

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TETRAKİS(HİDROKSİETİLTİA)FTALOSİYANİN'DEN YENİ
BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ
İbrahim ÖZÇEŞMECİ

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

NİSAN 2010

**TETRAKİS(HİDROKSİETİLTİA)FTALOSİYANİN'DEN YENİ
BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
İbrahim ÖZÇEŞMECİ
(509032203)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 17 Mart 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Nisan 2010

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali İhsan OKUR (İTÜ)
Eş Danışman : Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Makbule Burkut KOÇAK (İTÜ)
Prof. Dr. Ali CİHAN (İTÜ)
Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)
Prof. Dr. Hikmet SAVCI (MÜ)
Prof. Dr. Bahri ÜLKÜSEVEN (İTÜ)**

NİSAN 2010

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, her türlü konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali İhsan OKUR'a ve eş danışmanım Prof. Dr. Ahmet GÜL'e;

Gerek tez çalışmalarında gerekse öğrencilik ve akademik hayatımda bana yardımcı olan ve her türlü imkanı sağlayan değerli hocamlarım, Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK, Prof. Dr. Ali CİHAN, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR, Yrd. Doç. Dr. Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Yrd. Doç. Dr. Hatice Akın DİNÇER, Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN'a;

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan değerli çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Araş. Gör. Yasin ARSLANOĞLU, Araş. Gör. H. Yasemin YENİLMEZ AKKURT, Araş. Gör. Hande R. P. KARAOĞLU, Araş. Gör. Mert A. SEVİM, Araş. Gör. Şennur ÖKSÜZ, Araş. Gör. Armağan ATSAY, Araş. Gör. Ilgın NAR'a ve Uzman Barbaros AKKURT'a;

Sentezlemiş olduğum bileşiklerin EPR ölçümlerini alan ve yorumlayan Sayın Doç. Dr. Sadık GÜNER'e, bileşiklerimin elektrokimyasal özelliklerini inceleyen ve yorumlayan Sayın Doç. Dr. Atıf KOCA'ya, bileşiklerimin floresans spektrumlarını çeken ve yorumlayan Sayın Doç. Dr. Orhan GÜNEY'e;

Ayrıca benden bir an bile olsun desteğini ve yardımlarını esirgemeyen değerli eşim Araş. Gör. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, annem Nadire ÖZÇEŞMECİ, kardeşlerim Serpil AKBULUT, Nesrin ÖZÇEŞMECİ ve Hafize ÜNAL'a teşekkür ederim.

Mart 2010

İbrahim ÖZÇEŞMECİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	iix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Ftalosiyaninler	5
2.2 Ftalosiyaninlerin İsimlendirilmesi.....	7
2.3 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri	9
2.4 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri	10
2.5 Ftalosiyaninlerin Spektal Özellikleri.....	10
2.5.1 Ftalosiyaninlerin Elektronik Spektrumları.....	10
2.5.2 Ftalosiyaninlerin IR Spektrumları.....	14
2.5.3 Ftalosiyaninlerin ¹ H-NMR Spektrumları	14
2.5.4 Ftalosiyaninlerin Lüminesans Spektrumları	15
2.5.4.1 Lüminesans Olayının Genel Özellikleri.....	15
2.5.4.2 Dolu d Orbitallere Sahip Metal Atomları İçeren Ftalosiyaninler	18
2.5.4.3 Lüminesans Geçişlerinin Genel Özellikleri	20
2.5.4.4 Sübstitüentlerin, İzotopların ve Yükseltgenmenin Etkileri.....	21
2.5.4.5 Boş d Orbitallere Sahip Metal Atomları İçeren Ftalosiyaninler	22
2.5.4.6 Diamanyetik Ftalosiyanin Bileşiklerinde Lüminesans.....	23
2.5.4.7 Paramanyetik Ftalosiyanin Bileşiklerinde Lüminesans	23
2.5.4.8 Lüminesans Olmayan Ftalosiyanin Bileşikleri	25
2.6 Ftalosiyanin Bileşiklerinde Floresans Enerji Transferi.....	25
2.6.1 Floresans Rezonans Enerji Transferi (FRET).....	25
2.6.2 FRET Prosesinin Uygulandığı Bazı Örnek Ftalosiyanin Çalışmaları.....	28
2.6.2.1 Mono Dendritik Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Fotofiziksel	
Özelliklerinin İncelenmesi	28
2.6.2.2 Çinko Porfirin-Ftalosiyanin Heterotrimer ve Heterononamerlerde	
Floresans Rezonans Enerji Transferi (FRET) Yoluyla Enerji	
Transferi Çalışması	29
2.6.2.3 Ftalosiyanin-Porfirin Ünitelerin Sulu Ortamda Evsahibi-Konuk	
Etkileşimi ile Bir Araya Gelmesi.....	30
2.7 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Fotokimyası	32
2.7.1 Elektrokimyanın Temeli	33

2.7.1.1 Döngüsel Voltametri	33
2.7.2 Spektroelektrokimya	36
2.7.3 Ftalosiyaninlerin Genel Elektrokimyası.....	37
2.7.4 Tial Grubu İçeren MPc'lerin Elektrokimyası.....	38
2.8 MPc'lerin Elektrokatalizde Kullanımı.....	38
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	41
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	43
4.1 Kullanılan Cihazlar.....	43
4.2 Kullanılan Maddeler.....	43
5. DENEYSEL KISIM	45
5.1 Başlangıç maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	45
5.1.1 4-Nitro Ftalimid.....	45
5.1.2 4-Nitro Ftalamid.....	45
5.1.3 4-Nitro Ftalonitril	46
5.1.4 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril (1).....	46
5.1.5 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi.....	47
5.1.5.1 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyanin	47
5.1.5.2 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyaninato Çinko (II)	48
5.1.5.3 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyaninato Kobalt (II)	48
5.1.5.4 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyaninato Nikel (II)	49
5.1.5.5 2,9,16,23-Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyanin	50
5.1.5.6 2,9,16,23-Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyaninato Çinko (II)	51
5.1.5.7 2,9,16,23-Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyaninato Kobalt (II).....	52
5.1.5.8 2,9,16,23-Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyaninato Nikel (II).....	53
5.1.5.9 2,9,16,23-Tetrakis(4-piridoksietiltia)ftalosiyanin	54
5.1.5.10 2,9,16,23-Tetraktyonik-ftalosiyanin	55
5.1.5.11 2,9,16,23-Tetranuklear Supramoleküler Ftalosiyanin	56
5.1.5.12 2,9,16,23-Tetrakis(9-antrasenoksietiltia)ftalosiyanin	57
5.1.5.13 2,9,16,23-Tetrakis(9-antrasenoksietiltia)ftalosiyaninato Çinko (II)	58
5.1.5.14 2,9,16,23-Tetrakis(9-antrasenoksietiltia)ftalosiyaninato Kobalt(II)	60
6. SONUÇLAR	63
6.1 Başlangıç Ligandının Sentezi ve Karakterizasyonu	63
6.2 Hidroksietiltia - Asetoksietiltia Grupları İçeren Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	65
6.3 Hidroksietiltia - Asetoksietiltia Grupları İçeren Ftalosiyaninlerin Voltametrik Özelliklerinin İncelenmesi	71
6.4 Hidroksietiltia - Asetoksietiltia Grupları İçeren Ftalosiyaninlerin Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	77
6.5 CoPc (8) ve NiPc (9) Bileşiklerinin Elektrokaplama Ölçümleri	84
6.6 CoPc (8) ve NiPc (9) Bileşiklerinin Elektrokatalitik Ölçümleri	85
6.7 Piridin Gruplu Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	89
6.8 Antrasen Gruplu Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	95
6.9 Antrasen Gruplu Bileşiklerinin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi.....	97
KAYNAKLAR.....	103
EKLER.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	139

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
MPc	: Metalli ftalosiyenin
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
Li₂Pc	: Lityum ftalosiyenin
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCCI	: Disikloheksilkarbodiimid
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
HOMO	: En yüksek dolu molekül orbital
LUMO	: En düşük boş molekül orbital
FAB-MS	: Hızlı atom bombardıman-kütle spektroskopisi
FT-IR	: Fourier transform infra-red
¹H NMR	: Hidrojen nükleer manyetik rezonans
PDT	: Foto dinamik terapi
acac	: Asetilasetonat
THF	: Tetrahidrofuran
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür
CV	: Döngüsel voltametre
DPV	: Differansiyel pulse voltametre
CA	: Kronoamperometre
SCE	: Doymuş kalomel elektrot
GCE	: Camımsı karbon elektrot
DCM	: Diklormetan
TBAP	: Tetrabutilamonyumperklorat
GCE/MPc	: Metalli ftalosiyenin modifiye camımsı karbon elektrot
FRET	: Floresans rezonans enerji transferi
MLCT	: Metalden liganda yük geçisi
LMCT	: Ligandan metale yük geçisi
LC-MS	: Liquid kromatografi-kütle spektroskopisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 : 1 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	47
Çizelge 5.2 : 2 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	47
Çizelge 5.3 : 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	48
Çizelge 5.4 : 4 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	49
Çizelge 5.5 : 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	50
Çizelge 5.6 : 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	51
Çizelge 5.7 : 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	52
Çizelge 5.8 : 8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	53
Çizelge 5.9 : 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	54
Çizelge 5.10 : 10 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	55
Çizelge 5.11 : 11 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	56
Çizelge 5.12 : 12 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	57
Çizelge 5.13 : 13 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	58
Çizelge 5.14 : 14 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	59
Çizelge 5.15 : 15 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	60
Çizelge 6.1 : 2-9 Bileşiklerine ait elektrokimyasal parametreler	72
Çizelge 6.2 : Modifiye ve yalın elektrot arasındaki elektrokatalitik ölçüm verileri	86

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : a) Porfirin b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin	6
Şekil 2.2 : Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması	8
Şekil 2.3 : Pc halka sisteminin basit isimlendirilme şeması	8
Şekil 2.4 : MPc ve H ₂ Pc için tipik elektronik absorpsiyon spektrumları	11
Şekil 2.5 : Gouterman'ın atomik orbital modeli 4-orbital düzlemsel kombinasyonu12	
Şekil 2.6 : Metal ftalosiyanin bileşiklerinin gerçekleşen tek elektronlu halka indirgenmesi ve halka yükseltgenmesi için enerji seviyesi diyagramı	13
Şekil 2.7 : Dolu d orbitallerine sahip metal atomları içeren ftalosiyaninlerin uyarılma hal diyagramı ve sönüm kinetiği diyagramı.....	16
Şekil 2.8 : Çözünür grup içeren ZnPc ait temel-hal elektronik absorpsiyon spektrumu.....	17
Şekil 2.9 : Ftalosiyaninin moleküler orbitalleri	18
Şekil 2.10 : Çözünür grup içeren ZnPc ait floresans ve uyarılma spektrumları.....	19
Şekil 2.11 : SiPc bileşiğinin 200 µs lazer uyarılmasından sonra toluen içersinde gözlenen diferansiyel absorpsiyon spektrumu	21
Şekil 2.12 : PdPc ve RuPc bileşiklerinin fosforesans spektrumları.....	23
Şekil 2.13 : CuPc için uyarılmış hal enerji ve sönüm kinetiği diyagramı	24
Şekil 2.14 : FRET prosesi için jablonski diyagramı.....	26
Şekil 2.15 : İdeal donör-akseptör çiftine ait absorpsiyon ve floresans spektrumu	27
Şekil 2.16 : Donör ve akseptör gruplarının ayrı ve toplam floresans spektrumları.....	28
Şekil 2.17 : Dentritik ftalosiyaninlerin yapısı.....	28
Şekil 2.18 : Dentritik ftalosiyaninlerin enerji transfer prosesinin sistematik gösterimi.....	29
Şekil 2.19 : Heterotrimer ve heterononamer ftalosiyanin moleküllerinin yapısı.....	30
Şekil 2.20 : ZnPc türevlerinin floresans spektrumları	30
Şekil 2.21 : β-siklodekstrin konjüge ftalosiyanin molekülünün yapısı	31
Şekil 2.22 : Supramoleküler sisteminde enerji transfer prosesinin sistematik gösterimi.....	31
Şekil 2.23 : MPc'lerde Tip I ve Tip II fotoreaksiyon mekanizması	33
Şekil 2.24 : Tersinir prosesler için tipik bir CV diyagramı	34
Şekil 2.25 : Tersinmez prosesler için tipik CV spektrumu	35
Şekil 2.26 : Metal ve halka odaklı redoks prosesi gösteren MPc kompleksleri için tipik CV diyagramı.....	37
Şekil 2.27 : Analitin elektroyükseltgenmesine karşı MPc modifiye elektrot katalizörün katalitik davranışlarını gösteren CV diyagramı	39
Şekil 5.1 : 4-Nitro ftalimid sentezi	45
Şekil 5.2 : 4-Nitro ftalamid sentezi.....	45
Şekil 5.3 : 4-Nitro ftalonitril sentezi	46

Şekil 5.4 : 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril'in sentezi	46
Şekil 5.5 : 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyenin.....	47
Şekil 5.6 : 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyanınato çinko (II)	48
Şekil 5.7 : 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyanınato kobalt (II)	49
Şekil 5.8 : 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyanınato nikel (II)	50
Şekil 5.9 : 2,9,16,23-Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyenin	51
Şekil 5.10 : 2,9,16,23-Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyanınato çinko(II)	52
Şekil 5.11 : 2,9,16,23-Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyanınato kobalt (II)	53
Şekil 5.12 : 2,9,16,23-Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyanınato nikel (II)	54
Şekil 5.13 : 2,9,16,23-Tetrakis(4-piridoksietiltia)ftalosiyenin.....	55
Şekil 5.14 : 2,9,16,23-Tetrakasyonik-ftalosiyenin	56
Şekil 5.15 : 2,9,16,23-Tetranuklear supramoleküler ftalosiyenin.....	57
Şekil 5.16 : 2,9,16,23-Tetrakis(9-antrasenoksietiltia)ftalosiyenin.....	58
Şekil 5.17 : 2,9,16,23-Tetrakis(9-antrasenoksietiltia)ftalosiyanınato çinko (II).....	59
Şekil 5.18 : 2,9,16,23-Tetrakis(9-antrasenoksietiltia)ftalosiyanınato kobalt (II) ...	61
Şekil 6.1 : 4-(2-hidroksitia) ftalonitril (1)'nin eldesi	63
Şekil 6.2 : 1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	64
Şekil 6.3 : 1 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	64
Şekil 6.4 : Tetrakis(hidroksietiltia) süstitüe ftalosiyeninlerin eldesi	65
Şekil 6.5 : 5 bileşiğine ait ¹ H NMR dötoro exchange spektrumu.....	66
Şekil 6.6 : 3 bileşiğine ait ¹ H NMR dötoro exchange spektrumu.....	67
Şekil 6.7 : 2-5 bileşiklerine ait UV-vis spektrumları	68
Şekil 6.8 : Tetrakis(asetoksietiltia) süstitüe ftalosiyeninlerin eldesi.....	68
Şekil 6.9 : 2 ve 6 bileşiklerine ait FT-IR spektrumları	69
Şekil 6.10 : 6-9 bileşiklerine ait UV-vis spektrumları	70
Şekil 6.11 : 5 bileşiğinin DMF içersinde Q bandının konsantrasyon ile değişimi ...	70
Şekil 6.12 : 9 bileşiğinin diklormetan içersinde Q bandının konsantrasyon ile değişimi	71
Şekil 6.13 : 2 ve 6 bileşiklerinin CV diyagramı	73
Şekil 6.14 : 2 ve 6 bileşiklerinin DPV diyagramı	73
Şekil 6.15 : 5 ve 9 bileşiklerinin CV diyagramı	74
Şekil 6.16 : 5 ve 9 bileşiklerinin DPV diyagramı	74
Şekil 6.17 : 4 bileşiğinin CV diyagramı	75
Şekil 6.18 : 4 bileşiğinin DPV diyagramı	75
Şekil 6.19 : 8 bileşiğinin CV diyagramı	76
Şekil 6.20 : 8 bileşiğinin DPV diyagramı	76
Şekil 6.21 : 6 bileşiğinin kontrollü potansiyele karşı UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler	77
Şekil 6.22 : 5 bileşiğinin kontrollü potansiyele karşı UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler	79
Şekil 6.23 : 4 bileşiğinin kontrollü potansiyele karşı UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler	81
Şekil 6.24 : 8 bileşiğinin kontrollü potansiyele karşı UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler	83
Şekil 6.25 : 8 (B) ve 9(A) bileşiklerinin potansiyodinamik elektrodepolanma grafiği	85
Şekil 6.26 : Karşılaştırmalı CV (A) ve CA (B) diyagramları. pH = 1,5	88
Şekil 6.27 : Karşılaştırmalı CV ve CA diyagramları. (A) pH = 6,6 (B) pH = 9,4... ..	88
Şekil 6.28 : Tetrakis(4-piridoksietiltia)ftalosiyenin (10) eldesi.....	89
Şekil 6.29 : 10 bileşiğine ait kütle spektrumu.....	91

Şekil 6.30 : Tetra-katyonik ftalosiyanin (11) bileşiğinin yapısı	92
Şekil 6.31 : 11 bileşiğine ait H ₂ O ve DMSO’da alınan UV-vis spektrumları	92
Şekil 6.32 : Dört çekirdekli supramoleküler ftalosiyanin (12) bileşiğinin yapısı	93
Şekil 6.33 : 12 bileşiğinin ait X-band EPR spektrumu.....	94
Şekil 6.34 : Tetrakis(9-antrasenoksietiltia)ftalosiyanin süstitüe ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi.....	96
Şekil 6.35 : 13-15 bileşiklerine ait UV-vis spektrumları.....	97
Şekil 6.36 : 14 (a), 13 (b), 15 (c) and antrasen-9-karboksilik asit'e (d) ait uyarılma (A) and emisyon(B) spektrumları	98
Şekil 6.37 : 13 (a), 2 (b), 14 (c) ve 3 (d) bileşiklerine ait uyarılma spektrumları....	99
Şekil 6.38 : 14 (a), 13 (b), 3 (c) ve 2 (d) bileşiklerine ait emisyon spektrumları	100
Şekil 6.39 : 14, 15, 3 ve antrasen-9-karboksilik asite ait emisyon spektrumları.	101
Şekil A.1 : 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu	113
Şekil A.2 : 1 bileşiğinin kütle spektrumu	113
Şekil A.3 : 1 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	114
Şekil A.4 : 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu	114
Şekil A.5 : 2 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	115
Şekil A.6 : 2 bileşiğinin UV-vis spektrumu	115
Şekil A.7 : 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu	116
Şekil A.8 : 3 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	116
Şekil A.9 : 3 bileşiğinin UV-vis spektrumu	117
Şekil A.10 : 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu	117
Şekil A.11 : 4 bileşiğinin UV-vis spektrumu	118
Şekil A.12 : 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu	118
Şekil A.13 : 5 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	119
Şekil A.14 : 5 bileşiğinin UV-vis spektrumu	119
Şekil A.15 : 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu	120
Şekil A.16 : 6 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	120
Şekil A.17 : 6 bileşiğinin kütle spektrumu	121
Şekil A.18 : 6 bileşiğinin UV-vis spektrumu	121
Şekil A.19 : 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu	122
Şekil A.20 : 7 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	122
Şekil A.21 : 7 bileşiğinin kütle spektrumu	123
Şekil A.22 : 7 bileşiğinin UV-vis spektrumu	123
Şekil A.23 : 8 bileşiğinin FT-IR spektrumu	124
Şekil A.24 : 8 bileşiğinin UV-vis spektrumu	124
Şekil A.25 : 9 bileşiğinin FT-IR spektrumu	125
Şekil A.26 : 9 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	125
Şekil A.27 : 9 bileşiğinin kütle spektrumu	126
Şekil A.28 : 9 bileşiğinin UV-vis spektrumu	126
Şekil A.29 : 10 bileşiğinin FT-IR spektrumu	127
Şekil A.30 : 10 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	127
Şekil A.31 : 10 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu-2.....	128
Şekil A.32 : 10 bileşiğinin kütle spektrumu	128
Şekil A.33 : 10 bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	129
Şekil A.34 : 11 bileşiğinin FT-IR spektrumu	129
Şekil A.35 : 12 bileşiğinin FT-IR spektrumu	130
Şekil A.36 : 12 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	130
Şekil A.37 : 12 bileşiğinin kütle spektrumu	131

Şekil A.38 :	12 bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	131
Şekil A.39 :	13 bileşiğinin FT-IR spektrumu	132
Şekil A.40 :	13 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu	132
Şekil A.41 :	13 bileşiğinin kütle spektrumu	133
Şekil A.42 :	13 bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	133
Şekil A.43 :	14 bileşiğinin FT-IR spektrumu	134
Şekil A.44 :	14 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu	134
Şekil A.45 :	14 bileşiğinin kütle spektrumu	135
Şekil A.46 :	14 bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	135
Şekil A.47 :	15 bileşiğinin FT-IR spektrumu	136
Şekil A.48 :	15 bileşiğinin kütle spektrumu	136
Şekil A.49 :	15 bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	137

TETRAKİS(HİDROKSİETİLTİA) SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİN'DEN YENİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

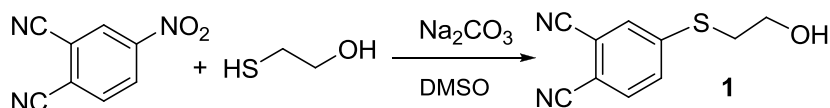
ÖZET

Ftalosiyanimler, optik ve kuvvetli elektronik özelliğe sahip fonksiyonel boyaların önemli bir sınıfını oluşturmaktadırlar. Heteroatomik sistemler olan ftalosiyanimler, termal kararlılıkları, kimyasal dirençleri, elektriksel, optiksel veya sıvı-kristal özelliklerinden dolayı sadece teorik alanda değil, uygulamada da büyük öneme sahiptirler. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyanimlerin boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri depolanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızıl ötesi boyarmadde ve tek boyutlu metaller gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır.

Görünür bölgede son derece kuvvetli redoks ve foto fiziksel özelliğe sahip olan ftalosiyanimlerin bu özelliğini temel alan hetero-sıralı makrosiklik bileşikler son derece ilgi çekmektedirler. Yeni optoelektronik malzemelerde kullanımından başka, ftalosiyanimler yapay fotosentetik sistemlerde, enerji ve elektron-taşıyımı çalışmaları için model bileşikler olarak kullanılabilirler. Ayrıca tetrapireol türevlerinin bütün sınıfları fotodinamik terapi için etkili bir fotohissedicilerdir.

Supramoleküler kimya, moleküler tanıma, kataliz, ışık hasatı ve enerji taşıyımı gibi alanlarda kullanılmak üzere moleküler aletlerin, esnek ya da sert olacak şekilde sentetik yapıyı üzerine odaklanmıştır. Bu amaçla ftalosiyanim gibi makrosiklik bileşiklerin kullanımı ile moleküler akseptör ve ışık hasatı gibi özelliklere sahip yapının geometrisinin daha iyi kontrolü sağlanmıştır.

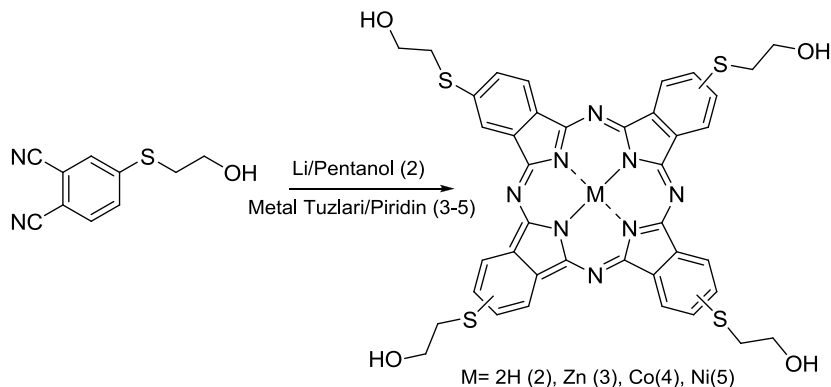
Çalışmanın ilk kısmında, 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril bileşiği ilk kez tek basamaklı bir reaksiyonla sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu bileşiğinin siklomerizasyon reaksiyonu ile periferik konumlarında tetrakis(hidroksietiltia) grupları içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanim bileşikleri elde edilmiştir. Çok sayıda eter ve tiaeter grubu içeren ftalonitril bileşiklerinin sentezinde olduğu gibi 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril (1), 4-nitroftalonitril ile 2-merkaptetanöl' un baz katalizli aromatik nitro yerdeğiştirme reaksiyonuna göre sentezlenmiştir. Bu elde reaksiyonunda baz olarak Na₂CO₃ ve çözücü olarak DMSO kullanılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1 : Yeni dinitril türevinin sentezi.

Genellikle ftalonitril bileşiğinin ftalosiyanim türevlerine dönüşümü, yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (n-pentanol, n-hekzanol) içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin) varlığında gerçekleştirilmektedir. Metalli ftalosiyanimler hazırlanırken ayrıca ilgili metal tuzu da ortamda bulunmalıdır. Zn(II), Co(II) ve Ni(II) ftalosiyanimler (3-5) bu metoda göre hazırlanmıştır. 1 bileşiğinin, lityum metali ile 1-pentanol

içerisindeki siklotetramerizasyonu ve daha sonra HCl ile asitlendirilmesinin ardından metallsiz ftalosiyanın (2) elde edilmiştir (Şekil 2). Sentezlenen yeni bileşikler DMSO, DMF ve piridin gibi organik çözücülerde iyi bir çözünürlük göstermektedir.



Şekil 2 : Tetrakis(hidroksietiltia) süstitüe ftalosiyanınlar.

Ftalosiyanın bileşiklerinin (2-5) uç kısımlarında yer alan hidroksi gruplarının aktifliğini göstermek amaçlı olarak, -OH grupları aşırı asetik anhidridin'in kaynama sıcaklığında esterleştirilmiş ve asetoksietiltia-süstitüe ftalosiyanın bileşikleri **6-9** elde edilmiştir. **2-5** bileşikler esterleşme reaksiyonlarının başlangıcında asetik anhidrit içinde çözünmemekle birlikte zamanla çözmeye başlamışlardır ve reaksiyon ortamlarının rengi koyu mavi renge dönmüştür (Şekil 3). Elde edilen yeni bileşikler CHCl_3 , THF ve CH_2Cl_2 gibi organik çözücülerde iyi bir çözünürlük göstermektedir.

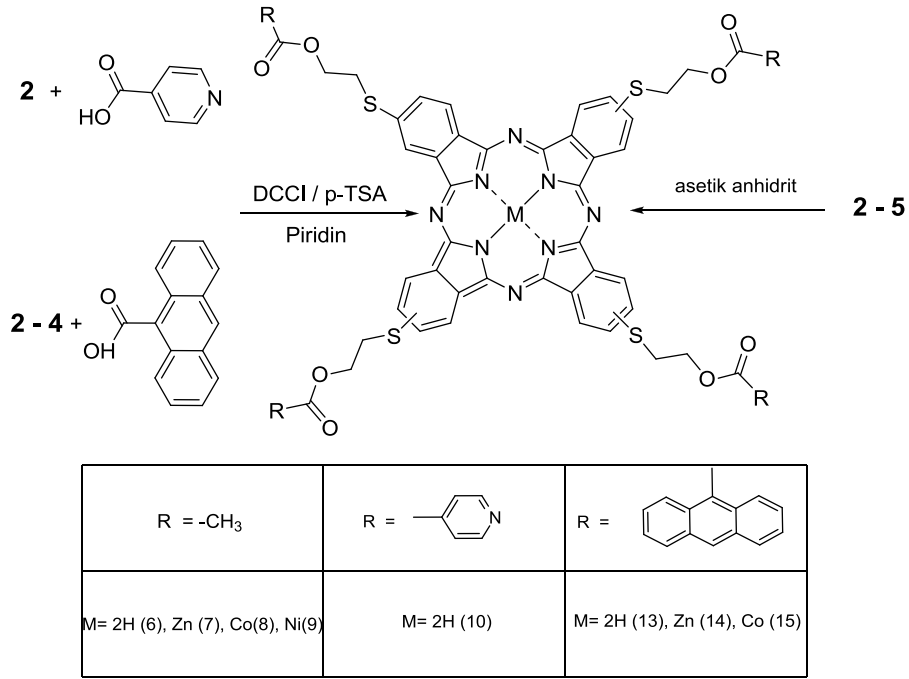
1 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi 2225 cm^{-1} de tek pik halinde gözlenmiştir. **1** bileşiğinin dötoro kloroform içinde alınan ^1H NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri her bir proton için sırası ile 7,59, 7,52, 7,49 ppm dublet olarak, alkil protonlarına ait kimyasal kayma değerleri $\text{O}-\text{CH}_2$ grubu için 3,83 ppm'de, $\text{S}-\text{CH}_2$ grubuna için 3,16 ppm' de triplet olarak, -OH protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 2,04 ppm aralığında singlet olarak gözlenmiştir. Bu bileşiğin kütle spektrumunda ise beklenen yapıya uygun olarak moleküler iyon $[\text{M}+1]^+$ piki 205' de belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır.

1 bileşiğinin FT-IR spektrumunda, 2225 cm^{-1} ' de var olan $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait titreşim piki, ftalosiyanın bileşiklerine (2-5) dönüşüm ile yok olmuştur. **2-5** bileşiklerinin ^1H -NMR spektrumlarında beklenen yapıya uygun kimyasal kayma pikleri elde edilmiştir. Metallsiz **2** bileşiği için 5,26 ppm' de, çinko (II) **3** bileşiği için 5,30 ppm' de, nikel(II) **5** bileşiği için 5,37 ppm' de ortaya çıkan -OH protonlarına ait kimyasal kayma pikleri, dötoro değiştirme spektrumunda ortadan kaybolmuştur.

Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyanın bileşiklerinin (**6-9**) FT-IR spektrumlarında belirgin geniş $\text{C}=\text{O}$ titreşim pikleri 1735 cm^{-1} ' de ve $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ titreşim pikleri 1220 cm^{-1} ' de ortaya çıkmıştır. Asetillenmiş ftalosiyanın bileşiklerinin (**6**, **7** ve **9**) ve tetrahidroksil gruplu ftalosiyanın (**2**, **3** ve **5**) bileşiklerinin ^1H -NMR spektrumlarını karşılaştırdığımızda -OH grubuna ait kimyasal kayma piklerin kaybolduğu ve $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ uç grubuna ait kimyasal kayma piklerin **6** ve **9** bileşikler için 2,19 ppm' de, **7** bileşiği için 2,05 ppm' de ortaya çıkmıştır.

2-9 bileşiklerinin UV-vis spektrumlarında Q bandı 680 nm civarında ve B bandları 350-360 nm civarında ortaya çıkmıştır. **2** ve **6** bileşiklerinin UV-vis spektrumları,

metalsiz ftalosiyaninlerin düşük simetriye (D_{2h}) sahip olması nedeniyle, Q bandlarının (675 ve 710 nm civarında) ikiye bölünmesi açısından diğer bileşiklerden farklılık göstermişlerdir.



Şekil 3 : Tetrakis(hidroksietiltia) süstitüe ftalosiyaninlerin esterifikasyonu.

2-9 bileşiklerinin sentezinden sonra, tia- grubu içeren bu yeni ftalosiyanin bileşiklerinin voltametrik ve spektroeletrokimyasal özellikleri ve hidrojen üretiminde kullanılmak üzere elektro katalitik aktiflikleri incelenmiştir. Voltametrik ve spektroeletrokimyasal çalışmalar, H₂Pc, ZnPc ve NiPc bileşiklerinin halka temelli, difüzyon kontrollü, çoklu elektronlanmış ve tersinir/yarı tersinir redoks prosesleri verirlerken, CoPc bileşiklerinin ise hem metal temelli hem de halka temelli, difüzyon kontrollü, çoklu elektronlanmış ve tersinir/yarı tersinir redoks prosesleri verdiklerini göstermiştir. Bu bileşiklerin sahip oldukları redoks potansiyelleri, bu bileşiklerin sulu ortamda proton indirgenme prosesinde katalizör olarak kullanılabileceklerini göstermektedir. Bu sebepten bu bileşiklerin elektro katalitik özellikleri üzerine çalışılmıştır. Tetrakis(asetoksietiltia) grubu taşıyan bileşikler DCM içerisinde agregasyon göstermektedirler. Bu özelliklerinden dolayı, CoPc ve NiPc (**8, 9**) bileşiklerini içeren çözelti içerisinde, GCE çalışma elektrodu üzerine çok tekrarlı pozitif potansiyel uygulanarak ftalosiyanin modifiye GCE çalışma elektrodu elde edilmiştir. Elektro katalitik çalışmalarda ise GCE/CoPc elektrodunun elektro indirgenmiş $[Co^I Pc^{2-}]^-$ mono anyonu veya $[Co^I Pc^{3-}]^{2-}$ dianyonu vasıtasıyla proton indirgenme prosesini katalizlerken, NiPc bileşiklerinin katalizleyemedikleri bulunmuştur. Ayrıca çözeltinin pH' sının da katalitik proton indirgenme prosesini son derece etkilediği de tespit edilmiştir.

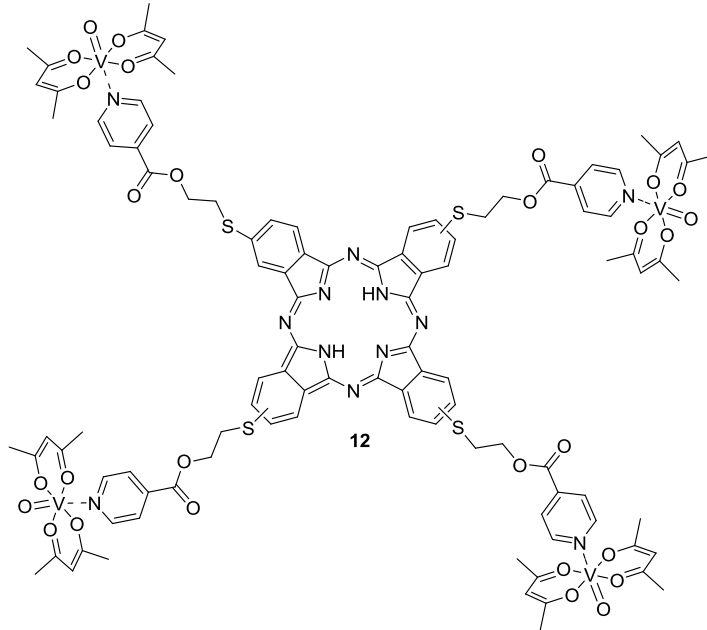
Bu çalışmanın ikinci kısmında, periferel konumlarında etiltia ester köprüleri ile dört adet piridin donör grubu bağlı metalsiz ftalosiyanin bileşiği hazırlanmıştır. Piridin donör gruplar, suda çözünür tetrakatyonik ftalosiyanin elde etmek üzere iyodometan ile kuarnernize edilmişlerdir. Dört çekirdekli supramoleküler ftalosiyanin, periferel piridin dönör gruplarının vanadil bis(asetilasetonat) ile koordinasyona girmesi ile hazırlanmıştır. Elde edilen yapı paramanyetik sistem olduğundan toz formda EPR' si

çalışılmıştır. Bu amaçla, metallsiz ftalosiyanin **2** bileşiği, piridin-4-karboksilik asit ile ester köprüsü oluşturmak üzere reaksiyona sokulmuştur. Tetrakis(4-piridoksietiltia)-ftalosiyanin (**10**) bileşiğini vermek üzere **2** bileşiğinin bütün –OH gruplarının piridin-4-karboksilik asit ile toplam esterifikasyonu, katalizör olarak DCCI ve p-toluensülfonik asit varlığında, piridin içerisinde oda sıcaklığında 2 gün süren reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmiştir (Şekil 3).

10 bileşiğinin FT-IR spektrumunda, 1724 cm^{-1} civarı C=O, 1220 cm^{-1} civarı O-C=O gruplarına ait titreşim piklerinin gözlenmesi ve 3330 cm^{-1} civarındaki –OH gerilme pikinin yok olmasıyla beraber bu reaksiyondan sonra kloroformda elde edilen yüksek çözünürlük **10** bileşiğinin oluştuğuna dair delil oluşturmaktadır. **2** ve **10** bileşiklerinin ^1H NMR spektrumlarını arasındaki belirgin farklar, –OH grubuna ait kimyasal kayma piklerin kaybolması ve uç grup olarak piridin grubuna ait kimyasal kayma piklerin 8,69 ppm’ de ortaya çıkmasıdır. **10** bileşiğin kütle spektrumunda $m/z=1240,57\text{ [M+1]}^+$ de ortaya çıkan karakteristik iyon piki beklenen yapıya uymaktadır.

Suda çözünür tetra-kasyonik ftalosiyanin **11** bileşiğinin hazırlanması için, **10** bileşiğinin periferik pozisyonlarında bulunan piridin grupları iyodometan ile oda sıcaklığında kuarternize edilmiştir. Yeni sentezlenen suda çözünür tetra-kasyonik ftalosiyanin **11** bileşiği suda yüksek enerjili bölgede (600-700 nm arasında) şiddetli agregasyon türlerine has Q bandı göstermektedir. Fakat aynı ftalosiyanin bileşiği DMSO içerisinde 688 ve 712 nm’ de bütün metallsiz ftalosiyaninlerde olduğu gibi Q bandında iki pik vermiştir.

Çalışmanın bu kısmının asıl hedefi ftalosiyanin molekülünden başlayarak supramoleküler yapıya sahip moleküllerin sentezidir. Vanadil bis(asetilasetonat) kompleksinin ($\text{VO}(\text{acac})_2$) boş koordinasyonu ve piridin ucunun donör elektronlarını göz önüne alarak, bu iki bileşiğin non-kovalent etkileşime girme özellikleri ftalosiyanin çekirdekli supramoleküler sistemin eldesine imkan tanımıştır. Dört çekirdekli supramoleküler bileşik **12** yeşil katı toz formunda elde edilmiştir (Şekil 4).



Şekil 4 : Dört çekirdekli supramoleküler ftalosiyanin.

Supramoleküler **12** bileşiğinin FT-IR spektrumunda 1520 cm^{-1} ve 1579 cm^{-1} , de asetilasetonat’ a ve 993 cm^{-1} , de V=O grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme piki

ortaya çıkmıştır. Supramoleküler **12** bileşiğinin kütle spektrumunda 2321,2 [M+Na]⁺ da gözlenen karakteristik moleküler iyon piki yapıyı desteklemektedir.

Vanadilbis(asetilasetonat) kompleksinin koordinasyona girmeden önceki EPR spektrumu ile **12** bileşiğinin EPR spektrumu karşılaştırıldığı zaman VO(acac)₂ molekülünün ftalosiyanin çekirdeği ile koordine olarak oktahedral yapıya ve tekli eksenel simetriye dönüştüğü görülmüştür.

Bu çalışmada son olarak, esnek oksoetiltia köprülü periferel antrasen grubu içeren yeni metalli ve metalsiz ftalosiyanin bileşiklerinin sentezi, ftalosiyanin çekirdeğindeki metallerin floresans emisyon spektrumlarının şiddeti üzerine etkisinin incelenmesi ve antrasen grupları ile ftalosiyanin çekirdeği arasındaki enerji transfer olayının incelenmesi amaçlanmıştır. Antrasen grubunun tercih edilmesinin sebebi, termal bir kararlılığa sahip olması ve anten vazifesi görerek emisyon enerjisini daha uzun dalga boyuna kaydırabilme özelliğine sahip olmasıdır. Doygun bağlayıcı gruplarının varlığı düşük enerji transferine sebep olacağı bilindiği halde oksoetiltia köprüsü, ftalosiyanin bileşiğinin çözünürlüğünü arttırması bakımından tercih edilmiştir.

Bu amaçla, antrasen grubu içeren metalsiz (**13**) ve metalli ftalosiyanin (**14-15**) bileşiği vermek üzere 3-5 ftalosiyanin bileşiklerindeki bütün –OH gruplarının antrasen-9-karboksilik asit ile toplam esterifikasyonu, katalizör olarak DCCI ve p-toluensülfonik asit varlığında, kuru piridin içersinde 70 °C’ de 3 gün boyunca reaksiyona sokularak başarılmıştır (Şekil 3).

13-15 bileşiklerinin FT-IR spektrumunda, beklendiği şekilde 1715 cm⁻¹ civarı C=O, 1195 cm⁻¹ civarı O-C=O gruplarına ait titreşim piklerinin gözlenmesi ve kloroformda elde edilen yüksek çözünürlük **13-15** bileşiklerinin oluştuğuna delil oluşturmaktadır.

2-3 ve **13-14** bileşiklerinin ¹H NMR spektrumlarının arasındaki en belirgin farklar, –OH grubuna ait kimyasal kayma piklerinin kaybolmaları ve uç grup olarak antrasen grubuna ait kimyasal kayma piklerinin 8,66-8,49 ppm’ de aralığında ortaya çıkmalarıdır. **13-15** bileşiklerin kütle spektrumlarında **13** bileşiği için m/z = 1637,84 [M+2]⁺ de, **14** bileşiği için m/z = 1699,3 [M]⁺ de, **15** bileşiği için m/z = 1693,31 [M+1]⁺ de, ortaya çıkan karakteristik iyon pikleri beklenen yapılara uymaktadır.

13-15 bileşiklerinin UV-vis spektrumları incelendiği zaman, **2-5** bileşiklerinin UV-vis spektrumlarından belirgin farkları kolayca gözlemlenebilir. **13-15** bileşiklerinin UV-vis spektrumlarının B bandı bölgesinde 360 nm ve 380 nm’ de antrasen gruplarının yapıya katılması sonucu iki yeni omuz ortaya çıkmıştır. Diğer belirgin fark ise **13-15** bileşikleri elektronik spektrumları, **2-5** bileşiklerinin elektronik spektrumlarına kıyasla daha kuvvetli absorpsiyon pikleri içermeleridir. **13-15** bileşiklerinin fluoeresans emisyon ve uyarılma spektrumları incelendiği zaman, antrasen grupları ve ftalosiyanin çekirdeği arasında bir miktar enerji transferinin gerçekleştiği, fakat bu etkileşimin, doymuş bağlayıcı grup ve antrasen gruplarının ile ftalosiyanin çekirdeğinin spektrum bantları arasında zayıf üst üste çakışma sebebiyle son derece zayıf olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada yeni bir ftalonitril türevi sentezlenerek bu bileşikten de ondört yeni ftalosiyanin bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin EPR, elektrokatalizör ve enerji transferi özellikleri incelenmiştir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL COMPOUNDS DERIVED FROM TETRA(HYDROXYETHYLTHIA) SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Phthalocyanines are one of the important class of functional dyes which exhibit intriguing electronic and optical characteristics. Due to their thermal and chemical stability, electrical, optical or liquid-crystal properties, phthalocyanines have considerable importance not only in theoretical field, but also in many applications. Phthalocyanines that are completely synthetic materials are used in energy transfer, electrophotography, optic data collection, gas sensor, liquid crystal, laser technology, one-dimensional metals as well as dyes and pigments.

On the basis that phthalocyanines have complementary absorptions in the visible region and exhibit distinct redox and photophysical properties, hetero-arrays of these macrocycles would be of particular interest. Apart from the potential use as novel optoelectronic materials, these systems can also serve as models for the study of energy and electron-transfer processes in artificial photosynthetic systems. In addition, both classes of these tetrapyrrole derivatives are efficient photosensitizers for photodynamic therapy.

Supramolecular chemistry has relied on more or less rigidly organized, synthetically built up molecular receptors for effecting molecular recognition, catalysis, light harvesting, transport processes and for setting up molecular devices. The use of macrocyclic structures like phthalocyanines was dictated by the need to achieve better control over the geometry and rigidity of molecular receptors.

In the first part of this work reports for the first time the synthesis and characterization of 4-(2-hydroxyethylthia)phthalonitrile from a single step reaction and its conversion into metal-free and metal phthalocyanines containing tetrakis(hydroxyethylthia) moieties at the periphery. As used in the preparation of a variety of ether or thiaether substituted phthalonitriles, the principle reaction to obtain 4-(2-hydroxyethylthia)phthalonitrile (1) was the base-catalysed aromatic nitro-displacement of 4-nitrophthalonitrile with 2-hydroxyethylmercaptane. The base of choice in this reaction was Na_2CO_3 and dry DMSO was preferred as the solvent (Fig.1).

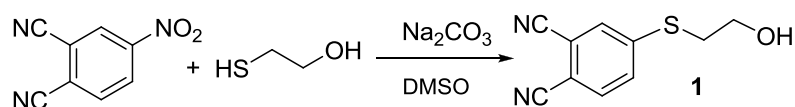


Figure 1 : Synthesis of novel dinitrile derivative.

The usual practice for conversion of phthalonitrile derivatives into phthalocyanines has been to carry out the cyclotetramerization reaction in a high-boiling alcohol (e.g. pentanol or hexanol) in the presence of catalytic amount of N-donor base (e.g. DBU,

pyridine); anhydrous metal salt is added when metallophthalocyanine has been desired. Preparation Zn(II), Co(II) and Ni(II) phthalocyanines (**3-5**) was accomplished in this way. The cyclisation of **1** by using lithium in 1-pentanol, and then acidification with HCl resulted with the formation of metal-free phthalocyanine (**2**) (Fig 2). These phthalocyanines are soluble to a certain extent in donor solvents such as DMSO, DMF and pyridine.

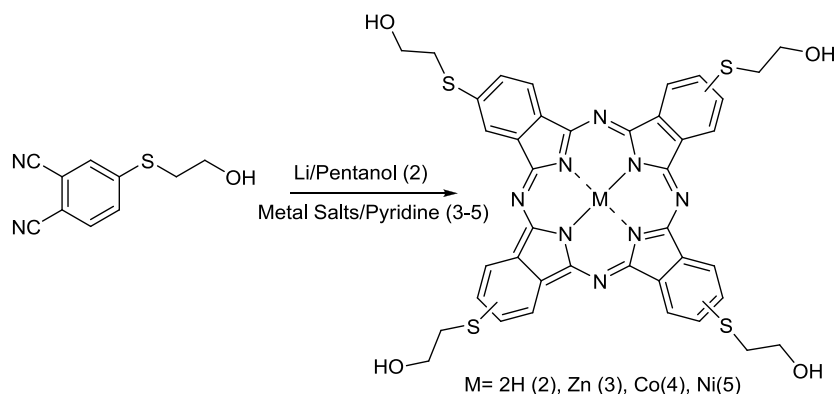


Figure 2 : Tetra(hydroxyethylthia) substituted phthalocyanines.

Esterification of the hydroxyethyl groups of the phthalocyanine derivatives (**2-5**) core was accomplished by treatment with excess acetic anhydride at reflux temperature to show the reactivity of these side groups and acetoxyethylthia-substituted phthalocyanine compounds **6-9** were obtained. While **2-5** were almost insoluble in acetic anhydride at the beginning of the reaction, they were dissolved gradually and the colour of the reaction solution turned into dark blue (Fig. 3). These new compounds show good solubility in organic solvents such as CHCl_3 , THF, CH_2Cl_2 .

The FT-IR spectrum of **1** clearly indicates the presence of $\text{C}\equiv\text{N}$ groups by the intense stretching bands at 2225 cm^{-1} . In the $^1\text{H-NMR}$ analysis of **1** in deuterated chloroform, the aromatic protons appear as a doublet at 7.59, 7.52, 7.49 ppm, alky protons appear at 3.83 ppm for O-CH_2 , at 3.16 ppm for $\text{CH}_2\text{-S}$ as a triplet and broad peak at 2.04 ppm for OH protons. In the mass spectra of these compounds, the presence of the characteristic molecular ion peak at $m/z\ 205\ [\text{M}+1]^+$ confirmed the proposed structure.

In the FT-IR spectrum of **1** the intense absorption band at 2225 cm^{-1} , corresponding to $\text{C}\equiv\text{N}$ vibrations, disappears after its conversion into the phthalocyanines (**2-5**). $^1\text{H-NMR}$ investigations of **2-5** have provided the characteristic chemical shifts for the structures expected. The -OH protons are observed at 5.26 ppm for metal-free (**2**), 5.30 ppm for zinc(II) (**3**) and 5.37 ppm for nickel(II) (**5**) phthalocyanines and the signals disappeared by deuterium exchange.

In the FT-IR spectra of the acetoxyethylthia-substituted phthalocyanines (**6-9**) the intense stretching bands of C=O at 1735 cm^{-1} and O-C=O at 1220 cm^{-1} clearly appear. A comparison of the $^1\text{H-NMR}$ spectra of tetrahydroxy-derivatives **2, 3, 5** with those of acetylated ones **6, 7, 9** are disappearance of -OH and appearance of $\text{CH}_3\text{-C=O}$ chemical shifts at 2.19 ppm for compounds **6** and **9**, and 2.05 ppm for compound **7** in the latter group.

UV-vis spectra of **2-9** exhibited intense single Q band at around 680 nm and B bands at around 350-360 nm. The spectrum of compounds **2** and **6** is somewhat different

with a splitted Q band (around 675 and 710 nm) indicating the lower symmetry (D_{2h}) of the metal-free derivative.

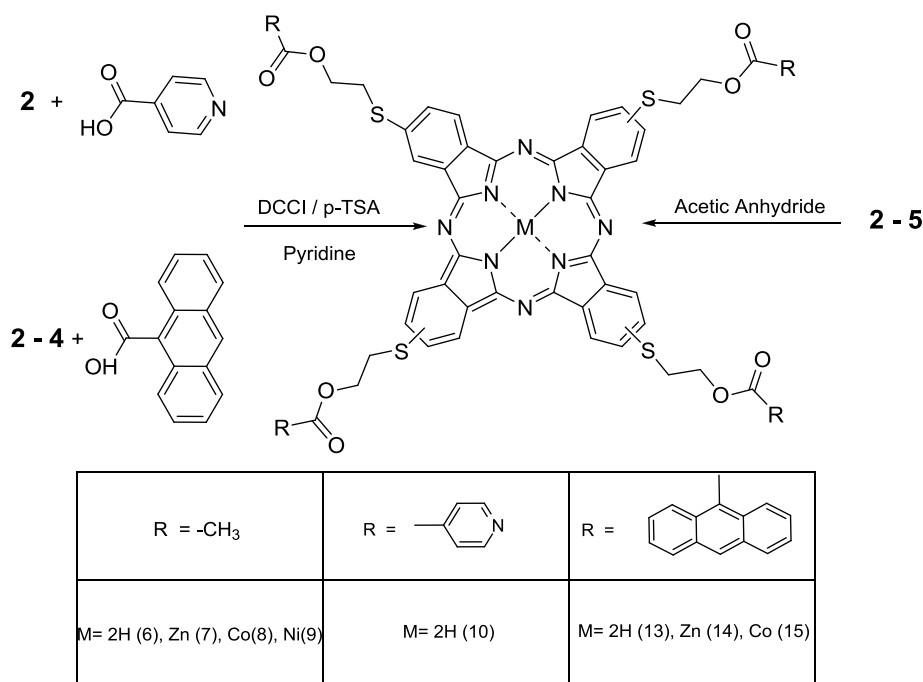


Figure 3 : Esterification of tetra(hydroxyethylthia) substituted phthalocyanines.

After synthesised of **2-9**, voltammetric and spectroelectrochemical properties and electrocatalytic activities of novel thial-derivatized phthalocyanine complexes for hydrogen production have been investigated. Voltammetric and spectroelectrochemical studies show that while metal-free, zinc and nickel phthalocyanine complexes give ligand-based, diffusion-controlled, multi-electroned and reversible/quasi-reversible redox processes, cobalt phthalocyanine complexes give both metal and ligand-based, diffusion-controlled, multi-electroned and reversible/quasi-reversible redox processes. These redox behaviors of the complexes are an indicator of the possible electrocatalytic activity of the complexes for the reduction of proton in aqueous solution. Therefore, electrocatalytic activities of the relevant complexes were studied. The complexes bearing tetra(acetoxyethylthia) substituents represents aggregation tendency in DCM solution. Cobalt and nickel phthalocyanines (**8-9**) are easily electrodeposited on the GCE working electrode during the repeating cycles of positive potentials. Electrocatalytic studies indicated that GCE electrode modified by electrodeposition of CoPc catalyzes the proton reduction via the electro-reduced $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^-$ and/or $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{3-}]^{2-}$ species. NiPc complex does not catalyze the proton reduction reaction substantially. pH of the solution affects the catalytic proton reduction reaction considerably.

In the second part of this work, a metal-free phthalocyanine with four pyridyl donor groups bound through ethylthia ester bridges on the periphery have been prepared. The pyridine donors were quaternized with iodomethane to a water-soluble tetracationic phthalocyanine. The tetranuclear supramolecular phthalocyanine was prepared by the coordination of peripheral pyridine donors with $\text{VO}(\text{acac})_2$. As a paramagnetic system, the latter was studied in powder form by EPR. For this purpose, metal-free phthalocyanine **2** was reacted with pyridine-4-carboxylic acid to form ester bridges. Total esterification of all tetra -OH groups in **2** with pyridine-4-

carboxylic acid to give tetra(4-pyridoxyethylthia) phthalocyanine (**10**) was accomplished in pyridine in the presence of dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) and 4 toluenesulfonic acid (p-TSA) as catalysts for 2 days at ambient temperature (Fig 3).

In the FT-IR spectra of **10**, the presence of - C= O peaks around 1724 cm^{-1} , O-C=O at 1220 cm^{-1} and the disappearance of the O-H peaks around 3330 cm^{-1} , together with the high solubility in chloroform acquired after this reaction, are all evidence for the formation of **10**. Most identical differences between ^1H NMR spectra of compounds **2** and **10** are disappearance of -OH chemical shifts in the latter and appearance of new chemical shifts at 8.69 ppm attributable to pyridyl protons. In the mass spectra of **10** the presence of the characteristic molecular ion peak at $m/z = 1240.57\text{ [M+1]}^+$ confirmed the proposed structure.

For the preparation of the water-soluble tetracatianic molecule **11**, the pyridine groups on the peripheral positions of **10** were quaternized with iodomethane with at ambient temperature. Newly synthesized water-soluble tetracatianic molecule **11** exhibit intense Q bands around 600-700 nm in water on the higher energy side, which would correspond to aggregated species. But same phthalocyanines was split into doublet at 688 and 712 nm in DMSO as expected for all metal-free phthalocyanines.

The primary goal of this part was the construction of a supramolecular structure starting with a phthalocyanine molecule. Taking into account the ready coordination of $\text{VO}(\text{acac})_2$ with pyridine donors, these penta-coordinated complexes were preferred as the capping agents for tetra-pyridine end-groups on each molecule to reach the tetranuclear supramolecular structure. The green solid, tetranuclear supramolecular product **12** was obtained in powder form (Fig 4).

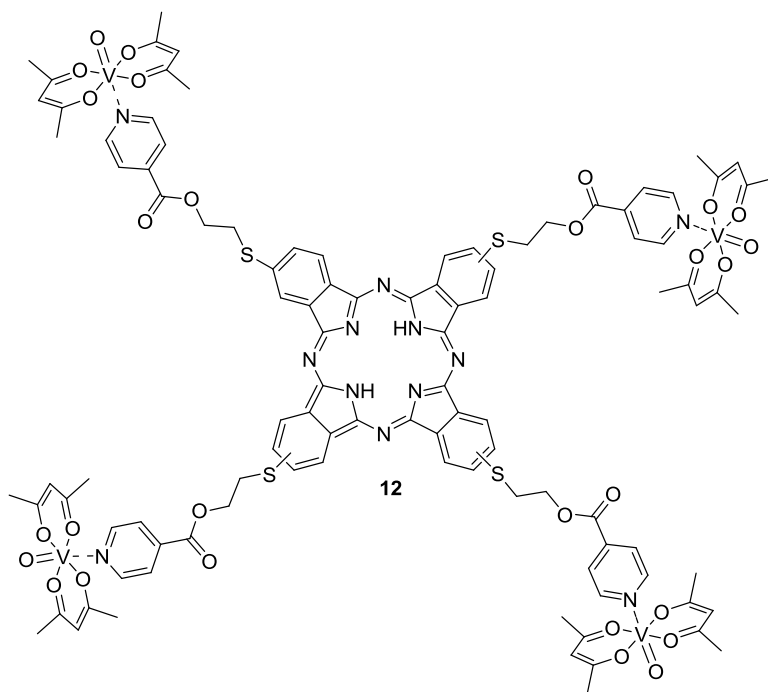


Figure 4 : Tetranuclear supramolecular phthalocyanine.

In the FT-IR spectra of the supramolecule stretching bands of (acac) at 1520 and 1579 cm^{-1} and V=O 993 cm^{-1} can be clearly identified. In the mass spectra of **12** the presence of the characteristic molecular ion peaks at $m/z = 2321.2\text{ [M+Na]}^+$

confirmed the proposed structure. When we compare the EPR spectra taken from tetrasupramolecular complex and $\text{VO}(\text{acac})_2$ itself, in supramolecule, $\text{VO}(\text{acac})_2$ molecules reach to octahedral structure and uniaxial symmetry is exactly provided when molecules are coordinated to the Pc core.

The aim of the last part of this work was to synthesize a series of metallo and metal-free phthalocyanines functionalized with peripheral 9-anthroyl substituents through flexible oxyethylthia-bridges and to explore the energy transfer between the anthracene units and the macrocyclic core. Anthracene has been chosen as a substituent for this study as it is a thermally very stable unit which can act as an antenna to harvest and transfer energy efficiently to longer wavelength emitters in blends or composite structures. Although it is well known that the presence of a saturated linkage results with low energy transfer, oxyethylthia-bridges have preferred to enhance solubility of the colored products.

For this purpose, total esterification of all tetra -OH groups in metal-free phthalocyanine **2** and metallo phthalocyanines **3-4** with anthracene-9-carboxylic acid to give metallo and metal-free tetrakis(9-anthroxyethylthia) phthalocyanines (**13-15**) was accomplished in pyridine in the presence of dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) and 4-toluenesulfonic acid (p-TSA) as catalysts for 3 days at 70 °C (Fig 3).

In the FT-IR spectrum of **13-15**, as expecting the presence of C=O peaks around 1715 cm^{-1} , O-C=O at 1195 cm^{-1} together with the high solubility in chloroform acquired after this reaction, are all evidences for the formation of **13-15**.

Most identical differences between ^1H NMR spectra of compounds **2-3** and **13-14** are disappearance of -OH chemical shifts in the latter and appearance of new chemical shifts at 8.66-8.49 ppm attributable to anthracene protons. In the mass spectra of **13-14** the presence of the characteristic molecular ion peaks at $m/z = 1637.84$ $[\text{M}+2]^+$ for **13**, 1699.3 $[\text{M}]^+$, for **14** and 1693.31 $[\text{M}+1]^+$ for **15** confirmed the proposed structures.

When the electronic spectrum of **13-15** are examined, clear differences from the **2-4** could be easily observed. B band region of electronic spectra of **13-15** exhibit new shoulders at around 360 nm and 380 nm, which correspond to new anthracene groups. Another distinct difference is that electronic spectra of **13-15** have relatively intense peaks than electronic spectra of **2-4**. When fluorescence emission and excitation spectra of **13-15** are examined, it has been observed that there is some energy transfer between anthracene and phthalocyanine moieties, but the interaction is rather weak, probably due to the saturated linker moiety and lack of spectral overlap between Pc core and anthracene unit.

In conclusion, a novel phthalonitrile derivative and corresponding fourteen phthalocyanines were obtained in this study. EPR, electrocatalytic activities and energy transfer properties of phthalocyanine complexes have been investigated.

1. GİRİŞ

Ftalosiyenin (Pc) grubu maddelerin ilki 1907 yılında Londra’ da ftalimid ve asetanhidritten *o*-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde de Diesbach ve Von Der Weid 1927’ de Fribourg üniversitesinde *orto*-dibromobenzen’ in bakır siyanürle piridin içerisinde 200 °C’ de ısıtılması esnasında mavi renkli bir ürün olarak ftalosiyenin elde etmişler ancak yapısını aydınlatamamışlardır [1,2]. Ftalosiyeninlerin gerçek yapısı 1934 yılında Linstead’ın incelemeleri ve daha sonra Robertson’ un X-ışını çalışmalarının sonucunda kesinlik kazanmıştır [3].

Mavi ve yeşil renklerin tonlarında elde edilen ftalosiyeninler ilk yıllarda olduğu gibi günümüzde de matbaa mürekkepleri, plastik, alüminyum, sentetik elyafın renklendirilmesinde, duvar boyacılığında tekstilde baskı boyamada yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Kükürdün ve hidrokarbonların yükseltgenmesinde, yakıt pillerinde, hidrojenasyon olaylarının katalizlenmesinde olduğu gibi katalitik uygulamaları yanında tıpta, yarı iletken olarak, sıvı kristal olarak, laserlerde, yağlayıcı maddelerde ve benzeri alanlarda kullanılabilir olması ftalosiyenin bileşimini oldukça ilginç kılmaktadır [4]. Günümüzde pek çok kimyacı, farklı alanlardaki potansiyel uygulamaları için metalli ftalosiyeninlerin ve türevlerinin fiziksel ve kimyasal incelemelerini yapmaya devam etmektedir. Ftalosiyeninlerin üzerindeki belirli iki boyutlu π -elektron delokalizasyonu fiziksel özelliklerinin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle ultraviyole görünür bölgede yüksek moleküler absorpsiyon katsayısına sahip süstitüe olmamış ftalosiyeninler, ısıya, kimyasallara ve oksidasyona karşı direnç göstermek gibi mükemmel özelliklere sahiptirler. Ancak, makrohalkalar arasındaki molekül içi etkileşimler nedeniyle pek çok organik çözücüde çözünürlüklerinin olmaması, kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır [5].

Periferal pozisyonlara süstitüentlerin ilave edilmesi, ftalosiyeninlerin konjuge 18- π elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırmakta ve çözünürlüklerini

kolaylaştırmaktadır. Periferal pozisyonlara ilave olan sübstitüentler, çözünürlüğü arttırdığı gibi ftalosiyanin bileşiklerine çok yönlülük kazandırır ve özelliklerinin amaca göre değiştirilebilirliğini sağlar. Pc halkası üzerine farklı özelliklere sahip bir çok grup ilave edilerek, kimyasal modifikasyonlar uygulanabilmektedir. Bu suretle fiziksel özelliklerinde istenilen değişiklikler yapılabilmektedir [6, 7].

Ftalosiyanin sisteminin elektronik yapısını değiştiren geniş bir sübstitüent çeşitliliği makrosikliğin yapısına bağlamakla mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik halkalarla ftalosiyaninlerin belirli organik çözücülerde çözünürlüğünün artmasına yardımcı olur. Ftalosiyaninler, halka boşluklarına 70' ten fazla metal ve ametal katyonları bağlama kabiliyetine sahiptirler. Metal ve ametal iyonunun türü kompleksin fiziko kimyasal özelliklerini de önemli ölçüde etkilemektedir. Ftalosiyaninlerin önemli özelliklerini değiştirmekte kullanılan yaklaşım ise moleküler yapılarındaki rasyonel değişimlerdir. Böylece çeşitli benzer ftalosiyaninlere öncülük eden halkaya birçok yapısal değişiklikler kazandırılır. En çok bilinen yaklaşımlar π -sisteminin büyümesi, izoindol ünitelerinin sayısının değişimi ve bazı izoindol ünitelerinin diğer heterosiklik halkalarla değişimidir [8].

Ftalosiyaninlerin dikkat çekici bir diğer özelliği de supramoleküler seviyedeki bileşiklerin eldesinde yapı taşı olabilecek potansiyel bileşikler olmalarıdır. Supramoleküler kimya günümüzde moleküler tanıma, kataliz ve enerji taşınımı gibi alanlarda kullanılmak üzere esnek ya da sert moleküler aletlerin sentetik yapımı üzerine odaklanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ftalosiyanin bileşiklerinin kullanımı ile moleküler akseptör özelliğine sahip yapıların geometrisinin daha iyi kontrolü sağlanmıştır.

Ftalosiyaninlere özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli sübstitüentleri eklemek için, uygun sübstitüe olmuş başlangıç maddelerinden yola çıkmak, daha sonra ftalosiyanin halkasına sübstitüent bağlamaktan daha kolay bir yöntemdir. Bu metal kompleksleri ftalonitriller ve diğer ftalosiyanin başlangıç maddelerinin metal alkolatlarla reaksiyonundan elde edilirler. Reaktif uç grup içeren ftalonitril bileşiklerinin sentezlenip buradan ilgili ftalosiyanin bileşiklerine geçildikten sonra, bu reaktif uç gruplara ftalosiyanin halkası üzerinde tekrar fonksiyonel grupların ilavesi nispeten daha az kullanılan bir yöntemdir.

Bu kondenzasyon reaksiyonunun mekanizması incelenmiş ve büyük bir olasılıkla bu mekanizma, ftalosiyaniyi oluşturan başlangıç maddelerinin adım adım kondenzasyonu veya merkezi metal iyonunun koordinasyonunun takip eden reaktif ara maddeleri ve halka kapanmasını içermektedir. Halka kapanması sadece metalin template etkisi ile gerçekleşmemekte ve bu koordinasyonun doğal stabilizasyonu ayrıca termal stabilizasyon ve ftalosiyani makrohalkasının yapısında bulunan aromatikliği de kapsamaktadır [4, 5].

2. GENEL BİLGİLER

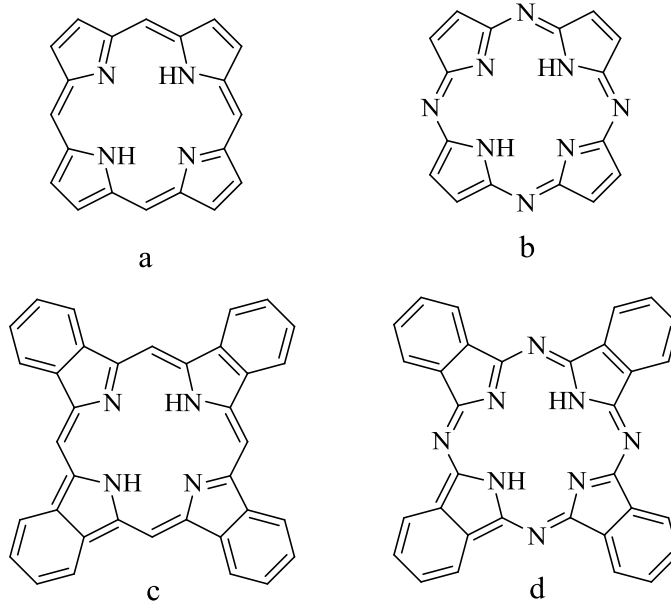
2.1 Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gas Company'de çalışırken asetik anhidrit ve ftalimid'den o-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Bu sübstitüe olmamış demir ftalosiyaninin yapısı çeyrek yüzyıl sonra Linstead ve Robertson tarafından X-ışınları difraksiyon yöntemi ile aydınlatılmıştır [1]. Benzer şekilde de Diesbach ve Von Der Weid 1927' de Fribourg Üniversitesinde o-dibromobenzen' in CuCN ile piridin içerisinde 200 °C'de ısıtılması esnasında % 23 verimle mavi renkli bir yan ürün elde edilmiş fakat yapısı aydınlatılamamıştır [2]. 1930-1934 yılları arasında Londra Üniversitesinde Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin yapısı ilk kez aydınlatılmıştır. Yine bu grup 1930 ve 1940 yılları arasında ise çeşitli ftalosiyaninlerin ve çok sayıda metal komplekslerinin sentez metodlarını geliştirmiştir [3].

Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi ürünlerden farklı olarak doğal olarak bulunmayan tamamen sentetik ürünlerdir. Ftalosiyaninlerin porfirin yapısından farkı; dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Porfirindeki metil grupları aza köprüleri ile yer değiştirmiştir (Şekil 2.1). 18 π elektronlu düzlemsel bir makro halka olan ftalosiyaninler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşmaktadırlar [4].

Robertson' un metalsiz ftalosiyanin üzerinde yaptığı çalışmalar ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak simetride meydana gelen bu değişimin sebebi mezo pozisyonunda bulunan azot atomlarının bağ açılarını değiştirmesidir. 16 üyeli iç makrohalkayı oluşturan bağlar porfirindeki bağlardan daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü, bağları önemli ölçüde küçültmüştür. Bağ uzunlukları ve açılarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunu

porfirine göre daha küçük olmasına neden olmaktadır. İç oyğunun çapı 1,35 Å olan ftalosiyanin molekülünün kalınlığı ise yaklaşık 3,4 Å' dur [9].



Şekil 2.1 : a) Porphirin b) Porphirazin c) Tetrabenzoporphirin d) Ftalosiyanin.

Günümüzde 70' e yakın sayıda değişik element, ftalosiyaninin merkez atomu olarak kullanılmıştır. Neredeyse tüm metaller ve bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi bazı metaloidler ve muhtemelen metal olmayan fosfor, bir ftalosiyanin ligandı ile koordine olabilir. Kare düzlem ftalosiyaninin koordinasyon sayısı dördür. Yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare tabanlı piramit veya oktahedral yapıyla sonuçlanır.

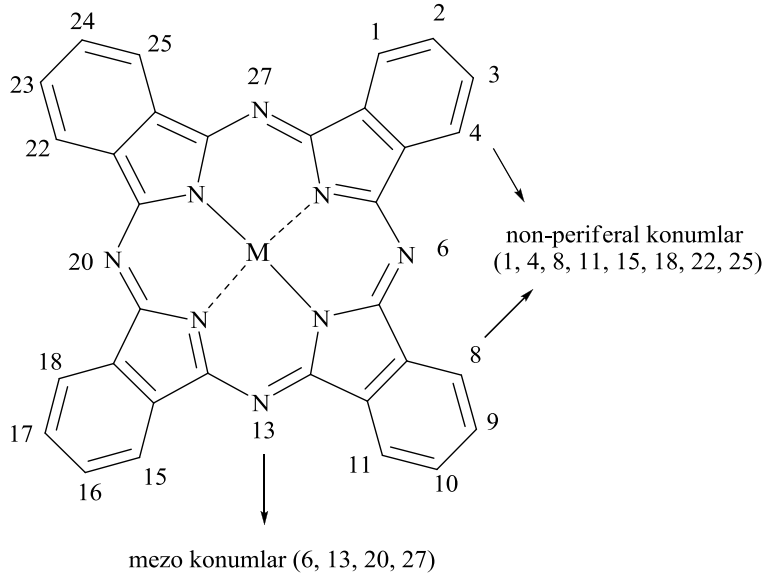
Ftalosiyaninlerin kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı araştırmacıları bu konuda çalışmaya itmiştir. Ftalosiyaninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500 °C' ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C' den önce bozunmaz. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Yalnızca kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makro halka bozunur. Ftalosiyaninleri kristallendirmek ve süblimleştirmek kolaydır, böylece çok saf ürünler elde edilir. Ftalosiyaninler periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle kompleks oluşturabilmektedirler. Metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır [10].

Ftalosiyeninlerin periferel pozisyonlarına çeşitli süstitüentlerin takılmasıyla, farklı özellikler kazandırılmıştır. Prior tarafından yapılan bir inceleme sonucunda ftalosiyeninlerin 134 uygulama alanı olduğu tespit edilmiştir. 1963-1975 yılları arasında bu rakama 800 değişik uygulama alanı eklenmiş olması günümüzde bu rakamın hangi boyutlara ulaştığının göstergesi olarak kabul edilebilir [10].

Mavi ve yeşil renklerin tonlarında elde edilen ftalosiyeninler ilk yıllarda olduğu gibi günümüzde de matbaa mürekkepleri, plastik, alüminyum, sentetik elyafın renklendirilmesinde, duvar boyacılığında, tekstilde baskı boyamada yaygın olarak kullanılmaktadır [11]. Son zamanlarda malzeme biliminde de uygulama alanları bulunan ftalosiyeninler örneğin, nonlinear optik malzeme olarak [12], sıvı kristal olarak [13], moleküler yarı iletken olarak [14], elektrofotografide [15], optik veri depolamada [16], yakıt hücrelerinde [17], fotoelektrokimyasal hücrelerde [18], fotovoltaiik hücrelerde [19], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [20], elektrokromik madde olarak [21] ve fotodinamik terapide foto hissedici olarak [22] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Metal ftalosiyeninler, özellikle FePc ve MnPc, belirli enzimsel katalitik davranışları taklit etme özelliği gösterebilirler [23]. Geçiş metallerini içeren MPc kompleksleri, klorofenoller gibi çevre kirliliğine sebep olan bileşiklerin indirgenmesinde fotokatalizör olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadırlar. Zn^{+2} ve Al^{+3} gibi geçiş metalli merkez atoma sahip ftalosiyenin bileşikleri foto dinamik terapi de foto hissedici olarak kullanılmaktadırlar [24]. Co^{+2} , Fe^{+2} ve Mn^{+3} gibi redoks aktif geçiş metali içeren ftalosiyeninler ise homojen ve heterojen şartlarda elektro kataliz ve elektro kimyasal sensör olarak etkilidirler. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bunların yanında gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyon özellikleri nedeniyle ftalosiyeninler ilgi çekmeye devam etmektedir [25].

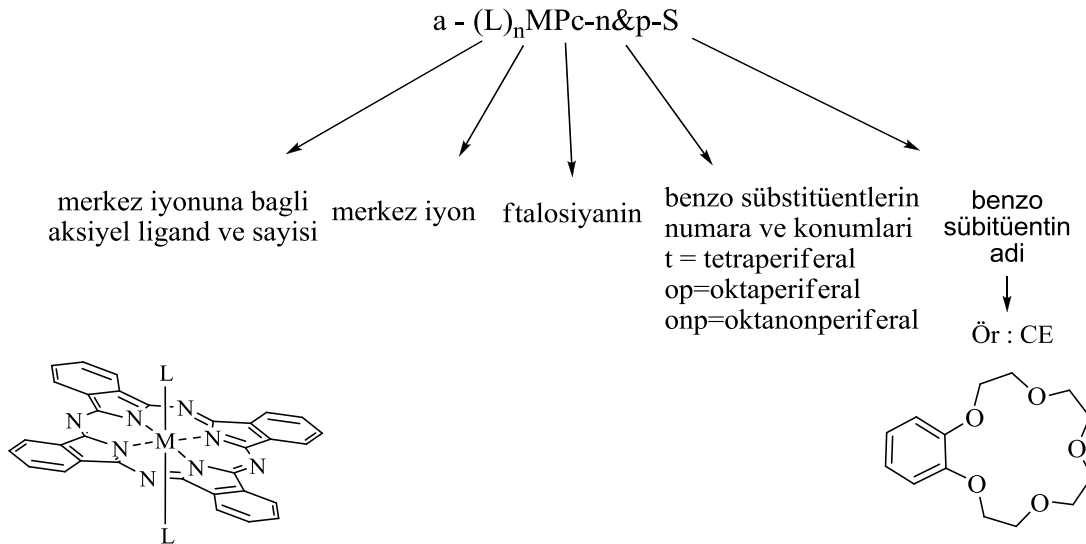
2.2 Ftalosiyeninlerin İsimlendirilmesi

Ftalosiyeninlerin farklı konumları farklı isimler almaktadırlar. Şekil 2.2' de ftalosiyenin halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması ve farklı konumları gösterilmektedir.



Şekil 2.2 : Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması.

Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane yerdeğiştirme reaksiyonuna uygun pozisyon vardır (1-4, 8-9, 15-18, 22-25). Benzo grubunun halkaya uzak ve sterik açıdan daha uygun olan konumlarına periferal konum (p), yakın ve sterik açıdan daha engelli olan konumlarına non-periferal konum (np) denmektedir. Ayrıca izoiminoindolin ünitelerini bağlayan köprü azotlara ise mezo konum denir.



Şekil 2.3 : Pc halka sisteminin basit isimlendirilme şeması.

2.3 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki isoindolin hidrojen atomları, metal iyonlarıyla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar. Metalli ftalosiyaninlerin eldesinde metal iyonunun template etkisi ürün verimini arttırdığından, metalli ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere göre daha yüksek olmaktadır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde metal atomunun önemi büyüktür. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygunsa molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı, ftalosiyanin boşluk çapından (1,35 Å) büyük ya da çok küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyaninler kovalent ve elektrovalent olmak üzere ikiye ayrılırlar. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitlerin, sulu alkol ve su ile verdikleri reaksiyon sonucunda metal iyonu molekülden ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları etkileştirildiğinde, lityum ile tuzun katyonu yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin elde edilir.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Vakumda 400-500°C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden nitrik asit dışında anorganik asitlerle etkileştirilmesinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Ftalosiyaninler potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler [4-7].

Metalli ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak görev yaparlar. Alkanlar, olefinler ve aromatikler, alkoller, aldehitler, fenoller, aminler ve polimerler, demir, bakır veya kobalt ftalosiyanin ortamında moleküler oksijen ile yükseltgenirler. Ftalosiyaninler tarafından katalizlenen reaksiyonlar; hidrojenasyon, dehidrojenasyon, polimerizasyon, izomerizasyon, redüktif dehalojenasyon, hidrojenatif termal kraking, otooksidasyon, epoksidasyon, dekarboksilasyon ve Fischer-Tropsch sentezidir.

2.4 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninlerin çoğunda makrosiklik yapı düzlemseldir. Metalli ftalosiyaninler, örneğin Cu, Ni, Pt v.s. düzlemsel yapıda ve D_{4h} simetrisindedirler. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dördür. Su veya amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle 5 veya 6 koordinasyon sayılı kare piramidal veya oktahedral yapılar oluşur [26]. Düzlemsellikten sapma $0,3 \text{ \AA}$ ' dur. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak $3,4 \text{ \AA}$ ' dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır. Ftalosiyaninlerin üretim şekline göre bir çok kristal form gözlenmiştir [27]. En önemli kristal yapılar α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşmaktadır.

Ftalosiyaninlerin çözünürlükleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri periferik pozisyondaki süstitüentlerle değiştirilebilmektedir. Bu yönde ilk ürünler, sanayide uzun süre kullanılmış olan süfolama ve süfoklorlamayla suda çözünür hale getirilen ftalosiyaninlerdir. İkinci bir yol ise, mono- veya di-süstitüe ftalikasit türevlerinden metallo veya metalsiz ftalosiyanin sentezidir.

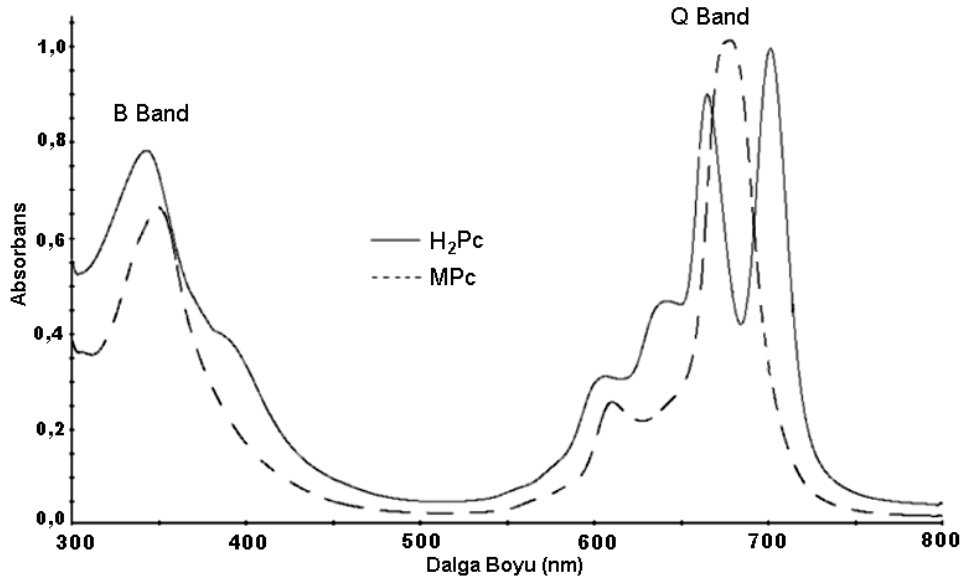
Porfirin ve süstitüent içermeyen kobalt ftalosiyanin (CoPc) [10] moleküllerinin röntgen yapı analizlerinde pirolük α,β -karbon bağının β,β -karbon bağından oldukça uzun olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler, π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir. Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle *Hückel* kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da iki değerlikli bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır.

2.5 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

2.5.1 Ftalosiyaninlerin Elektronik Spektrumu

Şekil 2.4' de MPc bileşiklerinin tipik elektronik absorpsiyon spektrumu gösterilmektedir. Bu spektrum görünür bölgede iki ayrı elektronik geçiş bandı içermektedir. Bu bantlar görünür bölgede nispeten daha şiddetli olan Q bandı (600–800 nm) ve UV bölgesindeki B (Soret) bandı (300–400 nm) bölgelerindedir [28].

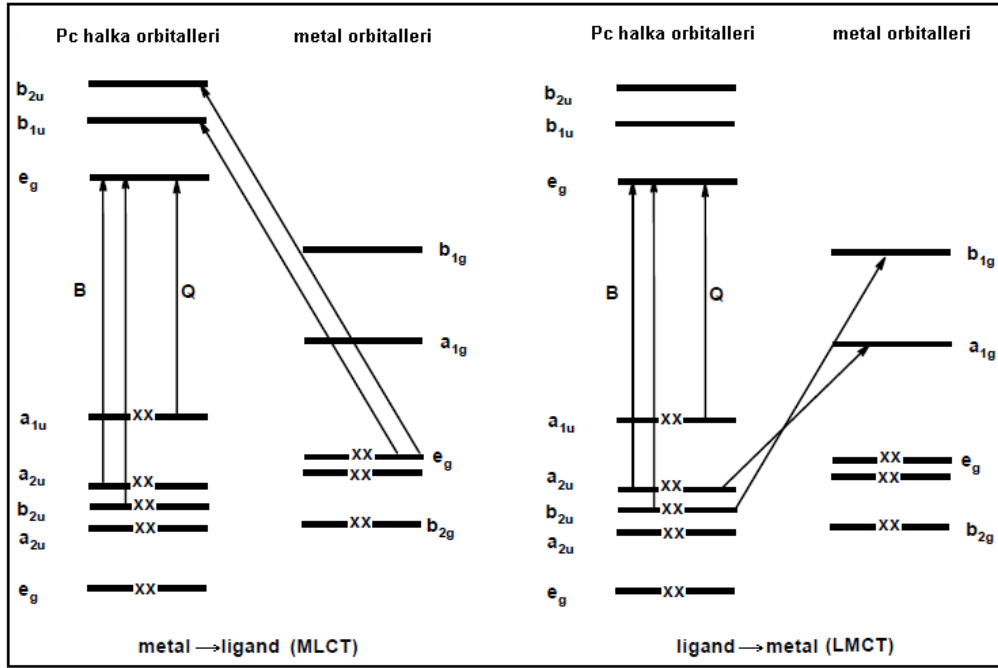
Görünür ışık bölgesinde görünen geçiş bantları Gouterman' ın atomik orbital teorisine göre en iyi ve açık olarak Şekil 2.5' de açıklanmıştır [29]. Bu teoriye göre ftalosiyanin halkasının en yüksek enerjiye sahip dolu moleküler orbitali (HOMO) $a_{1u(g)}$ ve $a_{2u(g)}$ moleküler orbitalleridir. Aynı şekilde, ftalosiyanin halkasının en düşük enerjiye sahip boş moleküler orbitali (LUMO) $e_{g(g)}$ moleküler orbitalidir. Metal ftalosiyaninlerin Q bandı, $a_{1u(g)}$, $a_{2u(g)}$ moleküler orbitallerinden e_g moleküler orbitaline elektron geçişleri ve B bandı b_{2u} moleküler orbitalinden, e_g moleküler orbitaline elektron geçişleri sebebiyle oluşurlar. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantlarında metallsiz ftalosiyaninler nispeten eşit şiddette çift bant verirken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Bu farkın nedeni; metalli ftalosiyaninlerden metallsiz ftalosiyaninlere geçişte simetrinin azalması (D_{4h} ' dan D_{2h} ' e geçiş) ve LUMO' da dejenerasyon olması sonucu metallsiz ftalosiyaninlerde Q bandında yarıлма gözlenmesidir. Metalli ftalosiyaninlerde 650-750 nm' de Q bandı vermekte olup bu da HOMO $\rightarrow$ LUMO geçişine karşılık gelmektedir. Ftalosiyaninlerin gösterdiği diğer elektronik geçiş bantları ise N, L ve C bantlarıdır. Bu bantlar bazı diamanyetik metalli ftalosiyaninlerin (ZnPc ve MgPc gibi) temel hal elektronik absorpsiyon spektrumları içersinde 300 nm' den daha düşük dalga boylu yüksek enerjili elektron geçişleri sebebiyle oluşurlar [29].



Şekil 2.4 : MPc ve H₂Pc için tipik elektronik absorpsiyon spektrumları.

Ftalosiyaninlerin absorpsiyon spektrumlarında yük transfer geçişleri de (CTT) görülebilir. Bu geçişler Q bandı ve B bandı arasında zayıf absorpsiyon pikleri olarak

görülürler [30]. Yük transfer geçişlerinin olabilmesi için merkez atomunun enerji seviyesi HOMO–LUMO arasındaki boşluğa denk gelmesi gereklidir. Yük transfer geçişleri her iki yönlü, yani metalden liganda (MLCT) veya liganttan metale (LMCT) gerçekleşebilir (Şekil 2.5).

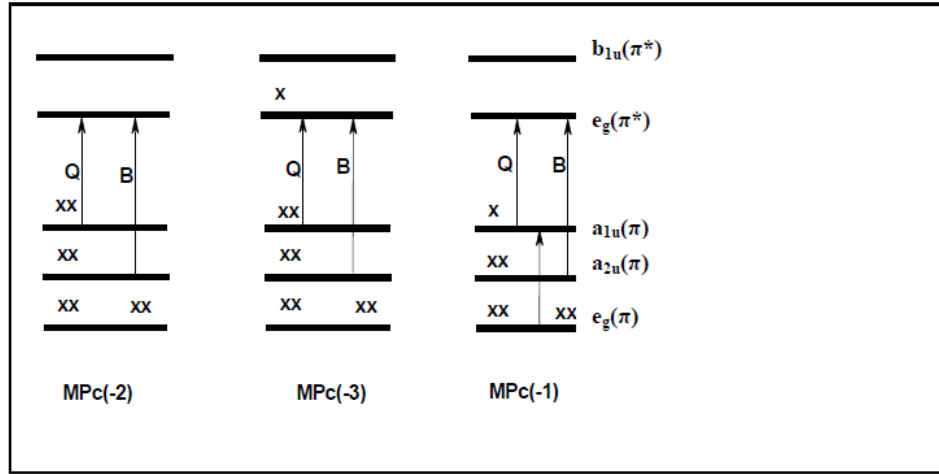


Şekil 2.5 : Gouterman'ın atomik orbital modeli 4-orbital düzlemsel kombinasyonu.

Metalin yükseltgenmesi veya indirgenmesi, Q bandındaki kaymalar ve şiddetindeki değişimler ile açıklanabilir. Halkanın yükseltgenmesi sırasında Q bandının şiddetinde aşırı azalma, Q bandının yok olmasına ve 500 nm civarında geniş bir pik oluşumuna sebep olacaktır. Bu durum $a_{1u(g)}$ ve düşük enerjili $e_{1u(g)}$ seviyesinden $e_{g(g)}$ seviyesindeki HOMO'ya elektron geçişinin gerçekleşmesi nedeniyle meydana gelmektedir. Ftalosiyanin halkasının indirgenmesi de Q bandının kaybolmasına ve 550 nm ve 650 nm arasında yeni bandların oluşmasına sebep olmaktadır. Şekil 2.6' da metal ftalosiyanin bileşiklerinin gerçekleşen tek elektronlu halka indirgenmesi ve halka yükseltgenmesi için enerji seviyesi diyagramı gösterilmektedir.

Ftalosiyanin bileşiklerinde gözlemlenen agregasyon olayı, halka üzerindeki π - π etkileşimi, van der Waals kuvvetleri ve ftalosiyanin molekülü-çözücü arasındaki hidrojen bağları sebebiyle oluşmaktadır. Bu kuvvetlerin etkinliği, ftalosiyanin halkasının birbiri ile olan mesafesine, üst üste çakışabilirliğine, halkaların yaklaşım açılarına, halkaya bağlı periferel grupların büyüklüğüne ve elektronik geçiş bandının

sönüm katsayısına bağlıdır. Ftalosiyanin bileşiklerini içeren çözeltinin konsantrasyonu arttıkça çözeltideki oluşan agregasyonda artar [31]. Periferal konumdaki büyük ve hacimli gruplar ftalosiyanin halkalarının birbirlerine yaklaşımlarını kısıtlatacaklarından dolayı agregasyonu azaltırlar. Simetrik ftalosiyanin bileşikleri, asimetrik ftalosiyanin bileşiklerine nazaran agregasyon göstermeye daha yatkındırlar. Çözücülerin doğasında agregasyonu etkiler. Ftalosiyaninler polar çözücülerde, apolar çözücülere kıyasla daha fazla agregasyon gösterirler. Bu olayın sebebi, polar çözücülerde daha kuvvetli etkileşimlerin oluşmasıdır [32]. Agregasyon olayı, ftalosiyaninlerin elektronik spektrumları üzerinde, Q bandının maviye kayması, ikiye bölünmesi ve daha geniş hale gelmesi ile kolayca tanımlanabilir.



Şekil 2.6 : Metal ftalosiyanin bileşiklerinin gerçekleşen tek elektronlu halka indirgenmesi ve halka yükseltgenmesi için enerji seviyesi diyagramı.

Alüminyum ftalosiyaninlerin metanol içerisindeki maksimum absorpsiyon bandı 670 nm (Q-bandı) civarındadır. Üzerine su ilave edildiğinde ise, ikinci absorpsiyon bandı 640 nm civarında gözlenmiştir. Bu bant dimer yapıya ait absorpsiyonunu işaret eder [33]. Dimer yapıya ait absorpsiyon, Q-bandının molar ekstinksiyon katsayısında gözle görülür bir düşüşe neden olur. Karşılıklı iki düzlemsel makrohalkadan oluştuğuna inanılan dimerler ya yığın şeklinde ya da sarmal konformasyonda bulunabilir. Spektral davranış moleküler dimerlere uygulanan uyarılma teorisi ile açıklanabilir [34]. Sonuç olarak dimerin singlet-singlet absorpsiyon spektrumu monomer absorpsiyonuna nazaran maviye kaymaktadır.

Ftalosiyanin dimerlerinin absorpsiyonu kümeleşme gösteren monomerlerden daha yüksek enerjide olur ama dimer yapıların absorpsiyonunda yasaklı kırmızıya kayma

hali mevcuttur. Bu olay kompleks ortamında gözlenen söndürme katsayısının değişimi ile açıklanabilir.

Metallerin agregasyon sıralaması $Cu > H > Fe > VO > Zn > Co \geq Al$ şeklindedir. Fotodinamik terapide fotouyarıcıların birikmesiyle oluşan fotodinamik reaksiyonların neden olduğu istenmeyen yan etkilerden kaçınmak gerekmektedir. Ftalosiyanın molekülleri fotouyarıcı olarak kullanılabilir ama agregasyon yapan ftalosiyaninler bu kullanım açısından inaktiftir.

2.5.2 Ftalosiyaninlerin IR Spektrumları

Ftalosiyaninlerin IR spektrumları görünüşte son derece karmaşık fakat birbirlerine benzerdir. Ftalosiyaninlerin ana çekirdeğine ait IR spektrumlarında görülen temel pikler, 3030 cm^{-1} 'deki aromatik C-H titreşim gerilme pikleri, 1600 ve 1475 cm^{-1} 'deki aromatik halka iskeletine ait C=C titreşim pikleri, $750-790\text{ cm}^{-1}$ arasındaki düzlem dışı C-H gerilme pikleridir. Bu piklerin hepsi aromatik ftalosiyanın halkasına aittir. Metalsiz ftalosiyaninler, metalli ftalosiyaninlerden 3298 cm^{-1} 'deki halka içi N-H grubuna ait gerilme titreşim piklerinin varlığı ile ayırabiliriz [35].

2.5.3 Ftalosiyaninlerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

$^1\text{H-NMR}$ sinyalleri simetrik ftalosiyaninlerde genellikle düşük alan bölgesinde ortaya çıkarlar. Bunun sebebi ftalosiyanın halkasının içinde yer alan indirgenmiş ikinci alanın perdelememe etkisidir. Periferal ve non-periferal hidrojen atomlarının dengeye gelmeleri, sübstitüe grup içermeyen ftalosiyaninler için aynı şiddetde gerçekleşmektedir. Tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerde $^1\text{H-NMR}$ sinyalleri genellikle geniş pikler şeklindedir. Çünkü tetra-sübstitüe ftalosiyaninler izomer karışımı şeklinde bulunurlar. Okta-sübstitüe ftalosiyaninler tek izomer şeklinde bulunduklarından dolayı daha düzgün ve dar pikleri içeren $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına sahiptirler.

Ftalosiyaninlerin aksenel kısımlarına yeni grupların bağlanması ile $^1\text{H-NMR}$ spektrumları daha karmaşık hale gelir. Bağlanan grubun yapısına ve özelliklerine göre, ftalosiyanine ait $^1\text{H-NMR}$ pikleri daha düşük veya kuvvetli alana kayabilirler. Genellikle halkaya elektron veren gruplar, $^1\text{H-NMR}$ piklerini düşük alan bölgesine kaydırırken, halkadan elektron çeken gruplar, $^1\text{H-NMR}$ piklerini yüksek alan bölgesine kaydırırlar. Ftalosiyanın halkasının non-periferal kısmından herhangi bir

grubun bağlanması durumunda $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki piklerde gözlenen kaymalar, halkanın periferel kısmından herhangi bir grubun bağlanmasına kıyasla daha büyük olmaktadır [36].

Metalsiz ftalosiyanimlere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında halka içindeki N-H grubuna ait $^1\text{H-NMR}$ pikleri spektrumun eksi bölgesinde geniş ve yayvan bir pik olarak gözlenmektedir. Bu olayın sebebi, ftalosiyanim halkasının aromatik yapısının bir kanıtı olarak, manyetik anizotropi sebebiyle halka içindeki N-H protonlarının kimyasal kaymaların düşük alan bölgesinde gözlenmesidir [37].

2.5.4 Ftalosiyanimlerin Lüminesans Spektrumları

2.5.4.1 Lüminesans Olayının Genel Özellikleri

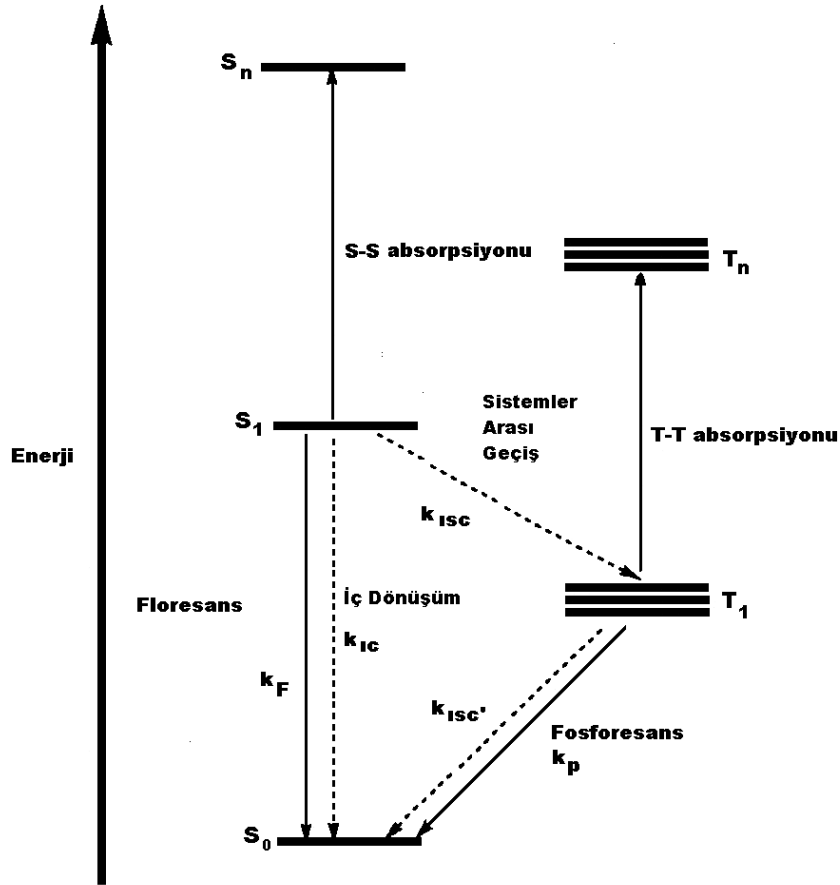
Lüminesans sırasında gerçekleşen fotofiziksel prosesi basit bir şekilde açıklamak gerekirse, ftalosiyanim molekülü tarafından ultraviyole veya görünür ışığın absorplanması ile ilk olarak düşük enerjili orbitalde çiftleşmiş durumda bulunan bir elektron, enerji bakımından en yakın yüksek enerjili orbitale çiftleşmemiş elektron olarak uyarılır. Uyarılmış elektronik hallerden biri elektron spinlerinin anti-paralel olduğu ve spin manyetik momentinin olmadığı uyarılmış singlet halkan, diğeri elektron spinlerinin paralel olduğu ve net spin manyetik momentin olduğu uyarılmış triplet haldir. Paralel ve anti-paralel spinli kısa süreli uyarılmış haller sırası ile en düşük uyarılmış singlet hal (S_1) ve en düşük uyarılmış triplet hal (T_1) olarak adlandırılırlar. Uyarılmış hal enerjileri, kararlı elektronik absorpsiyon ve lüminesans spektrumları ile tespit edilip hesaplanırlar. Ftalosiyanim komplekslerinin uyarılmış hal enerji diyagramı ve bozunma kinetikleri Şekil 2.7’ de gösterilmektedir [38].

Foto uyarılmadan sonra gerçekleşen önemli fotofiziksel prosesler ışık salınımlı ve ışık salınımsız olarak aşağıda sınıflandırılmıştır.

- 1– “İzinli” veya singlet-singlet geçiş ; floresans olarak adlandırılan bu geçiş ($S_1 \rightarrow hv + S_0$) ışınım hız sabiti k_F ile karakterize edilir.
- 2– “Yasaklı” veya triplet-triplet geçiş; fosforeans olarak adlandırılan bu geçiş ($T_1 \rightarrow hv + S_0$) ışınım hız sabiti k_P ile karakterize edilir.
- 3– “İzinli” aynı spinli haller arasındaki geçiş; iç dönüşüm olarak adlandırılan bu geçiş IC ($S_1 \rightarrow S_0 + 1s_1$) hız sabiti k_{IC} ile karakterize edilir.

4 - “Yasaklı” Triplet ve singlet arasındaki geçiş; sistemler arası geçiş olarak adlandırılan bu durum ISC ($S_1 \rightarrow T_1 + ısı$, $T_1 \rightarrow S_0 + ısı$) hız sabiti k_{ISC} (k_{ISC}') ile karakterize edilir.

Elektronik absorpsiyon için ışınlam hız sabiti, sönüm katsayısı ile orantılıdır. Işık salınımsız geçişlerde hız sabiti, orbitaller arasındaki enerji ayrımının artması ile keskin bir şekilde azalır. Bu duruma enerji boşluğu kanunu denir. Işık salınımsız spin orbital geçişleri (ISC) için spin-orbit çiftleşmesi (SOC) en büyük ihtimale sahip genel bir mekanizmadır. Bu mekanizma, orbitaller arasındaki elektron geçişleri sonucu oluşan spin manyetik momentinin ters dönme yeteneğine sahip manyetik dönme momentini ispatlar.



Şekil 2.7 : Dolu d orbitallerine sahip metal atomları içeren ftalosiyanın uyarılma hal diyagramı ve sönüm kinetiği diyagramı.

Ayrıca bu mekanizma elektronun orbital şıçramasını telafi edici spin-çevirme eşleşmesi ile toplam momentumun korunduğunu gösterir. Diğer bir deyişle, dönme momentumundaki değişiklik sonucu oluşan momentum değişimleri, orbital momentumlarının kendi içersindeki değişimler ile tam olarak dengelenebilirler. S_1 ve

T_1 parametrelerinin içersinde olan bu dinamikler, uyarılmış-hal yaşam süresi (τ_S , τ_F , τ_T , τ_P), lüminesans etkinliği (Φ_F , Φ_P) ve triplet verimi (Φ_T) gibi ölçülebilir parametreler kullanılarak karakterize edilebilirler.

$$\tau_S = \tau_F = 1 / (k_F + k_{IC} + k_{ISC}) \quad (1.1)$$

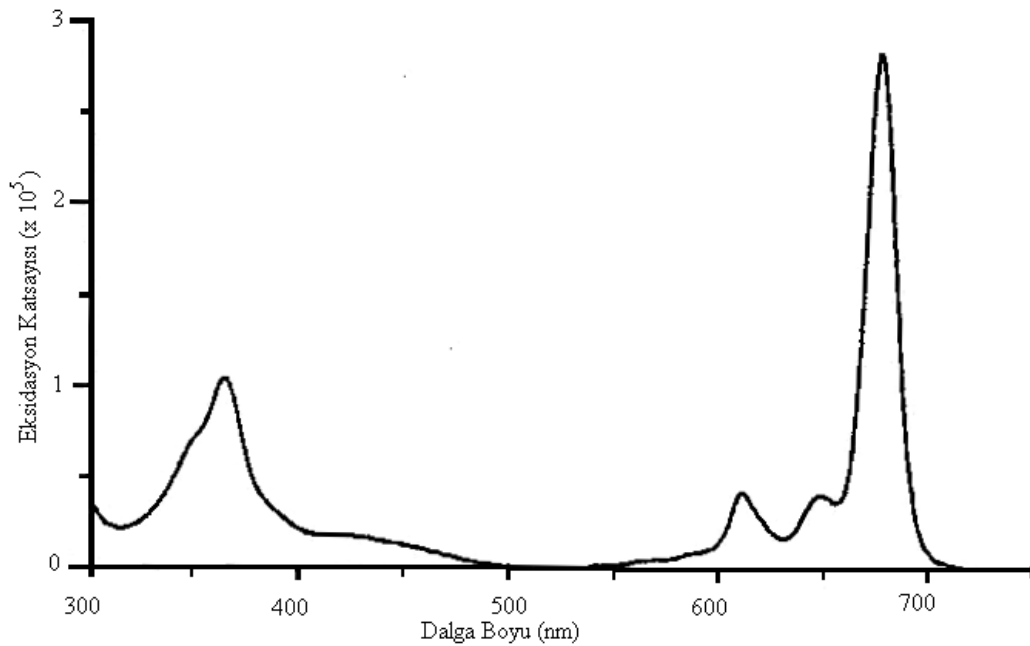
$$\tau_T = \tau_P = 1 / (k_P + k_{ISC}) \quad (1.2)$$

$$\Phi_F = k_F / (k_F + k_{IC} + k_{ISC}) \quad (1.3)$$

$$\Phi_T = k_{ISC} / (k_F + k_{IC} + k_{ISC}) \quad (1.4)$$

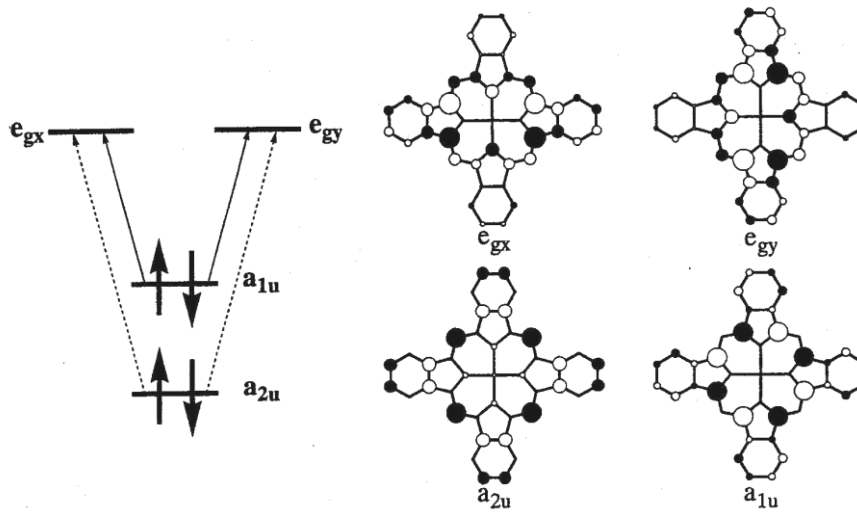
$$\Phi_P = \Phi_T \times k_P / (k_P + k_{ISC}) \quad (1.5)$$

Lüminesans etkinliği (Φ_F , Φ_P) temel hal lüminesans ölçüme ile tespit edilir (1.3-1.5). Uyarılmış-hal yaşam süreleri (τ_S , τ_F , τ_T , τ_P), time resolved spektroskopi ile ölçülür. Bu ölçümde geniş bir salınıma sahip ışık, ftalosiyanın içersinden çok hızlı bir şekilde geçirilir ve elektronik spektranın ve lüminesans sinyallerinin zamana göre değişimi analiz edilir. S_1 durumundaki yaşam süresi τ_S ($= \tau_F$), S_1 halinden daha yüksek enerjili S_n haline absorpsiyon geçişinin ve yahut S_1 halinden daha düşük enerjili S_0 haline floresans geçişinin zamana göre değişimi ölçülerek tespit edilebilir (1.1). Benzer yaklaşımla, T_1 durumundaki yaşam süresi τ_T ($= \tau_P$), T_1 halinden daha yüksek enerjili T_n haline T-T absorpsiyon geçişinin ve yahut T_1 halinden daha düşük enerjili S_0 haline fosforesans geçişinin zamana göre değişimi ölçülerek hesaplanabilir (1.2) [38].



Şekil 2.8 : Çözünür grup içeren ZnPc' ye ait temel-hal elektronik absorpsiyon spektrumu.

Eksenel pozisyonundan piridin bağı ZnPc için tipik elektronik absorpsiyon spektrumu Şekil 2.8’ de gösterilmektedir [39]. Buradaki şiddetli absorpsiyon pikleri Q ve B (Soret Band) bandları olarak adlandırılırlar ve S_1 ve S_2 hallerinden elektronik geçişler sonucu oluşurlar. Ftalosiyaninler için S_2 , S_1 ve T_1 halleri sırası ile yaklaşık 27000, 14500 ve 9000 cm^{-1} bölgesine konumlandırılmıştır. Porphrazin komplekslerinin tersine, MPc’ lerin S_1 ve T_1 halleri tümüyle $^1(a_{1u}e_g)$ ve $^3(a_{1u}e_g)$ konfigürasyonlarından türetilirler. Burada a_{1u} ve e_g orbitalleri sırası ile ligand konumunda olan ftalosiyanin halkasının HOMO (π) ve LUMO (π^*) orbitallerini belirtmektedir (Şekil 2.9) [7, 38]. D_{4h} simetrisine sahip MPc bileşikler oluştuğu zaman, alkali metal atomu içeren ve metalsiz ftalosiyaninler hariç, LUMO orbitallerinin S_1 , S_2 ve T_1 halleride değişikliğe uğrarlar.



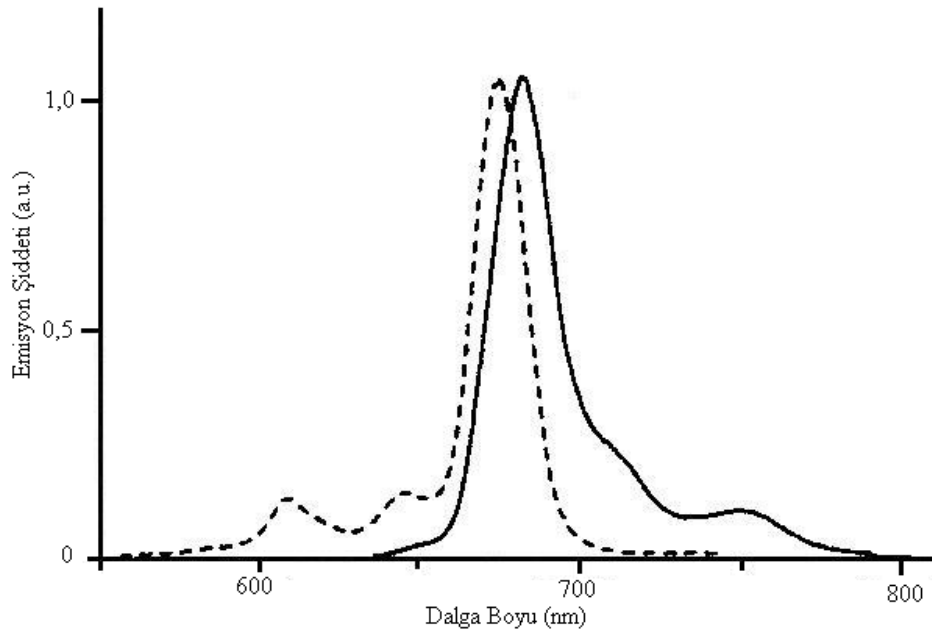
Şekil 2.9 : Ftalosiyaninin moleküler orbitalleri.

2.5.4.2 Dolu d Orbitallere Sahip Metal Atomları İçeren Ftalosiyaninler

Çözünür grup içeren ZnPc’ ye ait tipik floresans ve uyarılma spektrumları Şekil 2.10’ da gösterilmektedir. Ftalosiyanin bileşiklerinde floresans emisyonu yaklaşık 700 nm civarında görülür. Ftalosiyaninlerin stokes kayması (Q bandı absorpsiyonunun maksimum noktası ile emisyon bandının maksimum noktası arasındaki fark) küçüktür. Bunun sebebi normal ftalosiyaninlerdeki atomik koordinasyonun tekrar ayarlanması sonucu meydana gelen foto-uyarılmanın küçük olmasıdır. Q bandında gözlenen geniş elektronik geçişler sonucu oluşan dipol moment, büyük k_F değerine ve şiddetli floresans olayına sebep olur. MPc ($M = \text{Mg, AlCl, Zn, GaCl, Cd ve InCl}$)’ ler için k_F değerine ortalama olarak $7,7-9,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ [40] olarak hesaplanmıştır.

Hesaplanan bu değerler k_F değerinin merkez atomu tarafından çok küçük bir şekilde etkilendiğini göstermiştir. Işımasız sönüm, ana mekanizmanın S_1 durumundan T1 durumuna geçişin söz konusu olduğu ISC mekanizması üzerinden gerçekleşirken, S_0 durumuna geçilen IC mekanizması çok az gerçekleştiği bulunmuştur. Bu durum, ISC geçişlerinin merkez atomları üzerindeki spin-orbit çiftleşmesi (SOC) tarafından yönlendirildiği şeklinde açıklanmış ve ftalosiyaninlerin floresans özelliklerinin merkez atomununa bağlı olarak büyük miktarlarda değişebildiği tespit edilmiştir.

Herhangi bir grup içermeyen MPc' lerin metalleri değiştirilerek τ_F ve Φ_F değerlerinin değişimi incelenmiştir. Metal atomu, birinci ve ikinci sıra elementlerinden (H_2 , Mg, Al ve Si) biri olduğunda, τ_F değeri oldukça uzun (3,8-9,0 ns) ve Φ_F değeri ise oldukça yüksek (0,57–0,85) bulunmuştur [41, 42]. Üçüncü sıra elementlerinin τ_F ve Φ_F değerleri ise sırası ile 3,1-4,7 ns ve 0,3–0,37 gibi nispeten daha düşük değerlere sahip olduğu bulunmuştur. Merkez atomunun, dördüncü sıra elementlerinden (Cd, In ve Sb) biri olması durumunda ise τ_F (0,37-0,6 ns) ve Φ_F (0,03-0,08) değerleri belirgin bir şekilde düşmüştür [43]. Ftalosiyaninlerin fosforesansları ise 1100 nm civarında gözlenmiştir. MPc (M= Mg, Zn ve Cd) için fosforesans etkinliği oldukça düşüktür. Bu durumun tam tersi olarak platinyum grubu elementler içeren ftalosiyaninlerin fosforesans etkinlikleri son derece kuvvetlidir. Bu tip ftalosiyaninler oda sıcaklığında bile fosforesans gösterebilirler.



Şekil 2.10 : Çözünür grup içeren ZnPc' ye ait floresans (düz çizgi) ve uyarılma (kesik çizgi) spektrumları.

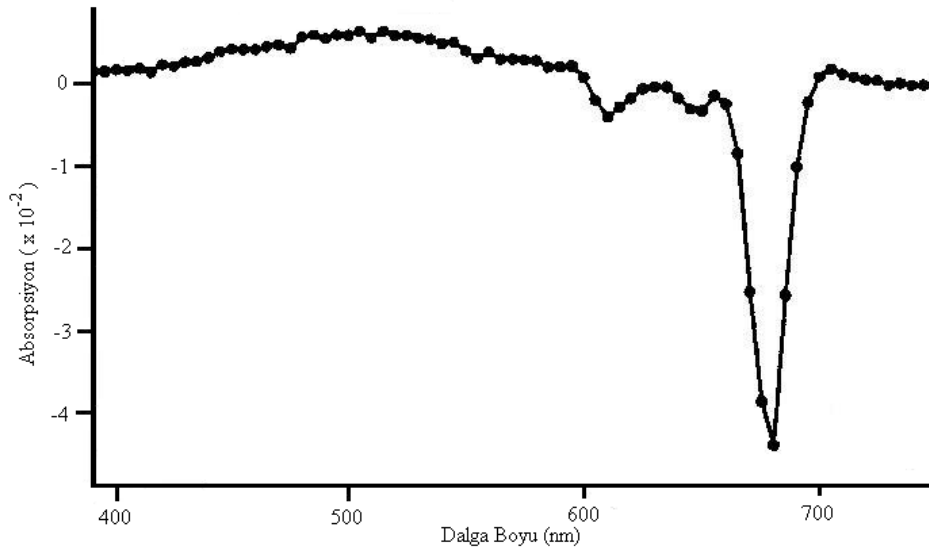
2.5.4.3 Lüminesans Geçişlerinin Genel Özellikleri

Fosforesans göstermeyen ftalosiyanınların uyarılmış triplet hal dinamiklerinin incelenmesi için absorpsiyon spektroskopisi tek başına yeterli değildir. Bu açıdan son yıllarda ultra hızlı uyarılmış hal dinamiği kullanılmaya başlanmıştır. H₂PcS₄ ve ZnPcS₄ ile yapılan çalışmalarda, S₂ durumuna uyarılmadan (150 fs, 390 nm) sonra, DMSO içersindeki sönüm-profil, yavaş ve hızlı bileşenlerden oluşan, çift taraflı fonksiyon kullanılarak açık bir şekilde üretilmiştir. Her iki ftalosiyanının hızlı sönüm bileşeni için zaman sabiti 10 ± 4 ps olarak ölçülürken, yavaş sönüm bileşeninin zaman sabiti H₂PcS₄ için 370 ps, ZnPcS₄ içinse 460 ps olarak bulunmuştur. Bu sönüm profilleri aşağıdaki basit üç hal kinetik modeli kullanılarak analiz edilebilirler (1.6) [38].



Hızlı sönüm (10 ps), öncelikle S₂ halinden S₁ haline geçişi, sonrasında ise S₁ halinde mühtemel titreşim rahatlama geçişlerini içerir. S₁ yaşam ömrü H₂PcS₄ bileşiği için 130 ps, ZnPcS₄ bileşiği içinse 160 ps olarak hesaplanmıştır. Bu sönüm süreleri, ışık salınımı yapan IC (S₁ → S₀) ve ISC (S₁ → T₁) geçişlerinin kombinasyonundan hesaplanır.

Diferansiyel absorpsiyon spektrumuna tipik bir örnek olarak çözünür gruplar içeren SiPc bileşiğinin diferansiyel absorpsiyon spektrumunu Şekil 2.11' de verilmiştir. Bu spektrum Q bandı diferansiyel absorpsiyonu ve yaklaşık 500 nm bölgesine karşılık gelen triplet-triplet (T-T) geçişlerine ait geniş bir diferansiyel absorpsiyon bandı içermektedir. Ftalosiyanınların T₁ halinin gözükmemesi, başlangıçtaki T₁ halinin konsantrasyonuna bağlıdır. T₁ halinin konsantrasyonun yüksek olması durumunda, T-T absorpsiyonunun sönüm profili birinci mertebe kinetikten saparken, T₁ halinin konsantrasyonun düşük olması durumun ise, T-T absorpsiyonunun sönüm profili birinci mertebe kinetik üzerinden gerçekleşmektedir [44].



Şekil 2.11 : SiPc bileşiğinin 200 μ s lazer uyarılmasından sonra toluen içerisinde gözlenen diferansiyel absorpsiyon spektrumu.

2.5.4.4 Sübstitüentlerin, İzotopların ve Yükseltgenmenin Etkileri

Ftalosiyanın bileşiğinin α pozisyonuna yeni bir grubun eklenmesi S_1 enerjisinin düşük enerji tarafına doğru kaydırırken, bu durumun tersi olarak β pozisyonuna yeni bir grubun eklenmesi S_1 enerjisinin yüksek enerji tarafına doğru kaydırmaktadır [45]. β pozisyonuna yeni bir grubun eklenmesi Φ_F değerleri fazla değiştirmemekte iken, α pozisyonuna yeni bir grubun eklenmesi Φ_F değerleri oldukça fazla etkilemektedir. Bu durum Φ_F değeri, S_1 enerjisi ve eklenen grup arasında ilişki olduğunu göstermektedir. ZnPc bileşiğinin fotofiziksel özellikleri üzerine halojen grupların etkisi görmek için yapılan çalışmalarda [46] halojen gruplarının floresans verimini ve yaşam süresini azalttığı, triplet oluşumunu arttırdığı ve triplet yaşam süresini kısalttığı tespit edilmiştir. Bu etki $Cl < Br < I$ sırasına göre artmakta olduğu bulunmuştur.

AlPcS₂ bileşiğinin H₂O ve D₂O içerisinde fotofiziksel özellikleri incelenmiş ve bu incelemelerde, D₂O içerisindeki floresans ve triplet yaşam süresi gibi fotofiziksel değerler sırası ile 6,8 ns ve 1590 μ s, H₂O içerisindeki floresans ve triplet yaşam süreleri ise sırasıyla 5,1 ns ve 600 μ s bulunmuştur [47]. D₂O içerisinde ki floresans ve triplet yaşam ömrü H₂O içerisinde ölçülen değerlerden büyük olması, ISC mekanizmasının ve floresans hız sabitlerinin ağır izotoplar tarafından etkilenmemeleridir. Ancak bu durumda S_1 halinden S_0 durumuna geçiş için IC hızı son derece azalmaktadır. Böylece hem floresans etkinlikleri ($\Phi_F = 0,4$ (H₂O) ve $\Phi_F = 0,52$ (D₂O)) hem de S_1 ve T_1 durumundaki yaşam ömrü artmaktadır.

Çözücü etkisi ile oluşan izotop etkisi, eksenel ligandın (OH) fotofiziksel özelliklere olan etkisi tarafından açıklanabilir. D₂O içersinde eksenel ligandların düşük titreşim frekansı daha az etkili rahatlamaya sebep olur. Tam olarak dötörolanmış ZnPc-d₁₆ bileşiğinin uyarılmış hal dinamiği üzerine yapılan çalışmalarda, ZnPc-d₁₆ bileşiği ile ZnPc bileşiğinin uyarılmış hal kinetiklerinin ve kuantum verimlerinin birbirlerine yakın oldukları tespit edilmiştir [48]. Bu çalışma, ZnPc bileşiği üzerindeki C-H titreşimlerinin, S₁ ve T₁ hallerinin ışımasız deaktivasyon mekanizmasındaki rollerinin çok da önemli olmadığını göstermiştir. ZnPc' nin eksenel dötora piridin ligandının fotofiziksel özelliklere etkisi incelendiğinde, AlPcS₂ bileşiğinden farklı olarak eksenel piridin ligandının ışımasız sönüm mekanizması üzerinde pek fazla bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Bu denemelerden, uyarılmış ftalosiyaninlerin ışımasız temel hale dönme proseslerinin, ligand, çözücü ve metal tarafından etkilendikleri bulunmuştur.

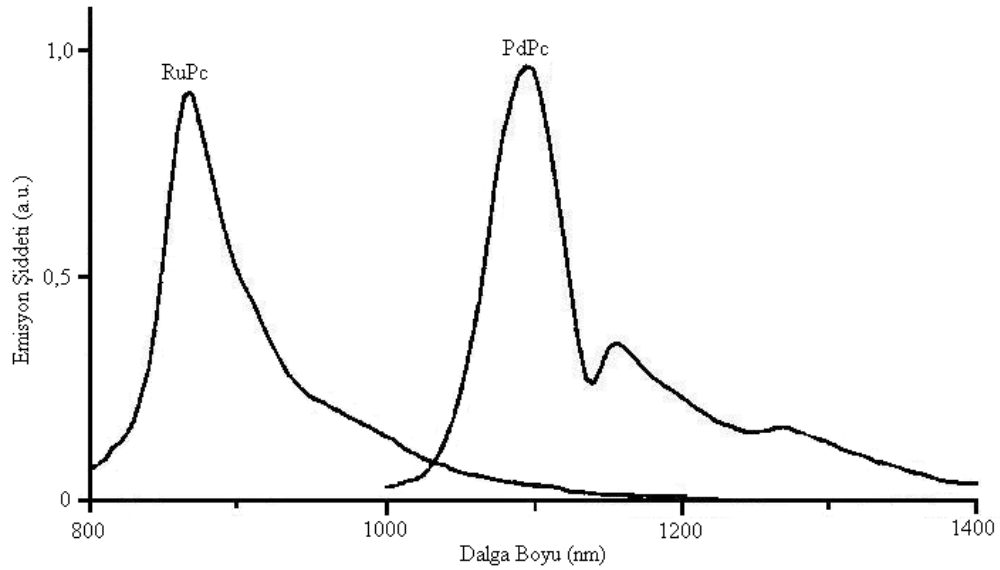
Li₂Pc ve LiPc bileşiklerinin uyarılmış hal dinamikleri üzerine geçiş absorpsiyon ölçümleri kullanılarak yapılan çalışmalarda Li₂Pc bileşiğinin uyarılmış hal değerlerinin ($\tau_s = 5,3$ ns ve $\Phi_F = 0,5 \pm 0,1$) diğer MPc uyarılmış hal değerlerine çok yakın oldukları bulunmuştur. Burada tek fark Li₂Pc bileşiğini diğer MPc bileşiklerine nazaran daha büyük triplet kuantum verimine ($\Phi_T = 0,6 \pm 0,1$) sahip olmasıdır. Diğer taraftan LiPc bileşiğinin en düşük uyarılmış haldeki yaşam süresi çok kısadır (=130 ps). Bu durum, yükseltgenmiş ftalosiyaninlerin boş d orbitallerine sahip paramanyetik metal konfigürasyonu, uyarılmış dublet halden dolayı çok kısa yaşam ömrüne sebep olduğunu göstermektedir [49].

2.5.4.5 Boş d Orbitallere Sahip Metal Atomları İçeren Ftalosiyaninler

Boş d orbitallerine sahip merkez metalli ftalosiyaninlerin fotofiziksel özellikleri, merkezdeki metale son derece bağlıdır. Bu tip ftalosiyaninler için ilk gruba, (Ru(II), Pt(II), Pd(II), Ir(III) ve Rh(III)) gibi 2. veya 3. sıra geçiş meteline sahip ftalosiyaninleri örnek verebiliriz. Bu tip ftalosiyanin bileşikleri diamanyetik özellik gösterirler ve kuvvetli fosforesans özelliğine sahiptirler. İkinci grubu ise Cu ve VO gibi paramanyetik 1. Sıra geçiş metali içeren ftalosiyanin bileşikleri oluşturur ve bu tip ftalosiyaninler lüminesans özellik gösterirler. 3. Grup ise Ni, Co ve Fe gibi 1. Sıra geçiş metalleri içeren ftalosiyanin bileşiklerini kapsar ve bu tip ftalosiyaninler floresans özellik göstermezler.

2.5.4.6 Diamanyetik Ftalosiyanin Bileşiklerinde Lüminesans

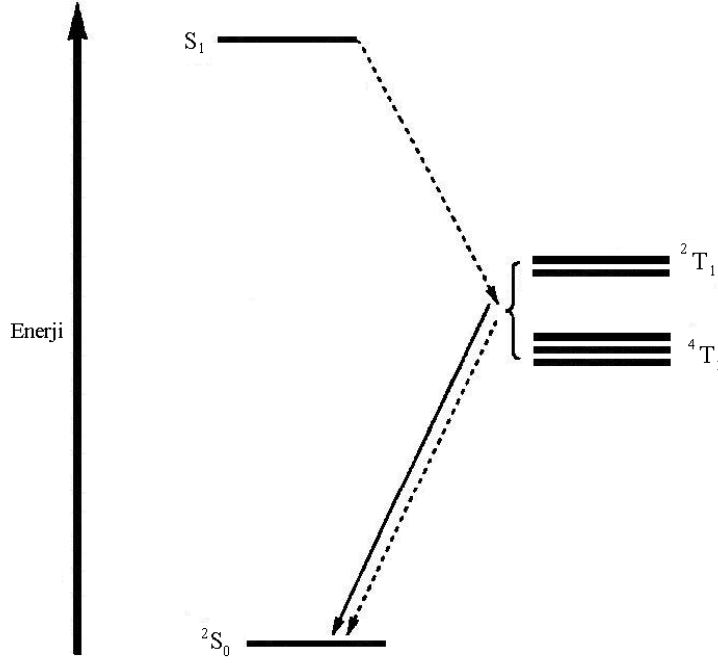
Çözünür gruplar içeren PdPc ve RuPc bileşikleri için tipik lüminesans spektrumları Şekil 2.12’ de verilmiştir [50, 51]. Bu tip ftalosiyaninler oda sıcaklığında bile şiddetli fosforesans emisyonu gösterirler. Elektronik konfigürasyonu d^6 veya d^8 şeklinde olan platinyum metali (Pd, RhCl, Pt ve IrCl) ftalosiyaninler üzerine yapılan floresans ve fosforesans incelemelerinde [52] düşük sıcaklık lüminesans ölçümlerine göre, SOC, $Pd < RhCl < Pt < IrCl$ sırasına göre artmaktadır. τ_p değeri ise bu sıralamanın tersi şeklinde ($Pd = 25 \mu s$, $Rh = 16 \mu s$, $Pt = 6 \mu s$, $Ir = 3,5 \mu s$ (77K’ de)) azalmaktadır.



Şekil 2.12 : PdPc ve RuPc bileşiklerinin fosforesans spektrumları.

2.5.4.7 Paramanyetik Ftalosiyanin Bileşiklerinde Lüminesans

Boş d orbitallerine sahip paramanyetik metal atomları içeren ftalosiyanin bileşikleri içersinde sadece CuPc ve VOPc lüminesans göstermektedir [53, 54]. Bu metaller çiftleşmemiş “d” elektronlarına sahip olduklarından, uyarılmış haldeki spin çoklukları nispeten karışıktır. CuPc için basit uyarılmış hal diyagramı şekil 2.13’ de gösterilmiştir. CuPc temel hal durumunda dublet çokluk (2S_0) elektronik halinde bulunduğundan çiftleşmemiş $d_{x^2-y^2}$ orbitaline sahiptir ve elektron spinini Cu(II) d^9 elektronik konfigürasyona sahiptir.



Şekil 2.13 : CuPc için uyarılmış hal enerji ve sönüm kinetiği diyagramı.

Ftalosiyanın bileşiği S_1 durumunda bulunduğu zaman, uyarılmış dublet durumu, uyarılmış tek-dublet (2S_1) hal olarak isimlendirilir. Diğer taraftan Cu(II) $d_{x^2-y^2}$ orbitalindeki elektron, makrosiklik π sisteme etki eder. Bu olayın sonucunda T_1 halindeki ftalosiyanın bileşiği sırası ile üçlü-dublet (2T_1) ve üçlü-kuartet (4T_1) hale geçer [55]. Bu kompleksler için, ftalosiyanın bileşiğinin tekli ve üçlü halleri arasında ISC, dolayısıyla spin izinli geçişler oluşur. Bu geçişler ftalosiyanın bileşiklerinin fotofiziksel özelliklerini şiddetli bir şekilde etkiler.

VOPc ve CuPc bileşiklerinin lüminesans ölçümleri üzerine yapılan çalışmalarda [54], VOPc bileşiklerinin katı halde, yaklaşık 900 nm civarında oldukça kuvvetli fosforesans gösterdiği bulunmuştur. VOPc bileşikler kinolin çözeltisi içerisinde ise 1140 nm civarında son derece zayıf fosforesans gösterirler. CuPc bileşikler üzerine yapılan çalışmalarda ise bu bileşiklerinin son derece kuvvetli fosforesans gösterdikleri tespit edilmiştir. Bu ölçümlerde elde edilen ve en göze çarpan sonuçlar, emisyonadaki düşük enerjili bölgeye doğru olan kayma şiddetinin azalması ve ortam sıcaklığının 77 K' den ($\lambda_p = 1065$ nm, $\Phi_p = 10^{-3}$, $\tau_p < 3$ μ s) 4 K' ne ($\lambda_p = 1078$ -1063 nm, $\Phi_p = 10^{-4}$ - 10^{-5} , $\tau_p < 10$ μ s) düşürülmesi ile fosforesans yaşam süresinin uzamasıdır. CuPc bileşiklerinin 77 K ve oda sıcaklığındaki ana emisyon 2T_1 ' den üretilirken, 2 K ve 4 K sıcaklıklarında ana emisyon 4T_1 halinden üretilir. Böylece 2T_1 - 4T_1 halleri hafifçe 100 cm^{-1} üzerinde bölünebilir.

2.5.4.8 Lüminesans Olmayan Ftalosiyanın Bileşikleri

Şiddetli fosforesans gösteren Pd ve Pt bileşiklerinin tersine, NiPc ve CoPc bileşikleri fosforesans göstermezler. Ancak 1-kloronaftalen içersinde yakın IR bölgesinde yaklaşık 1010 nm civarında açık bir absorpsiyon piki gözlenmiştir [54]. Çünkü triplet halde bulunan CoPc bu hale geçiş sebebiyle 1000 nm civarında bir absorpsiyon piki verir.

NiPc, CoPc ve FePc bileşiklerinin non-lüminesans özellikleri üzerine pico-saniye zaman çözömlü absorpsiyon ölçömleri kullanılarak yapılan çalışmalarda, bu bileşikler için 1-kloronaftalen içindeki uyarılmış hal yaşam süreleri 2,8 ps (NiPc), 2,1 ps (CoPc) ve 0,8 ps (FePc) olarak bulunmuştur. Bu üç bileşiginde floresans kuantum verimleri ihmal edilebilir değerler olarak hesaplanmıştır [56].

2.6 Ftalosiyanın Bileşiklerinin Floresans Enerji Transferi

2.6.1 Floresans Rezonans Enerji Transferi (FRET)

Floresan rezonans enerji transferi, uyarılmış verici bir florofor grup ile uygun bir alıcı florofor grup arasında mesafeye bağımlı ışınmasız bir enerji transfer mekanizmasıdır. Uzaklığa olan duyarlılığı nedeniyle, FRET moleküler düzeyde etkileşimleri araştırmak için kullanılmıştır. FRET tekniğindeki son gelişmeler artan konumsal çözönlölük, mesafe ve hassasiyet tespiti gibi niteliksel ve niceliksel gelişmelere neden olmuştur.

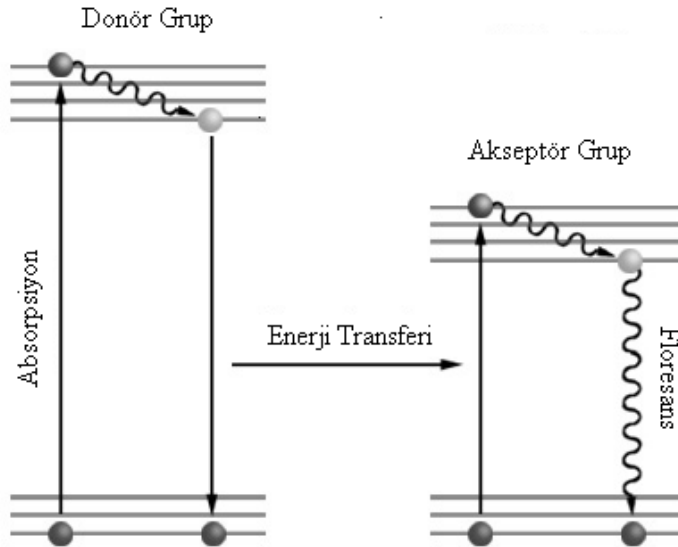
Floresans rezonans enerji transferi mekanizması, uyarılmış elektronik durumda olan ve uyarılma enerjisini ışınmasız klasik yolla uzun menzilli dipol-dipol etkileşimleri aracılığıyla yakındaki bir alıcı florofor gruba transfer edebilecek bir adet donör florofor grup içerir. Enerji transferini destekleyen teori, enerji transferi yapmaya müsait titreşimli bir dipola sahip uyarılmış elektronik durumda olan florofor grubun benzer bir rezonans frekansına sahip ikinci bir dipol ile etkileştirilmesi mantığına dayanmaktadır [57]. Bu bağlamda, rezonans enerji transferi aynı frekansa sahip ve benzer titreşim davranışı gösteren gruplar arasında gerçekleşir. Buna karşılık, ışınlmsal enerji transferi emisyon ve foton reabsorbsiyonu gerektirir. Ayrıca enerji transferi, donör ve akseptör grupların fiziksel boyutlarına, optik özelliklerine, ölçüm

alınan kabın geometrisi ve uyarılma dalgasının geliş yönüne bağlıdır. Işınımsal mekanizmadan farklı olarak, rezonans enerji transferi ile donör-akseptör çiftinin yapısal durumları hakkında önemli miktarda bilgi sağlanabilmektedir [58].

Rezonans enerji transferi florofor grup etrafındaki çözücüye duyarlı değildir. Rezonans enerji transferinde florofor gruplar üzerinde çözücünün asıl etkisi, donör-akseptör gruplarının spektral özellikleri üzerine olan etkisidir. Işımasız enerji transferi kısa menzilli çözücü etkilerinden çok daha uzun mesafelerde gerçekleşir. Rezonans enerji transferi asıl olarak donör-akseptör florofor gruplar arasındaki mesafeye ve bu grupların benzer titreşim ve frekans davranışı göstermesine bağlıdır [57].

FRET mekanizmasında, başlangıçta bir donör florofor grup ışıkla uyarılma yoluyla enerji absorplar ve uyarılma enerjisini yakınındaki alıcı bir florofor gruba transfer eder. Enerji transferi kendini donör grubun floresansının azalması ya da düşük enerji bölgesine kayması ile gösterir. Ayrıca bu duruma donör grubun floresansının uyarılmış hal ömrünün azalması, akseptör grubun floresans yoğunluğunun artması eşlik eder.

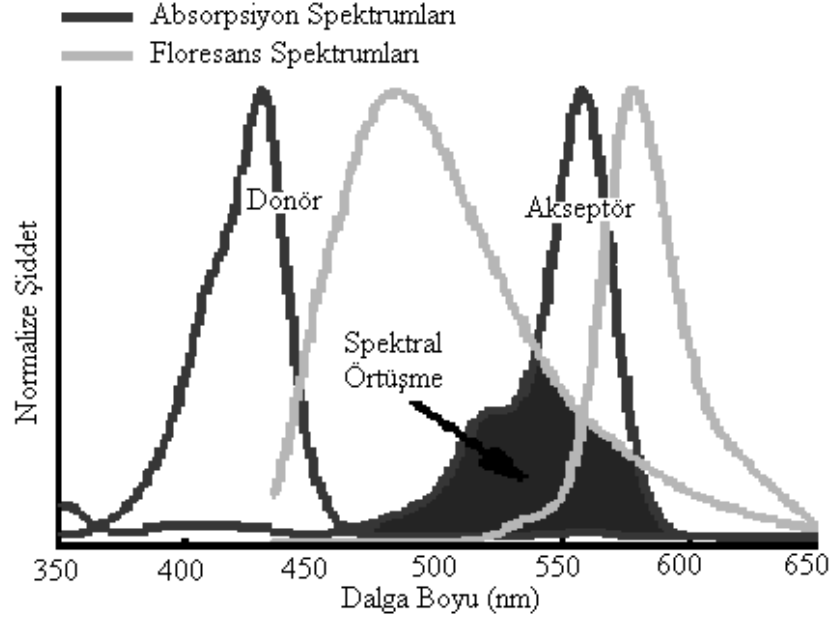
Şekil 2.14’ deki Jablonski diyagramında donör ve akseptör gruplar arasındaki FRET geçişleri gösterilmektedir.



Şekil 2.14 : FRET prosesi için jablonski diyagramı.

FRET prosesinin meydana gelmesi için temel birkaç kriter vardır. Öncelikle, donör molekülünün floresans emisyon spektrumu ile akseptör florofor molekülün

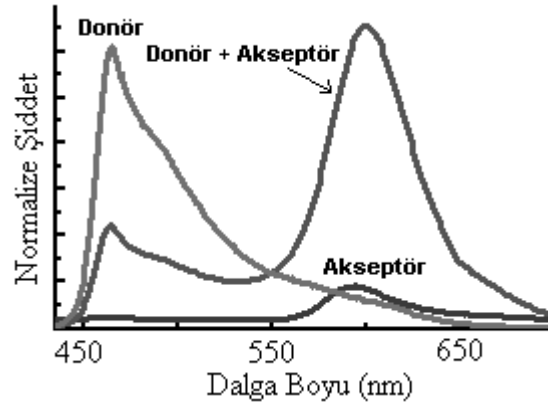
absorpsiyon veya uyarılma spektrumları arasında örtüşme olmalıdır (Şekil 2.15). İki florofor (donör ve akseptör) grup birbirine (genellikle 1-10 nm) yakın olmalıdır. Donör ve akseptör grupların geçiş dipol yönelimleri yaklaşık birbirine paralel olmalıdır. Son olarak, donör molekülünün floresans ömrü, FRET prosesinin gerçekleşmesine imkan sağlayacak düzeyde yeterince uzun olmalıdır [59].



Şekil 2.15 : İdeal donör-akseptör çiftine ait absorpsiyon ve floresans spektrumu.

FRET olayının algılanması ve etkinliğinin ölçümü değişik yollarla yapılabilir. Basitçe FRET hem donör ve hemde akseptör içeren uyarılmış moleküllerden oluşan bir örnek tarafından tespit edilebilir. Bu molekülde merkez grubun absorpladığı ışık dalgaboyu ve akseptör grubun emisyonu birbirlerine yakın olmalıdır. FRET olayı donör molekülünün floresansında azalmaya sebep olurken akseptör grubun floresansında artışa neden olabilir [60]. Şekil 2.16' daki FRET prosesinde donör ve akseptör grupların floresans spektrumlarında olan değişiklikler gösterilmektedir.

Floresans rezonans enerji transferi mekanizması özellikle moleküler biyolojide, transfer olunan enerjinin büyüklüğü veya verimliliği ve iki florofor arasındaki mesafeyi tespit açısından yararlı bir araçtır [60]. Ayrıca floresans rezonans enerji transferi mekanizması yapısal ölçme amaçlı [61] , konformasyonel değişikliklerin algılanması [62], moleküller arası etkileşimin tesbiti [63] ve biyokimyasal olayları takibi [64] gibi alanlarda kullanılmaktadır.

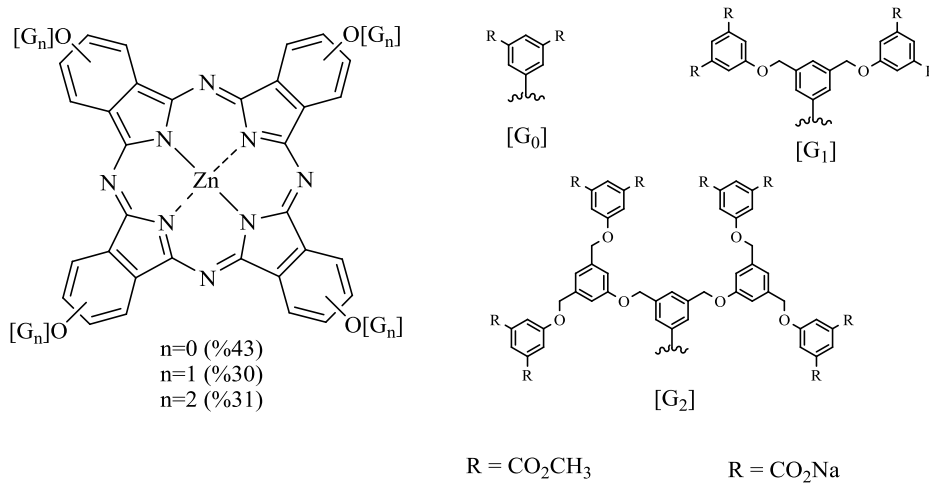


Şekil 2.16 : Donör ve akseptör grublarının ayrı ve toplam floresans spektrumları.

2.6.2 FRET Prosesinin Uygulandığı Bazı  rnek Ftalosiyanin  alışmaları

2.6.2.1 Mono Dendritik Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Fotofiziksel  zelliklerinin İncelenmesi

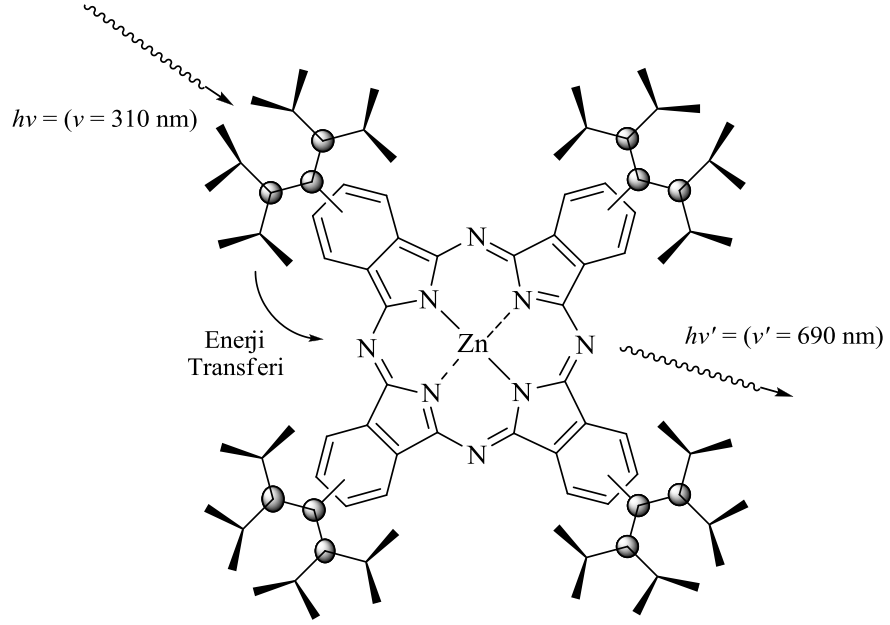
Bu çalışmada, terminal ester veya karboksilat fonksiyonel gruplarına sahip dört adet dendritik substitüent içeren bir dizi ftalosiyanin sentezlenmiştir. Hacimli gruplara sahip bu ftalosiyaninlerin organik çözücüler içersinde (ester serisi için) veya suda ([G1] ve [G2] karboksilat serisi için) agreve olmadıkları absorpsiyon ve floresans tekniği kullanılarak gösterilmiştir [65].



Şekil 2.17 : Dendritik ftalosiyaninlerin yapısı.

Ester serisi dendritik ftalosiyaninlerdeki poliaril eter parçaları 310 nm dalga boyu ile uyarıldıkları zaman, dentronlardan ftalosiyanin halkasına molekül-içi singlet-singlet enerji transferinin gerçekleştiği gözlenmiştir. Enerji transferinin kuantum verimi, temel-hal floresans spektroskopisiyle hesaplanmıştır. Ester serisinin singlet oksijen kuantum verimleri substitüent içermeyen ZnPc' ler ile kıyaslanabilecek bir

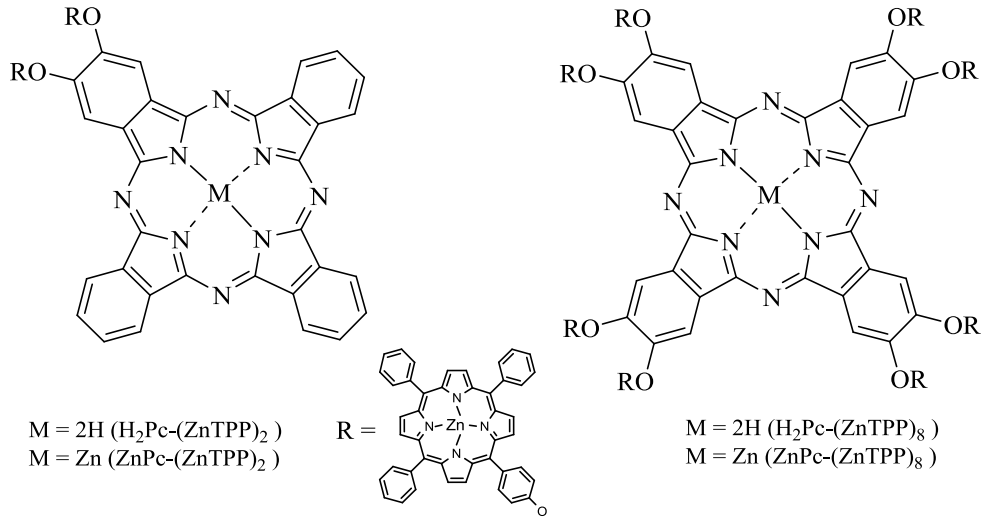
büyükölükte iken, karboksilat serisinin çok düşük singlet oksijen kuantum verimine sahip olduğu hesaplanmıştır.



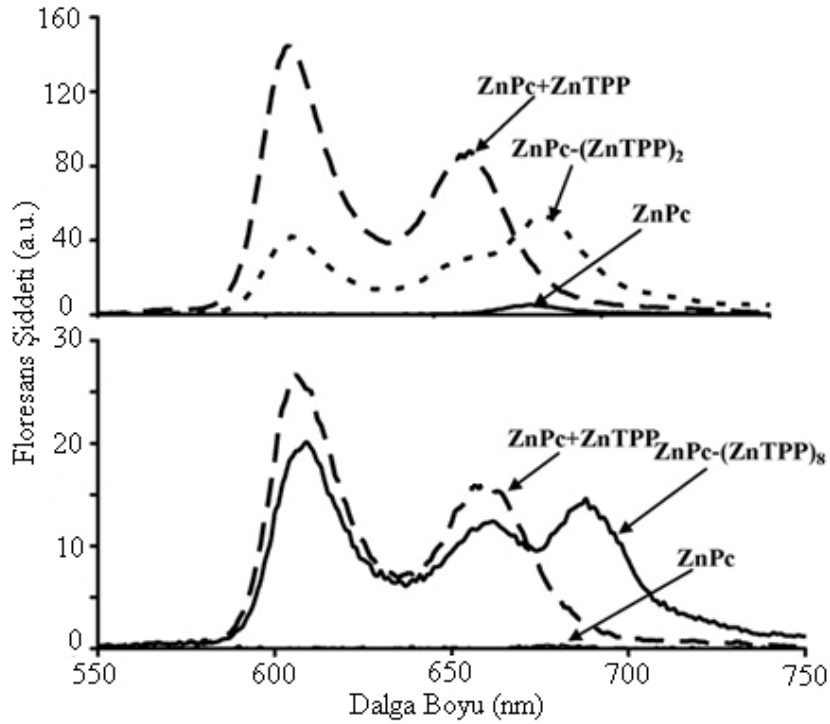
şekil 2.18 : Dendritik ftalosiyaninlerin enerji transfer prosesinin sistematik gösterimi.

2.6.2.2 Çinko Porfirin-Ftalosiyanin Heterotrimer ve Heterononamerlerde Floresans Rezonans Enerji Transferi (FRET) Yoluyla Enerji Transferi Çalışması

Bu çalışmada, ZnPc ve H₂Pc'ye iki veya sekiz adet trifenil porfirin grubu bağlanarak ZnPc–(ZnTPP)₂, ZnPc–(ZnTPP)₈, H₂Pc–(ZnTPP)₂ and H₂Pc–(ZnTPP)₈ molekülleri elde edilmiştir. Porfirin gruplarından, ftalosiyanin halkasına enerji transferi floresans rezonans enerji transferi (FRET) yöntemiyle nicel olarak çalışılmıştır. Porfirin gruplarının B band bölgesi seçici olarak uyarılarak, ftalosiyanin kısmına denk gelen floresans yoğunluğundaki artışı ve porfirin kısmının floresans yoğunluğundaki azalma miktarını ölçerek enerji transfer verimliliği hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda enerji transfer verimlilikleri H₂Pc–(ZnTPP)₈ ve ZnPc–(ZnTPP)₈ molekülleri için %90, ZnPc–(ZnTPP)₂ molekülü için %60 ve H₂Pc–(ZnTPP)₂ molekülü içinse %30 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar neticesinde, H₂Pc–(ZnTPP)₈ ve ZnPc–(ZnTPP)₈ moleküllerinin fotodinamik terapi ve ışık hasatı sağlayan malzemelerin üretimi gibi alanlarda kullanılabileceklerini önerilmiştir [66].



Şekil 2.19 : Heterotrimer ve heterononamer ftalosiyanın moleküllerinin yapısı.

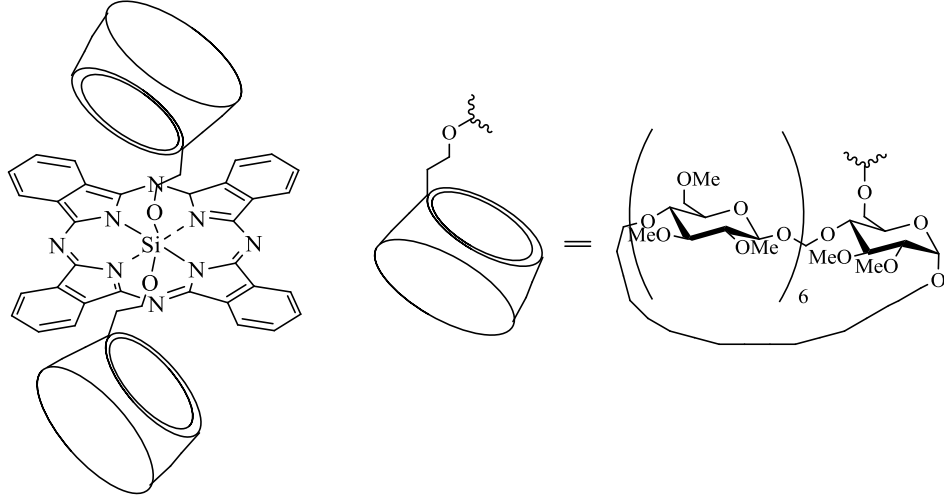


Şekil 2.20 : ZnPc türevlerinin floresans spektrumları (Ex = 429 nm).

2.6.2.3 Ftalosiyanın-Porfirin Ünitelerin Sulu Ortamda Evsahibi-Konuk Etkileşimi ile Bir Araya Gelmesi

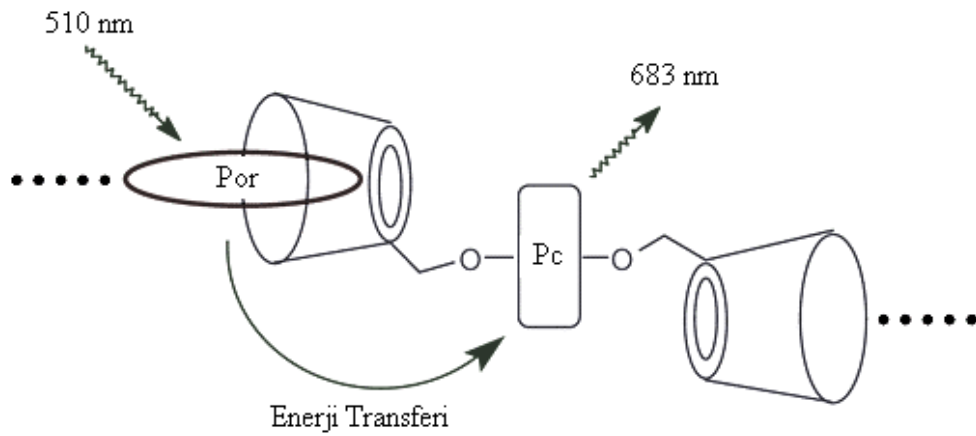
Bu çalışmada kararlı 1:1 host-guest tipi supramoleküler sistem, silikon(IV)-ftalosiyanın molekülüne iki adet permetil β -siklodekstrin ünitesi eksenel olarak bağlanıp, bu yapıya iki adet tetrasülfonil porfirin grubunun evsahibi-konuk etkileşimi ile bağlanması ile elde edilmiştir. Absorpsiyon ve floresans çalışmaları neticesinde

bu yapının 1:1 karakterli, muhtemelen bir baş-kuyruk tipi polimer yapısında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.21) [67].



Şekil 2.21 : β -siklodekstrin konjüge ftalosiyanin molekülünün yapısı.

Sentezlenen supramoleküler sistem ışık hasat özelliği sergilemekte ve foto algılayıcı etkin bir sistem olarak HT29 insan kolon adenokarsinom hücrelerini öldürdüğü bulunmuştur. Bu supramoleküler sistem suda 510 nm’ de (porfirin grubuna ait bölge) uyarıldığı zaman, 683 nm’ de ftalosiyanin halkasına ait kuvvetli bir emisyon verirken, porfirin grubuna ait 639 nm’ deki emisyonun oldukça azaldığı görülmüştür. Bu durum porfirin ünitesinden ftalosiyanin halkasına kuvvetli bir singlet-singlet enerji transferinin gerçekleştiğini göstermektedir. Enerji transfer kuantum verimleri porfirin grubunun soğut band bölgesindeki absorpsiyon ve uyarılma spektrumlarının karşılaştırılması ile yaklaşık % 47 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2.22 : Supramoleküler sistemde enerji transfer prosesinin sistematik gösterimi.

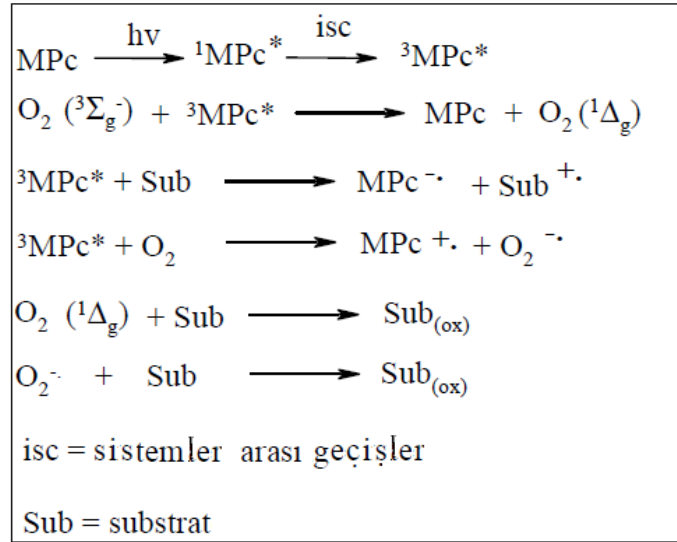
2.7 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Fotokimyası

Geçiş metali olmayan metalleri içeren metalli ftalosiyaninler, kırmızı ışık foto hissedici olarak iyi bilinirler. Zn^{+2} ve Al^{+3} gibi diamanyetik özellik gösteren geçiş metalleri, uzun triplet hal ömrüne ve son derece yüksek triplet kuantum verimine sahiptirler. Bu özellikler onların fotokatalitik uygulamalar için kullanımına imkan sağlarlar [68, 69]. Geçiş metali olmayan metalleri içeren metalli ftalosiyaninler kırmızı ışık ile uyarıldıklarında, tip II mekanizması ile singlet moleküler oksijen ($^1O_2(1-g)$) üretebilirler (Şekil 2.23).

Enerji transferi algılayıcının görünür ışık ile uyarılması ile başlar. Bu etkileşimle öncelikle uyarılmış singlet durumu ($^1MPc^*$) oluşur. Bu basamağı, sistemler arası geçişlerin neticesinde oluşan uyarılmış ($^3MPc^*$) triplet hal oluşumu takip eder.

$^3MPc^*$ basamağının oluşumundan sonra, temel hal triplet oksijen ($^3O_2(3-g)$) basamağına enerji transferi gerçekleşir. Bu transferden sonra, singlet oksijen ($^1O_2(^1D_g)$) oluşur. Ftalosiyaninlerin uyarılmış singlet halleri ($^1Pc^*$) (1,8 – 1,9 e.v.) uyarılmış triplet hallerinden ($^3MPc^*$) (1,1 – 1,3 e.v.) daha yüksek enerjiye sahip olmalarına rağmen, $^3MPc^*$ basamakları son derece düşük yaşam ömrüne sahip olduklarından dolayı fotokimyasal prosesler açısından daha önemlidirler. Şekil 2.23’ te bu prosesin, $^3MPc^*$ halin, moleküler oksijen tarafından kolayca kaydırılabileceğini gösterilmektedir. Ftalosiyaninlerin, foto dinamik kanser tedavisinde ve çevre kirliliğinin fotoazaltımı gibi alanlarda kullanımı açısından, singlet oksijen ($^1O_2(^1D_g)$) son derece etkili bir üründür [70, 71].

Enerji transferinde, gerçekleşen diğer mekanizma tip I mekanizmasıdır. Bu mekanizma da uyarılmış ($^3MPc^*$) triplet hal ya direk ftalosiyanin halkasına bağlı olan grup ile etkileşir veya moleküler oksijen tarafından elektron transferi ile yükseltgenmiş Pc^+ ve süper oksit radikali (O_2^-) oluşturur. Şekil 2.23’ teki son iki denklemde 1O_2 ve O_2^- nin fotokatalitik proseste kullanımı ile ilgili reaksiyon mekanizmaları gösterilmiştir.



Şekil 2.23 : MPc’lerde tip I ve tip II fotoreaksiyon mekanizması.

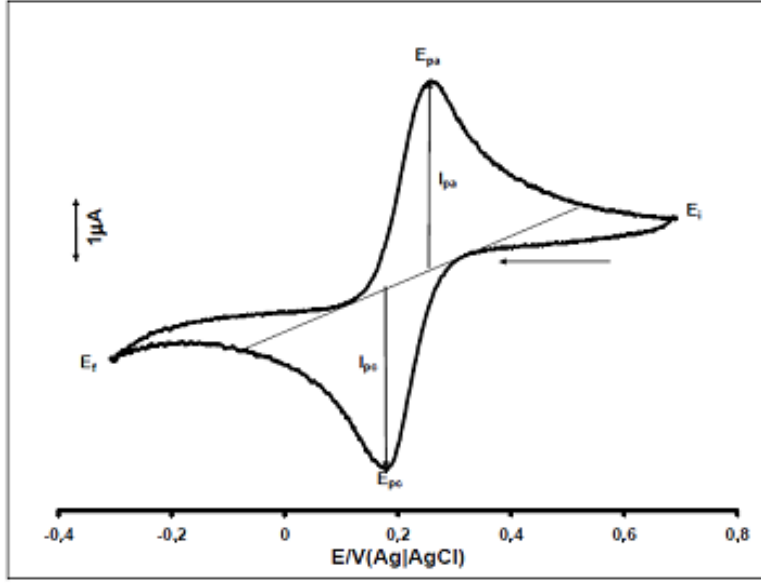
2.7.1 Elektrokimyanın Temeli

2.7.1.1 Döngüsel Voltametri

Döngüsel voltametri (CV) fotokimyasal ölçümlerde en çok kullanılan kimyasal tekniktir. Bu teknik, sistemin kısmi indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin kinetik ve tersinir olup olmadığı üzerine bilgiler elde etmek için ve reaksiyondaki elektron transfer mekanizmaları üzerine yapılan incelemelerde kullanılmaktadır.

Döngüsel voltametri deneylerinde, öncelikle elektrodun potansiyeli, başlangıç potansiyelinden “E_i” kapatma potansiyeli denenen son potansiyele “E_f” sonrasında da tekrar başlangıç potansiyeline kadar döndürülür (Şekil 2.24). Pik akımının oluştuğu potansiyel, pik potansiyeli “E_p” olarak bilinir. Pik akımının oluştuğu potansiyelde, yükseltgenme türlerindeki elektronlar yüzeyde tüketilir ve akımın yayılma miktarı limitlidir. Faradaik akımın büyüklüğü, I_{pa} (anyonik yük akımı) veya I_{pc} (katyonik yük akımı), elektrot ve redoks türlerinin arasında meydana gelen elektron transferinin hızına bağlıdır. Döngüsel voltametrik proses, tersinir, yarı-tersinir veya tersinmez mekanizmalar üzerinden gerçekleşebilir.

Döngüsel voltametride gerçekleşen tersinir bir proses de, elektron transferi hızlı son derece büyüktür. Tersinir proses, hem dengedeki yükseltgeyici türlerin (Q), hem de indirgeyici türlerin (R), konsantrasyonun tahminine imkan sağlayan nerst eşitliğine uyar (1.7) [72].



Şekil 2.24 : Tersinir prosesler için tipik bir CV diyagramı.



Tersinir prosesler için tipik bir CV diyagramı şekil 2.24’ te gösterilmektedir. Bu proses sırasında oluşan elektroaktif türler son derece kararlıdır ve I_{pa} ve I_{pc} büyüklükleri birbirine eşittir. I_{pa} ve I_{pc} büyüklükleri, aktif türlerin derişimi ile orantılıdır. $E(E_{pa}-E_{pc})$ oranı, teorikte tarama hızından (γ) bağımsız olmalıdır. Fakat pratikte çalışma elektrotları ve referans elektrot arasındaki çözeltinin direnci (R_s) sebebiyle, $E(E_{pa}-E_{pc})$ oranı tarama hızı ile yavaşça artar [73].

Tersinir proses için yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$), kısmi potansiyelle ($E^{o'}$) eşittir ve denklem 1.8’ de gösterildiği gibi standart potansiyel (E^o) ile ilişkisi vardır.

$$E_{1/2} = E^{o'} = E^o + \frac{RT}{2F} \times \ln[Q]/[R] \quad (1.8)$$

Bu denklemde R = gaz sabiti, T = sıcaklık (K), F = fraday sabiti, $[Q]$ = yükseltgenen türlerin derişimi (mol. L^{-1}) ve $[R]$ = indirgenen türlerin derişimidir (mol. L^{-1}).

Kısmi redoks potansiyeli ($E^{o'}$), denklem 1.9’ daki gibi bir eşitlik kullanılarak hesaplanabilir. Bu denklemde E_{pa} = anyonik pik potansiyeli, E_{pc} = katyonik pik potansiyelidir.

$$E^{o'} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \quad (1.9)$$

Tersinir proses mekanizması sırasında transfer olan elektron potansiyeli denklem 1.10 yardımı ile hesaplanabilir. Burada n = transfer olan elektron sayısıdır ve diğer semboller denklem 1.7’deki semboller ile aynıdır.

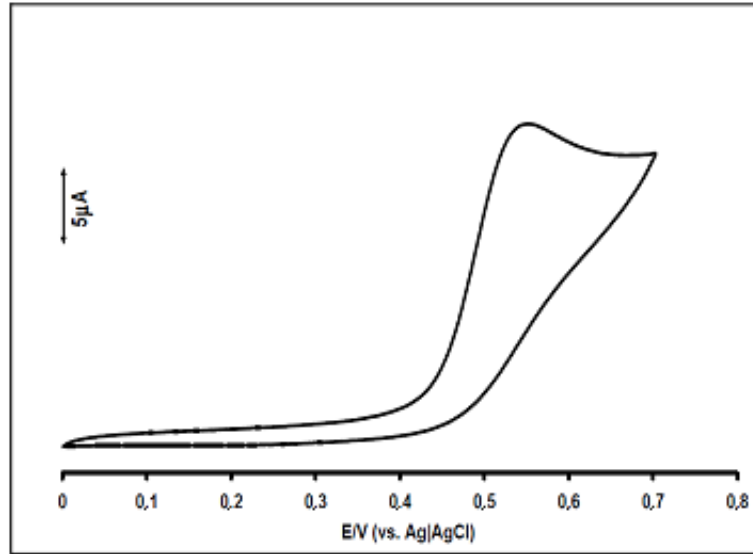
$$\Delta E = E_{pc} - E_{pa} = RT/nF, \quad 25 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \Delta E = 0,059V / n \quad (1.10)$$

25 °C’ de tersinir proseslerdeki pik akımını hesaplamak için, Randles-Sevcik denklemi (1.11) kullanılır. Bu denklem de I_p = pik akımı (A), A = elektrot alanı (cm^2), D = difüzyon (yayılma) katsayısı ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), v = tarama hızı ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)’ dir.

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} [Q] A (Dv)^{1/2} \quad (1.11)$$

Randles-Sevcik denklemi kullanılarak, elektrot yüzeyindeki meydana gelen düzlemsel difüzyon için, I_p , V_s , $V_{1/2}$ değerleri içeren doğrusal bir plot elde edilebilir. Doğrusallıktan sapma, indirgen-yükseltgen veya her iki türü ayrı ayrı içeren kimyasal reaksiyonun gerçekleştiğini işaret eder.

Tersinmez bir prosesdeyse, sadece kuvvetli bir yükseltgenme veya indirgenme piki ve zayıf bir tersinir pik gözlemlenir (Şekil 2.25). Bu proses genellikle elektrotun yüzeyinde meydana gelen yavaş elektron değişimi veya yavaş kimyasal reaksiyonlar sebebiyle meydana gelir [72, 73].



Şekil 2.25 : Tersinmez prosesler için tipik CV spektrumu.

Tersinmez proseslerde Nerst eşitsizliği uygulanamaz. Çünkü bu proses sırasında meydana gelen elektron transfer hızı, yüzey dengesini sürdürmek bakımından yetersiz kalmaktadır. Bu durumda, yükseltgenen ve indirgenen türlerin konsantrasyonu eşit olmamaktadır.

Tersinmez prosesler için pik akımı, I_p , denklem 1.12’ e göre hesaplanabilir.

$$I_p = (2,99 \times 10^5) n [(1-\alpha)n]^{1/2} A c (Dv)^{1/2} \quad (1.12)$$

Bu denklem de I_p = pik akımı (A), A = elektrot alanı (cm^2), D = difüzyon (yayılma) katsayısı ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), v = tarama hızı ($\text{v}.\text{s}^{-1}$), α = elektron transfer hızı, n = transfer olan elektron sayısı, c = aktif türlerin konsantrasyonu (mol/cm^3)'dur .

Tersinmez proses için ΔE_p değeri denklem 1.13 yardımı ile hesaplanabilir.

$$\Delta E_p = E^{\circ} - RT/\alpha nF[0,78 - \ln(k^{\circ}/D^{1/2}) \times \ln(\alpha nF/RT)^{1/2}] \quad (1.13)$$

Bu denklemde k° = heterojen elektron transfer katsayısı ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$)'dır ve diğer semboller daha önce bahsettiğimiz denklemlerdeki semboller ile aynıdır.

Yarı-tersinir proses ise, tersinir ve tersinmez proses arasında kalan bir durumdur. Yarı-tersinir proses de oluşan akım, hem kütle transferi, hem de yük transfer kinetiği tarafından kontrol edilir [74]. Yarı-tersinir proses, kütle transferiyle beraber, göreceli bir hıza sahip elektron transferinin gerçekleşmesi durumunda oluşur. Bu sebepten yarı-tersinir proseste elektrot yüzey dengesini bozulmakta ve Nerst eşitliğine uymamaktadır. Yarı-tersinir proses de pik akımı (I_p), $v^{1/2}$ değerinin artması ile artar. Ama bu artış doğrusal bir artış değildir.

CV ölçümlerinde referans elektroda karşı kullanılan elektrotlar, altın, platin veya camımsı karbon olabilir. Referans elektrot olarak da, standart kalomel elektrot (SCE) veya gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) kullanılmaktadır. Karşıt elektrot olarak platin tel kullanılabilir. CV ölçümü boyunca çözelti iyonlarının elektrot yüzeyinden mekanik yollarla hareket etmesini engellemek açısından, çözelti sabit tutulmalı ve karıştırılmamalıdır.

2.7.2 Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimya incelemeleri, spektroskopik ve elektrokimyasal tekniklerin birleşimidir. Bu incelemelerde elektrokimyasal proses UV-vis gibi spektroskopik teknikler kullanılarak takip edilmektedir. Bu yöntemde genellikle optik geçirgen elektrot (OTES) kullanılır [75]. Optik geçirgen elektrot olarak iç içe geçmiş ince altın, platin ve gümüş teller ve doplanmış kalay oksit gibi yarı-iletken ince filmler kullanılmaktadır. Optik geçirgen ince film elektrot (OTTLE) hücreleri bu tip elektrotlar içermektedir. Optik geçirgen ince film elektrot hücreleri 30-50 μL arasında çok küçük hacimlerden oluşur. Böylece elektroliz çok kısa bir sürede gerçekleşir.

Redoks prosesi boyunca transfer olan elektronların sayısı (n) denklem 1.14' de verilen Faraday's kanunu kullanılarak tespit edilir.

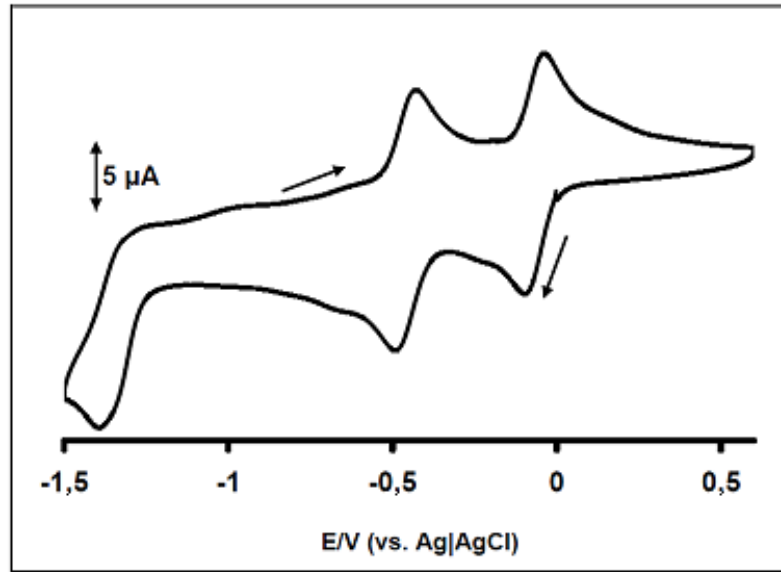
$$n = Q/FVc \quad (1.14)$$

Bu denklemde Q = geçen yük miktarı (C), V = OTTLE hücresinin hacmi (L), F = faraday sabiti, c = analatın molar konsantrasyonudur.

Bu teknik, metalloftalosiyenin elektrokimyasal dönüşümü boyunca oluşan türlerin tespiti açısından oldukça yararlıdır. Ayrıca bu teknik kullanılarak, transfer olan elektron sayısı da çıkartılabilir.

2.7.3 Ftalosiyenin Genel Elektrokimyası

Ftalosiyenler sahip oldukları zengin redoks özellikleri sebebiyle çeşitli ve ilginç elektrokimyasal özelliklere sahiptirler. CV tekniği kullanılarak, yeni sentezlenen ftalosiyenlerin, metal ve halka odaklı redoks potansiyelleri, ekstenel ligantların ve halkaya katılan grupların ftalosiyenin elektrokimyası üzerine olan etkilerini tespit edilebilir. Şekil 2.26' da hem metal hem de halka odaklı redoks prosesi gösteren MPc komplekslerinin tipik CV diyagramları gösterilmektedir [76].



Şekil 2.26 : Metal ve halka odaklı redoks prosesi gösteren MPc kompleksleri için tipik CV diyagramı.

Aktif metal iyonu içeren MPc' ler için hem negatif, hem de pozitif potansiyel yönlerinde çoğunlukla (elektroliz sisteminin özelliklerine bağlı olarak) ilk olarak metal odaklı redoks prosesi, ardından halka bazlı redoks prosesi meydana gelir. Normal durumda, ftalosiyenin halkasının yükseltgenme basamağı -2 (Pc^{-2})' dir [77].

Ftalosiyenin halkasından, HOMO (a_{1u}) seviyesindeki iki elektronun uzaklaşması ile sırası ile MPc^{-1} ve MPc^0 yükseltgen türleri oluşabilirken, halkanın LUMO (eg) seviyesine dört elektronun ilavesi ile sırasıyla MPc^{-3} , MPc^{-4} , MPc^{-5} ve MPc^{-6} indirgen türleri oluşabilir [78]. Geçiş metali olmayan metal iyonları elektroaktif değildir. Bu tip ftalosiyenin bileşiklerinin redoks kimyası metalsiz ftalosiyenin bileşiklerinin redoks kimyası ile benzerdir ve sadece ftalosiyenin halkası aktif redoks gösterir. MPc' lerin redoks özellikleri üzerine, çözücü, elektrolit, eksenel ligand, halkaya bağlı olan grup ve agregasyon gibi faktörler son derece etkilidir [79].

2.7.4 Tial Grubu İçeren MPc' lerin Elektrokimyası

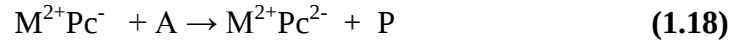
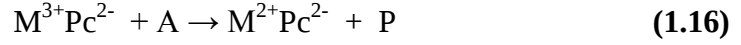
Tial grubu içeren MPc' lerin elektrokimyası, şimdiye kadar çok çalışılmamış olup, kükürt grubunun elektrokimyasal özelliğe katkısı çok açık değildir. Ftalosiyenin halkası dönüşümlü dört halka indirgenmesi ve iki halka yükseltgenmesi gösterirken, tial grubu içeren MPc' lerin elektrokimyası, genellikle diğer tip gruplar içeren MPc bileşiklerinden farklılık göstermektedir. Örneğin tial grubu içeren MPc' lerde sıklıkla kimyasal reaksiyonun ve indirgenmiş türlerin adsorpsiyonunun birlikte gerçekleştiği tersinmez halka indirgenmesi gerçekleştiği gözlemlenmiştir [80].

2.8 MPc' lerin Elektrokatalizde Kullanımı

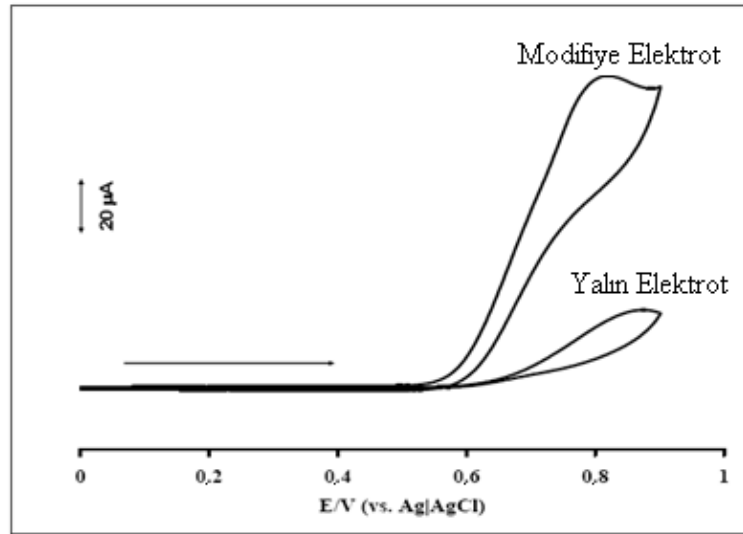
MPc' ler, özellikle geçiş metalleri ihtiva eden ftalosiyenler iyi elektrokataliz özelliğe sahiptirler. Elektron transfer prosesi boyunca MPc' lerin fiziksel ve kimyasal kararlılıkları, elektrokatalizör olarak kullanımlarını etkileyen ana faktörlerdir. Bu kararlılıklar, MPc' lere metaller ve metal oksitlerle kıyasla üstünlük sağlarlar. MPc' ler hem homojen hem de heterojen elektrokatalizör olarak çok yaygın olarak kullanılmaktadırlar. MPc' ler, heterojen katalizde, elektron sağlayıcı olarak etki etmek üzere, camımsı karbon, altın elektrot gibi elektrotları modifiye etmekte kullanılırlar [81].

MPc' lerin katalizör olarak kullanıldığı elektro yükseltgenme prosesi için önerilen mekanizmalar denklemler 1.15 - 1.18 gösterilmektedir. Temel olarak metal (denklem 1.15) veya halka (denklem 1.17) yükseltgenmesi reaksiyonlarında ilk olarak aktif yükseltgenmiş katalizör, yükseltgenmiş analitin kimyasal prosesine öncelik etmesi gerçekleşir. Bu aşamayı yükseltgenmiş katalizörün tekrar geri durumuna dönmesi takip eder. Denklem 1.15 ve 1.16 metal temelli yükseltgenme prosesi, denklem 1.17

ve 1.18 halka temelli yükseltgenme prosesi gösterilmektedir. Bu denklemler de A, analit, P ise üründür.



Elektrokataliz olayı, yalın elektrot ile modifiye edilmiş elektrotların CV diyagramlarını karşılaştırılarak gözlemlenebilir. Bu karşılaştırma sırasında, en yüksek katalitik akım (I_p), başlangıç potansiyeline göre CV diyagramında daha az pozitif pik potansiyeline doğru kayar. Bu durum analitin yükseltgenmesinin elektrokatalizlendiğini işaret etmektedir. Kataliz için tipik örnek CV diyagramı şekil 2.27’ de gösterilmektedir. Nitrit, sülfid, nitrikoksit, sülfür dioksit, klorafenol ve daha pek çok çevresel ve biyolojik olarak önemli molekülün elektro yükseltgenmesinde, MPc’ lerle kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar kullanılmaktadır [81].



Şekil 2.27 : Analitin elektro yükseltgenmesine karşı MPc modifiye elektrot katalizörün katalitik davranışlarını gösteren CV diyagramı.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

1934 yılında Linstead ve grubu tarafından ftalosiyani halkasının yapısının aydınlatılmasından itibaren ftalosiyani (Pc) ve metalli ftalosiyani (MPc) büyük ilgi görmektedirler. Birçoğu mürekkep, boya ve tekstil boyaları olmak üzere boya ve pigment olarak kullanılmaktadırlar. Japonyada bakır ftalosiyani içeren boya ‘‘SHINKANSEN’’ in (New Tokaido Line-Hızlı Tren) boyanmasında kullanılmıştır. Son zamanlarda Pc ve MPc kopyalama makinalarında fotoiletken ajan olarak ve kaydedilebilir kompakt disklerde (CD-R) ışık absorblayıcılar olarak büyük bir oranda kullanılmaktadırlar. Ftalosiyani ve benzeri bileşikler çok önemli özelliklerinden dolayı; nonlineer optik materyal, hassas ajanlar, kanser terapisinde fotodinamik reaktif, elektrokromik materyal, likit kristal ve fotokimyasal reaksiyon ve fotovoltajik hücrelerde hissedici gibi birçok alanda fonksiyonel materyaller olarak çok ilgi çekmektedirler. Işığa, ısıya, asitlere ve bazlara karşı kararlı olan dirençleri ile ftalosiyani kullanım alanları gelişen teknolojiye paralel olarak her geçen gün artmaktadır. Ftalosiyani endüstriyel amaçlı kullanılabilirliği, gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

Süstitüe olmamış ftalosiyani organik çözücülerde çözünürlüğünün bulunmaması, bu bileşiklerin özelliklerinin incelenmesini ve çeşitli uygulama alanlarında kullanılmalarında engel teşkil etmektedir. Amaca uygun süstitüe grupların ftalosiyani halkasının periferik veya non-periferik konumlarına bağlanması ve farklı merkez metal iyonlarının kullanılmasıyla ftalosiyani çözünürlüğü artırıldığı gibi ftalosiyani kullanım alanlarındaki çeşitliliği arttırmaktadır. Bu amaçla grubumuz tarafında çözünürlüğü arttıran hacimli süstitüentler, polar gruplar, alkil zincirleri veya makrohalkalar taşıyan değişik metalli ftalosiyani sentezlenmiştir.

Bu çalışmada ilk olarak sahip olduğu reaktif uç gruplar üzerinden başka fonksiyonel gruplar bağlanabilecek ve ayrıca supramoleküler yapıya sahip ftalosiyani eldesi için başlangıç bileşiği olabilecek, her bir benzo ünitesi üzerinde hidroksietiltia grubu içeren yeni tip ftalosiyani bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Bu amaçla öncelikle 4-(hidroksietiltia)ftalonitril (1) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun için merkaptotanol bileşiğindeki –SH grubunun 4-nitroftalonitril’deki nitro grubu ile yerdeğiştirme yeteneğinden yararlanılmıştır. İlk olarak 4-nitroftalonitril ve merkaptotanol bileşiğinin aromatik nükleofilik reaksiyonundan 4-(hidroksietiltia)ftalonitril (1) bileşiğinin elde edilmiştir. Bu nitrilin metal tuzlarıyla N₂ altında kuru piridin içerisinde kapalı ortamda 142 °C civarında ısıtılmasıyla metalo ftalosiyeninleri hazırlanmıştır. Ayrıca bu nitril bileşiğinin yine N₂ altında 140 °C civarında lityum pentanoat çözeltisi içerisinde Li₂Pc bileşiği elde edilmiş. Bu bileşik asit asitik çözelti ile muamele edilerek metallsiz ftalosiyenin bileşiği de sentezlenmiştir.

İkinci aşamada ise uç hidroksi gruplarının aktifliklerini göstermek üzere, sentezlenen ftalosiyenin türevleri asetik anhidrit içerisinde geri soğutucu altında kaynatılarak ilgili asetoksietiltia substitüe ftalosiyenin türevlerine geçilmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ise, sentezlenen metallsiz tetrakis(hidroksietiltia) ftalosiyenin bileşiği, piridin-4-karboksilikasit ile DCCI varlığında esterleştirilerek tetrakis(4-piridoksietiltia)ftalosiyenin bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen bu ester bileşiği iyodametan (CH₃I) ile muamele edilerek kuaternerize ftalosiyenin bileşiği sentezlenmiştir. Yine sentezlenen piridin uçlu ftalosiyenin bileşiğinin vanadil(II)asetonat kompleksi ile etkileştirilerek dört çekirdekli supromoleküler yapıya sahip yeni bir bileşik elde edilmiştir.

Çalışmanın son aşamasında ise, sentezlenen metalli ve metallsiz tetra(hidroksietiltia)-ftalosiyenin bileşikleri, antrasen-9-karboksilikasit ile DCCI ve p-toluensülfonik asit varlığında esterleştirilerek metalli ve metallsiz tetrakis(9-antrasenoksietiltia)ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları UV-vis, FT-IR, ¹H NMR, LC/MS, FAB-MASS, EPR, elementel analiz gibi yapısal analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Periferel pozisyonda tetrakis(hidroksietiltia) ve tetrakis(asetoksietiltia) substitüentleri içeren metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin elektrokimyasal ve elektro kataliz davranışları incelenmiştir. Ayrıca periferel pozisyonda tetrakis(hidroksietiltia) ve tetrakis(9-antrasenoksietiltia) substitüentleri içeren metalli ve metallsiz ftalosiyenin bileşiklerindeki metallerin floresans emisyonunun şiddeti üzerine etkileri ve antrasen grubu ile ftalosiyenin halkası arasında gerçekleşen enerji transferi prosesi incelenmiştir.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrometresi	: Ati-Unicam UV/ Vis spektrometre UV2
	: Scinco UV/ Vis spektrometre
¹ H NMR Spektrometresi	: Bruker- Spectrospin 250 MHz, Inova 500 spek.
	: Varian U-300 spektrometre 300 MHz
Elementel Analiz	: Carlo-Erba 1106 spektrometre
Kütle Spektrometresi	: Ultima Fourier Transform, Varian 711 spek.
	: Hewlett-Packard HP-1100 LC/MS spek.
Floresans Spektrometresi	: Jasco FP-750 spektrometre
EPR Spektrometresi	: X-band Bruker EMX spektrometre

4.2 Kullanılan Maddeler

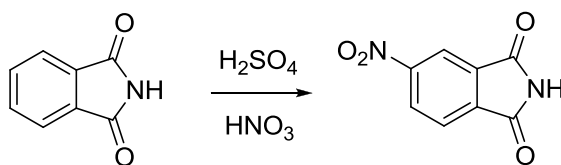
Sülfirik asit (H₂SO₄), dumanlı nitrik asit (HNO₃), ftalimid, % 32'lik amonyak, tianil klorür (SOCl₂), sodyum bikarbonat (NaHCO₃), sodyum karbonat (Na₂CO₃), sodyum sülfat (Na₂SO₄), 2-merkaptetanol , asetik anhidrit, petrol eteri, dietileter, formamid, piridin-4-karboksilikasit, etanol, metanol, toluen, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), piridin, iyodametan (CH₃I), vanadil bis(asetilasetonat) (VO(acac)₂), antrasen-9-karboksilikasit, hidroklorik asit (HCl), metalik lityum, 1-pentanol, hekzan, siklohekzan, kloroform (CHCl₃), diklorometan (CH₂Cl₂), çinko(II)asetat, kobalt(II) klorür, nikel(II) klorür, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en (DBU), tetrahidrofuran (THF), aseton, asetik asit (CH₃COOH), disikloheksilkarbodiimid (DCCI), p-toluensülfonik asit.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

5.1.1 4-Nitro ftalimid [82]

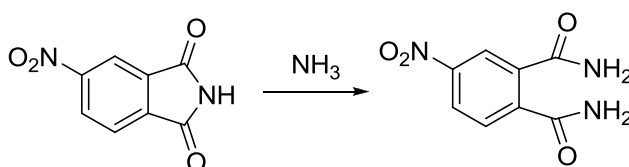
200 ml sülfürik asit ve 50 ml dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (272 mmol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C' yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. 1/2 saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C' ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0 °C' ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitro ftalimid çöker, süzülür, çökelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 850-900 ml etil alkolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90 °C' de kurutulur. $C_8H_4N_2O_4$ Verim: 36,5 g (% 70) E.N. 195 °C.



Şekil 5.1 : 4-Nitro ftalimid sentezi.

5.1.2 4-Nitro ftalamid [82]

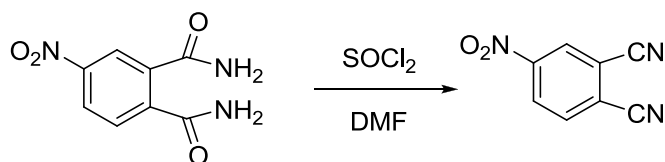
30 g 4-nitro ftalimid 168 ml %32 lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitro ftalamid oluşukça renk beyazlaşır. Karıştırma işleminden sonra amonyaklı çözelti süzülür, nötralleşinceye kadar soğuk saf su ve THF ile yıkanır $C_8H_7N_2O_3$ Verim: 24 g (% 73) E.N. 197 °C.



Şekil 5.2 : 4-Nitro ftalamid sentezi.

5.1.3 4-Nitro ftalonitril [82]

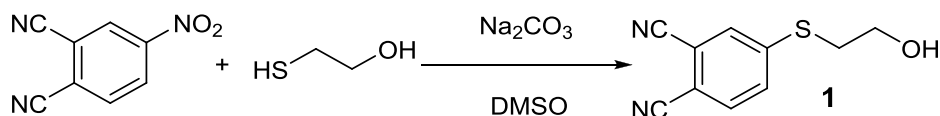
70 ml kuru dimetil formamid üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0 °C' ye soğutulur ve 7.3 ml tionil klorür iç sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür borusu takılır. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 10 g (48 mmol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında bu karışıma katılır. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün süzildükten sonra, önce suyla sonra 250 ml %5 lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkanır ve 110-120 °C' deki vakum etüvünde kurutulur. $C_8H_3N_3O_2$ Verim: 7,4 g (% 90) E.N. 141 °C.



Şekil 5.3 : 4-Nitro ftalonitril sentezi.

5.1.4 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril (1)

4-Nitro ftalonitril (1,73 g, 1,0 mmol) ve 2-merkaptetanol (1,6 ml, 1,8 g, 2,0 mmol) kuru DMSO (20 ml) içersinde, azot atmosferi altında karıştırılır. Yaklaşık 10 dakika karıştırıldıktan sonra, çözeltiye porsiyonlar halinde kuru Na₂CO₃ (3,0 g, 2,8 mmol) 2 saat içersinde ilave edilir. Bu işlemten sonra çözelti altı saat daha iyi bir şekilde karıştırılır. Karıştırma işleminden sonra çözelti yaklaşık 200 ml buzlu suya dökülerek çöktürülür. Çökelti süzildükten sonra 250 ml suyla yıkanır. Elde edilen turuncu rekli ürün 25 ml toluen ile kristallendirilir. Kristallendirme işlemi ile elde edilen beyaz iğnemsî kristaller, önce soğuk hekzan ve arkasından soğuk dietileter ile yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur. Ürün kloroform, etil alkol, aseton, diklormetan, THF, DMSO gibi birçok organik çözücünde çözünmektedir. $C_{10}H_8N_2OS$ Verim: 1,55 g (% 76), E.N. 92 °C. Bileşiğe ait FT-IR, ¹H NMR, FAB-MASS spektrumları ektedir.



Şekil 5.4 : 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril' in sentezi.

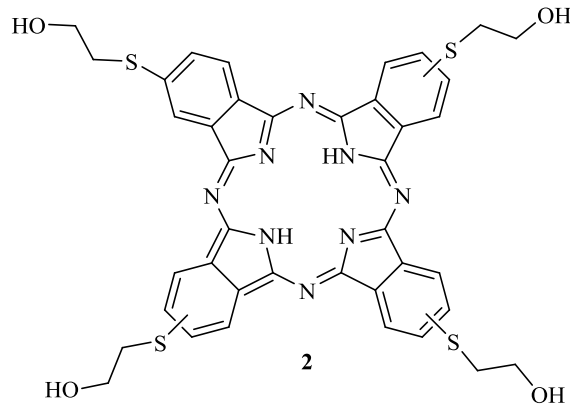
Çizelge 5.1 : 1 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	58,80	3,95	13,72
Pratik	58,92	3,86	13,55

5.1.5 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi

5.1.5.1 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyanin (2)

0,5 mmol (0,102 g) 4-hidroksietiltiaftalonitril ve 3,0 mmol lityum metali, 1,5 ml pentanol içerisinde kapalı bir tüp içerisine konur. Karışım 140 °C' de, azot altında kapalı tüpte 2 saat karıştırılır. Oluşan mavi renkli ürün soğutulduktan sonra 2 ml DMF içerisinde çözülür ve 4 ml % 37 HCl içeren 250 ml buz-su karışımında çöktürülür. Böylece elde edilen Li_2Pc ürünü mavi-yeşil renge sahip metalsiz ftalosiyanin bileşiğine dönüşür. Elde edilen ürün süzülür ve sonrasında sırası ile sıcak aseton, kloroform ve hekzan ile organik safsızlıklar çözeltiye geçmeyinceye kadar yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur. Sentezlenen ürün DMF, DMSO, piridin gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4$ Verim: 0,066 g (64,7 %). Bileşiğe ait FT-IR, ^1H NMR, UV-vis spektrumları ektedir.



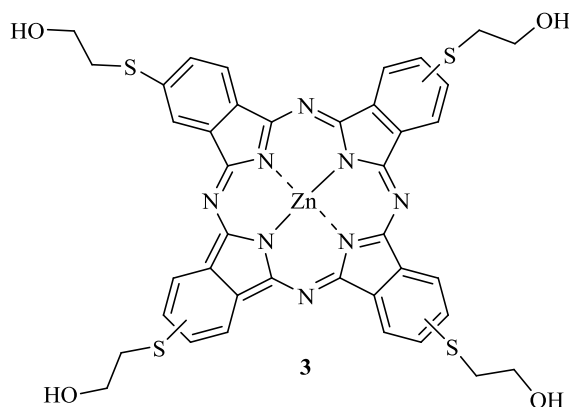
Şekil 5.5 : 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyanin.

Çizelge 5. 2 : 2 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	58,66	4,18	13,68
Pratik	58,82	4,08	13,58

5.1.5.2 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyanimato çinko (II) (3)

0,5 mmol (0,102 g) 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril ve 0,125 mmol susuz çinko asetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; 0,023 g) 0,5 ml kuru piridin varlığında ve kapalı bir tüp içerisinde N_2 atmosferi altında 142°C ' de 48 saat boyunca ısıtılır. Elde edilen mavi-yeşil karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra suspansiyona 2 ml DMF eklenir ve bu çözelti 150 ml buz-su karışımına dökülerek çöktürülür. Elde edilen mavi-yeşil katı çökelti süzülür ve sonrasında kloroform içerisinde geri soğutucu altında kaynatma işlemine tabi tutulur. Bu işlemden sonra çözelti süzülür, elde edilen katı madde sırası ile sıcak etanol, aseton ve hekzan ile organik safsızlıklar çözeltiye geçmeyinceye kadar yıkandıktan sonra vakum altında kurutulur. Elde edilen metalli ftalosiyanimin bileşiği DMF, DMSO ve piridin dışındaki diğer çözücülerde çözünmemektedir. $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4\text{Zn}$ Verim: 0,052 g (49%); E.N. $> 200^\circ\text{C}$. Bileşiğe ait FT-IR, ^1H NMR, UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 5.6 : 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyanimato çinko (II).

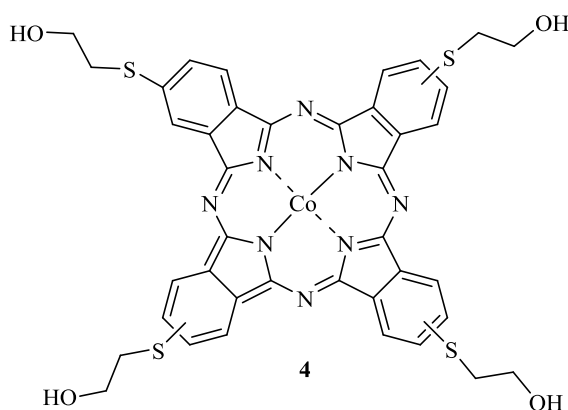
Çizelge 5. 3 : 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	54,45	3,66	12,70
Pratik	54,62	3,58	12,54

5.1.5.3 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyanimato kobalt (II) (4)

0,5 mmol (0,102 g) 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril ve 0,125 mmol susuz kobalt klorür (CoCl_2 ; 0,0163 g) 0,5 ml kuru piridin varlığında ve kapalı bir tüp içerisinde N_2 atmosferi altında 142°C ' de 48 saat boyunca ısıtılır. Elde edilen mavi renkli karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra suspansiyona 2 ml DMF eklenir ve bu çözelti 150 ml buz-su karışımına dökülerek çöktürülür. Elde edilen mavi katı çökelti

süzülür ve sonrasında kloroform içersinde geri soğutucu altında kaynatma işlemine tabi tutulur. Bu işlemden sonra çözelti süzülür, elde edilen katı madde sırası ile sıcak etanol, aseton ve hekzan ile organik safsızlıklar çözeltiye geçmeyinceye kadar yıkanır ve vakum altında kurutulur. Elde edilen ftalosiyanin bileşiği DMF, DMSO ve piridin dışındaki diğer çözücülerde çözünmemektedir. $C_{40}H_{32}CoN_8O_4S_4$ Verim: 0,066 g (60,5%); E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait IR, UV-vis spektrumları ektedir.



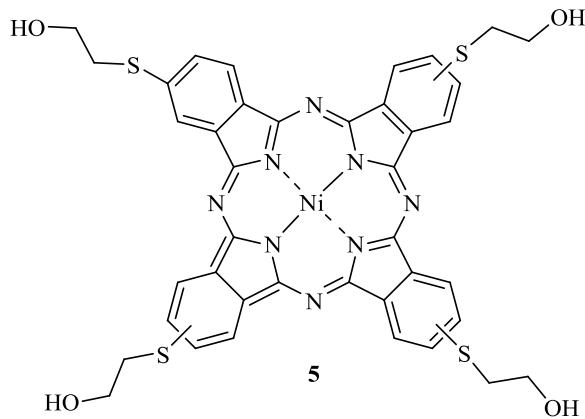
Şekil 5.7 : 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyaninato kobalt (II).

Çizelge 5.4 : 4 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	54,85	3,68	12,79
Pratik	54,32	3,38	12,44

5.1.5.4 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyaninato nikel (II) (5)

0,5 mmol (0,102 g) 4-(2-hidroksietiltia)ftalonitril ve 0,125 mmol susuz nikel klorür ($NiCl_2$; 0,0163 g) 0,5 ml kuru piridin varlığında ve kapalı bir tüp içersinde N_2 atmosferi altında 142 °C' de 48 saat boyunca ısıtılır. Elde edilen mavi-yeşil karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra suspansiyona 2 ml DMF eklenir ve bu çözelti 150 ml buz-su karışımına dökülerek çöktürülür. Elde edilen mavi-yeşil katı çökelti süzülür ve sonrasında kloroform içersinde geri soğutucu altında kaynatma işlemine tabi tutulur. Bu işlemden sonra çözelti süzülür. Elde edilen katı madde sırası ile sıcak etanol, aseton ve hekzan ile organik safsızlıklar çözeltiye geçmeyinceye kadar yıkanır ve vakum altında kurutulur. Elde edilen ftalosiyanin bileşiği DMF, DMSO ve piridin dışındaki diğer çözücülerde çözünmemektedir. $C_{40}H_{32}N_8NiO_4S_4$ Verim: 0,046 g (42%); E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, UV-vis spektrumları ektedir.



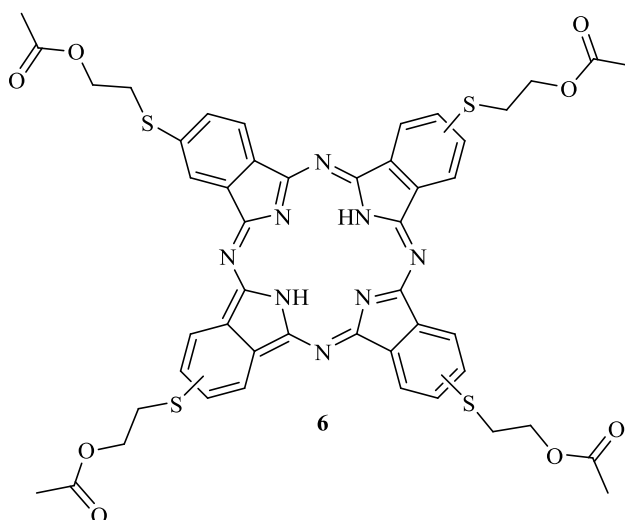
Şekil 5.8 : 2,9,16,23-Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyaninato nikel (II).

Çizelge 5. 5 : 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	54,86	3,68	12,80
Pratik	54,42	3,44	12,46

5.1.5.5 2,9,16,23 - Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyanin (6)

0,061 mmol tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyanin (2) (0,050 g) bileşiği ve 10 ml asetik anhidrit 24 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılır. 2 bileşiği reaksiyonun başlangıcında asetik anhidrit içerisinde çözünmediği halde, zamanla çözücü içerisinde çözünmeye başlar ve çözeltinin rengi mavi-yeşile döner. Esterleştirme reaksiyona girmeyen asetik anhidrit çözücüsünün fazlası vakum altında uzaklaştırılır. Elde edilen katı madde yaklaşık 10 ml kloroform içerisinde çözülür ve çözünen kısım süzülür. Süzüntüdeki kloroform vakum altında uzaklaştırılır. Böylece esterleşen kısım ve esterleşmeyen kısım ayrılmış olur. Süzüntüdeki kloroform vakum altında uzaklaştırılır. Saflaştırılma işlemi, uygun yürütücü olarak ilk çözücü metanol ve ikinci çözücü THF kullanılarak silikal jel ile kolon kromatografi uygulayarak gerçekleştirilir. Bu işlemden sonra elde edilen katı madde sırası ile soğuk hekzan ve arkasından soğuk dietileter ile yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur. Elde edilen ürün kloroform, diklormetan, THF, DMF, DMSO gibi birçok organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{48}H_{42}N_8O_8S_4$ Verim 0,036 g (60%); E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, LC/MS, UV-vis spektrumları ektedir.



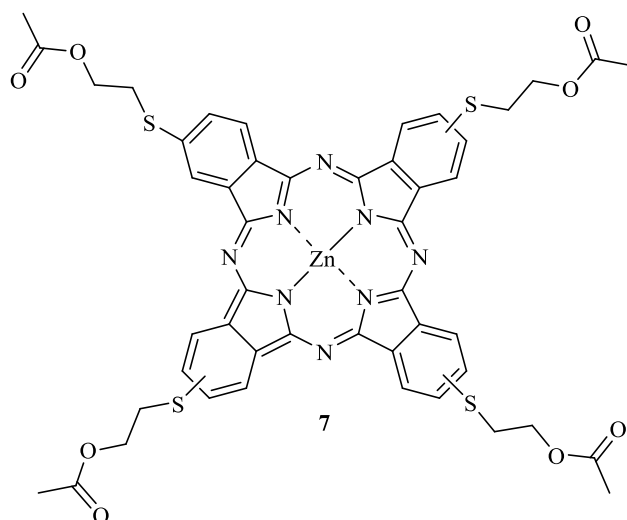
Şekil 5.9 : 2,9,16,23-Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyenin.

Çizelge 5.6 : 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	58,40	4,29	11,35
Pratik	58,12	4,03	11,15

5.1.5.6 2,9,16,23 - Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyeninato çinko (II) (7)

0,056 mmol tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyeninato çinko (II) (2) (0,050 g) bileşiği ve 10 ml asetik anhidrit 24 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılır. 3 bileşiği reaksiyonun başlangıcında asetik anhidrit içerisinde çözünmediği halde, zamanla çözücü içerisinde çözünmeye başlar ve çözeltinin rengi mavi-yeşile döner. Esterleştirme reaksiyona girmeyen asetik anhidrit çözücüsünün fazlası vakum altında uzaklaştırılır. Elde edilen katı madde yaklaşık 10 ml kloroform içerisinde çözülür ve çözünen kısım süzülür. Süzüntüdeki kloroform vakum altında uzaklaştırılır. Böylece esterleşen kısım ve esterleşmeyen kısım ayrılmış olur. Saflaştırılma işlemi, uygun yürütücü olarak aseton/THF (1/2) çözücü karışımı kullanılarak silikal jel ile kolon kromatografisi uygulayarak gerçekleştirilir. Bu işlemten sonra elde edilen katı madde sırası ile soğuk hekzan ve arkasından soğuk dietileter ile yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur. Sentezlenen ürün kloroform, diklormetan, THF, DMF, DMSO gibi birçok organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{48}H_{40}N_8O_8S_4Zn$ Verim: 0,011 g (18,3 %); E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, LC/MS, UV-vis spektrumları ektedir.



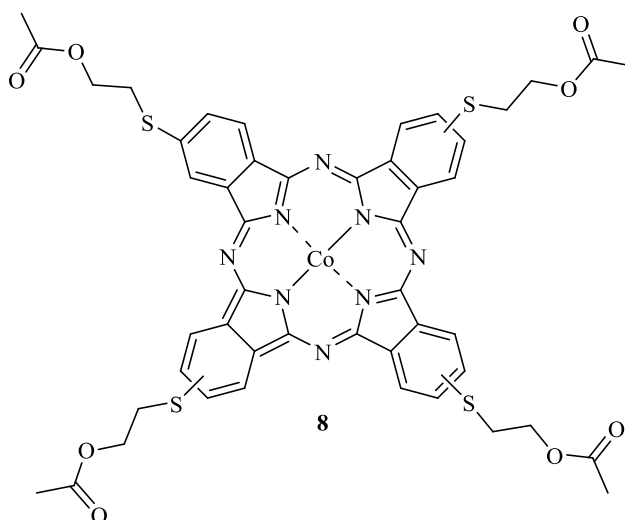
Şekil 5.10 : 2,9,16,23-Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyanimato çinko(II).

Çizelge 5.7 : 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	54,88	3,84	10,67
Pratik	54,42	3,33	10,35

5.1.5.7 2,9,16,23 - Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyanimato kobalt (II) (8)

0,057 mmol tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyanimato kobalt (II) (4) (0,050 g) bileşiği ve 10 ml asetik anhidrit 24 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılır. 4 bileşiği reaksiyonun başlangıcında asetik anhidrit içersinde çözünmediği halde, zamanla çözücü içersinde çözünmeye başlar ve çözeltinin rengi mavi-yeşile döner. Esterleştirme reaksiyona girmeyen asetik anhidrit çözücüsünün fazlası vakum altında uzaklaştırılır. Elde edilen katı madde yaklaşık 10 ml kloroform içersinde çözülür ve çözünen kısım süzülür. Süzüntüdeki kloroform vakum altında uzaklaştırılır. Böylece esterleşen kısım ve esterleşmeyen kısım ayrılmış olur. Süzüntüdeki kloroform vakum altında uzaklaştırılır. Saflaştırılma işlemi, uygun yürütücü olarak ilk çözücü metanol ve ikinci çözücü THF kullanılarak silikal jel ile kolon kromatogrası uygulayarak gerçekleştirilir. Bu işlemde sonra elde edilen katı madde sırası ile soğuk hekzan ve arkasından soğuk dietileter ile yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur. Elde edilen ürün kloroform, diklormetan, THF, DMF, DMSO gibi birçok organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{48}H_{40}CoN_8O_8S_4$ Verim: 0,018 g (30 %); E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR ve UV-vis spektrumları ektedir.



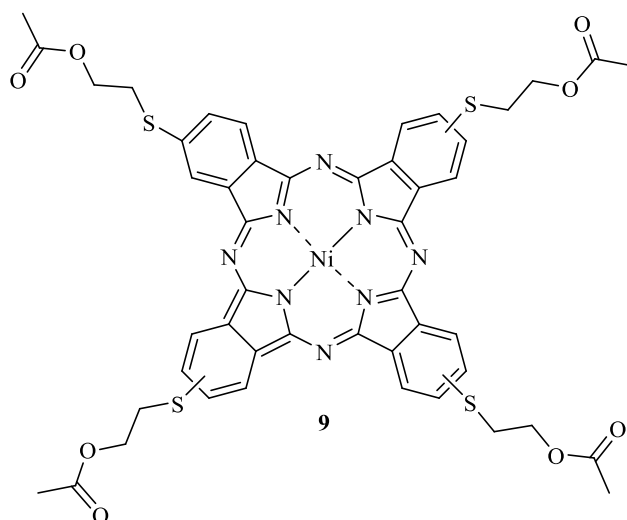
Şekil 5.11 : 2,9,16,23-Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyanimato kobalt (II).

Çizelge 5.8 : 8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	55,22	3,86	10,73
Pratik	54,82	3,53	10,58

5.1.5.8 2,9,16,23 - Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyanimato nikel (II) (9)

0,057 mmol tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyanimato nikel (II) (5) (0,050 g) bileşiği ve 10 ml asetik anhidrit 24 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılır. 5 bileşiği reaksiyonun başlangıcında asetik anhidrit içerisinde çözünmediği halde, zamanla çözücü içerisinde çözünmeye başlar ve çözeltinin rengi mavi-yeşile döner. Esterleştirme reaksiyona girmeyen asetik anhidrit çözücüsünün fazlası vakum altında uzaklaştırılır. Elde edilen katı madde yaklaşık 10 ml kloroform içerisinde çözülür ve çözünen kısım süzülür. Süzüntüdeki kloroform vakum altında uzaklaştırılır. Böylece esterleşen kısım ve esterleşmeyen kısım ayrılmış olur. Süzüntüdeki kloroform vakum altında uzaklaştırılır. Saflaştırılma işlemi, uygun yürütücü olarak ilk olarak metanol and ikinci THF çözücüleri kullanılarak silikal jel ile kolon kromatografi uygulayarak gerçekleştirilir. Bu işlemden sonra elde edilen katı madde sırası ile soğuk hekzan ve arkasından soğuk dietileter ile yıkanır ve vakum etüvünde kurutulur. Ürün kloroform, diklormetan, THF, DMF, DMSO gibi birçok organik çözücüde çözünmektedir. $C_{48}H_{40}N_8NiO_8S_4$ Verim: 0,022 g (37 %); E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, FAB-MASS, UV-vis spektrumları ekteidir.



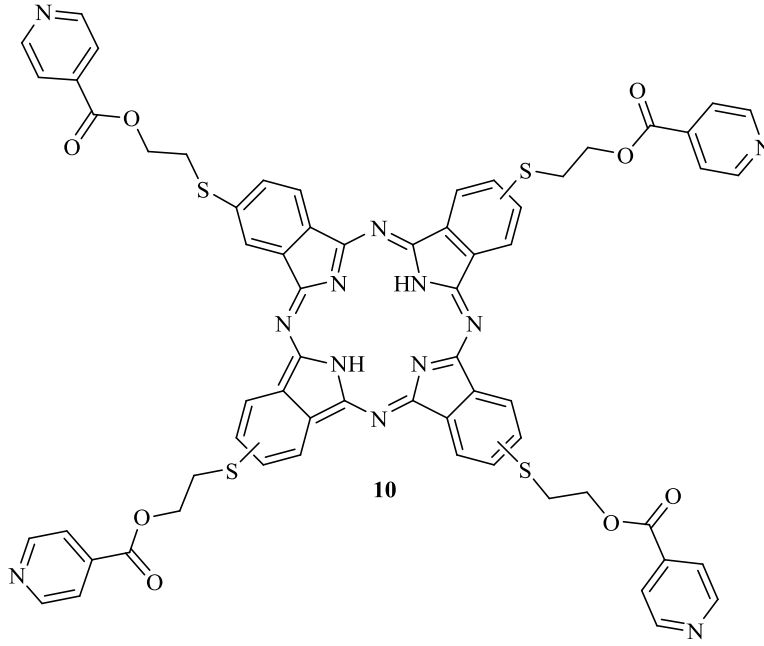
Şekil 5.12 : 2,9,16,23-Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyano nikel (II).

Çizelge 5.9 : 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	55,23	3,86	10,73
Pratik	54,92	3,43	10,55

5.1.5.9 2,9,16,23 - Tetrakis(4-piridoksietiltia)ftalosiyanın (10)

0,3 mmol (0,250 g) tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyanın (2), 0,366 mmol (0,450 g) piridin-4- karboksilikasit, 0,366 mmol (0,754 g) disikloheksilkarbodiimit (DCCI) ve 0,3 mmol (0,06 g) tolüen-p-sülfonik asit, 20 ml. kuru piridin içerisinde azot atmosferi altında oda sıcaklığında 48 saat boyunca karıştırılır. Bu süre sonunda çözücü (piridin) vakum altında uçurularak uzaklaştırılır. Kalan çökelti 10 ml kloroformda çözülür ve süzme işlemi ile çözünen (esterleşen kısım) ile çözünmeyen (esterleşmeyen kısım) birbirinden ayrılır. Çözelti öncelikle %10' luk Na_2CO_3 (50 ml) çözeltisi ile ardından da su ile yıkanarak ortamda kalmış piridin artığıda çözeltiden uzaklaştırılır. Kloroform fazı susuz Na_2SO_4 ile kurutulur ve çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Oluşan yeşil ürün 20 ml soğuk etanol içerisinde 6 saat süre ile karıştırıldıktan sonra sırası ile aseton ve hekzan ile yıkanır ve vakum altında kurutulur. Ürün kloroform, diklormetan, THF, DMF, DMSO, piridin gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $\text{C}_{64}\text{H}_{46}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{S}_4$ Verim: 0,265 g, (70 %); E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, ^1H NMR, FAB-MASS, UV-vis spektrumları ektedir.



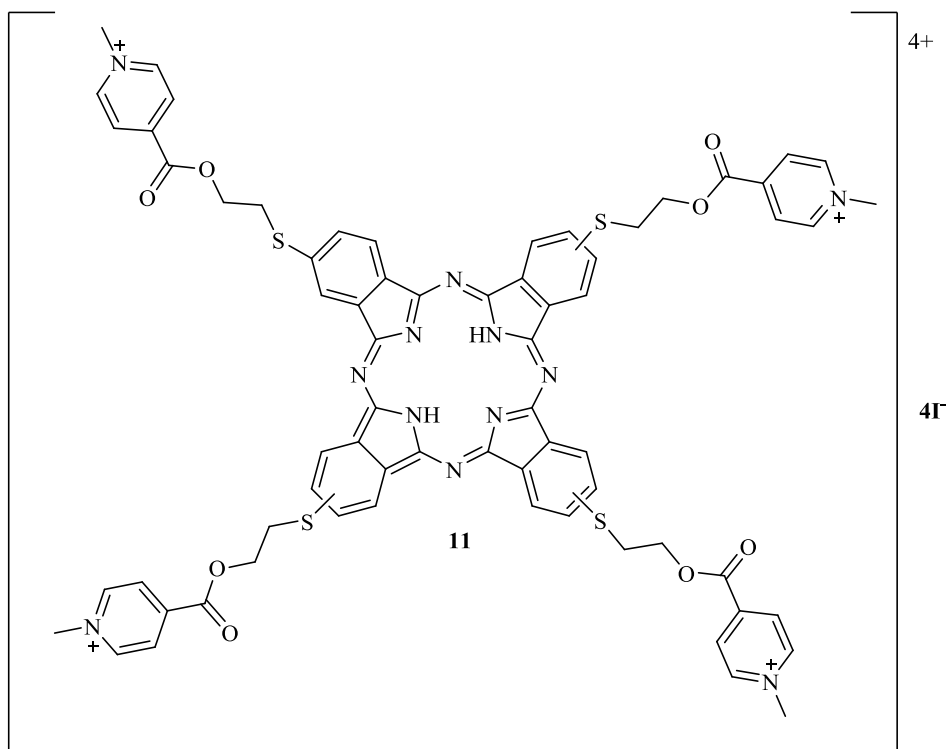
Şekil 5.13 : 2,9,16,23- Tetrakis(4-piridoksietiltia)ftalosiyenin.

Çizelge 5.10 : 10 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	62,02	3,74	13,56
Pratik	62,82	3,98	13,38

5.1.5.10 2,9,16,23 - Tetrakatyonik-ftalosiyenin (11)

0,06 mmol (0,050 g) tetrakis(4-piridoksietiltia)ftalosiyenin (**10**) ve 5,12 mmol (0,32 ml) iyodametan (CH_3I) 10 ml kloroform içersinde alüminyum folye ile karanlık hale getirilmiş 25 ml'lik bir balonda oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılır. Kloroform içersinde çözünen madde zamanla çökmeye başlar. 24 saat sonunda oluşan çökeltiler süzildükten sonra elde edilen katyonik katı ürün sırası ile kloroform, diklormetan, hekzan ve dietileter ile çözeltiye organik safsızlık geçmeyinceye kadar yıkanır. Elde edilen mavi-yeşil renkli katı ürün vakum altında etüvde kurutulur. Sentezlene ürün su ve DMSO gibi polar çözücülerde çözünme özelliğine sahipken, kloroform, THF, diklormetan, hekzan gibi polar olmayan organik çözünme özelliğine sahip değildir. $\text{C}_{68}\text{H}_{58}\text{I}_4\text{N}_{12}\text{O}_8\text{S}_4$ Verim : 0,035 g, (64,47 %); E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, UV-vis spektrumları ektedir.



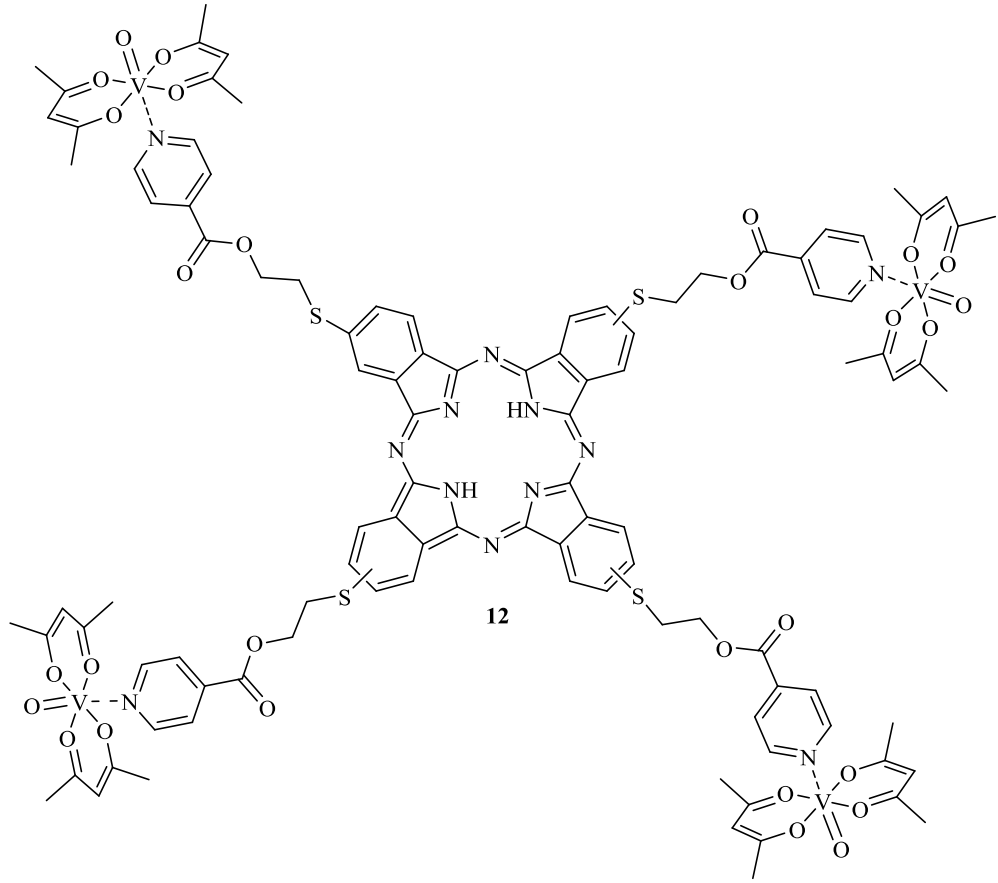
Şekil 5.14 : 2,9,16,23 - Tetrakasyonik-ftalosiyenin.

Çizelge 5.11 : 11 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	45,19	3,23	9,30
Pratik	46,02	3,58	9,38

5.1.5.11 2,9,16,23 - Tetranükleer Supramoleküler Ftalosiyenin (12)

0,042 mmol (0,035 g) tetrakis(4-piridoksietiltia)ftalosiyenin (**10**) ve 0,14 mmol (0,036 g) vanadil bis(asetilasetonat) ($\text{VO}(\text{acac})_2$), çözücü olarak 10 ml kloroformun kullanıldığı bir çözelti içersinde 24 saat boyunca kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında karıştırılır. 24 saat sonunda kloroform çözücüsü vakum altında uzaklaştırılır. Bu işlemde sonra elde edilen mavi-yeşil katı ürün sırası ile soğuk hekzan, soğuk aseton, soğuk metanol ve dietileter ile çözeltiye organik safsızlık geçmeyinceye kadar yıkanır. Sentezlenen mavi-yeşil renkli katı ürün vakum altında etüvde kurutulur. Elde edilen katı ürün kloroform, diklormetan, THF, DMF, DMSO, piridin gibi çok sayıda organik çözücülerde çözünmektedir. $\text{C}_{104}\text{H}_{102}\text{N}_{12}\text{O}_{28}\text{S}_4\text{V}_4$ Verim : 0,036 g (55,4 %); E.N. > 200. Bileşiğe ait FT-IR, ^1H NMR, LC-MS, UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 5.15 : 2,9,16,23 - Tetranükleer supramoleküler ftalosiyenin.

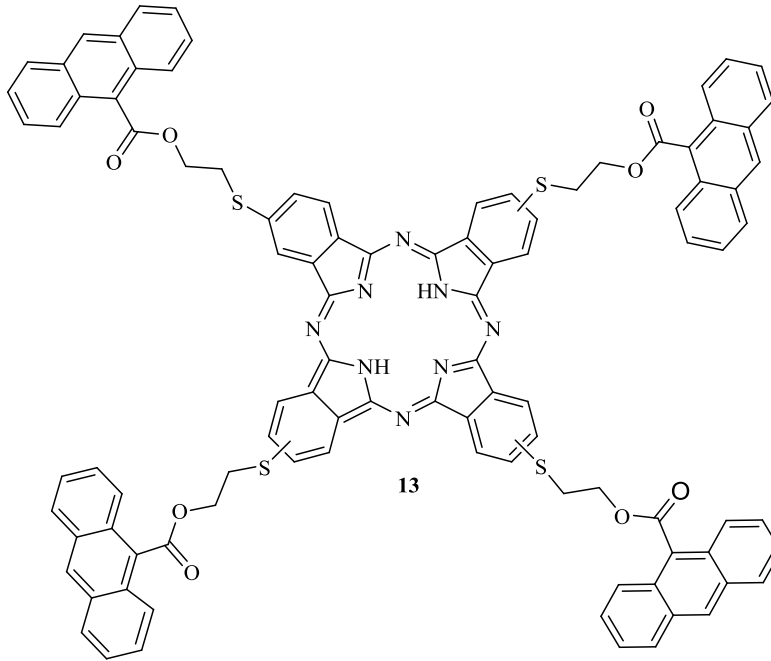
Çizelge 5.12 : 12 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	54,31	4,47	7,31
Pratik	54,02	4,58	7,48

5.1.5.12 2,9,16,23 - Tetrakis(9-antrasenoksietiltia)ftalosiyenin (13)

0,08 mmol (0,066 g) tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyenin (2), 0,40 mmol (0,088 g) antrasen-9- karboksilikasit, 0,80 mmol (0,165 g) disikloheksilkarbodiimit (DCCI) ve 0,08 mmol (0,014 g) toluen-p-sulfonik asit, çözücü olarak 10 ml kuru piridin içerisinde azot atmosferi altında 70 °C’ de 72 saat boyunca karıştırılır. Bu süre sonunda çözücü (piridin) vakum altında uzaklaştırılır. Kalan mavi çökelti 10 ml kloroformda çözüldükten sonra süzme işlemi ile çözünen (esterleşen kısım) ile çözünmeyen (esterleşmeyen kısım) kısımlar birbirinden ayrılır. Çözelti öncelikle %10’ luk Na₂CO₃ (50 ml) çözeltisi ile ardından da su ile yıkanarak ortamda kalmış piridin artığıda çözeltiden uzaklaştırılır. Kloroform fazı susuz Na₂SO₄ ile kurutulur ve çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Oluşan yeşil ürün 15 ml soğuk etanol

içersinde 5 saat süre ile karıştırılarak reaksiyon sırasında oluşan sikloheksil üre ortamdan uzaklaştırılır. Bu işlemde sonra elde edilen mavi-yeşil ürün sırası ile aseton ve hekzan ile yıkanır. Katı ürün son olarak kolon kromatografisi ile silika içersinde yürütücü olarak ilk olarak aseton, ikinci olarak THF/DMF (3:1) karışımı kullanılarak saflaştırılır, çözücüsü vakum altında uzaklaştırılır. DMF içersinde kalan madde suda çöktürülür, süzülür ve vakum altında kurutulur. Ürün kloroform, THF, DMF, DMSO, piridin gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $C_{100}H_{66}N_8O_8S_4$ Verim: 0,058 g, (54 %); E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, 1H NMR, FAB-MASS, UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 5.16 : 2,9,16,23 - Tetrakis(9-antrasenoksietiltia)ftalosiyenin.

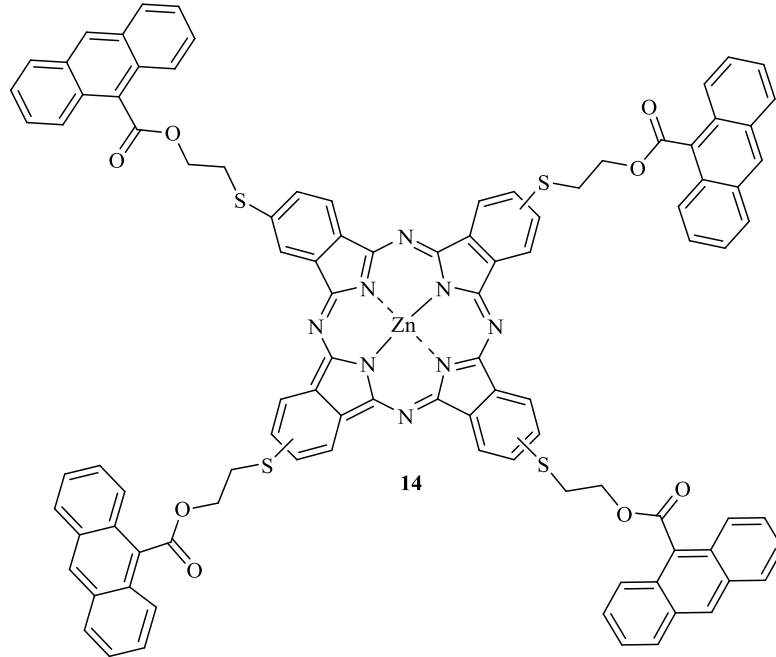
Çizelge 5.13 : 13 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	73,42	4,07	6,85
Pratik	73,12	4,18	6,98

5.1.5.13 2,9,16,23 - Tetrakis(9-antrasenoksietiltia)ftalosiyeninato çinko (II) (14)

0,114 mmol (0,100 g) tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyeninato çinko(II) (3), 0,570 mmol (0,126 g) antrasen-9- karboksilikasit, 1,14 mmol (0,235 g) disikloheksilkarbodiimit (DCCI) ve 0,114 mmol (0,020 g) toluen-p-sulfonik asit, çözücü olarak 10 ml kuru piridin içersinde azot atmosferi altında 70 °C' de 72 saat boyunca karıştırılır. Bu süre sonunda çözücü (piridin) vakum altında uzaklaştırılır. Kalan mavi

çökelti 10 ml kloroformda çözüldükten sonra süzme işlemi ile çözünen (esterleşen kısım) ile çözünmeyen (esterleşmeyen kısım) kısımlar birbirinden ayrılır. Çözelti öncelikle %10' luk Na_2CO_3 (50 ml) çözeltisi ile ardından da su ile yıkanarak ortamda kalmış piridin artığıda çözeltiden uzaklaştırılır. Kloroform fazı susuz Na_2SO_4 ile kurutulur ve çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Oluşan mavi-yeşil ürün 15 ml soğuk etanol içersinde 5 saat süre ile karıştırılarak reaksiyon sırasında oluşan sikloheksil üre ortamdan uzaklaştırılır. Bu işlemde sonra elde edilen mavi-yeşil katı ürün sırası ile aseton ve hekzan ile yıkanır. Katı ürün son olarak kolon kromatografisi ile silika içersinde yürütücü olarak ilk kloroform ikinci olarak THF/DMF (4:1) karışımı kullanılarak saflaştırılır, çözücüsü vakum altında uzaklaştırılır. DMF içersinde kalan madde suda çöktürülür, süzülür ve vakum altında kurutulur. Ürün kloroform, diklormetan, THF, DMF, DMSO, piridin gibi organik çözücülerde çözünmektedir. $\text{C}_{100}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4\text{Zn}$ Verim: 0,098 g, (50,5 %); E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, ^1H NMR, FAB-MASS, UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 5.17 : 2,9,16,23-Tetrakis(9-antrasenoksietiltia)ftalosiyanimato çinko (II).

Çizelge 5.14 : 14 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

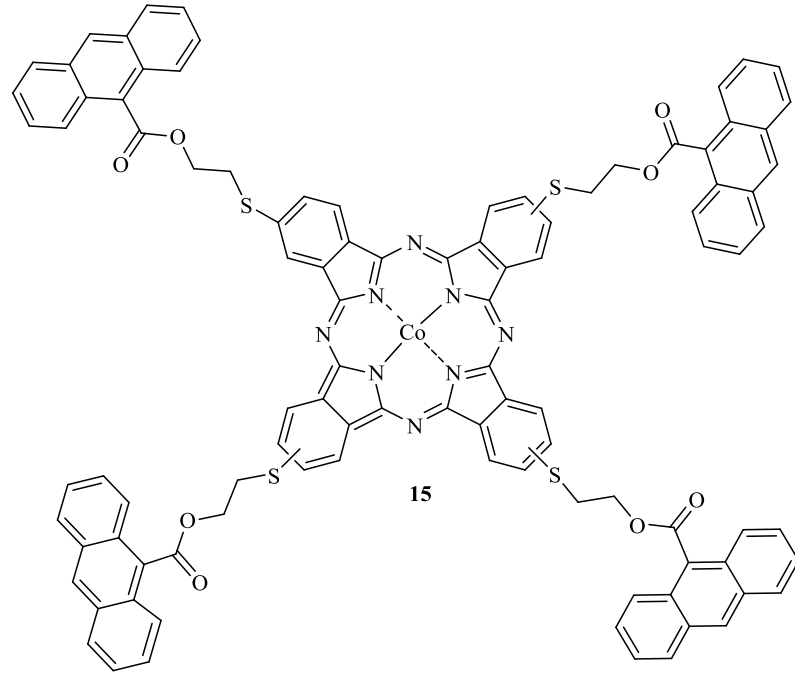
Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	70,68	3,80	6,59
Pratik	70,82	3,98	6,77

5.1.5.14 2,9,16,23 - Tetrakis(9-antrasenoksietiltia)ftalosiyanimato kobalt (II) (15)

0,086 mmol (0,075 g) tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyanimato kobalt(II) (4), 0,430 mmol (0,095 g) antrasen-9- karboksilikasit, 0,830 mmol (0,177 g) disikloheksil-karbodiimit (DCCI) ve 0,086 mmol (0,0147 g) toluen-p-sulfonik asit, çözücü olarak 10 ml. kuru piridin içersinde azot atmosferi altında 70 °C' de 72 saat boyunca karıştırılır. Bu süre sonunda çözücü (piridin) vakum altında uzaklaştırılır. Kalan çökelti 10 ml kloroformda çözüldükten sonra süzme işlemi ile çözünen (esterleşen kısım) ile çözünmeyen (esterleşmeyen kısım) kısımlar birbirinden ayrılır. Çözelti öncelikle %10' luk Na₂CO₃ (50 ml) çözeltisi ile ardından da su ile yıkanarak ortamda kalmış piridin artığıda çözeltiden uzaklaştırılır. Kloroform fazı susuz Na₂SO₄ ile kurutulur ve çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Oluşan mavi ürün 15 ml soğuk etanol içersinde 6 saat süre ile karıştırılarak reaksiyon sırasında oluşan sikloheksil üre ortamdan uzaklaştırılır. Bu işlemde sonra elde edilen mavi katı ürün sırası ile aseton ve hekzan ile yıkanır. Son olarak katı ürün kolon kromatografisi ile silika içersinde yürütücü olarak ilk kloroform ikinci olarak THF/DMF (4:1) karışımı kullanılarak saflaştırılır, çözücüsü vakum altında uzaklaştırılır. DMF içersinde kalan madde suda çöktürülür, süzülür ve vakum altında kurutulur. Ürün kloroform, diklormetan, THF, DMF, DMSO, piridin gibi organik çözücülerde çözünmektedir. C₁₀₀H₆₄CoN₈O₈S₄ Verim: 0,069 g, (47,4 %); E.N. > 200 °C. Bileşiğe ait FT-IR, FAB-MASS, UV-vis spektrumları ektedir.

Çizelge 5.15 : 15 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	70,95	3,81	6,62
Pratik	70,76	3,96	6,71

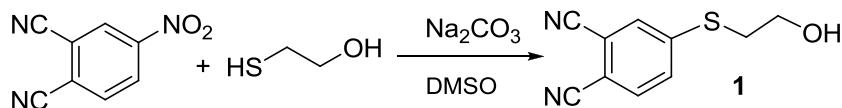


Şekil 5.18 : 2,9,16,23 - Tetrakis(9-antrasenoksietiltia)ftalosiyanimato kobalt (II).

6. SONUÇLAR

6.1 Başlangıç Ligandının Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmanın ilk kısmında öncelikle, ftalosiyanimlere yeni bir örnek olmak üzere reaktif uç grup üzerinden değişik fonksiyonel stabil gruplar bağlanabilecek her bir benzo ünitesi üzerinde hidroksietiltia grubu ihtiva eden çözünür ftalosiyanimlerin sentezi amaçlanmıştır. Bunun için 4-(2-hidroksietiltia) ftalonitril (**1**) bileşiği merkaptotanol bileşiğindeki –SH grubunun 4-nitroftalonitrildeki nitro grubu ile yerdeğiştirme yeteneğinden yararlanılarak, Na₂CO₃ varlığında kuru DMSO içerisinde [83] aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuna göre sentezlenmiştir (Şekil 6.1). Baz katalizli aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonunları eter veya tiaeter süstitüe ftalonitril bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılan en temel reaksiyondur [84, 85]. Bu bileşik toluen içerisinde kristallendirme metodu ile saflaştırılmıştır. Çalışmanın başlangıç kısmında elde edilen yeni ftalonitril bileşiğinin yapısı elementel analiz, FT-IR, ¹H NMR ve FAB MASS gibi spektral teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır.

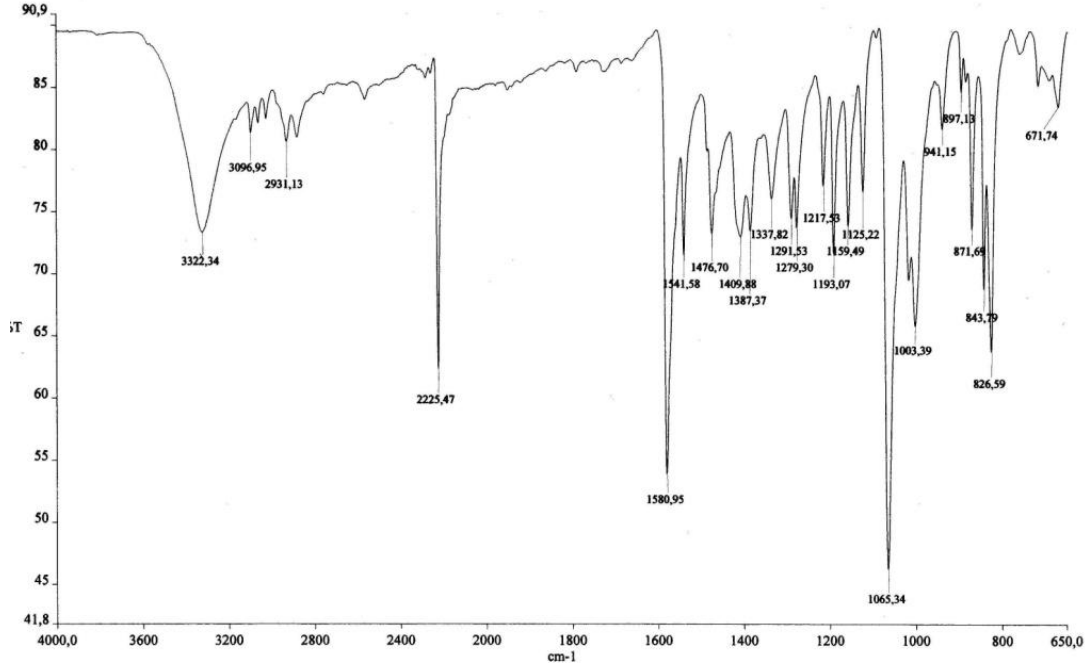


Şekil 6.1 : 4-(2-hidroksietiltia) ftalonitril (**1**)’nin eldesi.

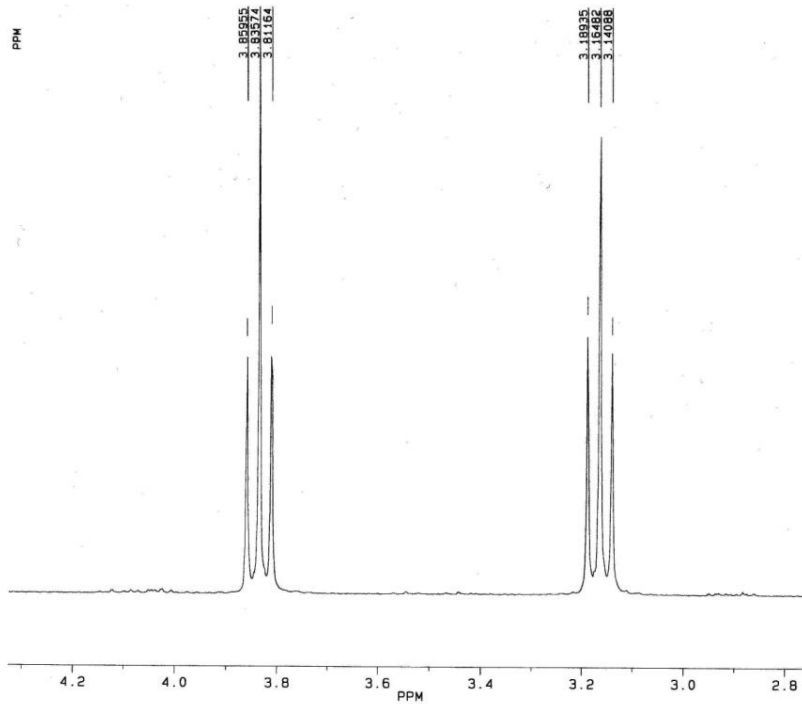
1 bileşiğinin FT-IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik C≡N gerilmesi 2225 cm⁻¹ de tek pik halinde gözlenmiştir. Ayrıca –OH gerilmeleri 3322 cm⁻¹ de, aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri 3096-2880 cm⁻¹ aralığında, Ar-S-C gerilmeleri 1065 cm⁻¹ ‘de ortaya çıkmıştır (Şekil 6.2).

1 bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7,59 (d, 1H, Ar-H), 7,52 (d, 1H, Ar-H), 7,49 (d, 1H, Ar-H) ppm aralıklarında gözlenmiştir. Ayrıca CH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 3,83 (t, 2H, OCH₂), 3,16 (t, 2H, SCH₂), ppm değerlerinde triplet olarak çıkarken, -OH protonlarına ait kimyasal kayma değeri 2,04 ppm’de singlet olarak

gözlenmiştir (Şekil 6.3). Bu bileşiğin FAB-MASS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda ise moleküler iyon $[M+1]^+$ piki 205 ve $[M+2]^+$ piki 206 da belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Son olarak, elementel analiz sonucu da beklenen yapıyı desteklemektedir.



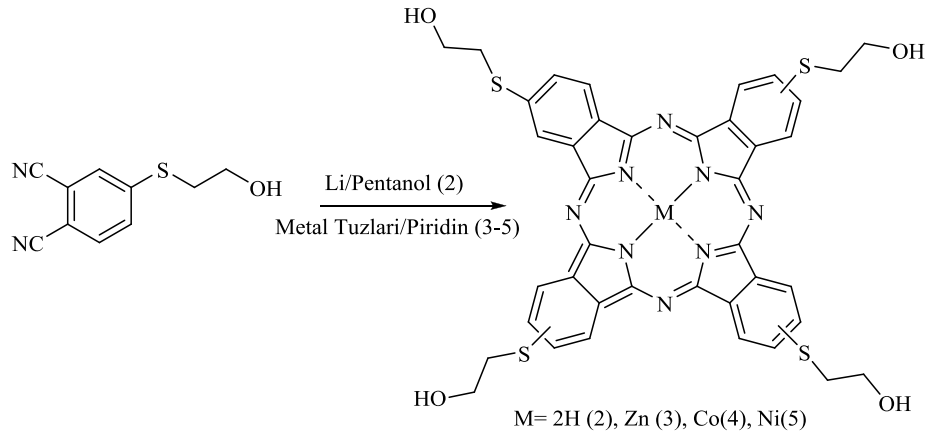
Şekil 6.2 : 1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 6.3 : 1 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

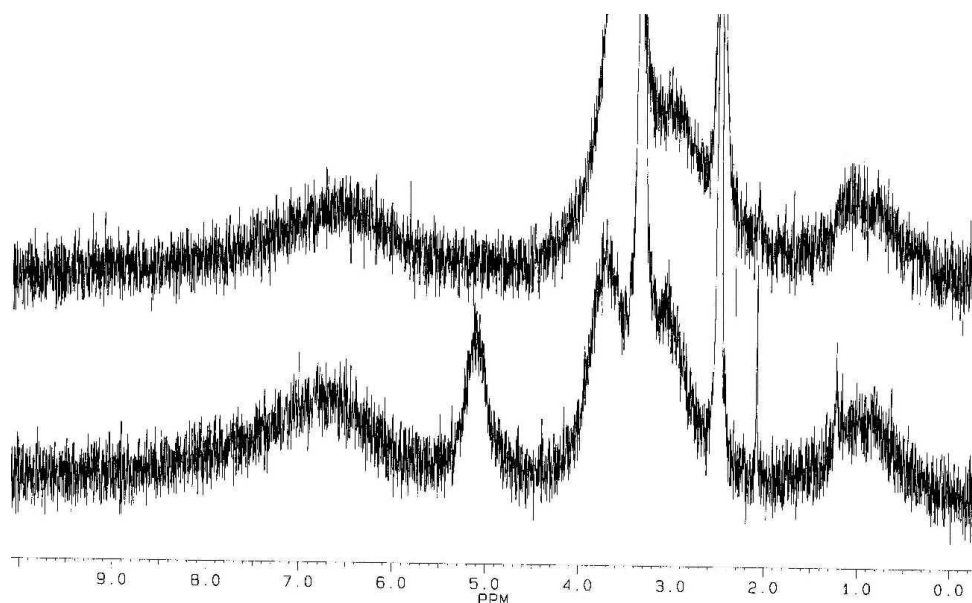
6.2 Hidroksietiltia - Asetoksietiltia Grubları İçeren Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu

4-(2-hidroksietiltia) ftalonitril (**1**) başlangıç bileşiğinin eldesinden sonra periferik pozisyonda dört adet hidroksietiltia grubu ihtiva eden yeni ftalosiyanın türevleri (**2-5**) sentezlenmiştir. Metalsiz ftalosiyanınlar genellikle, ftalonitril veya diiminoizindolin gibi ftalik asit türevlerinin siklotetramerizasyonu ile hazırlanmaktadırlar. Diğer bir yol ise ftalonitril ile lityum alkoksitten önce alkali metal ftalosiyanınin hazırlanması ve ardından mineral asit ile muamele edilerek demetalizasyon ile metalsiz ftalosiyanınin elde edilmesidir. Bu çalışmada ikinci yöntem takip edilmiştir. 4-(2-hidroksietiltia) ftalonitril (**1**) bileşiğinin pentanoldeki karışımına lityum metali eklendiğinde çözeltinin rengi kısa sürede mavi-yeşile dönmektedir. Karışım bu haliyle kaynama sıcaklığında 2 saat karıştırılıp oda sıcaklığına soğutulmuş ve buzlu suda çöktürüldükten sonra üzerine HCl eklenerek lityum ftalosiyaninden metalsiz ftalosiyanine (**2**) dönüşüm sağlanmıştır (Şekil 6.4). Sentezlenen mavi-yeşil katı ürün sırası ile sıcak aseton, kloroform ve hekzan ile yıkanarak temizlenmiştir. Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyanın (**2**) bileşiği % 64,7 verimle elde edilmiştir. Bu ürün DMF, DMSO, piridin gibi organik çözücülerde çözünmektedir. **2** bileşiğinin FT-IR spektrumunda, öncelikle **1** bileşiğinde 2225 cm^{-1} 'de ortaya çıkan $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait titreşim pikinin kaybolduğu göze çarpmaktadır. Ayrıca 3330 cm^{-1} 'de $-\text{OH}$, 3310 cm^{-1} 'de $-\text{NH}$ ve $2970\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-\text{CH}$ gruplarına ait titreşim pikleri gözlenmiştir. Maddenin d-DMSO içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda, aromatik protonlar 7,69-7,33 ppm aralığında geniş tek pik olarak, $-\text{OH}$ protonları 5,26 ppm' de geniş tek pik olarak ve alifatik protonlar yine geniş tek pik olarak 3,95 ($-\text{OCH}_2$) ve 3,30 ($-\text{SCH}_2$) ppm' de görülmüştür.

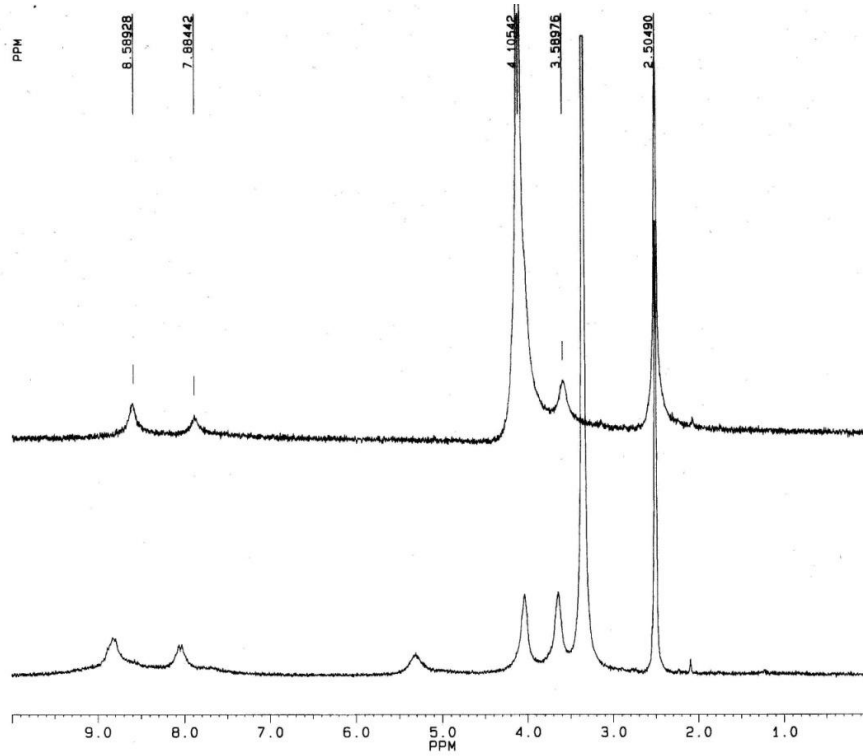


Şekil 6.4 : Tetrakis(hidroksietiltia) süstitüe ftalosiyanınların eldesi.

Metalli ftalosiyeninler, genellikle ftalonitril bileşiğinin yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (1-pentanol, 1-hekzanol gibi) içerisinde N-donör bir baz (DBU, piridin) ve uygun metal tuzunun varlığında sentezlenmektedirler. 4-(2-hidroksietiltia) ftalonitril (**1**) bileşiğinin, metal tuzları (çinkoasetat, nikel klorür ve kobalt klorür) varlığında piridin içerisinde kapalı bir tüp içerisinde N₂ atmosferi altında ısıtılmasıyla metalo ftalosiyenin türevleri (**3-5**) hazırlanmıştır (Şekil 6.4). Bu tetramerizasyon reaksiyonu sırasında piridin hem N-donör bir baz hem de çözücü işlevi görmektedir. Elde edilen ftalosiyenin bileşikler (**3-5**) DMF, DMSO, piridin gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Bu bileşiklerin FT-IR spektrumları genel olarak **1** bileşiğine benzemekte, temel farklılık 2225 cm⁻¹' de gözlenen C≡N grubuna ait titreşim pikinin kaybolması şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu bileşiklerin FT-IR spektrumlarının **2** numaralı bileşiğin FT-IR spektrumundan ayıran temel fark ise 3310 cm⁻¹' de ortaya çıkan –NH titreşim piklerinin gözlenmemesidir. Tetrakis(2-hidroksietiltia)ftalosiyaninato çinko (II) (**3**) ve tetrakis(2-hidroksietiltia)-ftalosiyaninato nikel (II) (**5**) bileşiklerinin ¹H NMR spektrumları **2** bileşiğinin ¹H NMR spektrumuna benzer sonuçlar vermişler ve bu yapılar için beklenen karakteristik kimyasal kaymalar net bir şekilde gözlenmiştir. Ayrıca, çinko (II) ftalosiyenin (**3**) bileşiği için 5,30 ppm' de, nikel (II) ftalosiyenin (**5**) bileşiği içinse 5,37 ppm' de ortaya çıkan -OH protonlarına ait kimyasal kayma pikleri, dötoro değiştirme spektrumunda ortadan kaybolmuşlardır (Şekil 6.5 ve 6.6).



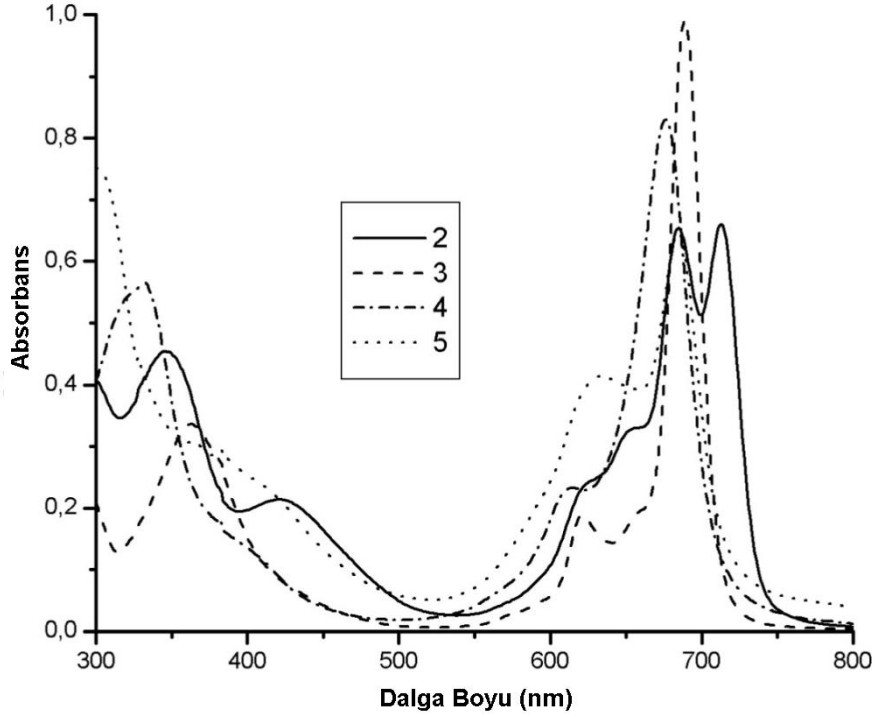
Şekil 6.5 : **5** bileşiğine ait ¹H NMR dötoro exchange spektrumu.



Şekil 6.6 : 3 bileşiğine ait ^1H NMR dötoro exchange spektrumu.

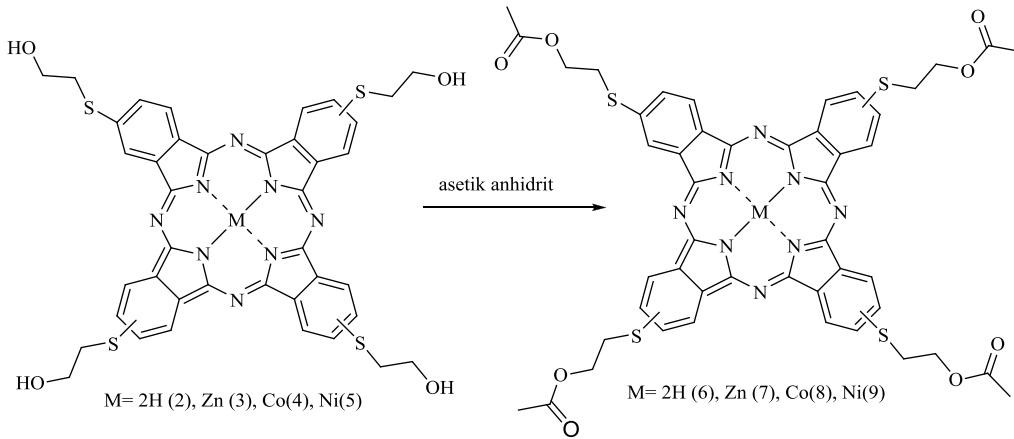
Başka bileşiklerin yapı analizinde çok az katkı sağladığı bilinen UV-vis spektrumları, ftalosiyanin analizinde en önemli araçlardan biri olmuştur. Zira ftalosiyaninlerde 300-400 nm aralığında görülen B bandı ve 600-700 nm arasında gözlenen Q bandı bu bileşiklerin oluştuğunun en önemli kanıtıdır. Q bandı molekülün simetrisine bağlı olarak D_{4h} yapısındaki metallo ftalosiyaninlerde tek bir tane absorpsiyon piki şeklinde gözlenirken, D_{2h} simetrisindeki metalsiz ftalosiyaninler aynı aralıkta eşit şiddette iki pik şeklinde gözlenmektedir. 2 bileşiğinin DMF içersinde alınan UV-vis spektrumunda karakteristik Q bandı 685 ve 713 nm’ de iki ayrı pik olarak ve 3-5 bileşiklerinin yine DMF içersinde alınan UV-vis spektrumlarında karakteristik Q bandları 677-690 nm aralığında tek pik olarak gözlenirken, B bandları ise yaklaşık 350-360 nm civarında UV bölgesinde ortaya çıkmıştır (Şekil 6.7). 2-5 bileşiklerinin UV-vis spektrumlarında, süstitüent içermeyen ftalosiyaninlere göre Q bandlarında kırmızıya kayma gözlenmiştir. Bunun nedeni tial gruplarının ftalosiyanin halkasına elektron vermesidir [86, 87].

Çalışmanın bundan sonraki kısmında periferel pozisyonlarında asetoksietiltia grubu taşıyan tetra süstitüe metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin sentezi amaçlanmıştır. Bu sentezdeki amaç hidroksietiltia grubu içeren ftalosiyanin bileşiklerinin daha çok organik çözücude çözünmesini sağlamak ve uç hidroksi gruplarının aktifliğini göster-



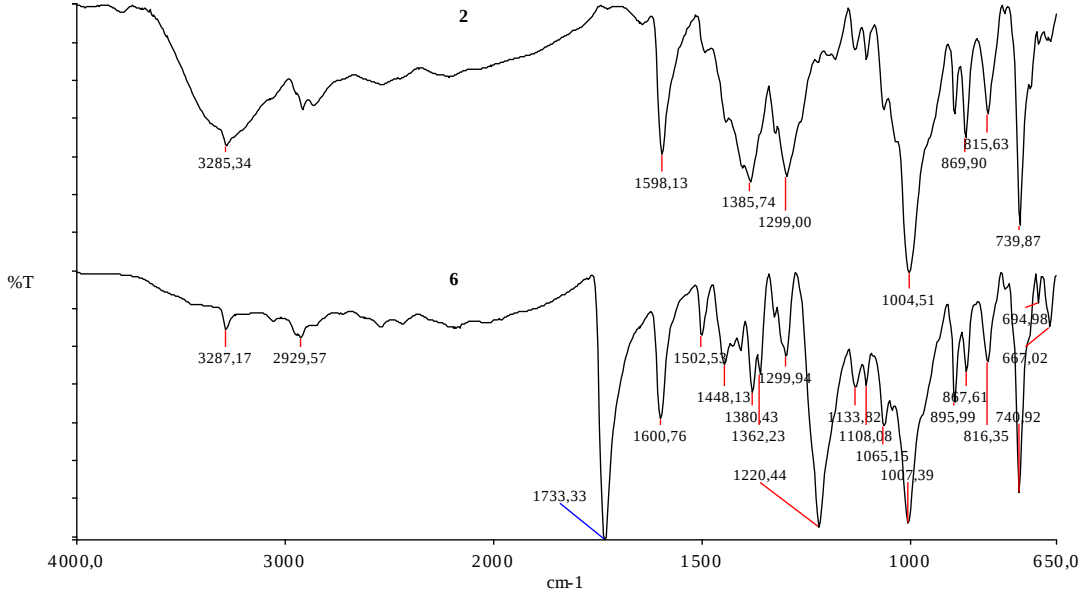
Şekil 6.7 : 2-5 bileşiklerine ait UV-vis spektrumları.

mektir. Bu amaçla 2-5 bileşikleri asetik anhidritle 24 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılmıştır. 2-5 bileşikleri reaksiyonun başlangıcında asetik anhidrit içinde çözünmezken zamanla çözülmeye başlamıştır ve reaksiyon ortamının rengi koyu mavi renge dönmüştür (Şekil 6.8). Asetik anhidritin fazlası vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı madde az miktarda kloroformda çözülerek süzölmüştür. Safılaştırılma işlemi, uygun yürütücü çözücülerde silikal jel ile kolon kromatografi uygulayarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tetrakis(asetoksietiltia)-ftalosiyenin bileşikler (6-9) kloroform, diklormetan ve THF gibi pek çok organik çözücüde yüksek çözünürlüğe sahiptir.



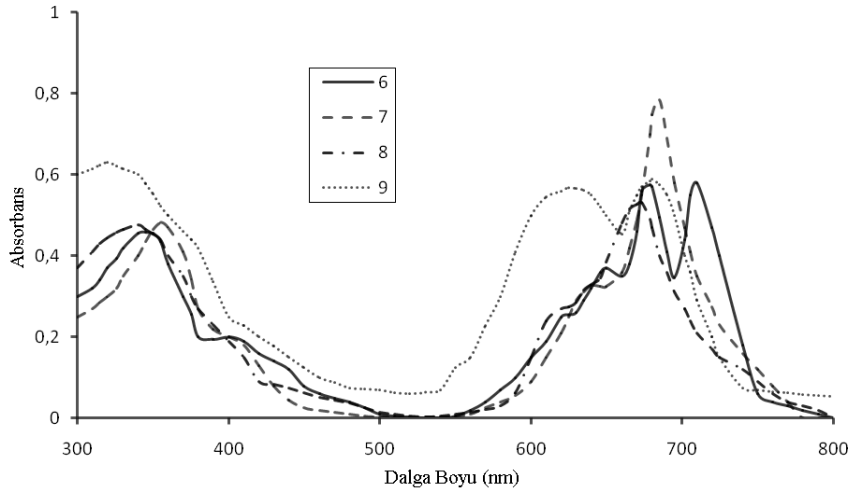
Şekil 6.8 : Tetrakis(asetoksietiltia) süstitüe ftalosiyeninlerin eldesi.

Tetrakis(asetoksietiltia)ftalosiyenin bileşiklerinin (6-9) FT-IR spektrumlarını, tetrakis(hidroksietiltia)ftalosiyenin bileşiklerinin (2-5) FT-IR spektrumlarından ayıran en önemli farklar, şiddetli bir şekilde 1735 cm^{-1} 'de C=O grubuna ve 1220 cm^{-1} 'de O-C=O grubuna ait titreşim piklerinin ortaya çıkmaları ve 3330 cm^{-1} bölgesinde ortaya çıkan yayvan OH pikinin kaybolmasıdır (Şekil 6.9).



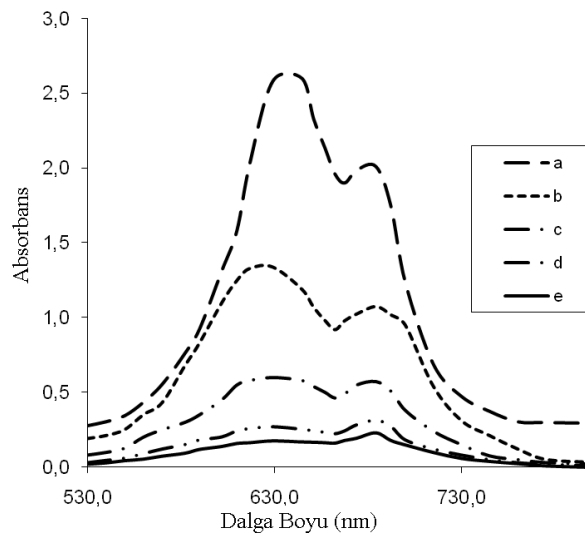
Şekil 6.9 : 2 ve 6 bileşiklerine ait FT-IR spektrumları.

Asetoksietiltia grubu içeren ftalosiyenin bileşiklerinin (6, 7 ve 9) ^1H NMR spektrumlarında OH grubuna ait 5,26–5,37 ppm arasındaki kimyasal kayma piklerin kayboldukları ve uç gruptaki alifatik CH_3 grubuna ait kimyasal kayma piklerin 2,05–2,19 ppm aralığında multipliket pikler olarak gözlenmiştir. Bu bileşiklerin ^1H NMR spektrumlarında bu yapılar için beklenen karakteristik kimyasal kaymalar net bir şekilde gözlenmiştir. LC/MS yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+2]^+$ piki 989,2' de, 7 bileşiği içinde yine aynı yöntemle alınan kütle spektrumunda $[\text{M}]^+$ piki 1049,1' de ve 9 bileşiği içinde yine LC/MS yöntemiyle alınan kütle spektrumunda $[\text{M}+1]^+$ piki 1043,9' da gözlenmiştir. Bu bileşiklerin UV-vis spektrumları incelendiğinde, ftalosiyenin yapıları için karakteristik olan B ve Q bandları belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Ayrıca metallsiz ftalosiyaninlere ait bir özellik olarak Q bandının ikiye yarılması 6 bileşiğinin D_{2h} simetrisinde olduğunun bir kanıtıdır. Metalli ftalosiyaninler için karakteristik Q bandları, 7 bileşiği için 689 nm' de, 8 bileşiği için 681 nm' de ve 9 bileşiği içinse 680 nm' de gözlenirken B bandları ise yaklaşık 360 nm civarında UV bölgede tespit edilmiştir (Şekil 6.10).

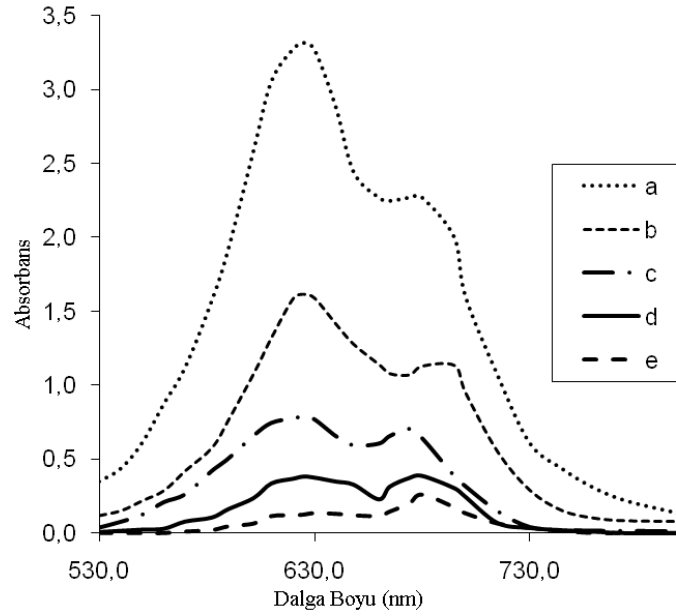


Şekil 6.10 : 6-9 bileşiklerine ait UV-vis spektrumları.

5 ve 9 bileşiklerinin UV-vis spektrumları incelendiğinde, diğer metalli ftalosiyanın bileşiklerinin UV-vis spektrumlarından farklı olan noktalar açık bir şekilde görülmüştür. 5 bileşiğinin DMF içerisinde alınan UV-vis spektrumda Q bandı 629 nm’ de ve 683 nm’ de, 9 bileşiğinin diklormetan içerisinde alınan UV-vis spektrumda Q bandı ise 626 nm’ de ve 680 nm’ de iki pik şeklinde ortaya çıkmıştır (Şekil 6.11 ve 6.12). 10^{-4} M’ dan daha yüksek konsantrasyonlarda agregasyon türlerine ait yüksek enerjili pikinin şiddeti artarken, monomerik türlere ait düşük enerjideki pikin şiddeti azalmıştır. 10^{-4} M’ dan daha düşük konsantrasyonlara gidildikçe bu olay tam tersine dönmüştür. 5 ve 9 bileşiklerinin Q bandların da gözlenen bu durum Ni^{+2} gibi d^8 metalli ftalosiyanınların mükemmel bir düzlemselliğe sahip olduklarının göstergesidir [96].



Şekil 6.11 : 5 bileşiğinin DMF içerisinde Q bandının konsantrasyon ile değişimi. (a- $1,72 \times 10^{-4}$ M, (b- $8,6$, c- $4,3$, d- $2,15$, e- $1,03 \times 10^{-5}$ M)



Şekil 6.12 : 9 bileşiğinin CHCl_3 içerisinde Q bandının konsantrasyon ile değişimi.
 ((a- $5,95$, b- $2,97$, c- $1,47$) $\times 10^{-4}$ M, (d- $7,45$, e- $3,82$) $\times 10^{-5}$ M)

6.3 Hidroksietiltia - Asetoksietiltia Grupları İçeren Ftalosiyanın Voltametik Özelliklerinin İncelenmesi

Döngüsel voltametri (CV), differansiyel pulse voltametre (DPV) ve kronoamperometri (CA) ölçümleri için yüzey alanı $0,071 \text{ cm}^2$ olan platin disk çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Potansiyel sabit tutulup akım değişimi zamana karşı ölçülmüştür. Yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrotu olarakta doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. SCE çift köprülü bir sistemle ayrı bir çözeltide tutulmuştur.

Metalloftalosiyanın redoks potansiyelleri halka ve metal merkez atomu üzerinde toplanmıştır [6]. Ftalosiyanın halkası anyon radikali oluşan bir elektronlu indirgenme veya kation radikali oluşan bir elektronlu yükseltgenme verebilir. Çizelge 6.1' de ilgili ftalosiyanın bileşiklerine ait elektrokimyasal parametreler verilmiştir.

Burada $\Delta E_{1/2}$, ilk indirgenme ile ilk yükseltgenme arasındaki potansiyel farkıdır. $\Delta E_{1/2}$ değeri metalsiz ftalosiyanın HOMO-LUMO' su arasındaki enerji boşluğu ile metalloftalosiyanın HOMO-LUMO' su arasındaki ilişkiyi göstermektedir. **2-9** bileşiklerinin birinci ve ikinci halka indirgenmeleri arasındaki ayırım, redoks inaktif metalli Pc' ler için yaklaşık $0,25 \text{ V}$ ile $0,35 \text{ V}$ arasında değişirken, CoPc bileşikleri içinse yaklaşık $0,60 \text{ V}$ ile $0,95 \text{ V}$ arasında değiştiği bulunmuştur. Bulunan bu

değerler ve $\Delta E_{1/2}$ değerleri, literatürde belirtilen redoks potansiyelli Pc bileşiklerinin ayrımını için bulunan değerler ile uyum içindedir [6].

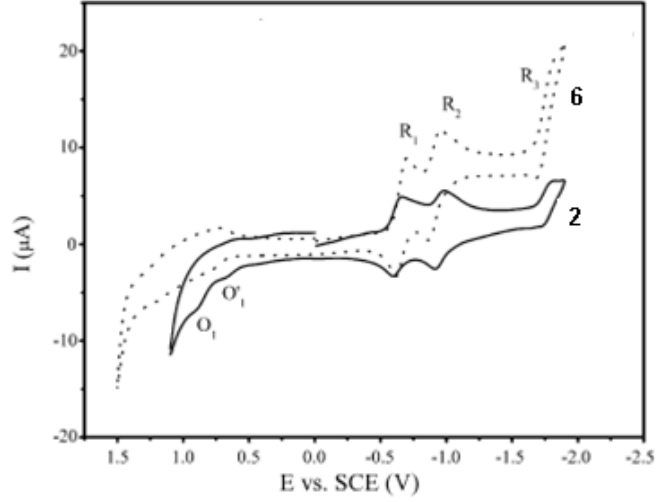
Çizelge 6.1 : 2-9 Bileşiklerine ait elektrokimyasal parametreler.

Bileşik	Halka Yükseltgenmesi	M^{II}/M^{III}	M^{II}/M^I	Halka İndirgenmesi	$\Delta E_{1/2}$
2	$E_{1/2}$	0,65 (0,88)		-0,63	-0,95 -1,77 -2,01 1,28
	ΔE_p (mV)	90		60	57 - -
	I_{pa}/I_{pc}			0,76	1,00 - -
3	$E_{1/2}$	1,54	0,76 (1,12)	-0,66	-0,91 -1,74 -2,09 1,42
	ΔE_p (mV)	-	-	75	85 92 -
	I_{pa}/I_{pc}	-	-	0,75	0,99 - -
4	$E_{1/2}$		0,77	-0,72 (-0,50)	-1,48 1,49
	ΔE_p (mV)				
	I_{pa}/I_{pc}				
5	$E_{1/2}$	1,43	0,63	-0,87 (-0,61)	-1,16 -1,79 -2,20 1,48
	ΔE_p (mV)				
	I_{pa}/I_{pc}				
6	$E_{1/2}$		0,78	-0,78	-1,10 -1,89 1,56
	ΔE_p (mV)		-	54	60
	I_{pa}/I_{pc}		-	0,88	0,83
7	$E_{1/2}$	1,66	0,72 (1,16)	-0,77	-1,04 -1,81 1,49
	ΔE_p (mV)			83	84 -
	I_{pa}/I_{pc}			0,98	0,75 -
8	$E_{1/2}$		1,00	0,43	-0,37
	ΔE_p (mV)	110	60	70	-1,29 -1,90 0,80
	I_{pa}/I_{pc}		1,00	0,99	72 115
9	$E_{1/2}$	1,67	0,80	1,20	-0,31 (-0,16)
	ΔE_p (mV)				-1,08 (-0,76)
	I_{pa}/I_{pc}				-1,28 -1,97 0,96

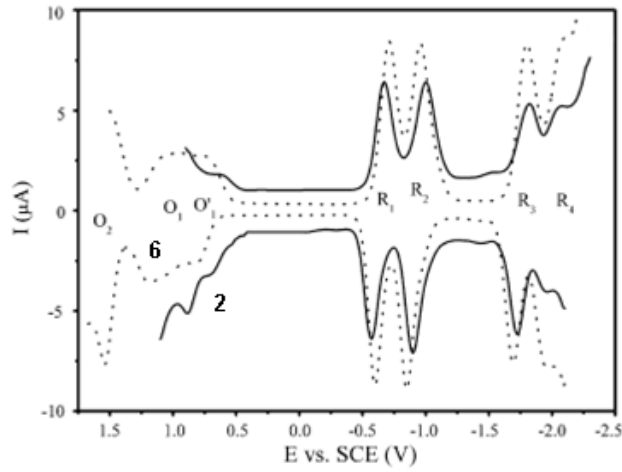
2-9 bileşiklerinin redoks potansiyelleri ile sübstitüent içermeyen Pc bileşiklerinin redoks potansiyelleri arasında 0,20 V ile 0,40 V arasında negatif potansiyele doğru bir kayma gözlenmiştir. Bunun sebebi tetra(hidroksietiltia) ve tetra(asetoksietiltia) komplekslerin elektron boşaltma etkisidir. Komplekslerin genel eğilimleri çok seyreltilmiş konsantrasyonlarda bile agregasyon göstermeleri yönündedir. Çözücüyü seyreltme sonucu agregasyon türlerine ilişkili pik akımın düştüğü gözlenmiş ve bu durum da komplekslerin agregasyon karakteri desteklemektedir. Tial-grupları içeren Pc bileşiklerinin çok düşük konsantrasyonda bile agregasyon gösterme yönünde eğilimi sahip oldukları bilinmektedir [88].

Şekil 6.13' de 2 ve 6 numaralı H_2P_C bileşiklerinin CV ve şekil 6.14' de DPV diyagramları gösterilmektedir. 2 bileşiği DMSO/TBAP çözücü karışımında dört adet tek elektronlu indirgenme ve bir adet tek elektron yükseltgenme verirken; 6 bileşiği ise DCM/TBAP çözücü karışımında dört adet tek elektron indirgenme ve iki adet tek elektron yükseltgenme vermektedir. H_2P_C bileşiklerinin literatürde bilinen

elektrokimyasal davranışlarına dayanarak, Şekil 6.13' deki tüm redoks çiftlerin kolayca H_2P_C halkasına ait olduğu söylenebilir [6].



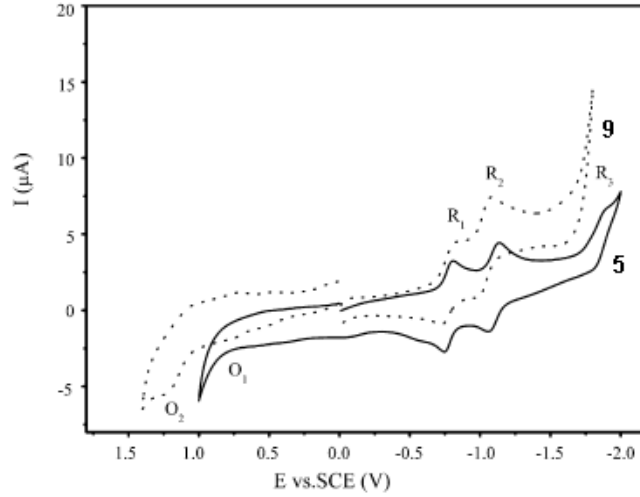
Şekil 6.13 : 2 ve 6 numaralı H_2P_C bileşiklerinin CV diyagramı.



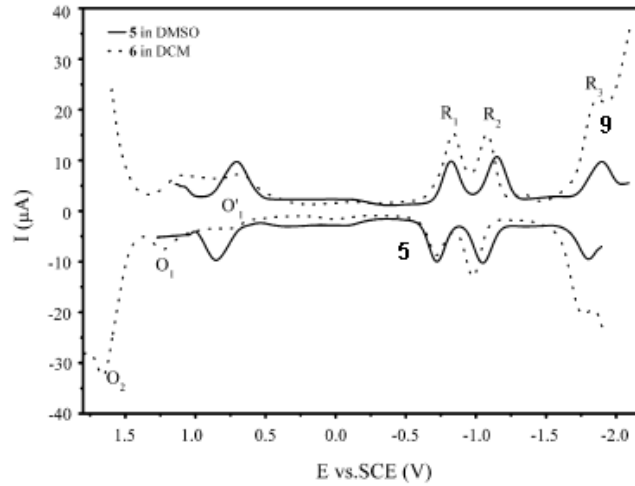
Şekil 6.14 : 2 ve 6 numaralı H_2P_C bileşiklerinin DPV diyagramı.

Bu bileşiklerin ilk yükseltgenme pikleri agregasyon sebebi ile ikiye ayrılmıştır. 2 ve 6 numaralı bileşiklerinin I_{pa}/I_{pc} değerleri birbirlerine yakındır ve tersinir elektron transferini düşündüren anyonik ve katyonik pik ayrımı (ΔE_p) değerleri sırasıyla 60mV ve 130mV olarak tespit edilmiştir. Bu tersinirlik ileri ve geri yöndeki DPV diyagramlarının benzerliği ile de ispatlanabilir (Şekil 6.14). Tarama hızı $10-500 \text{ mVs}^{-1}$ aralığında değiştirildikçe pik akımları, tarama hızlarının kare kökü oranında doğrusal olarak artmıştır. Buradan, 2 ve 6 H_2P_C bileşiklerinin tamamen difüzyon kontrollü davranış gösterdiklerini söyleyebiliriz [73].

ZnPc ve NiPc bileşikleri, çok benzer CV (Şekil 6.15) ve DPV (Şekil 6.16) yanıtları vermiştir. Bu yanıtlar redoks inaktif metal atomu içeren MPc bileşiklerinin CV ve DPV spektrumları ile uyushmaktadır [6, 73]. Her iki bileşikte negatif tarama potansiyel sırasında üç tersinir indirgenme çifti verirken, pozitif tarama potansiyel uygulandığında 5 bileşiği tek, 9 bileşiği iki adet yükseltgenme çifti vermektedir. NiPc bileşiklerinin literatür de iyi bilinen elektrokimyasal davranışlarına dayanarak, Şekil 6.15’ deki tüm redoks çiftlerin NiPc halkasına ait olduğu söylenebilir [89].



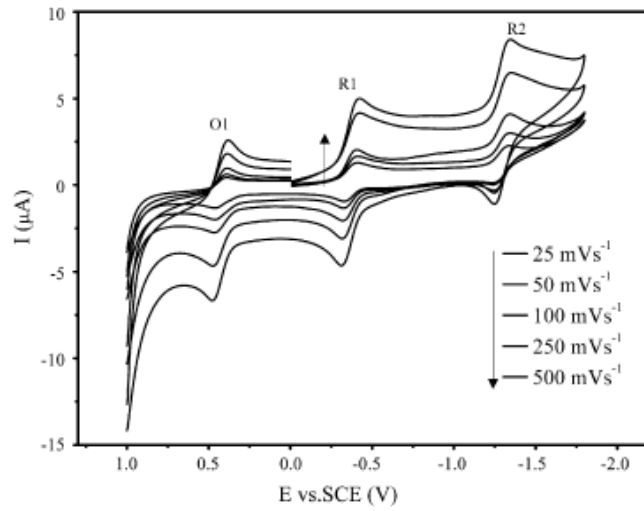
Şekil 6.15 : 5 ve 9 numaralı NiPc bileşiklerinin CV diyaqramı.



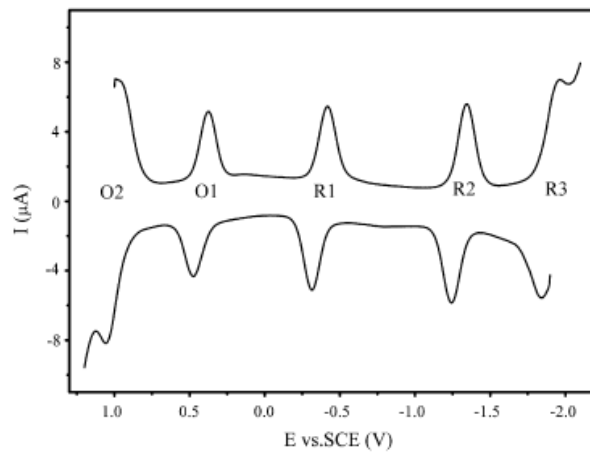
Şekil 6.16 : 5 ve 9 numaralı NiPc bileşiklerinin DPV diyaqramı.

Şekil 6.17’ de 4 numaralı CoPc bileşiğinin CV ve DPV diyaqramları gösterilmektedir. Bu bileşik DMSO/TBAP çözücü karışımlarında bir adet tek elektronlu yarı-tersinir yükseltgenme ve iki adet tek-elektron tersinir indirgenme süreci vermektedir. Ayrıca, DPV diyaqramında (Şekil 6.18) 0,99V’ da bir çift

yükseltgenme ve -1,93 V bir çift indirgenme açıkça görülmektedir. Bu diyagramlardan, ilk yükseltgenmenin 0,43 V' da ($\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$) ve ilk indirgenmenin de -0,37 V' da ($\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$) meydana geldiği, ayrıca diğer redoks çiftlerinin de literatürde bilinen CoPc halkasına ait bilgilere uygun olduğu söylenebilir [104]. Bu bileşiğe ait anyonik ve katyonik pik ayrımı (ΔE_p) değerleri tersinir prosesi destekleyecek bir şekilde 10-500 mVs^{-1} scan tarama hızı aralığında 60 mV ve 120 mV arasında değişmektedir. İleri ve geri yöndeki DPV diyagramlarının benzerliği tersinirliğin diğer bir ispatıdır. Tarama hızı değiştirildikçe, I_{pc} değerleri kare kökleriyle doğru orantılı olarak artmıştır. Buradan, 4 numaralı bileşiğin tamamen difüzyon kontrollü davranış gösterdiğini söyleyebiliriz.



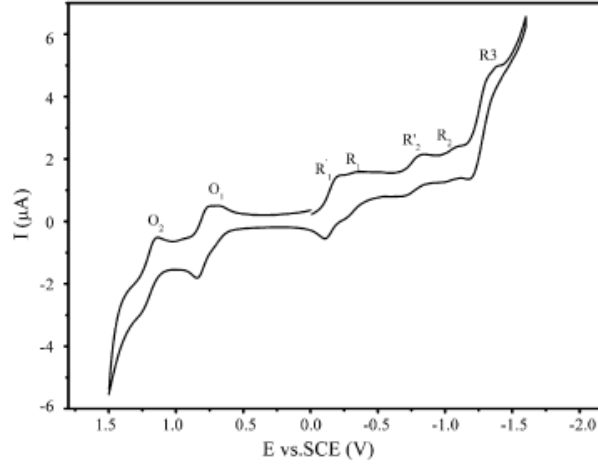
Şekil 6.17 : 4 numaralı CoPc bileşiğinin CV diyagramı.



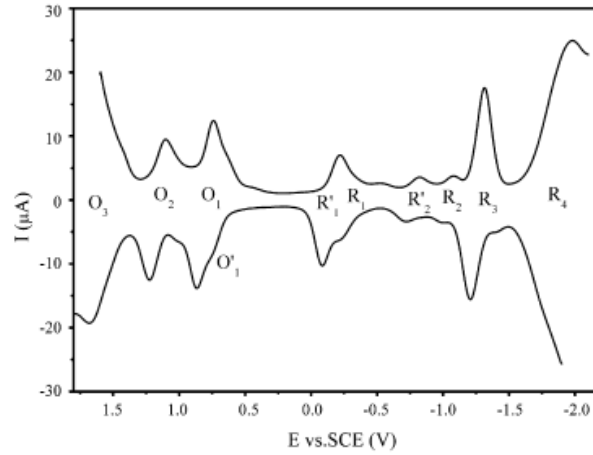
Şekil 6.18 : 4 numaralı CoPc bileşiğinin DPV diyagramı.

8 numaralı CoPc bileşiğinin DCM/TBAP çözücü karışımların alınan CV (Şekil 6.19) ve DPV (Şekil 6.20) diyagramlarında üç adet tek-elektronlu tersinir yükseltgenme ve

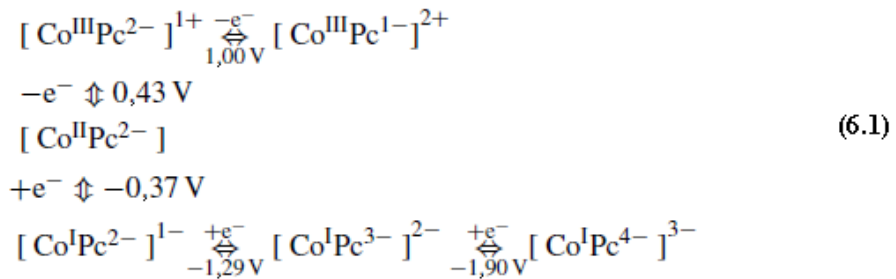
üç adet tek-elektron tersinir indirgenme süreci gözlenmektedir. Bu bileşiğin ilk indirgenmesi ($\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$) ve ikinci yükseltgenmesi ($\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$) sırasıyla -0.31V ve 1.20 V da gerçekleşmektedir ve kalan redoks çiftlerinin literatürde bilinen CoPc halkasına ait bilgilere uygun olduğu görülmektedir [90]. Bu bileşiğin ilk iki yükseltgenme pikleri DCM içerisinde agregasyon sebebi ile ikiye ayrılmıştır. Çözücüyü seyreltme sonucu agregasyon türleriyle ilişkili pik akımının düştüğü gözlenmiştir. Tahmini redoks prosesi denklem 6.1’ de verilmiştir.



Şekil 6.19 : 8 numaralı CoPc bileşiğinin CV diyagramı.



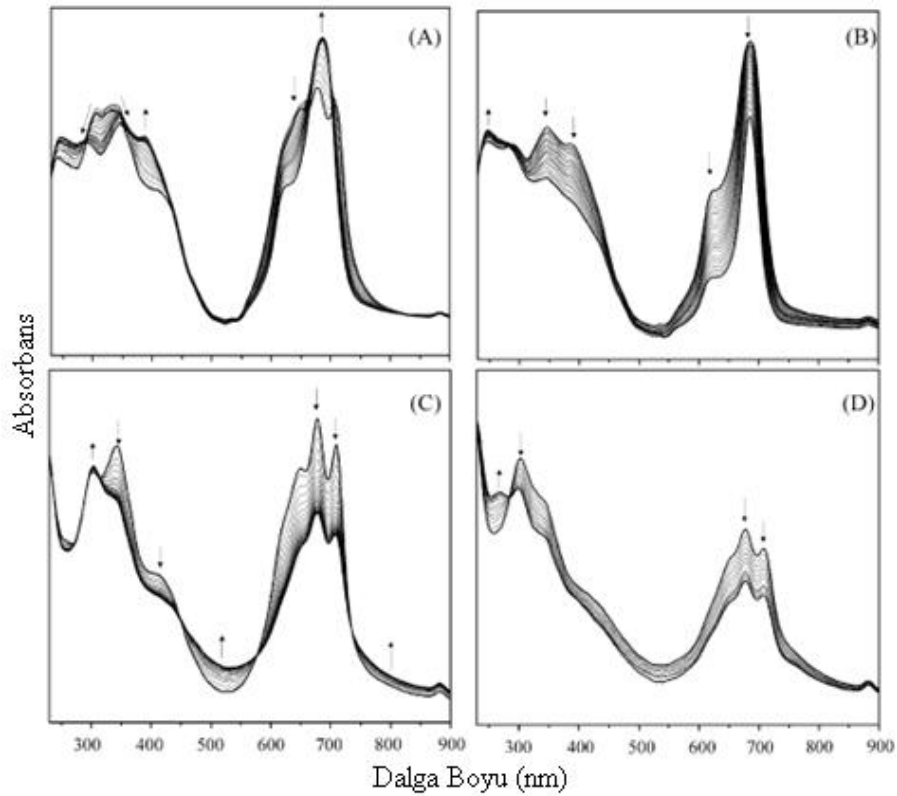
Şekil 6.20 : 8 numaralı CoPc bileşiğinin DPV diyagramı.



6.4 Hidroksietiltia - Asetoksietiltia Grupları İçeren Ftalosiyanınların Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Spektroelektrokimya çalışmaları 2-9 bileşiklerinin CV ve DPV spektrumlarında elde edilen sonuçları onaylamak için yapılmıştır. Spektroelektrokimyasal ölçümlerde üç elektrot içeren ince quartz spektroelektrokimyasal hücre, çalışma elektrodu olarak ince platin kafes tel, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrotu olarakta doymuş klomel eletrot (SCE) sistemi kullanılmıştır.

Şekil 6.21' de **6** bileşiğinin redoks potansiyellerinde, kontrollü potansiyele karşı UV spektrumundaki meydana gelen değişiklikler gösterilmektedir. **6** bileşiği D_{2h} simetrisine sahiptir. Bu yüzden 676 ve 710 nm'de iki keskin pik vermektedir. 646 nm' deki yüksek enerji pikleri, monomerlerin agregasyonu sonucu ortaya çıkmaktadır [91]. Çalışma elektrodu - 0,70V' da SCE' ye karşı polarize edildiğinde, $[H_2Pc^{2-}]$ tek-elektronlu indirgenmeye uğrar ve $[H_2Pc^{3-}]^{-1}$ anyonu oluşur. Bu olay şekil 6.13' deki R1 indirgenmesine tekabül etmektedir.



Şekil 6.21 : **6** bileşiğinin kontrollü potansiyele karşı UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler. (A) $E_{app} = -0,70$ V, (B) $E_{app} = -0,95$ V, (C) $E_{app} = 0,80$ V, (D) $E_{app} = 1,60$ V.

Sabit potansiyel uygulamasında $[H_2Pc^{2-}]$ 'nin indirgenmesi sırasında normal durumda ikiye ayrılmış şekilde olan Q bandı, değişerek 685 nm' de tek pik haline dönüşür (Şekil 6. 21A). Ayrıca, B2 bandının şiddeti azalarak 340 nm' den 350 nm' ye kırmızıya kayarken, B1 bandında şiddeti azalarak 300 nm' den, 290 nm' ye maviye kayar. Aynı zamanda, 646 nm' deki agregasyon piklerinde şiddetleri azalır. **6** bileşiği spektrumunda belirgin izobestik noktalar 288, 351, 664, ve 703 nm gözlenmiştir.

Rollmann ve Iwamoto [92] tetrasülfonatlı metallsiz ftalosiyanimlerle yaptıkları çalışmalarda tek-elektronlu indirgenme için benzer spektrumlar elde etmişlerdir. Q bandının tek pike dönmesinin nedeni, merkezi hidrojenlerin elektroliti destekleyen katyonlara bağlanması sonucu simetrinin D_{2h} ' dan D_{4h} ' a dönüşmesidir [93]. -0,95 V' da SCE' ye karşı sabit potansiyel uygulamasında $[H_2Pc^{3-}]^{-1}$ anyonu tek-elektronlu indirgenmeye uğrar ve $[H_2Pc^{4-}]^{-2}$ dianyonu oluşur. Bu olay şekil 6.13' deki R2 indirgenmesine tekabül etmektedir.

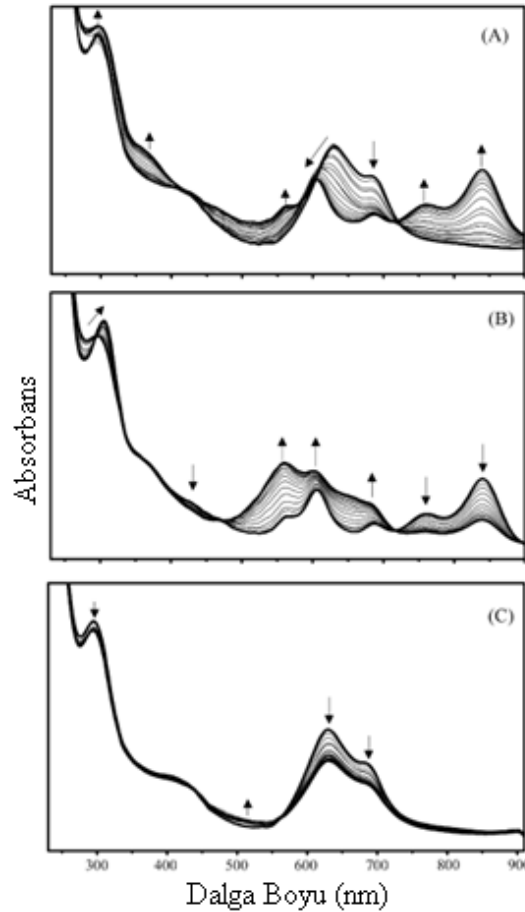
Şekil 6.21B' deki sabit potansiyele karşı spektroskopik değişiklikler neticesinde sadece B1 bandının şiddeti maviye kayarak arttığı, diğer bantların şiddetlerinin ise azaldığı ve sadece tek bir net izobestik nokta (286 nm) ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu uygulama sonucu bütün bantların şiddetlerinin azalması, $[H_2Pc^{4-}]^{-2}$ dianyonun indirgenmeden sonra bozunması sonucu oluşmuş olabilir [6, 73].

0,80V' da SCE' ye karşı UV-vis spektrumundaki değişiklikler, $[H_2Pc^{2-}]$ 'nin halka temelli yükseltgenme prosesi ile $[H_2Pc]^{1+}$ e yükseltgendiğini göstermektedir (Şekil 6.21C). Bu proses sırasında Q band bölgesindeki bütün bantların şiddetleri azalmış ve 500-600 nm arasındaki bantların şiddetleri ise artmıştır. Ayrıca, spektrumda, 447, 578 ve 735 nm' lerde belirgin izobestik noktalar ortaya çıkmıştır. $[H_2Pc]^{1+}$ katyonu daha fazla yükseltgenmeye tabi tutulduğunda spektrumdaki bütün piklerin şiddetlerinin azaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni bu potansiyelde oluşan katyonun bozunması olabilir (Şekil 6.21d).

NiPc (**5, 9**) ve ZnPc (**3, 7**) bileşikler i inaktif redoks merkeze sahip olduğu için benzer spektral değişim gösterirler. Bu sebepten bu bileşiklerin hepsini temsilen sadece **5** bileşiğinin sabit potansiyelde UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler incelenmiştir (Şekil 6.22). SCE' ye karşı sabit potansiyelde (indirgenme için -0,85 ve -1,30V ve yükseltgenme için 0,80V) UV-vis spektrumundaki değişikliklerden, bu

işlemler sırasında 5 bileşiğinin halka temelli elektron transferi gösterdiğini söyleyebiliriz. -0,85V' da sabit potansiyel uygulama sırasında 687 nm' deki Q bandının yerinden herhangi bir kayma olmaksızın şiddetinde azalma gözlenirken, 366, 560, 760 ve 840 nm' lerde yeni bantların ortaya çıktığı kaydedilmiştir. Aynı zamanda, 630 nm' deki agregasyon türlerine ait pikin şiddetindeki düşme ve 612 nm' ye mavi kayma gözlenmiştir. 612 nm pikin kaybolmaması indirgenme prosesi sırasında agregasyonun devam ettiğini göstermektedir.

Bu uygulama sırasında UV-vis spektrumunda, 417, 602 ve 723 nm' lerde belirgin izobestik noktalar ortaya çıkmış ve çözeltinin rengi yeşilden maviye dönüşmüştür. 560, 760 ve 840 nm yeni piklerin ortaya çıkması ve Q bandının yerinden herhangi bir kayma olmaksızın şiddetinin azalması, standart Pc halka temelli indirgenmeyi işaret etmekte ve CV' deki R1 potansiyelinde meydana gelen $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Ni}^{\text{II}}\text{Pc}^{3-}]^{1-}$ çiftinin oluşumunu destekler (Şekil 6.22A) [88].



Şekil 6.22 : 5 bileşiğinin kontrollü potansiyele karşı UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler. (A) $E_{\text{app}} = -0,85 \text{ V}$, (B) $E_{\text{app}} = -1,30 \text{ V}$, (C) $E_{\text{app}} = 0,85 \text{ V}$.

-1,30V' da sabit potansiyel uygulaması sırasında meydana gelen spektral değişimler mono anyonik türden dianyonik türe ($[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Pc}^{3-}]^{1-}/[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Pc}^{4-}]^{2-}$) geçiş olduğunu göstermektedir (R2) (Şekil 6.22B). Bu spektrumda da Q bandının yerinden herhangi bir kayma olmaksızın şiddetinin artması, 560, 760 ve 840 nm'lerde ortaya çıkan yeni piklerin şiddetlerinin azalması, standart Pc halka temelli indirgenmeyi işaret etmektedir. İzobestik noktalar 296, 476 ve 717 nm'lerde ortaya çıkmışlardır. UV-vis spektrumunda Q bandının şiddetinin artması dimerik türden, monomerik türe geçiş sebebiyle olabilir [6].

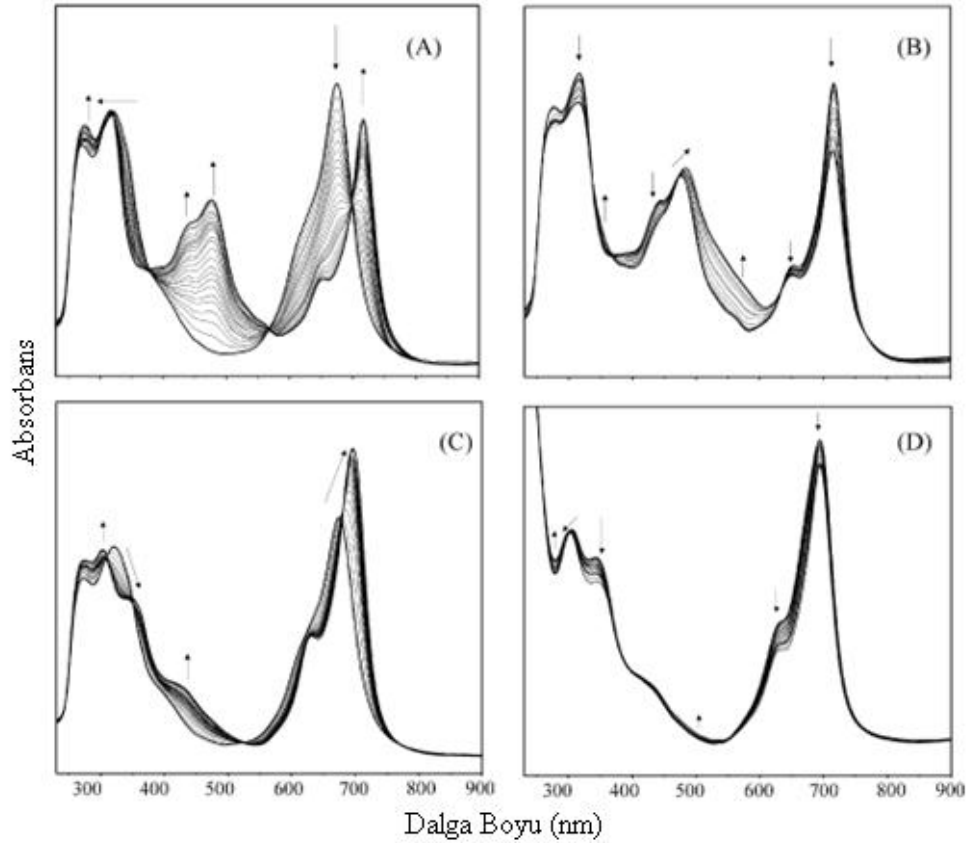
5 bileşiğinin yükseltgenmesi sırasında (Şekil 6.22C) absorpsiyon bandlarının hepsinin şiddetleri azalmış, yaklaşık 500 nm' de bulunan MLCT bölgesindeki absorpsiyon pikinin şiddetinde ufaksa olsa bir artış meydana gelmiştir. Bu yükseltgenme uygulaması sırasında, 438 ve 568 nm'lerde belirgin izobestik noktalar ortaya çıkmıştır. Spektrumda meydana gelen bu değişiklikler, MPc bileşiklerinin halka temelli yükseltgenmesi ve ardından yükseltgenen türlerin bozunmaya uğradığını göstermektedir [94].

Şekil 6.23' de 4 numaralı CoPc bileşiğinin DMSO/TBAP çözücü karışımları içerisinde, sahip oldukları redoks potansiyellerinde UV-vis spektrumlarında meydana gelen değişiklikler gösterilmiştir. Şekil 6.23A' da CV diyagramında R1 çiftine tekabül eden -0,50 V sabit potansiyeli altında UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler gösterilmiştir. 675 nm' deki Q bandı 718 nm' ye kayarken, sürekli indirgenme prosesi sebebiyle 440 ve 475 nm' de iki yeni band ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda, B bandı 334 nm' den 318 nm kaymıştır. Bu değişiklikler $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{1-}$ anyonunun oluşumu göstermekte ve CV diyagramında R1 redoks çiftinde $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{1-}$ değişiminin gerçekleştiğini tasdik etmektedir [95]. Bu proseste 324, 380, 560, 700 ve 777 nm'lerde belirgin izobestik noktalar ortaya çıkmış ve çözeltinin rengi mavimsi yeşilden sarıya değişmiştir.

Şekil 6.23B' de 4 numaralı CoPc bileşiğinin, ikinci indirgenme potansiyelinde UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler gösterilmiştir. Bu proses sırasında 718 nm' deki Q bandı ve 440 nm civarındaki bandların şiddetleri azalırken, 500-600 nm bölgesindeki bandların şiddetleri artmıştır. Aynı zamanda, 475 nm' deki bandın şiddeti kırmızıya kayma ile beraber az miktarda azalmıştır. R2 potansiyelinde meydana gelen bu spektral değişiklikler ftalosiyanın tipik halka temelli indirgenmesini gösterir. Bu proseste 334, 370, 470, 635 ve 770 nm'lerde belirgin

izobestik noktalar ortaya çıkmış ve çözeltinin rengi sarıdan kırmızıya değişmiştir. Bu spektroskopik veriler, CV de R2 çiftinde $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{1-}/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{3-}]^{2-}$ dönüşümünün gerçekleştiğini teyit eder [95].

Şekil 6.23C' de $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]$ çözeltisine, Q1 prosesine tekabül eden potansiyel uygulandığında UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler gösterilmiştir. 694 nm' deki Q bandının şiddeti artarken, bu band 694 nm' den kırmızıya kaymıştır. Yükseltgenme prosesi devam ederken 437 nm' de yeni bandlar ortaya çıkmıştır. B bandı şiddeti azalmasıyla beraber 321 nm' den 348 nm' ye kırmızıya kaymıştır ve 300 nm' de yeni bir band gözlenmiştir. Bu uygulamada 310, 350, 527 ve 678 nm' lerde belirgin izobestik noktalar ortaya çıkmış ve çözeltinin rengi mavimsi yeşilden sarıya değişmiştir. Spektrumda meydana gelen bu değişiklikler, CoPc bileşiklerinin metal temelli yükseltgenmeye uğradığını göstermektedir [73, 95]. Şekil 6.23C' de UV-vis spektrumunda görünen değişiklikler, CV diyagramında da ortaya çıkan $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{2-}]^{+}$ dönüşümünün gerçekleştiğini teyit etmektedirler.



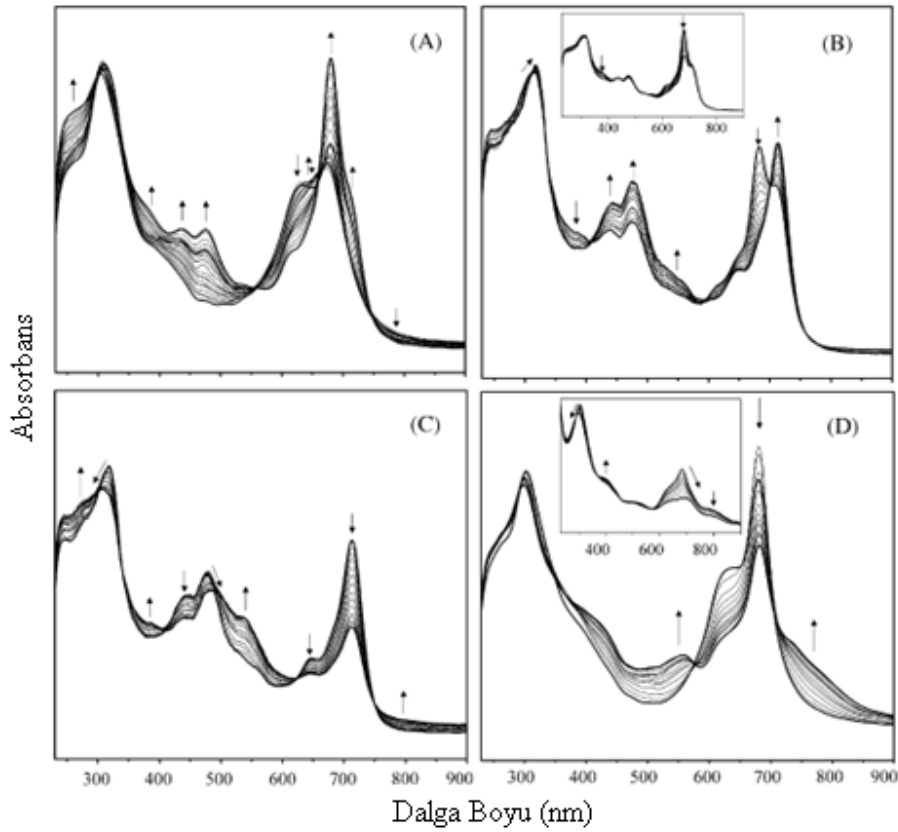
Şekil 6.23 : 4 bileşiğinin kontrollü potansiyelle karşı UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler. (A) $E_{\text{app}} = -0,50$ V, (B) $E_{\text{app}} = -1,35$ V, (C) $E_{\text{app}} = 0,50$ V, (D) $E_{\text{app}} = 1,50$ V.

Şekil 6.23D' de $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{2-}]^+$ kationunun sonraki yükseltgenmesi gösterilmektedir. Bu yükseltgenme prosesi sırasında Q bandının şiddeti herhangi bir kayma gerçekleşmeksizin azalırken, MLCT bölgesindeki bandların şiddetleri hafifçe artmıştır. Bu yükseltgenme prosesi sırasında meydana gelen spektral değişimler halka yükseltgenme prosesinin gerçekleştiğini ve $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{1-}]^{2+}$ redoks çiftinin oluşumunu gösterir [6].

Şekil 6.24' de 8 numaralı CoPc bileşiğinin DCM/TBAP çözücü karışımları içerisinde, gösterdikleri sabit redoks potansiyellerinde UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler gösterilmiştir. CV diyagramında R1 redoks çiftine tekabül eden -0,60 V sabit potansiyeli altında UV-vis spektrumunda iki belirgin değişiklik meydana gelmiştir. Bu değişiklikler Q bandının 680 nm' den 670 nm' ye maviye kayması ile beraber şiddetinin azalması ve 650 nm bölgesindeki agregasyon türlerine ait bandın şiddetinin artmasıdır. Aynı zamanda 435, 478 ve 712 nm' lerde yeni bandlar gözlenmiştir. Bu noktadan sonra Q bandının şiddeti artmaya ve tekrar 680 nm' ye kırmızıya kaymaya başlamış ve 435, 478 ve 712 nm' deki yeni bandların şiddetleri artmıştır. Son olarak, 380 nm' de yeni bir absorpsiyon bandı ortaya çıkmıştır. UV-vis spektrumunda meydana gelen bu değişiklikler bu potansiyelde metal merkezli indirgenme oluştuğunu (Şekil 6.24A) belirtir. Bu uygulamada 297, 560, 660 ve 747 nm' lerde belirgin izobestik noktalar ortaya çıkmıştır ve çözeltinin rengi mavimsi yeşilden sarıya değişmiştir. Spektrumda meydana gelen bu değişiklikler, CV diyagramında R1 redoks potansiyelinde olduğu gibi $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{1-}$ redoks çiftinin oluşumunu teyit eder. $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{1-}$ anyonun -1,30 V' da halka temelli redoks indirgenmesi sonucu daha ileri bir indirgenme olayının meydana geldiği ve agregasyonun azaldığını bulunmuştur. Bu işlem sırasında başlangıçta, 680 nm' deki Q bandının ve 386 nm' deki bandın şiddetleri kayma olmaksızın azalmış, diğer bandların şiddetleri ise hemen hemen hiç değişmeden kalmıştır (Şekil 6.24B'nin iç şekil). Prosesin ilerleyen aşamalarında aynı potansiyelde 435, 476 ve 712 nm' lerdeki bandların şiddetleri artmış, 386 ve 680 nm' deki bandlar tamamen kaybolup, 550 nm' de yeni bir band ortaya çıkmıştır (Şekil 6.24B). Bu prosese ait UV-vis spektrumunda 310, 412, 590, 700 ve 757 nm' lerde belirgin izobestik noktalar ortaya çıkmıştır. Bu değişiklikler, CV' deki R2 potansiyeli sırasında meydana gelen $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{1-}/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{3-}]^{2-}$ redoks çifti dönüşümünü tasdik etmektedir. Şekil-6.24C' de $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{3-}]^{2-}/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{4-}]^{3-}$ dönüşümünün gerçekleştiği R3 redoks süreci sırasında

meydana gelen UV-vis spektral değişiklikleri gösterilmektedir. Bu işlem sırasında başlangıçta, 712 nm’ deki Q bandının şiddeti kayma olmaksızın azalmış ve 540 nm’ de yeni bir absorpsiyon bandı ortaya çıkmıştır. Ayrıca, 435 nm’ deki absorpsiyon bandının şiddeti azalırken, 476 nm’ deki absorpsiyon bandı 490 nm’ ye kaymış ve şiddeti azalmıştır. Bu spektral değişiklikler halka temelli redoks prosesini işaret etmektedir [96].

Şekil 6.24D’ de CoPc bileşiğinin Q1 yükseltgenme potansiyeli uygulama süreci sırasında UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler gösterilmektedir. Bu potansiyel uygulaması sırasında, Q bandının şiddeti kayma olmaksızın azalmış ve 556 nm ve 780 nm’ de yeni absorpsiyon bandları ortaya çıkmıştır. Bu değişiklikler $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{1-}]^{1+}$ redoks çifti dönüşümünün gerçekleştiğini göstermektedir. Belirgin izobestik noktalar 294, 353, 576 ve 710 nm’ lerde ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.24 : 8 bileşiğinin kontrollü potansiyele karşı UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler. (A) $E_{\text{app}} = -0,60$ V, (B) $E_{\text{app}} = -1,30$ V, (C) $E_{\text{app}} = -1,50$ V, (D) $E_{\text{app}} = 0,85$ V.

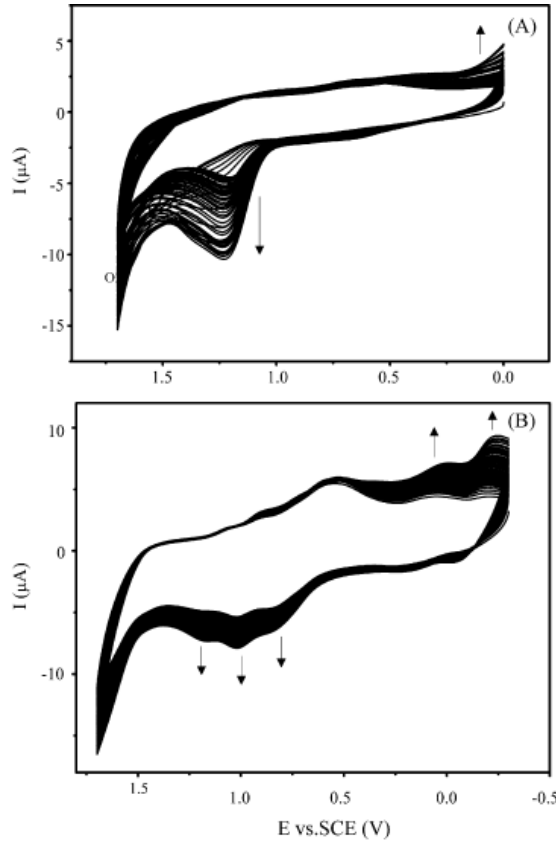
Bu uygulama sırasında, 630 nm’ deki agregasyon türlerine ait absorpsiyon bandının ortaya çıkması ve bu bandın şiddetinin artması, mono ve dimer türler arasında

dengein kurulduğunu göstermektedir. Oluşan bu mono katyonların daha ileri yükseltgenmeye uğraması, metal merkezinin yükseltgendiğini göstermektedir [96]. Çünkü, Q bandının şiddetindeki azalmayla beraber 680 nm' den 697 nm' ye kırmızıya kayma gözlenmesi ve 405 nm' de yeni bir bandın ortaya çıkması $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{1-}]^{1+}/[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{1-}]^{2+}$ redoks çifti dönüşümünün gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 6.24D iç şekil). Bu proses spektrada 288, 373, 580 ve 750 nm' llerde belirgin izobestik noktalara sebep olmaktadır.

6.5 CoPc (8) ve NiPc (9) Bileşiklerinin Elektrokaplama Ölçümleri

Elektrokaplama ölçümleri sırasında çalışma elektrodu olarak camımsı karbon elektrotu (GCE) kullanılan CV tekniğinden yararlanılmıştır. GCE üzerinde oluşan ince filmin gelişimini gözlemlemek için DCM/TBAP elektrot sistemini içeren CV tekniğini çok sayıda tekrarlanmıştır. Bu tekrarlar sonucunda ürün olarak modifiye GCE/MPc elektrotu elde edilmiştir.

Tial-grubu içeren bileşiklerin çalışma elektrodunun üzerine kolayca kaplandığı iyi bilinmektedir [97]. Tial-grubu içeren bileşiklerin kolayca agrege olma eğilimleri, kendi kendine düzenlenen tek tabaka gibi ince filmlerin fabrikasyonu açısından yararlı bir özelliktir. Bu sebepten, bu bileşiklerin elektrokatalitik aktifliklerini elektrokimyasal açıdan incelemek için bu bileşikleri çalışma elektrodu üzerine kaplanmasına çalışılmıştır. CoPc (8) ve NiPc (9) bileşiklerinin GCE elektrodu üzerine adsorpsiyonu, bu bileşiklerin DCM/TBAP elektrolit çözeltisinin içerisinde sabit 0,1 Vs⁻¹ de çok tekrardan oluşan tarama işlemi ile başarılmıştır (Şekil 6.25). 9 bileşiğinin elektrokaplanması sırasında, 1,26 V' daki dalga, negatif alana kayma ile beraber kaplamanın arttığını işaret etmektedir (Şekil 6.25A). 8 bileşiğinin elektrokaplanması sırasında 1,10 V ve 0,81 V' lardaki dalgalar kaplamanın arttığını işaret ederken (Şekil 6.25B) 1,13 V, 0,1 V ve -0,15 V' da yeni dalgalar oluştuğu gözlenmiştir. Meydana gelen bu değişimler elektrodun yüzeyinde elektro aktif bir tabakanın oluştuğunu göstermektedir [98]. Modifiye edilmiş elektrotlar GCE/NiPc ve GCE/CoPc olarak adlandırılacaktır.



Şekil 6.25 : 8 (B) ve 9(A) bileşiklerinin potansiyodinamik elektrodepolanma grafiği.

6.6 CoPc (8) ve NiPc (9) Bileşiklerinin Elektrokatalitik Ölçümleri

Elektrokataliz işlemleri için CV ve CA teknikleri kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak modifiye GCE/MPc elektrotları, yardımcı elektrot olarak spiral platin tel, referans elektrotu olarak doymuş klorel elektrot (SCE), destekliyiçi elektrot olarak 0,1 mol.dm⁻³ NaCl içeren fosfat tampon çözelti sistemi kullanılmıştır.

Ftalosiyanın bileşiklerinin sulu çözelti içersinde alınan elektrokatalitik ölçümleri, SCE' ye karşı 0,0 V ve -1,5 V aralığında tersinir veya yarı-tersinir difüzyon kontrollü olarak çoklu indirgenmiş çiftlerin oluşumunu içeren prosese göre gerçekleştiği ve bu durumun bütün ftalosiyanın bileşikleri için geçerli olduğu bulunmuştur. Ftalosiyanın bileşiklerin bu özellikleri, onların sulu çözelti içersinde proton indirgenmesi için elektro katalizör olarak kullanılabileceklerini göstermektedir. Elektrokatalitik ölçümler CV ve CA teknikleri kullanılarak, değişik pH' lara sahip fosfat tampon çözeltisi içersinde, ftalosiyanın ile modifiye edilmiş çalışma elektrotları (GCE/MPc) varlığında gerçekleştirilmiştir. Proton indirgenme potansiyelleri CV tekniği ile sabit indirgenme potansiyelinde, proton indirgenmesi sırasında oluşan yük geçiş miktarı

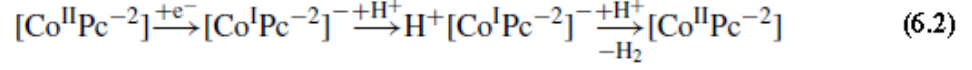
ise CA tekniği kullanılarak çalışılmıştır. Modifiye ve yalın elektrot arasındaki proton indirgenme potansiyel farkları ($\Delta E_{p,c}$), proton indirgenmesi sırasında modifiye ve yalın elektrot arasında oluşan akım oranları ($I_{p,c(m)}/I_{p,c(b)}$) ve dönüşüm sayısı (TN) çizelge 6.2’ de verilmiştir. GCE/CoPc elektrodu, GCE yalın elektrot ve GCE/NiPc elektrodu ile karşılaştırdığımız zaman, GCE/CoPc elektrodun açık bir şekilde daha pozitif potansiyele kayma ve daha geniş akım yoğunluğuna sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum, GCE/CoPc elektrodun H^+ indirgenme prosesi için daha fazla aktiviteye sahip olduğunu işaret etmektedir.

Çizelge 6.2 : Modifiye ve yalın elektrot arasındaki elektrokatalitik ölçüm verileri.

Modifiye-Yalın Elektrot		pH							
		1,5	2,4	3,8	5,6	6,6	7,7	9,4	10,8
GCE/NiPc (9)-GCE	$\Delta E_{p,c}/V$	5	7	15	40	65	62	41	35
	$I_{p,c(m)}/I_{p,c(b)}$	1,2	1,1	2,0	3,3	2,7	3,2	2,1	2,2
	TN	2,4	2,7	4,7	5,4	4,2	4,5	2,2	0,95
GCE/CoPc (8)-GCE	$\Delta E_{p,c}/V$	55	52	43	55	80	105	100	110
	$I_{p,c(m)}/I_{p,c(b)}$	15,7	9,9	9,8	14,4	13,7	14,5	17,5	25,2
	TN	10,0	7,3	8,1	9,9	9,8	8,0	11,9	9,3

Şekil 6.26A’ da gösterildiği gibi pH 1,5’ de GCE elektrodu üzerinde indirgenme prosesi -0,96V’ da başlarken, GCE/CoPc elektrodu üzerinde indirgenme prosesi -0,91V’ da başlamıştır. GCE/CoPc elektrodun proton indirgenme prosesinde akım ilişkisi, diğer elektrotlara nazaran oldukça yüksektir. Hidrojen indirgenmesi için elektrokatalitik reaksiyondaki amaç, çalışma elektrotunun potansiyelinin azaltılması ile indirgenme potansiyelinin azalması ve aynı potansiyelde yüksek akım elde etmektir [99].

Potansiyeldeki artış ve GCE/CoPc elektrodun üzerinde proton indirgenme akımının artması, CoPc’ nin proton indirgenmesi açısından daha yüksek aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. CoPc türevlerinin redoks reaksiyonları, proton indirgenmesine karşı elektrokatalitik aktiviteyi etkileyen önemli faktörlerdir. GCE/CoPc elektrodun CV diyagramında (Şekil 6.25A) katyonik dalga -0,36 V’ da tespit edilmiştir. Bu potansiyelde $[Co^{II}Pc^{2-}]/[Co^{I}Pc^{2-}]$ dönüşümü gerçekleşmiştir. Bu dalgayı proton indirgenmesi tarafından oluşan -0,91 V’ daki çok geniş bir dalga takip etmektedir. Bu iki redoks prosesi için tahmini reaksiyon mekanizması denklem 6.2’ de verilmiştir.

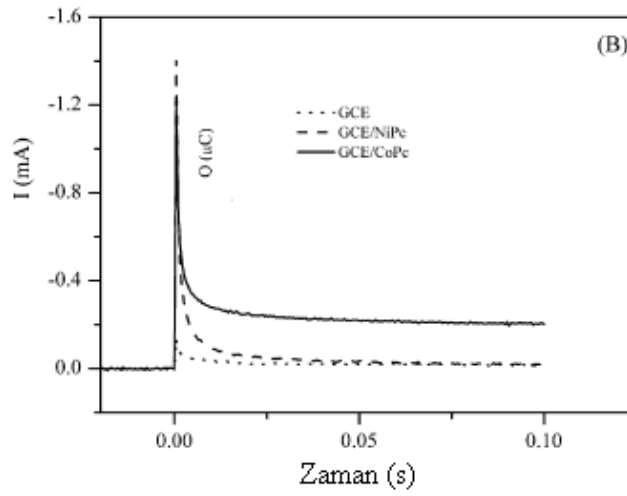
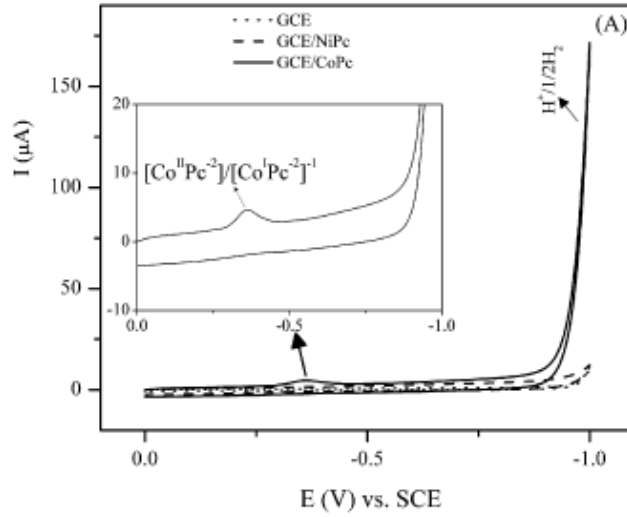


Bu reaksiyon mekanizması 3 basamaktan oluşmuştur. İlk basamak $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]$ dönüşümünün gerçekleştiği indirgenme reaksiyonudur. İkinci basamak, protonlama basamağı ve son basamak ise deprotonlanmış indirgenmiş türlerin olduğu proton indirgenmesi basamağıdır. $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]$ indirgenme prosesinde reoksidasyon dalgasının olmaması (Şekil 6.26A iç şekil) proton indirgenme mekanizmasındaki protonlanma prosesinin hız belirleme basamağı olduğunu göstermektedir.

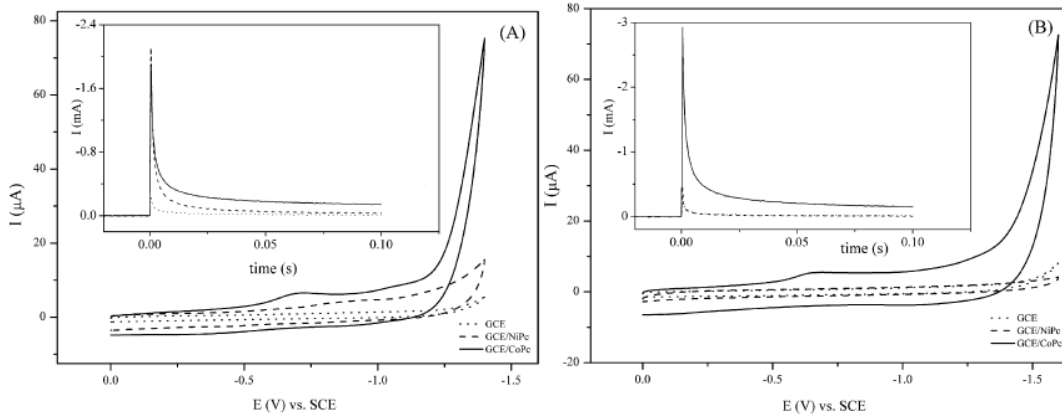
$[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]$ anyonu, proton indirgenme basamağında normalde tekrar yükseltgenmeye uğrar ve böylece $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]$ çifti, ters tarama sırasında anyonik çifte sahip olmaz. Bu bilgiler bize proton indirgenme prosesinin, ilk indirgenmiş tür olan $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]$ anyonu tarafından katalizlendiğini gösterir [100]. Çözeltinin asitliği arttığı zaman $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]$ dönüşümüne ait redoks dalgası ile proton indirgenme prosesinin potansiyel farkının arttığı ve neticesinde katalitik aktivitenin azaldığı tespit edilmiştir. Bu potansiyel fark proton indirgenmesinden önce de protonasyona sebep olmakta ve katalitik aktiviteyi azaltmaktadır. Diğer bir sebepte indirgenmiş anyonik bileşiğin sahip olduğu zayıf baz karakteridir.

Asidik şartlarda bu anyon denklem 6.2' deki gibi protonu bağlayabilir. Çözeltinin bazlığı arttığı zaman katalitik aktivitenin tekrar arttığı tespit edilmiştir (Şekil 6.27B). Bu olayın sebebi mono anyonik yapı bazik şartlarda tekrar indirgenmeye uğrayarak $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{3-}]^{2-}$ redoks çifti dönüşümünün gerçekleşmesidir. Oluşan dianyonik yapının ikinci protonu CoPc bileşiğinin katalitik aktivitesini arttırmış olabilir. İkinci veya üçüncü indirgenmiş CoPc bileşiklerinin proton indirgenme prosesini sübstitüent grupların yapısına bağlı olarak katalizleyebildiği literatürde geçmektedir [101].

Şekil 6.26 ve şekil 6.27' de GCE/NiPc elektrodunun katalitik aktivitesinin GCE/CoPc elektrodunun katalitik aktivitesinden daha düşük olduğu görülmektedir. Katalitik aktiviteler arasındaki bu fark bu iki bileşiğin redoks mekanizmaları arasındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. CoPc bileşikleri metal temelli indirgenme gerçekleştirirken, NiPc bileşikleri halka temelli indirgenme gerçekleştirmektedir. Metal temelli indirgenme mekanizması proton indirgenme prosesin de çok önemli rol oynamaktadır.



Şekil 6.26 : Karşılaştırmalı CV (A) ve CA (B) diyagramları. pH = 1,5.



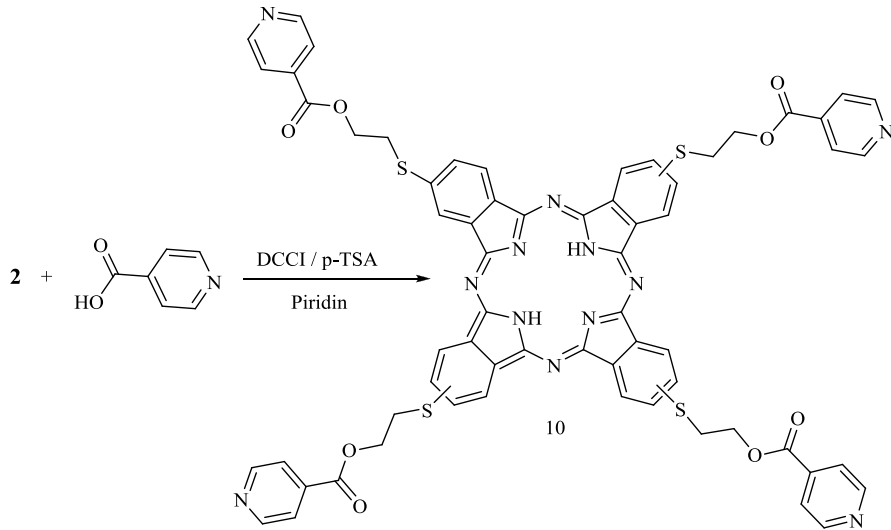
Şekil 6.27 : Karşılaştırmalı CV ve CA diyagramları. (A) pH = 6,6 (B) pH = 9,4.

Sonuç olarak voltametrik ve spektroeletrokimyasal çalışmalar, H_2Pc , $ZnPc$ ve $NiPc$ bileşiklerinin halka temelli, difüzyon kontrollü, çoklu elektronlanmış ve tersinir/yarı tersinir redoks prosesleri verirlerken, $CoPc$ bileşiğinin hem metal temelli hem de

halka temelli, difüzyon kontrollü, çoklu elektronlanmış ve tersinir/yarı tersinir redoks prosesleri verdiğini göstermiştir. CoPc bileşiğinin sahip olduğu bu özellikler sulu ortamda proton indirgenme prosesinde bu bileşiklerin kullanımına imkan tanımaktadır. Elektro katalitik çalışmalar ise GCE/CoPc elektrodunun elektro indirgenmiş $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]$ mono anyonu veya $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{3-}]^{2-}$ dianyonu vasıtasıyla proton indirgenme prosesini katalizlediği bulunmuştur. Ayrıca çözeltinin pH' sınırın da katalitik proton indirgenme prosesini son derece etkilediği de tespit edilmiştir.

6.7 Piridin Gruplu Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmanın ikinci kısmında her bir benzo ünitesi üzerinde hidroksietiltia grubu içeren yeni ftalosiyanın bileşiklerinin, supramoleküler yapıya sahip ftalosiyanınların eldesi için başlangıç bileşiği olabileceğini göstermek amaçlı olarak öncelikle piridin uçlu ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiş ve bu bileşik vanadilasetonat kompleksi ile etkileştirilerek dört çekirdekli supromoleküler yapıya sahip yeni bir supramolekül bileşik elde edilmiştir. Ayrıca sentezlenen piridin uçlu bu ftalosiyanın bileşiği iyodametan (CH_3I) ile muamele edilerek kuaternerize suda çözünür ftalosiyanın bileşiği elde edilmiştir.



Şekil 6.28 : Tetrakis(4-piridoksietiltia)ftalosiyanınin (10) eldesi.

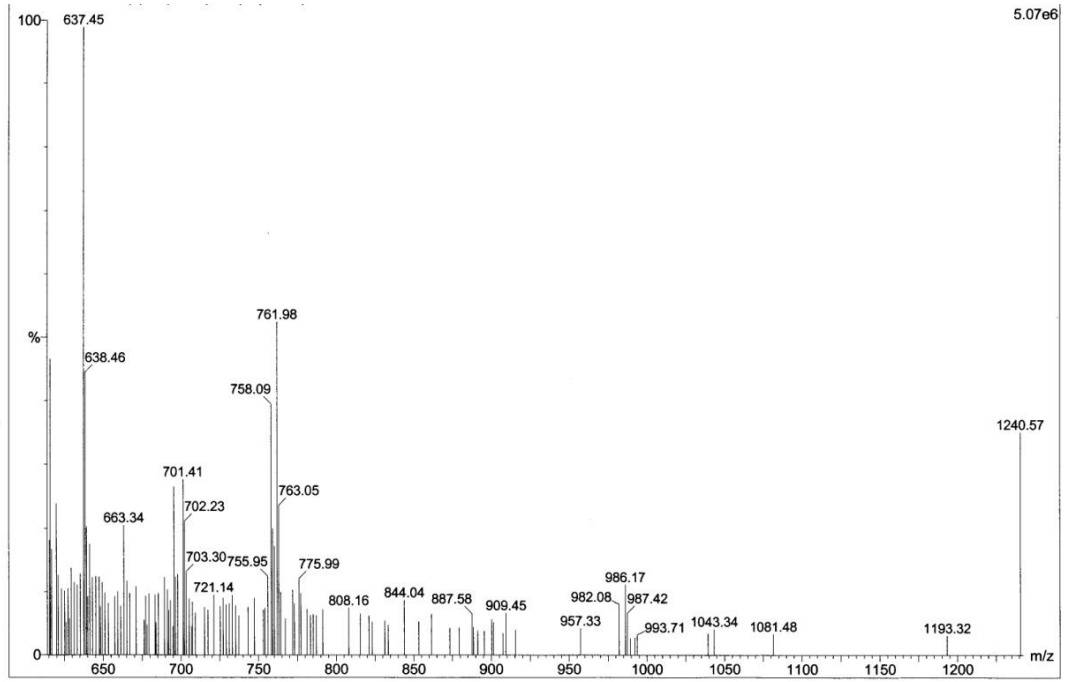
Bu amaçla, öncelikle metalsiz tetrakis(hidroksietiltia)ftalosiyanın (2) bileşiği, piridin-4-karboksilikasit ile DCCI ve p-toluensulfonik asit varlığında esterleştirilerek tetrakis(4-piridoksietiltia)ftalosiyanın (10) bileşiği elde edilmiştir. Reaksiyon yukarıda sayılan karışımın piridin içerisinde oda sıcaklığında 48 saat karıştırılması

ile gerçekleştirilmiştir. Bu esterleştirme reaksiyonunda DCCI ester bağının oluşumunu kolaylaştırmak için kullanılmıştır. Disikloheksilüre yan ürünü, katı maddenin etanol ile 0°C’ de 6 saat karıştırılıp süzülmesiyle uzaklaştırılmıştır (Şekil 6.28) [102, 103]. Sentezlenen **10** bileşiği kloroform, diklormetan ve THF gibi pek çok organik çözücünde oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptir. İçerdikleri metallerin piridin uç grupları ile koordinasyona girme ihtimaline karşı metalli ftalosiyanin bileşikleri esterleşme reaksiyonları sırasında tercih edilmemiştir. Bu tip ftalosiyanin yapılarının çözünürlükleri hem düşüktür, hem de piridin uçlarının metale koordine olması sebebiyle vanadil bis(asetilasetonat) kompleksi ile koordinasyonu tam olarak gerçekleşmemektedir.

10 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3080 cm⁻¹’ de aromatik CH, 2962-2926 cm⁻¹’ de alifatik CH, 1724 cm⁻¹’ de -C=O ve 1220 cm⁻¹’ de O-C=O simetrik ve asimetrik gerilme pikleri gözlenmiştir. Maddenin d-CHCl₃ içersinde alınan ¹H NMR spektrumunda, piridin grubuna ait protonlar 8,69 ppm’ de geniş singlet pik olarak, ftalosiyanin halkasının içinde bulunan -NH grubuna ait protonlar ise - 6,05 ppm’ de geniş singlet pik olarak gözlenmiştir. ¹H NMR spektrumunda gözlemlenen diğer pikler bu yapı için beklenen karakteristik kimyasal kayma piklerine uymaktadır. Bileşiğin FAB-MASS yöntemiyle alınan kütle spektrumunda 1240,57’ de [M+1]⁺ moleküler iyon piki gözlenmektedir. Moleküler iyon pikinin dışında molekül bölünmelerine karşılık gelen piklerde C₅H₅N ([M-79]⁺), 2 C₅H₅N ([M-158]⁺) gözlenmiştir (Şekil 6.29).

10 numaralı bileşiğin kloroform içersinde alınan UV-vis spektrumunda Q bandı beklenildiği şekilde 676 nm ve 709 nm’ de ikiye ayrılmış bir halde çıkmaktadır. Bu metalsiz ftalosiyaninler için simetri azalması nedeniyle karakteristik bir durumdur. Aynı bileşiğin B bandı ise 345 nm civarında UV bölgede tespit edilmiştir.

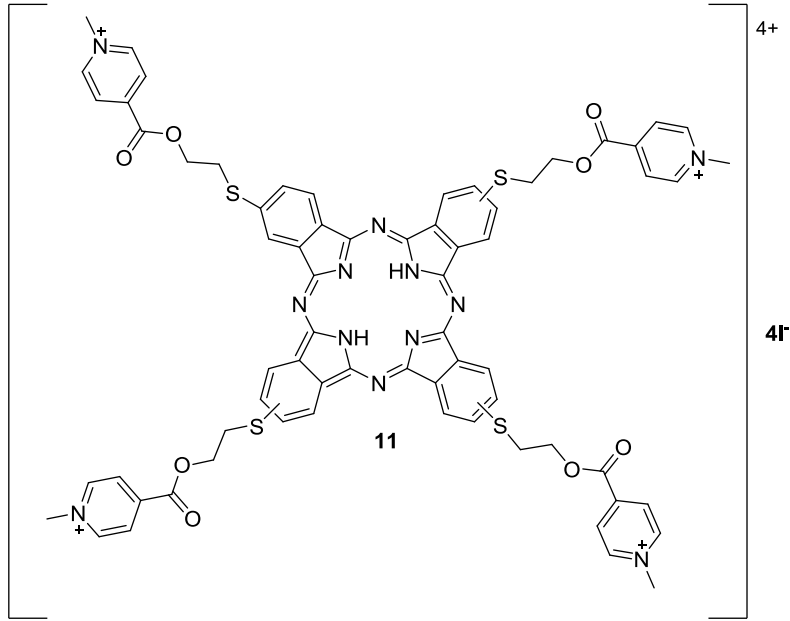
Piridin uçlarının reaktifliğini göstermek açısından öncelikle bu yapı kuartenize edilmiştir. Tetrakatyonik ftalosiyanin (**11**), **10** bileşiğinin iyodametan (CH₃I) varlığında kloroform içersinde karanlık ortamda 24 saat boyunca karıştırılmasıyla elde edilmiştir (Şekil 6.30). Saflaştırma işlemi ise çeşitli organik çözücülerle yıkama işlemi ile gerçekleştirilmiştir.



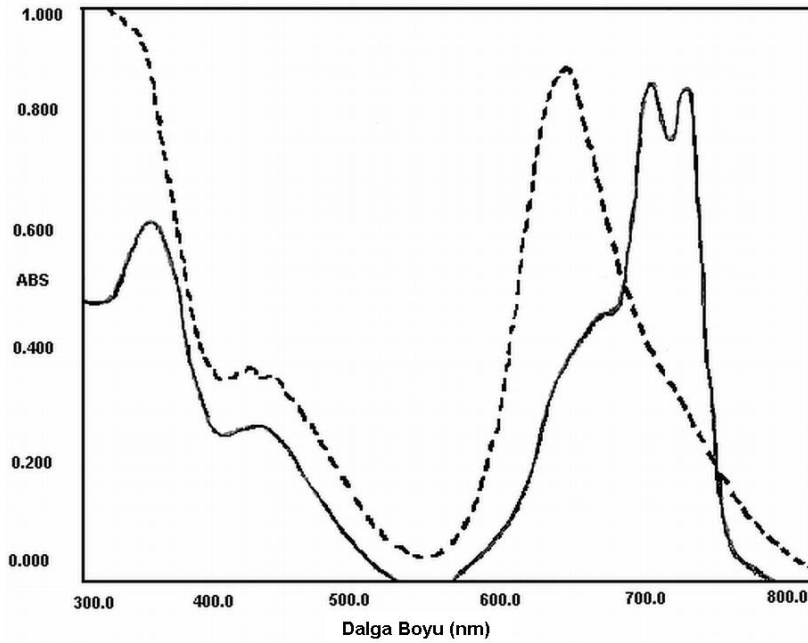
Şekil 6.29 : 10 bileşiğine ait kütle spektrumu.

Ürün DMSO gibi polar çözücülerde çok iyi çözünmekteyken su içerisinde çözünen bileşik zamanla çökmektedir. Bu olayın sebebi ester grubunun zamanla su içerisinde hidroliz olmasıdır. Suda çözünürlüğün bu şekilde sınırlı olması, **11** bileşiğin PDT terapi gibi öncelikle suda tam çözünürlük gereken prosesler de kullanımı açısından çokta uygun olmadığını göstermektedir. **11** bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3286 cm^{-1} de -NH , 3040 cm^{-1} de aromatik CH, $2913\text{-}2946\text{ cm}^{-1}$ de alifatik -CH , 1728 cm^{-1} de -C=O ve 1274 cm^{-1} de O-C=O gruplarına ait simetrik ve asimetrik gerilme pikleri gözlenmiştir.

11 numaralı bileşiğin DMSO içerisinde alınan UV-vis spektrumda Q bandı beklenildiği şekilde 688 nm ve 712 nm de ikiye yarılmış bir halde çıkarken, H_2O içerisinde alınan UV-vis spektrumda Q bandı yüksek enerji bölgesinde geniş tek bir pik şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu olay, ftalosiyanın su gibi polar çözücülerde son derece yüksek aggregasyon özelliğine sahip olmaları ile açıklabilir (Şekil 6.31) [104].



Şekil 6.30 : Tetra-katyonik ftalosiyanin (**11**) bileşiğinin yapısı.

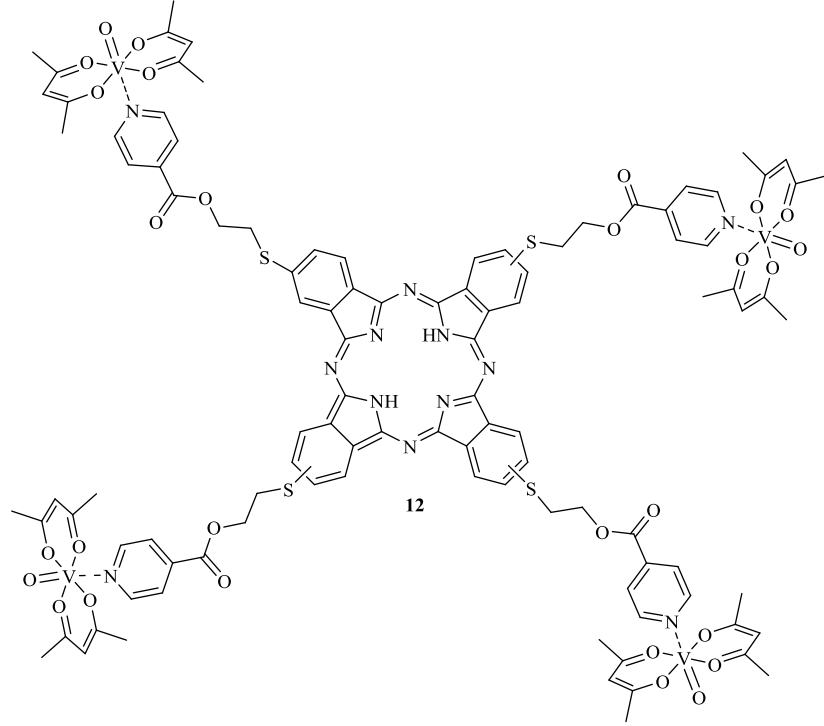


Şekil 6.31 : **11** bileşiğine ait H₂O (kesik çizgi) ve DMSO (düz çizgi)’ da alınan UV-vis spektrumları.

Çalışmanın bu kısmının asıl hedefi ftalosiyanin molekülünden başlayarak supramoleküler yapıya sahip moleküllerin sentezidir. Belirgin bir geometri ve büyüklüğe sahip supramoleküler sistemlerin eldesi için ftalosiyanin bileşiği kullanışlı ve çok yönlü yapı bloğu desteği sağlamaktadır. Periferik konumda N-donör gruplar içeren ftalosiyanin çekirdeği sonrasında değişik geçiş metalli kompleksler ile koordinasyona girip supramoleküler sistemlerin eldesi açısından son derece

kullanışlıdır. Vanadil bis(asetilasetonat) kompleksinin ($\text{VO}(\text{acac})_2$) boş koordinasyonu ve piridin uç grubunun donör elektronlarını göz önüne alarak, bu iki bileşiğin non-kovalent etkileşim özellikleri ftalosiyanın çekirdekli supramoleküler sistemlerin eldesine imkan tanımıştır [105-107].

Tetranükleer supramoleküler ftalosiyanın (**12**) eldesi için tetrakis(4-piridoksietiltia)-ftalosiyanın (**10**) ve vanadil bis(asetilasetonat) kloroform içersinde 24 saat boyunca kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında karıştırılmıştır. 24 saat sonunda çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra sırası ile soğuk hekzan ve dietileter ile yıkanarak saflaştırılmıştır (Şekil 6.32). **12** bileşiği kloroform, diklormetan, THF, DMF, DMSO, piridin gibi organik çözücülerde çözünmektedir.

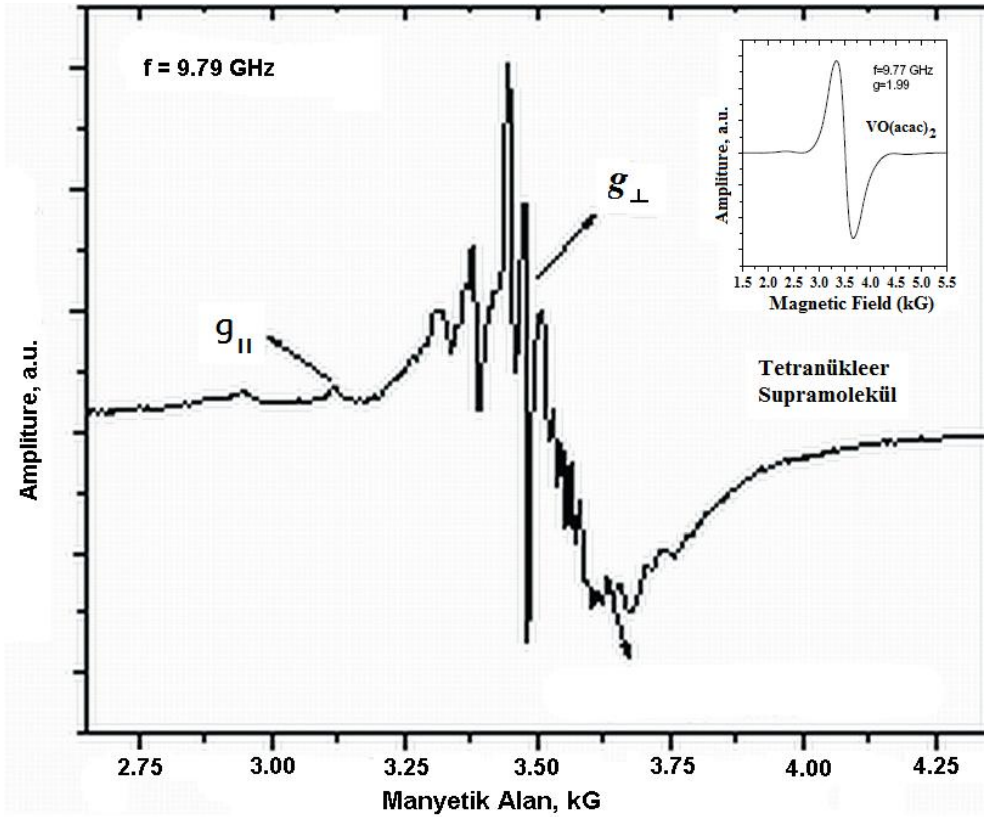


Şekil 6.32 : Dört çekirdekli supramoleküler ftalosiyanın (**12**) bileşiğinin yapısı.

12 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 1520 cm^{-1} ve 1579 cm^{-1} de asetilasetonat' a ve 993 cm^{-1} de $\text{V}=\text{O}$ grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme pikleri ortaya çıkmıştır.

12 bileşiğin LC/MS yöntemiyle alınan kütle spektrumunda $2321,2\text{ [M+Na]}^+$ da gözlenen mol piki önerilen yapıyı desteklemektedir. Moleküler iyon pikinin dışında vanadil bis(asetilasetonat) gruplarının ayrılmalara karşılık gelen piklerde $2\text{ VO}(\text{acac})_2\text{ ([M-530]}^+)$, $3\text{ VO}(\text{acac})_2\text{ ([M-795]}^+)$, $4\text{ VO}(\text{acac})_2\text{ ([M-1060]}^+)$ kütle spektrumunda gözlenmiştir. **12** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında gözlemlenen pikler bu yapı için beklenen karakteristik kimyasal kayma piklerine uymaktadır.

12 numaralı bileşiğin kloroform içersinde alınan UV-vis spektrumda Q bandı ile **10** numaralı bileşiğin Q bandı arasında belirgin bir fark gözlenememiştir. Ftalosiyanin bileşiklerine ait Q bandlarının tetrapiröl çekirdeğinin aggregasyonuna karşı son derece hassas olduğu bilindiği halde, periferel piridin gruplarının kompleksleşmesinin Q bandını fazla etkilememesi, vanadil bis(asetilasetonat) kompleksinin ftalosiyanin çekirdeği kadar şiddetli B ve Q bandı absorpsiyonuna sahip olmaması ile açıklanabilir. **12** bileşiğinin toz formunda çekilen X-band EPR spektrumu şekil 6.33’ de gösterilmektedir.



Şekil 6.33 : **12** bileşiğinin ait X-band EPR spektrumu.

EPR spektrumu, Lande spliting faktörlü, $g_{\perp} > g_{\parallel}$, eksenel simetrik paramanyetik merkezli metaller için karakteristik ve anisotropik eğriler içermektedir. Spektrumun merkez bölgedeki dikey kısmı belirgin sekiz pik içermektedir. Paralel kısım ise, düşük alan bölgesinde belirgin üç hyperfine pik içermektedir. Dikey kısımdaki sekiz belirgin pik, Pc kompleksindeki V^{4+} iyonunun nükleer spini ile manyetik elektronun elektronik spini arasındaki etkileşim sebebiyle oluştuğu tahmin edilmektedir [108].

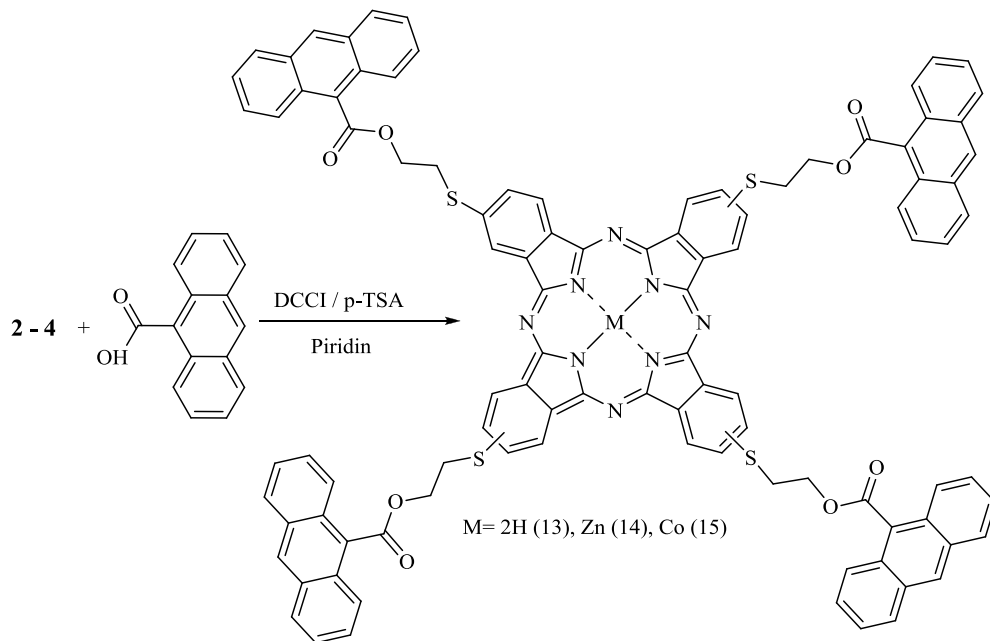
12 bileşiğini üzerine yapılan EPR çalışmasının asıl amacı vanadil bis(asetilasetonat) kompleksi ile periferel piridin gruplarının koordinasyona girip girmediğini

kontroldür. Vanadilbis(asetilasetonat) kompleksinin koordinasyona girmeden önceki EPR spektrumu ile **12** bileşiğinin EPR spektrumu karşılaştırıldığı zaman VO(acac)₂ molekülünün oktahedral yapıya ve tekli eksenel simetriye dönüştüğü tespit edilmiştir. Burada vanadilbis(asetilasetonat) kompleksinin bir kısmının koordinasyona girmemesinin mümkün olduğu düşünülebilir. Eğer vanadilbis(asetilasetonat) kompleksinin büyük bir kısmı piridin grubu ile koordinasyona girmeseydi, vanadilbis(asetilasetonat) kompleksinin başlangıçtaki EPR spektrumuna benzer bir spektrum elde edilmesi beklenirken [107, 109] vanadilbis(asetilasetonat) kompleksinin başlangıçtaki EPR spektrumunu ile **12** bileşiğinin EPR spektrumu arasındaki belirgin farklar koordinasyonun büyük bir ölçüde gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 6.33). **12** bileşiğinin EPR spektrumundan vanadilbis(asetilasetonat) kompleksinin, donör piridin gruplarıyla koordine olup supramoleküler bir yapı oluşturduklarını söyleyebiliriz.

6.8 Antrasen Gruplu Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

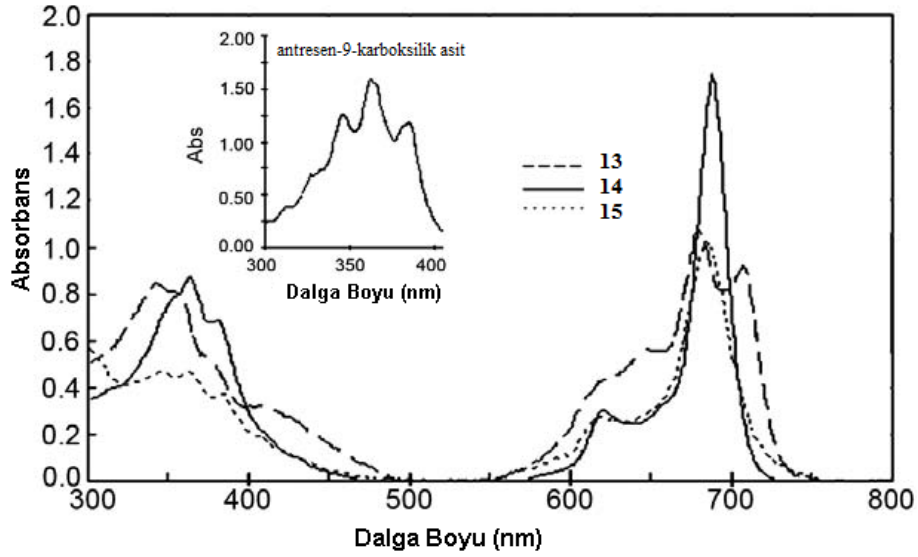
Bu çalışmada son olarak antrasen grubunu içeren yeni metalli ve metalsiz ftalosiyanın türevlerinin sentezi, ftalosiyanın çekirdeğindeki metallerin floresans emisyon spektrumlarının şiddeti üzerine etkisinin incelenmesi ve antrasen grupları ile ftalosiyanın çekirdeği arasındaki enerji transfer olayının incelenmesi amaçlanmıştır. Antrasen grubu, termal kararlık göstermesi ve anten vazifesi görerek enerjiyi daha uzun dalga boyuna kaydırabilme özelliğine sahip olması sebebiyle bu kısımda tercih edilmiştir [110]. Antrasen grubunu içeren yeni metalli ve metalsiz ftalosiyanın türevlerinin sentezi için **10** bileşiğinin sentezi için uygulanan sentez yöntemine benzer bir proses izlenmiştir. İlk olarak **2-4** numaralı bileşikler antrasen-9-karboksilikasit ile disikloheksilkarbodiimit (DCCI), toluen-p-sülfonik asit varlığında kuru piridin içerisinde azot atmosferi altında 70 °C' de 72 saat boyunca karıştırıldı (Şekil 6.34). Piridin çözücüsü vakum altında uzaklaştırılmıştır ve mavi katı üründen, kloroformda çözünen ve çözünmeyen kısımlar birbirlerinden ayrılmıştır. Bu işlemden sonra kloroformda çözünen kısım soğuk etanol içerisinde 6 saat süre ile karıştırılarak sikloheksilüre yan ürünü ortamdan uzaklaştırılmıştır. Daha ileri bir saflaştırma, kolon kromatografisi ile **13** (H₂Pc) bileşiği için önce aseton ikinci olarak THF/DMF (3:1) çözücü karışımı, **14** (ZnPc) ve **15** (CoPc) bileşikleri içinse ilk olarak kloroform ikinci olarak THF/DMF (4:1) çözücü karışımları kullanılarak silika

içersinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin (**13-15**) yapıları ^1H NMR, FAB-MASS, UV-vis gibi spektral tekniklerle aydınlatılmaya çalışılmıştır.



Şekil 6.34 : Tetakis(9-antrasenoksietiltia)ftalosiyaniin süstitüe ftalosiyaniin bileşiklerinin sentezi.

13-15 bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında -C=O pikleri 1715 cm^{-1} , de ve O-C=O pikleri $1192\text{-}1197\text{ cm}^{-1}$ de simetrik ve asimetrik gerilme pikleri olarak gözlenmiştir. Ayrıca $3060\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ de aromatik ve alifatik -CH gerilme pikleri gözlenmiştir. Son olarak **2-4** bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında gözlemlenen -OH gerilme piklerinin kaybolması da oluşan yapıyı desteklemektedir. Hidroksietiltia süstitüe **2-3** bileşiklerinin ^1H NMR spektrumları ile antrasenoksietiltia süstitüe **13-14** bileşiklerinin ^1H NMR spektrumları arasındaki en belirgin fark $5,26\text{ ppm}$ de oluşan -OH protonlarına ait kimyasal kayma piklerinin yok olması ve antrasen gruplarındaki aromatik protonlara ait kimyasal kayma piklerinin $8,66\text{-}8,49\text{ ppm}$ de ortaya çıkmasıdır. **13-14** bileşiklerinin ^1H NMR spektrumlarında gözlemlenen diğer kimyasak kayma pikler önerilen ftalosiyaniin bileşiklerinin yapıları için beklenen karakteristik kimyasal kayma piklerine uymaktadır. Bu bileşiklerin FAB-MASS yöntemiyle alınan kütle spektrumlarında $1637,8\text{ [M+2]}^+$ da gözlenen kütle piki **13** bileşiği için, $1699,3\text{ [M]}^+$ ve $1700,1\text{ [M+1]}^+$ de gözlenen mol pikleri **14** bileşiği için, $1693,3\text{ [M+1]}^+$ de gözlenen mol piki ise **15** bileşiği için önerilen yapıları desteklemektedir.



Şekil 6.35 : 13-15 bileşiklerine ait UV-vis spektrumları.

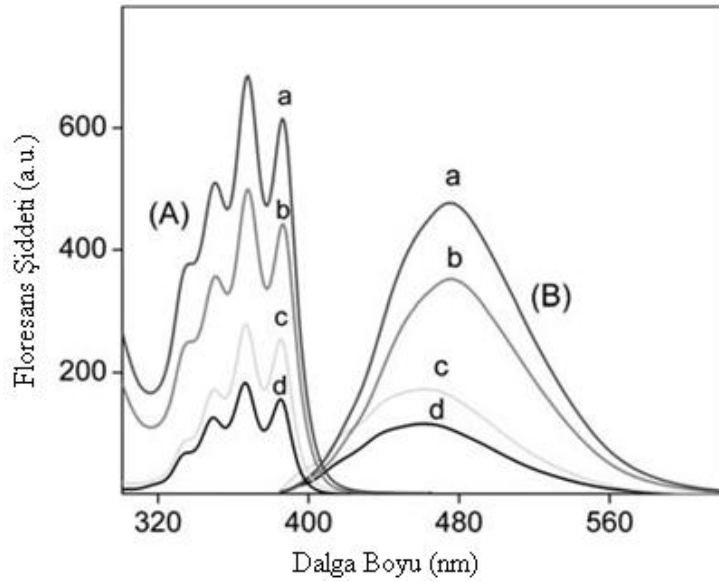
13-15 bileşiklerini, DMF içersinde alınan UV-vis spektrumları beklendiği şekilde biri 300-400 nm’ de B bandı bölgesinde diğeri 600-700 nm’ de Q bandı bölgesinde olmak üzere iki kuvvetli absorpsiyona sahiptirler (Şekil 6.35). **13** numaralı bileşiğin Q bandı beklenildiği şekilde 685 nm ve 710 nm’ de ikiye yarılmış bir halde ortaya çıkmaktadır. **2-5** bileşiklerinin UV-vis spektrumlarının B bandları ile **13-15** bileşiklerinin UV-vis spektrumlarının B bantları karşılaştırıldığı zaman belirgin farklar kolayca gözlemlenebilir. **13-15** bileşikleri B bandı bölgesinde 360 nm ve 380 nm’ de antrazen gruplarının yapıya katılması sonucu iki yeni omuz ortaya çıkmıştır. Ayrıca **13-15** bileşikleri, **2-5** bileşiklerine kıyasla daha şiddetli Q bandları vermekte oldukları da ilgili bileşiklerin UV-vis spektrumlarında gözlenmiştir.

6.9 Antrazen Gruplu Bileşiklerinin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

Antrazenoksietiltia süstitüe **13-15** bileşiklerinin floresans özelliklerini incelemek için DMF içersinde bu bileşiklerin ve antrazen-9-karboksilikasit’in floresans uyarılma spektrumu çekilmiştir (Şekil 6.36A). Bu çalışmada sadece kobalt ve çinko metallerinin seçilmesi bu iki metalin tam zıt floresans karakter göstermeleridir. Kobalt metali floresans etkinliğini azaltırken, çinko metali floresans etkinliği arttırmaktadır. Şekil 6.36’ de görüldüğü üzere antrazen gruplarının ftalosiyanın çekirdeğe bağlanması ile uyarılma spektrumlarında herhangi bir kayma oluşmamakta ve antrazen gruplarından kaynaklanan floresans uyarılma bandlarının şiddeti, antrazen-9-karboksilik asit’ in floresans uyarılma bantlarına göre azalmaktadır

(antrasen-9-karboksilik asit' in emisyon ve uyarılma spektrumun şiddeti gösterim kolaylığı bakımından azaltılmıştır). 475 nm' de alınan uyarılma spektrumundaki bütün bantlar antrasen grubundan kaynaklanmaktadır.

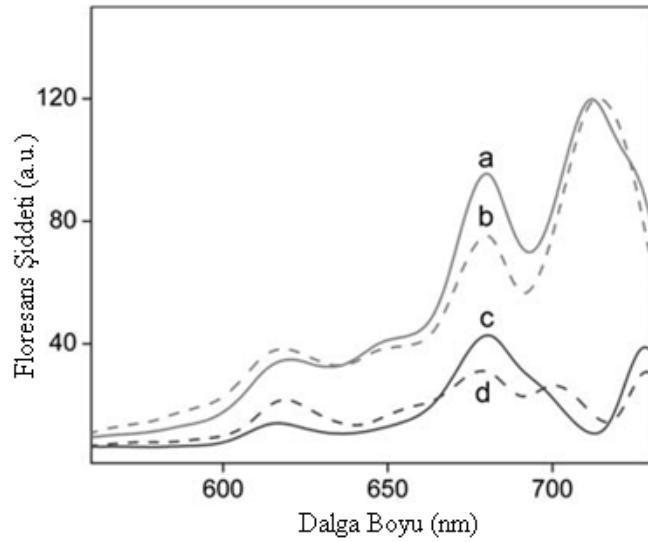
13-15 bileşiklerini 375 nm' de uyararak elde ettiğimiz emisyon spektrumunda ise 475 nm' de antrasen gruplarından kaynaklanan şiddetli emisyon piklerini görebiliriz. Antrasenoksietiltia süstitüe **13-15** bileşiklerinin 475 nm' de görünen emisyon piklerinin şiddeti, antrasen-9-karboksilikasit' in emisyon piklerine nazaran son derece azaldığı gözlemlenebilir. Bu durum ftalosiyanin çekirdeğinin sahip olduğu filtreleme etkisinin floresans emisyon spektrumunda kendiliğinden azalmaya sebep olmasından dolayıdır [111].



Şekil 6.36 : **14** (a), **13** (b), **15** (c) ve antrasen-9-karboksilik asite (d) ait uyarılma (A) ve emisyon(B) spektrumları. (Emisyon spektrumları 375 nm ile uyarılma ile elde edilmiştir, uyarılma spektrumları ise 475 nm de emisyon verecek şekilde ölçülmüştür.)

Kobalt merkez atomlu **15** bileşiğinin emisyonunda görülen azalma, metalsiz **13** ve çinko merkezli atomlu **14** bileşiklerinin emisyonlarında görülen azalmaya göre daha fazladır. Antrasenoksietiltia süstitüe **13-15** bileşiklerinin floresans emisyon pikleri ile antrasen-9-karboksilikasit' in emisyon piklerinin yerlerini karşılaştırdığımızda, **13** bileşiğinde 15 nm' lik, **14** bileşiğinde 14 nm' lik ve **15** bileşiğinde ise 1 nm' lik kırmızı dalga boyuna doğru kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar, uyarılmış haldeki antrasen molekülleri ile ftalosiyanin halkasının arasında gerçekleşen molekül-içi etkileşim sebebiyle oluşan çok küçük moleküler değişimi işaret etmektedir [111].

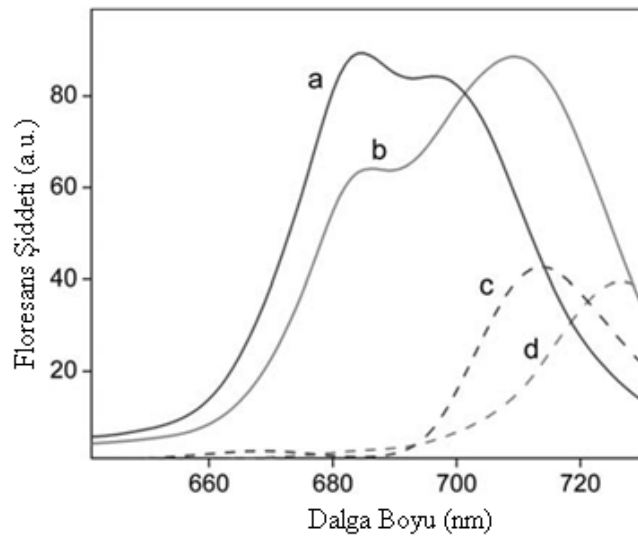
Şekil 6.37’ de antrasen grubu içermeyen **2-3** numaralı ftalosiyanin bileşikleri ile antrasen grubu içeren **13-14** numaralı ftalosiyanin bileşiklerin 730 nm’ ye göre görüntülenmiş uyarılma spektrumları gösterilmektedir. Bu bölge ftalosiyanin çekirdeği için floresans bölgesi olup, kobalt merkez atomlu **4** ve **15** bileşiklerinin uyarılma piklerinin şiddeti hemen hemen yok denecek kadar sönük olduğu gözlenmiştir. Hidroksietiltia sübstitüe metallsiz **2** bileşiğinin uyarılma piki, antrasenoksietiltia sübstitüe metallsiz **13** bileşiğinin uyarılma pikine kıyasla 2 nm kırmızı dalga boyuna doğru kaymıştır. Buradan **2** bileşiğinin singlet uyarılmış ftalosiyanin molekülüyle molekül-içi etkileşim sebebiyle enerji kaybettiğini ve **13** bileşiğindeki antrasen gruplarının da molekül-içi etkileşimi önlediğini sonucunu çıkarabiliriz [112]. Diğer taraftan, antrasenoksietiltia sübstitüe çinko metalli **14** bileşiği 680 nm civarında sadece bir uyarılma piki verirken, hidroksietiltia sübstitüe çinko metalli **3** bileşiği fazla belli olmayan 679 nm’ de ve 701 nm’ de iki uyarılma piki vermektedir.



Şekil 6.37 : **13** (a), **2** (b), **14** (c) ve **3** (d) bileşiklerine ait uyarılma spektrumları. (Uyarılma spektrumları 730 nm de emisyon verecek şekilde ölçülmüştür.)

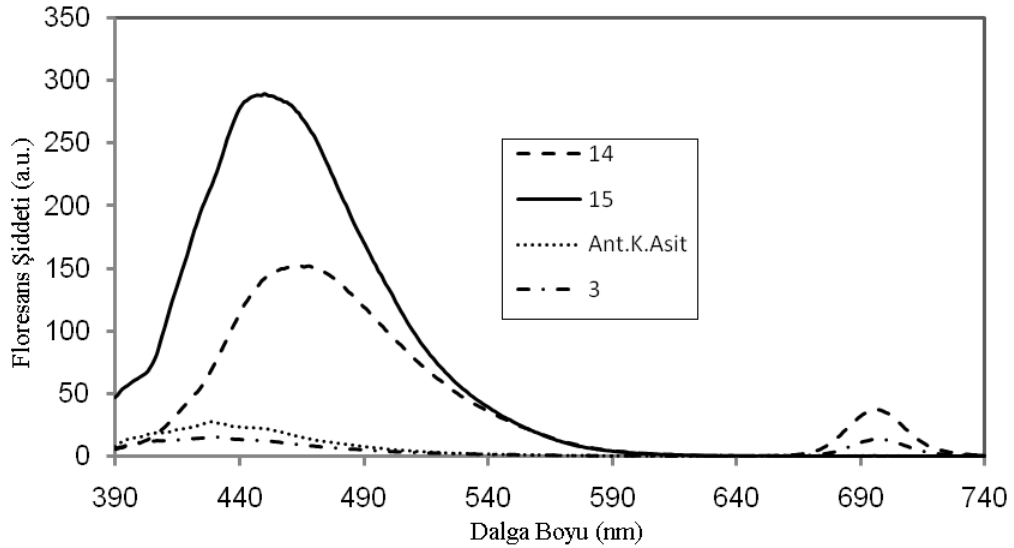
Ftalosiyanin çekirdeğinden kaynaklanan ve DMF içinde alınan temel hal floresans spektrumları şekil 6.37’ te gösterilmektedir. Burada **2-3** ve **13-14** numaralı ftalosiyanin bileşiklerinin Q bandları 620 nm’ de uyarılmış ve ilgili bileşiklerin emisyon bandları 700 nm civarında gözlenmiştir. **2** numaralı bileşiğe ait maksimum emisyon bandı, **3** numaralı bileşiğe ait maksimum emisyon bandına göre daha düşük enerji bölgesinde ortaya çıkmaktadır. Bu olayı **2** bileşiğinin **3** bileşiğine göre daha

düşük simetriye sahip olması ile açıklayabiliriz [113]. Antrasen grubu içeren **13-14** numaralı ftalosiyanin bileşiklerinin emisyon spektrumlarında Q band bölgesinde iki pik ortaya çıkmıştır. Bu emisyon spektrumlarına göre **13-14** numaralı ftalosiyanin bileşiklerinin, **2-3** numaralı ftalosiyanin bileşiklere göre daha düşük simetriye sahip olduklarını söyleyebiliriz [114]. Antrasen grubu içeren **15** bileşiğinin emisyon spektrumunda, kobalt metalinin ftalosiyanin çekirdeğinin emisyonunu söndürdüğünden dolayı 680 nm’ de çok düşük emisyon gözlenmiştir. Bu sebepten CoPc bileşiklerinin emisyon spektrumlarına diğer ftalosiyanin bileşiklerinin emisyon spektrumlarını gösteren şekil 6.37’ de yer verilmemiştir.



Şekil 6.38 : **14** (a), **13** (b), **3** (c) ve **2** (d) bileşiklerine ait emisyon spektrumları (620 nm ile DMF içersinde uyarılmıştır).

Ftalosiyanin çekirdeğine antrasen grupların bağlanması ile elde edilen emisyon bantlarının şiddetlerinin antrasen grupları içermeyen ftalosiyanin (**2-3**) bileşiklerin emisyon bantlarının şiddetlerine göre artması, uyarılmış antrasen gruplarından ftalosiyanin çekirdeğine singlet-singlet enerji transferinin bir göstergesidir (Şekil 6.38). Aynı sonucu antrasen grupları içeren ftalosiyanin bileşiklerinin (**13-14**) B bandı bölgesindeki emisyon spektrumlarında da görmekteyiz [115]. Burada antrasen grupları anten vazifesi görevi görürken, ftalosiyanin çekirdeği enerji tutucu grup işlevi görmektedir.



Şekil 6.39 : 14, 15, 3 ve antrasen-9-karboksilik (Ant.K.Asit) asite ait emisyon spektrumları. (Emisyon spektrumları 375 nm ile uyarılma ile elde edilmiştir.)

Enerji transferi kendini antrasen grubun floresansının azalması ya da düşük enerji bölgesine kayması ve ftalosiyanin kısmına denk gelen floresans yoğunluğundaki artış ile gösterir. İlgili antrasen gruplarını içeren ve içermeyen ZnPc ve CoPc bileşiklerinin 375 nm ile uyarılması ile elde edilen emisyon spektrumlarını ftalosiyanin çekirdeğine ait emisyon kısmını da kapsayacak şekilde uzatırsak (Şekil 6.39), antrasen grubu içermeyen 3 numaralı ZnPc' ye ait yaklaşık 700 nm civarında elde edilen pik ftalosiyanin çekirdeğinde B bandı bölgesine karşılık gelen uyarılma ile Q bandı bölgesinde ufakta olsa bir emisyon verdiğini göstermiştir [65, 116]. 15 numaralı CoPc bileşiğinin emisyon spektrumunda antrasen gruplarına ait emisyon şiddetinde fazla bir değişme olmazken, (antrasen-9-karboksilik asit' e ait emisyon spektrumunun şiddeti gösterim kolaylığı bakımından azaltılmıştır) ftalosiyanin çekirdeğine ait bölgede herhangi bir pik gözlenememiştir. Bu durum CoPc bileşiklerinin floresans göstermek açısından inaktif olduğunun diğer bir göstergesidir.

14 numaralı ZnPc bileşiğinde antrasen gruplarının yapıya katılması ile 700 nm civarındaki emisyon pikinin şiddetinin arttığını, antrasen gruplarına ait 450 nm civarındaki emisyon piklerinin ise şiddetlerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum antrasen ünitesinden ftalosiyanin halkasına singlet-singlet enerji transferinin gerçekleştiğini göstermektedir [65-67]. Diğer taraftan, antrasen gruplarından ftalosiyanin çekirdeğine singlet-singlet enerji transferinin hızı beklendiği şekilde

uyarılmış antrasen gruplarının kendiliğinden sönüm hızı kadar büyük değildir. Bu olayın sebebini antrasen gruplarının halkaya direk bağlı olmaması ve antrasen gruplarının emisyon bantları ile ftalosiyanın çekirdeğinin B1/B2 absorpsiyon bantları arasında zayıf üst üste çakışmanın olması ile açıklayabiliriz [116].

Sonuç olarak, bu doktora çalışması kapsamında reaktif hidroksi grupları içeren yeni bir ftalonitril türevi sentezlenerek bu bileşikten de ondört yeni ftalosiyanın bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin EPR, elektrokatalizör ve enerji transferi özellikleri incelenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Moser, F.H. and Thomas, A.L., 1983. *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, Vol II. CRC, Florida.
- [2] De Diesbach, H. and Von der Weid, E., 1927. Quelques Sels Complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, **10**, 886-888.
- [3] Linstead, R.P., 1934. Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Colouring Matters, *Journal of the American Chemical Society*, 1016.
- [4] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1989. *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 1, VCH, Weinheim.
- [5] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1993. *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 2, VCH, Weinheim.
- [6] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1993. *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 3, VCH, Weinheim.
- [7] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., 1996. *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 4, VCH, Weinheim.
- [8] Torre, G.D.L., Claessens, C.G. and Torres, T., 2000. Phthalocyanines: The need for selective synthetic approaches, *Eur. J. Org. Chem.* **2000(16)**, 2821-2830.
- [9] Berezin, B.D., 1981. *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*, John Wiley and Sons Ltd., New York.
- [10] McKeown, N.B., 1998. *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [11] Thomas, A.L., 1990. *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton Florida.
- [12] Torre de la, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., Torres, T., 1998. Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1671-1683.
- [13] Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P., 1982. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5245-5247.
- [14] Simon, J. and Andre, J., 1985. *J. Molecular Semiconductors*; Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds., Vol. **73**, Chapter 3, Springer: Berlin.
- [15] Gregory, P., 1991. *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum.Ed., Vol. **59**, Chapter 7, New York.

- [16] **Emmelius, M., Pavlowski, G., Vollmann, H.W.**, 1989. Materials for Optical-Data Storage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. **28**, 1445-1471.
- [17] **Lever, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A. and Seymour P.**, 1986. Recent Studies in Phthalocyanine Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 1467-1476.
- [18] **Schlettwein, D., Kaneko, M., Yamada, A., Wöhrle, D. and Jaeger, N.I.**, 1991. Light-Induced Dioxygen Reduction At Thin Film Electrodes Of Various Porphyrins, *J. Phys. Chem.*, **95**(4), 1748-1755.
- [19] **Wöhrle, D., and Meissner, D.**, 1991. Organic Solar Cells, *Adv. Mater.*, **3**(3), 129-138.
- [20] **Zhou, Z., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu, Ö.**, 1996. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 557-577.
- [21] **Battenberg, A., Breidt, V.F. and Vahrenkamp, H.**, 1996. Synthesis and Test of Organometallic Materials as Sensitive Layers on Quartz Microbalance Devices, *Sensors and Actuators B*, **30** (1), 29-34.
- [22] **Philips, D.**, 1997. Chemical Mechanisms in Photodynamic Therapy with Phthalocyanines, *Progress in Reaction Kinetics*, **22**(3-4), 175-300.
- [23] **Hadasch, A., Sorokin, A., Rabion A. and Meunier B.**, 1998. Sequential Addition of H₂O₂, pH and Solvent Effects as Key Factors in the Oxidation of 2,4,6-trichlorophenol Catalyzed by Iron Tetrasulfophthalocyanine. *New J. Chem.*, **22**, 45.
- [24] **MacDonald, I.J. and Dougherty, T.**, 2001. Basic principles of photodynamic therapy, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **5**(2), 105.
- [25] **Collins, R. A. and Mohamed, K. A.**, 1988. Gas Sensitivity of Some Metal Phthalocyanines, *J. Phys. D*, **21**, 154-161.
- [26] **Templeton, DH., Fischer, M.S., Zalkin, A. and Calvin, M.**, 1971. Structure and Chemistry of The Porphyrins. The Crystal and Molecular Structure of The Monohydrated Dipyridinated Magnesium Phthalocyanine Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**(11), 2622-2628.
- [27] **Durmuş, M.**, 2004. Yeni tip non-periferel alkoksi süstitüe ftalosiyenin türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, *Doktora Tezi*, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.
- [28] **M.J. Stillman and T. Nyokong** in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, eds. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, 1989, VCH Publishers, New York, Vol.1.
- [29] **Huang, T.H., Reickhoff K.E. and Voight, E.M.**, 1982. Shpol'skii Effect and Vibronic Spectra of The Phthalocyanines, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3424.
- [30] **Nyokong, T., Gasyna, Z. and Stillman, M.J.**, 1987. Phthalocyanine π -Cation-Radical Species: Photochemical and Electrochemical Preparation of [ZnPc(-1)]⁺ in Solution, *Inorg. Chem.*, **26**, 548-553.
- [31] **Hush, N.S. and Woolsey, I.S.**, 1971. The Electronic Absorption Spectra of Phthalocyanine Monomers and Dimers, *Mol. Phys.*, **21**, 465.

- [32] **Darwent, J.R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G. and Richoux, M.C.,** 1982. Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen, *Coord. Chem. Rev.*, **44**, 83-126.
- [33] **Henderson, B.W. and Dougherty, T.J.,** 1984. Porphyrin Localisation and Treatment of Tumours, *Eds: Darian, D.R. and Gomer, C.J., Liss A.L. (Inc.),* New York.
- [34] **Kasha, M., Rawls, H.R. and El-Bayoumi, M.A.,** 1965. The Exciton Model in Molecular Spectroscopy, *Pure Appl. Chem.*, **11**, 371-392.
- [35] **Kroenke, W.J., and Kenney, M.E.,** 1964. The Infrared Spectra of Some Tin and Lead Phthalocyanines, *Inorg. Chem.*, **3(5)**, 696-698.
- [36] **Tau, P. and Nyokong, T.,** 2006. Synthesis, Electrochemical and Photophysical Properties of Phthalocyaninato Oxotitanium(IV) Complexes Tetra-Substituted at The A and B Positions with Arylthio Groups, *Dalton Trans.*, **37**, 4482-4490.
- [37] **Kalkan, A.,** 2003. Yeni bir Ftalosiyenin Porfirazin Hibrit Bileşiminin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- [38] **Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard R.,** 2003. *The Porphyrin Handbook*, Vol **16**, Chapter **1**, Academic Press, New York.
- [39] **Gouterman, M.,** 1978. *The Porphyrins*, Vol 3 Dolphin, D., Ed.; Academic Press, New York.
- [40] **Brannon, J.H., Magde, D.,** 1980. Picosecond Laser Photophysics. Group 3A Phthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **102(1)**, 62-65.
- [41] **Freyer, W., Teuchner, K.,** 1988. Luminescence of acenannellated metallotetra-azaporphins *J. Photochem. Photobiol. A.*, **45 (1)**, 117.
- [42] **Ishii, K., Hirose, T., Fujitsuka, M., Ito, O., Kobayashi, N.,** 2001. Time-Resolved EPR, Fluorescence, and Transient Absorption Studies on Phthalocyaninatosilicon Covalently Linked to One or Two TEMPO Radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, **123(4)**, 702-708.
- [43] **Knor, G.,** 1996. Synthesis and Solution Spectral Properties of Antimony(III) Phthalocyanine and Dihydroxoantimony(V) Phthalocyanine Complexes, *Inorg. Chem.*, **35 (26)**, 7916-7918.
- [44] **Frink, M. E., Geiger, D.K., Ferraudi, G.J.,** 1986. Excimer Formation From Triplet-Triplet Annihilation Reactions of The Lowest-Lying Triplet Excited State in Aluminum(III), Silicon(IV), and Metal-Free Phthalocyanines: Medium and Magnetic Field Effects on The Rate of Reaction, *J. Phys. Chem.*, **90 (9)**, 1924-1927.
- [45] **Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y., Osa, T.,** 1995. Regiospecific and Nonlinear Substituent Effects on the Electronic and Fluorescence Spectra of Phthalocyanines, *Inorg. Chem.*, **34 (7)**, 1636-1637.
- [46] **Zhang, X.F., Xu, H.J.,** 1993. Influence of Halogenation and Aggregation on Photosensitizing Properties of Zinc Phthalocyanine, *J. Chem. Soc Faraday Trans.*, **89**, 3347-3351.

- [47] **Beeby, A., Parker, A.W., Simpson, M.S.C., Philips, D.,** 1992. The Effect of Solvent Deuteriation on The Photophysics of Sulphonated Aluminium Phthalocyanine, *J. Photochem. Photobiol. B.*, **16 (1)**, 73-81.
- [48] **Bishop, S.M., Beeby, A., Parker, A.W., Foley, M.S.C., Philips, D.,** 1995. The Preparation and Photophysical Measurements of Perdeutero Zinc Phthalocyanine, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **90 (1)**, 39.
- [49] **Gilat, S.L., Ebbesen, T.W.,** 1993. Photophysics of Lithium Phthalocyanines and Their Radicals, *J. Phys. Chem.*, **97 (14)**, 3551-3554.
- [50] **Rihter, B.D., Kenney, M.E., Ford, W.E., Rodgers, M.A.J.,** 1990. Synthesis and Photoproperties of Diamagnetic Octabutoxyphthalocyanines with Deep Red Optical Absorbance, *J. Am. Chem. Soc.*, **112(22)**, 8064-8070.
- [51] **Guez, D., Markovitsi, D., Sommerauer, M., Hanack, M.,** 1996. Photophysical Properties of a Ruthenium(II) Phthalocyanine, *Chem. Phys. Lett.*, **249 (5-6)**, 309 -313.
- [52] **Menzel, E.R., Rieckhoff, K.E., Voigt, E.M.,** 1973. Dynamics of The Triplet State of Phthalocyanine Complexes of The Platinum Metals in Zero Field, *J. Chem. Phys. Lett.*, **58**, 5726.
- [53] **Darwent, R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G., Richoux, M.C.,** 1982. Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen, *Coord. Chem. Rev.*, **44 (1)**, 83-126.
- [54] **Lüth, H., Roll, U. and Ewert, S.,** 1978. Electronic Transitions in Some Phthalocyanine and NH-Rhodanine-Merocyanine Films Studied by Inelastic-Electron-Tunneling Spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **18(8)**, 4241-4249.
- [55] **Britt, A. D. and Moniz, W. B.,** 1977. Organic Dyes as Spectroscopic Tools: Effects of Solution Equilibria for Phthalocyanines and Carbocyanines. *Applied Spectroscopy*, **31 (2)**, 104-109.
- [56] **Millard, R.R., Greene. B.I.,** 1985. Direct Determination of Nonradiative Relaxation Rates in Nonfluorescent Metallophthalocyanines, *J. Chem. Phys.*, **89(14)**, 2976-2978.
- [57] **Van Der Meer, B. W., Coker, G. and Chen, S. Y. S.,** 1994. *Resonance Energy Transfer: Theory and Data.*, VCH, New York.
- [58] **Cantor, C. R., Schimmel, P. R.,** 1980. *Biophysical Chemistry Part-II*, Freeman, San Francisco.
- [59] **Förster, T.,** 1959. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discuss Faraday Soc.*, **27**, 7-11.
- [60] **Jares-Erijman, E. A., and Jovin, T. M.,** 2003. FRET imaging. *Nat. Biotechnol.*, **21**, 1387-1395.
- [61] **Chapman, E. R., Alexander, K., Vorherr, T., Carafiol, E. and Storm D. R.,** 1992. *Biochemistry*. **31**, 12819-12825.
- [62] **Heyduk, T.,** 2002. Measuring protein conformational changes by FRET/LRET. *Curr. Opin. Biotechnol.*, **13**, 292-296.

- [63] **Hink, M. A., Bisselin, T. and Visser, A. J.**, 2002. Imaging protein-protein interactions in living cells. *Plant Mol. Biol.*, **50**, 871-873.
- [64] **Bunt, G. and Wouters, F. S.**, 2004. Visualization of Molecular Activities Inside Living Cells with Fluorescent Labels. *Int. Rev. Cytol.*, **237**, 205-277.
- [65] **Ng, A. C. H., Li, X. and Ng, D. K. P.**, 1999. Synthesis and Photophysical Properties of Nonaggregated Phthalocyanines Bearing Dendritic Substituents, *Macromolecules*, **32 (16)**, 5292-5298.
- [66] **Durmuş, M., Chen, J.Y., Zhao, Z.X., Nyokong, T.**, 2008. Energy Transfer in Zinc Porphyrin–Phthalocyanine Heterotrimer and Heterononamer Studied by Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET), *Spectrochimica Acta Part A*, **70(1)**, 42-49.
- [67] **Leng, X., Choi, C., Lo, P. and Ng, D.K.P.**, 2007. Assembling a Mixed Phthalocyanine–Porphyrin Array in Aqueous Media through Host–Guest Interactions. *Org. Lett.*, **9 (2)**, 231-234.
- [68] **Negri, R.M., Zalts, A., Roman, E.S., Aramendia P. and Braslavsky, S.E.**, 1991. Carboxylated Zinc-Phthalocyanine, Influence of Dimerization on The Spectroscopic Properties. An Absorption, Emission and Thermal Lensing Study, *Photochem. Photobiol.*, **53 (3)**, 317-322.
- [69] **Lagorio, M.G., Dico, L.E. and Roman, E.S.**, 1993. Visible and Near-IR Spectroscopic and Photochemical Characterization of Substituted Metallophthalocyanines, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **72 (2)**, 153-161.
- [70] **Harbour, J.R., Tromp, J. and Hair, M.L.**, 1980. Photochemistry in Organic Pigment Dispersions. Phthalocyanine-Mediated Photoproduction of Hydrogen Peroxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **102 (6)**, 1874.
- [71] **Lissi, E.A., Encinas, M.V., Lemp E. and Rubio, M.A.**, 1993. Singlet Oxygen O₂ (1.DEL-TA.g) Bimolecular Processes. Solvent and Compartmentalization Effects, *Chem. Rev.*, **93 (2)**, 699-723.
- [72] **Agboola, B. O.**, 2007. Catalytic activities of Metallophthalocyanines towards Detection and Transformation of Pollutants, *Doktora Tezi*, Rhodes UniversityGrahamstown, South Africa
- [73] **Heineman, W.R., Kissinger, P.T.**, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 1996. 2nd ed., Kissinger, P.T. and Heineman, W.R. Marcel Dekker Inc., New York.
- [74] **Wang, J.**, 1994. *Analytical Electrochemistry*, VCH Publishers Inc., New York.
- [75] **Besnes, S., Ltaief, A., Reybier, K., Ponsonner, L., Jaffrezic, N., Davenas, J., Ouada, H.B.**, 2003. *Synthetic Metals*, **138**, 197.
- [76] **Nombona, N., Tau, P., Sehlotho, N. and Nyokong, T.**, 2007. Electrochemical and Electrocatalytic Properties of a-Substituted Manganese and Titanium Phthalocyanines, *Electrochimica Acta.*, **53(7)**, 3139-3148.
- [77] **Myers, J.F., Canham, R.G.W. and Lever, A.B.P.**, 1975. Higher Oxidation Level Phthalocyanine Complexes of Chromium, Iron, Cobalt and Zinc. Phthalocyanine Radical Species, *Inorg. Chem.*, **14 (3)**, 461-468.

- [78] **Louati, A., Meray, M.E.I., Andre, J.J., Simon, J., Kadish, K.M., Gross, M., Giraudeau, A.**, 1985. Electrochemical Reduction of New, Good Electron Acceptors: The Metallooctacyanophthalocyanines, *Inorg. Chem.*, **24** (8), 1175-1179.
- [79] **Lever, A.B.P., Pickens, S.R., Minor, P.C., Licoccia, L., Ramaswamy, B.S., Magnell, K.**, 1981. Charge-Transfer Spectra of Metallophthalocyanines: Correlation with Electrode Potentials. *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (23), 6800-6806.
- [80] **Özkaya, A.R., Gürek, A.G., Gül A. and Bekaroğlu, Ö.**, 1997. Electrochemical and Spectral Properties of Octakis(Hexylthia)-Substituted Phthalocyanines, *Polyhedron*, **16** (11), 1877-1883.
- [81] **Zagal, J.H., Gulppi, M.A., Cárdenas-Jirón, G.**, 2000. Metal-Centered Redox Chemistry of Substituted Cobalt Phthalocyanines Adsorbed on Graphite and Correlations with MO Calculations and Hammett Parameters. Electrochemical Reduction of a Disulfide, *Polyhedron*, **19** (22-23), 2255-2260.
- [82] **Young, J.G., Onyebuagu, W.**, 1990. Synthesis and Characterization of Disubstituted Phthalocyanines, *Journal of Organic Chemistry*, **55**, 2155-2159.
- [83] **Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö.**, 1994. Octakis(Alkylthia)-Substituted Phthalocyanines and Their Interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **9**, 1419-1423.
- [84] **Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ., Gül, A., Bekaroğlu, Ö.**, 2000. Novel Crown Ether-Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **45**, 9-14.
- [85] **Sesalan F. U., Okur, A.İ.**, 1999. Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines with four 17-Membered Diazadithiamonooxa Macrocycles, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **29**, 1525.
- [86] **Kobayashi, N., Ashida, T., Osa, T.**, 1992. Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry of a Zinc Phthalocyanine with D(2h) Symmetry, *Chem. Lett.*, **10**, 2031-2034.
- [87] **Kobayashi, N., Fukuda, T., Ueno, K. and Ogino, H.**, 2001. Extremely Non-Planar Phthalocyanines with Saddle or Helical Conformation: Synthesis and Structural Characterizations, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10740-10741.
- [88] **Akoudad, S., Roncali, J.**, 2000. Modification of The Electrochemical and Electronic Properties of Electrogenated Poly(3,4-Ethylenedioxythiaphene) by Hydroxymethyl and Oligo(oxyethylene) Substituents. *Electrochem. Commun.*, **2** (20), 72-76.
- [89] **Koca, A., Özkaya, A.R., Selçukoğlu, M., Hamuryudan, E.**, 2007. Electrochemical and Spectroelectrochemical Characterization of The Phthalocyanines with Pentafluorobenzyloxy Substituents. *Electrochim. Acta.*, **52**(7), 2683-2690.
- [90] **Koca, A., Şener, M.K., Kocak, M.B., Gül, A.**, 2005. Electrochemical Characterization of Phthalocyanine Derivatives Carrying a Bulky Triester Unit on Each Benzo Group. *Trans. Met. Chem.* **30** (4), 399-403.

- [91] **Bhugun, I., Lexa, D., Saveant, J.M.**, 1996. Homogeneous Catalysis of Electrochemical Hydrogen Evolution by Iron(0) Porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, **118(16)**, 3982-3983.
- [92] **Rollmann, L.D., Iwamoto, R.T.**, 1968. Electrochemistry, Electron Paramagnetic Resonance, and Visible Spectra of Cobalt, Nickel, Copper, and Metal-Free Phthalocyanines in Dimethyl Sulfoxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **90(6)**, 1455-1463.
- [93] **Jin, Z., Nolan, K., McArthur, C.R., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C.**, 1994. Synthesis, Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies of Metal-Free 2,9,16,23-Tetraferrocenylphthalocyanine. *J. Organomet. Chem.*, **468(1-2)**, 205-212.
- [94] **Koca, A., Dinçer, H.A., Çerlek, H., Gül, A., Koçak, M.B.**, 2006. Spectroelectrochemical Characterization and Controlled Potential Chronocoulometric Demetallation of Tetra- and Octa-Substituted Lead Phthalocyanines. *Electrochim. Acta*, **52(3)**, 1199-1205.
- [95] **Koca, A., Gonca, E., Gül, A.**, 2008. Voltammetric and Spectroelectro-chemical Characterization of Porphyrazines: Electrochemical Metal Sensor. *J. Electroanal. Chem.*, **612(2)**, 231-240.
- [96] **Obirai, J., Nyokong, T.**, 2005. Synthesis, Spectral and Electrochemical Characterization of Mercaptopyrimidine-Substituted Cobalt, Manganese and Zn (II) Phthalocyanine Complexes. *Electrochim. Acta*, **50(16-17)**, 3296-3304.
- [97] **Agboola, B., Ozoemena, K.I., Nyokong, T.**, 2006. Electrochemical Properties of Benzylmercapto and Dodecylmercapto Tetra Substituted Nickel Phthalocyanine Complexes: Electrocatalytic Oxidation of Nitrite. *Electrochim. Acta*, **51(28)**, 6470-6478.
- [98] **Ritter, S.K., Nofle, R.E.**, 1999. Cleavage of Substituents Upon Oxidative Polymerization of Substituted Thiaphenes. *Inorg. Chim. Acta*, **287 (2)**, 232-237.
- [99] **Reddinger, J.L., Reynolds, J.R.**, 1997, Electroactive, π -Conjugated Polymers Based on Transition Metal-Containing Thiaphenes. *Synth. Met.*, **84 (1-3)**, 225-226.
- [100] **Koca, A., Şener, M.K., Kocak, M.B., Gül, A.**, 2006. Investigation of The Electrocatalytic Activity of Metalophthalocyanine Complexes for Hydrogen Production from Water. *Int. J. Hydrogen Energy*, **31(15)**, 2211-2216.
- [101] **Abe, T., Taguchi, F., Imaya, H., Zhao, F., Zhang, J., Kaneko, M.**, 1998. Highly Active Electrocatalysis by Cobalt Tetraphenylporphyrin Incorporated in a Nafion Membrane For Proton Reduction. *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 559-562.
- [102] **Kalkan, A. and Bayır, Z.A.**, 2006. Phthalocyanines with Rigid Carboxylic Acid Containing Pendant Arms. *Polyhedron*, **25(1)**, 39-42.
- [103] **Öztürk, R., Gül, A.**, 2004. Construction of Nonanuclear Supramolecular Structures from Simple Modular Units. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 947-949.

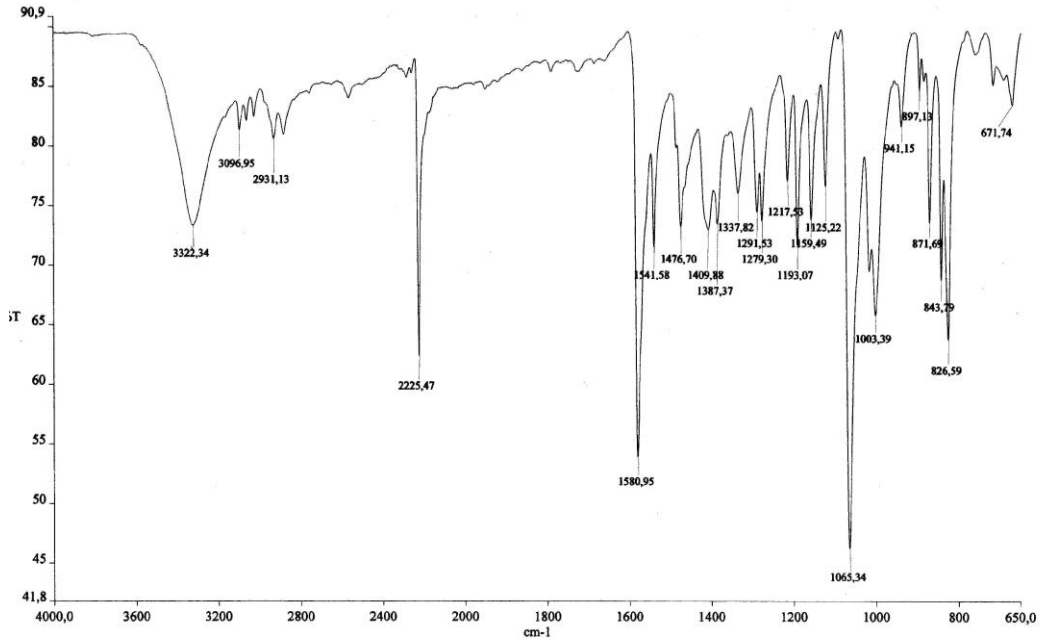
- [104] **Atsay, A., Koca, A., Koçak, M.B.**, 2009. Synthesis, Electrochemistry and in Situ Spectroelectrochemistry of a Water-Soluble Phthalocyanines, *Trans. Met. Chem.*, **34**, 877-890.
- [105] **Selby, H.H., Roland, B.K. and Zheng, Z.**, 2003. Ligand-Bridged Oligomeric and Supramolecular Arrays of the Hexanuclear Rhenium Selenide Clusters—Exploratory Synthesis, Structural Characterization, and Property Investigation, *Acc. Chem.Res.*, **36**, 933-944.
- [106] **Berber, G., Cammidge, A.N., Chambrier, I., Cook, M.J. and Hough, P.W.**, 2003. Controlled Synthesis of Ruthenium Phthalocyanines and Their Use in The Construction of Supramolecular Arrays, *Tetrahedron Lett.*, **44 (29)**, 5527-5529.
- [107] **Öztürk, R., Güner, S., Aktaş, B. and Gül, A.**, 2005. Synthesis, Characterization and EPR Studies of Supramolecular, *Supramol. Chem.*, **17 (3)**, 233-241.
- [108] **Carrano, C.J., Nunn, C.M., Quan, R., Bonadies, J.A., Pecoraro, V.L.**, 1990. Monomeric and Dimeric Vanadium(IV) and -(V) Complexes of N-(Hydroxyalkyl)Salicylideneamines: Structures, Magnetochemistry and Reactivity, *Inorg. Chem.*, **29**, 944-951.
- [109] **Gonca, E., Köseoğlu, Y., Aktaş, B. and Gül, A.**, 2004. Octakis(1-naphthylmethylthia) Substituted Porphyrazine Derivatives, *Polyhedron*, **23 (10)**, 1845-1849.
- [110] **Del Vale, J.C., Turek, A.M., Tarkalanov, N.D. and Saltiel, J.**, 2002. Distortion of the Fluorescence Spectrum of Anthracene with Increasing Laser Pulse Excitation Energy, *J. Phys. Chem. A.*, **106(20)**, 5101-5104.
- [111] **Barker, C.A., Zeng, X., Bettington, S., Batsanov, A.S., Martin, R., Bryce, M.R. and Beeby, A.**, 2007. Porphyrin, Phthalocyanine and Porphyrazine Derivatives with Multifluorenyl Substituents as Efficient Deep-Red Emitters, *Chem. Eur. J.*, **13**, 6710-6717.
- [112] **Musil, Z., Zimcik, P., Miletin, M., Kopecky, K., Petrik, P. and Lenco, J.**, 2007. Influence of Electron-Withdrawing and Electron-Donating Substituents on Photophysical Properties of Azaphthalocyanines, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **186**, 316-322.
- [113] **Durmuş, M. and Nyokong, T.**, 2007. Synthesis and Solvent Effects on The Electronic Absorption and Fluorescence Spectral Properties of Substituted Zinc Phthalocyanines, *Polyhedron*, **26 (12)**, 2767-2776.
- [114] **Nyokong, T.**, 2007. Effects of Substituents on The Photochemical and Photophysical Properties of Main Group Metal Phthalocyanines, *Coordination Chemistry Reviews*, **251(13-14)**, 1707-1722.
- [115] **Ng, D.K.P.**, 2003. Dendritic Phthalocyanines: Synthesis, Photophysical Properties, and Aggregation Behavior, *CR Chimie*, **6(8-10)**, 903-910.
- [116] **Berberan-Santos, M.N., Choppinet, P., Fedorov, A., Jullien, L. and Valeur, B.**, 2000. Multichromophoric Cyclodextrins. 8. Dynamics of Homo- and Heterotransfer of Excitation Energy in Inclusion Complexes with Fluorescent Dye, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11876-11886.

EKLER

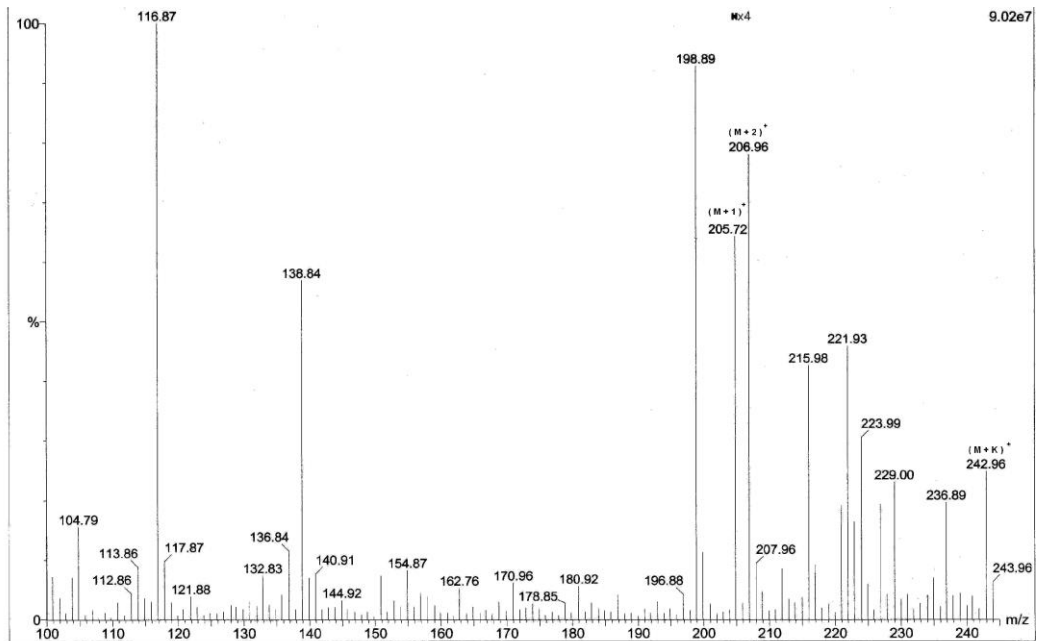
EK A : Doktora tezi kapsamında sentezlenen yeni bileşiklerin yapısal karakterizasyon spektrumları.

EKLER

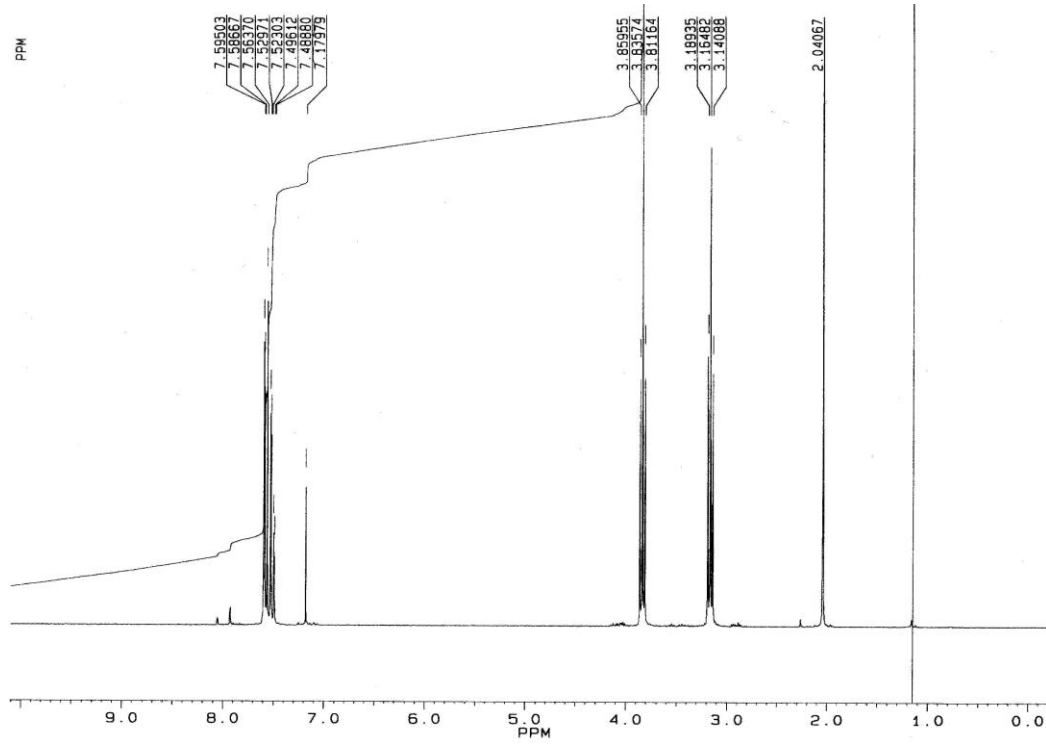
EK A : Doktora tezi kapsamında sentezlenen yeni bileşiklerin yapısal karakterizasyon spektrumları.



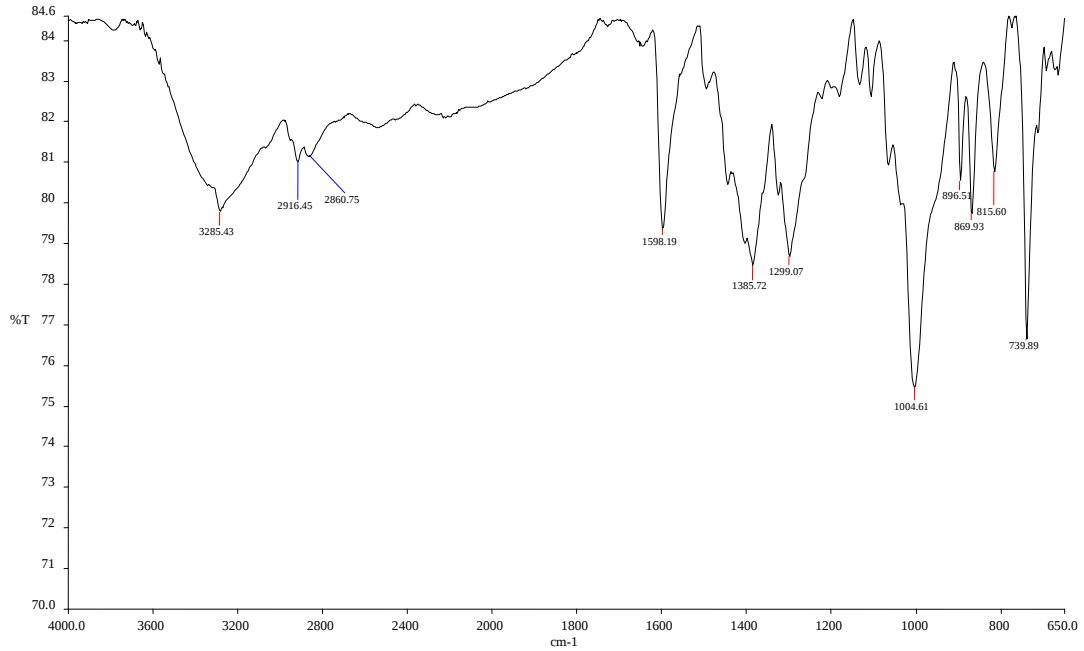
Şekil A.1 : 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



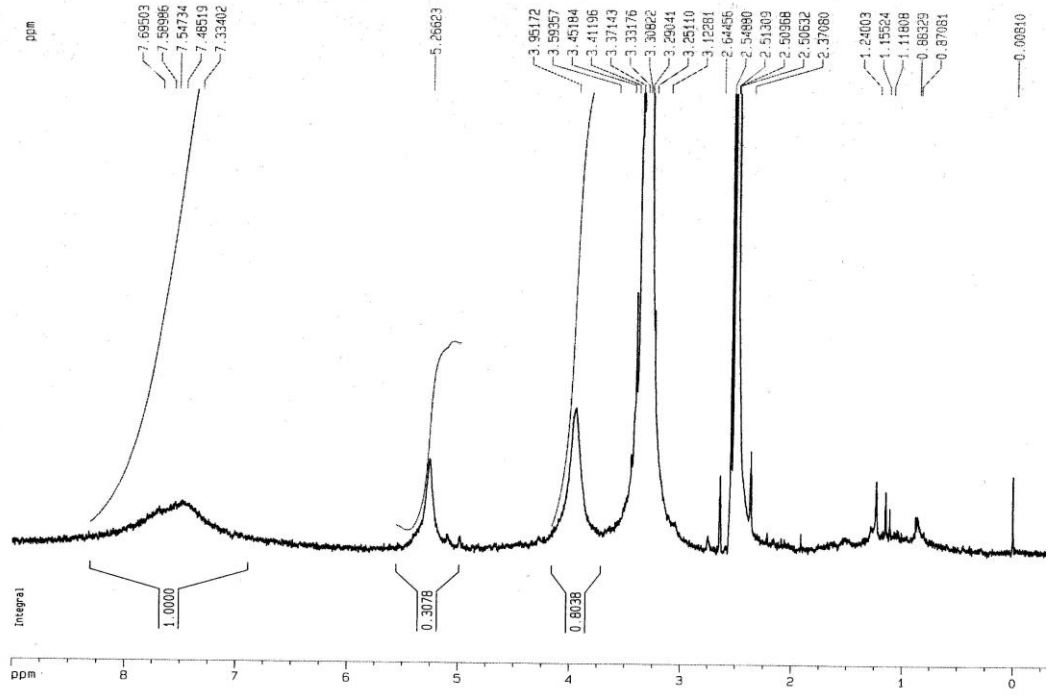
Şekil A.2 : 1 bileşiğinin kütle spektrumu.



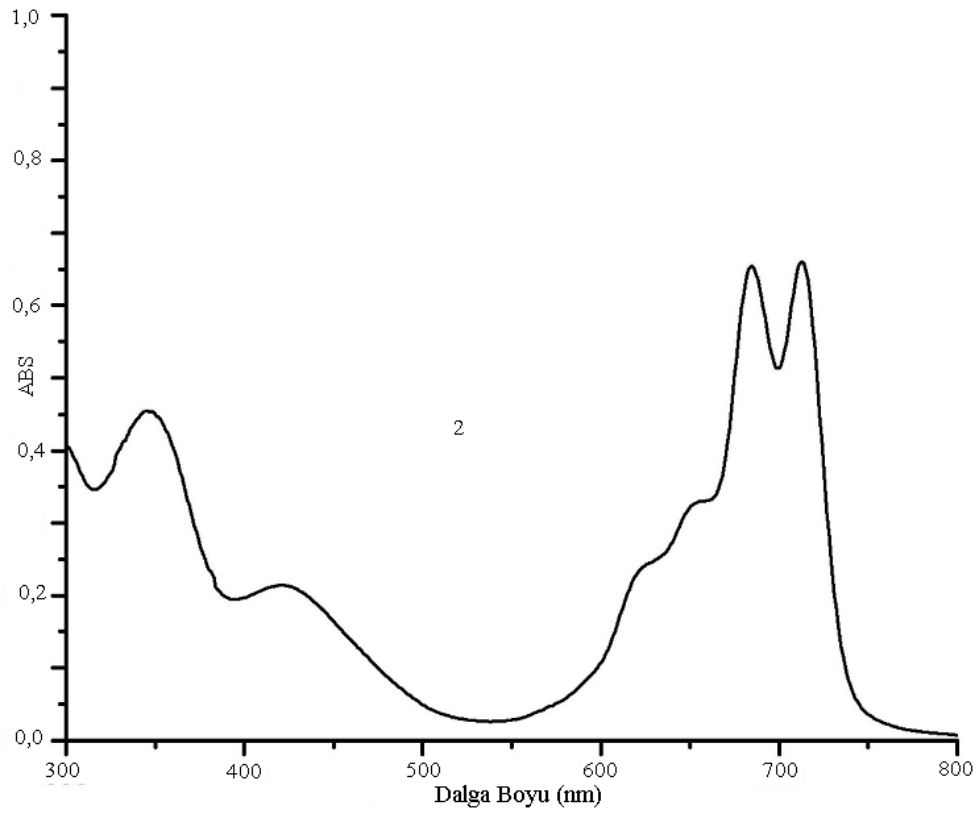
Şekil A.3 : 1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



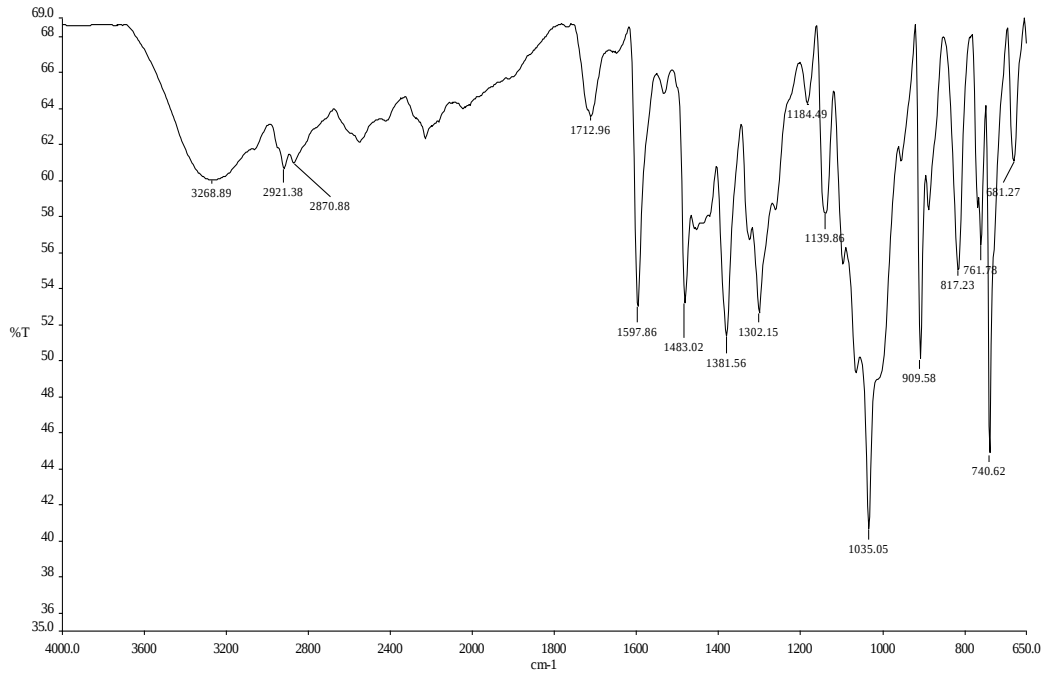
Şekil A.4 : 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



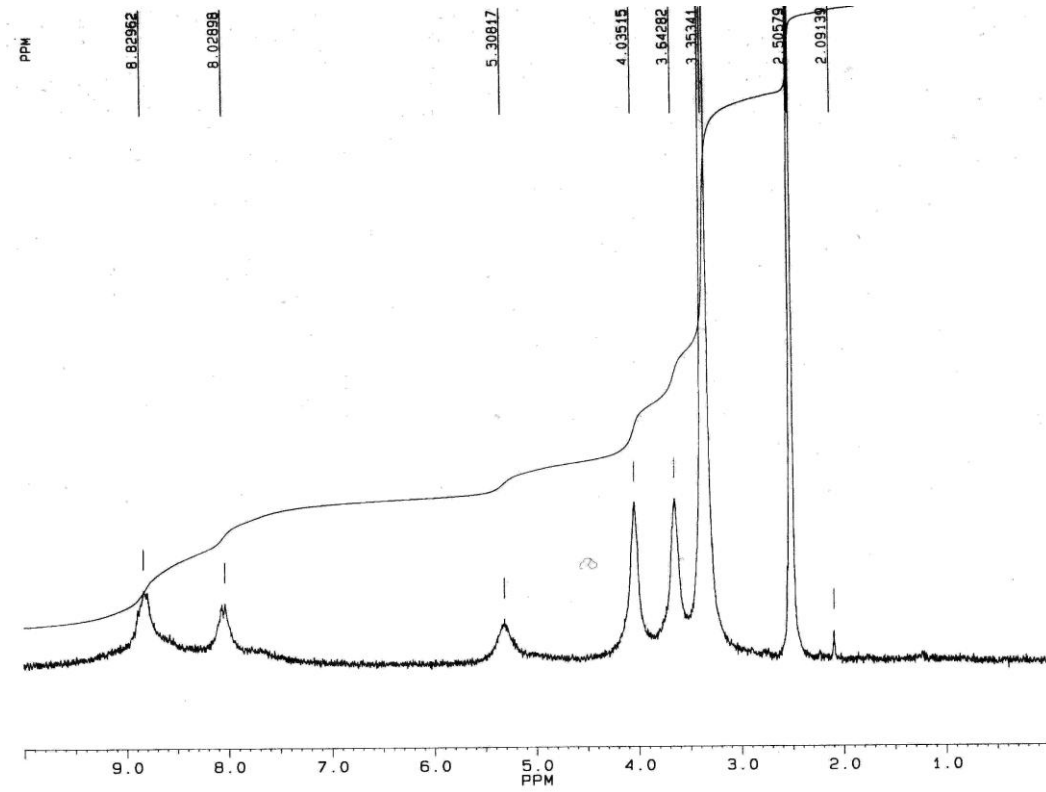
Şekil A.5 : 2 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



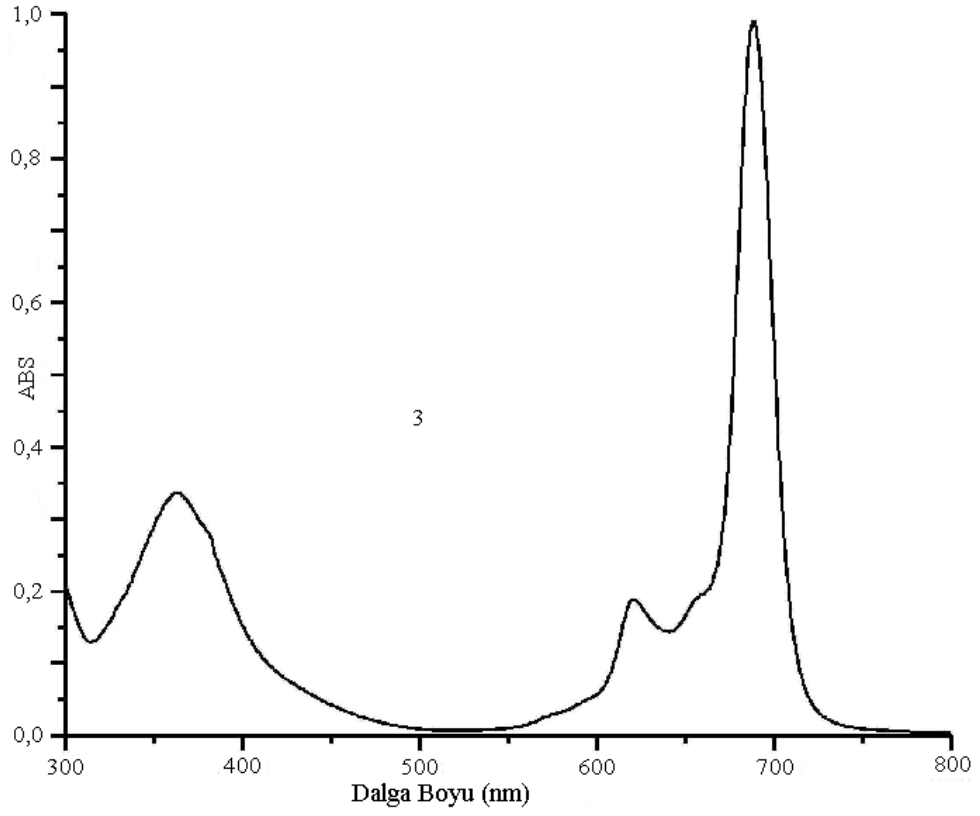
Şekil A.6 : 2 bileşiğinin UV-vis spektrumu.



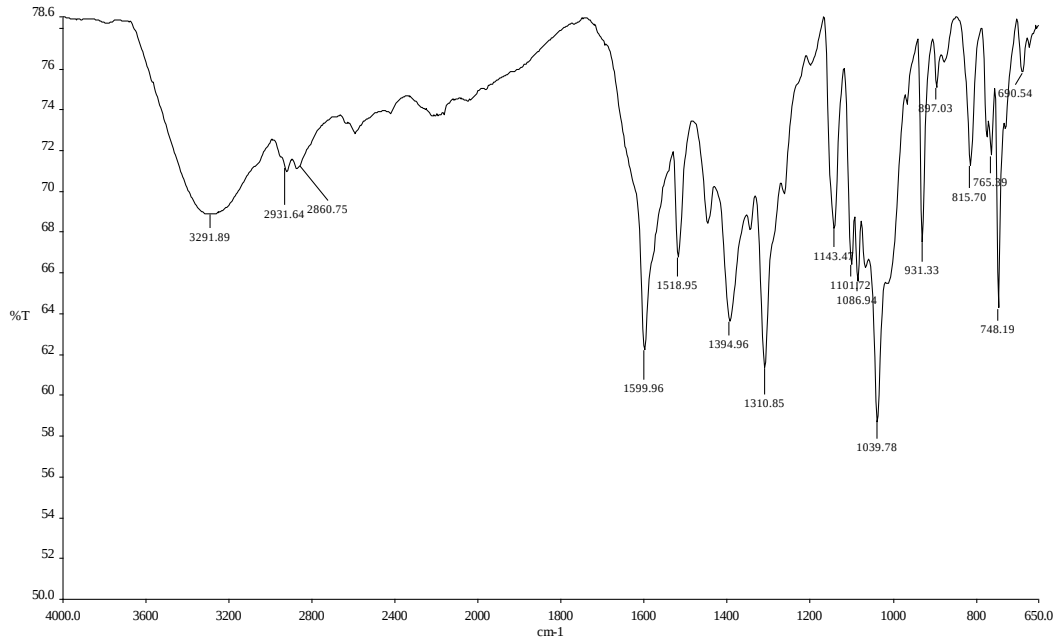
Şekil A.7 : 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



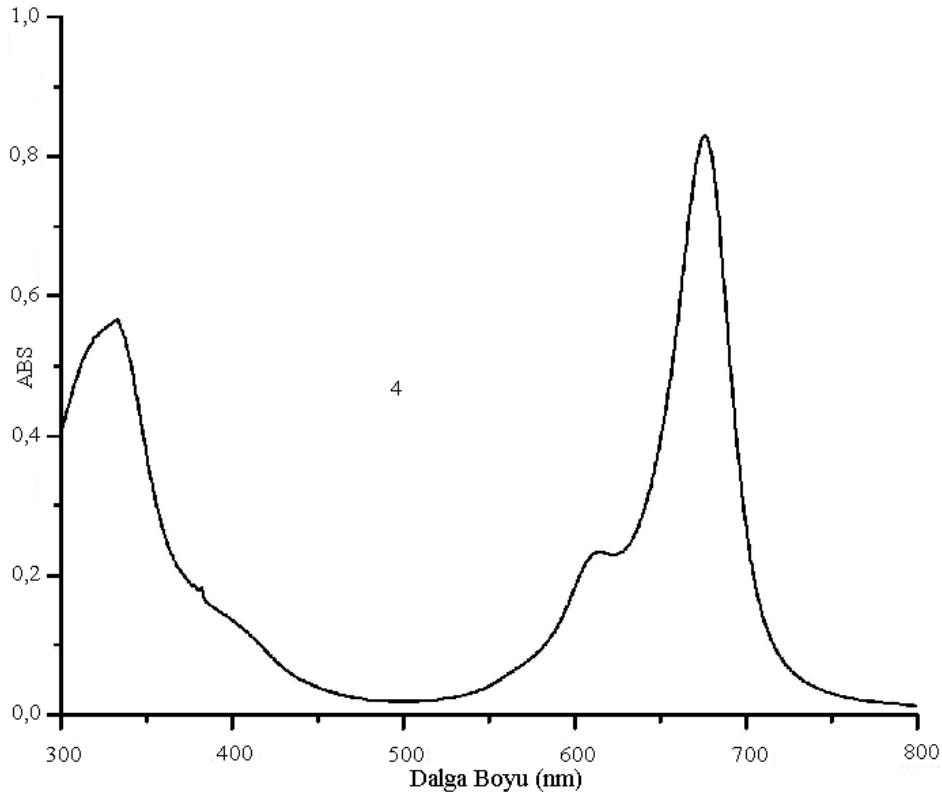
Şekil A.8 : 3 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



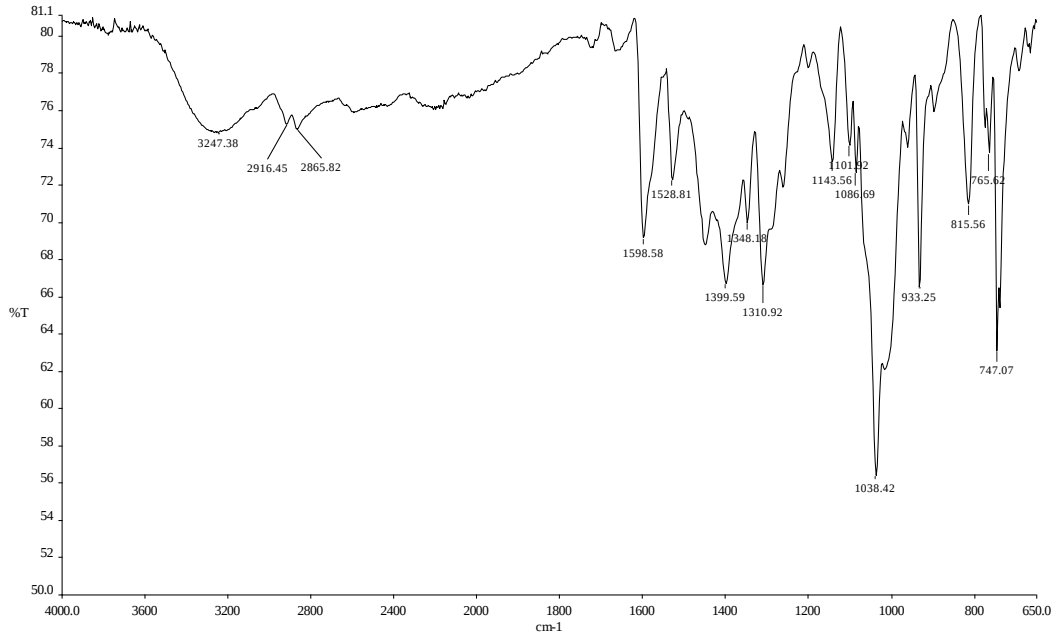
Şekil A.9 : 3 bileşğinin UV-vis spektrumu.



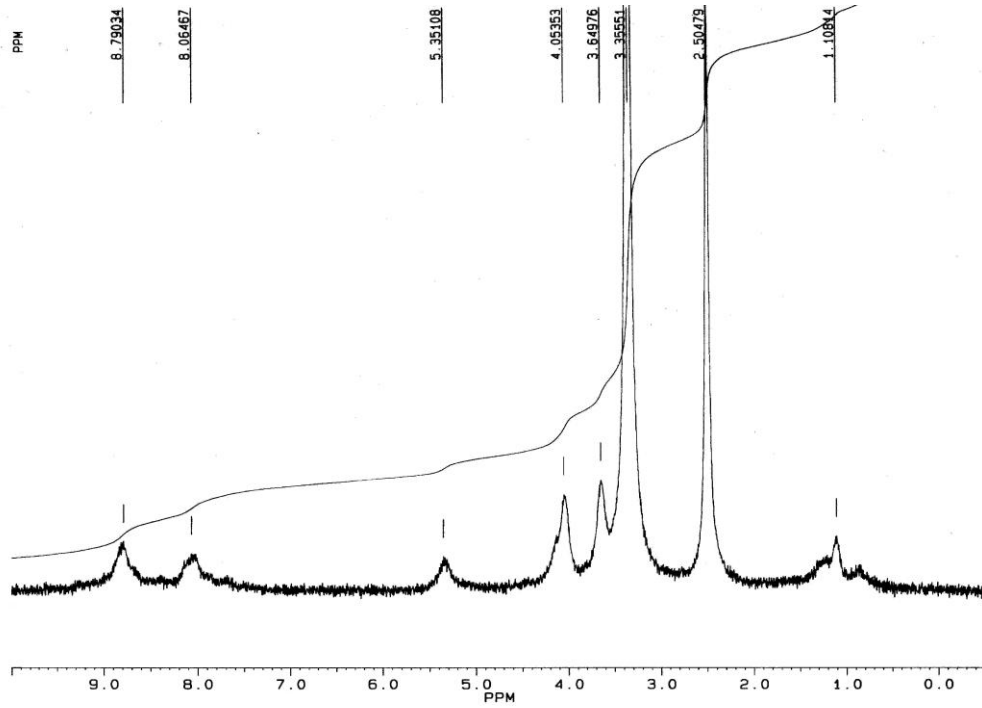
Şekil A.10 : 4 bileşğinin FT-IR spektrumu.



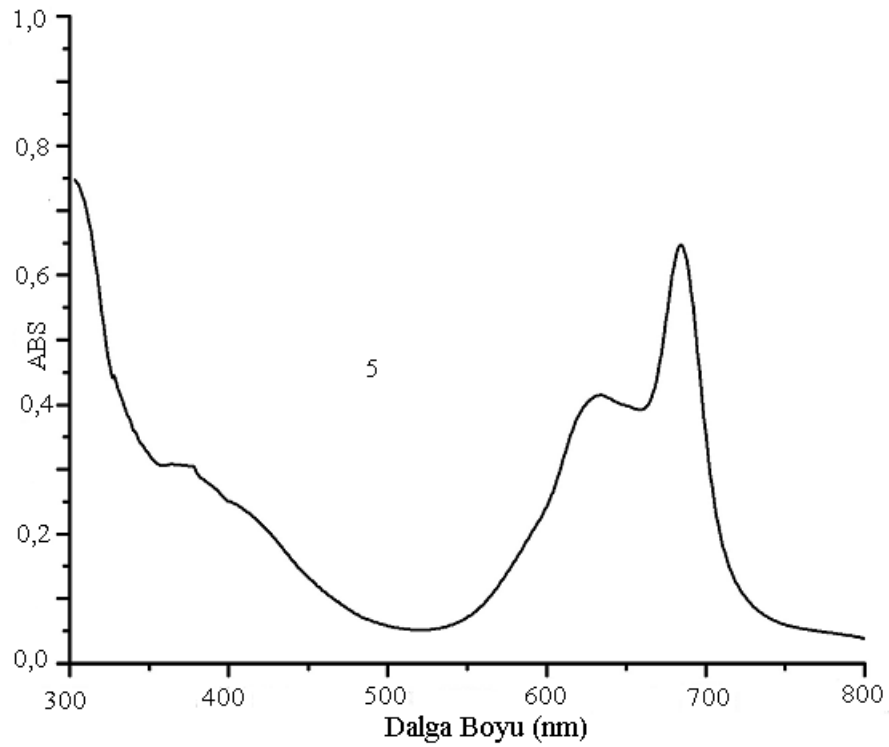
Şekil A.11 : 4 bileşiğinin UV-vis spektrumu.



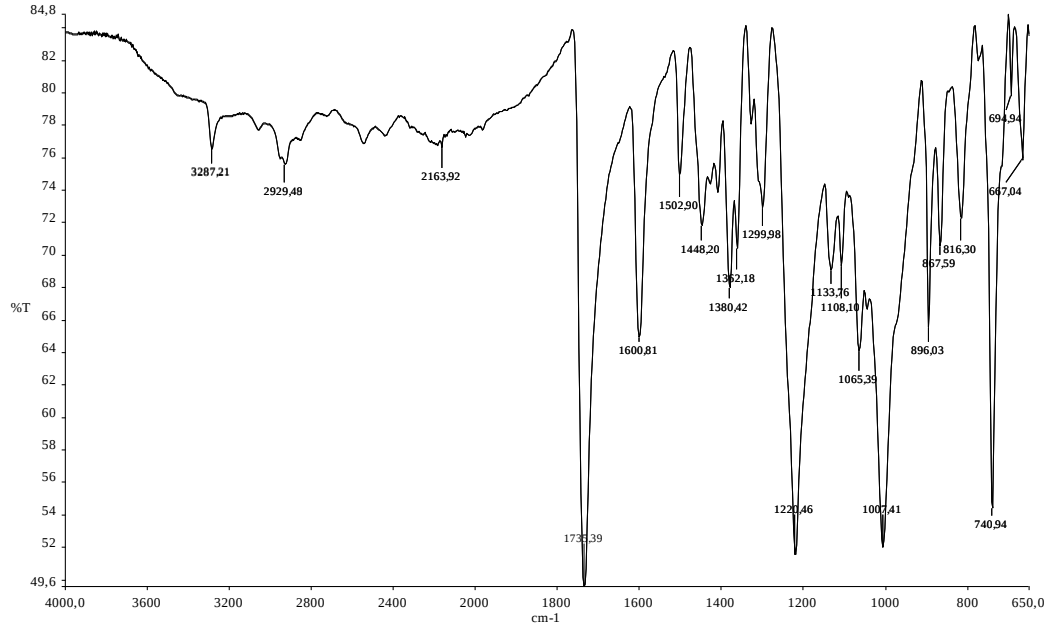
Şekil A.12 : 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



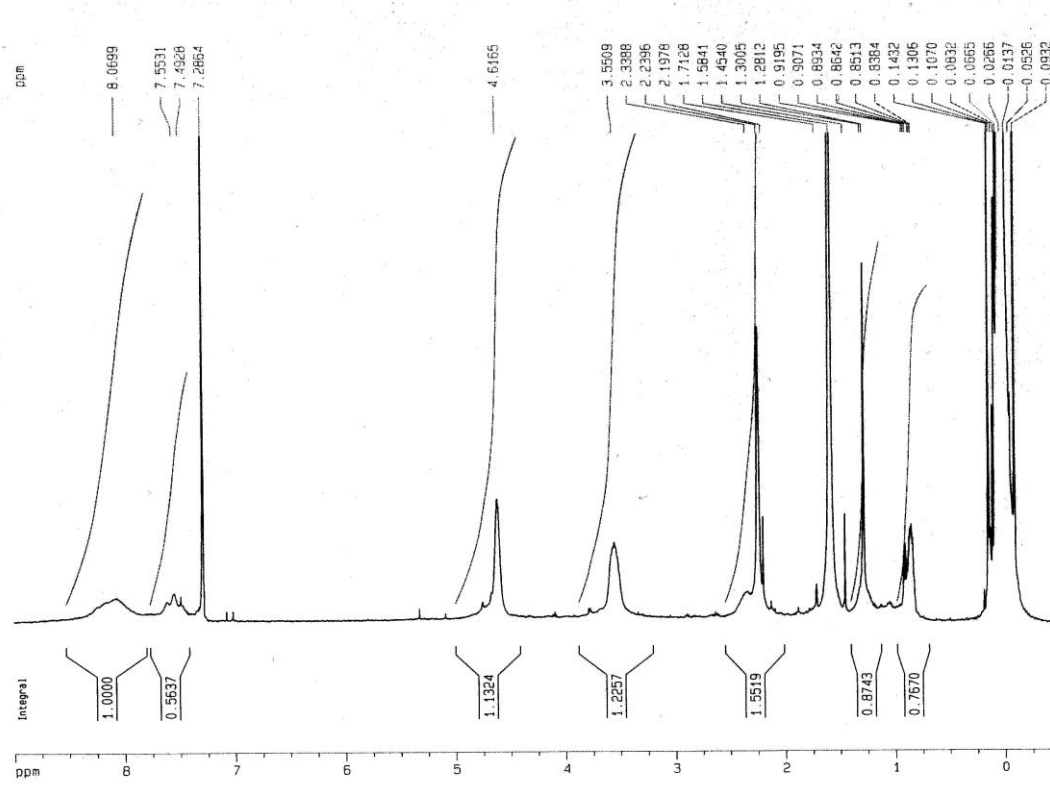
Şekil A.13 : 5 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



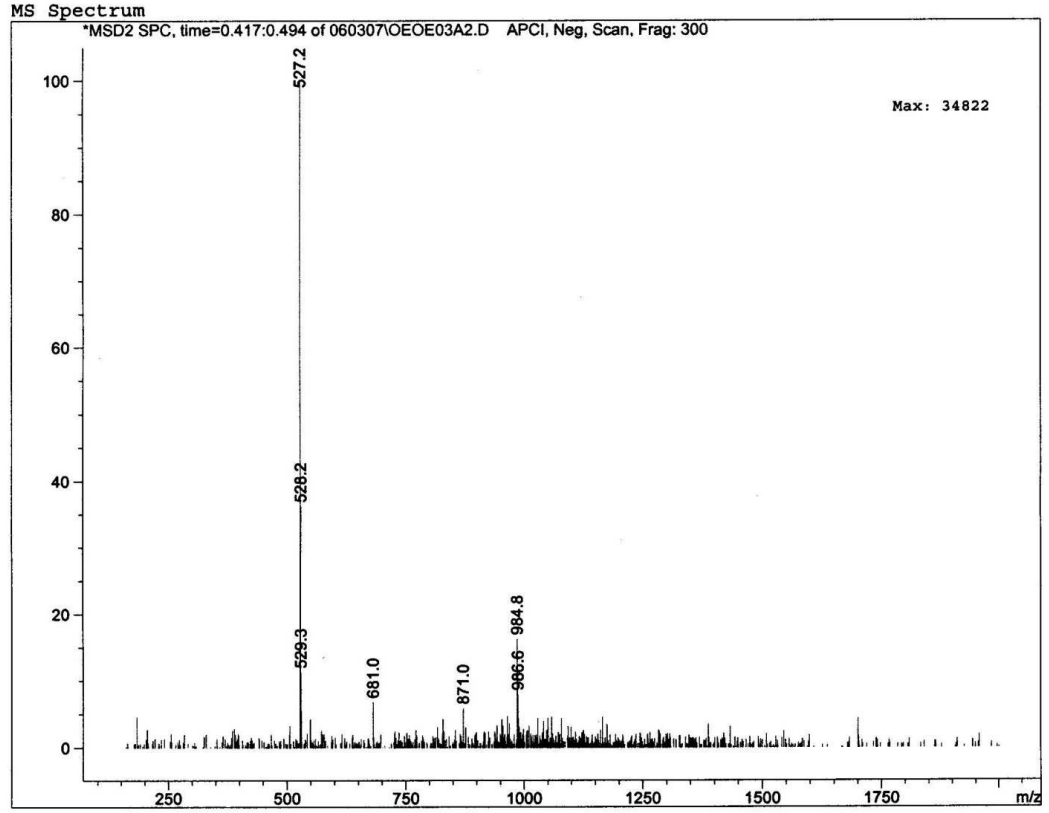
Şekil A.14 : 5 bileşiğinin UV-vis spektrumu.



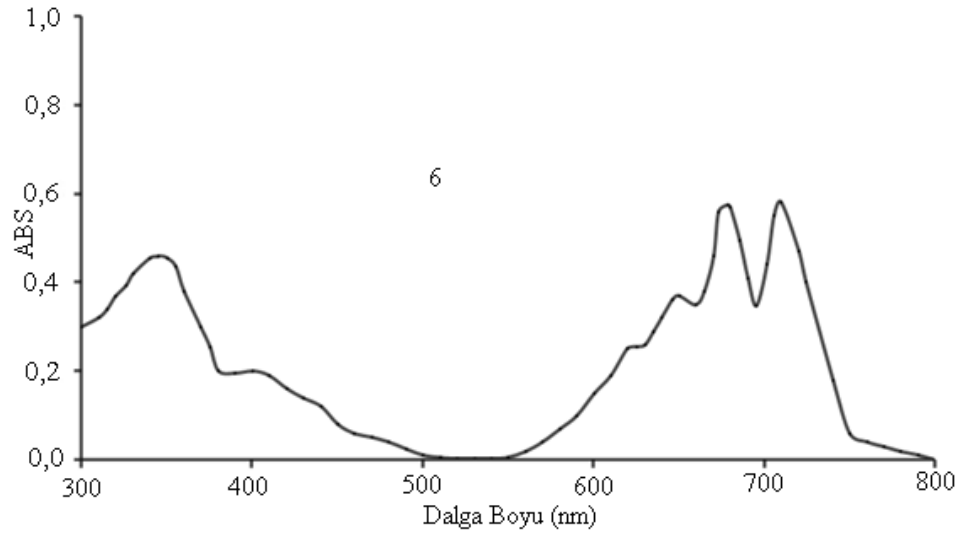
Şekil A.15 : 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



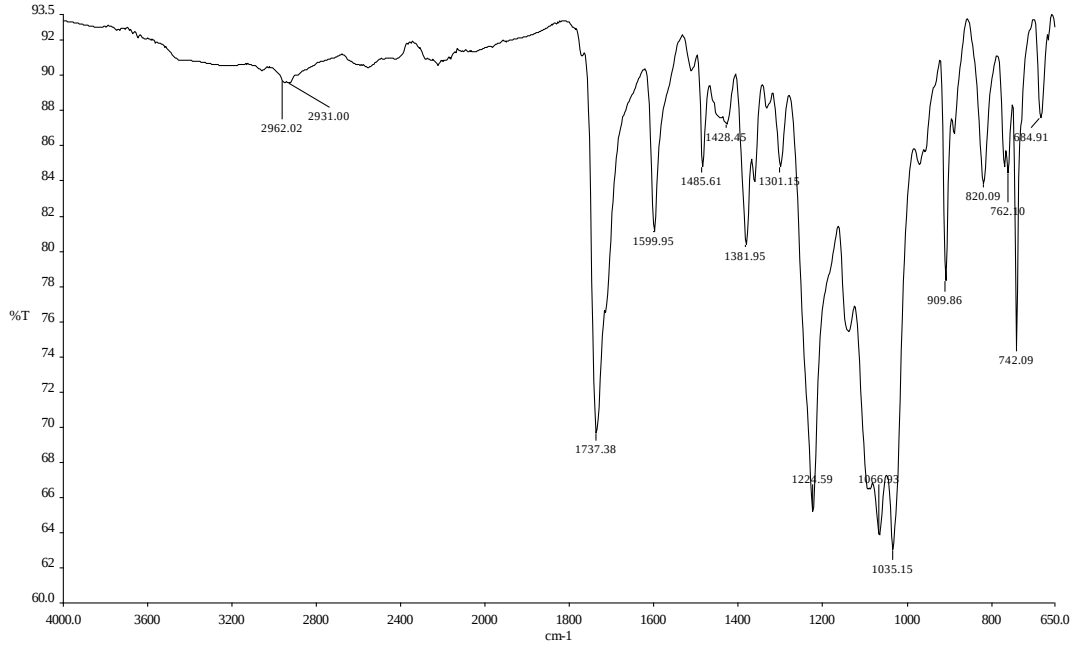
Şekil A.16 : 6 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



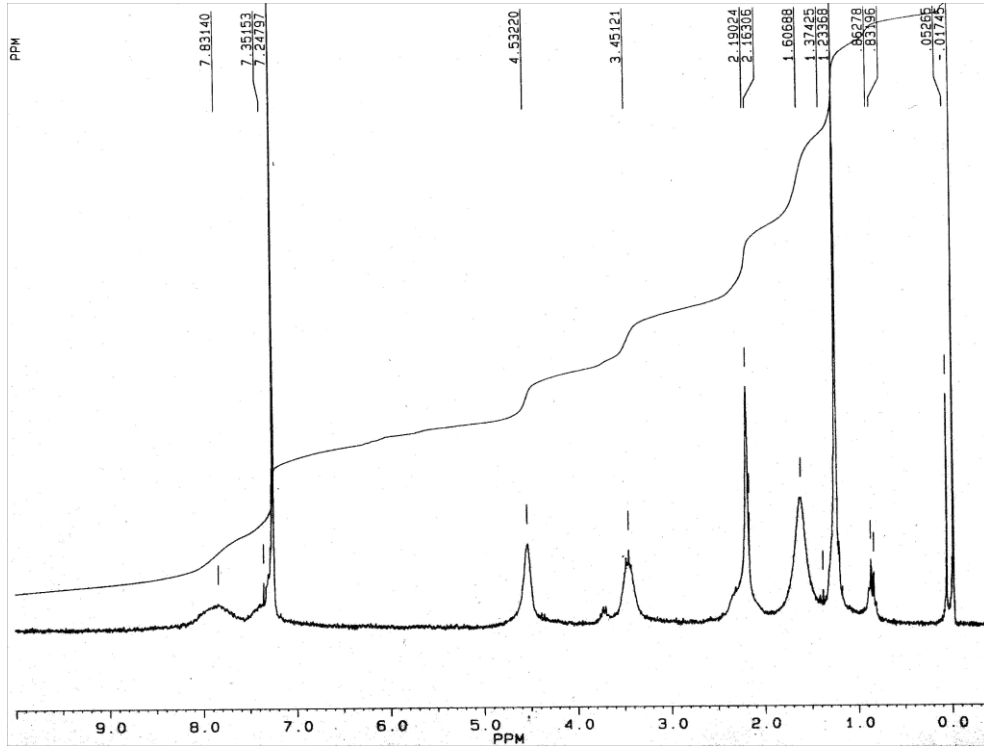
Şekil A.17 : 6 bileşiğinin kütle spektrumu.



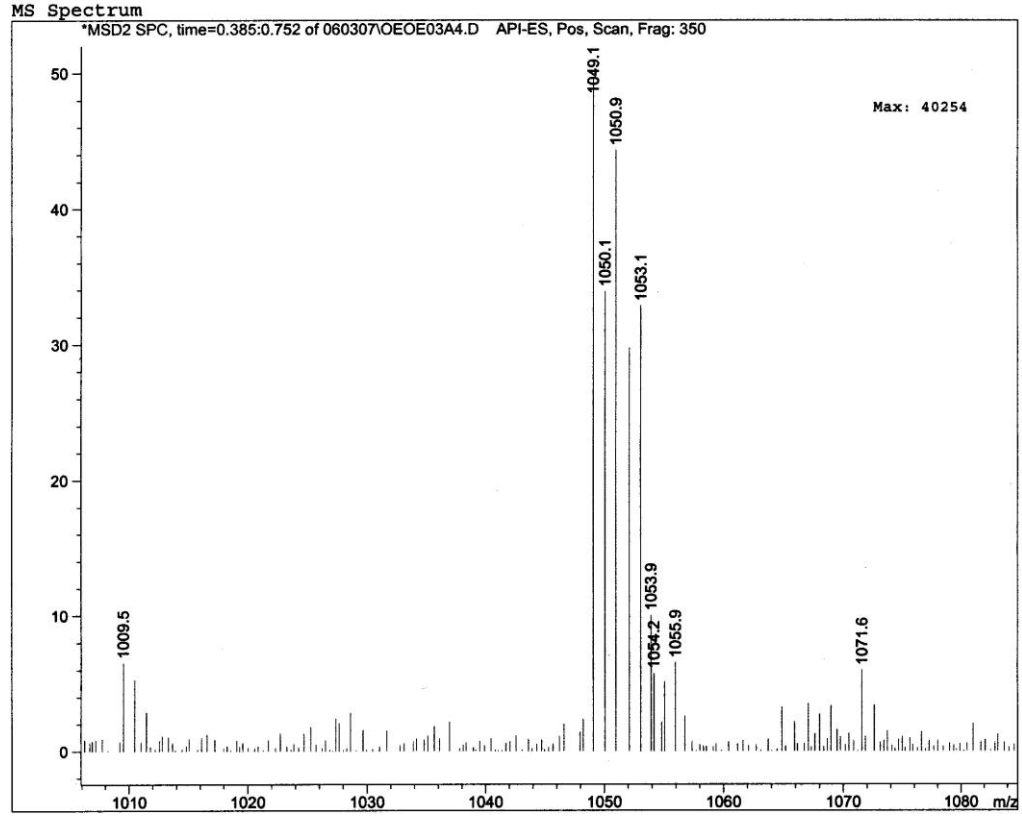
Şekil A.18 : 6 bileşiğinin UV-vis spektrumu.



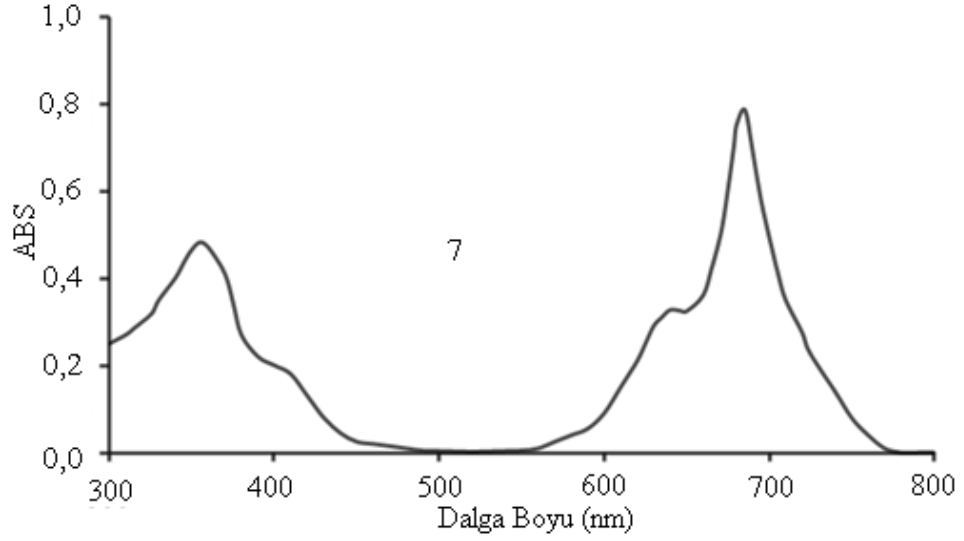
Şekil A.19 : 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



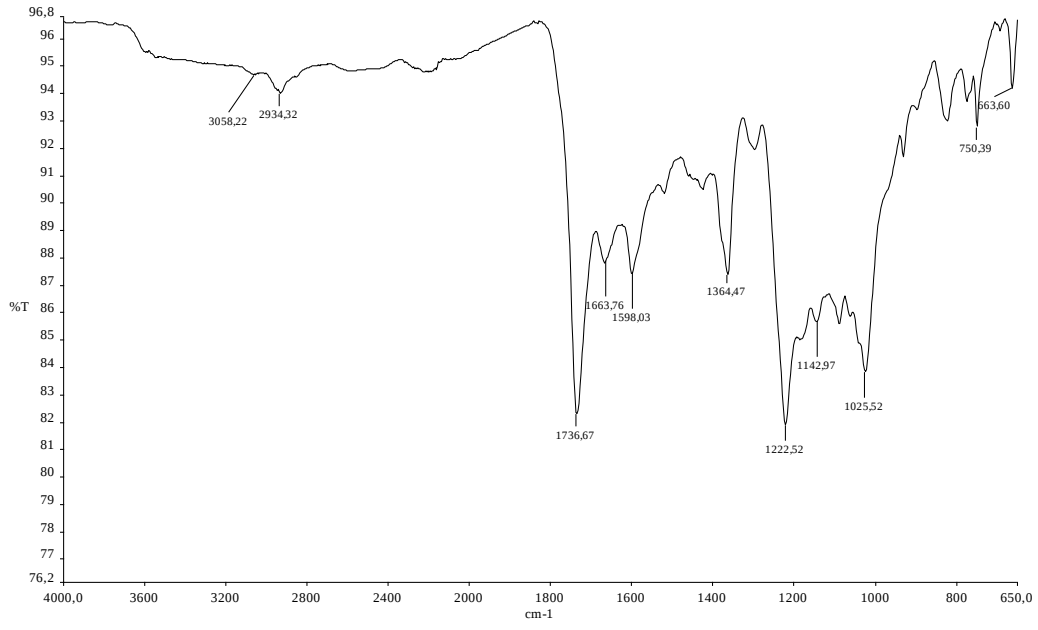
Şekil A.20 : 7 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



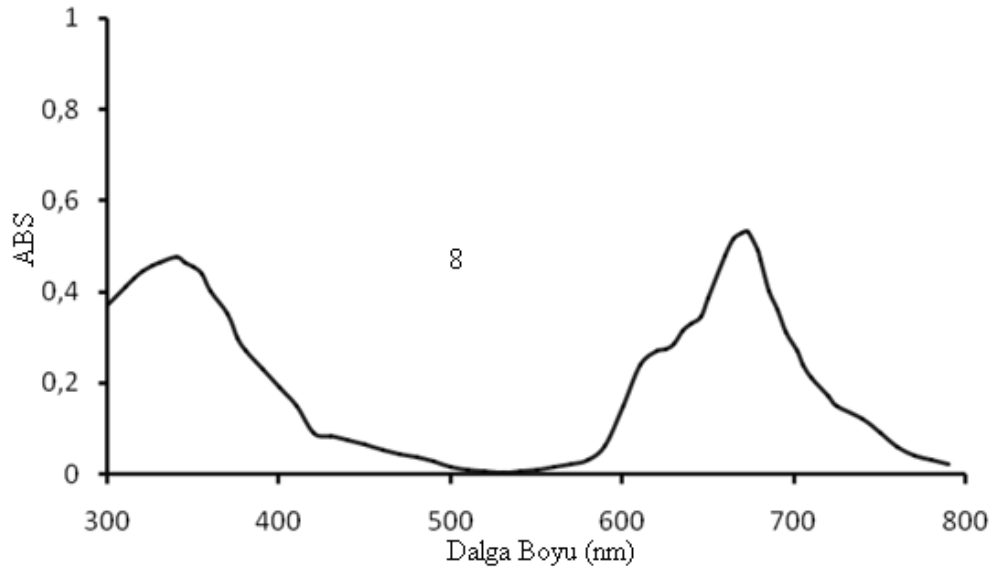
Şekil A.21 : 7 bileşiğinin kütle spektrumu.



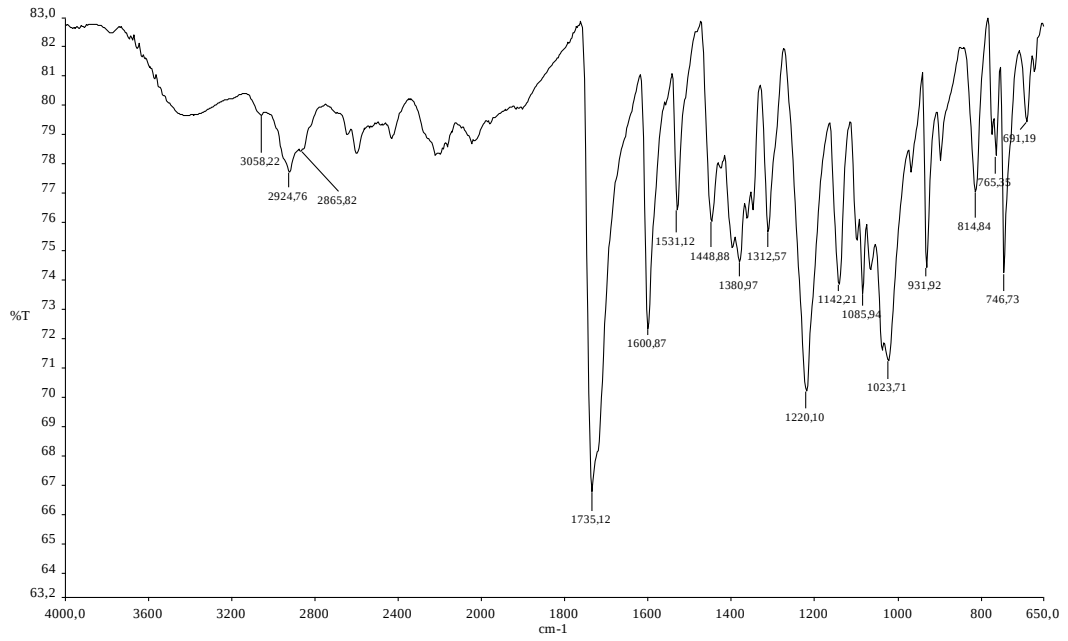
Şekil A.22 : 7 bileşiğinin UV-vis spektrumu.



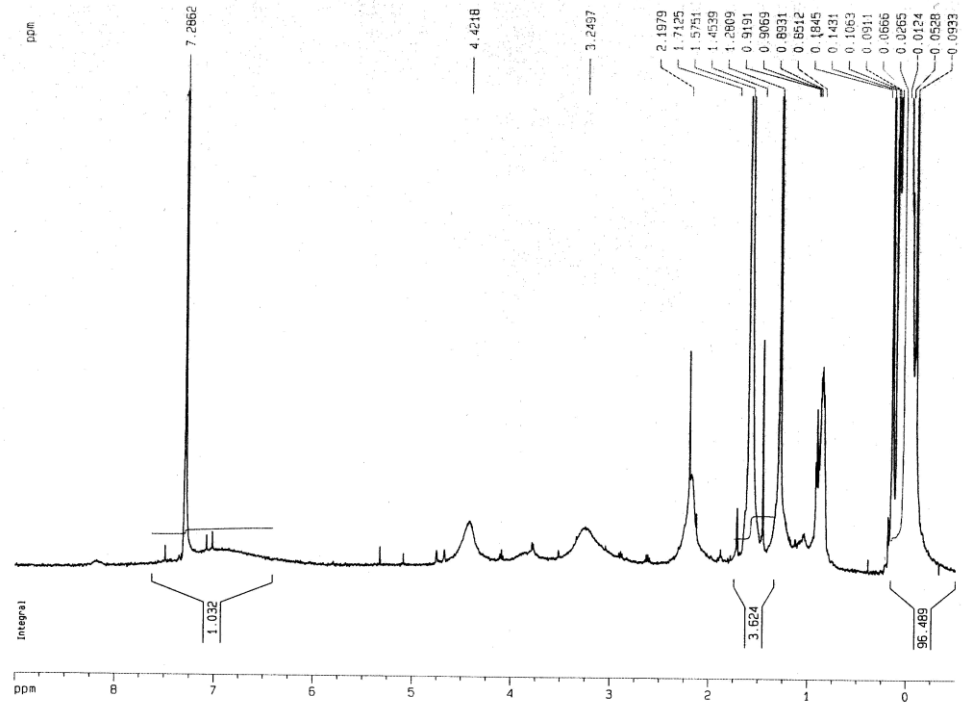
Şekil A.23 : 8 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



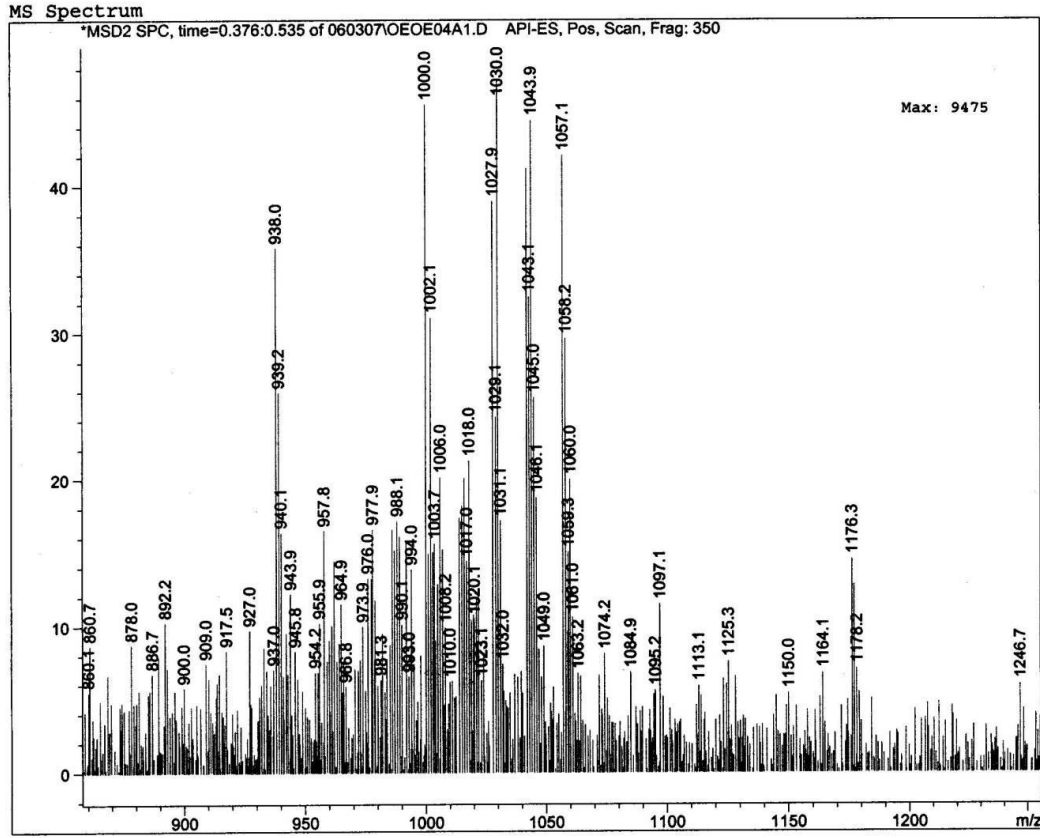
Şekil A.24 : 8 bileşiğinin UV-vis spektrumu.



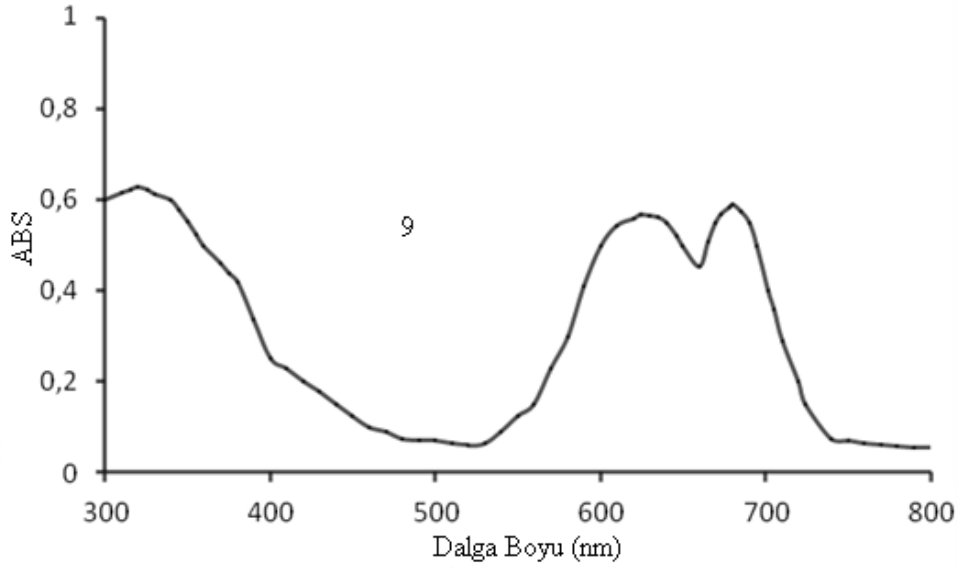
Şekil A.25 : 9 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



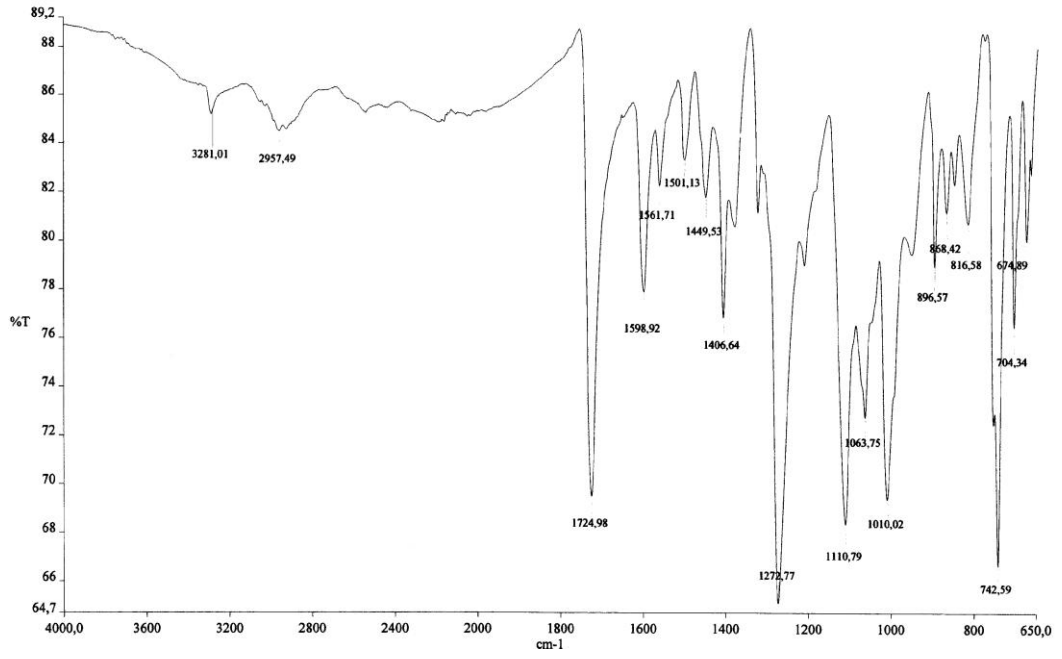
Şekil A.26 : 9 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



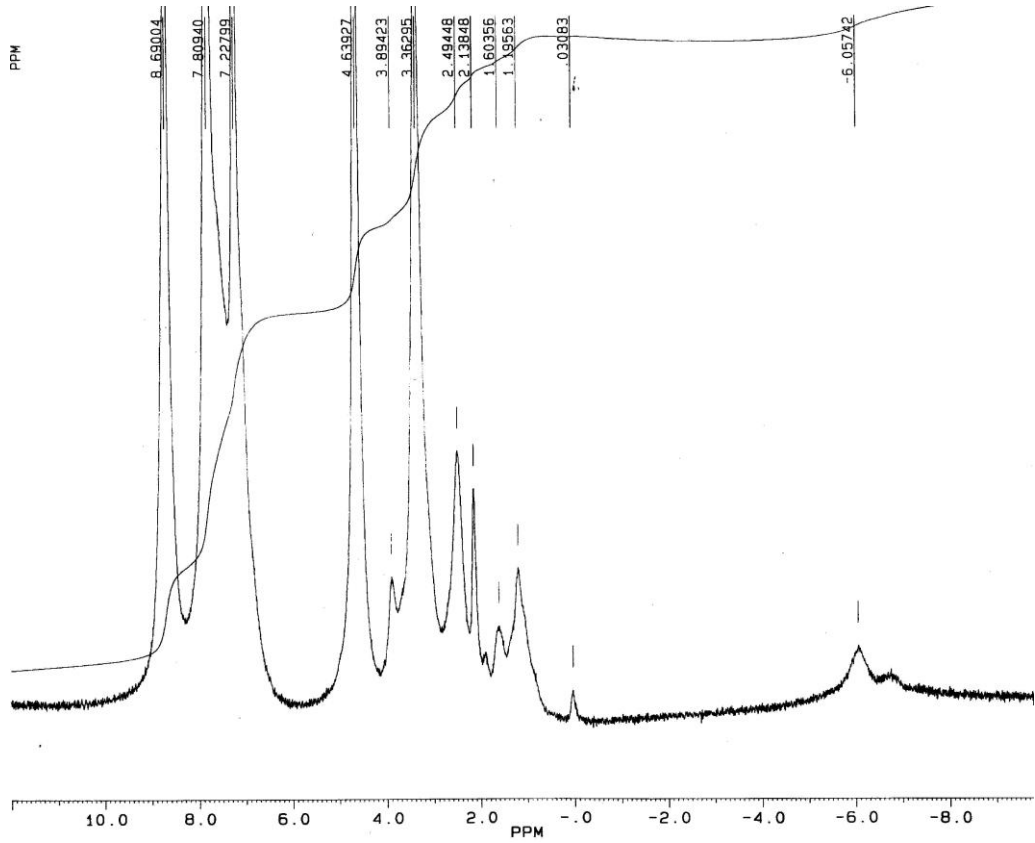
Şekil A.27 : 9 bileşiğinin kütle spektrumu.



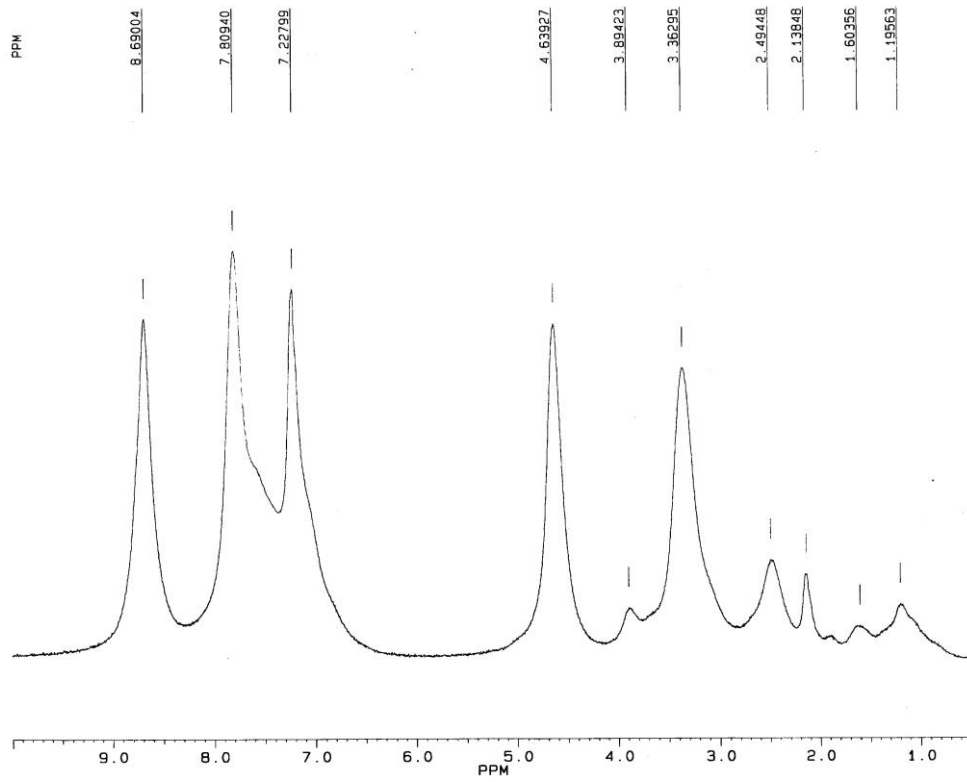
Şekil A.28 : 9 bileşiğinin UV-vis spektrumu.



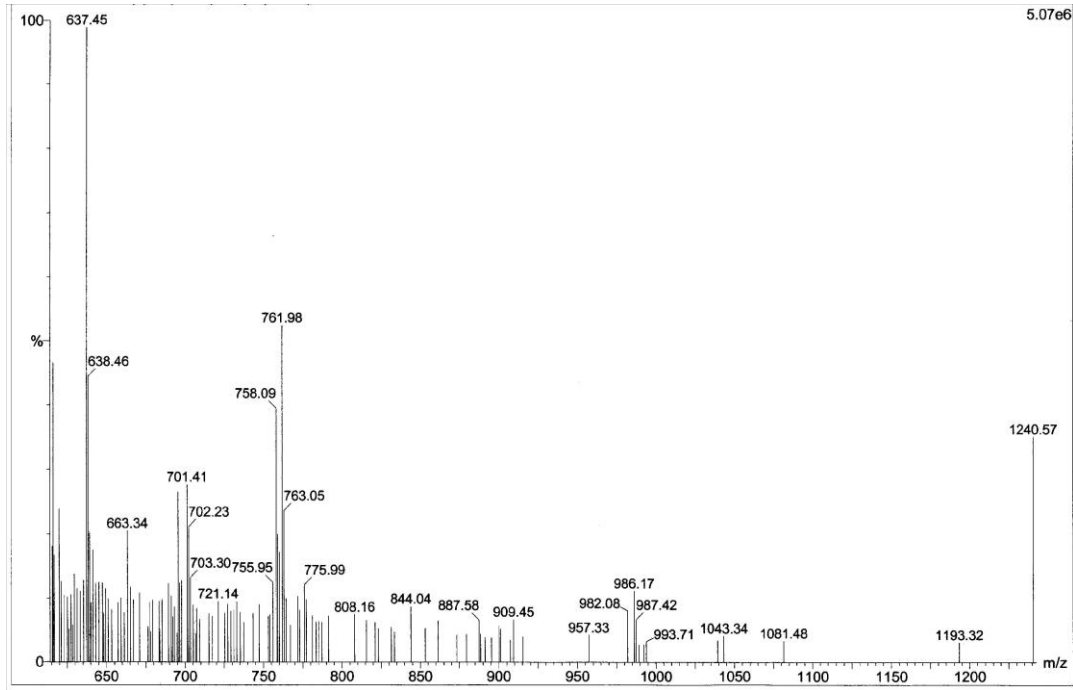
Şekil A.29 : 10 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



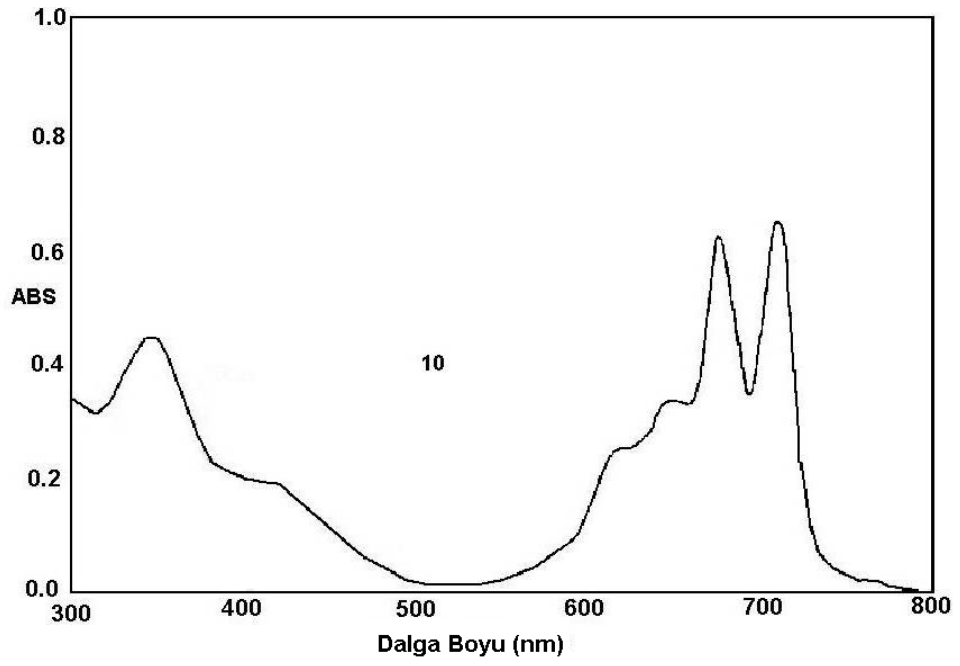
Şekil A.30 : 10 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



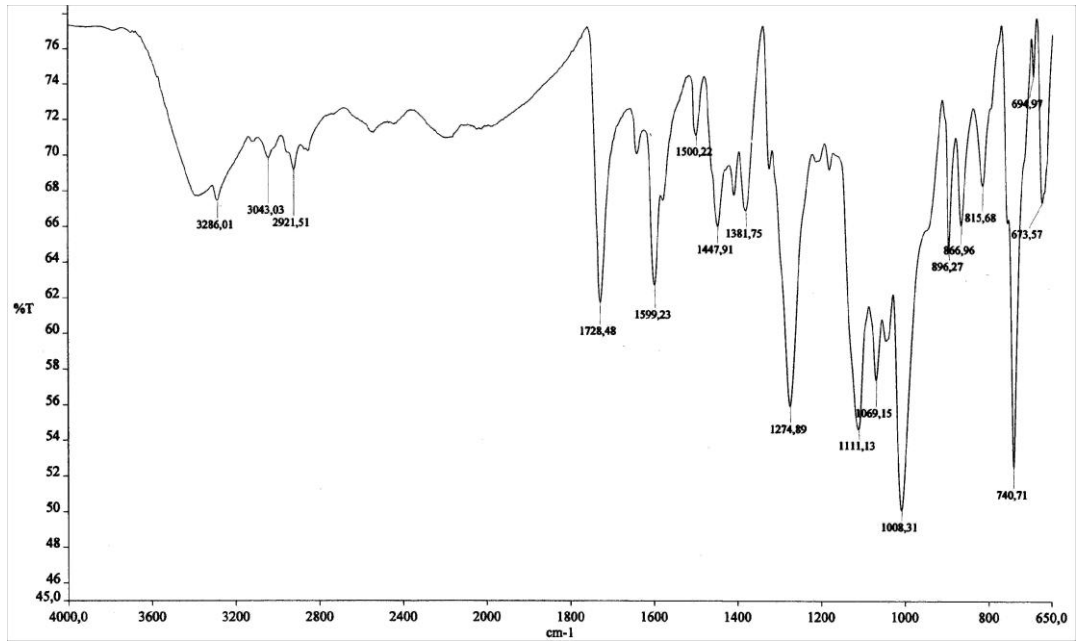
Şekil A.31 : 10 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu-2.



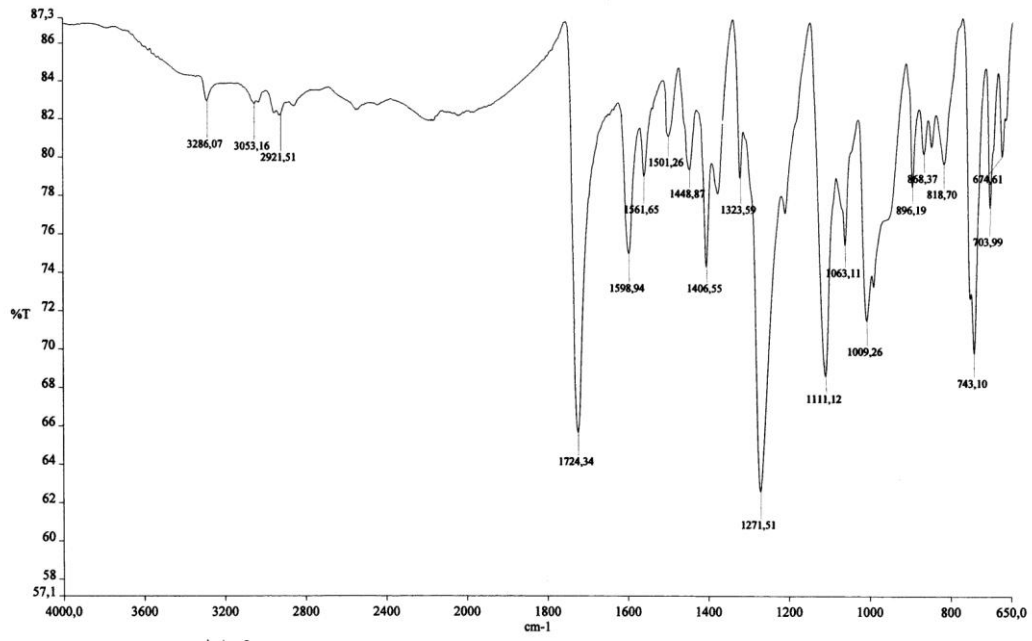
Şekil A.32 : 10 bileşiğinin kütle spektrumu.



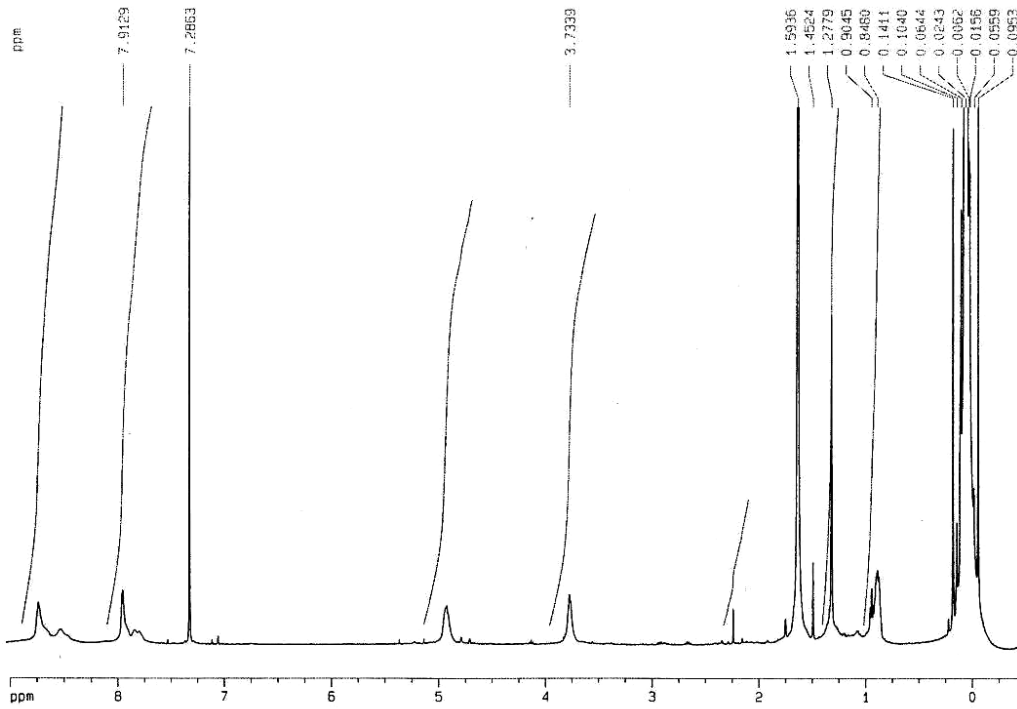
Şekil A.33 : 10 bileşiğinin UV-vis spektrumu.



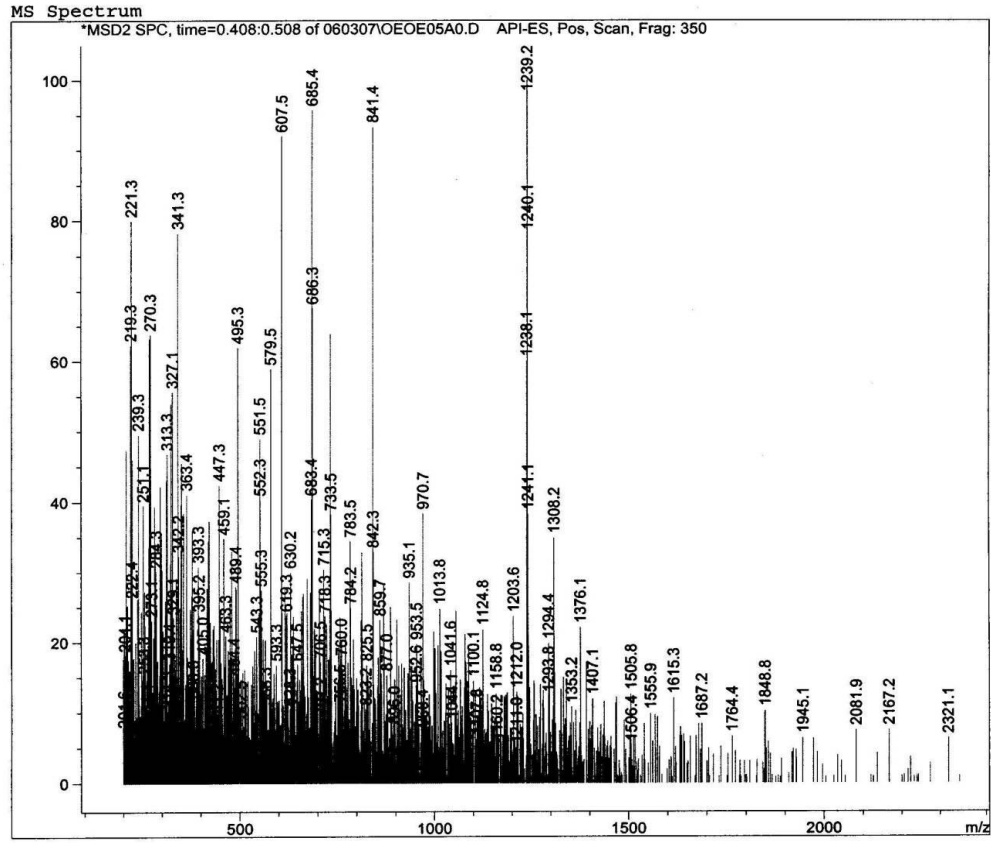
Şekil A.34 : 11 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



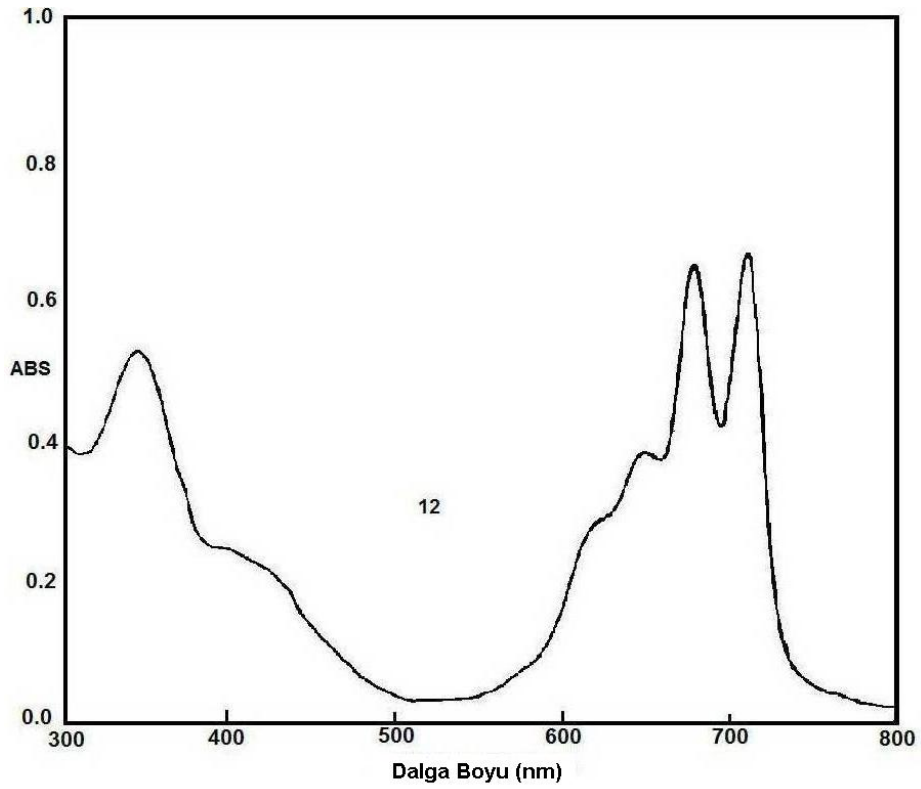
Şekil A.35 : 12 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



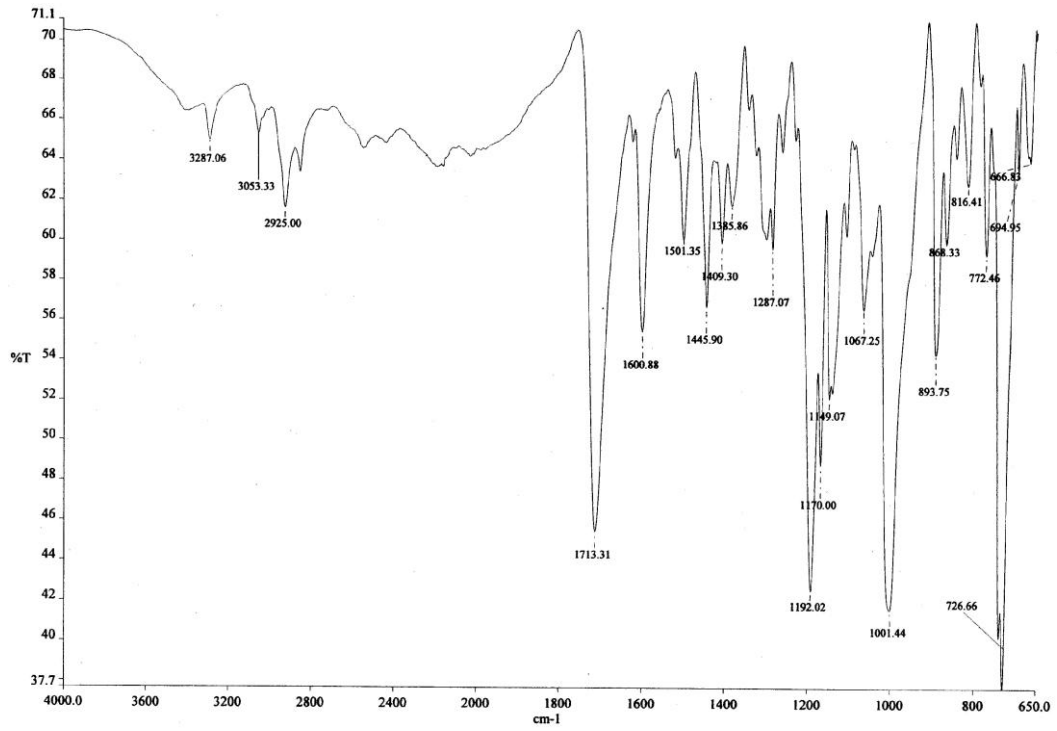
Şekil A.36 : 12 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



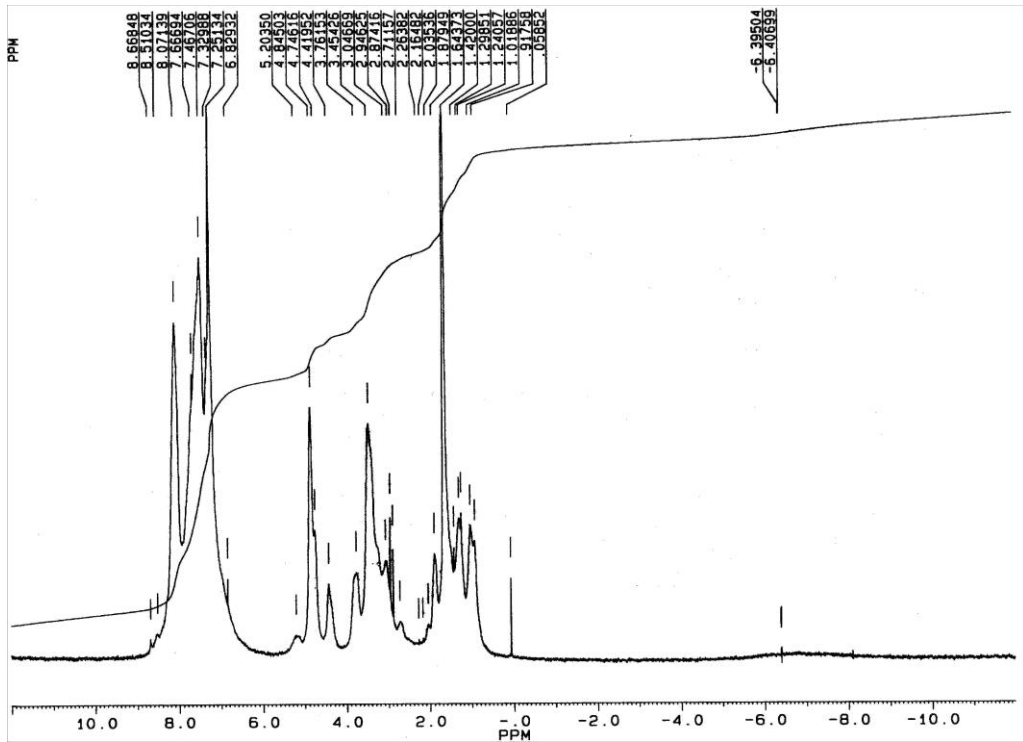
Şekil A.37 : 12 bileşiğinin Kütle spektrumu.



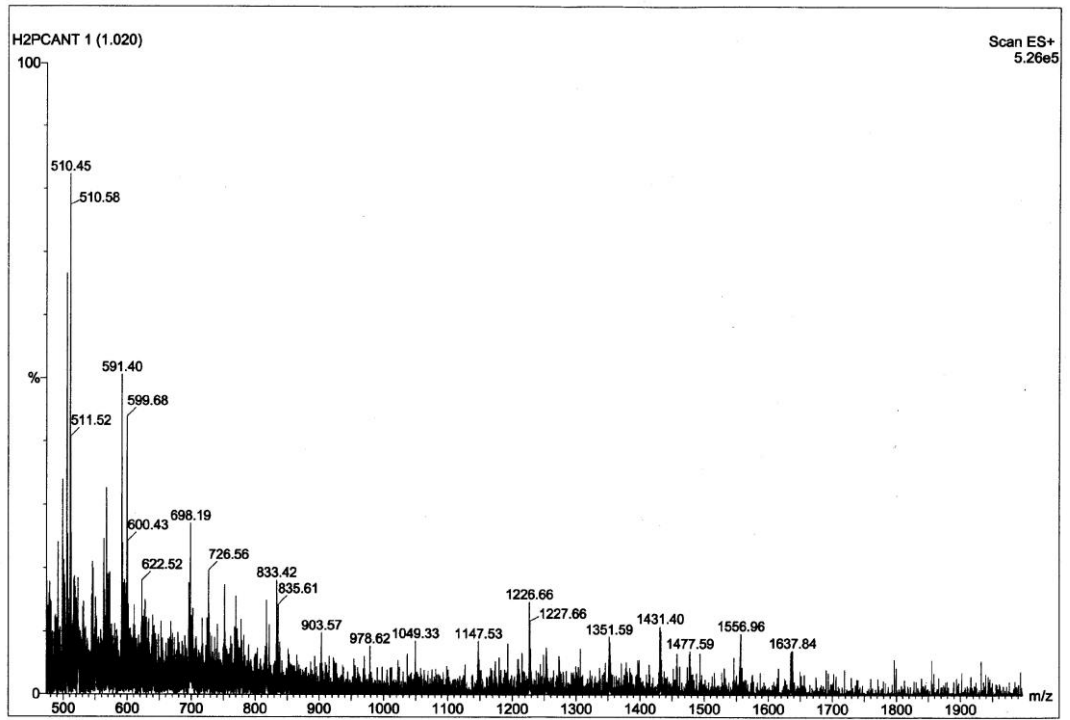
Şekil A.38 : 12 bileşiğinin UV-vis spektrumu.



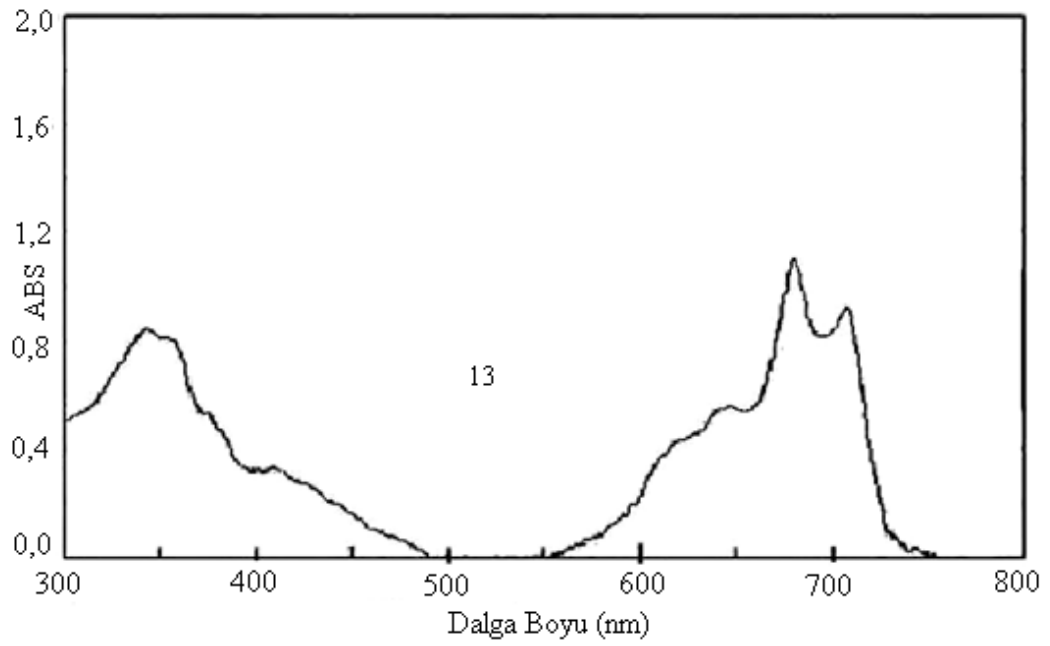
Şekil A.39 : 13 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



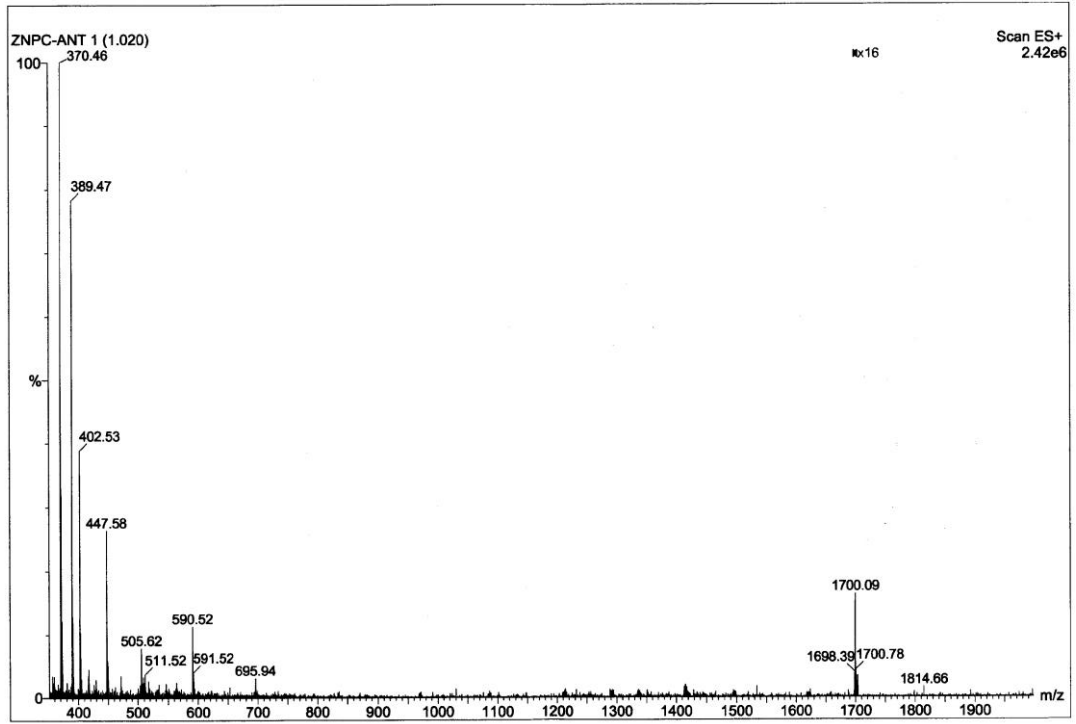
Şekil A.40 : 13 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



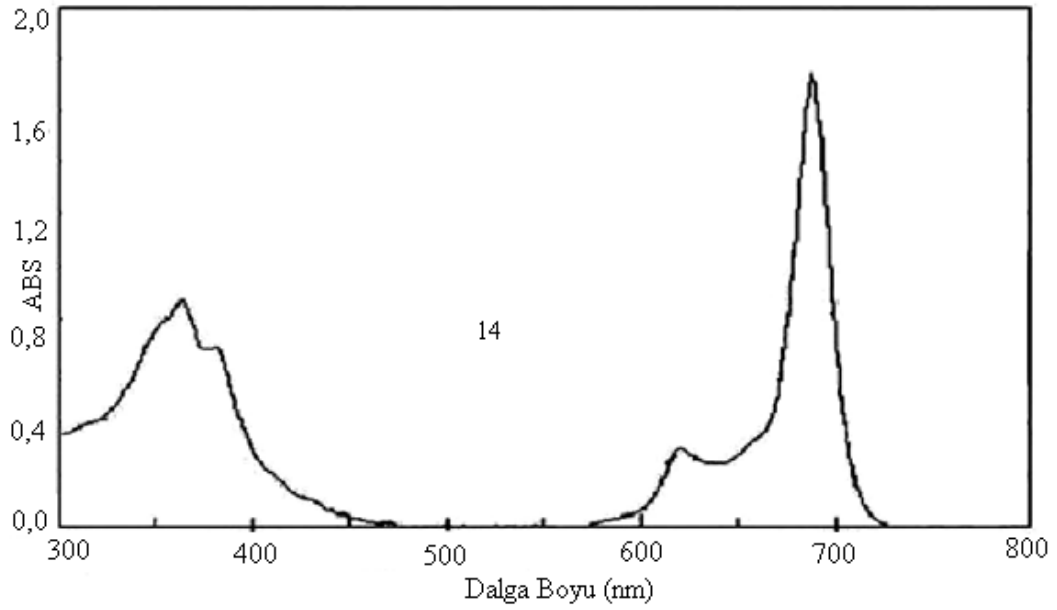
Şekil A.41 : 13 bileşiğinin kütle spektrumu.



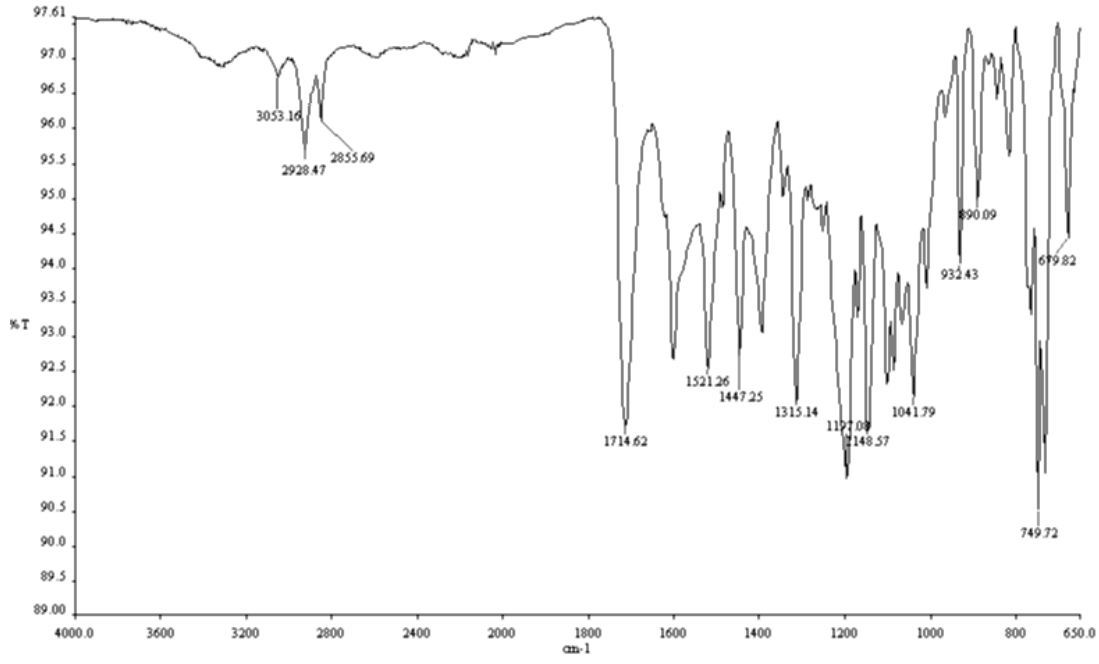
Şekil A.42 : 13 bileşiğinin UV-vis spektrumu.



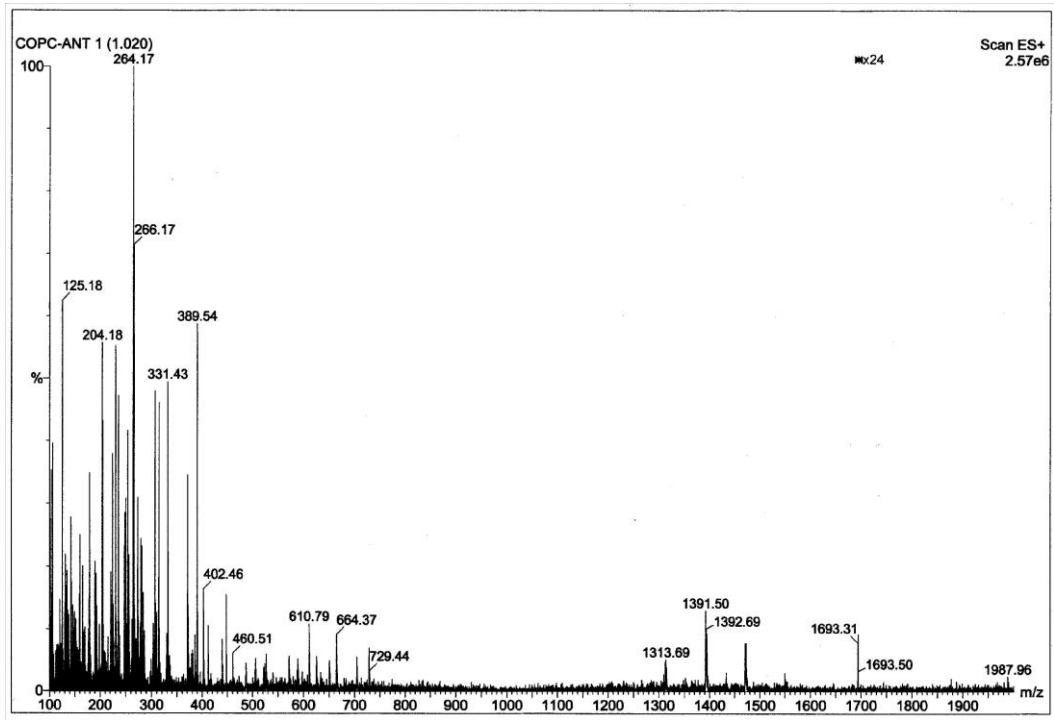
Şekil A.45 : 14 bileşiğinin kütle spektrumu.



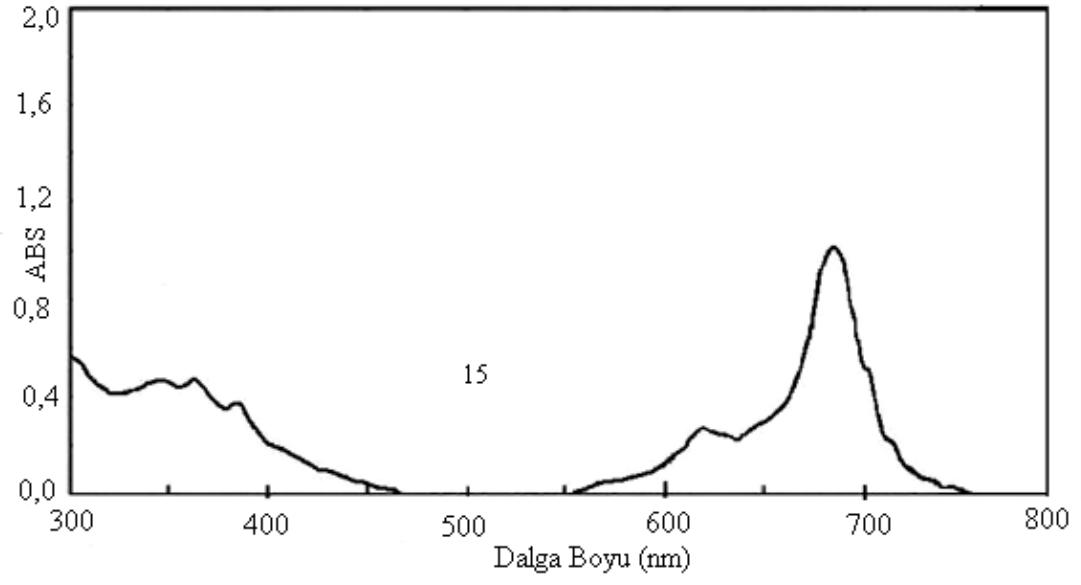
Şekil A.46 : 14 bileşiğinin UV-vis spektrumu.



Şekil A.47 : 15 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil A.48 : 15 bileşiğinin kütle spektrumu.



Şekil A.49 : 15 bileşğinin UV-vis spektrumu.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: İbrahim Özçeşmeci

Doğum Yeri ve Tarihi: Gönen/Balıkesir, 20.01.1978

Adres: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Maslak/İstanbul

Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü

Yayın Listesi:

1. H.Yasemin Yenilmez, **İbrahim Özçeşmeci**, Ahmet Gül, Ali İ. Okur, Synthesis and characterization of metal-free and metallo phthalocyanines with four pendant naphthoxy-substituents, *Polyhedron*, **23**, 2004, 787-791.
2. **İbrahim Özçeşmeci**, Ahmet Gül, Ali İ. Okur, New phthalocyanines bearing tetra(hydroxyethylthia) functionalities, *Dyes and Pigments*, **75**, 2007, 761-765.
3. **İbrahim Özçeşmeci**, Ahmet Gül, Sadık Güner, Ali İ. Okur, Tetranuclear Supramolecular Structures Containing Phthalocyanine Cores, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **11(07)**, 2007, 531-536.
4. **İbrahim Özçeşmeci**, Ömer A. Osmanbaş, Atıf Koca, Ali İ. Okur, Ahmet Gül, Voltammetric, spectroelectrochemical, and electrocatalytic properties of thial-derivatized phthalocyanines, *Electrochimica Acta*, **53**, 2008, 4969-4980.
5. Michael Hanack, Zafar İqbal, Alexey Lyubimtsev, **İbrahim Özçeşmeci**, Mukaddes Özçeşmeci, Thomas Ziegler, Synthesis of unusual phthalocyanines and naphthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **13**, 2009, 312-321.
6. **İbrahim Özçeşmeci**, Orhan Güney, Ali İ. Okur, Ahmet Gül, New phthalocyanines containing bulky electron rich substituents, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **13**, 2009, 753-759.
7. **İbrahim Özçeşmeci**, Yusuf Yerli, Ali İ. Okur, Ahmet Gül, Synthesis and EPR studies of a near infrared absorbing tetrakis(2-naphthoxy) vanadyl-phthalocyanine, *Inorganic Chemistry Communications*, **12**, 2009, 625-627.

