

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİ KATLI FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Nihal YILMAZ

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

Haziran 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİ KATLI FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Nihal YILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 09/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Mehmet KANDAZ
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Osman TUTKUN
Üye


Prof. Dr. İbrahim OKUR
Üye

TEŞEKKÜR

Bilgisini, deneyimini, teknik donanımını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmalarımın olumlu sonuçlanmasında en büyük pay sahibi sayın danışman hocalarım Prof. Dr. Mehmet KANDAZ'a ve Yrd. Doç. Dr. M. Nilüfer YARAŐIR'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm deneysel çalışmalarım boyunca destek, her türlü malzeme ve madde konularında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Armağan GÜNSEL ve Ahmet Turgut BİLGİŐLİ'ye sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen biricik annem Sevinç YILMAZ'a, sevgili dostum Vuslat SARIKAYA ve Őahika DİREYOğLU'na teőekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Ftalosiyanın Keşfi.....	3
2.2. Ftalosiyanın İsimlendirilmesi.....	5
2.3. Ftalosiyanın Özellikleri.....	6
2.3.1. Ftalosiyanın fiziksel özellikleri.....	6
2.3.2. Ftalosiyanın kimyasal özellikleri.....	7
2.3.3. Ftalosiyanın spektral özellikleri.....	9
2.3.3.1. UV-Vis spektroskopisi.....	9
2.3.3.2. NMR spektroskopisi.....	11
2.3.3.3. IR spektrumları.....	12
2.3.4. Ftalosiyanın elektronik özellikleri.....	12
2.3.5. Manyetik özellikler.....	14
2.4. Ftalosiyanın Sentezi.....	15
2.4.1. O-Siyanobenzamid üzerinden sentezi.....	15

2.4.2. Ftalonitril üzerinden sentezi.....	15
2.4.3. 1,3-Diiminoizoidolin üzerinden sentezi.....	16
2.4.4. Ftalik asit üzerinden sentezi.....	17
2.4.5. Ftalimit üzerinden sentezi.....	17
2.4.6. Ftalik anhidrit üzerinden sentezi.....	18
2.4.7. Halka genişlemesi ile subftalosiyeninler üzerinden.....	19
2.4.8. Halka küçülmesi ile süperftalosiyeninler üzerinden.....	19
2.4.9. Subftalosiyenin üzerinden substitue asimetric ftalosiyenin..	20
2.4.10. İki katlı ftalosiyenin.....	21
2.5. Ftalosiyenin reaksiyonları.....	24
2.5.1. Substitusyon reaksiyonları.....	24
2.5.2. Redoks reaksiyonları.....	25
2.5.3. Dönüşüm reaksiyonları.....	26
2.5.3.1. Alkali metal ftalosiyeninler üzerinden.....	26
2.5.3.2. Metalsiz ftalosiyeninler üzerinden.....	27
2.6. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri.....	28
2.7. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri.....	29
2.8. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları.....	31
2.8.1. Boyama.....	31
2.8.2. Katalizleme.....	32
2.8.3. Kromatografik ayırma.....	32
2.8.4. Nükleer kimyadaki uygulamaları.....	33
2.8.5. Fotodinamik terapi.....	33
2.8.6. Fotovoltaik özellikler.....	34
2.8.7. Medikal uygulamalar.....	35
2.8.8. Elektrokromik görüntüleme.....	36

BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... 39

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kullanılan Cihazlar..... 39

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler..... 39

3.1.2. Kullanılan cihazlar..... 39

3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	39
3.2.1. 4-(dodesiloksi) ftalonitril (1a) maddesinin sentezi.....	39
3.2.2. Lutesyum (III) bis-([4, 4', 4'', 4''']-tetrakis 4-dodesil oksi ftalosiyanın sentezi (2a)	40
3.2.3. Yiterbiyum (III) bis-([4, 4', 4'', 4''']-tetrakis 4-dodesil oksi ftalosiyanın sentezi (2b).....	41
3.2.4. Samaryum (III) bis-([4, 4', 4'', 4''']-tetrakis 4-dodesil oksi ftalosiyanın sentezi (2c).....	42
3.2.5. Europyum (III) bis-([4, 4', 4'', 4''']-tetrakis 4-dodesiloksi ftalosiyanın sentezi (2d).....	42

BÖLÜM 4.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	44
KAYNAKLAR.....	51
EKLER.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	71

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

C	: Konsantrasyon
cm	: Santimetre
DBN	: 1,5-Diazabisiklo [5.4.0]-undek-7-en
DBU	: 1,8-Diazabisiklo [4.3.0]-non-5-en
DMF	: Dimetil Formamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksid
E.n	: Erime noktası
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Fourier Transform Infrared)
g	: Gram
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Moleküler Orbital)
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
Ln	: Lantanit
LUMO	: En Düşük Seviyeli Boş Moleküler Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
NPc	: Naftalosiyenin
MCD	: Magnetik Sirküler Dikroizm Spektrumu
ml	: Mili litre
MPc	: Metal ftalosiyenin
Pc	: Ftalosiyenin
T	: Geçirgenlik
TBAP	: Tetrabutilamonyumperklorat
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromotography)
THF	: Tetrahidrofur

UV-Vis	: Moraltı-Görünür (Ultraviyole-Visible)
TMS	: Tetrametilsilan
λ	: Dalga boyu
Δ	: Isı
α	: Alfa
Å	: Angstrom
β	: Beta
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Porfirin (a), Tetraazaporfirin (b), Tetrabenzaporfirin (c).....	4
Şekil 2.2.	Ftalosiyanın moleküllerinin aktif uçları (b) Ftalosiyanın molekülünün numaralandırılması.....	5
Şekil 2.3.	1,4-(C ₆ H ₁₃) ₈ PcH ₂ ve 1,4-(C ₆ H ₁₃) ₈ PcNi'e ait karakteristik UV-Vis spektrumları	10
Şekil 2.4.	Ftalosiyanın ve Porfirinlerin Absorpsiyon Spektrumlarında Q ve B Bantlarına Neden Olan Elektronik Geçişler.....	13
Şekil 2.5.	O-siyanobenzamidden Ftalosiyanın Sentezi.....	15
Şekil 2.6.	Ftalonitrilden Ftalosiyanın Sentezi	16
Şekil 2.7.	1,3-Diiminoizindolinden Ftalosiyanın Sentezi.....	17
Şekil 2.8.	4-substitue Ftalikasitten Ftalosiyanın Sentezi	17
Şekil 2.9.	Ftalimidden Ftalosiyanın Sentezi	18
Şekil 2.10.	Ftalikanhidritten Ftalosiyanın Sentezi.....	18
Şekil 2.11.	Subftalosiyanınlerden Ftalosiyanın Sentezi	19
Şekil 2.12.	Süperftalosiyanınlerden Ftalosiyanın Sentezi	19
Şekil 2.13.	Subftalosiyanın Üzerinden Substitue Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi	20
Şekil 2.14.	İki Katlı Ftalosiyanın Sentezi	22
Şekil 2.15.	Elektrofil Aromatik Substitusyonun Makrosiklik Halka Üzerinde Gerçekleşmesi	24
Şekil 2.16.	Ftalosiyanın Periferel Substitusyonu.....	25
Şekil 2.17.	Alkali-metal Ftalosiyanınin Metalli Ftalosiyanine Dönüşümü.....	26
Şekil 2.18.	Alkali-metal Ftalosiyanınin Metalsiz Ftalosiyanine Dönüşümü....	27
Şekil 2.19.	Metalsiz Ftalosiyanınin Metalli Ftalosiyanine Dönüşümü	27
Şekil 2.20.	H ₂ Pc'nin Dodekan Çözeltisinde Konsantrasyona Bağlı UV-Vis Spektrumu Konsantrasyon (7.74x10 ⁻⁶ -4.89x10 ⁻⁴ M).....	30

Şekil 2.21.	Metalsiz Ftalosiyenin Kloroformda Farklı Sıcaklıklarda (---) 25 ve (-) 50 °C’de elektronik absorpsiyon spektrumu.....	31
Şekil 2.22.	Metalsiz Porfirin ve Sandviç Tipi Moleküler Yapıların Şematik Gösterimi.....	36
Şekil 3.1.	4-(dodesiloksi) ftalonitril sentezi.....	40
Şekil 3.2.	İki katlı Ftalosiyeninlerin yapısı	43

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	(1a)'ya ait elementel analiz sonuçları.....	40
Tablo 3.2.	(2a)'ya ait elementel analiz sonuçları.....	41
Tablo 3.3.	(2b)'ye ait elementel analiz sonuçları.....	41
Tablo 3.4.	(2c)'ye ait elementel analiz sonuçları.....	42
Tablo 3.5.	(2d)'ye ait elementel analiz sonuçları.....	43
Tablo 4.1.	(2a)'ya ait yarım dalga potansiyelleri.....	48

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyenin, Lutesyum, Yiterbiyum, Samaryum, Öropyum

Bu çalışmada lantanit bis-[(4,4',4'',4''')-tetrakis 4-dodesiloksi ftalosiyenin], $\{M[Pc(O-C_{12}H_{25})_4]_2\}$ ($M=Lu^{3+}$, Yb^{3+} , Sm^{3+} ve Eu^{3+}) elde edilmiştir. Bu ftalosiyeninler 4-dodeksiloksi ftalonitrilin uygun metal tuzlarıyla $[MX_3]$ ($X=Acac$) hegzanollü ve 1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene (DBU) ortamda riflaks sıcaklığında siklotetramerizasyon reaksiyonuyla elde edilmişlerdir.

Ftalosiyeninler uygun metotlarla saflaştırıldıktan sonra yapıları elementel analizin yanı sıra IR, UV-Vis, ^1H-NMR , $^{13}C-NMR$ yardımıyla aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen ftalosiyeninlerin Ag^+ ve Pd^{2+} iyonları ile UV-Vis Spektroskopisi yardımıyla spektroskopik değişimleri incelenmiştir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DOUBLE-DECKER PHTHALOCYANINES AND THE INVESTIGATION OF ELECTROCHROMIC PROPERTIES

SUMMARY

Key Words: Phthalocyanines, Lutetium, Ytterbium, Samarium, Europium

In the present work, lanthanide bis-[(4,4',4'',4''')-tetrakis 4-dodexyloxy phthalocyanines], $\{M[Pc(O-C_{12}H_{25})_4]_2\}$ ($M=Lu^{3+}$, Yb^{3+} , Sm^{3+} ve Eu^{3+}) were obtained. These phthalocyanines from cyclotetramerization reaction of 4-dodexyloxy phthalonitrile, with corresponding appropriate $[MX_3]$ ($X=Acac$) in the presence of quolin and 1,8-diazabicyclo[5,4,0] undec-7-ene (DBU) as a strong at reflux temperature.

All of the phthalocyanines were purified by chromatography. The elemental analysis, IR, UV-Vis, 1H -NMR, ^{13}C -NMR confirm the proposed structures of the compounds and spectroscopic changes of phthalocyanines with Ag^+ and Pd^{2+} ions were investigated by UV-Vis spectroscopy.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

20. yüzyılın başlarında bir rastlantı sonucu bulunuşlarından ve 1934 yılında yapılarının aydınlatılıp yayınlanmasından sonra ftalosiyanın bileşikleri çok iyi mavi ve yeşil renkleriyle uzun yıllar boyar madde olarak kullanılmıştır.

İlk olarak bazı orto-1,2-disüstitue benzen türevlerinin kimyasal dönüşümünde oldukça renkli yan ürün olarak gözlenmiştir. Braun ve Tcherniac ftalimid ve asetik asitten orto-siyano benzamid'in hazırlanması sırasında koyu, çözünür olmayan bir madde gözlemlemişlerdir. Benzer olarak De Diesbach ve Von der Weid, ortodibromo benzen ile bakır siyanürün refluks sıcaklığındaki piridin içerisindeki reaksiyonu sırasında, elde etmek istedikleri renksiz dinitril yerine, oldukça kararlı koyu mavi madde elde etmişlerdir [1]. Daha sonra Hintsight ilk yan ürünü metalsiz ftalosiyanın, ikinci yan ürünü Cu(II) ftalosiyanın olarak adlandırmıştır.

1930 yıllarından günümüze kadar ftalosiyanınler öncelikle mürekkeplerde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde ve giysilerin boyanmasında önemli endüstriyel ürünler arasında yerini almıştır. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyanınlerin artık boyar madde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında ticari kullanımları giderek önem kazanmaktadır. Son yıllarda, a-katalizörler b-fotoiletkenler c-elektriksel iletkenler d-fotovoltaiik maddeler, e-elektrokromik display (elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir) alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar [2].

Bu uygulamaların gerçekleştirilmesi için belirgin özellikleri geliştirmek, çözünürlüğü artırmak amacıyla substituentler bulunan çeşitli ftalosiyanınler hazırlanmıştır. Ftalosiyanınlerin periferik pozisyonlarına hacimli grupların substitusyonu organik solventlerdeki çözünürlüğünü artırmıştır. Aynı zamanda değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu nedenle

tetra- ve oktasubstitue ftalosiyeninler geniş ölçüde çalışılmıştır. Özellikle tetrasubstitue ftalosiyeninler oktasubstituentlere nazaran daha yüksek çözünürlük gösterir [3].

Son yıllarda ise birçok metal ftalosiyenin kompleksi, özellikle lantanit serisi bisftalosiyenin kompleksleri elektrokromik özellikleri sebebiyle elektrokromik display sektöründe kullanım alanı bulmaktadır. İlk polielektrokromik ftalosiyenin filmi Moskalev ve Kirin tarafından 1970 de yapılmıştır [4]. Bu çalışma değişik substituent ve yapılar içeren yeni çift katlı ftalosiyeninlerin komplekslerinin sentezlenip elektrokromik materyal olarak incelenmelerini hız kazandırmıştır.

Ftalosiyenin komplekslerinin görünür bölgede absorpsiyona ve çoklu indirgenme/yükseltgenme kademelerine sahip olmaları bütün ftalosiyenin komplekslerinin elektrokromik potansiyele sahip olduklarını göstermektedir. Fakat kinetik olarak komplekslerin elektrokromik davranabilirlikleri komplekslerin transparant materyaller üzerine hazırlanan katı filmlerinin iletkenliğine ve film içindeki elektron ve iyon hareket yollarının uygunluğuna bağlıdır.

Birçok lantanit serisi çift katlı ftalosiyenin filmleri genellikle parlak yeşil renktedirler. Yeşil $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ yükseltgendiğinde sarı renk almaktadır. İkinci yükseltgenme ürünleri ise kırmızı renktedir [5]. Benzer şekilde indirgenmiş türleri sırasıyla mavi ve mor renktedirler. Yapılan çalışmalar $\text{Ln}(\text{Pc})_2$ komplekslerinin yükseltgenme ürünleri olarak sarı ve kırmızı ve indirgenme ürünleri olarakta mavi ve mor renk alabilmelerinin polielektrokromik display olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanın Keşfi

Ftalosiyanın (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [6].

Sentetik bir makrohalka olarak, en önemli boyar madde gruplarından olan ftalosiyanın yapısının tam değerlendirilmesi 1928 yılında İskoçya'da Ftalik anhidritten ftalimidin endüstriyel olarak hazırlanması sırasında cam reaksiyon kabındaki çatlaktan dış çelik kısma sızan reaksiyon karışımı mavi-yeşil bir maddenin oluşumuna neden olmuştur. Bu yapı Dandridge ve Dunsworth isimli iki çalışan tarafından incelenmiştir. Bu ikilinin ilk çalışmaları demir içeren bu yan ürünü oldukça kararlı ve çözünür olmayan pigment olarak bir potansiyele sahip olduğunu göstermişlerdir.

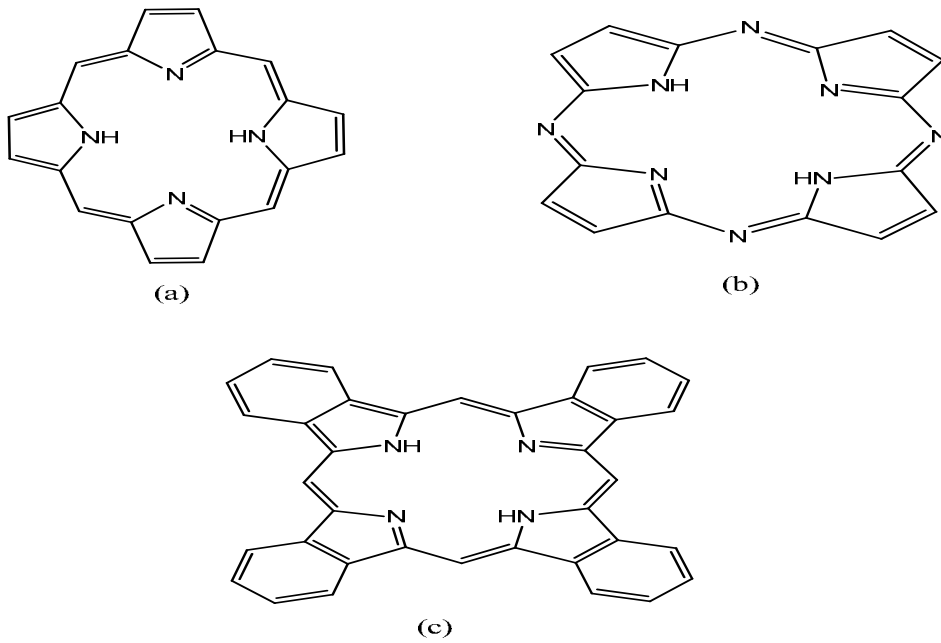
Ftalosiyanın ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra metalli ve metalsiz ftalosiyanın yapıları Robertson'un [7,8] X- ışını kırınım analizleri sonucunda 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır.

Ftalosiyanın grubu bileşikler, ftalosiyanın metal komplekslerini oluşturmuştur. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomu periyodik tablodaki her metal grubu ile yer değiştirerek, metal ftalosiyanın adlı bileşikleri oluştururlar. Ayrıca 1'den 16'ya kadar 4 benzen halkasındaki kenar hidrojen atomları, halojenlerle birçok organik veya inorganik gruplarla yer değiştirmiş ve bu sayede çok sayıda substitue ftalosiyanın bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bütün ftalosiyanın bileşikleri, görünen ışığın yeşil-mavi dalga boylarını absorplar. Bu yüzden ftalosiyanın terimi,

bütün ftalosiyanin türü bileşikleri kapsayan bir terimdir. Ftalosiyaninler organik veya koordinasyon bileşiği olarak yeni bir sınıf olmakla beraber, renklendirici ve boyama materyali olarak da yeni bileşiklerdir. Son yıllarda keşfedilen ilginç özellikleri de bu grup bileşiklere olan ilgiyi giderek artırmaktadır.

Ftalosiyaninler dört tane pirol birimi içeren, makrosiklik bileşiklerdir ve bu durumları itibariyle pirol birimi içeren üç grup bileşikten birini oluştururlar.

- 1- Porfinler veya porfirinler
- 2- Tetraaza Porfinler veya porpirazinler
- 3- Porfin halkası metilen grupları (-CH=) yerinde iki veya üç azot atomu içeren porfinler.



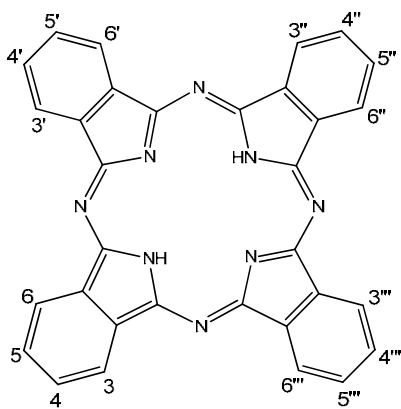
Şekil 2.1. Porfirin (a), Tetraazaporfirin(b) Tetrabenzoporfirin (c)

Metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar Porfirinlerden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür.

1935 yılında çok miktarda üretilerek piyasaya verilmiştir. İlk defa elde edilen ve patenti alınan ftalosiyanın boyası polisülfonatıdır. Daha sonraki yıllarda katalitik yükseltgenme, indirgenme, sıvı kristal, manyetik, gaz sensör gibi özellikleri araştırılmıştır. Ftalosiyanın sahip oldukları bu çeşitli özellikleri sayesinde kullanım alanları giderek artmaktadır. Bu da her biri birbirinden farklı merkez metal atomu veya periferik substituentler içeren yeni ftalosiyanın sentezine yol açmaktadır [9].

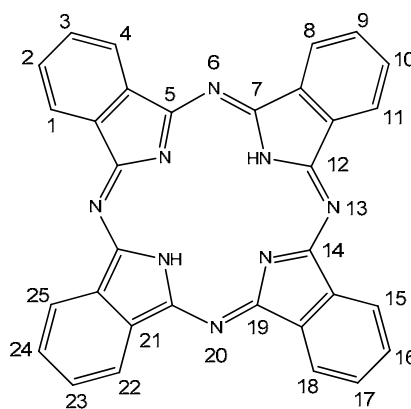
2.2. Ftalosiyanın İsimlendirilmesi

Ftalosiyaninler, içerdikleri reaksiyon aktivitesi sayesinde, diğer atomlar veya reaktif gruplarla yer değiştirme sonucu yeni türevlerini oluşturabilirler. Buna neden olan hidrojen atomları da Şekil 2.2.a da numaralanmış olarak gösterilmektedir. Böylece elde edilen substitue ftalosiyanın isimlendirilmesinde temel ftalosiyanın molekülünün numaralanması da genel olarak Şekil 2.2.b de gösterildiği gibidir [10].



(a)

Şekil 2.2.a Ftalosiyanın molekülünün aktif uçları



(b)

Şekil 2.2.b Ftalosiyanın molekülünün numaralandırılması

Ftalosiyaninler ve substitue ftalosiyaninler, saflık dereceleri düşük olan bileşiklerdir ve karakterize edilmeye çalışıldıklarında karakterizasyonun derecesi, ftalosiyanın üretiminin ana hedefi olan koyu mavi renkle sınırlı kalmaktadır. Boya pigmenti yapmak için, yeterli olmasına rağmen renk, modern bir kimyacı için yeterli bir karakterizasyon kriteri değildir. Bu doğrultuda bahsedilen bir ftalosiyanın

karakterizasyonu için en azından elementel analiz verileri gereklidir [10].

2.3. Ftalosiyanın Özellikleri

2.3.1. Ftalosiyanın fiziksel özellikleri

Substitue olmamış ftalosiyanın ticari yönden önemli olan α - formu ve β - formu gibi iki tip kristal yapısının yanında α - formunun öğütülmesiyle elde edilen üçüncü bir yapı olarak X-formu vardır [11].

Kararlılık, renk ve çözünürlük açısından fark gösteren bu kristal yapılardan β - formu, α - formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. α - yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözülmüş ftalosiyanın hızla seyreltilmesi ile α - yapısının çökmesi bu olaya örnek olarak verilebilir. Daha kararlı olan β - yapısı ise sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. Ayrıca, α - yapısı 200 °C ve daha yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β - yapısı elde edilir [12].

Ftalosiyanın kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerinin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki Hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metallerle doludur. Metalli ftalosiyanın molekülünün simetrisi D_{4h} simetrisine sahiptir. Çeşitli moleküllerin metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu veya altı koordinasyonlu sistemlere dönüşür.

İki değerlikli geçiş metalleri ftalosiyanın molekülünün kavitesine uygun gelirken Sn^{2+} , Pb^{2+} gibi iyonik yarıçapı büyük olan iyonlar makrosiklik düzleminin dışına çıkar. Substituent içermeyen ftalosiyanın moleküllerinin röntgen yapısı analizleri, π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyanın ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir. Substituent içermeyen ftalosiyanın benzen halkaları benzenoid yapılarını korurlar. Bu makrosiklik halka 16 atomu veya 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik bir yapıdır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal

iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanmaktadır.

Ftalosiyanimler yüksek vakumda ve 500 °C'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyanimler vakum altında 900 °C' de dahil stabildirler. Bu yüzden ftalosiyanim bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur.

Ftalosiyanimlerin iletkenlikleri, I₂ gibi elektron akseptörlerle depolanarak önemli ölçüde arttırılmaktadır. Bu nedenle ftalosiyanimlerin iletkenlikleri 1000 S/cm'e kadar yükselebilmektedirler. Ftalosiyanimlerin birçoğunun rengi, kristal ve kimyasal yapısına göre çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyaniminin rengi yüzeydeki substitue klor atomlarının sayısının artmasıyla maviden yeşile kayar.

2.3.2. Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyanimler o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilir. Ancak karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyanim sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ olmalıdır.

Ftalosiyanimin molekülü dört izoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır. Ftalosiyanimin molekülünün merkezini oluşturan, iminoizoindolin hidrojen atomları metal iyonlarıyla kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanimlerin oluşumunu sağlar. Metal içeren ftalosiyanimlerin eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyanimlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyanimlere oranla daha yüksek olmaktadır [3].

Ftalosiyaniminin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonu çapının ftalosiyaniminin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır. Örneğin ftalosiyanimin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1.75 Å, magnezyumun çapı ise 1.18 Å'dur [13].

Metal içeren ftalosiyanınların genel olarak iki tipi vardır. Bunlar; elektrovalent ve kovalent ftalosiyanınlardır. Elektrovalent ftalosiyanınlar genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, seyreltik inorganik asitler, sulu alkol hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülünden ayrılır ve metallsiz ftalosiyanınlar elde edilir [14].

Kovalent ftalosiyanın kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır, 1-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 çok sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır. Ancak berilyum, kalay, kurşun, mangan ve magnezyum metallerini içeren ftalosiyanınlar kararlı değildirler [13].

Ftalosiyanınlar genel olarak suda çözünmezler. Bu ürünler periferel pozisyondaki substitue gruplar sayesinde [15], sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler [16]. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyanınlarda ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek amacıyla, periferel pozisyonda herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyanınların sentezi gerçekleştirilmiştir [17].

Bütün ftalosiyanınlar, nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Bakır ftalosiyanın seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir. Bu özellik bakır ftalosiyanınların kantitatif analizlerinde kullanılır.

Ftalosiyanınlar kolayca sülfolanabilir, fakat nitrik asitle bozduklarından nitrolanamazlar. Bunun nedeni, ftalosiyanınların kuvvetli oksitleyici reaktiflerle kolaylıkla yükseltgenerek ftalimide dönüşmeleridir.

Ftalosiyeninlerin birçoğunun rengi, kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Bağlanan metaller ya da substitue gruplar ftalosiyeninlerin farklı renklere sahip olmasına neden olmaktadır. Örneğin; bakır ftalosiyenin mavi renkli, klorlanmış-bakır ftalosiyenin yeşil renkli, sülfolanmış-bakır ftalosiyenin ise yeşil renkte sentezlenmiştir.

Ftalosiyeninler pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır. Örneğin, kobalt ftalosiyenin, sülfid atıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleme aracı olarak kullanılır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyeninler benzin içindeki kükürdün giderilmesi işleminde sülfürü oksitleyerek kolayca uzaklaştırabilir. Ftalosiyenin varlığında benzaldehit hava ile oksitlenerek benzoik aside dönüşebilir [18,19].

2.3.3. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri

2.3.3.1. UV-Vis spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis spektrumunda farklı absorsiyon pikleri verirler. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir.

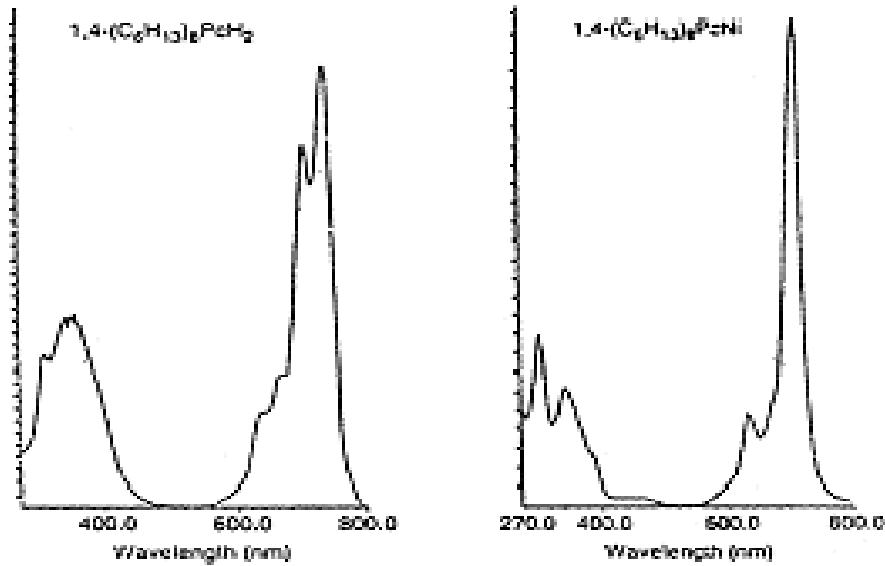
-Q bandları 720-500 nm

-B veya soret bandları 420-320 nm

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bandları ftalosiyeninlerin metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metallsiz ftalosiyeninler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band veririrken, metalli ftalosiyeninler tek ve daha şiddetli band verirler [20]. Bu yüzden metallsiz ve metalli ftalosiyeninler 670-720 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar.

1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzil NiPc ve 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzil H₂Pc'nin karakteristik çözelti absorsiyon spektrumu Şekil 2.3' de görülmektedir. Her iki durumda da 670-720 nm arasında Q-bandı olarak adlandırılan şiddetli absorblama vardır. Bundan başka 320-370 nm arasında da B-bandı (ya da soret bandı) denilen bir

absorbsiyon bandı bulunur. İlk absorpsiyon, bileşiğin karakteristik şiddetli mavi (ya da mavimsi yeşil) renginin sonucudur. Bu Q-bandı ftalosiyanın makro halkasının çevre şartlarına ve substitusyona bağlıdır. 600 nm civarındaki absorpsiyon pikleri Q-bandının titreşim tonlarına aittir.



Şekil 2.3. 1,4-(C₆H₁₃)₈PcH₂ ve 1,4-(C₆H₁₃)₈PcNi'e ait karakteristik UV-Vis spektrumları

En yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi-\pi^*$ geçişiyle Q-bandı absorpsiyonu oluşur [21]. 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 yarılr. Metalli ftalosiyanın Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağlı olarak biraz değişebilir. Ftalosiyanın UV-Vis spektrumlarında 300 nm civarında görülen karakteristik Soret bantları ise n- π^* geçişleri yüzünden görülür.

Bu geçişler çözücü cinsi, çözücü konsantrasyonu, substituentler, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona göre spektrumda farklılıklar gösterir.

Bir çok periferel substitusyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Yalnız substituentler benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasına neden olması

etkileyebilir. Naftalosiyanınların (NPc) Q-bandları 90 nm, antrosiyanınları ise 170 nm kadar kırmızıya kaydırır [22].

Periferal olmayan substitusyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiy) elektronik spektrumda absorpsiyon bantlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur [23].

Konsantrasyonun yeterince düşük olduğu durumlarda ($C < 10^{-5}$) sadece monomer yapı söz konusu olmakta ve 600 ile 680 nm civarında görülen iki absorpsiyon bandından ikincisi şiddetlenmektedir. Konsantrasyonun artışı agregasyonu meydana getirdiğinden 600 nm civarındaki bandın şiddeti artmakta, diğeri azalmaktadır.

2.3.3.2. NMR spektroskopisi

Çözünebilen ftalosiyanınların sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Metalsiz ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alan kaymasıdır [24].

Ftalosiyanınların H-NMR spektrumlarında makrosiklik π -sistemden dolayı geniş diyamanyetik halka akımı gösterdiği bilinir.

Ftalosiyanınlarda aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. İlave edilen aksiyel bağılı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların mesafesine ve relatif pozisyonuna bağılıdır.

Planar ftalosiyanınların H-NMR spektumu 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 [25].

2.3.3.3. IR spektrumları

Ftalosiyanınların FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir [26]. Metalsiz ve metalli ftalosiyanınların FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyanının iç kısmındaki –NH titreşimlerinden kaynaklanır. Farklı metalli ftalosiyanınların IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metalli ftalosiyanınların α - ve β -formları arasındaki farktan az olmaktadır.

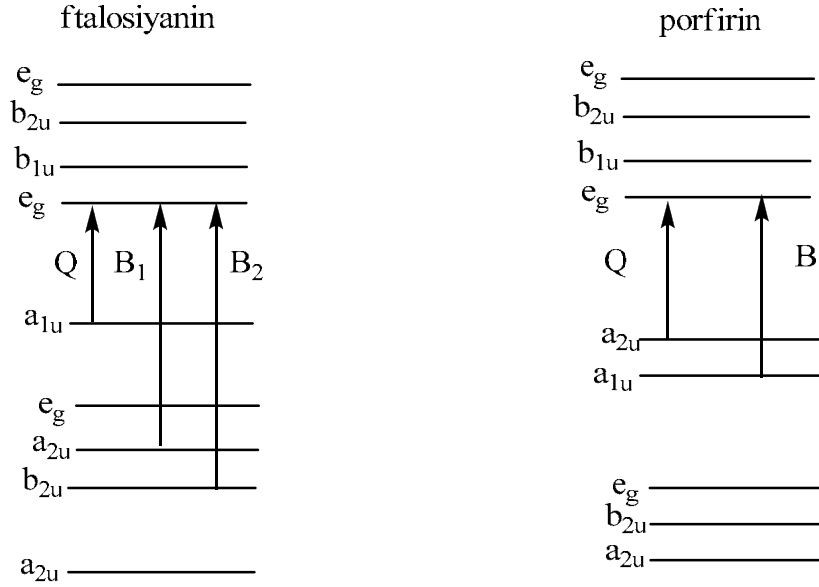
2.3.4. Ftalosiyanınların elektronik özellikleri

Ftalosiyanınların optik, elektrik ve fotokimyasal özellikleri molekülün elektrik yapısı ile ilgilidir. Bu özelliklerin incelenmesi, elektronik spektrumdaki değişiklikler sayesinde yapılmaktadır. Ftalosiyanınların bu spektrumları kristal haldeki numuneden, ince film halindeki numuneden, çoğu ftalosiyanınlar için çözültiden veya buhar fazı ölçümlerinden elde edilmektedir.

Elde edilen bu spektrumlardan H₂Pc'nin absorpsiyon spektrumu ve MCD spektrumu optik açıdan klorofil-a ile çok benzerlikler göstermektedir. Ftalosiyanın moleküllerinin optik özellikleri molekülün x, y veya z doğrultusunda polarizlenmesi sonucu belirli simetrik haller almasından ibarettir. Moleküldeki bu değişiklikler, elektronik geçişlerdeki ve dolayısıyla absorpsiyon spektrumlarındaki farklılıklar olarak ortaya çıkarlar [10].

Ftalosiyanınların absorpsiyon spektrumunda UV ve VIS bölgede ortaya çıkan keskin piklerin sayısı bağ ve anti bağ orbitalleri arasında meydana gelen ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişlere bağlıdır. Benzer elektronik geçişler porfirin ve porpirazin ve yüksek doymamışlığa sahip makrosiklik ligantlarda da gözlenir. Şekil 2.4 porfirin ve ftalosiyanın halkalarının absorpsiyonlarında Q ve B bantlarının ortaya çıkmasına neden olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri göstermektedir. Ayrıca bu elektronik yapılar, optik özellikler açısından yüksüz metaller için temel halin $^1A_{1g}$ simetrisinde olduğunu

açıklarken, π^* halinde bu simetrilerin ${}^1A_{2u}$ veya 1E_u simetrilerinden biri olabileceğini gösterir [27].



Şekil 2.4. Ftalosiyanın ve Porfirinlerin Absorpsiyon Spektrumlarında Q ve B Bantlarına Neden Olan Elektronik Geçişler

Ftalosiyaninler için a_{1u} ve a_{2u} HOMO'ları çoğunlukla tespit edilirken porfirinler için a_{1u} ve a_{2u} HOMO'ları dejenere haldedir ve e_g LUMO ile etkileşim halindedir [27].

Porfirinlerle ftalosiyaninler arasında değinilmesi gereken önemli bir farklılık ise ftalosiyanın halkasında bağlı durumda bulunan pirol ünitesindeki dört imino azotudur. Azo metin gruplarındaki dolu bağ yapmamış orbitaller uyarılmış halde $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sebep olmakta; bu da ftalosiyaninlerin redoks fotokimyasal özellikleri ve elektronik geçişlerdeki Q ve B bantlarının genişliklerinin artışından sorumlu olmaktadır.

Renklerine göre yeşil $[LnPc_2]$ ve mavi $[LnHPc_2]$ olarak adlandırılan nötral bisftalosiyaninler, merkez metal iyonunun aynı oksidasyon sayısına sahip olması ve sandviç yapılarından dolayı, benzer elementel analiz sonuçlarını vermelerine rağmen kimyasal ve spektroskopik özellikleriyle birbirinden farklıdır.

Tüm Lutesyum komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektrumu, tipik Q ve soiret bandları gösterirken, LnPc_2 bu bantlara ilaveten 450–470 nm civarındaki ilave bir band serbest (serbest radikal bandı) ile karakterize edilir.

Lutesyum monoftalosiyanimler (LnPcX , $\text{X}=\text{anyon}$) 450 nm civarında serbest radikal bandı gözlenmez. Mono komplekslerde, bis komplekslerin aksine temel absorpsiyon bandının (Q bandı) pozisyonu üzerinde merkez metal iyonunun önemli bir etkisi yoktur.

LuHPc_2 'nin elektronik spektrumunda ise, LuPc_2 'ye kıyasla Q bandı daha geniştir ve maviye kayma gözlenir.

2.3.5. Manyetik özellikler

Birbirine komşu 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 şekli kritik sıcaklığın üstünde yalnız paramanyetik özelliği gösteren bir ferromanyettir. MnPc ve tetrasiyanoeten ferromanyetik yük aktarım kompleksi oluşturur [28].

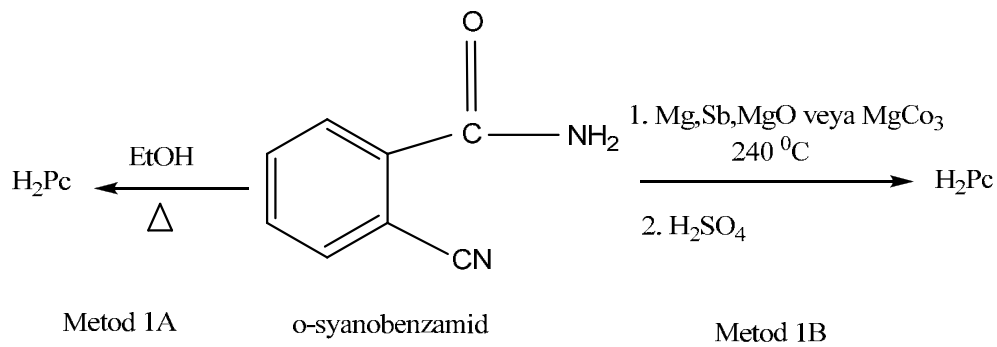
$\beta\text{-CuPc}$ 'in kristal yığınlarında tek boyutlu manyetik etkileşimler Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Diklormetan kristallendirme çözücüsü olarak kullanıldığında elde edilmiş kristal şeklindeki ftalosiyanim sandviç komplekslerinde de tek boyutlu ferromanyetik zincirler belirlenmiştir. 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.

2.4. Ftalosiyeninlerin Sentezi

2.4.1. O-syanobenzamid üzerinden sentezi

Ftalosiyeninlerin ilk sentez yöntemidir. Etanol içinde o-syanobenzamidin kaynatılmasıyla, düşük verimle elde edilmişlerdir (Şekil 2.5, Metod 1A).

Daha sonra Linstead tarafından yapılan çalışmada o-syanobenzamid, magnezyum, antimon metali veya magnezyum oksit ve magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzları ile 230°C üzerinde ısıtılarak önce metalli ftalosiyenin, derişik H₂SO₄ ile muamele edilerek metallsiz ftalosiyenin elde edilmiştir [29] (Şekil 2.5, Metod 1B).



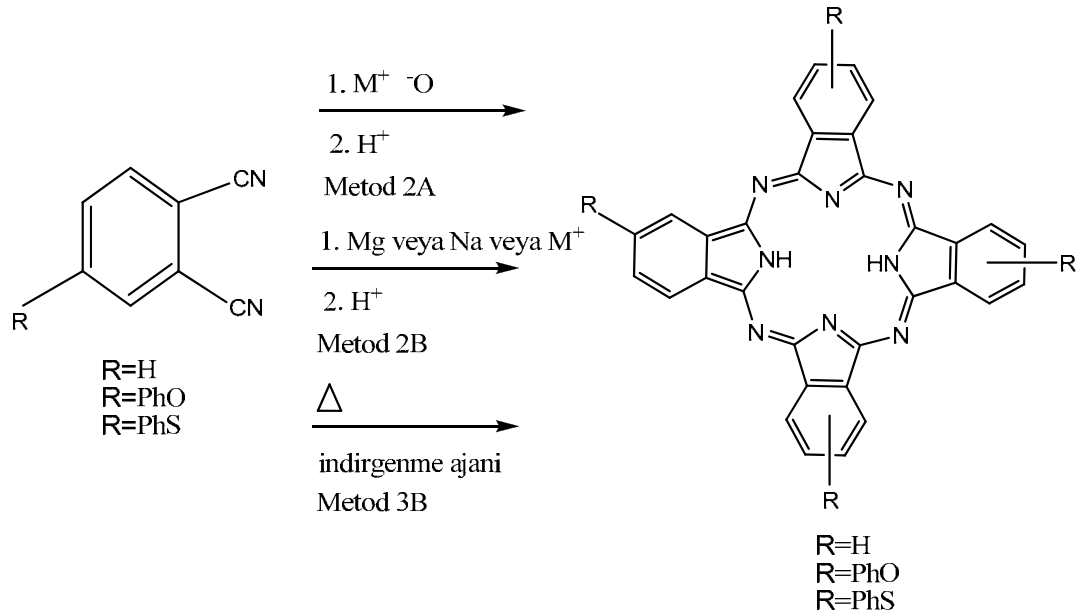
Şekil 2.5. O-syanobenzamidden Ftalosiyenin Sentezi

2.4.2. Ftalonitril üzerinden sentezi

Ftalonitrilin 135-140 °C'de n-pentanol veya diğer alkollerde sodyum veya lityum ile muamelesi disodyum ftalosiyanini verir. Elde edilen metalli ftalosiyenin derişik H₂SO₄ ile direkt olarak muamelesiyle metallsiz ftalosiyanine geçilebilir (Şekil 2.6 Metod 2A). Bu metotta ftalonitrilin, 2-N,N-dimetilaminoetanolda amonyak gazı ile muamelesiyle %90 verimle, asitle muameleye gerek kalmadan metallsiz ftalosiyenin elde edilir.

Ftalosiyeninler kuvvetli bazik şartlara karşı kararlı olduklarından, bu methodla çok çeşitli substitue ftalosiyeninler elde etmek mümkündür. Aynı methodla, ftalonitril çözeltisi, standart şartlar altında UV ışığı ile ön ısıtma eşliğinde, 1,8-diazabisiklo

[5.4.0] undek-7-ene (DBU) ya da 1,5-diazabisiklo [4.3.0] non-5-ene (DBN) gibi kuvvetli bazlarla reaksiyon vererek oldukça yüksek verimle metallsiz ftalosiyanin elde edilmiştir.

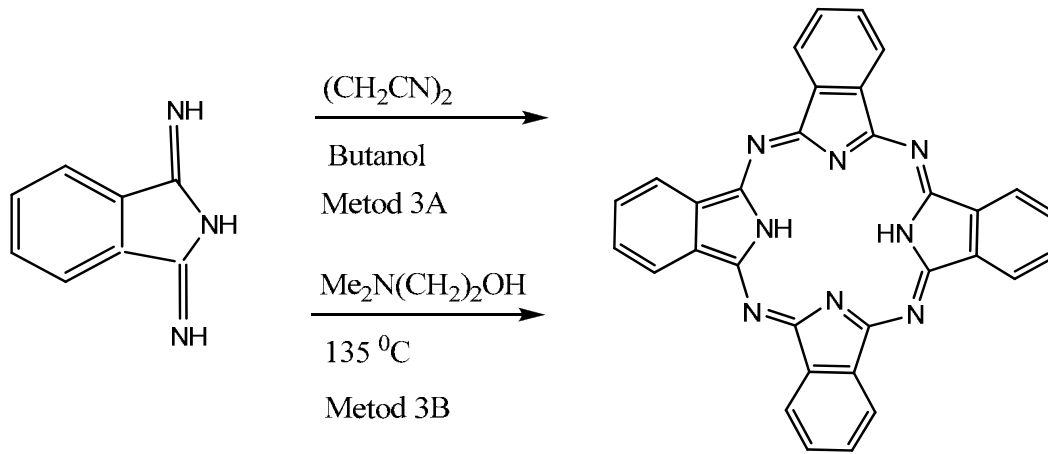


Şekil 2.6. Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi

2.4.3. 1,3-Diiminoizindolin üzerinden sentezi

Ftalonitrilin metanoldeki çözeltisinden sodyum metoksit eşliğinde sıcakta amonyak gazı geçirilmesiyle elde edilen 1,3-diiminoizindolin bileşiğinden de çeşitli ftalosiyaninler elde edilebilmektedir [30].

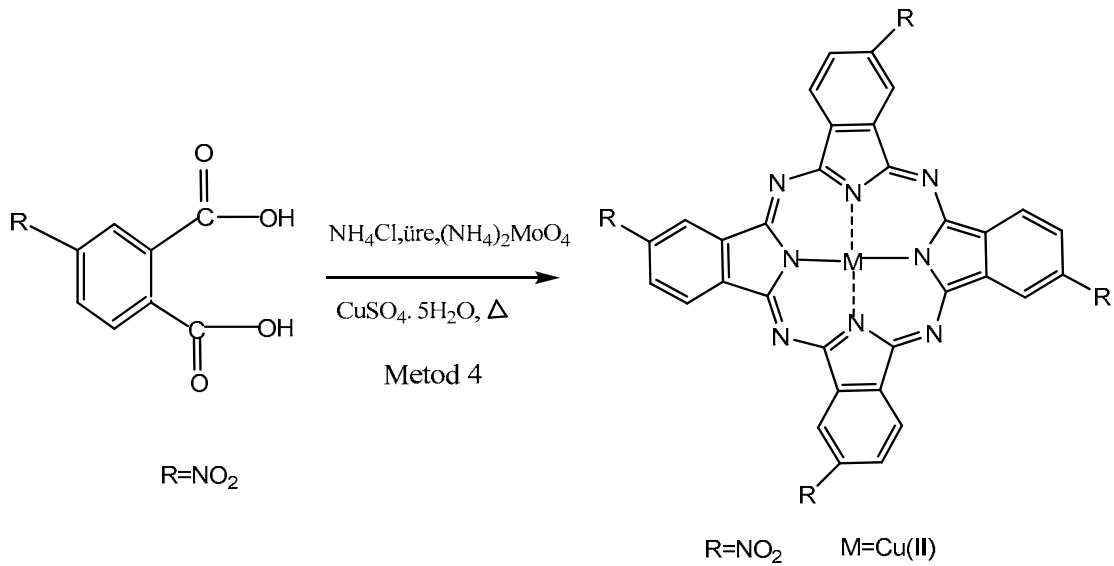
Elvidge ve Linstead 1,3-diiminoizindolini $NiCl_2$ ile sıcak formamidde ısıttıklarında %96 verimle metalli ftalosiyaninler elde edilmiştir [31]. 1,3-diiminoizindolin bileşiği süksinonitril veya kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifte ısıtıldığında %34 ve %45 gibi verimlerle metallsiz ftalosiyanin elde edilmiştir. Ayrıca iminoizindolin bileşiği 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde tek başına ısıtıldığında %85 verimle metallsiz ftalosiyanin vermiştir [32].



Şekil 2.7. 1,3-Diiminoizoindolinden Ftalosiyanın Sentezi

2.4.4. Ftalik asit üzerinden sentezi

4-Nitroftalikasidin, $185\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, üre, katalizör olarak amonyum molibdat ile nitrobenzende çözülmesi ile 2,9,16,23-tetranitroftalosiyano bakır(II) elde edilmiştir [25].

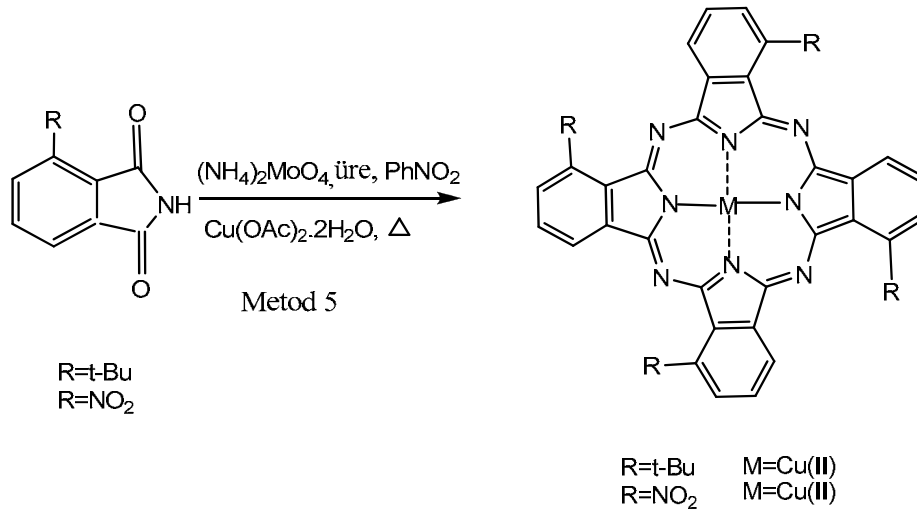


Şekil 2.8. 4-substitue Ftalikasitten Ftalosiyanın Sentezi

2.4.5. Ftalimit üzerinden sentezi

Ftalimiden başlayarak ftalosiyanınların sentezi çok kullanılan bir yöntem değildir. Oksijen içerdiğinden dolayı sentez sırasında yüksek sıcaklıklarda metal-oksijen

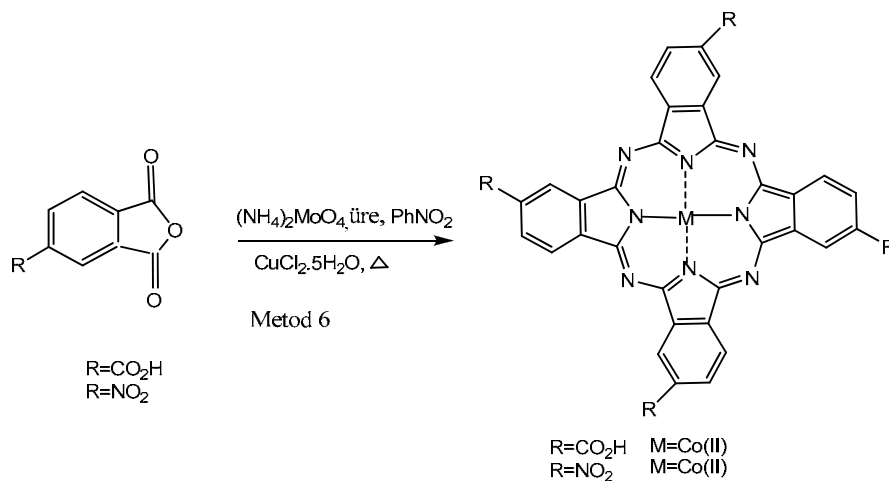
bağları oluşabilir. 3-t-but ftalimid veya 3-nitro ftalimidden yüksek sıcaklıkta metal tuzu, üre, katalizör olarak amonyum molibdat, nitrobenzende çözülmesi ile 1,8,15,22-tetra-t-but-ftalosiyanimato bakır(II) ve 1,8,15,22- tetranitroftalosiyanimato bakır(II) elde edilmiştir [25].



Şekil 2.9. Ftalimidden Ftalosiyanim Sentezi

2.4.6. Ftalik anhidrit üzerinden sentezi

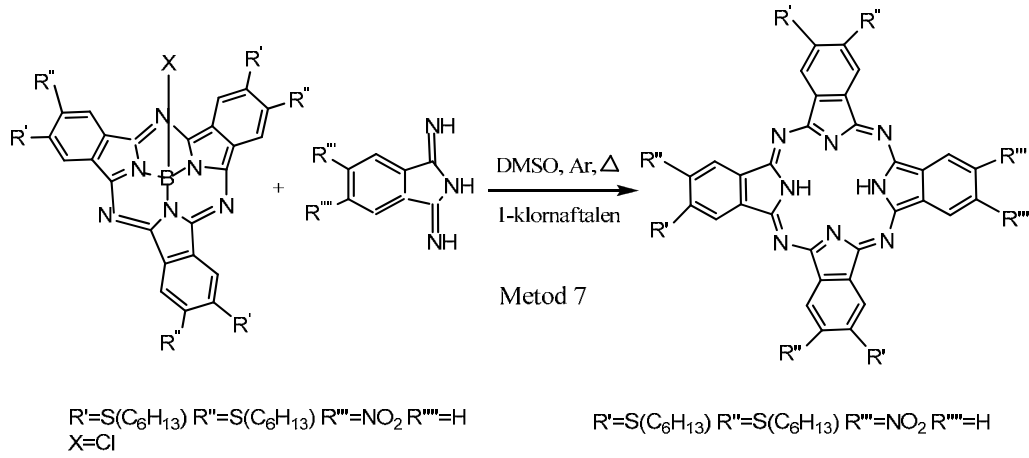
Trimelitik anhidrit veya 4-nitroftalik anhidrit (170-190 °C' de CoCl₂, üre, katalizör olarak amonyum molibdat ile nitrobenzende çözülmesi ile 2,9,16,23-tetrakarboksiftalosiyanimato cobalt(II) veya 2,9,16,23-tetranitroftalosiyanimato cobalt(II) yüksek verimde elde edilmiştir [29].



Şekil 2.10. Ftalikanhidritten Ftalosiyanim Sentezi

2.4.7. Halka genişlemesi ile subftalosiyenin üzerinden

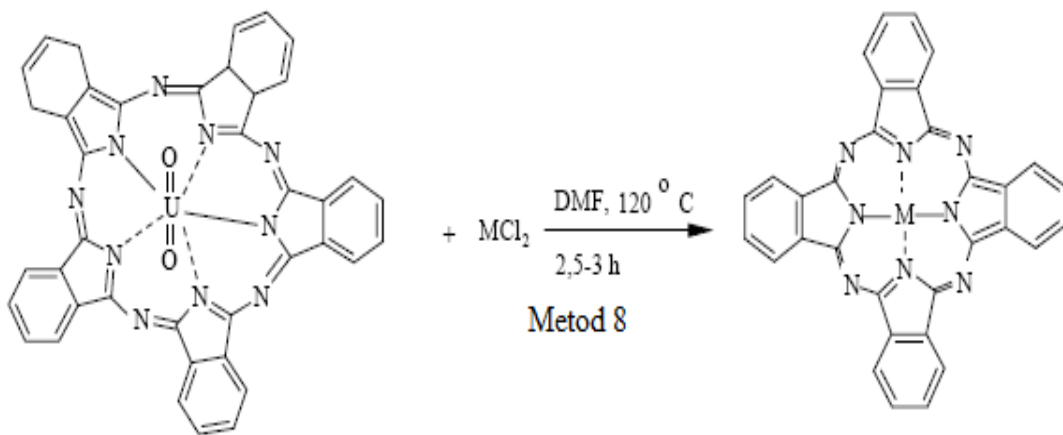
Subftalosiyeninlerin halka genişlemesi ile asimetrik substitue metallsiz ftalosiyenin elde edilmiştir [25].



Şekil 2.11. Subftalosiyeninlerden Ftalosiyenin Sentezi

2.4.8. Halka küçülmesi ile superftalosiyenin üzerinden

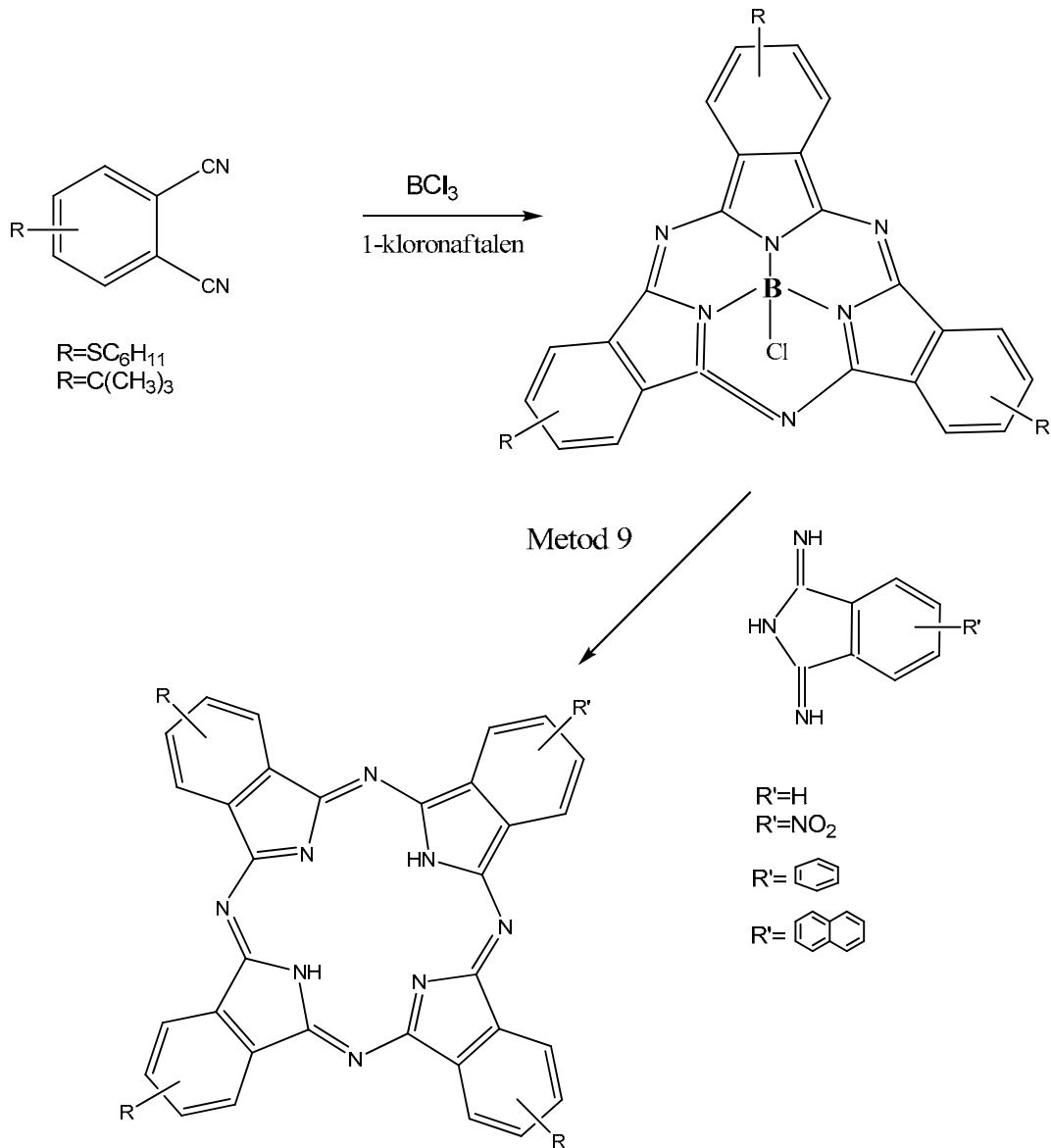
Beş üyeli makrosiklik yapı olan superftalosiyeninler asit veya metal iyonlar varlığında metalli veya metallsiz ftalosiyeninler oluşturabilirler.



Şekil 2.12. Süperftalosiyeninlerden Ftalosiyenin Sentezi

2.4.9. Subftalosiyenin üzerinden substitue asimetrik ftalosiyenin

Ftalonitrilin bor kompleksi olan subftalosiyenin, ftalonitrilin BCl_3 veya benzil- BCl_2 ile DMSO ve klorobenzen, o-diklorobenzen, 1-kloronaftalen veya 2-kloronaftalen karışımındaki (2-1:1 v/v) reaksiyonundan oluşur [34]. Subftalosiyenin substitue 1,3-diiminoizindolin ile reaksiyonu yine aynı çözücü sistemlerinde gerçekleştirilir ve %10 verimle substitue asimetrik ftalosiyenler elde edilir.



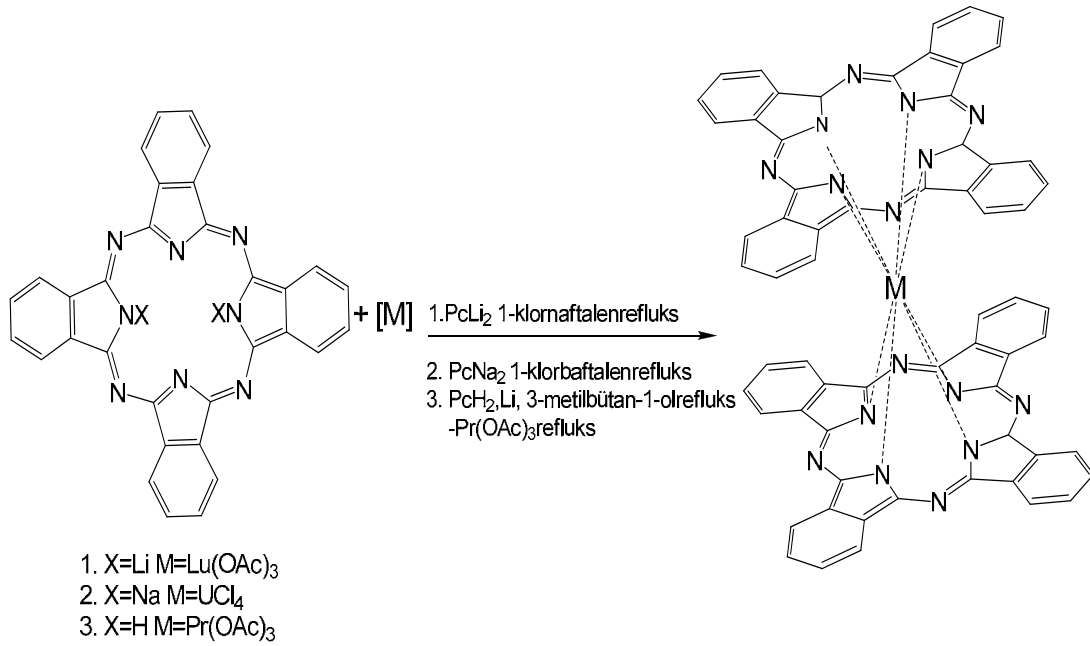
Şekil 2.13. Subftalosiyenin üzerinden substitue asimetrik ftalosiyenin sentezi

2.4.10. İki katlı ftalosiyanın sentezi

Lantanit metal iyonları (lutesytum, Lu^{3+} gibi) iki ftalosiyanın halkalı kompleks oluşturur. Bunlar iki katlı kompleksler olarak adlandırılır ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış ftalosiyanın halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler. Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitrilin türevlerinden iki katlı kompleksler hazırlanabilir. Ham ürün, MPc_2 , H_2Pc ve bir miktar üç katlı ftalosiyanın kompleksi (M_2Pc_3) içerir.

Nadir toprak elementlerinin (RE) ftalosiyanınlar ile yaptığı bileşikler diftalosiyanın (bisftalosiyanın=çift katlı=sandviç türü) yapısında, LnPc_2 (Ln burada lantanit grubu trivalent metal atomu, Ln^{3+}) olarak gösterilirler. Bu gruba ait en belirgin örnek Lutesyum'a aittir. Lutesyum metali iki ftalosiyanın halkasındaki sekiz izoindol grubu azotlarıyla sekizli koordinasyon yapmış lutesyum iki katlı ftalosiyanın, LuPc_2 , kompleksini verir [35].

Sandviç türü nadir toprak metal iyonları içeren yapıların hazırlanmasında kullanılan yöntemler şunlardır; 4-ftalonitril başlangıç maddesinin lantanit metali ile yönlendirme reaksiyonu kullanılır. Bu reaksiyon yüksek kaynama noktalı mesela 1-kloronaftalen gibi bir çözücüde lantanit tuzu ile ligandın geri soğutucu altında kaynatılması ile yapılır. Ayrıca serbest ftalosiyanınin amil alkol içinde Potasyum amilat ile deprotonlanması sonucu oluşan dianon lantanit tuzu ile LnPc_2 kompleksini verir.



Şekil 2.14. İki katlı ftalosiyanın sentezi

İki katlı ftalosiyanın yapılarının aydınlatılmasında X-ışını difraksiyon yöntemi kullanılmış, yapının sandviç şeklinde olduğu belirlenmiştir. Buna göre merkezdeki trivalent metal atomu iki ftalosiyanın halkasındaki toplam 8 izoindol azot atomu ile kompleks oluşturmuştur. Ftalosiyanın halkaları birbirine 45° lik açı ile durmaktadır. İki katlı ftalosiyanın halkaları üzerinde Pc^{2-} ve Pc^{1-} olarak gösterilen formal yükleriyle aynı zamanda kararlı serbest radikal sistemlerdir [36]. Kompleks üzerinde tamamen lokalizasyon söz konusu ise ftalosiyanın halkalarından birisi 2- ve diğeri 1- yüklü durumdadır. Bu yüzden molekül $Pc^{2-} (Ln^{3+}) Pc^{1-}$ veya $Pc^{-1} (Ln^{3+}) Pc^{2-}$ şeklinde gösterilir. Buna göre elektron boşluğu sırasıyla sağ veya sol Pc halkasındadır. Halka içi elektronik çiftleşme söz konusu olduğunda Pc^{1-} halkasındaki elektron eksiğinin elektronik ve vibronik çiftleşmeleri arasındaki yarışma direkt olarak delokalizasyon derecesi ile ilgilidir. Bu yüzden eğer çekirdeği sabit tutarsak, Pc^{1-} halkasından Pc^{2-} halkasına enerji aktarımı gereklidir. Çünkü karşılıklı olarak Pc^{1-} halkasındaki bağ uzunlukları, Pc^{2-} denge değerlerine göre ayarlanmak ister. Elektronik çiftleşme arttıkça yukarıdaki durumun oluşması kolaylaşır ve böylece halkaların elektronik ve geometrik olarak dengede olduğu ara kademede halka kendiliğinden delokalize olur. Böylece delokalize olan sistemde gösterim $Pc^{1,5}$ ve $Pc^{1,5-}$ şeklindedir [37].

Nadir toprak iki katlı ftalosiyanimlerde moleküller arası π - orbital çakışması komplekse elektronik hal kararlılığı verir, bu da kendiliğinden iletkenliği ve elektrokromik karakteri artırır. Makrosiklik sistemlerin π -elektron sistemleri arasındaki kuvvetli elektronik ilişki bu komplekslere ilginç elektriksel, manyetik, optik özellikler sağlar. Bu özelliklerin halka substituenti ve merkez metal atomuna bağlı olduğu da unutulmamalıdır.

Kuvvetli yükseltgenler ile parçalanmış LuPc₂ molekülü için birkaç redoks aşaması ilk kez Moskalev ve Kirin tarafından önerilmiştir. Daha sonra yapılan araştırmalar sonucunda daha fazla redoks reaksiyon ortaya çıkarılmıştır. Yapının -2 yüklü anyon halinde 7 redoks basamağı görülür.

Ftalosiyanim halkasındaki substituent türü redoks potansiyelinde merkez atomdan daha etkindir. Farklı substituentli, aynı merkez metali iki katlı komplekslerde substituentin donör karakteri arttıkça halkadaki elektron lokalizasyonu sebebiyle katodik bölgeye kayma olur [38]. Burada substituentin önemli olduğu kadar reaksiyon şartlarının da önemli olduğu unutulmamalıdır. Değişik çalışma şartları altında Lu(Pc)₂'lerin çözelti ve film halinde elektrokimyasal davranışlarının geniş bir araştırma konusu olduğu görülür.

Yukarıda da belirtildiği gibi iki katlı ftalosiyanimlerin yapılarının aydınlatılmasında X-ışını difraksiyonu yöntemi kullanılmıştır. Halkaların birindeki bükülmenin de eşleşmiş spinin lokalizasyonu sonucu olduğu belirtilmiştir. Bu durum ilk kez UV-Vis bölge spektroskopisi ile ortaya çıkarılmıştır.

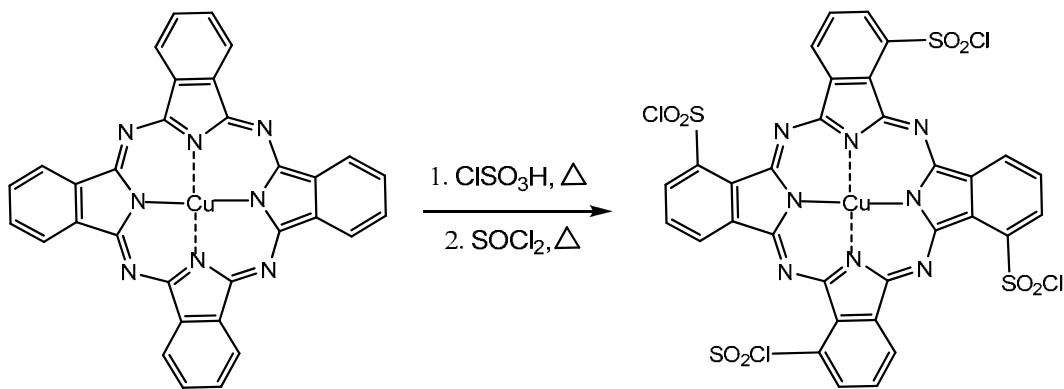
Nötral Pc₂Ln bileşiğinin karakterize bandı 655 nm'de, indirgenmiş π - anyonu ise 620-720 nm'de gözlenir. Katyonik kompleks 700-855 nm'de görülür. Ayrıca nötral Pc₂Ln durumunda 904 ve 1382 nm'de görülen bandlar oksitlenmiş-indirgenmiş halde, eşleşmemiş elektron olmadığından görülmezler [39].

2.5. Ftalosiyeninlerin Reaksiyonları

2.5.1. Substitusyon reaksiyonları

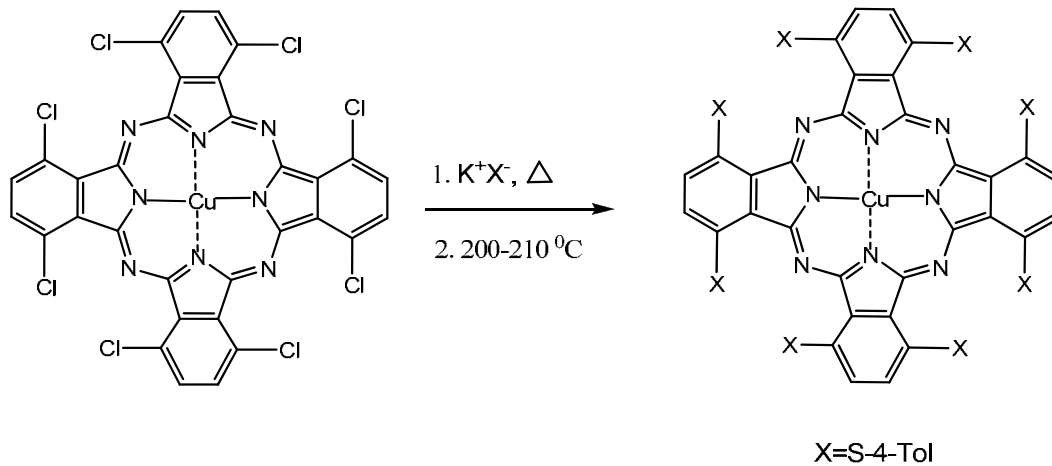
Aromatik karakter taşıyan ftalosiyenler nükleofilik aromatik substitusyon, elektrofilik aromatik substitusyon gibi aromatik kimyanın bilinen reaksiyonlarını verirler. Metalli ve metalsiz ftalosiyenlerin halojenleme, sülfolama ve nitrolama gibi elektrofili aromatik substitusyon reaksiyonlarından elde edilen ürünler tek değil, karışım halindedir. Ftalosiyenin türevleri direkt ve indirekt olmak üzere iki yöntemle elde edilir.

Ftalosiyenin doğrudan doğruya reaksiyona sokulduğu direkt yöntemde ortaya çıkan üründe substituentler gelişigüzel dağılım gösterir. İndirekt yöntemde ise önce başlangıç maddesi substitusyon reaksiyonuna sokulup daha sonra ftalosiyenin sentezlenir. Oluşan üründe substituentler halka üzerinde eşit şekilde dağılır.



Şekil 2.15. Elektrofili aromatik substitusyonun makrosiklik halka üzerinde gerçekleşmesi

Ftalosiyenlerin periferik substitusyonuna, halojenli ftalosiyenlerde alkali alkoksit veya tiolat ile halojen atomlarının dönüşümü örnek teşkil eder.



Şekil 2.16. Ftalosiyanın periferel substitusyonu

Substitue ftalosiyanınlar, substitue olmayanlara göre farklı özellikler gösterirler. Bu farklar içerisinde en önemlisi, dallanmış büyük bir grubun eklenmesinin ftalosiyanınin çözünürlüğünü değiştirmesidir. Bazı durumlarda oksokromik grubun eklenmesi ile daha donuk ve açık yeşil renkli ürün elde edilir. Alkoksi, ariloksi, alkilmerkaptto ya da arilmerkaptto grupların eklenmesi ise rengi yeşile kaydırır.

2.5.2. Redoks reaksiyonları

Ftalosiyanın kompleksleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak hem indirgenebilir hem de yükseltgenebilirler. Redoks ürünleri manyetik suseptibilite, elektron spin rezonans, elektronik spektrum ölçümleriyle karakterize edilir. Bu veriler, ilave elektronun ligandın en düşük enerji seviyesindeki boş antibağ π -orbitallerine girdiğini göstermektedir. Örneğin; magnezyum ftalosiyanınin indirgenme ürünleri incelendiğinde, bu olay diğer indirgenme ürünlerine nazaran çok net bir şekilde gözlenebilmektedir.

Divalent metal iyonlarının ftalosiyanın kompleksleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak indirgenebilir. Bunun için genellikle alkali metaller gibi kuvvetli redükleyici maddeler kullanılır. Tetrahidrofuran içinde metalli ftalosiyanın içinde $[M(Pc)]$ sodyum veya dilityum benzofenonla olan reaksiyonu sonucunda $[M(Pc)]^{n-1}$ şeklinde bir seri anyon elde edilebilir, $M=Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mg(II)$ ve $Al(III)Cl$ ($n=1$ 'den 4'e kadar). $[Zn(Pc)], [Al(Pc)Cl], [Ni(Pc)]$ ve $[Mg(Pc)]$

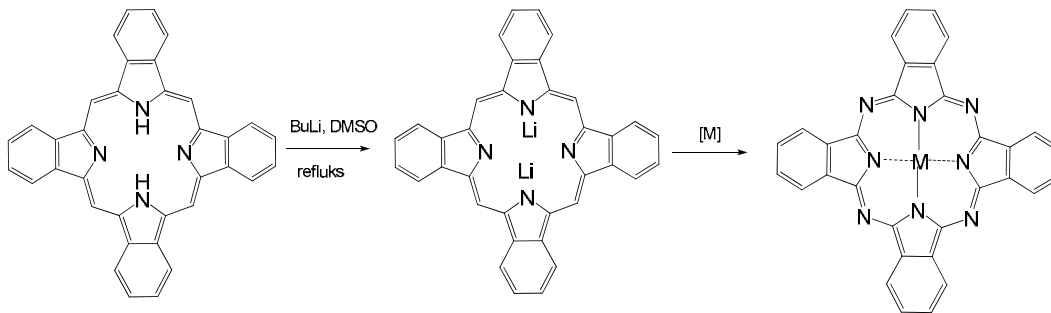
komplekslerinde redüksiyon ftalosiyanın ligandında olurken metalde bir redüksiyon yoktur. $[\text{Cu}(\text{Pc})]$ 'de ise ilk redüksiyon ürünü indirgenmiş Pc^- ligandının $\text{Cu}(\text{II})$ kompleksi olan $[\text{Cu}(\text{Pc})]$ 'dir. İkinci ürün ise Pc^- ligandının $3d^{10}$ kompleksi olan $\text{Cu}(\text{I})$ 'dir.

Birçok zor çözünen nötral $[\text{M}(\text{Pc})]$ 'nin aksine $[\text{M}(\text{Pc})]^{n-1}$ 'ler polar organik çözücülerde çok iyi çözünürler. Değişik redoks basamaklarında bulunan maddeler keskin ve birbirinden oldukça farklı çözünme renkleri verirler. $[\text{M}(\text{Pc})]$ 'de $[\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Li}]$ redoks olayı sadece ligandlarda meydana gelirken, metallerin değiştiği $[\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}]$ durumda hem metalde hem de liganda olabilir [12].

2.5.3. Dönüşüm reaksiyonları

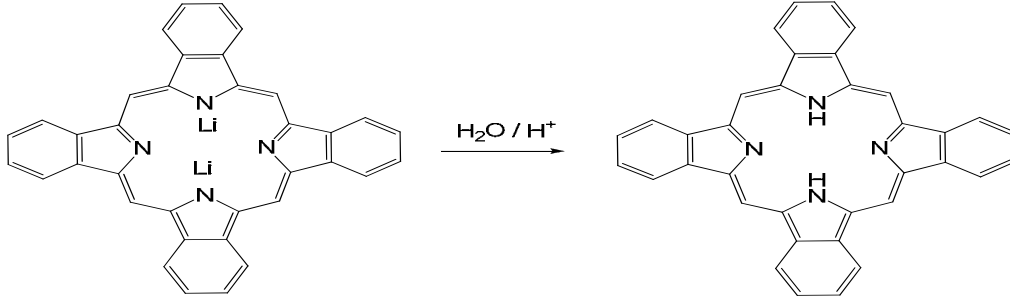
2.5.3.1. Alkali metal ftalosiyaninler üzerinden

Alkali metal-metal dönüşümü: Alkali metal ftalosiyaninler yaygın olarak pentan-1-ol gibi alkol içinde Li ile muamelesiyle metalsiz ftalosiyaninden Li ftalosiyanin elde edilir. Reaksiyon karışımı istenilen metal atomu ile refluks edildiğinde metalli ftalosiyanine dönüşüm sağlanmış olur. Dilyum ftalosiyaninde lityumun değişimi metalli veya metalsiz ftalosiyaninler elde etmek için oldukça kullanışlıdır.



Şekil 2.17. Alkali-metal ftalosiyaninin metalli ftalosiyanine dönüşümü

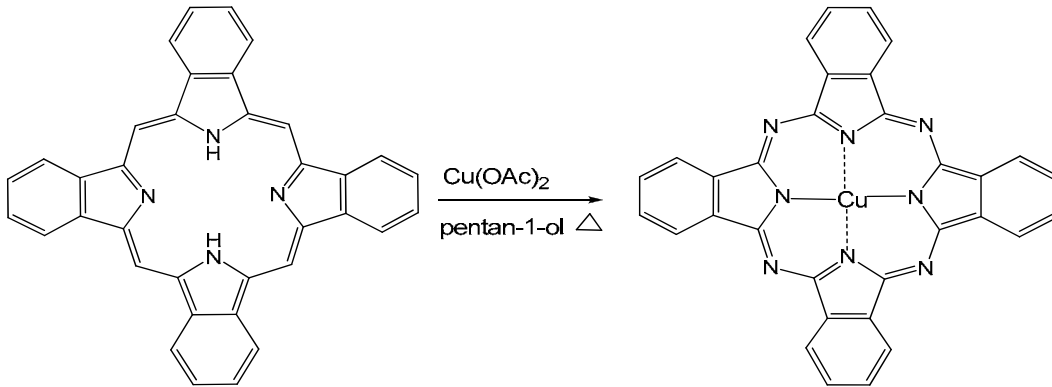
Alkali metal-hidrojen dönüşümü: Dilyum ftalosiyanınların metallsiz ftalosiyaninlere dönüşümü hidroliz ile olur.



Şekil 2.18. Alkali-metal ftalosiyanınların metallsiz ftalosiyaninlere dönüşümü

2.5.3.2. Metallsiz ftalosiyanınlar üzerinden

Hidrojen-metal dönüşümü: Hidrojen metal dönüşümü ile metallsiz ftalosiyanınlardan metalli ftalosiyanın elde edilebilir.



Şekil 2.19. Metallsiz ftalosiyanının metalli ftalosiyanine dönüşümü

2.6. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Substitue olmamış ftalosiyenin ve onların metal türevleri süblimasyon metoduyla ve derişik sülfirik asitte çözüp, süzüp buzlu suda çöktürme ile saflaştırılabilmektedir. Bu klasik saflaştırma metodları organik bileşiklerin saflaştırılmasında geniş ölçüde kullanılmamakta olup, ftalosiyenin bileşikleri yüksek sıcaklığa (550 °C) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından bu bileşiklere uygulanabilir. Substitue ftalosiyeninler için substitue gruplar arasındaki olası dipol etkileşimlerinden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Bu nedenle okta-substitue ftalosiyeninler süblime edilemezken 2,9,16,23-tetra-t-butil-ftalosiyeninler süblimleşebilirler. Ayrıca bu maddelerin çoğunun çözünürlüklerinin çok az olması yeniden kristallendirme ve kromatografik metodların kullanılmasını imkansız kılmaktadır. Bu tür bileşikler için süblimasyon ve H₂SO₄'de çözüp çöktürme işlemleri de uygulanamadığından sadece suyla ve organik çözücülerle yıkanarak saflaştırma yapılabilmektedir [40].

Substitue ftalosiyeninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri şöyle sıralanabilir:

- 1- Derişik H₂SO₄'de çözdükten süzdükten sonra, soğuk veya buzlu suda yeniden çöktürme
- 2- Aminosubstitue ftalosiyeninler için derişik hidroklorik asitte çözüp, seyreltik bazla çöktürme
- 3-Alümina üzerinden kolon kromatografisi
- 4- Normal, flaş veya vakum metodları kullanılarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi
- 5- Jel-permesyon kromatografisi
- 6- Çözünmeyen ftalosiyeninlerin çeşitli çözücülerle yıkanarak içinde bulunan çözünebilir safsızlıkların giderilmesi
- 7- Çözünebilir ftalosiyeninlerin ekstraksiyon yöntemiyle çözünmeyen kirliliklerden ayrılarak solventin uçurulması
- 8- Süblimleşme metodları
- 9- İnce tabaka kromatografisi ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi

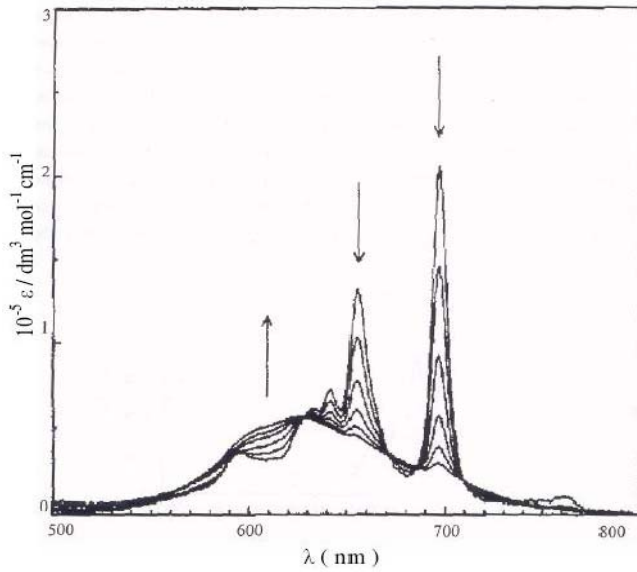
2.7. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

İki veya daha fazla ftalosiyenin halkasının moleküller arası çekim kuvvetleri sayesinde üst üste istiflenmesine agregasyon denir. Ftalosiyeninlerin agregasyona uğramasına bazı faktörler etki eder. Bunlar:

- Çözücü etkisi
- Konsantrasyon etkisi
- Faz hali(katı, sıvı, gaz)
- Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- Sıcaklık
- Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması
- Ftalosiyenin metallsiz ya da metalli ftalosiyenin oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyeninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarıdır.

Ftalosiyeninlerin agregasyona uğraması kullanılan çözücünün polarlığı ya da dielektrik sabiti büyüdükçe artar. Polar çözücü kullanıldığında UV-Vis spektrumunda 17 monomer yapıları ftalosiyeninlerin 720 nm'deki şiddetli piklerin yoğunluğu azalırken 630 nm'deki piklerin yayvanlığı ve şiddeti artar. Fakat çözücü apolar olduğunda UV-vis spektrumunda 720 ve 670 nm'de hemen hemen aynı yükseklikte iki bant gözlenir.

2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyenin (H₂Pc) dodekan çözücüsünde farklı konsantrasyondaki absorpsiyonları incelenmesi suretiyle deneysel çalışmalar yapılmıştır. (Şekil 2.20)

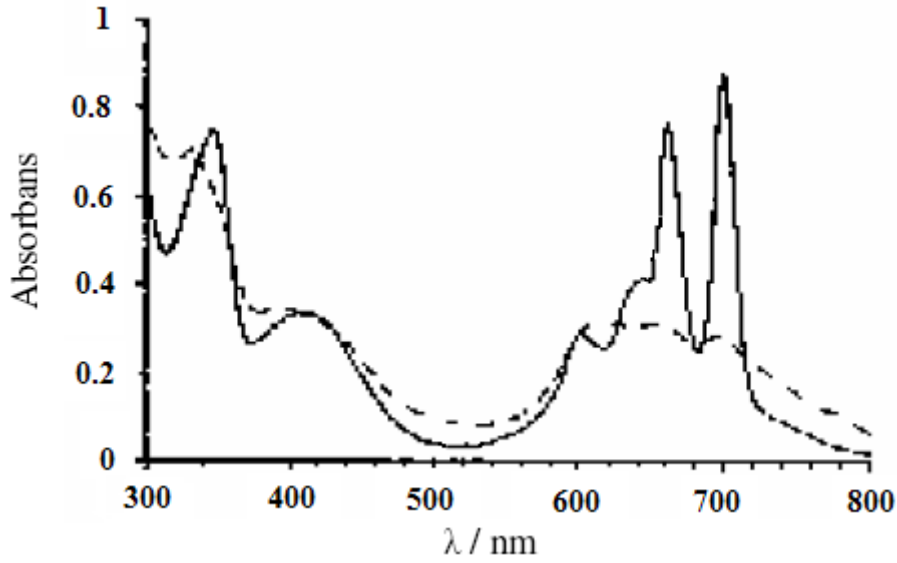


Şekil 2.20. H₂Pc'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu konsantrasyon aralığı (7.74×10^{-6} - 4.89×10^{-4} M). Okların yönü konsantrasyon artışı göstermektedir.

Dielektrik sabiti oldukça düşük olmasından dolayı dodekan seçilmiş ve böylece çözücünden kaynaklanan agregasyon etkisi engellenmiştir. Ftalosiyanın çözeltisinin konsantrasyonu artırıldığında 697 ve 655 nm'deki Q bandlarına ait piklerin şiddetinde azalma gözlenir. Buna karşın 620-625 nm'deki pikin şiddetinde ve yayvanlığında artış olur. Sebebi ise konsantrasyon azaldığı zaman tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin azalmasıdır.

Lever ve çalışma arkadaşları ise agregasyon üzerine sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Oda sıcaklığında Q bandlarını 670 ve 720 nm civarına monomer şeklinde, -180 °C'ye kadar soğuttuklarında bu bandların 650 nm civarındaki yükseklikleri azalmış ve yayvan dimerler halinde gözlemlenmişlerdir. Bir diğer çalışma ise Nolte ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Şekil 2.21'de gösterilen metallsiz ftalosiyanın 25 °C'deki UV-Vis spektrumunu aldıklarında yaklaşık 614 nm'de yayvan bir band gözlemlenmişlerdir. Bu band maddenin dimer olduğunu göstermektedir. Sıcaklık 50 °C'ye çıkartıldığında UV-Vis spektrumunda yaklaşık 661 nm ve 700 nm'de yaklaşık aynı yükseklikte iki pik görmüşlerdir.

Bu sonuç sıcaklık artırıldığında agregasyonun azaldığını ve yapının monomer forma döndüğünü göstermektedir (Şekil 2.21)



Şekil 2.21. Metalsiz ftalosiyenin kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (-) 50 °C’de elektronik absorpsiyon spektrumu

Substituent olarak makrosiklik grup içeren ftalosiyaninlerin bulunduğu çözelti ortamına alkali ya da toprak alkali tuzları ilave edildiğinde tuzdaki metal katyonunun iyon çapı makrosiklik kaviteye uygunluğu oranında agregasyona katkıda bulunur. Metal katyonu iki ftalosiyanin molekülü arasında bulunacak şekilde makrosiklik kaviteye yerleşir. Böylece dimer ya da oligomer oluşturmak suretiyle, ftalosiyaninin agregasyona uğramasına sebep olur.

2.8. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

2.8.1. Boyama

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyaninin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue ticari adıyla bakır ftalosiyanin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyaninler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur [41].

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler 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 ftalosiyanın üretilmektedir [42].

2.8.2. Katalizleme

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler 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 ftalosiyanın katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanın katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir.

Hem demir, hem de kobalt ftalosiyanın, kuruyan sıvı yağların polimerizasyonunu katalize etmek için kullanılmaktadır. Kısmen hidrojene edilmiş polinükleer aromatik hidrokarbonların peroksitleri, metalli ftalosiyanınların varlığında artırılmış bir verimle daha kolay oluşturulur.

Ftalosiyaninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun metalli ftalosiyaninlerle 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 silika jelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir çünkü metalli ftalosiyanınin kendi kendine yükseltgenmesi olmaz [29].

2.8.3. Kromatografik ayırma

Aromatik bileşikler ftalosiyaninler üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanılarak silika jelin ftalosiyaninlerle kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerinde aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler [43].

2.8.4. Nükleer kimyadaki uygulamaları

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyanınların nükleer kimyada birçok kullanımı vardır. Metalli ftalosiyanınların nötronlarla ışınlanması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (Cu, Co, Mo gibi) üretilir. Oluşan nükleoidler ftalosiyanınle şelat halinde bağlanmazlar ve karışım sülfirik asitte çözdürülerek ayrıştırılırlar. Bu işlemde sonra su da tekrar çöktürme ve değişmeyen metal ftalosiyanınından filtrasyon yoluyla ayırma işlemleri yapılır. Zenginleştirilmiş nükleoidler sulu esaslı asidik ortamda muhafaza edilirler. Bu Szilard-Chalmers işlemi olarak bilinir. Bu teknikle birçok farklı radyonükleoid üretmek mümkündür. Fakat metal ftalosiyanınların sülfirik asitte merkezi iyonlarını kaybetmedikleri elementlerde bu teknik daha başarılıdır. Aside dayanıklı metal ftalosiyanınlarında radyoizotopların hazırlanması birçok asidik vasıta araştırılmıştır. Komşu ftalosiyanınin molekülünden karbon atomunun nükleer reaksiyonundan oluşan Recoil berilyum izotoplarının halka içinde tutulması sonucu H_2Pc 'nin Bremstahlung irradyasyonu ile mükemmel radyoaktif $BePc$ ürünleri elde edilmiştir [44].

2.8.5. Fotodinamik tedavi

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde periferik substitue ftalosiyanınin kompleksleri fotosensör olarak kullanılır. Fotosensör 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 [43].

Ftalosiyanınların absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen fotosensör maddenin vücutta yayılmasını önlemek için izotiyosiyanat gruplar bulunduran yeni fotosensör maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücrelerine uygun olarak

seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotosensör antikorla adreslenmektedir. Fotosensör takılı antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda ya da bölgeye yayılmadan tümör hücrelerine toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış bile olsa diğer hücrelerde bir hasarlanma olmaz [45].

2.8.6. Fotovoltaik özellikler

Güneş pilleri anorganik yarı iletkenlerin fotovoltaik özelliklerini esas alır. Güneş enerjisinin elektrik enerjisine çevrilmesi metodunda verim için özellikle tek kristal silikon tercih edilir. Bununla beraber, yüksek maliyetli üretim ve teknik zorluklar, fabrikasyon alanlarının büyük olma gerekliliği bu sistemin fosil yakıtlar ve nükleer fizyon gibi önemli güç üreticileriyle yarışmasına engel olmaktadır. Son zamanlarda çevre kirlenmeleri bu kaynaklardan meydana gelmekte olup özellikle Chernobyl kazası ve küresel sıcaklığın çoğalarak alarm vermesi güneş enerjisi çevrimi üzerine yapılan çalışmaları arttırmıştır. Organik yarı iletkenlerin içinde dağıldığı büyük plastik levhaları esas alan güneş pilleri ancak kısmen çözüm üretebilmektedir. Bu piller çöl gibi geniş alanlarda uygulanabilmektedir. Bu cihazların toplam enerji dönüşüm verimlerinin silikon esaslı piller kadar yüksek olmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Organik malzeme ile yapılan ilk fotovoltaik cihazların ilk zamanlarında düşük güç verimi ve üretim zorlukları gözlemlenmiştir [46].

Bununla beraber, Morel'in merocyanine esaslı boyalardan yapılmış piller ile ulaştığı çevrim verimi %1 olunca, moleküler maddelerin potansiyeli ortaya çıkmıştır. Organik maddeler son 20 yıl içinde üretimleri ve fotoiletken maddeler gibi ticari başarıyla kötü ünlerini kaybetmişlerdir. Ftalosiyeninler tek başına ve kombinasyon içinde diğer organik maddelerle kullanılmış ve üzerlerinde geniş çalışmalar yapılmıştır. Bunun sebebi, diğer merocyanine gibi aday potansiyel maddelerden daha büyük kararlılık ve optielektronik özellikler göstermesidir. Ftalosiyeninler kapalı yapılarıyla fotosentezin en önemli aktif maddesi klorofil ile akraba olduklarından ve güneş enerjisi çevrimi işlemi için güneş ışığını toplama reaksiyonunu yerine getirir. Bu özellik güneş pilleri içinde daha fazla kullanılabilmesi için bize bilgi verir.

Ftalosiyenin maddeleri iki klasik güneş pili formülasyonunda kullanılmıştır. Bunlar p-n yarıiletken yapı ve yarıiletken-metal (Schottky) yapısıdır. Ftalosiyenin tabakaların iki konfigürasyonunda da rolleri aynıdır. Işığı kullanarak yük taşıyıcılar üretir. Bunlar ara tabakayı geçerken yerleşik voltaj ile birbirinden ayrılır ve böylece dış elektronik devrede fotoakım oluşturur [46].

2.8.7. Medikal uygulamalar

Bakır ftalosiyenin sülfirik asidin baryum ve sodyum tuzları, in ve vivo olarak çeşitli dokuları boyamada kullanılmaktadır. Bunlar pratik açıdan protozoa, nematodlar, krustajınlardır. Tavşanlara, sıçanlara ve kobaylara uzun süreyle günlük dozlarda verildiklerinde toksik değildirler.

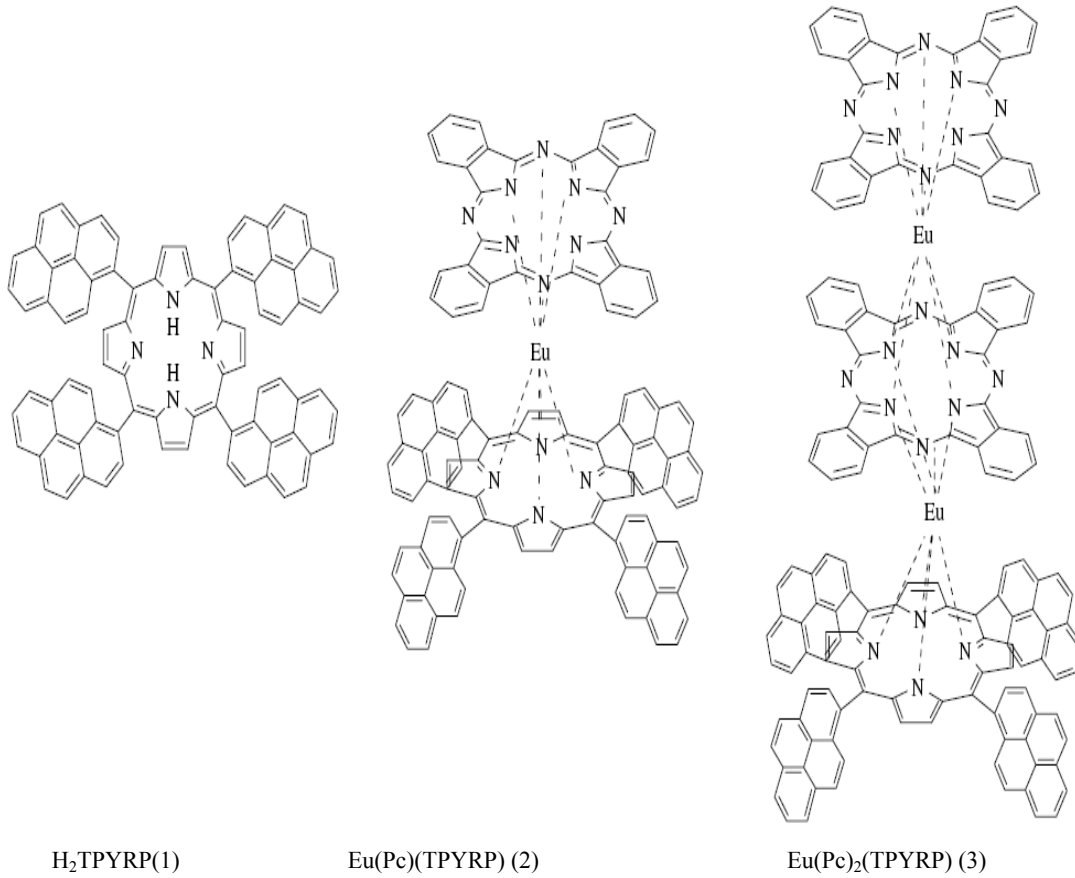
Ftalosiyenin boyaı, öldürücü mikroorganizmaları boyamak için kullanılmaktadır ve bunlar, spesifik olarak, kolin içeren lipitleri boyarlar. Fosfolipitleri boyamak için kullanılabilirler ve lipidozların tespitinde uygulanabilirler. Kobalt ftalosiyenin, hidrojen peroksit ve / veya izonikotinoil hidrazidi (INII) etkisiz hale getirmek için bir antagonist olarak kullanılmaktadır ki, böylece INII ile tedavi edilen hastalardan alınan tüberküloz bakterisinin kültürü yapılabilir.

Metalik bakırdan hazırlanan tetrasülfonatlı bakır ftalosiyenin, deneysel olarak farelerin beyinlerinde geliştirilen yararlanmalarda röntgen ışınlarının odaksal alımını sağlamıştır. Sülfolanmış ftalosiyenin 100 mg/kg'a kadar olan dozları, maddenin saf olmadığı bilinerek tavşan, kedi, köpek, fare ve kobaylara verilmiştir. Biyolojik yarılanma ömrü, Cu'nun 12.8 saatlik ömrünü aşmasına rağmen, iki gün sonra enjekte edilen radyoaktivitenin sadece %6'sı yaralı dokularda kalmıştır. İdrar yolları ana atılım yoludur [47].

2.8.8. Elektrokromik görüntüleme

Elektrokromizm elektrokromik özellik ihtiva eden bir malzemenin bir elektrik potansiyeli çevrimi uygulaması esnasında renk değiştirmesine denir. Bu renk değiştirme esnasında malzemede optik olarak ışık geçirgenliği (%T), yansıtması (R) ve emiliminde (α) değişiklikler gerçekleşir [48].

Ftalosiyanın turevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panoları, akıllı malzeme, arabaların dikiz aynaları, tavan camları, güneş gözlükleri, binalarda kullanılan pencere camları, saat ekranları yapımında kullanılırlar. Geliştirilmekte olan alanlar ise tekstil uygulamaları, kaplama malzemeleri, kamuflaj malzemeleri ve televizyon ekranlarıdır [49]. Aşağıda elektrokromik görüntülemede kullanılan ftalosiyanın molekülleri örneklendirilmiştir (şekil 2.22.) [50].



şekil 2.22. Metallsiz porfirin ve sandviç tipi moleküler yapıların şematik gösterimi

1934 yılında Kazuchika ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lutesyumbisftalosiyenin türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada lutesyumbis(oktakisalkil) ftalosiyenin 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 metallerinin monoftalosiyenin kompleksleriyle yapılan elektrokimyasal çalışmalarda bisftalosiyeninlerle birlikte elektrokromik bileşikler olarak kullanabilecekleri görülmüştür. Bu nedenle en iyi bilinen elektrokromik ftalosiyeninler nadir toprak metallerinin (Lantanitler) bisftalosiyeninleridir. Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnPc_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 ftalosiyenin halkasındaki π elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir.

Yapısının aydınlatılmasından bugüne kadar bu madde sınıfı üzerine çalışmalar devam etmektedir. Bu makrosiklik bileşik 18 π elektron sisteminden ötürü aside, baza ve ısıya karşı dayanıklı olup, 300 $^{\circ}\text{C}$ üzerinde vakumda bozulmadan süblime edilebilmektedir. 18 π elektron sisteminin ortasındaki kaviteye periyodik tablodaki yetmişin üzerinde metaller sokularak çok çeşitli metal kompleksleri elde edilmiştir. Bu metalleri özellikle bakır gibi geçiş metalleri ile kompleks parçalanmadan makrosiklik halkadan herhangi bir fiziksel veya kimyasal reaksiyonla çıkarmak mümkün değildir. Dıştaki dört benzen halkasındaki boş dört pozisyona çok çeşitli gruplar ilave edilerek yeni fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip ftalosiyeninler elde edilmiştir. Taç eter makrosiklik yapılarının periferik pozisyonlara bağlı bakır ftalosiyenin yeni ftalosiyeninlere bir örnektir [51]. Bu ftalosiyenin kloroform gibi solventlerde çözünürlüğünün yanı sıra, dıştaki dört eter halkasına Na, K, ve Li gibi alkali metallerinde bağlanabilmesi ftalosiyanine yeni fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırmıştır. Bu özellik arasında faz transfer katalizi olarak kullanılabilme ve sıvı kristal özelliği göstermesi verilebilir [52]. Bu maddenin lutesyum ile verdiği sandviç

difalosiyenin kompleksi elektrokromik özellik göstermiştir [53]. Sandviç tipi kompleksler iki ftalosiyenin ve bir lutesyum (III) içerir.

Lutesyum sandviç tipi kompleksleri elektrokromizm yönünden ilginç olup görüntüleme teknolojisinde kullanılma özelliğine sahiptirler. Bu komplekslerin çeşitli solventlerde çözünür olması bunların hem çözelti olarak hem de değişik metotlarla film halinde kullanılmasını mümkün kılmaktadır.

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Petrol eteri, etil alkol, aseton, DMF (Dimetilformamid), THF (Tetrahidrofuran), potasyum karbonat, sodyum sülfat, kinolin, N,N-Dimetilaminoetanol, dodecan-1-ol, lutesyum asetat, samaryum asetat, Öropyum asetat, yiterbiyum asetat, 4-nitroftalonitril, silikajel, kloroform, DBU (1,8-diazabisiklo[5,4,0] undeka-7-ene).

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Infrared spektroskopisi : ANTI UNICOM-Mattson 1000

Ultraviyole-visible spektroskopisi : Agilent 8453 UV-Vis Spektrometer

¹H-NMR : Bruker 300

¹³C-NMR : Bruker 3500

3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

3.2.1. 4-(dodesiloksi) ftalonitril (1a) maddesinin sentezi

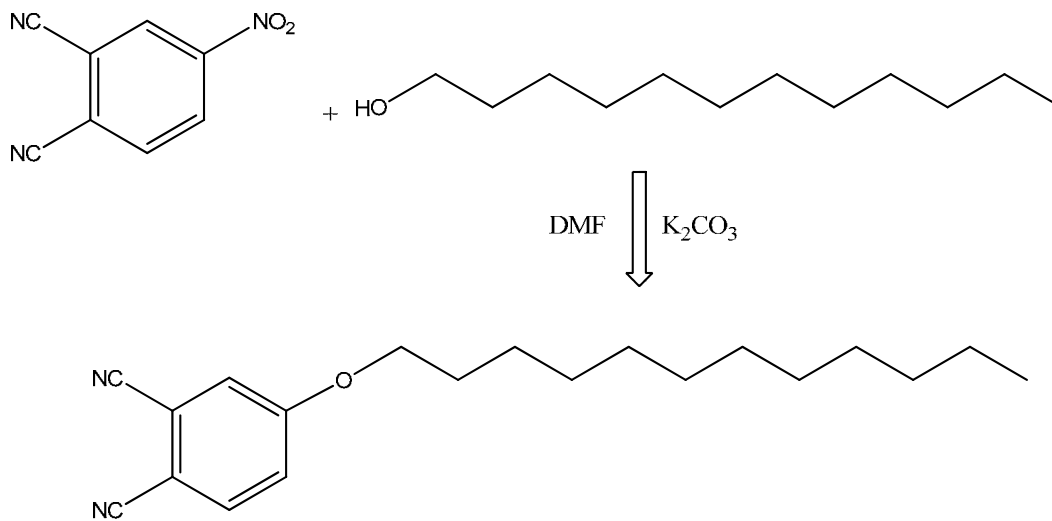
dodecan-1-ol ve 4-nitroftalonitril azot atmosferinde kuru 5 cm³ DMF (dimetilformamid)'de çözüldü. Üç boyunluya önce DMF içindeki dodecan-1-ol konuldu. Bu çözeltiye 2.50 g potasyum karbonat ilave edildi. 1 saat karıştırıldıktan sonra karışıma 1 g 4-nitroftalonitril yarım saat sürede dikkatlice damlatıldı.

3 gün 65 °C sıcaklığında reaksiyona devam edildi. Reaksiyonun tamlığı TLC ile kontrol edildi. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Soğutulan çözelti 200 cm³ buz-su karışımına damla damla döküldü ve elde edilen çözelti süzöldükten sonra istenmeyen safsızlıkları gidermek için su ile yıkandı. Ürün susuz sodyum sülfat üzerinden kurutuldu ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

MA (C₂₀H₂₈N₂O) = 312 g/mol.

Tablo 3.1. (1a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	76,88	9,03	8,97
Pratik	77,1	8,98	8,82



Şekil 3.1. 4-(dodesiloksi) ftalonitril sentezi

3.2.2. Lutesyum (III) bis-([4, 4', 4'', 4''']-tetrakis 4-dodesiloksi ftalosiyenin sentezi (2a)

0.1 g (1a) ve kurutulmuş suyu tamamen uzaklaştırılan Lu(Acac)₃ tuzu azot atmosferi altında kuru hegzanol (7 ml) ve 0.05 cm³ DBU ortamında şilifli bir tüpte 160 °C sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Meydana gelen yeşil renkteki ürün azot atmosferi

altında yaklaşık olarak 72 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden kurtulmak için alkolle berraklaşana kadar yıkandı. Yeşil ürün 5:1 oranında CHCl_3 -MeOH çözücüsü ile silika jel üzerinden kolonla saflaştırıldı. Ürün CHCl_3 , THF, Aseton, DMF ve DMSO içinde çözünürdür.

E.n. = >200 °C

MA : $(\text{C}_{160}\text{H}_{224}\text{LuN}_{16}\text{O}_8)$, 2674

Tablo 3.2. (2a)'ya ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	71.85	8.44	8.38
Pratik	72,5	8,59	8,28

3.2.3. Yiterbiyum (III) bis-([4, 4', 4'', 4''']-tetrakis 4-dodesiloksi ftalosiyanın sentezi (2b)

0.1 g (1a) ve kurutulmuş suyu tamamen uzaklaştırılan $\text{Yb}(\text{Acac})_3$ tuzu azot atmosferi altında kuru hegzanol (7 ml) ve 0.05 cm^3 DBU ortamında şilifli bir tüpte 160 °C sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Meydana gelen yeşil renkteki ürün azot atmosferi altında yaklaşık olarak 72 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden kurtulmak için alkolle berraklaşana kadar yıkandı. Yeşil ürün 5:1 oranında CHCl_3 -MeOH çözücüsü ile silikajel üzerinden kolonla saflaştırıldı. Ürün CHCl_3 , THF, Aseton, DMF ve DMSO içinde çözünürdür.

E.n. = > 200 °C

MA : $(\text{C}_{160}\text{H}_{224}\text{YbN}_{16}\text{O}_8)$, 2672

Tablo 3.3. (2b)'ye ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	71,90	8,45	8,39
Pratik	73,1	8,93	8,98

3.2.4. Samaryum (III) bis-([4, 4', 4'', 4''']-tetrakis 4-dodesiloksi ftalosiyanın sentezi (2c)

0.1 g (1a) ve kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılan Sm(Acac)₃ tuzu azot atmosferi altında kuru hegzanol (7 ml) ve 0.05 cm³ DBU ortamında şilifli bir tüpte 160 °C sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Meydana gelen yeşil renkteki ürün azot atmosferi altında yaklaşık olarak 72 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden kurtulmak için alkolle berraklaşana kadar yıkandı. Yeşil ürün 5:1 oranında CHCl₃-MeOH çözücüsü ile silikajel üzerinden kolonla saflaştırıldı. Ürün CHCl₃, THF, Aseton, DMF ve DMSO içinde çözünürdür.

Verim: % 32,2 (0,196g)

E.n.: >200 °C

MA (C₁₆₀H₂₂₄SmN₁₆O₈), 2649

Tablo 3.4. (2c)'ye ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	72,52	8,52	8,46
Pratik	72,1	8,31	9,1

3.2.5. Öropyum (III) bis-([4, 4', 4'', 4''']-tetrakis 4-dodesiloksi ftalosiyanın sentezi (2d)

0.1 g (1a) ve kurutularak suyu tamamen uzaklaştırılan Eu(Acac)₃ tuzu azot atmosferi altında kuru hegzanol (7 ml) ve 0.05 cm³ DBU ortamında şilifli bir tüpte 160 °C sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Meydana gelen yeşil renkteki ürün azot atmosferi altında yaklaşık olarak 72 saat karıştırıldı. Soğutulan karışım organik ve inorganik kirliliklerden kurtulmak için alkolle berraklaşana kadar yıkandı. Yeşil ürün 5:1 oranında CHCl₃-MeOH çözücüsü ile silikajel üzerinden kolonla saflaştırıldı. Ürün CHCl₃, THF, Aseton, DMF ve DMSO içinde çözünürdür.

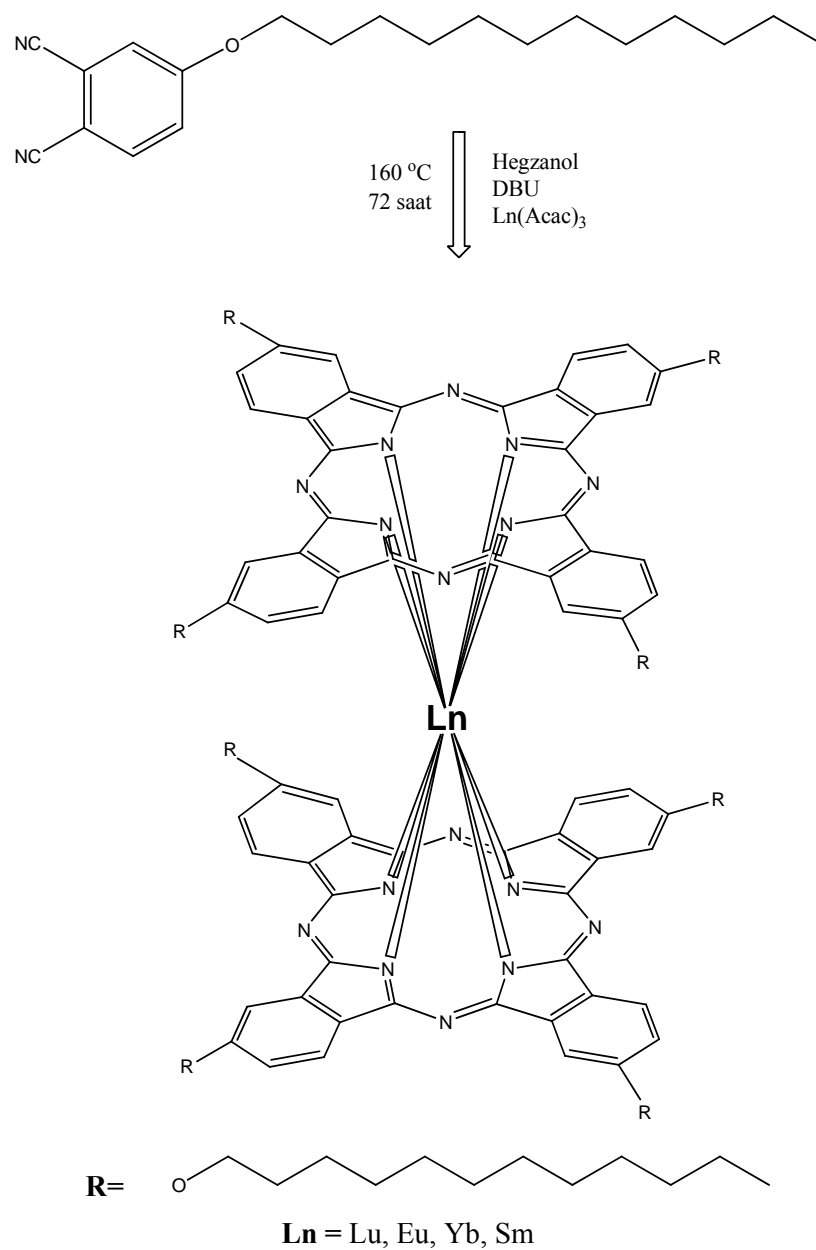
Verim: % 40 (0,25g)

E.n.: >200 °C

MA ($C_{160}H_{224}EuN_{16}O_8$), 2651

Tablo 3.5. (2d)'ye ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik %	72,47	8,51	8,45
Pratik	73,12	8,78	9,12



Şekil 3.2. İki katlı Ftalosiyanıninlerin yapısı

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tetrapireol türevlerinden olan ftalosiyanimler, porfirinler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler sahip oldukları çok çeşitli özellikleri sayesinde ileri teknoloji malzemesi olarak geniş uygulama alanları bulduklarından yoğun bir şekilde araştırma konusu olmaktadır.

Periferal substituent içermeyen ftalosiyanimler genellikle organik çözücülerde çözünmezler. Periferal pozisyonlarda hacimli grupların ilave edilmesi organik çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmaktadır.

Benzen halkasına doğrudan bağlı olan O ve S gibi heteroatomlara sahip ftalosiyanimlerde Q bandı daha yüksek dalga boyuna kaymaktadır. Böyle ftalosiyanimlerin foto hissedici olarak kullanıldığı bilinmektedir.

Son yıllarda birçok metal ftalosiyanim kompleksi, özellikle lantanit serisi, bisftalosiyanim kompleksleri elektrokromik özellikleri sebebiyle, elektrokromik görüntüleme sektöründe kullanım alanı bulmaktadır. Çoğu $Ln(Pc)_2$ filmleri genellikle parlak yeşil renktedirler. Yeşil $Ln(Pc)_2$ yükseltgendiğinde sarı renk almaktadır. İkinci yükseltgenme ürünleri ise kırmızı renktedir. Benzer şekilde indirgenmiş türleri sırasıyla mavi ve mor renktedirler. Yapılan çalışmalar $Ln(Pc)_2$ komplekslerinin yükseltgenme ürünleri olarak sarı ve kırmızı ve indirgenme ürünleri olarak da mavi ve mor renk alabilmelerinin polielektrokromik görüntüleme olarak kullanılabilirliğini göstermektedir. $Ln(Pc)_2$ komplekslerinin renk değiştirme kinetiği redoks reaksiyonları sırasında halkalardaki farklı elektron yoğunluklarından ileri gelmektedir. Merkezdeki metaller elektroaktif olduklarından tüm yükseltgenme ve indirgenmeler ftalosiyanim halkasına ait olarak ortaya çıkmıştır. Burada elektrolit olarak kullanılan anyonların/katyonların yük ve molekül büyüklükleri komplekslerin renk değiştirme reversibilliğini ve hızını etkilemektedirler.

Bu çalışmada oksijen köprülü iki katlı ftalosiyanın komplekslerini elde etmek için başlangıç olarak dodecan-1-ol ile 4-nitroftalonitril tepkimeye sokularak başlangıç ligandı elde edildi. Daha sonra bu ligandın lantanit tuzları ile uygun şartlardaki reaksiyonundan iki katlı ftalosiyanın sentezi gerçekleştirildi.

Sentezlenen yeni bileşiklerin yapısı Elemental analize FTIR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmaya çalışıldı.

Silikajel üzerinden kolonda saflaştırılan 4-(dodesiloksi) ftalonitril maddesi metal tuzlarıyla (susuz) Lu(Acac)₃, Yb(Acac)₃, Sm(Acac)₃ ve Eu(Acac)₃ tuzları ile uygun solvent ortamında ve uygun reaksiyon şartlarında lantanit ftalosiyaninlere geçilmiştir. 4-(dodesiloksi) ftalonitril ligandının IR spekturumunda Ar-H bandları 2918,3 cm⁻¹'de çıkmıştır. Alifatik-CH₂ bantları 2850,79 cm⁻¹'de çıkmıştır. Liganddaki -CN gruplarına ait keskin bandı 2229,71 cm⁻¹'de ve Ar-C=C- bandı 1562,34 cm⁻¹'de çıkmıştır. Ar-O-CH₂ bantları 1294,24 cm⁻¹'de çıkmıştır.

(1a) maddesine ait IR spektrumu Şekil A1'de gösterilmiştir.

(1a) maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹H-NMR spektrumunda spektrum değerleri Şekil A2 şeklinde gösterilmiştir.

¹H NMR ([D₆]-DMSO) d: 8.00 (dd, 1H, orto CN), 7.70 (s, 1H, orto CN ve orto Ar-O-), 7.45 (dd, 1H, orto Ar-O-), 4.06 (t, 2H, -O-CH₂-), 3.54-3.32 (DMSO, CH₃), 1.70-1.67, (multiplet, 4H, -O-CH₂CH₂), 1.39-1.15 (multiplet, 16H, -O-CH₂CH₂CH₂), 0.82 (multiplet, 3H, -CH₃).

(1a) maddesinin DMSO-d₆'da alınan ¹³C-NMR spektrumunda spektrum değerleri Şekil A3 şeklinde gösterilmiştir.

¹³C NMR ([300 MHz, d, D₆]-DMSO): 162.72 (Bz, O-C-Ar-H), 136.36 (Bz, Ar-C), 120.84, 120.54 (Bz, Ar-C), 116.96 (-CN), 106.41 (Bz, Ar-C-CN), 69.67, (O-CH₂), 40.33 (DMSO, CH₃), 33.32, 32.03, 29.85, 29.81, 29.78, 29.71, 29.46, 29.37, 28.89, 26.21, (OCH₂CH₂), 14.52, (-CH₃) ppm.

Çok keskin renkli ve π -elektronlarınca zengin ftalosiyanimler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanimlerin, bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV-Vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-750 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metalli ftalosiyanimleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyanimler 600-750 nm aralığında eşit iki bant verirler. Çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir. 16π elektronuna sahip ftalosiyanimin gövdesi hiperkonjugasyonda dikkate alınarak iki türlü π - π^* geçişleri 600-750 ve 320-400 nm arasında, genelde hetero atomlara bağlı olarak n - π^* omuz şeklinde görülmektedir. Bu bantlar Q ve B bandı olarak adlandırılmaktadır.

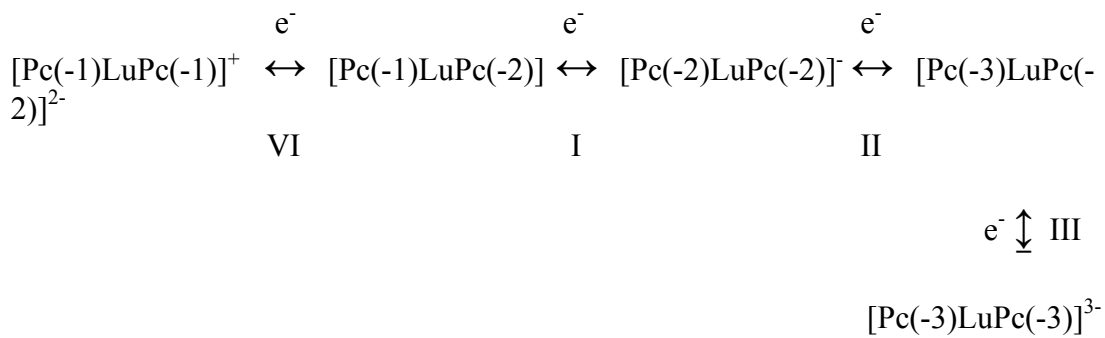
Lutesyum (III) bis-([4, 4', 4'', 4'''])-tetrakis 4-dodesiloksi ftalosiyanimin (**2a**) maddesine ait IR spektrumu Şekil A4'de gösterilmiştir. Ligand'ta $2229,71 \text{ cm}^{-1}$ 'de çok şiddetli ve keskin çıkan $-\text{CN}$ piki ftalosiyanimin oluşumuyla beklendiği gibi kaybolmuştur. (**2a**) maddesinin KBr hücresinden çekilen IR Spekturumunda Alifatik- CH_2 bantları $2852,72 \text{ cm}^{-1}$ 'de, Ar $-\text{C} = \text{C}-$ bandı $1602,86 \text{ cm}^{-1}$ 'de çıkmıştır. Ar-O- CH_2 bantları $1226,73 \text{ cm}^{-1}$ 'de çıkmıştır. (şekil A4).

(**2a**) maddesine ait UV-Vis spektrumunda, ftalosiyanimin gövdesindeki konjugasyondan dolayı iki tip absorpsiyon (UV) verirler. Bunlar π - π^* geçişlerine aittir. Bu π - π^* lere ilaveten n - π^* geçişlerinde Q bandına bitişik çıkmıştır. Maddeye ait Q-Bandı 681 nm 'de omuz bandı 612 nm 'de, B-Bandı 346 nm 'de beklenildiği şekilde çıkmıştır. 524 nm 'de radikal ftalosiyanimin anyonuna ait bir omuz gözlenmiştir. Bu durum lantanit ftalosiyanimlerin karakteristik absorpsiyon bandıdır (**2a**) maddesine ait UV şekil A7'de gösterilmiştir.

(**2a**) maddesinin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile diklorometan çözeltilisinde gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı 0.10 cm^2 olan bir platin disk çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Çalışma elektrodunun yüzeyi her çalışma öncesinde Al_2O_3 'ün su içindeki süspansiyonu ile temizlenir. Karşit elektrot bir platin teldir. Ag/Ag^+ elektrodu bir referans elektrodu olarak görev yapar ve solüsyonu tuz köprüsü ile ayrılmıştır. Evrensel referans olarak ferrosenden

yararlanılmış, potansiyeller Fc/Fc^{+} 'e göre belirlenmiştir. Taşıyıcı elektrolit olarak 0,1 M TBAP içeren saf diklorometan çözeltisinden yararlanılmıştır.

Bütün elektrokimyasal ölçümler saf azot gazı (N_2) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Voltametrik ölçümler alınırken referans elektrot mümkün olduğunca çalışma elektroduna yakın tutulur. Bu şekilde çözeltinin meydana getireceği direnişin önüne geçilmiş olur. TBAP/Diklorometan çözelti ortamında alanın CV de görüldüğü gibi Lantanit bisftalosiyanin serisinin bütün kompleksleri çoklu indirgenme/yükseltgenme özelliklerine sahiptirler. Aşağıda örnek olarak $Lu(Pc)_2$ nin redoks reaksiyonları verilmiştir.



Şekil A14'de (2a) maddesinin siklik (CV) voltogramları verilmiştir. Lutesyum kompleksi voltagramlarda gözleendiği üzere dört anodik dalga sergiledi (Ia, IIa, IIIa ve IVa) (uygun katodik dönüşümleriyle, Ic, IIc, IIIc, IVc). Ia, birinci yükseltgenmeye ait iken IIa birinci indirgenme, IIIa ikinci indirgenme ve IVa üçüncü indirgenmeye ait dalgalarıdır.

Lutesyum ftalosiyanin bileşiğine ait yarı dalga potansiyelleri Tablo 4.1'de verilmektedir. Birinci ve ikinci indirgenme basamakları için hesaplanan anodik-katodik pik potansiyel farkı değerleri, ΔE , birinci indirgenme için 0,090 V ikinci indirgenme için 0,104 V olarak hesaplanmıştır. Birinci indirgenme prosesine ait Ia/Ic değeri bire yakındır. Bu sonuç birinci indirgenme basamağının tersinir olduğunu göstermektedir. Üçüncü indirgenme ve birinci yükseltgenme basamaklarında hesaplanan anodik-katodik pik potansiyel değerleri farkı değerleri sırasıyla 0,120 V, 0,174 V olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar ise bu proseslerin yarı-tersinir olduğunu göstermektedir. Ia/Ic değerlerinin bire yakın olması indirgenmiş ve yükseltgenmiş

ürünlerde bir bozunmanın olmadığı veya bunlara kimyasal bir reaksiyonun eşlik etmediğini göstermektedir.

Tablo 4.1. (2a)'ya ait yarım dalga potansiyelleri

Çözücü- Elektrolit	Bileşik	Yüks. ¹ ^a E _{1/2} (V) ΔE	İndirg. ¹ ^a E _{1/2} (V) ΔE	İndirg. ² ^a E _{1/2} (V) ΔE	İndirg. ³ ^a E _{1/2} (V) ΔE
CH ₂ Cl ₂ TBAP	Lu(Pc) ₂	0,52 (0,174)	0,12 (0,090)	-0,97 (0,104)	-1,29 (0,120)

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

Yterbiyum (III) bis-([4, 4', 4'', 4''']-tetrakis 4-dodesiloksi ftalosiyanın (**2b**) maddesine ait IR spektrumu Şekil A5'de gösterilmiştir. Ligand'ta 2229,71 cm⁻¹'de çok şiddetli ve keskin çıkan -CN piki ftalosiyanın oluşumuyla beklendiği gibi kaybolmuştur. (**2b**) maddesinin KBr hücresinden çekilen IR Spekturumunda Alifatik-CH₂ bandları 2852,72 cm⁻¹'de, Ar -C = C- bandı 1517,98 cm⁻¹'de çıkmıştır. Ar-O-CH₂ bantları 1230,58 cm⁻¹'de çıkmıştır.

(**2b**) maddesine ait UV-Vis spektrumunda, ftalosiyanın gövdesindeki konjugasyondan dolayı iki tip absorpsiyon (UV) verirler. Bunlar π-π* geçişlerine aittir. Bu π-π* lere ilaveten n- π* geçişlerinde Q bandına bitişik çıkmıştır. Maddeye ait Q-Bandı 683 nm'de omuz bandı 651 nm'de, B-Bandı 357 nm'de ve 526 nm'de radikal ftalosiyanın anyonuna ait bir omuz beklenildiği şekilde çıkmıştır. (**2b**) maddesine ait UV şekil A8'de gösterilmiştir.

Samaryum (III) bis-([4, 4', 4'', 4''']-tetrakis 4-dodesiloksi ftalosiyanın (**2c**) maddesine ait (**2c**) UV-Vis spektrumunda, ftalosiyanın gövdesindeki konjugasyondan dolayı iki tip absorpsiyon (UV) verirler. Bunlar π-π* geçişlerine aittir. Bu π-π* lere ilaveten n- π* geçişlerinde Q bandına bitişik çıkmıştır. Maddeye ait Q-Bandı 684 nm'de omuz bandı 614 nm'de ve radikal ftalosiyanın anyonuna ait

bir omuz 525 nm'de beklenildiği şekilde çıkmıştır. **(2c)** maddesine ait UV şekil A9'da gösterilmiştir.

Öropyum (III) bis-([4, 4', 4'', 4''']-tetrakis 4-dodesiloksi ftalosiyanın **(2d)** maddesine ait IR spektrumu Şekil A6'da gösterilmiştir. Ligand'ta 2229,71 cm⁻¹'de çok şiddetli ve keskin çıkan –CN piki ftalosiyanın oluşumuyla beklendiği gibi kaybolmuştur. **(2d)** maddesinin KBr hücresinden çekilen IR Spekturunda Alifatik-CH₂ bandları 2850,79 cm⁻¹'de, Ar –C = C- bandı 1604,77 cm⁻¹'de çıkmıştır.

(2d) maddesine ait UV-Vis spektrumunda, ftalosiyanın gövdesindeki konjugasyondan dolayı iki tip absorpsiyon (UV) verirler. Bunlar π - π^* geçişlerine aittir. Bu π - π^* lere ilaveten n- π^* geçişlerinde Q bandına bitişik çıkmıştır. Maddeye ait Q-Bandı 682 nm'de omuz bandı 616 nm'de, B-Bandı 351 nm'de beklenildiği şekilde çıkmıştır. 526 nm'de radikal ftalosiyanın anyonuna ait bir omuz gözlenmiştir. **(2d)** maddesine ait UV şekil A10'da gösterilmiştir.

Nonperiferal-periferal pozisyonda oksijen grubu bağlı ftalosiyanın komplekslerinin özellikle yumuşak metal iyonlarına (Ag⁺ ve Pd²⁺) karşı oldukça duyarlıdırlar. Bunun nedeni yumuşak-yumuşak etkileşiminden dolayıdır. Bu iyonlarla ftalosiyanın komplekslerinin duyarlılığını-koordinasyonunu, titrasyon yaparak UV-Vis spektroskopisi yardımıyla gözlemlenir. Genellikle, ftalosiyanın kompleksleri, geniş yüzeylerinden dolayı birbirleriyle etkileşim halindedirler. Bu agregasyona sebep olur. Q bandının şekli, şiddeti kırmızıya veya maviye kayması agregasyon türünü belirlemektedir. Eğer Q bandı maviye kaymış, geniş ve şiddeti azalmışsa, H türü agregasyon (yüz yüze), Q bandı kırmızıya kaymış ise J türü agregasyon (kenar kenara) verir. Ftalosiyanine takılı olan fonksiyonel grup ile ftalosiyanın düzlemi arasındaki açı (α), $54,7^\circ < (\alpha) < 90^\circ$ arasında ise H türü agregasyon, $(\alpha) \approx 54,7^\circ$ ise J türü agregasyon meydana gelir.

(2b) ve **(2d)** ftalosiyanın komplekslerinin metanol içerisinde çözülmüş Pd²⁺ ve Ag⁺ çözeltileriyle yapmış olduğu, etkileşimler eklerde gösterilmiştir.

Şekil A11'de **(2b)** kompleksinin UV-Vis spektrumu ve 10⁻³ M Ag⁺ ile etkileşiminde değişimi görülmektedir. İki katlı ftalosiyanınlar için UV-Vis spektrumunda Q ve B

bantlarına ilave olarak görülen 520 nm civarındaki radikal piki bu yapı için 526 nm'de ortaya çıkmıştır. Ayrıca Q bandı 683 nm'de gözlenmiştir. Ag^+ ilavesiyle 526 nm'deki radikal band kaybolmuş 683 nm'deki Q bandının azalmasına eşlik eden 705 nm'de yeni bir pik oluşmuştur. Buda bize agregasyonun J tipinde olduğunu düşündürmüştür.

Şekil A12'de (**2d**) kompleksinin 10^{-3} M Ag^+ ile etkileşiminde 682 nm'deki Q bandı 704 nm'ye kaymıştır. Burada kırmızıya doğru bir kayma gözlemlendiğinden dolayı J türü bir agregasyon söz konusudur. Ayrıca Ag^+ ilavesiyle 526 nm'deki radikal band kaybolmuştur. B bandında ise aşağı doğru bir azalma gözlemlenmiştir.

Şekil A13'de (**2d**) kompleksinin 10^{-3} M Pd^{2+} ile etkileşiminde başlangıçta yaklaşık 685 nm'deki Q bandına eşlik eden 636 nm'de oluşan band H agregasyonunu göstermektedir. Belli bir noktadan sonra 636 nm'deki yükselme durmuş, 730 nm civarındaki yükselişe eşlik eden B bandının kayması ile oluşan 725 nm'deki yeni bandlar J türü paketlenme olduğunu düşündürmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] GÜRSOY, S., Yeni Substitue Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 3-48, 1999.
- [2] MELSON, G.A., Coordination Chemistry of Macro Cyclic Compounds, Plenum Press, Ch. 7, 461-512, New York, 1979.
- [3] BEKAROĞLU, Ö., Phthalocyanines Containing Macrocycles, Rewiev, Appl. Organometlic Chem., 10, 605-622, 1996.
- [4] MOSKALEV, P.N., KIRIN, I.S., Russ J Phys Chem, Electchromism of Lanthanide Diphthalocyanines, 46:1019-1022, 1970.
- [5] CHANG, A.T, MARCHON, J.C, Preparation and characterization of oxidized and reduced form of lutetium diphthalocyanine. Inorg ChemActa, 1981; 53:L 1241.
- [6] THOMAS, A.L., Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Florida, 1990.
- [7] GÜNDÜZ, T., Koordinasyon Kimyası, A.Ü.Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1994.
- [8] SMITH, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin, Vol. II, Second.Ed, New York, 1966.
- [9] STUZHIN, P. A., KHELEVINA, O. G., Azaporphirins: Stucture of the Reaction Centre and Reactions of Complex Formation, Coor. Chem. Rev., 147:41-86, 1996.
- [10] LEZNOF, C.C., LEVER, A.B.P., Phtalociyanines Properties and Applications, VCH, Weinhein, 1989.
- [11] SULTO, E., UEDA, N., J. Phys. Chem., 84, 3223, 1980.
- [12] MOSER, F.H., THOMAS, A.L., The Phtalociyanines, Manufacture and Applications, CRC, Vol. II, Boca Raton, Florida, 1983.

- [13] SNOW, A. W., BARGER, W. R., Phthalocyanine Films in Chemical Sensor” Phthalocyanines, Properties and Applications, ed. LEZNOFF, C. C. and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, ch. 5, 1:341–390, 1989.
- [14] LINSTEAD, R. P., WEISS, F.T., Phtalociyanines and Related Compounds, XX. Further Investigations on Tetrabenzoporphine and Allied Substance, J.Chem.Soc., 2975-2981, 1950.
- [15] ROSENTHAL, J., BEN-HUR, E., Phthalocyanine in Photobiology Phthalocyanines: Properties and Applications, ed. LEZNOFF, C.C. and A.B.P., VCH, Weinheim, Vol. 1, ch. 6397-420, 1989.
- [16] DARWENT, J.R., DOUGLAS, P., HARRIMAN, A., PORTER, G., RICHOUX, M.C., Metal Phthalocyanines and Porphrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrojen, Coord. Chem. Rev., 44, 83-126, 1982.
- [17] CHARLESWORTH, P., TRUSSCOTT, T.G., BROOKS, R.C., WILSON, B.C., The Photophysical Properties of a Ruthenium-Substituted Phthalocyanines, J. Of Photochem and Photobiol, 3, 277, 1994.
- [18] SUITO, E., UYEDA, N., J. Phys. Chem., 84, 3223, 1980.
- [19] SHARP, .H.J., LARDON, M., J. Phys. Chem., 72, 3230, 1968.
- [20] HERRMANN, G.F., SHORTT, F., STURDY, L.A., THORNTON, S.R., WILLAMS, A.L., Methods of Organic Chemistry, Vol. E 9 d, New York, 717-833, 1988.
- [21] WOHRLE, D., ESKES, M., SHIGEHARA, K., YAMADA, A., A Simple Synthesis of 4,5- disubstitue 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstitued Phthalocyanines, Synthesis, 194-196, 1993.
- [22] KOBAYASHI, T., ISODA, S., Lattice Images and Molecular Images of Organic Materials, J. Mat. Chem, 3, 1-14, 1993.
- [23] COOK, M.J., DUNN, A.J., HOWE, S.D., THOMPSON, A.J., HARRISON, K.J., Oktaalkoxyphthalocyanine and Naphthalocyanine Dervatives, Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near-Infrared, J. Chem. Soc. 1, 2453-2458, 1988.
- [24] GÜREK, A.G., Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 33-37, 1996.
- [25] HERRMANN, G.F., SHORTT, F., STURDY, L.A., THORNTON, S.R., WILLAMS, A.L., Methods of Organic Chemistry, Vol. E 9 d, New York, 717-833, 1998.

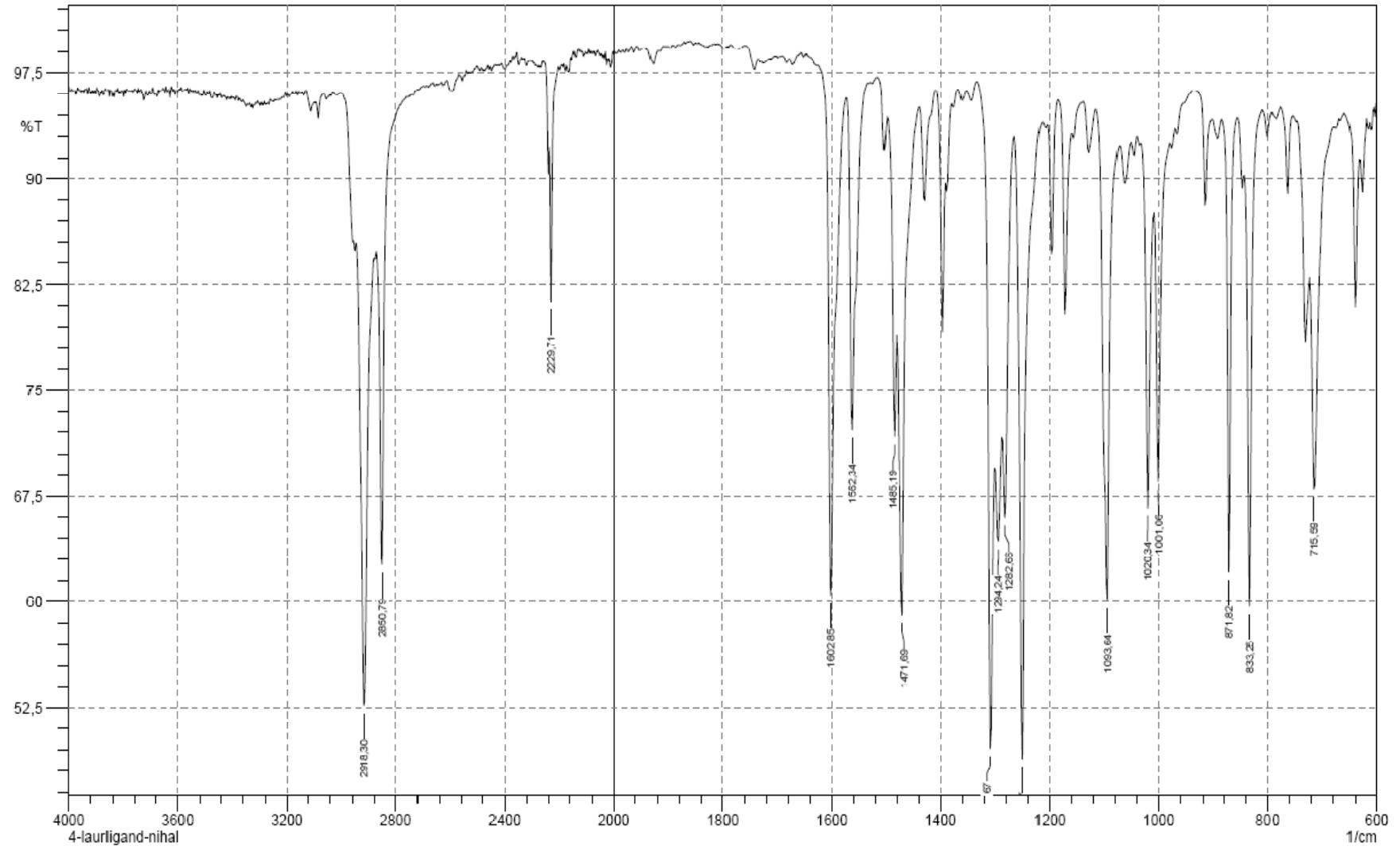
- [26] HAMURYUDAN, E., MEREY, S., BAYIR, Z.A., Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups, Dyes and Pigments, 59, 263-268, 2003.
- [27] GOUTERMAN M., In The Porphirines, Vol. III, Part A, Academic Press, New York, 1978.
- [28] MILLER, J. S., VAZQUEZ, C., CALABRESE, J. C., MCLEAN, R. S., EPSTEIN, A. J., Cooperative Magnetic Behavior of Manganese(III) and b-Manganese(III)phthalocyanine tetracyanoethenide (1/1), Adv. Mat., 6:217-221, 1994.
- [29] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., Synthesis of Metal-Free Substitue Phthalocyanines, Phthalocyanines Properties and Applications, Vol. 1, 5-50, 1989.
- [30] LEZNOFF, C. C., MARCUCCIO, S. M., GREENBERG, S., LEVER, A. B. P. VE TOMER, K. B., Can. J. Chem. 63:623, 1985.
- [31] MOSER, F. H., Manufature and Applications, The Phthalocyanines, II:1-3,53-72, 1983.
- [32] BRACH, P. J., GRAMMATICSA, S. J., OSSANNA, O. A., WEINBERGE, L., J. Heterocyclic Chem., 7:1403, 1970.
- [33] MELLER, A., OSSKA, A., Phtalocyaninatige Bor Komplexe, Monatsh. Chem., 103, 150-155, 1972.
- [34] KOBAYASHI, N., KONDO, R., NAKAJIMA, S., OSA, T., New Route to Unsymmetrical Phtalocyanine Analogues by the Use of Structrally Distarted Subphtalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 112, 9640-9641, 1990.
- [35] KOÇAK, M., Double-Decker Lutetium(III) Diphthalocyanine with Eight Crown Ether Substituents, J. of Porphyrins and Phthalocyanines, 742-744, 2000.
- [36] GASZYNA, Z., SCHATZ, P.N., BOYLE, M.E., Analysis of The Intervalence Band in Lubis(phthalocyanine); The System is Delocalized, J. Phys. Chem., 10:159-165, 1995.
- [37] DENNIS, K.P., JIANG, J., LIU, R.C.W. and CHAN, T.W.D., Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Properties of Substituted Bis(phthalocyaninato)lanthanide(III) Complexes, Polyhedron, 16(3):515-520, 1997.
- [38] SUN, X.A, CUI, X.G., ARNOLD, D.P., CHOI, M.T.M., NG, D.K.P., JIANG, J., The Electronic Absorption Characteristics of Mixed Phthalocyanato Porphyrinato Rare Earth (III) Triple-Deckers M-2(TPyP)(2)(Pc), Euro. J. Inorg. Chem., 8:1555-1561, 2003.

- [39] GONG, Q.H., WANG, X., LIU, C.L., HUANG, Y.Y., HUANG, C.H., JIANG J.Z., Effect of Peripheral Ligands on the Optical Limiting Property of Homoleptic Sandwich-Type Rare Earth Metal Diphthalocyanines, *Appl. Phys. A. Mat. Sci. and Proc.*, 75(4):497-500, 2002.
- [40] GÜREK, A.G., Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 52-53, 1996.
- [41] MC KEOWN, N.B., Phthalocyanines, Materials Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [42] BEKAROĞLU, Ö., Phthalocyanines Containing Macrocycles, Review, *Appl. Organometallic Chem.*, 10, 506-622, 1996.
- [43] SARIŞIK, B., S., Lineer Ftalosiyanim Polimerlerinin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [44] NALWA H.S., SHIRK J.S. Phthalocyanines: Properties and Applications, 4:79, New York, 1996.
- [45] ROSENTHAL, J., Phthalocyanines as photodynamic sensitizers. I., *Photochem. Photobiol.*, 53(6): 859-879, 1991.
- [46] BOSCORNEA, C., TOMAS, St., HINESCU, L.G., MILHAILATARABASUNA, C., Semiconducting Polymers Based on Tetraizindole, *Journal of Materials Processing Technology*, 344-347, 2001.
- [47] GERASYMCHUK, Y.S., VOLKOV, S.V., CHERNII, V.Ya., TOMACHYNSKI, L.A., RADZKI, St., Synthesis and Spectral Properties of Axially Substituted Zirconium (IV) and Hafnium (IV) Water Soluble Phthalocyanines in Solution”, *Journal of Alloys and Compounds*, 380:186–190, 2004.
- [48] MOSKALEV, P.N., KIRIN, I.S., Bis Phthalocyanines, *Russ. J.Phys.Chem.*, 46:1019, 1972.
- [49] NICHOLSON, M.M., GALIARDI, R.V., Phthalocyanines and Related Macrocycles, *ABD.*, 24, 1984.
- [50] SHENG, N., ZHU, P., MA, C., JIANG, J., The Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry and Photophysical Properties of Novel, Sandwich Europium(III) Complexes with a Porphyrin Ligand Bearing Four Pyrenyl Groups in Meso-Positions, *Dyes and Pigments*, 81:91–96, 2009.
- [51] KORAY, A.R., AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö., Preparation of a Novel Soluble Copper Phthalocyanines with Crown Ether Moieties, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 932, 1986.

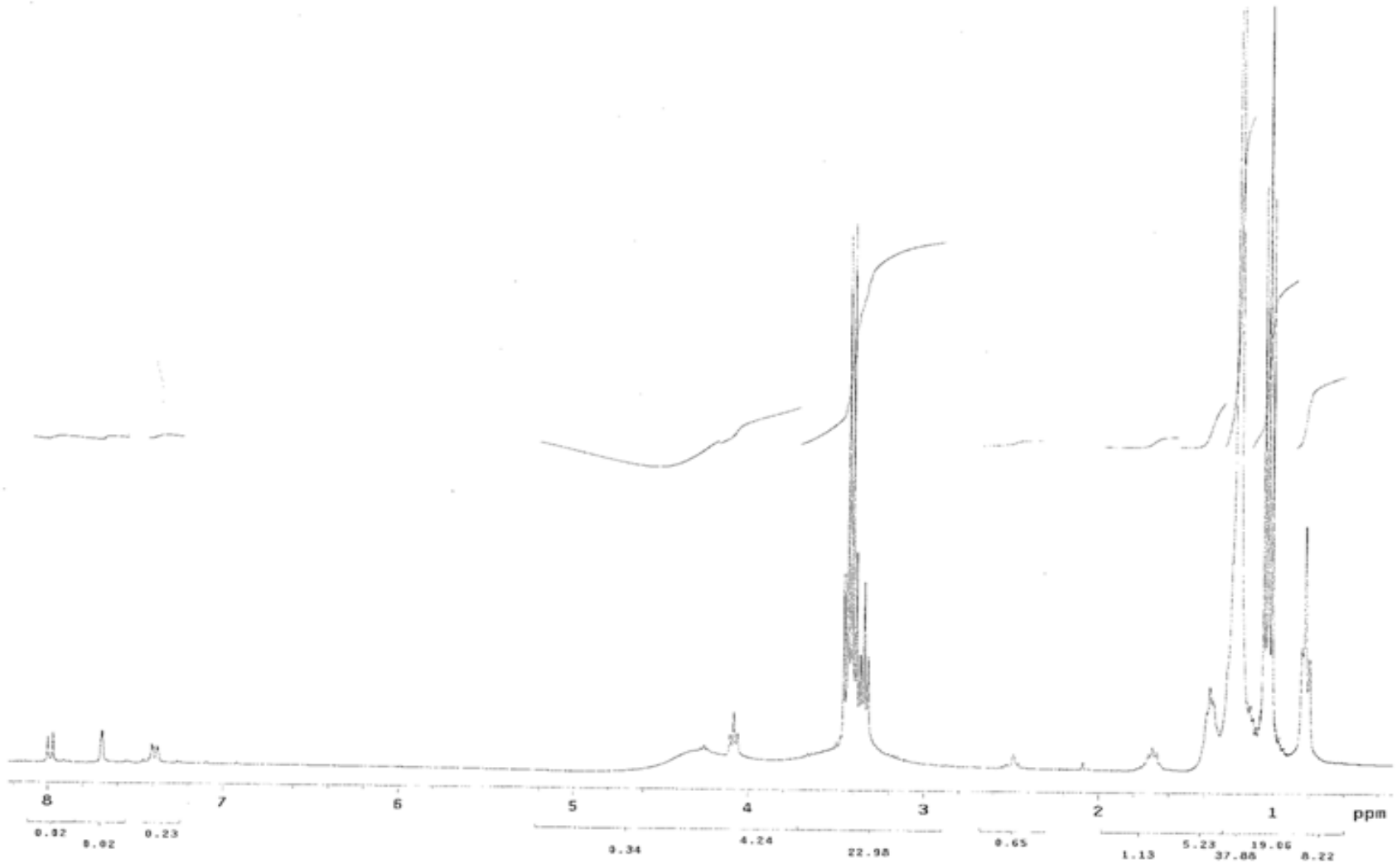
- [52] SIRLIN C., BOSIO L., SIMON J., AHSEN V., YILMAZER E., ve BEKAROĞLU Ö., Ion Channel Containing Mesophases. Structure Characteristic of Condensed Phase of Crown-Ether Substituted Phthalocyanines, Chem.Phys.Lett., 136:362, 1987.
- [53] BARDIN B., BERTOUNESQUE E., PLICHON V., SIMON J., AHSEN V., BEKAROĞLU Ö., Electrochemistry of Lutetium Crowned Ether Diphthalocyanine films J.Electroanal. Chem., 271:173, 1989.

EKLER

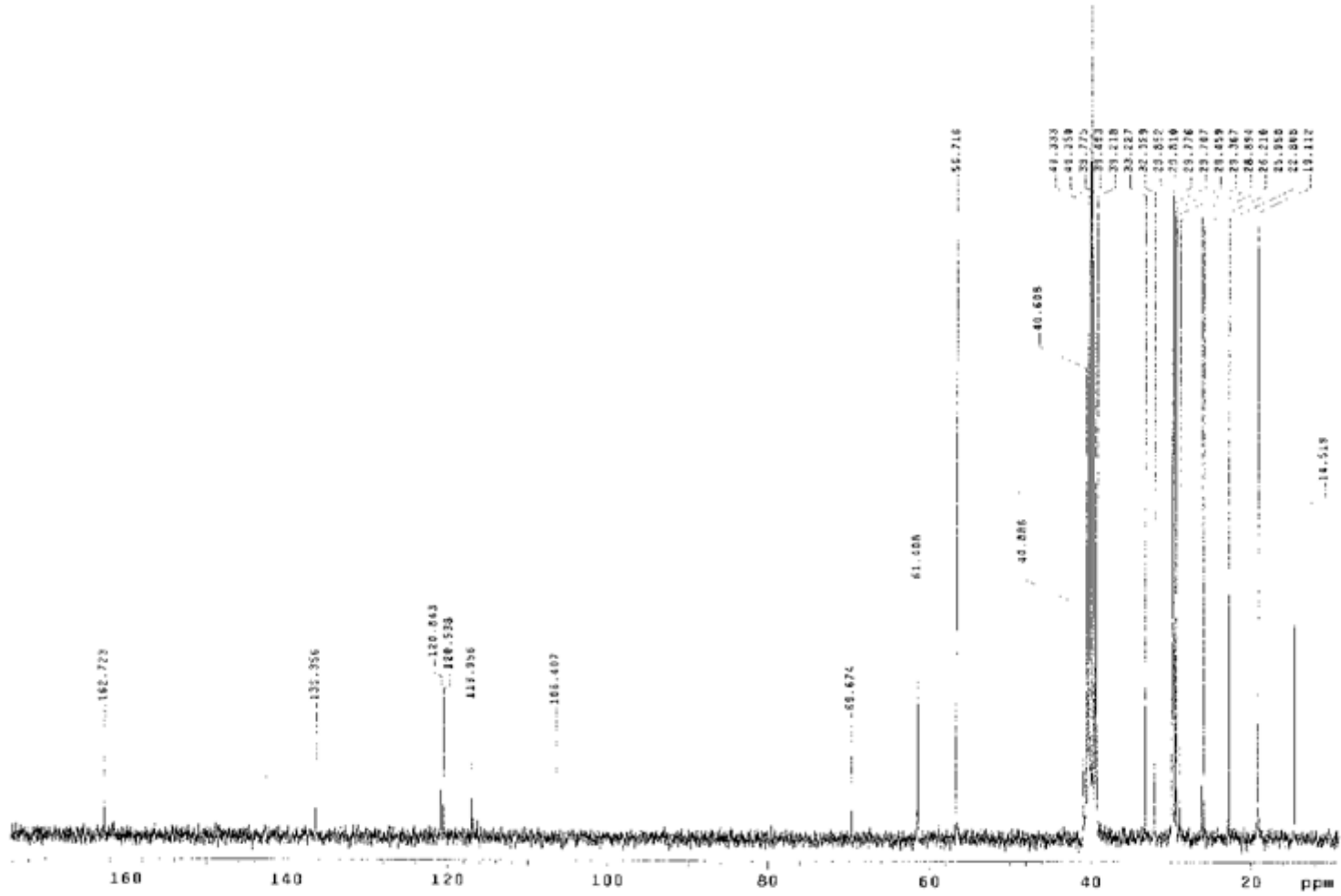
EK A



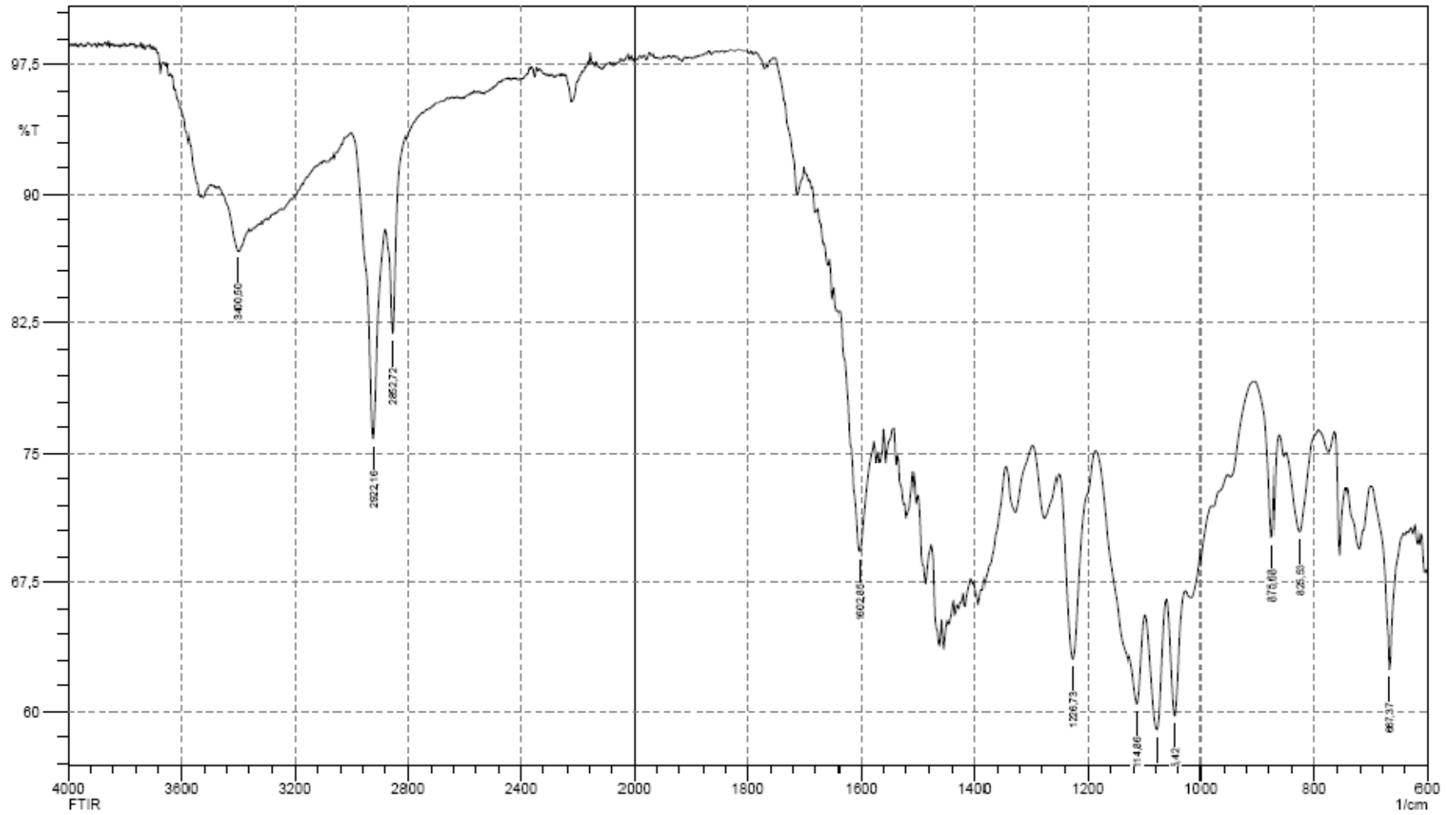
Şekil A1. 4-(dodesiloksi) ftalonitril (**1a**) maddesinin IR spektrumu



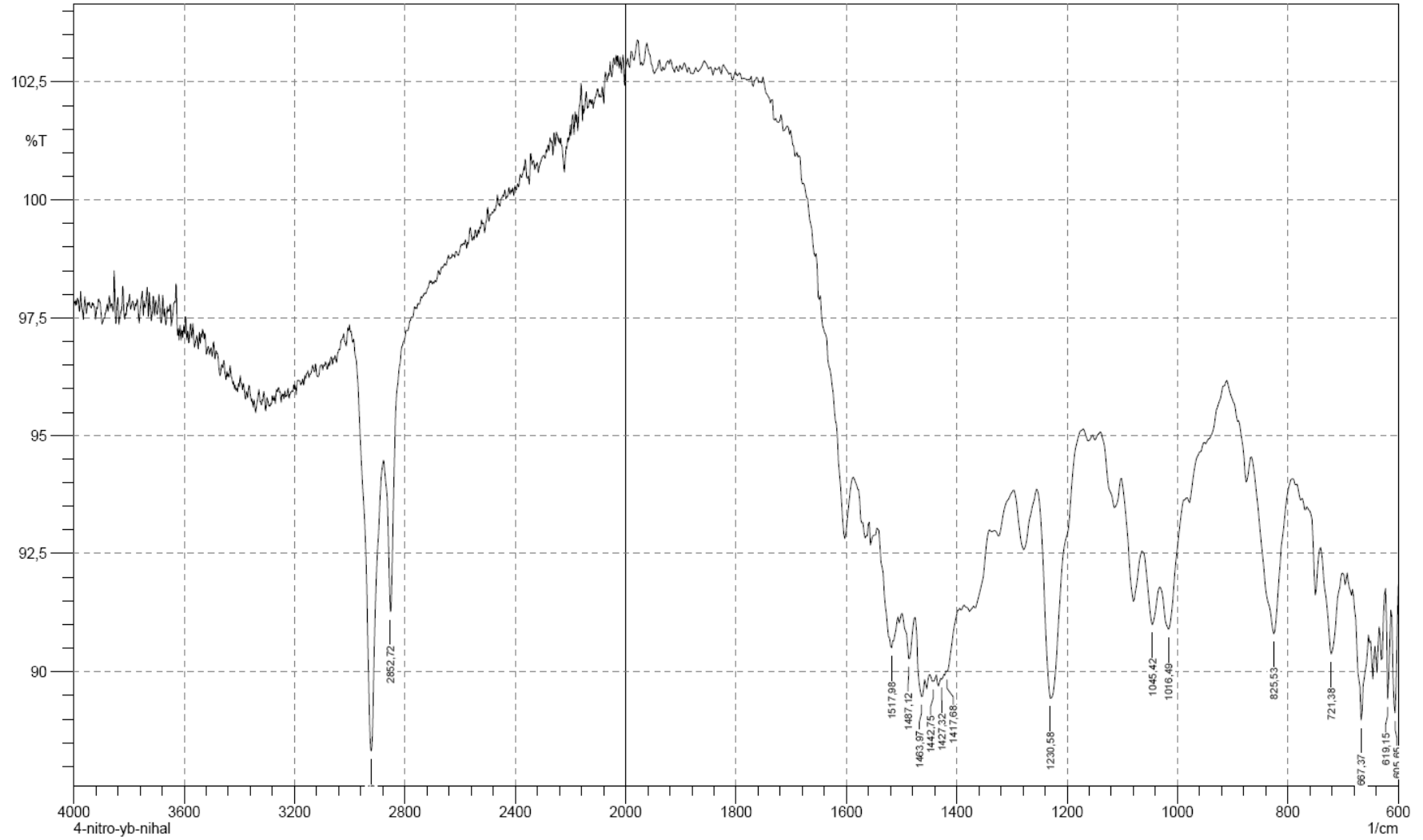
Şekil A2. 4-(dodesiloksi) ftalonitril (**1a**) maddesinin ¹H NMR spektrumu



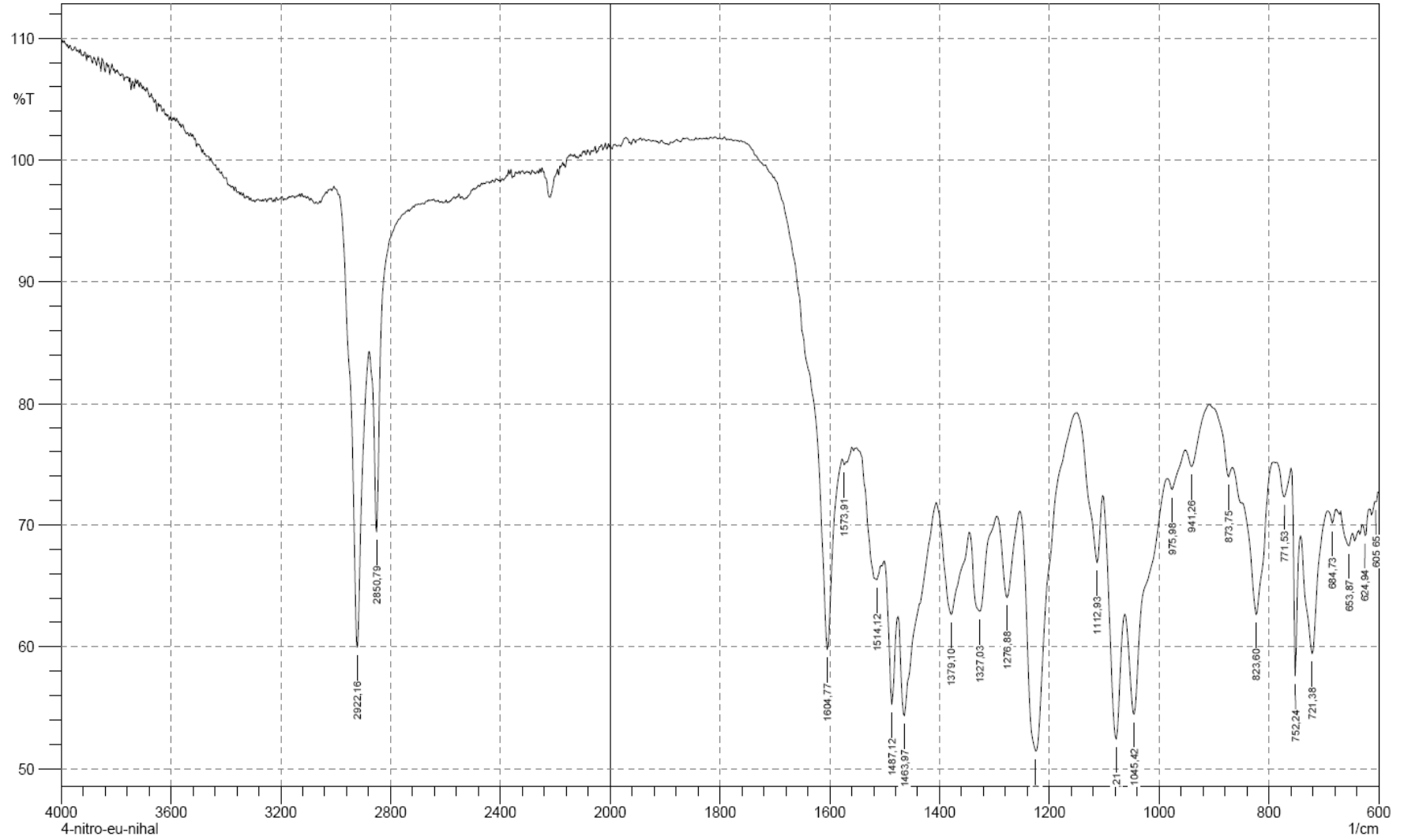
Şekil A3. 4-(dodesiloksi) ftalonitril (**1a**) maddesinin ^{13}C NMR spektrumu



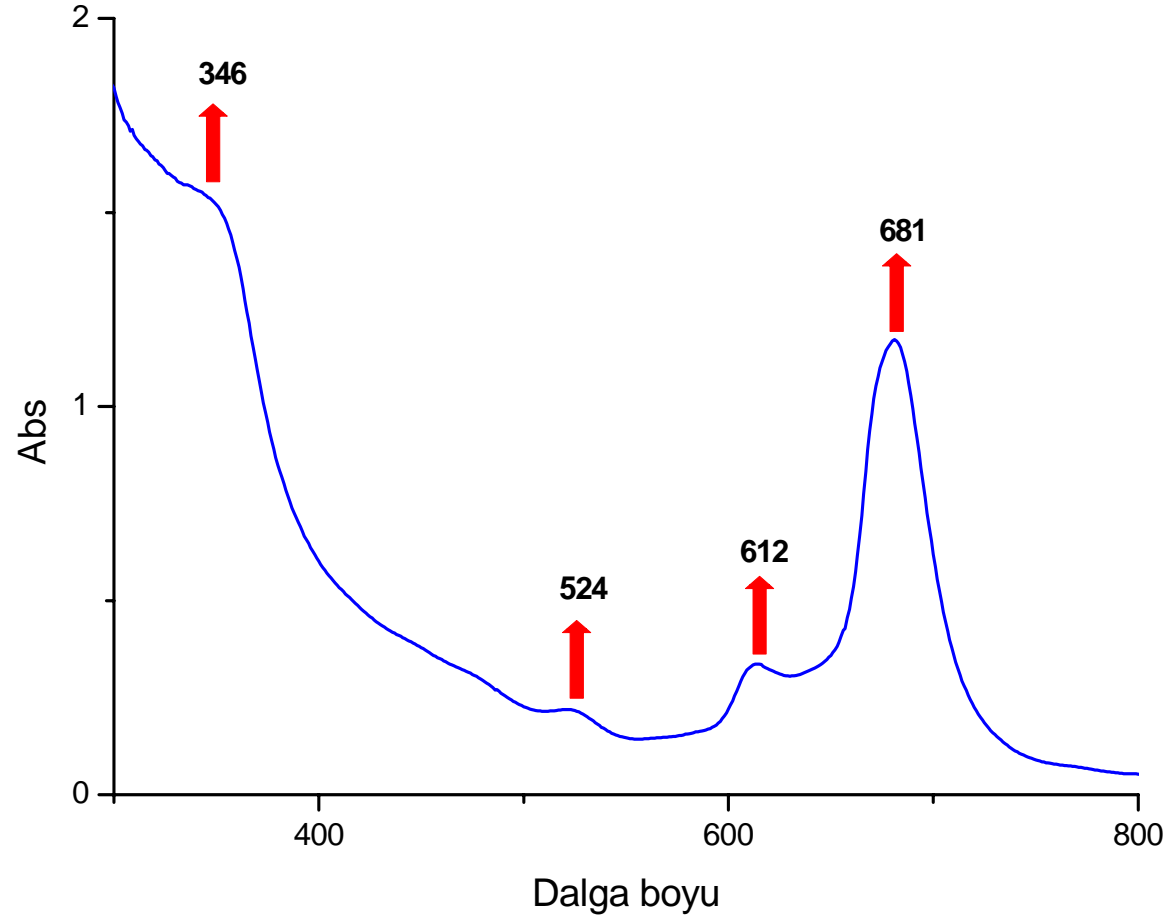
Şekil A4. Lutesyum (III) bis-([4, 4', 4'', 4''']-tetrakis 4-dodesiloksi ftalosiyenin (**2a**) maddesinin IR spektrumu



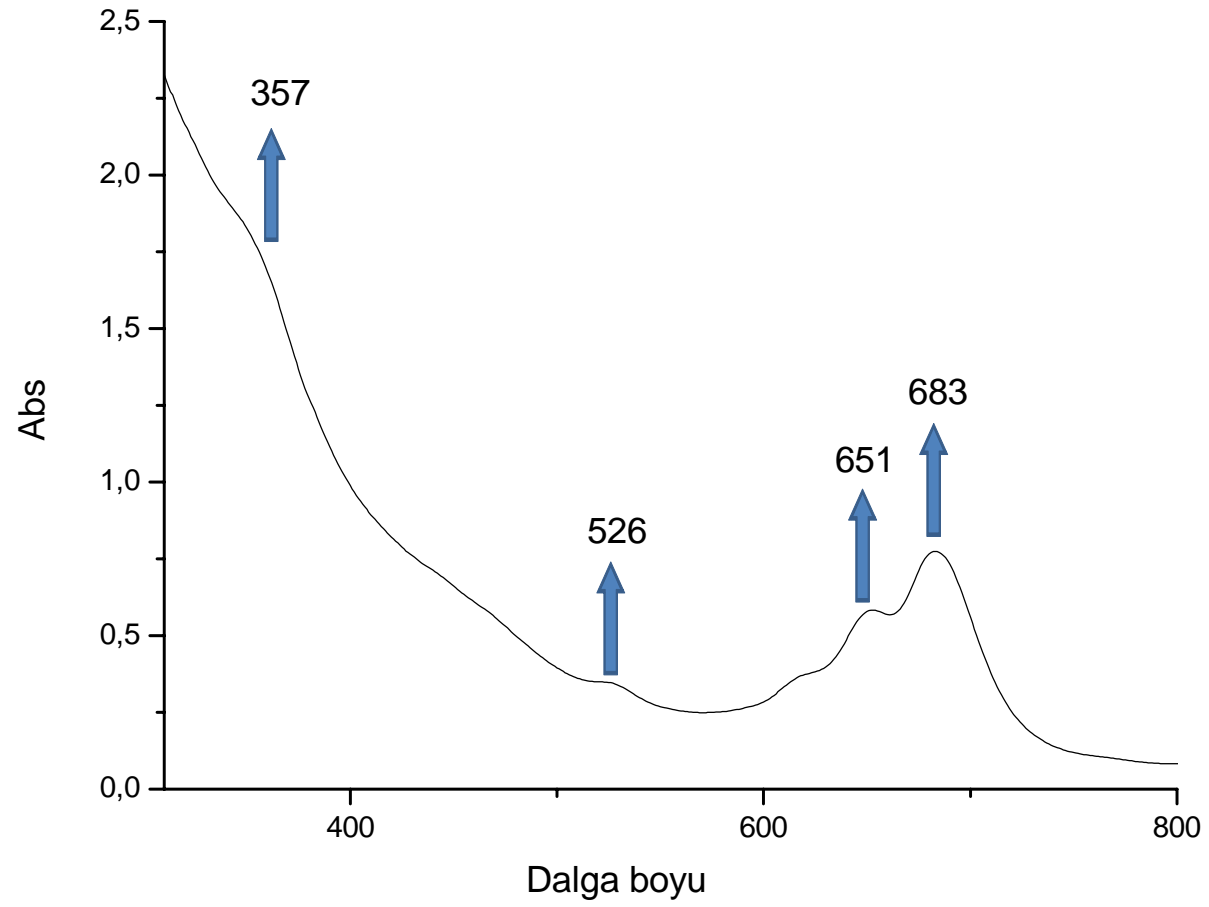
Şekil A5. Yiterbiyum (III) bis-([4, 4', 4'', 4''']-tetrakis 4-dodesiloksi ftalosiyenin (**2b**) maddesinin IR spektrumu



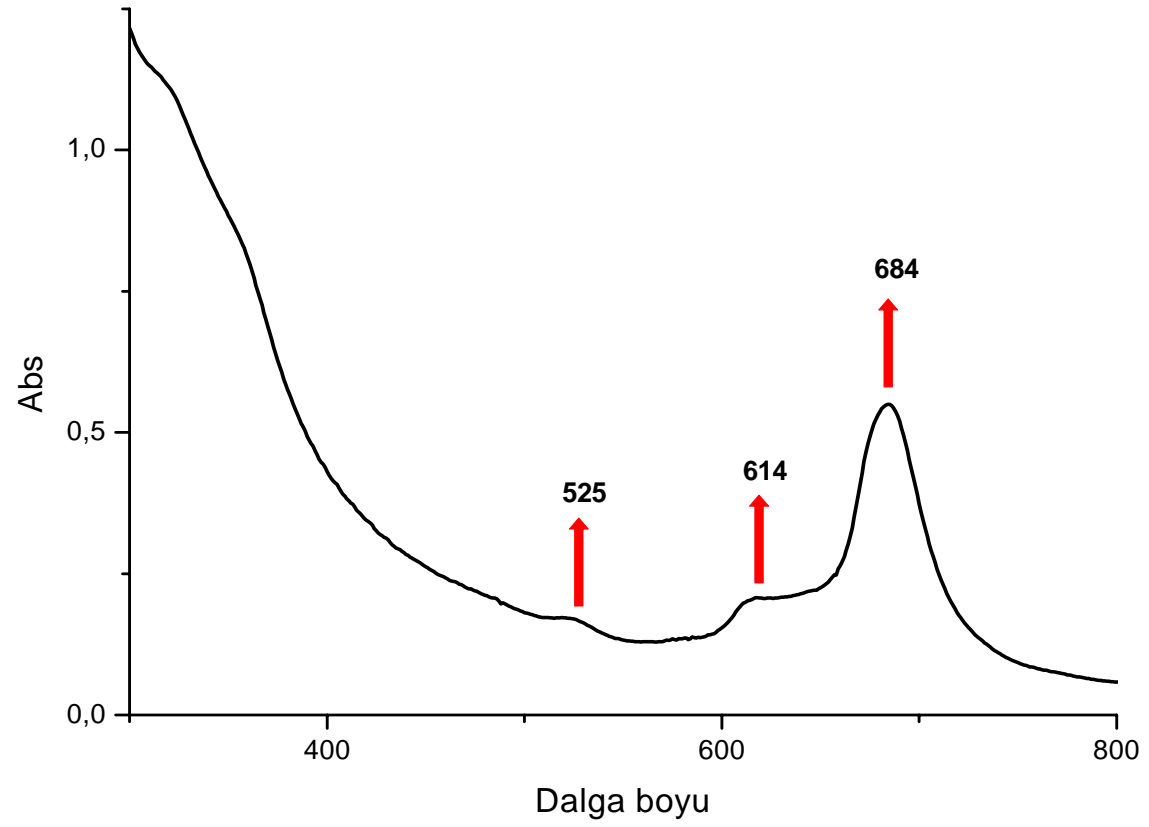
Şekil A6. Öropyum (III) bis-([4, 4', 4'', 4'''])-tetrakis 4-dodesiloksi ftalosiyenin (**2d**) maddesinin IR spektrumu



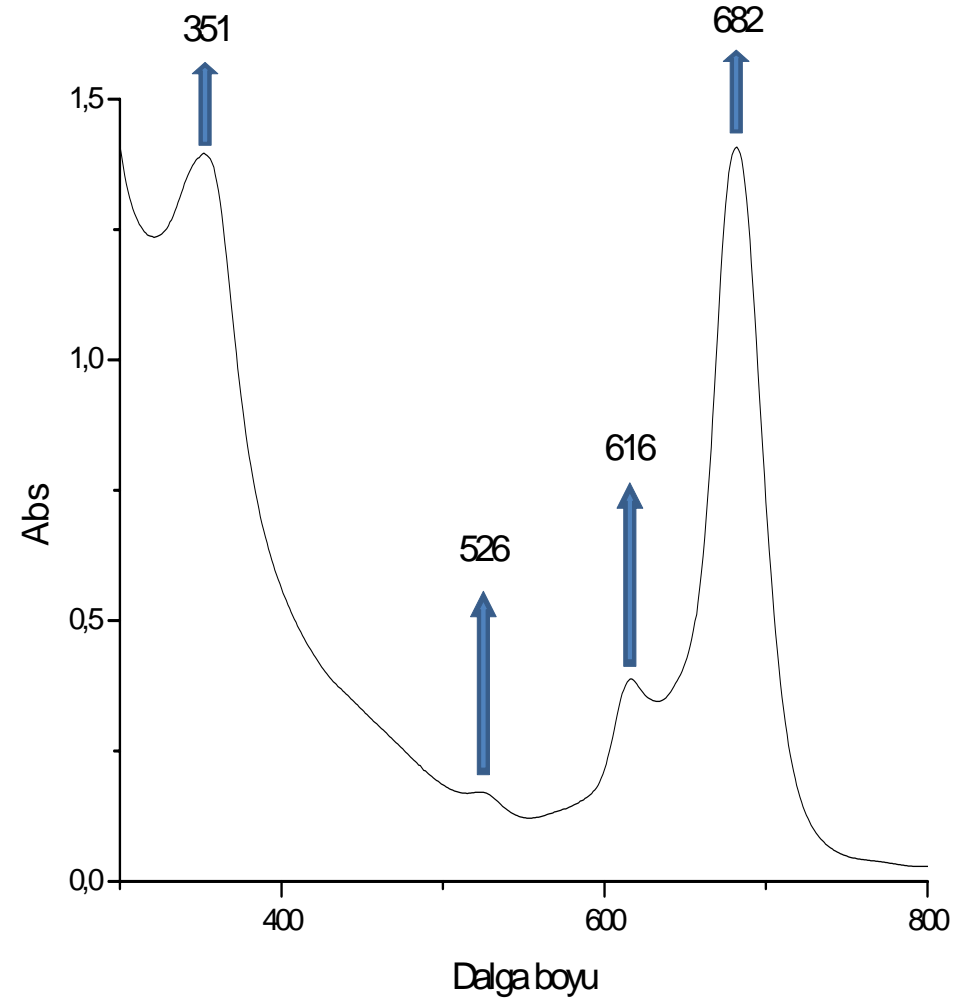
Şekil A7. Lu ftalosiyininin (**2a**) UV-Vis spektrumu



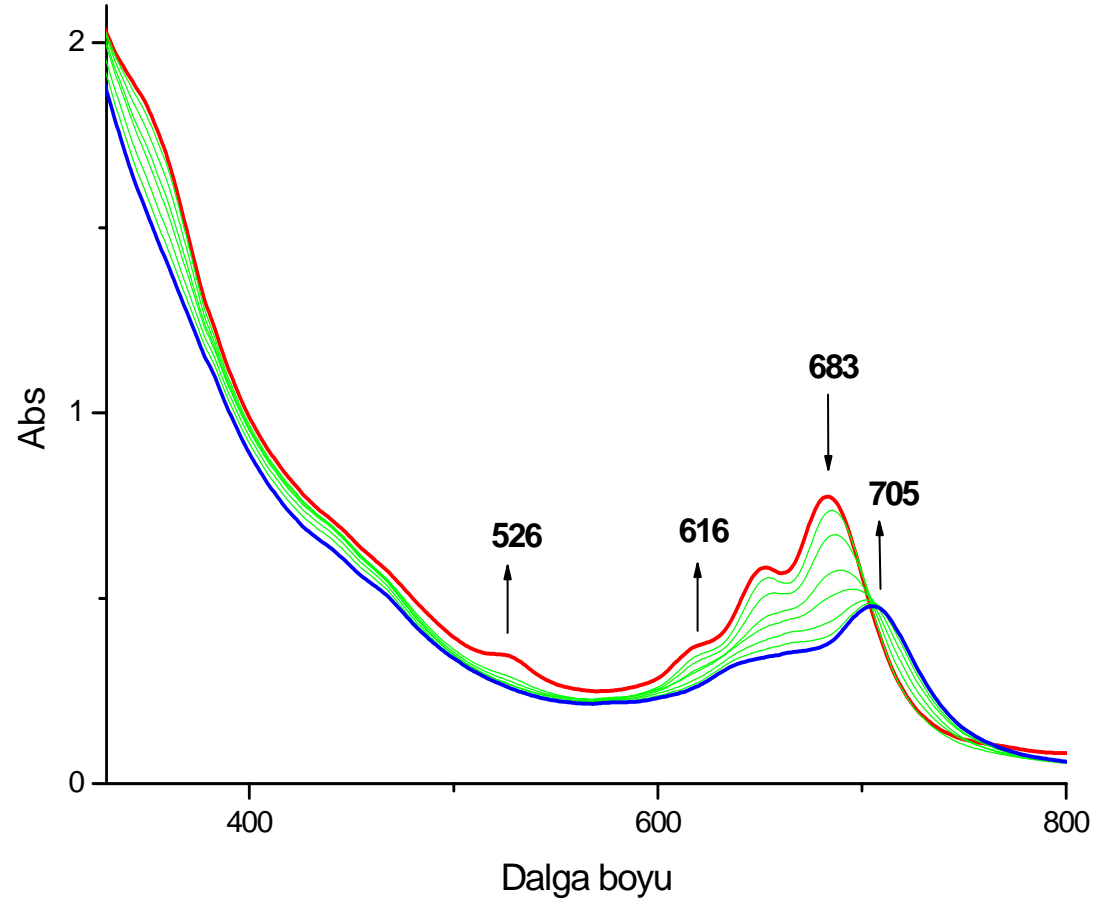
Şekil A8. Yb ftalosiyenin (2b) UV-Vis spektrumu



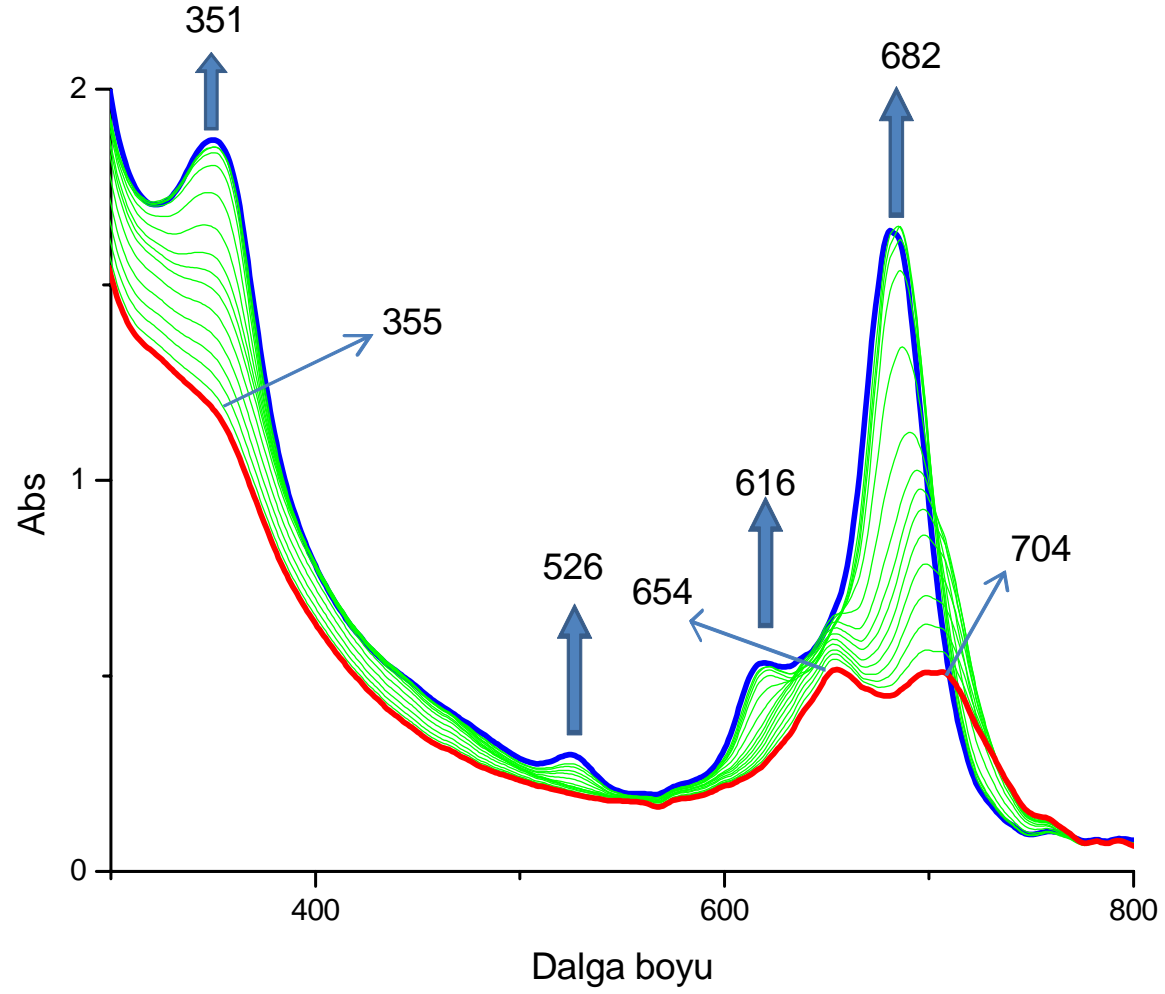
Şekil A9. Sm ftalosiyininin (2c) UV-Vis spektrumu



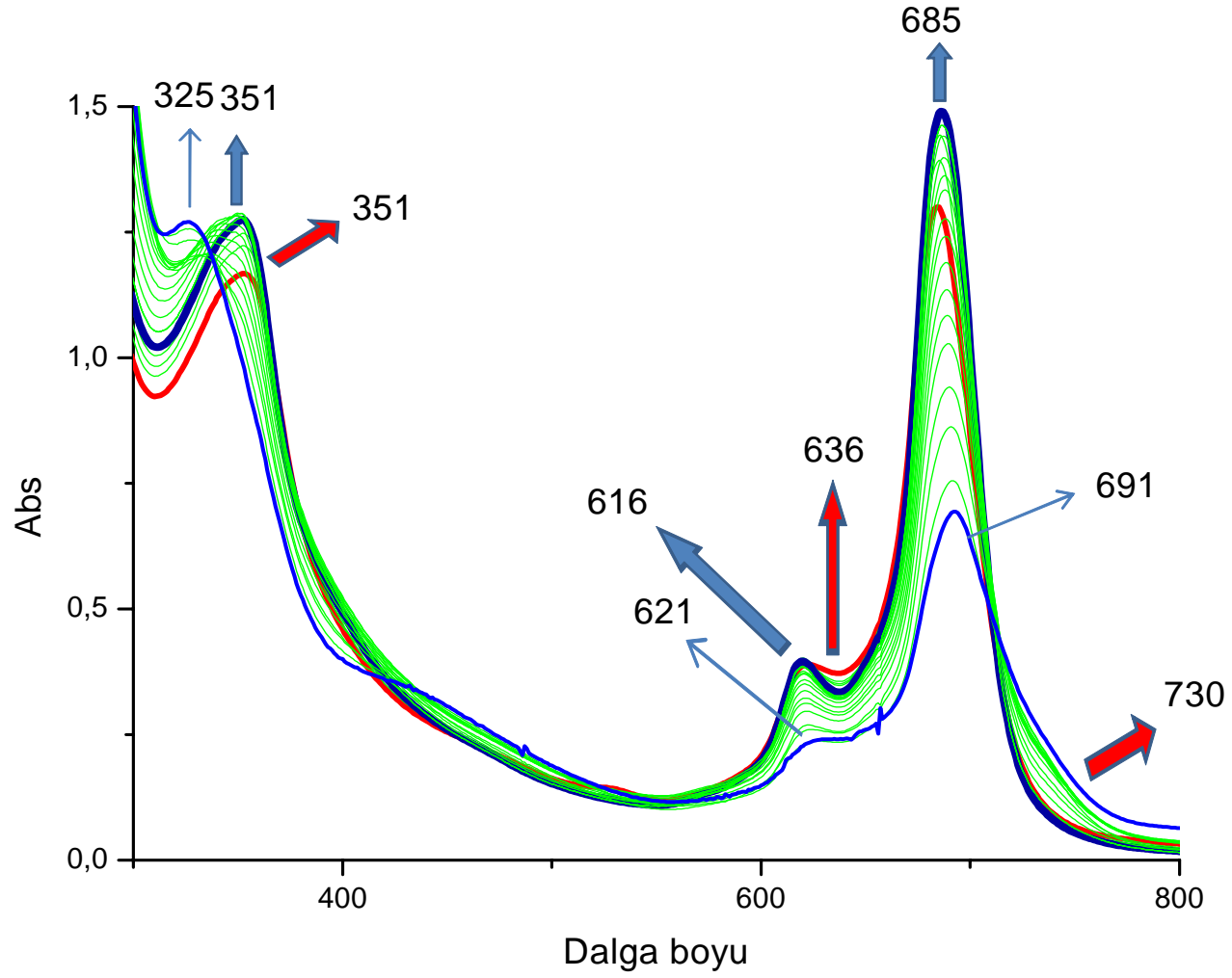
Şekil A10. Eu ftalosiyenin (**2d**) UV-Vis spektrumu



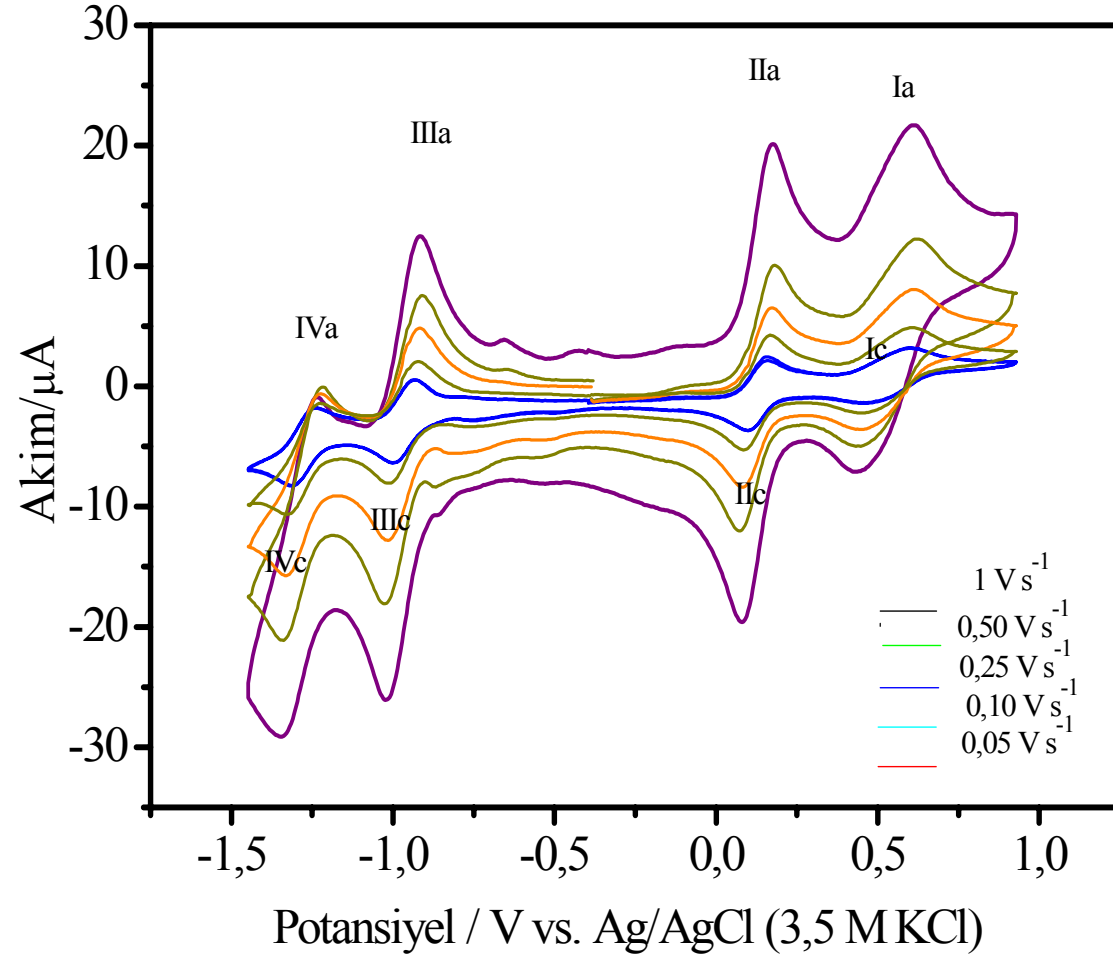
Şekil A11. Yb ftalosiyaninin (2b) Ag(I) ile etkileşimi sonucu oluşan UV-Vis spektrumu



Şekil A12. Eu fthalosiyinin (2d) Ag(I) ile etkileşimi sonucu oluşan UV-Vis spektrumu



Şekil A13. Eu ftalosiyenin (**2d**) Pd(II) ile etkileşimi sonucu oluşan UV-Vis spektrumu



Şekil A14. Lu ftalosiyenin (2a) maddesine ait farklı tarama hızlarındaki dönümlü voltamogramlar

ÖZGEÇMİŞ

Nihal YILMAZ, 03.09.1986'da İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul Üsküdar'da tamamladı. 2004 yılında Üsküdar Halide Edip Adivar (YDA) Lisesi, Fen Bölümünden mezun oldu. 2004 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Kimya bölümünü 2008 yılında bitirdi. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.