

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYOFEN GRUPLARI İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Hacer YALÇINKAYA**

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Programı : Kimya**

**HAZİRAN 2010**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYOFEN GRUPLARI İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Hacer YALÇINKAYA  
(509081215)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010  
Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. İsmail YILMAZ (İTÜ)  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ali CİHAN (İTÜ)  
Prof. Dr. Mehmet KANDAZ (SÜ)**

**HAZİRAN 2010**



## ÖNSÖZ

Öncelikle bu çalışmayı yapma olanağı sağlayan, yol gösteren, tecrübesini, bilgisini ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. İsmail YILMAZ'a, destekleriyle her zaman yanımda olan aileme, varlıklarıyla günlerimi güzelleştiren arkadaşlarım Nazmiye DÖNMEZ, Şükran CENİKLİ ve dayım Haydar VURAL'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bana bu çalışmayı hazırlama fırsatı sunan İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne de teşekkürlerimi iletirim.

Mayıs 2010

Hacer YALÇINKAYA  
(Kimyager)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                            |      |
|----------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                                                 | iii  |
| İÇİNDEKİLER .....                                                          | v    |
| KISALTMALAR .....                                                          | vii  |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                         | ix   |
| ÖZET.....                                                                  | xi   |
| SUMMARY .....                                                              | xiii |
| 1. GENEL BİLGİ .....                                                       | 1    |
| 1.1 Ftalosiyaninler .....                                                  | 1    |
| 1.1.1 Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri.....                          | 3    |
| 1.1.2. Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri .....                        | 4    |
| 1.1.3. Ftalosiyanin çeşitleri .....                                        | 4    |
| 1.1.3.1. Metalsiz fталosiyaninler .....                                    | 4    |
| 1.1.3.2. Metaloftalosiyaninler .....                                       | 5    |
| 1.1.3.3. Sandviç fталosiyaninler .....                                     | 6    |
| 1.1.3.4. Subftalosiyaninler .....                                          | 7    |
| 1.1.3.5. Süperftalosiyaninler .....                                        | 7    |
| 1.1.3.6. Polimerik fталosiyaninler .....                                   | 8    |
| 1.1.3.6.1. Ana zincir poli(ftalosiyaninler) .....                          | 9    |
| 1.1.3.6.2. Yan zincirde fталosiyanin içeren polimerler.....                | 10   |
| 1.1.3.6.3. Polimer substitue fталosiyaninler.....                          | 11   |
| 1.1.3.7. Naftoftalosiyanin .....                                           | 13   |
| 1.1.4. Ftalosiyaninlerin eldesi .....                                      | 13   |
| 1.1.4.1. Fталonitril ve türevleri üzerinden fталosiyanin eldesi .....      | 14   |
| 1.1.4.2. Diiminoisindolin ve türevleri üzerinden fталosiyanin eldesi ...   | 14   |
| 1.1.4.3. Fталimid, fталik asit ve fталik anhidrit türevleri üzerinden .... | 15   |
| ftalosiyanin eldesi                                                        |      |
| 1.1.4.4. 1,2-Dibromobenzen' den fталosiyanin eldesi .....                  | 15   |
| 1.1.4.5. o-Siyanobenzamid ile fталosiyanin eldesi.....                     | 16   |
| 1.1.4.6. Hidrojen – metal değişimi ile fталosiyanin eldesi .....           | 16   |
| 1.1.4.7. Metal - metal değişimi ile fталosiyanin eldesi .....              | 17   |
| 1.1.5. Ftalosiyaninlerin saflaştırma yöntemleri.....                       | 17   |
| 1.1.6. Ftalosiyaninlerin spektroskopik özellikleri .....                   | 18   |

|                                                                                    |           |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.1.6.1. UV- Vis spektroskopi.....                                                 | 18        |
| 1.1.6.2. NMR spektroskopi .....                                                    | 21        |
| 1.1.6.3. Kütle spektroskopisi .....                                                | 21        |
| 1.1.6.4. Infrared (IR) spektroskopisi .....                                        | 22        |
| 1.1.7 Ftalosiyeninlerin kullanım alanları.....                                     | 22        |
| 1.2 Elektrokimya .....                                                             | 24        |
| 1.2.1 Referans elektrotlar .....                                                   | 24        |
| 1.2.2 Çözücü seçimi .....                                                          | 24        |
| 1.2.3 Destek elektrolitler .....                                                   | 25        |
| 1.2.4 Voltamogram.....                                                             | 26        |
| 1.2.5 Taramalı voltametri .....                                                    | 28        |
| 1.2.6 Dönüşümlü voltametri.....                                                    | 28        |
| <b>2.DENEYSEL KISIM .....</b>                                                      | <b>31</b> |
| 2.1 Kullanılan Cihazlar .....                                                      | 31        |
| 2.2 Metod .....                                                                    | 32        |
| 2.2.1 4-Nitro ftalimid sentezi .....                                               | 32        |
| 2.2.2 4-Nitro ftalamid sentezi.....                                                | 32        |
| 2.2.3 4-Nitro ftalonitril sentezi .....                                            | 33        |
| 2.2.4 4-(4-(Tiyofen-3-yl)fenoksi) ftalonitril sentezi .....                        | 33        |
| 2.2.5. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi)) .....     | 34        |
| ftalosiyenin sentezi                                                               |           |
| 2.2.6. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi)) .....     | 35        |
| ftalosiyeninato çinko (II) sentezi                                                 |           |
| 2.2.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi)) .....     | 35        |
| ftalosiyeninato bakır (II) sentezi                                                 |           |
| 2.2.8. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi)) .....     | 36        |
| ftalosiyeninato kobalt (II) sentezi                                                |           |
| 2.2.9.(Asetato)2(3), 9(10), 16(17),23(24)-Tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi))37  |           |
| ftalosiyeninato mangan (III) sentezi                                               |           |
| 2.2.10. Bis[2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi))] ... | 38        |
| ftalosiyeninato lutesyum (III) sentezi                                             |           |
| <b>3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....</b>                                           | <b>39</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                                              | <b>51</b> |
| <b>EKLER.....</b>                                                                  | <b>57</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                               | <b>75</b> |

## KISALTMALAR

|                                    |                                             |
|------------------------------------|---------------------------------------------|
| <b>Pc</b>                          | : Ftalosiyanin                              |
| <b>H<sub>2</sub>Pc</b>             | : Metalsiz Ftalosiyanin                     |
| <b>MPc</b>                         | : Metalli Ftalosiyanin                      |
| <b>MPc<sub>2</sub></b>             | : Çift Katlı Ftalosiyanin                   |
| <b>M<sub>2</sub>Pc<sub>3</sub></b> | : Üç Katlı Ftalosiyanin                     |
| <b>SubPc</b>                       | : Subftalosiyanin                           |
| <b>SüperPc</b>                     | : Süperftalosiyanin                         |
| <b>Nc</b>                          | : Naftaftalosiyanin                         |
| <b>Li<sub>2</sub>Pc</b>            | : Lityum Ftalosiyanin                       |
| <b>PcCu</b>                        | : Bakır Ftalosiyanin                        |
| <b>MgPc</b>                        | : Magnezyum Ftalosiyanin                    |
| <b>DBN</b>                         | : 1,8-diazabisiklo[4,3,0]non-5-en           |
| <b>DBU</b>                         | : 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en         |
| <b>DMAE</b>                        | : Dimetilamino etanol                       |
| <b>DMSO</b>                        | : Dimetilsülfoksit                          |
| <b>THF</b>                         | : Tetrahidrofuran                           |
| <b>DMF</b>                         | : Dimetilformamid                           |
| <b>TBAP</b>                        | : Tert-Butil Amonyum Perklorat              |
| <b>IR</b>                          | : Infra-Red                                 |
| <b>NMR</b>                         | : Nükleer Manyetik Rezonans                 |
| <b>CV</b>                          | : Dönüşümlü Voltametri                      |
| <b>UV-Vis</b>                      | : Ultraviyole-Görünür                       |
| <b>I<sub>pa</sub></b>              | : Anodik Pik Potansiyeli                    |
| <b>Lu(Pc)<sub>2</sub></b>          | : Lutesyum Ftalosiyanin                     |
| <b>[M]<sup>+</sup></b>             | : Moleküler İyon Piki                       |
| <b>ESI</b>                         | : ElektroSprey İyonizasyon                  |
| <b>APCI</b>                        | : Atmosfer Basıncı ile Kimyasal İyonizasyon |
| <b>MALDI</b>                       | : Matriks Yardımlı Lazer İyonizasyonu       |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1: Metalsiz ve metal içeren ftalosiyanin molekülleri yapısı .....          | 2  |
| Şekil 1.2: Metaloftalosiyanin yapıları .....                                       | 3  |
| Şekil 1.3: Metalsiz ftalosiyanin sentezi .....                                     | 5  |
| Şekil 1.4: Metaloftalosiyanin sentezi.....                                         | 6  |
| Şekil 1.5: Sandviç ftalosiyanin molekülü yapısı .....                              | 7  |
| Şekil 1.6: Subftalosiyanin yapısı .....                                            | 7  |
| Şekil 1.7: Süperftalosiyanin molekülü yapısı .....                                 | 8  |
| Şekil 1.8: Ana zincir poliftalosiyanin içeren molekül yapısı ve sentezi.....       | 10 |
| Şekil 1.9: Yan zincirde ftalosiyanin içeren polimerik molekül yapısı.....          | 11 |
| Şekil 1.10: Polimer substitue ftalosiyanin molekülü sentezi .....                  | 12 |
| Şekil 1.11: Polimer substitue ftalosiyanin yapısı sentezi.....                     | 12 |
| Şekil 1.12: Naftaftalosiyanin yapıları .....                                       | 13 |
| Şekil 1.13: Ftalonitril üzerinden ftalosiyanin eldesi.....                         | 14 |
| Şekil 1.14: Ftalonitril üzerinden metal varlığında ftalosiyanin eldesi.....        | 14 |
| Şekil 1.15: Diiminoisindolin üzerinden ftalosiyanin eldesi.....                    | 15 |
| Şekil 1.16: Ftalimid, ftalik asit ve ftalik anhidrit türevleri üzerinden .....     | 15 |
| ftalosiyanin eldesi                                                                |    |
| Şekil 1.17: Dibromobenzenden ftalosiyanin edesi .....                              | 16 |
| Şekil 1.18: o-Siyanobenzamid'den ftalosiyanin eldesi.....                          | 16 |
| Şekil 1.19: Hidrojen – metal değişimi ftalosiyanin eldesi.....                     | 17 |
| Şekil 1.20: Metal– metal değişimi ftalosiyanin eldesi.....                         | 17 |
| Şekil 1.21: Ftalosiyanin molekülüne ait moleküler orbital geçişleri .....          | 19 |
| Şekil.1.22: Metalsiz ftalosiyanin için beklenen UV-Vis spektrumu .....             | 20 |
| Şekil 1.23: $D_{4h}$ simetrisindeki metaloftalosiyanin için beklenen genel UV-Vis  | 20 |
| spektrumu                                                                          |    |
| Şekil 1.24: Yük geçişlerinin gözlemlendiği bir metaloftalosiyanin UV-vis spektrumu | 21 |
| Şekil 1.25: Çeşitli durumlardaki voltamogram örnekleri .....                       | 27 |
| Şekil 2.1: 4-Nitro ftalimid sentez şeması.....                                     | 32 |
| Şekil 2.2: 4-Nitro ftalamid sentez şeması.....                                     | 32 |
| Şekil 2.3: 4-Nitro ftalonitril sentez şeması .....                                 | 33 |
| Şekil 2.4: 4-(4-(Tiyofen-3-yl)fenoksi) ftalonitril sentez şeması.....              | 34 |
| Şekil 2.5: (Kobalt, Bakır, Çinko) ftalosiyaninlerin genel sentezi.....             | 36 |
| Şekil 2.6: Mangan(III) ftalosiyanin genel sentezi.....                             | 37 |
| Şekil 2.7: Lutesyum(III) ftalosiyanin genel sentezi.....                           | 38 |
| Şekil 3.1: Lutesyum ftalosiyanin yapısına ait dönüşümlü voltamogram.....           | 44 |
| Şekil 3.2: Anodik akım değerlerinin farklı tarama hızları karekökü ile .....       | 46 |
| doğrusal değişimini gösteren grafik                                                |    |
| Şekil 3.3: Lutesyum (III) ftalosiyanin elektropolimerizasyonuna ait .....          | 46 |
| voltamogramları                                                                    |    |
| Şekil 3.4: Lutesyum(III) ftalosiyanin bileşiğinin birinci indirgenmesinin .....    | 47 |
| uygulanan potansiyel ile zaman bağlı UV-Vis spektral değişimleri                   |    |
| Şekil 3.5: Lutesyum(III) ftalosiyanin bileşiğinin ikinci indirgenmesinin .....     | 48 |
| uygulanan potansiyel ile zaman bağlı UV-Vis spektral değişimleri                   |    |
| Şekil 3.6: Lutesyum(III) ftalosiyanin bileşiğinin birinci yükseltgenmesinin .....  | 49 |
| uygulanan potansiyel ile zaman bağlı UV-Vis spektral değişimleri                   |    |



## TİYOFEN GRUPLARI İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

### ÖZET

Ftalosiyanınlar; yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları, parlak renkleri, ışığa karşı oldukça dayanıklı olmaları, yarı iletken özellik gösterebilmeleri, katalitik etki sergilemeleri gibi önemli özellikleri sebebiyle kullanım alanları geniş maddeler olmuşlardır. Polimer grupları ile substitue polimerik ftalosiyanınlar, önemli özelliklere sahip  $\pi$ -konjuge yarı iletken polimer sınıfına ait olmalarından ötürü ilgi çeken ftalosiyanın çalışma grupları olmuşlardır. Bu nedenlerle polimerik ftalosiyanınlar, elektriksel iletken malzemeler için uygun yapılardır.

Bu çalışmada 4-nitro-ftalonitril ve 4-(tiyofen-3-yl)fenol başlangıç bileşikler kullanılarak 4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi)ftalonitril bileşiği sentezlendi. Elde edilen bileşikten periferik konumlarına ariltiyofen grupları ilave edilen tetrasubstitüe yapıda çözünür metallsiz ftalosiyanın, çinko(II) ftalosiyanın, kobalt(II) ftalosiyanın, bakır(II) ftalosiyanın, mangan(III) ftalosiyanın ve sandviç yapıda lutesyum(III) ftalosiyanın sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler elementel analiz, f.t.-i.r., U.V.-vis, kütle,  $^1\text{H}$ -N.M.R. ve  $^{13}\text{C}$ -N.M.R. spektrumları ile karakterize edilirken; çift-katlı lutesyum ftalosiyanın kompleksinin elektropolimerizasyonu sonucu elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir.

Lutesyum(III) ftalosiyanın bileşiğinin sahip olduğu tiyofen grupları sayesinde elektrokimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Spektroelektrokimyasal çalışmalarla ince tabaka hücresinde 0,2 M TBAP ile  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  çözeltisinde yükseltgenme ve indirgenme prosesleri incelenmiş, zamanın ve uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak UV-Vis spektrumları alınmıştır. Çalışmalarda birinci, ikinci indirgenme ile birinci yükseltgenmelere ait zamana bağlı spektral değişimler ışığında indirgenmiş ve yükseltgenmiş ürünlerin elektrokromik özellikleri incelenmiştir.

Paramanyetik yapıdaki komplekslerin ve metallsiz ftalosiyanın bileşiğinin çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı NMR spektrumları alınamamıştır.

Çalışmanın amacı ftalosiyanin halkası üzerindeki elektroaktif karakterdeki tiyofen grupları sayesinde elektropolimerizasyon yöntemi ile modifiye anot veya katot elektrokatalizörleri geliştirmeye uygun yeni ftalosiyanler sentezlemektir.

## SYNTHESIS OF PHTHALOCYANINES BEARING TIOPHENES

### SUMMARY

Phthalocyanines have been widely exploited because of their thermal and chemical stability, stability toward light, bright colors, their semi conducting properties and catalytic effects. Phthalocyanines which are substituted with polymeric groups are members of  $\pi$ -conjugated semi conducting polymeric class, and they have been interested due to these properties. For this reason, polymeric phthalocyanines become suitable substances for electrical conducting materials.

In this work, 4-(4-(thiophene-3-yl)phenoxy)phthalonitrile compound was synthesized using 4-nitro- phthalonitrile and 4-(thiophene-3-yl)phenol as starting compounds. From the 4-(4-(thiophene-3-yl)phenoxy) phthalonitrile compound, soluble and tetrasubstitued phthalocyanines which have arylthiophene groups attached at the peripheral situations, metal free and metalophthalocyanines of zinc(II), cobal(II), cupper(II), manganese(III) and lutetium(III) metals were synthesized. These compounds were characterized by elemental analysis, f.t.-i.r., U.v.-vis, MS,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -n.m.r techniques. In addition, electrochemical properties of bis lutetium phthalocyanine complex, as result of electropolymerization, was investigated with cyclic voltammetry.

Electropolymerization occurred on thiophene groups that substituted lutetium phthalocyanine complex. With spectroelectrochemical methods, lutetium phthalocyanine's reduction and oxidation processes was investigated in thin layer cell with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution containing 0,2 M TBAP. Their UV-Vis spectras was obtained as a of function time and applied potential. In these works, on the basis of spectral changes of first reduction, second reduction and first oxidation depend on time, electrochromical properties of products was investigated.

In addition, because of metal free phthalocyanine's low solubility and the structure of paramagnetic complexes, NMR spectras did not obtained.

The purpose of this work is to cause the synthesis of new phthalocyanines which are suitable for development of modified anode and catode electrocatalyst with the

electropolymerization of the electroactive thiophene groups on the phthalocyanine rings.

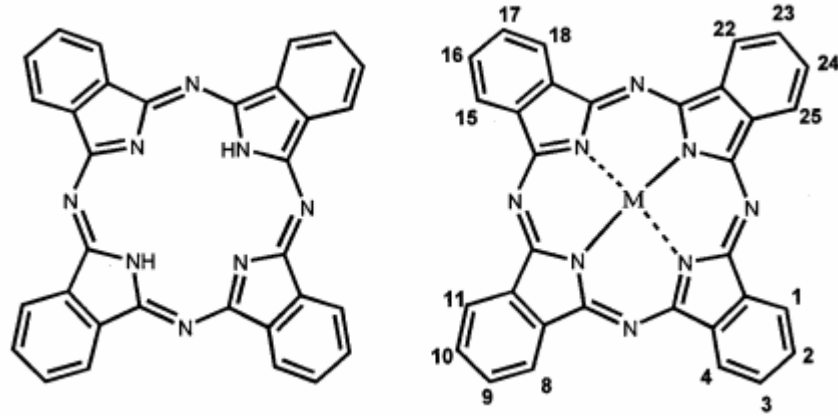
## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Ftalosiyaninler

En az 9 atom içeren ve bunların en az 3' ü donör karaktere sahip olan halkalı yapılara makrosiklik bileşikler denir [1]. Ftalosiyaninler, kriptantlar, kaliksarenler, porfirazinler gibi pek çok bileşikler bu grupta yer alır. Bu bileşiklerden ftalosiyanin yapıları tetrabenzoporfirazin içeren, renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen koyu renkli bileşiklerdir.

Ftalosiyanin kelimesi Yunanca *naphta* ( yağ) ve *cyanine* (koyu mavi) terimlerinden türetilmiştir. Ftalosiyaninler, yüksek konjugasyonlu 18  $\pi$  elektron sistemine sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) makrosiklik bileşiklerdir. İlk kez Braun ve Tcherniac tarafından siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. 1907 yılında ise Diesbach ve Van Der Weid tarafından o-bromobenzenin bakır siyanürle yüksek sıcaklıkta ısıtılması ile bakır ftalosiyanin sentezlenmiş ancak yapı aydınlatılamamıştır [2,3]. Ftalosiyaninlerin yapısı ilk defa Linstead ve arkadaşlarınca 1933 yılında aydınlatılabilmektedir. Linstead ve arkadaşları “ftalosiyanin” ismini benimseyip birkaç metalsiz ve metaloftalosiyaninin yapısını aydınlatmışlardır [4]. Ardından Robertson sonuçları X- ışınları difraksiyon analizleri ile desteklemiştir.

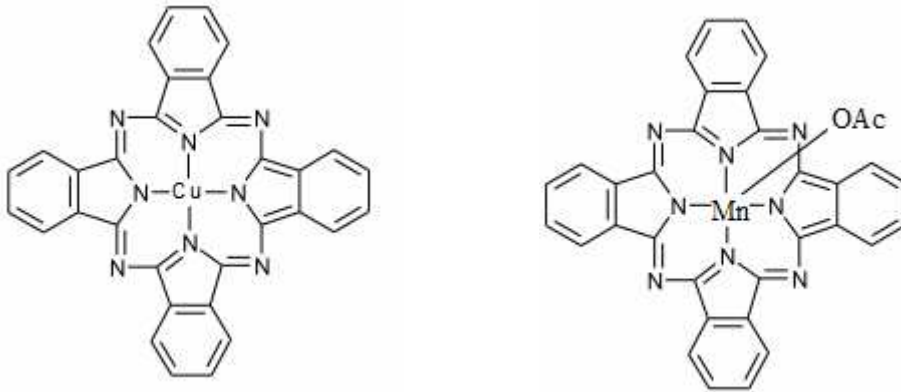
Ftalosiyaninler genel olarak kimyasal ve termodinamik kararlılığa sahip yapılardır. Havada ve 400-500 °C sıcaklıkta herhangi bir bozunmaya uğramazlar. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Ancak kuvvetli yükseltgenlerin etkisi ile makro halka parçalanabilir. Ftalosiyanin grubu bileşikler ftalosiyaninin metal türevlerinden oluşmuştur. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomu, metaller, yarı metaller ve hatta fosfor gibi ametaller ile yer değiştirerek metaloftalosiyaninleri oluştururlar.



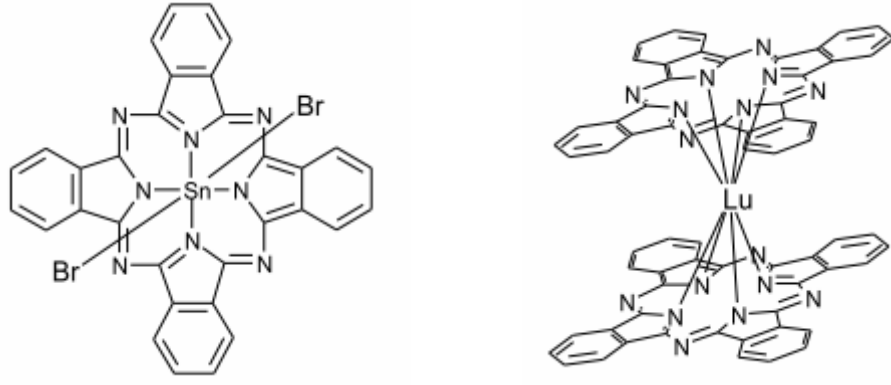
**Şekil 1.1 :** Metalsiz ve metal İçeren ftalosiyanin molekülleri yapısı.

Ftalosiyanin molekülü yapısında bulunan dört izoindolin grubunun azot atomları ile bir arada tutunması ile oluşur.  $18 \pi$  elektron sistemine sahip olması sebebiyle Hückel kuralına uymakta ve aromatik özellik göstermektedir. Ftalosiyanin molekülü üzerindeki iki boyutlu  $\pi$ -elektron delokalizasyonu, ftalosiyaninlerin olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşikler olmalarını sağlamaktadır.

Genel itibari ile kare düzlem ftalosiyanin yapılarının koordinasyon sayısı dördür. Daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile birleşme sonucu kare piramit, düzgün dört yüzlü ya da düzgün sekiz yüzlü yapılar oluşur. Bu gibi durumlarda merkez metal atomu klor, su ya da piridin gibi aksiyal ligandların bir ya da ikisi ile koordine olur. Lantanid ve aktinitlerde ise bir metal atomu ve iki ftalosiyanin yapısı ile sandviç yapıya sahip kompleks oluşur [5].



a) Kare düzlem ve kare piramit yapıda ftalosiyaninler.



b) Düzgün dörtyüzlü ve sandviç yapıda ftalosiyaninler.

**Şekil 1.2 :** Metaloftalosiyanin yapıları.

Monomerik ftalosiyaninler UV-Vis spektrumunda karakteristik absorpsiyon piki verirler. Bu pikler Soret ve Q-bantlarıdır. Soret bandı 350 nm civarında, Q bandı ise 700 nm civarında dar, şiddetli ve hemen hemen aynı yükseklikte olan iki absorpsiyon pikidir.

Metalsiz ve metaloftalosiyaninlerin özellikle boyar madde özellikleri yıllardır incelenmektedir [6,7]. Son zamanlarda malzeme biliminde de uygulamaları bulunan ftalosiyaninler [8] örneğin, nonlinear optik malzeme olarak [9-10], sıvı kristal olarak[11], moleküler yarı iletken olarak [12], elektrofotografide [13], optik veri depolamada [14], yakıt hücrelerinde [15], fotoelektrokimyasal hücrelerde [16], organik optik fotovoltaiik hücrelerde [17], elektrokromik madde olarak [18] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır.

### 1. 1.1. Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri

Ftalosiyaninler ilk defa mavi bir yan ürün olarak o- siyanobenzamidin ftalimid ve asetik anhidritten sentezinde elde edilmiştir. Yapısal olarak porfirinlere benzer olmalarına rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmazlar. Yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip, krsital yapısına bağlı olarak koyu maviden yeşile kadar renk aralığına sahip maddelerdir. İlk sentezlenen bakır ftalosiyanin molekülü merkez metale bağlı klor atomu sayısının arttırılması ile maviden yeşile doğru giden bir renk değişimi göstermiştir.

Çoğu ftalosiyanin bileşiği yüksek vakumda buharlaştırılabilir, süblimleştirilebilen bileşiklerdir. Öte yandan termal kararlılıkları sebebiyle çoğunun erime noktaları yoktur.

### **1.1.2. Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri**

Yüksek simetriye sahip dört iminoizindol ünitesi içeren 18  $\pi$  elektronlu aromatik makrosiklik yapılar olan ftalosiyaninler, sahip oldukları bu  $\pi$ -elektron delokalizasyonu özelliği nedeni ile olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir.

Ftalosiyaninlerin kararlılığı merkez boşluğun çapı ve metal atomunun atomik çapının uygun olmasına bağlıdır. Metalin büyüklüğünün çaptan küçük olması durumunda metalin yapıdan ayrılması kolaylaşır.

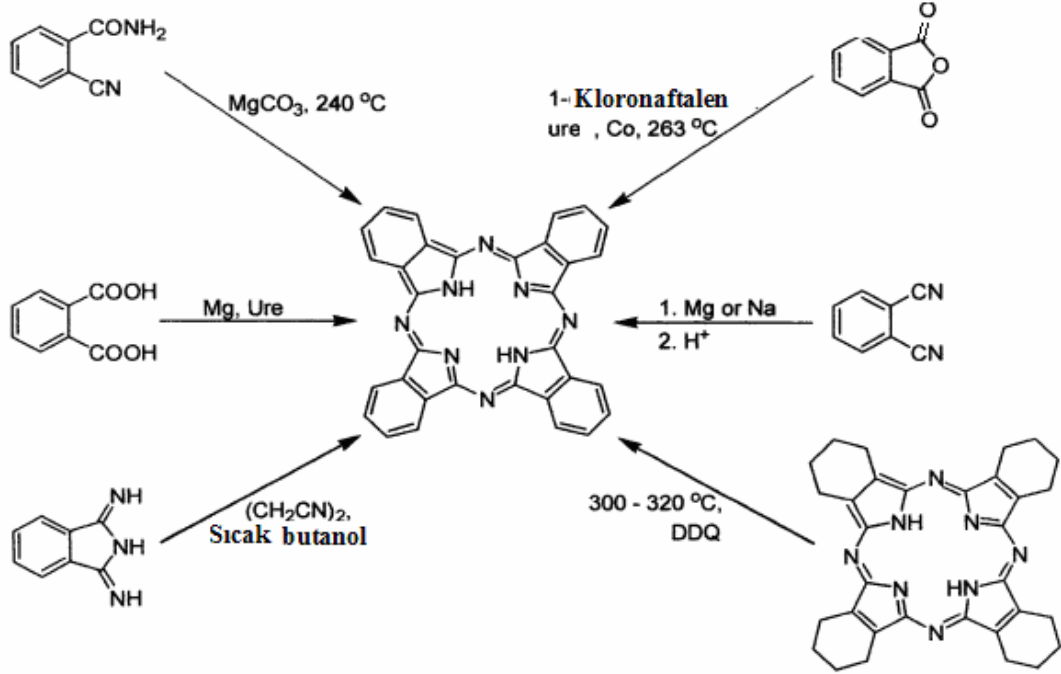
Merkez metal atomunun yapıya elektrokovalent ve kovalent olarak iki türlü bağlanma olasılığı vardır. X- ray analizlerine göre +2 oksidasyon basamaklı merkez metal atomu yapıda iki azot atomu ile kovalent diğer iki azot atomu ile de koordine kovalent bağlar yaptığı gözlenmiştir. Ftalosiyanin yapısının alkali metallerle yaptığı kompleksler ve türevleri polar organik çözücülerde çözünürlüğe sahiptirler.

### **1.1.3. Ftalosiyanin Çeşitleri**

#### **1.1.3.1. Metalsiz ftalosiyaninler**

Metalsiz ftalosiyaninler, ftalonitrilin organik baz varlığında ( DBU, DBN ) pentan-1-ol ve 2-(dimetilamino) etanol (DMAE) gibi hidrojen donörlü çözücülerde ısıtılması sonucu siklotetramerizasyonundan en genel yöntemle sentezlenebilmektedir [19]. DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) gibi bazik katalizörler reaksiyonun verimini artırmak için kullanılmaktadır. Ftalosiyanin yapılarının sentezi ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan diiminoisindolin oluşumu ile başlar. Diiminoisindolin  $H_2Pc$ 'yi oluşturur [20]. Diğer bir yöntem de pentanolde çözünen lityum metalinin çözeltisine yani lityumpentanolat çözeltisine ftalonitril katılıp kaynatılmasıdır ve böylece  $Li_2Pc$  hazırlanabilir. Bu  $Li_2Pc$ 'nin sulu asit çözeltisi kullanılarak demetalizasyonu ile  $H_2Pc$  hazırlanabilir [21].

Metalsiz ftalosiyanin sentezi genellikle tek basamaklı kondenzasyon reaksiyonundan müteşekkildir. Şekil 1.3. ftalik asit ve türevlerinden metalsiz ftalosiyanin elde edilme yöntemlerini göstermektedir.



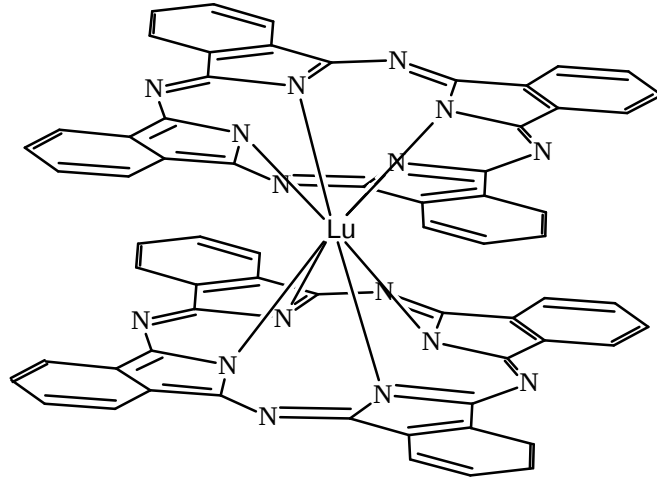
Şekil 1.3 : Metalsiz ftalosiyanin sentezi.

### 1. 1.3.2. Metaloftalosiyaninler (MPc)

En basit şekliyle metaloftalosiyanin, ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu varlığında sentezlenebilmektedir. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Öte yandan H<sub>2</sub>Pc ya da Li<sub>2</sub>Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyondan da MPc oluşturur. Ancak bu yol, H<sub>2</sub>Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.

Ftalosiyanin yapısının merkez boşluğuna 70 farklı metal yerleşebilmekte ve molekülün fiziksel özelliklerini güçlü şekilde etkileyebilmektedir. Örneğin ftalosiyanin molekülüne bir metal katyonu bağlandığında makrosiklik yapı dianyon özellik göstermekte ve farklı oksidasyon basamaklarına yükseltgenip, indirgenebilmektedir. Fe(II), Co(II), Cu(II) gibi iyonlar ise merkeze yerleştiklerinde

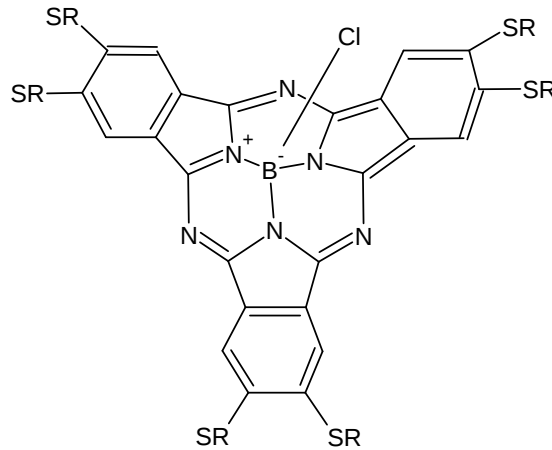




**Şekil 1.5 :** Sandviç ftalosiyanin molekülü yapısı.

#### 1. 1.3.4. Subftalosiyaninler (SubPc)

Ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilen aromatik makrosikliklerdir. Düzlemsel olmayan yapıda aksiyel konumdaki ligand merkezdeki bor atomuna koordine olabilir. Delokalize olmuş  $14-\pi$  elektronu içerdikleri için UV-Vis spektrumunda 305 ve 565 nm civarında şiddetli pikler verirler [24,25].

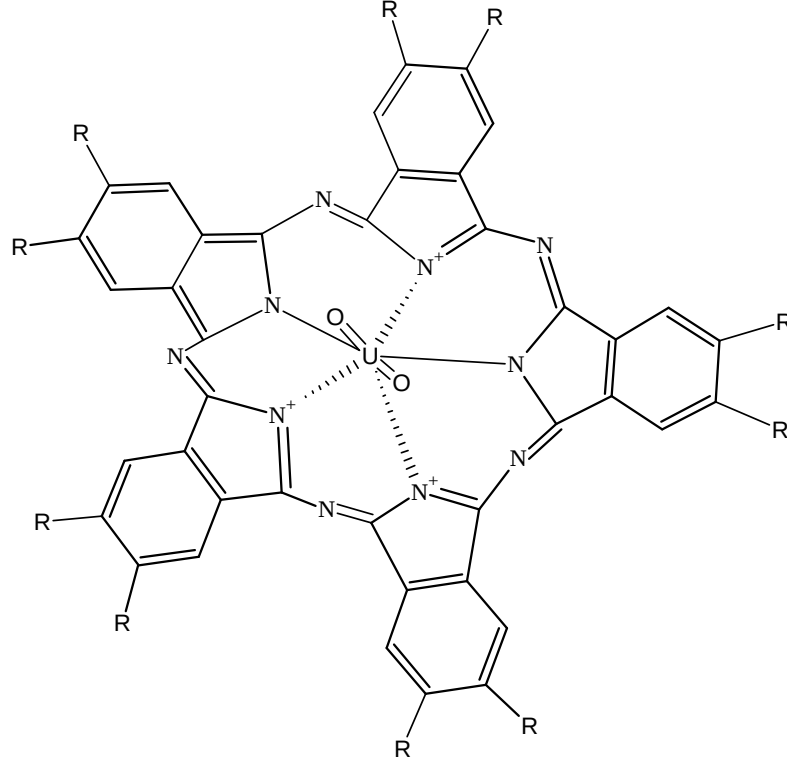


**Şekil 1.6 :** Subftalosiyanin yapısı.

#### 1. 1.3.5. Süperftalosiyaninler (SüperPc)

İlk olarak 1964 yılında sentezlenen süperftalosiyanin molekülünün yapısı X-ray kristalografi metodu ile 1975 te aydınlatılabilmektedir. Susuz uranyum klorürün ftalonitril ile  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  te 30 - 80 dk. ısıtılması ile yaklaşık % 24 verimle

süperftalosiyenin (SüperPc) kompleksi elde edilebilir [26, 27, 28]. UV-Vis spektrumunda SüperPc ye ait 914 nm ve 420 nm de şiddetli iki bant gözlenir.



**Şekil 1.7 :** Süperftalosiyenin molekül yapısı.

#### 1.1.3.6. Polimerik ftalosiyaninler

Polimer yapıya sahip ftalosiyaninler bu alanda son yıllarda geliştirilen, farklı sentez yöntemleri denenmiş yapılarıdır. Molekül ağırlıkları içerdikleri polimerik gruplar nedeni ile diğer ftalosiyanin türlerine kıyasla oldukça büyüktür. Polimerik ftalosiyaninler, önemli özelliklere sahip  $\pi$ -konjuge yarıiletken polimer sınıfına ait olmalarından ötürü ilgi çeken ftalosiyanin çalışma grupları olmuştur. İlk defa 1950 de keşfedilen polimerik ftalosiyaninler tam olarak anlaşılamamış, özgün özellikleri tam olarak açıklanamamıştır [29-30]. Polimerik ftalosiyaninler; aromatik tetrakarbonitriller, oksi-, arilendioksi-, alkilendioksi köprülü diftalonitriller ve öteki nitril ya da tetrakarboksilik asit türevleri gibi bifonksiyonel monomerlerin metal ya da metal tuzları varlığında polisiklotetramerizasyon reaksiyonları ile sentezlenebilmektedir [29, 30, 31, 32] .

Polimerik ftalosiyaninlerin elektriksel özellikleri, konjuge yapıları ve ışık, ısı, nem ve havaya karşı kararlılıkları nedeniyle ilgi çekmektedir. Bundan dolayı polimerik ftalosiyaninler, elektriksel iletken malzemeler için uygun yapılardır [31, 32]. Öte yandan klorofil molekülüne yapısal benzerliklerinden dolayı yapay güneş hücrelerinde kullanımları mümkündür [33]. Polimerizasyon reaksiyonun ardından polimerik ftalosiyanin yapısı çok sayıda elektron verici atom ve buna bağlı olarak metal bağlama özelliği gösterir.

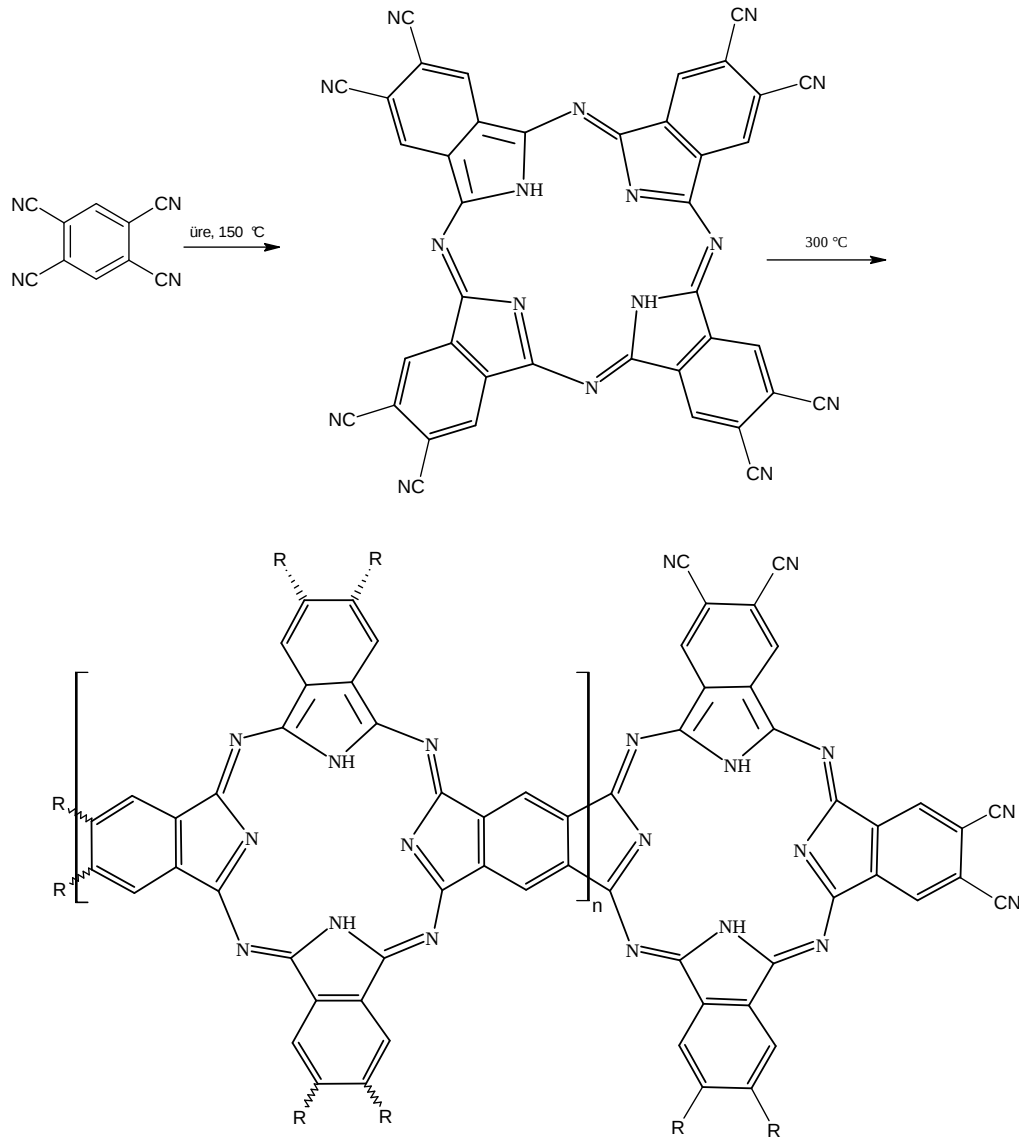
Polimerik ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler. Ancak bazen konsantre sülfirik asitte kısmen çözünürler. Bu sebeple reaksiyona girmeyen monomer türevlerinden, metal tuzlarından ve bazen de istenmeyen yan ürünlerden Sokslet cihazında organik çözücülerle ya da seyreltik asit çözeltileriyle muamele edilerek saflaştırılırlar.

Polimerik ftalosiyaninler, reaktantların stokiometrik oranlarda, uygun reaksiyon şartlarında reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu reaksiyon bir redoks reaksiyonudur ve ftalosiyanin biriminin dianyonik formunu oluşturur [34].

Polimerik ftalosiyaninler polimer grubunun bağlı bulunduğu konuma göre 3 farklı türde olabilmektedir.

#### **1.1.3.6.1. Ana zincir poli(ftalosiyaninler)**

Yüksek sıcaklıkta 1,2,4,5- tetraasiyanobenzen üre varlığında ağ yapıda polimerik ftalosiyanin vermektedir. Sonuç ürün olan polimer, yüksek  $\pi$ - konjugasyonuna sahip olması sebebiyle iyi derecede iletken malzemedir. Bu sınıf polimerler, polimer iskeletinde ftalosiyanin halkaları içermektedir. Bu ftalosiyanin halkaları, çevre konumlarında ya da aksiyal doğrultu boyunca bağlanabilmektedir [35]. Bu yapıdaki polimer ftalosiyaninlerle ilgili bir çalışmada Rengel 1999 yılında aksiyal yapıya bağlı ftalosiyaninato-polisiloksan molekülü sentezlemiştir [36]. Öte yandan genel olarak ana zincir poliftalosiyanin yapılarının genel sentez şeması olarak Şekil 1.8. de görülebilmektedir.

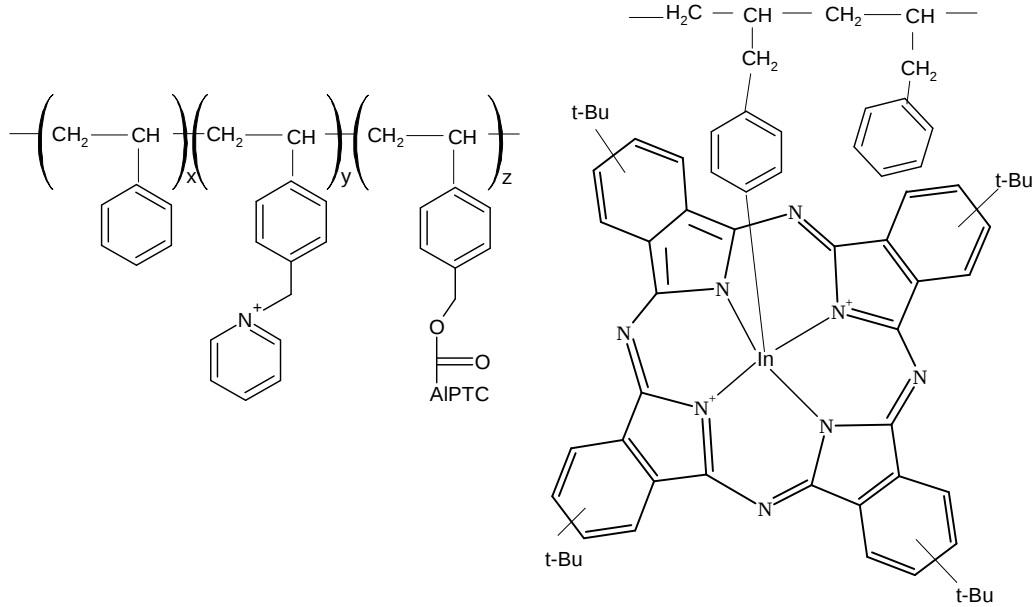


**Şekil 1.8 :** Ana zincir poliftalosiyenin içeren molekül yapısı ve sentezi.

#### 1.1.3.6.2. Yan zincirde ftalosiyenin içeren polimerler

Yan zincirde ftalosiyenin içeren yapılara örnek Chen ve Suzuki'nin yapmış oldukları moleküller gösterilebilir. Chen ve Suzuki birbirlerine yakın yıllarda, indiyum ve alüminyum ftalosiyaninleri polistiren iskeletin ucuna bağlayabilmiştir. İndiyum ftalosiyanin polistiren ana zincirine bağlandığında çözelti ve ince film hallerinde indiyum(III) ftalosiyanin ve polimer bağlı molekülünün absorpsiyonları arasında fark gözlenmemektedir. Öte yandan, bu polimer yapı lineer olmayan optik tepkiyi arttırmakta ve 450-550 nm spektrum aralığında optikçe sınırlandırılabilen cihazların yapısında kullanılabilmektedir [35]. Alüminyumftalosiyanin bağlı polimerik molekül ise iyi derecede fotoduyarlılık gösterebilmekte ve yumuşak koşullarda fenolun foto-

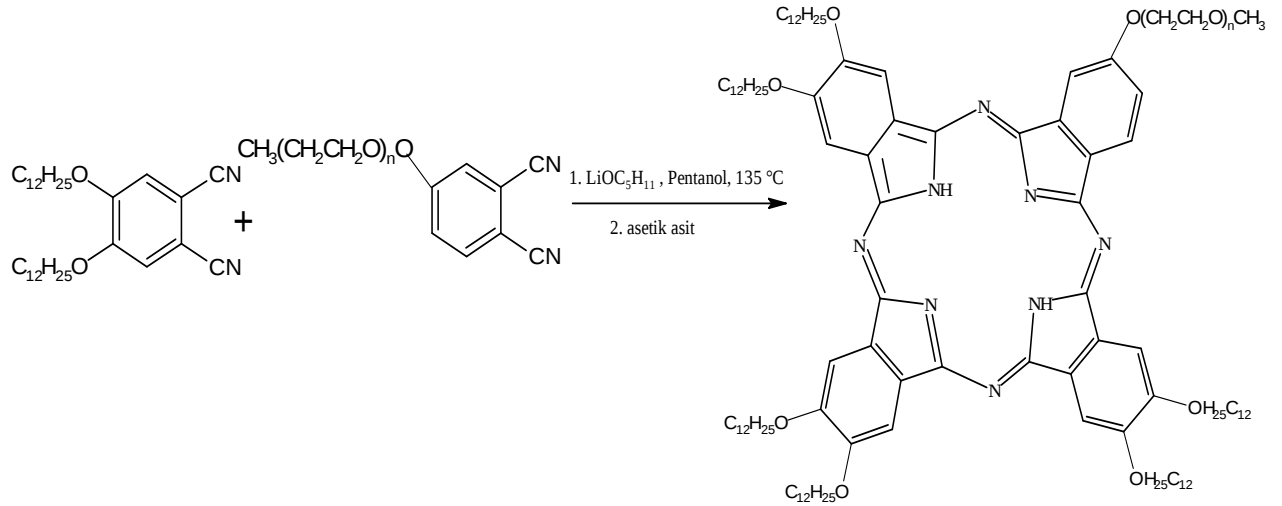
oksidasyonuna yardımcı olabilmektedir. Her iki moleküle ait yapılar Şekil 1.9. da görülebilmektedir.



**Şekil 1.9 :** Yan zincirde ftalosiyanin içeren polimerik molekül yapısı.

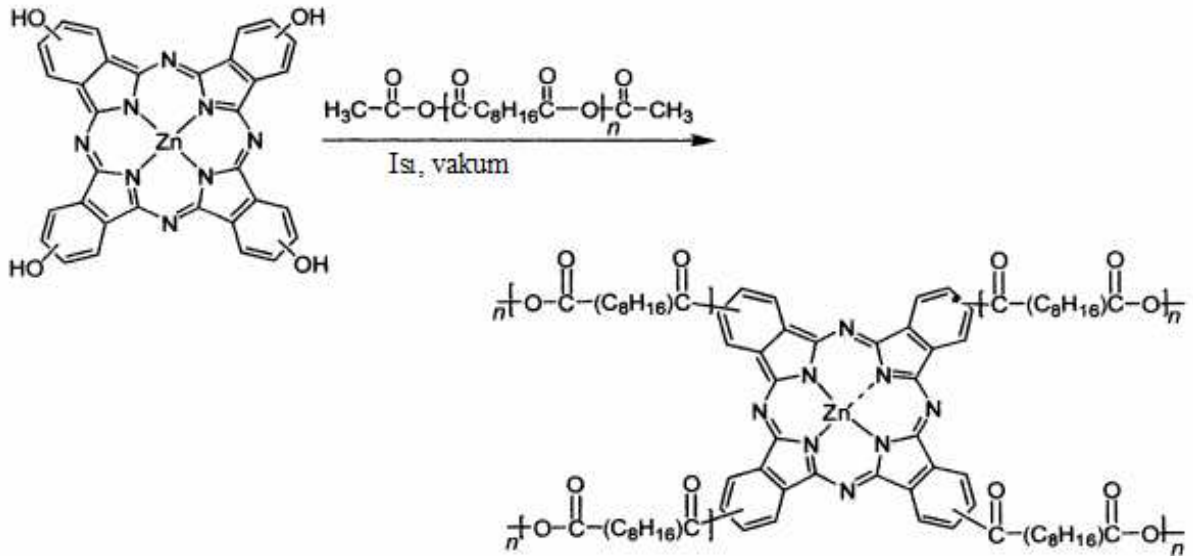
#### 1. 1.3.6.3. Polimer substitue ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin sert, bükülmesi zor makrosiklik halkalarına bağlanan polimerik gruplar moleküle esneklik katarak molekülün yeni, farklı özelliklere sahip olmasına yol açar. Poli(etilen oksit) ve benzeri esnek birimlerin bağlanması sonucu oluşan yapılar ile moleküller sıvı kristal özellik gösterir. Bu bağlanmayı gerçekleştiren Clarkson metal içermeyen bir ftalosiyanin yapısını sıvı kristal makrosiklik haline getirmeyi başarmıştır [37, 38].



**Şekil 1.10 :** Polimer substitue ftalosiyanın molekülü sentezi.

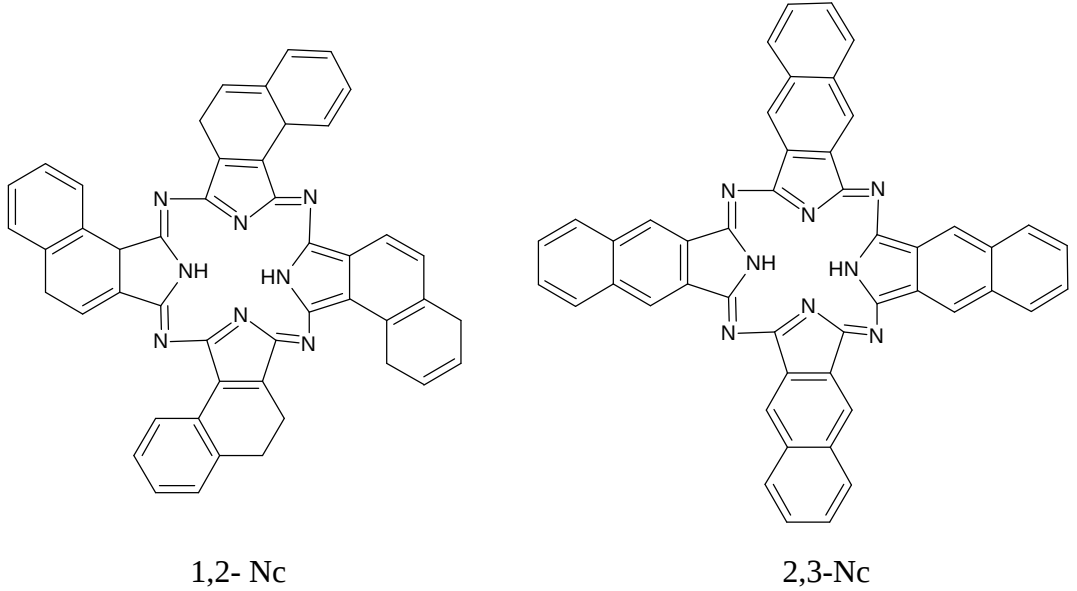
Ftalosiyanınlar polimerik yapılarla birleştirildiğinde zamana bağlı olarak polimerizasyon kontrol edilebilmektedir. Wu ve Lee' nin çalışmalarında poli(sebassis anhidrit) zincirini çinko(II) ftalosiyanine bağlamışlardır. Şekil 1.11. de ısı ve vakum altında reaksiyonun gerçekleştirildiği görülmektedir.



**Şekil 1.11 :** Polimer substitue ftalosiyanın yapısı sentezi.

#### 1.1.3.7. Naftaftalosiyenin

Ftalosiyeninlerin diğeri bir türevidir de naftaftalosiyenlerdir. Naftaftalosiyenler her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar. UV-Vis spektrumunda yaklaşık 740-780 nm’de Q bandına ait şiddetli pik verirler. Naftaftalosiyenler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir, kolay süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyenlerin 1,2-Nc ve 2,3-Nc olmak üzere iki ana sınıfının yapısı aydınlatılabilmektedir. Naftaftalosiyenler (Nc) ilave  $\pi$ -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave  $\pi$ -elektron sistemi Nc’lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [39, 40].



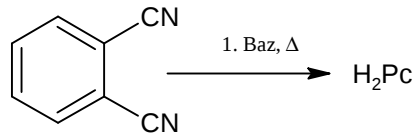
Şekil 1.12 : Naftaftalosiyenin yapıları.

#### 1.1.4. Ftalosiyeninlerin eldesi

Ftalosiyenler keşfedildikleri günden beri üzerinde çalışılan, geliştirilen moleküller olmuşlardır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda farklı pek çok sentez yöntemleri geliştirilmiştir.

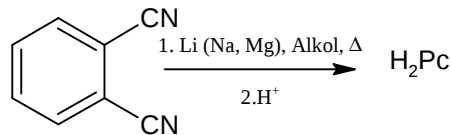
#### 1.1.4.1. Ftalonitril ve türevleri üzerinden ftalosiyanin eldesi

Ftalonitril yapıları;  $\text{NH}_3$ , DBU, DBN gibi bazların varlığında *n*-pentan-1-ol ya da N,N-dimetilaminoetanol gibi bazik çözücü ortamında ısıya maruz bırakıldığında siklotetramerizasyona uğrayıp metalsiz ftalosiyanin molekülünü verir. Bununla birlikte 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) ve 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) gibi organik süper bazları ftalosiyanin sentezinde ilk olarak kullanan Tomoda yönteme adını vermiştir.



**Şekil 1.13 :** Ftalonitril üzerinden ftalosiyanin eldesi.

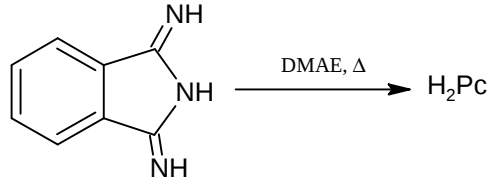
Öte yandan  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$  gibi metal iyonları ile direkt ftalonitrilden hazırlanan ftalosiyanin yapılarından asit varlığında metal iyonunun çıkarılması ile de metalsiz yapılar elde edilebilir.



**Şekil 1.14 :** Ftalonitril üzerinden metal varlığında ftalosiyanin eldesi.

#### 1.1.4.2. Diiminoisoindolin ve türevleri üzerinden ftalosiyanin eldesi

1,3-Diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu ile amonyak varlığında oluşan ftalonitril yapısı üzerinden ftalosiyanin elde edilebilir. Ftalosiyanin eldesi bazik bir çözücü olan N,N-dimetilaminoetanol varlığında gerçekleşmektedir.

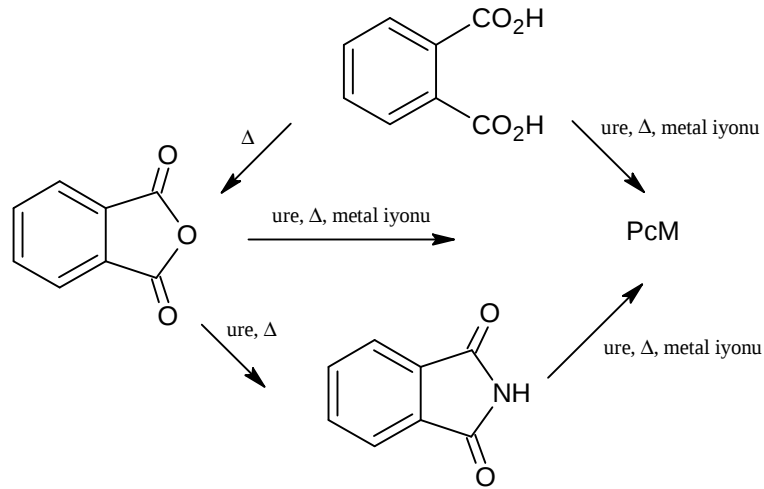


**Şekil 1.15 :** Diiminoisoindolin üzerinden ftalosiyanin eldesi.

#### 1.1.4.3. Ftalimid, ftalik asit ve ftalik anhidrit türevleri üzerinden ftalosiyanin eldesi

Ftalimid, ftalik asit ve ftalik anhidrit metaloftalosiyanin eldesi için kullanılan önemli reaktanlardandır. Bu yapılardan ftalosiyanin sentezi, Wyler metodu olarak bilinir. Bu reaksiyonlarda kullanılan üre ftalosiyanin için gerekli azotu sağlamaktadır [41,42,43]. Reaksiyonlar Şekil 1.16 da gözlenmektedir.

Ftalik asit uygun reaksiyon şartlarında ftalik anhidrit üzerinden ftalimide dönüşerek ftalosiyanin yapısını oluşturur.

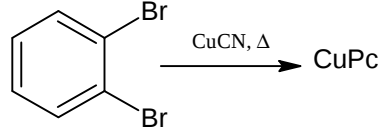


**Şekil 1.16 :** Ftalimid, ftalik asit ve ftalik anhidrit türevleri üzerinden ftalosiyanin eldesi.

#### 1. 1.4.4. 1,2-Dibromobenzen' den ftalosiyanin eldesi

Bakır(II)ftalosiyanin (CuPc) ilk defa 1927 yılında 1,2-dibromobenzenin bakır(I)siyanür ile reaksiyonunda yan ürün olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde ftalonitrillerin Rosenmund von Braun ile hazırlanışı sırasında da CuPc elde

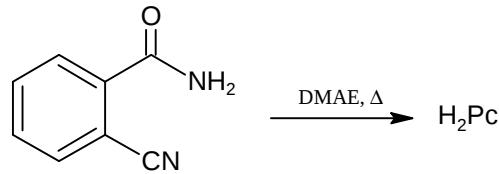
edilebilmektedir. Bu reaksiyon DMF, kinolin gibi çözücüler içerisinde dibromo ile CuCN in ısıtılması ile elde edilir [44,45].



**Şekil 1.17 :** Dibromobenzenden ftalosiyanin eldesi.

#### 1.1.4.5. *o* -Siyanobenzamid ile ftalosiyanin eldesi

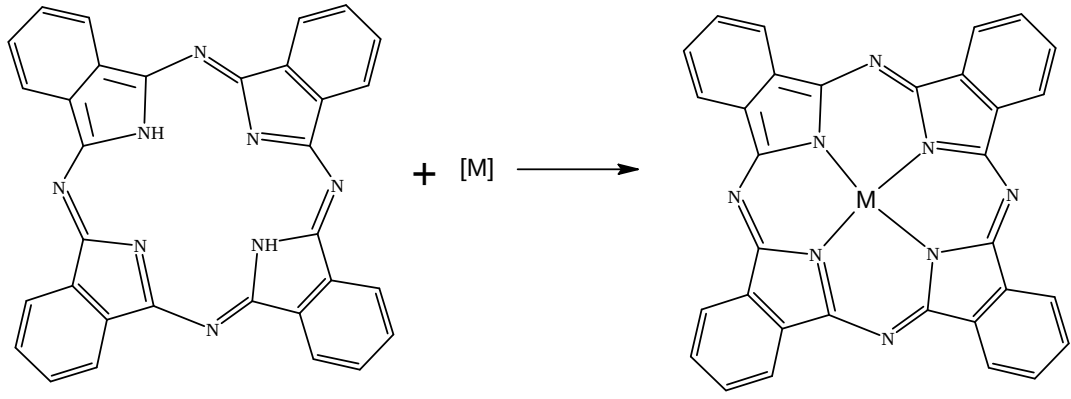
2-Siyanobenzamid'in çözelti içerisinde veya katı halde metal ya da metal tuzu varlığında siklotetramerizasyonu sonucu substitue olmamış metaloftalosiyaninler elde edilebilmektedir. 1907 de *o*-siyanobenzamid molekülü ile ilgili yapılan çalışmalarda elde edilen çözünürlüğü düşük mavi maddenin ftalosiyanin bileşiği olduğu sonradan anlaşılmıştır [46]. DMAE gibi bazik çözücü varlığında ısıtılması ile ftalosiyanin yapısı elde edilmiştir. Ancak bu metot substitue olmuş ftalosiyanin eldesi için uygulanamamaktadır [47].



**Şekil 1.18 :** *o*-Siyanobenzamid'den ftalosiyanin eldesi.

#### 1. 1.4.6. Hidrojen – metal değişimi ile ftalosiyanin eldesi

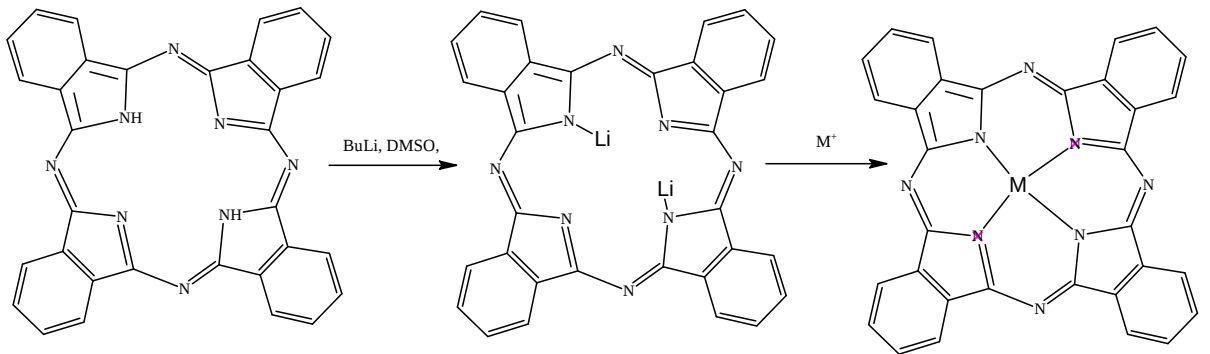
Metalsiz ftalosiyaninin (H<sub>2</sub>Pc) metal iyonlarının çoğu ile yaptığı kompleksleme reaksiyonları oldukça yüksek verimle gerçekleşen ve metaloftalosiyanin yapısı oluşturan reaksiyonlardır. Bu reaksiyon için yüksek kaynama noktasına sahip 1-kloronaftalen ya da kinolin gibi çözücülere ihtiyaç vardır. Reaksiyonda metaloftalosiyanin, metalsiz ftalosiyaninin uygun bir metal tuzu ile hidrojen atomlarının yer değiştirmesi sonucu oluşur.



**Şekil 1.19 :** Hidrojen – metal değişimi ftalosiyanin eldesi.

#### 1. 1.4.7. Metal - metal değişimi ile ftalosiyanin eldesi

Metaloftalosiyaninler, genellikle alkol içerisinde özellikle  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ile uygun metaloftalosiyanini vermek üzere kaynatılır. Metalsiz ftalosiyanin ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ), susuz DMSO ve BuLi’den oluşan karışım kaynama sıcaklığına ısıtılır. Butanın tamamı tükeninceye kadar bu sıcaklıkta tutulur. Elde edilen lityum ftalosiyanin çözeltisine DMSO içerisindeki istenen metal tuzu ilave edilir. Karışım bir dakika daha kaynatılır, soğutulup su ile seyreltilir. Çöken madde süzülür, su ile yıkanır ve  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ’de kurutulur [48].



**Şekil 1.20 :** Metal– metal değişimi ftalosiyanin eldesi.

#### 1.1.5. Ftalosiyaninlerin saflaştırma yöntemleri

Ftalosiyaninlerin önemli derecede kararlı yapıları ve substitue olmamış türevleri vakum altında  $600\text{ }^\circ\text{C}$  de sublimleşerek saflaştırılmaları mümkündür. Bu metod aşırı saflıkta maddeler elde etmek için kullanılmaktadır [49, 50]. Öte yandan tetra- *t*- butil ya da perfloroftalosiyaninler gibi bazı substitue olmuş yapılar için de bu metod

kullanılabilmektedir [51]. Ftalosiyanın diğer bir saflaştırma yolu yapının kararlılığına bağlı olarak derişik sülfirik asitte hazırlanan çözeltilerinin su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle saflaştırılmasıdır. Bu yolla organik çözücüde çözünmeyen bakır (II) ftalosiyanın gibi yapılar saflaştırılabilmektedir [50].

Saflaştırma için kullanılan genel yöntemler organik çözücülerde az çözünen ftalosiyanın yapıları için de uygulanabilir. Örneğin metalsiz ve metaloftalosiyanın türevleri, 1-kloronaftalen ya da kinon gibi yüksek kaynama noktalı çözücülerden yeninden kristallendirme ile saflaştırılabilir [49, 50, 52]. Benzer şekilde Zn(II), Mg(II), Fe(II), Co(II), Ru(II) gibi metal iyonlarının bağlı olduğu substitue olmamış türevleri pridin gibi çözücülerde yeniden kristallendirilebilmektedir.

Yüksek çözünürlüğe sahip ftalosiyanınlerin çözeltideki güçlü agregasyon eğilimlerine bağlı olarak saflaştırılmalarında ya da kromotagrafik metotlarla analizlerinde dikkatli olunması gerekmektedir. Bu durumu engellemek için net ve temiz ayırım yapılmalıdır. Seyreltik çözeltilerin kullanılması, elüentin ısıtılması gibi önlemlerle de bu gibi problemlerin önüne geçilebilmektedir.

Bileşiklerin büyüklüklerine göre ayrılmasına yol açan jel dağılım kromotografisi ise çözünür ftalosiyanınler için kullanışlı bir yöntemdir. Jel dağılım metoduyla ayrılmış moleküller, jel dağılım kolonunun yapısında bulunan çapraz bağlı divinilbenzen-stiren jeli ile birlikte elüe edilmiş ya da polimerik ftalosiyanınlerin küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkamış olabilir. Bundan dolayı, safsızlıkları uzaklaştırmak için tekrar silika jel veya alümina kolon ile saflaştırma yapılmalıdır [53].

#### **1. 1. 6. Ftalosiyanınlerin spektroskopik özellikleri**

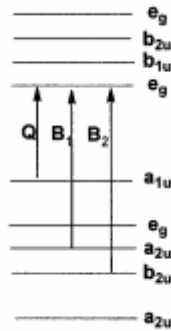
Tüm ftalosiyanın molekülleri için elementel analiz, IR, UV-Vis spektroskopi gibi klasik karakterizasyon metotları uygulanabilmektedir.

##### **1. 1.6.1. UV- Vis spektroskopi**

Ftalosiyanınlerin UV-Vis spektrumları genel itibarı ile  $10^{-5}$  M çözeltide alınır. Ftalosiyanın bileşiklerinin elektronik spektrumunda iki adet karakteristik pik gözlenir. Bu pikler basit şekilde ftalosiyanın bileşiğinin oluşup oluşmadığını kontrol etmek ya da ftalosiyanın bileşiğinin metal içerip içermediğini anlamak için kullanılır.

Birinci pik, 350 nm civarında çıkmakta olup B bandı (Soret bandı) olarak adlandırılırken ikinci pik 650-700 nm arasında çıkan Q bandına aittir. B ve Q bantları bileşiğin kompleks özelliğinden ziyade kendisine ait piklerdir [54].

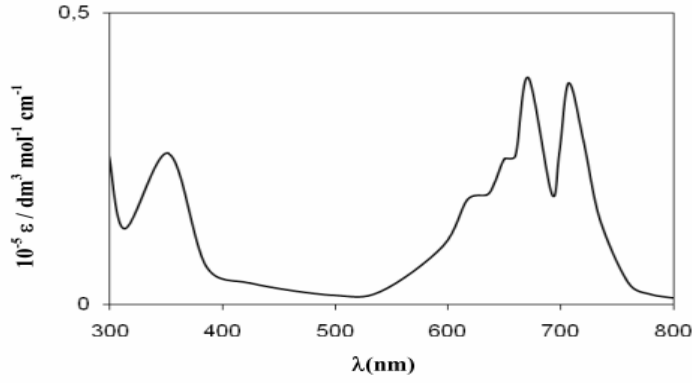
UV-Vis spektrumunda Q ve B bandına ilaveten bazı moleküllerin spektrumunda ligandan metale ya da metalden liganda olan yük transferinden ya da dimerik komplekslerin  $\pi$ - sistemleri arasında meydana gelen eşleşmelerden dolayı farklı bantlar da gözlenebilir. Şekil 1.21. de ftalosiyanin molekülü için UV-Vis spektrumuna ait moleküler orbital geçişlerinin açıklaması gözlenmektedir. Bu şekilde Q ve B bantlarının temel geçişleri açıkça gözlenebilmektedir.



**Şekil 1.21:** Ftalosiyanin molekülüne ait moleküler orbital geçişleri.

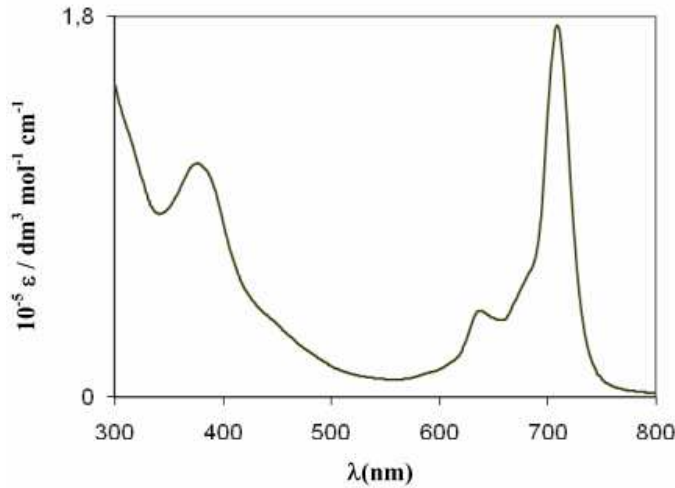
Ftalosiyaninlerin çeşitli simetri ve metal komplekslerinin gösterdiği UV-Vis spektrumları incelenecek olursa farklı bant soğurmaları verdikleri gözlenir.

Metalsiz ftalosiyaninlerde azalan  $D_{2h}$  molekül simetrisinden dolayı tüm haller dejenere olmamıştır. Bu nedenle, Q bandı kendi içerisinde iki banda ayrılmıştır. Şekil 1.22 'de bu tür geçişlerin görüldüğü metalsiz ftalosiyanin türevleri için örnek UV-Vis spektrumu gözlenmektedir.



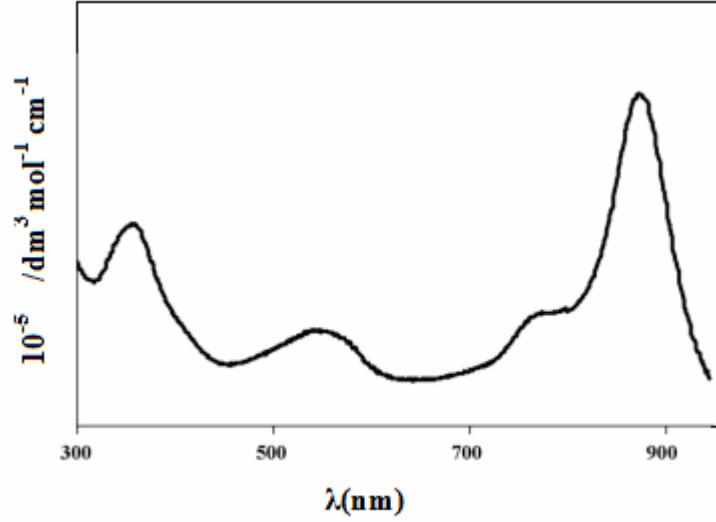
**Şekil.1.22 :** Metalsiz ftalosiyanin için beklenen UV-Vis spektrumu.

$D_{4h}$  simetrisindeki metaloftalosiyanin kompleksleri için 230 ve 800 nm bölgesinde yalnızca  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişlerinden meydana gelen bantlar gözlenmektedir. Bu çeşit bir UV-Vis spektrumu 670 nm civarında yoğun bir bant ile karakterize edilir. Çözelti içerisindeki metaloftalosiyaninin spektrumunda yoğun Q bandı,  $E_u$  ( $a_{1u}^1 e_g^1$ ) simetrisine sahip ilk uyarılmış tek hal ile  $A_{1g}$  ( $a_{1u}^2$ ) temel hali arasındaki ikili dejenere geçişten meydana gelmiştir.  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişine imkân sağlayan ikinci bant (B bandı) ise bir  $a_{2u}$  ve aynı  $e_g$  orbitali arasındaki bir geçişten kaynaklanmaktadır [55]. Şekil 1.23’ de bu tür geçişlerin görüldüğü metaloftalosiyanin türevleri için örnek UV-Vis spektrumu gözlenmektedir.



**Şekil 1.23 :**  $D_{4h}$  simetrisindeki metaloftalosiyanin için beklenen genel UV-Vis spektrumu.

Ftalosiyenin halkasının  $\pi-\pi^*$  geçişlerinin gözlemlendiği metal-ligand ya da ligand-metal yük geçişlerine ait 450-600 nm civarında ortaya çıkan bantların gözlemlendiği UV-Vis spektrumu Şekil 1.24’ de görülebilmektedir.



**Şekil 1.24 :** Yük geçişlerinin gözlemlendiği bir metaloftalosiyenin UV-Vis Spektrumu.

#### 1. 1.6.2. NMR spektroskopisi

Çözünür ftalosiyeninlerin çoğunun karakterizasyonu için NMR spektroskopisi kullanışlı bir tekniktir. Öte yandan ftalosiyenin türevlerinin yüksek agregasyon eğilimleri nedeniyle spektrumlarda kaymalar gözlenir ancak  $d_6$ -benzen,  $d_5$ -piridin gibi uygun çözücüler, düşük konsantrasyon ve yüksek sıcaklık gibi etkenler sonuçları düzenleyebilmektedir [56]. Agregasyonun bir sonucu olarak pik kaymaları konsantrasyona bağlıdır. Ftalosiyenlere direkt olarak bağlı olan hidrojenlerin kimyasal kayma aralığı bu duruma bağlı olarak 2 ppm civarında gözlenir.

#### 1. 1.6.3. Kütle spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin elektron iyonizasyon kütle spektrumlarının saptanması için özel teknikler kullanılmaktadır. Alan desorpsiyon kütle spektrometri (FDMS) tekniği bir dizi ftalosiyenin türevi için kullanılan özel tekniklerden birisidir [57]. Bu gibi kütle spektrometri teknikleriyle birlikte ftalosiyeninlerin spektrumları metal ya da çift yüklü iyonlar gibi farklı etkenleri de gösterir. Ftalosiyenin yapıları termal kararlı yapılar oldukları için substitue olmamış ftalosiyenin yapılarının moleküler iyonları,

spektrumda ana iyon olarak gözlenir. Yüksek substitusyona sahip yapılar ise kütle spektrumunda moleküler iyon vermezler [58, 59].

Ftalosiyaninlere ait parçalanmış iyonlar termal bozunma, elektron iyonizasyonu gibi parçalanmalar ile oluşmuştur. Bir ftalosiyanın molekülünün bir ftalonitril tetrameri olduğu düşünülecek olursa parçalı iyonlar; ftalonitril türleri ( $m/z$  128), ftalonitril türlerinden CN ve HCN kayıplarını içermektedir [60]. Örneğin, bakır ftalosiyanın termal parçalanması ile maksimum hassaslıkta önemli derecede ürünler gösterilmektedir:  $N_2$ ,  $(CN)_2$ , HCN,  $C_6H_5CN$  ( $m/z$  103), ve  $C_6H_4(CN)_2$  ( $m/z$  128) [61].

Öte yandan hızlı atom bombardıman kütle spektrometrisi (FABMS) de bu amaçla geliştirilen yöntemlerdendir. Bu yolla metalsiz substitue olmamış ftalosiyanınlerin spektrumu alındığında hem protonlanmış molekül hem de moleküler iyon gözlenebilmektedir. Metal bağlı ftalosiyanın yapısı ise bir moleküler iyon  $[MPC]^+$  ve protonlanmış molekül  $[MPC+H]^+$  kombinasyonu vermektedir.

ESI, APCI ve MALDI gibi kütle spektrometrisi yöntemleri de metaloftalosiyanın türevlerinin karakterizasyonu için kullanılan yöntemlerdir. Koordine metalin izotopik dağılımı kalitatif çalışmalar için gereklidir fakat seyreltilmiş çözeltilerde gerçekleştirilen analizlerde hataya yol açmaktadır [62].

#### **1. 1.6.4. Infrared (IR) spektroskopisi**

Moleküller infrared ışına maruz kaldıklarında ışını absorblayarak yüksek enerji haline uyarılırlar. Infrared spektroskopi temelinde uyarılmış moleküllerin bağları etrafında meydana gelen titreşimler incelenir. Ftalosiyanın molekülünde yapının büyüklüğü ve molekül içerisindeki bağların çokluğu nedeni ile pek çok bant gözlenir. Tüm bantların karakterizasyonu bu nedenle güçtür. Ancak metal içermeyen yapılarda IR spektrumunda  $3280\text{ cm}^{-1}$  civarında (-NH) bağına ait zayıf bir gerilme bandı gözlenir. Bu bant molekülün metal iyonu bağlaması ile kaybolur böylece yapının metal atomunu bağladığı metaloftalosiyanın yapısının olduğu gözlenmiş olur.

#### **1.1.7. Ftalosiyanınlerin kullanım alanları**

Ftalosiyanınler; yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları, parlak renkleri, ışığa karşı oldukça dayanıklı olmaları, yarı iletken özellik gösterebilmeleri, kimyasal

transformasyonların değişiminde katalitik etki sergilemeleri gibi önemli özellikleri sebebiyle kullanım alanları geniş maddeler olmuştardır.

Ftalosiyeninler ilk olarak boya ve renklendirici olarak fotoğraf, boyama, plastik ve tekstil endüstrisinde kullanılmıştır. Zamanla yapılan çalışmalar neticesinde özellikle son yıllarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerinin tespit edilmesi ftalosiyeninlere yeni uygulama alanları açmıştır. Bu özellikleri göz önünde bulundurularak katalizörler, lazerler, ikinci nesil kanser tedavi ilaçları, optik bilgi depolama sistemleri, fotokopi, kimyasal sensörler, sıvı kristal malzemeler, non-lineer optik malzemeler, elektrokromik gösterge cihazlarında kullanım alanı bulmuşlardır.

Özellikle son yıllarda ftalosiyeninler fotodinamik terapi denilen bir tür kanser tedavi yönteminde kullanılmaya başlanmıştır [63]. Fotodinamik terapi foto duyarlayıcı ve görünür ışıqla yeni bir kanser tedavi yöntemidir. Kırmızı ışığa duyarlılık gösteren neoplastik dokuların ışığa duyarlı bileşiklerin sistemli ve günün koşullarına uygun bir biçimde hazırlanması ve uygulanması fotodinamik terapinin temelidir. Ftalosiyeninlerin fotodinamik rolü bu alanda kullanımlarını sağlamaktadır. Oksidasyon sırasında ve hayati biyomoleküllerde oluşan reaksiyonlarda foton absorpsiyonunda ftalosiyeninler rol almaktadır. Işığa duyarlı ilacın hastaya damar yoluyla takiben bu ilacın tümörlü dokuda birikmesinin ardından, belli dalgaboyundaki ışık ile uyarılarak tümörü yok etmesi prensibine dayanır [64,65,66]. Işığa duyarlı bu ilaçların normal dokuya kıyasla tümörlü dokuda birikme ve muhafaza edilebilme eğilimleri çok daha fazladır [67].

Ftalosiyenin yapılarının diğer bir kullanım alanı ise enzimatik katalizdir. Özellikle metaloftalosiyenin polimerleri bu alanda kullanılan yapılar olmuştur. Metaloftalosiyeninler makrosiklik tetraazaporfirinlerin çok kararlı metal kompleksleridir. MPc molekülünde metal iyonunun çevresindeki  $\pi$  elektronları sebebiyle yapının kendine özgü enzimsel fonksiyonları vardır. Buna karşın, MPc' nin çözünürlüğünün düşük olması bu fonksiyonların kullanılabilmesinde temel bazı problemler doğurur. MPc' nin çözünürlüğünün artırılması ile fonksiyonel grupların uygulamaya sokulması ve polimere bağlanması sağlanmıştır [68].

## 1. 2. Elektrokimya [69]

Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışardan denge geriliminden farklı bir gerilim uygulanırsa, sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır ve bu sırada bir elektrot tepkimesi olur, yani akım geçer. Voltametri yönteminde hücreye, alanı çok küçük olan bir mikro çalışma elektrodu ile bir karşılaştırma elektrodu arasına uygulanan değeri zamanla değiştirilen gerilime karşı, hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akım ölçülür. Uygulanan gerilimin ölçülen akım değerlerine karşı çizilen grafiğine voltamogram denir. Voltametrde, herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek gerilim aralığının sınırları, kullanılan çalışma elektrodunun ve kullanılan çözücü ve elektrolitin türlerine bağlıdır.

### 1.2.1. Referans elektrotlar

Sulu çözeltilerde kalomel ve Ag/AgCl elektrotlar iyi karakterize edilebilir ve deneysel zorluklar olmaksızın potansiyel kontrol edilebilir. Sulu standart kalomel elektrot bir tuz köprüsü ile kullanılabilir. Bunun avantajı referans elektrodun kolay anlaşılabilir ve tekrar kullanılabilir olmasıdır. Dezavantajları ise tuz köprüsü boyunca su kirliliğinin tamamen uzaklaştırmanın zorluğudur. Standart kalomel elektrot genellikle KCl olduğundan bu iyonlardan meydana gelen kirlilik sorun teşkil edebilir.

Bir diğer referans olarak  $Ag/Ag^+$  çiftini kullanmaktır. Uygun gümüş tuzunun destekleyici elektrolit sistemiyle aynı çözücüde çözülüp gümüş telle temas ettirilmesi sonucu elde edilir. Avantajları çözücü ve elektrolit çapraz kontamasyonu ile ilgili problemleri minimuma indirmesidir. Dezavantajı ise referans elektrottan çözücü buharlaşmasını veya gümüş yüzeyinde zamanla oluşan değişikliklerin potansiyelde onarılamayan değişikliklere neden olmasıdır.

### 1.2.2. Çözücü seçimi

Tüm elektrokimyasal deneylerin hepsi için ideal tek bir çözücü mevcut değildir. Seçim çoğu zaman çözünürlük ve çalışılan maddelerin reaktivitesine dayandırılır. Organik ve organometalik çalışmalarda, su veya alkoller gibi çözücülerle hızlı protonlanabilecek güçlü bazik anyonlar veya radikal anyonlar çoğunlukla

oluşabilmektedir. Aynı zamanda suyun diğer çözücülerdeki safsızlığı, çözücü saflaştırma ve kurutma önemini arttırmaktadır.

- i) Sıvı aralığı: Genellikle, sıvı aralığı ne kadar geniş olursa deneylerin uygunluğu daha fazladır. Aslında elektrokimyasal davranışları incelemek, eğer takip eden kimyasal reaksiyonlar oda sıcaklığında hızlı ise düşük sıcaklıklarda veya elektron transferi yavaş ise daha yüksek sıcaklıklarda mümkün olabilmektedir.
- ii) Buhar basıncı: Oksijen, birçok elektrokimyasal deneye zarar verdiğinden, kullanılan düzeneklerde genellikle azot ve argon kullanılır. Çözücü saf gaz ile yeniden doyurulabilir. Fakat buhar basıncı yüksek olduğundan (örneğin  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) çözücü buharlaşması nedeniyle sabit kompozisyon ve sıcaklığı korumak çoğunlukla zordur.
- iii) Dielektrik Sabiti: İletken elektrolit çözeltilerini elde edebilmek için çözücünün dielektrik sabiti büyük olmalıdır. Sadece 2,2 lik dielektrik sabiti ile p-dioksan zayıf bir elektrokimyasal çözücüdür ve genellikle ilave edilen % 5-25'lik su ile beraber kullanılır. DMF, THF ve  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ise sınırlı bir şekilde kullanılabilir. Çünkü çözeltideki IR düşüşü genellikle bu çözücüler için önemli bir problemdir.
- iv) Çözücü Viskozitesi: Düşük viskoziteli çözücüler genellikle daha yüksek iletkenlikli elektrolit çözeltileri verirler. Diğer taraftan bu durumlarda difüzyon daha hızlı olduğundan, difüzyon-kontrollü kimyasal reaksiyonlar daha hızlı olacaktır. Buna rağmen viskoz olmayan çözücülerde tersinir olmayan bir elektrot prosesi (hızlı devam eden kimyasal reaksiyonlar sonucu) daha viskoz ortamlarda tersinir olabilmektedir.

### 1.2.3. Destek elektrolitler

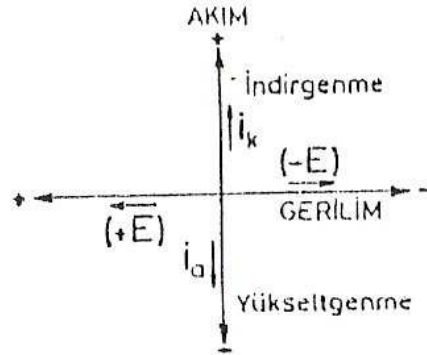
Voltametri ve buna bağlı elektrokimyasal teknikler çözeltileri daha fazla iletken yapmak ve elektrot-çift tabaka kalınlığını azaltmak için aktif elektrolitlerin fazlasını

gerektirmektedir. Basit olarak herhangi güçlü bir elektrolit bu temel gereklilikleri sağlamaktadır.

KCI ve HCI sulu çözeltilerinde çok kullanılan elektrolitlerdir. Çünkü standart kalomel elektrotlar veya Ag/AgCl referans elektrotlar ile sıvı-bağlantı potansiyelleri ihmal edilebilmektedir. Sulu çözeltileri genellikle pH-tamponludur ve tampon sisteminin komponentleri destekleyici elektrolit olarak davranırlar. Açıkça, tuz kolay indirgenmemeli ve yükseltgenmemelidir.

#### 1.2.4. Voltamogram

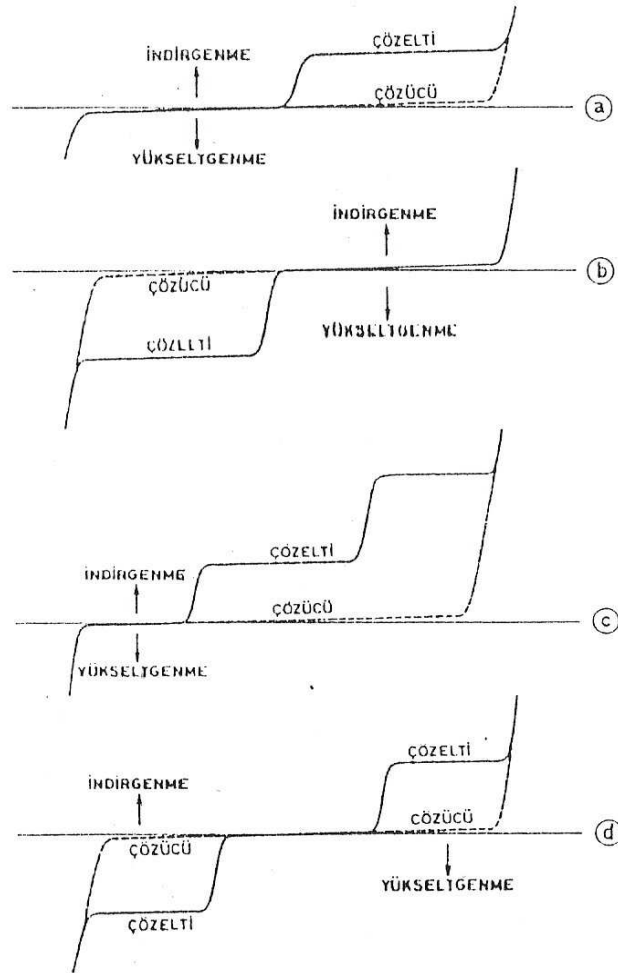
Uygulanan gerilimin ölçülen akım değerlerine karşı çizilen grafiğine voltamogram denir. Voltamogramlar çizilirken, katodik akımın y ekseninin pozitif kısmında, anodik akımın y ekseninin negatif kısmında yer alması, ayrıca gerilimin negatif yönde değişmesi x ekseninin pozitif tarafına doğru, gerilimin pozitif yönde değişmesi ise x eksenin negatif tarafına doğru olması ilkesi benimsenmiştir.



Elektroaktif bir madde içermeyen ve sadece çözücü ile iletkenliği sağlamak üzere eklenmiş bir elektrolit içeren bir çözeltide, voltametrik sınır gerilim değerleri arasında çok az bir gerilim gözlenir ve bu akım *artık akım* adını alır. Artık akım, elektroda uygulanan gerilimde elektriksel çift tabakanın yükleme akımı ile çözeltideki bazı elektroaktif safsızlıkların indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sonucu akan faradayik akımdan oluşur.

Şekil 1.25.(a) da karıştırılan ve içinde çözünmüş oksijen olmayan bir çözeltide indirgenebilen bir elektroaktif madde, (b) de ise yükseltgenebilen bir elektroaktif madde olduğu zaman elde edilen voltamogramlar verilmiştir. İndirgenen veya

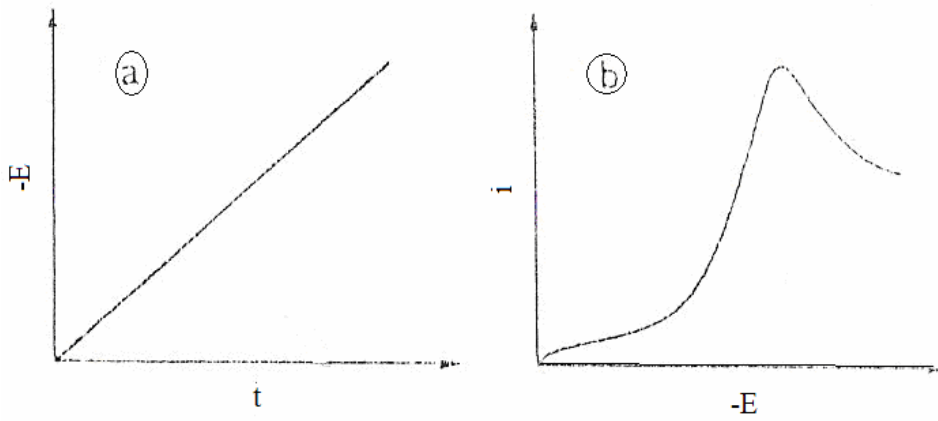
yükseltgenen elektoraktif madde, bir katyon, bir anyon veya yüksüz bir bileşik olabilir. (c) de, iki ayrı basamakta indirgenebilen elektroaktif madde veya farklı gerilimlerde indirgenen iki ayrı elektroaktif madde içeren bir çözeltinin voltamogram, (d) de ise son olarak hem indirgenebilen hem de yükseltgenebilen bir elektroaktif maddeyi içeren bir çözeltinin voltamogram görülmektedir. Şekillerde görülen akım-gerilim eğrileri S biçiminde dalgalardır. İster bir indirgenme, isterse bir yükseltgenme olsun, çalışma elektroduna uygulanan gerilim değeri, elektroaktif maddenin formal yarı-tepkime gerilimine yaklaştığında, madde elektrot yüzeyinde yavaş yavaş indirgenmeye veya yükseltgenmeye başlar. Daha büyük gerilimlerde ise elektrot tepkimesi hızlanır ve akan akım da artar.



Şekil 1.25 : Çeşitli durumlardaki voltamogram örnekleri.

### 1.2.5. Taramalı voltametri

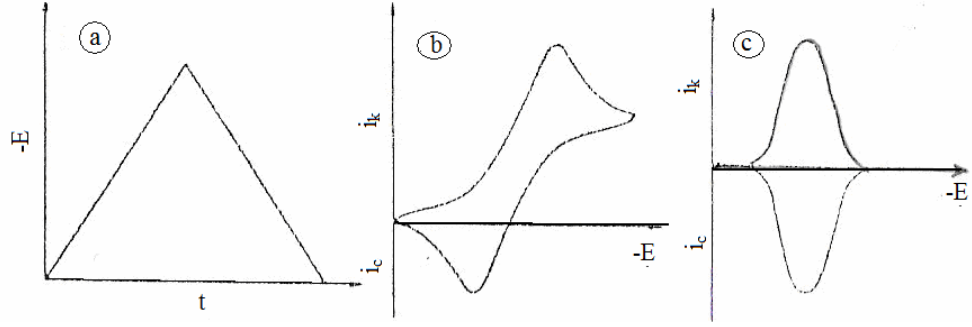
Voltametri yöntemi, karıştırılmayan çözeltilerde de uygulanabilir. Elektroaktif bir madde içeren durgun bir çözeltide bir mikroelettrot ile karşılaştırma elektrodu arasına doğrusal olarak artan bir gerilim programı uygulanır ve bu sırada akan akım ölçülürse, bu yöntem *taramalı voltametri* denir. Taramalı voltametri yönteminde gerilim tarama hızı, 0.01-1000 V/sn arasında değiştirilebilen önemli bir deneysel değişkendir. Taramalı voltametri yönteminde elektroda uygulanan gerilim programı ve elde edilen akım-gerilim eğrisi şekilde görülmektedir.



Akım belli bir gerilim değerine kadar artmakta ve bir maksimumdan geçtikten sonra, durgun çözeltide maddenin elektrot yüzeyine difüzyonla aktarımının yeterli hızda olmaması nedeniyle azalmaktadır. Akımın bu noktadan sonra azalması gerilim taraması durdurulsa bile aynı şekilde olmaktadır.

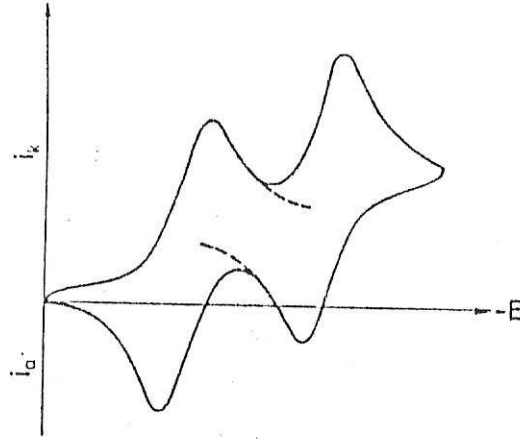
### 1.2.6. Dönüşümlü voltametri

Gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde terse çevrilirse, bu yöntemin adı *dönüşümlü voltametri* olur. Dönüşümlü voltametride ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi birçok kez de yapılabilir. Şekilde dönüşümlü voltametride elektroda uygulanan gerilim programı ile elde edilen tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir.



Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik gerilimi ile katodik pik tepkimesi arasında  $(0.059/n)$  V'luk bir gerilim farkı olmalıdır ve bu iki pik geriliminin orta noktası, incelenen redoks çiftinin formal gerilimine eşittir. İleri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlı ise anodik pik akımı katodik pik akımına eşittir. Ürünün kararlı olmadığı durumlarda anodik pik akımının değeri katodik pik akımının değerine göre daha küçük olur ve ürünün çok hızlı bir biçimde tüketildiği durumlarda geri pik tamamen kaybolur.

Ortamda iki aşamada indirgenebilen bir elektroaktif madde ya da iki ayrı gerilimde indirgenen iki farklı elektroaktif madde bulunuyorsa elde edilecek dönüşümlü voltamogram şeklindeki gibidir.



Bu voltamogramda ikinci pike ait pik akımını ölçebilmek için, birinci pike ait akımın zamanın karekökü ile azaldığını düşünerek bir ekstrapolasyon yapmak gerekir. Bu amaçla uygulanacak bir başka yol ise, birinci pik elde edildikten sonra gerilim

taramasını bir süre için durdurmak ve akımının bu süre sonunda sabit bir değere ulaştığını gözledikten sonra, gerilim taramasını yeniden sürdürmektir.

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle, bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile birlikte gidip gitmediğini, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimsinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

## 2. DENEYSEL KISIM

### 2.1 Kullanılan Cihazlar

- **<sup>1</sup>H-NMR:** Bruker 250 MHz Spektrometre
- **FT-IR:** Perkin Elmer Spektrofotometre
- **UV-Vis Spektrofotometresi:** Agilent Model 8453 spektrofotometre
- **Potansiyostat:** Princeton Applied Research Model 2263 potansiyostat
- **CPE:** Princeton Applied Research Model 2263 potansiyostat /Galvanostat.
- **Elementel Analiz:** TUBİTAK Enstrümantel Analiz Laboratuvarı
- **Kütle Analiz :** Bruker Daltonics, GYTE Enstrümantel Analiz Laboratuvarı

Deneylerde 4-(tiyofen-3-yl)fenol, ftalimid, 1,8-Diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene (DBU), çinko(II) asetat, bakır(II) asetat, kobalt(II) asetat, mangan(III) asetat, lutesyum(III) asetat, silika jel, sülfürik asit, dumanlı nitrik asit, metil alkol, etil alkol, %32'lik amonyak çözeltisi, THF, kuru dimetil sulfoksit, dimetil formamid, azot gazı, tiyonil klorür, %5'lik sodyum bikarbonat çözeltisi, n-hekzanol, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aseton kullanılmıştır. Bu çözücü ve kimyasallar Merck, Fluka ve Aldrich firmalarına aittir.

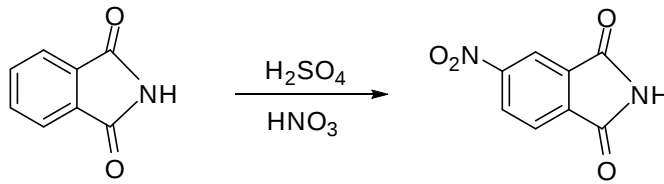
Elektrokimyasal çalışmalar üç elektrotlu bilgisayar kontrollü, Princeton Applied Research Model 2263 potansiyostat dönüşümlü voltametri aletinde yapılmıştır. BAS modellenli hücre kullanılarak DMSO içinde ölçüm alınmıştır. 2 mm ölçülerinde platin disk elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılırken, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot, çözücü/destek elektrolit karışımı ile dolu bir cam köprü ile vasıtasıyla çözelti ortamından ayrılmıştır.

## 2.2. Metod

### 2.2.1. 4-Nitro ftalimid sentezi

200 ml sülfirik asit ve 50 ml dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0,272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15°C' yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde katıldı ve karıştırıldı. Yarım saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35°C' ye yükseltildi. Bu arada sarı tanecikler çözüldü. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0°C'ye soğutuldu ve yaklaşık 1 kg buzlu suya döküldü. Sarı renkte çöken 4-nitroftalimid süzülüp, asitliği gidip nötralleşene kadar saf su ile yıkandı ve yaklaşık 850-900 ml etanolden kristallendirildi. Parlak sarı renkli kristaller süzülüp, soğuk etil alkol ile yıkandı ve vakum etüvde 80-90°C' de kurutuldu.

$C_8H_4N_2O_4$  Verim: 27,5 g (% 53), E.N. 195°C.

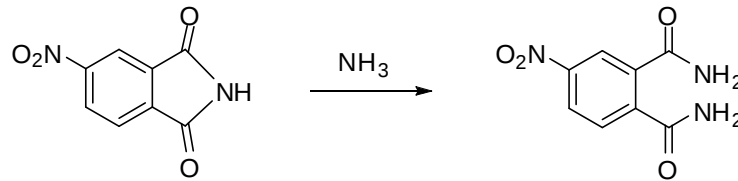


Şekil 2.1 : 4-Nitro ftalimid sentez şeması.

### 2.2.2. 4-Nitro ftalamid sentezi

25 g 4-Nitro ftalimid 200 ml % 25'lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılıp, süzüldü, soğuk saf su ile yıkandı, daha sonra da THF ile yıkandı. (Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitro ftalamid oluştuğunda beyazlaşır. Buradan reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır).

$C_8H_7N_3O_4$  Verim: 21,4 g (% 78,6), E.N. 197°C.

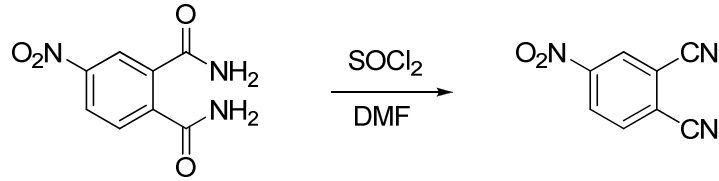


Şekil 2.2 : 4-Nitro ftalamid sentez şeması.

### 2.2.3. 4-Nitro ftalonitril sentezi

70 ml kuru dimetil formamid (DMF) üç boyunlu bir balonda azot atmosferinde buz banyosu ile 0°C' ye soğutuldu ve 7,3 ml tiyonil klorür (SOCl<sub>2</sub>) iç sıcaklık 5°C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edildi. Ekleme tamamlandıktan sonra azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür (CaCl<sub>2</sub>) borusu takıldı. Bu sırada renk sararır. 10 g (0,048 mol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5°C arasındaki reaksiyon karışımına eklendi ve 1 saat süreyle buz banyosunda karıştırmaya devam edildi. Bu sürenin sonunda reaksiyon 2 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya döküldü. Çöken beyaz ürün filtreden süzülüp, önce saf suyla daha sonra 250 ml % 5'lik sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkandı ve 110-120°C'de vakum etüvde kurutuldu.

C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> Verim: 7,4 g (% 90), E.N. 141°C.



Şekil 2.3 : 4-Nitro ftalonitril sentez şeması.

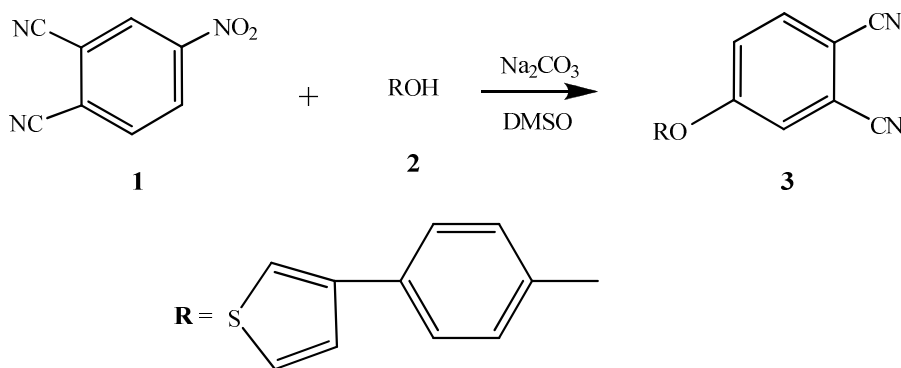
### 2.2.4. 4-(4-(Tiyofen-3-yl)fenoksi) ftalonitril sentezi

4-Nitro-ftalonitril (0,19 g, 1,13 mmol) ve 4-(tiyofen-3-yl)fenol (0,20 g, 1,13 mmol) 5 ml kuru DMSO içinde çözülerek azot gazı altında 50 °C de karıştırıldı. Bu karışıma 2 saat içerisinde susuz Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,16 g, 1,5 mmol) porsiyonlar halinde ilave edildi. Reaksiyon inert atmosferde 48 saat devam ettirildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, sıcaklık oda koşullarına getirildi. Karışım kalan inorganik tuzlar süzülerek uzaklaştırıldı. Süzüntü 100 ml su-buz karışıma yavaşça ilave edildi. Oluşan çökelti süzülerek su, soğuk etil alkol ve dietil eter ile yıkandı. Ürün etil alkolden kristallendirildi. Ürün aseton, THF, kloroform ve DMSO gibi organik çözücülerde çözünmektedir.

Verim: 0,28 g (% 82), E.N.190 °C.

Anal.teorik C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS (M<sub>A</sub>: 302,4 g/mol): C, 71,5; H, 3,3; N, 9,3. Bulunan C, 71,1; H, 3,35; N, 9,3.

IR [(KBr)v<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>]: 3110, 3073 (Ar H); 2231 (-CN); 1566,1535 (Ar); 1244 (Ar-O-Ar); 842, 775 (CH). <sup>1</sup>H NMR ([D]Kloroform)): δ ppm= 7.0- 7.8 (m, 10H, ArH).



**Şekil 2.4 : 4-(4-(Tiyofen-3-yl)fenoksi) ftalonitril sentez şeması.**

#### 2.2.5. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi)) ftalosiyanın sentezi

4-(4-(Tiyofen-3-yl)fenoksi) ftalonitril (0,050 g, 0,17 mmol), 1-hexanol (1 ml) ve 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) (2-3 damla) karıştırıldı. Karışım geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımın rengi 1 saat sonra yeşile döndüğü gözlemlendi. Oda sıcaklığına getirilen karışıma 50 ml etil alkol ilave edilip, 1 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı ve süzüldü. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Ürünün saflaştırılması için THF de sıcakta çözerek asetonda çöktürme yapılmıştır. Çöken karışım süzüldü ve asetonla yıkandı.

Verim: 3,7 mg (% 5,9), E.N.>300 °C.

Anal.teorik C<sub>72</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (M<sub>A</sub>: 1211.44 g/mol): C, 71,4; H, 3,5; N, 9,2. Bulunan C,71,8 ; H, 3,5; N, 9,4.

IR [(KBr)v<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>]: 3287 (NH), 3033 (Ar H); 1600,1535 (C=N); 1230 (Ar-O-Ar); 829, 775 (CH).

UV/Vis (THF): λ<sub>max</sub> (log ε) = 274 (4,43); 341 (4,25); 664 (4,38) ; 699 (4,41).

#### 2.2.6. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- Tetrakis (4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi)) ftalosiyanimato çinko (II) sentezi

4-(4-(Tiyofen-3-yl)fenoksi) ftalonitril (0.050 g, 0,17 mmol), 1-hexanol (1 ml), çinko asetat (0,007 g, 0,04 mmol) ve 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) (2-3 damla) karıştırıldı. Karışım geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımının rengi 1 saat sonra yeşile döndüğü gözlemlendi. Oda sıcaklığına getirilen karışıma 50 ml etil alkol ilave edilerek, 1 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı ve süzüldü. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Madde kolon kromatografisi (silika jel, MeOH:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:20) uygulanarak saflaştırıldı. Ürün DMSO, THF ve CHCl<sub>3</sub> de çözünmektedir.

Verim: 9,4 mg (% 5), E.N.>300 °C.

Anal.teorik C<sub>72</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Zn (M<sub>A</sub>: 1274,8 g/mol): C, 67,8; H, 3,2; N, 8,8. Bulunan C, 67,2; H, 3,1; N, 8,9.

IR [(KBr)v<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>]: 3100, 3073 (Ar H); 1600,1534 (Ar); 1244 (Ar-O-Ar); 830, 775 (CH).

<sup>1</sup>H NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO)): δ ppm= 7.4- 8.9 (m, 10H, ArH).

UV/Vis (THF): λ<sub>max</sub> (logε) = 269 (5,24); 350 (5,22); 608 (4,91); 675 (5,67).

#### 2.2.7. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi)) ftalosiyanimato bakır (II) sentezi

4-(4-(Tiyofen-3-yl)fenoksi) ftalonitril (0.050 g, 0,17 mmol), 1-hexanol (1 ml), bakır asetat (0,007 g, 0,04 mmol) ve 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) (2-3 damla) karıştırıldı. Karışım geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına getirilen karışıma 50 ml etil alkol ilave edilerek, 1 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı ve süzüldü. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Madde kolon kromatografisi (silika jel, MeOH:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:20) uygulanarak saflaştırıldı. Ürün DMSO, THF ve CHCl<sub>3</sub> de çözünmektedir.

Verim: 6 mg (% 9,2), E.N.>300 °C.

Anal.teorik C<sub>72</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Cu (M<sub>A</sub>: 1272.98 g/mol): C, 68; H, 3,2; N, 8,8.

IR [(KBr) $\nu_{\max}$ /  $\text{cm}^{-1}$ ]: 3390, (Ar H); 1600, (Ar); 1232 (Ar-O-Ar); 829, 747 (CH).

UV/Vis (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\log \epsilon$ ) = 270 (5,08); 345 (4,90); 612 (4,68); 675 (5,08).

## 2.2.8. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi)) ftalosiyanimato kobalt (II) sentezi

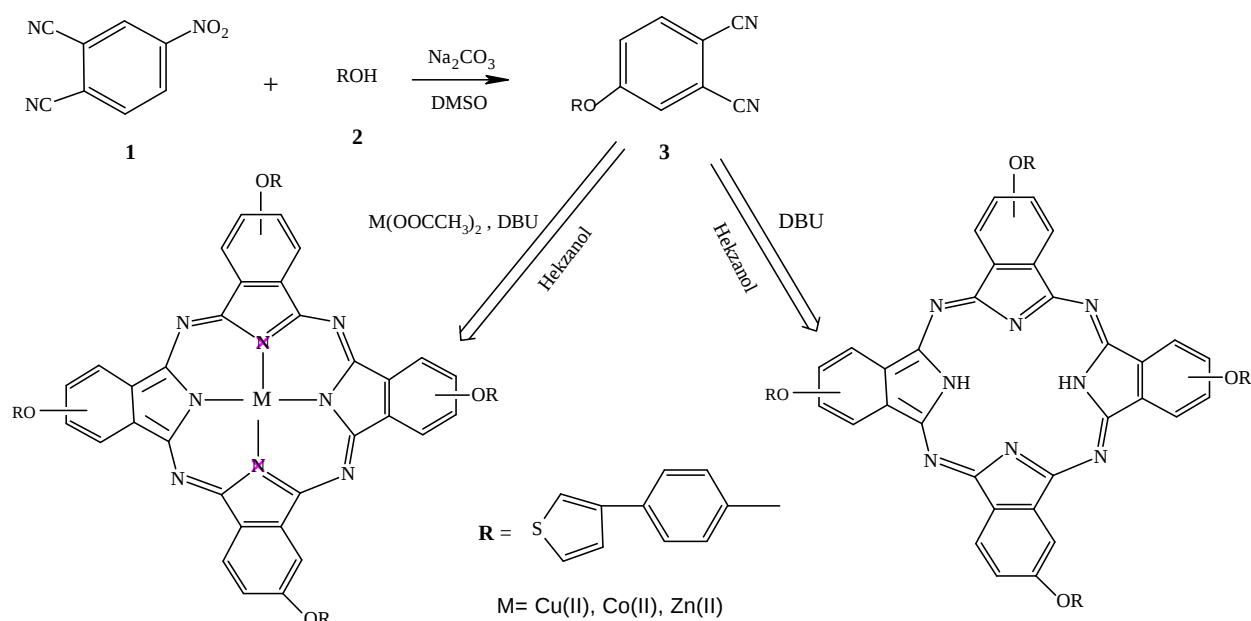
4-(4-(Tiyofen-3-yl)fenoksi) ftalonitril (0.050 g, 0,17 mmol), 1-hexanol (1 ml), kobalt asetat (0,007 g, 0,04 mmol) ve 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) (2-3 damla) karıştırıldı. Karışım geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına getirilen karışıma 50 ml etil alkol ilave edilerek, 1 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı ve süzüldü. Bu işlem üç kez tekrarlandı. THF te sıcakta çözünen ürün etanol ilavesi ile çöktürüldü. Ürün kolon kromatografisi (silika jel, MeOH:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:20) uygulanarak saflaştırıldı. Ürün DMSO, THF ve CHCl<sub>3</sub> de çözünmektedir.

Verim: 7,2 mg (% 6,3), E.N.>300 °C.

Anal.teorik C<sub>72</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Co (M<sub>A</sub>: 1268,36 g/mol): C, 68,2; H, 3,2; N, 8,8.

IR [(KBr) $\nu_{\max}$ /  $\text{cm}^{-1}$ ]: 3103,3030 (Ar H); 1600, (Ar); 1230 (Ar-O-Ar); 827, 774 (CH).

UV/Vis (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\log \epsilon$ ) = 275 (4,93) ; 334 (4,7) ; 610 (4,37) ; 674 (4,81).



Şekil 2.5 : (Kobalt, Bakır, Çinko) ftalosiyaniminlerin genel sentezi.

### 2.2.9. (Asetato) [2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi)] ftalosiyanimato mangan (III) sentezi

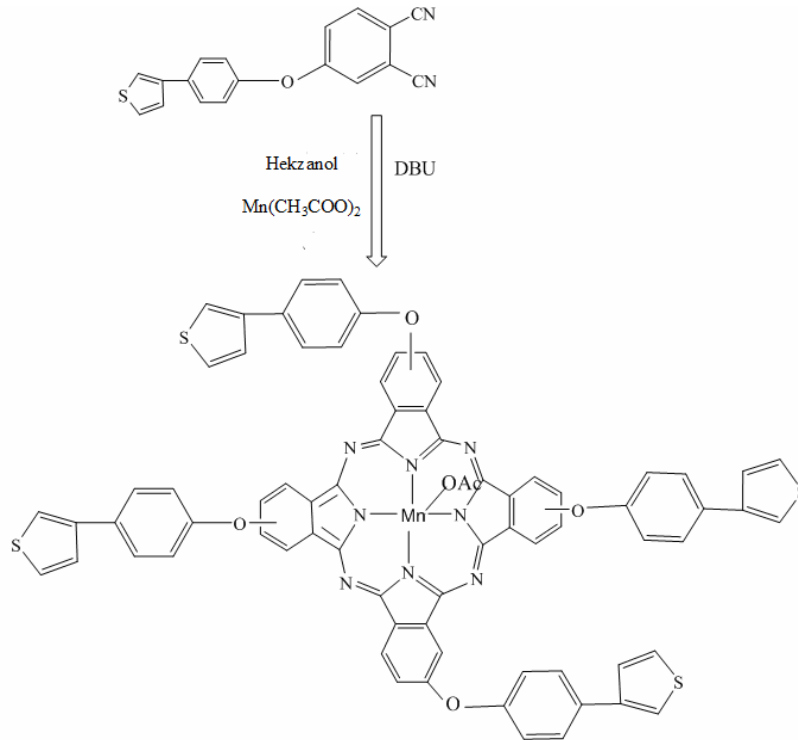
4-(4-(Tiyofen-3-yl)fenoksi) ftalonitril (0.050 g, 0,17 mmol), 1-hexanol (1 ml), mangan(III) asetat (0,007 g, 0,04 mmol) ve 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) (2-3 damla) karıştırıldı. Karışım geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına getirilen karışıma 50 ml etil alkol ilave edilerek, 1 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı ve süzüldü. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Asetonda çözünen ürün etanol ilavesi ile çöktürüldü. Kolon kromatografisi (silika jel, MeOH:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:20) uygulanarak saflaştırıldı. Ürün THF içerisinde iyi çözünmektedir.

Verim: 4,2 mg (%8), E.N.>300 °C.

Anal.teorik C<sub>74</sub>H<sub>43</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>S<sub>4</sub>Mn (M<sub>A</sub>: 1323,41 g/mol): C, 67,2; H, 3,3; N, 8,8. Bulunan C, 68,0; H, 3,1; N, 8,3.

IR [(KBr)v<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>]: 3100, 3030 (Ar H); 1599, (Ar); 1733 (CO<sub>2</sub>)<sub>as</sub>; 1402 (CO<sub>2</sub>)<sub>sm</sub>; (1230 (Ar-O-Ar); 865, 776 (CH).

UV/Vis (THF): λ<sub>max</sub> = 268 (4,77); 373 (4,17); 510 (3,2); 635 (2,81); 720 (4,57)



Şekil 2.6 : Mangan(III) ftalosiyanın genel sentezi.

### 2.2.10. Bis[2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi)) ftalosiyeninato lutesyum (III) sentezi

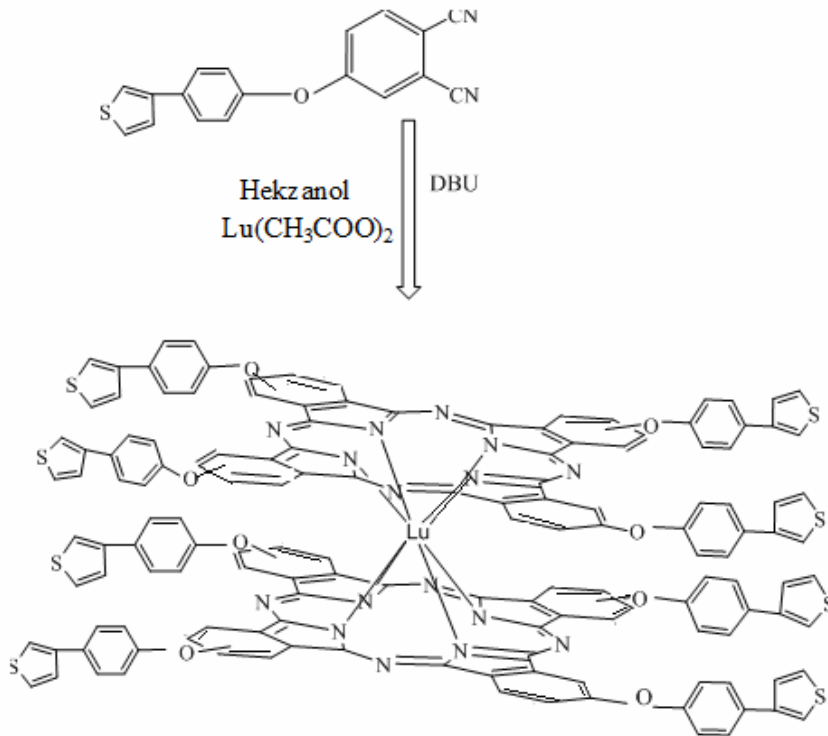
4-(4-(Tiyofen-3-yl)fenoksi) ftalonitril (0.050 g, 0,17 mmol), 1-hexanol (1 ml), lutesyum(III) asetat (0,007 g, 0,04 mmol) ve 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) (2-3 damla) karıştırıldı. Karışım geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına getirilen karışıma 50 ml etil alkol ilave edilerek, 1 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı ve süzüldü. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Ürün kolon kromatografisi (silika jel, MeOH:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:20) uygulanarak saflaştırıldı. Ürün THF,CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMSO gibi çözücülerde iyi çözünmektedir.

Verim: 5,8 mg (% 6,4), E.N.>300 °C.

Anal.teorik C<sub>144</sub>H<sub>80</sub>N<sub>16</sub>O<sub>8</sub>S<sub>8</sub>Lu (M<sub>A</sub>: 2593,82 g/mol): C, 66,7; H, 3,1; N, 8,7. Bulunan C, 66,6; H, 4,1; N, 7,9.

IR [(KBr)v<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>]: 2958,2929 (Ar H); 1599, (Ar); 1273 (Ar-O-Ar); 865, 775 (CH).

UV/Vis (THF): λ<sub>max</sub> = 273 (4,69); 326 (5,51) ; 463 (3,92) ; 612 (4,04) ; 671 ( 4,60) , 932 (3,41).



Şekil 2.7 : Lutesyum(III) ftalosiyenin genel sentezi.

### 3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Ftalosiyeninler; yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları, parlak renkleri, ışığa karşı oldukça dayanıklı olmaları, yarı iletken özellik gösterebilmeleri, kimyasal transformasyonların değişiminde katalitik etki sergilemeleri gibi önemli özellikleri sebebiyle kullanım alanları geniş maddeler olmuşlardır.

Bu çalışmada ftalosiyeninlerin çevre konumlarına ariltiyofen grupları ilave edilerek tetrasubstitüe yapıda çözünür çinko, bakır, kobalt, mangan ve çift-katlı lutesyum ftalosiyeninler sentezlenmiştir. Çalışmanın amacı ftalosiyenin halkası üzerindeki elektroaktif karakterdeki tiyofen grupları sayesinde elektropolimerizasyon yöntemi ile modifiye anot veya katot elektrokatalizörleri geliştirmeye uygun yeni ftalosiyeninler sentezlemektir.

Ligandın ve komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları ile aydınlatılmıştır. Çift-katlı lutesyum ftalosiyenin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Bu kompleksin sahip olduğu tiyofen grupları sayesinde elektrokimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Spektroelektrokimyasal çalışmalarla spektral değişimler ışığında indirgenmiş ve yükseltgenmiş ürünlerin elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Paramanyetik yapıdaki komplekslerin ve metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı NMR spektrumları alınamamıştır.

Genel itibarı ile 10<sup>-5</sup> M çözeltide UV-Vis spektrumları alınan ftalosiyenin bileşiklerinin elektronik spektrumlarında iki karakteristik pik gözlenir. Bu pikler basit şekilde ftalosiyenin bileşiğinin oluşup oluşmadığını kontrol etmek ya da ftalosiyenin bileşiğinin metal içerip içermediğini anlamak için kullanılır. Ftalosiyenin bileşiklerinde 350 nm civarında gözlenen pik karakteristik B bandı (Soret) ( $\pi$ - $\pi^*$  geçişleri) dir. Daha yüksek dalgaboyunda (650-700 nm) gözlenen ikinci pik ise Q ( $\pi$ -

$\pi^*$  geçişleri) bandına aittir. B ve Q bantları bileşiğin kompleks özelliğinden ziyade ftalosiyanin molekülüne ait piklerdir.

Ürünlerin THF içinde alınan UV-Vis spektrumları incelenecek olursa 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi)) ftalosiyaninato (metalsiz ftalosiyanin) bileşiğine ait UV-Vis spektrumunda (Ek A.8) tiyofen grubuna ait  $\pi-\pi^*$  geçişi 274 nm de gözlenmektedir. Soret bandına ait  $\pi-\pi^*$  geçişi ise 341 nm de görünmektedir. Öte yandan  $\pi-\pi^*$  geçişine ait Q bantları 664 ve 699 nm de yarılmış iki bant şeklinde gözlenmiştir. UV-Vis spektrumunda şiddetli ve yarılmış Q bantlarının belirlenmesi bileşiğin simetrisinin  $D_{2h}$  olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar metalsiz ftalosiyaninler için ayırtedici özelliklerdir. Ayrıca, molekülün UV-Vis spektrumunda 608 nm’de gözlenen omuz şeklindeki band, bileşiğin çözücü ortamında agregasyona uğradığını göstermektedir.

Çinko(II) ftalosiyanin molekülün THF te alınan UV-Vis spektrumunda (Ek A.9) benzer şekilde tiyofen grubuna ait  $\pi - \pi^*$  geçişi 274 nm de gözlenmektedir. Q bandı 674 nm’de şiddetli şekilde gözlenirken, B bandı ise 349 nm’de belirlenerek ftalosiyanin oluşumu açısından gerekli bir gözlem daha elde edilmiştir. Tek ve şiddetli bir Q bandının gözlenmesi  $D_{4h}$  simetrisine sahip metaloftalosiyaninlerin karakteristik özelliklerindendir. Bileşiğin UV-Vis spektrumu metaloftalosiyaninler için elde edilen UV-Vis spektrumu ile uyum içerisindedir.

Kobalt(II) ftalosiyanin bileşiğinin THF içerisinde UV-Vis spektrumunda (Ek A.10) 275 nm de tiyofen grubuna ait  $\pi-\pi^*$  geçişi gözlenirken 334 nm de B bandı; 674 nm de ise şiddetli bir Q bandı gözlenmiştir. Gözlenen tek bir Q bandı bileşiğin simetrisinin  $D_{4h}$  olduğunu göstermektedir. Kompleksin agregasyon davranışı 610 nm de gözlenen bandla teyid edilmiştir. Çinko(II) ftalosiyanin bileşiğine benzer şekilde kobalt(II) ftalosiyanin bileşiğinin UV-Vis spektrumu da metaloftalosiyaninler için elde edilen UV-Vis spektrumu ile uyum içerisindedir.

Bakır(II) ftalosiyanin bileşiğinin UV-Vis Spektrumu (Ek A.11) da benzer şekilde 270 nm de tiyofen grubuna ait  $\pi-\pi^*$  geçişi; 345 nm de  $\pi-\pi^*$  geçişine ait B bandı; 675 nm de ise  $\pi-\pi^*$  geçişine ait Q bandı gözlenmektedir. Aynı şekilde gözlenen Q bandı, bileşiğin simetrisinin  $D_{4h}$  olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen diğer metal komplekslerinden farklı olarak, mangan(III) ftalosiyanin bileşiğinde merkez iyonuna bir asetat grubu aksiyel olarak bağlamaktadır. Mangan

ftalosiyenin sentezi öteki metaloftalosiyenin sentezine göre daha zahmetlidir. Çünkü mangan(III) ftalosiyenin oluşumu yanında mangan (II) veya  $\mu$ -oxo-mangan (III) gibi farklı yapıda ftalosiyenin bileşikleri de teşekkül edebilir. Mangan(III) ftalosiyanine ait UV-Vis spektrumu (Ek A. 12) incelendiğinde tiyofen gruplarına ait  $\pi-\pi^*$  geçişleri 270 nm civarında gözlenirken, 373 nm de  $\pi-\pi^*$  geçişine ait B bandı ve 720 nm de karakteristik Q bandı saptanmıştır. Öte yandan 510 nm de ligand-metal yük transfer geçişine (LCMT) ait karakteristik bant gözlenmektedir. Mangan kompleksinin UV-Vis spektrumunda gözlenen bu karakteristik bandlar mangan(III) ftalosiyenin bileşiğinin varlığını açıkça kanıtlamaktadır.

Lutesyum(III) ftalosiyenin sandviç yapıda bulunması dolayısıyla UV-Vis spektrumunda (Ek A.13) karakteristik pikler göstermiştir. Öncelikle sentezlenen diğer metaloftalosiyeninler gibi incelendiğinde tiyofen gruplarına ait  $\pi - \pi^*$  geçişleri 273 nm civarında gözlenirken, 326 nm de B bandı ( $\pi-\pi^*$ ), 671 nm civarında şiddetli Q bandı bandı ( $\pi-\pi^*$ ) gözlenmiştir. 463 nm de ligand-metal yük transfer geçişine ait bant ve 931 nm de gözlenen bant sandviç yapıdaki komplekslerde metal-ligand yük transfer geçişine ait karakteristik bantlardır. Bu karakteristik bandların varlığı çift-katlı lutesyum(III) ftalosiyenin oluşumu açısından gerekli bir gözlemdir.

Ligand, metalsiz ve Co(II), Mn(III), Zn(II), Lu(III), Cu(II) metal komplekslerine ait infrared spektrumları yapıların tayin edilmesinde önemlidir. Ligand ve metal komplekslerine ait IR spektrumu 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$  aralığındadır.

4-(4-(Tiyofen-3-yl)fenoksi)ftalonitrile ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi))ftalosiyanine ait IR spektrumları karşılaştırıldığında karakteristik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimlerine ait 2231  $\text{cm}^{-1}$  pikinin, metaloftalosiyenin yapılarına ait spektrumlarda kaybolduğu belirlenmiştir. Bu sonuç ftalosiyenin oluşumu açısından gerekli bir gözlemdir.

Liganda ait IR spektrumunda (Ek A. 1) 3110  $\text{cm}^{-1}$  (tiyofen grubuna ait) ve 3073  $\text{cm}^{-1}$  de aromatik C-H gerilme pikleri, 2230  $\text{cm}^{-1}$  de CN gerilim titreşimi gözlenir. Ayrıca ligandın IR spektrumunda 1566  $\text{cm}^{-1}$  ve 1535  $\text{cm}^{-1}$  de (tiyofen grubuna ait) aromatik C=C gerilme pikleri, 1244  $\text{cm}^{-1}$  de aromatik-oksijen-aromatik gerilme piki, 842  $\text{cm}^{-1}$  ve 775  $\text{cm}^{-1}$  de C-H eğilme pikleri gözlenmiştir.

Metalsiz ftalosiyanine ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) ait IR spektrumunda (Ek A.2) ise liganda ait 2230  $\text{cm}^{-1}$  de CN gerilim titreşiminin kaybolması ve 3287  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen (NH) gerilim

titreşiminin ortaya çıkması, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu metalsiz ftalosiyanin bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Bunu yanı sıra yapıda  $3095\text{ cm}^{-1}$  de Ar-H,  $1535\text{ cm}^{-1}$  de (tiyofen grubuna ait) aromatik C=C gerilme pikleri,  $1230\text{ cm}^{-1}$  de Ar-O-Ar grubuna ait gerilim titreşim bantları gözlenmiştir.

Çinko(II) ftalosiyanin bileşiğinin IR spektrumunda (Ek A.3) yine  $3110\text{ cm}^{-1}$  (tiyofen grubuna ait) gerilme pikleri gözlenmiştir. Liganda ait  $2230\text{ cm}^{-1}$  de CN gerilim titreşiminin kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu Çinko (II) ftalosiyanin bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Öte yandan  $1534\text{ cm}^{-1}$  tiyofen grubuna ait aromatik C=C gerilme pikleri,  $1227\text{ cm}^{-1}$  de Ar-O-Ar grubuna ait gerilim titreşim bantları gözlenmiştir.

Kobalt(II) ftalosiyanin bileşiğine ait IR spektrumunda (Ek A.4) diğer metaloftalosiyanin yapılarına ait IR spektrumlarında da gözleendiği gibi liganda ait  $2230\text{ cm}^{-1}$  de CN gerilim titreşiminin kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu metaloftalosiyanin bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. IR spektrumunda yine  $3103\text{ cm}^{-1}$  civarında (tiyofen grubuna ait) gerilme pikleri gözlenmiştir. Öte yandan  $1523\text{ cm}^{-1}$  tiyofen grubuna ait aromatik C=C gerilme pikleri,  $1230\text{ cm}^{-1}$  de Ar-O-Ar grubuna ait gerilim titreşim bantları gözlenmiştir.

Bakır(II) ftalosiyanin bileşiğine ait IR spektrumunda (Ek A.5)  $3300\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen (tiyofen grubuna ait) gerilme piki gözlenmiştir. Bandın yayvan halde olması maddenin ortamdan nem çekme özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Öte yandan bu bileşiğe ait spektrumda da öteki metaloftalosiyanin yapılarının IR spektrumlarında olduğu gibi liganda ait  $2230\text{ cm}^{-1}$  de CN gerilim titreşiminin kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu metalsiz ftalosiyanin bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

Mangan(III) ftalosiyanin bileşiğine ait IR spektrumunda (Ek A.6) yine tiyofen grubun ait  $3100\text{ cm}^{-1}$  civarında gerilme piki gözlenmiştir ve liganda ait  $2230\text{ cm}^{-1}$  de CN gerilim titreşiminin kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu metalo ftalosiyanin bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Öte yandan metalin asetat grubu bağlamış olması sebebiyle  $1733\text{ cm}^{-1}$  te gözlenen asimetric  $\text{CO}_2$  ve  $1402\text{ cm}^{-1}$  te gözlenen simetric  $\text{CO}_2$  gerilme titreşimleri arası fark,  $\Delta (\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2))$   $164\text{--}171\text{ cm}^{-1}$  değer aralığından büyük değerde olması halinde merkez metale tek bir asetat grubunun aksiyal konumda bağlandığına kanıttır. Ek olarak  $2930\text{ cm}^{-1}$

civarında CH bantları; 1535 cm<sup>-1</sup> tiyofen grubuna ait aromatik C=C gerilme pikleri, 1230 cm<sup>-1</sup> de Ar-O-Ar grubuna ait gerilim titreşim bantları gözlenmiştir.

Son olarak lutesyum(III) ftalosiyanin bileşiğine ait IR spektrumu (Ek A.7) incelendiğinde liganda ait 2230 cm<sup>-1</sup> de CN gerilim titreşiminin kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu metaloftalosiyanin bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

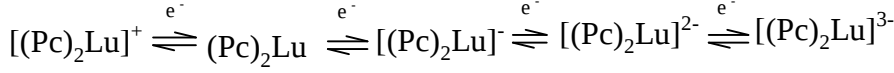
Ligand, 4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi) ftalonitrilin kloroform içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek A.14) 7.0-7.8 ppm arasında gözlenen piklerin yapıdaki aromatik protonlara; 7.74–7.65 (3H, m, Ar–H, tiyofen), 7.45–7.36 (3H, m, Ar–H), 7.30–7.08 (4H, m, Ar–H) ait olduğu saptanmıştır.

Liganda ait <sup>13</sup>C-NMR (Ek A.15) spektrumunda ise bileşiğe ait aromatik karbon rezonans değerleri 109-162 ppm aralığındadır. Genel olarak gözlenen rezonans değerleri verilecek olursa: 109,0; 114,5; 115,3; 120,8; 121,55; 126,14; 128,6; 134,26; 140,9; 152,6; 161,7.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi)) çinko(II) ftalosiyaninin ise DMSO içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek A.16) aromatik protonlar 7,48 - 8.84 ppm arasında multipler (40H, s, Ar–H) olarak görülmektedir. Liganda ait spektrumla metale ait spektrum arasında gözlenen bu kaymanın sebebi ftalosiyanindeki kompleks yapıdır.

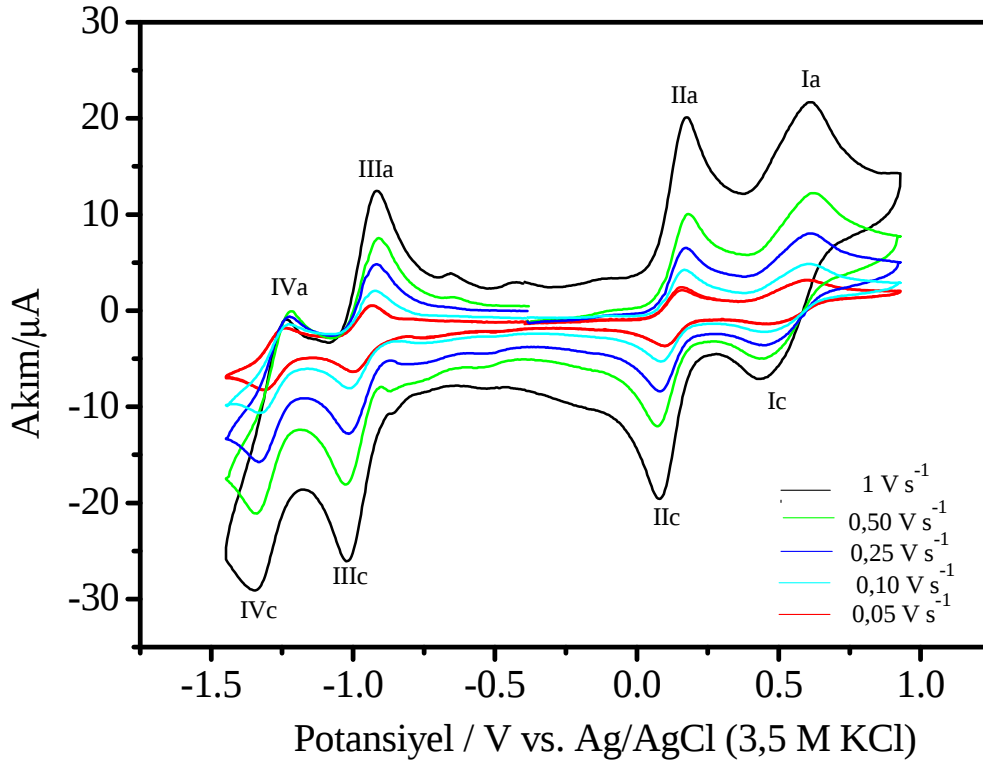
Çinko(II) ftalosiyanin ESI-kütle spektrometri ve lutesyum(III) ftalosiyanin MALDI-TOF-kütle spektrometrisi yöntemi ile (matriks:dihidroksibenzoik asit) incelendiğinde çinko (II) ftalosiyanine ait spektrumda (Ek A.17) 1273,84 [M]<sup>+</sup> da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması ve lutesyum ftalosiyanine ait spektrumda (Ek A.18) 2593.23 [M]<sup>+</sup> da moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması siklotetramerizasyon sonucu istenilen bileşiklerin elde edildiğini doğrulamaktadır.

Lu(III) ftalosiyanin kompleksi elektrokromik özellikleri nedeniyle diğer bileşiklerden farklı olarak elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. Kompleksin elektrokimyasal özellikleri 0,1 M TBAP içeren diklorometan çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Lutesyum ftalosiyanine ait redoks reaksiyonları;



şeklinde gözlenebilmektedir.

Şekil 3.1. farklı tarama hızlarında ( $0,050$ - $1,00 \text{ V s}^{-1}$ ),  $[\text{Lu}(\text{Pc})_2]$  kompleksinin dönüşümlü voltamogramlarını gösterir. Lutesyum kompleksi, voltamogramlarda gözlemlendiği üzere dört anodik dalga sergiledi (Ia, IIa, IIIa and IVa) (uygun katodik dönüşümleriyle, Ic, IIc, IIIc ve IVc). Ia, birinci yükseltgenmeye ait iken IIa birinci indirgenme, IIIa ikinci indirgenme ve IVa üçüncü indirgenmeye ait dalgalarıdır.



**Şekil 3.1:** Lutesyum ftalosiyanın bileşiğine ait farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramlar.

Lutesyum ftalosiyanın bileşiğine ve referans bir bileşiğe ait yarı dalga potansiyelleri çizelge 3.1. de verilmektedir. Komplekse ait yükseltgenme ve indirgenme potansiyel değerlerinin referans bileşikle uyum içinde olduğu gözükmemektedir. Potansiyel değerlerindeki farklılıklar çevre konumlarındaki substituent farkından

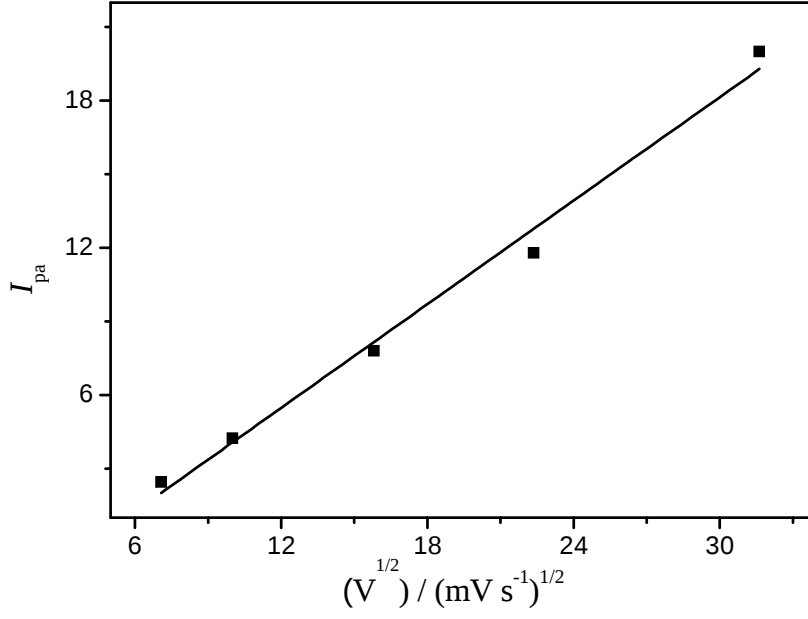
kaynaklanmaktadır. Birinci ve ikinci indirgenme basamakları için hesaplanan anaodik-katodik pik potansiyel farkı değerleri,  $\Delta E$ , birinci indirgenme için 0.077 V ikinci indirgenme için 0.082 olarak hesaplanmıştır. Bu proseslere ait  $I_a/I_c$  değerleri bire yakındır. Bu sonuçlar birinci ve ikinci indirgenme basamaklarının tersinir olduğunu göstermektedir. Üçüncü indirgenme ve birinci yükseltgenme basamaklarında hesaplanan anaodik-katodik pik potansiyel farkı değerleri sırasıyla 0,164 V, 0.32 V olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar ise bu proseslerin yarı-tersinir olduğunu göstermektedir.  $I_a/I_c$  değerlerinin bire yakın olması indirgenmiş ve yükseltgenmiş ürünlerde bir bozunmanın olmadığı veya bunlara bir kimyasal reaksiyonun eşlik etmediğini göstermektedir.

**Çizelge 3.1.** Lutesyum ftalosiyanın bileşiklerine ait yarıml dalga potansiyelleri.

| Çözücü - Elektrolit                     | Bileşik                                                                      | Yüks. <sup>1</sup><br>$^aE_{1/2}(V)$<br>$\Delta E$ | İndirg <sup>1</sup> .<br>$^aE_{1/2}(V)$<br>$\Delta E$ | İndirg <sup>2</sup> .<br>$^aE_{1/2}(V)$<br>$\Delta E$ | İndirg <sup>3</sup> .<br>$^aE_{1/2}(V)$<br>$\Delta E$ |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub><br>TBAP | Lu(Pc) <sub>2</sub>                                                          | 0.53<br>(0,164)                                    | 0.13<br>(0.077)                                       | -0.97<br>(0.082)                                      | -1.27<br>(0.32)                                       |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub><br>TBAP | [(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> S) <sub>8</sub> Pc] <sub>2</sub> Lu<br>[70] | 0.46                                               | 0.05                                                  | -0.97                                                 | -1.25                                                 |

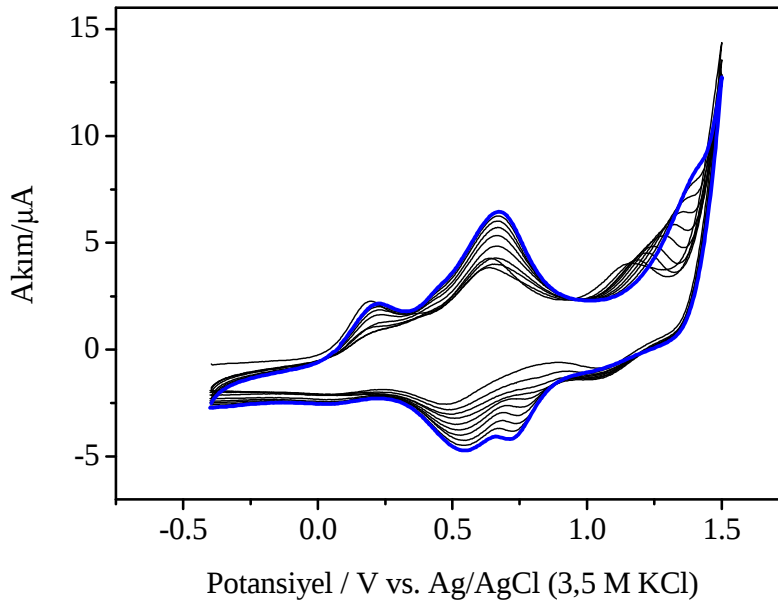
$$^aE_{1/2} = (E_{pa} + E_{pk})/2 ; v = 0,1 \text{ V.s}^{-1} ; \Delta E = |E_{pa} - E_{pc}|$$

Öte yandan birinci indirgenme prosesine ait anodik akımlar ile 0,05-1,0 V/s aralığındaki tarama hızlarının karekökleri doğru orantılı artış göstermektedir. İlgili grafik şekil 3.2. de görülebilmektedir. Bu durum çözeltide oluşan redoks reaksiyonlarının difüzyon kontrollü yürüdüğünü göstermektedir.



**Şekil 3.2:** Anodik akım değerlerinin farklı tarama hızları karekökü ile doğrusal değişimini gösteren grafik.

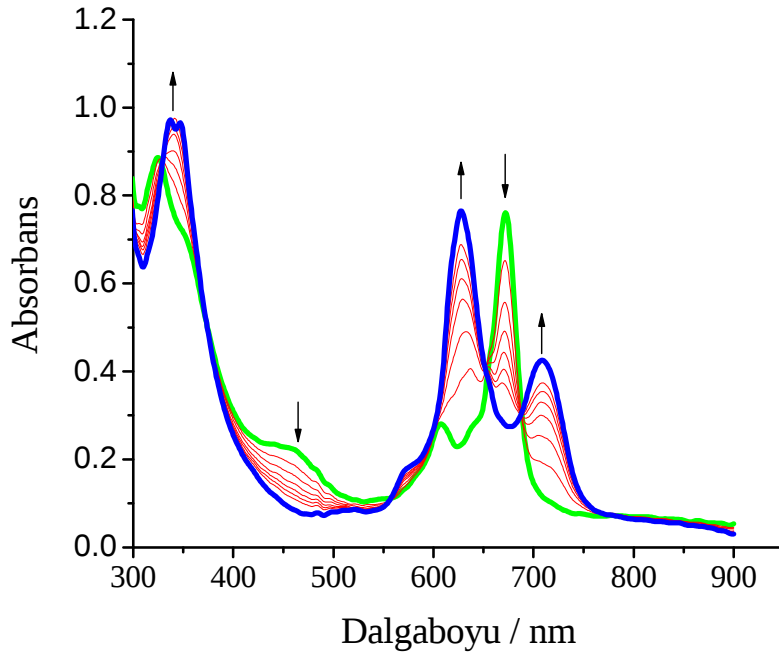
Tiyofen grupları ile substitue lutesyum(III) ftalosiyanın bileşiğinin elektropolimerizasyonu 0 – 1.5 tarama aralığında ve  $0.10 \text{ V s}^{-1}$  sabit tarama hızında ardarda alınan dönüşümlü taramalarla gerçekleştirilmiştir. Kompleksin polimerleşmesi anodik ve katodik pik akım değerlerinin artışından açıkça görülebilmektedir. Elektropolimerizasyonun tiyofen grupları üzerinden ilerlediği düşünülmektedir.



**Şekil 3.3.** Lutesyum (III) ftalosiyanın elektropolimerizasyonuna ait voltamogramları.

Lutesyum(III) ftalosiyenin bileşiminin ince tabaka hücresinde 0,2 M TBAP ile  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  çözeltisinde yükseltgenme ve indirgenme prosesleri incelenmiş, zamanın ve uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak UV-Vis spektrumları alınmıştır. Çalışmalarda birinci, ikinci indirgenme ile birinci yükseltgenmelere ait zamana bağlı spektral değişimler incelenmiştir.

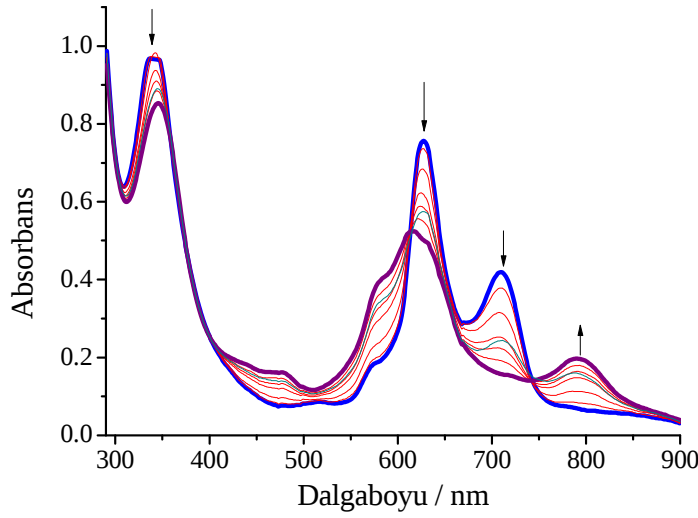
Lantanit bis(ftalosiyenin) veya çift katlı konjuge makrosiklik yapıdaki bileşikler beş farklı basamakta indirgenebilir. Mono metaloftalosiyeninlerin en düşük eşleşmemiş molekül orbitalleri (LUMO) dejenere olmuş  $e_g$  simetrisindedir ve bu nedenle dört elektron alabilir. Öte yandan çift-katlı ya da bis ftalosiyeninlerde ise kompleksin HOMO seviyesinde bileşiğe radikal karakter özelliği veren tek bir elektron bulundurur. Bu ise çift-katlı ftalosiyeninlerin beş farklı basamakta indirgenebileceğini göstermektedir.



**Şekil 3.4.** Lutesyum(III) ftalosiyenin bileşiminin birinci indirgenmesinin uygulanan potansiyel ile zamana bağlı UV- Vis spektral değişimleri.

Uygulanan -0,3 V sabit potansiyeldeki spektral değişim grafiği şekil 3.4. de görülmektedir. Spektral değişimlerde gözlenen isobestik noktalar, 328, 371, 554, 651, 687, 785 nm dir. Bu değerler indirgenme prosesinin herhangi bir kimyasal değişime uğramadığını ve oluşan ürünün kararlı olduğunu gösterir. Spektrumda

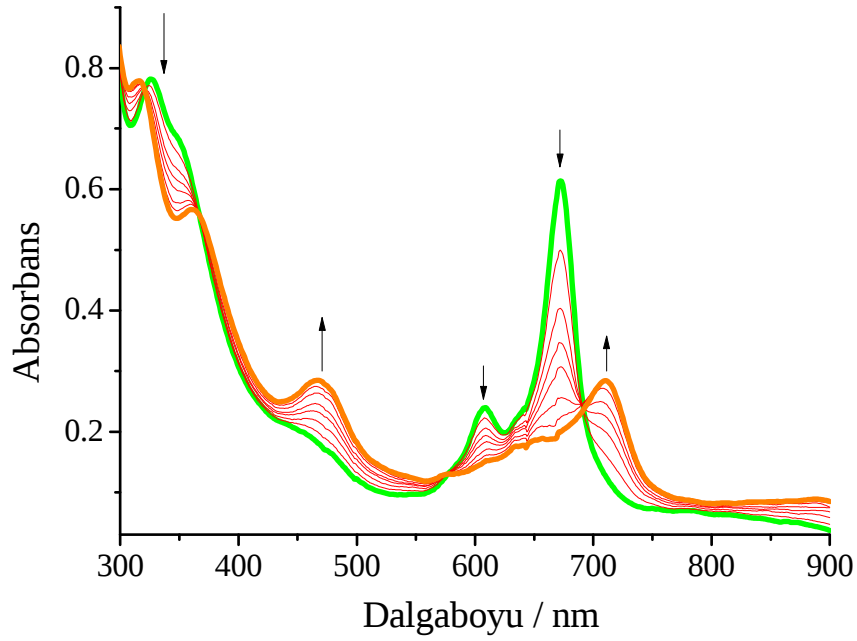
gözlendiği üzere lutesyum(III) ftalosiyanın bileşiğinin bir elektron alarak indirgenmesi neticesinde 672 nm de  $\pi-\pi^*$  geçişlerine ait Q bandının 629 nm de düşük dalga boyuna kaydığı ( $Q_1$ ) ve yarılmaya uğrayarak 710 nm de ikinci bir Q bandı ( $Q_2$ ) verdiği görülür. 321 nm deki B bandının ( $\pi-\pi^*$ ) ise de uzun dalga boyuna kaydığı gözlemlendi (342 nm). 469 nm de gözlenen ve ligand metal yük transfer geçişlerine ait bant ise kaybolmuştur. Bu çalışmada gözlenen değerler önceki çalışmalardaki değerlerle benzerlik göstermektedir.



**Şekil 3. 5.** Lutesyum(III) ftalosiyanın bileşiğinin ikinci indirgenmesinin uygulanan potansiyel ile zamana bağlı UV- Vis spektral değişimleri.

Uygulanan -1,17 V sabit potansiyeldeki spektral değişim grafiği şekil 3.5. de görülmektedir. Spektral değişimlerde gözlenen isobestik noktalar, 396, 614, 745 nm dir. Bu değerler indirgenme prosesinin herhangi bir kimyasal değişime uğramadığını ve oluşan ürünün kararlı olduğunu gösterir. Lutesyum(III) ftalosiyanın bileşiğinin ikinci indirgenmesinin uygulanan potansiyel ile zaman bağlı UV-Vis spektral değişimi incelendiğinde spektrumda lutesyum(III) ftalosiyanın bileşiğinin ikinci indirgenme basamağında elektron alarak indirgenmesi neticesinde, lutesyum(III) ftalosiyanın birinci indirgenmesinin  $\pi-\pi^*$  geçişlerine ait Q bandı (629 nm de) düşük dalga boyuna kayarak 619 nm de gözlenmiştir. 340 nm deki B bandının ( $\pi-\pi^*$ ) ise yüksek dalga boyuna kaydığı gözlenir. 476 nm de yeninden ligand metal yük transfer geçişlerine ait band oluşurken; 792 nm de düşük şiddette metal – ligand yük transfer geçişine ait bandın oluştuğu saptanmıştır. İkinci indirgenmede lutesyum(III)

ftalosiyenin yapısında LUMO seviyesindeki ligand orbitaline bir elektron ilavesi gerçekleşir.



**Şekil 3.6.** Lutesyum(III) ftalosiyenin bileşiğinin birinci yükseltgenmesinin uygulanan potansiyel ile zamana bağlı UV- Vis spektral değişimleri.

Uygulanan 0,9 V sabit potansiyeldeki spektral değişim grafiği şekil 3.6. de görülmektedir. Spektral değişimlerde gözlenen isobestik noktalar, 321, 362, 573, 690 nm dir. Bu değerler yükseltgenme prosesinin herhangi bir kimyasal değişime uğramadığını ve oluşan ürünün kararlı olduğunu gösterir. Lutesyum(III) ftalosiyenin bileşiğinin birinci yükseltgenmesinin uygulanan potansiyel ile zamana bağlı UV-Vis spektrumu incelendiğinde; moleküler sistemin bir elektron kaybetmesi ile 672 nm de  $\pi-\pi^*$  geçişlerine ait Q bandının 711 nm de yüksek dalga boyuna kaydığı, 608 nm de gözlenen ftalosiyenin yapılarına ait agregasyon bandının kaybolduğu gözlenmektedir. 467 nm de gözlenen karakteristik ligand-metal yük transfer geçişlerine ait bandın şiddeti artmıştır. Ayrıca 315 nm deki B bandı düşük dalga boyuna kaymıştır. Spektroelektrokimyasal ölçümlerden elektron transfer reaksiyonları tersinir olduğu gözlenmiştir. İnce tabaka hücresinde lutesyum(III) ftalosiyenin rengi bir elektron alarak indirgendiğinde yeşilden açık maviye, ikinci elektron kazanımı ile açık maviden koyu maviye ve üçüncü elektron kazanımı ile de mor renge dönüştüğü gözlenmiştir. Tek basamaklı oksidasyon basamağına eşlik eden renk dönüşümü yeşilden turuncuya olmuştur.



## KAYNAKLAR

- [1] **Pedersen, C.S.**, 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017-7036.
- [2] **Moser, F. H. & Thomas, A. L.**, 1983. The Phthalocyanines, Manufacture And Applications, CRC. Vol. II, Boca Raton, Florida,
- [3] **De Diesbach, H ve Von Der Weid, E.**, 1927. Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, *Helv. Chim. Acta.*, 10- 886-887.
- [4] **Leznoff, C. C. ve Lever, A.B.P.**, 1996. Phthalocyanines Properties and Applications, 4, VCH, New York,
- [5] **Turek, P., Petit, P., Andre, J.-J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. Ve Maitrot, M.**, 1987. A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, *J.Am. Chem. Soc.*, 109 5119-5122.
- [6] **Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 1992. Vol.A 20 Phthalocyanines, 213.
- [7] **Hanack M. ve Lang M.** 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds; *Adv. Mater.*, 6: 819.
- [8] **Davies J.E.D., MacNicol D.D. ve Vögtle F.** 1996. Comprehensive Supramolecular Chemistry; Atwood J.L., Vol.9, Pergamon: Oxford, 283.
- [9] **Nalwa H.S. ve Shirk J.S.**, 1996. Phthalocyanines: Properties and Applications; *Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., Eds.; VCH: New York*, Vol. 4, 79.
- [10] **Simon J., Bassoul P. ve Norvez S.**, 1989. Molecular Materials 3. Towards Optoelectronics Finalities *New J. Chem.*, 13- 13.
- [11] **van der Pol J.F., Neeleman E., Zwikker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W., Aerts J., Visser R. ve Picken S.J.** 1989. A polymer with the mesomorphic order of liquid crystalline phthalocyanines, *Liq. Cryst.*, 6: 577.
- [12] **Simon J. ve Andre J., J.** 1985. Photoelectrical properties and solar cells,

*Molecular Semiconductors*; Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds.; Chapter 3, Springer: Berlin, 73.

- [13] **Gregory P.**, 1991. High Technology Applications of Organic Colorants; Plenum: *Topics in Applied Chemistry*, Chapter 7, New York, 59.
- [14] **Kuder J.E.**, 1998. Organic Active Layer Materials for Optical Recording., *J. Imaging Sci.*, 32: 51.
- [15] **Lever, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A. ve Seymour P.**, 1986., Recent studies in Phthalocyanine Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, 58: 1467.
- [16] **Schlettwein D., Kaneko M., Yamada A., Wöhrle D. ve Jaeger N.I.**, 1991. Ligth- induced dioxygen Reduction at thin-film electrodes of Various Porphyrins, *J. Phys. Chem.*, 95: 1745.
- [17] **Martinez K.**, 2009. New Materials and Fabrication Techniques and Their Utilization in Organic Photovoltaic Devices, FACULTY OF THE GRADUATE SCHOOL UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA.
- [18] **Battenberg A., Breidt V.F. ve Vahrenkamp H.**, 1996. Synthesis and test of organometallic materials as sensitive layers on quartz microbalance devices, *Sensors and Actuators*, B, 30: 29.
- [19] **McKeown N.**, 2003. The Synthesis of Symmetrical Phtalocyanines, University of Manchester, 63.
- [20] **Leznoff C.C. ve Hall T.W.**, 1982. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Lett.*, 23: 3023.
- [21] **McKeown N.B., Chambrier I. ve Cook M.J.**, 1990. Synthesis and characterisation of some 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octa-alkyl-and 1, 4, 8, 11, 15, 18-hexa-alkyl-22, 25-bis (carboxypropyl) phthalocyanines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1169.
- [22] **Ahsen V., Gürek A.G., Luneau D. ve Pecaut J.**, 2001. Synthesis, structure, spectroscopic properties, and magnetic properties of an octakis (alkylthio)-substituted lutetium (III) bisphthalocyanine *Inorg. Chem.*, 40: 18, 4793.
- [23] **de Cian A., Moussavi M., Fischer J. ve Weiss R.**, 1985. Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic properties of lutetium (III) phthalocyanine derivatives, *Inorg. Chem.*, 24:3162.
- [24] **Claessens, C. G., Gonzalez-Rodriguez, D. ve Torres, T.**, 2002. Subphthalocyanines: Singular Nonlinear Aromatic Compounds Sythesis, Reactivity, and Physical Properties, *Chem. Rev.*, 102,835-853.

- [25] **Rauschnabel, J. ve Hanack, M.**, 1995. New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, *Tetrahedron Lett.*, 36 1629.
- [26] **Bloor, J.E.; Schlabit, J.; Walden, C. C. Demerdache, A.**; 1964. Organic Complexes of Uranium Part I. The Synthesis and spectrum of Uranyl Phthalocyanine, *Can. J.Chem.*, 42, 2201.
- [27] **Day, V. W.; Marks, T. J.; Wächter, W. A.**, 1978. Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis(2-iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 4519.
- [28] **Marks, T.J.; Strojakovic, D. R.**, 1978. Large metal ion-centered template reactions. Chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine" dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolinato)uranium(VI) and its derivatives, *J. Am. Chem.Soc.* 100, 1695.
- [29] **Yua Kokshorov, A.I. Sherle, A.N. Tikhonov**, 2005. Thermo-induced changes in EPR spectra of metal-free oligo- and polyphthalocyanines, *Synth. Met.* 149, 19.
- [30] **D. Wöhrle**, 2001. Phthalocyanines in **macromolecular** phases-methods of synthesis and properties of the materials, *Macromol. Rapid Commun.* 22, 68.
- [31] **D. Wöhrle, U. Marose, R. Knoop**, 1985. Polymeric Phthalocyanines and their Precursors. 8. Synthesis and Analytical Characterization of Polymers from 1,2,4,5-Benzenetetracarbonitrile, *Makromol. Chem.*, 186, 2209.
- [ 32] **A. Bilgin, A. Mendi, U. Yıldız**, 2006. Novel phthalocyanine polymers with very flexible pentathiatetraethylene units, *Polymer* 47, 8462.
- [33] **J. Simon, J.J. Andre, J.M. Lehn, C.W. Rees (Eds.)**, 1985. *Molecular Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, p. 136.
- [34] **Wöhrle, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T.B.**, 2000. Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 491-497.
- [35] **Lee P. S. P.** , 2003. Studies of Phthalocyanine Containing Polymers, The Chinese University of Hong Kong, p. 22.
- [36] **Rengel, H.; Gattinger, P.; Silerova, R.; Neher, D.**, 1999. Conductivity Measurements of Electrochemically Oxidized Langmuir– Blodgett Films of Phthalocyaninato– Polysiloxane, *J. Phys. Chem. B.* 103, 6858.
- [37] **Clarkson, G. J., McKeown, N. B.; Treacher, K. E.**, 1995. Synthesis and characterisation of some novel phthalocyanines containing both oligo(ethyleneoxy) and alkyl or alkoxy side-chains: novel

unsymmetrical discotic mesogens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1817.

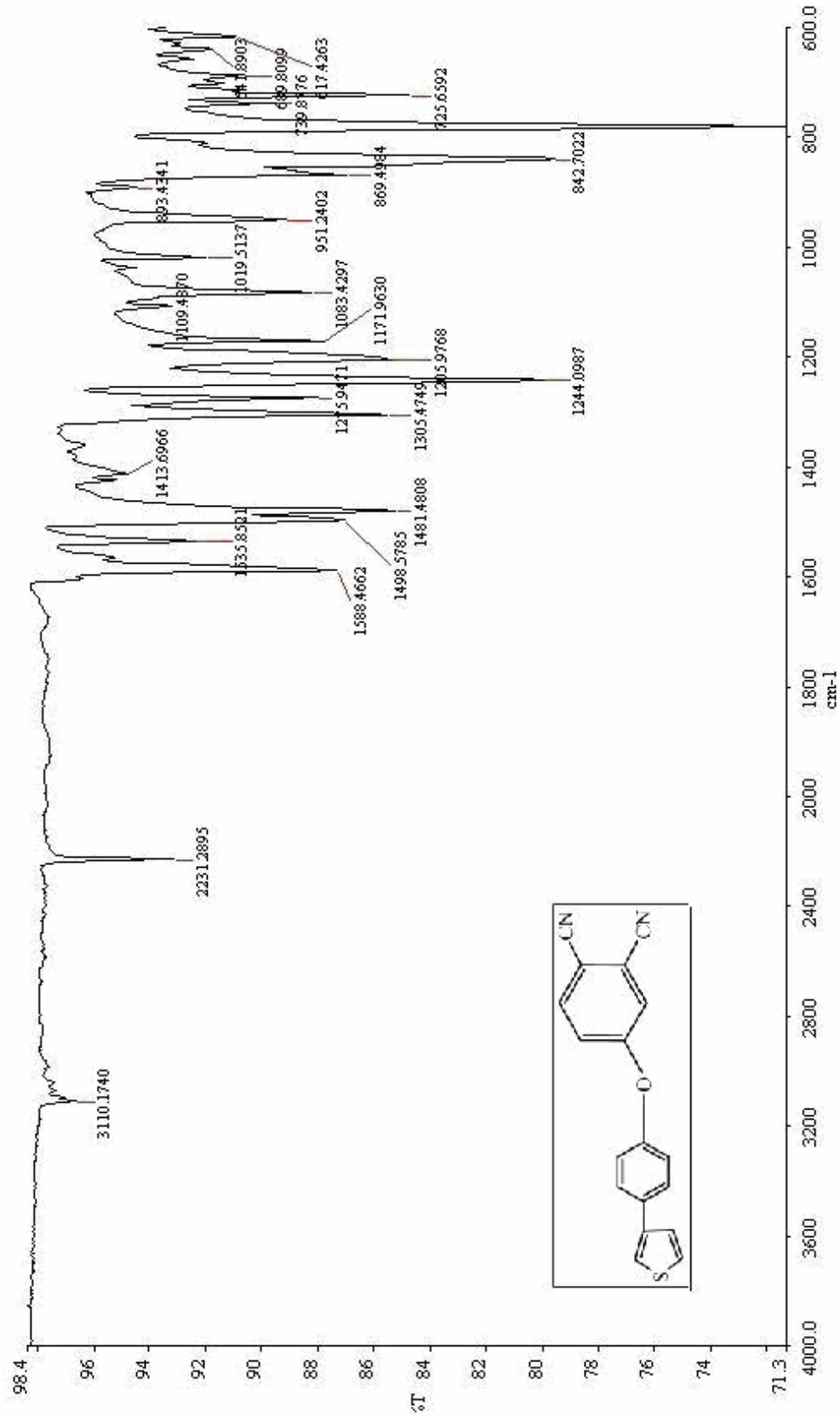
- [38] **Clarkson, G. J.; Cook, A.; McKeown, N. B.; Treacher, K. E.; Ali-Adib, Z.,** 1996. Synthesis and Characterization of Mesogenic Phthalocyanines Containing a Single Poly(oxyethylene) Side Chain: An Example of Steric Disturbance of the Hexagonal Columnar Mesophase, *Macromolecules*, 29, 913.
- [39] **Hanack M., Schmid G. ve Sommerauer M. Angew.,** 1993. Chem. Int. Ed. Eng., 32: 1422.
- [40] **Hanack M., Meng D., Beck A., Sommerauer M. ve Subramanian L.R.** 1993. Separation of Structural Isomers of Tetra-tert butylphthalocyaninatonicel(II), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 58.
- [41] **Kempa, A.; Dobrowolski,** 1988. Palladium phthalocyanine and its Polymorphic forms *J. Can. J. Chem.* 66, 2553.
- [42] **Mikhalenko, S. A. ; Luk'yanets, E. A.,** 1969. Phthalocyanine and Related Compounds, *Zh. Obshch. Khim.* 39, 2129; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trsnl.)*, 1969, 39, 2081.
- [43] **Shaabani, A.,** 1998. *J. Chem. Res. (S)* 672.
- [44] **Solov'eva, L. I.; Luk'yanets, E. A.,** 1980. Phthalocyanin and Related Compounds : 17- Phthalocyanine tetra-4 and octa-4,5-carboxylic acids and their Functional Derivatives, *Zh. Obshch. Khim.* , 50, 1122; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trsnl.)*, 1980, 50, 907.
- [45] **Solov'eva, L. I.; Mikhalenko, S. A.,** 1982. Phthalocyanines and Related Compounds : 20.-Alkylamides of Isomeric Phthalocyanine tetrasulfonic acid and octasulfonic acids, Chernykh, E.V.; Lukyanets, E. A. *Zh. Obshch. Khim.* 52, 90; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trsnl.)*, 1982, 52, 83.
- [46] **Braun, A.; Tcherniac,** Ber die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid aur Phthalamid 1907. *J. Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 40, 2709.
- [47] **Hanack, M.; Vermehren, P.,** 1991. Soluble bisaxially Substituted (phthalocyaninato)ruthenium Complexes, *Chem. Ber.* 124, 1733.
- [48] **Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P.,** 1993. Phthalocyanines Properties and Applications, 2, VCH, New York.
- [49] **Barret, P. A.; Dent, C. E.; Linstead, R. P.,** 1936. *J. Chem Soc.* 1719.
- [50] **Dent, C. E.; Linstead, R. P.,** 1934. *J. Chem. Soc.* 1027.
- [51] **Birchall, J. M.; Hazeldine, R. N.; Morley, J. O.,** 1970. *J. Chem. Soc. C* 2667.

- [52] **Linstead, R. P.; Lowe, A. R.**, 1934. J. Chem. Soc. 1022.
- [53] **Nevin, W. A., Liu, W., Hempstead, M. R., Marcuccio, S. M., Melnik, M. Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P.**, 1987. Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Redox Properties of A Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 26- 891-899.
- [54] **Stilmann, M. J. ve Thomson, A. J.**, 1974. Assignment of the charge-transfer bands in some metal phthalocyanines. Evidence for the S= 1 state of iron (II) phthalocyanine in solution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 70, 790-804.
- [55] **Minor, P. C., Gouterman, M. ve Lever, A. B. P.**, 1985. Electronic Spectra of Phthalocyanine Radical Anions and Cations, *Inorg. Chem.*, 24,1894-1900.
- [56] **Clarkson, G. J., McKeown, N. B.; Treacher, K. E.**, 1995. Synthesis and characterisation of some novel phthalocyanines containing both oligo(ethyleneoxy) and alkyl or alkoxy side-chains: novel unsymmetrical discotic mesogens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1817.
- [57] **Games, D.E.; Jackson, A. H.; Taylor, K.T.**, 1973. Field desorption mass Spectra of Phthalocyanines, *Org. Mass Spectrum*, 9, 1245.
- [58] **Bonderman, D. ; Cater, D.E. ; Bernet, W. E.**, Vapor pressures, mass spectra, magnetic susceptibilities, and thermodynamics of some phthalocyanine compounds 1970. *J. Chem. Eng. Data*, 15, 396.
- [59] **Hill, H. C.; Reed, R.**, 1967. Mass spectrometry in natural product chemistry., *I. Appl. Spectrosc*, 21, 122.
- [60] **Freas, R. B. ; Campana, J. E.**, Fast atom bombardment mass spectrometry of phthalocyanines 1984. *Inorg. Chem*, 23, 4654.
- [61] **Achar, B. N.; Fohlen, G. M.; Lokesh, K. S.; Mohan Kumar. T. M. I.**, 2005. Characterization of cobalt phthalocyanine sheet polymer by gas chromatography mass spectrometry on its pyrolysis products, *J. Mass Spec*, 243, 199.
- [62] **Chiti, G.; Municchi, M. ; Paschetta, V.; Nistri, D.; Roncucci, G. J.**, 2004. Determination of tetracationic zinc(II) phthalocyanine derivative RLP068 in rabbit serum by liquid chromatography-tandem mass Spectrometry, *Journal of Chromatography B*, 809, 167.
- [63] **Weber, J. H.; Busch, D. H.**, 1965. Complexes Derived from Strong Field Ligands. XX. The Effect of Extraplanar Ligands on the Properties of Transition Metal 4,4',4'',4'''-Tetrasulfophthalocyanines, *Inorg. Chem.*,

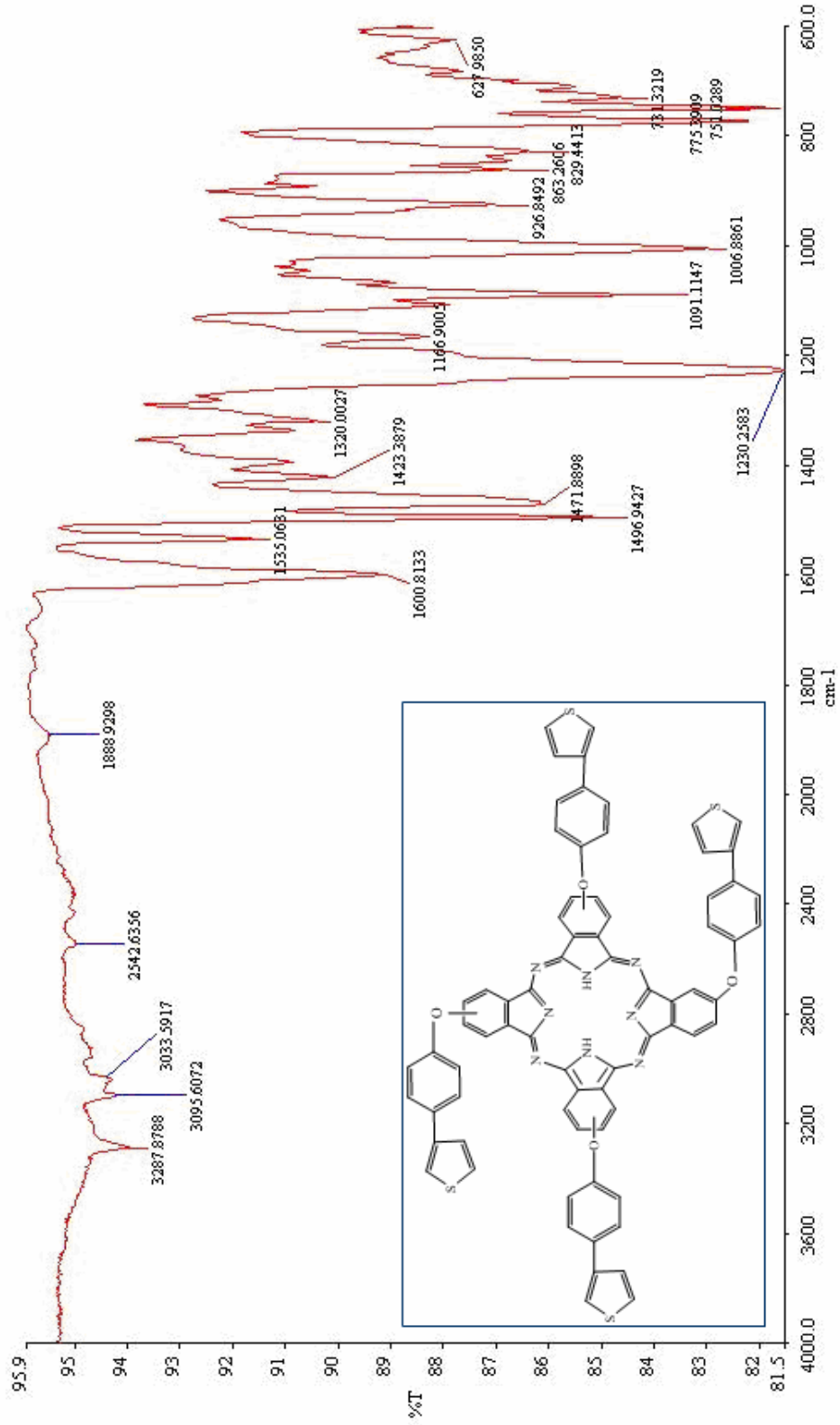
- [64] **Dougherty T.J., Gomer C.J., Henderson B. W., Jori G., Kessel D., Korbelik M., Moan J., Peng Q.**, 1998. Photodynamic Therapy *Journal of the National Cancer Institute*, 90, 12 ; 889.
- [65] **Brancaleon L., Moseley H.**, 2002. Laser and Non-laser Light Sources for Photodynamic, *Therapy Lasers Med Sci*, 17:173–186.
- [66] **Kessel D.**, 2004. Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, 1, 3-7.
- [67] **Crescenzi E., Varriale L., Iovino M., Chiaviello A., Veneziani B.M., Palumbo G.**, 2004. Photodynamic therapy with indocyanine green complements and enhances low-dose cisplatin cytotoxicity in MCF-7 breast cancer cells, *Molecular Cancer Therapeutics*. 3(5): 537-544.
- [68] **Akçay, N.**, 2007. Yeni Sentezlenmiş Ftalosiyanın Türevinin Katalitik İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üni. Fen Bil. Ens.
- [69] **Rieger, P.H.**, 1987. Electrochemistry, Prentice Hall Inc.
- [70] **Kadish K.M., Gurek A., Yilmaz I., Nakanishi T.**, 2003. Electrochemical and spectroscopic investigation of neutral oxidized and reduced double-decker lutetium(III)phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 227-238.

## 4.EKLER

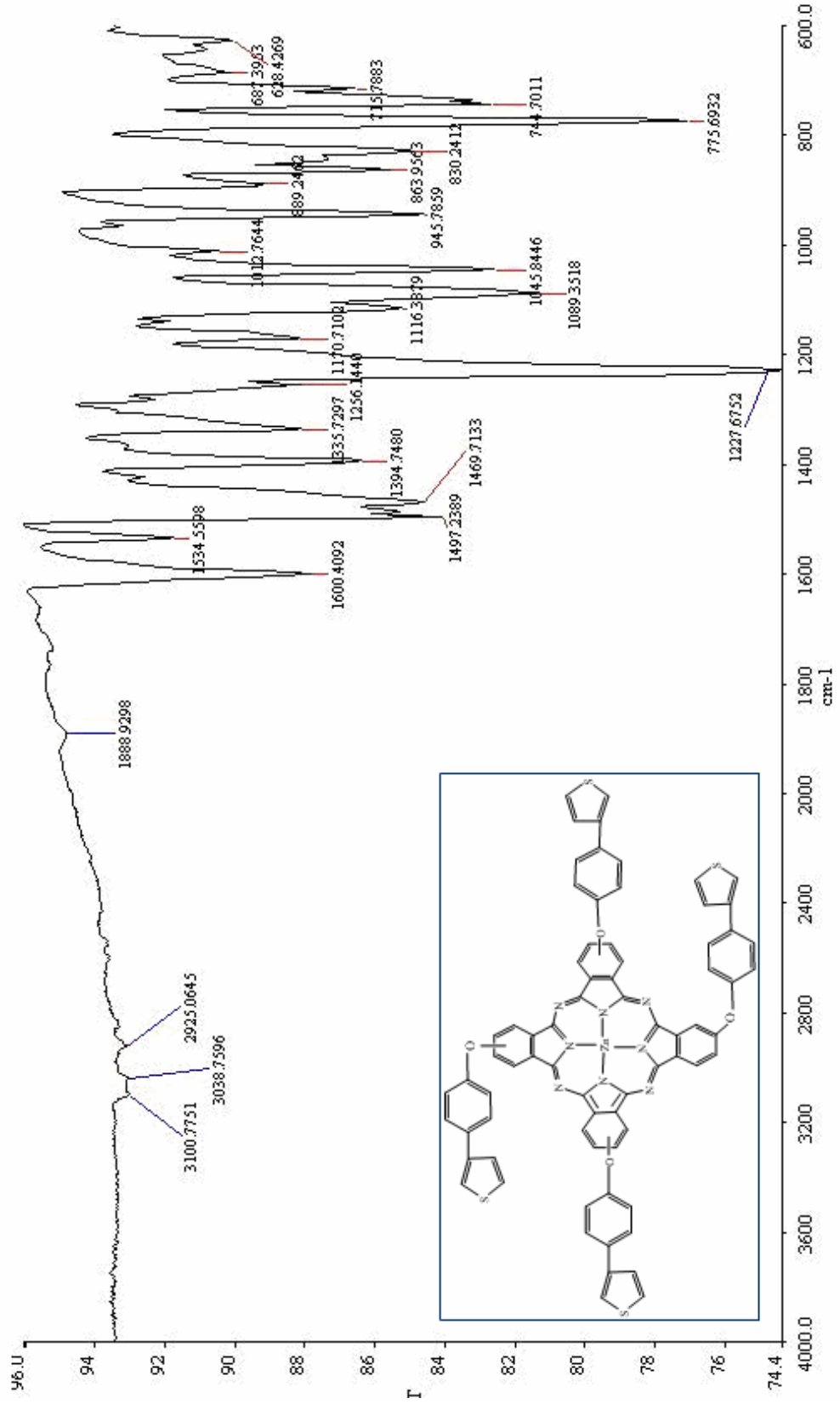
### EK A. 1



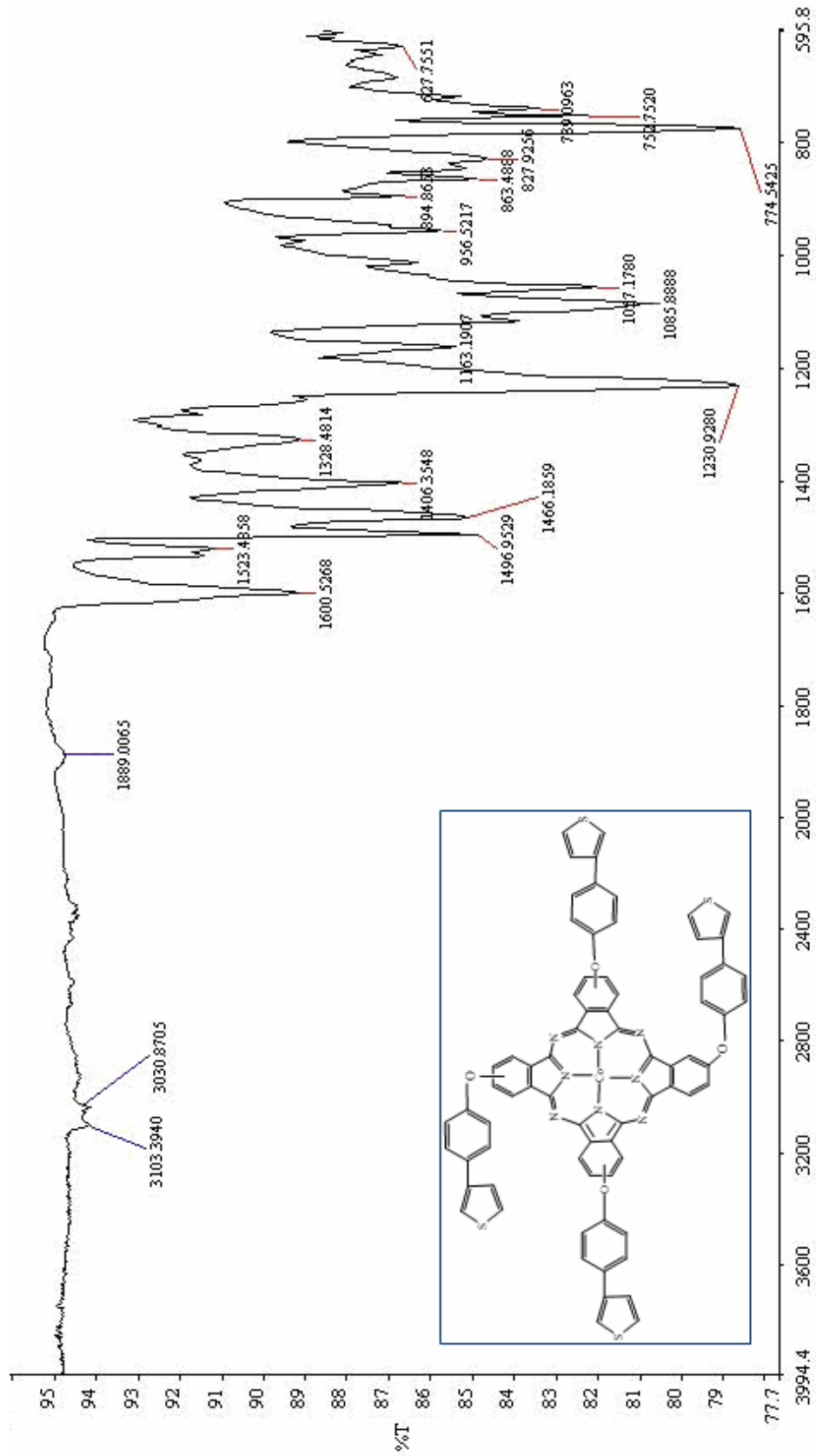
4. 1. 4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi) flalonitril bileşiğine ait FT-IR Spektrumu.



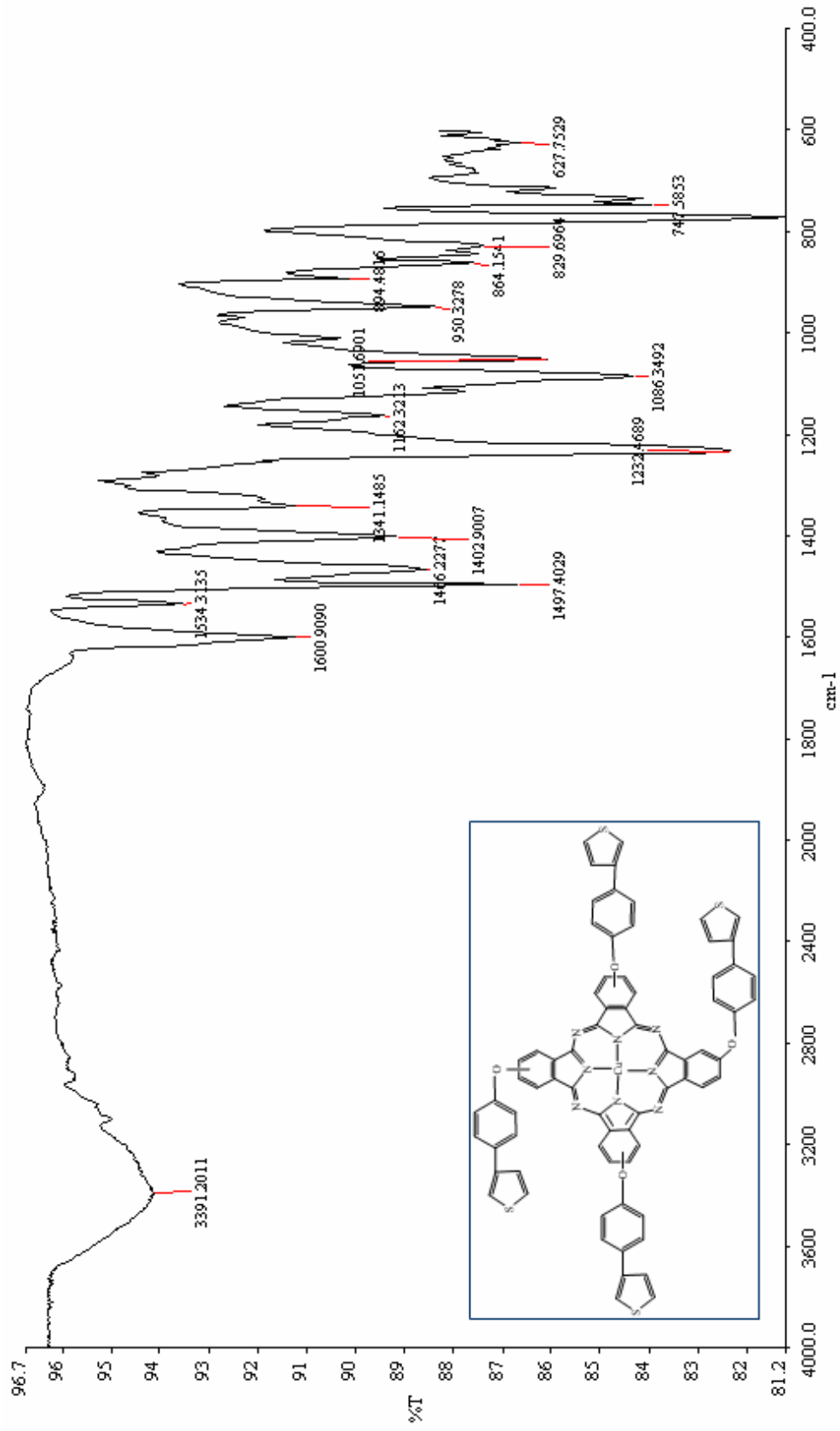
4. 2. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi)) flalosiyanın bileşiğine ait FT-IR Spektumu.



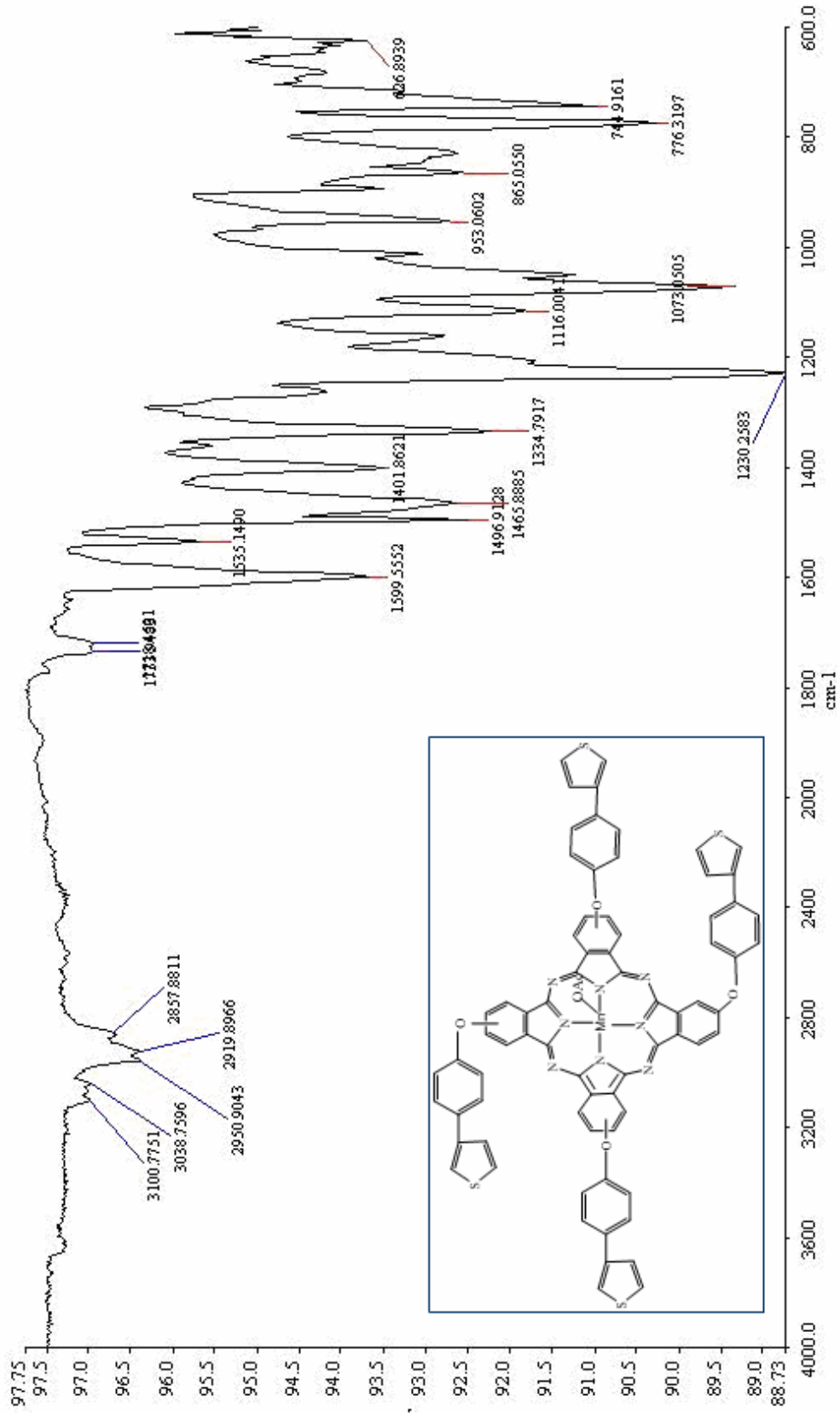
4.3. Çinko (II) Ftalosiyanın Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu .

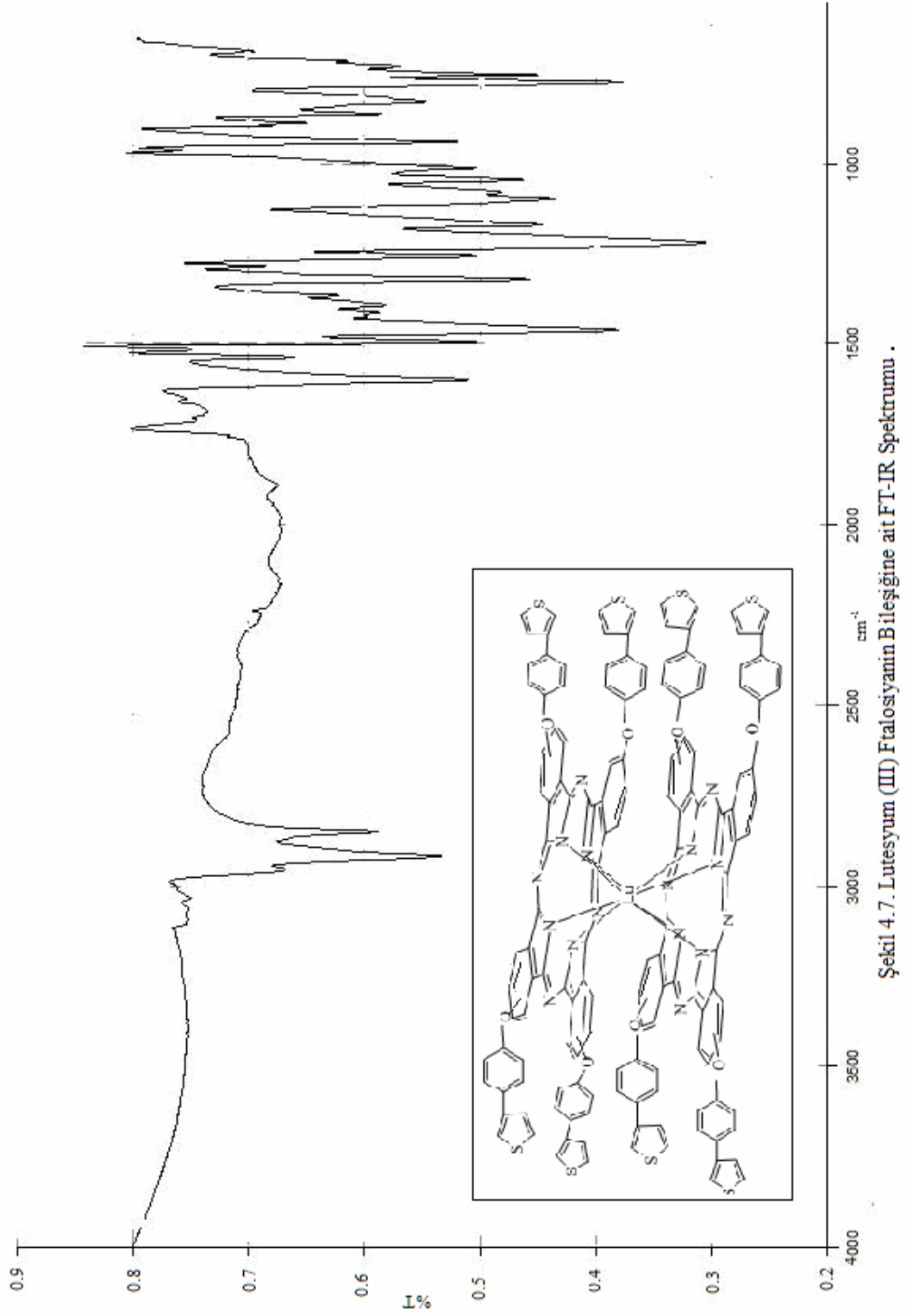


4.4. Kobalt (II) Ftalosiyanın Bileşğine ait FT-IR Spektrogramı .

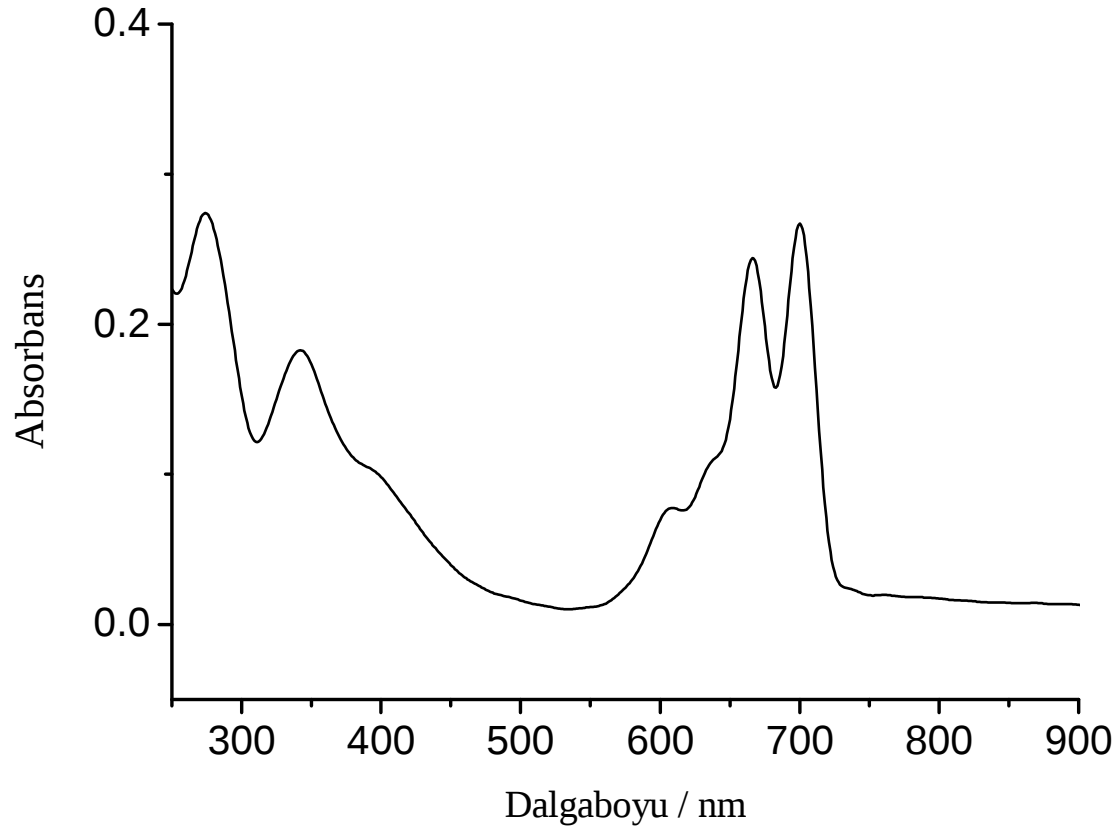


4.5. Bakır (II) Ftalosiyanın Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu .



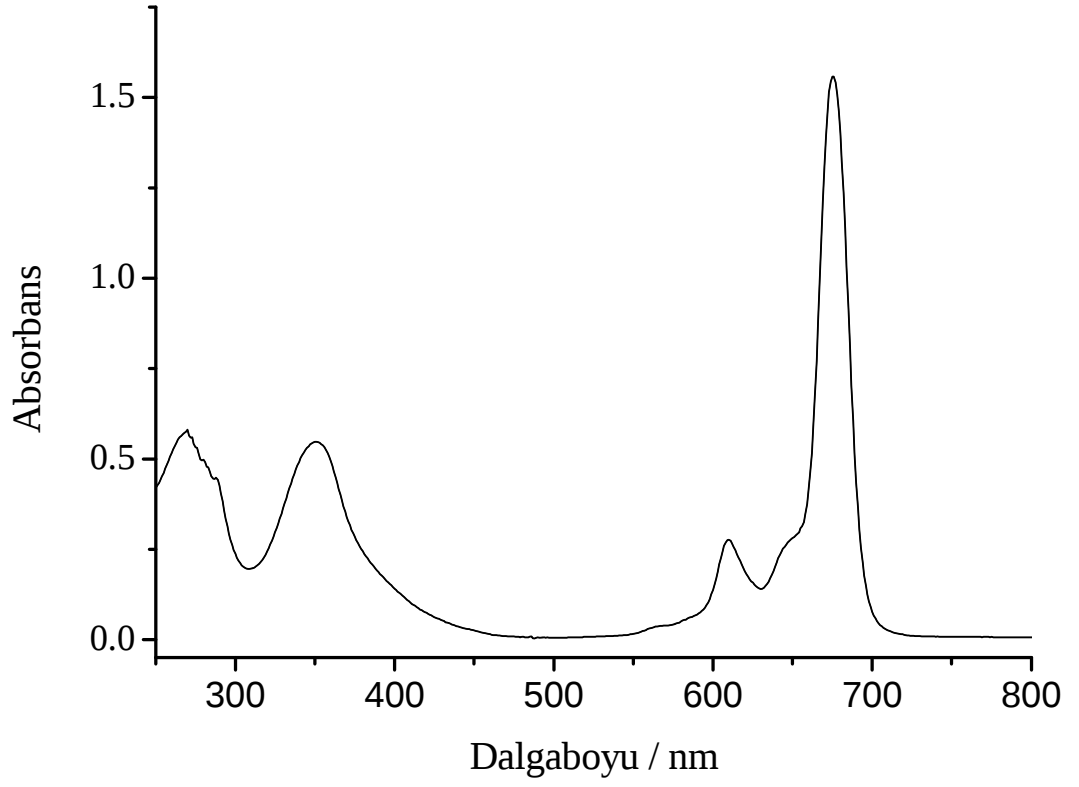


#### EK A.8



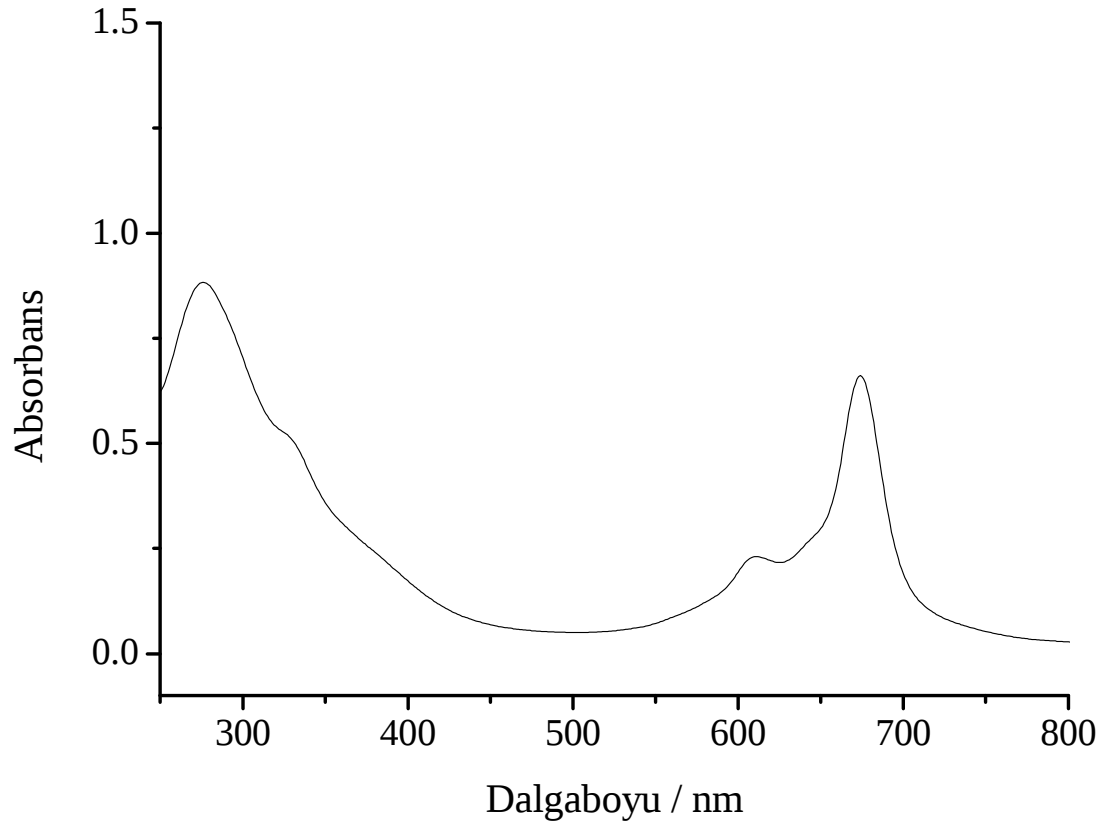
**4.8.** 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis(4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi)) ftalosiyanimato bileşğine ait UV-vis spektrumu.

#### EK A.9



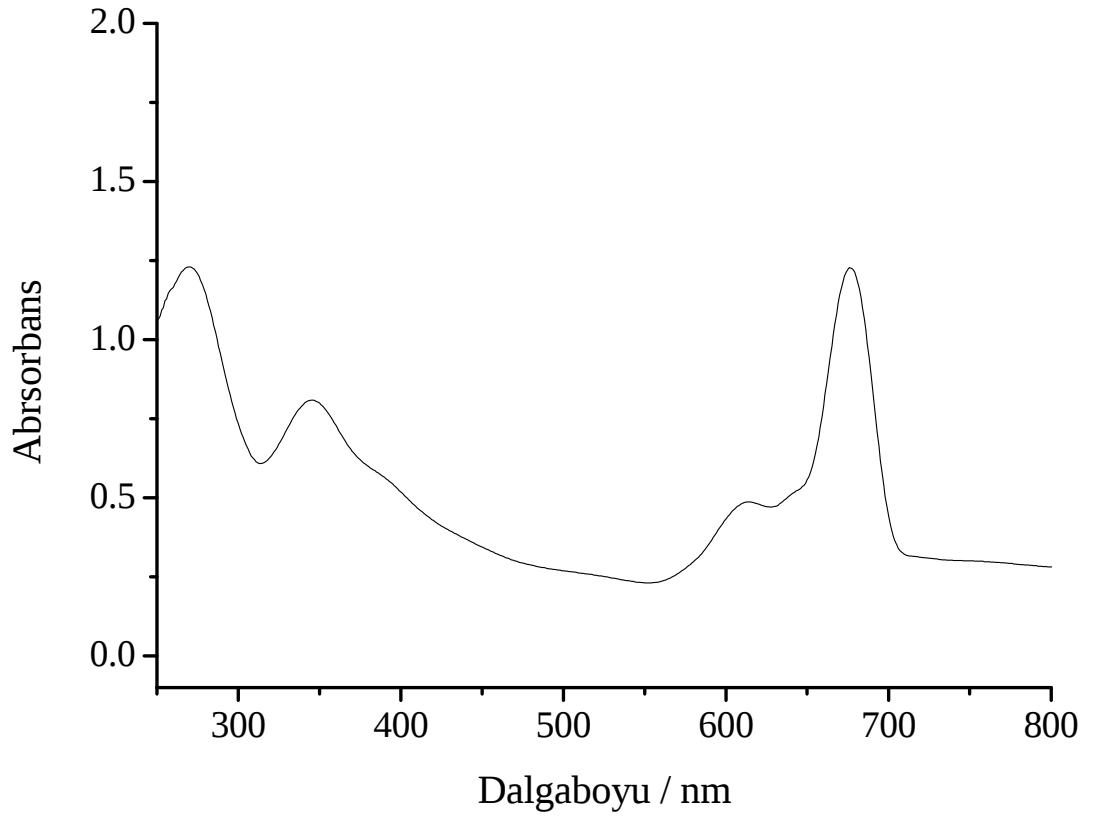
4.9. Çinko (II) ftalosiyanın bileşiğine ait UV-vis spektrumu.

**EK A.10**



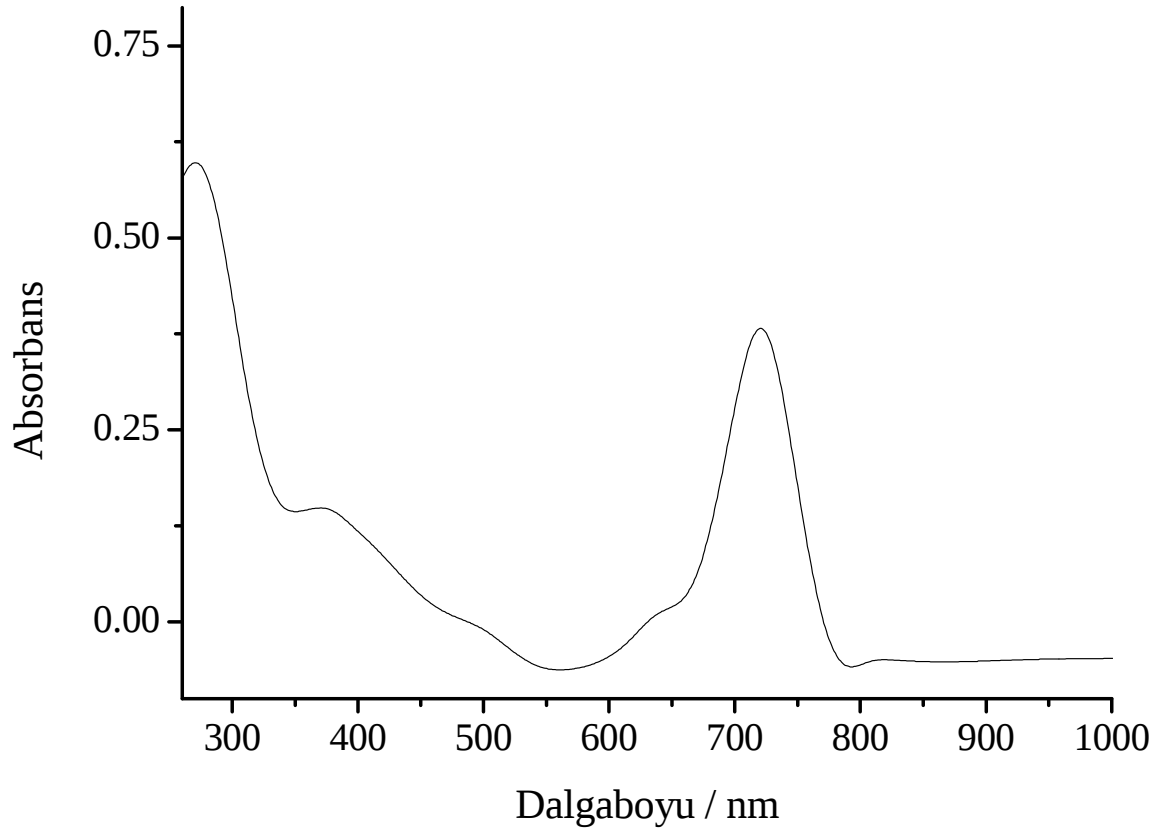
**4.10.** Kobalt (II) ftalosiyanin bileşigine ait UV-vis spektrumu.

#### EK A.11



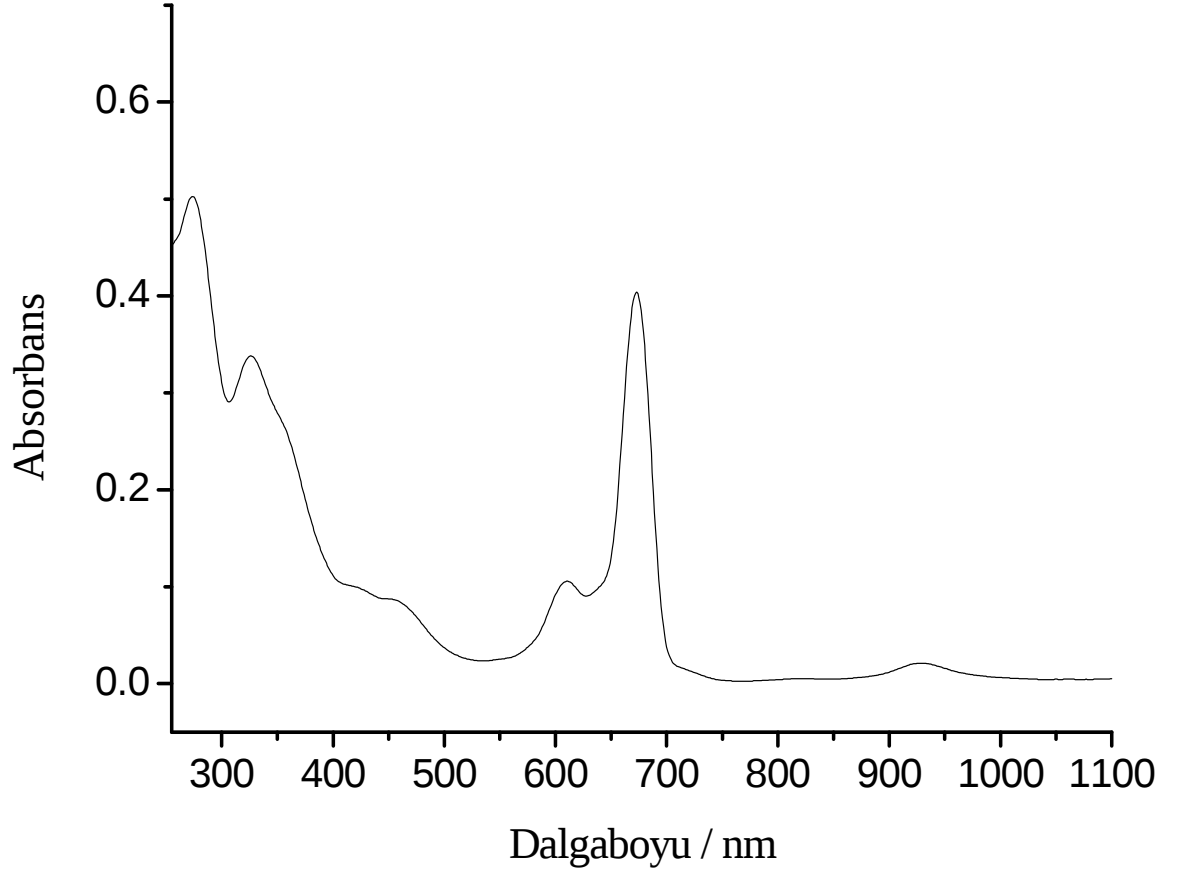
**4.11.** Bakır (II) ftalosiyanin bileşiğine ait UV-vis spektrumu.

## EK A. 12

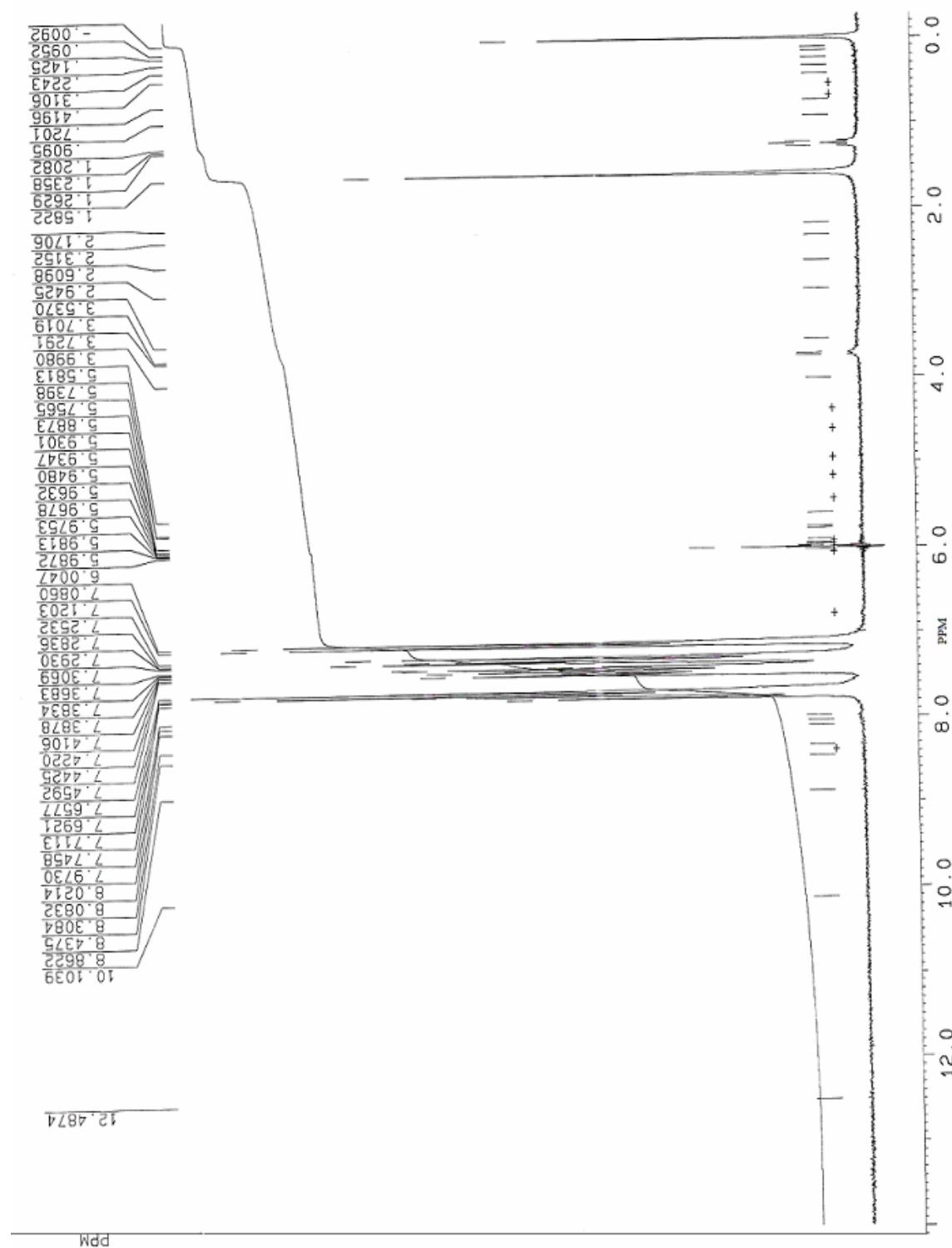


4.12. Mangan (III) ftalosiyenin bileşigine ait UV-vis spektrumu.

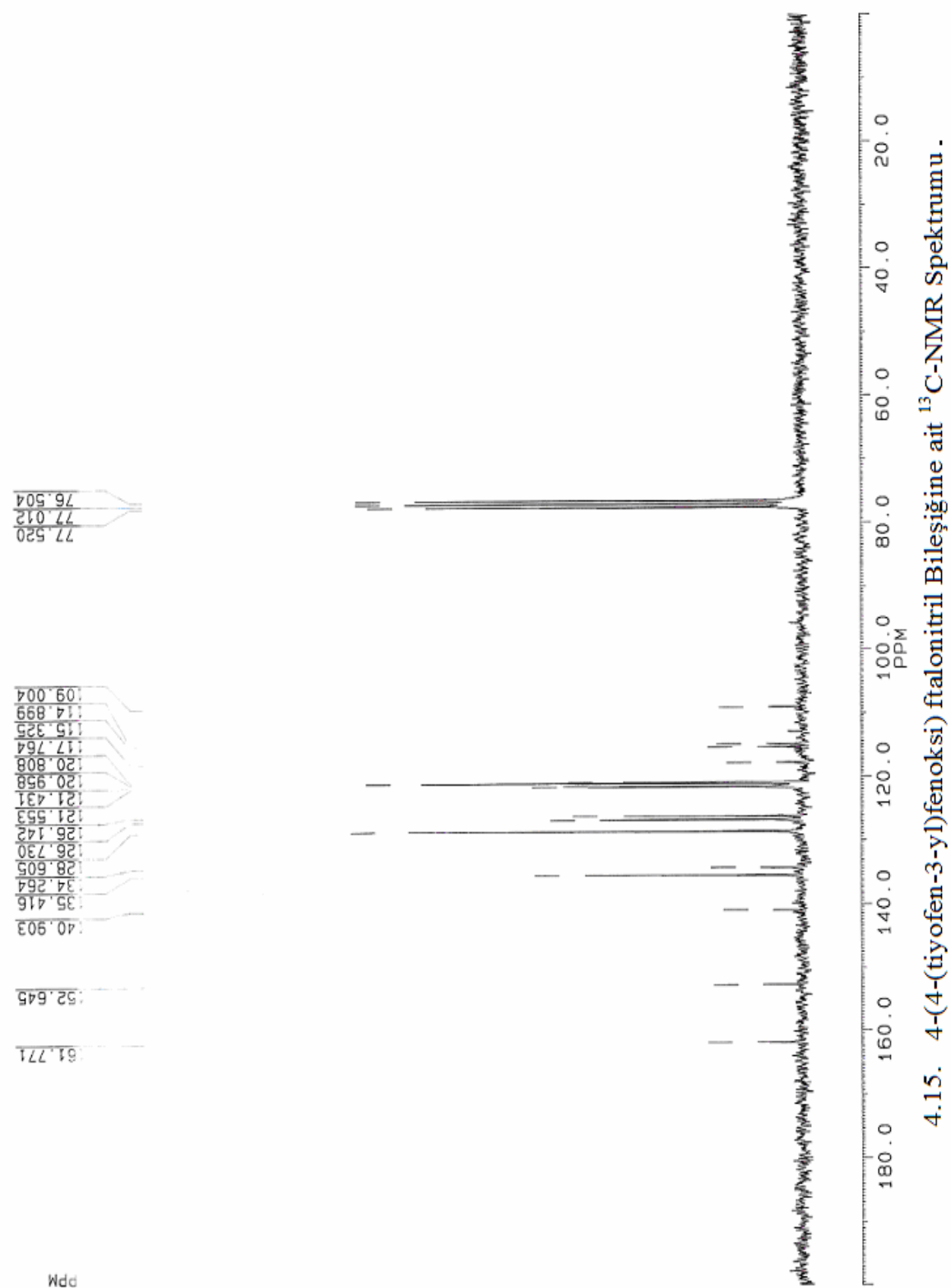
**EK A.13**



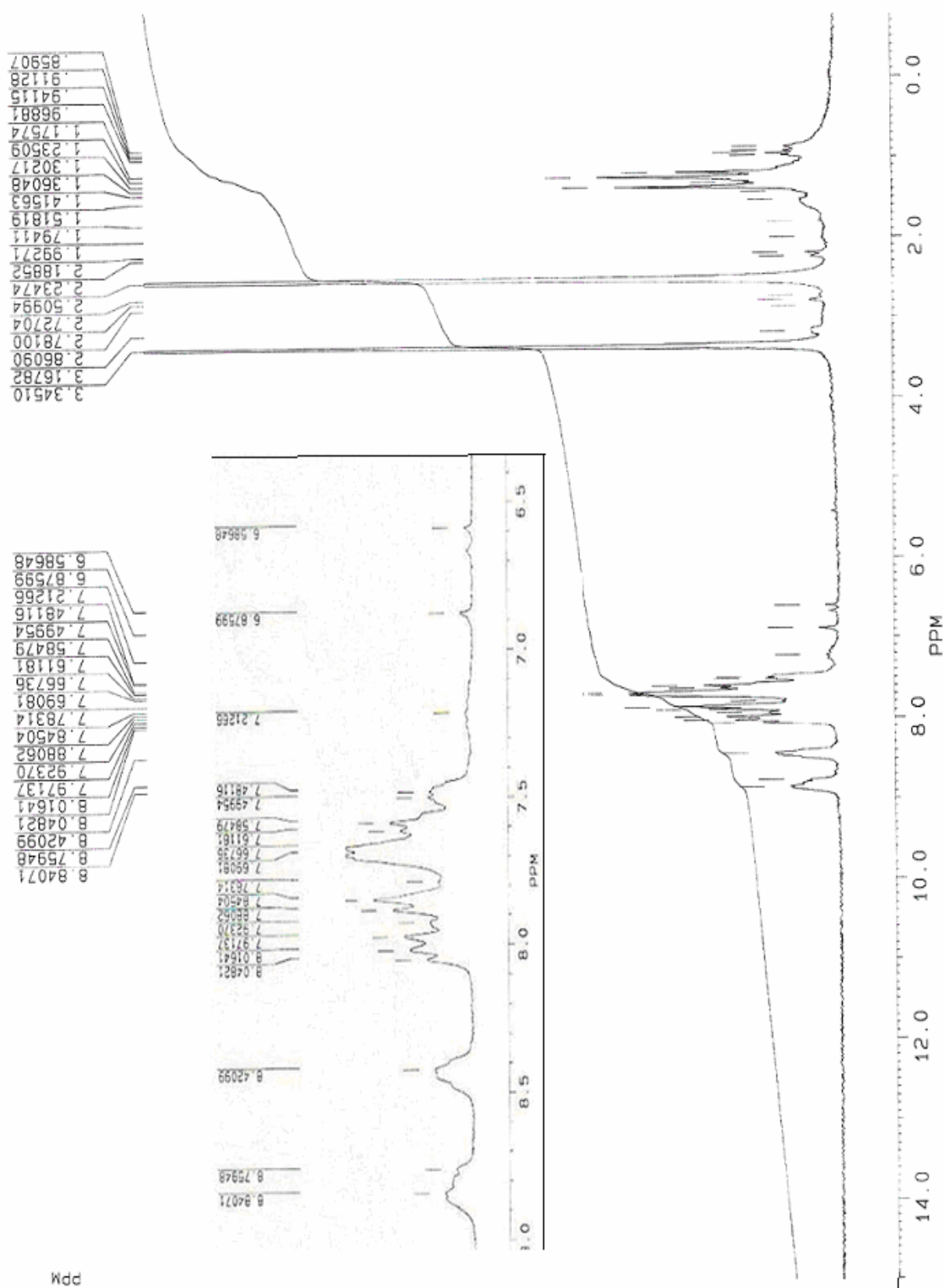
**4.13.** Lutesyum (III) ftalosiyenin bileşigine ait UV-vis spektrumu.

4.14. 4-(4-(tiyofen-3-yl)fenoksi) ftalonitril Bileşigine ait  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.

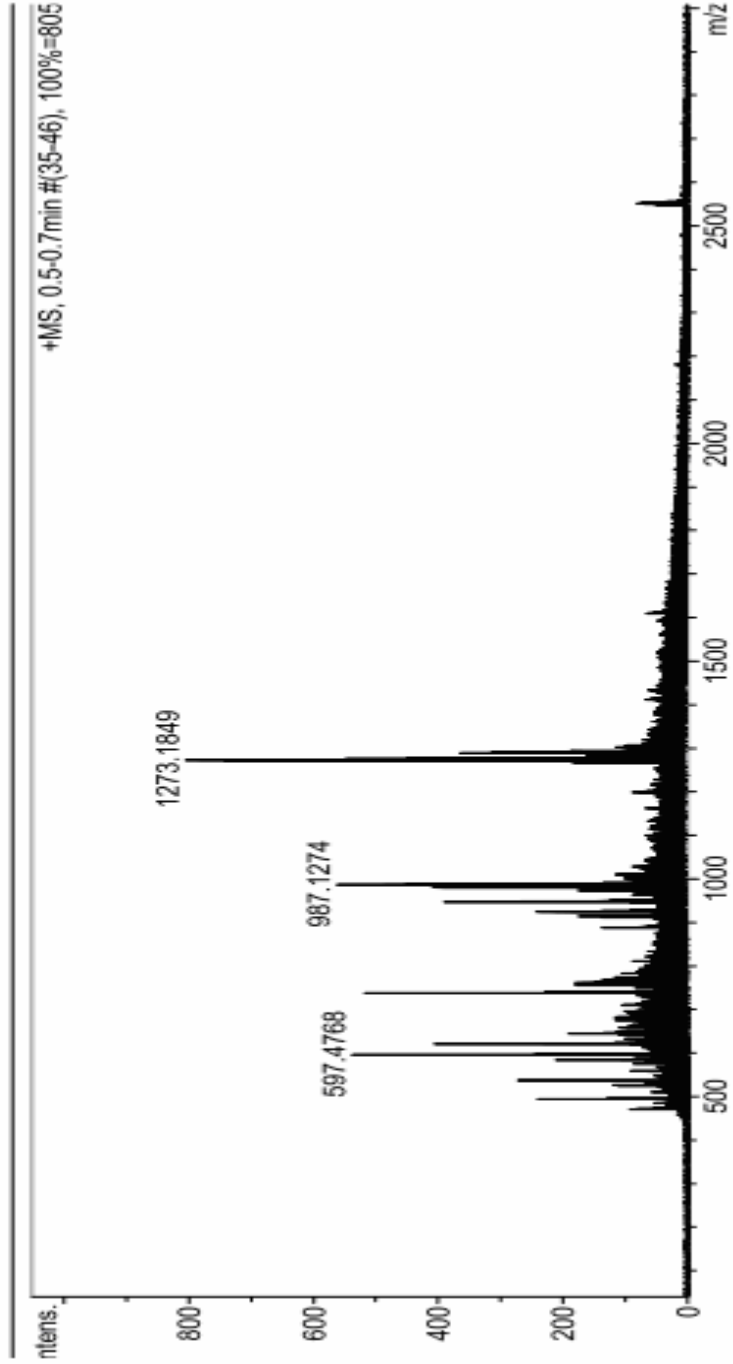
# EK A. 15



4.15. 4-(4-(3-oxophenyl)phenoxy)phthalonitrile Bileşimine ait <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu .

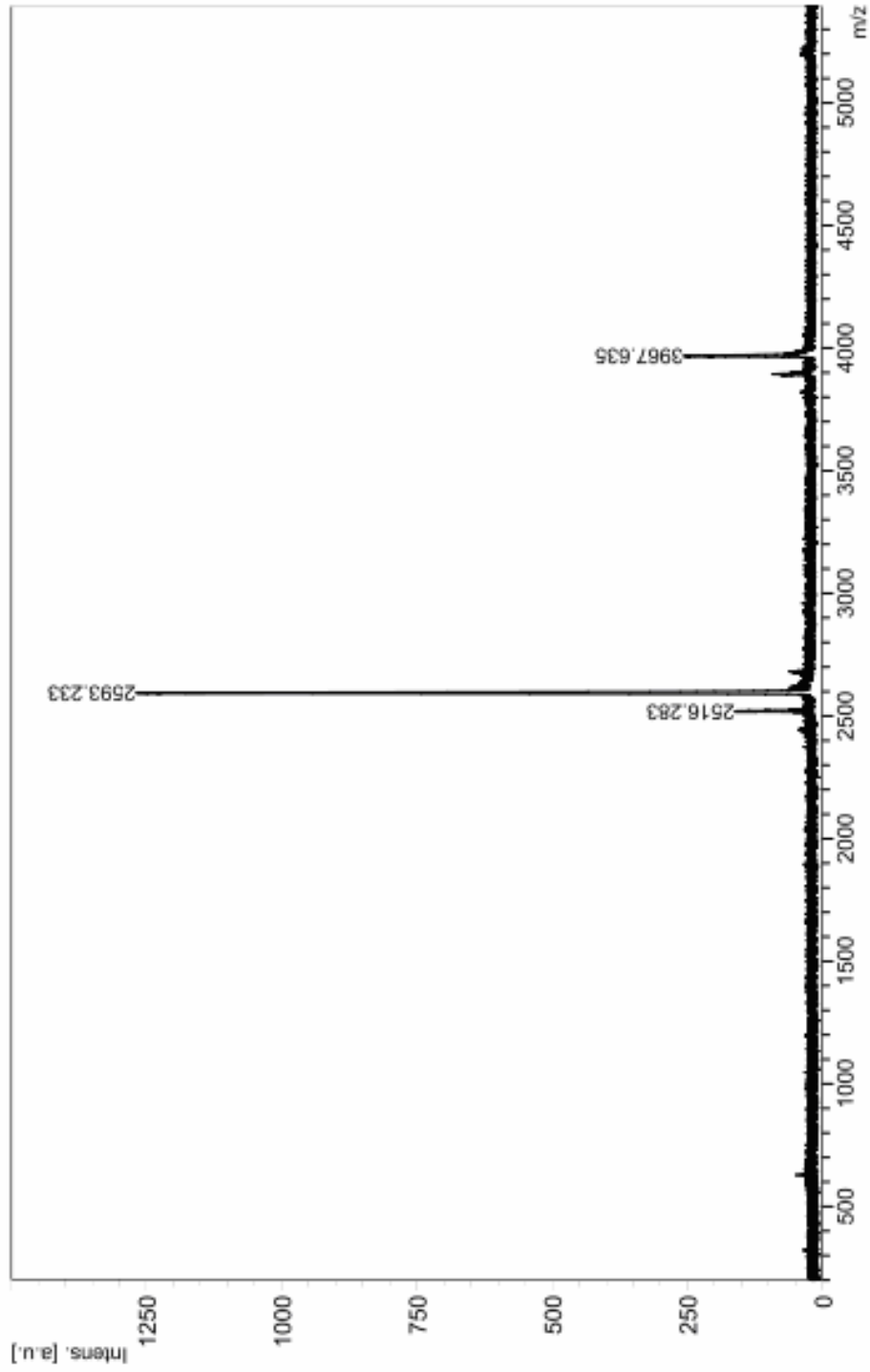


4.16. Çinko(II) Ftalosiyanın Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.



4.17. Çinko(II) Ftalosiyanın Bileşğine ait Kütle Spektromu.

## EK A.18



4.18. Lutesyum (ID) Ftalosiyanin Bileşğine ait Kütle Spektrumu .

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Hacer YALÇINKAYA

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Trabzon -1986

**Lisans Üniversitesi:** İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

### **Yayın Listesi:**

- YILMAZ İ., KILIÇ A., YALÇINKAYA H., 2008 : Synthesis, characterization, fluorescence and redox features of new vic-dioxime ligand bearing pyrene and its metal complexes, *Chemical Papers*.