

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

**SEÇİCİ METAL DUYARLI FTALOSİYANİNLERİN
HAZIRLANMASI VE ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yük. Kim. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet KANDAZ

Ocak 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SEÇİCİ METAL DUYARLI FTALOSİYANİNLERİN
HAZIRLANMASI VE ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yük. Kim. Ahmet Turgut BİLGİÇLİ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 20/01/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Mustafa BULUT
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Mehmet KANDAZ
Üye


Doç. Dr. Atif KOCA
Üye


Doç. Dr. Orhan GÜNEY
Üye


Yrd. Doç. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR
Üye

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanması sırasında danışmanım olan ve çalışmalarım süresince her türlü desteği vererek yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden faydalanma olanağı sağlayan çok değerli hocam Prof. Dr. Mehmet KANDAZ'a,

Çalışmalarım süresince desteğini benden hiç esirgemeyen çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Meryem Nilüfer YARAŞIR'a

CV ölçümlerini alan Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA ve elektriksel ölçümleri yapan Doç. Dr. Ahmet ALTINDAL hocalarıma,

Her anlamda bana yardımcı olan ve özel teşekkürü hak eden Araştırma görevlisi Armağan GÜNSEL'e

Bugüne kadar bana hep destek olan aileme,

En içten duygularıyla teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Bu tez Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Komisyon Başkanlığı tarafından 2009-50-02-011 numaralı proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.2. Makrosiklik Bileşikler.....	3
1.2.1. Karışık donörlü makrosiklikler.....	5
1.3. Supramoleküler Kimya.....	5
1.4. Template Etki.....	10
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	13
2.1. Ftalosiyanimler.....	13
2.2. Ftalosiyanim Türleri.....	15
2.2.1. Metalsiz ftalosiyanimler.....	15
2.2.2. Metaloftalosiyanimler.....	15
2.2.3. Naftaftalosiyanimler.....	16
2.2.4. Subftalosiyanimler.....	18
2.2.4.1. Subftalosiyanimlerin kullanım alanları.....	19
2.2.4.2. Subftalosiyanimlerin moleköl geometrisi.....	19
2.2.5. Süperftalosiyanimler.....	21

2.2.6. Kiral ftalosiyeninler.....	22
2.2.7. Asimetrik ftalosiyeninler.....	23
2.2.8. Çok çekirdekli ftalosiyeninler.....	24
2.2.8.1. Dimer ftalosiyeninler.....	25
2.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması.....	29
2.4. Ftalosiyeninlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	31
2.4.1. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri.....	31
2.4.2. Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri ve yapısı.....	33
2.5. Ftalosiyeninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri.....	37
2.6. Manyetik Özellikler.....	41
2.7. Kütle (MS) Spektroskopisi.....	41
2.8. Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizması.....	42
2.9. Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri.....	45
2.9.1. Ftalonitril türevleri üzerinden.....	45
2.9.2. 1,3-Diiminoizoindol türevleri üzerinden.....	46
2.9.3. Ftalik asit türevleri üzerinden.....	48
2.9.4. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden.....	49
2.9.5. Halka büzülmesiyle süperftalosiyeninler üzerinden.....	50
2.9.6. Ftalik anhidrid türevleri üzerinden.....	50
2.9.7. 1-imino-3-metiltiyo-izoindolin üzerinden.....	51
2.9.8. Halka büyümesi ile beraber subftalosiyeninler üzerinden.....	52
2.9.9. 2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyenin sentezi.....	53
2.9.10. Metal/Metal değişimi ile alkali-metal ftalosiyeninler üzerinden sentez.....	54
2.9.11. Hidrojen/metal değişimi ile metalsiz ftalosiyeninler üzerinden sentez.....	55
2.9.12. Antrasenden ftalosiyenin sentezi.....	55
2.9.13. Fenantrenden ftalosiyenin sentezi.....	56
2.9.14. Çift-katlı ftalosiyenin sentezi.....	56
2.10. Ftalosyanin Filmlerin Hazırlanması ve Elektriksel Karakterizasyonları.....	57
2.10.1. Çinko ftalosyanin filmler üzerinde yapılan çalışmalar.....	59
2.10.2. Kobalt ftalosyanin filmler üzerinde yapılan çalışmalar.....	60

2.10.3. Ftalosiyenin kaplama malzemesi.....	61
2.10.3.1. İnter dijital transduser (IDT).....	62
2.10.3.2. Altlık malzemesinin seçilmesi ve temizlenmesi...	63
2.10.4. Ftalosyanin ince filmlerin IDT üzerine kaplanması.....	63
2.10.4.1. Püskürtme yöntemiyle film kaplama.....	63
2.10.4.2. Damlatma yöntemiyle film kaplama.....	64
2.10.5. Elektriksel karakterizasyon.....	65
2.10.5.1. Doğru akım (D.C) iletkenliği.....	65
2.10.5.2. Alternatif akım iletkenliği	66
2.11. Elektrokimyasal Teknikler ve Voltametri.....	67
2.11.1. Voltametrik metotlar.....	67
2.11.2. Potansiyel tarama teknikleri ve dönüşümlü voltametri (CV).....	69
2.11.3. Tersinir reaksiyonlar.....	70
2.11.4. Tersinmez reaksiyonlar.....	74
2.11.5. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP).....	77

BÖLÜM 3.

UYGULAMA ALANLARI.....	79
3.1. Boyama.....	79
3.2. Reaksiyon Katalizleme.....	79
3.3. Analiz.....	80
3.4. Kromatografik Ayırma.....	81
3.5. Nükleer Kimya.....	81
3.6. Fotodinamik Terapi.....	81
3.7. Elektrokromik Görüntüleme.....	82
3.8. Optik Veri Depolama.....	83
3.9. Kimyasal Sensör Yapımı.....	84
3.10. Diğer Alanlar.....	84
3.11. Gelecekteki Alanlar.....	86

BÖLÜM 4.

DENEYSEL KISIM.....	88
4.1. Kullanılan Malzemeler ve Kullanılan Cihazlar.....	88
4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	88
4.1.2. Kullanılan cihazlar.....	88
4.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	88
4.2.1. 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandien sentezi.....	88
4.2.2. 5,6-Dikloro-1H-isindol-1,3(2H)-dion sentezi.....	89
4.2.3. 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi.....	89
4.2.4. 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi.....	90
4.2.5. 4,5-bis(1-hidroksihekzan-3-yiltiyo)ftalonitril sentezi.....	91
4.2.6. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksihekzan-3-yiltiyo)- ftalosiyanimato kurşun(II).....	92
4.2.7. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksihekzan-3-yiltiyo)- ftalosiyanimato çinko(II) sentezi.....	93
4.2.8. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksihekzan-3-yiltiyo)- ftalosiyanimato bakır(II) sentezi.....	94
4.2.9. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksihekzan-3-yiltiyo)- ftalosiyanimato kobalt(II) sentezi.....	95
4.2.10. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksihekzan-3-yiltiyo)- ftalosiyanimato mangan(III) sentezi.....	96
4.2.11. Bis-([4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5''']-oktakis-{(1- hidroksihekzan-3-yiltiyo)phthalocyaninato}lutesyum(III)) sentezi.....	97
4.2.12. Bis-([4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5''']-oktakis-{(1- hidroksihekzan-3-yiltiyo)phthalocyaninato}yiterbiyum(III)) sentezi.....	98
4.2.13. Bis-([4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5''']-oktakis-{(1- hidroksihekzan-3-yiltiyo)phthalocyaninato}Lantan(III)) sentezi.....	99
4.3. Spektroskopik Karakterizasyon sonuçları.....	102
4.3.1. Ftalosiyaniminlerin ağır metallerle spektroskopik olarak etkileşiminin incelenmesi.....	102

4.3.2. Elektrokimya ve in-situ spektroelektrokimya sonuçları.....	104
4.4. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri.....	108
4.4.1. İnterdijital elektrot yapısının oluşturulması.....	109
4.4.2. Ftalosyanin ince filmlerin hazırlanması.....	110
4.4.3. Elektriksel karakterizasyon.....	110
4.4.4. Elektriksel karakterizasyonlarda kullanılan deneysel düzenekler.....	111
4.4.5. Elde edilen sonuçlar.....	111
KAYNAKLAR.....	116
EKLER.....	128
ÖZGEÇMİŞ.....	181

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A°	:Angstrom
DMAE	:2-dimetilaminoethanol
DMSO	:Dimetil sülfoksit
DMF	:Dimetil formamid
LMCT	:Liganddan metale yük transfer geçişleri
MLCT	:Metalden liganda yük transfer geçişleri
FDT	:Foto dinamik terapi
LUMO	:Lowest unoccupied molecular orbital (en düşük boş moleküler orbital)
HOMO	:Highest occupied molecular orbital (en yüksek dolu moleküler orbital)
IR	:Infrared (kızıl ötesi)
LCAO	:Lineer combination molecular orbital (doğrusal eşleşmiş moleküler orbital)
Npc	:Naftaloftalosiyenin
MPc	:Metalli ftalosiyenin
SubPc	:Subftalosiyenin
SuperPc	:Süperftalosiyenin
PcH ₂	:Metalsiz ftalosiyenin
OPC	:Organik foto yarı iletken
NLO	:Non lineer optic
LB	:Langmuir Blodget
CV	:Dönüşümlü voltametre
LSV	:Doğrusal taramalı voltametre
DPP	:Diferansiyel puls voltametre
TBAP	:Tetrabutilamonyumperklorat
QMT	:Kuantum mekaniksel tünelleme

KPT	:Küçük polaron tünelleme
BPT	:Büyük polaron tünelleme
İEH	:İlişkilendirilmiş engel hoplama
DCE	:Damlayan civa elektrot
NMR	:Nükleer magnetik rezonans (manyetik çekirdek rezonans spektroskopisi)
TLC	:Thin layer chromatography (ince tabaka kromatografisi)
UV-vis	:Ultraviyole-görünür bölge
L	:Ligand
THF	:Tetrahidrofur
CHCA	: α -siyano-4-hidroksi sinamik asit

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	N,S,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler.....	3
Şekil 1.2.	İlk sentezlenen taç eter dibenzo-18-taç-6' nın sentez reaksiyonu..	5
Şekil 1.3.	1 ve 2 Tipindeki rotaksenlerin yapısı.....	7
Şekil 1.4.	Pseudorotaksen ihtiva eden ftalosiyanınların önerilen yapısı.....	8
Şekil 1.5.	p-Substituent içeren fenoller ile formaldehitden elde edilen zinke kaliksarenler.....	9
Şekil 1.6.	Titanyum(IV) ile kaliks[4]aren'in sandviç tarzında kompleks oluşumu.....	9
Şekil 1.7.	Template etki ile halka oluşumu.....	10
Şekil 1.8.	Template etki ile ftalosiyanın oluşumu.....	11
Şekil 1.9.	Template etki ile farklı birimlere sahip halka oluşumu.....	11
Şekil. 2.1.	a) Metalsiz Ftalosiyanın (PcH ₂), b) Metalli Ftalosiyanın (PcM)...	13
Şekil 2.2.	Berezin tarafından önerilen ftalosiyanın yapısı.....	14
Sekil 2.3.	Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı.....	15
Şekil 2.4.	Naftaloftalosiyanın, antrasenftalosiyanın ve fenantroftalosiyanınlar.....	17
Şekil 2.5.	Superftalosiyanın ve subftalosiyanın.....	18
Şekil 2.6.	Subftalosiyanınin 3 boyutlu görünümü, yeşil CI, kırmızı B, mavi N, beyaz H.....	19
Sekil 2.7.	4 Subftalosiyanın molekülü için en uygun yapılar. Karbon gri, Azot mavi, Bor pembe ve Silisyum gri-mavi.....	20
Şekil 2.8.	Substitue süperftalosiyanın sentezi.....	22
Şekil 2.9.	Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılacak yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanın.....	23
Şekil 2.10.	Asimetrik ftalosiyanın sentez reaksiyonu.....	24
Şekil 2.11.	Çok çekirdekli ftalosiyanın.....	25

Şekil 2.12.	Köprü konumunda dimer Ftalosiyanın.....	26
Şekil 2.13.	Köprü konumunda bir grupta bağlı dimer ftalosiyanın.....	27
Şekil 2.14.	Aromatik halka üzerinden bağlı dimer ftalosiyanın.....	28
Şekil 2.15.	Birbirine düzlemsel şekilde bağlı dimer ftalosiyanın.....	29
Şekil 2.16.	Bir grupta birbirine düzlemsel şekilde bağlı ftalosiyanın.....	29
Şekil 2.17.	Ftalosiyanınların adlandırılması.....	31
Şekil 2.18.	Metallo ftalosiyanınların kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.....	34
Şekil 2.19.	Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi	35
Şekil 2.20.	Pc ₂ Nd(III) molekülünün yapısı.....	36
Şekil 2.21.	(a)Metalsiz ftalosiyanın için beklenen UV-vis spektrumu (b) D _{4h} simetrisindeki metaloftalosiyanın için beklenen genel UV-vis spektrumu.....	37
Şekil 2.22.	Ftalosiyanınların UV-vis spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler.....	38
Şekil 2.23.	V*; titreşim uyarılma basamağına karşılık gelen bantlar, t-m; trip-multiplet geçişine karşılık gelen band.....	40
Şekil 2.24.	Ftalosiyanın reaksiyonunda oluşan dimerik ve trimerik ara ürünler.....	42
Şekil 2.25.	Dimerik ve trimerik yapıdaki ara ürünler.....	43
Şekil 2.26.	1,3 Di iminoizoindolinin nikel kompleksi yaparak oluşturduğu ara ürünler.....	43
Şekil 2.27.	Dimerik izoindolin lityum tuzu.....	44
Şekil 2.28.	DBU' nun alkollü ortamdaki davranışı.....	44
Şekil 2.29.	Ftalonitrilden ftalosiyanın oluşum mekanizması.....	45
Şekil 2.30.	Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	46
Şekil 2.31.	1,3-Diiminoizoindol türevlerinden ftalosiyanın eldesi.....	47
Şekil 2.32.	Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	48
Şekil 2.33.	4-Substitue ftalik asit üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	49
Şekil 2.34.	1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	49
Şekil 2.35.	Süperftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	50
Şekil 2.36.	3-Substitue ftalik anhidrid türevi üzerinden ftalosiyanın eldesi....	51

Şekil 2.37.	1-imino-3-metiltiyo-izoindolin üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	52
Şekil 2.38.	Subftalosiyanınlar üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	53
Şekil 2.39.	2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	54
Şekil 2.40.	Metal/metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi.....	54
Şekil 2.41.	Hidrojen-metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi.....	55
Şekil 2.42.	Antrasenden ftalosiyanın sentezi.....	55
Şekil 2.43.	Fenantrenden ftalosiyanın sentezi.....	56
Şekil 2.44.	Çift katlı ftalosiyanın sentezi.....	57
Şekil 2.45.	IDT yapısı.....	62
Şekil 2.46.	Püskürtme Düzeneği.....	64
Şekil 2.47.	Damlatma Düzeneği.....	64
Şekil 2.48	Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi.....	69
Şekil 2.49.	LSV ve CV de akımın potansiyel tarama hızı ile değişmesi.....	71
Şekil 2.50.	Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi.....	72
Şekil 2.51.	Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramında tarama hızı ile potansiyelin değişimi.....	75
Şekil 2.52.	Diferansiyel puls polarografisinde potansiyelin zamanla değişimi	78
Şekil 3.1.	Fotodinamik terapi.....	82
Şekil 3.2.	Lütesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyanın Kompleksi.....	85
Şekil 3.3.	Lütesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyanın kompleksinin elektrokromik görüntüsünün fotoğrafı.....	86
Şekil 4.1.	5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandien sentezi.....	89
Şekil 4.2.	5,6-Dikloro-1H-isoindol-1,3(2H)-dion sentezi.....	89
Şekil 4.3.	4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi.....	90
Şekil 4.4.	4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi.....	90
Şekil 4.5.	5 maddesinin sentezi.....	91
Şekil 4.6.	2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis{1-hidroksiheksan-3-yiltiyo)-ftalosiyanınato metal' in yapısı.....	100
Şekil 4.7.	Bis-([4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5''']- oktakis{1-hidroksiheksan-3-yiltiyo)-ftalosiyanınato}Ln(III) [Ln = La, Eu, Yb, Lu] yapısı	101
Şekil 4.8.	Bileşiklerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan IDT Yapısı.....	109

Şekil 4.9.	Bileşiklerin dc iletkenliklerinin sıcaklığın tersi ile değişimi.....	112
Şekil 4.10.	MnPc Filmin farklı sıcaklıklarda ölçülen ac iletkenliklerinin frekansa bağlılığı.....	113
Şekil 4.11.	Filmlerin 450 K’de ölçülen empedans spektrumları.....	115

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	4 Subftalosiyenin için merkez atom yarıçapları ve halka büyüklükleri.....	20
Tablo 2.2.	CPc ve SiPc ftalosiyenin için merkez atom yarıçapları ve halka büyüklükleri.....	21
Tablo 4.1.	(5)'e ait elementel analiz sonuçları.....	91
Tablo 4.2.	(6)'ya ait elementel analiz sonuçları.....	93
Tablo 4.3.	(7)' ye ait elementel analiz sonuçları.....	94
Tablo 4.4.	(8)'e ait elementel analiz sonuçları.....	95
Tablo 4.5.	(9)'a ait elementel analiz sonuçları.....	96
Tablo 4.6.	(10)'a ait elementel analiz sonuçları.....	97
Tablo 4.7.	6-10 maddeleri için elektrokimyasal datalar.....	108
Tablo 4.8.	Filmlerin dc iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri.....	112

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyenin, kurşun, kobalt, bakır, çinko, lantanit, elektrokimya, agregasyon, metal sensör, elektriksel özellikler.

Ftalosiyeninler genellikle mavi, yeşil renkli, yüksek ısıya, ışığa dayanıklı kimyasal olarak kararlı fakat çözünürlüğü çok az olan bileşiklerdir. Bu nedenle ftalosiyenin sentezinde çözünürlüğü yüksek ürünler elde etmek önem kazanmaktadır.

Bu çalışmanın ilk aşamasında biz yeni tip reseptör ligandın ve onun hekzasüstitüe, halka konumunda sülfür donör atomları içeren ftalosiyeninlerin 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksihekzan-3-yiltiyo)-ftalosiyeninato[M=Zn(II), Cu(II), Co(II), Pb(II), Mn(III)], sentezi gerçekleştirilmiştir. Yeni sentezlenmiş fonksiyonel ftalosiyeninler MeOH, EtOH, CHCl₃, THF, DMF, DMSO ve kinolin de çok çözünürken, i-PrOH ve CH₃CN gibi solventlerde daha az çözünmektedir.

Bu çalışmanın ikinci kısmında, biz halka konumunda süstitüe olmuş çift katlı ftalosiyeninlerden olan Bis-({[4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5'''] - oktakis{1-hidroksihekzan-3-yiltiyo)-ftalosiyeninato}lantanit], (M=Lu^{III}, Yb^{III}, and La^{III})'in sentezi gerçekleştirilmiştir. Yeni sentezlenmiş lantanit çift katlı ftalosiyeninler metanolde (MeOH), etanolde (EtOH), tetrahidrofuran (THF), dimetilformamitte (DMF), dimetilsulfoksitte (DMSO), kloronaftalende, kinolinde çözünürken i-Pr-OH da ve asetonitrilde daha az çözünmektedir.

Bu çalışmada, sentezleri gerçekleştirilen bileşiklerin yapıları FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi, ¹H, ¹³C-NMR karakterize edilmiş ayrıca elektriksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

SELECTIVE METAL SENSOR PHTHALOCYANINES ARE SYNTHESIS AND INVESTIGATE TO ELECTRICAL PROPERTIES

SUMMARY

Key Words: Phthalocyanine, lead, cobalt, copper, zinc, lanthanides, electrochemistry, aggregation, metal sensor, electrical properties.

Generally, phthalocyanines are compounds which are blue, green colour, thermally and chemically stable but less soluble. For that reason, the synthesis of high soluble phthalocyanines are extremely important.

In the first part of this study, we tried to make synthesis of novel type of receptor ligand and its heksasubstitued phthalocyanines, 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis{1-hydroxyhexan-3-ylthio}-phthalocyaninato[M=Zn(II), Cu(II), Co(II), Pb(II), Mn(III)], bearing sulfur donor atoms on the periphery together with. These compounds were soluble in MeOH, EtOH, THF, DMF, CHCl₃, DMSO and quinoline, and less soluble in *i*-PrOH and CH₃CN.

In the second part of this study, we report the preparation of substituted double-decker lanthanide phthalocyanines, Bis-({[4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5'''] - octakis{1-hydroxyhexan-3-ylthio}-phthalocyaninato}lantanit), (M=Lu^{III}, Yb^{III}, and La^{III}). Newly synthesised lanthanide double-decker phthalocyanines are soluble in methanol (MeOH), ethanol (EtOH), tetrahydrofuran (THF), dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO), chloronaphthalene, quinoline and less soluble in *i*-Pr-OH and acetonitrile.

The structure of these compounds were characterised by FT-IR, MALDI-TOF spectrometry, ¹H, ¹³C-NMR spectra, elemental analysis and also its electrical and electrochemical properties were investigated.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası ve koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki ilk çalışmalar Danimarkalı kimyager S. M. Jorgensen (1837-1914) ve İsviçreli bilim adamı Alfred Werner (1866-1919) tarafından gerçekleştirilmiştir. Werner' in koordinasyon teorisi üzerindeki çalışmaları kendisine 1913 yılında Nobel Ödülünü kazandırmıştır [1].

Koordinasyon kimyası 70-80 yıldan beri hızlı bir gelişme temposu içine girmiştir. Bu bilim dalının zamanımızdaki gelişme, hızı organik kimyanın gelişme hızıyla karşılaştırılabilir duruma gelmiştir [2].

Klasik anlamda, bir metal katyonunun organik veya inorganik moleküllerle verdiği katılma ürünlerine koordinasyon bileşiği denir. Bu bileşiklerde katyona (merkez atoma) bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Ligandlar iki veya daha fazla donör atomu içerdiğinde, merkez atoma bağlanarak bir veya daha fazla halkalı bileşikler oluşturur. Oluşan bu halkalı bileşiklere şelat kompleksleri, bu tür ligandlara ise şelat oluşturuçu ligand denir [2].

Elde edilen kayıtlara göre sentezlenen ilk koordinasyon bileşiği, Prusya mavisidir. Bu madde ressam boyası yapmakla ün salmış Diesbach tarafından 18. asır başlarında elde edilmiştir. Bu bileşik elde edildiği zaman henüz koordinasyon kimyasının adı bile bilinmemekteydi. O günlerde kimyaya Valans Teorisi hakimdi ve bu teoriye göre katyonlar, ancak valans sayısı kadar bağ yapabilirlerdi. Bu düşünce koordinasyon kimyası için son derece sakıncalı olmuş ve onun gelişmesini uzun yıllar engellemiştir. Fakat aynı teori organik kimyanın gelişmesine çok yardımcı olmuştur [2].

Bilinen en eski amin-metal kompleksi Magnus tarafından 1828' de elde edilen yeşil renkli $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ kompleksidir. Böyle bileşiklere Magnus tuzları adı verilmiştir [2].

Danimarkalı bilim adamı S. M. Jorgensen koordinasyon bileşiklerinin yapısı ile ilgili ilk açıklamayı yapmıştır. CoCl_3 ve NH_3 ile meydana gelen bileşiklerin yapısını incelemiştir. Bu modele göre doğrudan doğruya kobalta bağlı olan klorlar sulu ortama geçmeyen, amonyağa bağlı olan klorlar ise, sulu ortama geçen klorlardı. Fakat aynı yaklaşım için İridyumun komplekslerini denediğinde, beklediği sayıda klor iyonunun sulu ortama geçmediğini görmüştür. Böylece Jorgensen ortaya attığı modelin doğru olmadığını kendi göstermiştir [3].

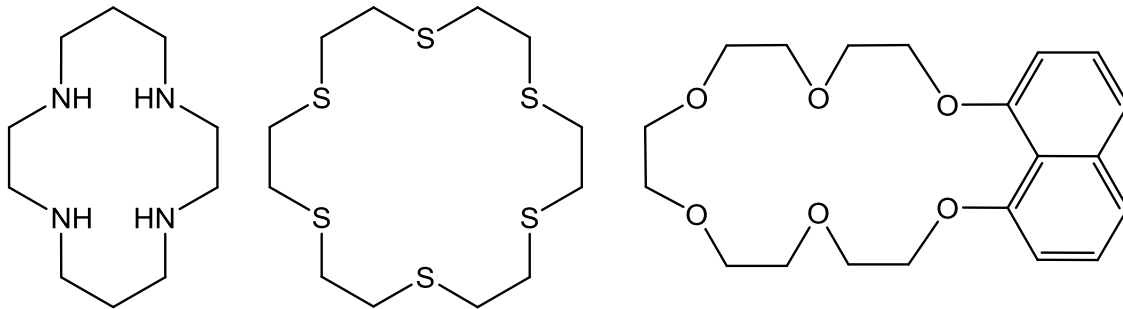
Koordinasyon kimyası alanındaki ilk başarılı yaklaşım bilim adamı Alfred Werner' den gelmiştir. Werner 1893 de adıyla anılan bir teori ortaya atmıştır. O dönemki bilim adamları 20 yıla yakın bir süre bu teoriyle ilgilenmediler. Ancak Werner 1911 de teorisini bir kısmının gereği olan bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerlerinin varlığını da gösterince bilim adamları bu alana ilgi duymaya başladılar. Wernerin teorisine göre koordinasyon bileşiklerinde esas valans ve yardımcı valans olmak üzere 2 tür valans vardır. Esas valans koordinasyon bileşiğindeki merkez atomun oksidasyon sayısı, yardımcı valans ise merkez atomun koordinasyon sayısıdır. Ayrıca Werner bu teoriyle koordinasyon bileşiklerinin stereo kimyası ile de ilgilenmiştir. Bu teorisini daha da ileriye götürerek, altı koordinasyonlu komplekslerde merkez atomun çevresinde ligandların oktahedral geometride düzenlendiğini göstermiştir. Zaman içerisinde koordinasyon bileşiklerinin yapılarını ve bağ özelliklerini açıklamada birçok teori ortaya sürülmüştür. Ortaya çıkan her teori zaman içerisinde yetersizliğinden dolayı bir yenisinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur [2]. Valens Bağ Teorisinden sonra sırasıyla, merkez atom ve ligand etkileşimini elektrostatik etkileşime dayandırarak açıklayan Kristal Alan Teori, bütün bileşiklerin moleküler yapıda olduğu ve merkez atom ile ligandlar arasındaki bağların orbital bindirmesi sonucu olduğu kabulünü yapan Moleküler Orbital Teori ve son olarakta Ligand Alan Teoridir. Bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında Moleküler Orbital Teori ve Ligand Alan Teori sıklıkla kullanılmaktadır [3].

Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin kullanım alanları oldukça geniştir. Özellikle hayatın devamı için gerekli olan kandaki hemoglobinin yapısında bulunan hemin prostetik grubu ve bitkilerde fotosentez olayını gerçekleştiren yeşil pigment klorofil maddesi de koordinasyon bileşiklerine örnektir [4]. Bu tür koordinasyon bileşikleri ftalosiyaninler olarak adlandırılmıştır. "Ftalosiyanin" sözcüğü yunanca "kaya yağı" anlamına gelen nafta ve "koyu mavi" anlamına gelen "siyanin" kelimelerinden türetilmiştir. Ftalosiyaninler porfirin makro halkası gibi düzlemsel, 18 π elektronuna sahip oldukları için aromatik özellik göstermeleri bu komplekslerin oldukça geniş alanda kullanılmasına sebep olmuştur.

Koordinasyon bileşikleri boyar madde olarak, otooksidasyon katalizde, polimerizasyonda, analitik reaktifler olarak, su geçirmez ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayinde, metal ekstraksiyonunda ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. Özellikle Ti^+ , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} gibi çok zehirli ağır metal kasyonların sebep olduğu çevre kirliliğinin önlenmesinde koordinasyon bileşikleri önemli rol oynar [4].

1.2. Makrosiklik Bileşikler

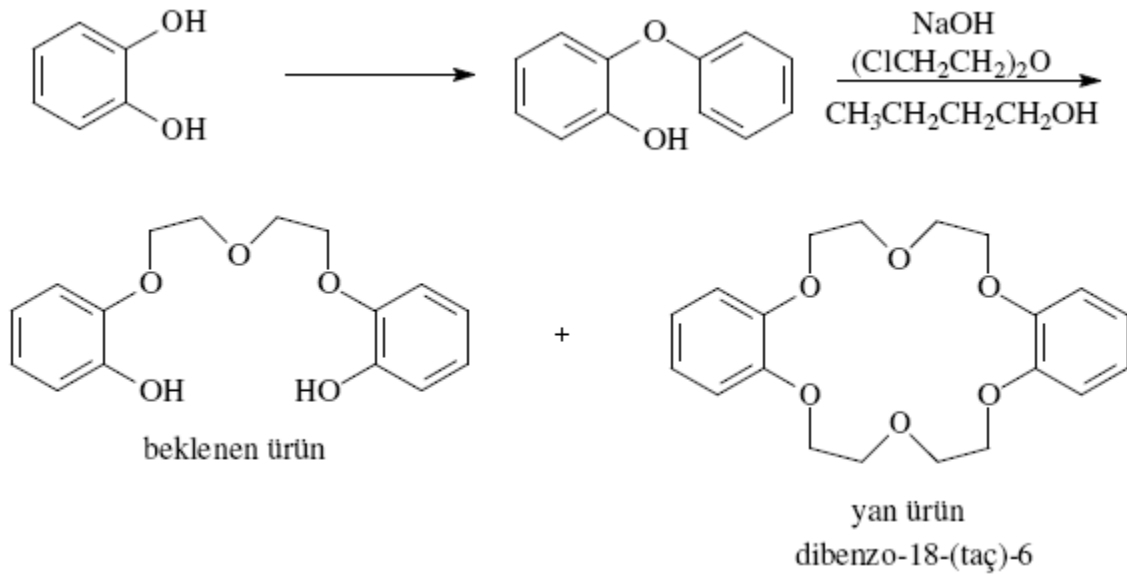
Makrosiklikler ortaklanmış ya da siklik bir iskelete bağlanmış donör atomları içeren çok dişli ligandlardır. En az 9 atomdan oluşan ve bunların en az 3 ü donör karakterli olan halka sistemlerine makrosiklik bileşikler denir. Makrosiklik halkada bulunan donör atomları oksijen, azot, kükürt olduğu gibi fosfor, arsenik ve silisyumda olabilir [5].



Şekil 1.1. N,S,O Donör atomu içeren makrosiklik bileşikler

Makrosiklik bileşiklerin yapıları hidrofilik ve hidrofobik kısımdan oluşmaktadır. Hidrofilik kısım siklik yapının iç oyuk kısmı, hidrofobik kısım ise halkanın dış kısmıdır. Ftalosiyeninler, kriptandlar, rotaksenler, kaliksarenler, porfirazinler, podandlar, polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşikler sınıfında yer alır [6].

Polieterler sınıfından taç eterlerin (makromonosiklik polieterler) sentezi oldukça ilginçtir. USA' da bir şirkette kimyager olarak çalışan Charles Pederson, yaptığı bir çalışma sırasında tesadüfi bir şekilde taç eterleri bulmuş ve yapısını aydınlatmıştır. Pederson katekolün monotetrahidropranil kompleksini hazırladı. Sonra bu bileşiği NaOH ile dikloroetiler ve bütanol ile muamelesi sonucunda istenilen ürünü, bunun yanı sıra dibenzo-18 -taç-6 bileşiğini elde etti.



Şekil 1.2. ilk sentezlenen taç eter dibenzo-18-taç-6' nın sentez reaksiyonu

Pederson yan ürün olarak elde ettiği bu bileşiklerin yapısını aydınlattıktan sonra bu bileşiklerin moleküler modellerini bir kral tacına benzetti ve isimlerini "taç eterler" olarak tanımladı [7].

Alkali, toprak alkali ve geçiş metal kompleksleri ile makrosiklik bileşikler "konak-konuk etkileşimi" yaparlar. Makrosiklik bileşik bir konak, metal iyonu ise konuk olarak davranır. Metal iyonu ile makrosiklik bileşiğin etkileşimi sert-sert, yumuşak-

yumuşak etkileşimidir. Bu etkileşimi ve oluşan yeni bileşiğin yapısal özelliklerini inceleyen bilim dalına da "konak-konuk kimyası" denir. Cram ve çalışma arkadaşları tarafından konak konuk arasındaki etkileşimleri açıklanmıştır. Bu etkileşimler hidrojen bağı, Van der Waals çekim kuvvetleri, π -asit ile π -baz etkileşimleri, iyon paylaşımı ve çözücüyle yeniden organizasyon şeklinde özetlenebilir [8].

Konak-konuk etkileşimi sonucu meydana gelen kompleksin kararlılığı makrosiklik ligandın kavite büyüklüğüne, makrosikliğin içerdiği donör atomların cinsine ve sayısına, sterik engellemelere, bağlanacak iyonun yüküne ve büyüklüğüne bağlıdır. Söz konusu olan sertlik kavramı asitler ve bazlar için elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan yani polarlanabilirliği düşük olan atom veya iyon olarak tanımlanmaktadır. Yumuşaklık ise elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan yani polarlanabilirliği yüksek olan atom, iyon veya moleküldür [8].

Katyonlar, makrosiklik bileşiklerin oluşumu esnasında reaksiyon verimini büyük ölçüde etkiler. Reaksiyon gerçekleşirken metal atom veya iyonu düz zincirli bileşiğe bağlanarak kompleks oluşturur ve tıpkı bir şablon gibi davranarak reaksiyonun ikinci kademesinde halkanın kapanmasını sağlar. Bu etkiye "template etki" denir [9,10].

1.2.1. Karışık donörlü makrosiklikler

Bu makrosiklikler, içerdikleri donör atomlarının türlerine göre: azot-oksijen donör atomları içeren makrosiklikler, kükürt-azot donör atomları içeren makrosiklikler, kükürt-oksijen donör atomları içeren makrosiklikler ve azot-kükürt-oksijen karışık donörlü makrosiklikler gibi alt başlıklarda ele alınabilir.

1.3. Supramoleküler Kimya

Moleküler kimya, kovalent bağ kimyası, moleküler türlerin özelliklerini, yapılarını ve transformasyonunu yönlendiren ve açığa çıkaran kurallarla ilgilidir. Başka bir deyişle moleküler kimya kovalent bağ esasına dayanır. Supramoleküler kimya, moleküller arası bağ kimyası, iki veya daha fazla kimyasal türün moleküller arası

kuvvetlerle bir arada tutulmasıyla oluşan daha kompleks organize yapıları inceleyen bir bilim dalıdır. Kısaca moleküler kimyayı da içine alan moleküller arası etkileşimlerin kimyası şeklinde ifade edilebilir. Moleküler bağlanma ve seçimlilik, verilen herhangi bir reseptörün bir veya daha fazla substratı bağlayabilmesi ve seçimliliği ile ilgili enerjiyi ve bilgiyi ifade eder. Bu yüzden, moleküler bilginin dışarı atılması (supramoleküler) ve depolanması (moleküler) şeklinde de tarif edilmektedir. Moleküler reseptörler, iyonlarla veya moleküllerle seçimli kompleks oluşturabilen kovalent bağlı organik bileşiklerdir. Substratlar, organik, inorganik ya da biyolojik tüm katyonik, anyonik ve nötral türleri içermektedir. Reseptör kimyası, sentetik reseptör moleküllerin kimyası, sadece geçiş metalleriyle sınırlı olmayıp tüm substrat türlerini içeren genişletilmiş koordinasyon kimyası şeklinde düşünülebilir. Burada kullanılan terimler supramoleküler kimyanın dilini oluşturmaktadır. Bilgi reseptörün yapısında, bağlanma bölgelerinde (sayısı, doğası, dizilişi) ve σ bağıyla sarılan ligand tabakasında depolanabilir. Bu bilgi süpermolekülün oluşum ve ayrışma sabitleri ile dışarı atılabilir. Bir süpermolekülün ($\rho\sigma$) bileşenleri, reseptör (ρ) ve substratlar (σ) şeklinde isimlendirilmektedir [11,12].

Supramoleküler türler, bileşenlerinin uzaysal düzenlenmesiyle, süper yapılarıyla ve bileşenleri bir arada tutan moleküller arası bağların doğasıyla karakterize edilirler. Supramoleküler türler çok iyi belirlenmiş yapısal, konformasyonel, termodinamik, kinetik ve dinamik özelliklere sahiptirler. Moleküller arası etkileşimler, uzaklık ve açılara bağlı olarak, kuvvet derecelerine ve yönelmelerine bakılarak farklılaştırılabilir. Bu etkileşimler: metal iyonu koordinasyonu, elektrostatik kuvvetler, hidrojen bağı, van der Waals etkileşimleri, donör-akseptör etkileşimleri vb. etkileşimlerdir. Bununla birlikte moleküller arası kuvvetler kovalent bağlardan daha zayıftır, öyle ki supramoleküler türler, moleküllerden termodinamik yönden daha az kararlı, kinetik olarak daha labil ve dinamik olarak da daha esnektir. Bu nedenle supramoleküler kimya yumuşak bağlarla ilgilidir ve “soft kimya” olarak adlandırılır [13].

Supramoleküler bileşiklerin bakir alanlarından biri rotaksenlerdir. Rotaksenler, ipliğe geçirilmiş bir tesbih tanesini andıran, lineer ve siklik türlerin moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutulmasıyla oluşan bileşiklerdir. Rotaksen terimi Latince

“tekerlek” ve “aks” kelimelerinden türetilmiştir. Rotaksenler moleküler ağırlıklarına göre ikiye ayrılır:

a) 1 tipindeki yapılara düşük molekül ağırlıklı rotaksenler adı verilir. 1 tipindeki yapılar, temel rotaksen tanımına uymakla beraber, potansiyel olarak kararsız olduklarından pseudorotaksenler şeklinde de tarif edilirler; b) 2 tipindeki yapılara yüksek molekül ağırlıklı rotaksenler (polirotaksenler) adı verilir. 1 tipindeki yapı oluştuktan sonra lineer zincirin uçlarına hacimli grupların eklenmesiyle elde edilirler. Bu hacimli gruplara “düğüm” veya “tapa” adı verilir. Bu düğümler yapının bozunmasını önler. 1 ve 2 tipindeki rotaksenler şekil 1.3’de gösterilmiştir [14-17].

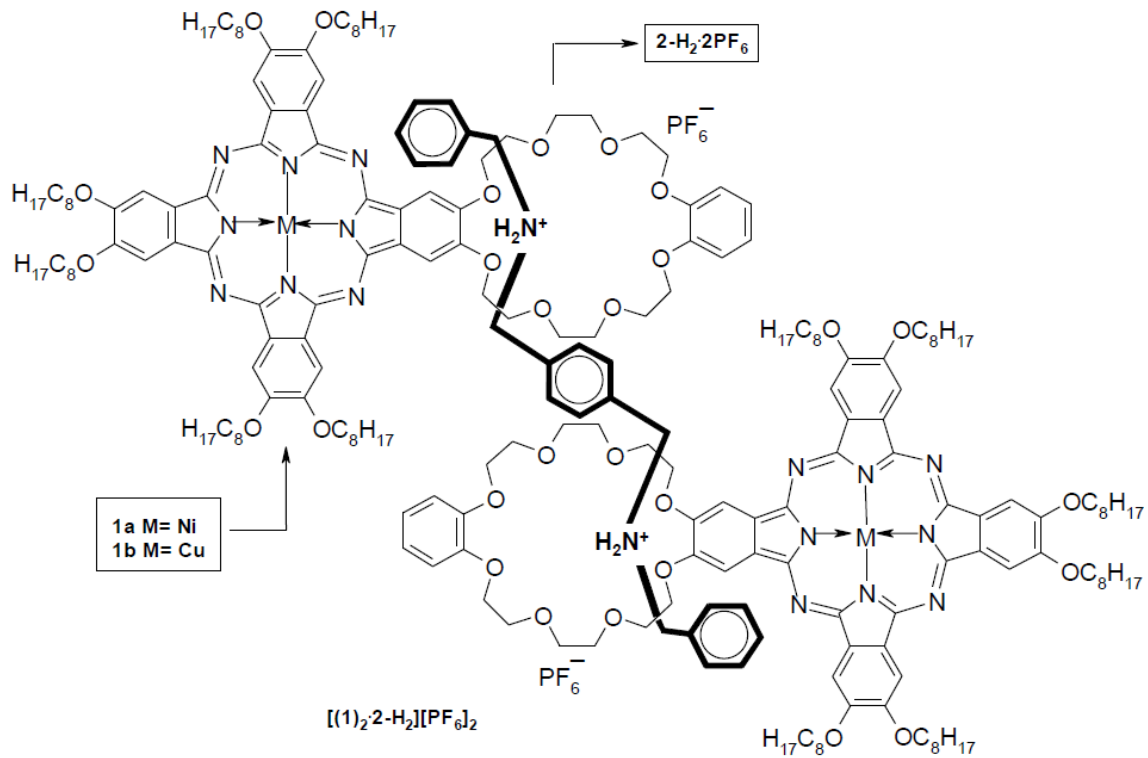


Şekil 1.3. 1 ve 2 Tipindeki rotaksenlerin yapısı

İlk pseudorotaksen ihtiva eden ftalosiyanın örneği Torres ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu çalışmada orta büyüklükte kaviteye sahip dibenzo-24-taç-8 ihtiva eden asimetrik ftalosiyaninler (NiPc ve CuPc) ile dibenzilamonyum hekzafloro fosfat uygun şartlarda reaksiyona sokularak pseudorotaksenler sentezlenmiş, organizasyon ve fiziksel özellikleri incelenmiştir [18].

Elde edilen pseudorotaksenin yapısı şekil 1.4.’de gösterilmiştir. İyonofor grubu bileşiklerin diğer bir ailesi de kaliks[n]aren’lerdir. Bu sınıf bileşikler uzun süredir bilinmesine rağmen, yüksek erime noktasına sahip oldukları için yapıları aydınlatılamamıştır. Kaliks[n]aren’ler, p-substitue fenoller ile formaldehitin bazik ortamda kondenzasyon reaksiyonuyla oluşan siklik yapıdaki oligomerlerdir [19]. Buradaki n ($n \geq 4$) sembolü tekrarlanan halkaları temsil eder. Bu bileşikler biçim olarak benzedikleri için eski Yunancada Calix Crater sözcüklerinden türetilmiştir. Bunların pek çoğunun şekli Grek vazosu (içki kadehi) şeklindedir. X-ışını kırınım çalışmalarıyla ptertbutilikaliks[4]aren’lerin yapıları aydınlatılmış ve merkezi kavite

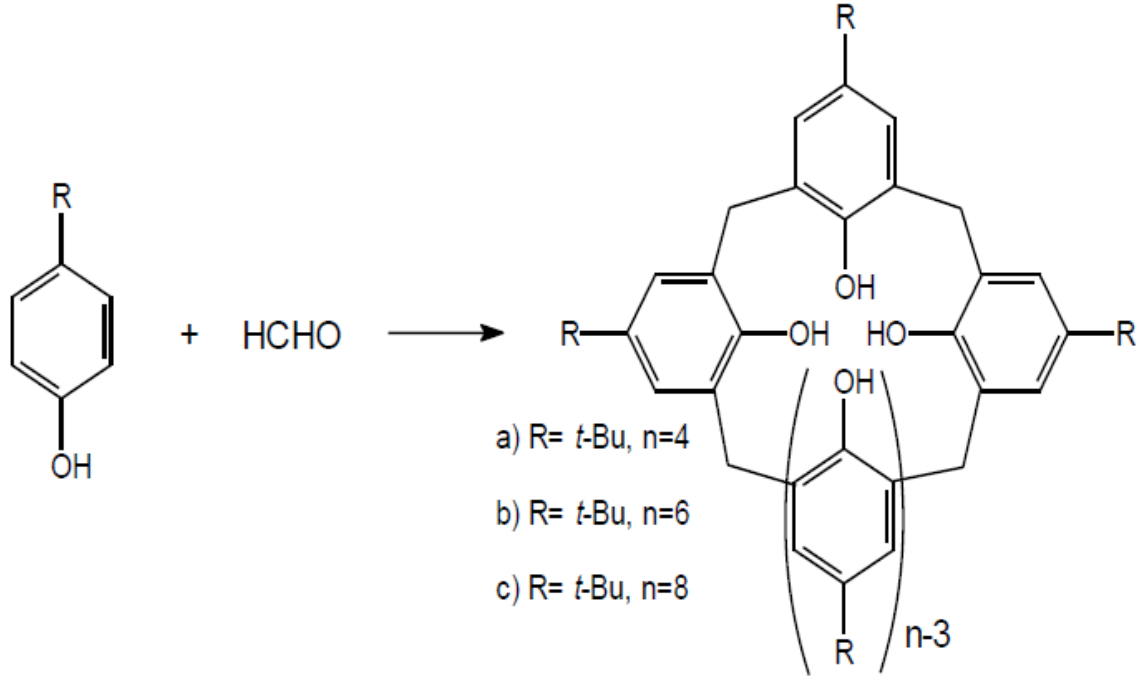
içerisine bir mol toluen bağladığı tespit edilmiştir. Bu çalışmalardan sonra iyonofor olarak kullanılabilmesinin ortaya çıkması, özellikle alkali ve toprak alkali metallerle seçimli (konak-konuk) kompleks oluşturmalarından dolayı son yıllarda oldukça fazla araştırmacının ilgisini çekmiştir. Zinke ve Ziegler'in tek basamakta sentezledikleri siklik oligomerlerin reaksiyonu şekil 1.5.' de verilmiştir.



Şekil 1.4. Pseudorotaxen ihtiva eden ftalosiyanınların önerilen yapısı

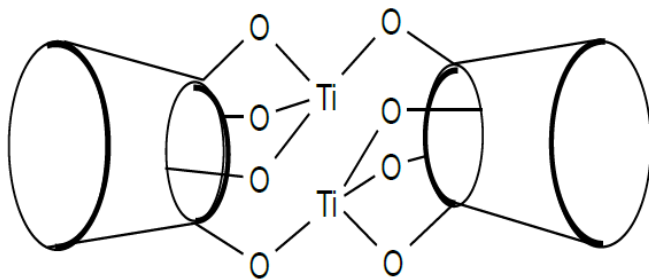
Kaliksarenler merkezi kavimleri, alt bölgesindeki (lower rim) -OH grupları ve üst bölgesindeki (upper rim) p-substituentler (tert-butil) ile ilginç bir geometrik yapı oluştururlar. Makromoleküler bileşimin genellikle çözünmemesi ve ancak bazı organik çözücülerde çözünmesi de diğer bir ilginç özelliğidir. Bu bileşiklerin özellikle UO_2^{+2} , Mg^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} ve Cu^{+2} varlığında seçimli olarak bağlanması da enteresandır. Bu nedenle deniz suyundan uranyumun geri kazanılmasında bu bileşikler kullanılır. Kaliksarenlerin kullanım alanları özet olarak şöyle sıralanabilir: sezyumun geri kazanılması, çözeltilerden laktik asidin geri kazanılması, saç boyalarının bileşenleri, iyon selektif elektrot, polimerizasyonu hızlandırıcı,

stabilizatör, suyun saflaştırılmasında trihalometanları (CHCl_3 , CHClBr_2 , CHCl_2Br ve CHBr_3 gibi) tutucu reaktif olarak ve sıvı kristal vb. gibidir.



Şekil 1.5. *p*-Substituent içeren fenoller ile formaldehitten elde edilen zinke kaliksarenler

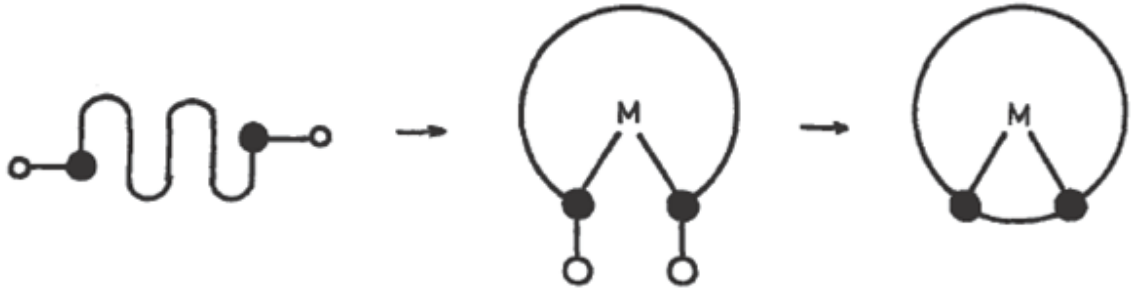
Kaliksarenlerin alkali ve toprak alkali metallere kompleksleşme özellikleri yoğun bir şekilde araştırılmasına rağmen, geçiş metalleri ile kompleksleşme özelliklerinin araştırılmasına 1980'lerden sonra başlanmıştır. Örneğin, iki mol kaliks[4]aren ile 2 mol titanyum, sandviç tarzında alkoksit oluşturur. Bu sandviç kompleks oluşumu şekil 1.6.'da gösterilmiştir [20].



Şekil 1.6. Titanyum(IV) ile kaliks[4]aren'in sandviç tarzında kompleks oluşumu

1.4. Template Etki

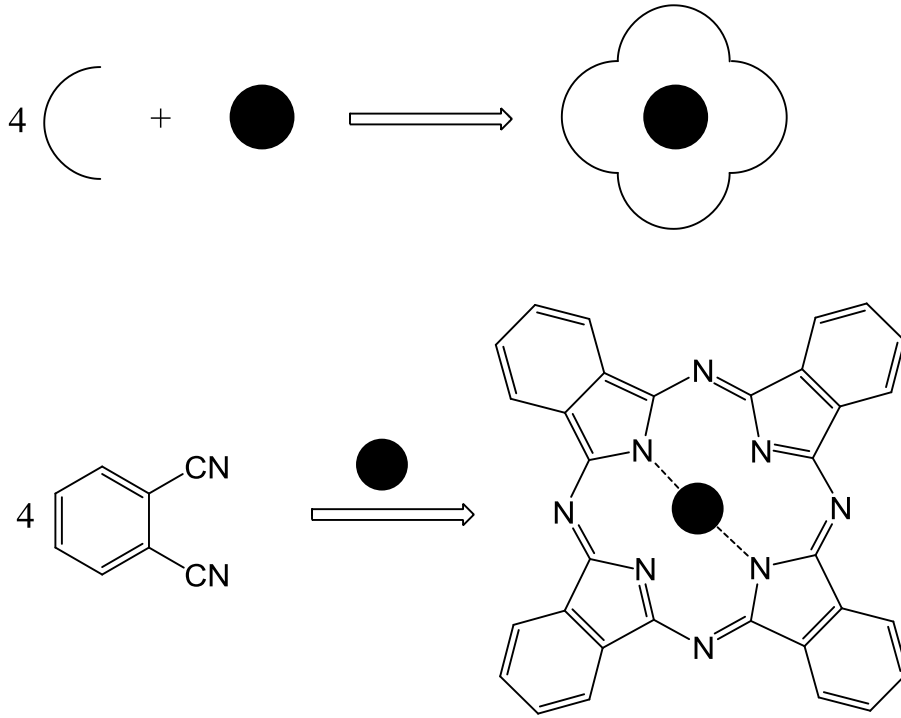
Makrosiklik bileşiklerin hazırlanmasında esas problemlerden biri reaktanların siklik yerine asiklik ürünler vermek üzere yönelmeleri endişesidir. Bu halka kapanma metal iyonu kontrolünde uygun mevkilerde donör atomların bulunması ile gerçekleştirilebilir ve template etki olarak adlandırılır. Buna göre ortama ilave edilen metal iyonu istenilen yönlendirmeyi sağlayarak halkanın kapatılmasını gerçekleştirebilir. Metal iyonunun halka çapına uygun olması tepkime verimini artırır.



Şekil 1.7. Template etki ile halka oluşumu

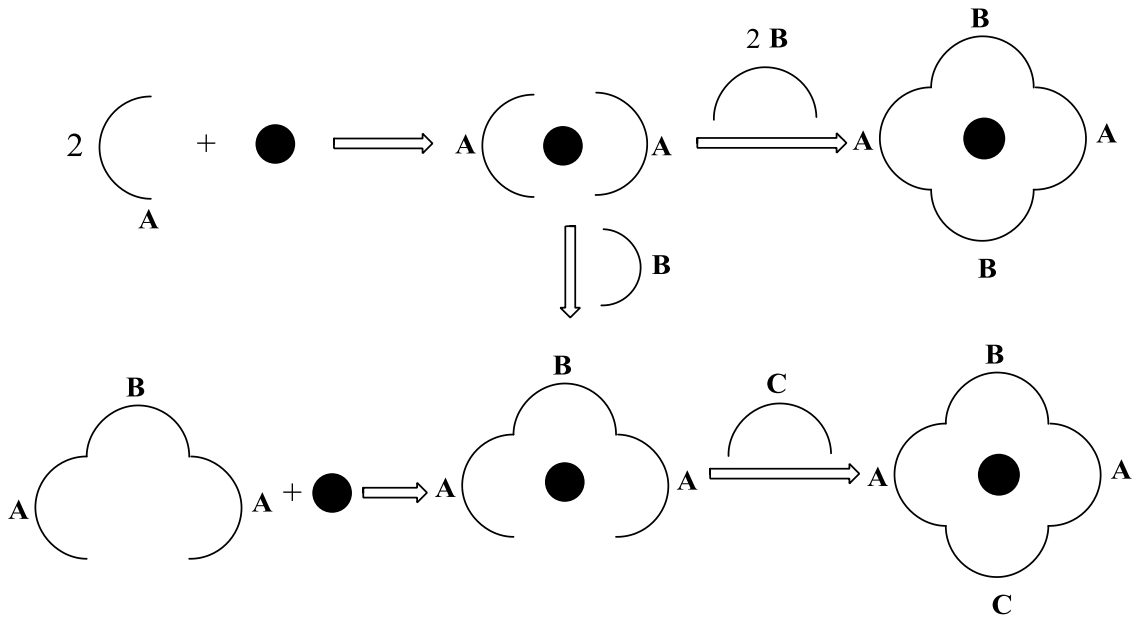
Şekilde template etki ile halka oluşumu görülmektedir. Birçok halka kapatma tepkimesinde geçici veya kalıcı olarak template etkiden faydaniılmaktadır. Metal template etki ile makrosiklik oluşumu genellikle iki şekilde yürür.

a) moleküller metal etrafında her biri kendi aralarında bağ oluşturarak tek adımda bir araya gelerek makrosikliği oluştururlar. Buna örnek olarak ftalosiyanın sentezi örnek gösterilebilir.



Şekil 1.8. Template etki ile ftalosiyanın oluşumu

b) farklı yapıdaki birimler metal etrafında bir araya gelerek birkaç kademede makrosikliği oluştururlar.



Şekil 1.9. Template etki ile farklı birimlere sahip halka oluşumu

Yukarıda farklı yapıdaki birimlerden (A, B ve C) halka oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.

Bu metodun belli başlı avantajları vardır. Bunlar;

- 1) Doğrudan doğruya metal komplekslerinin elde edilmesi,
- 2) Yüksek oranda seyreltik çalışmaya gerek kalmaması,
- 3) Tepkime verimlerinin daha yüksek olması,
- 4) Oluşan makrosiklik halkanın istenilen izomeriye yönlendirilebilmesi olarak sayılabilir.

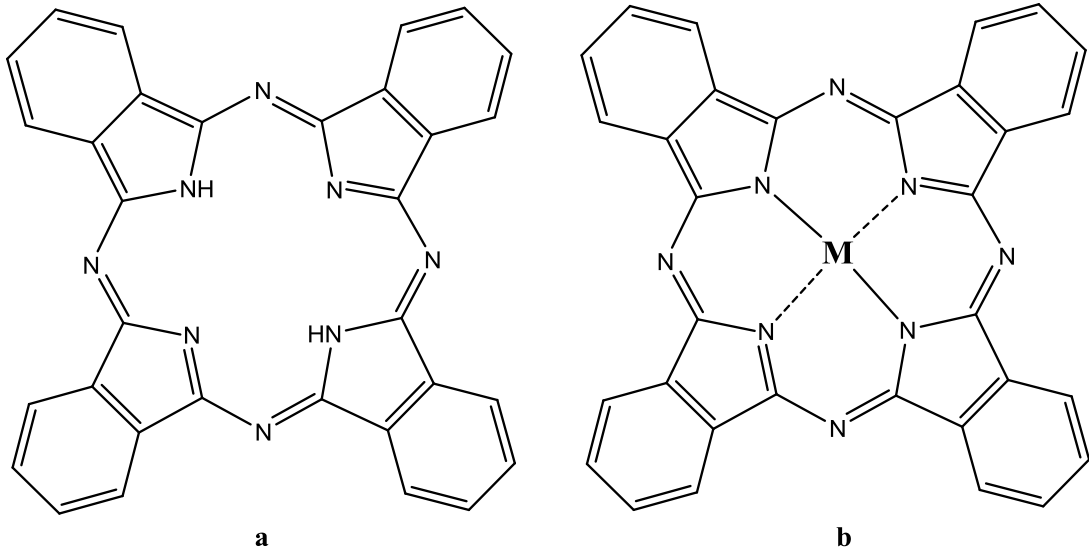
Bu yöntemin eksikliklerine bakıldığında;

- 1) Tüm metallerin template etki göstermemesi nedeniyle uygun metalin seçilmesi,
- 2) Bazen metalsiz yapıya geçilmesi,
- 3) Kompleks halindeki makrosiklik bileşiklerin çözünürlüklerinin az olması olarak sıralanabilir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanimler

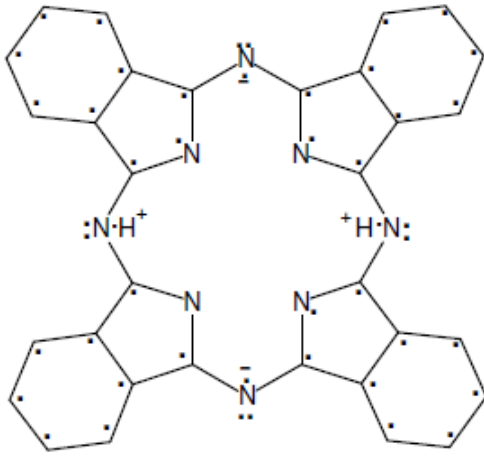
Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da bilinen ftalosiyanim, birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizindolin ünitesinin koordinasyonundan oluşmuş 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makrohalkadır. Bu yapı X-ışını kırınım tekniği ile de doğrulanmıştır (şekil 2.1).



Şekil. 2.1. a) Metalsiz Ftalosiyanim (PcH_2), b) Metalli Ftalosiyanim (PcM)

H_2Pc ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından o-siyanobenzamid sentezi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak elde edilmiştir [21]. 1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von der Weid o-dibromobenzen ile bakır siyanürün reaksiyonu ile benzenin dinitril türevini elde etmeye çalışırken %23 verimle bakır ftalosiyanim elde etmişlerdir [22]. Aynı zamanda bu kompleksin çok kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Ftalosiyanim bileşiklerinin ilk sentezlenmesinden

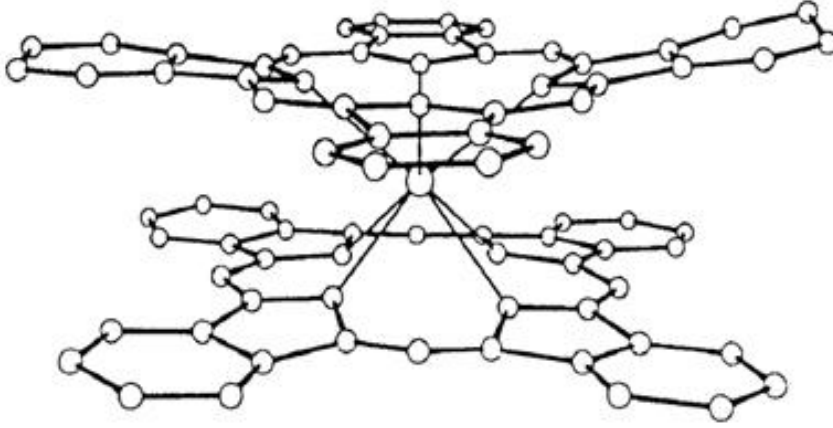
yaklaşık 25 yıl sonra Linstead ve arkadaşlarının 1929 yılında başlayan ve 1933 yılına kadar devam eden uzun süreli çalışmaları ve Robertson'un X-ışını kırınım analizleri sonucunda yapıları aydınlatılabilmiş ve çeşitli metal ftalosiyanınların sentez metotları geliştirilebilmiştir [23-27]. İlk olarak Linstead'ın önerdiği ftalosiyanınların yapısal formülü; makro halkadaki C-N bağlarının eşit uzaklığını, C-C bağlarının benzen çekirdeği ile bağlanmasını, oksidasyon ürünlerinin homojenliğini ve metal türevlerinin izomerik formlarının varlığını açıklamakta yetersiz kalmıştır. Ftalosiyanının daha yeterli yapısı Berezin tarafından önerilmiştir [28] (şekil 2.2).



Şekil 2.2. Berezin tarafından önerilen ftalosiyanın yapısı

Noktalar makro halkanın 16 π elektronlarını ve benzen halkasının 24 π elektronlarını göstermektedir.

Ftalosiyanın ligandının, metallerin hemen hepsi ile koordine edilebilir [29] olması nedeni ile bu güne kadar merkez atom olarak 70'den fazla farklı element kullanılarak çeşitli ftalosiyanınlar sentezlenmiştir. Kare düzlem ftalosiyanın halkasının koordinasyon sayısı dördüttür. Ftalosiyanınların daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, tetrahedral ya da oktehdral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu; klor, su veya piridin gibi ligandlarla aksenal olarak koordine olur. Ftalosiyanınlar lantanit ve aktinitler ile sandviç şeklinde kompleks oluştururlar. Bu yapıda iki ftalosiyanın halkasının sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu bulunur [30-33] (Şekil 2.3).



Sekil 2.3. Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı

2.2. Ftalosiyanın Türleri

2.2.1. Metalsiz ftalosiyaninler

Metalsiz ftalosiyaninler (PcH_2) ftalonitril, diiminoizindol ya da diğer başlangıç maddelerinden sentezlenebilir. Bu amaçla en çok kullanılan çözücüler pentan-1-ol ve 2-(dimetilamino) etanol (DMAE) gibi hidrojen donörlü çözücülerdir. Reaksiyonun verimini artırmak için DBU(1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) gibi bazik katalizörler kullanılabilir. Eğer lityum ya da sodyum alkaloitler gibi bazik reaktifler kullanılırsa ftalosiyaninin alkali metal kompleksleri (metaloftalosiyanin) oluşur. Bunu takiben elde edilen ürün asit ve su ile yıkanarak kolayca metalsiz ftalosiyanin (PcH_2) elde edilebilir [34]. Reaksiyonun gerçekleşmesi için eğer şiddetli şartlar gerekirse çözücü olarak hidrokinon da kullanılabilir [35].

2.2.2. Metaloftalosiyaninler

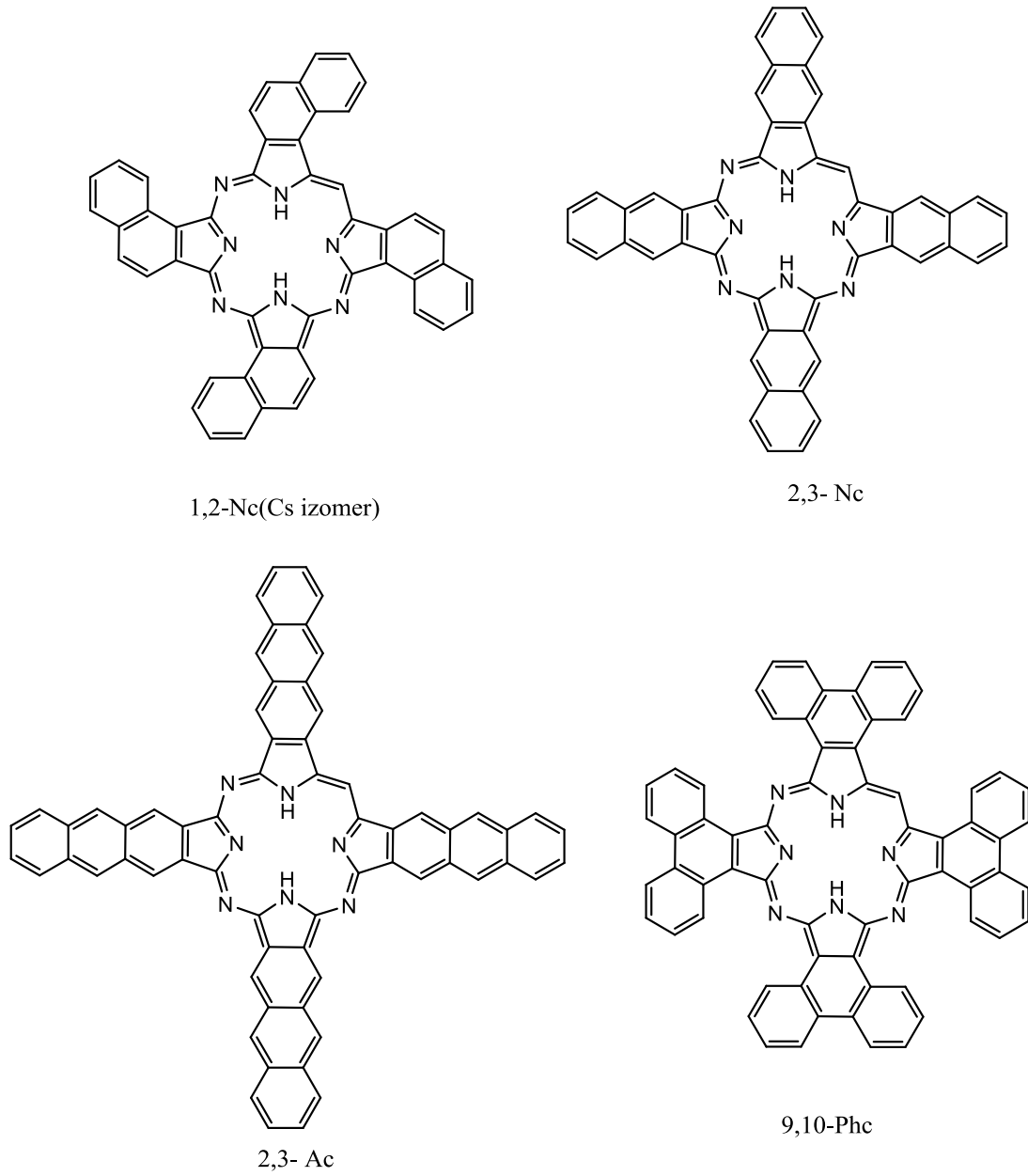
Metaloftalosiyaninler (MPc), non-linear optik (NLO), Langmuir-Blodgett (LB) filmlerinde ve elektrokimyasal cihazların yapımında kullanılırlar. O nedenle ayrıntılı bir biçimde ele alınıp incelenmektedirler. Metaloftalosiyaninlerle ilgili bu kadar geniş araştırma ve çalışma yapılmasının nedeni çok iyi elektriksel özellikler göstermeleri ve çok kaliteli ince film oluşturma yetkinlikleridir. Ayrıca moleküler ve kristal yapıları kolaylıkla değiştirilerek özellikleri incelenebilir [36].

Kolay çözünebilen ftalosiyanimler, çözünlüğü az olanlara göre daha ılımlı şartlar altında reaksiyon verirler. Bu durum substituentlerin termal kararlılığıyla alakalıdır. Son zamanlarda ftalosiyanimlerin sentez reaksiyonlarıyla ilgili daha ılımlı koşullar araştırılmaktadır. Özellikle reaksiyon sıcaklığının düşürülmesiyle ilgili çalışmalarda başarıya ulaşılmıştır [37]. Bu tip reaksiyonlar günümüzde pentan-1-ol ya da uygun bir alkolün kaynama sıcaklığında kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Metaftalosiyanimlerin reaksiyonlarında katalitik miktarda baz olarak 1,8-diazabisiklo 5.4.0-undek-7-en (DBU) kullanılmaktadır. Linstead'ın metodunda kullanılan lityum alkoksidler, uygun bir metal tuzu ilavesiyle diğer metaloftalosiyanim türleri içerisinde kolayca taşınabilen bir lityum ftalosiyanim ara ürün (intermediat) oluşumuna sebebiyet vermektedir. Ayrıca sülfirik asitle muamele edilerek metalsiz ftalosiyanim (PcH_2) elde edilir. Yukarıda açıklanan metodlar merkez atomu farklı (Cu, Zn, Ni, Pt, Lu v.b.) değişik ftalosiyanim türevlerinin sentezinde kullanılabilir. Ancak bu metodlar bütün metaloftalosiyanimlere uygulanamaz. Örneğin, silisyum ftalosiyanim, rutenyum ftalosiyanim ve bor subftalosiyanim sentezi daha şiddetli şartlar gerektirir. Günümüzde metaloftalosiyanimler özellikle düşük-boyutlu (dimension) metaller ve yarıiletkenlerle ilgili çalışmalar için özel öneme sahiptir. Metaloftalosiyanimler 18- π elektronlu makrosiklik sistemlerdir ve çok kararlı organik fotoyarıiletkenler (OPC) oluşturabilirler. Metaloftalosiyanimlerin elektriksel iletkenliklerini artırmak ve metaloftalosiyanimleri foto yarıiletken olarak kullanmak için kristal yapıları değiştirilir. Bu şekilde karşılıklı π - π etkileşimini artıracak benzer girişimlerde bulunulmuştur. Bu amaca yönelik olarak metaloftalosiyanim çekirdeğine lineer iki dişli aksiyel ligandlar bağlanmıştır. Bu tür ligandlar, düşük boyutlu polimerik iletkenler için önemli örneklerdir. Ligand bağlı sistemlerde, merkezdeki metal ile aksiyel ligand arasındaki esas zincirin iletkenliği sağladığı kabul edilir. Molekül ne kadar düzlemsel olursa iletkenlik de o kadar yüksek olur. Metaloftalosiyanimlerin tek boyutlu koordinasyon polimerleri baskın tetragonal geometriye sahiptir. Bundan dolayı yüksek elektriksel iletkenlik gösterirler.

2.2.3. Naftaftalosiyanimler

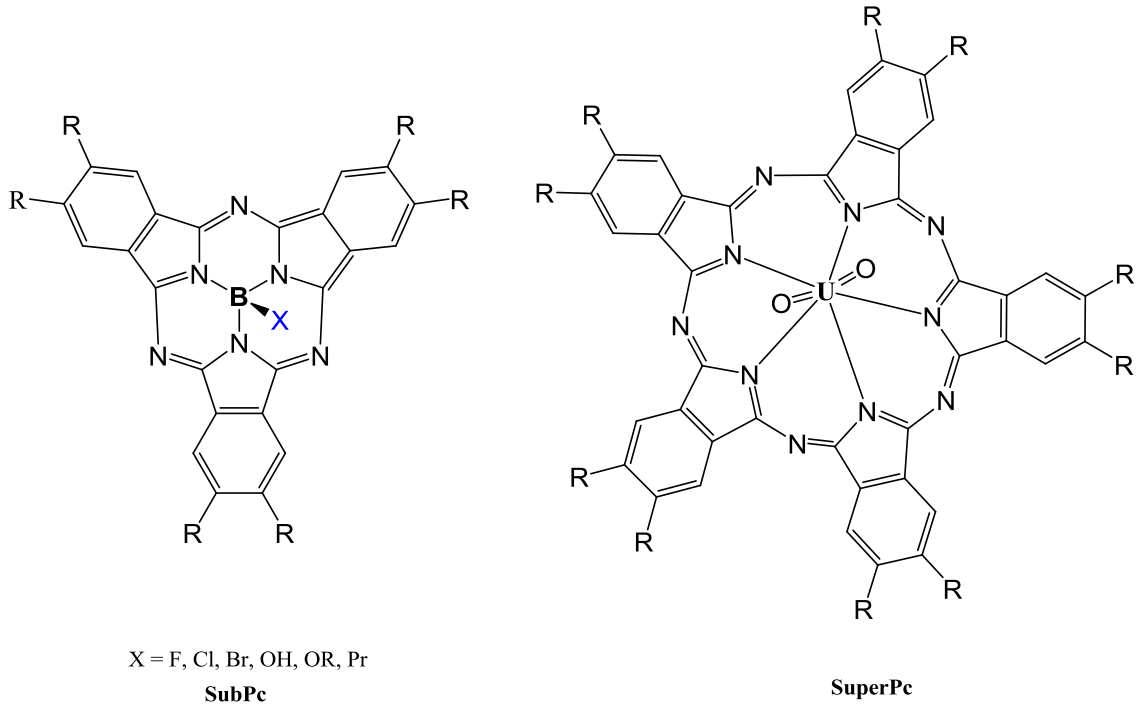
Ftalosiyanimlerin diğer bir türü de naftaftalosiyanimlerdir (NPc). Naftaftalosiyanimler herbir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık

spektrumunda yaklaşık 740-780 nm'de Q bandına ait şiddetli soğurma piki verirler. Naftaftalosiyeninler genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyeninlerin 1,2-NPc ve 2,3-NPc olmak üzere iki ana sınıfının yapısı aydınlatılabilmektedir. (NPc) ilave π -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave π -elektron sistemi Nc'lerin redoks potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler [38, 39].



Şekil 2.4. Naftaftalosiyenin, antrasenftalosiyenin ve fenantroftalosiyeninler

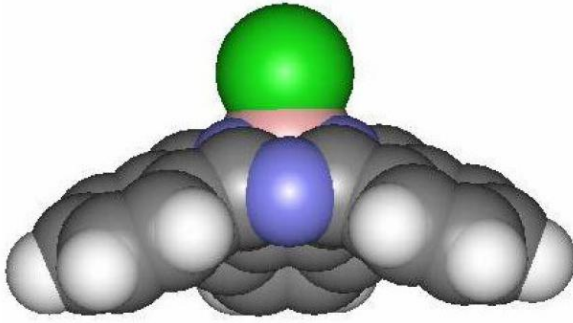
Diğer ender görülen ftalosiyanın halkaları; merkezde bor ve buna bağlı üç izoindol ünitesinden oluşan subftalosiyanınler (SubPc) ve uranyum merkezli beş izoindol ünitesinden oluşan süperftalosiyanınlerdir. (SuperPc) [40].



Şekil 2.5. Süperftalosiyanın ve subftalosiyanın

2.2.4. Subftalosiyanınler

Subftalosiyanınler (SubPc) merkezde bor atomu bulunan üç izoindol biriminden oluşmuş aromatik kompleks yapılarıdır. Düzlemsel değildirler ve 14 π -elektron sistemi ftalosiyanınlerde olduğu gibi delokalize olmuştur. Bor atomu merkezde bulunarak molekül eksenini belirtirken yapıyı da koni biçimine getirir. Aromatik bileşiklerdir. Diğer bir özellikleri ise kimyasal (inorganik asitlere dayanır) ve ısısal (10^{-4} mmHg ve 350°C de süblimleşir) kararlılıklarıdır [41].



Şekil 2.6. Subftalosiyenin 3 boyutlu görünümü, yeşil Cl, kırmızı B, mavi N, beyaz H

2.2.4.1. Subftalosiyenlerin kullanım alanları

Asimetrik ftalosiyenin sentezinde halka genişletme aracı olarak

Fotosensör

Foto Dinamik Terapi (PDT)

Likit Kristal

Langmiur Blodgett Filmlerinde

Optik Kayıt Araçlarında

Elektroluminesans

Potansiyel Optik Boyalar

DVD-R (Digital Versatile Disc-Recordable)

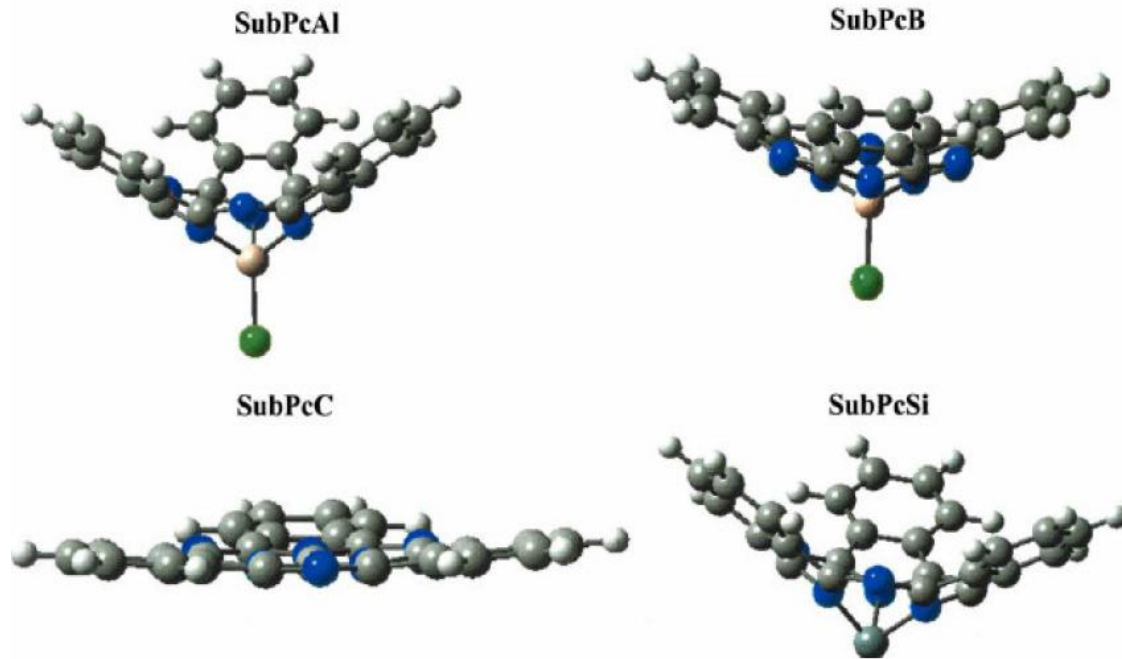
2.2.4.2. Subftalosiyenlerin molekül geometrisi

Subftalosiyenler ftalosiyenlerden farklı olarak koni biçimindeki bileşiklerdir. Molekülün konformasyonunu halkadaki boşluk büyüklüğü ve merkez atomun yarıçapı belirler. Ftalosiyenler düzlemsel yapılardır. Fakat düzlemselliğin derecesi merkez atomun yarıçapına bağlıdır. Örneğin, substitüe olmayan NiPc gibi metalftalosiyenler (MPcs) düzlemselken, diğer büyük yarıçaplı atomlar (Sn, Pb) geometriyi değiştirirler. Şimdiye kadar karbon ve silisyum (IV Grup) ve bor ve alüminyum (III. Grup) atomlarının merkezde bulunduğu üç üniteli SubPc ve dört üniteli Pc ler araştırılmıştır. Tablo 2.1. SubPc ler için, Tablo 2.2. Pc ler için uygun yapıların boşluk büyüklüklerini ve uygun merkez atom yarıçaplarını göstermektedir. Boşluk büyüklükleri merkez atom ile azot atomu arasındaki uzaklıktan oluşmuştur.

Merkez atom, karbon gibi küçük yarıçaplı ise halka boşluğunu tam olarak doldurur ve molekölü düzlemsel hale getirir. Bor, alüminyum ve silisyum gibi daha büyük yarıçaplı atomlar ise halka boşluğuna tam olarak giremediğinden molekölü konkav biçimine getirir.

Tablo 2.1. 4 Subftalosiyanın için merkez atom yarıçapları ve halka büyüklükleri

	Boşluk Büyüklüğü	Merkez atomun kovalent yarıçapı	Boşluktaki N-X bağ uzunluğu	Normal N-X bağ uzunluğu
BSubPc	2.43	0.88	1.5	1.57
AlSubPc	2.97	1.43	1.51	1.35
CSubPc	2.22	0.77	1.32	1.83
SiSubPc	2.74	1.17	1.98	1.57



Sekil 2.7. 4 Subftalosiyanın molekölü için en uygun yapılar. Karbon gri, Azot mavi, Bor pembe ve Silisyum gri-mavi

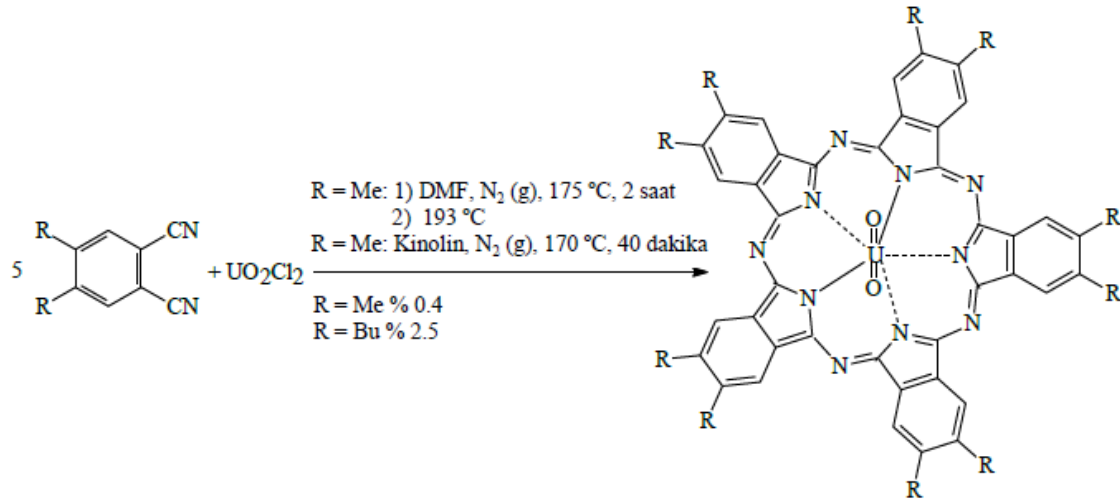
Tablo 2.2. CPc ve SiPc ftalosiyenin için merkez atom yarıçapları ve halka büyüklükleri

	Boşluk Büyüklüğü	Merkez atomun yarıçapı	Boşluktaki N-X bağ uzunluğu	Normal N-X bağ uzunluğu
CPc	8.16	0.77	1.39 ve 2.59	1.35
SiPc	7.67	1.17	2.12	1.57

2.2.5. Süperftalosiyenler

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

Süperftalosiyenler 22-elektronuna sahip konjuge makrosikliklerdir. Bu tarz ftalosiyenler uranyum iyonunun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride ftalosiyenin çekirdeğindeki azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşur. Burada uranyum atomuyla azot atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.5-2.6 Å ya da 1.85-2.05 Å'dür. X-ışını kırınım çalışmaları, uranyum atomunun pentagonal bipiramidal geometride ortalama 0.20 Å'luk bir sapma ile ftalosiyenin çekirdeğindeki beş azot atomu ile koordine halde bulunduğunu gösterir. Süperftalosiyenlerin elektronik spektrumu alındığı zaman 914 nm'de yoğun bir bant, 810 nm'de bir omuz ve 420 nm'de tekrar yoğun bir bant gözlenir. Bu bantlar diğer ftalosiyenin türlerinde gözlenen Soret ve Q bantlarının analoglarıdır.



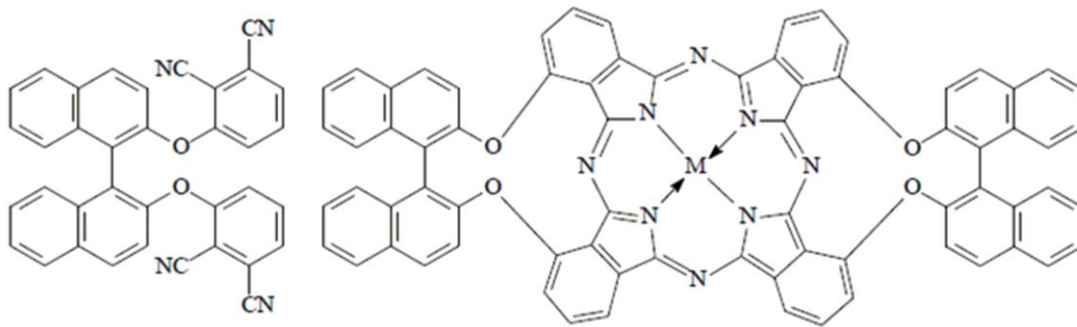
Şekil 2.8. Substitue süperftalosiyenin sentezi

Süperftalosiyanimler, kuru DMF’li veya kuru kinolinli ortamda substitue ftalonitril ile susuz UO₂Cl₂’in siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilir. Bu reaksiyonlarda verim çok düşüktür (Şekil 2.8). Genellikle izomerlerin karışımı halinde elde edilirler [42-44].

2.2.6. Kiral ftalosiyanimler

Optikçe aktiflik doğanın her yerinde mevcuttur. Porfirinik bileşiklerden hemoproteinler ve klorofiller yıllardır bilinmektedir. Sentetik kirallik porfirinler son 20 yıldır yoğun olarak rapor edilmektedir. Buna karşılık ftalosiyanimlerde kirallik hemen hemen incelenmeyen parametrelerden birisidir. Ftalosiyanimler genellikle template reaksiyonlarla sentezlenmektedirler. Bunun sonuçlarından biri ftalosiyanimlerin moleküler yapılarının kontrolünde yaşanan güçlülüdür. Ancak, bazı durumlarda kirallik ftalosiyanimler, kirallik porfirinlerden daha cazip özelliklere sahiptirler. Örneğin, kirallik ftalosiyanimler kendiliğinden agregasyona eğilimli olduklarından heliksel iskeleti oluşturmak için tek boyutlu olarak istiflenebilirler. Ayrıca ftalosiyanimlerin sirküler dikroizm (CD) oluşum mekanizmalarını analiz edebilmek porfirinlere göre daha uygundur. Çünkü geçişi sağlayan en uzun dalga boyuna karşılık gelen Q bandı çok daha yoğun ve keskindir. Böylece, bu doğrultudaki çalışmalar kirallik ftalosiyanimler üzerinde yoğunlaşmıştır [45]. Son zamanlarda, merkezi simetrik olmayan substitue ftalosiyanim ve türevlerinin hazırlanması ve bunların spektroskopik özellikleri rapor edilmiştir. Bu bileşiklerin sentezinde kullanılabilen başlangıç bileşiklerinden biri

şekil 2.9' da ki ftalonitril türevi, ticari olarak bulunan (S)-(-), veya (R)-(+)-2,2'-dihidroksi-1,1'-binaftil ile 3-nitroftalonitrilden elde edilirken herhangi bir optikçe aktiflik kaybı olmamıştır. Bundan daha da önemlisi, bileşiğin yapısında bulunan hacimli grupların sterik engellemelerinden dolayı ftalosiyanın sentez şartlarında, bu bileşik rasemik karışım oluşturmamaktadır. İstenilen izomer dışında herhangi bir izomer oluşmamaktadır. Ayrıca bu bileşiğin diğer izoindolindiimin veya ftalonitril türevleri ile reaksiyona sokulması sonucu yeni bir tür kiral ftalosiyanın elde edilmektedir [46].

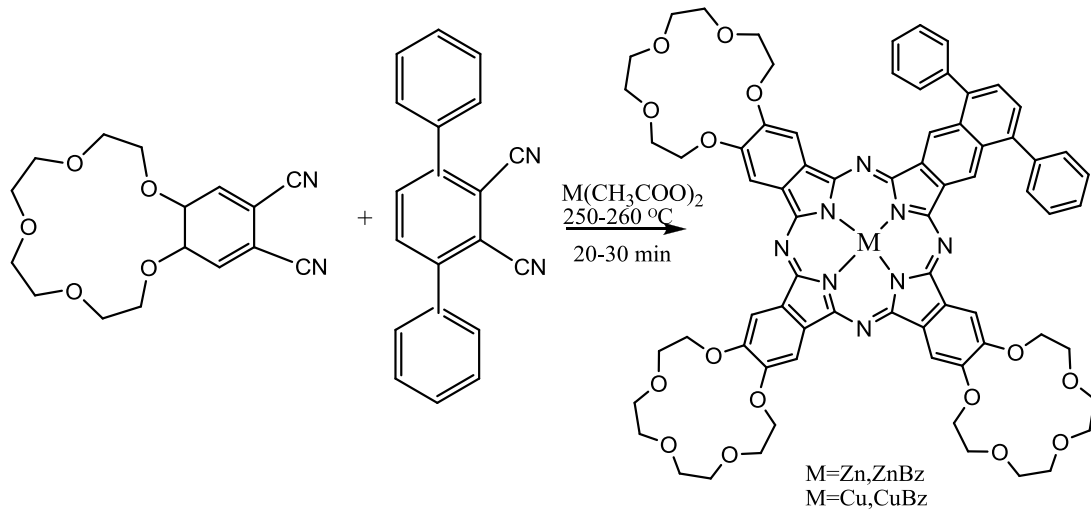


Şekil 2.9. Kiral ftalosiyanın sentezinde kullanılacak yeni bir başlangıç bileşiği ve bundan sentezlenen kiral bir ftalosiyanın

Yapılan incelemelerde, bu başlangıç bileşiğinin (S)-(-) formu kullanılarak elde edilen tüm ftalosiyanınların, CD spektrumu bu ftalosiyanınların elde edilen UV-Vis spektrumuyla aynı ve ters yönlü olduğu görülmüştür. Ayrıca optikçe aktif binaftil birimlerinin sayısının artması CD sinyallerinin şiddetini artırdığı belirlenmiştir.

2.2.7. Asimetrik ftalosiyanınlar

Asimetrik ftalosiyanınlar, asimetrik substitue bir ftalonitril ile (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-substitue hali) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak sentezlenebilir. İki farklı ftalonitril kullanıldığında AAAB türünde tek bir ürünün sentezi, Kobayashi ve arkadaşlarınca yapılmıştır. Bu sentez iki ekivalent disiyano benzo-15-taç-5, iki ekivalent 3,6-difenilftalonitril ve 0,5 ekivalent çinko(II) veya bakır(II) asetat 250-260 °C' de 20-30 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Birkaç kez farklı çözücü sistemleri ile bazık alümina kolondan geçirilmiştir (şekil 2.10.) [47].



Şekil 2.10. Asimetrik ftalosiyenin sentez reaksiyonu

Asimetrik monosubstitue ftalonitriller, tetrasubstitue ftalosiyeninlerin dört yapısal izomerik karışımını oluştururlar.

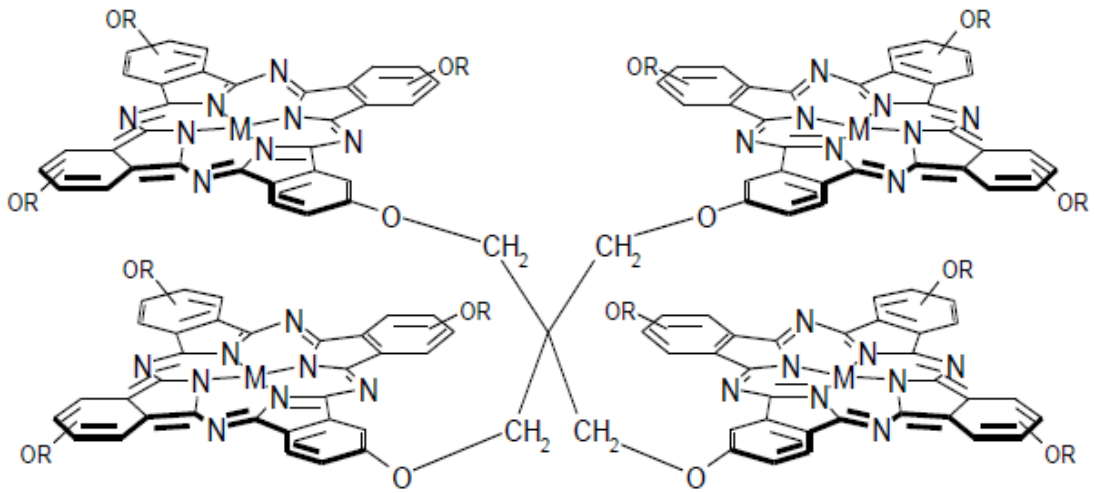
İki farklı izoindolin birimi ihtiva eden asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi için dört tane metod mevcuttur. Bunlar; polimer destek yöntemi [48], subftalosiyeninlerin büyümesi [49], izoindolin-diimin ve 1,3,3-trikloroizoindolin' in reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını takip eden statik kondenzasyondur [50].

İlk iki metodla, periferel gruplardan üçü aynı olup dördüncüsü farklı olan tek bir ürün elde edilir. Üçüncü metodla, iki tane özdeş izoindolin birimi ihtiva eden D_{2h} simetrisinde doğrusal bir ürün elde edilir. Son yöntemde ise iki farklı ftalonitrilin birbiri ile kondenzasyonu ile altı farklı ftalosiyenin oluşur.

2.2.8. Çok çekirdekli ftalosiyeninler

Metaloftalosiyeninler, bir yakıt (fuel) hücre katodunda genellikle oksijen indirgemede kullanılmaktadır. Dimerik ve polimerik ftalosiyenin türevleri, oksijen indirgemede mono nükleer türevlerine göre daha etkilidir. Bundan dolayı çok çekirdekli ftalosiyenin türlerinin elektrokatalitik olarak çok daha etkili bir biçimde kullanılabileceği düşünülmektedir. W. A. Nevin ve arkadaşları, her bir ftalosiyenin halkasının benzo gruplarından birine pentaeritrolün kovalent bağlanması ile

polinükleer ftalosiyanın sentezini gerçekleştirdiler (Şekil 2.11). Bu tetranükleer bileşik, yapısında bulunan pentaeritrol gurubunun ftalosiyanın merkezlerini spiro konformasyonunda tutmaktadır. Bu da her zaman kofasiyal eksenlerde iki ftalosiyanın merkezinin bulunmasını sağlamaktadır. Bu düzenlenme sayesinde oksijen indirgenmesinde etkili olan Co(III)-Co(II) veya Co(II)- Co(I) sistemi bu yapı içerisinde daha etkili olmaktadır [51].

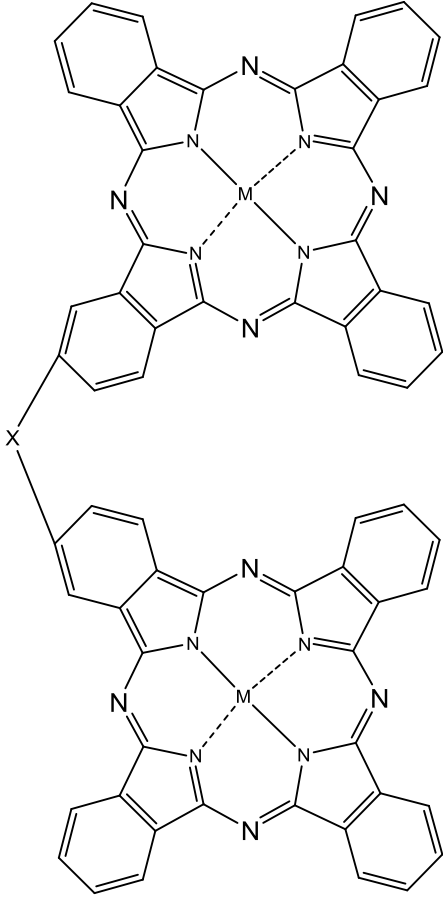


Şekil 2.11. Çok çekirdekli ftalosiyanın

2.2.8.1. Dimer ftalosiyanınlar

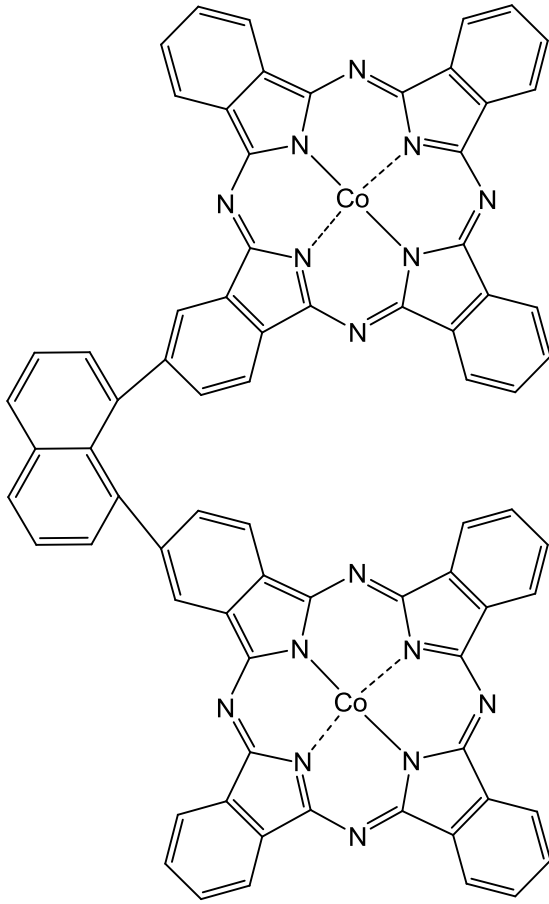
Monomerik türler yanında, birden fazla ftalosiyanın merkezi içeren dimerik ve trimerik yapıda birçok ftalosiyanın bileşiğide bilinmektedir. Bu kapsamda sıralanabilecek dimer yapı türleri;

a) Köprü konumunda bir grupla birbirine bağlı metalli ftalosiyanın dimerleri;



Şekil 2.12. Köprü konumunda dimer ftalosiyanın

Bu tür yapılarda kullanılabilir bağlayıcı gruplar; X: O, N, C, I₂, naftalin, antrasen, taç eter, gibi gruplardır. Metal merkezi olarakta; M: Al, Si, Mn, Fe, Ru, Sb, Bi, Co, Cr, gibi metaller kullanılabilir.



Şekil 2.13. Köprü konumunda bir grupla bağlı dimer ftalosiyanın

Bu tür ftalosiyanınlar aşağıdaki yöntemlerle hazırlanmaktadır:

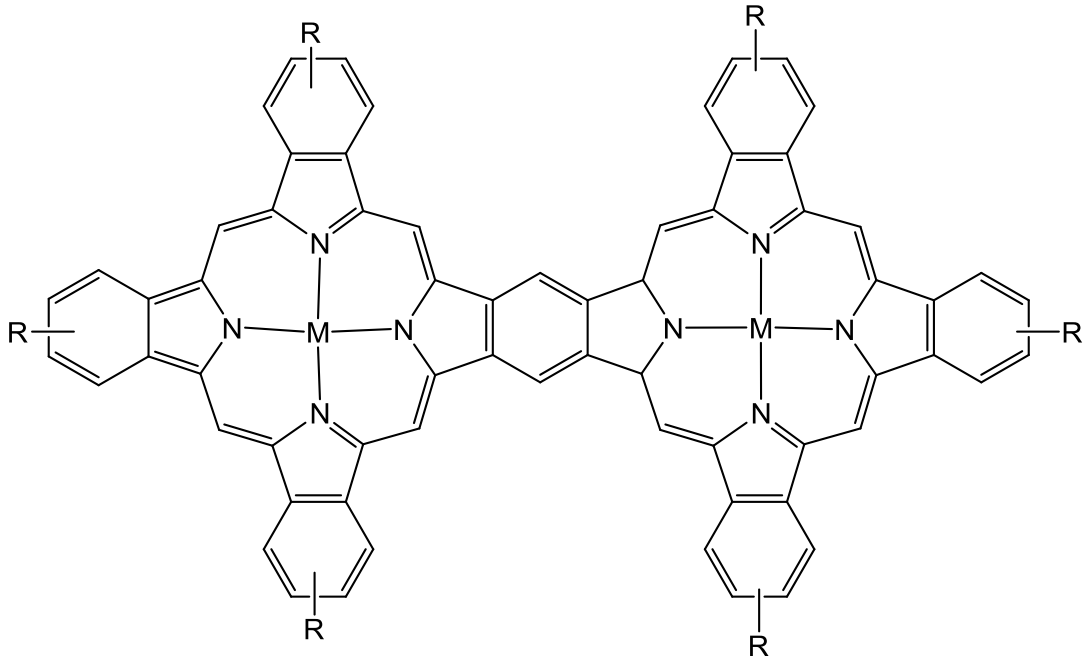
μ -oxo Pcs; MPc(OH) türü ftalosiyanınlar'ın yüksek sıcaklıkta süblimasyonu ve MPcs türlerinin dimetilformamid(DMF), tetrahidrofuran(THF), dioksan içinde reaksiyonundan,

μ -nitrido Pcs; MPc ya da (MPc)₂O türü ftalosiyanınlar'ın NaN₃ ile ısıtılmasından,

μ -karbido Pcs; MPc türü ftalosiyanınlar'ın CCl₄ ile indirgeyici maddeler (demir tozları, gibi) varlığında reaksiyonundan,

Di- μ -iyodo Pcs; Metal tuzu ve ftalonitrilin I₂ buharı altında reaksiyonundan elde edilebilir.

b) Direkt olarak aromatik halka üzerinden bağlanan dimerler;

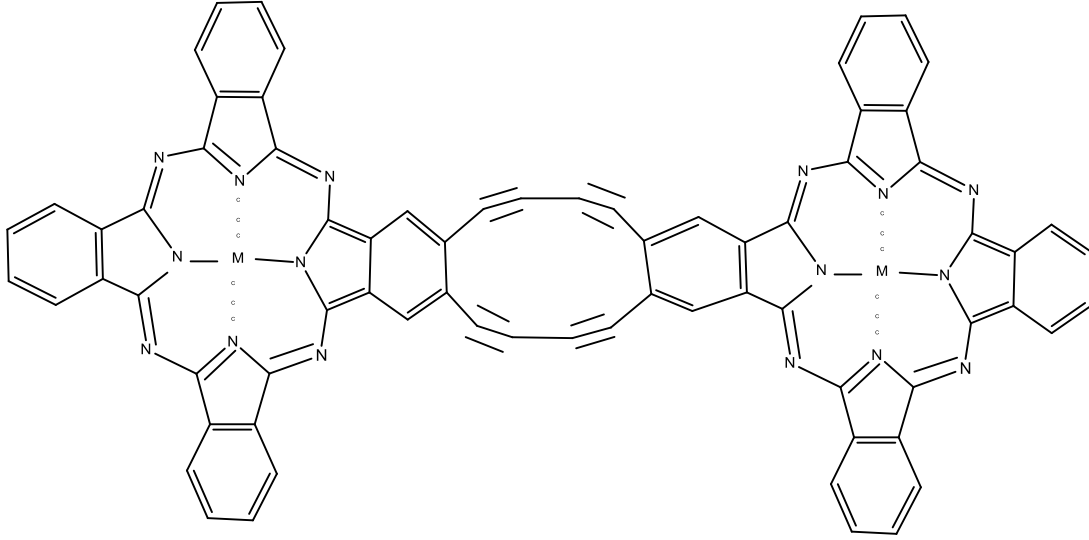


\underline{M} :H₂, Cu, Zn, Mg, Fe

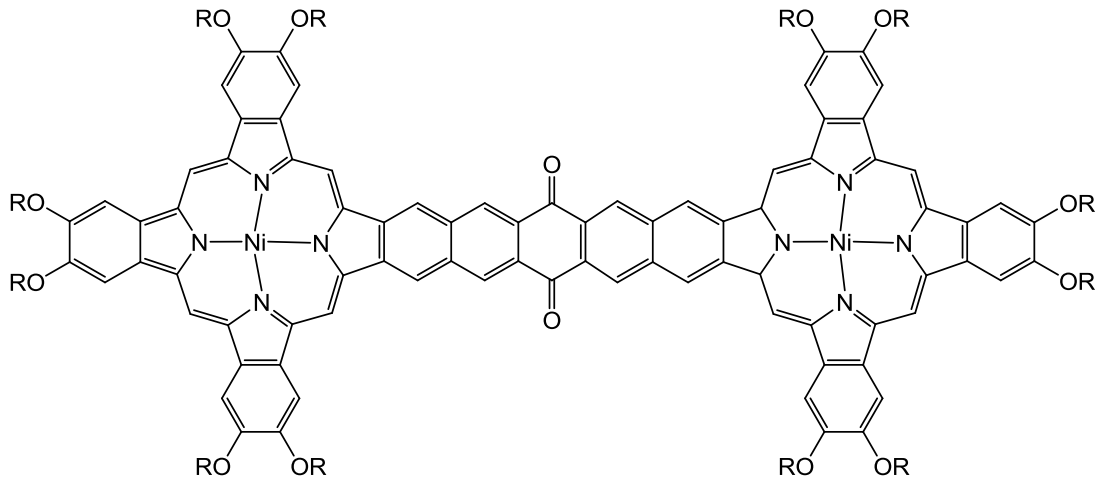
\underline{R} :H, CH₃, propil, ^tBu, 1-naftil, CH₃CONH-

Şekil 2.14. Aromatik halka üzerinden bağlı dimer ftalosiyanın

c) Bir grupta birbirine düzlemsel şekilde bağlı ftalosiyaninler



Şekil 2.15. Birbirine düzlemsel şekilde bağlı dimer ftalosiyanin



Şekil 2.16. Bir grupta birbirine düzlemsel şekilde bağlı ftalosiyanin

2.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Şekil 2.17 Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılmasını göstermektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferal ve 1,4, 8, 11, 15, 18, 22, 25

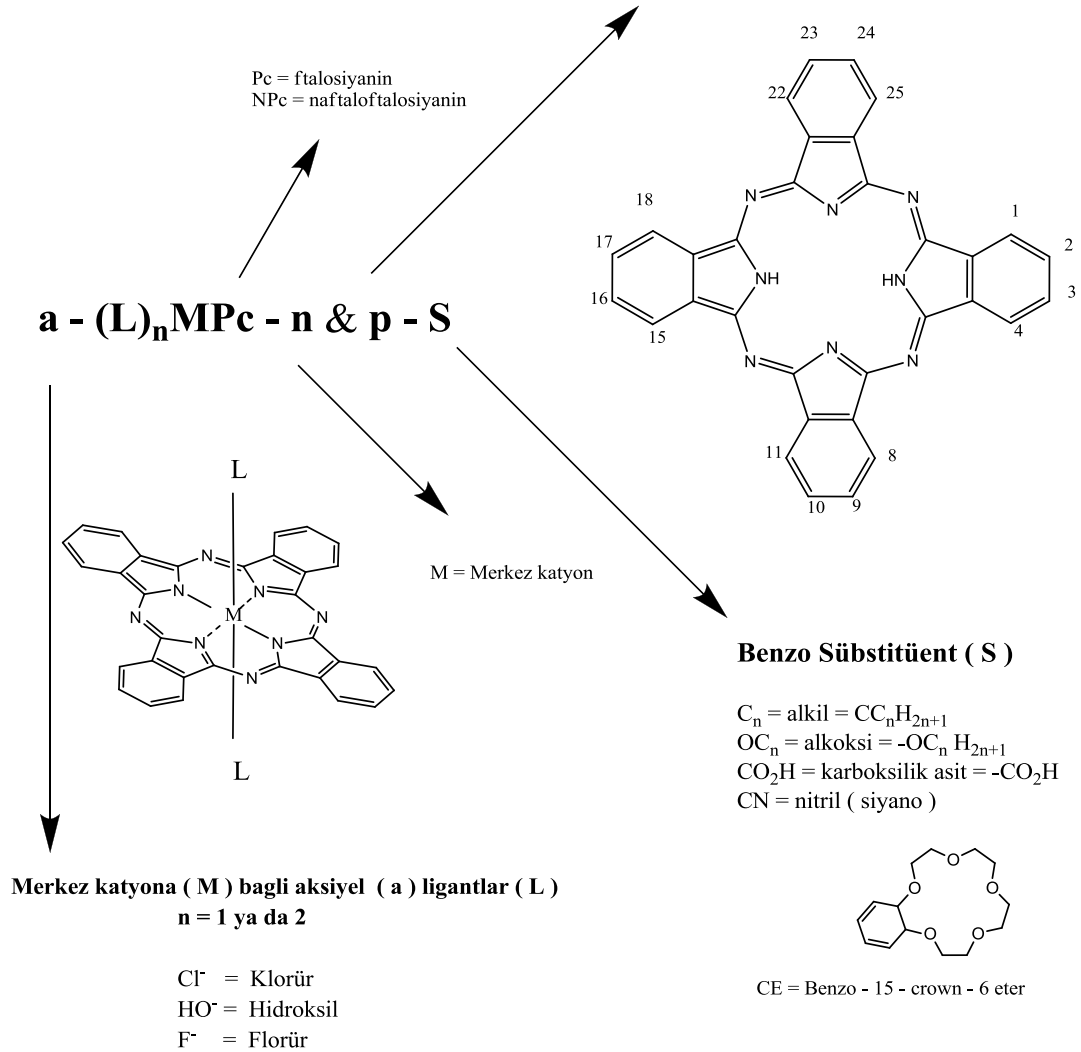
numaralı karbon atomları periferol olmayan (np) yerlerdedir. t - kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferol olarak tetra-sübstitüte bir Pc'yi ifade eder. Örneğın metalsiz tetra-terşiyer-butıl Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makrohalkaya bağlanmış olan sübstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir sentez yöntemi kurulmasına rağmen, periferol olmayan tetra-sübstitüte Pc'lerin madde özellikleriyle ilgili rapor yoktur [52]. Buna karşıt olarak, periferol ve periferol olmayan sübstitüentlerin her ikisini de taşıyan okta (o)- sübstitüte ftalosiyeninlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla O_p ve O_n kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğın 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 -oktaheksilftalosiyeninato Nikel (II), NiPc-onp-C₆ olarak kısaltılır ve C₆ her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferol olmayan alkil sübstitüentini gösterir (örneğın heksil, -C₆H₁₃).

Merkez metal atomuna bağlı her aksenal ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğın 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 oktadesiloksiftalosiyenatosilisyum (IV) dihidroksit,a-(HO)₂S : Pc-op-OC₁₂.] [53].

Ftalosiyenin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması aşağıda verilmiştir.

sübstitüentlerin numarasi ve pozisyonlari (n & p)

t= tetra(periferal)=2,9(10), 16(17), 23(24)
 op= okta periferal= 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24
 onp = oktanonperiferal = 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25



Şekil 2.17. Ftalosiyeninlerin adlandırılması

2.4. Ftalosiyeninlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

2.4.1. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyeninler aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilir. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyenin sentezi mümkün değildir. Ayrıca ftalosiyenin

sentezi için gerekli diğer bir şart da karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır.

Ftalosiyanın molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoisindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyanınların eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenden dolayı metalsiz ftalosiyanınların eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyanınlara kıyasla daha düşüktür.

Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan, iminoisindolin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanınların oluşumunu sağlar. Ftalosiyanının kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metallo ftalosiyanınların genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani elektrovalent ftalosiyanınlar genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanınlar elde edilir.

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

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

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının da ftalosiyanın komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metal, (-2) değerlikli ftalosiyanın ile iki bağ

yapar; geriye kalan bağlar ise ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur. Örneğin; Fe(III) klorür ile ftalonitril reaksiyona sokulduğunda klorodemir-Pc elde edilir.

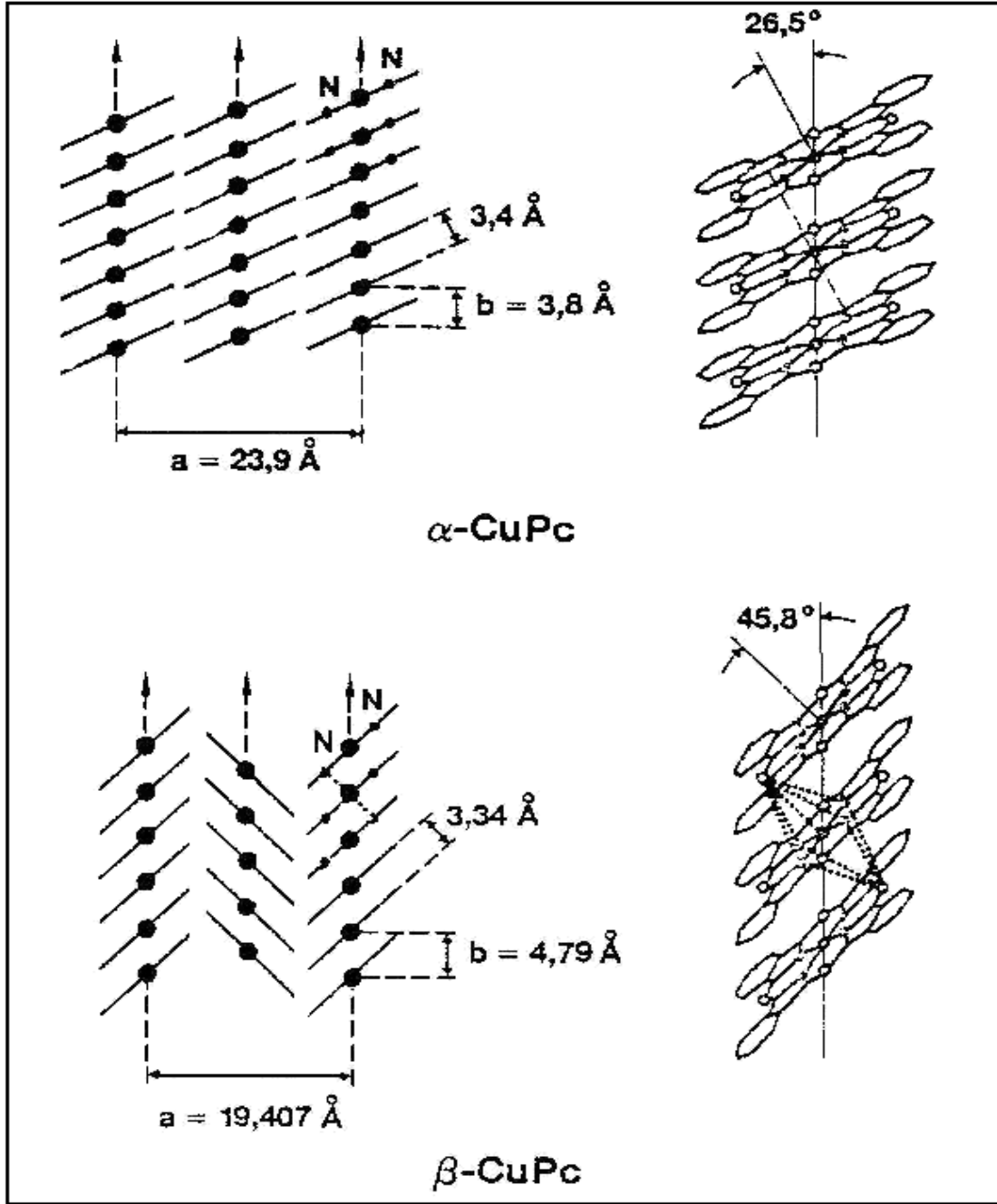
Ftalosiyanın kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu v.s. metallerle doldurulabilir. Metalin dört valansı koplanar olmalıdır. 4 koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler. CoCl_2 'deki kobaltın ve çeşitli türevlerdeki berilyumun tetrahedral simetrisi karşısında, kobalt ve berilyum ftalosiyanın düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyanın kafesinin yapısal kararlılığını gösterir.

Ftalosiyanınlar pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır. Örneğin, kobalt ftalosiyanın, sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyanınlar benzin içindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırabilir. Ftalosiyanın varlığında benzaldehit hava ile oksitlenerek benzoik aside dönüşebilir. Ftalosiyanınlar kolayca sülfonlanabilir, fakat nitrik asitle bozduklarından nitrolanamazlar. Ftalosiyanın sisteminin aromatik karakteri benzeninkinden yaklaşık 15 kat daha büyük olan magnetik anizotropi ile gösterilir.

2.4.2. Ftalosiyanınların fiziksel özellikleri ve yapısı

Fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık ftalosiyanınların iki önemli özelliğidir. Ftalosiyanınların birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyanınının tonu substitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

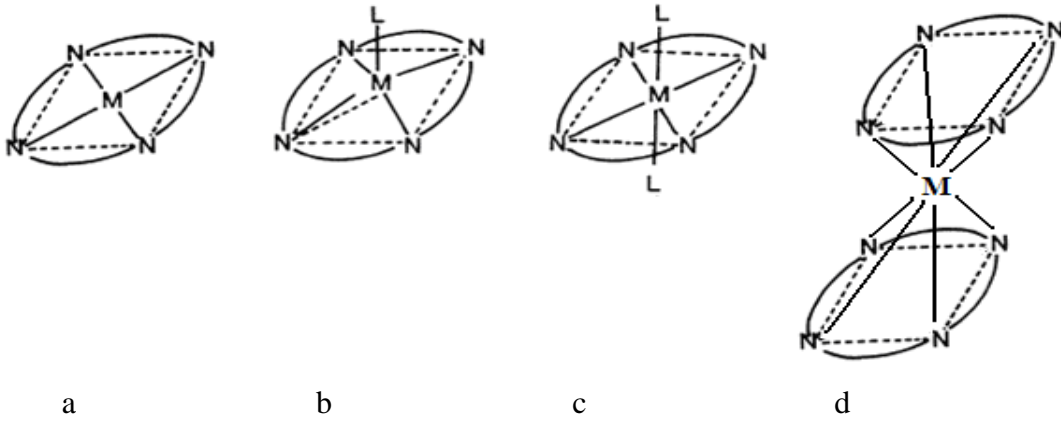
Substitüe olmamış ftalosiyanınların ticari olarak önem taşıyan iki kristal yapısı - formu, β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da α -formu vardır. Şekil 2.18.'de bu üç kristal şekli görülmektedir [54–56].



Şekil 2.18. Metallo ftalosiyanınların kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Bu yapılar kararlılık, renk ve çözünürlük açısından fark gösterirler. β -formu en çok rastlanan yapıdır ve α -formuna göre daha karardır. Birçok ftalosiyanınin suda ve organik solventlerde çözünürlüğü çok azdır. Bununla beraber α -formu yüksek sıcaklığa ısıtılır veya polar çözücülerle muamele edilirse kolayca β -formuna dönüşür. x-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesiyle elde edilir.

Bileşiklerin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma $0,3 \text{ A}^\circ$ 'dur. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak $3,4 \text{ A}^\circ$ 'dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır. Şekil 2.19'da görüldüğü gibi çeşitli moleküllerin aksiyel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel, piramidal yapı, beş koordinasyonlu sistemlerde penta koordine, altılı koordinasyonlu sistemlerde de tetragonal simetri oluşur.

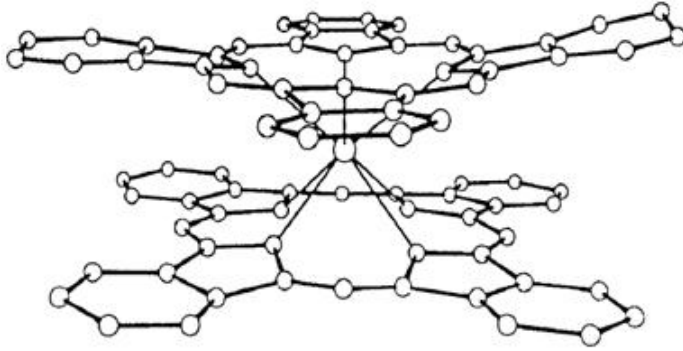


Şekil 2.19. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi

- Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu
- Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- Tetragonal, altı koordinasyonlu
- Sekiz koordinasyonlu

$0,7$ ve $0,8 \text{ A}^\circ$ 'luk iyonik yarıçapa sahip iki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanın molekülünün ortasındaki kaviteye oturabilir. Metalin iyonik yarıçapı büyükse, bu durumda metal makrosiklik düzleminin dışına çıkar. $1,2 \text{ A}^\circ$ 'luk iyonik yarıçapa sahip Pb^{2+} iyonu için durum böyledir [57, 58].

Lantanidler ise sandviç şeklinde kompleks oluştur. Metal iki ftalosiyanın molekülünün arasına girer. Nd-N bağı arasındaki uzunluklar $2,39$ ile $2,49 \text{ A}^\circ$ arasında değişmektedir (Şekil 2.20). Ftalosiyanın moleküllerinden biri Nd^{3+} iyonuna doğru hafifçe deforme olmuştur. Diğeri ise düzlemsel olarak durmaktadır. Bu tip yapı, uranyum ve kalay ftalosiyaninlerde de görülmektedir [59].



Şekil 2.20. $Pc_2Nd(III)$ molekülünün yapısı

Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve 5000 C'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyaninler vakum altında 900° C'de dahi stabildirler.

Ftalosiyaninler gösterdikleri yarı iletkenlik, fotoiletkenlik ve fotosensitizör gibi özelliklerinden dolayı da geniş olarak incelenmektedirler. Ayrıca ftalosiyaninlerin lüminesans ve fosforesans özelliklerinin olduğuda tespit edilmiştir.

Ftalosiyaninlerin eldesinde aromatik o-dikarboksilli asit ya da bu asitlerin amid, imid, dinitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir. Ftalosiyanin molekülü dört iminoizoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

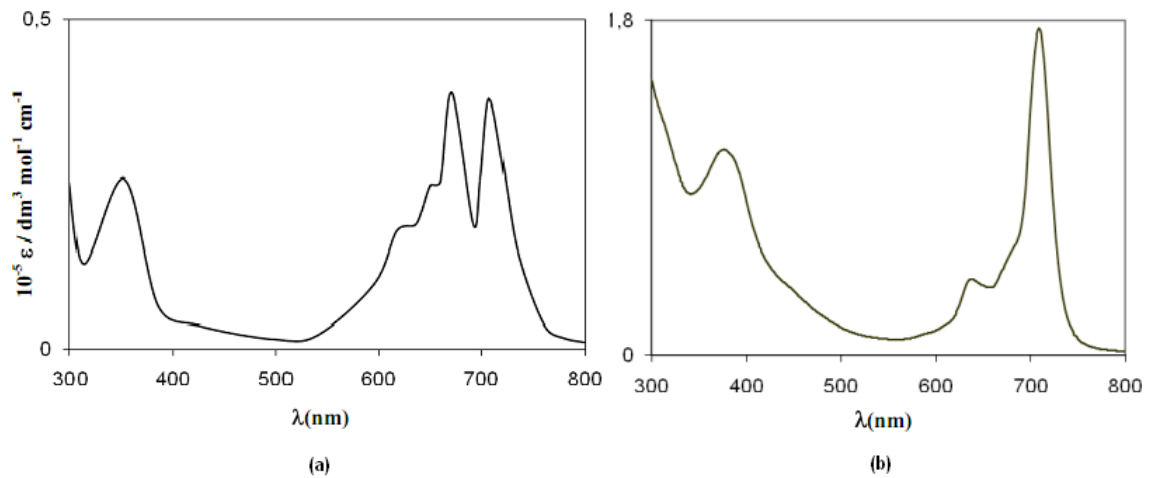
Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent Ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Kovalent

ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha karardır. Vakumda 400-500 °C de bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyenin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden HNO₃ dışında anorganik asitlerle reaksiyonunda bir değişiklik olmaz.

Bütün ftalosiyeninler HNO₃ ve KMnO₄ gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metalli ftalosiyeninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar [60].

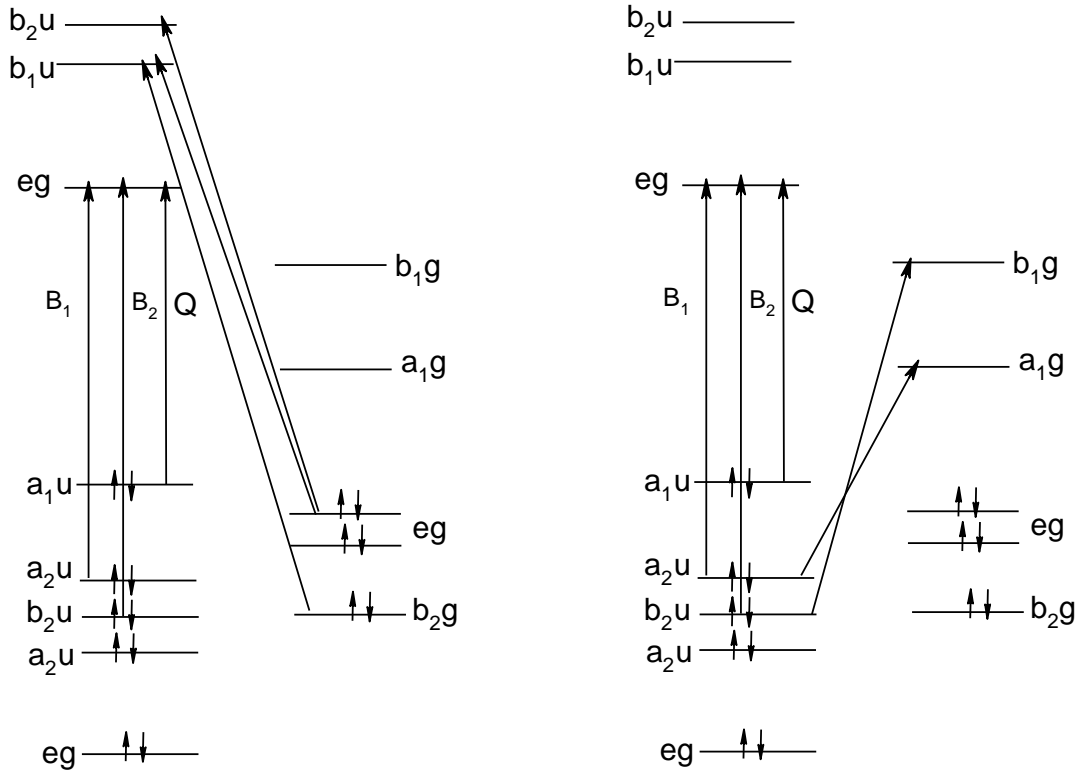
2.5. Ftalosiyeninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri

Ftalosiyeninler π elektronlarınca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis spektrumunda farklı absorpsiyon pikleri verirler. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bandları ftalosiyeninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metalsiz ftalosiyeninler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band veririrken, metalli ftalosiyeninler tek ve daha şiddetli band verirler [61]. Bu yüzden metalsiz ve metalli ftalosiyeninler 670–720 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar. 300 nm civarında karakteristik Soret bandları ise derin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri yüzünden görülür. Bu geçişler çözücü cinsi, çözücü konsantrasyonu, sübstitüentler, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona göre spektrumda farklılıklar gösterir.



Şekil 2.21. (a) Metalsiz ftalosiyenin için beklenen UV-vis spektrumu (b) D_{4h} simetrisindeki metalofthalosiyenin için beklenen genel UV-vis spektrumu

Schaffer tarafından geliştirilmiş Hückel hesapları kullanılarak tipik bir metalli ftalosiyanın elektronik molekül yörünge yapısı haritalanmıştır. a_{1u} simetrisindeki en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO) e_g simetrisindeki en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle Q-bandı absorpsiyonu oluşur. Düzlemsel metalli ftalosiyanın D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metallsiz ftalosiyanın LUMO yörüngesi Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye ayrılır. Tetrabütülamonyumhidroksit gibi kuvvetli bir baz kullanılarak metallsiz ftalosiyanın protonları uzaklaştırılıp D_{4h} simetrisinde Pc^{2-} anyonu oluştuğunda Q-bandının ikiye ayrılması yok olur. Metalli ftalosiyanın Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağlı olarak biraz değişebilir.



Şekil 2.22. Ftalosiyanın UV-vis spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler

Çözücü konsantrasyonu ve polaritesine bağlı olarak UV-Vis spektrumunda farklar oluşur. Genellikle metalli ftalosiyanın kloroform içinde alınan spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir band, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyandan kaynaklanmaktadır. Metanol gibi

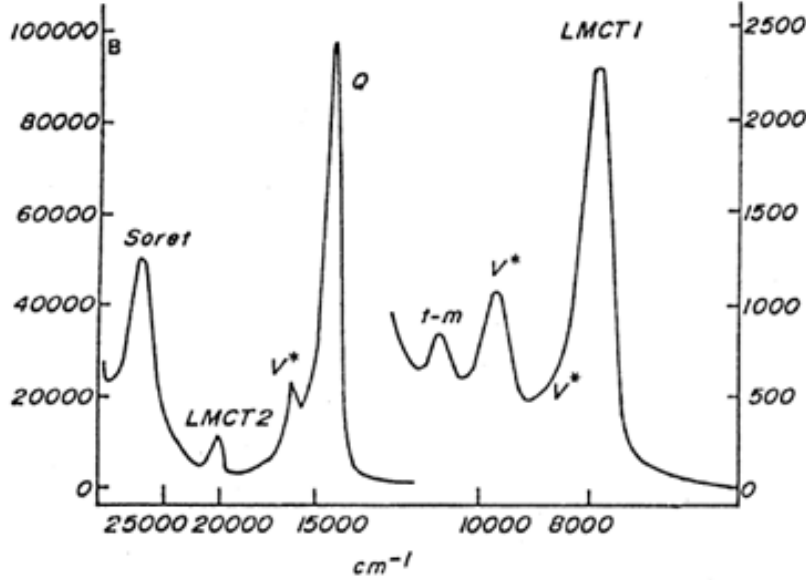
polar çözücüler kullanıldığında 675 nm'deki Q-bandının şiddeti oldukça azalır, 630 nm'de yeni bir band ortaya çıkar. Bu agregasyonun sonucudur. Bakır ftalosiyanın türevlerinin çeşitli çözücülerde alınan spektrumları agregasyonun diklormetan<piridin<1-bütanol<etanol<metanol sıralamasıyla arttığını gösterir. Konsantrasyon yeterince düşük tutulduğunda ($C < 10^{-5} M$) yalnız monomer yapısı vardır ve iki absorpsiyon bandından 700 nm civarında görülen band şiddetlenir. Konsantrasyonun arttığı durum ise agregasyonu getirdiğinden dimer, trimer gibi oluşumlar sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artarken diğeri azalır.

Birçok periferel süstitüsyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Yalnız süstitüentler benzen halkalarıyla π - yörünge sisteminin uzamasına neden olursa durum değişiktir. Bu yüzden, naftalosiyanınlerin (NPc) Q-bandları 90 nm, antrosiyanınlerinki ise 170 nm kadar kırmızıya kayar [62]. Periferel olmayan süstitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur [63]. CuPc-onp-OCn bileşiğindeki gibi elektron verici gruplar HOMO enerji düzeyini yükselterek Q-bandında 70 nm kadar batokromik kaymaya neden olur.

Bu etkinin nedeni HOMO enerji düzeyindeki kararlılığın bozulmasıdır. CuNPc-onp-OCn bileşiğindeki gibi benzen halkalarının uzaması ve periferel olmayan alkoksi süstitüsyonun bir araya gelmesi Q-bandını spektrumun kızılötesi (IR) bölgesine öterler. Bunlar gibi kararlı IR absorplayıcı boyalar az bulunurlar ve 800–1100 nm aralığındaki dalga boylarında ışık oluşturan ucuz yarı iletken lazerlerden gelen ışığı absorplama yetenekleri yüzünden teknolojik olarak önemlidirler.

Ftalosiyanınlerde UV-Vis spektrumlarında yük transfer (CT) geçişleri gözlenmektedir. Bu geçişler, d^0 ve d^{10} dizilimine sahip metalleri içeren ftalosiyanın türlerinde gözlenir. Yük transfer geçişleri, ftalosiyanın π -halka orbitalleri ve metal orbitalleri arasındaki ligandan metale yük transfer geçişleri(LMCT) ve metalden liganda yük transfer geçişlerinden(MLCT) kaynaklanan uyarılmalarla olur. CT bandlarının yönleri ve enerjileri, metal merkezinin hem spinine hemde oksidasyon basamağına bağlıdır. Bu bandlar, 450 ve 600 nm arasında görünür bölgede

gözlenebilir. Ayrıca, 700 ve 1500 nm arasında Q-bandının yanında da ortaya çıkabilir.



Şekil 2.23. V*; titreşim uyarılma basamağına karşılık gelen bandlar, t-m; trip-multiplet geçişine karşılık gelen band.

Ftalosiyanın FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir [64]. Metallsiz ve metalli ftalosiyanın FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyanın iç kısmındaki –NH titreşimlerinden kaynaklanır.

Çözünebilen ftalosiyanın sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Metallsiz ftalosiyanın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki $18-\pi$ elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki –N-H protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır [65].

Ftalosiyanın $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında makrosiklik π sistemden dolayı geniş diamanyetik halka akımı gösterdiği bilinir.

Ftalosiyanimlerde aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. İlave edilen aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların mesafesine ve relatif pozisyonuna bağlıdır.

Planar ftalosiyanimlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu agregasyondan dolayı farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonları geniş kayma gösterir. Agregasyon, 1,4 pozisyonunda uzun yan zincirler veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenir [61].

2.6. Manyetik Özellikler

Birbirine komsu radikal konumları olan polimerler ve birçok organometalik komplekslerin de içinde bulunduğu birçok sistem incelenmiştir. Bazı paramanyetik metalli ftalosiyanimlerin katı fazlarında ferromanyetik molekül içi etkileşimler görüldüğü rapor edilmiştir. MnPc 'in β -kristal sekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyettir. MnPc ve tetrasiyanoeten ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur [66].

β - CuPc 'in kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [67].

Diklormetan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyanimin sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. Sodyum metali ile indirgenmiş ftalosiyanimler manyetik özellikler gösterir. Kısmen pirolizlenmiş MnPc , FePc ve CoPc de aynı özellikleri gösterir ve kritik sıcaklıkları diğer organik sistemlerdekinden daha yüksektir.

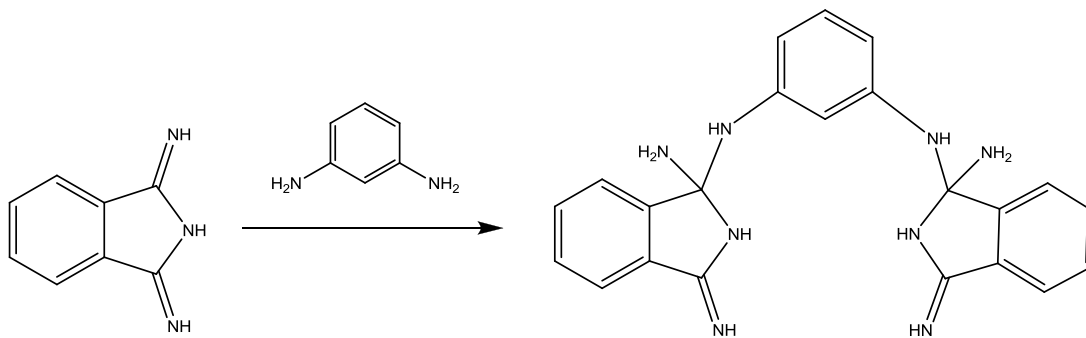
2.7. Kütle (MS) Spektroskopisi

Ftalosiyanimlerin kütle spektrumlarından, molekül iyonların stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metal ftalosiyanimin spektrumları başlıca $[\text{M}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})]^{2+}$ moleküler iyonlarını gösterirler. $\text{M}=\text{Pt(II)}$, Zn(II) , Co(II) , Cu(II) ve Ni(II) olduğundan metalin ayrılması ve

ftalosiyanin molekülünün parçalanması temel işlem değildir. Buna karşılık $M=Mn(II)$ olduğunda parçalanma söz konusudur. Ve $[Mn(Pc)]^+$ ve $[Mn(Pc)]^{2+}$ olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal komplekslerinin kütle spektrumlarında $[M=Al(III), Mn(III)]$ stabil moleküler iyonlar görülür. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğini göstermektedir.

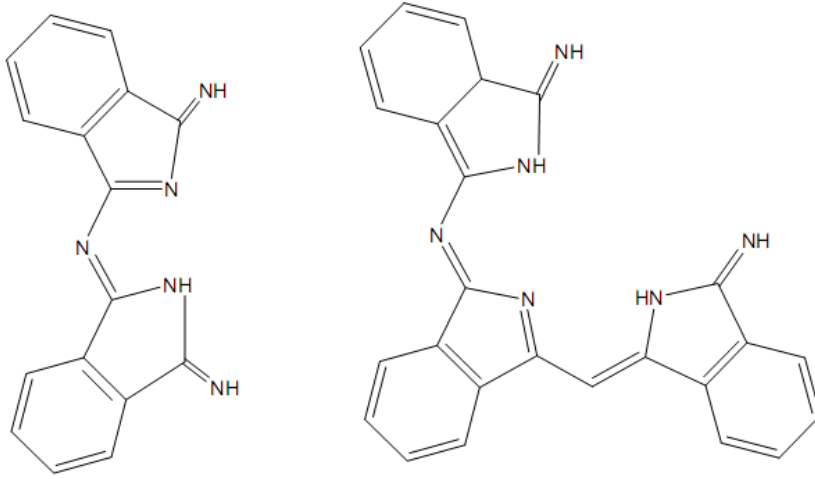
2.8. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması

Ftalosiyaninlerin oluşum mekanizmasının detaylı analizini yapmak zordur. Sentezde kullanılan çeşitli yöntemlerin bazılarında reaksiyon bilinen bir ara ürün üzerinden yürüdüğü gibi çoğunda oluşum mekanizması tam olarak belli değildir. Ftalosiyanin oluşumunda model sayılabilecek bir ara ürün bir diamin bileşiğininin, 1,3-diiminoizoidolin ile reaksiyonundan oluşan karalı maddedir. Bu mekanizma üzerinden yürüyen reaksiyonlarda ftalosiyaninlere ulaşmak için metal-asetat eşliğinde imid-imid kondenzasyonu veya metalsiz olarak diğer bir amin bileşiği ile amino-imid kondenzasyonu ikinci basamak olarak meydana gelir [68, 69].



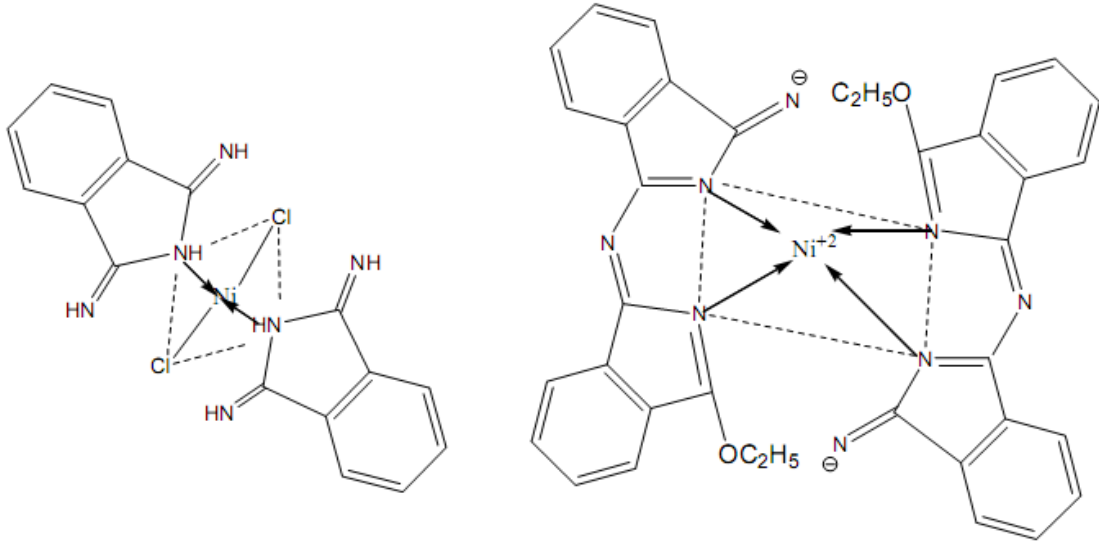
Şekil 2.24. Ftalosiyanin reaksiyonunda oluşan dimerik ve trimerik ara ürünler

1,3-diiminoizoidolinin substitüe ditiyoimid ile verdiği çapraz kondenzasyonda reaksiyon sonucu izoidolin türevi dimerik ve trimerik yapıda ara ürünlerin oluştuğu düşünülmektedir [70].

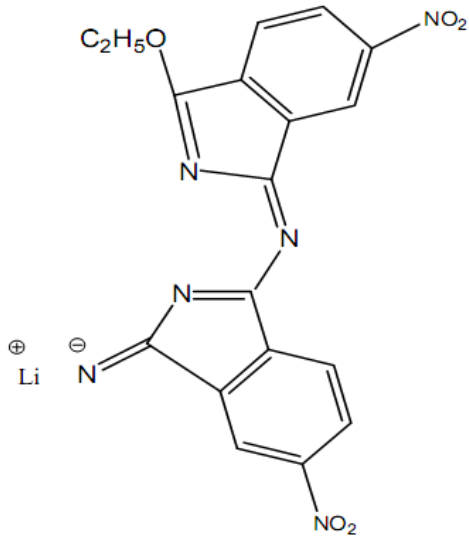


Şekil 2.25. Dimerik ve trimerik yapıdaki ara ürünler

Later Hurley ve arkadaşları, nikel ftalosiyanın sentezi sırasında diiminoizindolin nikel kompleksi şeklinde iki ara ürün elde etmeyi başarmışlardır. Tetranitro ftalosiyanın sentezi sırasında dimerik izoindolin türevinin lityum tuzu izole edilmiştir (Şekil 2.26, Şekil 2.27) [71].

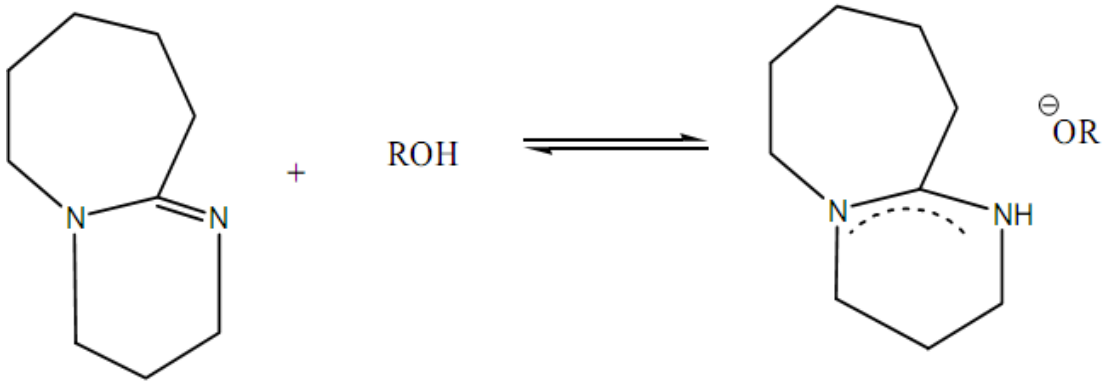


Şekil 2.26. 1,3 Di iminoizindolinin nikel kompleksi yaparak oluşturduğu ara ürünler



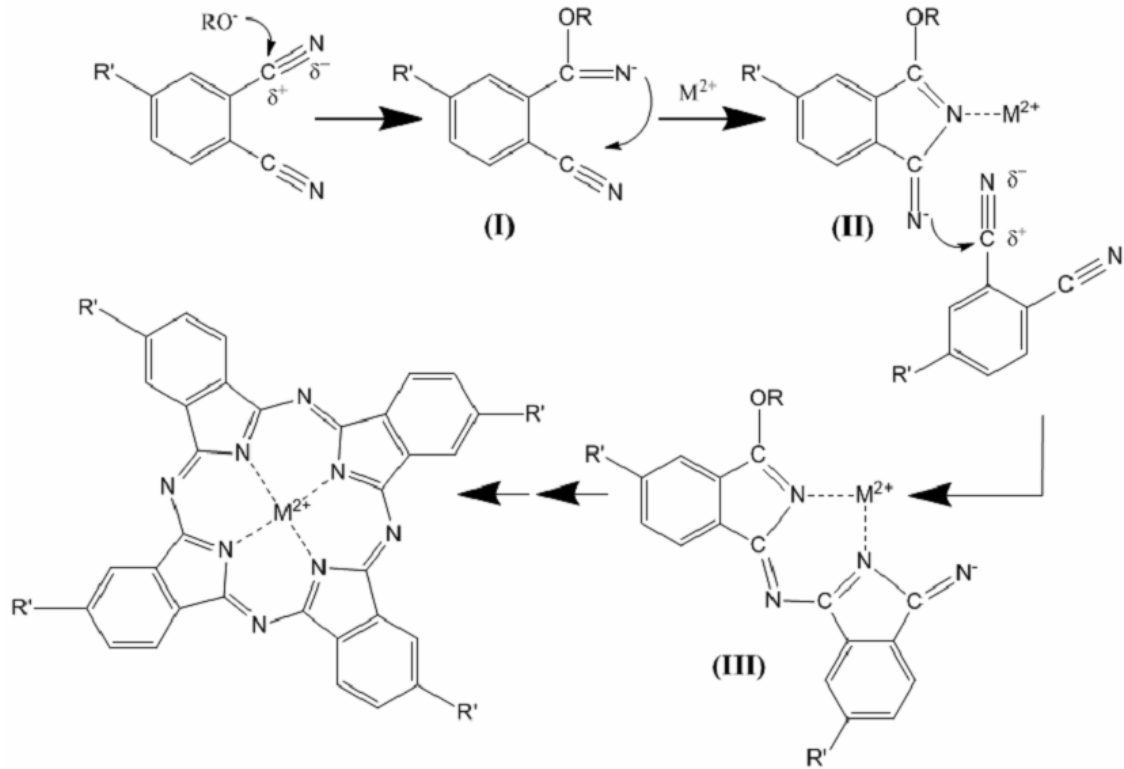
Şekil 2.27. Dimerik izoindolin lityum tuzu

1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) veya 1,5-diazabisiklo[4.3.0] non-5-ene (DBN) gibi kuvvetli bir bazın, proton alıcı gibi davrandığı tahmin edilmektedir [72]. Şekil 2.28’de görüldüğü gibi bir denge mevcuttur.



Şekil 2.28. DBU’ nun alkollü ortamdaki davranışı

Yapılan araştırmalar DBN’nin DBU’dan verim açısından 2 kat etkili olduğu bulunmuştur.



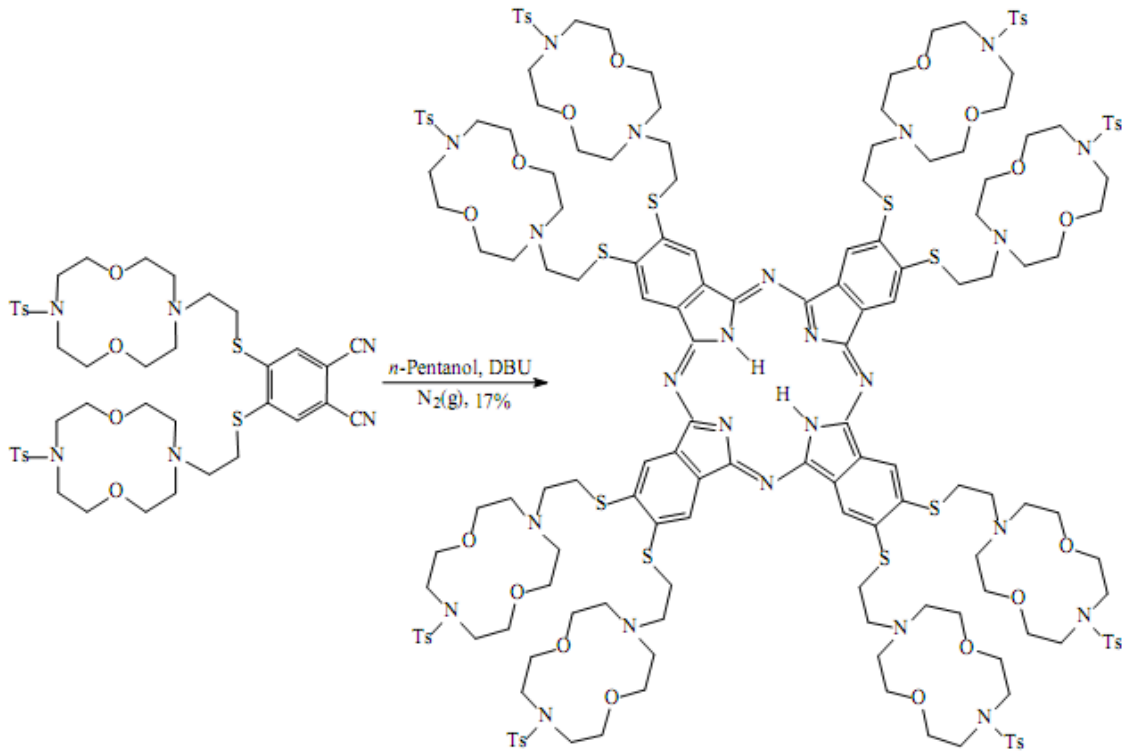
Şekil 2.29. Ftalonitrilden ftalosiyenin oluşum mekanizması

2.9. Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri

Ftalosiyeninlerin ve türevlerinin hazırlanmasında yapılan ilk çalışmalardan günümüze kadar çeşitli sentez yöntemleri geliştirilmiştir.

2.9.1. Ftalonitril türevleri üzerinden

Substitüentsiz ftalosiyeninler, metal tuzları, metal koordinasyon bileşikleri, metaller ve alaşımlar ile ftalonitril'in reaksiyonundan sentezlenebilir. Bu tip reaksiyonlar çözücü kullanılmaksızın ftalonitril'in erime noktasında gerçekleştirilir [73]. Bu sentezlerde, kinolin (bazikliğinden dolayı) ve 1-kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler de kullanılabilir [74].



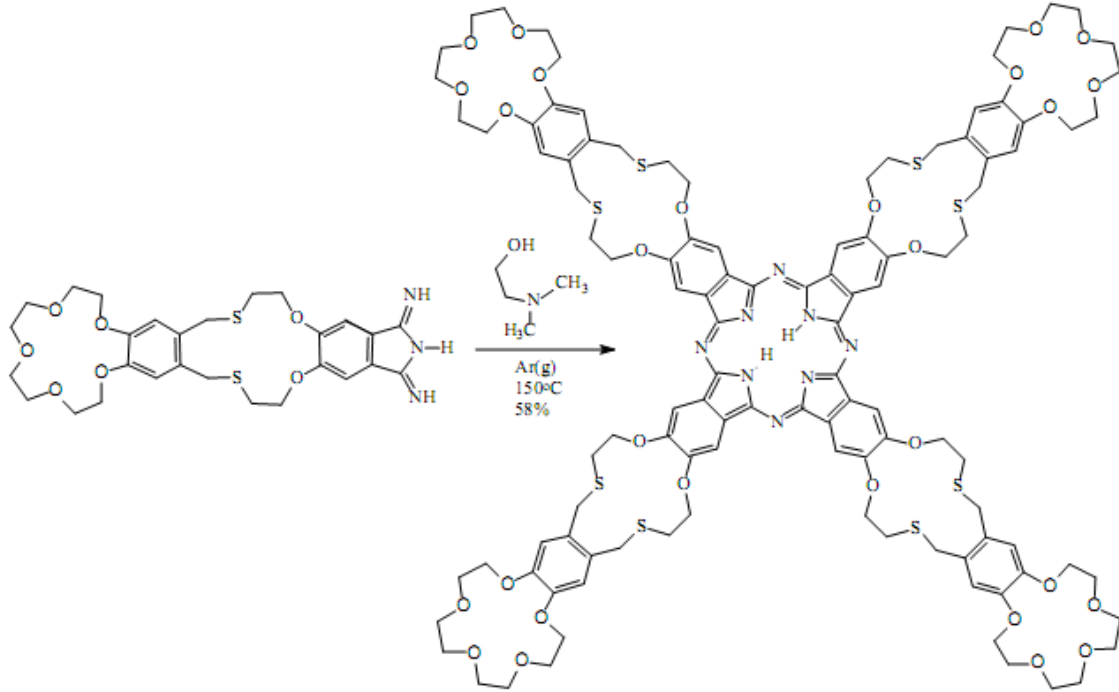
Şekil 2.30. Ftalonitril türevleri üzerinden ftalosiyanın eldesi

Diğer bir alternatif yöntem ise alkoller ve diğer protik çözücülerle birlikte 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en ve 1,5-diazabisiklo[4.3.0]-non-5-en kullanılan reaksiyonlardır. Bu tarz reaksiyonlara, Ahmet Bilgin ve çalışma arkadaşlarının sentezlediği diazadioksa makrosiklik grup ihtiva eden ftalosiyanın türevi örnek verilebilir. Bu sentezde, dinitril türevi, kuru n-pentanol, beş damla DBU azot gazı atmosferinde 160°C’de 24 saat süreyle reaksiyona sokulmuştur. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra yeşil renkli ftalosiyanın türevi elde edilmiştir [75]. Bu sentezle ilgi reaksiyon (Şekil 2.30)’da verilmiştir.

2.9.2. 1,3-Diiminoizindol türevleri üzerinden

Diiminoizindol, ftalonitril türevlerinden sodyum metoksit ve metanollü ortamda amonyak gazı geçirilerek elde edilebilir. Şayet sıcaklık yüksek olursa ilgili diğer reaktantlar olmadan kendiliğinden ftalosiyanine dönüşebilir [76]. Yüksek verimle ftalosiyanın elde etmenin en uygun yöntemlerinden birisidir. Diiminoizindollerden

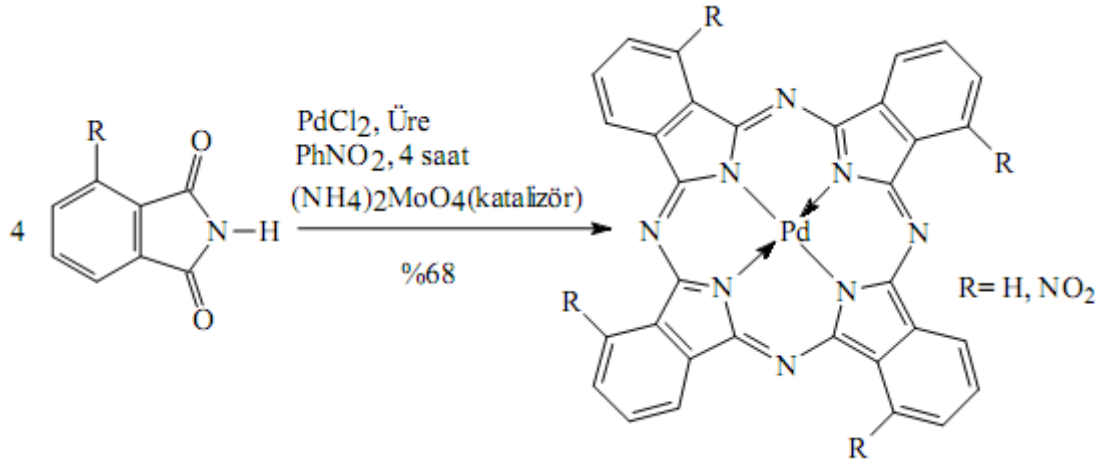
ftalosiyenin elde etmek için, metal tuzları, kinolin, 2-(dimetilamino)etanol (DMAE), 1,2-etoksietanol (DBU'lu ortamda) ve bunların karışımı gereklidir.



Şekil 2.31. 1,3-Diiminoizoindol türevlerinden ftalosiyenin eldesi

Bu sentez yöntemine Ahmet Bilgin ve çalışma arkadaşlarının sentezlediği diloop ftalosiyenin türevi örnek verilebilir. Bu sentezde, 1,3-diiminoizoindol türevi, kuru 2-(dimetilamino)etanol (DMAE) argon gazı atmosferinde 150°C'de 48 saat süreyle reaksiyona sokulmuştur. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra yeşil renkli ftalosiyenin türevi elde edilmiştir [77]. Bu sentezle ilgili reaksiyon şekil 2.31'de verilmiştir.

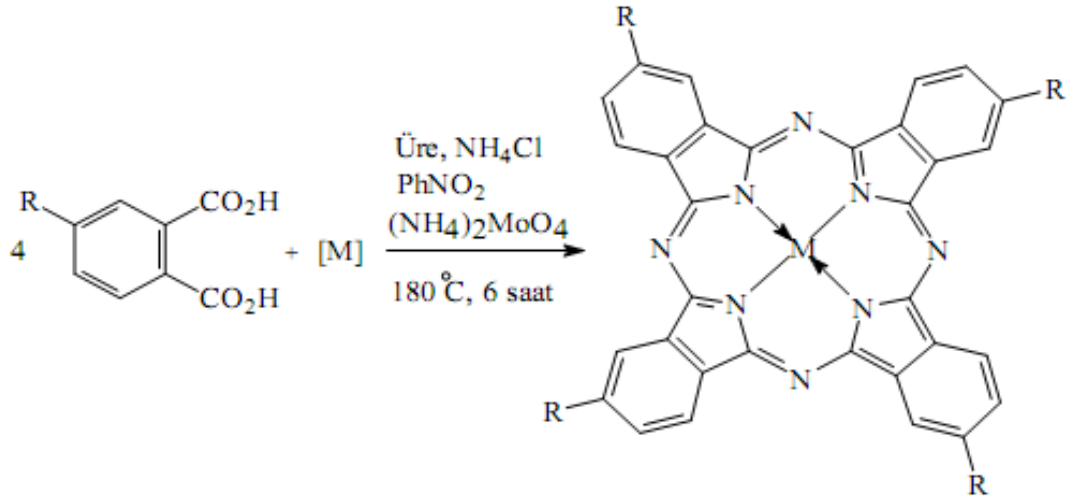
Ftalimidler üzerinden ftalosiyenin sentezi pek yaygın değildir. Bunun nedeni, sentez sırasında yüksek sıcaklıklarda çeşitli metallerle oksijenin metal-oksijen bağı oluşturmasıdır [78]. Reaksiyon denklemi şekil 2.32' de verilmiştir. Ftalimid, üre ve PdCl₂ (1:4:14 mol oranlarında), (NH₄)₂MoO₄ katalizöründe PhNO₂ içerisinde 4 saat kaynatılır. Reaksiyon sonunda elde edilen bileşik sırası ile propan-2-ol, % 2-3'lük NaOH çözeltisi ve % 2-3'lük HCl çözeltisi ile yıkanır. Elde edilen palladyum ftalosiyenin türevi konsantre sülfirik asitten 4 kez kristallendirilerek saflaştırılır [79].



Şekil 2.32. Ftalimid türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

2.9.3. Ftalik asit türevleri üzerinden

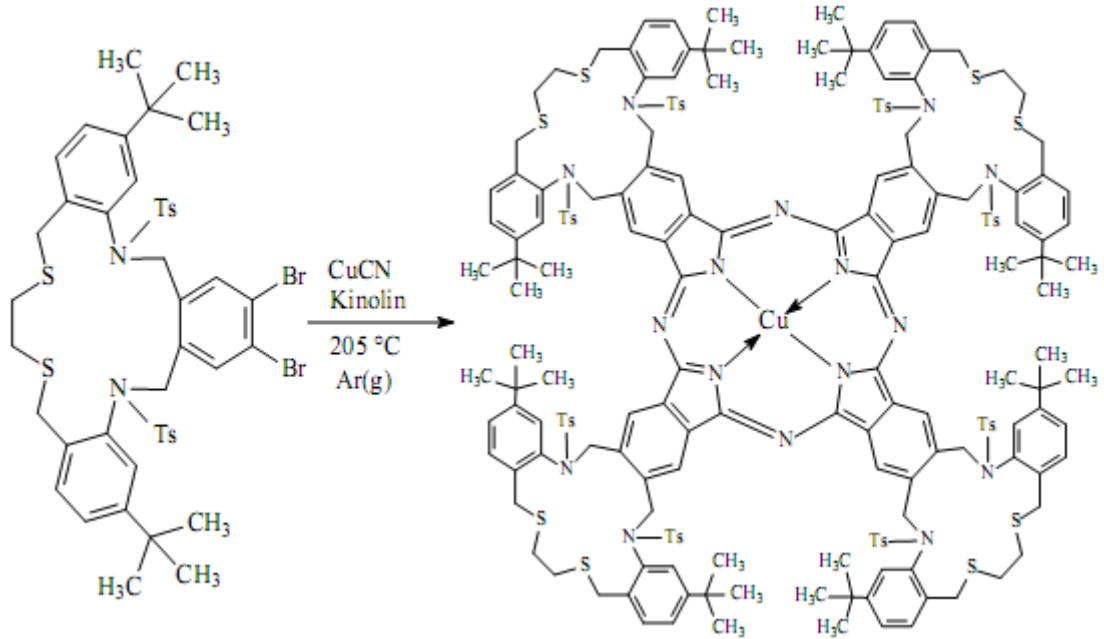
4-Substitue ftalik asit türevi, kobalt(II) sülfat hepta hidrat, üre, amonyum klorür ve amonyum molibdat(VI) nitrobenzen içerisinde 180°C 'de 6 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra ham ürün süzülür ve nitrobenzen tamamen uzaklaşınca kadar metanol ile yıkanır. Geriye kalan katı kısım NaCl ile doyurulmuş 1 M HCl çözeltisine ilave edilir ve kısa süre ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulur ve süzülür. Katı kısım 0.1 M NaOH çözeltisinde 80°C 'de çözülür ve süzülür. Çözeltiye NaCl ilave edilerek 80°C 'de amonyak gazı çıkışı tamamlanıncaya kadar ısıtılır. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak saflaştırılır. Bu yöntemle benzer şekilde diğer metalofthalosiyanınlar da sentezlenebilir [80, 81]. Reaksiyon şekil 2.33'de gösterilmiştir.



Şekil 2.33. 4-Substitue ftalik asit üzerinden ftalosiyanın eldesi

2.9.4. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden

Rosenmund-von Braun yöntemiyle ftalonitril sentezlerken bazen doğrudan doğruya bakır(II) ftalosiyanın elde edilebilmektedir. Bu yan ürün, bazen ana ürün olarak da sentezlenebilir. Bu sentezlerde, dibromo türevi ve CuCN yanında kinolin, DMF, piridin ve tetrametilüre de kullanılmaktadır [82, 83].

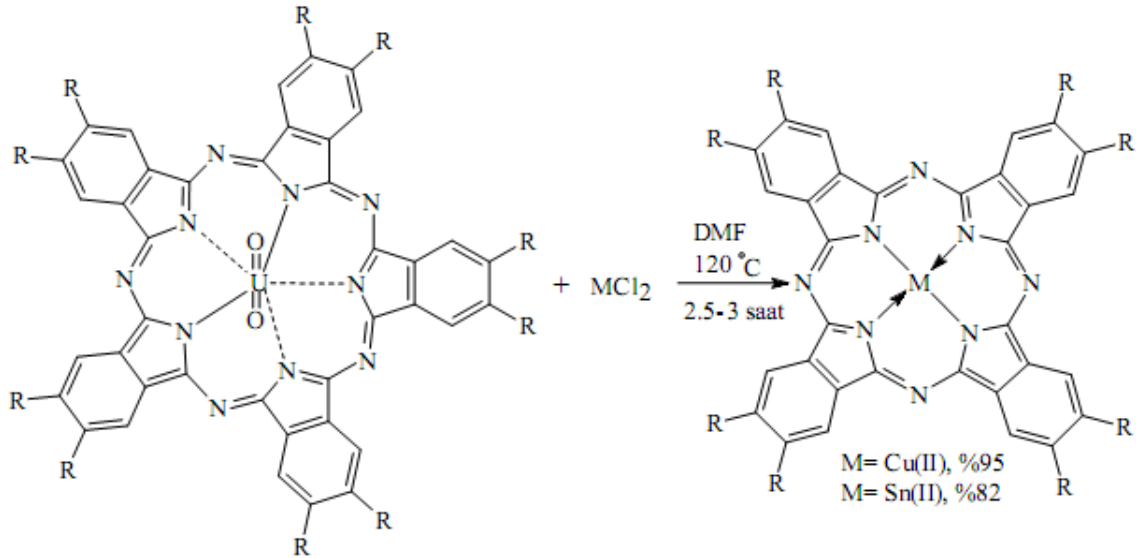


Şekil 2.34. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

Dibromo türevi, CuCN, kinolin ve argon gazı atmosferinde 205 °C' de 22 saat ısıtılır. Gerekli işlemler yapıldıktan sonra koyu yeşil renkli ürün elde edilir. Reaksiyon denklemi şekil 2.34'de verilmiştir [84].

2.9.5. Halka büzülmesiyle süperftalosiyeninler üzerinden

Asit ya da diğer metal iyonlarının varlığında, beş üyeli bir süperftalosiyenin türevi, metaloftalosiyeninler ya da metallsiz ftalosiyeninleri oluşturmak üzere büzülür. Kuru DMF'de çözünen susuz MCl_2 ($CuCl_2$ ve $SnCl_2$)'e diokzouranyum (VI) süperftalosiyenin ilave edilir ve karışım azot atmosferinde 120 °C'de 3 saat ısıtılır. Bu süre sonunda, çözücü vakum altında uzaklaştırılır ve ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkanır. Menekşe renkli mikrokristalin toz halindeki madde vakumda kurutulur [85]. Reaksiyon denklemi (Şekil 2.35)'de gösterilmiştir.

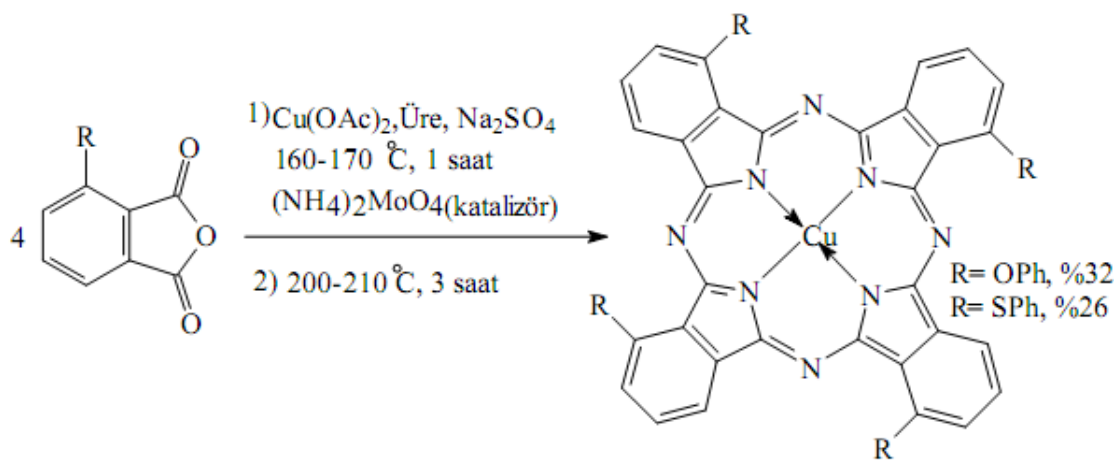


Şekil 2.35. Süperftalosiyeninler üzerinden ftalosiyenin eldesi

2.9.6. Ftalik anhidrid türevleri üzerinden

Ftalik anhidrid türevleri, ftalosiyenin sentezi için tipik başlatıcılar değildir. Bu tür maddelerin ftalosiyenin reaksiyonlarında kullanılmasının nedeni, reaksiyon sırasında ftalimid ya da ftalonitril türevlerine dönüşerek reaksiyonun oluşan bu yeni türevler üzerinden yürümesidir.

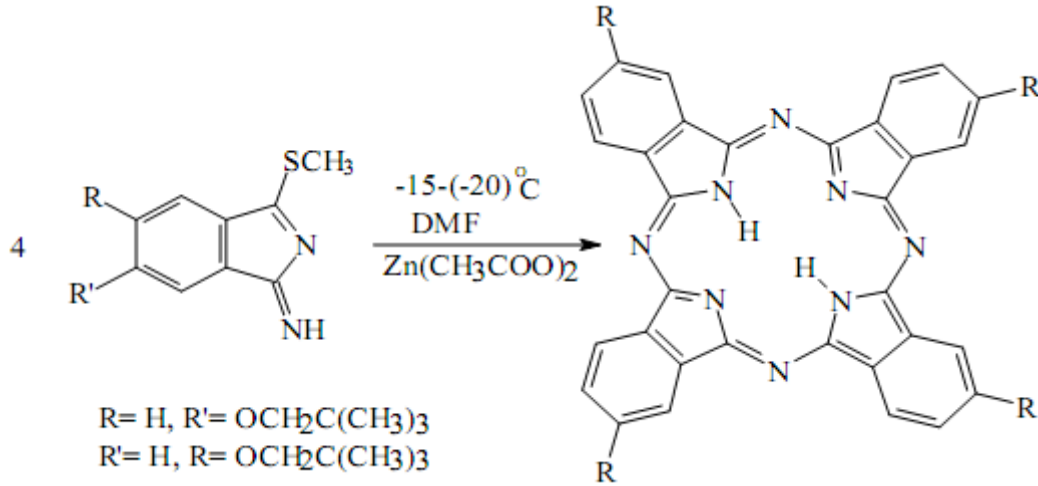
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ veya NH_4VO_3 mevcudiyetinde 3-substitue ftalik anhidrid, üre, sodyum sülfat ve bakır(II) asetat önce 160-170 °C'de triklorobenzen içerisinde 1 saat ve takiben 200-210 °C'de 3 saat ısıtılır. Daha sonra soğutulup süzülür. Metanol ile yıkanır. 80 °C'de % 3'lük HNO_3 ile muamele edilerek saflaştırılır. Bunu takiben sırasıyla seyreltik HCl ve NaOH ile ağırlığı değişmeyinceye kadar kaynatılır. Konsantre H_2SO_4 ile muamele edildikten sonra oluşan kompleks su ile çöktürülür. Oluşan ürün yapısal izomerlerinin karışımı halindedir [86]. Reaksiyon denklemi (Şekil 2.36)'da verilmiştir.



Şekil 2.36. 3-Substitue ftalik anhidrid türevi üzerinden ftalosiyanın eldesi

2.9.7. 1-imino-3-metiltiyo-izoindolin üzerinden

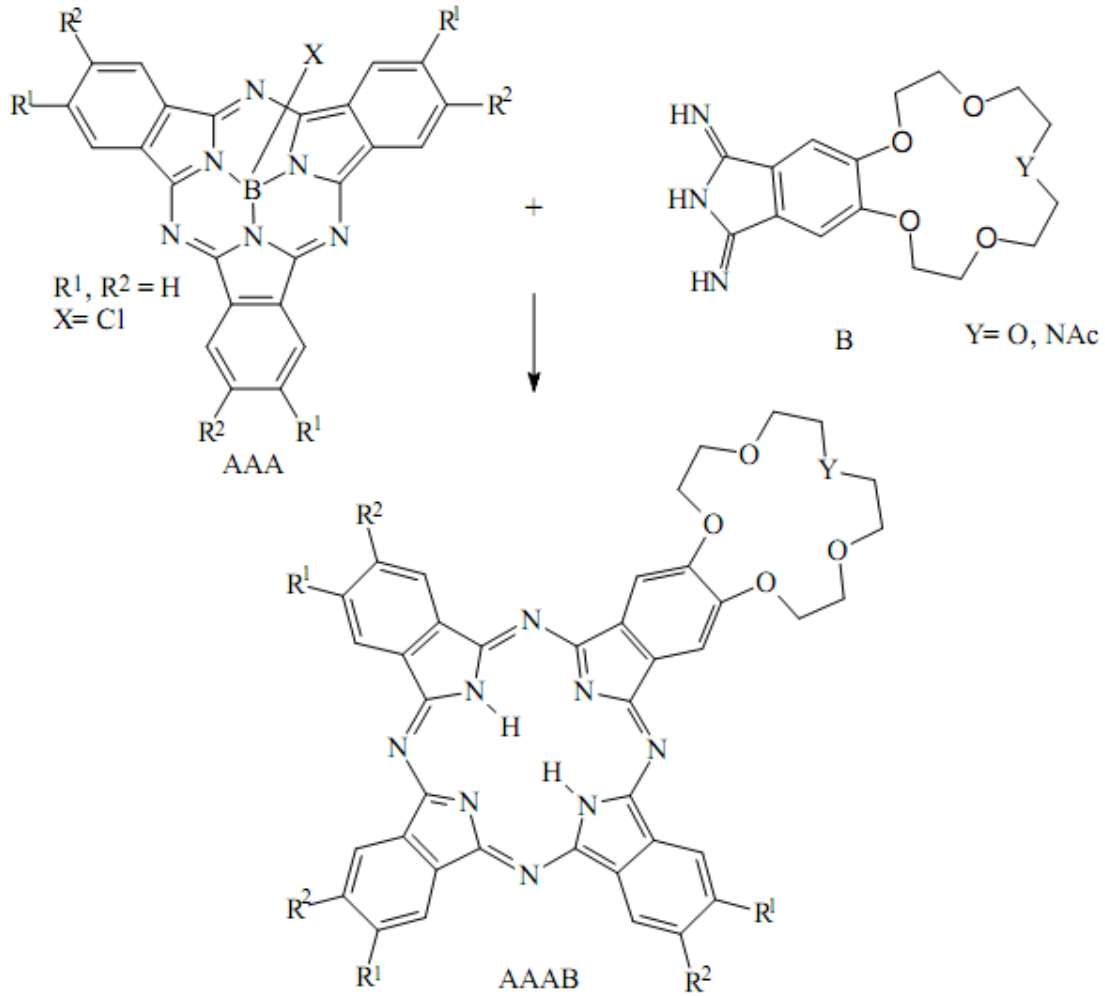
Son yıllarda ftalosiyanınların -20 °C'ye varan düşük sıcaklıklarda sentezlenebileceği ortaya çıkmıştır. 1-İmino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizoindolin veya 1-imino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizoindolin'in $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 'de oda sıcaklığında kondenzasyonundan 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanın, % 5-18'lik bir verimle elde edilir. Bu ürün, izomerlerin karışımından oluşur. Bu reaksiyon çinko asetat eşliğinde -15-(-20) °C'de gerçekleştirilirse, % 5-11 verimle tek izomer halinde 2,9,16,23-tetraneopentoksiftalosiyanınato $\text{Zn}(\text{II})$ elde edilir (Şekil 2.37) [87].



Şekil 2.37. 1-imino-3-metiltiyo-izoindolin üzerinden ftalosiyanın eldesi

2.9.8. Halka büyümesi ile beraber subftalosiyanınlar üzerinden

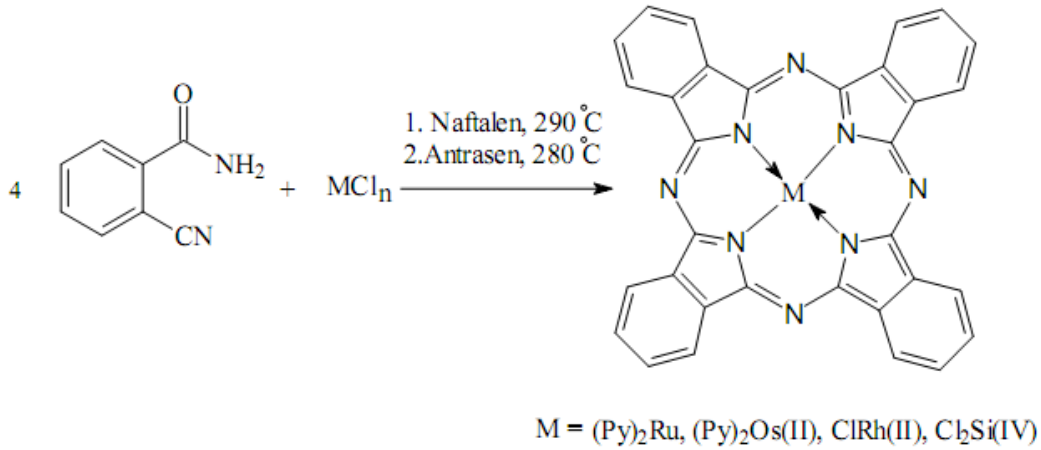
Klor substitue bor subftalosiyanın (AAA), izoindolindiimin (B), susuz 1-kloronaftalen ve susuz DMSO'dan oluşan bir karışım, argon atmosferinde 80 °C'de 4 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, karışım etanol ile yıkanır ve yarı katı madde ayrılır. Elde edilen katı madde, etanol ile ısıtılır ve safsızlıkları uzaklaştırmak için santrifüjlenir. Ele geçen gri renkli ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır [88]. Reaksiyon denklemi şekil 2.38' de gösterilmiştir.



Şekil 2.38. Subftalosiyeninler üzerinden ftalosiyanın eldesi

2.9.9. 2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanın sentezi

Bilindiği gibi ilk ftalosiyanın CuPc, 2-siyanobenzamidin hazırlanışı sırasında tesadüfen elde edilmiştir. Fakat yine de substituentsiz ftalosiyeninler sentezlenebilmiştir. Bu sentezlerde 2-siyanobenzamid ve farklı metal tuzları ($MCl_n = RuCl_3 \cdot 3H_2O$, $OsCl_3 \cdot H_2O$, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, $SiCl_4$ ve $RhCl_3$) kullanılarak, çeşitli metaloftalosiyeninler sentezlenmiştir. Naftalen, $RhCl_3$ ve 2-siyanobenzamid karışımı 1 saat kaynatılır. Elde edilen mavi renkli katı, glasiyel asetik asit ile renksiz bir çözelti oluşturuncaya kadar soksilet cihazında sıcak ekstraksiyona tabi tutulur. Asetik asit fazlası 100 °C'de 12 saat kurutulularak giderilir. İlgili reaksiyon denklemi şekil 2.39'da gösterilmiştir [89, 90].

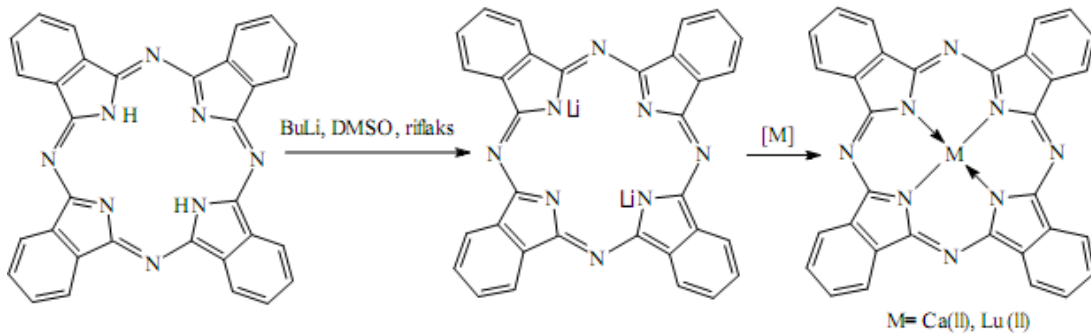


Şekil 2.39. 2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanın eldesi

2.9.10. Metal/Metal değişimi ile alkali-metal ftalosiyanınlar üzerinden sentez

Alkali-metal ftalosiyanınlar, genelde pentan-1-ol gibi bir alkol içerisinde Lityum ile uygun bir ftalosiyanınin reaksiyonunu takiben hazırlanmaktadır. Eğer sentez boyunca daha yüksek bir sıcaklık gerekirse daha yüksek kaynama noktasına sahip olan oktan-1 ol kullanılır. Daha sonra reaksiyon karışımı, istenen metal atomu ile beraber uygun metalo- ftalosiyanın-2'yi vermek üzere kaynatılır.

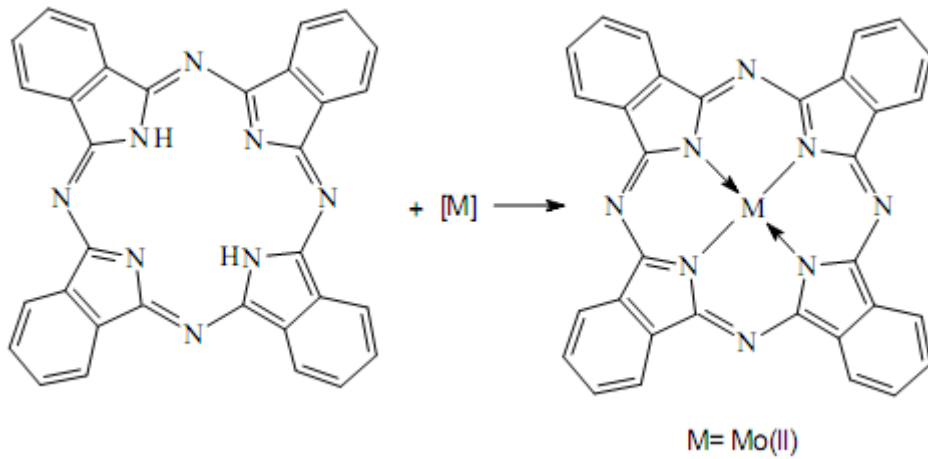
Metalsiz ftalosiyanın (PcH₂), susuz DMSO ve BuLi'dan oluşan karışım kaynama sıcaklığına ısıtılır. Bütan bitinceye kadar bu sıcaklıkta tutulur. Elde edilen ftalosiyanın dianyon-1 çözeltisine DMSO içerisindeki Ca(OAc)₂ ve Lu(OAc)₃ ilave edilir. Karışım bir dakika daha kaynatılır, soğutulup su ile seyreltilir. Çöken madde süzülür, su ile yıkanır ve 150 °C'de kurutulur [91].



Şekil 2.40. Metal/metal değişimi ile ftalosiyanın eldesi

2.9.11. Hidrojen/metal değişimi ile metallsiz ftalosiyaninler üzerinden sentez

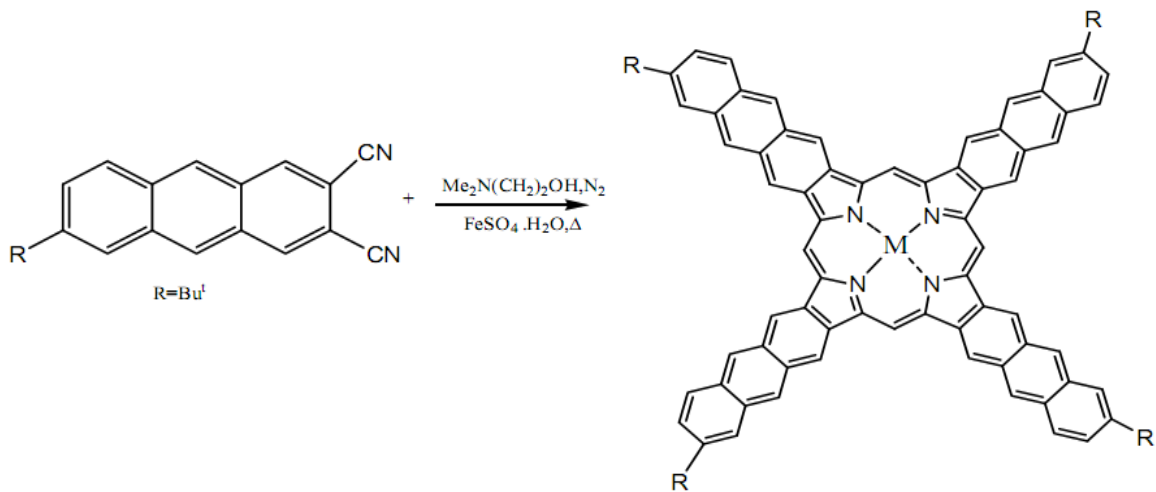
Metaloftalosiyanin, metallsiz ftalosiyaninin uygun bir metal tuzu ile hidrojen atomlarının yer değiştirmesi sonucu oluşur. Ftalosiyanin ve klorobenzen içerisinde MoO_2 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat ısıtılır. Oluşan mavi okelek süzülür, birkaç kez sıcak klorobenzen ile yıkanır ve vakumda kurutulur [91]



Şekil 2.41. Hidrojen-metal değişimi ile ftalosiyanin eldesi

2.9.12. Antrasenden ftalosiyanin sentezi

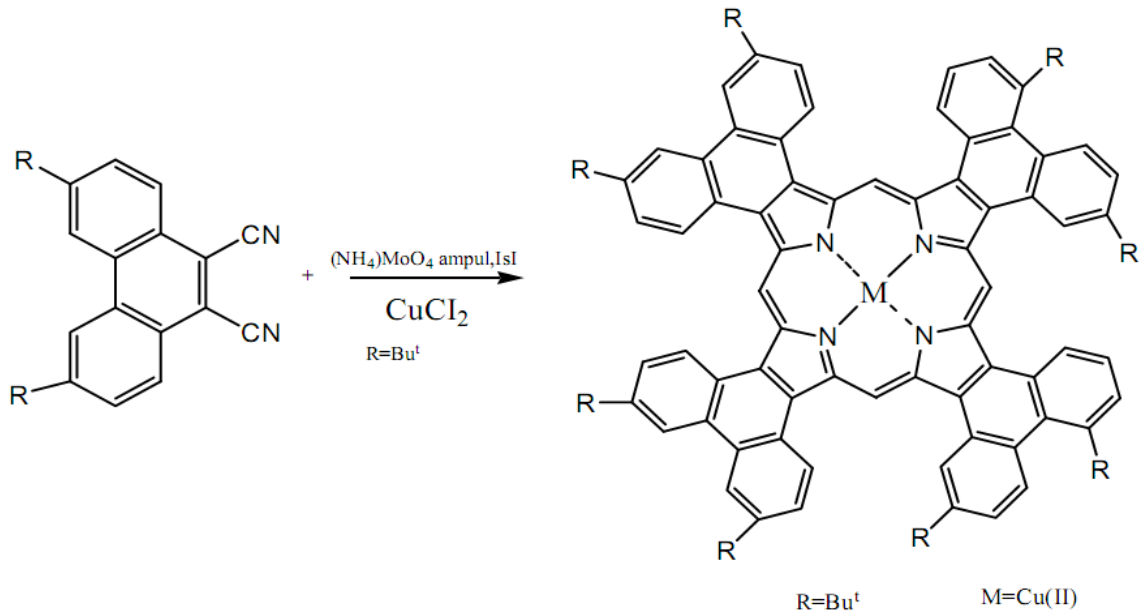
Antrasensiyeninler, 2,3-dikarbonitrillerden siklizasyon reaksiyonu ile elde edilirler (Şekil 2.42) [92].



Şekil 2.42. Antrasenden ftalosiyanin sentezi

2.9.13. Fenantrenden ftalosiyenin sentezi

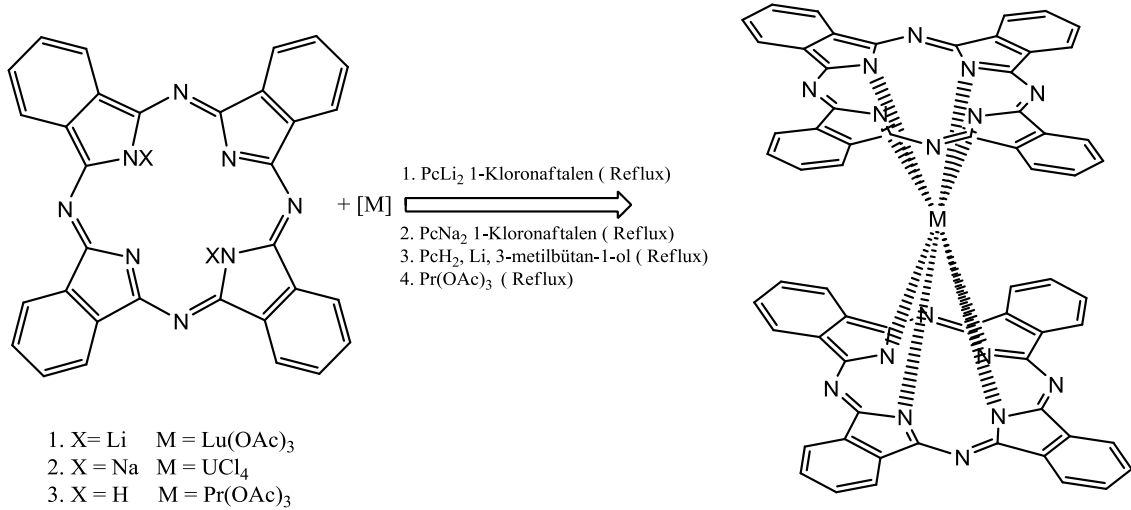
Süstitüe veya süstitüe olmayan fenantrenlerin siklizasyon reaksiyonları ile fenantrenosyaninler elde edilir (Şekil 2.43) [92].



Şekil 2.43. Fenantrenden ftalosiyenin sentezi

2.9.14. Çift-katlı ftalosiyenin sentezi

Sandviç türü nadir toprak metal iyonları içeren yapıların hazırlanmasında bir takım yöntemler kullanılır. Bu yöntemler şunlardır. 4-ftalonitril başlangıç maddesinin lantanit metali ile yönlendirme reaksiyonu yapılır. Bu reaksiyon kaynama noktası yüksek çözücülerde (1-kloronaftalen) lantanit tuzu ile ligandın geri soğutucu altında kaynatılması ile yapılır. Diğer yöntemse serbest ftalosiyaninin amil alkol içinde potasyum amilat ile deprotonlanması sonucu oluşan dianyon lantanit tuzu ile Pc_2Ln kompleksini verir [93].



Şekil 2.44. Çift katlı ftalosiyanın sentezi

2.10. Ftalosyanin Filmlerin Hazırlanması ve Elektriksel Karakterizasyonları

Ftalosyanin ince filmlerin hazırlanmasında farklı yöntemler kullanılır, genelde olarak Langmuir Blodgett [94], vakum süblimasyon [95], preslenmiş tablet [96], spin kaplama [97], vakum buharlaştırma [98], püskürtme ve damlatma [99] gibi yöntemler tercih edilmektedir. Bu yöntemler arasındaki temel farklılıklar malzemenin homojen bir filmini oluşturmada ortaya çıkar. Langmuir Blodgett yöntemi belirli bir çözücüde çözülebilen ftalosyaninler için kullanılır. LB yöntemi ve vakum buharlaştırma yöntemi film kalınlığını kontrol etmede ve daha düzgün film yüzeyi elde etmede avantajlı bir yöntemdir. Püskürtme yöntemi, oda sıcaklığında kloroformla çözülebilen maddelerde kullanılırken, damlatma yöntemi ise özellikle uçucu organik bileşiklerde çözünen ftalosyaninler için kolaylık sağladığından yaygın olarak tercih edilen bir film hazırlama yöntemidir.

Ftalosyanin kristallerinin ve ince filmlerinin d.c. elektriksel özelliklerini inceleyen çeşitli araştırmalar yapılmıştır [100, 101]. Genel olarak, Nikel Ftalosyanin (NiPc) [102], Çinko Ftalosyanin (ZnPc) [103, 104], Kobalt Ftalosyanin (CoPc) [105, 106] ve Kurşun Ftalosyanin (PbPc) [107, 108] gibi metal ftalosyaninlerin a.c. elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Doğru akım elektriksel özelliklerin belirlenmesi için, farklı sıcaklıklarda her bir sıcaklık değeri için akım - gerilim değerleri ölçülür. Alternatif akım elektriksel özelliklerinin belirlenmesi için ise birçok madde için empedans spektroskopisi yöntemi kullanılır. Empedans spektroskopisi, frekansın fonksiyonu olarak iletkenlik, kapasite, empedansın gerçek ve sanal kısımları gibi parametreler ölçülerek belirlenir. A.c. iletkenlik mekanizmasını açıklamak için Kuantum Mekaniksel Tünelleme (QMT), Küçük Polaron Tünelleme (KPT), Büyük Polaron Tünelleme (BPT) ve İlişkilendirilmiş Engel Hoplama (İEH) gibi modeller bulunmaktadır.

Araştırmalarında genellikle ftalosyanin filmler üzerinde çalışan R.D. Gould [109] N.M. Amar ve arkadaşları bir makelelerinde [110], H₂Pc ftalosyanin filmlerin elektriksel özelliklerine sıcaklığın ve frekansın etkisini incelemiştir. Yüksek sıcaklıklarda, a.c. iletkenliğin frekanstan bağımsız hale geldiğini, düşük sıcaklıklarda ise iletkenliğin sıcaklığa oldukça bağlı olduğunu bulmuşlardır.

Farklı araştırmacılar tarafından altlık sıcaklığının ince filmlerin yüzey morfolojisine, filmin elektriksel ve optik özelliklerine etkileri incelenmiştir [111, 112]. G. Yuan ve arkadaşları [113] çalışmalarında, farklı altlık sıcaklıklarında hazırladıkları ince filmlerin yüzeysel, elektriksel ve optik özelliklerinde farklılıklar bulmuşlardır. Ftalosyanin ince filmler için altlık sıcaklığının etkileri üzerine araştırmalar fazla değildir.

Y.Lang Lee ve arkadaşları [114] çalışmalarında altlık sıcaklığının bakır ftalosyanin filmlerin gaz algılama özelliklerini incelemişler ve farklı altlık sıcaklıklarında hazırlanan örnekler için film morfolojisinde, elektrik iletkenliklerinde ve gaz algılama özelliklerinde farklılıklar bulmuşlardır.

Ftalosyanin ince filmlerinin elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde film hazırlama yöntemleri, filmin hazırlanacağı altlığın ve elektrot yapısının seçimi oldukça önemlidir. Ayrıca filmlerin fiziksel özellikleri, filmin hazırlandığı uygun çözücüye, çözücü içindeki konsantrasyonuna, film hazırlanırken altlık malzemesinin sıcaklığına ve altlık malzemesinin türüne göre değişiklik göstermektedir [115].

Bu malzemeler ile üretilecek bir aygıtın yüksek verimle çalışması için malzemenin en uygun koşullarda (sıcaklık, nem, altlık malzemesi vb) hazırlanması, elektriksel ve optik özelliklerinin ince ayrıntısına kadar bilinmesi gerekmektedir.

2.10.1. Çinko ftalosyanin filmler üzerinde yapılan çalışmalar

Son yıllarda, çinko ftalosyanininlerin (ZnPc) bilim, teknoloji, sanayi ve tıbbi uygulamalarda artan önemi nedeniyle birçok araştırmacı ZnPc üzerinde çalışmalar yapmaktadır. Güneş pili uygulamalarında, kolay sentezlenmesi ve çevre için zehirli olmaması sebebiyle çinko ftalosyanin tercih edilen bir malzeme olmaktadır. Ayrıca ZnPc, yoğun renkleri ve kimyasal kararlılıkları sebebiyle tekstil ve boya sanayiinde de kullanılmak için uygundur [116].

S. Senthilarasu ve arkadaşları [117] çalışmalarında, çinko ftalosyanin filmlerin altlık sıcaklığının, malzemenin yüzeysel ve optik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Araştırmaları sonucunda, altlık sıcaklığının ZnPc filmlerin kristal yapısı üzerinde değişiklik oluşturduğunu ve aktivasyon enerjisinin, altlık sıcaklığı arttığı zaman 1.82'den 1.67 eV'a azaldığını bulmuşlardır. A. Altındal ve arkadaşları [116] ZnPc ve CoPc filmler üzerine yaptıkları çalışmalarında örneklerin sentezleri, iletim mekanizmaları ve gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Ölçümler 290 K- 400 K sıcaklık, 40 - 10⁵ Hz frekans aralığında, vakum ortamında alınmıştır. D.c. iletkenlikler Arrhenius tipi davranışa uygun bulunmuştur. 290 K - 400 K sıcaklık aralığında d.c. iletkenlik değerlerinin logaritmasını 1.0x10⁻⁶ ve 1.0x10⁻¹² S/cm aralığında hesaplamışlardır. ZnPc örneğin aktivasyon enerjisi 0.91 eV olarak hesaplanmıştır. A.c. iletkenliklerin frekansa bağlılığı $\omega\sigma$ olup, s parametresinin sıcaklıkla azaldığı sonucundan örneklerin a.c. İletim mekanizmaları İEH modeline uyumlu çıkmıştır.

A.O. Abu-Hilal ve arkadaşları [118] çalışmalarında çinko ftalosyanin filmlerin a.c. iletkenliklerini ve iletkenliğin elektrot materyaline bağlılığını incelemişlerdir. A.c. iletkenlik için iletim mekanizmasının, düşük sıcaklıklarda ve yüksek frekanslarda hoplama mekanizmasına uygun olduğunu, σ' 'nın ω^s şeklinde frekansa bir s

parametresi ile bağılı olduğunu ve $s < 1$ değerinde olduğunu bulmuşlardır. Elektrot materyaline bağılı olarak aktivasyon enerjilerinin değerlerini farklı bulmuşlardır.

H.M. Zeyada, M.M. El-Nahass ve arkadaşları da [119] çinko ftalosyanin üzerine çalışmışlardır. Filmlerin d.c. iletkenliklerinin sıcaklığa bağılılığını Arrhenius davranışına uygun bulmuşlardır. 300 - 435 K sıcaklık aralığındaki aktivasyon enerjisi değerlerini 0.21 eV ile 0.78 eV değerlerinde hesaplamışlardır. A.c. iletkenliklerinin, 300 – 435 K sıcaklık ve 0,1 Hz – 100 kHz frekans aralığında frekansa ω^s şeklinde bir s parametresi ile bağılı oldu sonucunu elde etmişlerdir. s parametresinin sıcaklıkla azalması sebebi ile a.c. iletim mekanizmasının CBH modeline uyum sağladığını bulmuşlardır.

Mevlüde Canlıca ve arkadaşları [120] çalışmalarında ZnPc ve CoPc filmlerin sentezleri, karakterizasyonları, elektrokimyasal ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Örneklerin 300 K ve 470 K deki d.c. iletkenliklerini ve hesaplanan aktivasyon enerjilerini tablo halinde vermişlerdir. Buna göre ZnPc örneklerin 300 K deki d.c iletkenlikleri 3×10^{-12} S/cm ve 1.8×10^{-12} S/cm; CoPc örneklerin d.c. iletkenliklerini 3×10^{-12} S/cm ve 5×10^{-12} S/cm bulmuşlardır. Ayrıca ZnPc örneklerin 470 K deki d.c iletkenlikleri 4.8×10^{-8} S/cm ve 5.5×10^{-8} S/cm; CoPc örneklerin d.c. iletkenliklerini 1×10^{-7} S/cm ve 5×10^{-8} S/cm bulmuşlardır.

2.10.2. Kobalt ftalosyanin filmler üzerinde yapılan çalışmalar

Kobalt ftalosyanin (CoPc) üzerinde de birçok araştırmalar yapılmıştır. Özellikle CoPc ve türevleri, oksijen azalması, CO₂, formik asit, formaldehit, trikloro asetik asit içirme gibi kataliz tepkimeleri gösterir [116].

A. Altındal ve arkadaşları araştırmalarında ZnPc ve CoPc ftalosyanin türevlerinin; kataliz tepkimelerini, gaz algılama ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Filmlerin d.c. elektriksel davranışı 290 K - 400 K ölçüm sıcaklığı arasında Arrhenius tipi davranış göstermiştir. CoPc örneğinin d.c. iletkenlik mekanizması VRH modeline uygun bulunmuştur. CoPc örneğin aktivasyon enerjisi 290 - 400 K

sıcaklık aralığında, 0.46 eV ile 1.24 eV arasında hesaplanmıştır. ZnPc ve CoPc örneklerin a.c. iletim mekanizmaları İEH modeline uygun çıkmıştır. [116].

F. Yakuphanoglu ve arkadaşları [121] ise çalışmalarında CoPc kompleksinin elektrik iletkenliği, termo elektrik gücü ve optik özellikleri üzerine araştırma yapmışlardır. 300-343 K sıcaklık aralığında aktivasyon enerjilerini 0.24 eV- 0.66 eV değerlerinde olduğunu elde etmişlerdir. Sonuç olarak bu malzemenin p tipi organik yarı iletken davranış gösterdiğini bulmuşlardır.

S. I. Shihub ve arkadaşları [122] çalışmalarında buharlaştırma ile hazırlanmış CoPc filmlerin elektronik iletim parametrelerine frekansın etkisi üzerinde araştırma yapmışlardır. 163 K – 433 K sıcaklık ve 100 Hz – 2.104 Hz frekans aralığında karanlıkta a.c. ölçümlerini almışlardır. A.c. iletkenliğin frekansa ω^s şeklinde ve 1 den küçük olan bir s parametresi ile bağlı olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca s parametresinin sıcaklık arttıkça azaldığı sonucunu elde etmişlerdir.

R.D. Gould ve N.A. İbrahim [123] IDT üzerine kaplanmış CoPc filmin d.c. elektriksel özelliklerine NO₂ gazının etkisini incelemişlerdir. 5-100ppm konsantrasyon aralığında, NO₂ gazı ortamında, 30nA-100nA aralığında akım uygulayarak 10 Volt gerilim altında I-V ölçümlerini almışlardır. Oda sıcaklığında filmin I-V grafiği eğiminden direncini 3.108 ohm olarak bulmuşlardır. Farklı NO₂ konsantrasyonlarında I-V grafikleri üst üste çizdirerek, gaz konsantrasyonu arttıkça grafiklerin eğimlerinin arttığı (iletkenlik artıyor, direnç azalıyor) sonucunu elde etmişlerdir.

2.10.3. Ftalosiyanın kaplama malzemesi

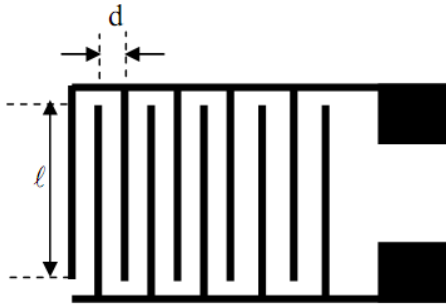
Metal ftalosyanin (MPc) bileşikleri, kimyasal algılama, fotoiletken malzemeler, fotovoltaiik hücre elemanları, doğrusal olmayan optik, alanlarında büyük ilgiye sebep olmasından dolayı en çok çalışılan malzemelerdir. Bu uygulamaların birçoğu bu malzemelerin ince filmlerinin elektriksel karakterizasyonu temeline dayanmaktadır.

Ftalosyanin malzemelerin, potansiyel uygulama alanlarının belirlenmesi ve amaca uygun malzeme olup-olmadığının söylenebilmesi için ince film halindeki ftalosyaninlerin elektriksel (a.c ve d.c) özelliklerinin ve bu özelliklere hazırlama parametrelerinin etkisinin ayrıntılı olarak incelenmesi gerekmektedir [116].

Bu malzemelerin elektriksel özelliklerini belirlemek amacıyla hazırlanan filmler IDT (inter digital transduser) yapısı üzerine, damlatma ve püskürtme metotları kullanılarak oluşturulabilmektedir.

2.10.3.1. İnter dijital transduser (IDT)

Yarı iletken ince filmlerin incelenmesi için kullanılacak en uygun elektro yapılarından birisi IDT yapısıdır. IDT iç içe geçmiş taraklı bir yapıya sahip elektro grubundan oluşur. Şekil 2.45’de IDT yapısının şeması gösterilmiştir.



Şekil 2.45. IDT yapısı

IDT'nin geometrik yapısına bağlı olarak ince filmlerin d.c. iletkenliği denklem 2.1 ile hesaplanır [124].

$$\sigma_{d.c.} = \frac{J}{E} = \frac{I/A}{(V/d)} = \frac{I}{V} \frac{d}{(2n_p - 1)\ell_e h_e} \quad (2.1)$$

Denklem 2.1’de d: elektrotlar arası mesafe, ℓ_e : elektrotların örtüşme uzunluğu, n_p : parmak sayısı, J: akım yoğunluğu, E: elektrik alan, I: ölçülen akım, A: elektrotlar arasının kesit alanı, h_e : elektrot kalınlığı ve V: uygulanan gerilim değeridir.

IDT üretimi yüksek vakum ortamında, ince film kaplama ve fotolitografi tekniği ile gerçekleştirilir. IDT üretiminde sırasıyla izlenecek adımlar şunlardır;

- 1) Altlık malzemesinin seçimi ve temizliği
- 2) Metal kaplama işlemi
- 3) Fotorezist kaplama
- 4) Pozlama ve banyo
- 5) Metal aşındırma
- 6) Optik ve elektriksel test

2.10.3.2. Altlık malzemesinin seçilmesi ve temizlenmesi

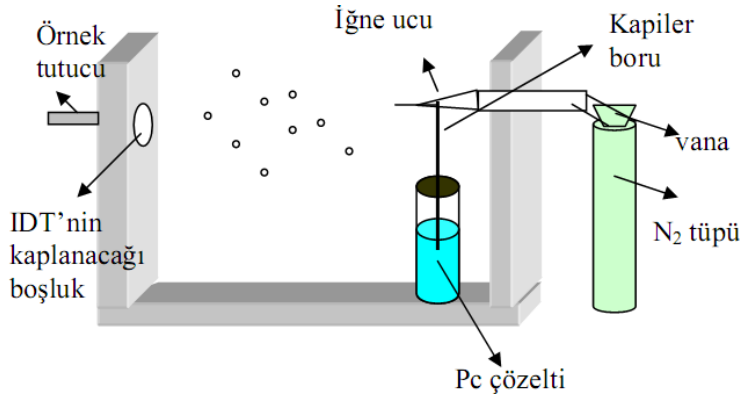
Altlık malzemesi seçilirken, malzemenin sıcaklığa ve kimyasal işlemlere dayanıklı, temiz ve elektriksel olarak yalıtkan olmasına dikkat edilir. Bundan dolayı cam malzemedan üretilmiş 1 mm kalınlığında 76 x 26 mm boyutlarında mikroskop lamları kullanılır. Lamaların kaplama işlemine hazır olabilmesi için yapılan temizlikte işlem basamakları sırasıyla;

- 1) Deiyonize su ve sıvı deterjan ile 5 dakika yıkama.
- 2) Sodyum bikromat dehidrat ile 15 dakika yıkama.
- 3) Deiyonize su ile 1 dakika durulama.
- 4) Ultrasonik Temizleyici'de asetonla 10 dakika banyo.
- 5) Ultrasonik Temizleyici de de-iyonize su ile 10 dakika yıkama.
- 6) Sıcaklığı 120⁰C ye ayarlanmış etüvde 30-35 dakika kurutma.

2.10.4. Ftalosyanin ince filmlerin IDT üzerine kaplanması

2.10.4.1. Püskürtme yöntemiyle film kaplama

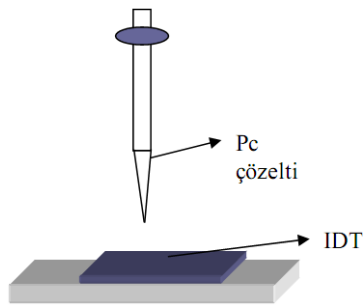
Püskürtme metodu ile kaplama yapılırken, ftalosyaninler kloroform içinde çözüldükten sonra, sıcaklıkları farklı olan altlıklar kullanılarak, homojen kalınlıkta bir film elde edilene kadar çözelti IDT yüzeyi üzerine püskürtülerek kaplama yapılır.



Şekil 2.46. Püskürtme Düzeneği

2.10.4.2. Damlatma yöntemiyle film kaplama

Bir çözelti içinde çözülebilen maddeler için damlatma yöntemi uygulanabilir. Bu yöntemin olumsuz tarafı, püskürtme yöntemindeki gibi kolayca homojen özellikte ve kalınlıkta film elde edilmesinin zorluğudur.



Şekil 2.47. Damlatma Düzeneği

Damlatma yöntemi ile kaplama yapılırken, önce ftalosyaninler kloroform içinde çözülür, daha sonra bu çözeltiler 298 K, 323 K, 348 K, 373 K altlık sıcaklıklarındaki IDT'ler üzerine mikro şırınga ile damlatılarak kloroform buharlaştırılmış ve ince filmler elde edilir.

2.10.5. Elektriksel karakterizasyon

2.10.5.1. Doğru akım (DC) iletkenliği

Serbest elektron modeline göre doğru akım (dc) iletkenliği σ_{dc} , iletim elektronlarının konsantrasyonu, n , Fermi yüzeyindeki bir elektron için ortalama iki çarpışma arasındaki süre, τ_F , elektronun etkin kütlesi, m^* Fermi hızı, v_F , ve Fermi yüzeyindeki durum yoğunluğu, $g(E_F)$ 'ye bağlıdır. Bant modelinin gösterdiği iletkenlik ifadesi, tek elektron yaklaşımı olarak bilinen, bir elektronun periyodik potansiyelde bulunduğu ve elektron-örgü etkileşmelerinin küçük bir pertürbasyon olarak alınabileceği varsayımlarından elde edilir. Bu varsayımlar, taşıyıcı hareketliliğinin $100 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ 'den daha büyük olduğu durumlarda geçerlidir. Ftalosyaninler gibi çoğu organik yarı iletkenlerde taşıyıcı hareketliliği çok küçüktür. Bu elektron-örgü etkileşmelerinin küçük bir pertürbasyon olarak alınamayacağı dolayısıyla bant modelinin kabullerinin geçersiz sayılması demektir. Bu durumda elektriksel iletim, hoplama veya tünelleme mekanizmalarından birisi sayesinde gerçekleşir.

a) Tünelleme modeli

Kuantum mekaniğine göre, bir parçacığın kendisinden daha yüksek enerjili bir bariyerden geçme olasılığı sıfır değildir. Bu geçiş olayına tünelleme denir. Bu modele göre; başlangıçta taban durumunda bulunan bir elektron; ΔE kadar enerji alarak, bulunduğu orbitale bir boşluk bırakarak $(n/2 + 1)$ inci uyarılmış seviyesine çıkar ve oradan tünelleme yaparak komşu moleküle geçer. Ayrıca bu modelde tünelleme esnasında enerjinin korunduğu kabul edilir. Bununla beraber uyarılmış bir elektronun birkaç moleküler uzaklığa kadar tünelleme yoluyla gidebileceği kabul edilir.

b) Hoplama modeli

Bu modelde, bir elektronun yeterli enerjiyi kazanmadığı halde moleküller arasındaki potansiyel engelinin üzerinden geçebileceği kabul edilir. Bant ortasında yerleşmiş durumlar arasında taşıyıcı hoplaması ya düşük sıcaklıklarda veya kusur durum

yoğunluğunun yüksek olduğu malzemelerde yüksek sıcaklıklarda da gözlenen bir mekanizmadır. Bir elektronun bir lokalize durumundan daha yüksek enerjili bir başka lokalize duruma hoplama yoluyla geçme ihtimali, W_2 iki durum arasındaki enerji farkı olmak üzere $\exp(-W_2/kT)$ ye, r iki lokalize durum arasındaki uzaklık olmak üzere, dalga fonksiyonlarının üst üste binmesine yani $\exp(-2\alpha_L r)$ 'ye ve fonon spektrumu v_{ph} 'ye bağlıdır.

2.10.5.2. Alternatif akım iletkenliği

Düzensiz katılarda iletkenliğin frekans ve sıcaklığa bağlılığının incelenmesi malzemedeki kusur seviyelerini belirlemenin en etkin yoludur. Bu nedenle, oldukça geniş bir malzeme grubunda iletkenliğin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı incelenmiş ve toplam ac iletkenliğin,

$$\sigma_t(\omega, T) = \sigma(0, T) + \sigma(\omega, T) \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilebileceği görülmüştür. $\sigma(0, T)$ d.c iletkenlik iken, $\sigma(\omega, T)$ iletkenliğin frekansa bağlı olan kısmıdır. İletkenliğin frekansa bağlı kısmı $\sigma(\omega, T)$,

$$\sigma(\omega, T) = A(T) \omega^s \quad (2.3)$$

şeklinde verilir. Burada $A(T)$ ve s sıcaklığa bağlı parametreler ω ise açısal frekanstır. İletkenliğin bu şekildeki davranışını açıklamak için daha önce söylenen

- a.) Kuantum Mekaniksel Tünelleme (QMT)
- b.) Küçük Polaron Tünellemesi (KPT)
- c.) Büyük Polaron Tünellemesi (BPT)
- d.) İlişkilendirilmiş Engel Hoplama (İEH)

modelleri geliştirilmiştir.

2.11. Elektrokimyasal Teknikler ve Voltametri

Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Hemen hemen bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametrelere tekniğin adında yer verilir. Mesela, voltametri, kronoamperometri, kronokulometri gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametrelerinden teknik hakkında kabaca bilgi edinilebilir.

Elektroanalitik metotlar genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik metotlar çoğunlukla ya potansiyel kontrollü ya da akım kontrollüdür.

2.11.1. Voltametrik metotlar

Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Voltametri Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında bulunan voltametrimin özel bir tipi olan polarografi'den geliştirilmiştir. Voltametrimin önemli bir dalı olan polarografi, diğer voltametri tiplerinden çalışma mikroelektrodu olarak bir damlayan civa elektrodu (DCE) kullanılması bakımından farklılık gösterir. Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan ve çok başvurulan duyarlı ve güvenilir bir yöntem durumuna gelmiştir.

Voltametrde, bir mikroelektrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı doğrusal bir taramadır. Voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan bir

cihazının hücresi üç elektrodun analit ve destek elektrolit adı verilen reaktif olmayan elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılarak oluşturulur. Üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen mikroelektrot veya çalışma elektrodudur. Çok çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrotları kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, camsı karbon vb. elektrotlardır. Genel olarak, kullanılan çalışma elektrotları polarizasyonu arttırmak için yüzey alanları küçük tutulur. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir referans elektrottur. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Üçüncü elektrot ise elektriğin, sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek mikroelektroda aktarılmasını sağlayan karşıt elektrottur. Karşıt elektrotta genellikle bir platin teldir. Uygulanan potansiyele karşı akım grafiği voltamogram adını alır.

Voltametrde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. indirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım adı verilir. Geleneksel olarak, katodik akımlar daima pozitif, anodik akımlar ise negatif işaretlerle gösterilir. Belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılır. Bu akıma sınır akımı, adı verilir. Elektrot üzerinde henüz reaksiyon olmadığı zaman küçük de olsa bir akım gözlenir. Bu akıma artık akım denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. Dalga yüksekliği, elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Sınır akımı, analitin kütle aktarım işlemiyle elektrot yüzeyine taşınma hızındaki sınırlamadan kaynaklanır. Sınır akımları genellikle analitin derişimi ile doğru orantılıdır.

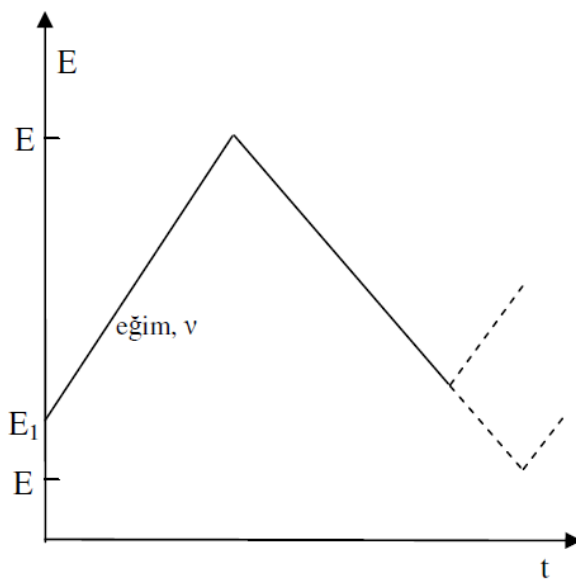
Bir voltametrik çalışmada analit bir elektrot yüzeyine üç şekilde taşınır; bir elektrik alanı etkisi altında göç, karıştırma veya titreşim sebebiyle konveksiyon ve elektrot yüzeyindeki sıvı filmi ile ana çözelti arasındaki derişim farkından kaynaklanan difüzyon. Göçten kaynaklanan akım voltametrde istenmez ve elde edilen sonuçların açıklanmasını güçleştirir, bu nedenle ihmal edilecek ölçüde küçültülmeğe çalışılır. Bunun için elektroliz çözeltisi içine destek elektrolit adı verilen elektrot reaksiyonlarına girmeyen elektrolitten aşırı miktarda eklenir. Destek elektroliti çoğu kez, yükseltgenme veya indirgenmesi güç olan alkali metal tuzları veya $(Et_4N)^+(BF_4)^-$, $(n-Bu)_4N^+BF_4^-$, $(n-Bu_4N)^+PF_6^-$ gibi anyonu ve katyonu kararlı

iyonik bileşikler kullanılır. Çözeltide bulunan bütün iyonlar elektriği taşıdıkları için, destek elektrolitine oranla indirgenen veya yükseltgenen iyonun katkısı ihmal edilir ve reaksiyon veren iyonun göçü ihmal edilmiş olur.

2.11.2. Potansiyel tarama teknikleri ve dönüşümlü voltametri (CV)

Sabit potansiyeldeki voltametriye elektroliz hücresinden geçen akım zamanın fonksiyonu olarak ölçülür. Sürekli değişen potansiyeldeki voltametriye potansiyel tarama yöntemi (potansiyel süpürme yöntemi) denir. Burada sistemin potansiyeli dışarıdan kontrol edilerek değiştirilir; buna bağlı olarak da akım kaydedilir. Normal polarografide potansiyel tarama hızı damla ömrüne göre çok yavaştır. Örneğin damla süresi 1 saniye iken 5 mV/s tarama hızında bir damla ömrü boyunca potansiyeldeki değişim 5 mV kadardır. Tarama hızı bir damla ömrü için 100-200 mV/s civarında tutulursa ve belli bir potansiyelden sonra ilk tarama yönünde tarama yapılırsa bu voltametrik metoda dönüşümlü voltametri (CV) denir.

CV'de uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği şekil 2.48'de gösterilmiştir. Potansiyel taraması E_1 ve E_2 arasında yapılırsa metod doğrusal taramalı voltametri (LSV) adını alır. Eğer E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama yönüne göre ters yönden tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametridir. Ters taramada potansiyel E_1 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir.



Şekil 2.48 Dönüşümlü voltametriye uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi

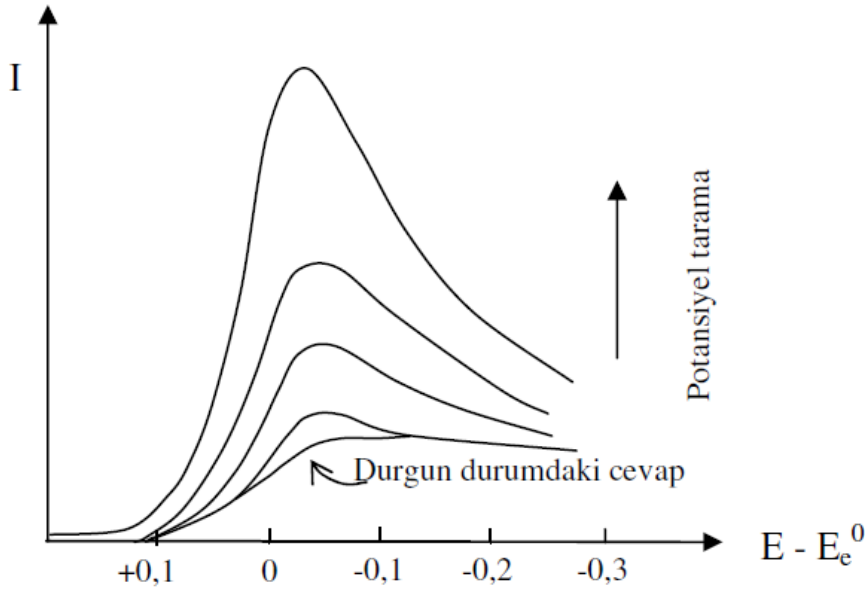
Dönüşümlü voltametri de akım direk olarak potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı pratikte 100 mV/s'den birkaç yüz V/s ye kadar değiştirilebilir. CV'de tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden basit difüzyon kontrollü olayların ötesinde adsorpsiyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri taramadan kinetik veriler de bulunabilir.

2.11.3. Tersinir Reaksiyonlar

Elektrot reaksiyonunun;



şeklinde tersinir indirgenme reaksiyonu olduğunu ve başlangıçta çözeltide yalnız O maddesinin bulunduğunu kabul edelim. Potansiyel tarama hızı çok yavaş ise i-E grafiği kararlı halde olduğu gibidir. Yani belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşılır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Potansiyel tarama hızı artırılınca I-E grafiği pik şeklinde gözlenir ve şekil 2.49' dan görüleceği gibi tarama hızı arttıkça pik yüksekliği artar. Bunun neden böyle olduğu, "O" maddesinin konsantrasyon-potansiyel profilinden anlaşılabilir.



Şekil 2.49. LSV ve CV de akımın potansiyel tarama hızı ile değişmesi

Kararlı hal durumunda tarama hızı yavaş ise herhangi bir potansiyelde elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki reaktif konsantrasyonu sabittir. Diğer taraftan Nernst difüzyon tabakası adı verilen elektrot yüzeyine çok yakın bir tabakada konsantrasyon gradienti doğrusaldır. Bu tabakada, tersinir bir reaksiyon için C_0^σ / C_R^σ oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel negatifleştikçe reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu (C_0^σ) azalır, yani konsantrasyon gradienti artar ve buna bağlı olarak akım da artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten kolayca görülebilir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^\sigma}{C_0^\sigma} \quad (2.5)$$

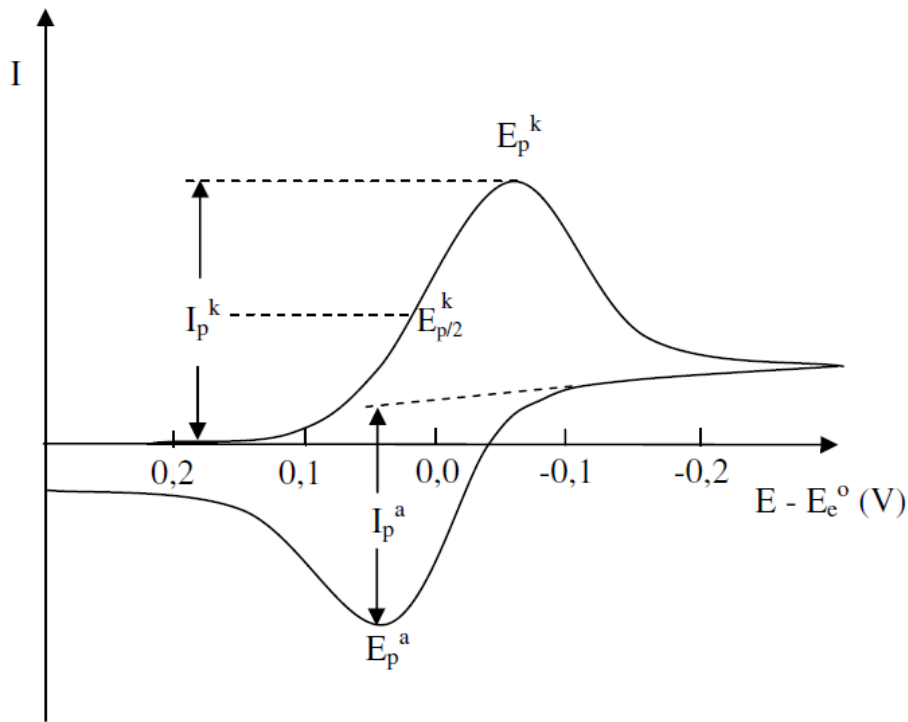
Son durumda reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olur. Bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon gradienti değişmez ve buna bağlı olarak akım sabitleşir.

Tarama hızı yüksek ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Hızlı taramada herhangi bir potansiyeldeki yüzey konsantrasyon gradienti kararlı hal gradientinden daha büyüktür ve bu nedenle akım daha fazladır. Elektrot

yüzeyindeki O konsantrasyonu sıfır olunca konsantrasyon gradienti azalacak ve akım da buna bağlı olarak azalacaktır. Bu etkilerin toplamında I-E grafiği pik şeklinde olacaktır. Pikin yüksekliği de tarama hızındaki artış ile artacaktır.

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar R bulunacağından E^0 değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da akım oluşacaktır. Ters tarama esnasında E^0 değerine kadar "O" indirgenmeye yani "R" oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre "R" yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gidecektir. İleri taramadaki düşünce şekli ile geri taramada da bir pik elde edileceği kolayca anlaşılabilir. Ancak deney esnasında yüzeyde oluşan "R", çözeltiliye doğru difüzleneceğinden ters pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır.

Tersinir bir $O + ne^- \leftrightarrow R$ reaksiyonunun CV voltamogramı şekil 2.50'deki gibidir.



Şekil 2.50. Dönüşümlü voltametri de akım potansiyel eğrisi

CV’de pik akımının değeri (I_p) için sınır durumları ve tarama hızı göz önünü alınarak ve $D_O=D_R=D$ kabul edilerek Fick’in ikinci kanunundan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$I_p = -04463nF\left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} C_0^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.6)$$

Bu eşitlik Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinir. 25 °C de Randles-Sevcik eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür.

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_0^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.7)$$

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıdaki şekildedir:

I_p : Akım yoğunluğu, (A/cm^2)

D : Difüzyon katsayısı, (cm^2/s)

v : Tarama hızı, (V/s)

C_0^∞ : O’ nun ana çözelti konsantrasyonu, (mol/cm^3)

Görüldüğü gibi pik akımı elektroaktif maddenin konsantrasyonu ve tarama hızının kareköküyle doğru orantılıdır.

CV verileri ile bir reaksiyonun tersinirlik testi yapılabilir. Eğer $\Delta p-v^{1/2}$ grafiği doğrusal ise ve orijinden geçerse sistem tersinirdir. Buna ilaveten bir sistemin tersinir olması için diğer bazı özelliklerin de bulunması gerekir. Bu özelliklerin test edildiği kriterler şunlardır.

$$1 \quad \Delta E_p = E_p^a - E_p^k = 59/n \text{ mV}$$

$$2 \quad \alpha E_p - E_p / 2\alpha = 59/n \text{ mV}$$

$$3 \quad \alpha \Delta p^a / \Delta p^k \alpha = 1$$

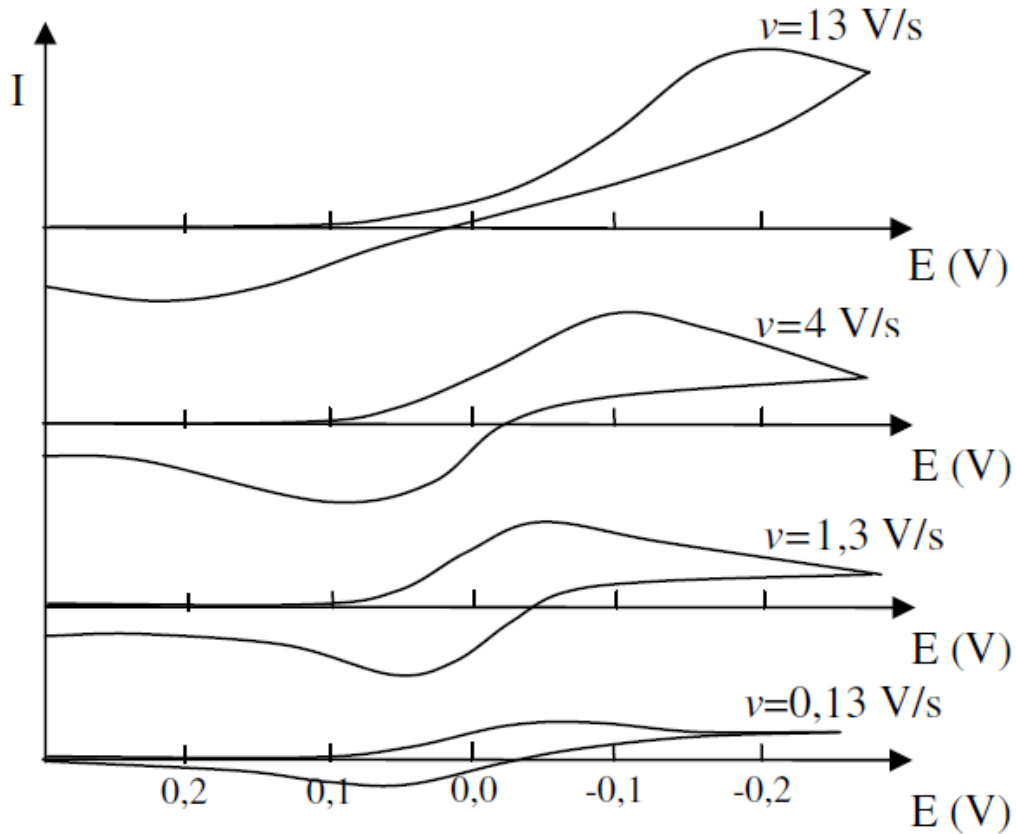
$$4 \quad \Delta p \propto v^{1/2}$$

- 5 E_p , v den bağımsızdır.
- 6 E_p 'den daha negatif (veya daha pozitif) potansiyellerde $\Delta^2 \sigma t^2$ 'dir.

Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gereklidir. Bir veya birkaçı geçerli değilse sistem tersinir değildir. Δp ve E_p 'nin v ile ilişkisi yeteri kadar geniş bir tarama hızı aralığında test edilmelidir. Yukarıdaki kriterlerden biri veya birkaçı geçerli değilse elektrot reaksiyonu ya tersinmez ya da kabul edilenden daha kompleks bir mekanizmaya sahiptir.

2.11.4. Tersinmez Reaksiyonlar

Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve Nernst eşitliği elektrot yüzeyinde geçerlidir. Tersinmez sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda CV voltamogramının şekli tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda potansiyel tarama hızı çok düşük ise elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı artar ve elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile kendini belli eder (şekil 2.51).



Şekil 2.51. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramında tarama hızı ile potansiyelin değişimi

Fick'in ikinci kanunu sınır değerlerinde çözümlerse tersinmez sistemin 25°C 'de pik akımı için aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) (\alpha_k n_\alpha)^{1/2} C_0^\infty D_0^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.8)$$

Burada n_α aktarılan toplam elektron sayısıdır. Buna hız tayin basamağında aktarılan elektron sayısı da dahildir. Tersinir durumda olduğu gibi pik akımı konsantrasyon ve tarama hızının kare kökü ile doğru orantılıdır. Buna ilaveten transfer katsayısının karekökü ile doğru orantılıdır. Aktarılan elektron sayısının 1 olduğu durumda eğer $\alpha_k = 0,5$ ise tersinmez pik akımı aynı şartlardaki tersinir pik akımının % 75,8'i kadardır.

Tamamen tersinmez bir sistemin en önemli belirtisi anodik pikin gözlenmemesidir. Her zaman anodik pikin gözlenmeyişi mutlaka elektron aktarım basamağının

tersinmez olduğunu göstermemektedir. Örneğin elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyon varsa yine aynı durum gözlenir. Oluşan ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir.

Tersinir durumda E_p^k , tarama hızının bir fonksiyonu olmadığı halde tersinmez durumda E_p^k , v ile aşağıdaki eşitliğe göre değişir.

$$E_p^k = K - \frac{2,303RT}{2\alpha_k n_\alpha F} \log v \quad (2.9)$$

Bu eşitlikte,

$$K = E_e^0 - \frac{RT}{\alpha_k n_\alpha F} \left(0,78 - \frac{2,303}{2} \log \frac{\alpha_k n_\alpha FD}{k_s^2 RT} \right) \quad (2.10)$$

dir yani tersinmez bir elektron transfer reaksiyonunun katodik pik potansiyeli, tarama hızı arttıkça negatif bölgeye kayar ve bu kaymanın miktarı her 10 birimlik v artışına karşı 25°C 'de $30/\alpha_k n_\alpha$ mV dur. Ayrıca dalganın şeklindeki değişme kriteri olarak alınan $|E_p - E_{p/2}|$ kayması

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = \frac{48}{\alpha_k n_\alpha} mv \quad (25^\circ\text{C}'de) \quad (2.11)$$

Dolayısıyla E_p^k ve $\alpha E_p - E_{p/2}$ kaymalarından $\alpha_k n_\alpha$, D ve k_s sabitleri hesaplanabilir.

Özetlenecek olursa tersinmez bir dalganın aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekir.

1 Anodik pik gözlenmez (Ters tarama piki gözlenmez).

2 $i_p^k \propto v^{1/2}$

- 3 E_p^k kayması $25^\circ C$ 'de tarama hızındaki 10 birimlik artmada $30/\alpha_k n\alpha'$ mV dir.
- 4 Tarama hızı 10 kat artarsa $E_p - E_{p/2} = 48/(\alpha_k n\alpha)$ mV'dur.

Sistem yarı tersinir ise, yani akım hem elektron aktarımı hem de kütle transferinin katkısıyla oluşuyor ise k_s değeri $0,3v^{1/2} \geq k_s \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$ cm/s aralığındadır.

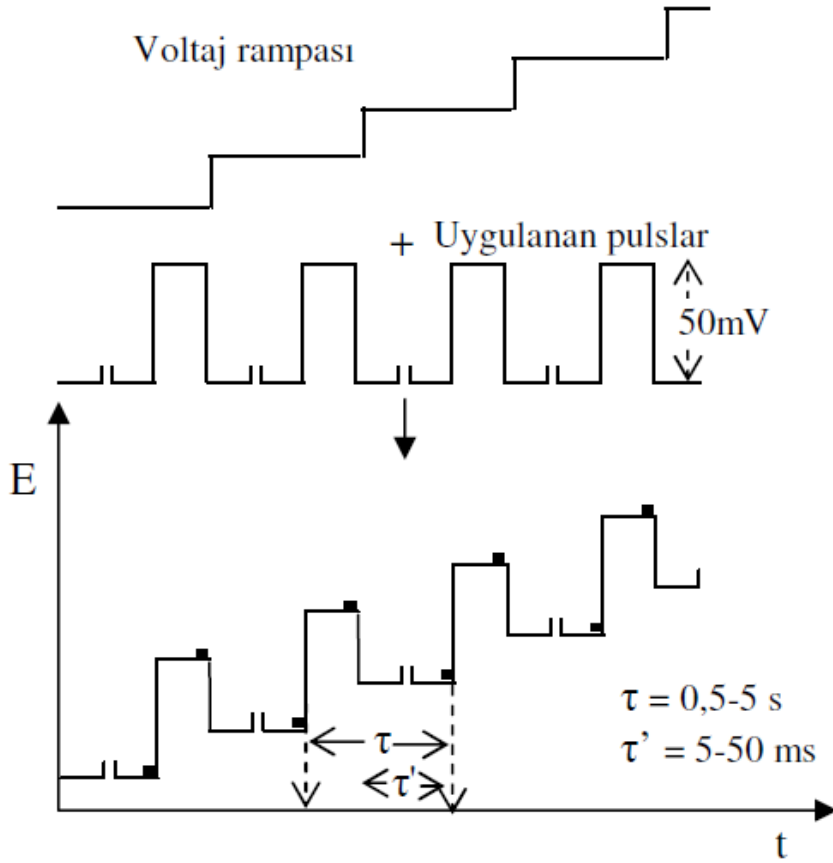
Bir reaksiyon aşağıdaki kriterleri sağlarsa yarı tersinirdir.

- 1 $I_p, v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
- 2 $I_p^a / I_p^k = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)
- 3 $\Delta E_p > 59/n$ mV ve $\Delta E_p, v$ ile artar.
- 4 E_p^k, v nin artması ile negatif değerlere kayar.

Elektron transferine eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığının tespitinde CV çok önemli bir metottür. Genellikle ilk mekanizma araştırmaları CV ile yapılır. CV ile mekanizma çalışmalarında mümkün olduğu kadar geniş potansiyel tarama hızı aralıklarında çalışılır.

2.11.5. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

Bu metot doğrusal olarak artan bir DC voltajına sabit genlikli pulslar bindirilmesiyle oluşturulur. Akım puls uygulamasından az önce ve uygulanan pulsun sonuna doğru ölçülür. İki akım arasındaki fark potansiyele karşı geçirildiğinde elde edilen polarogram doğru akım polarografisindekinin aksine pik şeklinde oluşur. Bunun sebebi yarı dalga potansiyeli civarında akım farkının daha büyük olmasıdır. Şekil 2.52'de elektroda uygulanan potansiyelin zamanla değişimi gösterilmiştir.



Şekil 2.52. Diferansiyel puls polarografisinde potansiyelin zamanla değişimi

İki akım değerinin ölçüldüğü potansiyeller arasındaki 10-100mV luk puls farkı kapasitif akımda çok az artışa neden olurken, potansiyeldeki bu değişim faradaik akımın artışına neden olur. DP polarografisi bu nedenle daha duyarlı bir tekniktir. DPP'nde dalgaların ayırt edilebilmesi için gerekli potansiyel farkı 50-100 mV civarındadır.

BÖLÜM 3. UYGULAMA ALANLARI

3.1. Boyama

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyanınin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisı) ticari adıyla bakır ftalosiyanınin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük α -tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyanıninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyanıninler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar haline gelmiştir.

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanıninler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanınin üretilmektedir.

3.2. Reaksiyon Katalizleme

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanıninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metalli enzimlerle çok sık karşılaştırılırlar. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanınin katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanınin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir.

Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodların yerine MPc ile kaplanmış yüksek oriyantasyonlu pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Birçok MPc oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesini değil de hidrojen peroksit'e iki elektronlu indirgenmesini katalizler. Dört elektronlu indirgenme üzerine sürdürülen çalışmaların birinde periferal olarak süstitüentleri bulunan bazı CoPc ve FePc türevlerinin etkili olduğu bulunmuştur.

Metalli ftalosiyanimler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde fotohissediciler olarak da önerilmektedir.

Ftalosiyanimler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizlerler. Uygun metalli ftalosiyanimlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere MPc bağlanır ve silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyanimin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz

CoPc'li karbon elektrotlar üzerinde yapılan karbondioksitin önce karbon monoksit'e daha sonra da karbon monoksitin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, SnPc ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-t-SO₃H kullanarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır.

3.3. Analiz

Birçok poliaromatik hidrokarbonlar kanser yapıcıdır. Endüstride uygulanan reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanim boyaların bu cins

maddeleri adsorplama özellikleri vardır. Bu özellikleriyle su kirliliği analizlerinde kullanılırlar.

3.4. Kromatografik Ayırma

Aromatik bileşikler ftalosiyanimler üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanılarak silikajelin ftalosiyanimlerle kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler.

3.5. Nükleer Kimya

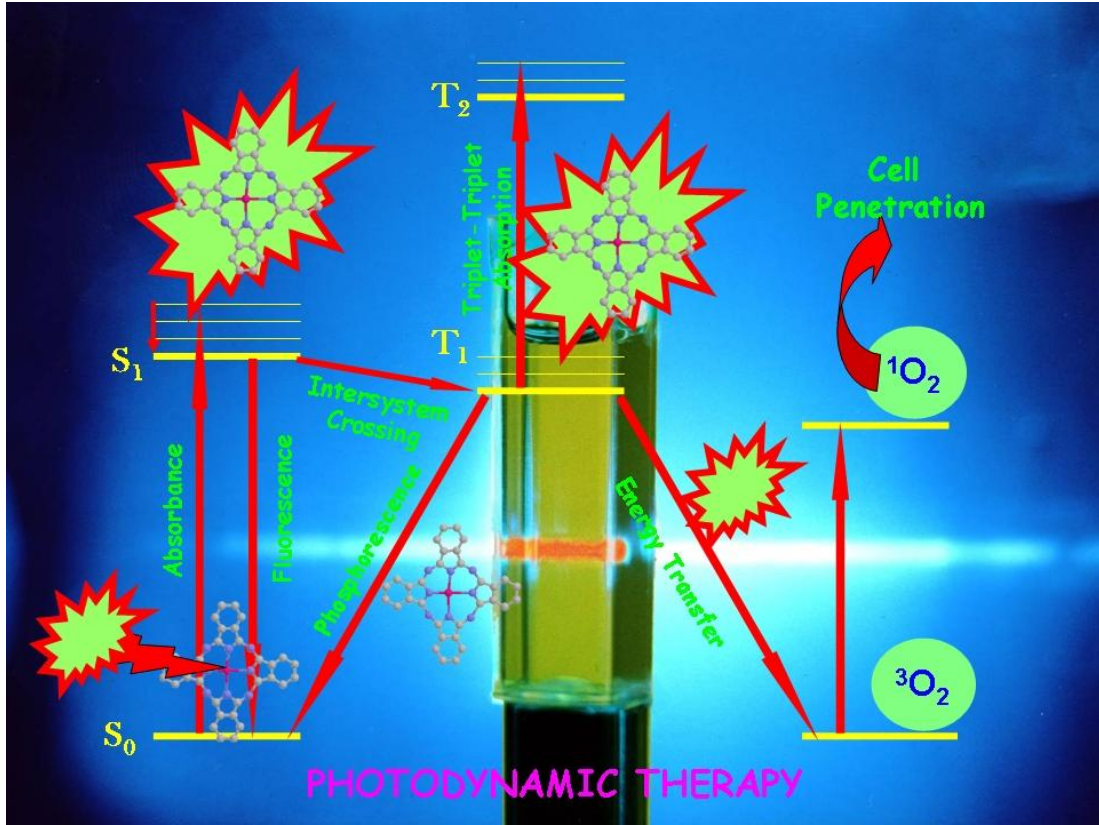
İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyanimlerin nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metalli ftalosiyanimlerin nötronlarla ışınlanması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (^{64}Cu , ^{60}Co , ^{99}Mo gibi) üretilir. Oluşan nükleoidler ftalosiyanimle şelatlaşmaz ve karışım sülfürik asitte çözülüp suda çöktürme sonrası filtrelenerek geride kalan MPC'den ayrılır.

3.6. Fotodinamik Terapi

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde periferal süstitüye ftalosiyanim kompleksleri fotohissedici olarak kullanılır. Foto hissedici maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur.

Porfirin ve ftalosiyanimlerin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotohissedici maddenin vücutta yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat gruplar bulunduran yeni

fotohissedici maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücresine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotohissedici antikorla adreslenmektedir. Fotohissedici takılı antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış bile olsa diğer hücrelerde bir hasarlanma olmaz.



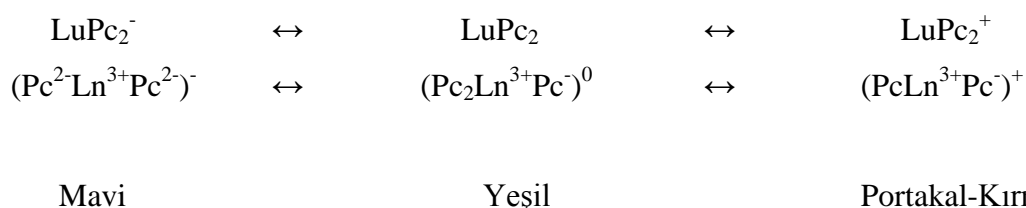
Şekil 3.1. Fotodinamik terapi

3.7. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir.

Ftalosiyenin türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar.

En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metallere (lantanidler) bisftalosiyaninleridir, Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]^-$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanid bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasındaki “ π elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde özetlenebilir:



1934 yılında Kazuchika ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lutesyumbisftalosiyanin türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada lutesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyanin türevinin diklormetan (CH_2Cl_2) içindeki çözeltisi iki cam elektrot arasına yerleştirilmiş ve elektrot olarak tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) kullanılmıştır. Belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir. Nadir toprak metallere monoftalosiyanin kompleksleriyle yapılan elektrokimyasal çalışmalarda bisftalo siyaninlerle birlikte eletrokromik bileşikler olarak kullanabilecekleri görülmüştür.

3.8. Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu

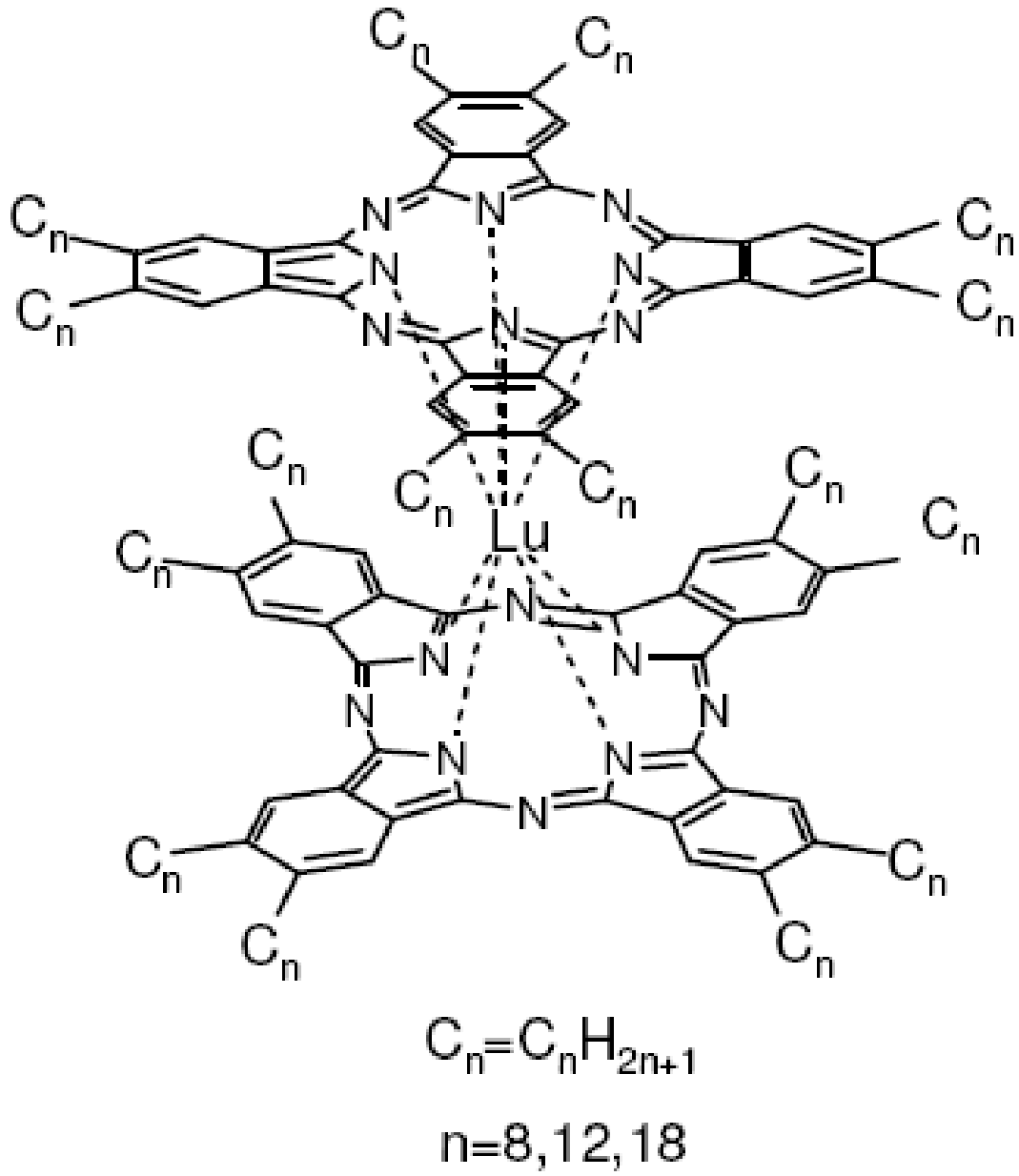
alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce bir film haline getirilen ftalosiyanim malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma içi gerçekteştirilir.

3.9. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitleri (NO) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissederler.

3.10. Diğer Alanlar

Metalli ftalosiyanimler, moleküllerin birbirlerine paralel dizildikleri kristaller oluşturduklarında iyot gibi bir elemanla uygun doplama yapılırsa “moleküler metaller” oluşur. Metalli ya da metalsiz ftalosiyanimler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi (IR) ışınları geçiren optik filtreler yapılır.



Şekil 3.2. Lütelyumbis(oktakisalkil)ftalosiyanin Kompleksi



Şekil 3.3. Lütesyumbis(oktakisalkil)ftalosiyenin kompleksinin elektrokromik görüntüsünün fotoğrafı

3.11. Gelecekteki Alanlar

Son zamanlarda ftalosiyenin makrohalkasına redoks aktif bölümler bağlanması üzerine çalışmalar başlamıştır. Bunların içinde ferrosen, sterik olarak engellenmiş fenoller, tetratiyafulvalen vardır. Yüksek iletkenlikte molekül içi yük aktarımı sağlamak için hem elektron verici hem de elektron çekici kovalent olarak bağlı bir sistemin sentezi oldukça ilginç bir hedeftir.

Detaylı ve karmaşık molekül modelleme programları arttıkça istenilen yapıda ftalosiyenin türevlerini tasarlamak olanağı da artacaktır. Tek kristal düzenli hatasız ftalosiyenin filmlerin yapılmasında yeni tekniklerin araştırması sürecektir. Bu malzemeler özellikle anizotropik iletkenlik ve fotoiletkenlik çalışmalarında yararlı olacaktır.

Bir ftalosiyenin ile bir anorganik ya da moleküler yarı iletken den oluşmuş kompozit malzemelerin özellikleri ve yapımının anlaşılması başarılı fotovoltaik cihazların tasarımı için çok önemlidir. Değişken çok tabakalı yapılar gelecek için çok ilgi çekicidir. Moleküler yarı iletken olarak C_{60} gibi son zamanlarda bulunmuş elektron çekici fullerenleri bulunduran kompozitler üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır.

Bundan başka, ftalosiyenin malzemelerle nanoskala boyutlarında metal ya da yarı iletken parçacıkların birleşimi ilginç optoelektronik etkiler verir. Çok yakın geçmişte elektronik parçalar büyük bir hızla küçülmüştür. Aynı hız sürerse gelecek yüzyılın ortalarında bilgisayar işlem parçaları bir ftalosiyenin molekülünden başka bir malzeme olmayacaktır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Malzemeler Ve Kullanılan Cihazlar

4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Petrol eteri, etil alkol, metil alkol, aseton, asetonytril, heptan, hegzan, DMF (Dimetilformamid), THF (Tetrahidrofuran), potasyum karbonat, sodyum sülfat, kinolin, N,N-Dimetilaminoetanol, çinko asetat, kobalt(II) klorür, bakır (II) klorür, silikajel, kloroform, dikloro-ftalik asit, asetikanhidrit, formamit, amonyum hidroksit, tiyonil klorür, 4,5- dikloro-ftalonitril, 3-merkapt-1-hekzanol, DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene).

4.1.2. Kullanılan cihazlar

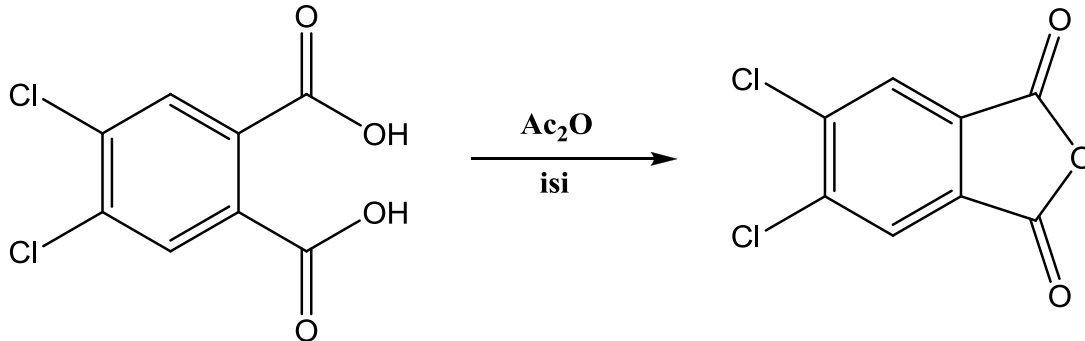
Infrared spektroskopisi	: ANTI UNICOM-Mattson 1000
Ultraviyole-visible spektroskopisi	: UNICOM UV-2
MAS	: Voyager- DETA PRO Maldi-Tof
Spektrometer	
¹ H-NMR	: Bruker 300
¹³ C-NMR	: Bruker 3500

4.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4.2.1. 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandien sentezi (1)

Reaksiyon balonuna 30 g (127mmol) dikloro-ftalik asit ve 50 ml asetikanhidrit alınarak beş saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra asetik asidin büyük bir miktarı yavaş bir şekilde damıtıldı. Grimsi beyaz ürün süzöldükten sonra sıcak petrol

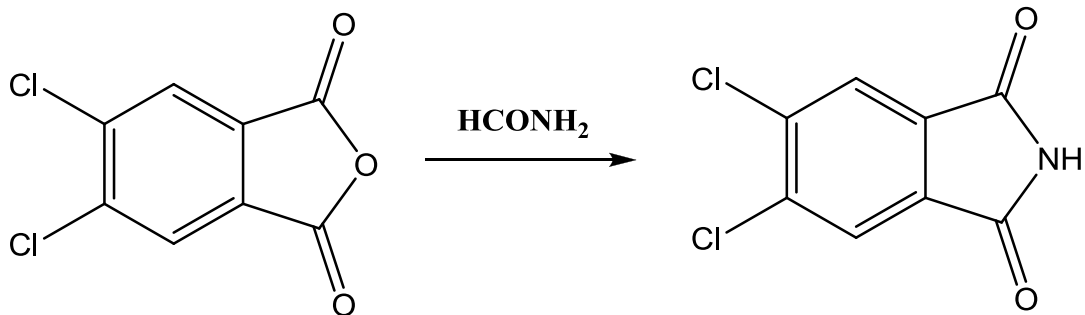
eteri ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Elde edilen ürün verimi %92. E.N:178-180 °C



Şekil 4.1. 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandien sentezi

4.2.2. 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion sentezi (2)

25 g (115 mmol) 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandien (**1**) reaksiyon balonuna alınarak üzerine 35 ml formamit eklendi. Karışım üç saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Ele geçen çökelti süzülerek saf su ile yıkandı. P_2O_5 varlığında vakum altında kurutuldu. Elde edilen ürün verimi %93.E.N:195-197 °C

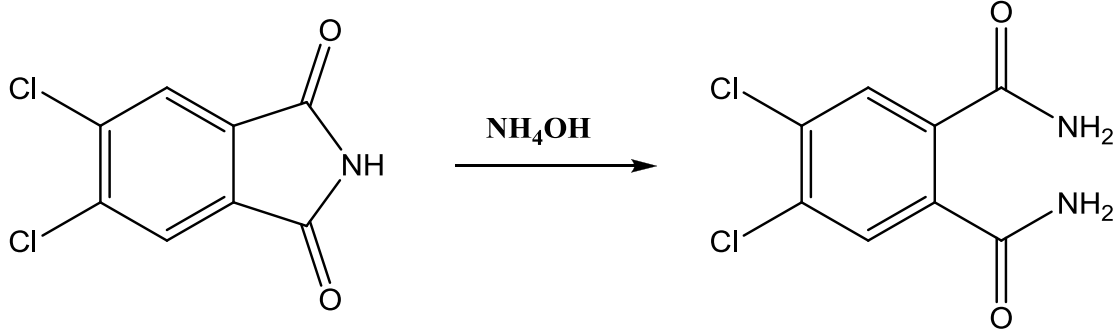


Şekil 4.2. 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion sentezi

4.2.3. 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi (3)

24 g (110 mmol) 5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion (**2**), 200 ml %30'luk amonyum hidroksit çözeltisi içinde oda sıcaklığında bir gün süre ile karıştırıldı. TLC (50/1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) kontrolü yapıldı. Kontrol sonucunda başlangıç maddesi

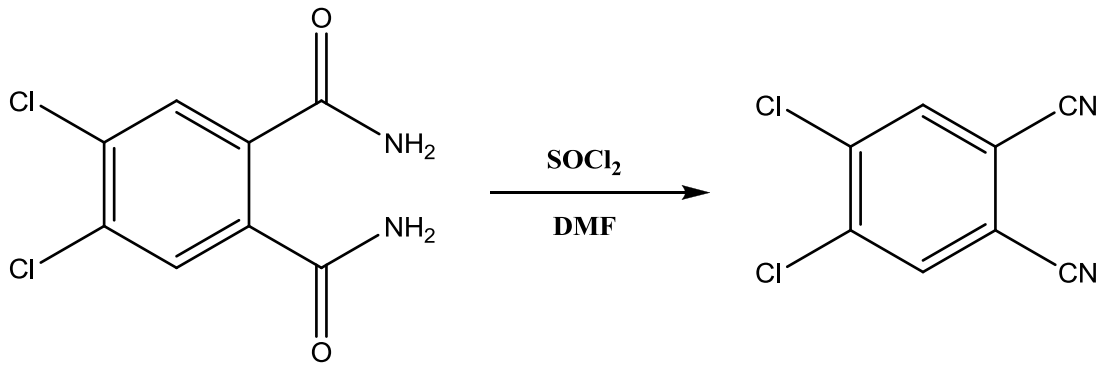
kalmadığı görüldü. Oluşan kirli beyaz renkli ürün süzülerek P_2O_5 varlığında vakum altında $60\text{ }^\circ\text{C}$ kurutuldu. Elde edilen ürün verimi % 68. E.N:240-242 $^\circ\text{C}$



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

4.2.4. 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen sentezi (4)

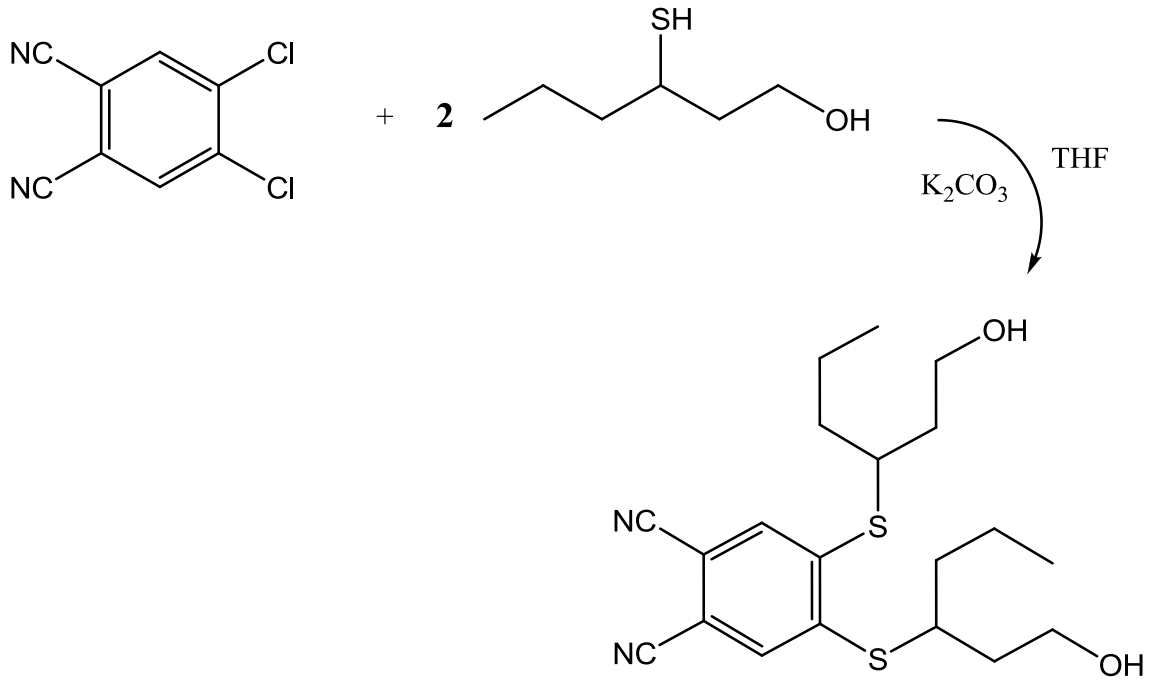
Üç boyunlu bir reaksiyon balonuna argon atmosferinde 80 ml kuru dimetilformamit alınarak $0\text{ }^\circ\text{C}$ ye soğutuldu. Üzerine sıcaklık $5\text{ }^\circ\text{C}$ yi geçmeyecek şekilde 60 ml tiyonil klorür damlatıldı. Karışımın sıcaklığı $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tutularak ve argon atmosferinde, 16 g (68 mmol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid (**3**) yavaş yavaş eklendi. Ele geçen reaksiyon karışımı 4 saat buz banyosunda ve daha sonra bir gece oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Akabinde 600 g buz üzerine yavaş yavaş ve karıştırılarak döküldü. Buzlar eriyinceye kadar karıştırma işlemine devam edildi. Oluşan beyaz çökelekler süzülerek bol saf su ile yıkandı, metil alkolde kristallendirildi. Ürün % 55 verimle ele geçti. E.N:180-182 $^\circ\text{C}$



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

4.2.5. 4,5-bis(1-hidroksiheksan-3-yiltiyo)ftalonitril sentezi (5)

4,5- dikloroftalonitril THF' de çözülür üzerine K_2CO_3 ve 3-merkaptto-1-heksanol ilave edilerek uygun reaksiyon şartlarında bir gün boyunca reaksiyona devam edildi. Reaksiyon ortamında ki THF uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen yağimsı sarı renkli ürün silikajel üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.



Şekil 4.5. 5 maddesinin sentezi

Verim = 2.14 g (53.78 %)

E.N. = Yağimsı

M.A. = $(C_{20}H_{28}N_2O_2S_2)$ (392 g/mol)

Tablo 4.1. (5)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	61,19	7,19	7.14
Pratik	62,07	7,11	6,95

FT-IR (KBr.) ν/cm^{-1} : 3340 cm^{-1} , 3245, 3200, (CH₂-OH), 3075, 3042, (Ar-H), 2954, 2929, 2870 (Alifatik, -CH and -CH₂), 2233 cm^{-1} (-CN), 1725 (H-O..H, zayıf), 1651, 1592 (st), 1571, 1552, 1463, 1417, 1355, 1350, 1118, 1052, 964, 929, 891, 812, 754, 684, 66

¹H NMR : ([D⁶] - DMSO) δ : 7.80 (s, 2H, orto to SR, Fenil H3, H6), 4.64 (s, t, br, -CH₂-OH, D₂O), 3.55 (t, 2H, -CH₂-OH), 3.35 (DMSO), 2.60 (t, 2H, R₂CH-S-), 1.78 (t, 2H, CH₂-CH₂OH), 1.58-1.28 (m, 8H, CH₂CH₂CH₂), 0.97 (t, 6H, CH₃).

¹³C NMR : ([300 MHz, δ , D⁶] - DMSO): 147.8(S-ArC), 131.3 (Ar-C, orto SR), 116.0(CN), 112.4 (Ar-C, orto CN), .2 (CH₂OH), 40.44 (DMSO), 36.6 (S-CH₂), 32.3 (CH₂), 28.5(CH₂), 25.2 (CH₂) ppm.

MS (MALDI-TOF-MS, matsiks olarak α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA)): 392.1[M]⁺.

4.2.6. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksihekzan-3-yiltiyo)-ftalosiyanimato kurşun(II) (6) sentezi

0.1 gr **5** ve dikkatlice kurutulmuş suyu tamamen uzaklaştırılmış olan 0.1 mmol PbCl₂ tuzu azot atmosferi altında N,N-dimetilaminoetanol ortamında şilifli Pc tüpünde reaksiyona sokuldu. Karışım azot atmosferi altında 155°C'de 7 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden hegzan ve heptan ile berraklaşana kadar yıkanır. Yeşil ürün silika jel üzerinden kolonla saflaştırılır. Elde edilen yağimsı yeşil ürün MeOH, CHCl₃, THF, Aseton, DMF ve DMSO içinde çözünürdür.

Verim = 0.048 g (42.42 %)
 E.n. = >200°C
 MA = C₈₀H₁₁₂N₈O₈S₈Pb (1775 g/mol)

Tablo 4.2. (6)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	54.08	6.31	6.31
Pratik	53.78	6.12	6.18

FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3369, 3245 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 3058, 2954, 2929, 2870, 1714 (H-O..H , zayıf), 1658, 1651, 1593, 1556, 1531, 1455, 1403, 1378 (st), 1336, 1311, 1259, 1195, 1168, 1118, 1078, 1056(st), 937, 883, 829, 767.;

^1H NMR ($[\text{D}^6]$ – DMSO) δ : 7.90-7.20 (s, br, 8H, ortho to SR, Fenil H3, H6), 4.44 (t, br, 4H, $-\text{CH}_2\text{-OH}$, D_2O), 3.58 (t, br, 8H, $-\text{CH}_2\text{-OH}$), 3.33 (DMSO), 2.55 (t, br, 8H, $\text{R}_2\text{CH-S-}$), 1.77 (t, 16H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$), 1.62–1.20 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.98 (t, 24H, CH_3).

UV-Vis (THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 726 (8,41), 690(1,80), 651(1,82), 413(2,78), 379(2,90) 350(2,80).;

MS(Maldi-TOF, matriks olarak CHCA): m/z (100 %): 1776.5 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.2.7. 2,3,7,8,12,13,17,18 – oktakis{1-hidroksihekzan-3-yiltiyo}-ftalosiyanimato çinko(II) (7) sentezi

0.1 gr **5** ve dikkatlice kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılmış olan 0.1 mmol $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CMe})_2$ tuzu azot atmosferi altında N,N-dimetilaminoetanol ortamında şilifli Pc tüpünde reaksiyona sokuldu. Karışım azot atmosferi altında 155°C 'de 7 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden hegzan ve heptan ile berraklaşana kadar yıkanır. Yeşil ürün silika jel üzerinden kolonla saflaştırılır. Elde edilen yağimsı yeşil ürün MeOH, CHCl_3 , THF, Aseton, DMF ve DMSO içinde çözünürdür.

Verim = 0.043 mg (41.25 %)
 m.p. = >200°C
 MA = C₈₀H₁₁₂N₈O₈S₈Zn (1633 g/mol)

Tablo 4.3. (7)' ye ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	58.78	6.86	6.86
Pratik	58.55	6.91	6.77

FT-IR (KBr disk)v: 3340 (br), (CH₂-OH), 3058, 2953, 2920, 2868, 1723 (H-O..H, zayıf), 1633, 1593, 1568, 1556, 1495, 1454, 1427, 1404(st), 1371(st), 1330, 1294, 1236, 1178, 1120, 1085 (st), 939, 883, 777, 742, 698, 659.

¹H NMR ([D⁶] -DMSO) δ : 7.95-7.22 (s, br, 8H, ortho to SR, Fenil H3, H6), 4.48 (t, br, 4H, -CH₂-OH, D₂O), 3.58 (t, br, 8H, -CH₂-OH), 3.33 (DMSO), 2.56 (t, br, 8H, R₂CH-S-), 1.75 (t, 16H, CH₂-CH₂OH), 1.60-1.20 (m, 32H, CH₂CH₂CH₂), 0.97 (t, 24H, CH₃).

UV-Vis (THF), λ_{max}/nm: 700, (11.81), 668 (3.40), 630 (2.90), 449 (1.90), 360 (6.40), 298(8,39);

MS (MALDI-TOF-MS, matriks olarak (CHCA)): 1636.1 Da [M+H]⁺.

4.2.8. 2,3,7,8,12,13,17,18 – oktakis{1-hidroksihekzan-3-yiltiyo)-ftalosiyaninato bakır(II) (8) sentezi

0.1 gr **5** ve dikkatlice kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılmış olan 0.1 mmol CuCl₂ tuzu azot atmosferi altında N,N-dimetilaminoetanol ortamında şilifli Pc tüpünde reaksiyona sokuldu. Karışım azot atmosferi altında 155°C'de 7 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden hegzan ve heptan ile berraklaşana kadar yıkanır. Yeşil ürün silika jel üzerinden kolonla saflaştırılır.

Elde edilen yağimsı yeşil ürün MeOH, CHCl₃, THF, Aseton, DMF ve DMSO içinde çözünürdür.

Verim = 0.035 mg (33.61 %);
 E.n. = > 200°C
 MA = C₈₀H₁₁₂N₈O₈S₈Cu (1631.5 g/mol)

Tablo 4.4. (8)'e ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	58.84	6.86	6.86
Pratik	58.80	6.76	6.71

FT-IR (KBr disc) ν : 3331, 3242 (CH₂-OH), 3062, 2954, 2929, 2870, 1719 (H-O..H, zayıf), 1645, 1595(st), 1504, 1453, 1435, 1411, 1379, 1338, 1290, 1257, 1244, 1184, 1124, 1082, 1055(st), 950, 881, 846, 783, 744, 732, 715, 704, 659.

UV/Vis (THF), λ_{\max} /nm: 693, (10.88), 663(2.92), 623(2.76), 418 (2.67), 352 (6.58);

MS (MALDI-TOF-MS, matriks olarak CHCA): m/z : 1628.3 Da [M+H]⁺.

4.2.9. 2,3,7,8,12,13,17,18 – oktakis{1-hidroksihekzan-3-yiltiyo}-ftalosiyanimato kobalt(II) (9) sentezi

0.1 gr **5** ve dikkatlice kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılmış olan 0.1 mmol CoCl₂ tuzu azot atmosferi altında N,N-dimetilaminoetanol ortamında şilifli Pc tüpünde reaksiyona sokuldu. Karışım azot atmosferi altında 155°C'de 7 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden hegzan ve heptan ile berraklaşana kadar yıkanır. Yeşil ürün silika jel üzerinden kolonla saflaştırılır. Elde edilen yağimsı yeşil ürün MeOH, CHCl₃, THF, Aseton, DMF ve DMSO içinde çözünürdür.

Verim = 0.027 g (26.01 %).
 E.n. = >200°C
 MA = C₈₀H₁₁₂N₈O₈S₈Co (1627 g/mol)

Tablo 4.5. (9)'a ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	59.00	5.88	6.88
Pratik	58.93	5.85	6.78

FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} :v: 3332, 3241 (CH₂-OH), 3064, 2954, 2929, 2870, 1719 (H-O..H, Zayıf), 1595(st), 1510, 1442, 1411, 1381, 1332, 1284, 1184, 1188, 1128, 1089, 1067(st), 1051, 999, 962, 881, 783, 752, 738, 707,

UV-Vis (THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 679 (6.22), 609 (2.86), 442(3.16) 308, (7.25);

MS(Maldi-TOF, matriks olarak CHCA): m/z (100 %): 1630 [M+H]⁺.

4.2.10. 2,3,7,8,12,13,17,18 – oktakis{1-hidroksihekzan-3-yiltiyo)-ftalosiyanimato mangan(III) klor (10) sentezi

0.1 gr **5** ve dikkatlice kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılmış olan 0.1 mmol MnCl₂ tuzu azot atmosferi altında N,N-dimetilaminoetanol ortamında şilifli Pc tüpünde reaksiyona sokuldu. Karışım azot atmosferi altında 155°C'de 7 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden hegzan ve heptan ile berraklaşana kadar yıkanır. Yeşil ürün silika jel üzerinden kolonla saflaştırılır. Elde edilen yağimsı yeşil ürün MeOH, CHCl₃, THF, Aseton, DMF ve DMSO içinde çözünürdür.

Verim = 0.034 g (32.82 %);
 E.n. = >200°C
 MA = C₈₀H₁₁₂N₈O₈S₈Mn (1622 g/mol)

Tablo 4.6. (10)'a ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	59.18	6.91	6.91
Pratik	58.98	6.72	6.65

FT-IR (KBr disc)v: 3331, 3243 (CH₂-OH), 3040, 2954, 2929, 2870, 1716 (H-O..H, zayıf), 1643, 1595, 1570, 1537, 1463, 1413 (st), 1377(st), 1327, 1286, 1184, 1125, 1073(st), 956, 883, 850, 781, 763, 744, 729, 707, 659.

UV/Vis (THF), λ_{max}/nm: 755(9.28) (π-π*), 683 (2.35, n-π*), 520 (4.16, CT), 482(CT, 5.42, 454(5.67), 377(5.62, deeper, π-π*).

MS(Maldi-TOF, CHCA as matrix): m/z (100 %): 1625.3. [M+H]⁺.

4.2.11. Bis-([4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5'''] - oktakis{1-hidroksiheksan-3-yiltiyo)-ftalosiyanimato}lutesyum(III)) (11) sentezi

0.2 g **5**, 1,8 diazabisiklo[5,4,0] undek-7-ene (DBU) ile 1.5 cm³ kuru n-hekzanol içinde susuz Lu(acac)₃ tuzuyla N₂ gazı altında şilifli bir tüpte 180 °C de 36 saat reaksiyona sokuldu. Oluşan yeşil-mavi ürün oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra birkaç kez sıcak hekzan-propan-2-ol karışımıyla renk berrak olana kadar kirlilikler uzaklaştırıldı. Oluşan ftalosiyanim önce (THF\MeOH, 5:1) silikajel üzerinden sonra (CHCl₃\MeOH, 5:1) sephadex üzerinden kolon yapıldı. Oluşan İki katlı lutesyum ftalosiyanim MeOH, Aseton, DMF, DMSO, THF ve kinolin de iyi çözünmektedir

Verim = 4,33 mg (10.52%),
 E.n. = >200°C
 MA = C₁₆₀H₂₂₄N₁₆O₁₆S₁₆Lu (3315 g/mol)

FT-IR (KBr disc) ν : 3280 (CH₂-OH), 3111, 2927, 2862, 1707 (H-OH, weak), 1697,(w), 1645, 1593, 1556, 1485, 1444, 1402, 1371, 1323, 1292, 1203, 1107, 977, 941, 889, 839, 767, 754, 696.

UV/vis (THF), λ_{\max} (nm): 700, 632, 537, 362.

MS (MALDI-TOF-MS, α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA) as matrix): 3316 Da [M+H]⁺.

4.2.12. Bis-([4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5'''] - oktakis{1-hidroksiheksan-3-yiltiyo)-ftalosiyanimato}yterbiyum(III)) (12) sentezi

0.2 g **5**, 1,8 diazabisiklo[5,4,0] undek-7-ene (DBU) ile 1.5 cm³ kuru n-hekzanol içinde susuz Yb(acac)₃ tuzuyla N₂ gazı altında şilifli bir tüpte 180 °C de 36 saat reaksiyona sokuldu Oluşan yeşil-mavi ürün oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra birkaç kez sıcak hekzan-propan-2-ol karışımıyla renk berrak olana kadar kirlilikler uzaklaştırıldı. Oluşan ftalosiyanim önce (THF\MeOH, 5:1) silikajel üzerinden sonra (CHCl₃\MeOH, 5:1) sephadex üzerinden kolon yapıldı. İki katlı yterbiyum ftalosiyanimin MeOH, Aseton, DMF, DMSO, THF ve kinolin de iyi çözünmektedir. Oluşan ftalosiyanim önce (THF\MeOH, 5:1) silikajel üzerinden sonra (CHCl₃\MeOH, 5:1) sephadex üzerinden kolon yapıldı.

Verim = 2,5 mg (11.54%)
 E.n. = >200°C
 MA = C₁₆₀H₂₂₄N₁₆O₁₆S₁₆Yb (3313 g/mol)

FT-IR (KBr disc) ν : 3263 (CH₂-OH), 3060, 2927, 2857, 1720 (H-OH, weak), 1673,(w), 1605, 1556, 1446, 1455, 1407, 1375, 1322, 1204, 1128, 942, 891, 837, 755, 696.

UV/vis (THF), λ_{max} (nm): 698, 630, 539, 364.

MS (MALDI-TOF-MS, α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA) as matrix): 3314 Da $[M+H]^+$.

4.2.13. Bis-([4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5''']) - oktakis{1-hidroksiheksan-3-yiltiyo)-ftalosiyanimato}lantani(III) (13) sentezi

0.2 g **5**, 1,8 diazabisiklo[5,4,0] undek-7-ene (DBU) ile 1.5 cm³ kuru n-hekzanol içinde susuz La(acac)₃ tuzuyla N₂ gazı altında şilifli bir tüpte 180 °C de 36 saat reaksiyona sokuldu. Oluşan yeşil-mavi ürün oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra birkaç kez sıcak hekzan-propan-2-ol karışımıyla renk berrak olana kadar kirlilikler uzaklaştırıldı. Oluşan ftalosiyanim önce (THF/MeOH, 5:1) silikajel üzerinden sonra (CHCl₃/MeOH, 5:1) sephadex üzerinden kolon yapıldı. İki katlı lantanyum ftalosiyanim MeOH, Aseton, DMF, DMSO, THF ve kinolin de iyi çözünmektedir. Oluşan ftalosiyanim önce (THF/MeOH, 5:1) silikajel üzerinden sonra (CHCl₃/MeOH, 5:1) sephadex üzerinden kolon yapıldı.

Verim = 6,40 mg (12.71%)

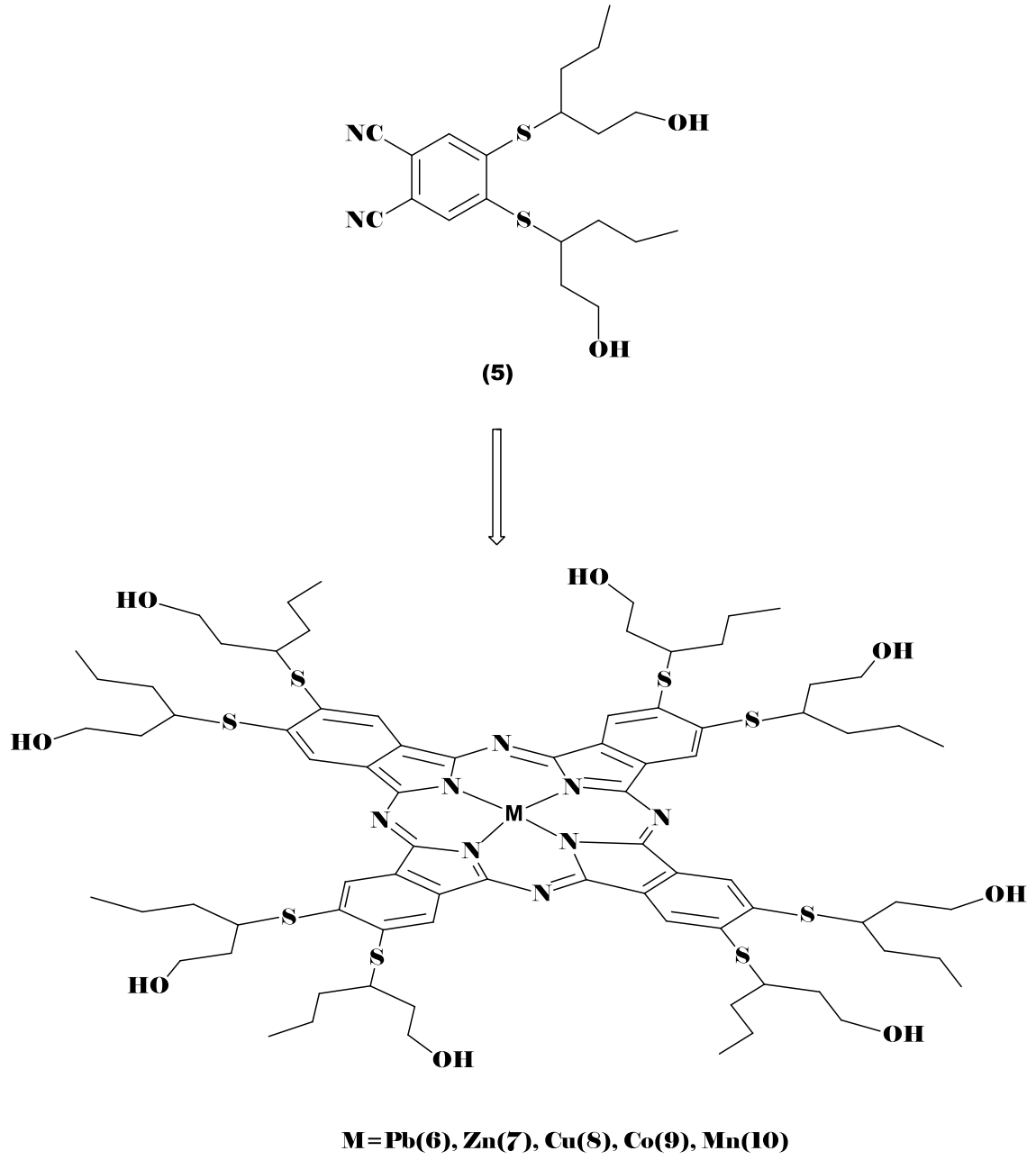
E.n. = >200°C

MA = C₁₆₀H₂₂₄N₁₆O₁₆S₁₆Yb (3313) g/mol

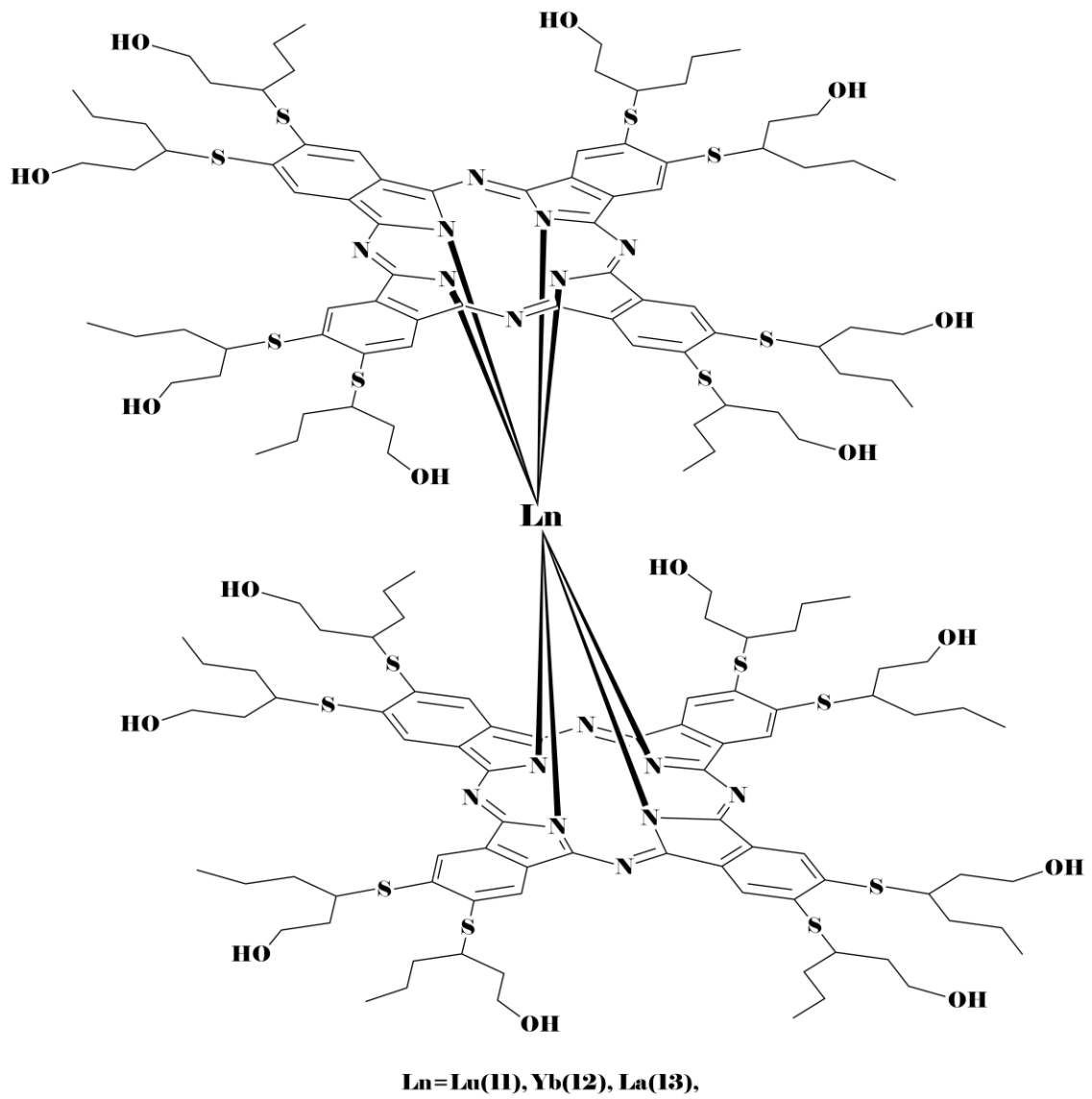
FT-IR (KBr disc) ν : 3271 (CH₂-OH), 3101, 2983, 2862, 1724 (H-OH, weak), 1643, 1591, 1568, 1444, 1435, 1361, 1321, 1201, 1056, 981, 933, 883, 835, 748, 692.

UV/vis (THF), λ_{max} (nm): 696, 663, 630, 532, 368.

MS (MALDI-TOF-MS, α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA) as matrix): 3280 Da $[M+H]^+$.



Şekil 4.6. 2,3,7,8,12,13,17,18- oktakis{1-hidroksihekzan-3-yiltiyu}-ftalosiyanimato metal' in yapısı



Şekil 4.7. Bis-([4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5''']- oktakis{1-hidroksiheksan-3-yiltilyo)-ftalosiyaninato}Ln(III) [Ln = La, Eu, Yb, Lu] yapısı

4.3. Spektroskopik Karakterizasyon Sonuçları

Bu ftalosiyanınların sergiledikleri hidrofobik ve hidrofilik doğası FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR, MALDI-TOF MS ve UV-Vis spektroskopileriyle karakterize edildi.

Pb, Zn, Cu, Co ve Mn metalli mono ve Lu, Yb ve La metalli sandviç tipi ftalosiyanınlar için elektronik absorpsiyonlar THF de ölçüldü. D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyanınların Q band absorpsiyonu ikili dejenere durumda $1E_u$ simetrisindeki $a_{1u} \rightarrow e_g$ geçişinden kaynaklanmaktadır. Bu geçiş 700 nm civarında tek bir pik olarak ortaya çıkmaktadır. Ftalosiyanınların Q bandlarına ilaveten gösterdikleri B bandı ve yük transfer bandı (400-450) sırasıyla $\pi-\pi^*$ ve derin $\pi-\pi^*$ geçişlerinden ortaya çıkmaktadır. Şekil A.14' de mono ftalosiyanınlar için THF içinde alınan UV-Vis spektrumlarında Q bandları sırasıyla 726, 700, 693 ve 755 nm de, Şekil A.24 de iki katlı ftalosiyanınlar için THF içinde alınan UV-Vis spektrumlarında Q bandları sırasıyla 700, 698 ve 696 nm de gözlenmiştir. Bu datalar Q band absorpsiyonunu benzen halkası üzerindeki substituentlerin varlığına oldukça duyarlı olduğunu göstermektedir. Agregasyonun yol açtığı boya derişimindeki artış Q bandının daha kısa dalga boyuna kaymasına ve molar absorpsiyon katsayısının azalmasına neden olur. Maksrosiklik benzenoid pozisyonundaki -S atomunun varlığı ftalosiyanın çekirdeklerinin optik özelliklerine büyük katkı yapmaktadır. Elektronik absorpsiyon spektrumları önemli derecede kırmızıya kaymaktadır. Bu yüzden özellikle biyomedikal uygulamalar için ilgi çekicidir.

4.3.1. Ftalosiyanınların ağır metallerle spektroskopik olarak etkileşiminin incelenmesi

Ftalosiyanın türevlerinin paketlenmesinin metal sensör, gaz sensör ve yarı iletken gibi pek çok ilginç özelliklere neden olduğu bulunmuştur. Periferel konuma doğrudan heteroatom bağlanmış ftalosiyanın ve porfirazinler yumuşak ve sert metaller ile etkileştirilebildiği zaman metal iyonlarına optik olarak duyarlıdırlar. Oksijene ek olarak ftalosiyanın periferel konumundaki S donör atomunun sert metal iyonofor olarak hareket ettiği gösterilmiştir. UV-Vis spektroskopisi farklı boyutlardaki yumuşak geçiş metalleri ile ftalosiyanınların S ve O donör atomlarının

kompleksleşme kapasitesini göstermek için kullanılmıştır. Her bir titrasyon deneyi THF-MeOH (5:1 v:v) çözeltisi içinde çözülmüş ftalosiyaninlere AgNO_3 , Na_2PdCl_4 ve HgCl_2 analitlerinin çözeltileri ile yapıldı. THF-MeOH içerisinde komplekslerin spektroskopik çözünürlüğü $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ olarak belirlendi. Burada metal tuzunun yüksek derişimi ($1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$) titrasyon boyunca hacim değişimini ihmal edebilecek düzeyde tutmak için kullanılmıştır. MeOH içindeki AgNO_3 ' ın kısım kısım ilavesi edilmesi ile THF-MeOH içinde başlangıçta oda sıcaklığında mavi yeşil olan çözelti AgNO_3 ile önerilen kompleksin oluşması sonucunda maviye dönüşmesine neden olmuştur. Bu Ag(I) kompleksinin çözünürlüğü karşıt anyonların değişmesi ile arttırılamaz. Şekil A.15-A.24' de Pb, Zn ve Cu ftalosiyaninlerin farklı derişimlerdeki AgNO_3 , Na_2PdCl_2 ilavesi ile değişimini gösterilmiştir. Bu grafikler Pb, Zn ve Cu ftalosiyanin komplekslerinin donör atomlarına Ag (I) ve Pd(II) bağlanması ile Q ve B bandlarında belirgin bir değişim göstermektedir.

PbPc' nin AgNO_3 ile titrasyonu sırasında 726 nm de ki Q bandı mavi yada kırmızıya kayma gibi etkiler olmadan sadece azalırken buna eşlik eden 350, 676 ve 778 nm de yükselen bandlar Ag^+ iyonları ile metalin bağlandığını göstermektedir (Şekil A.15). Şekil A.16' da Ag^+ iyon derişimi ile absorbanlardaki değişimler gösterilmiştir. Q band absorpsiyonu için dönüm noktasında yaklaşık olarak $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ Ag^+ iyonu eklenmiştir. Ölçümler sırasında PbPc' nin derişimi $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ olduğundan PbPc ile Ag^+ iyonlarının bağlanma oranı 1:3 olarak belirlenmiştir (Şekil A.16). PbPc' nin Pd^{2+} iyonu ile etkileşimi şekil A.17' de görülmektedir. Bu grafikte de görüleceği gibi 726 nm deki Q bandı kayma olmaksızın azalırken 335 ve 654 nm deki bandlar yükselmiştir. Titrasyon sırasında demetelasyon olduğu şekilden açıkça görülmektedir. Ayrıca izobestik noktaların değişmesi ortamda sadece bir dimer türünün olmadığını demetelasyon sonucu yeni türlerin oluştuğunun bir kanıtıdır. PbPc' nin Pd^{2+} iyonlarını bağlama oranı ise 1:4 olarak bulunmuştur (Şekil A.18).

ZnPc' nin AgNO_3 ve Na_2PdCl_2 ilavesi ile titrasyonu sırasında sırasıyla 700 nm de ki Q bandı kayma olmaksızın azalırken aynı anda 640 ve 753 nm de agregasyon bandları oluşmaktadır (Şekil A. 19-20). ZnPc' nin Pd^{2+} iyonlarını bağlama oranı 1:4 olarak bulunmuştur (Şekil A.21). ZnPc' nin titrasyonunda izobestik noktalar oluşan dimer türlerinin aynı tür dimerker olduğunu göstermektedir.

CuPc' nin Na_2PdCl_2 ilavesi ile titrasyonu sırasında 693 nm deki Q bandı azalırken 326 ve 649 nm de yeni bandlar ortaya çıkmıştır (şekil A.22) Titrasyon sırasında değişmeyen izobestik noktolar ortamda sadece dimer türlerinin oluştuğunu göstermektedir.

Çift katlı ftalosiyanınların oluşumu için UV-Vis spektrumunda Q ve B bandlarına ilave olarak 500 nm civarında karakteristik radikal bandları ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada sentezleri yapılan Lu, Yb ve La ftalosiyanınlar için sırasıyla Q bandları 700, 698 ve 696 nm de, B bandları 362, 366 ve 363 nm de ve radikal bandlar 537, 539 ve 532 nm de ortaya çıkmıştır (Şekil A.24).

İki katlı ftalosiyanınların Ag^+ iyonu ile etkileşimi sonucu oluşan UV-Vis spektrumları incelendiğinde LuPc için 700 nm de ki Q bandı kayma olmaksızın azalırken 663 nm de agregasyon bandı oluşmuştur (Şekil A.25). YbPc için 698 nm deki Q bandı azalırken 656 ve 759 nm de yeni agregasyon bandları oluşmuştur (Şekil A.26). LaPc için 696 nm deki Q bandı kayma olmaksızın azalırken 719 ve 734 nm de yeni agregasyon bandları oluşmuştur(Şekil A.27).

4.3.2. Elektrokimya ve in-situ spektroeletrokimya sonuçları

Pb, Zn, Cu, Co ve Mn ftalosiyanınlarının voltametri ve in-situ spektroeletrokimyası elektrolit olarak TBAP içeren DMSO içerisinde Pt elektrot üzerinden belirlenmiştir. Redoks çiftlerinin dönüşümü ve bileşenler için elektrokimyasal veriler, anodik ve katodik pik potansiyel ayırımı (ΔE_p) ve ilk yükseltgenme ile indirgenme arasındaki fark ($\Delta E_{1/2}$) tablo 4.7' de özetlenmiştir. ΔE_p değeri $0,010 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında genellikle 0,060 dan 0,090 V' a değişmektedir. Bunlar dönüşümlüden yarı dönüşümlüye davranış göstermektedir.

Pb, Zn ve Cu kompleksleri üç indirgenme çifti(R1-R3) ve bir veya iki yükseltgenme çifti (O1-O2) göstermektedir. Bu çiftler için pik akımlarının tarama hızının kara kökü ile doğrudan orantılı olduğu bulundu. Pb, Zn ve Cu' ın yarı dalga potansiyelleri metal merkezindeki farklı polarizasyon etkisiyle bazı değişmeler ile birlikte genellikle birbirine benzerdir (Tablo 4.7).

Şekil A.28(A) PbPc' nin tipik siklik voltagramını göstermektedir. Ftalosiyanın indirgenmesi, LUMO' nun pozisyonu ile ilişkili iken yükseltgenmesi HOMO' nun pozisyonu ile ilişkilidir. Bu yüzden $\Delta E_{1/2}$ redoks inaktif metal içeren ftalosiyanın türlerinde HOMO-LUMO aralığı ile yakından ilişkilidir. Pb, Zn ve Cu kompleksleri için elde edilen $\Delta E_{1/2}$ değerleri redoks inaktif metal içeren ftalosiyaninler için yapılan çalışmalar ile uyum içerisindedir.

İn-situ spektroelektrokimyasal ölçümler boyunca redoks proseslerinde hayati öneme sahip komplekslerin potansiyel elektrolizleri kontrol edildi. Bu değişim genellikle eş zamanlı olarak 500-600 nm aralığında yeni bir absorpsiyon bandının ortaya çıkması ve Q bandının değişme olmaksızın azalmasıdır. Şekil A.28(B-D) redoks inaktif metal içeren kompleks olan PbPc' nin redoks boyunca in-situ UV-vis değişimini göstermektedir. Benzer karakteristik spektral değişimler Zn ve Cu' ın redoks süresi boyunca gözlenmiştir.

Co ve Mn ' ın redoks potansiyelleri Pb, Zn ve Cu ile karşılaştırıldığında oldukça farklıdır. (Tablo 4.7) Co ve Mn' ın ilk indirgenmesi Pb, Zn ve Cu ile karşılaştırıldığında daha düşük negatif potansiyellerinde meydana gelmiştir. Co' ın ilk yükseltgenme potansiyeli diğer kompleksler ile karşılaştırıldığında daha düşük pozitif değerdedir. İki grup arasındaki voltametik davranışlardaki fark MnPc, CoPc ve FePc gibi ftalosiyanın moleküllerinin HOMO-LUMO arasında enerji düzeyine sahip metallerden dolayıdır. Redoks aktif metal içeren metalli ftalosiyaninlerde ilk indirgenme ve yükseltgenme DMF ve DMSO gibi polar solventler olduğunda metalde olması beklenirken, ilk yükseltgenme DCM ve THF gibi non-polar solventlerde ftalosiyanın üzerinde olması beklenir.

Şekil A.29' da DMSO/TBAP varlığında CoPc' nin değişik tarama hızlarında siklik voltogramı, şekil A.30-31' de ise diferansiyel puls diyagramı görülmektedir. O1 ile O1' ve R1 ile R1' sırasıyla CoPc' nin metali üzerinde meydana gelen ilk indirgenme ve yükseltgenmedir. CoPc kompleksinin ikinci indirgenme süreci R1' çiftinden daha negatif potansiyellerde oluşur. Halbuki CoPc kompleksinin ikinci yükseltgenmesi polar veya koordine solventlerde O1 çiftinden daha pozitif potansiyellerde meydana gelir. Bu yüzden genellikle belirlenemez. Tüm bu gözlemler dolaylı yoldan solvent

molekülleri ve yardımcı elektrolit anyonları ile aksiyel pozisyonlarda farklı koordinasyon türleri arasında dengeden dolayı metal üzerindeki ilk indirgenme ve yükseltgenmeyi iki redoks sürecine yarar. İlk yükseltgenmenin yarılması özellikle Co(II)Pc kompleksinin ilk indirgenme süreci önceki çalışmalarda nadiren belirlenebilmiştir. Ama yinede önceki çalışmalarda Lever ve arkadaşları tarafından önerilmiştir [125, 130]. Polar koordine solventlerdeki kobalt ftalosiyanın çözeltilerinde CoPc(DMSO), CoPc(DMSO)₂ ve [CoPc(DMSO)(ClO₄)]⁻ gibi 5 ve 6 koordinasyonlu türler arasında denge vardır bu denge ilk indirgenme ve ilk yükseltgenmenin yarılmasına neden olabilir. Bu yüzden CoPc'nin ilk oksidasyonu (O1 ve O1') ve ilk indirgenmesi (R1 ve R1') sırasıyla [Co(II)Pc(-2)]⁻/ [Co(I)Pc(-3)]⁻ ve [Co(II)Pc(-2)]⁻/ [Co(III)Pc(-2)]⁺ çiftleri için aksiyel konumlardaki farklı koordinasyonlanmış türlerin redoks prosesleri ile belirlenebilebilmiştir. İlk indirgenme ve yükseltgenme için diğer bir sebepte agree olmuş ve agree olmamış türler arasında yavaş bir denge olmasıdır. Ama yinede bu sebep aksiyel koordinasyolaşmış türlerin varlığından dolayı CoPc'lerin düşük agregasyonu ile ihmal edilebilir. Ayrıca aynı yarılma davranışı CoPc'nin seyreltik çözeltilerinde de gözlenmektedir. Düşük derişimli durumlarda agree olmuş türlerin agree olmamış türlere dönüşmesi beklenmektedir. Literatürdeki bilgiler [125] ile karşılaştırıldığında ikinci ve üçüncü indirgenme (R2 ve R3) sırasıyla [Co(II)Pc(-2)]⁻/ [Co(I)Pc(-3)]²⁻ ve [Co(I)Pc(-3)]²⁻/ [Co(I)Pc(-4)]³⁻ çiftlerini göstermektedir. Co(II) kompleksi için metalin ilk indirgenme ve yükseltgenmesi arasındaki ayırım (sırasıyla O1-R1 ve O1'-R1' için 0,63 V ve 0,76V) literatürdeki değerler ile uyumludur [125,126-129].

CoPc'nin redoks proseslerinin belirlenmesi için ek olarak bu komplekslerin in-situ spektroeletrokimyası çalışılmıştır. Şekil A.32-34' de CoPc' nin ve elektrokimyasal süreçte oluşan türlerin tipik absorpsiyon spektrumları görülmektedir. -0,60 V' da 678 nm deki Q bandı azalarak 719 nm ye kaymaktadır. 454, 651 ve 855 nm de yeni bandlar ortaya çıkmıştır. 400-500 nm arasında yeni bandların oluşması ve Q bandının kırmızıya kayması [Co(I)Pc(-2)]⁻ türünün oluştuğunu ve CoPc de ilk indirgenmenin metal merkezinde olduğunu göstermektedir [131,132]. -1,00 V' a karşı ikinci indirgenme boyunca 324, 651 ve 855 nm deki bandlar azalırken 454 ve 719 nm de bandlar yükselmiştir (Şekil A.33). Aynı zamanda 500-600 nm arasında artış ile birlikte 562 nm de yeni bir band oluşmuştur. 500-600 nm arasında yeni bir band

oluşması CoPc kompleksi için ikinci indirgenmenin halkada olduğunun karakteristiğidir. Bu proseste $[\text{Co(I)Pc(-2)}]^- / [\text{Co(I)Pc(-3)}]^{2-}$ çiftini göstermektedir.

Şekil A.35 farklı tarama hızlarında MnPc' nin siklik voltogramını göstermektedir. MnPc kompleksi R1, R2 ve R3 olan üç ana indirgenme prosesi göstermiştir. İlgili yarı dalga potansiyelleri tablo 4.7' de listelenmiştir. Mn(III)Pc(-2)X⁻ kompleksinin literatürdeki önceki çalışmalardaki redoks davranışlarıyla karşılaştırıldığında [133, 140] R1 prosesi Mn(III)Pc(-2)X⁻/Mn(III)Pc(-2) olabilir. Mn ftalosiyanimlerde ilk olarak aksiyel konumdaki ligand olan Cl⁻ nin kaybedilme reaksiyonu beklenilmektedir. Mn(III)Pc(-2)X⁻ kompleksinin ikinci indirgenmesi farklı gözlemlere sahiptir. Bazı raporlarda Mn(II)Pc(-3) şeklindeki halka üzerinde indirgenmeyi önerirken [133-138] diğerleri Mn(II)Pc(-3) şeklinde metalin indirgenmesini önermektedir [138, 139 ve 140]. Bu çalışmada Mn(II)Pc(-2)/[Mn(I)Pc(-2)]⁻ ilgili R2 prosesi in-situ spektroeletrokimya kullanılarak belirlenmiştir. Bununla birlikte R2 prosesinden sonra R2' ve R2'' olarak gösterilen iki yarı indirgenme prosesi not edilmiştir. Bu gözlemler Mn(II)Pc(-2)' nin ilk indirgenmesinden sonra Mn(II)Pc(-2) ve O₂ arasındaki etkileşim sonucunda μ -oxo MnPc ve Mn(III)Pc-O-PcMn(III) oluştuğunu göstermektedir. μ -oxo MnPc türlerinden, Mn(II)Pc türlerine daha yüksek eğilim Lever ve arkadaşları tarafından daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir [141]. Ayrıca Nykong ve arkadaşları tarafından da bulunmuştur [133]. μ -oxo MnPc türleri, Mn(II)Pc ve O₂ arasındaki etkileşim ile üretilebilir. Voltametrik ölçümler N₂ altında yapılmasına rağmen O₂ indirgenme sırasında hücreye girebilmektedir.

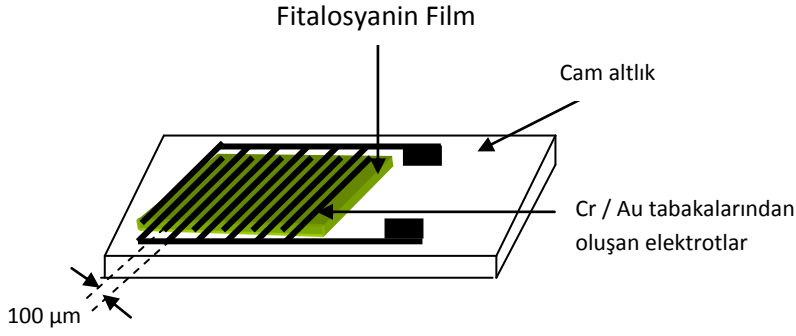
MnPc' nin in-situ UV-Vis spektral değişimi havası alınmış DMSO/TBAP çözeltisinde belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil A.37-39' da gösterilmiştir. -0,33 V' a karşı ilk indirgenme boyunca 749 nm' deki Q bandı 699 nm' ye kaymasına eşlik eden 595, 649 ve 902 nm de yeni bandlar oluşmuştur (Şekil A.37). Q bandının maviye kayması ve yük transfer bölgesinde yeni bandların oluşması Mn(II)Pc(-2) türlerinin oluşması için karakteristik spektral değişimlerdir [135-140].

Tablo 4.7. 6-10 maddeleri için elektrokimyasal datalar

Kompleks	Redoks süreci		^a E _{1/2} (V vs. SCE)	^b ΔE _p (V)	^c ΔE _{1/2} (V)
PbPc 6	[Pb(II)Pc(-1)] ⁺ / Pb(II)Pc(-2)	O1	0.82	0.06	1.46
	Pb(II)Pc(-2) / [Pb(II)Pc(-3)] ⁻	R1	-0.64	0.08	
	[Pb(II)Pc(-3)] ⁻ / [Pb(II)Pc(-4)] ²⁻	R2	-0.96	0.08	
	[Pb(II)Pc(-4)] ²⁻ / [Pb(II)Pc(-5)] ³⁻	R3	-1.79	0.14	
ZnPc 7	[Zn(II)Pc(0)] ²⁺ / [Zn(II)Pc(-1)] ⁺	^d O2	0.96	0.06	1.43
	[Zn(II)Pc(-1)] ⁺ / Zn(II)Pc(-2)	O1	0.73	0.06	
	Zn(II)Pc(-2) / [Zn(II)Pc(-3)] ⁻	R1	-0.70	0.07	
	[Zn(II)Pc(-3)] ⁻ / [Zn(II)Pc(-4)] ²⁻	R2	-1.02	0.08	
	[Zn(II)Pc(-4)] ²⁻ / [Zn(II)Pc(-5)] ³⁻	^d R3	-1.74	0.12	
CuPc 8	[Cu(II)Pc(-1)] ⁺ / Cu(II)Pc(-2)	^d O1	0.90	0.06	1.51
	Cu(II)Pc(-2) / [Cu(II)Pc(-3)] ⁻	R1	-0.61	0.06	
	[Cu(II)Pc(-3)] ⁻ / [Cu(II)Pc(-4)] ²⁻	R2	-0.92	0.09	
	[Cu(II)Pc(-4)] ²⁻ / [Cu(II)Pc(-5)] ³⁻	^d R3	-1.75	0.12	
CoPc 9	[Co(III)Pc(-2)] ⁺ / Co(II)Pc(-2)	^e O1 (O1')	0.59 (0.39)	0.06 (0.18)	0.63
	Co(II)Pc(-2) / [Co(I)Pc(-3)] ⁻	^e R1 (R1')	-0.04 (-0.37)	0.06 (0.08)	(0.76)
	[Co(I)Pc(-3)] ⁻ / [Co(I)Pc(-4)] ²⁻	R2	-0.92	0.09	
	[Co(I)Pc(-4)] ²⁻ / [Co(I)Pc(-5)] ³⁻	R3	-1.75	0.12	
MnPcCl 10	Mn(III)Pc(-2)Cl / Mn(II)Pc(-2)	R1	-0.07	0.06	
	Mn(II)Pc(-2) / [Mn(I)Pc(-2)] ⁻	R2	-0.59	0.06	
	[Mn(I)Pc(-2)] ⁻ / [Mn(I)Pc(-3)] ²⁻	R3	-1.25	0.06	

4.4. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Sentezlenen bileşiklerin alternatif akım (ac) ve doğru akım (dc) elektriksel özelliklerini incelemek amacıyla bileşikler uygun çözücülerde çözülmek suretiyle çözeltileri hazırlanmış ve bileşiklerin, bu çözeltiler kullanılmak suretiyle ince filmleri hazırlanmıştır. İnce filmler oda koşullarında ve spin kaplama yöntemiyle 2000 devir/dakika hızda cam taşıyıcılar üzerine fotolitografi tekniği ile oluşturulmuş IDT elektrot yapısı üzerine hazırlanmıştır. IDT elektrot yapısı iç içe geçmiş parmaklı bir yapıya sahip elektrotlardan oluşur (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Bileşiklerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan IDT Yapısı.

Çalışmada kullanılan IDT elektrot yapısı Cr/Au tabakalarından oluşmaktadır. Hazırlanan filmlerde, dc ve ac yük iletim mekanizmasının anlaşılması amacıyla sıcaklığa bağlı letkenlik ölçümleri yapılmıştır.

Gerek dc gerekse ac iletkenlik ölçümleri yaklaşık 10^{-3} mbar vakumda ve karanlık ortamda yapılmıştır. Ölçümler, 300 K ile 450 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Ac ölçümler yine aynı sıcaklık aralığında ve 40 Hz ile 10^5 Hz. frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. Interdiijital elektrot yapısının oluşturulması

IDT elektrot yapıları fotolitografi tekniği ile oluşturulmuştur. IDT'ler sırasıyla aşağıdaki işlem basamaklarından geçirmek suretiyle elde edilmişlerdir.

1. Taban malzemesinin (cam) temizlenmesi

Bu işlemler sırasıyla; Deiyonize su ve sıvı deterjan ile yıkama, Sodyum dikromat dihidrat ile yıkama, Deiyonize su ile durulama, Asetonla banyo, Deiyonize su ile durulama, 95°C de kurutma.

2. Metal kaplama (önce $\sim 100 \text{ \AA}$ Cr sonrada 2000 \AA Au)

Metal kaplama işlemi ısı buharlaştırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (Edwards Auto 500)

3. Fotoresist Kaplama

Bu işlem sarı ışıklı temiz bir odada gerçekleştirilmiş ve ışığa pozitif direnç gösteren fotoresist kullanılmıştır.

4. Pozlama ve Banyo

Pozlama işlemi IDT yapısındaki maskenin fotoresist kaplı lam yüzeyine yerleştirilerek, 3-5 dakikalık bir süre ile 500 W 'lık bir ultraviyole ışık kaynağı altında gerçekleştirilmiştir.

5. Metal Aşındırma

Pozlama işleminden geçirilen kaplı lamlarda, önce üstteki Au tabakası özel bir Au aşındırma çözeltisi kullanılarak aşındırıldı. Daha sonra Cr tabakasını aşındırmak içinde 60-70C⁰ ye kadar ısıtılmıştır % 37 lik HCl kullanılmıştır. Böylece IDT yapısı elde edilmiştir.

4.4.2. Fitalosyanin ince filmlerin hazırlanması

Fitalosyanin'lerin ince filmlerini hazırlamada Lanmuir Blodget (LB), vakum süblimasyon, spin coating, püskürtme ve damlatma gibi yöntemler kullanılır. Ancak bu yöntemlerin hepsi her moleküler yapıdaki fitalosyanine uygulanamamaktadır. Bu çalışmada, Sentezlenen malzemeleri uygun çözücülerde çözmek suretiyle belirli konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlandı. Daha sonra bu çözeltiler kullanılarak fitalosyaninlerin, yukarıda verilen işlem basamaklarından geçirilerek elde edilen IDT elektrot yapıları üzerine spin kaplama yöntemiyle ince filmleri hazırlanmıştır.

4.4.3. Elektriksel karakterizasyon

Elektriksel karakterizasyon özellikle belirli bir amaca yönelik olarak geliştirilmiş malzemelerin değişik koşullarda verilen bir elektriksel uyarıma karşı tepkilerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca elektriksel karakterizasyon,

malzemelerin potansiyel uygulama alanlarının belirlenmesi içinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Bu çalışmada, sentezleri gerçekleştirilen fitalosyanin malzemelerin IDT elektrot yapısı üzerine ince filmleri hazırlanmış ve bu ince filmlerin hem ac (40 -10⁵ Hz frekans aralığında) hem de dc elektriksel özellikleri belirlenmiştir. Aşağıda filmlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel düzenekler kısaca tanıtılacaktır.

4.4.4. Elektriksel karakterizasyonlarda kullanılan deneysel düzenekler

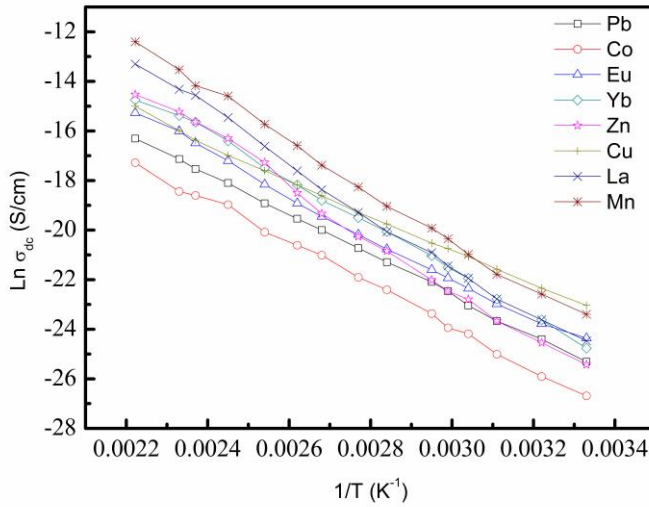
Elektriksel karakterizasyon, hazırlanan örneklerin yük iletim mekanizmasının açıklanmasında kullanılmaktadır. Örneklerin belirlenen elektriksel karakteristikleri doğrultusunda, malzemenin teknolojik olarak hangi alanlarda kullanılabileceği belirlenmektedir. Bu çalışmada dc. ve ac. elektriksel özellikleri belirlenecek olan IDT üzerine kaplanmış ftalosyanin ince filmler, alüminyum altlık üzerine sabitlenmiştir. Altlık üzerine yerleştirilen filmler, 3x10⁻³ mbar'lık vakum seviyesi sağlayabilen alüminyumdan yapılmış ölçüm odacığına yerleştirilmiştir. Elektriksel kontaklar sıvı gümüş kullanılarak teflon mantolu kablolar ile yapılmıştır. Tüm d.c. ve a.c. elektriksel ölçümler 3x10⁻³ mbar'lık vakum ortamında ve karanlıkta IEEE-488 iletişim sistemine sahip bilgisayar destekli ölçüm sistemi ile yapılmıştır. Alternatif akım iletkenlik ölçümleri Keithley 3330 model LCZ-Metre cihazı kullanılarak yapılmıştır.

4.4.5. Elde edilen sonuçlar

Spin kaplama yöntemiyle hazırlanan fitalosyanin ince filmlerin d.c iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılığı şekil 4.9 da gösterilmiştir. Şekil 4.9'dan da görüleceği gibi, ln $\sigma_{d.c}$ - 1/T grafiğinin lineer olması bu malzemelerin incelenen sıcaklık aralığında katkısız bir yarıiletken gibi davrandığını ve dolayısıyla iletim mekanizmasının,

$$\sigma_{d.c} = \sigma_0 \exp(-E_A / kT) \quad (4.1)$$

bağıntısı ile açıklanabileceğini göstermektedir. Burada, σ_{dc} filmlerin doğru akım iletkenliğini, E_A Aktivasyon enerjisini, T sıcaklığı, k Boltzman sabitini göstermektedir. σ_0 ise orantı sabitidir. dc iletkenlik ölçümlerinden görüleceği gibi, fitalosyanin molekülünün merkezinde bulunan metal atomunun cinsi, dc davranışın sıcaklığa bağlılığını fazlaca etkilemezken sadece, iletkenliğin büyüklüğünde bir değişime neden olmaktadır.



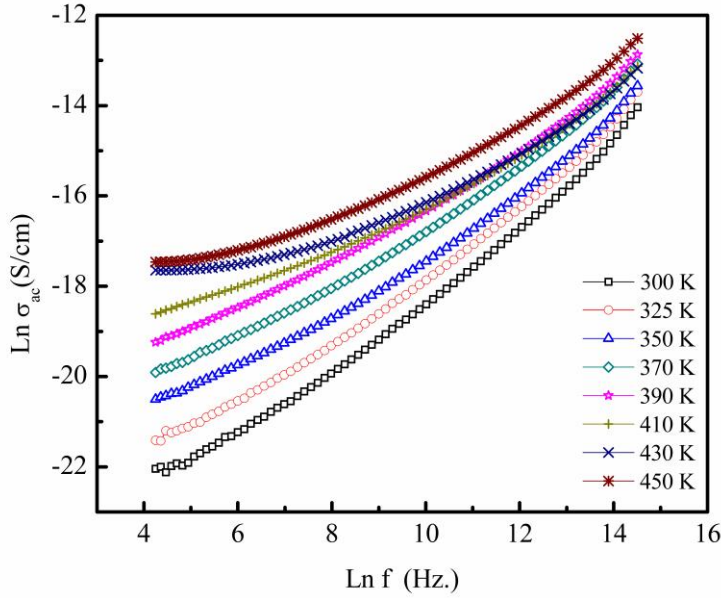
Şekil 4.9. Bileşiklerin dc iletkenliklerinin sıcaklığın tersi ile değişimi

Filmlerin aktivasyon enerjileri, oda sıcaklığı ve 450 K'deki iletkenlik değerleri ile Denklem (1)'deki σ_0 'ın değeri hesaplanarak Tablo 4.8'de gösterilmiştir. Filmlerin dc elektriksel özelliklerinin analizinde ölçüm yapılan tüm sıcaklık değerleri için en büyük iletkenlik değeri merkezinde Mn bulunan bileşikte gözlemlenirken en küçük iletkenlik değeri Co'lu bileşikte gözlemlenmiştir.

Tablo 4.8. Filmlerin dc iletkenlik ve aktivasyon enerji değerler

Bileş	$\sigma_{300\text{ K}}$	$\sigma_{450\text{ K}}$	E_A (eV)	σ_0
Pb	1.01×10^{-11}	8.25×10^{-8}	0.70	6.29
Co	2.57×10^{-12}	3.13×10^{-8}	0.74	5.46
Eu	2.61×10^{-11}	2.34×10^{-7}	0.73	33.61
Yb	1.75×10^{-11}	3.92×10^{-7}	0.79	403
Zn	9.10×10^{-12}	4.89×10^{-7}	0.89	7235
Cu	9.88×10^{-11}	3.05×10^{-7}	0.61	1.77
La	2.36×10^{-11}	1.67×10^{-6}	0.91	16703
Mn	6.89×10^{-11}	4.12×10^{-6}	0.87	22026

Şekil 4.10'da Mn'li bileşiğin farklı sıcaklıklarda frekansın fonksiyonu olarak ölçülen iletkenlik değerleri gösterilmiştir. Şekil 4.10' dan açıkça görüleceği gibi tüm sıcaklıklar için ac iletkenlik artan frekans ile artmaktadır.



Şekil 4.10. MnPc Filmin farklı sıcaklıklarda ölçülen ac iletkenliklerinin frekansa bağlılığı

A.c ölçümler iletkenliğin

$$\sigma_{a.c} = A\omega^s \quad (4.2)$$

ifadesiyle açıklanabileceğini göstermiştir. Burada A bir sabit, ω açısal frekans, s ise filmdeki iletim mekanizmasının belirlenmesinde belirleyici olan bir parametredir. Kuantum Mekaniksel Tünelleme (KMT) modeli s parametresinin sıcaklıktan bağımsız ve yaklaşık olarak 0.8 gibi sabit bir değere sahip olması gerektiğini söylerken bağlaşımlı engel hoplama modeli, s parametresinin sıcaklığa bağlı olması gerektiğini ve s'nin sıcaklığa bağlılığını;

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_{OB} + kT \ln(\omega\tau_0)} \quad (4.3)$$

şeklinde olması gerektiğini söyler. Burada, k Boltzman sabiti, T sıcaklık, W_{OB} optik band aralığı, ω açısal frekans, τ_0 ise durulma zamanıdır. Ac iletim mekanizmasının anlaşılması için frekansın üssü olan s parametresinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. s parametresinin değeri $\ln f - \ln \sigma_{ac}$ grafiklerinin eğiminden hesaplanmış ve tüm bileşikler için s parametresinin sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu gözlemlenmiştir. s parametresinin tüm bileşikler için artan sıcaklıkla azaldığı bulunmuştur. KMT modeli sıcaklıktan bağımsız ve sabit bir s değeri öngörür, dolayısıyla bizim sonuçlarımız KMT modeli ile açıklanamaz. s parametresinin sıcaklığa bağlılığı ac iletimin hoptama mekanizmasına uygun olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu modelde ac iletkenlik

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi^2 N^2}{12} \omega R_{\omega}^6 \quad (4.4)$$

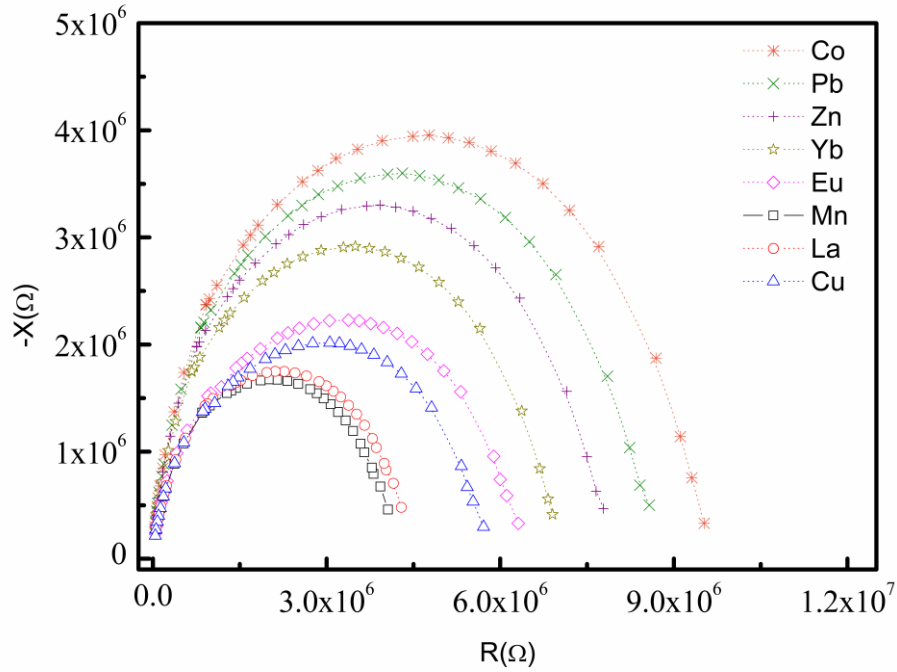
ifadesi ile verilir. Bu modele göre, frekansın üssü olan s parametresi ise

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_{OB} + kT \ln(\omega \tau_0)} \quad (4.5)$$

ifadesi ile verilir. Sonuç olarak;

Ac iletkenlik ölçümlerinden elde edilen verilerin analizinden, tüm bileşikler için s parametresinin artan sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. Bu sonuç, her bileşik için ölçüm yapılan sıcaklık ve frekans aralığı için ac yük iletim mekanizmasının bağlaşımlı engel hoptama modeline uygun olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Filmlerin 40 Hz ile 100 kHz frekans aralığında ve farklı sıcaklıklarda empedans spektrumları ölçülmüştür. Ölçülen empedans spektrumlarının sıcaklığa bağlı olarak büyük değişimler gösterdiği bulunmuştur. Düşük sıcaklıklarda 1/4 daire dilimi şeklinde eğriler elde edilirken yüksek sıcaklıklarda bu eğrilerin tam bir yarım daireye dönüştüğü görülmüştür (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Filmlerin 450 K’de ölçülen empedans spektrumları

Bu şekildeki bir empedans spektrumu, empedansın daha çok kapasitif olduğu anlamına gelir. Yüksek sıcaklıklarda gözlenen yarım dairelerin yarıçaplarının da fitalosyaninlerin moleküler yapılarına bağlı olarak farklı olduğu görülmüştür. Belirli bir sıcaklık için, en büyük yarıçaplı yarım daire Co’li bileşik için elde edilirken Mn’lı bileşik için en küçük yarıçaplı yarım daire elde edilmiştir. Empedans spektrumunun tek bir yarım daireden oluşması film içerisindeki elektriksel olaylara katkının büyük oranda bulk maddeden geldiğinin göstergesidir.

KAYNAKLAR

- [1] ÖLMEZ, H. ve YILMAZ, V.T., Anorganik Kimya, O.M.Ü. Yayını, Samsun, 2004.
- [2] GÜNDÜZ, T., Koordinasyon Kimyası, A. Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
- [3] TUNALI, N. K. ve ÖZKAR, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara, 1999.
- [4] SCHAUZER, G.N. ve KOHNLE, J., Coenzym B12-Modelle, Chem. Ber., 1964; 97:3056–3064.
- [5] PEDERSEN, C.S., Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, J. Am.Chem. Soc., 1967;89:7017-7036
- [6] LIOTTA, C. L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Acedemic Pres, New York, 1987.
- [7] GOKEL, G. W. ve KORZENİOWSKI, S. H., Macrocyclic Polyether Sytheses, Springer, Berlin, 1982.
- [8] CRAM, D. J., The Design of Molecular Hosts, Guests and Their Complexes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988;27:1009-1020.
- [9] REİNHOUTD, D. N., GRAY, R. T., SMİTH, C. J. VE VEENSTRA, M. I., Chemistry of Crown Ethers, Tetrahedron, 1976;32:254-257.
- [10] BLİNN, E. ve BUSCH, D. H., Reaction of Coordinated Ligands. XV. Demonstration of The Kinetic Coordination Template Effect, Inorg. Chem., 1968;7: 820-824.
- [11] LEHN, J. M., Cryptates Inclusion Complexes of Macropolycyclic Reseptor Molecules, Pure and Appl. Chem., 1978;50:871-892.
- [12] LEHN, J. M., Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988;27:89-112.
- [13] LEHN, J. M., Supramolecular Chemistry, New York, 1995.

- [14] SCHILL, G., *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, 1971.
- [15] AGAM, G., GROVIER, D. ve ZILKHA, A., Studies on the formation of topological isomers by statistical methods, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976;98:5206-5214.
- [16] AGAM, G. ve ZILKHA, A., Synthesis of a catenane by a statistical double-stage method, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976;98:5214-5216.
- [17] EN, Y. X., XIE, D. ve GIBSON, H.W., Polyrotaxanes based on polyurethane backbones and crown ether cyclics. 1. Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994;116:537-548.
- [18] MARTÍNEZ-DÍAZ, M. V., RODRÍGUEZ-MORGADE, M. S., FEÍTERS, M. C., VAN KAN, P. J. M., NOLTE, R.J.M., STODDART, J.F. VE TORRES, T., Supramolecular Phthalocyanine Dimers Based on the Secondary Dialcylammonium Cation / Dibenzo-24-crown-8 Recognition Motif, *Org. Lett.*, 2000;2:1057-1060.
- [19] GUTSCHE, C.D., "Calixarenes", Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.
- [20] OLMSTEAD, M.M., SÍGEL, G., HOPE, H., XU, X. VE POWER, P.P., Metallocalixarenes: syntheses and x-ray crystal structures of titanium(IV), iron(III), and cobalt(II) complexes of p-tert-butyl calix[4]arane, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985;107: 8087-8091.
- [21] BRAUN, A., TCHERNÍAK, J. *Ber. Disch. Chem.Ges.* 1907;40:2711
- [22] LINSTEAD, R.P., *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.*; 465, 1933
- [23] LINSTEAD, R.P., A new type of synthetic colouring matter, *J. Chem. Soc.*, 1934; 1016.
- [24] BYRNE, G.T., LINSTEAD, R.P., LOWE, A.R., The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-cyanobenzamide and Phthalimide, *J. Chem.Soc.*, 1934:1017-1022.
- [25] ANDERSON, J.S., BRADBROOK,E.F.; COOK, A.H., LINSTEAD, R.P., Phthalocyanines and Associated Compounds Part XIII. Absorption Spectra, *J. Chem. Soc.*, 1938:1151.
- [26] LINSTEAD, R.P., Phthalocyanines and related compounds, *Ber.72 A Disch. Chem.Ges.*, 1939: 93-103.
- [27] ROBERTSON, I.M., An X-ray Study of the Structure of the Phthalocyanines, *J. Chem. Soc.*, 1935;615:1195.

- [28] BEREZIN, B. D., *Khim. Tekhnol.*, 1959;2:165.
- [29] LEVER, A.B.P., The Phthalocyanines, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 1965;7:30
- [30] TUREK, P., PETIT, P., SIMON, J., EVEN, R.; BOUDJEMA, B., GILLAUD, G., MAITROT, M., A new series of molecular semiconductors - phthalocyanine radicals .2." *J. Am. Chem. Soc.*, 1987;109:5119-5122.
- [31] AHSEN, V., GÜREK, A.G., LUNEAU, D., PECAUT J., Synthesis, structure, spectroscopic properties, and magnetic properties of an octakis(alkylthio)- substituted lutetium(III) bisphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 2001;40(18):4793- 4797.
- [32] ANDRE, J.J., HOLCZER, K., PETIT, P., RIOU, M.T., CLARISSE, C., EVEN, R., FOURMIGUE, M.; SIMON, J., Electrical and magnetic properties of thin-films and singlecrystals of bis(Pc)lutetium, *J. Chem. Phys. Lett.*, 1985;115(4-5):463-466.
- [33] MELLER, A., OSSKO, A., triisoindeole[1,2,3-cd-1',2',3-gh-1'',2'',3''-kl] [2,3a,5,6a,8,9a,9b] hena-azaboraphenilen, *Monats. Chem.*, 1972;103(1):150.
- [34] TEREKHOV, D. S., NOLAN, K. J. M., MCARTHUR, C. R. VE LEZNOFF, C. C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-Octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on Their ¹H-NMR Spectra, *J. Org. Chem.*, 1996; 3034-3040.
- [35] AHSEN, V., YILMAZER E., ERTAŞ, M. ve BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988; 401-406.
- [36] KIM, S. J., MATSUMOTO, M. VE SHIGEYAMA K., Synthesis and Electrical Properties of One-dimensional Octacyanometallophthalocyanine(M=Fe, Co), *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000;4:136-144.
- [37] LEZNOFF, C. C., HU, M. ve NOLAN, K. J.M., The Synthesis of Phthalocyanines at Room Temperature, *Chem. Commun.*, 1996;1245-1246.
- [38] HANACK, M., RENZ, G., STRÖHLE, J. ve SCHMID, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato) iron Compounds and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, 1991;56:3501-3509

- [39] ALÌ, H. ve VAN LIER, J.E., Metal Complexes as Photo-and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, 1999;99:2379-2450.
- [40] WÖHRLE D. ve PREUSSNER E. 1985. *Macromolekulare Chemie, Macromolecular ChemistanPhysics*, 186, 2189.
- [41] CAO, W., TU, H., WANG, J., TIAN, H., WANG, Y., GU D., GAN, F., , Synthesis and optical properties of axial bromosubstituted subphthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 2002;54:213-219
- [42] DAY, V. W., MARKS, T. J. ve WACHTER, W. A., Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis (2-iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc.*, 1975;97:4519-4527.
- [43] MARKS, T. J. ve STOJAKOVIĆ, D. R., Large metal ion-centered template reactions. Chemical And Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-imino isoindolinato) uranium (VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978;100:1695-1705.
- [44] KOBAYASHI, N., Optically Active Phthalocyanines, *Coord. Chem. Rev.*, 2001;219(221):99-123.
- [45] KOBAYASHI, N., Phthalocyanines, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1999;4:345-353.
- [46] NEVIN, W. A., LIU, W., HEMPSTEAD, M. R., MARCUCCIO, S. M., MELNIK, M. LEZNOFF, C. C. VE LEVER, A. B. P., Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Redox Properties of A Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 1987;26:891-899.
- [47] KOBAYASHI, N., TOGASHI, M., OSA, T., ISHII, K., YAMAUCHI, S. ve HINO, H., LOW, Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crownm Ether Voids and Their Cation-Induced Supermolecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996;118:1073-1085.
- [48] LEZNOFF, C. C., SVIRSKAYA, P. I., KHOUW, B., CERYN, R. L., SEYMOUR, P. ve LEVER, A. B. P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methoda, *J. Org. Chem.*, 1991;56:82-90.
- [49] MUSLUOĞLU, E., GÜREK, A., AHSEN, V., GÜL, A. VE BEKAROĞLU, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, *Chem. Ber.*, 1992;125:2337-2339.
- [50] LINBEN, T. G. ve HANACK, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrical Substituted Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, 1994;127.

- [51] LEZNOFF, C.C. ve HALL T.W., *Tetrahedron Letters*, 1982;23:3023.
- [52] HURLEY, T.J., ROLOINSON, M.A. ve TROTZ, S.1., Complexes Derived from. 1,3-Diiminoisoindole-Containing Ligands. II. The Stepwise Formation of Nickel Phthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 1967;6(3):89-392.
- [53] OLIVER, S.W. ve SMITH, T.D., Oligomeric Cyclization of Dinitriles in the. Synthesis of Phthalocyanines and Related Compounds: The Role of the Alkoxide Anion, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1987;11:1579-1582.
- [54] EASPARD, S., Synthesis of 2,4,17,24-Tetra-t-Butyl Phthalocyaninato Zn(II) and Identification of Its Reaction Mechanism, *Tetrahedron*, 1987;43:1083-1089.
- [55] BARRET, P.A., DENT, C.E. ve LINSTEA1, R.P., 1936. Phthalocyanines Part VII., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of The Metallic Derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1719-1736.
- [56] GREGORY, P., High Technology Applications of Organic Colorants, Part IV, Plenum Press, New York, 1991; pp. 215–253.
- [57] KORAY AR., AHSEN V., BEKAROĞLU Ö., *J Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986; 932.
- [58] KOSHEV E.I., PUCHNOVA V.A. ve LUK'YANETS E.A., *Zhurnal Organisch Khimii*, 1971;7:369.
- [59] HANACK, M., HABERROTH, K. ve RACK, M., Synthese und Charakterisierung. von Substituierten Nickelhemiporphyrinen, *Chem. Ber.*, 1993;126:1021-1024.
- [60] LEZNOFF, C.C., GREENBERG, S., KHOUW, B. ve LEVER, A.B.P., 1987, The Synthesis of Mono- and Disubstituted Phthalocyanines Using a Dithioimide, *Can. J. Chem.*, 65: 1075-1713.
- [61] HERRMAN, G. F., SHORTT, F., STURDY, L. A., THORNTON, S.R. ve WILLAMS, A. L., *Methods of Organic Chemistry*, New York, 717-833, 1998.
- [62] KOBAYASHI, T. VE ISODA S., Lattice Images and Molecular Images of Organic Materials, *J. Mat. Chem.*, 1993;3:1-14.
- [63] COOK, M. J., DUNN, A. J., HOWE, S. D., THOMPSON, A. J. ve HARRISON, K. J., Oktaalkoxyphthalocyanine and Naphthalocyanine Derivatives: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near-Infrared, *J. Chem. Soc.*, 1998;1:2453-2458.

- [64] HAMURYUDAN, E., MEREY, S. ve BAYIR, Z. A., Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups, *Dyes and Pigments*, 2003;59:263-268.
- [65] GÜREK, A. G., Tetratiya-Makrohalkaları içeren Yeni Tip Ftalosiyanimler, İstanbul Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul, 33-37, 1996
- [66] MİLLER, J. S., VAZQUEZ, C., CALABRESE, J. C., MCLEAN, R. S. VE EPSTEİN, A. J., Cooperative Magnetic Behavior of a-Manganese(III) and b-Manganese (III) phthalocyanine tetracyanoethenide (1/1), *Adv. Mat.*, 1994;6:217-221.
- [67] LEE, S., YUDKOWSKY, M., HALPERİN, W. P., OGAWA, M. Y. VE HOFFMAN, B. M., "One-Dimensional Magnetism in Copper Phthalocyanine", *Phys. Rev. B. Cond. Mat.*, 1987;35:5003-5007.
- [68] HANACK, M., HABERROTH, K. ve RACK, M., Sythese und charakterisierung von substituierten nickelhemiporphyrinen, *Chem. Ber.*, 1993; 126:1021-1024.
- [69] LEZNOFF, C.C., GREENBERG, S., KHOUW, B. ve LEVER, A.B.P., The Synthesis of mono and disubstitued phthalocyanines using a dithioimide, *Can. J. Chem.*, 1987; 65:1075-1713.
- [70] HURLEY, T.J., ROLOINSON, M.A. ve TROTZ, S.I., Complexes derived from 1,3-diiminoizoidolne-containing ligands.II. The stepwise formation of nicel phthalocyanines, *Inorg.Chem.*, 1967;6:389-392.
- [71] OLIVER, S.W ve SMITH, T.D., Oligomeric cyclization of dinitrile in the synthesis of phthalocyanines and related compounds : The role of the alkoxied anion, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1987;6:389-392.
- [72] KANDAZ, M., YARAŞIR, M.N., KOCA, A. ve BEKAROĞLU, Ö., Synthesis, characterization and electrochemistry of novel differently octasubstituted phtalocyanines, *Polyhedron*, 2002;21:255-263.
- [73] KASUGA, K., ANDO, M. ve MORİMOTO, H., The Radical Formation of Diphtalocyanine Complexes of Lanthanum(III), Neodymum(III) and Yttrium(III) with p-Benzo-Quinone, *Inorg. Chim. Acta*, 1986;112:99-101.
- [74] AHSEN, V., YILMAZER E., ERTAŞ, M. ve BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Characterization of Metal-free and Metal Derivatives of a Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988;401-406.

- [75] BİLGİN, A., ERTEM, B. ve GÖK, Y., Synthesis and Characterization of Novel Metal-free and Metallophthalocyanines Containing 12-Membered Diazadioxamacrocycles, *Supramol. Chem.*, 2005;17(4):277-281.
- [76] MACCRAGH, A. VE KOSKİ, W. S., The Phthalocyanine of Gold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965;87:2496-2497.
- [77] BİLGİN, A., ERTEM, B. ve GÖK, Y., The Synthesis and Properties of New Metal-free and Metallophthalocyanines Containing Four Diloop Macrocyclic Moieties, *Supramol. Chem.*, 2006;18(4):361-369.
- [78] LEZNOFF, C. C. VE LEVER, A.B.P., *Phthalocyanines Properties and Applications*, New York, 1996.
- [79] NEGRİMOVSKI, V. M., DERKACHEVA, V.M., KALIYA, O.L. ve LUK'YANETS, E.A., "Phthalocyanines and Related Compounds. XXXII. Synthesis and Some Properties of Tetra- and Octa-Nitro-Substituted Phthalocyanines, *J. Gen. Chem. USSR*, 1991;61:419-428.
- [80] WEBER, J.H. ve BUSCH, D.H., Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4',4''-Tetrasulfophthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 4;1965:469-471.
- [81] ROLLMAN, L.D. ve IWAMOTO, R.T., Electrochemistry, electron paramagnetic resonance and visible spectra of cobalt, nickel, copper, and metal-free phthalocyanines in dimethyl sulfoxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968;90:1455-1463.
- [82] SOLOV'EA, L. I. ve LUK'YANETS, E.A., Phthalocyanines and Related Compounds XVII. Phthalocyanine-Tetra-4-and Octa-4,5-Carboxylic Acids and Their Functional Derivatives, *J. Gen. Chem.*, 1980;50:907-915.
- [83] SARIGÜL, S. ve BEKAROĞLU, Ö., Synthesis and Properties of (Phthalocyaninaato)copper (II) Complexes Symmetrically Substituted with Eight Crown Ethers, *Chem. Ber.*, 1989;122:291-292.
- [84] BİLGİN, A., ERTEM, B., DİNÇ, F. ve GÖK, Y., Novel Highly Organosoluble Metal-free and Metallophthalocyanines: Synthesis and Characterization, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007;12:1703-1712.
- [85] MARKS, T. J. ve STOJAKOVIĆ, D. R., Large metal ion-centered template reactions. Chemical And Spectral Studies of the Superphthalocyanine Dioxocyclopentakis (1-imino isoindolinato) uranium (VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978;100:1695-1705.
- [86] DERKACHEVA, V.M. ve LUK'YANETS, E.A., Phthalocyanines and Related Compounds. XVIII. Phenoxy-and(Phenylthio)-Substituted Phthalocyanines, *J. Gen. Chem.*, 1980;50:1874-1878.

- [87] YOUNG, J.G. ve ONYEBUAGU, W., Synthesis and characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, 1990;55:2155-2159.
- [88] MUSLUOĞLU, E., GÜREK, A., AHSEN, V., GÜL, A. ve BEKAROLU, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, *Chem. Ber.*, 1992;125:2337-2339.
- [89] NYOKONG T., Cyclic Voltammetry and Spectroelectrochemistry of Rhodium Phthalocyanines, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 1359-1366.
- [90] FARRELL, N.P., MURRAY, A.J., THORNBACK, J.R., DOLPHIN, D.H. ve JAMES, B.R., Phthalocyanine complexes of ruthenium (II), *Inorg. Chim. Acta*, 1978;28:144-146.
- [91] LEZNOFF, C. C. ve LEVER, A. B. P., *Phthalocyanines Properties and Applications*, New York 1993.
- [92] HERRMANN, G.F., SHORTT, F., STURDY, L.A., THORNTON, S.R., WILLAMS, A.L., *Methods of Organic Chemistry*, New York, 717-833, 1998.
- [93] KOÇAK, M., Double-decker lutetium(III) diphthalocyanine with eight crown ether substituents, *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2000; 742-744.
- [94] LUCIANA GAFFO, VALTENCİR ZUCOLOTTO, MÁRCIA R. CORDEIRO, WANÍA C. MOREIRA, OSVALDO N. OLIVEIRA JR., FERNANDO CERDEIRA, MARIA J.S.P. BRASIL Structural aspects of Langmuir-Blodgett and cast films of zinc phthalocyanine and zinc hexadecafluorophthalocyanine, *Thin Solid Films*, 2007;515(18):7307-7312.
- [95] REUSCH, CH. ZIEGLER, T. G. KWAG, M. E. KENNEY, W. GÖPEL, Thin film preparation of oligomeric Si-phthalocyanines: thermal stability and sublimation behavior, *Thin Solid Films*, 1997;299(1-2):63-66.
- [96] JUAN PADILLA, WILLIAM E. HATFIELD, Magnetic and electrical properties of sandwich-like lanthanide phthalocyanines, *Synthetic Metals*, 1989;29(2-3):45-50.
- [97] S.Y. AL-RAQA, A.S. SOLİEMAN, A.A. JORAİD, S.N. ALAMRİ, Z. MOUSSA, A. ALJUHANİ, Preparation and optical properties of novel symmetrical 59 exadecachlorinated phthalocyaninato zinc(II) spin coated thin films, *Polyhedron*, 2008;27(4):1256-1261.
- [98] I. ZHIVKOV, E. SPASSOVA, D. DİMOV, G. DANEV, Oxygen influence on the conductivity of copper phthalocyanine vacuum-deposited thin films, *Vacuum*, 2004;76(2-3):237-240.

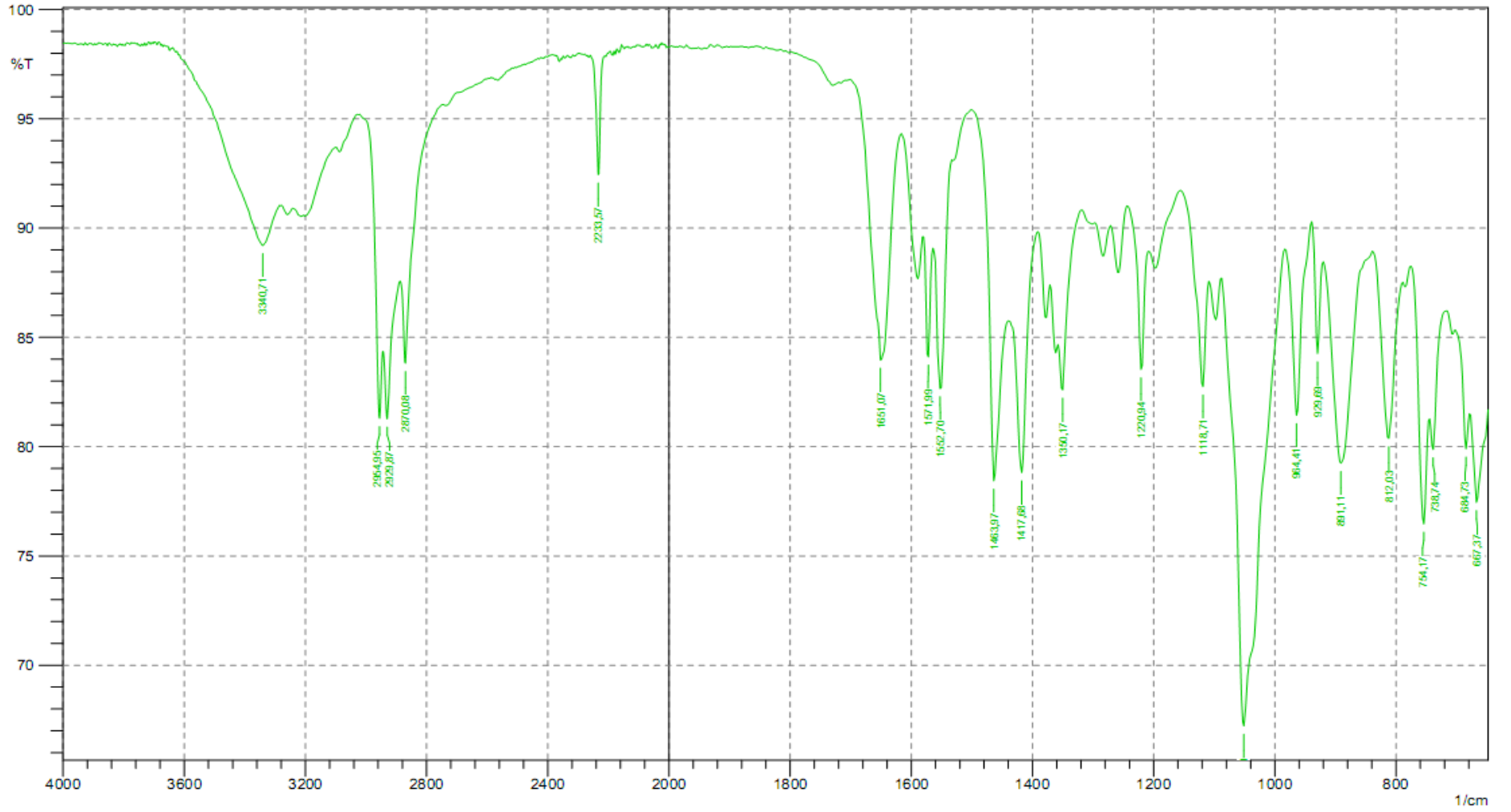
- [99] METİN ÖZER, AHMET ALTINDAL, ALİ RIZA ÖZKAYA, MUSTAFA BULUT, ÖZER BEKAROĞLU, Synthesis, characterization and some properties of novel bis(pentafluorophenyl)methoxyl substituted metal free and metallophthalocyanines, *Polyhedron*, 2006;25(18):3593-3602.
- [100] R. SEOUDİ, G.S. EL-BAHY, Z.A. EL SAYED, FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes, *Journal of Molecular Structure* 2005;753:119–126.
- [101] DUYGU KULAÇ, MUSTAFA BULUT, AHMET ALTINDAL, ALİ RIZA ÖZKAYA, BEKİR SALİH, ÖZER BEKAROĞLU, Synthesis and characterization of novel 4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy substituted symmetrical and unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) phthalocyanines, *Polyhedron*, 2007;26(18):5432-5440.
- [102] M.M. EL-NAHASS, K.F. ABD EL-RAHMAN, Investigation of electrical conductivity in Schottky-barrier devices based on nickel phthalocyanine thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007;430(1-2):194-199.
- [103] H.M. ZEYADA, M.M. EL-NAHASS, Electrical properties and dielectric relaxation of thermally evaporated zinc phthalocyanine thin films, *Applied Surface Science*, 2008;254(6):1852-1858.
- [104] M.S. AZİZ, Carrier transport mechanisms and photovoltaic properties of Au/p-ZnPc/Al device, *Solid-State Electronics*, 2006,50(7-8):1238-1243.
- [105] F. YAKUPHANOGLU, M. KANDAZ, B.F. SENKAL: Current–voltage and capacitance–voltage characteristics of Al/p-type silicon/organic semiconductor based on phthalocyanine rectifier contact, *Thin Solid Films*, 2008;516(23):8793-8796.
- [106] I. SHİHUB, R. D. GOULD, S. GRAVANO, The effects of annealing on the AC electrical properties of cobalt phthalocyanine thin films, *Physica B, Condensed Matter*, 1996;222(1-3):136-142.
- [107] R. A. COLLİNS, A. KRİER, A. K. ABASS, Optical properties of lead phthalocyanine (PbPc) thin films, *Thin Solid Films*, 1993;229(1):113-118.
- [108] A.K. ABASS, R.A. COLLİNS, A. KRİER, The influence of oxygen on the electrical properties of monoclinic lead phthalocyanine, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1993;54(3):375-380.
- [109] R.D. GOULD, D.C. electrical measurements on evaporated thin films of copper phthalocyanine, *Thin Solid Films*, 1985;125(63).

- [110] N.M. AMAR, A.M. SALEH, R.D. GOULD, Influence of Temperature and Frequency on the Electrical parameters of thermally evaporated metal-free phthalocyanine H₂Pc thin films, *Applied Physics A*, 2003;76:77-82.
- [111] KUAN-CHENG CHIU, LIU-TING JUEY, CHIH-FENG SU, SHIOW-JING TANG, MING-NAN JONG, SHENG-SHIN WANG, JYH-SHYANG WANG, CHU-SHOU YANG, WU-CHING CHOU, Effects of source and substrate temperatures on the properties of ITO/CuPc/C60 heterostructure prepared by physical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth*, 2008;310(7-9):1734-1738.
- [112] I.K. EL ZAWAWI, A. ABDEL-MOEZ, F.S. TERRA, M. MOUNIR, Substrate temperature effect on the optical and electrical properties of antimony trisulfide thin films, *Thin Solid Films*, 1998;324:300-304.
- [113] G. YUAN, L.ZHU, Z. YE, Q. QIAN, B. ZHAO, R. FAN, Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of Al-N co-doped ZnO thin films, *Thin Solid Films*, 2005;484:420-425.
- [114] Y.L. LEE, W.C. TSAI, J.R. MAA, Effects of substrate temperature on the film characteristics and gas-sensing properties of copper phthalocyanine films, *Applied Surface Science*, 2001;173:352-361.
- [115] F. GUTMANN; L.E. LYONS, *Organic semiconductors*, 1967; 425-427
- [116] TANJU CEYHAN, AHMET ALTINDAL, MEHMET K. ERBİL, OZER BEKAROĞLU, Synthesis, characterization, conduction and gas sensing properties of novel multinuclear metallo phthalocyanines (Zn, Co) with alkylthio substituents, *Polyhedron*, 2006;25:737-746.
- [117] R. SATHYAMOORTHYA, S. SENTHILARASUA, S. LALITHAA, A. SUBBARAYANA, K. NATARAJANA, XAVIER MATHEW, Electrical conduction properties of flash evaporated ZincPhthalocyanine (ZnPc) thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004;82:169-177.
- [118] A.O. ABU-HILAL; A.M. SALEH; R.D. GOULD, Effect of electrode material on AC electrical conductivity of organic zinc phthalocyanine semiconducting thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 2005;94:165-171.
- [119] H.M. ZEYADA; M.M. EL-NAHASS, Electrical properties and dielectric relaxation of thermally evaporated zinc phthalocyanine thin films, *Applied Surface Science*, 2008;254:1852-1858.
- [120] CANLICA, M.; ALTINDAL A.; ÖZKAYA, A.R.; SALIH, B.; BEKAROĞLU, Ö.; Synthesis, characterization, and electrochemical, and electrical measurements of novel 4,40-isopropylidendioxydiphenyl bridged bis and cofacial bis-metallophthalocyanines(Zn,Co), *Polyhedron*, 2008;27:1883-1890.

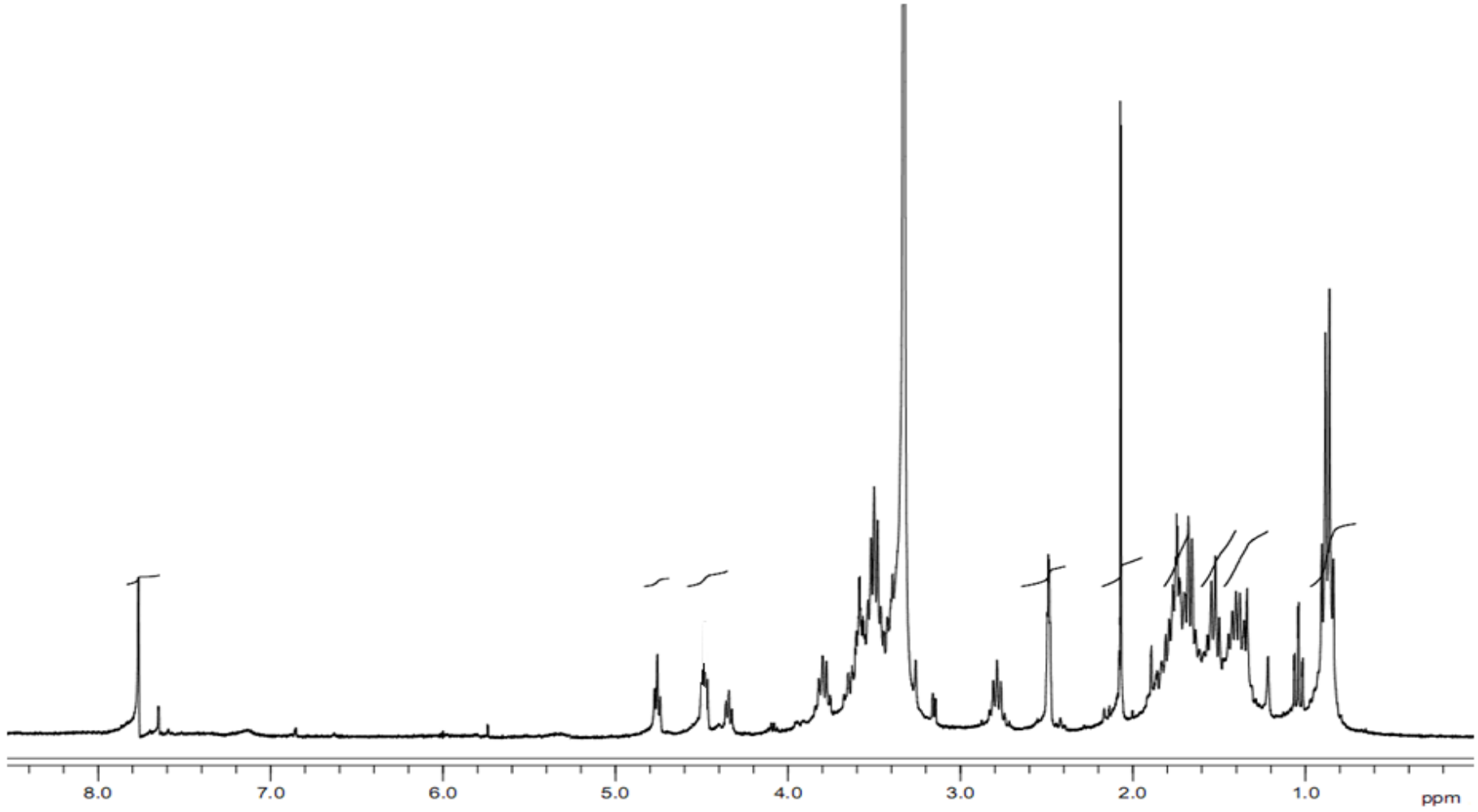
- [121] F. YAKUPHANOGLU, M. KANDAZ, M.N. YARAŞIR, F.B. SENKAL, Determination of the interface state density of the In/p-Si Schottky diode by conductance and capacitance–frequency characteristics, *Physica B*, 2007;393:235–238.
- [122] S. I. SHIHUB, GOULD R.D., Frequency dependence of electronic conduction parameters in evaporated thin films of cobalt 62 phthalocyanine, *Thin Solid Films*, 1995;254(1-2):187-193.
- [123] R.D. Gould; N.A. Ibrahim.; The electrical response of evaporated cobalt phthalocyanine thin films on exposure to NO₂, *Thin Solid Films*, 2001, 398–399, 432–437.
- [124] N.F. MOTT; A. DAVIS, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Calerondon Press, Second Edition, 1979.
- [125] A.B.P LEVER, E.R. MİLAEVA, G.SPEİER IN C.C. LEZNOFF, A.B.P. LEVER (EDS.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, New York, 1993;3:1-69.
- [126] A.R. ÖZKAYA, E. HAMURYUDAN, Z.A. BAYIR, Ö. BEKAROĞLU, *J. Porphy. Phthalocya.*, 2000; 4:689-697.
- [127] M. KANDAZ, A.R. ÖZKAYA, Ö. BEKAROĞLU, *Monats. Chem.* 2001;132:1013-1022.
- [128] M. Özer, A. Altındal, A. R. Özkaya, M. Bulut, Ö. Bekaroğlu, *Synth. Met.* 2005;155:222.
- [129] D. KULAÇ, M. BULUT, A. ALTINDAL, A.R. ÖZKAYA, B. SALİH, Ö. BEKAROĞLU, *Polyhedron* 26 (2007) 5432-5440.
- [130] W.A. NEVIN, M. R. HEMPSTEAD, W. LIU, C. C. LEZNOFF, A. B. P. LEVER, *Inorg. Chem.*, 1987;26:570-577.
- [131] M.J. STILLMAN, T. NYOKONG IN C.C. LEZNOFF, A.B.P. LEVER (EDS.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, New York, 3, 1993.
- [132] K.J. BALKUS, G.A. GABRİCLOV, S.I. BELL, F. BEDİOUİ, L. ROUE, J. DEEVYNCK, *Inorg. Chem.* 1994;33:67-72.
- [133] J. OBİRAİ, T. NYOKONG, *Electrochim. Acta*, 2005;50:3296-3304.
- [134] C.C. LEZNOFF, L.S. BLACK, A. HİEBERT, P.W. CAUSEY, D. CHRISTENDANT. A.B.P., *Lever, Inorg. Chim. Acta* 2006;359:2690-2699.

- [135] B. AGBOOLA, K.I. OZOEMENA, P. WESTBROEK, T. NYOKONG, *Electrochim. Acta*, 2007(52):2520-2526.
- [136] G. MBAMBISA, P. TAU, E. ANTUNES, T. NYOKONG, *Polyhedron*, 2007; 26:5355-5364.
- [137] N. NOMBONA, P. TAU, N. SEHLOTHO, T. NYOKONG, *Electrochim. Acta* 2008;53:3139-3148.
- [138] N. SEHLOTHO, M. DURMUŞ, V. AHSEN, T. NYOKONG, *Inorg. Chem. Commun.* 2008;11:479-483.
- [139] C.L. LIN, C. LEE, K. HO, *J. Electroanal. Chem.* 2002;524:81-89.
- [140] M. KANDAZ, A. KOCA, *Polyhedron*, 2009;28:2933-2942
- [141] A.B.P. LEVER, J.P. WILSHIRE, S.K. QUAN, *Inorg. Chem.* 1981;20:761-768.

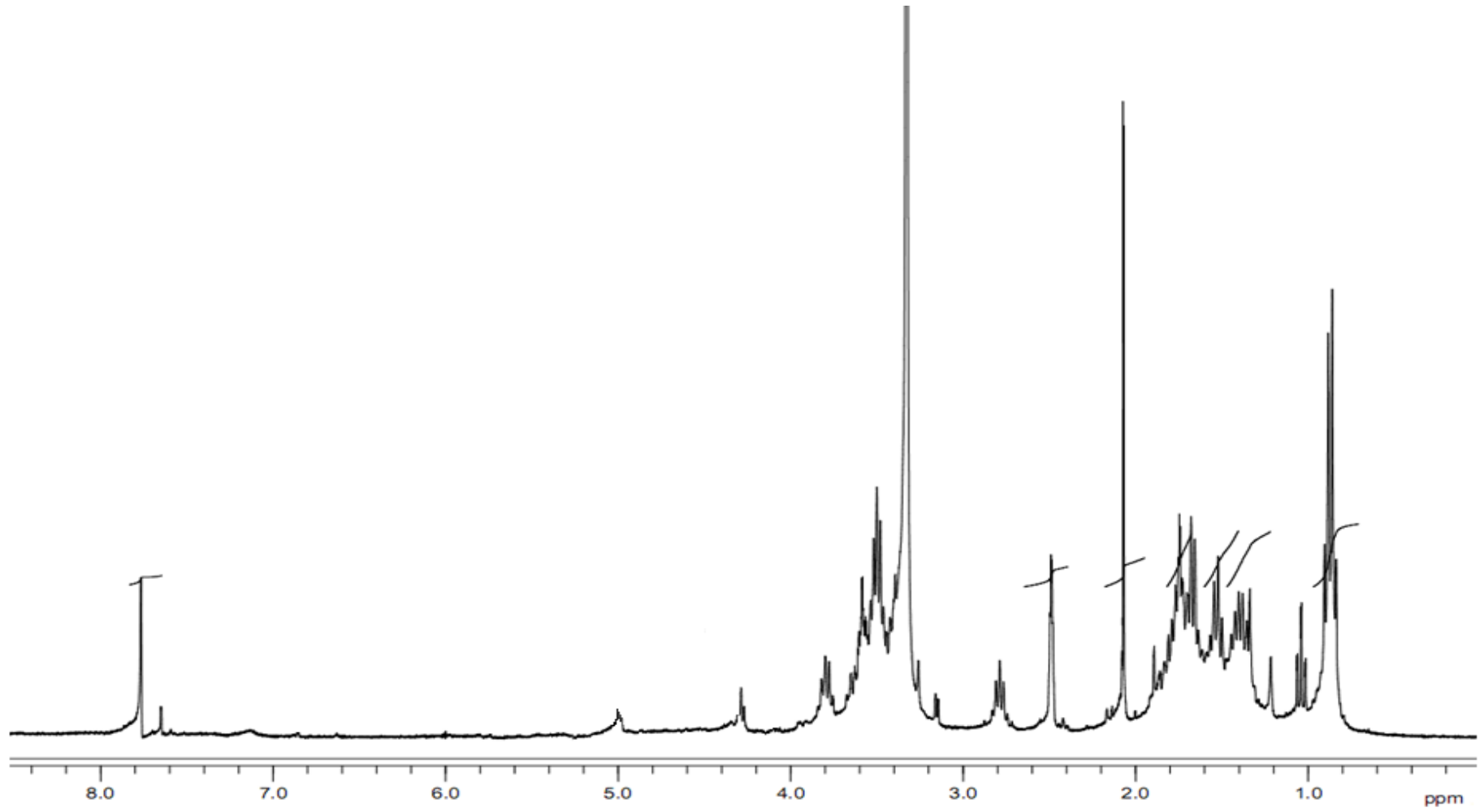
EKLER



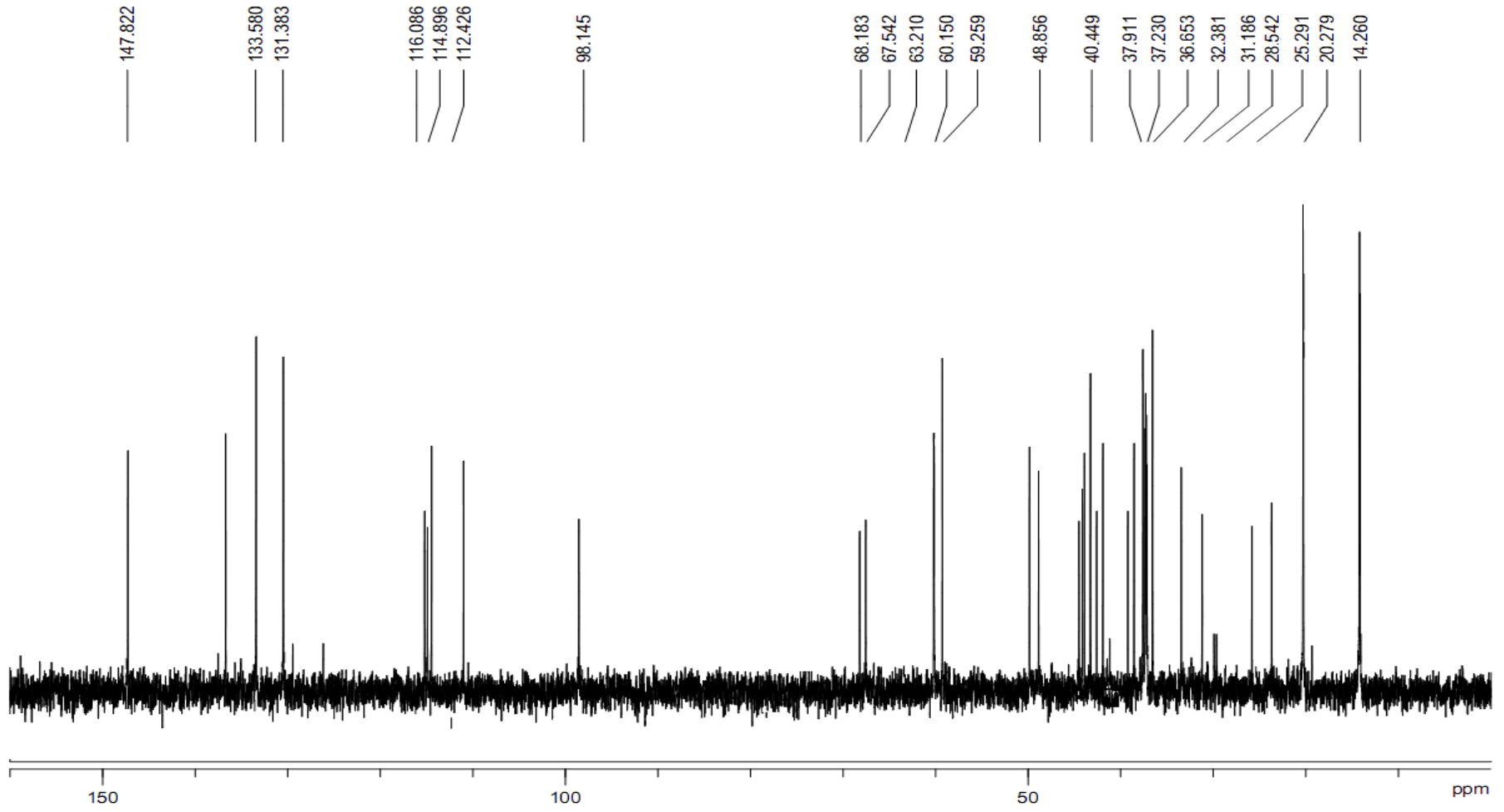
Şekil A.1. 4,5-bis(1-hidroksiheksan-3-yliyo)ftalonitril maddesinin FT-IR spektrumu



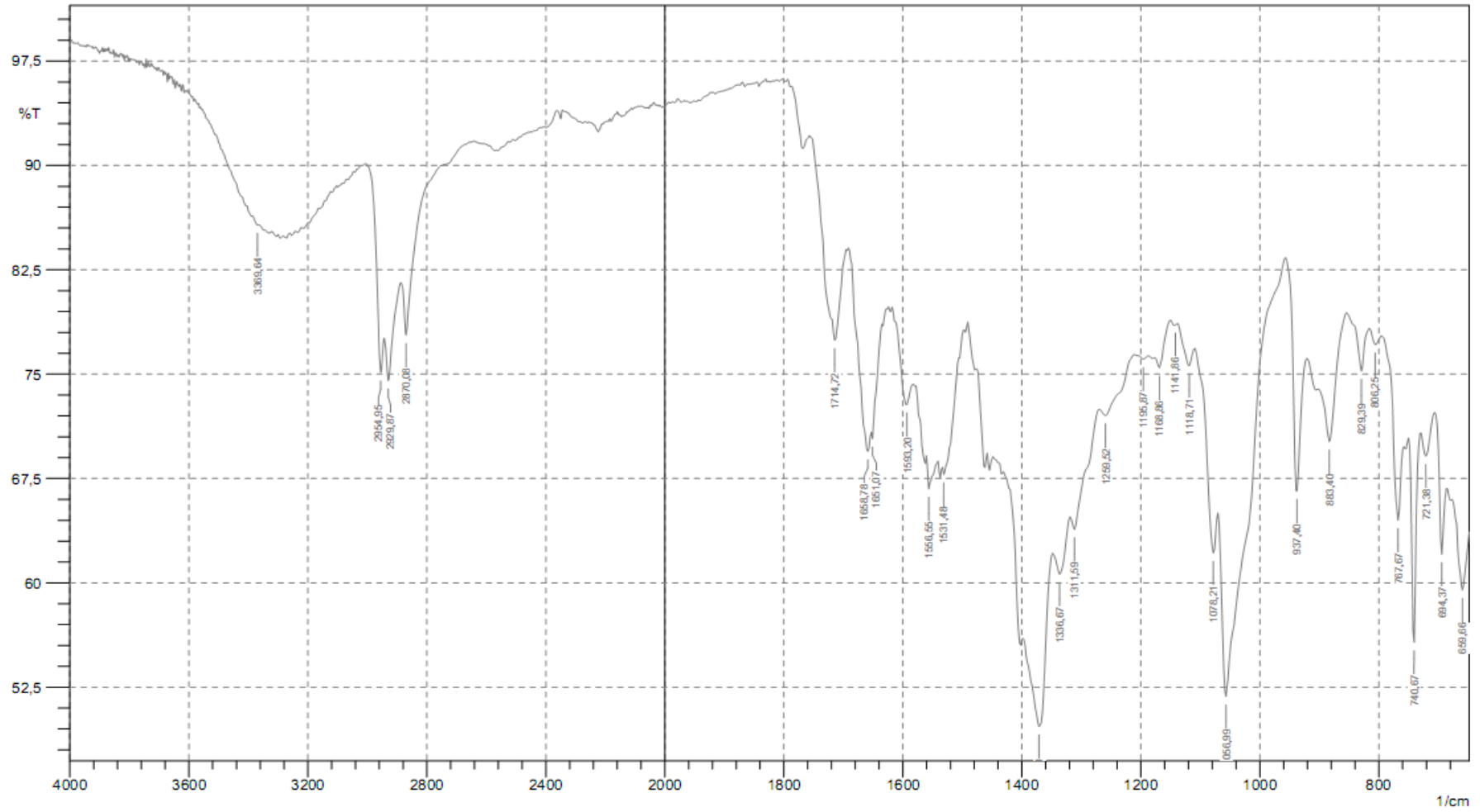
Şekil A.2. 4,5-bis(1-hidroksiheksan-3-yiltiyo)ftalonitril maddesinin ^1H - NMR spektrumu



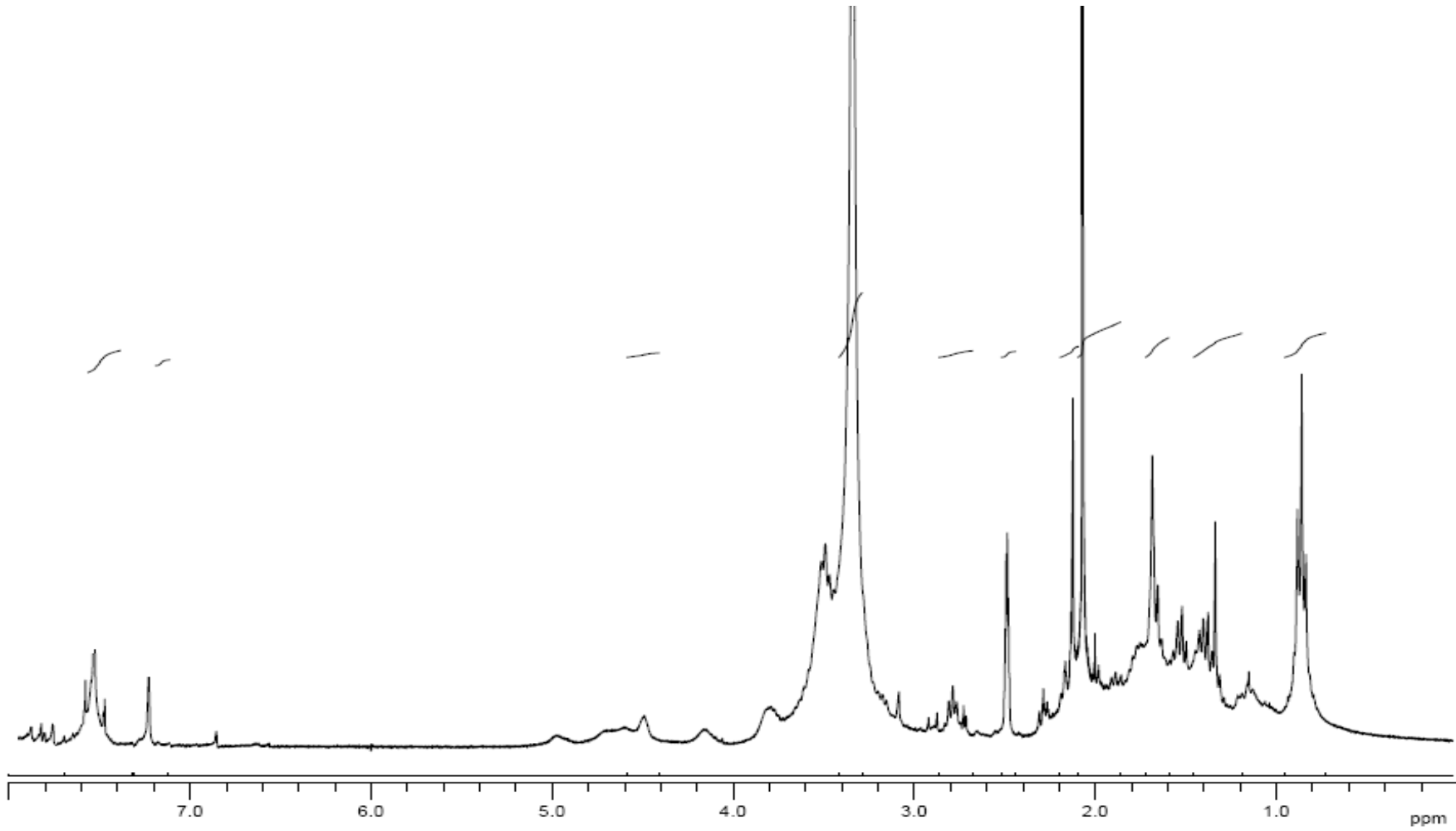
Şekil A.3. 4,5-bis(1-hidroksiheksan-3-yilitiyo)ftalonitril maddesinin ^1H - NMR + D_2O spektrumu



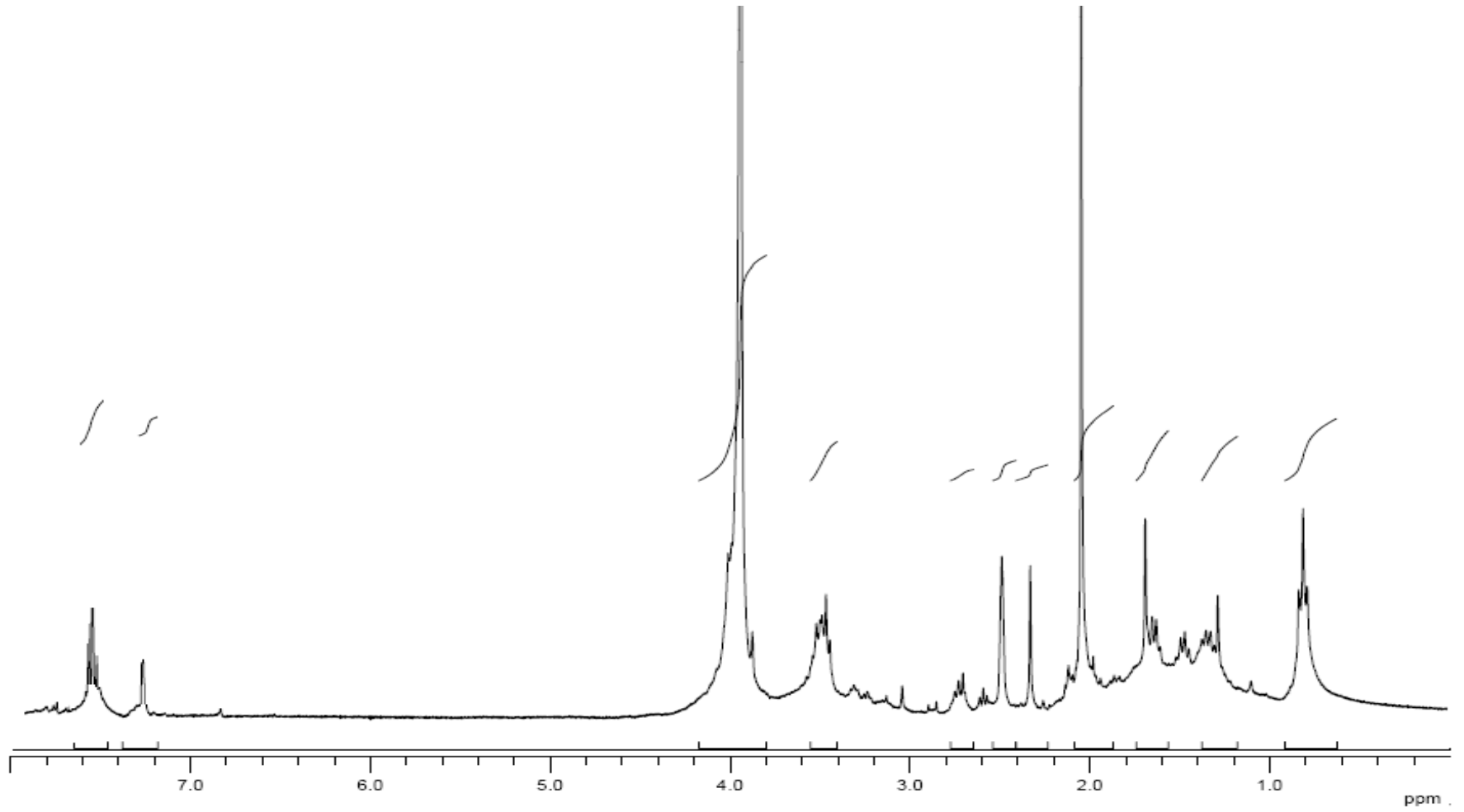
Şekil A.4. 4,5-bis(1-hidroksiheksan-3-yiltili)ftalonitril maddesinin ^{13}C - NMR spektrumu



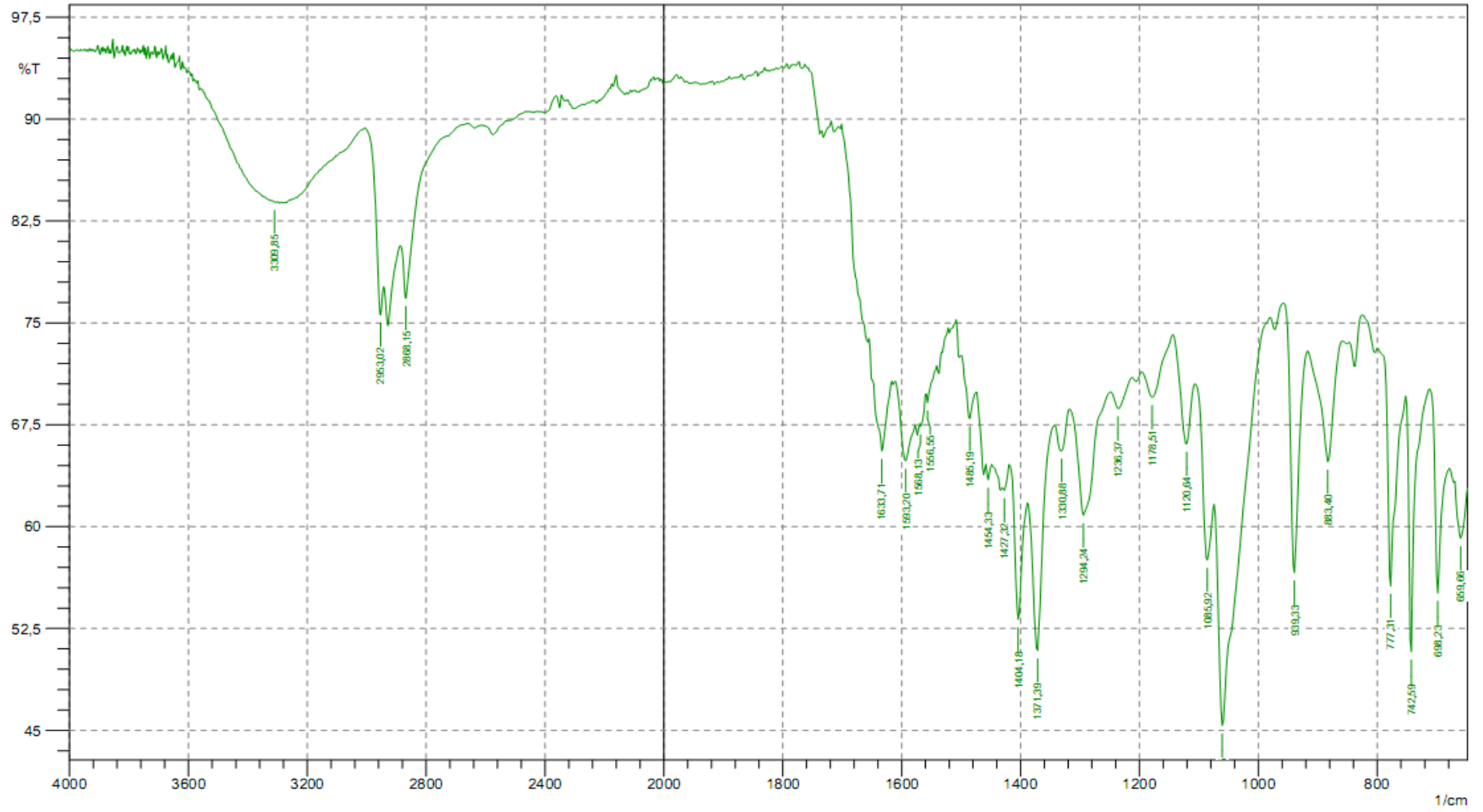
Şekil A.5. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis(1-hidroksiheksan-3-yiltiyo)-ftalosiyaninato kurşun (II) maddesinin FT-IR spektrumu



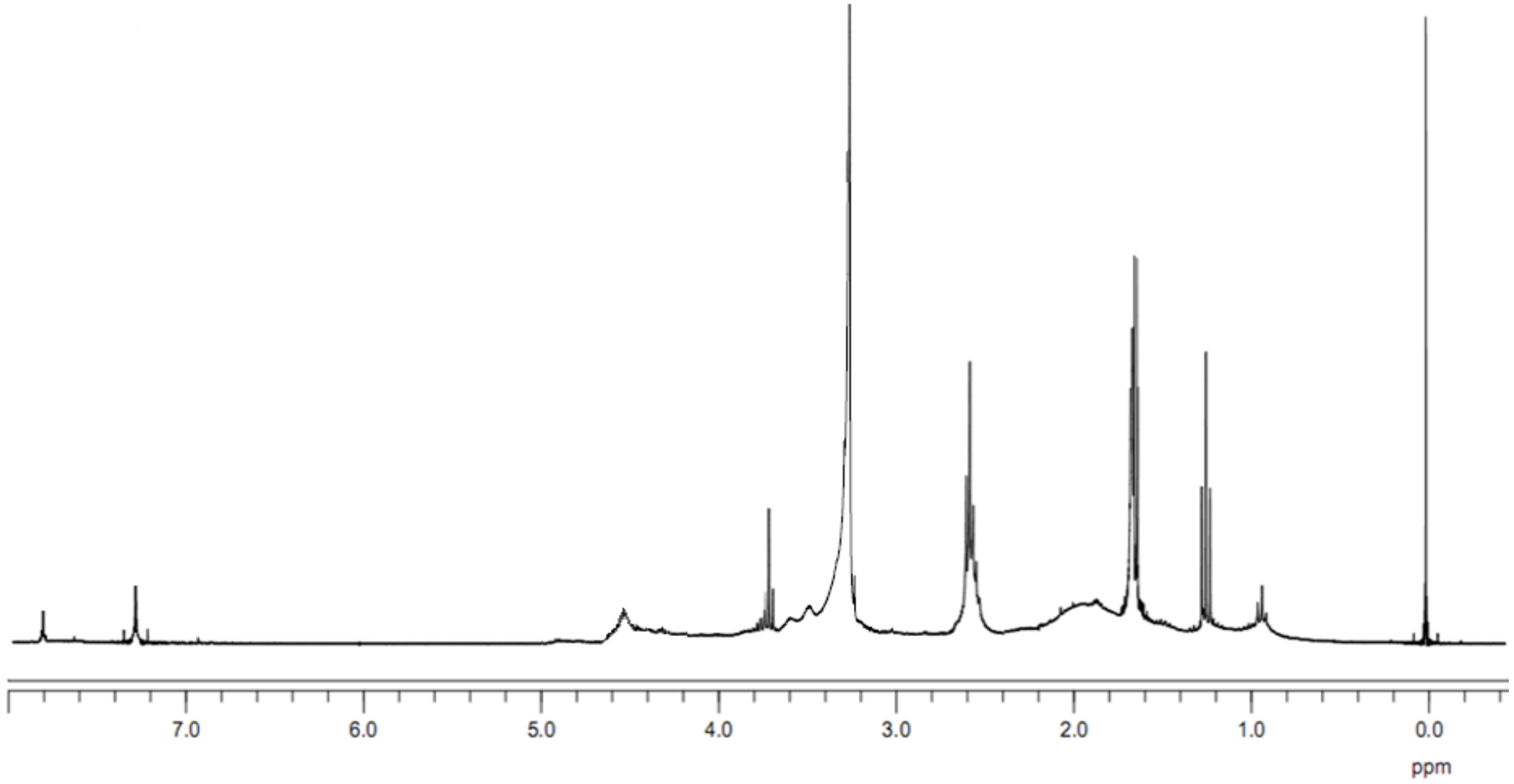
Şekil A.6. 2,3,7,8,12,13,17,18-*oktakis*{1-hidroksiheksan-3-yiltiyö}-ftalosiyaninato kurşun (II) maddesinin ¹H-NMR spektrumu



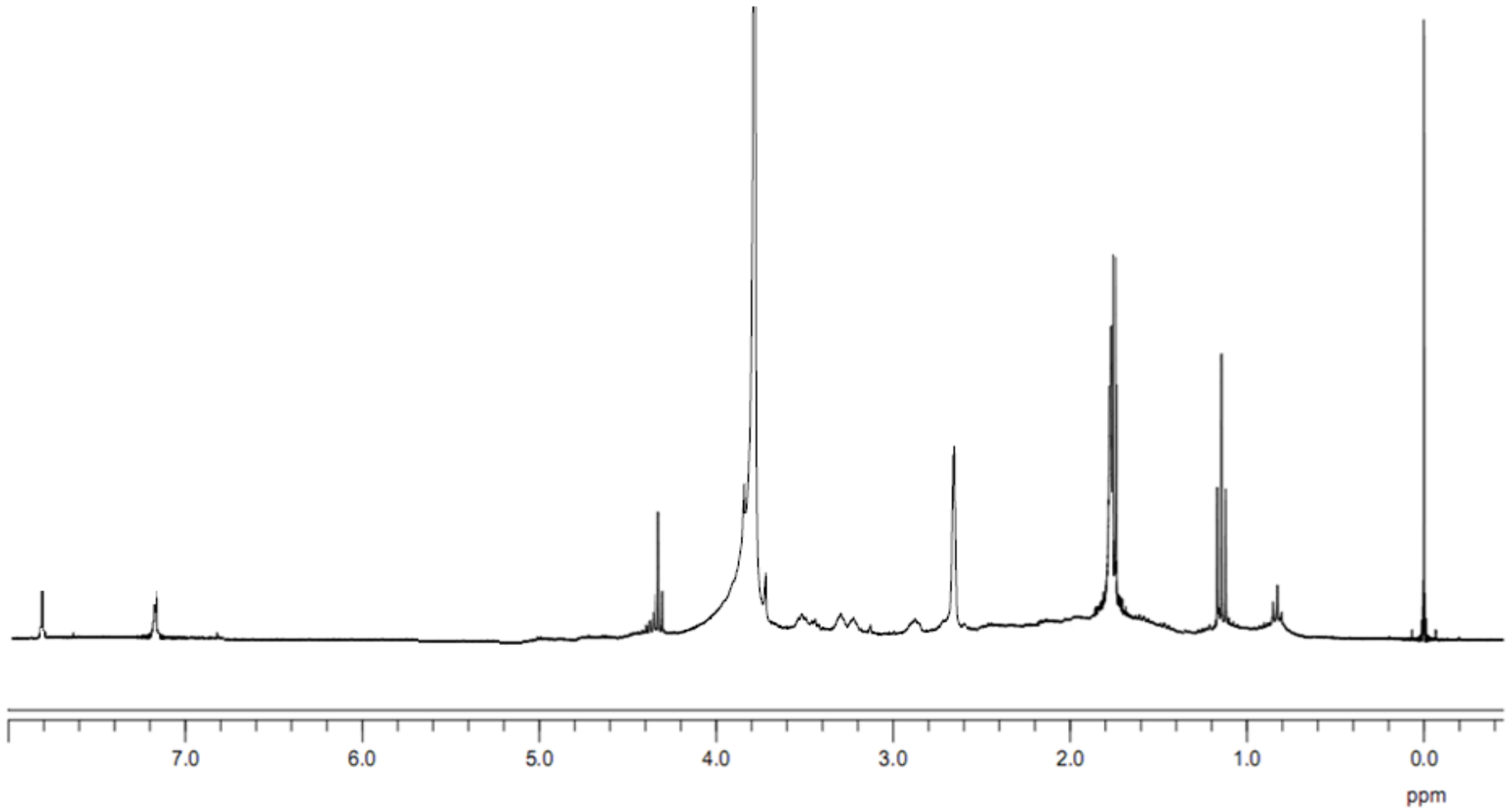
Şekil A.7. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroxiheksan-3-yil}ftalosiyaninato kurşun (II) maddesinin $^1\text{H-NMR} + \text{D}_2\text{O}$ spektrumu



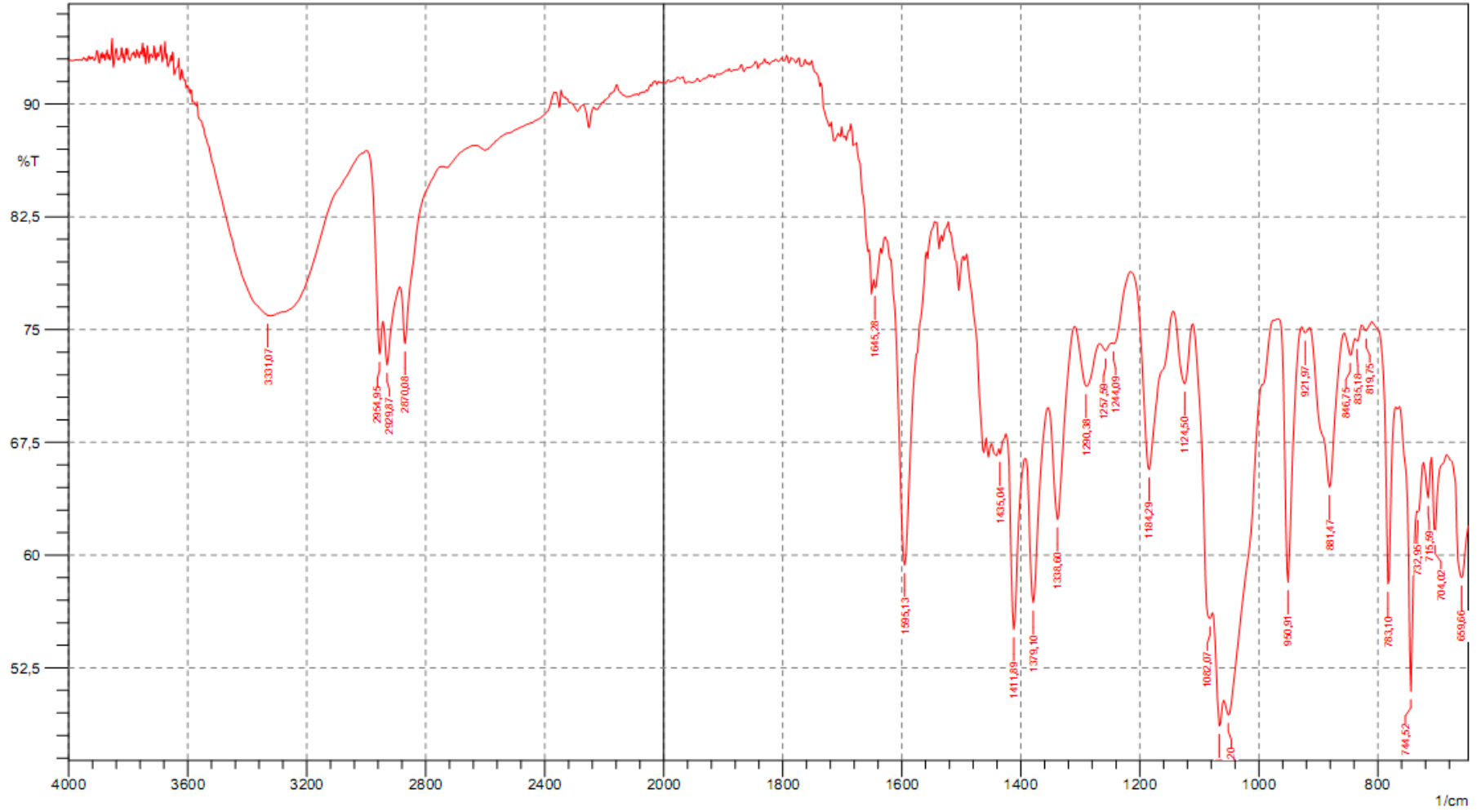
Şekil A.8. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksiheksan-3-yilityo)-ftalosiyanimato çinko (II) maddesinin FT-IR spektrumu



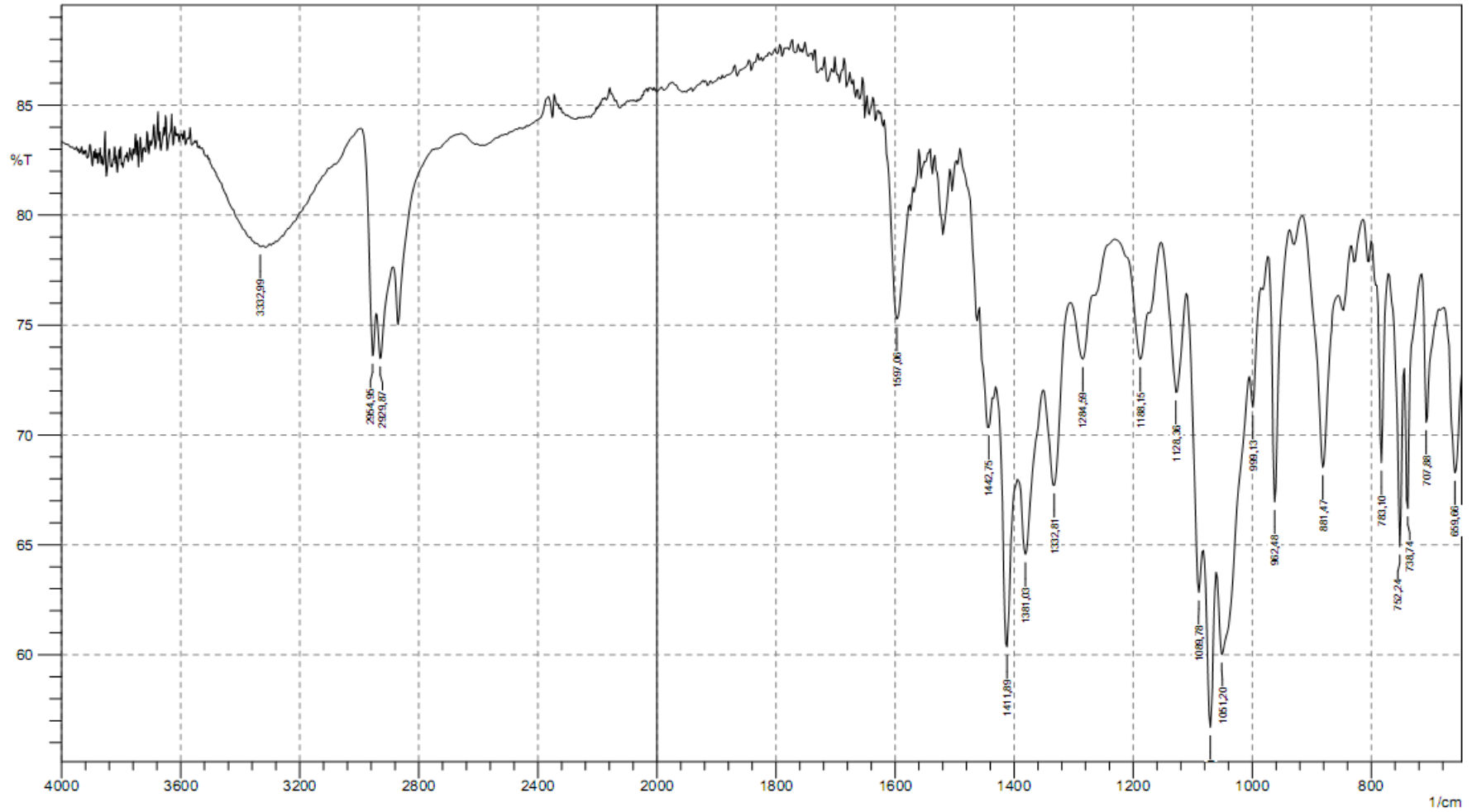
Şekil A.9. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksiheksan-3-yiltiyo}-ftalosiyaninato çinko (II) maddesinin ¹H-NMR spektrumu



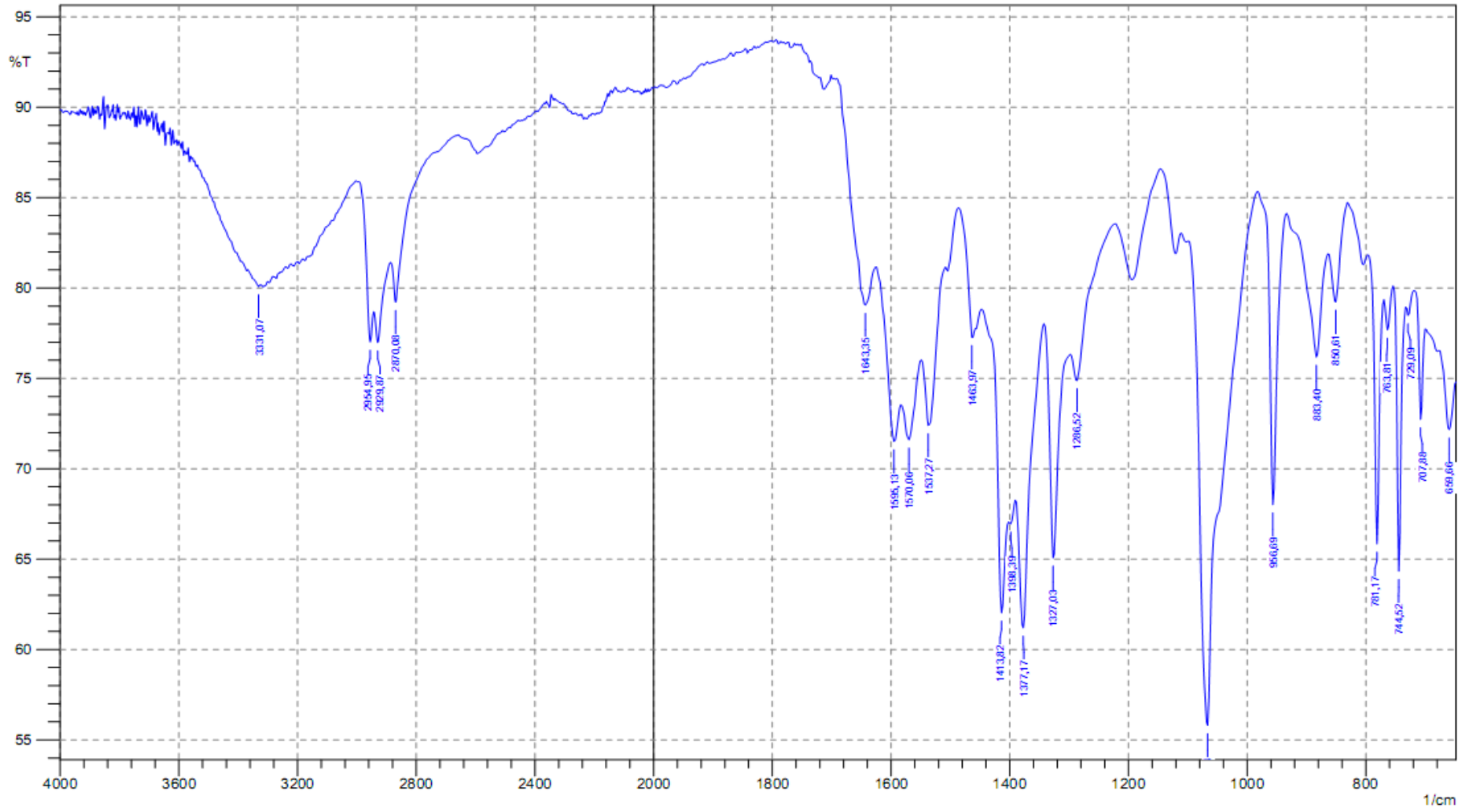
Şekil A.10. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksiheksan-3-yiltiyo}-ftalosiyanimato çinko (II) maddesinin $^1\text{H-NMR} + \text{D}_2\text{O}$ spektrumu



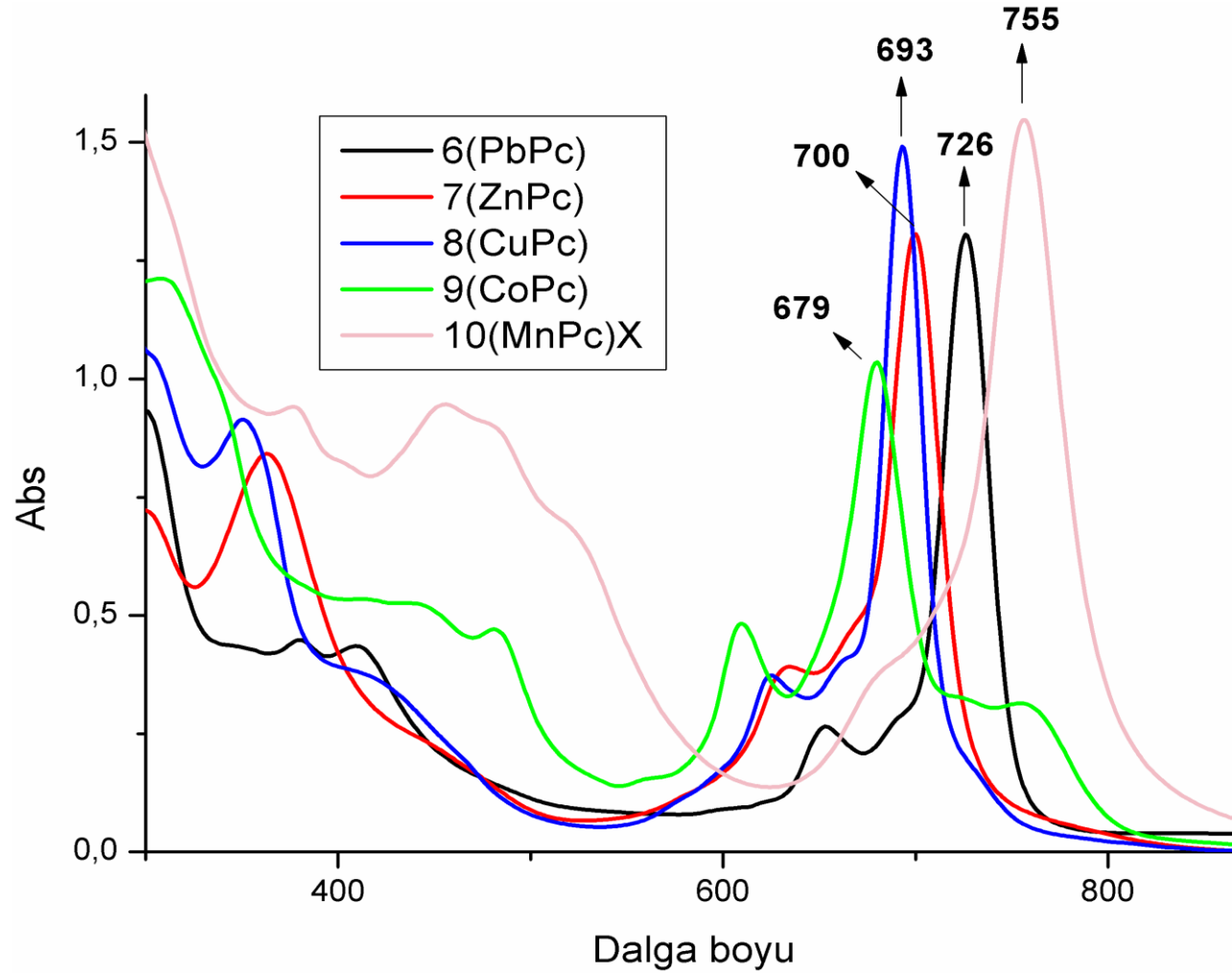
Şekil A.11. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksiheksan-3-yiltiyo)-ftalosiyaninato bakır (II) maddesinin FT-IR spektrumu



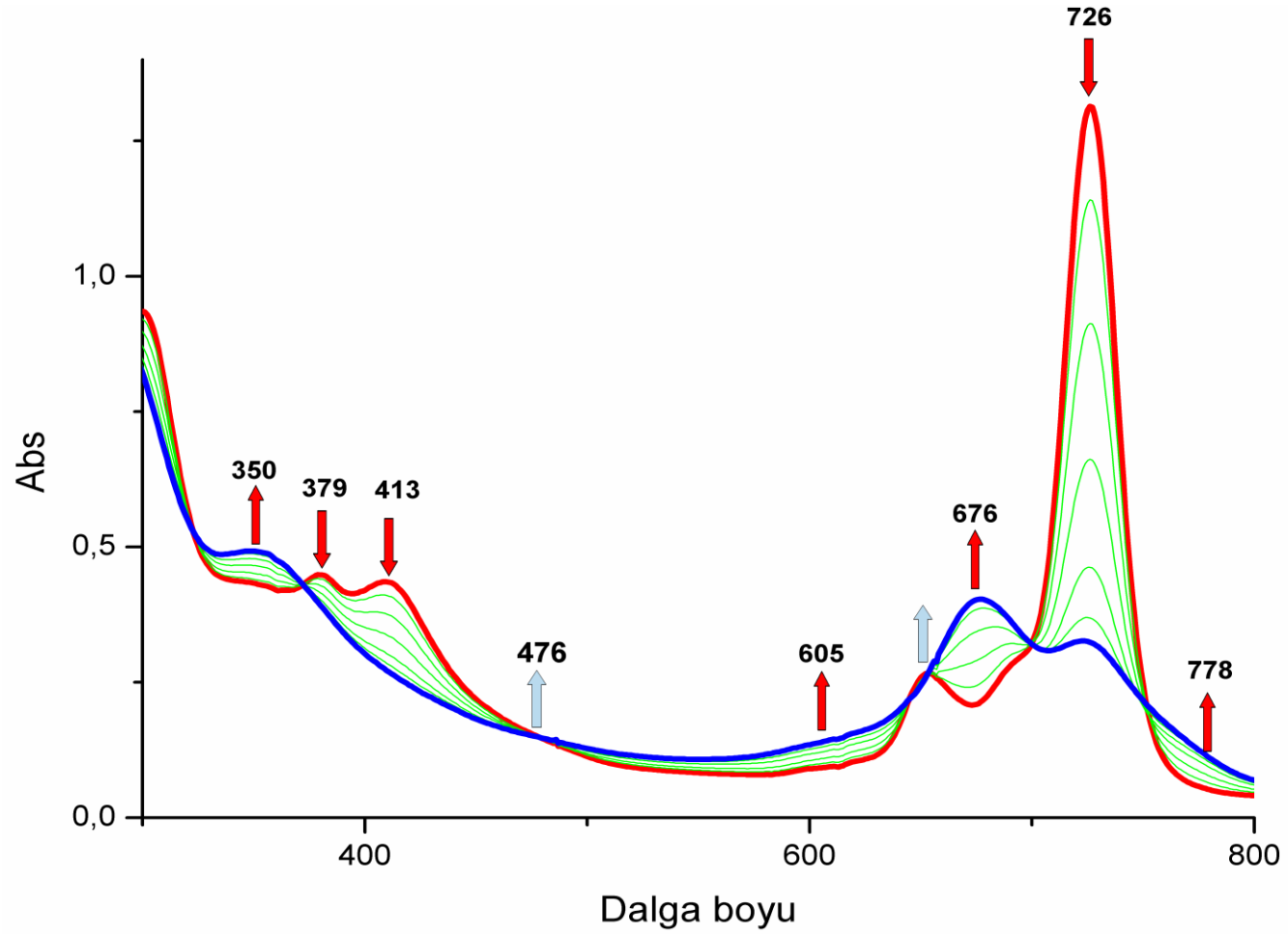
Şekil A.12. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksiheksan-3-yiltiyo)-ftalosiyaninato kobalt(II) maddesinin FT-IR spektrumu



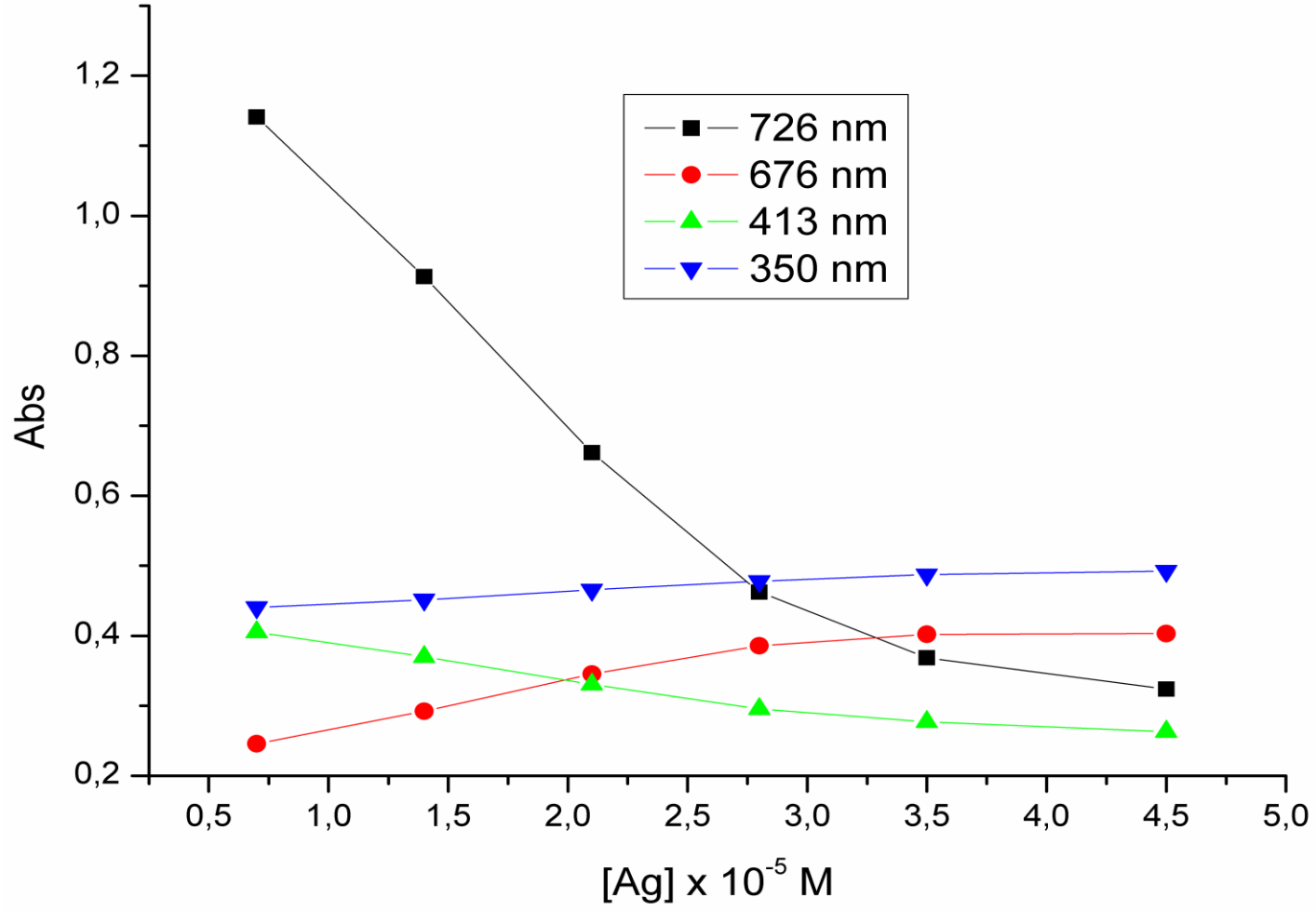
Şekil A.13. 2,3,7,8,12,13,17,18-*oktakis*{1-hidroxiheksan-3-yilityo}-ftalosiyaninato mangan(III) maddesinin FT-IR spektrumu



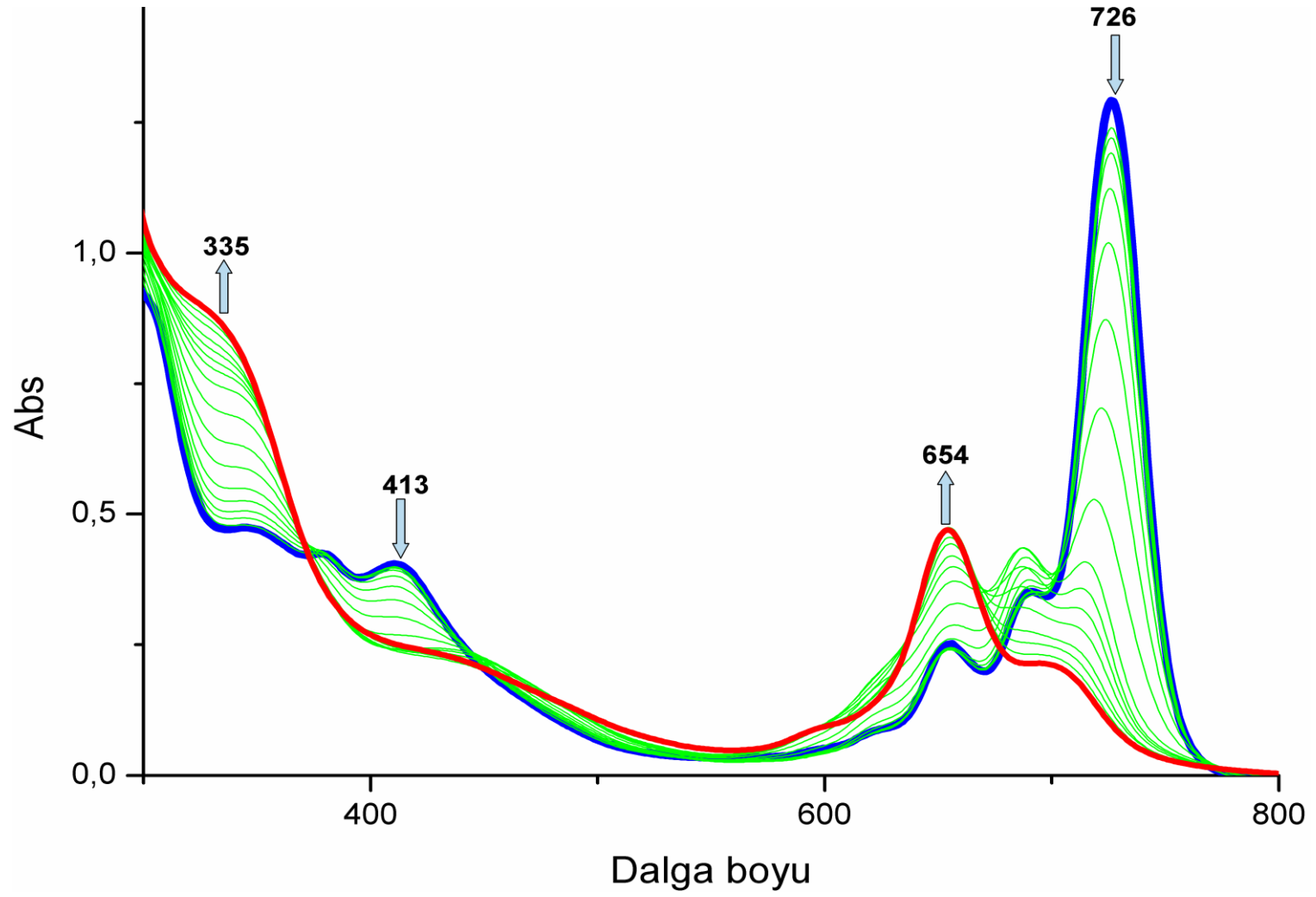
Şekil A.14. 6-10 maddelerinin UV-Vis spektrumları



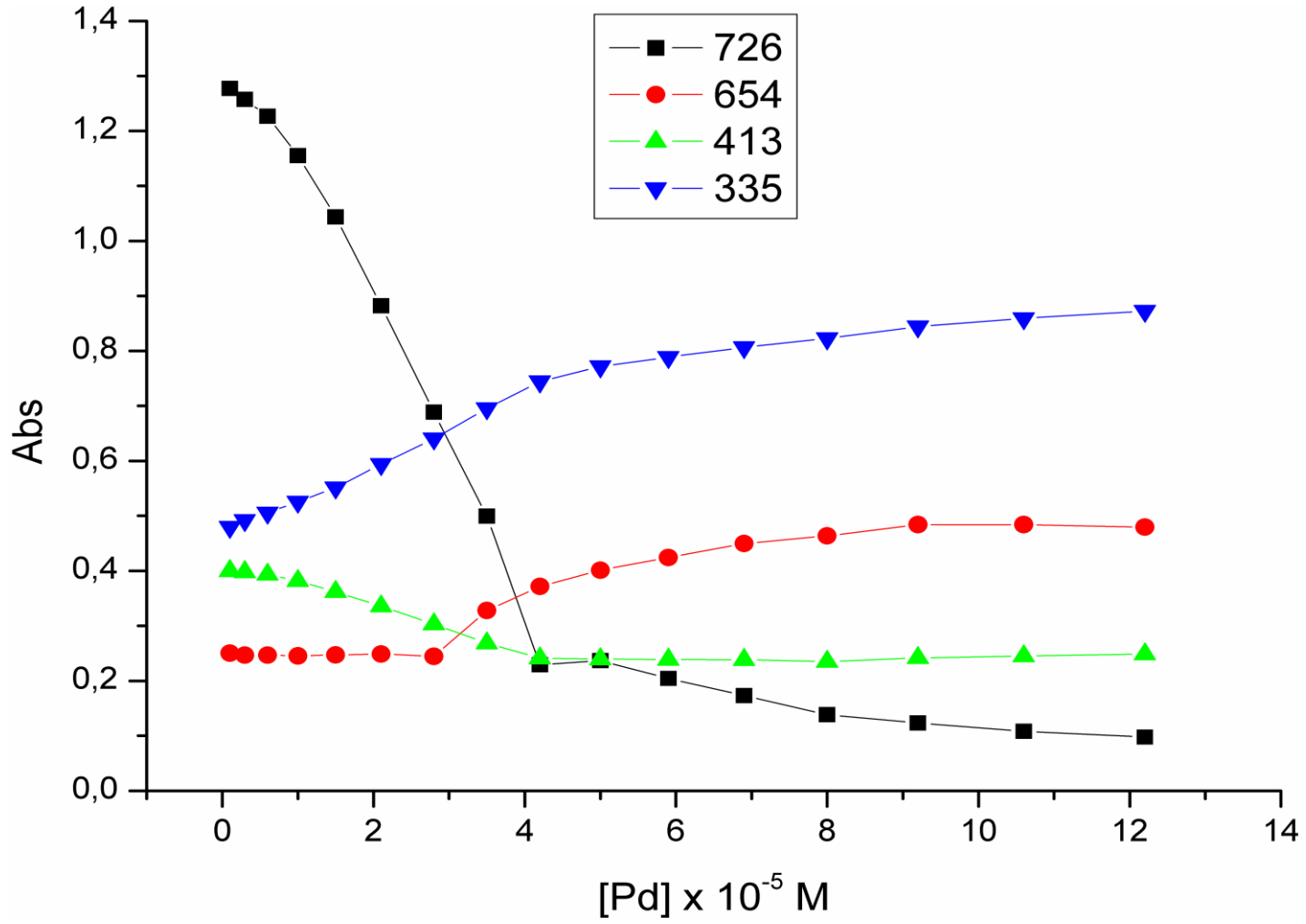
Şekil A.15. 6 maddesinin AgNO_3 ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu



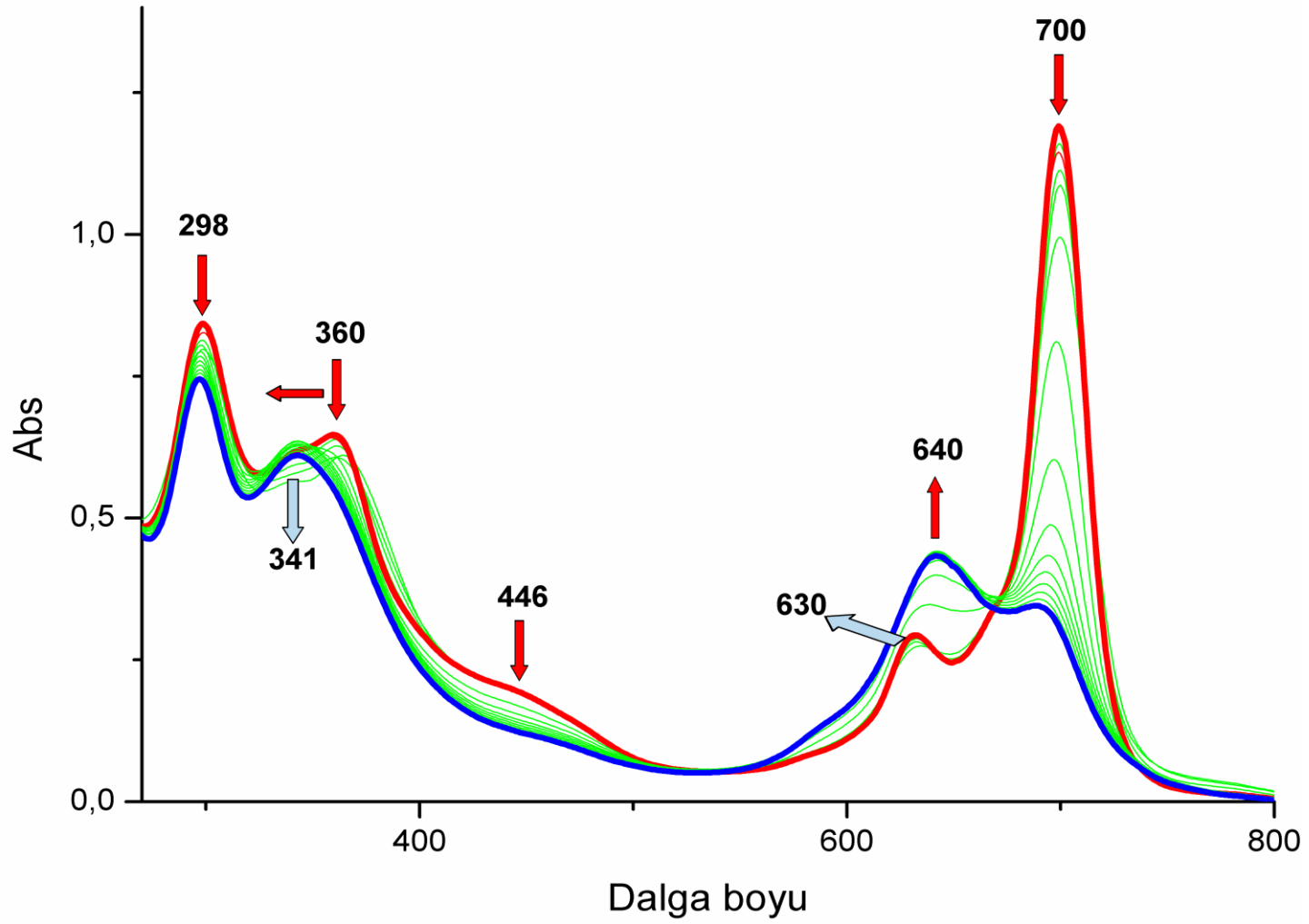
Şekil A.16. 6 maddesinin $AgNO_3$ ile titrasyonu sırasında dalga boylarının Ag^+ derişimi ile değişimleri



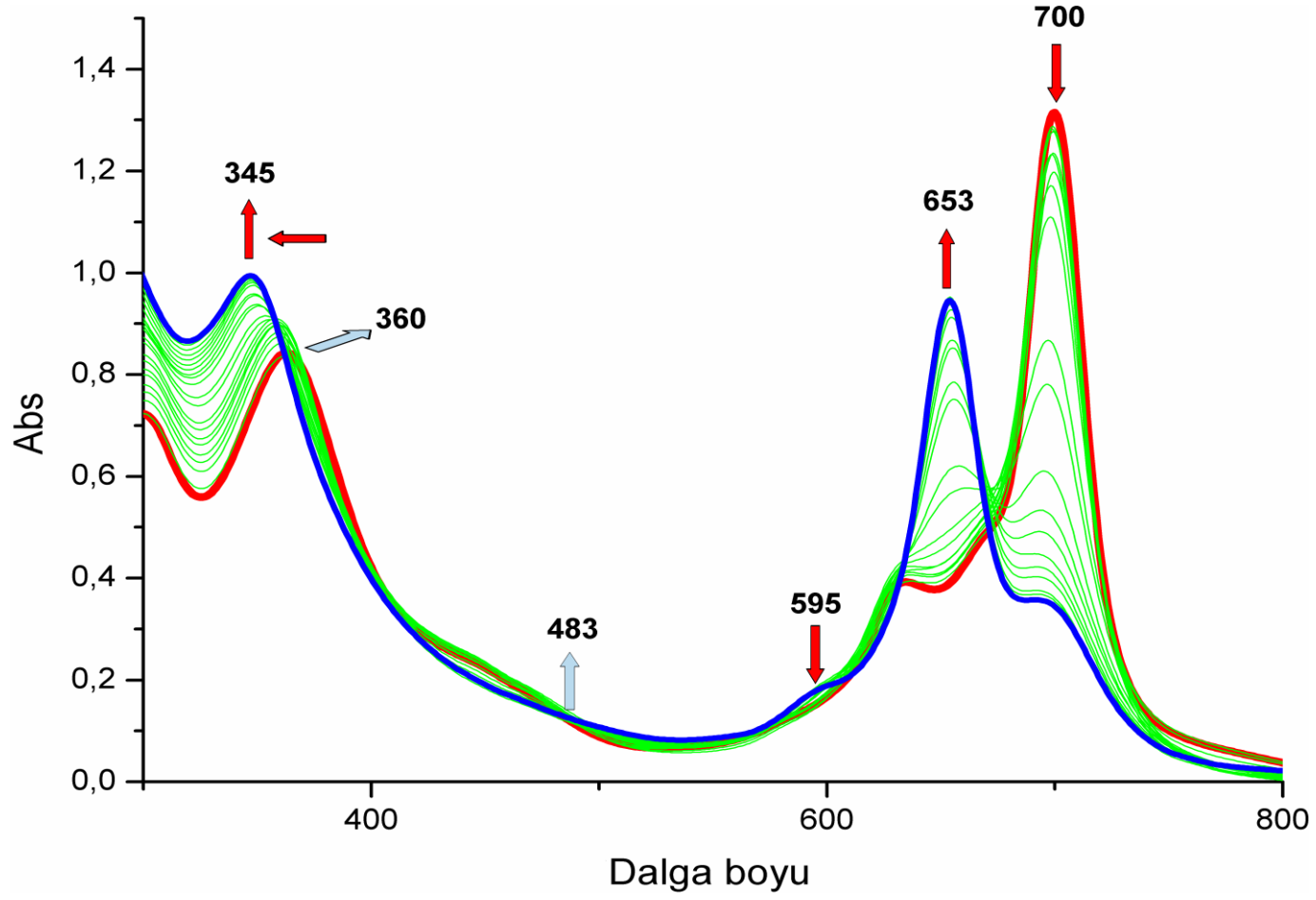
Şekil A.17. 6 maddesinin PdCl₂ ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu



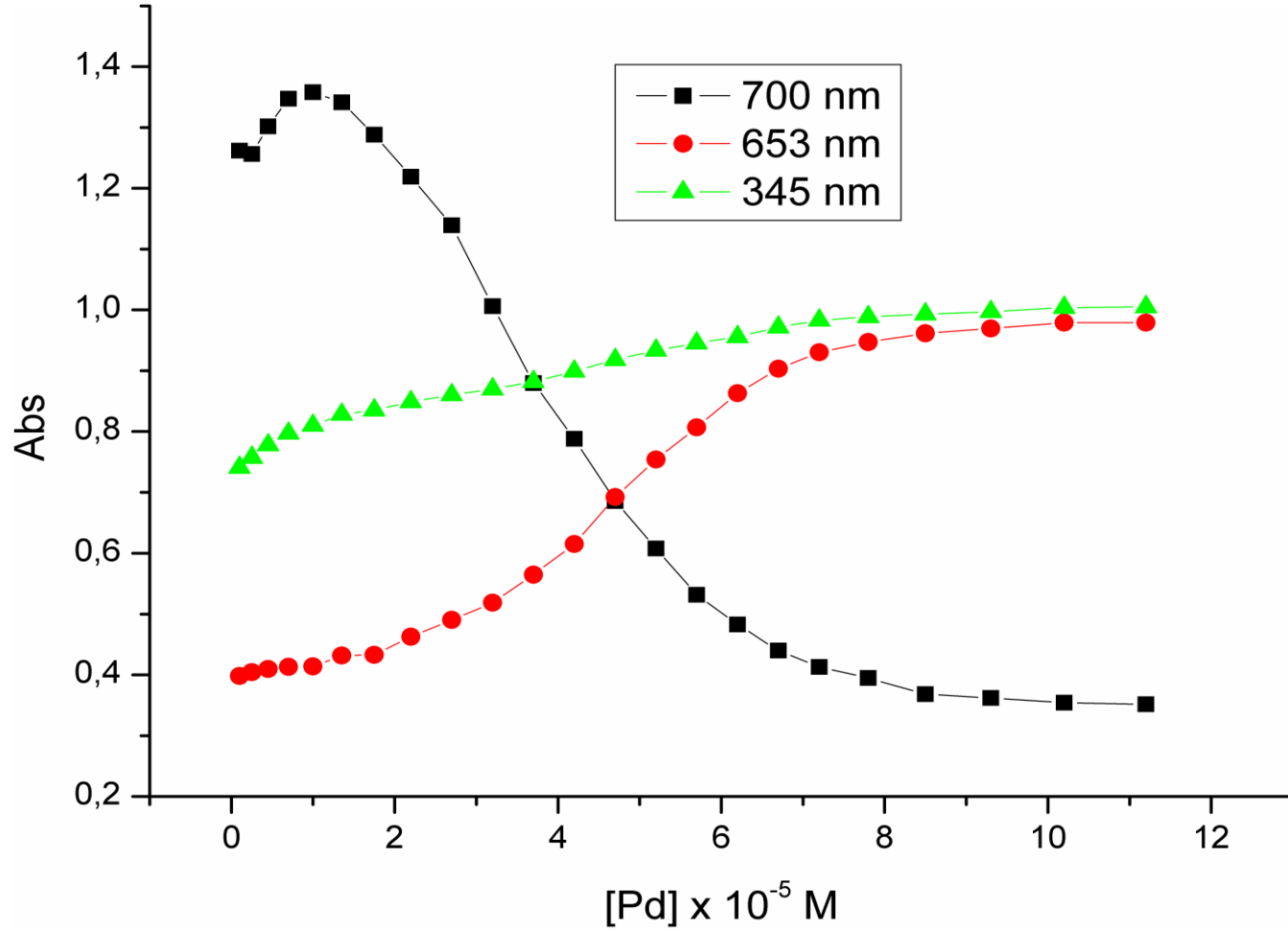
Şekil A.18. 6 maddesinin PdCl₂ ile titrasyonu sırasında dalga boylarının Pd²⁺ derişimi ile değişimleri



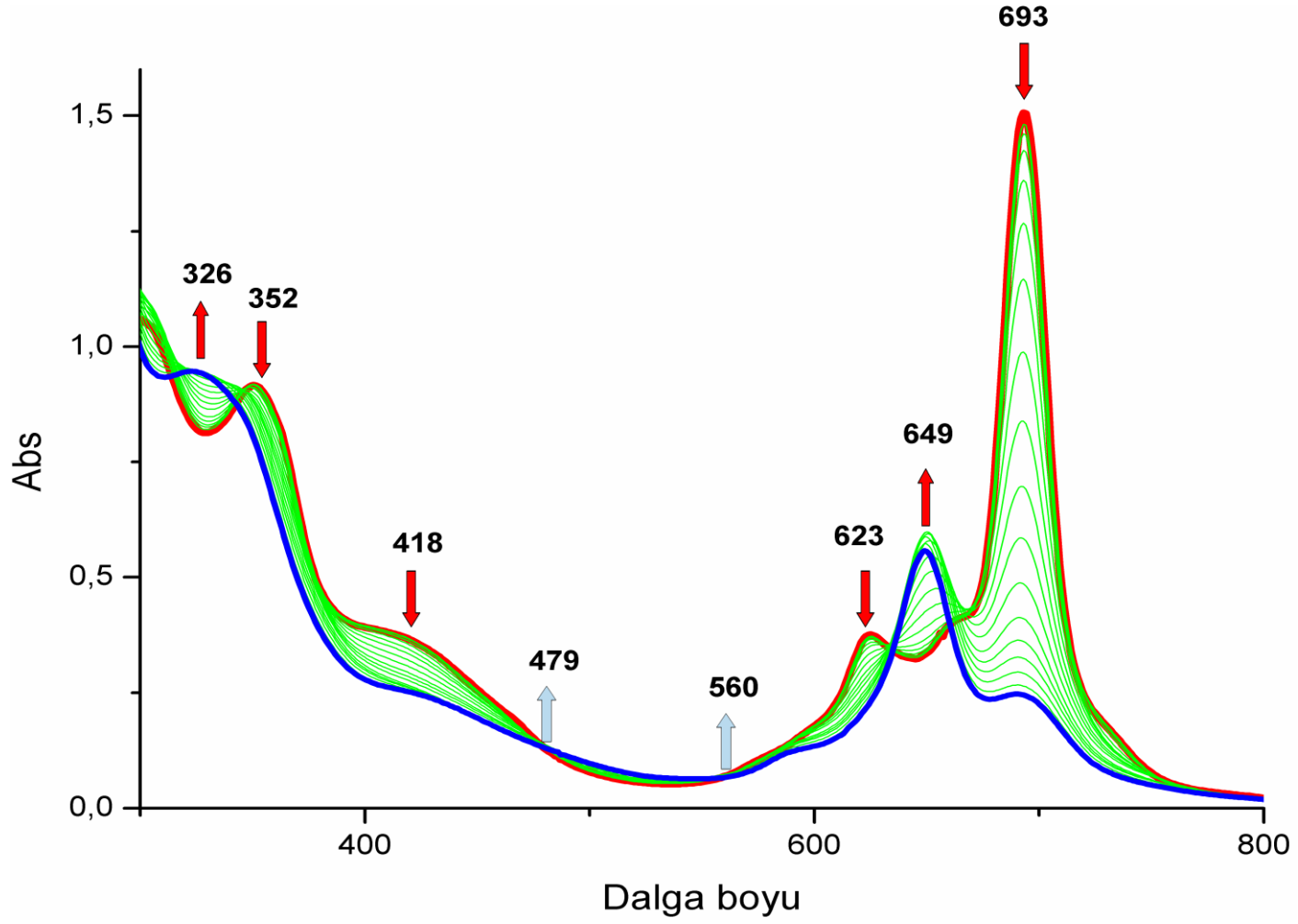
Şekil A.19. 7maddesinin AgNO_3 ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu



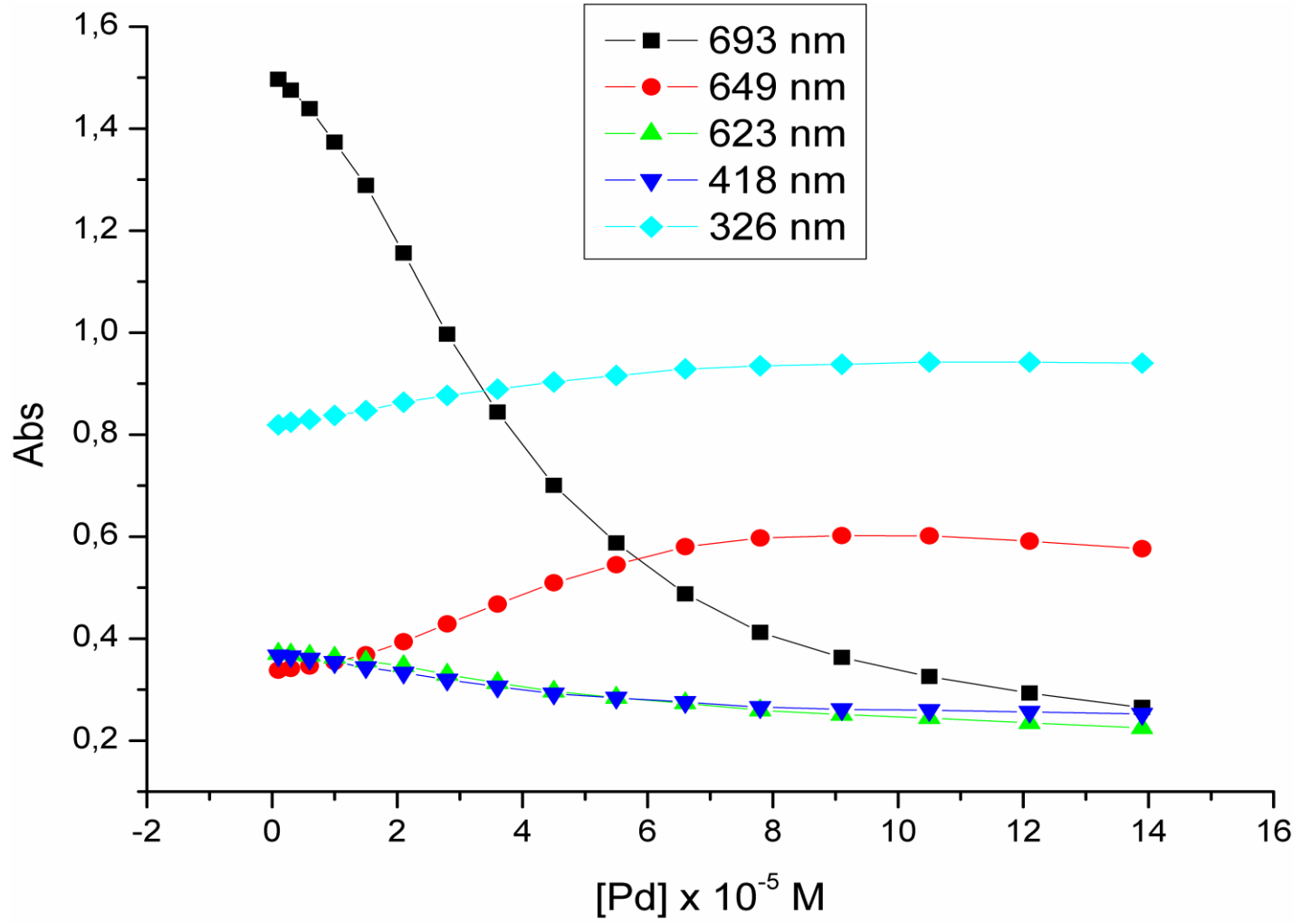
Şekil A.20. 7 maddesinin PdCl_2 ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu



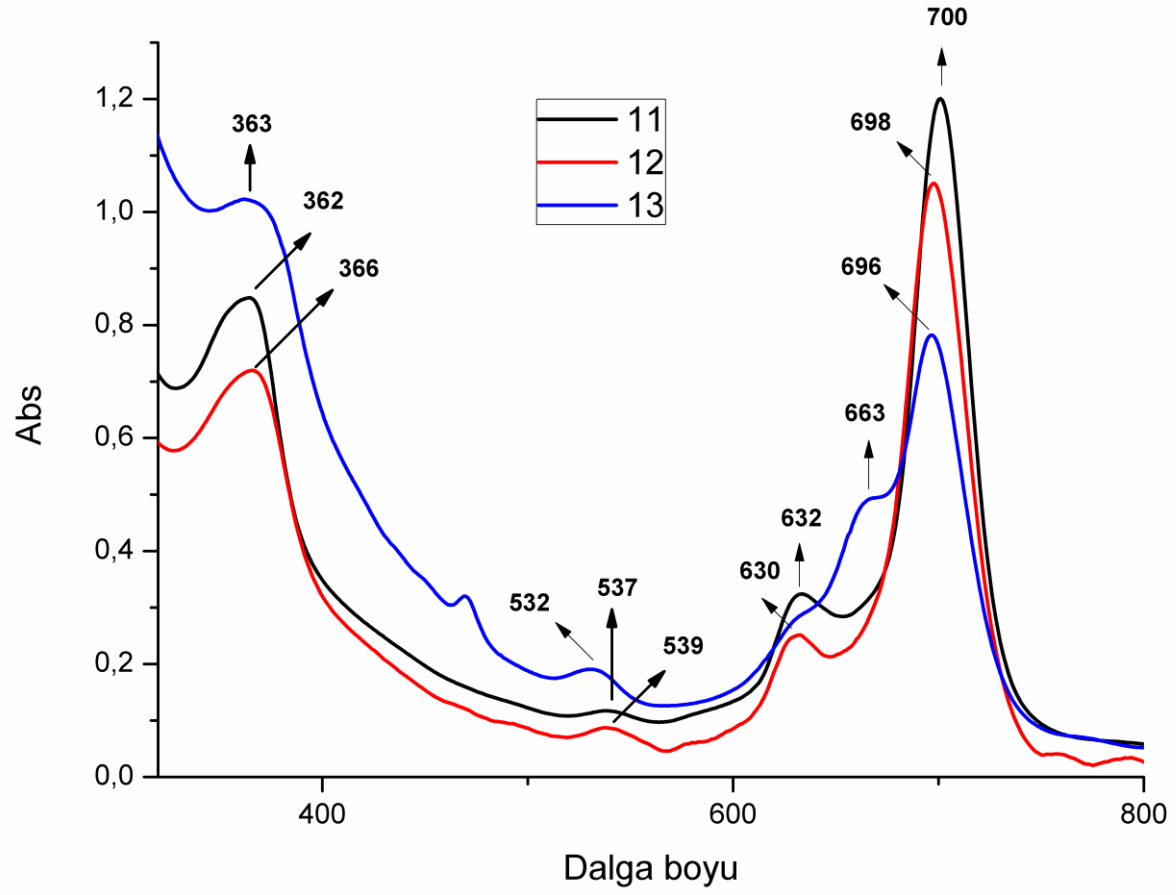
Şekil A.21. 7 maddesinin PdCl₂ ile titrasyonu sırasında dalga boylarının Pd²⁺ derişimi ile değişimleri



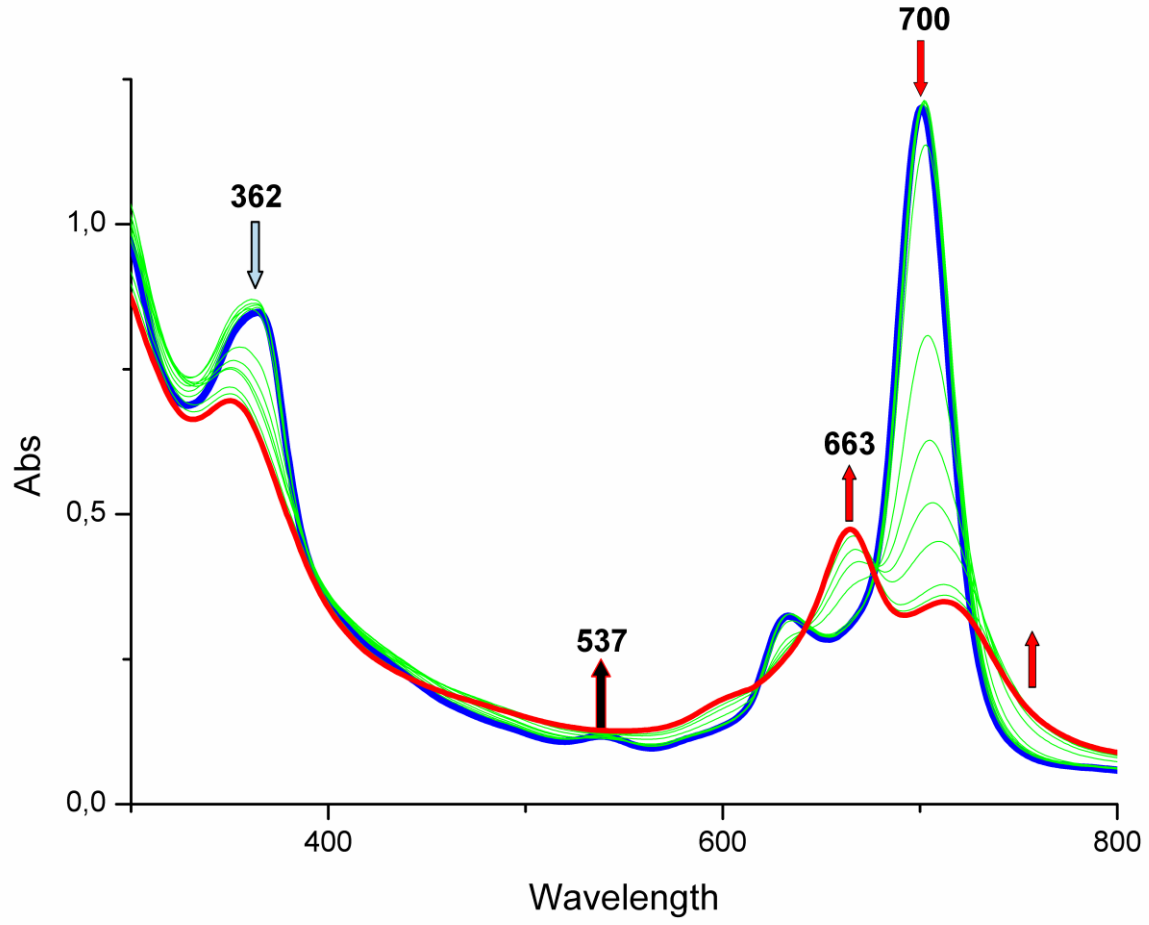
Şekil A.22. 8 maddesinin PdCl₂ ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu



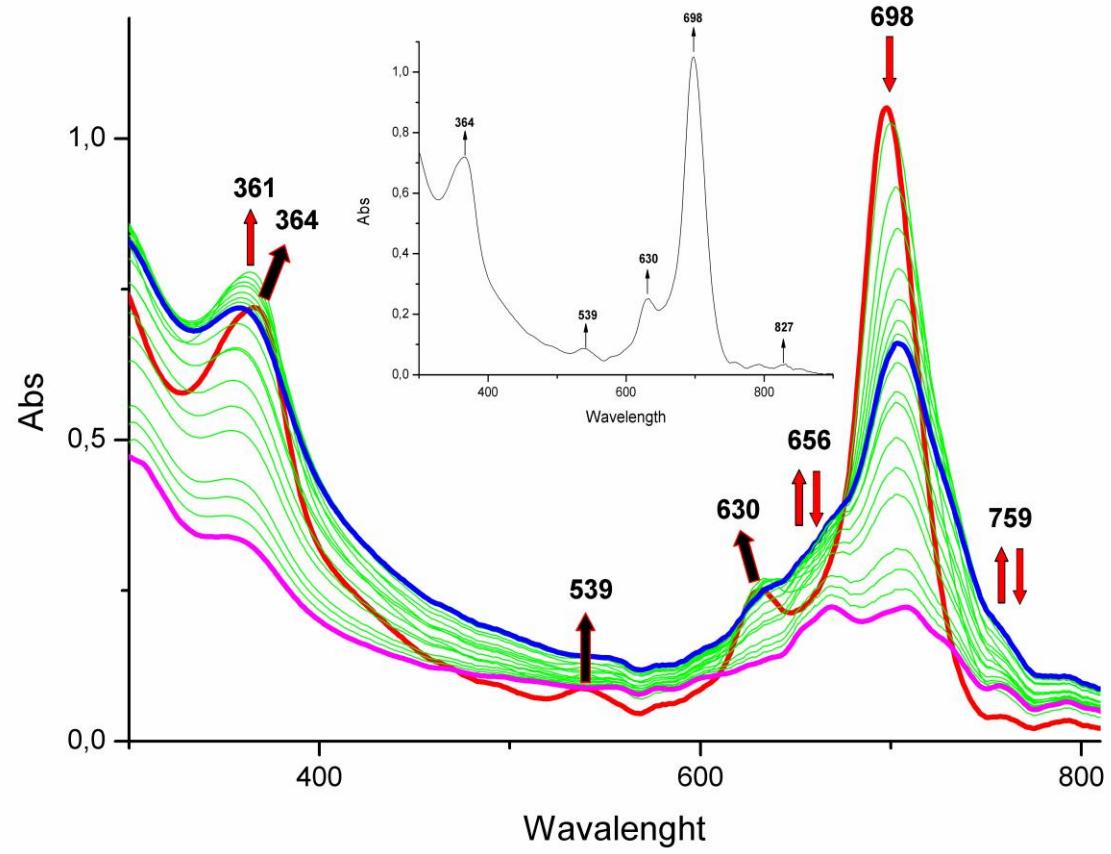
Şekil A.23. 8 maddesinin PdCl₂ ile titrasyonu sırasında dalga boylarının Pd²⁺ derişimi ile değişimleri



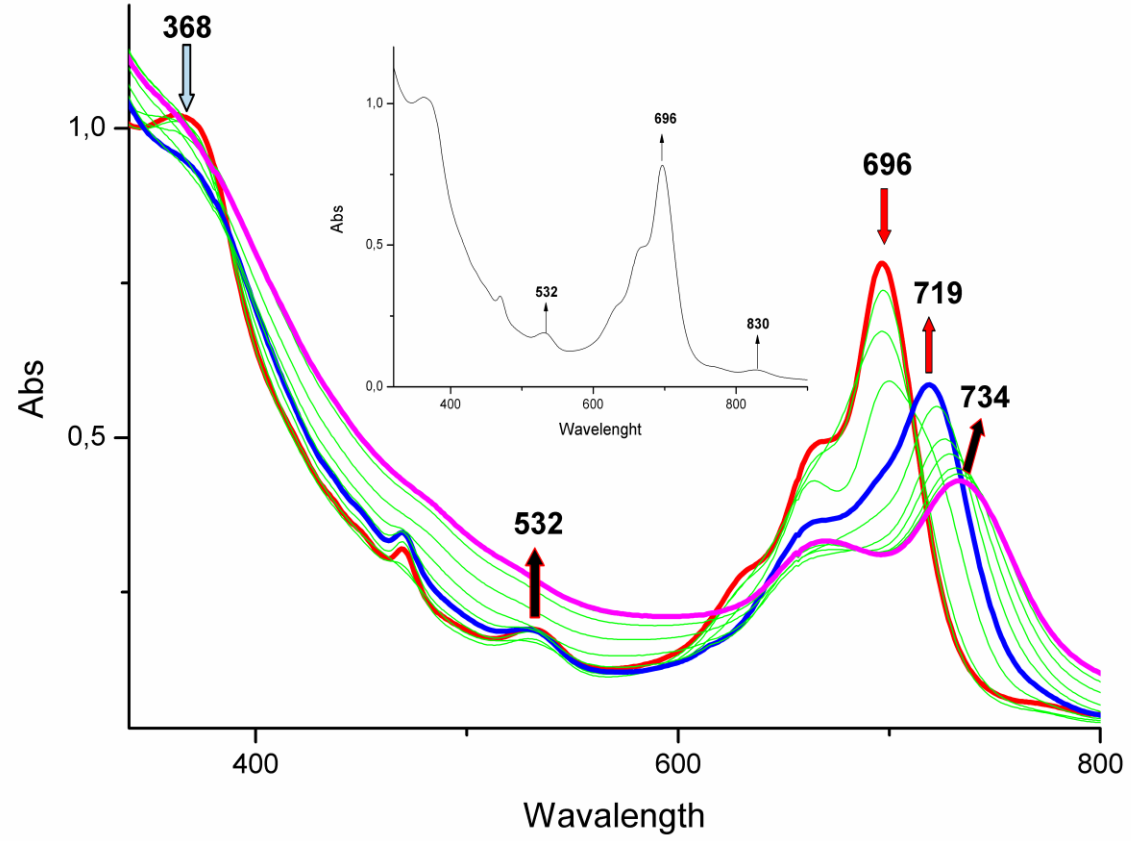
Şekil A.24. 11, 12 ve 13 maddelerinin UV-Vis spektrumları.



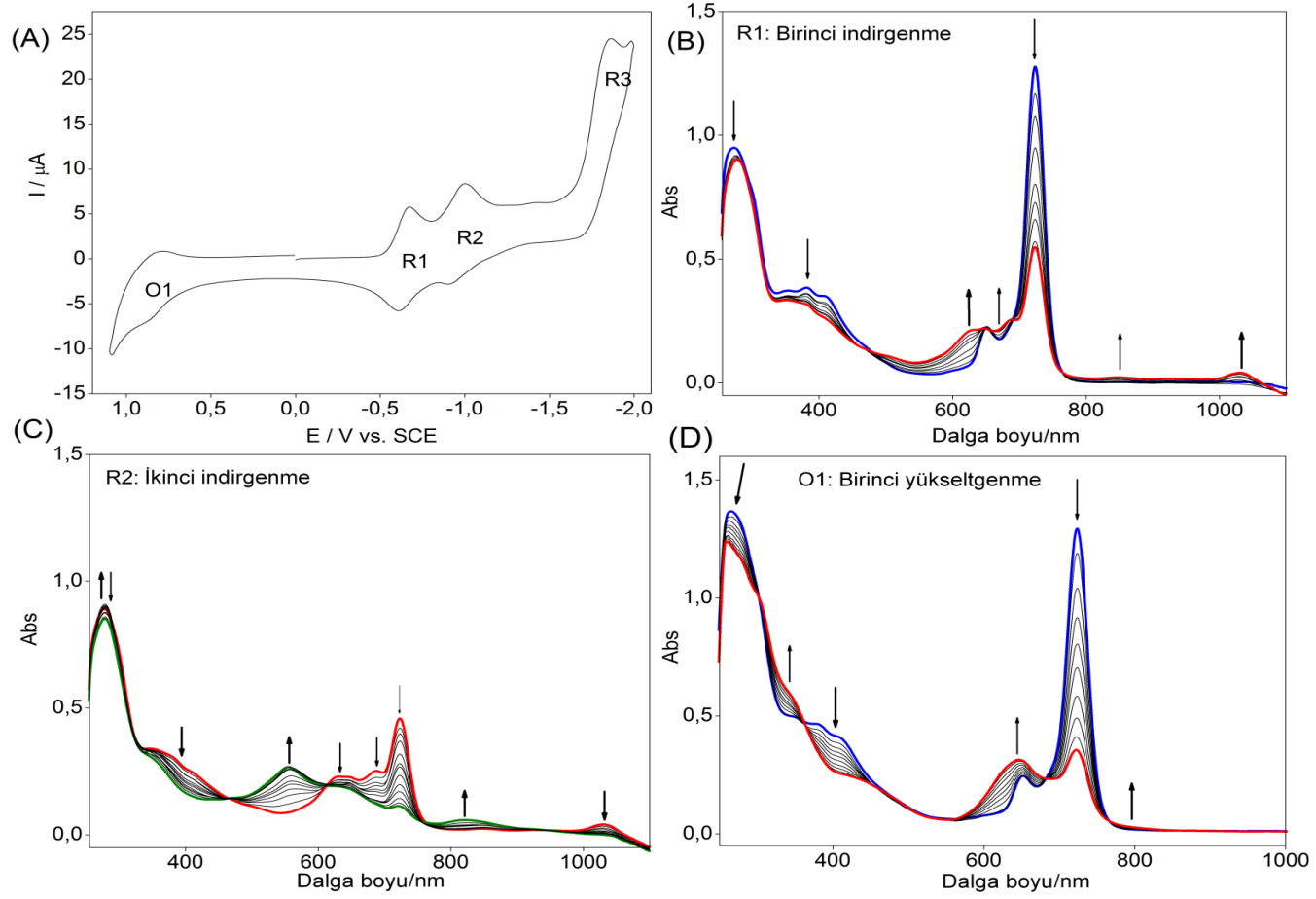
Şekil A.25. 11 maddesinin AgNO_3 ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu



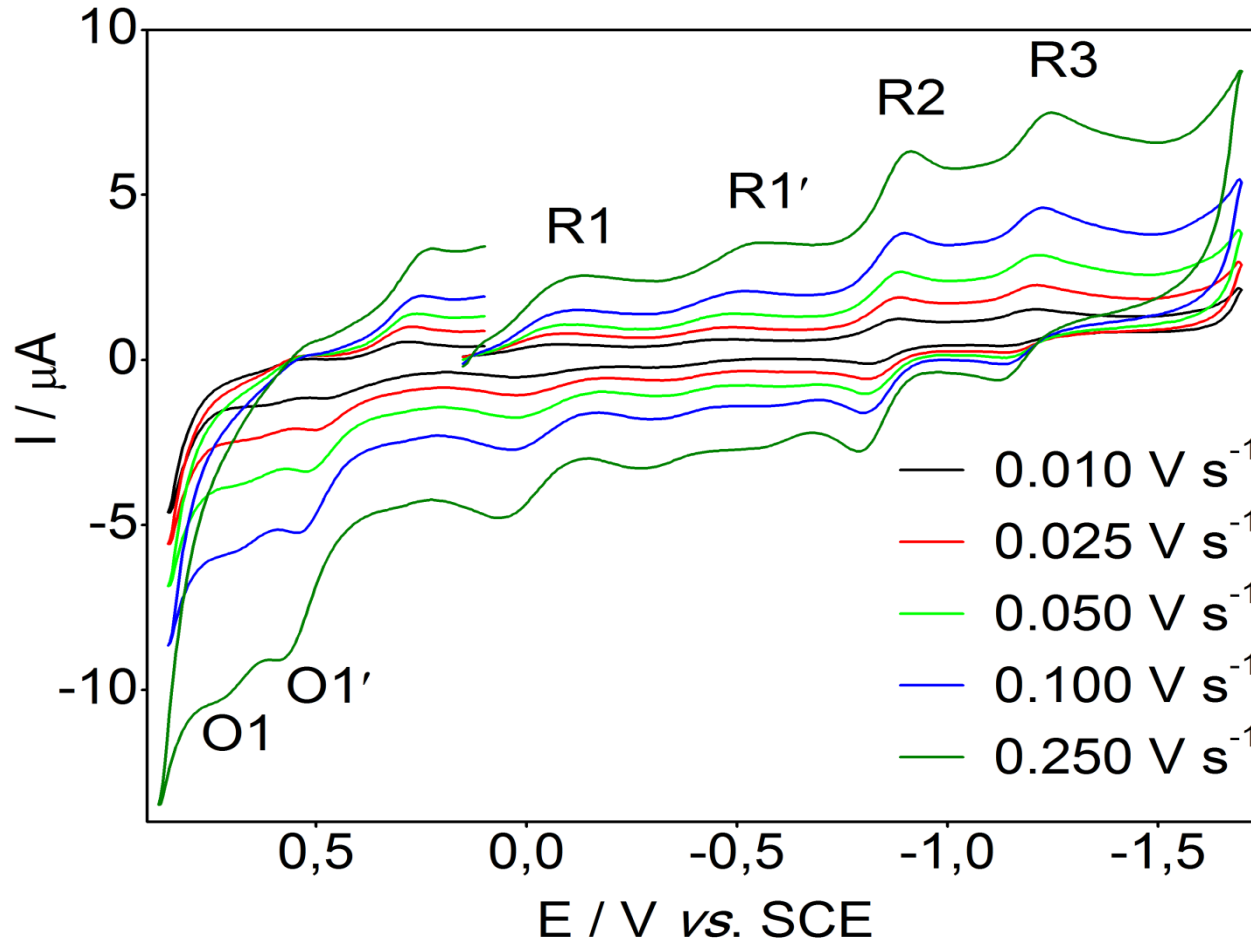
Şekil A.26. 12 maddesinin AgNO_3 ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu



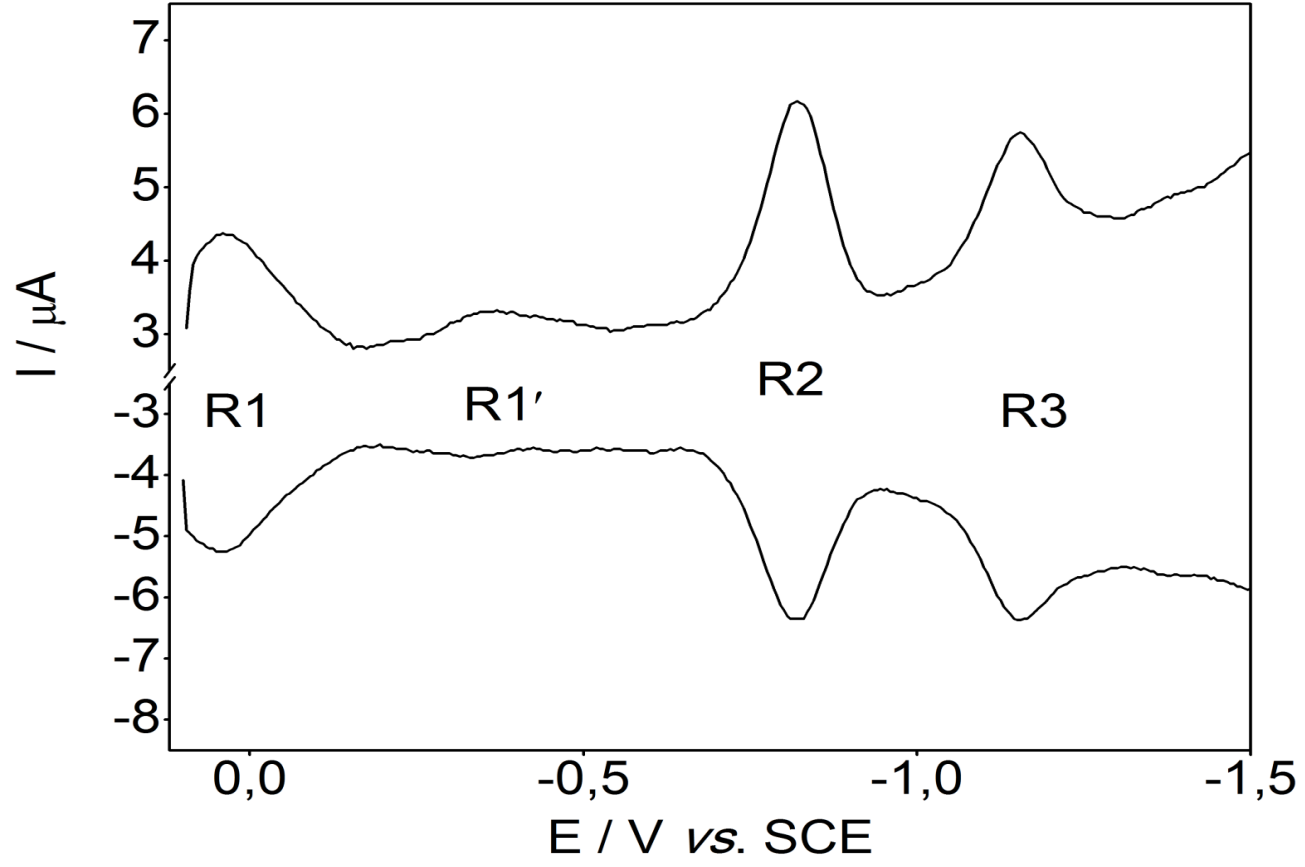
Şekil A.27. 13 maddesinin AgNO_3 ile titrasyonu sırasında oluşan UV-Vis spektrumu



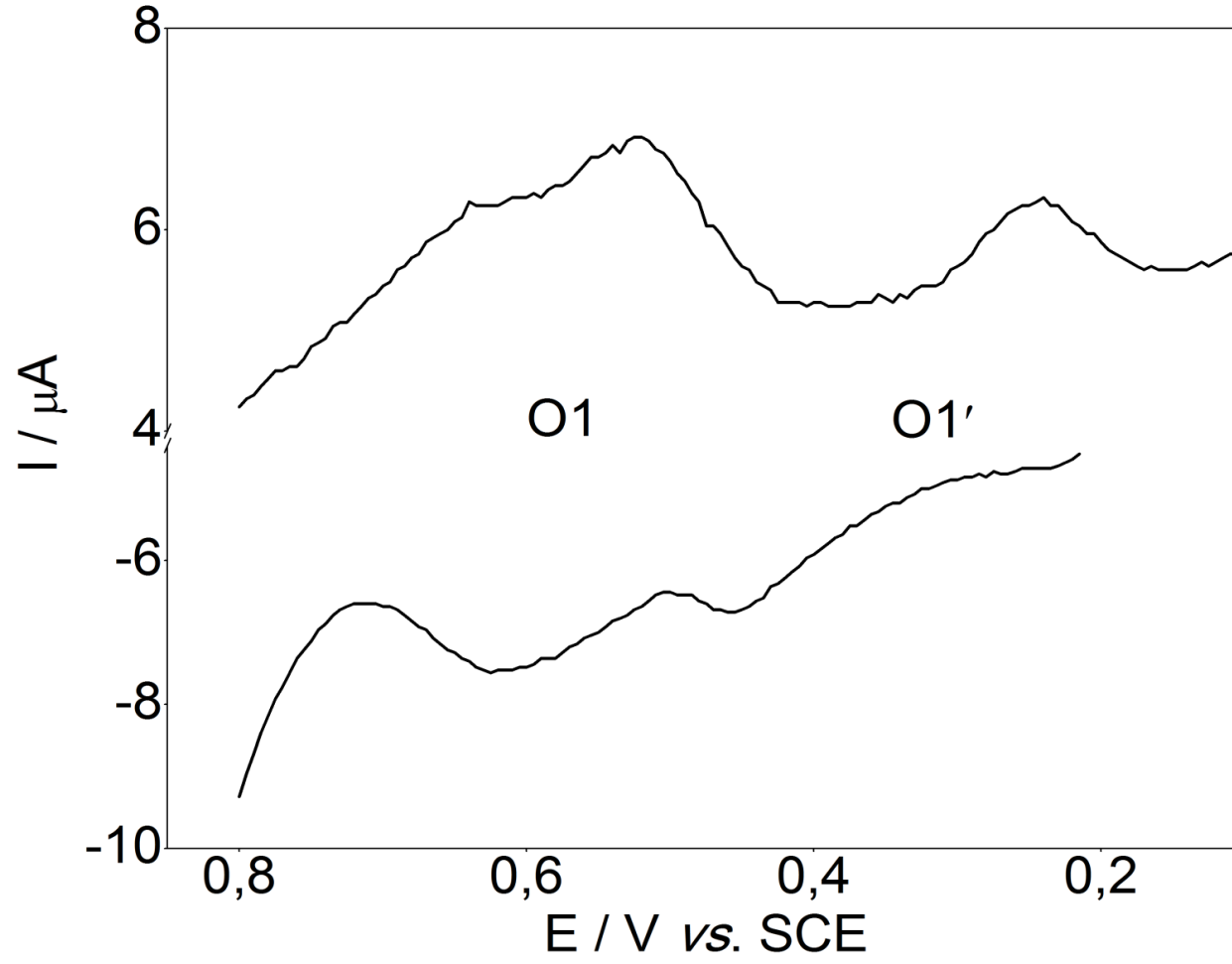
Şekil A.28. PbPc' nin tipik siklik voltagramı (A) ve in-situ UV-Vis değişimleri (B-D)



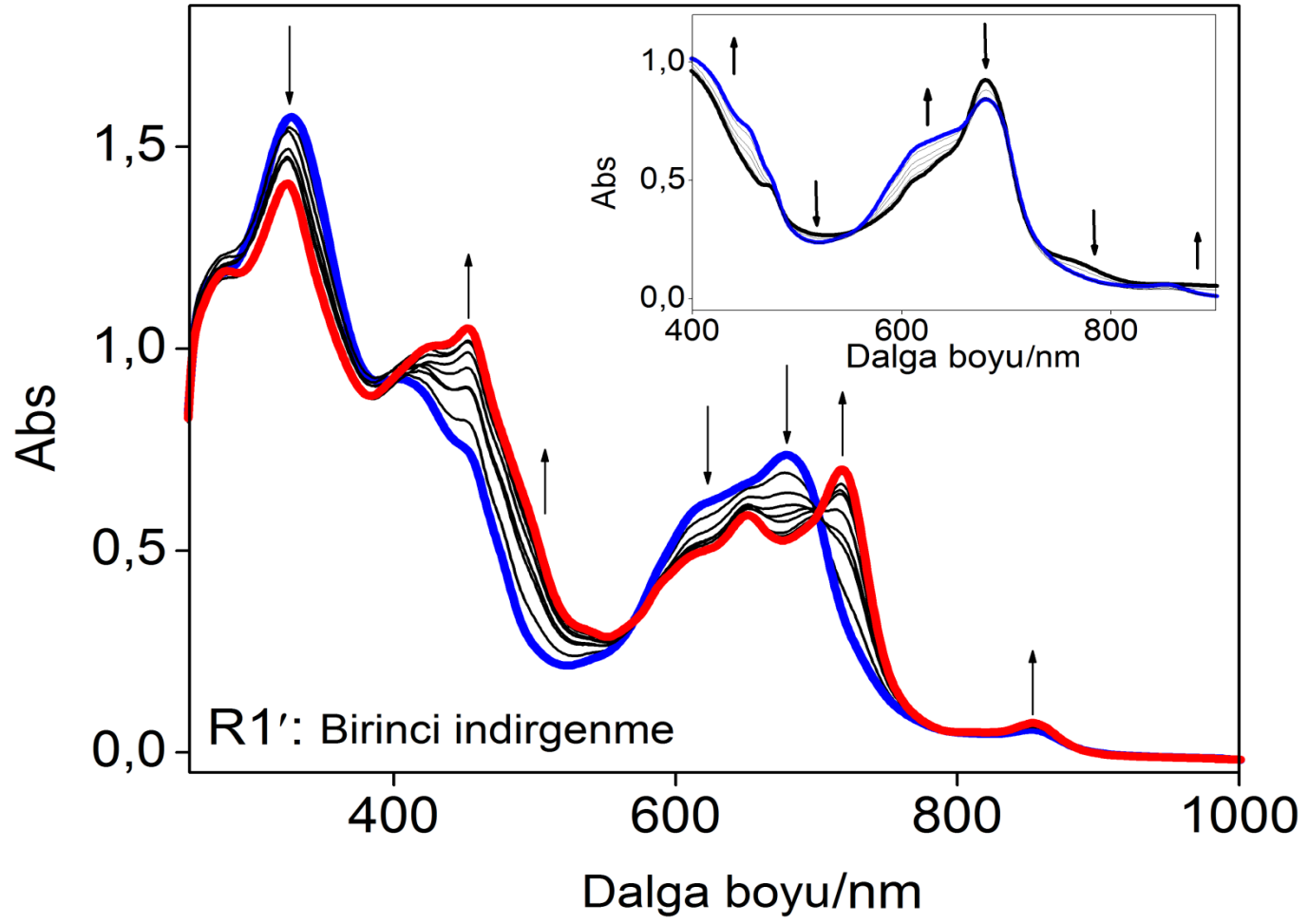
Şekil A.29. DMSO/TBAP varlığında CoPc' nin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltagramı



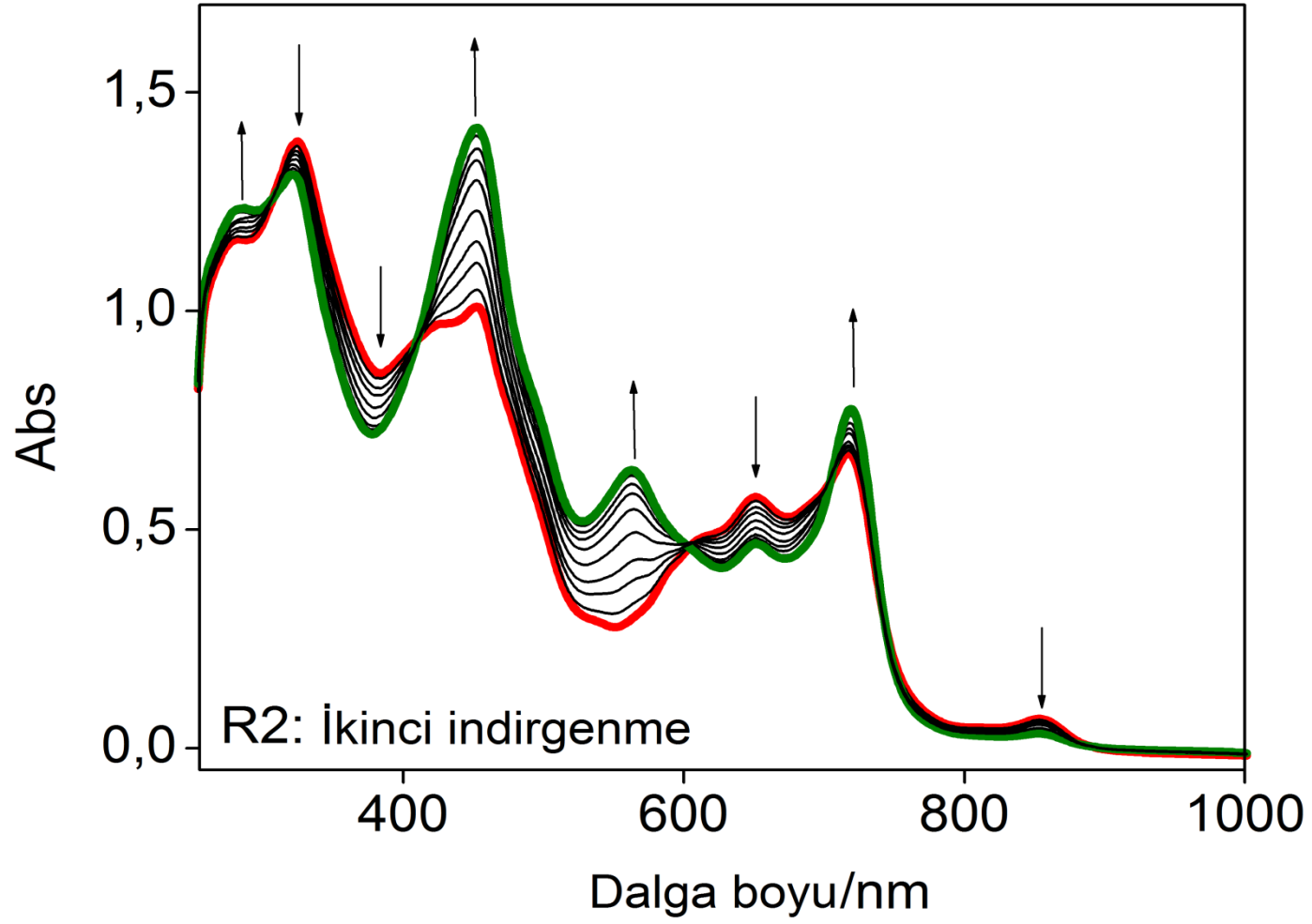
Şekil A.30. CoPc' nin indirgenme bölgesindeki diferansiyel puls voltagramı



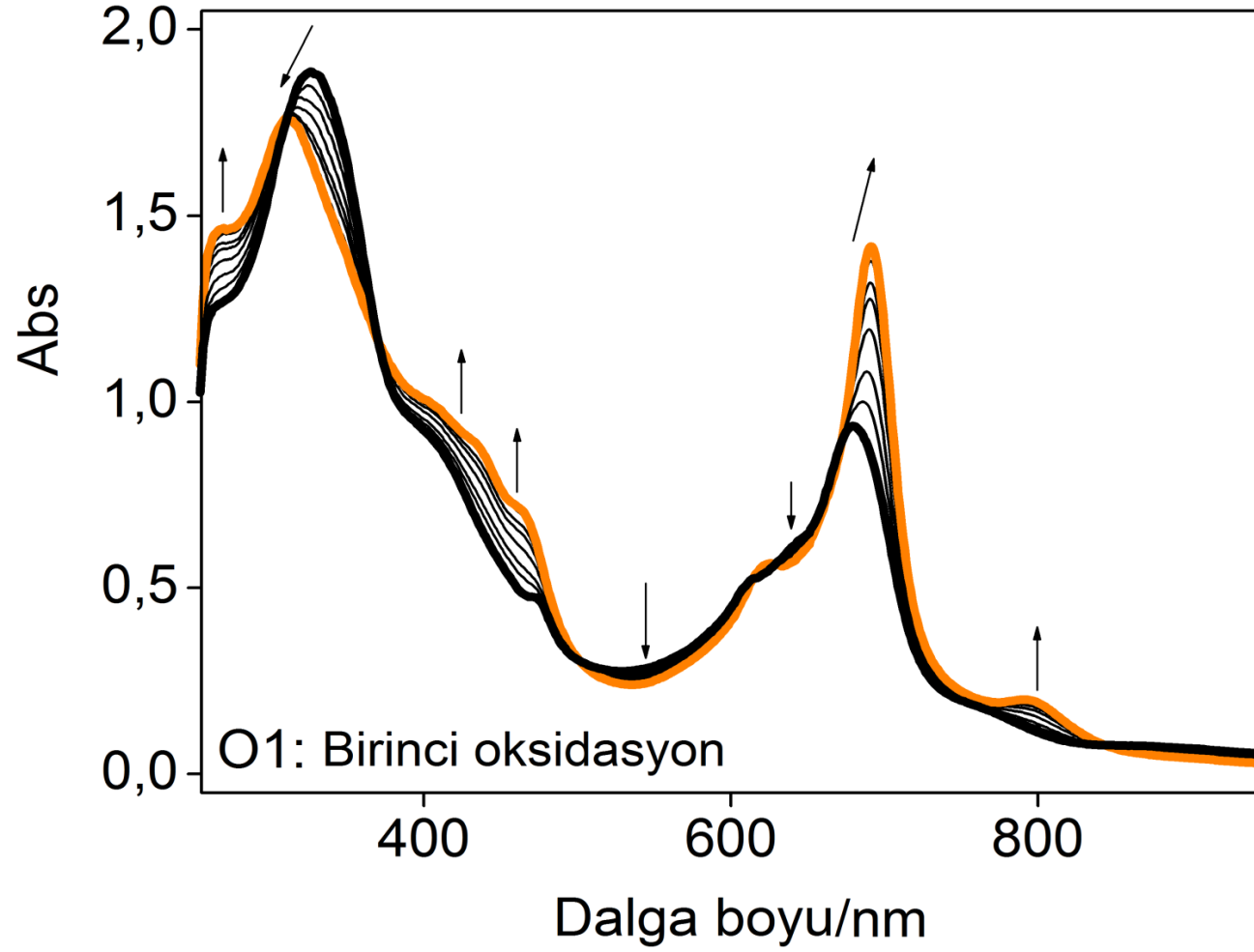
Şekil A.31. CoPc' nin oksidasyon bölgesindeki diferansiyel puls voltagramı



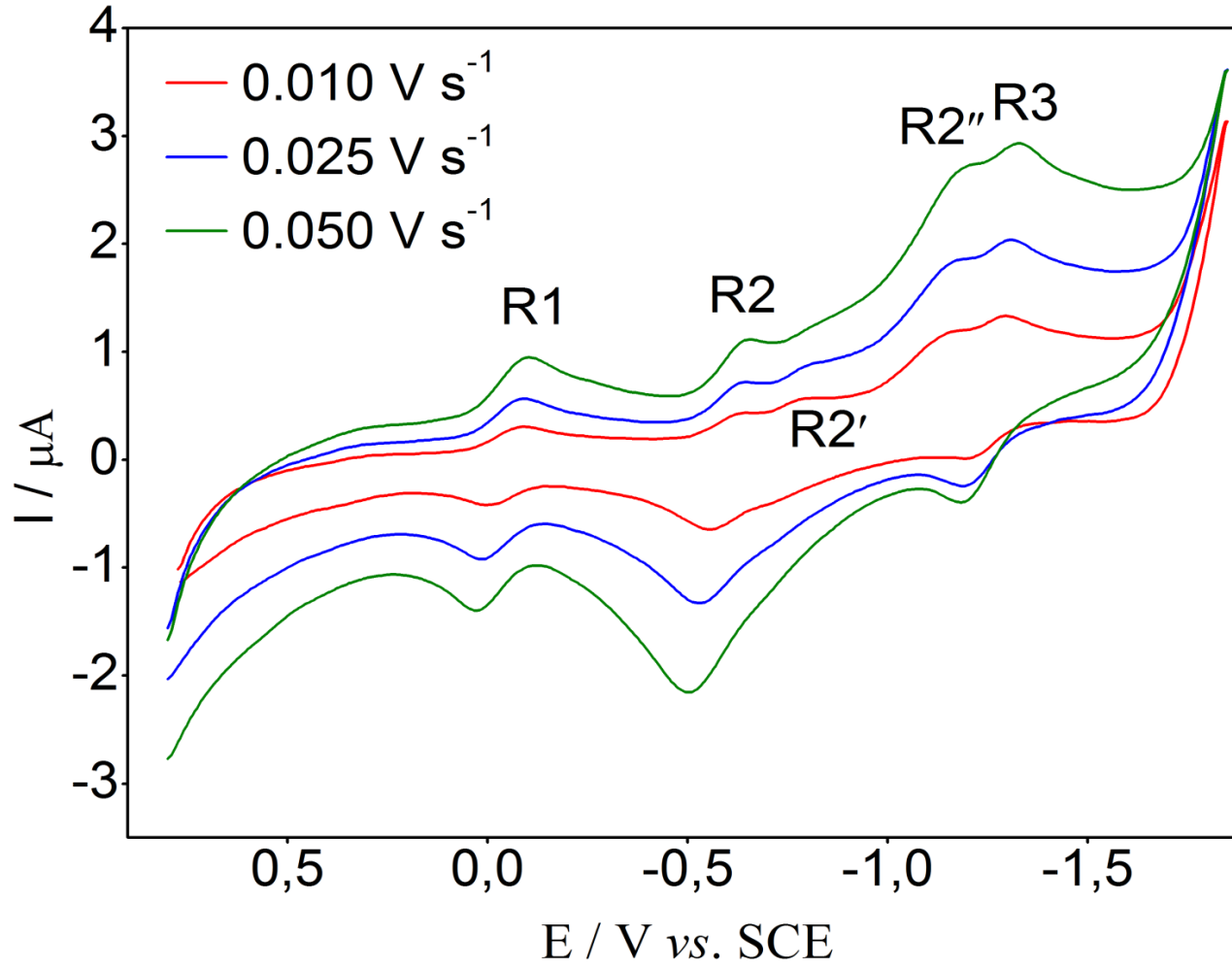
Şekil A.32. İlk indirgenme sürecinde CoPc'nin UV-Vis değişimi



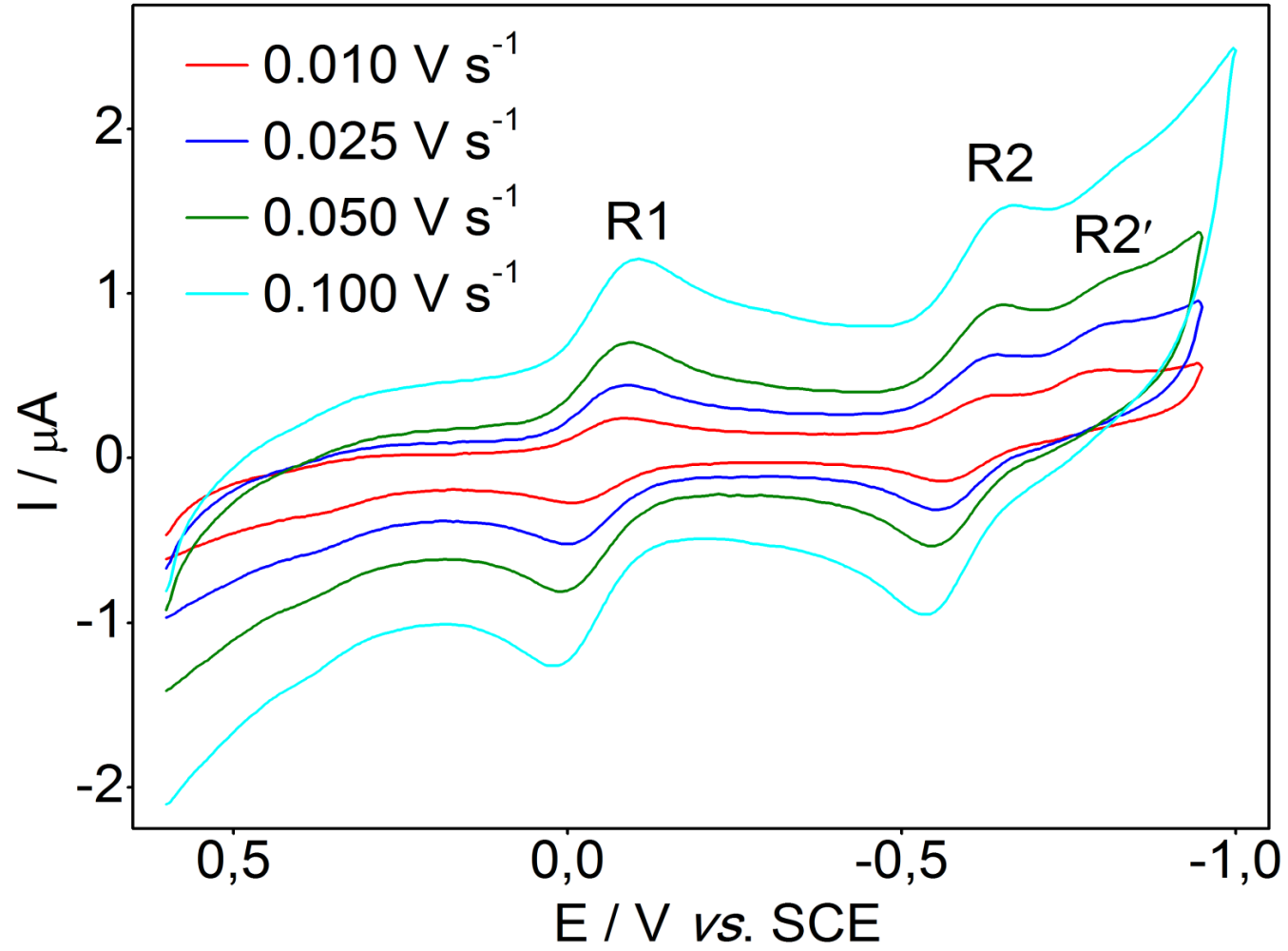
Şekil A.33. İkinci indirgenme sürecinde CoPc'nin UV-Vis değişimi



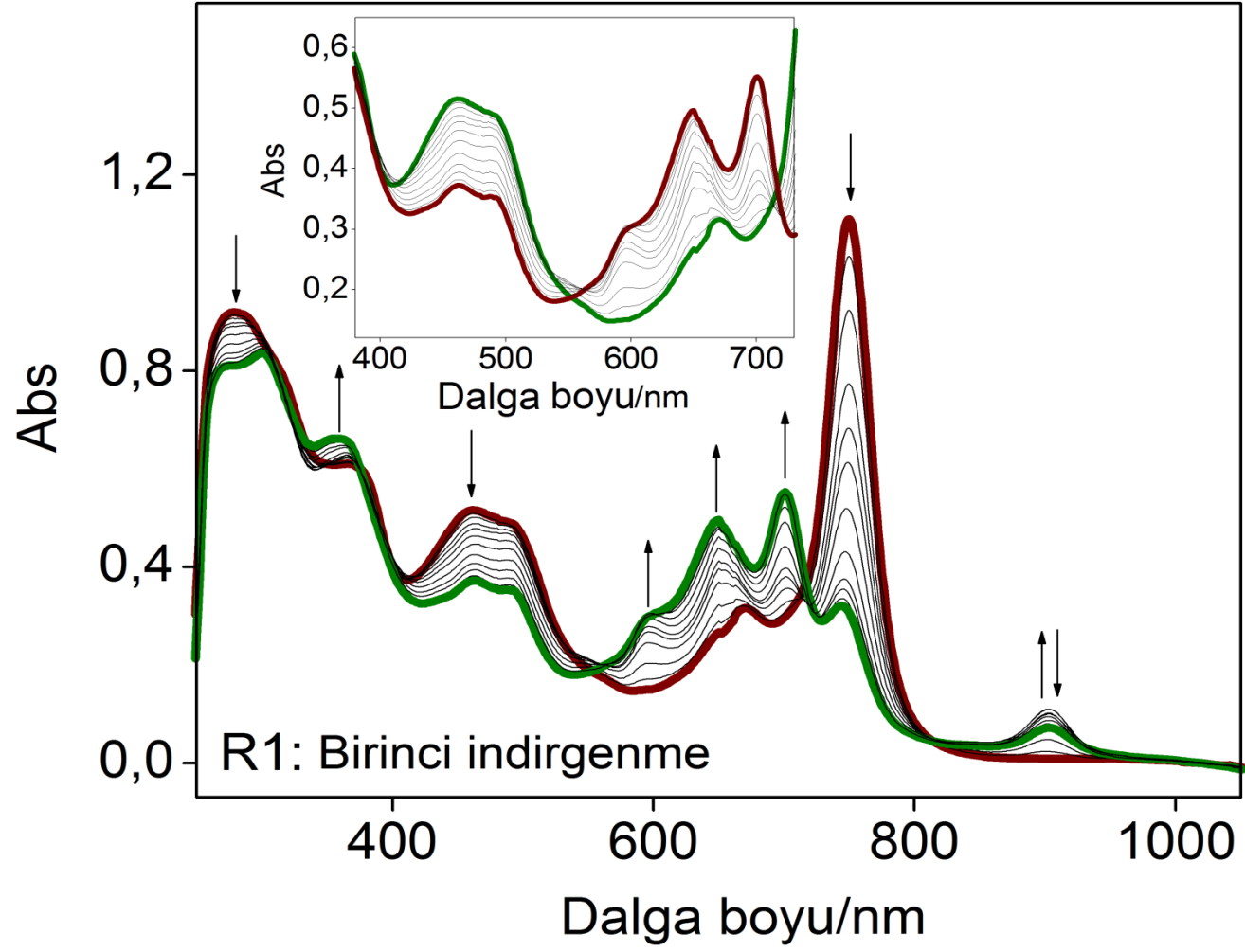
Şekil A.34. İlk oksidasyon sürecinde CoPc'nin UV-Vis değişimi



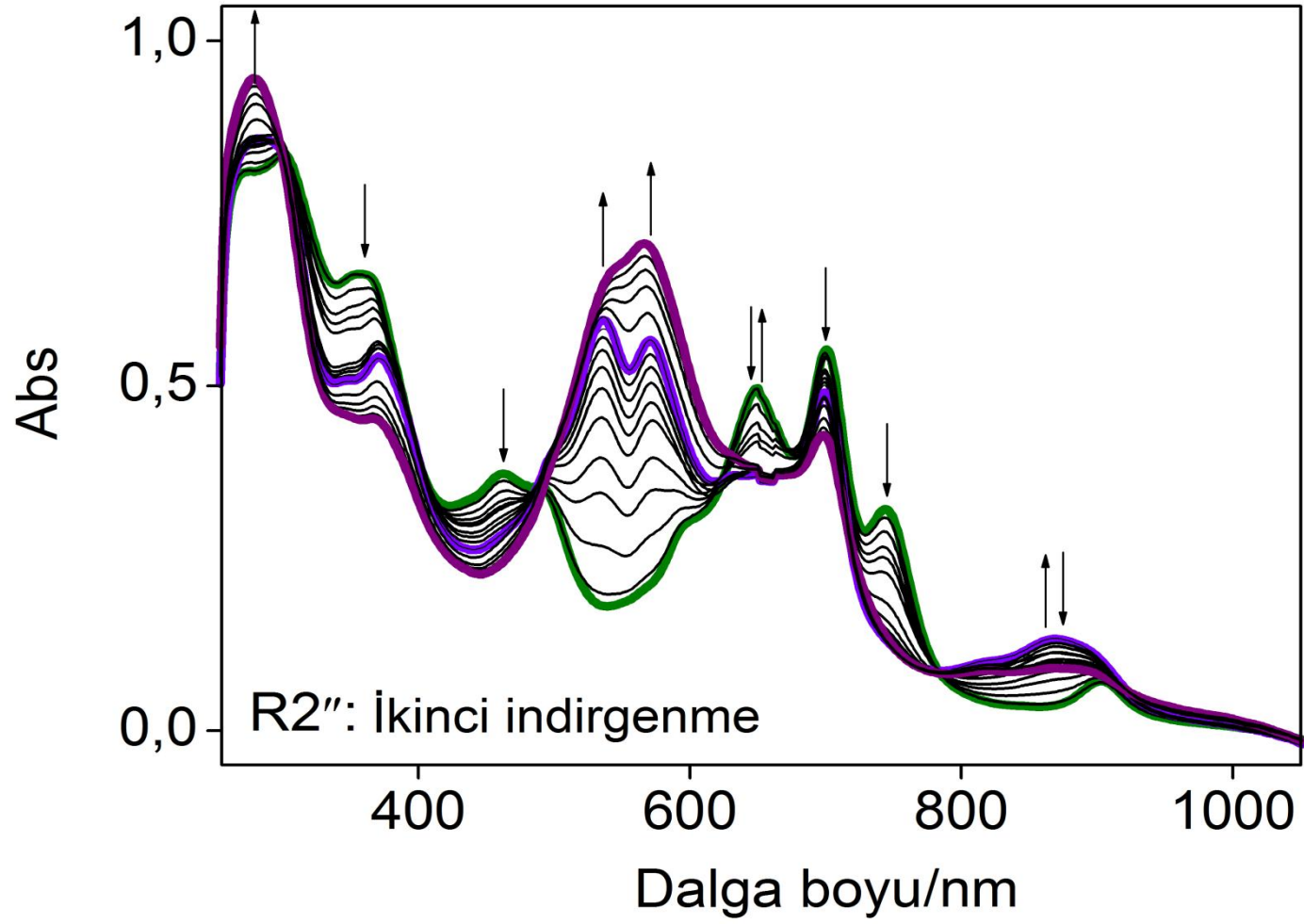
Şekil A.35. DMSO/TBAP varlığında MnPc' nin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltogramı



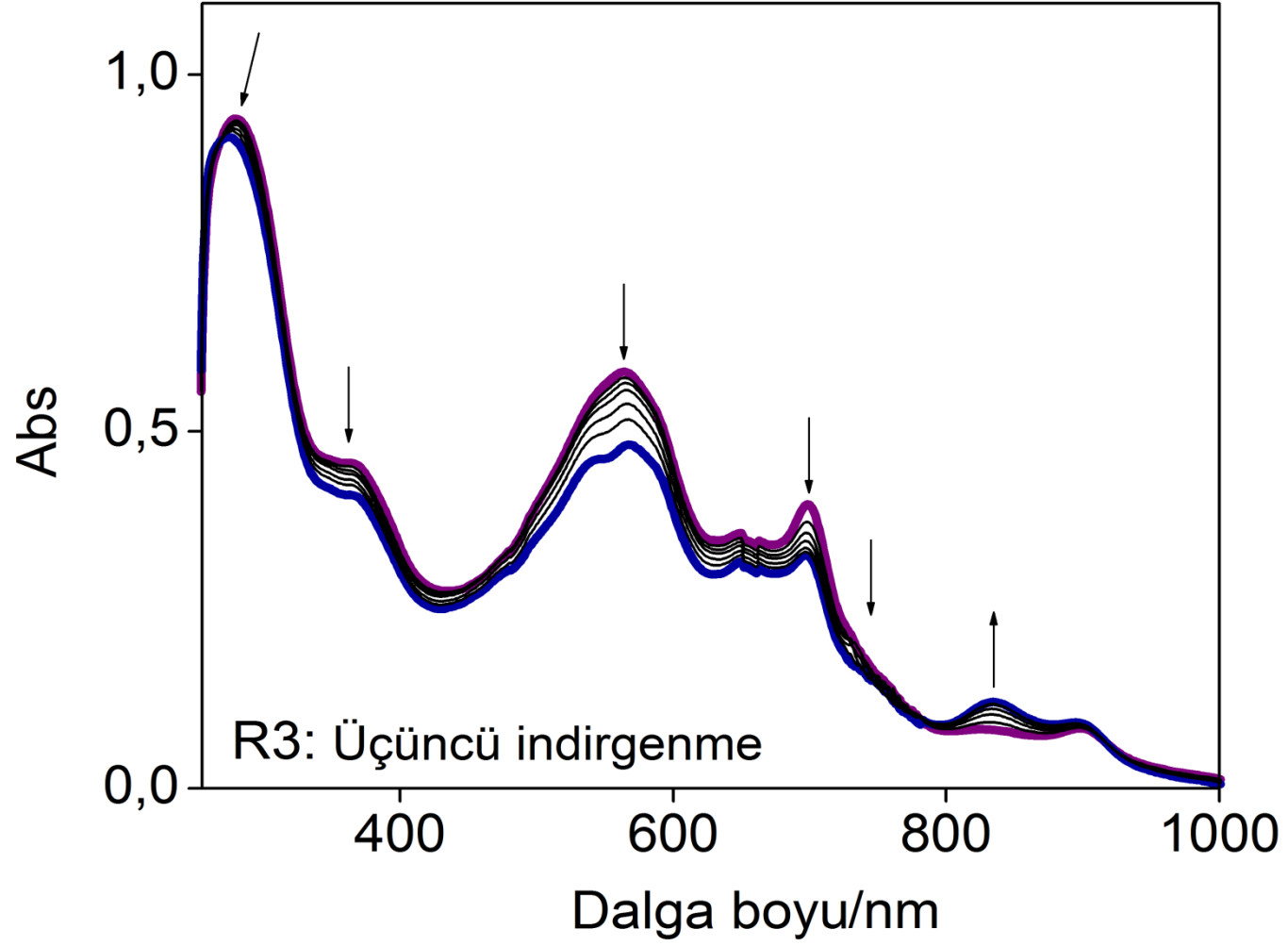
Şekil A.36. MnPc'nin tarama alanının daraltılmasıyla R2 çifti için elde edilen dönüşümlü voltogram.



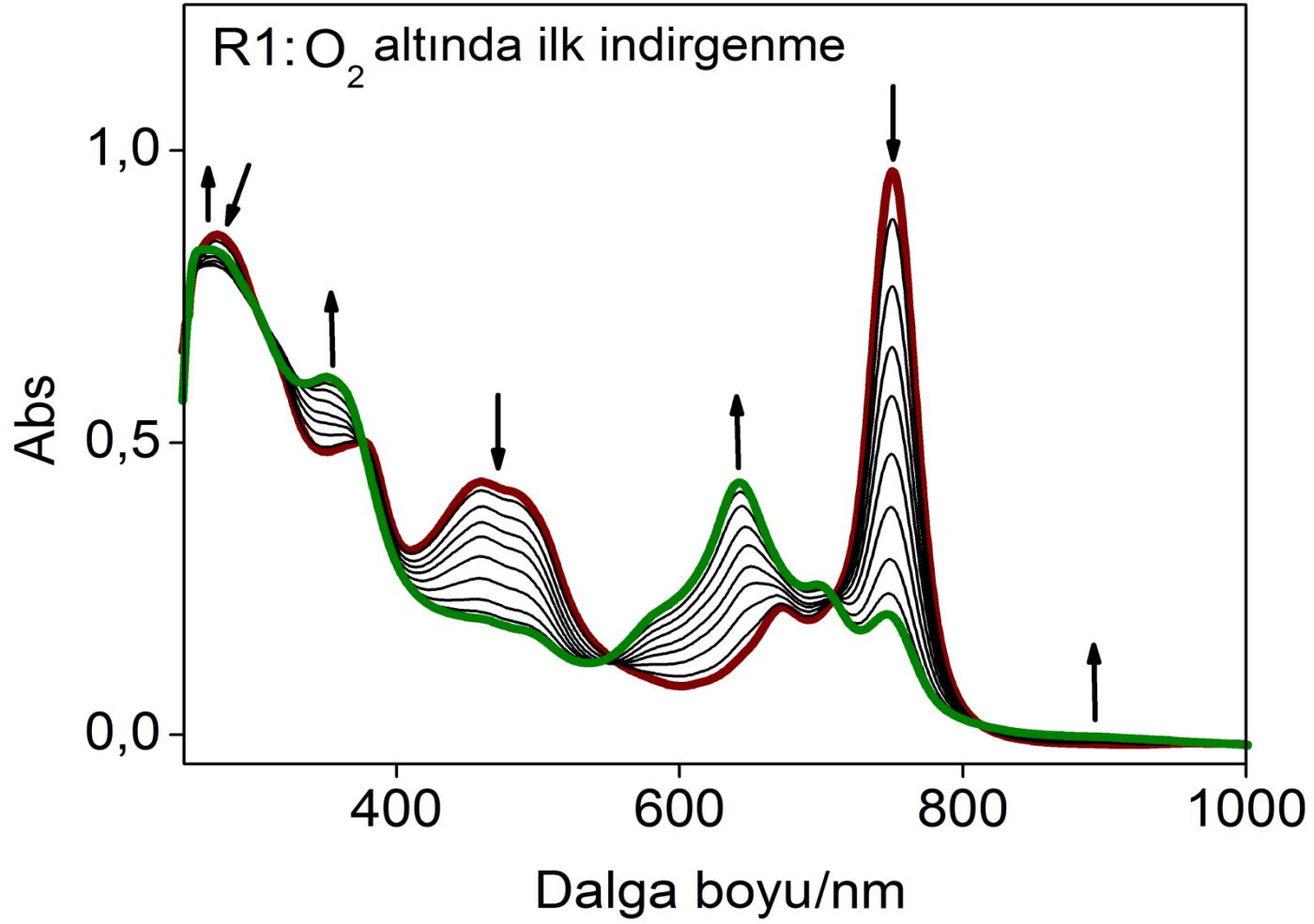
Şekil A.37. İlk indirgenme sürecinde MnPc'nin UV-Vis değişimi



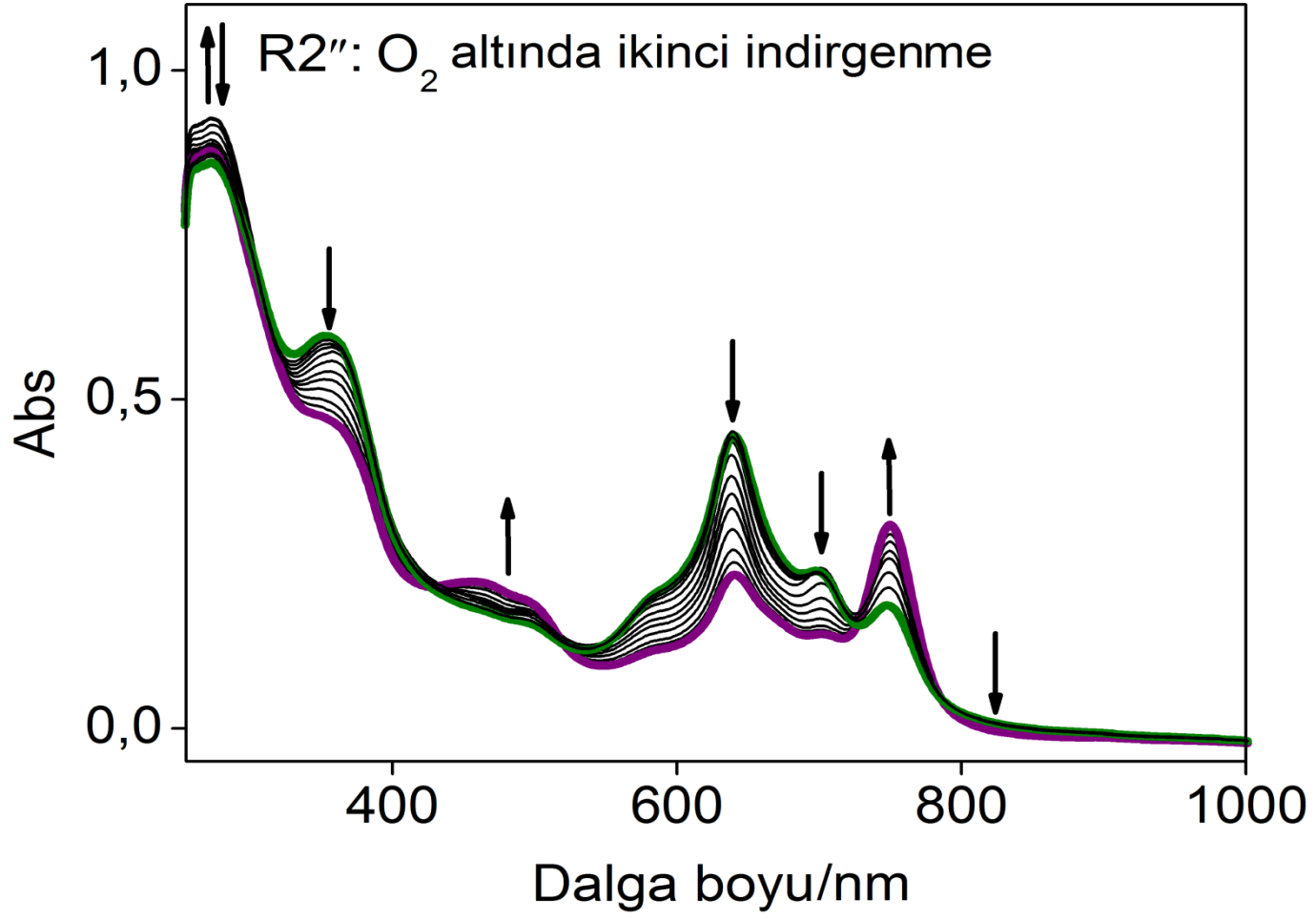
Şekil A.38. İkinci indirgenme sürecinde MnPc'nin UV-Vis değişimi



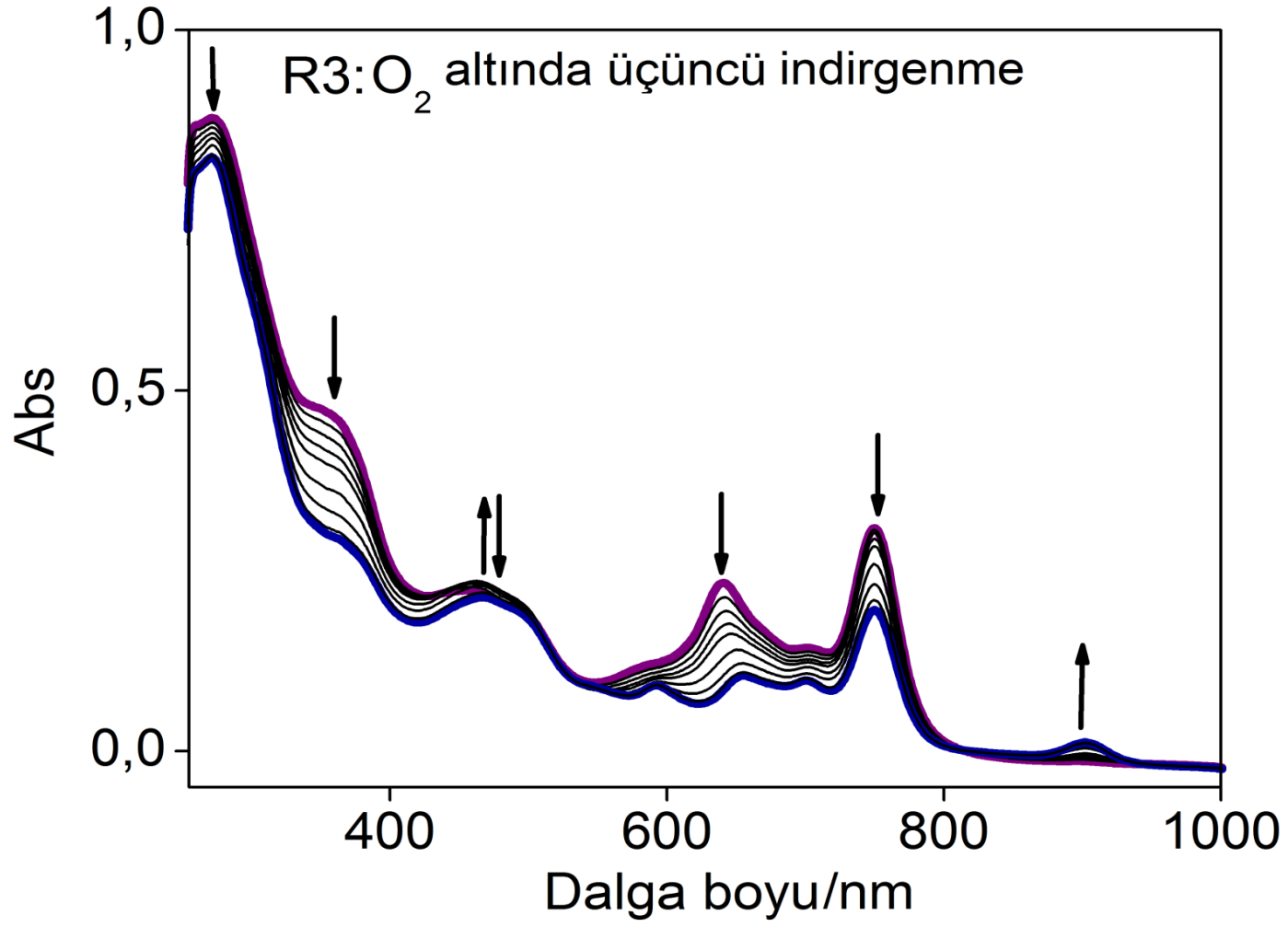
Şekil A.39. Üçüncü indirgenme sürecinde MnPc'nin UV-Vis değişimi



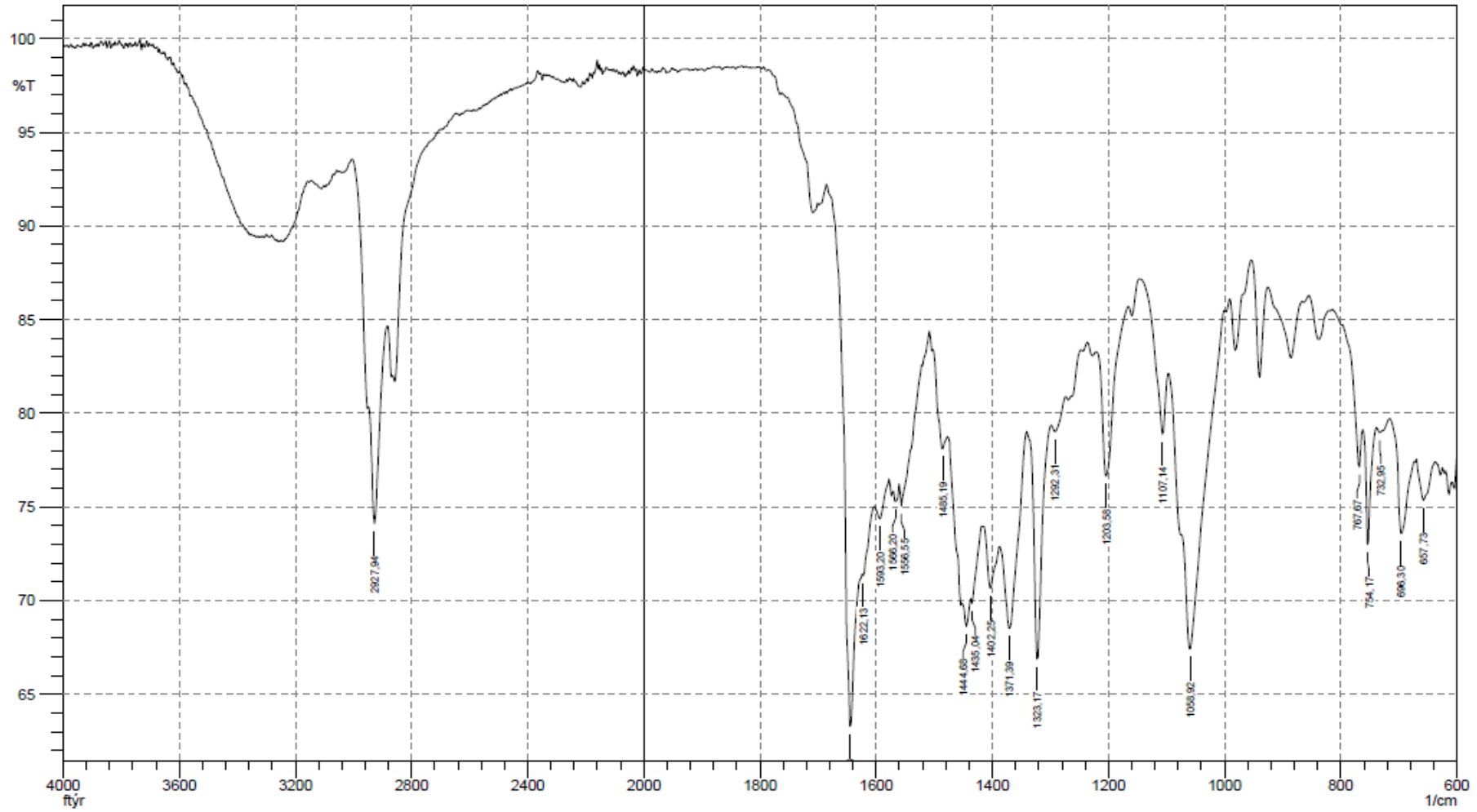
Şekil A.40. Oksijen ile doyurulduktan sonra ilk indirgenme sürecinde MnPc'nin UV-Vis değişimi



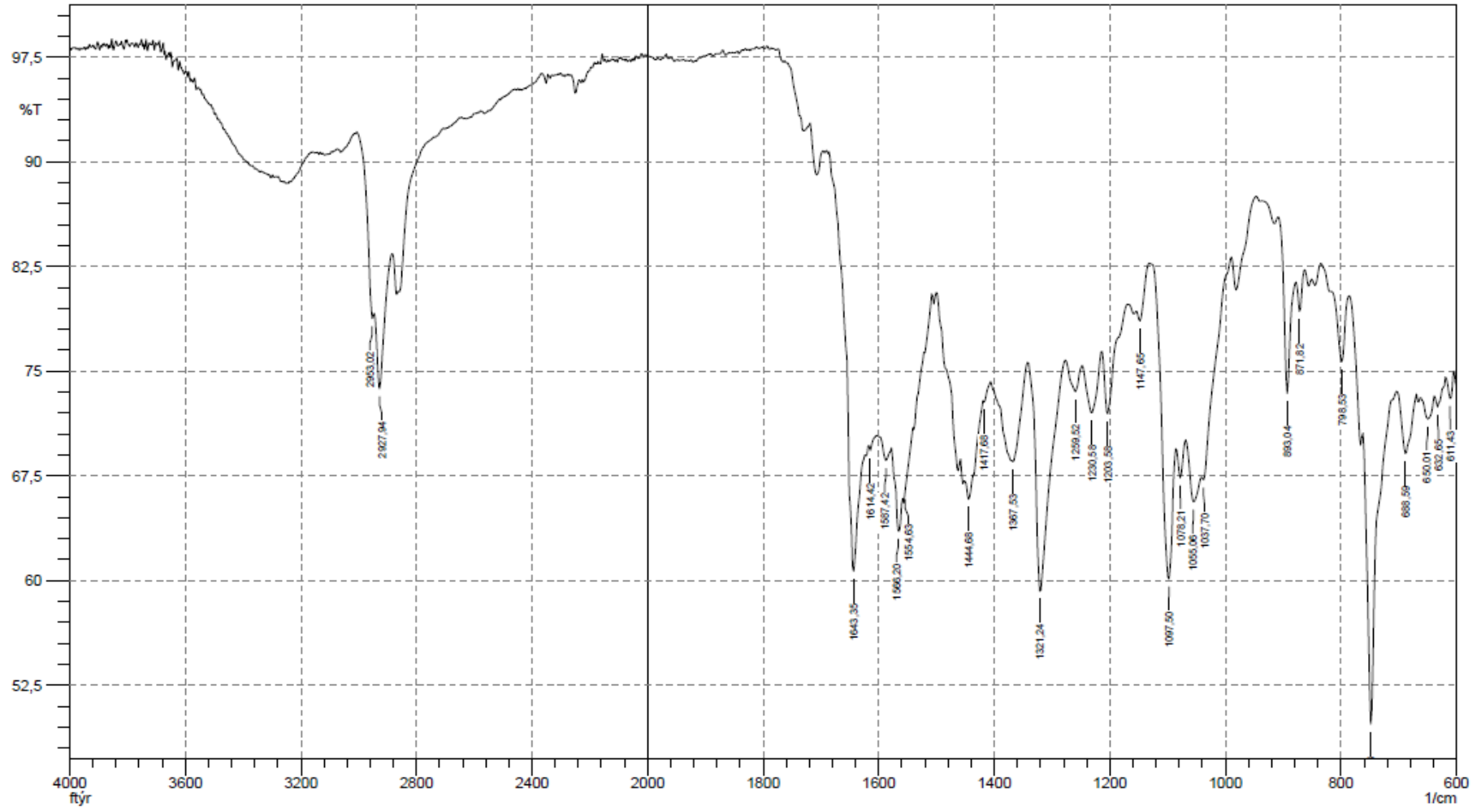
Şekil A.41. Oksijen ile doyurulduktan sonra ikinci indirgenme sürecinde MnPc'nin UV-Vis değişimi



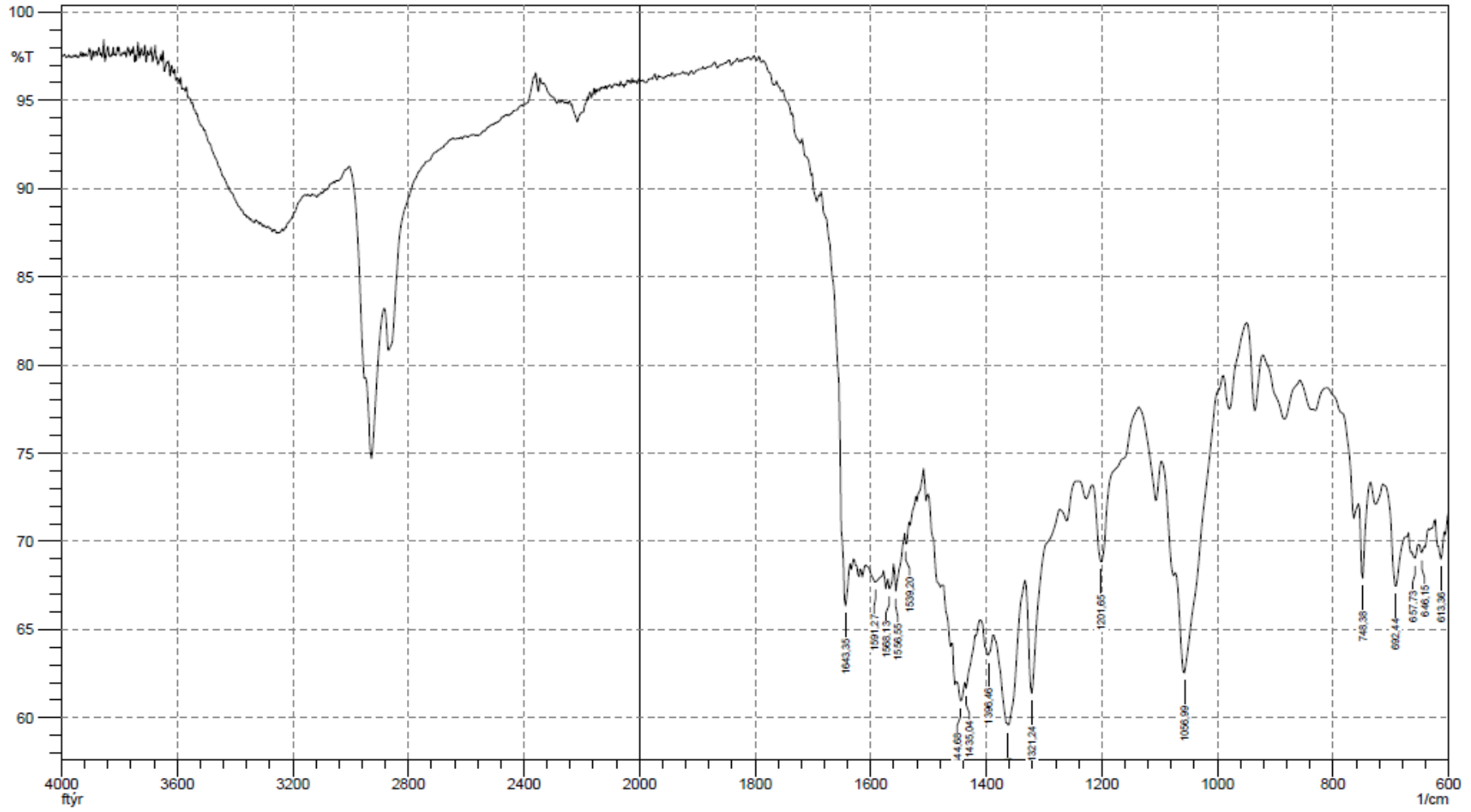
Şekil A.42. Oksijen ile doyurulduktan sonra üçüncü indirgenme sürecinde MnPc'nin UV-Vis değişimi



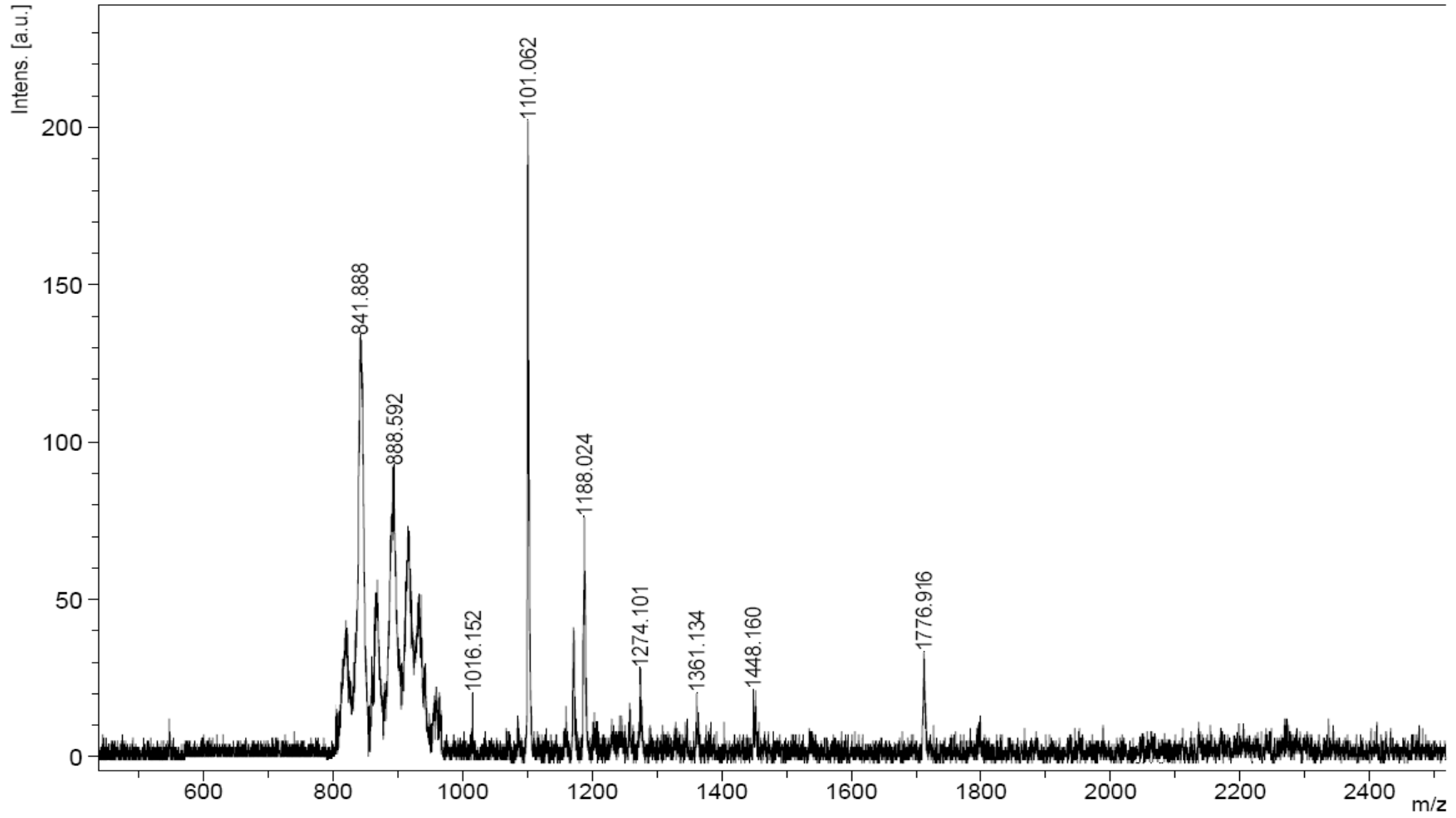
Şekil A.43. Bis-([4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5''']-oktakis-((1-hidroksiheksan-3-yiltiyo) ftalositaninato)lutesyum(III)) maddesinin FT-IR spektrumu



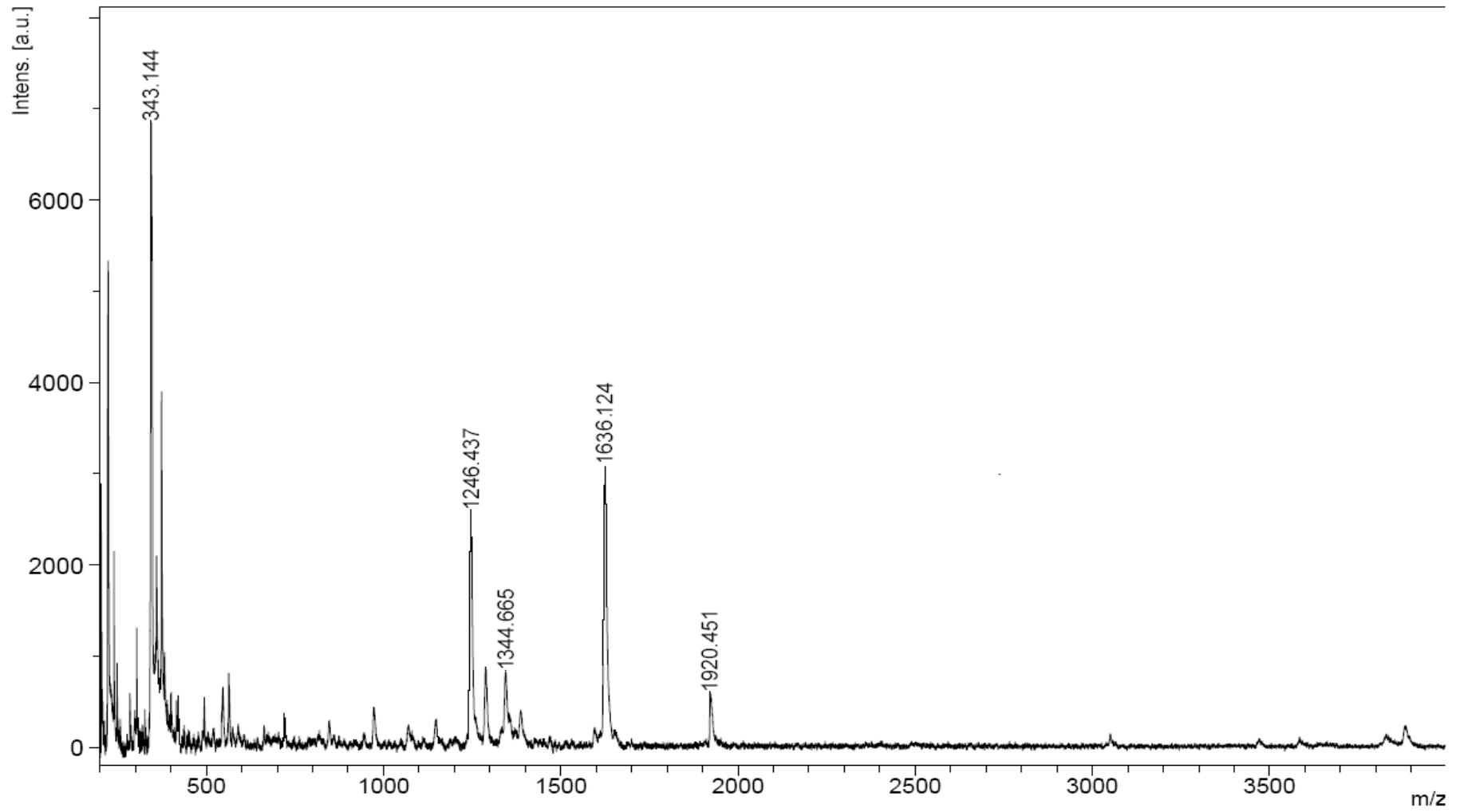
Şekil A.44. Bis-([4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5''']-oktakis-((1-hidroksiheksan-3-yiltiyo) ftalositaninato) yterbiyum(III)) maddesinin FT-IR spektrumu



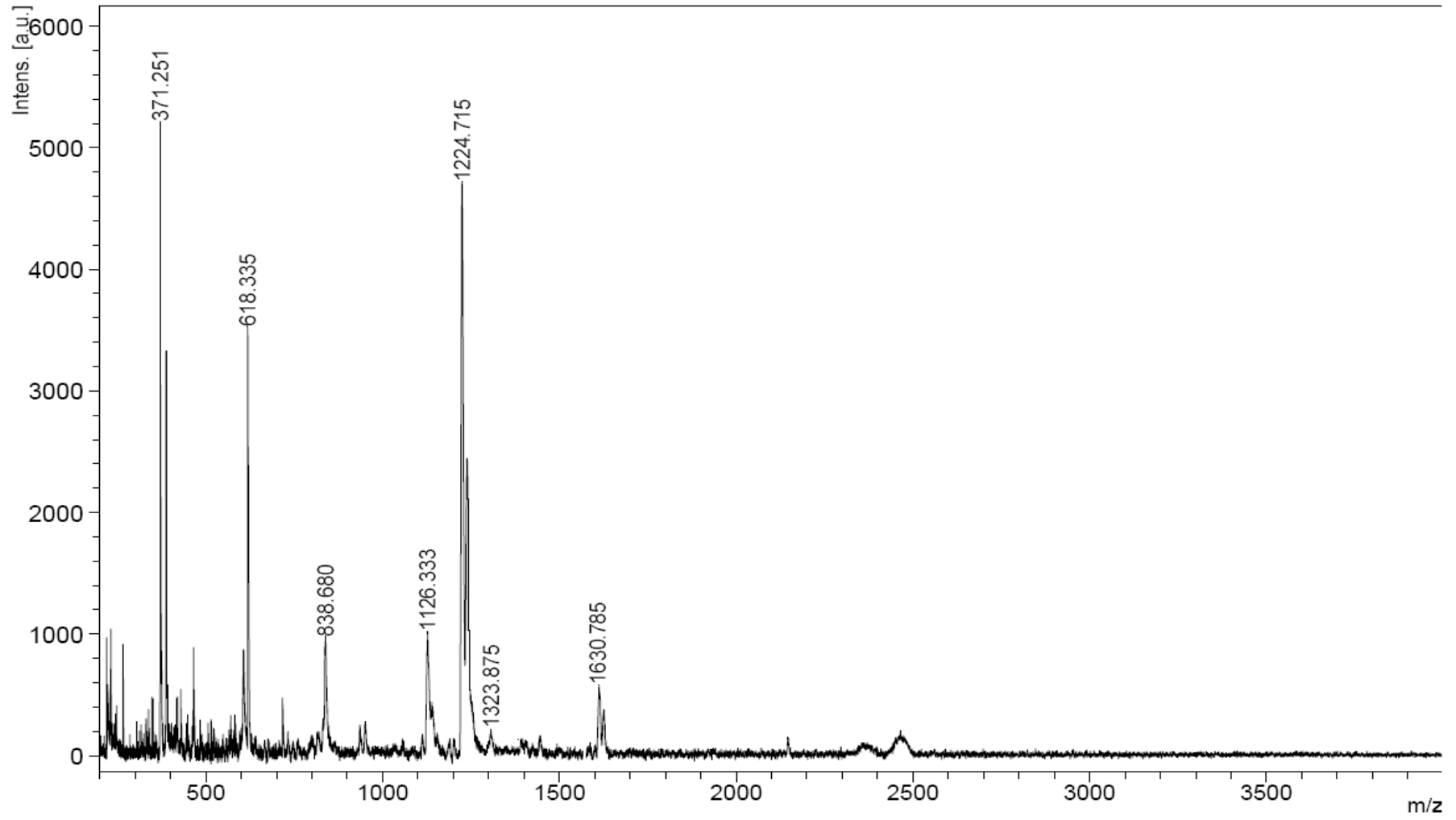
Şekil A.45. Bis-([4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5'''])-oktakis-((1-hidroksiheksan-3-yiltiliyo) ftalositaninato)lantan(III)) maddesinin FT-IR spektrumu



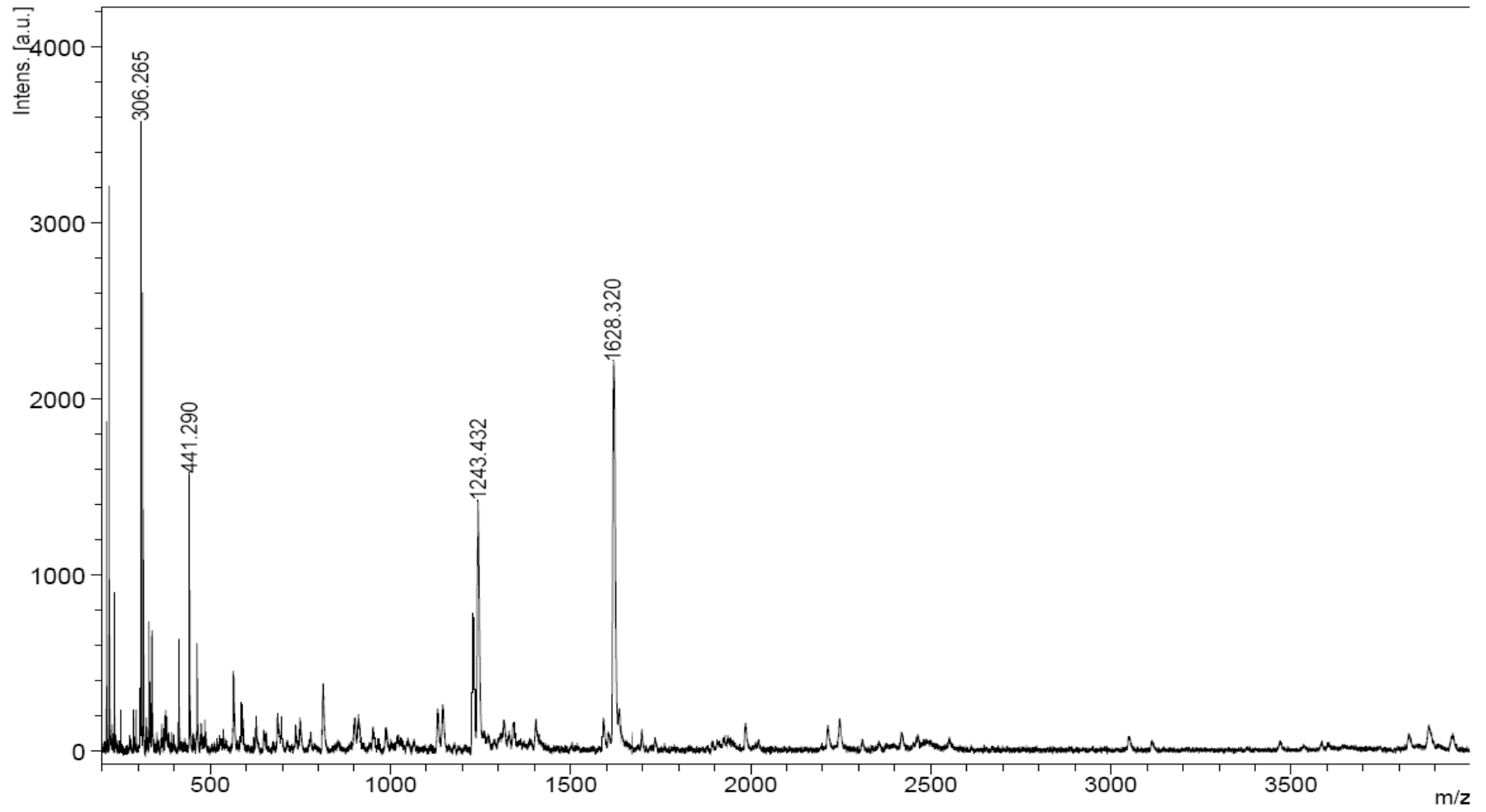
Şekil A.46. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksiheksan-3-yiltiyu)-ftalosiyaninato kurşun (II) maddesinin MALDI-TOF spektrumu



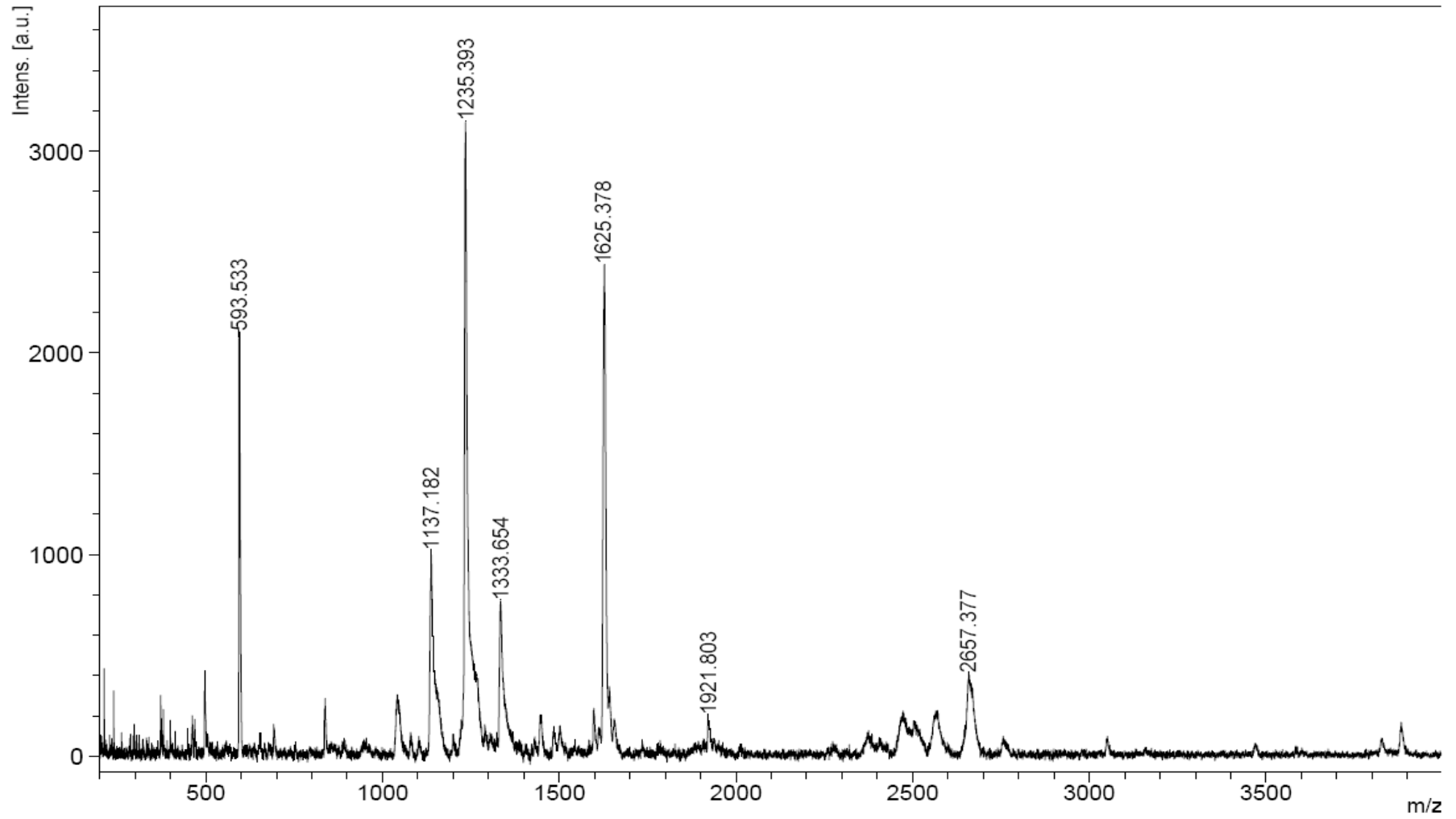
Şekil A.47. 2,3,7,8,12,13,17,18-*oktakis*{1-hidroksiheksan-3-yilitiyo)-ftalosiyaninato çinko (II) maddesinin MALDI-TOF spektrumu



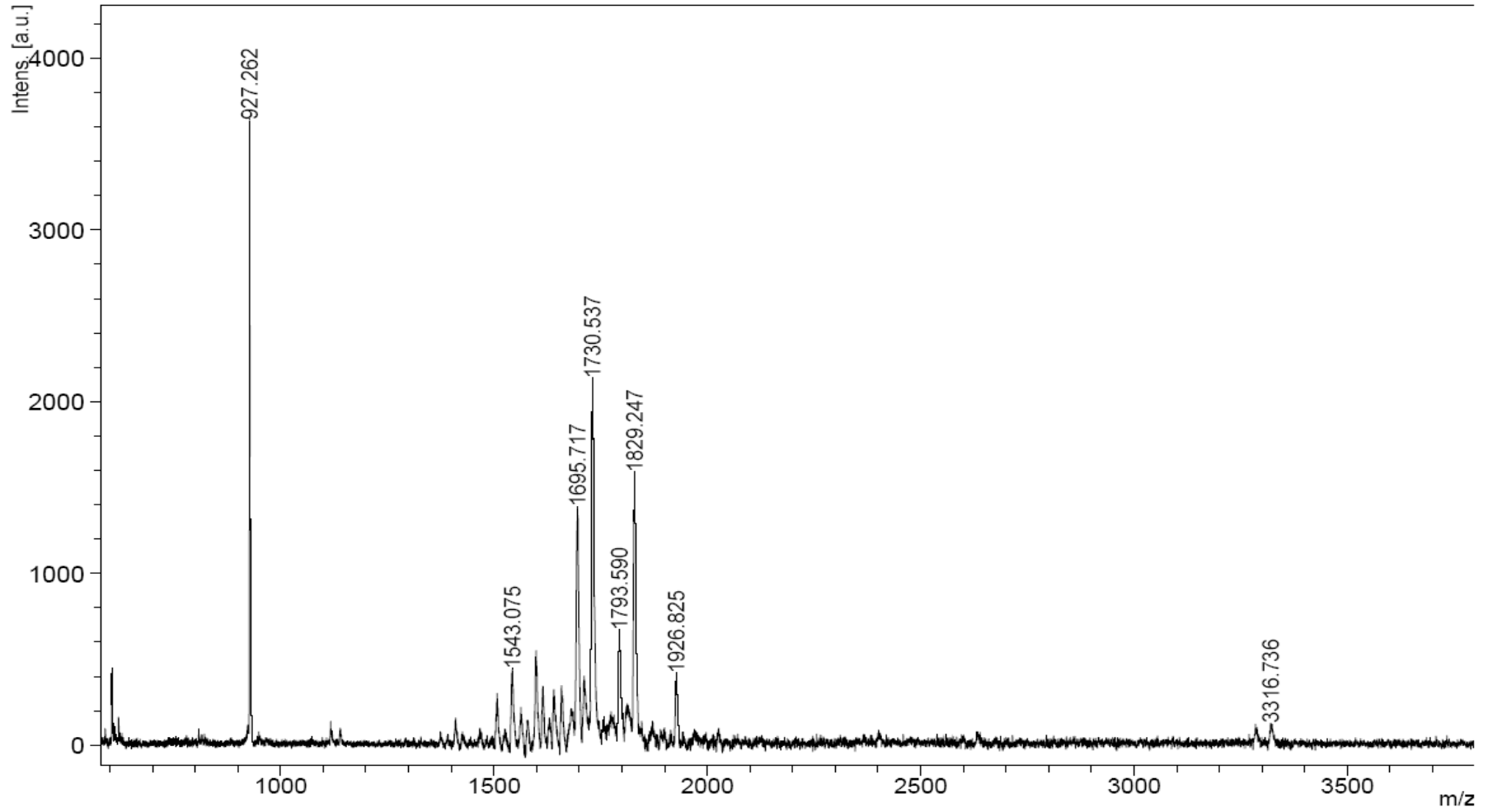
Şekil A.48. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksiheksan-3-yiltiyö)-ftalosiyanimato kobalt(II) maddesinin MALDI-TOF spektrumu



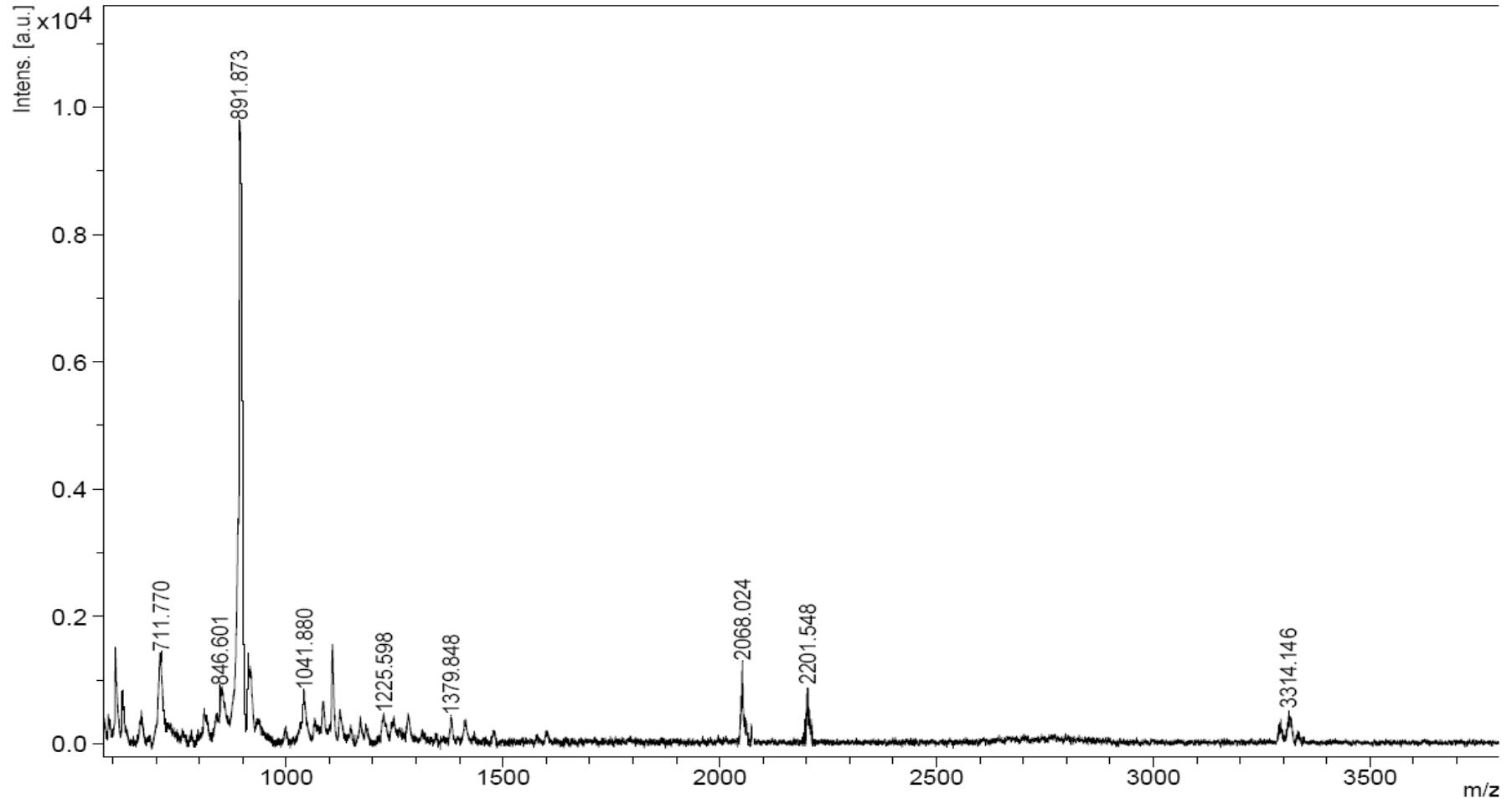
Şekil A.49. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksiheksan-3-yiltiyö)-ftalosiyanimato bakır(II) maddesinin MALDI-TOF spektrumu



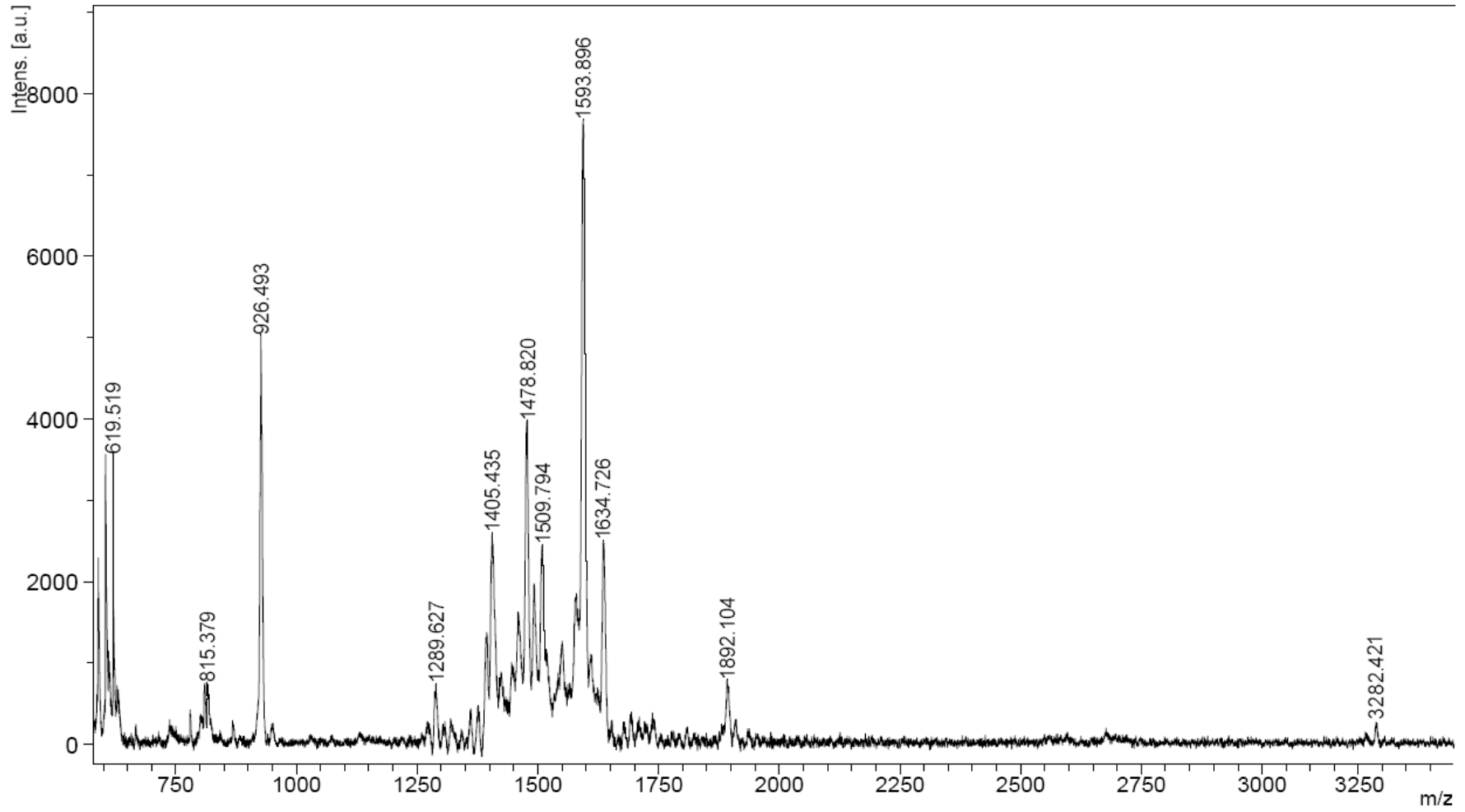
Şekil A.50. 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakis{1-hidroksiheksan-3-yil}ftalosiyanimato mangan(III) maddesinin MALDI-TOF spektrumu



Şekil A.51. Bis-([4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5''']-oktakis-((1-hidroksiheksan-3-yiltiyo) ftalositaninato)lutesyum(III)) maddesinin MALDI-TOF spektrumu



Şekil A.52. Bis-([4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5''']-oktakis-((1-hidroksiheksan-3-yiltiyo) ftalositaninato)yiterbiyum(III)) maddesinin MALDI-TOF spektrumu



Şekil A.53. Bis-([4, 5, 4', 5', 4'', 5'', 4''', 5'''])-oktakis-((1-hidroksiheksan-3-yiltiyo) ftalositaninato)lantan(III) maddesinin MALDI-TOF spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet Turgut BİLGİÇLİ, 1982 yılında Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 2001 yılında girdiği Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 2005 yılında birincilikle mezun oldu. Aynı yıl Cumhuriyet Üniversitesinde yüksek lisansa başladı. 2006 yılında Sakarya Üniversitesine geçiş yaptı ve 2007 yılında yüksek lisansını tamamladı. Ara vermeden 2007 güz döneminde Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim dalında doktora eğitimine başladı. Halen aynı enstitüde öğrenimine devam etmektedir.