

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**PERİFERAL TETRA SÜBSTİTÜE METALSİZ VE METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager İpek ÖMEROĞLU

HAZİRAN 2014

TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**PERİFERAL TETRA SÜBSTİTÜE METALSİZ VE METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager İpek ÖMEROĞLU

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20.05.2014
Tezin Savunma Tarihi : 09.06.2014

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU

Trabzon 2014

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

İpek ÖMEROĞLU tarafından hazırlanan

**PERİFERAL TETRA SÜBSTİTÜE METALSİZ VE METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 20/05/2014 gün ve 1554 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 : Doç. Dr. İrfan ACAR

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje No: 9670) tarafından desteklenmiştir.

Yüksek Lisans çalışmam süresince engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, yardımını ve desteğini eksik etmeyen, değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na bana ayırdığı zaman ve ilgi için sonsuz teşekkür eder şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Hiçbir konuda yardımını esirgemeyen yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Volkan ÇAKIR'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım süresince, birlikte çalıştığım arkadaşlarıma ve akademik çalışmalarını devam ettiren değerli hocalarıma anlayış ve ilgilerinden dolayı teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, tüm hayatımı ve en değerli günlerimi paylaştığım, zorlu anlarda, kararlarda yanıbaşımındaki destekçim, sabrını, hoşgörüsünü ve sevgisini bir an olsun eksik etmeyen, arkadaş olmanın yanında bana hayat arkadaşı olan en değerlim Oğuz AYYILDIZ'a ve benim bu günlere gelmemde emeği olan, maddi ve manevi desteğini bir kez olsun eksik etmeyen değerli AİLEM'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

İpek ÖMEROĞLU

Trabzon 2014

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Periferal Tetra Sübstitüe Metalsiz ve Metalli 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 laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.
09/06/2014

İpek ÖMEROĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ 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. Ftalosiyanim Türleri.....	8
1.5.1. Metalsiz Ftalosiyanimler (H ₂ Pc).....	8
1.5.2. Metalli Ftalosiyanimler (MPc).....	9
1.5.3. Naftaftalosiyanimler (NPc).....	9
1.5.4. Subftalosiyanimler (SubPc).....	9
1.5.5. Süperftalosiyanimler (SuperPc).....	10
1.5.6. Asimetrik Ftalosiyanimler.....	11
1.5.7. Çözünebilir Ftalosiyanimler.....	12
1.5.8. Polimer Ftalosiyanimler.....	13
1.6. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri.....	13
1.7. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri.....	14
1.8. Ftalosiyanimlerin Çözünürlük Özellikleri.....	15
1.9. Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri.....	16

1.10.	Ftalosiyeninlerin Spektroskopik Özellikleri.....	17
1.10.1.	UV/Vis Spektroskopisi.....	17
1.10.2.	IR Spektroskopisi	18
1.10.3.	NMR Spektroskopisi	18
1.11.	Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri	19
1.11.1.	Metalsiz Ftalosiyenin (H_2Pc) Sentezi.....	20
1.11.2.	Metalli Ftalosiyenin (MPc) Sentezi.....	21
1.12.	Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri	22
1.13.	Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları.....	23
1.14.	Elektrokimyasal Teknikler	24
1.15.	Voltametri.....	25
1.16.	Voltametriye Kullanılan Elektrotlar	26
1.16.1.	Yardımcı Elektrot (Karşıt Elektrot).....	27
1.16.2.	Referans Elektrotlar.....	27
1.16.3.	Çalışma Elektrotları.....	27
1.17.	Voltametik Yöntemler.....	28
1.17.1.	Diferansiyel Puls Voltametri (DPV).....	28
1.17.2.	Kare Dalga Voltametri (SWV)	29
1.17.3.	Dönüşümlü Voltametri (CV).....	30
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	32
2.1.	Kullanılan Aletler	32
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler.....	32
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	32
2.3.1.	4-Nitroftalimid Sentezi.....	32
2.3.2.	4-Nitroftalamid Sentezi	33
2.3.3.	4-Nitroftalonitril Sentezi	33
2.4.	Orjinal Maddelerin Sentezi	33
2.4.1.	4-[(3,4-Dimetoksibenzil)oksi]ftalonitril (3) Sentezi	33
2.4.2.	Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiğinin (4) Sentezi	35
2.4.3.	Kobalt (II) Ftalosiyenin Bileşiğinin (5) Sentezi	36

2.4.4.	Bakır (II) Ftalosiyenin Bileşiminin (6) Sentezi	38
2.4.5.	Okso-Titanyum (IV) Ftalosiyenin Bileşiminin (7) Sentezi	39
2.5.	Elektrokimyasal Ölçümler.....	41
2.5.1.	Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri	41
2.5.2.	Elektrokimyasal Ölçümlerde Ön İşlemler	42
2.5.3.	Ftalosiyenin Türevlerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması.....	42
2.5.4.	Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kare Dalga Voltametrisi (SWV) Ölçümleri.....	43
3.	BULGULAR	44
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	48
4.1.	Sentez ve Karakterizasyon	48
4.2.	Voltametrik Ölçüm Sonuçları	51
5.	ÖNERİLER	60
6.	KAYNAKLAR.....	61
7.	EKLER	67
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

PERİFERAL TETRA SÜBSTİTÜE METALSİZ VE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İpek ÖMEROĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU
2014, 66 Sayfa, 21 Sayfa Ek

Bu çalışmada (3,4-dimetoksibenzil)oksi grubu içeren yeni ftalonitril türevi (**3**) ve periferik tetra-sübstitüe metalsiz, metalli ftalosiyanimler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Yeni ftalosiyanimler, 160 °C’de n-pentanol ve DBU varlığında metal tuzları kullanılarak ftalonitril türevinin (**3**) siklotetramerizasyonu ile hazırlanmıştır. Metalsiz ve metalli ftalosiyanimlerin farklı elektrokimyasal teknolojilerde uygulanabilirliğini belirlemek için elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü ve kare dalga voltametri ile belirlenmiştir. Dönüşümlü ve kare dalga voltametri çalışmaları, bu bileşiklerin teknolojik alanda kullanım için gerekli olan tersinir/tersinmez redoks proseslerine sahip olduklarını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanim, Oksotitanyum, Kobalt, Elektrokimya, Dönüşümlü Voltametri, Kare Dalga Voltametri

Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF
PERIPHERALLY TETRA-SUBSTITUED METAL-FREE AND
METALLOPHTHALOCYANINES

İpek ÖMEROĞLU

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU
2014, 66 Pages, 21 Pages Appendix

In this study, the new phthalonitrile derivative (**3**) bearing (3,4-dimethoxybenzyl)oxy and peripherally tetra-substituted metal-free, metallophthalocyanines have been synthesized and characterized. The new phthalocyanines have been prepared by the cyclotetramerization of phthalonitrile derivative (**3**) in the presence of the corresponding metal salts in n-pentanol, DBU at 160 °C. Electrochemical properties of novel metal-free and metallophthalocyanines (**4**), (**5**), (**6**) and (**7**) were determined by cyclic and square wave voltammetry in order to determine their possible applications in different electrochemical technologies. Cyclic and square wave voltammetric studies show that phthalocyanines have reversible/irreversible redox processes, which are the main requirement for the technological usage of these compounds.

Key Words : Phthalocyanine, Oxotitanium, Cobalt, Electrochemistry, Cyclic Voltammetry, Square Wave Voltammetry

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Azot ve oksijen donör atomu içeren bazı makrosiklik bileşikler.....	3
Şekil 2. Metalli ve metalsiz ftalosiyanın bileşikleri	5
Şekil 3. Metalli ftalosiyanın için ideal geometriler	6
Şekil 4. Ftalosiyanınların porfirin ile ilişkisi.....	7
Şekil 5. Ftalosiyanın halkasında numaralandırma sistemi	8
Şekil 6. Subftalosiyanın örneği	10
Şekil 7. Süperftalosiyanın sentez reaksiyonu	10
Şekil 8. Asimetrik ftalosiyanın sentez reaksiyonu	12
Şekil 9. Çözünebilir ftalosiyanın örnekleri	13
Şekil 10. Ftalosiyanınların kristal yapılarının şematik gösterimi.....	14
Şekil 11. H ve J tipi agregasyonu gösteren moleküller için model	17
Şekil 12. Metalsiz (—) ve metalli (---) ftalosiyanınların genel UV-Vis spektrumları	18
Şekil 13. Ftalosiyanın başlangıç maddeleri.....	19
Şekil 14. Ftalosiyanın sentez yöntemleri.....	20
Şekil 15. Metalsiz ftalosiyanının sentez şeması	21
Şekil 16. Metalli ftalosiyanının genel sentez yöntemleri	22
Şekil 17. Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri	26
Şekil 18. a) Üçlü elektrot sistemi b) Üçlü elektrot devresi	26
Şekil 19. Voltametrde kullanılan çalışma elektrotlarının şematik gösterimi	28
Şekil 20. Diferansiyel puls yöntemi uyarma sinyalleri şematik gösterimi.....	29
Şekil 21. Kare dalga voltamogramı.....	30
Şekil 22. Dönüşümlü voltamogramlar	31
Şekil 23. (3) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	34

Şekil 24. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	36
Şekil 25. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	37
Şekil 26. (6) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	39
Şekil 27. (7) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu.....	41
Şekil 28. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre	43
Şekil 29. a) H ₂ Pc (4) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs ⁻¹ tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramı b) Katodik bölgede alınan SWV voltamogramı.....	52
Şekil 30. a) Cu(II)Pc (6) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs ⁻¹ tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramı b) Katodik bölgede alınan SWV voltamogramı.....	53
Şekil 31. Co(II)Pc (5) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs ⁻¹ tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramı.....	54
Şekil 32. a) Ti(IV)Pc (7) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs ⁻¹ tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramı b) Katodik bölgede alınan SWV voltamogramları.....	56
Şekil 33. a) H ₂ Pc (4) b) Co(II)Pc (5) DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 50-1000 mVs ⁻¹ tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramı ..	58
Şekil 34. a) Cu(II)Pc (6) b) Ti(IV)Pc (7) DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 50- 1000 mVs ⁻¹ tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramı ...	59

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, tablet, ν/cm^{-1}).....	44
Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri	45
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektral değerleri	45
Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektral değerleri	45
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z)	46
Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyantinlerin elektrokimyasal özellikleri	46

KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Absorbans
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
CHCl ₃	: Kloroform
CH ₃ OH	: Metanol
CoCl ₂	: Kobalt(II) Klorür
CuCl ₂	: Bakır(II) Klorür
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	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
e.n	: Erime Noktası
g	: Gram
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
HCl	: Hidrojen Klorür
HNO ₃	: Nitrik Asit
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IR	: Infrared Spektroskopisi
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
N ₂	: Azot
NaHCO ₃	: Sodyum Bikarbonat

NH ₃	: Amonyak
nm	: Nanometre
Pc	: Ftalosiyanin
SWV	: Kare Dalga Voltametri
TBAP	: Tetrabütülamonyum Perklorat
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
Å	: Angström
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
°C	: Santigrad derece
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

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Koordinasyon bileşiklerindeki bazı maddeler ilk zamanlarda, kimyacılar oldukça karmaşık gelmiş dolayısıyla bu maddelere “kompleks bileşikler” demişlerdir. Günümüzde ise bu tür maddelere “koordinasyon bileşikleri”, bu bileşikleri inceleyen bilim dalına da “koordinasyon kimyası” adı verilmiştir [1]. Kullanım alanı yaygın olan koordinasyon kimyasında yapılan çalışmalar son yıllarda çok hızlı ilerlemeler göstermiştir [2]. Bu hızlı ilerlemeler ve koordinasyon bileşiklerinin organik ve inorganik maddelerin reaksiyonlarından oluşması günümüzde organik ve inorganik kimya arasında bir bağ oluşturmuştur [1].

Koordinasyon kimyası ve kompleks bileşiklerin yapılarının aydınlatılması konusundaki ilk çalışmalar Danimarkalı kimyager S. M. Jorgensen (1837-1914) ve İsviçreli bilim adamı Alfred Werner (1866-1919) tarafından gerçekleştirilmiştir. Werner’ in koordinasyon teorisi üzerindeki çalışmaları kendisine 1913 yılında Nobel Ödülünü kazandırmıştır [3].

Kompleks bileşikler veya diğer adı ile koordinasyon bileşikleri bir metal katyonunun inorganik iyonlarla veya polar organik moleküller ile verdiği katılma ürünleridir. Bu bileşiklerde katyona “merkez atom” denirken merkez atoma bağlanan gruplara “ligand” adı verilir. Merkez atom elektron çifti alan (akseptör) bir Lewis asidi iken ligandlar elektron çifti veren (donör) Lewis bazlarıdır. Merkez atom ile ligandlar arasında elektron çifti alış veriş ile oluşan bağa “Koordine Kovalent Bağ” adı verilir. Ligandlarda elektron çifti veren atom donör atomdur ve dış (dentat) olarak adlandırılır. Donör atom sayısına bağlı olarak ligandlar tek dişli (monodentat) ve çok dişli (polidentat) ligandlar olmak üzere ikiye ayrılır. Metal ile reaksiyona giren ligand donör özelliğe sahip iki ya da daha fazla atom içeriyorsa bu durumda kompleks bileşik bir ya da daha fazla halkalı yapı içerir. Meydana gelen molekül “şelat bileşiği” veya “metal şelat” olarak adlandırılır ve metal ile reaksiyona giren bu tür liganlarada “şelat teşkil edici” denir [2]. Genel olarak bütün şelatlar beşli ya da altılı halkalar meydana getirirler. Halkalar doymuş ise beş üyeliler, doymamış ise altı üyeliler sağlamdır. Dış sayısı ve halka sayısı arttıkça kompleksin sağlamlılığı da artar [4]. 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. Koordinasyon sayısı, Alfred Werner’in de kendi teorisinde açıkladığı üzere yardımcı (yan) valens ile belirlenir. Bir koordinasyon bileşiğinde merkez atomu ile koordine olmuş grupların veya ligandların içinde bulunduğu hacme “iç koordinasyon küresi” denir. Bu şekilde merkez iyonu ve ligandlar, bileşiğin iç koordinasyon küresini oluştururken, iç küreden başka çoğu kez negatif ve pozitif iyonlar içeren bir de “dış koordinasyon küresi” vardır. Dış koordinasyon küresinde yer alan iyonlar kompleks iyonuna iyonik olarak bağlanırlar ve bu bileşik suda çözüldüğünde serbest iyonlar halinde ayrılırlar. Bunun tersine merkez iyonu ile ligandlar arasındaki bağ yüzde yüz iyonik karakterde değildir ve çözeltilde iç koordinasyon küresinin tamamı bir kompleks halinde bulunur [5].

Koordinasyon bileşiği oluşturucu ligandların donör özellikleri koordinasyon bağı teşkilinde önemlidir. Bu sebeple elde edilen bir koordinasyon bileşiğinde metal ile ligand arasındaki koordine kovalent bağ (koordinasyon bağı), metal ve ligandın özelliklerine bağlı olarak kovalent veya iyonik karakterde olabilir. Kompleks veya şelat bileşiğinin gösterdiği özellikler; metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, donör atomlarının özelliklerine ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin organik ve inorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkması bu özellikten dolayıdır. Klasik kimyasal teoriler bu bağ karakterini açıklamada güçlük çekse de her bir teori bu yapının belirli bir kısmını açıklayabilir. Koordinasyon bileşiklerinin yapısının aydınlatılması için ele alınan ilk teori Valens Bağ Teorisidir. Bu teori; merkez atomunu valens orbitallerinin enerji seviyelerinin birbirine yakın olmasını dikkate alarak söz konusu orbitaller arasında hibritleşmenin varlığını ve bu sebeple oluşan sigma (σ) bağlarını esas alır. Dolayısıyla bu teoriye göre katyonlar ancak valens sayısı kadar bağ yapabilir. Böyle bir yaklaşım koordinasyon kimyası için son derece sakıncalı olmuş ve uzun yıllar gelişmesini engellemiştir. Oysa aynı teori organik kimyanın gelişmesine çok yardımcı olmuştur [6].

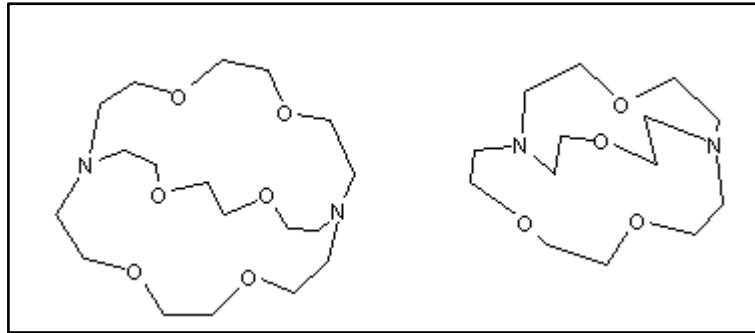
Valens Bağ Teorisinden sonra, merkez atom ve ligand etkileşimini elektrostatik etkileşime dayandırarak açıklayan Kristal Alan Teorisi ortaya çıkmıştır ve 1950’li yıllara kadar valens bağ teorisinin açıklayamadığı bazı özellikleri açıklamıştır [7]. Kristal Alan Teorisinden sonra ise bütün bileşiklerin moleküler yapıda olduğu ve merkez atom ile ligandlar arasındaki bağların orbital bindirmesi sonucu oluştuğunu gösteren Moleküler Orbital Teori ve son olarakta Ligand Alan Teori ortaya çıkmıştır. Bu bileşiklerin

yapılarının aydınlatılmasında Moleküler Orbital Teori ve Ligand Alan Teori sıklıkla kullanılmaktadır [8].

Koordinasyon bileşikleri günümüzde birçok yerde kullanılmaktadır ve canlı yapılarda hayati öneme sahiptirler. Mesela, hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hemin prostetik grubu bu tür bileşiklere bir örnektir. Yine bitkilerde fotosentez olayını gerçekleştiren ve hayati öneme sahip olan yeşil pigment klorofil maddesi de bir magnezyum-pirrol kompleksidir. Koordinasyon kimyasının vic-dioksim ve makrosiklik grubu bileşikleri günümüzde boyar maddeler ve lak sanayiinde, otooksidasyon kataliz, polimerizasyon endüstrisinde, analitik reaktifler olarak, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayiinde, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, biyolojik sistemlerde model bileşikler olarak kullanılmaktadırlar [9].

1.2. Makrosiklik Bileşikler

Makrosiklik bileşikler, ortaklanmış ya da siklik bir iskelete bağlanmış donör atomları içeren siklik organik bileşiklerdir. Genellikle makrosiklik bileşikler en az üç donör atom (oksijen, azot, kükürt, fosfor, arsenik, silisyum gibi atomlar) içerirler ve makrosiklik halka minimum dokuz atomdan meydana gelir. Makrosiklik bileşiklerin yapıları incelendiğinde, hidrofilik karakterde bir iç oyuk ve dış kısımda hidrofobik karakterde esnek bir çerçeveden oluşmaktadır [10].



Şekil 1. Azot ve oksijen donör atomu içeren bazı makrosiklik bileşikler

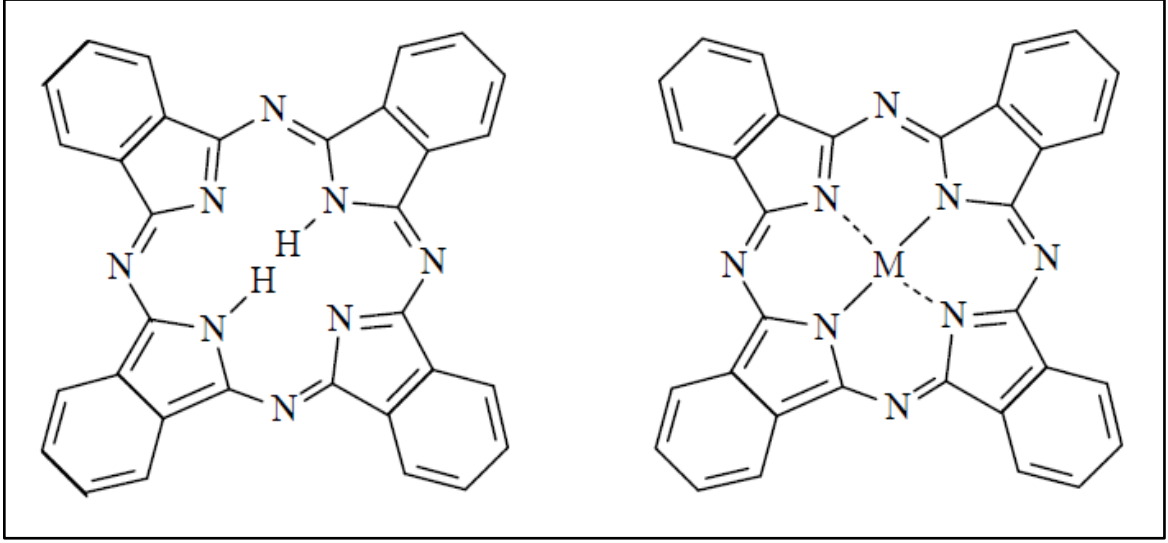
Ftalosiyeninler, kriptandlar, kaliksarenler, porfirazinler, polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşik sınıfında yer alır. Makrosiklik yapılardan olan polieterler, politiyoeterler ve poliaminler çok ilginç ve farklı iyon bağlama özellikleri gösterirler. Özellikle polieterler alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı kuvvetli affinite gösterirler. Bundan dolayı biyolojik sistemlerde iyon taşınması ile ilgili çalışmalarda “iyon taşıyıcı molekül” olarak kullanılırlar [11].

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 [12,13].

1.3. Ftalosiyeninler

Ftalosiyenin adını Yunancada mineral yağı anlamına gelen *naphta* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinden alır. $18-\pi$ elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) makrosiklik bileşiklerdir. Maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen koyu renkleri vardır. Genel olarak tetrabenzotetraazaporfirinler veya dört izoindolin birimlerinin kondenzasyon ürünleri olarak bilinir. Metalli ftalosiyeninlerin oluşumu molekülde merkezde bulunan izoindolün hidrojen atomlarının metal katyon ile yer değiştirmesi ile olur [14].

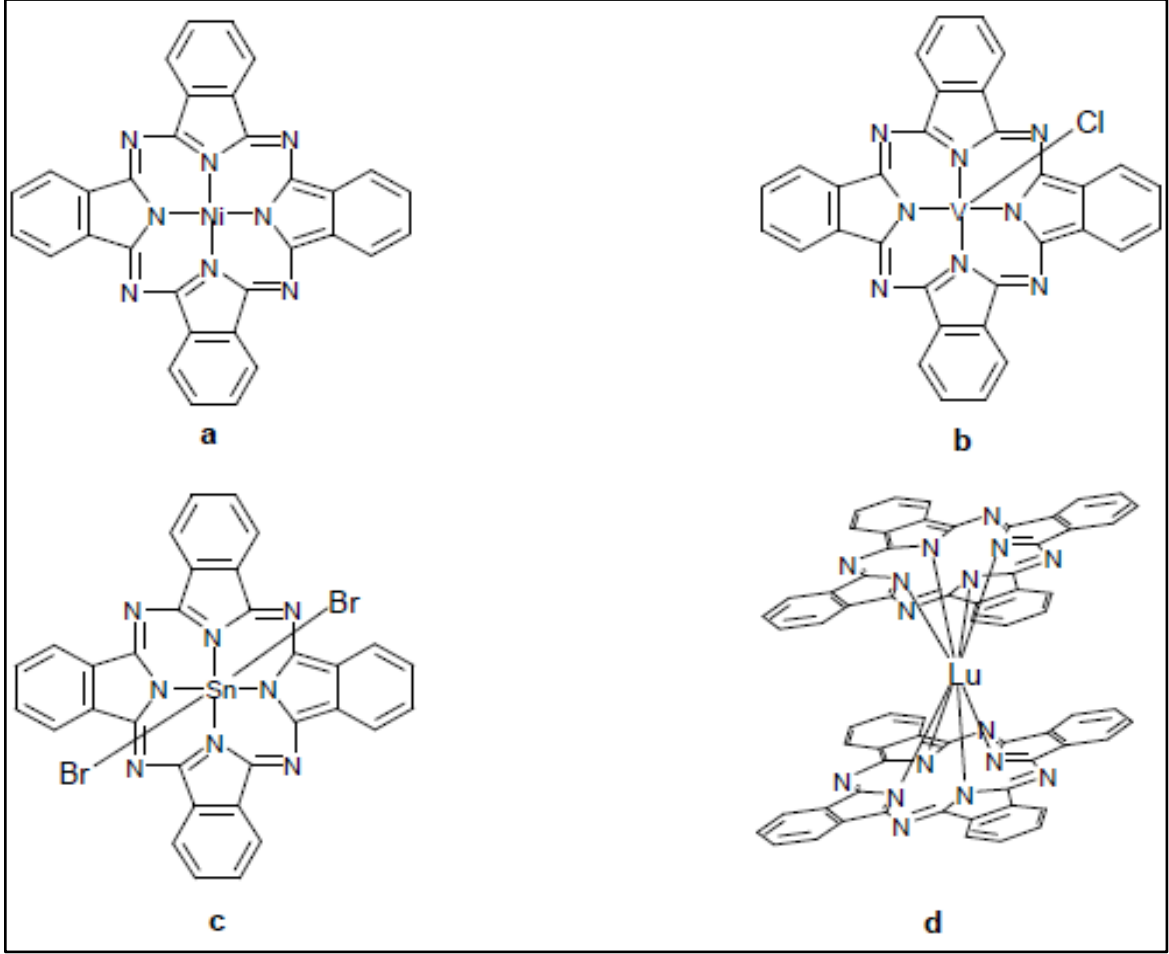
Ftalosiyeninler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından asetik asit ve ftalimit'den o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Bunun yanı sıra 1927 yılında Diesbach ve Van Der Weid tarafından o-dibromobenzenin bakır siyanürle piridin içerisinde $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılması ile mavi renkli ürün olarak bakır ftalosiyenin elde edilmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [15,16]. Ftalosiyeninlerin yapısı 1929'dan 1933'e kadar Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar neticesinde aydınlatılmıştır. Linstead ftalosiyeninler üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapılarını doğrulamış, X-ışını veya elektron mikroskobu gibi metotlarla da ftalosiyeninlerin düzlemselliği tespit edilmiştir [17,18].



Şekil 2. Metalli ve metallsiz ftalosiyenin bileşikleri

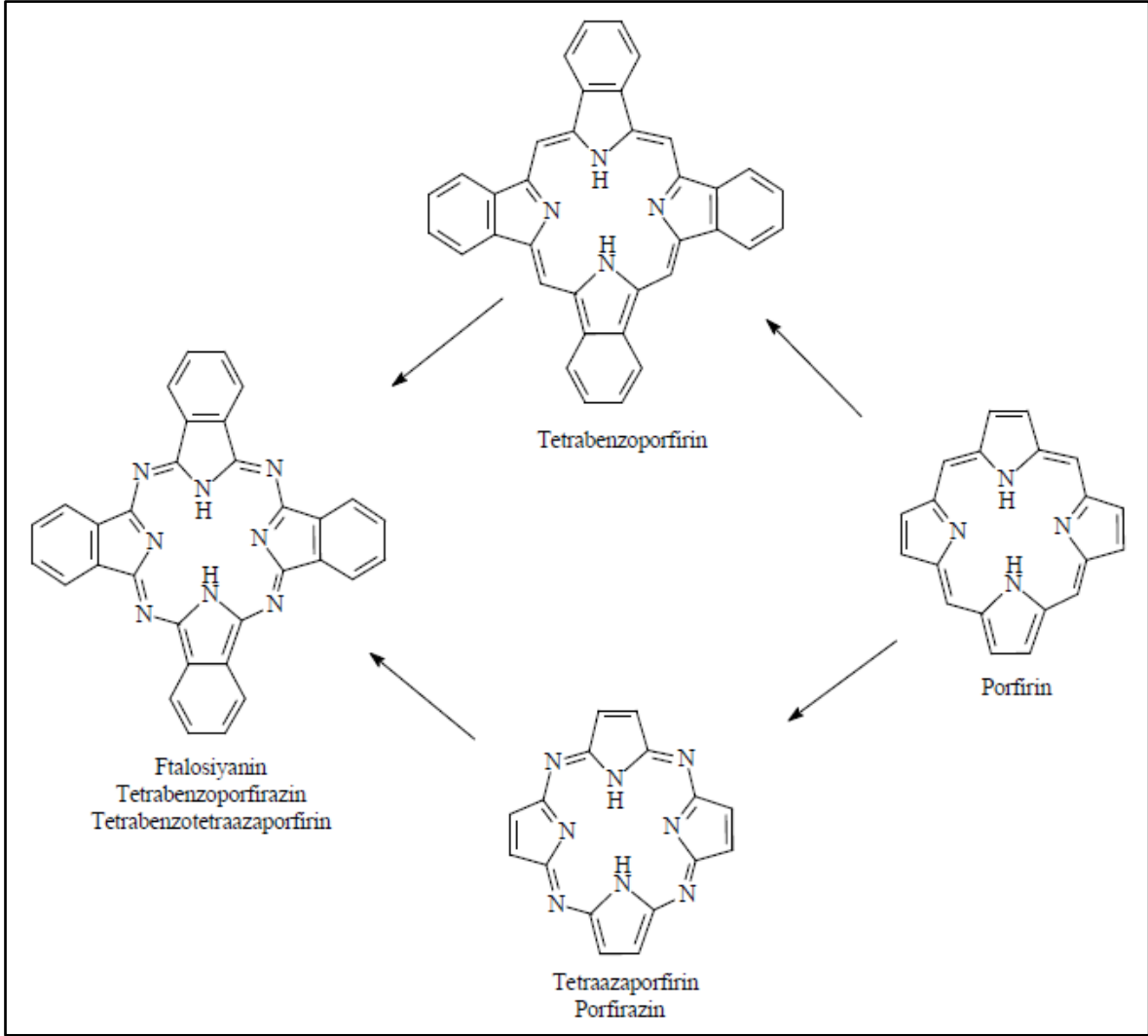
Günümüze kadar yaklaşık 70 farklı element ftalosiyeninlerde merkez atom olarak kullanılmıştır. Kare düzlem geometride olan ftalosiyenin koordinasyon sayısı dördür. Daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle, karepiramit, tetrahedral ve oktahedral gibi yapılar oluşur. Ftalosiyenler, Lantanid ve Aktinidlerle sekiz koordinasyonlu sandviç tarzı kompleks oluştururlar [19].

Metalli ftalosiyenin için ideal geometriler Şekil 3’de verilmiştir. a) kare düzlem b) kare piramit c) oktahedral ve d) sandviç şeklindeki yapılarıdır.



Şekil 3. Metalli ftalosiyanin için ideal geometriler

Ftalosiyanin yapısı doğal olarak bulunan porfirin halka sistemine oldukça benzerdir. Porfirin yapısı, dört pirol biriminin metil karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört izoindolin grubunun azo azotları ile bir arada tutunması ile oluşur. Ftalosiyanin de porfirin halkası gibi 18 π -elektron sistemi ile Hückel kuralına göre aromatik özellik gösterir. Ftalosiyanin yapısında halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır. Bağ açısı ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun ftalosiyanin yapısının porfirin yapısına göre küçülmesine neden olmaktadır [20].

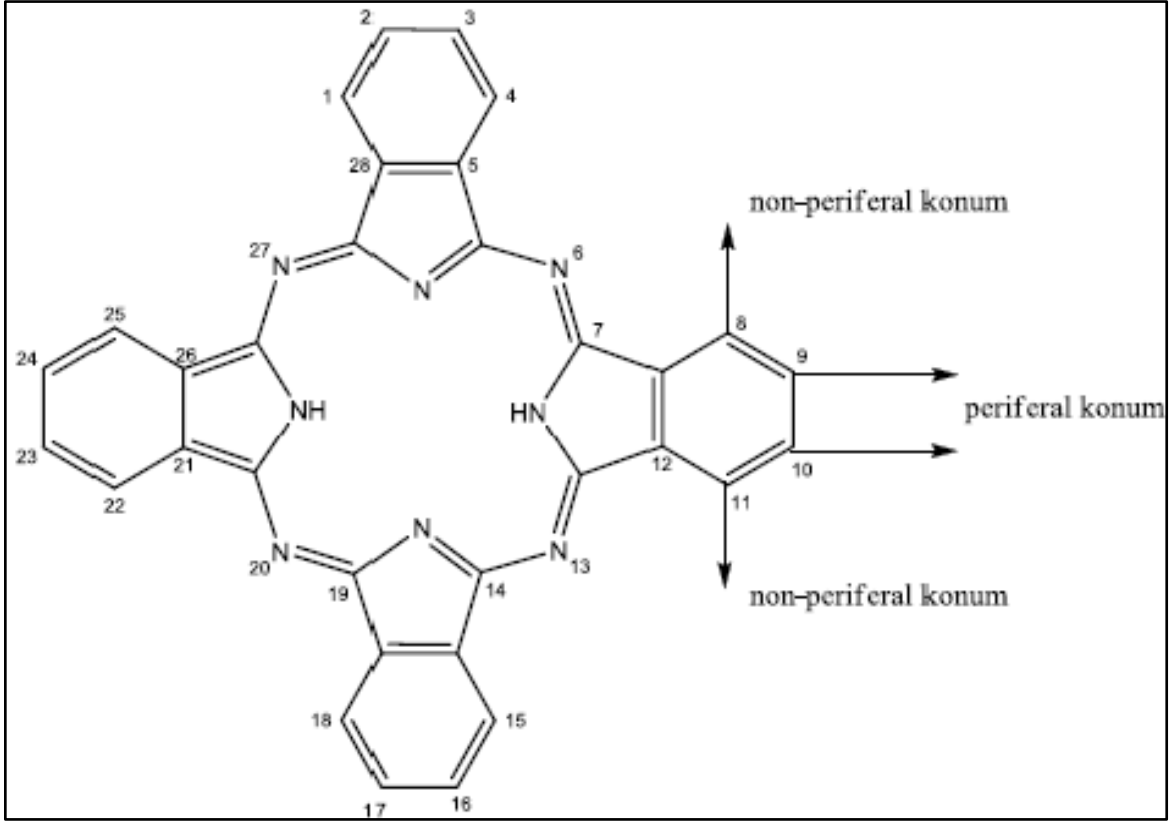


Şekil 4. Ftalosiyanınların porfirin ile ilişkisi

1.4. Ftalosiyanınların Adlandırılması

Metal içeren ftalosiyanınlarda katyon ftalosiyanınından önce yazılır ve MPc olarak, metal içermeyen ftalosiyanınlarda ise H₂Pc yada sadece Pc olarak kısaltma yapılır.

Ftalosiyanın halkası Şekil 5'deki gibi numaralandırma sistemi ile numaralandırılır. Bu makrosiklik sistemde dört benzen halkasına bağlanabilecek on altı yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 karbon atomları periferel (dış, dışa ait), 1,4,8,11,15,18,22,25 karbon atomları ise non-periferel (periferel olmayan) yerler diye adlandırılır [21].



Şekil 5. Ftalosiyenin halkasında numaralandırma sistemi

1.5. Ftalosiyenin Türleri

1.5.1. Metallsiz Ftalosiyeninler (H_2Pc)

Ftalonitrillerden, genelde çözücünün kullanılıp kullanılmamasıyla metallsiz ftalosiyeninler sentezlenebilir [22]. En fazla kullanılan çözücüler, n-pentanol ve DMAE (2-(N,N-dimetilamino)etanol) gibi hidrojen verici çözücülerdir [23]. DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) gibi bazik bir katalizör ürün verimini artırmak için kullanılmaktadır. Lityum ya da sodyum alkoksit bazları kullanıldığında ise, alkali metal ftalosiyeninleri oluşur. Bu alkali metal ftalosiyenin bileşiğine su ya da asit eklenirse serbest baz olan metallsiz ftalosiyenin meydana gelir. Çözücünün kullanılmadığı metallsiz ftalosiyenin eldesi için, ftalonitril ve hidrokinon yaklaşık 200 °C'de ısıtılır [24,25].

1.5.2. Metalli Ftalosiyeninler (MPc)

Metalli ftalosiyeninler metallsiz ftalosiyenlere göre daha kolay ve daha yüksek verimde sentezlenir. Bunun sebebi reaksiyon sırasında metalin oluşturduğu template etkidir. Bu sayede reaktantlar uygun pozisyonda birbirlerine bağlanırlar. Metalli ftalosiyeninlerin sentezinde n-pentanol veya benzer alkoller kullanılır. Reaksiyon n-pentanol veya kullanılan benzer alkollerin kaynama sıcaklığında gerçekleştirilir. Bazı katalizör olarak genelde DBU kullanılır. Günümüzde metalli ftalosiyeninlerin sentezi çok çalışılan bir konudur bunun nedeni metalli ftalosiyeninlerin çok iyi iletkenlik göstermeleri ve çok kaliteli ince film oluşturmalarıdır. Ayrıca metalli ftalosiyeninlerin moleküler ve kristal yapıları kolaylıkla değiştirilip çeşitli özellikleri incelenebilir [26].

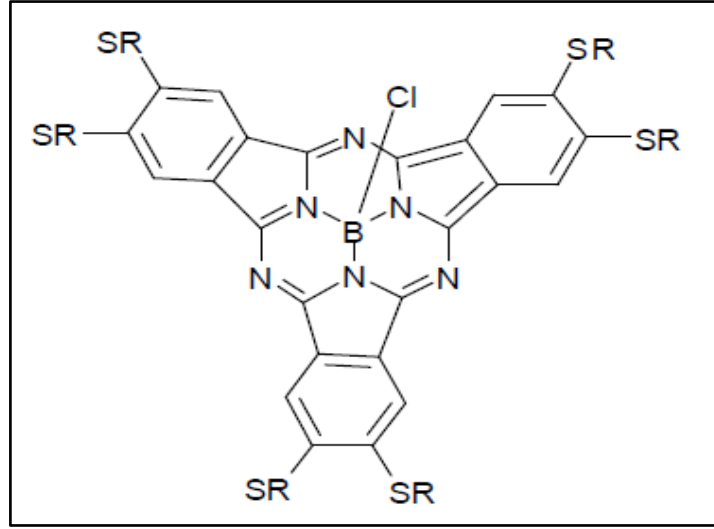
1.5.3. Naftaftalosiyeninler (NPc)

Ftalosiyeninlerin diğer bir türevi naftaftalosiyeninlerdir ve her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar. Işık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verilir. İlave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çeken bu koyu yeşil kristal bileşikler kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar [26,27].

1.5.4. Subftalosiyeninler (SubPc)

Subftalosiyeninler, ftalosiyeninlerin en düşük homolog serisini oluşturan ve üç diiminoizoidolinin azot atomlarıyla bor atomuna bağlandığı düzlemsel olmayan kase şeklindeki aromatik makrosikliklerdir [28].

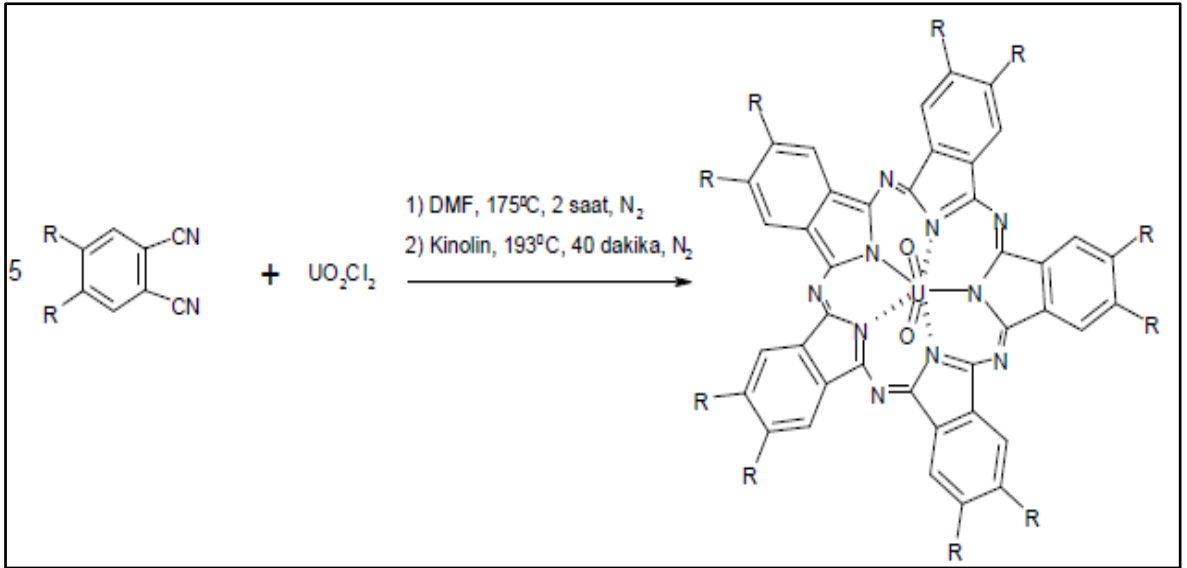
Subftalosiyeninler delokalize olmuş $14-\pi$ elektronu ihtiva eden sistemlerdir ve bu nedenle UV-Vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve Soret ile Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyeninlerin diğer bir türü de subnaftaftalosiyeninlerdir. Subnaftaftalosiyeninler delokalize olmuş $20-\pi$ elektronu ihtiva eden konjuge sistemlerdir. Subnaftaftalosiyeninler de UV-Vis spektrumunda 302 ve 667 nm'de Soret ve Q bandı benzeri pikler verirler [29].



Şekil 6. Subftalosiyani örneği

1.5.5. Süperftalosiyani (SuperPc)

Süperftalosiyani bileşikleri, kuru DMF'li ortamda süstitüe ftalonitril ile susuz UO_2Cl_2 'nin siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilirler. Reaksiyon verimi çok düşük olup, genellikle izomerlerin karışımı halinde bulunurlar [30].

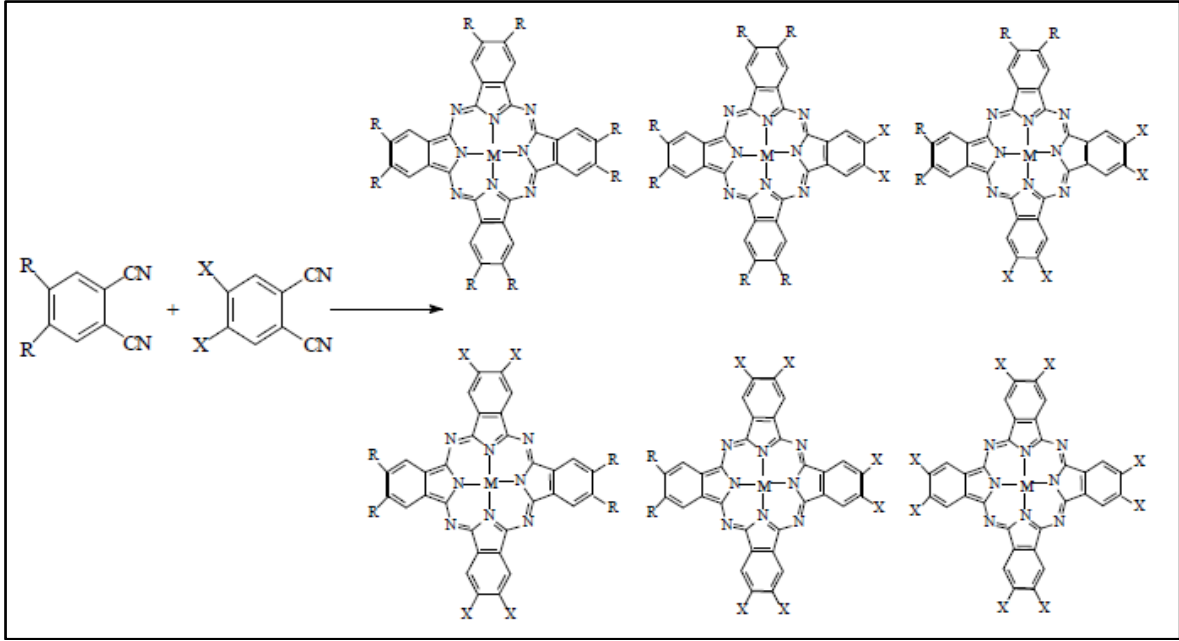


Şekil 7. Süperftalosiyani sentez reaksiyonu

Süperftalosiyeninler 22 π -elektron sistemine sahip Hückel kuralına uyan ($4n+2$) yani aromatik özellik gösteren makrosikliklerdir. Diğer ftalosiyenlerde olduğu gibi π -elektronları halkada delakolize olmuştur. Süperftalosiyeninlerin yapısı halkadaki azot atomları ile uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometrilerde koordinasyonu sonucu oluşur. Süperftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumlarında 914 nm'de yoğun bir band 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir absorpsiyon bandları gözlemlenir. Süperftalosiyeninler diğer ftalosiyenlere göre düzlemsellikten bayağı bir sapma gösterir bunu süperftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından anlayabiliriz. Metalli ftalosiyeninlerin kolaylıkla demetalasyon reaksiyonu verdiği şartlarda süperftalosiyeninler asitlerle reaksiyona sokulursa bu durumda 4 tane iminoizoindol birimi ihtiva eden diğer ftalosiyenlere dönüşürler [27,29,30].

1.5.6. Asimetrik Ftalosiyeninler

Asimetrik ftalosiyeninler, asimetrik süstitüe bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-,3,4,5-, 3,4,6-substitue hali) veya iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. Kobayashi ve arkadaşları tarafından iki farklı ftalonitril kullanıldığında AAAB türünde tek bir ürünün sentezi yapılmıştır. Bu sentez iki ekivalent disiyanobenzo-15-taç-5, iki ekivalent 3,6-difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260 °C' de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç defa farklı çözücü sistemleri ile bazik alümina kolondan geçirilmiştir [31].

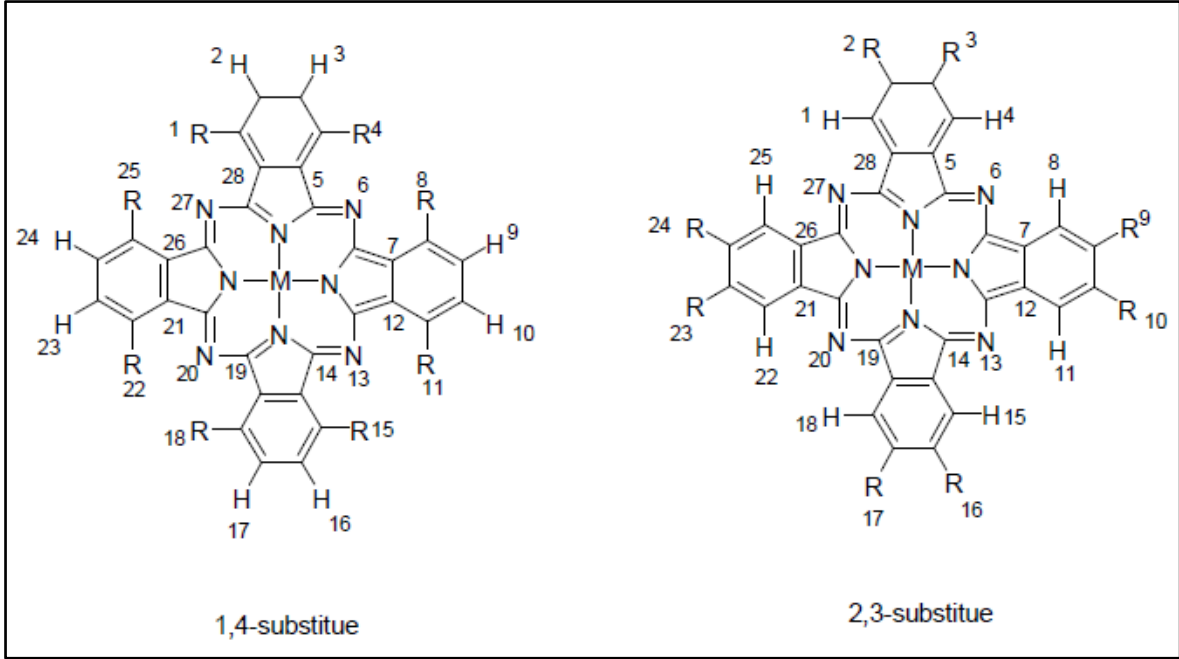


Şekil 8. Asimetrik ftalosiyanın sentez reaksiyonu

1.5.7. Çözünabilir Ftalosiyaninler

Bir makro halkanın çevresine uzun zincirli, büyük moleküllerin bağlanması ya da merkezi metal atomuna aksiyal ligandların eklenmesi, ftalosiyaninlerin organik çözücülerde daha iyi çözünmesini sağlayabilir [32].

2,3,9,10,16,17,23,24- veya 1,4,8,11,15,18,22,25- pozisyonlarından süstitüentlerin bağlanması ile elde edilen tetra ya da okta süstitüe ftalosiyaninler elde edilir. Bunlar sırası ile 2,3- ve 1,4- süstitüe ftalosiyaninler olarak adlandırılır. Bu ftalosiyaninler 4-, 4,5- ve 3-, 3,6- süstitüe ftalonitrillerden ayrı ayrı sentezlenebilir. Aynı zamanda bu ftalosiyaninler çevresel olarak en fazla incelenen ftalosiyanin türleridirler. Bu yaygın ftalosiyaninlerden başka 1,3,8,10,15,17,22,24- oktasüstitüe ve 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25- hegzadekasüstitüe ftalosiyaninler de sentezlenmiştir [33].



Şekil 9. Çözünabilir ftalosiyanın örnekleri

1.5.8. Polimer Ftalosiyaninler

Bir ftalosiyanınin polimer ile birleşmesi ya da bir ftalosiyanınin polimer içerisine yerleşmesi ile polimerik ftalosiyaninler meydana gelir. Polimerik ftalosiyaninlerin molekül ağırlığı diğer ftalosiyaninlere göre çok daha büyüktür. Farklı metotlar kullanılarak sentezlenen polimerik ftalosiyaninlerin rengi siyah, kahverengi veya mavidir. Kahverengi ve siyah renk genellikle safsızlıklardan kaynaklanır. Polimerik ftalosiyaninler 500 °C'ye kadar termal karalılık gösterirler. Polimer ftalosiyaninlerden yapılan ince filmler 10^{-2} ile 10^{-7} S.cm⁻¹ aralığında iletkenlik gösterir. Ayrıca ince polimer filmler gelişmiş elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikler gösterirler [34].

1.6. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

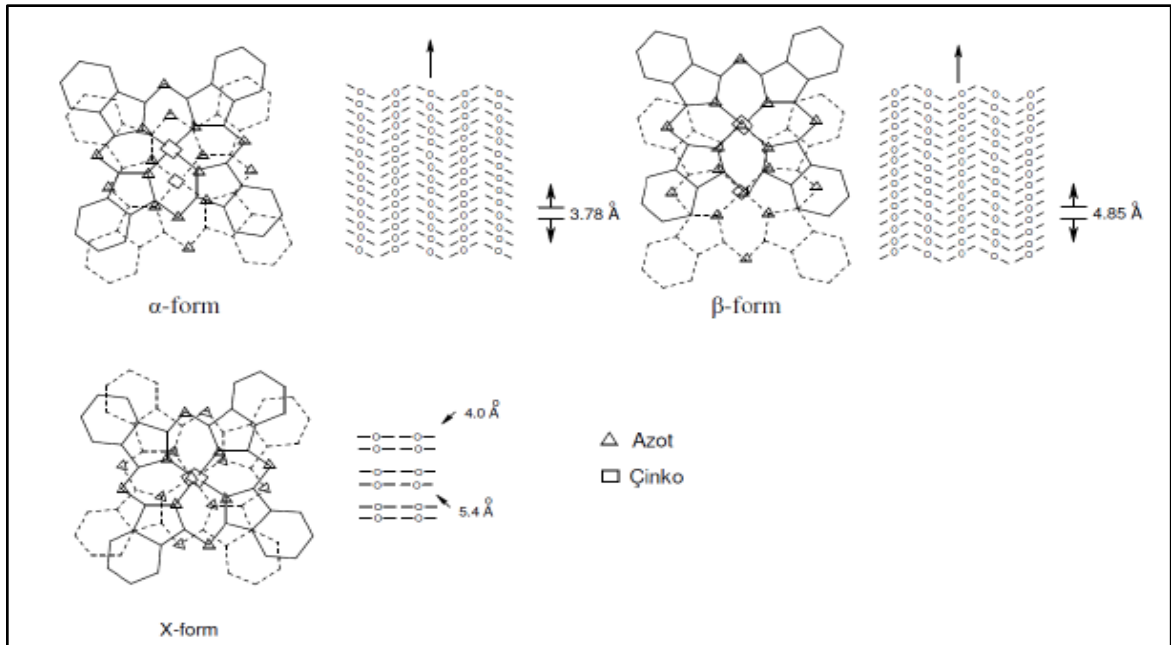
Ftalosiyaninler kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Çoğunun erime noktası yoktur. Havada 400-500°C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'den önce bozunmazlar. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalamide parçalanarak makro halka bozunur [35].

Ftalosiyanimlerin kararlılığı merkez kavitenin çapı ile metal atomunun atomik çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyanimlerin merkez kavitesinin çapı 1.35 \AA 'dur. Metallerin atomik çapları bu değerden önemli düzeyde büyük veya küçük olduğu zaman metal atomları ftalosiyanimden kolaylıkla ayrılabilir [36].

Ftalosiyanimler kolayca yükseltgenir veya indirgenebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi şartlara bağlı olarak ftalosiyanim halkasında da tersinir veya tersinmez olabilir. Bütün ftalosiyanimler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile ftalimide yükseltgenir [37].

1.7. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyanimler genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Sübstitüe olmamış ftalosiyanimlerin α -yapısı ve β -yapısı olmak üzere 2 tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk ve termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β - formu, α -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X-formu vardır [38].



Şekil 10. Ftalosiyanimlerin kristal yapılarının şematik gösterimi

α -Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözülmüş ftalosiyanınin hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha kararlı olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -Formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir [15]. X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka 0,3 Å sapma ile düzlemseldir. Metalli ftalosiyanınin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3,4 Å'dur ve molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [39,40].

Ftalosiyanınin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakum ve 500 °C'nin üzerinde süblimleşir. Ftalosiyanıninler yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler. İletkenlikleri 10^{-15} ile 10^{-4} Scm⁻¹ arasında değişmektedir [41]. Ftalosiyanıninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem molekülünün varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metallerle doldurulur [42].

1.8. Ftalosiyanıninlerin Çözünürlük Özellikleri

Ftalosiyanıninlerin en önemli dezavantajlarından biri yaygın çözücülerde veya suda çözünürlüğünün az olmasıdır. Onların az çözünür olmaları, çözünür türevlerinin sentezini elde etmek gibi önemli konularda zorluk çıkarmaktadır. Metalli ftalosiyanıninler elektrokovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrokovalent ftalosiyanıninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik inorganik asitler, sulu alkol ve su ile işleme sokma sonucu metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanınin elde edilir. Diğerlerinden farklı olarak lityum ftalosiyanınin oda sıcaklığında alkolde çözünür ve diğer metal tuzları kullanıldığında, tuzun metal katyonu ile Li yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanınin oluşturur [43].

Birçok ftalosiyanınin organik çözücülerde çözülmemesine rağmen, çözünürlükleri bazı gruplar eklenerek artırılabilir. Ftalosiyanıninlerin boyalar ve pigmentler gibi geleneksel kullanımlarının dışında, çözünür ftalosiyanıninlerin daha geniş alanda kullanımı vardır. Bu yüzden, çözünür ftalosiyanıninlerin teknolojik gelişimde yeri büyüktür. Ftalosiyanıninlerin çözünürlüğü, onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması açısından çok önemlidir. Ftalosiyanıninlerin polar solventlerde ve suda çözünürlüğü genellikle periferik pozisyonlara, polar veya iyonik grupların (örneğin; $-\text{SO}_3^-$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{COO}^-$ gibi)

eklenmesiyle artar. Apolar organik çözücülerde çözünür yapmak için ise bu grupların uzun alkil veya alkoksi zincirleri, büyük süstitüentler veya taç eter gibi makrosiklik yapıların bağlanması gerekmektedir [44].

1.9. Ftalosiyanın Agregasyon Özellikleri

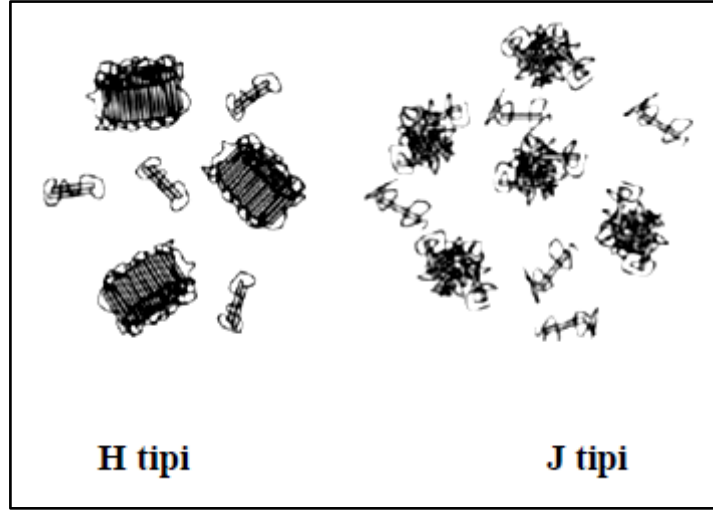
Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyanın agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar;

- Çözücü etkisi
- Konsantrasyon etkisi
- Faz hali (katı, sıvı, gaz)
- Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- Sıcaklık
- Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması
- Ftalosiyanın, metalsiz ya da metalli ftalosiyanın oluşu ve makrosiklik birim

içeren ftalosiyanın için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarının etkisi [45].

Kasha'nın aktardığına göre agrege türlerin absorpsiyon bandı maviye kayar. Monomer ile ilgili olan bant monomerin polarizasyon eksenini ile agrege molekülün merkezi arasında 54.7° 'den büyük bir açı varsa ve aralarındaki açı 90° ise moleküller yüz yüze agregedir. Bu agregasyon "H tipi agregasyon" olarak adlandırılır. H tipi agregasyon sonucu spektrumda maviye kayma gözlenir. Diğer yandan açı kritik açı 54.7° 'den küçük ise bu tip agregasyon "J tipi agregasyon" olarak adlandırılır. J tipi agregasyon sonucunda ise spektrumda kırmızıya kayma gözlenir. Yüz yüze bir araya gelme yani H tipi agregasyon ftalosiyanın en sık gözlenen agregasyon çeşididir. J tipi agregasyon daha seyrek gözlenmektedir. Bir tert butil süstitüentine sahip antimon ftalosiyanın bileşiminin Q bandında kırmızıya kayma gözlenmiştir [46].

Metalli ftalosiyanın bileşiklerinde metallerin periferik koordinasyonu da maviye kayma ile sonuçlanmaktadır [47].



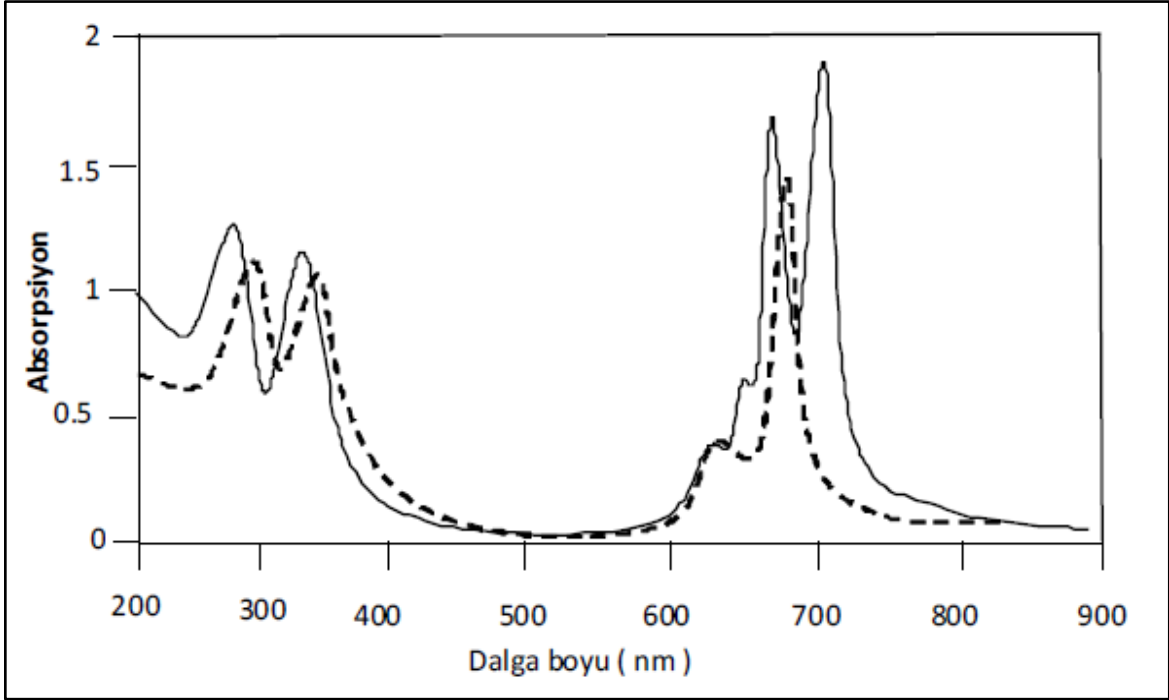
Şekil 11. H ve J tipi agregasyonu gösteren moleküller için model

1.10. Ftalosiyanın Spektroskopik Özellikleri

1.10.1. UV/Vis Spektroskopisi

Ftalosiyanın saflığı ve renk derinliği, görünür ışık spektrumunun sonundaki uzak-kırmızı bölgede 670 nm civarında genellikle $10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'i aşan bir molar absorpsiyon katsayısına sahip izole edilen bir band (Q bandı) ile kendini göstermektedir. İkinci absorpsiyon (B bandı) ise daha az yoğundur ve görünür spektrumun mavi bölgesine doğru kayarak 340 nm civarında kendini gösterir [48].

Ftalosiyanın UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sebep olduğu Q bantları bulunmaktadır. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve ftalosiyanı ayırt etmek için karakteristik bölgedir. Metalsiz ftalosiyanlar 650-720 nm aralığında çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değişebilen eşit iki bant vermektedirler. Ftalosiyanlar ise şiddetli tek bir bant verirler [49].



Şekil 12. Metallsiz (—) ve metalli (---) ftalosiyeninlerin genel UV-Vis spektrumları

1.10.2. IR Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyenin iç kısmındaki 3280 cm^{-1} 'de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyeninler sülfonil süstitüentlerinin yönelmesiyle, süstitüe olmayan ve o-süstitüe olanlara göre yakın-IR'de absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir [50].

1.10.3. NMR Spektroskopisi

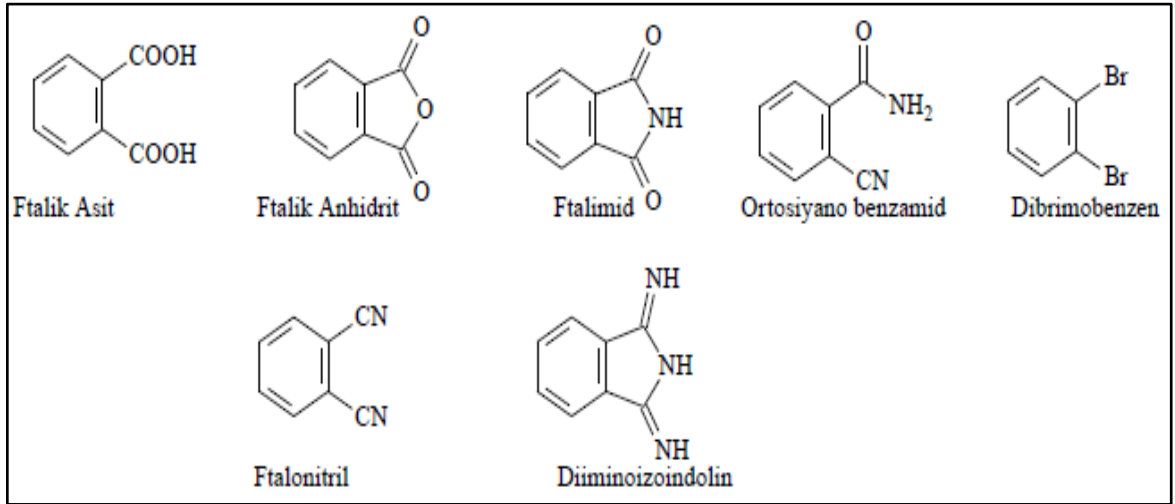
Makrosiklik π -elektron sistemine sahip olmalarından dolayı ftalosiyeninler diğer büyük diyamanyetik halkalı yapıların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen kaymaları gösterirler [51]. Ftalosiyeninlerin aromatik proton sinyalleri, düşük alanda görülmektedir. Aksiyel konumda bağlı olan ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma göstermektedir. Yüksek alana kayma, makrosiklik protonların pozisyonuna ve mesafesine

bağlıdır. Ayrıca agregasyon sebebiyle düzlemsel ftalosiyanın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma değeri gösterdiği saptanmıştır [24].

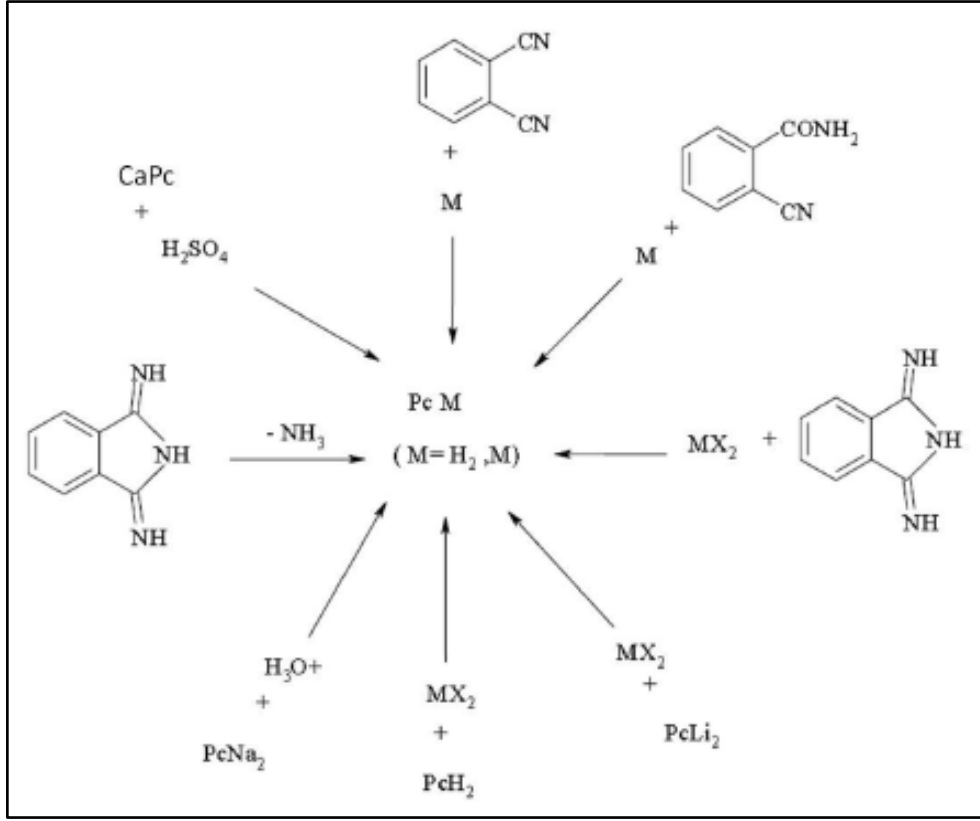
1.11. Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

Ftalosiyaninler, ftalosiyanın öncü bileşiklerinin metal-kalıp etkisiyle siklotetramerizasyonu ile sentezlenmektedir. Siklotetramerizasyon reaksiyonları yüksek sıcaklıklarda ve kinolin, nitrobenzen, klorobenzen gibi yüksek kaynama noktası olan çözücüler ya da reaktif eriyikleri içerisinde gerçekleştirilir. Ftalosiyaninlerin makro halka oluşumu ise; DBU veya sikloheksilamin gibi kuvvetli organik baz varlığında n-pentanol, n-hekzanol ya da benzer bir alkol içerisinde kaynatılarak gerçekleştirilebilir [49,52,53].

Birçok durumda, süstitüe ftalosiyaninler istenen süstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilirler [54]. Metalsiz ftalosiyaninler ftalonitril ile aminlerin, fenollerin veya alkali metal alkolatların arasındaki reaksiyonlardan elde edilir. Diğer bir yol ise elektrokovalent metalli ftalosiyaninlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. Bu yol metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde en uygun yöntemdir. Ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri toplu olarak Şekil 14'de görülmektedir [35].



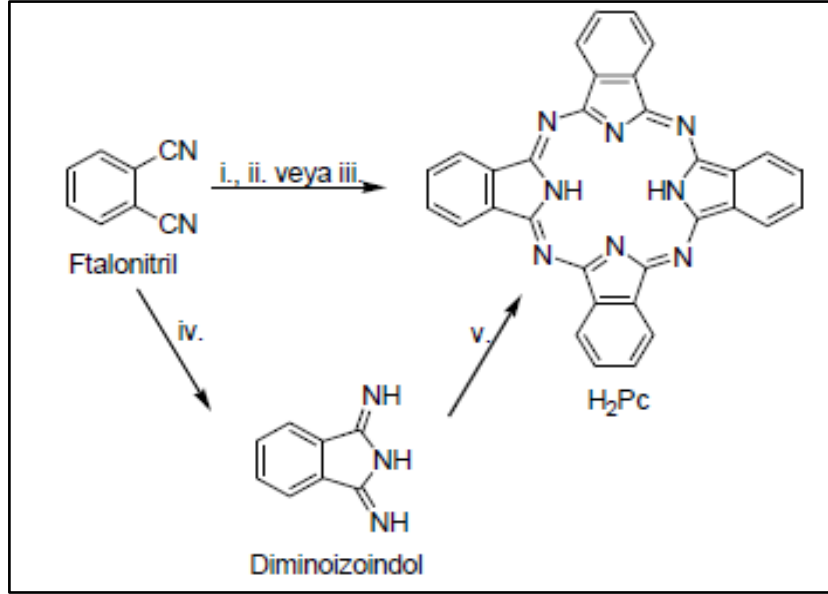
Şekil 13. Ftalosiyanın başlangıç maddeleri



Şekil 14. Ftalosiyanin sentez yöntemleri

1.11.1. Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc) Sentezi

Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. Diisoiminoindolün H_2Pc 'yi oluşturur. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo [4.3.0] non-5-ene (DBN) ya da 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bazlar da kullanılabilir ve oldukça yüksek verimle metalsiz Pc elde edilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir. Bir diğer metotta ise ftalonitrilin 135-140 °C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metalli ftalosiyaninin derişik H_2SO_4 ile direkt olarak muamelesiyle metalsiz ftalosiyanine geçilebilir [55].

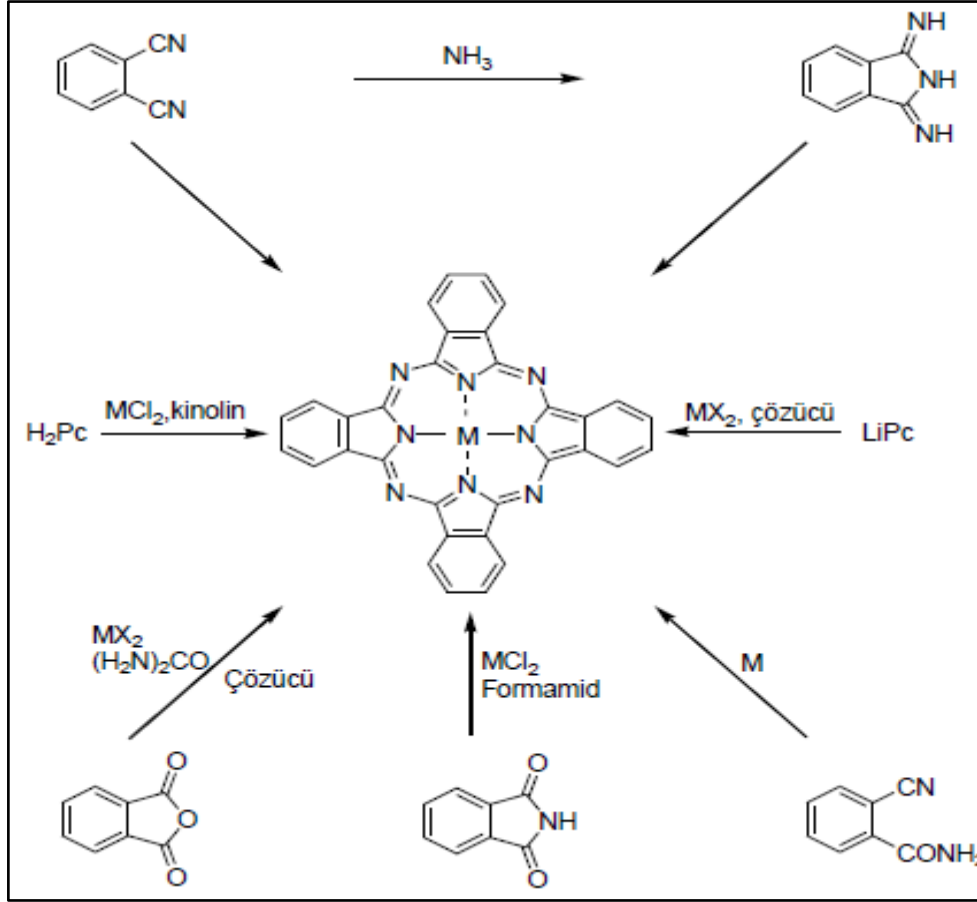


Şekil 15. Metalsiz ftalosiyenin sentez şeması

- i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz,
- ii. Hidrokinonla eritme,
- iii. Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) ile ısıtma,
- iv. Amonyak (NH₃), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında kaynatma,
- v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma [55].

1.11.2. Metalli Ftalosiyenin (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyenin, template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril ya da diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu sonucu basit bir şekilde sentezlenebilir. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H₂Pc ya da Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir. H₂Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir [54].



Şekil 16. Metalli ftalosiyanın genel sentez yöntemleri

1.12. Ftalosiyanın Sıfırlama Yöntemleri

Süstitüentsiz ftalosiyanın türleri, derişik sülfirik asitte veya süblimasyon ile hazırlanan çözeltilerinin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle sıfırlanır. Fakat bu yöntem süstitüe ftalosiyanın için kullanılan yöntemler değildir. Çünkü bu bileşikler sülfirik asit ve yüksek sıcaklık ortamında bozunmaktadırlar. Diğer yandan bu bileşiklerin çözüme problemlerinin olmasından dolayı kristallendirme ve kromatografi ile sıfırlamak da mümkün olmamaktadır. Çözünebilir ftalosiyanın ise ekstraksiyon ve kromatografi ile sıfırlamak mümkündür [56]. Çözünürlüğü artırıcı yan grupların olması durumunda ise çeşitli sıfırlama teknikleri kullanılabilir. Bu teknikler aşığıdaki gibi sıfırlanabilir:

- Amino grubu ihtiva eden ftalosiyanimler, derişik HCl de çözüdür, daha sonra seyreltik baz çözeltileri ile yeniden çöktürmek mümkün olabilir. Bu yöntemde, bazen safsızlıklarda çözünebilmektedir.

- Alümina kolondan uygun çözücülerle elüe etmek suretiyle yapılabilir.
- Silikajel doldurulmuş kolondan normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla yapılabilir.

- Jel permitasyon yöntemi uygulanabilir.
- Çeşitli çözücüler ile yıkamak suretiyle yapılabilir.
- Sıcak ekstraksiyonla yapılabilir.
- Süblimasyon tekniğı uygulanabilir.
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılabilir [57].

Bu yöntemlerin uygulanmasında bazı zorluklar vardır. Kromotografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalarda agregasyon olgusundan dolayı TLC ve kolonlarda bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmaktadır. Bundan dolayı bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. En uygun yöntemlerden biri vakumlu sıvı kromatografi yöntemidir, fakat elüsyon zamanı son derece yavaştır ve yorucudur. Jel-permütasyon kromatografisinde ise polimerik ftalosiyanimlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkanması muhtemeldir [58].

1.13. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları

Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ftalosiyanimler ve metalli ftalosiyanimler, optik, elektrik, yapısal ve zengin koordinasyon özellikleri [59] ve kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile ilgi çekmektedir [60].

Ftalosiyanimler sıcaklık, ışık ve zararlı kimyasal ortamlara olan mükemmel kararlılıklarıyla oldukça ilginç özellikler göstermiştir. Optik ve elektriksel özellikleri pigment ve mürekkepte, infrared güvenlik cihazlarında, bilgi depolamada, hard disk yazıcılarında, iletken polimer ve fotoiletkenlerde tiyol, disülfid ve kimyasal sensörlerin yükseltgenmesi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Geçiş metalli ftalosiyanimler, yakıt pilleri, gaz sensörler ve biyosensörlü olarak kullanma alanları dikkat çekmiştir [61]. Ayrıca önemli uygulamalardan biri olan fotodinamik terapi, kanser tedavisinde kullanılan bir tekniktir [62].

Ftalosiyanimler fotokimyada önemli rol oynamaktadır. Metal iyonlu ftalosiyanim kompleksleri foto fiziksel bir özelliğe sahiptirler. Bu bileşikler elektrografik yazıcıda foto reseptör olarak kullanılmalarının yanında katalizör olarak da kullanılır [63].

Ftalosiyanimin moleküllerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin rengini değiştirdiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. Katı haldeki elektrokromizm itriyum ve skandiyum ile sandviç tipli lantanit ve aktinid diftalosiyanimler olmak üzere 30'dan fazla metalin ftalosiyanim kompleksleri incelenmiştir [64]. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü LnHPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Lantanit bisftalosiyanimin uzun zincir karboksil asitleri ve tuzları halindeki karışımdan Langmuir Blodgett metoduyla hazırlanmış filmler elektronik cihazların oluşturulmasında oldukça ilgi çekmektedir [64,65].

1.14. Elektrokimyasal Teknikler

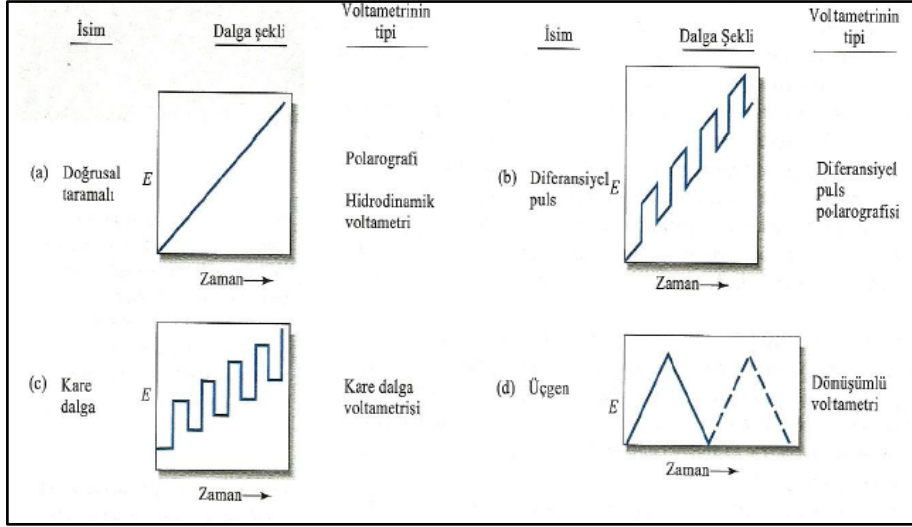
Maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişiklikleri ve kimyasal enerjisinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimyasal tepkimeler, yükseltgenme indirgenme tepkimeleridir. Elektrokimyasal tepkimeler, elektrokimyasal hücre adını alan bir düzenekte yürütülür. Elektrokimyasal hücre, incelenen maddeyi içeren bir çözelti veya erimiş tuz, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur. Hücrede bulunan iyon yada molekül halindeki madde katot adı verilen elektrottan elektron alarak indirgenir. Bu indirgenme ile el ele bölünmüş hücrenin karşıt kompartımanında yürüyen bir de yükseltgenme tepkimesi vardır. Anot adı verilen ikinci elektrotta ortaya çıkan yükseltgenme tepkimesi sırasında iyon veya molekül halindeki madde ya da elektrot malzemesinin kendisi elektron salıverir. Böylece elektrotlarda tepkimeye giren her bir tür, dış devrede belli sayıda elektronun iletilmesine neden olur. Elektrik akımı elektrik yükünün akışıyla oluşur. Elektrotları birbirine bağlayan devredeki metalik kısımlarda elektrik yükü elektronlar tarafından taşınır. Metallerde bulunan değerlik elektronları, bir örgü düzeni içinde bulunan ve belli bir frekans ile titreşen metal iyonları

arasında serbestçe hareket ederek yükü taşırlar. Çözeltide ya da erimiş tuz içinde ise elektrik yükünün taşınması bu ortamda bulunan iyonlar tarafından gerçekleştirilir [66].

1.15. Voltametri

Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metotlara verilen isimdir. Voltametri, potansiyometrik ölçümlerden farklı olarak tam konsantrasyon polarizasyon şartlarında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır (Potansiyometrik ölçümler, akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır). Ayrıca elektrogravimetri ve kulometriden farklı olarak konsantrasyon polarizasyonunun etkilerini en aza indirmek için kullandığı tedbirler daha değişiktir. Ayrıca bu iki yönteme göre voltametride analit minimum miktarda harcanır (Elektrogravimetride ve kulometride hemen hemen tüm madde başka bir hale dönüştürülür). Voltametri; çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması, moleküler oksijen tayini, farmasötik açıdan önemli türlerin tayini gibi birçok uygulamada kullanılır. Voltametride yüzey alanı birkaç mm^2 'den daha küçük çalışma elektrotları kullanılır (mikroelektrotlar). Hatta yüzey alanı birkaç mikrometrekare veya daha küçük (ultramikroelektrotlar) elektrotlar kullanılmaktadır [67].

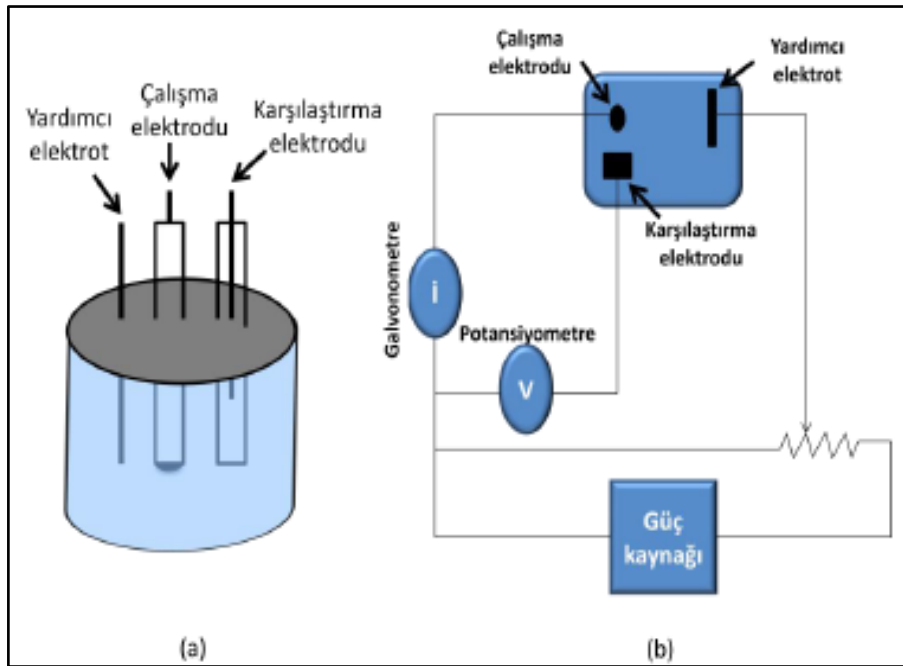
Voltametri inorganik, fizikokimya ve biyokimyacılar tarafından yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında, yüzeylerdeki absorpsiyon olaylarında ve elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Voltametride çalışma elektrotunun voltajı değiştirilirken akım ölçülür. Elektrota çok farklı voltajların uygulanmasıyla ortaya çıkan voltaj-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denir. Voltametride kullanılan potansiyelin zamanla değişimini gösteren uyarma sinyalleri Şekil 17'de verilmiştir. Burada mikroamper mertebesinde olan akım, çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir. Bu grafik voltamogram olarak adlandırılır [68]. Voltametride elektroda, zamana göre değişimi çok farklı olan voltajlar uygulanabilir. Oluşan bu voltaj-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denir [69].



Şekil 17. Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri

1.16. Voltametrde Kullanılan Elektrotlar

Voltametrde iki yada üç elektrotlu sistemlerin kullanıldığı görülmektedir. Yaygın olarak kullanılan üç elektrotlu sistem Şekil 18’de verilmektedir.



Şekil 18. a) Üçlü elektrot sistemi b) Üçlü elektrot devresi

1.16.1. Yardımcı Elektrot (Karşıt Elektrot)

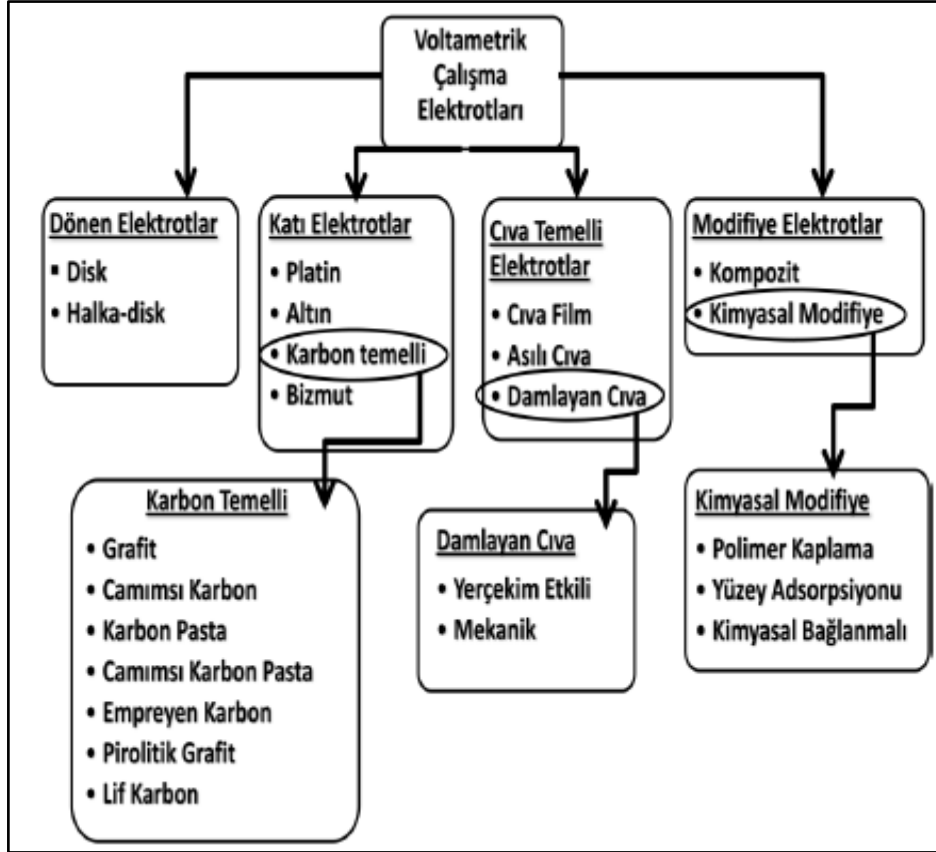
Devreden geçen akım, çalışma elektrotu ile yardımcı elektrot ikilisinden geçirilir ve çalışma elektrotunun potansiyeli karşılaştırma elektrotuna karşı sıfır akım altında saptanır. Elektriğin, sinyal kaynağından çözeltilinin içinden geçerek mikro elektroda aktarılmasını sağlayan yardımcı elektrot, diğer bir deyişle karşıt elektrottur [70].

1.16.2. Referans Elektrotlar

Deney süresince potansiyeli sabit kalır. Genellikle referans elektrot olarak Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrot kullanılır. Polarize olmazlar ve akım şiddeti artınca ideal konumlarından saparak reaksiyon boyunca potansiyelleri değişmeden sabit kalmaktadırlar [70].

1.16.3. Çalışma Elektrotları

Voltametri de kullanılan elektrotların hem kimyasal hem de elektrokimyasal özellikleri önemlidir. Bundan dolayı voltametri de sınırlı sayıda polarlanabilen elektrot kullanılır. Bunlar Şekil 19’da gösterildiği gibi dönen, katı, cıva temelli ve 6 modifiye elektrotlardır. Durağan ya da döndürülerek kullanılabilen bu elektrotların her birinin potansiyel çalışma aralığı farklıdır. Bu aralık elektrot türüne bağlı olduğu gibi, çözücüye, kullanılan elektrolit türüne ve pH’a da bağlıdır. Genel olarak kullanılan çalışma elektrotlarının, polarizasyonu arttırmak için, yüzey alanları küçük tutulur [70].



Şekil 19. Voltametricte kullanılan çalışma elektrotlarının şematik gösterimi

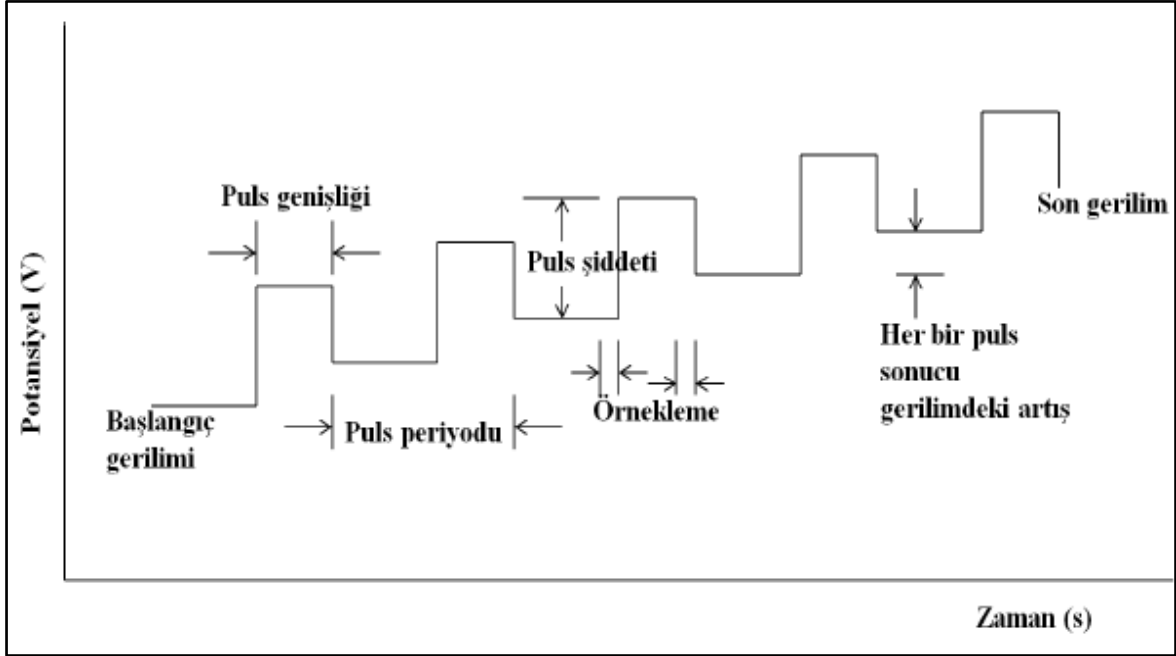
1.17. Voltametric Yöntemler

1.17.1. Diferansiyel Puls Voltametricisi (DPV)

Puls teknikleri Baker ve Garden tarafından tekniklerin hassasiyetini arttırmak ve elektroaktif türlerin tayin limitlerini düşürmek amacıyla önerilmiştir. DPV yöntemi tıbbi ürünler ve biyolojik sıvılarda eser miktarda bulunan bileşiklerin tayini için oldukça etkili bir yöntemdir [71].

Diferansiyel puls voltametrici başlangıç geriliminden, son gerilim noktasına kadar gerilimdeki düzenli artışa dayanmaktadır. Bu yöntemde doğrusal bir tarama sırasında çalışma elektrotuna periyodik olarak potansiyel puls uygulanmaktadır. Şekil 20'de gösterildiği gibi birinci pulsun bitimi ile ikinci pulsun bitimi arasında geçen süre puls periyodu olarak tanımlanmaktadır. Akım potansiyel puls uygulamasından önce ve puls

sonunda örneklenmektedir. Bu iki akım örnekleme arasındaki fark, potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilmektedir [72].



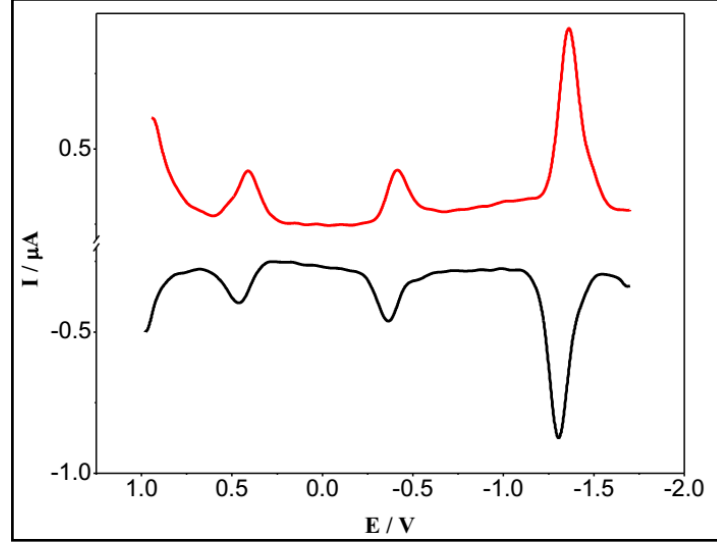
Şekil 20. Diferansiyel puls yöntemi uyarma sinyalleri şematik gösterimi

Akımlar arasındaki fark gerilime karşı grafiğe geçirildiğinde pik şeklinde bir voltamogram elde edilmektedir. Ölçümün Faradayik akımın en yüksek ve kapasitif akımın en düşük olduğu zamanda yapılması yöntemin duyarlılığının yüksek olmasını sağlamaktadır. Diferansiyel puls ölçümlerinin pik şeklinde olması, yükseltgenme gerilimleri yakın olan türlerin birbirinden ayrılmasını mümkün kılmaktadır. Bu yöntemle yarı dalga potansiyelleri farkı yaklaşık olarak 0.05 V olan maddelerin bile verdikleri pikler ayırt edilebilmektedir [73,74].

1.17.2. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

Kare dalga voltametrisi 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 [75].



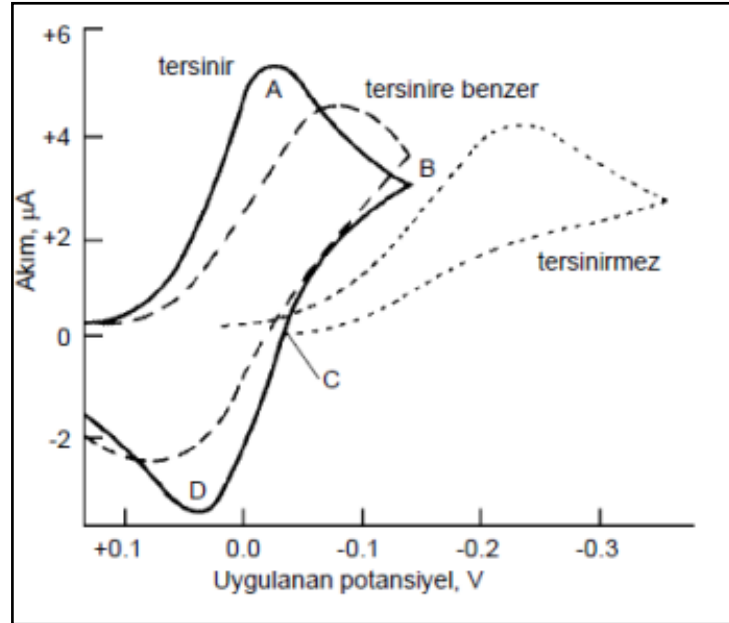
Şekil 21. Kare dalga voltamogramı

1.17.3. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Elektroaktif bir maddeyi içeren durgun bir çözeltide bir mikroelektroda zamanla doğrusal olarak artan bir gerilim programı uygulandığında, akım–gerilim eğrisinde bir akım piki çıkar. Bu uygulama gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaşıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde terse çevrilir. Bu ileri ve geri yönde gerilim taraması yöntemine dönüşümlü voltametri denir. İleri ve geri yönde tarama birkaç defa uygulanabilir. Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle;

- Bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiği,
- Elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığı,
- Elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile el ele gidip gitmediği,
- İndirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığı,
- Elektrot tepkimesinde yer alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür [66,76].

Şekil 22’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. Bunun nedeni, çoğunlukla, analitin difüzyon kontrollü indirgenmesidir. Analit indirgenmeyecek duruma geldiğinde C potansiyeline ulaşılır. 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 [77].



Şekil 22. 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 (Giresun Üniversitesi-Giresun)
- UV-Vis Spektrofotometresi : Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)
- Kütle Spektrometresi : Bruker Microflex LT MALDI-TOFMS Spektrometresi (Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü-Gebze/Kocaeli)
- Thermo Quantum Access Kütle Spektrometresi (Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi-Rize)
- Voltametik Analizör : Gamry Interface 1000 Potansiyostat/Galvanostat (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

3,4-Dimetoksibenzilalkol, 4-nitroftalonitril, kuru DMF, potasyum karbonat, n-pentanol, 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), kloroform, metanol, etil alkol, petrol eteri, kuru CoCl_2 , kuru CuCl_2 , $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, Al_2O_3 , mavi bant, siyah bant, diklorometan (DCM), tetrabutylamonyumperklorat (TBAP)

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 4-Nitroftalimid Sentezi

250 ml'lik bir beher içine 25 ml H_2SO_4 kondu ve üzerine 6.5 ml % 65'lik HNO_3 yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışım 15 °C'ye soğutulduktan sonra ftalimid (5 g, 0.034 mol) küçük kısımlar halinde ilave edildi. Karışım 35 °C'de 1 saat karıştırıldıktan sonra 0°C'ye soğutuldu. Daha sonra karışım 150 g buza yavaş yavaş döküldü. Oluşan çökelti krozeden süzüldü ve saf suyla yıkandı. Elde edilen katı madde 200 ml etanolde ısıtılarak

çözüldü ve kristallendirildi, daha sonra da vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 5.87 g (% 45), E. n: 197-199 °C [78].

2.3.2. 4-Nitroftalamid Sentezi

500 ml'lik tek boyunlu bir balona 4-nitroftalimid (5.7 g, 29.6 mmol) ve 35 ml % 30'luk NH₃ kondu ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı krozeden süzüldü ve katı madde saf suyla yıkandı. Katı maddeye 150 ml THF ilave edildi ve karıştırıldı. Beyaz katı madde krozeden süzüldü ve vakum etüvünde 110 °C'de kurutuldu. Verim: 5.2 g (% 84), E. n: 198 °C [78].

2.3.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi

250 ml'lik üç boyunlu bir balona 50 ml kuru DMF kondu ve reaksiyon ortamının sıcaklığı buz banyosu ile 0 °C'ye ayarlandı. Reaksiyon karışımı üzerine 5 ml tiyonil klorür sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlaveden sonra karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Bu karışıma 4-nitroftalamid (5 g, 23.9 mmol) yavaş yavaş sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edildi. İlaveden sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı ve 150 g buza döküldü. Oluşan katı madde krozeden süzüldü. Elde edilen katı madde önce % 5'lik NaHCO₃ çözeltisiyle daha sonra fazla miktarda soğuk saf su ile yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde vakum etüvünde 65 °C'de kurutuldu. Verim: 3.35 g (% 81), E. n: 193 °C [78].

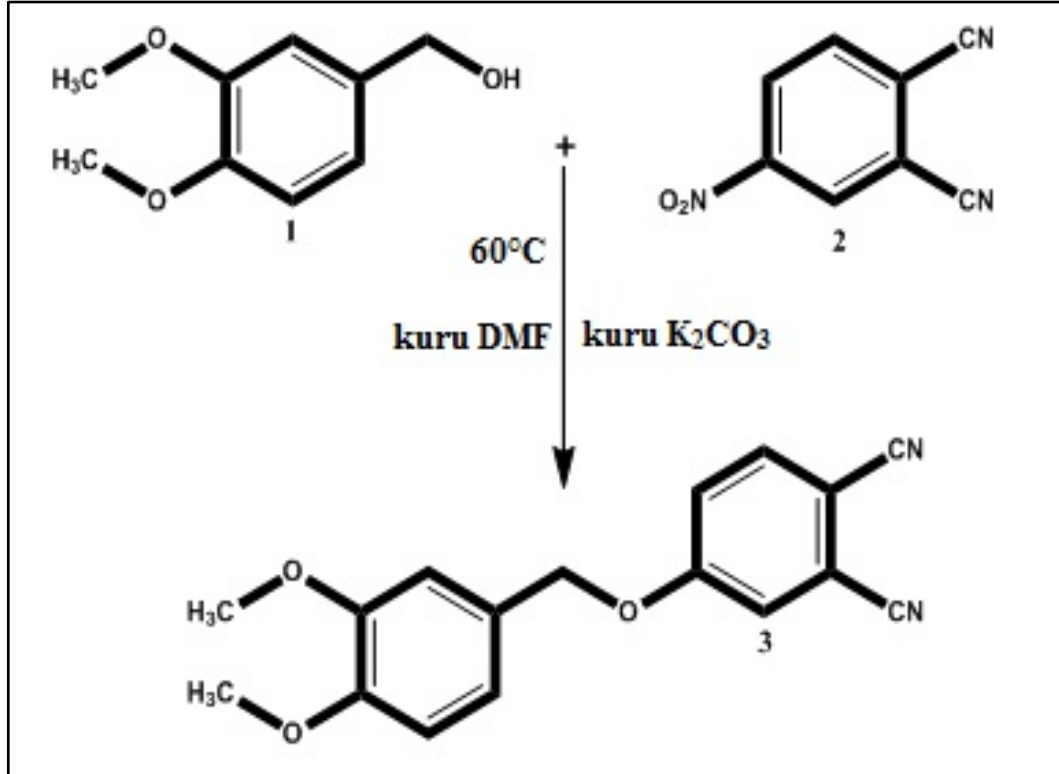
2.4. Orjinal Maddelerin Sentezi

2.4.1. 4-[(3,4-Dimetoksibenzil)oksi]ftalonitril (3) Sentezi

Tek boyunlu 100 ml'lik bir balona azot atmosferinde 3,4-dimetoksibenzilalkol (**1**) (1 g, 5.95 mmol), 10 ml kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (**2**) (1.02 g, 5.95 mmol) ilave edildi. Reaksiyon içeriği 60 °C'de 10 dakika karıştırıldıktan sonra kuru K₂CO₃ (2,46 g, 17,85 mmol) 2 saatte küçük kısımlar halinde ilave edildi. Daha sonra reaksiyon ortamının çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon içeriği azot atmosferinde 60 °C'de 4 gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon içeriği 150 g buza dökülerek oda sıcaklığında buz tamamen eriyinceye kadar karıştırıldı. Buzda çöken ürün krozeden

süzüldü, petrol eteri ile yıkandı ve vakum desikatöründe kurutuldu. Elde edilen katı madde etanolden kristallendirildi. Verim: 1 g (% 57), e.n.: 132-133 °C.

- IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1} : 3094 (Ar-H), 2958-2837(Alif. C-H), 2229 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1597, 1559, 1515, 1489, 1467, 1384, 1298, 1285, 1243, 1163, 1140, 1026, 987, 896, 858, 812, 761.
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) : 7.72 (d, 1H, Ar-H), 7.34 (d, 1H, Ar-H), 7.26 (m, 1H, Ar-H), 6.94-6.87 (m, 3H, Ar-H), 5.08 (s, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 3.90 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), (δ :ppm) : 149.80, 149.61, 135.43, 126.99, 120.89, 120.83, 120.14, 119.97, 117.69, 115.84, 115.45, 111.40, 111.07, 107.73, 71.43, 56.19.
- MS (ESI), m/z : 317 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

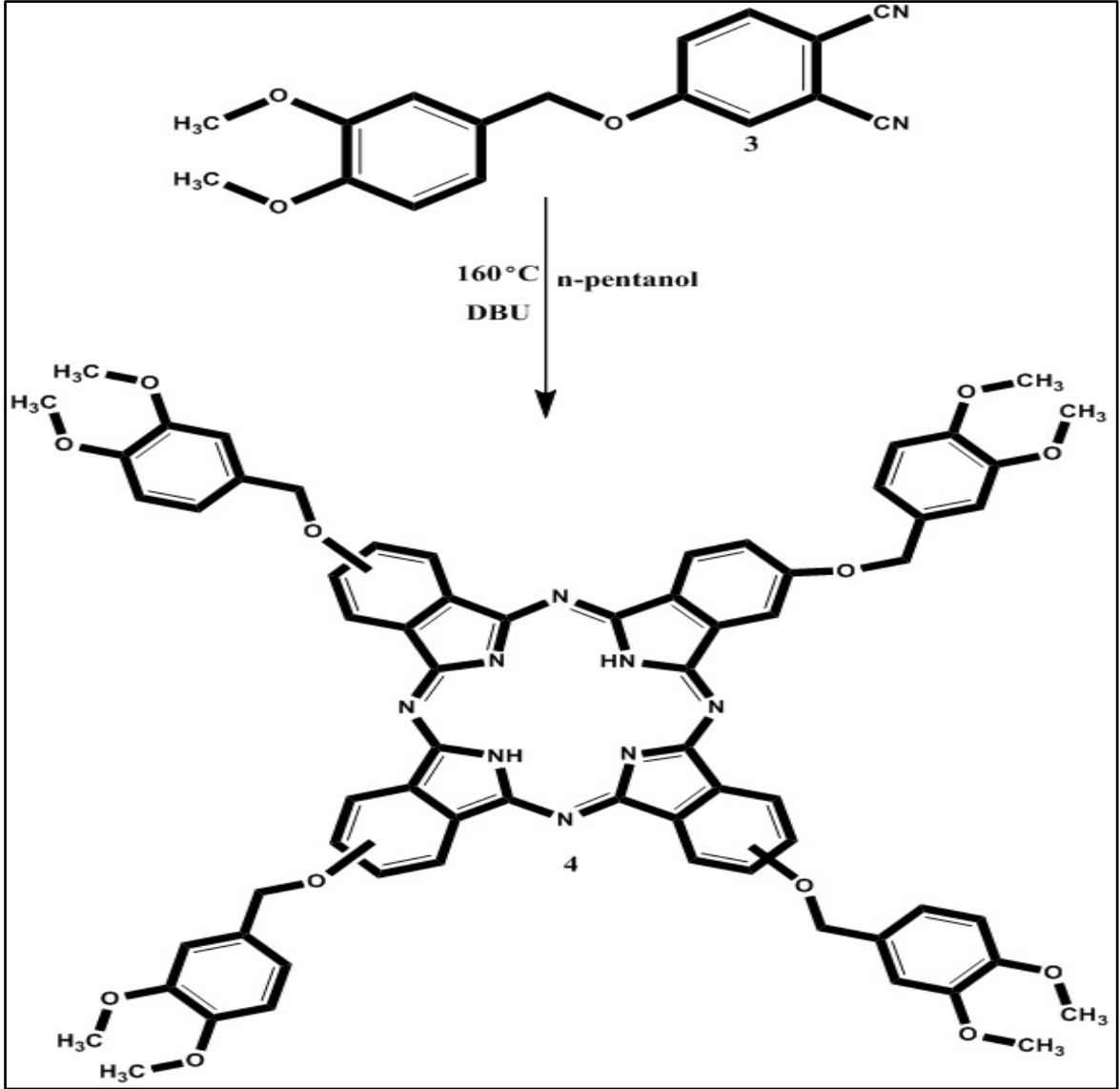


Şekil 23. (3) Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu

2.4.2. Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiminin (4) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-[(3,4-dimetoksibenzil)oksi]ftalonitril (**3**) (0.2 g, 0.68mmol) üzerine 2,5 ml n-pentanol ve 5 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C'de 1 gün karıştırıldı. Süre sonunda oda sıcaklığında soğutulan karışıma etil alkol ilave edildi, çöken yeşil renkli ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün bazik alümina yüklü kolonda, CHCl₃:CH₃OH (100:3) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Çözücü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı, elde edilen yeşil renkli ürün vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 0.06 g (% 30).

IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1}	: 3289 (N-H), 3070 (Ar-H), 2932-2834 (Alif. C-H), 1607, 1514, 1480, 1459, 1419, 1323, 1260, 1228, 1157, 1136, 1095, 1007, 925, 848, 810, 744, 711.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ :ppm)	: 6.92-6.72 (m, 24H, Ar-H), 4.27 (m, 8H, -CH ₂ -O), 3.82-3.71 (m, 24H, -CH ₃ O), -6.92 (bs, 2H, NH).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ :ppm)	: 159.43, 148.96, 148.92, 128.81, 122.00, 120.80, 120.69, 120.59, 120.53, 120.44, 111.36, 111.30, 111.03, 110.79, 69.65, 55.78.
MALDI-TOF-MS, m/z	: 1180 [M+H] ⁺ .
UV-vis (DMF): λ_{max} , nm (log ϵ)	: 340 (4.95), 615 (4.62), 643 (4.75), 671 (5.02), 705 (5.04).



Şekil 24. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

2.4.3. Kobalt (II) Ftalosiyanın Bileşiğinin (5) Sentezi

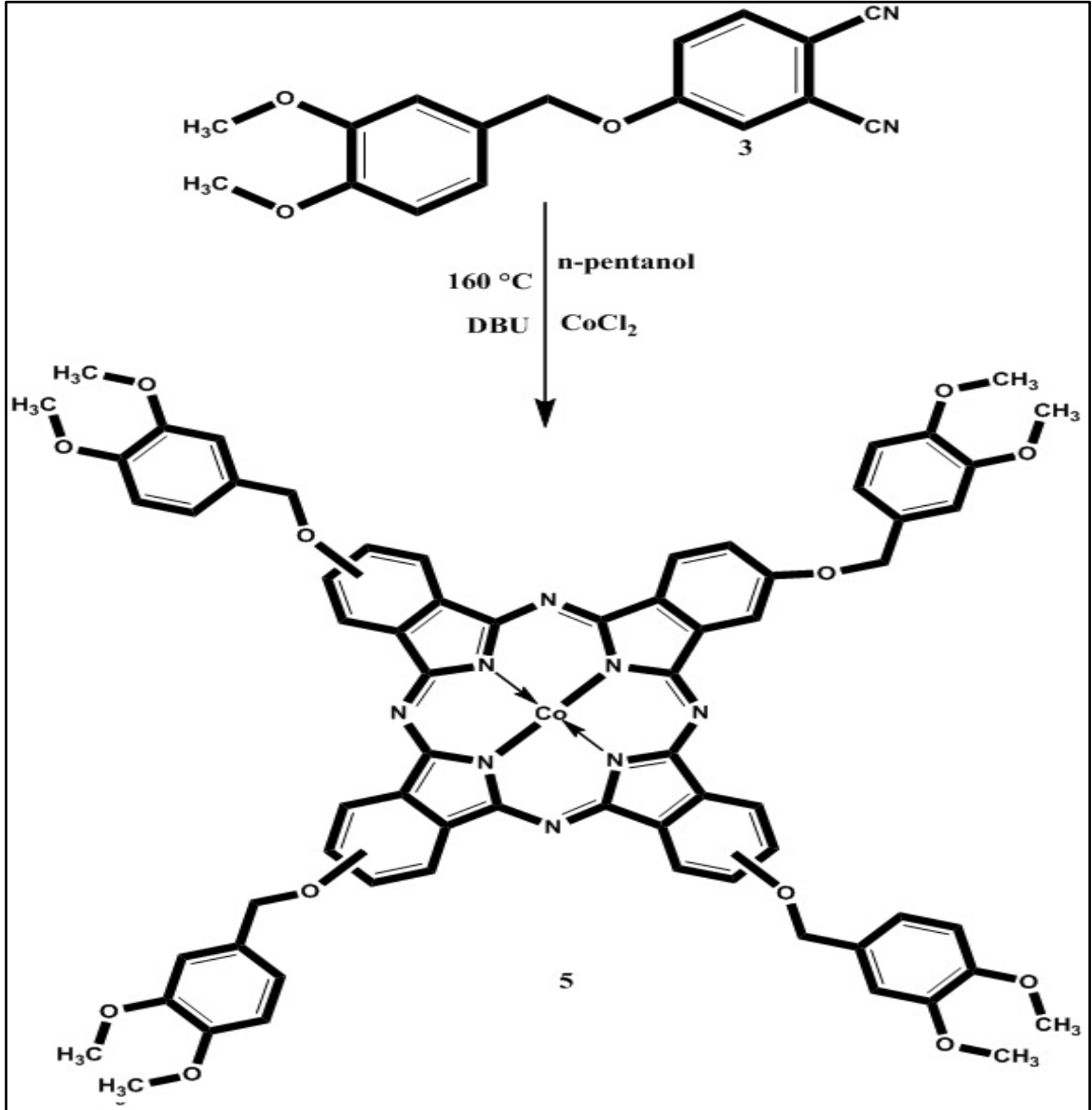
Bir Schlenk tüpüne 4-[(3,4-dimetoksibenzil)oksi]ftalonitril (3) (0.2 g, 0.68 mmol), CoCl_2 (0.043 g, 0.34 mmol), 2,5 ml n-pentanol ve 5 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C'de 1 gün karıştırıldı. Süre sonunda oda sıcaklığında soğutulan karışıma etil alkol ilave edildi, çöken yeşil renkli ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün bazik alümina yüklü kolonda, $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (100:3) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Çözücü evaporatörde kuruluğa kadar

buharlaştırıldı, elde edilen yeşil renkli ürün vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 0.09 g (% 43).

IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1} : 3060 (Ar-H), 2929-2834 (Alif. C-H), 1607, 1513, 1460, 1416, 1375, 1343, 1261, 1226, 1157, 1120, 1094, 1023, 851, 812, 749.

MALDI-TOF-MS, m/z : 1237 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

UV-vis (DMF): λ_{max} , nm ($\log \epsilon$) : 335 (4.91), 605 (4.50), 669 (4.93).



Şekil 25. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

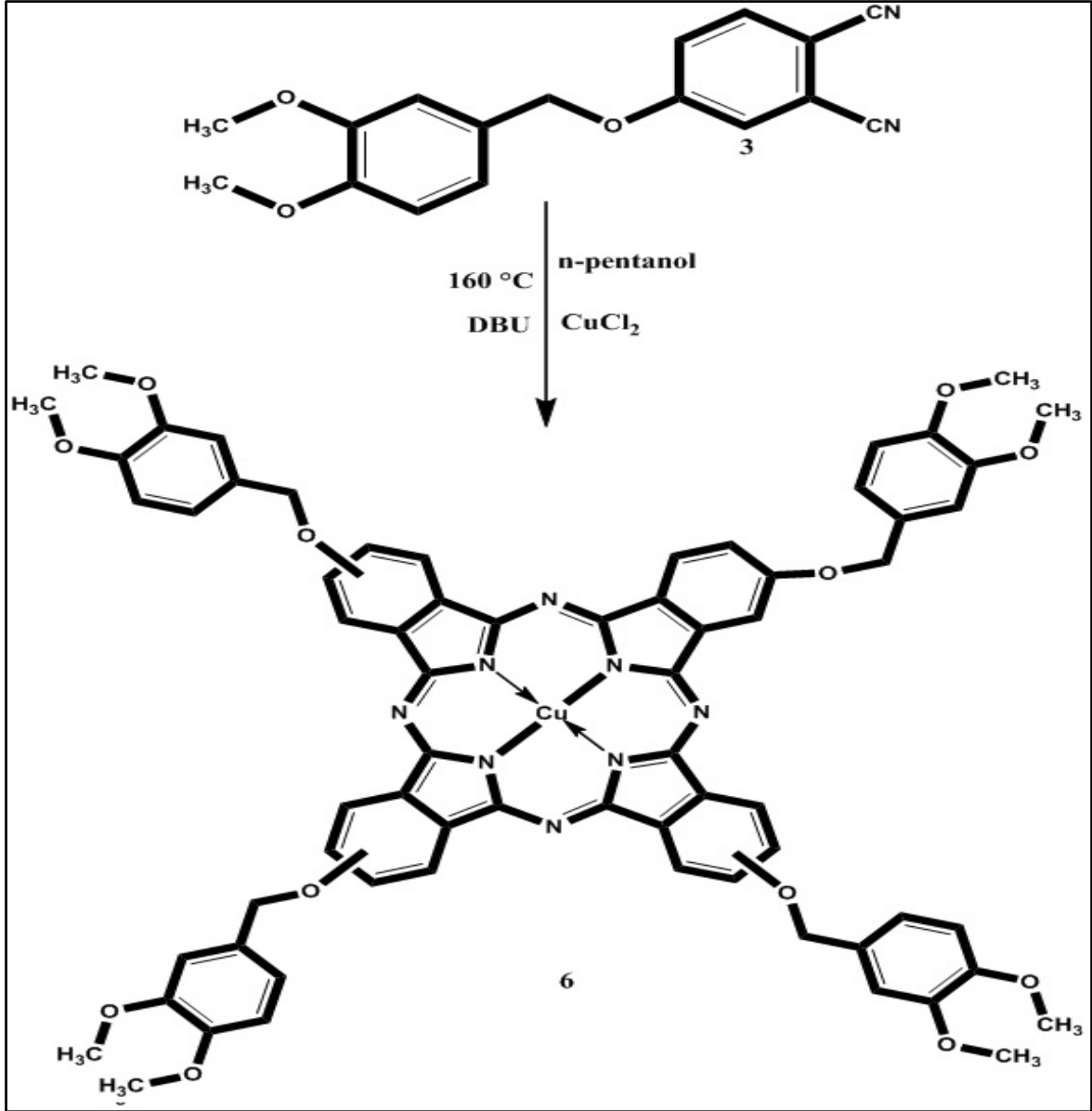
2.4.4. Bakır (II) Ftalosiyanın Bileşiminin (6) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne 4-[(3,4-dimetoksibenzil)oksi]ftalonitril (**3**) (0.2 g, 0.68 mmol), CuCl₂ (0.044 g, 0.34 mmol), 2,5 ml n-pentanol ve 5 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C'de 1 gün karıştırıldı. Süre sonunda oda sıcaklığında soğutulan karışıma etil alkol ilave edildi, çöken yeşil renkli ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün bazik alümina yüklü kolonda, CHCl₃:CH₃OH (100:3) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Çözücü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı, elde edilen yeşil renkli ürün vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 0.094g (% 45).

IR (KBr Tablet), v/cm⁻¹ : 3072 (Ar-H), 2928-2834 (Alif. C-H), 1606, 1592, 1510, 1459, 1407, 1375, 1261, 1224, 1157, 1118, 1055, 1024, 944, 848, 808, 744, 682.

MALDI-TOF-MS, m/z : 1241 [M+H]⁺.

UV-vis (DMF): λ_{max}, nm (log ε) : 344 (4.71), 614 (4.49), 681 (4.97).



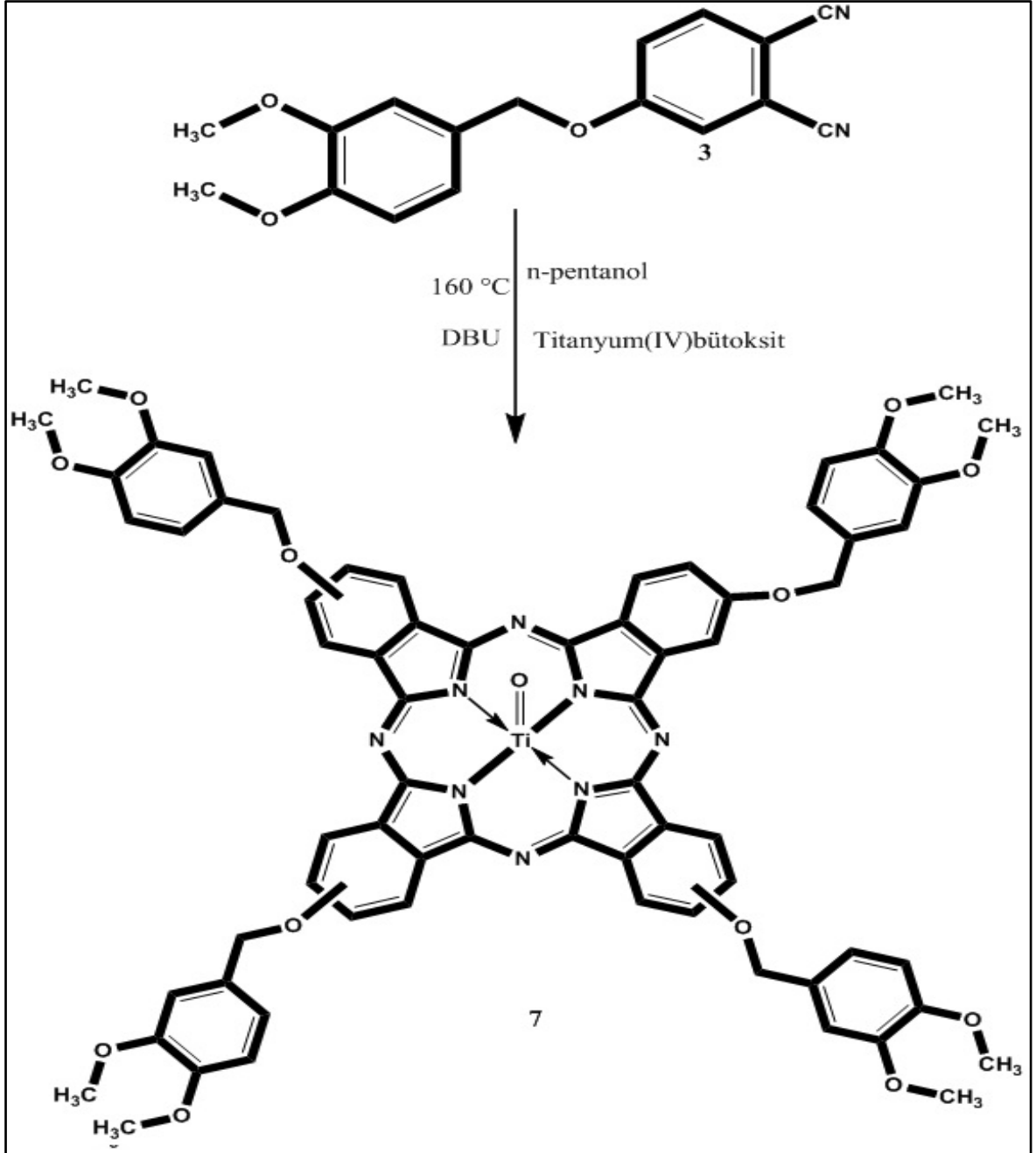
Şekil 26. (6) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.4.5. Okso-Titanyum (IV) Ftalosiyenin Bileşiğinin (7) Sentezi

Bir Schlenk tüpüne 4-[(3,4-dimetoksibenzil)oksi]ftalonitril (3) (0.2 g, 0.68 mmol), Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄ (0.112 g, 0.34 mmol), 2,5 ml n-pentanol ve 5 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C'de 1 gün karıştırıldı. Süre sonunda oda sıcaklığında soğutulan karışıma etil alkol ilave edildi, çöken yeşil renkli ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün bazik alümina yüklü kolonda,

CHCl₃:CH₃OH (100:3) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Çözücü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı, elde edilen yeşil renkli ürün vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 0.063g (% 30).

IR (KBr Tablet), ν/cm^{-1}	: 3066 (Ar-H), 2932-2833 (Alif. C-H), 1605, 1514, 1483, 1451, 1418, 1375, 1336, 1262, 1224, 1157, 1119, 1070, 1022, 958, 851, 747.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ :ppm)	: 7.21-6.97 (m, 24H, Ar-H), 5.04 (m, 8H, -CH ₂ -O), 3.98-3.91 (m, 24H, -CH ₃ O).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ :ppm)	: 161.45, 149.26, 149.13, 138.64, 130.91, 128.81, 128.75, 128.67, 124.46, 120.92, 111.52, 111.26, 111.14, 111.03, 70.79, 56.00.
MALDI-TOF-MS, m/z	: 1241 [M] ⁺ .
UV-vis (DMF): λ_{max} , nm (log ϵ)	: 343 (4.75), 639 (4.49), 673 (4.61), 706 (4.98).



Şekil 27. (7) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

2.5. Elektrokimyasal Ölçümler

2.5.1. Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri

Dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametrisinde (SWV) çalışma aralığı -1800 ve +1700 mV olacak şekilde ayarlanıp voltamogramlar alınmıştır. Kare dalga

voltametrisinde aynı aralıkta çalışılarak tarama hızı 100 mV/s ayarlanmıştır. Aynı parametreler kullanılarak taramalar ters yönde de gerçekleştirilmiştir. Çalışma aralığı değiştirilmeden 50, 100, 250, 500, 1000 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır.

2.5.2. Elektrokimyasal Ölçümlerde Ön İşlemler

Ölçümler alınmadan önce platin elektrot, platin tel ve doymuş kalomel elektrot yüzeyi temizlenip aseton ve diklorometan ile yıkandıktan sonra elektrotlar kullanıma hazır hale getirilmiştir. Çalışma sırasında kullanılan cam malzemelerin temizliği ise kromik asit ve saf su ile yapılmıştır.

SWV ve CV ölçümleri sırasında ortamdaki çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için ölçümlerden önce en az 5 dakika ölçümü alınacak çözeltilerden ve çalışma süresince hücreye oksijen girişini engellemek için hücreden saf azot gazı geçirilmiştir.

Ölçümlerde (CV ve SWV) destek elektrolit çözeltisi konsantrasyonu 0.1 M olacak şekilde, ekstra saf diklorometan (DCM) içerisine elektrokimyasal düzeyli tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) ilavesi ile hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden 5 ml alınarak tüm ölçümler için gerekli çözelti sistemi oluşturulmuştur. Çözücü sisteminden kaynaklanabilecek safsızlıkları belirleyip giderebilmek için bu hazırlanan çözelti sistemiyle boş ölçümler yapılmıştır.

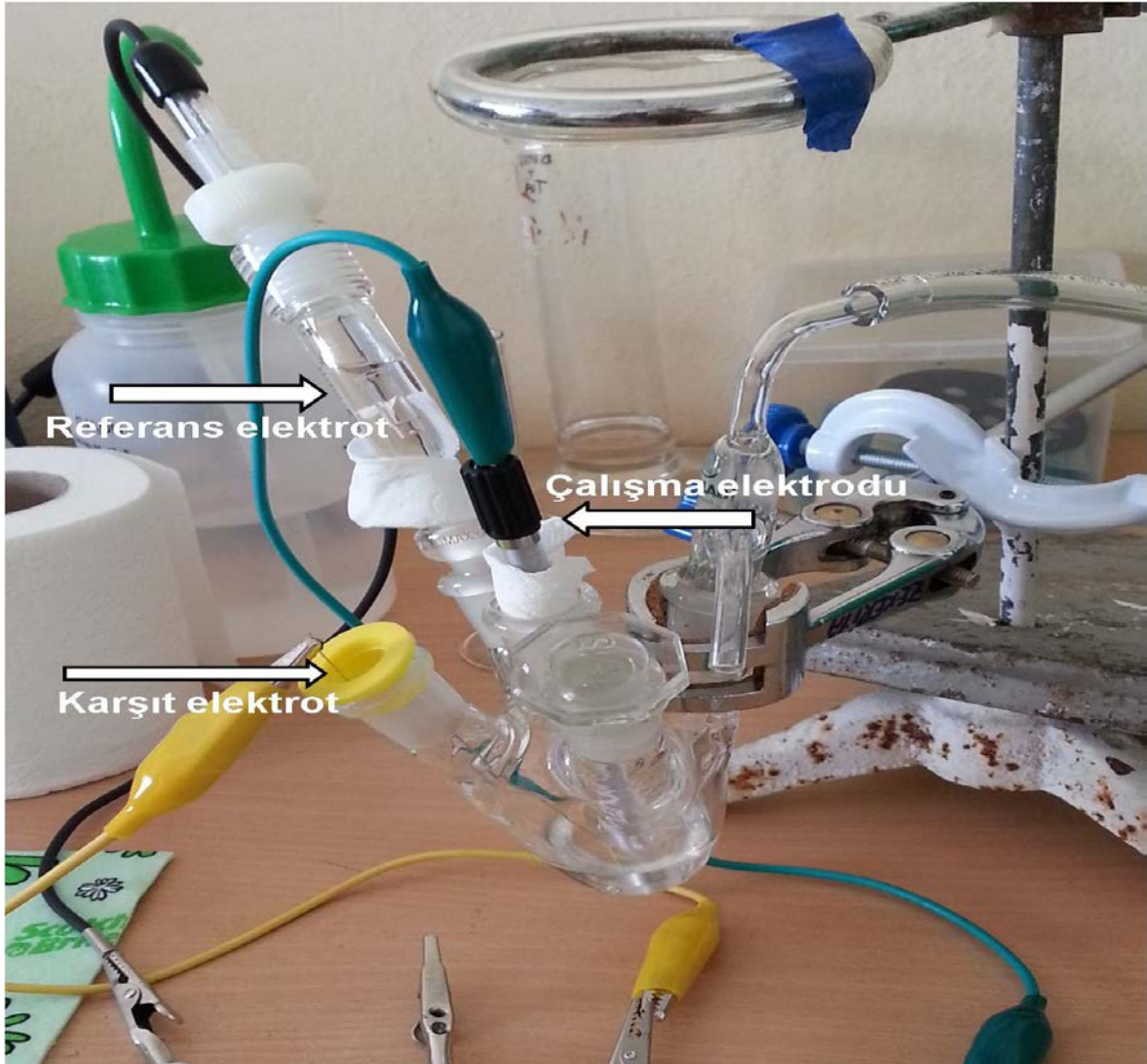
2.5.3. Ftalosiyanın Türevlerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

İncelenen ftalosiyanın türevlerinin mM'lık 5'er ml stok çözeltileri hazırlanıp elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır. Stok çözeltisi hazırlarken ultra saf DCM kullanılmıştır. Yeni sentezlediğimiz metallsiz ftalosiyanın (4), kobalt(II) (5), bakır(II) (6) ve titanyum(IV) (7) ftalosiyanın bileşiklerinin 0,5 mM 5'er ml'lik çözeltileri, 5 ml destek elektrolit çözelti sisteminde çözülerek oluşturulan sistemde elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

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

Dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) ölçümleri harici bilgisayar ve 25 °C'de üç elektrot kombinasyonu kullanarak Gamry Interface 1000 Potansiyostat/Galvanostat voltametrik analizör cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler, çalışma elektrotu olarak yüzey alanı 0.071 cm² olan platin elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılarak yapılmıştır.

Dönüşümlü ve kare dalga voltametri ölçümlerinde kullanılan üç elektrotlu elektrokimyasal hücre Şekil 28'de verilmiştir.



Şekil 28. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre

3. BULGULAR

Bu çalışmada 3,4-dimetoksibenzilalkol (1) ve 4-nitroftalonitril (2) başlangıç maddeleri kullanılarak 4-[(3,4-dimetoksibenzil)oksi]ftalonitril (3) türevi sentezlenmiştir. Elde edilen dinitril türevi (3) kullanılarak n-pentanaol, DBU ile metallsiz ftalosiyenin (4), azot gazı altında n-pentanol varlığında sırası ile CoCl_2 , CuCl_2 , $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ tuzları kullanılarak kobalt(II) ftalosiyenin (5), bakır(II) ftalosiyenin (6), okso-titanyum(IV) ftalosiyenin (7) sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, kütle spektroskopik verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Çalışmada sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlarda ortaya çıkan karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. UV-Vis spektrumlarında çözücü olarak DMF kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan λ_{max} değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen $\log \epsilon$ değerleri hesaplanmıştır. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınırken dötero çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır. Ayrıca yeni bileşiklerin yapıları MALDI-TOF ve LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, kütle ve UV-Vis spektral verileri ile sentezlenen ftalosiyeninlerin elektrokimyasal özellikleri aşağıda tablolar halinde verilmiştir. (Tablo 1- Tablo 6)

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, tablet, v/cm^{-1})

Bileşik	$\text{v}(\text{N-H})$	$\text{v}(\text{Ar-H})$	$\text{v}(\text{C-H})$	$\text{v}(\text{C}\equiv\text{N})$	$\text{v}(\text{C}=\text{C})$	$\text{v}(\text{C-O-C})$
(3)	-	3094	2958-2837	2229	1597-1559	1298-1285, 1140-1026
(4)	3289	3070	2932-2834	-	1607-1514	1260-1228, 1095-1007
(5)	-	3060	2929-2834	-	1607-1513	1261-1226, 1094-1023
(6)	-	3072	2928-2834	-	1606-1592	1261-1224, 1055-1024
(7)		3066	2932-2833	-	1605-1514	1262-1224, 1070-1022

Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}(\log\epsilon)$
(4)	340 (4.95), 615 (4.62), 643 (4.75), 671 (5.02), 705 (5.04)
(5)	335 (4.91), 605 (4.50), 669 (4.93)
(6)	344 (4.71), 614 (4.49), 681 (4.97)
(7)	343 (4.75), 639 (4.49), 673 (4.61), 706 (4.98)

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektral değerleri

Bileşik	Ar-H	O-CH ₂	O-CH ₃	NH
(3)	7.72 (1H) 7.34 (1H) 7.26 (1H) 6.94-6.87 (3H)	5.08(2H)	3.90 (6H)	-
(4)	6.92-6.72 (24H)	4.27 (8H)	3.82-3.71 (24H)	-6.92 (2H)
(7)	7.21-6.97 (24H)	5.04 (8H)	3.98-3.91 (24H)	-

Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektral değerleri

Bileşik	Ar-C	Ar-C \equiv N	O-CH ₂	O-CH ₃
(3)	149.80, 149.61, 135.43, 126.99, 120.89, 120.83, 120.14, 119.97, 117.69, 111.40, 111.07, 107.73	115.84, 115.45	71.43	56.19
(4)	159.43, 148.96, 148.92, 128.81, 122.00, 120.80, 120.69, 120.59, 120.53, 120.44, 111.36, 111.30, 111.03, 110.79	-	69.65	55.78
(7)	161.45, 149.26, 149.13, 138.64, 130.91, 128.21, 128.75, 128.67, 124.46, 120.92, 111.52, 111.26, 111.14, 111.03	-	70.79	56.00

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

Bileşik	Molekül Kütlesi (g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi
(3)	294	317 [M+Na] ⁺	% 57
(4)	1179	1180 [M+H] ⁺	% 30
(5)	1236	1237 [M+H] ⁺	% 43
(6)	1240	1241 [M+H] ⁺	% 45
(7)	1241	1241 [M] ⁺	% 30

Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyenin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	Redoks Basamağı	^a E _{1/2}	^b ΔE _p (mV)	^c ΔE _{1/2}
H ₂ Pc	R ₁	-0.76	100	1.74
	R ₂	-1.06	90	
	O ₁	0.98	210	
Co-Pc	R ₁	-0.37 ^d	120	1.00
	R ₂	-1.43 ^e	100	
	O ₁	0.63	130	
Cu-Pc	R ₁	-0.92	120	1.81
	R ₂	-1.18	90	
	O ₁	0.89	230	
TiOPc	R ₁	-0.58	120	1.53
	R ₂	-0.78 ^f	120	
	R ₃	-0.93	120	
	R ₄	-1.09 ^g	100	
	O ₁	0.95	160	

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

belirlenen değer **f**: $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}/\text{Ti}^{\text{III}}\text{OPc}$ metal indirgenirken belirlenen değer **g**:
 $\text{Ti}^{\text{III}}\text{OPc}/\text{Ti}^{\text{II}}\text{OPc}$ metal indirgenirken belirlenen değer

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

3,4-Dimetoksibenzilalkol (**1**), 4-nitroftalonitril (**2**) [78] başlangıç maddeleri kuru DMF ortamında kuru K_2CO_3 ile N_2 atmosferinde (1:1) oranında reaksiyona sokularak 60 °C’de 4 gün ısıtılıp karıştırılmasıyla 4-[(3,4-dimetoksibenzil)oksi]ftalonitril (**3**) bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalonitril bileşiği % 57 verimle elde edilmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiğin yapısı IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu bileşiğin IR spektrumunda (Ek Şekil 1), Ar-H $3094cm^{-1}$, C-H gerilim titreşimleri $2958-2837cm^{-1}$, $C\equiv N$ gerilim titreşim $2229 cm^{-1}$ de ortaya çıkmıştır. (**1**) Bileşiğindeki –OH gerilim titreşiminin (**3**) nolu bileşiğin IR spektrumunda görülmemesi yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**3**) Bileşiğinin 1H -NMR spektrumunda (Ek Şekil 2) başlangıç maddesi 3,4-dimetoksibenzilalkol (**1**) bileşiğinin –OH protonuna ait yayvan singlet pikin kaybolması, yapıda aromatik protonlara ait 7.72 (d, 1H, Ar-H), 7.34 (d, 1H, Ar-H), 7.26 (m, 1H, Ar-H), 6.94-6.87 (m, 3H, Ar-H), piklerin çıkması, ve alifatik protonlara ait 5.08 (s, 2H, $-CH_2-O$), 3.90 (s, 6H, $-OCH_3$) piklerin çıkması sentezlenen bileşiği 1H -NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**3**) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda (Ek Şekil 3) $\delta = 115.84, 115.45$ ppm’de ortaya çıkan karbon rezonansları nitril grubunun varlığına işaret etmektedir.. Ayrıca LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 4) moleküler iyon piki $m/z = 317 [M+Na]^+$ olarak tespit edilmiştir.

4-[(3,4-Dimetoksibenzil)oksi]ftalonitril (**3**) bileşiği, bir Schlenk tüpünde n-pentanol ve DBU varlığında azot atmosferinde 1 gün 160 °C’de karıştırılarak ısıtılması ile metallsiz ftalosiyanın (**4**) bileşiği elde edildi. Elde edilen yeşil renkli ham ürün (**4**) bazık alümina yüklü kolonda $CHCl_3:CH_3OH$ (100:3) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Çözücü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı, vakum desikatöründe kurutuldu. % 30 verimle (**4**) bileşiği sentezlendi. Başlangıç bileşiğinin (**3**) $2229 cm^{-1}$ ’de gözlenen $C\equiv N$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının metallsiz ftalosiyanın bileşiği (**4**) için alınan IR Spektrumunda (Ek Şekil 5) gözlenmeyip buna karşılık ftalosiyanın halkasında $3289 cm^{-1}$ ’de –NH gerilme titreşimlere ait piklerin görülmesi siklotetramerizasyon sonucu metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Buna ek olarak yapıda $3070 cm^{-1}$ ’de Ar-H ve $2932-2834 cm^{-1}$ ’de alifatik C-H gruplarına ait çıkan gerilim titreşimleri,

sentezlenen (4) bileşiğini IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 6) metallsiz ftalosiyanimler için çok karakteristik olan merkezi ftalosiyanim halkası $-\text{NH}$ protonlarına ait [79-82] kimyasal kayma $\delta = -6.92$ (bs, 2H, NH) ppm'de ortaya çıkmıştır. Bu değer metallsiz ftalosiyanimin oluştuğunu göstermektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki aromatik ve alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri şöyle sıralanabilir: 6.92-6.72 (m, 24H, Ar-H), 4.27 (m, 8H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 3.82-3.71 (m, 24H, $-\text{CH}_3\text{O}$) ppm. Metallsiz ftalosiyanimin (4) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 7) başlangıç bileşiğindeki $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait $\delta = 115.84$ ve 115.45 ppm'deki karbon rezonanslarının kaybolması sentezlenen yapıyı desteklemektedir. Bunun yanı sıra bu bileşiğin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 8) moleküler iyon piki m/z : 1180 $[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak tespit edilmiştir. Metallsiz ftalosiyanimin bileşiği (4) oda sıcaklığında DMF içerisinde çözünerek alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 9) görünür bölgede sinyal veren $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine ait Q bantları $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)$: 705 (5.04), 671 (5.02), 643 (4.75), 615 (4.62) nm'de gözlenmiştir. Soret (B) bandına ait pik ise 340 (4.95) nm'de görülmektedir. Bu bileşiğin 700 nm civarında iki adet şiddetli yarılmış Q bandı vermesi, D_{2h} simetrisinde olan monomerik metallsiz ftalosiyaniminin oluştuğunu göstermektedir [59].

Bir Schlenk tüpü içerisine 4-[(3,4-dimetoksibenzil)oksi]ftalonitril (3) bileşiğinin kuru n-pentanoldeki çözeltisine, sentezlenecek her kompleks için ilgili susuz metal tuzlarının (CoCl_2 , CuCl_2 ve $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) ve DBU ilavesinden sonra oluşan karışım 160°C 'de 1 gün boyunca azot atmosferinde karıştırılıp ısıtılması sonucu kobalt(II) ftalosiyanim (5) bileşiği, bakır(II) ftalosiyanim (6) bileşiği ve titanyum(IV) ftalosiyanim (7) bileşiği sentezlenmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen yeşil renkli ham ürünler, bazik alümina yüklü kolonda $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (100:3) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Çözücü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırılıp, vakum desikatöründe kurutulmuştur. Kobalt(II) ftalosiyanim (5) bileşiği % 43, bakır(II) ftalosiyanim (6) bileşiği % 45 ve titanyum(IV) ftalosiyanim (7) bileşiği % 30 verimle sentezlenmiştir.

Sentezlenen kobalt(II) (5) ftalosiyanimin bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 10) (3) nolu başlangıç bileşiğinin $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait 2229 cm^{-1} 'deki gerilim titreşiminin kaybolması, siklotetramerizasyon sonucu hedeflenen bileşiğin elde edildiği IR spektrumu yönünden doğrulanmaktadır. Kobalt(II) ftalosiyanim (5) bileşiği paramanyetik merkez metal iyonuna $[\text{Co}(\text{II})]$ sahip olduğu için $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamaktadır [83]. (5) Bileşiğinin, MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 11) moleküler iyon piki m/z :1237 $[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak tespit edilmiştir. Buna ek

olarak kobalt(II) ftalosiyenin bileşiğinin (5) oda sıcaklığında DMF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 12) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı $\lambda_{\max}(\log \epsilon)$: 669 (4.93) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 605 (4.50) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalli ftalosiyenin karakteristik özelliklerindedir [84]. Bu bileşik için gözlenen singlet Q bandı bileşiğin D_{4h} simetrisine sahip olduğunu göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyenin bileşiğinin (5) Soret bandına ait absorpsiyon $\lambda_{\max}(\log \epsilon)$: 335 (4.91) nm'de gözlenmiştir. Sentezlenen (5) bileşiğinin UV-Vis spektrumu metalli ftalosiyenler için elde edilen UV-Vis spektrumu ile uyumludur [85].

Bakır (II) ftalosiyenin bileşiğinin (6) alınan IR spektrumunda (Ek Şekil 13) 2229 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna karşılık gelen şiddetli gerilim titreşiminin gözlenmemesi, dinitril türevinin siklotetramerizasyonu sonucu reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Bakır(II) ftalosiyenin (6) bileşiği paramanyetik merkez metal iyonuna [Cu(II)] sahip olduğu için $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamaktadır [83]. Bakır(II) ftalosiyenin (6) bileşiğinin, MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 14) moleküler iyon piki m/z : 1241 $[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak gözlenmiştir. (6) Bileşiğinin oda sıcaklığında DMF içerisinde çözünmesiyle alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 15) Q bandı, $\lambda_{\max}(\log \epsilon)$: 681 (4.97) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 614 (4.49) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Soret bandına ait pik 344 (4.71) nm'de gözlenmiştir.

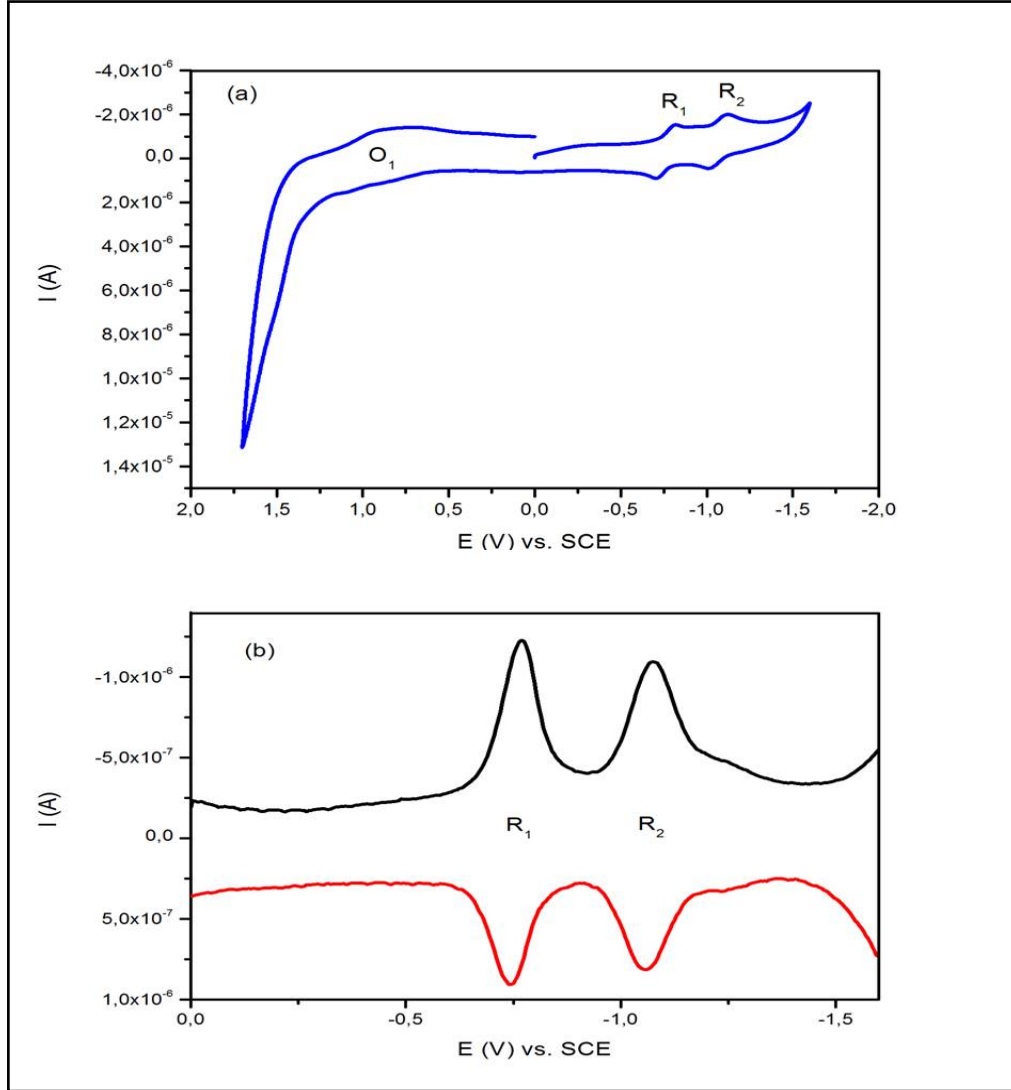
(7) Nolu titanyum(IV) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 16) başlangıç dinitril bileşiğinin (3) $\text{C}\equiv\text{N}$ fonksiyonel grubuna ait 2229 cm^{-1} 'deki gerilim titreşiminin kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu istenilen bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. Titanyum(IV) bileşiğinin (7) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 17) aromatik gruplardaki protonlara ait sinyaller $\delta= 7.21-6.97$ (m, 24H, Ar-H), alifatik protonlara ait sinyaller $\delta= 5.04$ (m, 8H, $-\text{CH}_2-\text{O}$) 3.98-3.91 (m, 24H, $-\text{CH}_3\text{O}$) ppm'de ortaya çıkması bu bileşiğin yapısını $^1\text{H-NMR}$ yönünden desteklemektedir. Titanyum(IV) ftalosiyenin bileşiğinin (7) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 18) karbon atomlarına ait rezonanslar $\delta= 161.45, 149.26, 149.13, 138.64, 130.91, 128.81, 128.75, 128.67, 124.46, 120.92, 111.52, 111.26, 111.14, 111.03, 70.79, 56.00$ ppm'de gözlenmiştir. Bunun yanı sıra titanyum(IV) ftalosiyenin (7) bileşiğinin, MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 19) moleküler iyon pikinin m/z : 1241 $[\text{M}]^+$ olarak gözlenmiş

olması önerilen yapı ile uyum içerisinde. Ayrıca titanyum(IV) ftalosiyanın bileşiği (7) oda sıcaklığında DMF içerisinde çözünerek alınan UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 20) $\lambda_{\max}(\log \epsilon)$: 706 (4.98), 673 (4.61), 639 (4.49), 343 (4.75) nm'de absorpsiyon pikleri gözlemlenmiştir. UV-Vis spektrumunda 706 (4.98) nm'de singlet olarak gözlemlendiğimiz Q bandı, bileşiğin D_{4h} simetrisinde olduğunu göstermektedir.

4.2. Voltametrik Ölçüm Sonuçları

Tüm elektrokimyasal ölçümler Gamry Interface 1000 potansiyostat/galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen metalsiz ve metalli ftalosiyanın bileşiklerinin (4-7) elektrokimyasal davranışları diklorometanda hazırlanan 0,5 mM'lık çözeltilerinin 0,10 M DCM/TBAP destek elektrolit varlığında voltamogramları alınarak incelenmiştir. Bu çalışmada üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Ölçümler esnasında çalışma elektrotu olarak yüzey alanı $0,071 \text{ cm}^2$ olan platin disk elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Kare dalga voltametrisinde -1800 ve +1700 mV 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 50, 100, 250, 500, 1000 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır.

Metalsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin bir platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve katodik bölgede alınan SWV voltamogramları Şekil 29'da görülmektedir.

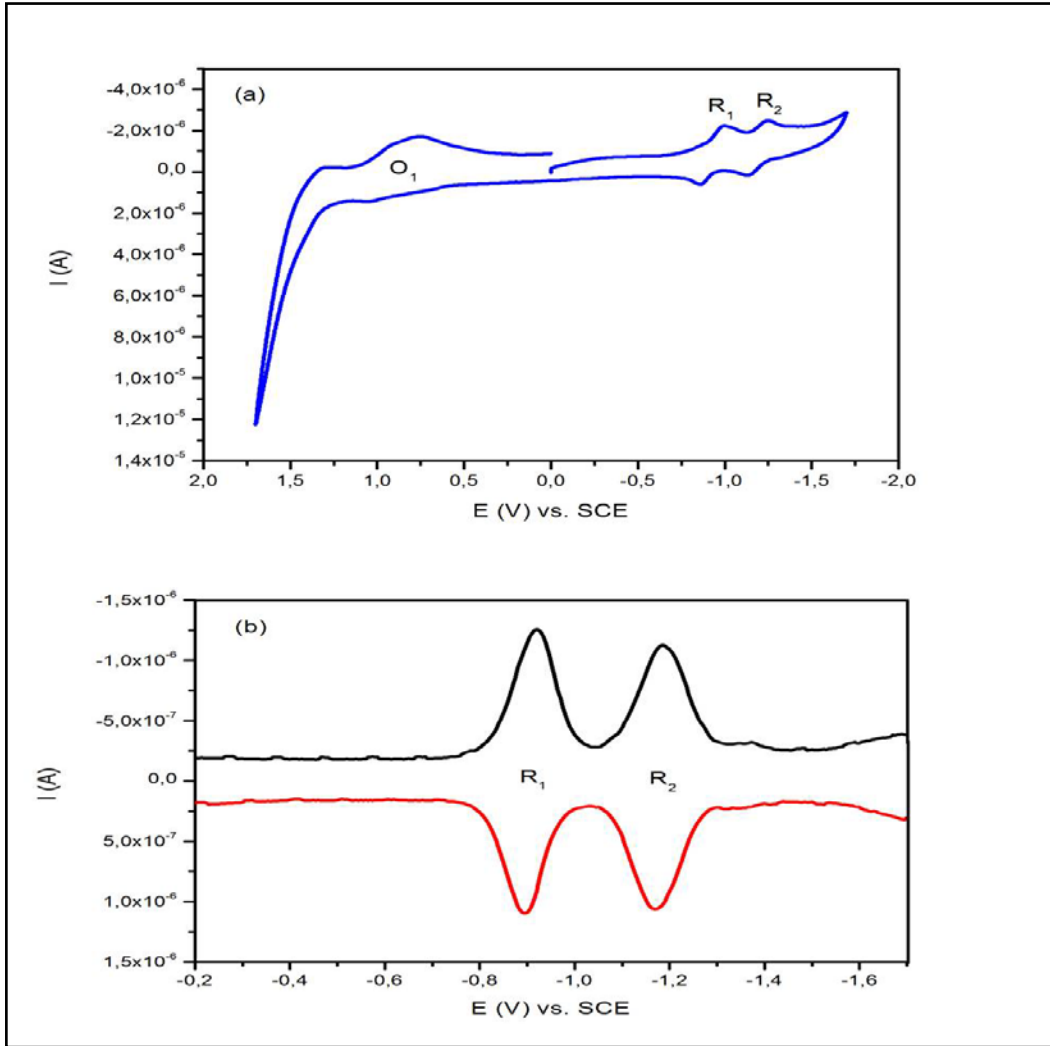


Şekil 29. a) H_2Pc (4) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramı
b) Katodik bölgede alınan SWV voltamogramı

Şekil 29 incelendiğinde metallsiz ftalosiyanın (4) bileşiğinin katodik ve anodik potansiyel taraması sırasında literatürdeki metallsiz ftalosiyanın örnekleri ile benzer indirgenme ve yükseltgenme prosesleri verdiği anlaşılmaktadır. (4) Bileşiğinin katodik potansiyel taraması sırasında iki adet ftalosiyanın halka bazlı tersinir indirgenme pikleri vermiştir. Sırası ile R_1 ve R_2 olarak ifade edilen indirgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri H_2Pc (4) için $E_{1/2}$: $-0,76 \text{ V}$ (R_1) ve $-1,06 \text{ V}$ (R_2) olarak hesaplanmıştır. (4) Bileşiğinin Tablo 6'daki ΔE_p değerleri R_1 ve R_2 piklerinin hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak tersinir olduğunu göstermektedir. (4) Bileşiğinin Şekil 29'da görülen kare dalga voltamogramında ters yönde tarama gerçekleştirildiğinde indirgenme piklerinin simetrik olarak ortaya çıkması indirgenme proseslerinin tersinirliğini doğrulamaktadır.

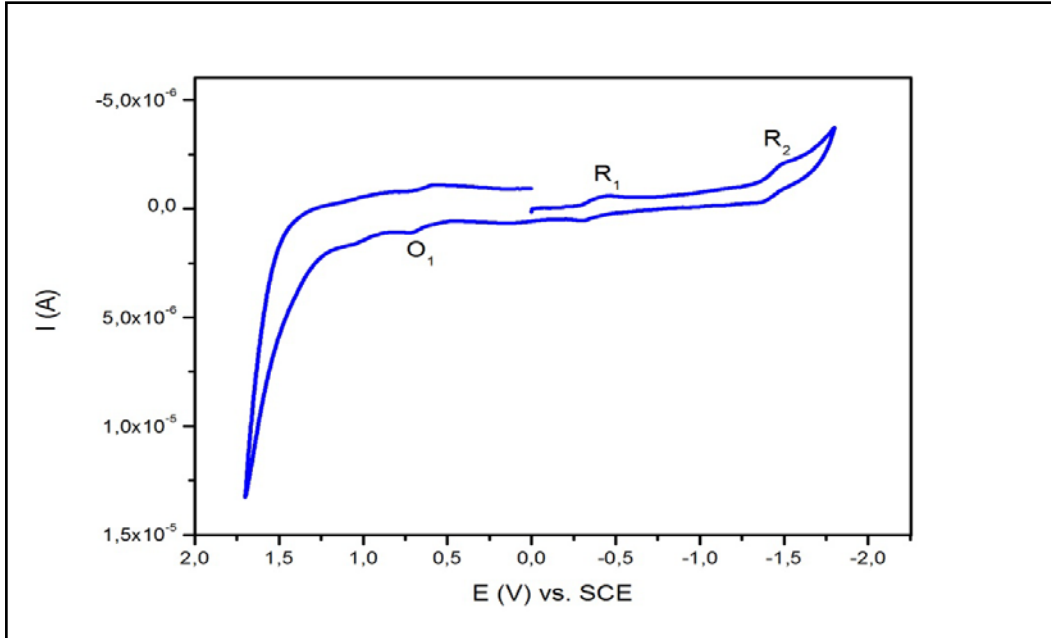
Aynı kompleksin anodik potansiyel taraması sırasında bir adet tersinir olmayan yükseltgenme piki verdiği belirlenmiştir. Bu yükseltgenme pikinin yarı dalga pik potansiyeli $E_{1/2}$: 0,98 V (O_1) olarak hesaplanmıştır. Tablo 6'daki O_1 çiftine ait ΔE_p değeri (230 mV) ise bu çiftin hem elektrokimyasal hemde kimyasal olarak tersinmez olduğunu göstermektedir.

Bakır(II) ftalosiyanın (**6**) bileşiminin bir platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve katodik bölgede alınan SWV voltamogramları Şekil 30'da görülmektedir.



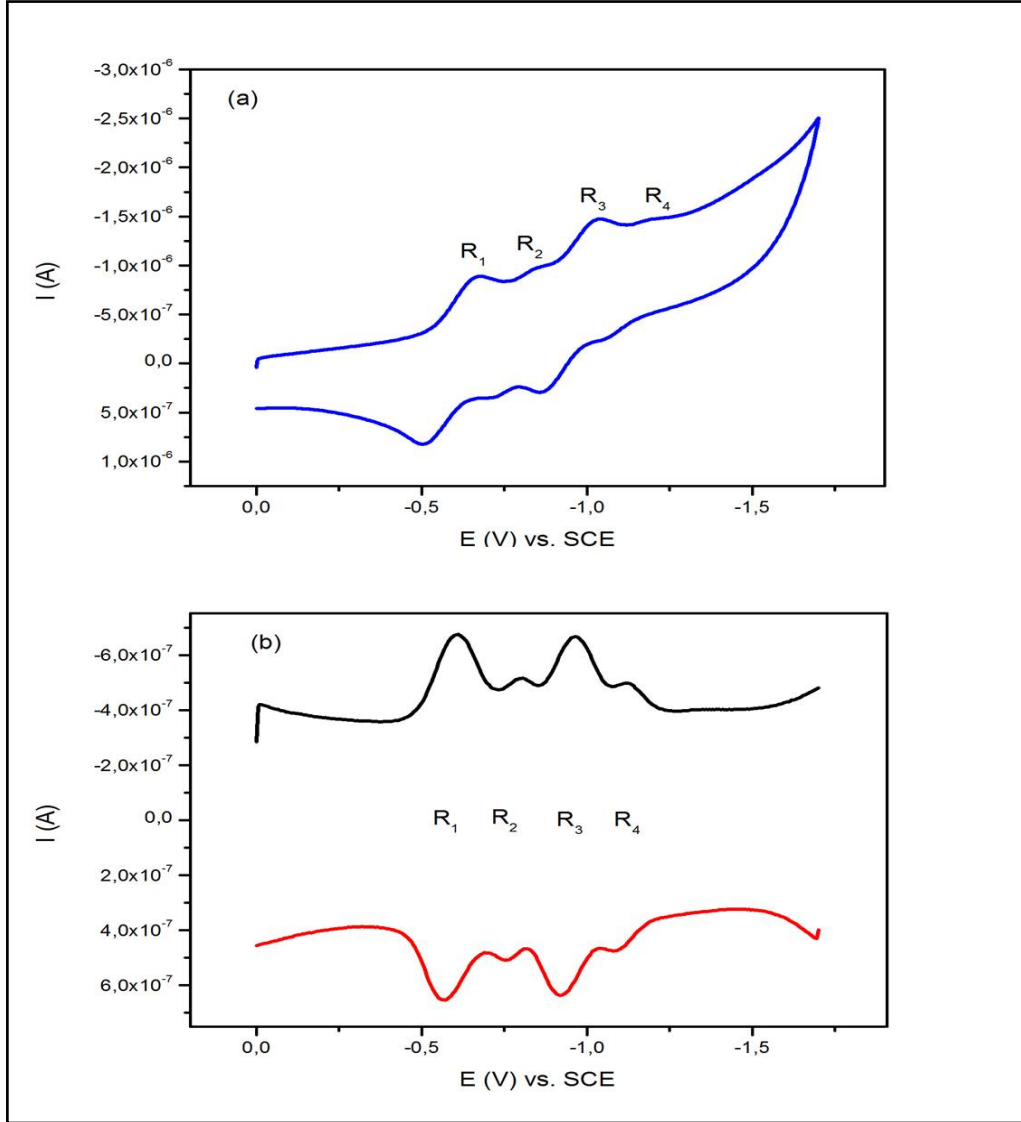
Şekil 30. a) Cu(II)Pc (**6**) bileşiminin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramı
b) Katodik bölgede alınan SWV voltamogramı

Redoks inaktif merkez metal atomu içeren (CuPc, NiPc, ZnPc gibi) metalli ftalosiyanimler anodik ve katodik potansiyel taraması sırasında metallsiz ftalosiyanimler gibi ftalosiyanim halka bazlı indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları verirler. Şekil 30 incelendiğinde Cu(II)Pc (6) bileşiğinin katodik ve anodik potansiyel taraması sırasında metallsiz ftalosiyanim (4) ile oldukça benzer özellikler gösterdiği anlaşılmaktadır. (6) Kompleksi katodik potansiyel taraması sırasında iki adet ftalosiyanim halka bazlı tersinir indirgenme piki vermiştir. Sırası ile R_1 ve R_2 olarak ifade edilen indirgenme piklerinin yarı dalga pik potansiyelleri Cu(II)Pc (6) için $E_{1/2}$: -0,92 V (R_1) ve -1,18 V (R_2) olarak hesaplanmıştır. (6) Kompleksinin ΔE_p değerleri (R_1 için $\Delta E_p=120$ mV, R_2 için $\Delta E_p=90$ mV) R_1 ve R_2 çiftinin hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak tersinir olduğunu işaret etmektedir. (6) Kompleksinin Şekil 30'da görülen kare dalga voltamogramında belirtilen indirgenme piklerinin simetrik olması bu proseslerinin tersinirliğini doğrulamaktadır. Aynı kompleksin anodik potansiyel taraması sırasında bir adet tersinir olmayan yükseltgenme piki verdiği belirlenmiştir. Bu yükseltgenme pikinin yarı dalga pik potansiyeli $E_{1/2}$: 0,89 V (O_1) olarak hesaplanmıştır. O_1 çiftine ait $\Delta E_p=230$ mV değeri ise bu pikin hem elektrokimyasal hem de kimyasal olarak tersinmez olduğunu göstermektedir.



Şekil 31. Co(II)Pc (5) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramı

Kobalt(II) ftalosiyenin (**5**) bileşigi katodik tarama sırasında diğer iki komplekse göre daha farklı elektrokimyasal özellikler göstermiştir. Şekil 31 incelendiğinde (**5**) bileşiginin katodik potansiyel taraması sırasında bir adet metal bazlı ve bir adet ftalosiyenin halka bazlı toplam iki adet tersinir indirgenme piki verdiği belirlenmiştir. Co(II)Pc (**5**)'in ilk indirgenme pikine (R_1) ait yarı dalga pik potansiyeli diğer komplekslerinkine göre çok daha küçük bir değer olan $E_{1/2}$: -0,37 V olarak, ikinci indirgenme pikine (R_2) ait yarı dalga pik potansiyeli ise diğer komplekslerinkine göre çok daha büyük bir değer olan $E_{1/2}$: -1,43 V olarak hesaplanmıştır. Co(II)Pc (**5**)'in bu redoks davranışı Pc halkası içerisinde yer alan Co^{II} metal iyonundan kaynaklanır. Co^{II} metal iyonunun boş d orbitalinin enerjisi, Pc halkasının en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO) ile en düşük enerjili boş moleküler orbitali (LUMO) nin enerji seviyeleri arasındadır. Bu özelliğinden dolayı Co^{II} iyonu redoks aktiftir ve ftalosiyenin halkasının HOMO'sundan elektron alarak indirgenebilir ve ftalosiyenin halkasının LUMO'suna elektron vererek yükseltgenebilir [86]. Bu yüzden CoPc(II) (**5**)'in Şekil 31'de görülen CV voltamogramında gözlemlenen R_1 piki $Co^{II}-Co^I$ indirgenme reaksiyonuna ve R_2 piki ise ftalosiyenin halkasının indirgenme reaksiyonuna aittir. Aynı kompleksin anodik potansiyel taraması sırasında bir adet yükseltgenme piki verdiği belirlenmiştir. Bu yükseltgenme pikinin yarı dalga pik potansiyeli $E_{1/2}$: 0,63 V (O_1) olarak hesaplanmıştır. O_1 çiftine ait $\Delta E_p=130$ mV değeri ise bu pikin yarı-tersinir olduğunu göstermektedir.



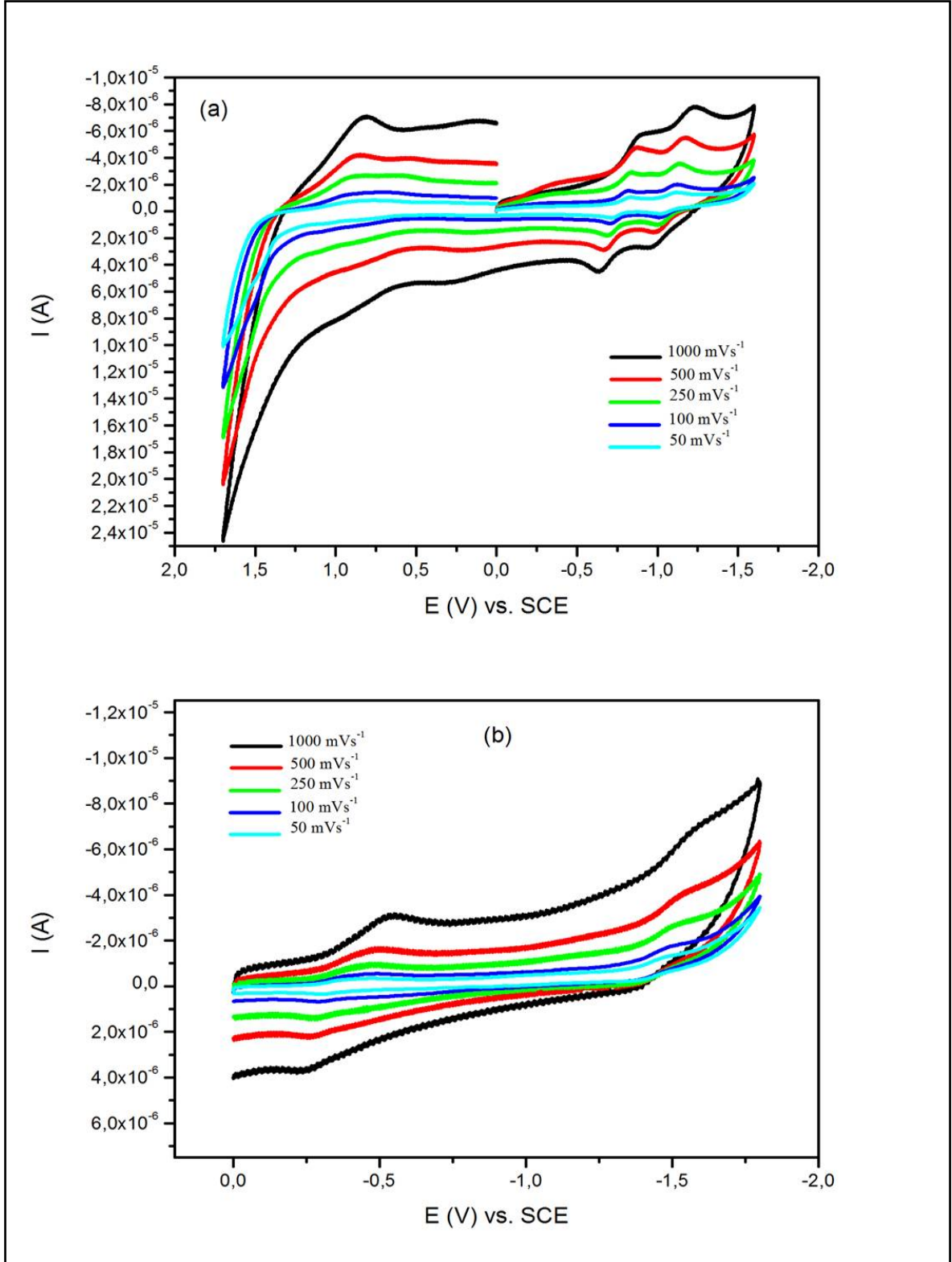
Şekil 32. a) Ti(IV)Pc (7) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramı
b) Katodik bölgede alınan SWV voltamogramları

Redoks aktif merkez atomu içeren ftalosiyanimlerden ikincisi titanyum(IV) ftalosiyanim (7)'dir. Titanyum(IV) ftalosiyanim (7) CV ölçümleri sırasında kobalt(II) ftalosiyanine (5) benzer olarak hem merkez metal hem de ftalosiyanim halka bazlı indirgenme prosesi verdiği anlaşılmıştır. Bu indirgenme proseslerine ait yarı dalga pik potansiyelleri sırasıyla $E_{1/2} = -0.58 \text{ V}$ (R_1), $E_{1/2} = -0.78 \text{ V}$ (R_2), $E_{1/2} = -0.93 \text{ V}$ (R_3) ve $E_{1/2} = -1.09 \text{ V}$ (R_4) olarak hesaplanmıştır. Titanyum(IV) ftalosiyanim (7) ΔE_p değerleri (R_1 için $\Delta E_p = 120 \text{ mV}$, R_2 için $\Delta E_p = 120 \text{ mV}$, R_3 için $\Delta E_p = 120 \text{ mV}$ ve R_4 için $\Delta E_p = 100 \text{ mV}$) R_1 , R_2 , R_3 ve R_4 piklerinin elektrokimyasal olarak tersinir olduğunu ifade etmektedir. Titanyum(IV) ftalosiyanim (7) anodik potansiyel taraması sırasında Co(II)Pc (5) bileşiğine

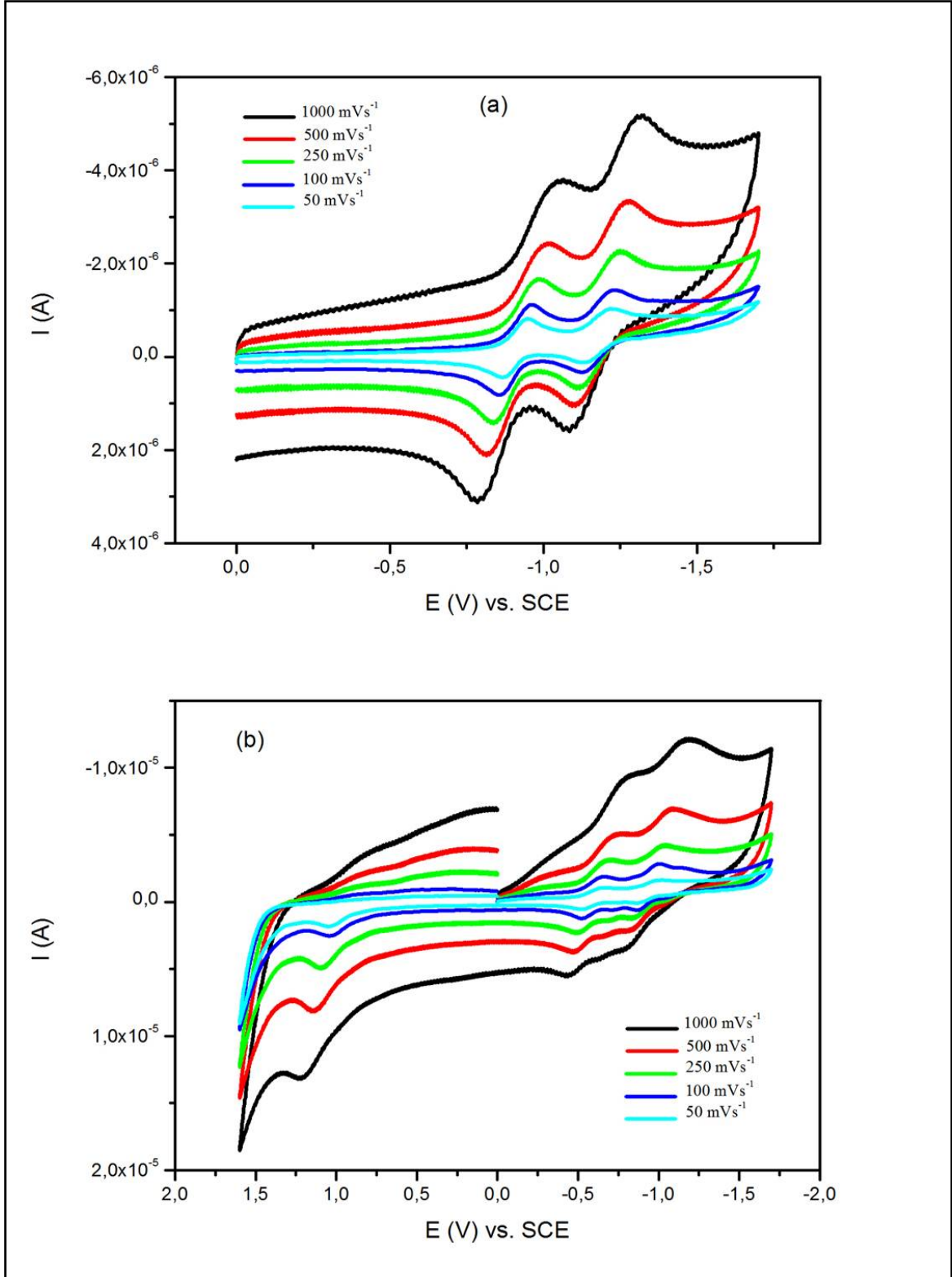
benzer olarak bir adet yükseltgenme piki verdiği belirlenmiştir. Bu yükseltgenme pikinin yarı dalga pik potansiyeli $E_{1/2}$: 0,95 V (O_1) olarak hesaplanmıştır. O_1 pikine ait $\Delta E_p=160$ mV değeri ise bu pikin tersinmez olduğunu göstermektedir.

Kobalt(II) ftalosiyanın (5) ve titanyum(IV) ftalosiyanın (7) kompleksi CV ölçümleri sırasında hem merkez metal atomu hemde ftalosiyanın halkası üzerinden indirgenme reaksiyonları verdiği metalsiz ftalosiyanın (4) ve bakır(II) ftalosiyanın (6) sadece ftalosiyanın halkası üzerinden indirgenme reaksiyonu verdiği belirlenmiştir. Bu yüzden kobalt(II) (5) ve titanyum(IV) (7) ftalosiyanınleri elektrokimyanın çeşitli uygulama alanlarında (elektrokataliz, elektrosensör, modifiye elektrot tasarımı v.b.) daha geniş kullanım olanağı bulacağı düşünülmektedir.

Şekil 33 ve 34'de ise sentezlenen ftalosiyanınlerin anodik ve katodik bölgedeki piklerin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 33 ve 34'de sentezlenen ftalosiyanınlerin hepsinin tarama hızı artışı ile pik akımlarının da arttığı görülmektedir.



Şekil 33. a) H₂Pc (4) b) Co(II)Pc (5) DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 50-1000 mVs⁻¹ tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramı



Şekil 34. a) Cu(II)Pc (6) b) Ti(IV)Pc (7) DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 50-1000 mVs^{-1} tarama hızlarında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramı

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında 4-[(3,4-dimetoksibenzil)oksi]ftalonitril (**3**) bileşiği 3,4-dimetoksibenzilalkol ve 4-nitroftalonitril bileşiklerinden kuru K_2CO_3 kullanarak kuru DMF'li ortamda azot atmosferi altında sentezlenmiştir. Schlenk tüpü içerisine (**3**) nolu bileşiğin n-pentanol ve DBU varlığında 160 °C'de ısıtılmasıyla (**4**) nolu metalsiz ftalosiyanın bileşiği, sırasıyla $CoCl_2$, $CuCl_2$ ve $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ tuzlarının kullanılmasıyla (**5**), (**6**) ve (**7**) nolu metalli ftalosiyanın bileşikleri elde edilmiştir.

Ftalosiyanınler çok çeşitli özellikleri sayesinde ileri teknoloji malzemesi olarak geniş uygulama alanına sahip olduklarından dolayı hem ticari hemde bilimsel açıdan önemli bileşiklerdir. Ftalosiyanınlerin boya, optik ve elektriksel malzemeler olarak ticari kullanım alanlarına ek olarak yakıt pilleri, kimyasal sensörler, güneş pilleri, fotodinamik terapi gibi yüksek teknolojik kullanım alanlarında uygulamaları da mevcuttur. Böylece amaçlanan yapıları elde etmek için uygun süstitüe grupların ftalosiyanın halkasına bağlanması ile ftalosiyanınlerin termal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulama alanlarının geliştirilmesi sağlanır. Metalsiz ve metalli ftalosiyanınlerin kullanım alanlarını kısıtlayan en önemli etkenlerden biri organik çözücülerde çözünürlüklerinin sınırlı olmasıdır. Bu durum bu sınıf bileşiklerin geniş uygulama alanlarını da sınırlamaktadır. Sentezlemiş olduğumuz metalsiz ve metalli ftalosiyanınlerin içerdikleri metoksi süstitüe gruplar sebebiyle organik çözücülerdeki çözünürlükleri oldukça artmıştır.

Organik çözücülerdeki çözünürlüğü arttırılan metalli ve metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyasal ölçümleri sonucunda, bu bileşiklerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyel grafiklerindeki pik sayılarından merkez ftalosiyanın halkasına metal iyonunun bağlanıp bağlanmadığı anlaşılır. Ayrıca redoks aktif merkez metal iyonu içeren kobalt(II) ve titanyum(IV) ftalosiyanınler elektrokataliz, elektrosensör, modifiye elektrot tasarımı gibi farklı elektrokimyasal teknolojilerde kullanılabilme potansiyeline sahip olacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Gündüz, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
2. Bekaroğlu, Ö., Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
3. Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., Anorganik Kimya, O.M.Ü. Yayını, Samsun, 2004.
4. Bekaroğlu, Ö., Phthalocyanines Containing Macrocycles, App.Organomet.Chem., 10 (1996) 605-622.
5. Welcher, F.J., Organic Analytical Reagents, 1, Van Nostrand, New York, 1947.
6. Kettle, S.F.A., Physical Inorganic Chemistry, Oxford University Pres, New York, 1998.
7. Smith, P. A. S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W. A. Benjamin, Vol. II, Second Edition, New York, 1966.
8. Tunalı, N. K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1999.
9. Schrauzer, G.N. ve Kohnle, J., Coenzym B12-Modelle, Chem. Ber., 97 (1964) 3056-3064.
10. Pedersen, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 7017-7036.
11. Liotta, C. L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Academic Press, New York, 1987.
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. Yılmaz, İ., Süstitüe Ftalosiyanimler İçin Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
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. Linstead, R. P. ve Lowe, A. R., Phthalocyanines. Part III. Preliminary Experimentson the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitrile, J. Chem. Soc., (1934) 1022-1027.
18. Robertson, J. M., An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part I.The Metal-Free, Nickel, Copper an Platinum Complexes, J. Chem. Soc., (1935) 615-621.
19. Turek, P., Petit, P., Andre, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. VeMaitrot, M., A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5119-5122.
20. Albay, A., 4-kloro-3-nitrofenol Süstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen BilimleriEnstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2006.
21. Kantar C., Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyeninlerin MikrodalgaYardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye, 2009.
22. Kobayashi, N. ve Lever, A.B.P., Cation- or Solvent-Induced SupermolecularPhthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, J. Am. Chem.Soc., 109 (1987) 7433-7441.
23. Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. and Yamada, A., A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted- 1 ,2- Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24 - Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1993) 194-196.
24. Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R. ve Leznoff, C.C., Synthesis of 2, 3,9, 10, 16, 17, 23, 24-Octaalkynylphthalocyanines and The Effects of Concentrationand Temperature on Their ¹H-NMR Spectra, J. Org. Chem., 61 (1996) 3034-3040.
25. Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterizationof Metal-Free and Metal Derivatives of A Novel Soluble Crown-Ether-Containing Phthalocyanine, J. Chem. Soc., Dalton Trans, (1988) 401.
26. Hanack, M., Renz, G., Strohle J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato)Iron Compound and Bisaxially, CoordinatedIsocyanide Complexes, J. Org. Chem., 56 (1991) 3501-3509.
27. Ali, H. ve Van Lier, J. E., Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, Chem.Rev., 99 (1999) 2379-2450.
28. Rauschnabel, J. ve Hanack, M, New Derivatives and Homologues ofSubphthalocyanine, Tetrahedron Lett., 36 (1995) 1629.
29. Day, V.W., Marks, T.J. ve Wachter, W.A., Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-Iminoisindoline), J. Am. Chem. Soc., 97(1975) 4519-4527.
30. Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., Large Metal-Ion Centered Template Reactions Chemical and Spectra Studies of The Superphthalocyanine Dioxocyclopentakis

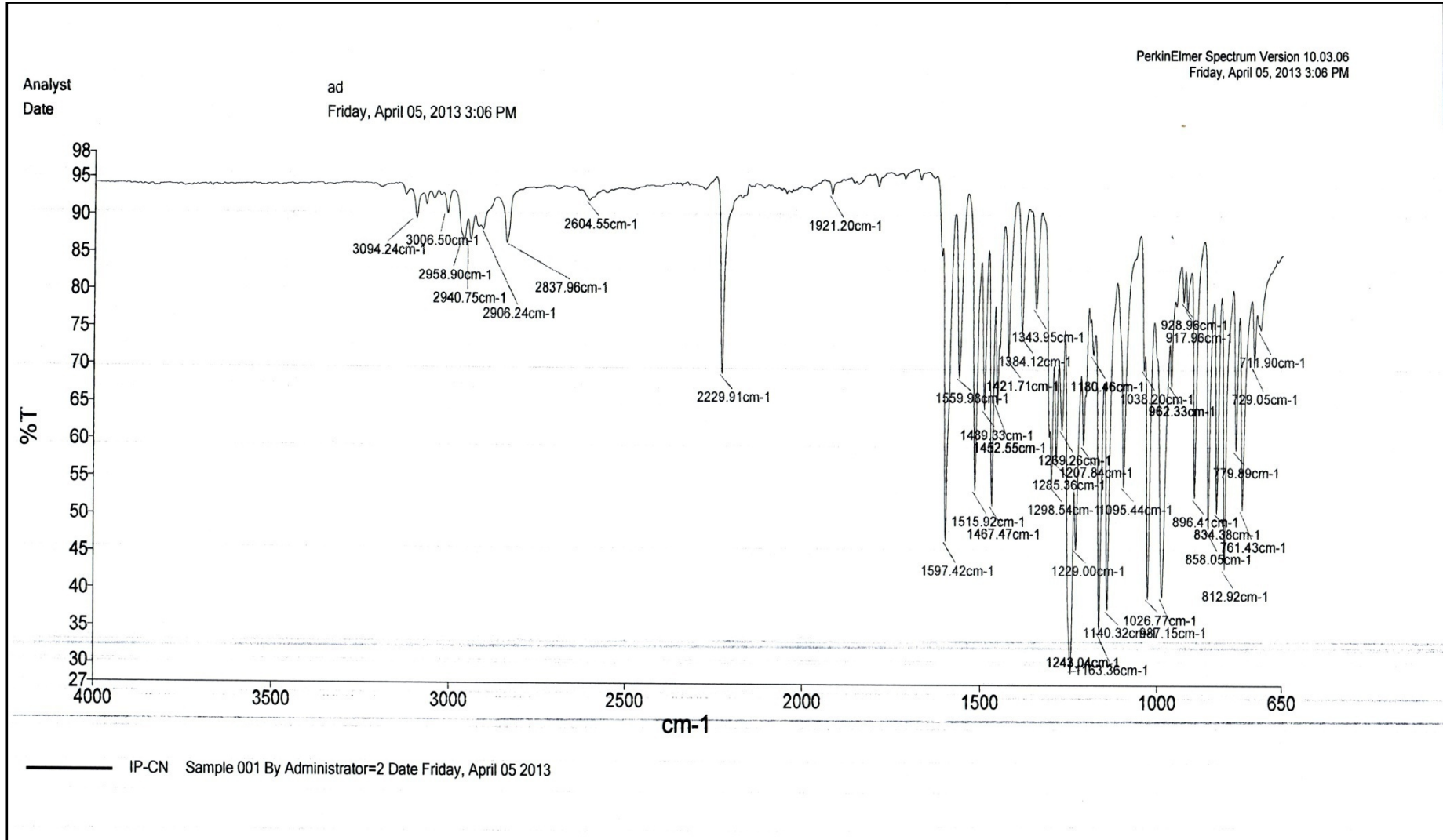
- (1-iminoisoindolate)Uranium(VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705.
31. Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. and Hino, H., LowSymmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crownm Ether Voidsand Their Cation-Induceed Supermolecules, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996)1073-1085.
 32. Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States inIron (III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility, and ESRMeasurements, Inorg. Chem., 25 (1986) 2539-2545.
 33. Eberhardt, W. ve Hanack, M., Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel andIron Phthalocyanines, Synthesis, (1997) 95-100.
 34. Stillman, M. J., Wohrle, D., Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., Phthalocyanines:Properties and Applications, VCH, New York, 2 (1989) 77-81.
 35. Gürek, A.G., Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler, DoktoraTezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1996.
 36. Hamuryudan, E., Diaza-Dioksa Süstitüe Ftalosiyenin, Oksim ve Kompleksleri,Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.
 37. Pür, B., Yeni Asimetrik Ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri TeknolojiEnstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2011.
 38. Erbil, H. Y., Türkiye’de Tekstil Boyarmaddeleri Ve Organik Pigment Üretimi İmkanları. TÜBİTAK Marmara Bilimsel Ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü, 1985.
 39. Ukei, K., Lead Phthalocyanine, Acta. Cryst., 29 (1973) 2290-2292.
 40. Yecnika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, L. and Kuroda, H., Structure of Lead Phthalocyanine (Triclinic Form), Acta Cryst., 38 (1982) 776–770.
 41. Barrett, P. A., Dent, C. E. and Linstead, R. P., A General İnvestigation of c Derivatives, J. Chem. Soc., (1936) 1719-1736.
 42. Marks, T. J. and Stojakovic, D. R., Lage Metal of Centered Template Reactions – Chemical and Spectral Studies of The ‘Superphthalocyanine’ 111 Dioxocyclopenttakis (1 İminoisojndolinato) Uranium and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 4695–1705.
 43. Sezer, B., Redoks Aktif Grup İçeren Ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.
 44. Ağırtaş M.S., Highly soluble phthalocyanines with hexadeca tert-butyl süstitüents, Dyes and Pigments, 79 (2008) 247–251.

45. Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R. and Drenth, W. Ve Nottle, R. M.J., Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
46. Isago, H., Spectral properties of a novel antimony(III)-phthalocyanine complex that behaves like J-aggregates in non-aqueous media, Chem. Commun., 15 (2003) 1864–1865.
47. Mingos, D.M.P.; Jiang, J., Functional Phthalocyanine MolecularMaterials, Vol. 135 Springer, 2010.
48. Stillman, M. J. ve Thomson, A., Assignment of Charge-Transfer Bands in Some Metal Phthalocyanines-Evidence for S:1 state of Iron(II) Phthalocyanine in Solution, J. Chem. Soc.-Faraday Trans., 70 (1974) 790-804.
49. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P. , Phthalocyanines: Properties and Applications, Volume I, VCH Publishers, Inc., New York, (1989) 1-54.
50. Merey, Ş. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with for tridentate NNS substituents and four chloro groups, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1999) 1-8.
51. Maskasky, J. E., Money, J. R. ve Kenney, M. E., Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines; J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 2132-2133.
52. Sharman, W.M. and Van Lier, J.E., The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Synthesi, Synthesis of Phthalocyanine Precursors, 15,97 (2003) 1-60.
53. Wöhrle, D., and Schnurpfeil, G., Efficient synthesis of phthalocyanines and related macrocyclic compounds in the presence of organic bases, Dyes and Pigments, 18 (1992) 91-102.
54. Wöhrle, D., and Preussner, E., Macromolakulare Chemie, Macromolecular Chemistan An Physics, 196 (1985) 2189.
55. Dulog, L., and Gittinger, A., Macromolakulare Chemie, Macromolecular Chemistan An Physics, 194 (1993) 394.
56. Baret, B. A., Dent, C. E. ve Linstead, R. P., Phthalocyanine as a Co-OrdinatingGroup A General Investigation of The Metallic Derivativas, J. Am. Soc., (1936) 1719-1736.
57. Pawlowski, G. ve Hanack, M., A Convenient Synthesis of OctasubstitutedPhthalocyanines, Synthesis, (1980) 287-289.
58. Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Ceryn, R. L., Seymour, P. ve Lever, A.B. P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetricaly Substituted Binuclear Phthalocyanines Amd a Pentanuclear Phthalocyanine By Solution and PolymerSupport Methods, J. Org. Chem., 56 (1991) 82-90.

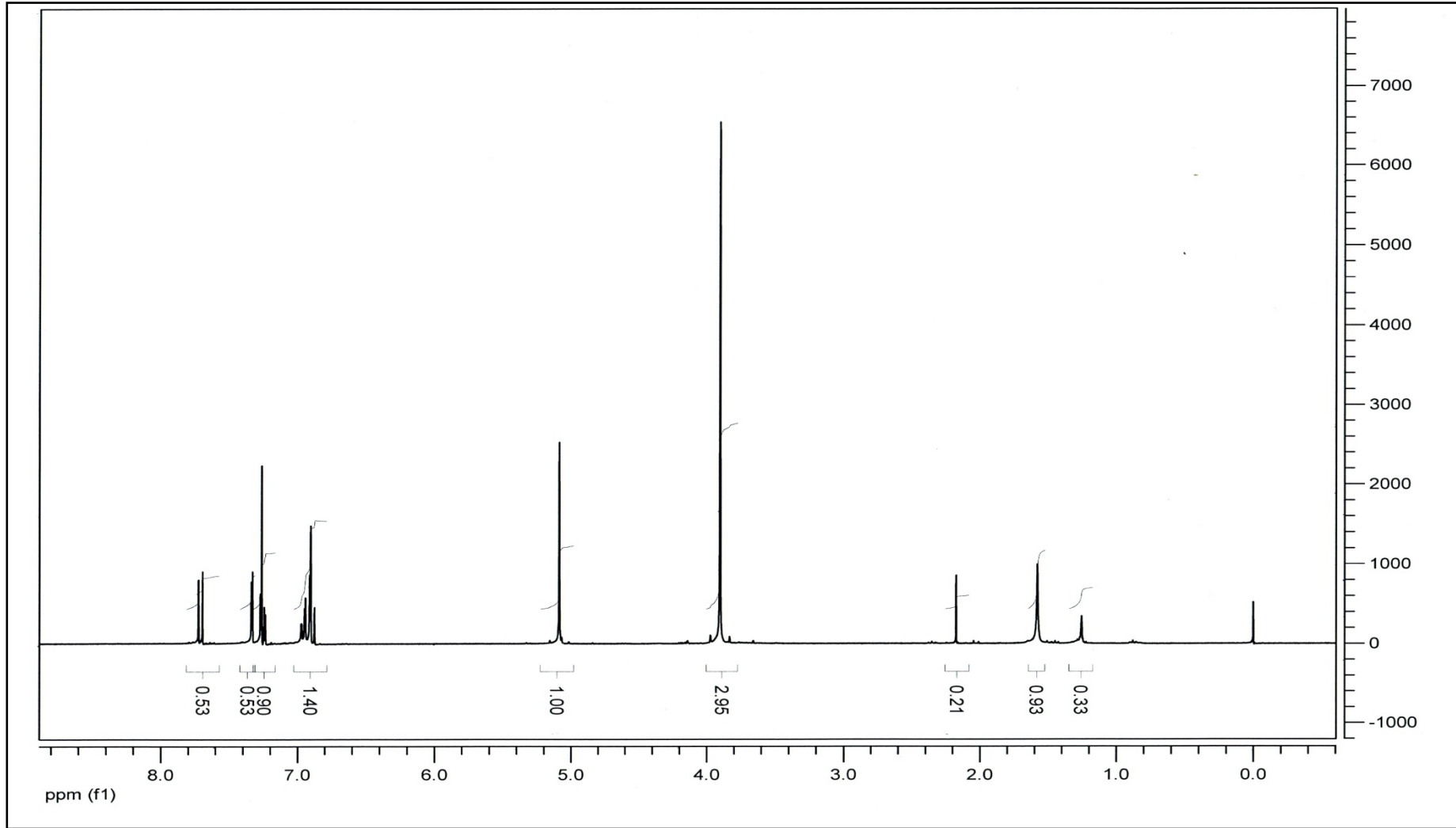
59. Bilgin, A., Ertem, B., Gök, Y., The Synthesis and Characterization of a New Metal-Free Phthalocyanine Substituted With Four Diloop Macrocyclic Moieties, Tetrahedron Letters, 44 (2003) 3829-3833.
60. Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Synthesis of Metal-Free Substitued Phthalocyanines, Phthalocyanines Properties and Applications, 1 (1989) 5-50.
61. Bilgin, A., Beytullah E., and Gök, Y., Highly Organosoluble Metal-Free Phthalocyanines and Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization, full Paper, 2007.
62. Qiu, T., Xu, X. Liu, J., Qian, X., Novel perfluoroalkyl phthalocyanine metal derivatives: Synthesis and photodynamic activities, Dyes and Pigments, 83 (2009) 127-133.
63. Vior, M.C.G., Cobice, D., Lelia, E., Dicelio, D.L., Awruch, Novel thiol-derivatizedzinc(II) phthalocyanines, Tetrahedron Letters, 50 (2009) 2467–2469.
64. Krasnov, Y.S., Kolbasov, G.Y., Tretyakova, I.N., Tomachynska, L.A., Chernii, V.Y., Volkov, S.V. Dynamics of redox processes and electrochromism of films of zirconium (IV) phthalocyanines with out-of-plane β -dicarbonyl ligands , Solid State Ionics, 180 (2009) 928–933.
65. Roberts, G.G., Petty, M.C., Baker, S., Fowler, M.T., Thomas, N.J. Thin Solid Films, 132 (1985) 113.
66. Yıldız, A., Genç, Ö., ve Bektaş, S., Enstrümental Analiz Yöntemleri, 2. Baskı, Hacettepe Yayınları, Ankara, 1997.
67. Skoog, D., West, D., ve Holler, J., Analitik Kimya, 497s, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1996.
68. Gündüz, T., İnrümental Analiz, 9. Baskı, Gazi Kitabevi, 2005.
69. Skoog, D. A., West, D., M., Holler, F., J. ve Crouch, S., R., Analitik Kimya Temel İlkeler, In: Kılıç, E. ve Yılmaz, H., (Eds.), 8. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2004.
70. Tural, H., Ertaş, F. N., Gökçel, H., Enstrümental Analiz ve Elektroanalitik Yöntemler, 339s, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Baskı Atölyesi, İzmir, 2006.
71. Gupta, V.K., Jain, R., Radhapyari, K., Jadon, N. Ve Shilpi, A., Voltammetric techniques for the assay of pharmaceuticals - A review, Analytical Biochemistry, 408 (2011) 179-196.
72. Anonim., CH Instruments Model 600D Series User Manual, CH Instruments Inc., Austin, Texas, 2011.
73. Özcan, L., Polipirol iletken polimerinin biyosensör olarak kullanımı, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2008.

74. Çolak, N., Düşük moleküler ağırlıklı maddelerin dna ile etkileşmesinin elektrokimyasal DNA biyosensörleriyle algılanması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2009.
75. 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.
76. Douglas, A., Skoog, F., James Holler, Timothy, A. ve Nieman, Enstrümantal Analiz İlkeleri, Seçkin Yayıncılık, 2007.
77. Skoog, D. A., Principles of Instrumental Analysis, 3. Baskı, Saunders College Publishing, Japan, 1985.
78. Young, G.J. ve Onyebuagu, W., Synthesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
79. Yenilmez, H. Y., Özçeşmeci, İ., Okur, A. İ. ve Gül. A., Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metallophthalocyanines With Four Pendant Naphthoxy-Substituents, Polyhedron, 23 (2004) 787-791.
80. Dabak, S., Gürek, A. G., Musluoğlu, E. ve Ahsen, V., Synthesis and Characterization of New Soluble Phthalocyanines Substituted With Four Tetrathiamacrocycles Through Oxy Bridges and Their Complexes With Silver(I) and Palladium(II), İons, New J. Chem., 25 (2001) 1583-1587.
81. Hamuryudan, E., Synthesis and Solution Properties of Phthalocyanines Substituted With Four Crown Ethers, Dyes and Pigments, 68 (2006) 151-157.
82. Çakıcı, H., Esenpınar, A. A. ve Bulut, M., Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Bearing Quarternizable Coumarin, Polyhedron, 27 (2008) 3625-3630.
83. Karadeniz, H., Acar, İ., Bıyıklıoğlu, Z., Ağın, F. ve Kantekin, H., Synthesis and Characterization of Novel Octakis(4,5-bis{2-[2-(1-naphthyl)ethoxy]ethoxy})-Substituted Metal-free and Metallophthalocyanines, Journal of Coordination Chemistry, 63 (2010) 1411-1417.
84. Takahashi, K., Kawashima, M., Tomita, Y. ve Itoh, M., Synthesis and Spectral and Electrochemical Properties of 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutylthiophthalocyaninato Zinc(II), Inorg. Chim. Acta., 232 (1995) 69-72.
85. Ozoemena, K.I. ve Nyokong, T., Synthesis, Spectroscopy and Photochemistry of Octasubstituted Thiol-Derivatized Phthalocyaninato zinc(II) Complexes, Inorg. Chem. Comm., 6 (2003) 1192-1195.
86. Obirai, J., Nyokong, T., Synthesis, Electrochemical and Electrocatalytic Behaviour of Thiophene-Appended Cobalt, Manganese and Zinc Phthalocyanine Complexes, Electrochimica Acta, 50 (2005) 5427-5434.

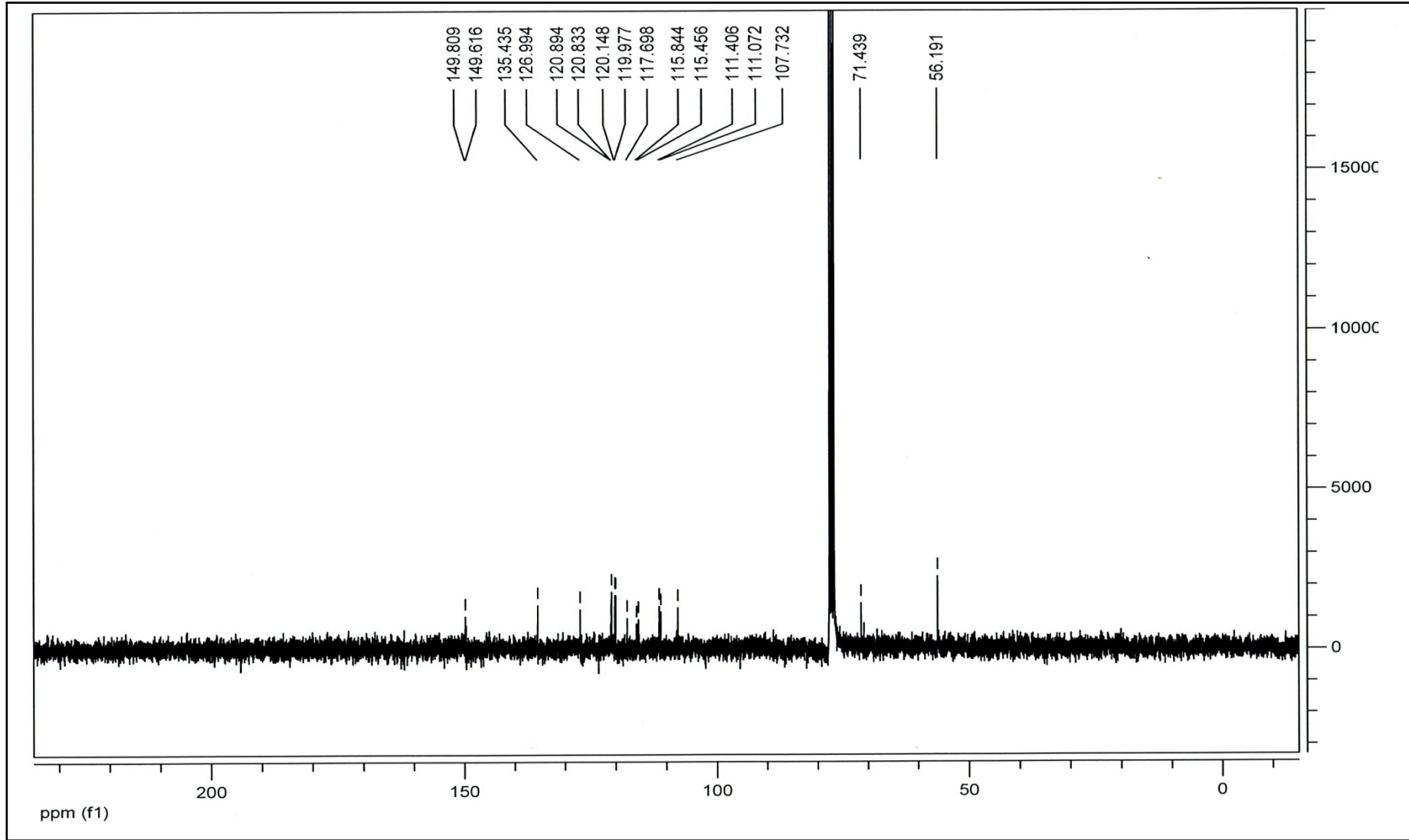
7. EKLER



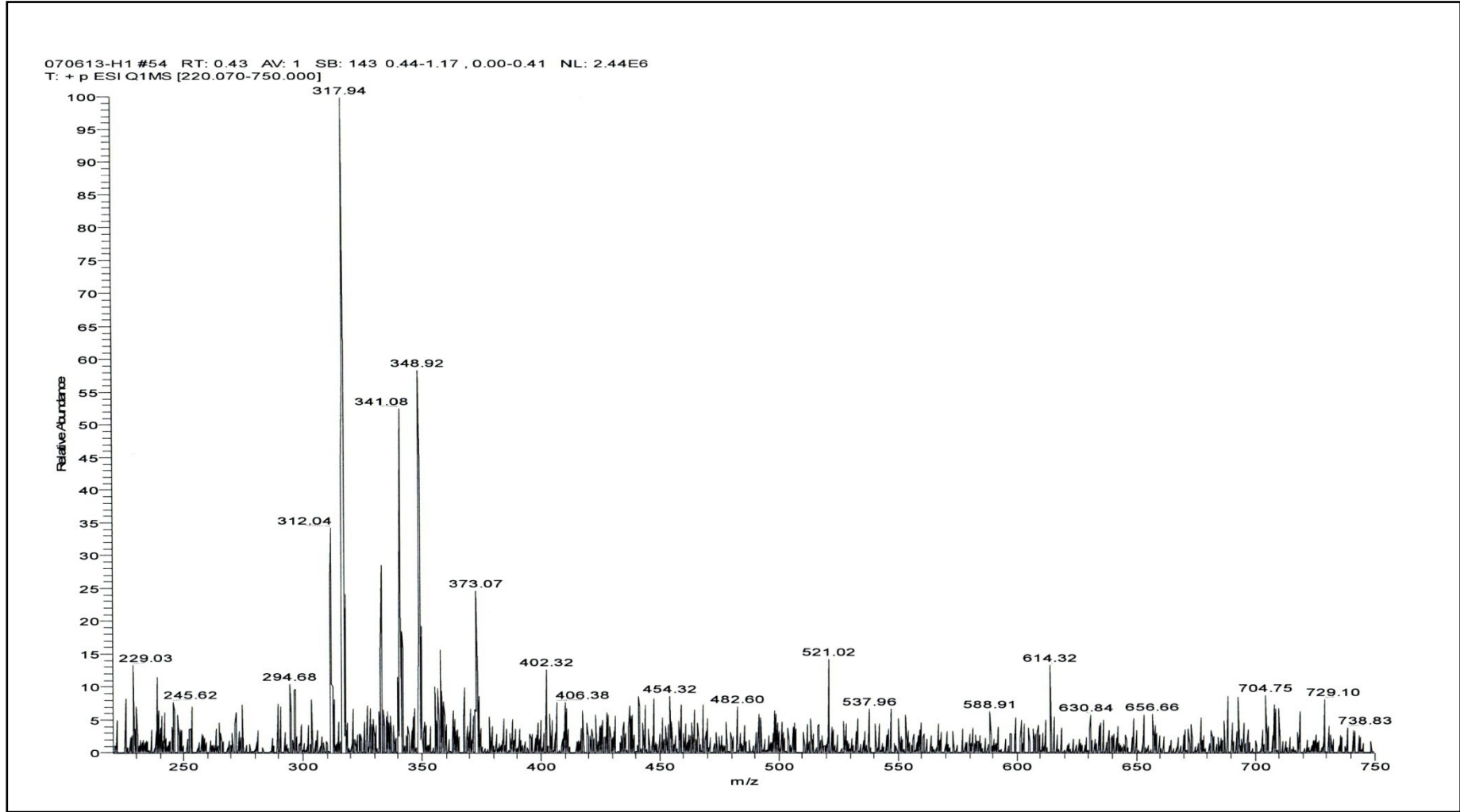
Ek Şekil 1. (3) Bileğışinin IR Spektrumu



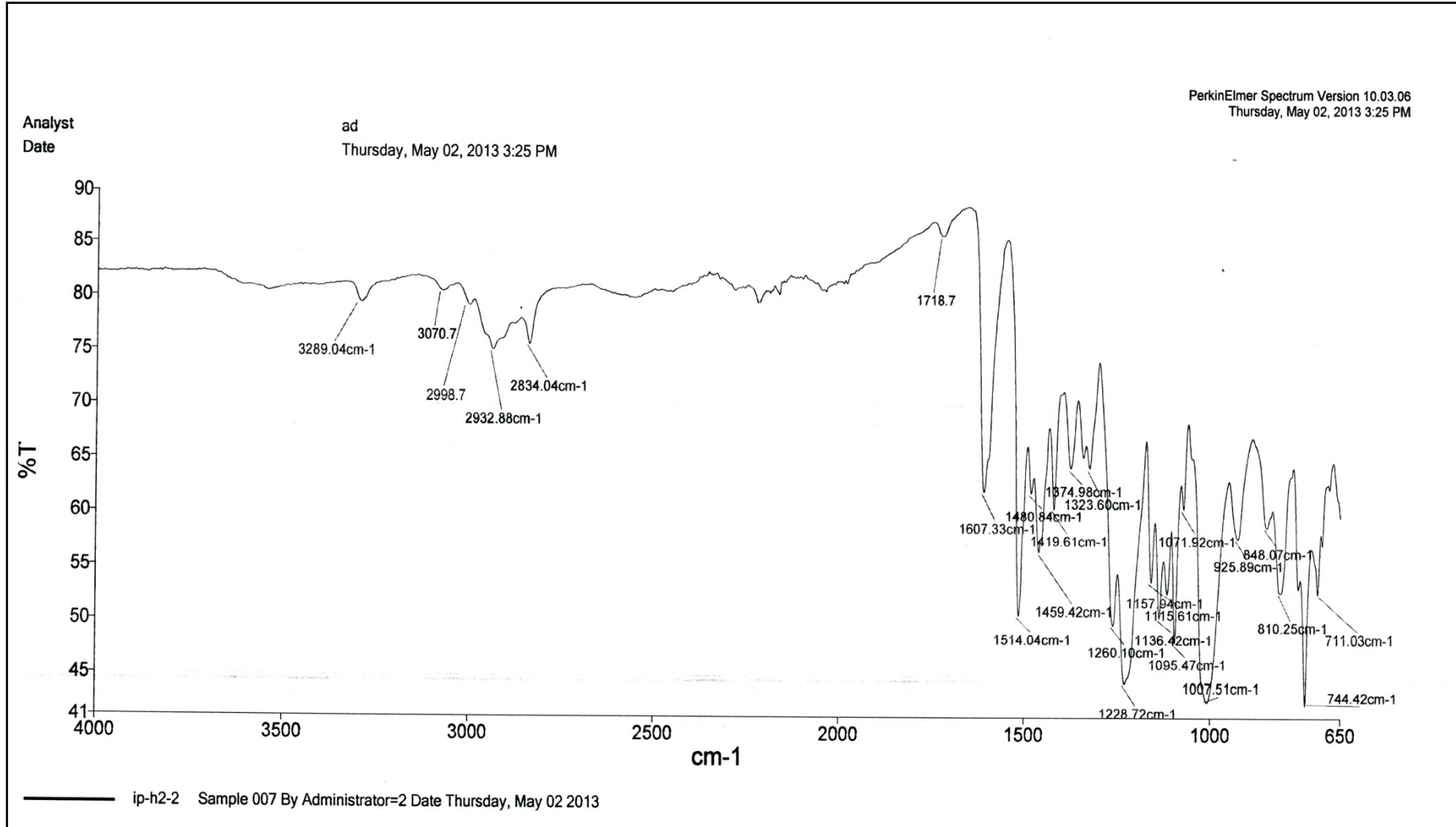
Ek Şekil 2. (3) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



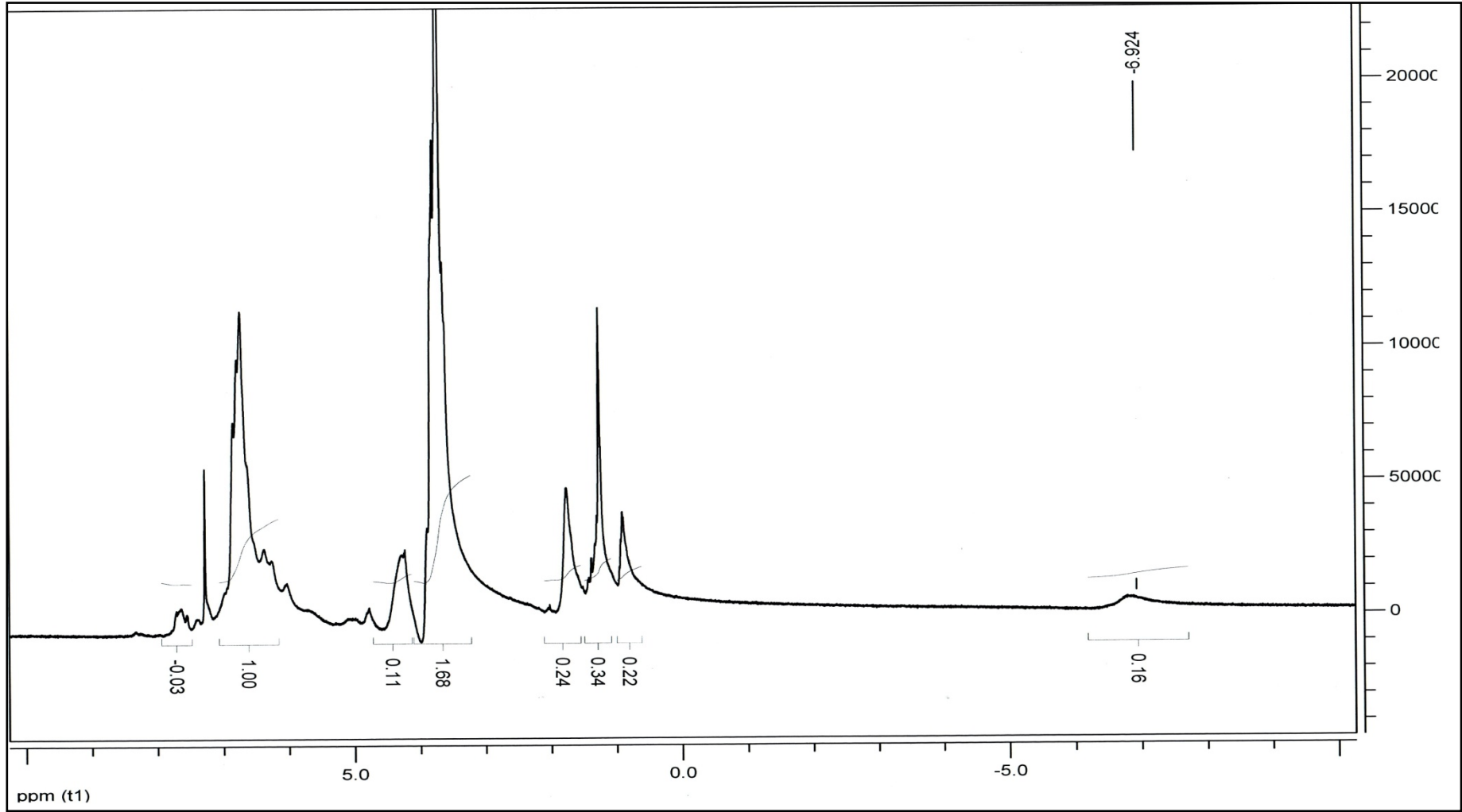
Ek Şekil 3. (3) Bileğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



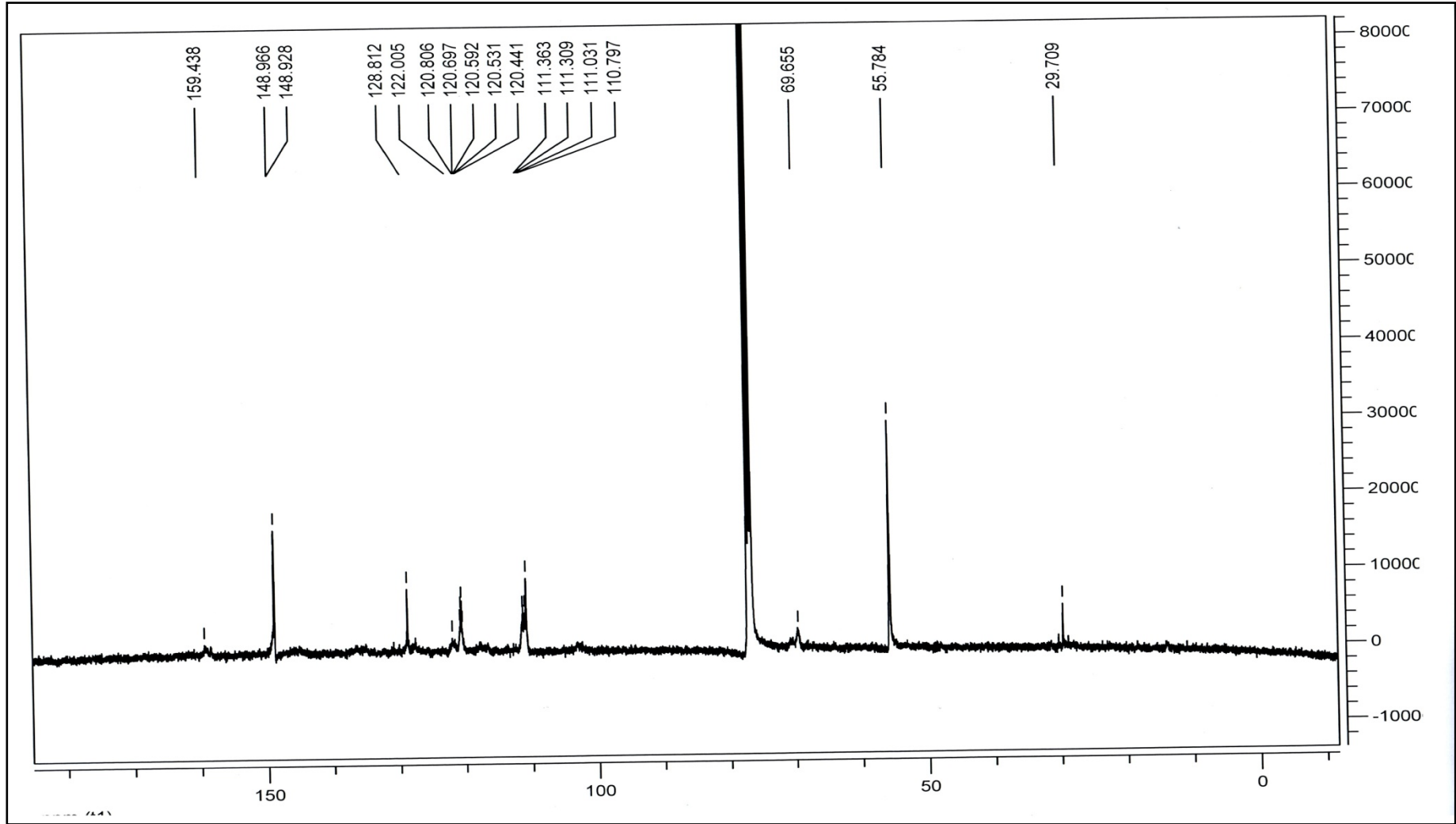
Ek Şekil 4. (3) Bileşiminin Kütle Spektrumu



Ek Şekil 5. (4) Bileşiğinin IR Spektrumu

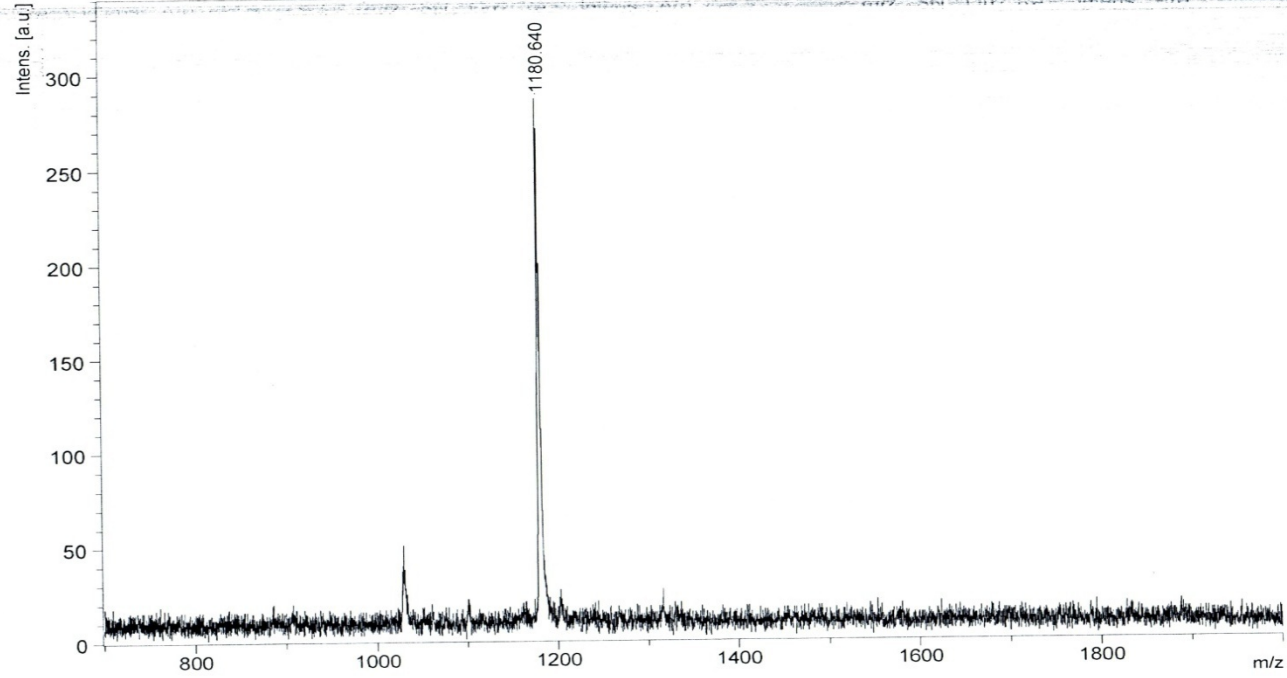


Ek Şekil 6. (4) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Ek Şekil 7. (4) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

B1_DHB



m/z	SN	Quality Factor	Relative Intensity	Area
1180.640			271.00	

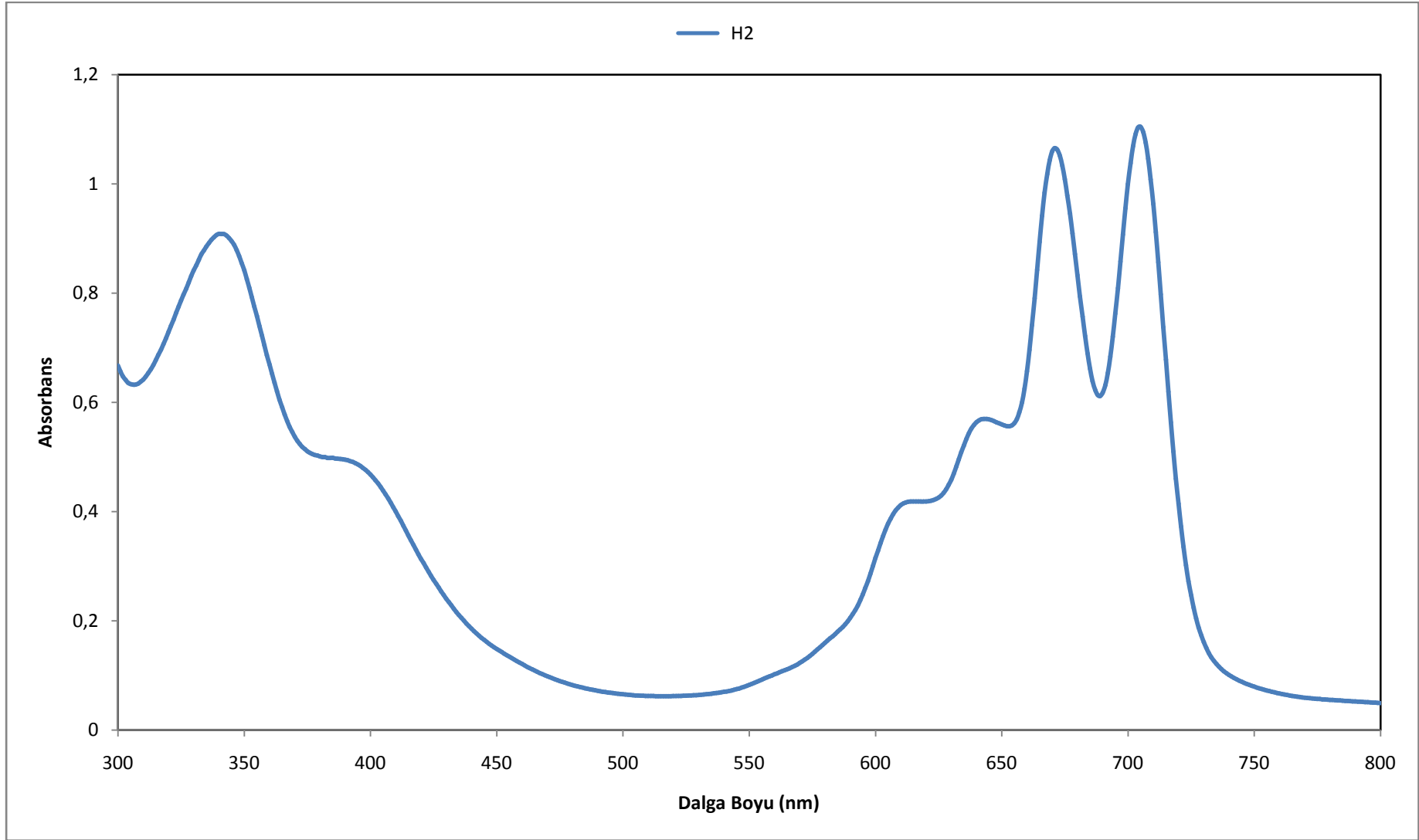
Date of Acquisition 2013-05-30T15:34:02.000

File Name D:\Data\bcosut\B1_DHB\0_G6\2

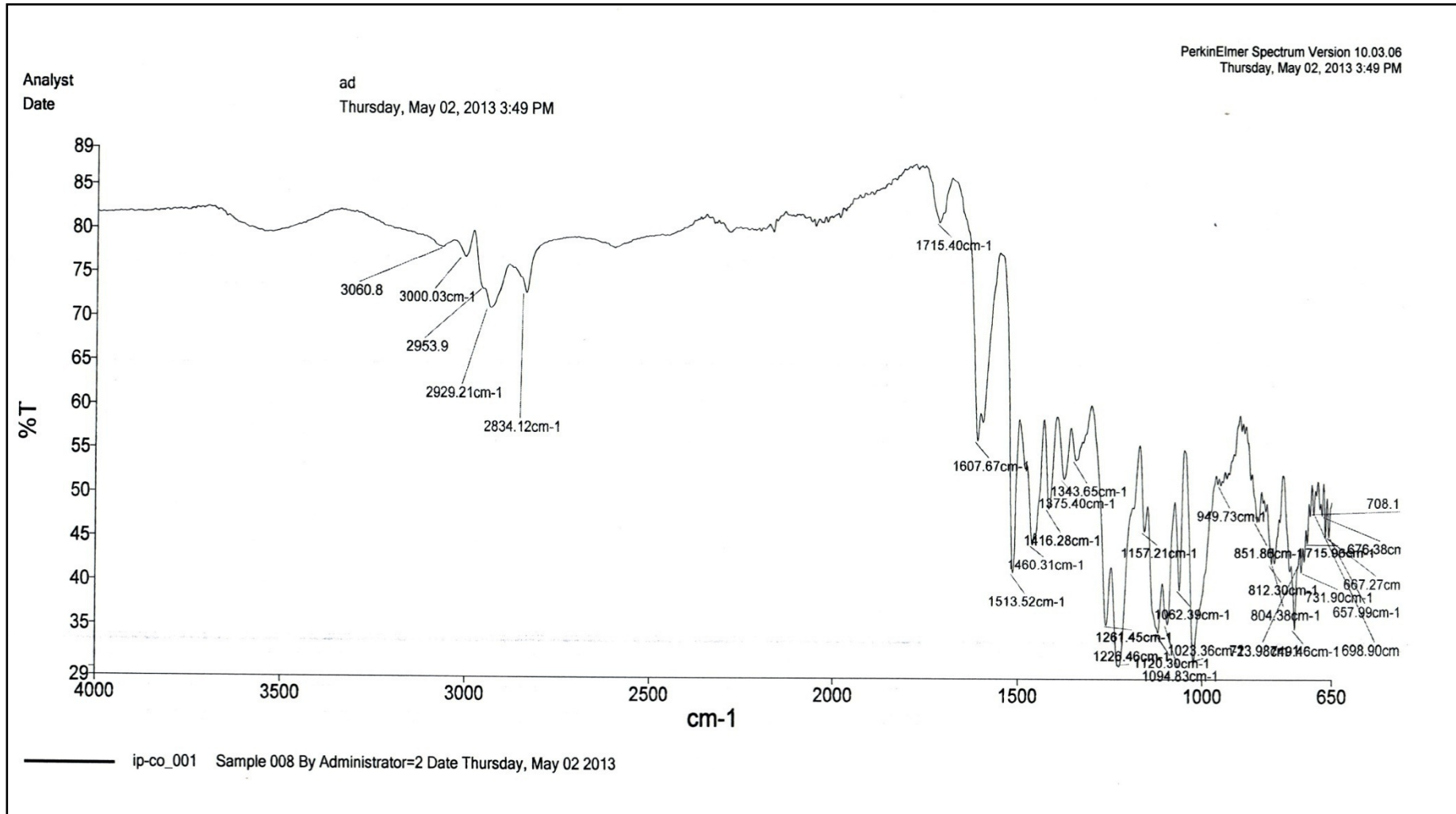
Performed by	Viewed by
_____ Date / Sign	_____ Date / Sign

BRUKER DALTONICS
printed:5/30/2013 3:36:20 PM

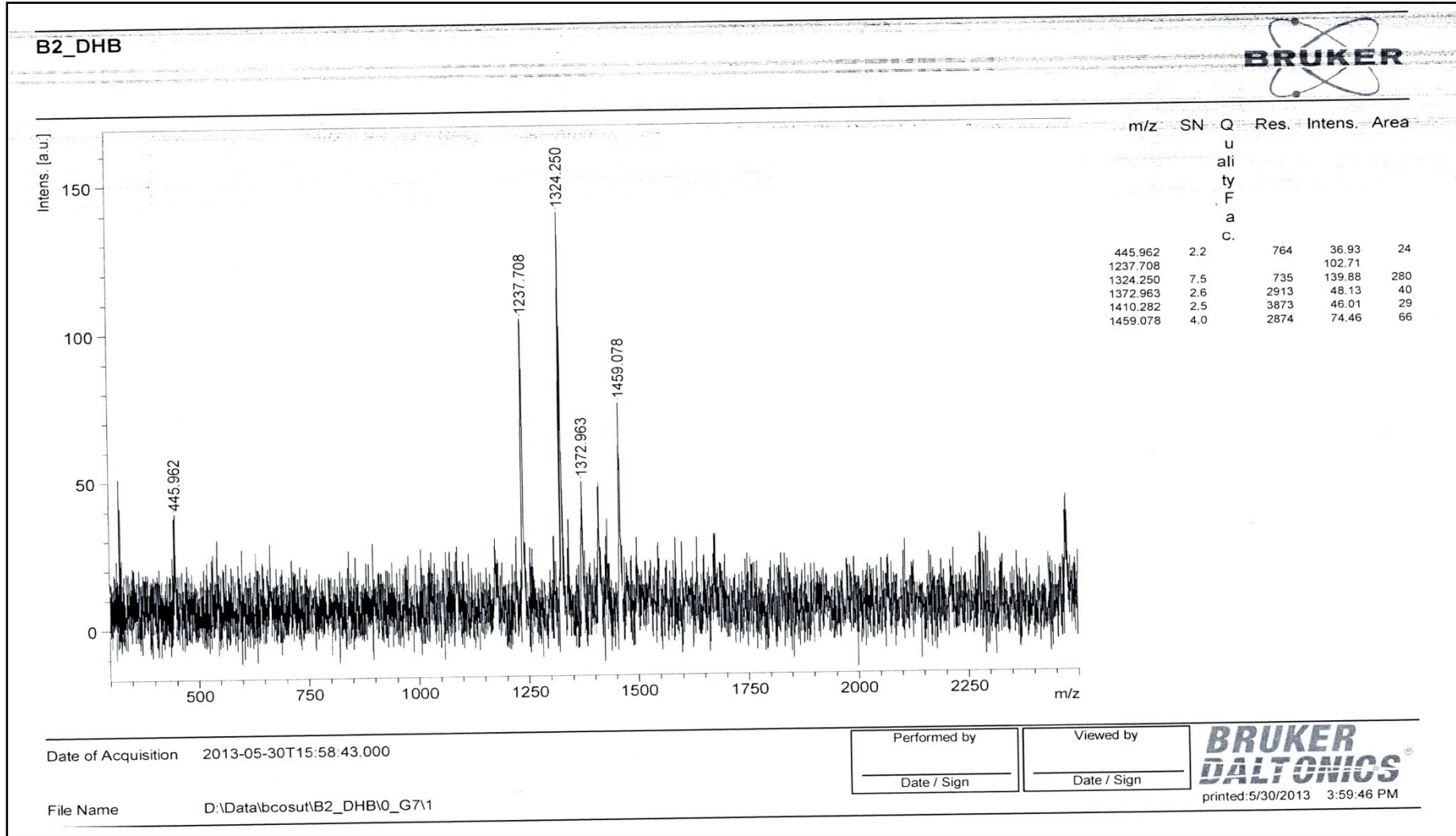
Ek Şekil 8. (4) Bileşiminin Kütle Spektrumu



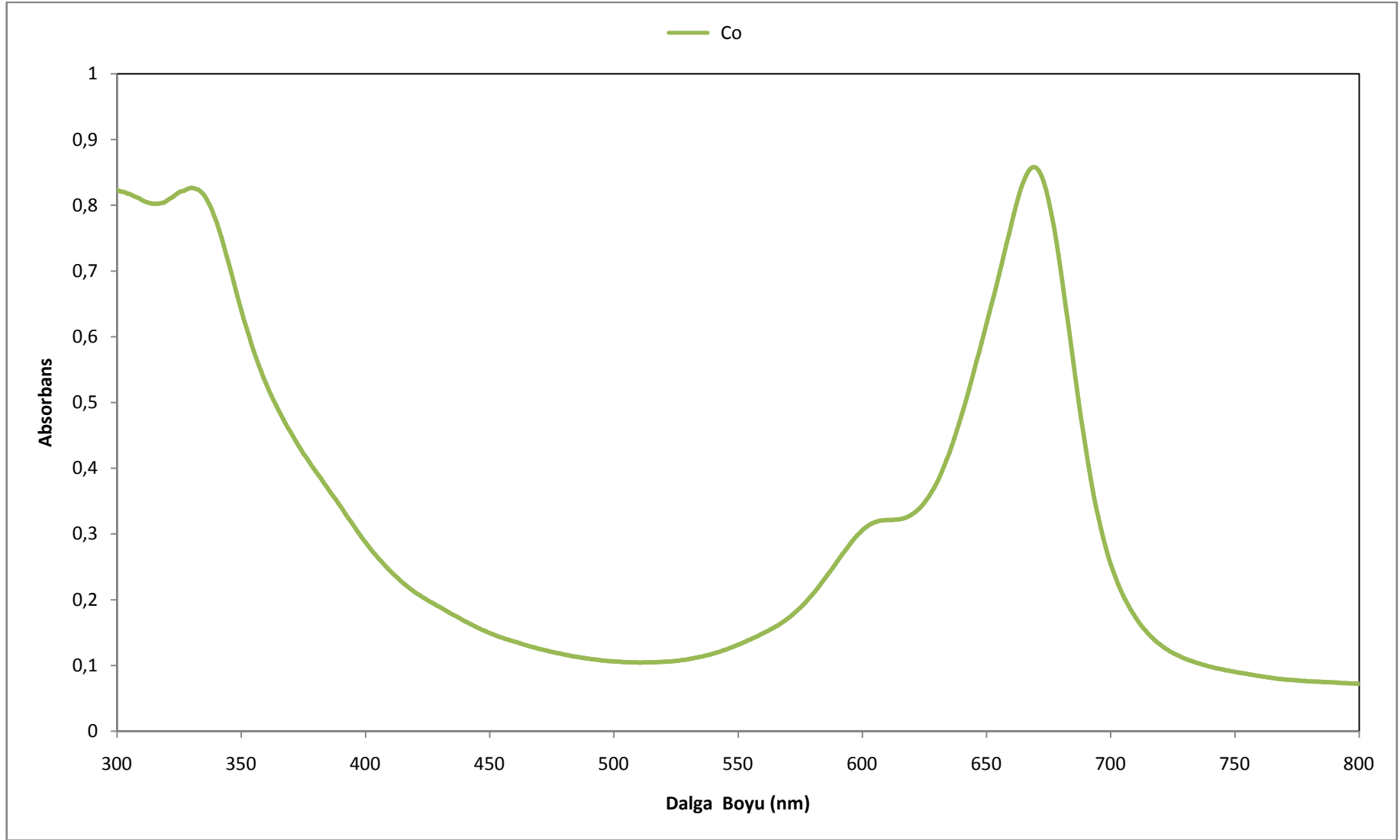
Ek Şekil 9. (4) Bileşiğinin DMF içerisindeki UV-Vis Spektrumu



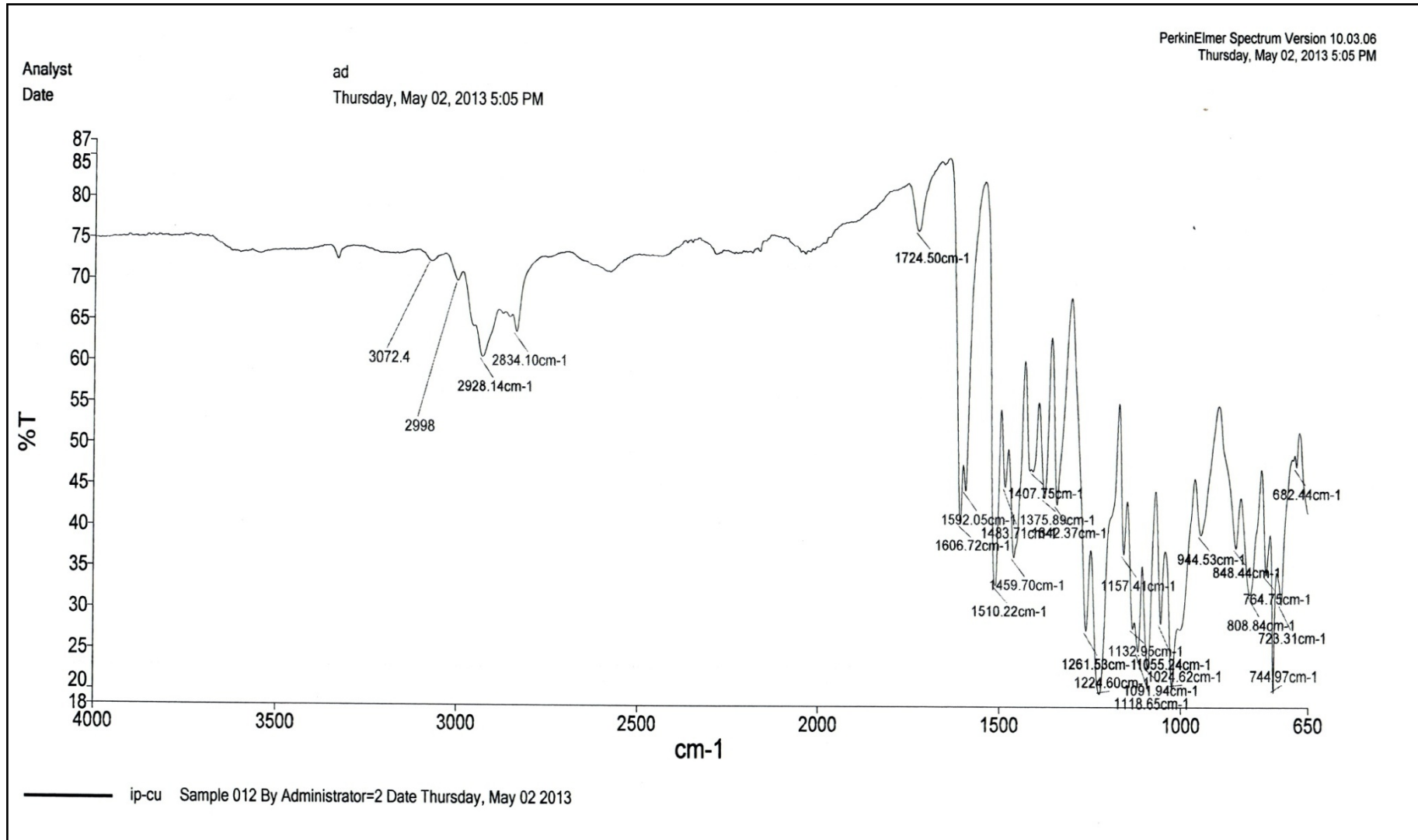
Ek Şekil 10. (5) Bileşiğinin IR Spektrumu



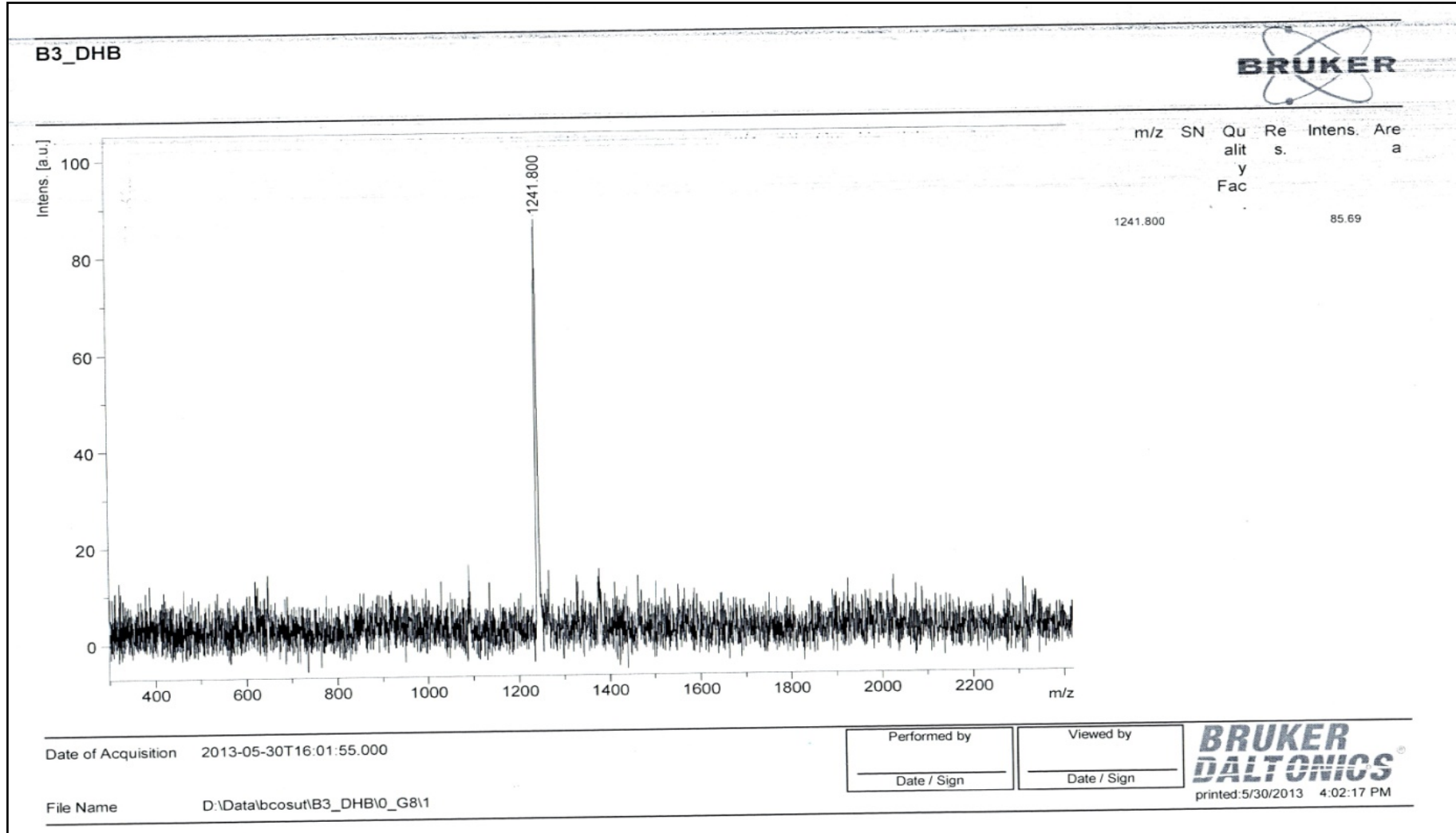
Ek Şekil 11. (5) Bileşiğinin Kütle Spektrumu



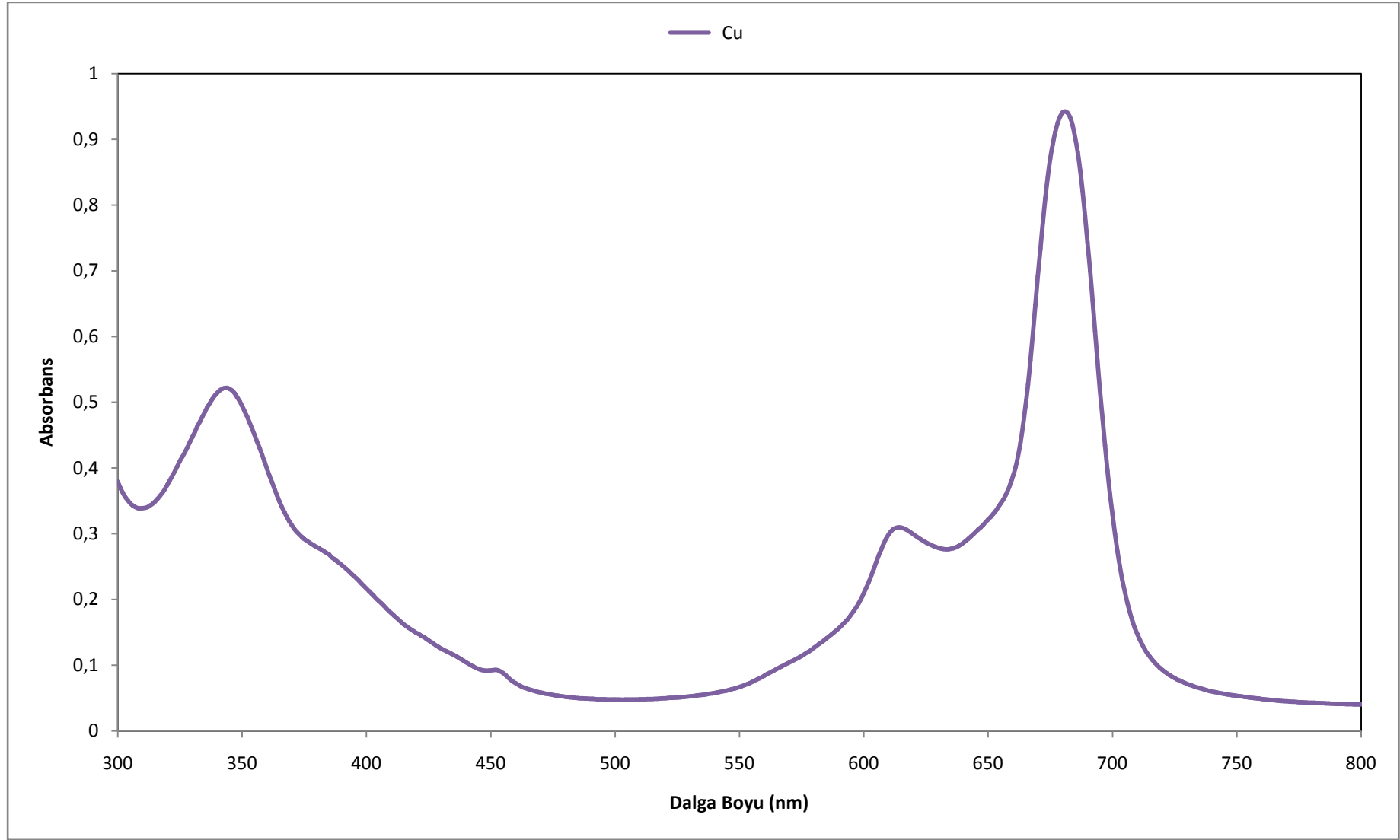
Ek Şekil 12. (5) Bileşiğinin DMF içersindeki UV-Vis Spektrumu



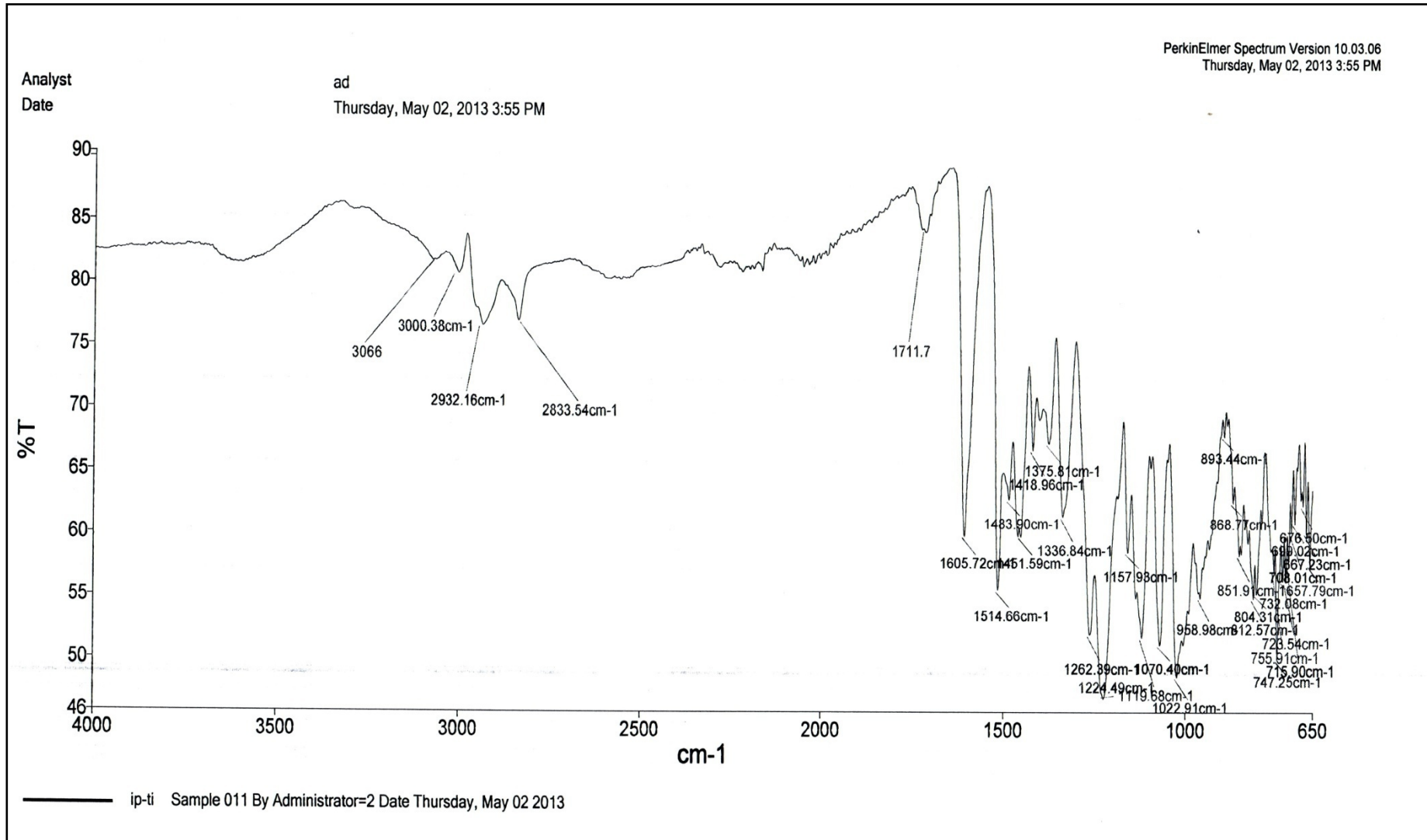
Ek Şekil 13. (6) Bileşiminin IR Spekturumu



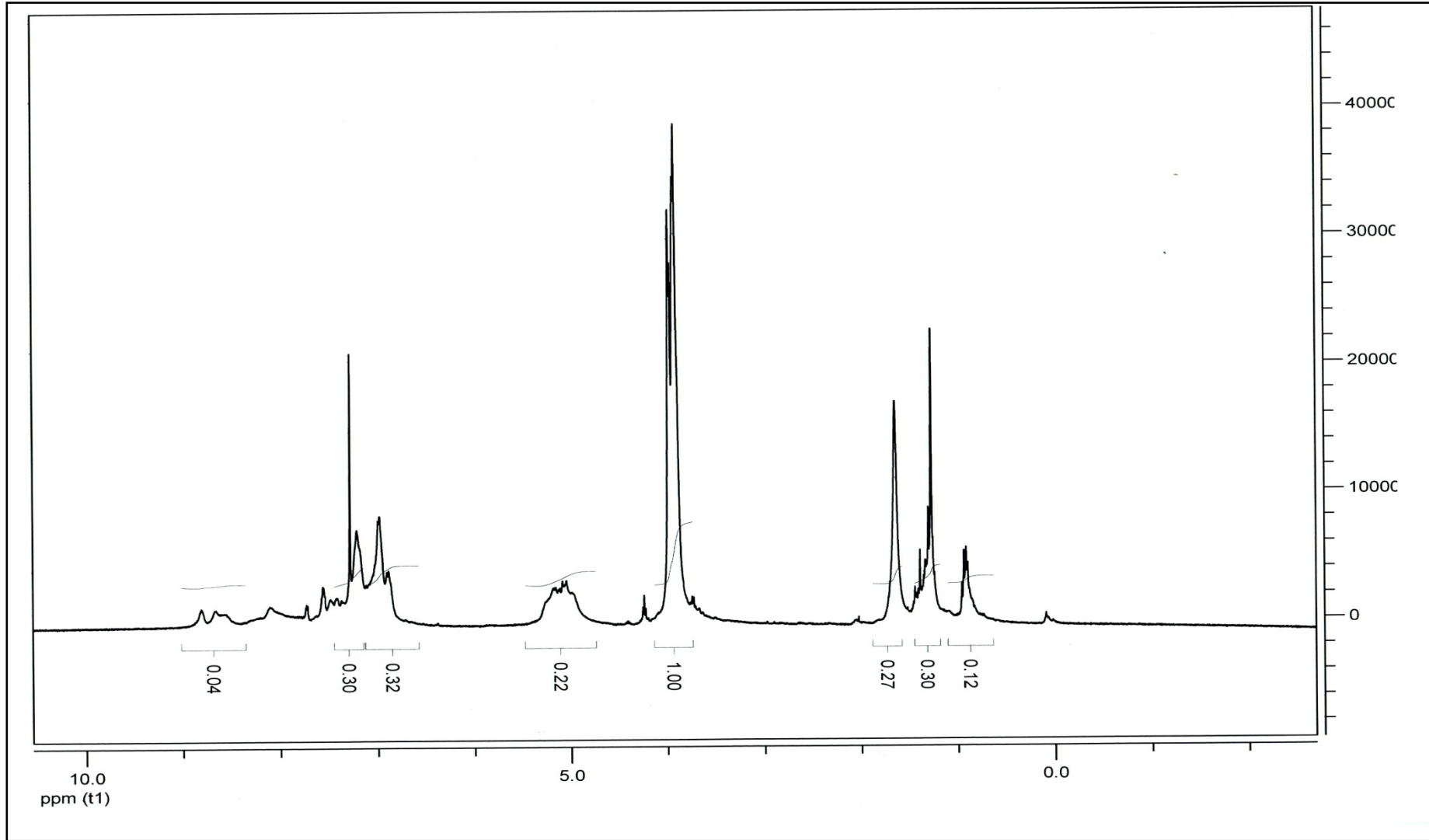
Ek Şekil 14. (6) Bileşiminin Kütle Spekturumu



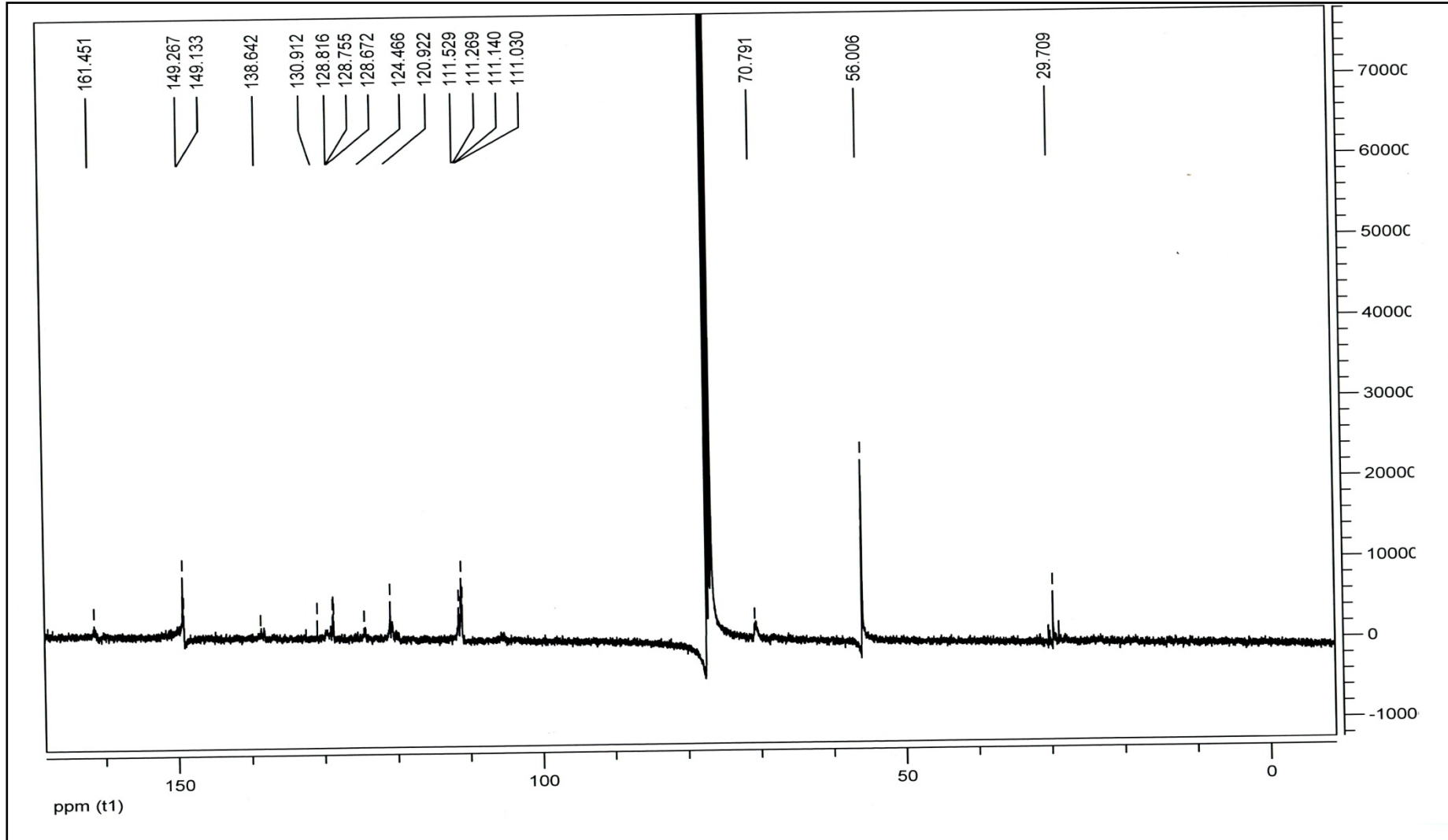
Ek Şekil 15. (6) Bileşğinin DMF içerisindeki UV-Vis Spektrumu



Ek Şekil 16. (7) Bileşiminin IR Spektrumu

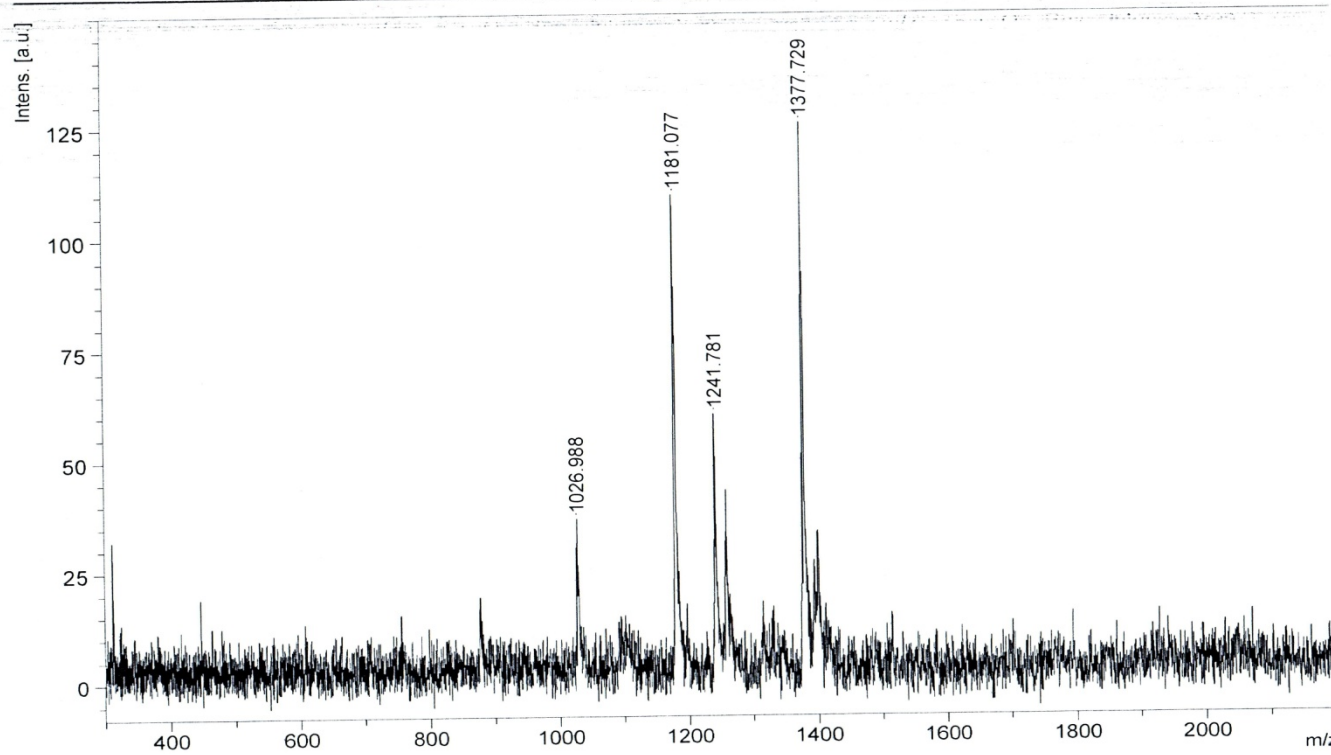


Ek Şekil 17. (7) Bileşiminin ¹H-NMR Spektrumu



Ek Şekil 18. (7) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

B4_DHB



m/z	SN	Q	Res.	Intens.	Area
1026.988	3.3		1970	29.52	24
1181.077				80.95	
1241.781	6.0		2158	60.37	58
1258.814	4.3		2494	43.11	33
1377.729	10.4		1798	101.89	138

Date of Acquisition 2013-05-30T16:02:43.000

File Name D:\Data\bcosut\B4_DHB\0_G9\1

Performed by

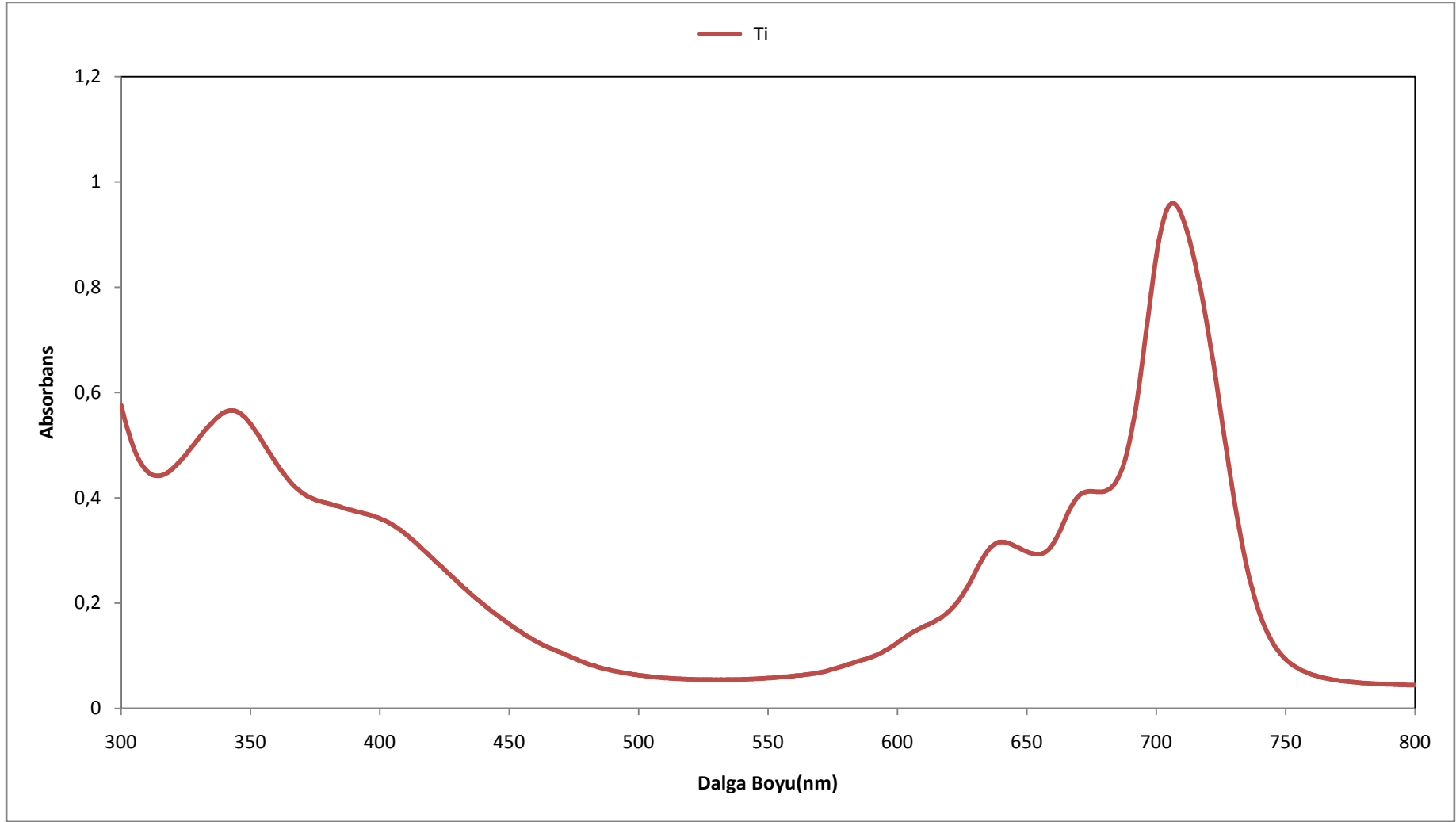
Date / Sign

Viewed by

Date / Sign

BRUKER
DALTONICS
printed:5/30/2013 4:03:09 PM

Ek Şekil 19. (7) Bileşğinin Kütle Spektrumu



Ek Şekil 20. (7) Bileşiğinin DMF içersindeki UV-Vis Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

29.04.1989 tarihinde Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2007 yılında Giresun, Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. Haziran 2011'de mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde Yüksek Lisansı kazandı. 2011-2012 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Milli Piyango Yabancı Diller Yüksek Okulu'nda İngilizce hazırlık eğitimini tamamladı. 2012-2013 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı, orta derecede İngilizce bilmektedir.