

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PERKLOROFENOL GRUBU İHTİVA EDEN YENİ FTALOSİYANİN
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gökçe DEMİRTAŞ**

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Anorganik Kimya

MART-2010

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PERKLOROFENOL GRUBU İHTİVA EDEN YENİ FTALOSİYANİN
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gökçe DEMİRTAŞ**

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Anorganik Kimya

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sinan SAYDAM

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 08.02.2010

MART -2010

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PERKLOROFENOL GRUBU İHTİVA EDEN YENİ FTALOSİYANİN
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökçe DEMİRTAŞ

(07117113)

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08.02.2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 05.03.2010**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sinan SAYDAM

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Mehmet KAYA

Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ

MART-2010

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince bana her türlü yardım ve desteği sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sinan SAYDAM'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, termal analiz ölçümlerinin yapılmasındaki yardımlarından dolayı F.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bugünlere gelmemde çok büyük emeğe sahip sevgili AİLEM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım

ELAZIĞ-2010

Gökçe DEMİRTAŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET..	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ.....	IX
SEMBOLLER LİSTESİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ftalosiyenin Tarihçesi	1
1.2. Ftalosiyenin Yapısı.....	1
1.2. Ftalosiyenin Yapısı.....	2
1.3. Ftalosiyenin Adlandırılması.....	3
1.4. Ftalosiyenin Kimyasal Özellikleri.....	4
1.5. Ftalosiyenin Fiziksel Özellikleri	6
1.6. Ftalosiyenin Spektral Özellikleri	8
1.6.1. IR Spektroskopisi	8
1.6.2. UV Spektroskopisi	8
1.6.3. NMR Spektrumu	9
1.6.4. Ftalosiyenin Elektrokimyası	9
1.7. Ftalosiyenin Türleri.....	10
1.7.1. Metalsiz Ftalosiyenler	10
1.7.2. Metalli ftalosiyenler	12
1.7.3. Asimetrik Ftalosiyenler	12
1.7.4. Süperftalosiyenler.....	13
1.7.5. Subftalosiyenler	14
1.7.6. Triazolftalosiyenler	15
1.7.7. Bisftalosiyenler	16
1.7.8. Çözünür ftalosiyenler	16
1.8. Ftalosiyenlerin Genel Sentez Yöntemleri.....	17
1.9. Ftalosiyenlerin Saflaştırma Yöntemleri.....	18
1.10. Ftalosiyenlerin Uygulama Alanları.....	19

	<u>Sayfa No</u>
1.11. Literatürde Ftalosiyeninlerle Yapılan Çalışmalar	20
2. METERYAL ve METOD	22
2.1. Deneylerde kullanılan laboratuvar malzemeleri ve cihazlar	22
2.2. Deneysel Kısım	22
2.2.1. 4-Nitroftalimid Sentezi	22
2.2.2. 4 – Nitroftalamid Sentezi.....	23
2.2.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi.....	23
2.2.4. 4-(pentaklorofenoksi)ftalonitril Sentezi	24
2.2.5. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaniminatobakır Kompleksinin Sentezi	25
2.2.6. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaniminatokobalt Kompleksinin Sentezi	25
2.2.7. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaniminatonikel Kompleksinin Sentezi.....	26
2.2.8. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaniminatoçinko Kompleksinin Sentezi.....	27
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
3.1. Başlangıç ve Yeni Maddelerin Karakterizasyonu.....	28
3.1.1. 4-Nitroftalimid bileşiğinin Karakterizasyonu	28
3.1.2. 4-Nitroftalamid Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	29
3.1.3. 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Karakterizasyonu	30
3.1.4. 4-(Pentaklorofenoksi)ftalonitril Bileşiğinin Karakterizasyonu	31
3.1.5. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaniminatobakır kompleksinin Karakterizasyonu.....	31
3.1.6. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaniminatokobalt	34
Kompleksinin Karakterizasyonu	34
3.1.7. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaniminatonikel Kompleksinin Karakterizasyonu.....	37
3.1.8. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaniminatoçinko Kompleksinin Karakterizasyonu	40
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	50

ÖZET

Bu çalışmada, ilk önce 4-nitroftalinitril ve pentaklorofenolden 4-(pentaklorofenoksi) ftalonitril sentezlendi. Daha sonra Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) asetat tuzları ile reaksiyonundan 2,9,16,23, tetrakis (4-(pentaklorofenoksi)) ftalosiyaninato (Co, Cu, Ni, Zn) kompleksleri elde edildi.

Sentezlenen komplekslerin yapıları elemental analiz, IR, termal analiz (TGA, DTA), UV-görünür bölge spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edildi ve bu komplekslerin elektrokimyasal özellikleri incelendi.

Anahtar kelimeler: ftalosiyanin, ftalimid, pentaklorofenol, CuPc, CoPc, NiPc, ZnPc

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, THERMAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF PERCHLOROPHENOL CONTAINING NEW PHTHALOCYANINE COMPLEXES

In this work, 4-(pentachlorophenoxy)phthalonitrile was synthesized from 4-nitrophthalonitrile and pentachlorophenol. Then phthalocyanine complexes were synthesized with divalent acetate salts of Cu, Co, Ni, and Zn metals.

Characterization of the complexes was performed by using FT-IR spectroscopy, elemental analysis, UV-Visible spectra, thermal analysis (TGA, DTA), and the electrochemical properties of these complexes were investigated.

Key words: phthalocyanine, phthalimide, pentachlorophenol, CuPc, CoPc, NiPc, ZnPc

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. İzindolin grubu.....	2
Şekil 1.2. a) porfirin b) tetraazaporfirin c) tetrabenzoporfirin	2
Şekil 1.3. Ftalosiyanin molekülünün numaralandırılması	3
Şekil 1.4. Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapılarının sematik olarak gösterimi	7
Şekil 1.5. ftalosiyanin Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi	7
Şekil 1.6. Robertson'un hydrogen –bond ve Mason 'un half- hydrogen modelleri.....	11
Şekil 1.7. Metallsiz ftalosiyanin	11
Şekil 1.8. Asimetrik ftalosiyanin	13
Şekil 1.9. Süperftalosiyanin	14
Şekil 1.10. Subftalosiyanin	15
Şekil 1.11. Triazalftalosiyaninler	15
Şekil 1.12. Lutenyum Bisftalosiyanin.....	16
Şekil 1.13. 1,4-süstitüe Ftalosiyanin; 2,3-süstitüe Ftalosiyanin	17
Şekil 1.14. Ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri	18
Şekil 2.1 4-nitroftalimid sentezi	23
Şekil 2.2. 4-nitroftalamid sentezi.....	23
Şekil 2.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi	24
Şekil 2.4. 4-(pentaklorofenoksi)ftalonitril Sentezi	24
Şekil 2.5. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninatobakır kompleksinin sentezi.....	25
Şekil 2.6. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninatokobalt kompleksinin sentezi.....	26
Şekil 2.7. 3.3.8. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninato nikel kompleksinin sentezi.....	27
Şekil 2.8. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninatoçinko kompleksinin sentezi.....	27
Şekil 3.1. 4-Nitroftalimid'in IR spektrumu.....	28

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.2. 4-Nitroftalamid'in IR spektrumu	29
Şekil 3.3. 4-Nitroftalonitril'in IR spektrumu	30
Şekil 3.4. 4-(Pentaklorofenoksi)ftalonitril'in IR spektrumu	31
Şekil 3.5. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanatobakır kompleksinin IR spektrumu sonuçları	32
Şekil 3.6. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi)) ftalosiyanatobakır kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu	32
Şekil 3.7. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi)) ftalosiyanatobakır kompleksinin TGA ve DTA eğrileri.....	33
Şekil 3.8. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninato kobalt kompleksinin IR spektrumu	34
Şekil 3.9. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi)) ftalosiyaninato kobalt kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu	35
Şekil 3.10. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi)) ftalosiyaninato kobalt kompleksinin TGA ve DTA eğrisi	35
Şekil 3.11. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi)) ftalosiyaninato kobalt kompleksine ait CV ve SW voltamogramı	36
Şekil 3.12. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninato nikel kompleksinin IR spektrumu	38
Şekil 3.13. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninato nikel kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu	39
Şekil 3.14. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninato nikel kompleksinin TGA ve DTA eğrileri.....	39
Şekil 3.15. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninato çinko kompleksinin IR spektrumu	41
Şekil 3.16. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninatoçinko kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu	41
Şekil 3.17. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi)) ftalosiyaninatoçinko kompleksinin TGA ve DTA eğrileri.....	42
Şekil 3.18. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi)) ftalosiyaninatoçinko Kompleksinin CV ve SW voltamogramları	43

TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyano bakır kompleksinin elementel analiz sonuçları.....	32
Tablo 3.2. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyano kobalt kompleksinin elementel analiz sonuçları.....	34
Tablo 3.3. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyano kobalt kompleksinin (Fc/Fc ⁺) ye karşı ölçülen yükseltgenme indirgenme potansiyelleri	37
Tablo 3.4. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyano nikel kompleksinin elementel analiz sonuçları.....	38
Tablo 3.5. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyano çinko kompleksinin elementel analiz sonuçları.....	40
Tablo 3.6. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyano çinko kompleksinin (Fe/Fc ⁺) ye karşı ölçülen yükseltgenme indirgenme potansiyelleri	44

SEMBOLLER LİSTESİ

Å	: Angstrom
Ar	: Argon
α	: Alfa
β	: Beta
°C	: Santigrat derece
cm⁻¹	: Dalga sayısı
DMF	: N,N- dimetil formamid
e⁻	: Elektron
E.N.	: Erime noktası
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyanin
IR	: İnfrared spektroskopisi
MPc	: Metalli ftalosiyanin
gr	: gram
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
Pc	: Ftalosiyanin
UV-Vis	: Ultraviyole- görünür bölge spektroskopisi

1.GİRİŞ

Ftalosiyaninler, halkalı tetrapirel türevi olup merkezi boşluğa sahip simetrik makrosiklik halka bileşigidir [1]. Ftalosiyaninler yapıları itibari ile metalli, metalsiz ve bunların türevlerinden oluşan bileşik sınıfıdır [2]. Ftalosiyaninlerin eşsiz yapısı, kimyasal, spektral ve foto elektrokimyasal özellikleri onların çeşitli fen ve teknoloji alanlarında kullanılmasını sağlamıştır. Yüksek termal ve elektrokimyasal kararlılıkları ve görünür bölgedeki (Q-bandı) şiddetli absorpsiyon bandı ftalosiyaninler için karakteristiktir [3]. Bu sebepten dolayı ftalosiyaninlerin endüstriden (katalizörler, fotoiletkenler) tıbbı (fotodinamik terapi, PDT) kadar pek çok farklı uygulamaları vardır [4].

Ftalosiyaninlerin elektrokimyasal ve spektroskopik özellikleri, ya değişen merkez metal atomu ve π konjüge sistemindeki büyüklükle ya da makro halka ligandlarındaki substituentlerin türü, sayısı ve substituentlerin konumları ile ilgilidir [5].

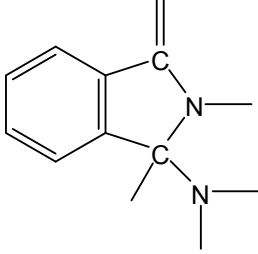
1.1. Ftalosiyaninlerin Tarihçesi

İlk defa 1907 yılında Braun ve Tscherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten ortosiyanobenzamid'in hazırlanması sırasında koyu ve çözünmeyen bir madde olarak tesadüfen bulunan metalsiz ftalosiyanin pek ilgi çekmemiştir [6].

Daha sonra 1927 yılında Diesbach ve Vonder Weid tarafından piridin içinde O-dibromobenzen ve bakır (I) siyanürden, 1,2-disiyanobenzen sentezi sırasında bakır kompleksi olarak elde edilmiştir [7]. Ftalosiyaninin gerçek keşfi 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi Grangemouth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından aydınlatılmıştır [7]. Ftalosiyaninlerin ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yapısı Robertson tarafından x- ışını kırınımı analizleri sonucunda aydınlatılmış ve 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır [8].

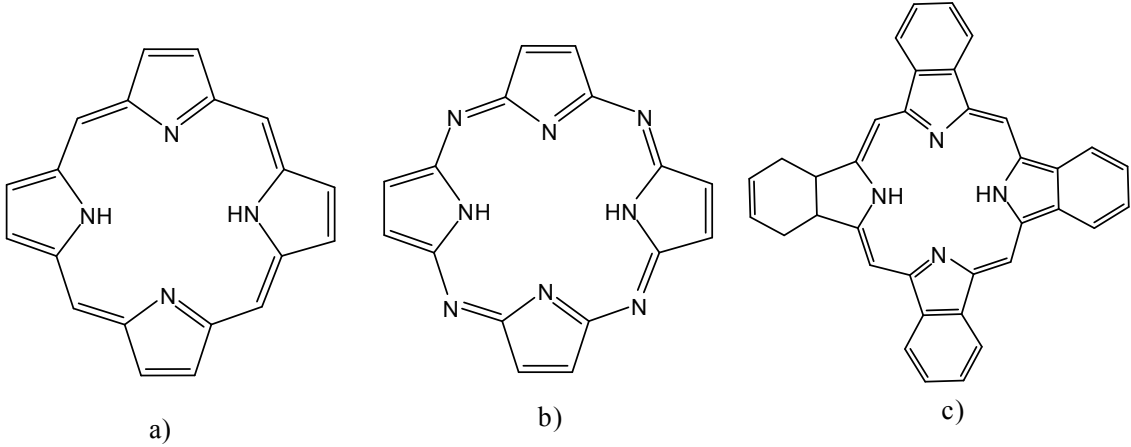
1.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı

Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π - elektron sistemine sahip aromatik marosiklik yapılardır [4].



Şekil 1.1. İzoindolin grubu

Ftalosiyaninlerin yapısı porfirin sistemine benzemektedir [9]. Her ikisi de alkalilere dayanıklıdır, her ikisi de son derece renkli ve metal kompleks bileşikler şeklindedir. Oksidasyonla di-bazik asit-imidlere bozunabilirler. Porfirin ve ftalosiyaninlerin metalik türevlerinin dayanıklılık sınırları dahi benzerdir [10]. Farklılıklar ise dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonunda bulunan dört azot atomudur. Metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir. Bu yüzden ftalosiyaninler tetrabenzo porfirinler ve porfirazinler, tetrapirrol türevleridir [9].



Şekil 1.2. a) porfirin b) tetraazaporfirin c) tetrabenzoporfirin

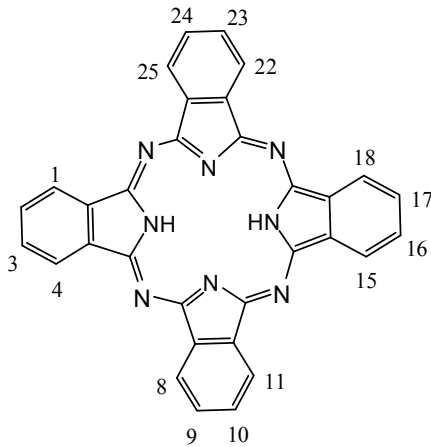
Ftalosiyanin grubu bileşikler, ftalosiyanin metal türevlerinden oluşmuştur. Molekölün merkezindeki iki hidrojen atomu, metaller, yarı metaller (metaloidler) ve hatta fosfor gibi ametaller ile yer değiştirerek metal ftalosiyaninleri oluştururlar [10]. Bazen metal ftalosiyaninlerin aksiyal pozisyonlarına OH^- , CN^- , NO_2^- gibi çeşitli lewis bazları

yerleştirilebilir [10,11]. Ayrıca benzen halkalarındaki hidrojen atomları, çeşitli gruplarla yer değiştirilerek periferik süstituent ihtiva eden pek çok yeni ftalosiyanin türevi sentezlenmektedir [12].

Robertson'un metallsiz ftalosiyaninler üzerine yaptığı çalışmalar H_2Pc molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır.

Metallsiz ftalosiyaninlerde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır. Mezo- azot atomları üzerinde gerçekleştirilen köprü bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre daha küçük olmasına sebep olmuştur [9]. Ayrıca porfirinlere göre yapıya katılan azot atomlar moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık sağlar. Ftalosiyaninler kendi yapısal özelliklerine, çözündükleri çözücünün özelliğine ve diğer faktörlere bağlı olarak dimer ya da oligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler [13]. İki veya daha fazla ftalosiyanin halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri ile istiflenmesine "agregasyon" adı verilir [14]. Böylece artan π -konjügasyonu sebebiyle ftalosiyanin halkaları arasındaki agregasyon artmakta bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalmaktadır. Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π – sistemleri içeren bazı ilave türevleri naftalin Pc, antrasen (2,3-Ac) ve fenanteren (9,10 – Phc) Pc de ftalosiyanin ailesine dahildir. Naftalin sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftaftalosiyanin (1,2 – Nc) ve 2,3- naftalosiyanin (2,3 - Nc) bilinmektedir [13].

1.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması



Şekil 1.3. Ftalosiyanin molekülünün numaralandırılması

Şekil 1.3' te Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılmasını göstermektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferel ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdedir. t- kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferel olarak tetra süstitüe bir Pc'yi ifade eder örneğin metallsiz tetra-tersiyer-butil Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makro halkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferel olmayan tetra-süstitüe Pc'lerin madde özellikleriyle ilgili rapor yoktur. Buna karşıt olarak, periferel ve periferel olmayan süstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta(o)-süstitüelardan oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla Op, On kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilftalosiyanimato Nıkel(II), NiPc-Onp-C6 olarak kısaltılır ve C6 herbiri altı karbon atomu sekiz periferel olmayan alkıl süstitüentini gösterir. Merkez metal atomuna bağı her eksenel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır ve a-(L)_nMPc-n & p – S şeklinde kısaltma yapılır.

Pc : Ftalosiyanın

M : merkez katyon

a : aksiyal

L : ligandlar (Cl⁻, OH⁻, F⁻)

n : ligand sayısı (1,2)

n & p :Süstitüentlerin numarası ve pozisyonları, t= tetra(periferel)=2,9(10), 16(17), 23(24) op= okta periferel= 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24, onp = oktanonperiferel = 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25Pc

S : benzo süstitüentler, C_n = alkıl = CC_nH_{2n+1}, OC_n = alkoksi = -OC_n H_{2n+1}, CO₂H = karboksilik asit = -CO₂H, CN = nıtrıl (siyano) olarak gösterilir.

Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadesiloksıftalosiyanimatosilisyum(IV)dıhidroksit, a-(HO)₂S:Pc-Op-OC₁₂ olarak kısaltılır [15].

1.4. Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri

Makrosiklik ligandların hazırlanmasındaki esas problemlerden biri reaktantların siklik yerine asiklik ürünler vermek üzere yönelmeleri endişesidir. Bu halka kapatma, metal iyonu kontrolünde uygun mevkilerde donür atomların bulunması ile gerçekleştirilebilir ve

template etki olarak adlandırılır. Buna göre; ortama ilave edilen metal iyonu istenilen yönlendirmeyi sağlayarak halkanın kapatılmasını gerçekleştirir. Metal iyonunun halka çapına uygun olması reaksiyon verimini yükseltir. Moleküller kendi etrafında her biri kendi aralarında bağ oluşturarak tek adımda bir araya gelerek makrosikliği oluştururlar; buna örnek olarak ftalosiyanın sentezi gösterilebilir [16]. Metal içeren ftalosiyanınların eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bundan dolayı metalsiz ftalosiyanınların eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyanınlara kıyasla daha düşüktür.

Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan, iminoizindolin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanınların oluşumunu sağlar. Ftalosiyanınların kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metallo ftalosiyanınların genel olarak iki tipi vardır. Birincisi elektrovalent (iyonik) ftalosiyanınlar genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerir, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanınlar elde edilir [17-19].

İkinci tip kovalent ftalosiyanın kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlılardır, klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmadan süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz bunun sebebi; metal ile ftalosiyanın molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo(yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

Ftalosiyanınların kararlılığı, ortadaki halka çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyanının halka çapı 1.35 Å'dur. Metallerin iyon çapı bu değerlerden önemli derecede büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyanın kolayca ayrılabilir.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının da ftalosiyanın komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metal, (-2) değerlikli ftalosiyanın ile iki bağ yapar; geriye kalan bağlar ise ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur. Örneğin Fe(III) klorür ile ftalonitril reaksiyona sokulduğunda klorodemir-Pc elde edilir.

Bütün ftalosiyanınlar nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Metal ftalosiyanınların ilginç bir özelliği, oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır. Örneğin, ftalosiyanının katalizör olarak kullanılması durumunda, benzaldehit

(C₆H₅-CHO), hava ile oksitlenerek benzoik asit (C₆H₅COOH)'e dönüşebilir. CoPc, sülfat artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizör olarak kullanılır. Ftalosiyanimler kolayca sülfolanabilir, ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar. Ancak nitro grupları ftalosiyanimin başlangıç maddesi olan ftalonitril veya ftalimid'e substitüsyonları ile, indirek olarak ftalosiyanimlere bağlanabilirler. Nitro grupları SnCl₂/HCl muamelesi ile amino ftalosiyanimine indirgenebilirler.

Ftalosiyanimlerin önemli özelliklerinden biri yapısındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik substitüsyon reaksiyonları oluşturabilmeleridir. Molekül etrafındaki 16 pozisyonun hepsi aynı derecede substitüsyona müsaittir. π -Elektronlarınca zengin olan ftalosiyanimin ligandının rezonans halleri x-ışınları yapı analizleri ile tespit edilmiştir. Ftalosiyanimin makrosiklik halkası 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromattır. Makrosiklik halkaya iki proton veya +2 yüklü bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrale sağlanır.

1.5 Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri

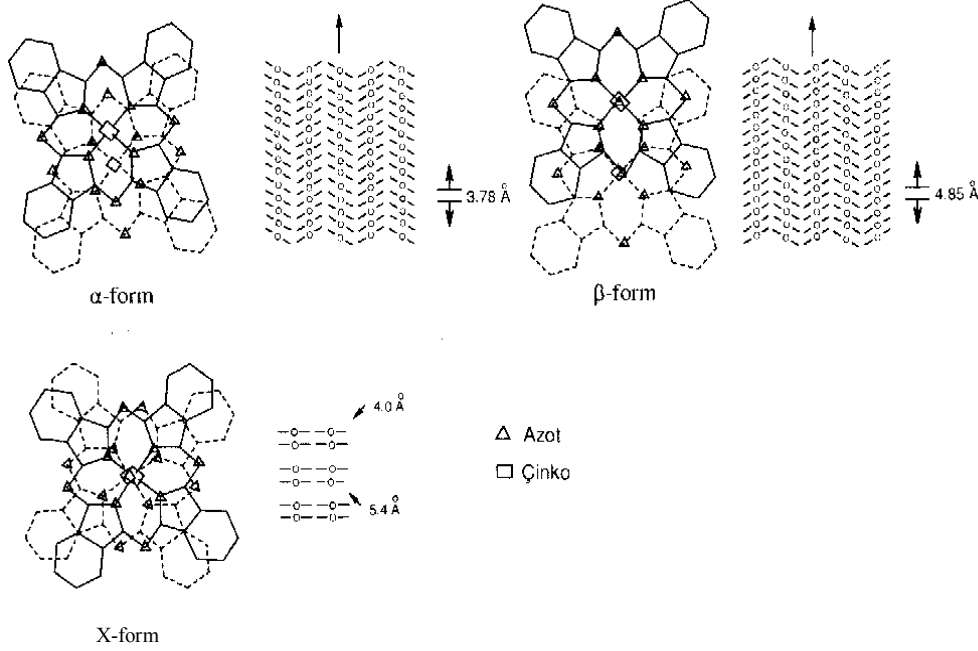
Ftalosiyanimlerin dikkate değer kararlılığı, molekül fiziğinde birçok dönüm noktası deylerde kullanılmalarına sebep olmuştur. Ftalosiyanimler çoğu yeni deneysel teknikler için, orijinal teknik geliştirmekte kullanılan kristal inorganik malzemeler (örneğin metaller ve iyonik kristaller) ile bunların moleküler malzemelere uygulanmaları arasındaki boşlukta bir köprü vazifesi görürler [20].

Ftalosiyanimlerin renk tonlarının değişimi de yine metal varlığına göre değişir. Merkezde metal varsa daha koyu yeşil renkler hakim olur [21].

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

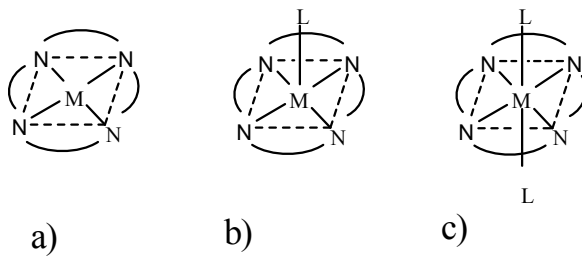
α -Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözülmüş ftalosiyanimin hızla seyretilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha karardır olan β -formu ise sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -Formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β -formu elde edilir [22]. X-kristal yapısı ise α -

formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunda makroksiklik halka 0.3 Å sapma ile düzlemseldir. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å'dır ve molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [23, 24].



Şekil 1.4. Metalli ftalosiyanın kristal yapılarının sematik olarak gösterimi

Metalli ftalosiyanınler kare düzlem yapıdadır ve bu şelatların koordinasyon sayısı 4'tür. metalli ftalosiyanın molekülü D_{4h} si piramit yapı (a) 5 koordinasyonlu yapıya (b) ya da 6 koordinasyonlu oktahedral sistemlere metrisindedir. Çeşitli moleküllerin aksenel olarak metale bağlanmasıyla kare dönüşür (c) [21].



Şekil 1.5. ftalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi

- a) Kara düzlem, dört koordinasyonlu
- b) Kare piramit, beş koordinasyonlu
- c) Oktahedral, altı koordinasyonlu

1.6 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

1.6.1 IR Spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin IR ve Far-IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması sebebiyle, IR’de gözlenen bandların hepsini karakterize etmek zordur. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasındaki fark, 3280 cm^{-1} ’de görülen ftalosiyaninin merkezindeki NH titreşiminden kaynaklanır. Metallo ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı ftalosiyaninlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır. Ftalosiyaninler sülfonil substitüentlerinin yönelmesiyle, substitüe olmayan ve o-substitüe olanlara göre yakın-IR’de absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir [25].

1.6.2 UV Spektroskopisi

Doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan ftalosiyaninler, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir. π - elektronlarınca zengin ve çok keskin renkli olan ftalosiyaninler ve ultraviole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler.

Ftalosiyaninlerin UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık 650- 720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sebep olduğu Q bandları bulunmaktadır. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ftalosiyaninler ve metalliftalosiyaninleri ayırt etmek için karakteristik bölgedir. Metalsiz ftalosiyaninler 650-720 nm aralığında çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değişebilen eşit iki band vermektedirler. Metallo ftalosiyaninler ise şiddetli tek bir band verirler.

Ftalosiyaninlerin UV/vis spektrumlarında 300 nm civarında görülen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşı gelen ikinci band ise karakteristik sorent bandları (B bandı) denilen bir absorpsiyon bandı olup, Q bandından daha düşük şiddetlidir.

Metallo ftalosiyaninlerin spektrumdaki şiddetli Q bandı, $A_{1g} (a^2_{1u})$ temel hal ile $E_u (a^1_{1u}e^1_g)$ simetrisindeki birinci uyarılmış singlet hal arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin çifte dejenerasyonundan meydana gelmektedir. Yani en yüksek dolu molekül (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül orbitaline (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle Q bandı absorpsiyonu oluşur. İkinci $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini gösteren B bandının oluşumu a_{2g} veya b_{2u} orbitali ile e_g (LUMO) orbitali arasındaki geçişten ileri gelmektedir

Metalsiz ftalosiyanin durumunda tüm halar indirgemiş D_{2h} molekül simetrisinden dolayı eş enerjili değildir. Bu yüzden Q bandı iki banda ayrılır. Spektrumdaki belirli moleküllerde ortaya çıkan ek bandlar, metalden liganda veya ligandan metale yük transfer geçişlerinden ileri gelmektedir.

Metallo ftalosiyaninlerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişler çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarakta değişmektedir. Genelde metallo ftalosiyaninlerin $CHCl_3$ içinde alınan UV/vis spektrumlarında 675 nm'deki Q bandının şiddetinin azaldığı 630 nm'de yeni band oluştuğu görülür, buda agregat oluşumunu gösterir.

1.6.3. NMR Spektrumu

1H -NMR spektrumunda, makrosiklik π sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır.

Metalsiz ftalosiyaninlerin 1H -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18 π elektron sistemlerinin ($4n+2$ elektron) etkisiyle, ftalosiyanin merkezindeki NH protonlarının TMS'den daha yüksek alana kaymasıdır. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyonuna bağlı olarak ftalosiyaninlerin 1H -NMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır.

Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyaninlere spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Lutesyum ftalosiyanin türevlerinin bütün nötral yeşil formları radikallik yapılarından dolayı paramagnetikdir ve 1H -NMR spektrumlarında aromatik merkez üzerindeki protonlar gözlenemez. Ayrıca aromatik merkeze yakın yan zincirlerdeki protonlarda, paramagnetik merkezden etkilendiği için görülmemektedir. Bisftalosiyanin ve monoftalosiyanin türevleri diamagnetik özelliğe sahip olduklarından aromatik çekirdek üzerindeki protonlar görülebilmektedir [26].

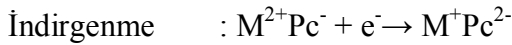
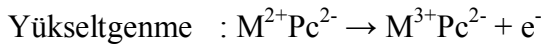
1.6.4. Ftalosiyaninlerin Elektrokimyası

Metalliftalosiyanin türlerinin elektrokimyası birçok redoks yöntemi içerdiğinden dolayı oldukça geniştir. Çeşitli elektrokimyasal özellikler ftalosiyanin halkasının merkezine farklı

metal atomlarının bağlanmasıyla ve periferil substituentlerin değişimiyle elde edilmiştir. Metalli ftalosiyanin komplekslerinde, redoks yöntemlerinin ortaya çıkması, ftalosiyanin halkasındaki merkez atomun ve substitüentlerin farklılığından, merkez atomun yükseltgenme ve indirgenme basamağından, aksiyal ligandların ve çözücülerin varlığından dolaydır.

Eğer halkanın metal orbitallerinin enerjisi en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbitalleri (LUMO) arasındaysa, yükseltgenme veya indirgenme veya heerikiside merkez metalde meydana gelebilir. Bu sebeple ftalosiyaninlerin elektrokimyasında birçok ortak özelliğe sahip olan Co^{2+} , Fe^{2+} ve Mn^{2+} metalleri kullanılır.

Metalli ftalosiyaninlerin tipik indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları aşağıda gösterildiği gibidir. Bu reaksiyonlarda M, metal atomunu, Pc ftalosiyanin halkasını göstermektedir.



Ftalosiyanin halkasının indirgenmesi, metalftalosiyanin kompleksinin en düşük boş molekül yörüngesindeki elektronun birden dörde kadar ardışık artmasıyla meydana gelebilir. Bunun sonucunda da MPc^{-2} , MPc^{-3} , MPc^{-4} , MPc^{-5} , MPc^{-6} kompleksleri oluşur [27].

1.7 Ftalosiyanin Türleri

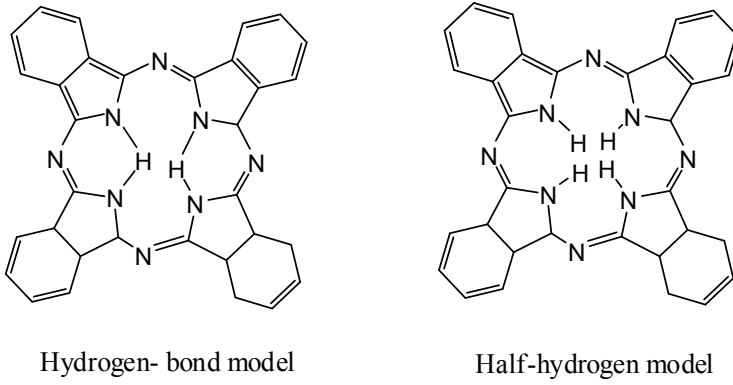
1.7.1. Metalsiz Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin makro halkasının merkezindeki hidrojenlerin konumu, ilk yapısının açıklandığı günden beri araştırmalara ve spekülasyonlara maruz kalmıştır [28].

Robertson, imino-hidrojenlerin makro halka yapısında mükemmel bir şekilde yerleşebileceğini, simetri ile uyumlu bir trans izomer formunun bulunduğunu düşünmüştür. Ayrıca Robertson, moleküllerin tetragonal simetriden sapma gösterdiğini ve şekil 1.6'da azot atomları arasındaki hidrojen bağlarını önermiştir [29].

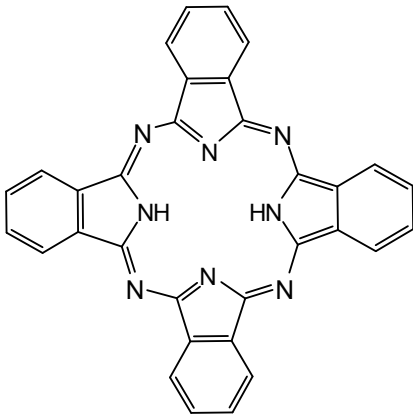
Donuhue, hidrojen bağları için Robertson'n fikrine katılmamıştır. İki bağ açısının ($\text{Ca-N}_i\text{-H}$) çok düzensiz olabileceğini vurgulamıştır. Bununla birlikte Donuhue iki izoindol grubu arasındaki düz bir çizgiye hidrojenleri yerleştirmiş ve bağ açılarının farklılık gösterdiği eğri çizgiyi dikkate almamıştır. Metalsiz ftalosiyanın elektron yoğunluk haritası Robertson bilgileri kullanılarak elde edilmiştir. Ftalosiyanın halkasının pirol hidrojenlerinin, iki daha kısa izoindol azot atomları arasındaki eğri çizgi boyunca göstermiştir [30].

Tek kristaller üzerindeki nötron kırınımı ise Mason tarafından gerçekleştirilmiştir ve bir protunun kütesinin % 50'si, her bir izoindol azot atomuna bağlandığı tespit edilmiştir. Bu olaya ise half-hydrogen adını vermişlerdir [31].



Şekil 1.6. Robertson'un hydrogen –bond ve Mason 'un half- hidrogen modelleri

1934 yılında Linstead ve arkadaşları tarafından yayınlanan metalsiz ftalosiyanın yapıları, Robertson tarafından X-ışını analizi yapılan ilk organik yapı olmuştur [28]. Elde edilen yapılar Linstead tarafından ileri sürülen yapıyı doğrulamış ve ftalosiyanın ismi ilk kez bu grup tarafından kullanılmıştır (Şekil 1.7.) [32,33].



Şekil 1.7. Metalsiz ftalosiyanın

Metalsiz ftalosiyaninler ftalonitril, diiminoizindol ya da diğer başlangıç maddelerinden sentezlenebilir. Bu amaçla en çok kullanılan çözücüler pentan-1-ol ve 2-dimetilamino etanol (DMAE) gibi hidrojen donürlü çözücülerdir. Reaksiyonun verimini artırmak için DBU(1,8-diazabisiklo [5.4.0].undek-7-en) gibi bazik katalizörler kullanılabilir [34].

1.7.2. Metalli ftalosiyaninler

Metalosiyaninler (PcM), non-lineer optik (NLO), Langmuir-Blodgett (LB) filmlerinde ve elektrokimyasal cihazların yapımında kullanılırlar. Bu sebeple ayrıntılı bir biçimde ele alınıp incelenmektedirler. Metaloftalosiyaninlerle ilgili bu kadar geniş araştırma ve çalışma yapılmasının sebebi çok iyi elektriksel özellikler göstermeleri ve çok kaliteli ince film oluşturma yatkınlıklarıdır [13].

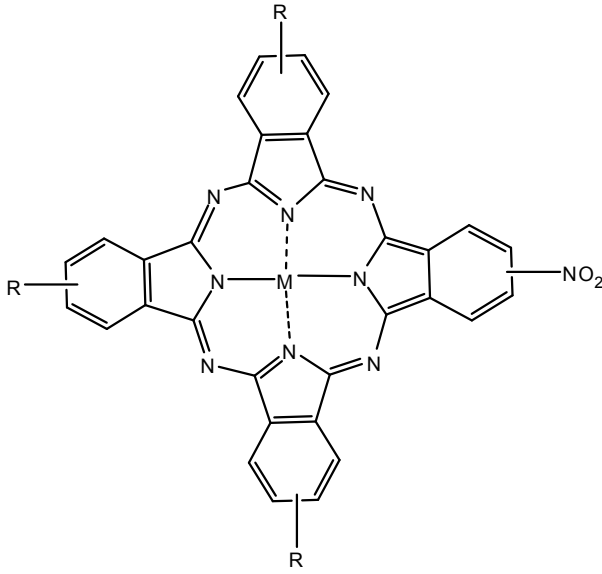
Kolay çözünebilen ftalosiyaninler, çözünürlüğü az olanlara göre daha ılımlı şartlar altında reaksiyon verirler. Bu durum substituentlerin termal kararlılığıyla alakalıdır. Son zamanlarda ftalosiyanin sentez reaksiyonlarıyla ilgili daha ılımlı şartlar araştırılmaktadır. Özellikle reaksiyon sıcaklığının düşürülmesiyle ilgili çalışmalarda başarıya ulaşılmıştır [35]. Bu tip reaksiyonlar günümüzde pentan-1-ol ya da uygun bir alkolün kaynama sıcaklığında kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Metaloftalosiyaninlerin reaksiyonlarında katalitik miktarda baz olarak 1,8-diazabisiklo [5.4.0].-undek-7-en (DBU) kullanılmaktadır. Linstead'ın metodunda kullanılan lityum alkoksitler, uygun bir metal tuzu ilavesiyle diğer metaloftalosiyanin türleri içerisine kolayca taşınabilen bir lityum ftalosiyanin ara ürün oluşumuna sebebiyet vermektedir. Ayrıca sülfürik asitle muamele edilerek metalsiz ftalosiyanin (PcH₂) elde edilir [35].

Yukarıda açıklanan metodlar merkez atomu farklı (Cu, Zn, Ni, Pt, Lu v.b.) değişik ftalosiyanin türevlerinin sentezinde kullanılabilir. Ancak bu metodlar bütün metaloftalosiyaninlere uygulanamaz. Örneğin, silisyum, rutenyum ve bor subftalosiyanin sentezi daha uygun şartlar gerektirir [36].

1.7.3. Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler, asimetrik substitue bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-substitue halı) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir [37].

İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için dört tane metod mevcuttur. Bunlar, polimerik destek yöntemi [38]., subftalosiyaninlerin büyümesi [39]., izoindolin-diimin ve 1,3,3-trikloroizoindolin'in reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyonudur [40]. İlk iki metodla, periferel gruplardan üçü aynı olup dördüncü farklı olan tek bir ürün elde edilir. Üçüncü metodla, iki tane özdeş izoindolin birimi ihtiva eden D_{2h} simetrisinde doğrusal bir ürün elde edilir son yöntemde ise iki farklı ftalonitrilin birbiri ile kondenzasyonu ile altı farklı ftalosiyanin oluşur [37].



Şekil 1.8. Asimetrik ftalosiyanin

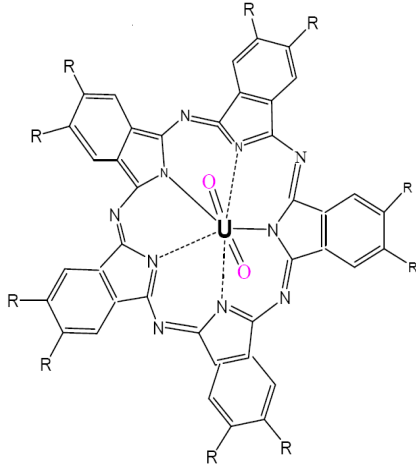
1.7.4. Süperftalosiyaninler

Susuz uranyum klorürün *o*-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimin normal ftalosiyanin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizoindol) kompleksi yani süperftalosiyanin (superPc) elde edilir.

Süperftalosiyaninler 22 π -elektronuna sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyaninler uranyum iyonunun pentagonal bipirimidal ya da hegzagonal bipirimidal geometride ftalosiyanin çekirdeğindeki azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.5-2.6 Å ya da 1.85-2.05 Å'dür. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipirimidal geometride ortalama 0.20 Å'luk bir sapma ile ftalosiyanin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyaninlerin elektronik spektrumu

alındığı zaman 914 nm’de şidetli bir bant, 810 nm’de bir omuz ve 420 nm’de tekrar şidetli bir bant gözlenir bu bantlar diğer ftalosiyanin türlerinde gözlenen soret ve Q bantlarının analoglarıdır.

Süperftalosiyaninler, kuru DMF’li veya kuru kinolinli ortamda substitue ftalonitril ile susuz UO_2Cl_2 in siklopentamerizasyonuyla sentezlenebilir. Bu reaksiyonlarda verim çok düşüktür. Genellikle izomerlerin karışımı halinde elde edilirler [41].

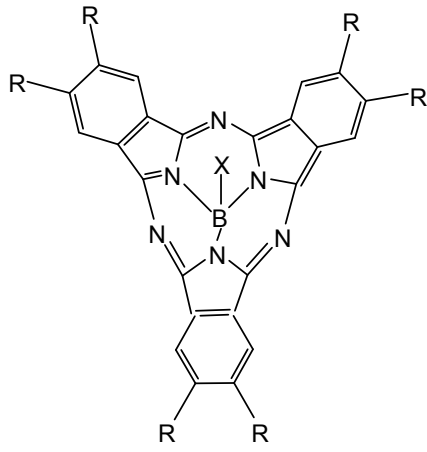


Şekil 1.9. Süperftalosiyanin

1.7.5. Subftalosiyaninler

Subftalosiyaninler (SubPc) dekolize olmuş $14-\pi$ elektron sistemine ve trigonal geometri yapısına sahip aromatik bileşiklerdir [42]. Bu nedenle UV-vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 ve 565 nm civarındadır ve soret ile Q bandına benzer soğurma pikleridir [43].

Subftalosiyaninler ilk defa Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir [43]. Subftalosiyaninler ftalosiyaninlerin en düşük homologlarıdır ve üç diiminoizoindolinin azot atomları ile bor atomuna bağlanan düzlemsel olmayan kase biçimli aromatik makrosikliklerdir.



X=F, Cl, Br, OH, OR, Pr

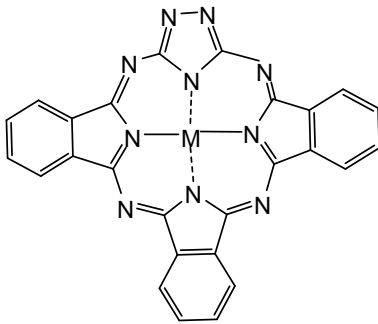
Şekil 1.10. Subftalosiyanin

1.7.6. Triazolftalosiyaninler

Bu bileşikler polyazol yoluyla elde edilen bir pirol veya isoindol ünitesinin yer değiştirmesiyle oluşan porfirin ya da ftalosiyanin benzerlerinin ilk örnekleridir.

Triazolftalosiyaninler 18π elektron sistemine sahip izoelektronik aromatik bileşiklerdir.

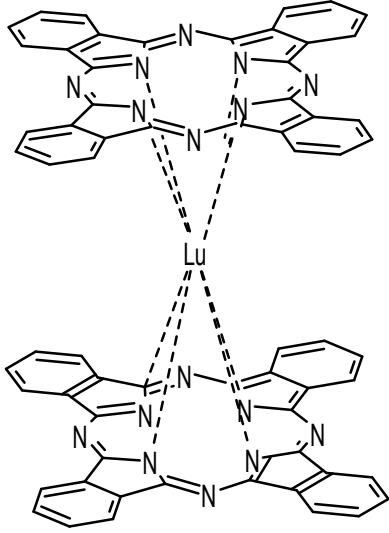
Asimetrik azaporfirinlerin bu yeni türleri nonlinear optik uygulamaları için önemli yere sahiptir. Böylece, triazol halkasının elektron alıcı karakteri, izoindol parçalarındaki uygun bir periferel süstitüsyonla birlikte bileşiklerde bir elektronik di simetri sağlar ve ikinci harmonik üretim için yararlı olabilecek net bir dipolar moment verir [42].



Şekil 1.11. Triazolftalosiyaninler

1.7.7. Bisftalosiyeninler

Bisftalosiyeninler α açısıyla döndürülebilen iki ftalosiyenin makro halkası arasında bir metal atomu olan sandwich şeklindeki moleküllerdir. Linstead'in eski çalışmalarından beri ve ilk tek kristal yapıları 60 lı ile 70 li yıllar arasında bildirilmiş, birçok yeni yapıları yayımlanmıştır [44].

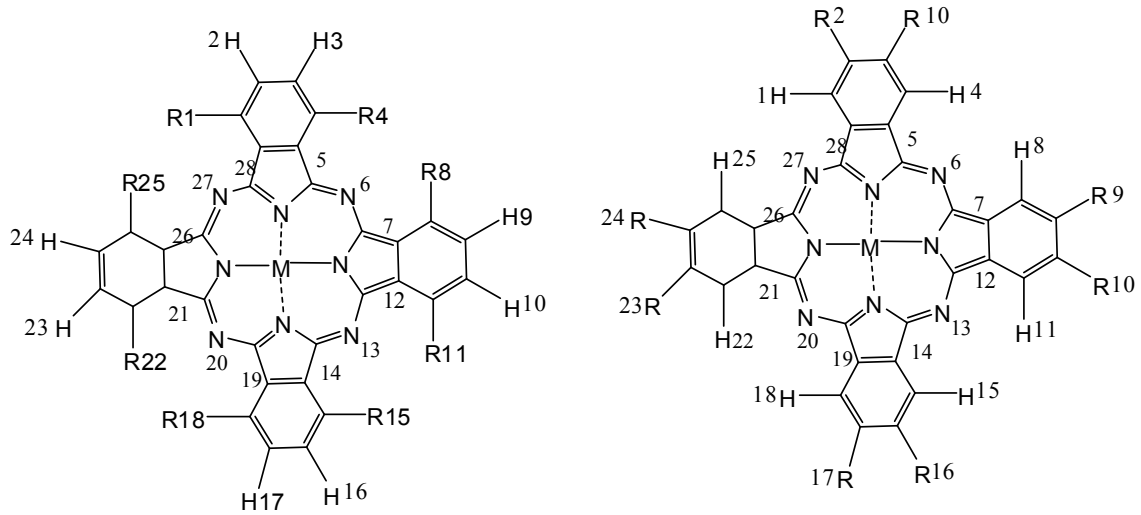


Şekil 1.12. Lutenyum Bisftalosiyenin

1.7.8. Çözünür ftalosiyeninler

Ftalosiyeninlerin çözünürlüğü genel olarak ftalosiyenin merkezi etrafındaki periferik süstituentlerin uzun zincirli olmasıyla ya da büyük hacimli gruplar ihtiva etmesiyle ve metalliftalosiyeninlerde merkezi metal atomunun aksiyel ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşimine izin verilmesi durumunda arttırılabilir. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24- ya da 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-pozisyonlarındaki her bir süstituentin lokalizasyonu nedeniyle tetra ve oktasüstitüe ftalosiyeninler, 2,3- ve 1,4- süstitue yapılar olarak isimlendirilirler.

Bu yapılar, 4-, 4,5- ve 3, 6- süstitue ftalonitrillerden elde edilebilir. Bu genelde tetra oktasüstitüe ftalosiyeninlerin yanında 1, 3, 8, 10, 15, 17, 22, 24,-oktasüstitue ve 1, 2, 4, 8, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25-hekzasüstitue ftalosiyeninler sentezlenmiştir.



Şekil 1.13. 1,4-süstitüe Ftalosiyanin; 2,3-süstitüe Ftalosiyanin

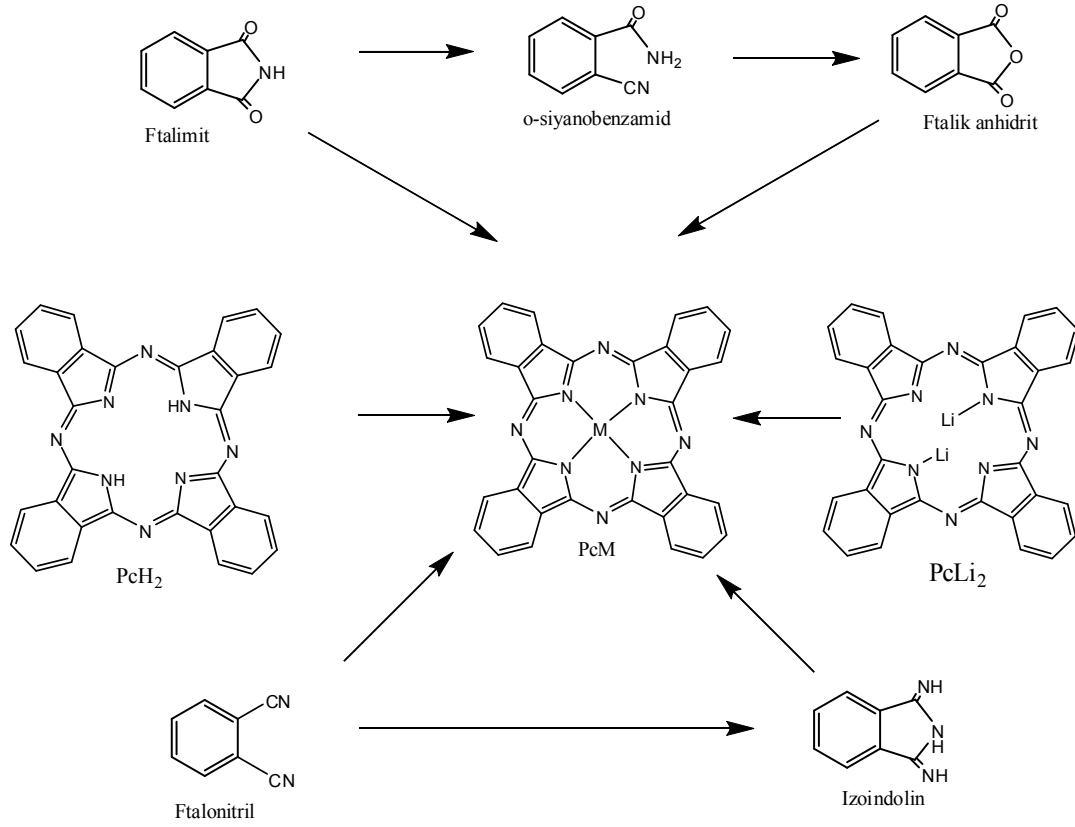
Çevresel olarak en fazla araştırılmış süstitüe çözüdür ftalosiyaninler, tetra ve oktasüstitüe ftalosiyaninlerdir. Genelde tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin çözüdürlüğü, oktasüstitüe analoglarına göre daha fazladır. Bu davranışın ana sebebi, tetrasüstitüe ftalosiyaninlerindört yapısal izomerin karışımı şeklinde elde edilmesidir [45].

1.8. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Genellikle, ftalosiyaninlerin sentezi tek reaksiyon basamağı ile meydana gelir. Ftalosiyaninler çoğunlukla ftalikanhidrit, ftalimid, *o*-siyanobenzamid, ftalonitril veya isoindolindiiminden meydana gelir [46,47].

İlk olarak kullanılan süstitüe ftalosiyaninlerin çoğu süstitüe edilmiş ftalonitrilden elde edilir. Veya bazı durumlarda makrosiklik yapının reaksiyona girme kabiliyetinin düşük olması durumunda isoindolindiiminler de kullanılabilir. 1,8-diazabisiklo- [5,4,0].-undec-7-ene gibi nükleofilik engelleyici olmayan yapılar, metalli ftalosiyaninlerin oluşumu için etkili olan metal iyonu ile çözelti (pentanol, oktanol) içerisindeki ftalonitrillerin siklotetramerizasyonu için kuvvetli bir katalizör olarak kullanılabilir [48]. Ftalonitrilin 135-140 °C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metalli ftalosiyaninin derişik H₂SO₄ ile direkt muamelesiyle metalsiz ftalosiyanine geçilir [49]. Ayrıca metalsiz ftalosiyaninler izoindolinin yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma ile elde edilir.

Metalli ftalosiyeninler, metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı varlığında ftalik anhidritten veya ftalimid kullanılarak sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda da MPc oluşturulabilir [50].



Şekil 1.14. Ftalosiyeninlerin genel sentez yöntemleri

1.9. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Süsbütüe olmayan ftalosiyeninler ve bunların metalli türevleri;

1) Çözünürlükleri çok az olduğundan ve yaklaşık 550 °C gibi yüksek bir sıcaklığa kadar dayanıklı olduklarından dolayı süblimasyon yöntemiyle, çözünürlüklere bağlı olarak su veya organik çözgenlerdeki çözünürlük farkından saflaştırma

2) Güçlü asitlere karşı son derece dayanıklı olduklarından dolayı da H_2SO_4 içinde çözme ve daha sonra buzlu suda çöktürme yapılır.

Süsbütüe ftalosiyeninlerdeki, süsbütüe grupların arasında mümkün olabilecek dipol etkileşimler ve molekül ağırlığındaki artış nedeniyle saflaştırma için süblimasyon yöntemi pek uygulanmaz. Bu türler, çözeltide agregasyona güçlü bir eğilim gösterebilir bile su ve organik çözücülerde daha fazla çözünürler. Böylece süsbütüentlerin bağlanması sonucu

artan çözünürlüklere bağlı olarak su veya organik çözümlerdeki çözünürlük farkından saflaştırma yapılması mümkündür

Süstitüe ftalosiyeninlerin saflaştırmasında kullanılan metotlar aşağıdaki gibidir.

- 1) Çözünürlüğü az olan ftalosiyeninleri çeşitli çözücülerle yıkayarak çözünen safsızlıkları uzaklaştırmak,
- 2) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen süstitüe ftalosiyeninlerin ekstraksiyonu ve daha sonra çözücünün buharlaştırılması veya mümkünse kristallendirme,
- 3) Amino süstitüe ftalosiyeninler için derişik HCl içinde çözme ve daha sonra sulu bazik ortamda çöktürme,
- 4) Özellikle asimetrik ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında alumina ve silika jel gibi dolgu maddeleri üzerinde normal, flaş veya vakum yöntemleri kullanılarak kolon kromatografisi yöntemleri ile saflaştırılabilmektedir [51].

1.10 Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalar üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ftalosiyeninler ve metalli ftalosiyeninler, optik, elektrik, yapısal ve zengin koordinasyon özellikleri [52] ve kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile ilgi çekmektedir [53].

Ftalosiyeninler sıcaklık, ışık ve zararlı kimyasal ortamlara olan mükemmel kararlılıklarıyla oldukça ilginç özellikler göstermiştir. Optik ve elektriksel özellikleri pigment ve mürekkepte, infrared güvenlik cihazlarında, bilgi depolamada, hard disk yazıcılarında, iletken polimer ve fotoiletkenlerde tiyol, disülfid ve kimyasal sensörlerin yükseltgenmesi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Geçiş metalli ftalosiyeninler, yakıt pilleri, gaz sensörler ve biyosensörlü olarak kullanma alanları dikkat çekmiştir [54]. Ayrıca önemli uygulamalardan biri olan fotodinamik terapi, kanser tedavisinde kullanılan bir tekniktir [55].

Ftalosiyeninler fotokimya da önemli rol oynamaktadır. Metal iyonlu ftalosiyenin kompleksleri foto fiziksel bir özelliğe sahiptirler. Bu bileşikler elektrografik yazıcıda foto reseptör olarak kullanılmalarının yanında katalizör olarak da kullanılır [56].

Ftalosiyenin moleküllerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin rengini değıştığı çift yönlü işlemler için

kullanılan bir terimdir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. Katı haldeki elektrokromizm yttriyum ve skandiyum ile sandiwich tipli lantanit ve aktinid diftalosiyanimler olmak üzere 30’ dan fazla metalin ftalosiyanim kompleksleri incelenmiştir [57]. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü LnHPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral mavi ürün, LnPc_2 ’nin Elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$. anyonudur. Lantanit bisftalosiyanim uzun zincir karboksil asitleri ve tuzları halindeki karışımdan Langmuir Blodgett metoduyla hazırlanmış filmler elektronik cihazların oluşturulmasında oldukça ilgi çekmektedir [57,58].

1.11. Literatürde Ftalosiyanimlerle Yapılan Çalışmalar

Ahcar ve Lokesh, metal (II) tetranitroftalosiyanimleri (Metal = Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2}) sentezlemişlerdir. Bu kompleksleri, elektronik, IR ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Daha sonra sodyum sülfid kullanılarak nitro gruplarının indirgenmesiyle oluşan Metal(II)tetraamino ftalosiyanimleri sentezlemişlerdir. Ayrıca bu kompleksleri elektronik, IR, magnetik süsseptibilite ölçümleri ve elementel analiz yöntemleriyle karakterize etmişlerdir [59].

Hacıvelioğlu ve arkadaşları, dört hekza(fenoksi)siklotrifosfozen gruplu yeni ftalosiyanimleri sentezlemişlerdir. Metalsiz, Ni, ve Zn ftalosiyanimler, elementel analiz, kütle spektrometre, IR, ^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir [60].

Kinzyhalo ve Janczak, kristal yapıdaki $(\text{MgPcH}_2\text{O})_2$. MEA ve $(\text{MgPcH}_2\text{O})_2$. 2MEA (MEA= 2-metoksietilamin) komplekslerini sentezlemiş ve bu yapıları X-ışını single kristal analizi ile incelemişlerdir [61].

Bilgin ve arkadaşları, polimerik metalsiz ftalosiyanim ve metal ftalosiyanim kompleksleri (M=Zn, Cu, Co ve Ni), 3,6,9-Tris(P-tolilsulfonil)-1,11-bis(3,4-disiyanofenoksi)-3,6,9-triazaundeken’in tetramerizasyonu ile sentezlenmiştir. Metalsiz ve metalli ftalosiyanimlerin elektriksel iletkenlikleri yaklaşık 10^{-6} - 10^{-5} Sm $^{-1}$ olarak bulunmuştur. Çinko kompleksinin agregasyon özelliği Ni^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Ag^{+2} katyonları ile incelenmiştir. Polimerlerin termal analizleri, azot atmosferi altında 10°C min $^{-1}$ sıcaklıkta DSC ve TGA ile yapılmıştır. Bütün bileşikler elementel analiz, UV-vis,

FT-IR, NMR, kütle spektroskopisi ve DSC, DTA/TG yöntemleriyle karakterize edilmiştir [62].

Mohan ve Ahcar, kurşun(II)ftalosiyenin (PbPc), kurşun(II)tetranitroftalosiyenin (PbTNP) ve kurşun(II) tetraamino ftalosiyenin (PbTAP) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu kompleksler, elementel anali, UV-Vis, IR spektroskopisi, X-ışını kristalografisi ve termogravimetrik yöntemlerle karakterize etmişlerdir [63].

Alemdar ve arkadaşları, bu çalışmada 7-hidroksi-3-(2-kloro-4-florofenil)kumarin, 7-(3,4-disiyanofenoksi)-3-(2-kloro-4-florofenil)kumarin, metalsiz ftalosiyenin ve metalli ftalosiyenin (M=Co,Zn) ve β -süstitüent içeren 7-okso-3-(2-kloro-4-florofenil) kumarin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin yapılarını elementel analiz, UV-Vis, IR, MALDI- TOF, kütle ve ¹H NMR spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir [64].

Ahcar ve Jayasree, simetrik Ni(II) 2,9,16,23-tetrahalo-süstitüent ftalosiyenin, NiPTX (X=F-, Cl-, Br- ve I-) komplekslerini saf olarak sentezlemişlerdir. Ayrıca Bu kompleksleri Elementel, elektronik, IR, magnetik sussptibilite, X-ışınıkırınımı ve TGA yöntemleriyle karakterize etmişlerdir [65].

Agboola ve arkadaşları, Zn(II) (ZnTBMPc), Co(II)(CoTBMPc) ve Fe(II)(FeTBMPc) tetrakis benzil merkaptto ftalosiyenin kompleksleri; Zn(II)(ZnTDMPC), Co(II)(CoTDMPC) ve Fe(II)(FeTDMPC) tetrakisdodesilmerkaptto ftalosiyenin komplekslerinin voltametri, kare dalga voltametri ve spektro elektrokimyasını çalışmışlardır [66].

Tempesti ve Durantini, 6 üyeden oluşan halkalı N-heterosiklikler, piridin ve pirazin halkası içeren asimetric A₃B-ftalosiyenin türevlerini sentezlemişlerdir. Geometrik olarak sınırlı olan subftalosiyeninler (A₃), 1,2-ftalonitril türevleri (B) ile reaksiyona girmiştir. Reaksiyanlar 15 saat 130-140 °C de DMSO/1-kloronaftalen de oluşmuştur. % 75–90 oranında yüksek verimle A₃B ftalosiyeninler elde edilmiştir [67].

Obirai ve Nyokong, tiyol türevli metalftalosiyeninlerin yeni türlerini sentezlemişlerdir. Komplekslerin elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir [68].

2.METERYAL ve METOD

2.1. Deneylerde kullanılan laboratuvar malzemeleri ve cihazlar

- Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda balonlar ve beherler, değişik soğutucular, huniler
- Magnetik ve mekanik karıştırıcılar
- Sıcaklık ölçümleri için 100 ve 300 °C'lik termometreler
- Tartım için GEC AVERY model terazi
- Erime noktası tayini için Electrothermal IA 9100 model erime noktası tayin cihazı
- IR spektrumları için PERKIN ELMER FT-IR Spektroskopisi
- UV spektrumları için
- Termal analizler için PERKIN ELMER pyris Diamond TG/DTA
- Elektrokimyaları için

2.2. Deneysel Kısım

2.2.1 4-Nitroftalimid Sentezi

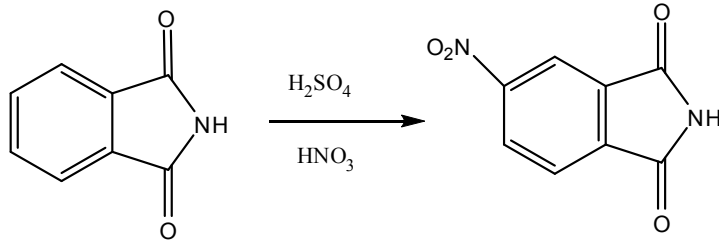
250 ml sülfirik asit (H_2SO_4) ve 62 ml Nitrik asit (HNO_3) soğukta karıştırıldı ve karışım buz banyosunda soğutuldu. 50 gr ftalimid azar azar sıcaklık 10-15 °C'yi geçmeyecek şekilde 2 saat içinde asit karışımına ilave edildi ve yaklaşık 5 saat buz banyosunda karıştırılarak iyice çözüldü. Sonra oda sıcaklığında yaklaşık 1 gün karıştırılmaya devam edildi ve sonra 5-10 dk buz içerisinde bekletildi ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Çöken madde süzülerek asitliği gidip nötralleşinceye kadar su ile yıkandı. Etüvde 70 °C' de kurutuldu.

Ürün : ($C_8H_4N_2O_4$)

E.N : 206-210 °C

Renk : Açık sarı

Verim : % 44 (28,7 gr)



Şekil 2.1 4-nitroftalimid sentezi

2.2.2. 4 – Nitroftalamid Sentezi

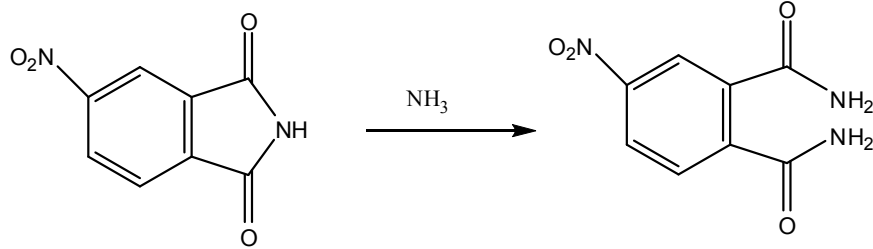
1000 ml’lik balona 500 ml saf su konulup, içerisine 28,7 gr 4-Nitroftalimid ilave edildi ve içinden 20 dk NH_3 gazı geçirildi. Daha sonra elde edilen madde süzülerek nötralleşinceye kadar yıkandı ve kurumaya bırakıldı.

Ürün : $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$

E.N : 202-205 °C

Renk : Açık sarı

Verim : % 69,38 (21,78 gr)

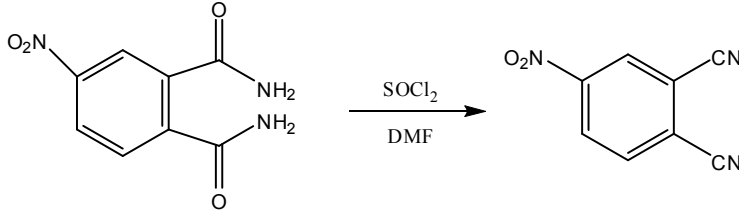


Şekil 2.2. 4-nitroftalamid sentezi

2.2.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi

250 ml’lik üç boyunlu bir balon içerisine konulan 140 ml DMF tuz-buz banyosunda Ar (Argon) atmosferi altında 0° ‘ye soğutuldu. İçerisine 16 ml SOCl_2 (tiyonüklörür) sıcaklık 5 °C’yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş eklendi. Daha sonra 21,75 gr 4-Nitroftalamid azar azar 0-5 °C arasında karışma ilave edildi. Tuz-buz banyosunda 1saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra tuz-buz banyosundan alınarak oda sıcaklığında yaklaşık birgün boyunca karıştırılmaya devam edildi. Karışım buz içerisine dökülerek çöktürüldü. Çöken ürün süzülüp nötralleşinceye kadar saf suyla iyice yıkandı. Etüvde 50 °C’de kurutuldu.

Ürün : C₈H₃N₃O₂
E.N : 140 °C
Renk : Çok açık sarı
Verim : % 82 (17,99 gr)

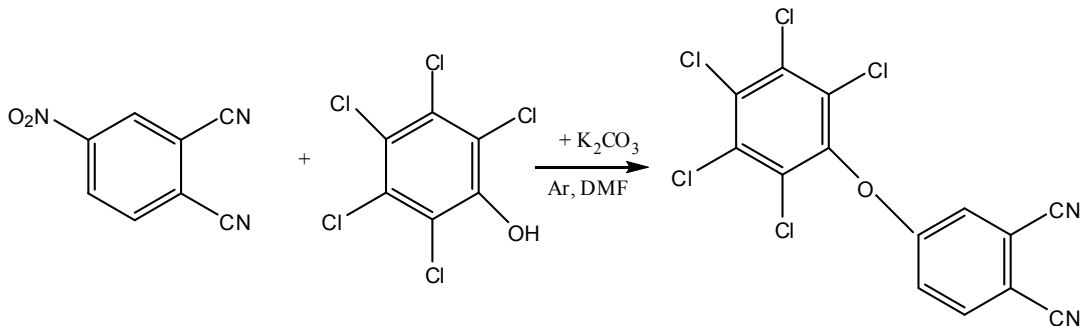


Şekil 2.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi

2.2.4. 4-(pentaklorofenoksi)ftalonitril Sentezi

2,60 gr 4-Nitroftalonitril ve 4 gr pentaklorofenol, Argon atmosferi altında 30 ml kuru DMF de oda sıcaklığında çözülüp, 10 dk karıştırıldı. Daha sonra, reaksiyon sıcaklığı 90 °C ye çıkarılıp 3,45 gr kurutulup toz haline getirilmiş K₂CO₃ azar azar bir saat içinde reaksiyon balonuna ilave edilip, bu şartlarda 12 saat daha reaksiyona devam edildikten sonra, oluşan kahverenkli karışım 400 ml suya dökülerek çöktürüldü. Oluşan çökelek, süzülüp kurutuldu.

Ürün : C₁₄H₃Cl₅N₂O
E.N : 253 °C
Renk : Kirli sarı
Verim : % 20 (1,19 gr)



Şekil 2.4. 4-(pentaklorofenoksi)ftalonitril Sentezi

2.2.5. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaniminatobakır

Kompleksinin Sentezi

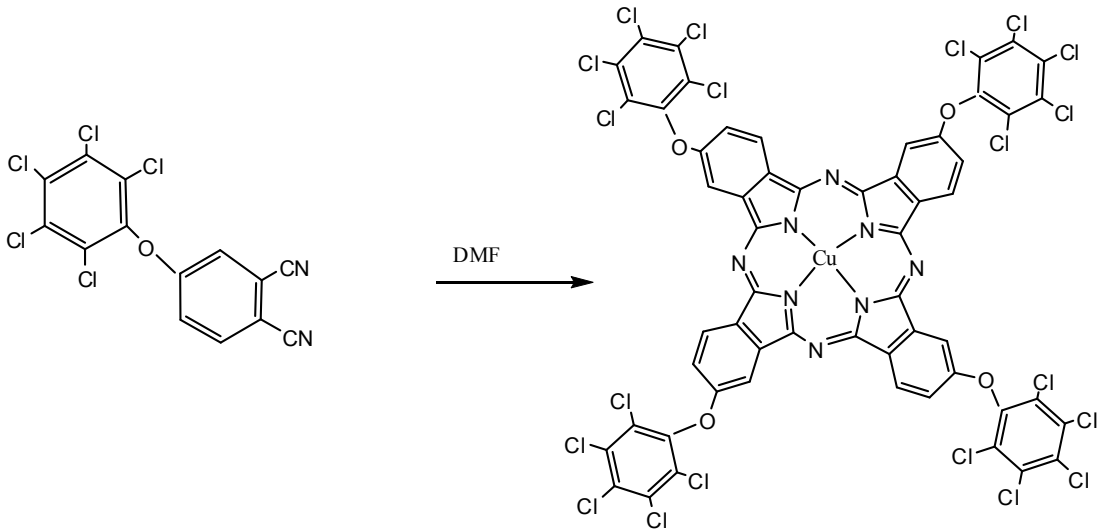
0,6 gr 4-(pentaklorofenoloksi)ftalonitril, 0,1 gr bakır asetat ve 5 ml DMF ve argon atmosferi altında 24 saat süreyle kaynatıldı. Meydana gelen yeşil renkli çözelti 400 ml suya dökülmek suretiyle çöktürülüp süzülerek, saf su ile yıkandı ve kurutuldu.

Saflaştırmak için kompleks 50 ml DMF’de çözülüp üzerine 20 ml alkol ilave edilip, suda çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkadı, kurutuldu.

Ürün : $C_{56}H_{12}Cl_{20}CuN_8O_4$

Renk : yeşil

Verim : % 76 (0,47 gr)



Şekil 2.5. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaniminatobakır

Kompleksinin Sentezi

2.2.6. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaniminatokobalt

Kompleksinin Sentezi

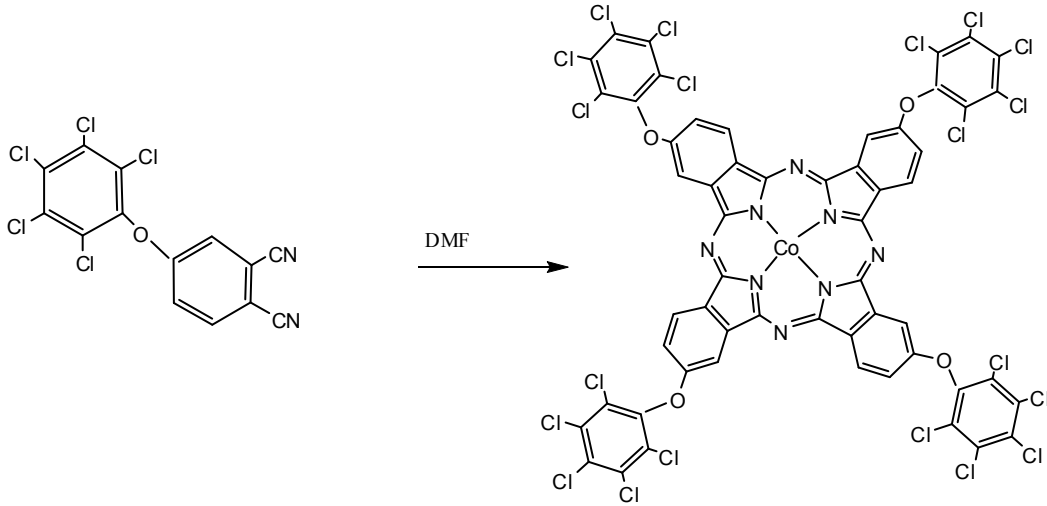
0,50 gr 4-(pentaklorofenoloksi)ftalonitril, 0,1 gr kobalt asetat ve 5 ml DMF argon atmosferi altında 24 saat kaynatıldı. Meydana gelen koyu yeşil ürün 400 ml su içerisine azar azar ilave edilerek çöktürüldü. Daha sonra süzülüp 2-3 defa saf su ile yıkanıp kurutuldu.

Oluşan kompleksi saflaştırmak için 50 ml DMF’de çözülüp üzerine 20 ml alkol ilave edilip, suda çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkadı, kurutuldu.

Ürün : $C_{56}H_{12}Cl_{20}CoN_8O_4$

Renk : Koyu turkuaz

Verim : %38 (0,20 gr)



Şekil 2.6. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninatokobalt Kompleksinin Sentezi

2.2.7. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninatonikel Kompleksinin Sentezi

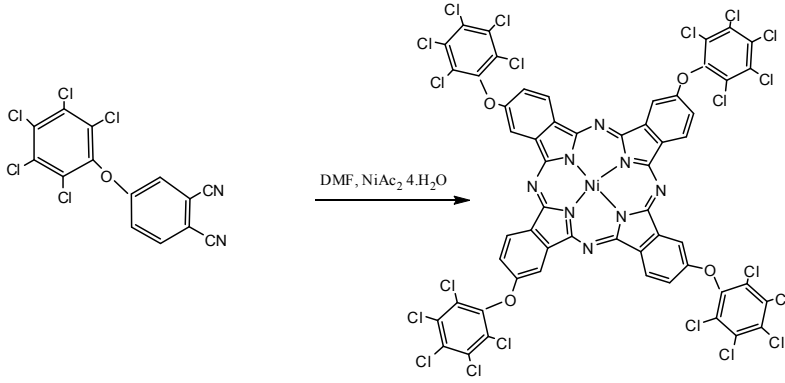
0,4 gr 4-(pentaklorofenoloksi)ftalonitril, 0,12 gr Nikel asetattetrahidrat ($NiAc_2 \cdot 4H_2O$) ve 4 ml DMF argon atmosferi altında yaklaşık 48 saat kaynatıldı. Meydana gelen yeşil renkli çözelti 400 ml suya dökülmek suretiyle çöktürülüp süzülerek saf su ile yıkandı ve kurutuldu.

Oluşan kompleks 50 ml DMF’de çözülüp üzerine 20 ml alkol ilave edilip, suda çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkadı, kurutuldu.

Ürün : $C_{56}H_{12}Cl_{20}NiN_8O_4$

Renk : yeşil

Verim : %72 (0,30 gr)



Şekil 2.7. 3.3.8. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanınato nikel Kompleksinin Sentezi

2.2.8. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanınatoçinko

Kompleksinin Sentezi

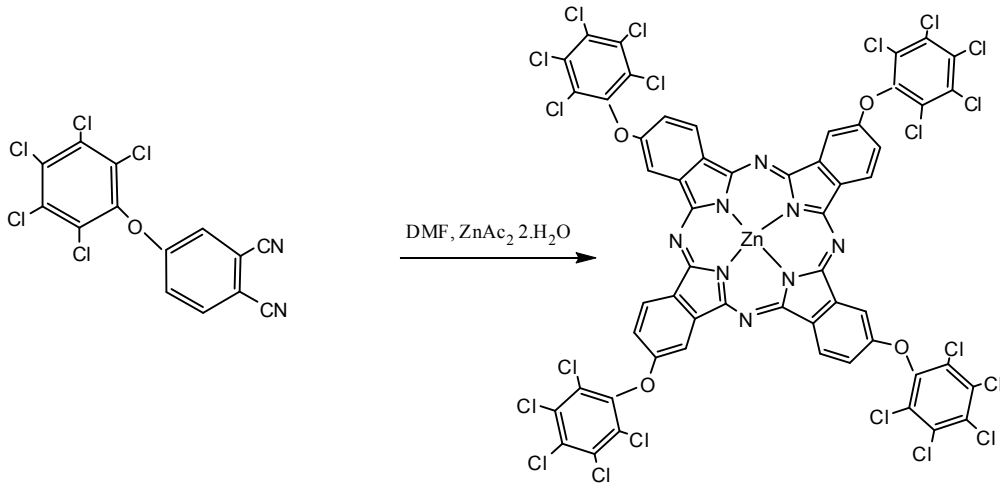
0,4 gr 4-(pentaklorofenoloksi)ftalonitril, 0,05 gr çinko asetat dihidrat ($\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve 5 ml argon atmosferi altında 48 saat kaynatıldı. Meydana gelen yeşil renkli ürün 250 ml alkol-su karışımına azar azar ilave edilerek çöktürüldü. Daha sonra süzülüp kurutuldu.

Oluşan kompleks 50 ml DMF’de çözülüp üzerine 20 ml alkol ilave edilip, suda çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkadı, kurutuldu.

Ürün : $\text{C}_{56}\text{H}_{12}\text{Cl}_{20}\text{ZnN}_8\text{O}_4$

Renk : yeşil

Verim : %80 (0,33gr)



Şekil 2.8. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanınatoçinko kompleksinin Sentezi

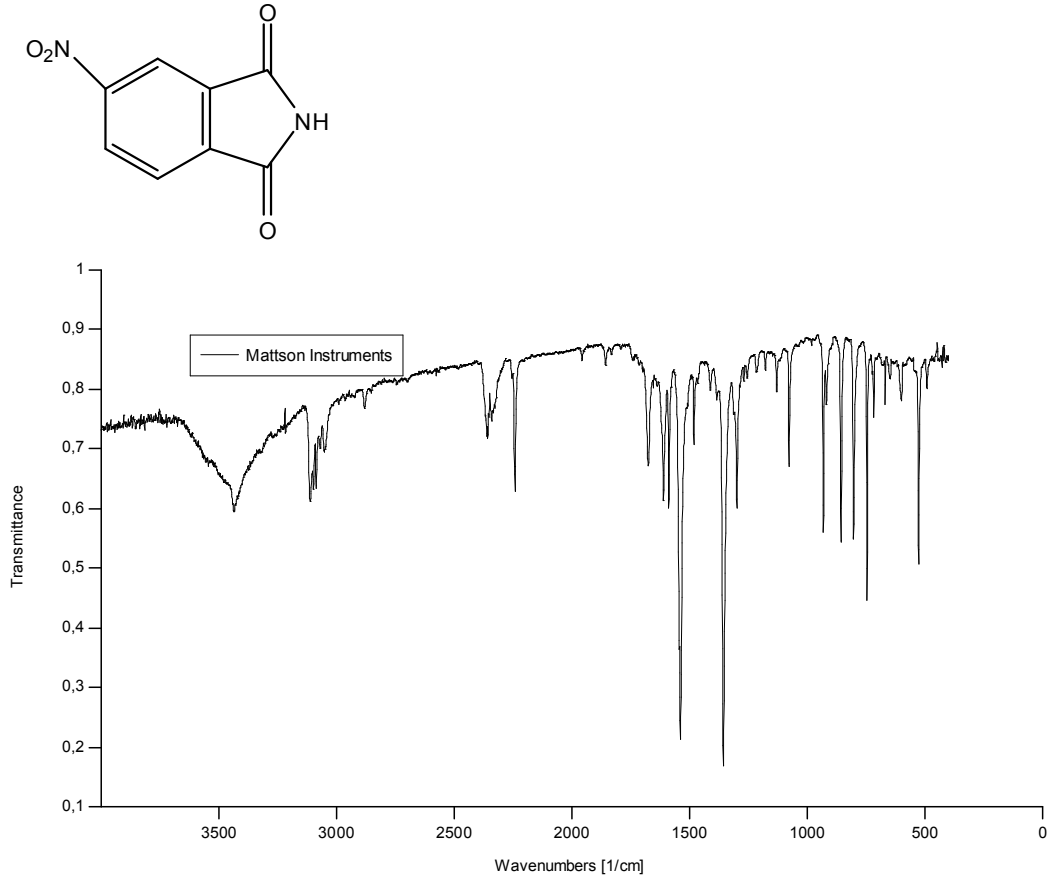
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ticari olarak bulunabilen ftalimidden başlanarak 4-nitroftalimid, 4-nitroftalamid ve son basamakta 4-Nitroftalonitril sentezlenmiştir. Daha sonra aynı madde Bakır (II) asetat, kobalt (II) asetat, Nikel (II) asetat ve Çinko (II) asetat ile birlikte reaksiyona sokularak metalli ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir.

Elde edilen komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, UV-görünür bölge spektroskopisi, termogravimetrik analiz, diferansiyel termal analiz yöntemleri ile incelenmiş olup elde edilen veriler ışığında ftalosiyanın komplekslerinin yapıları aydınlatılmıştır.

3.1. Başlangıç ve Yeni Maddelerin Karakterizasyonu

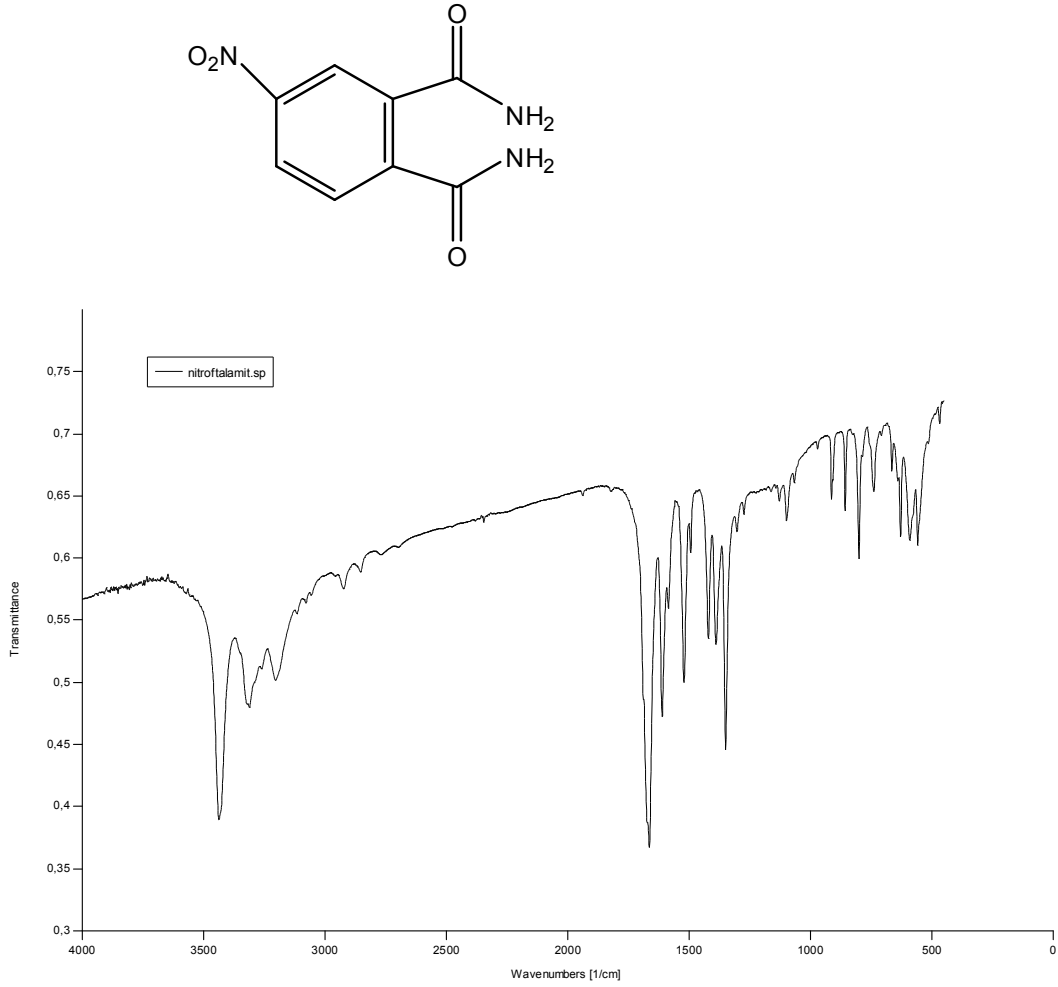
3.1.1 4-Nitroftalimid bileşiğinin Karakterizasyonu



Şekil 3.1. 4-Nitroftalimid'in IR spektrumu

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3342 cm^{-1} 'deki pik $-\text{NH}$, 3121 cm^{-1} 'deki pik Ar-H , 1679 cm^{-1} 'deki pik $-\text{C=O}$, 1538 cm^{-1} 'deki pik ise $-\text{NO}_2$ 'deki gerilme titreşimlerini göstermektedir.

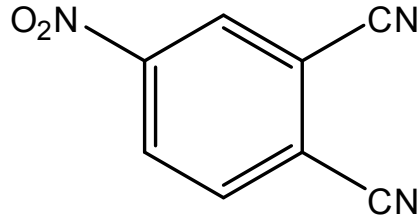
3.1.2. 4-Nitroftalamid Bileşiğinin Karakterizasyonu



Şekil 3.2. 4-Nitroftalamid'in IR spektrumu

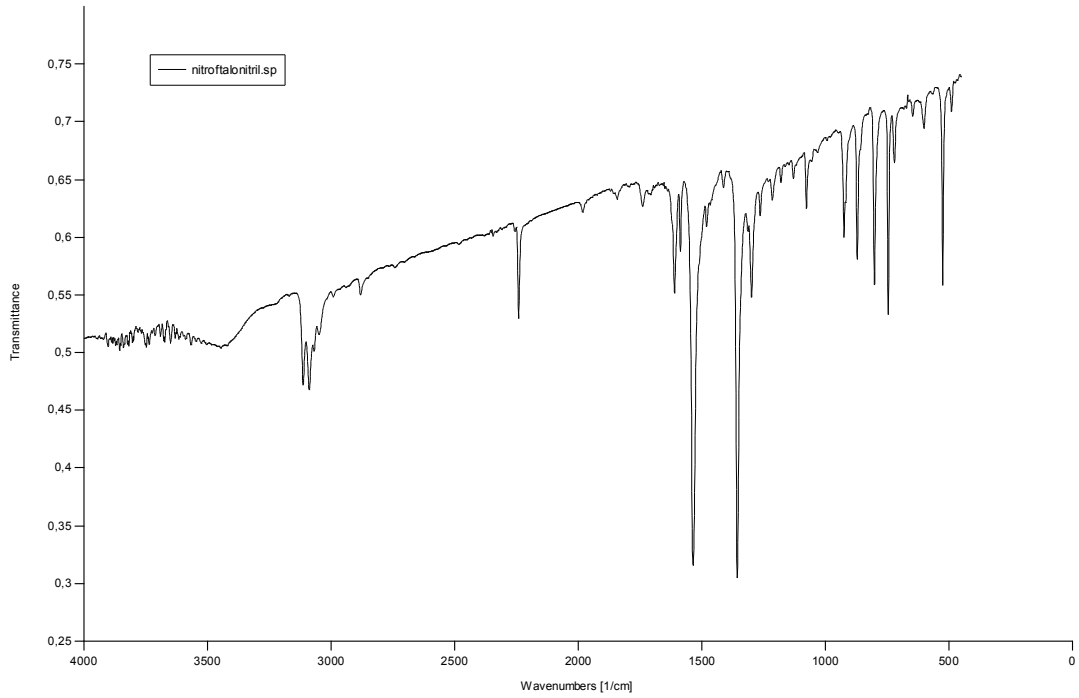
KBr tableti ile alınan IR spektrumunda, 3440 Cm^{-1} 'deki pik $-\text{NH}_2$, 3054 Cm^{-1} 'deki pik Ar-H , 1670 Cm^{-1} 'deki pik $-\text{C=O}$, 1540 Cm^{-1} 'deki pik $-\text{NO}_2$ gerilme titreşimlerini göstermektedir

3.1.3. 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Karakterizasyonu



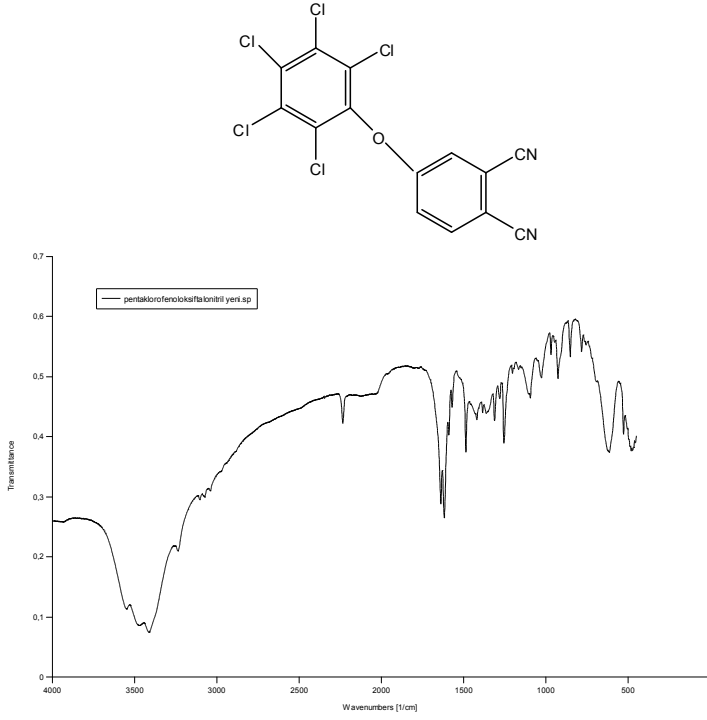
KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3090 cm^{-1} 'deki pik Ar-H, 2236 cm^{-1} 'deki pik -C $\equiv$ N, 1536 cm^{-1} 'deki pik -NO₂ gerilme titreşimlerini göstermektedir

4-Nitroftalonitril'in IR'sine bakıldığında 4-Nitroftalamid'deki 3440 cm^{-1} deki -NH₂ pikinin kaybolduğu bunun yerine 2236 cm^{-1} deki şiddetli C $\equiv$ N pikinin ortaya çıktığını göstermektedir.



Şekil 3.3.. 4-Nitroftalonitril'in IR spektrumu

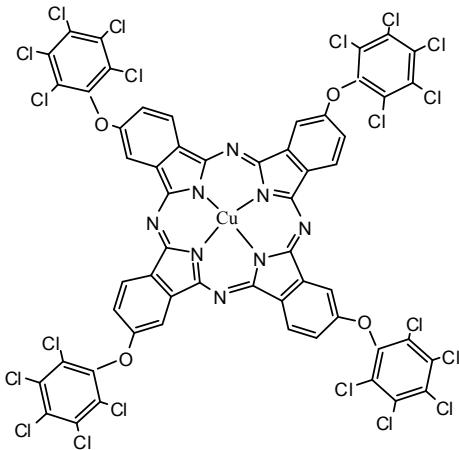
3.1.4. 4-(Pentaklorofenoksi)ftalonitril Bileşiğinin Karakterizasyonu



Şekil 3.4. 4-(Pentaklorofenoksi)ftalonitril'in IR spektrumu

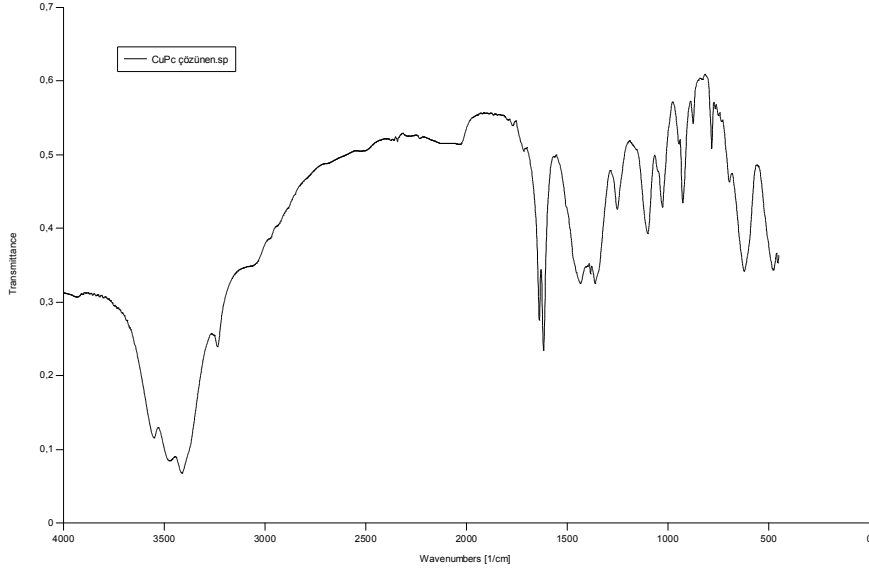
KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3055 cm⁻¹'deki pik Ar-H, 2234 cm⁻¹'deki pik C≡N, 1617 cm⁻¹'deki pik -C=C, 1250 cm⁻¹'deki pik Ar-O-C, 1558 cm⁻¹'deki pik ise C-Cl gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bileşiğin IR'sine bakıldığında 4-Nitroftalonitril bileşiğine ait 1536 cm⁻¹ deki keskin -NO₂ pikinin kaybolduğu 1250 cm⁻¹ deki Ar-O-C pikinin ortaya çıktığı görülmektedir.

3.1.5. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanatobakır kompleksinin Karakterizasyonu



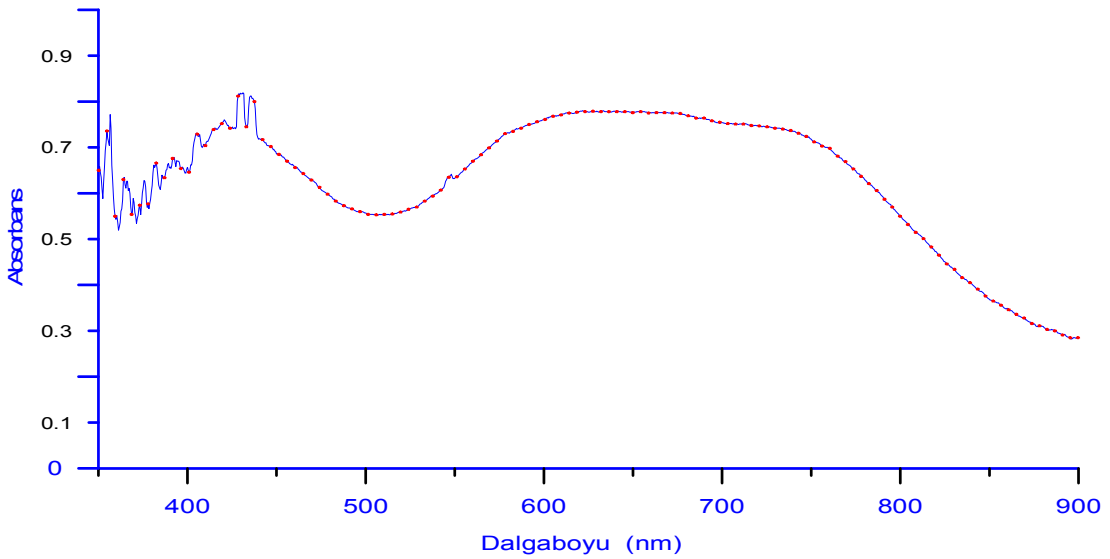
Tablo 3.1. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanoato bakır kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz % Hesaplanan (Bulunan)		
C	H	N
40,84 (41,13)	0,86 (0,74)	8,35 (6,85)



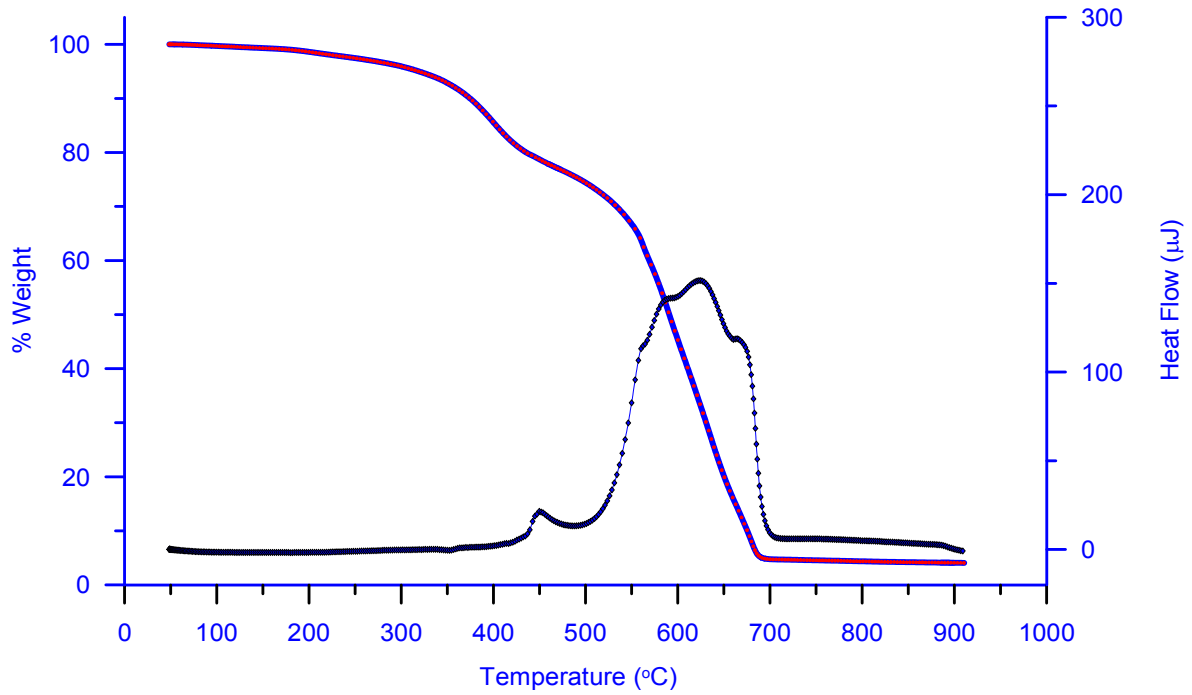
Şekil 3.5. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanoatobakır kompleksinin IR spektrumu Sonuçları

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3060 cm^{-1} 'deki pik Ar-H, 1617 cm^{-1} 'deki pik C=C, 1251 cm^{-1} 'deki pik Ar-C-O gerilme titreşimlerini göstermektedir.



Şekil 3.6. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi)) ftalosiyanoatobakır kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu

Ftalosiyanin metal komplekslerinin bir diğer karakteristik özelliği ise UV-görünür bölge spektrumlarında 700 nm civarında Q bandına ait şiddetli bir pikin bulunmasıdır. CuPc kompleksinin laboratuvar çözücülerinde çözünmemesi sebebiyle bu maddenin katı reflaktans spektrumları alınmıştır. CuPc kompleksinde Q bandına ait bölgede 550-900 nm aralığında yayvan bir absorpsiyon gözlenirken soret bandının daha belirgin ve 400 nm’de çıktığı görülmektedir.

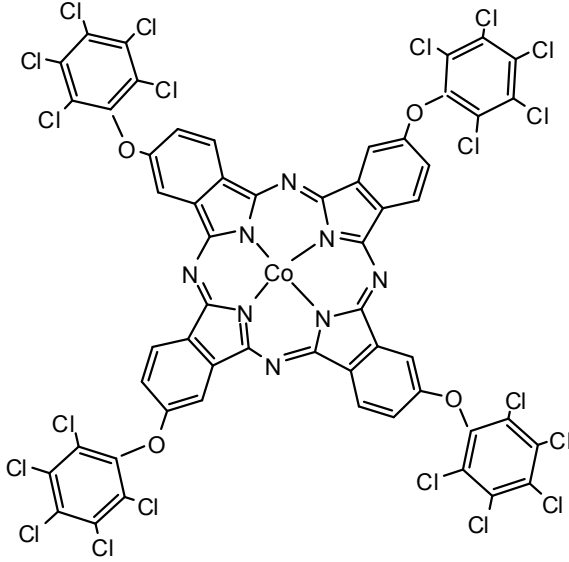


Şekil 3.7. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi)) ftalosiyanatobakır kompleksinin TGA ve DTA eğrileri

Bakır kompleksinde 200-400 °C aralığında ve ağırlık kaybının %10 olduğu görülmektedir. İkinci bozunma basamağının %50’lik ağırlık kaybı ile 400-540 °C aralığında olduğu, üçüncü bozunma basamağının ise 680-740 °C aralığında ve %20’lik bir ağırlık azalması ile meydana geldiği görülmektedir. Kompleksin DTA grafiğinden termal bozunmaların ilk iki bozunmanın ekzotermik ve son bozunmanın endotermik bir bozunma olduğu görülmektedir. Bakır kompleksi 200 °C de bozunmaya başlayarak, termal olarak en zayıf kompleks olduğu görülmektedir

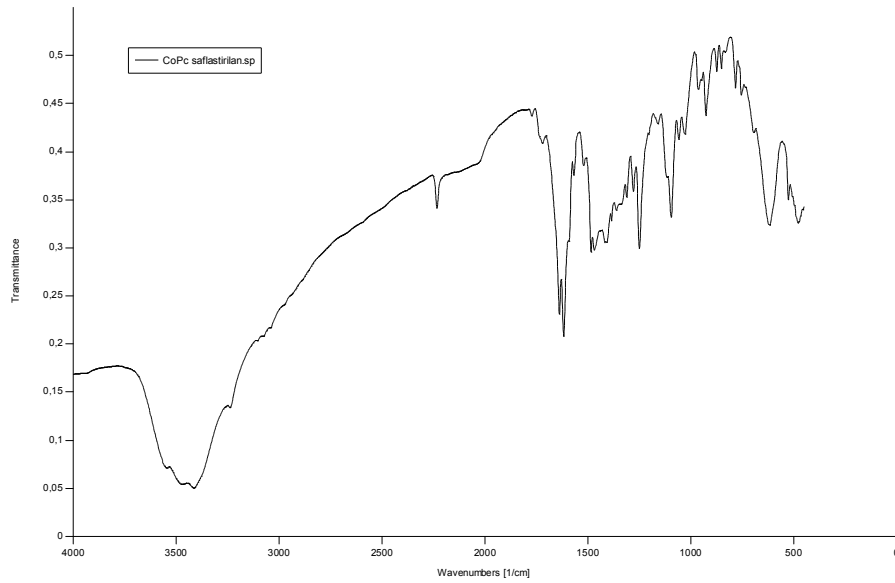
3.1.6. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanimatokobalt

Kompleksinin Karakterizasyonu



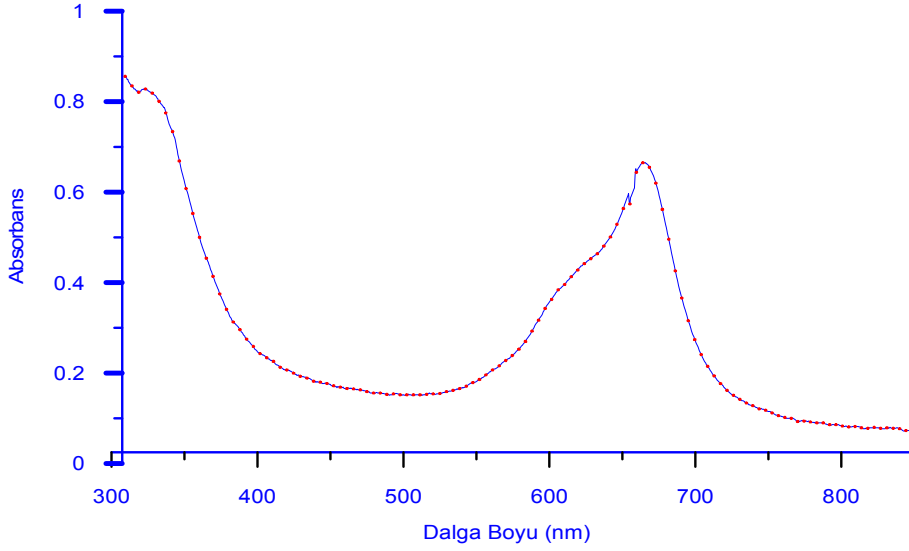
Tablo 3.2. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanimato kobalt kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz % Hesaplanan (Bulunan)		
C	H	N
41,56 (41,30)	0,62 (0,74)	6,51 (6,85)



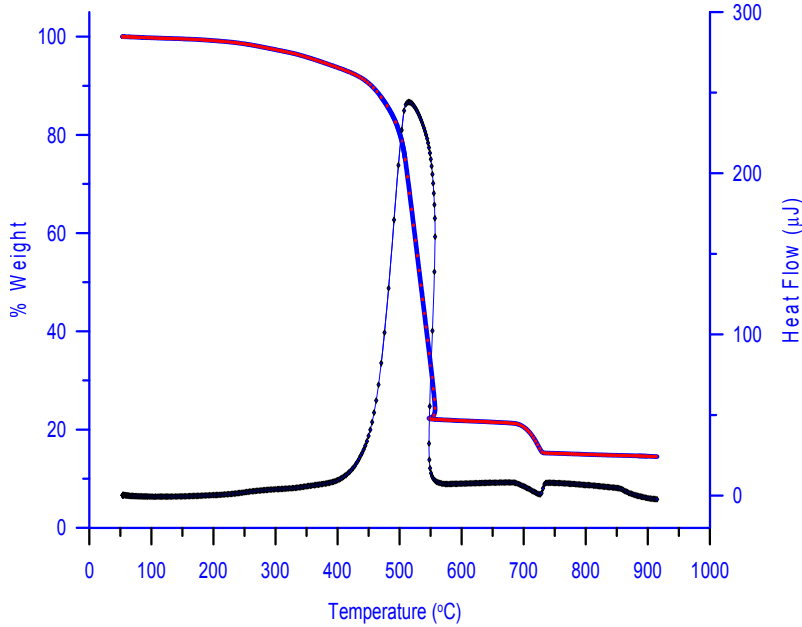
Şekil 3.8. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanimato kobalt kompleksinin IR spektrumu

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3053 cm^{-1} 'deki pik Ar-H, 1617 cm^{-1} 'deki pik C=C, 1249 cm^{-1} 'deki pik Ar-C-O gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bakır kompleksinin IR spektrumunda nitril grubuna ait 2236 cm^{-1} 'deki pikin gözlenmesi metal kompleksinin saf olmadığını göstermektedir.



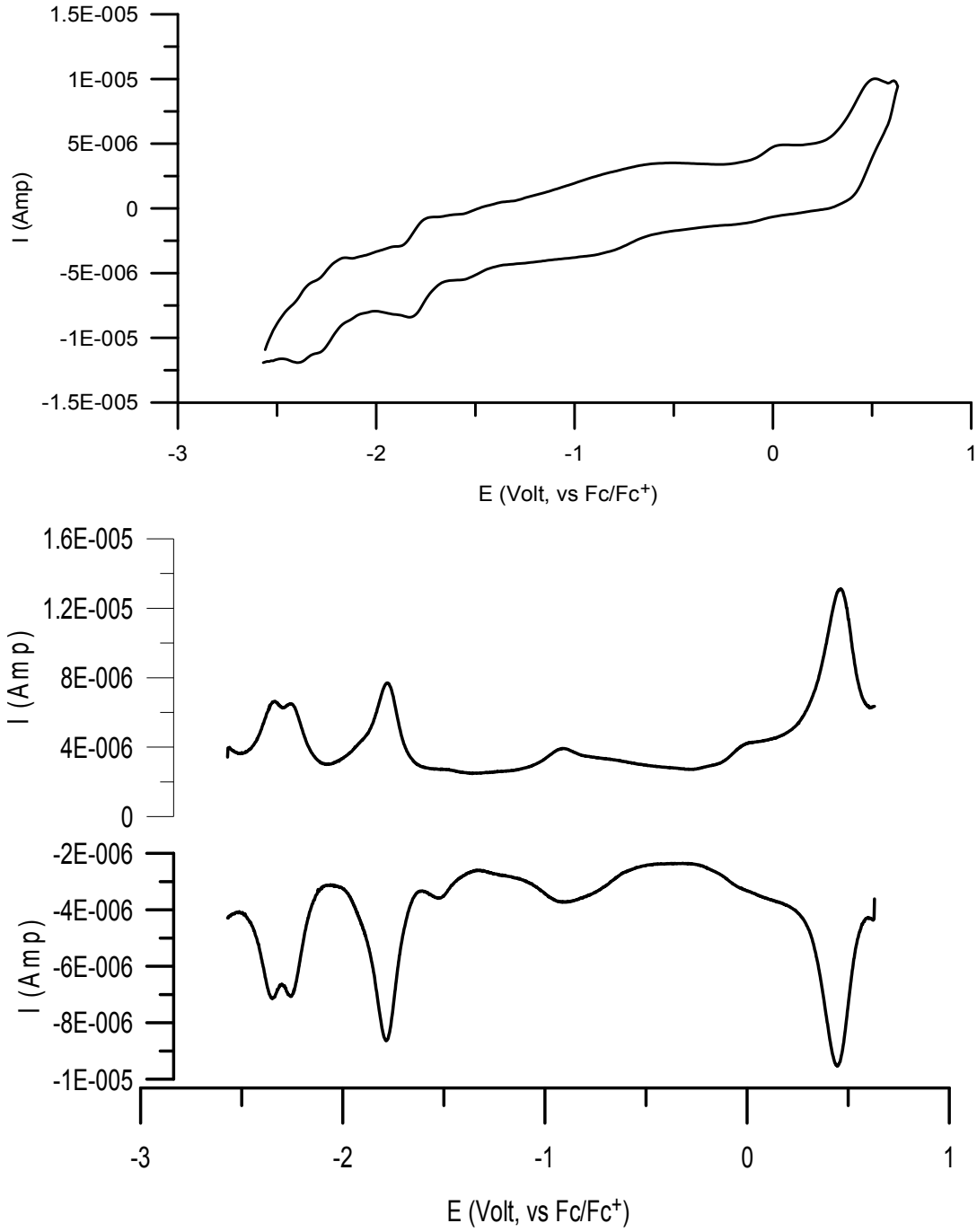
Şekil 3.9. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi)) ftalosiyaninato kobalt kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu

Co kompleksinde Q bandı 660 nm, soiret bandına ait pikler ise, 340 nm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.10. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi)) ftalosiyaninato kobalt kompleksinin TGA ve DTA eğrisi

Co kompleksinin iki basamaklı bir bozunmaya uğradığı gözlenmektedir. Co kompleksi 350-550 °C aralığında %80'lik bir ağırlık kaybının ardında 680-740 °C aralığında endotermik bir bozunmaya daha uğramaktadır. Sentezlenen kompleksler içerisinde termal olarak en kararlı Co kompleksidir.



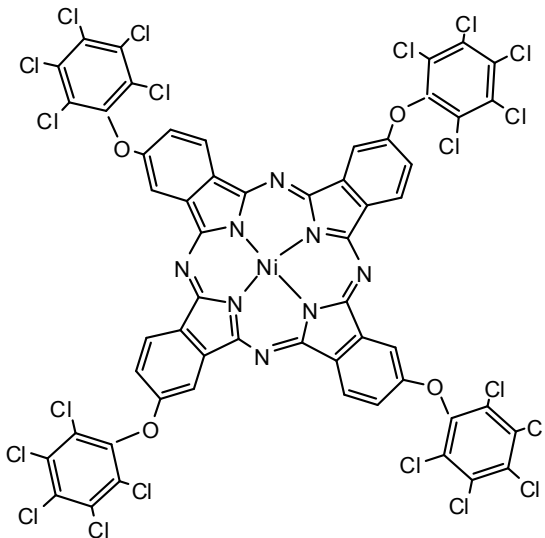
Şekil 3.11. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi)) ftalosiyeninato kobalt kompleksine ait CV ve SW voltamogramı

Kobalt kompleksine ait iki adet yükseltgenme ile dört adet de indirgenme potansiyellerine ait dalgalar komplekse ait voltamogramlarda ve Tablo 4.9 da görülmektedir. Bunlardan 0.270 V ve -0.920 V da gözlenen dalgalar, ftalosiyanin merkezindeki Co(II) atomuna ait sırasıyla yükseltgenme $Pc(-2)Co(II)/Pc(-2)Co(III)$ ve indirgenme $Pc(-2)Co(II)/Pc(-2)Co(I)$ potansiyellerine ait dalgalardır. Ftalosiyanin merkezine ait birinci yükseltgenme potansiyeli ise 0.460 V da $Pc(-2)Co(III)/Pc(-1)Co(III)$ gözlenirken, indirgenme potansiyelleri ise sırasıyla -1.520 V da $Pc(-2)Co(I)/Pc(-3)Co(I)$, -1.780 V da $Pc(-3)Co(I)/Pc(-4)Co(I)$, -2.250 V da $Pc(-4)Co(I)/Pc(-5)Co(I)$ ve da $Pc(-5)Co(I)/Pc(-6)Co(I)$, -2.350 V da gözlenmektedirler. Kobalt kompleksine ait birinci yükseltgen ile birinci indirgenme potansiyeli arasındaki fark (ΔE°) ise 1.980 V olarak hesaplanmıştır. Literatür değeri 2.4 V a kadar değiştiği farklı çalışmalarda gösterilmiştir.

Tablo 3.3. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyan kobalt kompleksinin (Fc/Fc^+) ye karşı ölçülen yükseltgenme indirgenme potansiyelleri

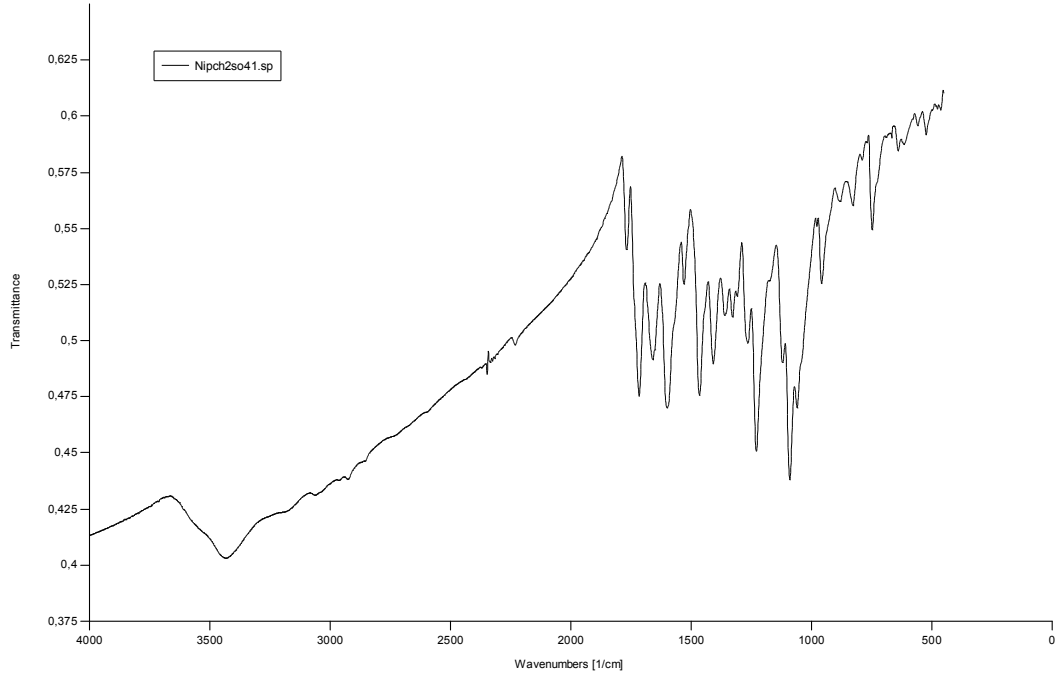
CoPc		
O2	0.920 V	$Pc(-2)Co(III)/Pc(0)Co(III)$
O1	0.460 V	$Pc(-2)Co(III)/Pc(-1)Co(III)$
A	0.270 V	$Pc(-2)Co(II)/Pc(-2)Co(III)$
B	-0.920 V	$Pc(-2)Co(II)/Pc(-2)Co(I)$
R1	-1.520 V	$Pc(-2)Co(I)/Pc(-3)Co(I)$
R2	-1.780 V	$Pc(-3)Co(I)/Pc(-4)Co(I)$

3.1.7. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninatonikel Kompleksinin Karakterizasyonu



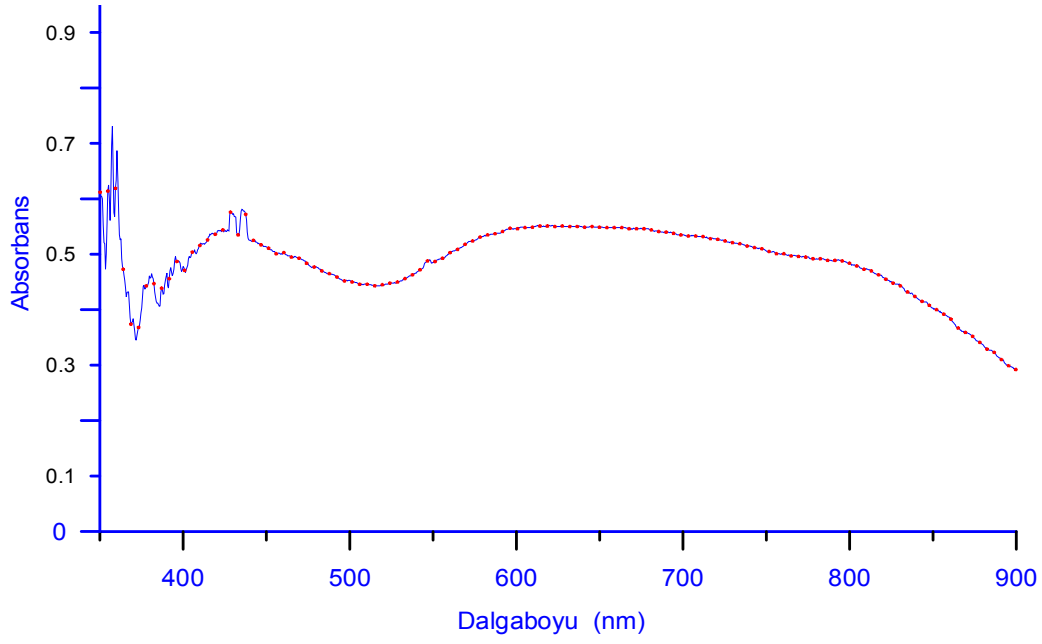
Tablo 3.4. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanimato nikel kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz % Hesaplanan (Bulunan)		
C	H	N
41,83 (41,30)	0,56 (0,74)	8,86 (6,88)



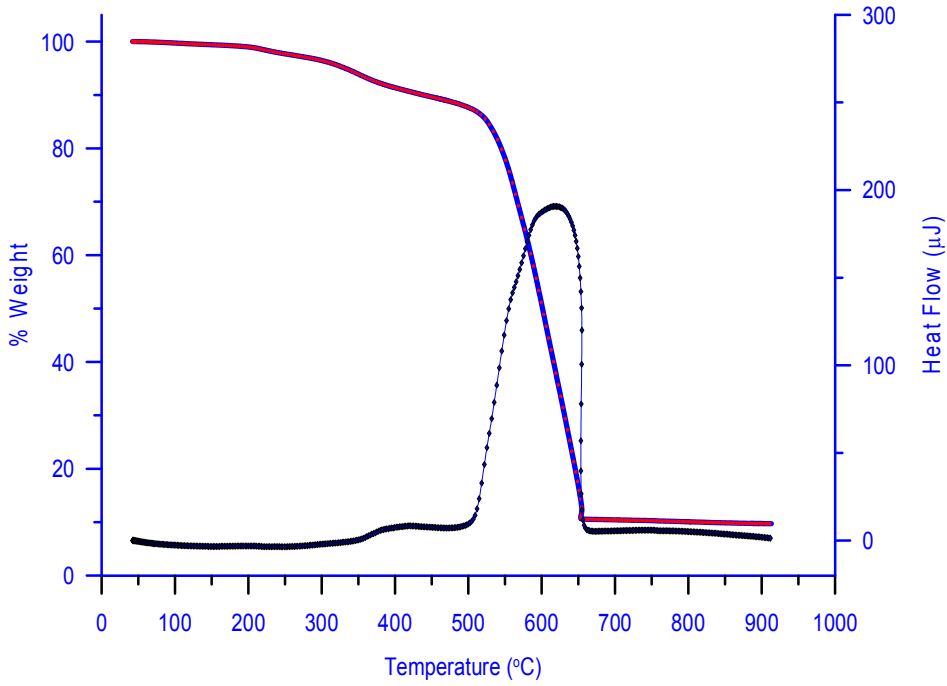
Şekil 3.12. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanimato nikel kompleksinin IR spektrumu

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3043 cm^{-1} 'deki pik Ar-H, 1617 cm^{-1} 'deki pik C=C, 1249 cm^{-1} 'deki pik -Ar-C-O gerilme titreşimlerini göstermektedir.



Şekil 3.13. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanimato nikel kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu

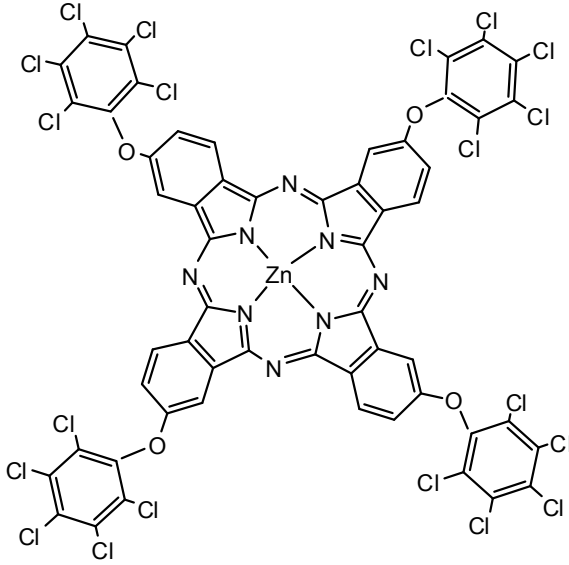
NiPc kompleksinin genel laboratuvar çözücülerinde çözünmemesi sebebiyle bu maddenin katı reflaktans spektrumları alınmıştır. Nikel kompleksinde Q bandına ait bölgede 550-900 nm aralığında yayvan bir pik gözlenirken, soğut bandının daha belirgin ve 400 nm de çıktığı görülmektedir.



Şekil 3.14. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanimato nikel kompleksinin TGA ve DTA eğrileri

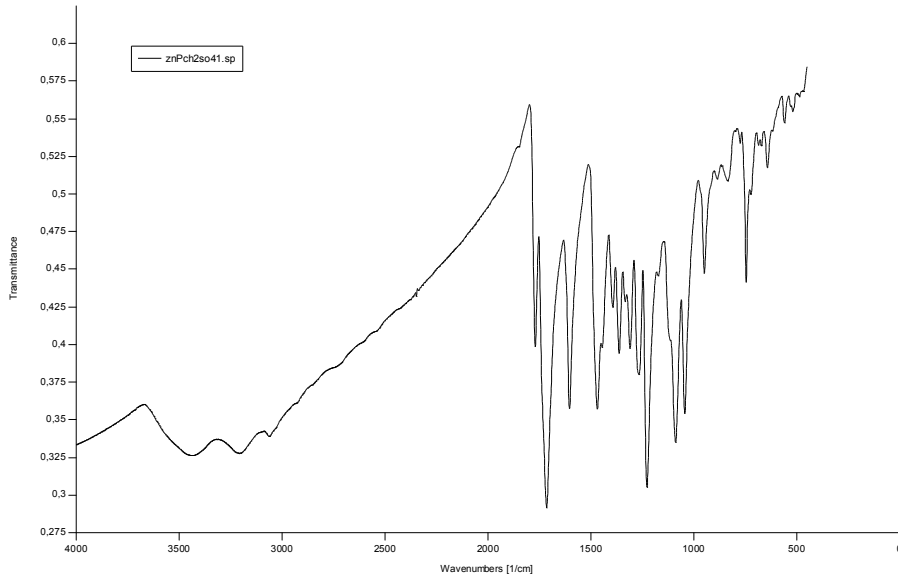
Nikel kompleksinin iki basamaklı bir bozunmaya uğradığı gözlenmektedir. Nikel kompleksinin önce %5’lik bir ağırlık kaybına uğradığı bozunmanın ardından (300-480°C), 480-660 °C aralığında %85’lik bir bozunmaya daha uğradığı görülür.

3.1.8. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninatoçinko Kompleksinin Karakterizasyonu



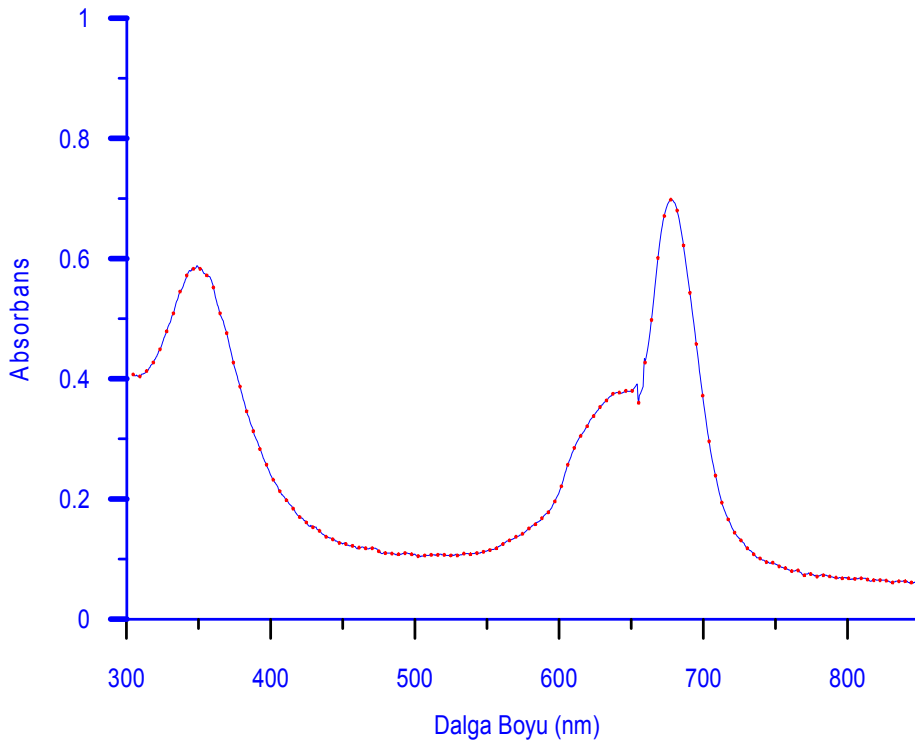
Tablo 3.5. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninato çinko kompleksinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz % Hesaplanan (Bulunan)		
C	H	N
40,75 (41,13)	0,68 (0,32)	6,46 (6,85)



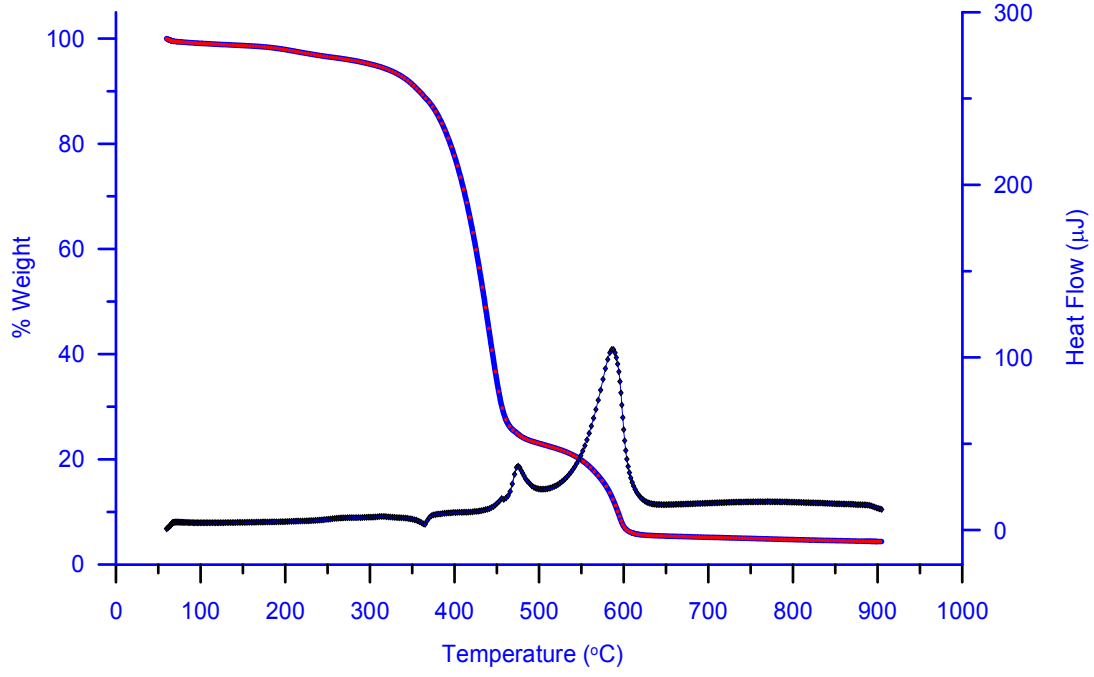
Şekil 3. 15. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanimato çinko kompleksinin IR spektrumu

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3062 cm⁻¹'deki pik Ar-H, 1617 cm⁻¹'deki pik C=C, 1228 cm⁻¹'deki pik Ar-C-O gerilme titreşimlerini göstermektedir.



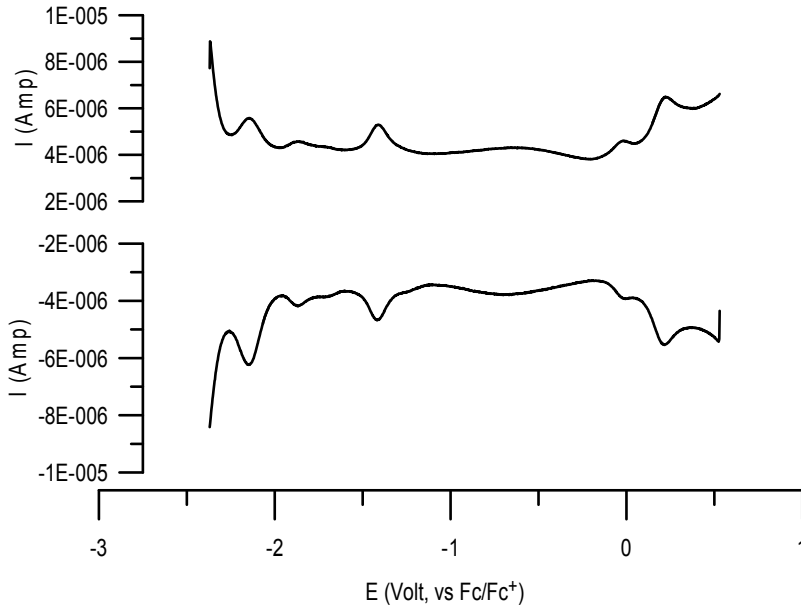
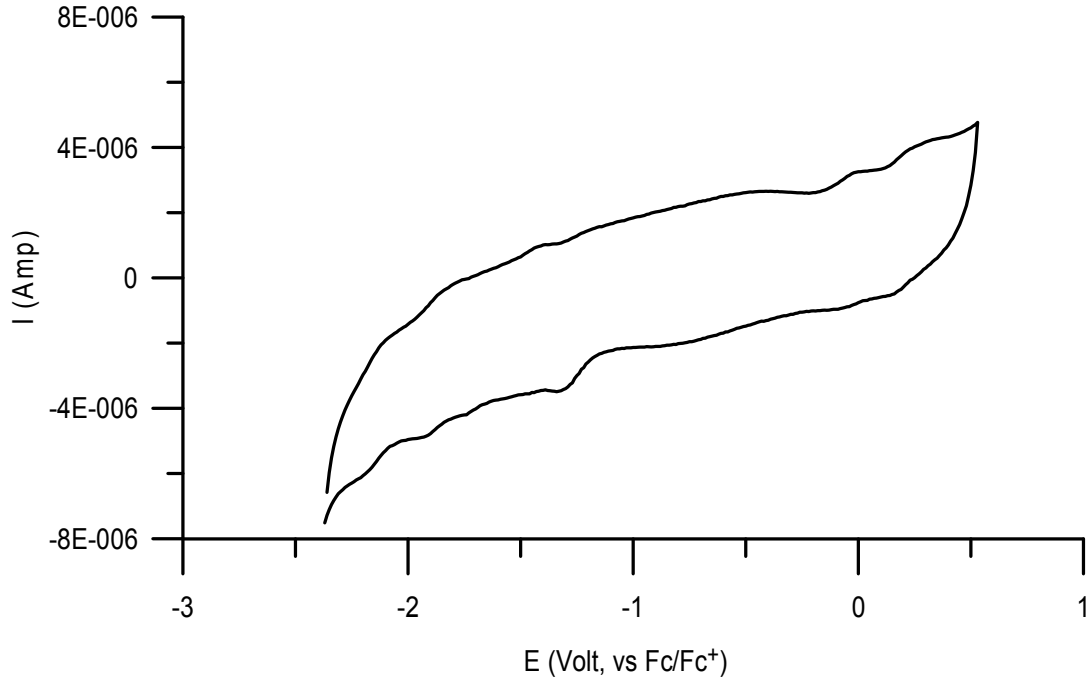
Şekil 3.16. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyanimatoçinko kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu

Zn kompleksinde Q bandı 665 nm de soiret bandına ait pik ise 345 nm de gözlenmektedir.



Şekil 3.17. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi)) ftalosiyaninatoçinko kompleksinin TGA ve DTA eğrileri

Çinko kompleksi 300-400 °C aralığında %25’lik bir ağırlık kaybına uğramakta, daha sonra 450-690 °C aralığında ise %70’lik bir ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir.



Şekil 3.18. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi)) ftalosiyanimatoçinko Kompleksinin CV ve SW voltamogramları

Çinko kompleksinde, -0.05 ve 0.265 V da olmak üzere iki adet yarı tersinir yükseltgenme reaksiyonu ile birlikte ftalosiyanın halkasına ait üç adet indirgenme potansiyeli gözlenmiştir. Tablo 4.6. birinci indirgenme potansiyeli olarak tespit edilen -1.640 V un hemen yanında omuz şeklinde görülen dalgaının, agregasyondan kaynaklandığı

tahmin edilmektedir. Çinko ftalosiyanın kompleksine ait redoks potansiyelleri ve bunlara karşı gelen yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları aşağıda verilmiştir.

Tablo 3.6. 2,9,16,23-tetrakis(4-(pentaklorofenoksi))ftalosiyaninatoçinko kompleksinin (Fe/Fc+) ye karşı ölçülen yükseltgenme indirgenme potansiyelleri

ZnPc		
O2	0.260 V	Pc(-1)Zn(II)/Pc(0)Zn(II)
O1	-0,50 V	Pc(-2)Zn(II)/Pc(-1)Zn(II)
R1	-1,450 V	Pc(-2)Zn(II)/Pc(-3)Zn(II)
R2	-1.800 V	Pc(-3)Zn(II)/Pc(-4)Zn(II)
R3	-2.150 V	Pc(-4)Zn(II)/Pc(-5)Zn(II)

KAYNAKLAR

- [1] **Tüzün, C.**, 1999. Organik Kimya, 521, Ankara.
- [2] **Thomas, A.L.** Phthalocyanines Research And Applications, CRS Pres, Florida.
- [3] **Krasnov, Y.S., Kolbasov, G.Y., Tretyakova, I.N., Tomachynska, L.A., Chernii, V.Ya. and Volkov, S.V.** 2009. Dynamics of Redox Processes And Electrochromism of Films of Zirconium (IV) Phthalocyanines with Out-of-Plane B-Dicarbonyl Ligands, Solid State Ionics, 180,928–933.
- [4] **Kalkan, A., Altuntaş Bayır, Z.** 2008. Bifenil Süstituentler İçeren Ftalosiyeninler, İ.T.Ü Dergisi/c Fen Bilimleri, Cilt:6, Sayı:1, 86-97.
- [5] **Ertem, B. , Bilgin, A., Gök, Y., Kantekin, H.** 2008. The Synthesis And Characterization Of Novel Metal-Free And Metallophthalocyanines Bearing Eight 16-Membered Macrocycles, Dyes and Pigments, 77, 537-544.
- [6] **Braun, A. And Tcherniac, J.** 1907. Über Die Producte Der Einwirkung Von Acetanhydrid Auf Phtalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40, 2709-2714
- [7] **Yang Y.C., Ward J.R. Ve Seiders R.P.** 1985. Dimerization of cobalt(II) tetrasulfonated phthalocyanine in water and aqueous alcoholic solutions, Inorganic Chemistry, 24, 1765-1769.
- [8] **Stuzhin, P.A. and Khelevina, O.G.** 1996, Azaporphirins: Structure of The Reaction Centre And Reactions of Complex Formation, Coord. Chem. Rev., 147, 41-86.
- [9] **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. Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., VCH, 3, 139-289.
- [10] **Akçay, N.** 2007. Yeni Sentezlenmiş Ftalosiyenin Türevinin Katalitik Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [11] **Leach, M.R.**, 1999. Lewis Acids and Lewis Bases. http://www.meta-synthesis.com/webbook/12_lab/lab.html, 5 Ocak 2010.
- [12] **Ertem, B.** 2007. Karışık Donörlü Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü Fenbilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [13] **Hanack, M., Renz, G., Ströhle J., Schmid, S.** 1991. Synthesis And Characterization Of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato)İron Compound And Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, J. Org. Chem., 56, 3501-3509.

- [14] **Dodsworth, E. S., Lever, A. B. P., Seymour, P. ve Leznoff, C. C.** 1985. Intramolecular Coupling in Metal-free Binuclear Phthalocyanines, *J. Phys. Chem.*, 89, 5698-5705.
- [15] **Leznoff, C. ve Hall, T.W.** 1982. *Tetrahedron Letters*, 23, 3023.
- [16] **Moser, F. H.**, 1983. *The phthalocyanines, properties*, CRC, Boca Raton, Florida, 1-20.
- [17] **Iwatsu, F., Kobayashi, T., Uyeda, N.** 1980. Solvent Effect on Crystal Growth and Transformation of zinc Phthalocyanine., *J. Phys. Chem.*, 84, 3223 –3230
- [18] **Suito, E., Uyeda, N.** 1963. Anomalous diffraction contrast on face of lamellar single microcrystal of colloidal Au, *Kolloid Z. U. Z. Polym.*, 193, 7.
- [19] **Sharp, H. J. Lardon, M.** 1968. Methods of interpretation of tetravalent niobium electroresonans spectra in solution and glasses, *J. Phys. Chem.*, 72, 3230.
- [20] **Arnott, S. And Robertson. J.M.**, 1994. Synthesis of a New Phthalosiyanine, *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, 39, 351-352.
- [21] **Miessler, G.L. and Terr, D.A.** 2002. *İnorganik Kimya*, Çev. Ed. Nurcan Karacan ve Perihan Güngör, Palme Yayıncılık, Adana, 73-86.
- [22] **Moser, F.H.; Thomas, A.L.**,1983 *The Phthalocyanine, Manufacture and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida, 11.
- [23] **Ukei, K.** 1973. Lead Phthalocyanine *Acta. Cryst.* 29, 2290-2292.
- [24] **Yecnika, Y., Yakushi, K. Ikemoto, L., Kuroda, H.** 1982. Structure of Lead Phthalocyanine (triclinic form), *Acta Cryst*, 38, 776 – 770.
- [25] **Merey, S.; Bekaroglu, Ö.** 1999. Synthesis and Characterization of novel phthalocyanines with for tridentate NNS substituents and four chloro groups, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1 – 8.
- [26] **Koray, A. G.; Ahsen, V.; Bekaroglu, Ö.** 1986. Preparation of Novel Soluble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties.”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 932 – 933.
- [27] **Matemadombo, F.** 2006. *Substituted Phthalocyanines: Development And Self-Assembled Monolayer Sensor Studies*, Master Thesis, Rhodes University.
- [28] **Robertson, J. M.** 1935. An X-Ray Study Of The Structure Of The Phthalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper, And Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, 615-621.
- [29] **Robertson, J. M.** 1936. An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound, *J. Chem. Soc.*, 1195.

- [30] **Donohue, J.** 1952. The Hydrogen Bond in Organic Crystals, *J. Phys. Chem*, 56, 502.
- [31] **Hoskins, B. F., Mason, S. A., White, J. C. B.** 1969. The location of the inner hydrogen atoms of phthalocyanine: a neutron diffraction study, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 554.
- [32] **Uyeda, N., Kobayashi, T., Ishizuka, K., Fujiyoshi, Y.** 1972. Molecular Image Resolution in Electron Microscopy”, *Journal of Applied Physics*, 43, 5181-5189.
- [33] **Dandridge, A.G., Drescher, H.A., Thomas, J.** 1927. Dyes, British Patent, No: 322, 169.
- [34] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, M., Bekaroğlu, Ö.** 1988. Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 401-406
- [35] **Kim, S.J., Matsumoto, M., Shigehara K.** 2000. Synthesis And Electrical Properties of One-Dimensional Octacyanometallophthalocyanine (M:Fe,Co), *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 41, 36-144.
- [36] **Kobayashi, N., Lever, A.B.P.,**1987. Cation or Solvent Induced Super Molecular Phthalocyanine Formation: Crown Ethers Substituted Phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 7433-7441.
- [37] **Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S., And Hino, H.** 1996. Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted With Three Crown Ether Voids And Their Cation-Induced Super Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 1073-1085.
- [38] **Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouw, B., Cerny, R.L., Seymour, P., Lever, A.B.P.**1991.Synthesis of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine By Solution And Polymer Support Methods, *J. Org. Chem.*, 56, 82-90.
- [39] **Musluoğlu, E., Gürek, A., Gül A., Bekaroğlu, Ö.** 1992. Unsymmetrical Phthalocyanines With A Single Macro Cyclic Substituents, *Chem. Ber.*, 125, 2337-2339.
- [40] **Linben, T.G., Hanack, M.** 1994. Synthesis, Seperation And Characterization Of Unsymetrically Substituted Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, 127, 2051-2057.
- [41] **Günsel, A.** 2008. Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyeninlerin Sentez Ve Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü
- [42] **Garcia, J. Ganzales, A., Gouloumis, A., Maya, E.M., Perez, M.D., Rey, B.D., Vazquez, P. and Torres, T.** 1997. Phthalocyanines and Related Compounds:

Subunits for the Preparation of Molecular Materials, Tr. J. of Chemistry, 22, 23-31.

- [43] **Zyskowski, C.D., Kennedy, V.O.** 2000. Compounds in the Series From Boron Subphthalocyanine to Boron Subphthalocyanine. J. Porphyrins Phthalocyanines, 4, 707-712.
- [44] **Engel, M.K., Hokoju K.R.K.** 1997. Single-Crystal And Solid-State Molecular Structures Of Phthalocyanine Complexes, Kawamura Institute of Chemical Research, 11-54.
- [45] **Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M., Hanack, M., Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.** 1996. In Phthalocyanines: Properties And Applications, 41-18.
- [46] **Hanack, M., Heckmann, H. Polley, R.** 1997. in Methoden der Organischen Chemie (Houben– Weyl), vol. E9d; 4th Ed.; Thieme Verlag :Stuttgart.
- [47] **Leznoff, C. C., Lever A. B. P.** 1989. in Phthalocyanines, Properties and Applications, VCH, New York, 1,1.
- [48] **Calvete, M.** 2004. Binuclear Phthalocyanines: Synthesis, Characterisation and Optical Limiting Properties, Emmerhard Karls University, Tübingen.
- [49] **Dulog, L. ve Gittinger, A.** 1993. Macromolekulara Chemie, Macromolecular Chemist An Physics, 194: 394.
- [50] **Wöhrl, D., Meyer, G. ve Wahi, B.** 1985. Macromolekulare Chemie Macromolecular Chemistan Physics, 181:2127.
- [51] **Aksu, F.** 2007. Kumarin Halkası İçeren Metalli ve Metalsiz Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- [52] **Bilgin, A.; Ertem, B.; Gök, Y.** 2003. The Synthesis and Characterization of a New Metal-Free Phthalocyanine Substituted With Four Diloop Macrocyclic Moieties, Tetrahedron Letters, 44, 3829-3833.
- [53] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.** 1989. Synthesis of Metal-Free Substitued Phthalocyanines, Phthalocyanines Properties and Applications, 1, 5-50.
- [54] **Bilgin, A., Beytullah E., and Gök, Y.** 2007. Highly Organosoluble Metal-Free Phthalocyanines and Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization, full Paper.
- [55] **Qiu, T., Xu, X. Liu, J., Qian, X.** 2009. Novel perfluoroalkyl phthalocyanine metal derivatives: Synthesis and photodynamic activities, Dyes and Pigments, 83, 127-133
- [56] **Vior, M.C.G., Cobice, D. Lelia E. Dicelio, D.L., Awruch, J.** 2009. Novel thiol-derivatized zinc(II) phthalocyanines, Tetrahedron Letters, 50 , 2467–2469.

- [57] **Krasnov, Y.S., Kolbasov, G.Y., Tretyakova, I.N., Tomachynska, L.A., Chernii, V.Y., Volkov, S.V.** 2009. Dynamics of redox processes and electrochromism of films of zirconium (IV) phthalocyanines with out-of-plane β -dicarbonyl ligands, *Solid State Ionics*, 180, 928–933.
- [58] **Roberts, G.G., Petty, M.C., Baker, S., Fowler, M.T., Thomas, N.J.** 1985. *Thin Solid Films*, 132, 113.
- [59] **Ahcar, B.N., Lokesh, K.S.** 2004. Studies On Tetra-Aminephthalocyanines, *Journal Of Organometall Chemistry*, 689, 3357-3361.
- [60] **Hacivelioglu, F., Durmuş, M., Yeşilot, S., Gürek, A.G., Kılıç, A., Ahsen, V.** 2008. The Synthesis, Spectroscopic and Thermal Properties of Phenoxycyclotriphos phazeryl-Substitued Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 79, 14-23
- [61] **Kinzhbalo, V., Janczak, J.** 2007. Synthesis, Structural Investigation and Thermal Stability of Aqua Magnesium(II) Phthalocyanine Adducts with 2-Methoxyethylamine *Inorganica Chimica Acta*, 360, 3314-3322.
- [62] **Bilgin, A., Yağcı, Ç., Yıldız, U., Özkazanç, E., Tarcın, E.** 2009. Synthesis, Characterization, Aggregation and Thermal Properties of A Novel Polymeric Metal-Free Pthalocyanine and Its Metal Complexes, *Polyhedron*, 28, 2268-2276.
- [63] **Kumar, T.M.M., Ahcar, B.N.** 2006. Synthesis and Characterization of Lead Phthalocyanine and Its Derivatives *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, 331-336
- [64] **Alemdar, A., Özkaya, A.R., Bulut, M.** 2009, Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry and In Situ Spectroelectrochemistry of Partly Halogenated Coumarin Phthalonitrile and Corresponding Metal-Free, Cobalt and Zinc Phthalocyanines *Polyhedron*, 28, 3788-3796.
- [65] **Achar, B. N., Jayasree, P. K** 2000. “Synthetic Metals” Based on Nickel(II) 2,9,16,23-Tetrahalo-Substitued Phthalocyanine Derivatives, *Synthetic Metals* 114, 219-224.
- [66] **Agboola, B., Ozoemena, K.I. and Nyokong, T.** 2006. Sythesis and Electrochemical Characterisation of Benzylmercapto and Dodecylmercapto Tetra Substitued Cobalt, Iron, and Zinc Phthalocyanines Complexes, *Electrochimica Acta*, 51, 4379-4387.
- [67] **Tempesti, T.C., Durantini, E.N.** 2007. Synthesis of A3B-Phthalocyanine Derivatives Bearing N-Heterocycles as Potential Cationic Photodynamic Agents, 11th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry.
- [68] **Obirai, J. and Nyokong, T.** 2005. Synthesis, Spectral and Electrochemical Characterization of Mercaptopyrimidine-Substitued Cobalt, Manganese and Zn (II) Phthalocyanine Complexes, *Electrochimica Acta*, 50, 3296-3304.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Elazığ'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimi Elazığ'da tamamladım. 2002 yılında Elazığ Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne başladım. 2006 yılında aynı bölümünden mezun oldum. 2007 yılında Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisans öğrenimine başladım. Halen Elazığ'da ikametgâh etmekteyim.