

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

**TRİARİLPİRİDİN GRUPLARI İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE ELEKTROKİMYASAL
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nagihan BEBEK

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalı

EYLÜL 2023

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

**TRİARİLPİRİDİN GRUPLARI İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE ELEKTROKİMYASAL
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nagihan BEBEK

Kimya Anabilim Dalı

Anaitik Kimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İlkey ŞİŞMAN

EYLÜL 2023

Nagihan BEBEK tarafından hazırlanan “Triarilpiridin Grupları İçeren Ftalosiyanın Sentezi, Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 15/09/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN (Danışman) Sakarya Üniversitesi
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Fatih SÖNMEZ Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi Barış Seçkin ARSLAN Sakarya Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Triarilpiridin Grupları İçeren Ftalosiyanın Sentezi, Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(15/09/2023)

Nagihan BEBEK





Aileme...



TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sürecinde elimden gelen gayreti sergilememe gerekli desteği veren canım oğlum ve sevgili eşime kucak dolusu sevgilerimle teşekkür ederim.

Çalışmanın her aşamasında desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren akademik gelişimime katkı sağlayan değerli danışman hocam Prof. Dr. İlkey ŞİŞMAN'na saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgisi, tecrübesi, anlayışı ile yardımlarını esirgemeyen çalışmalarına katkısı olan Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU'na teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımnda değerli zamanını ve emeğini benimle paylaşan, çalışmamın her aşamasında yardımını, şefkatini her daim hissettiğim bütün yol boyunca yanımda olan, bu çalışmamın ortaya çıkmasına katkı sağlayan sevgili hocam Dr. Öğretim Üyesi Barış Seçkin ARSLAN'a teşekkür ederim.

Her danıştığımnda mutlaka yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşım doktora öğrencisi Nagihan ÖZTÜRK'e çalışmalarına yaptığı katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Kimya bölümünün değerli öğretim üyelerine, çalışanlarına ve tüm personeline teşekkürü bir borç bilirim.

Nagihan BEBEK



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR	ix
KISALTMALAR.....	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY.....	xxvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Koordinasyon Kimyası.....	1
1.2. Makrosiklik Yapıdaki Bileşikler.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyanın Keşfi ve Yapılarının Aydınlatılması.....	3
2.2. Ftalosiyanın Uygulama ve Kullanım Alanları	9
2.2.1. Pigment ve boyar madde.....	10
2.2.2. Optik veri depolama.....	11
2.2.3. Fotodinamik terapi	12
2.2.4. Kimyasal sensör	14
2.2.5. Nonlineer optik cihazlar.....	15
2.2.6. Sıvı kristal	16
2.2.7. Elektrokromik görüntüleme teknolojileri.....	16
2.2.8. Moleküler yarı iletken malzemeler	17
2.2.9. Kromatografik ayırma.....	17
2.2.10. Nükleer kimya.....	18
2.2.11 Ftalosiyanın diyot olarak kullanılması.....	18
2.2.12. Katalizör.....	20
2.3. Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri	21
2.4. Ftalosiyanın Fiziksel Özellikleri	25
2.5. Ftalosiyanın Agregasyon	26
2.6. Ftalosiyanın Çözünürlük	29
2.7. Ftalosiyanın Spektral Özellikleri ve Karakterizasyonu	32
2.7.1. Infrared (IR) spektroskopisi	32
2.7.2. ¹ H-NMR spektroskopisi.....	34
2.7.3. UV/Vis spektroskopisi	36
2.7.4. Kütle (MS) spektroskopisi	42
2.7.5. Elektrokimya.....	43
2.7.5.1 Elektrokimyasal kavramlar	44
2.7.5.2. Elektrokimyasal yöntemler	46
2.8. Ftalosiyanın Adlandırılması	56
2.9. Ftalosiyanın Ftalosiyanın Türleri ve Sentez Metodları	58

2.9.1. Metalsiz ftalosiyeninler	58
2.9.1.1. Saflaştırma yöntemleri	62
2.9.2. Metalli ftalosiyeninler	64
2.9.3. Polimer ftalosiyeninler	67
2.9.4. Subftalosiyeninler (SubPc).....	68
2.9.5. Naftaftalosiyeninler (NPc)	69
2.9.6. Süperftalosiyeninler (SuperPc)	70
2.9.7. Çözünür yapıdaki ftalosiyeninler	71
2.9.8. Asimetrik ftalosiyeninler	72
2.9.9. Tetra süstitüe ftalosiyeninler	74
2.10. Piridinler	75
2.10.1. Piridin Türevlerinin Karakterizasyonu	79
3. MATERİYAL VE METOT	81
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	81
3.2. Deneysel Çalışmalar	81
3.2.1. 3-(4-metoksifenil)-1-(3-nitrofenil)prop-2-en-1-on (NB1) bileşiğinin sentezi.....	81
3.2.2. 1-(2-(4-hidroksifenil)-2-oksoetil)piridin-1-ium iyodit (NB2) bileşiğinin sentezi.....	82
3.2.3. 4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2-il)fenol (NB3) bileşiğinin sentezi.....	82
3.2.4. 4-(4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2-il)fenoksi)ftalonitril (NB4) bileşiğinin sentezi.....	83
3.2.5. Ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi (CuPc ve ZnPc)	83
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	85
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapısal Karakterizasyonu	85
4.1.1. Ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu	85
4.1.2. 1-(2-(4-hidroksifenil)-2-oksoetil)piridin-1-ium iyodit (NB2).....	87
4.1.3. 4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2-il)fenol (NB3).....	87
4.1.4. 4-(4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2-il)fenoksi)ftalonitril (NB4) bileşiğinin sentezi.....	90
4.1.5. Bakırftalosiyenin (CuPc).....	94
4.1.6. Çinkoftalosiyenin (ZnPc)	96
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Özellikleri	98
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri.....	103
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	109
KAYNAKLAR	111
ÖZGEÇMİŞ	125

KISALTMALAR

Å	: Angstrom
CV	: Dönüşümlü voltametri
DCM	: Diklormetan
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DPV	: Diferansiyel puls voltametrisi
DSSC	: Boya duyarlı güneş pilleri
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
L	: Ligand
LB	: Langmuir-Blodgett
LUMO	: En düşük enerjili boş molekül orbitali
MPc	: Metal ftalosiyenin
MPc-t-tb	: Tetra-tersiyer-bütil ftalosiyenin
NADP	: Nikotinamid adenin dinükleotit difosfat
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
OFET	: Organik alan etkili transistörler
OLED	: Organik ışık yayan diyot
OTFT	: Organik ince-film transistörler
Pc	: Ftalosiyenin
Pcs	: Ftalosiyeninler
PDT	: Fotodinamik terapi
PEG	: Polietilen glikol
IR	: Kızılötesi
RFID	: Radyo-frekans tanımlama kimlik etiketleri
TFT	: İnorganik ince-film transistörler
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV	: Ultraviyole



SİMGELER

λ_{max}	: Maksimum absorbsiyon dalga boyu
cm	: Santimetre
dak	: Dakika
g	: Gram
M	: Molar
mg	: Miligram
mV	: Milivolt
nm	: Nanometre
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
ms	: Milisaniye
ppm	: Milyonda bir
sa	: Saat
V	: Volt
°C	: Santigrat derece



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Ftalosiyenin komplekslerinde metallerin agregasyona etkileri.....	27
Tablo 2.2. Süstitüye olmamış ftalosiyeninlerin bazı geçiş metalleri ile elde edilen	39
Tablo 4.3. ZnPc ve CuPc bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri	107





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Makrosiklik bileşiklerin örnekleri.	2
Şekil 2.1. Ftalosiyaninlerin ilk sentez yöntemi	3
Şekil 2.2. Ftalosiyaninlerde merkez atom olabilen elementlerin periyodik tablodaki konumları	5
Şekil 2.3. Hemoglobin yapısı, klorofil türevlerinin yapıları ve B12 vitamini yapısı...	5
Şekil 2.4. Metalli ve metalsiz ftalosiyanin bileşikleri.....	6
Şekil 2.5. Ftalosiyaninlerin porfirin ile ilişkisi	6
Şekil 2.6. Porfirin ve metalsiz ftalosiyanin.....	7
Şekil 2.7. a) Kare düzlem yapı (L; ligand, N; donör atom) b) Kare piramit yapı c) Oktahedral yapı ve d) Sandviç kompleks yapı.....	7
Şekil 2.8. Ftalosiyanin yapılarında uygun varyasyonlar için konumların gösterimi ...	9
Şekil 2.9. Bakır ftalosiyanin pigmentleri	11
Şekil 2.10. Nonlineer özellik gösteren indiyum ftalosiyanin.....	15
Şekil 2.11. Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş reaksiyonlarda potansiyel enerji	20
Şekil 2.12. Ftalosiyanin yapılarında uygun varyasyonlar için konumların gösterimi.....	22
Şekil 2.13. Klinik kullanımda veya deneme aşamasında olan ftalosiyanin temelli...	23
Şekil 2.14. Donör olarak azot ve oksijen atomu bağlı bazı makrosiklik bileşikler. ..	24
Şekil 2.15. Ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şeması.	25
Şekil 2.16. Agregat (a) ve agregat olmamış (b) ftalosiyanin şekli.	27
Şekil 2.17. 4 ve 6 koordinasyon sayılı MPc yapılarının agregasyona yatkınlıkları...	27
Şekil 2.18. Ftalosiyaninlerde agregasyon tipleri.....	28
Şekil 2.19. (a) H ₂ Pc (b) MPc molekülleri için UV-Vis spektroskopisi.	37
Şekil 2.20. Metalli(kırmızı) ve metalsiz(mavi) ftalosiyaninlerin UV/Vis spektrumu.....	38
Şekil 2.21. Ftalosiyanin ve porfirinin elektronik bant geçişleri.....	40
Şekil 2.22. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin simetrik türevleri.....	41

Şekil 2.23. Farklı ftalosiyanin türlerinin enerji seviye diyagramları.	41
Şekil 2.24. Elektrokimyasal hücre.	46
Şekil 2.25. a) Üçlü elektrot sistem şeması b) Üçlü elektrot düzeneği.	47
Şekil 2.26. Voltametrde kullanılan potansiyel uyarılma sinyalleri.	49
Şekil 2.27. Kare dalga voltametrdeki voltaj rampası.	52
Şekil 2.28. Diferansiyel puls yönteminde uyarılma sinyallerinin şematize gösterimi.	53
Şekil 2.29. Bir kare dalga polarogramı.	53
Şekil 2.30. Dönüşümlü voltametri uyarılma sinyali taraması.	54
Şekil 2.31. a) Tersinir, b) Tersinmez reaksiyonların dönüşümlü voltamogramları. ..	55
Şekil 2.32. Ftalosiyanin molekülünün numaralandırılma sistemi.	57
Şekil 2.33. Ftalosiyaninlerin adlandırılması.	58
Şekil 2.34. H ₂ Pc'ye sentetik yollar; reaktifler ve koşullar.	59
Şekil 2.35. Ftalosiyanin başlangıç maddeleri.	59
Şekil 2.36. Pc'de merkezi metal atomu (M)-ligand bağı.	60
Şekil 2.37. Metalli ftalosiyanin.	60
Şekil 2.38. Metalsiz ftalosiyanin.	60
Şekil 2.39. Metalsiz ftalosiyanin sentez şeması.	61
Şekil 2.40. MPc sentezinin örnek yöntemleri.	65
Şekil 2.41. Metalli ftalosiyaninlerin sentez şeması.	66
Şekil 2.42. Ftalonitrillerden subftalosiyanin eldesi.	68
Şekil 2.43. Subftalosiyanin örneği.	69
Şekil 2.44. Naftaloftalosiyaninlerin bor halojenürle sentezi (NPc).	70
Şekil 2.45. Süperftalosiyanin sentez reaksiyonu.	71
Şekil 2.46. Çözünabilir karakterdeki ftalosiyaninlere örnekler (1,4-süstitüe)	72
Şekil 2.47. AAAB şeklindeki asimetrik ftalosiyanin sentezi.	73
Şekil 2.48. Asimetrik ftalosiyanin izomerlerinin şematik gösterimi (Wang ve ark.,..)	73
Şekil 2.49. MPc-t-tb'nin sentezi için izlenebilecek adımlar.	74
Şekil 3.1. 3-(4-metoksifenil)-1-(3-nitrofenil)prop-2-en-1-on (NB1) bileşiğinin sentezi.	81
Şekil 3.2. 1-(2-(4-hidroksifenil)-2-oksoetil)piridin-1-ium iyodit (NB2) bileşiğinin .	82
Şekil 3.3 4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2-il)fenol (NB3) bileşiğinin.	82
Şekil 3.4 4-(4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2 il)fenoksi)ftalonitril	83
Şekil 3.5. Sentezlenen bileşiklerin toplu gösterimi.	84

Şekil 4.1. NB1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3).....	86
Şekil 4.2. NB1 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3).....	86
Şekil 4.3. NB3 bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1}).	88
Şekil 4.4. NB3 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3).....	88
Şekil 4.5. NB3 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3).....	89
Şekil 4.6. NB3 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	90
Şekil 4.7. NB4 bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1}).	91
Şekil 4.8. NB4 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3).....	92
Şekil 4.9. NB4 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, DMSO-d_6).....	92
Şekil 4.10. NB4 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	93
Şekil 4.11. CuPc bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1}).	95
Şekil 4.12. CuPc bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.....	95
Şekil 4.13. ZnPc bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1}).	97
Şekil 4.14. ZnPc bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.	97
Şekil 4.15. Farklı konsantrasyonlardaki ZnPc bileşiğinin THF içerisindeki UV-Vis	99
Şekil 4.16. Farklı konsantrasyonlardaki CuPc bileşiğinin THF içerisindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları	100
Şekil 4.17. ZnPc bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları ...	101
Şekil 4.18. ZnPc bileşiği için farklı çözücülerdeki Q bandı dalga sayısının refraktif indeks fonksiyonuna göre değişimi.....	102
Şekil 4.19. CuPc bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları	102
Şekil 4.20. CuPc bileşiği için farklı çözücülerdeki Q bandı dalga sayısının refraktif indeks fonksiyonuna göre değişimi.....	103
Şekil 4.21. 0.1 M TBAPF ₆ içeren DMSO çözücüsündeki ZnPc bileşiğinin camısı karbon elektrot (GCE) üzerinde farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları	104
Şekil 4.22. 0.1 M TBAPF ₆ içeren DMSO çözücüsündeki ZnPc bileşiğinin camısı karbon elektrot (GCE) üzerinde 100 mV s^{-1} tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı.....	105
Şekil 4.23. 0.1 M TBAPF ₆ içeren DMSO çözücüsündeki CuPc bileşiğinin camısı karbon elektrot (GCE) üzerinde farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları	106

Şekil 4.24. 0.1 M TBAPF₆ içeren DMSO çözücüsündeki CuPc bileşiğinin camısı karbon elektrot (GCE) üzerinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı..... 107



TRİARİLPİRİDİN GRUPLARI İÇEREN FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Günümüzde ftalosiyanınlar, ta eterler, kriptandlar, rotaksanlar, kaliksarenler, podandlar, tetrapirrol türevleri olan porfirinler, polieterler, porfirazinler, politiyoterler, poliaminler gibi bileşikler, büyük halkalı yapılara sahip olan makrosiklik bileşikler sınıfında sayılabilir. Bu özellikleri sayesinde geniş kullanım alanlarına sahip olan en az dokuz üye ve üç heteroatom içeren kompleks bileşiklere makrohalkalı bileşikler denir.

Makrosiklik yapılar adına gerçekleştirilen çalışmalar porfirinler, korrinler ve ftalosiyanın kompleks yapıları haricinde başlangıçta yaygın olmayıp diğerk makrohalkalara göre ftalosiyanınların önemsenme sebebi heme, sitokrom veya klorofil gibi doğal olarak meydana gelen makro yapılara benzer yapıda veya pigment ve boyar madde olarak önemli potansiyele sahip oluşlarıdır. Ftalosiyanın molekülleri yapısal olarak porfirinlerle benzer yapıya sahip oldukları halde doğada klorofil A, hemoglobin ve B12 vitamini gibi doğal olarak bulunmazlar. Aralarındaki farklılık ftalosiyanın moleküllerinin içerdikleri metal atomlarının (inko, bakır, nikel gibi geçiş metallerini) ve bağı olan yan zincirlerinin farklı olmasından ileri gelmektedir.

Makro boyutta olup halka taşıyan koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyanınlar rastlantı sonucu bulunmuş sonrasında araştırmacılar tarafından geliştirilerek özellikle boya ve pigment endüstrisinde, elektrokataliz ve fotodinamik terapide kullanımı zamanla epey yaygınlaşmıştır. 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağı olan ftalosiyanınlar genel olarak ftalonitril ve bunların daha çok türevlerinden (ftalimid, ftalik asit vb.) veya süstitüye olmuş ürünlerinden metalsiz ve metal tuzları ile yüksek sıcaklıklarda sentezlenmektedir.

Ftalosiyanınlar içerdikleri metallere göre değışken olan yoğun mavi veya yeşil renkte yan zincirlerine bağı dört pirol halkası içeren, tetraazaporfirinlere benzeyen, düzlemsel 18- π elektronlu, 8'i karbon, 8'i azot içeren 16 metalli aromatik makro halkalı yapılardır. Düzlemsel ve 18- π elektronlu yapıya sahip olmaları aromatik ve elektronik özelliklerini ve uygulama alanlarını belirler.

Ftalosiyanın (Pc) ismi ilk kez metalsiz ve metalli ftalosiyanınlar ve bunların çeşitlerinden oluşan 1933 yılında organik bileşikleri tanımlamak için kullanılmıştır. Metal ftalosiyanınların en önemli özellikleri yüksek elektron transfer yetisine sahip olmalarıdır. Bu önemli özelliğın altında ftalosiyanın halkası ile ftalosiyanın halkasının konjuge durumdaki π elektronlarından etkilenen merkez atom arasındaki ilişki yatmakta ve süstitüe grupların türü ve sayısı da elektron transfer özelliğının temelini oluşturmaktadır.

Ftalosiyanınların yüksek elektron kabiliyetlerine karşın, metalli ftalosiyanın yapıları yaygın olarak kullanılan organik çözücüler içerisindeki düşük çözünürlükleri nedeni ile elektrokimyasal uygulamalar konusunda kısıtlanmışlardır. Elektronik spektrumlarında yoğun absorpsiyonlar göstermeleri ftalosiyanınların olağüstü optik

ve elektriksel davranışlar göstermesini, çevresel faktörlere karşı termal ve kimyasal olarak dayanıklı yapılar olup kuvvetli asit ve kuvvetli bazlara karşı dayanıklılık kazanmasını sağlamaktadır.

Molekölün merkezinde yer alan iki hidrojen atomu, ftalosiyaninleri oluşturmak için periyodik tablodaki 70'ten fazla geçiş metali ile yer değiştirebilir. Bu sayede yeni özelliklere sahip metalli ftalosiyanin kompleksleri elde edilebilmektedir. Ftalosiyaninler metalsiz ftalosiyaninler dışında aynı zamanda çeşitli fonksiyonel grup ile substitüe edilebilip farklı yapısal özelliklere sahip bileşikleri elde edilebildiğinden, metalli ftalosiyaninler, substaftalosiyaninler, asimetrik ftalosiyaninler gibi türleri olup bu kompakt türevleri sensör gibi değişik uygulama alanları da sunmuştur.

Ftalosiyanin bileşiğinin çevresel konumlarına çeşitli süstitüentlerin bağlanması ile ftalosiyaninlerin geniş veya uzun zincirli molekülün suyla etkileşimini engelleyen hidrofobik türevler olmaları çoğu ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğünü artırır. Ftalosiyaninler metanol (MeOH), etanol (EtOH), tetrahidrofuran (THF), dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO), klornaftalin, kinolin içinde çözünür.

Ftalosiyaninler, optik özellikleri ve kararlılıkları nedeniyle geniş bir kullanım yelpazesine sahip olan sentetik bileşiklerdir. Hem metalli hem de metalsiz ftalosiyaninler, birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Ftalosiyaninler lazer yazıcılarda, boya duyarlı güneş pillerinde (DSSC), kimyasal ve gaz sensörlerinde, katalizör ve elektrokatalizör olarak yakıt pillerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında, fotovoltaiik hücre elemanlarında, bilgi teknolojilerinde, fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman olarak, elektrokromik görüntü cihazlarında kullanılırlar. Ayrıca süstitüe ve süstitüe olmamış ftalosiyaninler, boya ve pigment madde olarak matbaa mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde ticari kullanım alanlarının yanında, kanserin fotodinamik terapisi (PDT) ve diğer tıbbi uygulamalar gibi birçok alanda da kullanım alanları bulunmaktadır.

Elektrokimyasal yöntemlerle, ftalosiyaninlerin redoks özellikleri, elektrokimyasal aktiviteleri ve elektron transfer özellikleri gibi özellikleri incelenebilir. Sentezlenen bakır ve çinko ftalosiyanin bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri incelenir. Bunlar arasında UV-Vis spektroskopisi, floresans spektroskopisi gibi teknikler, bileşiğin absorpsiyon spektrumunu, floresans verimliliğini, emisyon spektrumunu ve floresans ömrünü belirlemek için kullanılabilir.

Agregasyon, moleküllerin bir araya gelerek daha büyük yapılar oluşturması anlamına gelir. Ftalosiyaninler, agregasyon eğilimi gösteren bileşiklerdir. Bu moleküller, intermoleküler etkileşimlerle bir araya gelerek çeşitli agregatlar veya supramoleküler yapılar oluşturabilirler. Agregasyon, ftalosiyaninlerin fotofiziksel ve optik özelliklerini etkileyebilir ve uygulamalarında önemli bir rol oynar.

Tez çalışması kapsamında sentezlenen bileşiklerin optik ve elektrokimyasal özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiş, simetrik haldeki piridin süstitüeden Zn (II) ve Cu(II) içeren yeni iki adet ftalosiyanin bileşiği (ZnPc ve CuPc) sentezlenmiştir. THF içerisindeki ZnPc ve CuPc'nin agrega olmadığı tespit edilmiştir. Böylece THF ortamdaki bileşiklerin fotodinamik terapi gibi uygulamalarda rahatlıkla kullanılabilecekleri ortaya çıkarılmış oldu. Her iki bileşiğin DCM ve DMSO gibi çözücülerde H-tipi ya da J-tipi agrega oldukları UV-vis absorpsiyon çalışmalarıyla belirlendi. Buna göre söz konusu agrega ftalosiyaninlerin gıdalarda görülen ve çeşitli hastalıklara yol açan protein agregasyonunu engelleyebileceği belirlenmiş oldu.

Uygun metotlarla saflaştırılma süreci sonrasında bileşiklerin yapısal karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, UV-Vis, MALDI-TOF-MS ve ¹³C-NMR teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlarla farklı elektrokimyasal tekniklerde kullanım imkanları belirlenmiştir. Son olarak ZnPc ve CuPc'nin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelendi. Sentezlenen bileşikler güneş hücrelerinde güneş enerjisini elektrik enerjisine dnüştürecekle özellikler göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, sentezlenen bileşiklerin fotodinamik tedavi, gıda ve fotovoltatik gibi alanlarda rahatlıkla kullanılabilirleceklerini göstermiştir. Benzerlerine göre sentezi kolay ve ekonomik olan ftalosiyanin bileşiklerinin mevcut ya da potansiyel uygulamalardaki kullanımlarının ortaya konması, genişletilmesi ve ticarileştirilmesi ülkemizin katma değeri yüksek alanlarda bağımsız olabilmesi bakımından büyük önem arz etmektedir.





SYNTHESIS, PHOTOPHYSICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF PHTHALOCYANINE CONTAINING TRIARYPYRIDE GROUPS

SUMMARY

Today, compounds such as phthalocyanines, crown ethers, cryptands, rotaxanes, calixarenes, podands, tetrapyrrole derivatives such as porphyrins, polyethers, porphyrazines, polythioethers, polyamines can be counted in the macrocyclic compounds with large ring structures. Complex compounds containing at least nine members and three heteroatoms, which have wide usage areas thanks to these properties, are called macrocyclic compounds.

Coordination order has an important place in living things for the continuation of life. Publications are used in many fields and are widely available on it. It is a complex that contains the prosthetic group of hemin in hemoglobin, which is the protein responsible for transporting oxygen in daily blood, or a pyrrole pass in chlorophyll, which is the active pigment substance in photosynthesis in plants, and its content contains ions.

The macrocyclic group compounds of coordination chemistry are used in many industrial applications; It plays an active role in a rich area such as pigment and catalysis oxidation, macrocyclization reactions, polymerization technology, as reagents, lacquer coating, product enrichment, waterproof and fireproof material production, drug production, extraction of metals, use in biological systems important for living things.

Macrocyclic compounds having nine or more members (including all heteroatoms); They are cyclic organic compounds containing three or more donor (bonding, that is, electron donor) atoms that are shared or bonded to a skeleton.

Studies on macrocyclic structures were not common in the beginning, except for porphyrins, corrins and phthalocyanine complex structures, and the reason why phthalocyanines were given importance compared to other macrocycles is that they have a similar structure to naturally occurring macrostructures such as heme, cytochrome or chlorophyll, or have an important potential as a pigment and dyestuff. Although phthalocyanine molecules have structurally similar structures to porphyrins, they are not found naturally in nature, such as chlorophyll A, hemoglobin and vitamin B12. The difference between them is due to the fact that the metal atoms (transition metals such as zinc, copper, nickel) and the side chains that the phthalocyanine molecules contain are different.

Especially in recent years, interest has increased in macrocyclic compounds, in which phthalocyanine structures are included and related, thanks to the diversity of their properties and usage areas, and various studies are carried out in this context.

Pyridine, chemical formula C_5H_5N , is a basic heterocyclic organic compound containing a single heteroaromatic ring, which comes from the replacement of a CH group in the benzene ring with a nitrogen atom. Pyridine has a conjugated system with

six π electrons delocalized on the heterocyclic ring, exactly as benzene has. The molecule is planar in nature and follows Hückel criteria for aromaticity.

Pyridines also play an important role in the life sciences. The pyridine nucleus and its derivatives obtained by alkylation are included in many natural products such as vitamins, alkaloids and coenzymes, as well as in many drugs, insect (It is found in pharmaceutical and agricultural chemicals used for herbicide) and fungi (fungicide) destruction. Because of their π -stacking abilities, some pyridines are used in supramolecular chemistry. The pyridine ring system, especially 2,4,6-triarylpyridine, is of great interest in the synthesis of pharmacologically and biologically active materials due to its unique position in medicinal chemistry. For example, these structures show different activities such as anesthetic, antimalarial, antioxidant, anticonvulsant, antiepileptic, fungicidal antibacterial and antiparasitic properties. Therefore, the preparation of pyridine derivatives has attracted great interest in the past and in recent years. A wide variety of catalysts and synthetic methods have been investigated for the synthesis of 2,4,6-triaryl pyridine derivatives.

Phthalocyanines were first obtained in 1907 as a dark blue insoluble compound as a by-product during the synthesis of orthocyanobenzamide from phthalimide and acetic acid. However, this phthalocyanine compound, which was found by chance, did not attract much attention at that time.

Phthalocyanines, which are macro-sized and ring-bearing coordination compounds, were discovered by chance and later developed by researchers, and their use in electrocatalysis and photodynamic therapy, especially in the paint and pigment industry, has become quite widespread over time. Phthalocyanines, which are connected to each other with aza bridges at the 1,3 position, are generally synthesized from phthalonitrile and its derivatives (phthalimide, phthalic acid, etc.) or substituted products with metal-free and metal salts at high temperatures.

Phthalocyanines are aromatic macrocyclic structures containing 16 metals, 8 carbons and 8 nitrogens, with planar 18- π electrons, similar to tetraazaporphyrins, containing four pyrrole rings attached to dense blue or green side chains depending on the metals they contain. Having a planar and 18- π electron structure determines their aromatic and electronic properties and application areas.

The name phthalocyanine (Pc) was first used in 1933 to describe organic compounds consisting of metal-free and metallic phthalocyanines and their varieties. The most important properties of metal phthalocyanines are their high electron transfer ability. The relationship between the phthalocyanine ring and the central atom affected by the π electrons in the conjugated state of the phthalocyanine ring underlies this important feature, and the type and number of substituted groups form the basis of the electron transfer feature.

Despite the high electron capabilities of phthalocyanines, metallized phthalocyanine structures are limited in electrochemical applications due to their low solubility in commonly used organic solvents. Their intense absorption in their electronic spectra enables phthalocyanines to exhibit extraordinary optical and electrical behaviors, to be thermally and chemically resistant to environmental factors and to gain resistance to strong acids and strong bases.

The two hydrogen atoms at the center of the molecule can replace more than 70 transition metals in the periodic table to form phthalocyanines. In this way, metallized phthalocyanine complexes with new properties can be obtained. Since

phthalocyanines can be substituted with various functional groups and obtained compounds with different structural properties, apart from metal-free phthalocyanines, there are types such as metallized phthalocyanines, substaphthalocyanines, asymmetric phthalocyanines, and these compact derivatives have also offered different application areas such as sensors. The fact that phthalocyanines are hydrophobic derivatives that prevent the interaction of the large or long chain molecule with water by the attachment of various substituents to the environmental positions of the phthalocyanine compound increases the solubility of most phthalocyanines in organic solvents. Phthalocyanines are soluble in methanol (MeOH), ethanol (EtOH), tetrahydrofuran (THF), dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO), chlornaphthalene, quinoline.

Industrially, it was produced for the first time in 1935 and put on the market. In this structure, the metallized phthalocyanine was separated from the ring plane and attached to the inner part of the cavity in the macro ring plane. This bonding creates intermolecular forces between the phthalocyanine rings. This contributes to the regulation of the hydrophobic and hydrophilic regions of the structure obtained in polar organic solvents. In this way, the metal complex separated from the ring plane settles in the gap in the macro ring, excluding the polar part of the molecule, while entrapping the hydrophobic region inside, increasing its solubility. This structural improvement has contributed to the widening of the practical use of phthalocyanines.

Phthalocyanines have been the subject of research and various applications in many fields such as organic and inorganic chemistry, materials science, electrochemistry, biochemistry and environmental sciences. Phthalocyanines are synthetic compounds that have a wide range of uses due to their optical properties and stability. Both metallic and non-metallic phthalocyanines are used in many different fields. Phthalocyanines are used in laser printers, dye-sensitized solar cells (DSSC), chemical and gas sensors, fuel cells as catalysts and electrocatalysts, liquid crystal color display applications, photovoltaic cell elements, information technologies, photoconductor elements in photocopiers, electrochromic display devices. In addition, substituted and unsubstituted phthalocyanines are used in printing inks as dyes and pigments, in the coloring of plastic and metal surfaces, as well as in many areas such as photodynamic therapy of cancer (PDT) and other medical applications.

Spectral and electrochemical methods used to investigate the spectral properties and characterization of phthalocyanines; It can be counted as Infrared Spectroscopy, ¹H-NMR Spectroscopy, UV/Vis Spectroscopy, Mass (MS) Spectroscopy, Voltammetry.

The properties of phthalocyanines such as redox properties, electrochemical activities and electron transfer properties can be investigated by electrochemical methods. Photophysical properties of synthesized copper and zinc phthalocyanine compounds are examined. Among them, techniques such as UV-Vis spectroscopy, fluorescence spectroscopy can be used to determine the absorption spectrum, fluorescence efficiency, emission spectrum and fluorescence lifetime of the compound.

Aggregation means that molecules come together to form larger structures. Phthalocyanines are compounds that show aggregation tendency. These molecules can come together through intermolecular interactions to form various aggregates or supramolecular structures. Aggregation can affect the photophysical and optical properties of phthalocyanines and plays an important role in their applications.

Optical and electrochemical properties of the synthesized compounds were examined in detail within the scope of the thesis study, and two new phthalocyanine compounds

(ZnPc and CuPc) containing Zn(II) and Cu(II) symmetrically substituted pyridine were synthesized. It was determined that ZnPc and CuPc in THF were not aggregated. Thus, it has been revealed that the compounds in THF media can be easily used in applications such as photodynamic therapy. It was determined by UV-vis absorption studies that both compounds were H-type or J-type aggregates in solvents such as DCM and DMSO. Accordingly, it was determined that the aforementioned aggregate phthalocyanines could prevent protein aggregation, which is seen in foods and causes various diseases.

After purification by appropriate methods, the structural characterization of the compounds was performed by FT-IR, ¹H-NMR, UV-Vis, MALDI-TOF-MS and ¹³C-NMR techniques. With the results obtained, the possibilities of use in different electrochemical techniques have been determined. Finally, the electrochemical properties of ZnPc and CuPc were investigated by the alternating voltammetry technique. The synthesized compounds showed properties to convert solar energy into electrical energy in solar cells. The obtained results showed that the synthesized compounds can be easily used in areas such as photodynamic therapy, food and photovoltaic. Demonstrating, expanding and commercializing the use of phthalocyanine compounds, which are easy to synthesize and economical compared to their counterparts, in existing or potential applications is of great importance in terms of our country's independence in areas with high added value.

1. GİRİŞ

1.1. Koordinasyon Kimyası

Koordinasyon bileşikleri hayatın devamı için canlılarda önemli bir yere sahiptir. Günümüzde birçok alanda kullanılmakta olup doğada yaygın bulunmaktadır. Örneğin kanda oksijen taşımada görevli protein olan hemoglobindeki hemin prostetik grubu ya da bitkilerde fotosentez olayında etken pigment maddesi olan klorofilde bir pirol halkası ve magnezyum iyonu içeren komplekstir. Koordinasyon kimyasının makrosiklik grubu bileşikleri endüstriyel alanda birçok uygulamada; pigment ve kataliz oksidasyonunda, makrosiklizasyon reaksiyonlarında, polimerizasyon teknolojisinde, reaktif maddeler olarak, lak kaplamada, ürün zenginleştirmede, su geçirmez ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç üretiminde, metallerin ekstraksiyonunda, canlılar için önemli biyolojik sistemlerde kullanımı gibi zengin bir alanda aktif rol oynamaktadır (Schrauzer ve Kohnle, 1964).

Kompleks ve halkalı yapılar olan bu bileşiklere, bir metal katyonun inorganik maddelerle veya organik polar karakterli yapılarla oluşturduğu katılma reaksiyonu ürünleridir. Koordinasyon bileşiklerinde pozitif yüklü olan iyon “merkez atom” olarak adlandırılırken merkez atoma bağlanan gruplar ise “ligand” olarak adlandırılmaktadır (Bekaroğlu, 1972).

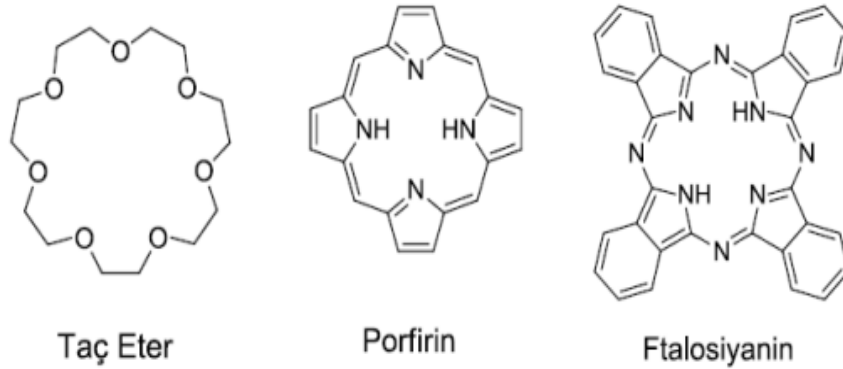
1.2. Makrosiklik Yapıdaki Bileşikler

Makrosiklik bileşikler dokuz veya daha fazla sayıda üyeye sahip (tüm heteroatomlar dahil olmak üzere); ortaklanmış ya da bir iskelete bağlanmış üç veya daha fazla donör (bağlayan yani elektron verici) atom içeren siklik yapıdaki organik bileşiklerdir. Bu organik bileşikler genellikle oksijen, azot, kükürt, fosfor, arsenik gibi bir veya daha fazla donör atom içeren ligandlarla metal katyonlar arasında koordinasyon bağları oluştururlar. Makrosiklik yapılar adına gerçekleştirilen çalışmalar başlangıçta porfirinler, korrinler ve ftalosiyenin kompleksleri haricinde pek de yaygın olmayıp diğer makrohalkalara göre önemsenme sebebi heme, sitokrom veya klorofil gibi doğal olarak meydana gelen makro yapılarla ilişkisi veya pigment ve boyar madde olarak önemli potansiyele sahip oluşlarıdır. Günümüzde büyük halkalı siklik yapıları içeren

organik karakterde olan ftalosiyaninler, podandlar, ta eterler, polieteler, kriptandlar, poliaminler, rotaksanlar, kaliksarenler, tetrapirrol türevleri olan porfirinler, porfirazinler, politiyoterler ve daha birçok bileşik grubu makrosiklik bileşik sınıfında sayılabilir (Şekil 1.1) (Liotta, 1987; Truter, 1980).

Özellikle son yıllarda ftalosiyanin yapılarının da içerisinde yer aldığı ve bağlantılı olduğu makrosiklik bileşiklere, özellikleri ve kullanım alanlarının çeşitliliği sayesinde ilgi oldukça artmıştır ve bu kapsamda çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmektedir (Staicu ve ark, 2013).

Kompleks yapıları incelenen makrosiklik bileşikler hidrofilik karakterde iç oyuğa ve hidrofobik karakterde bir çerçeveye sahip olduğu tespit edilmiştir (Pedersen, 1967). Bahsedilen bu yapısal özelliklerinin kazandırdığı yüksek simetri, düzlemsel yapı ve elektron delokalisyonu sayesinde ftalosiyaninler, elektrokimyasal, manyetik ve optik özellikleri kazanarak kimyacı ve spektroskopistler için dikkat çeken bir ilgi alanı oluşturmaktadır (Leznoff ve Lever, 1993).



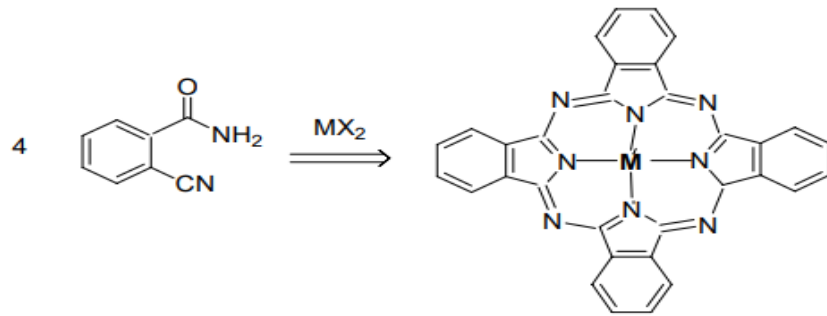
Şekil 1.1 Makrosiklik bileşiklerin örnekleri.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanın Keşfi ve Yapılarının Aydınlatılması

Ftalosiyanınlar 18- π elektronlu, 8'i karbon, 8'i azot içeren 16 metalli makrosiklik bileşiklerdir. Klorofil pigmentinin yapısının analizi sırasında da benzerlikleri farkedilen, maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen koyu tonlarda renkleri olan dört izoindolin birimlerinin kondenzasyon ürünleri ya da tetrabenzotetraazaporfirinlerdir (Yılmaz, 1992).

Ftalosiyanınlar ilk defa 1907'de Braun ve Tscherniac tarafından ortosiyanobenzamid'in ftalimid ve asetik asitten sentezlenmesi sırasında yan ürün olarak koyu mavi çözünmeyen bir bileşik olarak elde edilmiştir. Yapılan ilk çalışmalarda kloroflin pigmentinin temel yapısının ftalosiyanın iskeleti olduğunu ortaya koymuştur. Ancak tesadüfi yollarla bulunan bu ftalosiyanın bileşiği o dönem aşırı ilgi çekmemiştir (De Diesbach ve Von Der Weid, 1927; Moser ve Thomas, 1983).



Şekil 2.1. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi.

De Diesbach ve Von Der Weid'in 1927 yılında piridin içeren ortamda gerçekleştirdikleri deneylerde o-dibromoksilen ve dibromobenzen'i bakır siyanür (CuCN) ile 200 °C'ye ısıttıklarında % 23 dolayındaki verimle koyu mavi bir bileşik elde etmişlerdir. Ancak bu bileşiğin yapısal özellikleri ve dayanıklılığı hakkında ilk yapılan araştırmalarda tam olarak bilgi tespit edilememiştir (Byrne ve ark, 1934; De Diesbach ve Von Der Weid, 1927; Moser ve Thomas, 1983). Daha detaylı bilgilerin edinebilmesi adına yapılan çalışmaların araştırmacılarından olan Hindsight elde edilen

ilk yan ürünün metalsiz ftalosiyenin, ikinci yan ürünün de bakır (II) ftalosiyenin olduğunu açıklamıştır (Moser ve Thomas, 1983).

1928 yılında ftalosiyenin eldesi ile ilgili yapılan bir çalışmada İskoçya boya şirketinde endüstriyel olarak ftalimid üretimi eldesinde yan ürün olarak tesadüfen ortaya çıkmıştır. Asetik anhidrit kullanılarak gerçekleştirilen üretim esnasında reaktörde demir metali sızıntısı olmuştur. Sonrasında beklenmedik bir reaksiyon sonucu ortaya çıkan kompleksin ftalosiyenin yapısı olduğu belirlenmiştir (Wong ve ark, 2019). Elde edilen maddeyi soğutup alkolde çözme ve süzme işleminden sonra ortaya çıkan (Byrne ve ark, 1934) bu kararlı ve çözünmeyen yan ürünün pigment özelliğinin tespiti sonrasında üzerinde yapılan çalışmalar artmış olup 1929 yılında ftalosiyenin yapısı ve özelliklerinin belirlenmesi üzerine patent alınmıştır.

Ftalosiyeninlerin genel yapısı 1930'lu yıllardan sonra yapılan araştırmalar neticesinde tam olarak açıklanmıştır. Linstead, X-ışını kristalografisi veya elektron mikroskobu gibi cihazlarla atomik düzeyde fizikokimyasal ölçümler yaparak ftalosiyeninlerin moleküler özelliklerini, düzlemsel ve simetrik yapılarını onaylamıştır (Linstead ve Lowe, 1934; Robertson, 1935). Bu çalışmalar neticesinde X-ışını spektrumları, absorpsiyon spektrumları oksidasyon ve indirgenme, katalitik özellikler, manyetik özellikler, foto iletkenlik gibi birçok fiziksel özellikleri incelenmiştir. Sonrasında Pcs'in porfirinlere benzer şekilde oldukça renkli, 18 π elektron aromatik halka sistemlerinden oluştuğu sonucuna varılmıştır (Dandridge ve ark, 1929; De Diesbach ve Von Der Weid, 1927).

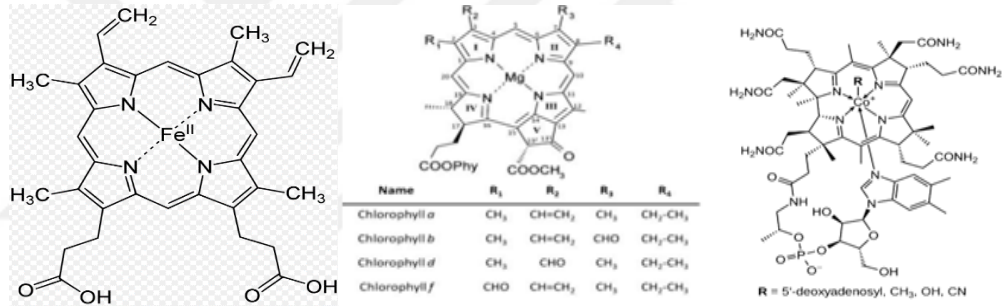
Ftalosiyenin (Pc) ismi 1933 yılında organik karakterli bileşikler sınıfından olan metalsiz ve metalli ftalosiyeninler ve bunların türevlerini adlandırmak için kullanılmıştır. Ftalosiyeninler yapısal olarak porfirinlerle benzer yapıya sahip dört izoindolin grubunun azo nitrojenleri ile birleşmesi ile oluşan tetrabenzo ve tetraazoporfirin yapısına sahip olduğu halde hemoglobin, klorofil A ve B₁₂ vitamini gibi biyolojik sistemlerde doğal olarak bulunmazlar (Staicu ve ark, 2013). Ftalosiyenin türevleri ise birçok alanda önemli fonksiyonel materyallerde kullanılmış tetrabenzotetraazaporfirinlerin kondenzasyon ürünleridirler (Şekil 2.2) (Yılmaz, 1992). Porfirin yapısal olarak dört pirol halkasına bağlı metil karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Verimli elektron transfer yeteneğine sahiptir. Ftalosiyenin yapılarının, iki merkez hidrojen atomuna sahip metalsiz hali H₂Pc olarak ifade edilir. Merkezi boşluğunda hidrojenler dahil (metaller, metaloidler ve metal olmayan) yaklaşık olarak 70 farklı elementel iyonu barındırma kapasitesinde olup bu

elementlerle yer deşiştirdiği yapılarda merkez atom olarak kullanılmıştır. Bir veya iki metal iyonu içeren ftalosiyenin, metal ftalosiyenin (M-Pc) olarak adlandırılır (şekil 2.1, şekil 2.2) (Lever, 1965; Linstead ve Whalley, 1952; Nakşi ve Cihan, 2005).

The periodic table shows the following elements highlighted as potential central atoms for phthalocyanines:

- Group 1: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
- Group 2: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra
- Group 11: Cu, Ag, Au
- Group 12: Zn, Cd, Hg
- Group 13: B, Al, Ga, In, Tl
- Group 14: C, Si, Ge, Sn, Pb
- Group 15: N, P, As, Sb, Bi
- Group 16: O, S, Se, Te, Po
- Group 17: F, Cl, Br, I, At
- Group 18: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
- Transition metals: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg
- Lanthanides and Actinides: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr

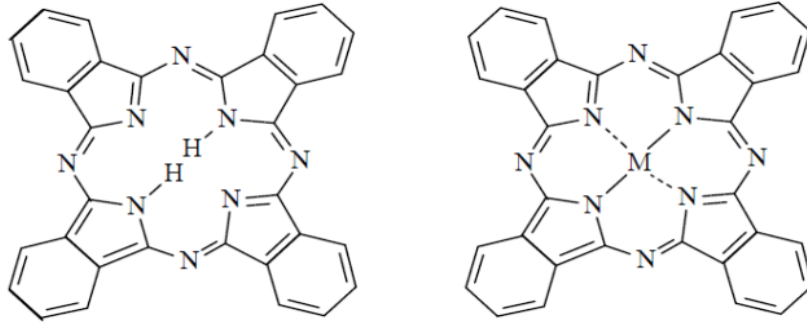
şekil 2.2. Ftalosiyenlerde merkez atom olabilen elementlerin periyodik tablodaki konumları.



şekil 2.3. Hemoglobin yapısı, klorofil turevlerinin yapıları ve B12 vitamini yapısı.

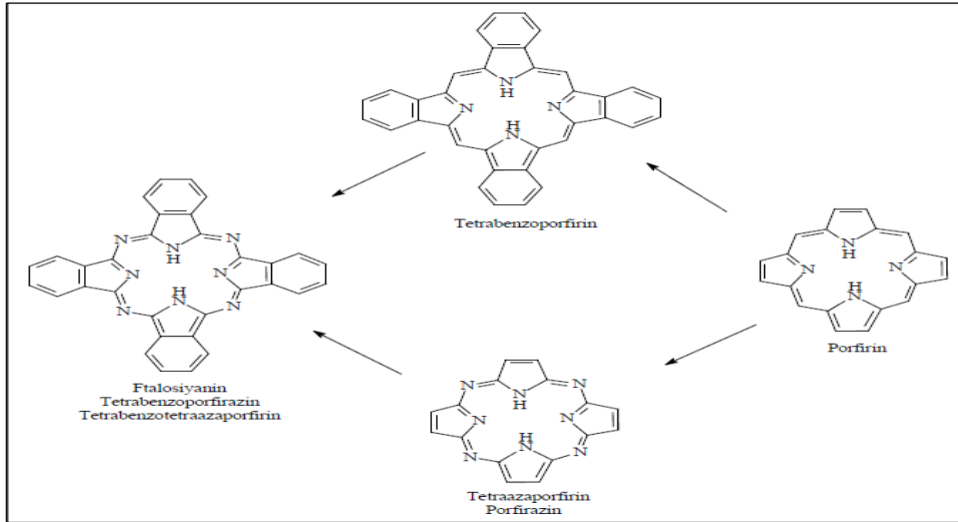
Endüstriyel anlamda 1935 yılında büyük anlamda ilk defa üretilerek piyasaya verilmiştir. Üretilen bu yapıda metalli ftalosiyenin halka düzleminde ayrılarak makro halka düzlemindeki oyuğun iç kısmına bağlanmıştır. Bu bağlanma ile ftalosiyenin halkaları arasında moleküller arası kuvvetler oluşur. Bu durum polar organik çözücülerde elde edilen yapının hidrofobik ve hidrofilik bölgelerinin düzenlenmesine katkıda bulunur. Bu sayede halka düzlemden ayrılan metal kompleksi makro halkadaki boşluğa yerleşerek molekülün polar kısmını dışarıda bırakırken hidrofobik bölgeyi içeri hapsederek çözünürlüğünü artırır. Bu yapısal gelişme ftalosiyenlerin pratik anlamda kullanım yelpazesinin genişlemesine katkıda bulunmuştur (Nakşi ve Cihan, 2005).

Cu²⁺, Co²⁺ ve Fe²⁺ gibi sayılabilecek birkaç metal ftalosiyenin merkezine bağlandıktan sonra çok kuvvetli bağ oluşturabilir ve bu metal katyonlarının yapıdan çıkartılması ancak yapının da bozulması ile mümkün olur (Hart, 2009).

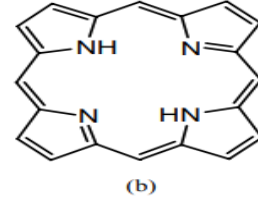
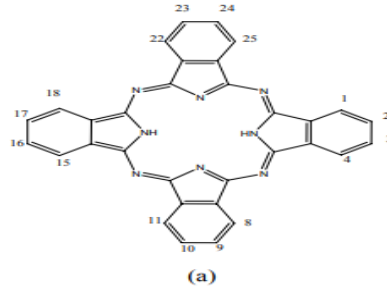


Şekil 2.4. Metalli ve metallsiz ftalosiyanin bileşikleri.

Ftalosiyaninlerde bulunan halka yapısı porfirin halka yapısına benzer olarak 18 π elektron sistemine sahip olup Hückel kuralına uyarlar. Hückel kuralına göre düzlemsel yapıdaki tek halkalı aromatik bileşikler, her atomunda bir p orbitali bulunan $(4n+2)$ sayıda ($n=0,1,2,3, \dots$) π elektronuna sahiptir. Ftalosiyaninlerde yapısındaki halkadaki atomlar arasında bulunan π bağları porfirinden daha kısadır. Bu bağlar 18 π elektron sistemiyle uyumlu bir elektron dağılımı sağlar ve konjugasyon ve elektron delokalisyonu nedeniyle ftalosiyaninlerin kararlı ve renkli olmasını sağlar. Porphirin halkasındaki bağ uzunluklarının ftalosiyaninlerin halka yapısındaki bağ uzunluklarına kıyasla daha uzun olması ftalosiyanin yapısının porfirin yapısına göre daha kısa olduğunu göstermektedir (Albay, 2006).



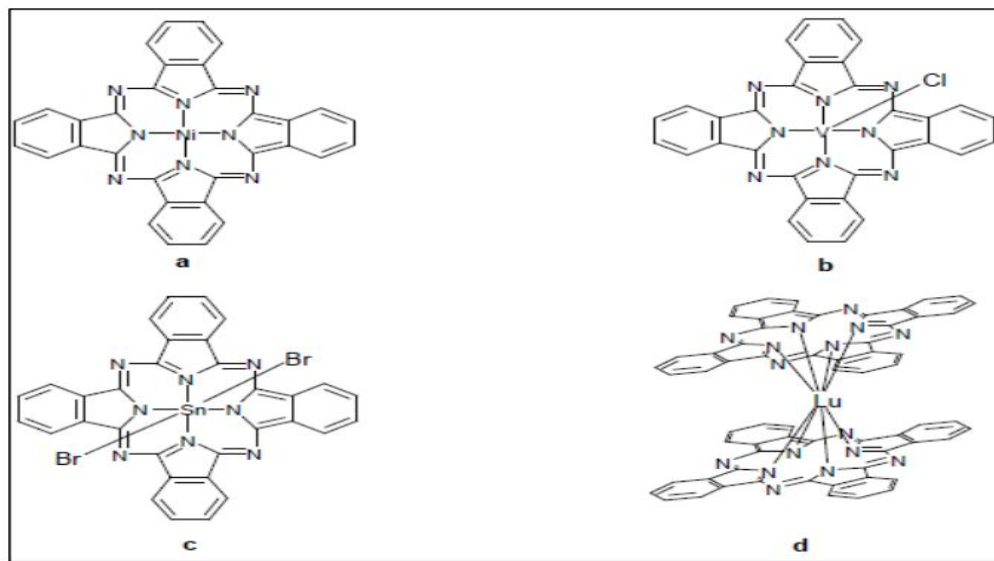
Şekil 2.5. Ftalosiyaninlerin porfirin ile ilişkisi.



Şekil 2.6. Porfirin ve metallsiz ftalosiyanin.

Metallsiz ve süstitüe olmamış ftalosiyaninin yapısının aydınlatılması için X-ışınları difraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Profesör Reginald P. Linstead ve Robertson tarafından bu çalışma gerçekleştirilmiş olup sonuçları 1952 yılında yayınlanmıştır (Linstead ve Whalley, 1952).

Koordinasyon sayısı dört olan ftalosiyaninler kare düzlem geometriye sahiptir. Ancak daha yüksek koordinasyon sayısına ihtiyaç duyan metallerle birleştğinde, tetrahedral, oktahedral ve karepiramit gibi farklı yapılar ortaya çıkmaktadır. Bu yapısal özellikleri ftalosiyaninlerin metal kompleksleri nin çeşitli geometrilerde olabileceğini gösterir. Ftalosiyaninler özellikle Lantanid ve Aktinidlerle sekiz koordinasyonlu sandviç yapısına benzer oluşturdukları komplekslerde, ftalosiyanin molekülü metal iyonunun iki tarafında simetrik olarak yer alır ve metal iyonu ile aralarında stabil bir bağ oluşturur (Turek ve ark, 1987). Metalli ftalosiyanin için ideal geometriler (Şekil.2.7)' de verilmiştir.



Şekil 2.7. a) Kare düzlem yapı (L; ligand, N; donör atom) b) Kare piramit yapı
c) Oktahedral yapı ve d) Sandviç kompleks yapı.

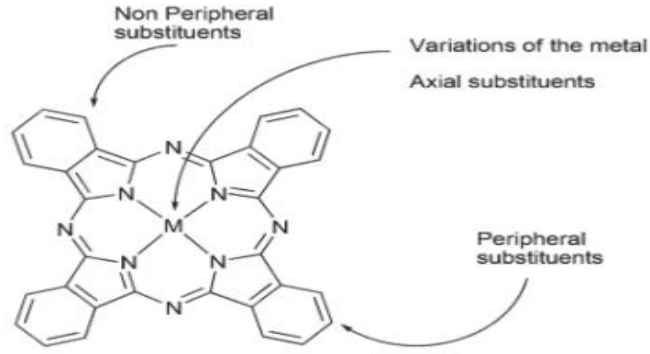
Ftalosiyanın kavimleri sayesinde farklı merkez atomların yerleşmesi sonucunda farklı koordinasyonlar ve geometriler de görülmektedir. Alışlagelmiş koordinasyon geometrileri olarak metaloftalosiyanın için 6 koordinasyon sayılı oktahedral, 5 koordinasyon sayılı kare piramidal ve 4 koordinasyon sayılı kare düzlemsel yapıları sayılabilir (Truter, 1980).

Gelişmekte olan çalışmalarla birlikte ve farklı merkez atomların kullanımıyla alışılmışın dışında sandviç kompleksi olarak da adlandırılan 8 koordinasyon sayısının görüldüğü yapılar da mevcuttur (Şekil 2.7.) (Borisov ve ark, 2014).

Ftalosiyanın kompleksleri oldukça yoğun olmak üzere mavi, mor ve yeşil renklerde bulunurlar ve çoğu ftalosiyanın yapısı termal olarak oldukça kararlıdır. Süstitüe grup bağı olup olmayışına ve bu grupların cinsine göre değişkenlik göstermek üzere ftalosiyanın yapılarının 400 °C sıcaklıkta değişmeden süblimleşebilmesi ve hatta bakır ftalosiyanın yapısının vakum altında 900 °C sıcaklıkta stabil olarak kalabilmesi bu duruma örnek olarak verilebilir. Yaygın çözücülerde genellikle çözünürlük sorunu yaşasalar da kinolin, klorobenzen ve kloronaftalin gibi aromatik çözücülerde yüksek sıcaklıklarda biraz çözünürlük gösterirler (Lever, 1965).

Metal ftalosiyanın en önemli özelliklerinden biri de yüksek elektron transfer yetisine sahip olmalarıdır. Bu önemli özelliğin altında ftalosiyanın halkası ile ftalosiyanın halkasının konjuge durumdaki π elektronlarından etkilenen merkez atom arasındaki ilişki yatmakta ve süstitüe grupların türü ve sayısı da elektron transfer özelliğinin temelini oluşturmaktadır. Ftalosiyanın yüksek elektron kabiliyetlerine karşın, metalli ftalosiyanın yapıları yaygın olarak kullanılan organik çözücüler içerisindeki düşük çözünürlükleri nedeni ile elektrokimyasal uygulamalar konusunda kısıtlanmışlardır. Bunun çözümü olarak da ftalosiyanın süstitüe gruplar ile periferel ve non-periferel konumlardan türevlendirilmesi şeklinde çalışmalar yapılmış ve bu şekilde çözünürlük sorunları adına yaşanan gelişmeler ftalosiyanın yapılarının elektrokimyasal ve spektroskopik araştırma ve ölçümlerini kolaylaştırmıştır (Nakşi ve Cihan; 2005).

Bazı metal iyonları aynı zamanda aksiyel konumda süstitüsyona uygun olup normalden daha fazla süstitüe grubun eklenmesine katkıda bulunabilir (Topal, 2014).



Şekil 2.8. Ftalosiyanin yapılarında uygun varyasyonlar için konumların gösterimi.

Metalsiz ftalosiyanin yapılarının X-Ray çalışmaları sonucunda düzlemsel oldukları ve D_{2h} simetrisine sahip oldukları tespit edilmiştir. Ancak simetri durumu metal içeren ftalosiyaninler için daha farklı olup D_{4h} şeklindedir (Lever, 1965; Stuzhin ve Khelevina, 1996; Truter, 1980.).

2.2. Ftalosiyaninlerin Uygulama ve Kullanım Alanları

Ftalosiyanin gövdesine periferik substitüentlerin eklenmesi ile spesifik ve çeşitlendirilebilir özellikleri sayesinde optik ve elektrokimyasal inceleme açısından önemli yeni fonksiyonlara sahip ftalosiyaninler ve türevlerinin üretimi sağlanarak değişik ve geniş uygulama alanları elde edilmektedir (Leznoff ve Lever, 1993).

Kullanım işlevleri;

- Katalizörler, (Melson, 1979).
- Boyalar ve pigmentler, (Claessens ve ark, 2008).
- Elektronikler ve optoelektronikler, fotonik vb. (MPc'ler, yüksek elektron transfer yeteneklerinin bir sonucu olarak), (Claessens ve ark, 2008).
- Optik anahtarlama ve sınırlama cihazları, (Claessens ve ark, 2008).
- Organik alan etkili transistörler, (Claessens ve ark, 2008).
- Elektrosensörler, (Claessens ve ark, 2008).
- Işığa duyarlılık, (Dougherty, 1993).
- Güneş pilleri, (Dougherty, 1993).
- Fotoiletkenler, (Melson, 1979).
- Düşük bant aralıklı moleküler güneş pilleri, (Claessens ve ark, 2008).
- Sıvı kristaller, (Dougherty, 1993).
- Sentetik metaller, (Dougherty, 1993).

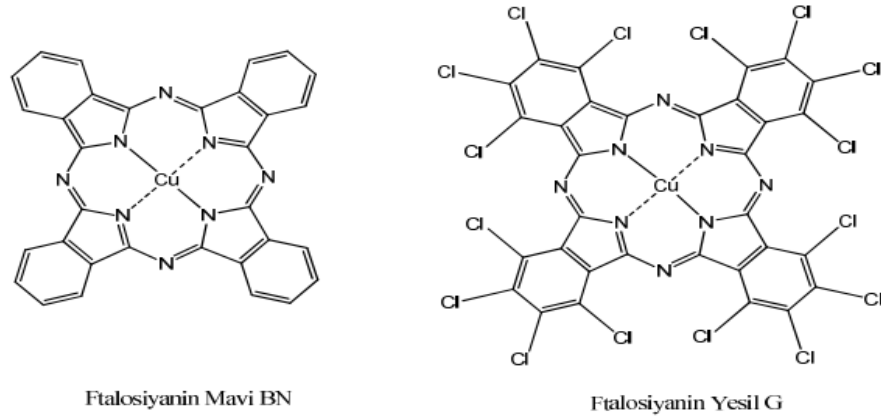
- Optik bilgi kayıt cihazları, optik diskler, (Claessens ve ark, 2008).
- Fotovoltaik ışık absorpsiyonu sağlayan maddeler, (Melson, 1979).
- Elektrokromik display (Bir elektrik alanı altındaki malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan enerji tasarrufu sağlayan mekanizmayı ifade eden terim), (Melson, 1979).
- Kanser türlerinde kullanılan fotodinamik terapi (PDT), bakterilerin ve virüslerin inaktivasyonu için ışığa duyarlılaştırıcılar, (Claessens ve ark, 2008; Ongarora ve ark, 2012).
- Nanoteknoloji alanında (Claessens ve ark, 2008).
- Doğrusal olmayan optik malzemeler sayılabilir (Claessens ve ark, 2008).
- Ftalosiyanimler yakın IR bölgesinde güçlü absorpsiyon özelliği göstermeleri, çevresel ve aksiyel konumlarına süstitüsyon olanağının olması, farklı metal elementlerinin merkez atom olarak bağlanması ile kullanımları gibi birçok özellikleri ile kimya, biyoloji, ilaç ve malzeme bilimi alanlarında kullanım sağlamaktadır (Ongarora ve ark, 2012).

2.2.1. Pigment ve boyar madde

Çeşitli renkler veren ftalosiyanimlerden bakır metalli ftalosiyanim molekülleri önemli boya ve pigmentler olarak bilinen organik bileşiklerdir. 1927 yılında ftalosiyanimlerin bulunduğu ilk çalışmalarda Imperial Chemical Industries laboratuvar çalışanları bu bileşiklerin mükemmel boya pigmentleri olduğunu keşfetmişlerdir. UV ışığa dayanıklı ve kararlı özellikte olan bakır ftalosiyanimler mürekkep, tekstik, seramik, kozmetik sanayisinde, otomotiv boya ve ambalaj malzemeleri gibi endüstrinin çeşitli alanlarında yaygın kullanılabilirler (Bekaroğlu, 1996).

Monastral Blue ya da Manastır Mavisi olarak ticari alanda isimlendirilen bakır ftalosiyanimler ilk kez 1935 yılında üretilmeye başlanmıştır. Bakır ftalosiyanim pigmentlerinin parlaklığını arttırmak, partikül boyutlarını kontrol altına almak ve homojen tekstür yapısı oluşmasına yardım etmesi için sülfirik asit ile tekrar çöktürme işlemi yapılır. Bu sayede pigmentin optik özellikleri gelişir ve daha parlak renk elde edilir. Çöktürme işlemi sonrası üretilen α -tipi tanecikler daha iri ve mat yapıda olan β -tipi taneciklere dönüşmemesi için kararlılık kazanması adına halojenlenmiş ftalosiyanimler kullanılmıştır (Şen, 2005).

Ftalosiyeninlerin yapıları kimyasal kararlılığı ve yüksek termal dengeleri, kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklılığı (Melson, 1979), yoğun renkleri, yüksek inert özellikleri ve düşük çözünürlükleri sayesinde kağıtlarda baskı endüstrisinde; tekstilde pamuk üretiminde ayırıcı malzeme olarak ve mürekkep püskürtmeli baskılarda kullanım alanları sağlamıştır (De Diesbach ve Von Der Weid, 1927). Ftalosiyenin pigmentler asit karakterli boyaların yerini alarak yazıcı mürekkeplerinin renklendirmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Yoğun konsantre denilebilecek özellikte mavi ve yeşil tonlarda renklere sahip ftalosiyeninler baskı kalitesini artırmakta olup endüstriyel alanda inkjet yazıcılarda, plastik ve metal malzeme yüzeylerinin renklendirilmesinde ve dolmakalem mürekkepleri gibi alanlarda tercih edilmektedir. Endüstrinin artan isteklerini karşılamak amacıyla yılda tonlarca ftalosiyenin pigment olarak üretilmektedir (Şen, 2005; Wong ve ark, 2019).



Şekil 2.9. Bakır ftalosiyenin pigmentleri.

2.2.2. Optik veri depolama

Optik veri depolama, bilginin optik olarak kaydı ve geri çağırılması amacıyla kullanılan yöntemlerdir. Bilgiler, manyetik depolama yöntemleri disketlerde ve bantlarda saklanmaktadır. Kompakt diskler (CD'ler) optik depolama teknikleri üzerinde gelişme sağlaması; bilgisayar ve müzik endüstrisinde önemli bir rol oynamıştır (Moussavi ve ark,1988). Kompakt diskler, küçük bir plastik disk üzerine optik olarak verilerin kaydedildiği bir depolama ortamıdır. CD'lerde, veri noktaları mikroskobik çukur ve düzlükler olarak temsil edilir. CD yazıcıları, bu çukurları ve düzlükleri oluşturmak için bir lazer kullanır ve okuyucular da bu optik desenleri okur. Optik depolama teknolojisi,

CD'lerin yanı sıra DVD'ler (Dijital Video Diskleri) ve Blu-ray diskleri gibi daha gelişmiş depolama medyalarının da ortaya çıkmasını sağlamıştır.

Kimyasal kararlılıkları yönünden iyi olan ve yarı iletken diyot lazerlerinde kanıtlanmış kullanım uygunlukları sunan malzemelerdir. Kararlı kimyasal özellikleri, ince film şeklinde kullanıldığında uzun süre veri depolanmasına imkân verir. Ayrıca ince film şeklinde kullanılan ftalosiyanınlere noktasal lazer ısısı uygulaması ile bir kere yazıldıktan sonra çok kez okunan disklerdir. "Write Once Read Many" (WORM) olarak adlandırılan disklerde veri depolama için yaygın olarak kullanılan disklerdir. İnce film haline getirilebilen ftalosiyanın malzemeye uygulanan noktasal lazer ısıtma işlemi bu maddeyi süblimleştirmekte ve bu süblimleşme sonucunda ortaya çıkan delikler de optik olarak okunabilir ve yazılabilir. Verileri okuma işlemi ise bu delikleri taramasıyla gerçekleştirilir. Ftalosiyanınlerin ince film şeklinde optik veri depolamada kullanımı avantajlıdır çünkü bu malzemelerin kimyasal kararlılığı yüksektir (Moussavi, 1988; Seo ve ark, 2010; Thomas, 1990).

2.2.3. Fotodinamik terapi

Fotodinamik terapi (PDT), ışığın tıbbi tedavi yöntemi olarak tek veya bir madde ile kompleks halde kullanımı uzun yıllar önce keşfedilmiştir. Bu tedavi yöntemi, fotosensitif maddelerin hedef dokulara uyguladığı sonrasında ise bölgenin uygun dalga boyundaki ışıkla uyarıldığı bir süreci içerir. Fotosensitif maddeler, tedavi edilecek hedef dokuya uygulanan belirli bir dalga boyundaki ışığın etkisi ile reaktif oksijen türleri üretir. PDT ile tedavi amaçlı solaryum tekniğinin kullanımı antik döneme kadar uzanmakta olup modern tıpta daha sistemli bir şekilde uygulanmaktadır. Bu yöntem, furokomarin isimli kimyasal maddeyi içeren bitkiler Hindistan'da kullanılarak güneş ışığı altında vitiligo isimli cilt hastalığının tedavisinde kullanılmıştır (Bonnet,1995). Finsen'in fototerapi ile ilgili çalışmaları ışığın modern tıpta da kullanılabileceğinin bir göstergesidir (Finsen, 1901).

Fotodinamik etki ilk defa 1900 yılında Raab tarafından bulunmuştur. Işıkla tedavi yöntemi olarak bilinen ve kanser tedavisinde cerrahi müdahale olmadan kullanılan bir tedavi seçeneğidir. Kanser tedavisi dışında bazı dermatolojik hastalıklar, bazı enfeksiyonlar ve göz hastalıkları gibi tıbbi durumların tedavisinde kullanılmaktadır. 1913 yılında Meyer Betz, fotodinamik etkiyi insan vücudunda yorumlayabilmek için kendisine hematoporfirinden bir miktar enjekte edip güneşe çıktığında vücudunda renk değişimlerinin oluştuğunu gözlemiştir. 1942 yılında Auler ve Banzer'in yaptığı

araştırma olan porfirin enjekte edilmiş denek hayvanını UV ışığı altında gözlemlemiştir. Bu çalışma ile porfirin ve benzeri maddelerin ışığa duyarlı olduğu ve tümör hücrelerine zarar verebileceğini kanıtlamıştır. 1976 yılında Diamond ve ekibi duyarlaştırılmış tümörlere görünür ışık altında zarar verilebileceğini keşfetmişlerdir. Bu keşif fotodinamik terapinin temelini oluşturmuştur. 1993 yılından itibaren Kanada, Japonya, Amerika ve bazı Avrupa ülkelerinde, özellikle bazı kanser türlerinin tedavisinde “fotofirin” isimli fotosensitizör olarak işlev gören madde kullanılmaktadır. Bu madde tümör hücrelerine zarar vermek için aktiveedilmektedir (Mikhalenko ve Luk’yanets, 1936).

PDT yöntemi, kanser türlerinde en az fiziksel ve biyolojik yan etki ile yapılarak tıpta önemli bir tedavi imkânı sağlayan alternatif bir çözüm yolu sunmaktadır. Ayrıca radyoterapi, kemoterapi ile tedavi gibi yöntemlere kıyasla yan etkisi olmayan bir yöntemdir. Tek olumsuz özelliği, fotohissedici olarak kullanılan kimyasal maddenin sağlıklı hücrelerde yer edebileceği ihtimalinden dolayı hastanın tedavi sonrası belirli bir süre karanlıkta olması gerekmektedir.

Fotodinamik terapi sürecinin temelini oluşturan üç ana bileşen, fotoalgılayıcı, ışık ve oksijendir. PDT’de belirli bir dalga boyunda olan ışıkla aktive edilen bir fotoalgılayıcı kullanılmaktadır. Fotoalgılayıcı olarak kullanılacak kimyasal maddeler kolay sentezlenebilmeli, sadece ışık olan ortamda toksik etki göstermeli, sağlıklı hücrelerle aynı dokuda kıyaslandığında hastalıklı ve hasarlı hücrelere daha fazla ve hızlı seçicilik ve yüksek fotodinamik etki göstermelidir. Ayrıca dokudan çok kısa sürede temizlenebilmelidir. Fotoalgılayıcılar, tedavi için kullanılan ışığın emilim yapabildiği bir dalga boyuna sahip olmalıdır. Bu amaçla genellikle 630 nm’den daha uzun boyutta dalga boylarında absorpsiyon yapabilen bileşikler tercih edilmelidir. Fotoalgılayıcılar hedeflenen tümör hücrelerine zarar vermek için yüksek verimlilikle singlet oksijen (reaktif oksijen türü) oluşturmalıdır. Ftalosiyanınler fotodinamik kanser terapisi için kullanılan fotoalgılayıcılardır. Genellikle merkezine bağlı olan metal atomu sayesinde ışığa duyarlı materyal özellikleri gösterirler. Bağlı olan bu metallerin seçimi fotoalgılayıcının özelliklerini etkileyebilir. Diamagnetik metaller (Al ve Zn gibi) manyetik alan çizgilerine zıt yönde mıknatıs özelliği kazanan metallerdir. Bu metaller ile ftalosiyanınlerin oluşturduğu kompleks yapıların fotodinamik terapide ftalosiyanınlerin kullanılması durumunda fotobiyolojik olarak aktif özellikler sergilemelerine yol açar. Öte yandan, paramanyetik metaller (örneğin demir, kobalt, bakır veya nikel), manyetik alan çizgileriyle aynı yönde mıknatıslanabilen metallerdir.

Bu metallerin ftalosiyeninlerle kompleks oluřturması, genellikle fotobiyolojik olarak aktif olmadıęı gözlenir (Mikhaleńko ve Luk'yanets, 1936).

Bazı ftalosiyeninlerin fotodinamik terapide kullanılmasının nedeni, daha fazla doku penetrasyon özelliklerine sahip olan 600 ve 850 nm dalga boyları arasındaki görünür bölgede şiddetli absorbans yapmaları ve kırmızı alandaki ışığın güçlü emiliminden kaynaklanır (Ongarora ve ark, 2012). Terapide görünür spektrumda yer alan bölgelerden kırmızı alandaki dalga boylarının dikkate alınma nedeni kırmızı ışığın diğer renk ışıklara göre dokulara daha derinden nüfuz etmesidir. Singlet oksijenin fotodinamik terapide kullanılmasının avantajları arasında; tatmin edici derecede ışığa duyarlılığı (Cook, 1995), sağlıklı hücrelere göre tümörlü hücrelere karşı daha seçici olması, radikal üretebilmesi ve vücutta toksit özellik göstermemesi gibi özelliklere sahip olması (Dolmans ve ark, 2003; Kaya, 2010) yer almaktadır (Dougherty, 1993). Fotodinamik tedavi, tümörlerin tedavisinde yeni ve umut verici bir yöntem olup süstitüe olmuş haldeki ftalosiyenin türevleri fotoalgılayıcı madde olarak kullanılır. Bu fotoalgılayıcı maddeler tümörlü dokuya yerleşir ve oksijen içeren ortamda lazer ışığıyla aktif hale getirilir. Sonrasında ortaya çıkan singlet oksijen tümörlü dokuyu imha eder. Temel halde bulunan oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşıırken, uyarılmış haldeki singlet oksijen atomları farklı yönlerde iki elektron bulundurur. Bu uyarılmış elektronlar temel haline kıyasla daha yüksek enerjili ve daha kısa ömre sahiptir. Bu şekilde singlet oksijen, fotodinamik tedavide tümörlü dokuda hasar oluşturarak kanser tedavisinde umut vadeden bir seçenektir (Sarıışık, 2007).

2.2.4. Kimyasal sensör

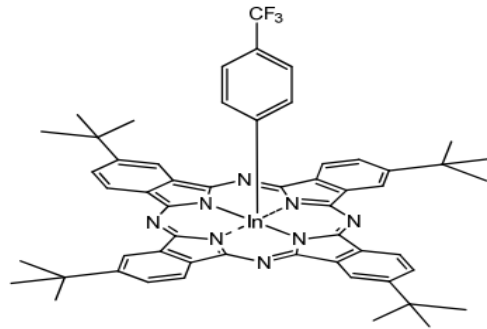
Ftalosiyeninler optik, elektriksel ve redoks özelliklerinin sabit çevre koşullara bağlı olarak değiştirilebilme yetenekleri sayesinde sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemeler olup önemli bilgiler sağlayabilir (Rodrıguez, 2006). Bu malzemelerin moleküler yapısındaki değişiklikler, farklı moleküllerle etkileşime girmesiyle ortaya çıkabilir. Elektriksel iletkenlik, direnç gibi bu parametrelerdeki değişimler çeşitli analitik metotlarla incelenip kaydedilerek çeşitli sensörler tasarlanabilmektedir (Guillaud ve ark, 1998; Jiang ve ark, 2001).

Ftalosiyeninler, indirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özelliklerinin farklılaşmasına olanak sağlayan kimyasallardır. Bu imkân sayesinde ftalosiyeninler, gaz sensörleri için ilgi çeken seçenek olmaktadır. Özellikle azotoksit (NO₂), sülfürdioksit (SO₂), karbondioksit (CO₂) gibi gazları ve organik karakterli çözücü

buharlarını algılamada etkili olabilmektedir. Ftalosiyanınlerin oda sıcaklığında aktif olarak çalışabilmesi ile gözlenen değişimler sensör olarak kullanımında avantaj sağlamaktadır. Ftalosiyanınlerin sensör uygulamalarında yaygın olarak kullanıldığı diğer alan olan tek veya çoklu kristal tabakalar olup kristal tabakalar yüksek hasasiyet ve seçicilik sağlamada optimize edilen alanlardır (Ağırtas ve ark, 2011; Zhou ve ark, 1996).

2.2.5. Nonlineer optik cihazlar

Non-lineer optik, ışığın nonlinear ortamlarda sergilediği özelliklerin incelendiği bir optik dalıdır. 1960'lı yıllarda lazer ışığının keşfi gerçekleşmiş ve bu alanda yapılan araştırmalar, optik sensörlerin geliştirilmesi ve lazerlerin insan gözüne etkilerinin azaltılması gibi konularda çözümler sunmayı hedeflemiştir (Anderberg ve Wolbarsht, 1992; Maiman, 1960). Son yıllarda, bu alanda bazı malzemeler ve cihazlar geliştirilmiştir. Üretilen bu malzemeler arasında organik ve organometalik yapıda bileşiklerden oluşan nonlinear optik özelliklere sahip yapılar yer almaktadır. Bu yapılar geniş bir nonlinear aralığına sahip olup hızlı tepki süreleri gösterebilir, geniş bir spektrumda çalışabilir ve kolay bir şekilde üretimi sağlanabilir. Bu yapılara porfirinler, ftalosiyanınler, fullerenler ve organometalik bileşikler örnek verilebilir. Ftalosiyanın bileşikleri, iki boyutlu dekolize haldeki π elektronlarından kaynaklanan yüksek nonlinear özelliklere sahiptir. Porfirin ve ftalosiyanınler gibi moleküller yapısal modifikasyonlarla nonlinear optik özelliklerini değiştirme imkânı sunar. Bu modifikasyonlar, daha hızlı tepki süreleri, düşük absorpsiyon kayıpları, düşük dielektrik sabitleri, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklılık gibi avantajlar sağlayarak daha kullanışlı hale getirilebilirler (Şekil 2.10.) (Mikhalenko ve Luk'yanets, 1936).



Şekil 2.10. Nonlinear özellik gösteren indiyum ftalosiyanın.

2.2.6. Sıvı kristal

Sıvı kristaller, katı ve sıvı fazlar arasında özellik gösteren maddelerdir. Ftalosiyanın sıvı kristal özelliklerini sergileyebilmeleri için uzun karbon zincirleri ile süstitüe edilmeleri gerekmektedir (Van der Pol ve ark, 1989).

Ftalosiyanın uzun karbon zincirleri olan periferik pozisyonlarına oligo, alkil, alkoksijen zincirleri ve taç eterler gibi gruplar bağlanarak termotropik sıvı kristal özellik kazandırılan bileşikler elde edilebilir. Bu bileşikler sıcaklık değişimiyle katı fazın kısmen ergimesi sonucu oluşan sıvı kristaller olarak adlandırılır. Sıcaklık arttıkça katı fazdaki bu madde önce opak renkli bir sıvıya dönüşmektedir. Sonra daha fazla sıcaklık artışıyla berrak bir hal aldığı gözlenmiştir. F. Reinitzer bu opak renkli faza “sıvı kristal fazı” adını vermiştir.

Bu renkli sıvı kristal yapı keşfedildikten sonra, 1960’lı yıllarda bilim adamları, sıvı kristalin içinden geçirilen ışığın elektriksel yük uygulaması altında özelliklerini değiştirdiğini tespit etmişlerdir. Bu buluş sıvı kristal malzemenin görüntü oluşturma deneylerinde kullanılmasını sağlamıştır.

Sıvı kristal maddeler, aynı anda katı ve sıvı fizikokimyasal özelliklerini sergileyebilen moleküler yapıya sahiptir. Bu uzun ve ince moleküler yapıları diğer sıvılardan farklıdır. Sıvı kristaller havacılık sanayisinde, dijital ürünlerde, bilgisayar ve kalite kontrol cihazlarının ekranlarında, otomotiv sektöründe kullanılmaktadırlar (Arslanoğlu, 2010).

Tek boyutlu iletken potansiyellerinden kaynaklı olarak sıvı kristal ftalosiyaninlere duyulan ilgi artmaktadır. Ftalosiyaninler periyodik tabloda yer alan çok fazla metal iyonu ile kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Farklı metallerin bağlı olduğu ftalosiyanın komplekslerinin geçiş sıcaklıkları kıyaslandığında erime ve berraklaşma noktalarında belirli bir sıralama elde edilir. Bu sıralamaya örnek olarak $Pb < Mn < Cu < Sn(OH)_2 < Zn = 2H$ ve berraklaşma noktaları (sıvı kristalden sıvıya geçiş) $Sn(OH)_2 < Pb < 2H < Mn < Cu = Zn$ şeklinde sıralamalar bulunmuştur.

2.2.7. Elektrokromik görüntüleme teknolojileri

Elektromik görüntüleme, elektrik alanına maruz bırakıldığında kullanılan malzemenin renginin değiştiği elektrokromik malzemelerin kullanıldığı teknoloji olup tersinir işlemleri ifade eder (Bağdır, 2006).

Elektrokromik malzemelerin kullanımı çeşitli alanlarda yaygındır. Bu alanlara örnek olarak pencerelerin geçen ısı ve ışık miktarını kontrol etmek amacıyla kullanılır. Bu

sayede enerji verimliliği sağlanır ve iç mekân sıcaklığı kontrol edilir. Ayrıca otomobil endüstrisinde, farklı atmosferik koşullarda otomatik olarak aynaların rengini değiştirmek için yararlanılır.

Elektrokromik malzemeler; saat ekranları, pil göstergeleri, kamuflaj malzemeleri, elektrokromik güneş gözlükleri, bina camları, reklam panoları, tekstil malzemeleri, görüntü panoları ve televizyon ekranları gibi uygulama alanlarında kullanılma imkânı sağlayarak estetik ve işlevsel çözümler sunar (Mortimer ve ark, 2006). Bu malzemeler kullanılarak enerji tasarrufu, termal konfor, görsel etkileşim gibi avantajlı ve geniş kullanım alanları gelişmektedir.

2.2.8. Moleküler yarı iletken malzemeler

Moleküler yarı iletkenler, saf halde yalıtkan olan ftalosiyanın gibi malzemelerin kümeleşme yeteneklerini kullanarak iletken özellikler kazandırılan malzemelerdir. Ftalosiyanın geniş π sistemi sayesinde küçük boyutlu kümeler oluşturabilmektedir. Bu kümeler $\pi \rightarrow \pi^*$ etkileşimi için gereken elektron geçişlerini sağlayabilir.

Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kullanarak ftalosiyaninlere ek elektron veya boşluk eklenerek iletkenlik veya değerlik bandına geçiş yapmaları sağlanmaktadır. Moleküler yarı iletkenler, elektronik cihazların üretiminde giderek daha önemli hale gelmektedir. Örneğin hekza deka fluoro bakır ftalosiyanın gibi metal kompleks pigmentler, elektron transferi amacıyla potansiyel olarak kullanılabilir. Bu tür moleküler yarı iletkenler iletken özellikleri ile elektronik devrelerin oluşturulmasına katkıda bulunabilir (Mikhalenko ve Luk'yanets, 1936).

2.2.9. Kromatografik ayırma

Kromatografi, maddelerin bileşenlerini ayırmak ve analiz etmek için kullanılan bir tekniktir. Kromatografik yöntemler ise bileşenlerin farklı hareketlilik özelliklerini kullanarak onları birbirinden ayırır. Bu yöntemlerde, bir sabit faz (stationary phase) ve hareketli faz (mobile phase) kullanılır. Sabit faz, bileşiklerin tutunduğu veya adsorplandığı fazı temsil ederken; hareketli faz, bileşiklerin geçtiği ve ayrıldığı fazı temsil eder. Ftalosiyanın, aromatik bileşiklerin üzerine absorplanabilme özelliği olan organik bileşiklerdir. Bu nedenle, silikajel gibi bir madde üzerine ftalosiyanın tabakaları oluşturularak aromatik bileşiklerin kromatografik süreçle ayrılması ve analizi için kullanılabilir. Aromatik bileşikler, ftalosiyanın tabakaları tarafından adsorplanır. Hareketli faz olarak bir çözücü uygulanarak bileşenler hareket ettirilir.

Aromatik bileşiklerin hareketlilik özellikleri ve etkileşim güçleri, ftalosiyanin tabakaları ile silikajel arasındaki etkileşimlere bağlı olarak farklılık gösterir. Kromatografik yöntemle, elde edilen sabit fazdaki aromatik bileşikler rahatça ayrılır (Bağdır, 2006).

2.2.10. Nükleer kimya

Ftalosiyaninler, nükleer kimyada çeşitli uygulamalara sahip olan iyonlaştırıcı radyasyon etkisine karşı kararlılık gösteren bileşiklerdir. Nötronlarla birlikte metalli ftalosiyaninlerin ışınlanması sonucunda, merkezde yer alan metal atomundan zenginleşmiş yapıda radyonükleoidler üretilebilir. Örneğin, ^{64}Cu , ^{60}Co , ^{90}Mo gibi radyonükleoidler elde edilebilir. Bu zenginleştirilmiş radyonükleoidler, ftalosiyaninlerle şelatlaşma yapmazlar ve genellikle sülfürik asit içinde çözülürler. Sülfürik asit, çözelti pH'sını düşük tutarak ftalosiyaninlerin metal iyonlarıyla kararlı bir şekilde kompleks oluşturmalarını önleyebilir. Daha sonra, çözelti su ile seyreltilir ve çöktürme işlemi yapılır. Bu işlem sırasında ftalosiyaninlerden ayrılmış olan zenginleştirilmiş nükleoidler su çözeltisinde çözünmez ve çökelti oluşturur ve kalan MPc den ayrılır Çökelti daha sonra süzülerek ayrıştırılır. Bu yöntem, nükleer tıp, radyoizotop üretimi, izotop etiketleme çalışmaları gibi alanlarda kullanılabilir. Elde edilen zenginleştirilmiş radyonükleoidler, çeşitli tıbbi görüntüleme ve tedavi uygulamalarında kullanılabilmektedir (Bağdır, 2006).

2.2.11 Ftalosiyaninlerin diyot olarak kullanılması

İnce film transistörlerin keşfi 1960'lı yıllara dayanmaktadır. İlk ince film transistör, 1962 yılında Paul K. Weimer tarafından geliştirilmiştir (Peng ve ark, 1990). Bu transistörler ince bir yarı iletken tabakası üzerine oluşturulan metal, yarı iletken ve dielektrik katmanlardan oluşan yapıların kullanılmasıyla çalışırlar.

Organik alan etkili transistörler (OFET), organik yarı iletken malzemelerin inorganik dielektrikler üzerinde çalışılmasıyla keşfedilmiştir (Klauk ve ark, 2002; Parashkov ve ark, 2004; Park ve ark, 2004). OFET'ler organik moleküllerin yarı iletken özelliklerinden yararlanarak çalışan karbon bazlı bileşiklerden oluşan düşük maliyetli ve esnek gibi avantajları olan transistörlerdir. Elektronik etiketler, sensörler ve güç dönüştürme cihazları gibi birçok uygulama alanında potansiyel sunmaktadır (Schroeder ve ark, 2003).

Organik ince-film transistörler (OTFT), birçok organik karakterli elektronik uygulaması için büyük ilgi odağıdır. Bu özelliklerinden yararlanılarak çalışılan OTFT'lerin uygulama alanları arasında;

- Radyo-frekans tanımlama kimlik etiketleri (RFID),
- Organik ışık yayan diyotlar (OLED),
- Güneş pilleri,
- Sensörler,
- Elektronik kâğıt,
- Küçük kartlar ve katlanabilir ekranlar gibi uygulamalar sayılabilmektedir

(Dimitrakopoulos ve Malenfant, 2002; Forrest, 2004; Katz ve ark, 2000; Service, 1997).

İnorganik TFT'lerle kıyaslandığında OTFT'lerin aşağıdaki avantajlara sahip olduğu görülmektedir:

- Düşük maliyet,
- Esnek altlık ile uyumluluk,
- Geniş alan işleme.

OFET'lerin geniş ilgi görmesiyle (Schroeder ve ark, 2004; Singh ve ark, 2005), yük taşıma (Montaigne Ramil ve ark, 2006), yarıiletkenler (Horowitz ve ark, 1999), geçit dielektrikler (Brown ve ark, 1997; Horowitz, 1998), plastik elektronik malzemelerdeki gelişim (Kelley ve ark, 2003) ve sensörler gibi çeşitli konularda bilimsel makaleler yayınlanarak OFET'lerin performansını artırmak ve yeni uygulama alanları keşfetmek amaçlanmıştır (Horowitz, 2004).

İnce film oluşturmak için birçok yöntem mevcuttur. Süblimasyon, evaporasyon, elektro kaplama, Langmuir-Blodgett (LB) tekniği bu yöntemler arasındadır (Gadad ve ark, 2000). Her biri farklı avantajlara ve kullanım amaçlarına sahip bu teknikler arasında en çok Langmuir-Blodgett (LB) tekniği tercih edilmektedir. LB tekniği ile ince film oluşturmak için bir sıvı yüzeyindeki moleküllerin düzenlenmesi ve ardından bu düzenli tabakanın bir altlık üzerine aktarılması sağlanmaktadır. LB tekniği ile üretilen filmler, ince ve homojen olmalarının yanı sıra moleküler boyutta bir düzenlemeye de olanak tanır. Bu avantajları sayesinde diğer ince film kaplama yöntemlerine göre daha üstün bir performans sergiler.

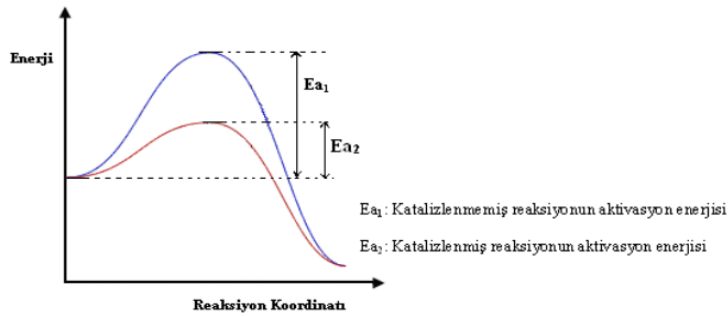
İnce filmler, elektronik yarıiletken aletlerde ve optik kaplamalarda yaygın kullanılmaktadır. Organik dielektrikler iyi yapışma, yayılım ve parlaklık sağlayabilen

özelliklere sahiptir. Bu organik dielektrikler çözünebilir özelliklere sahip olabilir, bu da uygulama esnekliğini artırır. İnce filmler, toz boya endüstrisinde de kullanılan bir boya türüdür ve yaklaşık 1 μm kalınlığında tasarlanmıştır. Bu yöntemler ve ince kaplama teknikleri, çeşitli endüstrilerde kullanılan malzemelerin özelliklerini iyileştirmek ve işlevselliğini artırmak için önemli araçlardır.

Plastik ve saydam cam yüzeylerde düzgün filmler oluşturabilir, optoelektronik cihazlar gibi ışığa duyarlı uygulamalarda kullanılabilir, termal genleşme katsayısı olarak kararlı bir yapıya sahip olabilir ve yüksek dielektrik sabitine sahip parçacıkları içerebilirler. Son zamanlarda, yüksek verimli OTFT'ler elde etmek için organik dielektrikler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Bao ve ark, 1996; Chua ve ark, 2005; Horowitz, 2004; Katz ve ark, 2000; Knipp, 2002; Naber ve ark, 2005; Peng ve ark, 1990; Service, 1997; Singh ve ark, 2004; Sze, 1981; Wenbin ve Liang Shen, 2009).

2.2.12. Katalizör

Termodinamik olarak istemli olan bir kimyasal tepkimenin hızını artıran ve tepkimenin gerçekleşmesini kolaylaştıran bir madde veya bileşiğe kataliz denir. Katalizörler, tepkimenin başlaması için gereken aktivasyon enerjisini düşürerek tepkimenin daha hızlı ve verimli şekilde ilerlemesini sağlar (Şişman, 2007).



Şekil 2.11. Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş reaksiyonlarda potansiyel enerji değişimi.

Katı, sıvı veya gaz halinde çeşitli formlara sahip katalizörler, reaktantlar ile karşılaştırıldıklarında çok küçük miktarlarda kullanılırlar. Bu sayede birçok kimyasal dönüşümün hızını artırmak için ekonomik ve verimli bir seçenek olarak tercih edilirler. Böylelikle endüstriyel üretim süreçlerinde daha hızlı ve verimli, düşük maliyetli ve kaliteli ürünler oluşmasını sağlayan katalizörler, büyük öneme sahiptir (Van Leeuwen, 2004).

Katalizörlerin canlı organizmalarda ve endüstriyel kimyasal proseslerde farklı rolleri bulunmaktadır. Canlı organizmalarda katalizörler olarak işlev gören enzimler, hücre içinde gerçekleşen reaksiyonlarda etkin ve seçici olarak çalışırlar (Wilson ve Walker, 2005). Bu enzimler, metabolik süreçleri hızlandırarak organizmanın yaşamsal faaliyetlerini sürdürmesine yardımcı olmaktadır.

Endüstriyel alanda kullanılan katalizörler genellikle enzimlerden daha basit yapıya sahiptir ve daha az etkinlik ve seçicilik gösterebilirler.

Redoks aktif merkez metal iyonları içeren bileşiklerden oluşan ftalosiyaninler oksidasyon işlemlerinde katalizör olarak kullanılabilir.

Lever ve diğerleri tarafından yapılan araştırmalar, uygun metalli ftalosiyaninlerin kullanıldığı durumlarda oksijenin reaktifliğinin arttığını göstermektedir. Bu, oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun hızını ve verimliliğini artırabilir. Metalli ftalosiyaninler, yakıt pillerinde platin elektrotlarının yerini alabilecek düşük maliyetli katalizörler olarak potansiyel sunmaktadır. Bu noktada, metalli ftalosiyanin ile kaplanmış pirolitik grafit gibi malzemelerin kullanımı değerlendirilmektedir. Bu tür çalışmalar, maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi ve sürdürülebilir enerji alanında ilerlemeler sağlanması açısından önemlidir. Metalli ftalosiyaninlerin uygun şekilde tasarlanması ve kullanılması, yakıt hücrelerinin performansını artırma ve ticari uygulamalarını genişletme potansiyeline sahiptir (Thomas, 1990). Örneğin metalli ftalosiyaninler, yakıt hücrelerinde (kobalt ve vanadyum), petrol rafinerilerinde (demir veya kobalt) toksik ve kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında, kükürdioksitin yükseltgenmesinde ve diğer çevresel uygulamalarda katalizör olarak kullanılır (Lever ve ark, 1986).

Metalli ftalosiyaninler (MPc) katalitik sistemlerde çözelti fazında kullanıldıkları homojen katalitik işlemlerde ve katı fazda kullanıldıkları heterojen katalitik işlemlerde farklı uygulamalara sahiptir. Özellikle heterojen katalizörlerin kullanıldığı işlemler, katalizörün geri dönüşümü ve geri kazanımı açısından avantajlıdır (El-Essawy ve ark, 2010).

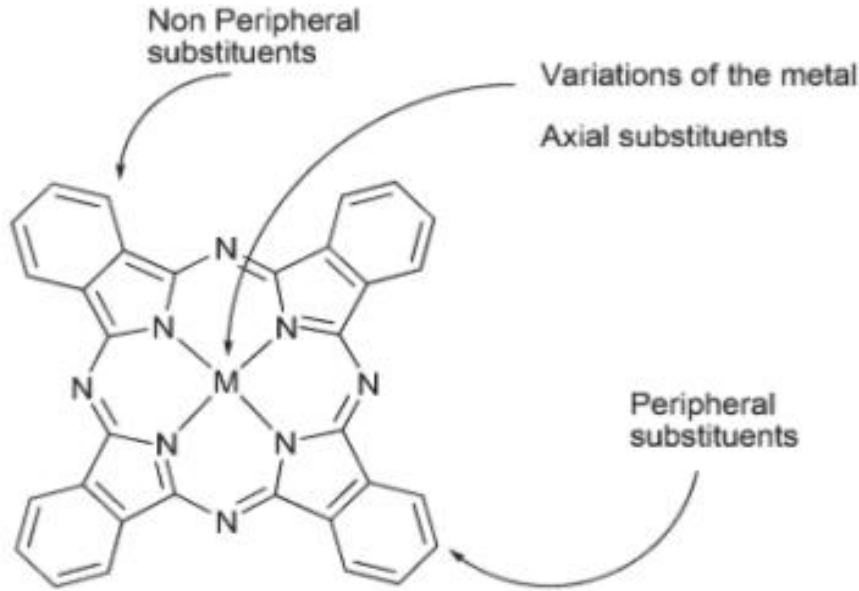
2.3. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler kimyasal ve termal kararlılığı genellikle yüksektir. Havada belirli sıcaklık aralıklarında önemli bir bozunma göstermezler. Genellikle 400-500 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda kararlı kalıp yapılarını ve özelliklerini korurlar. Metalli ftalosiyanin komplekslerinin çoğu ise 900 °C'ye kadar vakum altında bozunma göstermezler. Ftalosiyaninler kuvvetli asitler ve bazlara karşı dirençlidirler. Ancak

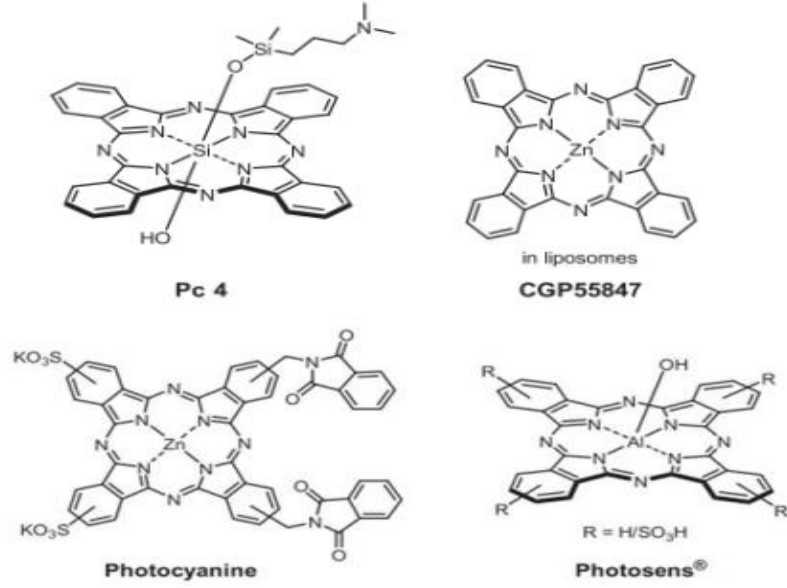
kuvvetli oksidantların örneğin dikromat veya seryum tuzlarının varlığında ftalosiyanın bozunması gerçekleşebilir. Bu durumlarda ftalosiyanınler ftalik asit veya ftalamid gibi ürünlere parçalanarak makro halkada bozunma meydana gelebilmektedir. Bu sebeple kullanılacak uygulama ve çalışma şartları dikkate alınmalıdır (Gürek, 1996).

Ftalosiyanın yap kimyasal özelliklerinin temelinde çoğunlukla kaviteye yerleşmiş olan merkez atom rol oynar. Ftalosiyanın yapılarının genel oyuk çapı olan 1,35 Å'dan farklı bir merkez atom boyutu yapının kararlılığını etkileyebilir ve bu değerden çok daha farklı boyuta sahip merkez atomlar oyuktan ayrılabilirler.

Oyuk çapı ile merkez atom olarak kullanılan element arasındaki uyum ftalosiyanın yapısının kararlılığında ve çözünürlüklerinde oldukça büyük öneme sahiptir. Örneğin kovalent metaloftalosiyanınler nitrik asit haricindeki organik asitler ile bir araya getirildiklerinde yapılarını korurlarken, elektrovalent metaloftalosiyanınler kimi durumlarda su ile bile metallerinden ayrılabilirler (Eken Korkut, 2013). Çeşitli çalışmalarda çözünürlüğün yanı sıra agregasyon sorunu yaşanmasını engellemek için merkez metal atomları çeşitlilik gösterebilir ve süstitüsyon aksiyel konumlardan da gerçekleştirilebilir (Şekil 2.13) (Uslan, 2018).



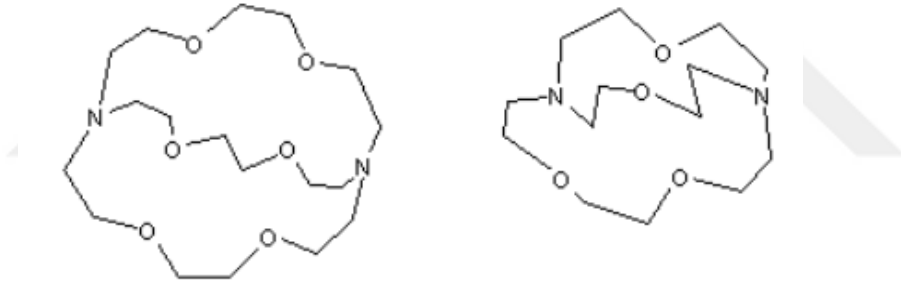
Şekil 2.12. Ftalosiyanın yapılarında uygun varyasyonlar için konumların gösterimi.



Şekil 2.13. Klinik kullanımda veya deneme aşamasında olan ftalosiyanın temelli ışığa duyarlılaştırıcıların moleküler yapıları.

Ftalosiyanın yapılarının en önemli özelliklerinden bir tanesi de yapılarının ortasında bulunan oyuk boşluğu olup oyuk çaplarının farklı olmasıdır. Bu boşluk yetmişten fazla çeşitte merkez atom ile doldurulup öncelikli olarak farklı fiziksel özelliklere sahip olan yeni yapıların sentezlenmesine imkân sağlamaktadır. Ancak bu oyuk çapı her merkez atom için uygun olmayabilir. Merkez atom olarak oyuk çapından daha büyük bir boyuta sahip atomun oyukta yerleşmeye çalışması sonucunda bu durum ftalosiyanın yapısının geometrisinde değişikliğe sebep olabilir ve düzlemsel yapı bozulabilir. Merkez atomun ftalosiyanın kavitesine bağlanmasında iki farklı bağlanma durumu vardır. Bunlardan biri elektrovalent ve bir diğeri de kovalent bağlanmadır. Merkez metal atomu, +2 oksidasyon değerine sahip olması durumunda, ftalosiyanın kavitesi içerisinde yer alan iki nitrojen atomu ile kovalent bağ oluşturur ancak diğer iki nitrojen atomu ile koordine kovalent bağ meydana getirir. Bunun yanı sıra +1 oksidasyon değerine sahip metal katyonları da ftalosiyanın yapılarının kavitelerinde yer alabilirler. Ancak doğada Li^+ ve K^+ gibi +1 oksidasyon değerli bu yapılar ile oyukta yer alan dört nitrojen atomu arasındaki bağ elektrovalent olarak kabul edilir. Bu bağ daha ziyade iyonik karaktere sahip ve kovalent bağa kıyasla daha zayıf bir bağdır. İki adet +1 oksidasyon değerli metal atomunun oyuktaki nitrojenlere bağlanması durumu da mümkündür ancak oyukta birlikte sığamamaları nedeni ile düzlemin dışında yer

almaları da olasıdır (Arslan, 2016). Ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, benzen halkalarına eklenen farklı sübstitüentlerle önemli ölçüde değişebilir. Sübstitüentlerin türü, molekülün reaktivitesini, stabilitesini ve optik özelliklerini etkiler. Elektron çeken sübstitüentler, ftalosiyaninlerin yükseltgen maddelere karşı stabilitesini artırabilmektedir. Nitro, triflorometil, siyano, triflorometiltio gibi sübstitüentler, molekülün stabilitesini artırarak pratik kullanım alanı kazandırabilir. Öte yandan, elektron verici sübstitüentlerin varlığı, molekülün optik özelliklerini etkileyebilir. Amino, fenoksi, alkoksi, feniltio gibi gruplar, elektromanyetik spektrumda absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olabilir. Q bandındaki gözlenen bu durum, çözelti içinde ftalosiyaninlerin özelliklerinin analizinde önemli bir role sahiptir. Bu sübstitüentlerin eklenmesiyle, ftalosiyaninlerin renkleri, çözünürlükleri, termal stabiliteleri ve diğer fiziksel özellikleri değişebilir. Bu da, farklı uygulama alanlarında farklı özelliklere sahip ftalosiyaninlerin kullanılmasına olanak sağlar (Leznoff ve Lever, 1993).



Şekil 2.14. Donör olarak azot ve oksijen atomu bağlı bazı makrosiklik bileşikler.

Ftalosiyaninler (Pcs), bivalent (2 değerlikli) metal iyonları ile kompleks oluşturan, tetradentat (4 bağlayıcı) ligandlardan oluşan düzlemsel ve aromatik halka sistemlerine sahip makrosiklik bileşiklerdir. Bu yapısal özellikleri, porfirinlerle benzerlik gösterir. (De Diesbach ve Von der Weid, 1927).

Ftalosiyaninlerin kararlılığı, merkez oyuğunun çapı ile metal atomunun atomik çapı arasındaki uyumla ilgilidir. Ftalosiyaninlerin merkez oyuğunun çapı 1.35 Å (Angstrom) olarak kabul edilir. Metal atomunun atomik çapı bu değerden büyük veya küçük olduğunda, metal atomu ftalosiyanin halkasından kolayca ayrılabilir (Hamuryudan, 1994).

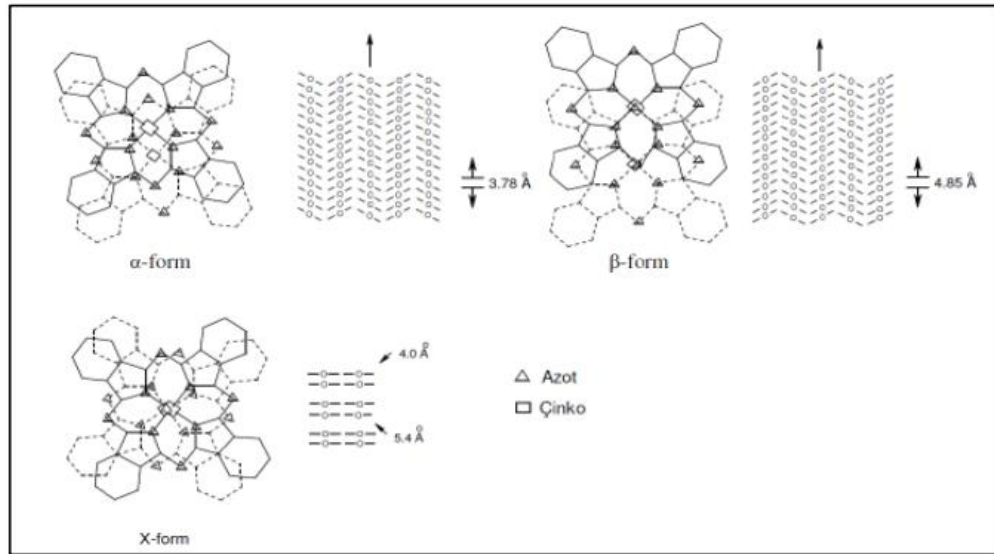
Ftalosiyaninlerin yükseltgenme ve indirgenme özellikleri önemlidir. Bu tür bileşikler hem metal atomunda hem de ftalosiyanin halkasında yükseltgenme veya indirgenme

reaksiyonları gösterebilir. Bu reaksiyonlar çevresel koşullara bağlı olarak tersinir veya tersinmez olabilir. Kuvvetli oksitleyici reaktifler, örneğin nitrik asit ve potasyum permanganat gibi, ftalosiyanınların tümünü ftalimide yükseltgebilir. Bu reaktifler, ftalosiyanın halkasının yapısında değişikliklere neden olabilir (Pür, 2011).

2.4. Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyanınlar genellikle isomorfik kristal yapıya sahip olup farklı ftalosiyanın türleri benzer kristal yapıları paylaşmaktadır. Süstitüe olmamış ftalosiyanınların α ve β yapısı olarak adlandırılan iki farklı kristal yapısı vardır. Bu iki yapı tipi arasında çözünürlük, renk ve termodinamik kararlılık gibi özelliklerde farklılıklar bulunur.

α formu, β formuna göre daha kararsızdır ve daha az karşılaşılan bir yapı tipidir. Genellikle β formu en yaygın ve kararlı olan yapıdır. Bu yapılar, X-ışını difraksiyonu gibi analiz teknikleriyle birbirinden ayrılabilir ve yapılarını belirlemek mümkündür (Erbil, 1985).



Şekil 2.15. Ftalosiyanınların kristal yapılarının şeması.

Sentez sırasında α yapısının elde edilmesi için polar çözücüler kullanılabilir. Örneğin derişik sülfat asidi içinde çözülmüş ftalosiyanın çözeltisinin hızlı bir şekilde seyreltilmesiyle α -formunun çökmesi sağlanabilir. Öte yandan, daha kararlı olan β formu genellikle sentez sırasında organik çözücülerin kullanılmasıyla elde edilir. Yüksek sıcaklıklara veya aromatik karakterli organik çözücülere maruz kalan α formu, β formuna dönüşebilir (Moser ve Thomas, 1983).

X-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesi işlemi ile elde edilir. Bu işlemde α -formu toz haline getirilerek kristalleşmesi sağlanır. Ftalosiyanın bileşiklerinde makrosiklik halka genellikle düzlemsel bir yapıya sahiptir. Çoğu durumda 0,3 Å'lık bir sapma gösteren düzlemsel karakterdedir.

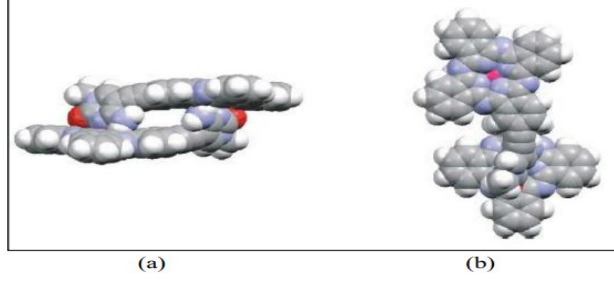
Metalli ftalosiyan moleküllerinin molekül simetrisi genellikle D_{4h} simetrisine uyar. Ayrıca metalli ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık 3,4 Å'dur. Bu değer molekülün boyutunu ifade eder (Ukei, 1973; Yecnika ve ark, 1982).

Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime noktası olmayıp; ftalosiyaninlerde yüksek vakum ve 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda süblimleşme olayı gözlemlenir. Ftalosiyaninler yarı ve metalik iletken özellik göstermektedirler. Bu özellik, molekül içindeki π elektronların yüksek derecede konjuge olmasından kaynaklanır. Elektronlar molekül boyunca serbestçe hareket edebilir, bu da elektrik iletkenliğine katkıda bulunur (Barrett, 1936).

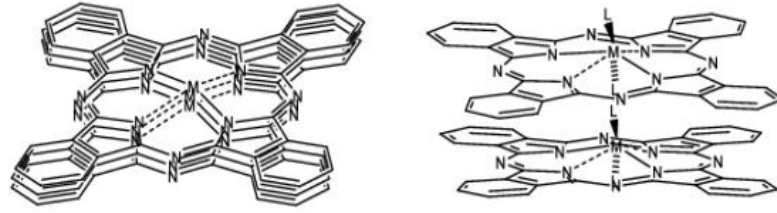
Kristal yapıya sahip ftalosiyaninler genellikle merkezi simetriye sahiptir. Bu simetri, molekülün kare düzlemsel bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Kristal kafeste ise bu merkezi simetri molekülün iki hidrojen atomu veya Cu, Pt, Zn gibi metaller tarafından doldurulmasıyla gerçekleştirilir. Bu metaller, ftalosiyanın molekülünü stabil tutar ve kristal yapıyı destekler (Marks, T. J. ve Stojakovic, 1978).

2.5. Ftalosiyaninlerde Agregasyon

Ftalosiyaninlerin agregasyonu, aynı tip ftalosiyanın moleküllerinin bir sıvı içerisinde moleküller arası çekim kuvvetleriyle bir araya gelerek küme oluşturmalarıdır. Bu kümelere agregat denir. Agregasyon sürecinde, ftalosiyaninlerin yapısal özellikleri, büyüklüğü, süstitüe grubun pozisyonu ve periferik konumdaki süstitüentlerin varlığı, agregasyon üzerinde önemli etkilere sahiptir. Elektronik intermoleküler etkileşimler, ftalosiyaninlerin agregasyonu durumunda ortaya çıkar ve fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişikliklere yol açar. Agregasyonun sonucunda moleküller arasında elektron transferi ve yük transferi gibi etkileşimler gerçekleşebilir. Bu etkileşimler, ftalosiyaninlerin rengini, fotodinamik aktivitesini ve katalitik aktivitesini etkileyebilir. Ftalosiyaninlerin agregasyonu aynı zamanda katalitik aktivitelerini de etkileyebilir. Agregasyon durumunda, katalitik reaksiyonlarda aktif sitelerin erişilebilirliği ve etkinliği değişebilir. Bu da ftalosiyaninlerin katalitik aktivitesinde farklılıklara neden olabilir (Sessler ve ark, 2006).



Şekil 2.16. Agregat (a) ve agregat olmamış (b) ftalosiyenin şekli.



Şekil 2.17. 4 ve 6 koordinasyon sayılı MPc yapılarının agregasyona yatkınlıkları.

Agregasyon adına bir diğer husus da merkeze bağlanacak olan merkez atomun etkisidir. Bu durumun çeşitli ortam ve koşullar altında buhar basıncı osmometrisi (VPO) yöntemi ile ölçülmesi mümkün olmuştur (Tablo 2.1) (Akkoc, 2019).

Tablo 2.1 Ftalosiyenin komplekslerinde metallerin agregasyona etkileri.

Metal	Pt	Pd	Fe	Ni	Cu	Co	Zn	H ₂	Bi	Mg	Pb	Ref.
Agregasyon numarası	4,1	3,6	-	3,0	2,7	2,0	2,0	2,0	2,0	1,9	1,0	78
	-	-	4,1	4,0	3,3	2,2	1,8	2,1	-	-	-	126

Ref. 78: MPcX ₄ /toluene	Ref. 126: MPcX ₄ /toluene
X = β -O-	X = β -O-

Ftalosiyenin (Pc) halkalarının üst üste istiflenmesiyle Pc agregasyonu oluşabilir. Bu agregasyon, monomer yapılarından dimerler ve daha büyük kompleks yapıların oluşmasını içerir. Agregasyon, kimyasal bağlar oluşmadan Pc halkaları arasındaki etkileşimlerle gerçekleşir. Pc halkalarının üst üste istiflenmesi, çeşitli etkileşimlerle sağlanır, örneğin van der Waals kuvvetleri, π - π etkileşimleri ve hidrojen bağları gibi. Bu etkileşimler, Pc halkalarının yaklaşmasını ve düzenli bir yapı oluşturmalarını sağlar. Pc agregasyonunun absorpsiyon spektrumunda belirgin değişikliklere neden olur. Bu değişiklikler arasında Q bandının maviye kayması (hipsokromik kayma),

bandın yarılmaması ve genişlemesi yer alır. Bu, agregasyon sonucunda elektronik geçişlerin enerjilerinde ve yoğunluklarında değişiklik olduğunu gösterir.

Altı koordinasyonlu metal ftalosiyanın (MPc) komplekslerinde aksiyel ligandların varlığı, agregasyonu engelleyebilir. Bu nedenle, altı koordinasyonlu MPc komplekslerinde agregasyon genellikle gözlenmez. Ancak, dört koordinasyonlu MPc komplekslerinde, ligandların sayısı ve yapısı nedeniyle agregasyon sık olarak görülür. İki veya daha fazla ftalosiyanın halkası moleküler arası çekim kuvvetlerinden dolayı yüz yüze (H tipi) veya yan yana (J tipi) istiflenerek agregat oluşturabilirler ve böylece moleküller dimer ya da poligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler.



Şekil 2.18. Ftalosiyaninlerde agregasyon tipleri.

Ftalosiyaninlerin agregasyonu, uygulama alanlarında ve yapı analizlerinde bazı engeller yaratabilir. Özellikle UV-Vis spektrumları ve ^1H -NMR spektrumları üzerinde belirgin etkileri vardır. UV-Vis spektrumları, bir bileşiğin belirli dalga boylarındaki ışığı emme özelliğini gösterir. Ftalosiyaninlerin agregasyonu durumunda, moleküller arasındaki etkileşimler nedeniyle UV-Vis spektrumunda bazı değişiklikler meydana gelmektedir. Agregasyon sonucunda absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kayması, yani maviye kayma ve absorpsiyon pikinde genişleme ortaya çıkar. Bu durum, agregatların oluşumuyla birlikte ftalosiyaninlerin optik özelliklerinde değişiklikler olduğunu gösterir. ^1H -NMR spektrumları, bir bileşiğin nükleer manyetik rezonans (NMR) yöntemiyle yapısal bilgilerini sağlar. Ftalosiyaninlerin agregasyonu durumunda, moleküller arasındaki etkileşimler nedeniyle ^1H -NMR spektrumunda da değişiklikler görülür. Agregasyon sonucunda daha yayvan pikler oluşur ve eşleşmeler (coupling) gözlenemez. Bu durum, agregasyonun moleküler düzeni ve etkileşimleri değiştirdiğini ve yapı analizi için ^1H -NMR spektrumunun yorumlanmasını zorlaştırdığını gösterir (Snow, 2003).

Metal iyonunun koordinasyon yapısı, çözücü etkisi, konsantrasyon etkisi ve sıcaklık etkisi agregasyon üzerinde etkili olabilir. Ayrıca, süstitüent etkisi, periferel süstitüsyon ve sterik engeller de agregasyonu etkileyen faktörlerdir.

Ftalosiyeninlerde agregasyonu önlemek için aşağıdaki yaklaşımlar kullanılabilir:

Metal iyonunun koordinasyon yapısı, ftalosiyenin molekülünün merkezinde bulunan metal iyonunun dimer molekül oluşumuna elverişli olmasından kaynaklanan agregasyona katkıda bulunabilir. Dimerleşmeyi önlemek için aksiyel ligandların eklenmesi faydalı olabilir (Snow, 2003).

Çözücü etkisi, kullanılan çözücünün polar karakteri ve dielektrik sabiti ile ilgilidir. Polar çözücülerin kullanılması ve çözeltinin dielektrik sabitinin artması agregasyonun artmasına neden olabilir. Bu durum, UV-Vis spektrumunda monomer yapıllı ftalosiyeninlerin Q bantlarının şiddetinin azalmasına yol açar (Snow, 2003).

Konsantrasyon etkisi, ftalosiyenin molekülünün çözelti içindeki konsantrasyonunun artmasıyla birlikte molekülün birbirene yaklaşmasına ve agregasyonun artmasına yol açabilir (Snow, 2003).

Sıcaklık etkisi ise sıcaklığın artmasıyla molekülün birbirenden uzaklaşmasını sağlayarak agregasyonu azaltır (Snow, 2003).

Periferel süstitüsyon, ftalosiyenin molekülünün periferindeki süstitüent gruplarının agregasyonu etkileyebilir. α konumunda periferel grup süstitüsyonu, Pc halkasının düzlemsellikten sapmasına neden olarak agregasyonu azaltır. Süstitüent yapısı dikkatlice seçildiğinde, agregasyonda belirgin bir azalma sağlanabilir (Snow, 2003).

Sterik engeller, ftalosiyenin molekülünün agregasyonunu önlemek için etkili bir yöntemdir. Bağlanma noktasının yakınında sterik kalabalık oluşturan gruplar ekleyerek, molekülün birbirene yaklaşmasını engelleyebilir ve agregasyonu azaltabilir. Uzun, esnek zincirlere sahip süstitüentler veya kapatıcı gruplar da aynı etkiyi sağlayabilir. Bu gruplar, ftalosiyenin molekülünde sterik engel oluşturarak agregasyonu önleyebilir (Mikhalenko, S. A. Ve Luk'yanets, 1936).

2.6. Ftalosiyeninlerde Çözünürlük

Ftalosiyeninlerin çözünürlükleri genellikle sık kullanılan çözücülerde veya suda düşüktür. Bu durum, çözünür türevlerinin sentezini zorlaştırabilir ve uygulama alanlarını sınırlayabilir.

Ftalosiyeninlerin düşük çözünürlüğü, molekülün hidrofobik doğasından kaynaklanır. Hidrofobik gruplarla süstitüe edilmiş ftalosiyeninler, sulu ortamla temas etmekten

kaçınma eğilimindedir ve bu da çözünürlüğünü azaltır. Ayrıca, ftalosiyanin molekülünde bulunan aromatik yapı da polar çözücülerle iyi etkileşime girmeyebilir, bu da çözünürlük sorunlarına yol açabilir.

Bazı ftalosiyaninler çeşitli çözücülerde kolayca çözünebilirken, diğerleri çözünürlükleri daha az olanlara kıyasla daha zor şartlarda reaksiyon gerçekleştirir. Bu durum, ftalosiyaninlerdeki substituentlerin termal kararlılığıyla ilgilidir. Yapılan çalışmalarda, reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi gibi çeşitli stratejiler kullanılarak çözünürlüğün artırılması konusunda başarı elde edilmiştir. Örneğin, pentan-1-ol veya uygun bir alkolün kaynatma sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonlarla çözünürlük artırılabilir. Bu sayede ftalosiyaninlerin daha kolay çözüldüğü ve reaksiyonların daha verimli bir şekilde ilerlediği gözlenmiştir (Kobayashi ve Lever, 1987).

Ftalosiyaninlerin metallerle oluşturduğu kompleksler elektrovalent ve kovalent bağlarla karakterize edilebilir. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metalleri içerir. Bu tür kompleksler organik çözücülerde genellikle çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyaninlerde metal iyonu, seyreltik inorganik asitler, sulu alkol veya su ile tepkimeye girerek kompleksten ayrılabilir. Bu reaksiyon sonucunda metalsiz ftalosiyanin elde edilebilir. Kovalent ftalosiyaninler ise genellikle geçiş metalleriyle bağlanır. Bu tür komplekslerde metal ile ftalosiyanin arasında daha güçlü kovalent bağlar bulunur. Kovalent ftalosiyaninler çoğunlukla organik çözücülerde çözünür ve daha karardır (Sezer, 2011).

Ftalosiyaninlerin birçoğu organik çözücülerde çözülmemekte olup çözünürlükleri bazı grupların bağlanması ile artırılabilir. Ftalosiyaninlerin geleneksel kullanımlarının dışında çözünür ftalosiyaninlerden teknolojik ve endüstriyel alanda daha geniş kapsamda kullanım imkânı artmaktadır. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması açısından da önemlidir. Ftalosiyaninlerin suda ve polar çözücülerde çözünürlüğü genellikle periferik pozisyonlara, iyonik (örneğin $-SO_3^-$, $-NR_3^+$, $-COO^-$ gibi) veya polar grupların eklenmesiyle artar. Apolar organik çözücüler içerisinde ftalosiyaninleri çözünür hale getirmek için bu gruplara uzun alkil veya alkoksi zincirleri, taç eter veya iri substituentler vb. makrosiklik yapıların eklenmesi gerekmektedir (Ağırtaş, 2008).

Ftalosiyaninlerin benzene göre daha yüksek konjugasyon yapısına sahip olmaları, bazı çözünme problemlerine neden olabilir. Bu yüksek konjugasyon, molekülün çözücü içerisinde çözünme yeteneğini azaltabilir. Ftalosiyaninlerin yüksek konjugasyonu, elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonlarının gerçekleşmesini engelleyebilir.

Çünkü aromatik halkalarında reaksiyona giren elektron yoğunlukları daha düşük olabilir. Bu da ftalosiyaninlerin bazı reaksiyonlar için daha az reaktif olmalarına yol açabilir. Sübstitüe grup içermeyen ftalosiyaninlerin π istiflenmesinin bir sonucu olarak yaygın kullanılan organik çözücülerde az çözünürlük göstermeleri; çeşitlendirilmelerine, kullanılabilirliklerine ve yapılarının incelenebilirliğine engel olmaktadır. Ftalosiyanin molekülündeki benzen halkalarına hacimli sübstitüentlerin takılması, kristal haldeki moleküllerarası etkileşimlerin zayıflamasına ve bu da organik çözücülerde (özellikle polar olmayan çözücülerde) çözünürlüklerini belirgin bir şekilde artmasına yol açmaktadır (Arslanoğlu ve ark, 2013). Bu sayede, çözünen tip ftalosiyaninlerin sentezi son yıllarda artmış ve çeşitli uygulama alanları için kullanımları genişlemiştir. Hacimli sübstitüentlerin varlığı, molekülün kristal yapıdaki paketlenmesini etkiler ve moleküllerarası etkileşimleri zayıflatır. Bu da ftalosiyaninlerin organik çözücülerde daha iyi çözünürlük göstermesine olanak sağlar. Bu artan çözünürlük, ftalosiyaninlerin çeşitli özelliklerinin tespit edilmesini kolaylaştırır. Örneğin, elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi farklı özellikleri incelenerek yeni uygulama alanları bulunabilir. Bu nedenle, ftalosiyaninlerin sentezi ve özelliklerinin araştırılması, ileri teknolojilerde kullanılabilecek yeni malzemelerin geliştirilmesine katkıda bulunur (Leznoff ve Lever, 1993).

Bazı uygulamalarda sübstitüye edilmemiş MPc'lerin düşük çözünürlüğe sahip olmaları sorunlar teşkil edebilir, daha sık kullanılan organik çözücülerdeki düşük çözünürlük molekülün halka sistemine bağlanabilen ikame edicilerin eklenmesiyle sağlanabilir. Bu sayede, bir veya üzeri benzenoid halkası yerine bir piridin (Py) halkası içeren M-Pc analoglarının piridin nitrojeninin kuaternizasyonunun sulu ortamda çözünebilmesi beklendiğinden MPc'ler ilgi çekmekte olan bileşiklerdir. Dört benzenoid halkasının tümünün piridin halkalarla değiştirildiği tetrapiridoporfirazin MPc türevleri ilk olarak 1937'de Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlendi (Linstead ve ark, 1937). Ftalosiyaninlerin çoğunun yapısında gözlenen suda son derece düşük çözünürlük ve agregasyon özellikle fotodinamik terapi gibi sulu ortamda çalışma gerektiren, biyolojik ve medikal uygulamaları çok fazla kısıtlamaktadır. Hidrofilik gruplarla sübstitüye edilmiş ftalosiyaninler düzleme dik olarak istiflenirler. Bu düzenlenme, hidrofobik karaktere sahip olmaları nedeniyle su ile etkileşime girmeye meyilli olmadıklarını gösterir. Bu şekilde, ftalosiyanin molekülleri daha yüksek sıralanmış kümeler oluştururlar. Hidrofilik gruplar, moleküller arasında elektrostatik etkileşimler

oluşturabilir ve düzleme dik istiflenmeyi sağlayabilir. Bu durum, moleküllerin birbirleriyle etkileşime girebileceği ve daha büyük agregatlar veya kristal yapılar oluşturabileceği anlamına gelir. Bu hidrofilik grupların varlığı, ftalosiyanın çözünürlüğünü artırabilir ve su ile daha iyi etkileşim kurmalarını sağlayabilir. Bu da ftalosiyanın su bazlı uygulamalarda kullanılmasını kolaylaştırabilir (Robertson, 1935). Ayrıca ftalosiyanın düzlemsel geometriye sahip olması polar ortamlarda kendi aralarında kümelenme oluşumunu tetiklemektedir. Bu sebeple çözünürlük düşmekte olup çeşitli fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerde değişimler meydana gelmektedir (Ramos, 2015).

Agregasyon ve çözünürlük sorunlarının aşılması adına çeşitli stratejiler ve yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır:

Süstituentlerin kullanımı,

Metal komplekslerinin kullanımı,

Makrosiklik yapıların çeşitlendirilmesi,

Konjugasyonun genişletilmesidir. Bu strateji ve yöntemler ftalosiyanın yapılarında hacim, polarite ve yük değişimi gibi farklılıklar meydana getirir ve çözünürlük, elektronik absorpsiyon karakteri, çeşitli fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinde değişime ve agregasyon durumunun ortadan kaldırılmasına veya azaltılmasına katkı sağlamaktadır (Arslanoğlu ve ark, 2013; Ramos, 2015). Bu amaçla ftalosiyanın yapıları kuarternize amonyum ve piridinyum gibi katyonik gruplar içeren süstitüe yapılar, sülfonat ve karboksilat gibi anyonik gruplar içeren süstitüe yapılar (Özçesmeci ve ark, 2020), kuarternize piridin ve propan sültan gibi hem katyonik hem de anyoniklerin bir arada olduğu gruplar içeren yapılar (Mantareva ve ark, 2019) ve karbonhidrat veya polietilen glikol (PEG) gibi yüksüz gruplar içeren iyonik olmayan yapılar ile modifiye edilebilirler (Özçesmeci ve ark, 2020).

2.7. Ftalosiyanın Spektral Özellikleri ve Karakterizasyonu

2.7.1. Infrared (IR) spektroskopisi

Infrared ışınları, organik bir molekül üzerine gönderildiğinde bileşikteki atom veya atom gruplarını bir arada tutan kovalent bağlar etrafında titreşmeye neden olur. Organik bileşiklere bağlı her bir fonksiyonel gruba ait infrared ışınlarının kendine özgü bir soğurması vardır. Bir bileşiğin moleküler yapıdaki bağ titreşimleri, kızılötesi ışığı belirli dalga boylarında absorbe eder. Bu absorpsiyon desenleri, moleküldeki fonksiyonel grupların varlığını ve moleküler yapıyı tanımlamak için kullanılır.

Infrared spektroskopisi moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Bir infrared spektrumu % geçirgenlik veya absorbansa karşılık dalga sayısı (cm^{-1}) grafiği çizilerek elde edilir (Bıyıklıoğlu, 2009).

Infrared spektroskopisi, moleküler yapıyı analiz ve belirli fonksiyonel grupları tespit etmek için kullanılan bir tekniktir. Ftalosiyanınların FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektrumları, çoğu durumda geniş ve karmaşık olabilir. Bu durum, makrosiklik yapının büyüklüğü ve içerdiği fonksiyonel grupların çeşitliliğiyle ilişkilidir. Ftalosiyanınların FT-IR spektrumlarında gözlenen bantların sayısı fazla olabilir. Bunun nedeni, ftalosiyanınların büyük bir makrosiklik yapıya sahip olmaları ve içerdikleri farklı fonksiyonel gruplarla birlikte çeşitli titreşimlere sahip olmalarıdır. Gözlenen fark ftalosiyanın iç kısmındaki 3280 cm^{-1} 'deki -NH titreşimlerinden kaynaklan zayıf bir banttır. Farklı metalli ftalosiyanınların FT-IR spektrumları genellikle birbirinden belirgin bir şekilde farklılık gösterirken aynı metalli ftalosiyanınların α ve β formları arasındaki fark daha az olabilmektedir. Öte yandan, aynı metalli ftalosiyanınların α ve β formları, aynı moleküler yapıya sahiptir, ancak moleküllerin kristal yapıları farklıdır. Bu nedenle, FT-IR spektrumları arasında daha küçük farklılıklar gözlenebilir. Bu farklılıklar genellikle absorpsiyon bantlarının yoğunlukları ve genişliklerinden kaynaklanmaktadır (Atacı, 2012).

FT-IR spektrumlarının analizi için genellikle iki ana bölge dikkate alınır: fonksiyonel grup bölgesi ve parmak izi bölgesi. Fonksiyonel grup bölgesi ($4000\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ aralığı): Bu bölgede, molekülde bulunan önemli fonksiyonel grupların karakteristik titreşim bantları gözlenir. Örneğin, -OH grupları için hidroksil gerilme bantı genellikle $3500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ arasında bulunur. Amin gruplarının (-NH₂) gerilme bantları yaklaşık $3400\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ arasında, karboksil gruplarının (-COOH) gerilme bantları ise $3000\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenir. Karbonil gruplarının (-C=O) karakteristik gerilme bantları genellikle $1800\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ arasında bulunur. Parmak izi bölgesi ($1300\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ aralığı): Bu bölge, molekülün daha kompleks titreşimlerini içerir ve genellikle daha karmaşık ve zayıf bantlardan oluşur. Bu bölgedeki bantlar, genellikle molekülün genel yapısına ve atomik bağlantılarına ait bilgiler sağlar. Örneğin, karbon-karbon bağlarından kaynaklanan bantlar, $1500\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. Parmak izi bölgesi, molekülün spesifik parmak izini oluşturur ve molekülün tanımlanmasına yardımcı olabilir.

Bu iki bölge, ftalosiyanınların FT-IR spektrumlarının analizinde önemli bilgiler sağlar. Fonksiyonel grup bölgesi, moleküldeki belirli grupların varlığını ve yapısal

özelliklerini belirlemeye yardımcı olurken, parmak izi bölgesi daha genel bir moleküler tanım sağlar. Ancak, ftalosiyanınlar gibi büyük ve kompleks moleküllerin FT-IR spektrumlarının tam bir analizi genellikle daha fazla detay ve diğer karakterizasyon tekniklerinin kullanılmasını gerektirebilir (Herrmann ve ark, 1998). Ftalosiyanınların FT-IR spektrumlarında çeşitli karakteristik bölgeler bulunur. Aşağıda bazı örnekler verilmiştir:

Aromatik C-H Gerilme Bölgesi: Ftalosiyanınlarda bulunan aromatik halkalardan kaynaklanan C-H bağları, genellikle $3000-3050\text{ cm}^{-1}$ aralığında görünen karakteristik bir gerilme bantı oluşturur. Bu bant, ftalosiyanınların varlığını ve aromatik yapılarını gösterir.

C-C Gerilme Bölgesi: Ftalosiyanınlardaki aromatik halkalar arasındaki C-C bağlarından kaynaklanan gerilme titreşimleri, genellikle $1450-1650\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. Bu bölgedeki bantlar, ftalosiyanınların aromatik yapılarının teyit edilmesine yardımcı olur.

Düzlem Dışı C-H Gerilme Bölgesi: Ftalosiyanınlardaki bazı hidrojen atomları, molekül düzleminde sapma gösterebilir ve bu durumda düzlem dışı C-H gerilme titreşimleri gözlenir.

Metalli ve metallsiz ftalosiyanın tespitinde oldukça önemli bir pik olarak N-H gerilme titreşimini temsil eden $3100-3400\text{ cm}^{-1}$ aralığı da örnek olarak verilebilir. Bu pikin varlığı H_2Pc 'nin varlığından söz etmek için önemli bir ipucudur. Sayılanların dışında çeşitli süstitüeller ile türevlendirilmiş ftalosiyanınlar için çok daha farklı FT-IR piklerini de gözlemlemek ve yapı hakkında fikir edinmek mümkündür (Lever, 1965).

2.7.2. $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, 1956'da keşfedilen ve o zamandan beri geniş bir uygulama alanına sahip olan bir spektroskopi tekniğidir. Bu teknik, atom çekirdeklerinin manyetik alanlara tepkisini ölçerek moleküler yapıyı analiz etmeye ve kimyasal bağları belirlemeye yardımcı olur. Metallsiz ftalosiyanınlarda, düzlemsel yapıdaki 18π elektron sistemi NH protonlarının kimyasal kaymasında belirgin bir etkiye sahiptir. Metallsiz ftalosiyanınlarda, düzlemsel yapıdaki 18π elektron sistemi NH protonlarının kimyasal kaymasında belirgin bir etkiye sahiptir. Ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, ftalosiyanın çekirdeğinde yer alan NH protonlarının, diğer protonlara kıyasla daha güçlü bir alana kaydığını görebiliriz. Bunun nedeni,

ftalosiyenin molekülündeki düzlemsel yapıdaki 18 π elektron sisteminin, NH protonlarının kimyasal ortamını etkilemesidir (Herrmann ve ark, 1998).

Ftalosiyenlerde aromatik halkanın pikleri genellikle düşük alanda görüntülenirken, eklenen aksiyel bağlı ligandların protonları ise genellikle yüksek alana kayar. Bu durum, protonların konumları ve mesafeleri tarafından belirlenen kimyasal kaymalardan kaynaklanır. Farklı konsantrasyonlar ve sıcaklıklar altında düzlemsel ftalosiyenlerin ^1H -NMR spektrumunda, agregasyon durumuna bağlı olarak aromatik ve merkezi halka protonlarında geniş kaymalar gözlenmektedir. Ortaya çıkan agregasyon durumu, ftalosiyenin moleküllerinin etkileşimleri ile bir araya gelmesi ve bu etkileşimlerin yoğunluğuna, konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak etkilenir. Agregasyon olayı ftalosiyenin periferel gruplarında yer alan 1,4 pozisyonundaki uzun yan zincirlerin veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenabilir (Herrmann ve ark, 1998).

^1H -NMR spektroskopisi temel olarak hidrojen (^1H) ve karbon-13 (^{13}C) gibi çekirdeklerin manyetik özelliklerinden faydalanılarak oluşturulmuş bir spektroskopi çeşididir. Bu yöntemle molekül içindeki atomların birbirlerine bağlanış şekilleri, konfigürasyon ve konformasyon tayini yapılabilir (Bıyıklıoğlu, 2009).

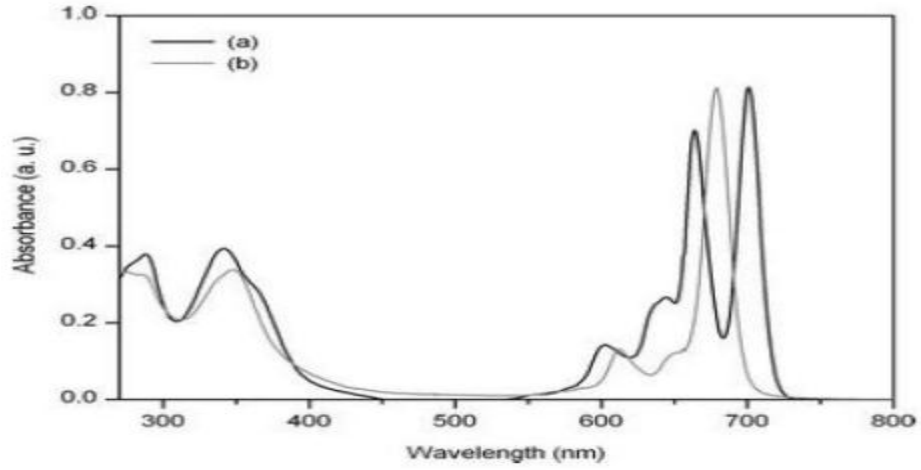
Uygun bazı çözücülerde çözünen ftalosiyenlerin sentezlenmesi ^1H -NMR ölçümlerinin yapılmasına olanak sağlamıştır (Atacı, 2012; Gürek, 1996). Ftalosiyenlerin kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metallo ftalosiyenlerin spektrum çeşitleri $[\text{M}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})]^{+2}$ molekül iyonlarını gösterirler (Ceyhan, 1997). Ftalosiyenlerin kütle spektrumu, bileşiğin karakterizasyonunda son derece önemlidir ve güvenilir bir şekilde alınmalıdır. İdeal kütle spektrumu, örnekten kaynaklanan safsızlık veya parçalanma piklerini içermemelidir (Srinivasan ve ark, 1999).

^1H -NMR spektrumları yorumlanırken sübstitüe yapılar ve eksenel konumlandırmalar gibi dikkat edilmesi gereken ve sonuca etken birçok durum mevcuttur. Sübstitüe halde olmayan ftalosiyenlerde periferel ve non-periferel olarak adlandırılan çevresel konumlarda bulunan protonlar aynı şiddete sahip sinyaller gösterirler. Bir başka dikkat edilmesi gereken husus da okta sübstitüe yapıdaki ftalosiyenlerde izomer karışımı olmamasına karşın tetra sübstitüe ftalosiyen yapılarında ise izomer karışımı mevcuttur ve bu nedenle tetra sübstitüe yapıların ^1H -NMR sinyalleri daha yaygın sinyaller verirler. Kullanılan elektron verici yapılar sinyallerde düşük alana kaymaya

sebepler olurken elektron çekici gruplar bunun tam tersi bir etki gösterirler. Ayrıca dikkat edilmesi gereken bir durum da metallsiz ftalosiyenin yapılarında aromatikliğin de bir göstergesi olarak ortaya çıkan manyetik anizotropi durumunun halkanın iç kısmında bulunan N-H yapısındaki protonların kuvvetli alanda yayvan pik olarak görülmesidir (Andreev ve ark, 2018). Ftalosiyenlerde aromatik halka pikleri düşük dalga boylarında görülür. Ftalosiyenin yapısına bağlanılan aksiyel ligand protonlarının ise yüksek dalga boylarına kaydığı gözlemlenir. Bunun sebebi olarak protonların mesafesi ve pozisyonlarından kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. Ftalosiyenlerde agregasyon, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda geniş kaymalara neden olabilir. Aromatik ve merkezi halka protonlarının spektrumu, agregasyon durumunda genellikle daha geniş ve dağınık bir yapı sergiler. Ancak, agregasyon olayı 1,4 pozisyonundaki yapıya uzun yan zincirler veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenabilir. Uzun yan zincirler veya aksiyel ligandlar, ftalosiyenin moleküllerinin birbirlerinden uzaklaşmasını sağlar ve agregasyonu önler. Bu sayede, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu daha keskin ve dar çizgilerle gözlenir (Herrmann ve ark, 1998).

2.7.3. UV/Vis spektroskopisi

Ftalosiyenin yapıları, karakteristik absorpsiyon piklerine sahip olan renkli maddelerdir. Bu absorpsiyon pikleri, görünür ve ultraviyole (UV) bölgede yer alır ve ftalosiyenlerin spesifik özelliklerine dayanır. Bunun da temelinde halka yapısının 18 π elektron sistemi vardır. $\pi \rightarrow \pi^*$ (B ve Q olmak üzere iki bandın da kaynağı) ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin meydana gelmesi ve yapıda bolca π elektronu bulunması sebebi ile ftalosiyenler görünür ve UV-Vis bölgesinde farklı ve karakteristik özellikte absorpsiyon bandları verirler. 300-400 nm değerlerinde Soret olarak da adlandırılan B bandı gösterirken, yapıya bağlı olarak sıklıkla kullanılan organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlardaki UV/Vis ölçümlerinde 600-750 nm aralığında da Q bandı da denilen şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş bantları gösterirler (Eken Korkut, 2013).



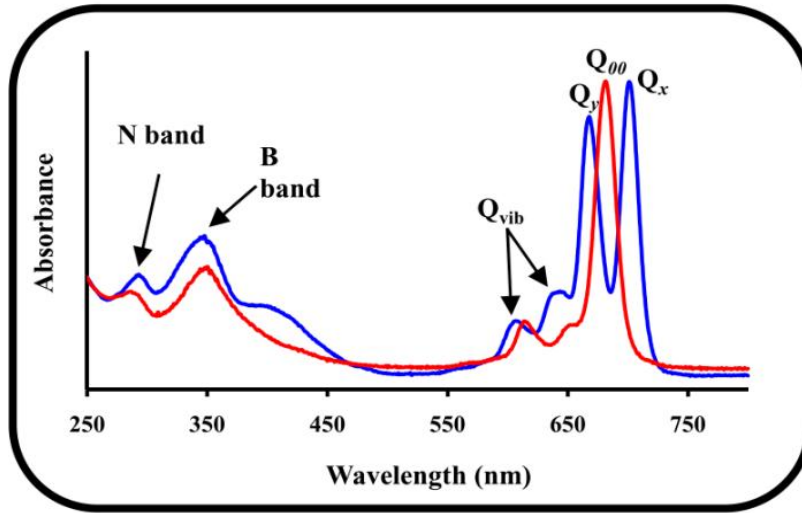
Şekil 2.19. (a) H₂Pc (b) MPc molekülleri için UV-Vis spektroskopisi.

UV/Vis ölçümlerinde gözlenen bu dalga boyları metalli ve metallsiz ftalosiyanimleri ayırmaya da yarayan karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyanimler yapılarındaki iki izoindol nitrojenlerinin taşıdığı hidrojen atomları sonucunda x ve y yönlerinde polarize olur (Claessens ve ark, 2008) ve buna bağlı olarak 600-700 nm aralığında iki eşit pik veren band oluştururken metalli ftalosiyanimler tek bir band piki oluştururlar. LUMO'da gerçekleşen dejenere durum bu yarılmada etkindir (Eken Korkut, 2013).

Ftalosiyanimlerin UV/Vis spektrumları, konjuge sistemlerindeki elektron geçişlerine bağlı olarak farklı absorpsiyon bantları gösterir. Metalli ftalosiyanimlerin UV/Vis spektrumunda, genellikle kloroform gibi çözücülerde, belirli dalga boylarında güçlü absorpsiyon bantları gözlenir. Bu bantlar Q bandı olarak adlandırılır ve genellikle 675-710 nm aralığında yoğun bir bant, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de daha zayıf bir bant şeklinde görülür. Bu absorpsiyon pikleri, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine bağlı olarak oluşur ve ftalosiyanimin molekülündeki elektronların enerji seviyelerindeki değişimlerle ilişkilidir. (Erdik, 2005). Bunun yanı sıra, ftalosiyanimlerin UV/Vis spektrumunda B bandı veya Soret bandı olarak adlandırılan bir absorpsiyon bandı da gözlenir. Bu band, genellikle 320-400 nm arasında yer alır ve yine $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanır.

UV/Vis spektrumları, çözücü konsantrasyonu ve polaritesi gibi faktörlere bağlı olarak da değişebilir. Düşük konsantrasyonlarda ($c < 10^{-5}$ M), yani çözültideki ftalosiyanimin moleküllerinin konsantrasyonu yeterince düşük olduğunda, sadece monomer yapılar bulunur ve bu durumda 680-710 nm civarında görülen absorpsiyon bandının şiddeti artar (Claessens ve ark, 2008).

Konsantrasyon miktarındaki artış ile agregasyon meydana geldiğinden; oluşan dimer, trimer ve daha büyük yapılar oluşturabilir. Bu yapılar elektron geçişlerini etkileyerek spektrum üzerinde değişikliklere yol açar. Özellikle 600 nm civarındaki absorpsiyon bandı, agregasyon durumunda daha yoğun hale gelir. Bu durum, moleküllerin bir araya gelmesiyle konjuge sistemlerin daha uzun hale gelmesi ve dolayısıyla daha kırmızıya kayan bir absorpsiyon bandının oluşmasıyla ilişkilidir. Metanol gibi polar çözücülerin kullanılması moleküller arasındaki etkileşimleri artırabilir ve agregasyonu teşvik edebilir. Bu durumda, 680 nm civarında görülen Q bandının şiddeti azalırken, 630-640 nm civarında bir omuz şeklinde görülen bant daha belirgin hale gelir. Bu omuz bandı, agregasyonun bir işareti olarak ortaya çıkmaktadır (Leznoff ve Lever, 1989).



Şekil 2.20. Metalli(kırmızı) ve metalsiz(mavi) ftalosiyanınların UV/Vis spektrumu.

Ftalosiyanın moleküllerinin UV/Vis spektrumlarındaki Q bandı, merkezi metal iyonuna ve metal iyonu ile koordinasyona giren aksiyel konumdaki ligandlara karşı hassas olmadığı tespit edilmiştir. Metal iyonunun türü ve çevresindeki ligandların kimyasal yapısı, Q bandının dalga boyunu etkileyebilir. Bu sebeple ftalosiyanınların Q bandının $\lambda_{\max}$ değerleri arasında farklılıklar olabilir. Tablo 2.2’de süstitüye olmayan Pc’lerin farklı metal iyonları ile elde edilen $\lambda_{\max}$ değerlerini göstermektedir.

Tablo 2.2. Sübstitüye olmamış ftalosiyaninlerin bazı geçiş metalleri ile elde edilen $\lambda_{\max}$ değerleri.

Metal Ftalosiyain	Q bandının $\lambda_{\max}$ Değerleri (nm)
Li_2Pc	651
FePc	637
Co(II)Pc	638
$[(\text{CN})_2\text{Co(III)Pc}]^-$	656
NiPc	652
ZnPc	657

Q bandında gözlenen $\sim 105 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ değerindeki yüksek molar absorptivitesi, ftalosiyanin boyaları adına saflığın ve rengin derinliğinin temelidir. Metalli ftalosiyanin yapıları görünür aralıkta tek bir Q bandı gösterirler ancak metal içermeyen ftalosiyanin yapıları Q bandını, düşük simetrilerinin bir sonucu olarak bölünmüş (çift) şekilde gösterirler. Metalsiz ftalosiyanin yapılarındaki iki izoindol nitrojenlerinin taşıdığı hidrojen atomları sonucunda x ve y yönlerinde polarize olur ve bunun sonucunda da bandı ikiye böler (Claessens ve ark, 2008).

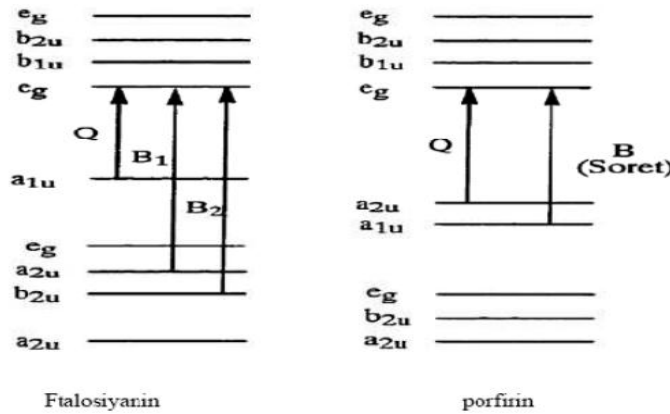
LUMO'da gerçekleşen dejenere durum bu yarılmada etkindir (Eken Korkut, 2013). Kompleks yapıda çok büyük değişiklikler gözlenirse bile oluşan bu kuvvetli absorpsiyon pikinde (Q) bandında çok az bir değişim olmaktadır. Metal iyonunun etrafındaki aksiyel ligandlar genellikle Q bandının konumunu veya yoğunluğunu önemli ölçüde etkilemez. Q bandının oluşumunda metal iyonunun rolü genellikle sınırlıdır ve ligand içindeki elektronik geçişlerin belirleyici olduğu kabul edilir. Ayrıca, ftalosiyanin halkasındaki fonksiyonel grupların yerlerinin değiştirilmesi, porfirinlerde olduğu gibi spektrum üzerinde aynı etkiyi göstermeyebilir. Ftalosiyaninlerde, halka üzerindeki sübstitüentlerin değiştirilmesi genellikle spektral değişikliklere yol açar. Ancak, Q bandının konumu ve yoğunluğu üzerinde çok büyük bir etkisi olmaz. Bu nedenle, ftalosiyaninlerde sübstitüentlerin değiştirilmesi, spektral özellikleri üzerindeki etkileri porfirinlerde olduğu kadar belirgin olmayabilir (Stillman, ve Nyokong, 1989).

Ftalosiyaninlerin Soret ve Q bandlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri çevre şartları, metal iyonlarının genişliğine, sübstitüsyonlarına, gerçekleştirilen oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyon yapısına bağlı olarak değişim gösterir (Dabak, 1996).

Ftalosiyanin moleküllerindeki Soret bandı, moleküler yapının değişikliklerine karşı çok hassas bir şekilde tepki gösterir. Bu durumun sebebi, ftalosiyanin moleküllerinin

simetriye ve moleküler orbitallerin uyumuna bağlı olarak şekillenmesidir. Ftalosiyanin moleküllerinin elektron yoğunluklarında meydana gelen değişiklikler, Soret bandının dalga boyunda kaymalara ve absorpsiyon şiddetinde değişmelere neden olur. Soret veya B bandı, ftalosiyaninlerde a_{2u} ve b_{2u} simetrisine sahip HOMO (highest occupied molecular orbital) orbitallerinden e_g simetrisine sahip LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) orbitaline geçişin sonucunda ortaya çıkar.

Ftalosiyaninler için Q band absorpsiyonu a_{1u} simetrik HOMO orbitallerinden e_g simetrik LUMO orbitaline geçişin sonucudur. Soret bandı aslında B1 ve B2 şeklinde iki enerji bileşenine sahiptir ve geniş bir band şeklinde spektrumda gözlenir. Şekil 2.21'de görüldüğü gibi, a_{1u} ve a_{2u} HOMO orbitalleri arasında büyük bir enerji boşluğu bulunur. Bu boşluk, Q bandının ayrılmasına neden olur. Ayrıca, porfirinler için a_{1u} ve a_{2u} orbitalleri dejenere olduğundan Q ve B bandları arasında yoğun bir etkileşim meydana gelir. Bu nedenle, porfirinlerin spektrumları izole bir banta sahip değildir ve etkileşimli yapılar gösterirler (Stillman ve Nyokong, 1989).

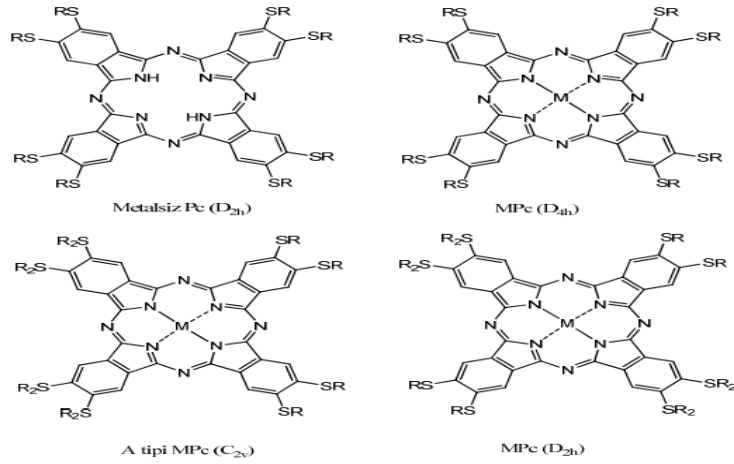


Şekil 2.21. Ftalosiyanin ve porfirinin elektronik bant geçişleri.

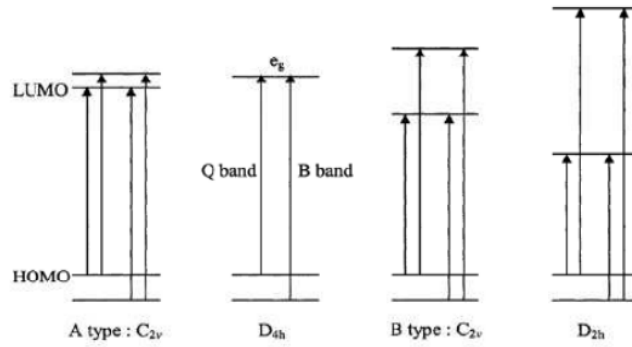
Gouterman'ın dört orbitalli LCAO (linear combination of atomic orbitals) modeli hem metal porfirin komplekslerinin hemde metalli ftalosiyanin komplekslerinin spektrumlarını açıklamak için oldukça geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Bu model aynı zamanda porfirin ve ftalosiyanin halkalarının yapısını açıklamak için de 18 π elektron sistemiyle Hückel teorisiyle birlikte kullanılmaktadır (Sıbert ve ark, 1996).

Ftalosiyaninlerin yapısı incelendiğinde, MPc elde etmek için eklenen benzen halkaları ve aza bağlarının HOMO üzerinde dejenerasyona yol açtığı görülür. Bu dejenerasyon sonucunda $1a_{1u}$ ve $1a_{2u}$ orbitalleri arasında bir ayrılma meydana gelmektedir. Bu ayrılma Q bandının 670 nm civarında ve B bandının 320 nm civarında pik yapmasına

neden olur. Şekil 2.22' de merkez, simetrik ve antisimetrik konumuna göre simetrik yapıda olmayan süstitüye metalli ftalosiyanın farklı geometrik şekildeki simetrikleri gözükmeaktadır. Bu geometrik farklılık UV-Vis absorpsiyon bandlarının elektronik yapısını büyük ölçüde etkiler. Farklı geometriler, molekülün elektron dağılımını ve elektronik geçişlerin enerjisini etkileyerek absorpsiyon bandlarının dalga boylarında ve intensitelerinde değişikliklere neden olmaktadır. Bu da ftalosiyanın komplekslerinin optik özelliklerini belirler (Sibert ve ark, 1996).



Şekil 2.22. Metalli ve metallsız ftalosiyanın simetrik türevleri.



Şekil 2.23. Farklı ftalosiyanın türlerinin enerji seviye diyagramları.

LUMO dejenere olduğu için D_{4h} simetrisine sahip olan makro halkalı moleküllerde tek bir Q ve B bandı oluştuğu görülmektedir. Bu bandların oluşumu, en yüksek enerjili seviye ile ona en yakın enerjili seviyeden LUMO seviyesine elektron geçişiyle gerçekleşir. Süresin devamında metallsız ftalosiyanın D_{4h} simetrisinin D_{2h}

simetrisine dönüşmesiyle Q bandına Qx-Qy şeklinde bir yarıma gözlenmektedir. Bu makro halkadaki indirgenme etkisiyle LUMO'nun dejenerasyonunu ortadan kaldırır ve Q bandının yarımasına neden olur. Merkez konumunda simetrik olmayan süstitüye ftalosiyaninlerin görünür bölge spektrumunda da benzer bir yarıma gözlenir. Bu yarımanın sebebi simetrisinin D_{4h}'dan C_{2v} (B tipi) simetrisine dönüşmesinden kaynaklanır. Makro halkadaki merkezin daha yüksek simetriye sahip olması bu yarımanın nedeni olarak düşünülmektedir. Bu benzerlikler, porfirazinlerde de (A tipi C_{2v} simetrisi) gözlenmektedir. Porfirazinlerde, kükürt atomlarındaki ortaklanmamış elektron çiftlerinin n→π* geçişlerinden dolayı geniş bir Q bandı gözlenir. Şekil 2.23. farklı ftalosiyanin türlerinin enerji seviye diyagramlarını göstermektedir (Sıbert ve ark, 1996). Hoffman'ın da yaptığı çalışmalarda da belirtildiği gibi, trans-porfirazin D_{2h} simetrisine sahip olması LUMO seviyelerinde yarımlara neden olur. Bu yarıma, porfirazinin x ve y konumlarında farklı süstitüentlerin bulunmasından kaynaklanır ve Q bandında büyük bir yarıma yol açar. Bu durum, dejenerasyonun gerçekleşmediğinin bir kanıtıdır. Öte yandan, C_{2v} simetrisine sahip porfirazinlerde yarıma olmadan bir Q bandı gözlenir. Bu, C_{2v} simetrisinin LUMO seviyelerindeki dejenerasyonu koruduğunu gösterir. Ancak, metallsiz cis-porfirazinlerde Q bandında yarıma gözlenir. Bu durum, cis-konformasyonundaki molekülün simetrisinin bozulmasından kaynaklanır. Metalle komplekslenmiş porfirazinlerde ise Q bandında yarıma gözlenmez. Bunun sebebi, metalin porfirin halkasındaki elektronik yapıyı etkilemesidir. Metal komplekslenmesi, porfirazin molekülünün simetrisini ve elektron dağılımını değiştirir, bu da Q bandında yarımanın ortadan kalkmasına neden olur (Sıbert ve ark, 1996).

2.7.4. Kütle (MS) spektroskopisi

Ftalosiyaninler üzerinde yapılan kütle spektroskopisi analizi, molekül iyonların stabilitesi ve moleküler parçalanmaları hakkında bilgi sağlamaktadır. Metal ftalosiyanin spektrumları ile genel olarak [M(Pc)]⁺ ve [M(Pc)]²⁺ moleküler iyonları oluşur. Metal ftalosiyaninlerin kütle spektrumları genellikle [M(Pc)]⁺ ve [M(Pc)]²⁺ moleküler iyonlarına işaret eder. Burada, [M(Pc)]⁺ moleküler iyonu, metal ftalosiyanin bileşiğinin tek bir pozitif yüklü iyonudur. Öte yandan, [M(Pc)]²⁺ moleküler iyonu, metal ftalosiyanin bileşiğinin çift pozitif yüklü iyonudur. Metalli ftalosiyaninlerde M; Pt (II), La (II), Zn (II), Co (II), Fe (II), Cu (II) ve Ni (II) bağlandığından metalin ayrıştırılması ve ftalosiyanin molekülünün parçalanması süreçteki temel işlem

olmamasına rağmen $M=Mn(II)$ olduğunda parçalanma olayı gerçekleştirilmektedir. $[Mn(Pc)]^+$ ve $[Mn(Pc)]^{2+}$ formülünde olmadığı da gözlenmiştir. Bunların dışında bazı trivalent metal kompleks yapıların kütle spektroskopisi analizlerinde $[M=Al(III), Mn(III)]$ stabil moleküler iyonlar görülür. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğini göstermektedir (Lenzoff ve Lever, 1989; Melson ve Busch, 1967; Miller ve Epstein, 1996).

2.7.5. Elektrokimya

Elektrokimya, elektrik enerjisi ile yürüyen kimyasal olayları inceleyen bir bilim dalıdır. Elektrokimya, kimyasal reaksiyonlar elektrik enerjisi kullanılarak gerçekleştirilebilir veya kimyasal reaksiyonlar sonucunda elektrik enerjisi üretilebilir. Elektrokimya, kimya, termodinamik ve fizikokimyanın temel yasalarını ve kurallarını kullanarak elektrokimyasal hücrelerin davranışını ve kinetiğini anlamayı amaçlar. Elektrokimya, birçok uygulama alanına sahip olup endüstride; kaplamacılık, piller, akümülatörler, metallerin korozyondan korunması gibi birçok uygulama alanına sahiptir. Elektrokimyasal kaplamacılık süreçleri, metallerin yüzeylerine koruyucu veya dekoratif bir kaplama oluşturmak için elektrik akımı kullanır. Elektroliz yöntemiyle saf metallerin üretimi de elektrokimyanın bir uygulamasıdır. Ayrıca, pil teknolojisi elektrokimyanın önemli bir alanıdır. Piller, kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürerek kullanılabilir elektrik enerjisi sağlarlar.

Elektrokimyasal olaylar genellikle birbirine bağlı üç basamaktan oluşur:

- 1-Çözeltideki elektrot yüzeyine doğru kütle aktarımının gerçekleşmesi,
- 2-Elektrot yüzeyinde biriken madde ile elektrot arasındaki elektron aktarımı,
- 3-Elde edilen maddenin elektrot dışından çözeltinin içine doğru geçişi.

Elektron transferi, elektrot ve çözelti arasındaki arayüzeyde gerçekleşir. Bu arayüzdeki adsorpsiyon tabakası, elektrokimyasal reaksiyonlarda elektron transferinin gerçekleştiği bölgedir. Elektron transferi sırasında oluşan ürünler, incelenen maddenin molekülleri, adsorbe olmuş molekül veya iyonlar ve çözücü moleküllerinden oluşmaktadır (Sezer, 2011).

2.7.5.1 Elektrokimyasal kavramlar

Elektrolitik iletkenlik

Elektrik akımının bir çözelti veya eriyik içinde iyonlar aracılığıyla iletilmesini ifade eder. Elektrolitler, içerdikleri pozitif (+) ve negatif (-) yüklü iyonlar sayesinde elektrik akımını taşıma yeteneğine sahiptir. Bir elektrokimyasal hücrede, elektrolitler anot ve katot olarak adlandırılan iki elektrot arasında bulunur. Potansiyel farkı uygulandığında, anotta oksidasyon reaksiyonları gerçekleşir ve elektroda bağlı olan iyonlar elektronları alır. Katotta ise indirgenme reaksiyonları gerçekleşir ve elektronları almış olan iyonlar tekrar nötr hale döner. Bu iyonlar, çözelti içinde hareket ederek elektrik akımını sağlar (Sezer, 2011).

İyonik şiddet (I)

İyonik şiddet (I), kuvvetli elektrolitik çözeltilerde bulunan tuzların toplam molar konsantrasyonlarına bağlı olarak hesaplanır. İyonik şiddet, çözeltideki iyonların etkileşimlerinin bir ölçüsüdür. Tek yüklü iyonlara sahip se iyonik şiddet formülü, $I = \frac{1}{2} ([A] ZA^2 + [B] ZB^2 + \dots)$ şeklindedir. Eğer çözelti çok yüklü iyonlara sahipse (çok yüklü bir tuz içeriyorsa) iyonik şiddeti molar konsantrasyonundan daha büyük olabilmektedir. İyonik şiddet 0,1 M veya altında olan çözeltilerde denge olayı iyonların cinsinden bağımsız olup yalnızca iyonik şiddete bağlıdır. Bu nedenle, iyonik şiddetin değişmesi, çözünürlüğün ve denge olaylarının da değişmesine yol açabilir. Elektrolit türlerinde bir tuzun çözünürlüğünün değişmesi yüksek iyonik şiddetlere bağlıdır (Mikhalenko ve Luk'yanets, 1936).

Elektrokimyasal hücre

Elektrokimyasal hücreler, bir metal çözeltisiyle doldurulan bir çözeltiye ikinci bir elektrotun daldırılmasıyla oluşturulan sistemlerdir. Bu hücreler, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği ve elektrik akımının üretildiği veya tüketildiği yerlerdir. Egzotik hücreler, düşük konsantrasyonlu çözeltilerin elektrokimyasal olarak işlenmesinde kullanılan özel elektroliz düzenekleridir. Bu hücreler, yüksek hacim-zaman verimine, yüksek akım yoğunluğuna ve ekonomik akım verimlerine ulaşabilme özelliklerine sahip olması amaçlanarak tasarlanmıştır. Klasik elektroliz hücreleri genellikle daha yüksek konsantrasyonlarda işlem yapmak için optimize edilmiştir ve

düşük konsantrasyonlu çözeltilerde performansları sınırlı olabilir. Düşük konsantrasyonlu çözeltilerin işlenmesi, difüzyon süreçlerinden kaynaklanan düşük reaksiyon hızları ve düşük iletkenlik gibi zorluklarla karşılaşabilir. Egzotik hücreler, bu zorlukları aşmak için farklı tasarım özelliklerine sahiptir. Örneğin, membranlı elektroliz hücreleri, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bölgeleri ayıran membranlar kullanır. Bu membranlar, çözeltinin yeterli karışımını sağlamak ve iyonların seçici geçişini kontrol etmek için kullanılır.

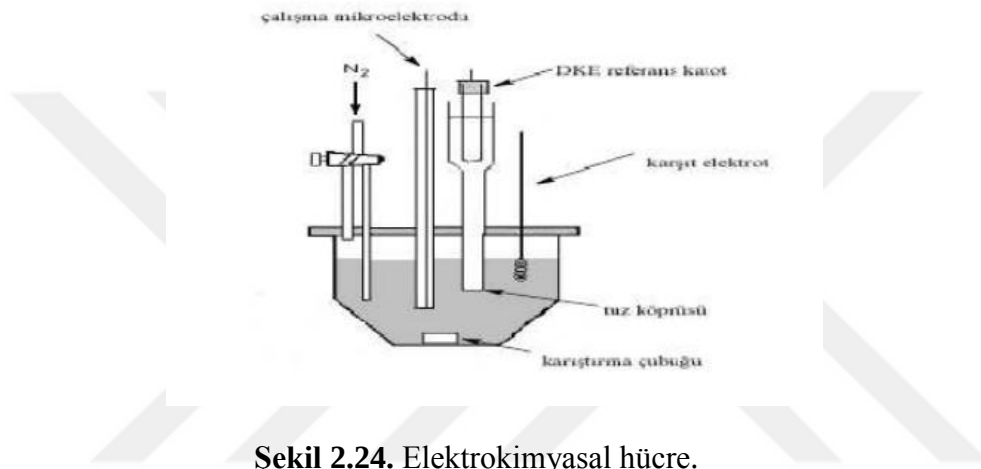
Elektrokimyasal hücredeki kimyasal tepkimeler, elektrotlarda gerçekleşir. Bir elektrot, tepkimenin gerçekleştiği yerdir ve genellikle bir metal veya metal bileşiği kullanılır. Elektrokimyasal hücrede iki elektrot bulunur: katot ve anot. Katot, indirgenme tepkimesinin gerçekleştiği elektrotken, anot ise yükseltgenme tepkimesinin gerçekleştiği elektroddur. Katot, hücre içerisinde bulunan iyon veya molekül halindeki maddeyi elektron alarak indirger. Bu indirgenme tepkimesi sırasında elektronlar, dış devredeki metalik kısımlarda taşınır. Elektronlar, metalin değerlik elektronları arasında serbestçe hareket ederek elektrik akımını oluştururlar. Anot ise yükseltgenme tepkimesinin gerçekleştiği elektroddur. Anotun yüzeyinde bulunan iyon veya molekül halindeki madde, yükseltgenme tepkimesi sırasında elektron salar. Bu elektronlar da dış devredeki metalik kısımlarda taşınır. Dış devre, elektrotları birbirine bağlayan bir devredir ve metalik kısımlardan oluşur. Elektronlar, dış devrede hareket ederek elektrotlar arasında akım oluştururlar. Elektrik akımı, elektrik yükünün akışıyla birlikte hücre içindeki kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesini sağlar. Çözeltide veya erimiş tuz içinde bulunan iyonlar ise elektrik yükünün taşınmasını sağlarlar. Bu iyonlar, pozitif veya negatif yük taşıyabilirler ve çözelti veya erimiş tuz içinde serbestçe hareket edebilirler. Elektrik akımı, bu iyonların hareketiyle birlikte gerçekleşir (Yıldız ve ark, 1997).

Elektroliz süresini kısaltmanın ve elektroliz verimini arttırmanın başlıca iki yolu vardır: elektrot yüzeyini büyütmek ve elektrot/elektrolit bağıl hareketini arttırmak (Orhan, 2001).

Elektrot yüzeyini büyütmek: Elektrot yüzeyinin büyütülmesi, elektrot yüzey alanını artırarak elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleşme hızını artırır. Daha büyük bir elektrot yüzeyi, daha fazla tepkime alanı sağlar ve bu da birim zamanda ayrışan madde miktarını artırır. Bu genellikle elektrotların pürüzlendirilmesi, düğümlendirilmesi veya nanoparçacıklarla kaplanması gibi yöntemlerle gerçekleştirilir.

Elektrot/elektrolit bağıl hareketini arttırmak: Elektrot/elektrolit bağıl hareketinin artırılması, difüzyon tabakasının incelmelerini ve difüzyon yolunun kısalmasını sağlar. Difüzyon tabakası, elektrot yüzeyi ile çözelti arasındaki bölgedir ve iyonların elektroda ulaşmasını sağlar. Daha hızlı bir konveksiyon, difüzyon tabakasının incelmelerine ve iyonların daha hızlı hareket etmesine yol açar. Bu genellikle elektrolit akış hızının artırılması, karıştırma yöntemlerinin kullanılması veya elektrot tasarımının optimize edilmesi gibi yöntemlerle gerçekleştirilir.

Bu yöntemler, elektroliz süresini kısaltarak elektroliz verimini artırır. Daha hızlı bir elektroliz, daha hızlı madde ayrışması ve daha yüksek bir hacim-zaman verimi sağlar.



Şekil 2.24. Elektrokimyasal hücre.

2.7.5.2. Elektrokimyasal yöntemler

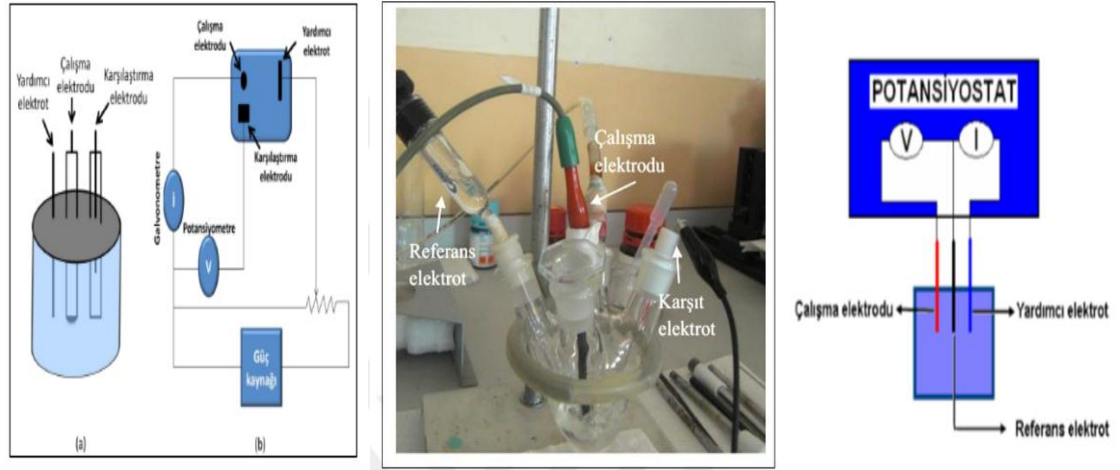
Voltametri

Yöntemin çalışma esası; gönderilen sinyale karşılık karakteristik akıma yönelik cevap oluşulması ve dalga şeklinde sinyal gözlenmesi şeklindedir. Voltametri, yükseltgenme-indirgenme (redoks) reaksiyonlarının elektrokimyasal yöntemlerle incelenmesi için kullanılan bir analitik tekniğidir. Voltametri, elektrokimyasal hücrelerdeki potansiyel farkının zamana bağlı olarak değiştirilerek elektrod üzerindeki akımın ölçülmesini içerir. Voltametri, fizikokimyacılar, inorganik kimyacılar ve biyokimyacılar tarafından farklı ortamlarda kullanılan bir tekniktir. Bu teknik, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının kinetiği, elektrot yüzeyindeki adsorpsiyon olayları, elektrokimyasal hücrelerin karakterizasyonu ve elektrokimyasal analiz, moleküler oksijen tayini, farmasötik açıdan önemli türlerin tayini gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Sezer, 2011). Voltametri, çeşitli voltametrik teknikler

içerir. Bunlar arasında darbe voltametri (pulsed voltammetry), siklik voltametri (cyclic voltammetry), dönüşümlü akım voltametri (AC voltammetry), dögüsel voltametri (square wave voltammetry) gibi yöntemler bulunur. Her bir yöntem, farklı deney koşulları altında elektrokimyasal reaksiyonların incelenmesine olanak sağlar.

Voltamtride yüzey alanı birkaç mm^2 'den daha küçük boyutta olan çalışma elektrotları (mikroelektrotlar) hatta yüzey alanı birkaç mikrometrekare veya altında olan elektrotlar (ultramikroelektrotlar) kullanılmaktadır (Skoog ve ark, 2004).

Voltamtride Kullanılan Elektrotlar



Şekil 2.25. a) Üçlü elektrot sistem şeması b) Üçlü elektrot düzeneği.

Çalışma elektrodu (İndikatör elektrot)

Voltamtride kullanılan elektrotların hem kimyasal hem de elektrokimyasal özellikleri analit derişiminde zamanla meydana gelen değışimler nedeniyle önemlidir. Mikroelektrotların (yarıçapı<100 μm) potansiyeli doğrusal olarak değışme gösterdiğinden voltamtride polarlanabilen elektrot kullanılır. Elektrokimyasal uygulamalarda kullanılan bu dönen, katı, cıva temelli ve modifiye elektrotlar gibi çeşitli elektrot tiplerinden bahsedilebilir. Her bir elektrot türünün potansiyel çalışma aralığı, elektrot türüne, çözücüye, kullanılan elektrolit türüne ve pH'ya bağlı olarak farklılık gösterir. Dönen elektrotlar genellikle elektrokimyasal hücre içerisinde döndürülerek kullanılır. Bu elektrotlar, homojen bir elektrokimyasal tepkime ortamı sağlamak için kullanılır. Örneğin, dönen disk elektrotlar, küçük yüzey alanlarına sahip

olup polarizasyonu artırarak reaksiyon hızını kontrol etmeye yardımcı olabilir (Tural ve ark, 2006).

Elektrotlar 3 gruba ayrılır: Membran Elektrotlar (Cam elektrot, Sıvı Kristalin, Gaz duyarlı...), Metalik Elektrotlar (Pt, Au vs.) ve ISFET Elektrotlar (İyon Seçici Alan Etkili Transistörler) Civa elektrotlar özellikle hidrojene karşı büyük bir potansiyel farkı gerektiren uygulamalarda kullanılır. Civa elektrotlar, genellikle negatif potansiyellerde çalışırlar. Bu elektrotlar, yüksek gerilim stabilitesine ve düşük dirence sahip olmaları nedeniyle hidrojenli elektrokimyasal reaksiyonlarda yaygın olarak tercih edilirler. Analit madde bu elektrot üzerinde indirgenir ve yükseltgenir. Ayrıca potansiyometrik ölçümlerde her zaman katot olarak işlem görür (Mikhalenko ve Luk'yanets, 1936).

Çalışma elektrodu genel olarak; iletken olmalı, negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı, analiz esnasında çalışılan potansiyel aralığında inert özellikte olmalı, kolay işlenip istenilen şekli oluşturabilen yapıya sahip olmalıdır.

Standart hidrojen elektrodu (SHE)

1 atm basınçta hidrojen gazının 1 aktiviteye sahip bir çözelti içindeki platin elektrot üzerinden geçirilmesiyle elde edilen elektrottur. 25 °C'de potansiyeli sıfır olarak kabul edilir (Sezer, 2011).

Doygun kalomel elektrot (SCE)

Metalik civa ve civa (I) klorür (Hg_2Cl_2) çökeltisi ile doymuş potasyum klorür çözeltisinin reaksiyonundan oluşan elektrota denir. Bu elektrotun 25 °C'deki potansiyeli +0.244 Volt olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu elektrodun reaksiyonu şu şekildedir:



Standart hidrojen elektrodu (SHE) genellikle hidrojenin redoks potansiyellerinin ölçümünde, doymuş kalomel elektrotu (SCE) ise sulu çözeltilerdeki pH değerinin ölçülmesinde yaygın olarak kullanılır.

Referans elektrot (Karşılaştırma elektrodu)

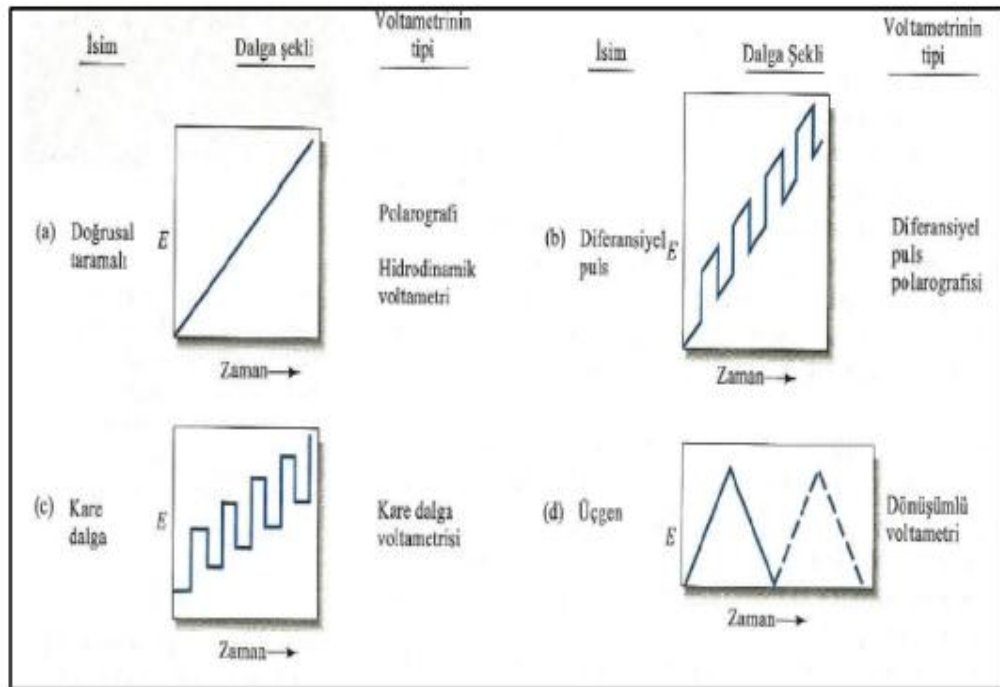
Elektrot potansiyellerini doğrudan deneysel olarak ölçmek, elektrot potansiyelinin sabit kalması nedeniyle mümkün değildir. Ancak, potansiyel farkını ölçerek elektrot

potansiyellerini belirlemek için bir yardımcı elektrot kullanılabilir. Bu yardımcı elektrot ile ana elektrot arasındaki potansiyel farkı ölçülerek ana elektrodun potansiyeli belirlenebilir. Referans elektrot, potansiyeli zamanla değişmeyen yarı hücre olarak kullanılır. Bu amaçla genellikle referans elektrot olarak Ag/Ag^+ , $Ag/AgCl$ veya doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılır (Sezer, 2011).

Karşıt elektrot (Yardımcı elektrot)

Çalışma elektrotu ile yardımcı elektrot arasında kaynaktan gelen elektriğin aktarılmasını sağlayan ve devreden geçen akımı ileten bir elektrot sistemidir. Genellikle helezon şeklinde sarılmış bir platin tel veya bir civa havuzu/kaynağı olarak kullanılır. Yardımcı elektrot ise elektrik akımının dögüsel bir şekilde aktarılmasını sağlar ve çalışma elektrodundaki reaksiyonlara etki etmez. Yardımcı elektrot, elektronları çalışma elektroduna transfer eder ve devredeki elektron akışını sağlar (Sezer, 2011).

Voltametrik Yöntemler



Şekil 2.26. Voltametri de kullanılan potansiyel uyarılma sinyalleri.

Doğrusal tarama voltametrisi (Linear sweep voltametri)

Polarografinin bir alt dalı olan "damlayan civa elektrodu voltametrisi" veya "damlalı civa elektrodu voltametrisi" olarak bilinir. Bu voltametri türü, Heyrovsky tarafından 1920'lerin başlarında geliştirilmiş ve günümüzde hala önemli ve yaygın bir şekilde kullanılan bir analitik teknik olarak kabul edilir. Damlalı civa elektrodu voltametrisi, düşük konsantrasyonlu iyonların analizinde yüksek hassasiyet ve seçicilik sağlar. Bu teknik, çözelti içerisindeki analitik bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarını incelemek ve konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılır. Damlalı civa elektrodu voltametrisi, genellikle metal iyonları, organik bileşikler, ilaçlar ve çevresel analizler gibi birçok alanda uygulanır. Elektrokimyasal bir hücredeki çalışma elektroduna uygulanan lineer olarak değişen voltaj potansiyali sonucu olarak meydana gelen, kimyasal değişim nedeniyle hücreden geçen akımın ölçüldüğü tekniklere denilir. Doğrusal tarama voltametrisinde, voltaj genellikle bir referans elektrot ile çalışma elektrodu arasında ölçülür. Referans elektrot, elektrokimyasal ölçümler sırasında istikrarlı bir potansiyel sağlamak için kullanılır. Referans elektrot seçimi, çalışılan sistem ve kullanılan elektrolit türüne bağlı olarak değişebilir. Voltajın zamana göre doğrusal olarak artırılması veya azaltılması, çalışma elektrodu üzerinde meydana gelen akıma bağlı elektrokimyasal tepkimelerin incelenmesini sağlar. Voltametride kullanılan potansiyelin zamanla değişiminin gözlendiği uyarılma sinyalleri (Skoog ve ark, 2004) Şekil 2.27’de verilmiş olup mikroamper birimi ile gösterilen akım, çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak grafiğe yansıtılır. Akım-potansiyel eğri grafiğine voltamogram denilir (Gündüz, 2005).

Doğrusal tarama voltametrisinde, elektrokimyasal hücreye bir mikro elektrot yerleştirilir ve bu elektroda bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu değiştirilebilir bir potansiyel akım uyarıcı sinyal uygulanır. Voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlarda potansiyel ve akım arasındaki ilişkiyi inceleyen bir analitik tekniğe denir. Voltametrik ölçümler genellikle polarizasyonun düşük olduğu şartlarda yapılır. Bunun nedeni, polarizasyonun yüksek olduğu durumlarda elektrot reaksiyonunun hızının etkilenmesi ve ölçüm sonuçlarının güvenilirliğinin azalmasıdır. Bu nedenle, voltametri deneylerinde genellikle düşük polarizasyon koşulları tercih edilir.

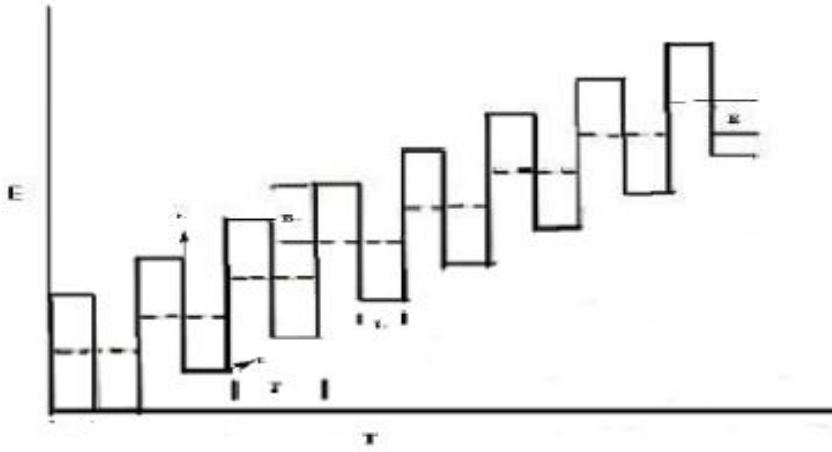
Doğrusal tarama voltametrisi yöntemiyle, bir maddenin redoks özellikleri, kinetik özellikleri ve diğer elektrokimyasal tepkime hız ve mekanizma kinetiği hakkında bilgi

elde edinilebilir. Bu sayede elektrokimyasal redoks tepkimelerinde, tepkimenin hızı, akımın voltaja göre nasıl değiştiğini gösterir.

Kare dalga voltametrisi (SWV)

Kare dalga voltametrisi son derece hızlı ve duyarlı bir voltametri tekniğidir. Bu teknikte voltamogram genellikle 10 ms'den daha kısa sürede elde edilir. Kare dalga voltametrisinde asılı damlayan civa elektrotu ve kromatografik dedektörler kullanılmaktadır. Asılı damlayan civa elektrodu, kare dalga voltametrisinde yaygın olarak kullanılan bir elektrot tipidir. Bu elektrot, civa damlacıklarının sürekli olarak elektrot yüzeyinden damlamasını sağlar. Bu sürekli damlama, elektrot yüzeyinin sürekli olarak yenilenmesini sağlar ve analiz için daha duyarlı bir ölçüm sağlar. Kare dalga voltametrisinde tarama, yükleme akımı hemen hemen sabitken gerçekleştirilir. Tarama sırasında, potansiyel kademeli olarak artırılır veya azaltılırken, akım değerleri ölçülür (Farag ve ark, 2012).

Kare dalga voltametrisi, polarografinin bir türüdür ve potansiyel rampası üzerine bindirilmiş küçük genlikli kare dalgalarından oluşur. Şekil 2.28.'deki gibi bir DC rampası üzerinde noktalı çizgilerle gösterilen basamaklar bulunur. Her bir kare dalga, basamakların üst üste sıralandığı ve tekrarlandığı bir periyottan oluşur. Bu periyotta, bir pulsun sonunda ve ardından diğer ters yöndeki pulsun sonunda olmak üzere iki adet akım gözlenmektedir. Kare dalga voltametrisinde, her basamağın yüksekliği ΔE olarak belirlenir ve genellikle 10 mV gibi bir değer kullanılır. Kare dalga genliği Ekd ise, analit maddesinin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sırasında kullanılan elektron sayısına bağlı olarak belirlenir. Eğer analit maddesi bir elektron kullanılarak indirgeniyorsa, Ekd değeri 50 mV olmalıdır. İki elektronlu bir olay ise Ekd değerini 25 mV olarak gerektirir. Kare dalga voltametrisi, voltamogram adı verilen grafikleri elde etmek için kullanılır ve iyi derecede duyarlı, etkin ve hızlı sonuçlar sağlar. Her bir basamak rampasının periyodu, kare dalga pulsunun uygulama süresinin (t_p) iki katıdır. Bu şekilde, analit maddesinin elektrokimyasal davranışı hızlı bir şekilde incelenebilir (Sezer, 2011).



Şekil 2.27. Kare dalga voltametrideki voltaj rampası.

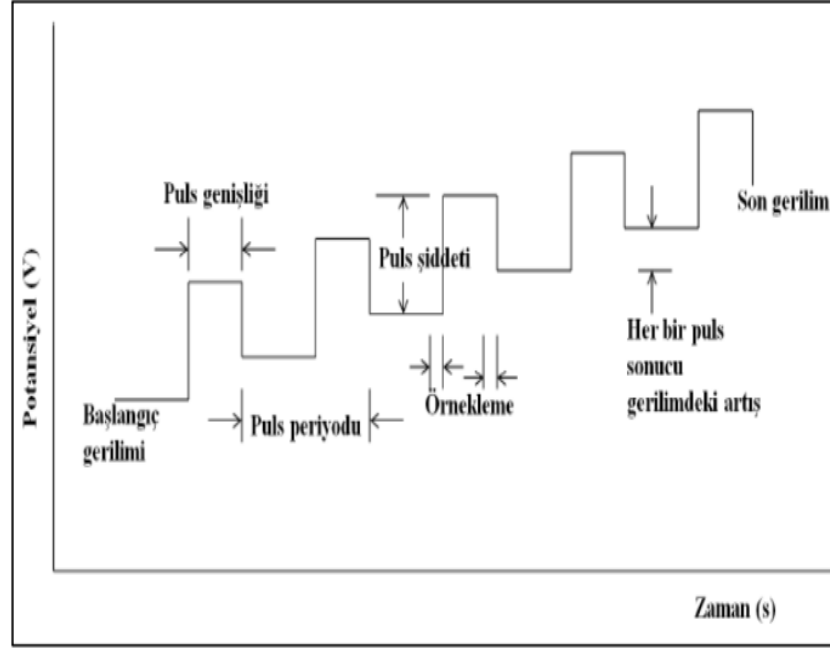
Bir puls programında her puls sırasında ölçülen akımlar; t_1 , her bir kare dalga pulsun sonunda ve t_2 , bir sonraki pulsa geçmeden önce ölçülen akımı temsil etmektedir. Puls programı, iki ölçüm arasındaki akım değişimini ($\Delta i = i_{t1} - i_{t2}$) gösteren bir grafikdir. Her bir pulsa uygulanan ortalama potansiyelin bir fonksiyonu olarak çizilir.

Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

Puls teknikleri, Baker ve Garden geliştirilen yöntemlerdir ve voltametri tekniğinin hassasiyetini artırmak ve elektroaktif bileşiklerin tayin limitlerini düşürmek amacıyla önerilmiştir. DPV yöntemi, bir çalışma elektrodu üzerine uygulanan bir voltametrik darbe voltajı ile çalışır. Bu voltaj darbesi, düşük bir potansiyelde birikim süresi sonrasında bir tarama gerilimiyle eşzamanlı olarak uygulanır. Bu süreç, elektrokimyasal tepkimelerin hızını artırır ve daha hassas tayinlerin yapılmasını sağlar. DPV yöntemi, tıbbi ürünler ve biyolojik sıvılarda çok düşük konsantrasyonlarda bulunan bileşiklerin analizinde yaygın olarak kullanılır (Gupta ve ark, 2011).

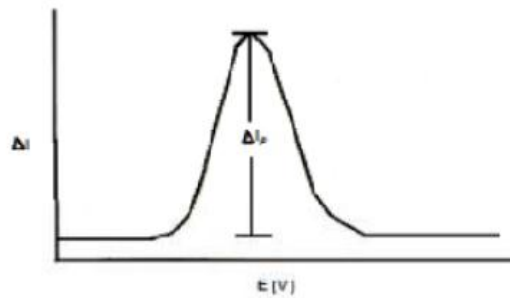
Diferansiyel Puls Voltametri, gerilimde düzenli bir artışa dayanan bir yöntemdir. Bu yöntemde, doğrusal bir tarama sırasında çalışma elektrotuna periyodik olarak potansiyel puls uygulanmaktadır. İlk pulsun bitimi ile ikinci pulsun bitimi arasındaki süre, puls periyodu olarak adlandırılır. Bu yöntemde, potansiyel puls uygulamasından önce ve puls sonrasında akım örneklenmektedir. Bu iki akım örnekleme arasındaki fark, potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Bu fark, elektrokimyasal tepkimelerin sonucunda ortaya çıkan akım sinyalinin temsil eder (Anonim, 2011).

Akımlar arasındaki farkın gerilime karşı grafiğe geçirilmesi sonucunda pik şeklinde bir voltamogram elde edilir. Voltamogram, elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği potansiyel aralığında akımın değişimini gösteren bir grafikdir. DPV yöntemi, yüksek duyarlılık ve selektivite sağlar. Potansiyel puls uygulaması, arka plan gürültüsünü azaltır ve analiz sonuçlarının daha doğru ve güvenilir olmasını sağlar. Ayrıca, bu yöntem tayin limitlerini düşürmeye yardımcı olur ve eser miktarda bulunan bileşiklerin tayini için idealdir (Çolak, 2009; Özcan, 2008).



Şekil 2.28. Diferansiyel puls yönteminde uyarılma sinyallerinin şematize gösterimi.

Şekil 2.29’da gösterilen polarogram, diferansiyel puls polarografide elde edilen bir sonuç örneğidir. Grafikte, potansiyelin türeviden elde edilen akım değişimi görülmektedir. Pik şeklindeki yükselmeler ve düşüşler, elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği potansiyel aralıklarını gösterir (Sezer, 2011).

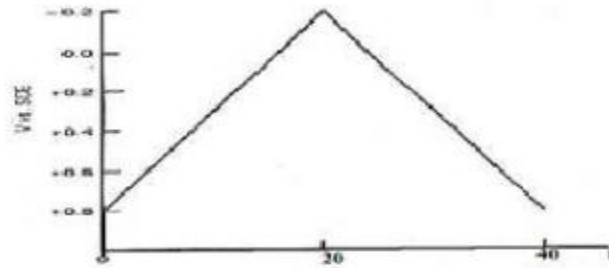


Şekil 2.29. Bir kare dalga polarogramı.

Puls polarografi ve diferansiyel puls polarografiden farklı olarak, tüm tarama, kare dalga polarografi sırasında tek bir damla üzerinde elde edilir. Çalışmalarda 5 s ya da daha uzun bir damla ömrü kullanılır. Kullanılan damla ömrünü kontrol altında tutabilmek için bilgisayarlı bir cihaz takibinde damla düşürücü kullanılır (Mikhalenko ve Luk'yanets, 1936).

Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, redoks reaksiyonlarının mekanizmalarını incelemek için kullanılan bir voltametri tekniğidir. Bu yöntemde, karıştırma işlemi olmayan bir çözeltideki küçük ve durgun yapıdaki elektroda üçgen dalga şeklinde potansiyel uygulanır. Potansiyel, ileri ve geri yönde tekrarlanarak tarama yapılır. Şekilde görüldüğü gibi, potansiyel önce yükseltilir, ardından düşürülür ve tekrar yükseltilir. Bu üçgen dalga şeklindeki potansiyel taraması, elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleşmesini sağlar. Akım, potansiyel değişimi sırasında ölçülür ve bu akım değişimi redoks reaksiyonlarının mekanizmasını ortaya çıkarmaktadır. Reaksiyon kinetiği, elektrokimyasal dengeler, elektrot yüzeyi ve elektrolit arasındaki etkileşimler gibi birçok parametre bu tekniğin yardımıyla değerlendirilebilir. Ayrıca, elektrokimyasal analiz ve elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesinde de yaygın olarak kullanılır (Mikhalenko ve Luk'yanets, 1936).



Şekil 2.30. Dönüşümlü voltametri uyarılma sinyali taraması.

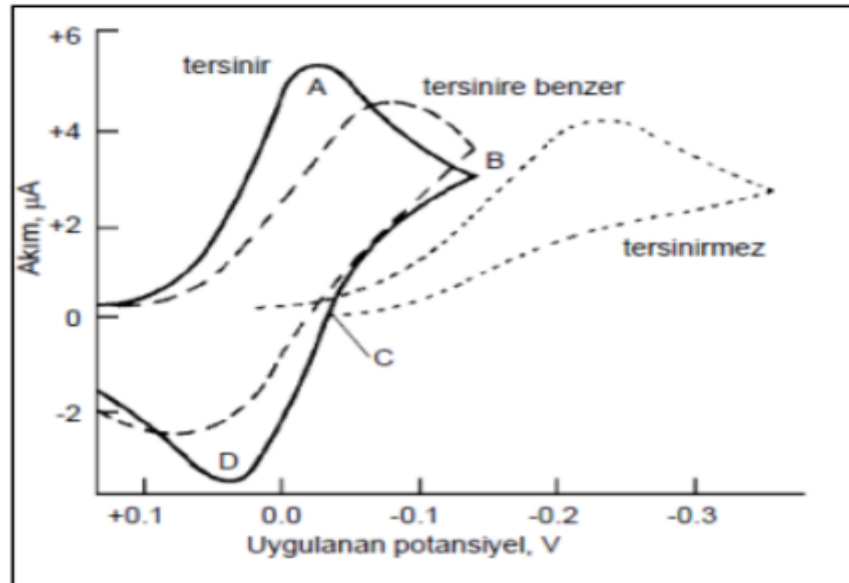
Şekil 2.30'daki bu taramada, potansiyel başlangıçta +0.8 V'dan başlayarak doğrusal olarak değişir (-0.2 V'ye kadar, SCE'ye karşı). Ardından, tarama yönü değişir ve potansiyel tekrar başlangıçtaki +0.8 V değerine döner. Bu işlem, birçok kez tekrarlanır. Ters yöndeki potansiyel geçiş yapılması anında kullanılan potansiyel değeri "switching potansiyeli" olarak adlandırılır. Bu örnekte, switching potansiyeli +0.8 V'dan -0.2 V'ye geçiş göstermektedir (Sezer, 2011). Bir dönüşümlü voltamogramdaki

önemli parametreler; E_{pk} , E_{pa} , i_{pk} , i_{pa} 'dır. Pik potansiyelleri arasındaki fark, Nernst denkleminde dayanarak hesaplanan 0.059 V/n değeri ile ilişkilidir. Bu değer, 25°C (veya oda sıcaklığı) için geçerlidir ve redoks reaksiyonunun elektronların transferiyle ilgili olduğunu gösterir. Dönüşümlü voltametri yöntemi, yakın pik potansiyellerine sahip olan maddelerin aynı voltamogram üzerinde ayrı ayrı saptanabilmesini sağlar. Bu özellik, analitlerin tanımlanması ve tayini için önemlidir. Dönüşümlü voltamogramlar, modern teknolojilerin yardımıyla kaydedilebilir. Bilgisayarlar, osiloskoplar veya hızlı X-Y kayıt cihazları kullanılarak voltamogramlar grafiksel olarak kaydedilebilir ve analiz edilebilir. Bu, daha hassas ve detaylı veriler elde etmeyi sağlar (Mikhaleenko ve Luk'yanets, 1936).

Dönüşümlü voltametri, bileşiklerin redoks davranışlarının belirlenmesinin yanında rakip reaksiyonları ve reaksiyon kinetiklerini açıklamada da kullanılan bir yöntemdir.

Bu voltametride en sık kullanılan elektrotlar; Pt, C, Au ve Hg elektrottur.

Destek elektroliti olarak ise susuz çözücülerde genellikle LiCl, LiClO₄ veya tetraalkilamonyum tuzları (örneğin tetraetilamonyum tetrafluoroborat) kullanılır. Bu tuzlar, çözücünün iletkenliğini artırarak elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlar ve elektrotla çözelti arasında iyon akışını kolaylaştırır. Destek elektroliti, analit maddenin çözelti içinde iyonik olarak hareket etmesini sağlar ve elektrot reaksiyonlarının hızını artırır (Sezer, 2011).



Şekil 2.31. a) Tersinir, b) Tersinmez reaksiyonların dönüşümlü voltamogramları.

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle elde edilebilen bilgiler:

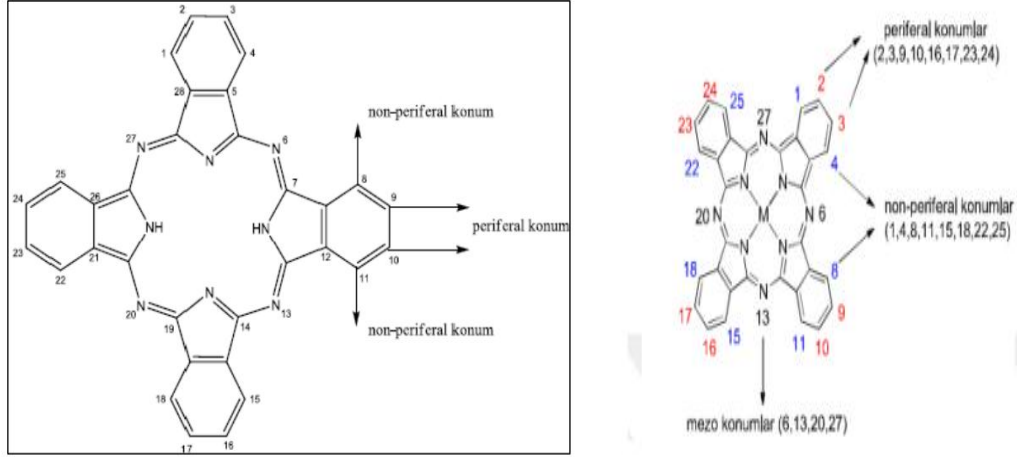
1. İndirgenme ve yükseltgenme gerilimleri: Voltamogramda gözlenen piklerin potansiyelleri, bir sistemin hangi gerilimlerde indirgenip yükseltgeneceğini belirler.
2. Tersinirlik: Voltamogramdaki indirgenme ve yükseltgenme pikleri simetrik bir şekilde yer alıyorsa, tepkime tersinirdir.
3. Elektrokimyasal ve çözelti tepkimeleri arasındaki uyum: Voltamogramdaki piklerin şekli ve potansiyel değişimi, elektrokimyasal tepkimenin çözelti tepkimesiyle uyumlu olup olmadığını gösterebilir. Tepkimeler birbiriyle uyumluysa, pikler ve potansiyel değişimleri benzer şekilde gerçekleşir.
4. İndirgenme ve yükseltgenme ürünlerinin kararlılığı: Voltamogramdaki piklerin genişlikleri ve şekilleri, indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlılığını gösterir. Eğer ürünler kararlı değilse, pikler genellikle geniş ve asimetrik olacaktır.
5. Elektrot tepkimesindeki yüzey etkileşimleri: Voltamogramdaki piklerin büyüklüğü ve şekli, elektrot tepkimesinde yer alan maddelerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadığını gösterir. Tutunma durumu, piklerin büyüklüğü ve simetrisi üzerinde etkili olabilir (Anonim, 2011; Çolak, 2009; Demir, 2013; Douglas ve ark, 2007; Gupta ve ark, 2011; Gündüz, 2005; Özcan, 2008; Skoog ve ark, 1996; Skoog ve ark, 2004; Tural ve ark, 2006; Yıldız ve ark, 1997).

Elektrokimyasal analizlerde, küçük çaplı (10 μm) elektrotların kullanımı yaygın olup birçok avantajı bulunmaktadır. Bu elektrotların faydaları; yüksek hassasiyet, hızlı yanıt süresi, düşük ohmik düşme değeri ve yüksek çözünürlük olarak sıralanabilmektedir. Dönüşümlü voltametrde potansiyelin hızlı taranması ile 1 μs den daha kısa ömürlü türlerin incelenmesi olasıdır. Örneğin, son zamanlarda Nafion kaplı karbon fiber mikroeletrotlar dönüşümlü voltametrde çok fazla kullanılmaktadır (Sezer, 2011).

2.8. Ftalosiyanınların Adlandırılması

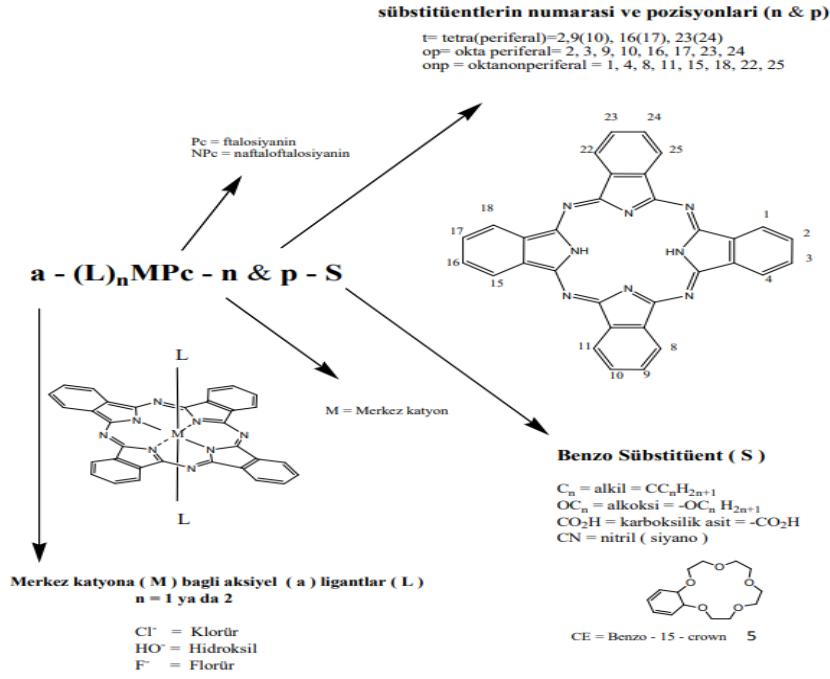
Metal içeren ftalosiyanınlerde katyon iyonu ftalosiyaninden önce yer alır ve MPC olarak, metal içermeyen ftalosiyanınlerde ise H_2Pc ya da sadece Pc olarak kısaltma yapılır. Ftalosiyanın halkası Şekil 2.32’de gösterildiği gibi numaralandırılır. Bu makrosiklik sistemde dört benzen halkasına bağlanabilecek on altı adet konum vardır.

Karbon atomlarından dış atomları periferel 2,3,9,10,16,17,23,24 olarak adlandırılırken; karbon atomlarından 1,4,8,11,15,18,22,25 ise non-periferel ya da periferel olmayan yerler diye adlandırılır (Kantar, 2009).



Şekil 2.32. Ftalosiyanın molekülünün numaralandırılma sistemi.

t-kısaltma ifadesi periferel süstitüye ftalosiyanınların ve tetra-süstitüye ftalosiyanınların kısaltmalarını ve yapılarını tanımlamaktadır. Tetra-süstitüye ftalosiyanınlar, genellikle dört izomerden oluşan ve periferde yer alan süstitüentlerle karakterize edilen bir bileşik sınıfını ifade eder. Örneğin, metallsız tetra-tersiyer-butil ftalosiyanın " $H_2Pc-t-tb$ " olarak kısaltılır. Periferde bağlı olan süstitüentler, "Pc" kısaltmasından sonra yer alır. Periferel olmayan tetra-süstitüye ftalosiyanınların özellikleri hakkında rapor bulunmamaktadır. (Hurley ve ark, 1967). Ancak periferde ve periferel olmayan süstitüentleri taşıyan okta-süstitüye ftalosiyanınlar bilinmektedir ve bunlar sırasıyla "Op" ve "On" kısaltmaları ile gösterilir. Örneğin, 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-oktahekzilftalosiyanınato Nikel (II) " $NiPc-onp-C_6$ " olarak kısaltılır ve " C_6 " her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil süstitüentini ($-C_6H_{13}$ gibi hekzil) temsil eder. Merkez metal atomuna bağlı olan her bir eksenel ligand, kısaltılmış yapıdaki iyonun adından önce gelir. Örneğin, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktadesiloksiftalosiyanınatosilisyum (IV) dihidroksit, " $a-(HO)_2S: Pc-op-OC_{12}$ " şeklinde kısaltılır (Oliver ve Smith, 1987). Ftalosiyanın bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması için daha fazla bilgi Şekil 2.33' te verilmiştir.



Şekil 2.33. Ftalosiyeninlerin adlandırılması.

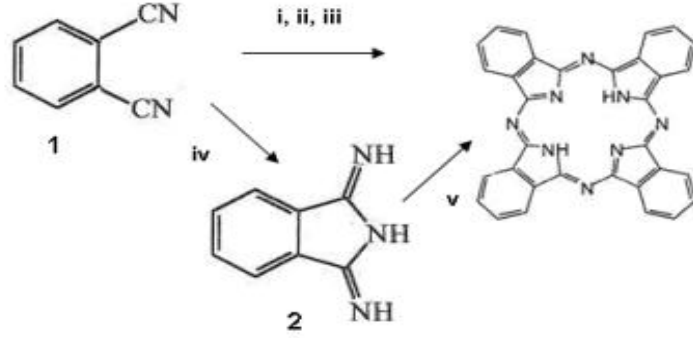
2.9. Ftalosiyenin Ftalosiyenin Türleri ve Sentez Metodları

2.9.1. Metalsiz ftalosiyeninler

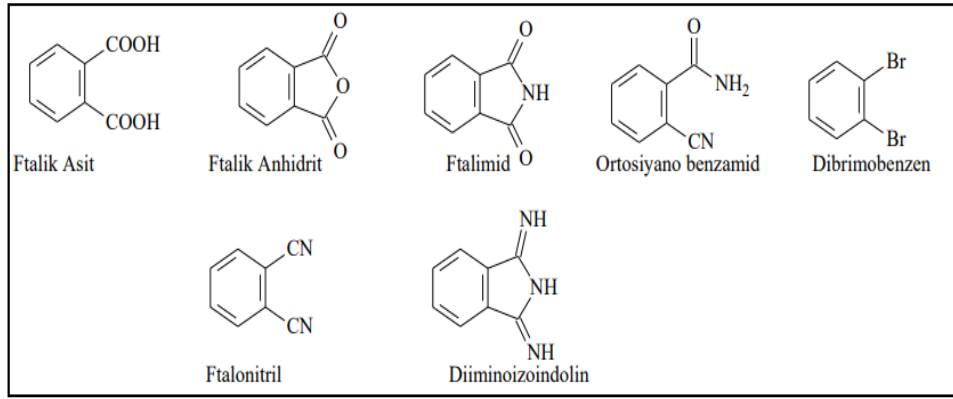
Ftalosiyeninlerin ve türevlerinin elde edilmesi için günümüze kadar yapılan çalışmalarda çeşitli sentez yöntemleri ve araştırmalar geliştirilmiştir. Linstead ve Lowe, Şekil 2.34'te gösterilen başlangıç malzemesi olarak ftalonitril, diiminoizindol vs yapılar kullanıldığını bildirdiğinde önemli bir aşama meydana geldi. Ftalonitrillerden metalsiz ftalosiyenin sentezi genelde çözücünün kullanılıp kullanılmamasıyla sağlanabilir (Kobayashi ve Lever, 1987). Pc ve diğer alkali metal türevleri, polar organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip olmasına rağmen çoğu organik çözücünde neredeyse hiç çözünme özelliği göstermemektedir. 1-kloronaftalin, kinolin, vb. gibi yüksek kaynama noktalı çözücülerde yalnızca bir miktar çözülebilir. Sentezleri aşamalarında kullanılan çözücüler arasında hidrojen verici pentan-1-ol ve 2-(dimetilamino) etanol gibi çözücüler oldukça yaygındır (Zalaru ve ark, 2018).

Çoğu laboratuvar sentezinde, H₂Pc'nin hazırlanması için yaygın olarak ikame edilmiş benzenin çeşitli türevleri kullanılmıştır. Metalsiz ftalosiyeninler temel olarak aromatik o-dikarbosiklik asit türevleri, ftalik asitler, ftalonitriller, ftalik anhidritler, ftalimidler, diiminoisoindolinler (1,3-diiminoizindolin) ve o-siyanobenzamidlerde yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilirler (Arslan, 2016). Bu yöntemler arasında en çok kullanılan ftalonitril (1,2-

disiyanobenzen) yapısının siklotetramerizasyonu sonucu metalsiz ftalosiyanin eldesidir (Leznoff ve Lever, 1996).



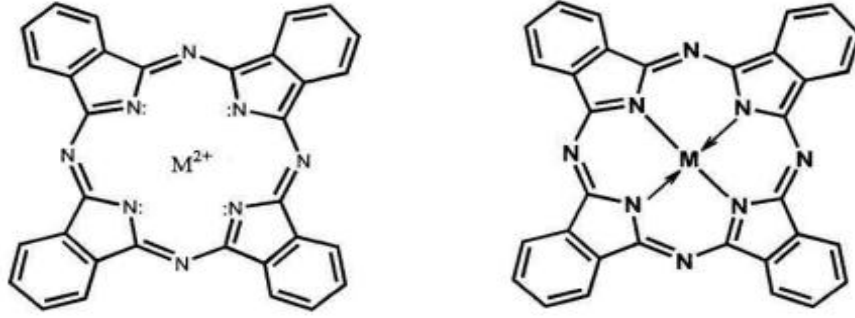
Şekil 2.34. H₂Pc'ye sentetik yollar; reaktifler ve koşullar.



Şekil 2.35. Ftalosiyanin başlangıç maddeleri.

Metal atomlarının çoğu Pc'nin düzlemsel yapısını bozmadan merkezi boşluğa tam olarak sığabilir; bazı metal iyonları Pc'nin halkasındaki merkezi boşluğa yerleştirilemeyecek kadar büyüktür ve bu da makrosiklik yapının düzlemsel halinin bozulmasına yol açmaktadır. Merkezi metal iyonu ile grubun dört nitrojen atomu arasındaki kimyasal bağın iki tür olası bağlanma doğası vardır: elektrovalent ve kovalent (Linstead ve Lowe, 1934; Robertson, 1936). Metalsiz ftalosiyaninler genellikle ftalonitril ve aminlerin, fenollerin veya alkali alkolatların uygun reaktiflerle reaksiyonuyla sentezlenir. Bu reaksiyonlar, ftalosiyanin halkasının oluşmasını sağlayarak metalsiz ftalosiyanin bileşiklerinin sentezini gerçekleştirir. Bir alkolün hidroksil kökündeki hidrojenin yerine bir metalin geçmesiyle oluşan bileşikler arasındaki reaksiyonlar sonucunda oluşur. Genellikle kullanılan elde edilme yöntemi ise elektrokovalent bağlı metalli ftalosiyanin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır. X-ışını analizine göre +2 oksidasyon durumuna sahip merkezi metal atomu, iki

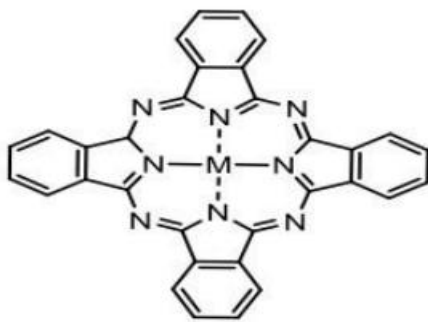
nitrojen atomuna kovalent bağlarla ve diğer iki nitrojen atomuna koordinat kovalent bağları ile bağlanır (Şekil 2.36).



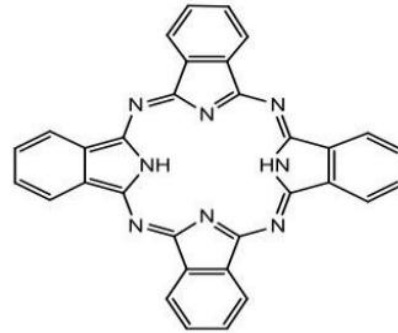
Şekil 2.36. Pc'de merkezi metal atomu (M)-ligand bağı.

Oksidasyon durumu +1 olan metal katyonları merkezi boşluğa da bağlanabilir. +1 oksidasyon durumuna (Li^+ , K^+ , Na^+ vb.) sahip merkezi metal atomu ile makro halkanın dört nitrojen atomu arasındaki bağın, iyonik karakteri ve göreceli zayıflığı ile karakterize edilen yapısı gereği elektrovalent olduğu kabul edilir. Pc ve metal iyonu arasındaki güçlü kovalent ve koordineli kovalent bağ nedeniyle metal katyonları makrosiklik yıkım olmadan uzaklaştırılmaz.

Merkezi nitrojen atomları, Şekil 2.37'deki gibi iki M^+ atomunu bağlayabilir. Ancak; bu durumda, merkezi nitrojen atomları iki iyonu bağlar. Bu katyonların her ikisi de merkezi boşluğa yerleştirilemediğinden, metal iyonları Pc halkasının düzleminden çıkıntı yapar (Linstead ve Lowe, 1934; Robertson, 1936).



Şekil 2.37. Metalli ftalosiyanin.



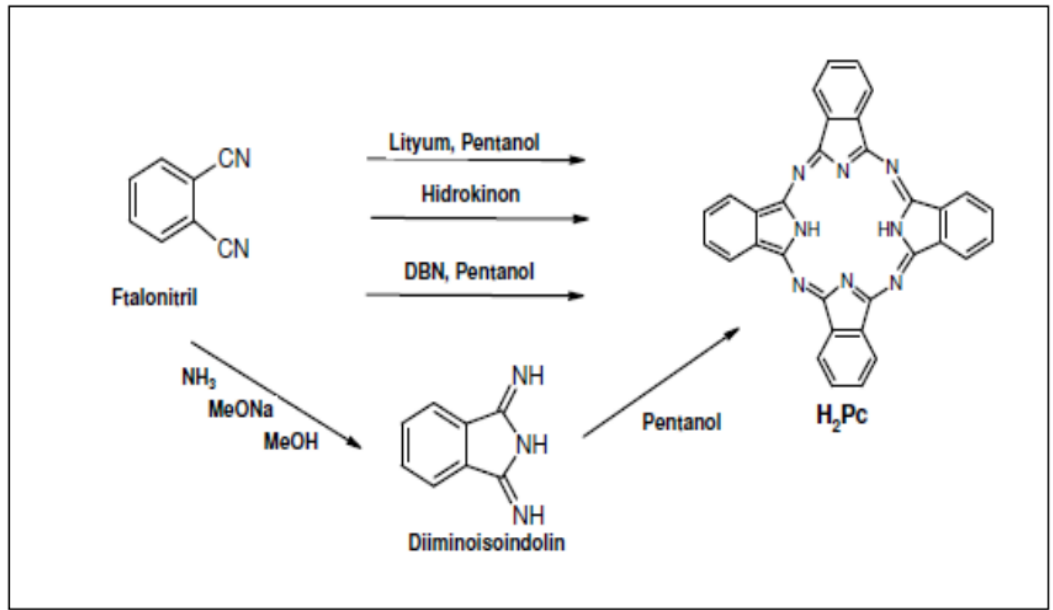
Şekil 2.38. Metalsiz ftalosiyanin.

Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoizoidolin, H_2Pc 'yi oluşturur (Leznoff ve Hall, 1982).

İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile de H₂Pc hazırlanabilir ancak ortamda çok az miktarda metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur (Thompson ve ark, 1993).

1,8- diazabisiklo [4.3.0] non-5-en (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir bazda ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir (Wöhrle ve ark, 1993).

Diğer bir yöntemde, LiPc'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sonucu H₂Pc hazırlanmasıdır (Şekil 2.39.) (McKeown ve ark, 1990).



Şekil 2.39. Metalsiz ftalosiyanın sentez şeması.

Metalsiz ftalosiyanın (H₂Pc) eldesi için; (i) ftalonitrilin (1) pentanol içerisinde lityum metalinin varlığında geri soğutucu yardımı ile kaynatılarak elde edilen Li₂Pc yapısına sulu seyreltik asit muamelesi ile lityum metalinin çıkartılarak H₂Pc eldesi, (ii) ftalonitrilin (1) hidrokinon gibi bir indirgeyici ajan ile muamele ile eldesi, (iii) ftalonitrilin (1) pentanol içerisinde nükleofilik olmayan DBN/DBU gibi bazlar ile ısıtılması, (iv) ftalonitril yapısının (1) kaynayan metanol içerisinde sodyum metoksit ve amonyak varlığında 1,3- diiminoizoindolin yapısına (2) dönüşmesi ve sonrasında (v) yüksek kaynama noktasına sahip bir alkolde geri soğutucu bağlanarak muamelesi sonucunda eldesi sayılabilir (Arslan, 2016).

2.9.1.1. Saflaştırma yöntemleri

İkame edilmiş Pcs'nin saflaştırma yöntemleri dokuz başlık altında belirtilmiştir.

- a) Amino ikameli Pcs için konsantre sülfürik asitte (HCl) çözündürme, ardından soğuk su veya seyreltik bazla çökeltme,
- b) Konsantre hidroklorik sülfat asitte çözme, ardından buzlu suda çökeltme,
- c) Silika, Al_2O_3 selüloz, bio-beads kolon kromatografisi ile saflaştırılabilir. Alümina ve çözücüyü buharlaştırma veya yeniden kristallendirme işlemi,
- d) Vakum yöntemleri kullanılarak silis jel üzerinde kolon kromatografisi yöntemi kullama ve sonrasında çözücüyü buharlaştırma veya yeniden kristallendirme uygulama,
- e) Jel geçirgenlik kromatografisi,
- f) Ayrılan safsızlık unsurlarını gidermek için farklı çözücülerle çözünmeyen süstitüye haldeki Pc'lerin yıkanarak saflaştırılması ile elde edilen tortu,
- g) Çeşitli solventlerle ile çözünmez safsızlıklardan çözünür ikame edilmiş Pcs'nin özütlenmesi ve çözücünün buharlaştırılması veya ekstrakt edilmiş ikame edilmiş Pc'nin yeniden kristalleştirilmesi,
- h) Süblimasyon teknikleri ve
- i) İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve diğer yöntemlerden sıvı kromatografisi (HPLC) tekniği ile saflaştırma (De Diesbach ve Von Der Weid, 1927; Linstead ve Lowe, 1934). Genellikle saflaştırma için alümina veya silikajel'in absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanabilir. Kristallendirme ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir (Sarıışık, 2007).

İkame edilmiş saflaştırma yöntemleriyle ilgili problemler hakkında birkaç yorum gerekmektedir. Yöntem b için zorluk, istenmeyen amino katışıklıklarının verilen yöntemle hem çözündürülebilmesi hem de yeniden çökeltilebilmesidir. Kromatografik yöntemler c ve d, çözünür ikame edilmiş Pcs'nin mükemmel ayrılmasını sağlayabilir ancak dikkat edilmesi tavsiye edilir. Tüm Pcs'ler güçlü agregasyon etkileri sergiledikleri için, TLC üzerindeki bir sütundan veya noktalardan ayrılan ve sözde saf ikame edilmiş bir Pc'yi temsil eden bantların, ikame edilmemiş Pc'yi veya diğer Pcs'leri ve dolayısıyla kolon kromatografisinde saf bir bant veya tek bir noktayı içerebileceği sıklıkla görülür. TLC kendi başına yetersiz bir saflık kriteridir ve buna özellikle kütle spektral ve diğer spektroskopik veriler eşlik etmelidir. Jel geçirgenlik kromatografisi (Yöntem e) molekülleri boyuta göre ayırabilir. Bu yöntemle, genişletilmiş konformasyonlarda bulunan iki çekirdekli Pcs, mononükleer Pcs'den

ayrılabilir, ancak katlanmış konformasyonlarda bulunan iki çekirdekli Pcs'den ayrılamaz. Tam olarak çözünmeyen süstitüe edilmiş Pcs, uygun çözücülerle yıkanarak (yöntem f) çözünabilir kirliliklerinden ayrılabilir ancak bu yöntem diğer çözünmeyen safsızlıkları geride bırakır. Herhangi bir solvent, hatta dimetilformamid, kinolin, dimetil sülfoksit, metanol veya diğer alışılmadık solventler bile Pc'yi bir dereceye kadar çözebiliyorsa, silis jel veya alümina yoluyla hızlı bir filtrasyonun polimerik ve hatta daha fazla çözünmeyen safsızlıkları giderebileceği bulundu. Öte yandan, çözünür, ikame edilmiş Pcs'yi izole etmek için yalnızca solvent ekstraksiyonuna (yöntem g) dayanmak, safsızlıklar içeren Pcs veya Pcs karışımları verebilir (De Diesbach ve Von der Weid, 1927; Linstead ve Lowe, 1934).

Bu nedenle, g yöntemi, c-e arasındaki kromatografik yöntemlerle en iyi şekilde birleştirilir. Preparatif TLC (yöntem i) küçük miktarlarda adetleri ayırmak için kullanılabilir ancak TLC'den elde edilen geri kazanımlar genellikle düşüktür ve yukarıda tartışılan agregasyon fenomeni yine de eksik ayırmalar verebilir.

Süstitüye olmayan metalsiz ve metalli ftalosiyeninler süblimasyon veya derişik sülfürik asit içerisinde çözme ve bunu takiben buzlu suda çöktürme ile saflaştırılabilir. Ftalosiyeninler asit ve ısıya dayanıklıdır. Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir (Atilla, 2002).

Metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında süstitüye halde olmayanların kristallendirme ve kromatografi gibi bazı yöntemlerin uygulanmasında zorluklar yaşanabilir. Bu durum, süstitüye olmayan ftalosiyeninlerin genellikle düşük çözünürlüğe sahip olmasından kaynaklanır. Böyle durumlarda, çözünürlüğü arttırılmış süstitüye ftalosiyeninlere yönelik organik bileşiklerde kullanılan saflaştırma yöntemleri uygulanması faydalı olabilmektedir. Örneğin, süstitüye ftalosiyeninler daha iyi çözünürlüğe sahip olduğundan, çeşitli çözücülerde ekstraksiyon, kromatografi (sütun kromatografisi, ince tabaka kromatografisi, sıvı kromatografisi), filtrasyon veya diğer saflaştırma teknikleri kullanılabilir. Alumina veya silikajel gibi durağan fazların kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği, ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir. Ayrıca kristallendirme ve ekstraksiyon işlemleri de kullanılabilir. Kristallendirme yöntemi, ftalosiyeninlerin çözeltiden yavaş yavaş çökmesiyle saflaştırılmasını sağlar. Çözeltilinin yavaş soğuması veya çözücü buharının yavaş buharlaştırılmasıyla kristal oluşumu teşvik edilebilir. Bu yöntem, ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında etkili olabilir. Ekstraksiyon işlemi, ftalosiyeninlerin bir çözücünden başka bir çözücüye transfer edilmesini sağlayarak

saflaştırmaya yardımcı olabilir. Örneğin, su ve organik çözücülerle yapılan basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri, ftalosiyaninlerin saflaştırılması için kullanılabilir. Süblimasyon yöntemi; sübstitüye ftalosiyaninlerde sübstitüye yapıda olan gruplar arasındaki dipol etkileşiminden dolayı uygun değildir. Bazı sübstitüye ftalosiyaninler asite karşı dayanıksız karakterde oldukları için sülfürik asitle saflaştırma yöntemi burada tercih edilmemektedir. Bunun yerine kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon gibi işlemlerle de su ve organik çözücüler ile safsızlıklar uzaklaştırılabilir (Mikhaleenko ve Luk'yanet, 1936).

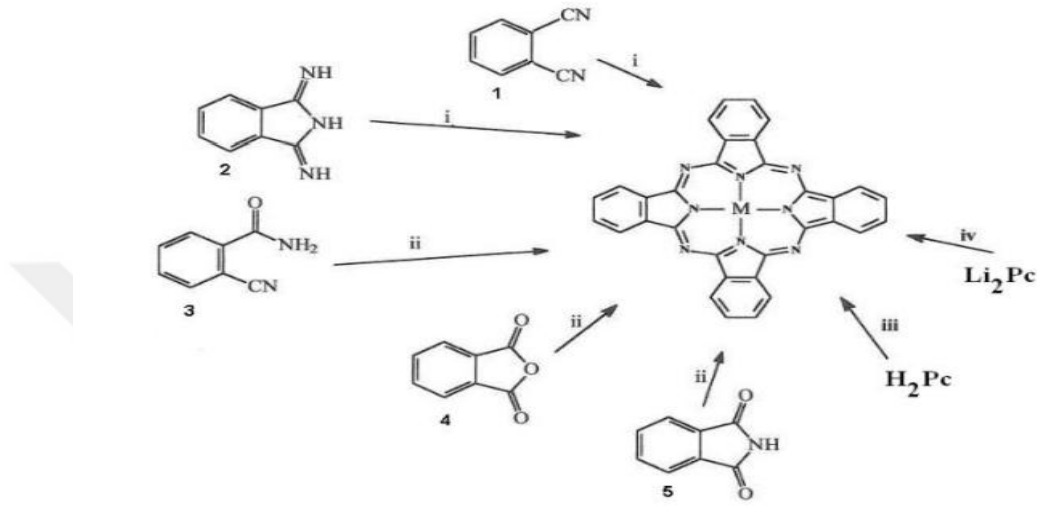
2.9.2. Metalli ftalosiyaninler

Metalli ftalosiyanin, en basit haliyle ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir. Makrosiklik bileşiklerin ortamdaki katyonların reaksiyon verimini önemli boyutta etkilediği bulunmuştur. Bir metal iyonu, uygun ligandların donör atomlarıyla etkileşip, düz zincir yapısında olan ligandların fonksiyonel gruplarını tepkime ortamındaki katyon ile kompleks oluşturarak halka kapamaya uygun bir pozisyona getirebiliyorsa buna “template etki ya da kalıp/ şablon” da denir. Böylelikle polimerleşmenin de önüne kısmen geçilmiş olur (Blinn ve Busch, 1968; Sarıışık, 2007; Thompson ve Busch, 1964).

Metalli ftalosiyaninler metalsiz ftalosiyaninler ile kıyaslandığında reaksiyon sırasında metalin oluşturduğu template etkiden dolayı metalli ftalosiyaninlerin daha kolaylıkla ve yüksek verimde sentezlendiği tespit edilmiştir. Bu etki sayesinde reaktantlar uygun şekilde birbirlerine bağlanırlar (Hanack ve ark, 1991).

Yapılan denemelerde amaç daha yüksek verime ulaşmak, gerekli reaksiyon sıcaklığını düşürmek ve bunların hazırlaması için ulaşılması kolay başlangıç maddelerine yönelmek olmuştur. Metalli ftalosiyaninlerin katalitik reaksiyonlarında kullanılan DBU (1,8- diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en) bazik bir katalizör olup ürün verimini ve tepkime hızını artırmaktadır. Ayrıca ftalosiyaninlerin alkali metal tuzları, alkali metal alkolatlarının veya bazik reaktiflerin katıldığı reaksiyonlar sonucunda elde edilebilir. Bu reaksiyonlarda genellikle lityum (Li) veya sodyum (Na) alkoloidleri gibi bazik katalizörler kullanılır. Süreç sonunda elde edilen alkali metal ftalosiyanin bileşiğine su ya da sülfirik asit ilave edilirse serbest bir baz olan metalsiz ftalosiyanin (PcH_2) oluşur. Çözücü madde kullanılmayan metalsiz ftalosiyanin eldesi için, ftalonitril ve hidrokinon 200 °C sıcaklıklara kadar ısıtılır (Ahsen ve ark, 1988; Terekhov ve ark,

1996). Bu metodlarla merkez atomu farklı (Cu, Zn, Ni, Pt, Lu v.b.) olan ftalosiyanın türevleri sentezlenebilmektedir. Örneğin, silikon ftalosiyanınler, rutenyum ftalosiyanınler ve bor subftalosiyanın gibi bazı metalli ftalosiyanın türevleri özel sentez yöntemleri ve koşullar gerektirebilir. Bu tür bileşiklerin sentezi, genellikle daha karmaşık ve dikkat gerektiren süreçler içerebilir (Kobayashi ve Lever, 1987).



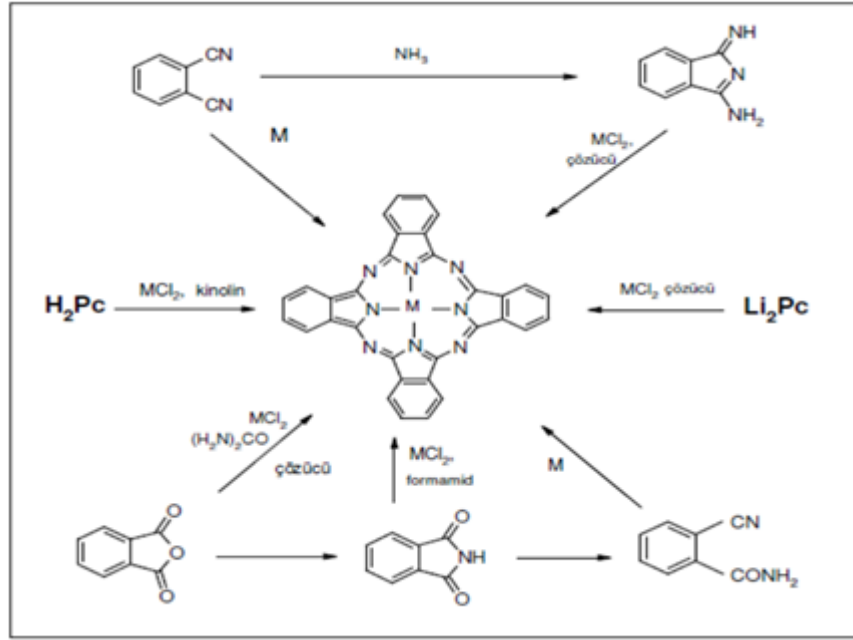
Şekil 2.40. MPc sentezinin örnek yöntemleri.

Şekil 2.40'ta gösterildiği gibi metalli ftalosiyanın (MPc) eldesi için şu yöntemler ve reaktifler kullanılmaktadır:

- I. Ftalonitril (1) veya 1,3-diiminoizindolin (2)in substitüsyonları ile metal tuzlarının (bakır (II) asetat ya da nikel (II) klorür vb.) yüksek kaynama noktasına sahip hidrokinon gibi bir solvent varlığında reaksiyonundan (kalıp etkisi gerçekleşir),
- II. o-siyanobenzamid (3), ftalimid (4) veya ftalik anhidrit (5) yapılarının ve ürünlerinin yüksek kaynama noktasına sahip inert çözücü varlığında molibdat katalizörü etkisiyle üre gibi bir azot kaynağı ve metal tuzları ile reaksiyonu,
- III. H₂Pc yapısının metal tuzu ile 1-kloronaftalin veya kinolin gibi o-dihalojen içeren, yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerle muamelesi,
- IV. H₂Pc veya Li₂Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da MPc oluşturur. Bu yol, H₂Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi, kloronaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılması ile sağlanır.

V. Metallsiz ftalosiyaniinlere metal ilavesi veya metalli ftalosiyaniinlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirmesi ile oluşan yapının (pentanol, DBU (1,8 diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene), aseton veya etanol gibi) uygun çözücülerin içerisinde kaynatma işlemi sıklıkla kullanılan bir yöntemdir (Arslan, 2016; Atilla, 2002).

Bu sentez tekniklerinde reaksiyon birden fazla işlem basamağında gerçekteşmektedir.



şekil 2.41. Metalli ftalosiyaniinlerin sentez şeması.

Günümüzde metalli ftalosiyaniinlerin sentezi ve özellikleri üzerine yapılan çalışmalar, elektriksel iletkenlik ve kaliteli ince film oluşturma yeteneklerinin belirlenmesi açısından önemlidir. Bu özellikler, metalli ftalosiyaniinlerin çeşitli uygulamalarda kullanılmasını sağlar. Metalli ftalosiyaniinlerin yüksek iletkenlik göstermesi, non-lineer optik uygulamaları, Langmuir-Blodgett (LB) filmleri ve elektrokimyasal cihazların yapımı gibi alanlarda avantaj sağlar (Kım ve ark, 2000) Bu bileşiklerin moleküler ve kristal yapılarının değiştirilmesi, farklı özelliklerin ortaya çıkmasını sağlar ve çeşitli uygulamalar için potansiyel sağlar (Hanack ve ark, 1991).

Ftalosiyaniin komplekslerinin görünür bölgede adsorbsiyon özelliği ve çoklu indirgenme/yükseltgenme adımları, elektrokromik davranışa sahip olmalarını sağlar. Bu özellikler, ftalosiyaniin komplekslerinin katı filmleri üzerinde çalışıldığında, filmin iletkenliği ve içindeki elektron ve iyon hareket yollarının uygunluğuna bağlı olarak renk değiştirebilme yeteneklerini ortaya çıkarır. Ancak, anyon/katyon taşıınımı ve yük

ve iyon taşınımı sırasında film yapısının değişebilirliği, elektrokromik malzemenin kinetik kararlılığını etkileyebilir. Bu nedenle, metalli ftalosiyanin bazlı elektrokromik malzemelerin tasarımında, yük taşınımı ve film yapısının dikkatlice optimize edilmesi gerekmektedir (Chang ve Marchon, 1981).

2.9.3. Polimer ftalosiyaninler

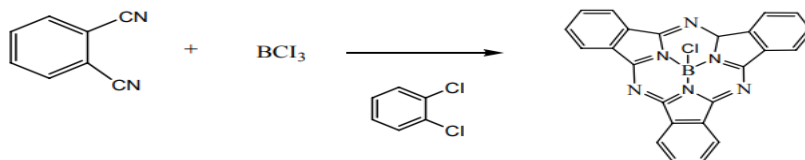
Polimerik ftalosiyaninler, bir ftalosiyanin molekülünün polimer ile birleşmesi veya bir ftalosiyanin molekülünün polimer içerisinde yer almasıyla elde edilir. Bu polimerik ftalosiyaninlerin molekül ağırlığı diğer ftalosiyaninlere göre daha büyüktür. Polisiklopolimerizasyon reaksiyonunda bifonksiyonel tetrakarbonil monomerler, çeşitli nitril ve tetrakarboksilik asit türevleri, metal tuzları ya da metal varlığında farklı yollar kullanılarak sentezlenmektedir. Bu reaksiyonlarla elde edilen polimerik ftalosiyaninler genellikle siyah, kahverengi veya mavi renkte olup kahverengi ve siyah renk genellikle karışımdaki safsızlıklardan kaynaklanır.

Polimerik ftalosiyaninler çoğunlukla termal karalılık gösterir ve 500 °C'ye kadar kullanılabilirler. İnce polimer filmler, 10^{-2} ile 10^{-7} S.cm⁻¹ arasında değişen yarıiletkenlik özellikleri gösterir. Ayrıca, bu ince polimer filmler iyi derecede elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özelliklere sahiptirler (Stillman ve ark, 1989; Wörhle ve ark, 2000).

Polimerik ftalosiyaninler genellikle organik çözücülerde çözünmezler. Ancak konsantre sülfirik asitte kısmen çözünebilirler. Çözünmeyen ve reaksiyona girmeyen monomer türevleri, metal tuzları ve istenmeyen yan ürünlerden oluşan safsızlık maddeleri, soksilet cihazında organik çözücüler veya seyreltik asit çözeltileri kullanılarak saflaştırılırlar. Polisiklopolimerizasyon reaksiyonunda, tetrakarbonitrillerden poliizoindolin ve politriazin gibi yapılardan oluşan yan ürünler oluşabilir. Bu yan ürünler, ftalosiyanin alt birimlerine kovalent bağlarla bağlanarak sabitlenir. Uygun reaksiyon şartlarında, reaktantların stokiometrik oranlarda ve uygun redoks reaksiyonları kullanılarak elde edilen polimerik ftalosiyaninler, dianyonik formun oluşmasını sağlar. Bu şekilde elde edilen saflaştırılmış polimerik ftalosiyaninler, daha homojen ve istenilen özelliklere sahip olabilir (Wörhle ve ark, 2000).

2.9.4. Subftalosiyaninler (SubPc)

Subftalosiyaninler ilk kez Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonuyla sentezlenmiştir. (Şekil 2.42.) Subftalosiyaninler, ftalosiyaninlerin yapısal bir türevidir ve benzer özelliklere sahiptirler (Zyskowski ve Kennedy, 2000).



Şekil 2.42. Ftalonitrillerden subftalosiyanin eldesi.

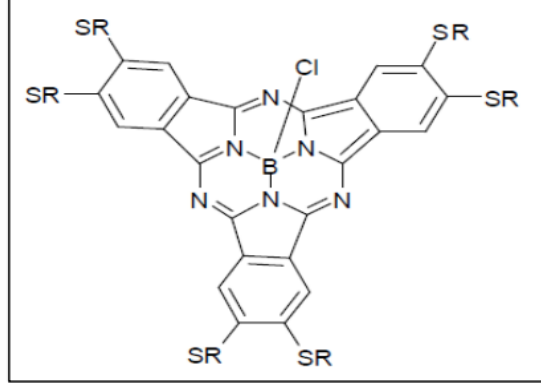
Delokalize olmuş 14- π elektronu içeren konjuge sistemlere sahiptir. Subftalosiyanin moleküllerinin UV-Vis spektrumunda 305 ve 565 nm civarında pikler gözlenir. Bu pikler Soret ve Q bandına benzer absorpsiyon pikleridir. Subftalosiyaninlere ek olarak subnaftaftalosiyaninlerde mevcuttur. Subnaftaftalosiyaninler delokalize olmuş 20 π elektronu içeren konjuge sistemlere sahiptir. Bu tür moleküllerin UV-Vis spektrumunda 276 ve 651 nm’de Soret ile Q bandına benzer pikler gözlenir. Hem subftalosiyaninler hemde subnaftaftalosiyaninler çözücü ortamında ve katı halde parlak renklere sahip olan maddelerdir. Subftalosiyaninlerin kristal yapıları “kâse” şeklinde görünür, bu konformasyonda aksiyel konumda bulunan ligand, kâse şeklindeki yapıda merkezdeki bor atomuna doğru uzanır (Day ve ark, 1975).

Subftalosiyaninler diğer ftalosiyaninler gibi olağanüstü optik ve elektriksel özelliklere sahiptir. Bu moleküller non-lineer optik özelliklere sahip olmaları ve yüksek absorpsiyon katsayıları sayesinde ışıkla çalışan cihazların yapımında kullanılabilirler. Subftalosiyaninlerin elektronik özellikleri, molekülün halka kısmında yer alan elektron verici (donör) ve elektron çekici grupların yer değiştirmesiyle çok az değişim gösterir. Bu nedenle, subftalosiyaninlerin elektronik özellikleri aksiyel pozisyonda bulunan ligandın değiştirilmesiyle çok az değişir (Zyskowski ve Kennedy, 2000).

Subftalosiyaninlere benzo gruplarının eklenmesiyle elde edilen subnaftaftalosiyaninlerin $\lambda_{\max}$ (maksimum absorpsiyon dalga boyu) değerinin 100’den daha büyük olduğu görülür.

Subftalosiyaninler, ftalosiyaninlerin en düşük homolog serisini oluşturan moleküllerdir. Bu moleküller, üç diiminoizindolinin azot atomlarıyla bor atomuna

bağlandığı düzlemsel olmayan kâse şeklindeki aromatik makrosikliklerdir (Rauschnabel ve Hanack, 1995).

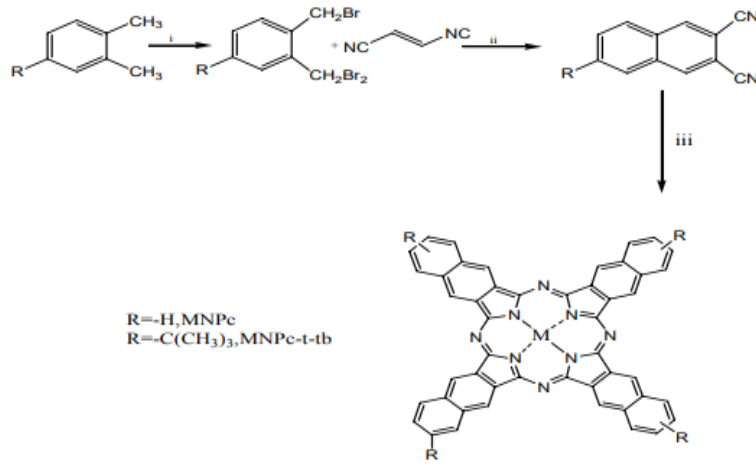


Şekil 2.43. Subftalosiyenin örneği.

2.9.5. Naftaftalosiyeninler (NPc)

Naftaftalosiyeninler, ftalosiyeninlerin diğer bir türevi olup bunlar benzo halkasının her izoindol birimine eklenmesiyle oluşurlar. UV-Vis spektrumunda 740-780 nm aralığında Q bandında şiddetli absorpsiyon pikleri gözlenir. Bu pikler, molekülün π elektronlarına bağlı olarak ortaya çıkar. Subftalosiyeninlerin bu koyu yeşil kristal bileşiklerinin süblimleşme reaksiyonu göstermeme özelliği vardır, yani katı halde doğrudan gaz fazına geçmezler. Bununla birlikte, kaynama noktası yüksek çözücülerde reaksiyona katılarak tekrar kristallendirme yoluyla saflaştırılabilirler. Bu yöntem, safsızlıkları uzaklaştırmak ve kristal yapılarını yeniden elde etmek için kullanılabilir (Ali ve Van Lier, 1999; Günsel, 2008; Hanack ve ark, 1991).

Naftaftalosiyeninlerin sahip oldukları ilave π elektron sistemleri katalitik aktivitelerini, redoks potansiyellerini, elektriksel ve optik iletkenlikleri etkileyebilir. Naftaftalosiyenin sentezi, Lukyanest ve arkadaşları tarafından geliştirilen yöntemle gerçekleştirilebilir. Bu yöntem, naftalonitrilin uygun bir reaksiyonla bor halojenür ile reaksiyona sokulmasıyla naftaftalosiyenin türevlerinin elde edilmesini sağlar. Bu sentez yöntemi, naftaftalosiyeninlerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yaklaşımdır (Şekil 2.44) (Ali ve Van Lier, 1999).



Şekil 2.44. Naftaloftalosiyeninlerin bor halojenürle sentezi (NPc).

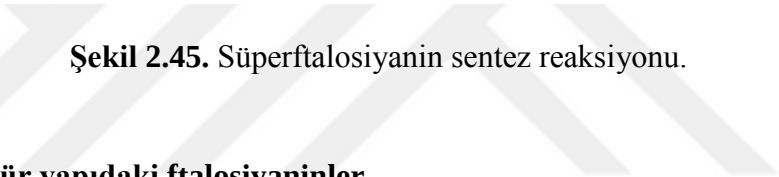
Başlangıç maddeleri ve şartları:

- I. NBromsüksinimid, ışık benzoilperoksit, çözücü olarak karbon tetra klorür ilavesi,
- II. Susuz sodyum iyodür, DMF, 80 °C’de,
- III. Ftalonitrilin siklotetramerizasyon tepkimesi.

2.9.6. Süperftalosiyeninler (SuperPc)

Süperftalosiyenin bileşikleri diğer adıyla pentakis (2-iminoizoindol) kompleksi, kuru DMF’li (o-disiyanobenzen) ortamda süstitüe ftalonitril ile susuz UO_2Cl_2 (uranyum klorür)’nin siklopentamerizasyonu (beş tane siklik alt birim içeren) ile sentezlenebilirler. Reaksiyon verimi çok düşük olan bu yapılar çoğunlukla izomerlerin karışımı halinde bulunurlar (Marks ve Stojakovic, 1978).

Süperftalosiyeninler hückel kuralına uyan $(4n+2)$ özelliğe sahip olan aromatik konjuge makrosiklik bileşiklerdir. Bu tür ftalosiyeninlerde, 22 π elektronu sistemi bulunur ve bu elektronlar halka içinde delokalize olmuştur. Süperftalosiyeninler, benzen halkalarındaki azot atomları ile uranyum iyonunun pentagonal veya hegzagonal bipiramidal geometrileri arasındaki etkileşim sonucu oluşur. UV-Vis spektrumlarında süperftalosiyeninlerde yoğun bir band 914 nm’de, bir omuz piki 810 nm’de ve tekrar yoğun bir absorpsiyon bandı 420 nm’de gözlemlenir. Bu spektrum bantları, diğer ftalosiyenin türlerinde gözlenen Soret ve Q bantlarının analoglarıdır. H-NMR spektrumlarında süperftalosiyeninlerin diğer ftalosiyeninlere göre düzlemsel geometriden sapma gösterdiği tespit edilmiştir. Metalli ftalosiyeninlerin ve porfirin

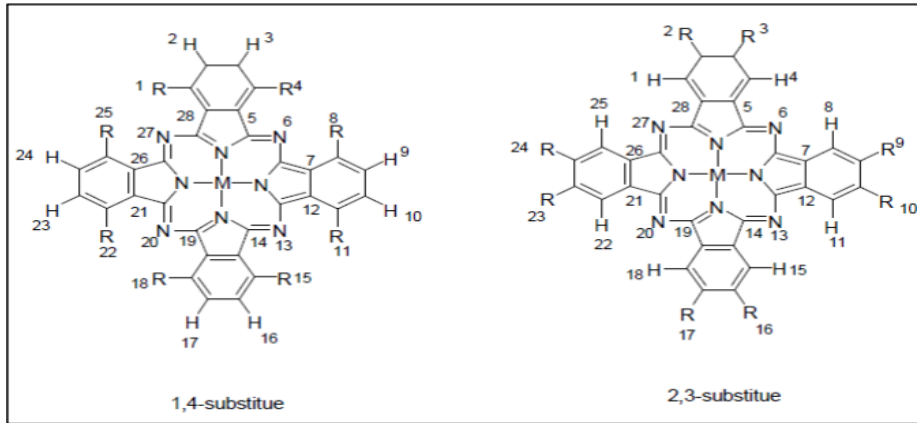


Şekil 2.45. Süperftalosiyanın sentez reaksiyonu.

2.9.7. Çözünür yapıdaki ftalosiyaninler

Ftalosiyanın organik çözücülerde çözünürlüğü, genellikle ftalosiyanın çekirdeği etrafındaki periferik substituentlerin oluşturduğu makro halkanın uzun zincirli olması veya büyük hacimli moleküller içermesiyle ve metalleri ftalosiyaninlerde merkezde yer alan metal atomuna aksiyel ligandların bağlanmasıyla artırılabilir (Kennedy ve ark, 1986).

Yapısal olarak tam olarak incelenmiş olan çözünür ftalosiyanınlar genellikle tetra ve oktasubstitue ftalosiyanınlardır. Yapısal analizler sonucunda, tetrasubstitue ftalosiyanınların çözünürlüğünün, oktasubstitue benzerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumun temel nedeni, tetrasubstitue ftalosiyanınların dört yapısal izomerin karışımından elde edilmesidir (Giuntini ve ark, 2005).



Şekil 2.46. Çözünebilir karakterdeki ftalosiyaninlere örnekler (1,4-süstitüe ftalosiyanin; 2,3- süstitüe ftalosiyanin).

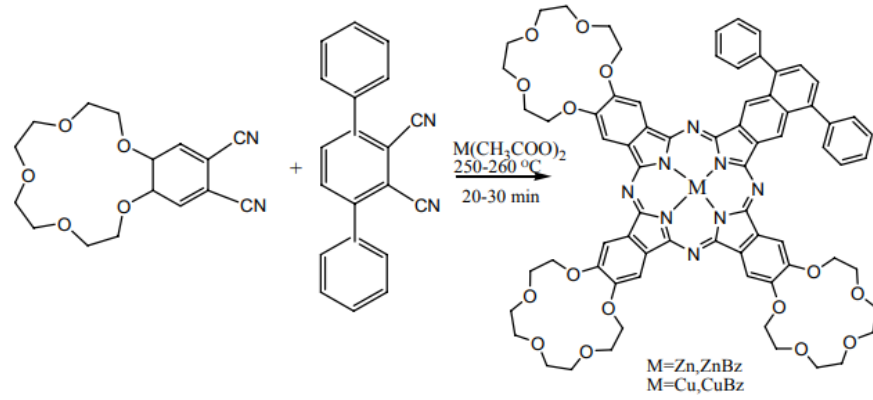
2.9.8. Asimetrik ftalosiyaninler

Asimetrik ftalosiyaninler hem tek bir asimetrik süstitüe ftalonitrilin kullanılmasıyla hemde iki farklı ftalonitrilin kombinasyonuyla sentezlenebilir. Tek bir asimetrik süstitüe edilmiş ftalonitril kullanılarak sentezlenen asimetrik ftalosiyaninlerde, ftalonitril çekirdeği üzerinde 3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5- veya 3,4,6-süstitüent grupları bulunur. Bu süstitüent grupları, ftalosiyanin çekirdeğinde asimetriye neden olur. İki farklı ftalonitrilin reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünler, asimetrik ftalosiyaninlerin farklı yapısal izomerlerini oluşturur (Kobayashi ve ark, 1996; Rauschnabel ve Hanack, 1995). Ayrıca iki farklı izoindolin birimi içeren asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi için dört farklı metod vardır. Bunlar, polimer destek yöntemi (Meller ve Ossko, 1972), subftalosiyaninlerin büyümesi (Kobayashi ve ark, 1990), izoindolin-diimin ve 1,3,3-trikloroizoindolin'in reaksiyonu ve ürünlerin ayrılmasını sonrasında gerçekleşen statik kondenzasyon (Ali ve Van Lier, 1999) işlemleridir.

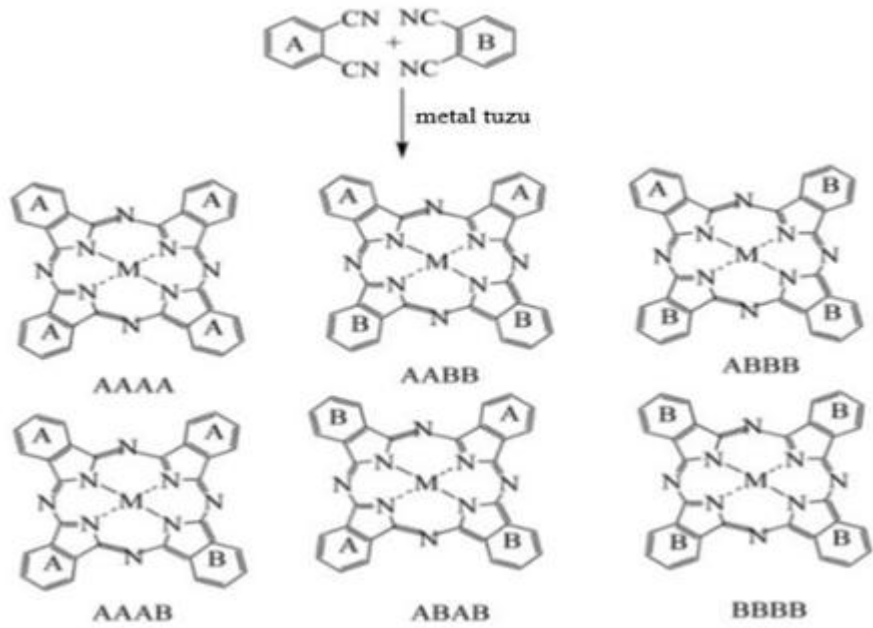
İlk iki yöntemde, periferel gruplardan üç tanesi aynı olup dördüncüsü farklı olan tek bir asimetrik ftalosiyanin ürünü elde edilir. Bu durum, süstitüentlerin yer değiştirmesiyle asimetri oluşturulurken diğer üç süstitüentin aynı kalmasından kaynaklanır. Üçüncü yöntemde ise iki tane özdeş izoindolin birimi kullanılarak sentezlenen asimetrik ftalosiyaninlerde, D_{2h} simetrisine sahip doğrusal bir yapı elde edilir. Bu durum, iki izoindolin biriminin aynı olduğu ve molekülün simetrik bir şekilde düzenlendiği anlamına gelir. (Şekil 2.48.) (Rauschnabel ve Hanack, 1995).

Kobayashi ve arkadaşları tarafından dördüncü yöntem kullanılarak asimetrik monosüstitüe ftalonitrillerin iki farklı izoindolin birimini içeren ftalonitril

kullanılmasıyla tek bir tetrasubstitue ftalosiyenin ürününün dört yapısal izomerik karışımı olan AAAB sentezi yapılmıştır. Bu sentezde iki ekivalent disiyanobenzo-15-taş-5, iki ekivalent 3,6- difenilftalonitril ve 0.5 ekivalent çinko (II) veya bakır (II) asetat kullanılarak asimetrik ftalosiyenin bileşiği sentezlenir. İşlem 250-260 °C sıcaklıkta 20-30 dakika boyunca gerçekleştirilir. Sentez aşamasından sonra, elde edilen ürün birkaç kez farklı çözücü sistemlerinde çözülerek ve bazik alümina kolonundan geçirilerek saflaştırılır. Bu işlemler, istenmeyen yan ürünlerin ve safsızlıkların uzaklaştırılmasını sağlar ve nihai ürünün daha yüksek saflıkta elde edilmesini sağlar (Şekil 2.48) , (Kobayashi ve ark, 1996).



Şekil 2.47. AAAB şeklindeki asimetrik ftalosiyenin sentezi.

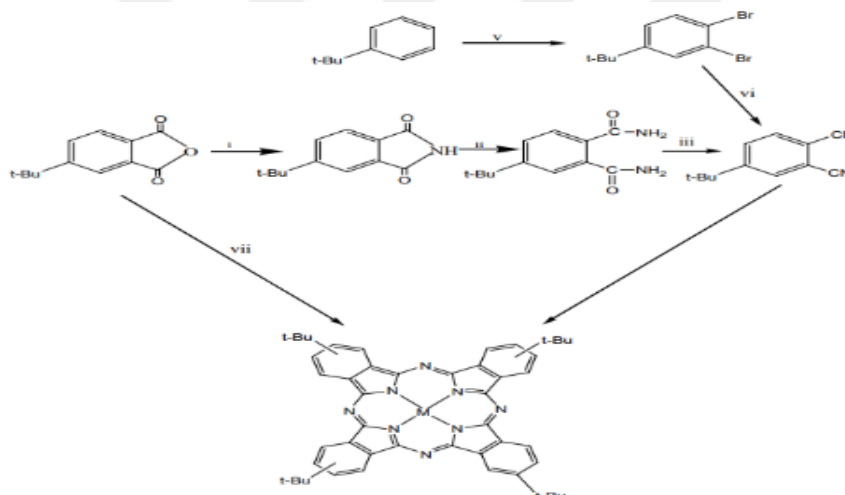


Şekil 2.48. Asimetrik ftalosiyenin izomerlerinin şematik gösterimi (Wang ve ark, 2012).

2.9.9. Tetra süstitüe ftalosiyeninler

En yaygın çalışılan ftalosiyanın türevi olan tetra-tersiyer-bütıl ftalosiyanın (MPc-t-tb) olup bunun nedeni dört hacimli yapıdaki sübstitüentlerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır. Ayrıca tersiyerbütıl grupları ftalosiyanın sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimal elektronik etkiye sahiptir. İlk kez Şekil 2.49’da gösterilen sentez yolu kullanılarak Lukyanets’in grubu tarafından sentezlenmiş (Day ve ark, 1975) ve bu sentezlere ilaveler 1982’de Hanack ve arkadaşları tarafından da yapılmıştır (Marks ve Stojakovic, 1978).

Alternatif bir sentez yöntemi olarak (Şekil 2.49 v ve vi) tersiyer-bütıl-benzenden ftalonitrıl ve ftalonitrılden ftalosıyanın sentezi kullanılabilmektedir. (Kobayashi ve ark, 1996) Ayrıca, 4-tersiyer-bütılftalık anhidritten MPc-t-tb'nin sentezi de mümkündür. Bu sentez yöntemiyle, metaloftalosıyanın (M Pc-t-tb) bileşiğı ve bazı metal türevleri ticari olarak da üretilebilir (Şekil 2.49 vii) (Kennedy ve ark, 1986).



Sekil 2.49. MPc-t-tb'nin sentezi için izlenebilecek adımlar.

- i. Başlangıç maddeleri olan üre ve ısı kullanılarak sentez başlatılır.
- ii. Amonyak eklenerek reaksiyona devam edilir.
- iii. Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidratasyon gerçekleştirilir.
- iv. Ftalonitril tetramerizasyonu gerçekleştirilerek ftalosiyanın öncülü bileşikler elde edilir.
- v. Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama yapılır.
- vi. CuCN (bakır siyanür) ve DMP (dimetil peroksit) kullanılarak kaynatma işlemi gerçekleştirilir.
- vii. Metal tuzu ve üreyle eritme işlemi yapılır.

Bu adımlar sonucunda elde edilen MPC-t-tb, dört yapısal izomerin karışımından oluşur. Bu izomerler, molekülün farklı konformasyonel formlarını temsil eder.

2.10. Piridinler

Piridin, kimyasal formülü C_5H_5N (Yunanca pir = ateş ve idin=aromatik bazlar için kullanılan ifadelerden türetilmiş), benzen halkasındaki bir CH grubunun nitrojen atomuyla yer değiştirmesinden gelen tek bir heteroaromatik halka içeren bazik bir heterosiklik organik bileşiktir. Piridin, tam olarak benzenin sahip olduğu gibi, heterosiklik halka üzerinde delokalize edilmiş altı π elektronlu konjuge bir sisteme sahiptir. Molekül doğası gereği düzlemseldir ve aromatiklik için Hückel kriterlerini takip eder (Henry, 2004; Liu ve ark, 2007).

Piridin bazlı organik doğrusal olmayan optik malzemeler, ucuz kaynaklardan sentezlenme kolaylığı nedeniyle ilgi çekicidir (S. Brahadeeswaran ve ark, 2006).

Piridinler yaşamla ilgili bilimlerde de önemli bir rol oynamaktadır (Altaf ve ark, 2015). Piridin çekirdeği ve alkilasyonu ile elde edilen türevleri, vitaminler, alkaloidler ve koenzimler gibi birçok doğal üründe ve ayrıca son literatürel araştırmalarda olağanüstü antibakteriyel, antifungal ve antiviral özelliklere sahip, benzersiz bir heteroaromatik veya diğer heteroaromatiklerle kaynaşmış olarak çeşitli bileşiklerin yapısında yer alarak birçok ilaçta, böcek (herbisit) ve mantar (fungisit) imhasında kullanılan farmasötik ve tarım kimyasallarında bulunur (Altaf ve ark, 2015; Hamada, 2018; Ling ve ark, 2021; Marinescu ve ark, 2020; Marinescu, 2021; Zalaru ve ark, 2018).

Doğada, altı üyeli aromatik piridin halkasını içeren azotlu bileşikler (piridin, nikotin, kafein vb.) bol miktarda bulunur ve bu piridinlerin, en belirgin ve önemli özelliği heterosikliklerin sınıfından olmalıdır. Pek çok piridin bazlı alkaloid olan doğal ürün, nikotinik asit türevleri olup bu yapılar B3 vitamini ve niasin olarak da bilinir (P. M. Dewick, 2002). Nikotin, nikotinamid (niasin) ve nikotinamid adenin dinükleotit difosfat (NADP) veya piridoksin (B6 vitamini), piridoksal, piridoksamin ve kodkarboksilaz gibi bir piridin çekirdeği içeren türevler biyolojik olarak kilit konumları işgal eder. Genel olarak, makul derecede yapısal karmaşıklık bu tür bileşikler karakterize eder. Bu, oldukça seçici, esnek ve etkili sentez yöntemlerini gerektirir. Piridin kömür katranından çıkarılabilir veya hava varlığında krotonaldehit ve formaldehitin amonyak ile yoğunlaştırılmasıyla yapılabilir (J. A. Joule ve ark, 1998).

π istifleme yetenekleri nedeniyle, bazı piridinler supramoleküler kimyada kullanılır. Piridin halka sistemi, özellikle 2,4,6-triarilpiridin, tıbbi kimyadaki benzersiz konumu nedeniyle farmakolojik ve biyolojik olarak aktif materyallerin sentezinde büyük ilgi görmektedir (Balasubramanian ve Keay, 1996). Örnek olarak bu yapılar anestetik, antimalaryal, antioksidan, antikonvülsan, antiepileptik, fungisidal antibakteriyel ve antiparazitik özellikler gibi farklı aktiviteler göstermektedir (Kim ve ark, 2004). Bu nedenle piridin türevlerinin hazırlanması geçmişte ve son yıllarda büyük ilgi görmektedir.

Piridinlerin işlevselleştirilmesi bazen antidepresan (Adachi ve ark, 1988), antikanser (Soylem ve ark, 2016), antimikrobiyal (Soylem ve ark, 2017), kardiyotonik (Shi ve ark, 2005), anti-enflamatuar (Madhusudana ve ark, 2012), antiviral (Pinheiro ve ark, 2008), antikonvülsan (Farag ve ark, 2012), antidiyabetik (Bahekar ve ark, 2007) ve insektisit (Nagashree ve ark, 2013) gibi ana bileşiklere biyolojik aktiviteler verir. Sülfonamid içeren bileşikler, insülin salan (Navia, 2000), antimikrobiyal (Maren, 1960) antitümör (Gadad ve ark, 2000), anti-enflamatuar (Kim ve ark, 2010), antimalarial (Iqbal ve ark, 2014) ve diğerleri gibi çeşitli biyolojik aktivitelere sahip ilaçların geliştirilmesinde yararlı özellikler göstermektedir (Bharatham ve ark, 2007; Seo ve ark, 2010).

Piridinlerin mükemmel termal kararlılıkları, monomerik yapı taşları olarak ince filmlerde ve organometalik polimerlerde kullanımlarına yönelik ilgiyi artırmıştır. Çoklu sübstitüe edilmiş piridin türevleri, elektron taşıma molekülleri olarak yaygın olarak kullanılır. Moleküler yarı iletken malzemeler için bildirilen en yüksek enerjide olanlar arasında bulunan 6.87 eV'ye kadar elektron enjeksiyonuna ve HOMO değerlerine izin vermek için uygun LUMO değerlerine ($>3.5\text{eV}$) sahip iyi delik engelleyen özelliklere sahiptirler (Su ve ark, 2008a; Su ve ark, 2008b). Derin mavi OLED'lerde elektron taşıma malzemeleri olarak kullanılırlar (Pond ve ark, 2002). Piridin türevleri iyi elektron afinitesine sahiptir ve elektron alıcı türleri önemlidir (Dailey ve ark, 1998; Pond ve ark, 2002). Çoklu piridinler antitümör (Thapa ve ark, 2012), sitoprotektif (Girgis ve ark, 2006), anksiyolitik (Chang ve ark, 2005) ve antiviral aktiviteler (Spanka ve ark, 2010) gibi dikkate değer farmakolojik aktivitelere sahiptir.

Piridin türevleri yasal olarak geniş bir biyolojik aktivite (Altaf ve ark, 2015) alanını ve fotofiziksel özellikleri kapsar. Arasında çok sayıda piridin türevi, özellikle 2,4,6-triaril piridin türevleri, antikanser ilaçları olarak yaygın şekilde uygulanmaktadır (Thapa ve

ark, 2012) Piridin'in bazı eşlenik polimerleri, elektro-optik ve fotofiziksel özellikler sergiler (Jana ve Ghorai, 2012; Jiang ve ark, 2008; Liaw ve ark, 2009; Wang ve ark, 2014). 2,4,6-triaril piridinlerin istenen sentezi, asetofenon oksim ve aldehytler (Mahernia ve ark, 2014) ile ketonlar ve benzilaminlerin (Huang ve ark, 2013) α , β -doymamış karbonil bileşikleri ile iyot katalizli sentezi (Zhu ve ark, 2015) ve metil aril ketonların temiz koşullar altında aminler ile reaksiyonu (Xu ve ark, 2017) sonrası Cu-katalizli reaksiyonlarıyla elde edilir. Bununla birlikte, aldehit, ketonlar ve amonyum asetat kullanımı ile sentez, istenen dönüşüm için en çok kullanılan reaksiyondur.

2,4,6-triaril piridin türevlerinin sentezi için çok çeşitli katalizörler ve sentetik yöntemler araştırılmıştır (Alinezhad ve ark, 2015; Boroujeni ve ark, 2016; Han ve ark, 2017; He ve Feng, 2010; Li ve ark, 2012; Xu ve ark, 2017; Wang ve ark, 2015; Zarnegar ve Safari, 2015; Zolfigol ve ark, 2017). Farklı katalizörler, yani silika sülfürik asit (SSA) (Montazeri ve ark, 2012), siyanür klorür (Maleki ve ark, 2010), trikloro siyanürik asit, NBS (Maleki ve ark, 2011), moleküler iyot (Ren, 2009) nanokristal $MgAl_2O_4$ (Safari ve ark, 2013) L-prolin (Mukhopadhyay ve ark, 2010) vb. sentez için taranmıştır. Kullanılan katalizörleri içeren reaksiyonların çoğu, ürün verimleri açısından iyi aktivite sergiler. Bununla birlikte, yüksek maliyet, ticari bulunabilirlik, yüksek sıcaklık ve daha uzun reaksiyon süresi, ticari ölçekte çalışırken uygulanabilirliklerini kısıtlamaktadır.

Piridin sentezi üzerine literatürler çok yönlü metodolojilerin oluşturduğu zengin bir geçmişe sahip olsa da (Kim ve ark, 2004) yeni yaklaşımlar, çağdaş sentez stratejileri geliştirilmesinde değerli olmaya devam etmektedir. Tarihsel olarak, birçok piridin sentezi, amin ve karbonil bileşiklerinin yoğunlaşmasına dayanmakta olup termal veya metal katalizli siklokatalizma reaksiyonları etrafında tasarlanır. Çapraz eşleşme kimyası ayrıca aktifleştirilmiş heterosikllere sübstütüentlerin eklenmesine izin verir. Amonyak (NH_3), 1,5-dikarbonillerle [5+1] yoğunlaştırma dahil olmak üzere sayısız olayda nitrojen kaynağı olarak alan teşkil etmiştir (Kelly ve Lebedev, 2002). Son sentetik stratejilerde son yıllarda geliştirilen birçok geçiş metali katalizöründen de yararlanır (Chinchilla ve ark, 2004).

İlk piridin bazı, 1846'da Anderson tarafından izole edildi. Uzun bir aradan sonra yapısı 1869'da Wilhelm Körner ve 1871'de James Dewar tarafından birbirlerinden bağımsız olarak belirlendi. Piridinin yapısının kinolin ve naftalene benzer olabileceği öne sürüldü. Piridin'in benzenden türetildiği ve yapısının CH grubunun bir nitrojen atomu

ile yer değiştirmesiyle elde edilebileceği sonucuna varıldı (Henry, 2004; Sidhaye ve ark, 2011).

William Ramsay (1877) piridini ilk kez, asetilenin hidrojen siyanür ile kızgın demir borulu bir fırında tepkimeye girmesiyle sentezledi, bu sentezlenen piridin halkası ilk heteroaromatik bileşiktir (Altaf ve ark, 2015) Arthur Hantzsch daha sonra (1881) piridin bileşiklerini, bir β ketoester, bir aldehit ve amonyaktan başlayarak kendi adını taşıyan sentezle çok bileşenli bir reaksiyon yoluyla sentezledi (Hantzsch, 1881; Marinescu, 2021). Piridinin önemli bir rolü, koordinasyon kompleksleri için organik bir çözücü veya ligand olarak kullanılmasıdır (Andreev ve ark, 2018; Gero ve Markham, 1951; Kazachenko ve ark, 2022; McCullough ve ark, 1957; Walczak ve ark, 2020).

Piridin türevleri kiral ligandların (Durola ve ark, 2006; Kozhevnikov ve ark, 2003; Sweetman ve ark, 2005) ve önemli foto- veya elektrokimyasal özelliklere sahip yeni malzemelerin hazırlanmasında kimyanın birçok alanında önemli uygulamalara etken özelliktedir (Havas ve ark, 2009; Kaes ve ark, 2000; Tang ve ark, 2009; Yan ve ark, 2007).

Mevcut araştırmalar, orta veya şiddetli pnömoni vakaları olan hastaları tedavi etmek için yeni antimikrobiyal ve antiviral ajanlar gerektiren SARS-CoV-2 pandemisinin (COVID-19) beklenmedik şekilde evrimi tarafından teşvik edilmiştir (Kazachenko ve ark, 2022).

Piridin, 1930'da dermatit ve demansın tedavisinde niasinin önemi ile ilginç bir hedef haline geldi (Henry, 2004).

Piridinler fonksiyonel materyallerde bulunan önemli bir azaheterosiklik sınıfındadır. Diploclidine (Jayasinghe ve ark, 2003) ve nakinadine A (Kubota ve ark, 2007) günümüze yakın zamanda izole edilmiş ve piridin çekirdeğini içeren çeşitli yapıya sahip doğal ürünlerin iki örneğidir. Piridin türevi farmasötik ilaçlar, insan immün yetmezlik virüsü (HIV) ve kronik miyeloid lösemi için de reçete edilir. Piridin türevlerine polivinil piridin (PVP) gibi polimerlerde dahil edilir (Raje ve ark, 2006).

2.10.1. Piridin Türevlerinin Karakterizasyonu

UV-Görünür Spektroskopisi; Piridin türevleri, ana piridin halkasına bağlı kromoforlar olarak da bilinen çeşitli sübstitüentlerin varlığı nedeniyle 362-460 nm bölgesinde farklı karakteristik bantlar verir. Doğada elektron verici olan bu kromosferlerin varlığı 391-460 nm aralığında absorpsiyon gösterir. Eğer kromoforlar elektron alıcı ise bu durumda gözlenen absorpsiyon 362-415 nm aralığındadır. Elektron verici kromoforların varlığı, kayma (kırmızı) piki verir ancak akseptör kromoforları (mavi) kaymadan sorumludur (Jachak ve ark, 2010; Toche ve ark, 2009).

FT-IR Spektroskopisi; FT-IR, sıvı halde olduğu kadar katı halde de kimyasal bileşikleri karakterize etmek için kullanılan çok önemli karakterizasyon tekniğidir. Bu teknik, kimyasal bileşiklerin diğer yönleri hakkında yararlı bilgiler sağlar. Piridin molekülü çeşitli işlevsellikler içerdiğinden, IR spektrumu içinde bulunan gruplara karşılık gelen karakteristik tepe noktaları verir, ($\nu_{C=N}$ 1570-1654 cm^{-1} , $\nu_{C=C}$ 1593-1597 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1681- 1700 cm^{-1}) (Drabina ve ark, 2010; El-Essawy ve ark, 2010; Nigade ve ark, 2010).

NMR Spektroskopisi; Piridinin altı üyeli heterosiklik aromatik halkası üzerindeki belirli bir grubun ikamesi, halkanın tüm proton ve karbon atomlarının kimyasal kayma değerinde değişikliklere neden olur. Piridin molekülünde bulunan belirli bir $1H$ 'ye karşılık gelen sinyaller 6,5-9,2 ppm aralığında görünür (Altaf ve ark, 2011; Drabina ve ark, 2010; Nagababu ve ark, 2008; Uenishi ve ark, 2004) piridin halkasında 3 konumundaki aromatik grup gibi elektron veren grup, ^1H NMR (8.05-9.00) 3. pozisyondaki piridin ve diğer aromatik grup arasında karbonil grubu bulunduğunda, piridin protonu (7.56-9.00) görünür, 2. pozisyondaki proton, piridin halkasının diğer protonları arasında en fazla kalkandan arındırılmıştır.

Piridin karbonlarının ^{13}C -NMR sinyalleri 121-165 ppm aralığında görünmektedir (Kumar ve Rani, 2011).

XRD TEK KRİSTAL ANALİZİ; Tek kristal analizi, C-N arasındaki mesafenin 1,337-1,342 Å aralığında olduğunu göstermektedir (Al-Salahi ve ark, 2010; Altaf ve ark, 2011; Long ve ark, 2009; Yang ve ark, 2011).



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

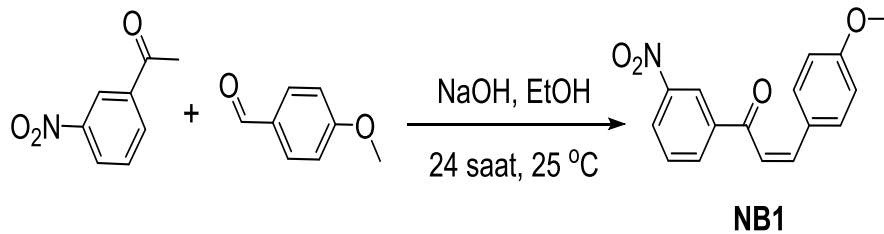
Kimyasal maddelerin tartım işlemlerinde KERN marka hassas terazi kullanıldı. Isıtma ve karıştırma işlemleri için Heidolph marka magnetik karıştırıcılı ısıtıcılar, çözücülerin uzaklaştırılması işlemlerinde IKA marka döner buharlaştırıcı kullanıldı.

Sentezlenen ara ürünler ve nihai ürünlerin erime noktaları Schorpp MPM-H1 marka erime noktası tayin cihazı ile belirlendi. ^1H NMR ve ^{13}C NMR analizleri için VARIAN Infinity Plus model 300 MHz NMR cihazı kullanıldı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum Two cihazı ile, UV-Vis spektrumları ise Shimadzu UV 2600 ile kaydedildi. Ara ürünlerin LC-MS analizleri Shimadzu LCMS 9030 cihazı ile, nihai ürünlerin MALDI-TOF analizleri ise Shimadzu AXIMA Performance cihazı ile alındı. Dönüşümlü voltamogram ölçümleri için potentiostat/galvanostat (PARSTAT 2273, Princeton Applied Research) kullanıldı.

Ürünlerin sentez, saflaştırma ve analiz süreçlerinde kullanılan çözücüler ve kimyasal maddelerin temini Sigma-Aldrich firmasından yapıldı. Kullanılan çözücüler literatürlerde belirtilen yöntemler kullanılarak tekrardan saflaştırıldı.

3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. 3-(4-metoksifenil)-1-(3-nitrofenil)prop-2-en-1-on (NB1) bileşiğinin sentezi

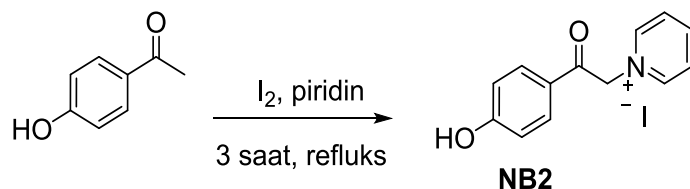


Şekil 3.1. 3-(4-metoksifenil)-1-(3-nitrofenil)prop-2-en-1-on (NB1) bileşiğinin sentezi.

100 mL'lik bir reaksiyon balonuna alınan 3-nitroasetofenon (1,65 g, 10 mmol) ve 4-metoksibenzaldehyt (1,36 g, 10 mmol), % 10'luk sodyum hidroksit (1 mL) 50 mL mutlak etanol 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra

Çöken katı süzöldü ve bol su ile yıkandı. Ham ürün etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı.

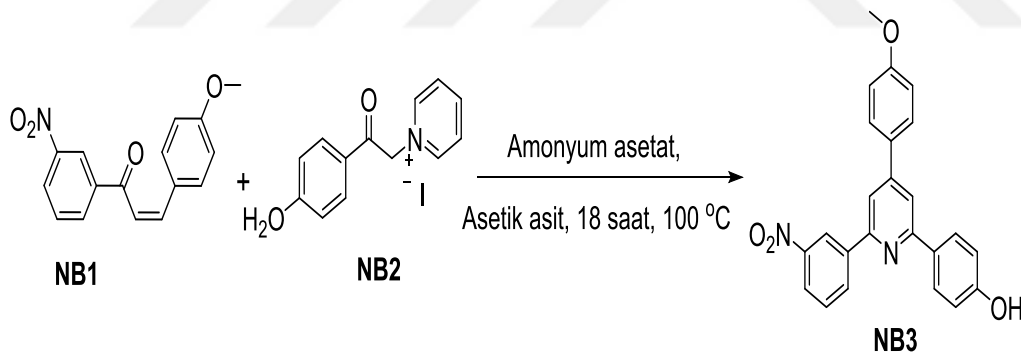
3.2.2. 1-(2-(4-hidroksifenil)-2-oksoetil)piridin-1-ium iyodit (NB2) bileşğinin sentezi



Şekil 3.2. 1-(2-(4-hidroksifenil)-2-oksoetil)piridin-1-ium iyodit (NB2) bileşğinin sentezi.

4-hidroksiasetofenon (1,36 g, 10 mmol), iyot (1,52 g, 1.2 ek., 12 mmol) ve 10 mL piridinden ibaret karışım 3 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Çöken katı süzölerek soğuk piridin ile yıkanarak istenen ürün kantitatif olarak elde edildi.

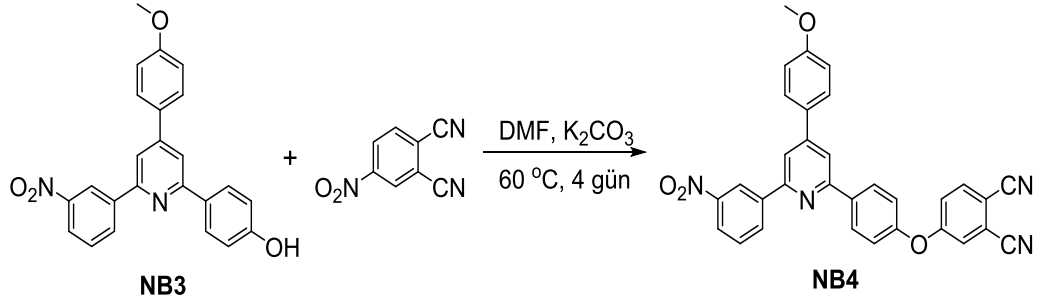
3.2.3. 4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2-il)fenol (NB3) bileşğinin sentezi



Şekil 3.3 4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2-il)fenol (NB3) bileşğinin sentezi.

3-(4-metoksifenil)-1-(3-nitrofenil)prop-2-en-1-on (NB1) (0,85 g, 3 mmol), 1-(2-(4-hidroksifenil)-2-oksoetil)piridin-1-ium iodide (NB2) (1,03 g, 3 mmol), anhidröz amonyum asetat (2,31 g, 30,00 mmol), ve 3 mL glasiyel asetik asitten ibaret karışım 100 °C’de 18 saat ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım üzerine etil asetat-su ile ekstraksiyon işlemi uygulandı. Organik kısım susuz sodyum sülfat ile kurutuldu. Ham ürün etil asetat-hekzan ile kolondan saflaştırılarak istenen ürün elde edildi.

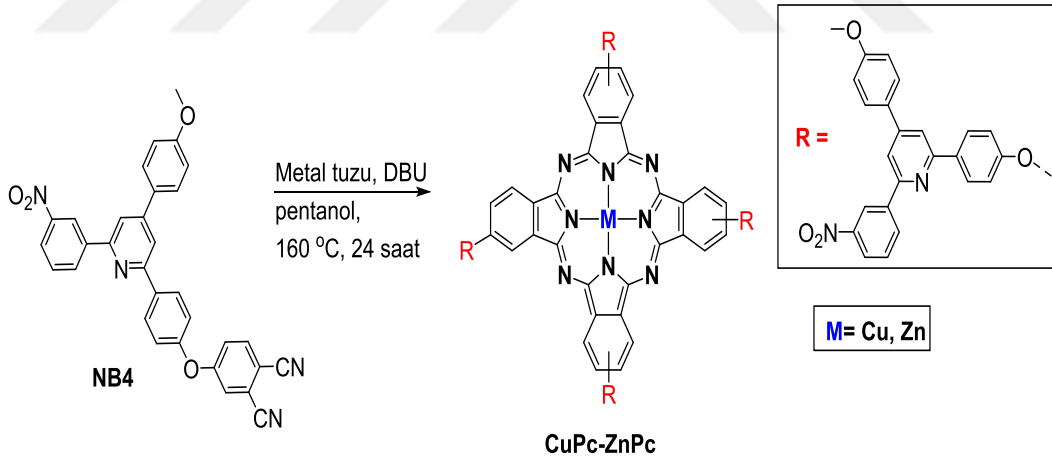
3.2.4. 4-(4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2-il)fenoksi)ftalonitril (NB4) bileşiminin sentezi



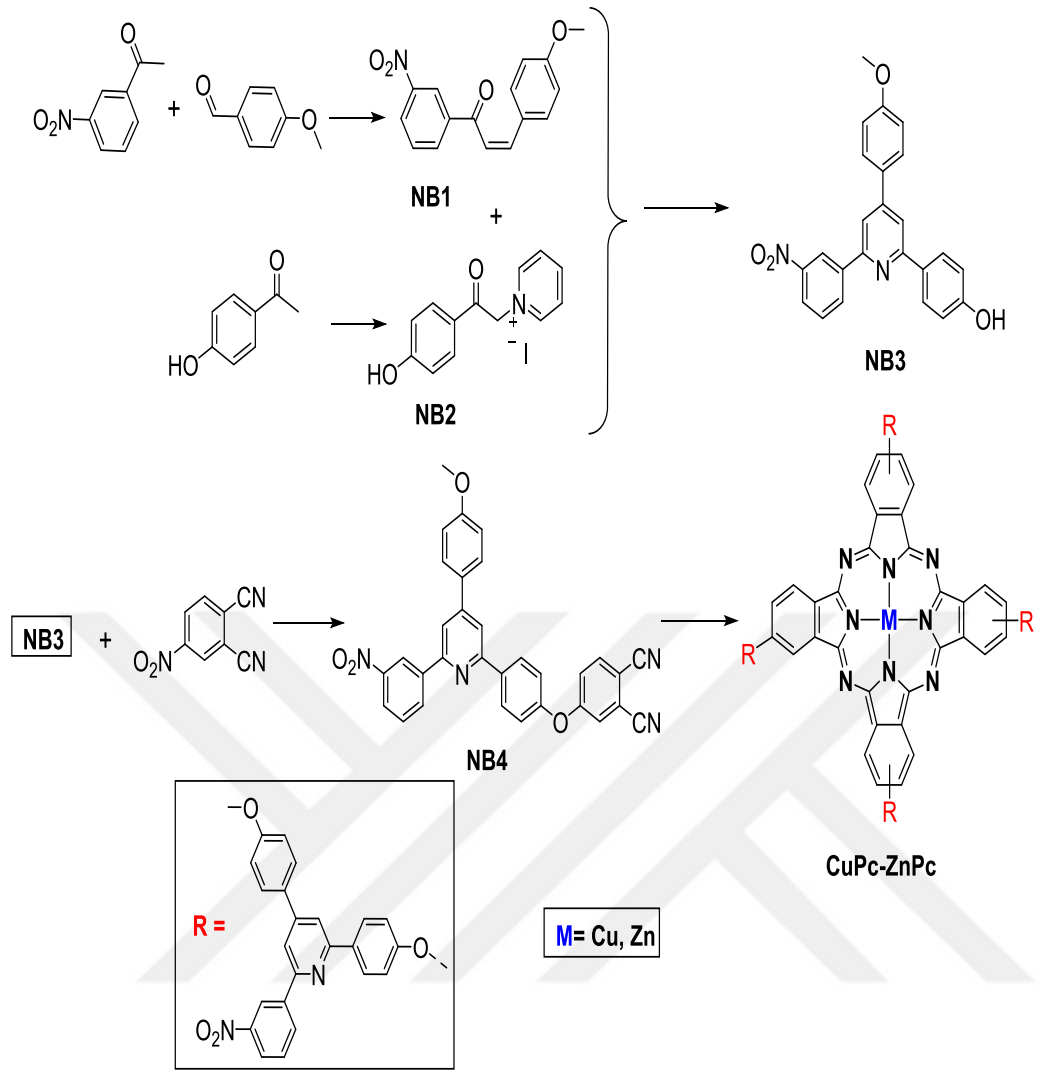
Şekil 3.4 4-(4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2 il)fenoksi)ftalonitril (NB4) bileşiminin sentezi.

100 mL'lik bir reaksiyon balonundaki 4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2-il)fenol (NB3) (3,98 g, 10 mmol), 4-nitroftalonitril (1,731 g, 10 mmol), kuru K₂CO₃ (4,146 g, 30 mmol) ve DMF'den (20 mL) oluşan karışım 60°C'de azot atmosferi altında 4 gün boyunca karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım su içerisine dökülerek karıştırıldı. Çöken katı süzülerek bol su ile yıkandı. Ham ürün hekzan:etil asetat (5:1) karışımından kolondan saflaştırıldı.

3.2.5. Ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi (CuPc ve ZnPc)



Vıdalı kapaklı bir tüp içerisindeki 4-(4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2-il)fenoksi)ftalonitril (NB4) (0,42 g, 1 mmol), 0,5 mmol ilgili metal tuzu (67 mg CuCl₂ veya 68 mg ZnCl₂), 1,8-diazabisiklo [5.4.0]undec-7-en (DBU) (4 damla), 1-pentanolden (3 mL) ibaret karışım azot atmosferinde 24 saat süreyle refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ürün hekzan ile çöktürüldü. Ham ürün kolondan saflaştırıldı.



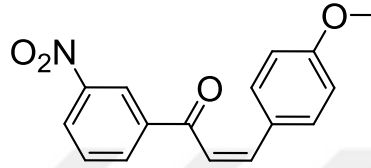
Şekil 3.5. Sentezlenen bileşiklerin toplu gösterimi.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapısal Karakterizasyonu

4.1.1. Ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu

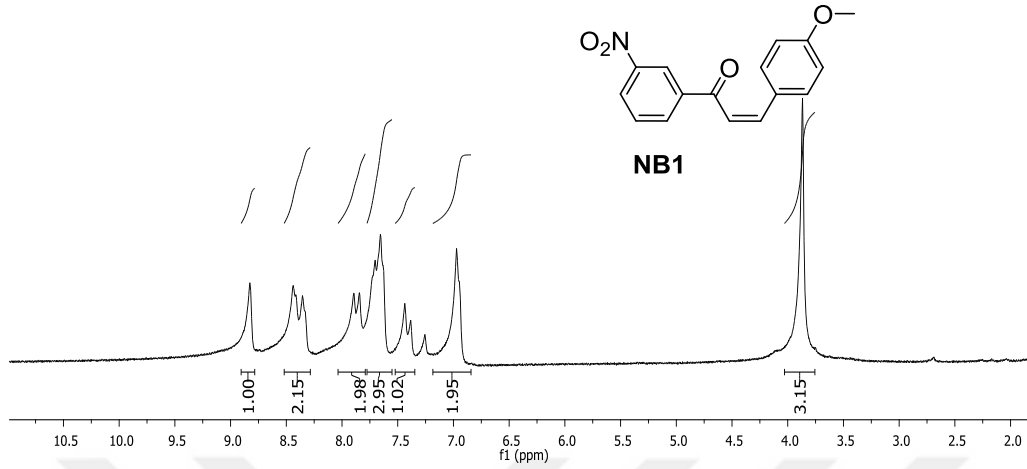
3-(4-metoksifenil)-1-(3-nitrofenil)prop-2-en-1-on (NB1)



NB1

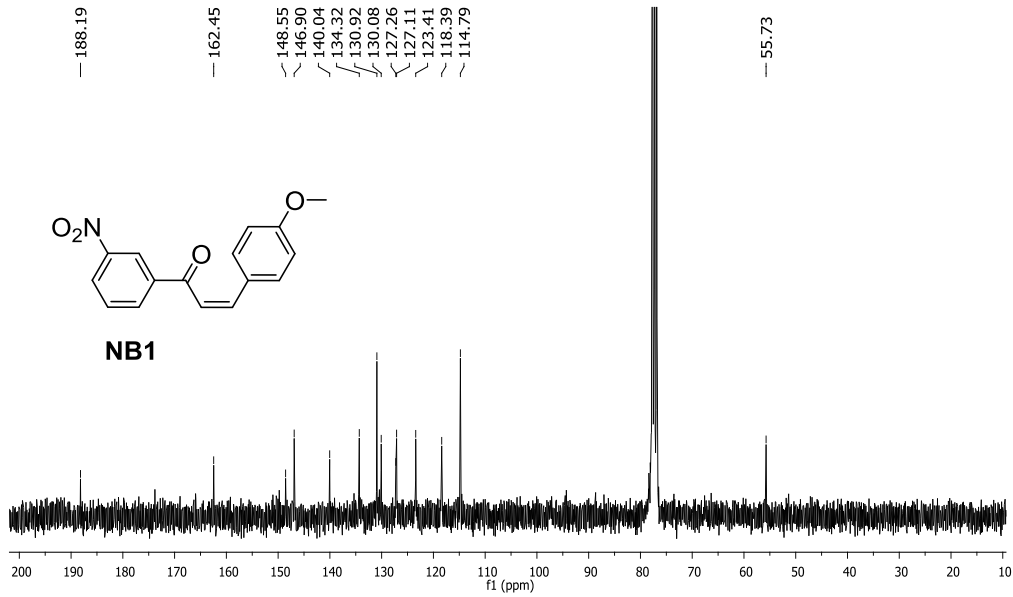
3.2.1. de verilen yönteme göre 3-(4-metoksifenil)-1-(3-nitrofenil)prop-2-en-1-on (NB1) bileşiği sentezlendi. Sarı katı (2,29 g %81). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.83 (s, 1H), 8.40 (d, $J = 24.9$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 15.0$ Hz, 1H), 7.77–7.59 (m, 3H), 7.41 (d, $J = 16.1$ Hz, 1H), 6.97 (s, 2H), 3.87 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 188.19, 162.45, 148.55, 146.90, 140.04, 134.32, 130.92, 130.08, 127.26, 127.11, 123.41, 118.39, 114.79, 55.73.

NB1 bileşiğinin CDCl_3 ile alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1.); 8.83 ppm'deki bir protonluk singlet, 8.40 ve 7.87 ppm'deki iki adet dublet sinyal, 7.77-7.59 ppm arasındaki üç protonluk multipler sinyal, 7.41 ppm'deki bir protonluk dublet sinyal ve 6.97 ppm'deki iki protonluk singlet sinyal aromatik hidrojenlere ve çift bağ hidrojenlerine aittir. 3.87 ppm'deki üç protonluk singlet sinyal metoksi grubunun varlığını göstermektedir.



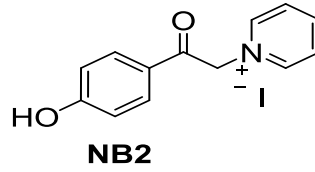
Şekil 4.1. NB1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3).

NB1 bileşiğinin CDCl_3 ile alınan ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 4.2.); 188.19 ppm'de keton grubuna ait karbonil karbonunun sinyali gözlenmektedir. 162.45, 148.55, 146.90, 140.04, 134.32, 130.92, 130.08, 127.26, 127.11, 123.41, 118.39 ve 114.79 ppm'deki toplam oniki sinyal aromatik karbonlara ve çift bağ karbonlarına aittir. 55.73 ppm'deki sinyal metoksi grubunun karbonunun varlığını göstermektedir. Spektrumlardan elde edilen veriler, önerilen molekül yapısı ile uyumludur.



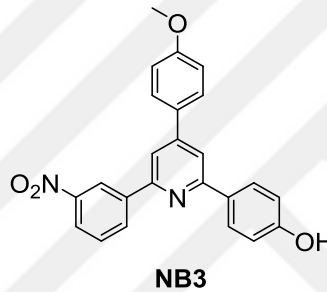
Şekil 4.2. NB1 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3).

4.1.2. 1-(2-(4-hidroksifenil)-2-oksoetil)piridin-1-ium iyodit (NB2)



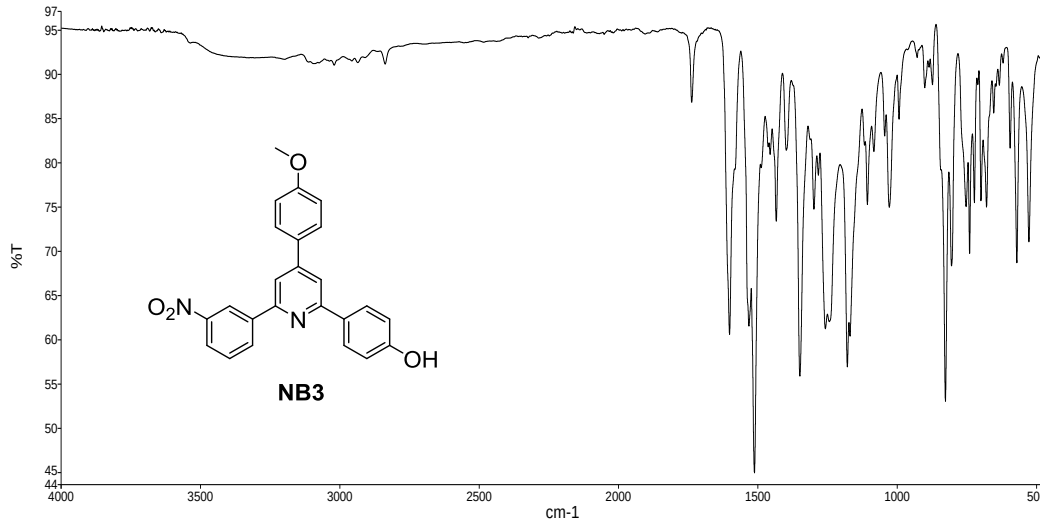
3.2.2. de verilen yönteme göre 1-(2-(4-hidroksifenil)-2-oksoetil)piridin-1-ium iyodit (NB2) bileşiği sentezlendi. Kahverengimsi katı (% 100). Bileşik kantitatif olarak elde edildiğinden herhangi bir analiz yapılmadan ileri reaksiyonlara devam edildi.

4.1.3. 4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2-il)fenol (NB3)



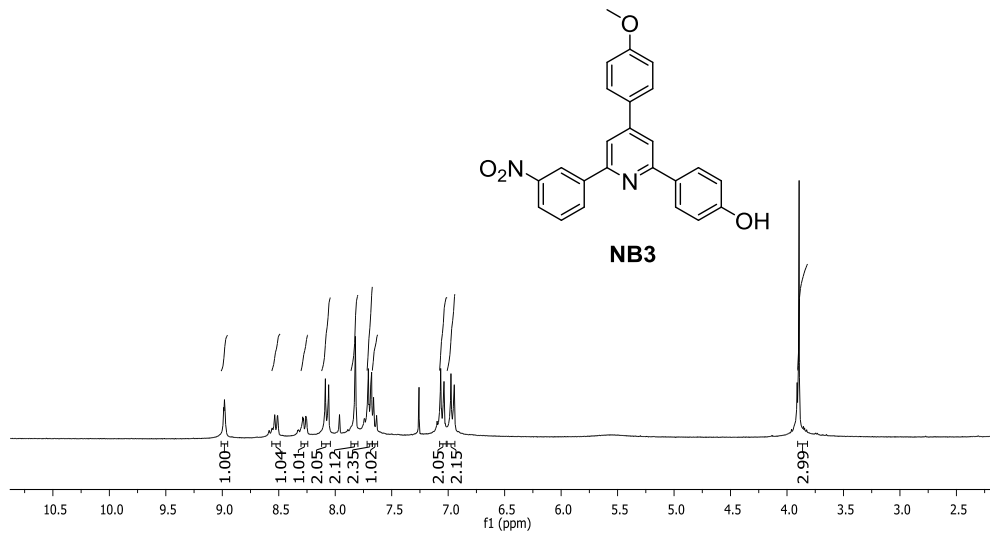
3.2.3. te verilen yönteme göre 4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2-il)fenol (NB3) bileşiği sentezlendi. Bej katı (0,66 g, % 55). FT-IR (cm⁻¹): 3500-3200, 3020, 2938, 1602, 1533, 1511, 1430, 1349, 1178. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.98 (s, 1H), 8.52 (dd, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 1H), 8.29–8.25 (m, 1H), 8.07 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.82 (s, 2H), 7.73–7.67 (m, 2H), 7.65 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.05 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.96 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 3.89 (s, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 161.18, 160.85, 157.66, 157.25, 154.76, 150.27, 148.92, 141.62, 133.21, 131.93, 130.06, 129.81, 128.85, 128.64, 128.54, 122.11, 115.93, 114.99, 114.82, 55.73. LC-MS; *m/z*: C₁₃H₁₅N₄O₄⁺ [M+H]⁺ için hesaplanan 399,13448; bulunan: 399,13353.

NB3 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (şekil 4.3.) görülen bant sinyalleri sırasıyla şöyledir; 3500-3200 (OH gerilmesi), 3020 cm⁻¹ (aromatik C-H gerilmesi), 2938 cm⁻¹ (alifatik C-H gerilmesi), 1602 (C=N gerilmesi), 1533 cm⁻¹ (aromatik C=C gerilmesi), 1511 ve 1349 (N-O gerilmesi), 1430 cm⁻¹ (alifatik C-H eğilmesi), 1178 cm⁻¹ (C-O-C gerilmesi).



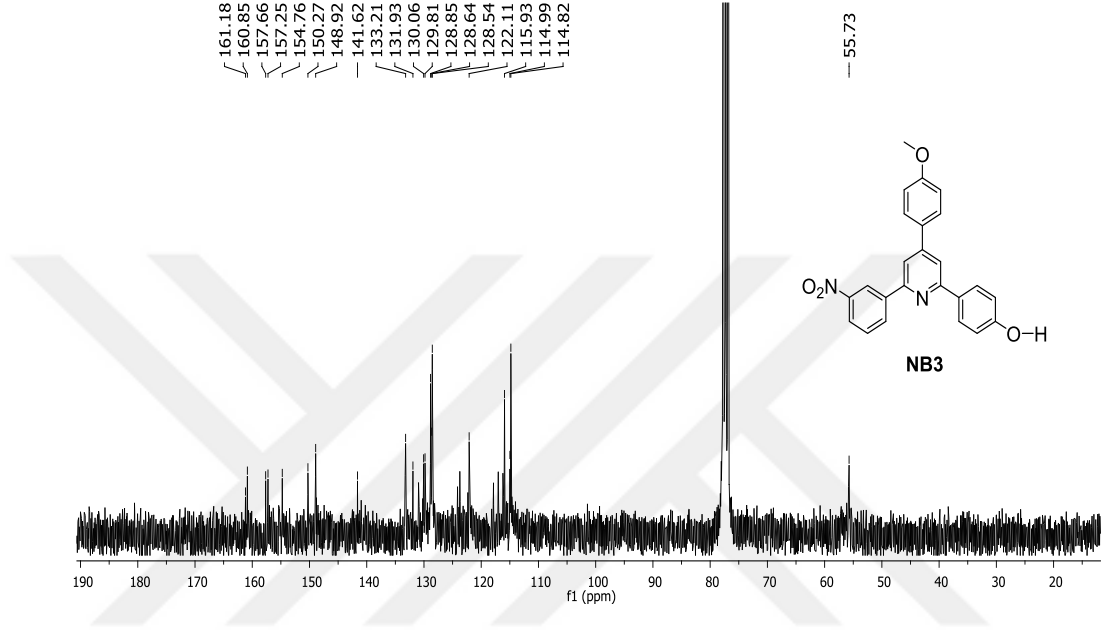
Şekil 4.3. NB3 bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm⁻¹).

NB3 bileşiğinin CDCl₃ ile alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.4.); 8.98 ppm'deki bir protonluk singlet sinyal, 8.52 ppm'deki bir protonluk dubletin dubleti sinyal, 8.29-8.25 ppm arasındaki bir protonluk multiplet sinyal, 8.07 ppm'deki iki protonluk dublet sinyal, 7.82 ppm'deki iki protonluk singlet sinyal, 7.73-7.67 ppm arasındaki iki protonluk multiplet sinyal, 7.65 ppm'deki bir protonluk dublet sinyal, 7.05 ppm ve 6.96 ppm'deki ikişer protonluk iki adet dublet sinyal olmak üzere toplam on dört sinyal aromatik hidrojenlere aittir. 3.89 ppm'deki üç protonluk singlet sinyal metoksi grubunun hidrojenlerinin varlığını göstermektedir.



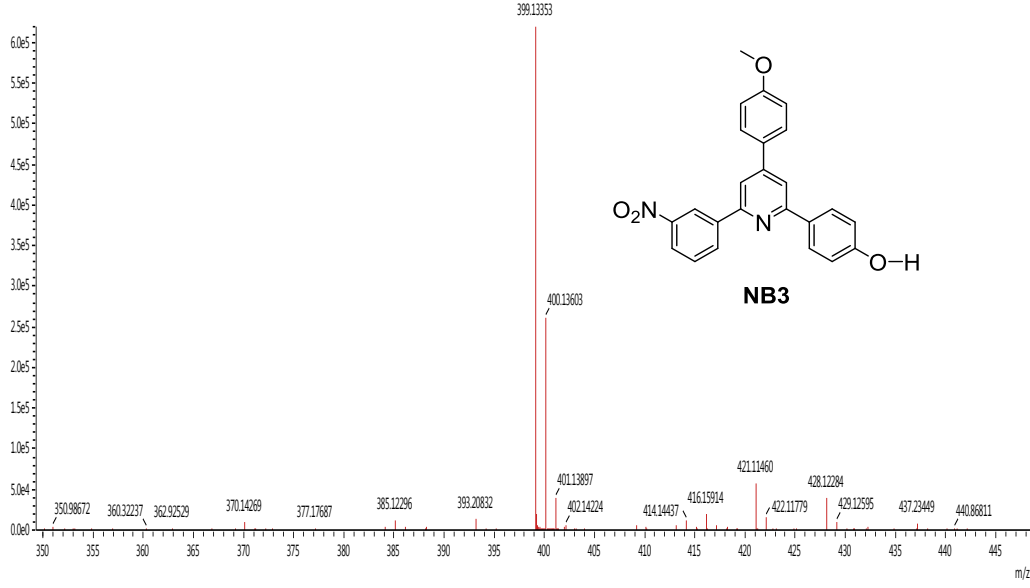
Şekil 4.4. NB3 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃).

NB3 bileşiğinin CDCl_3 ile alınan ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 4.5.); 161.18, 160.85, 157.66, 157.25, 154.76, 150.27, 148.92, 141.62, 133.21, 131.93, 130.06, 129.81, 128.85, 128.64, 128.54, 122.11, 115.93, 114.99 ve 114.82 ppm'deki toplam ondokuz sinyal aromatik karbonların varlığını göstermektedir. 55.73 ppm'deki sinyal ise metoksi grubunun karbonuna aittir.



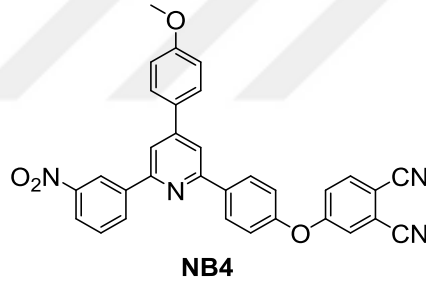
Şekil 4.5. NB3 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3)

NB3 bileşiğine ait LC-MS analizinde (Şekil 4.6.); m/z: $[\text{M}+\text{H}]^+$ şeklindeki $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4^+$ yapısı için hesaplanan ağırlık 399,13448 iken ölçülen ağırlık 399,13353 şeklinde bulunmuştur. Spektrumlardan elde edilen veriler, önerilen molekül yapısı ile uyumludur.



Şekil 4.6. NB3 bileşiğinin LC-MS spektrumu.

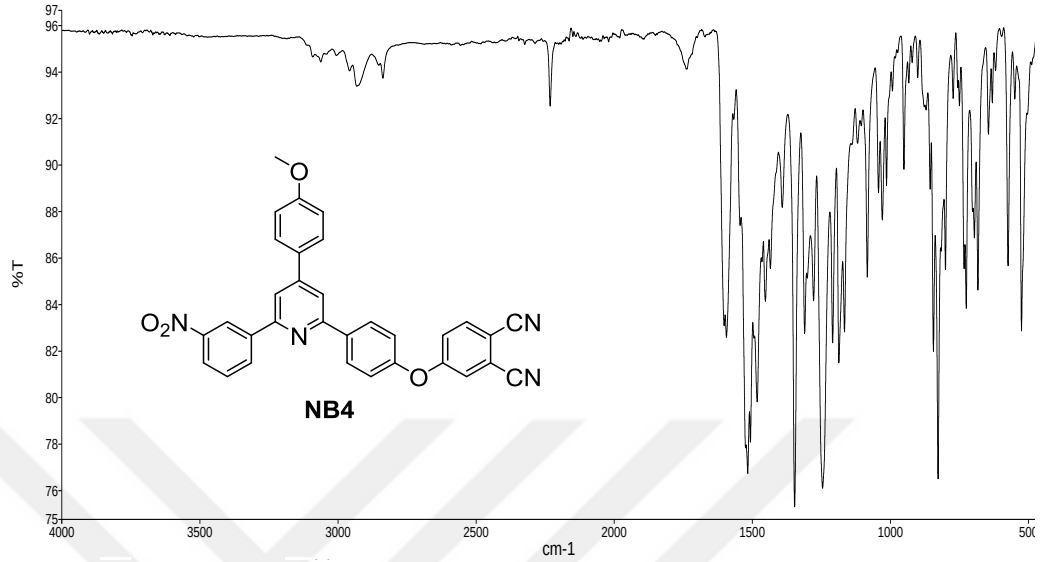
4.1.4. 4-(4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2-il)fenoksi)ftalonitril (NB4) bileşiğinin sentezi



3.2.4. te verilen yöntemle göre 4-(4-(4-(4-metoksifenil)-6-(3-nitrofenil)piridin-2-il)fenoksi)ftalonitril (NB4) bileşiği sentezlendi. Bej katı (3,15 g, % 60). FT-IR (cm^{-1}): 2960, 2932, 2233, 1602, 1592, 1518, 1480, 1346, 1243, 1183. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.04 (s, 1H), 8.56 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.29 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.94 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H), 7.83–7.64 (m, 5H), 7.43–7.27 (m, 2H), 7.25 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.09 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 3.91 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 161.38, 161.16, 156.28, 155.44, 154.50, 150.07, 149.05, 144.83, 141.02, 137.01, 136.97, 136.62, 133.83, 130.83, 129.92, 129.88, 129.38, 124.31, 123.52, 122.94, 121.86, 121.03, 117.41, 116.53, 116.02, 115.05, 109.11, 55.99. LC-MS; m/z : $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_4^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ için hesaplanan 525,15628; bulunan: 525,15426.

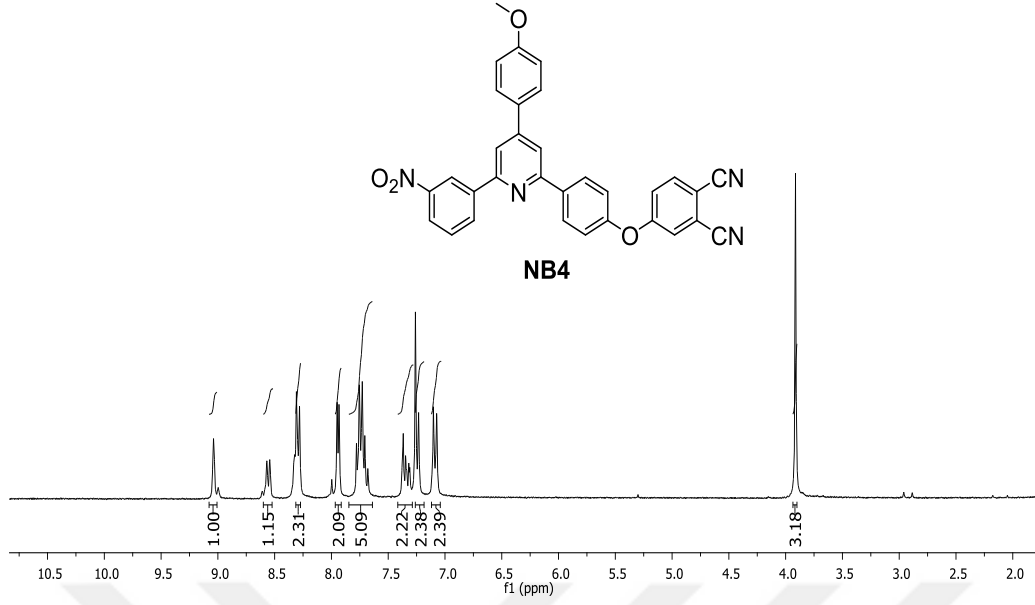
NB4 bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.7.) görülen bant sinyalleri sırasıyla şöyledir; 3018 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2960 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 2233

cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi), 1602 ($\text{C}=\text{N}$ gerilmesi), 1592 cm^{-1} (aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi), 1518 ve 1346 ($\text{N}-\text{O}$ gerilmesi), 1440 cm^{-1} (alifatik $\text{C}-\text{H}$ eğilmesi), 1183 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi).



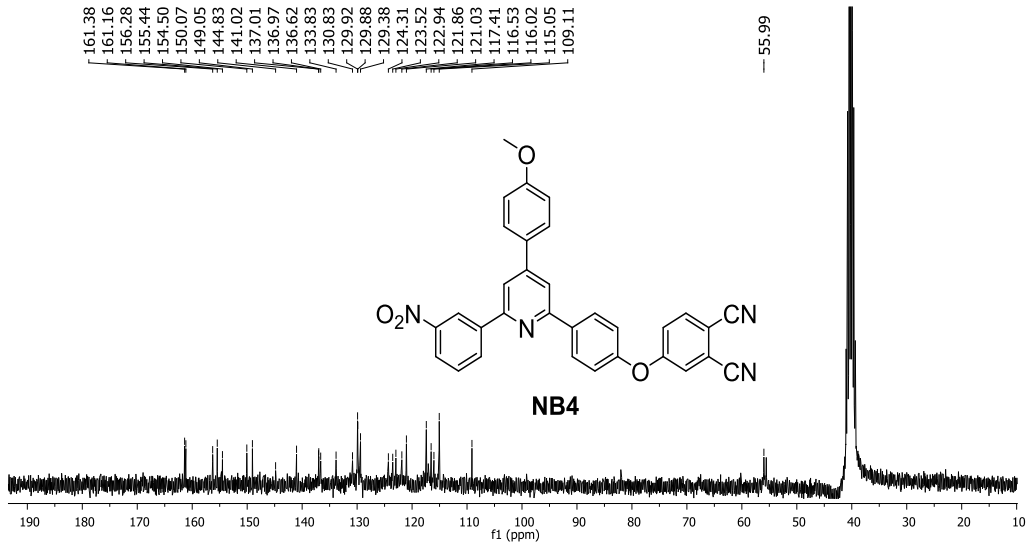
Şekil 4.7. NB4 bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm^{-1}).

NB4 bileşiğinin CDCl_3 ile alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.8.); 9.04 ppm'deki bir protonluk singlet sinyal, 8.56 ppm'deki bir protonluk dublet sinyal, 8.29 ppm ve 7.94 ppm'deki ikişer protonluk iki dublet sinyal, 7.83-7.64 ppm arasındaki beş protonluk multipllet sinyal, 7.43-7.27 ppm arasındaki iki protonluk multipllet sinyal, 7.25 ve 7.09 ppm'deki ikişer protonluk iki dublet sinyal olmak üzere toplam onyediyi sinyal aromatik hidrojenlere aittir. 3.91 ppm'deki üç protonluk singlet sinyal ise metoksi grubunun hidrojenlerinin varlığını göstermektedir.



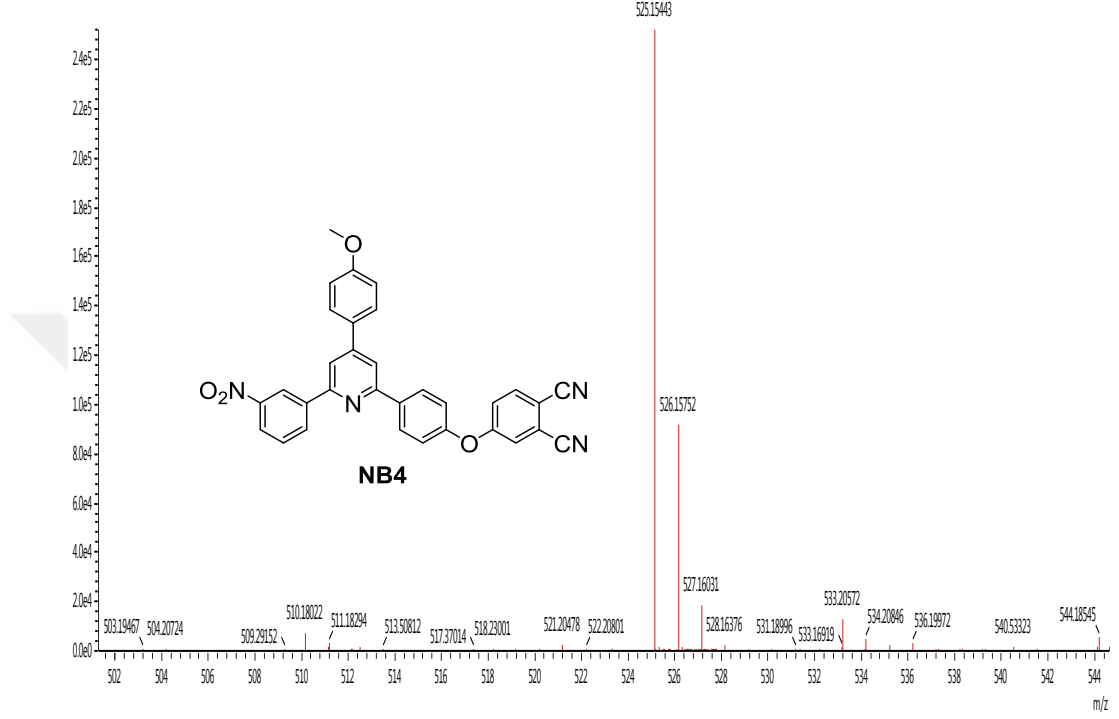
Şekil 4.8. NB4 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3).

NB4 bileşiğinin DMSO- d_6 ile alınan ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 4.9.); 161.38, 161.16, 156.28, 155.44, 154.50, 150.07, 149.05, 144.83, 141.02, 137.01, 136.97, 136.62, 133.83, 130.83, 129.92, 129.88, 129.38, 124.31, 123.52, 122.94, 121.86, 121.03, 117.41, 116.53, 116.02, 115.05 ve 109.11 ppm'deki toplam yirmiyedi sinyal yirmibeş aromatik karbonun ve iki tane nitril grubu karbonunun varlığını göstermektedir. 55.99 ppm'deki sinyal ise metoksi grubunun karbonuna aittir.



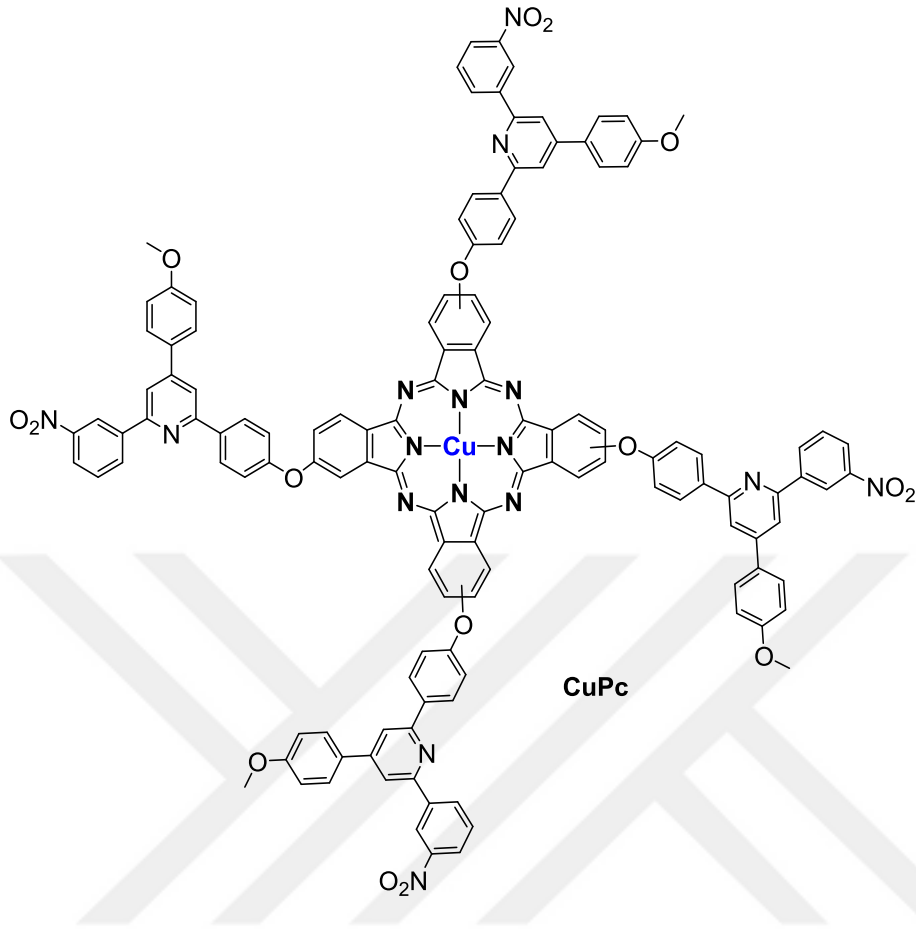
Şekil 4.9. NB4 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, DMSO- d_6).

NB4 bileşiğine ait LC-MS analizinde (Şekil 4.10.); m/z: $[M+H]^+$ şeklindeki $C_{32}H_{21}N_4O_4^+$ yapısı için hesaplanan ağırlık 525,15628 iken ölçülen ağırlık 525,15426 şeklinde bulunmuştur. Spektrumlardan elde edilen veriler, önerilen molekül yapısı ile uyumludur.



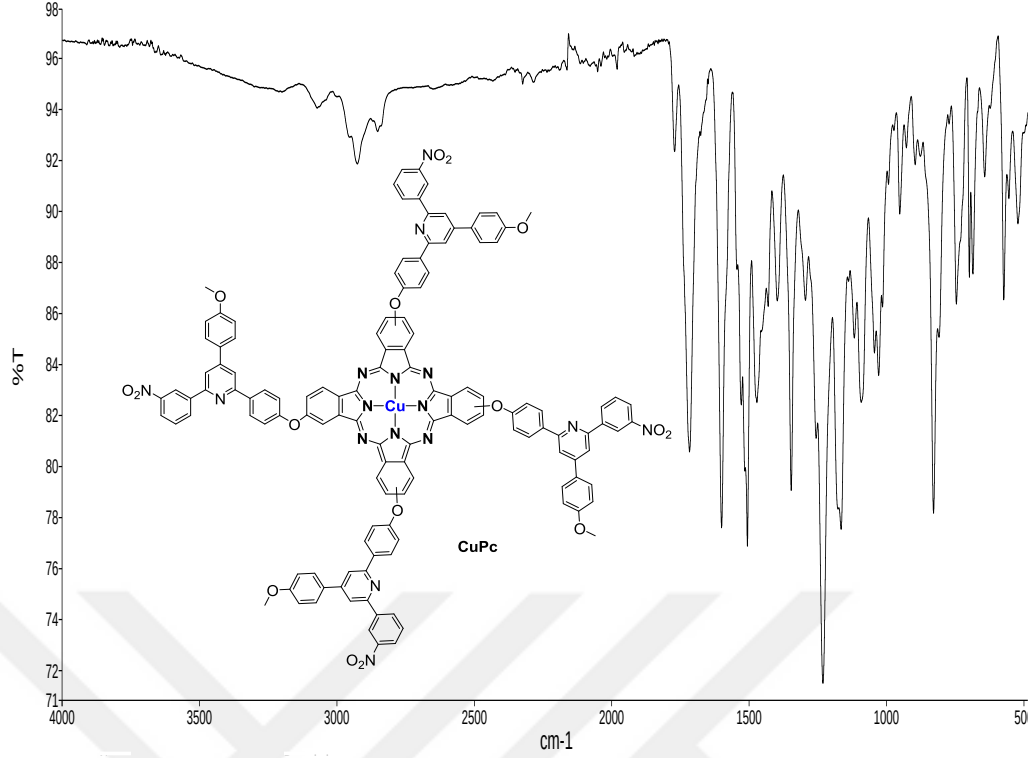
Şekil 4.10. NB4 bileşiğinin LC-MS spektrumu.

4.1.5. Bakırfalosiyanin (CuPc)



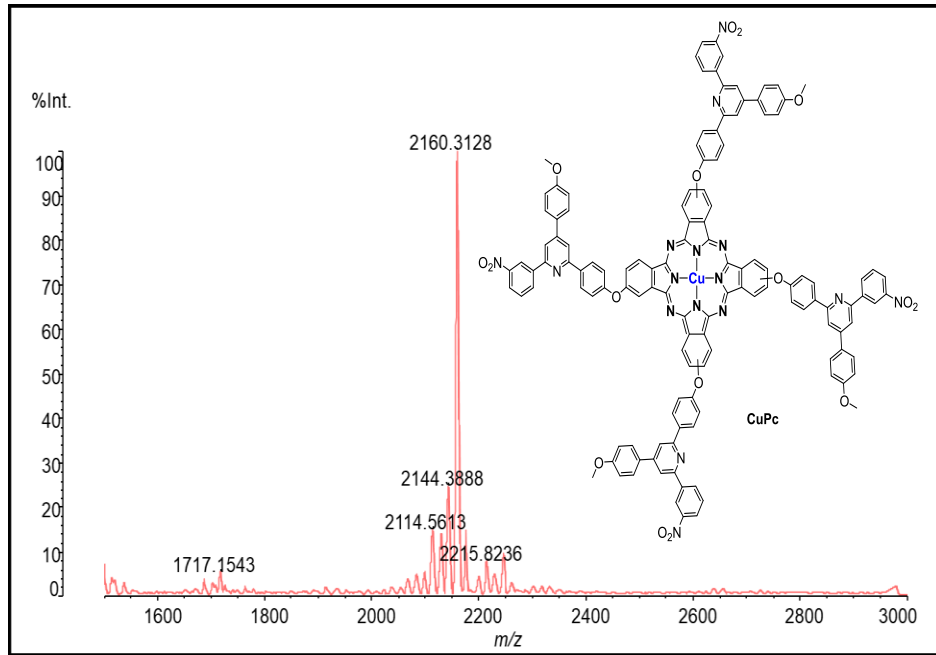
3.2.5. da verilen yöntemle göre CuCl_2 kullanılarak CuPc bileşiği sentezlendi. Yeşil katı (0,21 g, % 38). E.N.: $>300^\circ\text{C}$. FT-IR (cm^{-1}): 2960, 2929, 1715, 1599, 1530, 1505, 1346, 1231, 1152. MALDI-TOF; m/z: $\text{C}_{128}\text{H}_{81}\text{CuN}_{16}\text{O}_{16}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ için hesaplanan 2160,5312; bulunan: 2160,3128.

CuPc bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.11.) görülen bant sinyalleri sırasıyla şöyledir; 2960 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2929 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1715 ($\text{C}=\text{N}$ gerilmesi), 1599 cm^{-1} (aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi), 1530 ve 1346 ($\text{N}-\text{O}$ gerilmesi), 1505 cm^{-1} (alifatik C-H eğilmesi), 1152 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi).



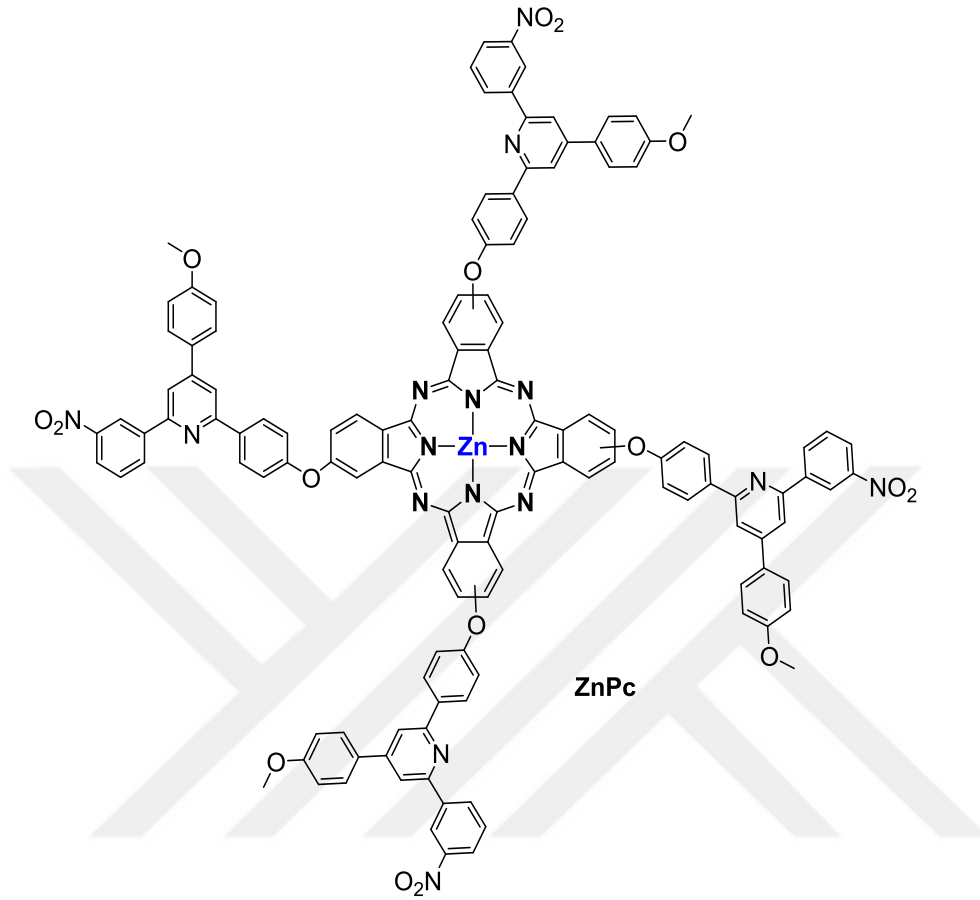
Şekil 4.11. CuPc bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm⁻¹).

CuPc bileşiğine ait MALDI-TOF analizinde (Şekil 4.12.); m/z: [M+H]⁺ şeklindeki C₁₂₈H₈₁CuN₁₆O₁₆⁺ yapısı için hesaplanan ağırlık 2160,5312 iken ölçülen ağırlık 2160,3128 şeklinde bulunmuştur. Spektrumlardan elde edilen veriler, önerilen molekül yapısı ile uyumludur.



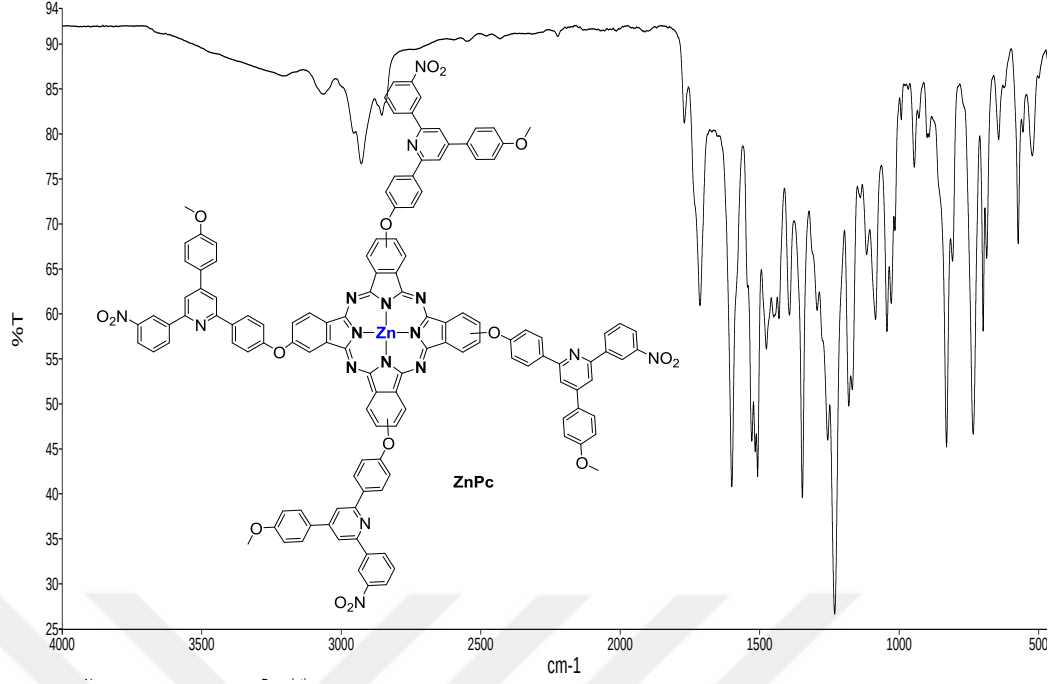
Şekil 4.12. CuPc bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu

4.1.6. Çinkoftalosiyenin (ZnPc)



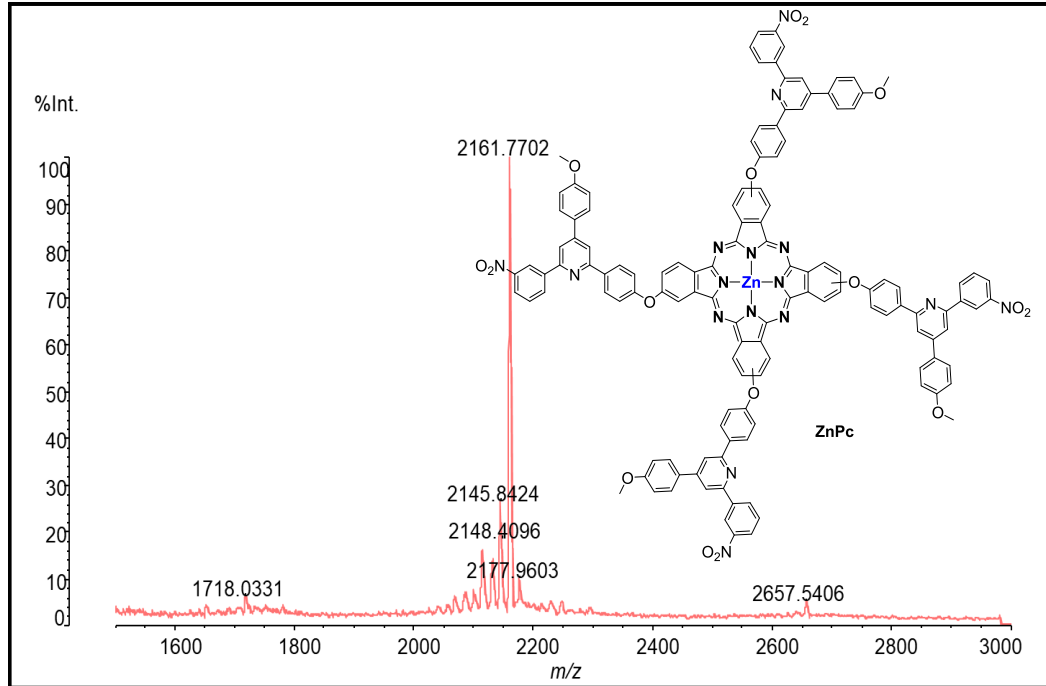
3.2.5. da verilen yöntemle göre ZnCl_2 kullanılarak ZnPc bileşiği sentezlendi. Yeşil katı (0,22 g, % 41). E.N.: $>300^\circ\text{C}$. FT-IR (cm^{-1}): 2954, 2929, 1711, 1599, 1527, 1505, 1346, 1231, 1181. MALDI-TOF; m/z: $\text{C}_{128}\text{H}_{81}\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{Zn}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ için hesaplanan 2161,5308; bulunan: 2161,7702.

CuPc bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.13.) görülen bant sinyalleri sırasıyla şöyledir; 2954 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi), 2929 cm^{-1} (alifatik C-H gerilmesi), 1711 cm^{-1} (C=N gerilmesi), 1599 cm^{-1} (aromatik C=C gerilmesi), 1527 ve 1346 cm^{-1} (N-O gerilmesi), 1505 cm^{-1} (alifatik C-H eğilmesi), 1181 cm^{-1} (C-O-C gerilmesi).



Şekil 4.13. ZnPc bileşiğinin FT-IR spektrumu (cm⁻¹).

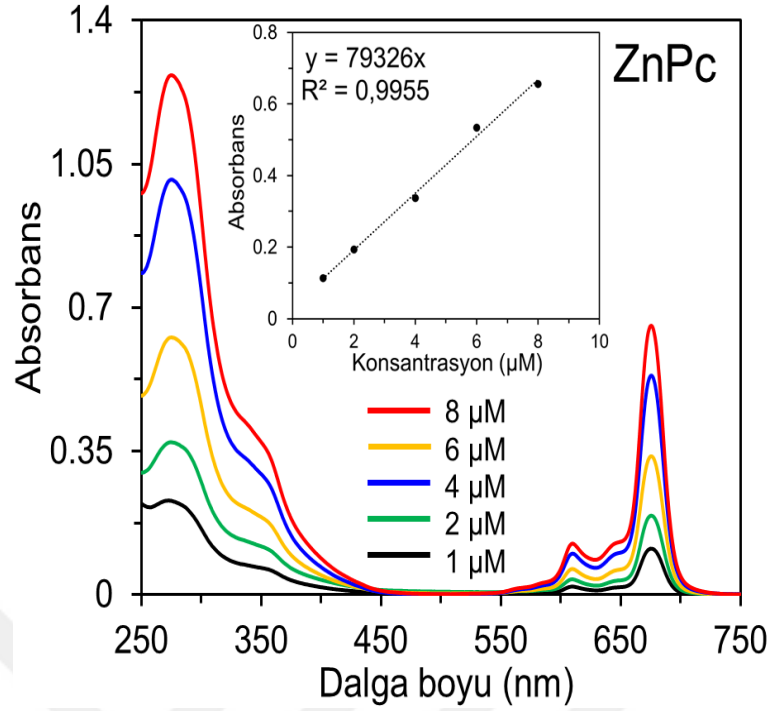
ZnPc bileşiğine ait MALDI-TOF analizinde (Şekil 4.14.); m/z: [M+H]⁺ şeklindeki C₁₂₈H₈₁N₁₆O₁₆Zn⁺ yapısı için hesaplanan ağırlık 2161,5308 iken ölçülen ağırlık 2161,7702 şeklinde bulunmuştur. Spektrumlardan elde edilen veriler, önerilen molekül yapısı ile uyumludur.



Şekil 4.14. ZnPc bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu.

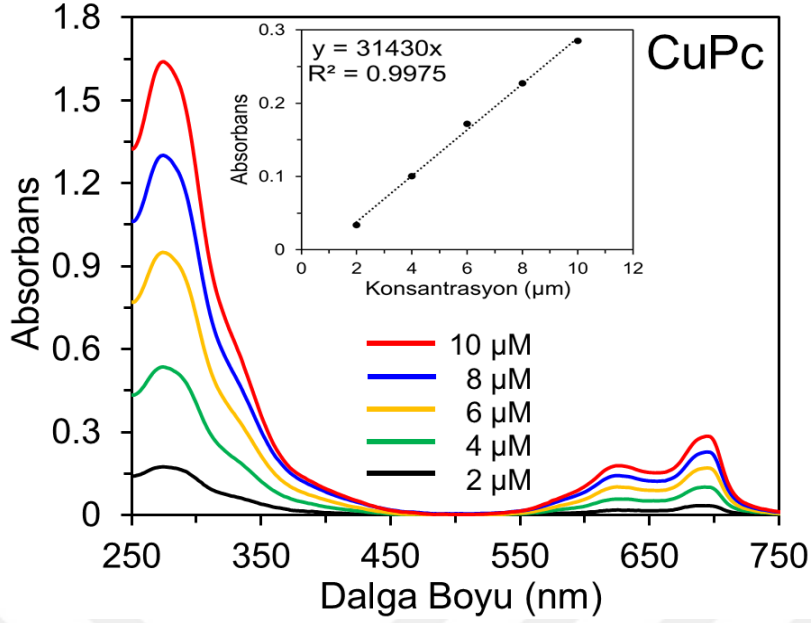
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Özellikleri

Şekil 4.15.'de farklı konsantrasyonlardaki ZnPc bileşiğinin THF içerisindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları verilmektedir. 275 ve 675 nm'de görülen pikler sırasıyla B (ya da Soret) ve Q bandı olarak adlandırılan absorpsiyonları göstermektedir. Q bandı, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelirken B bandı ise kuvvetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve zayıf $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin toplamını yansıtan karmaşık bir elektronik geçişe karşılık gelmektedir (Journal of Molecular Liquids, 168, 2012, 102-109). Aynı düzlemdeki ftalosiyanin halkalarının bir araya gelmesiyle agregasyon denilen kümeleşme olayı gözlemlenmektedir. Agregasyon birçok uygulama için istenmeyen bir durumdur. Kanser tedavilerinden biri olan fotodinamik terapinin temelinde fotoduyarlaştırıcı olarak tarif edilen molekülün ışını absorpladığında etrafındaki oksijene enerji transfer etmesi yatmaktadır. Böylece oksijen, temel triplet halden ($3O_2$) reaktivitesi yüksek singlet oksijene ($1O_2$) uyarılır. Oluşan singlet oksijen ise kanserli hücreleri yok eder. Yüksek molar absorptivite katsayılarına sahip olan ve 700 nm civarında absorpsiyon gösteren ftalosiyaninler, singlet oksijen üretimi için ideal bileşiklerdir. Ancak ftalosiyaninler agrega oldukları takdirde çözünürlüklerinin azalmasının yanı sıra temel triplet yaşam ömürlerinin kısılacağı için singlet oksijen verimleri düşer (Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 178, 2006, 16-25). Bu ve benzeri uygulamalar için ftalosiyaninlerin agrega olmaması istenir. Agregasyonu engellemek için genellikle ftalosiyanin moleküllerinin süstitüe grupları hacimli olacak şekilde sentezlenmektedir. Tez çalışması kapsamındaki ftalosiyaninler hacimli piridin grupları içerecek şekilde sentezlenmiştir. Şekil 4.14.'de görüleceği üzere çinko ftalosiyanin bileşiği 1×10^{-5} M ile 8×10^{-5} M arasındaki konsantrasyonlarda Q bandının solunda agregasyonu gösteren yeni herhangi bir pik vermemiştir. Dolayısıyla çinko ftalosiyanin bileşiğinin THF içerisinde agrega olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca bileşiğin molar absorpsiyon katsayısı 80000 civarında bulunmuştur. Sonuç olarak, agrega olması istenmeyen uygulamalar için söz konusu bileşiğin THF içerisindeki çözeltisinin kullanılabileceği tespit edilmiştir.



Şekil 4.15. Farklı konsantrasyonlardaki ZnPc bileşiğinin THF içerisindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

Şekil 4.15.'de farklı konsantrasyonlardaki CuPc bileşiğinin THF içerisindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları verilmektedir. B ve Q bantları sırasıyla 275 ve 695 nm'de görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde ZnPc gibi CuPc bileşiğinin de belli bir konsantrasyon aralığında agrega olmadığı görülmektedir. Ayrıca CuPc'nin molar absorpsiyon katsayısının 30000'in üzerin olduğu bulunmuştur. Her iki bileşik karşılaştırıldığında Q bantlarının farklı dalga boylarında olduğu görülmektedir. Bu durum, bileşiklerdeki farklı metal iyonlarının (Zn^{2+} ve Cu^{2+}) elektron indüksiyonlarından kaynaklanmaktadır (Vibrational Spectroscopy, 96, 2018, 26–31).

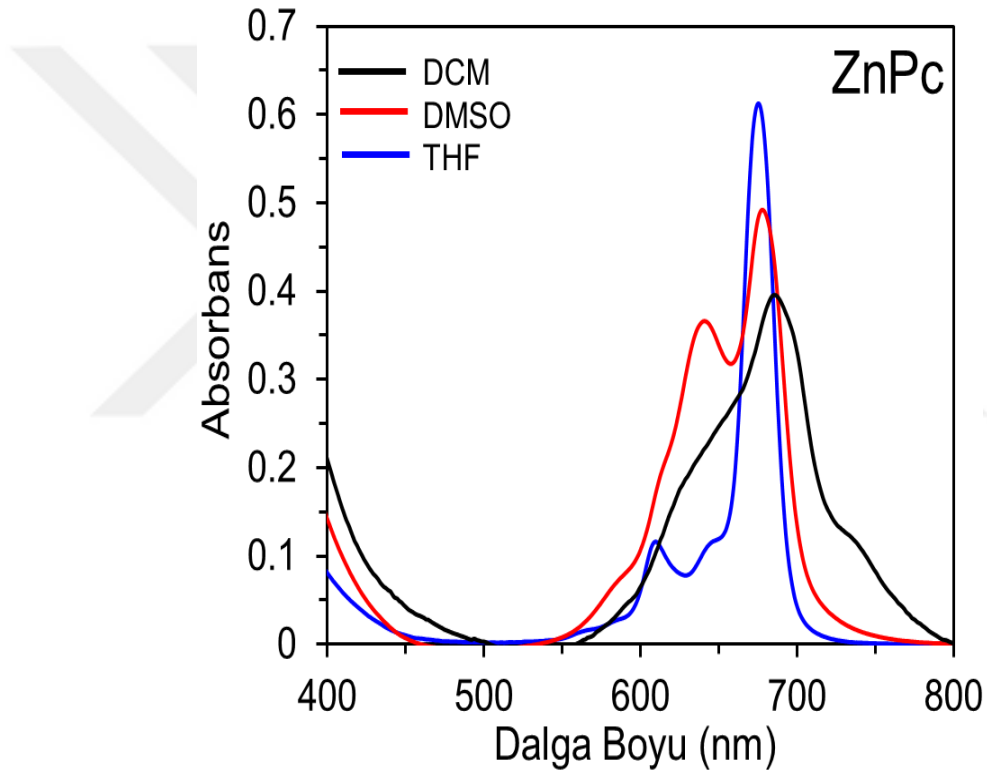


Şekil 4.16. Farklı konsantrasyonlardaki CuPc bileşiğinin THF içerisindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

Agregasyon özelliklerinin belirlenmesi için farklı çözücülerde ilgili bileşiklerin absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Şekil 4.16.'da görüldüğü üzere ZnPc'nin THF'ye göre diğer çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları farklıdır. DCM'deki spektrumda Q bandının gerek sol gerekse sağa doğru genişlediği görülürken DMSO'daki Q bandının ise sol tarafında (630 nm civarında) belirgin bir agregasyon piki ortaya çıkmıştır. Sol ya da daha kısa dalga boyunda ortaya çıkan agregasyonda moleküllerin “yüz yüze” etkileşimi söz konusu olup H-agregasyon olarak adlandırılır. Sağ ya da daha uzun dalga boyunda ortaya çıkan agregasyonda ise moleküllerin “baş ve kuyruk” şeklinde etkileşimi söz konusu olup J-agregasyon olarak adlandırılır (New J. Chem., 2015, 39, 5750-5758). Özetlemek gerekirse, ZnPc bileşiği THF içerisinde agrega olmazken DCM ve DMSO içerisinde agrega olmaktadır.

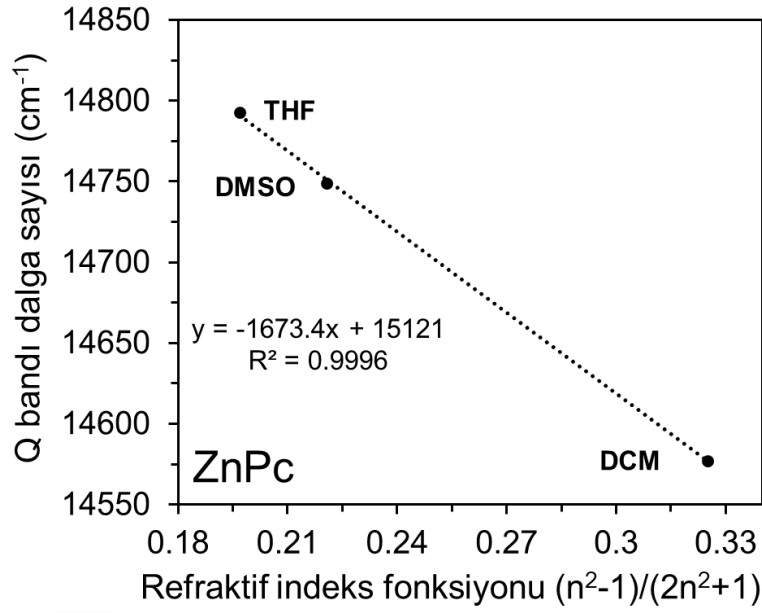
Önceki kısımlarda da değinildiği üzere birçok uygulama alanı için ftalosiyanınların genellikle agrega olmaması istenmektedir. Ancak bazı durumlarda agrega olan ftalosiyanınlardan faydalanabilmektedir. Besin kaynaklarında (bezelye, soya, barbunya fasulyesi, süt, et ve yumurta gibi) bulunan spesifik proteinlerin agrega olma (amiloid fibrilasyon) eğilimleri vardır. Yapılan bir çalışmada amiloid fibriller ile beslenen farelerin gastrointestinal sistem, kalp ve karaciğerlerinde amiloid birikim gözlenmiştir. Dolayısıyla çeşitli organ ve dokulardaki amiloid fibriller hücre işlev bozukluğuna, organ yetmezliğine ve bunamaya varan çeşitli hastalıklara yol açabilmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda supramoleküler etkileşim

sayesinde ftalasiyanin gibi makrosiklik tetrapirollerin beta-laktoglobulin gibi proteinlerdeki ısınmayla ortaya çıkan agregasyonu engellediği görülmüştür. Söz konusu çalışmada agrega proteinin agrega ftalosiyaninle etkileşimi gerçekleştirilmiştir. Etkileşim öncesi H-agrega absorpsiyon piki gösteren ftalosiyaninin protein ile etkileştiğinde agrega pikinin küçüldüğü ve monomer pikinin (Q) ise büyüdüğü görülmüştür. Böylece protein agregasyonunu engellemede agrega ftalosiyaninlerin etkili olduğu ortaya konmuştur (Proteins, 2023, 1- 14, doi:10.1002/prot.26475). Buna göre DCM ve DMSO’da agrega olan ZnPc bileşiğinin protein agregasyonunu engellemede kullanılma potansiyelleri olabileceği söylenebilir.



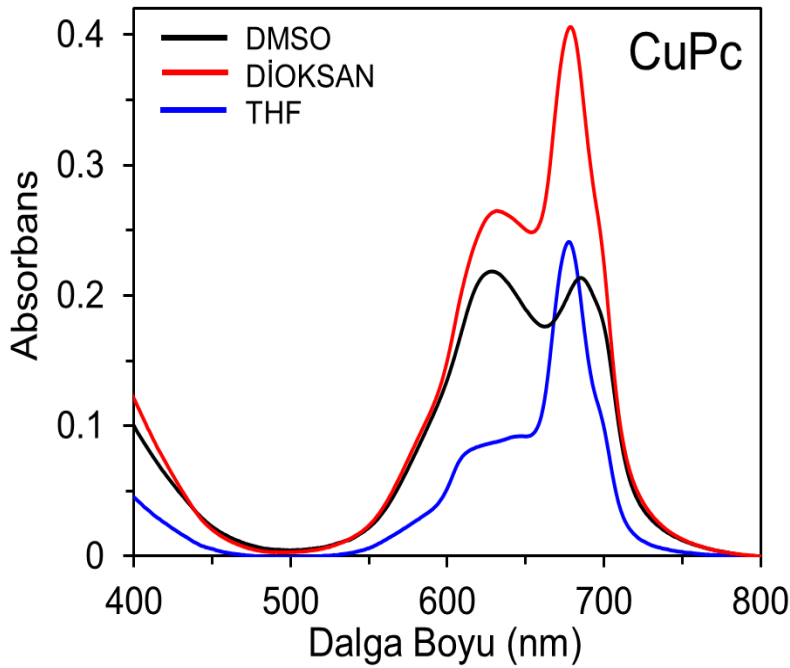
Şekil 4.17. ZnPc bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları.

ZnPc bileşiğinin söz konusu çözücülerdeki spektrumları incelendiğinde Q bandı dalga boylarının birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bu durum çözücülerin kırılma indislerinden (n) türetilen bir fonksiyona $((n^2-1)/(2n^2+1))$ karşı Q bandının dalga sayısının (cm^{-1}) grafiğe geçirilmesiyle anlamlı hale gelebilir. Buna göre Şekil 4.18.’de görüldüğü gibi söz konusu grafiğin doğrusal çıkması ZnPc bileşiğinin THF, DCM ve DMSO ile koordinasyon yerine çözünme şeklinde etkileşime girdiğinin açık bir göstergesidir (Synthetic Metals, 182, 2013, 1– 8).

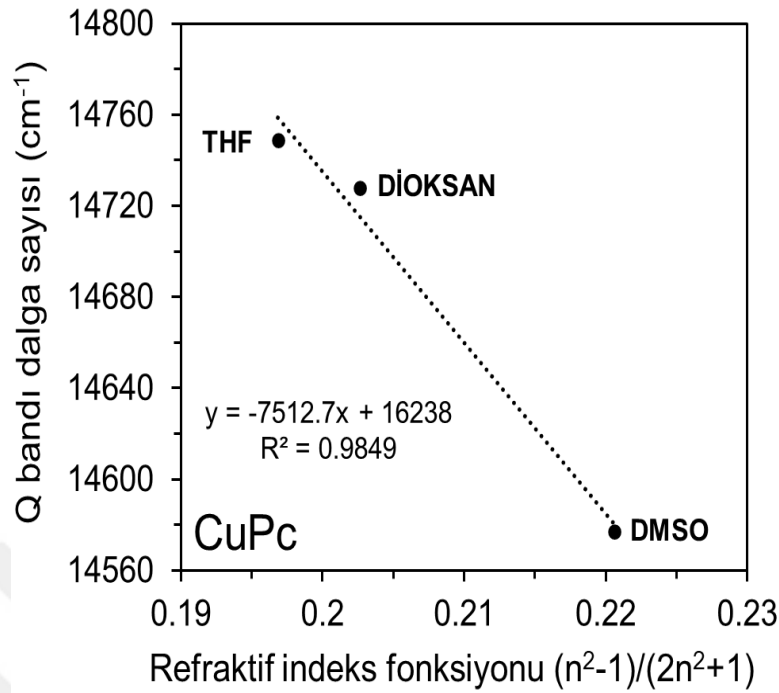


Şekil 4.18. ZnPc bileşiği için farklı çözücülerdeki Q bandı dalga sayısının refraktif indeks fonksiyonuna göre değişimi.

Şekil 4.19. incelendiğinde CuPc bileşiğinin THF içerisinde agrega olmamasına rağmen DİOKSAN ve DMSO içerisinde ise agrega olduğu görülmektedir. Söz konusu agregasyonların ise H-tipi olduğu açıktır. Ayrıca CuPc'nin ZnPc'de olduğu gibi farklı çözücülerdeki Q bandı dalga sayısının refraktif indeks fonksiyonuna göre değişiminin doğrusal olduğu görülmektedir (Şekil 4.19.).



Şekil 4.19. CuPc bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki UV-Vis spektrumları.

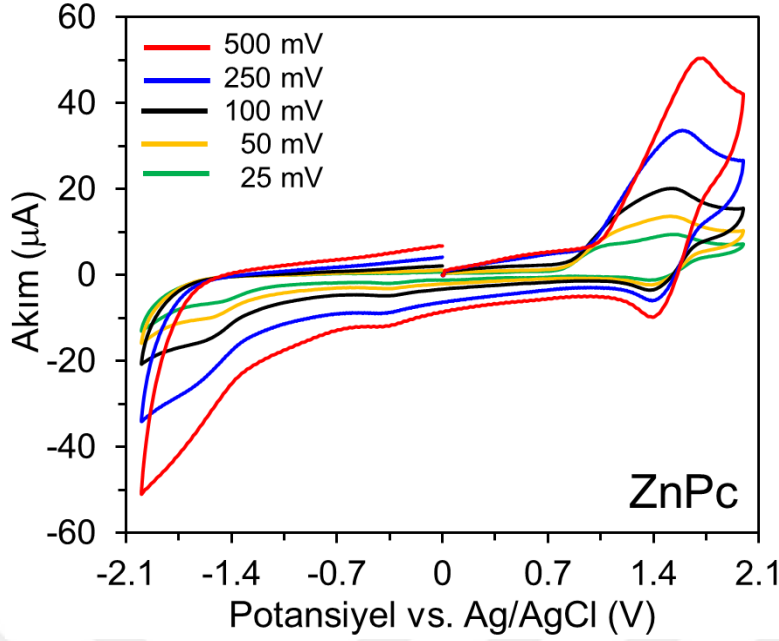


Şekil 4.20. CuPc bileşiği için farklı çözücülerdeki Q bandı dalga sayısının refraktif indeks fonksiyonuna göre değişimi.

4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri

Ftalosiyanın enerji depolama (Angew. Chem. 2019, 131, 10310–10314), katalizör (Adv. Funct. Mater. 2021, 31, 2103290) ve fotovoltaiik (Dyes and Pigments, 206, 2022, 110644) gibi uygulamalarda kullanılabilmeleri için elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Örneğin, görünür bölge ile yakın infrared bölge arasında absorpsiyon gösteren ftalosiyanın güneş hücrelerinde ışın absorplayıcı tabaka olarak kullanılabilmesi için en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) enerji seviyesi ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyesinin belirlenmesi gerekmektedir. Söz konusu seviyelerin tespiti için ilgili moleküllerin elektrokimyasal karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

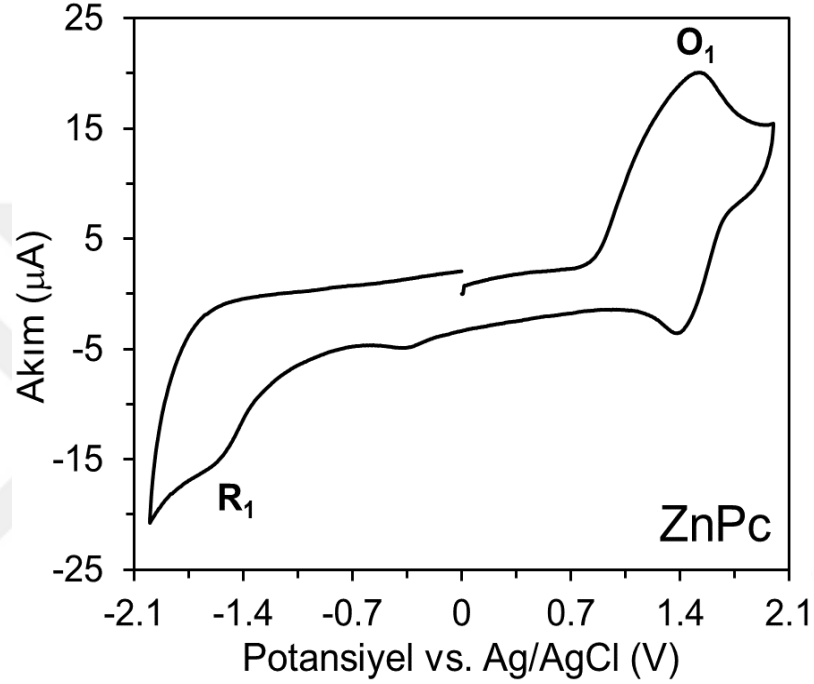
Şekil 4.21.'de 0.1 M TBAPF₆ içeren DMSO içerisindeki ZnPc bileşiğinin GCE üzerinde farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça pik akımları da artmaktadır. Bu durum söz konusu piklerde gerçekleşen elektrokimyasal olayların sadece difüzyon kontrollü olduğunun bir göstergesidir (Polyhedron 28, 2009, 3788–3796). Başka bir deyişle oluşan pik akımlarının sadece elektroaktif türden kaynaklandığı ortaya çıkarılmıştır.



Şekil 4.21. 0.1 M TBAPF₆ içeren DMSO çözücüsündeki ZnPc bileşiğinin camı karbon elektrot (GCE) üzerinde farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları.

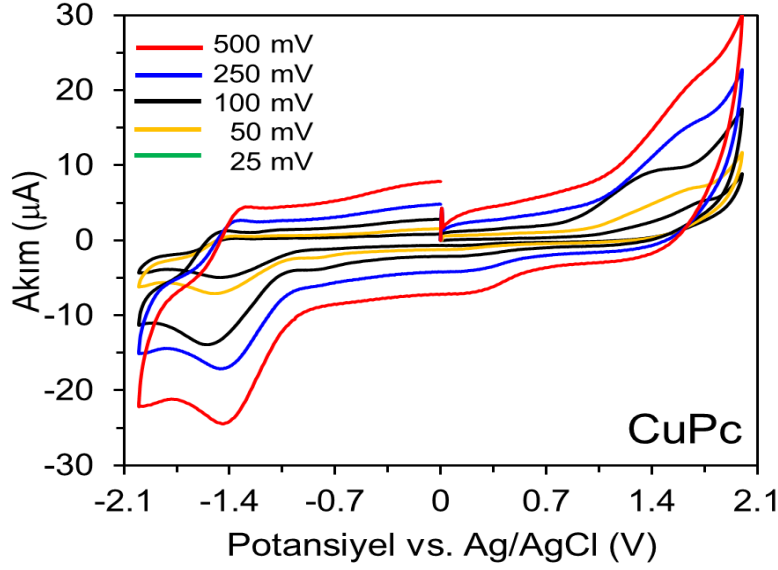
100 mV s⁻¹ hızındaki voltamogram Şekil 4.22.'de gösterilmektedir. Buna göre ZnPc bileşiğinin dönüşümlü bir oksidasyon (O₁) ve dönüşümsüz bir redüksiyon (R₁) verdiği görülmektedir. 0,0 V ile -0,7 V arasında görülen pik ise agregasyon olayına ait olabilir. Bilindiği üzere bileşiğin HOMO enerji seviyesi oksidasyon pikinden bulunabilir (Chem. Eur. J., 18, 2012, 7903-7915). Bunun için önce Ag/AgCl referans elektroduyla ferrosen bileşiğinin yarı pik potansiyeli (E_{1/2}) 0,39 V olarak tespit edildi. O₁ pik başlangıç potansiyeli ise Ag/AgCl'ye göre 0,80 V olarak belirlendi. Bileşiğin potansiyeli, ferrosene göre 0,80 – 0,39 = 0,41 V olarak tespit edildi. Daha sonra bu değere ferrosenin normal hidrojen elektroda (NHE) göre potansiyeli olan 0,63 V değeri eklendiğinde, NHE'ye göre HOMO değeri 1,04 V olarak bulunmuş oldu (Tablo 4.22). LUMO değerinin bulunabilmesi için ise bileşiğin bant aralığı enerjisinin (E₀₋₀) tespit edilmesi gerekmektedir. Bunun için absorpsiyon spektrumundaki Q bandının başlangıç dalga boyu (λ_{başl}) belirlendi. Sonra E₀₋₀ = 1240/λ_{başl} eşitliğinden bant aralığı enerjisi 1,76 eV olarak bulundu. LUMO değeri de E_{LUMO} = E_{HOMO} - E₀₋₀ eşitliğinden -0,72 V olarak bulundu. TiO₂'nin anot ve I⁻/I₃⁻ nin redoks elektroliti olarak kullanıldığı bir boya duyarlı güneş hücresinde söz konusu ZnPc bileşiğinin duyarlaştırıcı boya olarak kullanılabilmesi için HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin elektron enjeksiyonu ve rejenerasyonuna uygun olması gerekmektedir. LUMO (-0,72 V) enerji seviyesinin TiO₂'nin iletkenlik bandı değeri olan -0,5 V'tan daha negatif olması söz

konusu bileşiğin güneş hücresinde elektron enjeksiyonu yapabileceğini göstermektedir (RSC Adv., 2016, 6, 97664–97675). Benzer şekilde HOMO (1,04 V) değerinin seviyesinin I^-/I_3^- redoks elektrolitinin Nernst potansiyelinden (0,40 V) daha pozitif olduğu için ZnPc bileşiği güneş hücresinde kaybettiği elektronunu verimli bir şekilde geri kazanabilir (rejenerasyon). Sonuç olarak, ZnPc bileşiği bir güneş hücresinde ışın absorplayıcı olarak kullanılabilir.



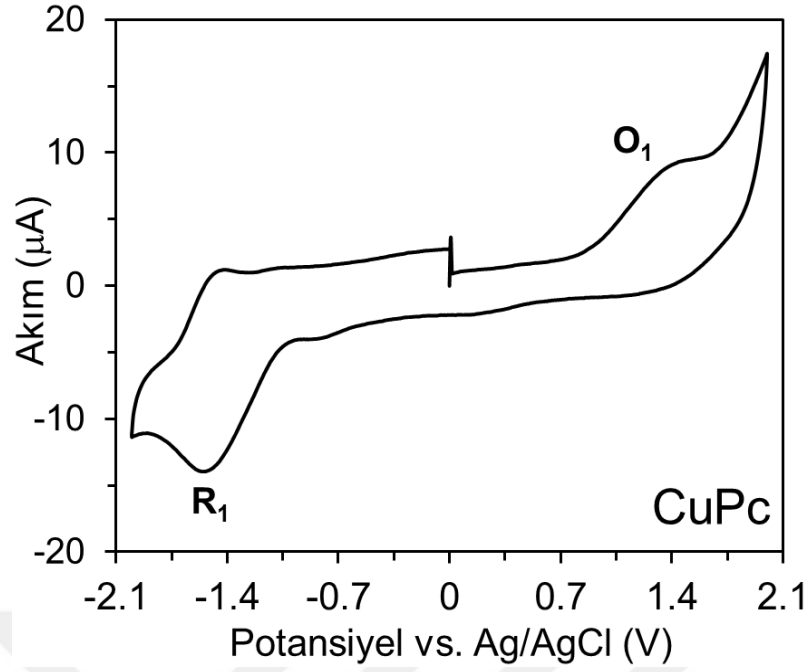
Şekil 4.22. 0.1 M TBAPF₆ içeren DMSO çözücüsündeki ZnPc bileşiğinin camı karbon elektrot (GCE) üzerinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı.

Şekil 4.23’de 0.1 M TBAPF₆ içeren DMSO içerisindeki CuPc bileşiğinin GCE üzerinde farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça pik akımları da artmaktadır. Bu sonuç, söz konusu piklerde gerçekleşen elektrokimyasal olayların sadece difüzyon kontrollü olduğunun açık bir göstergesidir.



Şekil 4.23. 0.1 M TBAPF₆ içeren DMSO çözütüsündeki CuPc bileşiğinin camı karbon elektrot (GCE) üzerinde farklı tarama hızlarında alınmış dönüşümlü voltamogramları.

100 mV s⁻¹ hızındaki voltamogram Şekil 4.24.'de gösterilmektedir. Buna göre ZnPc bileşiğinin dönüşümsüz bir oksidasyon (O₁) ve dönüşümlü bir redüksiyon (R₁) verdiği görülmektedir. ZnPc ve CuPc bileşiklerinin elektrokimyasal davranışlarının birbirine benzer olduğu (bir oksidasyon ve bir redüksiyon) açıktır. Bu durum beklenen bir durumdur. Çünkü her iki bileşiğin birbirinden farkı metal içeriğidir. Her iki metal de redoks inaktif olduğu için görülen elektrokimyasal prosesler ftalosiyanin halkasına aittir. CuPc'nin HOMO ve LUMO'su sırasıyla 1,11 V ve -0,61 V olarak hesaplanmıştır. Bu değerler elektrolitin Nernst potansiyeli ve TiO₂'nin iletkenlik bandı ile karşılaştırıldığında rejenerasyon ve enjeksiyonun rahatlıkla gerçekleşebileceği görülmektedir. Sonuç olarak, CuPc'nin güneş hücrelerinde termodinamik olarak ışıın absorplayıcı tabaka olarak kullanılabileceği açıktır.



Şekil 4.24. 0.1 M TBAPF₆ içeren DMSO çözücüsündeki CuPc bileşiğinin camı karbon elektrot (GCE) üzerinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogramı.

Tablo 4.3. ZnPc ve CuPc bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri

Boya	λ_{abs} [nm] ^a (ϵ [$\times 10^4$ M ⁻¹ cm ⁻¹]) ^a	$\lambda_{\text{başl}}$ [nm] ^a	E ₀₋₀ [V] ^c	E _{HOMO} [V] ^d	E _{LUMO} [V] ^e
ZnPc	275 (15,09), 675 (7,93)	703	1,76	1,04	-0,72
CuPc	275 (18,51), 695 (3,14)	721	1,72	1,11	-0,61

^a λ_{abs} : Maksimum absorpsiyon dalga boyu, ϵ : Molar absorpsiyon katsayısı,

$\lambda_{\text{başl}}$: Absorpsiyon başlangıç dalga boyu.

^bE₀₋₀: $1240/\lambda_{\text{başl}}$ eşitliğinden elde edilen bant aralığı enerjisi.

^cE_{HOMO}: NHE'ye göre ilk oksidasyon potansiyelinden (O₁) hesaplanan değer.

^dE_{LUMO}: E_{HOMO} - E₀₋₀'dan elde edilen değer.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında simetrik piridin süstitüe, çinko ve bakır içeren yeni iki adet ftalosiyanın bileşiği (ZnPc ve CuPc) sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapısal karakterizasyonu NMR, FT-IR ve MALDI-TOF-MS teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşikler optik ve elektrokimyasal özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. THF içerisindeki ZnPc ve CuPc'nin agrega olmadığı tespit edilmiştir. Böylece THF ortamdaki bileşiklerin fotodinamik terapi gibi uygulamalarda rahatlıkla kullanılabilecekleri ortaya çıkarılmış oldu.

Her iki bileşiğin DCM ve DMSO gibi çözücülerde H-tipi ya da J-tipi agrega oldukları UV-vis absorpsiyon çalışmalarıyla belirlendi. Buna göre söz konusu agrega ftalosiyanınların gıdalarda görülen ve çeşitli hastalıklara yol açan protein agregasyonunu engelleyebileceği belirlenmiş oldu.

Son olarak ZnPc ve CuPc'nin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelendi. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri, ZnPc için 1,04 ve -0,74 V ve CuPc için ise sırasıyla 1,11 ve -0,61 V olarak bulundu. Söz konusu değerler, bileşiklerin güneş ışığı altında uyarılması halinde elektronları TiO_2 'ye enjekte edebileceğini ve kaybedilen elektronu ise I^-/I_3^- redoks elektrolitinden rahatlıkla sağlayabileceğini göstermektedir. Başka bir deyişle sentezlenen bileşikler güneş hücrelerinde güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürecek özellikler göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, sentezlenen bileşiklerin fotodinamik tedavi, gıda ve fotovoltaiik gibi alanlarda rahatlıkla kullanılabileceklerini göstermiştir. Bundan sonraki planlamalarda (imkanlar dahilinde) devam etmesi beklenen çalışmalar, söz konusu bileşiklerin bahsedilen uygulamalardan en az birinde kullanımlarının incelenmesi olabilir. Benzerlerine göre sentezi kolay ve ekonomik olan ftalosiyanın bileşiklerinin mevcut ya da potansiyel uygulamalardaki kullanımlarının ortaya konması, genişletilmesi ve ticarileştirilmesi ülkemizin katma değeri yüksek alanlarda bağımsız olabilmesi bakımından büyük önem arz etmektedir.



KAYNAKLAR

- Adachi, I., Yamamori, T., Hiramatsu, Y., Sakai, K., Mihara, S., Kawakami, M., Masui, M., Uno, O., and Ueda, M., (1988). Chem. Pharm. Bull., vol. 36, p. 4389. doi org/10.1248/cpb.36.4389
- Ağırtaş M.S. (2008). Highly soluble phthalocyanines with hexadeca tert-butyl süstitüents, Dyes and Pigments, 79 247–251.
- Ağirtas, M.S., Altındal, A., Salih, B., Saydam, S. ve Bekaroğlu, Ö., (2011). Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mono and ball-type metallophthalocyanines with four 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene, Dalton Trans., 40 3315.
- Ahsen, V., Yılmaz, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö. (1988). Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivatives of A Novel Soluble Crown Ether-Containing Phthalocyanine, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 401.
- Akkoç, B. (2019). Periferale Tetraetilenglikolmetileter Süstitüe Metalli Ftalosiyenin Sentezi. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Albay, A. (2006). 4-kloro-3-nitrofenol Süstitüe Metalli ve Metallsiz Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Ali, H. ve Van Lier, J. E., (1999). Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, Chem.Rev., 99 2379-2450.
- Alinezhad, H. M. Tajbakhsh, N. Ghobadi (2015). *Synth. Commun.*, 45, 1964– 1976.
- Al-Salahi, R. A.; Al-Omar, M. A.; Amr, A. E. G. E., (2010). *Molecules*.15, 6588-6597.
- Altaf, A. A.; Badshah, A.; Khan, N.; Marwat, S.; Ali, (2011). *S. Journal of Coordination Chemistry*., 64, 1815-1836.
- Altaf, A.A.; Shahza, A.; Gul, Z.; Rasool, N.; Badshah, A.; Lal, B.; Khan, E., (2015). A Review on the Medicinal Importance of Pyridine Derivatives. *J. Drug Des. Med. Chem.*, 1, 1–11.
- Anderberg, B., Wolbarsht, M.L., (1992). Laser weapons: the dawn of a new military age. Plenum Press, New York.
- Andreev, V.P., Sobolev, P.S., Zaitsev, D.O., Timofeeva, S.M., (2018). Effect of the Solvent on the Coordination of Pyridine Derivatives with Zn Tetraphenylporphine. *Russ. J. Gen. Chem.*, 88, 2108–2113.
- Anonim. (2011). CH Instruments Model 600D Series User Manual, CH Instruments Inc., Austin, Texas,.
- Arslanoğlu, Y. (2010). Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,.

- Arslanoğlu, Y., Hayran, E., and Hamuryudan, E., (2013). Synthesis, electrochemical and photophysical studies of axially substituted quaternizable titanyl phthalocyanines, *Dye. Pigment.*, 97(2), 340–346.
- Arslan, S. (2016). Phthalocyanines: Structure, Synthesis, Purification and Applications,” *Batman Univ. J. Life Sci.*, 6(2/2), 188–197.
- Atacı, E. (2012). Azo Grubu ve Suda Çözünebilen Bazı Ftalosiyanınların Mikrodalga Yardımlı Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize,.
- Atilla, D.(2002). Yeni Benzo Azaeterli Ftalosiyanınların Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, , Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- A.S. Girgis, H.M. Hosni, F.F. Barsoum, J. Biorg. (2006). *Med. Chem* 14, 4466-4476.
- Bağdır, B. (2006). Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bahekar, R.H., Jain, M.R., Jadav, P.A., Prajapati, V.M., Patel, D.N., Gupta, A.A., Sharma, A., Tom, R., Bandyopadhy, D., Modi, H., and Patel, P.R. (2007). *Bioorg. Med. Chem.*, vol. 15, p. 6782. doi org/10.1016/j.bmc.2007.08.005 .
- Balasubramanian, M.; Keay, J. G. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R., Rees, C. W., Scriven, E. V. F.(1996).mEds.; Pergamon Press: London; vol. 5, pp 245–300. and references cited therein.
- Bao, Z., Lovinger, A.J., Dodabalapur, A.(1996)., Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine. *Appl. Phys. Lett.*, 69, 3066.
- Barrett, P. A., Dent, C. E. and Linstead, R. P. (1936). A General Investigation of c Derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1719-1736.
- Bekaroğlu, Ö. (1972). Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Bekaroğlu, Ö. (1996). Phthalocyanines Containing Macrocycles, *App. Organomet. Chem.*, 10,605-622.
- Bıyıklıoğlu, Z. (2009). Makrosiklik Grup İhtiva Eden Yeni Çözünür Ftalosyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Blinn, E. ve Busch, D.H. (1968). Reaction of coordinated ligands. XV. Demonstration of the kinetic coordination template effect, *Inorg. Chem.*, 7, 820-824.
- Boroujeni, M. B. A. Hashemzadeh, M.-T. Faroughi, A. Shaabani, M. M. Amini, (2016). *RSC Adv.*, 6, 100195– 100202.
- Bonnet, R. (1995). Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.*, 1, 19-33.
- Borisov, A. V., Korel’Chuk, M. V., Galanin, N. E., and Shaposhnikov, G. P., (2014). Sandwich complexes of lutetium with tetraanthraquinoneporphyrine and asymmetric alkoxy-substituted phthalocyanines. Preparation and spectral properties, *Russ. J. Gen. Chem.*, 84(5), 953–959.

- Bharatham, K., Bharatham, N., Park, K.H., and Lee, K.W., J. Mol., (2008). Graph. Mod., vol. 26, p. 1202. Doi org/10.1016/j.jmngm.2007.11.002.
- Brahadeeswaran, S. Onduka, S. Takagi, M. Takashashi, Y. Adachi, H. Kamimura, T. Yoshimura, M. Mori, Y. Yoshida, K. Sasaki, T. J., (2006). Cryt. Growth. Des. 6, 2463-246.
- Brown, A.R., Jarrett, C.P., De Leeuw, D.M., Matters, M., (1997). *Field-effect transistors made from solution- processed organic semiconductors*. Synth. Met., 88, 37-55.
- Byrne, G. T., Linstead, R. P., Lowe, A. R., (1934) Phthalocyanines. Part II. The preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives From o-Cyanobenzamide and Phthalimide, J. Chem. Soc., 1017-1022.
- Ceyhan, T.(1997). Substitüe Yeni Ni (II) ve Zn (II) Ftalosiyaninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Chang, A.T, Marchon, J.C. (1981). Preparation and characterization of oxidized and reduced form of lutetium diphthalocyanine. Inorg Chem Acta, 53:L 1241.
- Chinchilla, R. (2004). Na'jera, C.; Yus, M. Chem. ReV., 104, 2667.
- Chua, L.L., Zaumseil, J., Chang, J., Ou, E.C.W., HO, P.K.H. (2005), General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. Nature, 434, 194-199.
- Claessens, C. G., Hahn, U., and Torres, T., (2008). Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications, Chem. Rec., 8(2), 75–97.
- Cook M.J., Chambrier I., Cracknell S.J., Mayes D.A., Russell D.A., (1995). Octa-alkyl zinc phthalocyanines: Potential photosensitizers dor use in the photodynamic therapy of cancer. Phtotochemistry and Phthobiology, 62: 542-545.
- C. Spanka, R. Glatthar, S. Desrayaud, (2010). Bioorg. Med. Chem. Lett 20, 184-188.
- Çolak, N. (2009). Düşük moleküler ağırlıklı maddelerin dna ile etkileşmesinin elektrokimyasal DNA biyosensörleriyle algılanması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Dabak. S. (1996). “Yarı Simetrik Ftalosiyanin ve Komplekslerinin Sentezi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-39.
- Day, V.W., Marks, T.J. ve Wachter, W.A. (1975). *Large Metal Ion-Centered Template Reactions*. Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-Iminoisoindoline), J. Am. Chem. Soc., 97, 4519-4527.
- De Diesbach H., Von der Weid E., (1927). *Quelques Sels Complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine*, Helvetica Chimica Acta, 10: 886-888.
- Delgado, O. Delgado, F. Vega, J.A. Trabanco, A.A, (2015). Eur. J. Med. Chem. 5, 719-731.
- Demir, F. (2013). Electrochemical and Spectroelectrochemical Characterization of Phthalocyanines and Determination of Their Electrochemical Application Fields, Master Thesis, Marmara University, Department of Chemical Engineering, İstanbul.

- Dewick, P. (2002). *M. Medicinal Natural Products A Biosynthetic Approach*, 2nd ed., Wiley, New York, pp. 311 – 315.
- Dimitrakopoulos, C.D., Malenfant, P.R.L. (2002). Organic thin film transistors for large area electronics. *Adv. Mater.*, 14, 99-117.
- Dolmans, D., Fukumura, D. ve Jain, R. K. (2003). *Nature Reviews Cancer*, (3-5). 380-387.
- Dougherty T.J. (1993). Photodynamic Therapy, Photochemistry and Photoobiology, 58: 895.
- Douglas, A., Skoog, F., James Holler, Timothy, A. ve Nieman, (2007). *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Seçkin Yayıncılık.
- Drabina, P.; Funk, P.; Růžička, A.; Hanusek, J.; Sedlák, M., (2010). *Transition Metal Chemistry*, 35, 363-371.
- Durola, F.; Sauvage, J.-P.; Wenger, O. S., (2006). *Chem. Commun*, 2, 171–173.
- Eken Korkut, S. (2013). *Yeni Tip Ftalosiyeninlerin Sentezi. (Doktora Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- El-Essawy, F.; Hawatta, M.; Abdel-Megied, A. E. S.; ElSherbeny, D. (2010). *Chemistry of Heterocyclic Compounds.*, 46, 325-333.
- Erbil, H. Y. (1985). *Türkiye’de Tekstil Boyarmaddeleri ve Organik Pigment Üretimi İmkanları. TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü.*
- Erdik, E., (2005). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Farag, A.A., Abd-Alrahman, S.N., Ahmed, G.F., Ammar, R.M., Ammar, Y.A., and Abbas, S.Y., (2012). *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, vol. 345, p. 703. Doi 10.1002/ardp.2012/ 00014
- Finsen, N.R. (1901). Phototherapy. (J. H. Sequeira. trans.) Arnol: London,190.
- Forrest, S.R. (2004). The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, 428, 911-918.
- Gadad, A.K., Mahajanshetti, C.S., Nimbalkar, S., and Raichurkar, A., (2000). *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 35, p. 853. doi org/10.1016/S0223-5234(00)00166-5
- Gero, A. (1951). Markham, J.J. Studies on Pyridines: I. *The Basicity of Pyridine Bases. J. Org. Chem.*, 16, 1835–1838.
- Giuntini, F., Raoul Y., Dei, D., et al., (2005). *Synthesis of tetrasubstituted Zn(II)-phthalocyanines carrying four carboranyl-units as potential BNCT and PDT agents. Tetrahedron Let.*,46, 2979–2982.
- Gupta, V.K., Jain, R., Radhapyari, K., Jadon, N. Ve Shilpi, A. (2011). Voltammetric techniques for the assay of pharmaceuticals- A review, *Analytical Biochemistry*, 408,179-196.
- Gündüz, T. (2005), *İnstrümantal Analiz*, 9. Baskı, Gazi Kitabevi.
- Günşel, A. (Mayıs 2008). *Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyeninlerin Sentez ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tez, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Gürek, A.G. (1996). Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Guillaud, G., Simon, J., German, J.P. (1998). Metallophthalocyanines- gas sensors, resistors and field effect transistors. *Coord. Chem. Rev.*, 178, 1433-1484.
- Hamada, Y. (2004). Role of Pyridines in Medicinal Chemistry and Design of BACE1 Inhibitors Possessing a Pyridine Scaffold. In *Pyridine*; Pandey, P.P., Ed.; IntechOpen: London, UK, 2018; pp. 10–29; (1c) G. D. Henry, *Tetrahedron*, 60, 6043 – 6060
- Hamuryudan, E. (1994). Diaza-Dioksa Süstitüe Ftalosiyanim, Oksim ve Kompleksleri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Han, J. X. Guo, Y. Liu, Y. Fu, R. Yan, B. Chen (2017). *Adv. Synth. Catal.*, 359, 2676– 2681.
- Hanack, M., Renz, G., Strohle J. ve Schmid, S. (1991). *Synthesis and Characterization of Substituted* (1,2-Naphthalocyaninato) Iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, 56, 3501-3509.
- Hantzsch, A. (1881). Condensations produkte aus Aldehydammoniak und ketonartigen Verbindungen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 14, 1637–1638.
- Hart, M. M. (2009). Cationic Exchange Reactions Involving Dilithium Phthalocyanine. (Yüksek Lisans Tezi). Wright State University, Department of Chemistry, Ohio.
- Havas, C. F.; Leygue, N.; Danel, M.; Mestre, B.; Galaup, C.; Picard, C., (2009). *Tetrahedron*, 7673–7686.
- He, Q. J. W. and R. Feng, Lett, (2010). *Org. Chem.*, 7, 172–177.
- Henry, G. D. (2004). *Tetrahedron*, 60, 6043-6061.
- Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Willams, A.L., (1998). *Methods of organic chemistry*. New York, 9, 717-833.
- Horowitz, G. (1998), *Organic field-effect transistors*. *Adv. Mater.*, 10 (5), 365-377.
- Horowitz, G., Hajlaoui, R., Bourgouiga, R., Hajlaoui, M. (1999). Theory of organic field-effect transistors. *Synth. Met.*, 101, 401-404.
- Horowitz, G. (2004). Organic thin film transistors: from theory to real devices. *J. Mater. Res.*, 19 (7), 1946-1962.
- Huang, H. X. Ji, W. Wu, L. Huang, H. Jiang, J., (2013). *Org. Chem.*, 78, 3774– 3782.
- Hurley, T.J., ROLOINSON, M.A., TROTZ, S.I., (1967). Complexes derived from 1,3-diiminoizindolone-containing ligands. ii. the stepwise formation of nickel phthalocyanine. *Inorg. Chem.*, 6(3), 389-392.
- Iqbal, H., Prabhakar, V., Sangith, A., Chandrika, B., and Balasubramanian, R., (2014). *Med. Chem. Res.*, vol. 23, p. 4383. doi 10.1007/500044-014-1007-z.
- J. A. Joule, K. Mills and G. F. Smith, (1998). *Heterocyclic Chemistry*, Stanley Thornes, Cheltenham, UK, 3rd edn, pp. 77–81.

- Jachak, M. N.; Bagul, S. M.; Birari, D. R.; Ghagare, M. G. (2010), Kazi, M. A.; Toche, R. B.; Mathad, V. T. *Journal of fluorescence*, 20, 787-796.
- Jana, D. Ghorai, B. K., (2012). *Tetrahedron Lett.*, 53, 1798– 1801.
- Jiang, H.-J. Gao, Z.-Q. Liu, F. Ling, Q.-D. Wei, W. Huang, W., (2008). *Polymer*. 2008, 49, 4369 – 4377.
- Jiang, J., Kasuga, K., Arnold, D.P., in: Nalva H.S., (2001). (Eds.) *Supramolecular photoactive and electroactive materials*, Academic Press, New York, USA, 2.
- Kaes, C.; Katz, A.; Hosseini, M. W., (2000). *Chem. Rev.*, 100, 3553–3590.
- Kantar C. (2009). *Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyanın MikrodalgaYardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye.
- Katz, H.E., Lovinger, A.J., Johnson, J., Kloc, C., Siegrist, T., Li, W., Lin, Y.Y., Dodabalapur, A., (2000). A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility. *Nature*, 404 (6777), 478-481.
- Kaya, E. Ç. (2010). *Yeni Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapi, İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Kazachenko, A.S.; Akman, F.; Vasilieva, N.Y.; Issaoui, N.; Malyar, Y.N.; Kondrasenko, A.A.; Borovkova, V.S.; Miroshnikova, A.V.; Kazachenko, A.S.; Al-Dossary, O.; et al, (2022). Catalytic Sulfation of Betulin with Sulfamic Acid: Experiment and DFT Calculation. *Int. J. Mol. Sci.*, 23, 1602.
- Kelley, T.W., Muyres, D.V., Baude, P.F., Smith, T.P., Jones, T.D., (2003). High performance organic thin film transistors. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 771, 169–175.
- Kim BY, Ahn JB, Lee HW, Kang SK, Lee JH, Shin JS, et-al, (2003). Synthesis and Biological Activity of Novel Substituted Pyridines and Purines Containing 2,4-Thiazolidinedione. *Eur. J. Med. Chem.* 2004; 39: 433-47; (b) Enyedy IJ, Sakamuri S, Zaman WA, Johnson KM, Wang S. Pharmacophore-Based discovery of substituted pyridines as novel dopamine transporter inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2003; 13: 513-7; (c) Pillai AD, Rathod PD, Franklin PX, Patel M, Nivsarkar M, Vasu KK, et-al. Novel drug designing approach for dual inhibitors as anti-inflammatory agents: implication of pyridine template. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 301: 183-6.
- Klauk, H., HALİK, M., ZSCHIESCHANG, U., SCHMID, G., RADLİK, W. (2002). High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors. *J. Appl. Phys.*, 92, 5259-5263.
- Knipp, D., Street, R.A., Krusor, B., Ho, J., Apte R.B., (2002). Influence of the dielectric on the growth and performance of pentacene thin-film transistors. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 708, 251-256.
- Kobayashi, N., Lever, A.B.P. (1987), Cation or solvent induced super molecular phthalocyanine formation: crown ethers substituted phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:7433-7441.

- Kobayashi, N.; Kondo, R.; Osa, T., (1990). “ New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogues by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines”, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 9640.
- Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. and Hino, H., (1996). LowSymmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crownm Ether Voidsand Their Cation-Induceed Supermolecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 1073-1085.
- Kozhevnikov, V. N.; Kozhevnikov, D. N.; Nikitina, T. V; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N.; Zabel, M.; Kö nig, B. J., 2003. *Org. Chem.*, 68, 2882–2888.
- Kumar, P. P.; Rani, B., 2011. *International Journal of ChemTech Research.*, 3, 155-160.
- L.C.W. Chang, J.K. Von Frijtag, D. Kunzel, T.M. Mulder-Kriegger, R.F. Spangersberg, S.F. Roerink, G. Hout, M.W. Beukers, J. Brussee, A.P. Ijzerman, *J. Med.* (2005). *Chem.* 48 2045-2053.
- Lever, A. B. P. (1965). The Phthalocyanines, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 7(C), 27–114.
- Lever, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A. ve Seymour P. (1986). Recent studies in phthalocyanine chemistry, *Pure Appl. Chem.*, 58, 1467-1476.
- Leznoff, C. C., Hall T. W. (1982). The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Lett.*, 23:3023-3025.
- Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. (1989). *Phthalocyanines Properties and Applications*. VCH, Weinheim, Germany, 21-67.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (1993). *Phthalocyanines properties and applications*, Vol. II, VCH, New York.
- Leznoff, C. C., Lever A. B. P., (1996). Dioxygen reduction at a graphite electrode modified by mononuclear tetraepentoxypthalocyaninatocobalt(II) and related polynuclear specias 67:1109-1119.
- Li, J. P. He, C. Yu, (2012). *Tetrahedron*, 68, 4138– 4144.
- Liaw, D.-J. Wang, K.-L. Pujari, S. P. Huang, Y.-C. Tao, B.-C. Chen, M.-H. Lee, K.-R. Lai, J.-Y., (2009). *Dye. Pigment*, 82, 109– 117.
- Ling, Y.; Hao, Z.-Y.; Liang, D.; Zhang, C.L.; Liu, Y.F.; Wang, Y. (2021). The Expanding Role of Pyridine and Dihydropyridine Scaffolds in Drug Design. *Drug Des. Devel. Ther.*, 15, 4289–4338.
- Linstead, R.P., Lowe A.R., (1934. Phthalocyanines Part III. Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitrile, *Journal of the American Chemical Society*, 1022-1027.
- Linstead R.P., Noble E.G., Wright J.M., (1937). Phthalocyanines IX. Derivatives of thiophene thionaphthene, pyridine and pyrazine, and a note on the nomenclature. *Journal of the Chemical Society*, 911-921.
- Linstead, R.P. and Whalley, M., (1952). Conjugated macro cycles. XXII tetraazaporphyrine and its metallic derivatives, *J. Chem. Soc.*, pp. 4839-4846.

- Liotta, C. L. (1987), *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*, Academic Press, New York.
- Liu, Y. Q.; Yang, L.; Tian, X., (2007). *Medicinal Chemistry Research.*, 16, 319-330.
- L.Jayasinghe, C. P. Jayasooriya, N. Hara, Y. Fujimoto, (2003). *Tetrahedron Lett.*, 44, 8769 – 8771 L. Jayasinghe, C. P. Jayasooriya, N. Hara, Y. Fujimoto, *Tetrahedron Lett.*, 44, 8769 – 8771.
- Long, C.; Si-Jia, X.; Zhi-Kun, F.; An-Qin, Y., (2009). Yang, X. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 28, 990-994.
- Madhusudana, K., Shireesha, B., Naidu, V.G., Ramakrishna, S., Narsaiah, B., Rao, A.R., and Diwan, P.V., *Eur. J. Pharm.*, 2012, vol. 678, p. 48. doi org/10.1016/j.ejphar.2011.12019; Liu, H., Li, Y., Wang, X.Y., Wang, B., He, H.Y., Liu, J.Y., Xiang, M.L., He, J., Wu, X.H., and Yang, L., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2013, vol. 23, p. 2349. doi org/10.1016/j.bmcl.2013.02.059
- Mahernia, S. Mahdavi, M. Adib, M. Synlett (2014). 25, 1299– 1301.
- Maiman, T.H. (1960). Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187, 493- 494.
- Maleki, B. D. Azarifar, H. Veisi, S. F. Hojati, H. Salehabadi, R. N. Yami, (2010). *Chinese Chem. Lett.*, 21, 1346– 1349.
- Maleki, B. H. Salehabadi, Z. Sepehr, M. (2011). *Kermanian, Collect. Czech. Chem. Commun.*, 76, 1307– 1315.
- Mantareva, V., Gol, C., Kussovski, V., Durmuş, M., and Angelov, I. (2019). Impact of water-soluble zwitterionic Zn (II) phthalocyanines against pathogenic bacteria, *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. C J. Biosci.*, 74(7–8), 183–191.
- Maren, T.H., *J. Pharm. Exp. Ther.*, (1960), vol. 130, p. 2629.
- Marinescu, M., (2021). Biginelli Reaction Mediated Synthesis of Antimicrobial Pyrimidine Derivatives and Their Therapeutic Properties. *Molecules*, 26, 6022.
- Marinescu, M.; Cinteza, L.O.; Marton, G.I.; Chifiriuc, M.C.; Popa, M.; Stanculescu, I.; Zalaru, C.M.; Stavarache, C.E., (2020). Synthesis, density functional theory study and in vitro antimicrobial evaluation of new benzimidazole Mannich bases. *BMC Chem.*, 14, 45
- Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., (1978). Large Metal-Ion Centered Template Reactions Chemical and Spectra Studies of The Superphthalocyanine Dioxocyclopentakis 63 (1-iminoisindolate) Uranium (VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1695-1705; 4695–1705.
- McCullough, J.P.; Douslin, D.R.; Messerly, J.F.; Hossenlopp, I.A.; Kincheloe, T.C.; Waddington, G., (1957). *Pyridine: Experimental and Calculated Chemical Thermodynamic Properties between 0 and 1500°K.*; a Revised Vibrational Assignment 1. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4289–4295.
- McKeown, N. B., Chambrier, I., Cook, M. J., (1990). Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa alkyl and 1,4,8,11,15,18-hexa alkyl-22,25-99 bis(carboxypropyl) Phthalocyanine, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*:1169-1172.
- Meller, A.; Ossko, A. (1972). “*Phthalocyaninartige Bor-Komplexe*”, *Monatsh.Chem.*, 103, 150-155.

- Melson, G. A. and Busch, D. H., (1967). *Helv. Chim. Acta*, 174.
- Melson, G.A. (1979). *Coordination chemistry of macro cyclic compounds*, Plenum Press, New York. Ch. 7, pp. 461-512.
- Miller, J.S. and Epstein, A.J., (1996). *Molecular and Polmeric Magnets Chem. Ind.*, 49-53.
- Mikhaleenko, S. A. and Luk'yanets, E. A., (1936). *Zn. Obshch. Khim.*, 39: 2554.
- Montaigne Ramil, A., Singh, Th. B, Haber, N.T., Marjanovic, N., Güneş, S., (2006). Influence of film growth conditions on carrier mobility of hot wall epitaxially grown fullerene based transistors. *J. Cryst. Growth*, 288, 123-127.
- Montazeri, N. S. F. Ayoubi, K. Pourshamsian, F. (2012). *Bashtini*.
- Mortimer, R. J., Dyer, A. L. ve Reynolds, J. R., (2006). *Electrochromoc Organic and Polymeric Materials for Display Applications, Displays*, 27, 2–18.
- Moser, F. H. ve Thomas, A. L., (1983). *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, CRC. Vol. II, Boca Raton, Florida.
- Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J. ve Weiss, R., (1988). *Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated form of lutetium diphthalocyanine*, *Inorganic Chem.*, 27, 1287-1291.
- Mukhopadhyay, C. P. K. Tapaswi, R. J. Butcher, (2010). *Tetrahedron Lett.*, 51, 1797– 1802.
- Naber, R.C.G., Tanase, C., Blom, P.W.M., Gelinck, G.H., Marsman, A.W., (2005). High-performance solution-processed polymer ferroelectric field-effect transistors. *Nat. Mat.*, 4, 243-248.
- Nagababu, P.; Kumar, D. A.; Reddy, K. L.; Kumar, K. A.; Mustafa, M. B.; Shilpa, M.; Satyanarayana, S., (2008). *Metal-Based Drugs.*, 24, 1-8.
- Nagashree, S., Mallesha, L., and Mallu, P., (2013). *Der Pharma Chemica*, vol. 5, p. 50.
- Nakşi, M. and Cihan, A. (2005). *Synthesis and electrochemical properties of phthalocyanines with four 8-quinolinoxy-substituents*, *Transit. Met. Chem.*, 30(1), 89–94.
- Navia, M., *Science*, (2000). vol. 287, p. 960. doi 10.1126/science.288.5474.2132
- Nigade, G., Chavan, P., (2010). Deodhar, M. *Medicinal Chemistry Research*, 1-11.
- Oliver, S.W., Smith, T.D., (1987). Oligomeric cyclization of dinitriles in the synthesis of phthalocyanines and related compounds: the role of the alkoxide anion. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 11, 1579-1582.
- Ongarora, B. G., Hu, X., Verberne-Sutton, S. D., Garno, J. C., and Vicente, M. G. H. (2012). *Syntheses and photodynamic activity of pegylated cationic Zn (II)-phthalocyanines in HEp2 cells*, *Theranostics*, 2(9), 850– 870.
- Orhan G., (Şubat 2001). *Galvanoteknik Endüstrisi Atık Çözeltilerinin Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücrelerinde Demetalizasyonu*, Doktora Tezi, İTÜ Fen bilimleri Enstitüsü.
- Özcan, L., (2008). *Polipirol iletken polimerinin biyosensör olarak kullanımı*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- Özçeşmeci, M., Sancar Baş, S., Akkurt, B., Bolkent, Ş., and Hamuryudan, E. (2020). *Synthesis, characterization and staining performance of peripherally and non-peripherally substituted metallo-phthalocyanines bearing 1,3-bis-(trimethylamino)-2-propoxy groups*, New J. Chem., 44(19), 7786–7794.
- Parashkov, R., Becker, E., Ginev, G., Riedl, T., Johannes, H.H., Kowalsky, W., (2004). *All-organic thin-film transistors made of poly(3-butylthiophene) semiconducting and various polymeric insulating layers*. J. Appl. Phys., 95:1594-1596.
- Park, J., Park, S.Y., Shim, S., Kang, H., Lee, H.H., (2004). *A polymer gate dielectric for high-mobility polymer thin-film transistors and solvent effects*. Appl. Phys. Lett., 85:3283-3285.
- Pedersen, C.S. (1967). *Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts*, J. Am. Chem. Soc., 89, 7017-7036.
- Peng, X., Horowitz, G., Fichou, D., Garnier, F., (1990). *All-organic thin-film transistors made of alpha-sexithienyl semiconducting and various polymeric insulating layers*. Appl. Phys. Lett., 57:2013-2015.
- Pinheiro, L.C.S., Borges, J.C., Oliveira, C.D., Ferreira, V.F., and Romeiro, G.A., Arkivoc, 2008, vol. 17, p. 77. Chaubey, A. and Pandeya, S.N., Asian J. Pharm. Clin. Res., 2011, vol. 4, p. 5.
- P. Thapa, R. Karki, M. Yun, T.M. Kadayat, E. Lee, H.B. Kwon, Y. Na, W.J. Cho, N.D. Kim, B.S. Jeong, Y.E. Kwon, J., (2012). Mech. 52,123-136.
- Pür, B., (2011). Yeni Asimetrik Ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Raje, V. P., Bhat, R. P., Samant, S. D. (2006). Synlett, 2676 – 2678.
- Ramos, A. A. et al. (2015). *Photochemical and photophysical properties of phthalocyanines modified with optically active alcohols*, Molecules, 20(8), 13575–13590.
- Rauschnabel, J. ve Hanack, M, (1995). *New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine*, Tetrahedron Lett., 36,1629.
- Robertson, J. M. (1935). *An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes*, J. Chem. Soc., 615-621.
- Robertson J. M. (1936). *Journal of the Chemical Society*, 1195-1205.
- Rodriguez-Mendez, M.L., in: Grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V., (2006). (Eds.) *Encyclopedia of Sensors*, America Scientific Publishers, New York, 9, 111.
- Safari, J.S. Gandomi-Ravandi, M. B. Borujeni, J., . (2013). Chem. Sci., 125, 1063– 1070.
- Sakram, B., Sonyanaik, B., Ashok, K., Rambabu, S., Ravi, D., Kurumanna, A. and Shyam, P., (2017). Res. Chem. Int., vol. 43, p. 1881. doi 10.1007/s11164-016-2736-z

- Sarıışık B. (2007). Lineer Ftalosiyanin Polimerlerinin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Schrauzer, G.N. ve Kohnle, J., (1964). Coenzym B12-Modelle, Chem. Ber., 97, 3056-3064.
- Schroeder, R., Majewski, L.A., Grell, M., (2003). *A study of the threshold voltage in pentacene organic field-effect transistors*, Appl. Phys. Lett., 83, 3201-3203.
- Schroeder, R., Majewski, L.A., Grell, M., (2004). *All organic permanent memory transistor using an amorphous, spin-cast ferroelectriclike gate insulator*. Adv. Mater., 16, 633-636.
- S. Dailey, M. Halim, E. Rebourt, L.E. Hoursburgh, I.D.W. Samuel, A.P. Monkman, J., (1998). Phys. Condens. Matter 10, 5171-5178.
- Sessler, J. L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Patnos, G.D., Torres, T. ve Guldi, D.M., (2006). *Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative*, Tetrahedron, 62, 2123-2131.
- Seo, W.D., Ryu, Y.B., Curtis-Long, M.J., Lee, C.W. and Ryu, H.W., (2010). Eur. J. Med. Chem., 2010, vol. 45, p. 2010. doi org/10.1016/j.ejmech.01.049.
- Service, R.F., (1997). *Patterning electronics on the cheap*. Science, 278 (5337), 383-384.
- Sezer, B. (2011). Redoks Aktif Grup İçeren Ftalosiyaninler, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Shi, F., Tu, S., Fang, F., and Li, T., (2005). Arkivoc, vol. i, p. 137.
- Sıbert, J.W., Baumann, T.F., Williams, D.J., White, A.J.P., Barrett, A.G.M., Hoffman, B.M., (1996). *Solitaire-porphyrazines: synthetic, structural, and spectroscopic investigation of complexes of the novel binucleating norphthalocyanine-2,3-dithiolato ligand*. J. Am. Chem. Soc., 118, 10487-10493.
- Sidhaye, R.; Dhanawade, A.; Manasa, K.; Aishwarya, G., (2011). Curr Pharma Res CPR., 1, 135-139.
- Singh, Th.B., Marjanovic, N., Matt, G.J., (2005). Güneş S., Sarıçiftçi, N.S., Organic thin-film electronics. (Eds.) Arias, A.C., Tessler, N., Burgi, L., Emerson, J.A., (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 871E, Warrendale, PA), I 4.9.1.
- Singh, Th.B., Marjanovic, N., Matt, G.J., Sarıçiftçi, N.S., Schwödiauer R., Bauer S., (2004). Nonvolatile organic field-effect transistor memory element with a polymeric gate electrode. Appl. Phys. Lett., 85, 5409-5411.
- Singh Th.B., Marjanovic, N., Stadler, P., Auinger, M., Matt, G.J., (2005). Fabrication and characterization of solution-processed methanofullerene-based organic field-effect transistors. J. Appl. Phys., 97, 083714.
- S.J. K Pond, M. Rumi, M.D. Levin, T.C. Parker, D. Beljonne, M.W. Day, J.L. Bredas, S.R. Marder, J.W. Perry, J.(2002). Phys. Chem. 106, 11470-11480.
- Skoog, D. A., West, D., M., Holler, F., J. ve Crouch, S., R., (2004). Analitik Kimya Temel İlkeler, In: Kılıç, E. ve Yılmaz, H., (Eds.), 8. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara.

- Snow A. W., (2003). *The Porphyrin Handbook, phthalocyanines: Properties and Materials*, (Eds. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R.) vol 17, pp 129, Academic press, USA.
- Soylem, E. A., Assy, M.G., and Morsi, G.M., (2016). *Acta Chim. Slov.*, vol. 63, p. 609. doi 10.17344/acsi.2297.
- Srinivasan N., Haney C.A., Lindsey J.S., Zhang W. ve Chait B.T., (1999). Investigation of Maldi-Tof mass spectrometry of diverse synthetic metalloporphyrins, phthalocyanines and multiporphyrin arrays, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3, 283-291.
- Staicu, A., Pascu, A., Nuta, A., Sorescu, A., Raditoiu, V., and Pascu, M. L. (2013). *Studies about phthalocyanine photosensitizers to be used in photodynamic therapy*, *Rom. Reports Phys.*, 65(3), 1032–1051.
- Stillman, M.J., Nyokong, T., (1989). Absorption and magnetic circular dichroism spectral properties phthalocyanines part 1: complexes of the dianion Pc (-2) in phthalocyanines: properties and applications. (eds.) New York, VCH Publishers, 133- 289.
- Stillman, M. J., Wohrle, D., Leznoff, C. C. ve Lever, A. B. P., (1989). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH, New York, 2, 77-81.
- Stuzhin, P. A. and Khelevina, O. G. (1996). Azaporphyrins: Structure of the reaction centre and reactions of complex formation, *Coord. Chem. Rev.*, 147, 41–86.
- Sweetman, B. A.; Müller-Bunz, H.; Guiry, P. J., (2005). *Tetrahedron Lett.*, 46, 4643–4646.
- Sze, S.M. (1981). *Physics of semiconductor devices*. 2nd Edition, WileyInterScience, New York, USA.
- Şen, P. (2005). *Yeni Tip Ftalosiyeninlerin Senyezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Şişman, F.Y. (2007). *Süperkritik CO2 Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Tang, B.; Yu, F.; Li, P.; Tong, L.; Duan, X.; Xie, T.; Wang, X. J., (2009). *Am. Chem. Soc.*, 131, 3016–3023.
- Thompson, M.C. ve Busch, D.H., (1964). *Reaction of Coordinated Ligands. IX. Utilization of the Template Hypothesis to Synthesize Macrocyclic Ligands in situ*, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3651-3656.
- Thomas, A.L. (1990). *Phthalocyanine research and applications*. CRC Press, Florida.
- Thompson, J. A., Murata, K., Miller D. C., Stanton J. L., Broderick W. E., Hoffman, B. M., Ibers, J. A., (1993). *Synthesis of High-Purity Phthalocyanines (Pc) Intrinsic Conductivities in The Molecular Conductors H2(Pc)I and NI (Pc)I*, *Inorg. Chem.*, 32:3546-3548.
- T. Kubota, T. Nishi, E. Fukushi, J. Kawabata, J. Fromont, J. Kobayashi, (2007). *Tetrahedron Lett.*, 48, 4983 – 4985.

- Toche, R. B.; Kazi, M. A.; Ghotekar, B. K.; Bagul, S. M.; Tantak, C. D.; Jachak, M. N., (2009). *Journal of fluorescence*, 19, 1119-1124.
- Topal, S. Z. et al. (2014). *Modulation of the electronic and spectroscopic properties of Zn (II) phthalocyanines by their substitution pattern*, *Dalt. Trans.*, 43(18), 6897–6908.
- Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R. ve Leznoff, C.C., (1996). *Synthesis of 2, 3,9, 10, 16, 17, 23, 24-Octaalkynylphthalocyanines and The Effects of Concentration and Temperature on Their 1 H-NMR Spectra*, *J. Org. Chem.*, 61, 3034-3040.
- Tural, H., Ertaş, F. N., Gökçel, H., (2006). *Enstrümental Analiz ve Elektroanalitik Yöntemler*, 339s, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Baskı Atölyesi, İzmir.
- Turek, P., Petit, P., Andre, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. VeMaitrot, M., (1987). *A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals*, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5119-5122.
- Truter, M. R. (1980). *Coordination chemistry of macrocyclic compounds*. 1st edn. Melson, G. A. (ed.) New York: Plenum Press.
- Uslan, C. et al. (2018). *A novel of PEG-conjugated phthalocyanine and evaluation of its photocytotoxicity and antibacterial properties for photodynamic therapy*, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 22(1–3), 10–24.
- Ukei, K. (1973). *Lead Phthalocyanine*, *Acta. Cryst.*, 29, 2290-2292.
- Xu, H. J.-C. Zeng, F.-J. Wang, Z. Zhang, (2017). *Synthesis.*, 49, 1879– 1883.
- Van der Pol, J. F., Neeleman, E., Zwikker, J. W., Nolte, R. J. M., Drenth, W., Aerts, J., Visser, R. ve Picken, S. J., (1989). *Liq. Cryst.*, 6, 577–592.
- Van Leeuwen, P., (2004). *Homogenous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Wang, A., Long, L., & Zhang, C. (2012). *Synthesis of unsymmetrical phthalocyanines: A brief overview*. *Tetrahedron*.
- Wang, H.-Y. Chen, L.-F. Zhu, X.-L. Wang, C. Wan, Y. Wu, (2014). *H. Spectrochim. Acta A*, 121, 355– 362.
- Wang, M. Yang, Z. Song, Z. Wang, Q. J., (2015). *Heterocycl. Chem.*, 52, 907– 910.
- Walczak, A.; Kurpik, G.; Stefankiewicz, A.R., (2020). *Intrinsic Effect of Pyridine-N-Position on Structural Properties of Cu-Based Low-Dimensional Coordination Frameworks*. *Int. J. Mol. Sci.*, 21, 6171.
- Wenbin G., Liang Shen, D., (2009). *Comparative study of field-effect mobility with different expressions in organic thin film transistors*. *Optik*, 120, 668–672.
- Wilson, K. ve Walker, J., (2005). *Principles and Techniques of Biochemistry and Molecular Biology*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Wong, R. C. H., Lo, P. C., and Ng, D. K. P. (2019). *Stimuli responsive phthalocyanine-based fluorescent probes and photosensitizers*, *Coord. Chem. Rev.*, 379, 30–46.

- Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A., (1993). A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines, *Synthesis*, 14:194-196.
- Wöhrle, D., Benders, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N., Rai, T.B., (2000). Synthesis of structually uniform polymeric phthalocyanine, *J.Phthalocyanines*, 4:707-712.
- Yan, B.-P.; Cheung, C. C. C.; Kui, S. C. F.; Xiang, H.-F.; Roy, V. a. L.; Xu, S.-J.; Che, C.-M. (2007). *Adv. Mater*, 19, 3599–3603.
- Yang, X. T.; Wu, H.; Ma, S. J.; Hu, J. J.; Wang, Y. (2011). *Transition Metal Chemistry*, 1-5.
- Yecnika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, L. and Kuroda, H., (1982). Structure of Lead Phthalocyanine (Triclinic Form), *Acta Cryst.*, 38, 776–770.
- Yıldız, A., Genç, Ö., ve Bektaş, S., (1997). *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, 2. Baskı, Hacettepe Yayınları, Ankara.
- Yılmaz, İ. (1992). Süstitüe Ftalosiyanınler İçin Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zalaru, C.; Dumitrascu, F.; Draghici, C.; Tarcomnicu, I.; Tatia, R.; Moldovan, L.; Chifiriuc, M.C.; Lazar, V.; Marinescu, M.; Nitulescu, M.G.; et al. (2018). Synthesis, spectroscopic characterization, DFT study and antimicrobial activity of novel alkylaminopyrazole derivatives. *J. Mol. Struct.*, 1156, 12–21
- Zarnegar, Z. J. Safari, M. (2015). Borjian-borujeni, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 50, 1683– 1691.
- Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu, Ö., (1996). Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors. *Appl. Organomet. Chem.*, 10, 557-577.
- Zhu, C. B. Bi, Y. Ding, T. Zhang, Q.-Y. (2015). *Chen, Tetrahedron*, 71, 9251– 9257.
- Zolfigol, M. A. F. Karimi, M. Yarie, M. Torabi, (2017). *Appl. Organomet. Chem.*, 32, e 4063.
- Zyskowski, C.D., Kennedy, V.O., (2000). *Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine*. *J. Pprphyrins Phthalocyanines*. 4:707-712.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Nagihan BEBEK

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, Gaziosmanpaşa Üniversitesi,
Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Bölümü.

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER

- Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Sağlık, Kültür ve Spor Daire Başkanlığı'nda 2020 yılından itibaren Gıda Mühendisi olarak çalışmaktadır.