

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**TRİAZOL GRUPLARI İÇEREN BİR FTALOSİYANİN LİGANDININ METAL
KATYONLARI İLE KOMPLEKSLEŞME ÖZELLİKLERİNİN SPEKTROSKOPİK
METOTLA İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Okan GÜVEN

HAZİRAN 2012
TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**TRİAZOL GRUPLARI İÇEREN BİR FTALOSİYANİN LİGANDININ METAL
KATYONLARI İLE KOMPLEKSLEŞME ÖZELLİKLERİNİN SPEKTROSKOPİK
METOTLA İNCELENMESİ**

Kimyager Okan GÜVEN

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25. 05. 2012
Tezin Savunma Tarihi : 25. 06. 2012**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Miraç OCAK

Trabzon 2012

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Okan GÜVEN tarafından hazırlanan

**TRİAZOL GRUPLARI İÇEREN BİR FTALOSİYANİN LİGANDININ METAL
KATYONLARI İLE KOMPLEKSLEŞME ÖZELLİKLERİNİN SPEKTROSKOPİK
METOTLA İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 05 / 06 / 2012 gün ve 1459 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25 / 06 / 2012 tarihinde yapılan sınavda**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN

Üye : Doç. Dr. Miraç OCAK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Volkan Numan BULUT

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programında hazırlanmıştır.

Çalışmalarımın yürütülmesi ve tamamlanması aşamasında her konuda ilgi ve desteğini esirgemeyen, değerli bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren sayın hocam ve danışmanım Doç. Dr. Miraç OCAK'a en içten saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarım da her türlü imkanı sunan, görüşlerini ve yardımlarını eksik etmeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Ümmühan OCAK'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca deneysel çalışmalarım boyunca yardımlarını eksik etmeyen çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince manevi desteklerini her zaman hissettiğim aileme ve değerli eşime en içten şükranlarımı sunuyorum.

Okan GÜVEN
Trabzon 2012

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Triazol Grupları İçeren Bir Ftalosiyanın Ligandının Metal Katyonları ile Kompleksleşme Özelliklerinin Spektroskopik Metotla İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Miraç OCAK‘ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı, 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. 25/05/2012

Okan GÜVEN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Ftalosiyanimler	1
1.1.1. Ftalosiyanimlerin Yapısı.....	1
1.1.2. Ftalosiyanimlerin Önemli Özellikleri.....	4
1.1.3. Ftalosiyanimlerin UV/Vis Spektroskopisi	5
1.1.4. Ftalosiyanimler Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	6
1.2. Koordinasyon Bileşikleri ve Kararlılıkları	7
1.2.1. Kararlılık Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Metotlar	9
1.2.1.1 I.Grup Metotlar.....	9
1.2.1.1.1. Heterojen Denge Çalışmalarına Dayanan Metotlar.....	9
1.2.1.1.2. Elektrometrik Metotlar	9
1.2.1.2 II. Grup Metotlar	10
1.3 Spektroskopik Yöntem	10
1.3.1. Genel Özellikler.....	10
1.3.2 Işının Absorplanması.....	11
1.3.3. Lambert-Beer Kanunu	12
1.4. Çalışmanın Amacı	13
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	15
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	15
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	15

2.3.	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması.....	15
2.4.	Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması	15
2.5.	Kullanılan Ligand	16
2.6.	Spektrofotometrik Ölçümler.....	16
2.6.1.	Kompleks Bileşiminin Tayini.....	17
2.6.2.	Kompleks Kararlılık Sabiti Tayini	17
2.6.3.	Absorbansın Civa Konsantrasyonuna Bağımlılığı	18
2.6.4.	Civa Kompleksi Üzerine Yabancı İyon Etkisi	19
3.	BULGULAR	20
3.1.	Spektrofotometrik Ölçümler ve Grafikler	20
3.1.1.	PcH ₂ ligandının Absorpsiyon Spektrumu.....	20
3.1.2.	PcH ₂ ligandının Absorpsiyonu Üzerine Metal İyonlarının Etkisi	21
3.1.3.	600 nm'de Molar Oranlar Grafikleri	29
3.1.4.	320 nm'de Molar Oranlar Grafikleri.....	30
3.1.5.	600 nm'de Spektrofotometrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini.....	31
3.1.6.	320 nm'de Spektrofotometrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini.....	32
3.1.7.	Civa ve Bakır Komplekslerinin Sitokimetri ve Kararlılık Sabitleri.....	33
3.1.8.	Absorbansın Civa Konsantrasyonuna Bağımlılığı	34
3.1.9.	PcHg Kompleksi Üzerine Yabancı İyonların Etkisi.....	35
4.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	55
5.	KAYNAKLAR.....	60
	ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

TRİAZOL GRUPLARI İÇEREN BİR FTALOSİYANİN LİGANDININ METAL KATYONLARI İLE KOMPLEKSLEŞME ÖZELLİKLERİNİN SPEKTROSKOPİK METOTLA İNCELENMESİ

Okan GÜVEN

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Miraç OCAK
2012, 63 Sayfa

Bu çalışmada, triazol grupları içeren bir ftalosiyanın ligandının Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Rb^{+} , K^{+} , Cu^{2+} , Al^{3+} ve Mn^{2+} kationlarıyla kompleksleşme özellikleri kloroform:asetonitril (1:1) ortamında spektrofotometrik yöntemle incelenmiştir. Ligandın incelenen metal kationları arasında sadece Hg^{2+} ve Cu^{2+} metalleriyle 2:1 (M:L) stokiometrisinde kararlı kompleks oluşturduğu tespit edilmiştir. Civa kompleksinin bakır kompleksinden daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Ligandın 600 nm'deki absorbansının $2,32 \times 10^{-5}$ - $5,16 \times 10^{-6}$ M civa konsantrasyonu aralığında düzenli değiştiği bulunmuştur. Bu düzenli değişime yabancı iyonların etkisi 10^{-5} - 10^2 kat yabancı iyon konsantrasyonu aralığı için tespit edilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda civanın varlığında bakır iyonu hariç diğer metal kationlarının ekivalent miktarlarının ligandın 640 nm'deki absorbansına etkisinin %5'in altında olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, Kompleks, Kararlılık Sabiti, Yabancı İyon, Spektrofotometre

Master Thesis

SUMMARY

SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF THE METAL COMPLEXATION
PROPERTIES OF A PHTHALOCYANINE LIGAND INVOLVING TRIAZOLE
GROUPS

Okan GÜVEN

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Doç. Dr. Miraç OCAK
2012, 63 Pages

In this study, the complexation properties of a phthalocyanine ligand involving triazole with metal ions such as Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Rb^+ , K^+ , Cu^{2+} , Al^{3+} and Mn^{2+} was investigated by using spectrophotometric method in chloroform: acetonitrile (1:1). The ligand formed stable complexes with Hg^{2+} and Cu^{2+} ions among studied metal ions. The complex composition was 2:1 (M:L) for these ions. The complex stability constant for mercury ion was higher than that of copper. The absorbance of ligand in 600 nm changed regularly in the range of 2.32×10^{-5} - 5.16×10^{-6} M mercury concentration. The foreign ion effect on this change was investigated in the range of 10^{-5} - 10^2 fold foreign ion in the presence of mercury. As a result, the effect of foreign ion on the absorbance in 640 nm was below 5% in case of equivalent foreign ion concentration.

Key Words: Phthalocyanines, Complex, Stability Constant, Foreign Ion, Spectrophotometer

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Metalsiz ve metalli ftalosiyanin	2
Şekil 2. Ftalosiyanin halkasına bağlı R gruplarının gösterimi	2
Şekil 3. Ftalosiyaninlerin porfirin sistemi ile olan ilişkisini gösteren şema.....	3
Şekil 4. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi	4
Şekil 5. Tetra-(timin-1-il-asetamid)-ftalosiyanin Zn(II), (4T-ZnPc)	6
Şekil 6. Tetrakis-{6-(-benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo} ftalosiyanin Zn(II), {Zn[Pc(S-C ₆ H ₁₂ OH) ₄] ₂ }	7
Şekil 7. I ₀ şiddetinde bir ışın demetinin geçirgen yüzey ve çözelti üzerine düşmesi	12
Şekil 8. Ligand PcH ₂ 'nin yapısı	16
Şekil 9. PcH ₂ ligandının CHCl ₃ -MeCN (1:1) karışımında absorpsiyon spektrumu. [PcH ₂]: 1,29x10 ⁻⁵ M.....	20
Şekil 10. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Hg ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [Hg(ClO ₄) ₂]: 2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında.....	21
Şekil 11. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Cu ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [Cu(ClO ₄) ₂]: 2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında.....	22
Şekil 12. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Zn ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [Zn(ClO ₄) ₂]: 2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında.....	22
Şekil 13. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Co ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [Co(ClO ₄) ₂]: 2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında.....	23
Şekil 14. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Fe ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [Fe(ClO ₄) ₂]: 2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında.....	23
Şekil 15. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Ni ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [Ni(ClO ₄) ₂]: 2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında.....	24
Şekil 16. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Cd ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [Cd(ClO ₄) ₂]: 2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında.....	24

Şekil 17. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Fe ³⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [Fe(ClO ₄) ₃]: 2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında.....	25
Şekil 18. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Mn ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [Mn(ClO ₄) ₂]: 2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında	25
Şekil 19. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Pb ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [Pb(ClO ₄) ₂]: 2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında	26
Şekil 20. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Mg ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [Mg(ClO ₄) ₂]: 2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında	26
Şekil 21. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Al ³⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [Al(ClO ₄) ₃]: 2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında.....	27
Şekil 22. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Ca ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [Ca(ClO ₄) ₂]: 2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında	27
Şekil 23. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen K ⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [KClO ₄]: 2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında.....	28
Şekil 24. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Rb ⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [RbClO ₄]:2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında	28
Şekil 25. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH ₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Sr ²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: 1,29x10 ⁻⁵ M, [Sr(ClO ₄) ₂]: 2,58x10 ⁻⁶ -1,29x10 ⁻⁴ arasında	29
Şekil 26. Hg ²⁺ içeren ligand için molar oranlar grafiği (600 nm).....	29
Şekil 27. Cu ²⁺ içeren ligand için molar oranlar grafiği (600 nm)	30
Şekil 28. Hg ²⁺ içeren ligand için molar oranlar grafiği (320 nm)	30
Şekil 29. Cu ²⁺ içeren ligand için molar oranlar grafiği (320 nm)	31
Şekil 30. Hg ²⁺ için 1/[M] ² ,ye karşı A ₀ /(A ₀ -A) grafiği (600 nm)	31
Şekil 31. Cu ²⁺ için 1/[M] ² ,ye karşı A ₀ /(A ₀ -A) grafiği (600 nm).....	32
Şekil 32. Hg ²⁺ için 1/[M] ² ,ye karşı A ₀ /(A ₀ -A) grafiği (320 nm)	32
Şekil 33. Cu ²⁺ için 1/[M] ² ,ye karşı A ₀ /(A ₀ -A) grafiği (320 nm).....	33
Şekil 34. 320 nm'de PcH ₂ ligandının absorbansının civa konsantrasyonu ile değişimi.....	34
Şekil 35. 600 nm'de PcH ₂ ligandının absorbansının civa konsantrasyonu ile değişimi.....	34

Şekil 36. a: Ca ²⁺ 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Ca ²⁺]/[Hg ²⁺] oranı 10 ⁻⁵ -10 ² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi	35
Şekil 37. a: Mg ²⁺ 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Mg ²⁺]/[Hg ²⁺] oranı 10 ⁻⁵ -10 ² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi	36
Şekil 38. a: Fe ³⁺ 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Fe ³⁺]/[Hg ²⁺] oranı 10 ⁻⁵ -10 ² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi	37
Şekil 39. a: Pb ²⁺ 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Pb ²⁺]/[Hg ²⁺] oranı 10 ⁻⁵ -10 ² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi	38
Şekil 40. a: Mn ²⁺ 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Mn ²⁺]/[Hg ²⁺] oranı 10 ⁻⁵ -10 ² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi	39
Şekil 41. a: Ni ²⁺ 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Ni ²⁺]/[Hg ²⁺] oranı 10 ⁻⁵ -10 ² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi	40
Şekil 42. a: Al ³⁺ 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Al ³⁺]/[Hg ²⁺] oranı 10 ⁻⁵ -10 ² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi	41
Şekil 43. a: Sr ²⁺ 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Sr ²⁺]/[Hg ²⁺] oranı 10 ⁻⁵ -10 ² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi	42
Şekil 44. a: Cu ²⁺ 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Cu ²⁺]/[Hg ²⁺] oranı 10 ⁻⁵ -10 ² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi	43
Şekil 45. a: Rb ⁺ 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Rb ⁺]/[Hg ²⁺] oranı 10 ⁻⁵ -10 ² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi	44
Şekil 46. a: Cd ²⁺ 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Cd ²⁺]/[Hg ²⁺] oranı 10 ⁻⁵ -10 ² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi	45
Şekil 47. a: Co ²⁺ 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Co ²⁺]/[Hg ²⁺] oranı 10 ⁻⁵ -10 ² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi	46
Şekil 48. a: Fe ²⁺ 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Fe ²⁺]/[Hg ²⁺] oranı 10 ⁻⁵ -10 ² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi	47
Şekil 49. a: Zn ²⁺ 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Zn ²⁺]/[Hg ²⁺] oranı 10 ⁻⁵ -10 ² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi	48

- Şekil 50. a: K^+ 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: $[K^+]/[Hg^{2+}]$ oranı 10^{-5} - 10^2 arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi 49
- Şekil 51. a: Ca^{2+} ve Mg^{2+} (1:1) iyonlarının sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: $([Ca^{2+}], [Mg^{2+}])/[Hg^{2+}]$ oranı 10^{-5} - 10^2 arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi 50
- Şekil 52. a: Co^{2+} ve Al^{3+} (1:1) iyonlarının sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: $([Co^{2+}], [Al^{3+}])/[Hg^{2+}]$ oranı 10^{-5} - 10^2 arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi 51
- Şekil 53. a: Fe^{2+} ve Rb^+ (1:1) iyonlarının sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: $([Fe^{2+}], [Rb^+])/[Hg^{2+}]$ oranı 10^{-5} - 10^2 arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi 52
- Şekil 54. a: Mn^{2+} ve Sr^{2+} (1:1) iyonlarının sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: $([Mn^{2+}], [Sr^{2+}])/[Hg^{2+}]$ oranı 10^{-5} - 10^2 arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi 53
- Şekil 55. a: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , K^+ , Rb^+ , Cd^{2+} , Sr^{2+} ve Zn^{2+} (1:1) iyonlarının sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: $([yabancı\ iyonlar])/[Hg^{2+}]$ oranı 10^{-5} - 10^2 arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi 54

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. PcH ₂ ligandının Hg ²⁺ ve Cu ²⁺ kompleksleri için kloroform:asetonitril (1:1) içerisindeki kompleks bileşimleri ve kararlılık sabitleri.....	33

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
g	: Gram
M	: Molarite
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
ϵ	: Molar absorbtivite katsayısı
ΔA	: Absorbans değerindeki değişim
C	: Konsantrasyon
K_s	: Kararlılık sabiti

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimin ilk kez 1907'de Londra'da Braun ve Tcherniac isimli iki araştırıcı tarafından ftalimid ve asetik anhidritten, o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak tesadüfen elde edilmiştir. Bu metalsiz ve süstitüe olmamış ftalosiyanimin yapısı çeyrek yüzyıl sonra Linstead ve Robertson tarafından X-ışınları difraksiyon yöntemiyle aydınlanmıştır [1-2].

Ftalosiyanimler, 1928 yılında tesadüfen sentezinden bu yana plastikler, kumaşlar ve metal yüzeyler için boyar madde olarak endüstriyel öneme sahip olmuşlardır. Ayrıca metalli ftalosiyanim ve türevleri üzerine yapılan kimyasal ve fiziksel çalışmalar bir çok araştırmanın konusu olmuştur. Çeşitli araştırmalar metalli ftalosiyanimlerin optik depolama araçları, elektrokatalizör, güneş pili fonksiyonel malzemeleri, doğrusal olmayan optik sınırlama cihazları ve fotodinamik terapi maddeleri olarak potansiyel yararları ile ilgilenmiştir [3-6].

Ftalosiyanimler tetrabenzoporfirazin içeren koyu renkli bileşiklerdir. Ftalosiyanim bileşiği, 1935 yılında ilk defa büyük ölçüde üretilerek piyasaya verilmiştir. Ancak ftalosiyanim ve türevleri üzerine çalışmalar yılda yaklaşık 1200 yayın ve patent ile günümüze kadar gelmiştir. Metallerin çoğu ile kompleksleri yapılmış, bunların fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir [7-11].

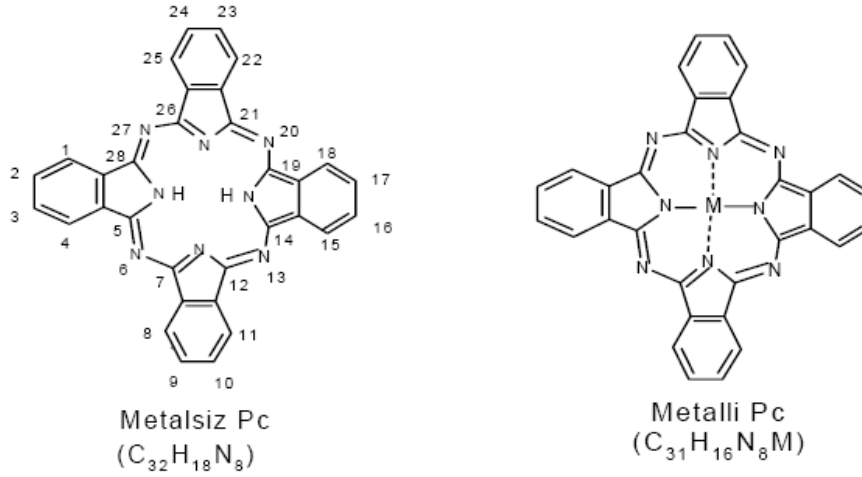
Günümüzün teknolojik ürünleri geçmişle karşılaştırıldığında hacimce daha küçük, daha dayanıklı ve daha güvenli olabilmektedir. Teknolojik ürünler sınıfına giren metalsiz ve metalli ftalosiyanimlere ilgi daha da artmakta ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır [12-13].

1.1.1. Ftalosiyanimlerin Yapısı

Metalsiz ftalosiyanimlerle yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyanim molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu ve kararlı π -konjuge sistemine sahip olduğunu göstermiştir. Ftalosiyanim molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik

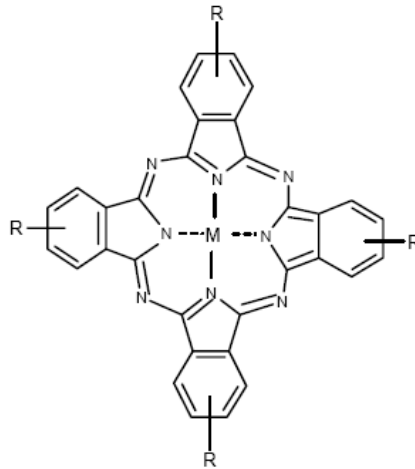
tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu, birçok metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir. Dört adet benzen ünitesi üzerinde 16 reaktif nokta bulunması sonucu şaşırtacak kadar çok sayıda bileşik hazırlanmıştır [14-17].

$C_{32}H_{18}N_8$ molekül formülüne sahip ftalosiyaninlerin metalli ve metalsiz türlerinin açık yapıları aşağıda gösterilmiştir. Metalsiz ftalosiyaninler PcH_2 , metalli ftalosiyaninler ise PcM formülleri ile gösterilir (şekil 1).



şekil 1. Metalsiz ve metalli ftalosiyanin

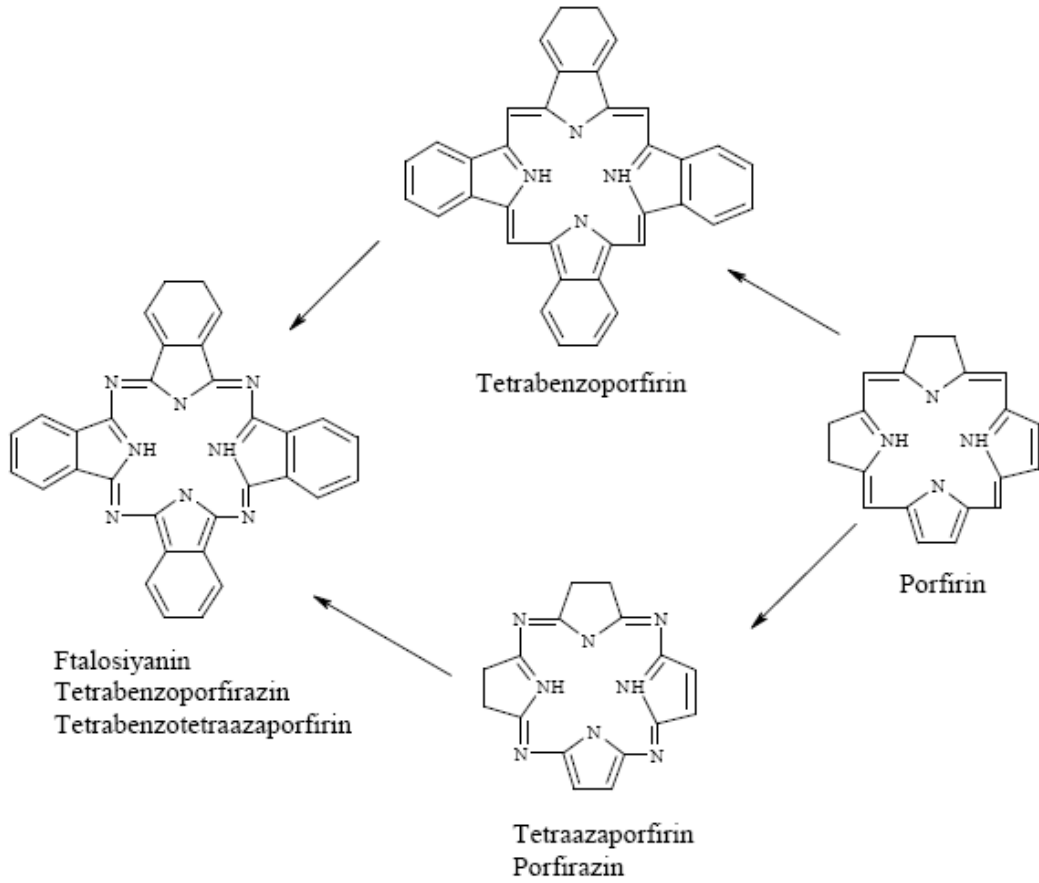
Metalli ve metalsiz ftalosiyanin halkalarına sübtitüentler; 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25 numaralı uçlarından bağlanabilirler [7].



şekil 2. Ftalosiyanin halkasına bağlı R gruplarının gösterimi

Halka üzerinde bağı olan R gruplarının konumları net olarak belli değildir (Şekil 2). Birbirine göre simetrik olmayan uçlardan bağı R grupları içeren ftalosiyaninler, izomer karışımları şeklinde elde edilirler [7].

1929 yılında Listead ve arkadaşları ftalosiyanin yapılarının porfirinlerle olan ilişkilerini ve düzlemsel yapılarını incelemişlerdir [1]. Ftalosiyaninler uzun zamandan beri bilinen, yüksek konjugasyonlu 18- π elektronuna sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) sentetik makrosiklik bileşiklerdir. Biçimsel olarak dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünü oldukları için ve yapısı porfirin sistemine benzediği için ftalosiyaninlere, tetrabenzotetraazaporfirinler de denilebilir [3]. Farklılıklar dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonunda bulunan dört azot atomudur. Metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir [8, 9] (Şekil 3).



Şekil 3. Ftalosiyaninlerin porfirin sistemi ile olan ilişkisini gösteren şema

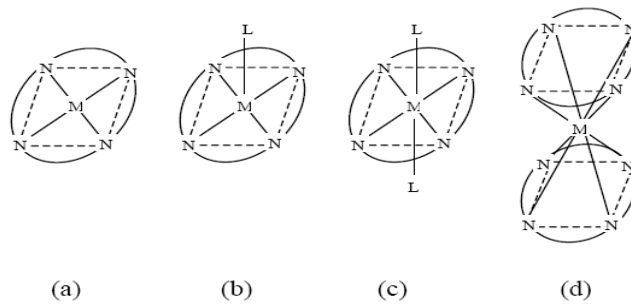
1.1.2. Ftalosiyeninlerin Önemli Özellikleri

Ftalosiyenin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonu çapının ftalosiyenin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır. Örneğin ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1.75 Å, magnezyumun çapı ise 1.18 Å'dur.

Metalli ftalosiyenlerde, metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına bağlıdır.

Ftalosiyenlerin dikkate değer kararlılığı, molekül fiziğinde birçok dönüm noktası deneylerde kullanılmalarına sebep olmuştur. Ftalosiyenler çoğu yeni deneysel teknikler için, orjinal teknik geliştirmekte kullanılan kristal inorganik malzemeler (örneğin metaller ve iyonik kristaller) ile bunların moleküler malzemelere uygulanmaları arasındaki boşlukta bir köprü vazifesi görürler [10].

Bakır, nikel, platin gibi metalli ftalosiyenler düzlemsel kare yapıdadır ve bu şelatların koordinasyon sayısı 4'tür. Düzlemsellikten sapma 0.3 Å'dur. Metallik ftalosiyenin molekülü D_{4h} simetrisindedir. Çeşitli moleküllerin aksel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel yapı beş koordinasyonlu piramit yapıya veya 6 koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 4). İki değerlikli geçiş metalleri molekülle aynı düzlemle yerleşir. Sn^{2+} , Pb^{2+} gibi daha büyük yarıçaptaki metaller makro halka düzleminin dışına çıkar. Üç yada daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla ftalosiyenin kompleksleri yapıldığında metalin (-2) değerliği ftalosiyenin ile karşılanırken geriye kalan bağlar, ortamda bulunan anyonlar tarafından doldurulur [11].



Şekil 4. Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi

Şekil 4’de gösterilen ftalosiyanın kompleksleri;

- a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu
- b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- c) Oktahedral, altı koordinasyonlu
- d) Sekiz koordinasyonlu olarak açıklanabilir.

Ftalosiyanın ve kompleksleri görünür bölge spektrumundaki kırmızı ışığı kuvvetle absorplar ve bundan dolayı karakteristik olarak bu boyar maddelerin mavi ya da yeşilimsi olduğu iyi bilinmektedir [18-19].

Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Havada 400–500 °C’ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C’den önce dekompoze olmaz [9, 11].

Ftalosiyanın iskeleti makrosiklik bileşiklerin moleküller arası etkileşimlerinden dolayı gerçekte hidrofobik özellik gösterir. Ancak bu bileşiklerin çözünürlüğü, molekülün periferik pozisyonlarına bağlı ve π -elektron yoğunluğunu arttıran substituentler sayesinde geliştirilebilir ve ftalosiyanınlar daha kolay çözülebilir hale getirilebilmektedir [20-21].

1.1.3. Ftalosiyanınların UV/Vis Spektroskopisi

Ftalosiyanınlar π elektronlarınca zengin olmaları nedeniyle UV/vis spektrumunda farklı absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanınlar, UV bölgesinde yaklaşık 300-400 nm’de B-bandı (veya Soret bandı) ve görünür bölgede 600-700 nm’de (Q-bandı) olmak üzere tipik iki elektronik spektruma sahiptirler [22].

Ftalosiyanınlar renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanınların, bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV/vis ölçümlerinde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalli ve metalsiz ftalosiyanınları ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyanınlar 600-700 nm aralığında iki eşit band verirken, metallo ftalosiyanınlar tek bir band verirler. π - π^* geçişlerinin şiddeti metal iyonuna göre değişir. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak da spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir [20].

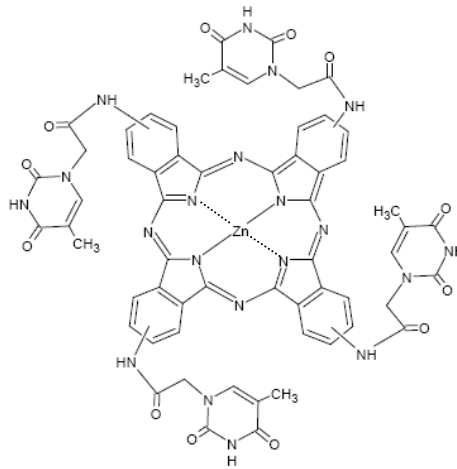
Örneğin; metallo ftalosiyanın kloroformda alınan UV/vis spektrumlarında 675 nm de şiddetli bir band, 640 nm de bir omuz ve 610 nm de zayıf bir band gözlenir. Metanol gibi polar bir çözücü kullanıldığında ise 675 nm de Q bandının şiddetinde bir azalma ve 630 nm de ise yeni bir band gözlenir. Bu agregasyonun sonucudur.

Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyanın agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar; konsantrasyon, çözücü, faz hali, sıcaklık, merkez iyonun atom ağırlığı vs.

Konsantrasyon yeterince düşük tutulduğunda ($C < 10^{-5}M$) yalnız monomer yapısı vardır ve iki absorpsiyon bandından 700 nm civarında görülen band şiddetlenir. Konsantrasyonun arttığı durum ise agregasyonu getirdiğinden dimer, trimer gibi oluşumlar sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artarken diğeri azalır.

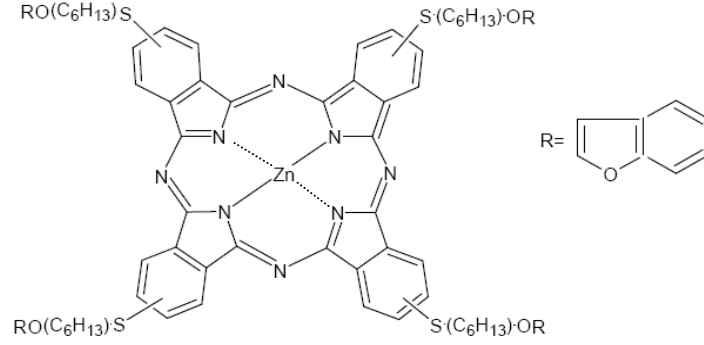
1.1.4. Ftalosiyanın Üzerine Yapılan Çalışmalar

Literatürde elde edilen ftalosiyanın bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasına ve metal katyonlarıyla yapmış olduğu komplekslerin spektroskopik özelliklerine ilişkin birçok çalışmaya rastlanmaktadır. Bu çalışmalarda ayrıca ftalosiyanın bileşiklerinin bazı metal katyonları için seçici olması sebebiyle moleküler sensör görevlerinden de bahsedilmektedir.



Şekil 5. Tetra-(timin-1-il-asetamid)-ftalosiyanın Zn(II), (4T-ZnPc)

Şekil 5’de verilen ligand üzerine yapılan çalışmada, Hg^{2+} iyonunun ligandın absorpsiyon ve floresans spektrumlarında alınan ölçümlerinde absorpsiyon değerlerini düşürdüğü ve floresans şiddetinde yaklaşık % 94’ yakın azalmaya sebep olduğu görülmüştür. Ligandın diğer katyonlara karşı hassasiyet göstermemesi Hg^{2+} iyonu tayininde kullanılabilirliği açısından önem göstermektedir [23].



Şekil 6. Tetrakis-{6-(benzofuran-2-karboksilat)-hekziltiyo} ftalosiyanın Zn(II), $\{Zn[Pc(S-C_6H_{12}OH)_4]_2\}$

Benzer bir araştırmada Şekil 6’da verilen metaloftalosiyanın bileşiğinin Ag^+ iyonu ile yaptığı komplekste absorpsiyon ve floresans şiddetindeki azalmalar gözlemlenmiştir [24].

Bir başka çalışmada Fe^{2+} ve Fe^{3+} ftalosiyanın 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon komplekslerinin amino asit ve aminlere karşı kolorimetrik sensör olarak uygulamaları üzerinde durulmuştur [25]. Ftalosiyanın bileşiklerinin katyon bağlayıcı özelliklerinin absorpsiyon spektrumundaki değişimlerden faydalanılarak incelenebilirliğini gösteren başka çalışmalar da literatürde mevcuttur [26-27].

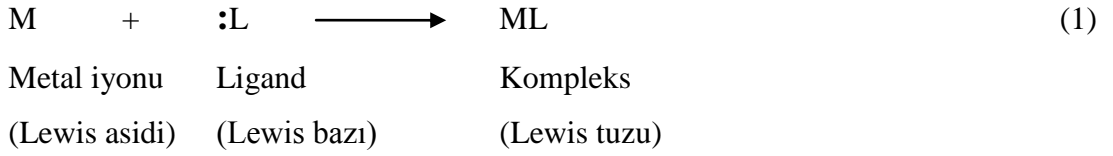
Ayrıca literatürde fotodinamik terapi için singlet oksijen quantum verimi üzerine yapılan çalışmalara da rastlanmaktadır [28-29]. Bunun yanında ftalosiyanın optik oksijen sensör [30] ve gaz duyarlılığı konusunda yapılan çalışmaları da vardır [31].

1.2. Koordinasyon Bileşikleri ve Kararlılıkları

Koordinasyon bileşikleri, merkezde bir metal atom veya iyonu ile buna bağlı değişik sayıda yüklü veya yüksüz gruplardan meydana gelen bileşiklerdir. Metal iyonuna bağlanan ve yapısında ortaklanmamış elektron çifti ihtiva eden yüklü veya yüksüz gruplara ligand

denir. Koordinasyon bileşiklerinde, ligandlar merkez atomuna donör atom denilen atomlar ile bağlanırlar. Metal atomuna bağlanacak tek bir donör atom taşıyan ligandlara monodentat (tek dişli), iki donör atom taşıyan ligandlara bidentat (iki dişli), üç, dört, beş ve daha fazla sayıda donör atom taşıyan ligandlara ise polidentat (çok dişli) ligand denir.

Metalin iki ya da daha fazla donör atoma sahip ligandlarla reaksiyonu sonucunda bir veya birden çok halkalı bileşik oluşur. Bu reaksiyon sonucunda oluşan koordinasyon bileşiklerine şelat bileşikleri denir. Şelat etkisi arttıkça, metal liganda daha kuvvetli tutunur ve kompleksin kararlılığı artar. Elektron alan metalin, elektron veren ligandla arasındaki elektron çiftinin oluşturduğu bağ koordine kovalent bağ olup, polar kovalent özellik gösterir. Buradan da anlaşılacağı gibi kompleks oluşum reaksiyonları bir Lewis asit-baz reaksiyonudur.



Kompleksler ve şelatlar genellikle bütün metaller tarafından oluşturulabilirler. Fakat, genellikle geçiş metalleri ile oluşturulurlar. Geçiş metalleri periyotlar çizelgesinin d ve f bloğu olarak adlandırılan bölgelerinde bulunurlar. Bu metallerin sık rastlanan yükseltgenme basamakları bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılırlar [32].

Geçiş metali iyonlarının çoğunda d ve f alt düzeylerindeki orbitallerde boşluklar vardır. Dolayısıyla bu iyonlarda çiftleşmemiş elektronlar vardır ve hepsi de paramanyetik özellik gösterir. Geçiş metallerinin en önemli özelliği ise çok çeşitli yükseltgenme basamaklarına sahip olmalarından dolayı anyonlarla ve nötral moleküllerle termodinamik bakımdan az veya çok kararlı kompleks oluşturma yetenekleridir.

Bir merkez iyonunun kompleks oluşturma yeteneği iyonun yük yoğunluğuna (birim kütle başına düşen yük miktarına) çok bağlıdır. Yani, iyonun yükü ne kadar büyükse ve kütlesi ne kadar küçükse kompleks oluşturma yeteneği o kadar fazla olmaktadır. +1 yüklü büyük iyonlar (Na^+ , K^+ , vb. alkali metal katyonları) kompleks oluşturma yeteneği en düşük iyonlardır. Tersine, yükü büyük fakat kütlesi küçük olan iyonların (periyodik tablonun 6B ile 2B arasında kalan +2 veya +3 yüklü iyonların) kompleks oluşturma yeteneği çok büyüktür.

Ligandların merkez atomuyla koordine olma yetenekleri de bir çok etkene bağlıdır. Örneğin; protonu daha kuvvetle çeken yani daha bazik olan molekül veya iyonların, merkez iyonunu da daha kuvvetle çekmesi ve dolayısıyla daha etkili bir ligand olması beklenir.

Yaşamsal önem taşıyan birçok doğal bileşik, büyük bir organik molekülün bir merkez iyonuyla oluşturduğu komplekslerden başka bir şey değildir. Örneğin; merkez iyonu Mg^{+2} olan klorofil ve merkez iyonu Fe^{+2} olan hemoglobin bunlardan bazılarıdır [33].

1.2.1. Kararlılık Sabitlerinin Tayininde Kullanılan Metotlar

Kararlılık sabitlerinin hesaplanmasında bir çok yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntemler denge durumunu bozmadan mevcut bütün türlerin serbest konsantrasyonlarının doğru ve kesin değerlerini bulmaya dayanır. Kararlılık sabitlerinin tayininde kullanılan metotlar iki grup altında incelenebilir.

1.2.1.1. I.Grup Metotlar

Bu gruptaki metotlar, çözeltide söz konusu denge reaksiyonuna katılan türlerden bir veya birkaçının denge konsantrasyonunun doğrudan tayinine dayalı metotlardır. Bunları da ikiye ayırmak mümkündür.

1.2.1.1.1. Heterojen Denge Çalışmalarına Dayanan Metotlar

Çözünürlük, dağılma ve iyon değiştirme metotları bu grupta yer alırlar. Bu metotla denge sabitlerini tayin etmek için ilgili uygun heterojen denge kantitatif olarak incelenir ve heterojen dengenin denge sabiti tayin edilir. Herhangi bir fazdaki bileşenin denge konsantrasyonu bu sabitin sayısal değerinden kolayca hesaplanabilir.

1.2.1.1.2. Elektrometrik Metotlar

Çözeltideki serbest bir metal ve onun iyonları arasındaki dengeleri veya aynı elementin farklı yükseltgenme basamağındaki iyonları arasındaki dengeleri inceleyen bu

metotlar, potansiyometrik ve polarografik metotlardır. Potansiyometrik metot, merkez iyonu veya ligandın denge konsantrasyonunun uygun bir elektrot ile tayinine, polarografik metot ise, ligand varken veya yokken merkez iyonunun yarı dalga potansiyelindeki farkın bulunması esasına dayanır.

1.2.1.2. II. Grup Metotlar

Bu grupta sistemin fizikokimyasal özelliklerinde kompleks oluşumu veya iyonlaşma sonucunda meydana gelen değişikliklerin ölçülmesi esasına dayanan metotlar yer almaktadır. Bunlar basamaklı kompleks oluşumu veya iyonlaşma esnasında bileşenlerin denge konsantrasyonlarının doğrudan hesaplanması ile ilgili değildir. Spektrofotometrik, kondüktometrik, kriyoskopik, ebüliyoskopik ve kalorimetrik metotlar bu grup altında incelenebilir. Bu çalışmada da kompleks oluşumu üzerinden spektrofotometrik metot kullanılarak ligand ve metal iyonunun molar oranlar grafikleri yardımıyla kararlılık sabitleri hesaplanmıştır.

1.3. Spektroskopik Yöntem

1.3.1. Genel Özellikler

Madde ile ışın arasındaki etkileşmeyi inceleyen bilim dalına spektroskopi denir. Bu yöntemle bir örnekteki atom, molekül veya iyonlardaki elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan ya da yayılan elektromanyetik ışımının şiddeti ölçülür ve yorumlanır. Maddenin temel halinde bulunan elektronların elektromanyetik ışını absorplayarak daha yüksek enerji düzeylerine geçmeleri sonucunda elektronik yapıdaki değişimleri inceleyen spektroskopi dalına elektronik spektroskopi denir. Elektronların bir üst enerji düzeyine uyarılmaları için gerekli enerji 50-150 kcal/mol civarındadır. Bu büyüklükteki enerjiye ise elektromanyetik ışınların ancak UV (190 - 380 nm) ve görünür (380 – 990 nm) bölgesindeki ışınlar sahiptir [34].

1.3.2. Işının Absorplanması

Oda sıcaklığında pek çok kimyasal tür temel halde bulunur. Bir ışıma fotonu söz konusu türün hemen yanından geçerken, fotonun enerjisi temel hal ile uyarılmış hallerden birinin enerjileri arasındaki farka tam olarak eşitse, bu fotonun absorplanması mümkündür. Bu şartlarda, fotonun enerjisi, ilgili atom, molekül veya iyonla aktarılır, onu uyarılmış hal adı verilen daha yüksek enerjili hale geçirir. M türünün uyarılmış hale (M^*) geçmesi, şu şekilde gösterilir:

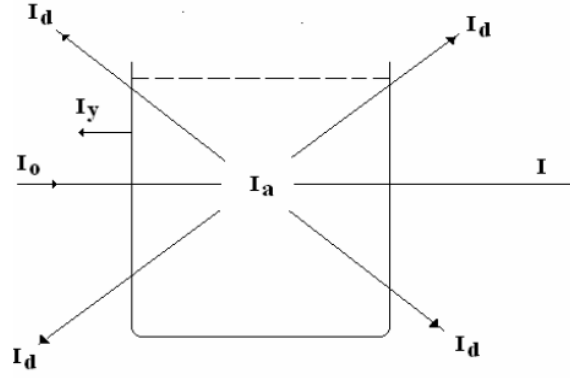


Kısa bir süre (10^{-6} s– 10^{-9} s) sonra, uyarılmış tür, fazla enerjisini ortamdaki başka türlere aktararak temel hale döner. Bu olaya durulma (relaksasyon) denir. Durulmaya uğrayan türün çevresinde hafif bir sıcaklık artışına yol açan bu süreç, şu şekilde gösterilir:



Durulma, M^* türünün fotokimyasal bozunma sonucu başka bir türe dönüşmesi veya floresans ve fosforesans süreçleri ile ışımının geri salınması yolu ile de olabilir. M^* türünün ömrü çok kısa olduğu için, herhangi bir anda M^* konsantrasyonu ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Ayrıca durulmaya bağlı sıcaklık artışı da genellikle ölçülemeyecek kadar küçüktür. Dolayısıyla, absorpsiyon ölçümü sırasında, ölçme yapılan sistemin özelliğindeki değişimin çok az olması bir üstünlüktür [35].

I_0 şiddetinde monokromatik ışın, b uzunluğunda ve n sayıda absorpsiyon yapabilen tanecik içeren bir ortamdan geçtikten sonra ortamı I şiddetinde terk eder. Kabın çeperinden kaynaklanan yansımalar (I_y) ve çözültide asılı halde bulunabilecek taneciklerin neden olduğu saçılmalar (I_d) sonucu ortaya çıkan şiddet azalmaları dikkate alınmaz ise, I_0 şiddetindeki ışının şiddetinin azalmasının nedeni sadece ortamdaki türlerin ışını absorplamasıdır (Şekil 7). Absorplanan fotonların sayısı, ortamdaki absorpsiyon yapan türlerin sayısı ile doğru orantılıdır [35].



Şekil 7. I_0 şiddetinde bir ışın demetinin geçirgen yüzey ve çözelti üzerine düşmesi

Polikromatik olan görünür bölgedeki ışın, elektronik yapısı onu absorblamaya elverişli bir cisimden geçerken absorbe edilirse o cisim renkli görünür. Çünkü absorpsiyon sonucu görünen renk, absorplanan ışının dalga boyunun tamamlayıcısı olan renktir. Yani absorplanan ışının dalga boyu ile maddeden geçen ışınların dalga boyları toplamı maddenin üzerine düşen polikromatik ışının dalga boyuna eşittir.

Bir çözelti elektromanyetik ışını absorpladığında ölçülen absorbans ile çözeltinin derişimi arasındaki ilişki Lambert – Beer kanunu ile açıklanır.

1.3.3. Lambert-Beer Kanunu

Beer'e göre bir çözülden geçen ve çözelti tarafından absorplanan monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözelti içerisindeki absorpsiyon yapan türlerin derişimlerinin artması ile logaritmik, üstel veya geometrik olarak azalır [36].

$$I = I_0 e^{-bc} \quad \text{veya} \quad I = I_0 10^{-ac} \quad (a = b / 2.303) \quad (4)$$

Eşitlik 4'te I_0 gelen ışın demetinin şiddeti, I çözülden geçen ışın demetinin şiddeti, a çözeltinin türüne ve ışının dalga boyuna bağlı bir sabit, b ışının geçtiği yolun cm cinsinden uzunluğu, c ise çözeltinin derişimidir.

Lambert'e göre, bir çözülden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, monokromatik ışın demetinin çözelti içinde aldığı yolun uzaması ile logaritmik, üstel veya geometrik olarak azalır [36].

$$I = I_0 e^{-bl} \quad \text{veya} \quad I = I_0 10^{-al} \quad (a = b / 2.303) \quad (5)$$

Eşitlik 5'te I_0 gelen ışın demetinin şiddeti, I çözeltiyi terk eden ışın demetinin şiddeti, a çözültiden geçen ışın demetinin dalga boyuna bağlı bir sabit, l ise ışının geçtiği yolun cm cinsinden uzunluğudur.

Lambert ve Beer'in ifadeleri birlikte incelenip, 4 ve 5 eşitlikleri birleştirilirse eşitlik 6 elde edilir.

$$I = I_0 10^{-\epsilon lc} \quad (6)$$

Eşitlik 6 ile verilen bu kanuna "Lambert – Beer Kanunu" denir. Burada ϵ , molar absorplama katsayısını gösterir. Molar absorplama, absorplayan kimyasal türün kendine has bir özelliğidir ve dalga boyuna bağlıdır.

Eşitlik 6'nın eksi logaritması alınır, eşitlik 7 elde edilir.

$$\log I_0 / I = \epsilon lc \quad (7)$$

Eşitlik 7'de I_0 / I ya absorbans denir ve A ile gösterilir.

$$A = \epsilon lc \quad (8)$$

Eşitlik 8'deki A değerleri, c değerlerine karşı grafiğe geçirilirse orijinden geçen ve eğimi ϵl olan bir doğru elde edilir. Ancak her zaman noktalar bir doğru üzerinde bulunmazlar. Çünkü Lambert – Beer kanunundan sapmalara çok sık rastlanır [36].

1.4. Çalışmanın Amacı

Ftalosiyaninler yaklaşık yüzyıldan beri literatürde bilinen yoğun π - elektron sistemine sahip makrosiklik bileşiklerdir. Bu özelliklerinden dolayı bilimsel ve teknolojik çalışmalarda geniş uygulama alanı bulmuşlardır. Elektrografi, fotovoltajik ve güneş enerji sistemleri, fotosentizerler, elektrokromik gösterge cihazları, gaz sensörler, likit kristaller ve optik diskler bu alanlar arasında sayılabilir [4-5, 37-38]. Bu teknolojik uygulamalarının

yanında ftalosiyaninlerin analitik amaçla kullanımları sınırlıdır. Literatürde bu konudaki çalışmalar özellikle gaz sensörlerin geliştirilmesi ile ilgilidir [30-31, 39]. Ftalosiyaninlerin metal katyonları ile kompleks oluşturma özellikleri yine literatürde çok iyi bilinmesine rağmen analitik reaktifler olarak bu ligandların kullanımı ile ilgili birkaç çalışma vardır [26-27, 40]. Bu yapıların kavitesinde sahip oldukları yüksek π -elektron konjugasyonu onların optik tayin metotlarında metal katyonları için uygun reaktifler olabileceğini düşündürmektedir. Ayrıca dört benzen grubu üzerinden yüksek floresent gruplarla bu ligandların substitusyonu spektrofotometrik ve spektroflorimetrik ölçümlerde hassasiyeti artırıcı özelliklerdir. Substitue olan grupların özellikleri seçimli kompleksleşmeyi sağlayabilir. Böylece optik ölçüm sistemlerinde hassasiyetin ve seçimliliğin artırılması özellikle toksik metal katyonlarının çevresel numunelerde seçimli ve hassas tayinine imkan sağlayacaktır. Önerilen ligandın bu anlamda hangi metal katyonları ile seçimli ve kararlı kompleks oluşturduğunun belirlenmesi bu tez çalışmasının amacını oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalar önerilen ligandın toksik özelliği çok iyi bilinen Hg^{2+} katyonu ve Cu^{2+} katyonunun tayininde kullanılabilecek olduğuna dair ilk bulguları ortaya koymuştur. Gerçek numunelere uygulama çalışmaları da başlatılacaktır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

UV-Spektrofotometresi : Thermo Scientific EVO 60
Analitik Terazı : Sartorius ED224 Hassas Terazı

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan maddeler:

Saf su, kloroform (Merck), asetonitril (spectrometric grade, Merck), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ (Alfa Aesar), $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, RbClO_4 , KClO_4 , $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ metal tuzları.

2.3. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

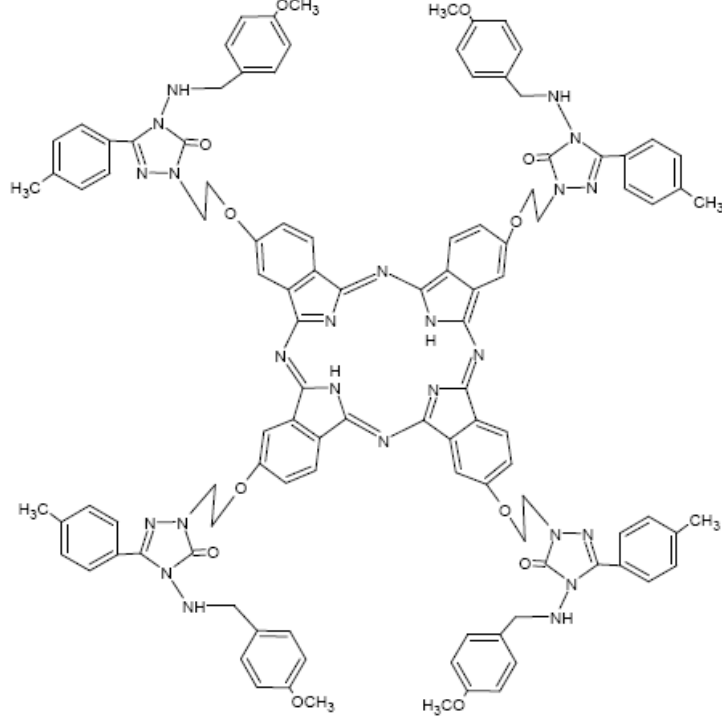
Ligand PcH_2 'nin absorpsiyon spektrumu üzerine artan metal konsantrasyonlarının etkisini belirlemek için metal perkloratların asetonitrilde $2,58 \times 10^{-4}$ M stok çözeltisi hazırlandı. Spektrofotometrik titrasyonlar bu stok çözeltiden uygun hacimler alınarak gerçekleştirildi. PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine yabancı katyonların etkisini belirlemek için $2,58 \times 10^{-2}$ M ve daha seyreltik metal perklorat çözeltilerinden uygun hacimler kullanıldı.

2.4. Ligand Çözeltisinin Hazırlanması

Tüm çalışmalarda Ligand PcH_2 'nin $2,58 \times 10^{-5}$ M kloroformdaki çözeltisi hazırlandı ve 2 mL'lik hacimleri kullanıldı.

2.5. Kullanılan Ligand

Yapılan çalışmalarda Şekil 8’de gösterilen ligand kullanılmıştır.



Şekil 8. Ligand PcH₂'nin yapısı

2.6. Spektrofotometrik Ölçümler

Kör (blank) okuması için 2 mL $2,58 \times 10^{-5}$ M ligand çözeltisine 2 mL asetonitril ilave edildi ve absorpsiyon spektrumu alındı (Şekil 9). Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Rb^+ , K^+ , Cu^{2+} , Al^{3+} ve Mn^{2+} , nin değişen konsantrasyonlarının sabit konsantrasyondaki ligandın absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi incelendi. Spektrofotometrik titrasyonlar $[\text{M}]/[\text{L}]$ oranı 0,2-10,0 arasında olan çözeltilerin absorpsiyon spektrumu alınarak gerçekleştirildi. Bu çözeltilerin her biri için kloroformda konsantrasyonu $2,58 \times 10^{-5}$ M olan ligandan 2 mL alındı ve üzerlerine asetonitrilde konsantrasyonu $2,58 \times 10^{-4}$ M olan metal çözeltilerinden uygun hacimlerde eklendi. Son hacimler 4 mL olacak şekilde asetonitrille tamamlandı. Böylece ligandın son

konsantrasyonu $1,29 \times 10^{-5}$ M'da sabit kalıp metalin konsantrasyonu $2,58 \times 10^{-6}$ M'dan $1,29 \times 10^{-4}$ M'a kadar değişen çözeltiler kloroform-asetonitril (1:1) karışımında hazırlanmış oldu. Bu çözeltilerin absorpsiyon spektrumları 240-800 nm arasında ölçüldü (Şekil 10-25). Ölçümler üç tekrar numunesi üzerinden yapıldı.

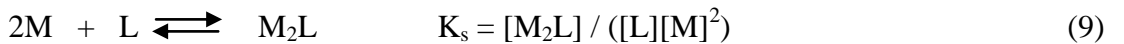
2.6.1. Kompleks Bileşiminin Tayini

Kompleks bileşiminin tayini molar oranlar yöntemine göre yapıldı [41]. Spektrofotometrik titrasyon verilerinden 320 nm ve 600 nm'deki absorbans değerleri kullanılarak molar oranlar grafikleri çizildi (Şekil 26-29). Hg^{2+} ve Cu^{2+} iyonunun ligandın absorpsiyonunda yaptığı değişimlerden faydalanılarak 320 ve 600 nm'de çizilen molar oranlar grafiklerinin düzgün değişen ve sabit kısımlarının extrapolasyonlarının kesim noktasından x eksenine çizilen dikmeden ligandın bu iki iyonla yapmış olduğu komplekslerin bileşimleri tespit edildi (Şekil 26-29).

2.6.2. Kompleks Kararlılık Sabiti Tayini

Molar oranlar grafikleri için kullanılan veriler yardımıyla $1/[M]^2$ 'ye karşı $A_0/(A_0 - A)$ 'nın grafikleri çizildi ve grafik denkleminde kesim noktasının eğime oranından kompleks kararlılık sabitleri hesaplandı [42] (Şekil 30-33). Ölçümler üç tekrar numunesi üzerinden yapıldı ve standart sapmaları hesap edildi. Elde edilen veriler Tablo 1'de gösterilmiştir. Kompleks bileşimi 2:1 (M/L) olan bir sistem için aşağıdaki yaklaşım takip edilebilir.

Serbest ligand (L) ve metal (M) ile kompleks (M_2L) arasındaki dengeyi kontrol eden kararlılık sabiti (K_s), gözlemlenen uygun dalga boyundaki absorbans değişiminden tayin edilebilir. Çözelti içerisinde bir ligand ve metal iyonunu oluşturduğu kompleks Eşitlik 9 ile gösterilebilir [42].



Absorbans değişimi incelendiğinde; serbest ligandın absorbansını (A_0) ve metal katyonunu içeren çözeltinin absorbansının (A) yer aldığı aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\frac{A_0}{A_0-A} = \frac{\varepsilon_L C_0}{\{\varepsilon_L C_0 - \varepsilon_L L + \varepsilon_{M_2L} M_2L\}} \quad (10)$$

Burada C_0 çözeltilinin $(L + M_2L)$ analitik konsantrasyonudur. ε_L ve ε_{M_2L} sırasıyla ligandın ve kompleksin molar absorptivitesidir.

Eşitlik 9 ve 10'un yeniden düzenlenmesi ile eşitlik 11 elde edilir.

$$\frac{A_0}{A_0-A} = \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_L - \varepsilon_{M_2L}} (K_s^{-1}[M]^{-2} + 1) \quad (11)$$

$$\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_L - \varepsilon_{M_2L}} = n \quad \text{denilirse;}$$

$$\frac{A_0}{A_0-A} = n K_s^{-1}[M]^{-2} + n \quad (12)$$

$$n K_s^{-1} = m \quad \text{denilirse;}$$

$$\frac{A_0}{A_0-A} = m[M]^{-2} + n \quad (13)$$

Buradan $[M]^{-2}$ 'e karşı A_0/A_0-A grafiği $y=mx+n$ doğru denklemi ile ifade edilebilir. Böylece denklemin kesim noktasının (n) eğime (m) oranı kararlılık sabitini verir.

Absorbans ölçümlerinden kararlılık sabiti hesabında çizilen grafikler ligand (PcH_2) için Şekil 30-33'te verildi. Ayrıca hesaplanan kararlılık sabitleri Tablo 1'de gösterilmektedir.

2.6.3. Absorbansın Civa Konsantrasyonuna Bağımlılığı

$1,29 \times 10^{-5}$ M PcH_2 ligandın absorbansının 320 ve 600 nm'lerde artan civa konsantrasyonu düzenli azalma gösterdiği tespit edildi. Grafikler Şekil 34 ve Şekil 35'de verilmektedir. Her iki grafik için de metal konsantrasyonu aralığı $2,32 \times 10^{-5}$ M ile $5,16 \times 10^{-6}$ M'dir.

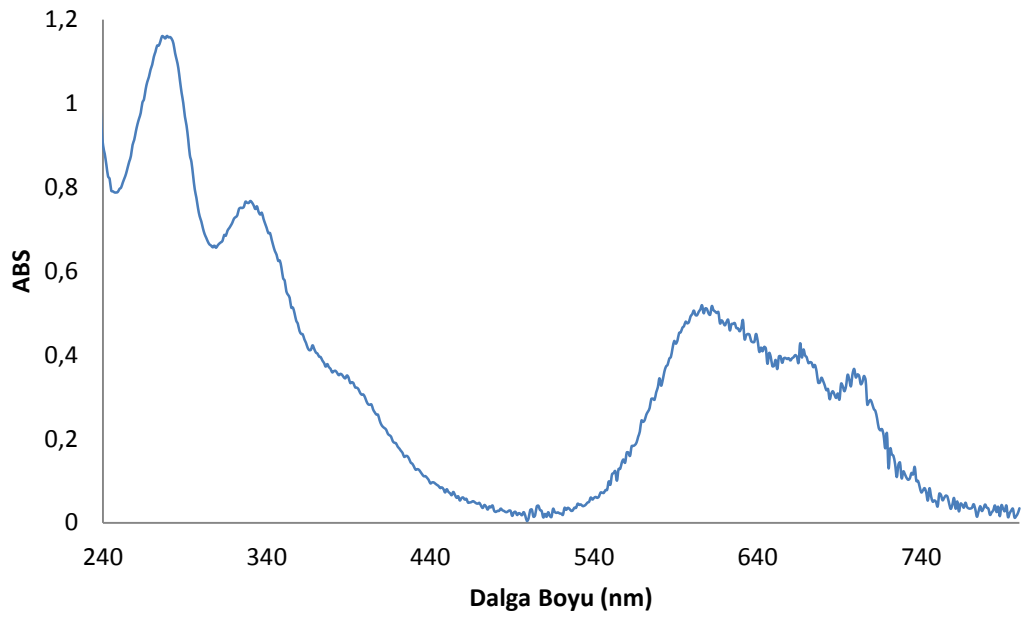
2.6.4. Civa Kompleksi Üzerine Yabancı İyon Etkisi

PcHg kompleksine yabancı iyonların etkisini belirlemek için tekli, ikli ve çoklu metal katyonlarının etkisi araştırıldı. Bu amaçla civa ve ligand konsantrasyonları sırasıyla $2,06 \times 10^{-5}$ M ve $1,29 \times 10^{-5}$ M'da sabit tutuldu ve yabancı iyon konsantrasyonu civanın konsantrasyonunun 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , 1, 10 ve 100 (kısaca 10^{-5} - 10^2) katı olacak şekilde ayarlanmış çözeltilerin absorpsiyon spektrumları alındı. Bu spektrumlar yabancı iyon içermeyeninki ile karşılaştırıldı (Şekil 36-55). Spektrofotometrik ölçümler üç tekrar numunesi üzerinden yapıldı. Birden fazla yabancı iyon içeren çözeltilerde yabancı iyonların ekivalent (1:1) miktarda olması sağlandı. Yabancı iyon içeren çözeltilerin 640 nm'deki absorbansları yabancı iyon içermeyeninki ile karşılaştırılarak absorbansdaki yüzde değişimler (% ΔA) hesaplandı.

3. BULGULAR

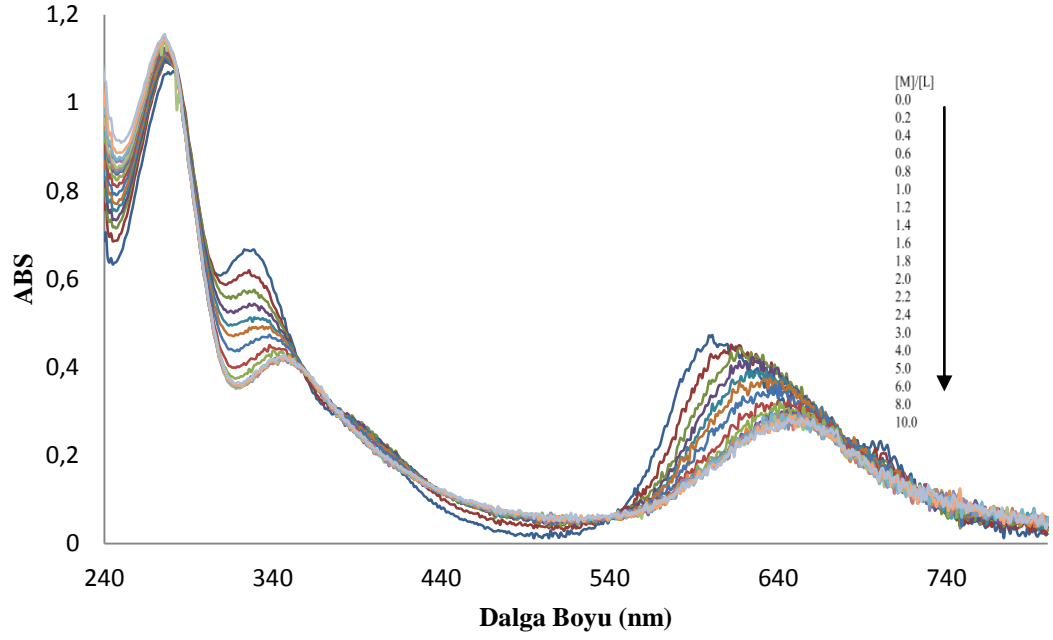
3.1. Spektrofotometrik Ölçümler ve Grafikler

3.1.1. PcH₂ ligandının Absorpsiyon Spektrumu

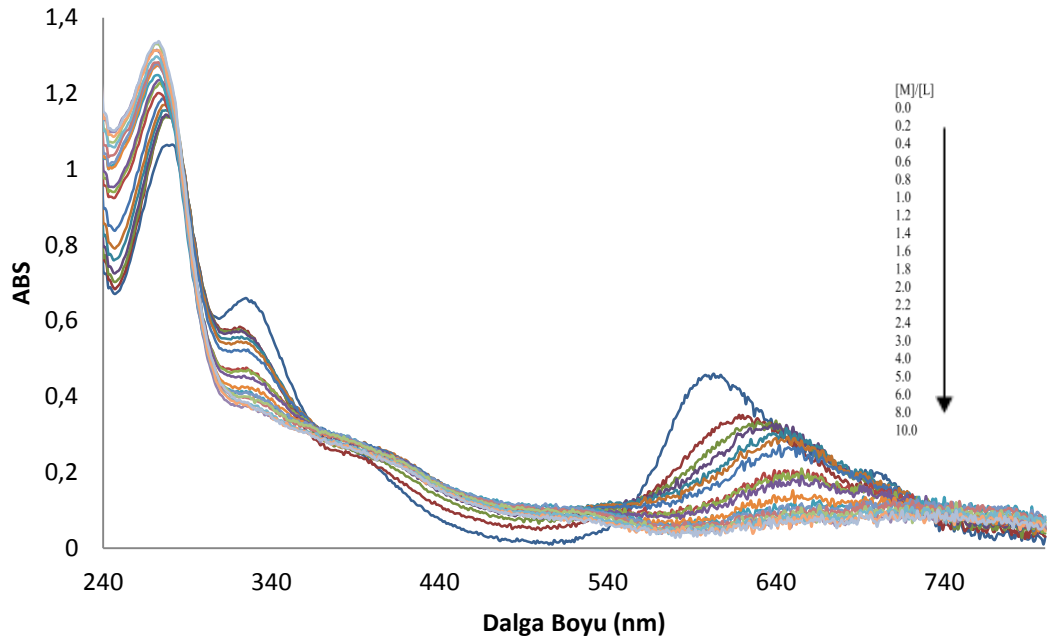


Şekil 9. PcH₂ ligandının CHCl₃-MeCN (1:1) karışımında absorpsiyon spektrumu.
[PcH₂]: 1,29x10⁻⁵ M

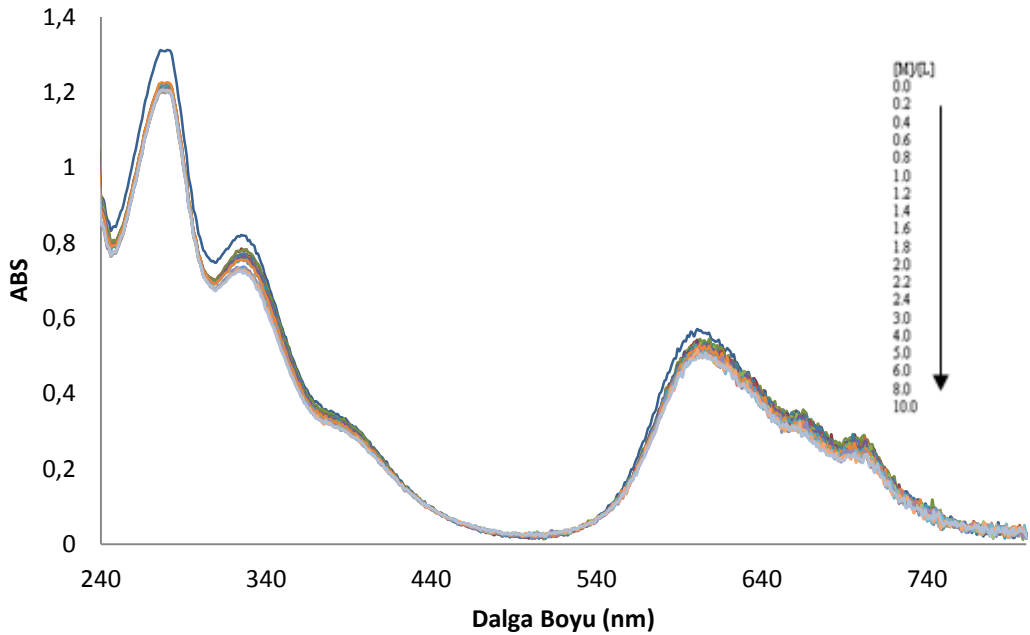
3.1.2. PcH₂ ligandının Absorpsiyonu Üzerine Metal İyonlarının Etkisi



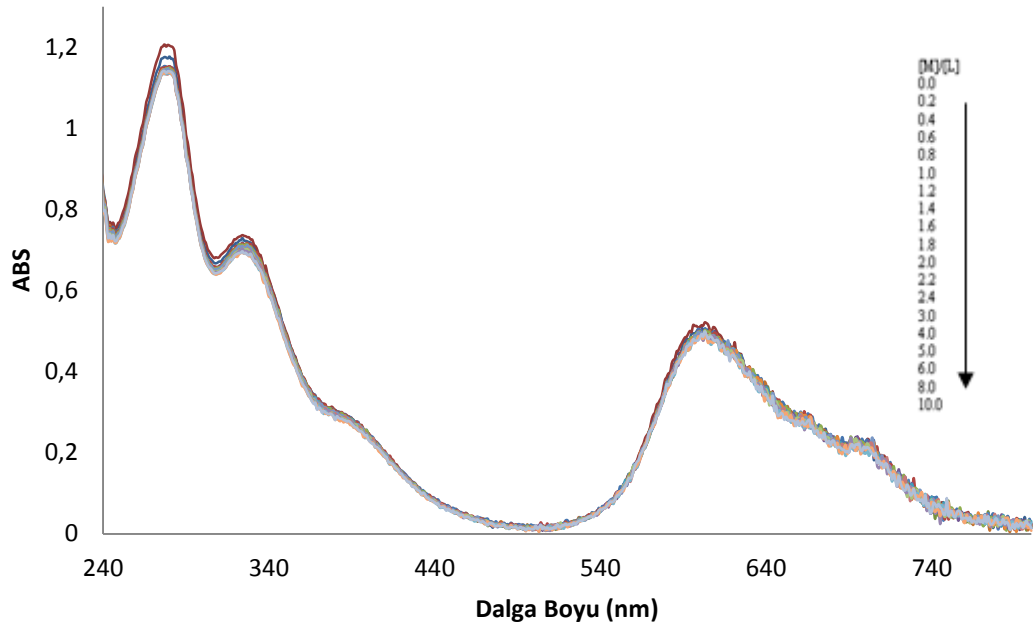
Şekil 10. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Hg²⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, [Hg(ClO₄)₂]: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında



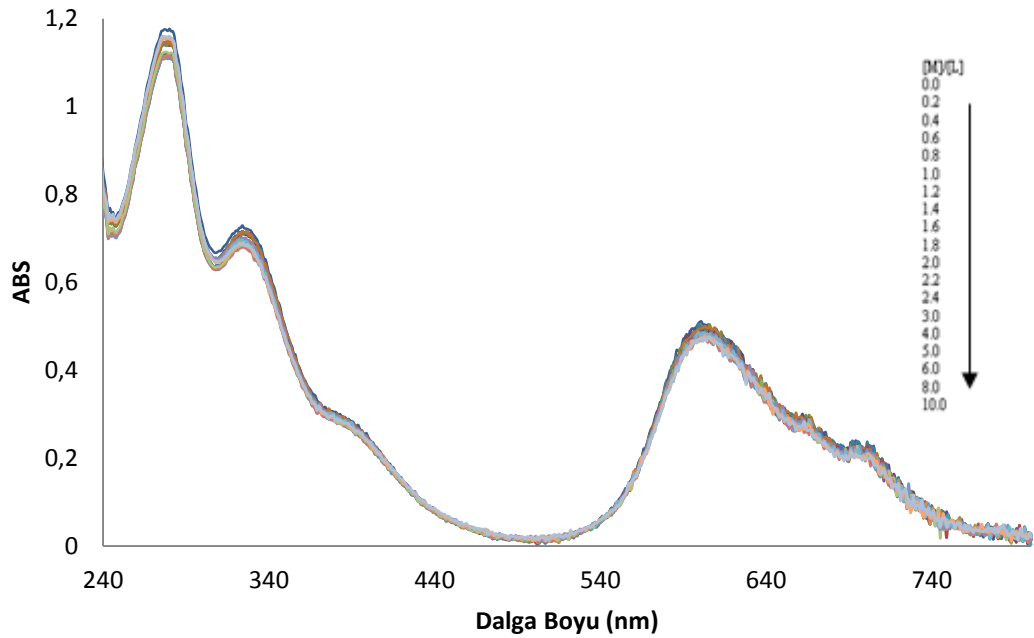
Şekil 11. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH_2)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Cu^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $[Cu(ClO_4)_2]$: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında



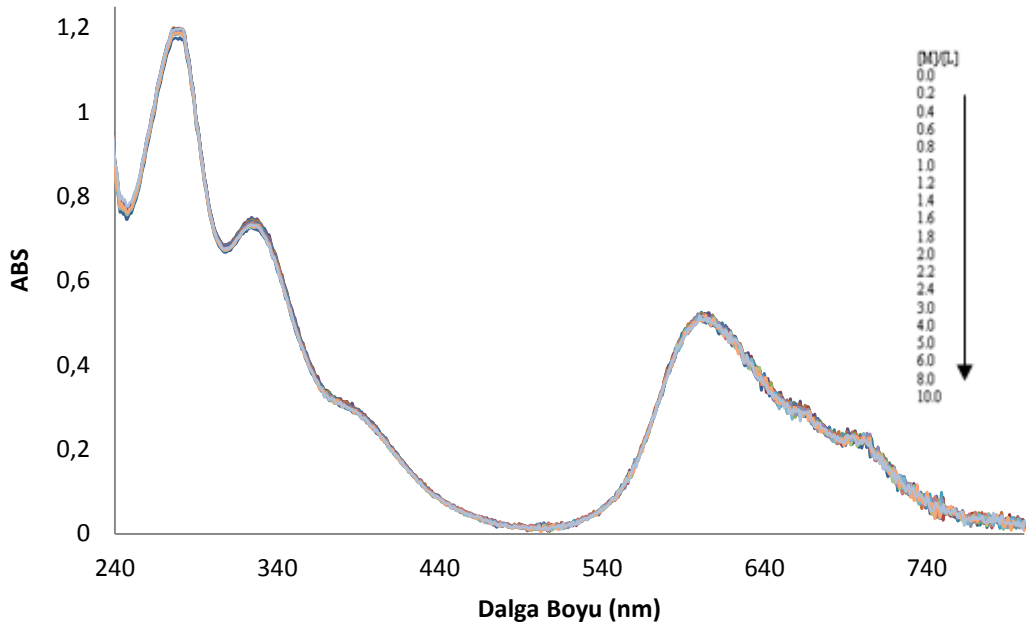
Şekil 12. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH_2)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Zn^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $[Zn(ClO_4)_2]$: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında



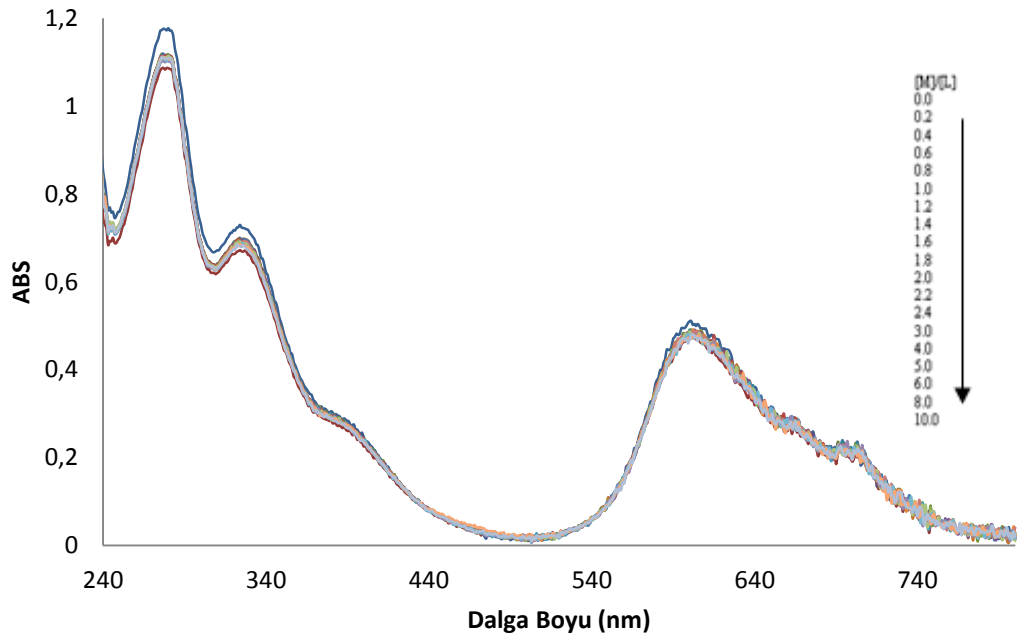
Şekil 13. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH_2)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Co^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2]$: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında



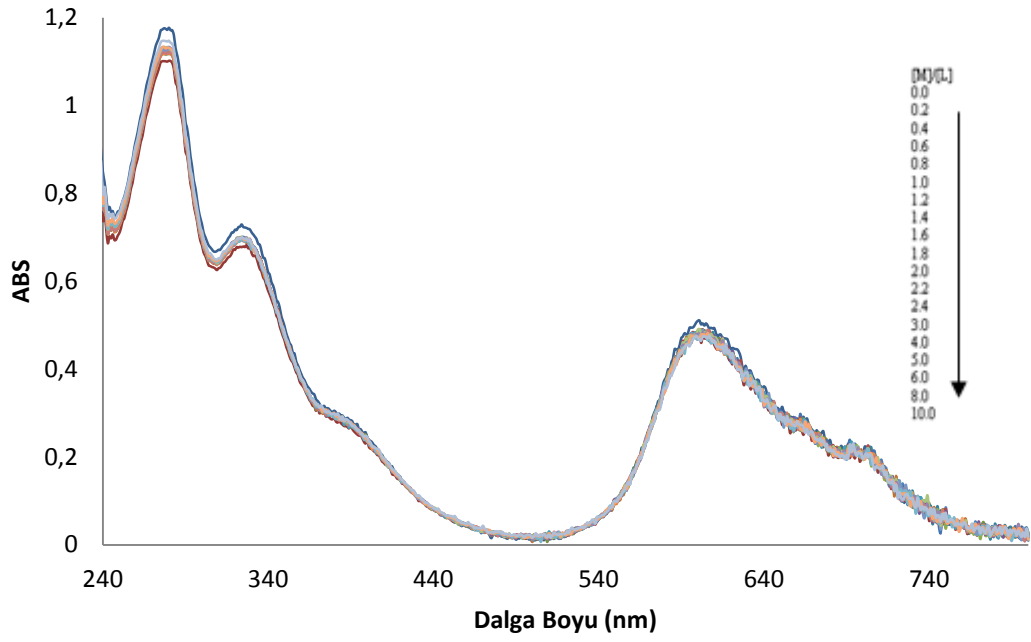
Şekil 14. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH_2)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2]$: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında



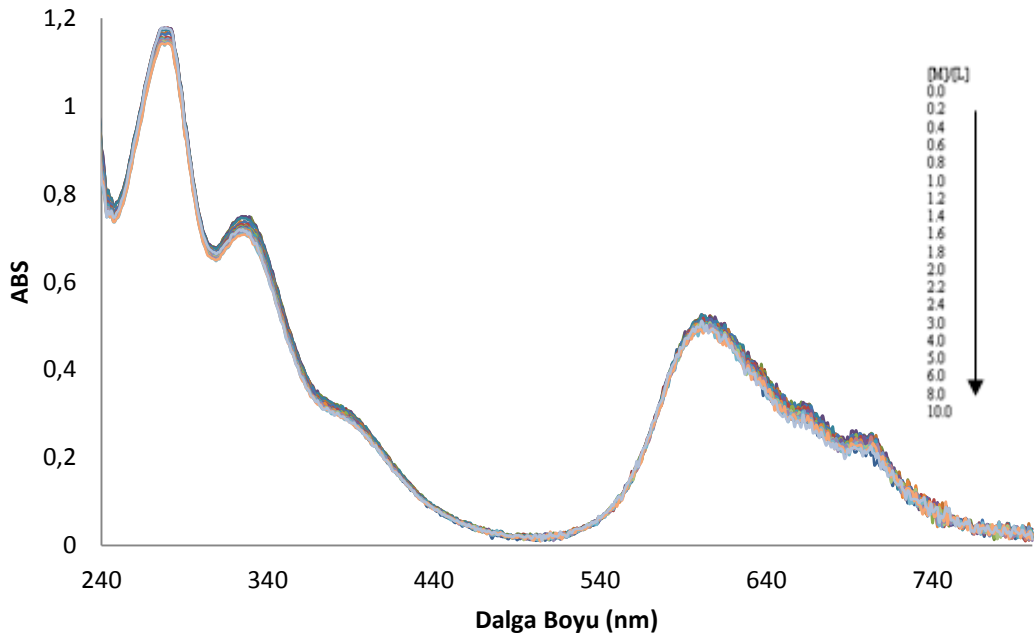
Şekil 15. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH_2)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Ni^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $[Ni(ClO_4)_2]$: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında



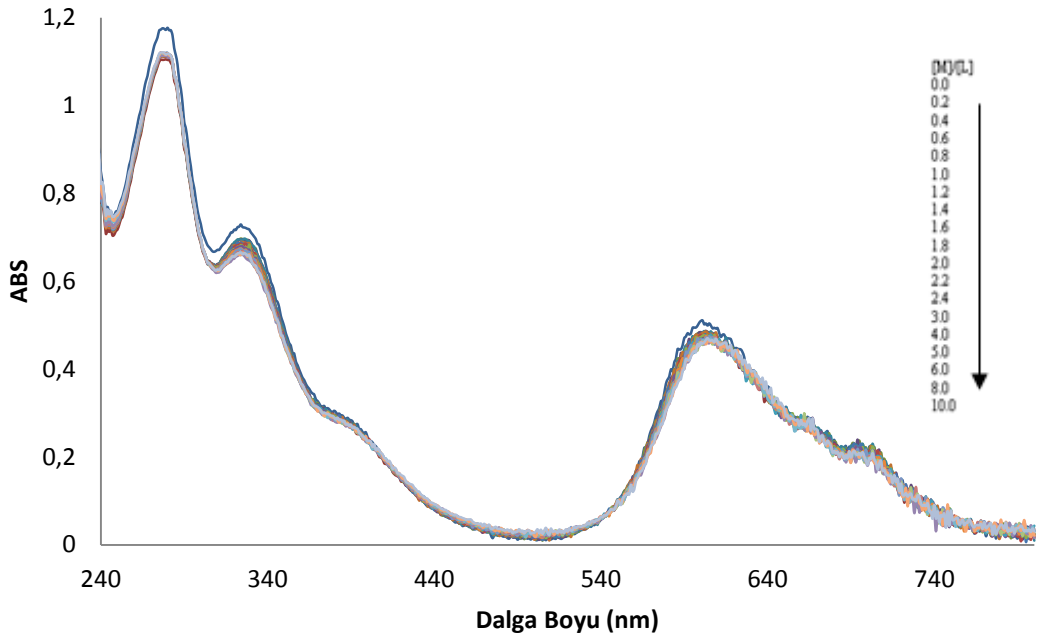
Şekil 16. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH_2)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Cd^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $[Cd(ClO_4)_2]$: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında



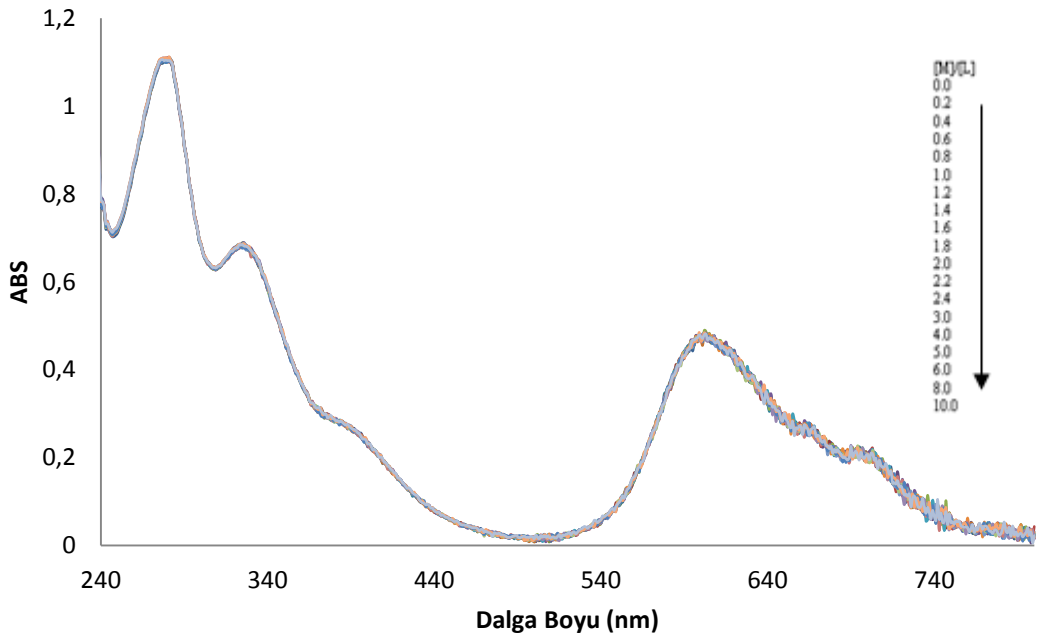
Şekil 17. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH_2)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Fe^{3+} konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3]$: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında



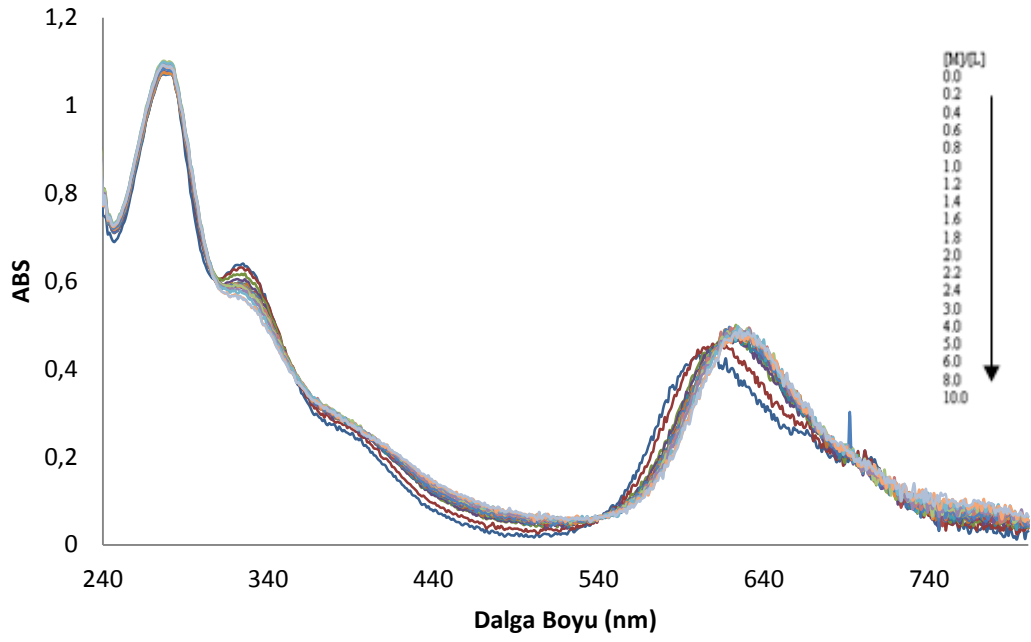
Şekil 18. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH_2)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Mn^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $[\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2]$: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında



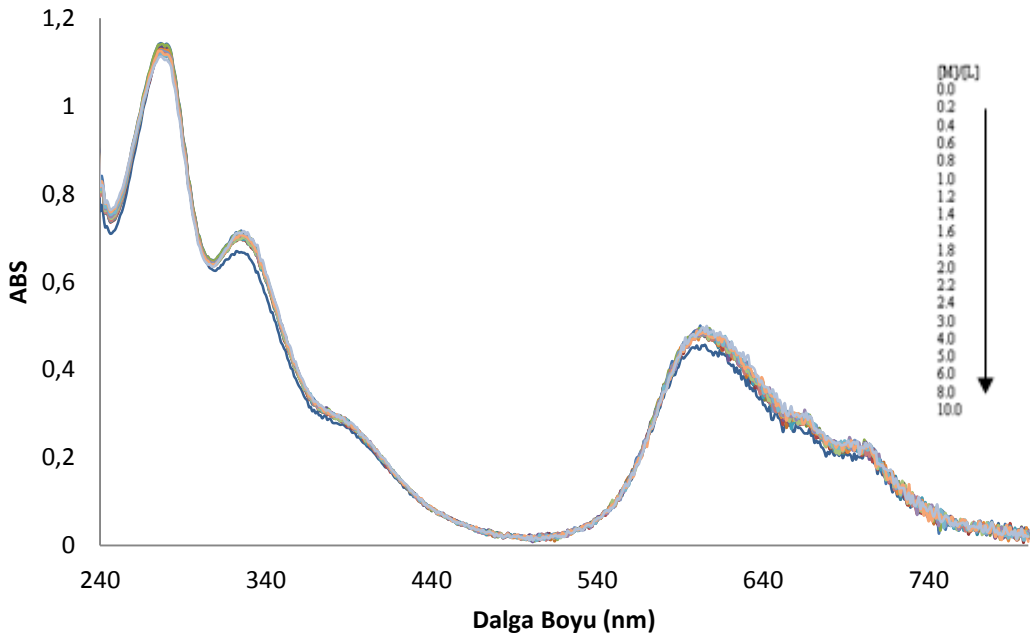
Şekil 19. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH_2)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Pb^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $[Pb(ClO_4)_2]$: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında



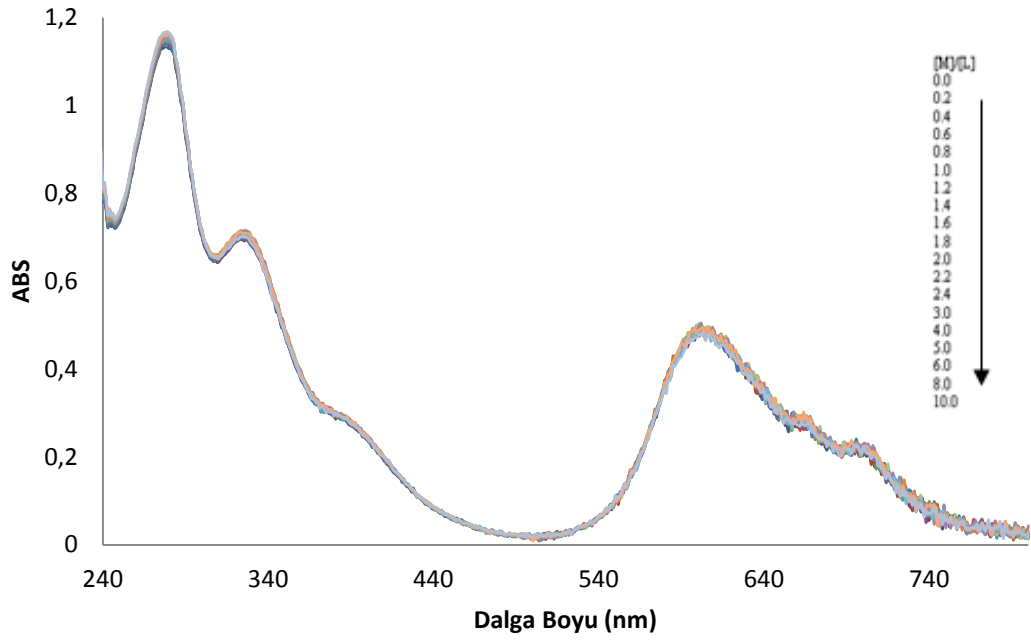
Şekil 20. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH_2)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Mg^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $[Mg(ClO_4)_2]$: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında



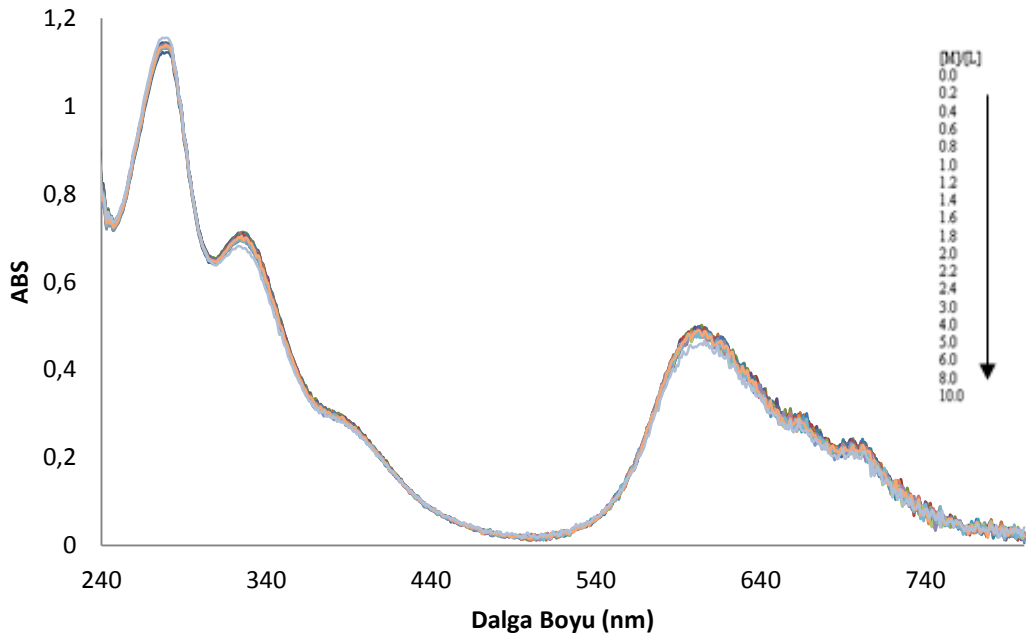
Şekil 21. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH_2)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Al^{3+} konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $[Al(ClO_4)_3]$: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında



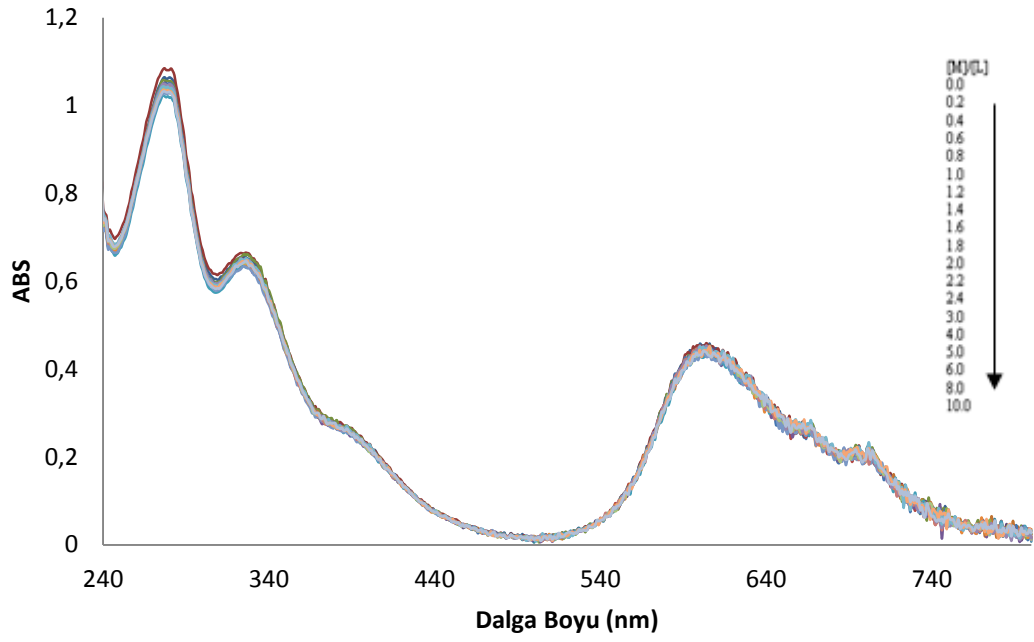
Şekil 22. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH_2)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Ca^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $[Ca(ClO_4)_2]$: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında



Şekil 23. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen K⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, [KClO₄]: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında

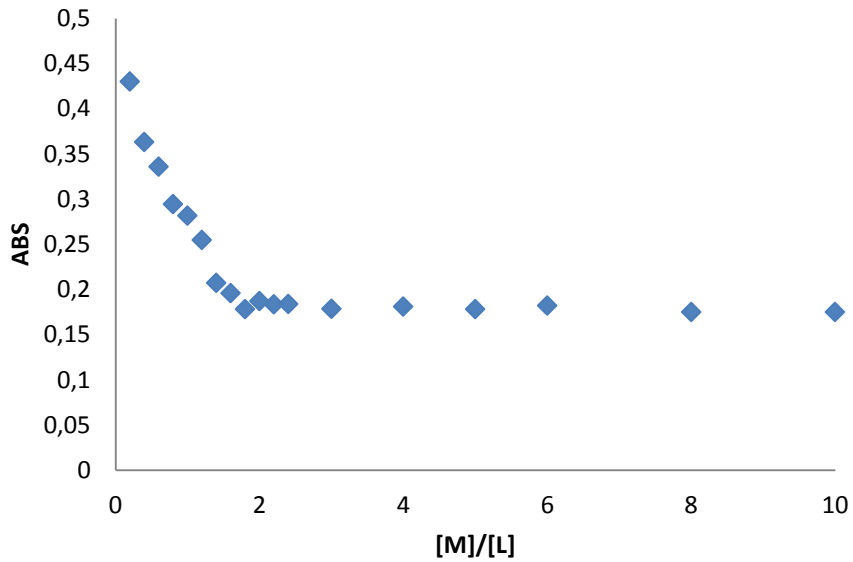


Şekil 24. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH₂)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Rb⁺ konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, [RbClO₄]: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında

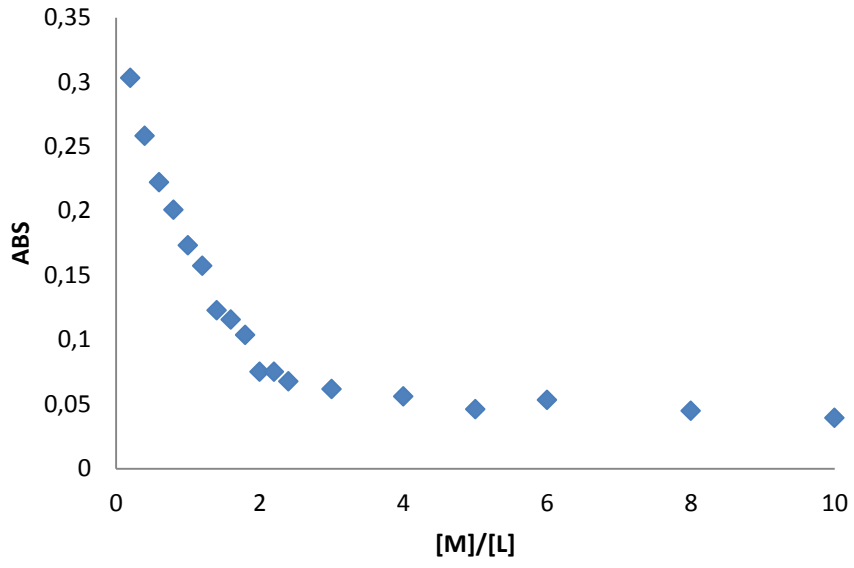


Şekil 25. 240-800 nm arasındaki ligand (PcH_2)'nin absorpsiyon spektrumuna değişen Sr^{2+} konsantrasyonunun etkisi. [ligand]: $1,29 \times 10^{-5}$ M, $[Sr(ClO_4)_2]$: $2,58 \times 10^{-6}$ - $1,29 \times 10^{-4}$ arasında

3.1.3. 600 nm'de Molar Oranlar Grafikleri

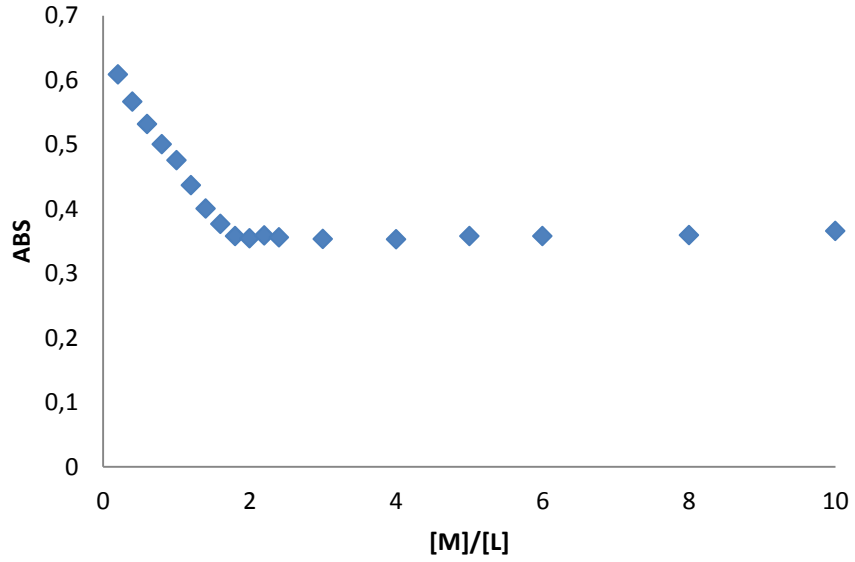


Şekil 26. Hg^{2+} içeren ligand için molar oranlar grafiği (600 nm)

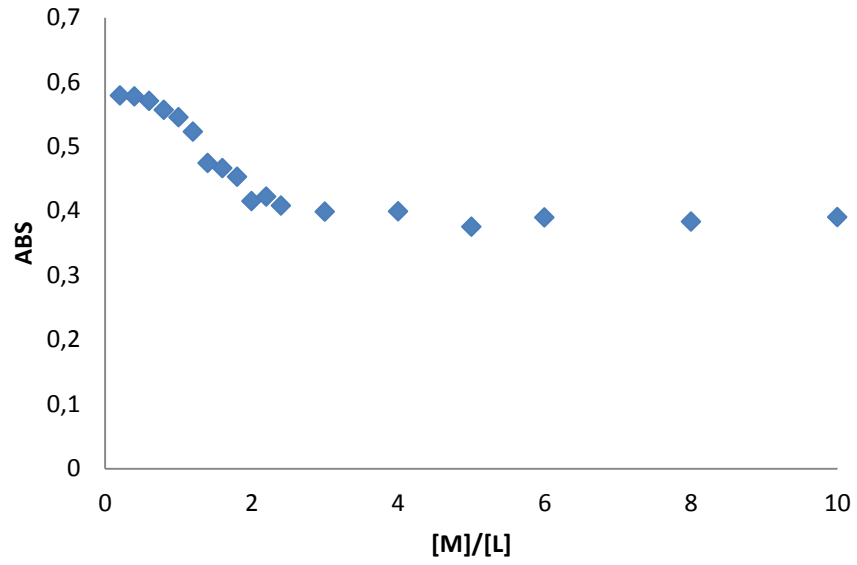


Şekil 27. Cu^{2+} içeren ligand için molar oranlar grafiği (600 nm)

3.1.4. 320 nm'de Molar Oranlar Grafikleri

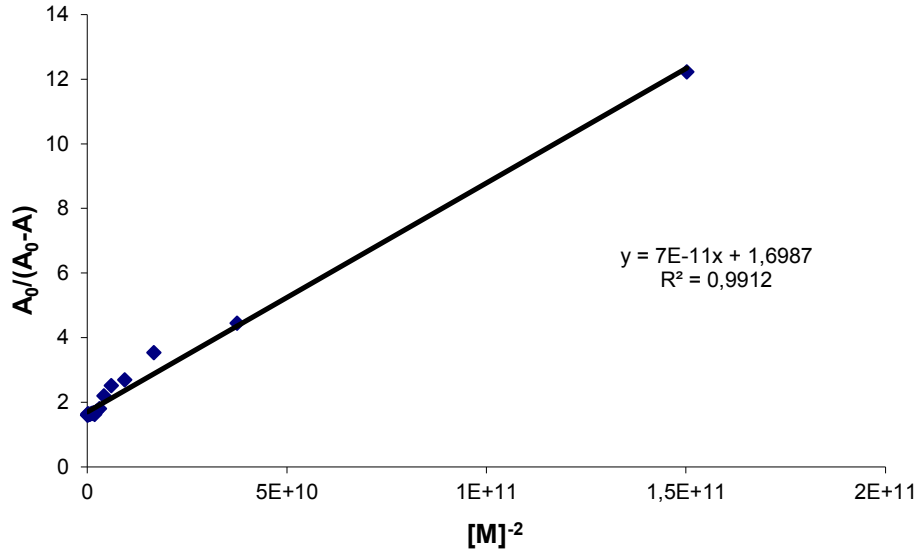


Şekil 28. Hg^{2+} içeren ligand için molar oranlar grafiği (320 nm)

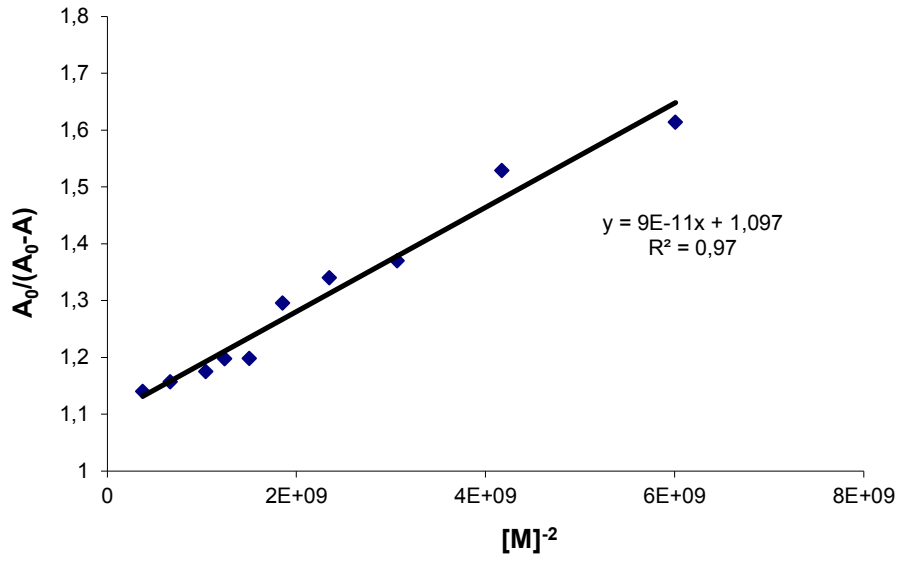


Şekil 29. Cu^{2+} içeren ligand için molar oranlar grafiği (320 nm)

3.1.5. 600 nm'de Spektrofotometrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini

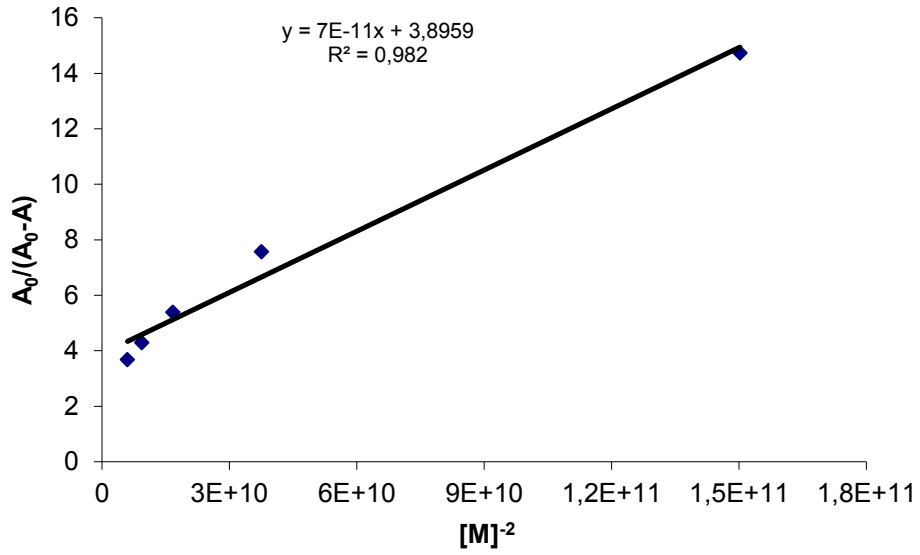


Şekil 30. Hg^{2+} için $1/[M]^2$ 'ye karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği (600 nm)

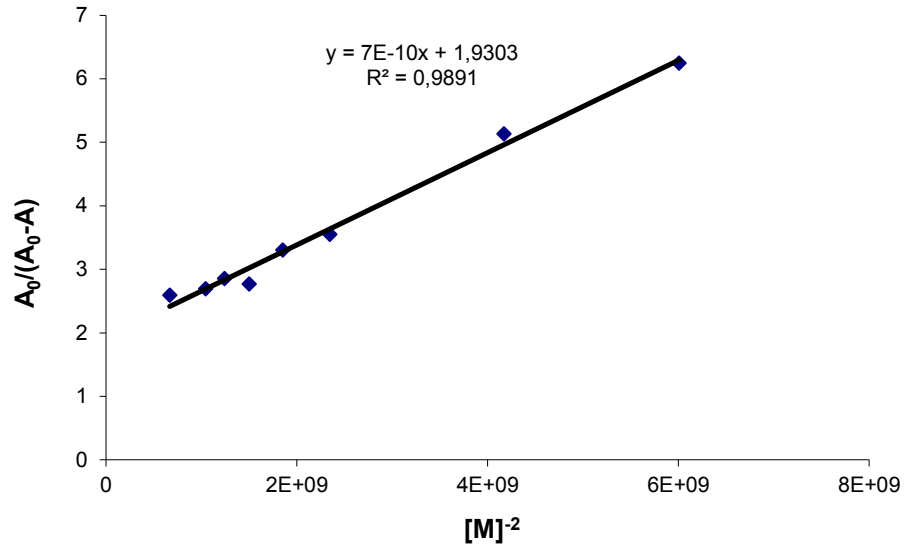


Şekil 31. Cu^{2+} için $1/[M]^2$ 'ye karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği (600 nm)

3.1.6. 320 nm'de Spektrofotometrik Ölçümler ile Kararlılık Sabiti Tayini



Şekil 32. Hg^{2+} için $1/[M]^2$ 'ye karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği (320 nm)



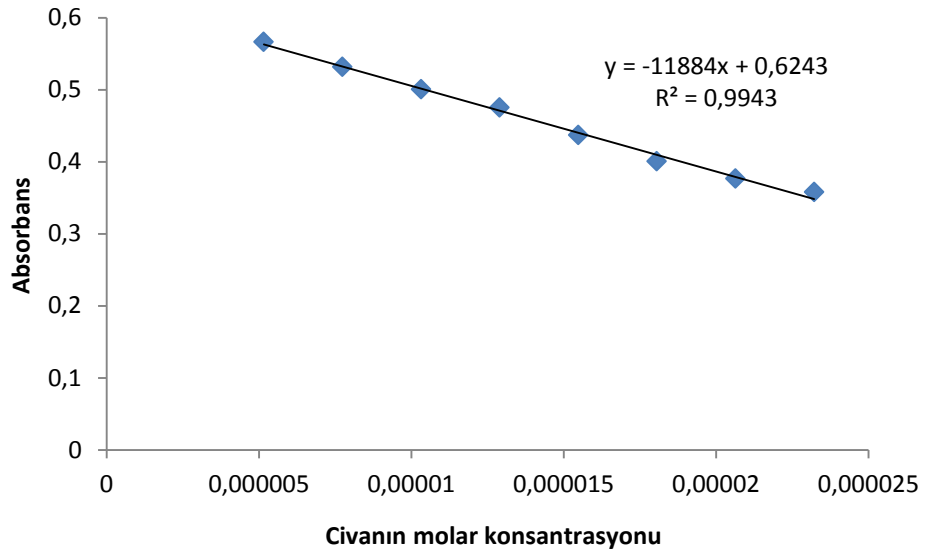
Şekil 33. Cu^{2+} için $1/[\text{M}]^2$ 'ye karşı $A_0/(A_0-A)$ grafiği (320 nm)

3.1.7. Civa ve Bakır Komplekslerinin Stokiyometrisi ve Kararlılık Sabitleri

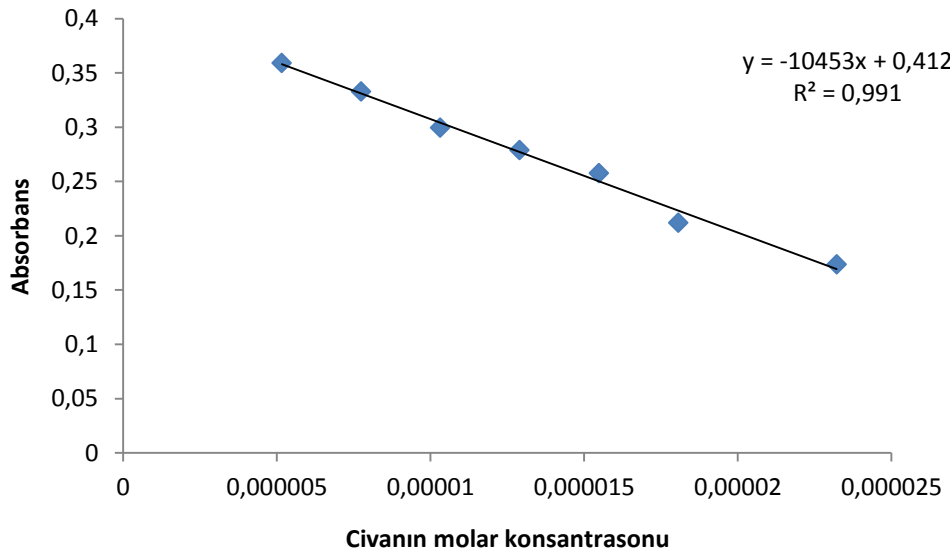
Tablo 1. PcH_2 ligandının Hg^{2+} ve Cu^{2+} kompleksleri için kloroform:asetonitril (1:1) içerisindeki kompleks bileşimleri ve kararlılık sabitleri

Katyon	Kararlılık Sabiti (Log Ks)	Kompleks Bileşimi (M:L)
Hg^{2+}	10,56±0,20	2:1
Cu^{2+}	9,76±0,45	2:1

3.1.8. Absorbansın Civa Konsantrasyonuna Bağımlılığı

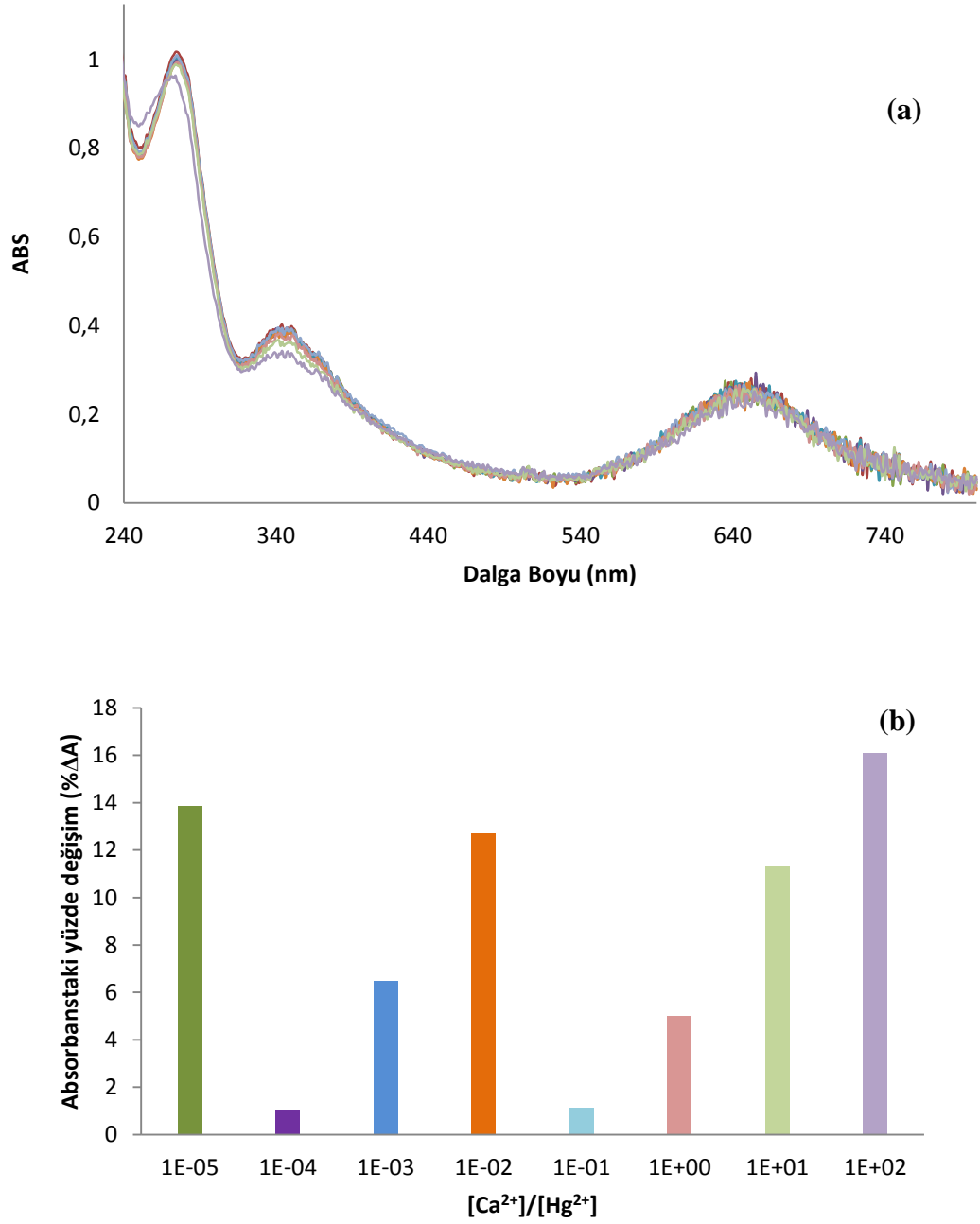


Şekil 34. 320 nm'de PcH₂ ligandının absorbansının civa konsantrasyonu ile değişimi

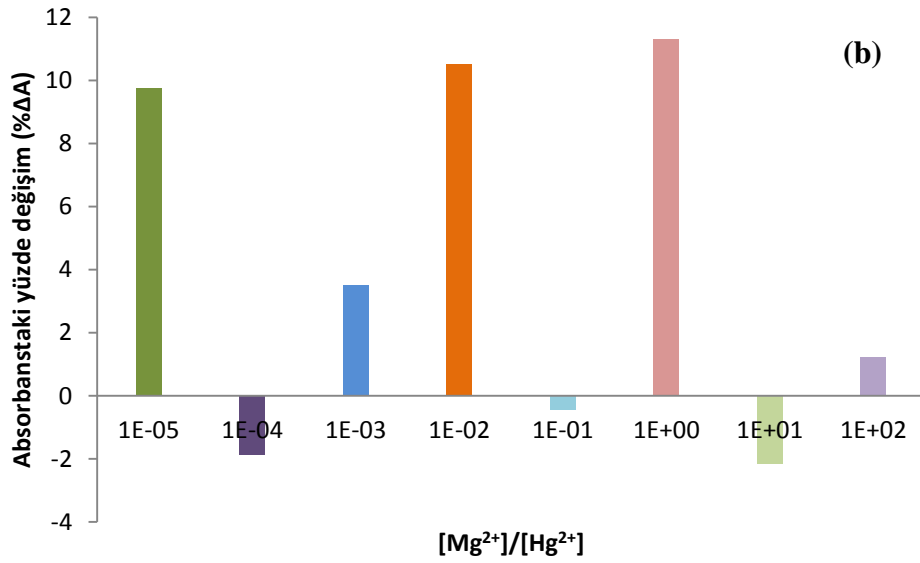
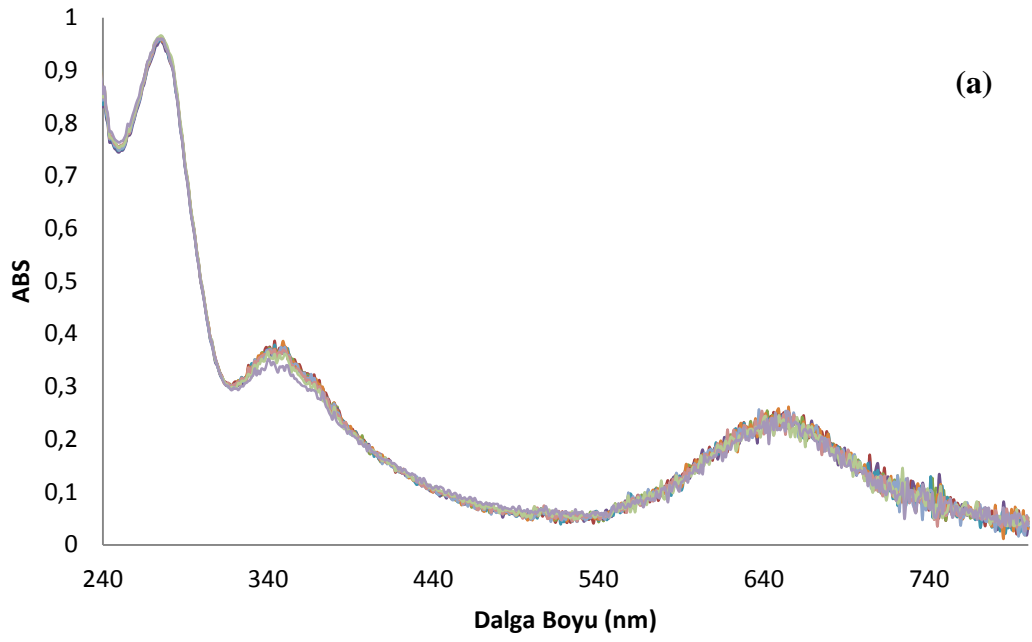


Şekil 35. 600 nm'de PcH₂ ligandının absorbansının civa konsantrasyonu ile değişimi

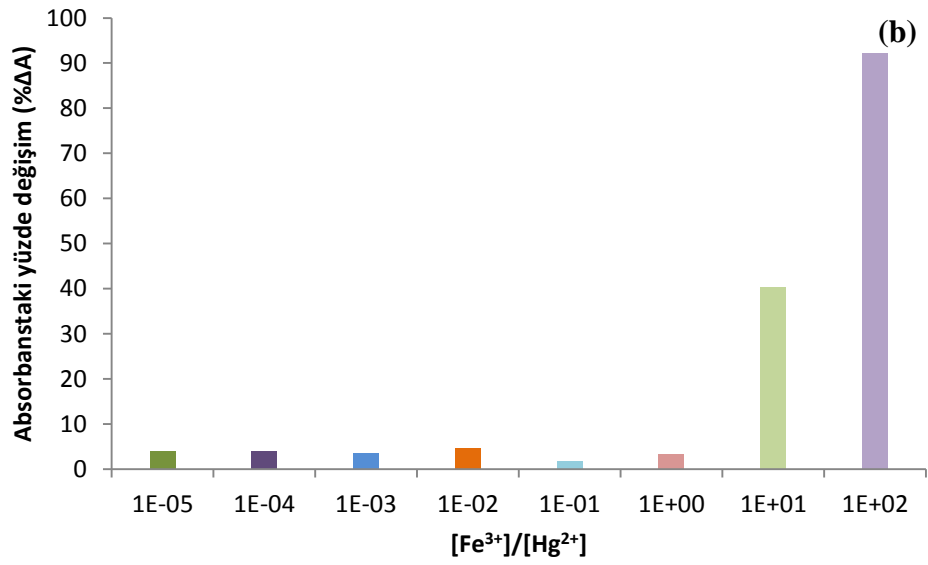
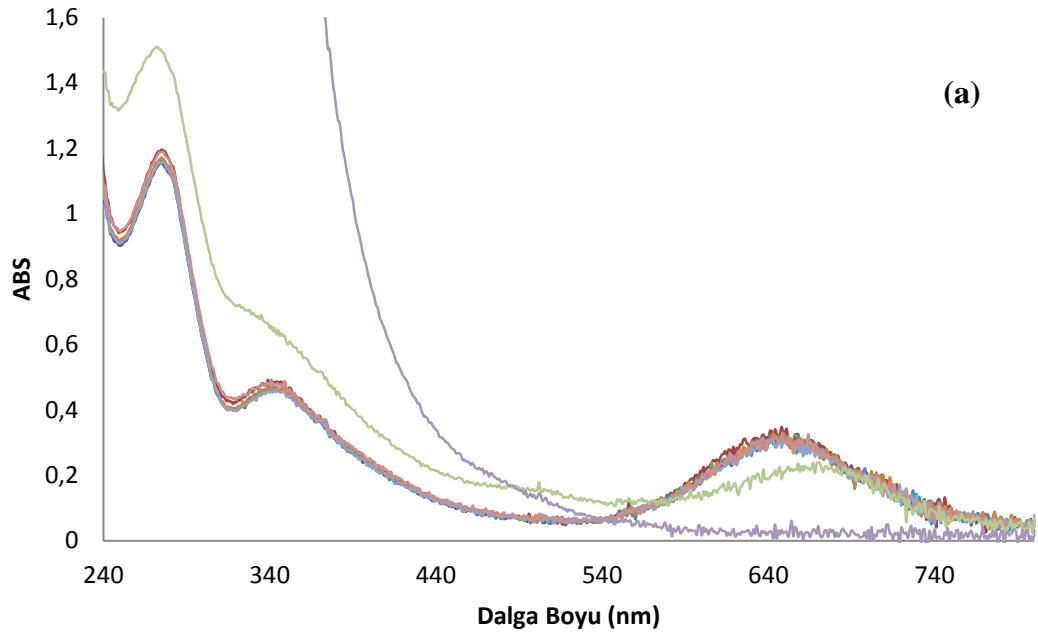
3.1.9. PcHg Kompleksi Üzerine Yabancı İyonların Etkisi



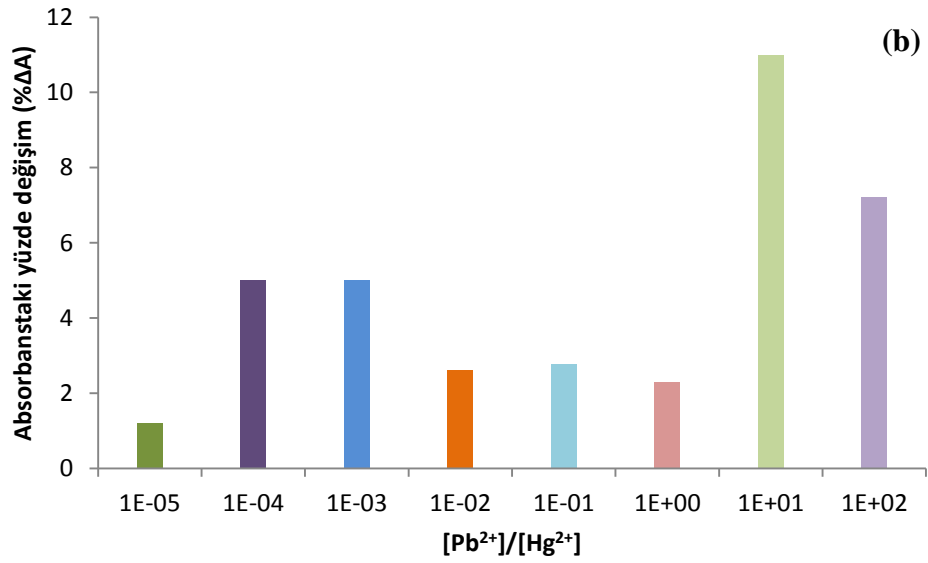
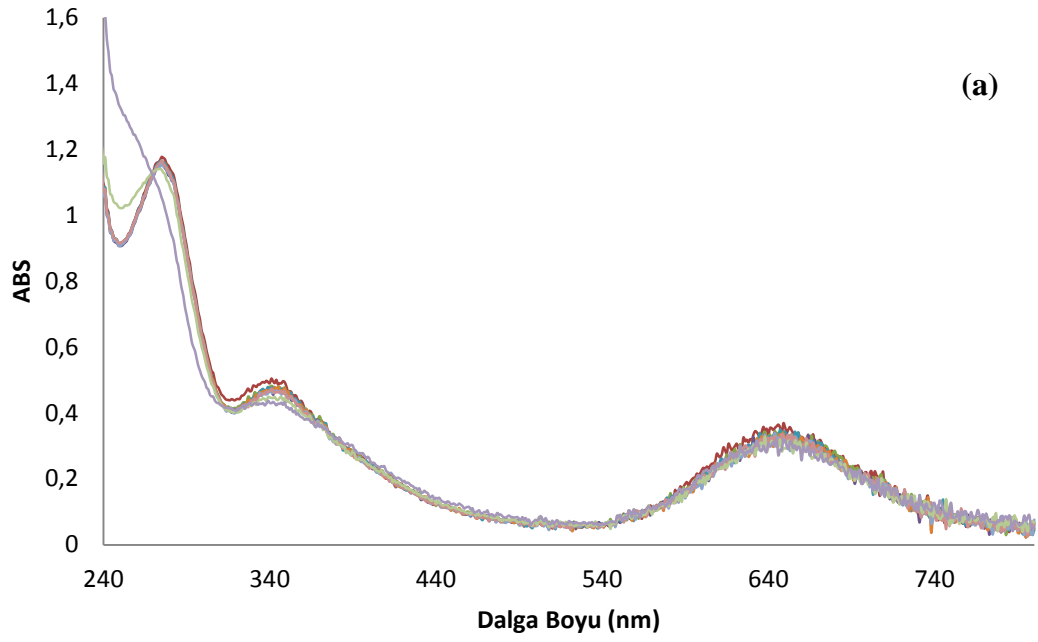
Şekil 36. a: Ca²⁺'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Ca²⁺]/[Hg²⁺] oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbanstaki yüzde değişimi



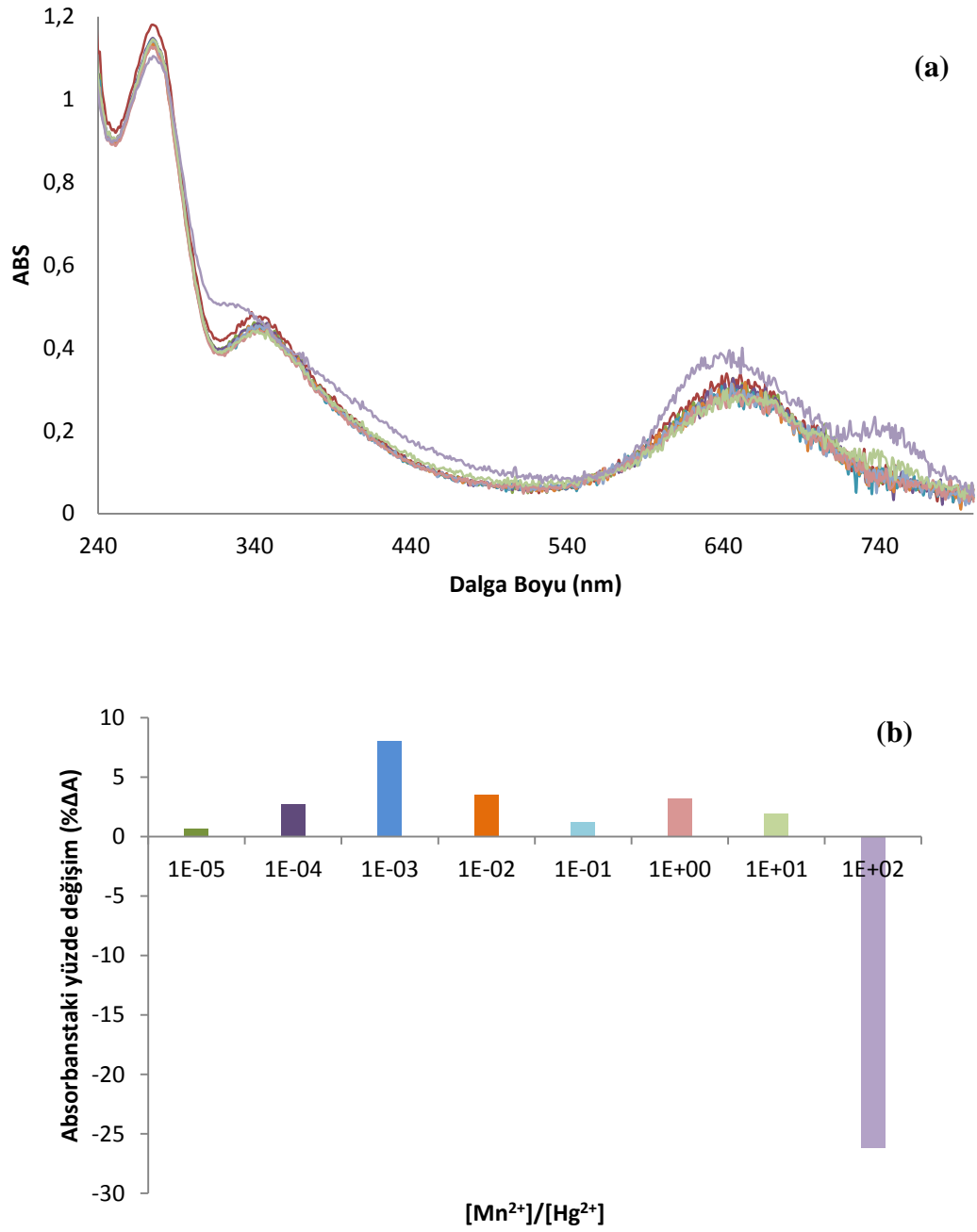
Şekil 37. a: Mg²⁺,nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Mg²⁺]/[Hg²⁺] oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbanstaki yüzde değişimi



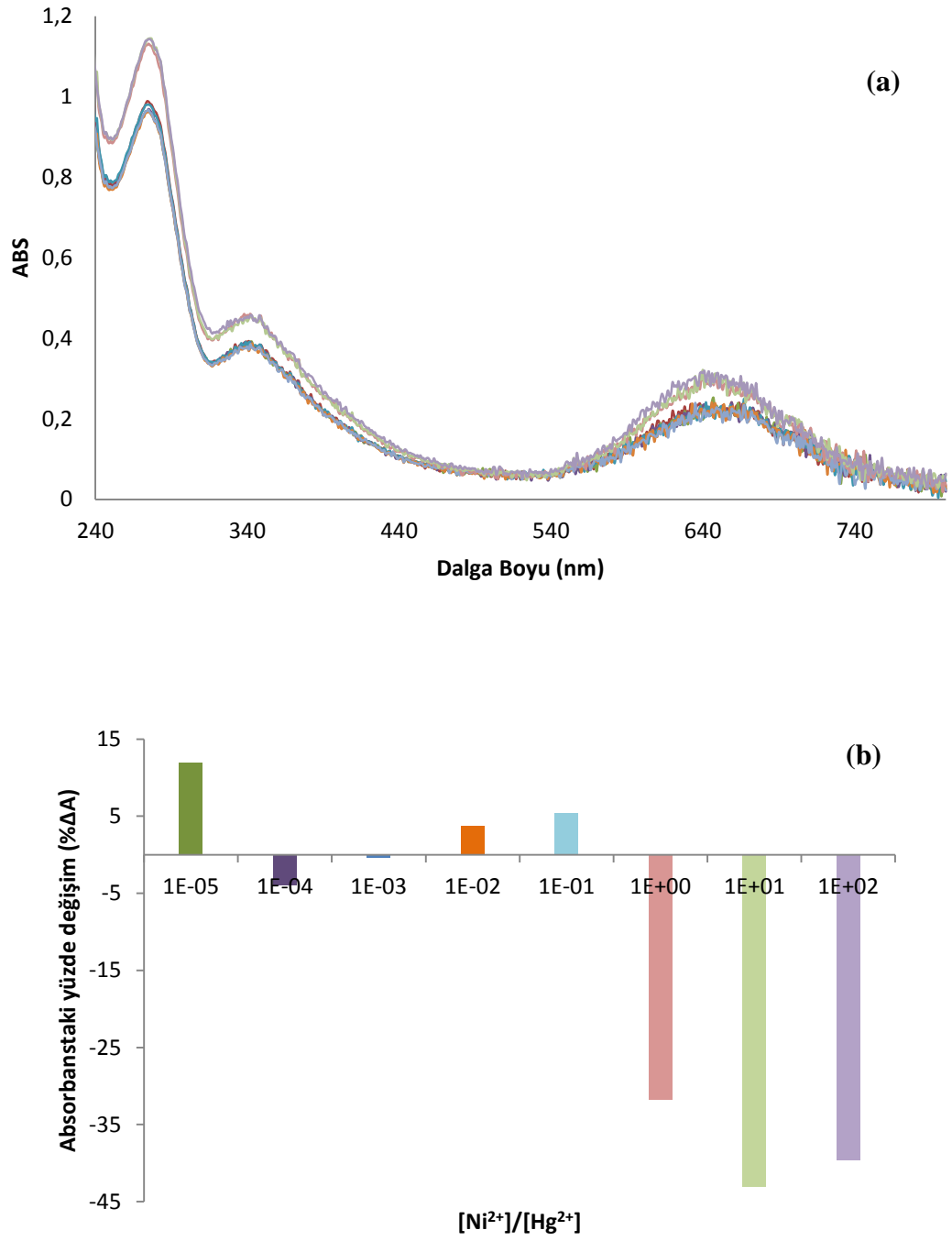
Şekil 38. a: Fe³⁺'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Fe³⁺]/[Hg²⁺] oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbanstaki yüzde değişiminin % değişimi



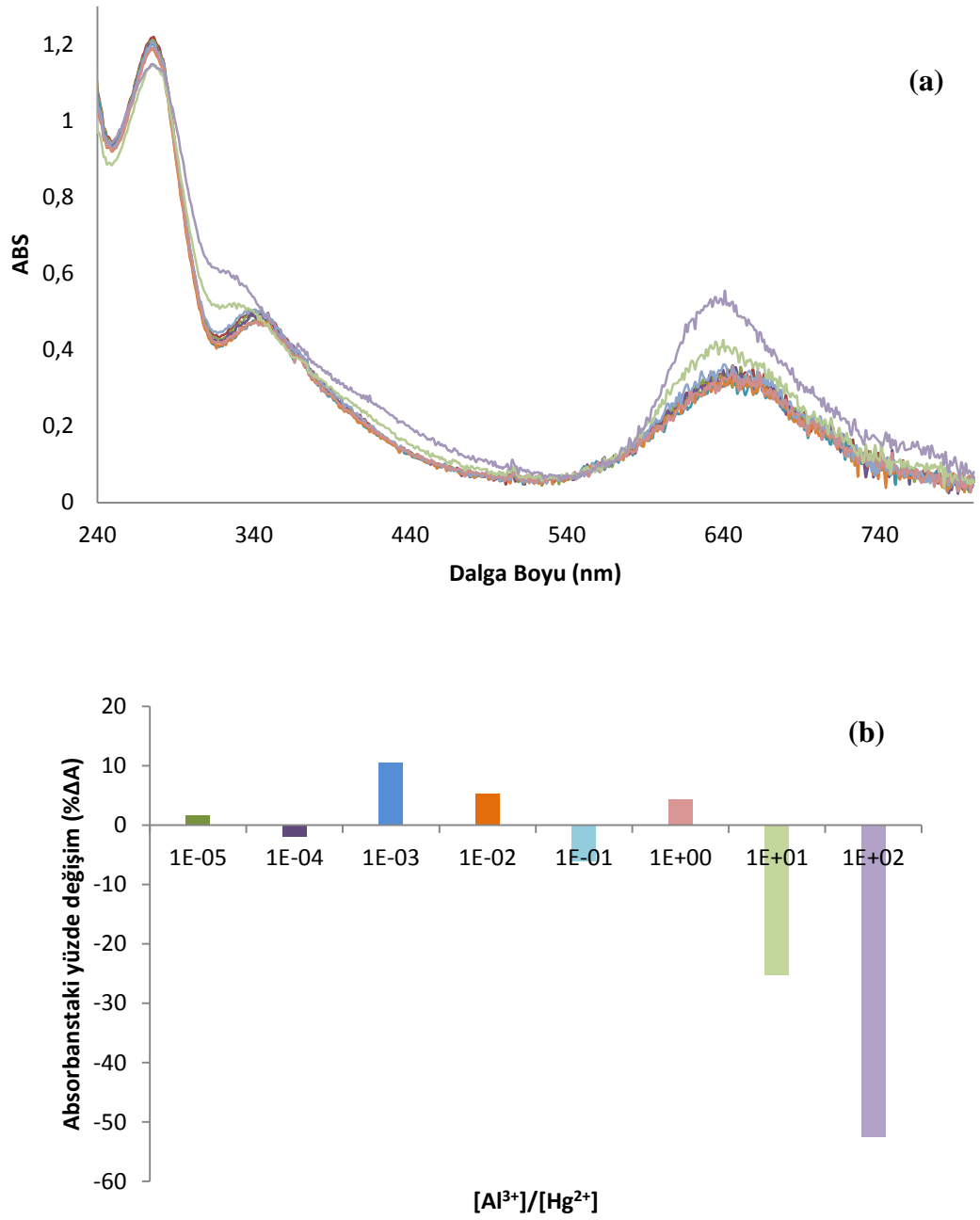
Şekil 39. a: Pb^{2+} 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: $[Pb^{2+}]/[Hg^{2+}]$ oranı 10^{-5} - 10^2 arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi



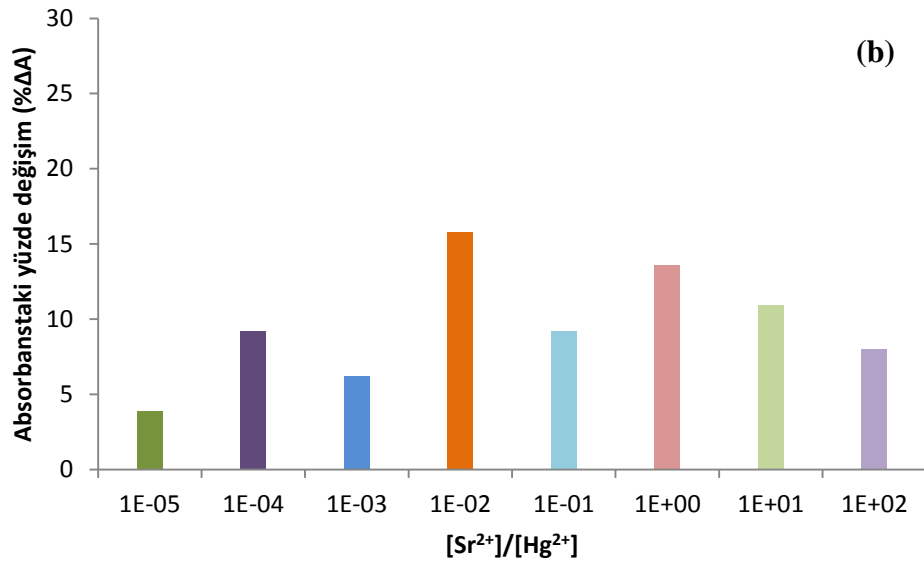
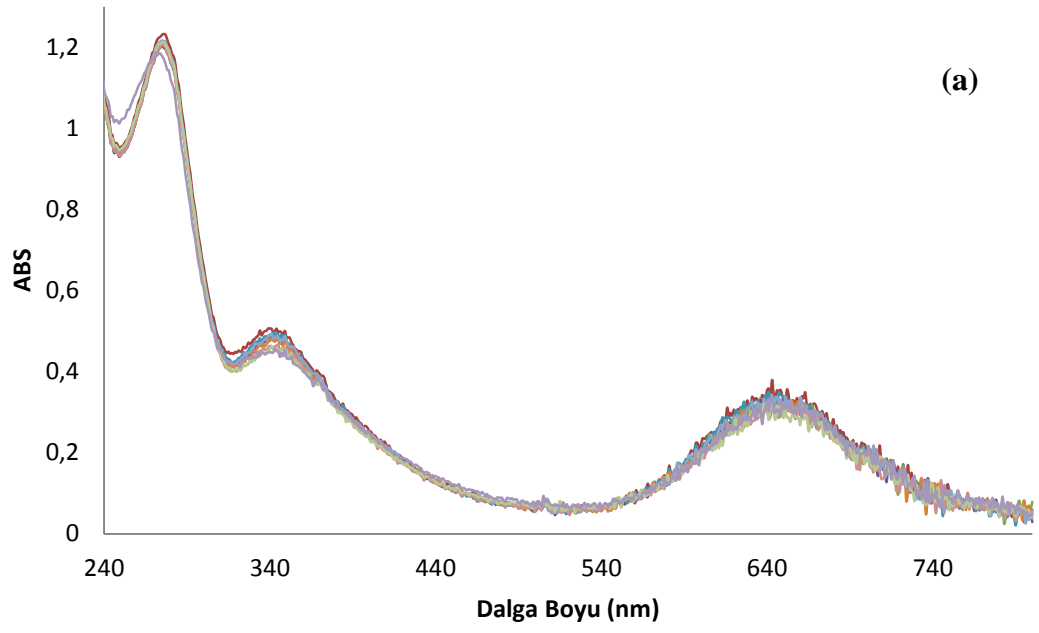
Şekil 40. a: Mn^{2+} 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: $[Mn^{2+}]/[Hg^{2+}]$ oranı 10^{-5} - 10^2 arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorban değerlerinin % değişimi



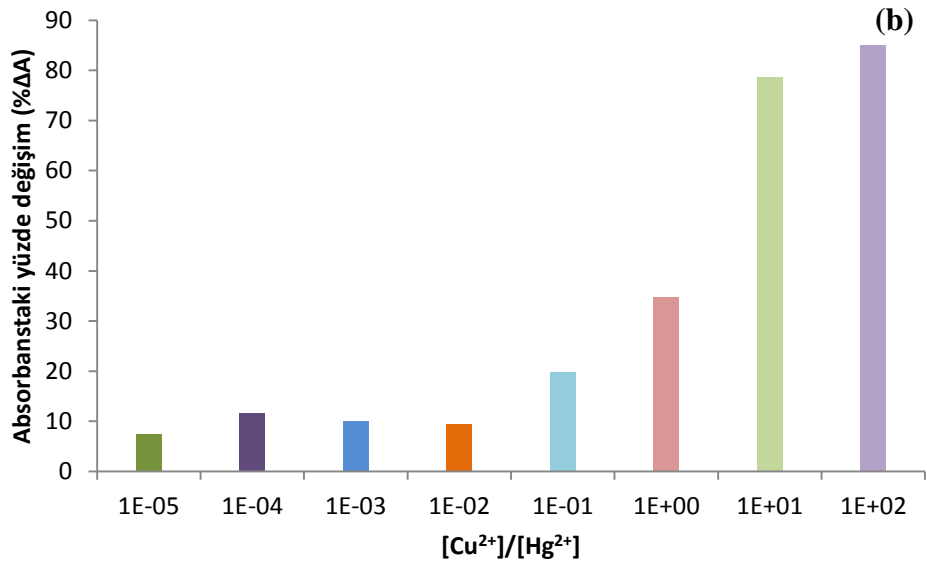
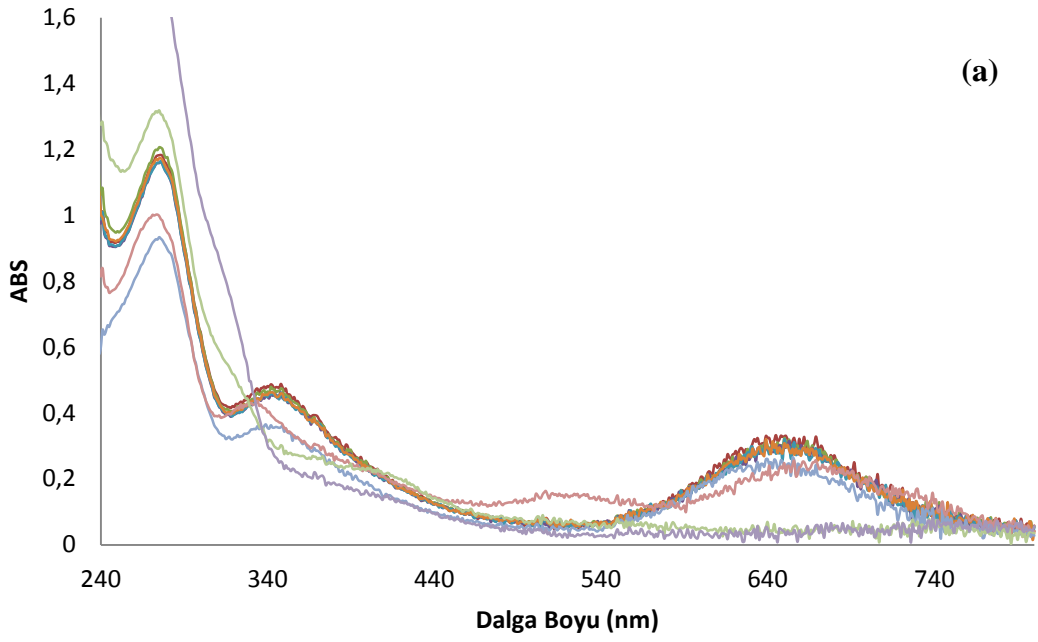
Şekil 41. a: Ni²⁺'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Ni²⁺]/[Hg²⁺] oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbanstaki değerlerinin % değişimi



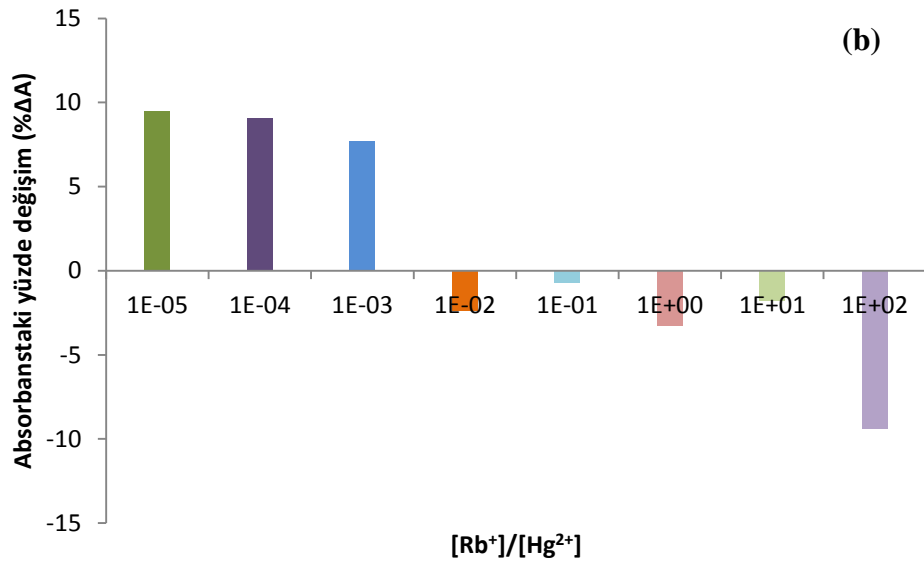
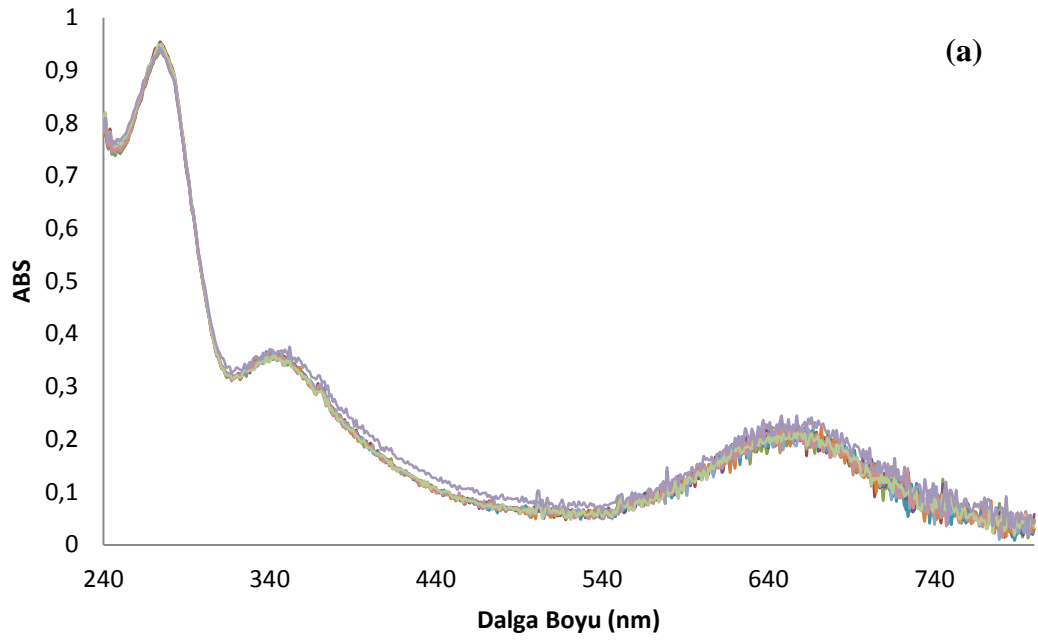
Şekil 42. a: Al³⁺'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Al³⁺]/[Hg²⁺] oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbanstaki yüzde değişimi



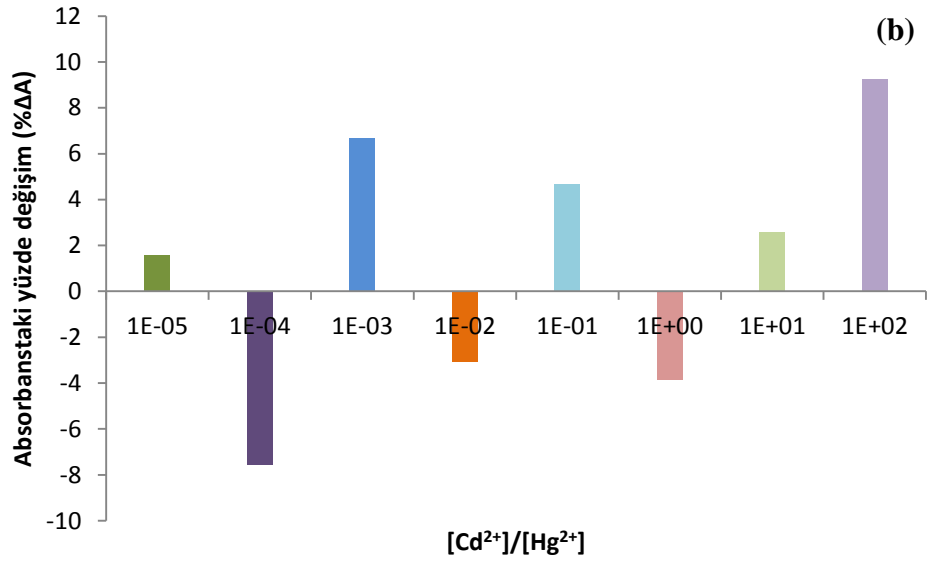
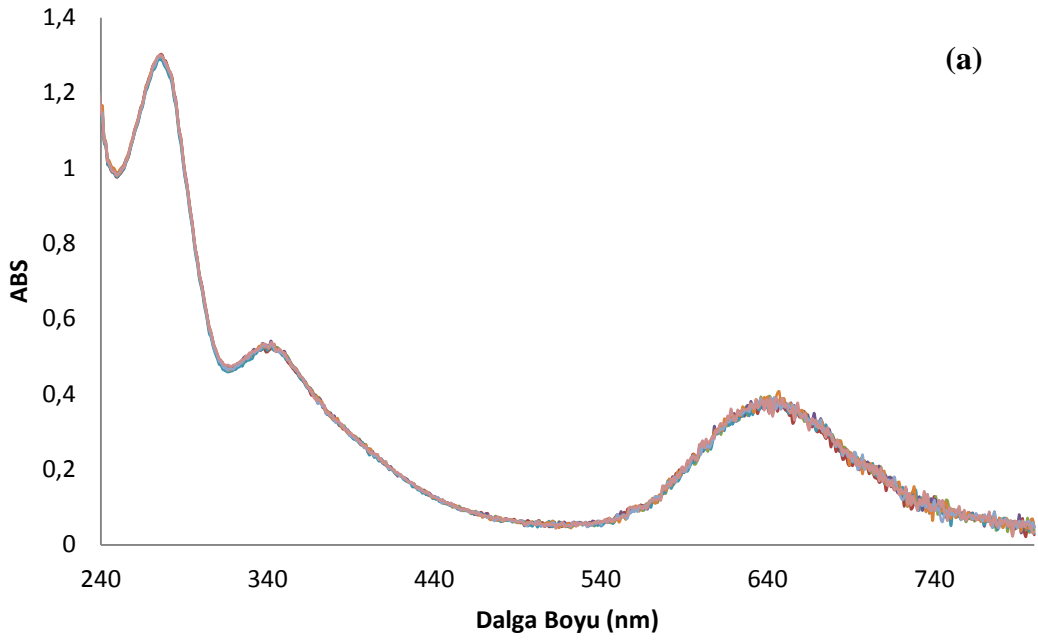
Şekil 43. a: Sr²⁺'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Sr²⁺]/[Hg²⁺] oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi



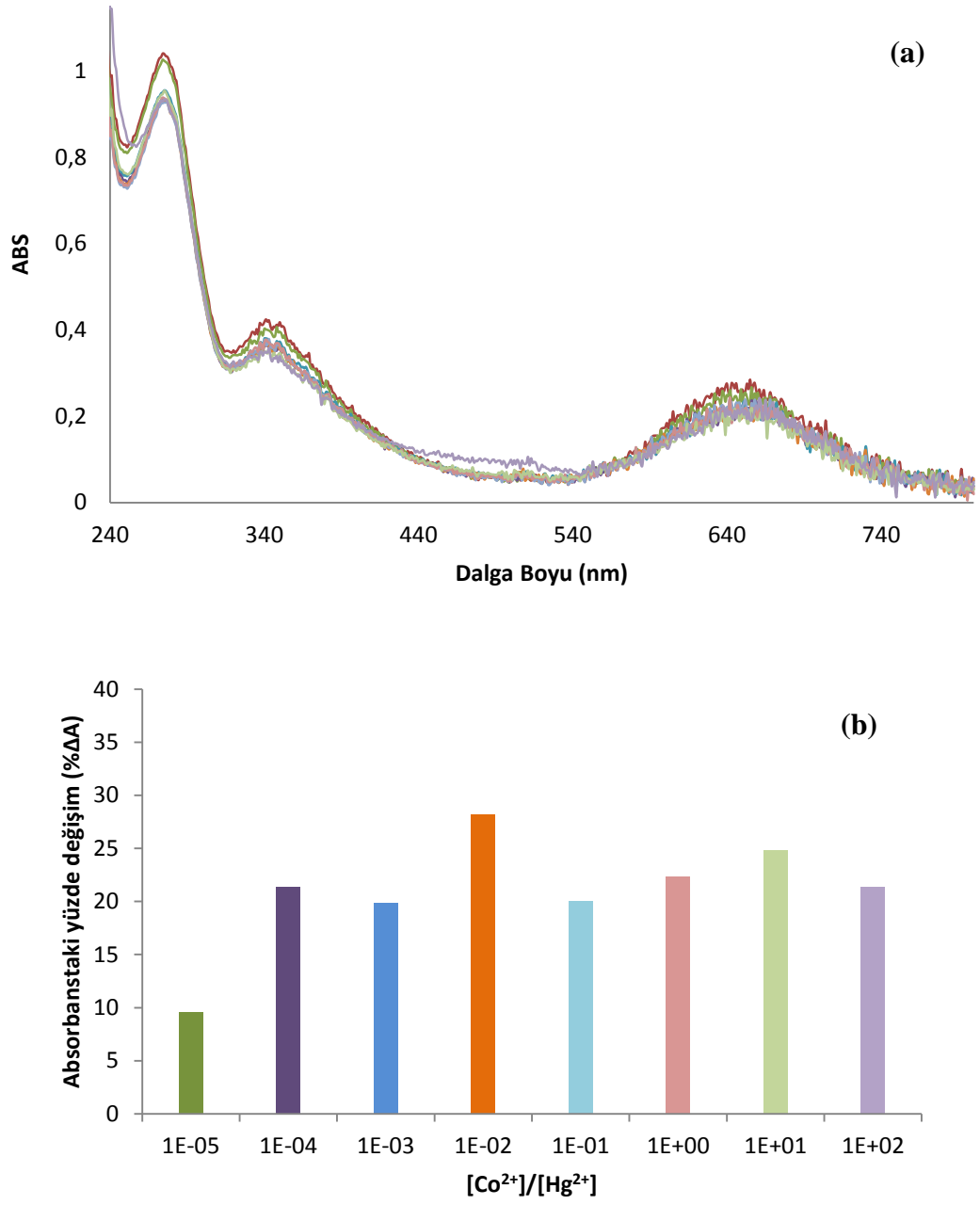
Şekil 44. a: Cu²⁺'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Cu²⁺]/[Hg²⁺] oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbanstaki yüzde değişimi



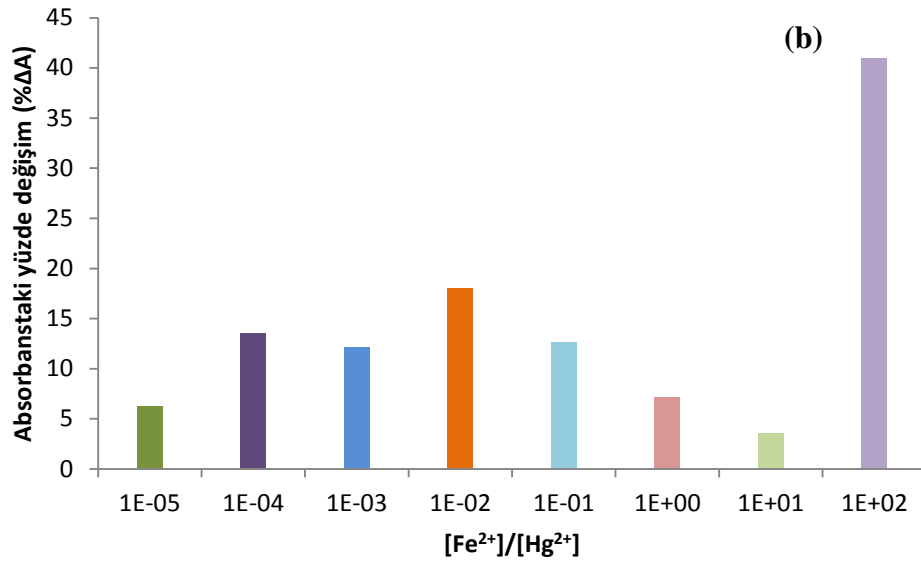
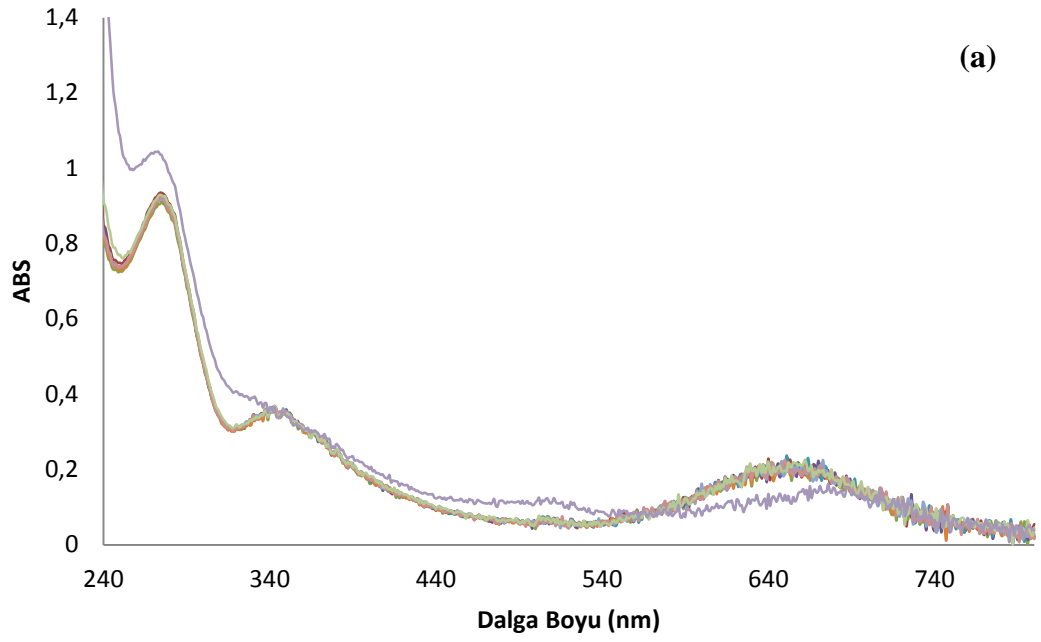
Şekil 45. a: Rb⁺'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Rb⁺]/[Hg²⁺] oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi



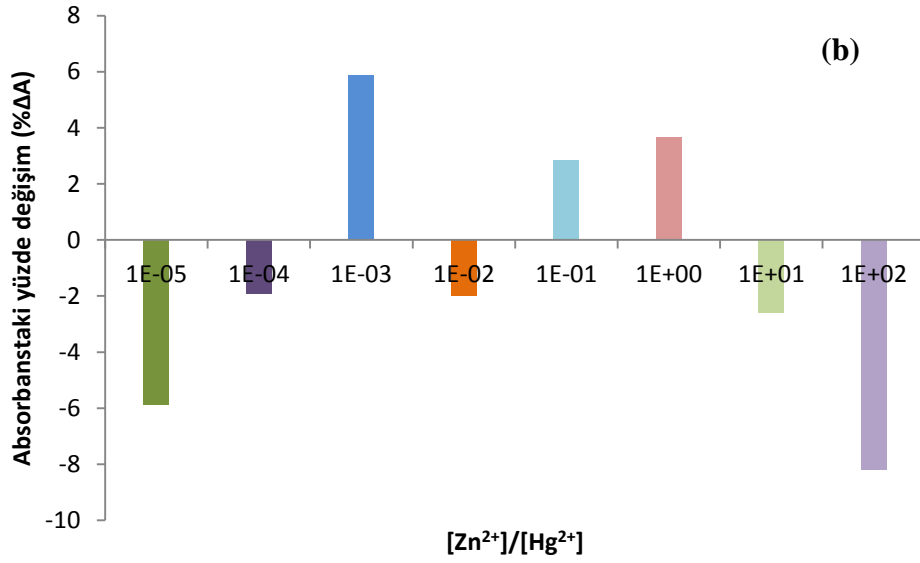
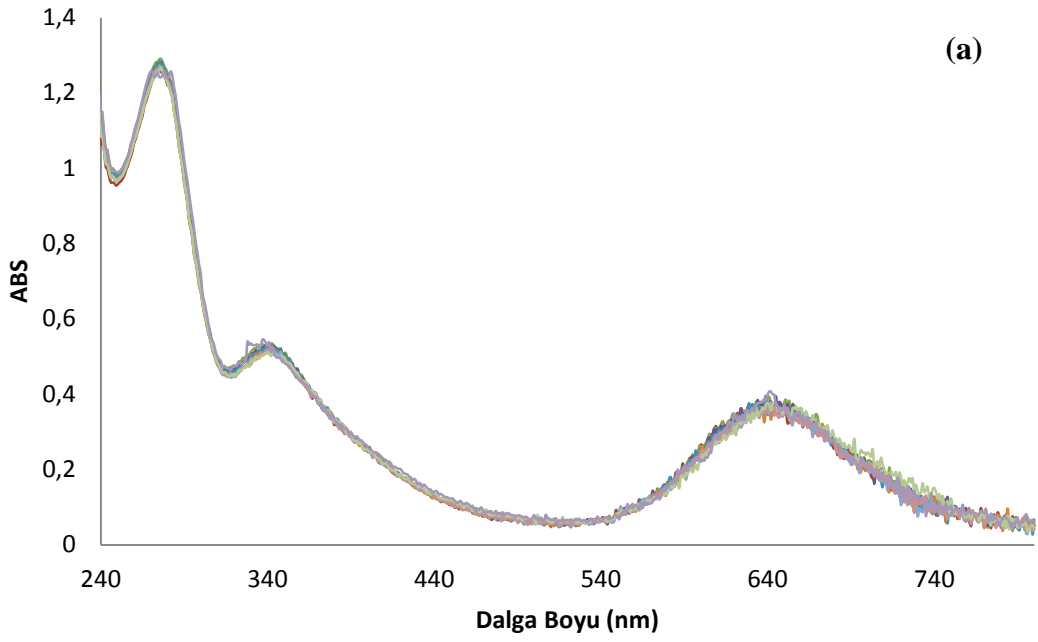
Şekil 46. a: Cd²⁺'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Cd²⁺]/[Hg²⁺] oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbanans değerlerinin % değişimi



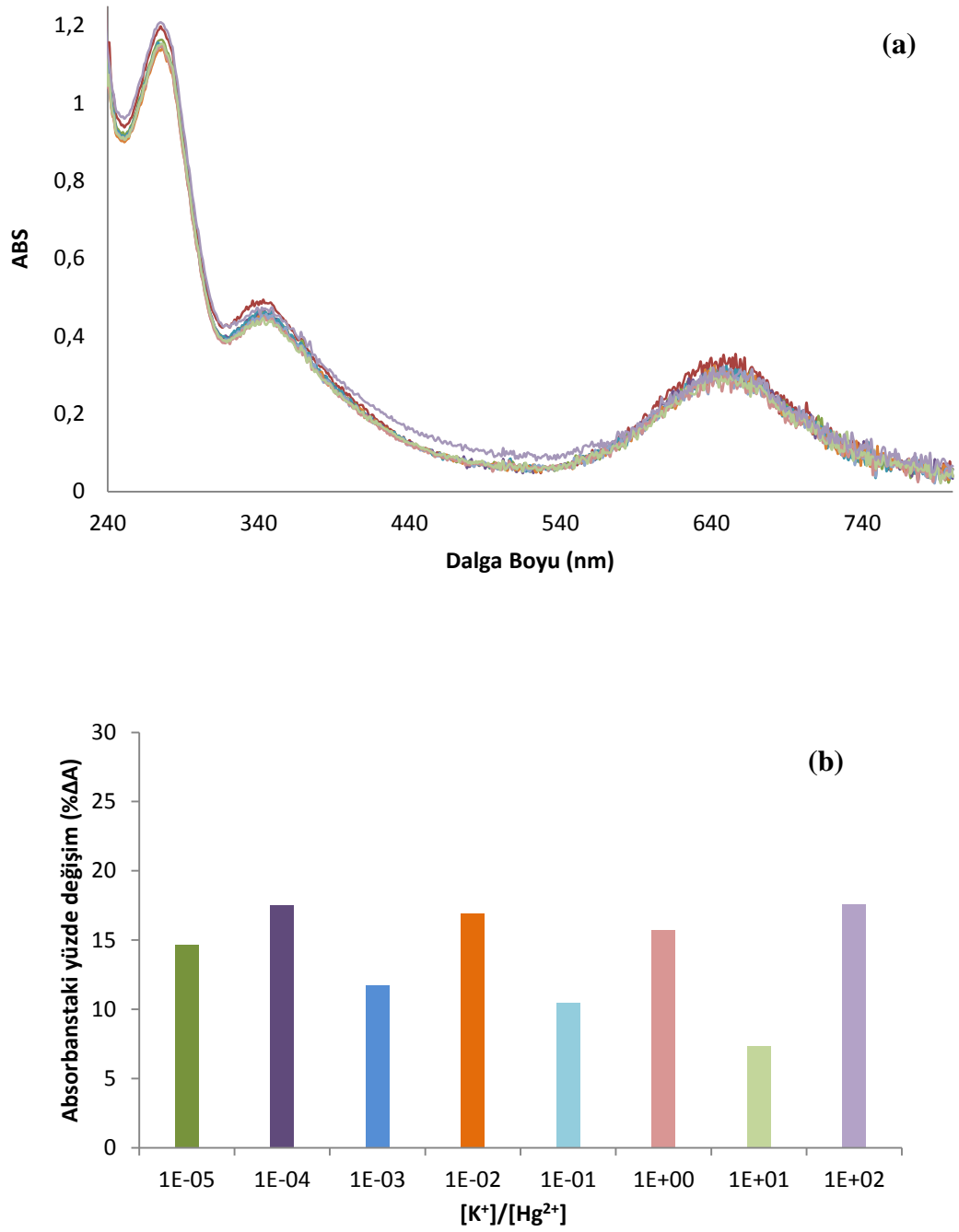
Şekil 47. a: Co^{2+} 'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]$ oranı 10^{-5} - 10^2 arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbanstaki yüzde değişimi



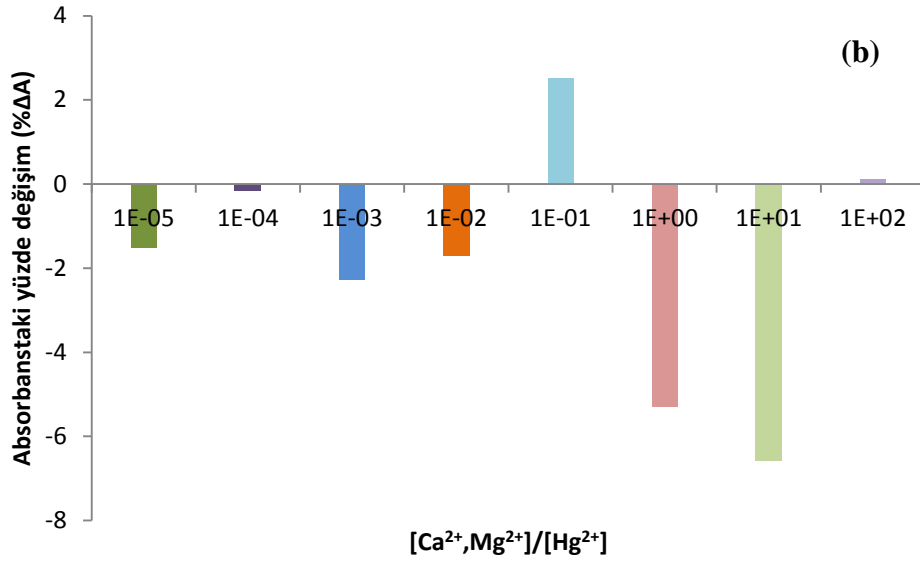
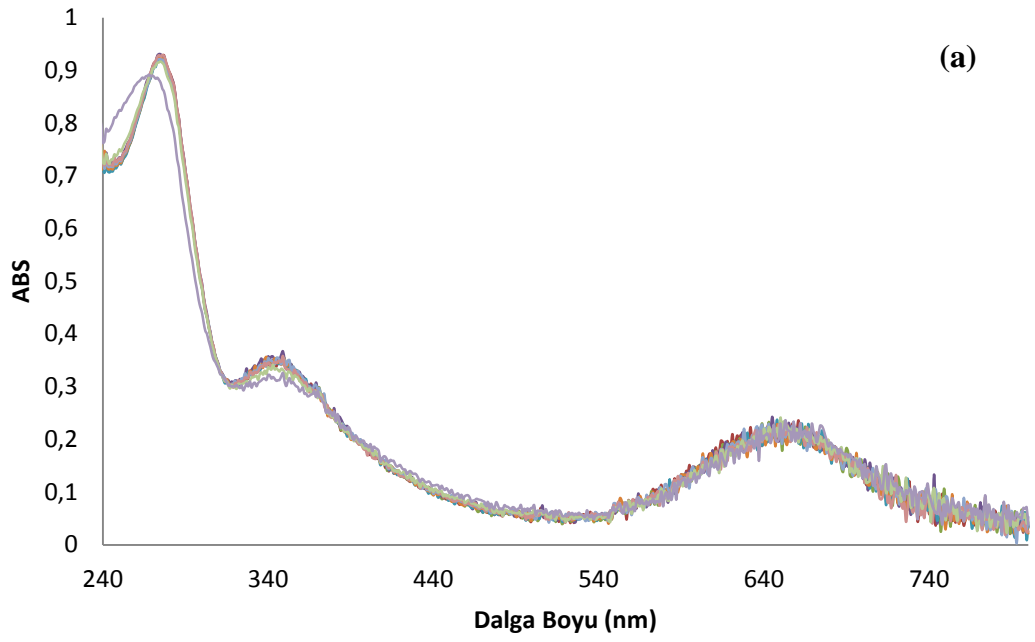
Şekil 48. a: Fe²⁺'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Fe²⁺]/[Hg²⁺] oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbanstaki yüzde değişimi



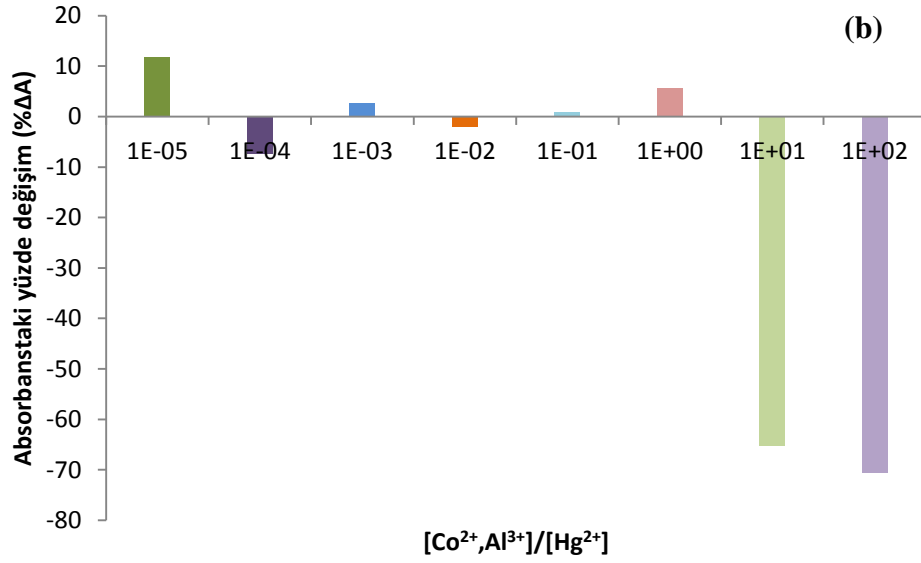
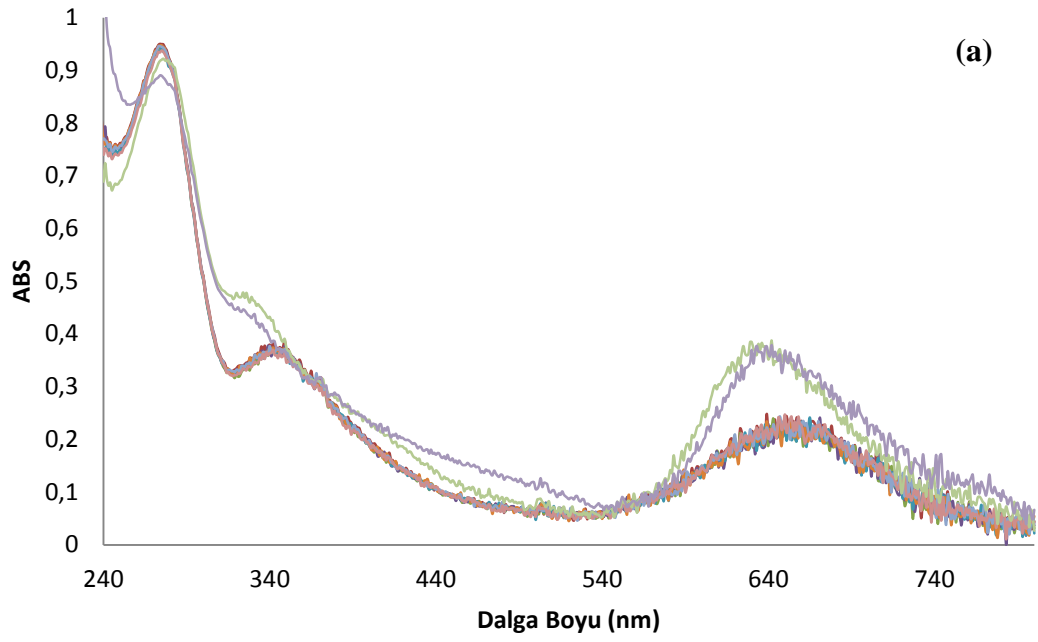
Şekil 49. a: Zn²⁺'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [Zn²⁺]/[Hg²⁺] oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbanstaki yüzde değişimi



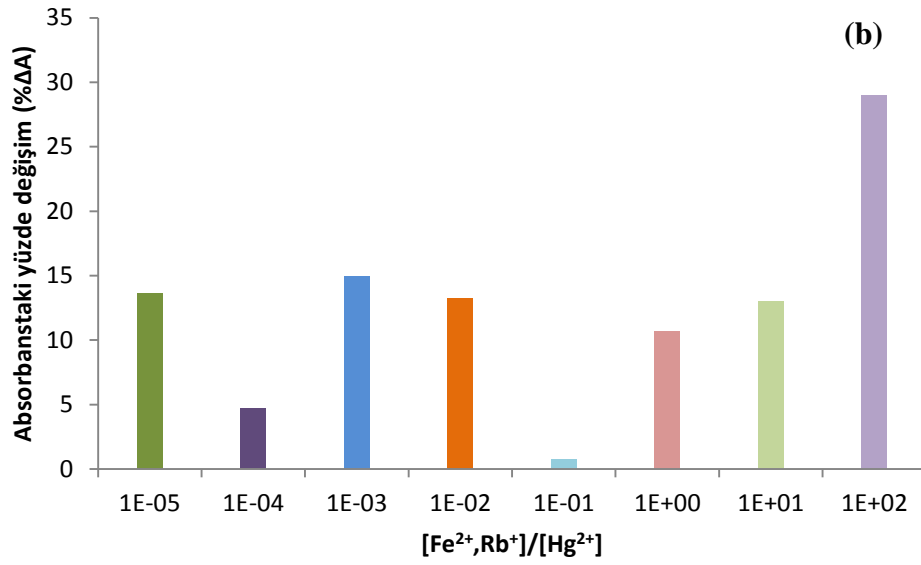
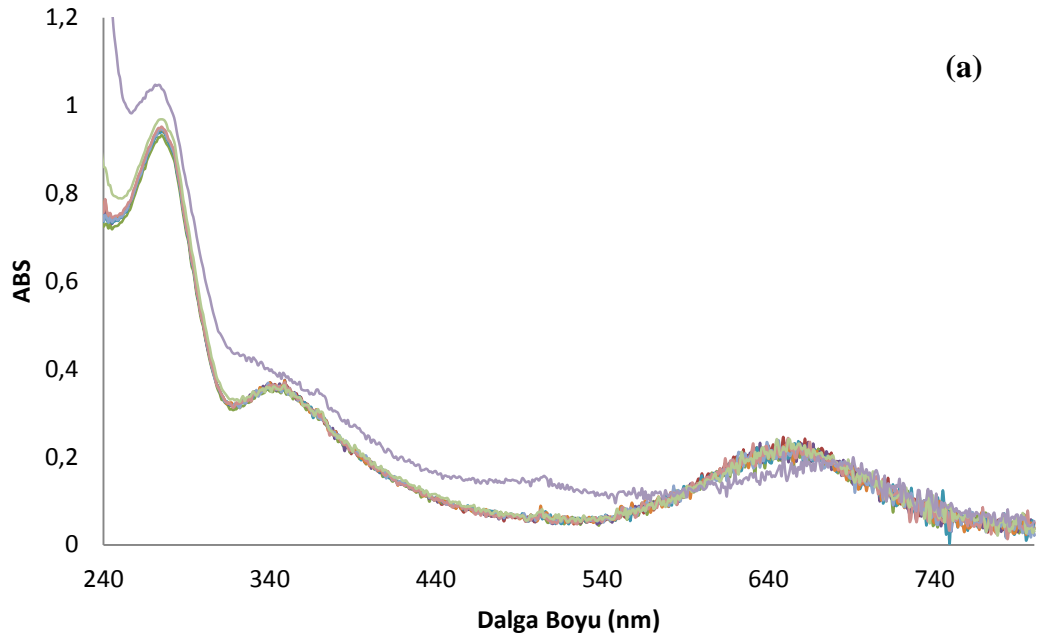
Şekil 50. a: K⁺'nin sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: [K⁺]/[Hg²⁺] oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbanans değerlerinin % değişimi



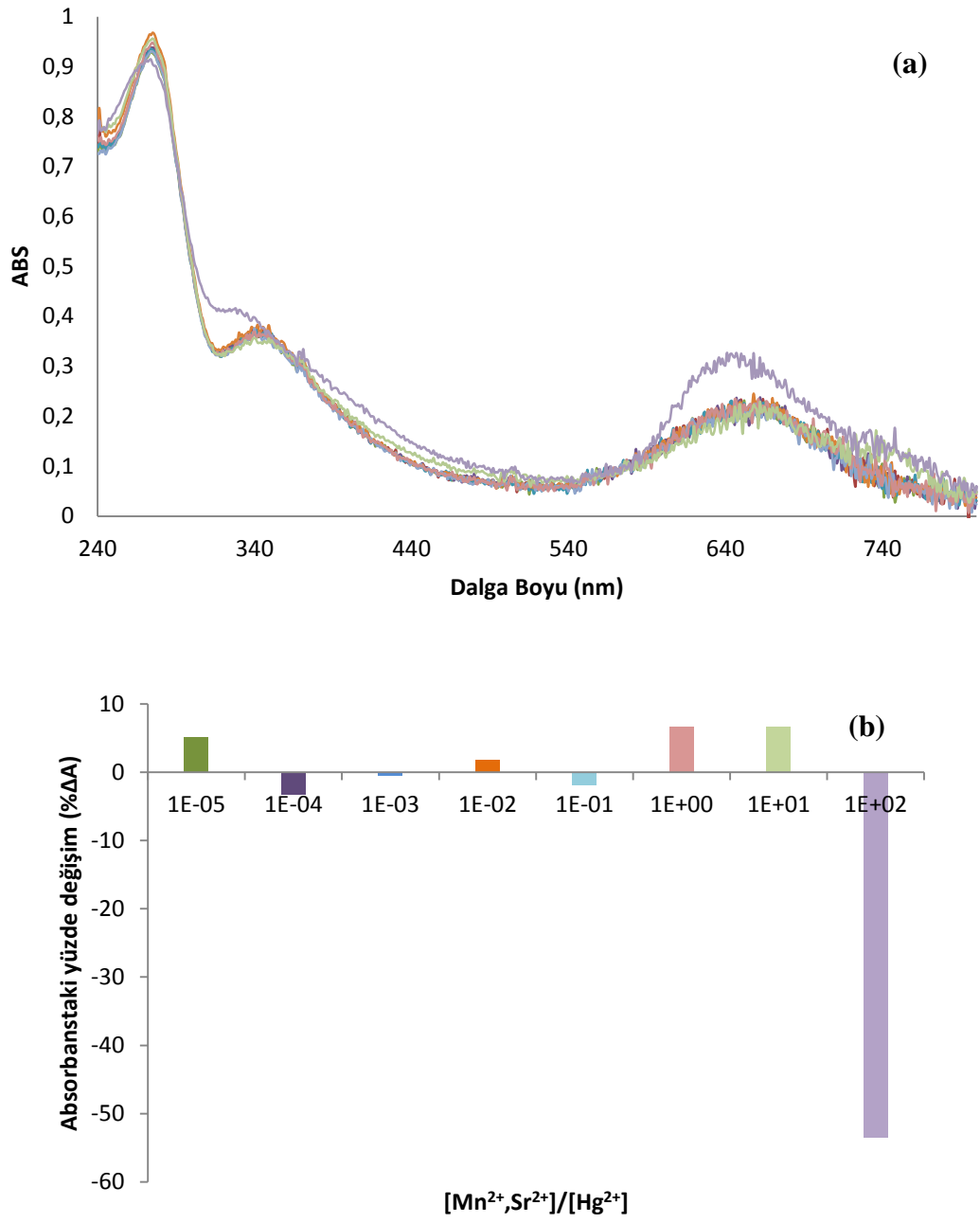
Şekil 51. a: Ca²⁺ ve Mg²⁺ (1:1) iyonlarının sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: ([Ca²⁺],[Mg²⁺])/[Hg²⁺] oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorban değerlerinin % değişimi



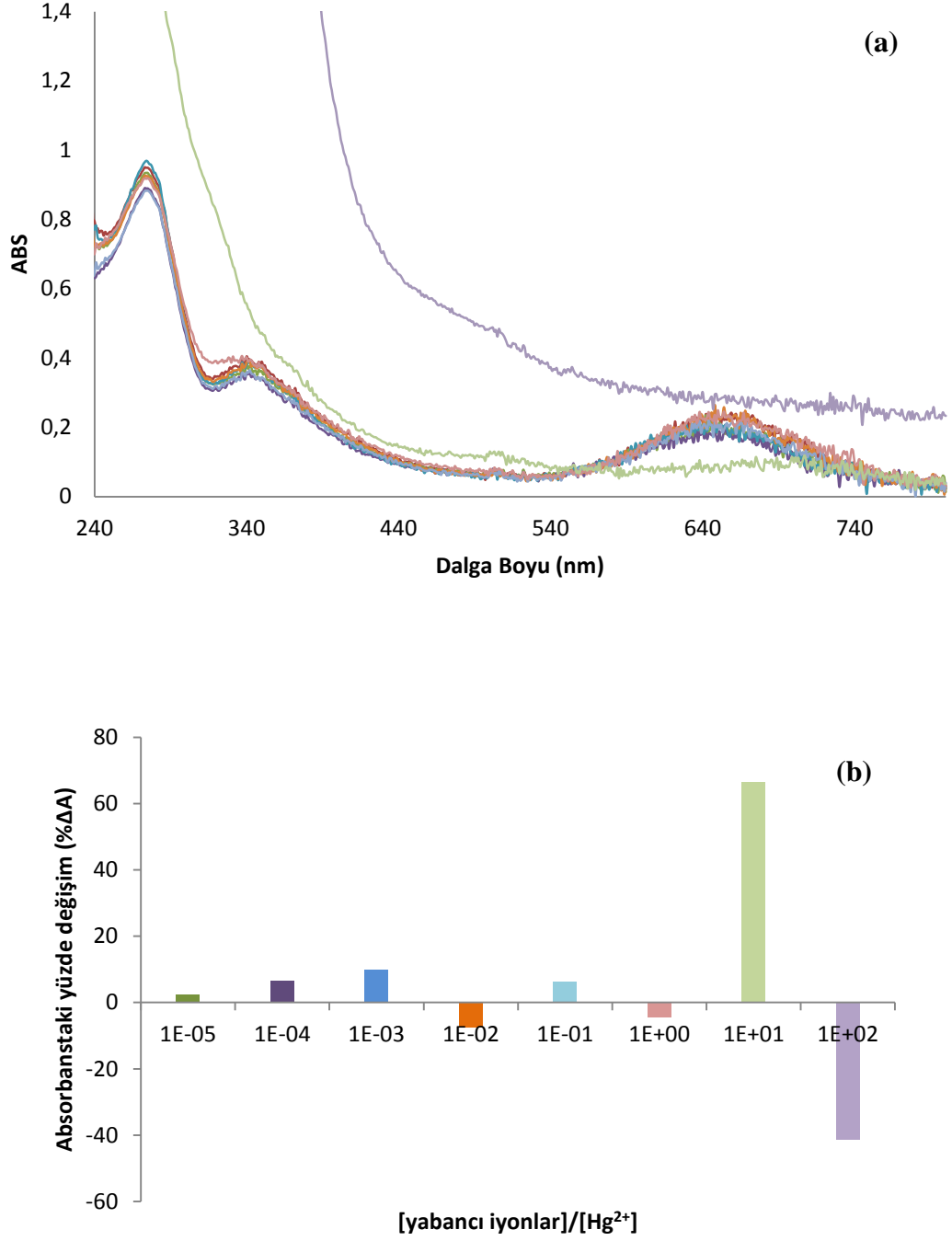
Şekil 52. a: Co^{2+} ve Al^{3+} (1:1) iyonlarının sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: $([\text{Co}^{2+}], [\text{Al}^{3+}])/[\text{Hg}^{2+}]$ oranı 10^{-5} - 10^2 arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbanstaki yüzde değişimi



Şekil 53. a: Fe²⁺ ve Rb⁺ (1:1) iyonlarının sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: ([Fe²⁺],[Rb⁺])/[Hg²⁺] oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi



Şekil 54. a: Mn²⁺ ve Sr²⁺ (1:1) iyonlarının sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: ([Mn²⁺],[Sr²⁺])/[Hg²⁺] oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi



Şekil 55. a: Ca²⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Al³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, K⁺, Rb⁺, Cd²⁺, Sr²⁺ ve Zn²⁺ (1:1) iyonlarının sabit konsantrasyondaki PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi: ([yabancı iyonlar]/[Hg²⁺]) oranı 10⁻⁵-10² arasında. b: a'daki şartlarda 640 nm'deki absorbans değerlerinin % değişimi

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada kullanılan PcH₂ ligandı Prof. Dr. Halit Kantekin'in ekibi tarafından sentezlenmiştir [43]. Ayrıca katı faz Ni(II), Zn(II), Co(II), Cu(II) ve Pb(II) kompleksleri de elde edilerek yapıları aydınlatılmıştır. Hem serbest ligandın hem de çinko ve kurşun komplekslerinin floresans kuantum verimleri ve floresans ömrü gibi fotofiziksel özelliklerinin yanında singlet oksijen üretimi ve fotodegradasyon kuvantum verimleri gibi fotokimyasal özellikleri de yine aynı ekip tarafından incelenmiştir [43].

Bu tez çalışmasındaki amaç PcH₂ ligandının çözelti ortamında çeşitli metal kationlarıyla kompleks oluşturma özelliklerinin incelenmesi ve kompleks bileşimi ile kompleks kararlılık sabitlerinin tespit edilmesidir. Ayrıca PcH₂ ligandının analitik bir reaktif olarak kullanılabilmesi amacıyla hangi metal kationları ile spesifik veya seçimli kompleks oluşturduğunun belirlenmesidir.

Bu amaçla K⁺, Rb⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Hg²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Al³⁺ ve Mn²⁺ metal iyonlarının ligand PcH₂ ile etkileşimi spektrofotometrik olarak incelendi. İlk çalışmalar sabit konsantrasyondaki ligandın absorpsiyon spektrumu üzerine artan konsantrasyondaki metal perkloratlarının etkisinin belirlenmesidir. Bu çalışmalarda ligandın 2,58x10⁻⁵ M'lık kloroformdaki çözeltisi kullanılmıştır. Metal perkloratların ise 2,58x10⁻⁴ M'lık asetonitrildeki çözeltilerinden uygun hacimler alınmıştır. Böylece [M]/[L] oranı 0,2-10,0 arasında değişen bir seri çözelti hazırlanarak her bir çözeltinin absorpsiyon spektrumu kaydedilmiştir. Serbest ligandın absorpsiyon spektrumu Şekil 9'da gösterilmektedir. Artan konsantrasyonlarda metal iyonlarının ligandın absorpsiyon spektrumu üzerine etkileri Şekil 10-25 arasında verilmektedir.

Şekil 9'da ligandın 2,58x10⁻⁵M lık çözeltisinin absorpsiyon spektrumu 240-800nm arasında görülmektedir. 340 nm yakınındaki band Soret ya da B ve görünür bölgedeki 640 nm yakınındaki bandlar ise Q bandıdır [22]. Q bandı A_{1g} temel hal simetrisinden E_u simetrisindeki birinci uyarılmış hale geçişle ilgilidir. Şekil 10 artan konsantrasyonlardaki Hg²⁺ iyonunun ligandın absorpsiyon spektrumu üzerine etkisini göstermektedir. Şekil 10'dan görüldüğü gibi artan civa iyonu konsantrasyonu ile B bandında (329 nm) düzenli absorbans azalması, Q bandında (602 nm) ise azalan absorbansa eşlik eden kırmızıya kayma görülmektedir. 360 ve 548 nm'lerde iki izobestik noktanın varlığı ligandla civa iyonu arasındaki kompleksleşme dengesi ile ilgilidir.

Özellikle 548 nm'deki izobestik nokta oldukça nettir. Benzer şekilde Şekil 11 ise artan konsantrasyonlardaki Cu^{2+} iyonunun ligandın absorpsiyon spektrumu üzerine etkisini gösterir. Civanın etkisine benzer olmakla birlikte Q bandı bölgesindeki absorbans azalmasının daha fazla olduğu görülmektedir. Bununla birlikte izobestik noktalar civa iyonunun kompleksleşmesindeki kadar net değildir. Bu durum bakır kompleksinin daha az kararlı olmasından kaynaklanabilir (Tablo 1).

Şekil 12-25 arasında gösterilen grafikler K^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} ve Mn^{2+} iyonlarının artan konsantrasyonlarının ligandın absorpsiyon spektrumu üzerine etkisini göstermektedir. Bu grafikler incelendiğinde Al^{3+} iyonu hariç diğerlerinin artan konsantrasyonlarının PcH_2 ligandının absorpsiyon spektrumu üzerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığı görülür. Gerçekten de $[\text{M}]/[\text{L}]$ oranına karşı absorbansdaki değişim değerlendirilmiştir. Fakat molar oranlar grafikleri çizildiğinde bir kompleks oluşumunu gösterecek absorbans değişimi gözlenmemiştir. Şekil 21 Al^{3+} iyonunun artan konsantrasyonlarının ligandın absorpsiyon spektrumu üzerine etkisini göstermektedir. Bu grafikte Q bandı bölgesinde kaymalar olmasına rağmen molar oranlar grafiği istenen kompleks bileşimini belirlemeye yetecek kadar düzenli olmadığından ligand ile Al^{3+} iyonu arasında spektrofotometrik yöntemle belirlenebilecek kararlı bir kompleks oluşmadığına karar verilmiştir.

Şekil 26 ve Şekil 27 sırasıyla civa ve bakır iyonları için 600 nm'deki absorbans değişiminden çizilen molar oranlar grafiklerini göstermektedir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi grafikler farklı eğimlere sahip iki kısımdan oluşmaktadır. Bu grafiklerin ekstrapolasyonlarının kesim noktalarından x eksenine dikme inildiğinde $[\text{M}]/[\text{L}]=2$ noktası tespit edilebilir. Bu nedenle PcH_2 ligandı ile her iki iyonun da 2:1 (M:L) oranında kompleks oluşturduğuna karar verilebilir. Şekil 28 ve Şekil 29'da gösterilen molar oranlar grafiği yine bu iki iyon için 320 nm'deki absorbans değişiminden çizilen molar oranlar grafikleridir. Bu grafiklerdeki kırılma noktalarının da $[\text{M}]/[\text{L}]=2$ 'ye karşılık geldiği dolayısıyla oluşan komplekslerin 2:1 bileşimine sahip olduğu doğrulanır.

Hg^{2+} ve Cu^{2+} için kompleks oluşumunun molar oranlar yöntemi ile tespit edilmesinden sonra oluşan komplekslerin kararlılık sabitlerinin tayin edilmesi için aynı spektrofotometrik titrasyon verilerinden yararlanılarak 600 nm'de $1/[\text{M}]^2$ 'ye karşı $A_0/(A_0-A)$ grafikleri çizildi. Bu grafikler Şekil 30 ve Şekil 31'de sırasıyla Hg^{2+} ve Cu^{2+} kompleksleri için verilmektedir. Grafiklerin kesim noktasının eğimine oranından kompleks kararlılık sabitleri hesaplanmıştır. Şekil 32 ve Şekil 33 Hg^{2+} ve Cu^{2+} kompleksleri için

320 nm'de $1/[M]^{2+}$ 'ye karşı $A_0/(A_0-A)$ değerlerinin değişimini göstermektedir. Bu grafiklerden hesaplanan kararlılık sabitlerinin de 600 nm'deki değişimden hesaplananlar ile uyum içerisinde olduğu doğru denklemlerinden anlaşılmaktadır.

Tablo 1 PcH₂ ligandının Hg²⁺ ve Cu²⁺ kompleksleri için bulunan kompleks bileşimlerini ve kompleks kararlılık sabitlerini özetlemektedir. Değerler üç bağımsız ölçüm sonucundan elde edilmiş ortalamalardır. Standart sapmalar bu ölçümler için verilmiştir. Tablo 1'den görüldüğü gibi PcHg ligandının log K_s değeri (10,56) PcCu kompleksinin log K_s (9,76) değerinden daha yüksektir. Bu sonuç PcHg kompleksinin PcCu kompleksinden daha kararlı olduğunu gösterir. Ayrıca Tablo 1'den oluşan her iki kompleksin de 2:1 bileşiminde olduğu görülmektedir. Katyonun ftalosiyanın halkasının merkezine yerleşmesi durumunda 1:1 komplekslerin oluşması beklenir. Ancak spektrofotometrik verilerden elde edilen sonuçlar oluşan komplekslerin beklenenin aksine iki metal bir ligand bileşimindeki 2:1 kompleksleri olduğunu göstermektedir. Bu bileşimdeki komplekslerde muhtemelen periferik pozisyonlardaki triazol grupları ile katyonların etkileşmesi söz konusudur. Bu etkileşimin triazol halkası üzerindeki karbonil grubu ve NH grubu üzerinden olması beklenebilir.

Şekil 34 ve Şekil 35 PcH₂ ligandının absorbansının artan civa konsantrasyonu ile sırasıyla 320 ve 600 nm'lerdeki değişimini göstermektedir. Her iki grafik için de metal konsantrasyonu aralığı $2,32 \times 10^{-5}$ M ile $5,16 \times 10^{-6}$ M'dır. Ligand konsantrasyonu ise $1,29 \times 10^{-5}$ M'dır. Bu grafiklere göre belirtilen şartlarda ligand PcH₂'nin civa iyonunun kantitatif tayininde kullanılabilme ihtimali vardır. Bu tayinin seçiciliğinin araştırılabilmesi için yabancı iyonların belirtilen doğrusal aralıktaki absorbansa etkisi araştırıldı. Bu çalışmada metal (Hg²⁺) konsantrasyonu $2,06 \times 10^{-5}$ M'da, ligand konsantrasyonu da $1,29 \times 10^{-5}$ M'da sabit tutulurken, civa konsantrasyonunun 10^{-5} - 10^2 katı arasında olan yabancı iyon konsantrasyonlarının ligandın absorbansı üzerine etkisi araştırıldı.

Yabancı iyon etkileri tek bir iyonun etkisi, iki iyonun aynı anda etkisi ve çok sayıda iyonun aynı anda etkisini incelemek üzere üç grup halinde araştırıldı. Tek iyonların etkisinin sonuçları Şekil 36 ile Şekil 50 arasında verilmektedir. İkili iyonların etkileri Şekil 51 ile Şekil 54 arasında verilmektedir. Çoklu yabancı iyonların etkisi ise Şekil 55'de verilmiştir.

Şekil 36 ile Şekil 50 arasındaki grafikler Hg²⁺'nin yanında K⁺, Rb⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Al³⁺, Mn²⁺ iyonlarının tek başına bulunması

durumunda ligandın absorpsiyon spektrumu üzerine etkisini göstermektedirler. Bu şekillerde “a” ile gösterilen şekiller değişen konsantrasyondaki yabancı iyonun PcHg kompleksinin tüm absorpsiyon spektrumuna etkisini gösterirken, “b” ile gösterilen şekiller 640 nm’deki % absorbans değişimini göstermektedir. Şekil 36 ile Şekil 50 arasında “b” ile gösterilen grafikler incelendiğinde Rb^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} ve Mn^{2+} iyonlarının civa iyonuna ekivalent miktarlarının 640 nm’deki absorpsiyon üzerindeki % etkisinin %5’in altında olduğu görülebilir. Bununla birlikte diğer yabancı iyon konsantrasyonlarındaki etkinin yabancı iyon konsantrasyonuna tamamen bağlı olduğu görülebilir. Yine Şekil 36 ile Şekil 50 arasındaki “b” ile gösterilen grafikler incelendiğinde K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının ekivalent miktarlarının 640nm’deki absorbansa etkisinin sırasıyla %17, %11, %13, %7, %22, %32 ve %35 olduğu görülebilir. Bu sonuçlardan en yüksek bozucu etkinin Cu^{2+} mevcudiyetinde olduğuna karar verilebilir. Cu^{2+} ’nin 640nm’deki bu etkisi, absorbansı Şekil 44 b’den görüldüğü gibi incelenen konsantrasyon aralığında artan Cu^{2+} konsantrasyonu ile birlikte neredeyse düzenli olarak arttırmaktadır. Civa konsantrasyonunun 10^{-5} M’da biri bile 640 nm’deki absorbansı bu iyonun varlığında %5’in üstünde değiştirmektedir. Bu sonuç PcH_2 ligandının daha önce belirtildiği gibi Cu^{2+} iyonu ile de kararlı kompleks oluşurmasıyla açıklanabilir.

Civa konsantrasyonunun belirli bir katında olmak üzere (10^{-5} - 10^2) bazı ekivalent miktardaki ikili iyonların PcHg kompleksinin absorpsiyon spektrumu üzerine etkileri de araştırıldı. Bu etkiler Şekil 51 ile Şekil 54 arasında gösterilmektedir. 640 nm’deki % absorbans değişimi yine “b” ile gösterilen grafiklerde görülmektedir. Şekil 51 b ve Şekil 54 b incelendiğinde Ca^{2+} ile Mg^{2+} ve Mn^{2+} ile Sr^{2+} ikililerinin konsantrasyonları ancak civa iyonunun ekivalent konsantrasyonunun altında olması durumlarında %5’in altında bir absorbans değişimi gözlenmektedir. Şekil 52 incelendiğinde Co^{2+} ve Al^{3+} ikilisinin civanın varlığında 640 nm’deki absorbans değişimine ancak $1-10^{-3}$ kat yabancı iyon konsantrasyonları durumunda %5’in altında bir etki yapmakta olduğu görülür. Şekil 53 b incelendiğinde yine ekivalent miktarlarda Fe^{2+} ve Rb^+ ikilisinin civa iyonu konsantrasyonunun onda biri kadar olmaları durumunda etki %5’in altındadır. Diğer konsantrasyonlarda önemli miktarda yabancı iyon etkisi vardır.

Yabancı iyon etkisinin araştırılmasında son olarak Cu^{2+} iyonu hariç diğer iyonların aynı anda civanın yanındaki etkisi araştırıldı. Yabancı iyon konsantrasyon aralığı yine civa iyonunun 10^{-5} - 10^2 katı olarak sabit tutuldu. Şekil 55 a ekivalent miktarlardaki Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , K^+ , Rb^+ , Cd^{2+} , Sr^{2+} ve Zn^{2+} katyonlarının civanın

varlığındaki ligandın absorpsiyon spektrumuna bu konsantrasyon aralığındaki etkisini göstermektedir. Şekil 55 b ise yine 640 nm'deki % absorbans değişimini aynı aralıktaki yabancı iyon konsantrasyonları için vermektedir. Şekil 55 b incelendiğinde bu yabancı iyonların hepsinin aynı anda civa konsantrasyonuna ekivalent miktarda ($2,06 \times 10^{-5}$ M) olmaları durumunda 640 nm'deki absorbansa etkisi %5'in altında kalmaktadır.

Sonuç olarak bu çalışmada önerilen periferel pozisyonlarda triazol grupları taşıyan PcH₂ ligandının Hg²⁺ ve Cu²⁺ ile seçimli ve kararlı kompleksler oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Ca²⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Al³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, K⁺, Rb⁺, Cd²⁺, Sr²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının civa konsantrasyonuna ekivalent miktarlarının 640 nm'deki düzenli değişen absorbans cevabı üzerindeki değişiminin % 5'in altında kaldığı tespit edilmiştir. Gerçek matriks etkisinin her zaman teorik çözelti ortamlarınınkinden farklı olabileceği düşünöldüğünden önerilen ligandın Hg²⁺ iyonunun çevresel numunelerde tayininde kullanılması mümkün olabilir. Bu konudaki çalışma devam etmektedir.

5. KAYNAKLAR

1. Linstead, R. P., Phthalocyanines, Journal of Chemical Society, (1934) 1016-1031.
2. Linstead, R. P. and Robertson, J. M., The Stereochemistry of Metallic Phthalocyanines, Journal of Chemical Society, (1936) 1736-1738.
3. Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P., Phthalocyanines Properties and Applications, VCH, Weinheim, 1989-1996.
4. Mortimer, R. J., Dyer, A. L. and Reynolds, J. R., Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications, Displays, 27 (2006) 2-18.
5. Chintakula, G., Rajaputra, S. and Singh, V. P., Schottky Diodes on Nanowires of Copper Phthalocyanine, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 94 (2010) 34-39.
6. Sakamoto, K. and Ohno-Okumura, E., Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines, Materials, 2 (2009) 1127-1179.
7. Yabaş, E., Sandviç Ftalosiyenin İçeren Dendrimerlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2005.
8. Şen, P., Yeni Tip Ftalosiyenin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
9. Kılıçaslan, M. B., Trisiklik Grup Taşıyan Yeni Ftalosiyenin ve Metal Kompleksinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2003.
10. Ünlü, S., Halojen Grup İçeren Metalli Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2007.
11. Bağdır, B., Yeni Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
12. Xu, Z., Zhang, G., Cao, Z., Zhao, J. and Li, H., Effect of N Atoms in The Backbone of Metal Phthalocyanine Derivatives on Their Catalytic Activity to Lithium Battery, J. Mol. Catal. A., 318 (2010) 101-105.
13. de la Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F. and Torres, T., Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets For Nonlinear Optical Applications, Journal of Materials Chemistry, 8, 8 (1998) 1671-16.

14. Bilgin, A., Yağcı, Ç., Mendi, A. and Yıldız, U., Synthesis and Characterization of New Monomeric and Polymeric Phthalocyanines, Journal of Applied Polymer Science, 110 (2008) 2115-2126.
15. Bekaroğlu, Ö., Synthesis of Phthalocyanines and Related Compounds, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 465-473.
16. Mc Keown, N.B., Phthalocyanine-containing Dendrimers, Adv. Mater., 11 (1999) 67-69.
17. Cook, M. J. and Jafari-Fini, A., Phthalocyanine-related Macrocycles: Cross Cyclotetra-merisation Products from 3,4-Dicyanothiophenes, 2,3-Dicyanothiophene and 3,6-Dialkylphthalonitriles, Tetrahedron, 56 (2000) 4085-4094.
18. Drager, A. S. and O'brien, D. F., Novel Synthesis of Liquid Crystalline Phthalocyanines, J. Org. Chem., 65 (2000) 2257-2260.
19. Leznoff, C. C., D'Ascanio, A. and M., Yıldız, S. Z., Phthalocyanine Formation Using Metals in Primary Alcohols at Room Temperature, J. Porh. Phth., 4 (2000) 103-111.
20. Wei, S. and Huang, D., Synthesis and Properties of Some Novel Soluble Metallophthalocyanines Containing the 3-trifloromethylphenoxy Moiety, Dyes and Pigments, 56 (2003) 1-6.
21. Dumoulin, F., Durmus, M., Ahsen, V. and Nyokong, T., Synthetic Pathways to Water-soluble Phthalocyanines and Close Analogs, Coord. Chem. Rev., 254 (2010) 2792–2847.
22. Ishii, K., Iwasaki, M. and Kobayashi, N., The Q Absorption Band of The Excited Triplet Phthalocyanine Dimer, Chem. Phy. Lett., 436 (2007) 94-98.
23. Xiangjun, L., Cui, Q., Tao, B., Xiaohong, C. and Dihua, S., Highly Selective Phthalocyanine-Thymine Conjugate Sensor For Hg^{2+} Based on Target Induced Aggregation, Analytical Chemistry, 81 (2009) 3699-3704.
24. Kandaz, M., Güney, O. and Senkal, F. B., Fluorescent Chemosensor for Ag(I) Based on Amplified Fluorescence Quenching of a New Phthalocyanine Bearing Derivative of Benzofuran, Polyhedron, 28 (2009) 3110-3114.
25. Chellamuthu, B. and Kuppanagounder, P. E., Spectroscopic Studies on The Intermolecular Charge Transfer Interaction of Fe(II)-and Fe(III)-Phthalocyanines With 2,3,5,6-Tetrachloro-1,4-Benzoquinone and Its Application in Colorimetric Sensing of Amino Acids and Amines, Spectrochimica. Acta. Part A, 86 (2012) 44-50.
26. Çağlar, Y., Gümrükçüoğlu, N., Saka, E. T., Ocak, M., Kantekin, H. and Ocak, Ü., Phthalocyanine-based Fluorescent Chemosensor For The Sensing of Zn (II) in Dimethyl Sulfoxide-Acetonitrile, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 72 (2012) 443-447.

27. Kandaz, M., Yarasir, M. N. and Koca, A., Selective Metal Sensor Phthalocyanines Bearing Non-peripheral Functionalities: Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry and Spektroelectrochemistry, Polyhedron, 28 (2009) 257-262.
28. Durmuş, M. and Nyokong, T., The Synthesis, Fluorescence Behavior and Singlet Oxygen Studies of New Water-Soluble Cationic Gallium (III) Phthalocyanines, Inorganic Chemistry Communations, 10 (2007) 332-338.
29. Zhang, X. F., Wang, Y. and Niu, L., Titanyl Phthalocyanine and its Soluble Derivatives: Highly Efficient Photosensitizers for Singlet Oxygen Production, J. Photochem. Photobiol. A, 209 (2010) 232-237.
30. Amao, Y., Asai, K. and Okura, I., Fluorescence Quenching Oxygen Sensor Using an Aluminum Phthalocyanine-Polystyrene Film, Analytica Chimica Acta, 407 (2000) 41-44.
31. Collins, R. A. and Mohammed, K. A., Gas Sensitivity of Some Metal Phthalocyanines, J. Phys. D. Appl. Phys., 21 (1988) 154-161.
32. Zeren, A., Atomlar Moleküller, Birsen Yayınevi Ltd. Şti, İstanbul, 1998.
33. Constable, E.C., Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Oxford Science Publications, New York, 1999.
34. Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektas, S., Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1997.
35. Skoog, D. A., Holler, F. J. and Niema, T. A., Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition, Harcourt Braca College Publishing, Orlando, Florida, USA, 1998.
36. Gündüz, T., İnstrümental Analiz, Gazi Yayınları, Ankara, 607s., 1999.
37. Tang, C. W., Two-layer Organic Photovoltaic Cell, Appl. Phys. Lett., 48 (1986) 183-185.
38. Hirohashi, R., Sakamoto, K. and Okumura, E., Phthalocyanines as Functional Dyes, Industrial Publishing & Consulting Inc., Tokyo (2004).
39. Zhou, R., Jose, F., Gopel, W., Ozturk, Z. Z. and Bekaroglu O., Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, Applied Organometallic Chemistry, 10 (1996) 557-577.
40. Kandaz, M., Güney, O. and Senkal, F. B., Fluorescent Chemosensor for Ag(I) Based on Amplified Fluorescence Quenching of a New Phthalocyanine Bearing Derivative of Benzofuran, Polyhedron, 28 (2009) 3110-3114.
41. Budesinsky, B. W., Limits of The Molar Ratio Method, Talanta, 21 (1973) 323-326

42. Boursan J., Valeur B., Ion-Responsive Fluorescent Compounds, 2. Cation-Steered Intramolecular Charge Transfer in a Crowned Merocyanine, J. Phys. Chem., 93 (1989) 3871-3876.
43. Nas, A., Fandaklı, S., Kantekin, H., Demirbaş, A. and Durmuş, M., Novel Organosoluble Metal-free and Metallophthalocyanines Bearing Triazole Moieties: Microwave Assisted Synthesis and Determination of Photophysical and Photochemical Properties, Dyes and Pigments, 95 (2012) 8-17.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Kastamonu ili Cide ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimlerini İstanbul'da tamamladı. 2000 yılında Bayrampaşa İnönü Endüstri Meslek Lisesi Kimya Bölümü'nden mezun olduktan sonra 2001 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi OFMA Kimya Öğretmenliği Programı'nda lisans öğrenimine başladı. 2006 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Tezli Yüksek Lisansa başladı ve hala eğitimini sürdürmektedir. Evli ve bir çocuk babası olup iyi derecede İngilizce bilmektedir.