

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OKTASÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERE YENİ
FONKSİYONEL GRUPLAR KAZANDIRILMASI**

**DOKTORA TEZİ
Barbaros AKKURT**

**Anabilim Dalı: Kimya
Programı : Kimya**

KASIM 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OKTASÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERE
YENİ FONKSİYONEL GRUPLAR KAZANDIRILMASI**

DOKTORA TEZİ
Barbaros AKKURT
(509032201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21 Ağustos 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Kasım 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)
Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)
Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA (MÜ)
Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR (İTÜ)

KASIM 2009

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarımın başından beri beni teşvik eden, değerli önerileriyle çalışmamın sonuçlanmasında büyük emeği olan, sayın danışmanım Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a,

Anabilim dalının olanaklarından yararlanmamı sağlayan, engin bilgi ve tecrübesiyle her zaman yanımda olan, yol gösteren anabilim dalı başkanımız sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

Çalışmamın başından sonuna dek yardımlarıyla sürekli beni destekleyen, teşvik eden sevgili eşim Araş. Gör. H. Yasemin YENİLMEZ AKKURT'a,

Karşılaştığım sorunların çözümünde bilgilerinden istifade ettiğim Anorganik Kimya ABD öğretim üyelerine,

Doktora çalışmamın bir bölümünde beni ve eşimi davet ederek çalışma yapmamızı sağlayan, mangan ftalosiyanimler hakkında değerli önerilerde bulunan, elektrokimya ile tanışmamı yardım eden Avusturya Johannes Kepler Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya profesörü sayın Günther KNÖR'e,

Elektrokimya çalışmalarını gerçekleştiren Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü'nden sayın Doç. Dr. Atıf KOCA'ya,

Çalışmalarım sırasında gerek deneysel, gerekse teorik anlamda yardımlarını esirgemeyen, arkadaşlıkları ve dostluklarıyla doktora çalışmamı yürütmemde yardımları nedeniyle Anorganik Kimya ABD Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma,

Vermiş oldukları manevi destekle bu çalışmanın tamamlanmasında emeği olan sevgili anneme, babama ve kardeşime teşekkürü borç bilirim.

Temmuz 2009

Barbaros AKKURT

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iii
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xxi
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Ftalosiyanınlar.....	3
2.1.1 Boyar madde ve pigmentler.....	4
2.1.2 Langmuir-Blodgett filmleri.....	6
2.1.3 Elektrokromik araçlar.....	8
2.1.4 Sıvı kristaller.....	11
2.1.5 Fotodinamik terapide fotohassaslaştırıcılar.....	13
2.1.6 Katalizörler.....	18
2.1.7 Optik veri depolama.....	20
2.1.8 Fotovoltaik cihaz yapımı.....	22
2.1.9 Elektrofotografik araçlar.....	23
2.1.10 Fotokromik malzemeler.....	25
2.1.11 Non-lineer optik.....	27
2.2 Ftalosiyanınların Sentez Yöntemleri.....	30
2.2.1 Geleneksel sentez yöntemleri.....	30
2.2.2 Tetrasüstitüe ftalosiyanınlar.....	32
2.2.3 Oktasüstitüe ftalosiyanınlar.....	35
2.3 Ester Grubu İçeren Ftalosiyanınlar.....	38
2.3.1 Esterleştirme tepkimesine genel bakış.....	38
2.3.2 Ester gruplu porfirazin ve ftalosiyanınlere örnekler.....	40
2.4 Elektrokimyaya Genel Bakış.....	48
2.5 Ftalosiyanınların Elektrokimyası.....	50
2.5.1 Metalsiz ftalosiyanınlar.....	52
2.5.2 Grup 1: Lityum.....	53
2.5.3 Grup 2: Magnezyum.....	54
2.5.4 Grup 3: Lantanitler	55
2.5.5 Grup 4: Titanyum.....	59
2.5.6 Grup 5: Vanadyum.....	60
2.5.7 Grup 6: Krom.....	61
2.5.8 Grup 7: Mangan.....	61
2.5.9 Grup 8: Demir.....	62
2.5.10 Grup 9: Kobalt.....	65
2.5.11 Grup 10: Nikel.....	67

2.5.12 Grup 11: Bakır.....	68
2.5.13 Grup 12: Çinko.....	68
2.5.14 Grup 13: Alüminyum.....	71
2.5.15 Grup 14: Silisyum.....	71
2.5.16 Grup 15: Fosfor.....	73
2.6 Redoks Özelliklerinden Türetilen Uygulamalar.....	74
2.6.1 Elektrokataliz.....	75
2.6.2 Farklı elektrot türleri.....	75
2.6.3 Elektrokatalitik tepkimeler.....	76
2.6.4 Elektroanaliz ve sensörler.....	80
2.6.5 Dedektör türleri.....	80
2.6.6 Analitler.....	81
2.6.7 İndirgen ve yükseltgen araçlar.....	82
2.7 Mangan Ftalosiyeninler.....	83
2.7.1 Olefinlerin aziridinasyonu.....	84
2.7.2 İnce film gaz mikrosensörü.....	84
2.7.3 Tabletlerde B1 vitaminin voltammetrik olarak tayini.....	85
2.7.4 Nitritin elektrokatalitik yükseltgenmesi.....	86
2.7.5 Su oksidasyonundaki katalitik etkisi.....	89
2.7.6 L-Sistein oksidasyonundaki katalitik etkisi.....	89
2.7.7 Nitrat ve nitrit iyonlarının indirgenmesi.....	91
2.7.8 Oksijenin indirgenmesi.....	93
3.ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI.....	97
4.DENEYSEL KISIM.....	101
4.1 Kullanılan Maddeler.....	101
4.2 Kullanılan Cihazlar.....	101
4.3 Sentezlenen Maddeler.....	102
4.3.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion.....	102
4.3.2 5,6-Dikloro-1H-izindol-1,3(2H)-dion.....	103
4.3.3 4,5-Diklorobenzendikarboksamid.....	103
4.3.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen.....	103
4.3.5 4,5-Bis(2-hidroksietilsülfanil)-1,2-disiyanobenzen (1).....	104
4.3.6 Periferal oktasüstitüe çinko ftalosiyenin bileşiğinin (2) sentezi.....	105
4.3.7 Periferal oktasüstitüe metallsiz ftalosiyenin bileşiğinin (3) sentezi.....	105
4.3.8 Periferal oktasüstitüe nikel ftalosiyenin bileşiğinin (4) sentezi.....	106
4.3.9 Periferal oktasüstitüe demir(III) ftalosiyenin bileşiğinin (5) sentezi.....	107
4.3.10 Periferal oktasüstitüe MnPc bileşiğinin (6) sentezi.....	108
4.3.11 Ferrosen grupları içeren ZnPc bileşiğinin (7) sentezi.....	108
4.3.12 Piridin grupları içeren H2Pc bileşiğinin (8) sentezi.....	110
4.3.13 Asetik ester grupları içeren nikel ftalosiyenin bileşiğinin (9) sentezi.....	114
4.3.14 Ferrosen grupları içeren FePc bileşiğinin (10) sentezi.....	115
4.3.15 Klorlanmış mangan(III) ftalosiyenin bileşiğinin (11) sentezi.....	116
5.SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	119
5.1 Ftalonitril ve Ftalosiyenin Bileşiklerinin Eldesi.....	119
5.2 Esterleştirme Tepkimesinin Gerçekleştirilmesi.....	119
5.3 Karakterizasyon Yöntemleri ve Kızılötesi (IR) Spektrometrisi.....	120
5.4 Morötesi-Görünür (UV-Vis) Spektrofotometrisi.....	121
5.5 1H-NMR Spektroskopisi.....	122

5.6 Elektron Püskürtme Kütle Spektrometrisi.....	122
5.7 Elektrokimyasal İncelemeler.....	123
5.8 Mangan Ftalosiyeninlerde Gözlenen Redoks Davranışı.....	124
5.9 MnPc'lerin Spektroelektrokimyasal ve Elektrokolorimetrik Özellikleri.....	125
5.9.1 Voltammetrik karakterizasyon.....	125
5.9.2 Spektroelektrokimya ve elektrokolorimetri.....	126
5.9.3 MnPc ince filminin voltammetrik ve elektrokromik ölçümleri.....	128
5.10 Sonuçlar.....	129
KAYNAKLAR.....	131
EKLER.....	149
ÖZGEÇMİŞ.....	181

KISALTMALAR

Adp	:Adenozin difosfat
ATR	:Azaltılmış Toplam Yansıtma
B3LYP	:Becke-3 Parametresi (Lee-Yang-Parr yöntemindeki yoğunluk fonksiyon teorisi korelasyonu için)
CD	:Kompakt Disk
CI	:Color Index
CPC	:Kontrollü Potansiyelde Kulometri
CV	:Döngülü Voltammetri
dbn	:1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
dbu	:1,8-Diazabisiklo[4.3.0]undes-7-en
dcc	:N,N-Disikloheksilkarbodiimid
dcu	:N,N-Disikloheksilüre
DFT	:Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
dmap	:4-(N,N-Dimetilamino)piridin
dmf	:N,N-Dimetilformamid
dmso	:Dimetilsülfoksit
dna	:Deoksiribonükleik asit
DPSC	:Farklı Potansiyel Adımlı Kronoamperometri
DPV	:Diferansiyel Puls Voltammetrisi
EFISH	:Elektrik Alan Etkisiyle İkincil Harmonik Oluşumu
ESI	:Elektron Püskürtme İyonlaştırması
FTIR	:Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GB	:Giga Byte (1024 Mega Byte)
GM	:Moleküler çift foton soğurma kesiti (Maria Göppert-Mayer'in adından)
¹H-NMR	:Proton Nükleer Manyetik Rezonans
HOMO	:En Yüksek Dolu Molekül Orbitali
HOPG	:Çok Düzenli Pirolitik Grafit
HRS	:Hiper Rayleigh Saçılması
Ip	:İntraperitoneal (karın zarı içine)
ITO	:İndiyum Kalay Oksit
LB	:Langmuir-Blodgett filmleri
LC-MS	:Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi
LED	:Işık Saçan Diyot
LS	:Langmuir-Schaefer filmleri
LUMO	:En Düşük Boş Molekül Orbitali

Me	:2-Merkaptoetanol
MB	:MegaBayt (1024 KiloBayt)
Mdmo-ppv	:Poli((2-metoksi-5-(3,7-dimetiloktiloksi)-p-fenilen)vinilen
MPP	:Metil Sübstitüe Perilen Pigmenti
NIR	:Yakın Kızılötesi Bölge
NLO	:Non Lineer Optik
P	:Porfirin
Pc	:Ftalosiyanin
Pcbm	: [6,6]-Fenil-C ₆₁ butirik asit metil ester
PDT	:Fotodinamik Terapi
p-tsa	:p-Toluensülfonik asit
Pz	:Porfirazin
RSA	:Reflektans Spektroskopisi Aksesuarı
SAM	:Öz-Düzenli Tekil Tabakalar
SCE	:Doymuş Kalomel Elektrot
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
SHG	:İkinci Harmonik Nesil
TB	:Terabayt (1024 Gigabayt)
Tbap	:Tetrabutylamonyum perklorat
TDDFT	:Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
thf	:Tetrahidrofuran
THG	:Üçüncü Harmonik Nesil
TLC	:İnce Tabaka Kromatografisi
TUNEL	:Apoptotik Hücrelerin Tespiti için Uç dUTP İşaretleme
UV-Vis	:Morötesi-Görünür Bölge
WORM	:Bir Kez Yazılıp Çok Kez Okunan Disk
XPS	:X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1: 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion bileşiğinin karakterizasyon sonuçları.....	103
Çizelge 4.2: 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion bileşiğinin karakterizasyon sonuçları.....	103
Çizelge 4.3: 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.....	104
Çizelge 4.4: 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzenin karakterizasyon sonuçları.....	105
Çizelge 4.5: (1) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.....	105
Çizelge 4.6: (2) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.....	106
Çizelge 4.7: (3) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.....	107
Çizelge 4.8: (4) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.....	108
Çizelge 4.9: (5) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.....	109
Çizelge 4.10: (6) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.....	110
Çizelge 4.11: (7) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.....	111
Çizelge 4.12: (8) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.....	114
Çizelge 4.13: (9) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.....	114
Çizelge 4.14: (10) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.....	116
Çizelge 4.15: (11) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.....	117
Çizelge 5.1: Çalışmadaki bileşiklere ait bazı seçilmiş IR bantları (cm ⁻¹).....	121
Çizelge 5.2: Çalışmada sentezlenen bileşiklere ait UV verileri (nm).....	122
Çizelge 5.3: Çalışmada sentezlenen bileşiklere ait ¹ H-NMR verileri (δ, ppm).....	122

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Porfirin (P), porfirazin (Pz) ve ftalosiyanin (Pc) bileşiklerinin yapıları..	3
Şekil 2.2: Antrakınon, 1,3,5-triazin ve N,N-dialkilamino grupları içeren bir ftalosiyanin pigmentinin yapısı.....	5
Şekil 2.3: LuPc'lerdeki elektrokromizm (soldan sağa, mavi, yeşil, turuncu).....	9
Şekil 2.4: Ftalosiyanin ve azo boyarmaddesi içeren mürekkep formülasyonu.....	13
Şekil 2.5: Tip 1 ve Tip 2 mekanizmaları için modifiye Jablonski diyagramı.....	15
Şekil 2.6: PDT'de kullanılan ikinci nesil fotohassaslaştırıcılar.....	17
Şekil 2.7: Optik kayıt amaçları için kullanılan boyar madde karışımının içindeki ftalosiyanin bileşiğinin yapısı.....	22
Şekil 2.8: Elektrofotografik fotohassaslaştırıcı tabakada bulunan, yük ileten poliüretan tabakanın temsili yapısı.....	25
Şekil 2.9: Renkli filtrelerin üretimi için kullanılan, alkiloksi veya alkilsülfanil grupları içeren tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin temsili gösterimi.....	26
Şekil 2.10: Non-lineer optik özellik gösteren simetrik bir ftalosiyanin türevinin yapısı.....	28
Şekil 2.11: Non-lineer özellik gösteren, 2-etilheksil ve hidrojen süstitüe asimetrik ftalosiyanin bileşiğinin yapısı.....	29
Şekil 2.12: Temel ftalosiyanin öncül bileşikleri.....	31
Şekil 2.13: Ftalosiyanin oluşturmaya uygun öncüller (siklotetramerizasyona uygun olmayan yapılar).....	31
Şekil 2.14: Periferik tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin eldesi için kullanılan 4-nitroftalonitril öncül bileşiğinin sentez adımları.....	33
Şekil 2.15: Tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezi için, 1- veya 2-naftol ile 4-nitroftalonitril arasındaki örnek bir süstitüsyon tepkimesi.....	33
Şekil 2.16: Alkilsülfanil ve tetrafluoro süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi için kullanılan yöntem.....	34
Şekil 2.17: Benzo-15-ta-5 süstitüe metalleri ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi..	35
Şekil 2.18: Oktasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde, süstitüe ftalonitrilin eldesi için bir örnek tepkime.....	36
Şekil 2.19: Yakın IR bölgesinde soğurma yapan tetra ve okta heksilsülfanil süstitüe titanyum ftalosiyaninlerin sentezi.....	36
Şekil 2.20: Tridentat hacimli grup ve alkilsülfanil grubu içeren bir ftalosiyanin bileşiğinin hazırlanması.....	37
Şekil 2.21: Tipik bir esterleştirme tepkimesinin gösterilmesi.....	38
Şekil 2.22: Bir karboksilli asitten disikloheksilkarbodiimid varlığında disikloheksilüre ve ester oluşumuna ait mekanizma.	39

Şekil 2.23: tert-butil eterler ile esterleştirme.....	40
Şekil 2.24: Porfirazin ve esterleri için kullanılan yolun özeti.....	41
Şekil 2.25: Taç eterli ester uç grupları içeren porfirazinler.....	42
Şekil 2.26: Ferrosen süstitüe porfirazinler.....	43
Şekil 2.27: Sentezlenen noonanükleer supramolekülün yapısı.....	44
Şekil 2.28: Oktakis(3,3-dimetilbutoksikarbonil) bakır ftalosiyanin.....	45
Şekil 2.29: Sülfonik asit fenil esterleri içeren bir bakır ftalosiyanin bileşiğinin yapısı.	46
Şekil 2.30: Trifenilmetanol esterleri içeren bakır ftalosiyanin bileşiğinin yapısı.....	46
Şekil 2.31: Elektrofotografik fotoiletken olarak kullanılan ve ester grupları içeren bir ftalosiyanin molekülünün yapısı.....	47
Şekil 2.32: Optik kayıt ortamı olarak kullanılan bir ftalosiyanin türevinin yapısı.....	47
Şekil 2.33: Tümör baskılanmasında ve beta siklodestrin propilen glikol esterleriyle içerme (inclusion) kompleksi şeklinde kullanılan bir oktakis(ester) süstitüe kobalt ftalosiyanin.....	48
Şekil 2.34: Elektrokimyasal özellikleri belirlenmiş (koyu renk) ve belirlenmemiş (açık renk) olan ftalosiyanin bileşikler.....	52
Şekil 2.35: Li[Pc]'nin THF/CNP'de bir Pt elektrot üzerindeki voltammogramı..	54
Şekil 2.36: Lu ftalosiyaninlerin ORTEP gösterimi.....	56
Şekil 2.37: Bir lantanit bisftalosiyanin bileşiğinin UV-Vis spektrumu (üst) ve MO seviyelerinin şematik gösterimi (alt).....	59
Şekil 2.38: Lu[Pc] ₂ 'nin Pt elektrotta DCM içindeki döngülü voltammogramı.....	59
Şekil 2.39: Lu[Pc] ₂ 'nin redoks sistemleri.....	60
Şekil 2.40: Fe[Pc]'nin redoks davranışına ilişkin kare şema.....	64
Şekil 2.41: Co[Pc]'nin eksenel koordinasyon biçimleri.....	65
Şekil 2.42: Co[(NP)4Pc]'nin çeşitli tarama hızlarında DMF içindeki döngülü voltammogramı.....	66
Şekil 2.43: 1,25 mM Cu[(SPh)8(OC2H5)8Pc]'nin DCM içinde, 0,100 V/s tarama hızındaki döngülü voltammogramı.....	69
Şekil 2.44: 0,4 mM Zn[Pc]'nin Pt elektrodu ve 0,1 M tetrabutilamonyum perklorat varlığında DMA içindeki döngülü voltammogramı.....	69
Şekil 2.45: 5.10 ⁻⁴ M Zn[(CN)8Pc]'nin voltammogramı.....	70
Şekil 2.46: 0,4 mM (Cl)Al[Pc]'nin Pt elektrot ve 0,1 M tetrabutilamonyum perklorat varlığında DMA içindeki döngülü voltammogramı.....	71
Şekil 2.47: Silisyum ftalosiyanin ve oligomerleri.....	72
Şekil 2.48: (RO) ₂ Si[Pc]'nin ve dimeri ile trimerine ait döngülü voltammogramı.	74
Şekil 2.49: 2-Merkaptoetanolün aşırı yükseltgenmiş polipirrol ile modifiye edilmiş ve Co[(SO ₃) ₄ Pc] ile modifiye edilmiş grafit ultramikro lif üzerinde elektro-indirgenmesi.....	76
Şekil 2.50: Pirolitik grafit elektrot üzerine adsorbe edilen (NO)Fe[Pc]'nin döngülü voltammogramı.....	77
Şekil 2.51: Ni[Pc] tabakası içeren bir moleküler alan etki transistörünün şematik gösterimi.....	81
Şekil 2.52: LB tekniği ile biriktirilmiş, ardından uçuculaştırılmış bir herbisit ve saf azot ile muamele edilmiş bir Yb[Pc] ₂ filminin direnç profili.....	82
Şekil 2.53: Tetrakis (n-butilaminokarbonil) bakır ftalosiyanin bileşiğinin çok tabakalı LB filminin NO ₂ 'ye karşı duyarlılığı.....	83

Şekil 2.54: Olefinlerin aziridinasyonunda mangan ftalosiyanınların katalizör olarak kullanılması.....	84
Şekil 2.55: Sübstitüe olmamış MnPc içeren ince film mikroeletrodun yapısı.....	85
Şekil 2.56: 1 mM derişimdeki B1 vitamininin döngülü voltammogramı.....	86
Şekil 2.57: Modifiye edilmemiş altın elektrot ve MnPc-SAM modifiye elektrodun, pH 7 tamponunda artan nitrit derişimlerine karşı verdiği tepki.....	87
Şekil 2.58: Polimerleşebilir amino grupları ile sübstitüe edilmiş HOMn(III)Pc bileşığının GCE üzerinde 0,1 M TBABF ₄ /DMF içinde elektropolimerizasyonu, tarama hızı: 100 mV/s.....	88
Şekil 2.59: 1 mM nitritin i) çıplak GCE üzerinde, ii) poli-HO-Mn(III)TAPc’de ve iii) poli-OTiTAPc modifiye GCE’de yükseltgenmesinin CV ile takibi. pH 7.4 fosfat tamponu, tarama hızı, 100 mV/s.....	88
Şekil 2.60: Suyun elektrolizindeki akım-potansiyel ilişkisi.....	89
Şekil 2.61: Önceden altın elektrot üzerinde merkaptolanol ile oluşturulmuş Au-ME-SAM ile karboksil klorür grupları içeren MPc bileşiklerinin tepkimesi, M=Co, Fe, Mn.....	90
Şekil 2.62: 0,1 M KOH içinde oksijen açığa çıkması sırasında metalli ftalosiyanınların katalitik aktivitesi.....	91
Şekil 2.63: Au-ME-MnTCA-Pc SAM elektrodunun pH 4’te 1 mM L-sistein içermeyen (i) ve içeren (ii) çözeltideki CV’si.....	92
Şekil 2.64: 0,1 M NO ₂ - iyonunun a) CuPc, b) FePc, c) NiPc, d) CoPc modifiye GCE elektrotta ve e) modifiye edilmemiş GCE elektrottaki CV’leri. Elektrolit 0,1 M KOH, tarama hızı 20 mV/s.....	92
Şekil 2.65: Çalışmada kullanılan Mn(II)Pc bileşiklerinin sübstitüentleri.....	94
Şekil 2.66: pH 5 (a) ve 12’de (b) oksijenle doyurulmuş çözeltielerde adsorplanmış MnPc komplekslerinin voltammogramları.....	95
Şekil 4.1: 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi.....	102
Şekil 4.2: 5,6-Dikloro-1H-izindol-1,3-(2H)-dion sentezi.....	103
Şekil 4.3: 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi.....	104
Şekil 4.4: 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi.....	104
Şekil 4.5: 4,5-bis(2-hidroksietilsülfanil)-1,2-disiyanobenzen (1) bileşığının hazırlanması.....	105
Şekil 4.6: (2) bileşığının eldesi.....	106
Şekil 4.7: (3) bileşığının eldesi.....	107
Şekil 4.8: (4) bileşığının eldesi.....	108
Şekil 4.9: (5) bileşığının eldesi.....	109
Şekil 4.10: (6) bileşığının eldesi.....	110
Şekil 4.11: (8) bileşığı ve eldesinde kullanılan kimyasallar.....	112
Şekil 4.12: (7) bileşığı ve eldesinde kullanılan kimyasallar.....	113
Şekil 4.13: (9) bileşığının eldesi.....	115
Şekil 4.14: (11) bileşığının eldesi.....	116
Şekil 4.15: (10) bileşığı ve eldesinde kullanılan kimyasallar.....	117
Şekil 5.1: Ferrosen sübstitüentleri içeren çinko ftalosiyanın kompleksinde (7) tahmin edilen redoks işlemleri.....	124
Şekil A. 1: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(hidroksietilsülfanil) ftalosiyanınatodemir(III) klorür (5) bileşığıne ait UV-Vis spektrumu (dmf).....	137

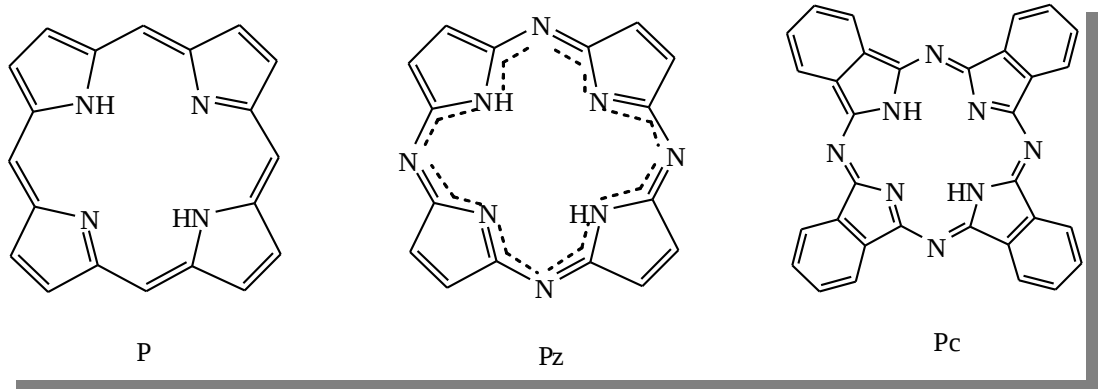
ŞekilA. 2:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(hidroksietilsülfanil) ftalosiyaniinatodemir(III) klorür (5) bileşiğine ait IR spektrumu.....	138
ŞekilA. 3:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(hidroksietilsülfanil) ftalosiyaniinatomangan(III) klorür (6) bileşiğine ait IR spektrumu.....	139
ŞekilA. 4:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(ferrosenkarboksietilsülfanil) ftalosiyaniinatoçinko(II) (7) bileşiğinin UV-Vis spektrumu (CHCl ₃)....	140
ŞekilA. 5:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(ferrosenkarboksietilsülfanil) ftalosiyaniinatoçinko(II) (7) bileşiğine ait IR spektrumu.....	141
ŞekilA. 6:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(ferrosenkarboksietilsülfanil) ftalosiyaniinatoçinko(II) (7), ¹ H-NMR spektrumu (dmso-d ₆).....	142
ŞekilA. 7:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(ferrosenkarboksietilsülfanil) ftalosiyaniinatoçinko(II) (7) bileşiğine ait ES+-MS spektrumu.....	143
ŞekilA. 8:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(piridinkarboksietilsülfanil) ftalosiyinin (8) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl ₃).....	144
ŞekilA. 9:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(piridinkarboksietilsülfanil) ftalosiyinin (8) bileşiğine ait IR spektrumu.....	145
ŞekilA. 10:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(piridinkarboksietilsülfanil) ftalosiyinin (8) bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	146
ŞekilA. 11:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(piridinkarboksietilsülfanil) ftalosiyinin (8) bileşiğinin ES+-MS spektrumu.....	147
ŞekilA. 12:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(asetoksietilsülfanil) ftalosiyaniinatonikel (II) (9) bileşiğinin UV-Vis spektrumu (CHCl ₃)..	148
ŞekilA. 13:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(asetoksietilsülfanil) ftalosiyaniinatonikel (II) (9) bileşiğine ait IR spektrumu.....	149
ŞekilA. 14:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(asetoksietilsülfanil) ftalosiyaniinatonikel(II) (9) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)...	150
ŞekilA. 15:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(asetoksietilsülfanil) ftalosiyaniinatonikel(II) (9) bileşiğine ait ES+-MS spektrumu.....	151
ŞekilA. 16:	Kloro-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(ferrosenkarboksietilsülfanil) ftalosiyaniinatodemir (III) (10) bileşiğinin UV-Vis spektrumu (thf).....	152
ŞekilA. 17:	Kloro-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(ferrosenkarboksietilsülfanil) ftalosiyaniinatodemir (III) (10) bileşiğinin IR spektrumu.....	153
ŞekilA. 18:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(ferrosenkarboksietilsülfanil) ftalosiyaniinatoçinko (7) bileşiğinin çeşitli tarama hızlarında alınmış döngülü voltammetri ölçümleri ve diferansiyel puls voltammetrisi (küçük şekil).....	154
ŞekilA. 19:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(hidroksietilsülfanil) ftalosiyaniinatokloromangan (III) (6) bileşiğinin ESI yöntemiyle alınmış kütle spektrumu.....	155
ŞekilA. 20:	2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kloroetilsülfanil) ftalosiyaniinatokloromangan (III) (11) bileşiğinin ESI yöntemiyle alınan kütle spektrumu.....	156
ŞekilA. 21:	Karışık yükseltgenme basamaklarına sahip mangan ftalosiyinin bileşiklerinin (6) kuru olmayan dmf içinde gösterdiği davranış.....	157
ŞekilA. 22:	Karışık yükseltgenme basamaklarına sahip mangan ftalosiyinin bileşiklerinin (6) kuru dmf içinde gösterdiği davranış.....	158

ŞekilA. 23: Karışık yükseltgenme basamaklarına sahip 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(hidroksietilsülfanil) ftalosiyaninatomangan bileşiklerine (6) ait UV-görünür bölge spektrumu (piridin).....	159
ŞekilA. 24: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(kloroetilsülfanil)ftalosiyaninatomangan(III) klorür (11) bileşiğinin thf içinde alınmış UV-Vis spektrumu.....	160
ŞekilA. 25: 2,3,9,10,17,18,23,24-Oktakis(kloroetilsülfanil)ftalosiyaninatomangan(III) klorür (11) bileşiğinin IR spektrumu.....	161
ŞekilA. 26: (11) bileşiğinin Pt elektrodu üzerinde DMSO/TBAP sisteminde alınmış CV (üst) ve DPV (alt) diyagramları.....	162
ŞekilA. 27: (11) bileşiğinin in situ UV-Vis ölçümleri ve elektrokolorimetrisi.....	163
ŞekilA. 28: (11) bileşiğinin oksijen varlığında ve yokluğunda in situ UV-Vis spektral değişimleri.....	164
ŞekilA. 29: (11) bileşiğinin 0,1 M LiCl'de (üstte), 0,1 M KCl'de ve 0,1 M CsCl'de (altta) 100 mV/s hızla alınmış döngülü voltammogramları....	165
Şekil A. 30: (11) bileşiğinin 0,1 M LiCl içinde ITO üzerindeki spektroeletrokimyasal davranışı.....	166

OKTASÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERE YENİ FONKSİYONEL GRUPLAR KAZANDIRILMASI

ÖZET

Tetrapirrol grubu içeren makrohalkalı bileşiklerden porfirinler (P), porfirazinler (Pz) ve ftalosiyaninler (Pc) sırasıyla C=CH ve C=N bağları içermekte olup bu ailenin en önemli üyeleridir (Şekil 1.1). Porphirinler porfin molekülünden oluşmakta olup, sentezlerinde pirol ve aldehitler kullanılır, ayrıca yapılarında dört adet C=CH bağı mevcuttur. Porphirazinler ve ftalosiyaninlerde bu C=CH bağları yerine C=N bağları bulunur. Bu bileşiklerin sentezinde o-disiyano grubu içeren aromatik (veya yarı aromatik) bileşiklerden faydalanılır. Bu nedenle, ftalosiyaninlere “tetraazatetrabenzoporphirinler” demek mümkündür. Porphirinler biyolojik sistemlerde az ya da çok değişmiş veya hiç değişmemiş şekilde bulunurken, ftalosiyaninler laboratuvar çalışmalarından elde edilen tamamen sentetik maddelerdir.



Şekil 1: Tetrapirrol ailesine mensup bileşiklerden porfirin (P), porfirazin (Pz) ve ftalosiyanin (Pc).

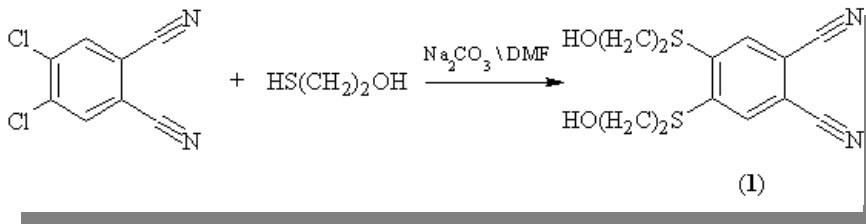
Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda azot köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrohalkalı yapılardır. Bu yüzden ftalosiyaninler, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir.

Ftalosiyaninlerin sentezi için pek çok bileşikten faydalanmak mümkündür. Bunlar arasında aromatik o-dikarboksilli asitler, anhidritleri ve amidleri, o-siyanobenzamid

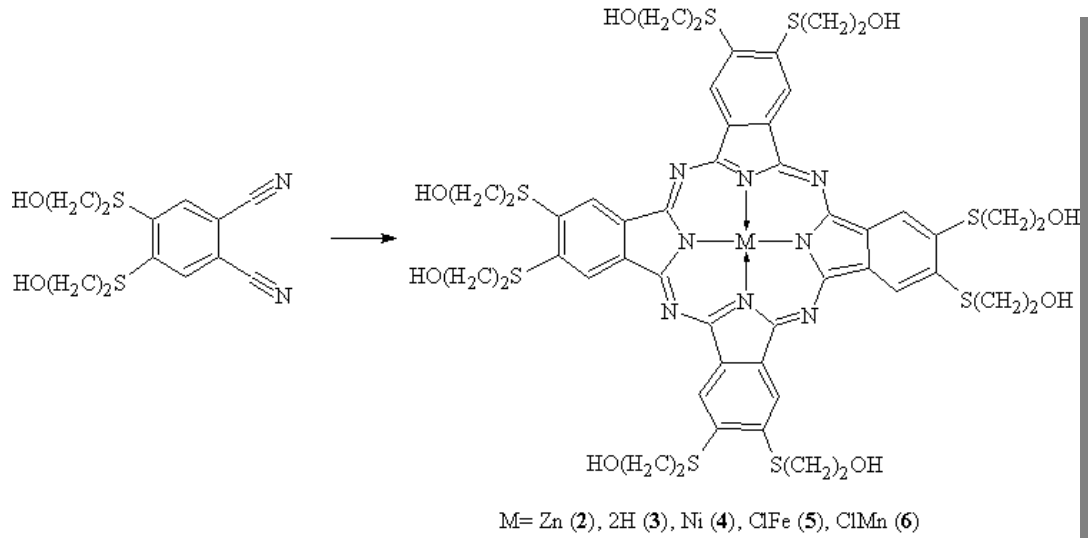
gibi bileşikler sayılabilir. Ancak pratik amaçlar için en uygun başlangıç maddeleri o-disiyanobenzen bileşikleridir.

Çalışmanın ilk kısmında, daha önce sentezlenmiş fonksiyonel alkol grupları içeren periferik oktasüstitüe ftalosiyanin bileşikleri (Zn, Ni, H₂Pc) seçilmiştir. Bu bileşiklerin çözünürlüklerinin düşük olması, çeşitli özelliklerinin incelenmesinde ve endüstriyel uygulama alanlarında kullanılmalarına engel yarattığı için, bunların daha iyi çözünür türevlerine çevrilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kullanılabilecek fonksiyonel gruplardan biri de esterler olup, literatür incelemesi sonucunda bulunan örneklerin gaz sensör, fotodinamik terapide fotohassaslaştırıcı ve optik kayıt ortamı gibi alanlarda kullanılmış olduğu görülmektedir. Ayrıca, ftalosiyaninler esterleştirildiği zaman çözünürlüğü esterleşmemiş türevlerine göre çok artmakta olduğundan bunların çözelti fazında çeşitli spektroskopik incelemeleri yapılabilmektedir. Çünkü, çözünmeyen veya az çözünen ftalosiyanin bileşiklerinin çözelti fazında incelemeleri yapılamamaktadır. Porfirazin türevlerinde denenmiş ve başarılı olmuş DCC ile ester oluşturma yöntemi, ftalosiyaninlere uygulanmış ve elde edilen sonuçlar başarılı olmuştur. Çalışmanın bu bölümünde, 4,5-bis(2-hidroksietilsülfanil)-1,2-disiyanobenzen (1) (Şekil 1.2) bileşiği kullanılarak daha önce sentezlenmiş olan (2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2-hidroksietilsülfanil) ftalosiyaninatoçinko(II) (2), metallsiz ftalosiyanin (3) ve nikel(II) (4) elde edilerek (Şekil 1.3) esterleştirme tepkimeleri için başlangıç bileşikleri olarak kullanılmıştır. Kataliz ve hem model bileşikler gibi alanlarda kullanım potansiyeli bulabilecek olan demir(III) (5) ve yine literatürdeki örneklerde katalizör, elektrokatalizör ve elektrokromik araçlar olarak kullanılan mangan(III) ftalosiyaninler (6) çalışma kapsamında ilk kez sentez edilmiştir.

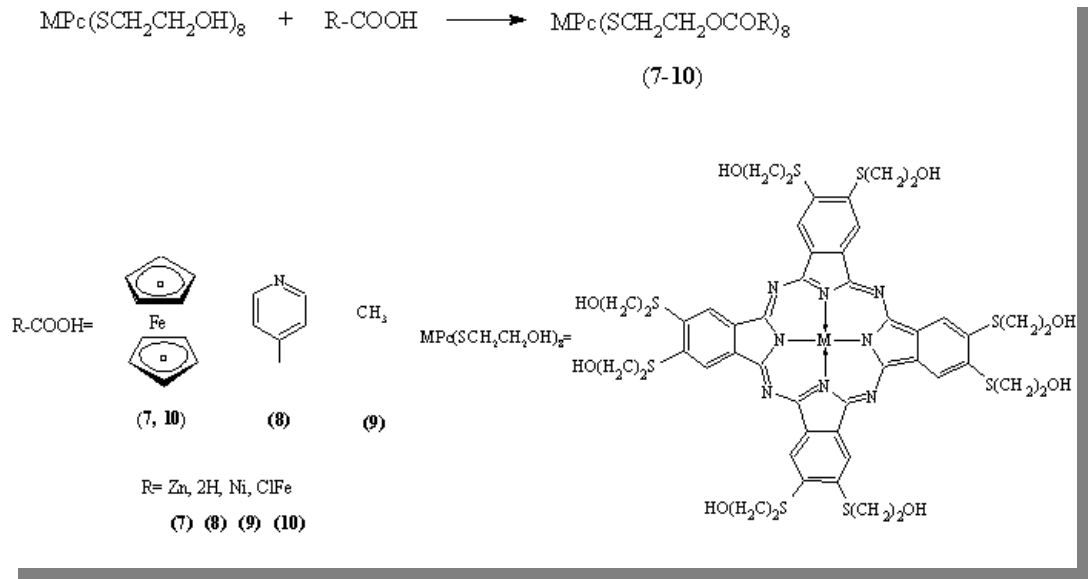
Sentezlenen başlangıç bileşikler, değişik karboksilli asitlerle (çinko ve klorodemir(III) ftalosiyanin için ferrosenkarboksilli asit (7 ve 10), metallsiz ftalosiyanin için piridin-4-karboksilli asit (8) ve nikel ftalosiyanin için asetik anhidrit (9)) esterleştirme tepkimesine sokulmuştur (Şekil 1.4). Daha önce sentezlenmemiş olan klorodemir(III) ftalosiyanin (5) bileşiği ve ferrosenkarboksilli asit kullanılarak dokuz adet demir atomu içeren bir ftalosiyanin bileşiği (10) elde edilmiştir. Elde edilen bileşikler çeşitli spektroskopik ve kimyasal analiz yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır.



Şekil 2: Ftalosiyanin öncül bileşiği olan (1)'in hazırlanması.



Şekil 3: Oktakis(alkol)süstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin yapısı.



Şekil 4: Esterleştirme tepkimeleriyle elde edilen yapılar.

Çalışmanın ikinci kısmında, sentezlenen ester bileşiklerinden biri olan ve ferrosen grupları içeren çinko ftalosiyanin (7), elektrokimyasal çalışmalar için model bileşik olarak seçilmiştir. Çalışma sonunda, bileşikteki sekiz adet ferrosen grubu elektrokimyasal olarak ta ispat edilmiş ve elektrokimyasal davranışları açıklanmıştır. Mangan ftalosiyaninlerde iyi bilinen redoks tepkimeleri, mangan iyonu içeren yeni bir ftalosiyanin bileşiği olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2-hidroksietilsülfanil)ftalosiyaninato kloromangan(III) (6) bileşiğinde spektrofotometrik olarak incelenmiştir. (6) bileşiğinin daha iyi çözünürlüğe sahip klorlanmış türevi (11) elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektrokolorimetrik yöntemlerle çalışılmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, ITO

üzerine kaplanmış mangan ftalosiyanın molekülü kahve renginden yeşilimsi mavi renge, tekrar kahve rengine ve açık sarı renge kadar değişen bir renk spektrumu göstermek suretiyle elektrokromik bir malzeme olarak kullanılabilme özelliğine sahiptir.

BRINGING NEW FUNCTIONAL GROUPS IN TO OCTASUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Tetrapyrrole-containing macrocyclic compounds, namely, porphyrins (P), porphyrazines (Pz) and phthalocyanines (Pc), are composed of pyrrolic groups along with C=N or C=CH linkages, and are among the most important members of this family (Figure 1.1). Porphyrins are composed of porphin molecule and synthesized from pyrrole and aldehydes and contain four C=CH linkages, whereas porphyrazines and phthalocyanines contain four C=N linkages and synthesized mainly from o-dicyano-bearing aromatic (or semi-aromatic) compounds. Therefore, it is possible to regard phthalocyanines as “tetraazatetrabenzoporphyrins”. Porphyrins are present in biological systems in more or less changed form (or not changed at all), but phthalocyanines and porphyrazines are completely artificial materials obtained from laboratory work.

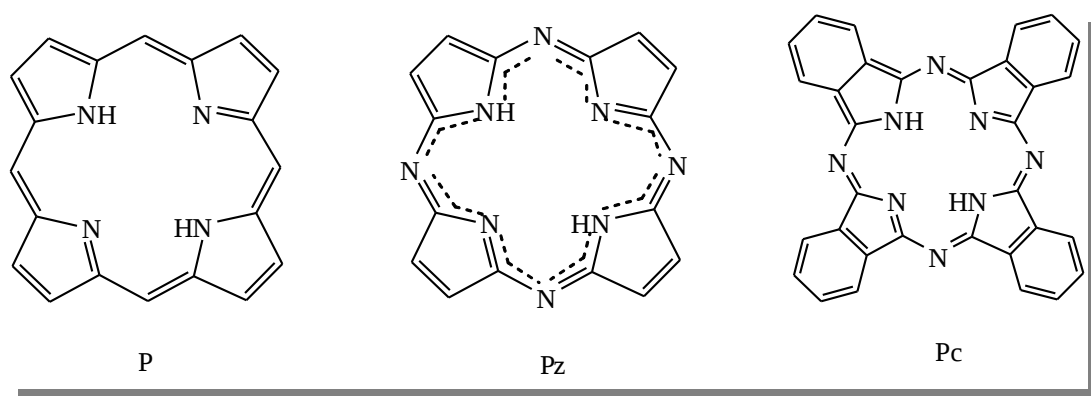


Figure 1: Three important members of the tetrapyrrole family: Porphyrin (P), porphyrazine (Pz) and phthalocyanine (Pc).

Since phthalocyanines have pyrrolic rings connected to each other with azomethine bridges, they have 18- π electron system and therefore they are fully aromatic compounds. For this reason, they are chemically and thermally resistant compounds showing extraordinary optical and electrical behaviors.

Several compounds may be used to synthesize phthalocyanines, such as aromatic o-dicarboxylic acids and their anhydrides or amides, o-cyanobenzamide, etc. However, the most suitable starting compounds are o-dicyanobenzenes in practice.

The first phase of the thesis aimed to find whether a series of peripherally octasubstituted phthalocyanines synthesized before, containing a reactive functional group such as alcohol, can be converted into a more soluble form. Since their solubilities are poor, applications based on these materials are not readily available. Esters seem to be perfect examples for this problem. A literature survey revealed that ester-containing phthalocyanines are used as gas sensors, photosensitizers in photodynamic therapy and optical recording media. In addition, esterified phthalocyanines have superior solubility than ordinary ones, and esterification allows spectral investigations in the solution phase. Poorly soluble phthalocyanines are known to be used as dyes and pigments only. For this purpose, dcc-mediated esterification, which was used successfully with porphyrazines, was applied to these octasubstituted phthalocyanines and attempts were successful. This part of the study used 4,5-bis(2-hydroxyethylsulfanyl)-1,2-dicyanobenzene (1) (Figure 1.2) as the phthalocyanine precursor to obtain the previously synthesized phthalocyanines, namely (2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(2-hydroxyethylsulfanyl)phthalocyaninatozinc (II) (2), metal-free phthalocyanine (3) and nickel(II) (4) (Figure 1.3). Besides, phthalocyanines of iron(III) (5), which might find potential uses in catalysis and model compounds for heme, and manganese(III) (6), which is seen in literature to be used as catalysts, electrocatalysts and electrochromic agents, were synthesized in the study for the first time.

The phthalocyanines, used as building blocks for esterification, were reacted with different carboxylic acids (ferrocene carboxylic acid for zinc and chloroiron (III) phthalocyanine (7 and 10, respectively), pyridine-4-carboxylic acid for metal-free phthalocyanine (8) and acetic anhydride for nickel phthalocyanine (9); Figure 1.4). The chloroiron(III) phthalocyanine (5), which was synthesized for the first time, yielded a phthalocyanine ester (10) containing a total of nine iron atoms at the center and around the periphery. The compounds obtained were elucidated with several spectroscopic and chemical analysis methods.

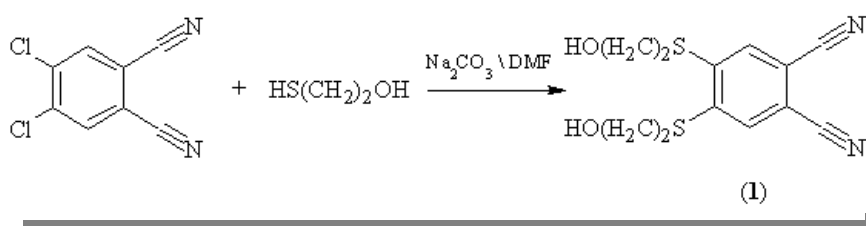


Figure 2: Preparation of (1) as the phthalocyanine precursor.

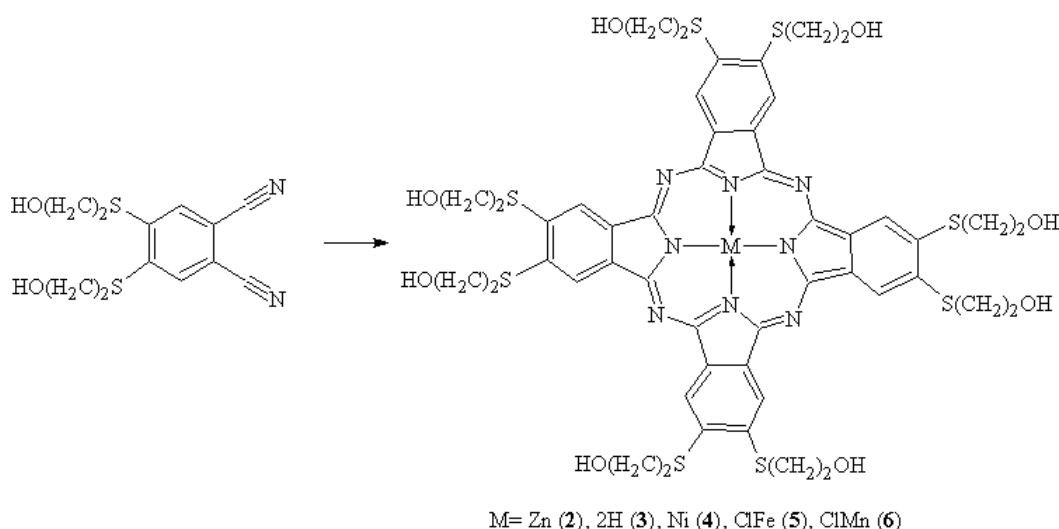


Figure 3: Structures of octakis(alcohol)substituted phthalocyanines.

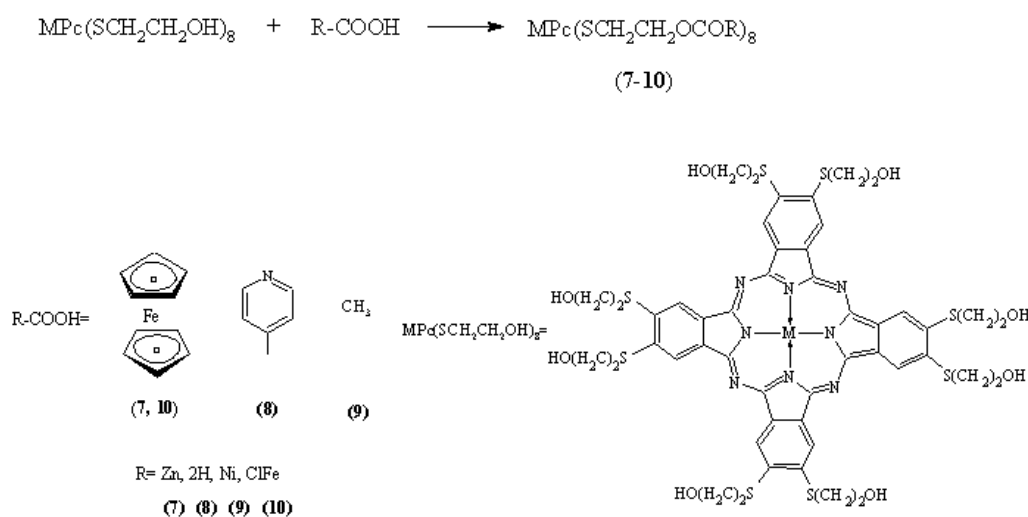


Figure 4: Structures obtained after esterification.

In the second phase of the study, zinc phthalocyanine with ferrocene moieties around the periphery (compound number 7) was selected as a model compound for electrochemical investigations. After the study, eight ferrocene units were confirmed electrochemically and electrochemical behaviors were explained. A well-known feature of manganese phthalocyanines, which undergo redox reactions, was studied for a novel manganese phthalocyanine, namely 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(2-hydroxyethylsulfanyl)phthalocyaninatochloromanganese(III) (6) with spectrophotometry. A better soluble chlorinated derivative of the manganese compound (11) was studied in terms of electrochemistry, spectroelectrochemistry and electrocolorimetry. According to the results obtained, it can be suggested that the compound may be utilized as an electrochromic material showing color changes within the spectrum of brown, greenish blue, brown and light yellow.

1. GİRİŞ

Ftalosiyaninler, 1928 yılında İskoçya'da bulunan Imperial Chemical Industry şirketinde bir tesadüf sonucu sentezlenmiş ve bu andan itibaren plastik, kumaş, metal yüzeylerin renklendirilmesi ile boyar madde olarak endüstride yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Aynı zamanda, pek çok araştırmacı, metalli ftalosiyaninlerin ve türevlerinin fiziksel ve kimyasal incelemelerini, farklı alanlardaki potansiyel uygulamalarını görmek için gerçekleştirmektedir. Mor ötesi-görünür bölgede yüksek soğurma özelliğine sahip süstitüe olmamış ftalosiyaninler, ısıya, kimyasallara ve oksidasyona karşı oldukça iyi direnç göstermektedir. Ancak, makrohalkalar arasında molekül içi etkileşimler olduğu için süstitüe olmamış ftalosiyaninler pek çok organik çözücünde çözünmez ve bu da kullanım alanlarını çok kısıtlar. Periferal pozisyonlarda süstitüsyon yapıldığı zaman, ftalosiyaninlerin konjuge 18- π elektron içeren halkalar arasındaki uzaklık büyümekte ve çözünürlük artmaktadır. Bu nedenle yeni ftalosiyaninlerin sentezi pek çok araştırma grubu tarafından gerçekleştirilmektedir [1].

Ftalosiyaninler, makrohalka içinde bulunan oyuğa 70 kadar metal ve ametal katyonunu koordine edebilmektedir. Ftalosiyaninlerin süstitüsyona yatkın olması nedeniyle sistemin elektronik yapısını değiştirmek mümkündür. Eklenen süstitüentler hacimli veya uzun zincirli ise çözünürlüğe büyük katkıda bulunmaktadır [2-5].

Ftalosiyaninlerin başlangıçta sadece boyar madde ve pigment olarak kullanılmasına rağmen, zamanla, sahip olduğu elektronik, optik, yapısal ve koordinasyon özelliklerinin keşfedilmesi ve bu özelliklerin amaca göre değiştirilebilmesi nedeniyle, ftalosiyaninlerin ileri teknoloji malzemesi olarak kullanılmalarının yolu

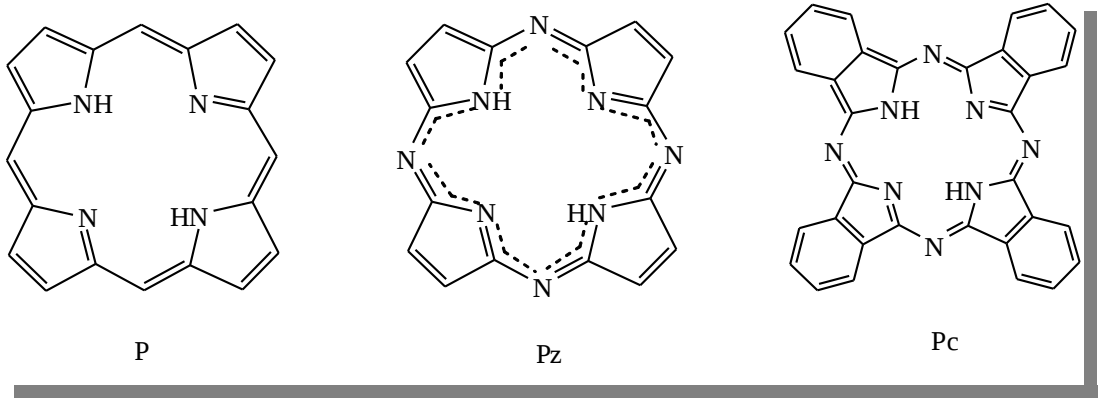
açılmıştır. Bu uygulama alanlarına örnek olarak, bilgi teknolojisi [6], yarı iletkenler [1], fotohassaslaştırmacılar [7], elektrokromik araçlar [8], gaz sensörler [9], sıvı kristal malzemeler [10], moleküler malzemeler [1] ve non-lineer optik malzemeler [11], Langmuir-Blodgett filmleri [12] ve pek çok katalitik işlem [13] verilebilir. Ancak ftalosiyanın son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanı, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) fotohassaslaştırmacı olarak kullanılmalarıdır [1, 7, 14, 15].

Tamamen sentetik maddeler olan ftalosiyanınlar, genellikle uygun başlangıç maddelerinden yola çıkılarak, bir metal katyonunun template etkisiyle elde edilmektedir. Ftalosiyanın yapısını oluşturduktan sonra bu yapıyı süstitüe etmek, halihazırda süstitüe olmuş bir ftalosiyanın öncül maddesini kullanmaya oranla daha zor olduğu için, literatürde hemen her zaman süstitüe edilmiş öncül maddelerin ftalosiyanınlar çevrilmesi tercih edilmektedir. Metal içermeyen ftalosiyanınlar, alkali veya toprak alkali katyonları içeren yapılardan genellikle asit etkisiyle hazırlanmaktadır. Ftalosiyanın oluşumunun mekanizması hakkında ileri sürülen görüşler incelendiğinde, öncül maddenin kademeli olarak birbiriyle birleşmesi ya da metal iyonunun koordinasyonunu takiben halka kapanması olduğu fikri kuvvet kazanmaktadır [1-3].

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninler

Tetrapirel grubu içeren makrohalkalı bileşiklerden porfirinler (P) ve ftalosiyaninler (Pc) bu ailenin en önemli üyeleridir. Porfirinler porfin molekülünden oluşurken, ftalosiyaninler porfirinlerin yapısal tetraazatetrabenzo analoglarıdır (Şekil 2.1). Ftalosiyaninlerde, porfirin iskeletindeki CH grupları yerine azot köprüleri bulunur. Porfirazinler (Pz) ftalosiyanin yapılarının benzen halkası içermeyen daha merkezi bir kısmını oluşturur. Porfirinler biyolojik sistemlerde az ya da çok değişmiş veya hiç değişmemiş şekilde bulunurken, ftalosiyaninler laboratuvar çalışmalarından elde edilen tamamen sentetik maddelerdir.



Şekil 2.1: Porfirin (P), porfirazin (Pz) ve ftalosiyanin (Pc) bileşiklerinin yapıları.

Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda azot köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrohalkalı yapılardır. Bu yüzden ftalosiyaninler, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve ısı olarak dayanıklı bileşiklerdir.

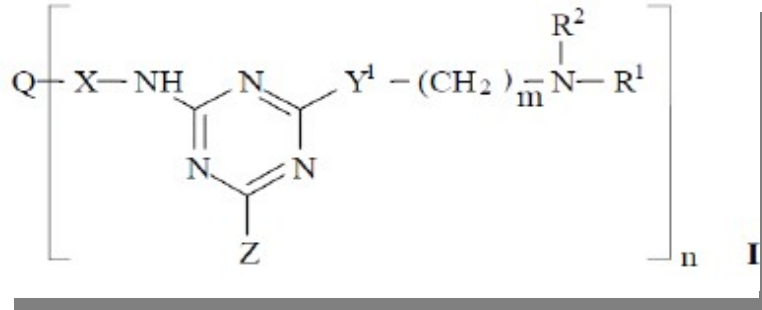
Ftalosiyeninler, şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gösteren düzlemsel heteroaromatik π -konjuge sistemi bulundurdıkları için genellikle mavi-yeşil tonlara sahiptir. Bunun dışında, bazı özel merkez atomlarının varlığı ile bu renklerin daha farklı olması mümkün olabilmektedir. Mavi ve yeşil tonlara sahip olan ftalosiyeninler, bu nedenle boya ve pigment olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ftalosiyeninlerin pek çok uygulaması, onların karakteristik π -konjugasyonlarından ileri gelmektedir. Uygulama alanları, ftalosiyenin halkasındaki süstitüe gruplarda değişiklik yaparak, ya da merkezdeki metal atomunun değiştirilmesi ile ayarlanabilmektedir [3].

Ftalosiyeninlerin kullanım alanları yukarıda da bahsedildiği gibi çok çeşitlidir. Aşağıda ftalosiyeninlerin literatürde rastlanan uygulama alanlarına ilişkin bazı örnekler incelenecektir.

2.1.1 Boyar madde ve pigmentler

Ftalosiyeninlerin boyar madde ve pigment olarak kullanılması tahmin edileceği gibi ilk keşfedilen uygulama alanı olmuştur. Ftalosiyeninlerin ticari olarak boyar madde halinde üretilmesi 1953 yılına kadar uzanmaktadır. Bakır ftalosiyenin Monastral Blue adıyla satışa sunulmuş ve sülfürik asitte çözülüp suda çöktürülerek alfa türü kristal yapısına sahip daha parlak renge sahip bir türev meydana getirilmiştir. Bu türev, zamanla daha mat renkteki beta kristal yapısına dönüşmekte olduğundan, yapıda bazı değişiklikler yapmak şart olmuştur. Bu değişiklikler, esasen benzen halkasında süstitüsyon oluşturmaktan ibarettir. Bunlar arasında sülfolama ile suda çözünür Direct Blue boyar maddeleri (Direct Blue 86 sodyum, Direct Blue 199 amonyum katyonu içermektedir), sülfolama ve aminleme ile pek çok organik çözücünde çözünebilir Solvent Blue boyar maddeleri örnek olarak verilebilir. Bunun dışında, perhalojenlenmiş ftalosiyeninlerin de (örneğin heksadekakloro ftalosiyeninatobakır(II), Phthalocyanine Green G olarak bilinir) alfa kristal yapısını kararlılaştırdığı bulunmuştur. Ftalosiyeninlerin boyar madde ve pigment olarak kullanılması yalnızca tekstil sektöründe değil, yazıcı ve dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal boyamada ve kâğıt endüstrisinde de yerini bulmaktadır [3].

İnce ftalosiyanin pigment parçacıkları, Şekil 2.2’de gösterilen bileşik sınıfını içeren bir pigment dağıtıcı ile iyi bir çözücü içinde ftalosiyanin parçacıklarının dağıtılması, ardından kullanılan çözücü ile iyi karışabilen, ancak ftalosiyanin parçacıkları için çözücü özelliği göstermeyen bir sıvı ile muamele edilmek suretiyle nanometre boyutunda çökeltiler oluşturulmuştur. Şekilde Q, antrakinon boyar maddelerinden seçilmiş organik boyar madde grupları, X=CO, Y¹=NH veya O, Z=OH, R¹ ve R² alkil grupları, m=1-6 ve n=1-4 arası sayılardır. Bu çalışmada bildirilen örnek bir prosedürde, 3,3 mL % 28 sodyum metoksidin metanoldeki çözeltisi, C.I. Pigment Green 36 6000, polivinil piroldon 6000 ve bir pigment dağıtıcısından 600 mg alınarak 100 mL dmso içinde çözülmüş, oluşan pigment çözeltisi 4,3 mL 1 M HCl içeren 100 mL suya ilave edilmiştir. 500 mL 2-(1-metoksi)propil asetat kullanılarak nano pigment ekstrakte edilmiş ve süzülerek bir pigment bulamacı elde edilmiştir. Buradan 18,3 g alınarak 0,6 g pigment dağıtıcısı, 15,8 g benzil metakrilat-metakrilik asit kopolimeri ve 45,3 g 1-metoksi-2-propil asetat ile karıştırılmış, dağıtılmış ve bir cam substrat üzerine uygulanmıştır. Elde edilen pigmentin iyi bir kontrast ve ışığa duyarlılık özelliği gösterdiği, ayrıca renkli göstergeler ve sıvı kristal ekranlarda kullanılabileceği belirtilmiştir [16].



Şekil 2.2: Antrakinon, 1,3,5-triazin ve N,N-dialkilamino grupları içeren bir ftalosiyanin pigmentinin yapısı.

2005 yılında sunulmuş bir başka patent çalışmasında, gözün iç sınırlayıcı membranı, camsı kapsül ve/veya lens kapsül tabakasının boyanması incelenmiştir. Bu tür boyaların göz ameliyatlarında, özellikle de katarakt vakalarında gerekli olduğu vurgulanmıştır. Yöntemde, fluoresan boyar madde olan Light Green SF, bakır ftalosiyanin-3,4',4'',4'''-tetrasülfonik asit tetrasodyum tuzu (E68), Bromofenol Mavisi ve Chicago Mavisinden en az biri göze uygulanmaktadır. Ayrılmış lens

kapsülünde boyanma etkisi uygulanan farklı boyalarda ve boyar madde derişimlerinde farklılıklar göstermiştir. Light Green SF % 0,5'ten küçük derişimlerde yeterli boyama sağlayamamış, ancak % 1 derişimde zayıf bir boyama yapabirmiştir. Diğer boyalar % 0,2'lik boyar madde derişiminde lens kapsülünde ve epiretinal membranda iyi-mükemmel derecede boyama sağlamıştır. Genelde domuzdan elde edilen göz örneklerinde gözlenen kontrast daha düşüktür, bunun sebebi de berrak domuz gözü lensine ait arka kısmın boyama etkisini göstermek için alınmasıdır. Göz ameliyatlarında söz konusu boyaların, çok daha iyi bir kontrast beklenen erişkin kataraktlarında yardımcı olarak kullanıldığı bildirilmiştir [17].

Fuji Film şirketinin 2007 yılında yayınladığı bir patentte, mürekkep püskürtmeli kayıt işleminde suda çözünen bir ftalosiyanın boyar maddesi kullanılmıştır. Yöntemde, suda çözünen bir ftalosiyanın boyar maddesi içeren suda çözünür mürekkep damlacıkları, mürekkebi kabul edecek olan ve iki değerli bir metal tuzu (magnezyum klorür) içeren sulu çözelti, bir substrat (kâğıt) üzerine 0,01-2 g/m² kalınlığında kaplanmıştır [18].

2.1.2 Langmuir-Blodgett filmleri

Langmuir-Blodgett yöntemi, bilim adamı Irving Langmuir ve onun asistanı Katherine Blodgett'in adlarından gelmektedir. Bu iki araştırmacı 1900'lü yılların başında ince filmlerin benzersiz özelliklerini keşfetmiştir. Langmuir'in orijinal çalışması tekli tabakaların sıvı fazdan katı faza transferini içermektedir. Birkaç yıl sonra Blodgett, Langmuir'in çalışmalarını genişletmiş ve çoklu tabakalar halinde filmleri katı üzerine transfer etmeye çalışmıştır. Yağlar, polimerler ve diğer suda çözünmeyen atom veya moleküller hava/su ara yüzeyinde oldukça ince ve düzenli tekli tabakalar oluşturabilmektedir. Bu filmler katı üzerine düzenli çoklu tabakalar şeklinde transfer edilebilmekte ve bu yapılara LB filmler denmektedir. Bu şekilde birkaç nanometre kalınlığındaki tekli tabakalardan yüzlercesini içeren çoklu yapılar üretilebilmektedir. Bu teknikte genellikle amfifilik moleküller içeren çözelti, temiz bir su yüzeyine yayılmaktadır. Çözücünün uçurulmasının ardından, kalan moleküller bir bariyer kullanılarak sıkıştırılmaktadır. Bu sıkıştırma moleküllerin, ara yüzeyde düzenli tekli tabakalar oluşturacak şekilde yönlenmelerini sağlamaktadır. Oluşan tabakalar, suyun ara yüzeyine dik bir şekilde daldırılan katıya transfer edilmektedir.

LB tekniği moleküler düzeyde yapıyı kontrol eden düzenli tekli tabakaların elde edilmesinde kullanılmaktadır. Bu tür filmler çeşitli fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikler göstermektedir. Hazırlanacak olan LB filmin türüne etki eden değişik parametreler vardır. Yayılan filmin yapısı, arafazın bileşimi ve sıcaklık, kullanılan katının yapısı, katının üzerinde filmin oluşturulma süresi en önemli faktörlerdir. Aynı madde üzerinde farklı türde LB filmler oluşturulabilmektedir. Bunlardan en yaygın olanı tekli tabakaların katı üzerinde hem aşağı hem de yukarı yönde yönlendiği Y-tipidir. Eđer tekli tabakalar sadece yukarı doğru yönlenmiş ise Z-tipi, aşağı doğru yönlenmiş ise X-tipi olarak adlandırılmaktadırlar. Bu teknikte kullanılacak ftalosiyanınların, pek çok organik çözücünde çözünebilmesi ve amfifilik dereceleri oldukça önemlidir. Aksi takdirde hava/su ara yüzeyinde kararlı tekli tabakalar oluşturamazlar. Genellikle süstitüe olmayan ftalosiyanınlar organik çözücülerde çözünmedikleri için LB film yapımında kullanılamazlar. Bu nedenle çözünlüklerini arttıracak grupların ftalosiyanın halkasına bağlanması gerekmektedir [15].

Cu ve Zn metalleri içeren ve üç oksijen ile bağlı ftalosiyanın bulunduran s-triazin bileşiklerinin LB ince filmlerinin karakterize edilmesi ve organik buharları tanıma özellikleri incelenmiştir. Oda sıcaklığında CuPc ve ZnPc tek tabakalarının moleküler izotermlerine karşılık yüzey basınç-alan grafiklerine göre, her iki bileşik te hava-su arayüzeyinde oluşmuştur. Bu iki bileşiğin LB film dağıtma özellikleri UV-görünür spektroskopisi ve kuvars kristalli bir mikro-terazi kullanılarak incelenmiştir. Yüksek kaliteye sahip ve üniform LB filmleri, % 95'in üzerinde bir transfer oranı ile hazırlanabilmekte olup diğer buharlarla karşılaştırıldığında özellikle kloroforma karşı daha hassastır. Dolayısıyla, hazırlanan malzemeler kloroform buharı için oda sıcaklığında uçucu organik buhar tanıma cihazlarının geliştirilmesinde ümit vericidir [9].

Bis(ftalosiyanınato)Sm[Pc*]₂ [Pc*=Pc(OC₈H₁₇)₈] bileşiği, birbiriyle çakışmayan iki ftalosiyanın ligandı arasında bir Sm atomu bulunduran bir yapıdır. Si substrat üzerine Sm[Pc*]₂ bileşiğinin LB filmleri hazırlanmadan önce, Sm[Pc*]₂ bileşiği CHCl₃ içinde 0,42 mg/mL derişimde çözümlenerek yayma çözeltisi elde edilmiştir. Kararlı LB filmleri için, bu çözelti oktadekanol ile 1:1, 1:3, 1:6 ve 1:9 oranlarında karıştırılmıştır. Bunlar arasında hazırlanan 1:3 Sm[Pc*]₂:oktadekanol karışımı, film

oluşturma karakterinin en iyi hale getirilmesinden ileri gelen gaz sensörü özelliğine sahip LB filmlerinin üretilmesine mükemmel bir örnek teşkil etmektedir. Bu malzemeden üretilen yeni bir gaz sensörü, çok katmanlı LB filminin yük yoğunluğu transistörünün kapı (gate) elektroduna uygulanmak suretiyle bir dizi yük yoğunluğu transistörü oluşturulmasıyla meydana getirilmiştir. Eşik geriliminden daha büyük bir kapı gerilimi verildiğinde boşalma (drain) geriliminin cevabında bir gecikme oluşmaktadır. Bunun sebebi kapı gerilimine ulaşmak için dirençli gaz sensör filmi için ihtiyaç duyulan zamandır. Bu karakteristik gecikme, NO₂ gazının derişimine bağlı olduğundan kantitatif bir gaz sensörü oluşturulmuş olmaktadır. Bu cihaz, oda sıcaklığında 5 ppm'ye kadar NO₂ gazının derişimini tersinir şekilde algılayabilmektedir [19].

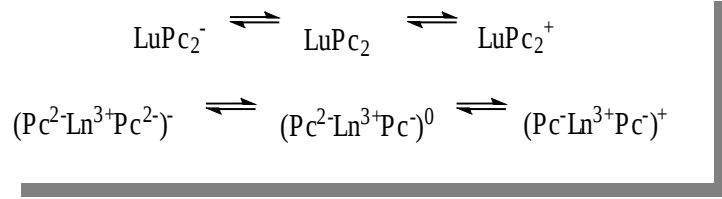
Langmuir dergisinde yayınlanmış bir çalışmada, [Pc(15C5)₄]Eu[Pc(15C5)₄]Eu[Pc(OC_nH_{2n+1})₈] (n = 4, 6, 10, 12) formülüne sahip dört farklı heteroleptik tris(ftalosiyanimato) öropyum kompleksi hazırlanmıştır. Bütün bileşikler analog bileşik olan [Pc(15C5)₄]Eu[Pc(15C5)₄]Eu[Pc(OC₈H₁₇)₈] ile ince film oluşturma ve organik alan etki transistör özellikleri açısından karşılaştırılmıştır. Langmuir-Blodgett (LB) tekniği ile bütün bu bileşikler çok düzenli filmler şeklinde elde edilmiştir. Hidrofobik alkoksi süstitüentlerin uzunluğuna bağlı olarak, bileşikler aromatik ftalosiyanim halkalarına paralel yönde 0,0032-0,60 cm² V⁻¹ s⁻¹ değerleri arasında bir yük hareketliliği göstermektedir. Atomik kuvvet mikroskop çalışmaları ile karşılaştırmalı yapısal analizler yapılarak düşüncelerin doğruluğu ispatlanmıştır [20].

2.1.3 Elektrokromik araçlar

Elektrokromizm, bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik malzemeler pencerelerden geçen ışığın ve ısının miktarını kontrol etmek kullanıldıkları gibi, otomobil endüstrisinde farklı hava koşullarında aynaların renginin otomatik olarak değişiminde de kullanılmaktadır.

Elektrokromik özellik gösteren ftalosiyanimlerden, görüntü panolarında ve akıllı malzemelerin yapımında fayda görülür. En çok kullanılan elektrokromik ftalosiyanimler, nadir toprak elementlerinin bis(ftalosiyanim) bileşikleridir. LnPc₂ genel formülüyle gösterilen nötral yeşil renkli üründen, LnHPc₂ formülü ile

gösterilen mavi renkli diğer bir ürüne geçilebilir. Bis(ftalosiyanın) bileşiğinin indirgenme ürünü olan $[Pc^2-LnPc^-]$ oldukça ilginç spektral, elektrokromik, elektrokimyasal ve manyetik özellikler göstermektedir. Bu özellikler, molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasının π -elektron sistemleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bir $LnPc_2$ molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir (Şekil 2.3) [2]:



Şekil 2.3: $LuPc$ 'lerdeki elektrokromizm (soldan sağa, mavi, yeşil, turuncu).

Yüksek resim hafıza performansına sahip elektrokromik bir görüntüleme cihazı tasarımı yapılan 2007 tarihli bir Japon patentinde, bir çalışma elektrodu, bir karşıt elektrot, çalışma elektrodu üzerinde oluşturulan elektrokromik bir boyar madde ve karşıt elektrot üzerinde oluşturulan yarıiletken bir doğrultucu tabaka bulunmaktadır. Tercihen, doğrultma tabakası üst üste konmuş PN veya NP birleşim yerlerine sahip yarıiletken tabakalardan ibarettir, böylelikle cihaz görüntüleri uzun bir süre boyunca tutabilmektedir. Cihazın elektronik kâğıt için faydalı olacağı düşünülmektedir [8].

Heteroleptik karakterli çift ve üç katlı yeni ftalosiyanın türevlerinden düzenli tek tip tabakaların oluşturulması için Langmuir-Schaefer tekniği kullanılmıştır. Çalışılan moleküller arasında çift katlı karışık porfirin ve naftalosiyanın $La(III)$ bileşiği ve halkalardan birinin süstitüe porfirin ve diğerlerinin süstitüe ftalosiyanın makrohalkaları olduğu $Eu(III)$ üç katlı ftalosiyanın bulunmaktadır. Malzemeler ve bunların filmleri UV-Vis-NIR spektroskopisi ve elektrokimya ile çalışılmıştır. Çözeltilerin spektrumlarında her molekülde mevcut aromatik halkalara karşılık gelen pikler gözlenmiştir. LS filmlerinin soğurma spektrumunda, çözeltilerin veya düzensiz oluşturulmuş filmlerin elektronik soğurma spektrumlarıyla karşılaştırıldığı zaman, yüksek dalga boylarına önemli kaymalar ve genişlemeler olduğu görülmüştür. İnce filmler NO_x gibi elektronca fakir gazlara karşı hassas olup, bu olgu filmlerin elektronik soğurma spektrumundaki değişikliklerden anlaşılmaktadır. Gerçekleşen

hızlı ve tersinir değişimlerin, heteroleptik ftalosiyanınların ince filmlerine dayalı optik sensörlere temel teşkil etmesi mümkündür [21].

Diklorometandaki çözeltilerin döngülü ve kare dalga voltammogramları bir seri pik içeren sistemler göstermiştir. Karşılık gelen filmlerin voltammogramları da çalışılan bileşiklerin zengin elektrokimyasal özelliklerini yansıtmaktadır. Elektrokromizm, KCl ve KClO_4 çözeltilerinde bulunan LB ve ince film uygulanmış elektrotlarla elde edilmiştir. Elektrokimyasal gerilimin uygulanmasıyla aynı anda alınan UV-Vis-NIR spektrumları (spektroelektrokimya tekniği), önemli değişikliklere neden olmuştur. Gözlenen zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışlar bu tür filmlerin çok renkli elektrokromik cihazlarda kullanılabilme potansiyelini ortaya koymaktadır. ITO camı üzerine hazırlanmış filmler yüksek derecede çapraz seçicilik sağlayabilecek olan askorbik ve vanilik asit gibi organik bileşiklerin çözeltilerine maruz bırakıldığında karakteristik elektrokimyasal cevaplar göstermektedir. Bu etki elektronik dil yapılarında kullanılan sensör dizilerinin geliştirilmesinde kullanılabilir. Özetle, heteroleptik çift ve üç katlı ftalosiyanınlardan oluşan Langmuir-Schaefer filmleri, ince filmlerden oluşan elektrokromik cihazlar, optik gaz sensörleri ve voltammetrik sensörler olmak üzere üç potansiyel uygulamada ilgi çekmektedir [21].

Lantanit bisftalosiyanın kompleksleri, kendilerine özgü yarıiletkenlik ve elektrokromik özellikleri yanında çift kat yapısı nedeniyle moleküler elektronikte uygulama alanı bulma şansına sahip olan ilginç malzemelerdir. Dodesiloksi sübstitüe (bisftalosiyanınato) erbiyum(III) bileşiğinin iki boyutlu öz düzenlenmesi, taramalı tünelleme mikroskopisi yöntemiyle katı (HOPG)-sıvı arayüzeyinde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, bisftalosiyanın molekülleri düzenli bir dörtgenimsi iki boyutlu bir kafes oluşturmakta olup ($a = b = 3,0 \pm 0,1$ nm, $\gamma = 90 \pm 3^\circ$) aynı uzunlukta alkoksi zincirleri içeren kobalt(II) analogunda oluşan ile neredeyse aynı değerlere sahiptir. Bu sonuç, sandviç moleküllerin ftalosiyanın disklerinin biri ve sekiz alkoksi grubu tarafından grafit yüzeye adsorplandığı anlamına gelmektedir. Yüzeyle çok benzer etkileşim biçimine rağmen, alkoksillenmiş (bisftalosiyanınato)erbiyum(III) ve kobalt(II) analogu, nano düzeyde kısmen faz ayrılması göstermektedir. Bileşiklerden birinde alanların daha zengin olduğu bulunmuştur. Erbiyum(III) ve kobalt(II) içeren moleküllerin farklı uzunlukta alkoksi grupları içeren türevlerinin karıştırılmasıyla

çok daha belirgin bir faz ayırması sağlanmıştır. Sonuçlar, ilerideki nanometre boyutlu fonksiyonel malzemeler için önemli olabilecek ftalosiyanınların varlığında iyi düzenlenmiş bis-ftalosiyanın nanoyapılarının geliştirilmesinde fikir verebilecek özelliktedir [22].

2.1.4 Sıvı kristaller

1888 yılında Avusturyalı bir botanik bilimcisi olan Friedrich Reinitzer, kolesteril benzoat isimli bir madde üzerinde çalışırken maddenin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu tespit etmiştir. Katı haldeki madde sıcaklık arttıkça önce bulanık bir sıvıya, sıcaklık daha da arttıkça bulanık sıvının berrak bir hale dönüştüğünü keşfetmiştir. Bilim adamı bu bulanık faza sıvı kristal faz adını vermiştir. Ancak uzun yıllar bu konu ile ilgili bir çalışma yapılmamıştır. Keşfinden 80 yıl sonra, 1960'lı yılların ortalarında bilim adamları, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristalin, içerisinden geçirilmekte olan ışığın özelliklerini değiştirdiğini tespit etmişlerdir. Bu keşif sıvı kristal malzemenin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına neden olmuştur. Bu maddeler aynı anda katının ve sıvının fizikokimyasal özelliklerini gösterebilmektedir. Ancak onları sıradan sıvılardan farklı kılan özellik moleküllerin yapısıdır, çünkü sıvı kristallerin molekülleri uzun ve incedir. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranları üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadır [2].

Ftalosiyanınlar çeşitli özellikleri sebebiyle değişik bilimsel ve teknolojik dalların ilgisini çekmektedirler. Ftalosiyanınların periferel pozisyonlarına alkil, alkoksi, oligo yan zincirleri hattâ taç eterler bağlanarak bu bileşiklere termotropik sıvı kristal özellik kazandırılabilir. Sıvı kristal ftalosiyanınlere olan ilginin nedeni, bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır. Ftalosiyanın metal kompleksleri diskotik metallomezojenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir. Tetrakarboksilik asit süstitüe ftalosiyanınin sodyum tuzunun liyotropik mezomorfizmi 1979 yılında bildirilmiş olmasına rağmen, bu sınıfın ilk termotropik bileşiği 1982 yılında J. Simon tarafından sentezlenmiştir [3].

Sütun şeklindeki sıvı kristal malzemeler, genellikle periferel pozisyonlarında alkil zincirleri taşıyan disk şeklindeki sağlam aromatik bir molekülden oluşmaktadırlar.

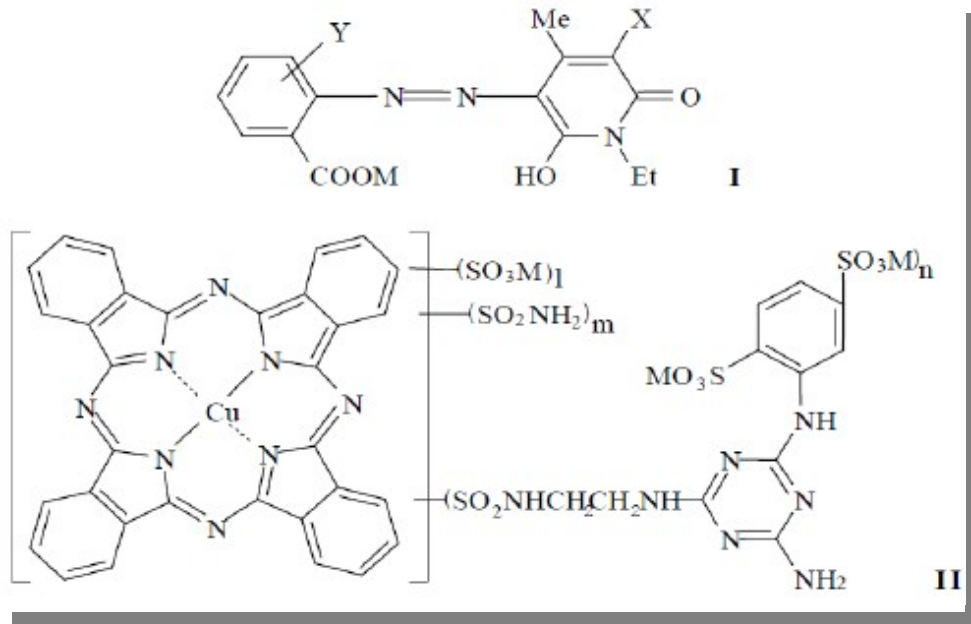
Bu tür malzemeler ısıtıldıkları zaman kendiliğinden düzenlenerek moleküler kolonlar oluşturmaktadırlar. Bu durum özellikle elektronik yükün veya ışık enerjisinin anizotropik transferi için önemlidir. Dolayısıyla bu tür malzemeler, yarı iletken aletlerde, transistörlerde, güneş pillerinde veya LED’lerde kullanılabilir. Ftalosiyanın türevlerine dayanan kolon şeklindeki sıvı kristaller, 300-800 nm aralığında şiddetli soğurma yapmaları ve HOMO-LUMO aralığının (1.5-2.0 eV) düşük olması nedeniyle özellikle ilgi çekmektedir. Bu tür ftalosiyaninler çok geniş sıcaklık aralığında ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) sütun şeklinde mezofazlar oluşturabilmektedir. Merkezdeki π -orbitalleri elektronları delokalize etmekte ve disk düzlemine dikey halde uzamasını sağlamaktadır. π -orbitalleri komşu moleküllerin maksimum şekilde girişim yapma eğilimi, molekül yığınlarının kendi kendine düzenlenmesine neden olmakta, kolon eksenleri boyunca yük taşınmasını arttırmakta ve bilginin tek boyutlu yarı iletken bir telden geçmesini sağlamaktadır. Moleküllerdeki alifatik zincirler, yalıtkan bir kılıf oluşturacak şekilde yarı iletken telin etrafını çevrelemektedir [1].

Bir Rus-Türk ortak çalışmasında, iki farklı alkiliyo-süstitüe Pb(II) ftalosiyanın bileşiğinin sentezi anlatılmıştır. Bu bileşikler pek çok yaygın organik çözücünde iyi çözünmektedir. Elementel analiz, NMR, IR ve UV-görünür spektroskopi ile tam karakterizasyonu yapılan bileşiklerin mesojen özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri ve optik mikroskopi yöntemleriyle çalışılmıştır. Bu ftalosiyanın türevleri oda sıcaklığında sıvı halde olup $<-10^{\circ}$ ’de sütunsu-altıgensis (CoIh) mezofazlar oluşturmaktadır. Ftalosiyanın çekirdeğine metilen köprülerinin ilavesiyle berraklaşma noktası sıcaklıkları yükselmektedir. Pb(II)’nin ftalosiyanın ile koordinasyonu berraklaşma noktası sıcaklıkları ile sıvı kristal faz geçiş sıcaklıklarını azaltmaktadır. Ftalosiyanın bileşikler döndürmeli kaplama (spin-coating) yöntemiyle hazırlanmıştır. Düzenli bir yapıya sahip filmlerin elde edilmesi için, PbPc bileşiği -10° ’ye yavaş soğutulmuştur. Elektriksel özelliklerin tayin edilmesi için Au/PbPc/Au yapıları hazırlanmıştır. Yavaşça soğutulan Au/PbPc/Au yapısı, -1 ve +1 V arasında değişen gerilimler için tekrarlanabilir ve kararlı elektriksel değiştirme davranışı göstermektedir [23].

Dainippon Mürekkep ve Kimyasalları isimli bir Japon şirketinde sentezlenen ftalosiyanın bileşikler 26,4°’lik Bragg açısında maksimum saçılma piki ile 22.6°,

24.8°, 25.7° ve 27.8°'de ilave pikler göstermektedir ($2\theta \pm 0.2^\circ$; Cu-K α çizgisi). Yeşil resim elemanlarındaki ftalosiyanınları içeren renkli filtreler, 380-780 nm'de maksimum derecede, 520-590 nm'de % 70'den fazla ve 650-700 nm'de % 20'den az geçirgenliğe sahiptir. Kullanılan polihalojenli çinko ftalosiyanınlarından biri, ortalama parçacık çapı 0,01-0,1 mikron olan polibromlanmış ftalosiyanınlardır [24].

Mürekkep püskürtmeli yazıcılar için Canon firması tarafından geliştirilen bir mürekkep bileşiminde, boyar maddelerde kullanılan azo bileşeninde X=CONH₂, SO₃M, Y=H, CO₂M ve M karşıt iyon olabilmektedir (Şekil 2.4). Bu bağlamda, hazırlanan bir bileşimde X=CONH₂, Y=5-CO₂Na, bakır ftalosiyanın boyar maddesi, N-metilolakrilamid-N,N-dimetilaminoetil metakrilat-metil metakrilat-2-hidroksietil metakrilat-akrilik asit kopolimeri, etilen glikol, etanol ve sudan oluşan karışım ışığa, ozona ve neme iyi bir dayanım göstermiştir. Bir sıvı kristal ekranında mürekkepten üretilen renk filtresi ısıya karşı da iyi bir dayanıma sahiptir [25].



Şekil 2.4: Ftalosiyanın ve azo boyarmaddesi içeren mürekkep formülasyonu.

2.1.5 Fotodinamik terapide fotohassaslaştırmacılar

Işığın, tek başına veya kimyasal bir madde ile birlikte olan faydalı ve terapik etkisi insanoğlu tarafından uzun yıllardır bilinmektedir. Örneğin solaryum, eski Yunan ve Roma yerli mimarisinin bir örneğidir. Hindistan'da ise furokomarin adlı kimyasal

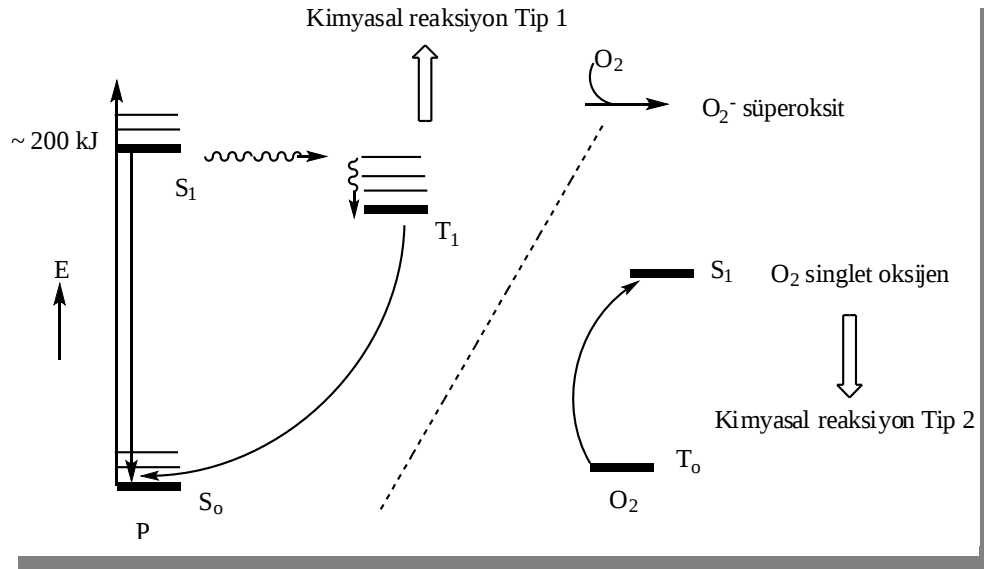
maddeyi içeren bitkiler güneş ışığı altında vitiligo denilen bir cilt hastalığının tedavisinde kullanılmıştır. Finsen'in fototerapi ile ilgili çalışmaları ışığın modern tıpta da kullanılabileceğinin bir kanıtı olmuştur. Fotodinamik etki ilk olarak Raab tarafından 1900 yılında keşfedilmiştir. 1913 yılında Meyer Betz, fotodinamik etkiyi insan vücudunda gözleyebilmek için kendine 200 mg hematoporfirin enjekte edip güneş ışığına çıktığında yüzünde ve ellerinde birtakım zararların oluştuğunu gözlemiştir. Auler ve Banzer 1942 yılında, porfirin verilmiş bir kobayı UV ışık altına incelemiştir. Daha sonraki yıllarda Diamond ve grubu hassaslaştırılmış tümörlere görünür ışık ile zarar verilebileceğini tespit ederken, 1976 yılında ilk klinik uygulamalara başlanmıştır. 1993 yılından beri fotofirin Kanada, Amerika, Japonya ve bazı Avrupa ülkelerinde, çeşitli kanser türlerinin tedavisi için kullanılmaktadır. Günümüzde daha etkili fotohassaslaştırıcıların keşfi için çalışmalar devam etmektedir [1].

Tıp alanında bir devrim niteliğinde olan fotodinamik terapi (PDT), kanserin cerrahi müdahaleye gerek kalmadan, minimum zarar ile yavaşlatılabileceği ve hattâ durdurulabileceği alternatif bir tedavi yoludur. PDT'nin temelinde, belirli bir dalga boyundaki ışık ile aktif hale gelen bir fotohassaslaştırıcı bulunmaktadır. Kullanılacak olan ilaç (fotohassaslaştırıcı) kolay sentezlenebilmeli, sadece ışığın varlığında toksik etki göstermeli, kısa bir süre içinde normal hücrelerle kıyaslandığında hastalıklı hücrelere daha fazla seçicilik göstermeli ve sağlıklı hücrelerden çok kısa bir sürede temizlenebilmelidir. Tercih edilen ilaç yüksek fotodinamik etkiye ve fotostabiliteye sahip olmalıdır. PDT'de görünür spektrumun kırmızı bölgesi kullanılmaktadır, çünkü kırmızı ışık diğer ışıklara göre dokuya daha derinden etki etmektedir. Kullanılan ışık, ilacı kimyasal olarak aktif hale getirip, sağlıklı hücrelere en az zararı veren kanserli hücreleri ise yok eden oksijenin toksik halinin oluşmasını sağlamaktadır [1, 2].

PDT diğer cerrahi, radyoterapi ve kemoterapi yöntemlerinden daha avantajlıdır, çünkü ışıkla tedaviyi içeren bu yöntemde yan etkiler yoktur. Ancak tek dezavantajı, fotohassaslaştırıcı sağlıklı hücrede yerleşebileceği için hastanın tedaviden sonra belirli bir süre karanlıkta kalması gerekmektedir. Dokunun yıkımı için Tip 1 ve Tip 2 olmak üzere iki oksidatif mekanizma bulunmaktadır. Bunlardan Tip 1'de fotohassaslaştırıcı, biomolekülle (veya oksijen) etkileşime girmekte ve hidrojen

atomu (veya elektron) radikaller oluşturmak için transfer olmaktadır. Tip 2’de ise fotohassaslaştırıcının triplet uyarılmış halinden dioksijen molekülünün triplet ($^3\Sigma_g$) temel haline enerji iletimi sonucunda singlet oksijen ($^1\Delta_g$) üretilmektedir (Şekil 2.5).

PDT’de genellikle porfirin türü bileşikler kullanılmaktadır. Bu tür bileşikler aromatik kararlılıkları, singlet oksijen kuantum verimlerinin yüksek olması ve kırmızı bölgede absorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle avantajlıdır. Hematoporfirin (HpD) ve onun daha saf versiyonları olan fotofirin, fotosan ve fotohem gibi birinci nesil olarak adlandırılan bileşikler PDT’de kullanılan ilk maddelerdir. Bu tür birinci nesil fotohassaslaştırıcıların üç dezavantajı vardır. Seçicilikleri düşüktür, kırmızı bölgede zayıf soğurma yaparlar (dolayısıyla derinlerde bulunan tümörlerin iyileştirilmesi daha zordur) ve fotohassaslaştırıcılar karışım halinde bulunur [1].

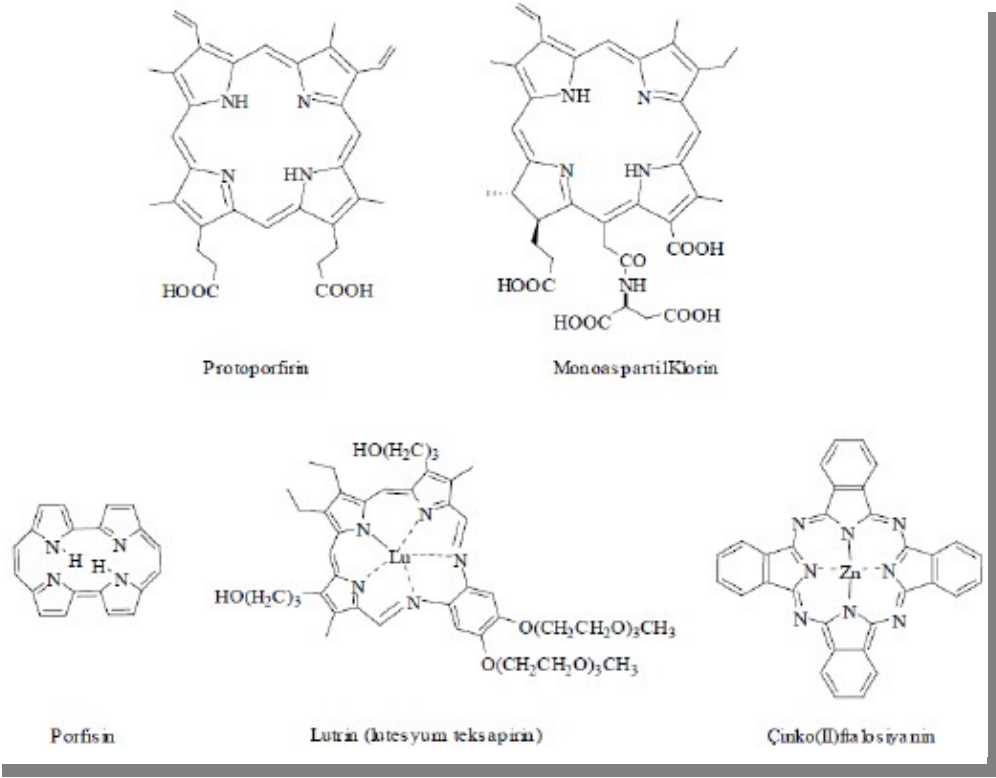


Şekil 2.5: Tip 1 ve Tip 2 mekanizmaları için modifiye Jablonski diyagramı.

Sentezlenmekte olan yeni fotohassaslaştırıcıların pek çoğu, porfirin türü bileşikler, ftalosiyeninler, teksapirinler ve porfisinlerden oluşmaktadır (Şekil 2.6). Bu grupta yer alan bileşikler de ikinci nesildendir. Ftalosiyeninlerin, çözelti içindeki agregasyon eğilimleri onların fotohassaslaştırıcı kabiliyetlerini azaltmaktadır. Bu sorunu çözebilmek için silisyum, germanyum veya kalay ftalosiyeninlere ekstenel pozisyonlarından belirli ligandlar bağlanmakta veya periferel pozisyonlarından hacimli süstitüentler eklenmektedir. Ayrıca çinko ve alüminyum gibi diamanyetik metaller PDT’de daha fazla tercih edilmektedir. Fotohassaslaştırıcı olarak

kullanılacak olan bileşiklerin vücutta daha kolay taşınabilmesi için hem suda hem de yağda çözünebilmesi gerekir. Son yıllarda bu amaca yönelik olarak asimetrik sübstitüe ftalosiyaninler sentezlenmektedir [1].

Son zamanlarda köpekler üzerinde yapılmış bir araştırmada, ikinci nesil aday fotohassaslaştırıcılardan olan çinko ftalosiyanin tetrasülfonat ($ZnPcS_4$) bileşiğinin doğal tümör gelişimi olan evcil köpeklerde fotodinamik terapinin birinci aşama klinik deneylerinde bileşiğinde güvenliğini denetlemek ve farelerde parenteral yolla oluşan akut zehirliliğinin eşik değerini belirlemek amaçlanmıştır. Çalışmada erkek Swiss-Webster fareleri ve doğal neoplazma gelişimi gösteren sahipli köpekler kullanılmıştır. Akut zehirliliğin tayini için, farelere giderek artan dozlarda $ZnPcS_4$ tatbik edilmiştir. Güvenliğin belirlenmesi için, tümörlü köpeklerde hızlı titrasyon yöntemiyle birinci aşama klinik deney gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, farelerde kilogram başına 100 mg'den fazla $ZnPcS_4$ uygulanmış denekler IP enjeksiyonundan 24 saat sonra bursal böbrek nekrozu geliştirmiştir. Tümörlü köpeklerde 4 mg/kg'den küçük dozlarda $ZnPcS_4$ herhangi bir zehirlenme belirtisine neden olmamış ve PDT'den 4 hafta sonra 12 köpeğin 10'unda kısmen veya tam tümör cevapları alınmıştır. Tümörün hafiflemesi, 0,25 mg/kg kadar düşük $ZnPcS_4$ dozlarıyla elde edilmiştir. Deneyin başında fare zehirlilik bulguları ışığında nispeten koruyucu bir doz kullanılmıştır. Bütün köpeklerde $ZnPcS_4$ esasına dayanan PDT tedavisi iyi sonuç vermiştir. Yeni PDT protokollerinin değerlendirilmesi için, geleneksel birinci aşama deneylerinden elde edilen maksimum tolere edilen dozların tanımlanmasının gereksiz olabileceği bulunmuştur [14].



Şekil 2.6: PDT'de kullanılan ikinci nesil fotohassaslaştırıcılar.

Fotodinamik terapi, kötü huylu tümörlerin etkin bir tedavi biçimi olarak son zamanlarda geliştirilmiş bir tekniktir. Tedavi edici etki fotohassaslaştırıcıların özelliklerine dayanmaktadır. Çalışılan yeni fotohassaslaştırıcılar arasında, HepG2 hücre kültür modelinde asimetrik SiPc[C₃H₅(NMe₂)₂O](OMe) bileşiği çok aktif bulunmuştur. Floresans mikroskopisi ile bileşiğin mitokondriyi hedef aldığı gösterilmiştir. Çalışmada ftalosiyanın bileşiğinin hücre ölümüne yol açan biyokimyasal mekanizmaları incelenmiştir. Bileşiğin fotodinamik olarak uyarılması sonucu reaktif oksijen türleri ortaya çıkmış ve mitokondri membran potansiyelinin yıkılması ile sonuçlanmıştır. Pro-apoptotik Bax proteini sitosolden mikotondriye kaymış ve bu arada mitokondrideki anti-apoptotik Bcl-2 protein seviyesi tedaviden sonra azalmıştır. Mitokondriden sitosole sadece sitokrom c (apoptoz belirteç faktörü değil) salınmış ve böylece poli(ADP-riboz) polimeraz parçalanmıştır. Bu olaylar, söz konusu ftalosiyanın bileşiğiyle oluşan apoptozdan en azından kısmen sorumludur. Gözlenen belirtiler arasında membran asimetrisinin kaybı, DNA merdiven oluşumu ve TUNEL-pozitif hücrelerin varlığı verilebilir [26].

Ftalosiyenin-nanoparçacık konjugatları, kanserin PDT yöntemiyle tedavisi için hidrofobik fotohassaslaştırıcıların taşınması amacıyla tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Ftalosiyenin fotohassaslaştırıcılarının ilişitirildiği altın nanoparçacıklarının ortalama çapı 2-4 nm'dir. Sentez stratejisi, polar çözücülerde ftalosiyenin molekülleri arasındaki faz transfer reaktifi kullanmakta olup bu parçacık yüzeyinde hidrofobik fotohassaslaştırıcıları çözünürleştirir ve nanoparçacık konjugatlarını hücrelere taşır. Ftalosiyenin nanoparçacık yüzeyinde monomerik olarak bulunmakta olup maksimum soğurması 695 nm'dedir. Bileşik, sitotoksik etki gösteren singlet oksijeni yüksek bir verimlilikle oluşturmaktadır. Bu özellikler, ftalosiyenin-nanoparçacık konjugatlarının PDT için ideal olduğu değerlendirilmesine yol açmıştır. Nanoparçacık konjugatlarının HeLa hücreleriyle kuluçkalandığı zaman oluşan “Truva atı” ile kanser terapisi olarak düşünülebilecek bir işlemde, HeLa hücreleri eritilerek alınmakta ve böylece ftalosiyenin konjugatları doğrudan hücre içine yerleşmektedir [27].

HeLa hücreleri içindeki nanoparçacık konjugatlarının ışınlaması ile singlet oksijen oluşumu gerçekleşmiş ve hücreler fotodinamik olarak öldürülmüştür. Serbest ftalosiyenin türevinin kullanıldığı kolorimetrik ölçüm yöntemine göre, PDT'nin etkinliği en az iki kat artmıştır. Nanoparçacık konjugatlarıyla PDT'yi takiben, HeLa hücre yapısındaki morfolojik değişimler apoptoz ile hücre ölümünü tarif etmektedir. Apoptozun daha ileri delili, kaspaz 3/7'nin biyoluminesans ölçümüyle bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, altın nanoparçacık konjugatlarının, kültürlü tümör hücrelerinin etkin fotodinamik tedavisi için yüzeye bağlı hidrofobik fotohassaslaştırıcıların iletiminde mükemmel araçlar olduğu yönündedir [27].

2.1.6 Katalizörler

Özellikle redoks-aktif metal iyonlarını içeren ftalosiyenler birçok önemli kimyasal tepkimeyi katalizlemektedir. Pek çok tepkime, giren maddeler ve metalli ftalosiyenin (MPc) katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemler olarak görülebilir. Ayrıca, MPc'lerin katı fazda olduğu heterojen işlemler, katalizörün geri kazanımının kolay olması nedeniyle oldukça kullanışlıdır [1].

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri de, maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve grubu tarafından pahalı

platin elektrotların yerine MPC ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır [2].

Ftalosiyanimler pek çok oksidasyon tepkimesini katalizlemektedir. Uygun metal içeren ftalosiyanimler oluşturulduğunda, oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma tepkimesi sonucunda katalizörü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında, kristal demir veya kobalt ftalosiyanimler heterojen yükseltgeme katalizörü olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, Merox işlemi olarak bilinir ve yöntemin daha da iyileştirilmesi için çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanim bağlanmakta ve silikajelden oluşan kolloidal tanecikler kullanılmaktadır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir [3].

Heterojen reaksiyonlara örnek olarak, kobalt ftalosiyanimli elektrotlar kullanılarak karbondioksitin önce karbonmonoksit, daha sonra da karbonmonoksitin metanole indirgenmesi, kükürtdioksitin kalay ftalosiyanim ile yükseltgenmesi ve klorlu aromatik bileşiklerin sülfonik asit gruplarına sahip suda çözünür demir ftalosiyanim ile yok edilmesi verilebilir [2].

2006 yılında yayınlanan bir Rus patentinde, kükürtlü bileşiklerin sıvı fazda yükseltgenmesinde kullanılmak üzere bir heterojen ftalosiyanim katalizörünün hazırlanması incelenmiştir. Örülmemiş bir polipropilen taşıyıcı, 3,2-4,6 g/L derişime sahip sodyum peroksikarbonatın kaynar alkali çözeltisiyle pH 9-10'da muamele edilmiş ve ardından 3,2-4,6 g/L derişimde kobalt ftalosiyanim disülfonat ilave edilmiştir. Son işlem olarak 0,1-0,5 g/L derişimde sodyum hidroksit çözeltisiyle yıkama yapılmıştır. Hazırlanan katalizör, % 92'ye varan artmış katalitik aktivite ve basitleştirilmiş katalizör hazırlama prosedürü sunmaktadır [13].

Journal of Electroanalytical Chemistry dergisinde yayınlanmış bir makalede, $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ (SiSn) matris yüzeyinde in situ Co(II) ftalosiyanim sentezini incelemektedir. SiSn ağırlıkça % 3,0, 8,6 ve 12,3 oranlarında SnO_2 bileşikleriyle tokserojel olarak önceden elde edilmiştir. Sentezlenen yeni SiSn/CoPc malzemeleri, oksalik asidin elektrokatalitik yükseltgenmesinde elektrot malzemesi olarak denenmiştir. % 12,3'lük SiSn malzemesi UV-görünür, FTIR, SEM, enerji dağıtıcı X-

ışın spektroskopisi ve XPS ile kimyasal ve yüzey açısından karakterize edilmiştir. UV-görünür ve FTIR spektrumları, CoPc'nin SiSn üzerine etkin bir şekilde tutuklandığını göstermektedir. Elektrokimyasal tepkiler ve buna karşılık elektrodun gösterdiği elektrokatalitik aktivite döngülü voltammetri ve kronoamperometri yöntemleriyle değerlendirilmiştir. Adsorplanmış ftalosiyanin, oksalik asidi 0,77 V'de (SCE'ye karşı) elektrokatalizlemiştir. 0,05-1 mM arası derişimlerdeki oksalik aside karşı çizilen anodik pik akım şiddetleri doğrusal olup doğruluk katsayısı % 99,6 ve tayin sınırı 0,03 mM olarak ölçülmüştür [28].

Altın elektrot üzerinde Fe, Co ve Mn Pc tekli tabakalarının yüzey kimyası ve elektrokatalitik özellikleri *Electrochimica Acta* dergisindeki bir makalede incelenmiştir. Söz konusu ftalosiyanin molekülleri halka süstitüentleri ile önceden oluşturulmuş, altın üzerinde merkaptolanol öz düzenli tek tabaka (Au-ME SAM) arasındaki bağlanma tepkimesiyle yüzeyde sabitlenmiştir. XPS ve Raman spektroskopisi, Au elektrot üzerine merkaptolanolün S atomu üzerinden bağlandığını ve ayrıca Au-ME SAM ile ftalosiyaninler arasındaki bağlanma tepkimesini doğrulamıştır. Tutuklanmış moleküllerin elektrokimyasal parametreleri, moleküllerin dik bir şekilde yoğun olarak istiflendiğini göstermektedir. Modifiye edilmiş altın elektrotların potansiyel uygulaması olarak L-sisteinin tespiti ve analizi düşünülmüştür. Metal yükseltgenmesinin (M^{II}/M^{III}) gerçekleştiği gerilimde L-sisteine karşı CoPc-(COOH)₄ ve FePc-(COOH)₄ bileşikleri iyi yükseltgenme pikleri göstermiştir. MnPc-(COOH)₄ bileşiği ise Mn^{IV}/Mn^{III} dönüşümünün olduğu noktada L-sisteine karşı iyi bir katalitik yükseltgenme piki göstermektedir, ayrıca bu redoks piki L-sisteinin yükseltgenmesine yardımcı olmaktadır. Ftalosiyanin tekli tabakalarında sisteinin analizi, 0,1 µM mertebesinde iyi tayin sınırları ve 60 µM değerine kadar iyi bir doğrusallık ifade eden başarılı analitik parametreler sunmuştur [29].

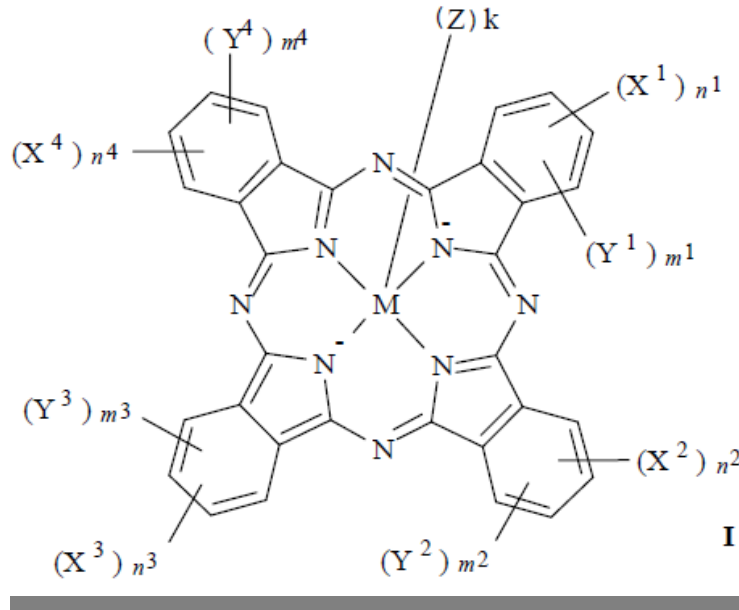
2.1.7 Optik veri depolama

Optik veri depolama, optik tekniklerle bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Son yıllarda kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, bilgisayar ve müzik endüstrisi için önemli bir gelişme olmuştur. Çok iyi kimyasal

kararlılıkları ve yarı iletken diyot lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyanınlar, WORM türü diskler üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında ilgi çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilebilen ftalosiyanın malzemesi üzerine uygulanan noktasal lazer, ısıtma bu maddeyi noktasal olarak süblimleştirmekte ve bu şekilde ortaya çıkan delikler de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilmektedir [3].

Ag ftalosiyanın (AgPc) olağanüstü kimyasal kararlılık, optik ve elektronik özellikler ve modern optik kayıt ve optoelektronik cihazlarda geniş bir kullanılma potansiyeline sahiptir. AgPc esaslı cihazların performansını artırmak için, 10^{-5} torr basınç altında farklı sıcaklıklarda tutulan cam substratlar üstüne ince AgPc tabakaları sıcak duvar tekniği ile kaplanmıştır. Bu şekilde elde edilmiş filmlerin X-ışın saçılması ve SEM deseni filmlerin kristal davranışa sahip olduğunu göstermiştir. Daha yüksek bir substrat sıcaklığında biriktirilen filmler daha düzenli ve kristalize filmlerin oluşumunu ortaya koymaktadır. Filmlerin optik soğurma ölçümlerinin analizi sonucunda bantlar arası geçiş enerjilerinin 4,1-4,13 eV aralığında olduğu bulunmuştur [30].

Kayıt ortamında % 1 civarında ftalosiyanın (Şekil 2.7; $X^{1-4}=H$, alkil, aril, sikloalkil, heterosiklik gruplar, vb; $Y^{1-4}=H$, halojen, nitro, ftalimidometil vb, $M=3$ veya 4 değerlikli metal atomu, $Z=OSiR^1R^2R^3$, $R^{1-3}=aril$, $n^{1-4}=1-4$, $m^{1-4}=0-3$, $k=1$ veya 2) bulunmakta olup bir substrat üzerine kaplanmıştır. Ortam gelişmiş ışık haslığı, dayanıklılık ve yüksek hızlı kayıta azalmış titretilme ile karakterizedir [31].



Şekil 2.7: Optik kayıt amaçları için kullanılan boyar madde karışımının içindeki ftalosiyanın bileşiğinin yapısı.

2.1.8 Fotovoltaik cihaz yapımı

Chemistry of Materials dergisinde yayınlanan bir çalışmada, kelatlayıcı piridil grupları içeren pirolidinofulleren bileşiklerinin vakumda uçurulmuş çinko ftalosiyanın filmleri üzerine biriktirilmesi ile oluşturulan donör-akseptör çift katmanlı hetero-bağlantılar incelenmiştir. Donör ve akseptör bileşenler arasındaki arayüzeyde koordinasyon kompleksleri oluşmaktadır. Böyle bir toplanma, ışıkla uyartılmış yük ayrılmasını kolaylaştırmakta ve fotovoltaik cihazların performansının artması ile sonuçlanmaktadır. Farklı pirolidinofullerenler ve ZnPc'den üretilmiş çift katmanlı fotovoltaik piller, 3-5 mA/cm² aralığında kısa devre akım yoğunlukları, 400-600 mV civarında açık devre gerilimleri ve 100 mW/cm² gücündeki ışıma altında % 1,5'e kadar değişen güç dönüşüm etkinlikleri göstermektedir. Kelatlayıcı olmayan fulleren türevi PCBM esaslı referans pillerde, güç dönüşüm etkinlikleri daha düşüktür; bunların etkinlikleri akseptör tabakasına küçük miktarda (ağırlıkça % 4) pirolidinofulleren ilave etmek suretiyle artırılabilir. Çok bileşenli yeni bir organik güneş pil yapısı, uçurulan çift tabakalı ZnPc/fulleren cihazlara sahip, çözeltide oluşturulan yığınsal hetero-bağlantılı polimer/fulleren pillerin formal kombinasyonu ile aktif tabakanın soğurmasını genişletmek amacıyla önerilmiştir. Bu amaçla, farklı oranlarda karıştırılan PCBM ve pirolidinofulleren bileşikleri ve polikonjuge polimer olan MDMO-PPV, ITO substrat üzerine süblime edilen ZnPc

filminin üzerine döndürülerek kaplanmıştır. En üstteki alüminyum elektrotların uçurulması ile güç dönüşüm etkinlikleri % 2'ye kadar artan ve 350-820 nm aralığında etkili foto-akım üretimi sağlayan fotovoltaiik cihazlar elde edilmiştir [32].

Diklorokalay ftalosiyenin (SnCl_2Pc) filmlerinin soğurma spektrumları, modüle fotoreflektans ve fotovoltaiik spektrumları bir Ukraynalı grup tarafından incelenmiştir. Yük transfer hallerinin enerjileri 1,35, 1,52 ve 2,05 eV olarak tespit edilmiş olup Frenkel eksitonlarının diffüzyon uzunluğu 130 ± 30 nm olarak bulunmuştur. SnCl_2Pc filmlerinin foto-hassaslığı n-tipi perilen türevi olan MPP ile karşılaştırılabilecek düzeyde olup, ısıl olarak biriktirilen n-tipi C_{60} filmlerinin foto-hassaslığına oranla 5 kat daha yüksektir [33].

2.1.9 Elektrofotografik araçlar

Chester Carslon, fotokopi devrimini 1938 yılında ilk Xerografik görüntüyü yaratarak başlatmıştır. 1944 yılında “elektrofotografi” adını verdiği projesini daha da geliştiren Carslon, üç yıl sonra ABD’li Haloid şirketi ile kendi teknolojisini kullanarak kopyalama makinalarının geliştirilmesi ve pazarlanması için bir lisans anlaşması imzalanmıştır. “Elektrofotografi” teriminin, işlemin tamamlanmasında “Xerografi” ve ürünün tanımlanmasında da “Xerox” olarak benimsenmesi ise 1948 yılında gerçekleşmiştir [1].

Elektrofotografi, ışığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyeninler hem fotoiletken kopya oluşumu, hem de substrat kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir [2].

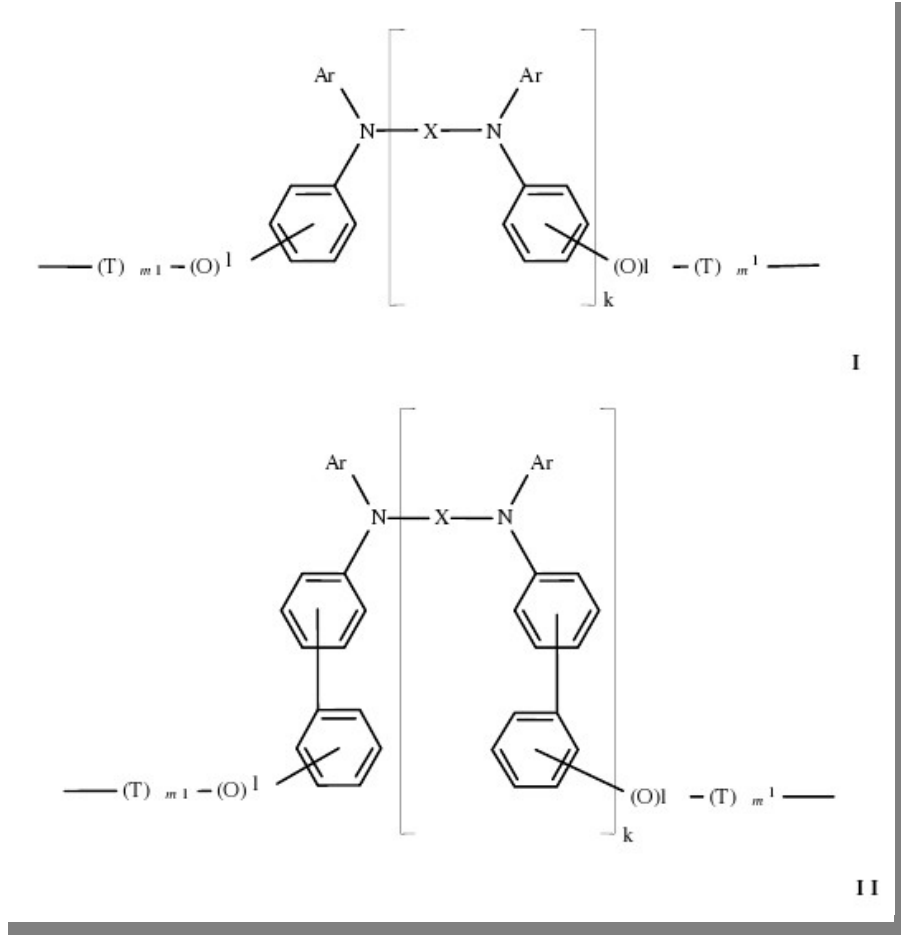
Amorf selenyum metali elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak kullanılmıştır. Ancak üretimindeki zorluklardan ve zehirliliğinin yüksek olmasından dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bırakmıştır. Daha sonraki yıllarda titanyum ftalosiyeninler bu pazarda oldukça önemli yer elde etmiştir. Yakın zamanda ise galyum ve alüminyum- μ -okso dimer gibi yeni tip fotoiletken ftalosiyeninler piyasaya sunulmuştur. Galyum ftalosiyenin dimeri 850 nm civarında oldukça iyi bir duyarlılığa sahipken, alüminyum ftalosiyenin dimeri ise 600-650 nm’deki duyarlılığı ile kısa dalga boyundaki çalışmalar için avantajlıdır [2].

Samsung firması tarafından hazırlanan bir elektrofotografik fotoreseptör patentinde, ışığa hassas tabaka olarak maksimum soğurma piki $780 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ ve $690 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ 'deki ikinci soğurma piki de maksimum pikin $\frac{3}{4}$ 'ü veya daha azı olan bir titanil ftalosiyanın kristali ve yapısı önceden belirlenmiş bir distiril bileşiği kullanılmıştır. Elektrofotografik fotoreseptörü kullanan elektrofotografik görüntü oluşturma uygulaması da bu patentte bildirilmiştir. Elektrofotografik fotoreseptörün ve görüntü oluşturma aracının ışığa karşı hassasiyetleri, yüklenme özellikleri ve kararlılıkları oldukça iyidir. Sürekli tekrarlanan yükleme işlemleri için ışığa karşı çok hassas olan yeni bir titanil ftalosiyanın kristal türü ile bununla uyumlu bir yük taşıma aracı olan bir distiril bileşiğinin optimum kombinasyonu kullanılmıştır [34].

Japonya'daki Fuji Xerox şirketinin aldığı bir patentte, iletken destekler üzerinde bulunan fotoiletkenlerde ışığa karşı hassas tabakalar bulunmakta olup bir veya daha fazla tabakada kısmi yapıları I ve/veya II olan bileşiklerdir. Burada X=süstitüe olmuş veya olmamış benziliden, süstitüe olmuş veya olmamış polinükleer veya kaynaşmış polisiklik aromatik hidrokarbilen içeren aromatik veya heterosiklik halkalar, T=C₁₋₆ düz hidrokarbilen, C₂₋₁₀ dallanmış hidrokarbilen, m₁= 0-3, k, l=0,1, Ar=süstitüe olmuş veya olmamış ya da kaynaşmış polisiklik aromatik hidrokarbil grupları içeren aromatik veya heterosiklik halkalardır (Şekil 2.8). Işığa karşı hassas tabakalarda halojenlenmiş galyum veya kalay ftalosiyanınler, hidroksigalyum ftalosiyanınler veya oksititanyum ftalosiyanın hidratlardan birinin kristallerini içeren yük oluşturma tabakaları bulunmaktadır. Fotoiletkenlerin ışığa karşı tepkisi yüksek olup yüksek kalitede görüntü oluşturmaktadır [35].

İsviçre'deki Ciba Özgün Kimyasallar şirketinin 2006'da aldığı bir patentte, alkalide çözünen bir bağlayıcı ile formülü Şekil 2.9'da gösterilen ftalosiyanın boyar maddesi kullanılmaktadır. Burada R¹, R², R³ ve R⁴, bir veya daha fazla hidroksi veya merkaptto gruplarıyla süstitüe olmuş ya da olmamış C₁-C₁₂ alkil zincirlerinden ibaret -X-[-O-Y]_n-ZH formülüne sahip bir gruptur. X ve Y'nin her biri C₂-C₆ alkil grubunu, Z oksijen veya kükürdü ve n de 1-10 arası bir sayıyı göstermektedir. Bunların dışında, ftalosiyanine süstitüe olarak bir veya daha fazla hidroksi veya merkaptto grupları ile süstitüe olmuş (veya olmamış) C₅-C₂₄ aril grupları ya da aynı özelliğe sahip C₆-C₃₀ aralkil grupları da kullanılabilmektedir. Örnek bileşik olarak 1,8,15,22-tetrakis [2-

metil-1-(1-metiletil) propoksi]-29H,31H-ftalosiyenin verilmiş olup, bu bileşiğin sıvı kristal ekranlar, düz ekranlar, renkli görüntü toplama tüpleri ve renkli fotokopi makineleri gibi araçlarda faydalı olduğu bildirilmiştir [36].

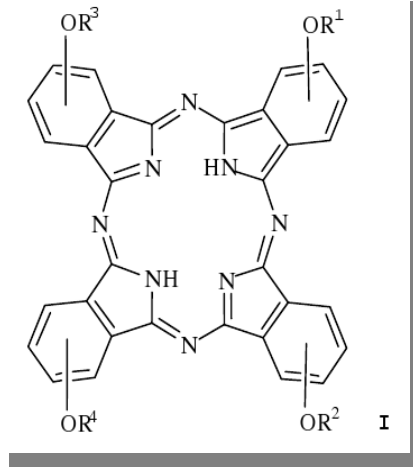


Şekil 2.8: Elektrofotografik fotohassaslaştırıcı tabakada bulunan, yük ileten poliüretan tabakanın temsili yapısı.

2.1.10 Fotokromik malzemeler

Optik bir sistem içeren ftalosiyeninlerin görünür spektrumunda yüksek şiddetli ışınlama ile oluşan optik sınırlamanın nonlineer optik etkisi bir fotokromik olaydır. Ftalosiyeninlerdeki optik sınırlama etkisinin temelini oluşturan foto-değişim işlemi, ftalosiyeninlerin yüksek derecede soğurma yapan uyarılmış elektronik halin oluşumunu takiben ışınlama dalgaboyunda konjuge kompleksin optik soğurmasının artmasıdır. Ftalosiyeninlerde optik sınırlama etkisini tahrik eden optik alanların şiddeti, santimetre kare başına birkaç megawatt değerine kadar ulaşabilmektedir. 2005 yılında Molecular Crystals and Liquid Crystals isimli dergide yayınlanan bir

çalışmada, görünür alanda nanosaniye atımlı lazerlere karşı ftalosiyeninler tarafından oluşturulan optik sınırlama etkisi bildirilmiş ve fotoaktif molekülün yapısal özellikleri cinsinden analiz edilmiştir. Farklı halka sübstitüentleri, koordinasyona katılan merkez atomlar ve eksenel ligandlar gibi çeşitli yapısal elementlere sahip ftalosiyeninler pek çok sentez stratejisi ile hazırlanabilmektedir. Çeşitli ftalosiyeninlerin optik sınırlama özelliklerinin analizi, gerçek etkinliklerinin anlamlı bir şekilde karşılaştırılmasına izin verecek koşullar altında gerçekleştirilmiştir [37].



Şekil 2.9: Renkli filtrelerin üretimi için kullanılan, alkiloksi veya alkilsülfanil grupları içeren tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin temsili gösterimi.

Ftalosiyeninler yüksek sıcaklıklara (bazı metalloftalosiyeninler için 900°C'ye kadar), sert kimyasal çevrelere (kuvvetli asitler ve bazlar), γ -radyasyonuna (100 MRad'a kadar) ve nötron radyasyonuna (10^{19} ısı nötron/cm²'ye kadar) şaşırtıcı derecede yüksek kararlılık göstermektedir. Diğer taraftan, ftalosiyeninler yarıiletkenlik, fotoiletkenlik, yüksek lineer ve nonlinear optik katsayılar ve simetrik olmayan metallsiz ftalosiyeninlerde iki farklı form arasında foto-değişim yapabilme yeteneği gibi birkaç özgün karakter sergilemektedir. Bu çıkış noktasından hareketle, ftalosiyenin esaslı prototip alan etki transistörleri, gaz ve fotosensörler, güneş pilleri, optik güç sınırlayıcıları ve optik hafıza araçları (CD'ler) gibi alanlarda ilerlemeler kaydedilmiştir. Bilgi taşıyıcılarının kapasitesini artırmak için, pek çok tabakada bilginin yazılıp okunabilmesini sağlayacak aynı anda iki foton soğurması ile terabayt boyutlu diskler elde edilecektir. Sinyal-gürültü oranları, hızlı (MB/s) işlemler için molekülün çift foton soğurma kesitinin çok büyük olması gerektiğini göstermiştir (σ^2

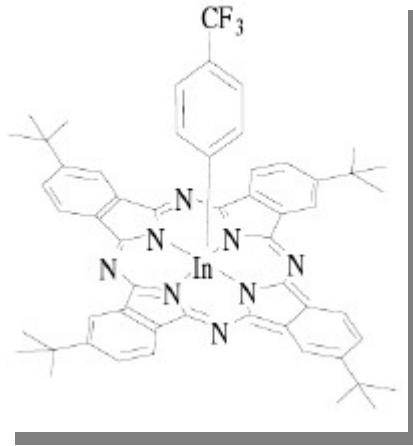
> 103 - 104 GM (1 GM = 10^{-50} cm⁴ s), ancak şu ana kadar böyle bir değere hiçbir fotokromik malzemede rastlanmamıştır. Bu çalışmada ilk kez bazı özel tasarlanmış asimetrik metalsiz ftalosiyeninlerin yakın IR bölgesindeki aşırı yüksek, rezonans olarak artırılmış çift foton soğurma kesiti (~104 GM) ve düşük sıcaklıklarda (~100 K) tersinir foto-tautomerlik yeteneği nedeniyle TB tekrar yazılabilir hafıza araçları için neredeyse ideal oldukları bulunmuştur. Küçük atımlı lazer uyartımı ve azaltılmış çalışma sıcaklıkları gibi özel teknik özelliklerin uzay ve alansal uygulamalarda nasıl karşılanacağı tartışılmıştır [38].

2.1.11 Non-linear optik

Optiğin bir dalı olan non-lineer optik, ışığın nonlinear ortamdaki davranışını incelemektedir. 1960'lı yıllarda lazer mekanizmasına dayanan şiddetli ışık kaynaklarının icadı, optik sensörlerin ve insan gözünün lazerlerden korunması için araştırma yapılmasını zorunlu kılmıştır. Yakın zamanda bu konu ile ilgili bazı malzemeler ve cihazlar geliştirilmiştir. Bu yeni malzemeler içerisinde, NLO özellik gösteren organik ve organometalik bileşikler, sahip oldukları geniş nonlinearlikleri, kendilerine özgü cevaplama sürelerinin hızlı olması, oldukça geniş bir bant spektrumunda cevap vermeleri ve oluşumlarının kolay olması nedeniyle lazer ışığının şiddetinin azaltılmasında oldukça uygun adaylardır. Bu tür malzemelere örnek olarak porfirinler, ftalosiyeninler, fullerener ve organometalik bileşikler verilebilir. Özellikle porfirin ve ftalosiyeninler, birtakım yapısal modifikasyonlarla NLO özelliklerinin değiştirilebilmesi, hızlı cevaplama süreleri, soğurma kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdır (Şekil 2.10) [1].

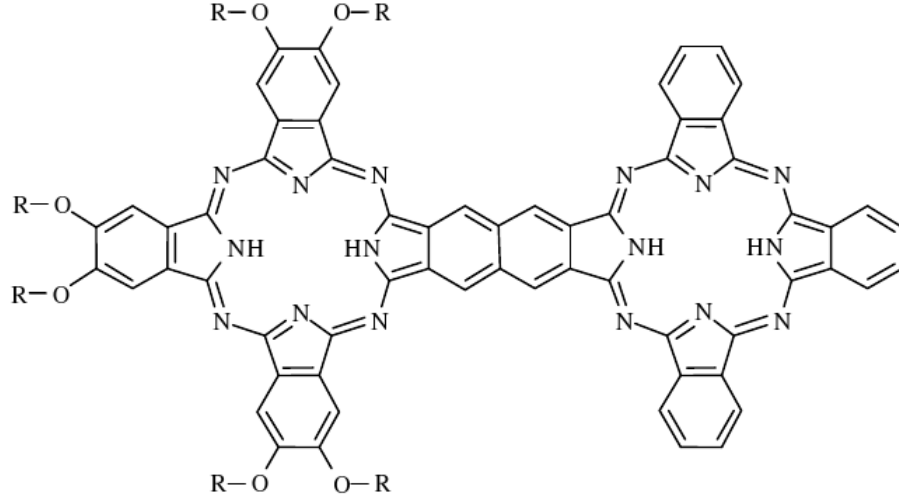
Son yıllarda ftalosiyeninler, ikinci harmonik nesil (SHG), üçüncü harmonik nesil (THG) ve optik azaltıcı cihazlarda kullanım için incelenmiştir. Ftalosiyeninlerin simetri merkezine sahip oldukları düşünüldüğü için, NLO çalışmalarının pek çoğu üçüncü derece uygulamalarla ilgili olmuştur. Ancak simetri merkezi bulunmayan ftalosiyeninlerin sentezi daha zor olduğundan, SHG özelliklerini incelemek için daha az çaba harcanmıştır. Düşük simetriye sahip ftalosiyeninler, özellikle ikinci mertebeden NLO özellikler gösterdiklerinden daha çok telekomünikasyon sistemlerinde, veri üretiminde ve yüksek hızlı elektrooptik düğmelerde

kullanılmaktadır. Düşük simetrikli ftalosiyanimler, ya makro halkaya, elektron iten veya elektron çeken sübstütientlerin bağlanması ile sentezlenir, ya da subftalosiyanim ve simetriyi azaltmak için triazolohemiporfirazinler kullanılır. Simetri merkezi olmayan bileşikler (subftalosiyanimler, triazolohemiporfirazinler gibi) sahip oldukları zengin yük-akış yapıları ile farklı derecelerde NLO cevapları verebilmektedir. Konjugasyonun ve öz düzenlenmenin ikinci ve üçüncü derece NLO özelliklere etkisini incelemek için ise daha çok ftalosiyanimin esaslı merdiven veya şiş-kebab türü polimerler kullanılmaktadır [2].



Şekil 2.10: Non-lineer optik özellik gösteren simetrik bir ftalosiyanim türevinin yapısı.

Asimetrik sübstitüe iki çekirdekli (eksenel konumları dolu) GaCl/GaCl ftalosiyanimin kompleksi (Şekil 2.11, $Ga_2Cl_2(L)$, $L=H_4L$, $R=2$ -etilheksil) hazırlanmış ve nonlineer optik özellikleri tayin edilmiştir. Oluşan iki çekirdekli kompleks, lineer optik spektrum mevcut olduğu sürece monomerik $(RO)_8PcGaCl$ ile aynı geçiş enerjisinde bulunur, ancak H_4L 'de molekül başına merkez atomlarda çifte yoğunlaşma ve büyük bir konjuge ligand söz konusudur. Mononükleerden binükleer komplekslere geçişte belirgin spektral kaymaların olmaması, teorik olarak yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) hesaplamaları ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın amacı, iki çekirdekliliğin, nanosaniyeli lazer atımlarıyla tayin edilen NLO bölgesinde monomerik $(RO)_8PcGaCl$ 'ye karşı H_4L bileşiğinin optik sınırlama davranışını etkileyip etkilemediğinin bulunmasıdır [39].



Şekil 2.11: Non-lineer özellik gösteren, 2-etilheksil ve hidrojen süstitüe asimetrik ftalosiyanin bileşiğinin yapısı.

Bir push-pull bis-ftalosiyanin-[2,2]parasiklofan bileşiğinin nikel-çinko kompleksinin EFISH ve HRS cevapları sırasıyla 1,9 ve 1,06 mm değerlerinde ölçülmüş ve dikkat çekici derecede yüksek bir hiperpolarizlenebilirlik β_{HRS} değeri göstermiştir. Elektronik olarak farklı iki ftalosiyanin kromoforu, π konjugasyonuna sahip olmayan ve sert yapılu bir [2,2]parasiklofan ayırıcı ile birleştiği için, bu sonuç, halkaların arasında etkin bir boşluğa doğru moleküller arası yük transferini akla getirmektedir. Sonuçlar yapısal olarak yakın ve [2,2]parasiklofan veya Ph süstitüentleri içeren asimetrik ftalosiyaninlerle karşılaştırılmış ve [2,2]parasiklofanın NLO cevabında belirgin bir rol oynamadığı ve en çok etkide bulunan unsurun, periferik konumlardaki süstitüentlerin tabiatı olduğu bulunmuştur [11].

Ftalosiyaninler, naftalosiyaninler ve türevleri ışık ayarlama malzemeleri olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Merkez atom olarak Si içeren ftalosiyanin ve naftalosiyanin komplekslerinin optik özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi yöntemi (DFT) ile hesaplanmıştır. Hidrofil eksenel süstitüentlerin ve porfirazin-Si çekirdeğini saran polisiklik aromatik hidrokarbonların boyutunun, söz konusu bileşiklerin optik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. UV-Vis ve RSA spektrumları hesaplanmış ve mevcut deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Zamana bağlı DFT (TDDFT), B3LYP fonksiyonu ile kullanıldığında karakteristik UV-Vis soğurma maksimumunun maviye kaydığını tahmin etmektedir, ancak göreceli hata ftalosiyanin ve naftalosiyanin

bileşikleri için neredeyse sabittir. Si-Pc ve Si-NPc için TDDFT triplet-triplet soğurma spektrumu deneysel verilere iyi uyum sağlamaktadır [40].

2.2 Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

2.2.1 Geleneksel sentez yöntemleri

Ftalosiyaninler ftalik asit (1), ftalonitril (2), ftalik anhidrit (3), ftalimid (4), diiminoisindolin (5) ve o-siyanobenzamid (6) gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden elde edilir (Şekil 2.12). Orto süstitüsyonun var olması şarttır. Karboksilik asit veya diğer fonksiyonel grup, aromatik sistemden bir doymuş ya da doymamış grupla ayrılamaz. Ayrıca bu fonksiyonel grupları taşıyan atomlar arasında çift bağ olmalı ya da kondenzasyon reaksiyonu sırasında çift bağın oluşumuna imkân sağlayan bir düzenlenme olmalıdır. İsoftalik asit (12), tereftalonitril (13), 1,2-bis(siyanometil)benzen (14), 2-karboksifenilasetonitril (15) ve 1,2-disiyanosikloheksan (16) gibi bileşikler ftalosiyanin sentezlemek için uygun başlangıç maddeleri değildir (Şekil 2.13). Ftalosiyanin sentezi için gerekli olan sınırlı ön şartlara rağmen, çok çeşitli başlangıç maddelerinin sentezi, ilginç ve faydalı fonksiyonel grupların ftalosiyanin halkasına eklenmesi ile ilgili pek çok gelişme olmuştur.

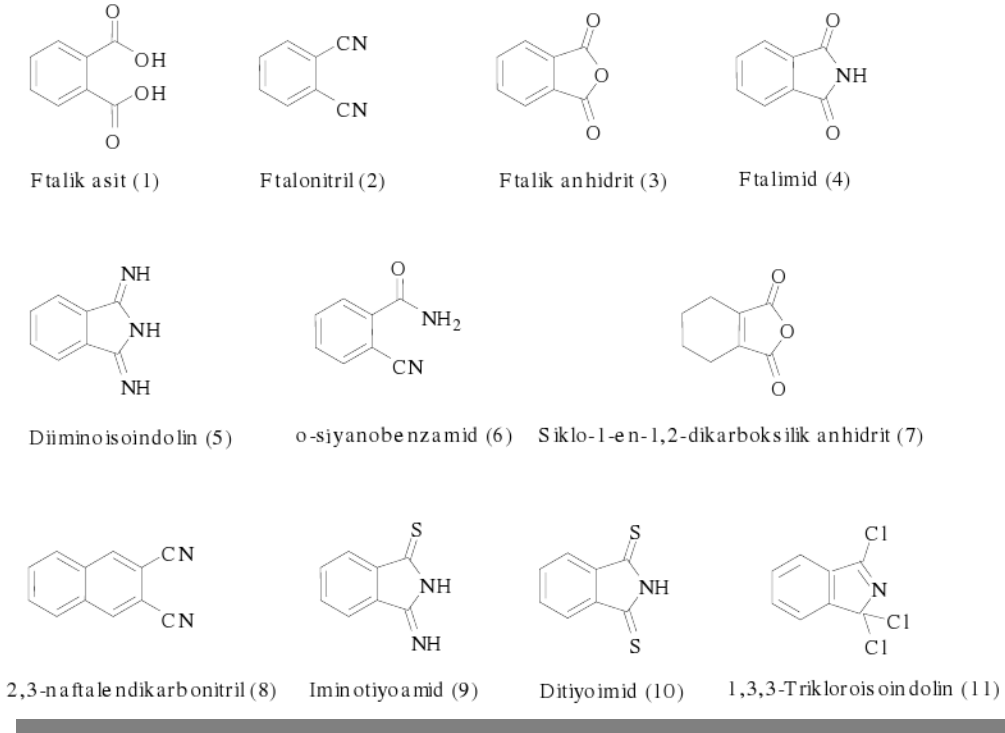
Metalli ftalosiyaninlerin sentezi için farklı yöntemler vardır. Bu sentez yöntemlerinin hepsinin ortak özelliği ise, reaksiyonun birden fazla basamakta yürümesi ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir. Bu yöntemler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

Ftalonitril veya süstitüe ftalonitril ürünlerinin, metal veya metal tuzları ile tepkimesi,

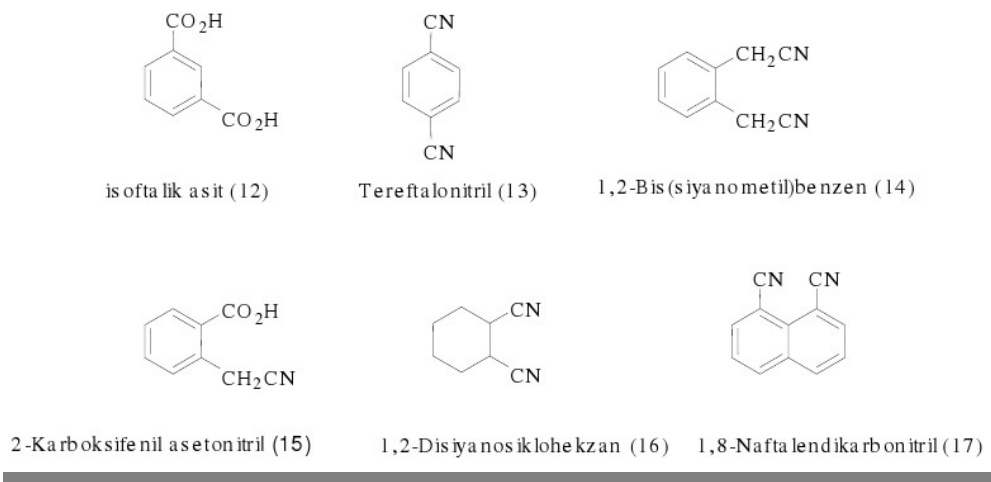
Ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünlerinin inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü varlığında metal veya metal tuzu ve ilave azot kaynağı olarak üre ile olan tepkimesi,

o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin tepkimesi (Rosenmund-Von Braun tepkimesi),

Metalsiz ftalosiyaninlerin veya Li_2Pc 'nin metal tuzları ile tepkimesi kullanılabilir. Ancak metalsiz ftalosiyaninlerin çoğu organik çözücülerde çözünmediği için, metal takılabilmesi için genellikle kinolin veya kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerin kullanılması gerekmektedir. Lityum ftalosiyaninlerin çözünürlüğü daha iyi olduğu için MPC sentezinde kullanılması daha uygundur.



Şekil 2.12: Temel ftalosiyanin öncül bileşikleri.



Şekil 2.13: Ftalosiyanin oluşturmeyen öncüller (siklotetramerizasyona uygun olmayan yapılar).

Metalli ftalosiyaninlerin metalinin, uygun şartlarda başka bir metalle yer değiştirmesiyle de sentez mümkündür. Yukarıda bahsedilen tüm yöntemlerde, siklotetramerizasyon için metal iyonunun template etkisinden faydalanılmaktadır.

Çok sayıda orto-disüstitüe benzen türevi ftalosiyanin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılabilir, fakat en yaygın olarak kullanılanı ftalonitrildir (1,2-disiyanobenzen). Ftalonitrilden H_2Pc eldesi için çok çeşitli siklotetramerizasyon yöntemi vardır. Ftalonitril, alkali metal alkolatlar ile DBU veya DBN gibi hacimli ve oldukça kuvvetli bir baz varlığındaki reaksiyonundan metalsiz ftalosiyanin sentezlenebilir. Diiminoisoindolin de H_2Pc sentezi için bir çıkış maddesidir ve ftalonitrilin amonyakla sodyum metilat varlığındaki tepkimesinden elde edilir. Diiminoisoindolinden H_2Pc 'ye ftalonitrilden daha ılımlı koşullarda geçilebilir. Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc elde edilebilir. Benzer olarak DBN gibi nükleofilik olmayan sterik olarak engellenmiş baz, ftalonitrilin erime noktasında veya pentanol çözeltisinde siklotetramerizasyonu için etkili maddedir. Metalsiz ftalosiyanin eldesinde diğer bir sentez yöntemi ise, elektrovalent metalli ftalosiyaninlerden metalin çıkarılmasıdır [1].

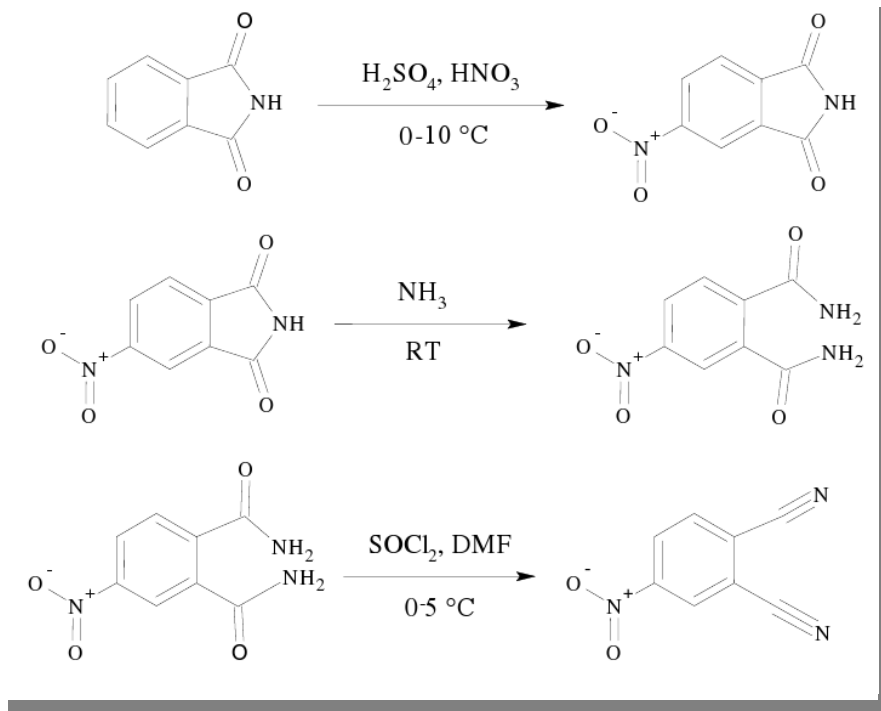
Süstitüe olmamış ftalosiyaninler süblimleştirme veya derişik sülfürik asit içerisinde çözme ve ardından buzlu suda çöktürme ile saflaştırılabilirler. Süstitüentsiz ftalosiyaninler aside ve ısıya dayanıklı oldukları için basit yıkama işlemleri uygulanabilmektedir. Çözünürlüğü fazla süstitüentli ftalosiyaninler ise alümina veya silikajelin sabit faz olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılabildikleri gibi, kristallendirme veya ekstraksiyon işlemleri de (özellikle Soxhlet ekstraksiyonu) uygulanabilmektedir [1].

2.2.2 Tetrasüstitüe ftalosiyaninler

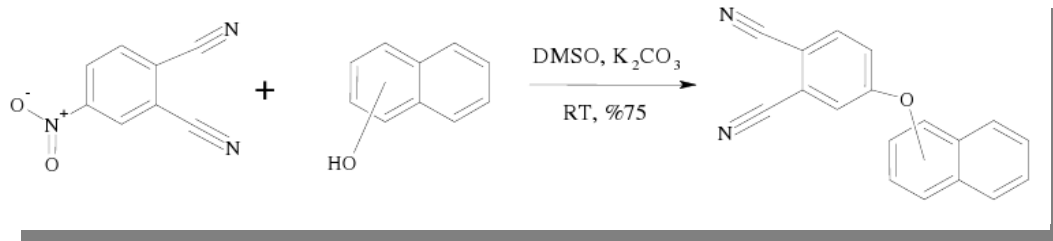
Son yıllarda ftalosiyanin sentezi için yüksek verimli öncül maddelerin bulunması büyük ilgi çeken konulardan biri olmuştur. Nitrillerin diğer öncül maddeler içinde en kolay ve yüksek verimle ftalosiyaninlere dönüştüğü bilinmektedir. Bu amaçla, ftalimidden üç kademe sonunda elde edilen 4-nitroftalonitril ideal bir tetrasüstitüe ftalosiyanin öncül maddesi olarak öne çıkmıştır. Bu maddede, nitril grupları tarafından elektronca fakirleştirilen halkadan, asidik proton içeren herhangi bir

nükleofil ile temasa geldiğinde nitro grubunun ayrılması çok kolaylaşmaktadır (Şekil 2.14).

4-Nitroftalonitril, çeşitli nükleofillerle dmso veya dmf gibi kuvvetli polar bir çözücü içinde tepkimeye sokulup, nükleofillerde bulunan asidik proton Na_2CO_3 veya K_2CO_3 gibi bir bazla uzaklaştırıldığı zaman nitro grubunun bağlı olduğu karbonda (ipso karbonu) süstitüsyon gerçekleşmekte ve nükleofil halkaya saldırarak nitro grubunu sodyum nitrit şeklinde uzaklaştırmaktadır [1-3]. Örneğin, grubumuz tarafından yapılan bir çalışmada, alfa ve beta naftol bileşikleri 4-nitroftalonitrille benzer bir ortamda tepkimeye sokulmuştur (Şekil 2.15) [41].

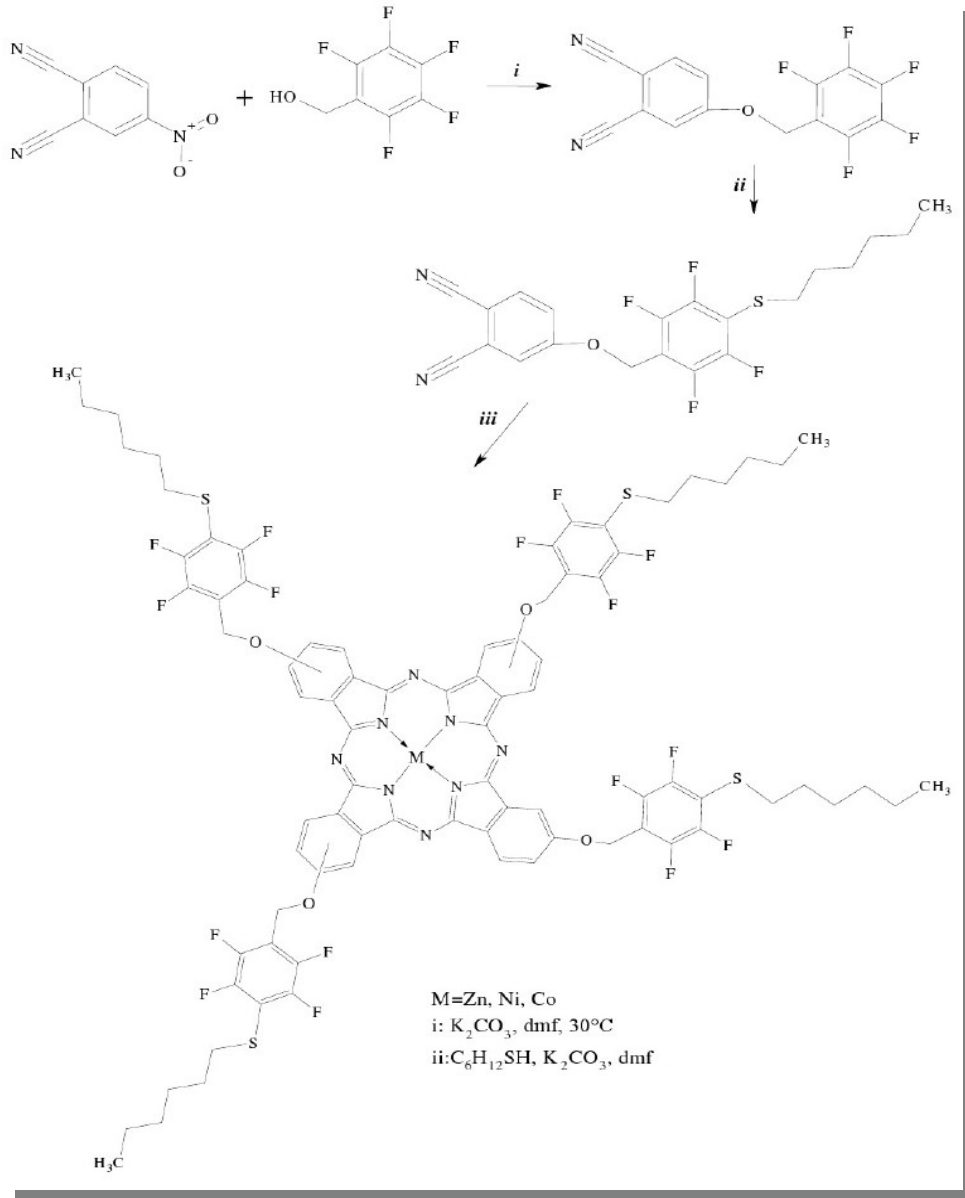


Şekil 2.14: Periferal tetrasüstitüe ftalosiyenin eldesi için kullanılan 4-nitroftalonitril öncül bileşiğinin sentez adımları.



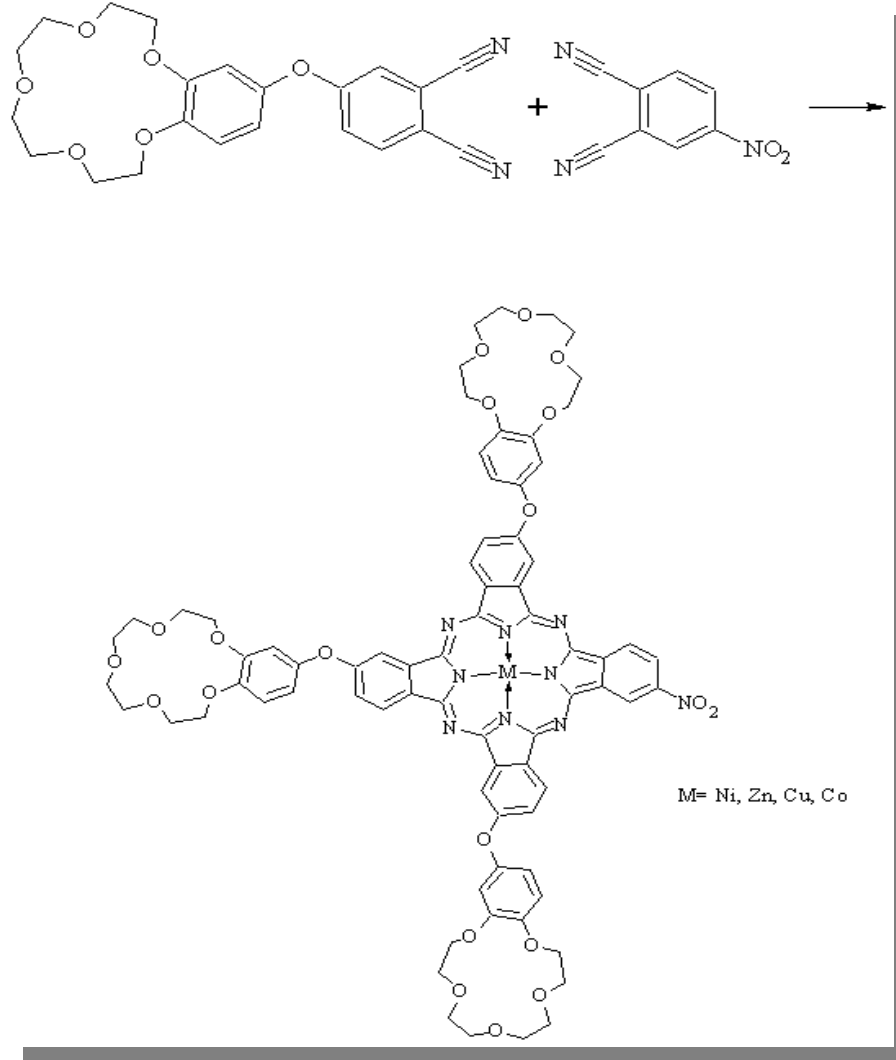
Şekil 2.15: Tetrasüstitüe ftalosiyenin sentezi için, 1- veya 2-naftol ile 4-nitroftalonitril arasındaki örnek bir süstitüsyon tepkimesi.

Grubumuz tarafından yürütülen başka bir çalışmada, 2,3,4,5,6-pentafluorobenzil alkol ile 4-nitroftalonitril tepkimeye sokularak süstitüsyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, 4-konumundaki fluor atomunun reaktifliğinden yararlanarak heksantiyol ile bir süstitüsyon daha yapılmış ve bileşğin çözünlüğü artırılmıştır. Son olarak metal tuzları varlığında siklotetramerizasyon yapılmak suretiyle karşılık gelen ftalosiyaninler sentezlenmiştir (Şekil 2.16) [42].



Şekil 2.16: Alkilsülfanil ve tetrafluoro süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi için kullanılan yöntem.

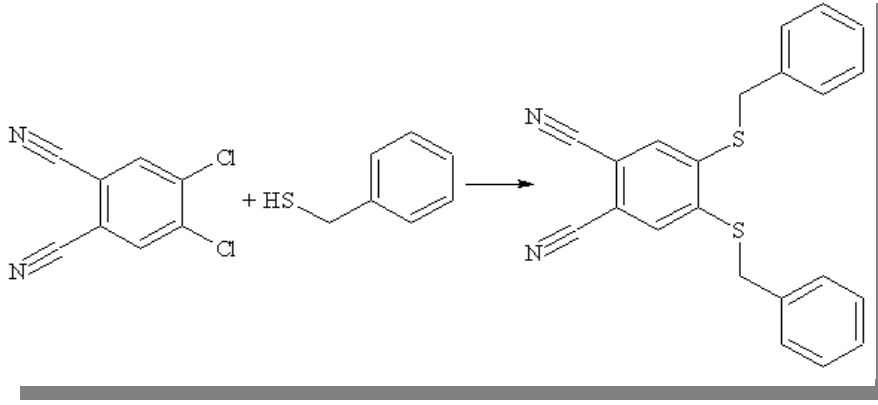
Grubumuzun bir başka çalışmasında, hidroksibenzo-15-taç-5 ile 4-nitroftalonitril tepkimeye sokulmak suretiyle taç eter sübstitüe bir ftalonitril sentezlenmiştir. Bunun 4-nitroftalonitril varlığında istatistik kondensasyon tepkimesine sokulması sonucunda asimetrik tetrasübstitüe ftalosiyaninler elde edilmiştir (Şekil 2.17) [43].



Şekil 2.17: Benzo-15-taç-5 sübstitüe metalli ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi.

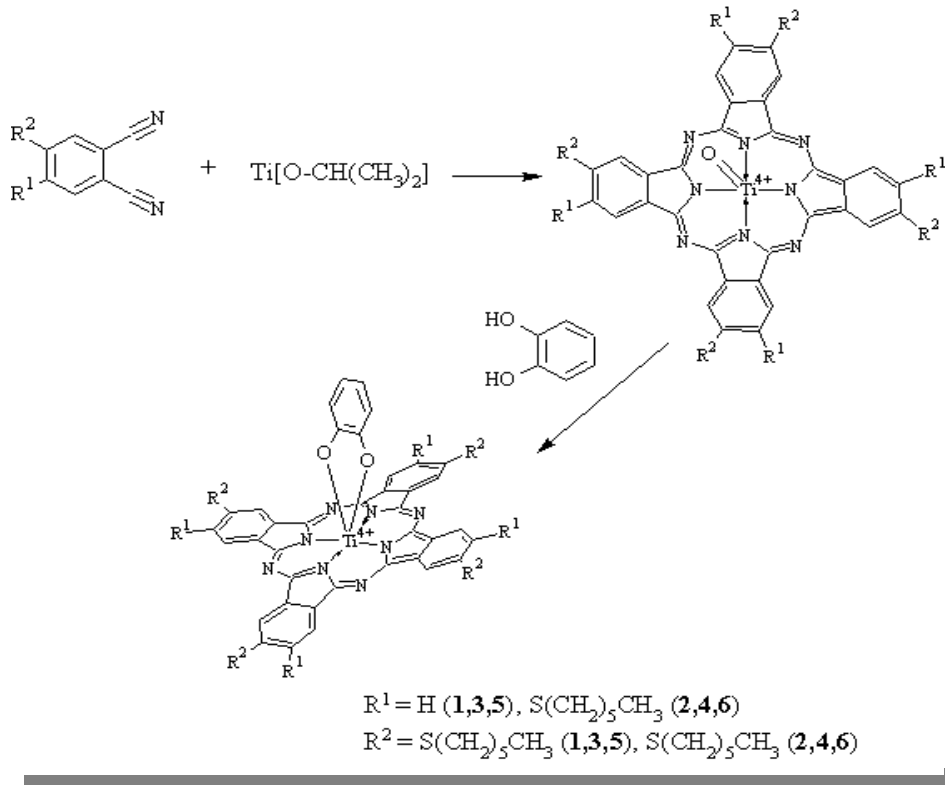
2.2.3 Oktasübstitüe ftalosiyaninler

Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerde olduğu gibi, oktasübstitüe ftalosiyaninlerin de sentezi için benzer bir öncül madde olan 4,5-dikloroftalonitril kullanılmaktadır. Bu madde, 4,5-dikloroftalik asitten 4 kademe sonunda elde edilmekte ve yine dmso veya dmf gibi bir çözücünde nükleofilik sübstitüsyon tepkimesine tabi tutularak istenen sübstitüe ftalonitril ve karşılık gelen oktasübstitüe ftalosiyaninler sentezlenmektedir (Şekil 2.18) [44].



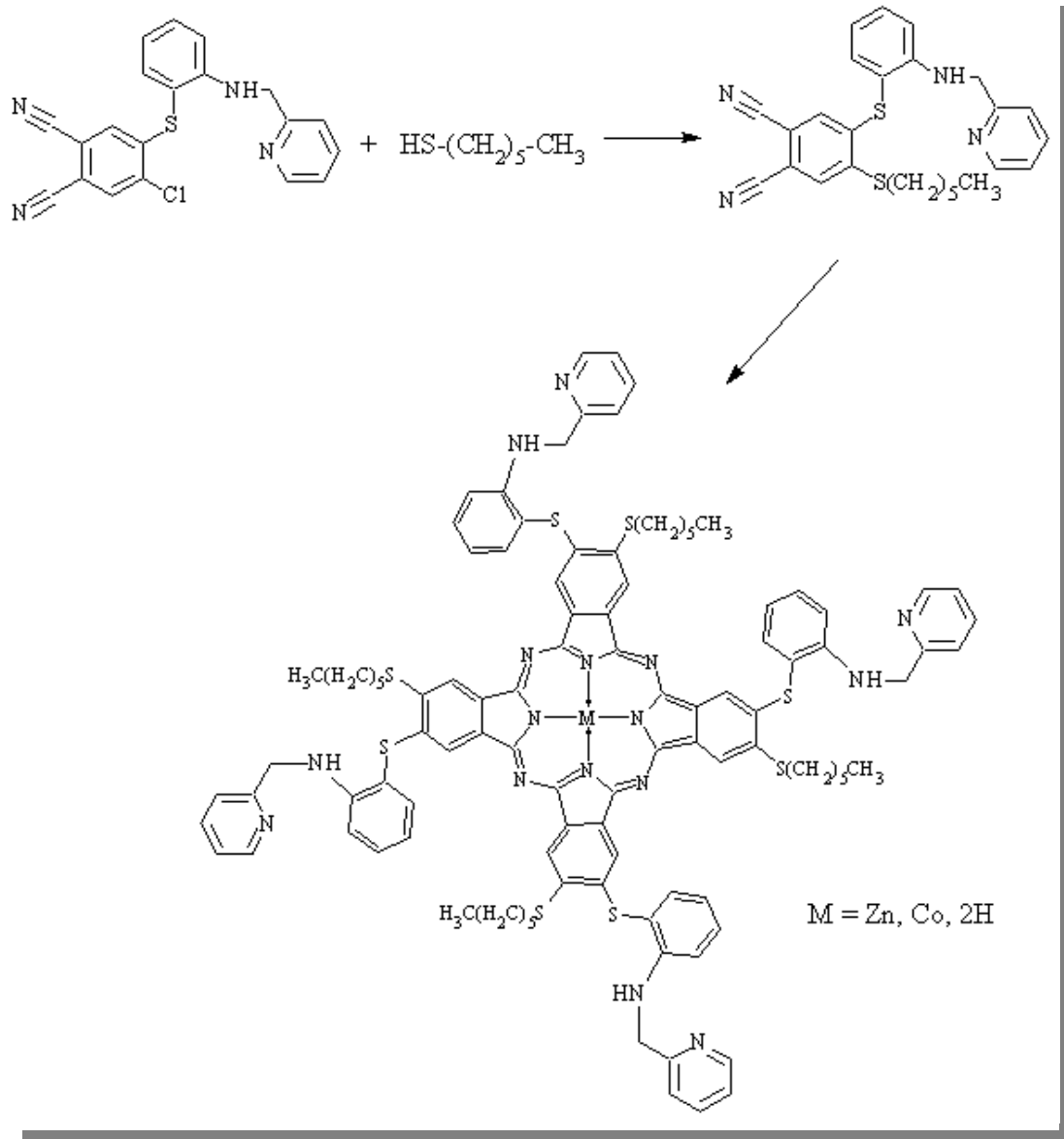
Şekil 2.18: Oktasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezinde, sübstitüe ftalonitrilin eldesi için bir örnek tepkime.

Grubumuzun, titanyum ftalosiyeninlerin yakın-IR bölgesinde soğurma yapması ile ilgili yayınlamış olduğu bir çalışmada, tetra ve okta heksilsülfanil sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi yapılmıştır (Şekil 2.19). Bileşiklerin Q bantları 800 nm'ye yakın olduğundan fotodinamik terapi için ümit verici adaylar olarak değerlendirilmiştir [5].



Şekil 2.19: Yakın IR bölgesinde soğurma yapan tetra ve okta heksilsülfanil sübstitüe titanyum ftalosiyeninlerin sentezi.

Üç dişli dallanmış hacimli ve alkilsülfanil grupları içeren bir ftalosiyanın bileşiği grup üyelerimiz tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.20). Hacimli grup nedeniyle süstitüe edilemeyen ikinci klor atomu, heksantiyol ile tepkimeye sokulmak suretiyle iyi çözünür bir ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir [4].

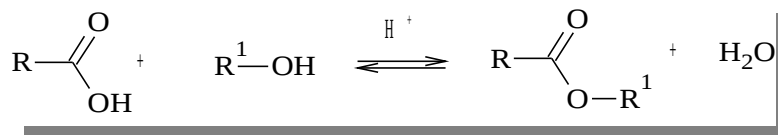


Şekil 2.20: Tridentat hacimli grup ve alkilsülfanil grubu içeren bir ftalosiyanın bileşiğinin hazırlanması.

2.3 Ester Grubu İçeren Ftalosiyaninler

2.3.1 Esterleştirme tepkimesine genel bakış

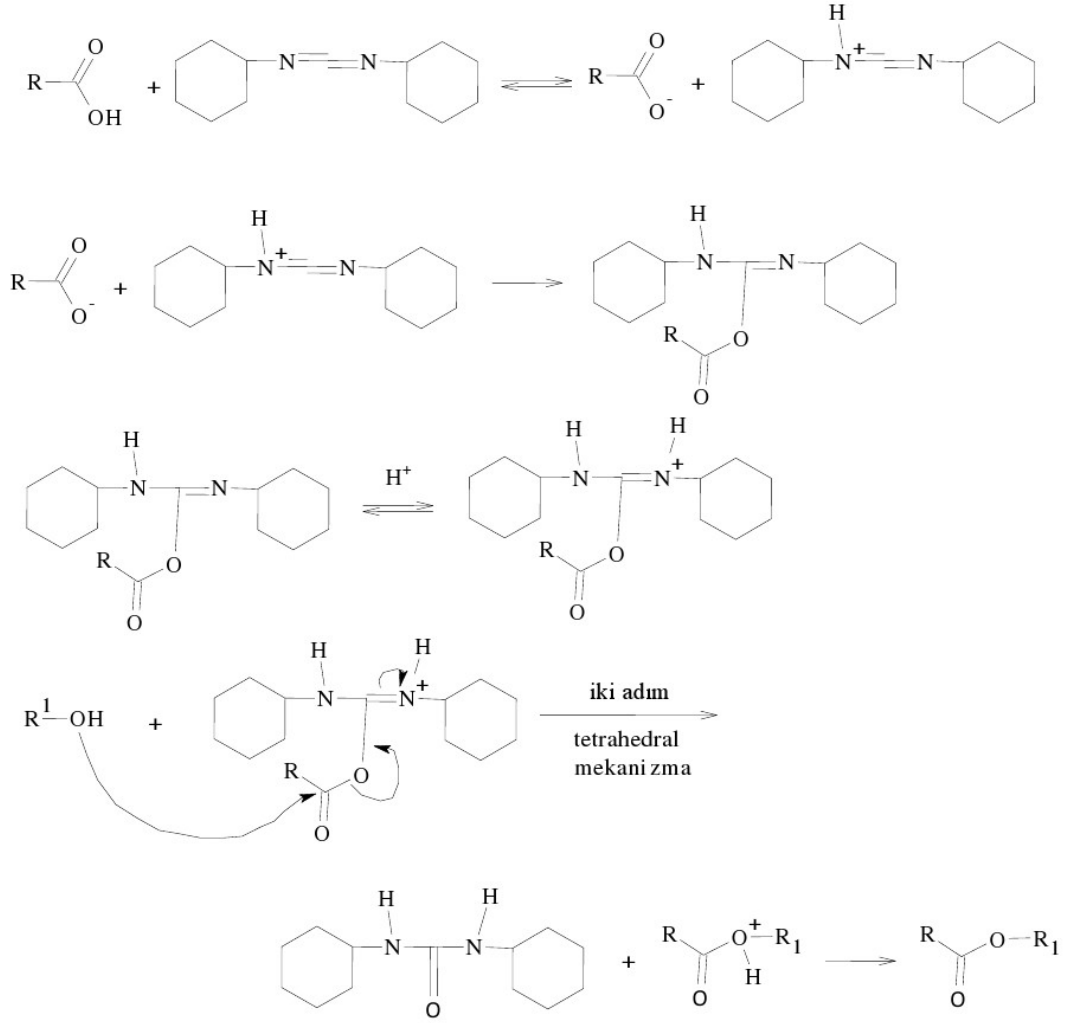
Esterler, karboksilli asitler ile alkollerin verdiği tepkimeden oluşan ürünlerdir. Tipik bir esterleştirme tepkimesi şöyle gösterilebilir (Şekil 2.19):



Şekil 2.21:Tipik bir esterleştirme tepkimesinin gösterilmesi.

Asitlerin alkollerle esterleştirilmesi, yalnızca dengenin ester yönüne kaydırılabileceği durumlarda kullanılabilecek bir tepkimedir. Bunu yapmanın pek çok yolu olmakla birlikte, en yaygın olanları şunlardır: (1) genellikle alkol olmak üzere, reaktiflerden birinin aşırısını kullanmak; (2) esterin veya suyun damıtma ile ayrılması; (3) suyun azeotropik destilasyon ile ayrılması ve (4) suyun su çekici bir araçla veya moleküler elek yardımıyla ayrılması. R¹ metil grubu olduğu zaman, dengeyi ester yönüne çekmek için en çok kullanılan yöntem aşırı metanol kullanmaktır; R¹ etil olduğu zaman, suyun azeotropik damıtma ile ayrılması tercih edilir. Kullanılan en yaygın katalizörler H₂SO₄ ve TsOH olsa da, bazı reaktif asitler (formik ve trifluoroasetik asitler gibi) herhangi bir katalizöre ihtiyaç duymaz. Metil ve etil dışında, R¹ diğer primer ve sekonder alkoller olabilirse de, tersiyer alkoller genellikle karbokatyonlar üzerinden eliminasyon ürünleri vermektedir. Fenoller bazen fenolik esterler vermek için kullanılabilir, ancak verimler genellikle çok düşüktür [45].

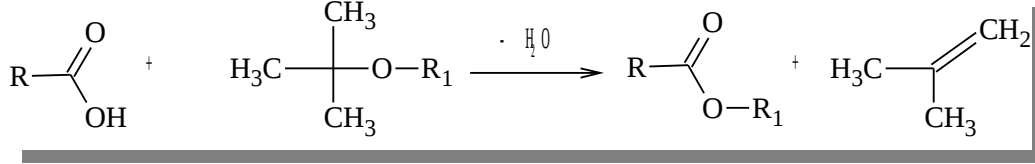
Bir asidi esterleştirmek için kullanılan diğer bir yöntem, su çekici bir araç varlığında bu asidin bir alkolle muamele edilmesidir. Bu su çekici araçlardan biri DCC olup işlem sonrasında DCU'ya dönüşmektedir. Mekanizma nükleofilik kataliz mekanizmasına benzer; asit daha iyi ayrılan gruba sahip bir bileşiğe çevrilir. Ancak, bu adım esnasında C–O bağı sağlam kaldığından dönüşüm tetrahedral bir mekanizma ile (nükleofilik katalizden farklı olarak) gerçekleşmemektedir (Şekil 2.22) [45].



Şekil 2.22: Bir karboksilli asitten disikloheksilkarbodiimid varlığında disikloheksilüre ve ester oluşumuna ait mekanizma.

Bu mekanizmaya delil olarak O-açılıüre bileşiklerinin hazırlanmış olması ve asitlerle kataliz edildiklerinde alkoller ile tepkimeye girerek ester oluşturmaları verilmektedir. DCC'nin kullanımına ilişkin bazı sınırlamalar vardır; verimler değişkendir ve yan ürünler olarak N-açılıüre bileşikleri meydana gelir. Bu güçlüğü yenmek için diğer pek çok su giderici araç kullanılmaktadır, bunlar arasında bir alkil kloroformat ve Et_3N , piridinyum tuzları- Bu_3N , fenil diklorofosfat ($PhOPOCl_2$), DCC ve bir amino-piridin, 2-kloro-1,3,5-trinitrobenzen ve piridin, polifosfat esterleri, klorosülfonil izosiyanat ($ClSO_2NCO$), klorosilanlar, $MeSO_2Cl-Et_3N$, $Ph_3P-CCl_4-Et_3N$ ve N,N'-dikarbonildiimidazol (Im-CO-Im) sayılabilir. En son reaktif kullanıldığında alkolize olmuş imidazolidler ($R-CO-Im$) oluşmaktadır [45].

BF_3 esterleştirmeyi, asidi $\text{RCO}^+ \text{BF}_3\text{OH}^-$ bileşiğine dönüştürmek suretiyle destekler ve böylece tepkime A_{AC1} mekanizmasına göre yürür. BF_3 -eterat bileşiğinin kullanılması basittir ve yüksek verim oluşturur. Karboksilli asitlerin esterleri, asitleri t-butil eterler ve asit katalizörleri ile muamele ederek te elde edilebilir (Şekil 2.23) [45]:

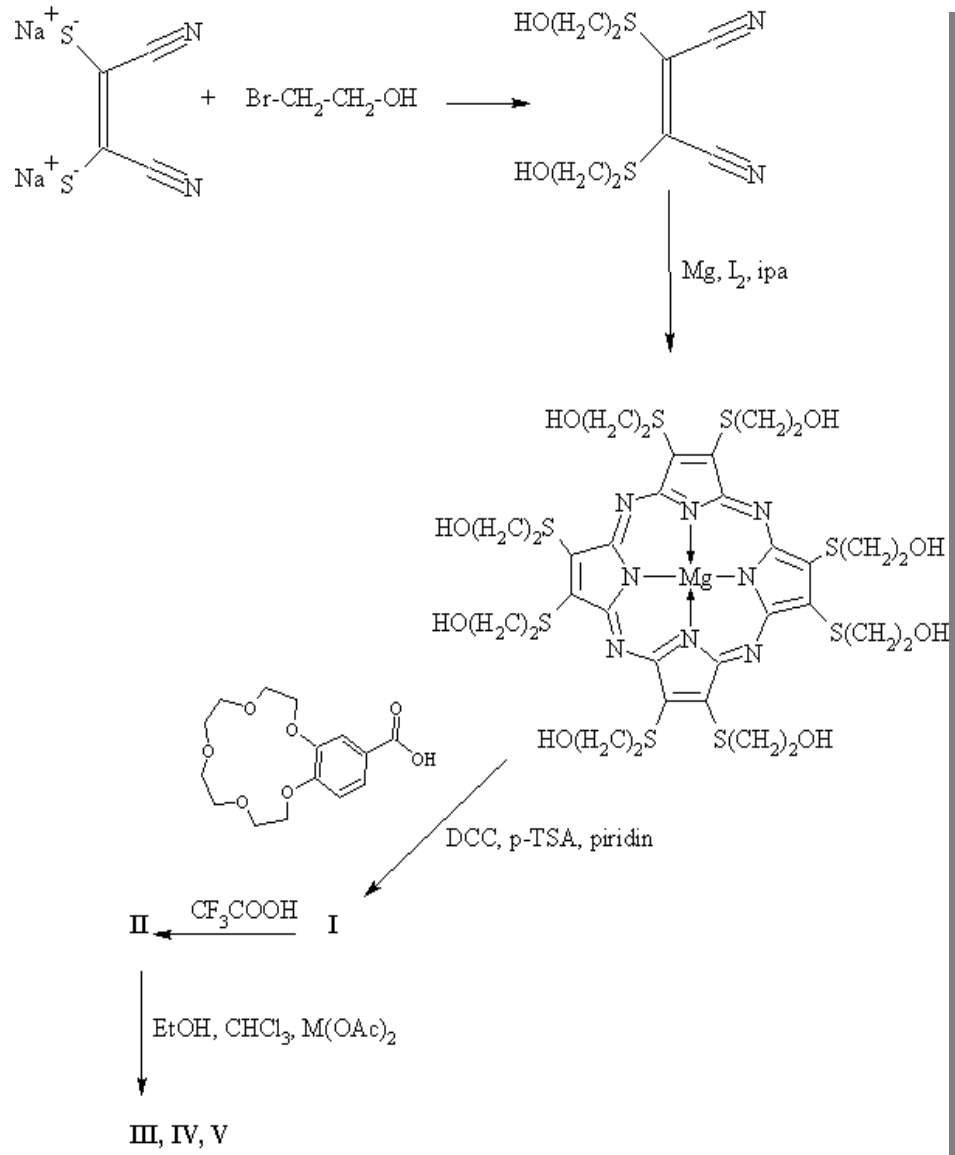


Şekil 2.23: tert-butil eterler ile esterleştirme.

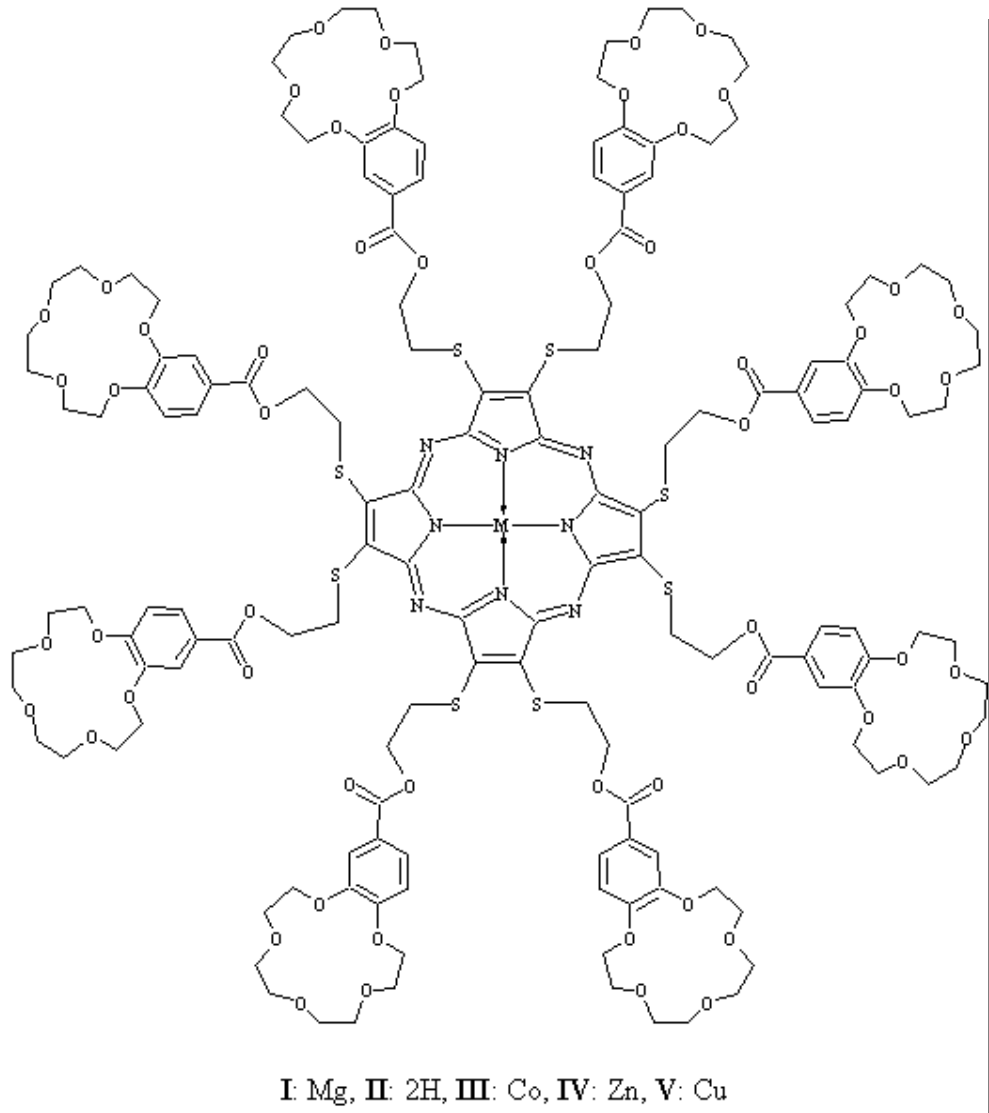
2.3.2 Ester gruplu porfirazin ve ftalosiyanınlere örnekler

Araştırma grubumuz tarafından yürütülen bir çalışmada, oktakis(hidroksietiltiyo)porfirazinatomagnezyum bileşiği (MgPz) ile 15-taç-5 karboksilli asit DCC varlığında esterleştirilmiş ve oluşan magnezyum porfirazin bileşiği CF_3COOH ile metallsiz (H_2Pz) porfirazine çevrilmiştir. Bu yapı, çeşitli metal tuzları ile metalli (Co, Cu, Zn) porfirazinlere dönüştürülmüştür. MgPz bileşiğinin çözeltisine kısımlar halinde alkali metal tuzları ilave edildiğinde oluşan değişmelerle, molekül içi sandviç türü katılma ürünlerinin oluştuğu tespit edilmiştir [46].

Sözkonusu çalışmada, ditiyomaleonitril disodyum tuzu ile 2-bromoetanol tepkimesinden alkilendirme yapılmış ve buradan porfirazin sentezlenmiştir. Oluşan oktakis(hidroksietiltiyo)porfirazin 15-taç-5 karboksilli asitle esterleştirilerek amaca ulaşılmıştır (Şekil 2.24, Şekil 2.25).

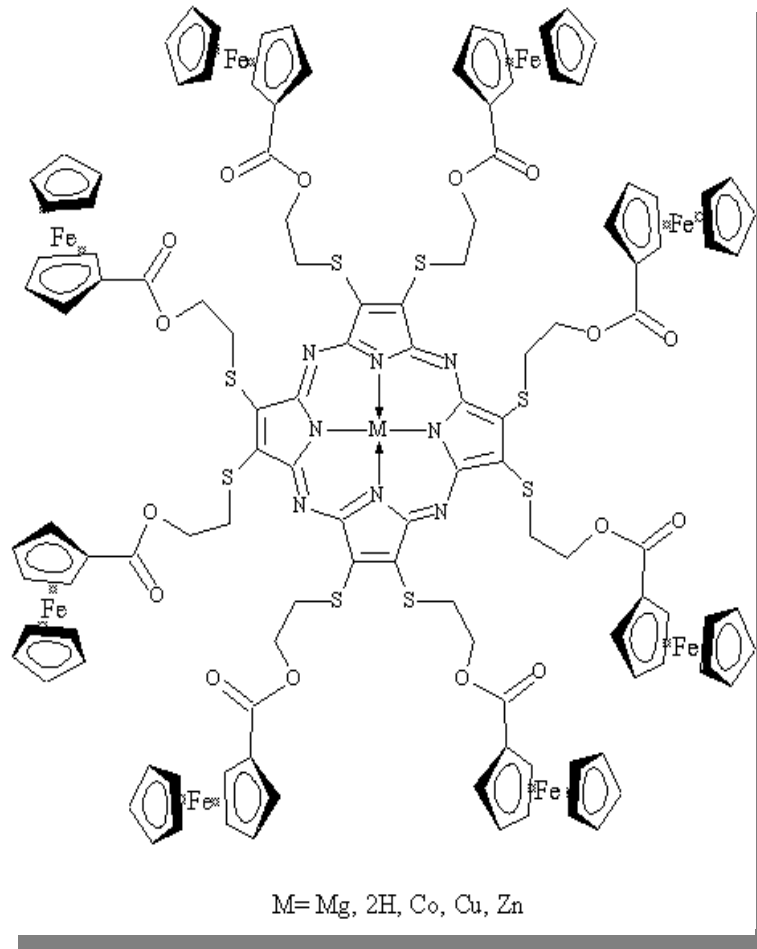


Şekil 2.24: Porfirazin ve esterleri için kullanılan yolun özeti.



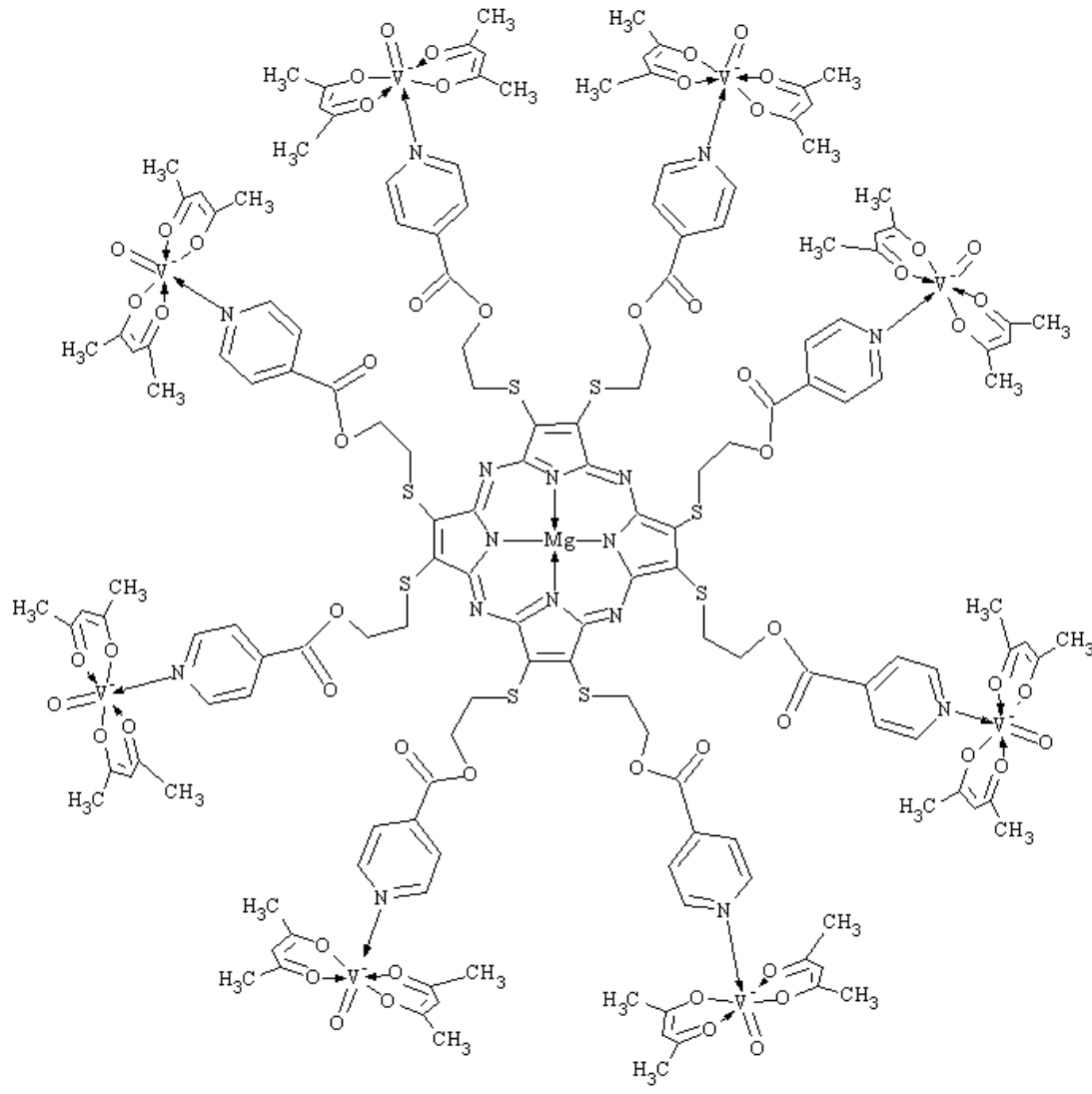
Şekil 2.25: Taç eterli ester uç grupları içeren porfirazinler.

Ferrosen karboksilli asit ile oktakis(hidroksietiltiyo)porfirazin'in yukarıda bahsedilen yöntemle esterleştirilmesi ile elde edilen bileşiklerin elektrokimyasal incelemesi, bütün ferrosen birimlerinin aynı potansiyelde yükseltgendiğini göstermiştir. Bunun anlamı, ferrosen grupları arasında ve ferrosen grupları ile porfirazin merkezi arasında herhangi bir etkileşimin olmamasıdır (Şekil 2.26) [47].



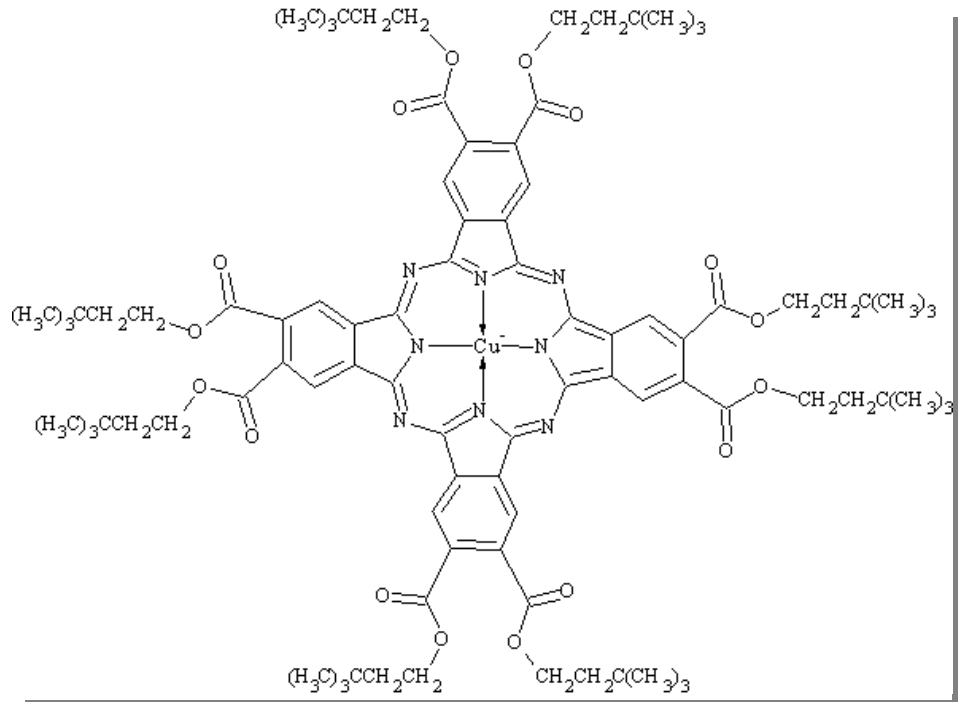
Şekil 2.26: Ferrosen süstitüe porfirazinler.

Önceki çalışmalara benzer şekilde, piridin-4-karboksilli asit ile oktakis(hidroksietiltiyo)porfirazinin DCC varlığında esterleştirilmesi ile oluşturulan bileşiğin VO(acac)₂ ile kompleksleştirilmesi sonucunda yeni bir supramoleküle ulaşılmıştır. Sentezlenen bileşikte porfirazin merkezinde Mg ve piridin azotlarına koordine olmuş sekiz adet V nedeniyle nonanükleer bir yapı söz konusudur (Şekil 2.27) [48].



Şekil 2.27: Sentezlenen nonanükleer supramolekülün yapısı.

Bakır ftalosiyanın oktakarboksilli asit bileşiği klorlanıp 3,3-dimetil-1-butanol ile esterleştirilmiştir. Elde edilen bileşiğin Langmuir-Blodgett yöntemiyle hazırlanan ince filminin, kuru hava içindeki 250 ppm amonyak gazına karşı sensör tepkisi gösterdiği bulunmuştur (Şekil 2.28) [12].

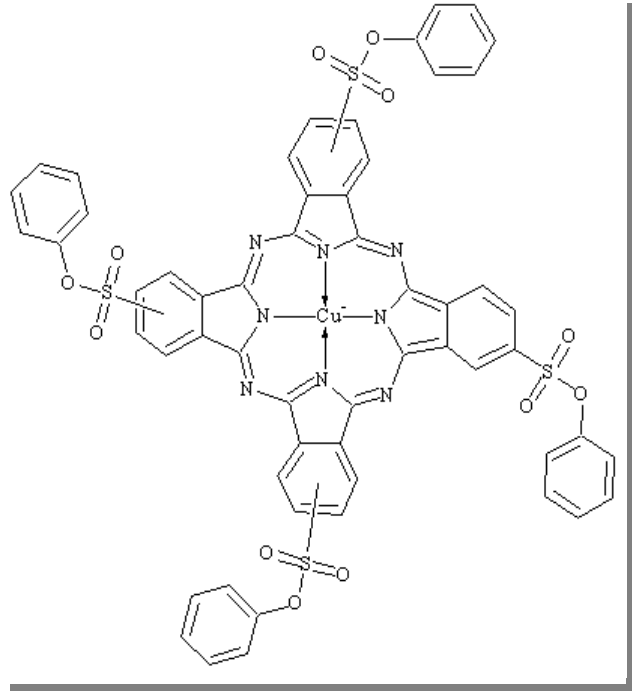


Şekil 2.28: Oktakis(3,3-dimetilbutoksikarbonil) bakır ftalosiyanın.

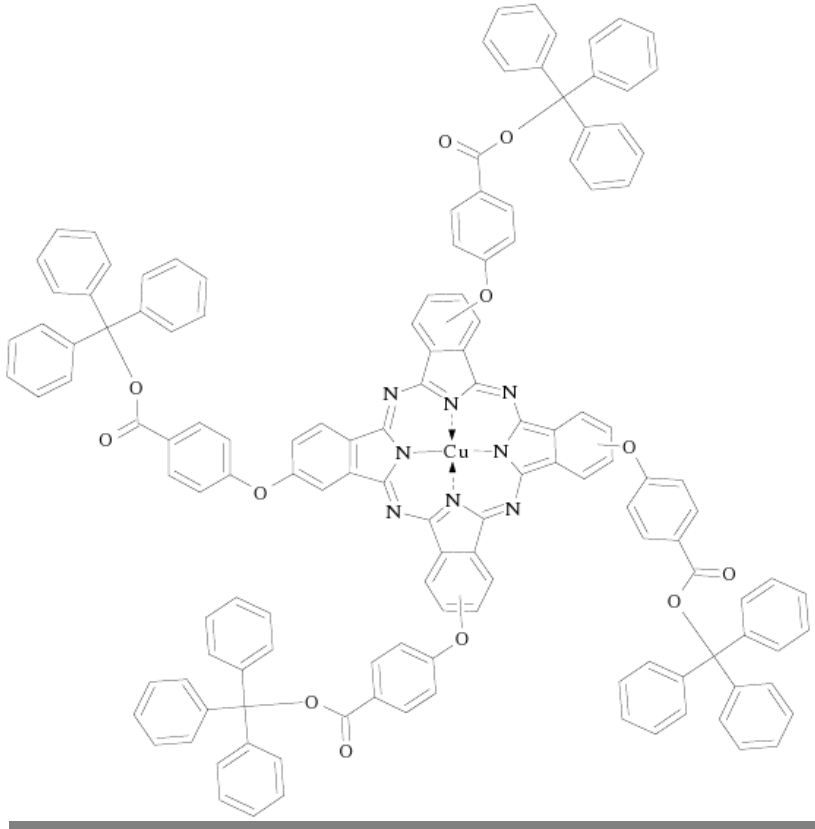
Lutesyum ftalosiyanın ve lutesyum bisftalosiyanın türevlerinin sıvı kristal özellikleri, taç eter gruplarının yanı sıra karboksilli ester grupları da bulunan yapılar üzerinde incelenmiştir [10]. Bir başka sıvı kristal çalışmasında, p-hidroksibenzoik asitle nitroftalonitril birleştirildikten sonra trifenilmetanol ile esterleştirilmiştir. Oluşan bazı bileşiklerin camsı geçişler gösterdiği bulunmuştur (Şekil 2.29) [49].

Çin’de yapılan bir çalışmada, çözünür bakır ftalosiyanın türevi olarak sülfonil klorür ile fenolün tepkimesinden oluşan ester sentezlenmiştir. Klasik analiz yöntemleriyle karakterize edilen fenolat esterinin çözünürlük testleri de bildirilmiştir (Şekil 2.30) [50].

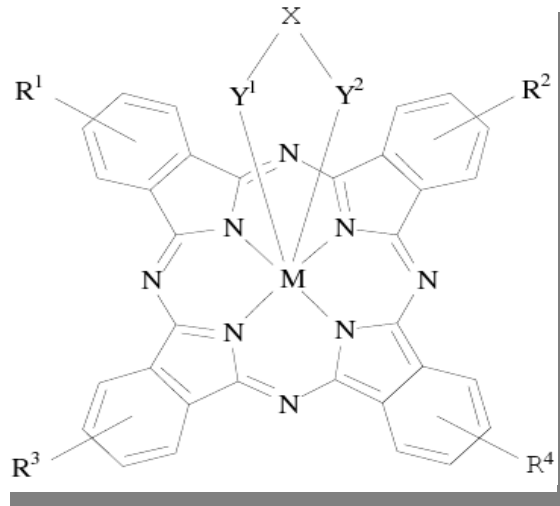
Ester grubu içeren çeşitli ftalosiyanın türevlerine ilişkin birkaç patent çalışması mevcuttur. Bunların elektrofotografik fotoiletken (Şekil 2.31) [51], fotodinamik terapide fotohassaslaştırıcı [52], optik kayıt aracı ve ortamı (Şekil 2.32) [6] ve tümör gelişimini önleyici madde (Şekil 2.33) [53] olarak kullanıldığı görülmüştür. Bunlardaki ester grupları, biri hariç ftalosiyanın karboksilli asitlerin çeşitli alkollerle esterleştirilmesiyle yapılmıştır. Bir tanesinde ise tetrasüstitüe propiloksi ftalosiyanın türevi N-metilformanilid ile muamele edilerek formil grupları oluşturulmuş, bunlar indirgenip karboksilli asitlerle esterleştirilmiştir (Şekil 2.31) [6].



Şekil 2.29: Sülfonik asit fenil esterleri içeren bir bakır ftalosiyanın bileşiğinin yapısı.

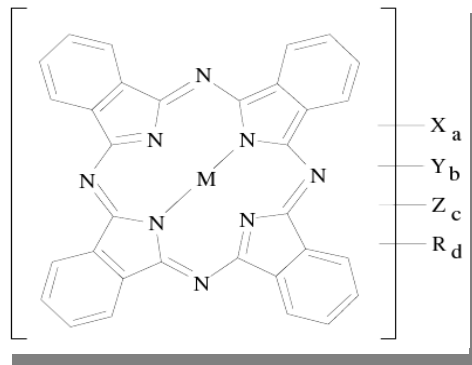


Şekil 2.30: Trifenilmetanol esterleri içeren bakır ftalosiyanın bileşiğinin yapısı.



Şekil 2.31: Elektrofotografik fotoiletken olarak kullanılan ve ester grupları içeren bir ftalosiyanin molekülünün yapısı.

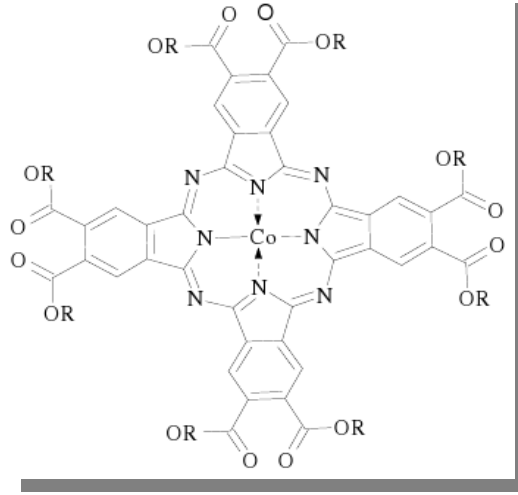
Not: Şekil 2.31’de gösterilen yapıda, X ve Y’yi oluşturan yapı (tiyo)etilen glikol türevleri olup M Si, Ti, V gibi 4’ten fazla koordinasyon yapabilen bir iyondur. R grupları içinde ester dahil olmak üzere çok farklı çeşitte sübstitüentler kullanılmıştır.



Şekil 2.32: Optik kayıt ortamı olarak kullanılan bir ftalosiyanin türevinin yapısı.

Şekil 2.32’deki yapıda, X=halojen, Y=O, S veya N içeren organik gruplar, Z=formil veya hidroksimetil ya da C’den bağlı N ve O içeren gruplar, M=iki değerlikli metal iyonlarıdır.

Fotodinamik kanser tedavisinde suda çözünür ve agregasyona uğramayan bir ftalosiyanin türevinin sentezi sırasında, 5-hidroksibenzen-1,3-dikarboksilli asit dimetil esteri dikloroftalonitrille birleştirilmiş ve çinko iyonu ile ftalosiyanine dönüştürülmüştür. Suda çözünmesi amacıyla metil esterleri asidik hidrolize tabi tutularak sodyum tuzu haline çevrilmiştir. Oluşan ürünün sterik engellemesinin yüksek olması nedeniyle agregasyona uğramaması, fotodinamik kanser tedavisinde umut verici bir madde olmasını sağlamaktadır (Şekil 2.34) [7].



Şekil 2.33: Tümör baskılanmasında ve beta siklodestrin propilen glikol esterleriyle içirme (inclusion) kompleksi şeklinde kullanılan bir oktakis(ester) sübstitüe kobalt ftalosiyanın.

2.4 Elektrokimyaya Genel Bakış

Metal ftalosiyanın bileşiklerinin yüksek elektron transfer özelliği gösterdiği bilinmektedir. Bu özellik, sübstitüentlerin türüne ve sayısına bağlı olup halkadaki konjuge 18 π elektronlarından etkilenen metal merkezi ve ftalosiyanın halkası arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bir elektrokimyasal tepkimede yalnızca elektron yük aktarımı olmaz, aynı zamanda kütle iletimi, elektroaktif türlerin elektrot yüzeyinde adsorplanması ve eşleşmiş kimyasal tepkimelerin meydana gelmesi gibi pek çok işlem gözlenebilir. Özellikle, işlevsel malzemelerin geliştirilmesi esnasında çok hassas elektrokimyasal analizlere ihtiyaç duyulmaktadır.

CV ve DPV teknikleri, elektrokimyasal tepkimelerin mekanizmasını, kinetiğini ve termodinamik özelliklerini incelemek için kullanılmaktadır. Elektrot yüzeyinde oluşan heterojen tepkimeler olduğu kadar, çözeltide gerçekleşen homojen tepkimeler de incelenebilmektedir. Elektron iletimine ait kinetik özellikler, uygulanan potansiyel aralıklarında tarama hızının değiştirilmesi ve pik potansiyelleri ile pik akımlarındaki değişimlerin gözlenmesiyle öğrenilebilir.

DPSC, kimyasal tepkimelerin kinetiğini, difüzyon işlemlerini ve adsorpsiyonlarını incelemek için kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte, çalışma elektroduna bir potansiyel adımı uygulanır ve oluşan akım-zaman ilişkisi grafiğe geçirilir. Genellikle,

deneye başlamadan önce elektrot bir süre, faradayik bir işlemin gerçekleşmediği bir potansiyelde tutulur ve bu süre sonunda redoks tepkimesinin oluştuğu değere aniden atlanır, ardından ilk potansiyele geri dönülür. Potansiyel adımının başladığı süre sıfır olarak kabul edilir. Diffüzyon kontrollü tepkimelerde akım $a.t^{1/2}$ şeklinde azalır ve Cottrell denkleminde uyar:

$$I = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o}{\pi^{1/2}} \quad (2.1)$$

Bu denklemde n redoks işleminde kullanılan elektron sayısı, F Faraday sabiti, A elektrot alanı, D_o redoks türlerine ait diffüzyon katsayısı, C_o redoks türlerine ait yığılma (çözeltideki) derişim ve t süreyi ifade eder. Kronoamperometri deneyi ile Cottrell denkleminde yer alan herhangi bir değişkenin (elektrot alanı, diffüzyon sabiti veya çözelti derişimi), diğer iki değişken bilindiği takdirde bulunması mümkün olup adsorplanmış malzemeden gelen katkılar ihmal edilecek düzeyde kalır.

CPC yönteminde genellikle platin tül elektrot, platin tel karşıt elektrot ve referans elektrot (son ikisi cam köprüyle çözeltiden ayrılmış haldedir) kullanılır. Bu teknikte, elektrot potansiyeli uzun bir süre (dakika mertebesinden saat mertebesine kadar değişebilir) tutulur ve oluşan yük değeri kaydedilir. Kronoamperometri deneyinde elde edilen grafiğin zamana karşı integrali alındığında kulometri deneyinde elde edilen grafik elde edildiğinden, integratör adı verilen cihaz olmadığı takdirde potansiyel kontrollü kulometri deneyi gerçekleştirilemez. Bu teknikte, elektrokimyasal olarak aktif bütün bileşikler % 100 verimle elektrolize uğramaktadır.

Bu teknikte, devreden geçen toplam akım Faraday kanunu ile ifade edilir:

$$Q=nFN_o \quad (2.2)$$

Bu kanuna göre, Q devreden geçen toplam yük, n deneyde tüketilen ortalama elektron sayısı, F faraday sabiti ($9,64853 \times 10^4$ C/eşd) ve N_o redoksa uğrayan türlerin mol sayısını ifade eder [54-56].

2.5 Ftalosiyaninlerin Elektrokimyası

Ftalosiyaninlerin elektrokimyasal özellikleri, tarihsel gelişimi nedeniyle nispeten daha iyi incelenmiş gibi görünen porfirin bileşiklerinin elektrokimyasındaki karakteristik özelliklerin anlaşılmasından sonra, gün geçtikçe daha çok ilgi toplamaktadır. Aşağıda, The Porphyrins Handbook isimli başvuru kaynağından, Maurice L’Her ve Annig Pondaven tarafından hazırlanmış olan “Electrochemistry of Phthalocyanines” isimli derleme çalışmasının [57] Türkçe’ye özetlenerek tercüme edilen hali okunabilir.

Ftalosiyanin bileşikleri teknolojiye pek çok alanda kullanılmaktadır ve bazı uygulamalar için elektrokimyasal incelemeler önemli rol oynar. Örneğin, metal ve/veya sübstitüentler değiştiği zaman ftalosiyanin bileşiklerinin HOMO-LUMO geçiş enerjileri değişmektedir. Bu özellik, güneş pilleri ile ilgili uygulamalarda oldukça önemli olduğu için, bu amaçla sentezlenen bileşiklerin uygun HOMO-LUMO aralıklarına sahip olup olmadığı bir elektrokimyasal çalışma ile belirlenir. Benzer şekilde, elektrokatalitik özellikler de elektrokimyasal yöntemlerle incelenir. Dolayısıyla ftalosiyanin bileşiklerinin elektrokimyasal çalışmaları gün geçtikçe ilgi ile karşılanmaktadır [57].

Porfirinler üzerindeki ilk elektrokimyasal çalışmalardan beri, yakın akrabası olan ftalosiyaninler üzerinde bir ilgi doğmuştur [58]. Ancak, porfirinlerin redoks özellikleri hakkındaki çalışmaların sayısı çok daha hızla artmıştır. Bu makrohalkaların bazı enzim bölgelerine yakınlığı, elektrokimyasal özelliklerinin ilgi çekmesine yol açmış, ancak başka bir faktör de iki alan arasındaki aktivite farkında büyük rol oynamıştır, bu faktör ftalosiyaninlerin çok düşük çözünürlüğüdür; daha iyi çözünen sülfolanmış bileşikler, elektrokimya ile ilk çalışılan bileşikler olmuştur [59]. Ftalosiyaninlerin çözünmemesi, doğal olarak diğer fizikokimyasal çalışmalara da etki etmiştir, ancak bileşiklerin saflaştırılması ve karakterizasyonunda bu özellik çok daha önemlidir [57].

Son yıllarda, daha iyi çözünür farklı özelliklere sahip ftalosiyanin türevlerinin sentezi ve elektrokimyasal çalışmaları oldukça fazla artmıştır. Ftalosiyaninler, özellikle moleküler özelliklere ince ayar yapılması olduğu kadar, katı fazların

organizasyonunu kontrol etmek gibi özelliklerin de gelişmesi sebebiyle sensörler, modifiye elektrotlar, moleküler elektronik, elektrokromizm, bilgi saklama, optoelektronik ve fotodinamik terapi gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Ftalosiyaninlerin malzeme olarak özellikleri birçok derleme çalışmasına konu olmuştur [1,3,60-64].

Elektrokimya, moleküllerin spektral özelliklerinin başında gelen, moleküler orbital enerji seviyelerine göz atmak ve elektron alışverişine yatkın olup olmadığını bulmak için uygun bir tekniktir. Ftalosiyaninlerin redoks özellikleri, çoğunluğu 1992'den önce yayınlanmış çalışmaların incelendiği bir derlemede yer almıştır [65]. Daha sonra yayınlanan başka bir derlemede, Aralık 2001'e kadar olan yayınlar da incelenmiştir. Elektrokimyasal özelliklerle yakın ilişkide olan iki araştırma alanı, ftalosiyanin kompleksleriyle modifiye edilmiş elektrotlarla elektrokataliz ve sensörlerdir [57].

Sentezlenmiş bütün ftalosiyaninlerin elektrokimyasal çalışmaları yapılmış değildir; redoks özelliklerinin bildirildiği ftalosiyanin bileşikleri derleme çalışmalarından bulunabilir (Şekil 2.35) [57]. Ftalosiyaninlerde elektrokimyasal davranış, üç büyük sınıfa ayrılabilir. Birinci sınıfta, yalnızca makrohalkadan kaynaklanan redoks proseslerinin görüldüğü Al, Ba, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, H, Hg, In, Li, Mg, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Ru, Sn, Si, Sn, Ti, V ve Zn ftalosiyaninler bulunmaktadır. İkinci sınıfta ise, lantanitler, aktinitler ve Y, Hf ve Zr elementlerinin oluşturduğu sandviç kompleksler bulunmaktadır. Bunlarda sadece makrohalkalı ligandlar arasında elektron değişimi söz konusudur. Bu sınıfta yer alan metaller Hf, Y, Zr-Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb-U ve Th'dir. Son sınıfta hem metal merkezinde, hem de makrohalkada redoks proseslerinin görüldüğü Ag, Co, Cr, Ir, Fe, Mn, Mo, Os, Re, Rh, Ru ve Tl ftalosiyaninler yer almaktadır [57].

1																	18
H	2																
Li	Be																
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	He
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Lantanitler	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Aktinitler	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Şekil 2.34: Elektrokimyasal özellikleri belirlenmiş (koyu renk) ve belirlenmemiş (açık renk) olan ftalosiyanın bileşikler.

Ftalosiyanın bileşikler, elektrokimyasal çalışmalar sırasında nötral hali olan Pc^{2-} 'nin dışında Pc^- , Pc^0 (yükseltgenme) ve Pc^{3-} ile Pc^{4-} (indirgenme) değerlikleri de alabilmektedir [57].

2.5.1 Metallsız ftalosiyanınlar

Ftalosiyanınlar porfirinler kadar çözünmez ve metallsız protonlanmış ligandlar için özellikle geçerli olmak kaydıyla, bazı süstitüentlerin çözünürlüğü artırmasına karşın, serbest ftalosiyanınlar için oldukça az sayıda veri bulunmaktadır [65]. Bu bileşikler üzerindeki elektrokimyasal çalışmaların büyük kısmı doygun çözeltilerde voltammetri veya seyreltik çözeltilerde diferansiyel atım polarografisi ile yapılmıştır [66]. Serbest bazın birinci yükseltgenme potansiyeli ile ilk indirgenme potansiyeli arasındaki fark, ftalosiyanın halkasının “normal” redoks hali olan Pc^{2-} için kararlılık aralığı olup, yaklaşık 1,4 Volttur ve $M^{II}Pc$ için gözlenen 1,6 Volttan küçüktür [65]. Makrohalkadaki elektron itici veya elektron çekici süstitüentler olağan rollerini oynar; benzer deneysel koşullar altında (DMF), $H_2[(CN)_8Pc]$ ve H_2Pc 'nin birinci indirgenmeleri sırasıyla -0,1 ve -0,7 V'de gerçekleşmektedir [57].

Aşağıda, birinci periyotta bulunan bazı elementlere ait ftalosiyanin bileşiklerinin elektrokimyasal çalışmaları özetlenmiştir.

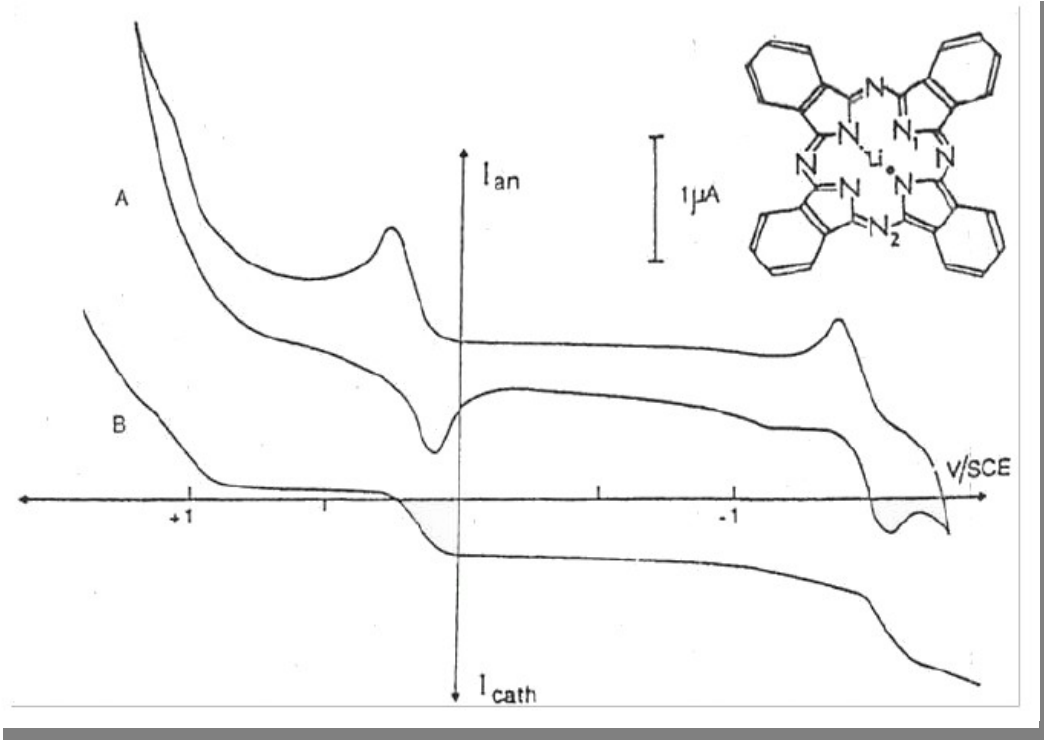
2.5.2 Grup 1: Lityum

Alkali metal ftalosiyaninlerin elektrokimyası hakkında çok fazla şey bilinmemektedir, bu bileşiklerden bazıları da lityumun alkol/alkolat ortamında bir disiyanobenzen bileşiğinin tepkimesinden oluşan önemli ara ürünlerdir. Bu bileşiklerde, ftalosiyanin halkası metal iyonlarına sadece elektrostatik etkileşimlerle bağlanmaktadır; bir alkali iyonunun makrohalkanın merkezine sığması gerçeğinden hareketle, elektroliz ile hazırlanmış olan LiPc yapısı kararlılaştırılmaktadır; bu tekil yükseltgenmiş halkanın ($Pc^{\cdot-}$ radikali) lityum kompleksidir [67]. Böyle radikallerin özelliklerinin bilinmesi önemlidir, çünkü bunlar moleküler yarı iletken öncülleri olarak çok ilginç özelliklere sahiptir. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri arasındaki fark, yani $Pc^{\cdot-}$ 'nin kararlılık bölgesi, aşağıdaki eşitliklerde verilen disproporsiyonlaşma tepkimesiyle bağlantılıdır [57]:



Böylece katı bir fazda yük taşıyıcıları oluşmaktadır. Bu potansiyeller iletim işleminin aktifleşme enerjisine de bir tahmin getirir; LiPc için kararlılık bölgesi 0,8 V civarındadır (Şekil 2.36) [68].

Potansiyeller çok az sayıda çalışmada sadece lityum ftalosiyanin, Li_2Pc , için ölçülmüştür. İki veri seti arasındaki, yani Li_2Pc 'nin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri arasındaki uyumsuzluk önemlidir: THF/CNP'de 1,70 V ve DCM'de 1,46 Volttur. Ancak, farkın kaynağı olarak ne çözücü, ne de referans elektrot gözükmemektedir, fark kesinlikle iki elektronlu yer değiştirmelerin eşleşmiş tepkimelerle karmaşık hale gelmesinden kaynaklanmaktadır; Pc^{2-} halinin $Pc^{\cdot-}$ haline yükseltgenmesi sırasında, daha az çözünür LiPc'nin çökmesi gerçekleşmektedir, hatta bu özellikten, LiPc'nin elektrokristallendirilmesinde faydalanılmıştır [68].



Şekil 2.35: Li[Pc]'nin THF/CNP'de bir Pt elektrot üzerindeki voltammogramı.

Not: (A) Döngülü voltammetri (0,1 V/s); (B) RDE (5 mV/s, 2000 rpm).

2.5.3 Grup 2: Magnezyum

Magnezyum ftalosiyeninler çok sayıda çalışmada görülmektedir. DMF içinde Pc^{3-} , Pc^{4-} , Pc^{5-} ve Pc^{6-} hallerine yol açan indirgenme adımları olduğu kadar yükseltgenme ile $Pc^{\cdot-}$ ve Pc^0 oluşumu da gözlenmektedir [69]. Pc^{2-} 'nin kararlılık aralığı çalışmaya ve çözücüye göre 1,55-1,70 V arasındadır. DMA içinde, $Mg^{II}Pc$ 'nin ftalosiyenin halkasının Pc^{3-} 'ye indirgenmesi -1,37 V'de ve yükseltgenme de ferrosene karşı 0,18 V'de olmaktadır [70]. İkinci yükseltgenme adımı 0,46 V daha yüksektir. İkinci indirgenme ile Pc^{4-} türünün oluşumu 0,48 V daha düşüktür. Ftalosiyenin çift indirgenmiş hali olan Pc^{4-} türünün kararlılığı 0,75 V üzerinde ve Pc^{5-} için ise 0,44 V'dir [69]. Dış benzen halkalarında t-butil gruplarının 2,3 konumlarında bulunması ile potansiyel negatif yöne 0,4 V kaymaktadır, bu DMA ve DMF içinde Fc^+/Fc' 'ye karşı alınan iki ölçümde görülmektedir [70]. Bu durum, elektron verici grupların etkisinden beklenen bir etkidir [57]. $Mg(II)$ merkez iyonuna azotlu bazlarla ekstenel konumda koordinasyon halkanın redoks sürecine etkide bulunmamaktadır [70]; $Mg(II)$ 'ye bağlı F^- ise çok zayıftır [71].

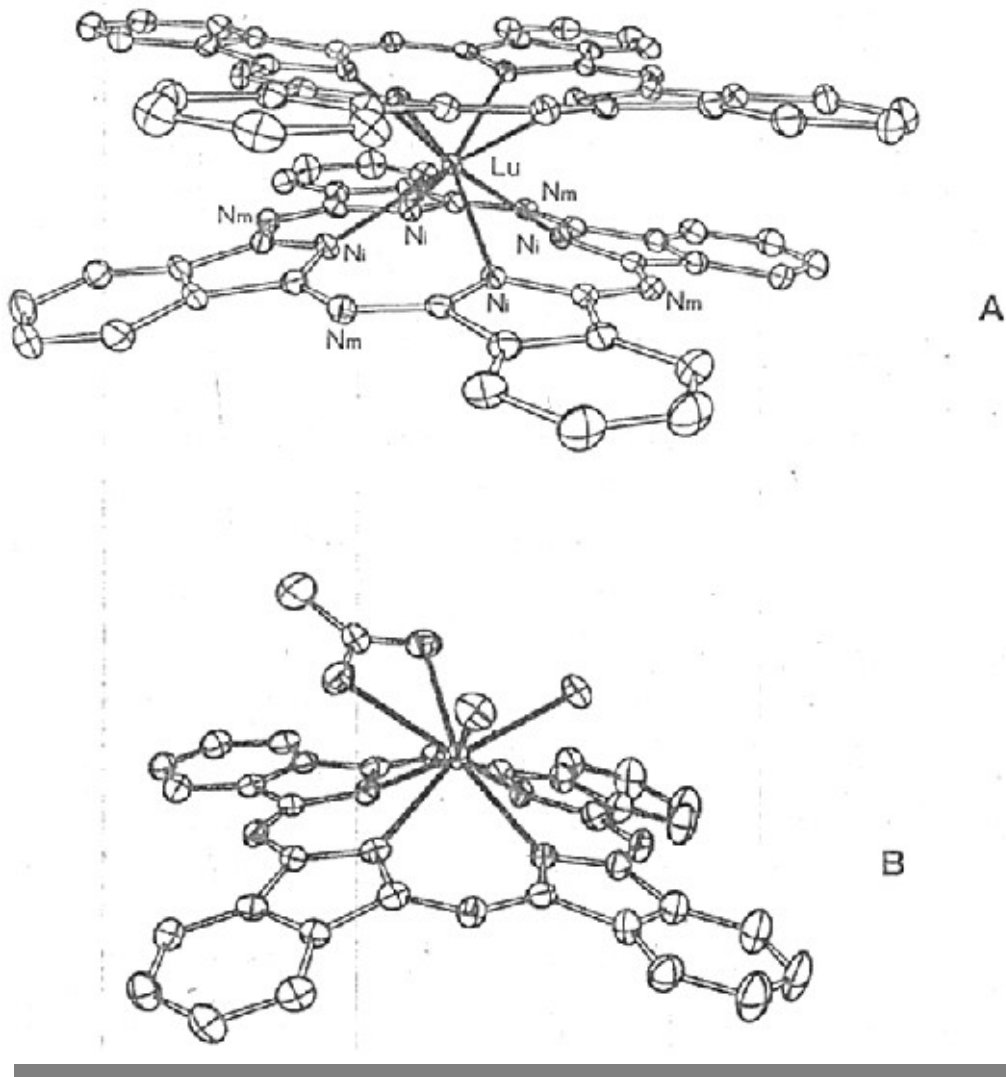
2.5.4 Grup 3: Lantanitler

Lantanit bis-ftalosiyeninler, alışılmadık yapılarından ötürü, pek çok araştırma grubunun dikkatini çekmektedir ve bu moleküllerin elektrokromizm, moleküler elektronik, optoelektronik gibi alanlarda malzeme öncülleri olarak kullanılabilme potansiyeli, bu bileşikleri bilimsel olarak ilginç hale getirmiştir; bunların çalışılması, özellikle redoks özelliklerinin incelenmesi son derece önemlidir [57].

Bazı lantanit bisftalosiyeninlerin yapıları X-ışın kristalografisi ile elde edilmiş olup moleküler orbitaller arasındaki enerji seviyelerine, ve dolayısıyla elektrokimyaya etki eden, iki makrohalka arasındaki uzaklık gibi bazı karakteristik özellikler göstermektedir (Şekil 2.37) [57].

Ligandların iki 4N düzlemi arasındaki uzaklık, kompleksin redoks hali ile çok küçük oranda değişmektedir [72]. Ln(III) monoftalosiyeninleri de bilinmektedir, bunlarda kation makrohalka oyuğunun dışında bulunmaktadır; lantanit iyonundaki diğer koordinasyon bölgeleri sentezde kullanılan Ln(III) tuzunda bulunan bir veya iki dişli ligandlarla işgal edilir (acac-, AcO-). Bu komplekslerde ftalosiyeninler mükemmel derecede düzlemsel olmayıp aynı molekülde iki halkanın farklı bükülmüş olması söz konusudur [72]; bazı yazarlar bu durumu halkaların farklı redoks hallerinde bulunması ile ilişkilendirmiştir, ancak bu hipotez gerçekçi gözükmemekte olup muhtemelen makrohalkanın oldukça esnek olduğu kristal içindeki istiflenmeden ileri gelmektedir [57].

Lantanit bisftalosiyenin molekülünde Ln^{3+} iyonu iki ftalosiyeninato ligandına bağlıdır; iki makrohalkalı birimden biri protonunu kaybetmiş ftalosiyenin Pc^{2-} iken ikincisi yükseltgenmiş formu olan $\text{Pc}^{\cdot-}$ 'dir. Metal iyonu ve iki ligand kovalent kuvvetlerle iyice bağlıdır, ancak elektron değişiminde yer alan moleküler orbital seviyelerinin tamamı π türündendir; sadece ftalosiyeninlerdeki π elektronları redoks değişiminde kullanılır [73].



Şekil 2.36: Lu ftalosiyanınların ORTEP gösterimi.

Not: A: $\text{Lu}[\text{Pc}]_2$; azot atomları bir ftalosiyanın halkası üzerinde gösterilmiştir. Ni izoindol, Nm metilen azotudur. B: $(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OAc})\text{Lu}[\text{Pc}]$.

$\text{Ln}^{\text{III}}[\text{Pc}]_2$ kompleksinde, kompleksin iki makrohalkasına delokelize şekilde bulunan bir eşleşmemiş elektron bulunmaktadır. Bu, şu anda genel olarak kabul görmüş bir görüş olmakla birlikte bazı yazarlar tarafından tartışmaya açık olarak düşünülmektedir, çünkü iki ftalosiyanın kristal halinde birbirine eşdeğer değildir. Pc^- 'nin varlığının bir sonucu olarak, $\text{Ln}^{\text{III}}[\text{Pc}]_2$ 'nin HOMO'ları tekil olarak işgal edilmiştir (SOMO); indirgenmiş tür olan $\text{Ln}[\text{Pc}]^{2-}$ iki Pc^{2-} taşır ve $\text{H}_2[\text{Pc}]$ ve $\text{M}^{\text{II}}[\text{Pc}]$ ile daha doğrudan ilişkilendirilebilir. Bir $\text{Lu}[\text{Pc}]_2$ molekülünün MO enerji diyagramından, iki boş ve iki en yakın dolu enerji seviyesinin SOMO konumundan

$\pm 1,5$ eV sınırı içinde olduğu görülecektir (Şekil 2.38). Şekilde gösterilen bütün seviyeler π orbitalleridir, hem redoks prosesinde, hem de UV-Vis spektrumlarındaki geçişlerde görev alırlar. Bu enerji seviyeleri pek doğal olarak redoks proseslerinden oluşacak yüklü türler için ve çözücüyle sarılarak büyük ölçüde kaymaya uğrayacaktır, dolayısıyla özel bir çözücü kullanarak erişilebilecek bir potansiyel aralığında gözlenebilecek elektron değişimlerinin sayısını tahmin etmek mümkün olmayacaktır. Ancak, uygun çözücüler kullanılarak, beş yükseltgenme ve beş indirgenme adımı bulunabilir. MO seviyeleri de çevresel sübstitüentlerin ve lantanit iyonunun tabiatının etkisi ile kaymaya uğrayacaktır [57].

Lutesyum bisftalosiyanın, elektrokimyasal olarak çalışılmış ilk sandviç bileşik olmuş ve molekülün tersinir bir elektron iletimi ile yükseltgendiği ve indirgendiği bulunmuştur (Şekil 2.39) [74]. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri arasındaki fark 0,4 V civarında olup nötral türün kararlılık bölgesidir (Şekil 2.40). Bu değer, $\text{Lu}[\text{Pc}]_2$ 'nin disproporsiyonlaşmasını temsil etmektedir [75]:



Eşitlik 2.5'teki tepkime katı fazdaki yüklü türler olan taşıyıcıların oluşumu için önemli olup süblimleşmeyle elde edilenler gibidir; iletimin aktifleşme enerjisi de ΔE_0 ile ilişkilidir. H_2Pc , Li_2Pc veya ZnPc gibi bir tekil ftalosiyaninde, yükseltgenme ve indirgenme arasındaki fark yaklaşık 1,4-1,6 V'dir [75,76].

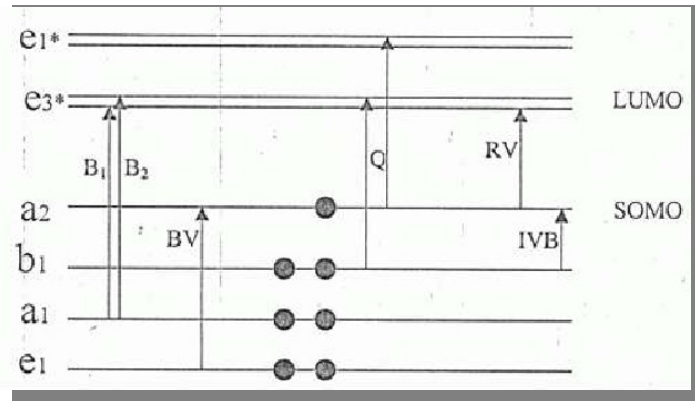
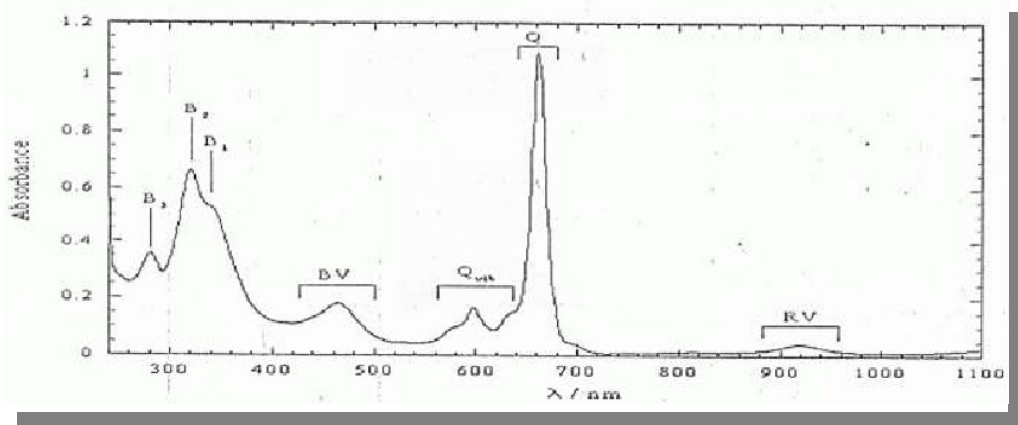
Sonraki çalışmalar, molekülün uzak elektron iletimleri ile $\text{Lu}[\text{Pc}]_2^{4+}$ 'ye indirgenebileceğini ve $\text{Lu}[\text{Pc}]_2^{3+}$ 'ya yükseltgenebileceğini göstermiştir, bu değişimler döngülü voltammetri zaman ölçeği içinde tersinirdir [77]. Bu çalışmalar o-diklorobenzen, diklorometan, dimetilformamid, benzonitril gibi yalnızca birkaç susuz çözücü kullanılarak yürütülmüştür, bunun sebebi $\text{Lu}[\text{Pc}]_2$ 'nin çok iyi çözünmemesidir; makrohalkanın çevresindeki bazı sübstitüentler ile komplekslerin çözünürlüğü artmıştır. Son zamanlarda, tetraoktilfosfonyum bromür gibi jelimsi bir fazda voltammetri çalışması yapılmış ve organik faz sulu bir çözeltiye temas etse bile $\text{Lu}[\text{Pc}]_2^{5-}$ türleri tespit edilebilmiştir (Pc', okta-SR sübstitüe ftalosiyanindir) [78]. Redoks türlerinin UV-Vis spektrumları, $\text{Lu}[\text{Pc}]_2^{2+}$ 'dan $\text{Lu}[\text{Pc}]_2^{3+}$ 'ye kadar spektroeletrokimya ile elde edilmiştir, diğer redoks halleri gözlenemeyecek kadar

reaktiftir [77]. Çok yükseltgenmiş $\text{Lu}[\text{Pc}]_2^{3+}$ halinden indirgenmeyle çözeltinin rengi kırmızıdan menekşeye dönüşmektedir, $\text{Lu}[\text{Pc}]_2$ 'nin rengi zümrüt yeşilidir. Bu bilgi, ITO elektrotlar üzerine biriktirilmiş filmlerin elektrokromizmini inceleyen pek çok çalışmada da sunulmuştur [57].

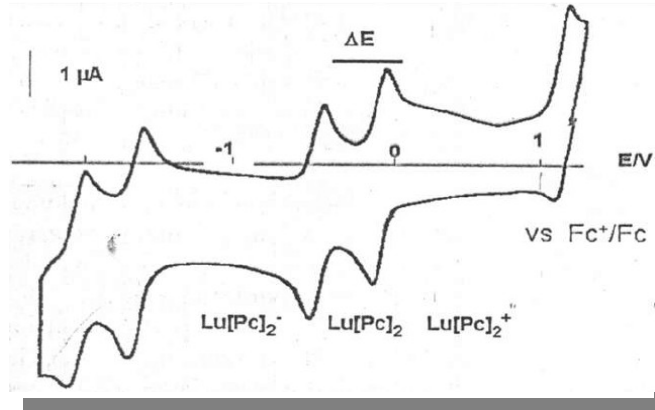
Seryum komplekslerinin özellikleri de iyice incelenmiştir, çünkü bu lantanit iyonunun, normal çözücülerde elektrokimya ile incelenen potansiyel aralığında kolaylıkla redoks hallerini değiştirmesi beklenir. Her iki makrohalka Pc^{2-} olduğunda, oluşan kompleksin $\text{Ce}^{\text{IV}}[\text{Pc}]_2$ olduğu bulunmuştur [79]. Bu kristalografik yapı, UV-Vis spektrumu, Raman spektroskopisi ve $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ çiftiyle ilişkilendirilen -0,43 V'daki (Fc'ye karşı) redoks adımı ile doğrulanmıştır [80]. Başka yazarlar da bu çifti tamamen aynı potansiyelde tespit etmiştir, kompleks $\text{Ce}^{\text{III}}[\text{Pc}]_2$ olsa idi, halkaya ait redoks proseslerinin oluşacağı potansiyellerin oldukça farklı olacağı kesindir [57].

Son zamanlarda, $\text{Ce}[\text{Pc}]_2$ 'nin elektrokimyası tekrar incelenmiş ve daha iyi çözünürlüğe sahip, alkil zincirleri ile süstitüe edilmiş komplekslerle ($\text{Lu}[(\text{C}_7\text{H}_{15})_8\text{Pc}]_2$ ve $\text{Lu}[(\text{OC}_5\text{H}_{11})_8\text{Pc}]_2$) karşılaştırılmıştır [81].

Metal iyonunun redoks özelliğine sahip olmadığı $(\text{A})_n\text{Ln}[\text{Pc}]$ türündeki diğer monoftalosiyanınlarde gözleendiği üzere, lantanit komplekslerindeki ftalosiyanın ligandının yükseltgenme ve indirgenme arasındaki potansiyel aralığı yaklaşık 1,6 V'dir. $\text{Lu}[\text{Pc}]_2$ gibi bir bis-ftalosiyaninde, fark yalnızca 1,1 V olup $\text{Ln}[\text{Pc}]_2^{2-}$ 'nin birinci yükseltgenme ve birinci indirgenme potansiyelleri, her iki ligand da Pc^{2-} iken karşılaştırılmalıdır. Bunun sebebi, iki makrohalka arasındaki etkileşimden dolayı MO enerji seviyelerinin değişmesidir [57]. Üç katlı komplekslerde ($\text{Ln}_2[\text{Pc}]_3$), Pc^{2-} 'nin yükseltgenmesi ve indirgenmesi arasındaki aralık daha da küçüktür; $\text{Lu}[1,2\text{-Nc}]$, $\text{Lu}[1,2\text{-Nc}]_2$ ve $\text{Lu}_2[1,2\text{-Nc}]_3$ için aralık sırasıyla 1,6, 1,1 ve 0,8-0,9 V'dir [82].



Şekil 2.37: Bir lantanit bisftalosiyanın bileşiğinin UV-Vis spektrumu (üst) ve MO seviyelerinin şematik gösterimi (alt).

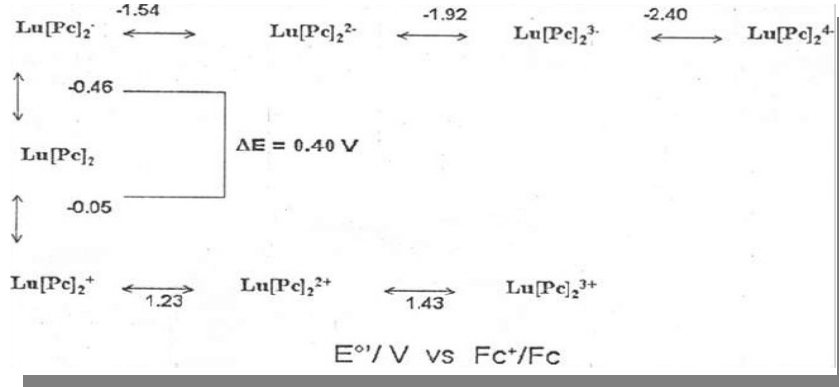


Şekil 2.38: Lu[Pc]₂'nin Pt elektrotta DCM içindeki döngülü voltammogramı.

2.5.5 Grup 4: Titanyum

Titanyum ftalosiyanınlar hakkındaki elektrokimyasal çalışmalar nadirdir, bunun sebebi büyük ihtimalle düşük çözünürlüğüdür. Ti^{IV}[Pc]₂'nin eşsiz bir yapısı vardır, iki makrohalkalı ligand, metal iyonunu sandviç yapısıyla tutmaktadır, ayrıca iki karbon-karbon bağı ile bağlıdır; bu bağlar kimyasal yükseltgenme ve indirgenmede kırılmakta ve yeniden oluşmaktadır. Ancak, bu redoks tepkimeleri katı halde

çalışılmıştır. 2001 yılına kadar, $Ti^{IV}[Pc]_2$ bileşiğinin çözeltide elektrokimyasal çalışması bulunmamaktadır [57].



Şekil 2.39: $Lu[Pc]_2$ 'nin redoks sistemleri.

Birkaç titanil kompleksinin davranışı çalışılmıştır, çözünürlük ftalosiyenin üzerindeki sübstitüentler tarafından artırılmıştır [83]. Metal merkezi, incelenen potansiyel bölgesinde redoks özelliği göstermemektedir. Bir seri okta sübstitüe titanyum ftalosiyenin aynı deneysel şartlar altında incelenmiş ve makrohalka redoks özellikleri üzerine sübstitüentlerin konumunu açıkça göstermektedir; Pc^{2-} halkasının yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri arasındaki fark, sübstitüentler dış benzenin 2,3 konumlarında yaklaşık 1,6 V, 1,4 konumlarında ise yaklaşık 1,3 Volttur [57].

2.5.6 Grup 5: Vanadyum

Sübstitüe $V^{IV}O$ ftalosiyeninler elektrokimya ile çalışılmıştır; gözlenen bütün redoks prosesleri ligand kaynaklıdır [84]. ($E_{yüks}^0 - E_{ind}^0$) 1,5-1,6 Volttur ve potansiyeller ligandların elektronik tabiatından etkilenmektedir; dört t-butyl grubunu sekiz O_n -butil sübstitüenti ile değiştirdiğimizde bütün potansiyeller 0,1 V daha negatif alana kaymaktadır. 16 periferel hidrojeni F atomları ile değiştirtince devasa bir etki ortaya çıkmaktadır; kuvvetli elektron çekici sübstitüentler varlığında bütün redoks adımları 0,5 V daha pozitif olmaktadır; bunu sonucu olarak, Pc^{2-} halkasının Pc^{5+} 'ye üçüncü indirgenme adımı, ikinci indirgenmeden 0,8 V daha düşük olmak üzere, açıkça ortaya çıkmaktadır [57].

2.5.7 Grup 6: Krom

Krom komplekslerinin redoks özellikleri hakkında bilinenler ftalosiyanınler hakkındaki çalışmaları temsil etmektedir, sonuçları desteklemek için, voltammetriden elde edilen veriler diğer deneylerle karşılaştırılmamıştır. Bunun ötesinde, çözünürlüklerinin düşüklüğü nedeni ile bu bileşiklerin saflaştırılması ve karakterizasyonu zordur, dolayısıyla tanımlama bazen kuşkulu olabilmektedir. Bunun sonucu olarak, bazı gerçekler bariz ve oldukça iyi ortaya konmuş olsa bile, açık ve tanımlayıcı bir sonuca varmak mümkün olmamaktadır [57].

Krom redoks aktiftir ve $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ çifti voltammogramda görülmelidir. Metal iyonu üzerindeki farklı eksenel ligandlar içeren bileşikler ve makrohalka üzerindeki süstitüentler hakkındaki az sayıdaki potansiyel verisinin karşılaştırılması zordur, çünkü referans elektrot olarak SCE kullanılmış ve farklı çözücülerde ölçümler yapılmıştır. Voltammogramlarda üç redoks çifti açığa çıkmaktadır; iki aşırı ucun ortasındaki proses, eksenel ligandlardaki değişime çok daha fazla hassas olduğundan, açıkça $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ çifti olmalıdır. Eksenel ligand olarak iki adet piridin içeren (piridin içinde) veya OH^- içeren (DMF içinde) krom ftalosiyanınler için bariz potansiyel kayması neredeyse 1,4 Volttur; SCE'nin temas potansiyelleri büyük ölçüde değişse de, $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ formal potansiyeli eksenel ligand bağlanmasına karşı çok hassastır. $(\text{OH})\text{Cr}^{\text{III}}[(\text{Bu})_4\text{Pc}]$ 'ye nazaran $(\text{Py})_2\text{Cr}^{\text{II}}[\text{Pc}]$ 'de $\text{Cr}(\text{II})$ iyonunu yükseltgemek çok daha zordur [57].

2.5.8 Grup 7: Mangan

Mangan ftalosiyanınlerin redoks özellikleri çok ilgi görmektedir; $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Pc}]$ koordine olan pek çok çözücüde (DMA, DMF, DMSO, Py) çalışılmıştır, burada, $\text{Mn}(\text{II})$ 'nin $\text{Mn}(\text{III})$ 'e yükseltgenmesi pek çok çözücüde -0,08 V ile -0,15 V arasında oluşmaktadır, piridinde ise bu değer 0,00 V'dir [57]. DMF içinde, $\text{Mn}^{\text{III}}[\text{Pc}]/\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Pc}]$ için E^0 değeri -0,14 V'de iken diğer redoks prosesleri, halka redoks adımları, Pc^- , Pc^{3-} ve Pc^{4-} oluşumları için bulunan değerler sırası ile 0,87 V, -0,69 V, -1,46 V'dir [85]. Daha ileri indirgenmeler -2,20 ve -2,75 V'de gözlenmiştir [69]. DCB veya MNP gibi koordine olmayan çözücülerde ise, redoks aktif olmayan metal merkezlerine sahip ftalosiyanınlerde olduğu gibi, daha negatif potansiyellerde iki indirgenme adımı gözlenmiştir. MNP içindeki denemeler 150°C'de gerçekleştirilmiş

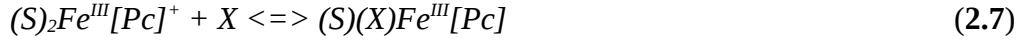
olup bu redoks değişimleri $Mn^{II}Pc$ için -1,27 ve -1,72 V'de ortaya çıkmıştır, $H_2[Pc]$ için elde edilen değerler sırası ile -1,15 ve -1,60 V'dir (ferrosene karşı) [70]. $Mn(III)$ redoks halinin eksenel koordinasyon ile kararlı olabileceği hallerde $Mn(II)$ yükseltgenmesinin geręekleştieęi açıktır. Buna destek olabilecek bir başka bulgu da, DCM gibi zayıf solvate bir ortamda Mn^{III}/Mn^{II} redoks çiftinin $(NCO)Mn^{II}[Pc]$ ve $(NCO)_2Mn^{II}[Pc]$ formüllerine sahip izosiyanato komplekslerinde gözlenmesidir [86]. Dięerleri için, $Mn^{II}[Pc^{2-}]$ türünün piridin içindeki indirgenmesi $Mn^I[Pc^{2-}]$ türüne yol açmaktadır. Bu çalışmanın yapıldığı zaman için böyle bir $Mn(II)$ kompleksinin $Mn(I)$ 'e indirgenmesi ilk kez gözlenmiştir; UV-Vis spektrofotometrisi ve $Mn(I)$ 'e indirgenme olduğu düşünöldükten sonra ftalosiyanin radikaline indirgenmenin ESR ile gözlenmesi, bu düşünceyi ortaya çıkarmıştır [87]. $Mn^{II}[(SO_2Ph)_4(Bu)_4Pc]$ 'nin indirgenmesi (-0,45 V), $Mn^{II}[(Bu)_4Pc]$ 'ye göre ciddi ölçüde daha kolaydır (-1,05 V); aynı sübstitüentlerin Mn^{III}/Mn^{II} çifti üzerine etkisi daha düşöktür (sırasıyla 0,08 ve -0,21 V). Ancak, büyük bir çözücü etkisinin yokluğundan ötürü, farklı yazarlar piridin içinde bile $Mn^{II}[Pc^{2-}]$ 'nin $Mn^{II}[Pc^{3-}]$ 'ye indirgendiği sonucuna varmıştır [85].

$[Pc]Mn^{III}-O-Mn^{III}[Pc]$ yapısındaki μ -okso kompleksinin indirgenmesi bir ECE prosesidir; ilk iki elektronlu adımın ardından iki adet $Mn^{II}[Pc^{2-}]$ parçasının salınması gelir, ancak bu türler, o andaki elektrokimyasal potansiyelde kararlı olmayıp $Mn^{II}[Pc^{3-}]$ haline indirgenir; toplam elektrot tepkimesi dört elektronlu bir prosestir. $[Pc]Mn^{III}-O-Mn^{III}[Pc]$ 'nin yükseltgenmesi ile $[Pc]Mn^{III}-O-Mn^{IV}[Pc]$ türünün oluştüğü düşünölmektedir, ancak ürünün kararsızlığı nedeniyle henüz doğrulanamamıştır [88]. DCM'de yapılan farklı bir çalışmada, $[Pc](NCO)Mn-O-Mn(NCO)[Pc]$ 'nin yükseltgenmesinin makrohalkalara etki ettiği düşünölmektedir [86]. BN/AN (3:1) karışımında, $(NC-Fe-(dppe)CP)$ eksenel ligandları içeren μ -okso Mn ftalosiyaninin yükseltgenmesi ve indirgenmesi kimyasal zorluk yaratmaksızın metal merkezlerinde geręekleşmektedir [89].

2.5.9 Grup 8: Demir

Demir porfirinlere karşı olan ilgiyi ve bunun sebebini dikkate alınca, demir ftalosiyaninlerin elektrokimyasının büyük ilgi toplaması şaşırtıcı değildir [69,70,84,85,92]. Çözücülerin, elektrolitlerin ve eksenel ligand olarak bazların etkisi detaylı olarak incelenmiştir. DMA, DMF, piridin veya DMSO gibi koordine olan

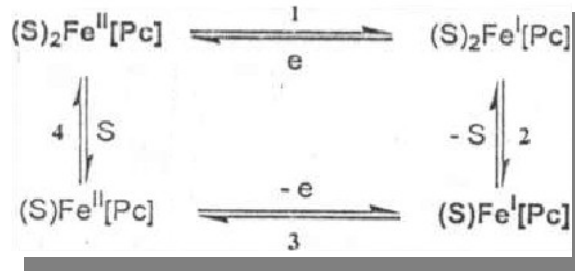
çözücülerde, demir(II) ftalosiyanın altı koordinasyonludur: $(S)_2Fe^{II}[Pc]$ [92]. $Fe^{III}[Pc]$ haline giden yükseltgenme potansiyeli, çözeltideki anyonların tabiatına bağlıdır; UV-Vis, ESR spektroskopileri ve çeşitli tarama hızlarından alınan döngülü voltammetri çalışmaları birleştirildiğinde, hızlı elektron değişiminin ardından kimyasal bir tepkime gerçekleşmekte ve çözücü molekülünün yerini bir anyon almaktadır [92]:



X'in bağlanma kuvveti yükseltgenme potansiyeline etki eder, potansiyel sırası perklorat, bromür, klorür ve hidroksit sırasında azalır [57].

Yükseltgenme daha kolaydır ve $Fe(III)$ halini ClO_4^- 'den daha fazla kararlılaştıran Cl^- veya OH^- varlığında daha negatif bir potansiyelde gerçekleşir. Elektron değişimi ve çözücü-anyon değişimi olarak özetlenebilecek iki tepkime tersinirdir, ancak sonraki kimyasal tepkimenin ileri ve geri tepkime hızları, voltammogramın biçimine etki eder [57].

$Fe^{II}[Pc]$ 'nin çözeltide iki indirgenme tepkimesi gözlenmektedir, bunlardan ikincisi, yani daha negatif potansiyelde olanı, $[Pc^{3-}]$ haline halka indirgenmesidir. ESR ile gösterildiği gibi, $Fe^{II}[Pc]$ 'nin birinci indirgenme adımı ile $Fe^I[Pc]$ oluşumu sırasında beş koordinasyonlu ve $(S)Fe^I[Pc^{2-}]$ formülüne sahip demir(I) türü oluşmaktadır [92]. Bu elektrot tepkimesi de çözücünün tabiatından etkilenmektedir; $Fe^{II}[Pc]$ piridine nazaran DMA'da daha kolay indirgenmektedir. Çözücünün iki redoks sistemi olan Fe^{III}/Fe^{II} ve Fe^{II}/Fe^I üzerindeki ters etkisinin sonucu olarak, $Fe^{II}[Pc]$ 'nin kararlılık bölgesi çalışmanın hangi ortamda yapıldığı ile değişmektedir; DMA, DMSO ve Py için 0,9, 1,2 ve 1,7 V değerleri bulunmuştur [57]. Piridinin $Fe^I[Pc]$ ve $Fe^{III}[Pc]$ 'ye nazaran $Fe^{II}[Pc]$ 'ye karşı çok daha yüksek bir istek gösterdiği bulunmuştur [92]; bu nedenle $Fe^{II}[Pc]$ 'nin kararlı olduğu potansiyel aralığı uzamaktadır. $Fe^{II}[Pc]$ 'ye indirgenme kare şema ile gösterilebilir (Şekil 2.41) [57].



Şekil 2.40: Fe[Pc]'nin redoks davranışına ilişkin kare şema.

Tarama hızının bir fonksiyonu olarak döngülü voltammetrinin ortaya çıkma analizi, kare şemadaki bütün tepkimeleri göstermekte olup her biri tersinir olduğundan toplam elektrot prosesinin kimyasal olarak tersinir olmasına yol açmaktadır (Şekil 2.41). Ancak voltammogram tarama hızıyla değişmektedir [92]. Beş koordinasyonlu $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ çiftinin (tepkime 3) potansiyeli tepkime 1'e karşılık gelen potansiyelden daha büyüktür; çözücü molekülünün kaybedildiği tepkime 2 hızlıdır, ancak geri tepkime yavaştır ve yüksek tarama hızlarında $(\text{S})\text{Fe}^{\text{I}}[\text{Pc}]$ 'nin $(\text{S})_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Pc}]$ 'ye dönüştüğü yol ve takip eden 1 ve 2 geri tepkimeleri yavaştır; $(\text{S})\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Pc}] / (\text{S})\text{Fe}^{\text{I}}[\text{Pc}]$ ortaya çıkmakta ve 3 ve 4 üzerinden $(\text{S})_2\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Pc}]$ haline ulaşılmaktadır [57].

Demirin redoks halleri için farklı istek göstermesi ile, eksenel ligandlar elektron değişimlerinin potansiyellerini değiştirmektedir. Bu etkiler ile ilgili, farklı referans elektrotları ve çözücüler içinde yapılmış deneylerden kesin sonuçlar çıkarmak güçtür [57]. Klorür, bromür veya siyanürün etkisi bariz değildir. Ancak, t-butil izosiyanür ile $\text{Fe}(\text{II})$ halinin kararlaştırılması muğlak değildir, izosiyanat demir ftalosiyanine bağlanırken $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ potansiyeli çok daha pozitif olmaktadır [93].

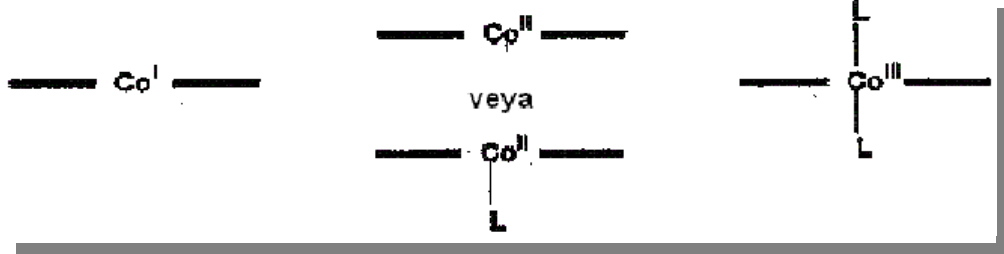
Makrohalkalı ligandın çevresindeki süstitüentler, metal merkezinin redoks özelliklerini şu ana kadar yayınlanan sonuçlardan değerlendirme yapmayı oldukça zorlaştıracak bir aşamaya getirmiştir [57], ancak, $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ redoks potansiyelleri DMF içinde $[\text{Fe}(\text{Cl})_6\text{Pc}]$ için oldukça fazla pozitif olarak gözlenmektedir [92].

$(\text{O})\{\text{Fe}[\text{Pc}]\}_2$ ve $(\text{N})\{\text{Fe}[\text{Pc}]\}_2$ formüllerine sahip μ -okso ve μ -nitrido kompleksleri piridinde çalışılmış ve porfirin (TPP) eşdeğer bileşikleriyle karşılaştırılmıştır [92,94]. Nitrido kompleksi, demirin redoks halinin formal olarak 3,5 olduğu delokalize karışık değerlikli bir dimerdir; birinci yükseltgenme ve indirgenmesi tek elektronlu ve tersinir prosesler olup sırasıyla diyamagnetik türler olan $\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{Fe}^{\text{IV}}$ ve $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{III}}$

oluşmaktadır. İki ve üç değerlikli anyonların daha ileri indirgenmeleri döngülü voltammetri zaman ölçeğinde tersinirdir; ancak, bu elektroindirgenme ürünleri monomerik anyonik demir ftalosiyanınlere dönüşmektedir [94]. μ -okso kompleksinin elektroyükseltgenmesiyle $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-O-Fe}^{\text{III}}$ bileşiği oluşmaktadır. Yükseltgenmiş dimerlerin redoks halleri ile ilgili bu anlamlı öneriler UV-Vis spektrumundan çıkarılmış olsa da, yazarların önerileri doğrultusunda tam karakterizasyona ihtiyaç olduğu yinelenmektedir [57]. Porfirin (TPP) kompleksleriyle karşılaştırıldığı zaman, bu iki ligandın genel özelliklerinden beklendiği üzere ftalosiyanın dimerleri daha kolay indirgenmektedir [92].

2.5.10 Grup 9: Kobalt

Kobalt kompleksleri en yoğun çalışılan ftalosiyanınlerdir, bunun sebebi dioksijen indirgenmesi için potansiyel elektrokatalizör olarak kullanımları ve elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesidir; bunlarda tabii ki kobaltın zengin koordinasyon kimyasının rolü vardır. Co(I) genellikle kare düzlem çevrede veya beş ve daha nadiren altı koordinasyonludur; Co(III) ise iki eksenel liganda ihtiyaç duyar (Şekil 2.42) [57].



Şekil 2.41: Co[Pc]'nin eksenel koordinasyon biçimleri.

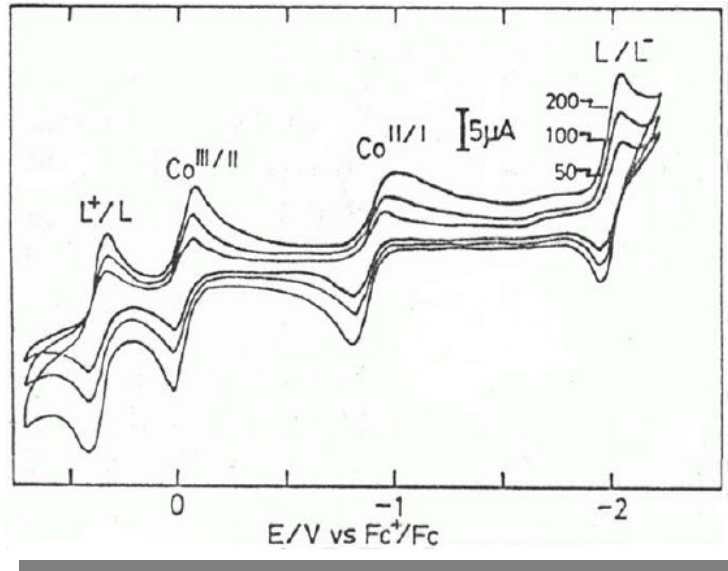
L koordine olan bir çözücü molekülü (DMSO, DMF, Py) veya su gibi bir safsızlık olabilir. Daha çok, L bilinerek ilave edilen bir bazdır ve imidazol veya piridin türevleri bu amaçla kullanılmıştır. Eksenel ligand halojenler, siyanür veya hidroksit gibi anyonik türler de olabilir; destek elektrolitteki anyonun rolü dikkatlice düşünülmelidir [57].

$\text{Co}^{\text{II}}[\text{Pc}^-]$, koordine olmayan ortamlarda $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Pc}]$ 'nin yükseltgenmiş hali olup, ligandların varlığında yükseltgenmeyle oluşan $(\text{L})_2\text{Co}^{\text{III}}[\text{Pc}^{2-}]$ türü ile dengededir (Eşitlik 2.10) [57]. Bu olay kobalt porfirinlerde iyi bilinmektedir; molekül içi yük iletimi eksenel ligand tarafından yönetilir, örneğin, H_2O ve DCM içindeki MeOH

gibi [95]. Bunun ardından UV-Vis spektrofotometrisi gelir, ftalosiyanınların Soret ve Q bantları da $\pi-\pi^*$ geçişleri olduğundan yükseltgenme bölgesine bakmak için benimsenmiş bir yöntemdir [84]. Metal bir elektron kazandığı veya kaybettiği zaman etkilenmez, ancak ftalosiyanın halkası yükseltgendiği zaman oldukça fazla değişime uğrar [57].



Eksenel ligand etkisinin en önemli sonuçlarından biri pek çok çalışmada incelenmiş olan, kobalt ftalosiyanınların elektrokimyası üzerine çözücü etkisidir. Pc^{2-} ftalosiyanın halkası indirgenmiş redoks halleri olan Pc^{3-} ve Pc^{4-} 'ye bütün çözücüler içinde dönüşmeden önce, Co(II) Co(I) 'e indirgenir (Şekil 2.44) [57].



Şekil 2.42: $\text{Co}[(\text{NP})_4\text{Pc}]$ 'nin çeşitli tarama hızlarında DMF içindeki döngülü voltammogramı.

$\text{Co}^{\text{II}}[\text{Pc}]$ 'nin OH^- eklendiği zaman disproporsiyonlaşması ve voltammetri üzerine etkisi bildirilmiştir [96]. Bu etki, doğal olarak redoks özellikleri su içinde çalışıldığı zaman sınırlıdır; $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Pc}]$, bazik sulu çözeltilerle temas halinde olan, kobalt ftalosiyanınlarla modifiye edilmiş elektrotların çalışıldığı bir yayında da belirtildiği üzere [97], sulu çözeltilerde dayanıklıdır. Siyanür ve tiyosiyanat gibi diğer anyonik eksenel ligandların kobalt ftalosiyanınların elektrokimyasal davranışı üzerine etkisi de incelenmiştir [92,98]. Bu ftalosiyanınlarda metalin redoks hali Co^{II} 'dir, böylece ilk yükseltgenme halkada olmaktadır, ancak indirgenme yolları anyona bağlıdır; açıkça

görülebileceği üzere, anyon CN^- olduğunda $(\text{CN})_2\text{Co}^{\text{III}}[\text{Pc}]$ Co(I)'e iki elektronlu bir adımla indirgenmektedir, bunun anlamı, $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Pc}]$ 'nin CN^- varlığında da disproporsiyonlaştığıdır. Ancak, $(\text{SCN})_2\text{Co}^{\text{III}}[\text{Pc}]$ Co(II) haline indirgenmektedir [98]. DCB gibi koordine olmayan bir ortama ilave edilen klorür, $\text{Co}^{\text{III/II}}$ potansiyelini 0,75 V daha düşük bir değere kaydırır [99]; bu etki DCM'de de gözlenmiştir [98].

2.5.11 Grup 10: Nikel

Ni(II) ftalosiyainler için, metal merkezinin redoks özelliği göstermediği düşünülmektedir, ancak bu konu hâlâ tam olarak çözülememiştir. DMF'de polarografi ile $\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Pc}]$ 'nin dört adet indirgenmesi gözlenmiştir; DMSO içinde $\text{Ni}^{\text{II}}[(\text{SO}_3)_4\text{Pc}]$ için üç adet indirgenme adımına rastlanmıştır. Birinci ve ikinci indirgenmeler ve üçüncü ile dördüncü indirgenmeler 0,4 V ile birbirinden ayrılmıştır, ikinci ve üçüncü adımlar arasındaki potansiyel aralığı 0,8 Volttur. Bu $\text{H}_2[\text{Pc}]$ ve $\text{Zn}^{\text{II}}[\text{Pc}]$ için de gözlenmiştir, dolayısıyla Ni^{II} 'nin indirgenmeye uğramadığı sonucuna varılmıştır. $\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Pc}^{2-}]$ ve $\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Pc}^{3-}]$ indirgenmesi DCM içinde Fc'ye karşı sırasıyla -1,34 ve -1,76 V'de gerçekleşmektedir [70].

Okta- ve heksadekasüstitüe nikel ftalosiyainlerin DCM içinde, birbirinden 0,7 V ile ayrılmış iki adet yükseltgenme dalgası gösterdiği görülmüştür [101]. Yükseltgenme birinci indirgenmeden 1,6 V daha yüksek bir potansiyelde gerçekleşmektedir. Spektroelektrokimya, her iki yükseltgenmenin halkayı değiştirdiğini ve $\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Pc}^-]$ ve $\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Pc}^0]$ oluşturduğunu göstermektedir [101]. $\text{Ni}^{\text{II}}[(\text{NH}_2)_4\text{Pc}]$ için, birinci yükseltgenmenin metal esaslı olduğu sonucuna varılmıştır, çünkü nikel ftalosiyainin bu ilk yükseltgenme adımından sonra polimerleşmeye uğramamaktadır, bu da radikal katyonun üretilmediği sonucuna götürmektedir; elektropolimerleşme, sadece elektrot potansiyeli yüksek değerlere ulaştığı zaman ortaya çıkar, yazarların çalışması için $\text{Ni}^{\text{III}}[(\text{NH}_2)_4\text{Pc}^-]$ türünün oluşması anlamına gelir [102]. Bu belki de kesin değildir, çünkü Ni^{II} tetraazaannulen komplekslerinin çok yavaş olmak kaydıyla radikal katyondan polimerleştiği, ancak iki değerlikli katyondan elektropolimerleşmenin çok daha hızlı olduğu ispatlanmıştır [103]. Yükseltgenme tepkimeleri üzerinde yapılacak spektroelektrokimya çalışmalarının doğru cevabı vereceği düşünülmektedir [57].

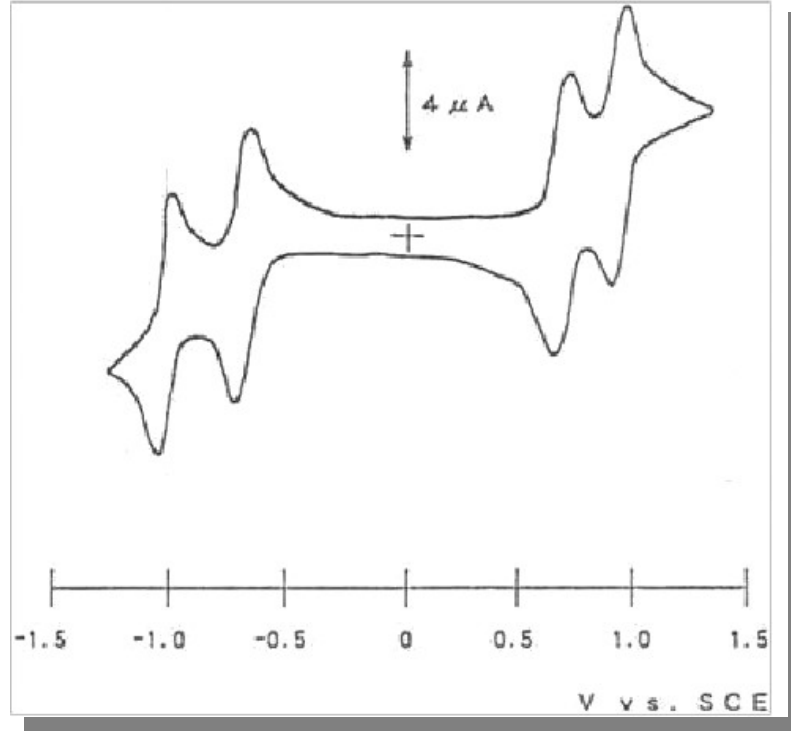
2.5.12 Grup 11: Bakır

DMF'de polarografi ile bakır ftalosiyanın dört kere indirgenebildiği gösterilmiştir [69]. Ancak çoğu çalışmada yalnızca iki indirgenme adımı rastlanmaktadır. Bakır kompleksleri iki tane yükseltgenmeye uğramaktadır. Şekil 2.45'te gösterildiği üzere, iki yükseltgenme ve iki indirgenme adımı, en azından döngülü voltammetrinin zaman ölçeğinde, tam olarak tersinirdir [104]. Böyle bir davranış, redoks prosesine yalnızca halkanın katıldığı durumlar için karakteristiktir. Birinci ve ikinci yükseltgenmeler ile birinci ve ikinci indirgenmeler arasındaki potansiyel farkının 0,4 Volt, indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli arasındaki farkın da 1,5 Volt olması, sadece makrohalkalı ligandın elektroaktif olduğu anlamına gelmektedir. $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Pc}]$ 'deki ftalosiyanın halkası MNP'de Fc'ye karşı -1,26 V'de indirgenmektedir; $\text{Cu}^{\text{II}}[(\text{Bu})_4\text{Pc}]$ 'nin ilk indirgenmesi DCM, DMSO ve MNP'de -1,30 V'de gerçekleşmektedir. Oktasiyanofthalosiyanın indirgenmesi için potansiyellerin, çalışmalardaki referans elektrotlar farklı olsa bile, süstitüe olmamış bakır kompleksi için 0,6 V daha yüksek olduğu bulunmuştur [66,69].

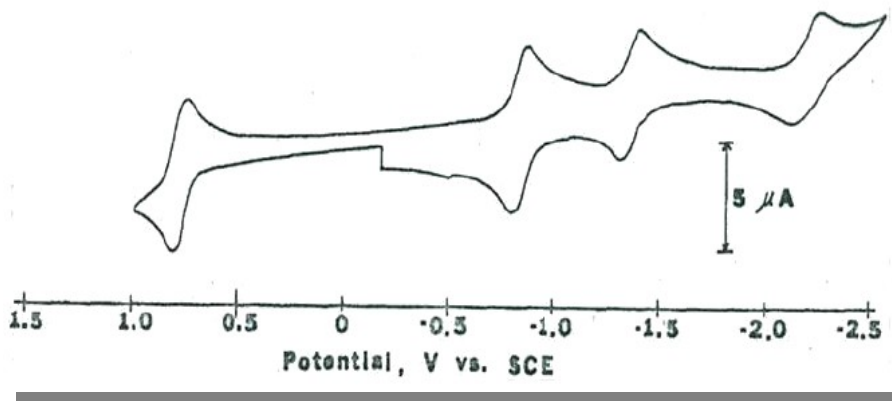
2.5.13 Grup 12: Çinko

Çinko(II) ftalosiyanın, porfirin homoloğu ve magnezyum bileşiklerinde olduğu gibi, tek redoks bölgesinin makrohalka olması nedeniyle büyük ilgi çekmiştir (Şekil 2.46) [57].

DMF içinde çinko ftalosiyanın bileşiğinin çözeltileri için dört adet indirgenme adımı tespit edilmiştir [69,105]. Bu çalışmalardan biri ayrıntılı değildir [69] ve şekillerinden birindeki akım-potansiyel eğrisi böyle bir ftalosiyaninden beklenenler ile uyuşmamaktadır; üçüncü indirgenme açıkça basit bir tek elektronlu değişim değildir. Başka bir çalışmada üçüncü ve dördüncü indirgemelerin normal gözükmesi dışında bir fark yoktur [66]. Birinci ve ikinci, ayrıca üçüncü ve dördüncü indirgenme potansiyelleri birbirinden 0,4 V ayrılmıştır. $\text{Zn}[\text{Pc}]$ 'nin elektrokimyası diğer pek çok çalışmada incelenmiştir, ancak yine de tam değildir [57].



Şekil 2.43: 1,25 mM Cu[(SPh)₈(OC₂H₅)₈Pc]'nin DCM içinde, 0,100 V/s tarama hızındaki döngülü voltammogramı.



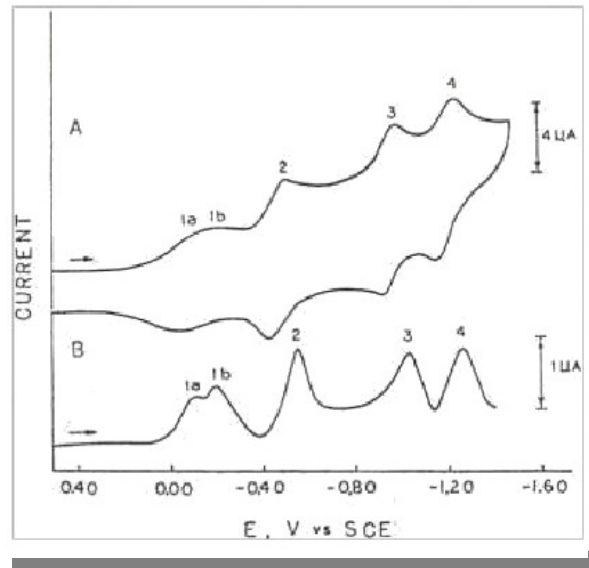
Şekil 2.44: 0,4 mM Zn[Pc]'nin Pt elektrodu ve 0,1 M tetrabutylamonyum perklorat varlığında DMA içindeki döngülü voltammogramı.

Daha iyi çözünürlüğe sahip Zn[(Bu)₄Pc] bileşiği doğal olarak pek çok kere çalışılmıştır; çalışmalardan birinde ftalosiyanın-fulleren melezleri incelenmiş ve DCB içinde beş adet redoks çifti tespit edilmiştir [106]. Zn[Pc]'nin birinci indirgenmesi Fc'ye karşı MNP'de (150°C) -1,34 V'de gerçekleşmektedir; Zn[(Bu)₄Pc]'nin indirgenmesi, elektron verici grupların varlığı nedeniyle biraz daha zordur: MNP ve DCM'de -1,39 V, DMSO'da -1,46 V değerleri bulunmuştur [70]. Bazı çinko ftalosiyanın bileşiklerinde iki yükseltgenme görülmüştür, ancak MNP

içinde Fc'ye karşı yükseltgeme sonucu 0,22 V'de sadece bir tane yükseltgenme adımına rastlanmıştır; indirgenme ve yükseltgenme arasındaki potansiyel aralığı 1,55 Volttur. İki yükseltgenme adımı, dış benzen halkalarının 2- ve 3- konumlarında tetrasüstitüe olduğu ftalosiyanınlar için 0,65-0,70 V ayrılmaktadır. Bu aralık, 1- ve 4- konumları da süstitüe olmuş ise, oktasüstitüe türevlerde 0,4 V ve hatta 0,2 V'ye kadar düşmektedir [107].

Kuvvetli elektron çekici süstitüentler redoks potansiyellerini doğal olarak daha pozitif değerlere doğru çekmektedir. DMF içinde, $Zn[Pc]$ ve $Zn[(Bu)_4Pc]$ 'nin birinci indirgenme potansiyelleri sulu SCE'ye karşı -0,9 V'ye yakındır [108]. $Zn[(F)_{16}Pc]$, $Zn[(Cl)_{16}Pc]$, $Zn[(CN)_8Pc]$ için karşılık gelen potansiyeller SCE'ye karşı aynı çözücü içinde sırasıyla -0,4 V, -0,5 V ve -0,15 V'dir; referans elektrot nedeniyle karşılaştırma kaba olsa bile, kayma gerçek ve önemlidir [66,92,109].

$Zn[(CN)_8Pc]$ 'nin DMF içindeki kümelenme sorunu incelenmiştir [66]. Birinci tek elektronlu indirgenme adımı iki çakışık bant içermektedir, sonraki üç indirgenme sorunsuz olduğu için $\{Zn[(CN)_8Pc]\}^-$ türünün artık kümelenmeye uğramadığı anlamına gelmektedir. $Zn[(CN)_8Pc]$ 'nin DMF'deki elektrokimyası Şekil 2.47'de gösterilmiştir [57].

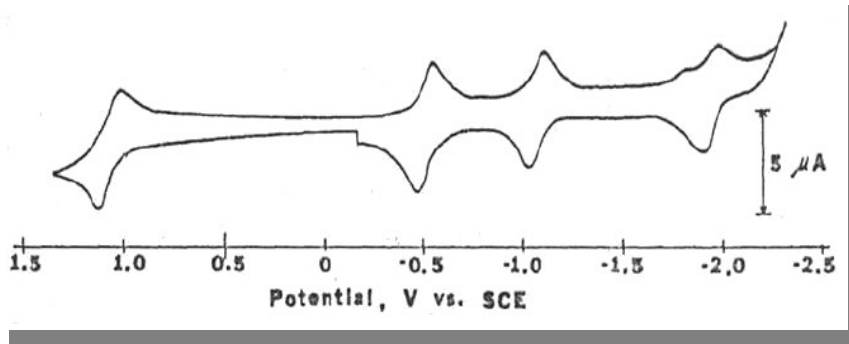


Şekil 2.45: 5.10^{-4} M $Zn[(CN)_8Pc]$ 'nin voltammogramı.

Not: (A) Hg elektrodunda DMF içindeki döngülü voltammetri, tarama hızı 0,20 V/s; (B) Pt elektrodunda DMF içindeki diferansiyel atım voltammetrisi, tarama hızı 10 mV/s, $\Delta E=10$ mV/s.

2.5.14 Grup 13: Alüminyum

Alüminyum ftalosiyanimler ilgi çeken bileşiklerdendir. (Cl)Al[Pc]'nin elektrokimyasal davranışı Şekil 2.48'de gösterilmiştir. En çok çalışılan bileşik (Cl)Al^{III}[Pc²⁻] olup DMF'de civa elektrot üzerinde dört kesin adım ile (Cl)Al^{III}[Pc⁶⁻] bileşiğine indirgenebilmektedir [69]. Yükseltgenme 0,9-1,0 V iken indirgenme -0,6 V civarında gözlenmektedir. Fluorürün aksel ligand olarak bulunduğu komplekste tetrabutylamonyum fluorür varlığında {(F)₂Al[Pc]}⁻ bileşiği DMF'de kloro kompleksine göre çok daha negatif potansiyellerde yükseltgenmekte ve indirgenmektedir. (O){(F)Al[Pc]}₂ bileşiği, (F)₂[AlPc]'nin hidrolizinden kolayca hazırlanabilir [71].

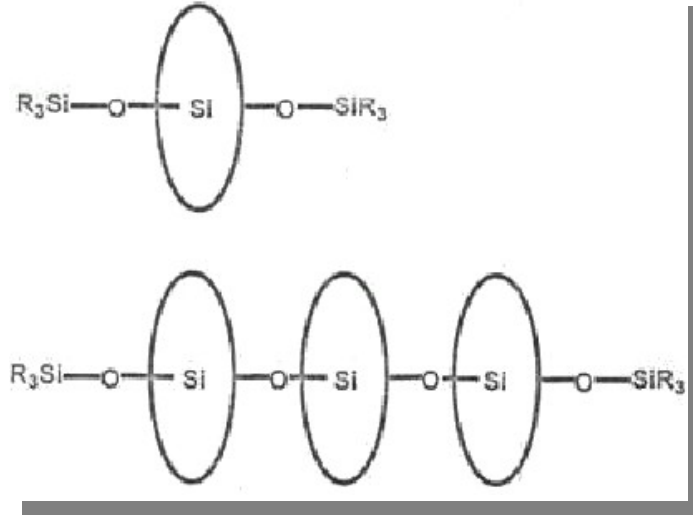


Şekil 2.46: 0,4 mM (Cl)Al[Pc]'nin Pt elektrot ve 0,1 M tetrabutylamonyum perklorat varlığında DMA içindeki döngülü voltammogramı.

2.5.15 Grup 14: Silisyum

Silisyum(IV) ftalosiyanimler ftalosiyanim halkası üzerinde yükseltgenip indirgenebilir; genellikle bir yükseltgenme ve iki indirgenme gözlenmektedir. Yükseltgenme ve indirgenme arasındaki potansiyel farkı Si(IV) üzerindeki çeşitli aksel ligandlar için (-R, -OR, -OSiR₃, RCOO-) 1,7-1,9 V'ye yakındır [57]. İkinci indirgenme prosesinin potansiyeli 0,4-0,5 V daha negatiftir. Birinci halka indirgenmesinin potansiyeli Si(IV) üzerindeki aksel ligandlardan etkilenmektedir; DCM içinde, Si(IV) üzerinde iki karboksilat iyonu içeren ftalosiyanimlerin indirgenmesi Fc'ye karşı -1,05 ile -1,10 V arasında olmaktadır, bu arada iki R₃SiO⁻ grubu içeren bileşik -1,27 V'de indirgenmektedir. Birinci yükseltgenme Fc'ye karşı 0,5 ile 0,6 V'de gözlenmiş olup Si^{IV}[Pc⁰] yapısına ikinci yükseltgenme nadiren bahsedilmiştir, muhtemelen 0,7 V daha pozitif olan bu adımın potansiyeli tersinir değildir [110].

Si ftalosiyanın birimleri μ -okso köprüleri ile bir arada tutulurken oligomerler oluşur; dimerlerden tetramerlere kadar olan yapılar bahsedilmiştir (Şekil 2.49) [110].



Şekil 2.47: Silisyum ftalosiyanın ve oligomerleri.

Oligomerlerde moleküler orbital enerji seviyeleri değişmiştir. Birinci indirgenme ve yükseltgenme arasındaki aralık oligomerin uzunluğu arttıkça daralır ve elektroaktivite bölgesinde gözlenebilen redoks proseslerinin sayısı da artar; örneğin, ($E^{\text{0r}}_{\text{yüks}} - E^{\text{0r}}_{\text{ind}}$) monomer için 1,9 V iken tetramer için 1,3 Volttur. Yüzleri birbirine bakan (cofacial) bisporfirinler, kobalt karboran üç katlı sandviç kompleksleri ve bir lutesyum üç katlı naftalosiyanın için de π -makrohalkasının istiflenme etkisi gözlenmiştir. Bu istifler içinde, yüzleri birbirine bakan π birimleri uzayda etkileşir, bu yüzden redoks potansiyelleri birbirinden farklıdır [57]. Buna karşıt olarak, (FcCOO)₂Si[Pc] bileşiğindeki aynı Si(IV) merkezine bağlı iki ferrosenilkarboksilato grupları aynı anda yükseltgenip indirgenmektedir; Si üzerindeki eksenel ligandlarda iki Fc redoks merkezi arasında bir elektron alışverişı yoktur [111]. Birinci yükseltgenme ve indirgenme arasındaki fark nötral birimin kararlılık bölgesini temsil eder ve bu aşağıdaki disproporsiyonlaşma tepkimesiyle ilgilidir [57]:



Katı fazda, iletimi gerçekleştirecek yükler yukarıdaki tepkimedeki türler ile ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple, istifleşmenin artırılması, dolu ve boş moleküler orbitaller arasındaki aralığı düşürmek suretiyle iletimi artırmaktadır. Aynı anda, MO

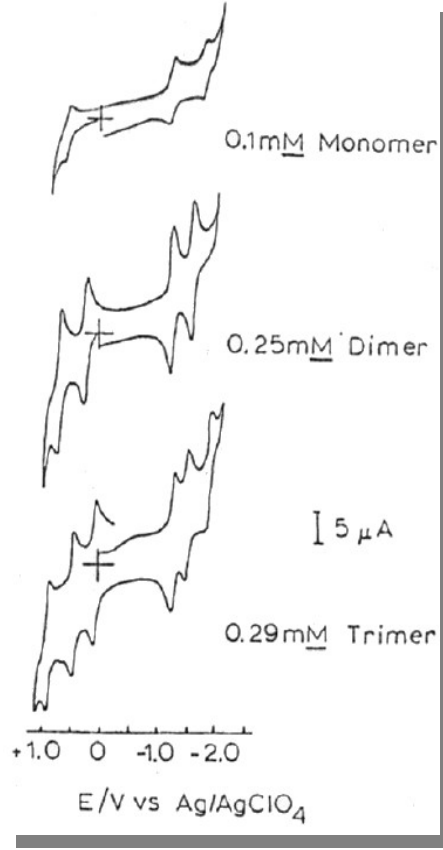
seviyelerinin sayısı da voltammogramda görüldüğü gibi artmaktadır (Şekil 2.50), ve katı fazdaki iletim ve değerlik bantlarının varlığı anlaşılmış olur [57].

Aralığın daralması, temelde HOMO seviyesinin değişmesinin sonucu olan, yükseltgenme potansiyelinin değişmesi nedeniyle olmaktadır. Monomer ve oligomerler için indirgenme potansiyeli oldukça yakın değerlerdedir, ancak birinci yükseltgenme potansiyeli büyük ölçüde azalmaktadır: $((C_6H_{13})_3SiO)_2Si[Pc]$ için 1,00 V iken tetramer için 0,43 Volttur [110]. Yükseltgenme, monomerle karşılaştırıldığında oligomerlerde monokasyonun kararlılaşması nedeniyle, daha kolay olmaktadır. Si[Pc] birimlerinin istiflenmesiyle etkileşen MO'lar yarılmaya uğrar ve bu enerji seviyeleri arasında azalma olurken yükseltgenme ve indirgenme adımlarının sayısı da artmış olur [110].

2.5.16 Grup 15: Fosfor

Bu elementlerin ftalosiyaninlerine ait elektrokimyasal çalışmalar çok ilgi çekmemiştir; ancak, son zamanlarda bazı deneysel çalışmalara rastlanmaktadır [57].

Tetrabutylftalosiyanın bileşiğinin fosfor(V) kompleksi izole edilmiş ve (O) $(OH)P^V[(Bu)_4Pc]$ şeklinde karakterize edilmiştir. DCM içinde bildirilen döngülü voltammetri ümit vericidir [112] ve redoks özelliklerinin daha derin çalışılmasını özendirme beklenmektedir. Bazı elektrot tepkimeleri ve ilk proses tersinmez olduğu için, elektron değişimlerinin pek çoğu açık değildir [57].



Şekil 2.48: $(RO)_2Si[Pc]$ 'nin ve dimeri ile trimerine ait döngülü voltammogramı.

Not: Pt elektrot ve 0,2 M tetrabutilamonyum perklorat varlığında DCM içinde, tarama hızı 0,13 V/s.

2.6 Redoks Özelliklerinden Türetilen Uygulamalar

Porfirinlerde olduğu gibi, pek çok biyokatalitik mekanizmada çok yakın bileşikler yer almıştır, ftalosiyanınların konjuge makrohalka ve metal olmak üzere iki potansiyel redoks merkezi vardır. Metal, tabiatına ve redoks değerliğine göre çok farklı kimyasal varlıklarla etkileşebilir. Ftalosiyanınların kimyası da çok zengindir; halka üzerine çok sayıda ve çok farklı süstitüentler getirilebilir ve redoks ve çözünürlük gibi fizikokimyasal özellikleri değiştirilebilir, ancak makrohalkalı kompleksi başka bir moleküle veya katı bir substrata bağlayarak ta bu özellikler değiştirilebilir. Bunun dışında, ftalosiyanınlar sağlamlıkları, kimyasal, ısı ve fotokimyasal olarak porfirinlerden daha dayanıklı olmaları ile de bilinmektedir. Dolayısıyla potansiyel uygulama alanlarının pek çok alanda araştırılması anlaşılabilmektedir [57].

2.6.1 Elektrokataliz

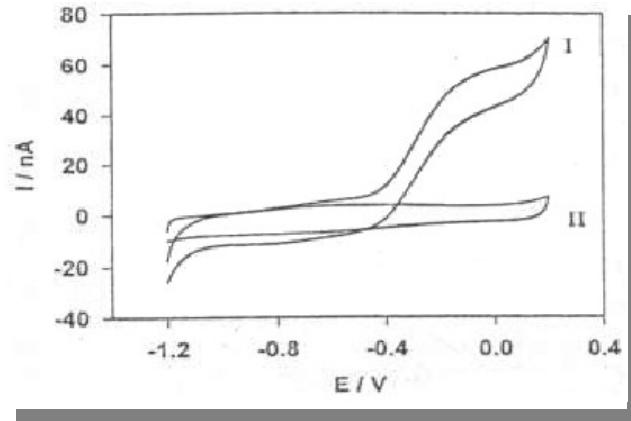
Ftalosiyeninlerin zengin redoks ve koordinasyon kimyası kimyagerlerin bu bileşikleri katalizör olarak pek çok tepkimede kullanmalarını açıklamaktadır. Ftalosiyeninlerin katalitik özellikleri bazı kitaplarda, yayınlarda ve derlemelerde incelenmiştir [1,64,113]. Bu bileşiklerin hidrokarbonları, tiyoller ve fenollerin yükseltgenmesini katalizleme yeteneği ve su veya dioksijenin indirgenmesini kolaylaştırmaları uzun bir zamandır bilinmektedir. Doğal olarak, heterojen katalitik prosesler tercih edilmektedir ve çeşitli substratlara adsorpsiyon, polimerler içine dağıtma [114] ve zeolitler içine yerleştirme [115] gibi aktif katı fazlar elde etmek için pek çok teknik denenmiştir [57].

Üzerinde daha büyük bir ilgiyle durulan konu, yüzeylerin elektrot tepkimelerini katalizlemek için değiştirilmesidir. CoPc tarafından oksijen indirgenmesinin katalizlendiği öncü çalışmadan sonra [116], elektrokatalitik çalışmalar verimli bir alan haline gelmiştir. 1960'ların ortası ile 1992 yılları arasında, ftalosiyeninler tarafından katalizlenen elektrokimyasal tepkimelere ilişkin bir derleme çalışması yapılmıştır [117], ancak daha sonraki yılları da kapsayan derlemeler de ortaya çıkmıştır [113,118]. Buradaki amaç, bu zamandan sonraki çalışmaları incelemek ve çeşitli araştırma grupları tarafından incelenen elektrokatalitik tepkimelerin substratlarına ve kullanılan metalloftalosiyenlere göre sınıflandırmaktır.

2.6.2 Farklı elektrot türleri

Elektrokatalitik tepkimeler metalloftalosiyeninlerin uygulanmasıyla değiştirilmiş çeşitli elektrotlar üzerinde gerçekleştirilmiştir, ancak en çok kullanılan malzeme kesinlikle karbondur. Camsı karbon, karbon lifleri veya grafit elektrot yüzeyleri kaplama, adsorpsiyon ve hatta kimyasal bağlar ile muamele edilmiştir [119,120]; bazı çalışmalarda bir sensör geliştirme isteği ile elektrotlar incelenmiş ve değişmiş serigrafik (screen-printed) elektrotlar elde edilmiştir [121]. Yakıt pilleri için oksijen elektrodunun incelendiği çalışmalarda katalizörün kararlılığı ve aktivitesinin artırılması istenmiş ve muamele gören karbon fazı ısıya tabi tutulmuştur [122]. Fe, Ni, Co ve Sn ftalosiyeninler, grafitleştirilmiş karbon siyahına adsorbe edilmiş ve yardımcı katalizör olarak %15 platin kullanılmıştır; moleküllerin adsorplanmasının yanı sıra elektrokimyasal davranışları incelenmiştir [123]. Şekil 2.51'de

tetrasülfonlanmış kobalt ftalosiyanın içeren polipirol ile modifiye edilen bir grafit ultra-mikroelektrot üzerinde elektrokataliz örneği gösterilmiştir [57].



Şekil 2.49: 2-Merkaptoetanolün aşırı yükseltgenmiş polipirol ile modifiye edilmiş ve $\text{Co}[(\text{SO}_3)_4\text{Pc}]$ ile modifiye edilmiş grafit ultramikro lif üzerinde elektroindirgenmesi.

Not: I: elektrolit olarak sulu 0,1 M NaOH, tarama hızı 0,1 V/s; II: 9 mM 2-merkaptoetanol içeren elektrolit.

2.6.3 Elektrokatalitik tepkimeler

Metallerin çeşitliliği ve ligandların çok yönlülüğü herhangi bir substratın elektro-yükseltgenmesi veya indirgenmesine adapte edilmiş bir katalizörün hazırlanmasını olanaklı kılar. Yine de, çok fazla elektrokatalitik tepkime denenmiş değildir, en çok incelenen prosesler oksijen ve karbon dioksitin indirgenmesidir [57].

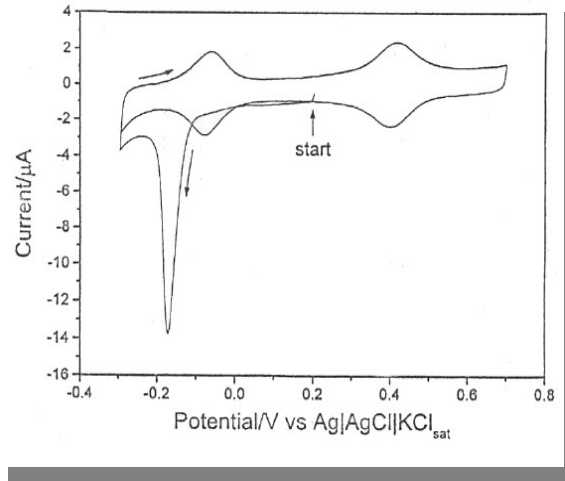
2.6.3.1 Yükseltgenmeler

Bir katekolamin olan sinir ileticisi dopamin, Ni-tetraaminoftalosiyenin polimerleştirilmesiyle modifiye edilmiş bir elektrotta analitik amaçla yükseltgenmiştir [124]; o,m-p-kresollerin, klorofenollerin ve fenolün yükseltgenmesi de, camı karbon elektrodu CoPc ile değiştirildiği zaman daha düşük negatif değerlere kaymıştır [120]. Altın/3-merkaptopropiyonik asit elektrodunun, bi-piridin tuzuyla $\text{Co}[(\text{SO}_3)_4\text{Pc}]^{4-}$ bileşiğinin çöktürülmesiyle değiştirilmiş karbohidratların yükseltgenmesi için uygun olduğu gösterilmiştir [125]. Diğer metal kompleksleri arasında, metanolün yükseltgenmesi için platinle yardımcı katalizör olarak Sn ftalosiyenin çalışılmıştır [123]. Katekol ve hidrokinonun yükseltgenmesi, polimerleşmiş $\text{Ni}[(\text{NH}_2)_4\text{Pc}]$ bileşiğinin aracılığı ile incelenmiş ve bu şekildeki modifiye elektrotların elektrokatalizde faydalı olacağı kanıtlanmıştır [126].

Sisteinin grafit üzerine adsorplanmış Co- ve $\text{Fe}[(\text{SO}_3)_4\text{Pc}]$ üzerine etkisi çalışılmış ve sisteinin metal merkezi ile etkileştiği gösterilmiştir [127]. Sisteinin elektro-yükseltgenmesi $(\text{CN})_2\text{Rh}[\text{Pc}]$, $(\text{DMSO})(\text{Cl})\text{Rh}[\text{Pc}]$, $(\text{DMSO})_2\text{Ru}[\text{Pc}]$ ve $(\text{DMSO})_2\text{Os}[\text{Pc}]$ tarafından katalizlenmekte olup bu bileşikler, $\text{Co}[\text{Pc}]$ 'nin aktif olmadığı pH değerlerinde aktiftir. Tepkime, tekrarlanan taramalarla akım arttığı için oto-katalitik gibi görünmektedir, piridin eksenel ligand olduğu zaman böyle bir durum ortaya çıkmamaktadır; muhtemelen, bu aktivite artışı ftalosiyeninlerin radikal katyonlarının dimerleşmesi ile açıklanmıştır [128].

2.6.3.2 İndirgenmeler

Geçiş metal ftalosiyeninleri indirgenme proseslerinde de katalizör olabilmektedir. Nitrit iyonu yaklaşık -0,15 V'de 0,5 M sulu H_2SO_4 içinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doz}}$ elektroduna karşı indirgenmektedir, bu değer karbon elektrodun değiştirilmesi için kullanılan $\text{Fe}[\text{Pc}]$ 'nin indirgenmesine karşılık gelen bir potansiyeldir. Bu, NO_2 'nin disproporsiyonlaşması ile oluşan NO ile bir katılma ürününün oluşması üzerinden gerçekleşmektedir; $(\text{NO})\text{Fe}[\text{Pc}]$ Şekil 2.52'te gösterilmiştir [129]. NO CoPc ile DMSO içinde birleşmektedir ve katalitik indirgenme prosesinde bu katılma ürünü rol almaktadır [120].



Şekil 2.50: Pirolitik grafit elektrot üzerine adsorbe edilen (NO)Fe[Pc]’nin döngülü voltammogramı.

Not: 0,5 M H₂SO₄ (suda), tarama hızı 50 mV/s.

Pek çok alanda kullanılmasından ötürü, ve özellikle organik moleküllerin üretiminde bir karbon kaynağı olarak olası kullanım alanı nedeniyle, pek çok yıldır CO₂’nin katalitik indirgenmesi metalloftalosiyeninler varlığında çalışılmıştır. Bu çok sayıda çalışma derlenmiş ve karbon dioksidin format, metanol, asetaldehit ve diğer moleküllere indirgendiği görülmüştür; ancak, şu ana kadar çekici bir indirgenme prosesine rastlanmamıştır [130]. Bu derleme çalışmasından bu yana, kobalt ftalosiyeninler ve naftalosiyeninler elektrot yüzeyine kaplanmış [120], grafitte bağlanmış [120] veya poli(vinilpiridin) membran içine yerleştirilmiştir [131]. CO, CO₂’nin indirgenme girişimleri sırasında gözlenen tek bileşik olmuştur; indirgenme sulu ortamda gerçekleştiği için, H₂ de daima aynı anda oluşmaktadır, yine de seçicilik oranı CO’nun lehinedir. İndirgenmiş kobalt kompleksi ile CO₂ arasında bir katılma ürünü önerilmiştir [57].

Son yıllar boyunca yayınlanan çalışmaların çoğunda suyun, hidrojen peroksidin ve oksijenin indirgenmesi incelenmiştir, çünkü bu maddeler elektrik enerji üretimi ve saklanması önemlidir [57]. Suyun 0,1 M KOH ortamında indirgenmesi ve yükseltgenmesi için Fe, Co ve Ni ftalosiyeninler denenmiştir; Pt’ye göre H₂’nin indirgenmesi için çok zayıf katalizörler oldukları ve yükseltgenme için yeterli olmadıkları bulunmuştur, çünkü bir miktar O₂ ile H₂O₂ oluşmaktadır [120]. Grafit tabanlı elektrodun yüzeyine yerleştirilmiş poli(4-vinilpiridin)/stiren filmi içinde

bulunan kobalt ftalosiyeninler protonun H_2 'ye indirgenmesinde iyi katalizörler değildir [132]; aynı sonuç Nafion içine yerleştirilmiş veya aynı matriste bulunan ZnPc için de geçerlidir [133].

Bir grafit elektrot dimerik rutenyum ftalosiyenin ile muamele edildiğinde O_2 'nin H_2O_2 'ye indirgenmesi pH 10'un altında pH'tan bağımsızdır, bu pH'ın üzerinde söz konusu proses suya dört elektronlu indirgenmedir, çünkü H_2O_2 , oksijenden daha kolay indirgenir [134]. Rodyum(III) ftalosiyenin ile değiştirilen bir pirolitik grafit elektrodun yüzey kimyasının, çözeltide olanla benzer olduğu düşünülmektedir; Rh(III) indirgenmesinin O_2 ile tepkimeye giren bir Rh(II) dimerine yol açtığı düşünülmektedir. Denge halinde ve elektrot yüzeyindeki tek ve çift çekirdekli türlerin sırası ile iki ve dört elektronlu indirgenme mekanizmalarını katalizlediği iddia edilmektedir [135].

Bir camı karbon elektrot üzerinde adsorplandığı zaman, bir başka Co ftalosiyenin O_2 'nin H_2O_2 'ye indirgenmesini katalizlemektedir, aynı zamanda katalizör suda çözüldüğü zaman da aynı sonuca varılmıştır; bu Co kompleksi amfifiliktir, çünkü ftalosiyenin halkasında dört kuaterner amonyum grubu bulunmaktadır [118]. Bu katalizörle değiştirilmiş elektrotlar farklı potansiyellerde, sudaki veya organik çözücülerdeki çözeltilerinden adsorpsiyon gerçekleştiği zaman O_2 'yi indirgemektedir, bu yüzden yazarlar bunun adsorplanmış katalizörlerin farklı hallerinden kaynaklandığını düşünmüştür. Katalitik bölgelerin, yüzey derişimlerinin farkından da ortaya çıkabileceği düşünülebilir, çünkü bu elektrodun yarı dalga potansiyeli kinetik kontrol altında olup katalizörün derişimine bağlıdır [57].

Adsorpsiyon ile değiştirilen elektrotlar kararsız olduğu için, grafit üzerinde $Co[(NH_2)_4Pc]$ bileşiği elektropolimerleştirilmiştir [136]. Katalitik etkinin daha uzun süreli olduğu ve O_2 'nin asidik ortamda suya indirgendiği gözlenmiştir; Co ftalosiyeninler için bu alışılmadık davranış, katalitik fazın polimerik tabiatıyla ilişkilendirilebilir. Asidik ortamdaki (6M H_3PO_4) davranışlarının karşılaştırılmasından, $-COOH$ grupları ile süstitüe edilmiş kobalt ftalosiyeninlerden elde edilmiş polimerik fazlar $Co[Pc]$ 'den daha iyi katalizörlerdir [137]. Bu bazik ortamda O_2 indirgenmesinde de gözlenmiştir [138]. Camı karbon üzerinde elektropolimerleştirilmiş bir Co porfirin asidik ortamda (0,5 M H_2SO_4) H_2O_2 'ye

indirgenmeyi katalizlerken, aynı şartlar altında, poli(Co[(NH₂)₄Pc]) dört elektron ile suya indirgenmeye yol açmaktadır [139]. Spektroskopik ve elektrokimyasal çalışmadan, metal merkezinin 2-D ve 3-D polimerik CoPc'de farklı davrandığı görülmektedir [140]. Bu sebeple, “daha iyi” ifadesinin her zaman açık olmaması ve aktivite gelişmesi için akla yatkın bir hipotezin nadiren ortaya konmasına rağmen, polimerleşmiş Co ftalosiyeninlerin monomerik komplekslerden daha iyi katalizörler olduğu açıkça ortadadır [57].

Ftalosiyeninleri polimerik fazlara sokmanın bir başka yolu da, anilin veya pirolün anodik elektropolimerleşmesi sırasında karşıt anyon olarak ortamda bulundurmaktır; bu amaçla tetrasülfonlanmış ftalosiyenin kompleksleri kullanılmıştır [141]. Asidik şartlarda (0,5 M H₂SO₄), demir katalizörler ve polipirol/{Co[(SO₃)₄Pc]}⁴⁻ dört elektron ile indirgenmeyi suya kadar götürmektedir, diğer taraftan, polianilin içine yerleştirilmiş Co katalizörü yalnızca H₂O₂ oluşturur. Katalitik fazın polimerik tabiatından da beklenebileceği üzere, bu modifiye elektrotların kararlılığı çok yüksek değildir. Polimer elektrolit yakıt pillerinde kullanılan bir proton taşıyıcısı olarak Nafion, çeşitli Fe ve Co ftalosiyeninler Nafion ile birlikte karbon üzerine biriktirilerek incelenmiştir; katalitik fazın performansı, katalizör doğrudan asidik sulu ortama (2,5 M H₂SO₄) verildiği zamana göre daha iyidir [142]. Co[(CO₂H)₄Pc]'nin diğer ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığı zaman gösterdiği daha yüksek aktivite, polimerik ve iletken bir fazın oluşmasıyla açıklanmıştır [122].

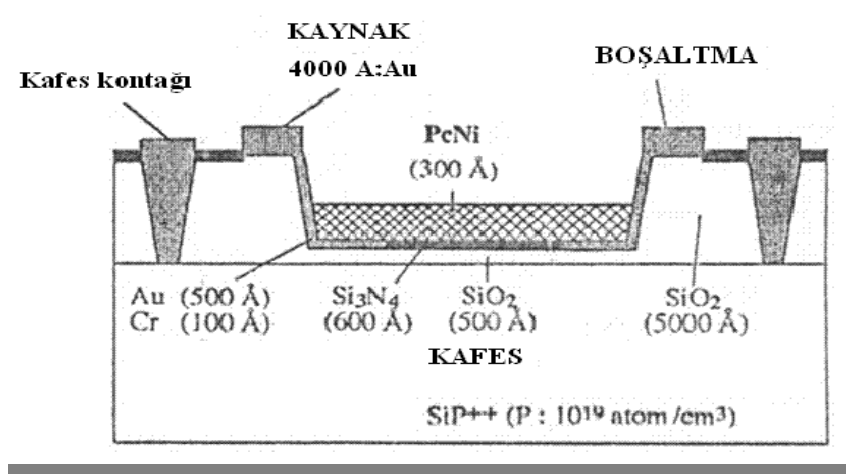
2.6.4 Elektroanaliz ve sensörler

Bu araştırma alanını isimlendirmek için kullanılan terim sayısı çoktur (elektroanaliz, analiz, tayin, sensörler ve biyosensörler, vs) ve çeşitli grupların çok farklı motivasyonlarını yansıtmaktadır. Ftalosiyeninler bir süredir pek çok kitapta veya derlemelerde zaten bahsedilmiş olan farklı türden sensörleri yapmak veya geliştirmek için kullanılmaktadır [63,143]. Bu derlemeler konu hakkındaki öncü çalışmaları ayrıntılı olarak anlattığı için, burada sadece 1992 yılından 2001 yılına kadar olan çalışmalara değinilecektir [57].

2.6.5 Dedektör türleri

Sensörler ftalosiyanin ve analite bağlı olarak çok farklı türlerde olabilmektedir, ancak ayrıca farklı katı fazlara da bağlıdır (kompleksin de içinde bulunduğu süblimleşme, vakumla biriktirme [104,105], çözücü uçurma, adsorpsiyon veya çöktürme yöntemleri [106], jeller veya polimerler [107]). Ancak, sensörlerin çok büyük bir kısmı serigrafik elektrotlara [107] ve Langmuir-Blodgett (L-B) tekniğiyle işlenmiş yüzeylere dayanmaktadır [145,149]. Elektroanaliz ve elektrokataliz, çalışmalar bazı analitlerin amperometrik veya voltammetrik sensörlerin tasarımına yoğunlaştığı zaman, birbiriyle bağıntılı olmaktadır [121,125,146-148 150,151].

Pek çok dedektör, bir iyonun veya moleküler türün etkisi altında ftalosiyanin içeren bir fazın elektriksel iletkenlik değişimlerini kullanır; çalışmaların çoğu, M[Pc] filmlerinin iletken özelliklerine dayanan bu türden gaz sensörlerine adanmıştır [109,145,147,149]. Bazı ftalosiyaninlerin yarıiletken özellikleri analitlerin tayini için alan-etki transistörleri (FET) üretmek için kullanılmaktadır (Şekil 2.53) [143,145,152]. Uçucu bileşiklerin tayini kuvars kristal mikroterazi gibi kütleye hassas bir dedektör içinde bir ftalosiyanin filmi ile etkileşim yoluyla gerçekleşir [147,153].



Şekil 2.51: Ni[Pc] tabakası içeren bir moleküler alan etki transistörünün şematik gösterimi.

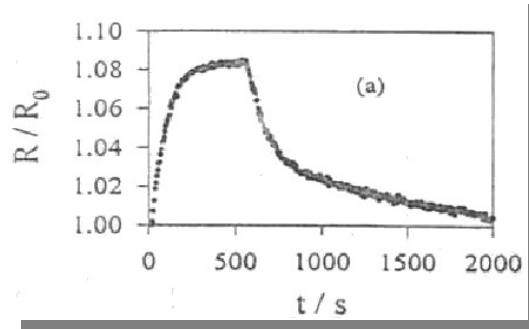
2.6.6 Analitler

2.6.6.1 Kükürtlü bileşikler

Hidrojen sülfür, tiyoller (propantiyol, metiltiyol) ve diğer kükürtlü bileşiklerin (dimetil sülfür), Co ftalosiyeninlerle değiştirilen amperometrik dedektörlerin kullanımı ile analiz edilmesi şaşırtıcı değildir; bu kükürtlü bileşikler Co'ya ekstenel ligandlar olarak bağlanabilmekte ve Co ftalosiyeninlerin redoks özelliklerini değiştirebilmektedir [121,148,154].

2.6.6.2 Biyolojik bileşikler, gıda, herbisitler, vs. analizi

Makrohalkalı komplekslerde Co(III) için bir miktar ilgi duyan anyonların tayini için kobalt türevleri kullanılmıştır [147]; bunlar ürik asit veya indirgenmiş glutatyon [147] için biyosensörler olarak düşünülmüştür [148]. Suda çözünen bir kobalt ftalosiyenin bileşiğinin, akışlı tayinlerde karbohidratların (glukoz, maltoz, fruktoz, sakkaroz) yükseltgenmesi için etkili olduğu gösterilmiştir [125]. t-butilanol ve t-butilhidrokinon gibi antioksidanların tayini gıdada ppm seviyesinde gerçekleştirilmiş ve Ni[Pc] ile değiştirilmiş polipirol elektrodu üzerinde döngülü voltammetri ve diferansiyel atım polarografisi kullanılmıştır [151]. Lantanit bisftalosiyeninler Langmuir-Blodgett filmleri şeklinde aromaların uçucu bileşiklerin analizi için sensörlerde kullanılmıştır [145,149]. İterbiyum sandviç kompleksine dayanan bir sensör ile uçucu herbisitler tayin edilmektedir (Şekil 2.54) [149].



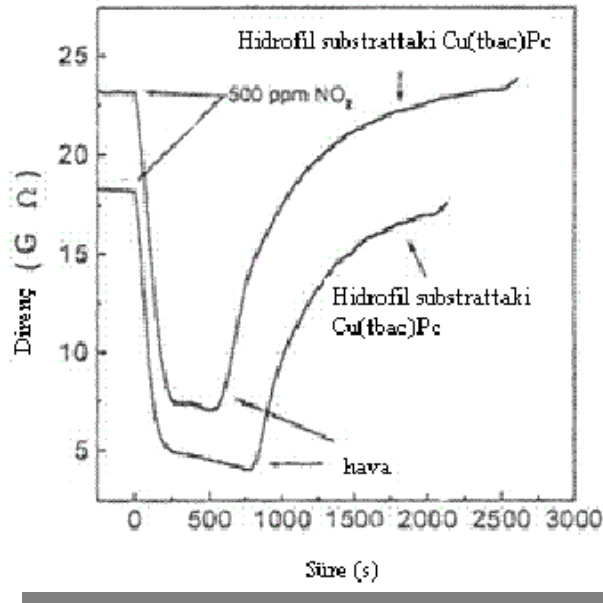
Şekil 2.52: LB tekniği ile biriktirilmiş, ardından uçuculaştırılmış bir herbisit ve saf azot ile muamele edilmiş bir Yb[Pc]₂ filminin direnç profili.

2.6.7 İndirgen ve yükseltgen araçlar

Basılan diğer çalışmalar arasında, pek çoğu indirgeme ve yükseltgeme bileşiklerinin tayinini anlatmaktadır; kuşkusuz, bunlarda analit kimyasal olarak ftalosiyanin ile tepkimeye girmektedir [57].

Zn[Pc] filminin iletkenliği, H_2 ve NH_3 gibi indirgen gazlar temasa geldiğinde değişmektedir; makrohalkanın çevresindeki süstitüentler tayin için redoks potansiyelini ayarlar [109,145]. Eu[Pc]₂, Sm, Nd ve Er kompleksleri, Cl_2 ve NO_2 gibi yükseltgenler olduğu kadar, NH_3 ve H_2 gibi indirgen türlerde de sensör olarak kullanılmıştır [149]. Er[Pc]₂'nin NH_3 ve NO_2 'nin varlığına karşı duyarlı olduğu ve bileşiğin iletkenliğinin sadece NH_3 varlığında arttığı bildirilmiştir [149]. Bu sandviç komplekslerinin redoks özelliklerindeki farklılık gözlenen olgunun kaynağı olamaz, çünkü Nd ve Sm bisftalosiyaninler için potansiyeller çok yakındır (fark 0,03 V), Er[Pc]₂ için potansiyel daha negatiftir [155]. Yükseltgenmiş lutesyum bisftalosiyaninin iletkenliği, katı faz bir azot akımında NH_3 ile (20 ppm) temasa getirildiğinde de değişir [156]. Fe[Pc]'nin bir tekil tabakası SO_2 ile tepkimeye girmektedir [146].

1990'ların ilk yarısından beri basılan çok büyük miktardaki yayın, azot oksitlerinin (NO_x ; NO, NO_2 , N_2O_4) ve yükseltgen gazların tayiniyle ilgilenmektedir. Cu kompleksleri kullanılmıştır, ancak Zn, Ni ve metalsiz makrohalkalara bile rastlanmaktadır. Lutesyum, iterbiyum, öropyum bis-ftalosiyaninler, LB tabakaları olarak veya vakumda biriktirilen filmler şeklinde NO_x tanıma cihazlarının aktif kısmı olarak çalışılmıştır. Şekil 2.55'te LB filmi olarak biriktirilen bir Cu[Pc] bileşiğinin NO_2 tayininde kullanılması görülmektedir [57].



Şekil 2.53: Tetrakis (n-butilaminokarbonil) bakır ftalosiyanın bileşiğinin çok tabakalı LB filminin NO_2 'ye karşı duyarlılığı.

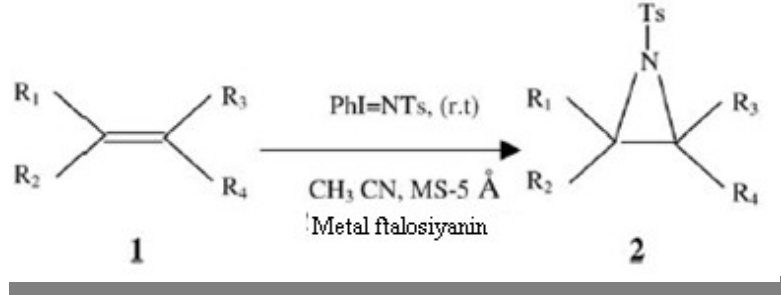
Argon veya alkanlar gibi kimyasal olarak inert moleküller azotla değiştirildiği zaman, ftalosiyanın filmlerinin iletkenliğine etki etmektedir, yük taşıyıcılarının üretimi veya aşılardan başka faktörler de incelenmelidir [149]. Seçimlilik veya hassasiyeti artırmak için makrohalka üzerinde sübstütüsyon ile ftalosiyanın redoks davranışı bazen ayarlanabilirse de, bu sensörlerin hiç biri seçici değildir [109,145]. Doğru bir analiz, analitlerin ayrılmasını gerektirir; bu yüzden bazı çalışmalarda bu tür sensörlerin akış enjeksiyon analizinde kullanımından bahsedilmiştir [125]. Daha sonra, modern sinyal işleme yöntemleri ile birleştirilmiş dedektör dizilerinin kullanılması gıda analizinde [149] uçucu organik bileşiklerin tayini için gündeme gelmiştir, bu doğal olarak “elektronik burun veya dudak” olarak tabir edilen analitik cihazlarda faydalı olacaktır [57].

2.7 Mangan Ftalosiyanınlar

Mangan iyonu içeren ftalosiyanın bileşikler literatürde özellikle son zamanlarda büyük ilgi çekmektedir. Çalışmamızda da mangan ftalosiyanınlarla ilgili bir bölüm olması nedeniyle bu konu üzerine son yıllardaki dikkat çeken bazı literatürlerin incelenmesinin faydalı olacağı düşünülmüştür.

2.7.1 Olefinlerin aziridinasyonu

Hindistan’da yapılan bir çalışmada, bakır, mangan ve demir ftalosiyanimler, nitren öncül maddeleri olarak [N-(p-tolilsülfonil)imino]feniliyodinan (a), kloramin-T (b) ve bromamin-T (c) kullanılarak olefinlerin aziridinasyonunda yüksek etkili katalizörler olarak kullanılmıştır. (a) maddesinin (b) ve (c)’ye göre daha iyi bir nitren donörü olduğu bulunmuş ve aromatik sübstitüe olefinlerin tepkime şartları içinde alifatik alkenlere göre daha reaktif olduğu gösterilmiştir (Şekil 2.56).

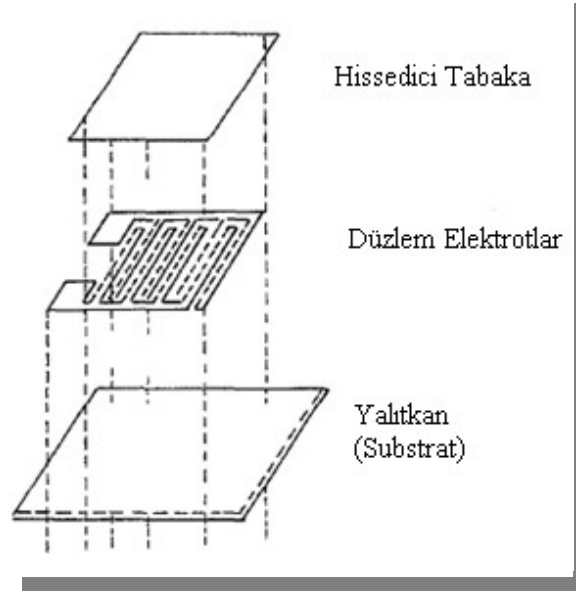


Şekil 2.54: Olefinlerin aziridinasyonunda mangan ftalosiyanimlerin katalizör olarak kullanılması.

Çeşitli metalloftalosiyanimlerin katalitik etkisinin incelendiği bu çalışmada, 4-metilstirenin PhI=NTs ile tepkimesi baz alınmış ve substrat/PhI=NTs oranı 5:1 olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en iyi katalizör Cu(II)Pc (%90) olup Mn(II)Pc (%35) ve Fe(II)Pc (%40) onu takip etmektedir. Sonuç olarak, 5Å-moleküler elek kullanımı ile geçiş metal değişimli zeolitlere nazaran metalin çözeltiye akması ile karşılaşılmemakta ve gözenek boyutundaki sınırlamalar ortadan kalkmaktadır. Hazırlanmasının basitliği, katalizörün kolayca ayrılabilmesi, basit sonlandırma (workup) işlemleri, aziridinlerin yüksek verimi ve farklı nitren öncül maddelerinin geniş uygulama alanları düşünüldüğünde metalloftalosiyanimlerin, olefinlerin aziridinasyonunda ideal homojen katalizörler olarak kullanılması mümkün olmaktadır [155].

2.7.2 İnce film gaz mikrosensörü

Sensors and Actuators B dergisinde yayınlanan bir çalışmada, balık türlerinden salınan trietilamin kokusunun balığın tazeliğini ölçmek için kullanıldığı, bunun için de mangan ftalosiyaniminden oluşan bir ince film gaz mikrosensöründen faydalandığı görülmektedir (Şekil 2.57).

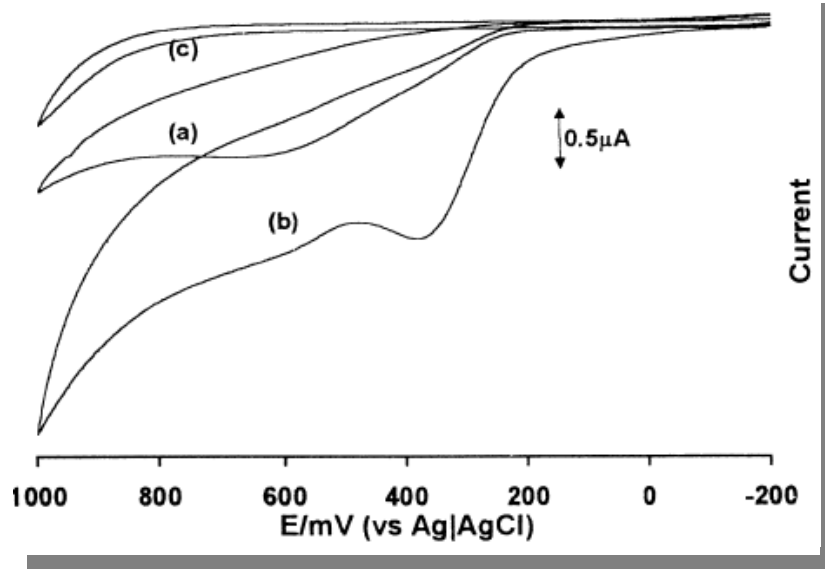


Şekil 2.55: Sübstitüe olmamış MnPc içeren ince film mikroeletrodun yapısı.

Sonuç olarak, balıktan açığa çıkan gazların bu mikrosensörle yüksek hassasiyette ve hızlı tepki süreleri ile tespit edildiği belirtilmektedir. Sensörün tepkisi balığın tazeliğindeki azalma ile dikkat çeken ölçüde artmaktadır. Sensörden alınan cevaplara göre, balığın ilk aşamada yavaş, daha sonra hızla bozunduğu ve saklama sıcaklığının ikinci aşamadaki hızı etkilediği bulunmuştur [156].

2.7.3 Tabletlerde B₁ vitaminin voltammetrik olarak tayini

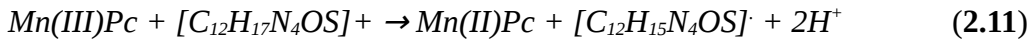
Sübstitüe olmamış MnPc ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrodunda, alkali ortamda tiaminin (B₁ vitamini) voltammetrik davranışının incelendiği bu çalışmada, pH 10 tamponu içinde modifiye elektrodun tiamin oksidasyonunu belirten piklerde ciddi bir yükselme tespit ettiği görülmüştür. Modifiye elektrot tiamin tayininin yapıldığı şartlarda tamamen kararlı iken, modifiye olmamış elektrot birkaç taramadan sonra tamamen zehirlenmektedir. Çözeltideki tiamin derişimi ile yükseltgenme akım şiddeti arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmiştir. Modifiye elektrot ile tiaminin tayin sınırı 10^{-5} mol/L olarak ölçülmüştür. Ticari B₁ vitamini tabletleri ile deneme tekrarlanmış ve ortalama olarak %99,8 içerik saptanmıştır (Şekil 2.58).



Şekil 2.56: 1 mM derişimdeki B₁ vitamininin döngülü voltammogramı.

Not: a) karbon pasta elektrodunda, b) MnPc ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrodunda, c) sadece modifiye elektrot ve elektrolit içeren ortamda. Tarama hızı 100 mV/s.

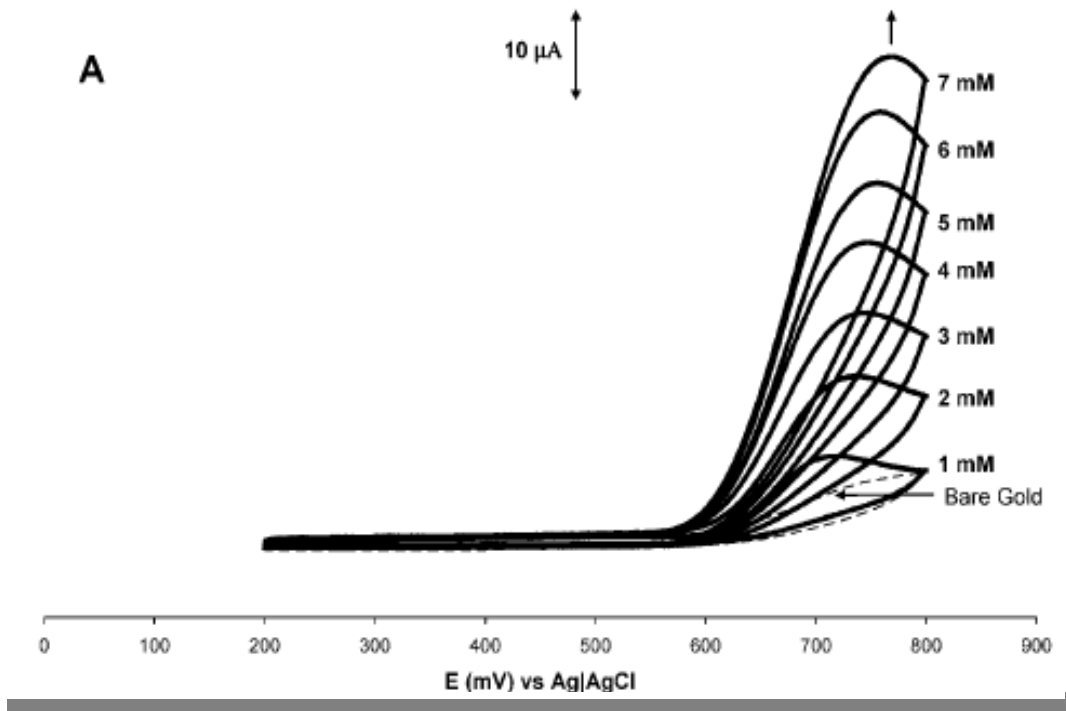
Mangan(II) ftalosiyanınin elektrokatalitik etkisi, kolayca mangan(III) ftalosiyanine yükseltgenmesi ve tiaminden bir elektron kabul ederek mangan(II) ftalosiyanine indirgenmesi şeklinde olmaktadır. Önerilen tepkime mekanizması aşağıdaki gibidir:



Radikal ara ürün hipotetik olup tepkimenin iki kademedede gerçekleşmesi ve iki elektronun değişmesi nedeniyle ortaya atılmıştır [157].

2.7.4 Nitritin elektrokatalitik yükseltgenmesi

Electroanalysis dergisinde yapılmış bir çalışmada, MnPc(SPh)₄ formülüne sahip yeni bir mangan(II) ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiş ve altın elektrotlarda öz düzenli tekil tabakalar (self assembled monolayers, SAM) oluşturmak için kullanılmıştır. MnPc(SPh)₄-SAM modifiye elektrodu oluşturulduktan sonra nitritin yükseltgenmesinde elektrokatalizör olarak davranışı incelenmiştir (Şekil 2.59).



Şekil 2.57: Modifiye edilmemiş altın elektrot ve MnPc-SAM modifiye elektrodun, pH 7 tamponunda artan nitrit derişimlerine karşı verdiği tepki.

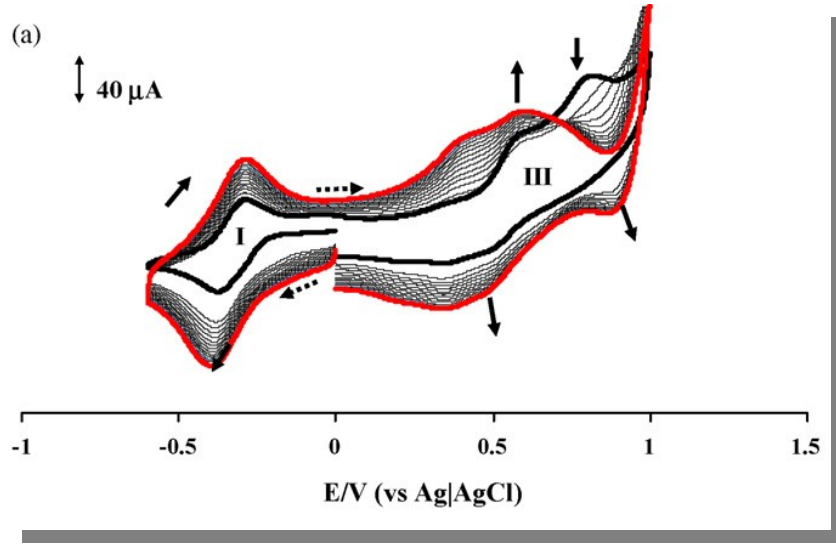
Not: Tarama hızı 50 mV/s.

DMF içinde MnPc bileşığının UV-Vis spektrumu alındığında, nitrit ilavesiyle 8 nm kadar kırmızıya kayma gözlenmiştir. Buradan da, nitrit ile MnPc arasında bir ligand etkileşimi olduğu sonucuna varılmıştır. Nitritin MnPc(SPh)₄-SAM ile katalitik olarak yükseltgenmesinde mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir [158]:

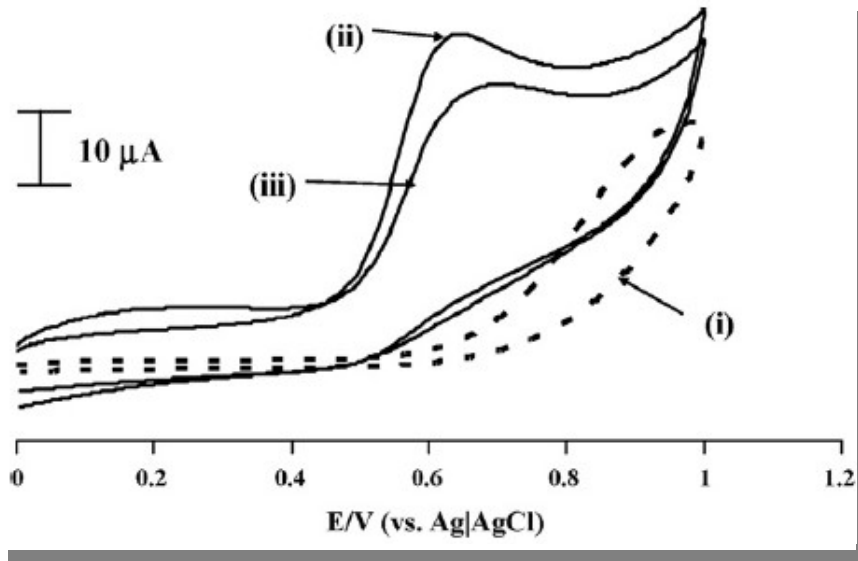


Amino ligandları ile dört adet non-periferal konumda süstitüe olmuş HOMn(III)Pc ve OTi(IV)Pc komplekslerinin, camısı karbon elektrotta kolayca elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve nitrit iyonuna karşı elektrokatalitik

aktivitesi incelenmiştir. Nitritin nitrata yükseltgenmesi toplamda iki elektronun iletimi ile doğrulanmıştır (Şekil 2.60, Şekil 2.61).

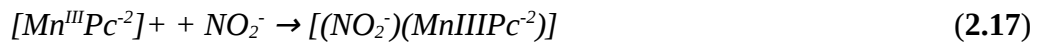


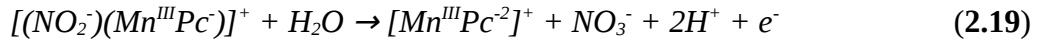
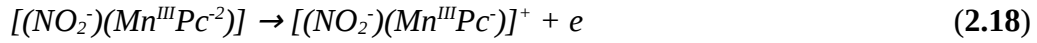
Şekil 2.58: Polymerleşebilir amino grupları ile süstitüe edilmiş HOMn(III)Pc bileşiğinin GCE üzerinde 0,1 M TBABF₄/DMF içinde elektropolimerizasyonu, tarama hızı: 100 mV/s.



Şekil 2.59: 1 mM nitritin i) çıplak GCE üzerinde, ii) poli-HO-Mn(III)TAPc’de ve iii) poli-OTiTAPc modifiye GCE’de yükseltgenmesinin CV ile takibi. pH 7.4 fosfat tamponu, tarama hızı, 100 mV/s.

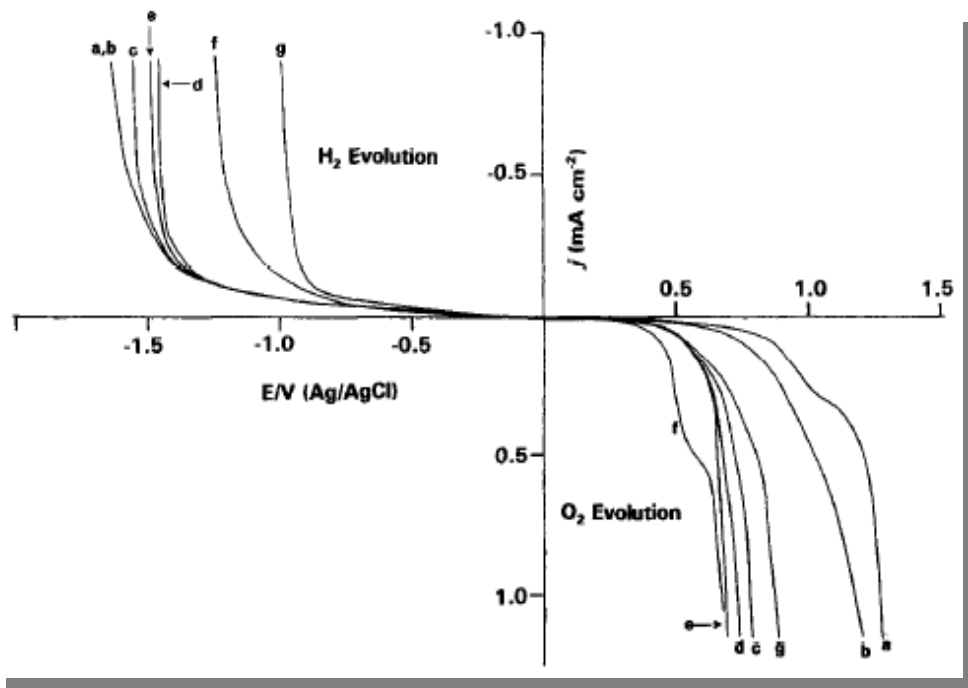
Nitritin nitrata yükseltgenmesinde HOMn(III)Pc’nin katalitik rolü aşağıdaki mekanizmada gösterilmiştir [158]:





2.7.5 Su oksidasyonundaki katalitik etkisi

Karbon elektrotların birinci sıra geçiş metalli ftalosiyanınlarla modifiye edilmesi, modifiye edilmemiş elektrotlara göre, bazık ortamda suyun elektrolizinde gereken potansiyellerde 600-700 mV kadar düşmeye yol açmaktadır. Yapılan incelemelere göre, NiPc, CoPc ve FePc, ZnPc, MnPc, CuPc ve H₂Pc'ye göre daha iyi katalitik etki göstermektedir [160] (Şekil 2.62, Şekil 2.63).



Şekil 2.60: Suyun elektrolizindeki akım-potansiyel ilişkisi.

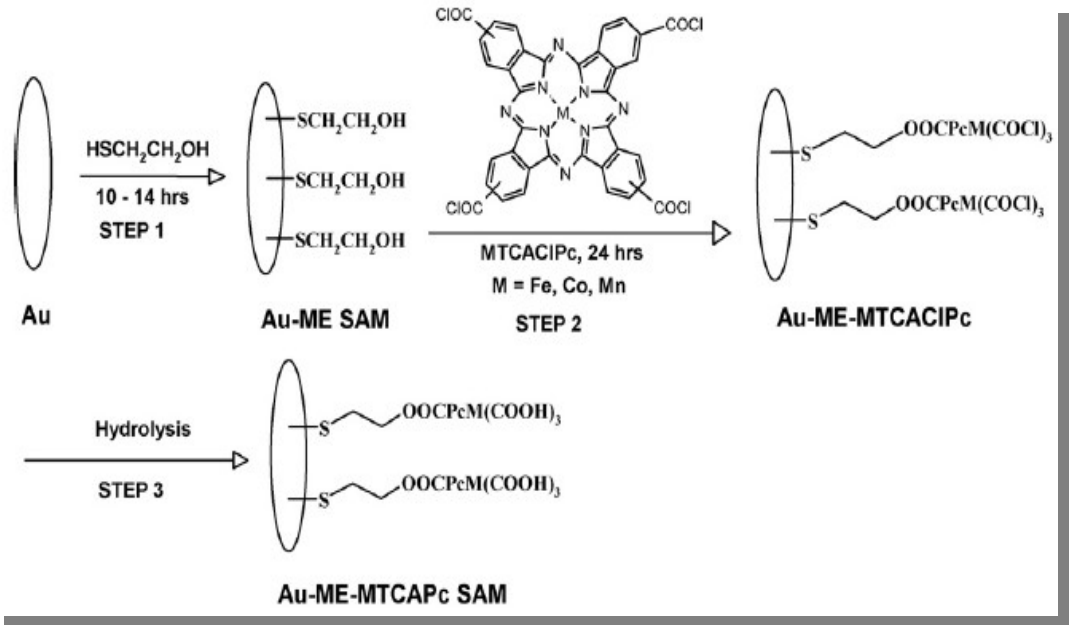
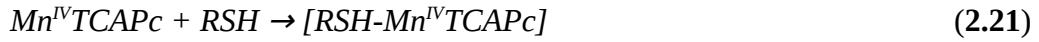
a) camlı karbon elektrodu (gce), b) H₂Pc-gce, c) FePc-gce, d) CoPc-gce, e) NiPc-gce, f) Ni, g) Pt, elektrolit 0,1 M KOH ve tarama hızı 20 mV/s.

2.7.6 L-Sistein oksidasyonundaki katalitik etkisi

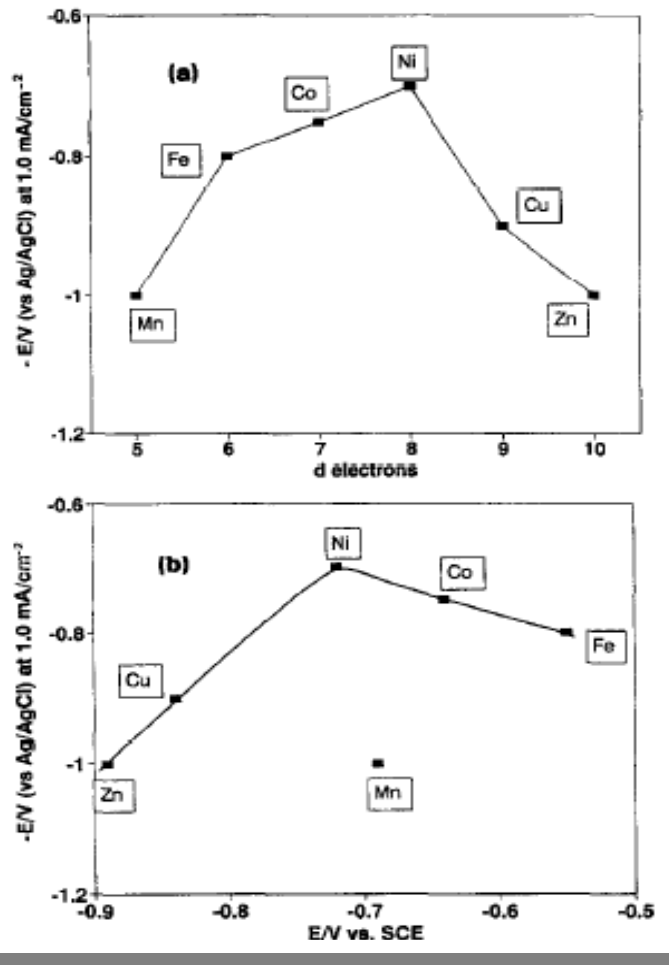
Karboksilli asit süstitüe FePc, CoPc ve MnPc bileşikleri SOCl₂ ile klorlanmış, ardından merkaptolanol ile muamele edilmiş altın elektroda tutturulmuştur. Kobalt ve demir tetrakarboksilli asit Pc tekil tabakaları L-sisteine karşı M^{III}/M^{II} geriliminin olduğu bölgede, MnPc ise Mn^{IV}/Mn^{III} bölgesinde iyi yükseltgenme pikleri vermektedir. Ftalosiyanın tekil tabakalarında sisteinin analizi 10⁻⁷ M civarında iyi

tain sınırları ve 60 $\mu\text{mol/L}$ 'ye kadar iyi bir doğrusallık göstermektedir (Şekil 2.64, Şekil 2.65).

Mangan ftalosiyaninin, L-sisteinin katalitik yükseltgenmesindeki rolü için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir [161]:



Şekil 2.61: Önceden altın elektrot üzerinde merkaptolanol ile oluşturulmuş Au-ME-SAM ile karboksil klorür grupları içeren MPc bileşiklerinin tepkimesi, $\text{M} = \text{Co, Fe, Mn}$.

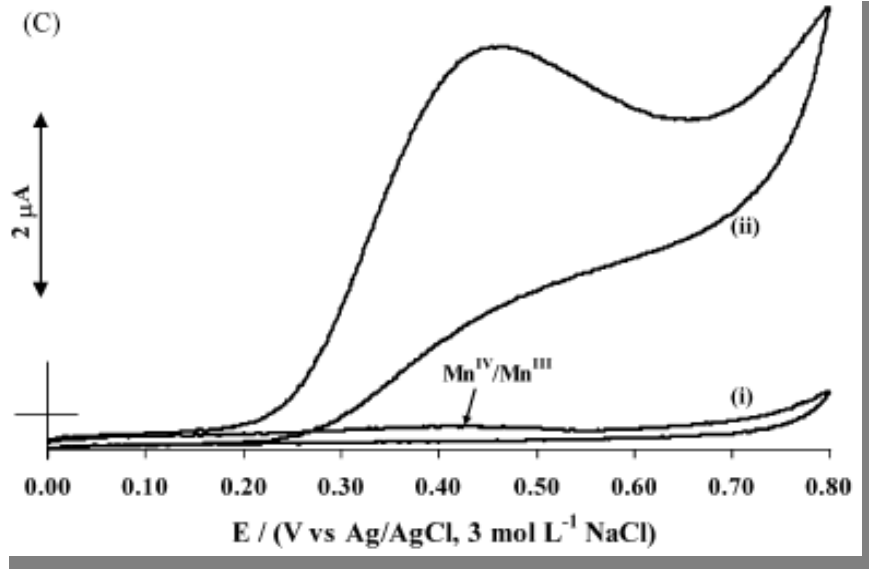


Şekil 2.62: 0,1 M KOH içinde oksijen açığa çıkması sırasında metalli ftalosiyeninlerin katalitik aktivitesi.

Not: a) d elektron sayısına, b) MPC kompleksinin birinci indirgenme potansiyeline göre gösterilmiştir. Akım yoğunluğu 1 mA/cm^2 ve tarama hızı 20 mV/s 'dir.

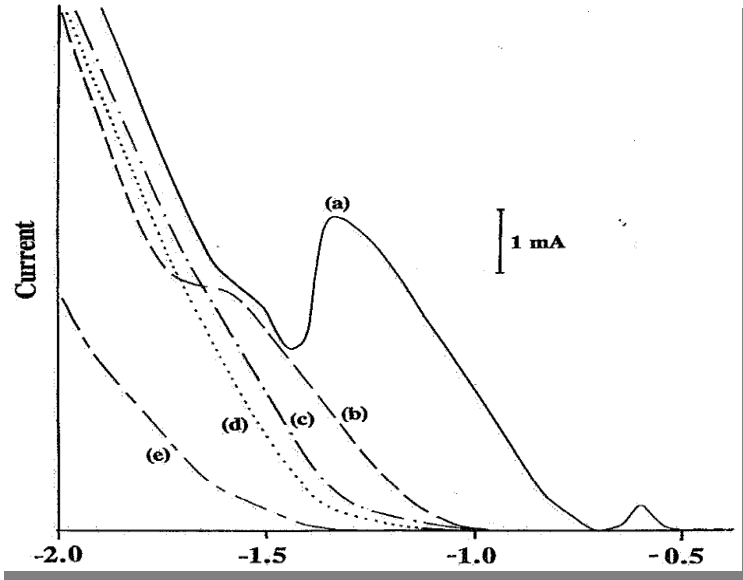
2.7.7 Nitrat ve nitrit iyonlarının indirgenmesi

Alkali çözeltide nitrat ve nitrit iyonlarının çeşitli metalloftalosiyenin bileşikleri yardımıyla indirgenmesi Nyokong ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Kullanılan MPC'ler MnPc, FePc, CoPc, NiPc, CuPc ve ZnPc'dir. Voltammogramlara göre nitrit iyonu, nitrat iyonundan biraz daha negatif bir potansiyelde indirgenmektedir. Performans sırası $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{GCE}$ şeklindedir. Nitrit ve nitratın indirgenmesinde ele geçen temel ürün amonyak olup elektroliz potansiyeli ve MPC tercihi göre yüksek verimlerle amonyak elde edilmektedir (Şekil 2.56).



Şekil 2.63: Au-ME-MnTCA-Pc SAM elektrodunun pH 4'te 1 mM L-sistein içermeyen (i) ve içeren (ii) çözeltideki CV'si.

Sonuç olarak, nitrit ve nitrat iyonlarının MPc ile modifiye edilmiş GCE elektrot üzerinde temelde amonyağa, bir miktar da azot gazına indirgendiği tespit edilmiştir. NO_2^- iyonunun indirgenmesinde hidroksilamin de bulunmuştur. NO_3^- iyonunun indirgenmesi sırasında NO_2^- iyonu oluşmamıştır. MPc ile modifiye edilmiş GCE elektrot, çıplak GCE elektroduna göre çok üstün bir performans göstermemiş olsa da, MPc tabakasının metalik elektrodun korrozyonuna engel olması önemlidir [162].

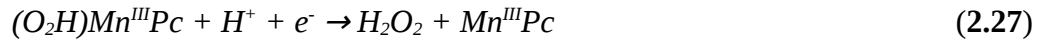
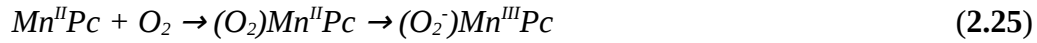


Şekil 2.64: 0,1 M NO_2^- iyonunun a) CuPc, b) FePc, c) NiPc, d) CoPc modifiye GCE elektrotta ve e) modifiye edilmemiş GCE elektrottaki CV'leri. Elektrolit 0,1 M KOH, tarama hızı 20 mV/s.

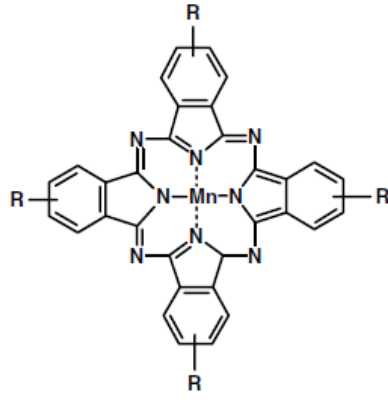
2.7.8 Oksijenin indirgenmesi

Çeşitli sübstitüentler içeren Mn(II) ftalosiyanın bileşiklerinin oksijenin elektrokatalitik indirgenmesinde kullanıldığı bu çalışmada, pH 1-12 tamponlarında ayrı ayrı elektroindirgeme yapılmıştır. Döner disk elektrot voltammetrisi, hidrojen peroksit oluşumu nedeniyle, asidik ve zayıf alkali ortamda iki elektronlu indirgenme göstermektedir. Kuvvetli bazik ortamda dört elektronlu indirgenme sonucu su ele geçmektedir (Şekil 2.67, Şekil 2.68).

Mangan ftalosiyanınlar tarafından oksijenin katalitik indirgenmesi ile ilgili mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir:



Çalışma sonucunda, mangan komplekslerinin yüksek aktivitesine neden olarak kolaylıkla μ -okso dimer oluşturabilmeleri gösterilmiştir [163].



R = H (1, MnPc)

= NH₂ (2, MnTAPc)

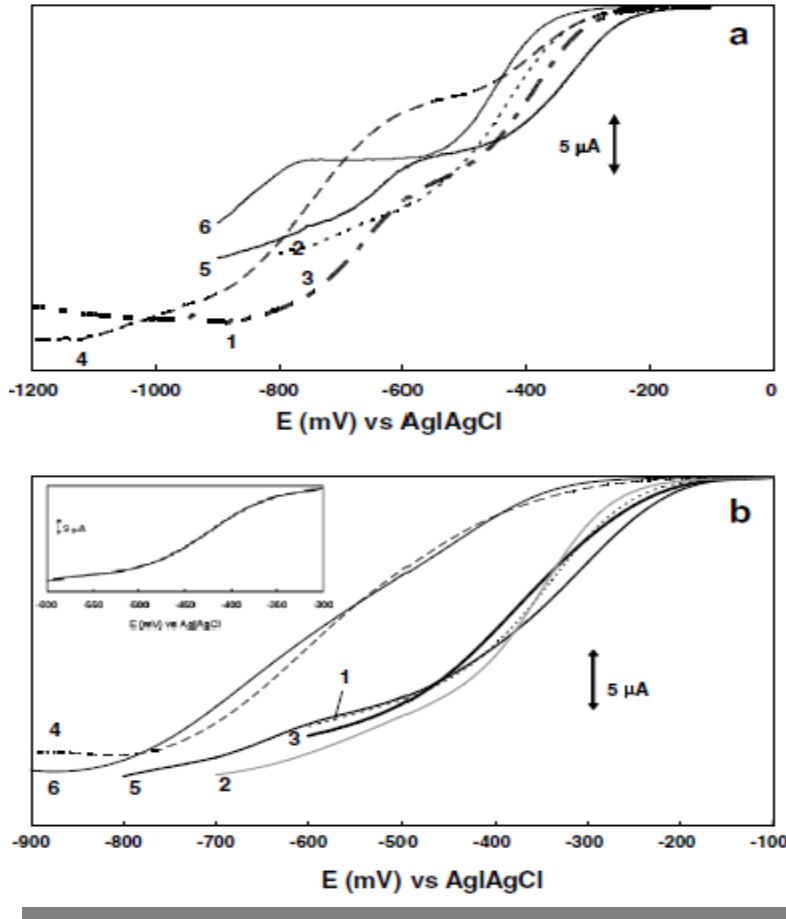
=  (3, MnTPePyrPc)

=  (4, MnTPPyPc)

=  (5, MnTMPyPc)

=  (6, MnTETPc)

Şekil 2.65: Çalışmada kullanılan Mn(II)Pc bileşiklerinin süstitüentleri.



Şekil 2.66: pH 5 (a) ve 12’de (b) oksijenle doydurulmuş çözeltilerde adsorplanmış MnPc komplekslerinin voltammogramları.

Not: 400 rpm dönüş hızı ve 20 mV/s tarama hızındaki döner disk elektrot kullanılmıştır. Sayılar kompleks numaralarını göstermektedir. b’deki küçük grafik, pH 12’deki çıplak GCE’ye aittir.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Genel olarak koordinasyon kimyası, özelde metal-organik kimya disiplini, sayıları binlerle ifade edilen organik ligandların kullanılması ve özelliklerinin incelenmesini içeren bir bilim dalı olup anorganik kimyanın en hızlı gelişen disiplini olarak dikkat çekmektedir. Metal-organik kimyada çalışılan bileşiklerden biri olan tetrapirel türevleri, sahip oldukları yüksek simetri, düzlemsellik (tam aromatiklik nedeniyle) ve elektron delokalizasyonu gibi sebeplerden ötürü ilgiyle takip edilen ve çalışılan bileşiklerdir. Bu bileşik ailesinin en parlak üyelerinden biri olan ftalosiyaninler, ışık, ısı, asit ve bazlara karşı gösterdikleri yüksek dirençten dolayı ileri teknolojiye aranan malzemelerdendir. Ftalosiyaninlerin endüstriyel amaçlı olarak kullanılmasının esas sebebi, sahip oldukları bu üstün kimyasal ve fiziksel dayanıklılıktan ileri gelmektedir.

Boyar madde ve pigment olmalarının yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolaması, gaz sensör, lazer teknolojisi için kızılötesi boyar madde gibi pek çok uygulama alanları bulunmaktadır. Uygulama alanlarındaki bu çeşitliliği sağlayan faktörlerden biri, ftalosiyanin çekirdeğine bağlı fonksiyonel grupların ve merkezdeki metal atomunun farklılığıdır. Süstitüe olmamış ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüğünün bulunmaması, bu bileşiklerin özelliklerinin incelenmesinde ve çeşitli uygulama alanlarında kullanılmalarında engel teşkil etmektedir. Ftalosiyanin kimyasındaki araştırmaların en önemli hedefi onların çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğünün artırılmasıdır. Amaca uygun süstitüe grupların ftalosiyanin halkasının periferik veya non-periferik konumlarına bağlanması ve farklı merkez metal iyonlarının kullanılmasıyla ftalosiyaninlerin çözünürlüğü artırılabilirdi gibi, ısı kararlılık, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi uygulama

alanlarında da önemli ek özelliklerin oluşması ve geliştirilmesi sağlanabilir. Bu amaçla grubumuz tarafından çözünürlüğü arttıran hacimli sübstituentler, polar gruplar, alkil zincirleri veya makrohalkalar taşıyan değişik metalli ftalosiyaninler sentezlenmiştir [4,5,41-43,46-48,164]. Ftalosiyaninlerin bu kadar çok ilgi çekmesinin sebepleri arasında sentezinin basitliği, farklı sübstituentlerin kullanılabilmesi ve eklenebilmesi, çok sayıda metal iyonuna ev sahipliği yapabilmesi ve kararlılığı başta gelmektedir. Ftalosiyanin bileşiğine eklenen her sübstituent, yapının özelliklerini değiştirebilme potansiyeline sahiptir. Bu özellikler renk tonundan elektriksel iletkenliğe, çözünürlükten ısı kararlılığına ve yüksek teknolojiye kullanılma alanına kadar geniş bir yelpazede değerlendirilebilir. Ftalosiyaninlerin sahip olduğu bu avantajlara karşılık, en önemli dezavantajları çözünürlüklerinin diğer üyeler olan porfirin ve porfirazinlere göre hissedilir derecede düşük olması ve diğer üyelerde de rastlanan kümelenme (agregasyon) eğilimidir. Bu iki özellik, ftalosiyaninlerin endüstriyel uygulamalarda kullanılıp kullanılmayacağını ve performansını doğrudan etkileyen unsurlar arasındadır. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ilave edilen sübstituentlerle ve farklı metal iyonlarının kullanılmasıyla artırılmakta ve çözeltide değişik spektroskopik ve elektrokimyasal yöntemlerle incelenmek suretiyle yüksek teknoloji için uygun özelliklere sahip olup olmadıkları belirlenmeye çalışılmaktadır [165].

Öncelikle bu çalışmada, grubumuz tarafından daha önce sentezlenmiş olan [164] ve fonksiyonel grup olarak alkol gibi reaktif bir grup içeren bir seri periferik oktasübstitüe ftalosiyanin bileşiği ($M=Zn, Ni, 2H$) başlangıç noktası olarak seçilmiştir. Bu bileşiklerin çözünürlüklerinin düşük olmasından dolayı çeşitli özelliklerinin incelenmesine ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmalarına engellerle karşılaşıldığı için, bunların daha iyi çözünür türevlerine çevrilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kullanılabilecek fonksiyonel gruplardan biri de esterlerdir. Ester grupları içeren ftalosiyaninler hakkında literatürde yapılan inceleme sonucu, bulunan örneklerin gaz sensör, fotodinamik terapide fotohassaslaştırıcı ve optik kayıt ortamı gibi alanlarda kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca, ftalosiyaninler esterleştirildiği zaman çözünürlüğü esterleşmemiş türevlerine göre çok artmakta olduğundan bunların çözelti fazında çeşitli spektroskopik incelemeleri yapılabilen, uygulama alanları artmaktadır. Çünkü çözünmeyen veya az çözünen

ftalosiyanin bileşikleri sadece boyar madde veya pigment olarak uygulama alanı bulabilmektedir. Bütün bu faktörler dikkate alınarak, porfirazin türevlerinde daha önce denenmiş ve başarılı olmuş DCC ile ester oluşturma yöntemi [46-48], ftalosiyaninlerde denenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

Çalışmanın ilk bölümünde, 4,5-bis(2-hidroksietilsülfanil)ftalonitril (1) bileşiği kullanılarak daha önce sentezlenmiş [164] ftalosiyanin bileşikleri (2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(2-hidroksietilsülfanil) ftalosiyaninatoçinko(II) (2), metalsiz ftalosiyanin (3) ve nikel(II) (4), tekrar sentezlenmiş ve değişik karboksilli asitlerle dcc (disikloheksilkarbodiimid) varlığında reaksiyona sokularak karşılık gelen oktasüstitüe ester ftalosiyaninler elde edilmiştir. Daha önce sentezlenmemiş iki tane ftalosiyanin bileşiği bu çalışma kapsamında sentezlenmiş olup, merkezdeki metaller demir(III) (5) ve mangan(III)'tür (6). Demir ftalosiyaninler özellikle kataliz ve fotokataliz alanlarında ve hemoglobinin model bileşiklerinde ilgi çekerken, mangan ftalosiyaninlere genellikle kataliz, fotokataliz, elektrokataliz ve elektrokromik malzemelerde rastlanmaktadır.

Çinko ftalosiyanin için ferrosenkarboksilli asit kullanılarak (7), metalsiz ftalosiyanin için piridin-4-karboksilli asit kullanılarak (8) nikel ftalosiyanin için asetik anhidrit kullanılarak (9) bileşikleri elde edilmiştir. Klorodemir(III) ftalosiyanin (5) bileşiği ve ferrosenkarboksilli asit kullanılarak dokuz adet demir atomu içeren bir ftalosiyanin bileşiği (10) elde edilmiştir. Elde edilen bileşikler çeşitli spektroskopik ve kimyasal analiz yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında, sentezlenen ester bileşiklerinden biri olan ve ferrosen grupları içeren çinko ftalosiyanin (7), elektrokimyasal çalışmalar için model bileşik olarak seçilmiş, bileşikteki sekiz adet ferrosen grubu elektrokimyasal olarak gözlenmiş ve özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, anodik tarama sırasında gözlenen polimerleşme veya çökme davranışı hakkında bilgi verilmiştir. Mangan ftalosiyaninlerin gösterdiği oldukça ilginç spektral, elektrokromik ve elektrokimyasal özellikler nedeniyle, (6) bileşiğinin spektrofotometrik incelemesi yapılmıştır. (6) bileşiğinin SOCl_2 ile klorlanması sonucunda elde edilen klorlu türev (11) çok daha iyi bir çözünürlüğe sahiptir ve elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektrokolorimetrik özellikleri incelenmiştir.

4. DENEYSEL KISIM

4.1 Kullanılan Maddeler

Bütün tepkimeler, kuru çözücüler içinde azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bütün kimyasallar yeterli saflıktadır. Ferrosenkarboksilli asit, p-TSA, DCC, DMAP, DMF ve diklorometan Fluka'dan, piridin, kinolin, sodyum sülfat, sodyum karbonat ve demir(III) klorür ise Merck'ten temin edilmiştir. Teknik saflıkta asetik anhidrit tekrar damıtıldıktan sonra kullanılmıştır. Mangan (II) klorür tetrahidrat Coleman&Bell'den elde edilmiş olup 110°C'de etüvde tutulmuştur. Kolon kromatografisinde Silika jel 60 (63-200 µm, Merck) kullanılmıştır. TLC için Merck 60 F₂₅₄ silika jel (0,2 mm kalınlığında önceden kaplanmış tabaka) kullanılmıştır.

4.2 Kullanılan Cihazlar

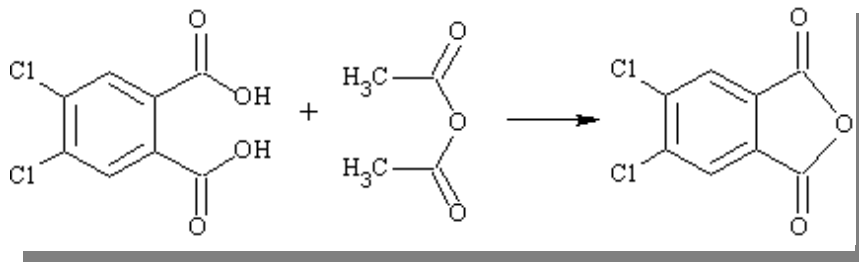
UV-Vis ölçümlerinde Unicam UV2-100 spektrofotometre, IR ölçümlerinde Perkin-Elmer ATR FT-IR spektrometre, ¹H-NMR ölçümlerinde Bruker 250 MHz FT-NMR cihazlarından faydalanılmıştır. Kütle spektrumları pozitif modda elektron püskürtme yöntemiyle (ESI⁺) elde edilmiş olup, Hewlett-Packard HP-1100 LC-MS cihazı kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalarda potansiyostat/galvanostat olarak Gamry Reference 600 kullanılmıştır. Çalışma elektrodu, 0,071 cm² yüzey alanına sahip platin elektrottur. Yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak ise SCE kullanılmıştır. Referans elektrot, çözeltiden çift köprü ile ayrılmıştır. Elektrolit olarak 0,1 M derişiminde tetrabutilamonyum perklorat çok saf DMSO içinde çözülerek kullanılmıştır. UV-Vis ve soğurma spektrumları OceanOptics QE65000 diyot dizi spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Spektroelektrokimyasal çalışmalar için kuvarstan

özel hazırlanmış deney hücresi kullanılmıştır. Bu hücrede çalışma elektrodu olarak platin tül, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak ise doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Yardımcı elektrot ve referans elektrot çözeltiden çift köprü ile ayrılmıştır. Elektrokolorimetrik ölçümler için de OceanOptics QE65000 diyot dizi spektrometresi kullanılmıştır. Her ölçümden önce, renk kodları açık devrede kör çözeltide (Pc içermeyen, sadece elektrolit ve çözücünün olduğu sistemde) x, y ve z koordinatları cinsinden ölçülmüştür. Ölçümler esnasında okumalar kinetik kontrollü olarak zamanın bir fonksiyonu şeklinde alınmıştır, ancak sadece her redoks prosesinin başındaki ve sonundaki renkler bildirilmiştir. İnce film yapımı için, (11) bileşiğinin diklorometandaki çözeltisi azot gazı yardımıyla 10x20 mm boyutlarındaki bir ITO camı üzerine püskürtülmüştür. Spektroelektrokimyasal ve elektrokolorimetrik ölçümler 0,1 M LiCl içeren sulu çözeltide yapılmıştır. Çalışma elektrodu olarak, (11) içeren ITO camı, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da çift köprüyle çözeltiden ayrılmış olan SCE elektrodu kullanılmıştır.

4.3 Sentezlenen Maddeler

4.3.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion

30 g (0,128 mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, 30 mL (aşırı; 0,315 mol) asetik anhidrit ile 12 saat süreyle yağ banyosunda geri soğutucu altında kaynatılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımında oluşan çökelti süzülür, önce petrol eteri, daha sonra dietil eter ile yıkanır. Beyaz ürün 100 °C' de vakumda kurutulur (Şekil 4.1).



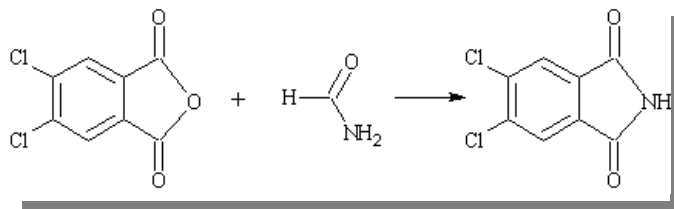
Şekil 4.1: 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi.

Çizelge 4.1: 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion bileşiğinin karakterizasyon sonuçları.

Verim	25,7 g (% 93)
Kapalı Formül	C ₈ H ₂ Cl ₂ O ₃
Erime Noktası	184-186 °C

4.3.2 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion

22 g (0,101 mol) 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion 30 mL formamid (aşırı; 0,651 mol) içerisinde 6 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım soğutulunca oluşan çökelti bol suyla yıkanır. Elde edilen beyaz ürün 100°C’de vakumda kurutulur (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion sentezi.

Çizelge 4.2: 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion bileşiğinin karakterizasyon sonuçları.

Verim	21,2 g (% 98)
Kapalı Formül	C ₈ H ₃ Cl ₂ NO ₂
Erime Noktası	193-195 °C

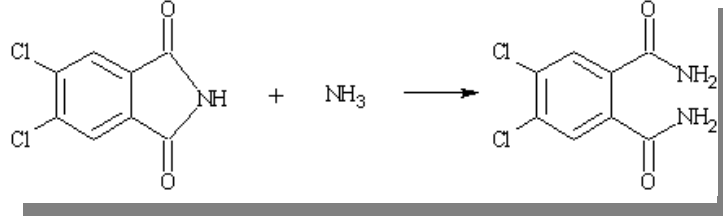
4.3.3 4,5-Diklorobenzendikarboksamid

21 g (0,097 mol) 5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion, 300 ml (aşırı) % 25’lik amonyum hidroksit içerisinde oda sıcaklığında 48 saat süreyle karıştırılır. Oluşan açık sarı renkteki çökelti süzülür ve nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır. Çökelti etanolden kristallendirilir. Beyaz kristaller 100 oC’ de vakumda kurutulur (Şekil 4.3).

4.3.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen

70 mL tiyonil klorür (1,15 mol), 0 °C’ ye soğutulmuş susuz DMF içine yavaş yavaş ilave edilir ve sistem tümüyle azot altında tutulur. Daha sonra reaksiyon karışımına 18 g (0,077 mol) 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid 2 saat süreyle iç sıcaklık 5

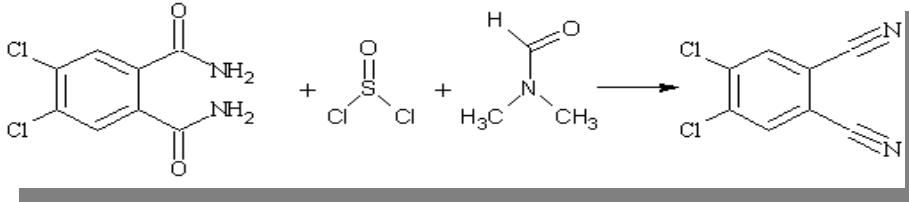
°C'yi geçmeyecek şekilde ilave edilir. Karışım 5 saat 0-5 °C arasında, daha sonra da 12 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılır. Sarı renkli çökeltilerin bulunduğu reaksiyon karışımı 700 mL buzlu suya yavaş yavaş ilave edilir. Çökelti süzülür, bol suyla yıkanır ve metanolden kristallendirilir. Beyaz kristaller 100 °C' de vakumda kurutulur (Şekil 4.4).



Şekil 4.3: 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi.

Çizelge 4.3: 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.

Verim	18,0 g (% 77)
Kapalı Formül	C ₈ H ₆ Cl ₂ N ₂ O ₂
Erime Noktası	245-247 °C



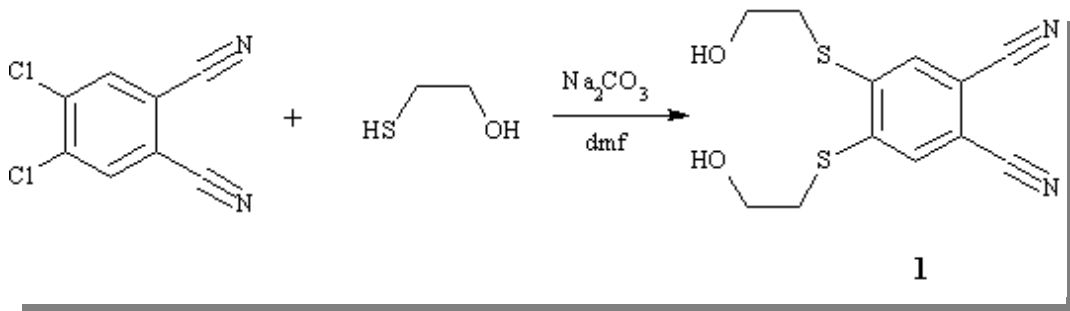
Şekil 4.4: 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi.

4.3.5 4,5-Bis(2-hidroksietilsülfanil)-1,2-disiyanobenzen (1)

2 g (0,010 mol) 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen ile 1,6 mL (0,022 mol) 2-merkaptetanol, 15 mL kuru dmf'de çözülür. 4,8 g (0,045 mol) susuz sodyum karbonat, bir saat içinde porsiyonlar halinde tepkime ortamına ilave edilir. Tepkime ortamı iki saat süreyle 50°C'de tutulduktan sonra oda sıcaklığına getirilerek iki gün boyunca karıştırılmaya devam edilir. Tepkime, balon içeriğinin buzlu suya dökülmesiyle sonlandırılır. Süzülerek elde edilen sarı renkli madde, etil alkolden kristallendirilir, vakum etüvünde 80°C'de bir gece kurutulur (Şekil 4.5).

Çizelge 4.4: 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzenin karakterizasyon sonuçları.

Verim	13,0 g (% 76)
Kapalı Formül	C ₈ H ₂ Cl ₂ N ₂
Erime Noktası	182-184 °C



Şekil 4.5: 4,5-bis(2-hidroksietilsülfanil)-1,2-disiyanobenzen (1) bileşiğinin hazırlanması.

Çizelge 4.5: (1) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.

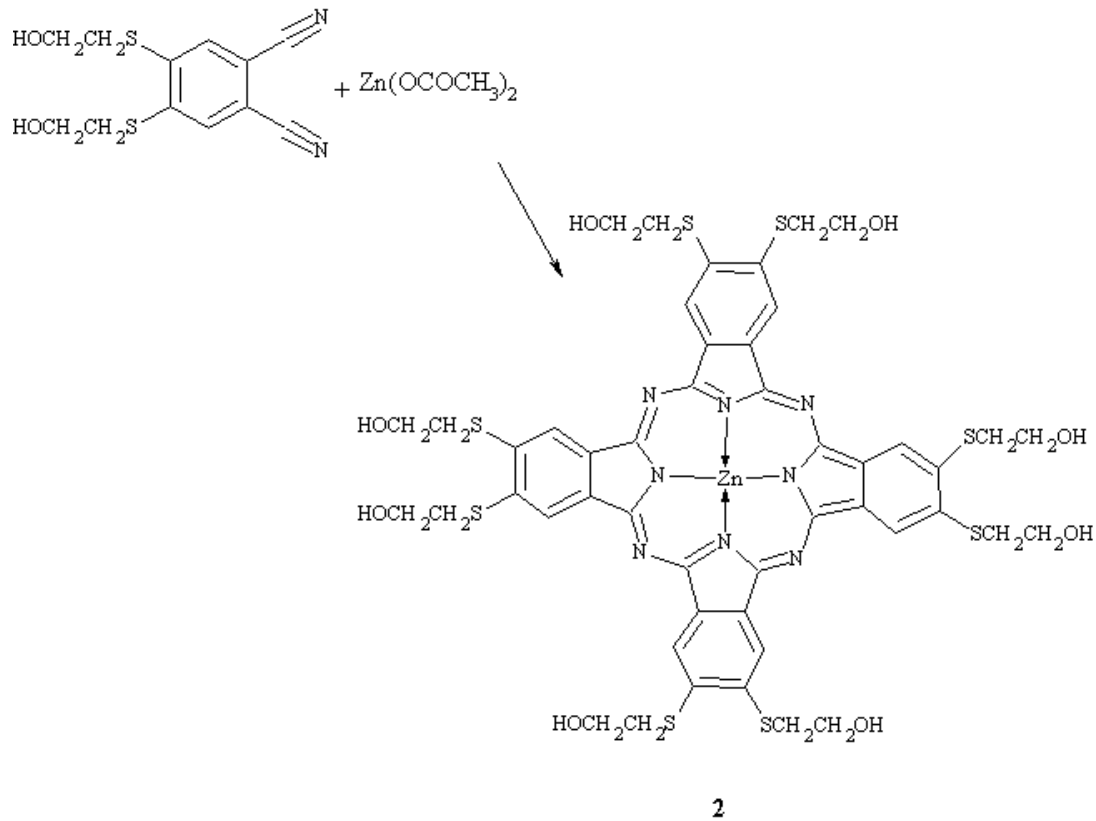
Verim	2,13 g (% 75)
Kapalı Formül	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ S ₂
Erime Noktası	174-175 °C

4.3.6 Periferal oktasüstitüe çinko ftalosiyanin bileşiğinin (2) sentezi

300 mg (1) (1,070 mmol), 50 mg Zn(OOCCH₃)₂ (0,273 mmol) ve 1 mL kuru dmf azot atmosferinde 140-150°C’de 24 saat süreyle ısıtılıp karıştırılır. 24 saat sonunda ürün oda sıcaklığına soğutulup 250 mL su-buz karışımına dökülür. Oluşan yeşil çökelti süzülür ve alkolle, alkol fazına renk geçmeyene kadar kaynatılıp santrifüj edilir (Şekil 4.6).

4.3.7 Periferal oktasüstitüe metalsiz ftalosiyanin bileşiğinin (3) sentezi

300 mg (1) (1,070 mmol), 30 mg taze süblimlenmiş hidrokinon (0,273 mmol) ile iyice karıştırıldıktan sonra tübün ağzı kapatılarak 140-150 °C’de azot atmosferinde reaksiyon 24 saat sürdürülür. Oluşan yeşil renkli katı, alkolle, alkol fazına renk geçmeyene kadar kaynatılıp santrifüj edilir (Şekil 4.7).



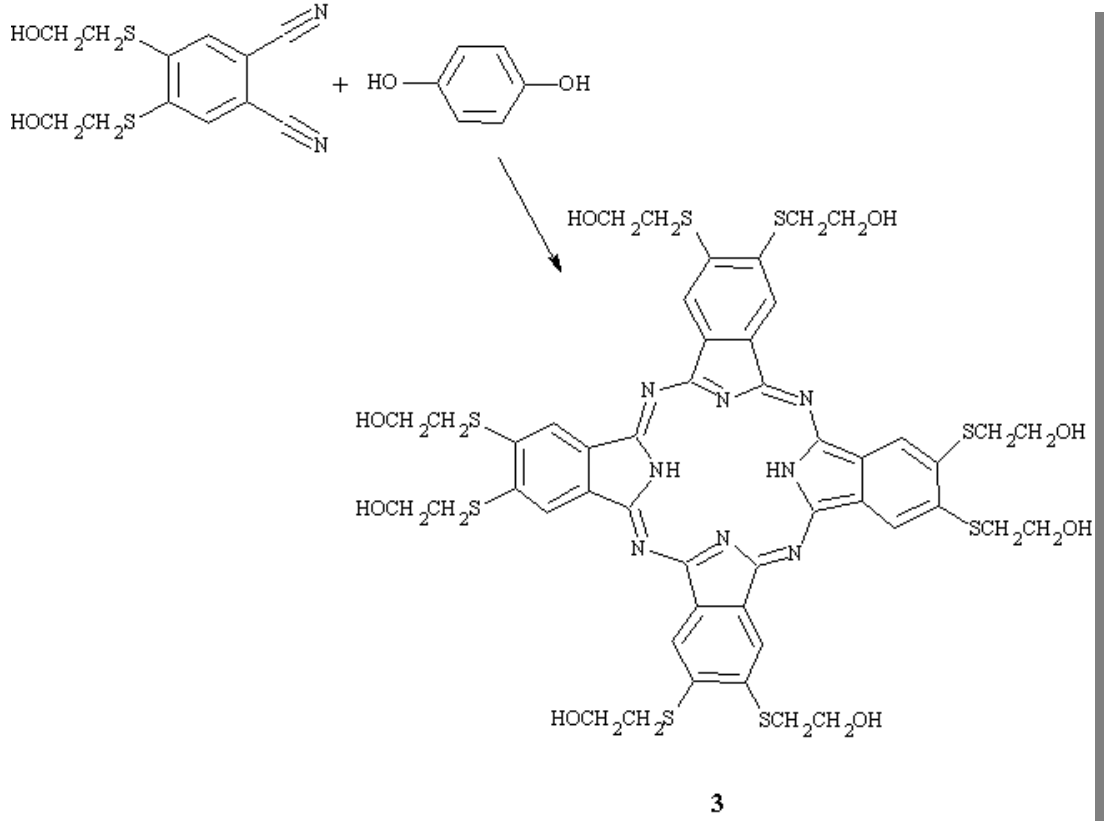
Şekil 4.6: (2) bileşiğinin eldesi.

Çizelge 4.6: (2) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.

Verim	0,158 g (% 50)
Kapalı Formül	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_8\text{Zn}$
Erime Noktası	>250 °C

4.3.8 Periferal oktasüstitüe nikel ftalosiyanın bileşiğinin (4) sentezi

400 mg (1) (1,429 mmol) 60 mg susuz NiCl_2 (0,463 mmol) ve 0,5 mL kinolin kullanılarak azot atmosferinde 150 °C’de karıştırılarak hazırlanan nikel ftalosiyanın, alkolle, alkol fazına renk geçmeye kadar kaynatılıp santrifüj edilir (Şekil 4.8).



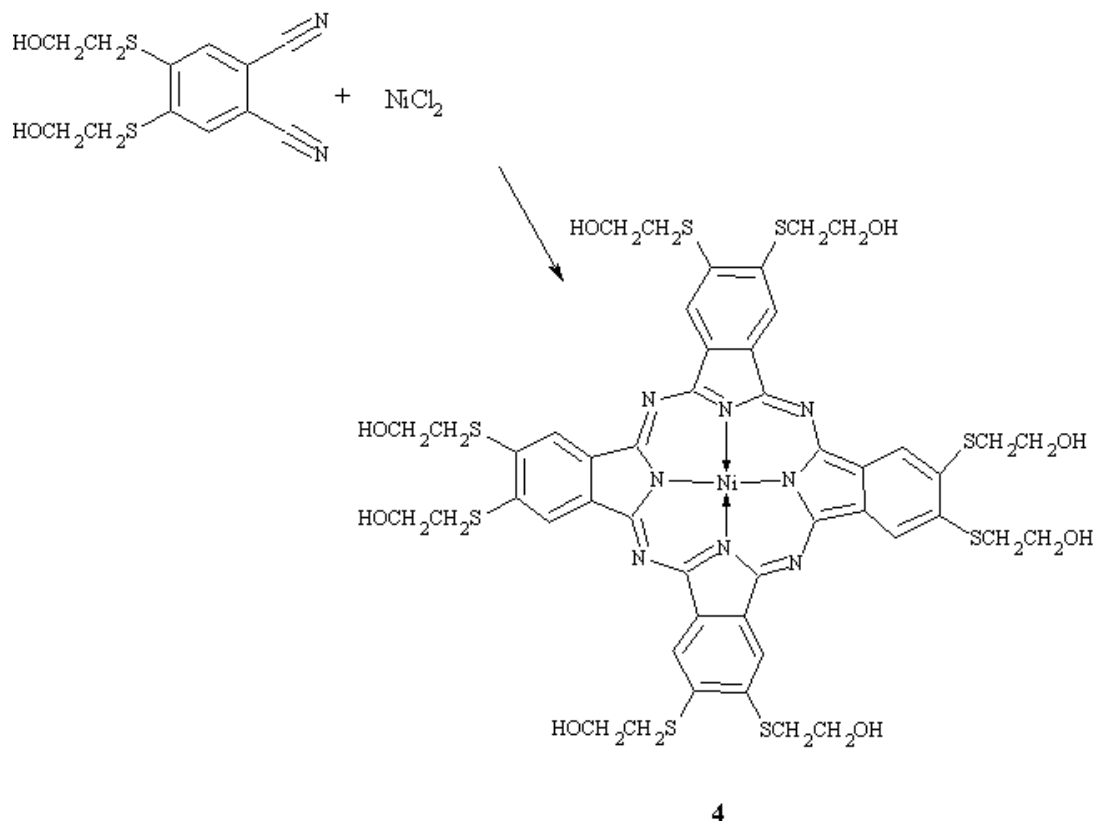
Şekil 4.7: (3) bileşiğinin eldesi.

Çizelge 4.7: (3) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.

Verim	0,135 g (% 45)
Kapalı Formül	$C_{48}H_{50}N_8O_8S_8$
Erime Noktası	>250 °C

4.3.9 Periferale oktasüstitüe demir(III) ftalosiyanın bileşiğinin (5) sentezi

Bu bileşik, 200 mg (1) (0,71 mmol) ve 30 mg susuz demir(III) klorür (0,18 mmol) ve 0,5 mL kinolinden çıkılarak tepkime ortamının 160°C’de azot atmosferinde 24 saat karıştırılmasıyla hazırlanır. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek etanol ile çöktürülür. 0,5 L % 20 hidroklorik asit çözeltisine alınarak kinolin giderilir, süzülür ve pH nötral olana dek su ile yıkanır. Santrifüjle ham ürün elde edildikten sonra üst faz berrak olana kadar etanol içinde kaynatılır. Oluşan yeşil renkli ürün sıcak kloroform, sıcak metanol ve dietil eterle yıkanıp kurutulur (Şekil 4.9).



Şekil 4.8: (4) bileşiğinin eldesi.

Çizelge 4.8: (4) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.

Verim	0,135 g (% 45)
Kapalı Formül	C ₄₈ H ₄₈ N ₈ NiO ₈ S ₈
Erime Noktası	>250 °C

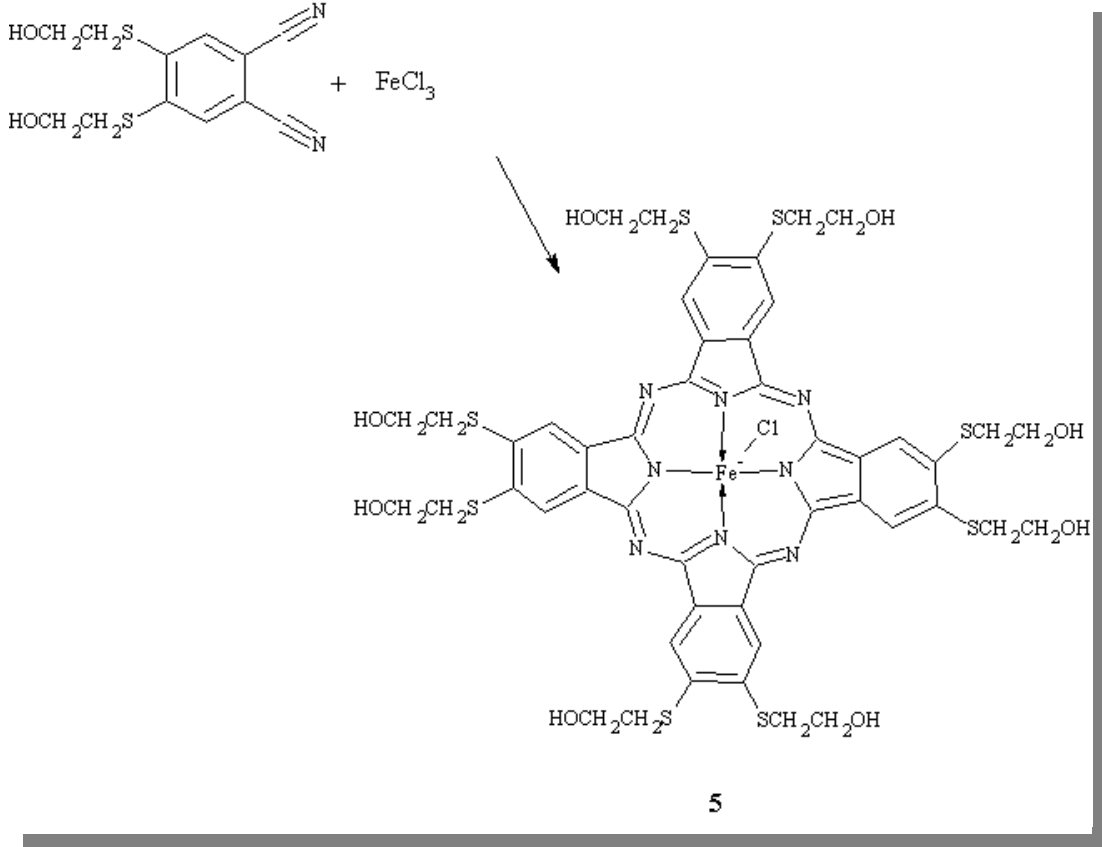
4.3.10 Periferal oktasüstitüe MnPc bileşiğinin (6) sentezi

280 mg (1) (1,00 mmol) ve 50 mg susuz MnCl₂ (0,40 mmol), 0,5 mL kuru dmf içinde 150 °C’de azot atmosferinde 24 saat karıştırılır. Ele geçen bileşiğin rengi, klasik ftalosiyeninlerden farklı olarak kahve-kırmızıdır. Bileşik alkolle, alkol fazına renk geçmeyene kadar kaynatılıp santrifüj edilir (Şekil 4.10), 80°C’de vakumda kurutulur.

4.3.11 Ferrosen grupları içeren ZnPc bileşiğinin (7) sentezi

1,218 g ferrosenkarboksilli asit (5,29 mmol) ve 250 mg (2) (0,21 mmol) 40 mL kuru piridinde çözülür. Karışıma 1,091 g disikloheksilkarbodiimid (5,29 mmol) ve 36 mg p-toluensülfonik asit (0,21 mmol) ilave edilip içerik oda sıcaklığında 7 gün

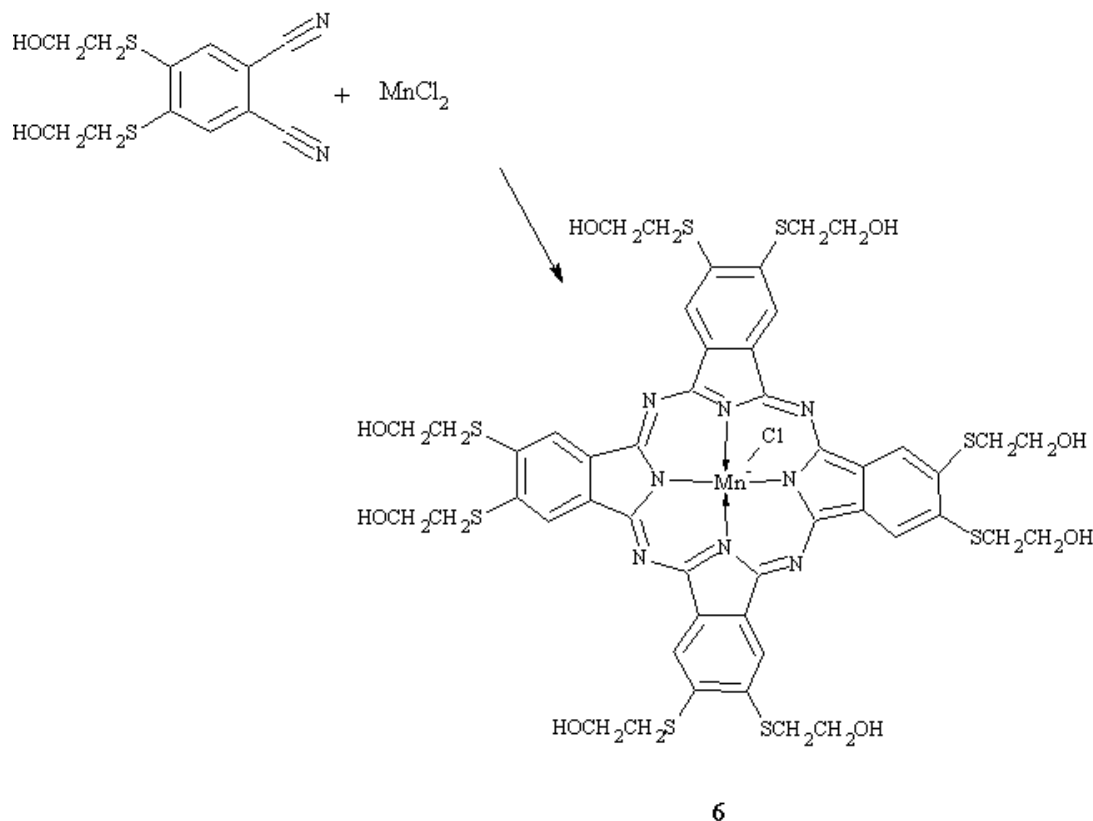
karıştırılır. Tepkime ortamı süzülür ve süzöntü kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalıntı 50 mL CH_2Cl_2 ile muamele edilip berrak çözelti 50 mL % 5 Na_2CO_3 çözeltisiyle ekstrakte edilir. Ekstraksiyon, pH değeri nötral olana dek birçok defa su ile tekrarlanır. Ürün susuz Na_2SO_4 ile kurutulur, süzülür ve kolon kromatografisi uygulanır (SiO_2 , CH_2Cl_2 :THF, 10:1 v/v; Şekil 4.11).



Şekil 4.9: (5) bileşiğinin eldesi.

Çizelge 4.9: (5) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.

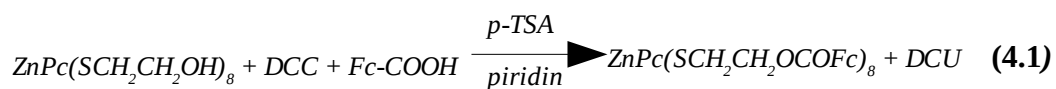
Verim	0,330 g (% 38)
Kapalı Formül	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{ClFeN}_8\text{O}_8\text{S}_8$
Erime Noktası	>250 °C
Bulunan (Hesaplanan) %C	47,77 (47,54)
Bulunan (Hesaplanan) %H	4,01 (3,99)
Bulunan (Hesaplanan) %N	9,21 (9,24)



Şekil 4.10: (6) bileşiğinin eldesi.

Çizelge 4.10: (6) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.

Verim	0,151 g (% 50)
Kapalı Formül	$C_{48}H_{48}ClMnN_8O_8S_8$
Erieme Noktası	>250 °C
Bulunan (Hesaplanan) %C	47,87 (47,57)
Bulunan (Hesaplanan) %H	4,18 (3,99)
Bulunan (Hesaplanan) %N	9,52 (9,25)



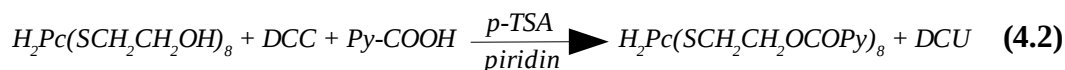
4.3.12 Piridin grupları içeren H₂Pc bileşiğinin (8) sentezi

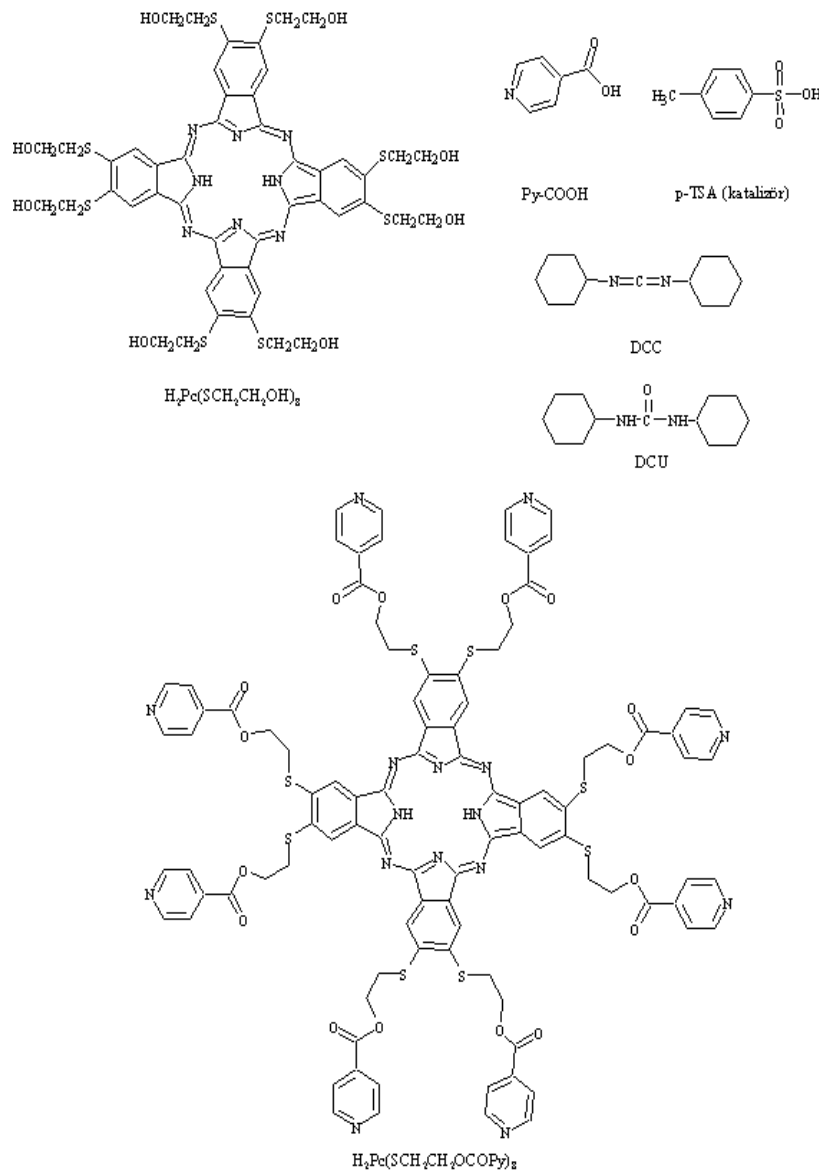
Bileşik, 250 mg (3) (0,22 mmol), 1,102 g disikloheksilkarbodiimid (5,34 mmol), 38 mg p-toluensülfonik asit (0,22 mmol), 657 mg piridin-4-karboksilli asit karışımının (5,34 mmol) 40 mL kuru piridin içinde oda sıcaklığında 7 gün karıştırılmasıyla elde edilir. Oluşan tepkime karışımı süzildükten sonra süzüntü kuruluğa kadar

buharlaştırılır ve ele geçen kalıntı 50 mL diklorometan ile muamele edilip berrak çözelti 50 mL % 5 Na₂CO₃ çözeltisiyle ekstrakte edilir. pH değeri nötral oluncaya kadar suyla birçok kere ekstraksiyona devam edilir. Oluşan ürün susuz Na₂SO₄ ile kurutulur, süzülür ve kolon kromatografisi uygulanır (SiO₂, CH₂Cl₂:THF, 10:1 v/v; Şekil 4.12).

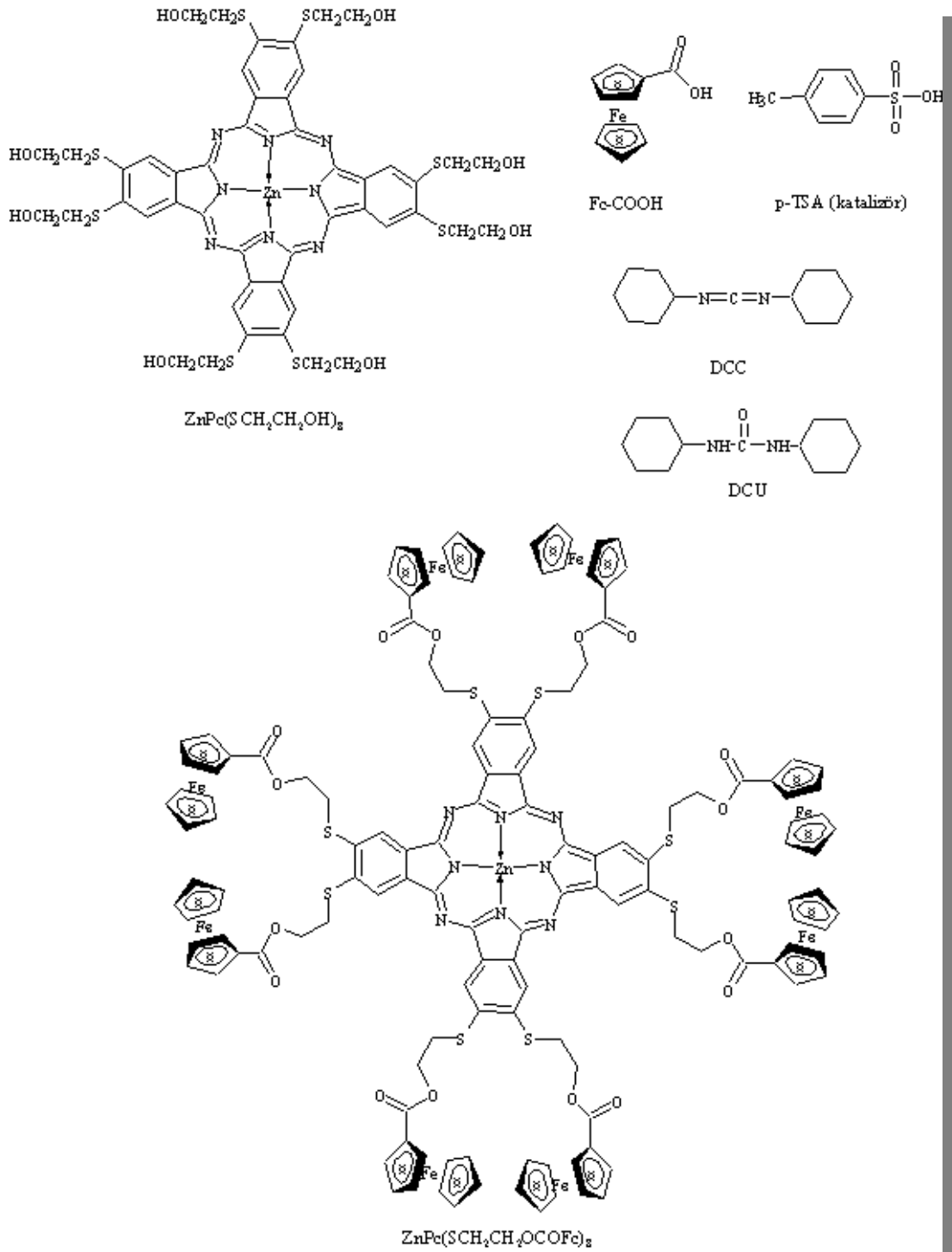
Çizelge 4.11: (7) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.

Verim	0,060 g (% 10)
Kapalı Formül	C ₁₃₆ H ₁₁₂ FeN ₈ O ₁₆ S ₈ Zn
Erime Noktası	>250 °C
Bulunan (Hesaplanan) %C	56,95 (56,66)
Bulunan (Hesaplanan) %H	3,94 (3,92)
Bulunan (Hesaplanan) %N	3,70 (3,89)
Bulunan kütle [M+]	m/z 2883,20
Hesaplanan kütle	m/z 2883,07





Şekil 4.11: (8) bileşiği ve eldesinde kullanılan kimyasallar.



Şekil 4.12: (7) bileşiği ve eldesinde kullanılan kimyasallar.

Çizelge 4.12: (8) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.

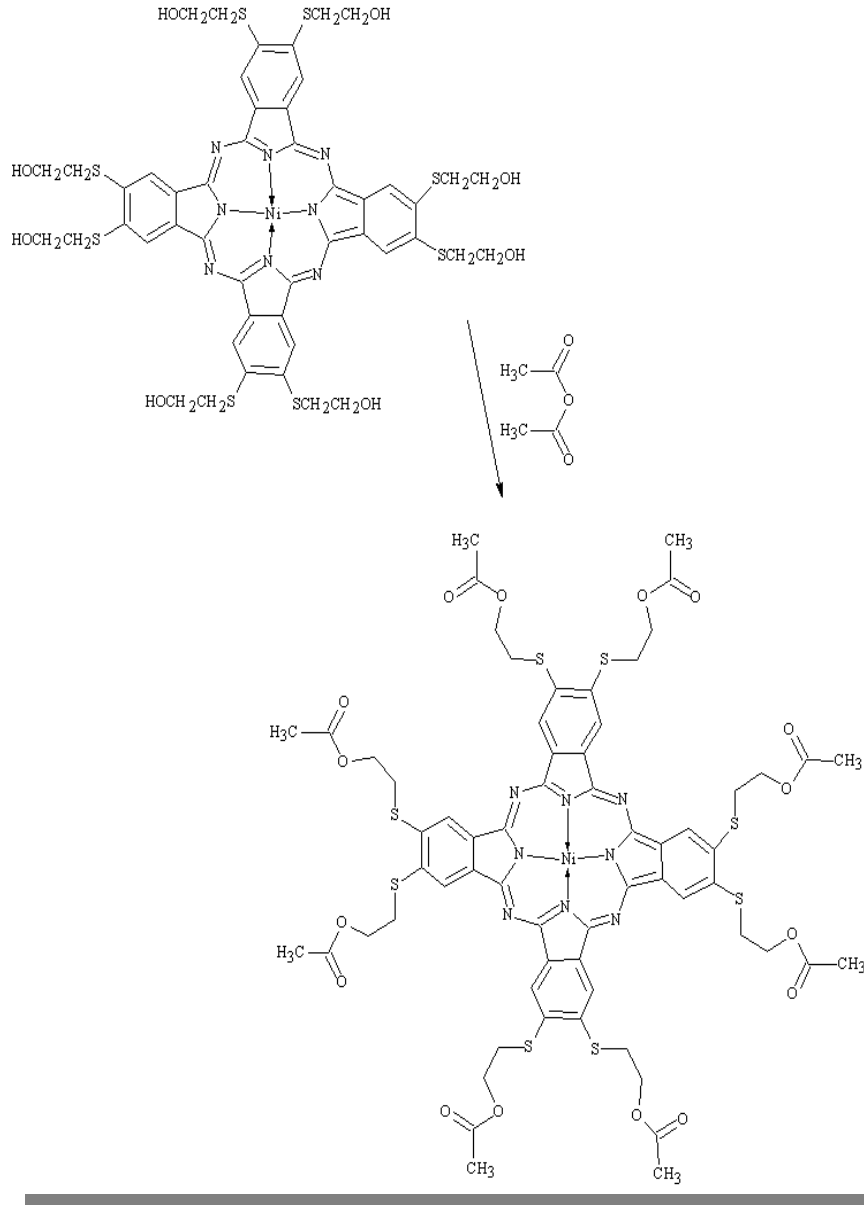
Verim	0,066 g (% 15)
Kapalı Formül	C ₉₆ H ₇₄ N ₁₆ O ₁₆ S ₈
Erime Noktası	>250 °C
Bulunan (Hesaplanan) %C	59,0 (58,7)
Bulunan (Hesaplanan) %H	3,81 (3,80)
Bulunan (Hesaplanan) %N	11,36 (11,41)
Bulunan kütle [M+2 ⁺]	m/z 1966,57
Hesaplanan kütle	m/z 1964,24

4.3.13 Asetik ester grupları içeren nikel ftalosiyanın bileşiğinin (9) sentezi

250 mg (4) (0,21 mmol), 5 mL asetik anhidrit (aşırı) içinde 150°C’de 48 saat süreyle reflüks edilir. Oluşan berrak yeşil çözelti 0,5 L su-buz karışımına dökülür. Süzülür, su ile nötral pH değerine kadar yıkanır ve diklorometanda çözülür. Susuz sodyum sülfat üzerinden kurutularak kolon kromatografisi ile ayrılır (SiO₂, CH₂Cl₂:DMF, 20:1 v/v; Şekil 4.13).

Çizelge 4.13: (9) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.

Verim	0,113 g (% 35)
Kapalı Formül	C ₆₄ H ₆₄ N ₈ NiO ₁₆ S ₈
Erime Noktası	>250 °C
Bulunan (Hesaplanan) %C	50,95 (50,69)
Bulunan (Hesaplanan) %H	4,27 (4,25)
Bulunan (Hesaplanan) %N	7,03 (7,39)
Bulunan kütle [M ⁺]	m/z 1515,99
Hesaplanan kütle	m/z 1516,45



Şekil 4.13: (9) bileşiğinin eldesi.

4.3.14 Ferrosen grupları içeren FePc bileşiğinin (10) sentezi

200 mg (5) (0,16 mmol), 300 mg disikloheksilkarbodiimid (1,44 mmol), 180 mg 4-(N,N-dimetilamino)piridin (1,44 mmol) ve 340 mg ferrosenkarboksilli asit (1,44 mmol) 5 mL kuru dmf'de çözülür. Çözelti oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır ve oluşan jel CH_2Cl_2 fazına alınır. Santrifüjün ardından ele geçen çözelti kolon kromatografisi ile saflaştırılır (SiO_2 , sırasıyla MeOH, heksan ve THF; Şekil 4.14).

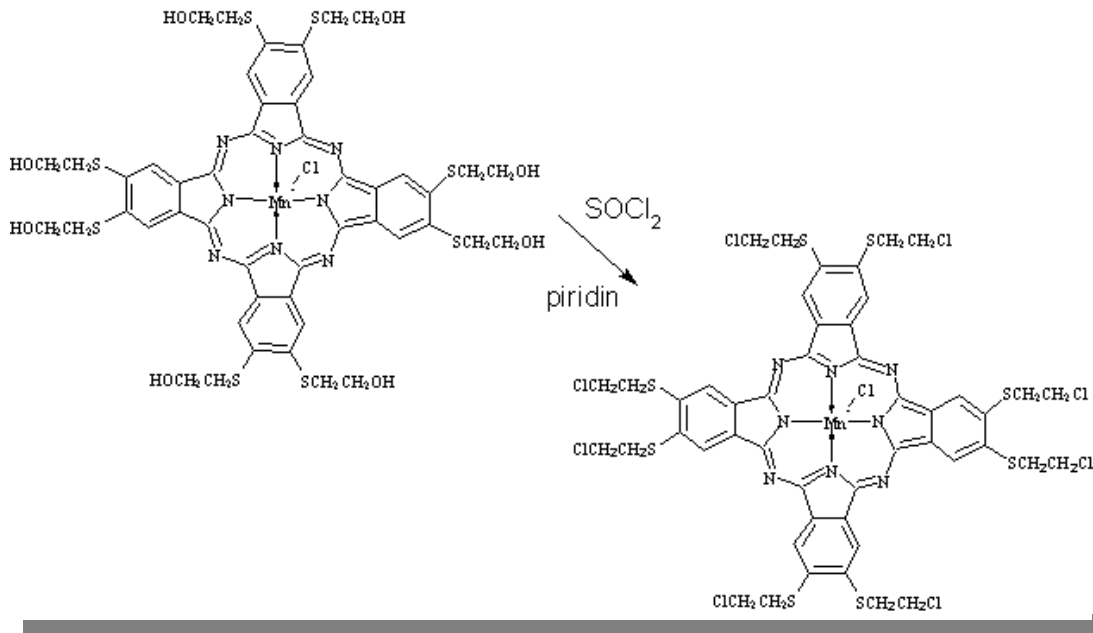


4.3.15 Klorlanmış mangan(III) ftalosiyanin bileşiğinin (11) sentezi

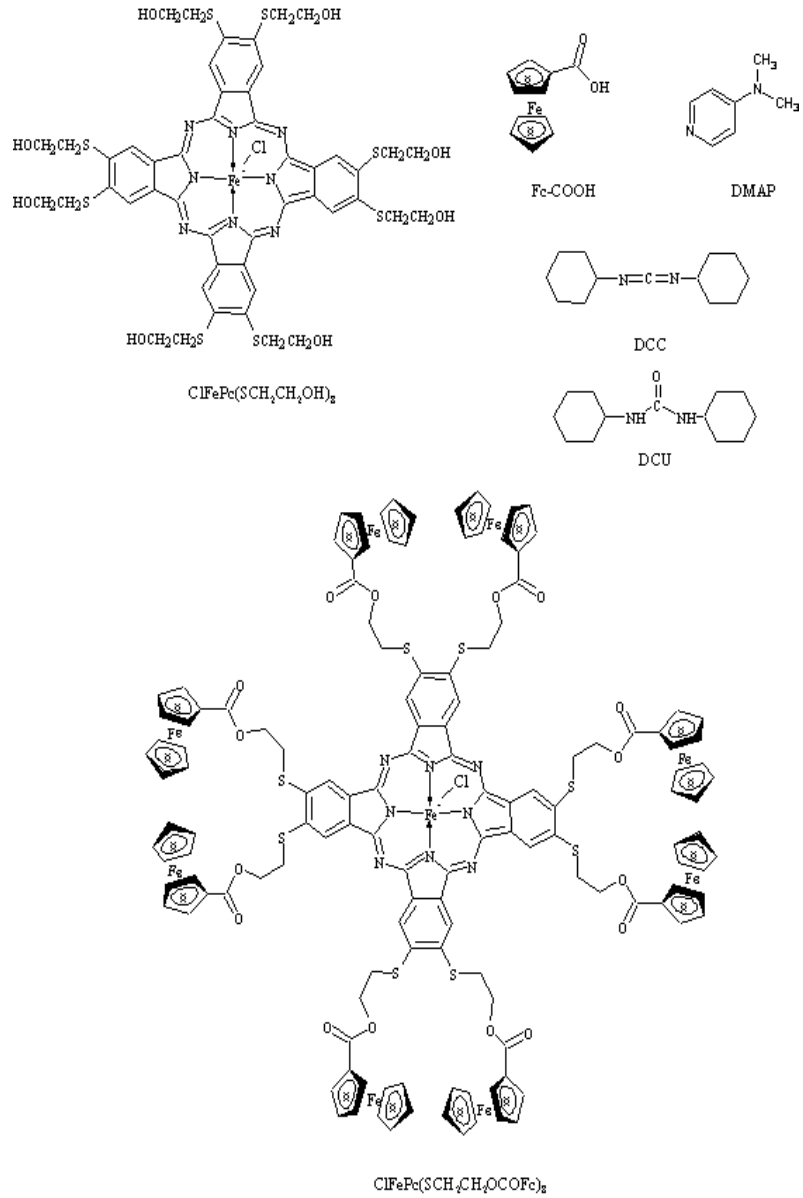
150 mg (6) (0,12 mmol) 2 mL piridine çözülür ve tuz-buz banyosunda soğutulur. 0,5 mL (0,98 g, 8,2 mmol) tiyonil klorür ile muamele edilir ve sistemden bir süre azot geçirilerek ortamdaki nem ve oksijen uzaklaştırılır. Balonun ağzı kapatılır ve tepkimeye 1 saat boyunca tuz-buz banyosunda, 4 saat oda sıcaklığında devam edilir. Karışım 500 g buz-su karışımına dökülür, süzülür ve tetrahidrofuranda çözülür. Çözelti silika jel yüklü kolonda etil asetat ve ardından tetrahidrofuran ile yürütülerek saflaştırılır (Şekil 4.15).

Çizelge 4.14: (10) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.

Verim	0,120 g (%25)
Kapalı Formül	$C_{136}H_{112}ClFe_9N_8O_{16}S_8$
Erime Noktası	>250°C
Bulunan (Hesaplanan) %C	56,42 (56,15)
Bulunan (Hesaplanan) %H	3,90 (3,88)
Bulunan (Hesaplanan) %N	3,66 (3,85)



Şekil 4.14: (11) bileşiğinin eldesi.



Şekil 4.15: (10) bileşiği ve eldesinde kullanılan kimyasallar.

Çizelge 4.15: (11) bileşiğine ait karakterizasyon sonuçları.

Verim	0,135 g (% 80)
Kapalı Formül	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Cl}_9\text{MnN}_8\text{S}_8$
Erime Noktası	$>250\text{ }^\circ\text{C}$
Bulunan (Hesaplanan) %C	43,02 (42,41)
Bulunan (Hesaplanan) %H	3,13 (2,97)
Bulunan (Hesaplanan) %N	8,62 (8,24)

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

5.1 Ftalonitril ve Ftalosiyanin Bileşiklerinin Eldesi

Oktasüstitüe alkoksi/alkilsülfanil ftalonitril bileşiklerinin eldesi için genel yöntem, 4,5-dikloroftalonitrilin ilgili hidroksi/tiyol bileşiği ile baz olarak $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ varlığında DMF veya DMSO içinde tepkimeye sokulmasıdır. Bu tepkimede, kloro grubunun protonunu kaybetmiş nükleofil ile baz katalizli yer değiştirmesi söz konusu olup verimler orta-iyi arasında değişmektedir. Dönüşüm için genellikle 30-50°C gibi bir sıcaklık aralığı yeterli olmaktadır. Ftalosiyanin çekirdeğinde bulunan hidroksietil süstitüentleri karboksilli asitler, anhidritler veya asit klorürlerle bağlanmakta pek çok olasılık sunmaktadır. Çalışmamızda piridin, ferrosen ve asetil uç grupları taşıyan ester bileşikleri elde edilmiştir.

Ftalosiyaninler, ilgili ftalonitrilin kinolin veya n-heksanol gibi yüksek sıcaklıkta kaynayan bir çözücü içinde siklotetramerizasyonu sonucu oluşmaktadır. Normal koşullar altında ftalosiyanin çekirdeği -2 yüklüdür, dolayısıyla iki değerlikli metal iyonları nötral ftalosiyanin kompleksleri oluşturmaktadır. Demir(III) gibi üç değerlikli metal iyonları söz konusu olduğunda anyonun da katılımı sonucu yine nötral kompleksler elde edilmektedir. Literatürde rastlanan örneklerden ikisi iyododemir(III) ftalosiyanin ve klorodemir(III) ftalosiyanindir [166].

5.2 Esterleştirme Tepkimesinin Gerçekleştirilmesi

Esterleştirmenin amacı, yaygın organik çözücülerdeki (kloroform, tetrahidrofuran, vs) genel çözünürlüğün artırılmasıdır. Başlangıç bileşikleri olarak kullanılan hidroksi uçlu ftalosiyaninler bu çözücülerde pratik olarak çözünmemektedir. Bu bileşiklerin

teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesi veya bazı organik dönüşümlerde daha verimli olarak kullanılabilmesi için bu bileşiklerin daha iyi çözünür bir hale çevrilmesi gerekmektedir. Ester gruplarının çözünürlükleri genellikle karşılık gelen karboksilli asitlere oranla çok daha iyi olup sentezlerinin kolaylığından ötürü seçilmiştir. DCC ile yürütülen esterleştirme tepkimelerinde bütün alkol gruplarının estere çevrilmesi söz konusu olmaktadır. Burada kullanılan DMAP veya p-TSA, karboksilli asit ile DCC arasında oluşan açılüre bileşiğinden ürünü verecek olan ayrılma işlemini kolaylaştırmaktadır. Kütle spektrometri verilerine dayanarak, bütün mevcut OH gruplarının tepkimeye girerek oktasübstitüe ester bileşikleri oluşturduğu görülmüştür. Tepkime süresinin seçimi rutin TLC testleri ile belirlenmiş olup farklı şartlar kullanıldığında değişiklik göstermektedir. Bu çalışmanın diğer bir amacı, tepkime verimi üzerine farklı esterleştirme koşullarının etkisini görmektir. Yapılan çalışmalara dayanarak, en iyi koşulun DCC:DMAP:OH grubunun oktasübstitüe ftalosiyanınlerin esterleştirilmesi için 9:9:1 oranında kullanılması olduğu görülmektedir. Literatürde rastlanan diğer prosedürlerde dcc'nin p-toluensülfonik asit veya dmap ile 32:1:1 ve 9:1:1 oranında kullanıldığı görülmektedir [46-48].

5.3 Karakterizasyon Yöntemleri ve Kızılötesi (IR) Spektrometrisi

Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu erime noktası, elementel analiz, $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis ve elektron püskürtme kütle spektrometrisi ile yapılmıştır. Yeni ürünler için elde edilen spektrum verileri önerilen yapıları onaylamaktadır. Her adımda IR spektrumlarının karşılaştırılması bileşiklerin tabiatı hakkında bazı fikirler vermektedir. Ftalosiyanın oluşumundaki en önemli IR verisi, dinitril bileşiğinde bulunan karakteristik CN titreşiminin (2220 cm^{-1} civarında gözlenir) kaybolmasıdır. Bu pik takip edilerek ftalosiyanın oluşumunun tamamlanması gözlenebilir. Metalsiz ftalosiyanınlerde bulunan NH grupları da IR ile tespit edilebilir. Ester bileşiklerine geçildiğinde, 1730 cm^{-1} civarındaki, estere ait C=O titreşimi yeni bir pik olarak ortaya çıkmaktadır. Disikloheksilkarbodiimidin tepkimeye girdikten sonra dönüştüğü ürün disikloheksilüre olup, 1700 cm^{-1} civarındaki amid C=O titreşiminden kolaylıkla tespit edilebilmektedir. IR spektrumunun ftalosiyanınlerde kullanımı bu bilgilerle sınırlıdır denebilir, çünkü $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında özel bir titreşimsel mod (Ti=O, Mo=O veya V=O gibi) yok ise merkezi metal atomu ne olursa olsun benzer IR

spektrumları elde edilmektedir (Şekil A.2, Şekil A.3, Şekil A.5, Şekil A.9, Şekil A.13, Şekil A.17, Şekil A.25). Özetle, kızılötesi spektrumlarında ftalosiyaninler ve esterleri hakkında elde edilecek en önemli bulgular, nitril titreşimlerinin kaybolması, OH titreşiminin kaybolması ve ester grubuna ait C=O ile C-O-C piklerinin ve varsa diğer IR-aktif bileşenlere ait bantların gözlenmesidir.

Çizelge 5.1: Çalışmadaki bileşiklere ait bazı seçilmiş IR bantları (cm⁻¹).

Madde no	v(NH)	v(OH)	v(CH)	v(CO)	v(COOC)
5	-	3277	2920/2880	-	-
6	-	3261	2945/2874	-	-
7	-	-	2930/2860	1693	1226
8	3290	-	2930/2880	1725	1273
9	-	-	2921/2850	1731	1218
10	-	-	2930/2860	1670	1235
11	-	-	2950/2880	-	-

5.4 Morötesi-Görünür (UV-Vis) Spektrofotometrisi

Ftalosiyaninlerin UV spektrumları makrohalkadaki $\pi-\pi^*$ geçişlerinin sonucu olarak çıkan iki önemli bant ile karakterize edilmektedir. 300-400 nm civarlarında gözlenen banda Soret veya B bandı, 600-700 nm aralığında gözlenen banda ise Q bandı adı verilir. Bütün ftalosiyaninlerde bu iki bant bulunmakta olduğundan ftalosiyanin oluşumunun kontrolü için kullanılabilir (Şekil A.1, Şekil A.4, Şekil A.8, Şekil A.12, Şekil A.16, Şekil A.21-24, Şekil A.27,28, Şekil A.30). Ftalosiyanin bileşiklerinin UV-Vis spektrumunda en büyük etkiyi merkezdeki metal iyonu yapar. Farklı metal iyonlarının kullanılması ile Q bandının maksimum soğurma yaptığı bölgeler değiştirilebilir. Çalışmamızda, çinko, nikel ve demir iyonları kullanıldığında Q bandının 670-710 nm aralığında olduğu gözlenmiş, mangan iyonları kullanıldığında ise soğurma 750 nm'ye kadar kaymıştır. Ester gruplarının eklenmesi ile molekülde anlamlı bir UV-Vis maksimum soğurma kayması gözlenmemiştir.

Normal şartlar altında D_{4h} nokta grubuna sahip olan ftalosiyaninlerde Q bandı tek bir keskin piktir, ancak metalsiz ftalosiyaninlerde bulunan hidrojenlerden dolayı simetri yarı yarıya azalarak D_{2h} haline gelmektedir. Nikel ftalosiyaninlerde d⁸ elektronik

konfigürasyonu ve kare düzlem yapı nedeniyle benzer bir yarıлма olayı gözlenmektedir.

5.5 ¹H-NMR Spektroskopisi

Bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları beklenen yapıları doğrulamıştır. Aşağıdaki çizelgede elde edilen bileşiklerin spektrumlarına ait özet bilgiler görülmektedir (Şekil A.6, Şekil A.10, Şekil A.14).

Çizelge 5.2: Çalışmada sentezlenen bileşiklere ait UV verileri (nm).

Madde no	Çözücü	B bandı	Q bandı
5	dmf	330	657
6	dmf	292	659/708/758
7	CHCl ₃	365	705
8	CHCl ₃	354	696/726
9	CHCl ₃	317	697
10	thf	380	690
11	thf	292	756

Çizelge 5.3: Çalışmada sentezlenen bileşiklere ait ¹H-NMR verileri (δ, ppm).

Madde no	S-CH ₂	O-CH ₂	Pc halka	Diğer
7	3,77 (t, 16H)	4,58 (t, 16H)	7,24 (s, 8H)	4,13, 4,31, 4,38, 4,82 (16 H, ferrosen CH)
8	3,71 (t, 16H)	4,79 (t, 16 H)	7,82 (s, 8H)	-5,56 (br-s, 2H, NH), 8,61 (m, 32H, piridin CH)
9	3,45 (t, 16H)	4,48 (t, 16 H)	7,55 (s, 8H)	2,08 (s, 24H, asetil CH ₃)

Not: 7 bileşiği dmsö-d₆, 8 ve 9 bileşikleri CDCl₃ içinde kaydedilmiştir.

5.6 Elektron Püskürtme Kütle Spektrometrisi

Elektro-püskürtme kütle spektrometrisi sonuçlarına göre, oluşan esterlerde bütün hidroksi gruplarının tepkimeye girerek, beklenen molekül piklerini oluşturduğu

gözlenmiştir (Çizelge 4.11, Çizelge 4.12, Çizelge 4.13, Şekil A.7, Şekil A.11, Şekil A.15, Şekil A.19, Şekil A.20).

5.7 Elektrokimyasal İncelemeler

Şekil A-18’de (7) bileşiğinin CV ve DPV ölçümleri gösterilmiştir. Kompleks genel ftalosiyanin komplekslerinde gözlenen iyi tanımlanmış redoks çiftlerini vermektedir. TBAP/DCM çözücü sisteminin mevcut potansiyel aralığı içinde ilk potansiyel tarama yapıldığında, voltammogramlar 100 mV/s tarama hızında SCE’ye karşı -0.83, -1.13 ve -1.92 V’de üç indirgenme, 0.26 ve 0.68 V’de ise iki yükseltgenme piki göstermektedir.

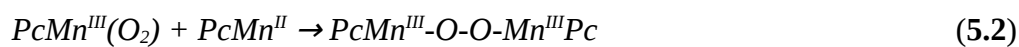
Metal ftalosiyanin türevlerinin indirgenme ve yükseltgenme davranışları, ftalosiyanin halkası ile merkezi metal iyonu arasındaki etkileşimden dolayı gerçekleşmektedir. Birinci sıra geçiş metallerinin ftalosiyanin kompleksleri, diğer komplekslerden farklı bir özellik arz eder. Bu özellik, metale ait d orbitallerinin ftalosiyanin halkasının HOMO-LUMO düzeyleri arasında kalabilmesinden ileri gelmektedir. Lever ve grubu tarafından yapılan pek çok araştırmada, DMF ve DMSO gibi polar çözücüler içinde Mn, Fe ve Co gibi metal iyonlarının ftalosiyanin komplekslerinde birinci yükseltgenme ve birinci indirgenme işlemlerinin metal merkezli olduğu bulunmuştur. Diklorometan ve THF gibi apolar karakterli çözücüler kullanıldığında ise, birinci yükseltgenme işlemi halkada gerçekleşmektedir [68].

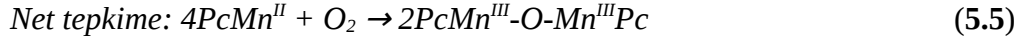
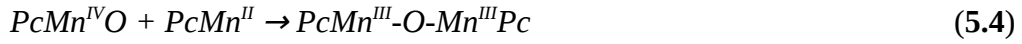
Redoks işlemine uğramayan Ni, Cu ve Zn gibi metal iyonlarının ftalosiyanin komplekslerinde ise bütün redoks işlemleri ftalosiyanin halkasında gerçekleşmektedir. Bu sonuçlara göre, çinko iyonu içeren ftalosiyanin komplekslerinde gözlenen bütün redoks işlemleri halka ve varsa redoks-aktif sübstitüentlerden ileri gelmektedir. 0,68 V’de gözlenen ikinci yükseltgenme işlemi, diğer piklere göre yaklaşık sekiz kat daha yüksek bir pik vermektedir. Ortama ferrosen ilave edildiğinde neredeyse aynı potansiyelde yeni bir redoks çifti meydana gelmektedir. Bu sonuçlara göre, 0,68 V’deki redoks çiftinin ferrosen sübstitüentlerinden ileri geldiği söylenebilir. Sistem için tahmin edilen redoks işlemleri Şekil 5.1’deki gibidir.

$$\begin{array}{c} [\text{Zn(II)Pc(-1)Fc(+)}_8]^{9+} \xrightarrow[0.68\text{ V}]{} [\text{Zn(II)Pc(-1)Fc}_8]^+ \xrightarrow[0.26\text{ V}]{} [\text{Zn(II)Pc(-2)Fc}_8] \\ e^- \updownarrow -0.83\text{ V} \\ [\text{Zn(II)Pc(-5)Fc}_8]^{3-} \xleftarrow[-1.92\text{ V}]{} [\text{Zn(II)Pc(-4)Fc}_8]^{2-} \xleftarrow[-1.15\text{ V}]{} [\text{Zn(II)Pc(-3)Fc}_8]^{-} \end{array}$$

5.8 Mangan Ftalosiyininlerde Gözlenen Redoks Davranışı

Dmf içinde (6) bileşiğinin UV-Vis spektrumunda, Q bant bölgesinde üç adet pik gözlenmiş ve zamanla bu piklerin sayısı 2'ye düşmüştür (Şekil A.21). Moleküler elektroniklerden kurutulmuş dmf ve piridin ile ölçüm tekrarlandığında herhangi bir değişim gözlenmemiş, renk kahve tonunda kalmıştır (Şekil A.22, Şekil A.23). Bütün bu gözlemler, dmf içinde mangan(III) ftalosiyanın bileşiğinin μ -okso dimer oluşturduğu, ancak piridin içinde bu oluşumun gerçekleşmediğini göstermektedir. Çünkü piridin, eksenel bir ligand olarak davranarak mangan(III) üzerindeki ikinci eksenel konuma (birincisi kloro ligandı tarafından işgal edilmiştir) bağlanmakta ve bileşiğin μ -okso dimer oluşturma olasılığını ortadan kaldırmaktadır.

$$PcMn^{II} + O_2 \rightarrow PcMn^{III}(O_2) \quad (5.1)$$




5.9 MnPc'lerin Spektroelektrokimyasal ve Elektrokolorimetrik Özellikleri

5.9.1 Voltammetrik karakterizasyon

11 bileşiğinin inert ortamda DMSO/TBAP elektrolit sisteminde ve Pt çalışma elektrodu üzerindeki CV ve DPV diyagramları Şekil A.26'da gösterilmiştir. DMSO/TBAP elektrolit sisteminin potansiyel aralığı içinde, 100 mVs⁻¹ tarama hızında üç adet indirgenme prosesi (SCE'ye göre -0,12 V'de II, -0,66 V'de III ve -0,98 V'de IV) ve bir yükseltgenme prosesi (SCE'ye göre 0,97 V'de I) gözlenmiştir. I çifti, 10-500 mVs⁻¹ arasında giderek artan tarama hızlarında 57-110 mV aralığında anodik-katodik pik ayrımları (ΔE) vermek suretiyle iyi tanımlanmış ve tersinir bir karaktere sahiptir (ferrosen referansı için ΔE_p değerleri 60-100 mV aralığındadır). Bütün tarama hızlarında $I_{p,a}/I_{p,c}$ oranının bire yakın olması ve tarama hızının kareköküne karşılık pik akımlarının doğrusal karakterini koruması, komplekslerin tamamen diffüzyon kontrollü kütle iletimi gösterdiğine işaret etmektedir [168,169]. Redoks proseslerinin tersinirliği, eksenel ligand olan Cl'nin bu redoks proseslerinden sonra metal merkezine bağlanması veya kopmasının çok hızlı gerçekleştiğini ve böylece proseslerin tersinir karakterinin etkilenmediğini göstermektedir. Ancak, ikinci (III) ve üçüncü (IV) indirgenme prosesleri düşük tarama hızlarında tersinmez, yüksek hızlarda tersinir karakter göstermektedir. Yüksek tarama hızlarında IV prosesinden sonra ilave bir pik (IV') gözlenmektedir. Bu davranışların III prosesinden sonra hızlı bir kimyasal reaksiyondan, örneğin, eksenel ligand olan Cl'nin kopması olduğu düşünülmektedir. $Mn^{II}Pc^{2-}$ türlerinin eksenel olarak ligand bağlamasını tercih etmediği literatürde bildirilmiştir [168].

Literatürdeki MnPc kompleksleri ile karşılaştırıldığında, ilk iki indirgenme prosesi metal kaynaklı proseslere karşılık gelmektedir ($Mn^{III}Pc^{2-}/Mn^{II}Pc^{2-}$ ve $Mn^{II}Pc^{2-}/Mn^IPc^{2-}$). Üçüncü proses ise halka kaynaklıdır (Mn^IPc^{2-}/Mn^IPc^{3-}).

Kompleksin yükseltgenmesi halka kaynaklı olup $Mn^{III}Pc^{2-}/Mn^{II}Pc^{-}$ şeklinde gerçekleşmektedir. $Mn^{II}Pc^{2-}$ türlerinin indirgenmesi olan ikinci indirgenme prosesi, bazı karşıt görüşleri de beraberinde getirmiştir; bazı yazarlar $Mn^{II}Pc^{3-}$ türüne halka kaynaklı indirgenme olduğunu savunurken, bazıları da Mn^IPc^{2-} türünün oluştuğunu bildirmektedir. Birinci ve ikinci indirgenme prosesi arasındaki pik ayrımının 0,540 V olduğuna dikkat edildiğinde, metal esaslı düşüncelerin doğru olduğu anlaşılmaktadır, çünkü 0,80-1,00 V arasındaki gözlenen pik ayrımları öncelikle metal, sonra halka kaynaklı indirgenme proseslerine atfedilmektedir [168-177]. Bu düşünceler, in situ spektroeletrokimyasal çalışmalarla da doğrulanmıştır.

5.9.2 Spektroeletrokimya ve elektrokolorimetri

In-situ spektroeletrokimyasal deneyler redoks proseslerinin kimliklerinin doğrulanması için kullanılmıştır. Şekil A.27’de 11 bileşiğinin in-situ UV-Vis spektral değişimler ve kromatiklik diyagramı verilmiştir. Şekil A.27 (A)’da 11’in II çiftine karşılık gelen -0,40 V’deki kontrollü potansiyel indirgemesinde gözlenen, in-situ UV-Vis spektral değişimleri görülmektedir. 505 nm’deki bant ve 765 nm’de kırmızıya kaymış Q bandı $Mn^{III}Pc^{2-}$ komplekslerinin karakteristik özelliğidir. İndirgeme ile, 765 nm’deki Q bandı 698 nm’ye kaymakta ve 585 ile 895 nm’de yeni bantlar oluşmaktadır. $Mn^{II}Pc^{2-}$ türünün oluşması Q bandının daha kısa dalga boylarına kayması ve MLCT bölgesinde yeni bantların oluşmasıyla karakterize edilmektedir [168-177]. Spektrumda 340, 388, 447, 520, 720 ve 848 nm’de açık izosbestik noktalar mevcuttur. Bu spektral değişimler, $Mn^{III}Pc^{2-}$ ’den $Mn^{II}Pc^{2-}$ türüne geçişi belirtmektedir. Bu nedenle, -0,10 V’de gözlenen II çifti $Mn^{III}Pc^{2-}/Mn^{II}Pc^{2-}$ dönüşümü olarak düşünülmüştür. Redoks prosesleri esnasında, in-situ kolorimetrik ölçümde kompleksin çözeltide renk değişimlerine uğradığı görülmüştür. Şekil A.27 (D)’de, spektroeletrokimyasal ölçümler sırasında 11 bileşiğinin kaydedilen kromatiklik diyagramları görülmektedir. Potansiyel uygulanmadığı zaman, 11’in çözeltisi açık kahve renklidir ($Y=41,2$, $x=0,362$ ve $y=0,351$) (Şekil A.27-D’de noktası). Potansiyel 0’dan -0,40 V’ye getirildiğinde, nötral $Mn^{III}Pc^{2-}$ türünün rengi açık yeşile dönmekte ve birinci indirgenme prosesinin sonunda $Mn^{II}Pc^{2-}$ türü elde edilmektedir ($Y=38,5$, $x=0,333$ and $y=0,349$) (Şekil A.27-D’deki noktası). Şekil A.27 (B), II prosesinin potansiyel uygulamakla gözlenen daha ileri spektral değişimlerini göstermektedir. Spektral değişimler, 520 nm’de geniş bir bant

oluşumuyla beraber MnPc komplekslerinin metal kaynaklı indirgenmesi için karakteristiktir. Aynı zamanda, 637 nm'deki bandın şiddeti artarken, 895 nm'deki bant 852 nm'ye kaymaktadır. Bu değişimler, II prosesinin potansiyelinde $Mn^{II}Pc^{2-}$ türlerinin Mn^IPc^{2-} türlerine dönüşmesini simgelemektedir. Spektrumda 375, 460, 650, 805 ve 883 nm'de belirgin izosbestik noktalar görülmüştür. -2 yüklü Mn^IPc^{2-} türünün rengi, in-situ kolorimetrik ölçümde mavimsi yeşil ($Y=31.1$, $x=0.304$ and $y=0.310$) olarak ölçülmüştür (Şekil A.27-D'de noktası). Mn^IPc^{2-} türünün daha ileri indirgenmesinde oluşan halka indirgenme prosesi Şekil A.27 (B)'deki ek resimde gösterilmiştir. Bu şekildeki spektral değişimler Mn^IPc^{2-}/Mn^IPc^{3-} dönüşümü için karakteristiktir. Söz konusu proses sırasında, 520 nm'de Mn^IPc türleri ortamda hâlâ mevcuttur. 550-600 nm arasında yayvan bir bandın gözlenmesi ve Q bandının şiddetinin azalması, halka indirgenme prosesleri için karakteristiktir. Mn^IPc^{3-} türünün rengi açık mavi olarak kaydedilmiştir ($Y=26,91$, $x=0,293$ ve $y=0,291$). Orijinal spektrum (Şekil A.27 (A)) %90'dan fazla miktarda, pozitif bir potansiyel uygulanarak Mn^IPc^{3-} türlerinin oluşumundan sonra geri getirilebilmektedir. Yükseltgenme prosesinin temelini doğrulamak için, 1,20 V'de kontrollü potansiyel uygulaması altında in-situ UV-Vis değişimleri kaydedilmiştir (Şekil A.27-C). Bu proses sırasında, $Mn^{III}Pc^{2-}$ türlerini karakterize eden Q bandı ve 505 nm'deki bandın şiddeti azalmış, ancak kayma gerçekleşmemiştir, ve 662 nm'deki bandın şiddeti artmıştır. Bu spektral değişimler MnPc komplekslerindeki halka esaslı yükseltgenme prosesi için karakteristik olup I çifti kolaylıkla $Mn^{III}Pc^{2-}/Mn^{III}Pc^{1-}$ olarak düşünülebilir [168-177]. Benzer şekilde $Mn^{III}Pc^{1-}$ türünün rengi in-situ kolorimetrik ölçümde açık yeşil olarak ölçülmüştür ($Y= 52.3$, $x=0.365$ ve $y=0.414$; Şekil A.27-D'deki noktası).

μ -okso MnPc türlerinin oluşumundaki olası etkileri belirlemek için, UV-Vis değişimleri N_2 gazı geçirmeden kaydedilmiştir. Şekil A.28'de ortamda çözünmüş oksijenin bulunduğu (Şekil A.28-A ve B; durum 1) ve bulunmadığı (Şekil A.28-C ve D; durum 2) haller kontrollü potansiyelde indirgeme yöntemiyle kaydedilmiştir. Şekil A.28-A'daki spektral değişimleri Şekil A.28-C'dekilerle karşılaştırdığımızda, durum 1'de 568, 698 ve 895 nm'de gözlenen üç adet yeni bandın ortaya çıktığı, -0,40 V'de kontrollü potansiyel uygulaması altında durum 2'de ise 656 nm'de yeni bir bandın gözlemlendiği görülmekte olup μ -okso MnPc türlerine işaret etmektedir. Metalden

liganda yük transferi (MLCT) bandı, nötral $Mn^{III}Pc^{2-}$ türlerinde 505 nm’de gözlenmekte (durum 1) olup durum 2’de bu bant gözlenmemektedir. İkinci indirgenme prosesi sırasında, durum 1 ve 2 için ciddi spektral farklılıklar gözlenmektedir (Şekil A.28-B ve D). Oksijen yokluğunda III prosesinin oluştuğu potansiyelde $Mn^{II}Pc^{2-}$ türleri Mn^IPc^{2-} türlerine indirgenirken (Şekil A.28-B), aynı potansiyelde μ -okso MnPc dimerinin $Mn^{II}Pc^{2-}$ ’ye indirgenmesi gerçekleşmektedir. Bütün bu spektral değişimler çözeltide çözünmüş O_2 ile $Mn^{III}Pc^{2-}$ türünün reaksiyonuna ve μ -okso MnPc bileşiğinin oluşumuna işaret etmektedir (Şekil A.28-D). μ -okso MnPc türlerinin oluşumu Nyokong tarafından da bildirilmiş olup [171] MnPc’nin indirgenme prosesi sırasında, 640 nm civarında gözlenen bantların çözeltide μ -okso MnPc türlerinin oluşmasını gösterdiği anlatılmıştır.

5.9.3 MnPc ince filminin voltammetrik ve elektrokromik ölçümleri

11 bileşiğinin çözeltide elektrokimyasal olarak oluşturulan anyonik ve katyonik biçimlerinin farklı renklere sahip olması, bileşiğin muhtemel elektrokromik uygulamasına işaret etmektedir. Bu amaçla, bileşiğin ITO üzerine ince filmi hazırlanmış ve elektrokromik davranışı farklı alkali metal halojenürlerinin sulu çözeltilerinde incelenmiştir. Yükseltgeme ve indirgeme işlemleri sırasında yük denkliliğini sağlamak amacıyla MPc ince filmlerine elektrolit iyonlarının girdiği bilinmektedir. İyonların büyüklükleri giriş kabiliyetine etki etmektedir. Benzer sonuçlar, MgPc ince filminin tersinir yükseltgenme ve indirgenme işlemleri için küçük anyonların yüksek tarama hızlarında tam yükseltgemeye izin verdiği, buna karşılık anyon çapı büyüdükçe yükseltgenmenin engellendiğini belirten Kahl ve arkadaşları tarafından da bildirilmiştir [176]. Lin ve arkadaşları MnPc ince filminin elektrokromik davranışına alkali metal iyonlarının büyüklük açısından etkili olduğunu bildirmiştir [177]. Çalışmamızdan elde edilen sonuçlar Lin ve arkadaşlarının elde ettikleriyle uyushmaktadır. İndirgenme potansiyellerinin sırası şu şekilde bulunmuştur: $Li^+ < (-0.80 V) < K^+ (-0.77 V) < Cs^+ (-0.72 V)$.

Şekil A.29-A’da 11 bileşiğinin 0,1 M LiCl çözeltisi içindeki CV diyagramları görülmekte olup gerilim -1,35 ile 1,50 V arasında taranmıştır. Diyagramda, $0,025 V s^{-1}$ tarama hızında SCE’ye karşı 1,26 V’de bir adet yükseltgenme piki ve -0,80 ile -1,18 V’de iki adet indirgenme piki gözlenmektedir. MnPc ince filmi, gerilim 0 ile -1,35 V

arasında tarandığında kahve renginden açık yeşile ve oradan yeşilimsi mavi renge değişmektedir. Gerilim pozitif yöne doğru tarandığı zaman MnPc filmi açık sarı renk almaktadır. Aynı ölçümler 0,1 M KCl çözeltisinde alındığında, yalnızca -0,77 V'de bir indirgenme piki ve 1,25 V'de bir yükseltgenme piki gözlenmektedir (Şekil A.29-B). 0,1 M CsCl çözeltisi durumunda, bu pikler sırasıyla -0,73 V ve 1,22 V'ye kaymaktadır. Bunlara karşıt olarak, indirgenme çifti diğer çözeltilere göre KCl çözeltisinde daha tersinir karaktere sahiptir (Şekil A.29-B).

In situ spektroeletrokimyasal ve elektrokolorimetrik deneyler, elektron iletim işlemleri ve elektrokimyasal olarak oluşturulan türlerin renk koordinatlarının bulunması amacıyla uygulanmıştır. Şekil A.30-A'da, klorlanmış MnPc bileşiğinin (11) 0,1 M LiCl çözeltisinde -1,30 V'de kontrollü potansiyel indirgemesi üzerine ince filmde gözlenen in situ UV-Vis spektral değişimleri gösterilmiştir. Öncelikle, 772 nm'deki bant 727 nm'ye kaymaktayken (önce kırmızı, sonra mor spektrum, düz çizgili ok) 550 nm'deki bandın şiddeti azalmaktadır (önce kırmızı, sonra mor spektrum, düz çizgili ok). Aynı zamanda 410 ve 476 nm'deki piklerin şiddeti azalmaktadır. Filmin rengi kahve renginden ($x=0,354$, $y=0,338$) açık sarıya ($x=0,300$, $y=0,350$) değişmektedir (Şekil A.30-C). Bunun ardından 727 nm'deki bandın şiddeti azalırken (önce mor, sonra mavi spektrum, noktalı çizgili ok) 550 nm'deki bandın şiddeti artmaktadır (önce mor, sonra mavi spektrum, noktalı çizgili ok). Aynı zamanda, 878 nm'de yeni bir bant gözlenmeye başlanmaktadır. Filmin rengi açık yeşilden yeşilimsi maviye doğru kaymaktadır ($x=0,287$, $y=0,315$; Şekil A.30-C). Yükseltgenme işlemi sırasında, 772 nm'deki bant 720 nm'ye kayarak büyümekte, buna karşılık 476 nm'deki bandın şiddeti azalmaktadır (Şekil A.30-B) Filmin rengi yükseltgenme prosesinde açık sarıya ($x=0,361$, $y=0,368$; Şekil A.30-D) dönüşmektedir.

5.10 Sonuçlar

Sonuç olarak, zor çözünen bir ftalosiyanın bileşiğinin, hidroksil grubu reaktif gruplar içermesi halinde, esterleştirme yapılarak daha iyi çözünür bileşiklerin elde edilmesi mümkündür. Sentezlenen bileşiklerin literatür verilerine dayanarak, katalizör, boyar madde, optik kayıt ortamı ve gaz sensörü gibi uygulama alanlarında kullanılabileceği düşünülmektedir. Çalışmamızda, çözünürlüğün artırılması için esterleştirme veya

klorlamanın faydalı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Örnek olarak, klorlanmış (11) bileşiği, klorlanmamış (6) bileşiğinden farklı olarak dietil eter ve tetrahidrofuranda çözünebilmektedir.

Çinko ftalosiyanın bileşiğinin ferrosenkarboksilli asit ile esterleştirilmesi sonucunda elde edilen ester (7), elektrokimyasal çalışmalar için model bileşik olarak kullanılmış ve bileşikte bulunan ferrosen gruplarının aynı potansiyelde redoksa uğradığı tespit edilmiştir. Dışarıdan ilave edilen ferrosen de çok yakın bir potansiyelde sinyal verdiği için ferrosen esterlerinin de dolaylı olarak ispat edildiği söylenebilir.

Çalışmamızda mangan ftalosiyanın (6) bileşiğinin oldukça reaktif bir madde olduğu görülmüştür. Bileşik kolaylıkla kırmızı kahveden yeşil renge dönebilmekte, dolayısıyla redoks halini değiştirebilmektedir. Bu da bileşiğin elektrokromik malzeme olarak kullanılabilirliği konusunda ümit vericidir. Gerçekten de, bileşik ITO film üzerinde kahve renginden yeşilimsi maviye ve oradan da açık sarı renge değişim gösteren elektrokromik bir karaktere sahiptir. 11 bileşiğinin voltammetrik ve spektroeletrokimyasal çalışmaları, bileşiğin üç adet tersinir bir elektronlu indirgenme prosesi ($Mn^{III}Pc^{-2}/Mn^{II}Pc^{-2}$, $Mn^{II}Pc^{-2}/Mn^IPc^{-2}$ ve Mn^IPc^{-2}/Mn^IPc^{-3}) ve bir adet yükseltgenme prosesi ($Mn^{III}Pc^{-2}/Mn^{III}Pc^{-1}$) gösterdiğini ortaya koymaktadır. Oksijenin varlığı μ -okso dimerlerin oluşmasına yol açmakta ve türlerin spektral değişimlerine etki etmektedir. Komplekslerin bu çözelti özellikleri benzer MnPc kompleksleriyle de uyum içinde olup aradaki küçük farklılıklar sübstitüent etkisinden kaynaklanmaktadır. Elektrokimyasal olarak oluşturulan anyonik ve katyonik kompleks formlarının farklı renklere sahip olmaları, bunların muhtemel elektrokromik uygulaması için önem taşımaktadır. Redoks türlerinin her birine ait xyz koordinatlarının ölçülmesi, bunların muhtemel elektrokromik uygulamalarına karar vermek için çok önemlidir.

KAYNAKLAR

- [1] **McKeown, N.B.**, *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, 1998.
- [2] **Moser, F.H., Thomas, A.L.**, *The Phthalocyanines, Vol. 1: Properties*, Boca Raton, Florida. CRC Press, 1983.
- [3] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Cilt 1, VCH, Weinheim, 1989.
- [4] **Hamuryudan, E., Merey, Ş., Bayır, Z.A.**, 2003. Synthesis of phthalocyanines with tridentate branched bulky and alkylthio groups, *Dyes Pigm.*, **59**, 263-268.
- [5] **Arslanoğlu, Y., Sevim, A.M., Hamuryudan, E., Gül, A.**, 2006. Near-IR Absorbing Phthalocyanines, *Dyes Pigm.*, **68**, 129-132.
- [6] **Beyrich, J., Blattner, R., Budry, J.-L., Freitag, W., Morton, C., Murphy, G.A., Schmidhalter, B., Schulz, M., Spahni, H., Stern, C., Wolleb, A., Wolleb, Z., Zoelper, R.** 2002. Metallocenyl phthalocyanines, their production and their use in optical recording, *PCT Patenti*, No: 2002083796 A1 (Chemical Abstracts: 137:326557).
- [7] **Liu, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M., Vicente, M.G.H.**, 2005. Synthesis and Cellular Studies of Nonaggregated Water-Soluble Phthalocyanines, *J. Med. Chem.*, **48**(4), 1033-1041.
- [8] **Tatsuura, S., Yamaguchi, Y., Morikawa, T.**, 2007. Electrochromic display device with high image memory performance, *Japon Patenti*, **No: 2007212493**, A, 23.8.2007, 1-10 (Chemical Abstracts: 147:265787)
- [9] **Açıkbaş, Y., Evyapan, M., Ceyhan, T., Çapan, R., Bekâroğlu, Ö.**, 2007. Characterisation of Langmuir-Blodgett films of new multinuclear copper and zinc phthalocyanines and their sensing properties to volatile organic vapours, *Sens Actuat. B: Chem.*, **B123**(2), 1017-1024.

- [10] **Pernin, D., Simon, J.**, 2001. Ionelectronics: cooperative complexation properties of a functionalized crown ether substituted phthalocyanine, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech , Sec. A: Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **355**, 457-478.
- [11] **de la Escosura, A., Claessens, C.G., Ledoux-Rak, I., Zyss, J., Martinez-Diaz, M.V., Torres, T.**, 2005. [2,2]Paracyclophane-bisphthalocyanines: non-classical push-pull systems for second harmonic generation, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **9**(10 & 11), 788-793.
- [12] **Manno, D., Della, R., Serra, A.**, 1998. Langmuir-Blodgett films of a phthalocyanine symmetrically functionalized with eight ester units, *Mater. Sci. Eng. C*, **5**(3-4), 317-320.
- [13] **Lutsenko, O.G., Pimkov, I.V., Golubchikov, O.A., Maizlish, V.E.**, 2007. A method for preparation of a heterogeneous phthalocyanine catalyst for oxidation of sulfur-containing compounds, *Rus Patenti*, **2313393** C1 27 Dec 2007, 1-4.
- [14] **Borgatti-Jeffreys, A., Hooser, S.B., Miller, M.A., Lucroy, M.D.**, 2007. Phase I clinical trial of the use of zinc phthalocyanine tetrasulfonate as a photosensitizer for photodynamic therapy in dogs, *Am. J. Vet. Res.*, **68**(4), 399-404.
- [15] **Kalkan, A.**, Bifenil Süstitüentler içeren Ftalosiyeninler, 2007. *Doktora Tezi*. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Danışman: Prof. Dr. Zehra Altuntaş Bayır.
- [16] **Yoshino, H., Kamosaki, T., Shibata, N., Itou, H., Matsumoto, K.**, 2007. Fine phthalocyanine pigment particles for photoresists, colored transfer materials, color filters, and liquid crystal displays, *PCT Patenti*, No: **2007088662**, A1, 9.8.2007, 1-120 (Chemical Abstracts: 147:236823, 2007).
- [17] **Haritoglou, C.**, 2006. Method, dye and medicament for staining the internal limiting membrane, the vitreous and/or the capsule of an eye, *PCT Patenti*, No: **2006133903**, A2, 21.12. 2006, 1-29 (Chemical Abstracts: 146:77565).
- [18] **Tojo, K., Shiratsuchi, K.**, 2007. Ink-jet recording method and ink-jet recording material giving photographic quality image with good lightfastness and resistance to discoloration, *ABD Patenti*, No: **2007171267**, A1, 26.7.2007, 1-42 (Chemical Abstracts: 147:200112).
- [19] **Jiang, Y., Xie, G., Xie, D., Li, W., Wu, Z.**, 2005. Preparation and gas-sensing properties of bis[phthalocyaninato] Sm[Pc*]₂ LB films, *Proc. Int. Symp. Elec. (ISE 12)*, 12th, Salvador, Brazil, Sept. 11-14, 396-399. Faria, R.M., Giacometti, J.A., Oliveira, O.N., Jr. (Eds.), Institute of Electrical and Electronics Engineers: New York, N.Y., ISBN: 0-7803-9116-0 (Chemical Abstracts: 148:158139).

- [20] **Chen, Y., Li, R., Wang, R., Ma, P., Dong, S., Gao, Y., Li, X., Jiang, J.,** 2007. Effect of Peripheral Hydrophobic Alkoxy Substitution on the Organic Field Effect Transistor Performance of Amphiphilic Tris(phthalocyaninato) Europium Triple-Decker Complexes, *Langmuir*, **23**(25), 12549-12554.
- [21] **Apetrei, C., Casilli, S., De Luca, M., Valli, L., Jiang, J., Rodriguez-Mendez, M.L., De Saja, J.A.,** 2006. Spectroelectrochemical characterisation of Langmuir-Schaefer films of heteroleptic phthalocyanine complexes. Potential applications, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **284+285**, 574-582.
- [22] **Klymchenko, A.S., Sleven, J., Binnemans, K., De Feyter, S,** 2006. Two-Dimensional Self-Assembly and Phase Behavior of an Alkoxylated Sandwich-Type Bisphthalocyanine and Its Phthalocyanine Analogues at the Liquid-Solid Interface, *Langmuir*, **22**(2), 723-728.
- [23] **Basova, T.V., Gürek, A.G., Atilla, D., Hassan, A.K., Ahsen, V.,** 2007. "Synthesis and characterization of new mesomorphic octakis(alkylthio)-substituted lead phthalocyanines and their films", *Polyhedron*, **26**(17), 5045-5052.
- [24] **Kiuchi, E., Shimada, K., Kudo, A., Kataoka, A., Tokuoka, M.,** 2008. Polyhalogenated zinc phthalocyanines with high lightness, their photosensitive compositions, and color filters containing them, *Japon Patenti*, **No: 2008019383 A**, 1-16 (Chemical Abstracts: 148:179535).
- [25] **Hirose, M., Toyota, T., Hasegawa, W., Murai, K., Tanaka, M., Fujimoto, K., Miyazaki, T.,** 2007. Yellow pyridone azo dyes, their compositions, water-thinned printing inks, ink-jet printing process, and manufacture of color filters, *Japon Patenti*, **No: 2007308643 A**, 1-26 (Chemical Abstracts: 148:12772).
- [26] **Lai, J.C., Lo, P.C, Ng, D.K.P., Ko, W.H., Leung, S.C.H., Fung, K.P., Fong, W.P.,** 2006. BAM-SiPc, a novel agent for photodynamic therapy, induces apoptosis in human hepatocarcinoma HepG2 cells by a direct mitochondrial action, *Cancer Biol. Ther.*, **5**(4), 413-418.
- [27] **Wieder, M.E., Hone, D.C., Cook, M.J., Handsley, M.M., Gavrilovic, J, Russell, D.A.,** 2006. Intracellular photodynamic therapy with photosensitizer-nanoparticle conjugates: cancer therapy using a 'Trojan horse', *Photochem. Photobiol. Sci.*, **5**(8), 727-734.
- [28] **Canevari, T.C.; Arguello, J., Francisco, M.S.P., Gushikem, Y.,** 2007. Cobalt phthalocyanine prepared in situ on a sol-gel derived SiO₂/SnO₂ mixed oxide: Application in electrocatalytic oxidation of oxalic acid, *J. Electroanal. Chem.*, **609**(2), 61-67.

- [29] **Mashazi, P.N., Westbroek, P., Ozoemena, K.I., Nyokong, T.,** 2007. Surface chemistry and electrocatalytic behavior of tetra-carboxy substituted iron, cobalt and manganese phthalocyanine monolayers on gold electrode, *Electrochim. Acta*, **53**(4), 1858-1869.
- [30] **Gupta, H., Bedi, R.K., Mahajan, A.,** 2007. Characterization of hot wall grown silver phthalocyanine films, *J. Appl. Phys.*, **102**(7), 073502/1-073502/4.
- [31] **Kimura, S., Miyabayashi, K., Ishikawa, K., Murohoshi, T.,** 2005. Aluminum phthalocyanine derivative for organic dye in optical disk, *Japon Patenti*, **2005298490** A2 27 Oct 2005, 1-21.
- [32] **Troshin, P.A., Koeppe, R., Peregudov, A.S., Peregudova, S.M., Egginger, M., Lyubovskaya, R.N., Sarıçiftçi, N.S.,** 2007. Supramolecular Association of Pyrrolidinofullerenes Bearing Chelating Pyridyl Groups and Zinc Phthalocyanine for Organic Solar Cells, *Chem. Mater.*, **19**(22), 5363-5372.
- [33] **Vertsimakha, Ya.I., Lutsyk, P.M.,** 2007. Excitons with charge transfer in SnCl₂-phthalocyanine films, *Ukr. Fiz. Zh.*, **52**(1), 53-59 (Chemical Abstracts: 148:110202)
- [34] **Yokota, S., Kim, S.-J.,** 2007. Electrophotographic photoreceptor and electrophotographic imaging apparatus employing the photoreceptor., *Amerikan Patenti*, No:US 2007190439 A1, 1-22 (Chemical Abstracts: 147: 265676).
- [35] **Nishino, Y., Sato, K., Mashimo, K.,** 2007. Organic photoconductors containing charge-transporting polyamine-polyurethanes and electrophotographic apparatus therewith, *Japon Patenti*, No: **2007199118** A 2007, 1-44 (Chemical Abstracts: 147:265645).
- [36] **Hall-Goulle, V., Tzikas, A.,** 2006. Compositions containing phthalocyanine dyes for production of color filters., *PCT Patenti*, No: WO **2006024619**, 1-27 (Chemical Abstracts: 144:275710).
- [37] **Dini, D., Hanack, M., Ji, W., Weizhe, C.,** 2005. Optical limiting of transition metal-phthalocyanine complexes: a photochromic effect involving the excited state of the conjugated molecule, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **431**, 559-574.
- [38] **Drobizhev, M., Makarov, N.S., Rebane, A., Wolleb, H., Spahni, H.,** 2006. Phthalocyanine molecules with extremely strong two-photon absorption for 3D rewritable optical information storage, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6308** (Photonics for Space Environments XI), 630803/1-630803/8.

- [39] **Calvete, M.J.F., Dini, D., Hanack, M., Sancho-Garcia, J.C., Chen, W., Ji, W.,** 2006. Synthesis, DFT calculations, linear and nonlinear optical properties of binuclear phthalocyanine gallium chloride, *J. Mol. Model.*, **12**(5), 543-550.
- [40] **Andzelm, J., Rawlett, A.M., Orlicki, J.A., Snyder, J.F., Baldrige, K.K.,** 2007. Optical Properties of Phthalocyanine and Naphthalocyanine Compounds, *J. Chem. Theo. Comp.*, **3**(3), 870-877.
- [41] **Yenilmez, H.Y., Özçeşmeci, İ., Okur, A.İ., Gül, A.,** 2003. Synthesis and characterization of metal-free and metallo phthalocyanines with four pendant naphthoxy-substituents. *Polyhedron*, **23**(5), 787-791.
- [42] **Özçeşmeci, M., Hamuryudan, E.,** 2008. The synthesis and characterization of functionalized polyfluorinated phthalocyanines. *Dyes Pigments*, **77**, 457-461.
- [43] **Arslanoğlu, Y., Koca, A., Hamuryudan, E.,** 2007. Synthesis of novel unsymmetrical phthalocyanines substituted with crown ether and nitro groups. *Polyhedron*, **26**, 891-896.
- [44] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A.,** 1993. A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted benzenes and Octasubstituted Phthalocyanines, *Synthesis*, 194-196.
- [45] **March, J.,** 1985. *Advanced Organic Chemistry*, Wiley-Interscience Publication, 348-351, ISBN 0-471-88841-9.
- [46] **Sağlam, Ö., Gül, A.,** 2001. Porphyrazines with appending eight crown ethers, *Polyhedron*, **20**, 269-275.
- [47] **Akkuş, H., Gül, A.,** 2001. Octakis(ferrocene)-substituted porphyrazines, *Trans. Met. Chem.*, **26**, 689-694.
- [48] **Öztürk, R., Gül, A.,** 2004. Construction of nonanuclear supramolecular structures from simple modular units, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 947-949.
- [49] **Usol'tseva, N., Bykova, V., Ananjeva, G., Zharnikova, N., Kudrik, E.,** 2004. Mesomorphism and glass formation of phthalocyanine metal complexes with bulky substituents, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **411**, 1371-1378.
- [50] **Xiang, N.-J. Deng, J.-C.,** 2001. Soluble copper phthalocyanine derivative, *Jing. Hua. Zhong.*, **31**(5), 20-22 (Chemical Abstracts: 137:202619).
- [51] **Nanasawa, M., Takano, M., Suzuki, H., Uchida, T., Kiuchi, Y.,** 2002. Phthalocyanine compound, manufacture of the compound, and electrophotographic photoconductor, *Japon patenti*, no: **2002128783 A2** (Chemical Abstracts: 136:377401).

- [52] **Cook, M.J., Heeney, M.J.**, 2001. Substituted phthalocyanines and their precursors, *PCT Patenti*, No: **2001042368** A1 (Chemical Abstracts: 135:55020).
- [53] **Vorozhtsov, G.N., Kalinichenko, A.N., Luzhkov, Yu.M., Kaliya, O.L., Karmakova, T.A., Luk'yanets, E.A., Morozova, Z.V., Pankratov, A.A., Teplyakova, N.V., Chissov, N.I., Yakubovskaya, R.I.**, 2001. Suppression of tumor growth by octa-4,5-carboxylic acid phthalocyanine cobalt esters, their inclusion complexes with beta-cyclodextrin propylene glycol ester, *Rus Patenti*, No: **2172319** C1, (Chemical Abstracts: 137:379983).
- [54] **Özkaya A.R., Hamuryudan E., Bayır Z.A., Bekâroğlu Ö.**, 2000. Electrochemical properties of octakis(hydroxyethylthio)-substituted phthalocyanines., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **7**, 689-697.
- [55] **Lever A.B.P., Liccocia S., Minor P., B.Ramaswamy S., Pickens S.R., Magnell K.**, 1981. Charge-transfer spectra of metallophthalocyanines: correlation with electrode potentials, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6800-6806.
- [56] **Lever, A.B.P., Minor, P.C.**, 1981. Electrochemistry of main group phthalocyanines, *Inorg. Chem.*, **20**, 4015-4017.
- [57] **L'Her, M., Pondaven, A.**, 2003. Electrochemistry of Phthalocyanines, *The Porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Eds., Vol. 16, Elsevier (USA), pp. 104-169, ISBN 0-12-393220-3.
- [58] **Clack, D.W., Hush, N.S.**, 1965. Successive one-electron reduction potentials of porphins and metal porphins in dimethylformamide, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4238-4242.
- [59] **Felton, R.H., Linschitz, H.**, 1966. Polarographic reduction of porphyrins and electron spin resonance of porphyrin anions, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1113-1116.
- [60] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Cilt 2, VCH Publishers, New York.
- [61] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Cilt 3, VCH Publishers, New York.
- [62] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1996. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Cilt 6, VCH Publishers, New York.
- [63] **McKeown, N.**, 1998. In *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 119-125.
- [64] **McKeown, N.**, 1999. Out of the Blue: Recent advances in the applications of phthalocyanines, *Chemistry and Industry*, **3**, 92-98.

- [65] **Lever, A.B.P., Milaeva, E.R., Speier, G.,** 1993. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Leznoff, C. C., Lever, A. B. P. (Eds), Vol. 3, pp. 1-69.
- [66] **Louati, A., El Meray, M., André, J.J., Simon, J., Kadish, K.M., Gross, M., Giraudeau, A.,** 1985. Electrochemical reduction of new, good electron acceptors: the metallooctacyanophthalocyanines, *Inorg. Chem.*, **24**, 1175-1179.
- [67] **Sugimoto, H., Mori, M., Taga, T.,** 1986. Synthesis and molecular structure of a lithium complex of the phthalocyanine radical, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 962-963.
- [68] **Turek, P., Petit, P., André, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G., Maitrot, M.,** 1987. A new series of molecular semiconductors: phthalocyanine radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5119-5122.
- [69] **Kasuga, K., Tsutsui, M., Petterson, R.C., Tatsumi, K., Van Opdenbosch, N., Pepe, G., Meyer, E.F., Jr.,** 1980. Structure of bis(phthalocyaninato)neodymium(III), *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4835.
- [70] **Ough, E., Nyokong, T., Creber, K.A.M., Stillman, M.,** 1988. Electrochemistry and spectroscopy of magnesium phthalocyanine. Analysis of the absorption and magnetic circular dichroism spectra, *Inorg. Chem.*, **27**, 2724-2732.
- [71] **Homborg, H., Murray, K.S.,** 1984. Preparation and properties of anionic fluoro complexes of magnesium, zinc, and aluminum phthalocyanine(2-), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **517**, 149-160.
- [72] **Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J., Weiss, R.,** 1988. Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **27**, 1287.
- [73] **Ishikawa, N., Ohno, O., Kaizu, Y., Kobayashi, N.,** 1992. Localized orbital study on the electronic structure of phthalocyanine dimers, *J. Phys. Chem.*, **96**, 8832-8839.
- [74] **L'Her, M., Cozien, Y., Courtot-Coupez, J.,** 1983. Electrochemical behavior of lutetium diphthalocyanine in methylene chloride, *J. Electroanal. Chem.*, **157**, 183-187.
- [75] **Simon, J., André, J.J.,** 1985. *Molecular Semiconductors: Photoelectrical Properties and Solar Cells*, Springer Verlag, Berlin. ISBN: 3540137548.
- [76] **Bouvet, M., Simon, J.,** 1990. Electrical properties of rare earth bisphthalocyanine and bisnaphthalocyanine complexes, *Chem. Phys. Lett.*, **172**, 299.

- [77] **L'Her, M., Pondaven, A., Cozien, Y., Guyon, F.,** 1993. Redox Properties of Symmetrical and Unsymmetrical Sandwich Complexes of Lutetium(III) with Phthalocyaninato and Naphthalocyaninato Ligands, *Molecular Electrochemistry of Inorganic, Bioorganic and Organometallic Compounds*, Pombeiro, A.J.L., McCleverty, J.A., (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Vol. NATO ASI Series-385, pp.101-106, ISBN: 0-7923-2077-8.
- [78] **Kadish, K.M., Nakahashi, T., Gürek, A., Ahsen, V., Yılmaz, İ.,** 2001. Electrochemistry of a Double-Decker Lutetium(III) Phthalocyanine in Aqueous Media. The First Evidence for Five Reductions, *J. Phys. Chem. B*, **105**(40), 9817-9821.
- [79] **Tomilova, L.G., Chernykh, E.V., Nikolaeva, T.B., Zelentsov, V.V., Luk'yanets, E.A.,** 1984. Cerium(IV) bis(phthalocyanine), *Zh. Obshch. Khim.*, **54**, 1678-1679.
- [80] **Haghighi, M.S., Teske, C.L., Homborg, H.,** 1992. Preparation, properties and crystal structure of bis(phthalocyaninato)cerium(IV), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **608**, 73-80.
- [81] **Jiang, J., Wie, J., Ng, D.K.P., Yan, Y.,** 1999. Synthesis, spectroscopic, and electrochemical properties of homoleptic Bis(substituted-phthalocyaninato)cerium(IV) complexes., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **337**, 385-388.
- [82] **Guyon, F., Pondaven, A., Kerbaol, J.-M., L'Her, M.,** 1998. From the Single- to the Triple-Decker Sandwich. Effect of Stacking on the Redox and UV-Visible Spectroscopic Properties of Lutetium(III) 1,2-Naphthalocyaninate Complexes, *Inorg. Chem.*, **37**(3), 569-576.
- [83] **Law, W.-F., Lui, K.M., Ng, D.K.P.,** 1997. Preparation, solution behavior and electrical properties of octasubstituted phthalocyaninato and 2,3-naphthalocyaninato oxotitanium (IV) complexes, *J. Mater. Chem.*, **7**(10), 2063-2067.
- [84] **Handa, M., Suzuki, A., Shoji, S., Kasuga, K., Sogabe, K.,** 1995. Spectral and electrochemical properties of vanadyl hexadecafluorophthalocyanine, *Inorg. Chim. Acta*, **230**, 41-44.
- [85] **Lever, A.B.P., Minor, P.C., Wilshire, J.P.,** 1981. Electrochemistry of manganese phthalocyanine in non-aqueous media, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**(8), 2550-2553.
- [86] **Sievertsen, S., Moubaraki, B., Murray, K.S., Homborg, H.,** 1994. High-spin manganese(II) phthalocyanines: Preparation and spectroscopical properties of acidophthalocyaninatomanganate(II), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**(4), 682-690.

- [87] **Dolotova, O.A., Bundina, N.I., Kaliya, O.L., Luk'yanets, E.A.,** 1997. Manganese phthalocyanine coordination chemistry: Recent results and present status. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 355-366.
- [88] **Minor, P.C., Lever, A.B.P.,** 1983. Electrochemistry of (μ -oxo)bis[(phthalocyaninato)manganese(III)]. A four-electron ECE reduction mechanism, *Inorg. Chem.*, **22**(5), 826-830.
- [89] **Geiss, A., Keller, M., Vahrenkamp, H.,** 1997. A highly redox-active tetranuclear complex with a nearly linear Fe-CN-Mn-O-Mn-NC-Fe backbone, *J. Organomet. Chem.*, **541**(1-2), 441-443.
- [90] **Golovin, M.N., Seymour, P., Jayaraj, K., Fu, Y., Lever, A.B.P.,** 1990. Perchlorinated phthalocyanines: spectroscopic properties and surface electrochemistry, *Inorg. Chem.*, **29**, 1719-1727.
- [91] **Schmid, G., Witke, E., Schlick, U., Knecht, S., Hanack, M.,** 1995. Substituent effects in soluble phthalocyaninatoiron(II) complexes, *J. Mater. Chem.*, **5**, 855-859.
- [92] **Bottomley, L.A., Gorce, J.N., Goedken, V.L., Ercolani, C.,** 1985. Spectroelectrochemistry of a μ -nitrido-bridged iron phthalocyanine dimer, *Inorg. Chem.*, **24**, 3733-3737.
- [93] **Salehi, A., Oertling, W.A., Babcock, G.T., Chang, C.K.,** 1986. One-electron oxidation of the porphyrin ring of cobaltous octaethylporphyrin ($\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$). Absorption and resonance Raman spectral characteristics of the $\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}^+\text{ClO}_4^-$ pi-cation radical, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5630-5631.
- [94] **Liu, W., Hempstead, M.R., Nevin, W.A., Melnik, M., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C.,** 1987. Disproportionation, electrochemistry, and electronic coupling involving mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanine derivatives, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2511-2518.
- [95] **Bazanov, M.I., Shishkina, O.V., Maizlish, V.E., Petrov, A.V., Shaposhnikov, G.P., Smirnov, R.P., Gzheidzyak, A.,** 1998. Electrochemical studies of cobalt-containing phthalocyanine compounds, *Russ. J. Electrochem.*, **34**, 818-821.
- [96] **Behnisch, B., Hanack, M.,** 1990. Cyclic voltammetric and electrocrystallization studies of axially substituted dicyano(phthalocyaninato) metal complexes and related compounds, *Synth. Met.*, **36**, 387-397.
- [97] **Bernstein, P.A., Lever, A.B.P.,** 1990. Two-electron oxidation of cobalt phthalocyanines by thionyl chloride. Implications for lithium/thionyl chloride batteries, *Inorg. Chem.*, **29**, 608-616.

- [98] **Kandaz, M., Özkaya, A.R., Bekâroğlu, Ö.,** 2001. Synthesis and electrochemistry of soluble phthalocyanine complexes containing four peripheral dihexyl and dihexylhexylmalonate residues, *Monatsh. Chem.*, **132**, 1013-1022.
- [99] **Eberhardt, W., Hanack, M.,** 1998. Synthesis of hexadecaalkyl-substituted metal phthalocyanines, *Synthesis*, **12**, 1760-1764.
- [100] **Li, H., Guarr, T.F.,** 1989. Formation of electronically conductive thin films of metal phthalocyanines via electropolymerization, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 832-834.
- [101] **Bailey, C.L., Bereman, R.D., Rillema, D.P., Nowak, R.,** 1986. Surface-modified electrodes: oxidative electropolymerization and deposition of Ni[Me₄(RBzo)₂][14]tetraeneN₄] complexes, *Inorg. Chem.*, **25**, 933-938.
- [102] **Azuma, N., Kitahara, K., Motoi, T., Tokita, S., Nishi, H.,** 1993. Synthesis and properties of 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkoxy-2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(phenylthio) phthalocyaninatocopper(II), *J. Heterocycl. Chem.*, **30**, 225-227.
- [103] **Giraudeau, A., Fan, F.F., Bard, A.J.,** 1980. Semiconductor electrodes. 30. Spectral sensitization of the semiconductors titanium oxide (n-TiO₂) and tungsten oxide (n-WO₃) with metal phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5137-5142.
- [104] **Hanack, M., Lange, A., Rein, M., Behnisch, R., Renz, G., Leverenz, A.,** 1989. Bridged macrocyclic transition metal complexes as semiconducting materials, *Synth. Met.*, **29**, F1-F8.
- [105] **Muto, T., Temma, T., Kimura, M., Hanabusa, K., Shirai, H.,** 2001. Elongation of the pi-system of phthalocyanines by introduction of thienyl substituents at the peripheral beta positions. Synthesis and characterization, *J. Org. Chem.*, **66**, 6109-6115.
- [106] **Lever, A.B.P., Licoccia, S., Ramaswamy, B.S., Kandil, S.A., Stynes, D.V.,** 1981. Phthalocyanine-sensitized reduction of methyl viologen using visible light, *Inorg. Chim. Acta*, **51**, 169-176.
- [107] **Schöllhorn, B., Germain, J.P., Pauly, A., Maleysson, C., Blanc, J.P.,** 1998. Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. Part 1: reducing gases, *Thin Solid Films*, **326**, 245-250.
- [108] **Li, Z., Lieberman, M.,** 2001. Structure, Electrochemistry, and Properties of Bis(ferrocenecarboxylato)(phthalocyaninato)silicon(IV) and Its Implications for (Si(Pc)O)_n Polymer Chemistry, *Inorg. Chem.*, **40**, 932-939.

- [109] **Silver, J., Sosa-Sanchez, J.L., Frampton, C.S.,** 1998. Preparation and Some Properties of a Phosphorus(V) Complex of Tetra-tert-butylphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **37**, 411-417.
- [110] **Kasuga, K., Lin, L., Handa, M., Sugimori, T., Isa, K., Matsuura, K., Takinami, Y.,** 1999. Preparation and Some Properties of a Phosphorus(V) Complex of Tetra-tert-butylphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, **38**, 4174-4176.
- [111] **Jasinsky, R.,** 1965. Cobalt phthalocyanine as a fuel cell cathode, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 526.
- [112] **Zagal, J.H.,** 1992. Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions, *Coord. Chem. Rev.*, **119**, 89-136.
- [113] **Kobayashi, N., Nevin, W.A.,** 1996. Electrocatalytic reduction of oxygen using water-soluble iron and cobalt phthalocyanines and porphyrins, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 579-590.
- [114] **Sievertsen, S., Schlehahn, H., Homborg, H.,** 1993. Synthesis, properties and electronic Raman spectra of di(bromo)phthalocyaninatometalates(III) of the iron group elements, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 50-56.
- [115] **Grootboom, N., Nyokong, T.,** 2001. Electrooxidation of cresols on carbon electrodes modified with phthalocyaninato and octabutoxyphthalocyaninato cobalt(II) complexes, *Anal. Chim. Acta*, **432**, 49-57.
- [116] **Napier, A., Hart, J.P.,** 1996. Voltammetric and amperometric studies of selected thiols and dimethyl disulfide using a screen-printed carbon electrode modified with cobalt phthalocyanine. Studies towards a gas sensor, *Electroanalysis*, **8**, 1006-1013.
- [117] **Lalande, G., Faubert, G., Côté, R., Guay, D., Dodelet, J. P., Weng, L.T., Bertrand, P.,** 1996. Catalytic activity and stability of heat-treated iron phthalocyanines for the electroreduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, **61**, 227-237.
- [118] **Bett, J.S., Kunz, H.R., Aldykiewicz, A.J., Jr., Fendon, J.M., Bailey, W.F., McGrath, D.V.,** 1998. Platinum-macrocycle co-catalysts for the electrochemical oxidation of methanol, *Electrochim. Acta*, **43**, 3645-3655.
- [119] **Kang, T.-F., Shen, G.-L., Yu, R.-Q.,** 1997. Voltammetric behavior of dopamine at nickel phthalocyanine polymer modified electrodes and analytical applications, *Anal. Chim. Acta*, **356**, 245-251.

- [120] **Sun, C., Zhang, X., Jiang, D., Gao, Q., Wu, H., Sun, Y., Zhang, W., Shen, J.,** 1996. Electrocatalytic oxidation of carbohydrates at a molecular deposition film electrode based on water-soluble cobalt phthalocyanine and its application to flow-through detection, *J. Electroanal. Chem.*, **411**, 73-78.
- [121] **Li, H., Guarr, T.F.,** 1990. Electrochemistry at modified electrodes: electronically conductive metallophthalocyanine coatings, *Synth. Met.*, **38**, 243-251.
- [122] **Lezna, R.O., Juanto, S., Zagal, J.H.,** 1998. Spectroelectrochemical studies of tetrasulfonated metallophthalocyanines adsorbed on the basal plane of graphite in the presence of cysteine, *J. Electroanal. Chem.*, **452**, 221-228.
- [123] **Sekota, M., Nyokong, T.,** 1997. Catalytic behavior of osmium(II), rhodium(III), and ruthenium(II) phthalocyanines towards the electrooxidation of cysteine on glassy carbon electrodes, *Electroanalysis*, **9**, 1257-1261.
- [124] **Choi, H.J., Kwag, G., Kim, S.J.,** 2001. Electrochemical and XAFS investigation of nitrite reduction by heat-treated mu-oxo derivative of iron phthalocyanine supported on high area carbon, *J. Electroanal. Chem.*, **508**, 105-114.
- [125] **Costamagna, J., Ferraudi, G., Canales, J., Vargas, J.,** 1996. Carbon dioxide activation by aza-macrocyclic complexes, *Coord. Chem. Rev.*, **148**, 221-248.
- [126] **Abe, T., Yoshida, T., Tokita, S., Taguchi, F., Imai, H., Kaneko, M.,** 1996. Factors affecting selective electrocatalytic CO₂ reduction with cobalt phthalocyanine incorporated in a polyvinylpyridine membrane coated on a graphite electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **412**, 125-132.
- [127] **Zhao, F., Zhang, J., Abe, T., Wöhrle, D., Kaneko, M.,** 1999. Electrocatalytic proton reduction by phthalocyanine cobalt derivatives incorporated in poly(4-vinylpyridine-co-styrene) film, *J. Mol. Catal., A. Chem.*, **145**, 245-256.
- [128] **Zhao, F., Zhang, J., Wöhrle, D., Kaneko, M.,** 2000. Electrocatalytic proton reduction by zinc phthalocyanine in Nafion and poly(4-vinylpyridine-co-styrene) matrices, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 31-36.
- [129] **Ebadi, M., Alexiou, C., Lever, A.B.P.,** 2001. The reduction of oxygen and hydrogen peroxide on dinuclear ruthenium phthalocyanine electrocatalytic surfaces, *Can. J. Chem.*, **79**, 992-1001.

- [130] **Tse, Y.-H., Seymour, P., Kobayashi, N., Lam, H., Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.,** 1991. Surface electrochemistry of chloro(phthalocyaninato)rhodium(III) species and oxygen reduction electrocatalysis. Formation of a dimeric species, *Inorg. Chem.*, **30**, 4453-4459.
- [131] **Tse, Y.-H., Janda, P., Lam, H., Zhang, J., Pietro, W.J., Lever, A.B.P.,** 1997. Monomeric and polymeric tetraaminophthalocyaninatocobalt(II) modified electrodes: electrocatalytic reduction of oxygen, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 3-16.
- [132] **Phougat, N., Vasudevan, P.,** 1997. Electrocatalytic activity of some metal phthalocyanine compounds for oxygen reduction in phosphoric acid, *J. Power Sources*, **69**, 161-163.
- [133] **Bazanov, M.I., Ulitina, O.E., Zharnikova, M.A., Smirnov, R.P., Yuzef, D.,** 1999. Electrochemical study of polymeric cobalt phthalocyanine complexes, *Russ. J. Electrochem.*, **35**, 197-202.
- [134] **El Mouahid, O., Coutanceau, C., Belgsir, E.M., Crouigneau, P., Leger, J.M., Lamy, C.,** 1997. Electrocatalytic reduction of dioxygen at macrocycle conducting polymer electrodes in acid media, *J. Electroanal. Chem.*, **426**, 117-123.
- [135] **Ortiz, B., Park, S.M., Doddapaneni, N.,** 1996. Electrochemical and spectroelectrochemical studies of cobalt phthalocyanine polymers, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1800-1805.
- [136] **Coutanceau, C., El Hourch, A., Crouigneau, P., Leger, J.M., Lamy, C.,** 1995. Conducting polymer electrodes modified by metal tetrasulfonated phthalocyanines: preparation and electrocatalytic behavior towards dioxygen reduction in acid medium, *Electrochim. Acta*, **40**, 2739-2748.
- [137] **Phougat, N., Vasudevan, P., Santosh, S.A.K.,** 1993. Nafion-bound carbon electrodes containing transition-metal phthalocyanines for oxygen reduction in solid-polymer-electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, **46**, 61-64.
- [138] **Guillaud, G., Simon, J., Germain, J.P.,** 1998. Metallophthalocyanines. Gas sensors, resistors and field effect transistors, *Coord. Chem. Rev.*, **178-180**, 1433-1484.
- [139] **Zhao, F., Zhang, J., Wöhrle, D., Kaneko, M.,** 2000. Electrocatalytic proton reduction by zinc phthalocyanine in Nafion and poly(4-vinylpyridine-co-styrene) matrices, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 31-36.

- [140] **Bouvet, M., Guillaud, G., Leroy, A., Maillard, A., Spirkovitch, S., Tournilhac, F.G.,** 2001. Phthalocyanine-based field-effect transistor as ozone sensor, *Sens. Actuat. B*, **B73**, 63-70.
- [141] **Kudo, T., Kimura, M., Hanabusa, K., Shirai, H., Sagaguchi, T.,** 1999. Fabrication of gas sensors based on soluble phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 65-69.
- [142] **Pontié, M., Gobin, C., Pauporté, T., Bedioui, F., Devynck, J.,** 2000. Electrochemical nitric oxide microsensors: sensitivity and selectivity characterisation, *Anal. Chim. Acta*, **411**, 175-185.
- [143] **Abass, A.K., Hart, J.P.,** 1997. Electrocatalytic, diffusional and analytical characteristics of a cobalt phthalocyanine modified, screen-printed, amperometric gas sensor for propanethiol, *Sens. Actuat. B*, **41**, 169-175.
- [144] **Gorbunova, Y., Rodriguez-Mendez, M.L., Kalashnikova, I.P., Tomivova, L.G., de Saja, J.A.,** 2001. Langmuir-Blodgett Films of Bis(octakispropyloxy) Samarium Bisphthalocyanine. Spectroscopic and Gas-Sensing Properties, *Langmuir*, **17**, 5004-5010.
- [145] **Bedioui, F., Gutierrez Granados, S., Bied-Charreton, C.,** 1999. Metalloporphyrin, metallophthalocyanine and related macrocycle complex-based film modified electrodes: review of selected significant designs and applications to the electrochemical detection of pollutants, *Recent Res. Devel. Electrochem.*, **1999**, 91-108.
- [146] **De La Fuente, C., Acuna, J.A., Vazquez, M.D., Tascon, M.L., Sanchez Batanero, P.,** 1999. Voltammetric determination of the phenolic antioxidants 3-tert-butyl-4-hydroxyanisole and tert-butylhydroquinone at a polypyrrole electrode modified with a nickel phthalocyanine complex, *Talanta*, **49**, 441-452.
- [147] **Bouvet, M., Silinsh, E.A., Simon, J.,** 1995. Determination of energy gap values in molecular crystals. II. Intrinsic dark conductivity and electrochemical methods, *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Sect. C: Mol. Mater.*, **5(4)**, 255-277.
- [148] **Paik, W., Yeo, I.-H., Suh, H., Kim, Y., Song, E.,** 2000. Ion transport in conducting polymers doped with electroactive anions examined by EQCM, *Electrochim. Acta*, **45**, 3833-3840.
- [149] **Favaro, G., Fiorani, M.,** 1996. Determination of pharmaceutical thiols by liquid chromatography with electrochemical detection: Use of an electrode with a conductive carbon cement matrix, chemically modified with cobalt phthalocyanine, *Anal. Chim. Acta*, **332**, 249-255.

- [150] **Jiang, J., Kasuga, K., Arnold, D.P.,** 2001. Sandwich-Type Phthalocyaninato and Porphyrinato Metal Complexes, *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials*, Nalva, H.S. (Ed), Academic Press, pp.113-210, ISBN: 0-12-513904-7.
- [151] **Passard, M., Blanc, J.P., Maleysson, C.,** 1995. Gaseous oxidation and compensating reduction of lutetium bis-phthalocyanine and lutetium phthalo-naphthalocyanine films, *Thin Solid Films*, **271**, 8-14.
- [152] **Tarasevich, M.R., Tyurin, V.S., Radyushkina, K.A.,** 1999. Electrochemical reactions of sulfur dioxide on organic complexes in aqueous solutions and a sensor for assaying sulfur dioxide, *Russ. J. Electrochem.*, **35**, 366-369.
- [153] **Rodriguez-Mendez, M.L.,** 2000. Langmuir-Blodgett films of rare-earth lanthanide bisphthalocyanines. Applications as sensors of gases and volatile organic compounds, *Comments Inorg. Chem.*, **22**, 227-239.
- [154] **Germain, J.P., Pauly, A., Maleysson, C., Blanc, J.P., Schöllhorn, B.,** 1998. Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. Part 2: oxidizing gases, *Thin Solid Films*, **333**, 235-239.
- [155] **Jain, S.L., Sain, B.,** 2003. Metallophthalocyanines as potent catalysts for azirdination of olefins, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **195**, 283-287.
- [156] **Gupta, S., Misra, T.N.,** 1997. Manganese phthalocyanine for the detection of fish freshness by its triethylamine emission, *Sens. Actuat. B*, **41**, 199-202.
- [157] **Oni, J., Westbroek, P., Nyokong, T.** 2002. Voltammetric Detection of Vitamin B1 at Carbon Paste Electrodes and Its Determination in Tablets, *Electroanalysis*, **14**(17), 1165-1168.
- [158] **Matemadombo, F., Griveau, S., Bedioui, F., Nyokong, T.,** 2008. Electrochemical Characterization of Self-Assembled Monolayer of a Novel Manganese Tetrabenzylthio-Substituted Phthalocyanine and Its Use in Nitrite Oxidation, *Electroanalysis*, **17**, 1863-1872.
- [159] **Nombona, N., Tau, P., Sehlotho, N., Nyokong, T.,** 2008. Electrochemical and Electrocatalytic Properties of α -Substituted Manganese and Titanium Phthalocyanines, *Electrochim. Acta*, **53**, 3139-3148.
- [160] **Chebotareva, N., Nyokong, T.,** 1997. First-row transition metal phthalocyanines as catalysts for water electrolysis: a comparative study, *Electrochim. Acta*, **42**(23-24), 3519-3524.

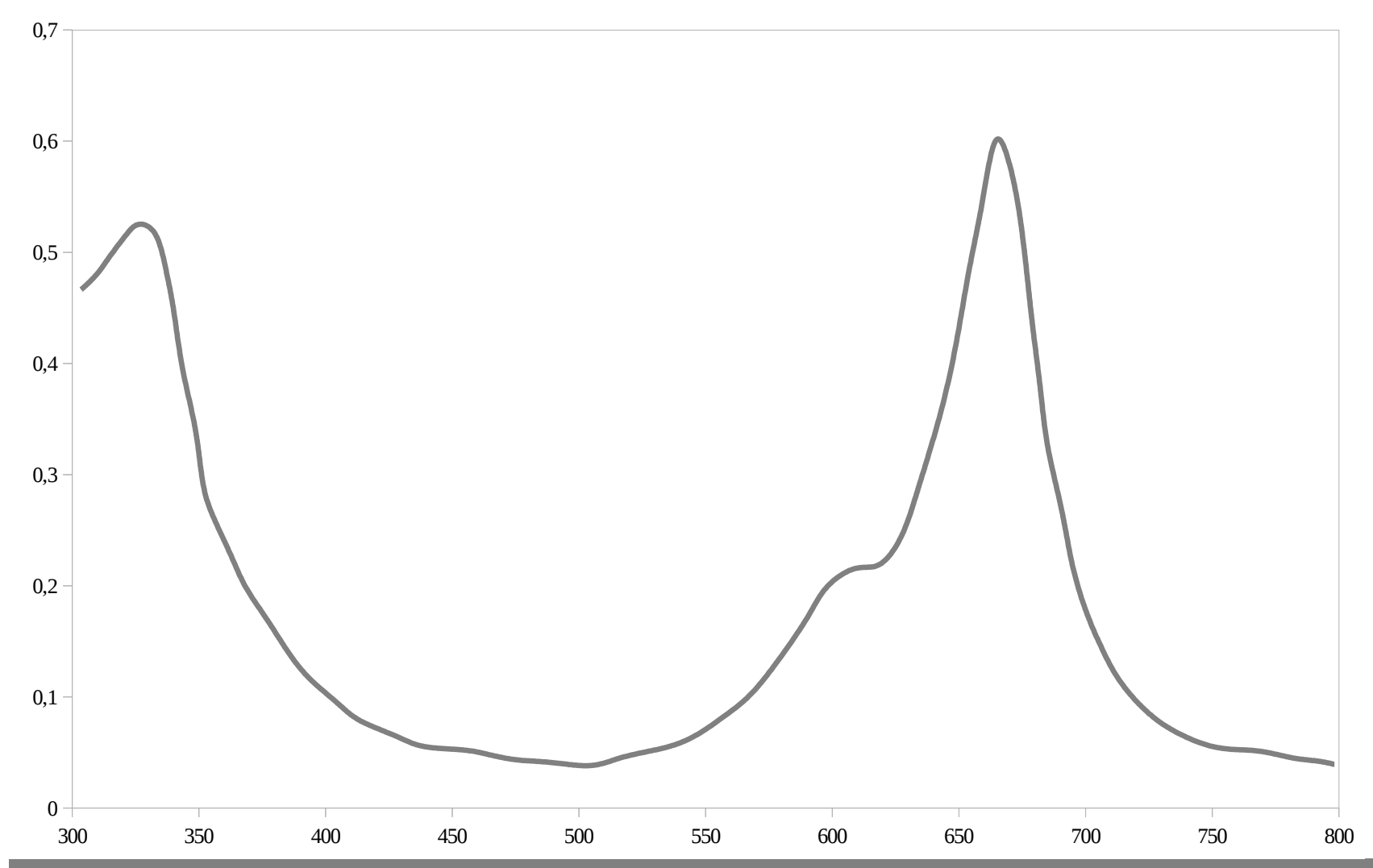
- [161] **Mashazi, P.N., Westbroek, P., Ozoemena, K.I., Nyokong, T.,** 2007. Surface chemistry and electrocatalytic behaviour of tetra-carboxy substituted iron, cobalt and manganese phthalocyanine monolayers on gold electrode, *Electrochim. Acta*, **53**, 1858-1869.
- [162] **Chebotareva, N., Nyokong, T.,** 1997. Metallophthalocyanine catalysed electroreduction of nitrate and nitrite ions in alkaline media, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 975-981.
- [163] **Sehlotho, N., Nyokong, T.,** 2006. Effects of ring substituents on electrocatalytic activity of manganese phthalocyanines towards the reduction of molecular oxygen, *J. Electroanal. Chem.*, **595**, 161-167.
- [164] **Altuntaş Bayır, Z., Hamuryudan, E., Gürek, A.G., Bekâroğlu, Ö.,** 1997. Synthesis and characterization of octakis (hydroxyethylthio)-substituted phthalocyanines. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**(4), 349-353.
- [165] **Koca, A., Özkaya, A.R., Selçukoğlu, M., Hamuryudan, E.,** 2007. Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of the phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy substituents, *Electrochim. Acta*, **7**(1), 2683-2690.
- [166] **Janczak, J, Kubiak, R, Hahn, F.,** 1999. A neutral molecule of I₂ as a bridge for dimerization of iodine iron(III) phthalocyanine. *Inorg. Chim. Acta*, **287**(1), 101-104.
- [167] **Obirai, J., Nyokong, T.,** 2005. Synthesis, spectral and electrochemical characterization of mercaptopyridine-substituted cobalt, manganese and Zn(II) phthalocyanine complexes, *Electrochim. Acta*, **50**, 3296-3304.
- [168] **Stillman, M.J.,** 1993. Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Cilt 3, VCH, New York.
- [169] **Adhikari, B., Majumdar, S.,** 2004. Polymer in Sensor Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 699-766.
- [170] **Mortimer, R.J., Dyer, A.L., Reynolds, J.R.,** 2006. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications, *Displays*, **27**, 2-18.
- [171] **Sehlotho, N., Durmuş, M., Ahsen, V., Nyokong, T.,** 2008. The synthesis and electrochemical behaviour of water soluble manganese phthalocyanines: Anion radical versus Mn(I) species, *Inorg. Chem. Commun.*, **11**(5), 479-483.
- [172] **Gouterman, M.,** *The Porphyrins*; Dolphin, D. (Ed.), Academic Press: New York, Vol 3, pp 1-65, 1978.

- [173] **Mbambisa, G., Tau, P., Antunes, E., Nyokong, T.,** 2007. Synthesis and electrochemical properties of purple manganese(III) and red titanium(IV) phthalocyanine complexes octa-substituted at non-peripheral positions with pentylthio groups, *Polyhedron*, **26**(18), 5355-5364.
- [174] **Obirai, J., Nyokong, T.,** 2005. Synthesis, electrochemical and electrocatalytic behaviour of thiophene-appended cobalt, manganese and zinc phthalocyanine complexes, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**(27), 5427-5434.
- [175] **Nombona, N., Tau, P., Sehlotho, N., Nyokong, T.,** 2008. Electrochemical and electrocatalytic properties of alpha-substituted manganese and titanium phthalocyanines, *Electrochim. Acta*, **53** (7), 3139-3148.
- [176] **Kahl, J.L., Faulkner, L.R., Dwarakanath, K., Tachibawa, H.,** 1986, Reversible oxidation and rereduction of magnesium phthalocyanine electrodes - electrochemical-behavior and in-situ raman-spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (18), 5434-5440.
- [177] **Lin, C.-L., Lee, C.-C., Ho, K.-C.,** 2002. Spectroelectrochemical studies of manganese phthalocyanine thin films for applications in electrochromic devices, *J. Electroanal. Chem.*, **524-525**, 81-89.

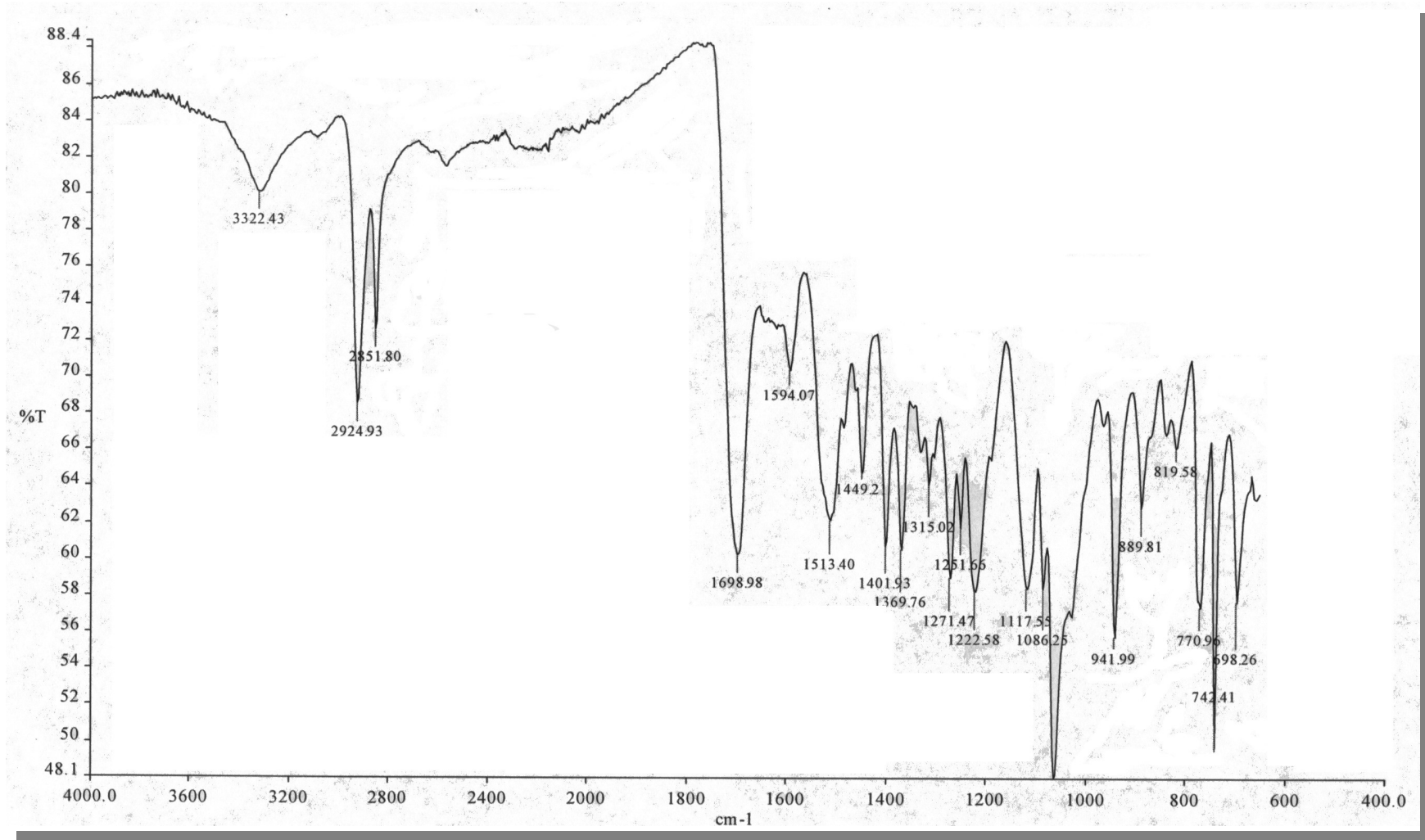
EKLER

- Ek A.1:** (5) bileşiğinin dmf'teki UV-Vis spektrumu.
Ek A.2: (5) bileşiğinin FT-IR spektrumu.
Ek A.3: (6) bileşiğinin FT-IR spektrumu.
Ek A.4: (7) bileşiğinin kloroformdaki UV-Vis spektrumu.
Ek A.5: (7) bileşiğinin FT-IR spektrumu.
Ek A.6: (7) bileşiğinin dmso-d₆'daki ¹H-NMR spektrumu.
Ek A.7: (7) bileşiğinin ES⁺-MS spektrumu.
Ek A.8: (8) bileşiğinin kloroformdaki UV-Vis spektrumu.
Ek A.9: (8) bileşiğinin FT-IR spektrumu.
Ek A.10: (8) bileşiğinin CDCl₃'teki ¹H-NMR spektrumu.
Ek A.11: (8) bileşiğinin ES⁺-MS spektrumu.
Ek A.12: (9) bileşiğinin kloroformdaki UV-Vis spektrumu.
Ek A.13: (9) bileşiğinin FT-IR spektrumu.
Ek A.14: (9) bileşiğinin CDCl₃'teki ¹H-NMR spektrumu.
Ek A.15: (9) bileşiğinin ES⁺-MS spektrumu.
Ek A.16: (10) bileşiğinin tetrahidrofuran içindeki UV-Vis spektrumu.
Ek A.17: (10) bileşiğinin FT-IR spektrumu.
Ek A.18: (7) bileşiğinin CV diyagramları.
Ek A.19: (6) bileşiğinin ES⁺-MS spektrumu.
Ek A.20: (11) bileşiğinin ES⁺-MS spektrumu.
Ek A.21: (6) bileşiğinin kuru olmayan dmf içindeki spektrofotometrik ölçümleri.
Ek A.22: (6) bileşiğinin kuru dmf içindeki spektrofotometrik ölçümleri.
Ek A.23: (6) bileşiğinin piridin içindeki spektrofotometrik ölçümleri.
Ek A.24: (11) bileşiğinin tetrahidrofuran içindeki UV-Vis spektrumu.
Ek A.25: (11) bileşiğinin FT-IR spektrumu.
Ek A.26: (11) bileşiğinin CV ve DPV diyagramları.
Ek A.27: (11) bileşiğinin in situ spektroeletrokimyasal ve elektrokolorimetrik özellikleri.
Ek A.28: (11) bileşiğinin oksijen varlığında ve yokluğundaki in situ spektroeletrokimyasal özellikleri.
Ek A.29: (11) bileşiğinin 0,1 M derişimdeki LiCl, KCl ve CsCl içindeki CV diyagramları.
Ek A.30: (11) bileşiğinin 0,1 M LiCl içinde ITO üzerindeki spektroeletrokimyasal davranışı.

EK A 1

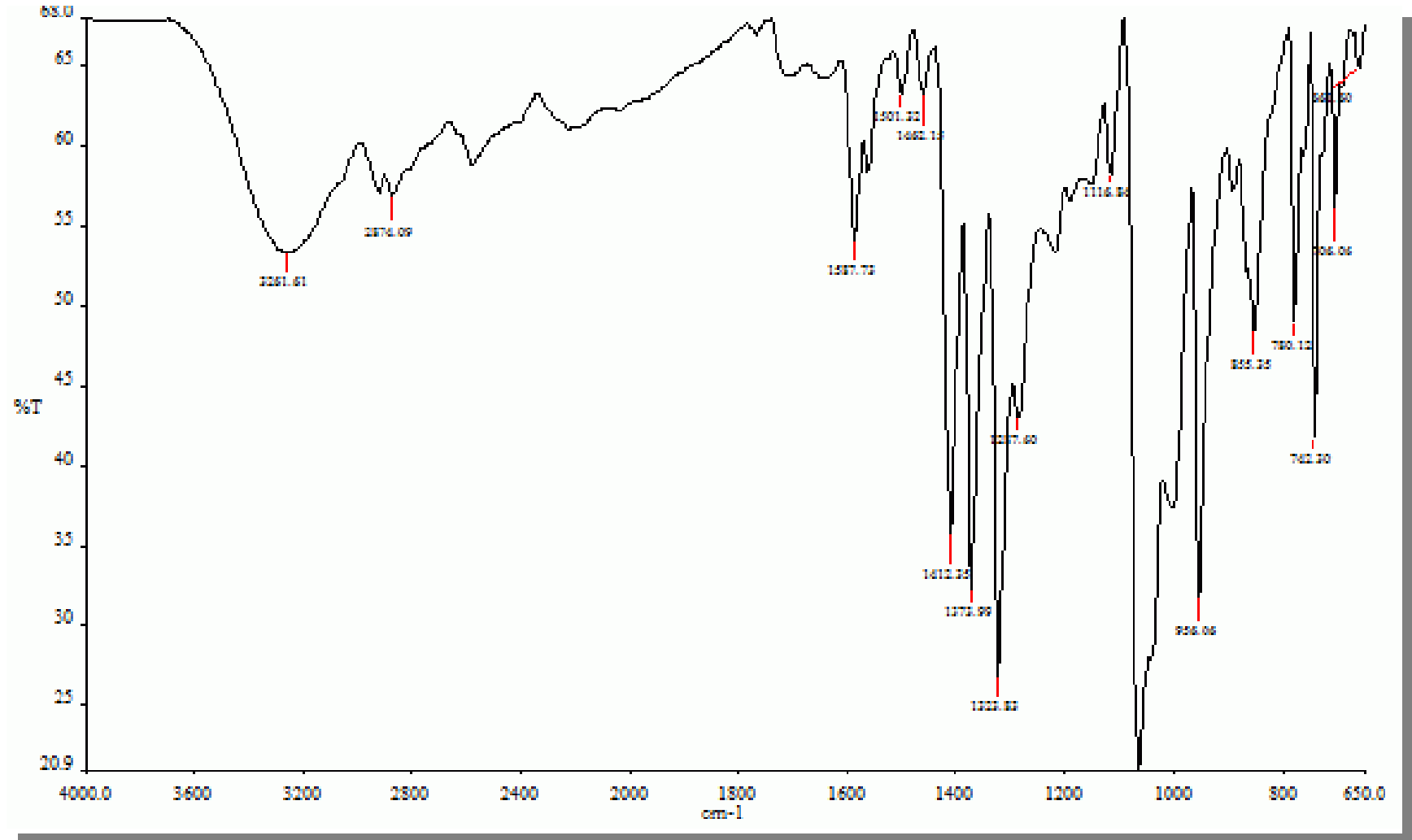


Şekil A. 1: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(hidroksietilsülfanil) ftalosiyanimatodemir(III) klorür (5) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (dmf).



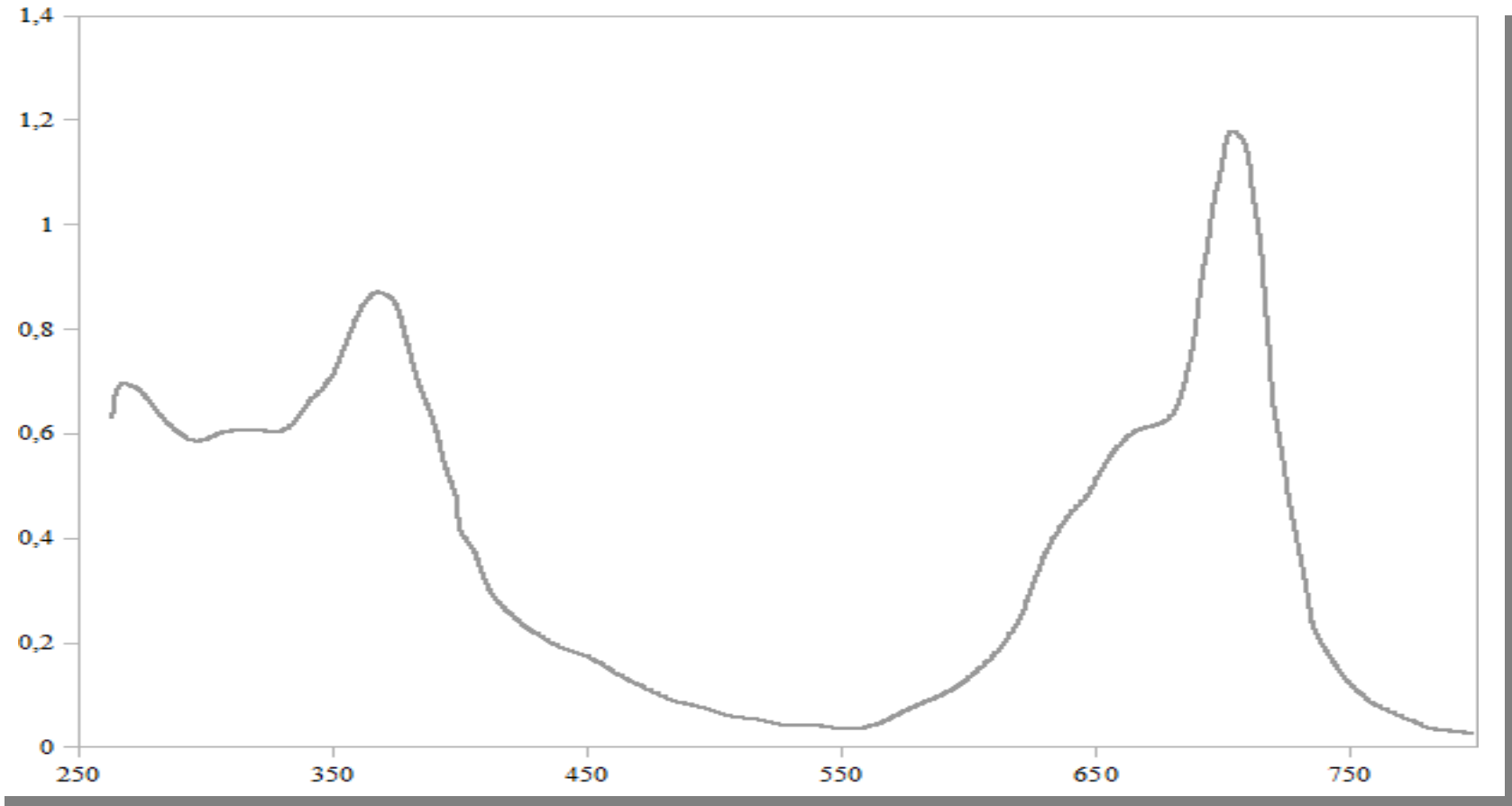
ŞekilA. 2: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(hidroksietilsülfanil) ftalosiyaniyatodemir(III) klorür (5) bileşiğine ait IR spektrumu.

EK A 3

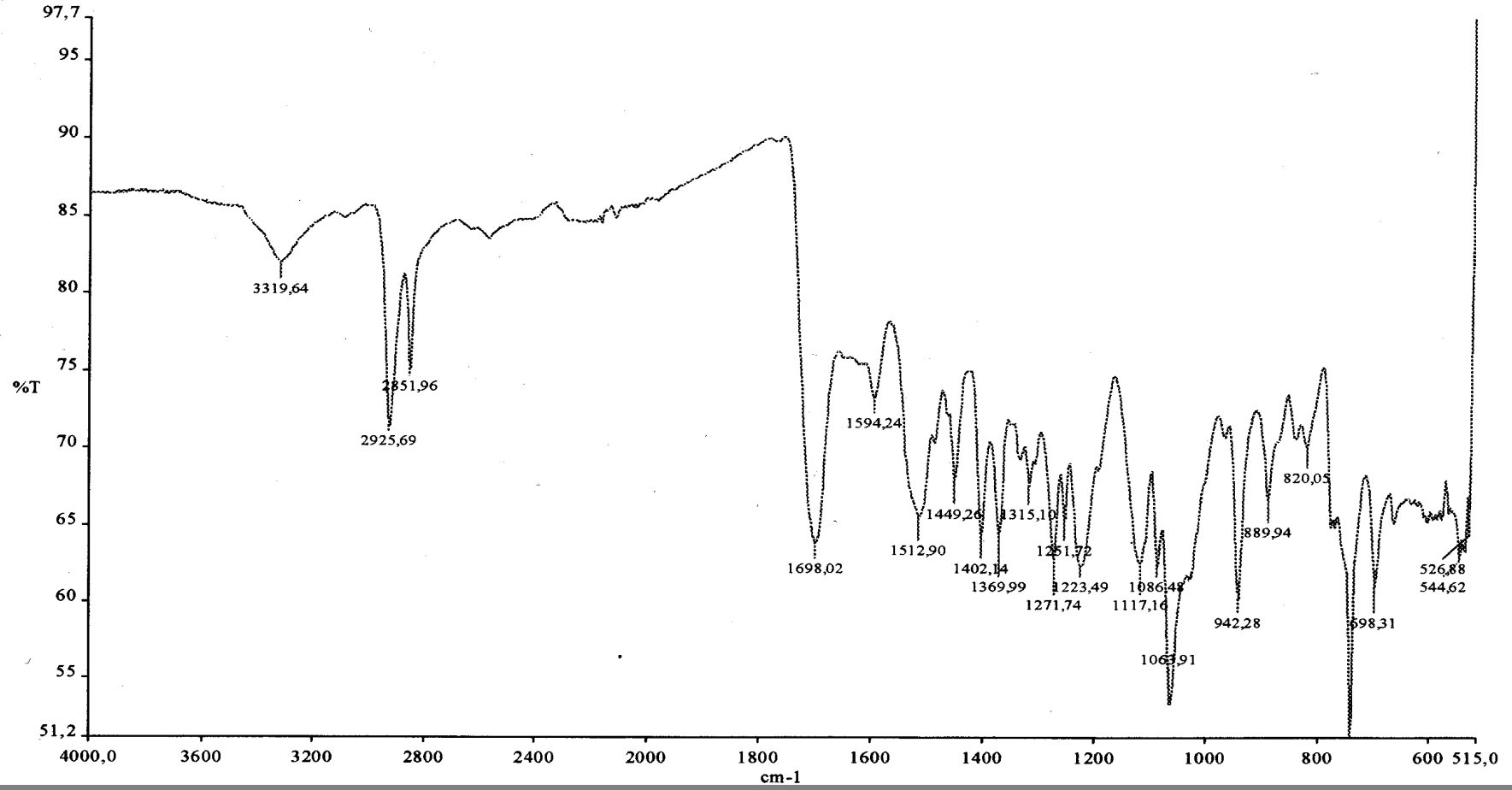


ŞekilA. 3: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(hidroksietilsülfanil) ftalosiyanimangan(III) klorür (6) bileşiğine ait IR spektrumu.

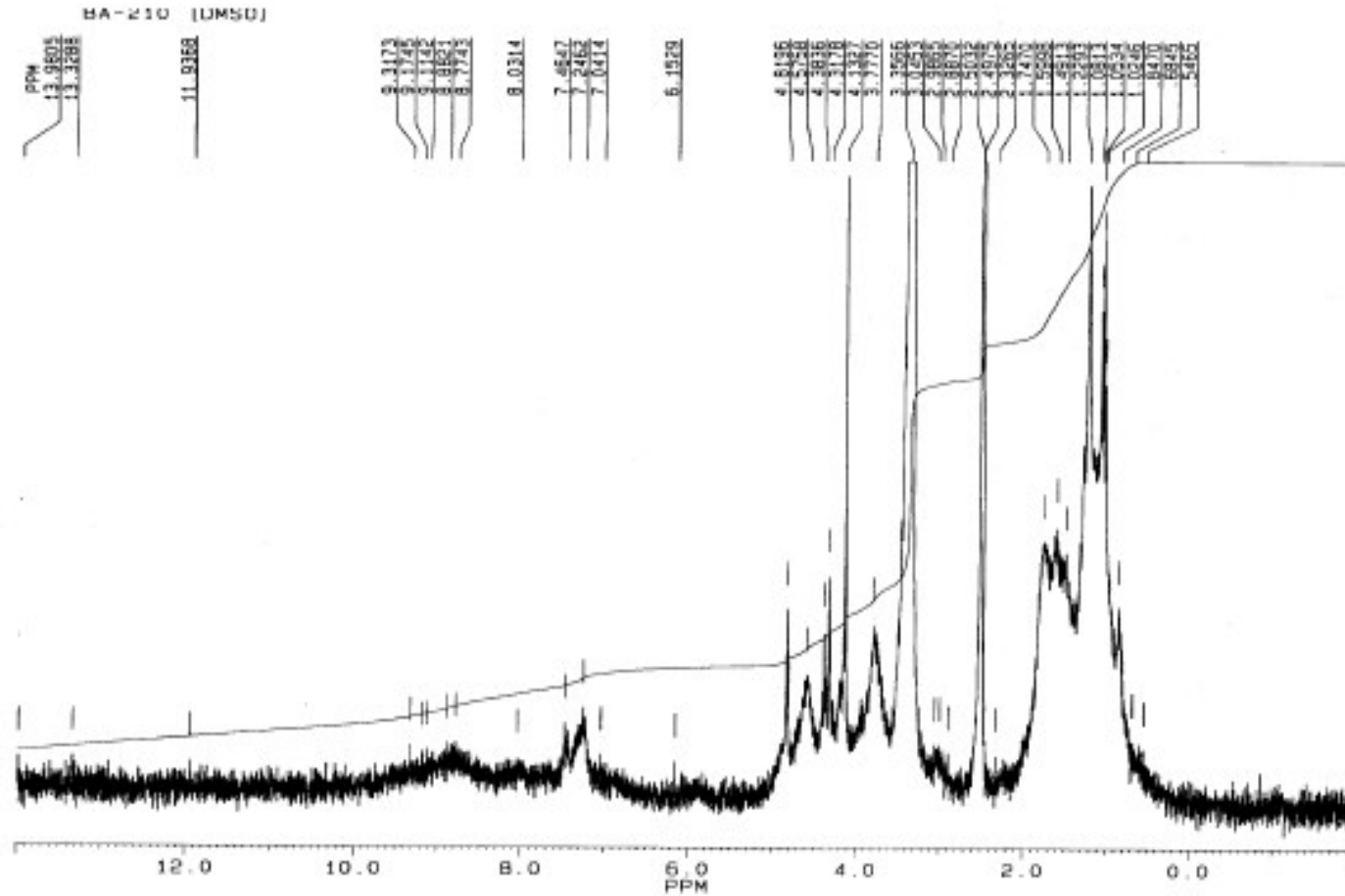
EK A 4



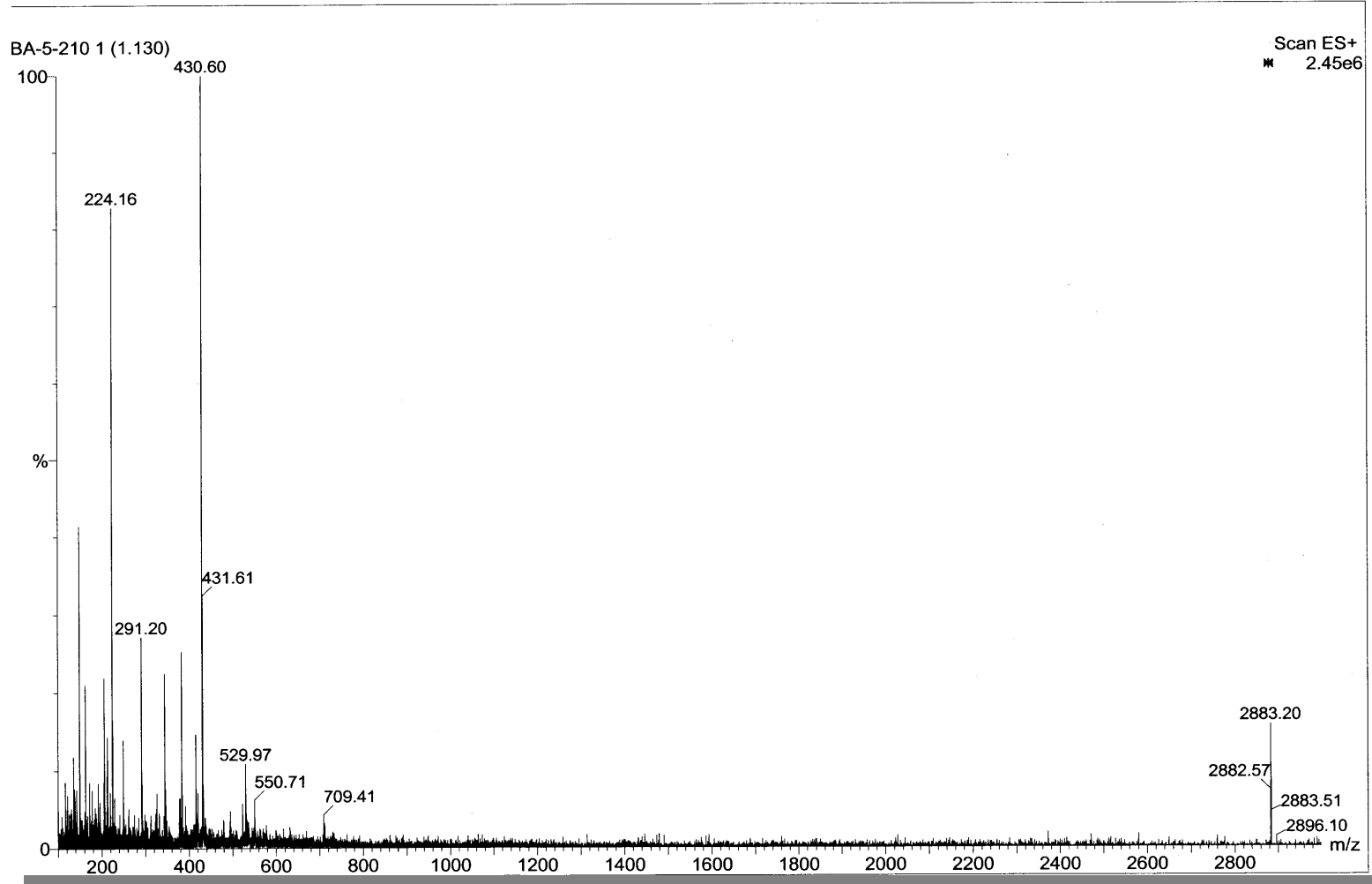
ŞekilA. 4: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(ferrosenkarboksietilsülfanil) ftalosiyaninatoçinko(II) (7) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl₃).



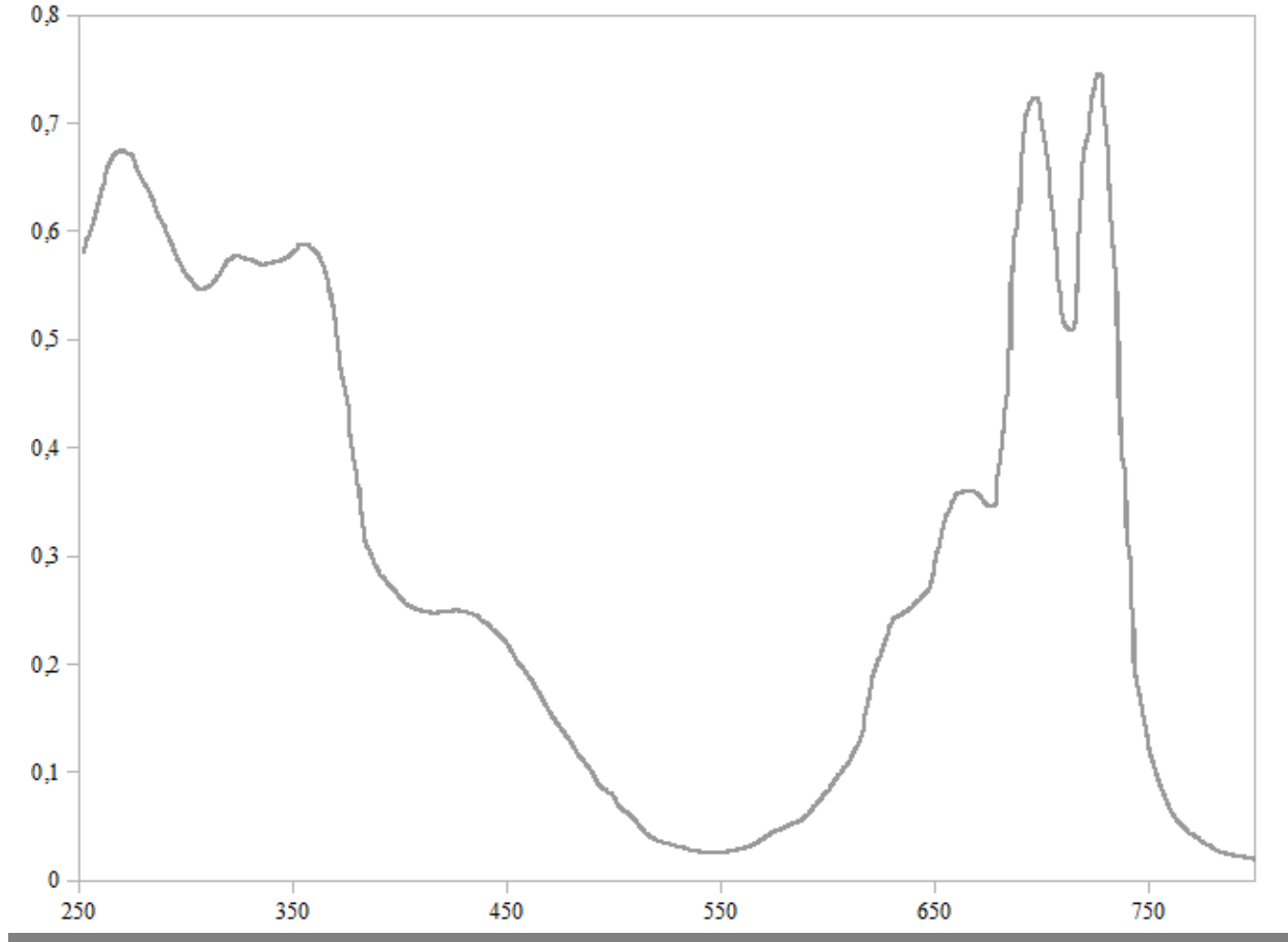
ŞekilA. 5: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(ferrosenkarboksietilsülfanil) ftalosiyanimatoçinko(II) (7) bileşiğine ait IR spektrumu.



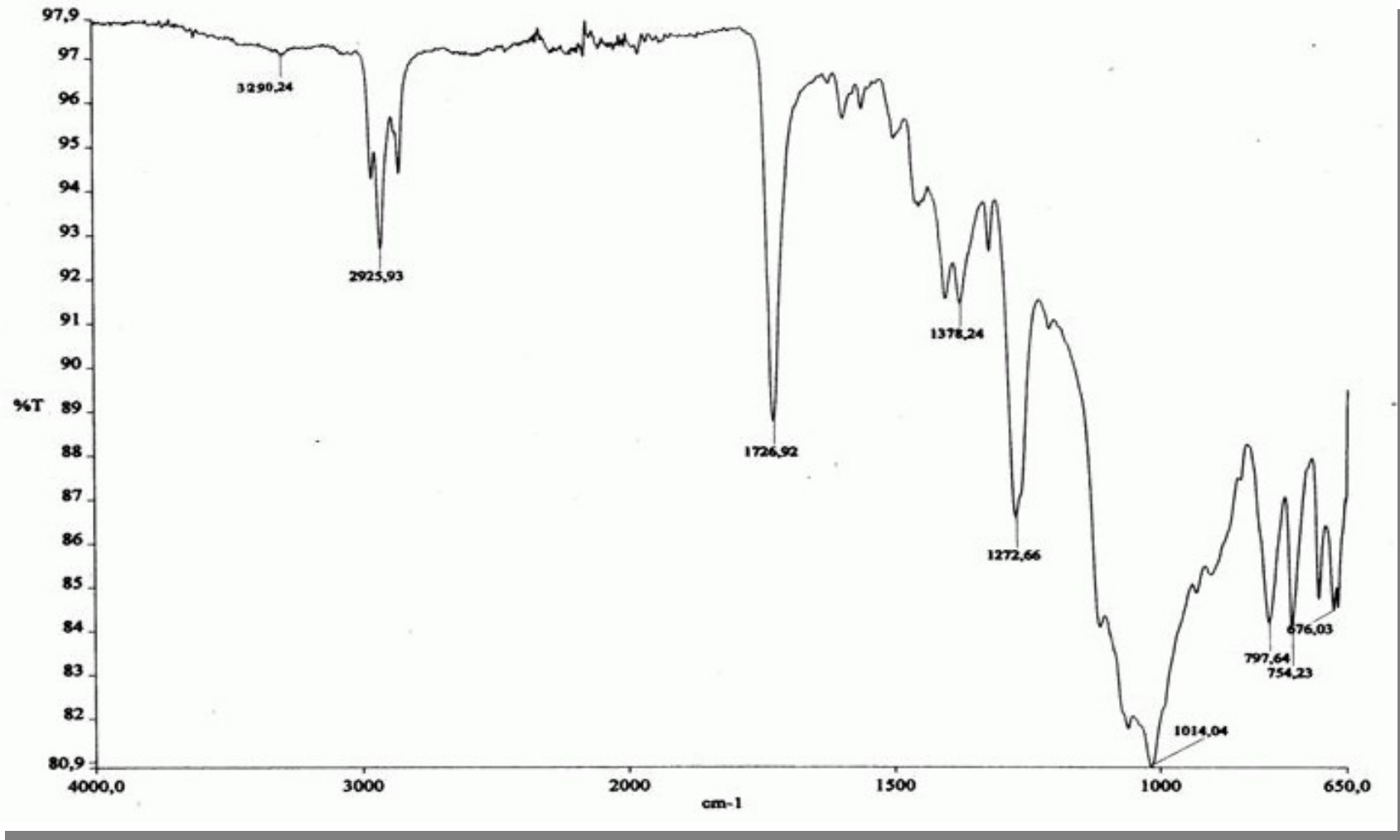
ŞekilA. 6: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(ferrosenkarboksietilsülfanil) ftalosiyaninatoçinko(II) (7) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (dmso- d_6).



ŞekilA.7: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(ferrosenkarboksietilsülfanil) ftalosiyanimatoçinko(II) (7) bileşiğine ait ES^+ -MS spektrumu.

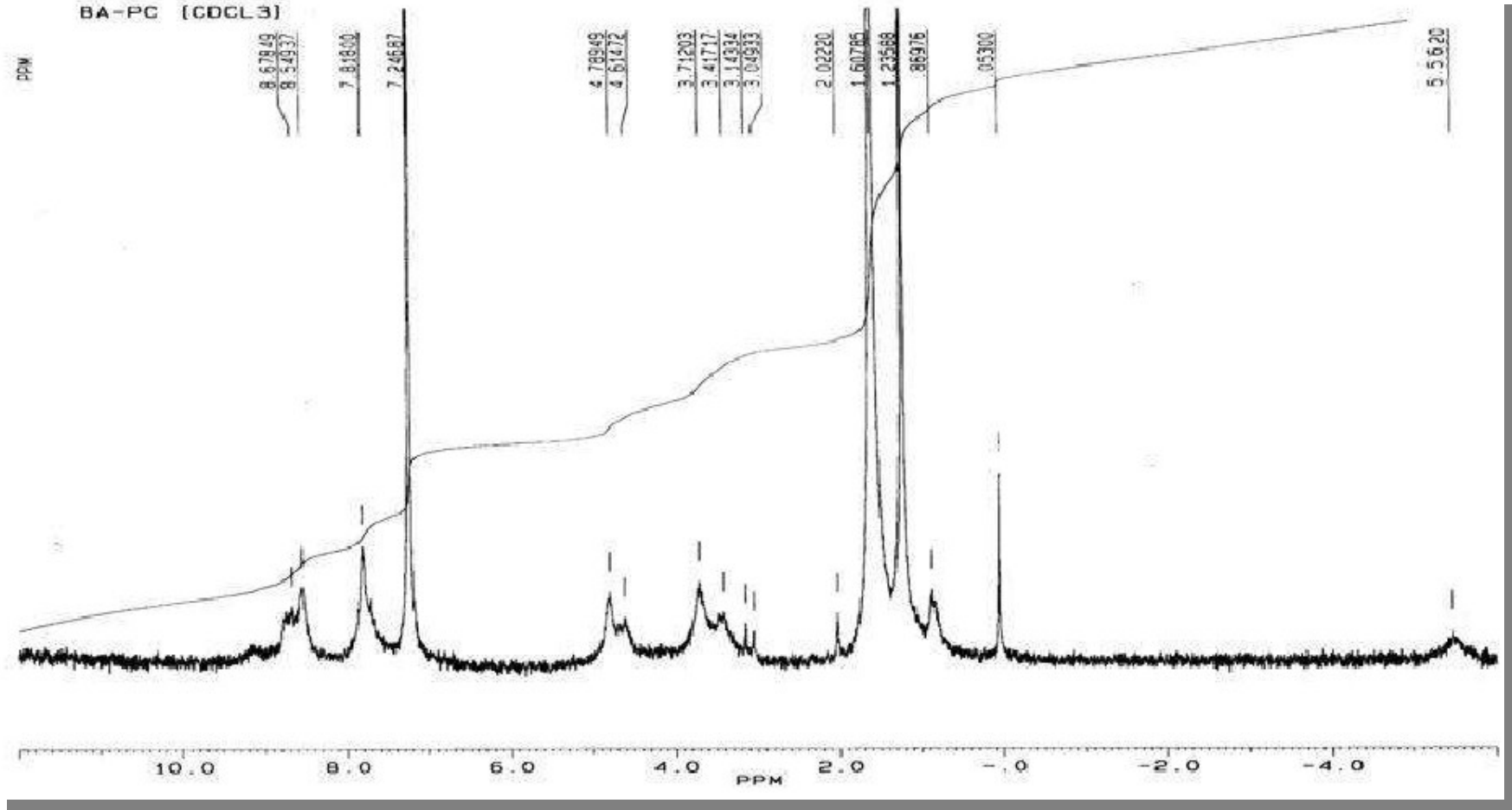


ŞekilA. 8: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(piridinkarboksietilsülfanil) ftalosiyanin (**8**) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl₃).

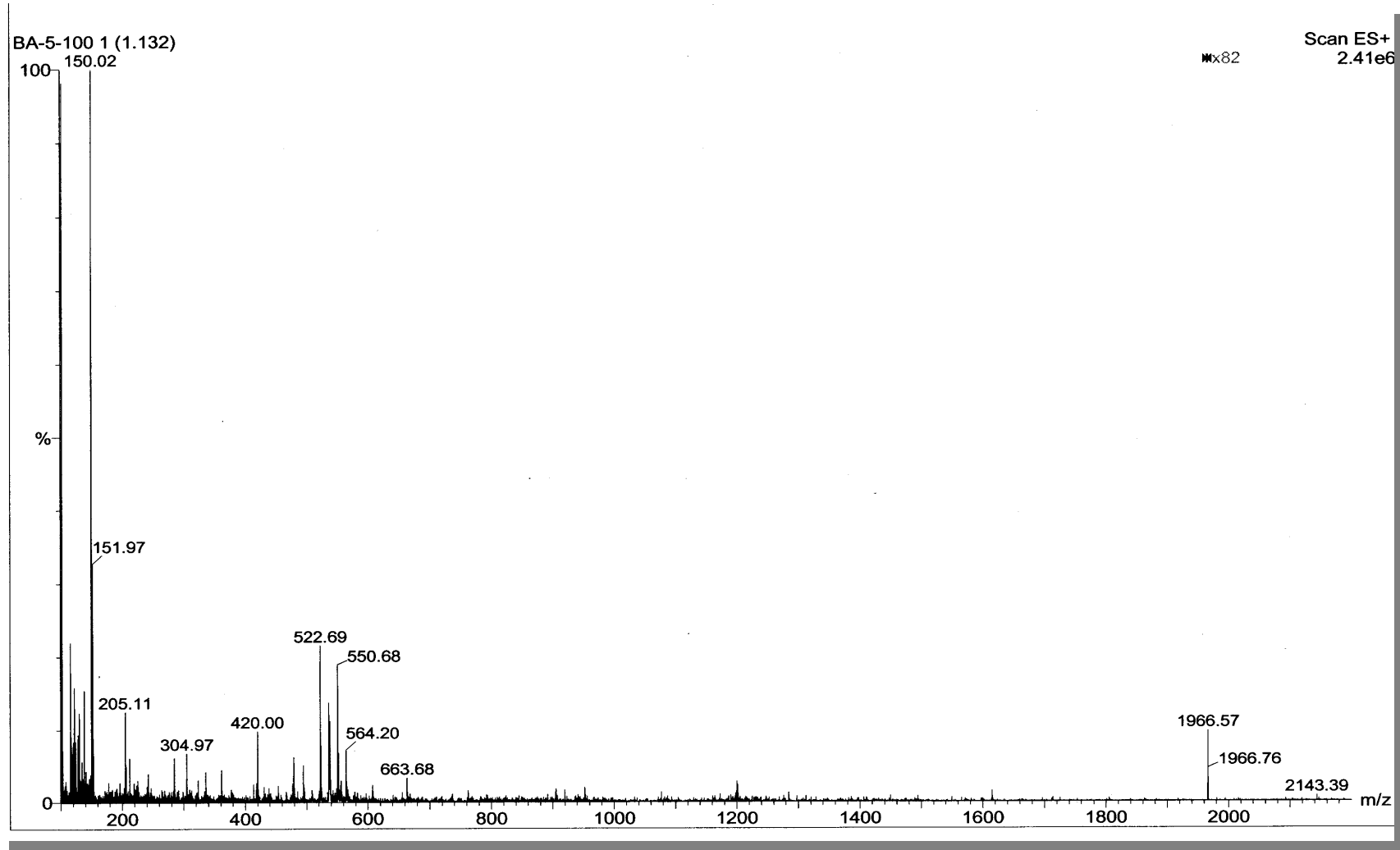


ŞekilA. 9: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(piridinkarboksietilsülfanil) ftalosiyanın (8) bileşiğine ait IR spektrumu.

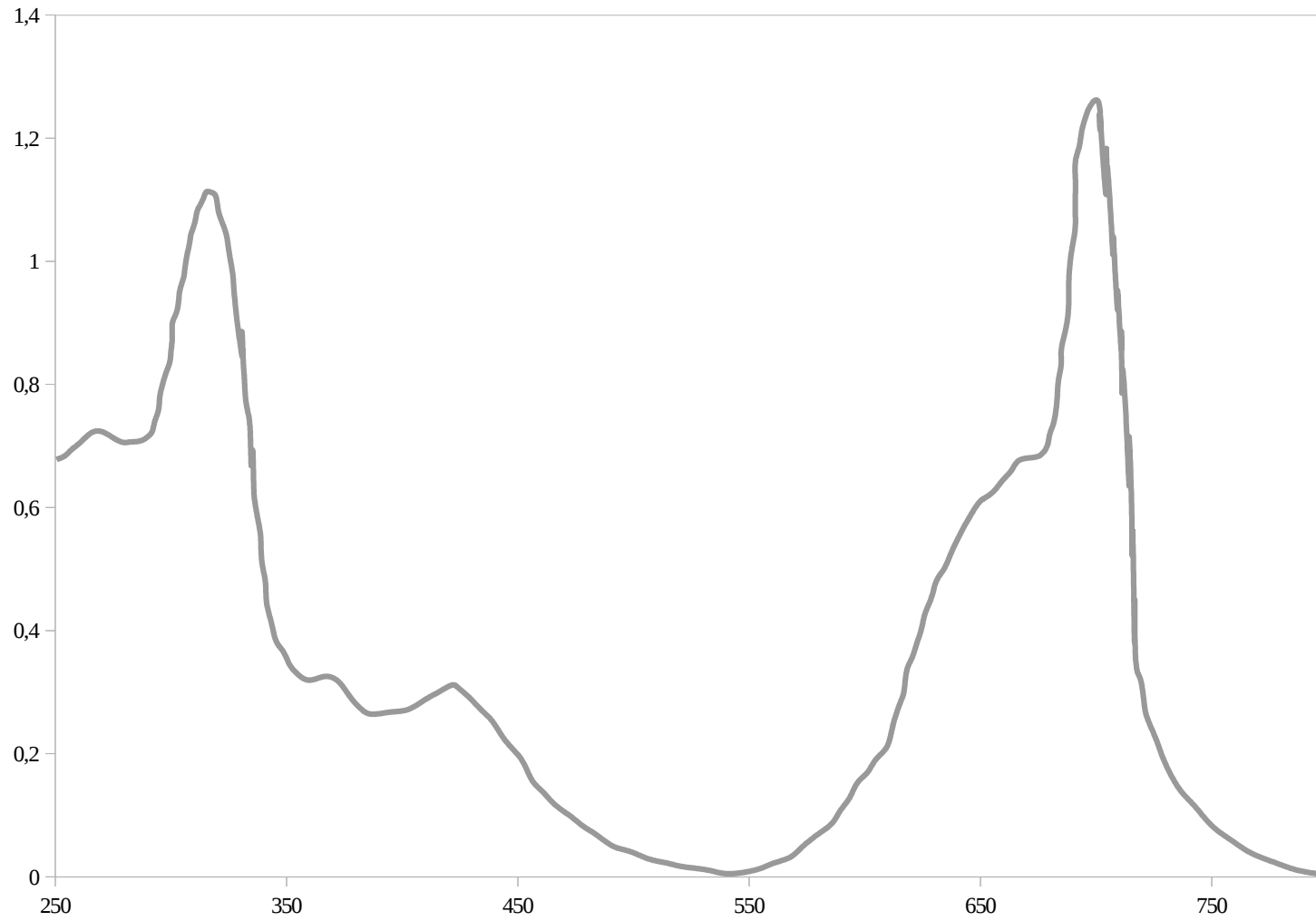
EKA 10



ŞekilA. 10: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(piridinkarboksietilsülfanil) ftalosiyanin (8) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

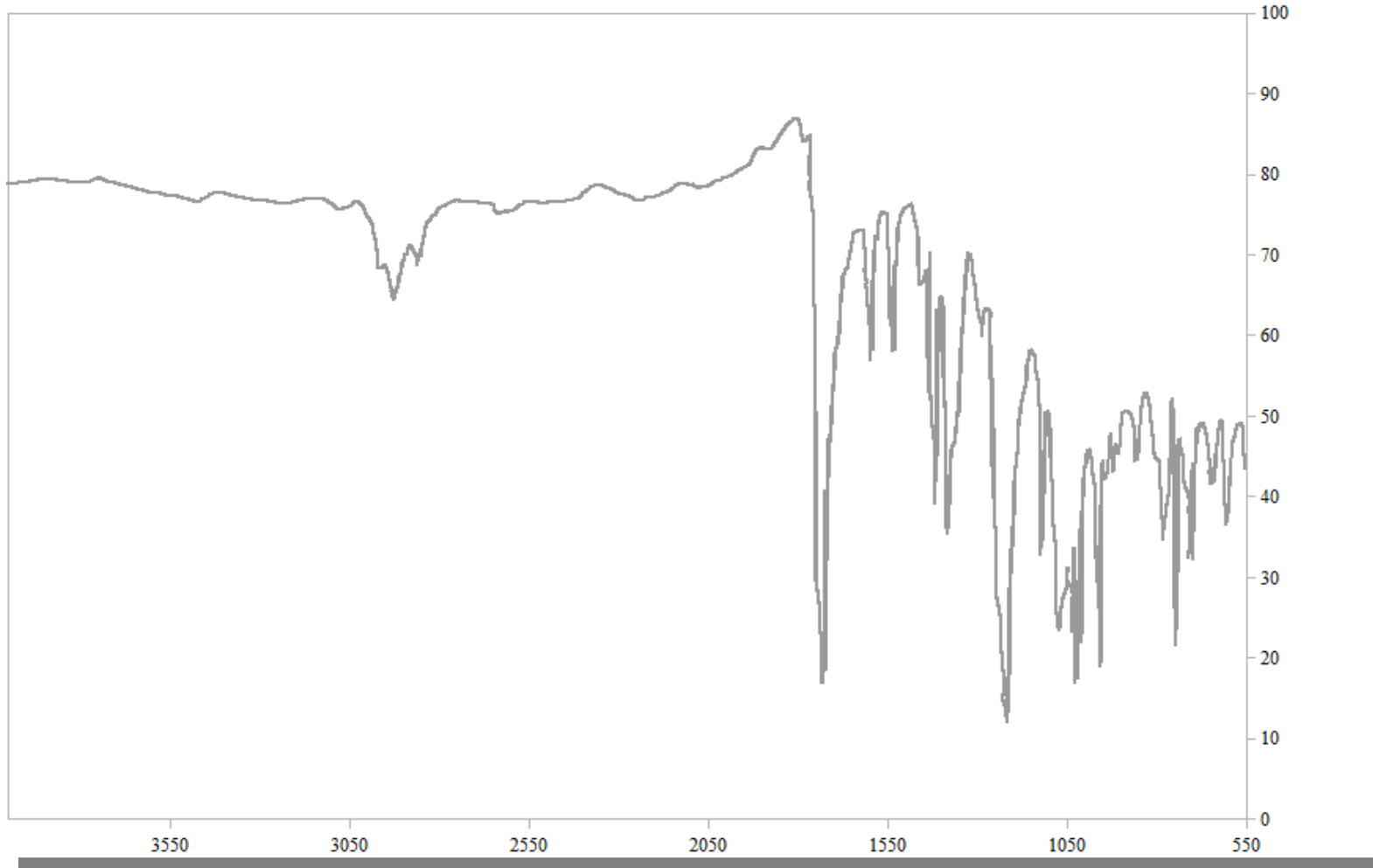


ŞekilA. 11: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(piridinkarboksietilsülfanil) ftalosiyenin (**8**) bileşiğine ait ES⁺-MS spektrumu.

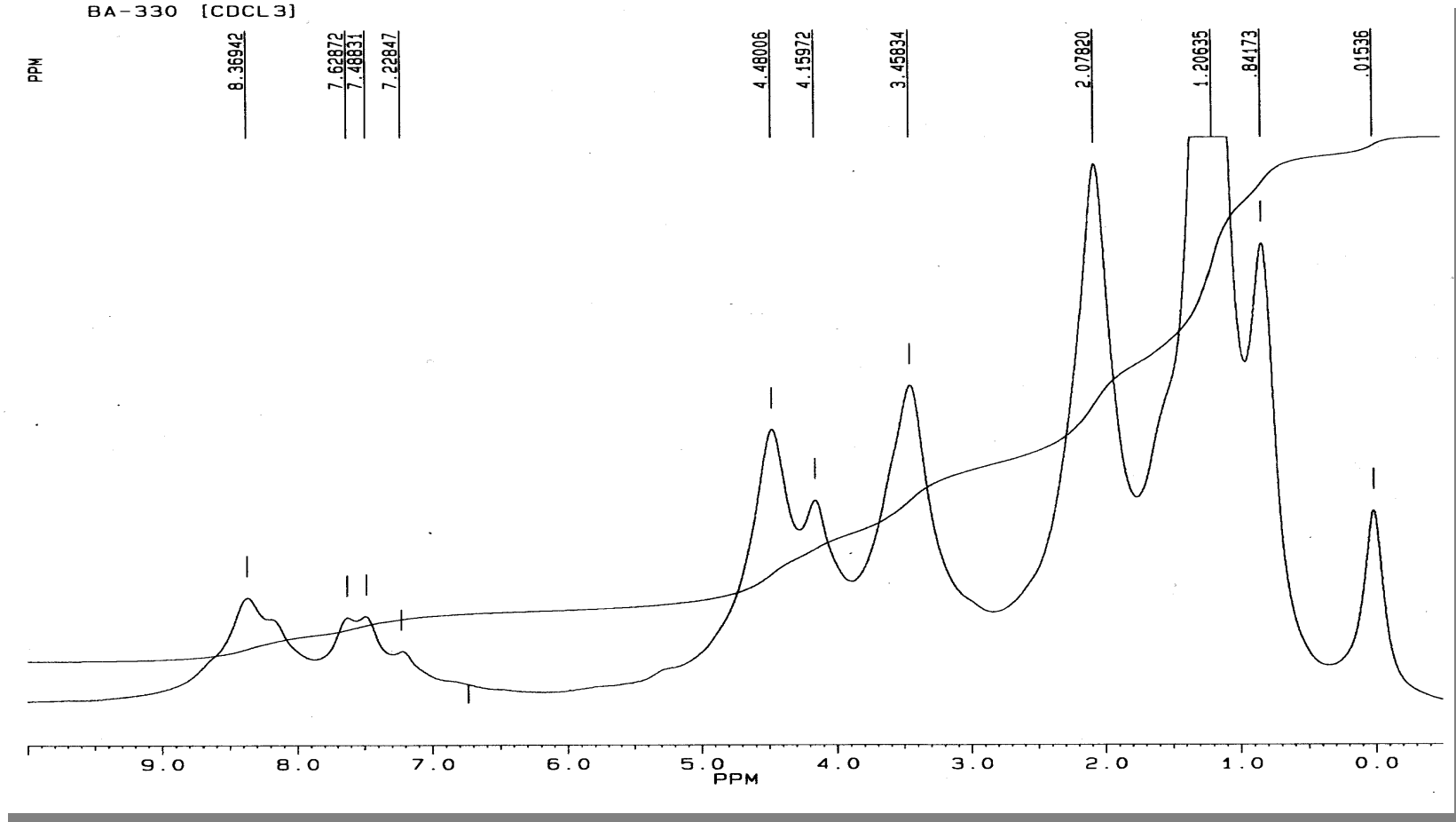


ŞekilA. 12: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(asetoksietilsülfanil) ftalosiyanimatonikel (II) (9) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu (CHCl₃).

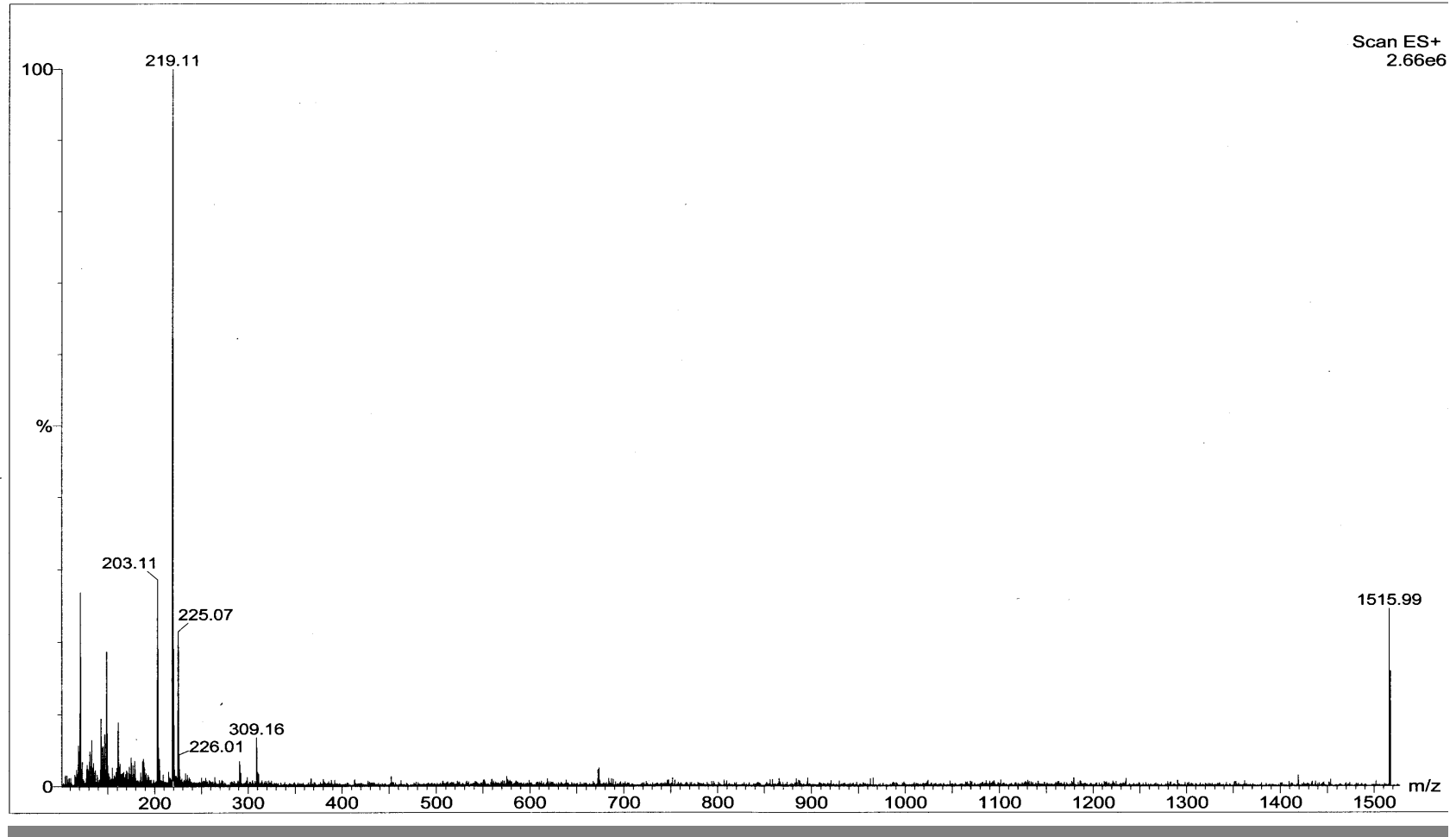
EK A 13



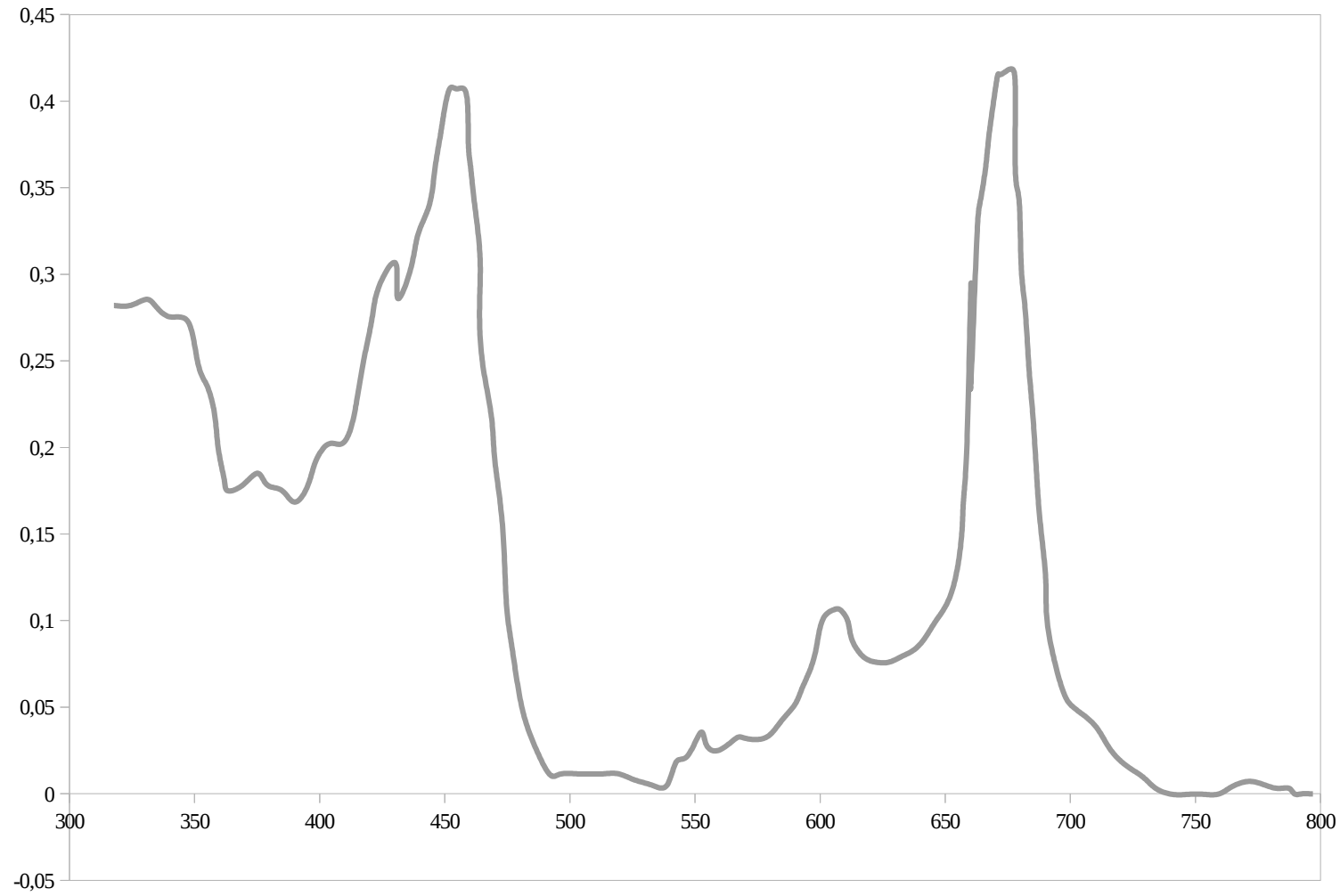
ŞekilA. 13: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(asetoksietilsülfanil) ftalosiyanimatonikel (II) (9) bileşiğine ait IR spektrumu.



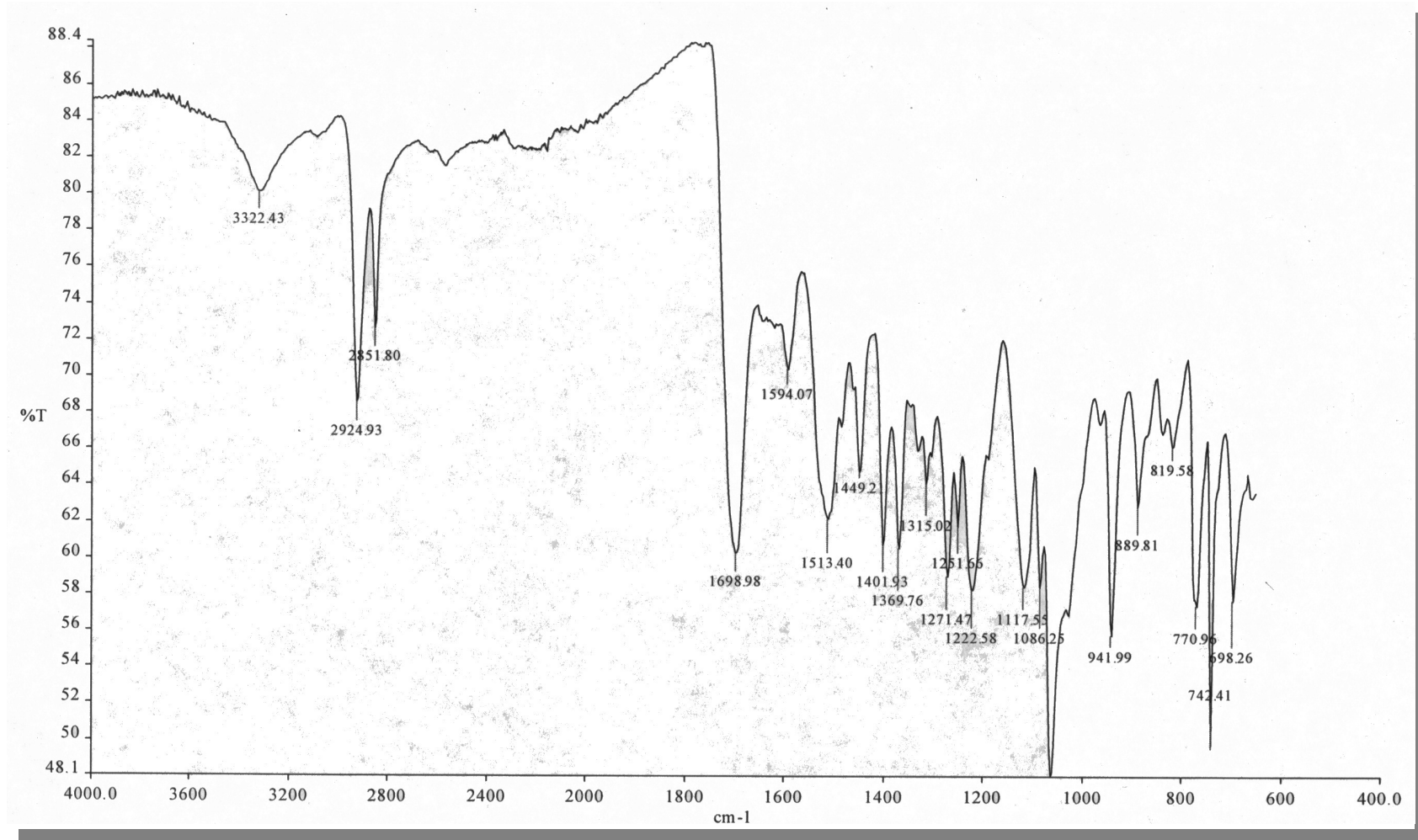
ŞekilA. 14: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(asetoksietilsülfanil) ftalosiyanimatonikel(II) (9) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu (CDCl₃).



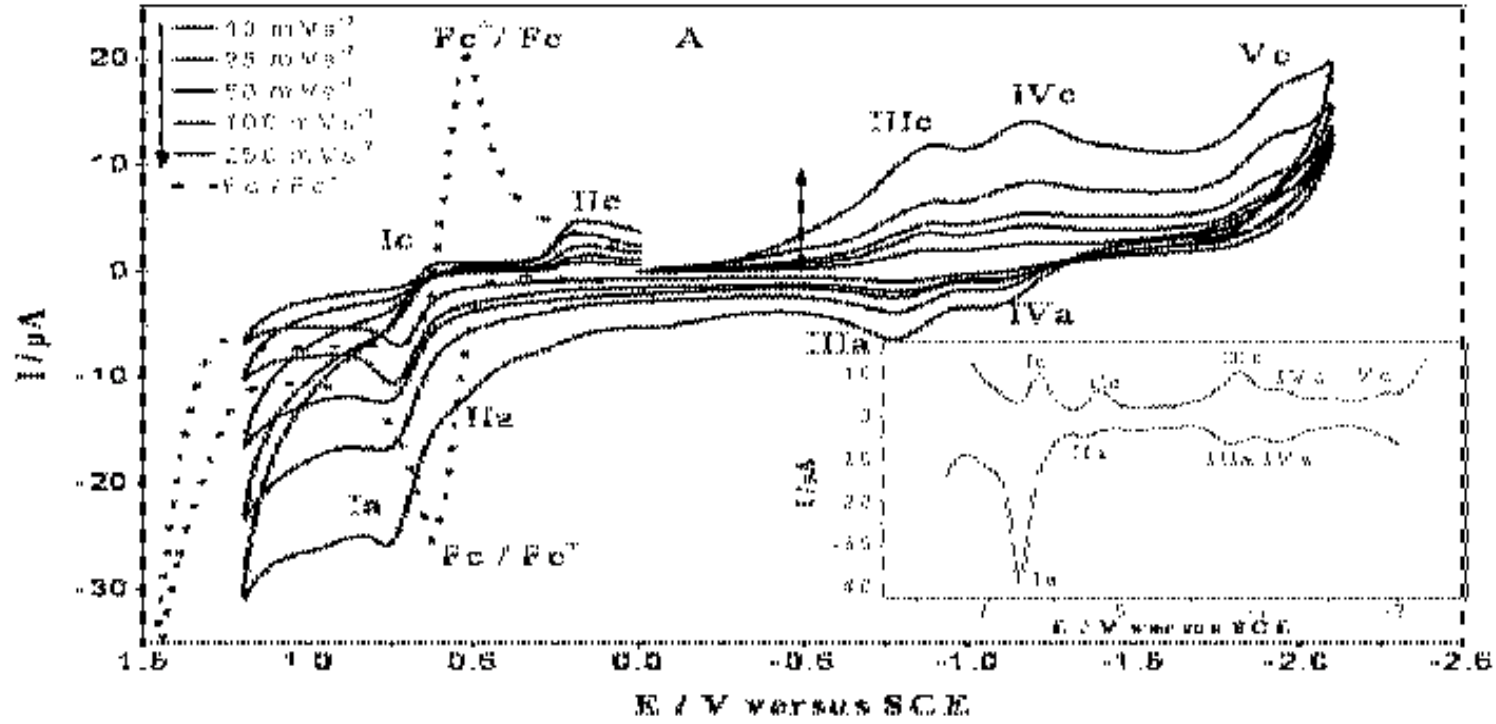
ŞekilA. 15: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(asetoksietilsülfanil) ftalosiyanimatonikel(II) (**9**) bileşiğine ait ES⁺-MS spektrumu.



ŞekilA. 16: Kloro-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(ferrosenkarboksietilsülfanil) ftalosiyanimatodemir (III) (**10**) bileşiğinin UV-Vis spektrumu (thf).



ŞekilA. 17: Kloro-2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(ferrosenkarboksietilsülfanil) ftalosiyaniyatom demir (III) (**10**) bileşiminin IR spektrumu.



ŞekilA. 18: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(ferrosenkarboksietilsülfanil) ftalosiyanimatoçinko (7) bileşiğinin çeşitli tarama hızlarında alınmış döngülü voltammetri ölçümleri ve diferansiyel puls voltammetrisi (küçük şekil).

EK A 19

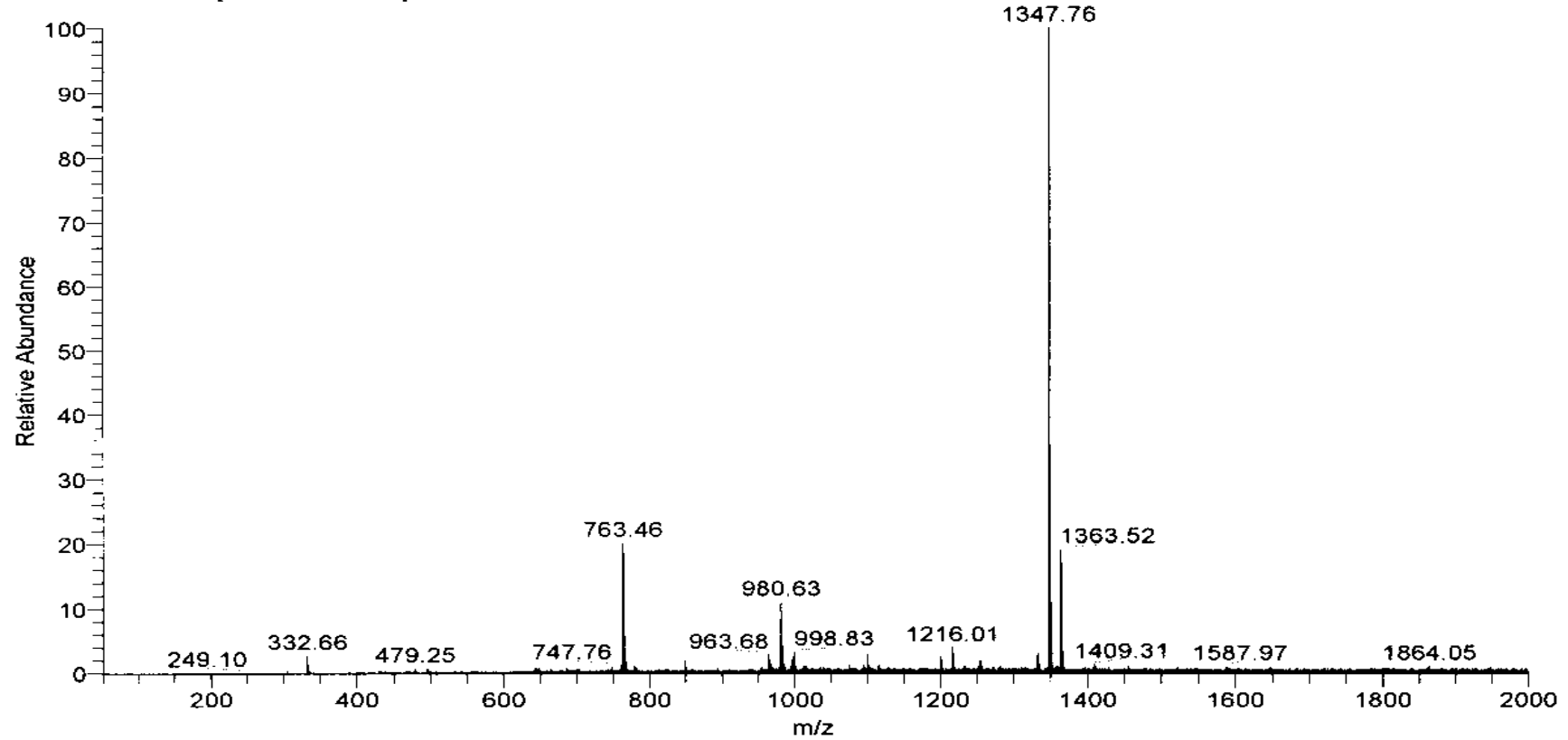
090225-Barbaros-Akkurt-MNPcSEtOH8-ESI...
Kutle Lab. Sıra No: 981 dmsO+MeOH- 0.1ml/dak MeOH

2/25/2009 2:36:10 PM

I.U. İleri Analizler Lab Kayıt No:149

090225-Barbaros-Akkurt-MNPcSEtOH8-ESI-RAW #276-303 RT: 6.68-7.39 AV: 28 NL: 6.29E6

T: + c ESI Full ms [50.00-2000.00]



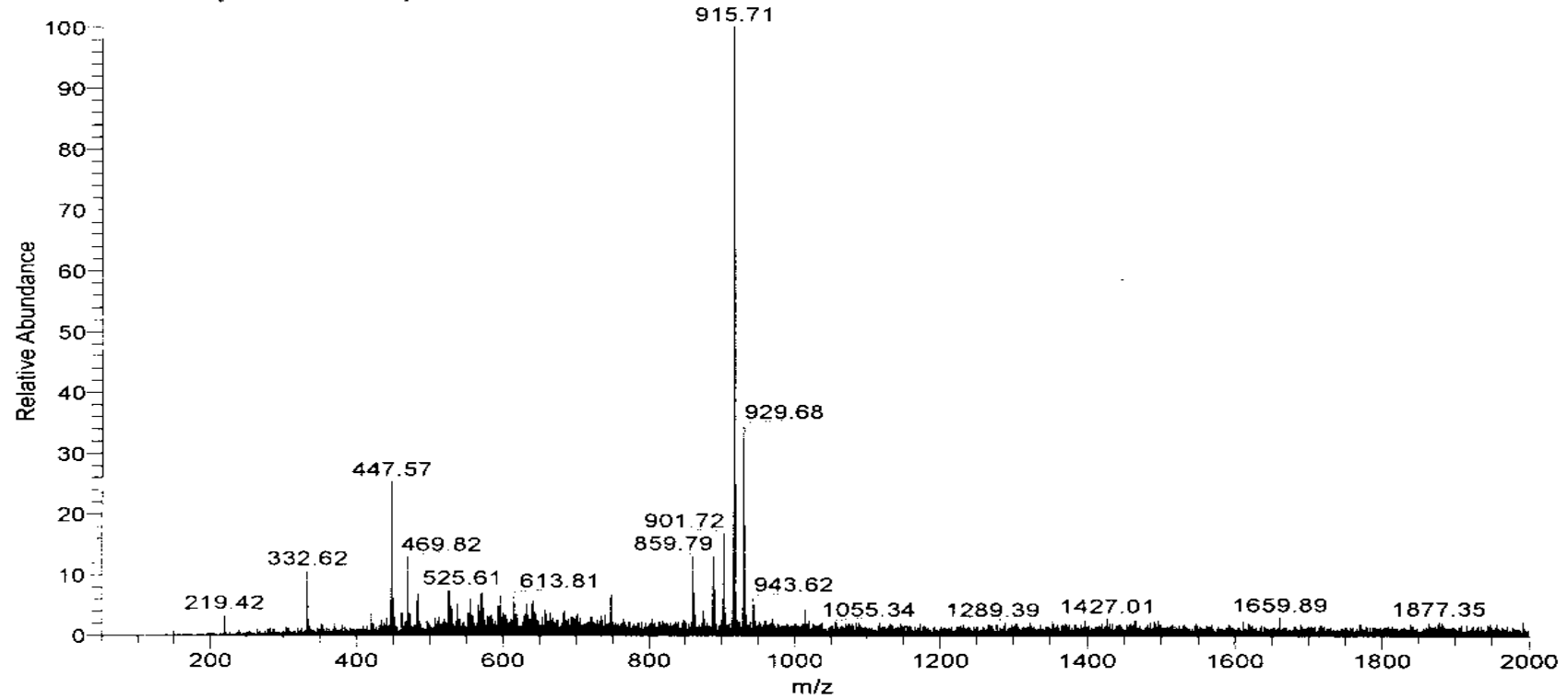
ŞekilA. 19: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(hidroksietilsülfanil) ftalosiyaniatokloromangan (III) (6) bileşiğinin ESI yöntemiyle alınmış kütle spektrumu.

EK A 20

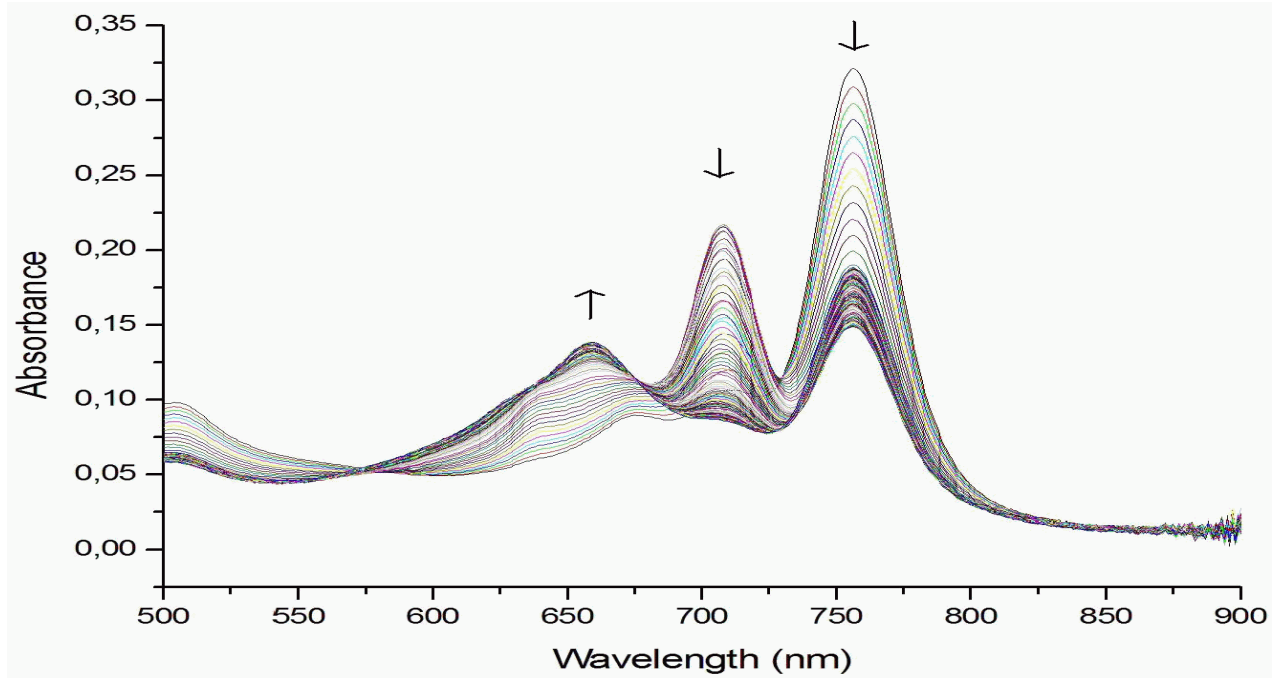
090225-Barbaros-Akkurt-Tkr-MNPcCl-ESI..
Kutle Lab. Sıra No: 980 CHCl₃ - 0.3ml/dak MeOH
090225-Barbaros-Akkurt-Tkr-MNPcCl-ESI-RAW #771-776 RT: 19.76-19.90 AV: 6 NL: 3.71E6
T: + c ESI Full ms [50.00-2000.00]

2/25/2009 10:57:40 AM

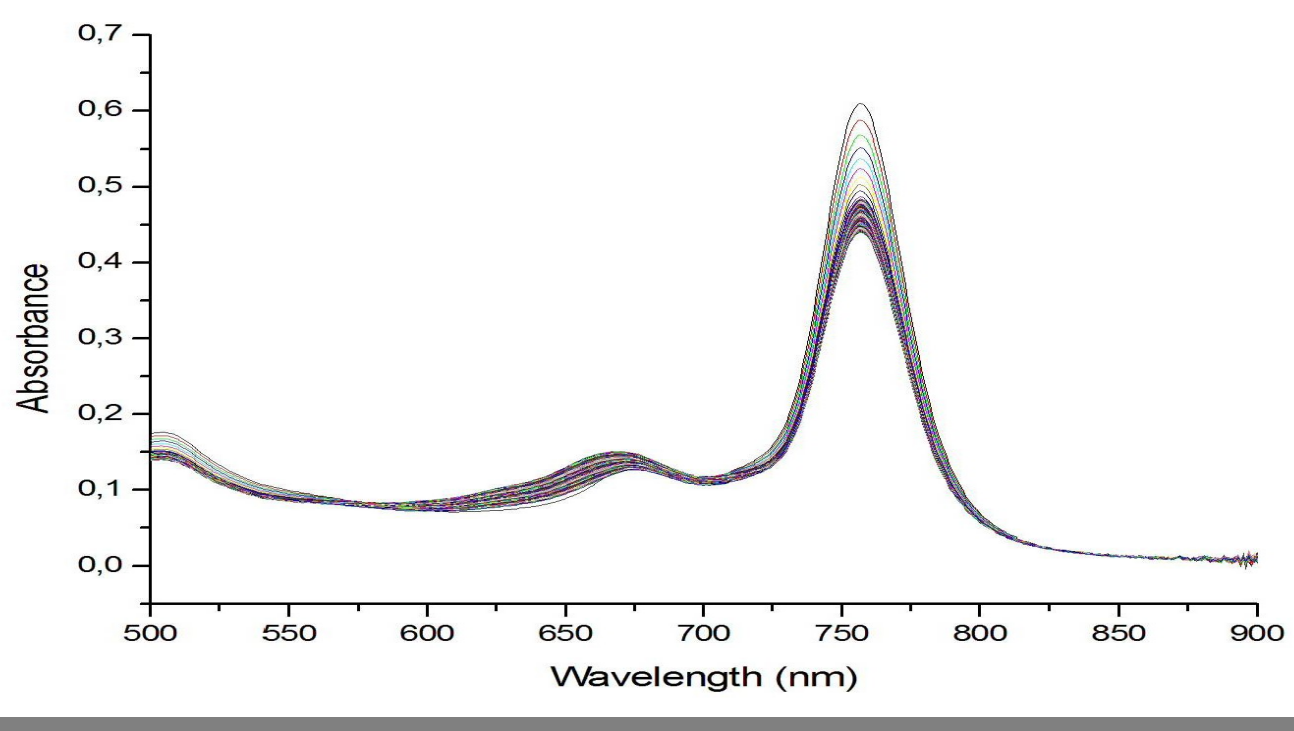
I.U.İleri Analizler Lab Kayıt No 149



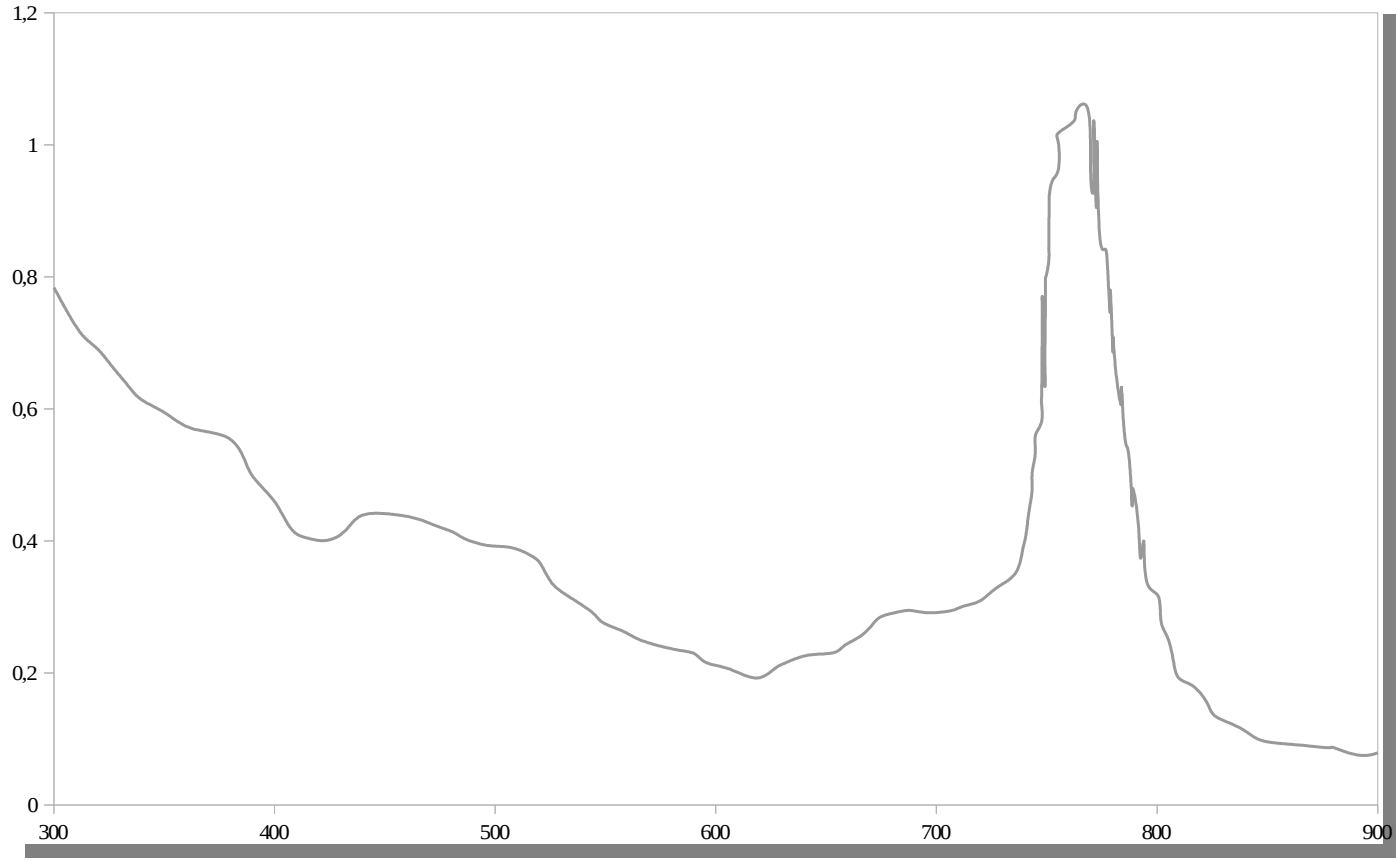
ŞekilA. 20: 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(kloroetilsülfanil) ftalosiyaninatokloromangan (III) (11) bileşiğinin ESI yöntemiyle alınan kütle spektrumu.



ŞekilA. 21: Karışık yükseltgenme basamaklarına sahip mangan ftalosiyanın bileşiklerinin (6) kuru olmayan dmf içinde gösterdiği davranış.

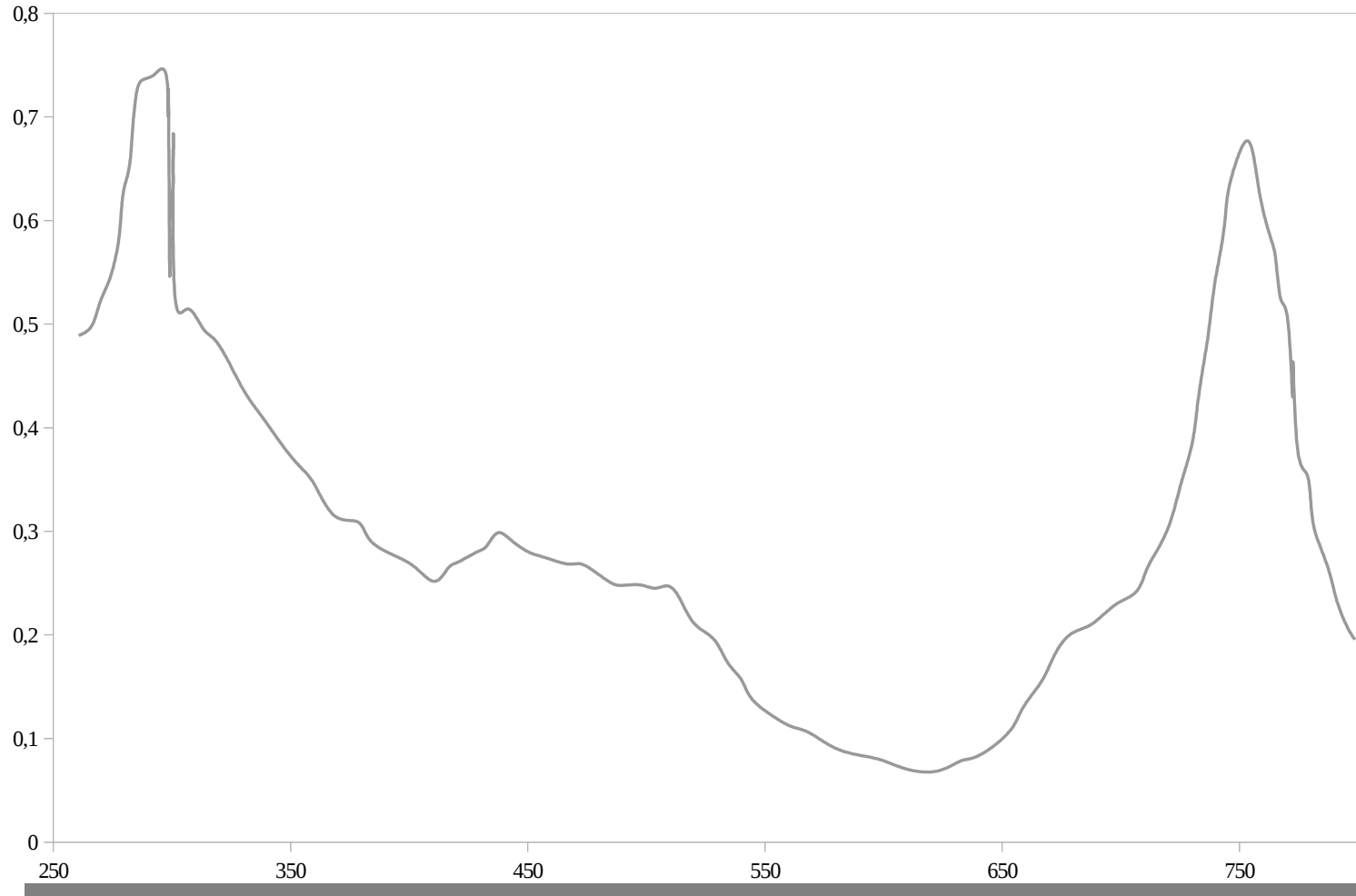


ŞekilA. 22: Karışık yükseltgenme basamaklarına sahip mangan ftalosiyanın bileşiklerinin (6) kuru dmf içinde gösterdiği davranış.

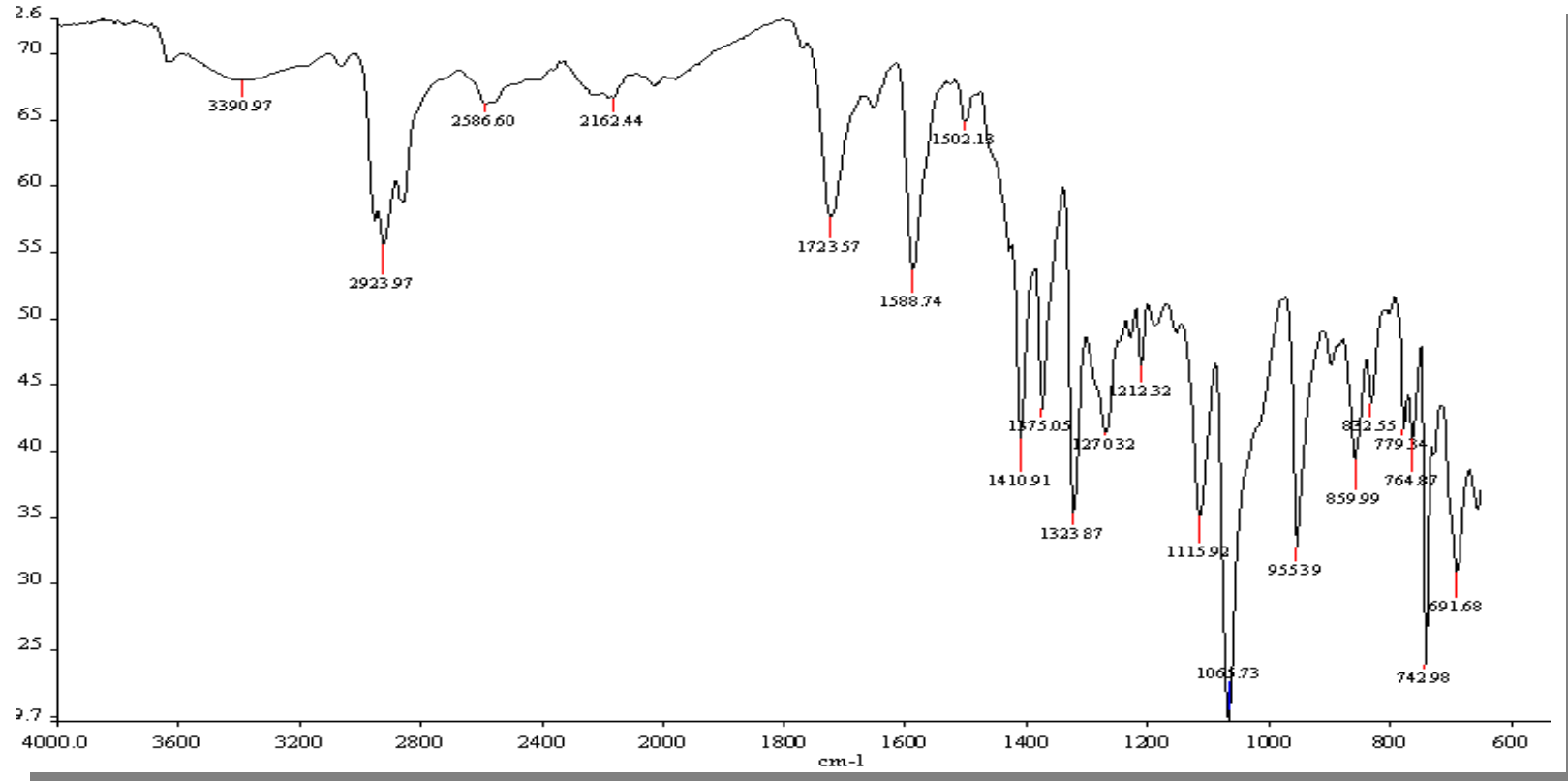


ŞekilA. 23: Karışık yükseltgenme basamaklarına sahip 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(hidroksietilsülfanil) ftalosiyanimatomangan bileşiklerine (6) ait UV-görünür bölge spektrumu (piridin).

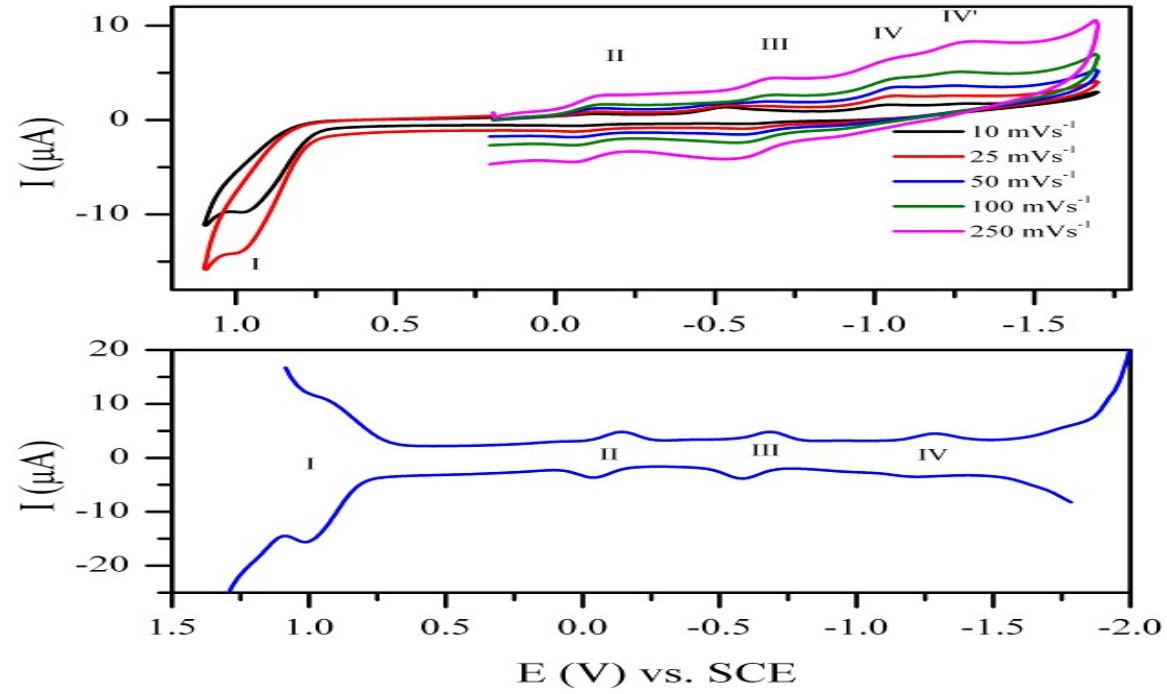
EK A. 24



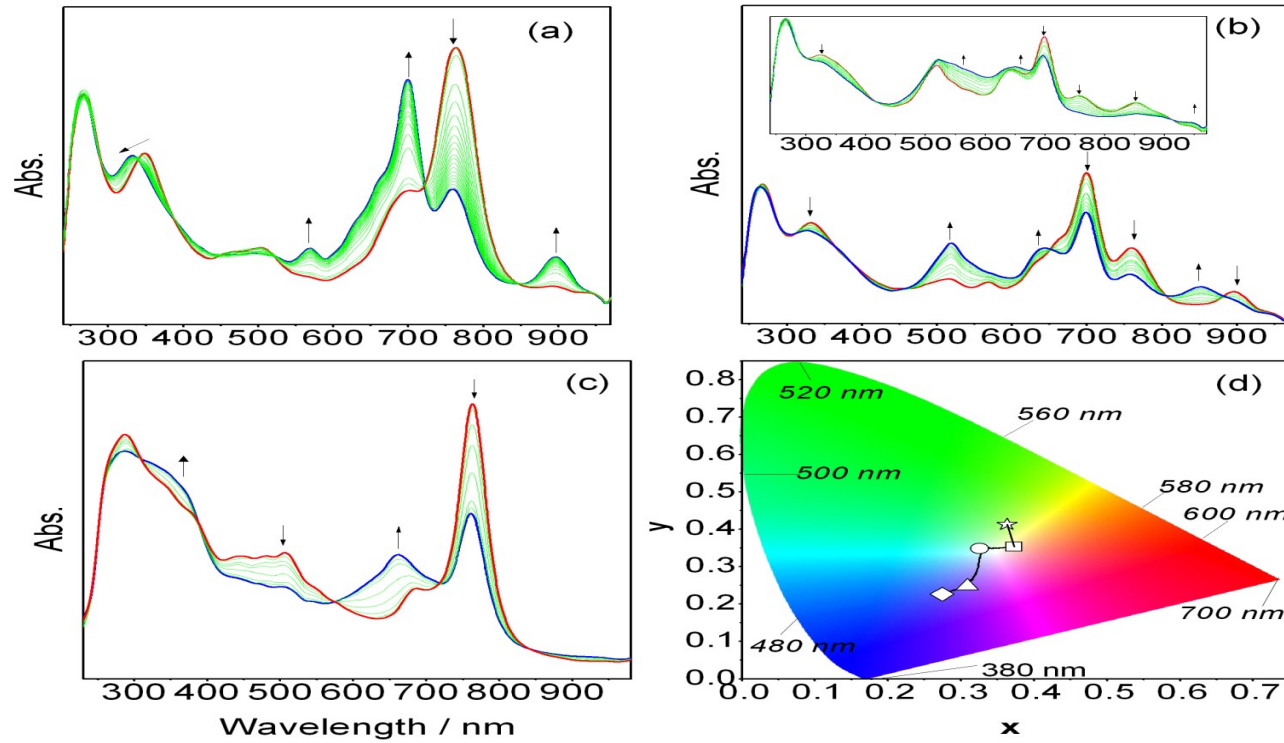
ŞekilA. 24: 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(kloroetilsülfanil)ftalosiyaninatomangan(III) klorür (11) bileşiğinin thf içinde alınmış UV-Vis spektrumu.



ŞekilA. 25: 2,3,9,10,17,18,23,24-Oktakis(kloroetilsülfanil)ftalosiyanimangan(III) klorür (11) bileşiğinin IR spektrumu.

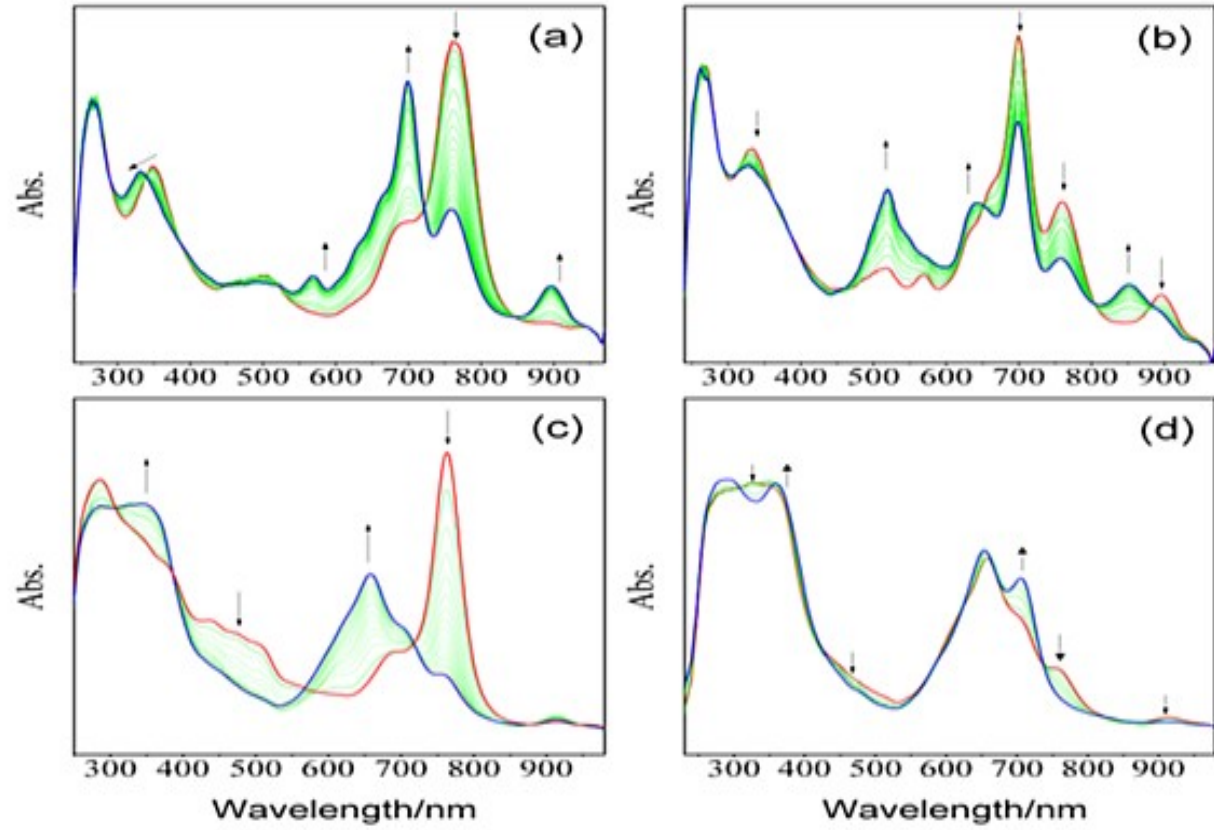


ŞekilA. 26: (11) bileşiğinin Pt elektrodu üzerinde DMSO/TBAP sisteminde alınmış CV (üst) ve DPV (alt) diyagramları.



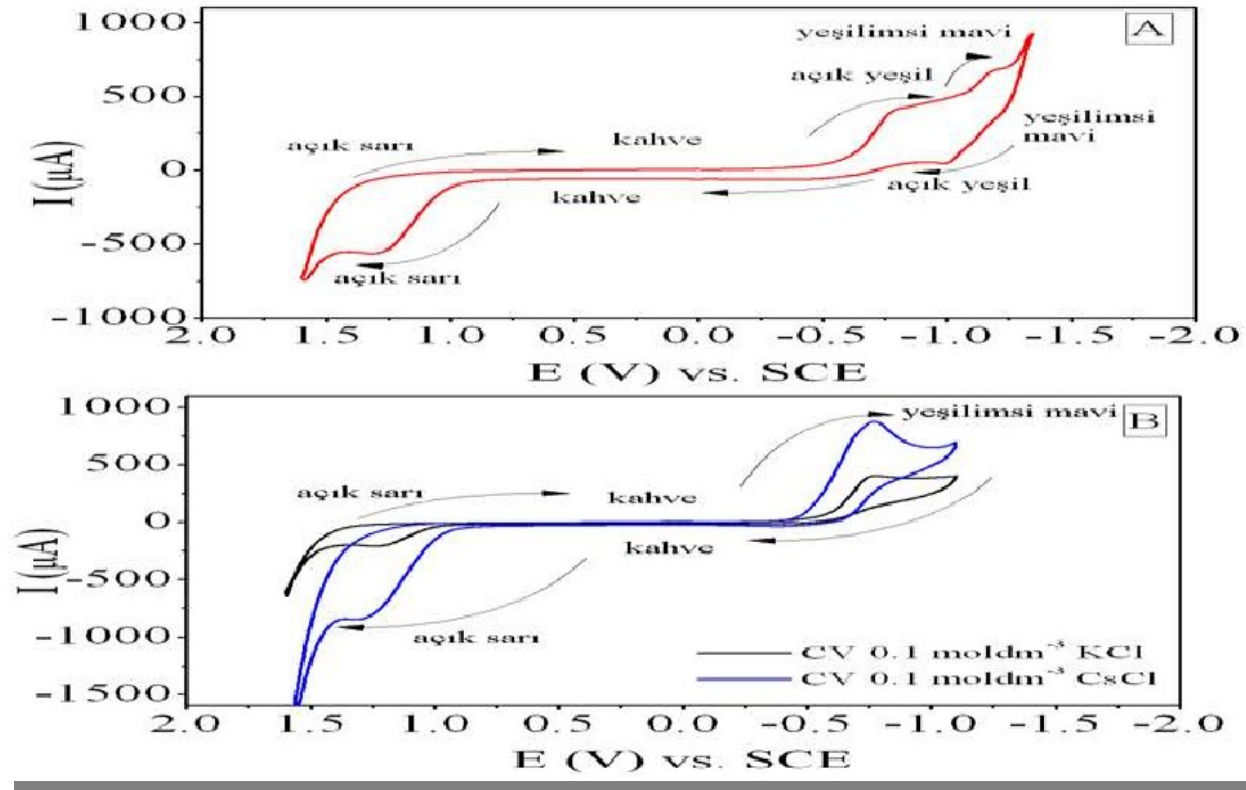
ŞekilA. 27: (11) bileşiğinin in situ UV-Vis ölçümleri ve elektrokolorimetrik profili.

Not: Uygulanan gerilimler şöyledir: A): -0,40 V, B) -0,90 V (küçük resimde -1,60 V), C) 1,20 V, D) (11) bileşiğinin renklilik diyagramı; her sembol, elektrokimyasal olarak oluşturulan türün rengini ifade etmektedir. □: $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}^{2-}$, ○: $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}$, ▢: $\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}$, ◇: $\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{3-}$, ▽: $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}^{1-}$

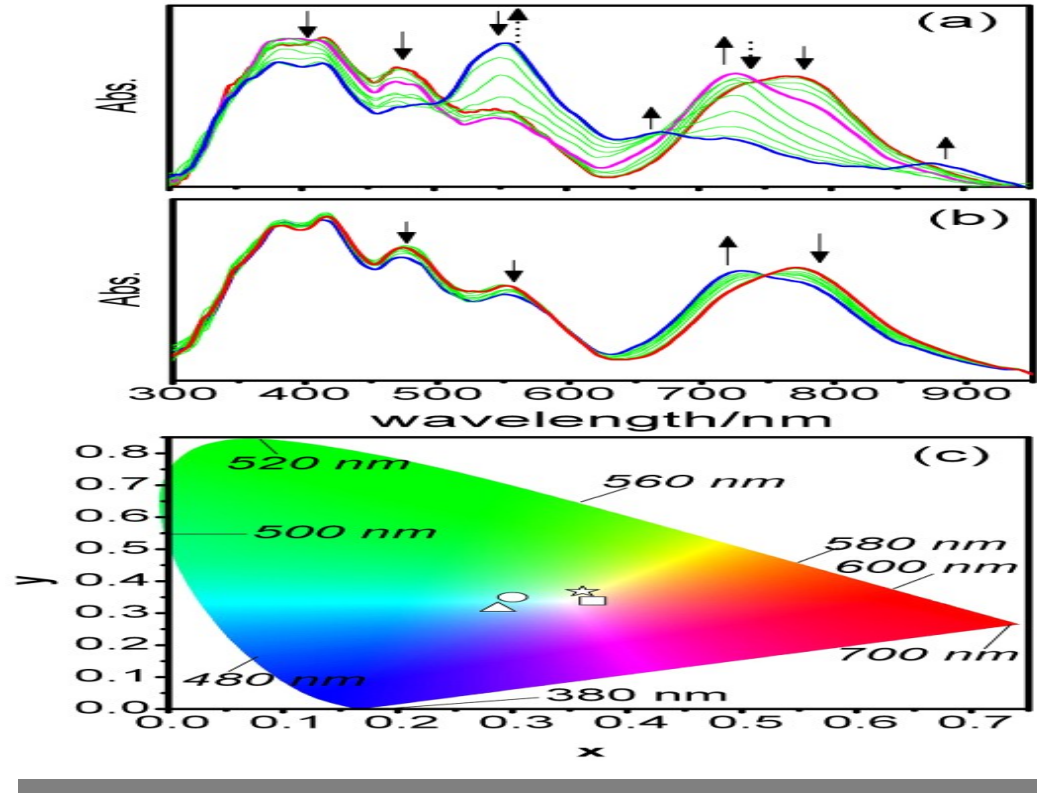


ŞekilA. 28: (11) bileşiğinin oksijen varlığında ve yokluğunda in situ UV-Vis spektral değişimleri.

Not: Uygulanan gerilimler şöyledir: A): -0,40 V, oksijen yok (Durum 1) B) -0,90 V, oksijen yok (Durum 1), C) -0,40 V, oksijen var (Durum 2), D) -0,90 V, oksijen var (Durum 2).



ŞekilA. 29: (11) bileşiğinin 0,1 M LiCl'de (üstte), 0,1 M KCl'de ve 0,1 M CsCl'de (altta) 100 mV/s hızla alınmış döngülü voltammogramları.



Şekil A. 30: (11) bileşiğinin 0,1 M LiCl içinde ITO üzerindeki spektroeletrokimyasal davranışı.

Not: A: -1,30 V; B:1,40 V; C: ITO üzerine kaplanmış (11) bileşiğinin elektrokolorimetrik davranışı; her simge elektrokimyasal olarak oluşturulmuş bir türe karşılık gelmektedir, orijinal film □ ile, birinci indirgenmiş tür ○ ile, ikinci indirgenmiş tür Δ ile, birinci yükseltgenmiş tür ise ☆ ile gösterilmiştir.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: Barbaros AKKURT

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 14.01.1978

Lisans Üniversitesi: İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü (1999).

Yüksek Lisans Üniversitesi: İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı (2002).

Yayın Listesi:

- Ülküseven, B., Kızılcıklı, İ., Tavman, A., **Akkurt, B.** 2001: Acidity of 2-substituted-1H-benzimidazoles and their affinity towards Cu(II) ion, *Reviews in Inorganic Chemistry*, Vol. 21, No. Suppl 2001, 369-379.
- Kızılcıklı, İ., **Akkurt, B.**, Ülküseven, B., 2004: Potentiometric investigation of Fe(III), Ni(II) and Cu(II) complexes of some isatin and thiophene isothiosemicarbazones, *Reviews in Inorganic Chemistry*, Vol. 24, No. 1, 31-38.
- Kızılcıklı, İ., Ülküseven, B., Daşdemir, Y., **Akkurt, B.**, 2004: Zn(II) and Pd(II) complexes of thiosemicarbazone-S-alkyl esters derived from 2/3-formylpyridine, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, Vol. 34, No. 4, 654-665.
- Kızılcıklı, İ., Kurt, Y.D., **Akkurt, B.**, Genel, A.Y., Birteksöz, S., Ötük, G., Ülküseven, B., 2007: Antimicrobial Activity of a Series of Thiosemicarbazones and Their Zn(II) and Pd(II) Complexes, *Folia Microbiologica*, Vol. 52, No. 1, 15-26.
- **Akkurt, B.**, Hamuryudan, E., 2008: Enhancement of solubility via esterification: synthesis and characterization of octakis(ester) substituted phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 79(2), 153-158.
- **Akkurt, B.**, Koca, A., Hamuryudan, E., 2009: Synthesis, in-situ spectroelectrochemistry and in-situ electrocolorimetry of electrochromic octakis (chloroethylsulfanyl) phthalocyaninatomanganese(III) chloride, *New Journal of Chemistry*, 33(11), 2248-2254.