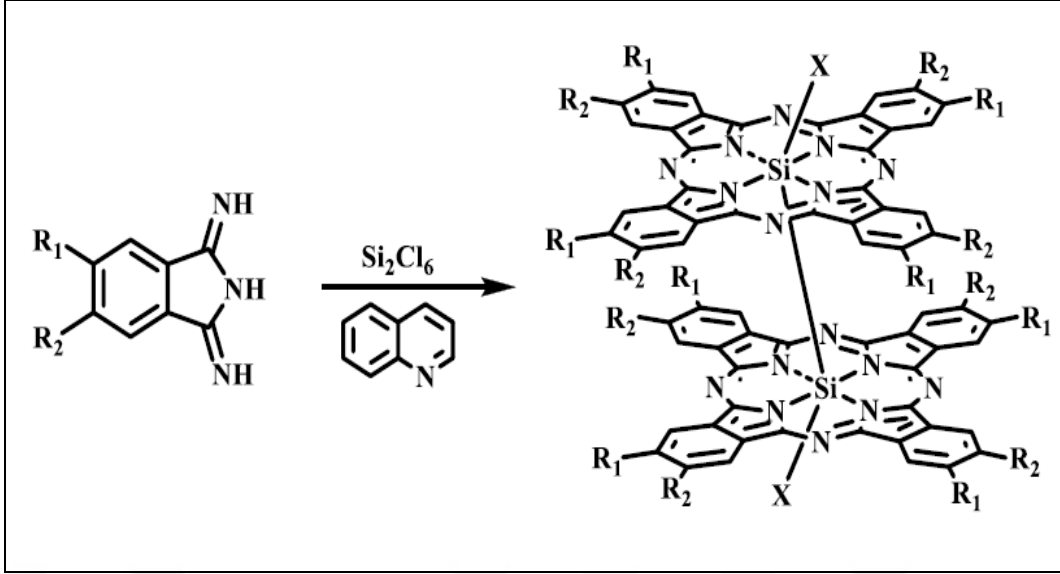
Aksiyal disübstitüe silisyum ftalosiyanın kompleksleri NaH'lü ortamda silisyum ftalosiyanın diklorür bileşiği ve uygun hidroksil grubu içeren ligandların kuru toluen içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması suretiyle sentezlenmektedir. Gerekli saflaştırma işlemleri (preparatif TLC yöntemi yada kolon kromatografisi) yapılarak aksiyal disübstitüe silisyum ftalosiyanın komplekslerinin yapıları spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmektedir [55-57].



Şekil 17. Aksiyal disübstitüe silisyum ftalosiyanın sentezi

1.15.2. Si-Si Dimer Ftalosiyanınlar

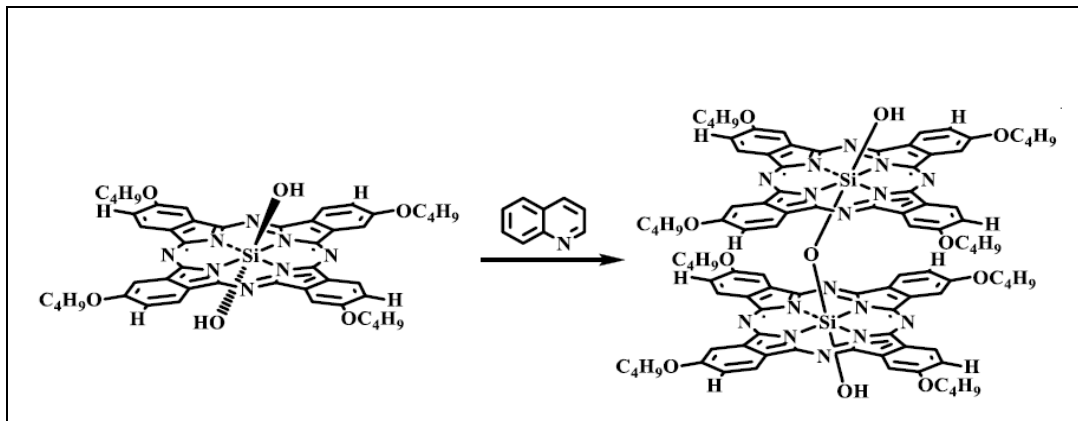
Diiminoizoindolin ile Si_2Cl_6 'nın kuru kinolin içerisinde azot atmosferi altında 180°C - 190°C ' de reaksiyonu sonucunda aksiyal iki klor atomuna sahip Si-Si dimer ftalosiyanınlar elde edilmektedir. Elde edilen bu karışım tekrar kaynatılırsa Si-Si bağı açılır ve monomerleri de elde edilebilir. Eğer bu reaksiyon inert ortamda yapılmaz ise ortamda bulunan O_2 ve H_2O , Si-Si bağı kırar ve Si-O-Si bağıda oluşabilir. Karışımların oluştuğu reaksiyon sonrasında GPC kullanılarak monomer ve dimerler birbirinden ayrılabilir [58].



Şekil 18. Si-Si Dimer ftalosiyanın

1.15.3. Si-O-Si Dimer Ftalosiyanınlar

SiPc monomerleri kuru kinolin varlığında azot atmosferinde geri soğutucu altında 80°C' de karıştırılır. Reaksiyon sonucunda soğutulan karışıma su ve ya metanol eklenmesi sonucunda Si-O-Si dimer ftalosiyanınlar elde edilmiştir [51,58].



Şekil 19. Si-O-Si Dimer Pc sentezi

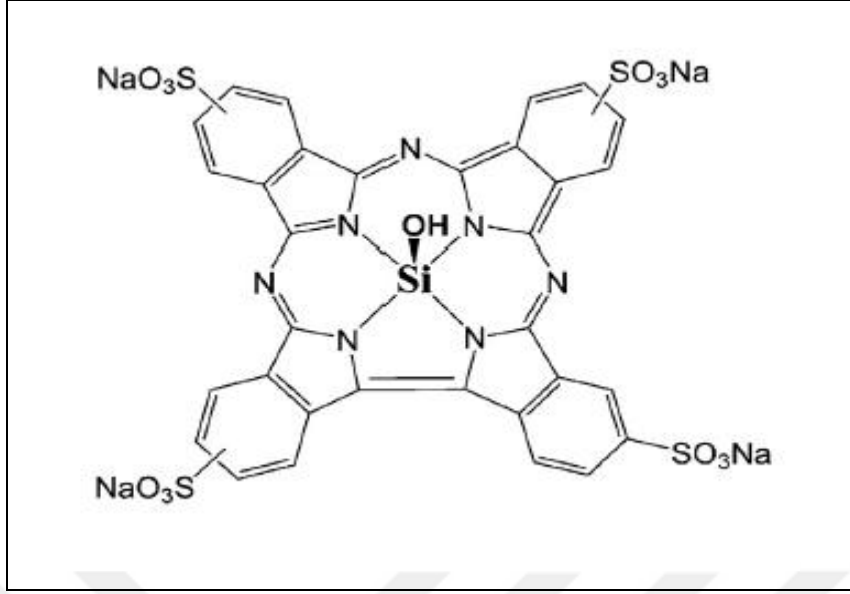
Bir diğerk yöntemde ise SiPcCl₂, SiPc(OH)₂ süspansiyonları kuru kinolin ve tri-n-bütülamın ile argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra soğutulur. HCl ile asitlendirildikten sonra metanol ile yıkanır ve H₂SO₄ ilave edilerek 0° C' de karıştırılır. Reaksiyon sonunda elde edilen karışım su ile yıkanır. Elde edilen bu katı madde ye (1:1) piridin-amonyumhidroksit karışımı ilave edilerek üç saat karıştırıldıktan sonra su ilave edilir ve yaklaşık iki gün daha karıştırılır. Elde edilen ürün su ve organik çözücülerde çözünmez. Bu ürün argon atmosferi altında tri-n-hekzaklorosilan ve (2:1) oranında toluen piridin ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatılır. Elde edilen ürün çeşitli kromatografik yöntemlerle (kolon kromatografisi v.b.) saflaştırılması sonucunda monomer, dimer ve hatta trimer SiPc' ler ayrı ayrı elde edilebilmektedir [59].

1.15.4. Silisyum Tetrabenzotriazakoroller

Tetrabenzotriazakoroller (TBC) ilk olarak 1971 yılında keşfedildi. Ancak elde edilen Ge(II)Pc kompleksi yanlıştı. Daha sonra 1986' da Fujiki ve Tabei tarafından Ge(IV)TBC doğru bir şekilde tanımlandı. TBC' ler, Pc' lerden bir mezo-azot atomu eksik olduğundan moleköl yapıları, fiziksel ve kimyasal özellikleri Pc' lerden farklıdır.

TBC bileşikleri iyi elektron vericilerdir ve organik fotovoltatikler için iyi bir ışık sensörüdürler. TBC aynı zamanda tümörlerin PDT' si için iyi bir fotosensitizördür.

SiTBC'lerin elde edilmesinde değişik yöntemler kullanılmaktadır. SiPc monomerlerinin NaBH₄ varlığında kuru kinolin içerisinde 160 °C'de argon atmosferi altında kaynatılması sonucu SiTBC'ler elde edilebilmektedir. Ayrıca SiPc ve trimetilklorosilan' nın kuru piridin içerisinde argon atmosferinde 100°C' de kaynatılması ile SiTBC' ler elde edilmektedir [60].



Şekil 20. Silisyum tetrabenzotriazakorol

1.16. Silisyum Ftalosiyanınların Kullanım Alanları

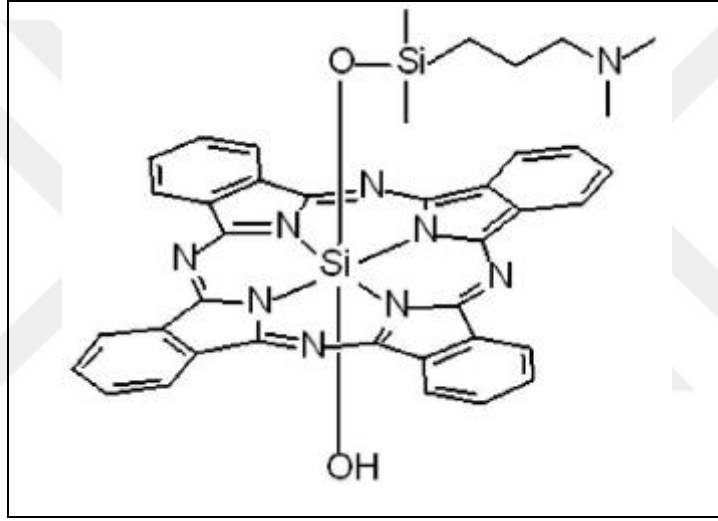
Ftalosiyanınlar, özellikle son yıllarda kanserin fotodinamik tedavisi yanında tıpta imünohistopatolojide dokuların, enfarktüs riski olan damarların ve gözdeki damarların görüntülenmesinde, yaşa bağlı olarak gelişen makula hastalığının tedavisinde de kullanılmaktadır [61].

Özellikle son zamanlarda merkezinde silisyum atomu içeren ftalosiyanınlar ile ilgili yapılan çalışmalar önem kazanmış ve SiPc'ler PDT için umut verici bileşikler olmaya başlamıştır. SiPc'ler yüksek dalga boyunda (>600 nm) absorpsiyon yapımları, agregasyon eğilimlerinin düşük olmaları, singlet oksijen verimleri yüksek olmaları onların DNA hedefli araç olarak kullanımına imkan tanımaktadır [62].

Özellikle klinik uygulamaları açısından 600-700 nm arasında en az iki tane molar absorpsiyon katsayısı göstermeleri ve 660 nm üzerinde absorpsiyon bandları göstermeleri nedeniyle ftalosiyanınlar büyük ilgi odağı olmuştur. Ftalosiyanınların en büyük dezavantajı suda ve yaygın organik çözücülerde çözünürlüğünün az olmasıdır. SiPc'lerde merkez metal iyonuna aksiyal pozisyonlarda uygun ligandların ilave edilmesi sudaki ve yaygın organik çözücülerdeki çözünürlüğünü artırmaktadır. Bu uygun ligandların ilave edilmesi PDT de

fotosensitizör olarak kullanılabilmesi için farmakokinetik davranışlarını ve fizikokimyasal özelliklerini artırdığını göstermektedir [63,64].

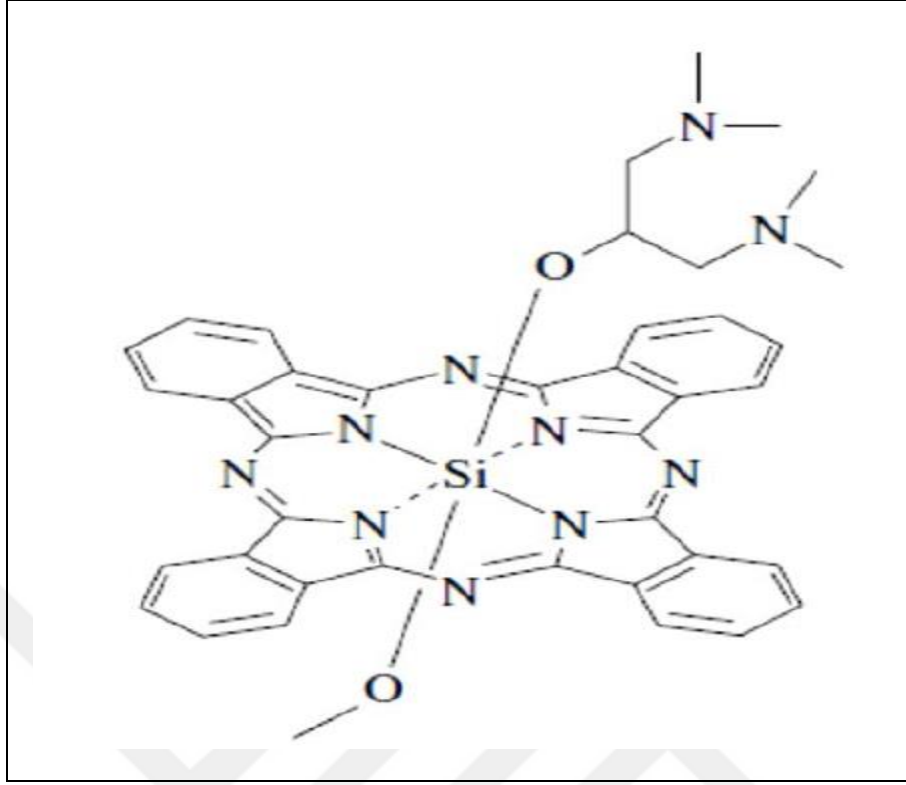
Şekil 21' de görülen ve ticari adı Pc4[®] olarak adlandırılan SiPc 1993 yılında Case Western Reserve University'nde Kenney ve arkadaşları tarafından keşfedilmiş ve geliştirilmiştir. Bu bileşik PDT'de ilaç olarak kullanılan ve ikinci nesil ışığa duyarlı maddelerin en iyi temsilcilerindedir. Biyolojik çalışmalar da bu bileşiğin V79 kültür hücresinde in vitro düzeyde ve tümörlü farelerde in vivo düzeyde fototoksisite gösterdiğini açıkça ortaya koymuştur [65].



Şekil 21. Pc4[®] bileşiğinin yapısı

Bu bileşik Amerikan Ulusal Kanser Enstitüsüne 1995 yılında kabul edilmiştir. 2000 yılında FDA (U.S. Food and Drug Administration) tarafından denenmekte olan ilaç numunesi kapsamına alınmıştır ve 2001 yılında klinik çalışmalarına başlanmıştır [62]. Bu ilaç bugüne kadar yaklaşık 45 hastaya uygulanmış ve oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir [66].

Dennis K.P.Ng ve çalışma ekibi tarafından sentezlenen asimetrik bisamino silisyum (IV) ftalosiyaninin Photofrin'den çok daha iyi singlet oksijen kuantum verimine ve daha yüksek absorpsiyona sahip olduğu görülmüştür. Yapılan in vitro çalışmalarında mitokondride apoptoza neden olduğu gözlemlenmiştir [67]. Amino türevleriyle süstitüe edilen SiPc'ler singlet oksijen oluşumunu artırdığı böylece PDT'de tümör seçici PS olarak kullanılabileceği açıkça görülebilmektedir [68].



Şekil 22. BAM-SiPc'in yapısı

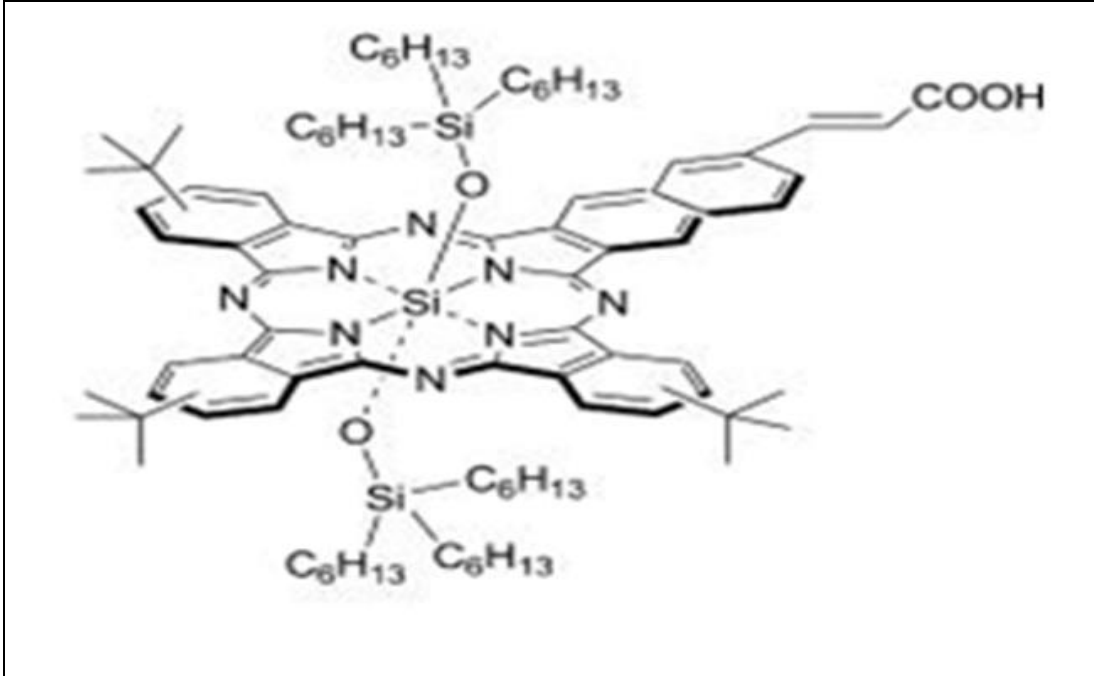
Son yıllarda alternatif enerji çeşitlerinin gelişmesi küresel dünyada ilgi odağı olmuştur. Elektrik ve yakıt üretiminin gelecekte de sürdürülebilmesi için, artan güneş enerjisinin temiz ve rahatlıkla kullanılabilir bir enerji kaynağı olabilmesi bakımından oldukça ümit vericidir [69].

Güneş pilleri elektrik enerjisi üretirken küresel ısınmaya neden olan karbondioksit ve diğer zararlı gazları üretmezler. Güneş pilleri organik yarı iletkenler kullanılarak yeni nesil enerji sistemler olarak geliştirilmiştir. Organik ince film güneş pilleri, düşük maliyeti, esnekliği ve hafif olmaları nedeniyle avantaj sağlamaktadır. Organik güneş pilleri fotovoltatik ve optik özellikleri incelenmiş, spin kaplama ve baskı yöntemleri ile düşük sıcaklıklarda imal edilebilmektedirler.

Metalli ftalosiyanınlar ve naftaftalosiyanınlar yakın infrared ve kırmızı bölge aralığında Q bandı absorpsiyonu vermeleri onların yüksek optik, kimyasal kararlılık ve fotovoltatik özellik göstermelerini sağlar. Bu nedenle organik güneş pillerinin donör malzemesi olarak kullanılırlar. Bu nedenle metalli ftalosiyanınların merkez metal atomu değiştirilerek elektronik iletkenlikleri, kristalin yapıları ve absorpsiyon aralıkları gibi karakteristik özellikleri incelenmektedir.

PCBM([6,6]-fenil C₆₁-butirik asit metil ester) ve P3HT (poli(3-hekziltiyofen) gibi maddeler organik güneş hücrelerinde kullanılarak iyi bir foton-akım dönüşümü sergilenmektedir. Ancak bu tür güneş pillerinin cihaz performansları, başlangıç materyallerinin konsantrasyonları, tavlama sıcaklığı ve film kalınlığı gibi hazırlık şartlarında etkilenebilmektedir. İşte bu olumsuz etkileri gidermek için özellikle silisyum ftalosiyanimler ve silisyum naftalosiyanimlerin yakın infrared ışığı absorplamaları nedeniyle P3HT:PCBM sistemlerine ilave edilmesi yoğun bir şekilde çalışılmakta ve uygulanmaktadır [70].

Şekil 23'deki gibi bir ftalosiyanim molekülüne naftalosiyanim biriminin bir parçasının bağlanması, bu ftalosiyanim molekülünün absorpsiyon spektrumunda kademeli olarak kırmızıya kaymasını sağlar. Merkez metal atomu olarak silisyum kullanılması aksiyal pozisyonlara ilave siloksan zincirlerinin dahil edilmesine imkan sağlamaktadır. Bu şekilde melezleştirilen silisyum ftalosiyanim molekülleri, boya duyarlı güneş hücrelerinde 600 ile 750 nm arasında %80 gibi mükemmel bir yüksek foton akım yoğunluğu sergilemektedir [71].



Şekil 23. Melezleştirilmiş aksiyal disübstitüe SiPc kompleksi

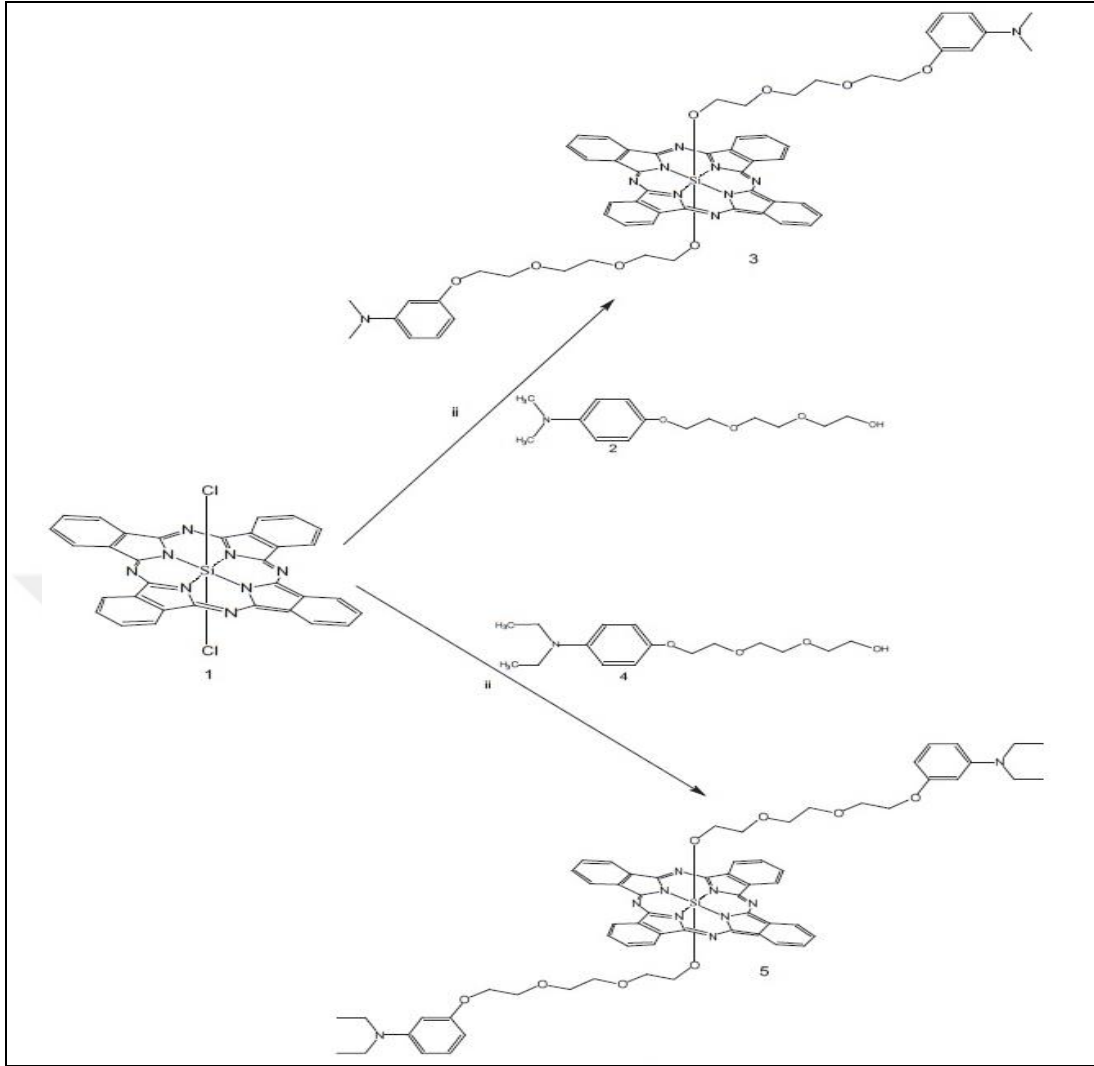
1.17. Silisyum Ftalosiyanınların Elektrokimyasal Özellikleri

Ftalosiyanınların elektrokimyasal davranış üç sınıfa ayrılabilir. Birinci sınıfta, yalnızca makrohalkadan kaynaklanan redoks proseslerinin görüldüğü Al, Cd, Cu, Ge, Mg, Pb, Pt, Ga, Ba, In, Li, Ti, Zn, Si ftalosiyanınlar bulunmaktadır. İkinci sınıfta ise, lantanitler, aktanitler, Y, Hf ve Zr elementlerinin oluşturduğu ftalosiyanınlar bulunmaktadır. Son sınıfta hem metal merkezinde, hem de makrohalkada redoks proseslerinin görüldüğü Ag, Co, Fe, Mn, Ru ftalosiyanınlar yer almaktadır [72].

Silisyum ftalosiyanınlar ftalosiyanın halkası üzerinden yükseltgenip indirgenebilirler ve genellikle bir yükseltgenme ve iki indirgenme gözlenmektedir. Birinci halka indirgenmesinin potansiyeli Si üzerindeki aksiyal ligandlardan etkilenmektedir. Yükseltgenme ve indirgenme arasındaki potansiyel farkı Si üzerindeki çeşitli aksiyal ligandlar için (-R, -OR, -OSiR₃, RCOO-) 1,7-1,9 V' ye yakındır [73]. İkinci indirgenme prosesinin potansiyeli 0,4-0,5 V daha negatiftir [72].

Ftalosiyanınlar ilginç elektrokimyasal özelliklerinden dolayı [74] teknolojide pek çok alanda kullanılmaktadır ve endüstriyel uygulamaları için elektrokimyasal incelemeler önemli rol oynamaktadır. Örneğin metal veya sübtitüentler değiştiği zaman ftalosiyanın bileşiklerinin HOMO-LUMO geçiş enerjileri değişmektedir [73].

Ftalosiyanınların çözünürlüğünün artırılması ile birlikte, aksiyal ligandların güçlü etkisi metalli ftalosiyanınların spektral ve elektrokimyasal özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. Bu amaç doğrultusunda Şekil 24'de gösterilen aksiyal disübtitüe amfifilik SiPc'ler ve bunların suda çözünür türevleri Zekeriya Bıyıklıoğlu tarafından sentezlenmiştir. Sentezlenen bu aksiyal disübtitüe amfifilik silisyum ftalosiyanınların elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri ile ölçülüp oldukça başarılı sonuçlar elde edilerek 2013 yılında literatüre kazandırılmıştır [74].



Şekil 24. Elektrokimyasal özellikleri çalışılan aksiyal disübtitüe SiPc

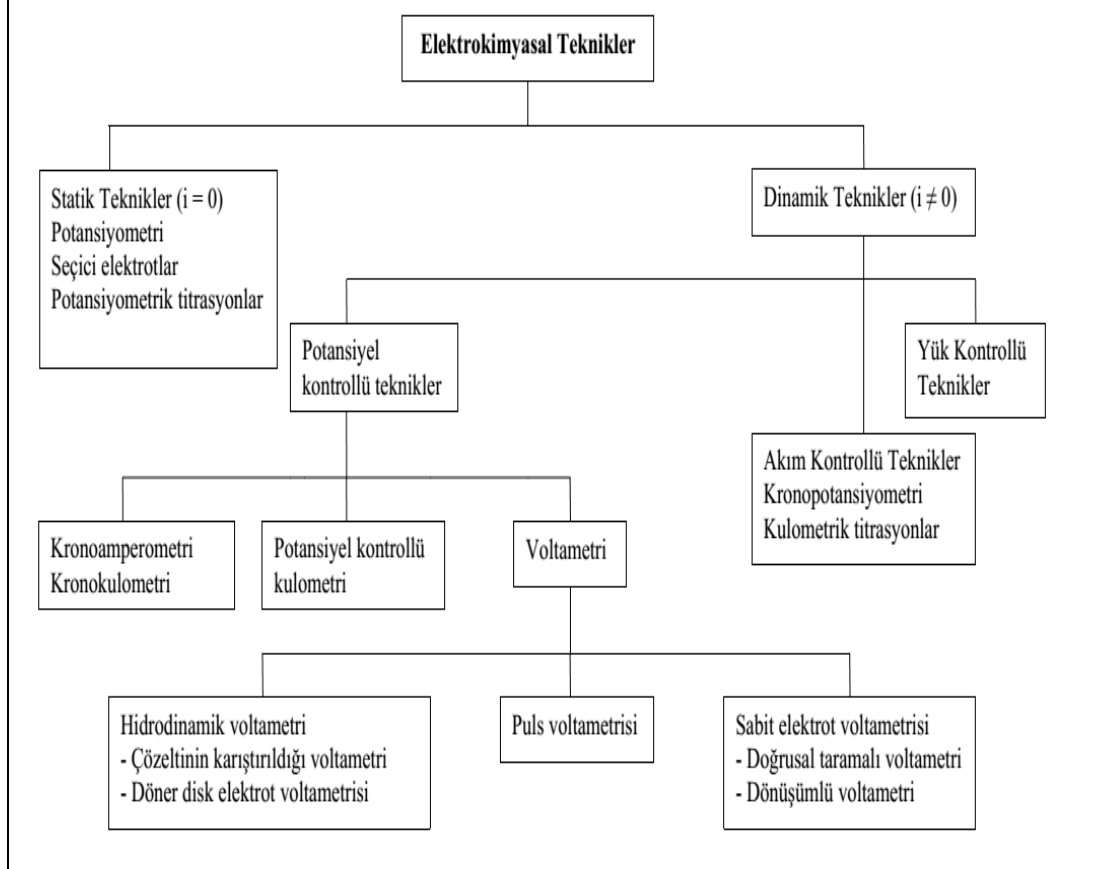
1.18. Elektrokimyasal Teknikler

Elektroanalitik kimya çözeltilerin elektrokimyasal bir hücrede elektriksel özelliklerinin ölçülmesi ve ölçülen bu özelliklerden yararlanılarak maddenin tayin edilmesi üzerine kurulmuş metotlar topluluğudur. Bir başka ifadeyle maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu oluşan kimyasal ve fiziksel değişimler ile kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini inceleyen bilim dalıdır [75].

Neredeyse bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunmaktadır ve bu parametreler tekniğin de adını belirlemektedir. Örneğin

voltametri, kronoamperometri ve kronokulometri gibi tekniklerde sırası ile potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametreleri arasındaki ilişki anlatılmaktadır [76].

Şekil 25'de elektrokimyasal metotların sınıflandırılması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 25. Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması

1.19. Voltametri

Maddelerin çeşitli uyarıcılara karşı verdiği tepkiler, yapıları ve çeşitli özelliklerinin ortaya çıkarılmasına yardımcı olmaktadır. Bu kapsamda uyarıcı olarak elektrik enerjisinin kullanımı ise voltametri kavramının doğmasına neden olmuştur. Voltametri genel olarak gerilim altındaki yüzeylerde göstermiş olduğu tepkilerin incelenmesi olarak tanımlanabilir. Daha geniş bir ifadeyle voltametri, çalışma elektrot geriliminin belirli bir şekilde değiştirildiği ve bu esnada çalışma elektrodu yüzeyinde yükseltgenme veya indirgenme

tepkimleri sonucu oluşan akımın ölçülmesine dayanan bir elektrokimyasal yöntemdir. Çalışma elektrodu olarak damlayan civa kullanıldığında ise yöntem polarografi olarak adlandırılır. Çeşitli alanlarda uygulamaya sahip olmasına karşın, son yıllarda teknolojinin ilerlemesiyle voltametrimin analitik amaçlı kullanımı da hızla artmaktadır. Çeşitli türde tek kullanımlık sensör ve çiplerin geliştirilmesiyle voltametri günlük yaşamımıza da girmeye başlamıştır. Bu durumun en yaygın örneği bir damla kan ile kandaki glikoz miktarını ölçebilen ve şeker hastaları tarafından çok yoğun kullanılan sistemlerdir.

Voltametrimin temeli 1922 yılında Çekoslovak bilim insanı Jaroslav Heyrovsky tarafından atılmıştır. Heyrovsky civayı elektrot olarak kullanmış ve civa yüzeyinde çeşitli türlerin indirgenme ve yükseltgenme davranışlarını incelemiştir. 1929 yılında da bu alana katkılarından dolayı Nobel Kimya ödülüne layık görülmüştür [77].

Voltametri, anorganik, fiziko ve biyokimyacılarca çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [78].

Bir bileşiğin voltametrik davranışının incelenebilmesi için aşağıda verilen dört bileşenin bir araya gelmesi gerekir.

- Yükseltgenme veya indirgenme özelliği gösterebilen bir analit
- Ölçüm çözeltisi
- Elektrotlar
- Ölçüm sistemi

Voltametrik ölçümler esasında analit veya elektrokimyasal tepkime ürünlerinin çalışma elektrot yüzeyi ve çözelti arasında kütle aktarımı söz konusudur. Çözelti ortamında kütle aktarımı konveksiyon, elektriksel göç ve difüzyon olmak üzere üç farklı yolla gerçekleşmektedir. Moleküllerin taşınma şekillerine göre ölçüm esnasında oluşturdukları cevaplar da farklılık gösterir.

Moleküllerin gerilim uyarısına verdiği cevabın uygulanan gerilimin fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmesi sonucu voltamogram olarak adlandırılan sistem çıktıları elde edilir. Aynı şekilde polarografik ölçümler sonucunda elde edilen sistem çıktıları ise polarogram olarak adlandırılır. Voltamogram ve polarogramlarda yer alan eğriler voltametrik dalga olarak adlandırılır [77].

1.20. Voltametrinde Kullanılan Elektrotlar

Voltametrik ölçümler klasik anot ve katot elektrotlara ilave olarak bir referans elektrodun da kullanıldığı üç elektrotlu sistemlerde gerçekleştirilir. Sistemde yer alan elektrotlar çalışma (veya indikatör), referans (veya karşılaştırma) ve karşıt elektrotlar olarak adlandırılır [77].

1.20.1. Çalışma Elektrodu (İndikatör Elektrot)

Çalışma elektrodu sistemde gerilim uygulanması sonucunda yüzeyinde indirgenme veya yükseltgenme olaylarının gerçekleştiği elektrottur. Voltametrik çalışmalarda genellikle çeşitli şekil ve büyüklükte iletken yüzeyler kullanılır. Bu elektrotlar platin (Pt), altın (Au) veya gümüş (Ag) gibi metallerin veya camsı karbon, grafit ve bor katkılı elmas gibi karbon malzemelerin küçük diskler halinde bir polimer içerisine gömülmesiyle elde edilir [77].

1.20.2. Referans Elektrot (Karşılaştırma Elektrodu)

Referans elektrot, çözelti bileşiminden bağımsız sabit elektrot potansiyeline sahiptir. İyi bir referans elektrot; sıcaklık değişiminden etkilenmemeli, tersinir olmalı, zamana bağımlı olmayan sabit bir potansiyel vermeli ve az miktarda akım aldıktan sonra kısa sürede eski haline dönmelidir. En çok kullanılan referans elektrotlar doygun kalomel elektrot ve gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrottur [79].

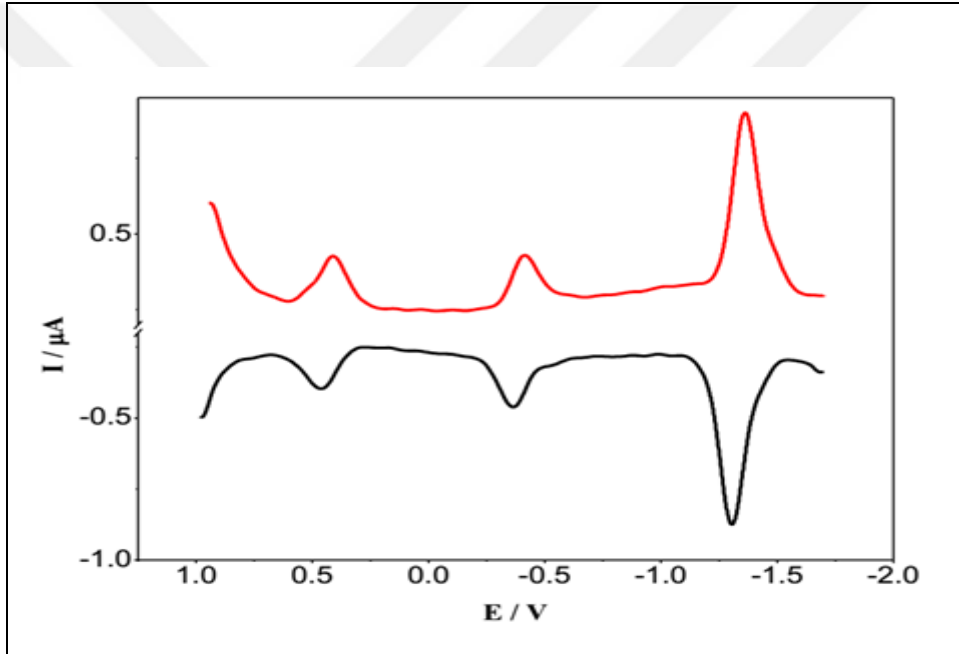
1.20.3. Karşıt Elektrot

Karşı elektrot olarak, genellikle, geniş yüzeyli platin bir plaka veya helezon şeklinde platin tel kullanılır. Karşıt elektrodun yüzeyi, çalışma elektrodunun yüzeyinden en az on kat daha büyük olmalıdır. Çünkü, yapılan deneylerde çalışma elektrodunda gerçekleşen yarı reaksiyonlarla ilgilenilir. Bu yarı reaksiyon yavaş gerçekleşmelidir. Karşıt elektrot yüzeyinin büyük olmasıyla yavaş olan yarı reaksiyon bu elektrotta daha hızlı meydana gelir. Aynı zamanda elektrodun iletkenliği çok iyi olmalıdır. Aksi takdirde, ara yüzeyden daha az miktarda akım geçer [80].

1.21. Voltametrik Yöntemler

1.21.1 Kare Dalga Voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri son derece hızlı ve duyarlı bir voltametri türüdür. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha kısa sürede elde edilir. Kare dalga voltametrisinde asılı damlayan civa elektrotu ve kromatografik dedektörler kullanılmaktadır. Damlayan civa elektrodu ile tarama, yükleme akımı hemen hemen sabitken bir damla ömrünün son bir kaç saniyesi içinde gerçekleştirilir [81].



Şekil 26. Kare dalga voltamogramı

1.21.2. Dönüşümlü Voltametri (CV)

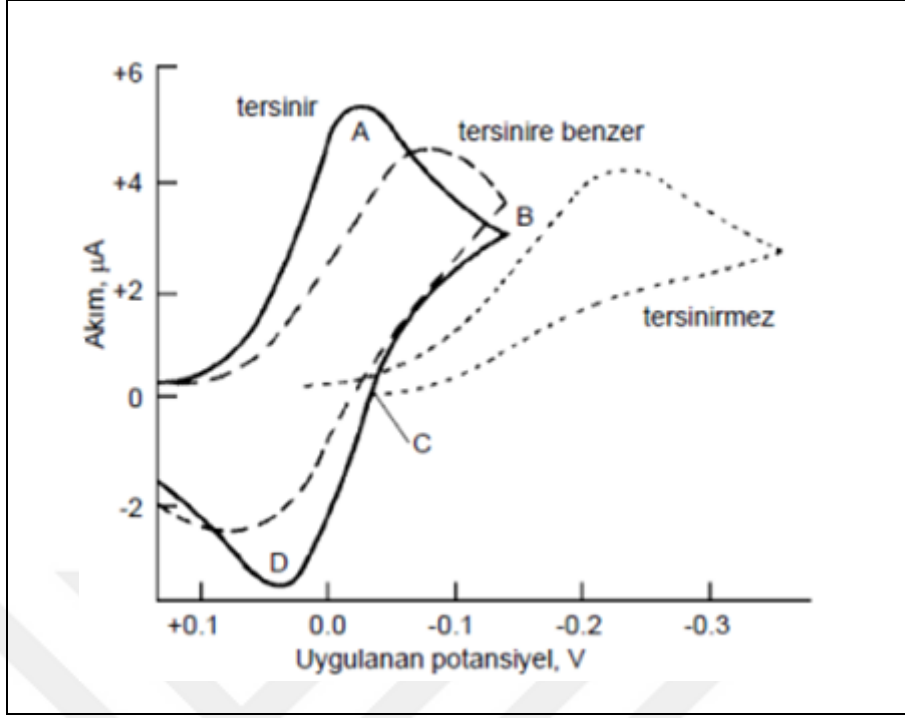
Dönüşümlü voltametri ölçüm, çalışma elektrodunun gerilimi belirli bir değere artırıldıktan veya azaltıldıktan sonra aynı hızda tekrar başlangıç değerine getirilmesiyle gerçekleştirilir. Dönüşümlü voltametri ölçümleri karıştırılmayan ve yeterli miktarda destek elektrolit içeren çözeltilerde gerçekleştirilir. İleri yöndeki gerilim taraması esnasında analitin elektrokimyasal tepkimesi sonucu oluşan ürün bazen geri yönde gerilim taraması

esnasında elektrokimyasal tepkimeye girebilir. Bunu sonucunda da geri yöndeki tarama esnasında da akım oluşumu gözlenir.

Dönüşümlü voltametri, moleküllerin indirgenme ve yükseltgenme özellikleri hakkında bilgi verir. Bu bilgiler ışığında;

- Moleküllerin yükseltgenme veya indirgenme gerilim aralıklarının belirlenmesi,
- Elektrokimyasal tepkimelerin tersinir olup olmadığının belirlenmesi,
- Elektrokimyasal tepkimde aktarılan elektron sayısının belirlenmesi,
- Elektrokimyasal tepkimeyi bir kimyasal tepkimenin izleyip izlemediği,
- Elektrokimyasal tepkimede protonların yer alıp almadığının belirlenmesi
- Tersinir bir elektrokimyasal tepkimeye giren ürün türlerinin difüzyon katsayıları hesaplanabilir [77].

Şekil 27'de üç tane devirli voltametrik eğri görülmektedir. Kesiksiz eğri tersinir bir reaksiyona aittir. Katodik A pikinin oluşumu hızlı-taramalı polarografide olduğu gibidir. Potansiyel tersine çevrildiğinde (B noktası), akım pozitif kalır. Bunu nedeni çoğunlukla, analitin difüzyon kontrollü indirgenmesidir. Analit indirgenmeyecek duruma geldiğinde C potansiyeline ulaşır. Burada akım sıfırdır. Potansiyelde daha fazla pozitif değerlere gidildiğinde, önceden indirgenmiş olan tanecikler yükseltgenmeye başlar ve bu olay konsantrasyon sıfır oluncaya kadar devam eder. Sonuçta anodik D piki oluşur. Tersinir bir reaksiyonda A ve D pikleri arasındaki potansiyel farkı $(2 \times 0.0282/n)$ V'dur. Elektrot potansiyeli daha yavaş olursa veya daha az dönüşümlü ise, potansiyel farkı büyür [82].



Şekil 27. Dönüşümlü Voltamogramlar

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Aletler

- Infrared Spektrofotometresi : Perkin Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)
- NMR Spektrofotometresi : Bruker Avance III 400 MHz Spektrofotometre (Giresun Üniversitesi-Giresun)
- UV-Vis Spektrofotometresi : Perkin Elmer Lambda 25 Spektrofotometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)
- Kütle Spektrofotometresi : Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS/MS spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)
Bruker microflex LT MALDI-TOF MS (Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü)
- Voltametik Analizör : Gamry Interface 1000 Potansiyostat/Galvanostat (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

% 37'lik Formaldehit, 2-naftol, 2-(2-aminoetoksi)etanol, kloroform, 0,1 M NaOH, MgSO₄, Al₂O₃, 6-amino-1-hegzanol, Toluene, Metanol, NaH, SiPcCl₂, siyah bant, tetrabutylamonyumperklorat (TBAP), asetik asit, diklorometan (DCM).

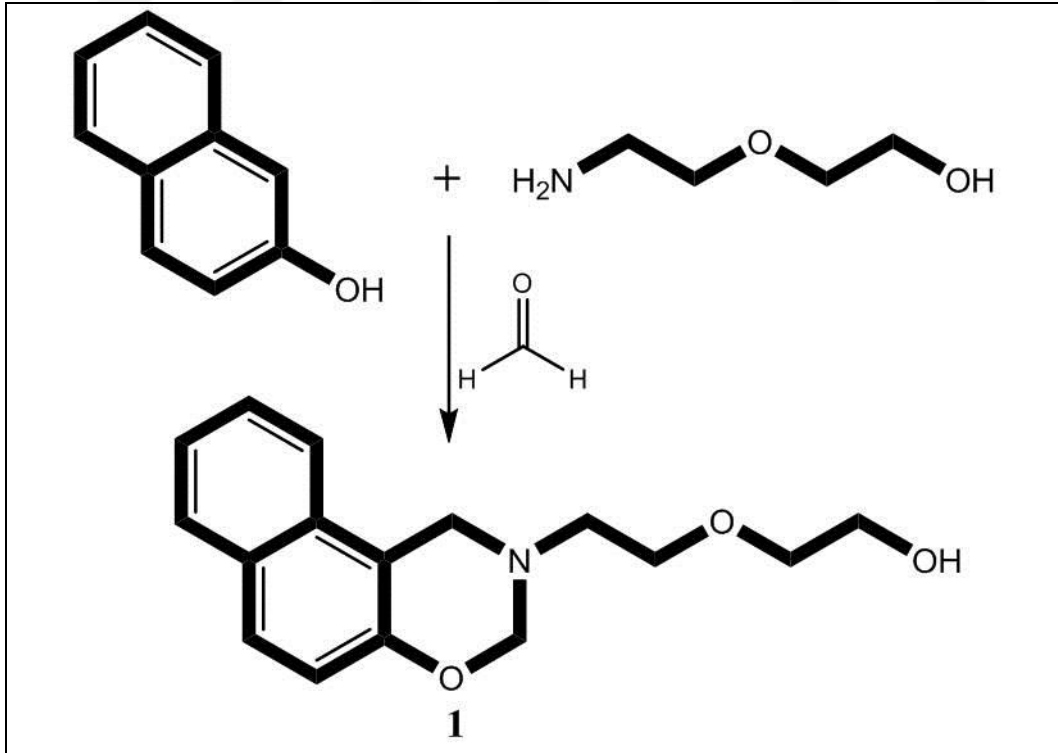
2.3. Orijinal Maddelerin Sentezi

2.3.1. 2-[2-(1*H*-Nafto[1,2-*e*][1,3]oksazin-2(3*H*)-il)etoksi]etanol (1) Sentezi

50 ml'lik tek boyunlu bir balona 0.8 g (27.6 mmol) % 37'lik formaldehit ilave edildi. Üzerine 2 g (13.8 mmol) 2-naftol, 1.45 g (13.8 mmol) 2-(2-aminoetoksi)etanol ilave edilerek 110 °C de 1 gece azot atmosferinde karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım oda sıcaklığına soğutulurak 90 mL kloroform ilave edildi. Bu karışım 4 kez 40 mL'lik kısımlarla 0.1 M'lık NaOH çözeltisi ile ve son olarak seyreltik asetik asit çözeltisiyle yıkanarak ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulurak kloroform evapore

edildi. Elde edilen ham ürün alüminyum oksit yüklü kolondan CHCl_3 çözücüsü ile saflaştırıldı. Verim: 1.36 g, (% 36).

IR (ATR), ν/cm^{-1}	: 3392 (O-H), 3060 (Ar-H), 2928-2864 (Alif. C-H), 1624, 1598, 1515, 1471, 1435, 1354, 1264, 1227, 1125, 1069, 992, 944, 900, 813, 748.
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 7.79 (d, 1H, Ar-H), 7.67-7.60 (m, 2H, Ar-H), 7.50 (t, 1H, Ar-H), 7.39 (t, 1H, Ar-H), 7.05 (d, 1H, Ar-H), 4.98 (s, 2H, N- CH_2 -O), 4.40 (s, 2H, Ar- CH_2 -N), 3.75-3.72 (m, 4H, CH_2 -O), 3.63 (t, 2H, - CH_2 -O), 3.06 (t, 2H, CH_2 -N).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 151.72, 131.81, 129.02, 128.69, 128.17, 126.63, 123.58, 120.96, 118.50, 111.53, 82.28, 72.49, 69.28, 61.81, 51.69, 48.11.
MS (ESI), m/z	: 274 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

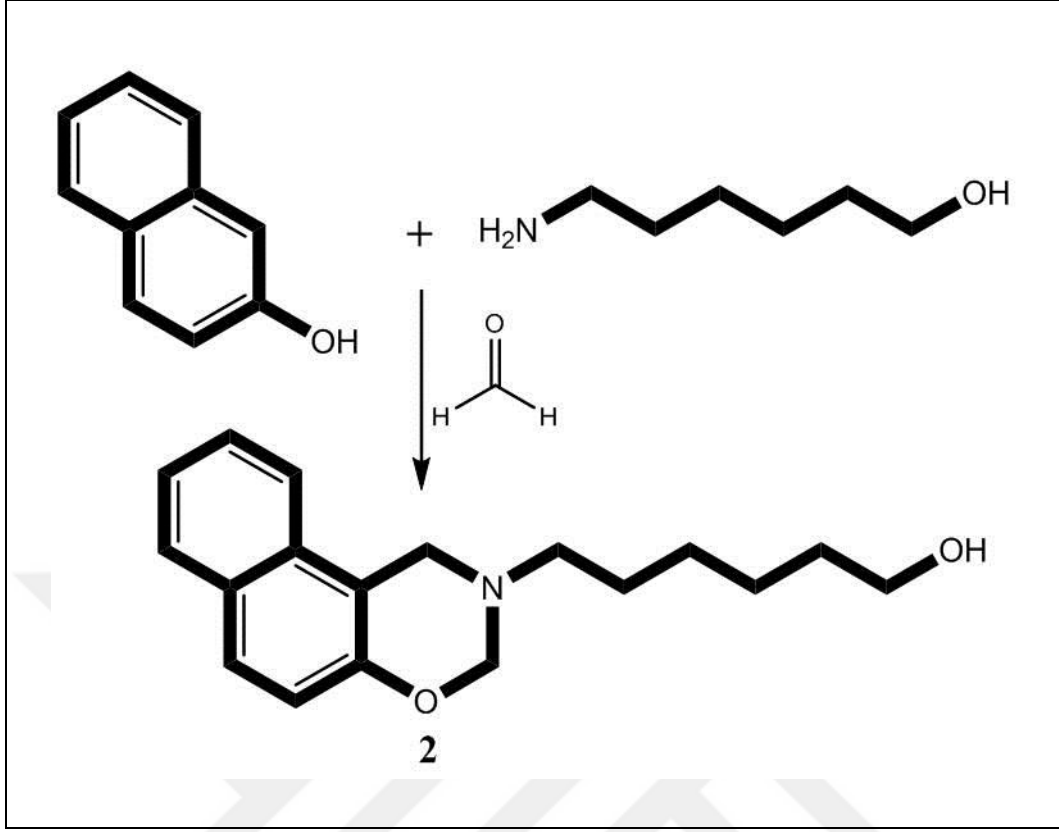


Şekil 28. (1) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

2.3.2. 6-(1*H*-Nafto[1,2-*e*][1,3]oksazin-2(3*H*)-il)hekzan-1-ol (2) Sentezi

50 ml'lik tek boyunlu bir balona 0.8 g (27.6 mmol) % 37'lik formaldehit ilave edildi. Üzerine 2 g (13.8 mmol) 2-naftol, 1.61 g (13.8 mmol) 6-amino-1-hekzanol ilave edilerek 110 °C de 1 gece azot atmosferinde karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım oda sıcaklığına soğutulurak 90 mL kloroform ilave edildi. Bu karışım 4 kez 40 mL'lik kısımlarla 0.1 M'lık NaOH çözeltisi ile ve son olarak seyreltik asetik asit çözeltisiyle yıkanarak ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulurak kloroform evapore edildi. Elde edilen ham ürün alüminyum oksit yüklü kolondan CHCl₃ çözücüsü ile saflaştırıldı. Verim: 2.48 g, (% 63).

IR (ATR), ν/cm^{-1}	: 3367 (O-H), 3061 (Ar-H), 2932-2857 (Alif. C-H), 1625, 1598, 1514, 1471, 1434, 1401, 1227, 1139, 1056, 983, 945, 901, 812, 747, 681.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ :ppm)	: 7.80 (d, 1H, Ar-H), 7.67-7.63 (m, 2H, Ar-H), 7.50 (t, 1H, Ar-H), 7.37 (t, 1H, Ar-H), 7.06 (d, 1H, Ar-H), 4.94 (s, 2H, N-CH ₂ -O), 4.34 (s, 2H, Ar-CH ₂ -N), 3.64 (t, 2H, CH ₂ -O), 2.82 (t, 2H, -CH ₂ -N), 1.85 (bs, 1H, OH), 1.65-1.59 (m, 4H, CH ₂ -CH ₂), 1.40 (m, 4H, CH ₂ -CH ₂).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ :ppm)	: 151.88, 131.90, 128.97, 128.67, 127.98, 126.52, 123.44, 121.01, 118.54, 111.87, 82.21, 62.83, 51.91, 47.84, 32.70, 28.18, 27.03, 25.64.
MS (ESI), m/z	: 286 [M+H] ⁺ .

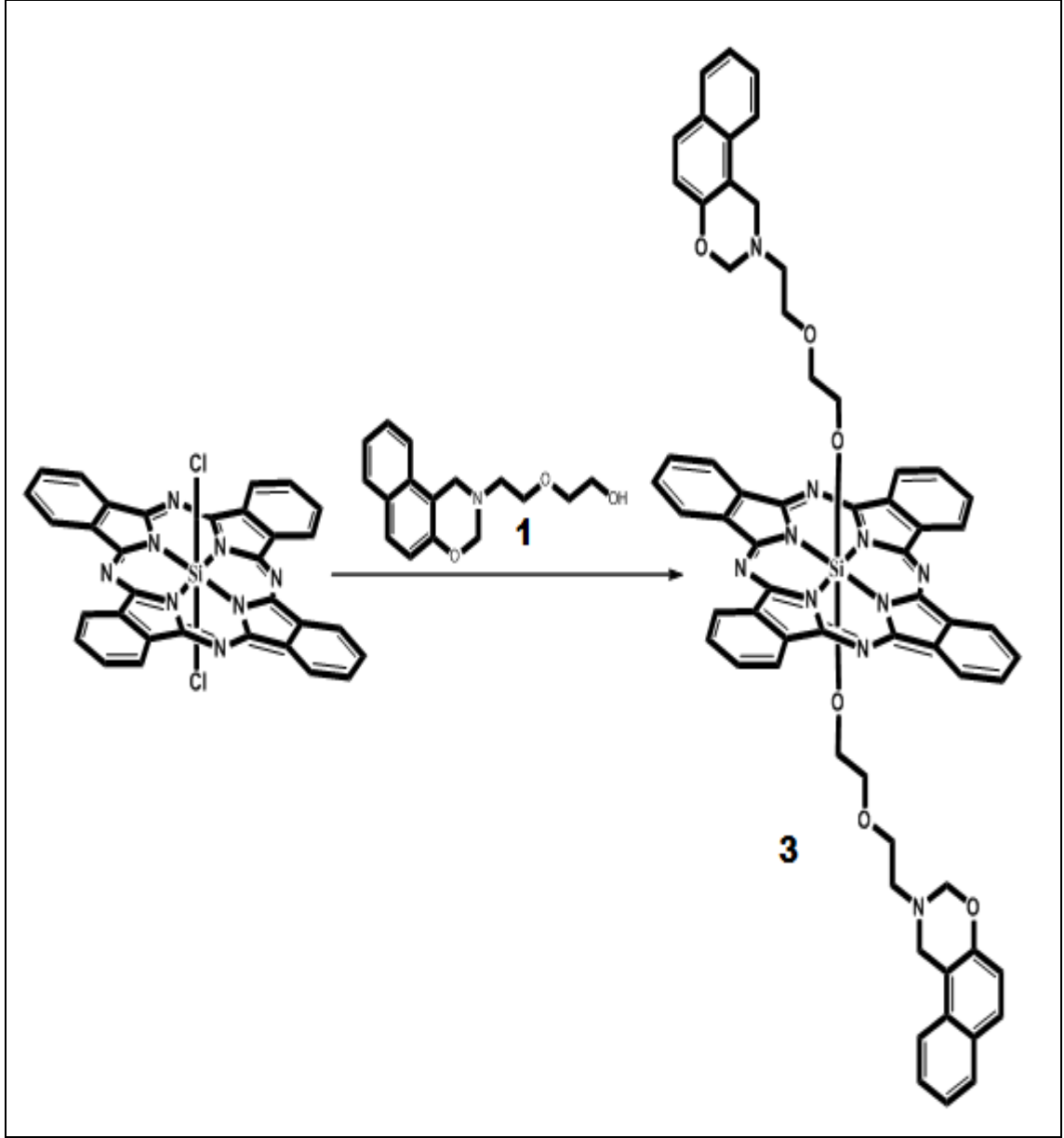


Şekil 29. (2) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

2.3.3. Silisyum Ftalosiyanın (SiPc) (3)

Tek boyunlu bir balona 100 mg (0.16 mmol) silisyum ftalosiyanın diklorür, 87 mg (0.32 mmol) 2-[2-(1*H*-nafto[1,2-*e*][1,3]oksazin-2(3*H*)-il)etoksi]etanol (**1**) ilave edilerek 10 mL toluende çözüldü ve oda sıcaklığında azot atmosferinde 10 dk. karıştırıldı. Bu karışıma hızlı bir şekilde 8 mg (0.32 mmol) NaH ilave edilerek reaksiyon ortamı degaz edildi ve 120 °C de 24 saat azot atmosferinde karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışımın çözücüsü düşük basınç altında tamamen uçuruldu. Elde edilen ham ürün alüminyum oksit dolgu malzemesi kullanılarak kolondan CHCl₃:CH₃OH (100:4) çözücü sistemi ile saflaştırıldı. Verim: 76 mg, (% 43), E.n: >250 °C

IR (ATR), ν/cm^{-1}	: 3059 (Ar-H), 2962-2854 (Alif. C-H), 1622, 1595, 1518, 1470, 1427, 1333, 1289, 1259, 1225, 1163, 1119, 1075, 1015, 938, 909, 806, 732.
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 9.59-9.58 (m, 8H, Pc-H $_{\alpha}$), 8.26-8.24 (m, 8H, Pc-H $_{\beta}$), 7.79 (d, 2H, Ar-H), 7.65 (d, 2H, Ar-H), 7.47 (t, 2H, Ar-H), 7.38-7.37 (m, 4H, Ar-H), 6.97 (d, 2H, Ar-H), 4.29 (s, 4H, N-CH $_2$ -O), 3.73 (s, 4H, Ar-CH $_2$ -N), 1.89 (t, 4H, CH $_2$ -O), 1.72 (t, 4H, -CH $_2$ -O), 0.46 (t, 4H, CH $_2$ -N), -1.84 (t, 4H, Si-O-CH $_2$).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm)	: 151.59, 149.29, 135.98, 131.74, 130.80, 128.70, 128.55, 128.29, 126.70, 126.40, 123.60, 120.93, 118.45, 111.27, 82.14, 72.44, 69.40, 61.81, 51.72, 48.21.
MALDI-TOF-MS, m/z	: 1085 $[\text{M}]^+$.
UV-vis (CHCl_3): λ_{max} , nm (log ϵ)	: 674 (5.33), 644 (4.56), 607 (4.59), 355 (4.86).



Şekil 30. (3) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

2.3.4. Silisyum Ftalosiyenin (SiPc) (4)

Tek boyunlu bir balona 100 mg (0.16 mmol) silisyum ftalosiyenin diklorür, 91 mg (0.32 mmol) 6-(1*H*-nafto[1,2-*e*][1,3]oksazin-2(3*H*)-il)hekzan-1-ol (**2**) ilave edilerek 10 mL toluende çözüldü ve oda sıcaklığında azot atmosferinde 10 dk. karıştırıldı. Bu karışıma hızlı bir şekilde 8 mg (0.32 mmol) NaH ilave edilerek reaksiyon ortamı degaz edildi ve 120 °C de 24 saat azot atmosferinde karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışımın çözücüsü

düşük basınç altında tamamen uçuruldu. Elde edilen ham ürün alüminyum oksit dolgu malzemesi kullanılarak kolondan $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (100:4) çözücü sistemi ile saflaştırıldı.

Verim: 100 mg, (% 57), E.n: >250 °C

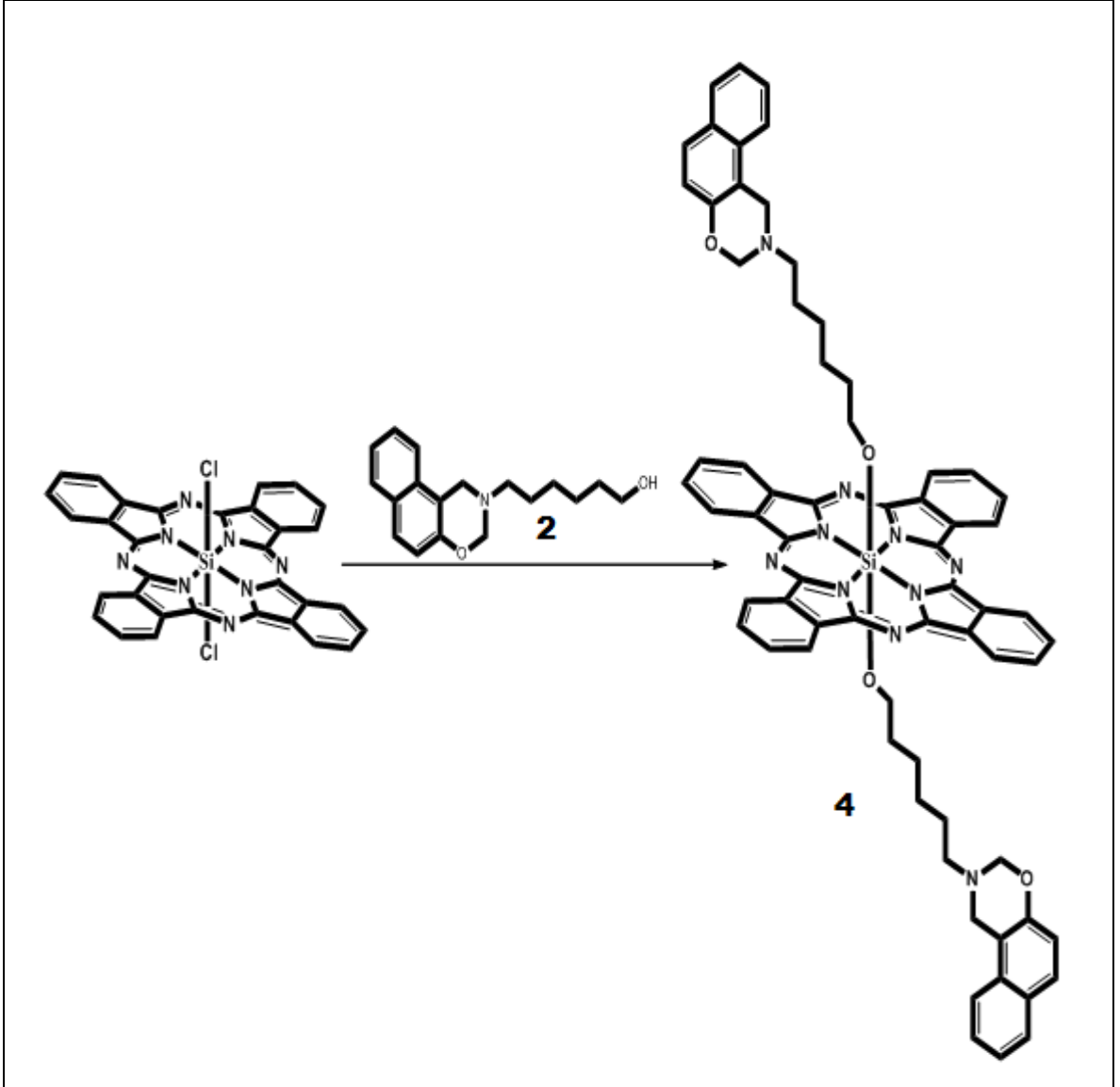
IR (ATR), ν/cm^{-1} : 3058 (Ar-H), 2925-2853 (Alif. C-H), 1622, 1598, 1518, 1470, 1427, 1333, 1289, 1227, 1164, 1120, 1078, 984, 945, 909, 862, 808, 733.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) : 9.59-9.57 (m, 8H, Pc-H $_{\alpha}$), 8.24-8.22 (m, 8H, Pc-H $_{\beta}$), 7.85 (d, 2H, Ar-H), 7.73 (d, 2H, Ar-H), 7.59-7.57 (m, 4H, Ar-H), 7.42 (t, 2H, Ar-H), 7.12 (d, 2H, Ar-H), 4.70 (s, 4H, N-CH $_2$ -O), 4.08 (s, 4H, Ar-CH $_2$ -N), 2.11 (t, 4H, CH $_2$ -N), 0.57 (m, 4H, -CH $_2$ -), -0.47 (t, 4H, Si-O-CH $_2$), -1.39 (m, 4H, -CH $_2$ -), -1.59 (m, 4H, -CH $_2$ -), -2.07 (m, 4H, -CH $_2$ -).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) : 151.87, 149.25, 136.02, 131.91, 130.72, 129.00, 128.71, 127.97, 126.52, 123.57, 123.47, 121.07, 118.61, 111.90, 81.80, 54.49, 51.30, 47.62, 28.95, 27.34, 25.21, 23.62.

MALDI-TOF-MS, m/z : 1110 [M+H] $^+$.

UV-vis (CHCl_3): λ_{max} , nm (log ϵ) : 673 (5.30), 644 (4.49), 606 (4.54), 355 (4.81).



Şekil 31. (4) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

2.4. Elektrokimyasal Ölçümler

2.4.1. Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri

Dönüşümlü voltametri (CV) ve karedalga voltametrisinde (SWV) çalışma aralığı -1,70 ve +1,60 V olacak şekilde ayarlanmış ve voltamogramlar alınmıştır. Karedalga voltametrisinde aynı aralıkta 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.

2.4.2. Elektrokimyasal Ölçümlerde Ön İşlemler

Her ölçümden önce platin disk elektrot, platin tel ve doymuş kalomel elektrot yüzeyi iyice temizlenip daha sonra aseton ve dikolorometan ile yıkanıp kurutulmuş ve elektrodlar 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 çözeltide bulunan çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için deneylerden önce en az 5 dakika süreyle ölçümü alınacak çözeltiden ve deney süresince hücreye oksijen girişini engellemek amacıyla çözelti üzerinden saf azot gazı geçirilmiştir.

Elektrokimyasal saflıkta tetrabutylamonyumperkloratın (TBAP) ekstra saf dikolorometandaki çözeltisi destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Tüm ölçümlerde kullanılan bu çözeltiden 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.

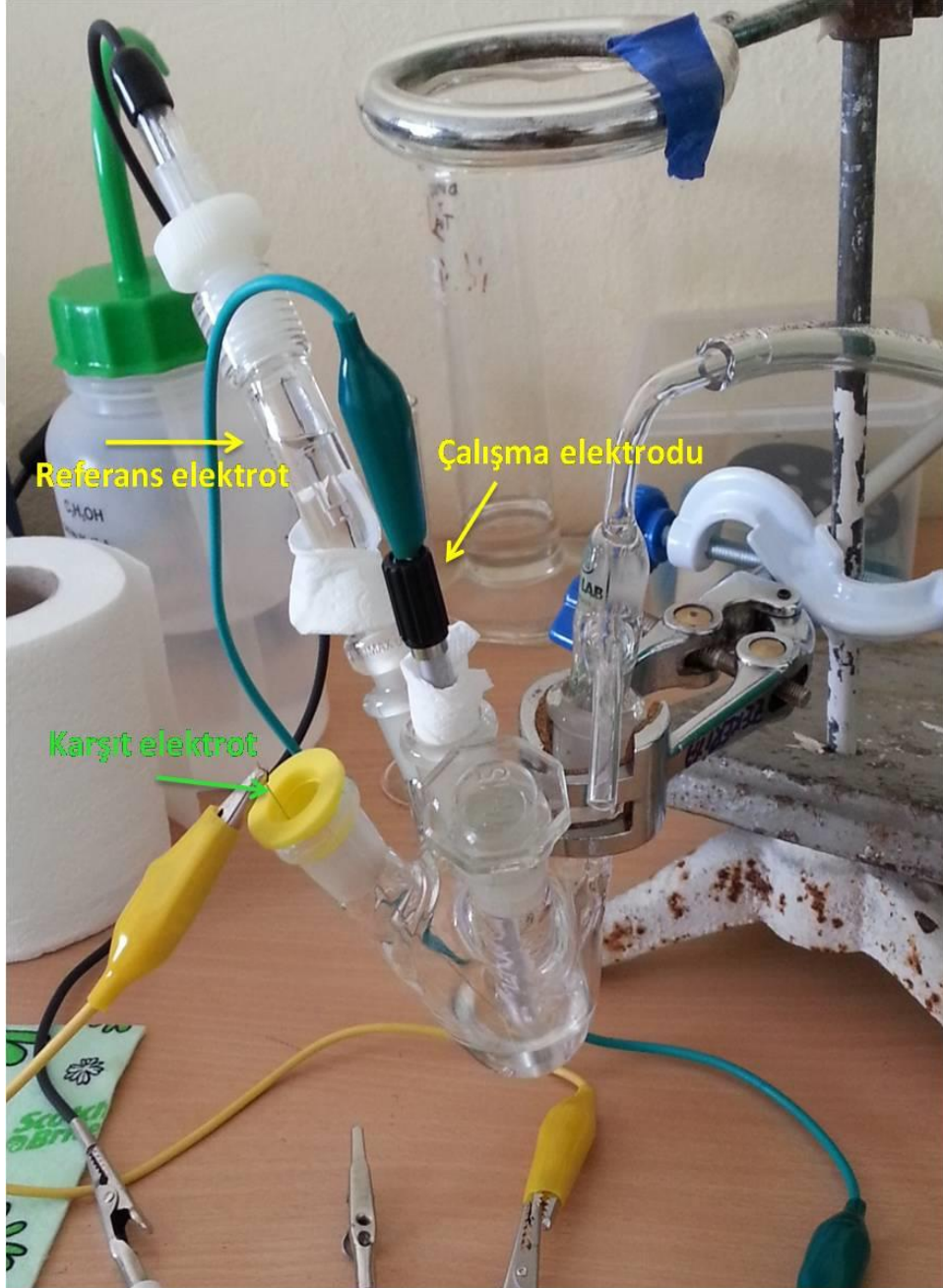
2.4.3. Ftalosiyanın Türevlerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

Elektrokimyasal ölçümlerin yapılması amacı ile incelenen ftalosiyanın türevlerinin 1 mM'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 mL lik stok çözeltileri, 5 mL destek elektrolit çözeltisine ilave edilerek oluşturulan karışımda gerekli ölçümler yapılmıştır.

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

Tüm elektrokimyasal ölçümler (CV ve SWV) Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü 227 Nolu Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Gamry Interface 1000 potansiyostat/galvanostat voltametrik analizör cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak yüzey alanı 0,071 cm² olan platin disk,

yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 32. CV ve SWV ölçümlerinde kullanılan üç elektrotlu elektrokimyasal hücre

2.5. Agregasyon Çalışmaları

Bu tez çalışması kapsamında sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilen silisyum ftalosiyanın (3) ve (4)'ün farklı çözücü ve konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrumları alınmış ve çözücü ile konsantrasyonun agregasyon üzerine olan etkisi incelenmiştir. Silisyum ftalosiyanınların farklı çözücüler içerisinde (DMSO, DMF, CHCl₃, CH₂Cl₂, THF ve EtOAc) 1 x 10⁻⁵ M'lık çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrumları alınmış ve çözücünün agregasyon üzerine olan etkisi incelenmiştir. Daha sonra bu bileşiklerin DMSO içerisinde 12 x 10⁻⁶, 10 x 10⁻⁶, 8 x 10⁻⁶, 6 x 10⁻⁶, 4 x 10⁻⁶ ve 2 x 10⁻⁶ M'lık çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrumları alınmış konsantrasyonun agregasyon üzerine olan etkisi incelenmiştir.

3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında ftalosiyanın sentezi için Schlenk sistemi kullanılmıştır. Çalışma kapsamında aksiyal olarak benzoksazin grupları içeren yeni aksiyal disüstitüe silisyum ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni ligandlar (1), (2) ve aksiyal disüstitüe silisyum ftalosiyanın komplekslerinin (3), (4) karakterizasyonu, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, UV-Vis (sadece silisyum ftalosiyanın için), kütle gibi spektroskopik yöntemler ile yapılmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumlarında ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. UV-Vis spektrumlarında çözücü olarak kloroform kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan λ_{\max} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen log ϵ değerleri hesaplanmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınırken dötero çözücü olarak döterokloroform kullanılmıştır. Elde edilen bu yeni bileşiklerin yapıları MALDI-TOF ve LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir. Ayrıca sentezi gerçekleştirilen aksiyal disüstitüe silisyum ftalosiyanın komplekslerinin endüstriyel uygulamaları için gerekli olan elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü ve kare dalga voltametri teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle ve UV-Vis spektral verileri ile sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri aşağıda tablolar halinde verilmiştir. (Tablo 1-Tablo 6)

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

Bileşik	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{Ar-H})$	$\nu(\text{Alif. C-H})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O-C})$
1	3392	3060	2928-2864	1624-1598	1264-1227, 1125-1069
2	3367	3061	2932-2857	1625-1598	1263-1227, 1139-1056
3	-	3059	2962-2854	1622-1595	1259-1225, 1075-1015,
4	-	3058	2925-2853	1622-1598	1289-1227, 1078-1046

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

Bileşik	Ar-H	N-CH ₂ -O	Ar-CH ₂ -N	CH ₂ -O	CH ₂ -N	OH	-CH ₂ -CH ₂ -	Si-O-CH ₂
1	7.79 (1H) 7.67-7.60 (2H) 7.50 (1H) 7.39 (1H) 7.05 (1H)	4.98 (2H)	4.40 (2H)	3.75-3.72 (4H) 3.63 (2H)	3.06 (2H)	-	-	-
2	7.80 (1H) 7.67-7.63 (2H) 7.50 (1H) 7.37 (1H) 7.06 (1H)	4.94 (2H)	4.34 (2H)	3.64 (2H)	2.82 (2H)	1.85 (1H)	1.65-1.55 (4H) 1.40 (4H)	-
3	7.79 (2H) 7.65 (2H) 7.47 (2H) 7.38-7.37 (4H) 6.97 (2H)	4.29 (4H)	3.73 (4H)	1.89 (4H) 1.72 (4H)	0.46 (4H)	-	-	-1.84 (4H)
4	7.85 (2H) 7.73 (2H) 7.59-7.57 (4H) 7.42 (2H) 7.12 (2H)	4.70 (4H)	4.08 (4H)	-	2.11 (4H)	-	-1.39 (4H) -1.59 (4H) -2.07 (4H)	-0.47 (4H)

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ^{13}C -NMR spektral değerleri (δ :ppm)

Bileşik	Ar-C	Alf-C
1	151.72, 131.81, 129.02, 128.69, 128.17, 126.63, 123.58, 120.96, 118.50, 111.53	82.28, 72.49, 69.28, 61.81, 51.69, 48.11
2	151.88, 131.90, 128.97, 128.67, 127.98, 126.52, 123.44, 121.01, 118.54, 111.87	82.21, 62.83, 51.91, 47.84, 32.70, 28.18, 27.03, 25.64
3	151.59, 149.29, 135.98, 131.74, 130.80, 128.70, 128.55, 128.29, 126.70, 126.40, 123.60, 120.93, 118.45, 111.27	82.14, 72.44, 69.40, 61.81, 51.72, 48.21
4	151.87, 149.25, 136.02, 131.91, 130.72, 129.00, 128.71, 127.97, 126.52, 123.57, 123.47, 121.07, 118.61, 111.90,	81.80, 54.49, 51.30, 47.62, 28.95, 27.34, 25.21, 23.62

Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	λ_{max} , nm (log ϵ)
3	674 (5.33), 644 (4.56), 607 (4.59), 355 (4.86)
4	673 (5.30), 644 (4.49), 606 (4.54), 355 (4.81)

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

Bileşik	Hesaplanan Kütlesi (g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi
1	273	274 [M+H] ⁺	% 36
2	285	286 [M+H] ⁺	% 63
3	1085	1085 [M] ⁺	% 43
4	1109	1110 [M+H] ⁺	% 57

Tablo 6. Sentezlenen Silisyum Ftalosiyanın Voltametrik Analiz Sonuçları

Silisyum Ftalosiyanın	Redoks Basamakları	^a E _{1/2}	^b ΔE _p (mV)	^c ΔE _{1/2}
3	R ₁	-0.63	206	1.88
	R ₂	-1.07	210	
	O ₁	1.25	312	
4	R ₁	-0.65	106	1.85
	R ₂	-1.10	98	
	O ₁	1.20	192	

Tüm voltametrik veriler doymuş 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:** ΔE_p= E_{pa}-E_{pc}. **c:** ΔE_{1/2}= E_{1/2} (ilk yükseltgenme potansiyeli) - E_{1/2} (ilk indirgenme potansiyeli).

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

2-[2-(1*H*-nafto[1,2-*e*][1,3]oksazin-2(3*H*)-il)etoksi]etanol (**1**) ve 6-(1*H*-nafto[1,2-*e*][1,3]oksazin-2(3*H*)-il)hekzan-1-ol (**2**) orijinal bileşikleri, 2-naftol bileşiğinin, sırası ile 2-(2-aminoetoksi)etanol ve 6-amino-1-hekzanol bileşiklerinin % 37'lik formaldehit varlığında 110 °C' de 1 gece azot atmosferinde karıştırılması ile sentezlenmiştir. Elde edilen karışıma kloroform ilave edildikten sonra, 0,1 M NaOH çözeltisi ve seyreltik asetik asit çözeltisi ile yıkanarak ekstrakte edilmiştir. Organik faz MgSO₄ ile kurutulurak kloroform evapore edilmiştir. Elde edilen ham ürün alüminyum oksit yüklü kolondan CHCl₃ çözücüsü ile saflaştırılmıştır. Sentezlenen (**1**) nolu orijinal bileşik % 36 verimle (**2**) nolu orijinal bileşik % 63 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapısı IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen (**1**) nolu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 1), 2-naftol bileşiğinde var olan fenolik O-H grubu gerilim titreşiminin ve 2-(2-aminoetoksi)etanol bileşiğinde var olan NH₂ grubu gerilim titreşiminin kaybolması ve bunun yerine elde edilen (**1**) nolu bileşikte 3392cm⁻¹ de alifatik O-H grubu gerilim titreşiminin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**1**) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 2), 2-naftol bileşiğinde O-H grubuna ait singlet piklerinin ve 2-(2-aminoetoksi)etanol bileşiğinde NH₂ grubuna ait piklerin kaybolması sentezlenen bileşiği ¹H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**1**) Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 3) aromatik halkalara ait 10'ar adet karbon sinyalinin yanı sıra yapıya bağlanan alifatik gruplardaki karbon sinyallerinin ise (82.28-48.11) ppm aralığında çıkması sentezlenen bileşiği ¹³C-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**1**) Bileşiği için LC-MS/MS (ES⁺) tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 4) ise 274 [M+H]⁺ de moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması bu yeni bileşiğin yapısını desteklemektedir.

Sentezlenen (**2**) nolu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 5), 2-naftol bileşiğinde var olan fenolik O-H grubu gerilim titreşiminin ve 6-amino-1-hekzanol bileşiğinde var olan NH₂ grubu gerilim titreşiminin kaybolması ve bunun yerine elde edilen (**2**) nolu bileşikte 3367 cm⁻¹ de alifatik O-H grubu gerilim titreşiminin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**2**) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil

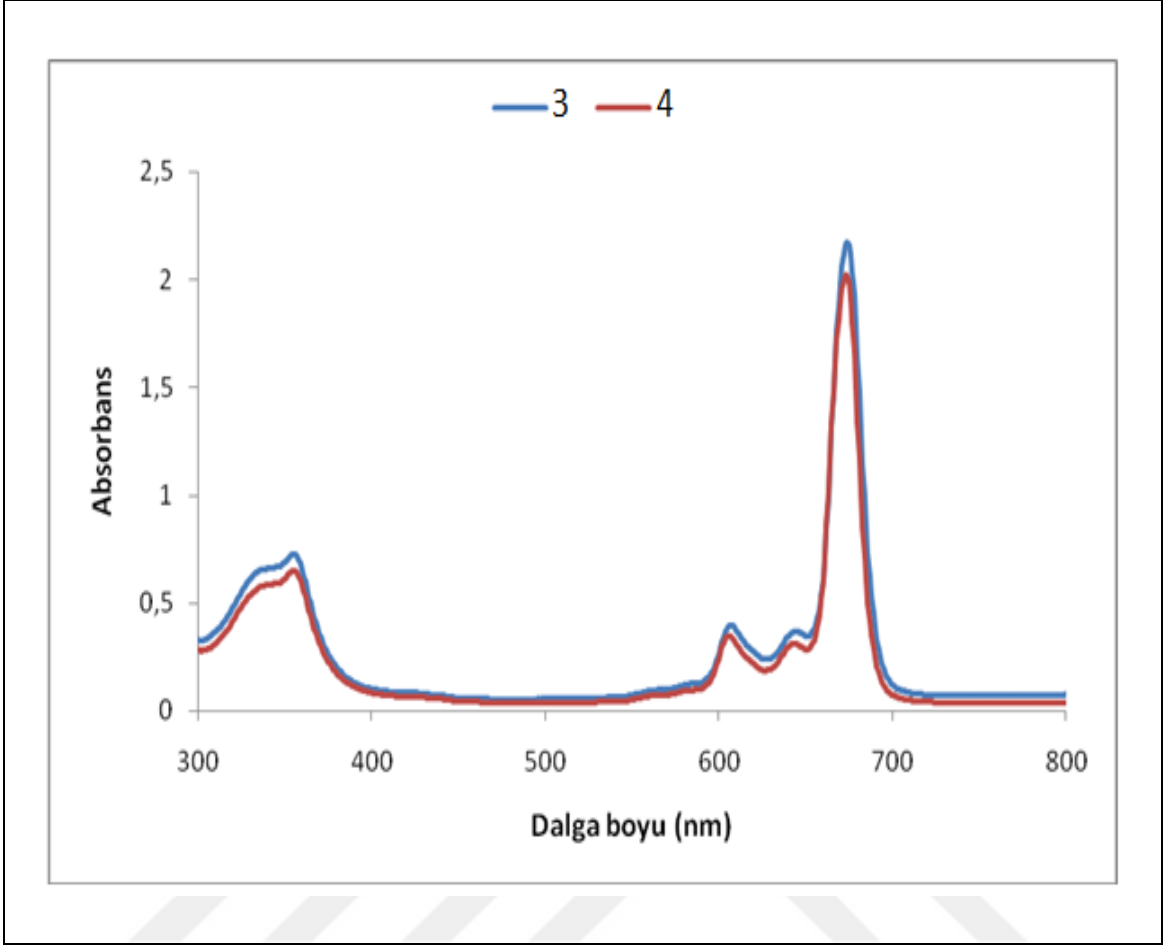
6), 2-naftol bileşiğinde O-H grubuna ait singlet piklerinin, 6-amino-1-hekzanol bileşiğinde NH₂ grubuna ait piklerin kaybolması sentezlenen bileşiği ¹H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. (2) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 7) aromatik halkalara ait 10'ar adet karbon sinyalinin yanı sıra yapıya bağlanan alifatik gruptaki karbon sinyallerinin ise (82.21-25.64) ppm aralığında çıkması sentezlenen bileşiği ¹³C-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. (2) Bileşiği için LC-MS/MS (ES⁺) tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 8) ise 286 [M+H]⁺ de moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması bu yeni bileşiğin yapısını desteklemektedir.

Aksiyal olarak sübtitüe edilmiş SiPc (3) ve SiPc (4) orijinal bileşikleri, silisyum ftalosiyanın diklorür bileşiğinin sırası ile (1) ve (2) nolu bileşiklerin toluen içerisinde NaH varlığında 120 °C' de 24 saat azot atmosferinde karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. Oda sıcaklığına soğutulan karışımın çözücüsü düşük basınç altında tamamen uçurulmuştur. Elde edilen ham ürün alüminyum oksit dolgu malzemesi kullanılarak kolondan CHCl₃:CH₃OH (100:4) çözücü sistemi ile saflaştırılmıştır. Sentezlenen SiPc (3) orijinal bileşiği % 43, SiPc (4) orijinal bileşiği ise % 57 verimle elde edilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen (3) nolu aksiyal olarak sübtitüe edilmiş SiPc bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 9), (1) nolu başlangıç bileşiğinde var olan O-H grubu gerilim titreşiminin (3392 cm⁻¹) kaybolması sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (3) Nolu aksiyal olarak sübtitüe edilmiş SiPc bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 10), (1) nolu başlangıç bileşiğine ait O-H grubu piklerinin kaybolması ve ftalosiyanın halkasının non-periferel pozisyonlarındaki aromatik protonlara ait piklerin 9.66-9.57 ppm aralığında, periferel pozisyonlardaki aromatik protonlara ait piklerin ise 8.36-8.22 ppm aralığında çıkması sentezlenen bileşiklerin yapısını ¹H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. Ayrıca silisyum ftalosiyanın halkasının manyetik anizotropi özelliğinden dolayı [83] (3) nolu SiPc için Si-O-CH₂ grubuna ait kimyasal kayma değerinin -1.84 ppm'de ortaya çıkması bu bileşiğin yapısını ¹H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. (3) Nolu aksiyal olarak sübtitüe edilmiş SiPc bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 11), 151.59-111.27 ppm aralığında 14 adet aromatik karbon sinyali ve 82.14-48.21 ppm aralığında 6 adet alifatik karbon sinyalinin ortaya çıkması bu bileşiğin yapısını ¹³C-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. (3) Nolu aksiyal olarak sübtitüe edilmiş SiPc bileşiğinin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 12) ise, 1085 [M]⁺ de moleküler iyon pikinin gözlenmesi bu bileşiği kütle spektrumu yönünden de desteklemektedir.

Sentezi gerçekleştirilen (4) nolu aksiyal olarak sübtitüe edilmiş SiPc bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 13), (2) nolu başlangıç bileşiğinde var olan O-H grubu gerilim titreşiminin (3367 cm^{-1}) kaybolması sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (4) Nolu aksiyal olarak sübtitüe edilmiş SiPc bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 14), (2) nolu başlangıç bileşiğine ait O-H grubu piklerinin kaybolması ve ftalosiyanın halkasının non-periferel pozisyonlarındaki aromatik protonlara ait piklerin $9.66\text{-}9.57\text{ ppm}$ aralığında, periferel pozisyonlardaki aromatik protonlara ait piklerin ise $8.36\text{-}8.22\text{ ppm}$ aralığında çıkması sentezlenen bileşiklerin yapısını $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yönünden desteklemektedir. Ayrıca silisyum ftalosiyanın halkasının manyetik anizotropi özelliğinden dolayı [83] (4) nolu SiPc için Si-O-CH₂ grubuna ait kimyasal kayma değerinin -0.47 ppm , -CH₂- grubuna ait kimyasal kayma değerinin -1.39 ppm , -CH₂- grubuna ait kimyasal kayma değerinin -1.59 ppm , -CH₂- grubuna ait kimyasal kayma değerinin -2.07 ppm 'de ortaya çıkması bu bileşiğin yapısını $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yönünden desteklemektedir. (4) Nolu aksiyal olarak sübtitüe edilmiş SiPc bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 15), $151.87\text{-}111.90\text{ ppm}$ aralığında 14 adet aromatik karbon sinyali ve $81.80\text{-}23.62\text{ ppm}$ aralığında 8 adet alifatik karbon sinyalinin ortaya çıkması bu bileşiğin yapısını $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu yönünden desteklemektedir. (4) Nolu aksiyal olarak sübtitüe edilmiş SiPc bileşiğinin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 16) ise, 1110 [M+H]^+ de moleküler iyon pikinin gözlenmesi bu bileşiği kütle spektrumu yönünden de desteklemektedir.

Çok keskin renkli ve π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyaninler, görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyaninlerin UV-Vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli $\pi\text{-}\pi^*$ geçişleri $600\text{-}700\text{ nm}$ aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalli ftalosiyaninleri ayırt etmek için karakteristik bir bölgedir. Çünkü $600\text{-}700\text{ nm}$ aralığında metalli ftalosiyaninler tek bir bant verirler. (3) ve (4) Nolu aksiyal olarak sübtitüe edilmiş silisyum ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları oda sıcaklığında kloroform çözücüsü içerisinde alınmıştır. (3) ve (4) Nolu aksiyal olarak sübtitüe edilmiş silisyum ftalosiyaninlerin Şekil 33' de görüldüğü gibi UV-Vis spektrumlarında Q bantları singlet olarak sırası ile $674, 673\text{ nm}$ 'de ortaya çıkmıştır. (3) ve (4) Nolu aksiyal olarak sübtitüe edilmiş silisyum ftalosiyaninlerin Q bantlarının düşük dalga boylu kısımlarında, sırası ile ($644, 607$), ($644, 606$) nm 'de düşük şiddetli pikler gözlemlenmiştir. Ayrıca (3) ve (4) nolu aksiyal olarak sübtitüe edilmiş silisyum ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumlarındaki B bantları ise 355 nm 'de gözlemlenmiştir.



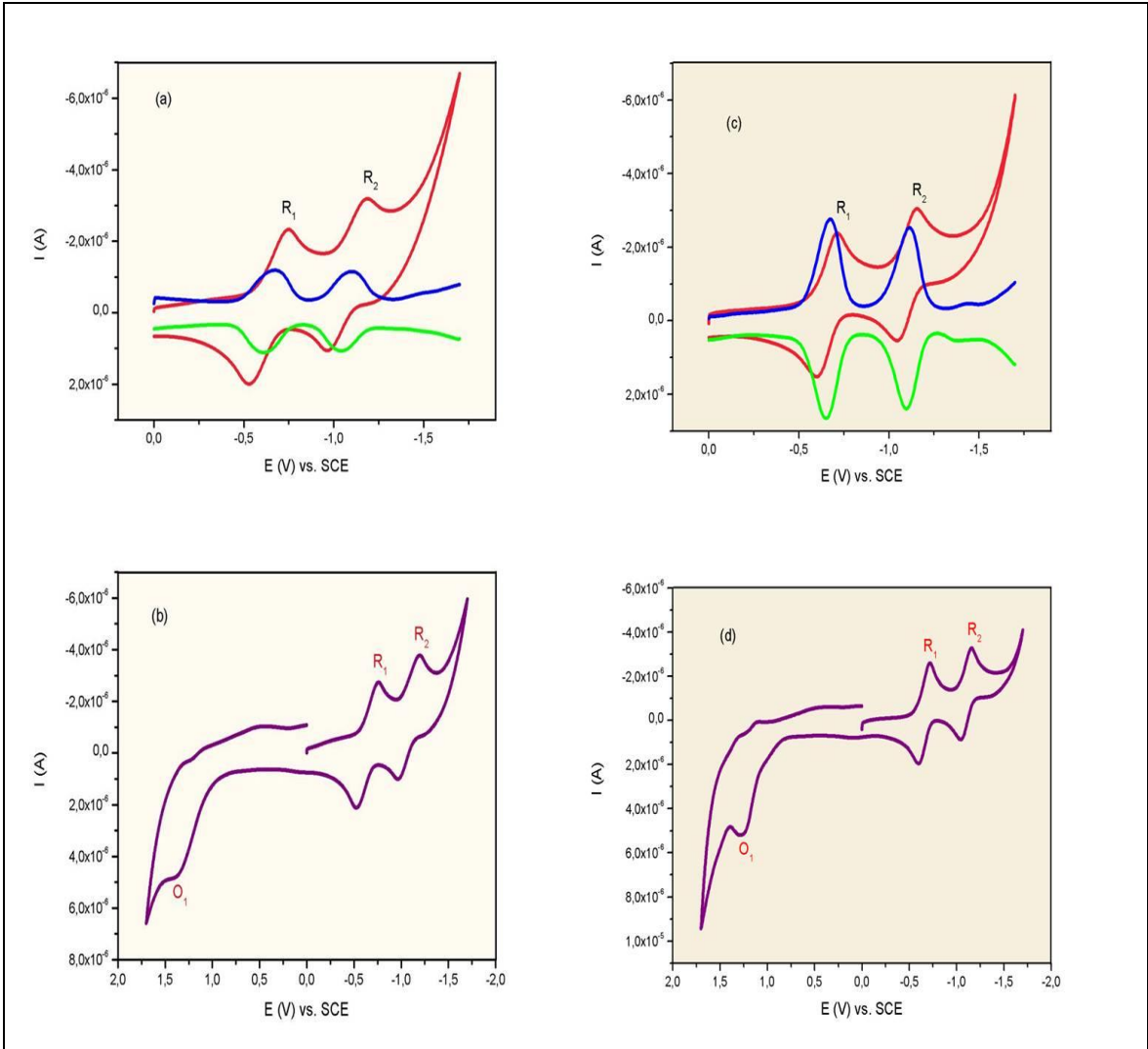
Şekil 33. (3) ve (4) Bileşiklerinin CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumları

4.2. Elektrokimyasal Ölçümler

Tüm elektrokimyasal ölçümler Gamry Interface 1000 potansiyostat/galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen (3) ve (4) nolu aksiyal olarak süstitüe edilmiş silisyum ftalosiyanimlerin 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 $0,071 \text{ cm}^2$ olan platin disk elektrot, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Kare dalga voltametrisinde -1,70 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.

Silisyum ftalosiyanın (3) ve (4)'ün bir platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs⁻¹ tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV (dönüşümlü) ve katodik bölgede alınan SWV (kare dalga) voltamogramları Şekil 34' de görülmektedir.

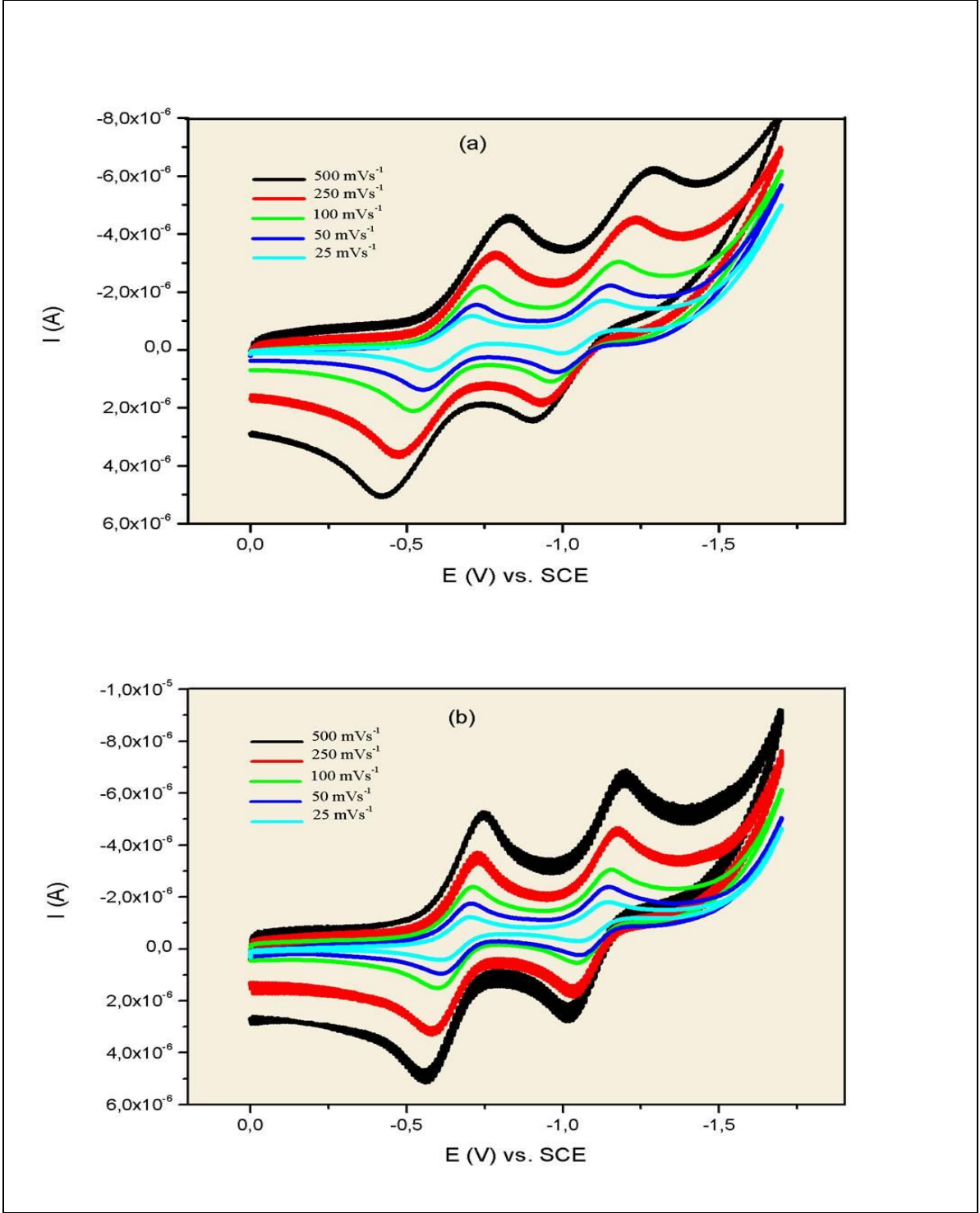


Şekil 34. a) SiPc (3) bileşiğinin katodik bölgedeki CV ve SWV voltamogramları
 b) SiPc (3) bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki CV voltamogramı
 c) SiPc (4) bileşiğinin katodik bölgedeki CV ve SWV voltamogramları
 d) SiPc (4) bileşiğinin katodik ve anodik bölgedeki CV voltamogramı

Şekil 34 incelendiğinde silisyum ftalosiyanın (3) ve (4) bileşikleri katodik bölgede 2'şer adet ftalosiyanın halka bazlı indirgenme pikleri verdiği belirlenmiştir. Sırası ile R_1 ve R_2 olarak ifade edilen indirgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri silisyum ftalosiyanın (3) bileşiği için $E_{1/2}$: -0.63 V (R_1), -1.07 V (R_2), silisyum ftalosiyanın (4) bileşiği için $E_{1/2}$: -0.65 V (R_1), -1.10 V (R_2) olarak hesaplanmıştır. Silisyum ftalosiyanın (3) bileşiği için R_1 ve R_2 olarak ifade edilen indirgenme piklerinin hepsi hesaplanan ΔE_p ($R_1= 206$, $R_2= 210$ mV) değerlerinden yola çıkılarak yarı-tersinir karakterli olduğu belirlenmiştir. Buna karşın silisyum ftalosiyanın (4) bileşiği için R_1 ve R_2 olarak ifade edilen indirgenme piklerinin hesaplanan ΔE_p ($R_1= 106$, $R_2= 98$ mV) değerlerinden yola çıkılarak tersinir karakterli olduğu belirlenmiştir. Anodik bölgedeki potansiyel taraması sırasında silisyum ftalosiyanın (3) ve (4) bileşikleri için O_1 ile simgelenen SiPc (3) için $E_{1/2} = 1.25$ V; $\Delta E_p = 312$ mV, SiPc (4) için $E_{1/2} = 1.20$ V; $\Delta E_p = 192$ mV) 1'er adet SiPc (3) için tersinmez, SiPc (4) için yarı-tersinir yükseltgenme pikleri belirlenmiştir. Ayrıca silisyum ftalosiyanın (3) ve (4) bileşikleri için HOMO-LUMO enerji seviyelerini belirleyen $\Delta E_{1/2}$ değerleri hesaplanmıştır. Silisyum ftalosiyanın (3) bileşiği için HOMO-LUMO enerji seviyesi $\Delta E_{1/2} = 1.88$ V iken, silisyum (4) ftalosiyanın bileşiği için HOMO-LUMO enerji seviyesi $\Delta E_{1/2} = 1.85$ V olarak hesaplanmıştır.

Silisyum ftalosiyanın (3) ve (4)'ün 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 35' de görülmektedir.

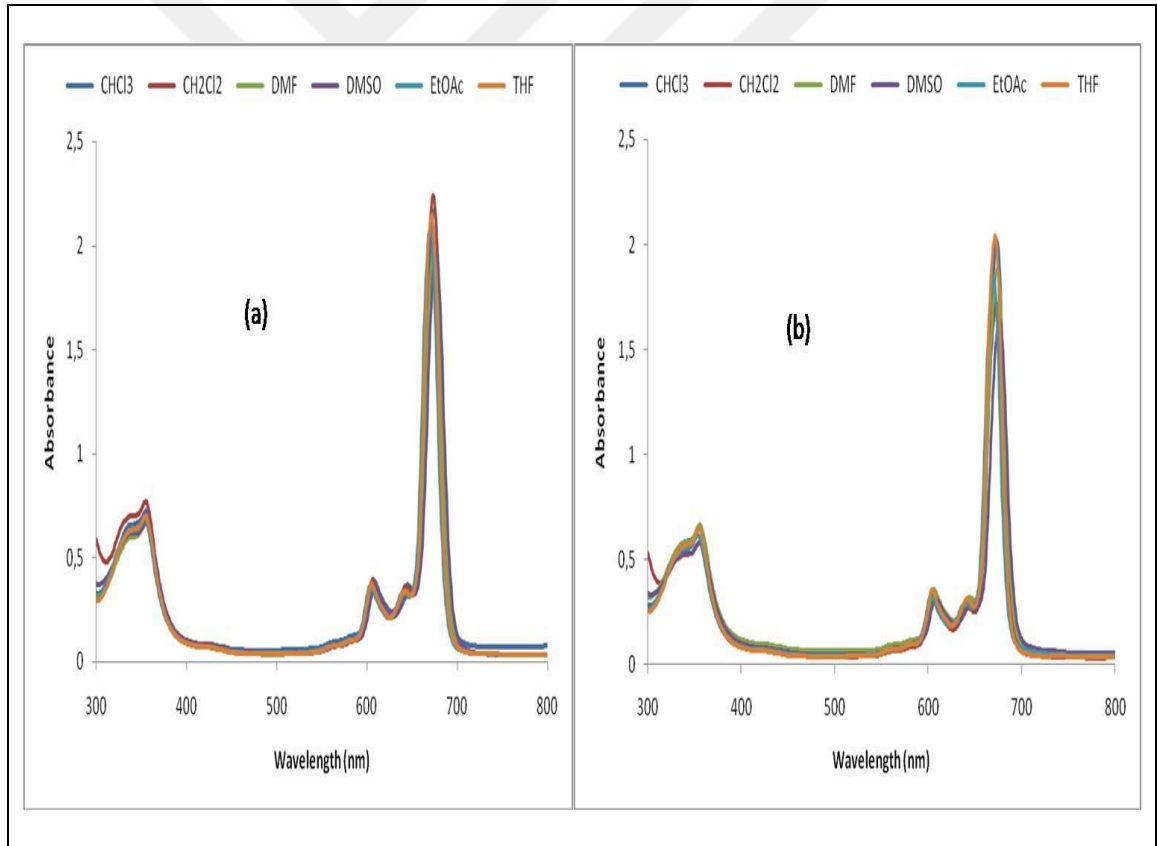
Şekil 35'de silisyum ftalosiyanın (3) ve (4) bileşikleri için indirgenme redoks basamaklarının karakterizasyonu amacıyla farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Alınan voltamogramlar sonucunda silisyum ftalosiyanın (3) ve (4) bileşikleri için tarama hızlarının artışı ile pik akımlarının da arttığı açıkça görülmektedir.



Şekil 35. a) SiPc (3) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs^{-1} tarama hızlarında katodik bölgede alınan CV voltamogramı b) SiPc (4) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 25-500 mVs^{-1} tarama hızlarında katodik bölgede alınan CV voltamogramı

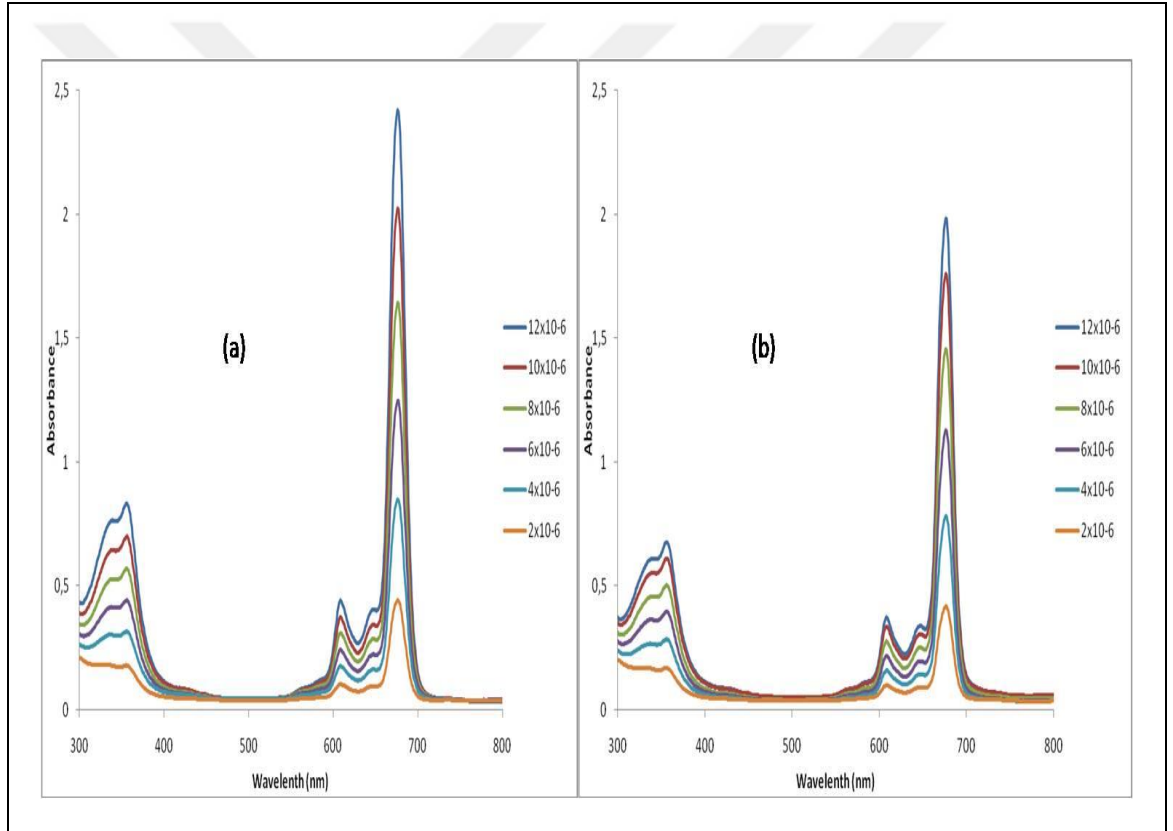
4.3. Agregasyon Çalışmaları

Çözücünün agregasyon üzerine etkisi, DMSO, DMF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF ve EtOAc içerisinde silisyum ftalosiyanınların 1×10^{-5} M'lık çözeltileri hazırlanıp UV-Vis spektrumları alınarak incelenmiştir. Konsantrasyonun agregasyon üzerine etkisi DMSO içerisinde silisyum ftalosiyanınların 2×10^{-6} - 12×10^{-6} M derişim aralığında çözeltileri hazırlanıp UV-Vis spektrumları alınarak incelenmiştir. Şekil 36' da görüldüğü gibi (3) ve (4) nolu silisyum ftalosiyanınlar bütün çözücüler içerisinde keskin Q bandına sahiptir. CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, EtOAc, DMF, DMSO çözücüler içerisinde (3) ve (4) nolu silisyum ftalosiyanınların keskin Q bandına sahip olması silisyum ftalosiyanınların bu çözücüler içerisinde hiçbir şekilde agregasyona uğramadığını göstermektedir.



Şekil 36. a) (3) Bileşiminin farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumu b) (4) Bileşiminin farklı çözücüler içindeki UV-Vis spektrumu

Bunun yanı sıra sentezi gerçekleştirilen (3) ve (4) nolu silisyum ftalosiyanın DMSO çözücüsü içerisinde farklı konsantrasyonlardaki (12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M) agregasyon davranışları incelenmiştir. Şekil 37' de görüldüğü gibi (3) ve (4) nolu silisyum ftalosiyanın UV-Vis spektrumları incelendiğinde konsantrasyon arttırıldığında Q bandının absorpsiyon şiddetinin arttığı ve yeni bandların oluşmadığının gözlemlenmesi (3) ve (4) nolu silisyum ftalosiyanın DMSO çözücüsü içerisinde farklı konsantrasyonlarda (12×10^{-6} , 10×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} , 2×10^{-6} M) hiçbir şekilde agregasyona uğramadığını açıkça göstermektedir.



Şekil 37. a) (3) Bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumu b) (4) Bileşiğinin DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumu

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında benzoksazin grupları içeren yeni aksiyal disüstitüe silisyum ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir. (1) ve (2) Nolu bileşikler 2-naftol bileşiğinin sırası ile 2-(2-aminoetoksi)etanol ve 6-amino-1-hekzanol bileşiklerinin, % 37'lik formaldehit varlığında 110 °C'de 1 gece azot atmosferinde karıştırılması ile sentezlenmiştir. Silisyum ftalosiyanın diklorür bileşiğinin, sırası ile (1) ve (2) nolu bileşiklerin toluen içerisinde NaH varlığında 120 °C de 24 saat azot atmosferinde karıştırılması ile (3) ve (4) nolu aksiyal olarak süstitüe edilmiş silisyum ftalosiyanınlar elde edilmiştir.

Başlangıçta sadece boyarmadde olarak bilinen ftalosiyanınlar, çok çeşitli özellikleri sayesinde ileri teknoloji malzemesi olarak geniş uygulama alanları bulduklarından dolayı yoğun bir şekilde araştırma konusu olmaktadır. Günümüzde sıvı kristal malzemeler, kaydedilebilir diskler, elektrokromik malzemelerin üretimi, yarı iletken malzemeler, gaz sensörleri, güneş pilleri, fotoredoks reaksiyonları, fotodinamik terapi uygulamaları gibi bir çok alanda kullanılan ftalosiyanın türevleri ilgili oldukları bir çok endüstriyel alanda kullanım imkanı bulmuştur.

Ftalosiyanınların en temel sorunlarından biri organik çözücülerdeki çözünürlüğünün düşük olmasıdır. Bu durum bu moleküllerin birçok uygulama alanlarındaki kullanılabilirliklerini kısıtlamaktadır. Ftalosiyanınların redoks özellikleri onların endüstriyel uygulamaları ile ilgilidir. Ftalosiyanınların uygulamaları metalin türü, aksiyal ligandın türü gibi bazı faktörlere bağlıdır. Silisyum ftalosiyanınlar aksiyal pozisyondan kolaylıkla kimyasal modifikasyona uğramaları, çözünürlüğü artırmaları ve düşük agregasyon eğilimli olmaları nedeniyle artan bir ilgi çekmektedirler. Silisyum ftalosiyanınların aksiyal süstitüsyonu ile artan çözünürlüğün yanı sıra aksiyal ligandlar ftalosiyanınların spektral ve elektrokimyasal özelliklerini fazlasıyla etkilemektedir. Sentezi gerçekleştirilen aksiyal disüstitüe silisyum ftalosiyanınlar içerdikleri benzoksazin grupları nedeniyle çözünürlüklerinin oldukça artmış olması ve birçok çözücü içerisinde agregasyona uğramaması literatüre yeni kazandırılmış olan bu molekülleri daha da değerli hale getirmektedir.

Sentezlenen yeni silisyum ftalosiyanın (3) ve (4) nolu bileşiklerin CV ve SWV ölçümlerinde gözlemlenen redoks reaksiyonlarının hesaplanan elektrokimyasal

parametreleri, bu bileşiklerin elektrokataliz, elektrosensör, modifiye elektrot tasarımı gibi farklı elektrokimyasal teknolojilerde kullanılabilme potansiyeline sahip olacağı düşünülmektedir.

Ayrıca literatüre bakıldığında silisyum ftalosiyanimler ile ilgili yüksek lisans veya doktora tezlerinin oldukça sınırlı olması bu alanda yapılacak olan yeni çalışmalara da model teşkil edeceği düşünülmektedir.



6. KAYNAKLAR

1. Ölmez, H. ve Yılmaz, V. T., Anorganik Kimya, O. M. U. Yayını, Samsun, 2004.
2. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
3. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
4. Black, D. S. C. And hartshorn, A. J., 1972-1973, Coord. Chem. Rev., 9, 219-274.
5. Smith, P. A. S., The Chemistry of Open-Chain Organik Nitrogen Compounds, W. A. Benjamin, Vol. II, Second Edition, New York, 1966.
6. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1999.
7. Zıshen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y. ve Changhai, H., XXV. International conference on coordination chemistry, Book of Abstracts, n. 663, 1987.
8. Keskin, H., Gıda Kimyası, İstanbul Üniv. Yayınları, 3. Baskı, İstanbul, 1046 s, 1975.
9. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
10. Liotta, C. L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Academic Press, New York, 1987.
11. Reinhoudt, D. N., Gray, R. T., Smith, C. J. ve Veenstra, M. I., Chemistry of Crown Ethers, Tetrahedron., 32 (1976) 254-257.
12. Thompson, M.C. ve Busch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands. IX. Utilization of the Template Hypothesis to Synthesize Macrocyclic Ligands in situ, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 3651-3656.
13. Blinn, E. ve Busch, D.H., Reaction of coordinated ligands. XV. Demonstration of the kinetic coordination template effect, Inorg. Chem., 7 (1968) 820-824.
14. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., In Phthalocyanines Properties and Applications, 4, VCH, New York, 1996.
15. Moser, F. H. ve Thomas, A. L., The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC. Vol. II, Boca Raton, Florida, 1983.
16. De Diesbach, H. ve von der Weid, E., Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, Helv. Chim. Acta., 10 (1927) 886-887.
17. Robertson, J. M. ve Woodward, I., An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part III. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes, J. Chem. Soc., (1937) 219-230.

18. Yılmaz, İ., Süstitüe Ftalosiyeninler İçin Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
19. Darwish, M. A., Preparation, Characterization and X-ray Crystal Structures of New Axially Functionalized Phthalocyanines and Phthalocyanine Modified SBA-15 Materials, Doctoral Thesis, Universitat Marburg, dem Fachbereich Chemie, Marburg, 2006.
20. Braun, A. ve Tcherniac, J., Ber. Disch. Chem. Ges., 40 (1907) 2709.
21. Kantar, C., Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye, 2009.
22. Bayrak, R., Periferel Çevresinde Farklı Triazol Grupları Taşıyan Yeni Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Kradeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
23. Bıyıklıoğlu, Z., Makrosiklik Grup İhtiva Eden Yeni Çözünür Ftalosyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
24. Bıyıklıoğlu, Z., Yıldız, S.Z. ve Kantekin, H., Metal-free and metallophthalocyanines appending with eight 12-crown-4 ethers, Journal of Organometallic Chemistry., 695 (2010) 1729e1733.
25. Hamuryudan, E., Merey, S. ve Bayır, Z. A., Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups, Dyes and Pigments., 59 (2003) 263 268.
26. Gürek, A. G., Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1996.
27. Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., Mc Arthur, C. R. ve Leznoff, C. C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on their ¹H NMR Spectra, J. Org. Chem., 61 (1996) 3034-3040.
28. Günay, İ., Süstitüe Benzil Alkol Türevli Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroanalitik Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015.
29. Sharman, W. M., van Lier, J. E., Phthalocyanines: Synthesis; Synthesis of Phthalocyanine Precursors, The Porphyrin Handbook., 15 97 (2003) 1-60.
30. Schlettwein, D., Wöhrle, D. ve Jaeger, N.I., Reversible Reduction and Reoxidation of Thin-Films of Tetrapyrazinotetraazaporphyryns, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 2882-2886.
31. Leznoff, C.C. ve Hall, T.W., The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, Tetrahedron Letters., 23 (1982) 3023-3026.

32. Zengin, H., Mikrodalga Yardımı ile Yeni Ftalosiyanın Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
33. Ceylan, J., Perfloroalkoksi Sübstitüe Ftalosiyanın Kompleksleri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
34. Ağırtaş, M. S., Yeni Tip Ftalosiyanın ve Metal komplekslerinin Sentezi ile Porfirin-Ftalosiyanın Supramoleküler Bileşimlerinin Spektral incelenmesi, Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 1999.
35. Gürsoy, S., Yeni Sübstitüe Ftalosiyanın Sentezi ve Özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1999.
36. Seven, Ö., Fotokatalizör Olarak Kullanılabilecek Bir Grup Ftalosiyanın Türevinin Sentezlenmesi ve Fotokatalitik İşlemlerde Kullanılmaları, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bornova-İzmir, 2007.
37. Gregory, P., Industrial Applications of Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines., 4 (2000) 432-437.
38. Lever, A. B. P., Adv. Inorganic Chem. Radiochem., 7 (1965) 27.
39. Bıyıklıoğlu, Z. ve Baş, H., Synthesis and Electrochemistry of Non-aggregated Axially Disubstituted Silicon Phthalocyanines Bearing Benzoxazin substituents, Inorganica Chimica Acta, 427 (2015) 293–298.
40. Xiong-Jie Jiang., Jian-Dong Huang., Yu-Jiao Zhu., Fen-Xiang Tang., Dennis K. P. Ng and Jian-Cheng Sunc., Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters., 16 (2006) 2450–2453.
41. Li, Z., Lieberman, M. ve Hill, W., Study of Silicon Phthalocyanine Monolayers: Umbrella vs Octopus Design Strategies for Formation of Oriented SAMs, Langmuir., 17 (2001) 4887–4894.
42. Maree, S. ve Nyokong, T., Electrocatalytic Behavior of Substituted Cobalt Phthalocyanines Towards the Oxidation of Cysteine, Journal of Electroanalytical Chemistry., 492 (2000) 120–127.
43. Agboola, B. O., Ozoemena, K. I. ve Nyokong, T., Electrochemical Properties of Benzylmercapto and Dodecylmercapto Tetra Substituted Nickel Phthalocyanine Complexes: Electrocatalytic Oxidation of Nitrite, Electrochimica Acta., 51 (2006) 6470–6478.
44. Koca, A., Dinçer, H. A., Koçak, M. B. ve Gül, A., Electrochemical Characterization of Co(II) and Pd(II) Phthalocyanines Carrying Diethoxymalonyl and Carboxymethyl Substituents, Russian Journal of Electrochemistry., 42 (2006) 31–37.
45. Schlettwein, D. ve Yoshida, T., Electrochemical Reduction of Substituted Cobalt Phthalocyanines Adsorbed on Graphite, Journal of Electroanalytical Chemistry., 441 (1998) 139–146.

46. Nkosi, D. ve Ozoemena, K. I., Interrogating the Electrocatalytic Properties of Coordination Self-Assembled Nanostructures of Single-Walled Carbon Nanotube–Octa (Hydroxyethylthio) Phthalocyaninatoiron(II) Using Thiocyanate as an Analytical Probe, Journal of Electroanalytical Chemistry., 621 (2008) 304–313.
47. Chicharro, M., Zapardiel, A., Bermejo, E., Moreno, M. ve Madrid, E., Electrocatalytic Amperometric Determination of Amitrole Using a Cobalt-Phthalocyaninmodified Carbon Paste Electrode, Analytical and Bioanalytical Chemistry., 373 (2002) 277–283.
48. Siswana, M. P., Ozoemena, K. I. ve Nyokong, T., Electrocatalysis of Asulam on Cobalt Phthalocyanine Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes Immobilized on a Basal Plane Pyrolytic Graphite Electrode, Electrochimica Acta., 52 (2006) 114–122.
49. Çatakaya, H., Grafit Elektrot Üzerinde Elektropolimerizasyon ile Polianilin Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Amperometrik Biyosensör Olarak Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2011.
50. İlgün, C., Karboksilik Asit Süstitüentleri İceren Ftalosiyanimler, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
51. Büyükekşi, S. I., Işığa Duyarlı Yeni Silisyum Ftalosiyanimler, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2014.
52. Lo, P. C., Chan, C. M. H., Liu, J. Y., Fong, W. P. and Dennis K. P. Ng., Highly Photocytotoxic Glucosylated Silicon(IV) Phthalocyanines. Effects of Peripheral Chloro Substitution on the Photophysical and Photodynamic Properties, J. Med. Chem., 50 (2007) 2100-2107.
53. Joyner, R. D., Cekada J., Linck, R. G. ve Kenney, M. E., Diphenoxysilicon phthalocyanine, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry., 15, 3-4 (1960) 387-388.
54. Kenney, M. E. ve Joyner R. D., Silicon Phthalocyanines, United States Patent Office, Filed Jan., 18 (1963) 3,094,536.
55. Aktaş, A. ve Bıyıklıoğlu, Z., Synthesis and Electrochemistry of Non-aggregated Silicon Phthalocyanines Bearing Unsaturated Functional Groups, Journal of Organometallic Chemistry., 749 (2014) 364-369.
56. Bıyıklıoğlu, Z., Water-soluble Axiaaly Disubstituted Non-aggregated Silicon Phthalocyanines and Their Electrochemical Properties, Dyes and Pigments., 99 (2013) 59-66.
57. Bıyıklıoğlu, Z., Synthesis and Spectroscopic Characterization of Non-aggregated Novel Axially 4-{2-[3-(diethylamino)phenoxy]ethoxy} and Crown Ether Substituted Silicon Phthalocyanines, Coloration Technology., 128 (2012) 459-463.

58. Kobayashi N., Furuya F., Yug G. C., Wakita H., Yokomizo M. ve Ishikawa N., Synthesis and Characterization of Phthalocyanines with Direct Si-Si Linkages, *Chemistry - A European Journal*, 8, 6 (2002) 1474-1484.
59. Yang, Y., Kennedy, V. O., Updegraph, J. B., Samas, B., Macikenas, D., Cchaloux, B., Miller, J. A., Gothem, E. M. V ve KenneyM. E., Long Directional Interactions (LDIs) in Oligomeric Cofacial Silicon Phthalocyanines and Other Oligomeric and Polymeric Cofacial Phthalocyanines, *J. Phys. Chem., A* 116 (2012) 8718–8730.
60. Zhang, X. F., Tetrabenzotriazacorrole: Its synthesis, reactivity, physical properties, and applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 285 (2015) 52–64.
61. Uslan, C., Yeni Silisyum Ftalosiyinin Sentezi ile Fotokimyasal ve Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
62. Demirkapı, D., Yeni Silisyum Ftalosiyinin Sentezi ile Fotokimyasal ve Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
63. Wöhrle, D., Shopova, M., Mantareva, V., Spassova, G., Vietri, F., Ricchelli, F. ve Jori, G., Effect of Delivery System on the Pharmacokinetic and Phototherapeutic Properties of Bis(Methyloxyethyleneoxy)Silicon-Phthalocyanine in Tumor-bearing Mice, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 50 (1999) 124-128.
64. Bandera, Y., Burdette, M. K., Shetzline, J. A., Jenkins, R., Creager, S. E. ve Foulger, S. H., Synthesis of Water Soluble Axially Disubstituted Silicon (IV) Phthalocyanines with Alkyne & Azide Functionality, *Dyes and Pigments*, 125 (2016) 72-79.
65. Baron, E. D., Malbasa, C. L., Santo-Domingo, D., Fu, P., Miller, J. D., Hanneman, K. K., Hsia, A. H., Oleinick, N. L., Colussi, V. C. ve Cooper, K. D., Silicon Phthalocyanine (Pc4) Photodynamic Therapy is a Safe Modality for Cutaneous Neoplasms: Results of a Phase 1 Clinical Trial, *Lasers in Surgery and Medicine*, 42 (2010) 888–895.
66. Kinsella, T. J., Baron, E. D., Colussi, V. C., Cooper, K. D., Hoppel, C. L., Ingalls, S. T., Kenney, M. E., Li, X., Oleinick, N. L., Stevens, S. R. ve Remick, S. C., Preliminary Clinical and Pharmacologic Investigation of Photodynamic Therapy with the Silicon Phthalocyanine Photosensitizer Pc4 for Primary or Metastatic Cutaneous Cancers, *Frontiers in Oncology*, *Clinical Trial Article*, doi: 10.3389/fonc.(2011) 00014.
67. Taşkın, G. C., Fotodinamik Terapi Uygulamaları için Işığa Duyarlı Yeni Silisyum Ftalosiyininler, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2014.
68. Lo, P. C., Huang, J. D., Cheng, D. Y. Y., Chan, E. Y. M., Fong, W. P., Wing-Hung Ko, W. H., ve Dennis K. P. Ng, New Amphiphilic Silicon (IV) Phthalocyanines as Efficient Photosensitizers for Photodynamic Therapy: Synthesis, Photophysical Properties, and in vitro Photodynamic Activities, *Chem. Eur. J.*, 10 (2004) 4831 – 4838.

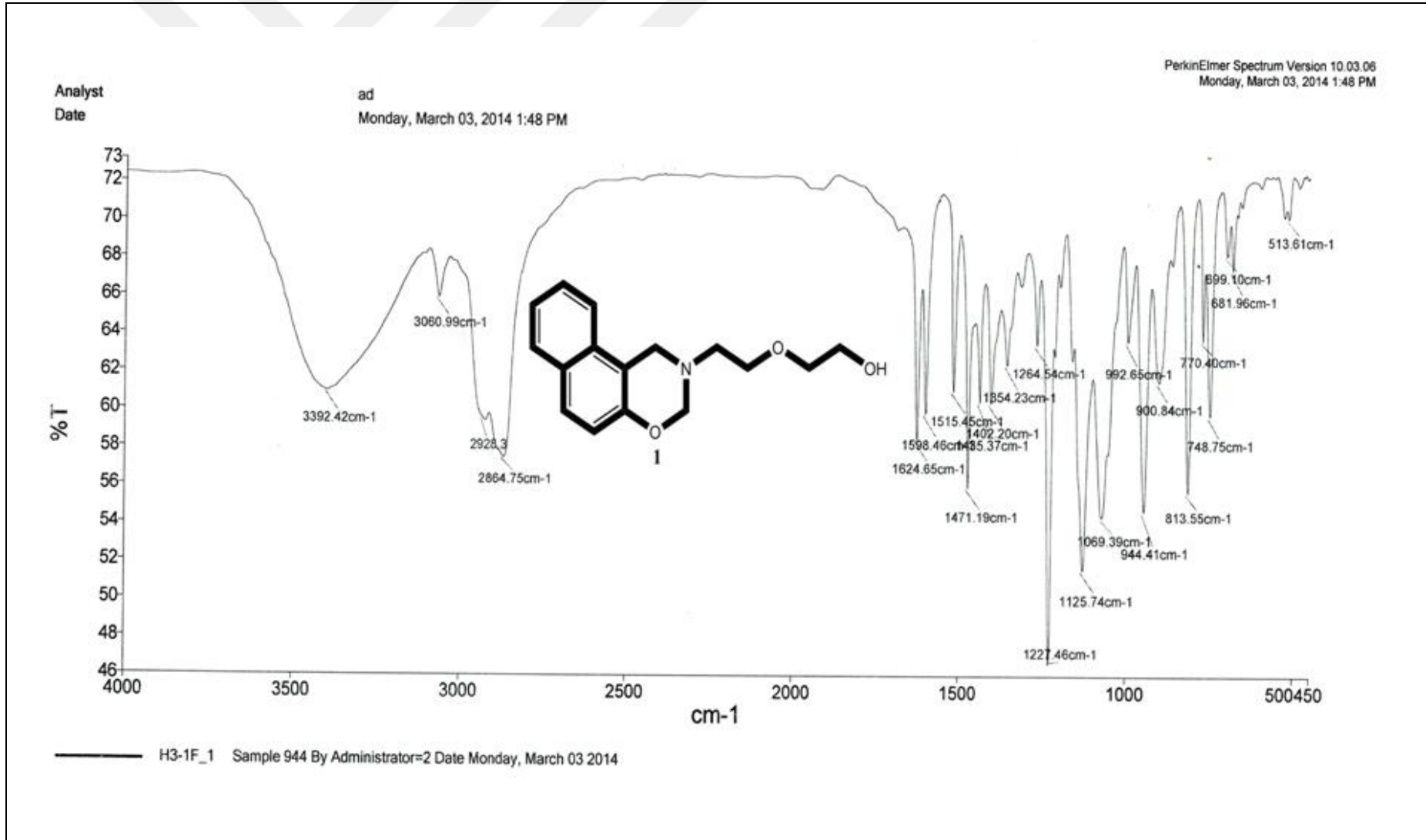
69. Zhao, H., He, Z., Zhang, X., Zhang, Z., Diyaf, A., Lind, A. H. N., Liang, C. ve Wilson, J. I. B., A Preliminary Investigation Into Hybrid Photovoltaic Cells with Organic Phthalocyanines and Amorphous Silicon Heterojunction, J. Phys. D: Appl. Phys., 48 (2015) 195102.
70. Oku, T., Hori, S., Suzuki, A., Akiyama, T. ve Yamasaki, Y., Fabrication and Characterization of PCBM:P3HT:Silicon Phthalocyanine Bulk Heterojunction Solar Cells with Inverted Structures, Japanese Journal of Applied Physics., 53 (2014) 05FJ08.
71. Lim, B., Margulis, G. Y., Yum, J. H., Unger, E. L., Hardin, B. E., Michael Gratzel, M., McGehee, M D. ve Sellinger, A., Silicon-Naphthalo/Phthalocyanine-Hybrid Sensitizer for Efficient Red Response in Dye-Sensitized Solar Cells, Organic Letters., 15 (2013) 784.
72. Akkurt, B., Oktasüstitüe Ftalosiyaniinlere Yeni Fonksiyonel Gruplar Kazandırılması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
73. L'Her, M. ve Pondaven, A., Electrochemistry of Phthalocyanines, *The Porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds., Vol. 16, Elsevier (USA), pp. 104-169, ISBN 0-12-393220-3, 2003.
74. Bıyıklıoğlu, Z., Non-aggregated and Water Soluble Amphiphilic Silicon Phthalocyanines With Two Axial Substituents and Their Electrochemical Properties, Polyhedron 63 (2013) 1–8.
75. Gündüz, T., İstrümental Analiz, 7. Baskı, Gazi Kitabevi, 2004.
76. Çekirdek, P., Voltametik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005.
77. Emir Diltemiz, S., (Eds), Aletli Analiz Laboratuvar Kitabı, Anadolu Üniversitesi Yayını No:2092, Açıköğretim Fakültesi Yayını No:1123, 2010.
78. Kılıç, E. ve Köseoğlu, F., Analitik Kimya Temelleri I, 7. Baskı, Bilim Yayıncılık, 1996.
79. Gündüz, T., Elektroanalitik Kimya, İstrümental Analiz, 1357 s, Ankara, 2002.
80. Düzgün, E., Hetero Çok Çekirdekli Komplekslerden Elektrokimyasal Yöntemler Yardımıyla Hazırlanan Malzemelerin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
81. Demir, F., Electrochemical and Spectroelectrochemical Characterization of Phthalocyanines and Determination of Their Electrochemical Application Fields, Master Thesis, Marmara University, Department of Chemical Engineering, İstanbul, 2013.

82. Skoog, D. A., Principles of Instrumental Analysis, 3. Baskı, Saunders College Publishing, Japan, 1985.
83. Zheng, B. Y., Jiang, X. J., Lin, T., Ke, M. R. ve Huang, J. D., Novel Silicon(IV) Phthalocyanines Containing Piperidinyl Moieties: Synthesis and In vitro Antifungal Photodynamic Activities, Dyes and Pigments., 112 (2015) 311-316.

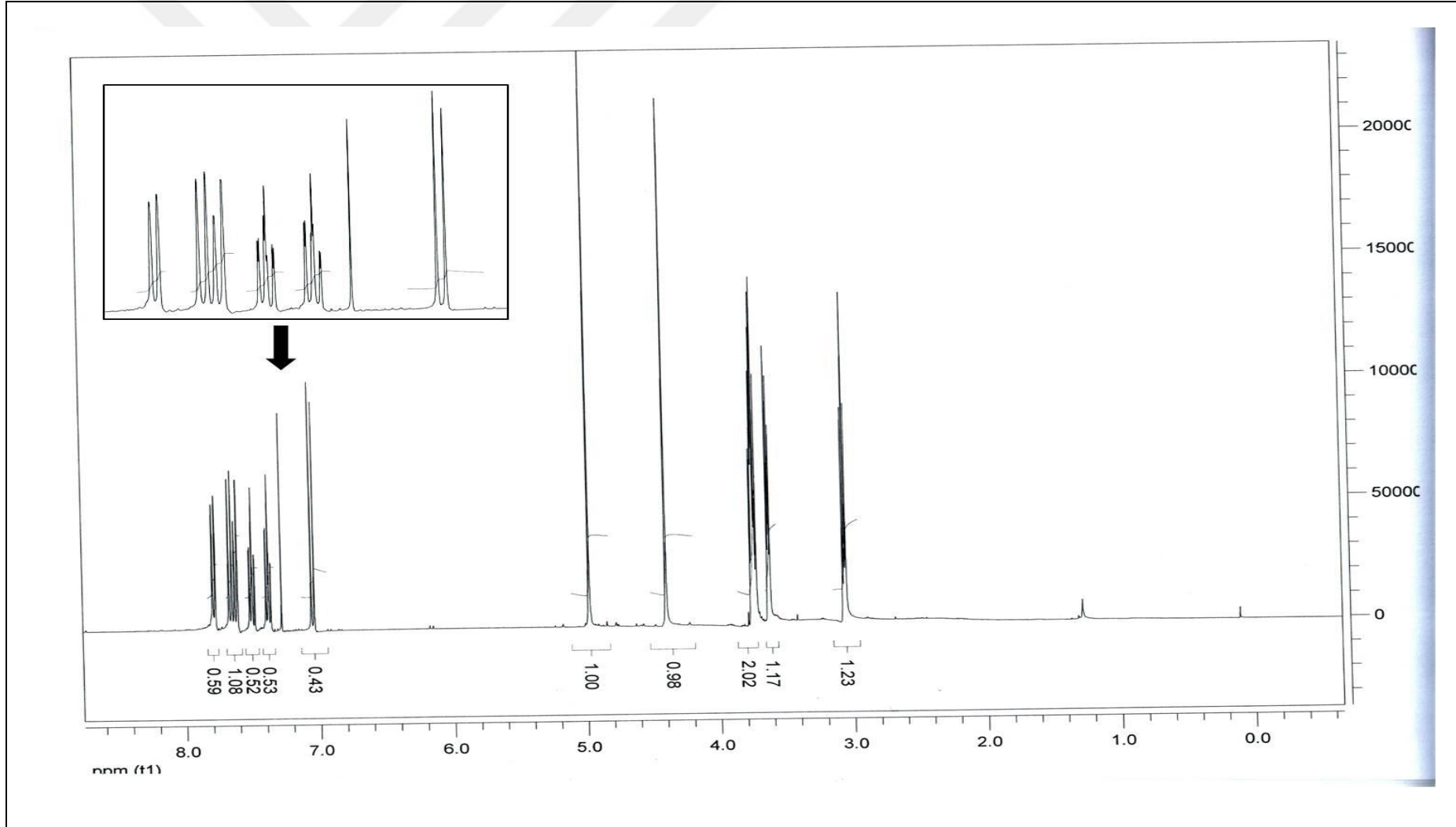


7. EKLER

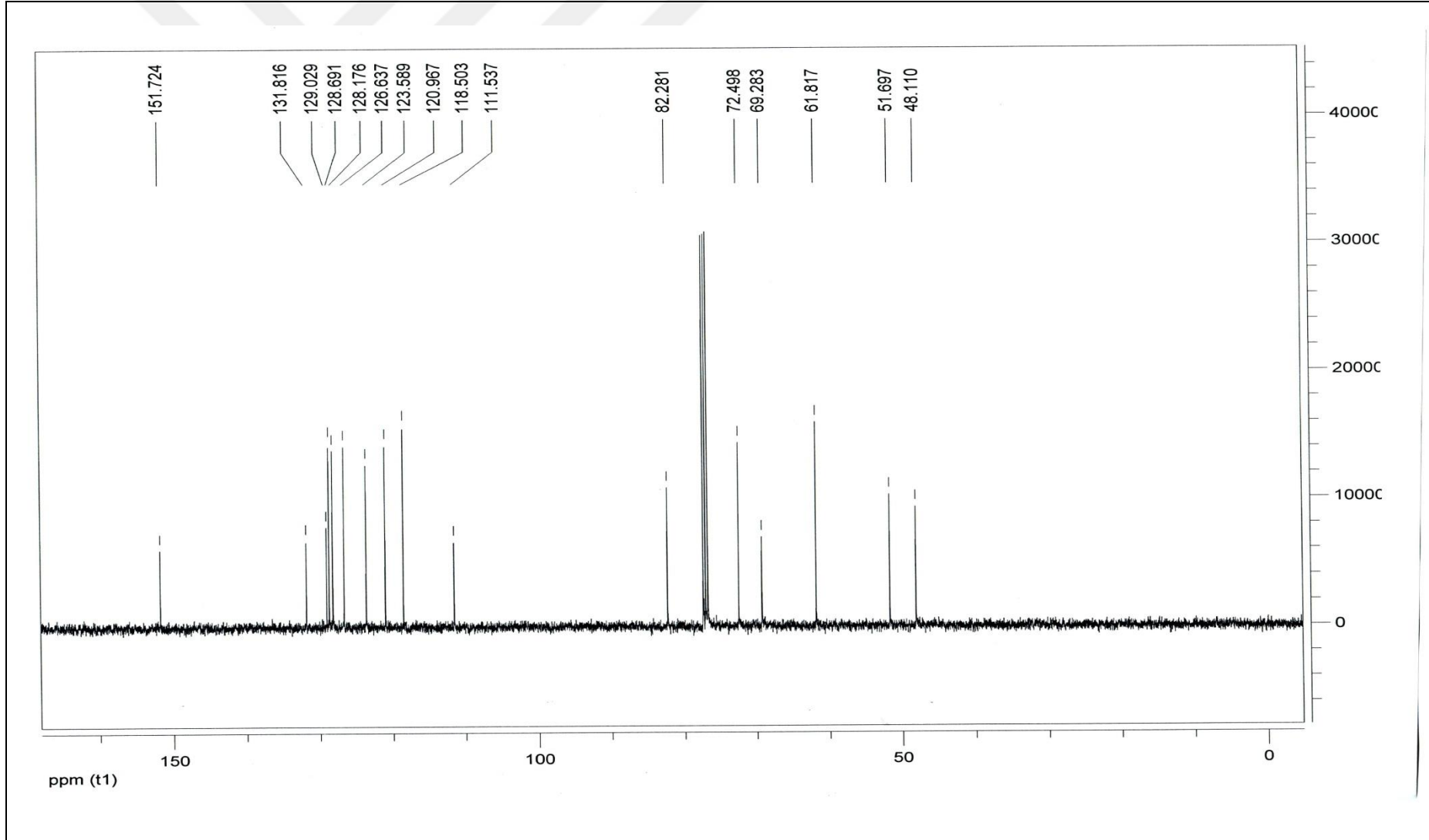




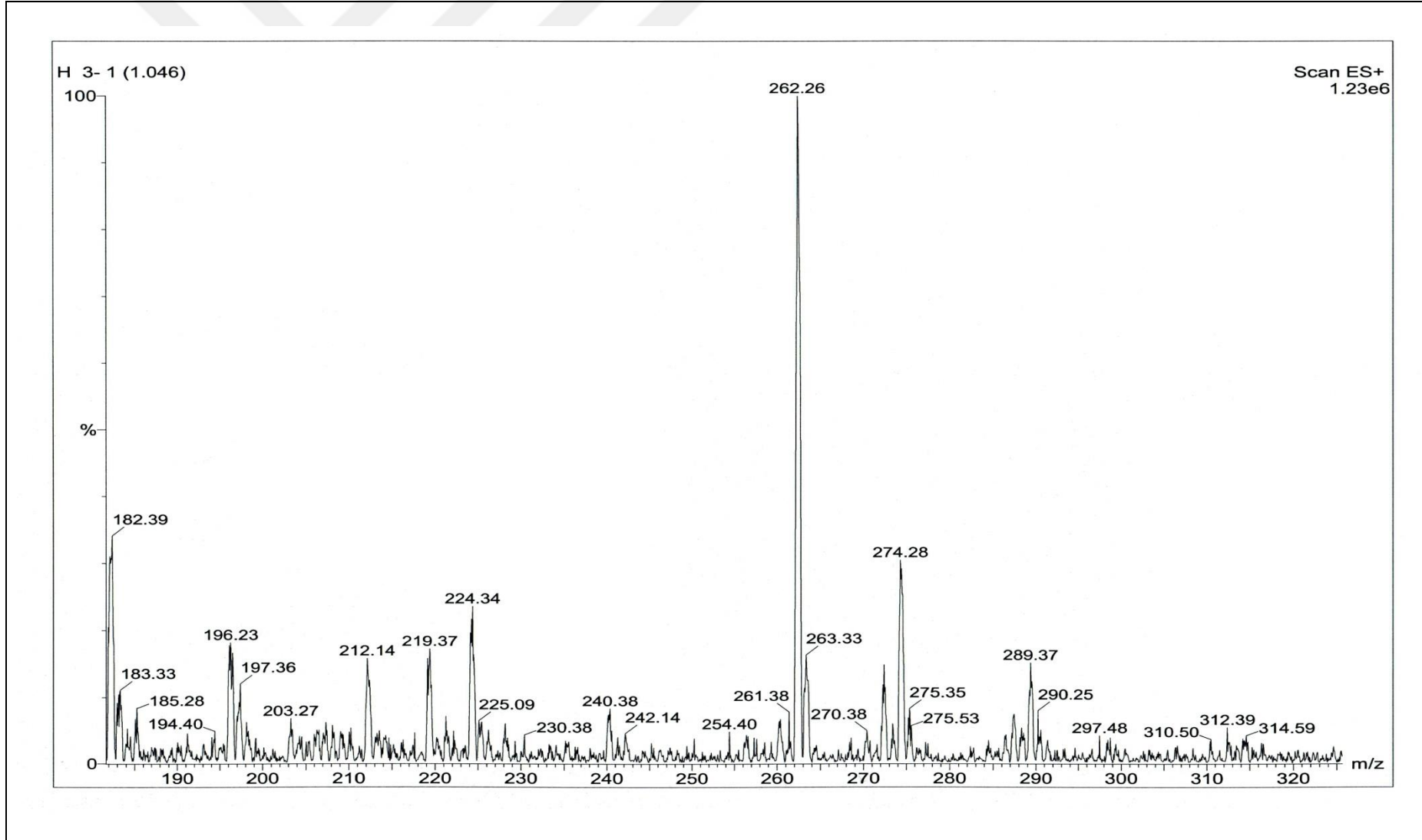
Ek Şekil 1. (1) Bileşiğinin IR Spektrumu



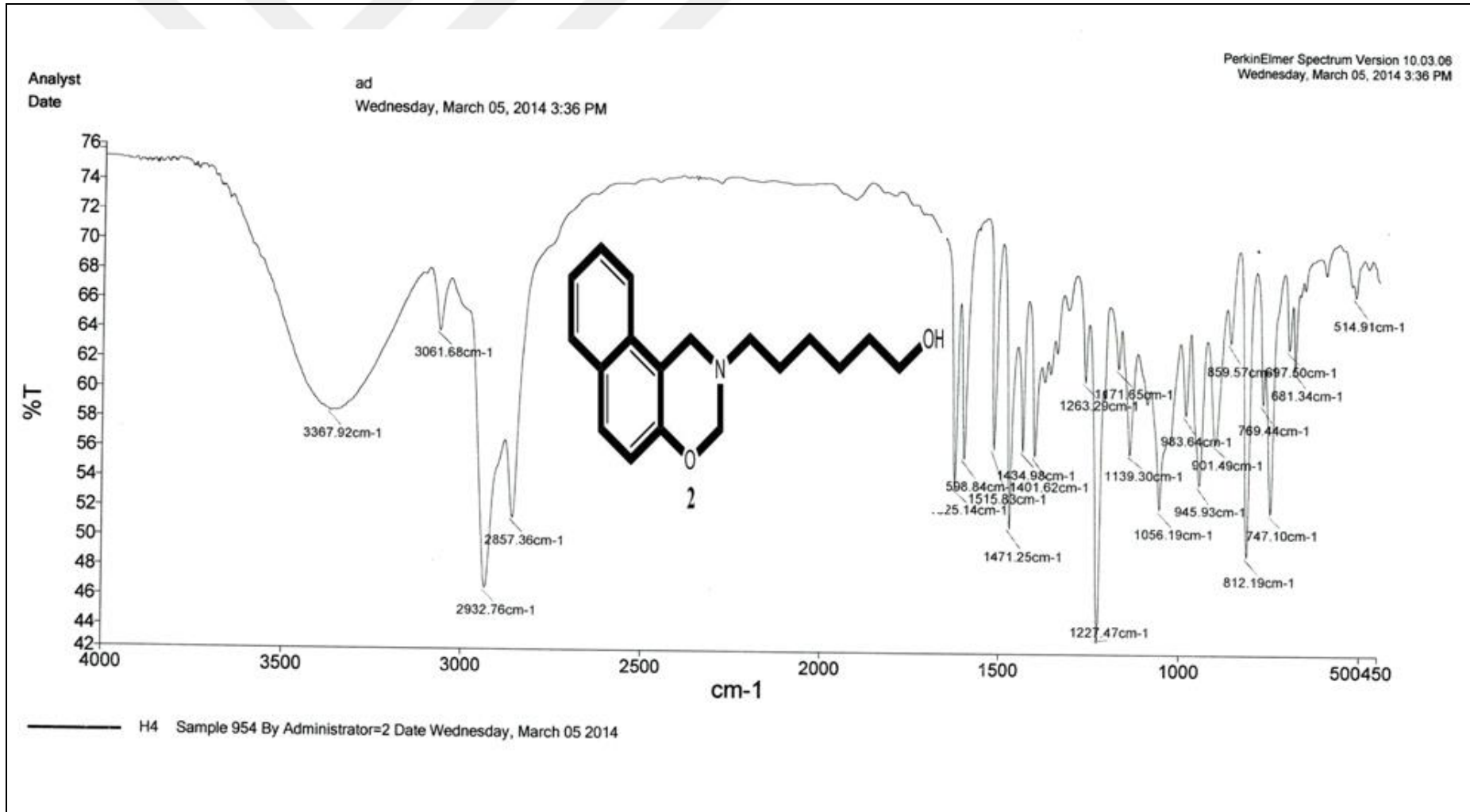
Ek Şekil 2. (1) Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



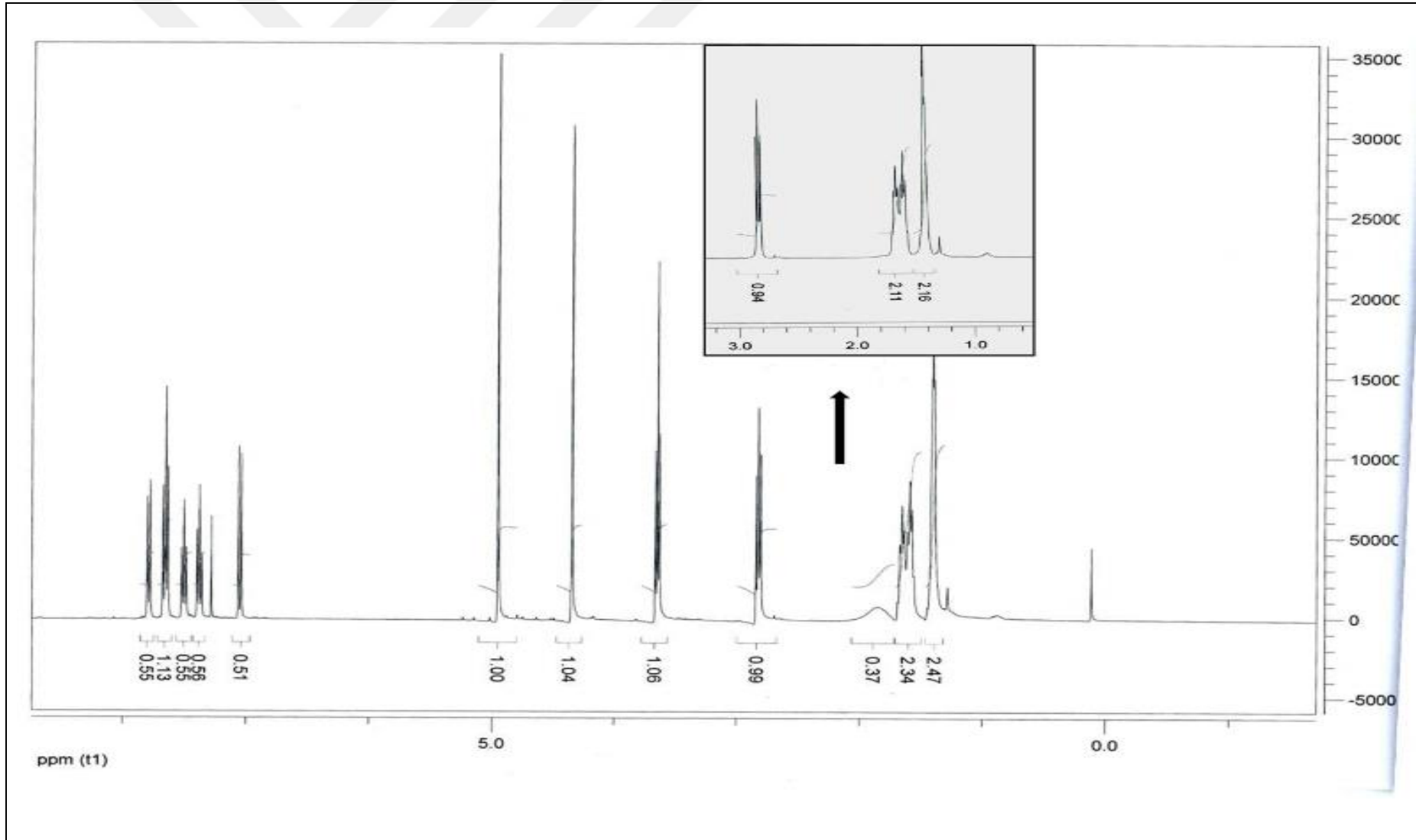
Ek Şekil 3. (1) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



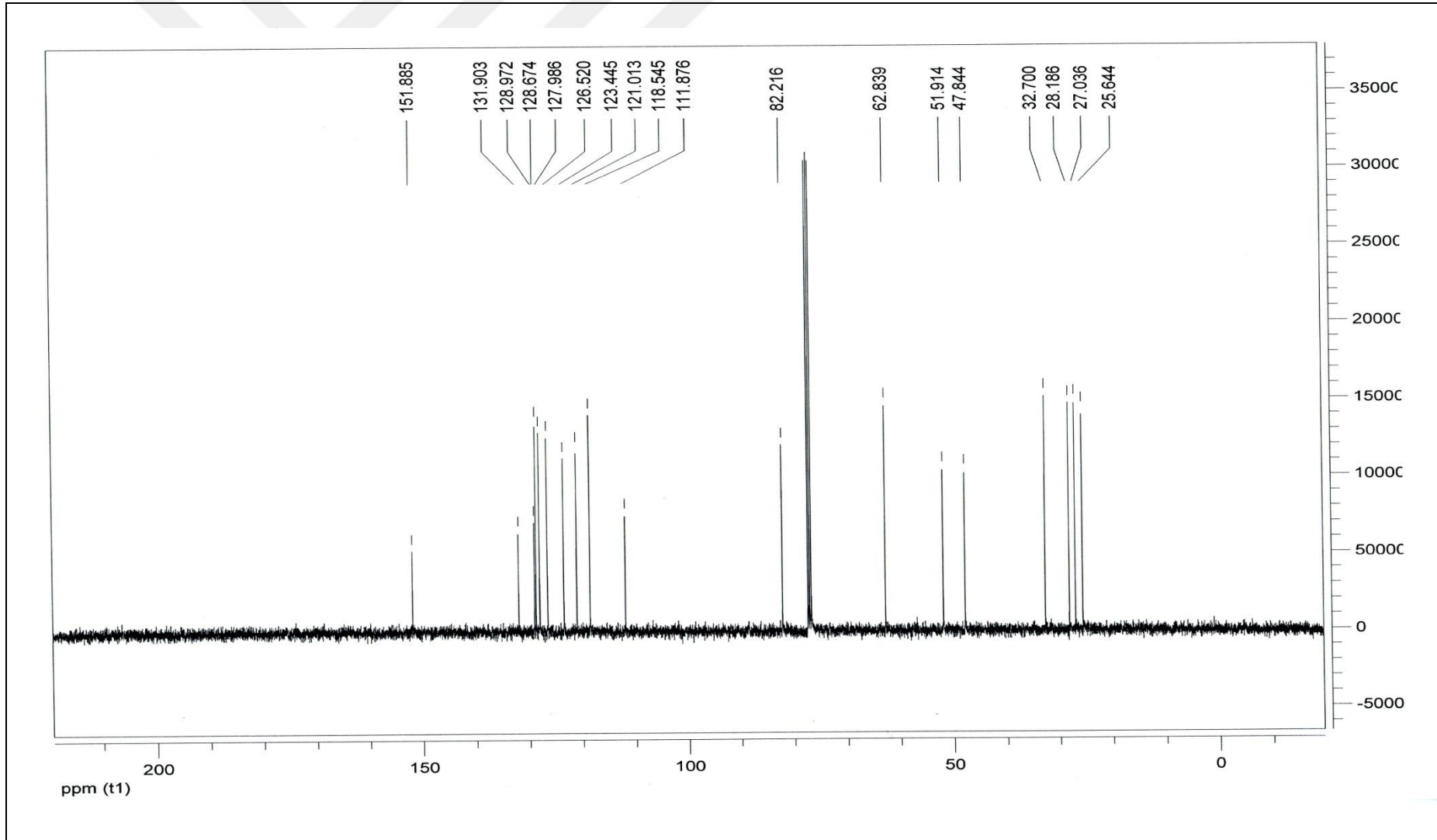
Ek Şekil 4. (1) Bileşiminin Kütle Spektrumu



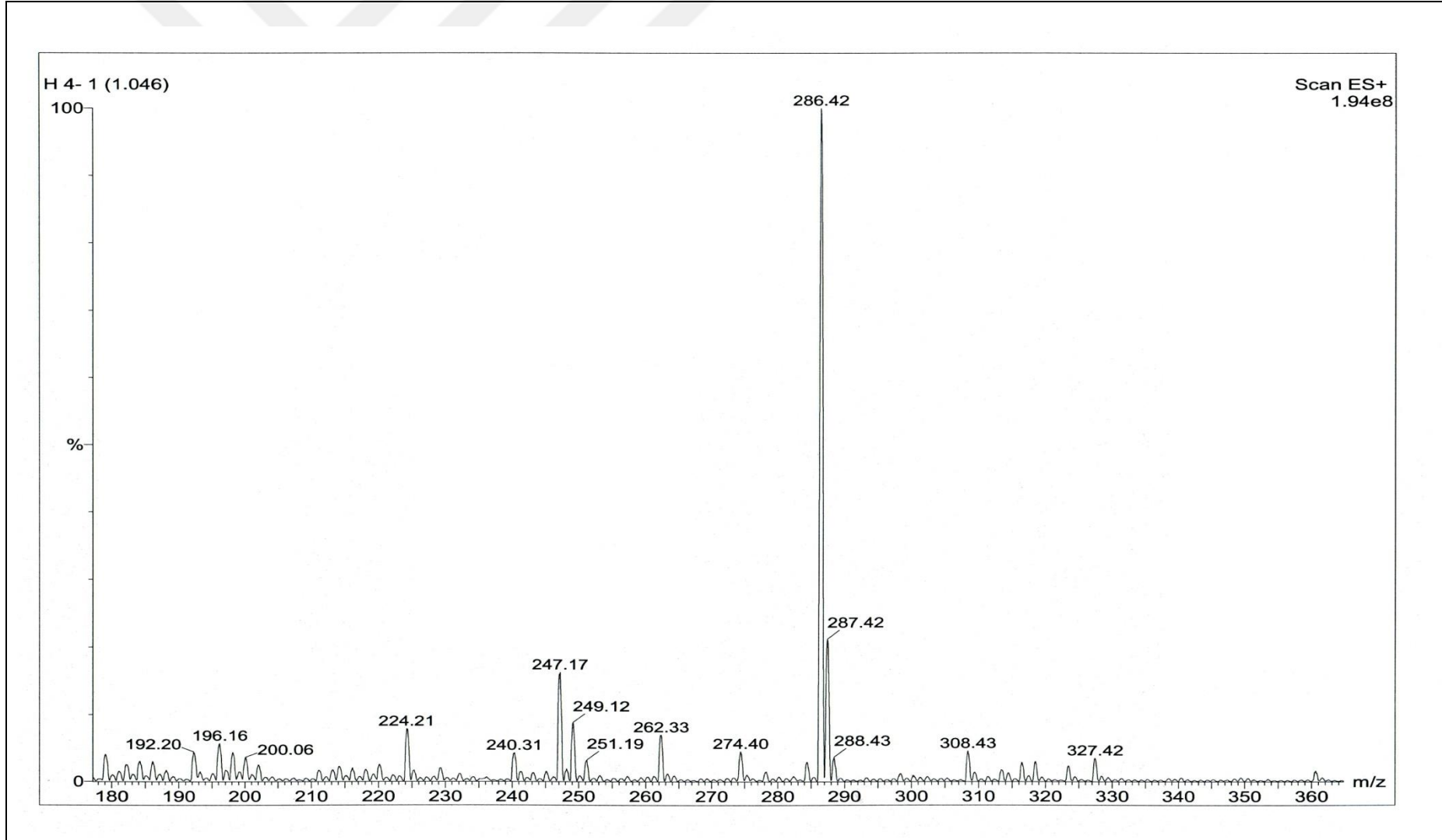
Ek Şekil 5. (2) Bileşiminin IR Spektrumu



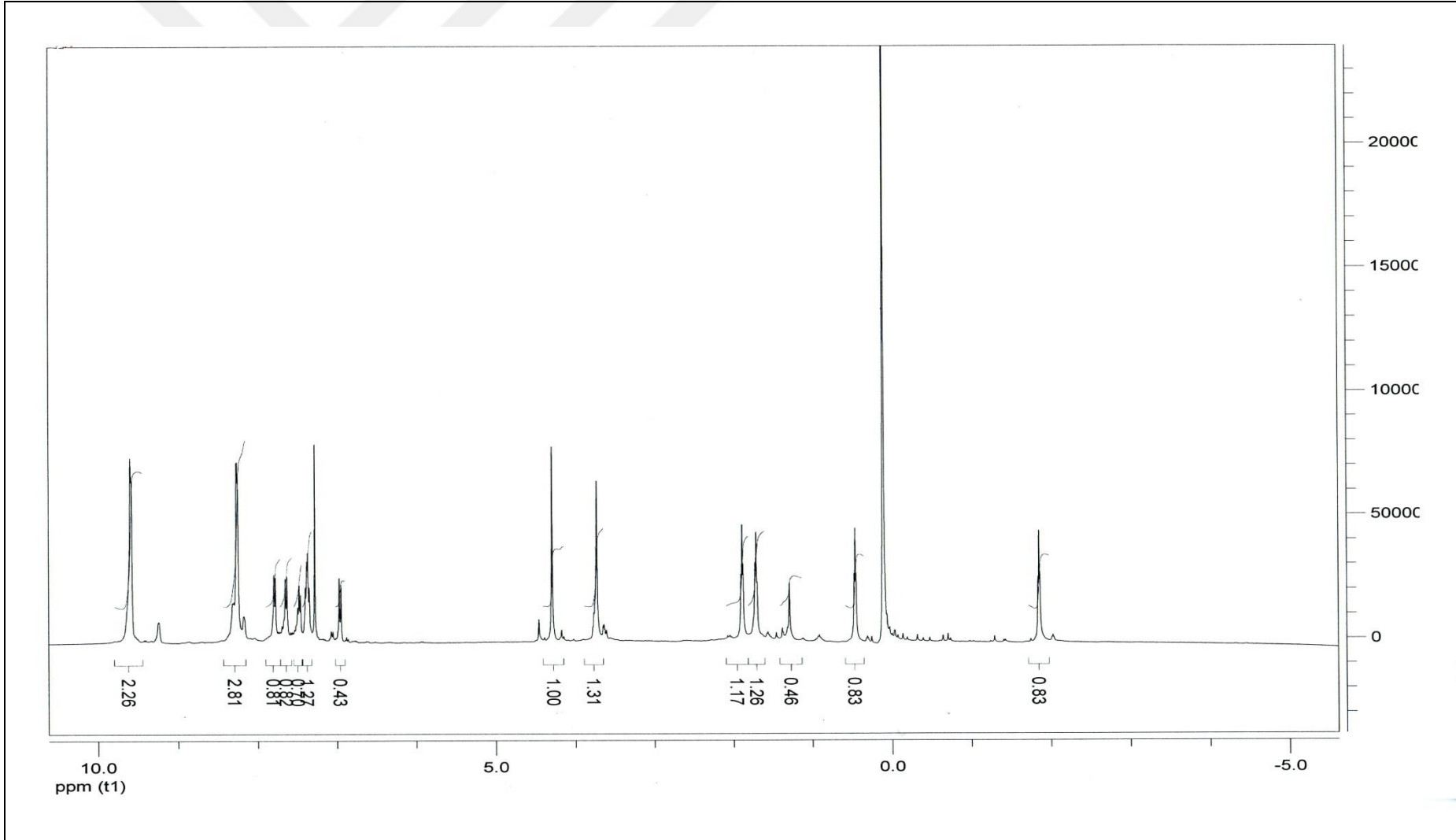
Ek Şekil 6. (2) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



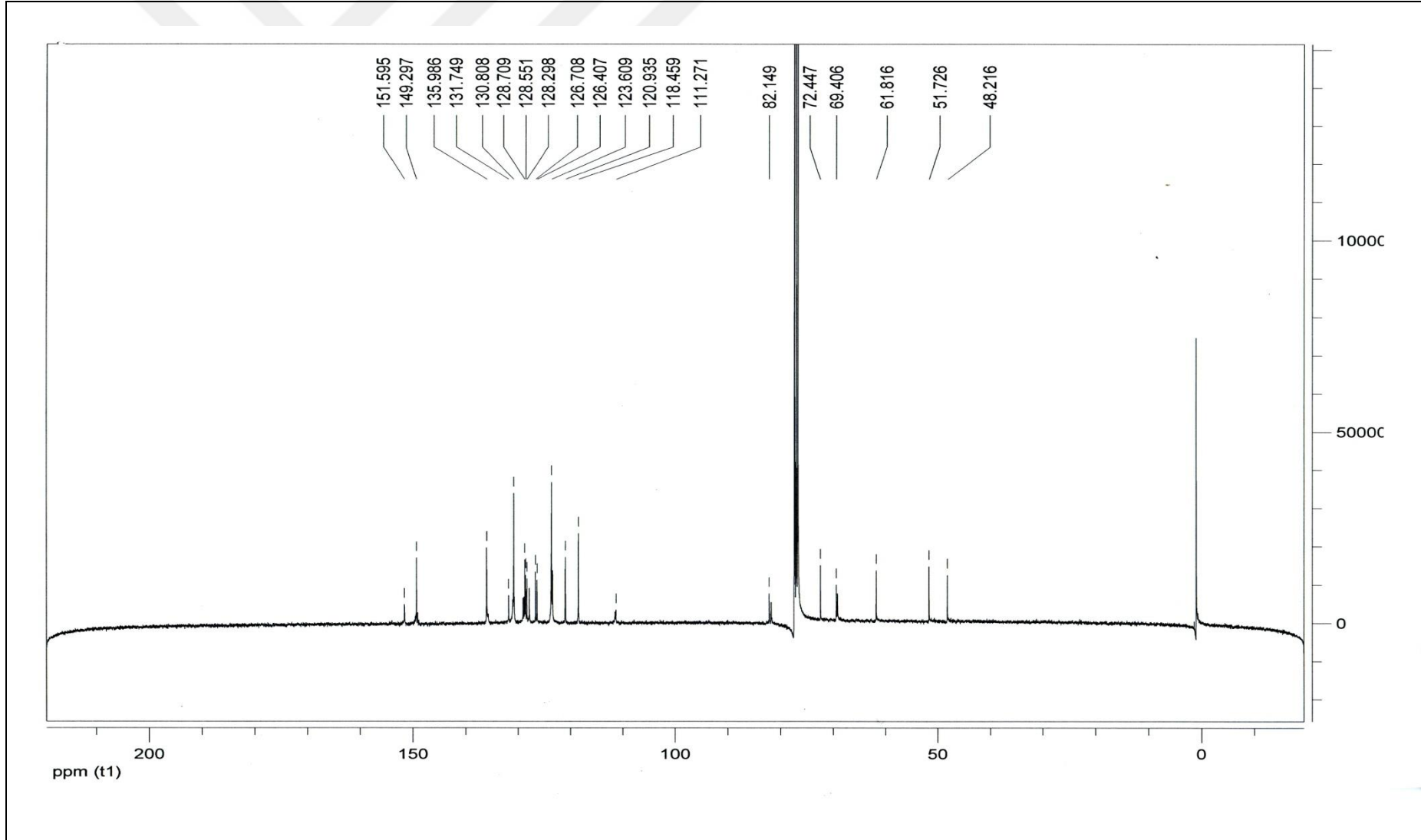
Ek Şekil 7. (2) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek Şekil 8. (2) Bileşiğinin Kütle Spektrumu

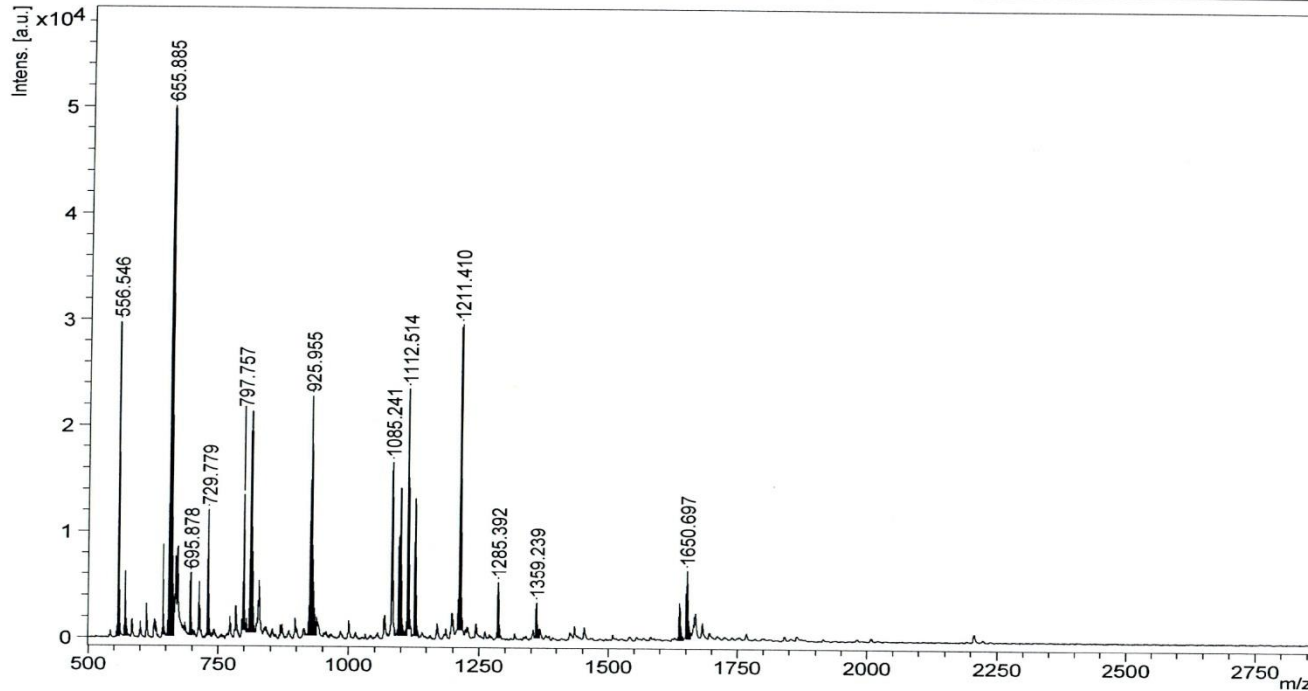


Ek Şekil 10. (3) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Ek Şekil 11. (3) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

T10_nom



m/z	SN	Quality	Res	Intensity	Area
556.546	52.1	15623	751	31027.87	39765
570.569	10.1	3028	696	6072.97	8584
643.574	13.7	30105	824	8684.86	12241
655.885	82.8	4504	226	45878.47	250379
695.878	7.0	2729	478	4605.91	13032
729.779	19.0	9576	948	12569.28	18528
797.757	19.9	12028	934	13109.48	22129
810.989	24.3	5582	256	12900.41	77464
925.955	25.4	3640	213	11954.62	105867
1082.541				16611.53	
1097.692	13.2	548	231	5831.32	55405
1112.514	49.4	18292	1151	23675.13	54641
1126.547	27.8	13874	1229	13218.50	29098
1211.410	62.5	15517	1039	26913.56	78194
1285.392	12.5	10604	1001	4504.49	15068
1359.239	8.5	528	792	2376.72	11085
1636.570	14.6	29035	985	2174.14	11785
1650.697	26.7	7704	903	3820.33	21579

Date of Acquisition 2014-07-15T23:52:46.000

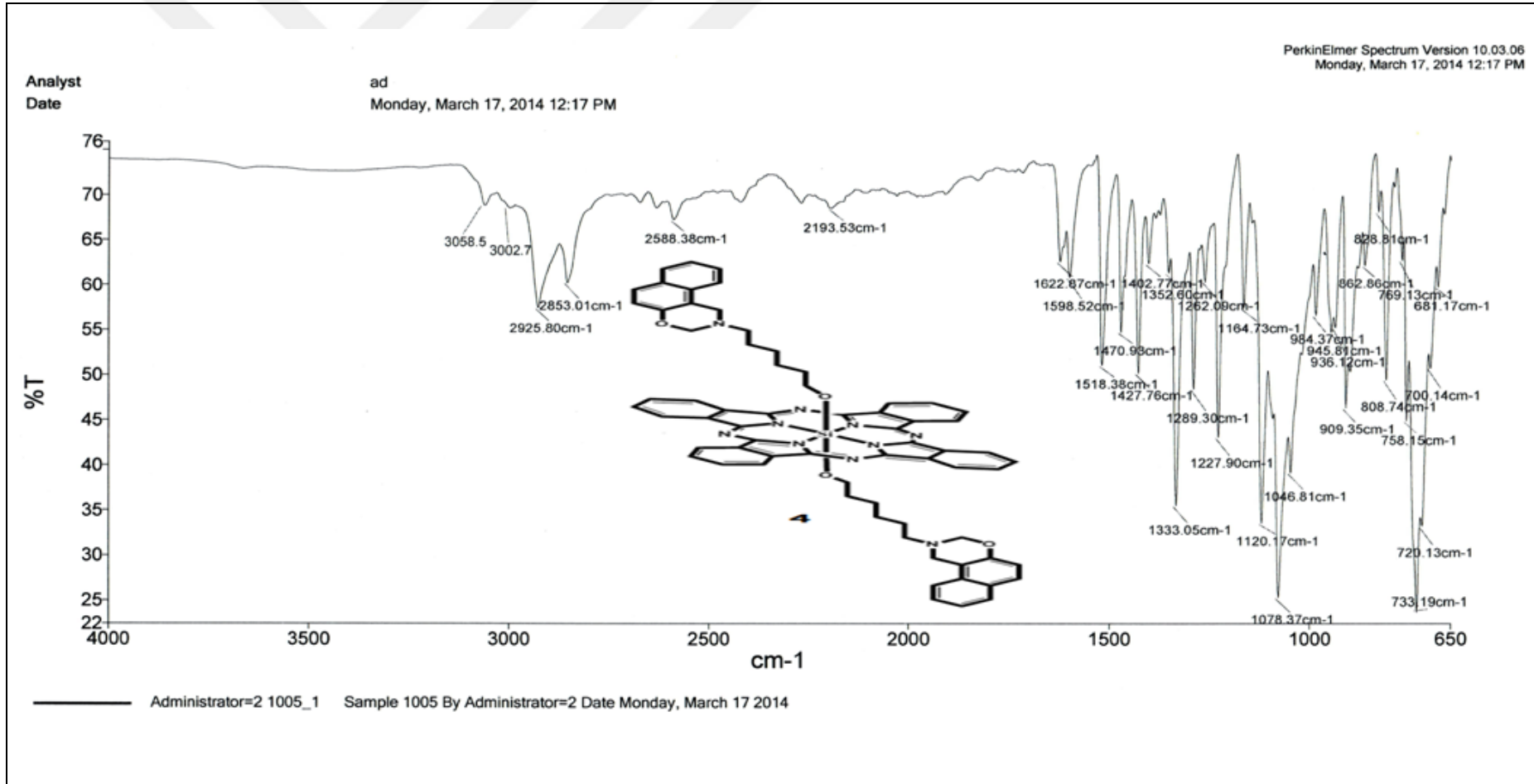
File Name D:\Data\bcosut\T10_nom\0_A8\1

Performed by
Date / Sign

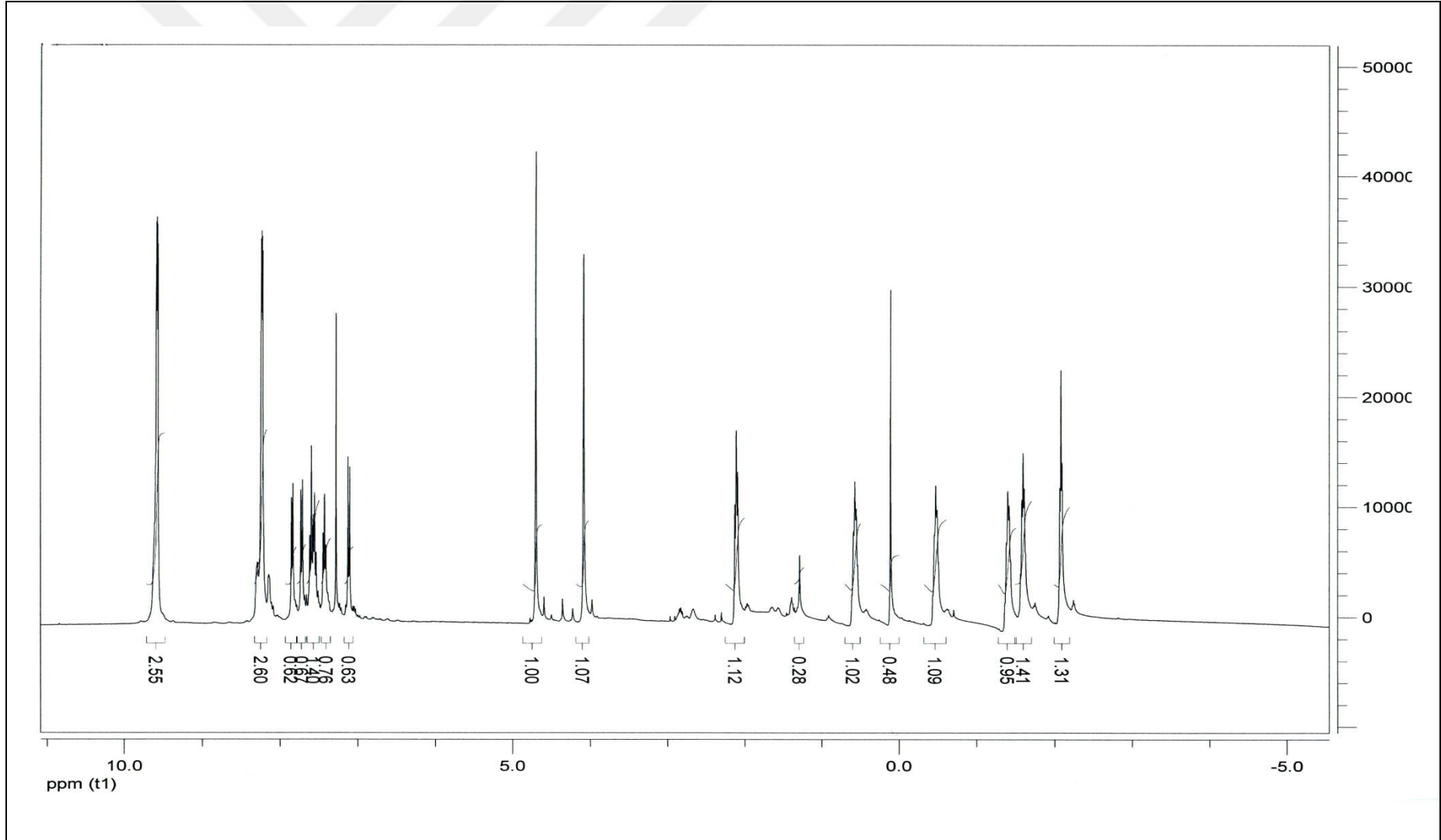
Viewed by
Date / Sign

BRUKER DALTONICS
printed: 7/15/2014 11:54:52 PM

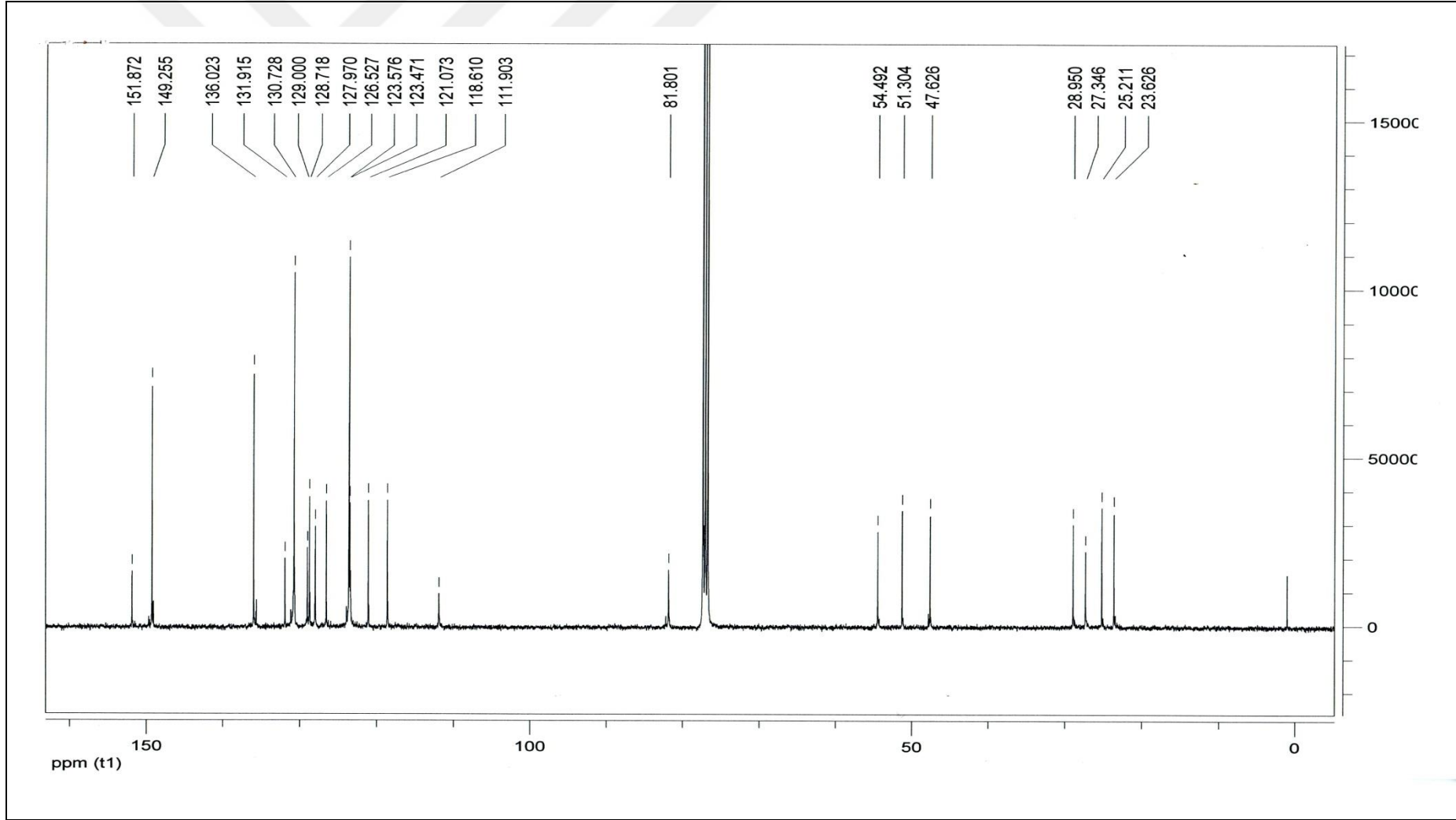
Ek Şekil 12. (3) Bileşiminin Kütle Spektrumu



Ek Şekil 13. (4) Bileşiğinin IR Spektrumu

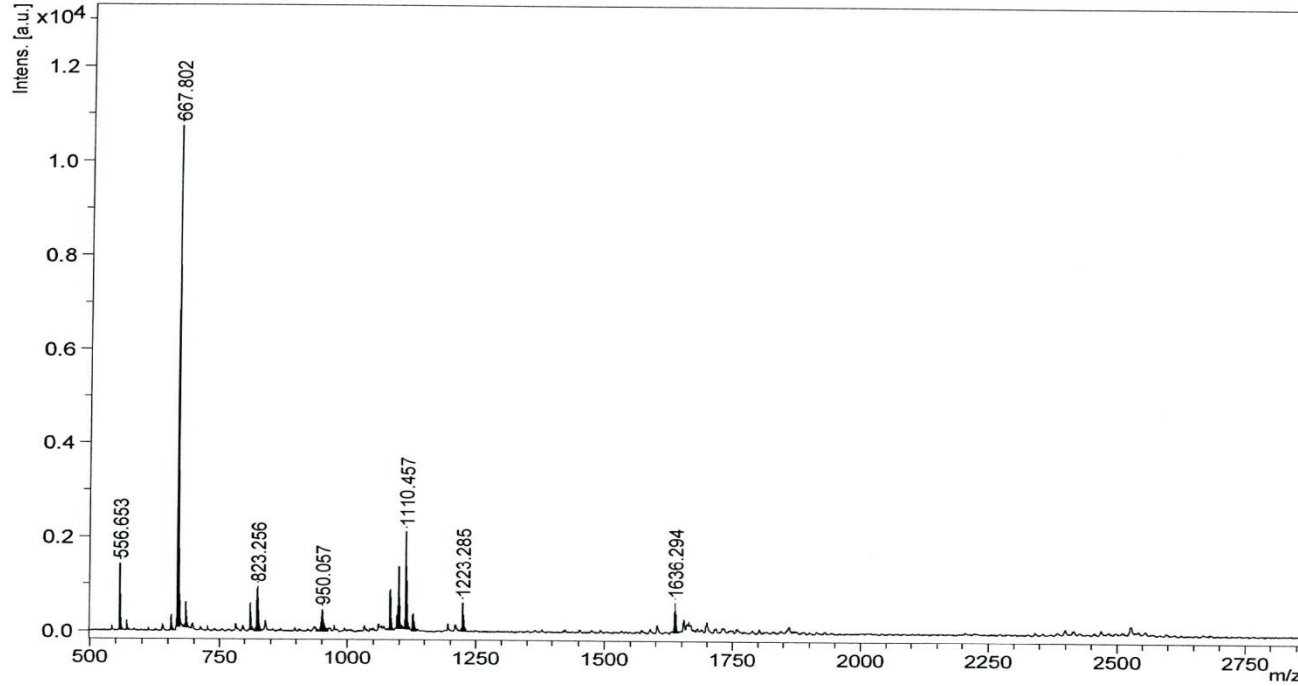


Ek Şekil 14. (4) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Ek Şekil 15. (4) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

T11_nom



m/z	SN	Quality Fac.	Res	Intens.	Area
556.653	41.2	10259	669	1422.84	2017
570.654	6.2	747	692	216.46	308
655.812	8.9	6784	673	323.82	552
667.802	303.3	11583	790	11159.15	17242
683.840	13.4	1562	495	489.40	1213
809.822	13.2	9407	683	568.22	1351
823.256	16.6	4581	296	590.37	3111
950.057	6.7	2025	222	229.85	2050
1081.530	19.8	106962	919	818.54	2210
1095.454	6.8	38	1274	278.63	477
1098.552	20.8	850	451	732.78	3574
1112.457	49.8	49348	981	2004.31	5311
1126.411	8.7	1981	831	312.26	1033
1223.285	14.9	3538	581	411.35	2120
1636.294	14.9	29302	1212	433.91	1862

Date of Acquisition 2014-07-15T23:58:00.000

File Name D:\Data\bcosut\T11_nom\0_A1111

Performed by

Date / Sign

Viewed by

Date / Sign

BRUKER
DALTONICS[®]

printed:7/15/2014 11:59:17 PM

Ek Şekil 16. (4) Bileşiminin Kütle Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

27.12.1986 yılında Trabzon' un Of ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Of' da tamamladıktan sonra 2008 yılında Trabzon Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. Haziran 2013' de aynı bölümden mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi' nde Yüksek Lisansı kazandı. 2013-2014 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Milli Piyango Yabancı Diller Yüksek Okulu'nda bir dönem İngilizce hazırlık eğitimi aldı. 2014 Şubat ayında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalında Yüksek Lisans programına başladı. Orta derecede İngilizce bilmektedir.

