



**SİKLODODEKANOL GRUBU İHTİVA EDEN YENİ
SİMETRİK FİTALOSİYANİN İLE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Gülden KILIÇASLAN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Sinan SAYDAM**

OCAK-2018

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

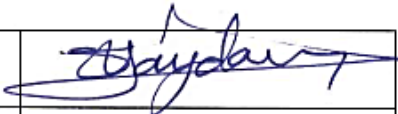
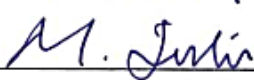
SİKLODODEKANOL GRUBU İHTİVA EDEN YENİ SİMETRİK
FİTALOSİYANİN İLE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülden KILIÇASLAN
(121117104)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30.01.2018

Tezin Savunulduğu Tarih : 19.02.2018

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Sinan SAYDAM	
Jüri Üyeleri	Prof. Dr. Mehmet KAYA	
	Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ	

OCAK-2018

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında, engin bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, her konuda yardım ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Sinan SAYDAM' a çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca her zaman beni destekleyen ve yanımda olan babam Orhan KILIÇASLAN ve annem Meryem KILIÇASLAN' a,

Lisans eğitimim sırasında tanıdığım ve Yüksek lisans eğitimim sırasında da yanımda olan, devamlı desteklerini gördüğüm canım arkadaşlarım Selda AKSÜT, Zahide AKSÜT, M. Kübra KINACI ve Emine İPEK' e çok teşekkür ederim.

Gülden KILIÇASLAN
ELAZIĞ2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Koordinasyon Bileşikleri.....	3
1.2. Etkin Atom Numarası (EAN) ve 18 Elektron Kuralı	4
1.3. Valans Bağ Teorisi (VBT).....	5
1.4. Kristal Alan Teorisi (KAT)	9
1.4.1. John – Teller Teoresi	13
1.4.2. Kristal Alan Teorisinin Yetersizlikleri	14
1.5. Molekül Orbital Teorisi (MOT)	15
1.6. Ftalosiyanın Bileşikleri.....	19
1.6.1. Ftalosiyanınların Yapısı.....	20
1.6.2. Ftalosiyanınların Adlandırılması	22
1.6.3. Ftalosiyanınların Genel Sentez Yöntemleri.....	24
1.6.4. Ftalosiyanın Bileşiklerin Oluşum Mekanizması.....	28
1.6.5. Ftalosiyanınları Saflaştırma Yöntemleri.....	30
1.6.6. Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri	32
1.6.7. Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri.....	35
1.6.8. Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri.....	36
1.6.9. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları	41
1.6.9.1. Pigment ve Boyar Madde Alanındaki Kullanımı	41
1.6.9.2. Katalizör Olarak Kullanımı	42
1.6.9.3. Optik Veri Depolama Alanındaki Kullanımı.....	42
1.6.9.4. Elektrokromik Görüntüleme Alanındaki Kullanımı.....	43
1.6.9.5. Sıvı Kristal Olarak Kullanımı.....	43
1.6.9.6. Kimyasal Sensör Yapımı	44
1.6.9.7. Fotodinamik Terapi (PDT)	45
1.6.9.8. Manyetik Özellikleri.....	45

1.6.9.9. Nükleer Kimya	46
1.6.9.10. Nonlinear Optik Cihazlar	46
2. MATERYAL VE METOD	48
2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	48
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	48
2.3. Analiz Yöntemleri	48
2.4. Başlangıç Madde ve Komplekslerinin Sentezlenmesi	49
2.4.1. 4-Nitroftalimit Sentezi.....	49
2.4.2. 4-Nitroftalamit Sentezi	50
2.4.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi.....	51
2.4.4. 4-(dodesiloksi)ftalonitril Sentezi	52
2.4.5. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaniminatobakır(II).....	53
2.4.6. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaniminatoçinko(II)	54
2.4.7. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaniminatokobalt(II)	55
2.4.8. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaniminatonikel(II)	56
3. KARAKTERİZASYON	57
3.1. 4-Nitroftalimid Bileşiğinin Karakterizasyonu	57
3.2. 4-Nitroftalamid Bileşiğinin Karakterizasyonu	57
3.3. 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	58
3.4. 4-(dodesiloksi)ftalonitril Karakterizasyonu.....	59
3.5. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaniminatobakır(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	62
3.6. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaniminatoçinko(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	64
3.7. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaniminatokobalt(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	67
3.8. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaniminatonikel(II) Kompleksinin Karakterizasyonu	69
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	72
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ	80

ÖZET

Bu çalışmada, 4-nitroftalonitril ve siklododekanolden çıkılarak, argon atmesferi altında, 4-(dodesiloksi)ftalonitril sentezlendi. Daha sonra, 4-(dodesiloksi)ftalonitril'in Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) tuzları ile reaksiyonundan 2,9,16,23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyano-bakır, kobalt, nikel ve çinko kompleksleri elde edildi.

Sentezlenen komplekslerin yapıları FTIR, UV- görünür bölge spektrofotometresi, Termal analiz yöntemleri termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA), ile incelendi. Komplekslerin çözünürlükleri genel organik çözücülerde çok düşük olması sebebi ile, bakır ve çinko ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri voltametrik yöntemle incelendi.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, Ftalonitril, Siklododekanolden, 4-(siklododesiloksi) ftalonitril, Co(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II).

SUMMARY

Synthesis Characterization of New Type of Metal Phthalocyanine Complexes Containing Cyclododecanol Group

In this work, 4-(dodecyloxy) phthalonitrile was synthesized from 4-nitrophthalonitrile and cyclododecanol under argon atmospheres. Then, 2,9,16,23-tetrakis(4-(dodecyloxy)) phthalocyanine was reacted with salts of Cu (II), Co (II), Ni(II) and (Cu, Co, Ni, Zn) complexes were obtained.

Structures of the synthesized complexes were examined by FTIR, UV-visible spectrophotometer, thermal analysis methods thermo-gravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA). Electrochemical properties of copper and zinc phthalocyanine complexes were investigated by voltammetry, since the solubility of the complexes is very low in general organic solvents.

Keywords: Phthalocyanine, Phthalonitrile, Cyclododecanol, 4-(cyclododecyloxy)-phthalonitrile, Co(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II).

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Koordinasyon bileşiklerinin nötr veya iyon halleri.....	3
Şekil 1.2. Küresel ve oktahedral alanda merkez atomunun d orbitallerinin enerji düzeyleri metal iyonu a) Serbest b) Küresel alan, c) Oktahedral alan.....	10
Şekil 1.3. Tetrahedral alanda merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi a) Serbest metal iyonu, b) Küresel alan, c) Tetrahedral alan	11
Şekil 1.4. Kare düzlem alanda merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi a) Serbest metal iyonu, b) Küresel alan, c) Kare düzlem alan.....	12
Şekil 1.5. d orbitallerinin enerji seviyeleri a)oktahedral alandan, b) tetragonal alana, c) karedüzlem alana geçiş. z eksen yönündeki ligantların uzaklaşması ve z^2 orbitalinin enerji seviyesinin düşmesi.....	12
Şekil 1.6. Oktahedral alanda tetragonal bozulma ve enerji seviyelerindeki yarılmalara	13
Şekil 1.7. Cu^{2+} nin tetragonal bozulmuş düzgün sekizyüzlü d^9 iyonu için olası elektron geçişleri	14
Şekil 1.8. Bir lewis bazıyla (B), bir lewis asidinin moleküler orbital vermeleri	16
Şekil 1.9. MOT'ne göre tek orbitalli ve çift elektronlu B Lewis bazının, çift orbitalli ve tek elektronlu A Lewis asidine yaklaşması sonucu, bağ (ψ), karşı bağ (ψ^*) ve bağ yapmayan moleküller (ψ_n) moleküler orbitallerin meydana gelişi.....	16
Şekil 1.10. Oktahedral komplekslerde yalnızca σ etkileşimini molekül orbital enerji seviyesi diyagramı a)Metal b) Kompleks c) Ligant	18
Şekil 1.11. Ftalimidden metallsiz ftalosiyanın eldesi.....	19
Şekil 1.12. Çeşitli o-dinitril türevlerinden bakır ftalosiyanınların sentezi	19
Şekil 1.13. Porfirin, tetrabenzoporfirin, tetraazaporfirin ve ftalosiyanın arasındaki yapısal ilişki	21
Şekil 1.14. Ftalosiyanın halkasındaki periferel ve nonperiferel konumlar	22
Şekil 1.15. Ftalosiyanınların bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması	23
Şekil 1.16. Metalli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezinin şematik olarak gösterilmesi	24
Şekil 1.17. o-siyanobenzamidden Ftalosiyanın Sentezi	25
Şekil 1.18. Ftalonitrilden ftalosiyanın sentezi	26
Şekil 1.19. Diiminoisindolinden ftalosiyanın sentezi.....	26
Şekil 1.20. Ftalikanhidritten ftalosiyanın sentezi	27

Şekil 1.21. Hekzadekahalojenli ftalosiyanin sentezi	27
Şekil 1.22. Düşük sıcaklıkta ftalosiyanin sentezi	28
Şekil 1.23. Metalli ftalosiyanin reaksiyonunda oluşan ara ürünler	29
Şekil 1.24. Ftalosiyanin sentezinde izole edilebilen bazı ara ürünler	29
Şekil 1.25. Ftalosiyanin oluşum mekanizması	30
Şekil 1.26. Saflaştırılamayan bazı ftalosiyaninler	31
Şekil 1.27. Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi	33
Şekil 1.28. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi	
a) Kare Düzlem, Dört Koordinasyonlu b)Kare Tabanlı Primit, Beş	
Koordinasyonlu c)Tetragonal, Altı Koordinasyonlu.....	33
Şekil 1.29. Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı.....	34
Şekil 1.30. Sübstitüe olmamış metalsiz ftalosiyaninyapısının FT-IR spektrumu	36
Şekil 1.31. Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyanin yapısının FT-IR spektrumu	37
Şekil 1.32. Ftalosiyaninlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B Bandlarına sebep	
olan elektronik geçişler	38
Şekil 1.33. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV- Vis spektrumları (Q bandı), a)	
bakır ftalosiyanin, b)metalsiz ftalosiyanin	39
Şekil 1.34. Metalsiz ftalosiyaninin NMR spektrumu	40
Şekil 1.35. LnPc2 Molekülünün elektrokromik dönüşümü	43
Şekil 1.36. Fotodinamik tedavi prosesinin şematik gösterimi	45
Şekil 1.37. NLO İncelemelerinde kullanılan hekzadekafloroftalosiyaninler	47
Şekil 2.1. 4-Nitroftalimid Sentezi.....	49
Şekil 2.2. 4- Nitroftalamid Sentezi	50
Şekil 2.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi	51
Şekil 2.4. 4-(dodesiloksi)ftalonitril	52
Şekil 2.5. 2, 9, 16, 23-tetrakis (4-(dodesiloksi)) ftalosiyaninatobakır(II) Kompleksi.....	53
Şekil 2.6. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaninatoçinko(II).....	54
Şekil 2.7. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaninatokobalt(II).....	55
Şekil 2.8. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaninatonikel(II).....	56
Şekil 3.1. 4-Nitroftalimid bileşiğinin FT-IR spektrumu	57
Şekil 3.2. 4-Nitroftalamid bileşiğinin FT-IR spektrumu	58
Şekil 3.3. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu	58

Şekil 3.4. 4-(dodesiloksi)ftalonitril ^1H -NMR Spektrumu	59
Şekil 3.5. 4-(dodesiloksi)ftalonitril ^{13}C -NMR Spektrumu	60
Şekil 3.6. 4-(dodesiloksi)ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 3.7. 4-(dodesiloksi)ftalonitril bileşiğinin erime noktası.....	61
Şekil 3.8. CuPc Kompleksinin FT-IR spektrumu	62
Şekil 3.9. CuPc Kompleksinin UV-Vis spektrumu (Katı Faz).....	63
Şekil 3.10. CuPc Kompleksinin TGA VE DTA termogramları.....	64
Şekil 3.11. ZnPc Kompleksinin FT-IR spektrumu.....	64
Şekil 3.12. ZnPc Kompleksinin UV-Vis spektrumu	65
Şekil 3.13. ZnPc Kompleksinin TGA ve DTA termogramları	66
Şekil 3.14. ZnPc kompleksinin dönüşümlü voltametrisi.....	66
Şekil 3.15. CoPc kompleksinin FT-IR spektrumu	67
Şekil 3.16. CoPc kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	67
Şekil 3.17. CoPc kompleksinin TGA ve DTA termogramı	68
Şekil 3.18. CoPc kompleksinin Karedalga voltamogram.....	68
Şekil 3.19. NiPc kompleksinin FT-IR spektrumu	69
Şekil 3.20. NiPc kompleksinin UV-Vis spektrumu (Katı Faz)	70
Şekil 3.21. NiPc kompleksinin TGA VE DTA termogramı.....	70

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Bazı renkli koordinasyon bileşikleri	1
Tablo 1.2. Bazı komplekslerde EAN kuralının uygulanması.....	4
Tablo 1.3. Valans Bağ Teorisine göre, bazı geometrik yapılar ve hibritleşme türleri	6
Tablo 3.1. CoPc, NiPc, ZnPc' nin karedalga voltamogram verileri.....	68
Tablo 3.2. Başlangıç maddesi (Ligand) ve ftalosiyanın bileşiklerinin kısa adı, molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları	69

1. GİRİŞ

Valans Bağ Teorisinin geçerli olduğu yüzyılda; kimyacılar bazı bileşiklerin yapısı karışık geldiğinden bu maddelere kompleks bileşikler demişlerdir. Günümüzde ise böyle bileşiklere Koordinasyon Bileşikleri, bu bileşikleri inceleyen bilim dalına ise Koordinasyon Kimyası denilmektedir [1].

Koordinasyon kimyası, diğer kimya bilim dallarının ortasında bulunan bir bilim dalıdır. Gelişme hızı; kimya bilim dallarının, özellikle organik kimyanın gelişme hızı ile karşılaştırılabilir. Yani kimya bilim dallarındaki gelişmelerin gecikmesi ve Valans Bağ Teorisi bu bilim dalının geç gelişmesine neden olmuştur [2].

Elde edilen bilgilere göre ilk koordinasyon bileşiği Prusya mavisidir ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Bu madde 18.yüzyılda Diesbach tarafından resim boyası yaparken bulunmuştur. 1828’ de Magnus tarafından elde edilen yeşil renkli $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ bilinen en eski ammin-metal kompleksidir.

Valans Bağ Teorisinin kullanıldığı dönemde elde edilen birçok renkli koordinasyon bileşiği resim boyası yapımında kullanılmaktaydı. Bu koordinasyon bileşiklerinin bazıları aşağıdaki tabloda (Tablo 1.1) verilmiştir.

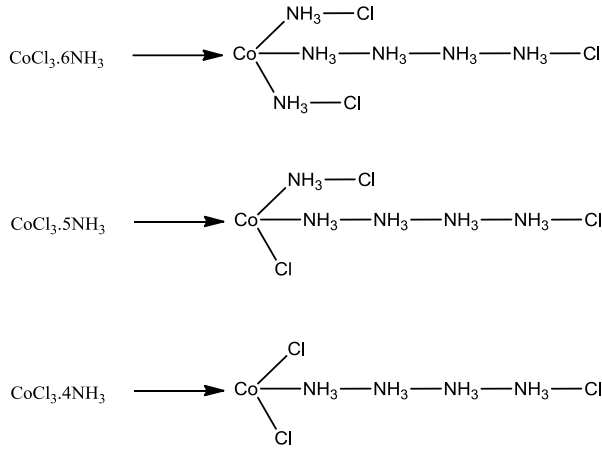
Tablo 1.1. Bazı renkli koordinasyon bileşikleri

$\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$	Sarı	$\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3$	Viyole
$\text{CoCl}_3.5\text{NH}_3$	Mor	$\text{CoCl}_3.5\text{NH}_3.\text{H}_2\text{O}$	Pembe
$\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3$	Yeşil	$\text{CoCl}_3.3\text{NH}_3$	Mavi-Yeşil

Yukarıdaki gibi bileşiklerin yapılarını açıklamaya çalışan bilim adamları Valans Bağ Teorisinden dolayı bileşiklerin yapılarını tam olarak açıklayamamışlardır. Çünkü Valans Bağ Teorisine göre koordinasyon sayısı diye bir kavram o zamanlar bilinmiyordu. Oysa koordinasyon sayısı koordinasyon bileşiklerinin temelini oluşturuyordu.

Bu bileşiklerin yapısını aydınlatmaya çalışan Blomstrand ve Jorgensen CoCl_3 ve NH_3 ’tan meydana gelen bileşiklerin yapısını açıklamak için Zincir Teorisi denilen bir teori geliştirmişlerdir.

Buna göre CoCl_3 ve NH_3 ' tan oluşan bileşiklerin yapısı;



şeklindeğir. Fakat yapılan uzun çalışmalar sonucu bu bileşiklerin yapısının doğru olmadığı anlaşılmış ve Jorgensen' in ileri sürdüğü modelin yanlış olduğu ortaya çıkmıştır [1].

1893' te Alfred Werner kendi adıyla anılan bir teori ortaya koymuş ve koordinasyon kimyasını Valans Teorisinin etkisinden kurtarmıştır. Werner bir katyonun valans sayısında başka birde koordinasyon sayısının olabileceğini açıklamıştır [3].

1911 yılında Werner bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerlerinin varlığını gösterince bilim adamlarının ilgisini bu alana çekmiştir. Daha sonra G. N. Lewis valans ve koordinasyon sayılarının elektronik açıklamalarını yaptı. N. V. Sidwick ise pek çok bileşiğin bağlarını açıkladı ve böylece koordinasyon kimyasının n açıldı. Bu başarılı çalışmalarının sonucunda Alfred Werner 1913 yılında Nobel dln almıştır.

Werner' ın teorisine göre;

1. Elementlerde iki türlü valans vardır.
 - a. Esas valans (iyonlaşabilen valans)
 - b. Yardımcı valans (iyonlaşmayan valans)
2. Bir elementin esas valansı doyurulsa bile yardımcı valans ile yeni bileşikler verebilir.
3. Her elementin belirli sayıda yardımcı valansı vardır. Buna o elementin koordinasyon sayısı denir.
4. Esas valanslar, sadece negatif gruplar tarafından doyurulduğu halde, yardımcı valanslar hem negatif, hem de ntrl gruplar tarafından doyurulurlar.

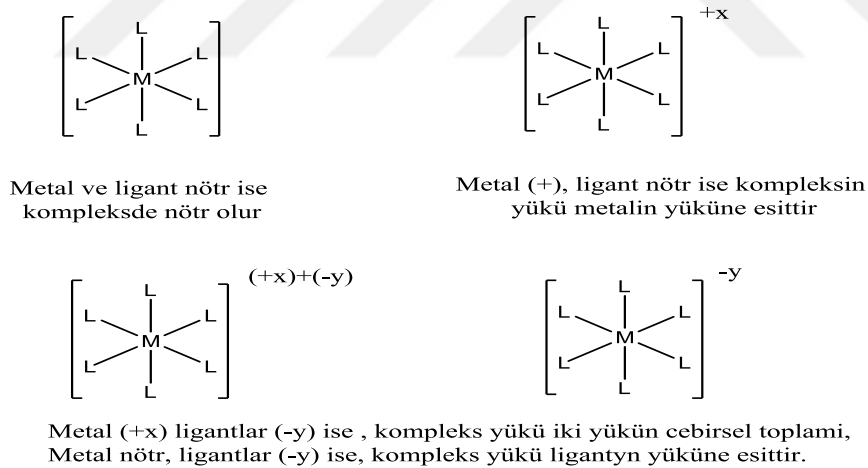
5. Yardımcı valanslar eksenler doğrultusunda yönelerek çeşitli geometrik şekiller meydana getirirler.

1945 yılından sonra Pauling' in bağlar teorisi, instrumental metodların geliştirilmesi, atom pilleri, susuz ortam reaksiyonlarının hız kazanması gibi birçok gelişmenin olması koordinasyon kimyasının teorik ve pratik olarak daha fazla gelişmesine yol açmıştır [1].

1.1. Koordinasyon Bileşikleri

Metal katyonunun, inorganik veya organik iyonlarla yada polar organik veya organik moleküllerle vermiş olduğu katılma ürünlerine Koordinasyon Bileşikleri (kompleks) adı verilir [1].

Koordinasyon bileşiğinin merkezinde bulunan ve diğer yan gruplara bağlı olan genellikle pozitif yüklü geçiş elementi olan atom veya iyon merkez atom, merkez atoma bağlı olan yüklü veya yüksüz gruplara ise ligant denir [4]. Merkez atomu, ligantlar, ve koordinasyon bileşiği nötr veya iyon olabilir (Şekil 1.1) [3].



Şekil 1.1. Koordinasyon bileşiklerinin nötr veya iyon halleri

Ligant üzerinde bulunan ve elektronca zengin olan elektron verici uç atom sayısına bağlı olarak tek dişli (unidentat) veya çok dişli (polidentat) olabilir. İki veya daha çok dişli ligantların merkez atomuna bağlanması ile oluşan halkalı yapılara şelat denilir. Kimyasal bağlar ile merkez atomuna bağlı olan ligandların oluşturduğu bölgeye koordinasyon küresi, bu koordinasyon küresi içerisinde bulunan, merkez atomuna bağlı olan ligantların sayısına da koordinasyon sayısı denir [4]. Koordinasyon kimyası adını bu sayıdan alır.

Koordinasyon sayısı koordinasyon bileşiklerinin geometrilerinin belirlenmesinde faydalanılan ilk kriterdir [1].

Werner' in koordinasyon bileşiklerinin yapısı ile ilgili çalışmalarından sonra, kimyasal bağların aydınlatılması ile ilgili birçok teori geliştirilmiştir [4]. Bu teorilere aşağıda kısaca değinilmiştir.

1.2. Etkin Atom Numarası (EAN) ve 18 Elektron Kuralı

Etkin atom numarası teorisi, koordinasyon bileşiklerinin özelliklerini açıklayabilmek için 1927 yılında Sidgwick tarafından geliştirilmiştir [1].

1916 yılında Lewis tarafından önerilen ve *p* bloku elementlerine uygulanan oktet kuralına benzeyen teoride, kararlı koordinasyon bileşiklerinin çoğunda merkez atomu etrafında 18 değerlik elektronu bulunur denilmiştir ve 18 elektron kuralı önerilmiştir [3].

Sidgwick koordinasyon bileşiklerinin oluşması ve kararlı yapıda olabilmeleri için elektron dağılımının en yakın soygaz yapısına bezemeleri gerektiğini düşünmüştür [4]. Teoriye göre, bir katyon veya bir atom koordinasyon bileşiği oluştururken kendisinde bulunan elektronlar ve ligantlardan belirli sayıda elektron alarak soygaz yapısına ulaşır. Buna o katyonun veya atomun etkin atom numarası (EAN) denir [1]. Etkin atom kuralına göre, koordinasyon bileşiklerinde merkez atomun toplam elektron sayısı 18 (Ar), 36 (Kr), 54 (Xe) veya 86 (Rn)' ya eşit olmalıdır (Tablo 1.2) [3].

Tablo 1.2. Bazı komplekslerde EAN kuralının uygulanması

Bileşik	Metalin Atom Numarası	İyon Elektron Sayısı	Ligant	EAN
[Fe(CO) ₂ (NO) ₂]	26	26	2x2+2x3	26+10=36
[Cd(NH ₃) ₄] ⁺²	48	46	4x2	46+8=54
[PtCl ₆] ⁻²	78	74	6x2	74+12=86

Genel olarak EAN ve 18 elektron kuralı aynı temele dayanır. 18 elektron kuralında merkez atomun çevresindeki değerlik elektronlarının sayısı 18 olması gerekmektedir. Değerlik elektronu da bağ yapmaya katkıda bulunan elektron anlamındadır. Bu elektronlarda merkez atomunun (*n-1*)*d*, *ns* ve *np* orbitallerinden ve ligantlardan gelir [4].

Bu kurala uymayan bazı koordinasyon bileşikleri de vardır. Bu koordinasyon bileşiklerinin yapılarının açıklanabilmesi için daha başka kurallar da ileri sürülmüştür.

1.3. Valans Bağ Teorisi (VBT)

Valans Bağ Teorisi, Linus Pauling tarafından 1930' lu yıllarda karbon bileşiklerinin stereokimyalarını açıklayabilmek için geliştirilmiş ve daha sonra koordinasyon bileşiklerinin stereokimyasını ve magnetik özelliklerini açıklamada kullanılmıştır [1].

Valans Bağ Teorisine göre ligantlar birer lewis bazı olarak merkez atomuna elektron çifti sunarlar. Bu elektronlar; lewis asidi olan merkez atomunda bulunan boş ve uygun enerjili orbitaller ile koordine kovalent bağlar yaparak kompleksleri oluşturur. Bağlanmada kullanılan merkez atomun değerlik orbitallerinin cinsi ve sayısı oluşan kompleksin şeklini ve kararlılığını belirler [3].

Diğer teorilerde olduğu gibi Valans Bağ Teorisinde de bir takım kabuller yapılmıştır. Bunlar:

1. Merkez atomu, ligantlar ile koordine kovalent bağlar oluşturur. Bunun için merkez atomu elektron düzenini değiştirir ve bağ yapacağı ligantlara boş hibrit orbitali hazırlar. Oluşan boş hibrit orbitalleri ligantlarda bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerini ligant orbitalleriyle paylaşırlar.
2. Merkez atomu boş orbital hazırlarken üzerinde elektron çiftleşmeleri olur ve alçak spinli katyonlar meydana gelir.
3. Hibritleşmede *s*, *p* ve *d* orbitalleri kullanılır [1].

Tablo 1.3' de çeşitli hibritleşme türleri ve geometrik yapıları verilmiştir.

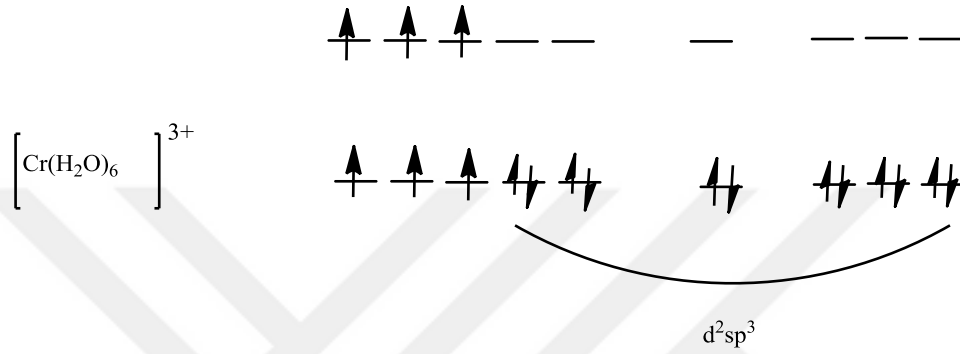
Tablo 1.3. Valans Bağ Teorisine göre, bazı geometrik yapılar ve hibritleşme türleri

KS	GEOMETRİ	HİBRİTLEŞME TÜRÜ	HİBRİTLEŞME ATOMİK ORBİTALLER	ÖRNEKLER
2	Çizgi	Sp	s, p _z	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺
3	Üçgen düzlem	sp ²	s, p _x , p _y	[HgI ₃] ⁻
4	Düzgün dötryüzlü	sp ³	s, p _x , p _y , p _z	[Ni(CO) ₄]
4	Düzgün dörtyüzlü	d ³ s	d _{xy} , d _{xz} , d _{yz} , s	
4	Karedüzlem	dsp ²	d _{x²-y²} , s, p _x , p _y	[Ni(CN) ₄] ²⁻
5	Üçgençiftpramit	dsp ³	d _{z²} , s, p ³	[CuCl ₅] ³⁻
5	Karepramit	dsp ³	d _{x²-y²} , s, p ³	[Ni(CN) ₅] ³⁻
6	Düzgün sekizyüzlü	d ² sp ³	d _{x²-y²} , d _{z²} , s, p ³	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺
6	Üçgen prizma	d ² sp ³	d _{xz} , d _{yz} , s, p ³	
6	Üçgen prizma	d ⁵ s	d ⁵ , s	[Mo(S ₂ C ₂ Ph ₂) ₃]
7	Beşgençiftpramit	d ³ sp ³	d _{xy} , d _{x²-y²} , d _{z²} , s, p ³	[V(CN) ₇] ⁴⁻
7	Kepliüçgenprizma	d ³ sp ³	d _{xy} , d _{xz} , d _{z²} , s, p ³	[NbF ₇] ²⁻
8	Küp	sp ³ d ³ f	s, p ³ , d _{xy} , d _{xz} , d _{yz} , f _{xyz}	[PaF ₈] ³⁻
8	Dodekahedron (düzgün onikiyüzlü)	d ⁴ sp ³	d _{z²} , d _{xy} , d _{xz} , d _{yz} , s, p ³	[Mo(CN) ₈] ⁴⁻
8	Kareantiprizma	d ⁴ sp ³	d _{x²-y²} , d _{xy} , d _{xz} , d _{yz} , s, p ³	[TaF ₈] ³⁻
9	Üçkepli üçgenprizma	d ⁵ sp ³	d ⁵ sp ³	[ReH ₉] ²⁻

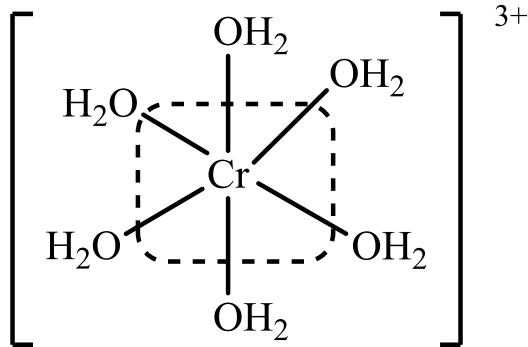
KS: Koordinasyon Sayısı

➤ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ve $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplekslerinin yapılarını valans bağ teorisi ile açıklanacak olursa:

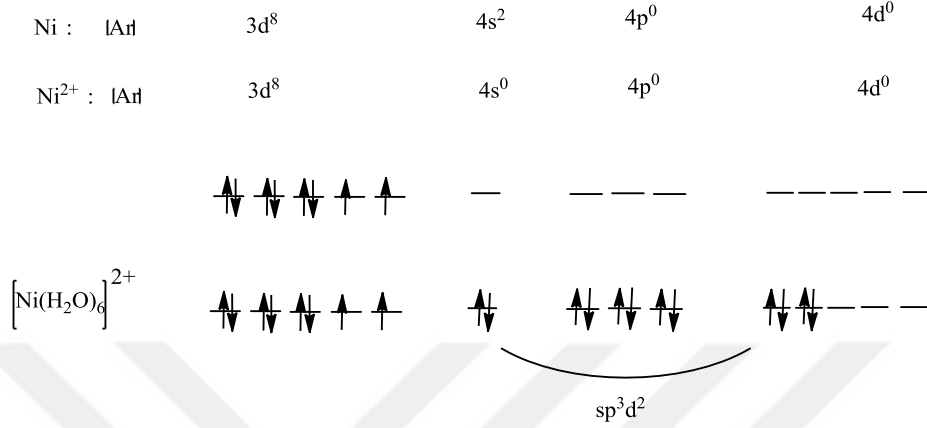
➤ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ için;



Kompleks oluşumunda, Cr^{3+} iyonunun oktahedral ve boş d^2sp^3 hibrit orbitalleri ile H_2O ligantının dolu sp^3 hibrit orbitali girişim yapar. Kompleks iyonunda bulunan üç tek elektron manyetik ölçümlerle belirlenebilir. Hibritleşme için düşük enerjili ve boş $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$ orbitalleri kullanılmıştır. Bu tür komplekslere iç orbital kompleksleri de denir.



➤ $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ için;



$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleksinde ise, Ni^{2+} 'nin boş veya elektron eşleştirmesi yolu ile boşaltılabilecek iki tane 3d orbitali bulunmadığından, 3d orbitali yerine daha yüksek enerjili olan 4d orbitalleri kullanılır ve sp^3d^2 hibritleşmesi gerçekleşir. Bu tür komplekslere dış orbital kompleksi denir. Yüksek enerjili d orbitalleri kullanıldığı için dış orbital komplekslerinin kararlılığı, iç orbital komplekslerinin kararlılığından daha düşüktür [3].

1950 yıllarına kadar kullanılan bu teori ile, komplekslerin molekül yapıları ve manyetik özellikleri açıklanabilmekte fakat, renk ve spektroskopik özellikleri açıklamakta yetersiz kalmıştır. Bu teorinin ortaya çıkan yetersizlikleri şu şekilde sıralanabilir:

1. Nitel açıklamalarla sınırlı kalması, nicel açıklamaların yapılmaması.
2. Geometrinin belirlenmesinde, manyetik özellikler hakkındaki verilere yer verilmesi ve manyetik özelliklerin yalnızca eşleşmemiş elektronların sayısının bulunmasında kullanılması.
3. Açıklanması güç kavramlar (dış orbital kompleksi, iyonik gibi) getirmektedir.
4. Spektral özelliklerin açıklanmasına yardımcı olamamakta yani elektronik uyarılmalar ve enerji seviyeleri hakkında herhangi bir açıklama getirmemesidir [4].

1.4. Kristal Alan Teorisi (KAT)

Kristal Alan Teorisi Hans Bethe ve John Hasbrouck van Vleck tarafından, Valans Bağ Teorisi ile aynı yıllarda önerilmiştir. L. Pauling 1931 yılında Valans Bağ Teoremini sistemleştirirken, 1929 yılında H. Bethe ve 1931 yılında J. H. Van Vleck Kristal Alan Teorisini geliştirmişlerdir [3].

Teori kısa zamanda uygulanabilir iyi bir metod haline geldi. Bu sayede J. H. Van Vleck ve Penny komplekslerin magnetik özelliklerini, Hartman spektrumlarını, Orgelde kararlığını açıkladılar [1].

1950 yılına kadar fizikçiler tarafından kullanılan bu teori, korrdinasyon kimyasının gelişimini olumsuz yönde etkilemişti. Ama 1950' den sonra komplekslerin spektroskopik özellikleri, renklilikleri ve diğer birçok özelliklerini açıklamak için Valans Bağ Teorisi yerine Kristal Alan Teorisini kullanmışlardır. Böylece koordinasyon kimyasının gelişme hızını arttırmıştır [3].

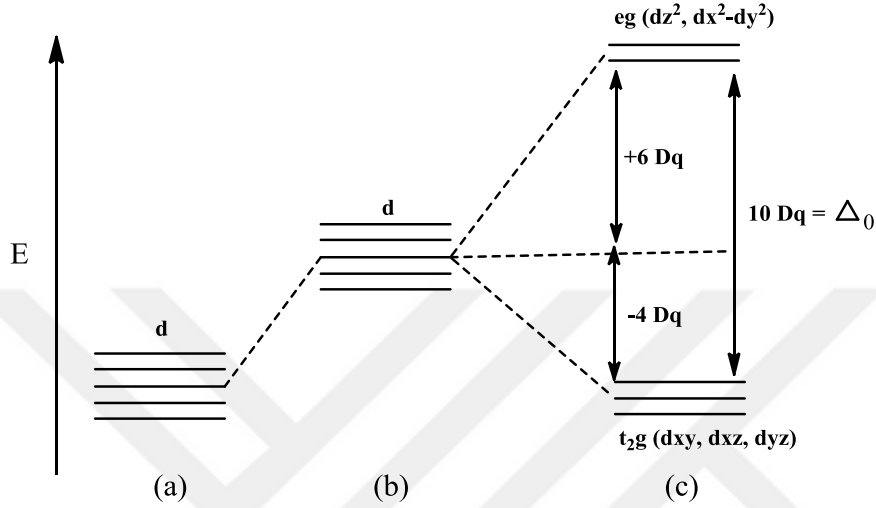
Kristal Alan Teorisine göre komplekslerde, merkez atomu ve ligantlar arasındaki etkileşim elektrostattır. Merkez atomu, yükseltgenme basamağı kadar pozitif yüklü bir iyondur ve bu merkez atomu, negatif ligantlarla veya metal iyonuna yönelen ortaklaşmamış elektron çiftine sahip, nötral moleküllerle kuşatılmıştır.

Kristal Alan Teorisi, ligantların yapısını ve hacmini dikkate almaz. Onları sadece negatif yük olarak ve ligant ile merkez atom arasındaki bağda iyonik bağ olarak kabul eder [1-3].

Kristal Alan Teorisine göre ligantlar kendi etrafında negatif elektriksel alan oluştururlar. Negatif yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alanı merkez atomdaki d orbitallerinin elektronları arasındaki itme, d orbitallerinin enerjilerinin farklı olmasına neden olur. Eş enerjili olan beş d orbitalinden, ikisinin e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_z^2) alt orbitalleri koordinat ekseninin x, y, z eksenine yönelmiş, diğer üçünün t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) alt orbitalleri ise koordinat ekseninin açı ortayları üzerinde yer almıştır.

Oktahedral yapıda yönelmeleri farklı olan tüm d orbitallerinin küresel simettrili elektriksel alandan etkilenmeleri aynıdır, enerjileri aynı miktarda artar. Ancak oktahedral kristal alanda, koordinat eksenleri üzerinde bulunan e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_z^2) orbitalleri, ligantlar ile etkileşiminde elektrik alandan en fazla etkilenirler. Bu orbitallerin enerjileri ortalamaya oranla daha yüksektir. Koordinat eksenlerinin açıortayları üzerinde bulunan t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) orbitalleri ise daha az etkileneceklerinden oktahedral alanda bu orbitallerin enerjisi daha

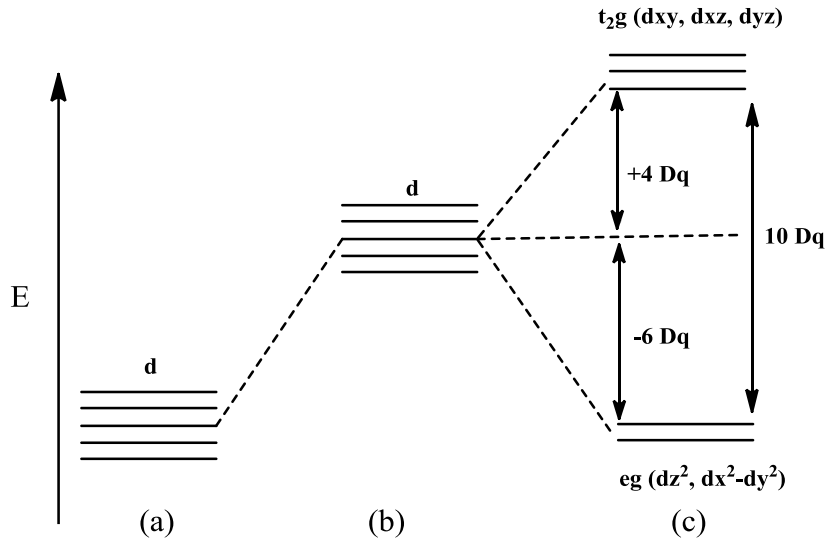
düşük olur. Sonuç olarak oktahedral alanda eş enerjilik bozulur, iki orbitalin enerjisi aynı oranda yükselirken diğer üç orbitalin enerjisi de aynı oranda azalır. Böylece küresel elektrik alanda eş enerjili olan beş d orbitali, oktahedral alanda yüksek enerjili iki orbital ve düşük enerjili üç orbital olarak iki gruba ayrılır (Şekil 1.2) [4].



Şekil 1.2. Küresel ve oktahedral alanda merkez atomunun d orbitallerinin enerji düzeyleri metal iyonu
a) Serbest b) Küresel alan, c) Oktahedral alan

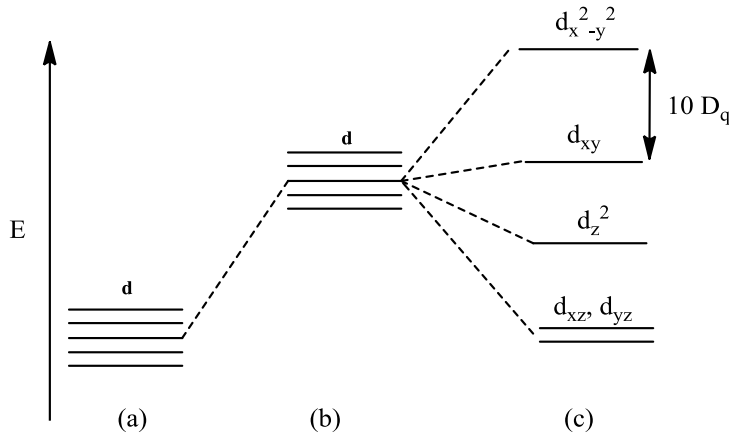
Bu iki grup enerji seviyeleri arasındaki enerji farkına Kristal Alan Yarıлма Enerjisi (KAYE) denir ve Δ_0 ile gösterilir. Beş d orbitalinde en fazla 10 elektron olacağı için yarıлма enerjisi $\Delta_0 = 10D_q$ olarak gösterilir. Küresel elektriksel alandan, oktahedral alana geçerken d orbitallerinin toplam enerjisi değişmediğinden d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin enerjisindeki artışın, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitallerindeki azalmaya eşit olması gerekir. Bundan dolayı enerji düşmesi $-0.4 \Delta_0$ ($-4 D_q$), enerji yükselmesi de $+0.6 \Delta_0$ ($+6 D_q$) kadardır (Şekil 1.3) [4].

Merkez atom tetrahedral alana girdiğinde oktahedral alanın tam tersi bir olay oluşur. t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) orbitallerinin enerjisi $+4 D_q$ kadar yükselirken, e_g ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) orbitallerinin enerjisi $-6 D_q$ kadar azalır (Şekil 1.3). Bunun nedeni; tetrahedral komplekslerde altı yerine dört ligantın bulunması ve bu ligantlarında koordinat eksenleri doğrultusunda olmamasıdır. Bu nedenle tetrahedral kristal alan yarıłması, oktahedral kristal alan yarıłmasından daha küçüktür [3].



Şekil 1.3. Tetrahedral alanda merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi
a) Serbest metal iyonu, b) Küresel alan, c) Tetrahedral alan

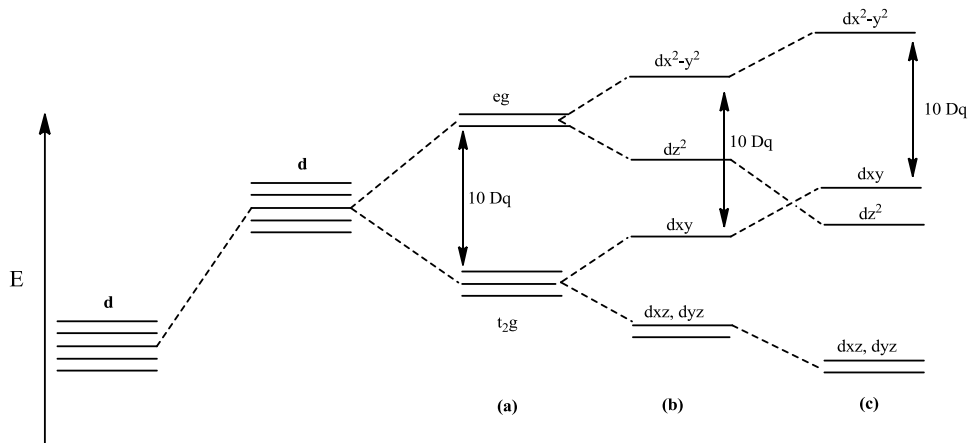
Merkez atomu ve ligantlar xy düzlemine yerleştirilirse, ligantların karşılıklı olarak x ve y eksenleri üzerinden koordinat sisteminin merkezinde bulunan merkez atomuna yaklaşmaları sonucu, x ve y eksenleri üzerinde dilimleri bulunan $d_{x^2-y^2}$ orbitali en fazla etkilenir ve kare düzlem kristal alanda enerjisi en yüksek olur. d_{xy} orbitalinin dilimleri x ve y eksenlerinin açısı ortayları üzerindedir ve bu orbital ikinci dereceden etkilendiğinden enerjisi $d_{x^2-y^2}$ den düşük ama küresel alandaki ortalama enerji seviyesinden daha büyüktür. Elektron yoğunluğunun $2/3$ ' ü z eksenini üzerinde bulunan d_z^2 orbitali ise, ligantlardan sadece xy düzleminde bulunan kuşağı aracılığı ile etkilendiğinden, ortalama enerji seviyesinden düşük enerjiye sahiptir. d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin xy düzleminde elektron yoğunluğu bulunmadığından, ligantlardan en az ve eşit derecede etkileneceğinden küresel alan ortalama enerji seviyesinden çok daha düşük ikili eşenerjili orbitalleri oluşturur (Şekil 1.4) [3].



Şekil 1.4. Kare düzlem alanda merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi a) Serbest metal iyonu, b) Küresel alan, c) Kare düzlem alan

Kare düzlem komplekslerde d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri arasındaki enerji farkına kare düzlem KAYE denir ve Δ_k ile gösterilir. Kare düzlem komplekslerin genelinde merkez atomu d^8 elektron yapılıdır. Bu merkez atomlarına örnek olarak Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Rh^+ , Ir^+ ve Au^{3+} verilebilir.

Oktahedral bir komplekste, z eksenine doğrultusundaki ligantlar merkez atomundan biraz uzaklaşırsa tetragonal, daha fazla uzaklaşırsa kare düzlem bir kompleks oluşturur. Bundan dolayı kristal alan teorisine göre kare düzlem yeni bir yapı değil, tetragonal yapının bir sınır halidir (Şekil 1.5) [1].

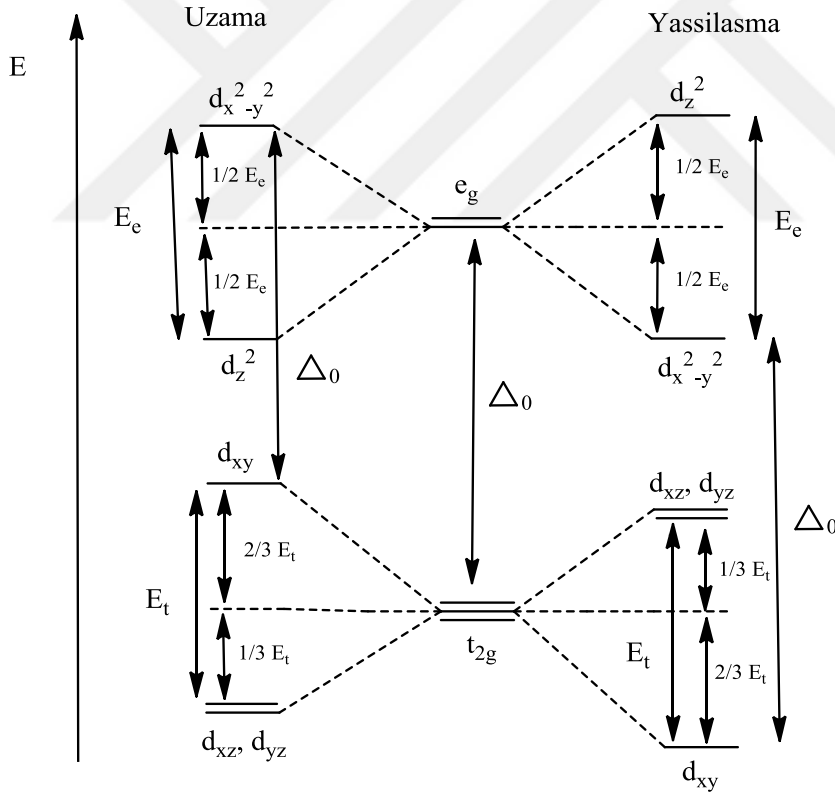


Şekil 1.5. d orbitallerinin enerji seviyeleri a) oktahedral alandan, b) tetragonal alana, c) kare düzlem alana geçiş. z eksenine yönündeki ligantların uzaklaşması ve d_{z^2} orbitalinin enerji seviyesinin düşmesi

1.4.1. John – Teller Teoresi

H.A. Jahn ve E. Teller 1937 yılında, eş enerjili elektronik hallerdeki doğrusal olmayan moleküllerin daha düşük enerji seviyesinde olabilmek için, düzenli yapılarının bozulacağını, simetrilerinin düşeceğini ve eş enerjiliğin kalkacağını bildiren bir teori öne sürmüşlerdir. Bu teori koordinasyon bileşiklerine de uygulanmaktadır [4].

Oktahedral komplekslerde altı ligantın itme etkisi ile merkez atomun d orbitalleri t_{2g} ve e_g enerji seviyelerine ayrılır. Elektronlar simetrik olarak d orbitallerine (t_{2g} ve e_g) yerleşmişse altı ligant eşit itilecek ve yapı düzgün sekizyüzlü olacaktır. Eğer elektronlar d orbitallerine simetrik olarak yerleşmemişse, bazı ligantlar diğerlerinden daha farklı itilir ve merkez atomuna yaklaşımları engellendiğinden yapı bozulur. Düzgün sekizyüzlünün herhangi bir eksen boyunca uzayarak bozulmasına tetragonal uzama, kısalarak bozulmasına da tetragonal yassılaşma denir(Şekil 1.6) [3].

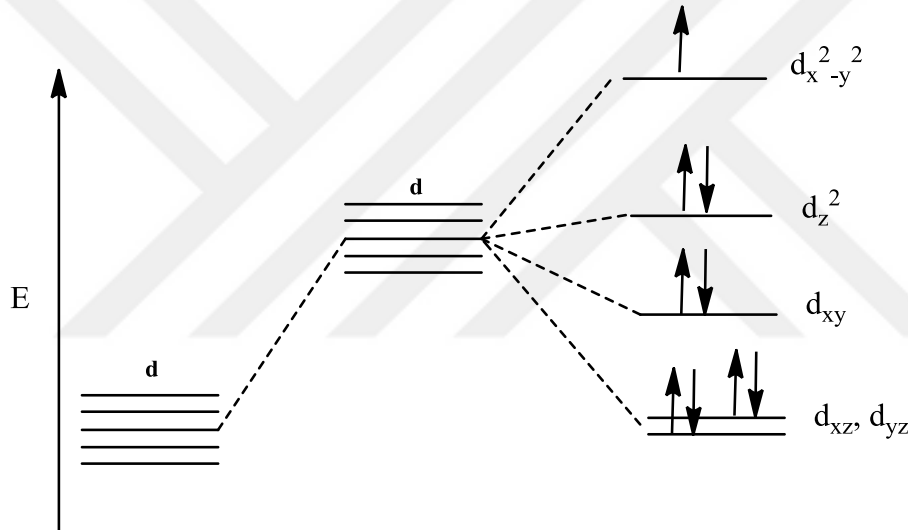


Şekil 1.6. Oktahedral alanda tetragonal bozulma ve enerji seviyelerindeki yarılmalar

John–Teller enerji yarılması, kristal alan yarılma enerjisi ve elektronların eşleşme enerjisine göre daha düşük olduğundan, tetragonal bozulma sistemdeki eşleşmemiş elektron sayısını değiştirmez.

John–Teller teorisi molekülün eş enerjilik durumuna bakılarak bozulmanın olacağını bildirir, fakat tetragonal bozulmanın uzama mı yoksa kısalma mı olacağını söylemez [4].

Mesela birçok Cu^{2+} tuzları ve kompleksleri tetragonal bozulmaya uğrar. Cu^{2+} d^9 yapısındadır (Şekil 1.7), t_{2g} orbitallerinde altı, e_g orbitallerinde üç elektron bulunur. Merkez atomunun d orbitalleri ile ligantlar arasındaki itmeyi azaltmak için, iki elektron d_z^2 orbitaline, bir elektronda $d_{x^2-y^2}$ orbitaline girer. z ekseninde yer alan bulunan iki ligant daha fazla itileceğinden tetragonal uzamış oktahedral yapı oluşur [3].



Şekil 1.7. Cu^{2+} nin tetragonal bozulmuş düzgün sekizyüzlü d^9 iyonu için olası elektron geçişleri

Sonuç olarak, oktahedral bileşiklerde d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinde farklı sayıda bozulma gerçekleşir. Bu bozulmaya John-Teller bozulması denir [3].

1.4.2. Kristal Alan Teorisinin Yetersizlikleri

Kristal Alan Teorisi, metal katyonu, noktasal negatif yükler olarak düşünülen ligantlar arasındaki elektrostatik çekim etkisi ve oluşan bağların saf iyonik olarak kabul edilmesi gibi ilk bakışta gerçeklere aykırı olan bu varsayımları ile birlikte, komplekslerin

şeklini, spektrumlarını ve manyetik özelliklerini açıklamada oldukça başarılıdır. Fakat bu teori bazı özelliklerin açıklanmasında yetersiz kalmaktadır. Bu yetersizlikler:

- 1) Spektrokimyasal seride negatif yüklü ligantların (OH^-), nötral moleküllerden (H_2O) daha kuvvetli olması gerekirken H_2O ligantı OH^- ve daha birçok negatif yüklü liganttan daha kuvvetlidir. Dipol momentini çok küçük olan (0.112 D), yani apolar karakterli olan nötral CO ligantı en kuvvetli ligantlardandır.
- 2) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ kompleksinde Ni ve CO sıfır yükseltgenme basamağında olduğundan metal- ligant etkileşimi elektrostatik değildir. Buna göre, bağlar kristal alan teorisi' nin aksine kovalent karakterli olmalıdır.
- 3) NMR ve ESR çalışmaları, ligantlar üzerinde değişik miktarda tek elektron yoğunluğu olduğunu göstermektedir. Buna göre, elektronların ortaklaşa kullanıldığı yani kovalent karakterli bağların oluştuğu görülür.
- 4) Kristal Alan Teorisi, metal ile ligant arasındaki π - etkileşimini kabul etmez.
- 5) Kristal Alan Teorisi, $\text{M} \rightarrow \text{L}$ (Metalden $\rightarrow$ Liganda) veya $\text{L} \rightarrow \text{M}$ (Liganddan $\rightarrow$ Metale) yük transfer spektrumlarını da açıklama yetersiz kalmaktadır [3].

1.5. Molekül Orbital Teorisi (MOT)

Geçiş metal komplekslerinin yapısını ve bağlarını açıklamada kullanılan iki önemli teori vardır. Bunlardan biri kristal alan teorisi, diğeri ise molekül orbital teorisidir. Molekül orbital teorisi, kristal alan teorisinin yetersiz kaldığı veya açıklayamadığı bazı özellikleri açıklamak amacıyla geliştirilmiştir. Her teoride olduğu gibi molekül orbital teorisinde de bazı kabuller yapılmıştır. Bunlar:

- 1) Bütün bileşikler molekül yapısındadır.
- 2) Merkez atomuyla ligantlar arasındaki bağlar orbitallerin örtüşmesi sonucunda meydana gelir.
- 3) Atomlarda olduğu gibi moleküllerde de orbitaller bulunur. Bunlara moleküler orbitaller denir. Bu orbitaller üçe ayrılır.
 - a. Bağ orbitalleri
 - b. Karşı bağ orbitalleri
 - c. Bağ yapmayan orbitaller

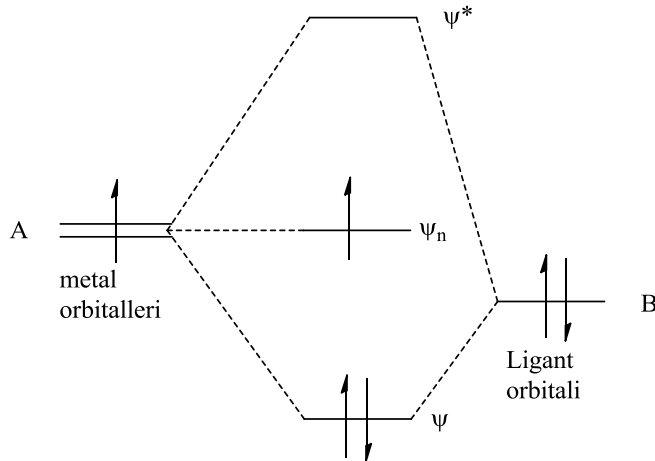
Genel olarak molekül orbital teorisinin dayandığı kabulleri ve oluşan yeni orbitalleri bir örnek üzerinde açıklarsak;

Şekil 1.8’ de üzerinde bir çift eşleşmemiş elektron bulunduran bir Lewis bazı (ligand) ve üzerinde bir elektronu olan bir Lewis asidi (merkez metal atomu) görülmektedir.



Şekil 1.8. Bir lewis bazıyla (B), bir lewis asidinin moleküler orbital vermeleri

A atomunun ligant yönündeki orbitali ile B atomunun orbitali örtüşerek bağ yapan ve antibağ molekül orbitali oluşur. Bağ yapan molekül orbitalleri içerisinde iki elektron bulunur, bu elektronlar atom çekirdeklerini bir arada tutar. Elektronlar daha geniş bir hacim içerisinde olacağından bu enerji kazandıran bir olaydır ve molekül orbital teorisinin temelini teşkil eder. Bağ orbitaline giren elektron A ve B’yi birbirine ne kadar yaklaştırır, antibağ orbitaline giren elektron da o kadar uzaklaştırır. A atomunun üzerinde bulunan Y orbitali ise bu orbital örtüşmelerinden etkilenmez. Bu orbitalede bağ yapmayan orbital denir (Şekil 1.9) [1].



Şekil 1.9. MOT’ne göre tek orbitalli ve çift elektronlu B Lewis bazının, çift orbitalli ve tek elektronlu A Lewis asidine yaklaşması sonucu, bağ (ψ), karşı bağ (ψ*) ve bağ yapmayan moleküller (ψn) moleküler orbitallerin meydana gelişi

Geçiş metal komplekslerindeki bağlanma, yukarıda verilen örnekte olduğu kadar kolay değildir. Molekül orbital teorisin karmaşık koordinasyon bileşiklerine uygulanması

çok güçtür. Bunun nedeni etkileşime giren birçok orbitalin olmasıdır. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atom orbitallerinin, uygun simetri ve enerjide ligant grup orbitalleri ile örtüşerek molekül orbitallerini oluşturduğu düşünülür [4].

Moleküle ait karakter tabloları kullanılarak merkez atom orbitallerinin simetrileri belirlendikten sonra, ligantlara ait atom orbitalleri simetrilerine göre gruplandırılır. Geçiş metallerinin son enerji seviyesinde beş tane d , üç tane p ve bir tanede s olmak üzere dokuz tane atomik orbital vardır. Oktahedral simetride bu dokuz orbital, simetrilerine göre dört gruba ayrılır;

Metal Değerlik Orbitalleri

s

p_x, p_y, p_z

d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}

$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$

Simetrileri

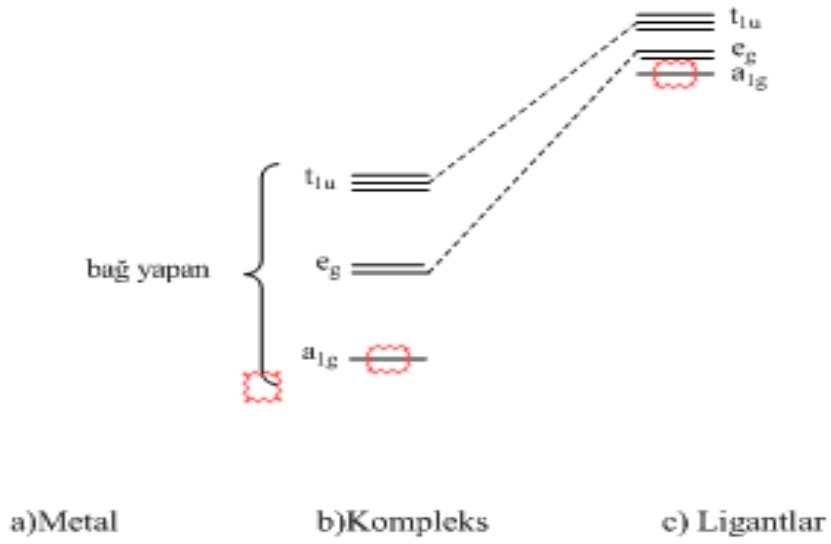
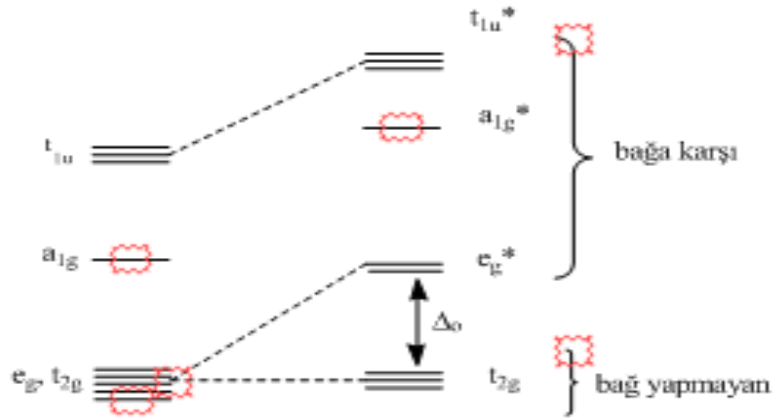
a_{1g} (eşenerjili değil)

t_{1u} (üçlü eşenerjili)

t_{2g} (üçlü eşenerjili)

e_g (ikili eşenerjili)

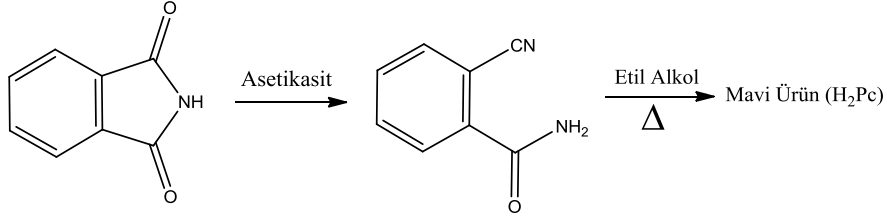
Karakter tablosu kullanılarak ligandların atom orbitalleri ve simetrilerine göre gruplandırıldığında ligant grup orbitalleri (LGO) elde edilir. Ligant grup orbitallerinden uygun simetride olanlar, merkez atom orbitalleri ile örtüşmeye girerek bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitalleri oluştururken, gerek merkez atom orbitallerinden, gerekse ligant grup orbitallerinden uygun simetride karşıtı olmadığı için etkileşime katılmayanlar ise bağ yapmayan molekül orbitalleri olarak kalır. Bu etkileşimler tamamlandıktan sonra etkileşime giren atom orbitallerinin bağıl enerjileri ve etkileşim derecesi dikkate alınarak komplekse ait molekül orbital enerji seviyesi diyagramı çizilir (Şekil 1.10) [4].



Şekil 1.10. Oktahedral komplekslerde yalnızca σ etkileşimini molekül orbital enerji seviyesi diyagramı a)Metal b) Kompleks c) Ligantlar

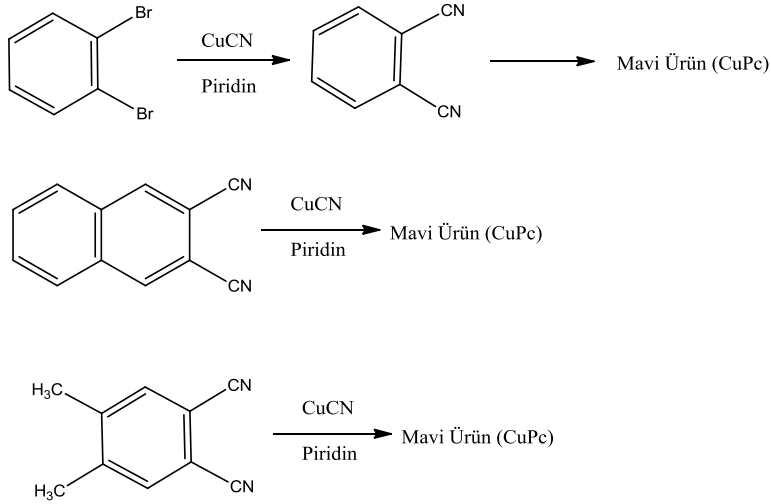
1.6. Ftalosiyenin Bileşikleri

Ftalosiyenin Braun ve Tcherniac tarafından ilk kez 1907 yılında South Metropolitan Gas Company (Londra) da ftalimid ve asetikasitten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında koyu renkli bir yan ürün olarak tesadüfen elde edilmiştir (Şekil 1.11) [5].



Şekil 1.11. Ftalimidden metalsız ftalosiyenin eldesi

Diesbach ve Von der Weid 1927 yılında Fribourg Üniversitesinde o-dibromobenzen, piridin içerisinde bakırsiyanür ile 200°C’ deki reaksiyonu ile benzenin nitrillerini sentezlemeye çalışırken mavi renkli bir ürün sentezlemişlerdir (Şekil 1.12). Ancak oluşan bu mavi renkli ürünün yapısı aydınlatılamamıştır [6].



Şekil 1.12. Çeşitli o-dinitril türevlerinden bakır ftalosiyaninlerin sentezi

1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketi Grangemounth tesislerinde ftalikanhidrit ve amonyaktan, ftalimid sentezlenirken reaktörden sızan ftalimidin ortamda bulunan demir metali ile mavi-yeşil renkli bir katı oluşturduğu gözlemlendi. Bu maddeyi inceleyen

Dandringe ve Dunsworth, çok kararlı ve çözünmeyen maddenin pigment özelliği göstermesinden dolayı, 1929 yılında İngiliz Patent Bürosu tarafından patent haklarını almışlardır [7].

1929-1933 yılları arasında Linstead ve grubu Londra Üniversitesinde; elementel analiz, ebulyoskopik moleküler kütle tayini, oksidatif degradasyon (ftalimide dönüşüyor) tekniklerini kullanarak ilk defa ftalosiyanin bileşiklerinin yapısını aydınlatmışlardır. Ayrıca 1933 yılında da ilk ftalosiyanin kelimesini kullanan kişi Linstead olmuştur [8].

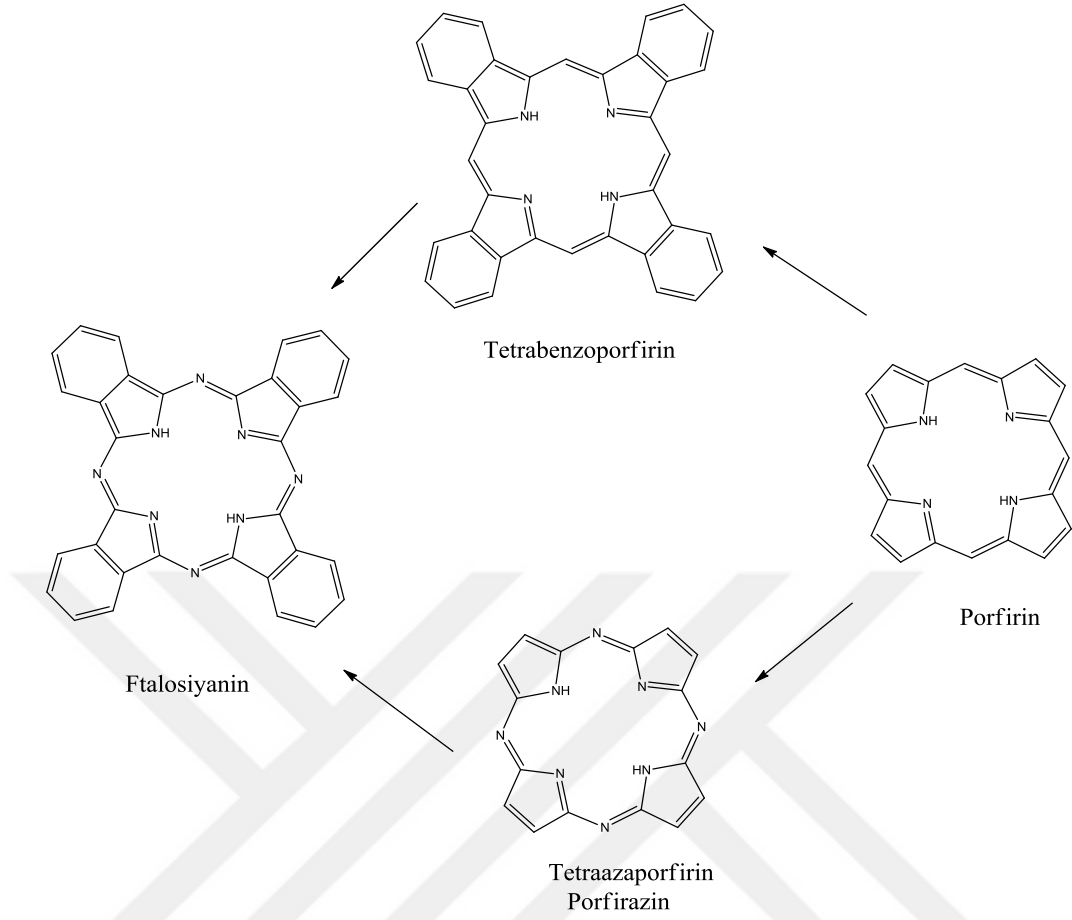
Linstead, Robertson ve arkadaşları metalsiz ftalosiyaninler üzerinde X-ray difraksiyon tekniklerini kullanarak yaptıkları çalışmalar sonucunda, ftalosiyaninlerin merkezinde değişik metalleri bulundurabilecek, yeterli ölçüde yer olan dört tane simetrik iminoisindol ünitesinden oluştuğunu tespit ettiler [9].

Robertson ve arkadaşlarının H_2Pc 'ler (metalsiz ftalosiyaninler) üzerine yaptığı diğer bir çalışmada ise H_2Pc 'lerin D_{2h} simetrisinde ve düzlemsel bir yapıda olduğunu göstermiştir. Metalsiz ftalosiyaninin merkezinde bulunan iki hidrojen atomunun yetmişten fazla farklı elementel iyon ile yer değiştirmesi sonucu pek çok metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir. 1935 yılında ilk defa büyük miktarda üretilerek piyasaya verilen ve patenti alınan ftalosiyanin polisülfonattır. 1935'li yıllardan sonra periferik pozisyonlarına çeşitli sübstitüentlerin takılması ile farklı özelliklerde olan birçok metalli ve metalsiz ftalosiyaninin bileşiklerinin fabrikalarda endüstriyel olarak üretimi yapılmıştır [10].

1.6.1. Ftalosiyaninlerin Yapısı

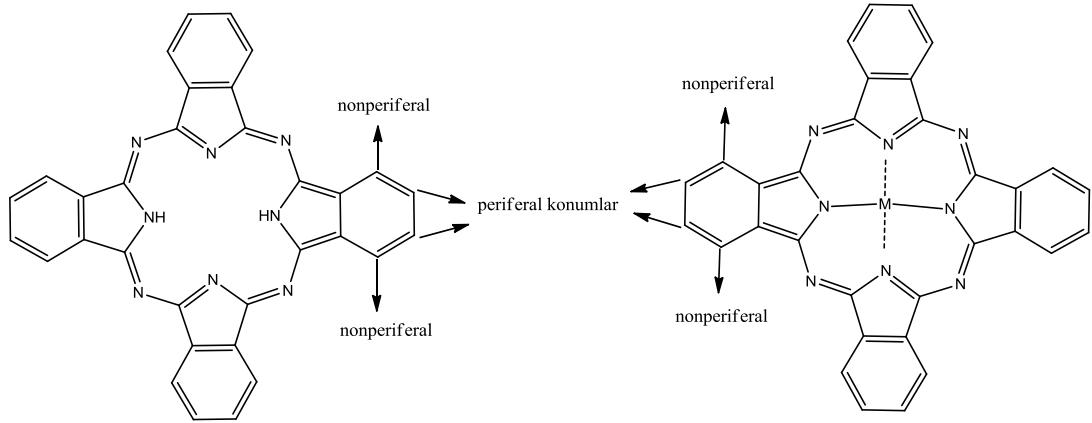
Ftalosiyanin Yunancada kaya yağı anlamına gelen 'naphta' ve koyu mavi anlamına gelen 'cyanine' kelimelerinden türetilmiştir [8]. Ftalosiyanin molekülü, dört isoindolin grubunun 1,3 konumunda azo köprüleriyle birbirine bağlanması sonucu oluşan 18π elektronlu aromatik makrosiklik halkadır [5].

Ftalosiyaninlerin yapısı, Şekil 1.13' de gösterilen hemoglobin, klorofil-a ve B_{12} vitamini gibi porfirinlere benzese de, ftalosiyaninler doğada bulunmaz ve çeşitli yollarla sentezlenerek elde edilirler [11].



Şekil 1.13. Porfirin, tetrabenzoporfirin, tetraazaporfirin ve ftalosiyenin arasındaki yapısal ilişki

Ftalosiyenin bileşiklerinin, benzen halkasında boşta kalan konumlarının çeşitli isimleri vardır. Bunlardan, nitril gruplarına göre alfa konumlarında kalan karbonlara non-periferal, beta konumunda kalan karbonlara ise periferal karbonlar denir (Şekil 1.14). Non-periferal konumlarla ilgili çeşitli çalışmalar yapılsada, bu konumlarla ilgili en önemli sorun grupların birbirine sterik engelleme oluşturmasıdır. Periferal konumlarda ise böyle bir engelleme ile karşılaşılmaz [12].



Şekil 1.14. Ftalosiyanın halkasındaki periferal ve nonperiferal konumlar

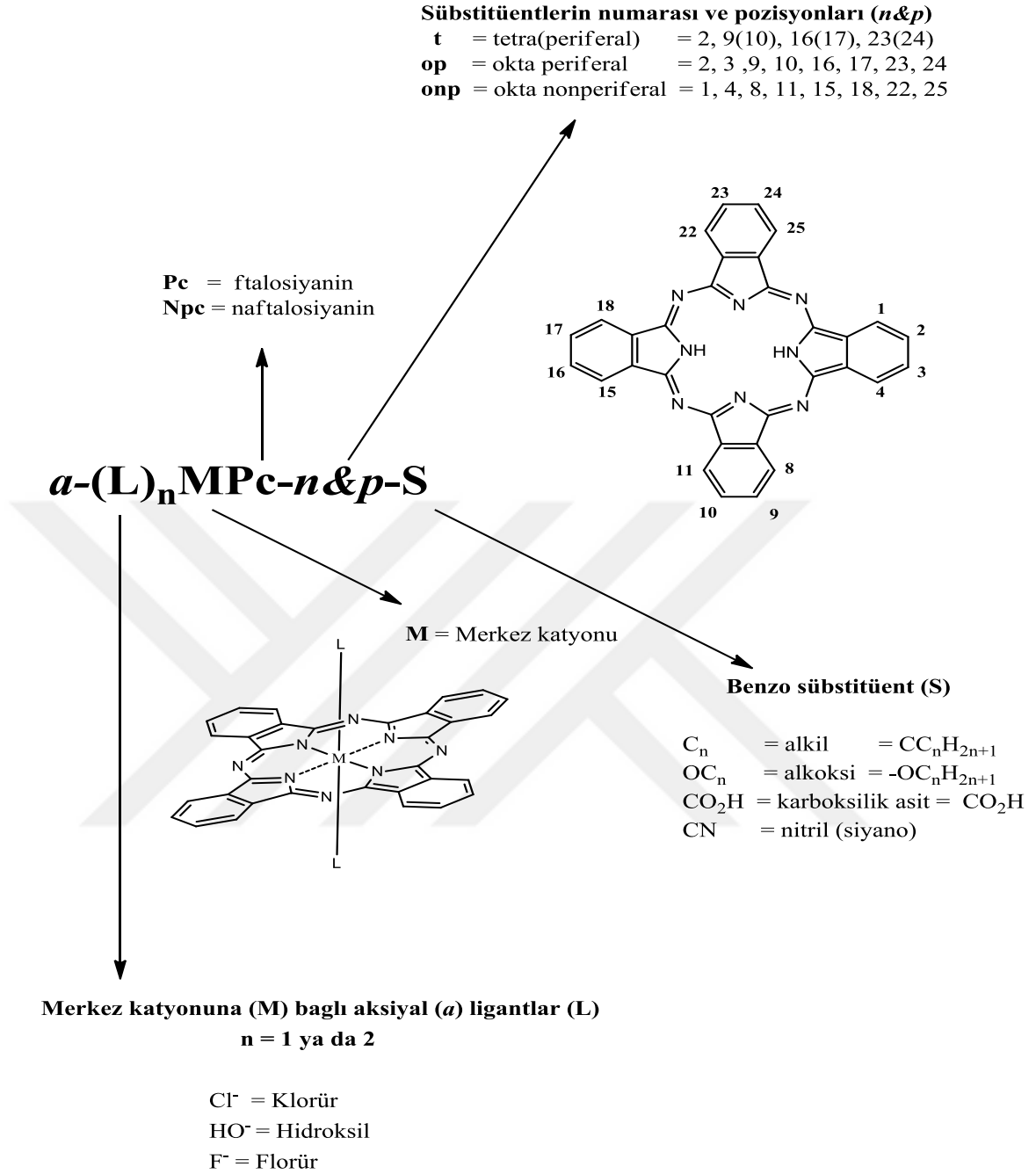
Ftalosiyanın merkezinde bulunan hidrojenlerin metaller ile kolaylıkla yer değiştirmelerinden dolayı periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle kompleks oluşturabilirler.

Kare düzlem yapıdaki ftalosiyanın koordinasyon sayısı dördür, fakat daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile karepiramit, tetrahedral veya oktahedral yapılar oluşur [13].

Robertson'un metalsiz ftalosiyaninler ile yaptığı çalışmalar sonucunda, ftalosiyanın düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porphirinlerden farklı olarak tetragonal simetride oluşan bu farklılaşma, komşu mezo-azot atomları tarafından oluşan açılar arasındaki farktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli içteki makro halkayı oluşturan bağların porfirinden daha kısa olmasının nedeni, mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağlarıdır. Bağların kısa olmasından dolayı ftalosiyanın merkezindeki koordinasyon boşluğu porfirinlere göre daha küçüktür [14].

1.6.2. Ftalosiyanın Adlandırılması

Metalsiz ftalosiyanın adlandırılmasında; serbest baz ftalosiyanın, dihidrojen ftalosiyanın (H_2Pc) veya yalnız ftalosiyanın (Pc) kullanılır. Metalli ftalosiyanın (MPc) ise yapıda bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak adlandırma yapılır (Şekil 1.15).

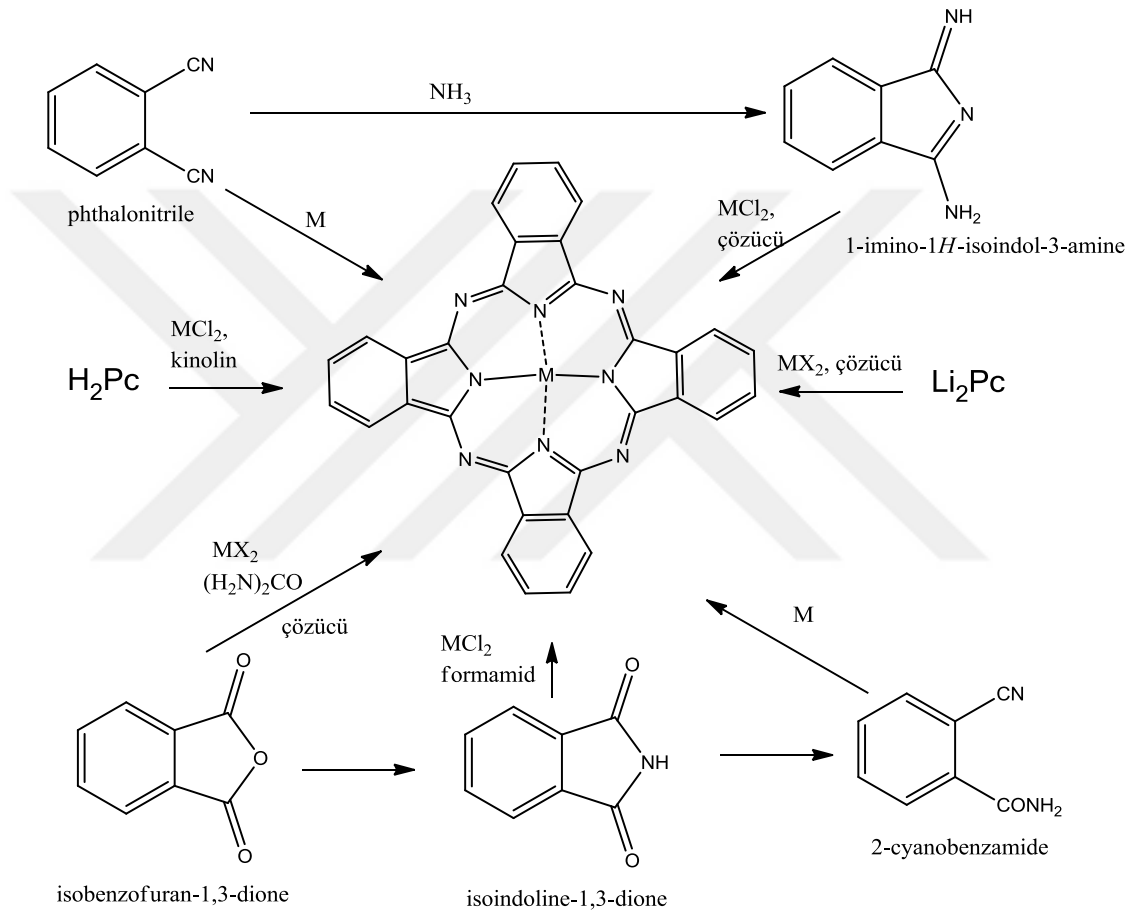


Şekil 1.15. Ftalosiyeninlerin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması

Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde periferel ve nonperiferel konumlar olmak üzere 16 tane uygun yer vardır. Bunlardan 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel, 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları ise nonperiferel konumlar olarak adlandırılır [15].

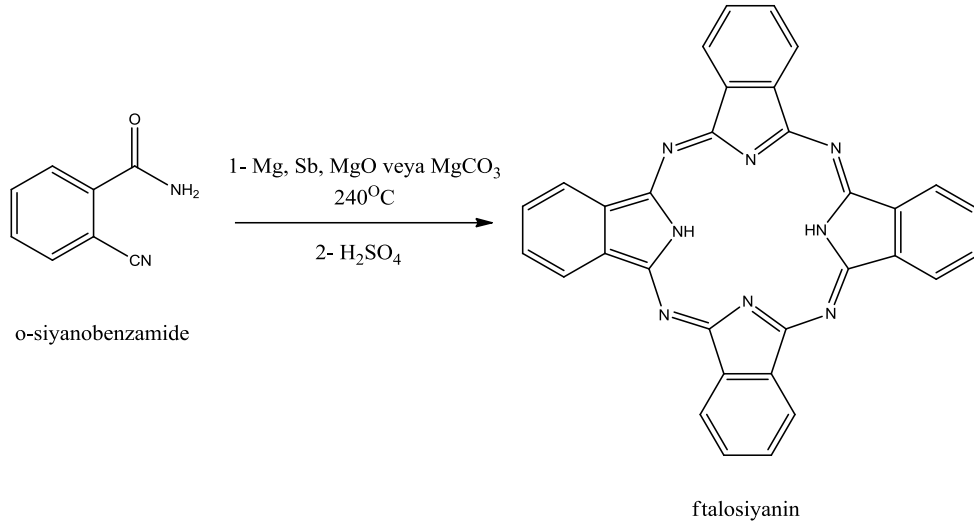
1.6.3. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin birçok sentez yöntemi vardır. Örneğin ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, ftalonitril, 1, 3diiminoisindolin türevlerinden metal tuzu ve kaynama noktası yüksek bir çözücü ile (DMF, DMSO, ...) metalli ftalosiyenin sentezlenebilir. Bu sentez yöntemlerinden bazıları Şekil 1.16' de şematize edilmiştir..



Şekil 1.16. Metalli ftalosiyenin bileşiklerinin sentezinin şematik olarak gösterilmesi

Linstead ve grubu magnezyum veya antimon metali ya da magnezyum oksit, magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzları ile Şekil 1.17' deki gibi o-siyanobenzamidin yüksek sıcaklıkta (230 °C' nin üzerinde) ısıtılmasıyla daha yüksek verimde (%40 verim) metalo ftalosiyenin elde edilmiştir. Elde edilen bu metalli ftalosiyenin derişik H₂SO₄ reaksiyona girerek metalsiz ftalosiyenin elde edilmiştir [16].



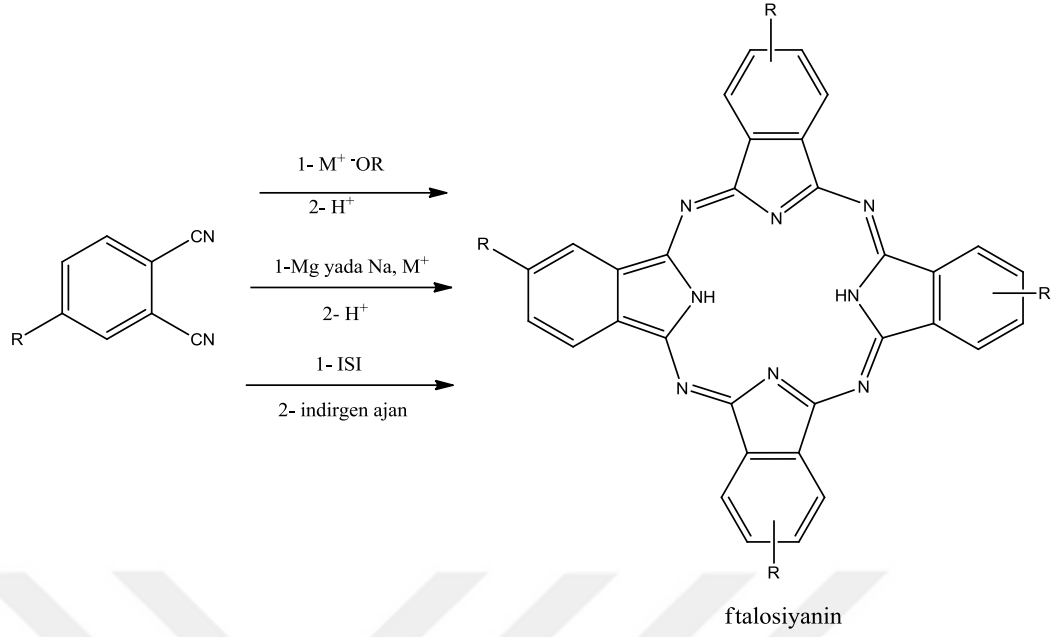
Şekil 1.17. o-siyanobenzamidden Ftalosiyanin Sentezi

Şekil 1.18' da ise 135-140°C' de ftalonitrilin, n-pentanol yada diğer alkollerde sodyum veya lityum ile reaksiyonu sonucu disodyum ftalosiyanini elde edilir. Bu metalli ftalosiyanin derişik H₂SO₄ ile reaksiyona girdirilerek metalsiz ftalosiyanin elde edilebilir. Bu yöntem ile ftalonitrilin 2-N,N-dimetilaminometanol içerisinde amonyak gazı ile muamelesi sonucunda, asitle muamele edilmesine gerek kalmadan, %90 verimle metalsiz ftalosiyanin elde edilmiştir.

Ftalosiyaninler kuvvetli bazik şartlara karşı kararlıdır. Bundan dolayı bu metodla çok çeşitli ftalosiyaninler elde edilebilir. Örneğin; 4-fenoksiftalonitril ve 4-tiyofenoksiftalonitril ile 2,9,16,23-tetrafenoksiftalosiyanin (%39 verimle) ve 2,9,16,23-tetratiyofenoksiftalosiyanin (%25 verimle) izomer karışımları sentezlenmiştir.

Ftalosiyaninin magnezyum veya sodyum metali ile 200°C' nin üzerindeki reaksiyonu ile metalli ftalosiyanin elde edilir. Bu metalli ftalosiyaninin derişik H₂SO₄ ile muamelesi sonucu metalsiz ftalosiyanin elde edilir.

Kapalı bir tüp içerisinde 180°C' de sübtitüe ftalonitrilin; hidrokinon, tetrahidropiridin veya 4,4-dihidrobifenil ile reaksiyonu sonucu sübtitüe metalsiz ftalosiyanin elde edilir [16].

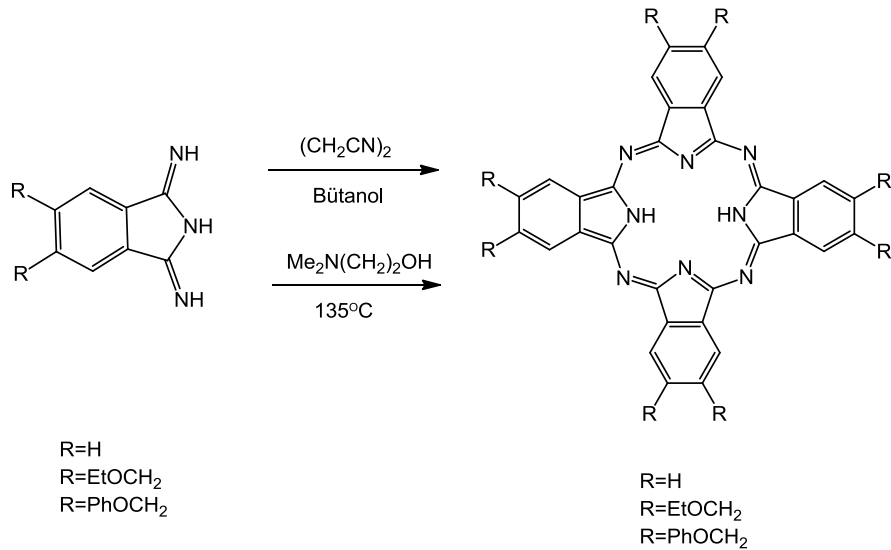


Şekil 1.18. Ftalonitrilden ftalosiyenin sentezi

Sodyum metoksit varlığında ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden, sıcakta amonyak gazı geçirilmesiyle elde edilen 1,3-diiminoizindolin bileşiğinin, sıcak formamid içerisinde NiCl_2 ile muamele edilmesiyle %96 verimle nikel metalli ftalosiyenin elde edilmiştir.

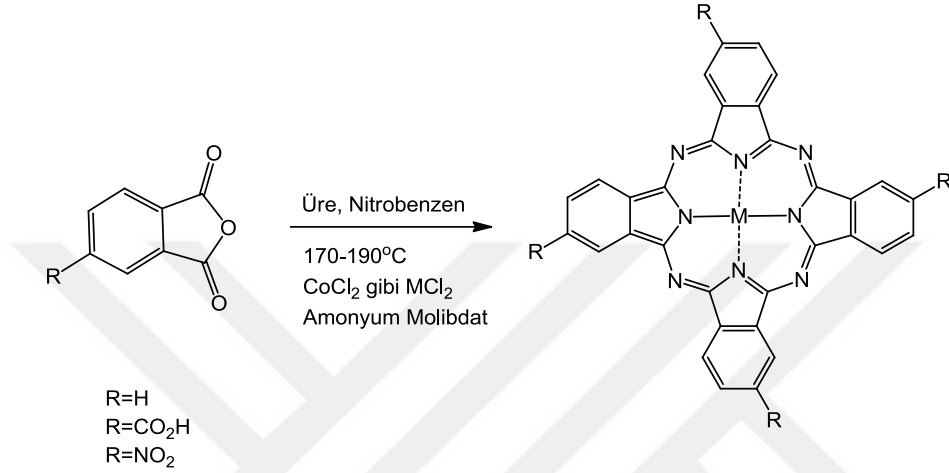
Süksinonitril (%34 verim) veya kaynayan tetralin (%45 verim) gibi hidrojen verici reaktifler ile 1,3-diiminoizindolinin ısıtılmasıyla metalsiz ftalosiyeninler sentezlenmiştir.

Şekil 1.19’ de 2-N, N-dimetilaminoetanol içerisinde 1,3-diiminoizindolinin bileşiğinin geri soğutucu ile ısıtılması sonucu %85 verimle metalsiz ftalosiyenin elde edilmiştir [16].



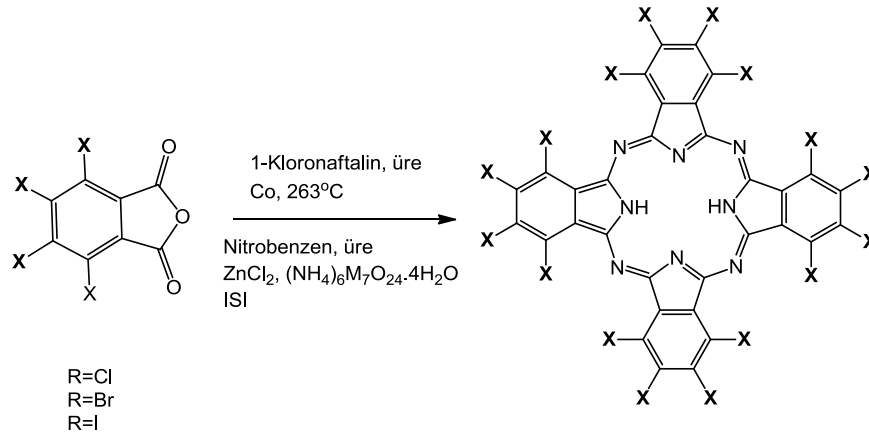
Şekil 1.19. Diiminoisindolinden ftalosiyenin sentezi

Şekil 1.20' de ftalikanhidrit, ftalikasit, ftalimid veya ftalamid gibi başlangıç maddeleri kullanıldığında da metalli ftalosiyanın elde edildiği gösterilmektedir. Ftalikanhidriti, 170-190 °C' de nitrobenzen içerisinde çözdükten sonra üre, metal tuzu ve katalizör olarak da amonyum molibdat ile reaksiyona girdirilmesi sonucunda metalli ftalosiyanın sentezlenir.



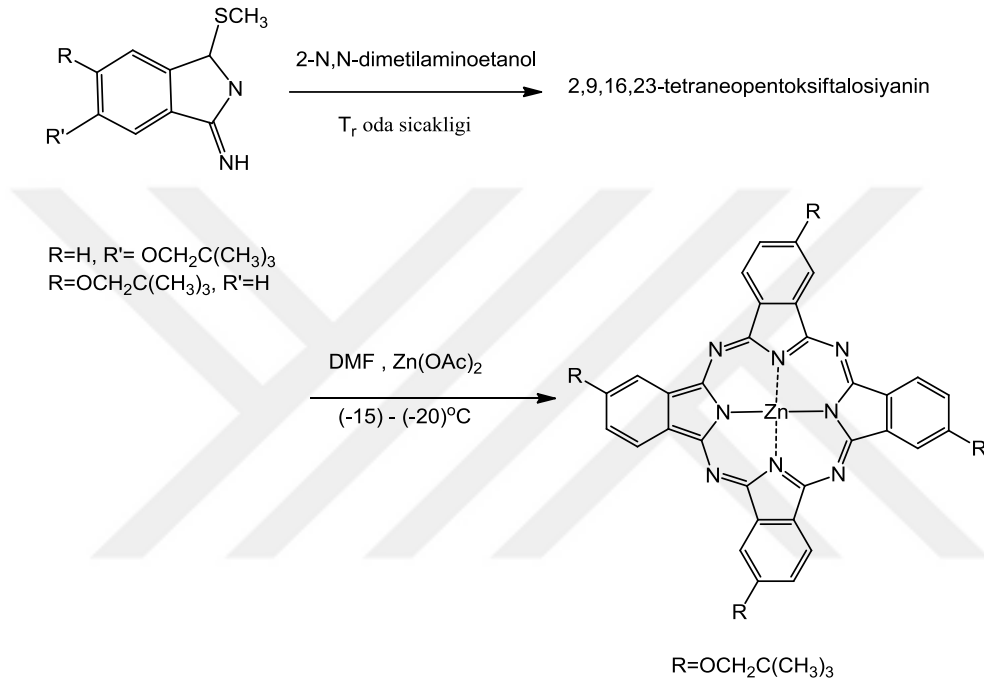
Şekil 1.20. Ftalikanhidritten ftalosiyanın sentezi

Şekil 1.21' de kloronaftalin, üre, kobalt ile 263 °C' de veya nitrobenzen, üre, ZnCl_2 , $(\text{NH}_4)_6\text{M}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile perhalosubstitüe ftalikanhidritlerin reaksiyonu sonucu %80 verimle heksadekahalojenli ftalosiyanın sentezlenmiştir. Bu reaksiyonda çinko veya kobalt tuzları kullanılmasına rağmen ürün metalli ftalosiyanın olmamıştır. Bu ilgi çekici yönünden dolayı bu yöntemle süstitüent yönlendirmeli metallsiz ftalosiyanın sentezi olarak adlandırılır [16].



Şekil 1.21. Hekzadekahalojenli ftalosiyanın sentezi

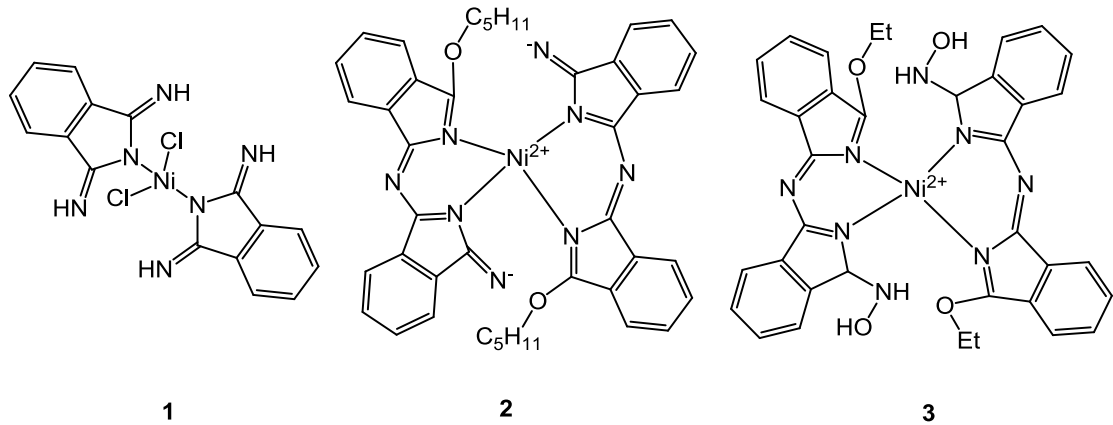
Son zamanlarda yapılan çalışmalar ile -20°C gibi düşük sıcaklıklarda dahi ftalosiyanin sentezlenebileceği gösterilmiştir. Bu yöntem ile 1-imino-3-metiltio-5-neopentoksiizindolenin oda sıcaklığında 2-N, N-dimetilaminoetanolla reaksiyonu sonucu 2, 9, 16, 23-tetraneopentoksiftalosiyanin izomer karışımı %5-18 verim ile elde edilmiştir. Aynı reaksiyon çinko asetat ile $(-15)-(-20)^{\circ}\text{C}$ 'de yapıldığında 2, 9, 16, 23-tetraneopentoksiftalosiyaninatoçinko(II) bileşiği elde edilmiştir (Şekil 1.22) [16].



Şekil 1.22. Düşük sıcaklıkta ftalosiyanin sentezi

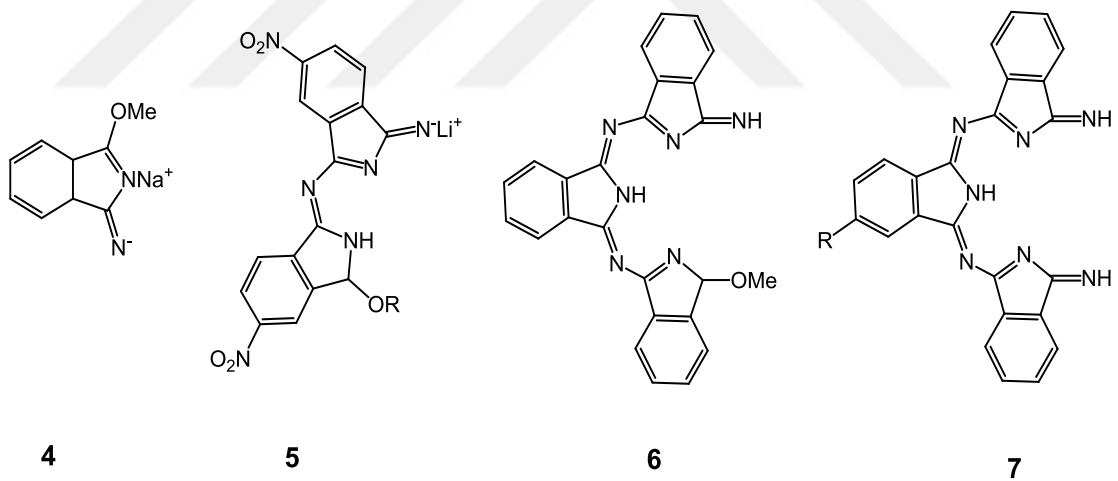
1.6.4. Ftalosiyanin Bileşiklerin Oluşum Mekanizması

Ftalosiyaninlerin; uygulanan reaksiyon şartlarının farklı, kullanılan başlangıç maddelerinin çok çeşitli olması ve reaksiyonun yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi nedeniyle reaksiyon mekanizmaları tam olarak aydınlatılamamıştır [17]. Farklı başlangıç maddelerine ve reaksiyon şartlarına göre çeşitli ftalosiyanin oluşum basamakları önerilmiştir [18]. Mesela ftalonitril gibi ftalik asitleri üre içerisinde çözerek ftalikanhidrite dönüşmesinin mekanizması kabul edilmiştir fakat tam olarak anlaşılamamıştır [19]. Örneğin; nikel (II) klorür ve izoindolinin pentan-1-ol içerisindeki reaksiyonunda gözlenen 1 ve 2 numaralı ara ürünlerin [20] yada elektrokimyasal bir metodla gözlenen 3 numaralı ara ürünün oluşumu [21] ile genellenemez (Şekil 1.23).



Şekil 1.23. Metalli ftalosiyenin reaksiyonunda oluşan ara ürünler

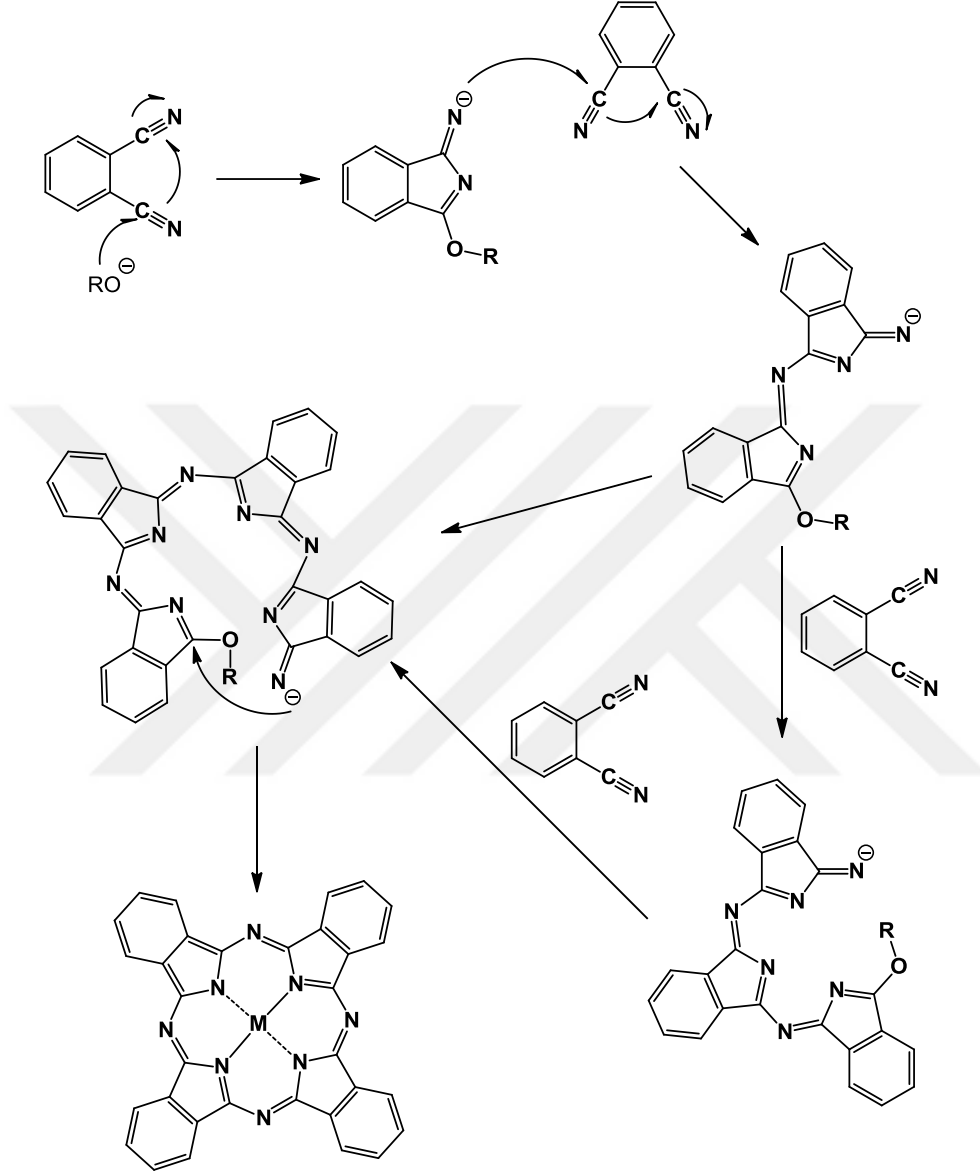
Metalsiz ftalosiyenin reaksiyonlarında herhangi bir template etki olmadığından metalli ftalosiyenin sentezlenirken oluşan ara ürünler oluşmaz. Bu reaksiyonlar bazı ara ürünler üzerinden yürümek zorundadır [22]. İzole edilebilen bu ara ürünler Şekil 1.24’ de gösterilmektedir;



Şekil 1.24. Ftalosiyenin sentezinde izole edilebilen bazı ara ürünler

Metalsiz ftalosiyenin ve metalli ftalosiyenin reaksiyon mekanizmaları arasındaki fark ancak uygulanan reaksiyon şartlarının tamamen aynı olması durumunda tartışılabilir. Ftalonitril üzerinden alkol ve baz olarak da kendi alkoksiti varlığında ftalosiyenin oluşumu üzerinde çalışılmıştır [23]. Son zamanlarda önerilen husus, ftalosiyenin oluşturacak ilk ara ürünün oluşumu sırasında ortamda metal atomu olsa bile template etkinin olmamasıdır [24]. Daha sonra metal iyonu ilk dimer ara ürününü oluşturmak için koordinasyon merkezi

olarak hareket eder ve ftalonitril moleküllerine saldırır. Böylece reaksiyonu meydana getiren uzaysal yakınlığı sağlar (Şekil 1.25) [25].



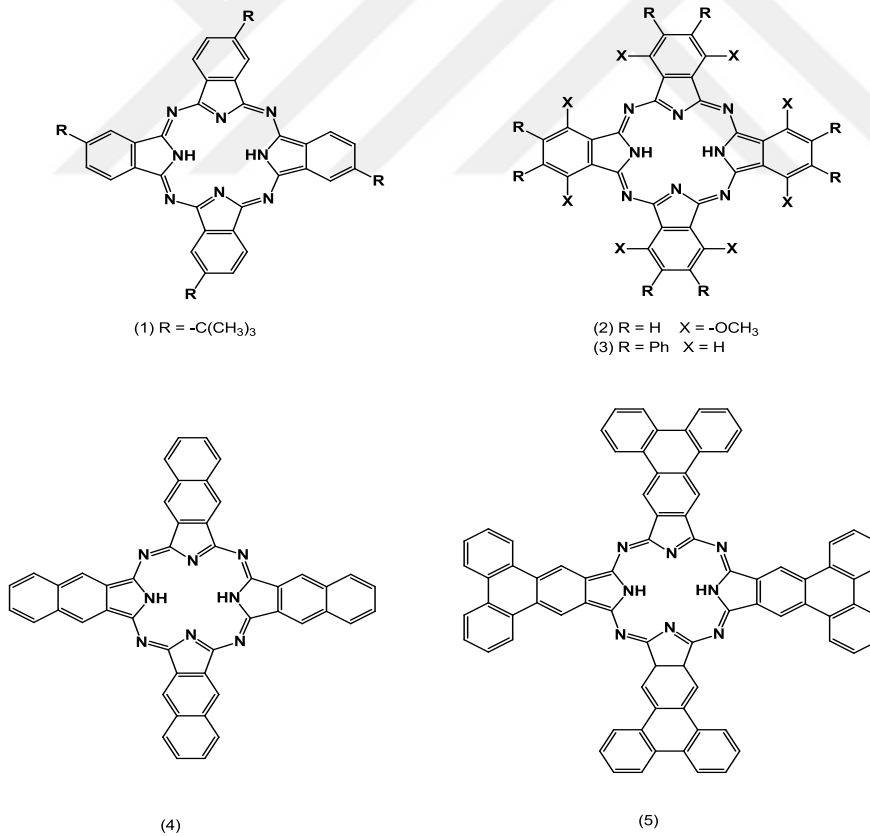
Şekil 1.25. Ftalosiyanın oluşum mekanizması

1.6.5. Ftalosiyaninleri Saflaştırma Yöntemleri

Substitue olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyaninleri saflaştırma işlemi; sublimasyon metoduyla veya derişik sülfirik asitte yada derişik nitrik asitte içerisinde çözüp süzdükten sonra, buzlu suda çöktürme ile yapılmaktadır. Ftalosiyanın bileşğinin kuvvetli asitlere karşı olan dayanıklılığı ve yüksek sıcaklıklara (~550°C) kadar

ısıtıldıklarında gösterdikleri kararlılıktan dolayı bu klasik saflaştırma yöntemleri uygulanıyor [26].

Çözünebilen metalli ftalosiyanimlerde saflaştırma ekstraksiyon ve kristallendirme yoluyla yapılabilirken, çözünmeyen ftalosiyanimler için bu yöntemler uygulanamaz. Substitüe ftalosiyanimler büyük molekül ağırlıkları ve sübstütie gruplar arasındaki dipol etkileşimden dolayı süblimasyon yöntemi ile saflaştırılamazlar. Mesela okta-substitüe ftalosiyanimler süblime edilemezken, 2, 9, 16, 23-tetra-t-butil ftalosiyanimler süblimleşme ile saflaştırılabilirler. Örneğin; Şekil 1.26.' deki tetra-t-butil ftalosiyanim (1), 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-oktametoksi ftalosiyanim (2) ve 2, 3-naftalosiyanim (4) derişik H_2SO_4 içerisinde çözündükleri zaman bozunurlar. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktafenilftalosiyanim (3) derişik H_2SO_4 'e çözündüklerinde sülfolanarak substitüsyona uğrarlar. Tetra-2, 3-trifenilenoporfirazinato bakır(II) (5) gibi bazı ftalosiyanimler ise derişik H_2SO_4 ' de çözünmezler. Bundan dolayı H_2SO_4 ' de çözüp buzda çöktürme uygulanmaz [27].



Şekil 1.26. Saflaştırılamayan bazı ftalosiyanimler

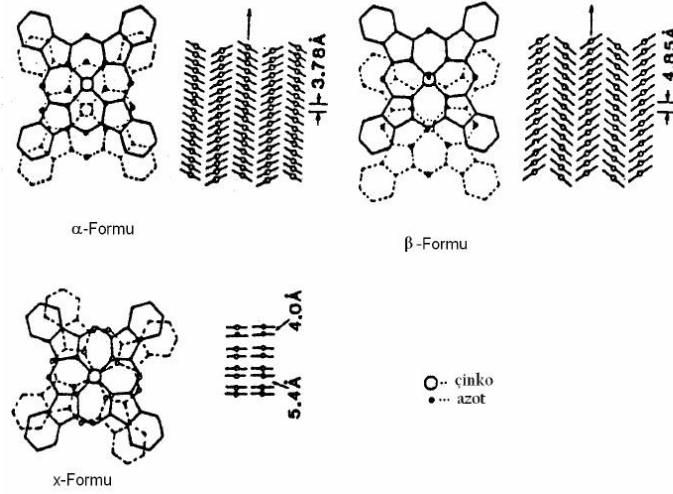
Substitue ftalosiyaninleri saflaştırmak için kullanılan metodlar şunlardır:

- 1) özünürlüğü az olan ftalosiyaninleri çeşitli çözücülerle yıkayarak, çözünen safsızlıklardan uzaklaştırmak,
- 2) Derişik H_2SO_4 ’ de çözdükten sonra soğuk suda çöktürmek,
- 3) Amino süstitüe ftalosiyaninleri derişik HCl içerisinde çözme ve sulu bazik ortamda çöktürmek,
- 4) Alümina ve silika jel gibi dolgu maddeleri kullanılarak kolon kromatografisi uygulamak,
- 5) Jel geçirgenlik kromatografisi,
- 6) İnce tabaka kromatografisi (TLC),
- 7) Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)
- 8) özünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için, çözünen ftalosiyaninlerin ekstraksiyonu ve daha sonra ekstrakte edilen ftalosiyanini kristallendirmediir [28].

1.6.6. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

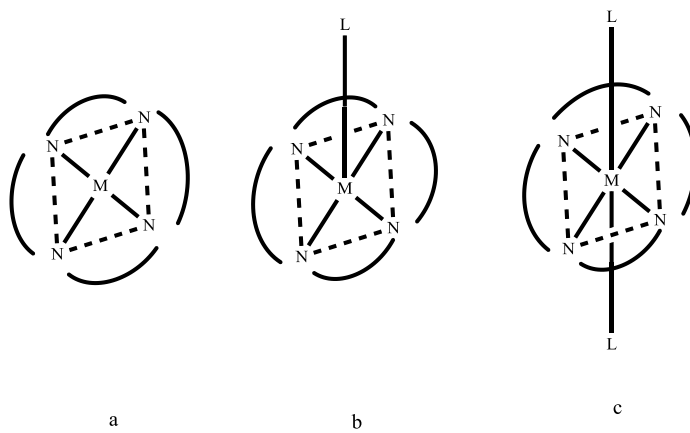
Ftalosiyaninlerin en önemli iki özelliğı yüksek kararlılıkları ve kristal yapılarına bağılı olarak sahip oldukları renkleridir. Ftalosiyaninler, yapılarına bağılanan metale göre maviden yeşile kadar birçok renge sahiptir.

Ftalosiyaninlerin, üretim şekline göre birçok farklı kristal yapısı mevcuttur [29]. Bunlardan en önemli olan kristal yapıları α -formu ve β -formudur. Bu iki kristal yapısından farklı olarak birde X-formu vardır. Bu yapılar birbirinden X-ışını difraksiyonu yöntemi ile ayırdedilebilir. Termodinamik olarak β - formu α - formundan daha kararlıdır ve en çok rastlanan yapıdır. şekil 1.27.’de gösterilen α -formu sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşmuştur, β -formu ise metal atomun, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. Sentez yapılırken polar çözücüler kullanılırsa α -formu, organik çözücüler kullanıldığında ise β -formu oluşur. α -formu $200^\circ C$ ’nin üzerinde ısıtılırsa daha kararlı yapı olan β -formuna dönüşür. X-formu ise α -formunun öğütölmesi ile elde edilir. X-formunun, infrared bölgesinde kuvvetli absorpsiyon pikleri vermesinden dolayı ilgi çekmiştir [30].



Şekil 1.27. Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

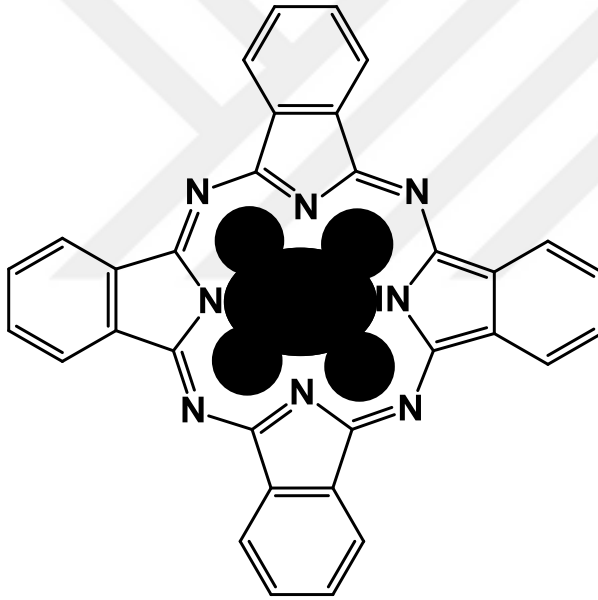
Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemsel yapıdadır. Ftalosiyanin molekülünün düzlemsellikten sapması $0,3 A^\circ$ ve molekülün kalınlığında yaklaşık $3,4 A''$ dur [31]. Robertsonun ftalosiyaninler ile yaptığı çalışmalarda metalsiz ftalosiyaninlerin D_{2h} simetrisinde, metalli ftalosiyaninlerin ise D_{4h} simetrisine uyduğu görülmüştür [32]. Ftalosiyanin molekülüne bağlanan metalin konumuna bağlı olarak, 4 koordinasyon sistemli kare düzlemsel yapılar oluşmaktadır. Çeşitli moleküllerin aksiyal olarak bu metale bağlanması ile 5 koordinasyon sistemli kare düzlemsel piramidal ve 6 koordinasyon sistemli tetragonal simetrik yapılar oluşur (Şekil 1.28) [33].



Şekil 1.28. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi a) Kare Düzlem, Dört Koordinasyonlu b)Kare Tabanlı Primit, Beş Koordinasyonlu c)Tetragonal, Altı Koordinasyonlu

Ftalosiyanimler büyük makro moleküller ve düzlemsel yapıda oldukları için kolayca kümelenirler. Ftalosiyanimler genel olarak su ve organik çözücülerde çok az veya hiç çözünmezler [34]. Fakat ftalosiyanimler yapılan uygulamalarda kullanılabilmesi için çözünür olması lazımdır. Ftalosiyanimlerin çözünürlüğünün düşük olması bir dezavantajdır, fakat ftalosiyanim molekülünün periferik ve nonperiferik konumlarına uzun alkil zincirleri veya hacimli grupların bağlanması ile organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırılabilir [35].

Porfirinlerin yapılarındaki gibi ftalosiyanimlerde 16 atomu ve 18π elektron sistemiyle Hückel kuralına ($4n+2$) göre aromatik yapıdadır (Şekil 1.29). Makrosiklik halkaya bir metal iyonu veya iki proton bağlanması ile nötrallite sağlanmaktadır. Ftalosiyanimlerin π elektronlarınca zengin olmasından dolayı UV-vis bölgesinde 400-700 nm arasında absorpsiyon yaparlar [35].



Şekil 1.29. Ftalosiyanimlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı

Ftalosiyanimlerin çoğu erime noktasına ulaşmadan bozunduğu için erime noktası yoktur. Ftalosiyanimler kararlı bileşikler olup, 400-500 °C'ye kadar bir bozunmaya uğramazlar ve yüksek vakumda, 500 °C'nin üzerinde süblimleşir. Bazı metal kompleksleri vakumda 900 °C'ye kadar bozunmaya uğramadan kalabilir [36].

Metalli ftalosiyanimlerde metal ile ftalosiyanim arasındaki bağın çok kuvvetli olması ve molekülün aromatik özellik taşımasından dolayı HNO₃ dışında anorganik asitlerle olan reaksiyonunda bir değişiklik olmaz. Ftalosiyanimler HNO₃ ve KMnO₄ gibi kuvvetli

oksitleyici reaktiflerle reaksiyona girerek yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler [37].

Ftalosiyaninler; yarı iletkenlik, foto iletkenlik, fotosensitizör, lüminesans ve fosforesans gibi özelliklerinden dolayı da geniş inceleme alanı bulmuştur [37].

1.6.7. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninlerin sentezinde, aromatik o-dikarboksilli asitler veya bu asitlerin amid, imid ve nitril türevleri başlangıç maddesi olarak kullanılır. Ftalosiyanin sentezinde; karboksil grupları, doymamış aromatik gruplara direkt bağlanmalıdır. Eğer; karboksil grupları, doymamış aromatik gruplara direkt bağlı değilse ftalosiyanin sentezi gerçekleşmez. Ayrıca ftalosiyanin sentezinde karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ olmalıdır [38].

Ftalosiyaninler dört iminoisoidinden oluşmuş oldukça gergin makro halkalardır. Ftalosiyanin molekülünün merkezinde bulunan iki hidrojen atomunun periyodik tablodaki metallerle yer değiştirmesi ve periferik pozisyonlara çeşitli substituentlerin takılması ile birçok metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir [39]. Metalli ftalosiyaninlerin sentezi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ile ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere göre daha yüksektir [27].

Merkez atomunun, ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde önemi büyüktür. Metal iyonunun çapı ile ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapı ile uygun ise molekül kararlıdır. Ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı $1.35 \text{ \AA}$ dur. Ftalosiyanine bağlanan metalin iyon çapı bu değerden çok büyük veya çok küçük ise metal ftalosiyaninden kolayca ayrılabilir [38].

Metalli ftalosiyaninler, elektrovalent ve kovalent ftalosiyaninler olmak üzere 2'ye ayrılırlar. Elektrovalent ftalosiyaninler yapılarında alkali ve toprak alkali metallerini içerirler. Bu ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler; fakat seyreltik anorganik asitler, sulu alkol veya su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Elektrovalent ftalosiyaninler vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar [38-39].

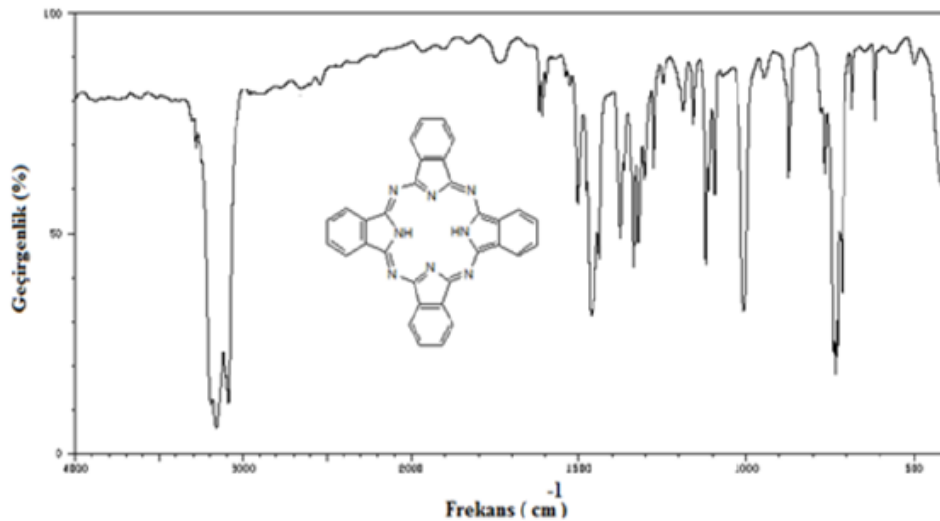
Kovalent ftalosiyaninler elektrovalent ftalosiyaninlere göre daha kararlıdır. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olmasından dolayı, nitrik asit dışında diğer

anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Klornaftalen, kinolin gibi organik çözücülerde kısmen çözünürler[38].

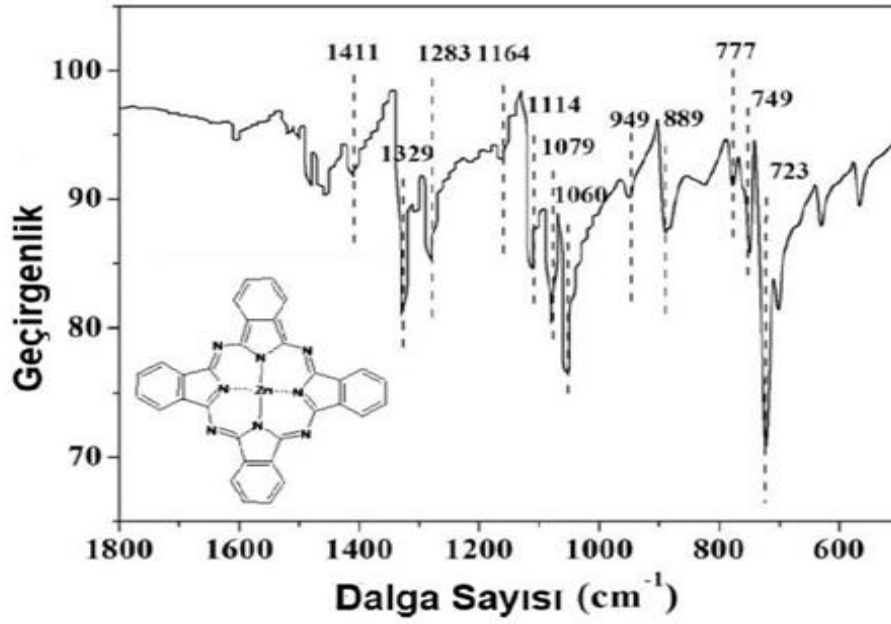
1.6.8. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

Ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısı çok fazla ve karmaşıktır. Bunun nedeni ftalosiyaninlerin sahip olduğu büyük makrohalkalı yapısıdır. Bundan dolayı FT-IR spektrumunda görülen bandların hepsini karakterize etmek zordur [40].

IR spektrumunda ftalosiyaninlere ait görülen temel pikler; 3030 cm^{-1} 'de C-H titreşim gerilme pikleri, 1600 ve 1475 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait C=C titreşim pikleri, 750 ve 790 cm^{-1} arasında düzlem dışı C-H gerilme pikleridir. Bu piklerin hepsi aromatik ftalosiyanin halkasında görülen piklerdir [41]. IR spektrumunda metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin arasındaki fark, ftalosiyaninin iç kısmındaki (-NH) titreşimlerinden kaynaklanır. Bu ayırt edici zayıf (-NH) titreşimleri metallsiz ftalosiyaninlerde 3280 cm^{-1} 'de gözlenir(Şekil 1.30), metalli ftalosiyanin de ise bu pik görülmez (Şekil 1.31) [42]. Metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında görülen fark, aynı ftalosiyaninlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır [43].

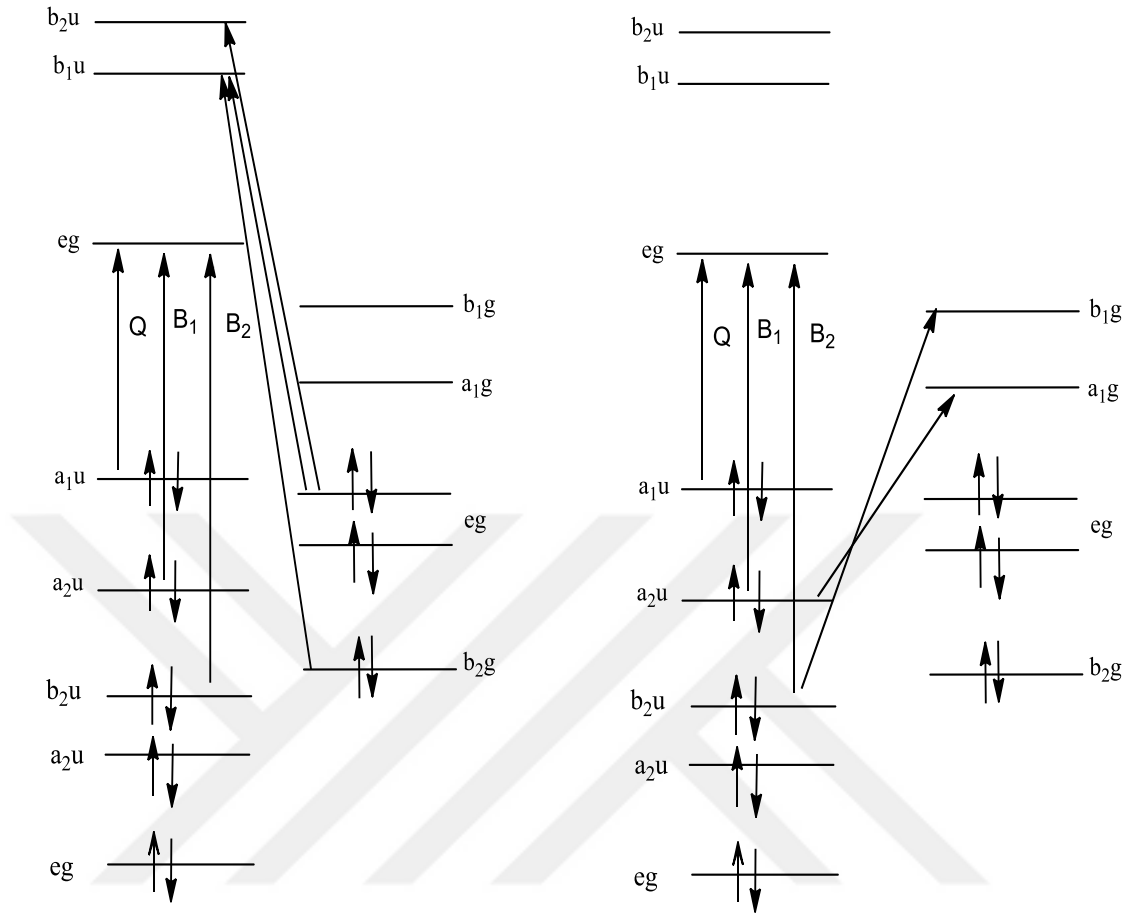


Şekil 1.30. Sübstitüe olmamış metallsiz ftalosiyaninyapısının FT-IR spektrumu



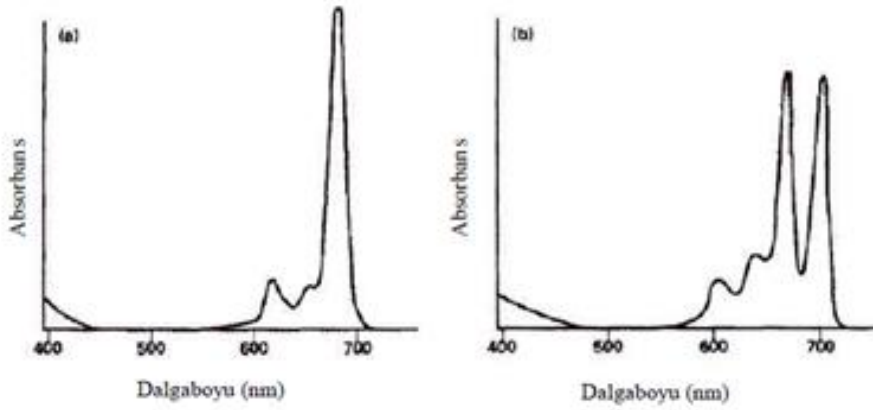
Şekil 1.31. Süstitüe olmamış metalli ftalosiyanin yapısının FT-IR spektrumu

Yapısı tabiatta mevcut olan porfirinlerin yapısına benzeyen ftalosiyaninler sentetik makrosiklik organik moleküllerdir [44]. Ftalosiyaninler π elektronlarınca zengin olduklarından dolayı UV-vis bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden dolayı karakteristik absorpsiyon pikleri verirler [27]. Ftalosiyaninlerin şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen ve 650–720 nm arasında absorpsiyon veren bölge Q bandları olarak adlandırılır (Şekil 1.32). Q bantları ftalosiyanin halkasının en yüksek dolu molekül orbitalinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül orbitaline (LUMO) geçişiyle oluşmaktadır [45].



Şekil 1.32. Ftalosiyanimlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B Bandlarına sebep olan elektronik geçişler

Şekil 1.33' de görüldüğü gibi Q bandları ftalosiyanimlerin metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metallsiz ftalosiyanimler D_{2h} simetrisine sahiptirler. Sahip oldukları bu moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band verir. Metalli ftalosiyanimler sahip oldukları D_{4h} simetrisinden dolayı tek ve şiddetli band verirler [46].



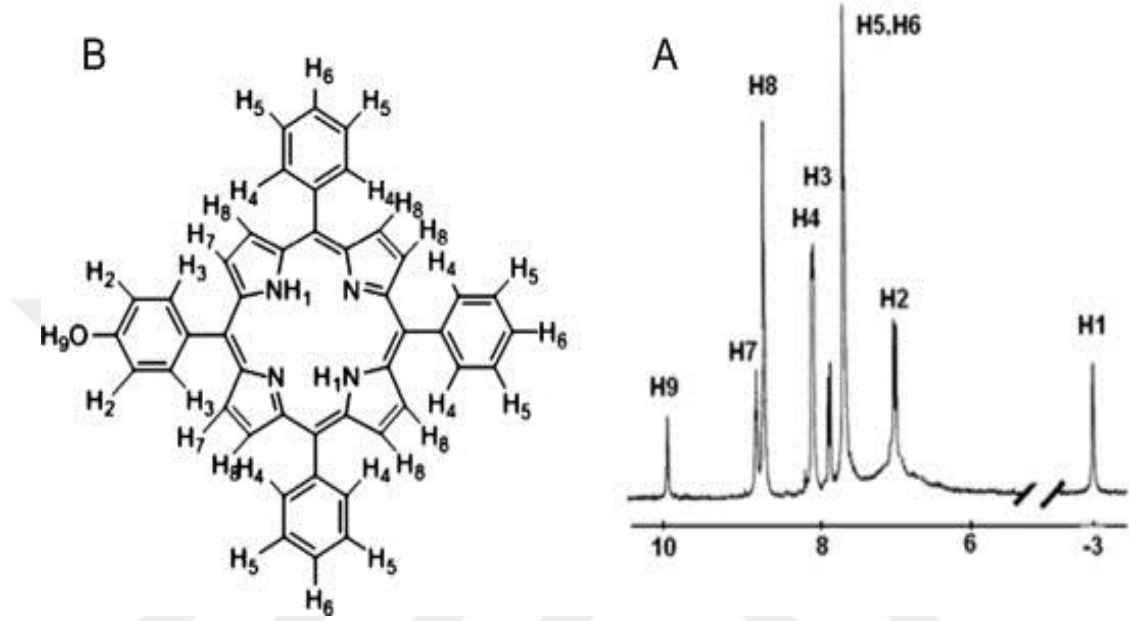
Şekil 1.33. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların UV- Vis spektrumları (Q bandı), a) bakır ftalosiyanın, b)metalsiz ftalosiyanın

Ftalosiyanınların UV-Vis spektrumunda görülen en önemli bandlardan biride $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan B (Soret bandı) bandıdır. 420-320 nm civarında görülen B bandları karakteristik olup, Q bandından daha düşük şiddetlidir [46].

Metalli ftalosiyanınlarda $\pi-\pi^*$ geçişleri; çözücü konsantrasyonu ve polaritesine bağlı olmakla beraber, metal iyonuna da bağlı olarak değişmektedir. Genelde metalli ftalosiyanınların kloroform içinde alınan UV/Vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir band, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir band gözlenmektedir. Bu bandlar monomerik ftalosiyanınından kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücülerde spektrum aralığında 675 nm'deki Q bandının şiddetinin oldukça azaldığı, 630 nm'de yeni bir band meydana geldiği görülür. Bu da bize agregasyon oluşumunu göstermektedir. Konsantrasyonun yeterince düşük olduğu durumlarda sadece monomer yapı söz konusu olmakta ve iki absorpsiyon bandından 700 nm civarında görülen band şiddetlenmektedir. Konsantrasyonun artışı agregasyonu meydana getirdiğinden; dimer, timer vs. oluşumu sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artarken diğeri azalmaktadır [47].

Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların organik çözücüler içerisindeki çözünürlüğü iyi olmadığı için NMR spektroskopisinden etkin bir şekilde yararlanılamamıştır. Fakat ftalosiyanınlara bağlanan süstitüe gruplar sayesinde çözünürlüklerinin artması ile bu yöntem kullanışlı hale gelmiştir. Düzlemsel yapıda 18 π elektron sistemine sahip olan ftalosiyanınların, ^1H -NMR spektrumunda gözlenen en ilginç özellik ftalosiyanınin çekirdeğinde bulunan $-\text{NH}$ protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır [48]. Ayrıca ftalosiyanınların çözücü konsantrasyonuna ve agregasyonuna bağlı olarak ^1H -NMR

spektrumlarında piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır [49]. Ftalosiyanın aromatik halka protonlarının pikleri düşük alanda ortaya çıkarken, aksiyel bağlı ligantların protonları ise yüksek alana doğru kayma gösterirler. Yüksek alana kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır (Şekil 1.34) [50].

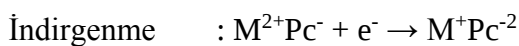
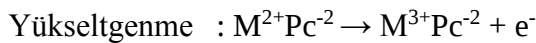


Şekil 1.34. Metalsiz ftalosiyanın NMR spektrumu

Metalli ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyası birçok redoks yöntemi içerdiği için oldukça geniştir. Ftalosiyanın elektrokimyasal özelliklerinin temelini, ftalosiyanın merkezine bağlanan farklı atomlar ile 18π -elektron sistemi arasındaki etkileşim ve farklı süstituentlerin bu etkileşimlere etkilerinden kaynaklanmaktadır [51].

Ftalosiyanın teknolojik uygulamalarda kullanılmasının nedeni ilginç elektrokimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyanın bileşiği temel halde iki negatif yük taşır ve $Pc(-2)$ şeklinde gösterilir. Ftalosiyanın hem indirgenme hem de yükseltgenme yapabilen bileşiklerdir. Ftalosiyanın halkasında meydana gelen bir elektronlu, elektron transferi sonucunda indirgenme ile $Pc(-3)$, $Pc(-4)$, $Pc(-5)$ ve $Pc(-6)$, yükseltgenme ile de $Pc(-1)$ ve $Pc(0)$ oluşabilmektedir [52].

Metalli ftalosiyanın indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları şu şekilde gösterilir:



Ftalosiyeninler bu şekilde meydana getirdiği birçok elektrokimyasal sistemde halka veya metal merkezli indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları vermektedir [52]. Genellikle; ftalosiyenin halkasındaki indirgenme reaksiyonları elektrokimyasal olarak geri dönüşümlü, yükseltgenme reaksiyonları ise elektrokimyasal olarak geri dönüşümsüzdür [52].

Redoks aktif metal merkezi içermeyen veya metalsiz ftalosiyenin için en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ile en düşük enerjili boş orbital (LUMO) arasındaki enerji farkı 1,5 V büyüklüğündedir. Bunun nedeni 1. indirgenme potansiyeli ile 1. yükseltgenme potansiyeli arasındaki farktır [52].

Ftalosiyeninlerin sahip olduğu bu elektrokimyasal özellikler; elektrokatalitik, fotokatalitik, elektrokromik display sistemleri, metal ve gaz sensörü uygulamaları gibi birçok teknolojik uygulama da kullanma potansiyeline sahiptir [53].

1.6.9. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

1.6.9.1. Pigment ve Boyar Madde Alanındaki Kullanımı

Ftalosiyenin ilk bulunduğu yıllarda, Imperial Chemical Industries çalışanları tarafından çok iyi pigment (Boyar Madde) özelliğinin olduğu anlaşılmıştır. İlk kez 1935 yılında, Monastral Blue (Manastır mavisi) ismi ile bakır ftalosiyenin (CuPc) endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Bakır ftalosiyenini tekrar sülfürik asitte çöktürerek daha parlak olan küçük a-tipi tanecikli bakır ftalosiyenin üretilmiştir. Bu üretilen parlak ftalosiyeninlerin daha büyük mat b-tipi taneciklere dönüşmemesi için kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyeninler kullanılmıştır [54]. Ftalosiyeninler mükemmel mavi ve yeşil renklerinden dolayı birçok endüstriyel alanda boyar madde olarak kullanılmaktadır. Bunlar; tekstil, baskı ve dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde, deterjan, sabunların ve diğer temizleyicilerin renklendirilmesinde kullanılır [55].

1.6.9.2. Katalizör Olarak Kullanımı

70' den fazla metal ile koordinasyon yapabilen ftalosiyaninler, merkezlerinde bulunan redoks-aktif merkez metal iyonları sayesinde birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlerler.

Birçok reaksiyonda, reaksiyona giren maddeler ve katalizör olarak kullanılan metalli ftalosiyaninler çözelti fazında olduğu için homojen katalitik işlemler oluşur. Fakat bunun yanında metalli ftalosiyaninin katı fazda olduğu heterojen işlemlerde vardır. Bu işlemler katalizörün geri kazanımının kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Heterojen katalitik sistemler, maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijen indirgenmesinde kullanılan sistemlerden biridir. Bu sistemlerde pahalı platin metal elektrodlar yerine metalli ftalosiyanin ile kaplanmış prolitik grafit kullanılmıştır [56].

Metalli ftalosiyaninler sadece indirgeyici katalizör olarak kullanılmaz. CoPc ve FePc' ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Ham petrolün içerisinde bulunan kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında CoPc ve FePc kullanılır. Bu işlemede MeroX işlemi denir [56].

1.6.9.3. Optik Veri Depolama Alanındaki Kullanımı

Ftalosiyaninler yüksek kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerlerine uygunlukları ile bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolamada çok kullanılan malzemeler olmuşlardır [57].

Araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerinde kullanılmaya uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye yönelik olmuştur. Ftalosiyaninler ince bir film haline getirilerek, malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma ile noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde oluşan delikler optik olarak fark edilerek okuma veya yazma işlemi gerçekleştirilmektedir [58].

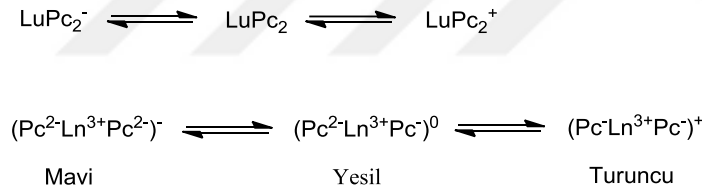
Bu yöntem son 10 yılda kompakt diskler (CD) üzerine optik veri depolamada müzik ve bilgisayar endüstrisinde çok önemli bir yere sahiptir [57].

1.6.9.4. Elektrokromik Görüntüleme Alanındaki Kullanımı

Elektromizm, malzeme üzerine elektrik alan uygulandığında malzemenin renk değiştirdiği çift yönlü işlemlere denir. Ftalosiyanın bileşiklerinin sahip oldukları kimyasal ve termal kararlılık, iletkenlik ve redoks aktiflik gibi özelliklerinin değişebilir olmasından dolayı elektromizm gibi birçok alanda uygulanması ve gelişmesi sağlanmıştır.

Elektrokromik bileşikler olarak isimlendirilen bu maddeler görüntü panolarında, akıllı malzeme yapımında, otomobil aynalarının renginin hava koşullarına göre otomatik olarak değişiminde, güneş gözlükleri, saat ekranları gibi birçok yerde kullanılmaktadır.

Bu özellikleri gösteren en iyi ftalosiyaninler, nadir toprak metallerinin oluşturduğu bisftalosiyaninlerdir. Şekil 1.35’ de LnPc_2 formülü ile gösterilen nötral yeşil renkli üründen, LnHPc_2 formülüne sahip nötral mavi renkli ürün elde edilebilir. Bu bisftalosiyaninlerin indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{LnPc}^{1-}]$; spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik gibi oldukça farklı özellikler gösterir [58]. LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümü şu şekildedir:



Şekil 1.35. LnPc_2 Molekülünün elektrokromik dönüşümü

1.6.9.5. Sıvı Kristal Olarak Kullanımı

Yapısında anisotropik moleküller bulunan bazı organik maddelerde kristal halden sıvı hale geçiş iki veya daha fazla basamakta gerçekleşir. Bu maddelerde katı ve sıvı faz arasında olan, hem katı hem de sıvı fazın özelliklerinin bazılarını gösteren, termodinamik açıdan kararlı yeni fazlar oluşur. Böyle özelliklere sahip maddelere sıvı kristal denir [59].

İlk olarak 1960’lı yıllarda bilim adamları sıvı kristale elektriksel bir yük uygulanması ile içerisinde geçmekte olan ışığın özelliklerinin değiştiğini gözlemlemişlerdir. Sıvı kristallerin molekül yapılarının sıvılara göre daha ince ve uzun olmasından dolayı, bu sıvı kristal maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayisinde, bilgisayar ve kalite kontrol cihazlarının ekranlarında, otomotiv sektöründe ve daha birçok farklı sektörde kullanılmaktadır.

Sıvı kristal ftalosiyanimlere ilginin fazla olmasının nedeni, bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma özelliği taşımalarından dolayıdır [60 - 62]. Bu malzemeler ısıtıldıkları zaman kendiliğinde düzenlenerek moleküler kolonları oluşturmaktadır. Oluşan bu kolonlar elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik transferi için önemlidir [63, 64]. Bu özelliklerinden dolayı bu malzemeler yarı iletkenlerde, transistörlerde, güneş pillerinde ve ışık yayan diyotlarda kullanılabilir [65, 66].

1.6.9.6. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri, yarı iletkenlik , elektriksel, optik ve redoks özelliklerinden dolayı belirli çevre koşullarını modifiye edebildikleri için sensör olarak kullanılmaktadır [67].

İletkenlik özellikleri, indirgen yada yükseltgen gazların varlığında değişen kimyasallara karşı daha dirençli olan ftalosiyanimler en çok çalışılan sensörlerdir. Ftalosiyanimlerin avantajı, bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ve farklı organik yarı iletkenlere sahip ftalosiyanimlerin hazırlanabilmesidir.

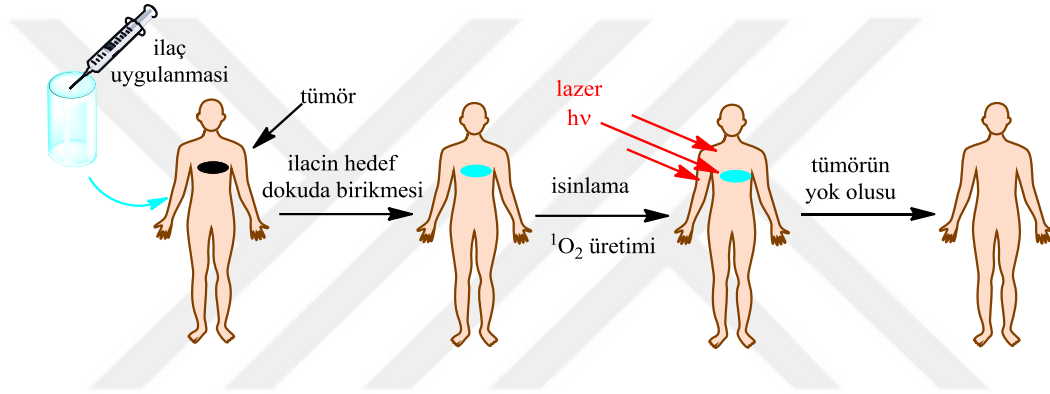
Ftalosiyanimler en fazla elektrokimyasal ve optik sensörlerde kullanılmaktadır. Mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleri de sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer bir özelliktir [68 - 70].

Ftalosiyanimin ince filmleri, elektron veren veya alan gazlara maruz kaldığında UV-vis spektrumları değişmektedir. Bu değişimlerden yararlanılarak optik gaz sensörleri geliştirilmiştir. Gazların elektronik absorpsiyon spektrumunda meydana getirdiği bu değişiklikler bisftalosiyanimlerde metalli ftalosiyanimlere göre daha belirgindir. Bu komplekslerin ince filmleri; NO_x , SO_2 , CO , Br_2 , Cl_2 ve NH_3 gibi gazlardan etkilenmektedir. Mesela; NO_x gibi elektron çekici gazlar Q bandının daha yüksek dalga boyuna kaymasına ve ince filmin renginin yeşilden kırmızıya dönmesine neden olur. Bu olay geri dönüşümlüdür, madde birkaç saat sonra tekrar eski haline döner [71].

1.6.9.7. Fotodinamik Terapi (PDT)

Fotodinamik terapi (PDT), onkolojik, dermatolojik, kardiyovaskular ve oftalmik gibi hastalıkların tedavisinde kullanılan alternatif bir yöntemdir [72]. Bu yöntem; fotoalgılayıcı, ışık ve oksijen olmak üzere üç önemli aşamadan oluşmaktadır [73, 74].

PDT yönteminde foto algılayıcı vücuda verilir ve madde tümörlü doku üzerine yerleşir. Tümörlü doku üzerine yerleşen fotoalgılayıcılar oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilerek singlet oksijen oluşturulur. Oluşan bu singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder (Şekil 1.36) [73].



Şekil 1.36. Fotodinamik tedavi prosesinin şematik gösterimi

1.6.9.8. Manyetik Özellikleri

Organometalik komplekslerin ve birbirine komşu radikal konumları olan polimerlerinde olduğu birçok sistemin manyetik özellikleri incelenmiştir.

Bazı paramanyetik metalli ftalosiyeninlerin katı fazında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görülmüştür. Kritik sıcaklığın üzerinde MnPc' nin β kristalleri paramanyetik özellik gösteren bir ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur [75, 76].

Lee ve arkadaşları β -CuPc' nin kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimlerini incelemiştir [77].

1.6.9.9. Nükleer Kimya

Ftalosiyanimlerin iyonlaşma radyasyonuna karşı sahip oldukları mükemmel kararlılıktan dolayı nükleer kimyada birçok kullanım alanı vardır.

Metalli ftalosiyanimin merkezin de bulunan metal atomunun nötronlarla ışınlanması ile zenginleşmiş radyonükleotidler (^{64}Cu , ^{60}Co , ^{99}Mo) üretilir. Bu nükleotidler ftalosiyanim ile şelat oluşturmaz. Oluşan bu nükleotid-ftalosiyanim karışımını sülfirik asitte çözüp, suda çöktürdükten sonra reaksiyona girmeyen MPC'ler filtrasyon ile ayrılır. Bu işlem 'Szilard Chalmers Prosesi' olarak bilinir. Bu yöntem kullanılarak çok sayıda farklı nükleotid elde edilir [78].

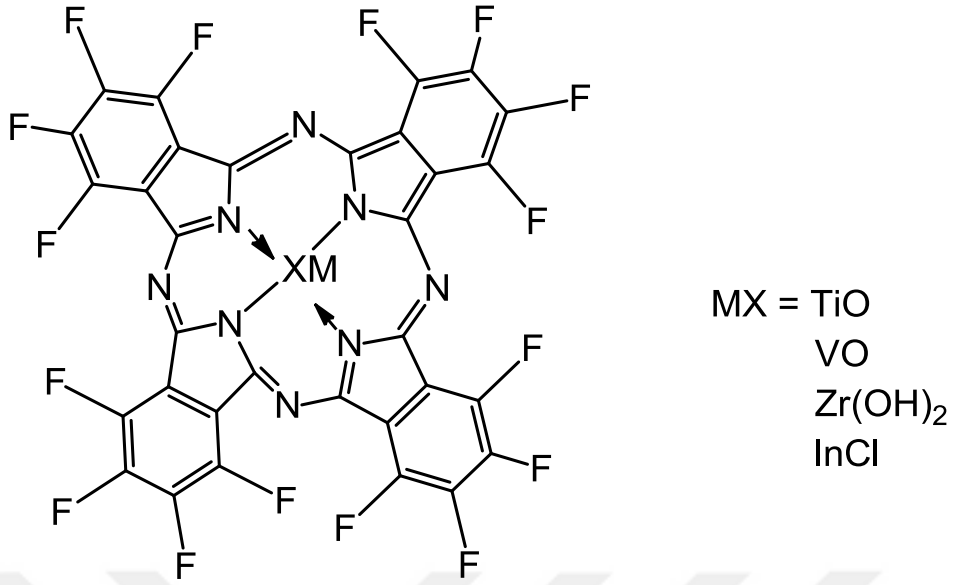
1.6.9.10. Nonlineer Optik Cihazlar

Nonlineer optik cihazlar yani optik sınırlandırıcılar, ışığın belli bir aralıkta ve yoğunlukta ayrılmasında kullanılır. Bu cihazlar iletişim sistemlerinde veya diğer optik sinyal yöntemli uygulamalarda optik sinyallerin yönetilmesinde kullanılır.

İlk yapılan çalışmalarda LiNbO_3 gibi anorganik kristaller içerisinde NLO aktivitesi bulunmuştur. Bu malzemelerin çoğunun NLO tepkilerine düşük yanıt vermesi, ince filmlerin içinde işlem görememesi ve mikro-optikelektronik aletlerde kullanılamaması gibi dezavantajları olmuştur [79].

Birçok ftalosiyanimin nonlineer optik özelliği incelenmiş ve kolaylıkla polarize edilebilen, oldukça konjuge π -elektronları ağının varlığından dolayı nonlineer optik özelliğine sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 1.37) [80].

Ftalosiyanimlerin optik sınırlandırıcı aletlerde kullanılabilmesi için optik yol uzunluğunun kısa olması gerekmektedir. Bu özelliği sağlayabilmeleri için ftalosiyanimlerin derişik çözeltileri veya geçirgen ince filmleri kullanılır [81].



Şekil 1.37. NLO İncelemelerinde kullanılan hekzadekafloroftalosiyaninler

2. MATERYAL VE METOD

Bu bölümde yapılan sentezde kullanılan araç ve gereçler, kimyasal maddeler, analiz yöntemleri ve başlangıç madde ve komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonuna ilişkin bilgiler sunulmuştur.

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Ftalosiyenin sentezinde kullanılan araç ve gereçler;

- Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda beher ve reaksiyon balonları, huni, pipet, mezür, baget ve labaratuvarda kullanılan genel labaratuvar malzemeleri,
- Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı,
- Sıcaklık ölçümü için 100°C ve 200°C'lik termometreler,
- Tartım için Chyo JL 180 model terazi,
- Erime noktası tayini için Shimadzu TA-60WS model DSC cihazı kullanıldı.

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ftalimid, sülfirik asit, nitrik asit, etil alkol, NH₃ gazı, DMF, SOCl₂, sodyumbikarbonat (NaHCO₃), argon gazı, siklododekanol, 4-nitroftalonitril, potasyumkarbonat (K₂CO₃), doymun NaCl çözeltisi, Cu (II) asetat, Zn (II) asetat, Co(II) asetat, Ni (II) asetat.

2.3. Analiz Yöntemleri

Sentezlenen bileşik ve komplekslerin FT-IR Spektrumları, KBr ile disk haline getirilerek 4000- 400 cm⁻¹ aralığında Perkim Elmer Spectrum One 1000 Series FT-IR spektrometresi ile alındı.

Sentezlenen bileşik ve komplekslerin UV/ görünür bölge spektrumları PG instruments Ltd. T80+UV /görünür bölge spektrofotometresi ile alındı.

Sentezlenen bileşik ve komplekslerin Termal Analizleri Shimadzu TA-60WS (TGA/DTA) ile yapıldı.

Sentezlenen bileşik ve komplekslerin elektrokimyalarına Gamry Reference 600 ile bakıldı.

Sentezlenen bileşik ve komplekslerin ^{13}C - NMR ve ^1H - NMR Spektrumları Bruker Avance 400 FT-NMR spektrofotometresi ile alındı.

Sentezlenen bileşik ve komplekslerin elementel analizleri Leco 932 CHNS elementel analiz cihazı ile yapıldı.

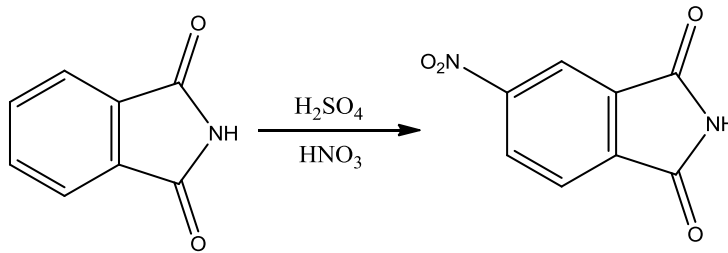
2.4. Başlangıç Madde ve Komplekslerinin Sentezlenmesi

Ftalosiyanın sentezinde ilk olarak başlangıç maddeleri sentezlenir. Bunlar; 4-Nitroftalimit, 4- Nitroftalamit ve 4- Nitroftalonitrilidir.

2.4.1. 4-Nitroftalimit Sentezi

200 ml H_2SO_4 ve 50 ml HNO_3 ayrı ayrı buz banyosunda soğutuldu. Sonra HNO_3 in sıcaklığı artmayacak şekilde buz banyosunda bulunan H_2SO_4 ile yavaş yavaş karıştırılarak ilave edildi. 40 gram ftalimid sıcaklık 10°C yi geçmeyecek şekilde, 2 – 2.5 saatte azar azar eklendi (Şekil 2.1). Yarım saat daha buz banyosunun içerisinde karıştırıldıktan sonra, buz banyosundan çıkartıldı ve 1 saatte oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu arada sıcaklık 35°C ye yükseltildi ve sarı renkli tanecikler çözüldü. 1 saat sonra karışım 0°C ye soğutuldu ve yaklaşık 1 kg buza dökülerek çökmeye bırakıldı. Sarı renkli çökelek süzüldü ve nötralleşinceye kadar saf su ile yıkandı ve 800 ml etil alkolde kristallendirildi. Sarı renkli kristaller süzülerek, soğuk etil alkolle yıkanıp kurutuldu.

Ürün	: $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	Mol Ağırlığı	: 192 g / mol
Ürün Miktarı	: 13.5 g	Verim	: %26
E.N.	: 195°C		

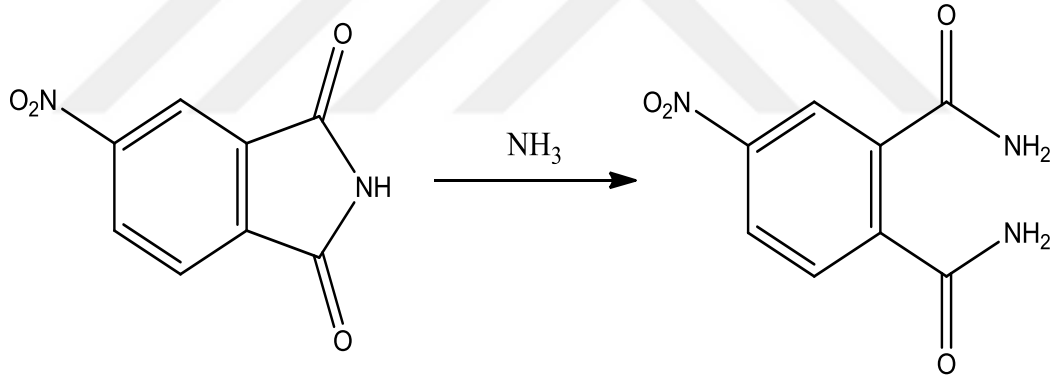


Şekil 2.1. 4-Nitroftalimid Sentezi

2.4.2. 4-Nitroftalamit Sentezi

400 ml' lik bir behere 13.5 g 4-Nitroftalimit ve 200 ml etil alkol ilave edilerek oda sıcaklığında karıştırıldı (Şekil 2.2). Süspansiyon halindeki bu karışımdan oda sıcaklığında NH₃ gazı geçirildi. Reaksiyondan alınan numunenin IR spektrumu çekilerek, reaksiyon takibi yapıldı. IR spektrumundan, reaksiyonun başlatılmasından 10 dakika sonra 3328 cm⁻¹ deki amirlere ait olan N-H gerilme piki ve 1704 cm⁻¹ deki şiddetli amit karbonili (C= O) pikleri oluşunca ftalamite dönüştüğü anlaşıldı ve hemen reaksiyon durduruldu. Meydana gelen çökelek süzöldü, soğuk su ile birkaç defa yıkandı ve kurutuldu.

Ürün	: C ₈ H ₇ N ₃ O ₄	Mol Ağırlığı	: 209,16 g/ mol
Ürün Miktarı	: 9.919 g	Verim	: %62.5
E.N.	: 198 °C		

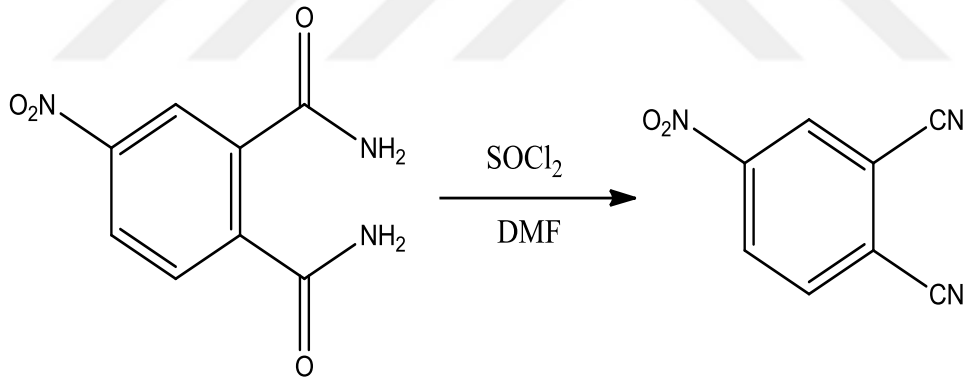


Şekil 2.2. 4- Nitroftalamid Sentezi

2.4.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi

250 ml' lik üç boyunlu bir balonda 70 ml DMF argon gazı altında tuz – buz banyosunda 0 °C' ye kadar soğutuldu. İçerisine 10 ml tiyoniklorür (SOCl₂) sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde azar azar eklendi. Daha sonra 9.19 g 4-Nitroftalamid sıcaklık 5 °C' yi geçmeyecek şekilde eklendi (Şekil 2.3). Bir saat buz banyosunun içinde karıştırıldı. Sonra karışım 2 saatte oda sıcaklığında karıştırıldı ve 500 g buz içerisine dökülerek çöktürüldü. Çöken beyaz renkli ürün süzöldü. Süzölen ürün önce saf suyla sonra 100 ml % 5' lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisi ile ve en son yine soğuk saf su ile yıkanarak kurutulmaya bırakıldı.

Ürün	: C ₈ H ₃ N ₃ O ₂	Mol Ağırlığı	: 173 g/ mol
Ürün Miktarı	: 1.73 g	Verim	: % 22.7
E.N.	: 141°C		



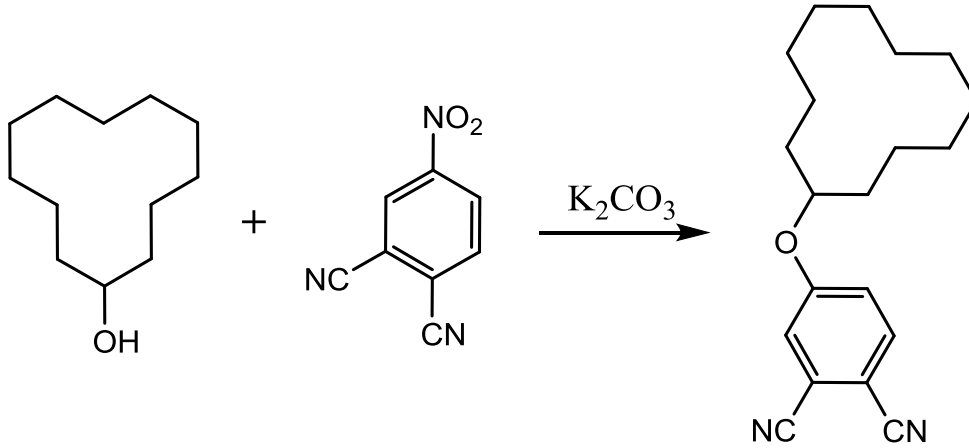
Şekil 2.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi

2.4.4. 4-(dodesiloksi)ftalonitril Sentezi

25 ml DMF (Dimetilformamid) 250 ml' lik balonda argon atmosferinde yarım saat karıştırıldı ve içerisine 1.84 g (10 mmol) siklododekanol ilave edildi. Siklododekanol çözündükten sonra 1.73 g (10 mmol) 4-nitroftalonitril reaksiyon ortamına eklendi. 2.8. g (0.02 mol) K₂CO₃ azar azar eklendi (Şekil 2.4). Reaksiyon karıştırılarak 80 °C' de 30 saat devam etti. 30 saat sonra alınan FT-IR spektrumunda 1536 cm⁻¹ ' de görülen NO₂ piklerinin kaybolduğu görüldü ve reaksiyon durduruldu. Elde edilen ürün 400 ml suya dökülerek çöktürüldü. Çöken madde süzüldü ve yıkandı. Elde edilen sarı renkli ürün kurumaya bırakıldı.

Erime noktası tayini cihazı ile erime noktasına bakıldı ve saf olmadığı anlaşıldı. Ürün tekrar alkolde çözündü ve çözünmeyenler süzülerek kristallendirilmeye bırakıldı. IR bakıldı ve kristallerin saf olduğu anlaşıldı.

Ürün	: C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O	Molekül ağırlığı	: 310.43 g /mol
Ürün miktarı	: 2 g	Verim	: % 61
Erime noktası	: 256 °C		

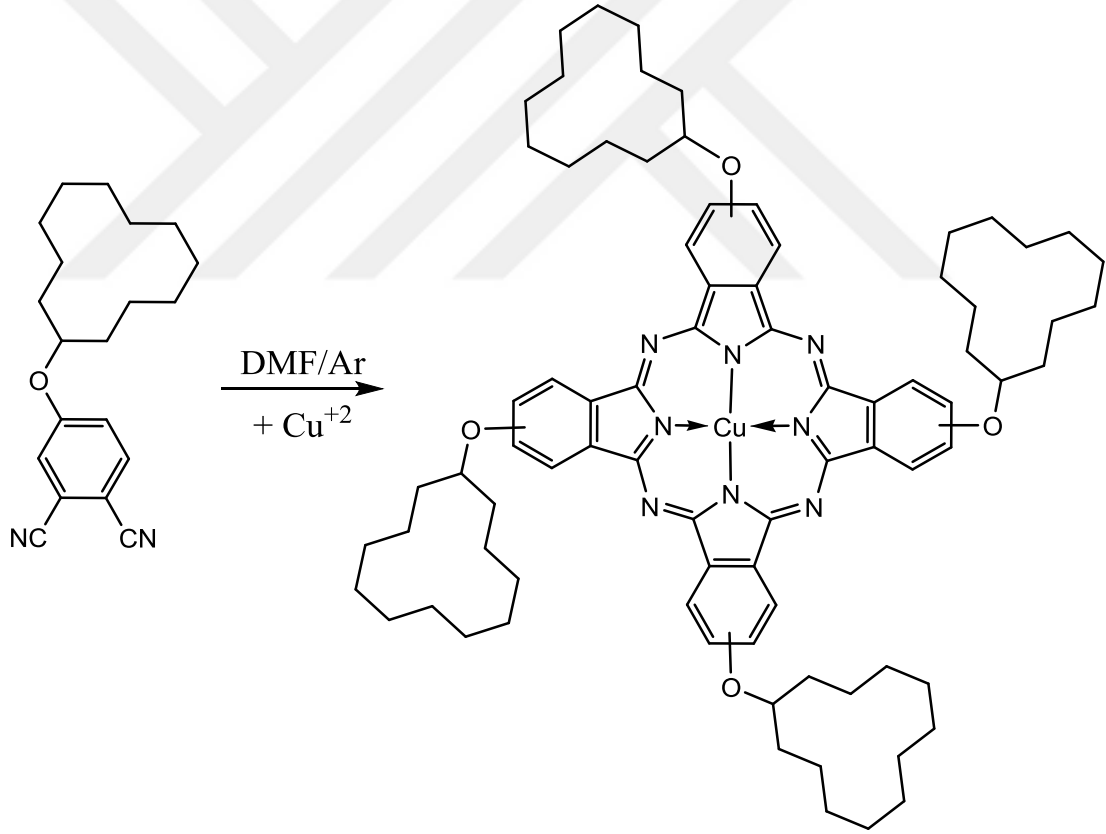


Şekil 2.4. 4-(dodesiloksi)ftalonitril

2.4.5. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaniminatobakır(II)

100 ml hacimli iki boyunlu bir reaksiyon balonuna 6 ml kuru DMF ilave edildi. Reaksiyon balonuna argon gazı bağlantısı yapılarak DMF den argon gazı geçirilirken, 0.3 gram (9.67 mmol) 4-(dodesiloksi)ftalonitril ve 0.75 gram (3.7 mmol) $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, eklenerek manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı (Şekil 2.5). Geri soğutucu altına argon atmosferinde reflaks edilmeye bırakıldı. 48 saat sonra oluşan yeşil renkli ürün suda çöktürülerek süzüldü ve kurutuldu.

Ürün	: $\text{C}_{81}\text{H}_{108}\text{CuN}_8\text{O}_4$	Molekül ağırlığı	: 1321g / mol
Ürün miktarı	: 0.193 g	Verim	: % 60

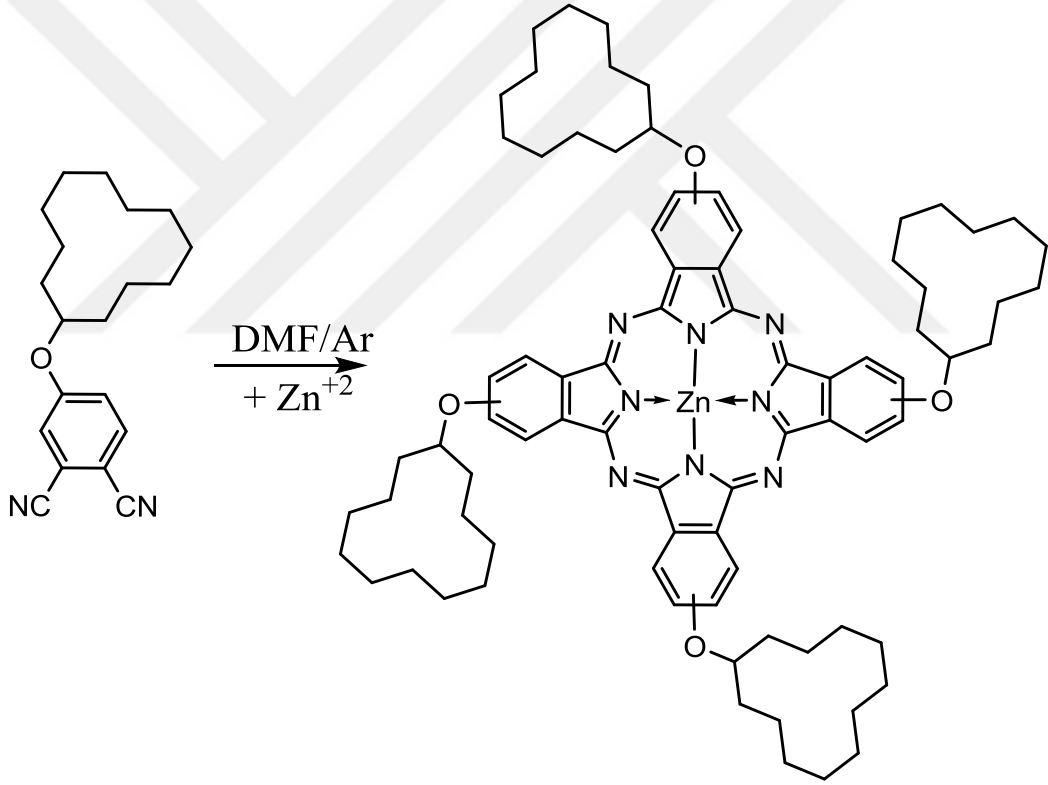


Şekil 2.5. 2, 9, 16, 23-tetrakis (4-(dodesiloksi)) ftalosiyaniminatobakır(II) Kompleksi

2.4.6. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyanimatoçinko(II)

0.4 g (1,29 mmol) 4-(dodesiloksi)ftalonitril ve 0.080 g (0,364 mmol) $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5 ml DMF içerisine ilave edildi (Şekil 2.6). Argon atmosferinde manyetik karıştırıcı ile 150 °C ' de reaksiyon başlatıldı. 10 dakika sonra gaz geçişi yavaşlatıldı ve sıcaklık 250 °C ' ye çıkartıldı. Reaksiyon 50 saat devam ettikten sonra elde edilen yeşil renkli ürün saf suda çöktürüldü ve süzülüp kurutuldu.

Ürün	: $\text{C}_{81}\text{H}_{108}\text{ZnN}_8\text{O}_4$	Molekül ağırlığı	: 1323 g/mol
Ürün miktarı	: 0.157 g	Verim	: % 37



Şekil 2.6. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyanimatoçinko(II)

2.4.7. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaniminatokobalt(II)

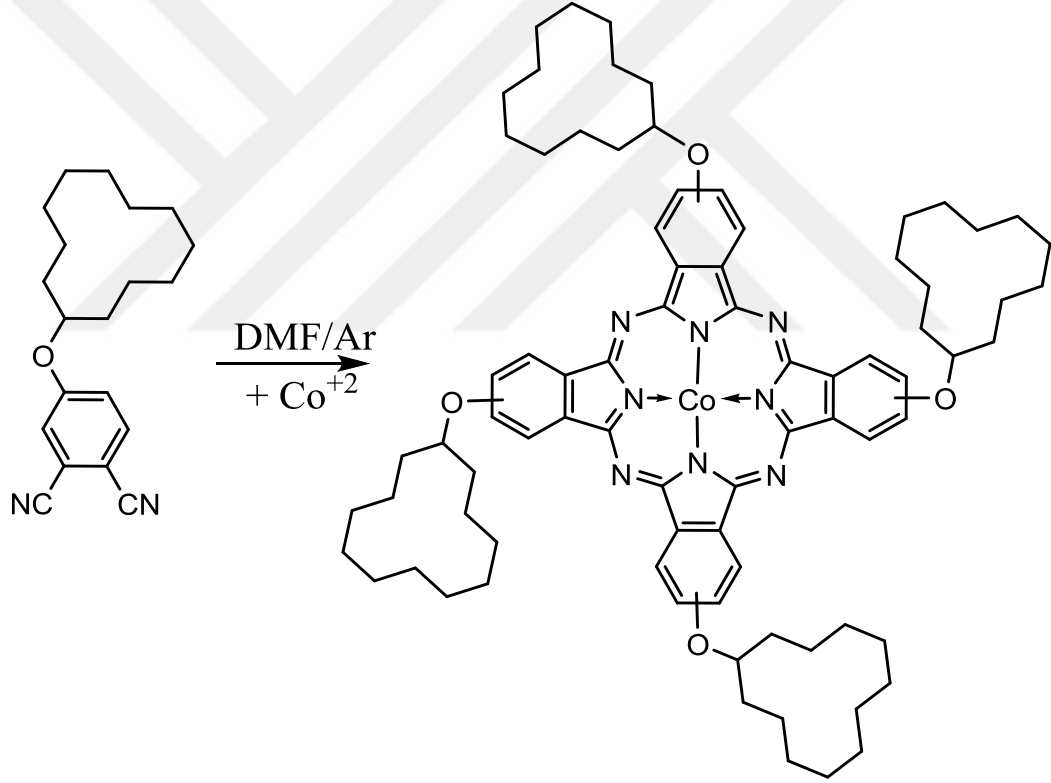
0.150 g (0.483 mmol) 4-(dodesiloksi)ftalonitril ve 0.05 g (0.201 mmol) $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 5 ml DMF içerisine ilave edildi (Şekil 2.7). Argon atmosferinde manyetik karıştırıcı ile 150 °C’ de reaksiyon başlatıldı. 10 dakika sonra sıcaklık 250 °C’ ye çıkartıldı. Reaksiyon 52 saat devam ettikten sonra elde edilen yeşil renkli ürün saf suda çöktürüldü ve süzölüp kurutuldu.

Ürün : $\text{C}_{81}\text{H}_{108}\text{CoN}_8\text{O}_4$

Molekül ağırlığı : 1316 g/mol

Ürün miktarı : 0.143 g

Verim : % 89.8

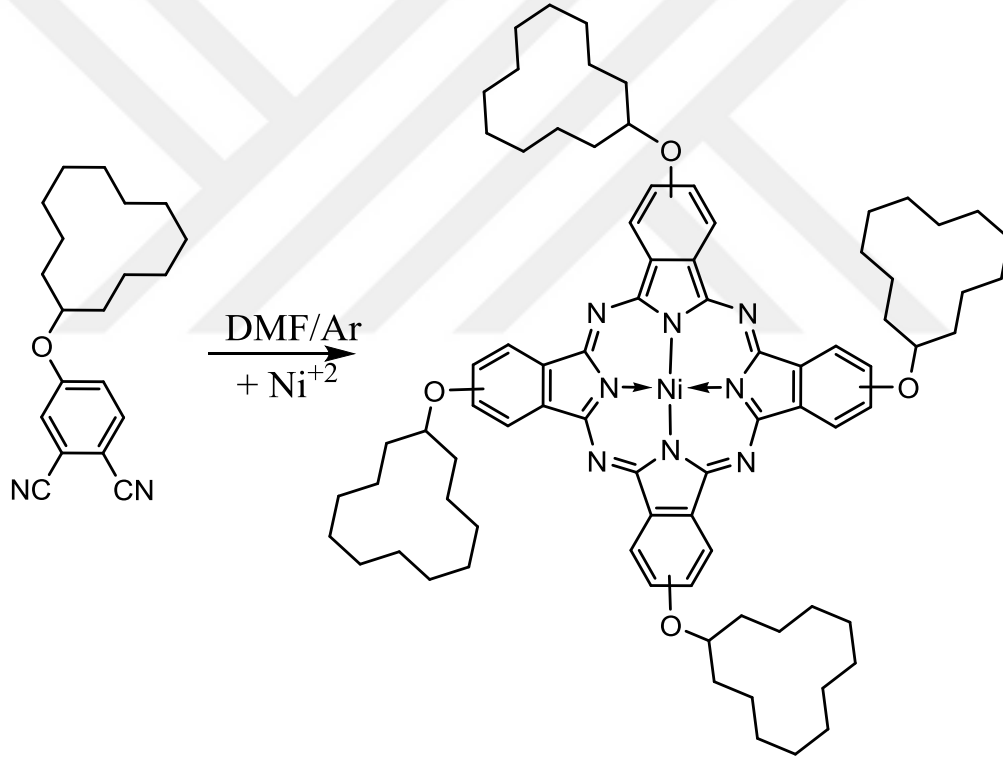


Şekil 2.7. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaniminatokobalt(II)

2.4.8. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyanimatonikel(II)

0.342 g (1,10 mmol) 4-(dodesiloksi)ftalonitril ve 0.06 g (0.241 mmol) Ni(Ac)₂.4H₂O, 5 ml DMF içerisine ilave edildi (Şekil 2.8). Argon atmosferinde manyetik karıştırıcı ile 150 °C’ de reaksiyon başlatıldı.10 dakika sonra sıcaklık 250 °C‘ ye çıkartıldı. Reaksiyon 55 saat devam ettikten sonra elde edilen yeşil renkli ürün saf suda çöktürüldü ve süzölüp kurutuldu.

Ürün	: C ₈₁ H ₁₀₈ NiN ₈ O ₄	Molekül ağırlığı	: 1316 g/ mol
Ürün miktarı	: 0.2 g	Verim	: %55



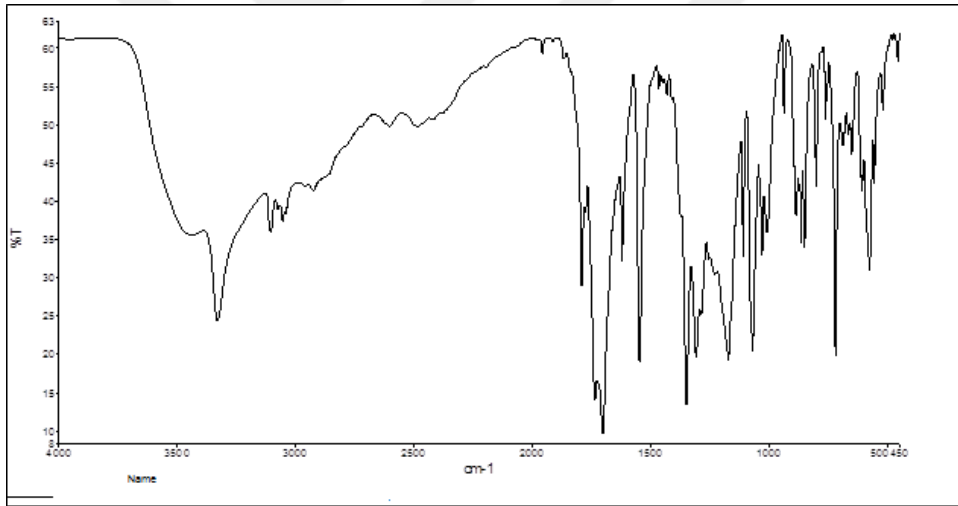
Şekil 2.8. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyanimatonikel(II)

3. KARAKTERİZASYON

IR spektrumu, UV/vis spektrumu ve termal analiz yöntemleri kullanılarak başlangıç ve yeni maddelerin karakterizasyonlarına bakılmıştır ve aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.

3.1. 4-Nitroftalimid Bileşiğinin Karakterizasyonu

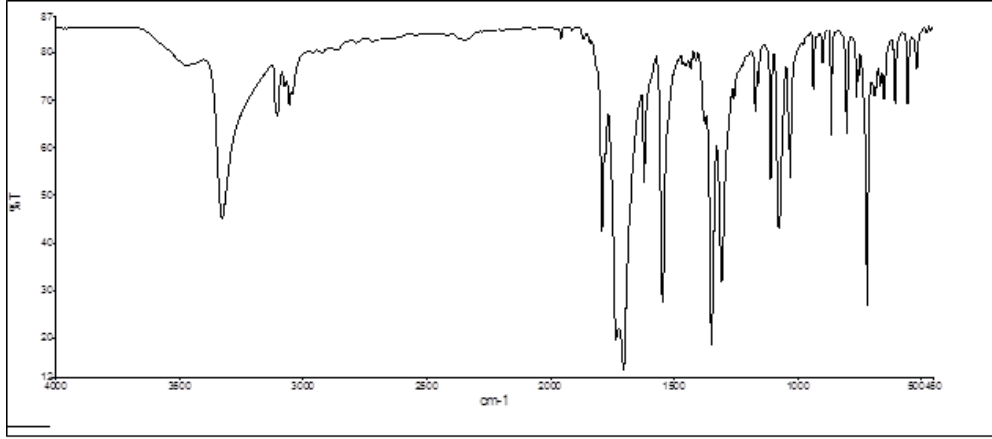
KBr ile disk haline getirilerek alınan IR spektrumunda 3332 cm^{-1} ' deki pik – NH, 3107 cm^{-1} ' deki pik Ar-H, 1701 cm^{-1} ' deki pik – C = O, 1549 cm^{-1} ' deki pik – NO₂ ' deki gerilme titreşimlerini göstermektedir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. 4-Nitroftalimid bileşiğinin FT-IR spektrumu

3.2. 4-Nitroftalamid Bileşiğinin Karakterizasyonu

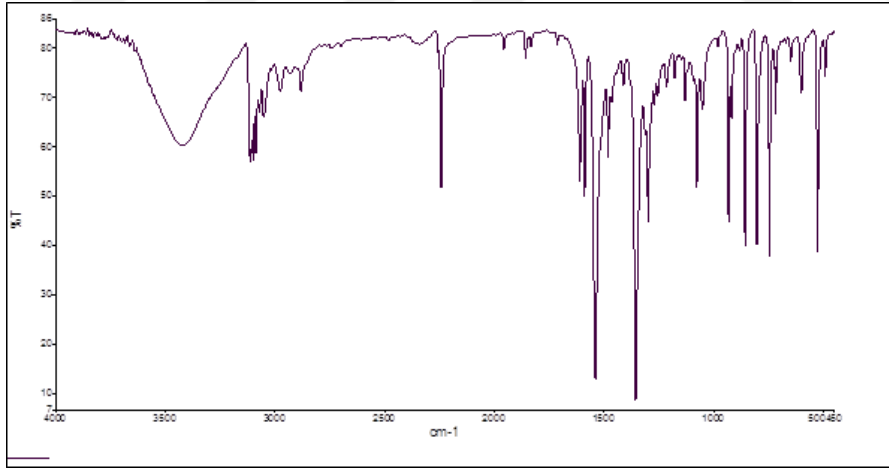
KBr ile disk haline getirilerek alınan IR spektrumunda 3328 cm^{-1} ' deki pik N-H gerilme piki, 3058 cm^{-1} ' deki pik Ar-H, 1704 cm^{-1} ' deki pik - C=O, 1546 cm^{-1} ' deki pik N-O gerilme titreşimlerini göstermektedir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. 4-Nitroftalamid bileşiğinin FT-IR spektrumu

3.3. 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Karakterizasyonu

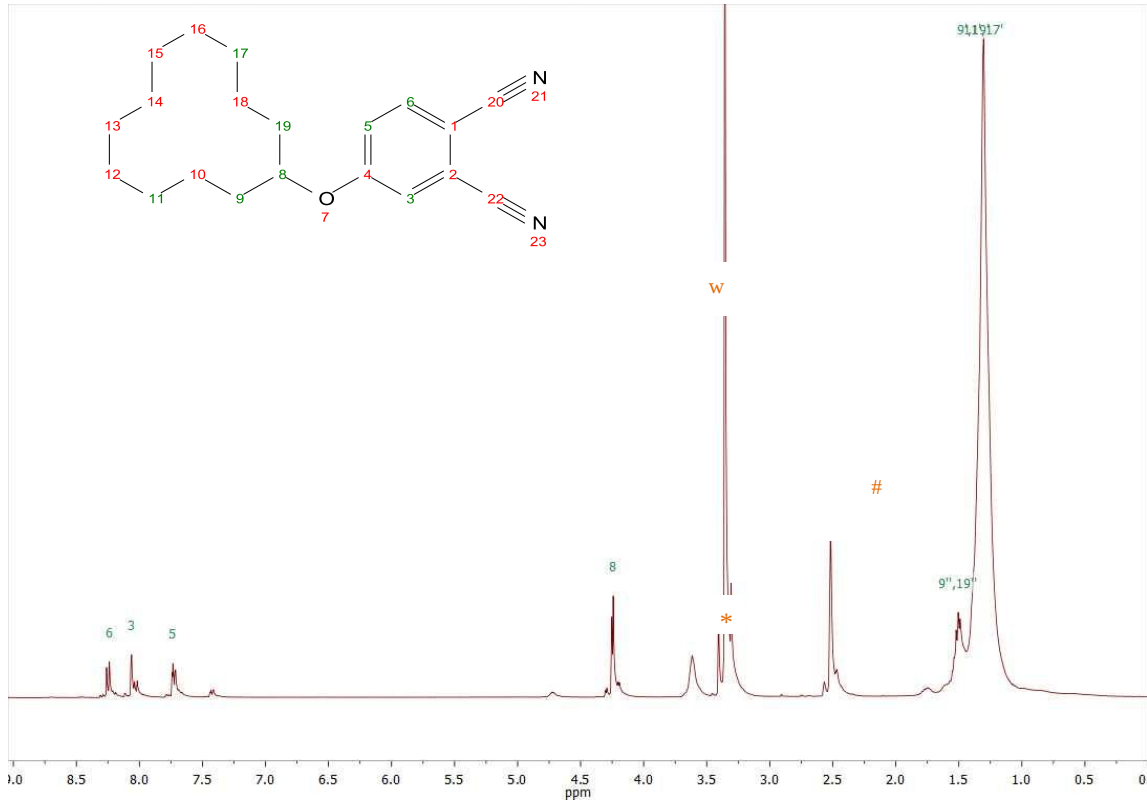
KBr ile disk haline getirilerek alınan IR spektrumunda $3086 - 3114 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pik Ar-H, 2242 cm^{-1} ’deki pik $\text{C}\equiv\text{N}$, 1536 cm^{-1} ’deki pik NO_2 gerilme titreşimlerini göstermektedir(Şekil.3.3).



Şekil 3.3. 4-Nitroftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu

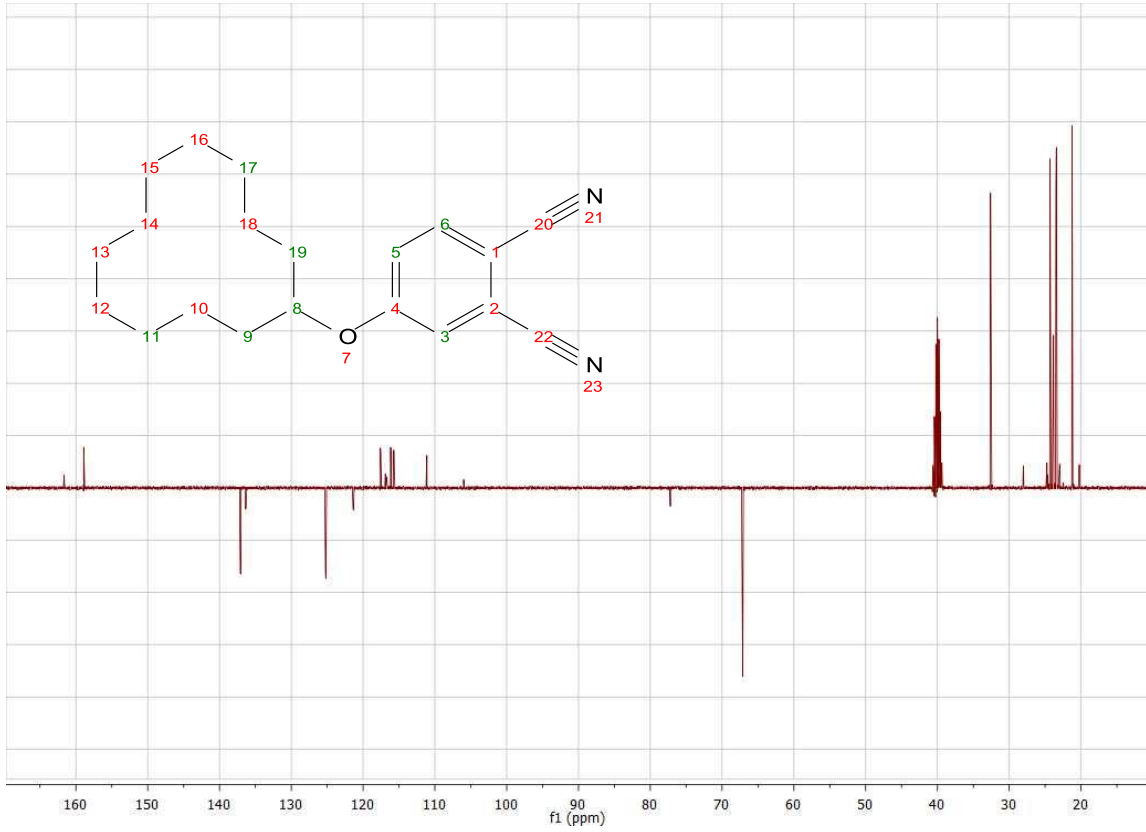
3.4. 4-(dodesiloksi)ftalonitril Karakterizasyonu

Başlangıç maddesi ligandın DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumunda 5.25 ppm'deki gözlenen dublet (1H) piki H⁶. 8.07 ppm'deki dublet H³ (1H) ait olup. 7.73'deki 1 protonluk dublet H⁵'e aittir. 3.09 ppm gözlenen multipler H⁸'e aittir (1H). 1.0-1.50 ppm aralığında gözlenen 22 protonluk H⁹⁻¹⁹ protonlarına aittir. Çözücü piki (#) 2.5 de gözlenirken. çözücüdeki sudan gelen ileri gelen su piki (w) ise 3.4 ppm görülmektedir. Ayrıca 3.6 ppm gözlenen pikin safızlıktan ileri düşünülmektedir (Şekil 3.4)



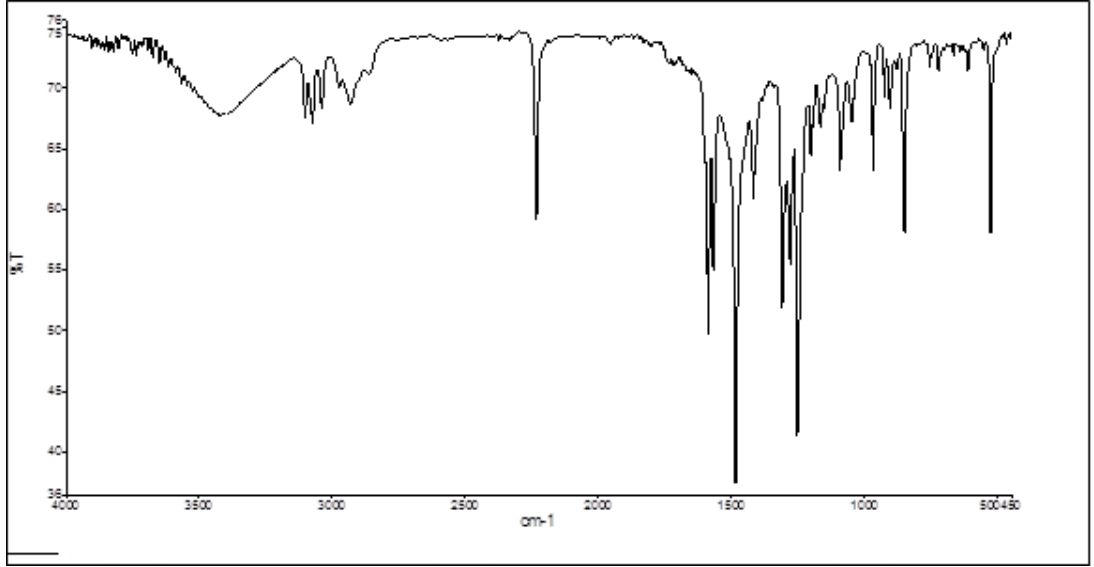
Şekil 3.4. 4-(dodesiloksi)ftalonitril ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 3.5' de ATP Metodu ile alınan ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir. Buna göre, başlangıç maddesinin ^{13}C spektrumu sırası ile C(1): 111.11, C(2): 116.85, C(3): 125.19, C(4): 158.91, C(5):125.23, C(6): 137.06, C(8): 67.14, C(9-19): 32.59, C(10-18): 21,24, C(11-17): 23.42, C(12-16): 23.50, C(13-15): 24.31, C(20): 117.5, C(22): 115.7 ppm olarak görülmektedir. Spektrumda CH_2 ve C pikleri pozitif (yukarı) yönde ve CH pikleri (aşağı) negatif yönde görülmektedir.



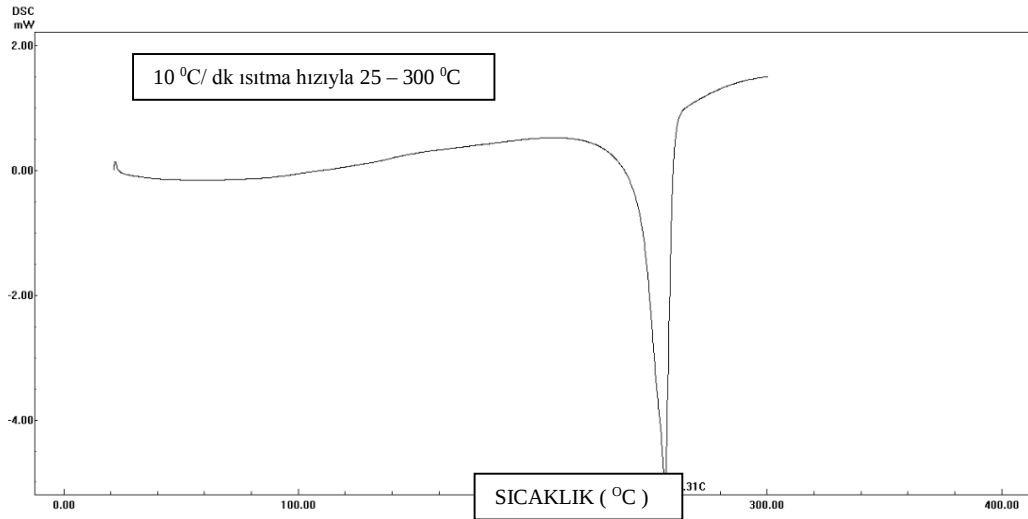
Şekil 3.5. 4-(dodekiloksi)ftalonitril ^{13}C -NMR Spektrumu

KBr ile disk haline getirilerek alınan IR spektrumunda 3075 cm^{-1} ' deki pik Ar-H, 2232 cm^{-1} ' deki pik $-\text{C}\equiv\text{N}-$, 1588 cm^{-1} ' deki pik $-\text{C}=\text{C}-$, 1251 cm^{-1} ' deki pik $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-$ titreşimlerini göstermektedir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. 4-(dodesiloksi)ftalonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu

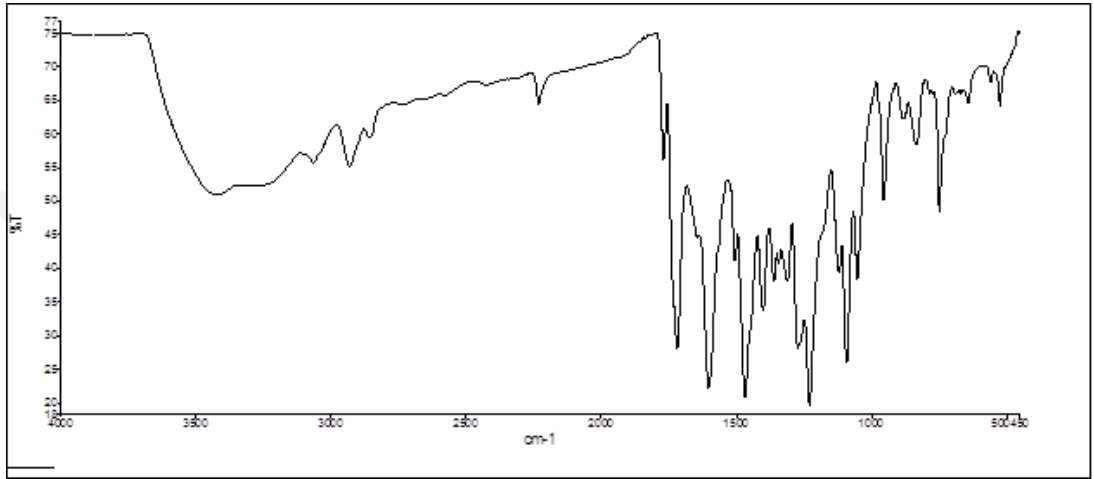
4-(dodesiloksi)ftalonitril kompleksinin DSC ile 10 °C/ dk ısıtma hızıyla 25 – 300 °C arasında yapılan ölçümleri ile erime noktası 256 °C olarak bulunmuştur (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. 4-(dodesiloksi)ftalonitril bileşiğinin erime noktası

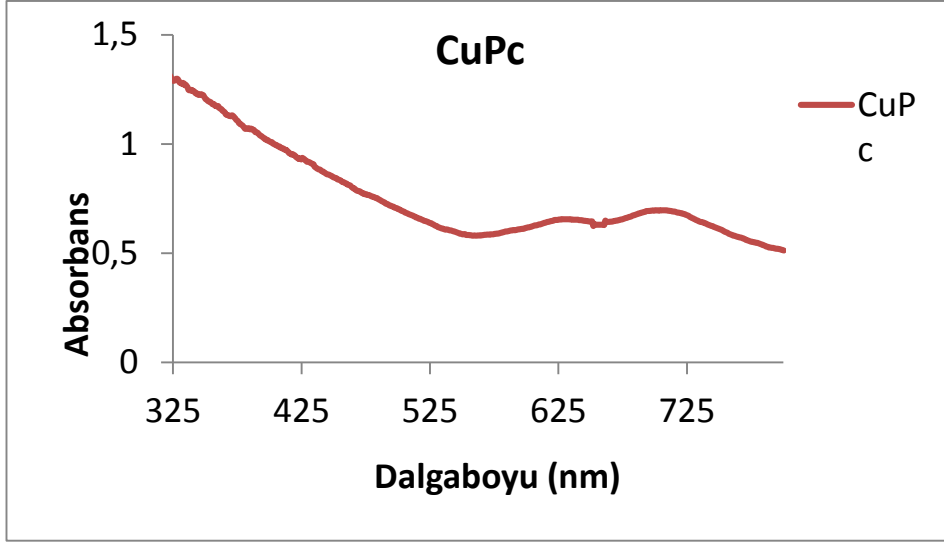
3.5. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyanimatobakır(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

KBr ile disk haline getirilerek alınan IR spektrumunda 3064 cm^{-1} ' deki pik Ar-H, 1605 cm^{-1} ' deki pik -C=C- , 1271 cm^{-1} ' deki pik -C-O-C- titreşimlerini göstermektedir (Şekil 3.8).



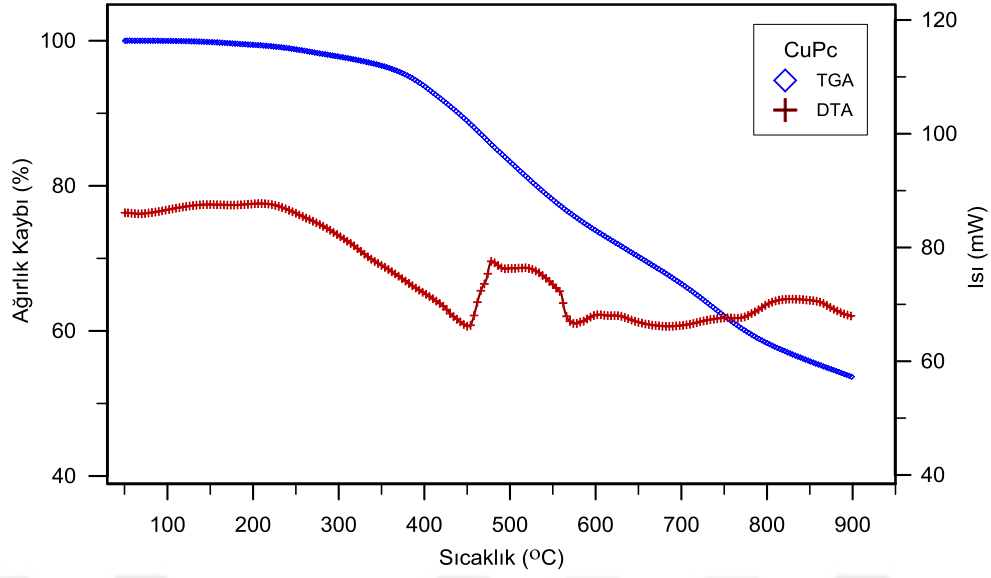
Şekil 3.8. CuPc Kompleksinin FT-IR spektrumu

UV-Görünür bölge spektrumları ftalosiyanın bileşikleri için oldukça karakteristiktir. Çekilen UV- Görünür bölge spektrumlarından metalli ftalosiyanın bileşiğinin oluştuğu görülmektedir. Bakır ftalosiyanın kompleksleri genel çözücülerde çözünürlüğü oldukça az olduğu için katı fazda spektrumu alınmıştır. Q bandı 648 nm ve 700 nm , soiret bandı ise 351 nm ' de gözlemlenmektedir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. CuPc Kompleksinin UV-Vis spektrumu (Katı Faz)

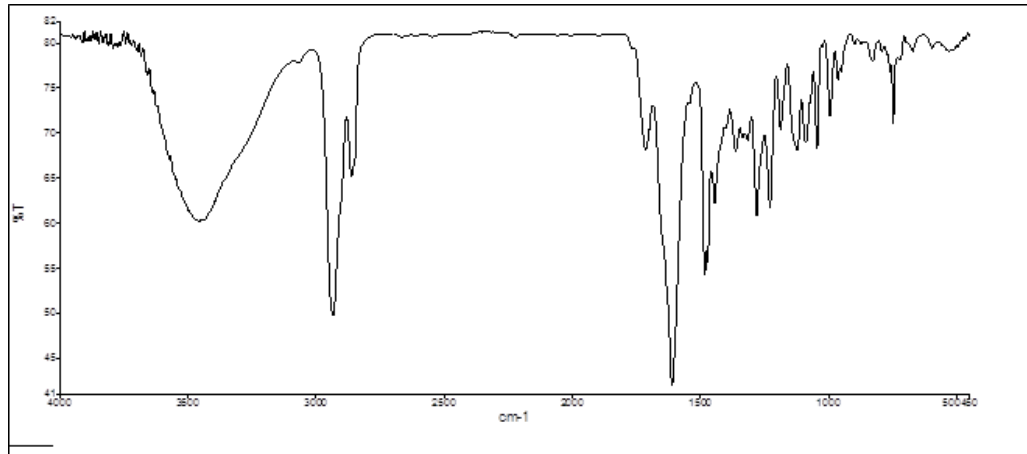
Bakır ftalosiyenin kompleksinin 380 °C' ye kadar termal olarak kararlı olduğu yukarıdaki TGA termogramında görülmektedir. Termogramda bu sıcaklığa kadar % 8'lik ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında bozunmanın tek aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Bu kompleksin 380 - 900 °C arasındaki bozunma bölgesinde % 40' lık bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 52 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. Bakır ftalosiyenin kompleksinin DTA grafiğine bakıldığında, kompleksin erimeden bozunduğunu, dolayısıyla bakır ftalosiyenin kompleksinin erime noktası olmadığı anlaşılmaktadır. DTA verilerinden bozunmanın ekzotermik karakterli olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. CuPc Kompleksinin TGA VE DTA termogramları

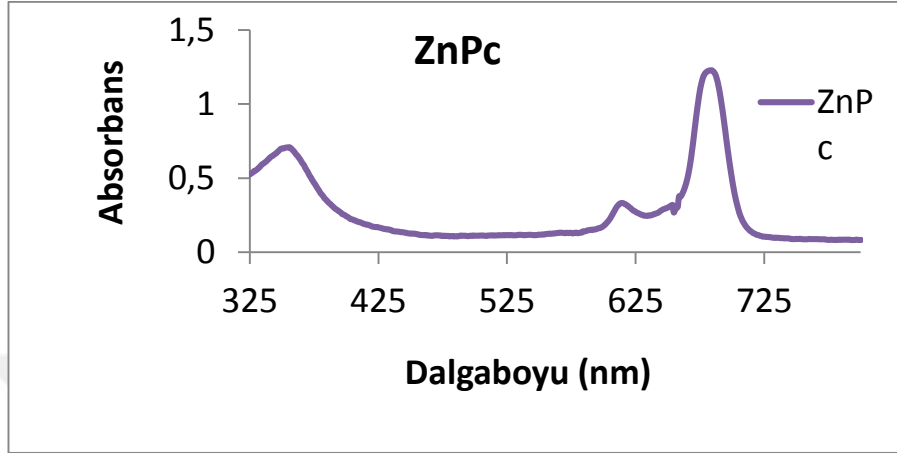
3.6. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaninatoçinko(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

KBr ile disk haline getirilerek alınan IR spektrumunda 3070 cm^{-1} ' deki pik Ar-H, 1610 cm^{-1} ' deki pik -C=C- , 1281 cm^{-1} ' deki pik -C-O-C- titreşimlerini göstermektedir (Şekil 3.11).



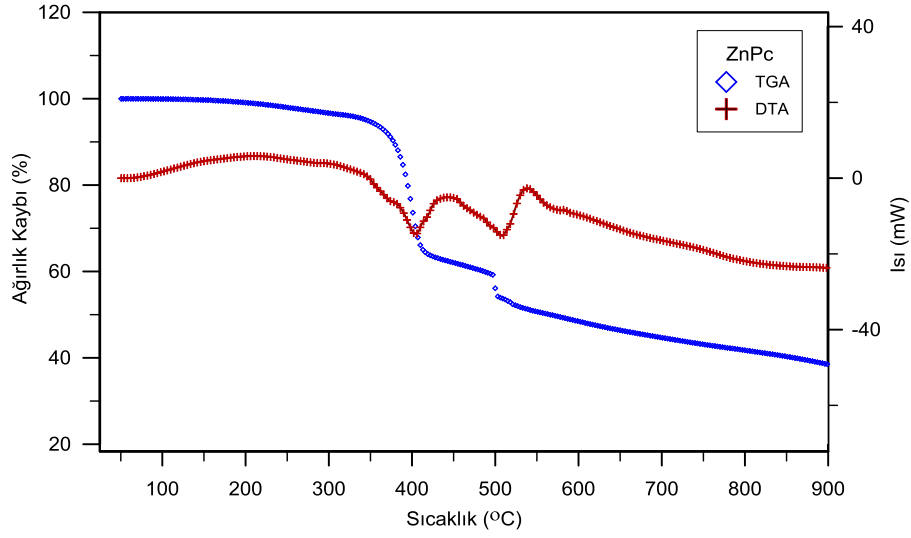
Şekil 3.11. ZnPc Kompleksinin FT-IR spektrumu

Zn kompleksinin UV/ Görünür bölge spektrumunda 678 nm’ de Q bandı, 352 nm’ de ise soiret bandına ait pik görölmektedir. 658 nm’ de çıkan küçük omuz ise agregasyondan ileri gelmektedir (Şekil 3.12).



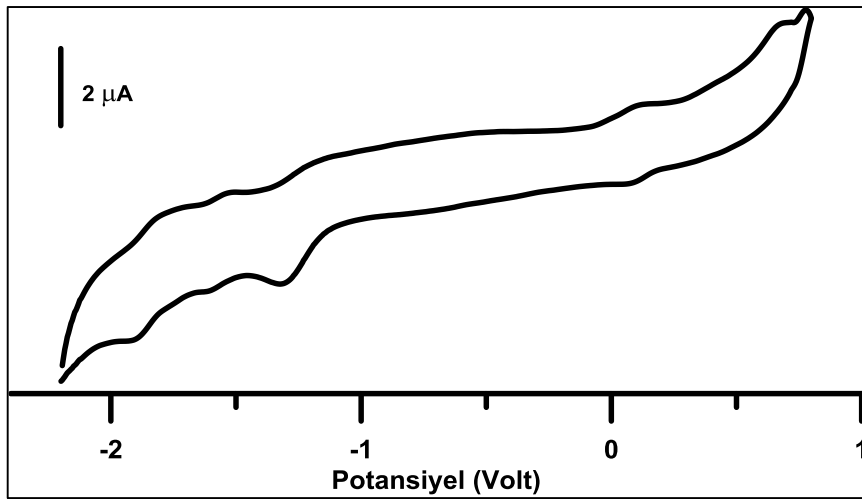
Şekil 3.12. ZnPc Kompleksinin UV-Vis spektrumu

Çinko ftalosiyenin kompleksinin 340 °C’ ye kadar termal olarak kararlı olduğu yukarıdaki TGA termogramında görölmektedir. Termogramda bu sıcaklığa kadar % 5’lik ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında bozunmanın tek aşamada gerçekleştiği görölmektedir. Bu kompleksin 340 - 900 °C arasındaki bozunma bölgesinde % 38’ lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 57 bozunmadan kalan madde olduğu görölmektedir. Çinko ftalosiyenin kompleksinin DTA grafiğine bakıldığında, kompleksin erimeden bozunduğunu, dolayısıyla bakır ftalosiyenin kompleksinin erime noktası olmadığı anlaşılmaktadır. DTA verilerinden bozunmanın ekzotermik karakterli olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. ZnPc Kompleksinin TGA ve DTA termogramları

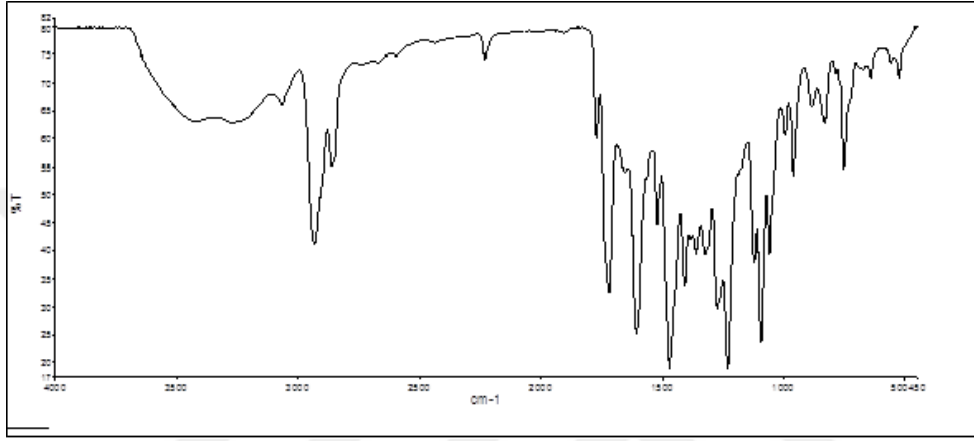
DMF 'de çözünen Co, Ni, ve Zn ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri yöntemleri ile incelenmiştir. Deney sonucu elde edilen voltamogramlarda ftalosiyanın komplekslerinde gözlenen redoks potansiyelleri gözlenmiştir. Her üç kompleks de ftalosiyanın bileşiklerinde gözlenen iki adet yükseltgenme potansiyeli ve üç adet indirgenme potansiyeli gözlenmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. ZnPc voltametri

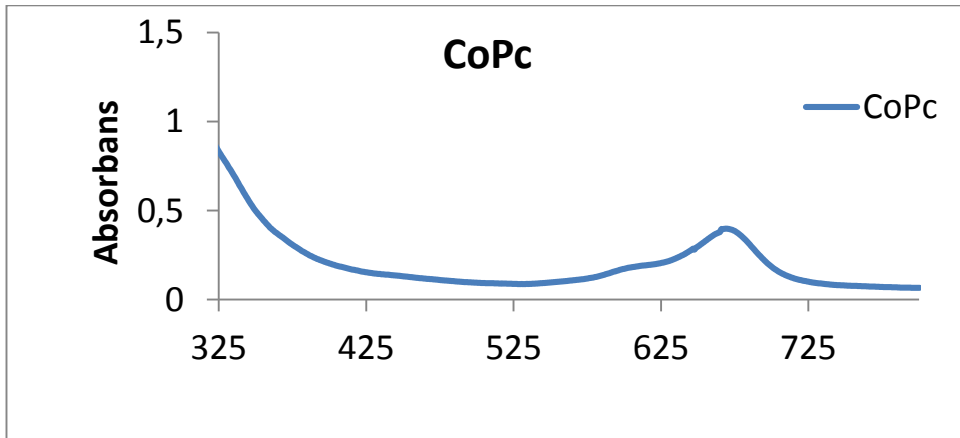
3.7. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyanimatokobalt(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

KBr ile disk haline getirilerek alınan IR spektrumunda 3065 cm^{-1} ' deki pik Ar-H, 1604 cm^{-1} ' deki pik -C=C- , 1272 cm^{-1} ' deki pik -C-O-C- titreşimlerini göstermektedir (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. CoPc kompleksinin FT-IR spektrumu

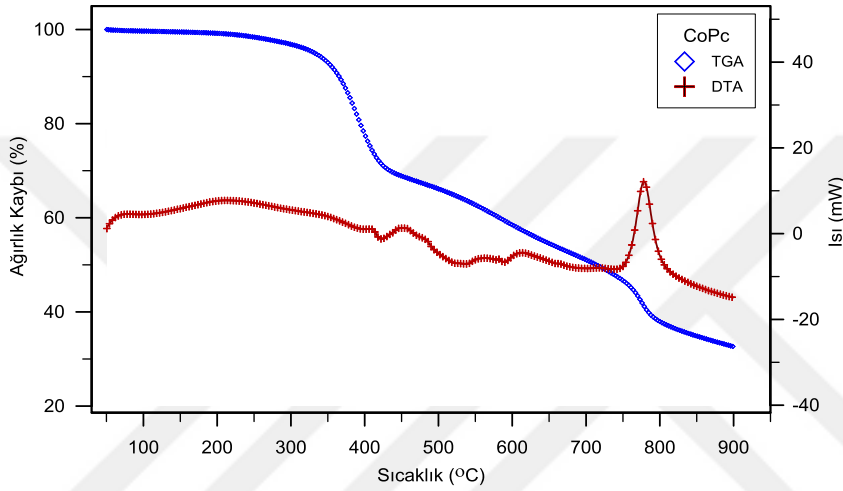
Co kompleksinin UV/ Görünür bölge spektrumunda 662 nm ' de Q bandı, 350 nm ' de ise soret bandına ait pik görülmektedir (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. CoPc kompleksinin UV-Vis spektrumu

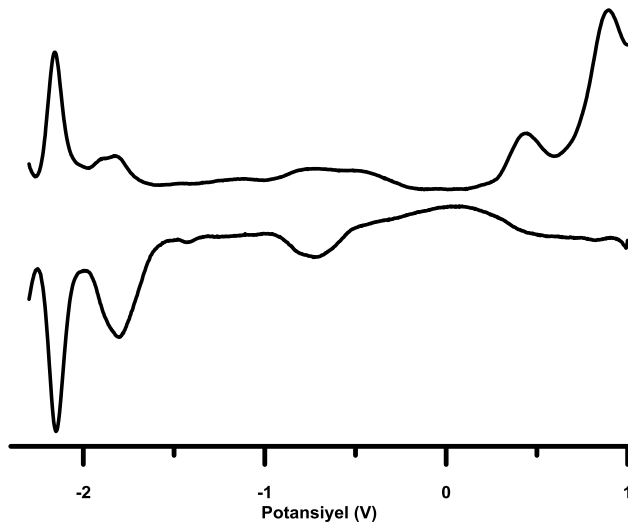
Kobalt ftalosiyanimat kompleksinin $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar termal olarak kararlı olduğu yukarıdaki TGA termogramında görülmektedir. kompleksinin dönüşümlü Termogramda

bu sıcaklığa kadar % 5'lik ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında bozunmanın tek aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Bu kompleksin 300 - 900 °C arasındaki bozunma bölgesinde % 63' lık bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 32 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. Kobalt ftalosiyanın kompleksinin DTA grafiğine bakıldığında, kompleksin erimeden bozunduğunu, dolayısıyla bakır ftalosiyanın kompleksinin erime noktası olmadığı anlaşılmaktadır. DTA verilerinden bozunmanın ekzotermik karakterli olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 3.17).



Şekil 3.17. CoPc kompleksinin TGA ve DTA termogramı

DMF 'de çözünen Co, Ni, ve Zn ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri yöntemleri ile incelenmiştir (Şekil 3.18).



Şekil 3.18. CoPc kompleksinin Karedalga voltamogram

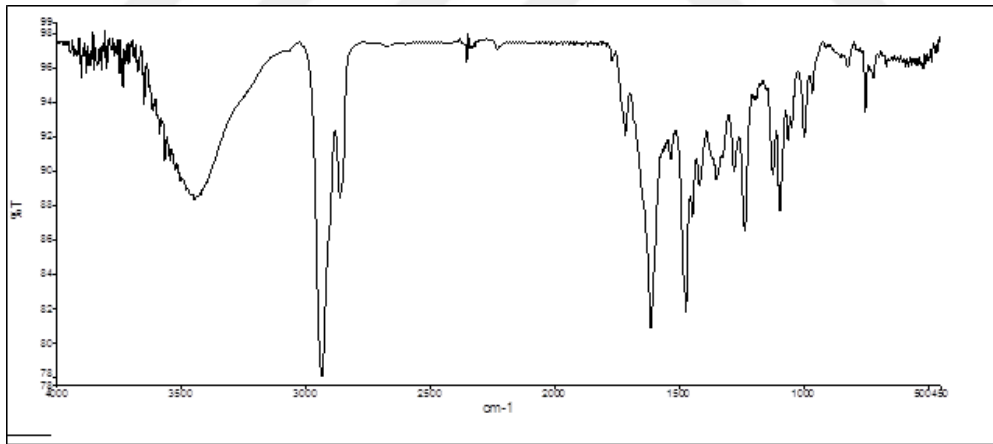
Deney sonucu elde edilen voltamogramlarda ftalosiyanın komplekslerinde gözlenen redoks potansiyelleri gözlenmiştir. Her üç kompleks de ftalosiyanın bileşiklerinde gözlenen iki adet yükseltgenme potansiyeli ve üç adet indirgenme potansiyeli gözlenmiştir. Co ftalosiyanın bileşiğinde metale ait redoks potansiyelleri de gözlenmektedir (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. CoPc, NiPc, ZnPc' nin karedalga voltamogram verileri

CoPc	-2.15	-1.81	-1.43	-0.73	-0.45	0.21	0.44	0.9
NiPc	-2.10	-1.87	-1.60	-1.41	0.69	0.38		
ZnPc	-1.89	-1.63	-1.32	0.07	0.63			

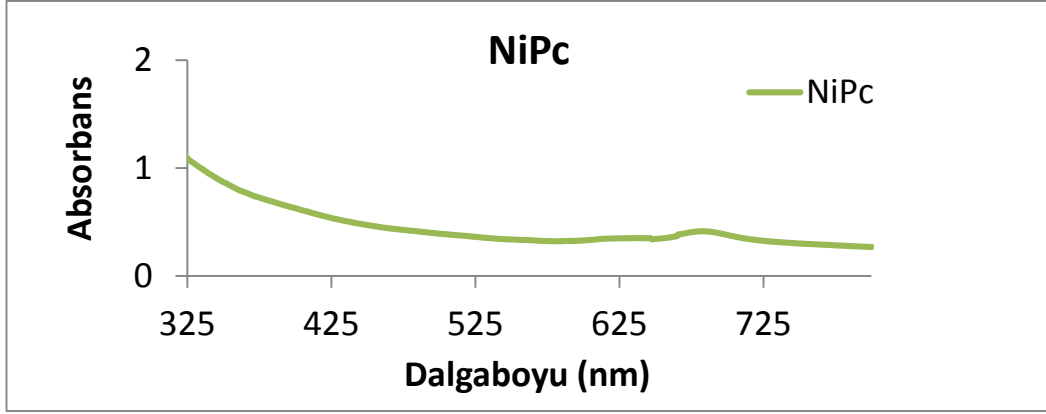
3.8. 2, 9, 16, 23-tetrakis(4-(dodesiloksi))ftalosiyaninatonikel(II) Kompleksinin Karakterizasyonu

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3065 cm^{-1} ' deki pik Ar-H, 1612 cm^{-1} ' deki pik -C=C- , 1235 cm^{-1} ' deki pik -C-O-C- titreşimlerine aittir (Şekil 3.19).



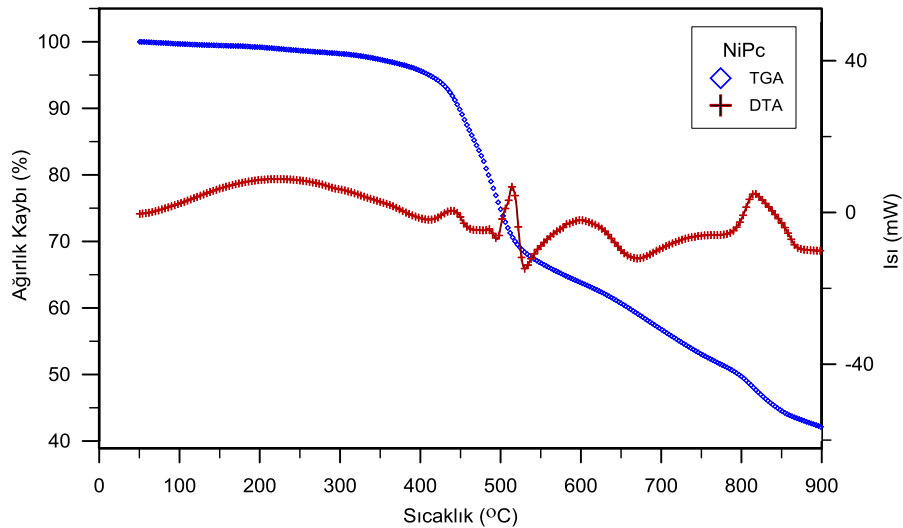
Şekil 3.19. NiPc kompleksinin FT-IR spektrumu

Ni kompleksinin UV/ Görünür bölge spektrumunda 677 nm ' de Q bandı, 355 nm ' de ise soiret bandına ait pik görölmektedir (Şekil 3.20).



Şekil 3.20. NiPc kompleksinin UV-Vis spektrumu (Katı Faz)

Nikel ftalosiyenin kompleksinin 390 °C' ye kadar termal olarak kararlı olduğu yukarıdaki TGA termogramında görülmektedir. Termogramda bu sıcaklığa kadar % 3'lük ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında bozunmanın tek aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Bu kompleksin 390 - 900 °C arasındaki bozunma bölgesinde % 55' lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 42 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. Nikel ftalosiyenin kompleksinin DTA grafiğine bakıldığında, kompleksin erimeden bozunduğunu, dolayısıyla bakır ftalosiyenin kompleksinin erime noktası olmadığı anlaşılmaktadır. DTA verilerinden bozunmanın ekzotermik karakterli olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. NiPc kompleksinin TGA VE DTA termogramı

Tablo 3.2' de başlangıç maddesi (ligand) ve ftalosiyenin bileşiklerinin kısa adı molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları görülmektedir.

Tablo 3.2. Başlangıç maddesi (Ligand) ve ftalosiyanin bileşiklerinin kısa adı, moleköl formölü, moleköl ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları

Bileşğin Kısa Adı	Molekül Formölü	Molekül (gr/mol)	Ağırlığı	% Verim (madde miktarı)	Elementel Analiz (Teorik)		
					%C	%H	%N
Ligant	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O	310.44		61	77.25 (77.38)	8.05 (8.44)	9.70 (9.02)
CoPc	C ₈₀ H ₁₀₄ CoN ₈ O ₄	1300.70		89	73.23 (73.87)	8.15 (8.06)	8.02 (8.62)
NiPc	C ₈₀ H ₁₀₄ NiN ₈ O ₄	1300.46		55	73.50 (73.89)	8.65 (8.06)	8.30 (8.62)
CuPc	C ₈₀ H ₁₀₄ CuN ₈ O ₄	1305.31		60	73.12 (73.61)	8.60 (8.03)	8.05 (8.58)
ZnPc	C ₈₀ H ₁₀₄ ZnN ₈ O ₄	1307.14		37	73.14 (73.51)	7.81 (8.02)	8.02 (8.57)

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 4-Nitroftalonitril ve siklododekanol ile 4-(cyclododecyloxy)-phthalonitrile sentezlendi. Daha sonra 4- (cyclododecyloxy)phthalonitrile ile Bakır(II)asetat ($\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Çinko(II)asetat ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Kobalt(II) asetat ($\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Nikel(II) asetat ($\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ile reaksiyona sokularak 4 tane simetrik metalli ftalosiyanın kompleksi sentezlendi.

Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV/ görünür bölge spektrumlarına da bakıldığında literatürde verilen ve karakteristik olan B bandı 320-400 nm civarında, Q bandı ise 650 – 700 nm arasında spektrumlar vermesi sonuçları doğrulamaktadır.

Termal analiz sonuçları, sentezlenen ftalosiyanın komplekslerinin 300-400 °C aralığında termal kararlılığa sahip olduğu görülmektedir. Sentezlenen ftalosiyanınların DTA verilerinden erimeden bozunmaya başlaması yani erime noktasının olmadığı ve bozunmanın ekzotermik olduğu anlaşılmaktadır.

Voltametri ve kare dalga voltametri yöntemleri kullanılarak incelenen elektro kimyasal özellikleri sonucunda ftalosiyanın komplekslerinde gözlenen redoks potansiyelleri görüldü. DMF 'de çözünen Co, Ni, ve Zn komplekslerinde ftalosiyanın bileşiklerinde gözlenen iki adet yükseltgenme potansiyeli ve üç adet indirgenme potansiyeli gözlenmiştir. Co ftalosiyanın bileşiğinde metale ait redoks potansiyelleri de gözlenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. **Gündüz, T.,** 2005, Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi,1-168, Ankara.
- [2]. **Tüzün, C.,** 1996, Organik Kimya, 545-547, Ankara.
- [3]. **Ölmez, H., Yılmaz, T.V.,** 1998, Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Furkan Kitabevi, 285-369, Samsun.
- [4]. **Tunalı, N. K., Özkar, S.,** 2009, Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi, 229-295, Ankara.
- [5]. **Braun, A. and Tcherniac, J.** 1907, "Über die Producte der Einwirkungvon Acetanhydrid auf Phthalamid",. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 40: 2709-2714.
- [6]. **De Deibach, H. and Von der Weid, E.,** 1927, "Quelques Sels Complexes desodinitriles avec le cuivre et la pyridine", *Helvetica Chimica Acta* 10:886-888.
- [7]. **Dandinge, A.G., Drescher, H.A.E. and Thomas, J.,** 1929. Dyes. British Patent, 322, 169.
- [8]. **Moser, F.H. and Thomas, A.L.,** 1983a. The Phthalocyanines: Manufacture and Applications vol.2 1983, CRC Pres, Boca Raton, Florida, 157 p.
- [9]. **Cronshaw, C.J.T.,** 1942. Les Pthalocyanines. Endeavour, 1, 79–83.
- [10]. **Melson, G. A.,** 1979, Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, PlenumPress, New York , ch. 7, 461-512.
- [11]. **Turek P., Petit, P., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Gillaud, G. ,Maitrot, M.,** 1987, J. Am. Chem. Soc., 109, 5119, .
- [12]. **Gül, A.,** 2003, Makrosiklik Bileşikler Kimyası.
- [13]. **Ahsen V., Gürek A.G., Luneau D., Pecaut.,** 2001, J. Inorg. Chem., 40, 18, 4793,.
- [14]. **Dulog, L., Gittinger, A.,** 1993, Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemist an Physics, 194: 394.
- [15]. **Gürek, A.G. ve Bekaroğlu, Ö.,** 1994, Oktakis(alkylthio)-Substitued Phthalocyanines andTheir Interactions with Silver (I) and Palladium (II) Ions", J. Chem. Soc. DaltonTrans., 1419-1423.
- [16]. **Lenznoff, C.C.,** 1989, Syntheses of Metal-Free Substitued Phthalocyanines , 1, March, 5-50.
- [17]. **Baumann, F., Bienert, B., Rösch, G., Vollmann, H., Wolf, W.,** 1956, Angew Chem, 68-133.
- [18]. **Gaspard S., Maillard P.H.,** 1987, Tetrahedron, 43 ;1083.

- [19]. **Gaspard, S., Maillard, Ph.,** 1987, Structure Des Phthalocyanines Tetra Tertio - Butylees Mechanisma DeLa Synthese, Tetrahedro, 43, 1083-1090.
- [20]. **Yang, C.H. and Chang, C.** 1982, Complexes Derived From Phthalonitrile the Intermediates to Nickel Phthalocyanine, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2539-2540 .
- [21]. **Lenznoff, C.C., Greenberg, S., Khouw, B. and Lever, A.B.P.,** 1987, The Syntheses of Mono and Disubstituted Phthalocyanines Using a Dithioamide, Can.j.Chem., 65, 1705-1713.
- [22]. **Oliver, S.W. and Smith, T.D.,** 1987, Oligomeric Cyclization of Dinitriles in The Synthesis of Phthalocyanines and Related Compounds: The Role of the Alcoxide Anion, J.Chem.Soc., Perkin Trans.2, 1579-1582.
- [23]. **Leznoff, C.C., Hu, M., Mc ARTHUR, C.R., Qin, Y. and Van Lier, J.E.,** 1994, The Synthesis of 2,9,16,23 and 1,8,15,22 - Tetrahydroxyphthalocyanines, Can.J.Chem., 72, 1990-1997,.
- [24]. **Hanack, M., Renz, G., Ströhle. J. and Schmid, S.,** 1991, Synthesis an Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato) iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, J.Org.Chem., 56, 3501-3509.
- [25]. **Zhou, Z., Jasse, F., Göbel, W., Öztürk, Z.Z. and Bekaroğlu, Ö.,** 1996, Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, Appl. Organomet. Chem., 10, 557-560.
- [26]. **Yılmaz, Ö.,** 2006, Yeni Tip Okso - Titanyum (IV) Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye,.
- [27]. **Lenzoff, C.C., Lever, A.B.P.(Eds).** 1989, Phthalocyanines Properties and Applications, Vol.1, NewYork, USA,.
- [28]. **Aksu, F.,** 2007, Kumarin Halkası İçeren Metalli ve Metalsiz Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, .
- [29]. **Robertson, J. M.,** 1935, J.Chem. Soc., 615.
- [30]. **Sharp, j.H., Lardon, M.,** 1968, J. Phys. Chem., 72;3230.
- [31]. **Ukei, K.** 1973, Lead Phthalocyanine Acta. Cryst., 29, 2290-2292.

- [32]. **Stillman, M.J., Nyokong, T.,** 1989, Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines Part I. Complexes of the Dianion, Phthalocyanines Properties and Applications, ed. Lenzoff, C.C. and Lever. A.B.P., VCH, 3, 139-289.
- [33]. **McKeown, N.B.,** 1998, Phthalocyanines Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge Un. Pres., Cambridge, .
- [34]. **Greenberg, S., Lever, A.B.B., Lenzoff, C.C.,** 1958, Can. J. Chem., 66, 3879.
- [35]. **Garcia, J., Gonzalez, A., Torres, T.,** 1998, Phthalocyanines and Related Compounds: Subunits for the Preparation of Molecular Materials, Tr. J. of Chemistry, 22, 23-31.
- [36]. **Lawton, E.A.,** 1958, Thermal Stability of Copper Phthalocyanine, J. Phys. Chem., 62, 384.
- [37]. **Kashev, E.I., Puchnova, V.A. and Luk'yanets, E.A.,** 1971, Zhurnal Organicheskoi Khimii, 7:369.
- [38]. **Dabak, S., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.,** 1994, Hexakis (alkylthio) Substituted Unsymmetrical Phthalocyanines, Chem. Ber., 127, pp, 2009-2012.
- [39]. **Bekaroğlu, Ö.,** 1996, Phthalocyanines Containing Macrocycles, Review, Appl. Organometallic Chem, 10, 605-622.
- [40]. **Wei, S., Huang, D.,** 2003, Synthesis Metallophthalocyanines Containing the 3-trifluoromethylphenoxy Moiety, Dyes and Pigments, 56, 1-6.
- [41]. **Kroenke, W.J., Kenney, M.E.,** 1964, The Infrared Spectra of Some Tin and Lead Phthalocyanines, Inorg. Chem., 3(5), 696-698.
- [42]. **Dabak, S., Gürek, A.G., Ahsen, V.,** 2001, Synthesis and Characterization of New Soluble Phthalocyanines Substituted with four Tetrathiamacrocycles Through Oxy Bridges and Their Complexes with Silver (I) and Palladium (II) Ions, New J. Chem., 25, 1583-1587.
- [43]. **Merey, S., Bekaroğlu, Ö.,** 1986, Preparation of Novel Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 932-933.
- [44]. **Sobbi, A.K., Wöhrle, D., Schlettwein, D.J.,** 1993, Photochemical Stability of Various Porphyrins in Solution and As Thin-Film Electrodes, J. Chem. Soc.- Perkin Trans II, 3, 481-488.

- [45]. **Lucyanets, E.A.,** 1989, Electronic Spectra of Phthalocyanines and Related Compounds, Tcherassy, Moscow.
- [46]. **Çamur, M., Bulut, M., Kandaz, M., Güney, O.,** 2009, Synthesis Characterization and Fluorescence Behavior of New Fluorescent Probe Phthalocyanines Bearing Coumarin Substituents, Polyhedron, 28, 233-238.
- [47]. **Bekaroğlu, Ö., Tan, N.,** 1993, Anorganik Kimya I.
- [48]. **Gürek, A. G.,** 1996, Tetratiya Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 33-37.
- [49]. **Lever, A.B.P.,** 1965, Adv. Inorg. Radiochem, 7-27.
- [50]. **Koray, A.G., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö.,** 1986, Preparation of novel Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 932-933.
- [51]. **Matemadombo, F.,** 2006, Substituted Phthalocyanines : Development and Self Assembled Monolayer Sensor Studies, Master Thesis, Rhodes University.
- [52]. **Lever, A.B.P., Milaeva, E.R., Speier, G.,** 1993, The Redox Chemistry of Metallophthalocyanines in Solution, Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol.3 by C.C. Lenzhoff (Editor), A.B.P. Lever (Editor), VCH Publishers Inc. New York, USA, 5-57.
- [53]. **Elmeray, M., Louati, A., Simon, J., Giraudeau, A., Gross, M., Malinski, T., Kadish, K.M.,** 1984, Redox Properties and Demetalation of Reduced Lead Phthalocyanine in Dimethylformamide, Inorganic Chemistry, 23, 2066-609.
- [54]. **Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu, Ö.,** 1996, Review Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, Application Organometallic Chemistry, 10, 557-577.
- [55]. **Bekaroğlu, Ö.,** 1996, Review : Phthalocyanines Containing Macrocycles, Appl. Organometallic Chem., 10, 605-622.
- [56]. **Thomas, A.L.,** 1990, Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [57]. **Emmelius, M., Pawlowski, G., Wollmann, H.W.,** 1989, Materials for Optical data Storage , Angewandte Chemie-International Edition in English, 28 (11), 1445-1471.

- [58]. **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.,** 1988, Synthesis , structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine, *Inorganic Chemistry*, 27 (7), 1287-1291.
- [59]. **Eser, H. M.,** 2006, Karbon-Nanotüp Sıvı Kristal Karışımlarının Elektriksel Özellikleri, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, .
- [60]. **Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K., Suresh, K. A.,** 1977, Liquid-Crystals of Disc-Like Molecules, *Pramana*, 9(5), 471-480.
- [61]. **Herwig, P., Kayser, C.W., Mullen, K., Spess, H.W.,** 1996, Columnar Mesophases of Alky Lated hexa-peri-hexabenzocoronenes with Remarkably Large Phase Widths, *Advanced Materials*, 8(6), 510.
- [62]. **Fox, M. A., Grant, J. V., Melamed, D., Torimoto, T., Liu, C. Y., Bard, A. J.,** 1998, Effect of Structural Variation on Photo Current Efficiency in Alkyl-Substituted Porphyrin Solid-State thin Layer Photocells, *Chemistry of Materials*, 10(7), 1771-1776.
- [63]. **Liu, C.Y., Pan, H.L., Tang, H.J., Fox , M.A., Bard, A.J.,** 1995, Effect of structural order on the dark current and photocurrent in zinc octakis (beta-decoxyethyl) porphyrin thin-layer cells, *Journal of Physical Chemistry*, 99(19), 7632-7636.
- [64]. **Vande Creats, A.M., Warman, J.M., Mullen, K., Greets, Y., Brand, J.D.,** 1998, Rapid, charge transport along self assembling graphitic nanowires, *Advanced Materials*, 10, 1, 36-38.
- [65]. **Show, A.W.,** 2003, The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Synthesis; Properties and Materials, 17(109), 129-176.
- [66]. **Özçesmeçi, M.,** 2010, Multiflorosubstitüe ftalosiyeninler ve reaksiyonları, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [67]. **Kobayashi, N., Lever, A.B.P.,** 1987, Cation or Solvent-Induced Supramolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, 109(24), 7433-7441.
- [68]. **Roberts, G.G.,** 1990, Langmuir-Blodgett Films, Plenum Press, New York.
- [69]. **Mukhopadhyay, S., Hogarth, C.A.,** 1994, Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir- Blodgett Films, *Advanced Materials*, 6, 2, 162-164.

- [70]. **Petty, M.C.,** 1996, Langmuir-Blodgett Films, Cambridge University Pres., Cambridge.
- [71]. **Souto, j., Aroca, R., Desaja, j.A.,** 1994, Gas-adsorption and electrical-conductivity of langmuir-blodgett films of terbium bisphthalocyanine, Journal of Physical Chemistry, 98, 36, 8988-9001.
- [72]. **Levy, G.J., Obachi, M.,** 1996, New applications photodynamic therapy introduction, Photochem. photobiol., 64, 737-739.
- [73]. **Bonette, R.,** 1995, Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy, Chemical Society Reviews, 24, 1, 19-33.
- [74]. **Dougherty, T. J., Gomer, C. J., Henderson, B. W., Jori, G., Kessel, D., Korbelik, M., Moan, J., Peng, Q.,** 1998, Photodynamic therapy, Journal of the National Cancer Institute Photodynamic Therapy, 90, 12, 889-905.
- [75]. **Miller, J.S., and Epstien, A.J.,** 1996, Molecular and Polimeric Magnets Chem. Ind., 49-53.
- [76]. **Miller, J.S., Vazquaz C, J. C., Mclean, R.S. and Epstien, A.J.,** (1994), Cooperative Magnetic Behavior of α -manganese (III) and β -magnetic(III) Phthalocyaninefretracyanoethenide(III) Adv. Mat., 6: 217-221.
- [77]. **Lee, S., Yudkowsky, M., Halperin, W.P., Ogawa, M.Y. and Hoffman, B.M.** 1987, One-Dimensional Magnetismin Copper Phthalocyanine, Phys. Rew. B., Cond. Mat., 35: 5003-5007.
- [78]. **Jardim, I.C.S.F., Collins, K. E.and Collins , C.H.,** 1986, Luquid-solid solidextraction of high specific activity radionucleotides from reactor irradiated metal phthalocyanines, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters, 106: 327-332.
- [79]. **Selçukoğlu, M.,** 2005, Florlu Gruplar İçeren Ftalosiyanınler, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [80]. **Dini, D., Yang, G.Y., Hanack, M.,** 2003, Perfluorinated Phthalocyanines for Optical Limiting: Evidance for The Direct Correlation Between Substituent Electron Withdrawing Character and The Nolinear Optical Effect, J. Chem. Phys., 119(9), 4857-4864.

- [81]. **Tian, M., Wada, T., Sasabe, H.J.,** 1997, Synthesis of unsymmetrically substituted dodecakis (trifluoroethoxy)-phthalocyaninato vanadyl complexes, *Heterocyclic Chem.*, 34, 171-176.



ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Malatya’ da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Elbistan/K.Maraş’ da tamamladı. 2008 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yükseköğrenime başladı. 2012 yılında mezun oldu ve aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Bilim Dalında Yüksek lisansa başladı.

