

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ TİP PERİFERAL VE NONPERİFERAL TİYAZOL SÜBSTİTÜYE
METALOFTALOSİYANİNLER**

DOKTORA TEZİ

Emine Gülruh DURUK

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

EYLÜL 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ TİP PERİFERAL VE NONPERİFERAL TİYAZOL SÜBSTİTÜYE
METALOF TALOSİYANİNLER**

DOKTORA TEZİ

**Emine Gülruh DURUK
(509092209)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR

EYLÜL 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509092209 numaralı Doktora Öğrencisi **EMİNE GÜLRUH DURUK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YENİ TİP PERİFERAL VE NONPERİFERAL TİYAZOL SÜBSTİTÜYE METALOFTALOSİYANİNLER**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR**
İstanbul Teknik Üniversitesi



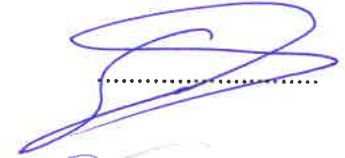
Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ahmet GÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN
İstanbul Teknik Üniversitesi



Doç. Dr. Ramazan ÖZTÜRK
Fatih Üniversitesi



Teslim Tarihi : 7 Temmuz 2015
Savunma Tarihi : 8 Eylül 2015

sevgili aileme,

ÖNSÖZ

Doktora eğitimime devam etmemde önemli bir etken olan ve hem yüksek lisans hem de doktora çalışmalarım boyunca her türlü desteği sağlayan ve değerli önerileriyle bana her zaman yol gösteren sevgili hocam ve tez danışmanım Sayın **Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR**'a,

Çalışmalarım sırasında tecrübeleri, özverisi ve yol gösterimiyle yardımını ve desteğini esirgemeyen Sayın **Araş. Gör. Dr. Yasemin YENİLMEZ**'e,

Çalışmalarım sırasında destek ve ilgisini esirgemeyen Sayın **Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT**'a,

Eğitimim ve çalışmam boyunca manevi yardımını esirgemeyen Sayın **Prof. Dr. Ahmet GÜL**'e,

Çalışmalarım sırasında maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Bölümündeki değerli öğretim üyesi hocalarım ve arkadaşlarıma,

Hayatım boyunca ve özellikle doktora eğitimimde bana gösterdikleri özveriden, destek ve yardımlarından dolayı sevgili annem **Sakine DURUK**, sevgili babam **Halil DURUK**, sevgili kardeşim **Emre DURUK**'a ve tüm aileme teşekkür ederim.

Temmuz 2015

Emine Gülrüh Duruk
(Yüksek Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1 Ftalosiyanın Tarihsel Gelişimi	3
2.2 Ftalosiyanın Genel Özellikleri	5
2.2.1 Ftalosiyanın kimyasal özellikleri.....	5
2.2.2 Ftalosiyanın fiziksel özellikleri.....	7
2.3 Ftalosiyanın Uygulama Alanları	8
2.3.1 Boyar madde	8
2.3.2 Non lineer optik (NLO) malzeme	9
2.3.3 Elektrokatalizör	10
2.3.4 Kimyasal sensör yapımı	11
2.3.5 Sıvı kristal	14
2.3.6 Elektrokromik görüntüleme	16
2.3.7 Fotodinamik kanser tedavisi	16
2.4 Ftalosiyanın Türleri ve Sentez Yöntemleri	18
2.4.1 Simetrik olarak süstitüye ftalosiyanın genel sentez yöntemleri	18
2.4.1.1 Metalsiz ftalosiyanın (H ₂ Pc) sentezi.....	20
2.4.1.2 Metalli ftalosiyanın (MPc) sentezi	20
2.4.2 Tetrasüstitüye ftalosiyanın sentezi ve örnekleri.....	22
2.4.2.1 Tetrasüstitüye periferel ve nonperiferel ftalosiyanın sentezi ve	
örnekleri.....	22
2.4.3 Oktasüstitüye ftalosiyanın sentezi ve örnekleri	28
2.4.3.1 Oktasüstitüye periferel ve nonperiferel ftalosiyanın sentezi ve	
örnekleri.....	28
2.4.4 Mikrodalga enerjisi ile sentez yöntemi	34
2.5 Ftalosiyanın İçin Uygulanan Saflaştırma Yöntemleri	35
2.6 Gaz Sensör Özellik Gösteren Ftalosiyanın ve Örnekleri	36
2.7 Tiyazoller.....	41
2.8 Tiyazol Grubu İçeren Ftalosiyanın Örnekleri	43
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	47
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	49
4.1 Kullanılan Cihazlar.....	49
4.2 Kullanılan Maddeler.....	49

5. DENEYSEL KISIM	51
5.1 Ftalonitril Türevlerinin Sentezi	51
5.1.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi	51
5.1.2 5,6-Dikloro-1H-izindol-1,3-(2H)-dion sentezi.....	51
5.1.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi	52
5.1.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (4) sentezi.....	52
5.1.5 3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (3) sentezi	52
5.1.6 4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-i)etoksi]ftalonitril (5) sentezi	53
5.2 Ftalosiyanin Türevlerinin Sentezi.....	54
5.2.1 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi] ftalosiyaninatokobalt(II) (6) sentezi	54
5.2.2 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi] ftalosiyaninatoçinko(II) (7) sentezi	55
5.2.3 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi] ftalosiyaninato mangan(III) klorür (8) sentezi	57
5.2.4 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24- tetrakloro ftalosiyaninatokobalt(II) (9) sentezi	58
5.2.5 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24- tetrakloro ftalosiyaninatoçinko(II) (10) sentezi	60
5.2.6 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24- tetrakloro ftalosiyaninato mangan(III) klorür (11) sentezi.....	61
6. SONUÇ VE YORUMLAR	63
6.1 Sentez ve Yapısal Karakterizasyon	63
6.2 Ftalosiyaninlerin Agregasyon ve Floresans Özellikleri	68
6.3 Gaz Sensör Ölçümleri.....	72
6.4 Voltametrik Ölçümler.....	77
6.4.1 Spektroelektrokimyasal ölçümler.....	80
6.5 Sonuçlar.....	81
KAYNAKLAR.....	83
EKLER.....	99
ÖZGEÇMİŞ.....	127

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
Pcs	: Ftalosiyaninler
H₂PC	: Metalsiz Ftalosiyanin
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
NLO	: Non Lineer Optik
CDs	: Kompakt Diskler
O₂	: Oksijen
NO	: Nitrik oksit
NO₂	: Nitrojen dioksit
N₃	: Amonyak
CuPc	: Kobalt Ftalosiyanin
PDT	: Fotodinamik Kanser Tedavisi
UV	: Morötesi
CO₂	: Karbon Dioksit
SO₂Cl₂	: Tiyonil Klorür
FET	: Alan-etkili Transistör
QCM	: Kuartz Kristal Mikrodenge
SAW	: Yüzey Akustik-Dalgalı
[(SR)₄PcNi]	: Tetrakis(dodesiltiyo) ftalosiyaninato nikel (II)
IGE-FET	: Giriş-elektrodlı Alan Etkili Transistör
AgI	: Gümüş İyodür
[(t-Bu)₄NiPc]	: Monomerik tetra-t-butil ftalosiyoninatonikel
LC	: Sıvı Kristal
LCs	: Sıvı Kristaller
LnPc₂	: Lantanid Bisftalosiyanin
FDA	: Food and Drug Administration - Amerikan Yiyecek ve İlaç Kurulu
HpD	: Hematoporfirin
DBU	: 1,8-diaza bisiklo[4.3.0]non-5-en
Li₂Pc	: Bislityum Ftalosiyanin
HPLC	: Yüksek Performans Likit Kromatografisi
MS	: Kütle Spektrometrisi
IR	: İnfrared
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
ZnPcs	: Çinko Ftalosiyaninler
MPLC	: Orta Basınçlı Likit Kromatografisi
MW	: Mikrodalga
DTA/TG	: Diferansiyel Termal Analiz/Eşanlı Termogravimetrik
LB	: Langmuir-Blodgett
THF	: Tetrahidrofur
DMF	: Dimetilformamid
BQ	: Benzokuinon
SHG	: İkinci Uyumlu Nesil
SubPcs	: Subftalosiyaninler

H₂O₂	: Hidrojen Peroksit
SDT	: Sonodinamik Kanser Tedavisi
BSA	: Bovin Serum Albumin
Col_h	: Kolumnar Hekzagonal
TEM	: Geçiş Elektron Mikroskopisi
AFM	: Atomik Etki Mikroskopisi
CV	: Siklik Voltametri (SV)
CVs	: Siklik Voltametrileri (SVc)
SWV	: Kare Dalga Voltametrisi (KDV)
SWVs	: Kare Dalga Voltametrileri (KDVs)
TBAP	: Tetrabütülamonyum perklorat
Red	: Redüksiyon
Oxd	: Oksidasyon
Abs.	: Absorbsiyon
Eapp	: Elektrod potansiyeli

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1: 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	53
Çizelge 5.2: 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	54
Çizelge 5.3: 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	55
Çizelge 5.4: 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	56
Çizelge 5.5: 8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	58
Çizelge 5.6: 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	59
Çizelge 5.7: 10 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	61
Çizelge 5.8: 11 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....	62
Çizelge 6.1: Çalışılan analitler ve Lewis bazlıkları	76

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Farklı kristal formlara ait CuPc örnekleri.....	8
Şekil 2.2: Gaz ve Pc iletkenliği değişimi.....	12
Şekil 2.3: Pd kompleks $[(SR')_4 PcNi(PdCl_2)_2]$ yapısının tahmin edilen şekli	13
Şekil 2.4: Nematik sıvı kristal yapısı.....	15
Şekil 2.5: Diskotik likit kristal örneği	16
Şekil 2.6: Fotodinamik kanser tedavisinin aşamaları	17
Şekil 2.7: Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi	18
Şekil 2.8: Ftalosiyaninlerin temel başlangıç maddeleri.....	19
Şekil 2.9: H ₂ Pc Eldesi; i: Lityum, pentanol ve hidroliz, ii: Hidrokinon ile eritme, iii: DBU ile pentanolde kaynatma, iv: Amonyak, metanol, sodyum metoksit, v: Yüksek kaynamalı alkolde riflaks	20
Şekil 2.10: MPc Eldesi; i: Yüksek kaynamalı solventlerde (kinolin gibi) metal tuzlarıyla birlikte kaynatma, ii: Yüksek kaynamalı solventlerde üre ve metal tuzlarıyla kaynatma, iii: Metal tuzlarıyla etanolde kaynatma	21
Şekil 2.11: Köprülü bisftalonitrilden tetrasübstitüye ftalosiyaninin oluşması.....	23
Şekil 2.12: Tetrasübstitüye periferale ve nonperiferale Pcs.....	23
Şekil 2.13: Tiya- ve oksi-oligo(etilenoksi) grupları taşıyan tetrasübstitüye periferale ve nonperiferale Ni-Pcs	24
Şekil 2.14: Periferale ve non periferale tetra-1,3-bis[3-(dietilamino)fenoksi]propan-2-ol sübstitüye ZnPcs	25
Şekil 2.15: Nonperiferale, ögenol gruplarıyla tetrasübstitüye MPcs.....	26
Şekil 2.16: Nonperiferale tetrasübstitüye ZnPcC ₄	27
Şekil 2.17: Periferale ve nonperiferale tetrasübstitüye çinko (II) ve indiyum (III) içeren metalle ftalosiyaninler	28
Şekil 2.18: Oktasübstitüye periferale ve nonperiferale Pcs'in genel yapısı.....	29
Şekil 2.19: Crown eter Pc'in genel yapısı	30
Şekil 2.20: Periferale okta-alkoksi sübstitüye ftalosiyanin ve okta-alkoksi sübstitüye ftalosiyanin-lantanit kompleksi sandviç-tipi bileşik.....	31
Şekil 2.21: Nonperiferale okta-ester - alkiloksi sübstitüye Zn-Pc sentezi.....	31
Şekil 2.22: Hekzilsülfanil ve ter-bütilsülfanil grupları ile okta-nonperiferale sübstitüye ftalosiyanin türevleri.....	32
Şekil 2.23: Nonperiferale pozisyonlarında hidroksil gruplarıyla oktasübstitüye Zn(II) ftalosiyanin yapısı.....	33
Şekil 2.24: Nonperiferale ve periferale okta-alkil sübstitüye ftalosiyanin.....	34
Şekil 2.25: Mikrodalga (MW) reaksiyonunun şematik gösterimi	35
Şekil 2.26: Mikrodalga enerjisi ile ftalik anhidritten ftalosiyanin sentezi.....	35
Şekil 2.27: Zn ve Co ftalosiyanin	38
Şekil 2.28: CuPc türevleri ve tolüen	39
Şekil 2.29: Gaz sensör hesabı için kurulan deneysel düzenek.....	39
Şekil 2.30: Yumuşak metalle iyonofor fonksiyonlu lantanit ftalosiyaninler	40
Şekil 2.31: ZnPc sensörünün yapısı.....	41

Şekil 2.32: Tiyazol ile izotiyazol	41
Şekil 2.33: Tiyazol türleri	42
Şekil 2.34: B ₁ vitamini.....	42
Şekil 2.35: Sülfatitiazol, ultraseptil ve süksionilsülfatitiazol	43
Şekil 2.36: Penisilin	43
Şekil 2.37: Periferel süstitüye tiyazol grupları içeren ftalosiyenin türevlerinin sentezi	44
Şekil 2.38: Periferel pozisyonlarda 2-(2-benzotiyazoltiyol) etoksi grupları içeren tetrasüstitüye metalsiz ve çinko (II) ftalosiyeninler.....	45
Şekil 2.39: Salisiklik hidrazon-1,3-tiyazol ile süstitüye ftalonitril türevinden elde edilen H ₂ Pc ve MPc	46
Şekil 5.1: 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi.....	51
Şekil 5.2: 5,6-Dikloro-1H-izindol-1,3-(2H)-dion sentezi.....	51
Şekil 5.3: 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarbokamid sentezi	52
Şekil 5.4: 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (4) sentezi	52
Şekil 5.5: 3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (3) sentezi.....	53
Şekil 5.6: 4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (5) sentezi.....	54
Şekil 5.7: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il) etoksi] ftalosiyeninatokobalt(II) (6).....	55
Şekil 5.8: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il) etoksi] ftalosiyeninatoçinko(II) (7).....	56
Şekil 5.9: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi] ftalosiyeninato mangan(III) klorür (8).....	57
Şekil 5.10: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyeninatokobalt(II) (9)	59
Şekil 5.11: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyeninatoçinko (II) (10)	60
Şekil 5.12: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyeninato mangan(III) klorür (11)	62
Şekil 6.1: DMF içerisinde, farklı konsantrasyonlarda (14.10 ⁻⁶ (A), 12.10 ⁻⁶ (B), 10.10 ⁻⁶ (C), 8.10 ⁻⁶ (D), 6.10 ⁻⁶ (E), 4.10 ⁻⁶ (F) ve 2.10 ⁻⁶ (G) M) 9-11 ftalosiyenin bileşiklerinin agregasyon davranışları	67
Şekil 6.2: 6-8 Ftalosiyenin bileşiklerinin UV-Vis spektrumu	68
Şekil 6.3: DMF içerisinde 6-8 ftalosiyenin türevlerinin farklı konsantrasyonlarda (14.10 ⁻⁶ (A), 12.10 ⁻⁶ M (B), 10.10 ⁻⁶ M (C), 8.10 ⁻⁶ M (D), 6.10 ⁻⁶ M (E), 4.10 ⁻⁶ M (F) ve 2.10 ⁻⁶ M (G)) agregasyon davranışları	69
Şekil 6.4: DMF içerisinde ftalosiyenin bileşiğine (7) ait absorpsiyon, uyarılma ve emisyon spektrumu. Uyarılma dalga boyu=632 nm.....	71
Şekil 6.5: DMF içerisinde BQ'nun farklı konsantrasyonlarındaki ilavesiyle ZnPc'nin (7) (4x10 ⁻⁶ mol.dm ⁻³) floresans emisyon spektral değışiklikleri. [BQ]=0, 0,008, 0,016, 0,024 mol.dm ⁻³	72
Şekil 6.6: DMF içinde ZnPc (7) (4.10 ⁻⁶ mol.dm ⁻³) için benzokuinon sönme Stern-Volmer grafiğı. [BQ]=0, 0,008, 0,016, 0,024 ve 0,072 mol.dm ⁻³	72
Şekil 6.7: Üretilen sensörlerin farklı konsantrasyonlardaki aseton buharı için oda sıcaklığındaki cevap ve geri dönüşüm karakteristikleri.....	74
Şekil 6.8: Sensörlerin duyarlıklarının sıcaklığa bağılılığı.....	75
Şekil 6.9: Sensör duyarlılığının -ΔH ⁰ _{BF3} ile değışimi.	77

Şekil 6.10: DMF/TBAP’da Pt çalışma elektrodu üzerinde kaydedilen 0,1 Vs ⁻¹ tarama oranında, 9 numaralı bileşiğin (5.10 ⁻⁴ mol.dm ⁻³) SVs ve KDV’s.....	78
Şekil 6.11: DMF/TBAP elektrolit sisteminde, Pt çalışma elektrodu üzerinde 25 mVs’den 1000 mVs’ye: a) Çeşitli tarama oranlarında kaydedilen Cl-MnPc’in KDV’s’i, b) 0,1 Vs ⁻¹ tarama oranında Cl-MnPc’in KDV’s’i.....	79
Şekil 6.12: DMF/TBAP CoPc’in in-situ UV-Vis spektral değişimleri: (a) Eapp=-0,5 V, (b) Eapp=0,7 V	80
Şekil 6.13: DMF / TBAP Cl-MnPc’in in-situ UV-Vis spektral değişimleri: (a) Eapp=-0,5 V, (b) Eapp=1,1 V	81
Şekil A.1: 3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (3) IR Spektrumu	100
Şekil A.2: 3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (3) GC-MS Spektrumu.....	101
Şekil A.3: 3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (3) ¹ H-NMR Spektrumu.....	102
Şekil A.4: 3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (3) ¹³ C-NMR Spektrumu.....	103
Şekil A.5: 4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (5) IR Spektrumu.....	104
Şekil A.6: 4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (5) GC-MS Spektrumu.....	105
Şekil A.7: 4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (5) ¹ H-NMR Spektrumu.....	106
Şekil A.8: 4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (5) ¹³ C-NMR Spektrumu.....	107
Şekil A.9: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyaninatokobalt(II) (6) UV Spektrumu.....	108
Şekil A.10: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyaninatokobalt(II) (6) IR Spektrumu	109
Şekil A.11: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyaninatokobalt(II) (6) Mass Spektrumu	110
Şekil A.12: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyaninatoçinko(II) (7) UV Spektrumu.....	111
Şekil A.13: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyaninatoçinko(II) (7) IR Spektrumu.....	112
Şekil A.14: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyaninatoçinko(II) (7) ¹ H-NMR Spektrumu.....	113
Şekil A.15: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyaninato mangan(III) klorür (8) UV Spektrumu.....	114
Şekil A.16: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyaninato mangan(III) klorür (8) IR Spektrumu.....	115
Şekil A.17: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyaninato mangan(III) klorür (8) Mass Spektrumu	116
Şekil A.18: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninatokobalt(II) (9) UV Spektrumu.....	117
Şekil A.19: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninatokobalt(II) (9) IR Spektrumu	118
Şekil A.20: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaninatokobalt(II) (9) Mass Spektrumu.....	119

Şekil A.21: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyanimatoçinko(II) (10) UV Spektrumu.....	120
Şekil A.22: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyanimatoçinko(II) (10) IR Spektrumu.....	121
Şekil A.23: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyanimatoçinko(II) (10) ¹ H-NMR Spektrumu.....	122
Şekil A.24: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyanimato mangan(III) klorür (11) UV Spektrumu.....	123
Şekil A.25: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyanimato mangan(III) klorür (11) IR Spektrumu.....	124
Şekil A.26: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyanimato mangan(III) klorür (11) Mass Spektrumu.....	125

YENİ TİP PERİFERAL VE NONPERİFERAL TİYAZOL SÜBSTİTÜYE METALOFTALOSİYANİNLER

ÖZET

Ftalosiyanimler 1907 yılında metallsiz olarak (H_2Pc) 2-siyanobenzilamin hazırlığı sırasında kazara üretilmiş bileşiklerdir. Bu buluştan yirmi yıl sonra 1927 yılında Disbach ve çalışma arkadaşları tarafından 1,2-dibromobenzen'den yola çıkarak bakır ftalosiyanimler elde edilmiştir. Linstead ve çalışma arkadaşları sentetik metodları geliştirerek, metalli ftalosiyanimleri (MPc) sentezlemiş ve ftalosiyanim (Pc) yapılarını aydınlatmışlardır. Robertson tarafından ftalosiyanimlerin (Pcs) yapılarının X-ışını kırınımı analizi uygulanmıştır.

Ftalosiyanimin ismi ilk kez Linstead tarafından kullanıldı. Ftalosiyanimler yapısal olarak doğada doğal olarak bulunabilen hemoglobin, klorofil ve B_{12} vitamini gibi porfirinlerin yapılarına benzer sentetik moleküllerdir. Tetrabenzotetraazaporfirinler ve 4 izo-indolinin tetramerizasyon ürünleri olarak kabul edilebilirler ve düzlemsel yapıda 18 π elektron sisteminden oluşurlar. Çok kararlı mavi veya yeşil pigment ve boyalardır ve birçok teknolojik alanda ticari olarak önemli olarak sınıflandırılan kimyasallar olarak kullanılırlar.

Endüstriyel olarak CuPc ilk kez 1953 yılında bir İngiliz şirketi tarafından üretilmiştir ve daha sonra Almanya ve ABD'deki şirketler üretimini sağlamıştır. Bugün, yaklaşık 70 farklı elementi içeren metaller ve bazı metaloidlerin farklı çeşitlerde merkez atomu olarak kullanıldığı, periferel ve nonperiferel sübstitüye türevleri mevcuttur [1].

Kükürt ve azot taşıyan beşli bir halka sisteminin en önemli temsilcisi olan tiyazol molekülü oldukça kararlı olup, bazlığı çok zayıftır. Doğal bir halkadır ve tiyamininin (B_1 vitamini) fonksiyonlu kısmını oluşturur. Penisilinde de tiyazolidin halkası bulunur. Beşli halkada bir kükürt ve bir azot atomu 1,3 yerinde bulunuyorsa "tiyazol"; 1,2 yerini içeriyorsa "izotiyazol" adını alır.

Tez kapsamında ftalosiyanim halkasına çözünürlük sağlayacak uygun sübstitüye gruplar bağlanarak, bu yapıların çeşitli metal tuzlarıyla metaloftalosiyanimleri hazırlanmıştır. Elektrokimyasal özellikleri ve redoks davranışları incelenmiş olan bu komplekslerin hidrojenin katalitik indirgenmesine olan elektrokatalitik aktiviteleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun sonucunda sudan hidrojen üretiminde kullanabilecek, verimli ve aktif değişik hidrojen üretim sistemlerinin geliştirmesi için uygun yapılar elde edilmiştir. Kullanım amacına uygun, Co, Zn, Mn gibi redoks-aktif metalleri içeren, suyun potansiyel skalası içerisinde çoklu reversibl elektron transfer özelliklerine sahip olabilecek farklı ftalosiyanim kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin elektrokatalitik aktivitelerinin incelenmesi için öncelikle elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve ince film özellikleri belirlenmiş ve elde edilen veriler ışığında uygun komplekslerin elektrokatalizör olarak kullanımları incelenmiştir.

Bu kapsamda, çalışmanın ilk kısmında nonperiferel pozisyonlarında tiyazol grupları taşıyan tetra sübstitüye simetrik metalli ftalosiyanimler (Zn, Mn, Co) sentezlenmiştir.

İlk olarak, **6**, **7**, **8** numaralı nonperiferal 2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi grubu ile sübstitüye kobalt, çinko ve magnezyum ftalosiyanimler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Metaloftalosiyanimlerin-hekzanol içinde DBU varlığında, metal tuzları ile birlikte (CoCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2) disiyano türevi **3**'ün (3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril) siklotetramerizasyonu sonucunda elde edilmiştir. Sentezlenen yeni ftalonitril bileşiklerinin ve ftalosiyanimlerin yapıları, elementel analiz, IR, UV-vis, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca, elde edilen **7** bileşiğinin elektronik absorpsiyonu ve floresans kuantum alanının içeren fotofiziksel özellikleri ve ayrıca gaz sensör özellikleri incelenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında, **9**, **10**, **11** numaralı periferal 2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi grubu ile sübstitüye kobalt, çinko ve magnezyum ftalosiyanimler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu ftalosiyanimler de n-hekzanol içinde DBU varlığında, metal tuzları ile birlikte (CoCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2) disiyano türevi **5**'in (4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril) siklotetramerizasyonu sonucunda elde edilmiştir. Sentezlenen yeni ftalonitril bileşiklerinin ve ftalosiyanimlerin yapıları, elementel analiz, IR, UV-vis, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

A NEW TYPE PERIPHERALLY AND NONPERIPHERALLY THIAZOL SUBSTITUTED SOLUABLE PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Metal-free phthalocyanine (H_2Pc) was obtained by accident for the first time in 1907 as a by-product during the preparation of 2-cyanobenzamide. Twenty years after this discovery, copper phthalocyanine was synthesized by Disbach and his coworker from 1,2-dibromobenzene in 1927. Linstead and his coworkers prepared several metallophthalocyanines (MPc) by developing synthetic methods and elucidated the structure of phthalocyanines (Pcs). X-ray diffraction analyses of them were performed by Robertson.

The name phthalocyanine was first used by Linstead. Pcs are synthetic macrocycles structurally similar to naturally available porphyrins such as hemoglobin, chlorophyll, and vitamin B_{12} . They can be regarded as tetrabenzotetraazaporphyrins and as tetramereization products of 4 iso-indoline units and consist of a planar structure with an 18 π -electron system. They are very stable blue or green pigments and dyes, an important class of chemicals for commercial use in many areas of technology.

As a blue pigment CuPc was first produced industrially in 1935 by an English company and then other companies in Germany and the USA. Today, CuPc and peripherally or nonperipherally substituted derivatives, and about 70 different elements including metals and some metalloids have been used as central atoms in all kinds of Pcs [1].

Phthalocyanines have found a great number of important technological applications such as in non-linear optoelectronics, dyes and pigments, catalysts, medical applications, chemical sensors, electrochromic devices and liquid crystals. In medicine, phthalocyanines have been found to have applications as phototoxic drugs for photodynamic therapy of cancer.

Aromatic heterocyclic compounds containing nitrogen and sulfur have important industrial uses. Thiazole, a five-membered ring heterocycle, is an important species of this type and enjoys widespread use for manufacturing biocides, fungicides, dyes and pharmaceuticals, treatment of inflammation, hypertension, bacterial and HIV infections. It is a liquid which smells like pyridine and the boiling point is $117^\circ C$. The molecule is considerably stable, on the other hand it is very weak as a base. It is the natural ring and it is the functional group of the thiamine (B_1 vitamin) and epothilone, a potent anti-cancer drug.

There is a thiazole ring in the penicillin structure. If the five-membered ring is the place 1,3, the structure name is "thiazole", if the five-membered ring is the place 1,2, the structure name is iso-thiazole. In general, thiazoles are well represented in biomolecules. Thiazoles are characterized by a larger delocalisation of the p-electrons than that obtained for the corresponding oxazoles and, therefore, possess superior aromatic character. The thiazole derivatives exhibit a wide range of important biological activities, including

drugs in pharmaceutical industry; because of this reason we have planned to make an attempt to attach thiazole groups onto the Pc ring.

Within the scope of the thesis, the new type metallo phthalocyanines were prepared with the substituted thiazole groups which are providing solubility and with the different metal salts. Electrochemical speciality and redox behaviours is evaluated of the catalytic reduction of hydrogen for the new synthesized phthalocyanines complexes of were tried to defined electrocatalytic activities and including Co, Zn, Mn active metals that are redox active materials which are active, different and suitable for the aim of usage and has the multiple reversible electron transfer speciality were synthesized. Firstly, the new new synthesized phthalocyanines were defined electrochemical, spectrochemical and thin film specialities for being investigated of the electrocatalytic activities. In this way, it is planned that more productive and utilizable hydrogen production system modelling can be realized.

For this aim, first part of the studying the novel, symmetrical, nonperipherally tetrasubstituted metallophthalocyanines (cobalt, zinc, and manganese) bearing four 2-(4-methyl-1,3-thiazol-5-yl)ethoxy units were synthesized. Therefore, cyclotetramerizations of the dicyano-derivative (**3**) to the metallo-phthalocyanines (**6-8**) were accomplished in n-hexanol in the presence of DBU and metal salts (CoCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2). Elemental analyses and spectral data (EI-MS, MALDI-TOF, $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis, and FT-IR) for all new products are consistent with the proposed structures.

Photophysical properties with zinc (II) (**7**) phthalocyanine were found, including electronic absorption and fluorescence quantum yield. The fluorescence of the complexes was investigated in DMF and it was found that benzoquinone (BQ) was an effective quencher. The response and recovery behaviours of the spin coated films to different analytes, which span a broad range of Lewis base, have been investigated by means of conductivity measurements. It was observed that the operating temperature had a considerable effect on the gas sensing performance of the sensors investigated. The sensing behaviour of the films for a broad range of Lewis bases and the correlation between the sensor sensitivity and Lewis base enthalpies were investigated. Results show that sensitivity of the films may be correlated exponentially with binding enthalpy.

In the second part of this study, the novel, symmetrical, peripherally octasubstituted metallophthalocyanines (cobalt, zinc, and manganese) bearing 2-(4-methyl-1,3-thiazol-5-yl)ethoxy units were synthesized. Therefore, cyclotetramerizations of the dicyano-derivative (**5**) to the metallo-phthalocyanines (**9-11**) were accomplished in n-hexanol in the presence of DBU and metal salts (CoCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2). Elemental analyses and spectral data (EI-MS, MALDI-TOF, $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis, and FT-IR) for all new products are consistent with the proposed structures.

Aggregation behaviors of phthalocyanines were investigated in different solvents. Redox properties of the complexes were determined with voltammetric and in situ spectroelectrochemical measurements. The Beer– Lambert law was obeyed for the compounds in DMF for the concentrations ranging from 4.00×10^{-6} to 14.00×10^{-6} M. Electrochemical and spectroelectrochemical measurements exhibit that the incorporation of the redox-active metal ions, Co^{II} and $\text{Mn}^{\text{III}}\text{OAc}$, into the phthalocyanine core extends the redox richness of the Pc ring with the reversible

metal-based reduction and oxidation couples in addition to the common Pc ring-based electron transfer processes.

Assignments of the redox processes of the complexes were supported with in situ spectroelectrochemical measurements. Multi-electron and metal and Pc based redox properties of the complexes increase the worth of the complexes for the possible use as functional materials in various electrochemical applications, such as the fields of electrosensing, electrochromism, and electrocatalysis.

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

Tez kapsamında periferel ve nonperiferel pozisyonlara uygun süstitüye gruplar eklenerek simetrik çözüner ftalosiyaninler sentezlenerek uygulamaya yönelik malzemeler elde edilmiştir. Periferel ve nonperiferel gruplara bağı olan yapılar tiyazol gruplarını içermektedir. Literatürde tiyazol grubu içeren periferel ve nonperiferel pozisyonadaki metaloftalosiyaninlerle yapılmış çalışma az sayıda olduğundan sentezlenecek ftalosiyaninlerin elektrokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin incelenmesiyle literatüre bu konuda katkıda bulunulmuştur.

Bu çalışmada öncelikle sırasıyla, ftalosiyaninlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri ve uygulama alanları, alışlagelmiş ve yeni sentez yöntemleri, ftalosiyaninler için uygulanan saflaştırma yöntemleri, ftalosiyaninlerin spektral özellikleri, bu yapıların türleri nonperiferel ve periferel süstitisyondan bahsedilerek, periferel ve nonperiferel ftalosiyaninlerin güncel çalışmalarına örnekler verilecektir. Ayrıca tez konusu kapsamında ilerlemeye bağı olarak, tiyazol yapılarının tanımı verilerek yine güncel tiyazol içeren ftalosiyanin örnekleri paylaşılacaktır. Son olarak çalışma konusunu oluşturan sentezi ve karakterizasyonu yapılan nonperiferel ve periferel metalli ftalosiyaninlerin örnekleri sentez yöntemleri ve karakterizasyon araçları ile beraber sunulacaktır.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Ftalosiyaninlerin Tarihsel Gelişimi

Ftalosiyanin (Pc) Yunanca bir terim olan *naphtha* (madeni yağ) ve *cyanine* (koyu mavi) terimlerinden meydana gelen “ftalosiyanin” ifadesi ilk kez 1933 yılında kullanılmış ve H₂Pc, MPc ve türevlerinden oluşan organik bir bileşik sınıfı olarak tanımlanmıştır. Ftalosiyanin molekülün merkezindeki 2 adet hidrojen atomu yerine periyodik tabloda her alan her çeşit metal yerleştirilerek metalli ftalosiyanin formları elde edilmiştir.

Ftalosiyanin yapılarında yer alan dört benzen biriminin 16 reaktif kısmının sonucu olarak çok fazla sayıda ftalosiyanin birleşği sentezlenmiş ve sentezlenmeye devam edilmektedir.

Ftalosiyaninler ilk kez 1907 yılında Londra’da, South Metropolitan Gaz Şirketinde, Braun ve Tcherniac tarafından, o-cyanobenzaminin ısıtılması sonucunda kazara meydana getirilmiş mavi bileşiklerdir. 1927 yılında, Fribourg Üniversitesinden de Diesbach ve von der Weid benzenin nitril bileşiklerini yapmaya çalışırken, mavi bir ürün olarak bakır ftalosiyanini elde etmişlerdir.

Ftalosiyaninlerin yapıları 1929 yılında Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından başlatılan bir dizi araştırma sonucunda ilk kez 1933 ve 1934 yıllarında belirlenmiştir.

1933 ve 1940 yılları arasında ftalosiyaninlerin ve nikel, bakır, platin gibi farklı metal türevlerini içeren birçok ftalosiyanin yapısının X-ışını çalışmaları Robertson ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda iki merkez hidrojen atomu içeren H₂Pc dışında, bir düzlem üzerinde yer aldığı açığa çıkmıştır.

Elde edilen metalli ftalosiyaninlerde merkez metal atomunun ftalosiyanin ile oldukça uyumlu bir bileşik oluşturması, yine merkez atomunun ftalosiyanin yapısı ile koordine bağlı ve kovalent koordine bağlı olması ve molekülü oluşturan ve etrafında yer alan azot ve benzen yapılarının aromatikliklerinin yüksek oranda olmasıyla metalli ftalosiyanin moleküllerinin sıra dışı kararlılığı açıklanabilir. Ftalosiyanin

molekülleri asitler, alkaliler, nem, ısı ve ışığa ve her türlü solvante karşı sıra dışı bir kararlılık göstermektedir. Genel olarak 500°C'nin üzerinde bozunurlar. Diğer ftalosiyanın bileşikleri arasında bakır ftalosiyanınler konsantre sülfürik asit ve seyreltilmiş sülfürik asit çözeltilerinde çözünebilir. Ftalosiyanınler suda çözünmeyen organik çözücülerde ise az çözünen bileşiklerdir. Ftalosiyanınlerin boyar madde özellikleri, ayrıca kararlılıkları ve çözünmez olmaları sebebiyle özellikle bakır ftalosiyanınler mavi pigment olarak kabul edilmiştir

1930'dan 1950'lere kadar bu yapıların X-ışını spektrumları, polimorfizimleri absorpsiyon spektrumları, manyetik özellikleri, katalitik özellikleri, yükseltgenme ve indirgenmeleri fotoiletkenlikleri ve çözünürlük gibi fiziksel özellikleri ve fotokimyasal, dielektrik ve yarı iletken özellikleri üzerine çalışılmış ayrıca yine aynı zaman dilimi içerisinde bir polisülfon olan ilk ftalosiyanın boyası elde edilmiş ve sülfonik asit boyaları, sülfür boyaları, azo boyaları, vat boyaları, löko boyaları, krom boyaları, triazin boyaları elde edilmiştir.

Yine 20. yüzyılda metalli ftalosiyanınlerin, α , β , γ , π , ρ , R ve ϵ kristal formları ile polimorfizimleri tanımlanmıştır. Yine x formunda metalsiz ftalosiyanınler tanımlanmış ve uygulanan elektrofotografik uygulamalar ile η - ve τ - metalsiz ftalosiyanınler ve metalli ftalosiyanınler tanımlanmıştır.

Özellikle 20. yüzyılda gerçekleştirilen tüm bu bilimsel çalışmaların sonucundan elde edilen bulgularla, ftalosiyanınler sahip olduğu özellikler neticesinde boyar madde olarak, boyalarda, plastiklerde, yazıcı mürekkeplerinde, tekstilde, tükenmez kalem boyalarında, deri boyamada, petrolde, fotografik renkli basımlarda kullanılmaktadırlar [2].

Günümüzde bu maddelerin, nonlinear optik malzeme olarak [3-5], sıvı kristal olarak [6-8], moleküler yarı iletken olarak [9], elektrofotografide [10], optik veri depolamada [11], yakıt hücrelerinde [12], fotoelektrokimyasal hücrelerde [13], fotovoltaiik hücrelerde [14,15], gaz sensörlerin de algılayıcı olarak [16], elektrokromik madde olarak [17] ve özellikle de kanser için alternatif bir tedavi ve tanı tekniği olan fotodinamik terapide (PDT) fotosensitizer (ışığa duyarlı madde) olarak [18] kullanımları ile ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ftalosiyanınler ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar.

2.2 Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri

Ftalosiyaninler hem kimyasal hem de termik kararlılığa sahip bileşiklerdir. Çok yönlü ve kararlı bir bileşik sınıfı olan ftalosiyaninler birçok metal iyonunu alabilecek merkezi boşluğu olan dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makro halkadır. 18- π elektron sistemine sahip ftalosiyaninler porfirinlere benzerler ancak bunlar sentetik makrosiklik bileşiklerdir [19-23].

Isıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı oldukça dayanıklı olan ftalosiyaninler süstitüye grup içermedikleri sürece organik çözücülerde çözünmezler. Fakat ftalosiyanin molekülüne çeşitli süstitüye gruplar bağlanarak çözünürlük özelliği sağlanabildiği gibi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde de bir takım değişiklikler yapılabilir. Merkezdeki metal iyonu ve periferel/nonperiferel süstitüentler değiştirilerek sınırsız sayıda ftalosiyanin türevi sentezlenebilir [24,25].

Ftalosiyanin ligandı, metallerin hemen hepsini koordine edebilmekte ve genellikle dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler oluşturmaktadırlar. Ancak daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle kare piramit veya oktahedral komplekslerde oluşturabilirler [26-29].

400-500°C'ye kadar belirgin bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda ise metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900°C'den önce bozunma göstermez. Bunun yanı sıra, kuvvetli asitlere ve bazlara karşı da dayanıklıdırlar. Yalnız kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur. Bozunmadan süblimleşmeleri ve kolay kristallenebilmeleri sayesinde çok saf ürünler elde etmek mümkündür. Halkadaki $(4n+2)$ kuralına uyan 18 π elektron sistemi morötesi (UV) spektrumda 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur.

2.2.1 Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyaninler aromatik o-dikarboksilik asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Burada karboksil grupları doymamış aromatik gruba doğrudan bağlı değilse ftalosiyanin sentezi mümkün olmaz. Bunun yanında ftalosiyanin sentezi için gerekli diğer bir şart karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunmasıdır.

Ftalosiyenin molekülü çok gergin bir yapıdadır ve dört iminoizindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyenlerin eldesinde ortamdaki metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyenlerin ürün verimi metal içeren ftalosiyenlere göre daha düşüktür.

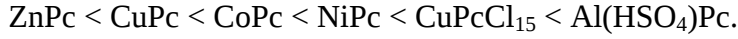
Ftalosiyenin kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde merkez atomunun rolü büyüktür. Metalin iyon çapının ftalosiyenin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkilemektedir. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı 1,35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır.

Metal içeren ftalosiyenler genel olarak iki bölümde toplanabilirler; elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyenler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyenleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır, 1-klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500°C sıcaklıkta bozunmadan süblime olabilirler. Nitrik asit hariç diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında bir değişiklik gözlenmez.

Ftalosiyenler genel olarak suda çözünmezler. Bunun yanında periferik konumdaki süstitüye gruplar sayesinde [30], sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler [31]. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyenlerde ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek için, periferik pozisyonda grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyenlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [32].

Ftalosiyenlerin kristal yapısına bakıldığında simetri merkezi görülmektedir ve moleküllerin varlığı yaklaşık olarak kare düzlemdir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmadan iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu gibi metallerle doldurulabilir. Burada metalin dört valansı ko-planar olmalıdır. Dört koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler. CoCl₂'deki kobaltın ve çeşitli türevlerdeki berilyumun tetrahedral simetrisi karşısında, kobalt ve berilyum ftalosiyenlerin düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyen kafesinin yapısal kararlılığını gösterir.

Ftalosiyeninlerin bozunması, artan H_2SO_4 konsantrasyonu ile artar. Metalli ftalosiyeninlerin dissiasiyonunda stabilite řu sıraya göre artmaktadır:

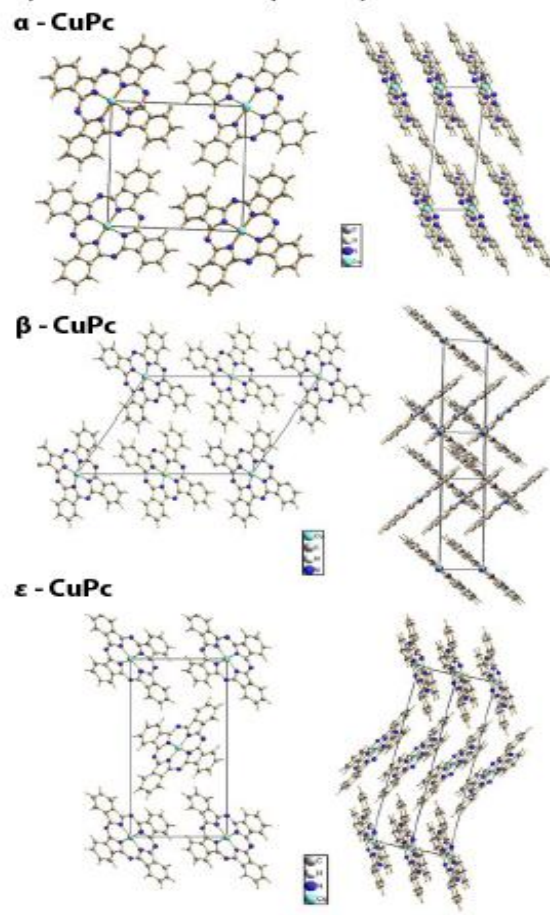


2.2.2 Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri

Fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık ftalosiyeninlerin iki önemli özelliğidir. Ftalosiyeninlerin rengi kimyasal ve kristal yapısına bağılı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğın, bakır ftalosiyeninın tonu sübsitüye klor atomlarının sayısının artmasıyla maviden yeşile kayar.

Ftalosiyeninlerin çoğunda makrosiklik yapı düzlemseldir. Metalli ftalosiyeninler, örneğın Cu, Ni, Pt vs. düzlemsel yapıda ve D_{4h} simetrisindedirler. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dördtür. Çeşitli moleküllerin aksenel olarak metale bağlanmasıyla beş koordinasyonlu kare piramit yapı veya altı koordinasyonlu oktahedral yapı meydana gelir. Düzlemsellikten sapma 0,3 Angströmdür. Ftalosiyenin bileşiminin kalınlığı ise yaklaşık olarak 3,4 Angströmdür.

Ftalosiyeninlerin üretim şekline göre birçok kristal yapısı gözlemlenmiştir. En önemli kristal yapılar α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste sıralanmış ftalosiyenin moleküllerinden oluşmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Farklı kristal formlarına ait CuPc örnekleri.

2.3 Ftalosiyanın Uygulama Alanları

2.3.1 Boyar madde

1935 yılında ftalosiyanın boyar madde olarak kullanılmaya başlamadan önce direkt olarak renk verici pigmentler olarak tanımlanmıştı. O tarihlerde bile ftalosiyanın pigmentleri diğer tüm pigmentlerden farklı olarak bilinmekteydi. Küçük partiküllü tozların coupling reaksiyonundan elde edilen azo pigmentlerinden farklı olarak ftalosiyanın organik çözücülerde ve nispeten büyük kristallerin (100 μm 'ye kadar) gelişmesiyle hazırlanmaktadır. Uygun bir eleme, iyi bir ayırım ve olgunlaşma (sonlanma) proseslerinin ardından bir pigment olarak uygun bir formun elde edilmesi gerekir. Tipik bir ftalosiyanın pigmentinin 100 nm olarak hesaplanır.

Ftalosiyanın, yüksek renk verme kuvvetleri ve ışığa karşı üstün stabiliteleri, hava kimyasallar, solventler ve ayrıca nispeten düşük maliyetleri ile özellikle en önemli

mavi ve yeşil organik pigmentlerdir. Ftalosiyanin pigmentleri boya malzemelerinde, kaplama materyallerinde, plastiklerde, baskı mürekkebinde kullanılmaktadır. Ayrıca ftalosiyaninler gravür, offset ve fleksografik baskıda da önemli bir kullanım alanına sahiptirler. CuPc'nin β -modifikasyonu, baskı mürekkebi olarak standart mavi (mavi-yeşil, camgöbeği) ton olarak Avrupa Birliği Standartlarına göre uyarlanmıştır. Özellikle CuPc'ler ekonomik, ekolojik ve kolayca renk verme özelliklerinden dolayı diğer MPc'lere göre daha çok tercih edilmektedir [33].

2.3.2 Non lineer optik (NLO) malzeme

Fotonikler, elektronik biliminin bir analogudur ve fotonlar elektronlar yerine kullanılarak bilgiyi elde etmek, depolamak, transferini sağlamak ve işlemek için teknolojiye kullanılmaktadır. Bu alan özellikle elektronikler yerine fotoniklerin kullanılması daha hızlı ve aynı kanal içerisindeki bilginin yazılım sonucunda girişimleri önlemede önemli bir adım atılmasını sağlamıştır. Bunun yanı sıra nonlineer yanıt veren bazı malzemeler, dış elektrik alanları ve ışın kaynakları kullanılarak, optik sinyallerin kaynaklarının potent oluşturması durumu için ışın sunmaktadır. Kararlı, yeniden üretilen kuvvetli NLO açık organik malzeme davranışı fotonikler ve inorganik yarı iletkenler kadar elektronikte ve güçlü optik bilgisayarları gelişiminde önemli rol oynamaktadır. Ftalosiyaninler NLO özellikleri sebebiyle bu alanda ilgi görmektedir.

Kompakt diskler üzerinde (CDs) yüksek-yoğunlukta optik veri depolama bilgisayar ve müzik endüstrilerinde bir devrim olmuştur. Bu alandaki araştırmalar ucuz yarı iletken diyot lazerlerinin kullanımı için uygun IR absorblayıcı boyaların geliştirilmesi üzerine yoğunlaştırılmıştır. Ftalosiyaninlerin ileri derecedeki kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diyot lazerlerine kanıtlanmış uyumlarıyla, bir kere yazmalı, birden fazla kez okunabilen (WORM) diskler gibi optik verilerin uzun dönemli depolanmalarında kullanılmaktadır. Optik verinin yazılması işlemi, yüksek oranda odaklanmış lazer kullanılarak, optik olarak tayin edilebilen boşlukların oluşması veya bu boşluklar yerine ince ftalosiyanin filmlerinin kullanılmasıyla, bölgesel lazer ısınması sonucunda süblimleşmenin meydana gelmesi ile mümkün olmaktadır. Günümüzde CD üretimi için ftalosiyanin materyallerinin kullanımı artan bir şekilde ticari bir öneme sahiptir [34].

2.3.3 Elektrokatalizör

Çift yönlü donör π -alıcı fonksiyonları sebebiyle MPc'ler, oksijen, karbon dioksit (CO_2), tiyonil klorür (SO_2Cl_2) ve klorat anyonu ve hidrazin ve glikozun elektrokatalizi gibi çeşitli teknolojik açıdan önemli redoks reaksiyonları için elektrokatalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur [35-49]. Literatürde [35-38], çeşitli MPc'lerin katalitik özellikleri arasında oksijen indirgenmesi de incelenmiştir. Yakıt oluşturma, organik kimyasalların sentezi ve güneş enerjisi dönüşümü için CO_2 'nin elektrokatalitik indirgenmesi önemlidir. CO_2 'in, karbon ve palladyum, kurşun, civa indiyum ve kalay metalleri gibi bazı metal elektrotları varlığında, geniş bir aşırı potansiyel altında (2V üzerinde), sulu çözelti içerisinde formik asit direkt elektrokimyasal indirgenmesinin yanı sıra MPc ile indirgenmesi ile daha düşük bir potansiyel ve beraberinde masif metal elektrotlarından yaklaşık 10 kez daha yüksek bir dansitede artış elde edilir.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotları yerine metalli ftalosiyanin ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır.

Ftalosiyanin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyanin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem MeroX işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanin bağlanır ve silika jelden oluşan koloit tanecikler kullanılır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyaninler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir.

Kobalt ftalosiyaninli elektrotlar üzerinde yapılan karbon dioksitin önce karbon monokside sonra metanole elektrokimyasal indirgenmesi, kalay ftalosiyanin ile kükürt dioksitin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin, suda çözünür sülfonik asit sübstitüye demir ftalosiyanin kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [50].

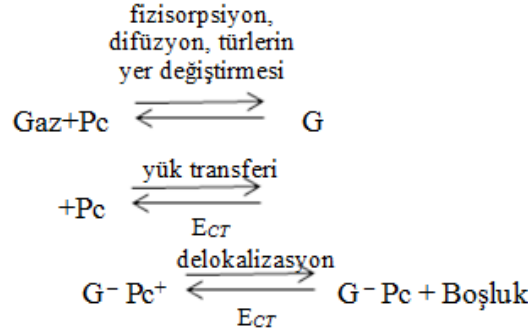
2.3.4 Kimyasal sensör yapımı

Ftalosiyanimler yarı iletken, alan-etkili transistör (FET), katı hal iyonik ve kapasitans sensörleri gibi kısmi elektronik iletkenlik sensörleri, kuartz kristal mikrodenge (QCM) ile kullanılan kütle-duyarlı sensörler, yüzey akustik-dalgalı (SAW) sensörler, optik sensörler olarak kullanılabilirler. Ftalosiyanimlerin özelliklerinden biri de metal iyonunun eklenmesi ile iyonizasyon potansiyellerinin farklılaşabilmesidir ve ayrıca ilave atom veya grupların belirtilen pozisyonlarda eklenmesiyle yine iyonizasyon potansiyellerini artırır veya ortadan kaldırır. Yan halkalardaki süstituentlerin farklılaşması, ligand ve μ köprülerinin polimerleri, çevresel olarak ilgili gazlar için farklı tayin özelliklerine sebep olabilir. Bu yüzden bu tip sensörlerin hazırlıklarında dikkatlice ilerlemek ve uygun sensör hazırlığı için hassas, seçici olmak ve stabil bir ortamda ilerlemek gerekir.

Bu sensörler arasında Pc yarı iletken sensör tipleri arasında iyi bilinen p-tipi sensörler, NO_2 ve Cl_2 gibi elektrofilik gazlar için yüksek duyarlık gösterirler [51, 52]. Filmlerin elektrik özelliklerinin büyük bir oranda değişimi ile sonlanan Pc ince filmleri ile etkileşimi sebebiyle elektrofilik gazlar yüksek oranda hassastırlar. Gaz algılama, bir redoks çifti şeklinde düzlemsel π -elektron akseptörü olarak hareket etmeye duyarlı hale getirilen gaz molekülünün yük transfer etkileşimi boyunca tespit edilir. Üretilen pozitif yük, iletkenlik artışına sebep olan Pc halkası üzerine delokalize edilir. Gazın etkileşimi ve böylece elektriksel özelliklerin değişimi, süblime Pc filminin tek-kristalli film, çok kristalli film veya amorf film olmasına bağlıdır.

Tek-kristalli süblime filmlerde, Kaufhold ve Hauffe tarafından, süblime edilmiş H_2Pc ve MPc ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$ ve Zn) ince filmlerine oksijen (O_2), nitrik oksit (NO), nitrojen dioksit (NO_2) ve amonyak (NH_3) etkisi araştırılmıştır. Bu araştırma sonucunda NO_x etkileşiminin geniş bir iletkenlik artışı ile sonuçlandığını açığa çıkarmıştır [53]. Çoklu kristalli veya amorf kristalli filmler ise tek-kristalli süblime filmlerden, filmlerinin yapılarının çoklu ve amorf olması sebebiyle farklılık göstermektedir. Bu farklılık gaz adsorbsiyonunun eksiklik ve düzensizliğiyle ayrıca yük-taşıma aktarımıdır.

Passard ve çalışma arkadaşları gaz ve Pc filmleri arasında etkileşim için teorik bir model önermişlerdir. Bu modelde Pc'nin yükseltgenmesiyle işleme dahil olan gaz hareketli yükün taşınmasını sağlamakta ve iletkenliği artırmaktadır [54] (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Gaz ve Pc iletkenliği değişimi.

Özellikle basit teknolojileri sebebiyle kullanılan, tipik bir kapasitans sensörü, tetrakis(dodesiltiyo) ftalosiyanınatonikel(II) [(SR)₄, PcNi] ile kaplı bir sensördür. [(SR)₄, PcNi] ile kaplı sensörler alkol, aseton, diklormetan ve aseton gibi yüksek dipol momentli organik moleküllere karşı daha hassas bir duyarlık gösterir. Ancak, karbon tetraklorür, n-hekzan ve n-oktan gibi az ya da hiç dipol momente sahip olmayan moleküllere karşı daha az duyarlık gösterirler. Bununla birlikte, benzen, tolüen ve tetrakloro etilen gibi az ya da hiç dipol momentine sahip olmayan yapılar için geri dönüştürülebilir sensör sinyalleri elde edilmektedir [55].

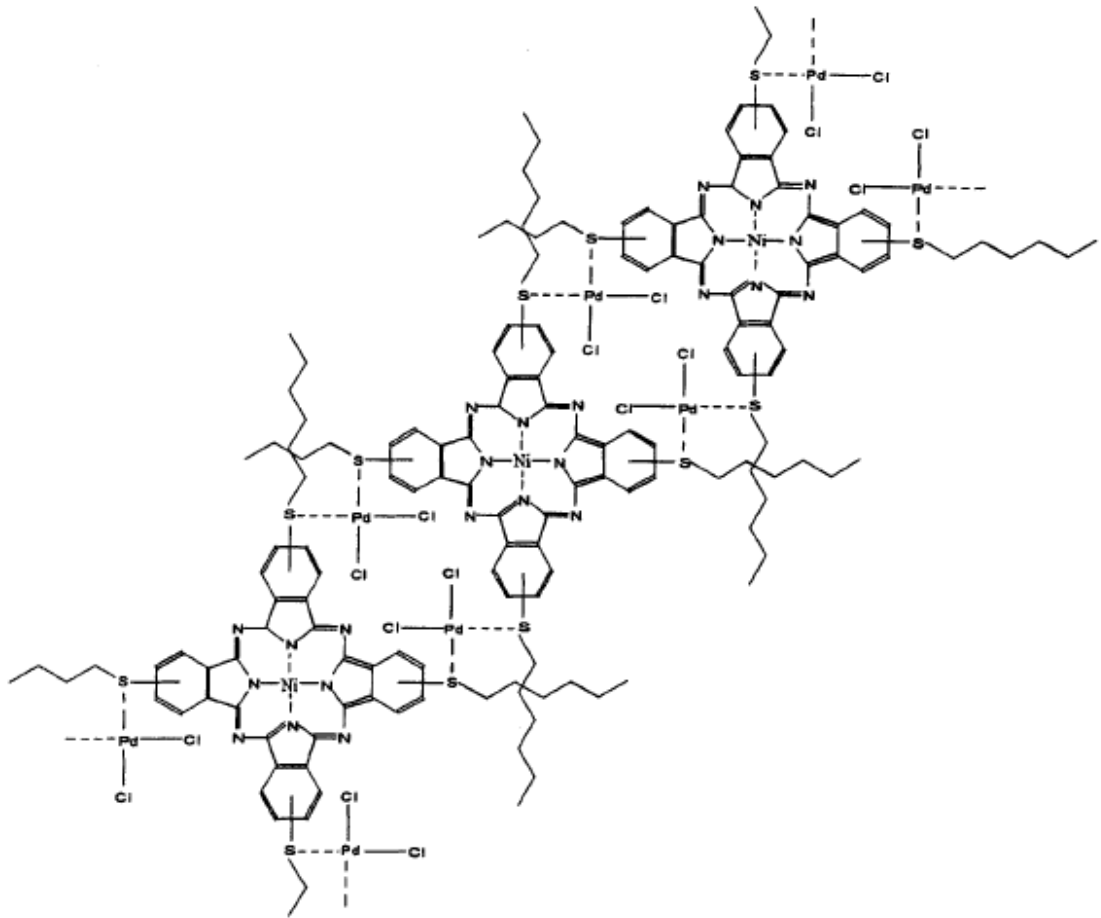
FET sensörlerin bir türü olan, birbirine geçmiş giriş-elektrodlı alan etkili transistörlü (IGE-FET) sensörleri, aktif bir filmle birleştirmeye gazlı bulaşanları belirlemek için alternatif bir teknoloji için geliştirilmiştir. IGE-FET sensörün aralık sırasının değiştirilmesiyle farklı gaz türlerini belirleyen sensörler elde edilmiştir. Özellikle milyarda bir oranda NO₂ seviyesinin tayininde CuPc'nin elektron demetli buharlaştırılan, IGE-FET sensörleri kullanılmaktadır [56].

Katı-hal iyonik sensörler özellikle suda iyonları ve gazları belirlemek için kullanılan gelen sensör türleridir. Bu sistemlerde kullanılan AgI/PbPc karışımı PbPc, özellikle O₂ ve NO₂ belirlemede kullanılır [57].

QCM ile kullanılan kütle-duyarlı sensörlü cihazlar yüzey akustik-dalga ve esnek tabakalı dalgaları içerirler. Bu sensörler özellikle kristal kalınlığına karşı duyarlıdır ve düşük bir dedeksiyon limitine sahiptirler farklı MPc türevleri

mevcuttur. Bu türevler özellikle NO₂ izleme ve tayininde kullanılan monomerik tetra-t-butil ftalosiyoninatonikel [(t-Bu)₄NiPc] QCM ve poli[siyano(kobalt tetrakarboksiftalosiyanın)] [(CoPcCN)_n] sensörlerdir. Organik solventleri belirlemede kullanılan ve plazma polarize edilmiş CuPc içeren türevler mevcuttur.

Organik solventleri belirlemede kullanılan sensör tiplerine örnek olarak geliştirilen çözünebilir tetrakis(alkiltiyo) ftalosiyoninatonikel(II) ve bu yapının palladyum(II) ve gümüş(I) ile düzlemsel polimerleri kompleks boyunca kullanılmış film örnekli sensörlerdir. Bu sensör tipleri havada organik buharlaşmayı belirlemek ve miktarını ölçülmesi için kullanılmıştır [58] (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Pd kompleks [(SR')₄PcNi(PdCl₂)₂] yapısının tahmin edilen şekli.

Wohltjen ve Dessywu kuantalrın yapılarını belirleme prensibi üzerine geliştirdikleri SAW sensörleri geniş bir alanda kullanılmaktadır. Bu sensör tiplerinde gecikme hattı üzerinde kimyasal bir girişim olarak uygun, seçilmiş ve hassas filmlerin kullanılması gerekmektedir [59].

2.3.5 Sıvı kristal

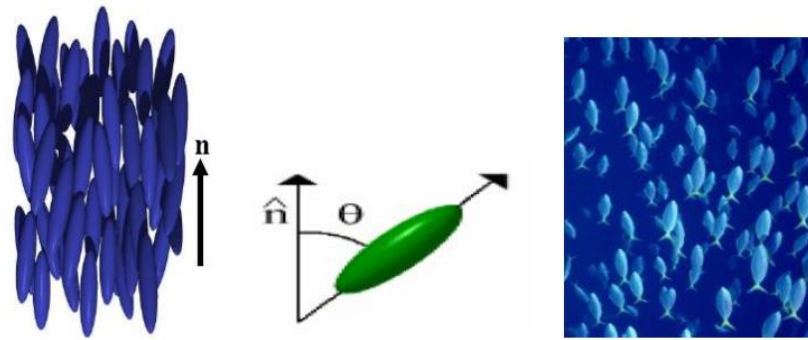
Sıvı kristaller (LCs) prototopik kendiliğinden bir araya gelen, sıvı ve katı kristallerin arasında bir özelliğe sahip olan kimyasal maddelerdir. Sıvı kristaller çok hareketli yapılara sahiptirler ve aynı zamanda farklı yapısal özelliklere sahip olan anizotropik mezofazlar sergilerler. Bu mezofazların her biri farklı tür spesifik olan ve spesifik olmayan tekstürler meydana getirir. Sıvı kristalik tekstürler farklı etkilere karşı hassastır ve sıvı kristalik mezofazların mezomorfik, morfolojik, optiksel ve yapısal özelliklerini yansıtır.

Sıvı kristaller termotropik ve liyotropik olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Termotropik sıvı kristallerin yapıtaşları molekül, liyotropik sıvı kristallerin ise misellerdir. Termotropik sıvı kristaller belirli bir sıcaklık aralığında ortaya çıkarken, liyotropik sıvı kristaller ise hem belirli bir sıcaklık hem de belirli bir konsantrasyon aralığında ortaya çıkmaktadırlar. Termotropik sıvı kristaller, nematik, kolesterik ve simektik olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar. Bir materyalde, bu fazların sadece birisi görülebileceği gibi birden çok faz da görülebilir. Materyalde görülen bu sıvı kristalik fazların herbiri mezofaz olarak adlandırılır. Simektikler, nematiklere göre daha düşük sıcaklıklarda meydana gelirler, bu sebeple katı faza nematiklere göre daha yakındırlar. Simektiklerin molekülleri bir katmanda yerleştiklerinden dolayı yapıları tabakalıdır. Simektiklerde nematiklerden farklı olarak belirli bir derecede konum düzeni mevcuttur. Simektikler, yapılı katlı ve yapısız katlı olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Yapısız katlı simektikleri, simektik A, C ve C*, yapılı katlı simektikleri ise simektik B, D, E, F, G, H, H* ve L'ler oluşturmaktadır.

Kolesteriklerin yapısını, birçok nematik benzeri iki boyutlu yüzeylerin üst üste konmuş yığını olarak düşünülebilir. Yön vektörü ile moleküllerin ağırlık merkezi bir yüzeyde yerleşir. Fakat nematiklerden farklı olarak yön vektörü sabit kalmaz, bir yüzeyden diğerine geçerken değişir. Yön vektörü yüzeyler boyunca helis çizerek spiral yapıyı oluşturur. Yön vektörünün helis çizerek bir tur dönmesi için gerekli olan mesafe spiral adımdır.

Nematikler, termotropik sıvı kristal fazları içinde simektiklere göre izotropik sıvıya daha yakın, en az yönelim düzenine ve en yüksek simetriye sahip olan mezofazdır. Nematiklerde, moleküllerin ağırlık merkezlerinin diziliminde uzun erimli düzen yoktur. Kütle merkezleri üç boyutta izotropik olarak dağılmışlardır. Ayrıca katı

kristallerde olduğu gibi moleküllerin diziliminde öteleme simetrisi mevcut değildir. Fakat moleküllerin uzun moleküler eksenleri, yönelim düzenine sahiptir. Yani spesifik bir yön etrafında uzun moleküler eksenin açısal dağılımı söz konusudur. Moleküllerin ortalama olarak bir yönde yönelimi, yön vektörü ile ifade edilir. Bu yön aynı zamanda sistemin optik ekseninin yönünü de tayin eder. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi yön vektörü, moleküllerin uzun eksenlerinin ortalama olarak yöneldiği yönü göstermektedir. Moleküller ile yön vektörü arasındaki Q açısının artması yönelim düzeninin azaldığının, azalması ise düzenin arttığının bir göstergesidir. Mükemmel bir kristalde bu Q açısı sıfırdır (Şekil 2.4).



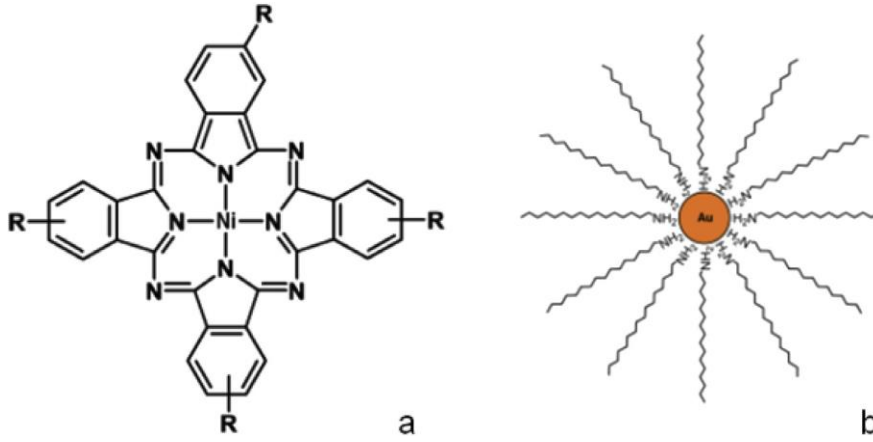
Şekil 2.4: Nematik sıvı kristal yapısı.

Liyotropik sıvı kristaller, polar baş kısmına hidrokarbon grubu eklenmesi ile oluşurlar. Canlı organizmalarda bulunurlar (hemoglobin, lipitler vs.). Canlı organizmalarda oluşan süreçlerin incelenmesinde model alınırlar [60].

Ftalosiyaninlerin periferik pozisyonlarına farklı süstitüentler bağlanarak bu bileşiklerin sıvı kristal özellik kazanmaları sağlanır. Katı haldeki sıvı kristal maddeler sıcaklık arttıkça önce opak renkli bir sıvıya, sıcaklık daha da arttıkça opak renkli sıvı berrak bir hale dönüşür. Bu opak renkli faza sıvı kristal faz adı verilir. Elektriksel bir yük uygulanması halinde sıvı kristal, içerisinden geçirilmekte olan ışığın özelliklerini değiştirir. Bu maddeler katı ve sıvı fizikokimyasal özellikler gösterebilmektedirler. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranlarının üretiminde, otomotiv sektöründe, kalite kontrol cihazlarının ekranlarında ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadır.

Son yıllarda özellikle sıvı kristal özellik gösteren yeni Pc'lerle yapıları ilgili birçok çalışma gerçekleştirilmektedir. 2014 yılında Basova ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada, hekzadesil amin ile kaplı altın nanopartiküllü ve

hekzadesil amin ile kaplı olmayan diskotik likit kristal tetrasübstitüye Nikel Pc moleküllerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir [61] (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Diskotik likit kristal örneği.

2.3.6 Elektrokromik görüntüleme

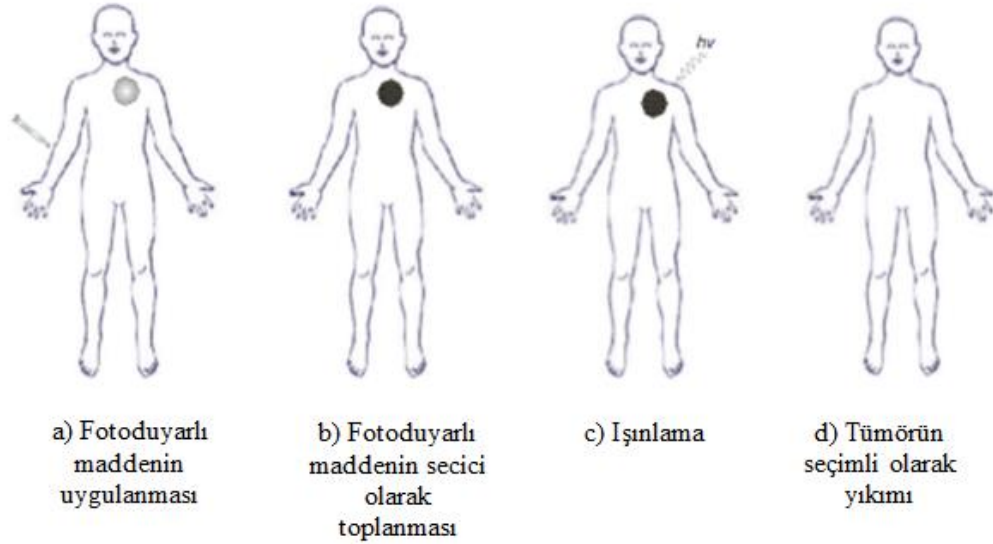
Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metallerinin bisftalosiyaninleridir.

Bu komplekslerin direk sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan nötral mavi bir ürün elde edilebilir. Nötral mavi ürün, LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgeme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-} \text{Ln}^{3+} \text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanın halkasındaki elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir.

2.3.7 Fotodinamik kanser tedavisi

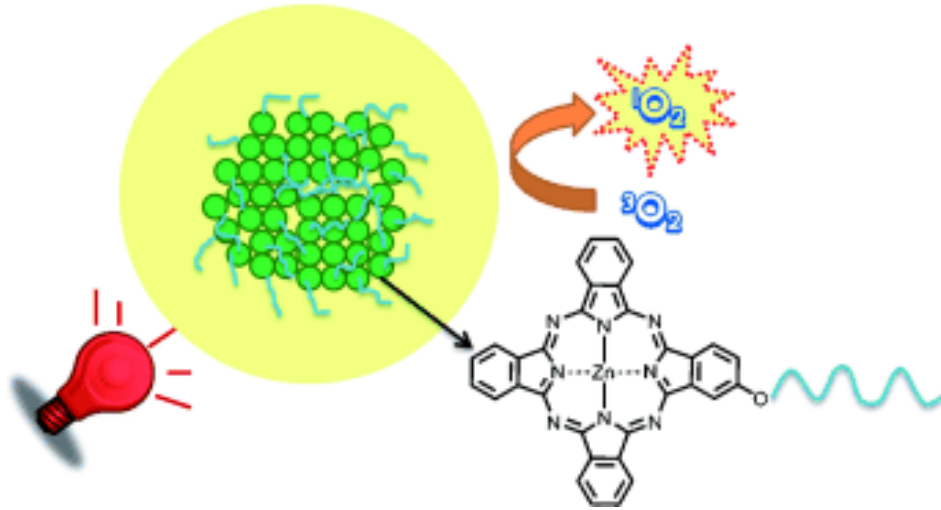
Çağımızın hastalığı olan kanser tedavileri günümüzde en yaygın şekliyle ameliyat, kemoterapi, ve radyoterapi olarak üçe ayrılmaktadır. Fotodinamik kanser tedavisi (PDT) ise günümüzde farklı kanser türleri ve invaziv olmayan ve normal dokuya minimal oranda spesifik olmayan hasar veren özellikleri ile gelecek vadede yeni bir tedavi alanı olarak görünmektedir. PDT yöntemi A.B.D, Almanya, Japonya,

İngiltere, Fransa, Hollanda, Kanada gibi birçok ülke sağlık kurumu tarafından birçok kanser tedavi uygulamaları için onaylanmıştır [62]. PDT 1960'ların başında şekillenmeye başlamış, 1980'lerin başında Amerikan Yiyecek ve İlaç Kurulu'nun (Food and Drug Administration (FDA)) hematoporfirin (HpD) türevi olan Photofrin isimli ilacın klinik uygulamalarına onay vermesiyle birçok kanserin tedavisinde uygulanmaya başlanmıştır [63-65]. PDT, ışığa-duyarlı-ilacın (photosensitizer) hastaya damar yoluyla verilmesini (veya topikal olarak uygulanmasını) takiben bu ilacın tümörlü dokuda birikmesinin ardından, belli dalga boyundaki ışık ile uyarılarak tümörü yok etmesi prensibine dayanır [66-70]. Işığa-duyarlı bu ilaçların normal dokuya kıyasla tümörlü dokuda birikme ve muhafaza edilebilme eğilimleri çok daha fazladır [71,72] (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Fotodinamik kanser tedavisinin aşamaları.

Işık, normal dokuya kıyasla tümörlü dokuda daha uzun süre kalabilir. Işığa duyarlı-ilaç tarafından soğurulduğunda gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda, açığa çıkan aşırı reaktif ve son derece toksik singlet oksijen ($^1\text{O}_2$), sadece o bölgede nekroz oluşumuna neden olur. $^1\text{O}_2$ ' in dokudaki ömrü çok kısa ($t < 5.10^{-7}\text{s}$) ve lokaldir (difüzyon mesafesi= $0.1\mu\text{m}$) [73,74]. Böylelikle çevre dokuya zarar vermeden tümörlü bölgedeki hücrelerin ölmesi sağlanır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi.

Yüksek dalga boyunda (yaklaşık 700 nm civarında) absorpsiyon yapmaları, yüksek triplet hal kuantum verimleri (yield), triplet halde kalma sürelerinin uzun olması (lifetime) ve etkili bir şekilde singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri nedeniyle ftalosiyanin bileşikleri fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılabilecek hedef moleküllerdir [75-80].

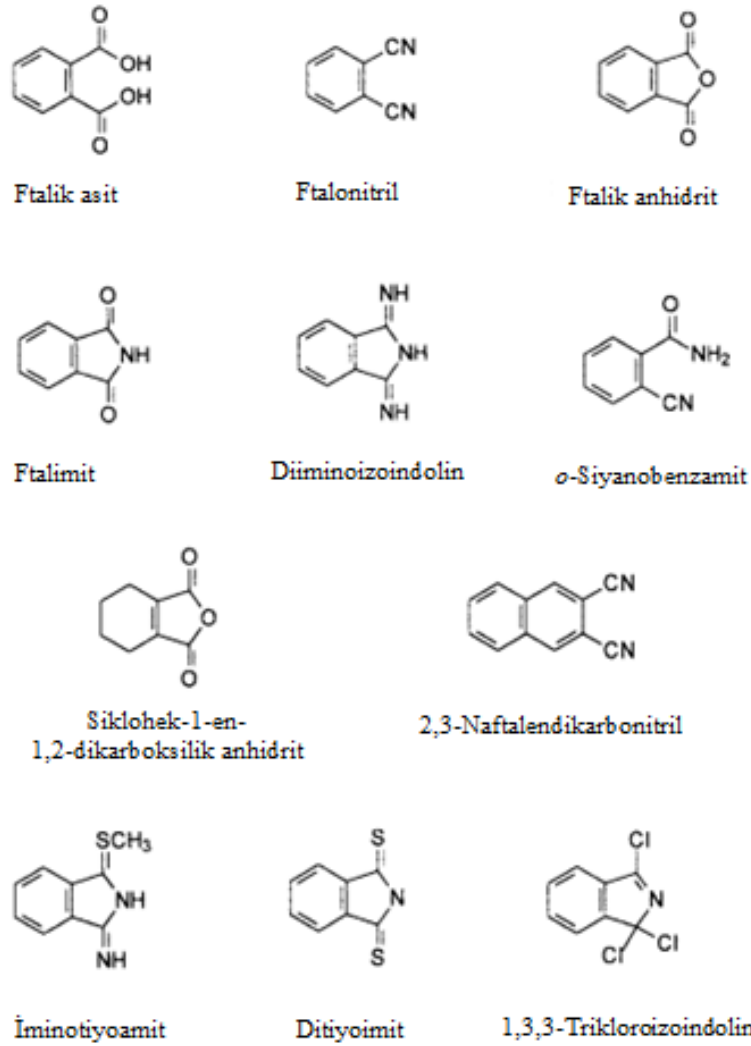
Vücut sıvısına direkt olarak verilebileceği için suda çözünebilen fotosensitizerler fotodinamik terapide önemli avantaj sağlamaktadır. Bu amaçla, galaktopiranoz nitrile periferel ya da nonperiferel olarak bağlanmaları ile farklı bir nitril kullanılarak istatistiksel metotla A₃B yapısında suda çözünebilme özelliği gösteren ftalosiyanin bileşikleri elde etmek mümkündür.

2.4 Ftalosiyaninlerin Türleri ve Sentez Yöntemleri

2.4.1 Simetrik olarak süstitüye ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri

Ftalosiyaninlerin sentezinde en sık kullanılan yöntem başlangıç maddelerinin metal-template edilmiş siklotetramerizasyon reaksiyonudur. Periferel olarak fonksiyonel ftalosiyanin örnekleri ya süstitüye başlangıç maddelerinden kendi kendine kondenzasyonu ya da ftalosiyanin molekülüne kimyasal modifikasyon işlemleri ile gerçekleştirilebilir. Genel olarak, süstitüye ftalosiyaninlerin hazırlamak için reaksiyon karışımı süstitüye olmayan ftalosiyanin analoglarına göre daha az stabildirler. Bunun sebebi süstitüye başlangıç maddelerinin termal olarak kararsız olmaları ve geniş bir çeşitlilikle solventlerin kullanılmalarına izin vermeleridir.

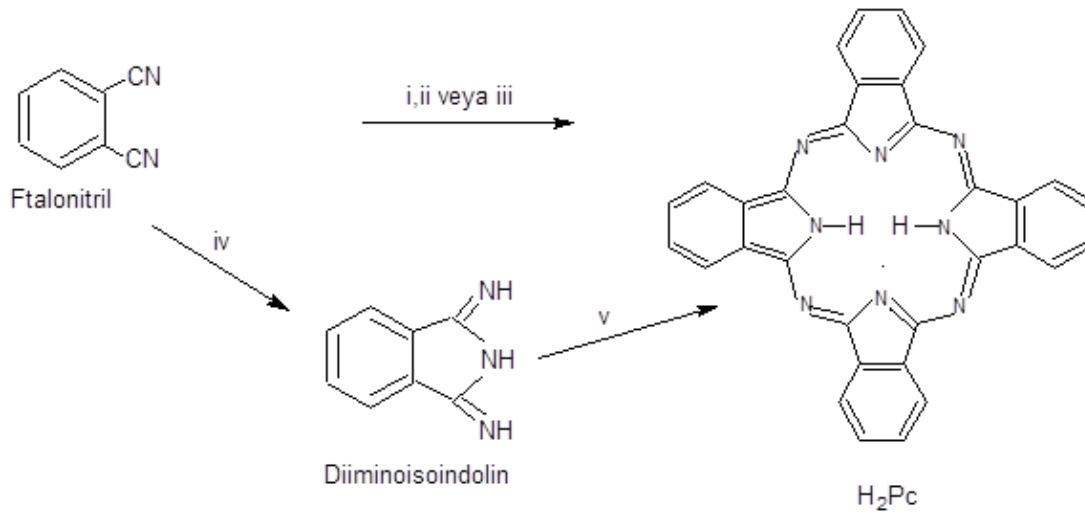
Süstitüye MPc'lerin sentezi genel olarak 1,3-diiminoizoidollerin veya ftalonitrillerin başlangıç maddesi olarak kullanılması ile gerçekleştirilir. Ftalosiyeninler aromatik ortho-dikarkoksilik asit türevlerinden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilir. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba direk bağlı değil ise ftalosiyenin sentezi mümkün değildir. Ayrıca ftalosiyenin sentezi için gerekli diğer bir şart da karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunmasıdır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: Ftalosiyeninlerin temel başlangıç maddeleri.

2.4.1.1 Metallsiz ftalosiyanin (H₂Pc) sentezi

Çok sayıda orto disüstitüye benzen türevi ftalosiyanin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılabilir, fakat en yaygın olarak kullanılanı ftalonitrildir (1,2-disiyanobenzen). Ftalonitrilden H₂Pc eldesi için çok çeşitli siklotetramerizasyon yöntemi vardır [81]. Ftalonitril, alkali metal alkolatlar ve DBU veya DBN gibi kuvvetli bir baz kullanılarak metallsiz ftalosiyanin sentezlenebilir. Diiminoisindolin de H₂Pc sentezi için bir çıkış maddesidir ve ftalonitrilin amonyakla reaksiyonundan elde edilir. Diiminoisindolinden H₂Pc'ye daha ılımlı koşullarda geçilebilir [82]. Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile de H₂Pc elde edilir [83]. Benzer olarak 1,8-diaza bisiklo[4.3.0]non-5-en (DBU) gibi nükleofilik olmayan baz, ftalonitrilin erime noktasında veya pentanol çözeltisinde siklotetramerizasyonu için etkili maddedir. Metallsiz ftalosiyanin eldesinde diğer bir sentez yöntemi ise, elektrovalent metalli ftalosiyaninlerin komplekslerinden metalin çıkarılmasıdır [84] (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: H₂Pc Eldesi; **i:** Lityum, pentanol ve hidroliz, **ii:** Hidrokinon ile eritme, **iii:** DBU ile pentanolde kaynatma, **iv:** Amonyak, metanol, sodyum metoksit, **v:** Yüksek kaynamalı alkolde riflaks.

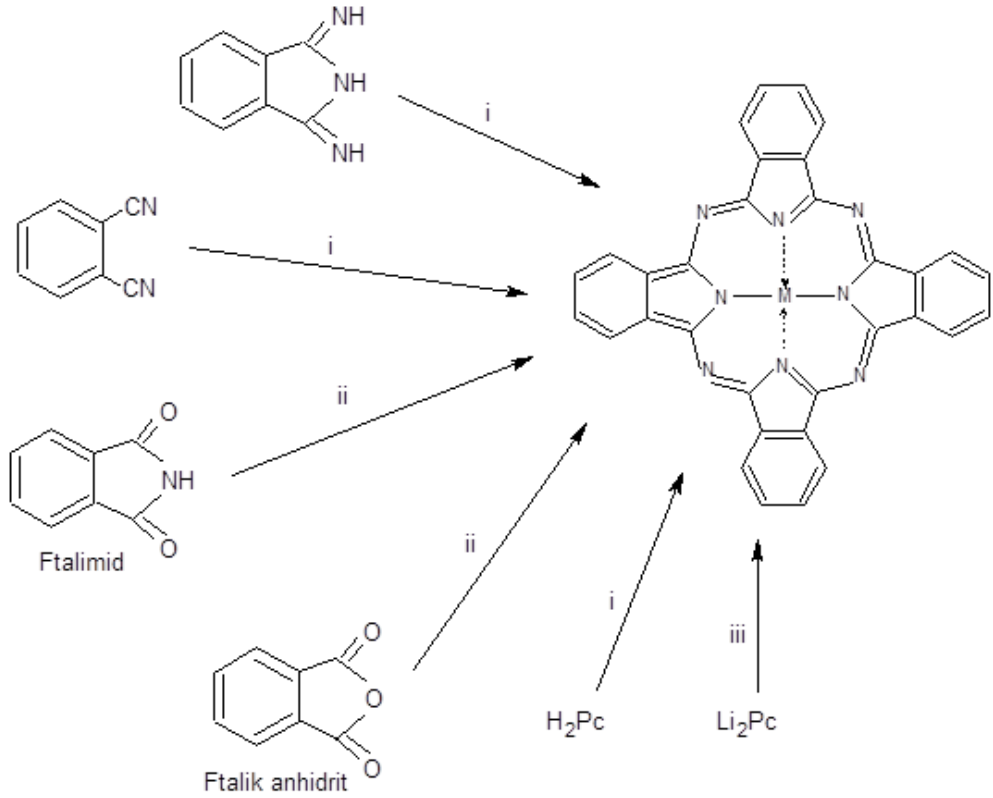
2.4.1.2 Metalli ftalosiyanin (MPc) sentezi

Metalli ftalosiyanin sentez yöntemleri şu şekilde sıralanabilir;

- Bu sentez yöntemlerinin hepsinin ortak özelliği, reaksiyonun birden fazla basamakta yürümesi ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir.
- Ftalonitril veya bunun süstitüsyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonuyla,

- Ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünlerinin inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü varlığında metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonuyla,
- o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonuyla,
- Metalsiz ftalosiyaninlere veya Li_2Pc 'ne metal ilavesi veya metalli ftalosiyaninlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değıştirmesi reaksiyonuyla elde edilebilir.
- Ayrıca, H_2Pc 'lerin çoğu organik solventlerde çözümediği için, metal takılabilmesi için kinolin veya kloroftalen gibi yüksek kaynama noktalı aromatik solventlerin kullanılması gerekmektedir. Lityum ftalosiyanin aseton ve etanolde çözüldüğü için MPc sentezinde kullanılması daha uygundur.

Genel olarak, çoğu MPc'lerin sentezinde siklotetramerizasyon için metal iyonunun template etkisinden faydalanılır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: MPc Eldesi; **i:** Yüksek kaynamalı solventlerde (kinolin gibi) metal tuzlarıyla birlikte kaynatma, **ii:** Yüksek kaynamalı solventlerde üre ve metal tuzlarıyla kaynatma, **iii:** Metal tuzlarıyla etanolde kaynatma.

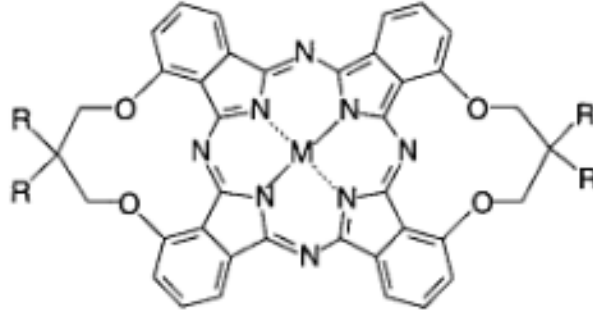
2.4.2 Tetrasübstitüye ftalosiyanin sentezi ve örnekleri

2.4.2.1 Tetrasübstitüye periferale ve nonperiferale ftalosiyanin sentezi ve örnekleri

Tetrasübstitüye ftalosiyaninler 3- ve 4- sübstitüye ftalosiyaninler veya diğere ftalil türevlerinden meydana gelir ve D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} , C_{2s} simetrilerindeki 4 yapısal izomerlerinin bir karışımı olarak sentezlenir. Tetrasübstitüye ftalosiyaninlerin sentezlerinde D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} , C_{2s} izomerlerinin simetrisinin istatistiksel dağılımları 1:1:2:4 oranındadır. Bu 4 simetrik izomerin katı halde, yapısal olarak düzenlerindeki düşük simetri sebebiyle yüksek oranda çözünürlük gösterirler.

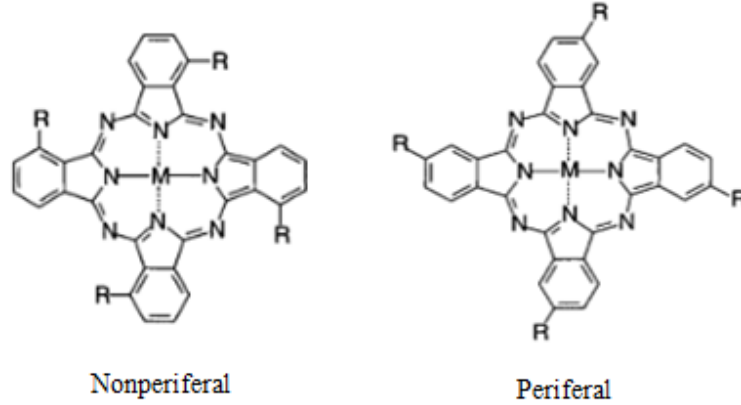
Tetrasübstitüye ftalosiyaninlerin senteziyle oluşan Pc izomerlerinin yüksek oranda agregasyona eğilimli olmaları sebebiyle ayrımları çok zordur ancak bu işlem kromatografik yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Hanack ve çalışma arkadaşları HPLC ile tetrakis(etilhekzaloksi)ftalosiyaninatın (II) izomerlerinin ayrımının ve karakterizasyonunu rapor etmişlerdir [85]. Bu çalışmada D_{2h} izomerinin diğere üç izomere oranla daha düşük oranda bulunduğunu açığa çıkarmışlardır. Bunun sebebi alkoksi gruplarının yakınlığına bağlı olan sterik engeldir. Bunun sonucunda, kromatografik olarak (HPLC metodu ile) 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrasübstitüye Pcs'in yapısal izomerlerinin ayrımını gerçekleştirmişleridir. Bazı durumlarda, ftalonitril gruplarının 3- pozisyonundaki hacimli yapılarının özel bir oluşumuna veya C_{4h} izomerinin izole olmasına sebep olduğu açığa çıkmıştır [86-89]. Leznoff ve çalışma arkadaşları tarafından bölgesel seçiciliğı olan ve uygulama alanı oldukça geniş olabilecek tetrasübstitüye ftalosiyaninler sentezlenmiştir [90]. 3-sübstitüye ftalonitrilden başlayarak, reaksiyonun 1-oktanoldeki lityum oktanolat varlığında 20 C'de yapılmasıyla, tek saf bir Pc izomerinin elde edilmesi sağlanmıştır.

Bir diğere sentez metodu da, saf 1,11,15,25-sübstitüye izomerlerin, bisftalonitril bağlı köprü gruplarının kullanımıyla, halka kapanma reaksiyonu ile mononükleer bir Pc oluşması ve izomer karışımını oluşumunu engellemesidir [91-93] (Şekil 2.11).



Şekil 2.11: Köprülü bisftalonitrilden tetrasübsitüye ftalosiyanınin oluşması.

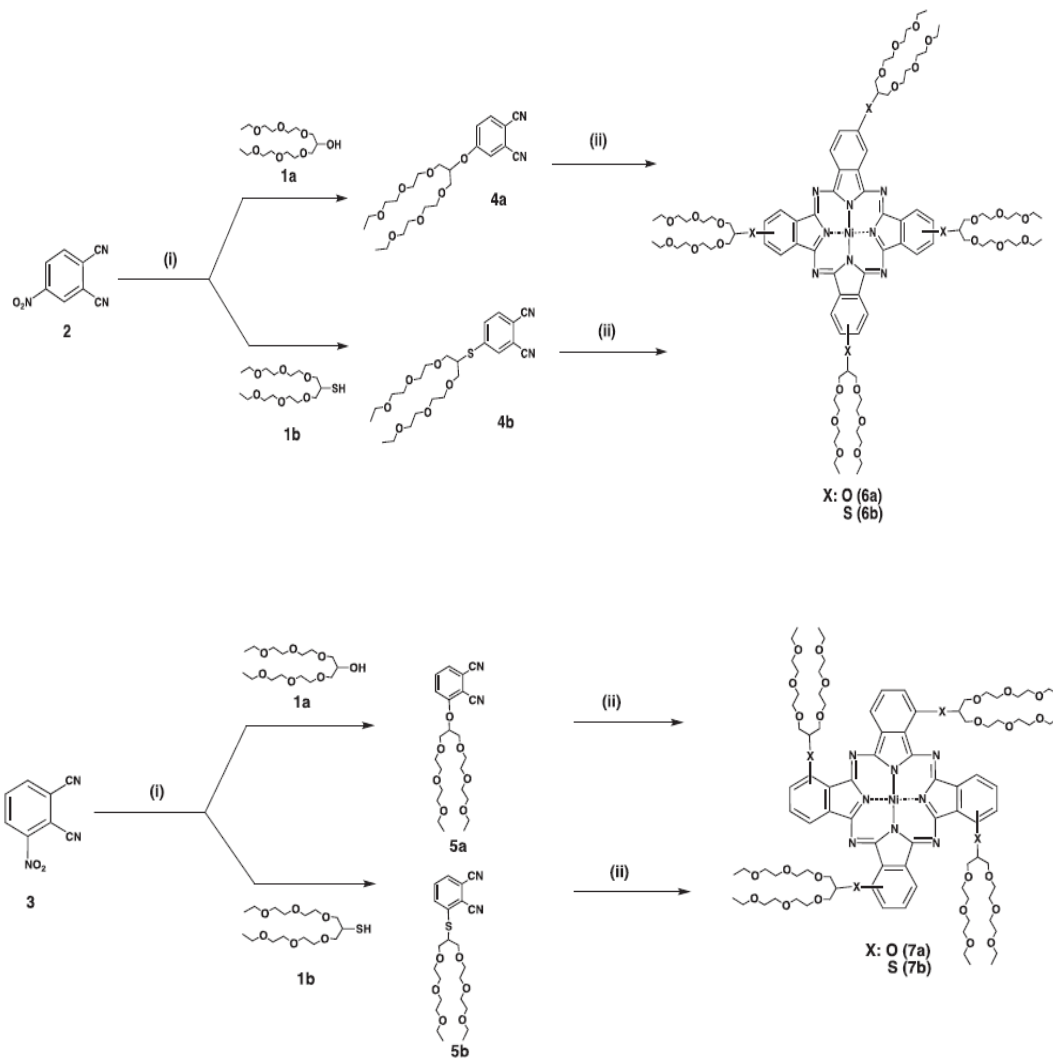
Periferal sübstitüye Pcs 4-sübstitüye ftalonitrilden yola çıkarak oluşturulmaktadır. Bu bileşikler 2,9,23-, 2,9,16,24-, 2,10,16,24-, 2,9,17,24- izomerlerinin karışımından meydana gelmektedir. Nonperiferal sübstitüye Pcs ise 3-sübstitüye ftalonitrilin 1,8,15,22-, 1,8,15,25-, 1,11,15,25- ve 1,11,18,22- izomerlerinin oluşturdu bir karışımdır. Bazı durumlarda sterik etki bu bileşiklerin verimini ve izomer oranını bileşiklerin istatistiksel olmayan artışını önemli bir biçimde etkilemektedir. Halojen [94-95], nitro [96], amino [97-99], alkoksi [100-105], fenil [106], alkil [107-108], triflorometil [109] veya tiyoeter [110] yapılarını içeren sübstitüye ftalosiyanınler tanımlanmıştır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12: Tetrasübstitüye periferal ve nonperiferal Pcs.

Ayhan ve grubu tarafından 3-ftalonitril ve 4-ftalonitril den yola çıkılarak, 1,3-di[2-(2-etoksietoksil)etoksi]-2-propanol ve 1,3-di[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-2-propanetiyol bileşikleri ile tetrasübsitüye periferal ve nonperiferal nikel ftalosiyanın örnekleri elde edilmiştir. Elde edilen tüm Ni(II) ftalosiyanın yapılarının birçok organik solvent içerisinde ve çok iyi bir çözünürlük gösterdiği ve geniş bir sıcaklık

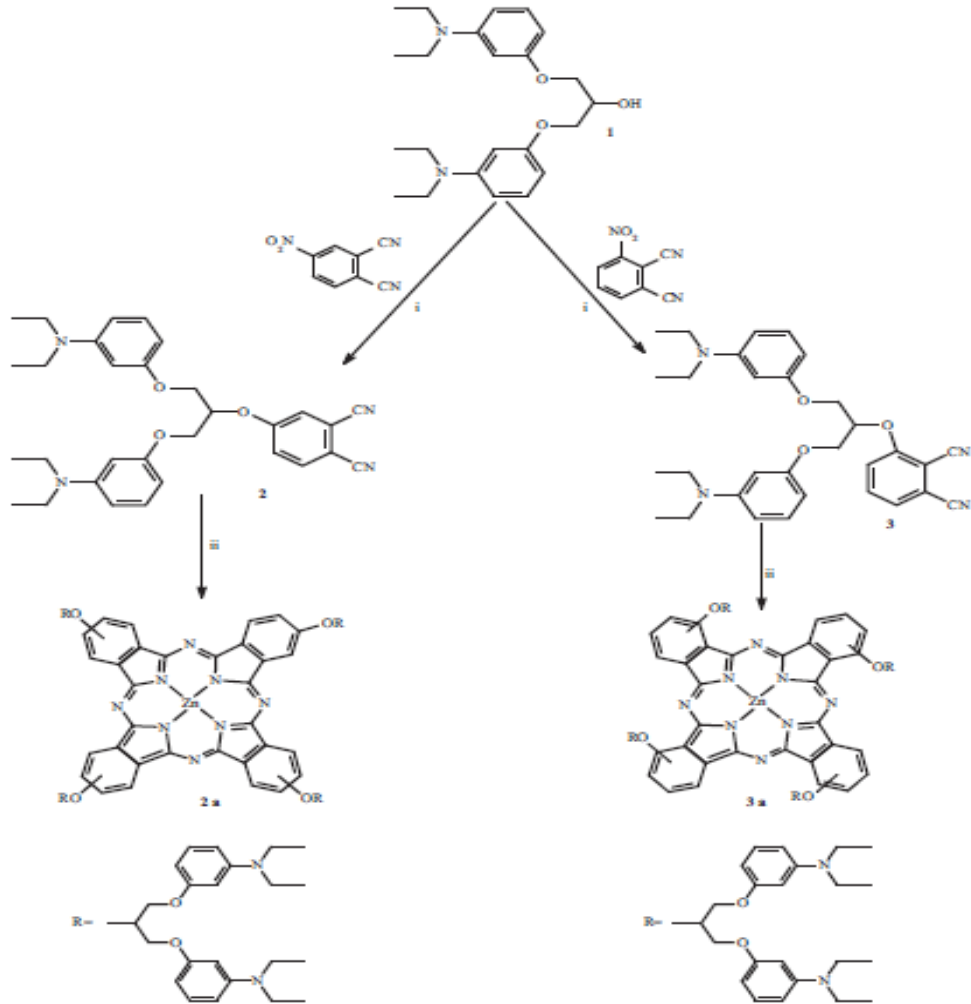
aralığında oldukça kararlı olduğu belirtilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, çalışılan hiçbir solventte (klororform, dikormetan, DMF, DMSO, THF ve tolüen) agregasyon göstermediği belirtilmiştir. Ayrıca, oldukça geniş bir sıcaklık aralığında, elde edilen üç ftalosiyanın yapısının sadece tek bir mezofaz (Col_h) ve 1 tane ftalosiyanın yapısının iki mezofaz (Col_r ve Col_h) gösterdiği sonucu elde edilmiştir. Bu çalışmayla, kolumnar hekzagonal mezofaz ve dikdörtgenel mezofaz gösteren elde edilen Ni(II) ftalosiyanın türevlerinin dizilişi oda sıcaklığındaki dirençleri ile, bu bileşiklerin fotovoltaiik, elektronik veya kimyasal uygulamalar için kullanılabilecek maddeler olduğu sonucu açığa çıkarılmıştır [111] (Şekil 2.13).



Şekil 2.13: Tiya- ve oksi-oligo(etilenoksi) grupları taşıyan tetrasüstitüye periferel ve nonperiferel Ni-Pcs.

Çakır ve grubunun gerçekleştirmiş olduğu bir diğer çalışmada ise yine 3-ftalonitril ve 4-ftalonitril den yola çıkılarak, 1,3-bis[3-(dietilamino)fenoksi]propan-2-ol bileşiği ile

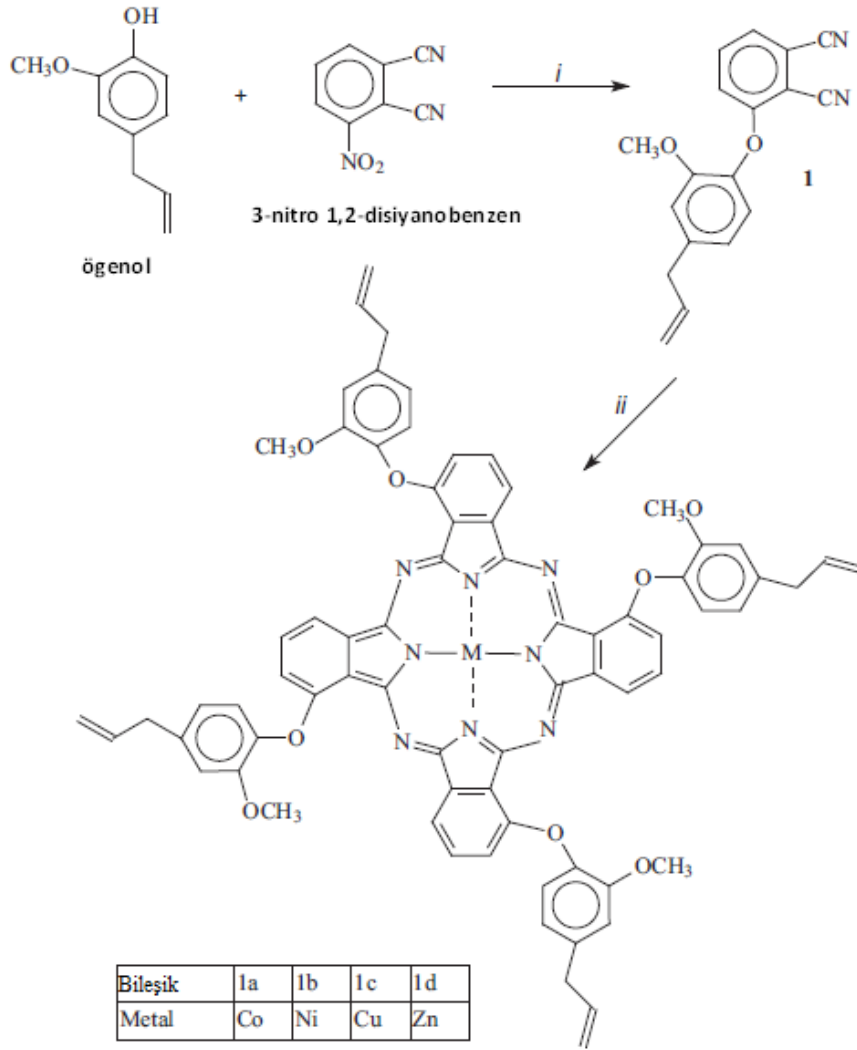
tetrasübsitüye periferel ve nonperiferel çinko ftalosiyanin örnekleri elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin agregasyon davranışları, fotokimyasal özellikleri incelenmiş ve bu yapıların PDT’te çinko ftalosiyanin fotoduyarlı maddeler olarak kullanılabilecek aday bileşikler olabileceği sonucu paylaşılmıştır [112] (Şekil 2.14).



Şekil 2.14: Periferel ve nonperiferel tetra-1,3-bis[3-(diethylamino)fenoksi]propan-2-ol sübsitüye ZnPcs.

Kantar ve grubu tarafından, mikrodalga destekle sentezlenen ve karakterizasyonu gerçekleştirilen nonperiferel ögenol tetrasübsitüye metalli ftalosiyaninler (M=Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) elde edilmiştir. Bu yapıların kristal yapıları tek kristal difraksiyon tekniği ile aydınlatılmıştır. Bu çalışmada yeni elde edilen ögenol sübsitüye ftalosiyaninlerin Q bandında kırmızı bölge kayması önceden gerçekleştirilen ögenal sübsitüye ftalosiyaninlerden daha fazladır (yaklaşık 17-18 nm kadar). Elde edilen ZnPc bileşikleri 746 nm’de UV/vis bölgede “X-bandı” olarak ifade edilen, ekstra absorbsiyon bandı gösterdiği belirtilmektedir. Bu sonuçlardan

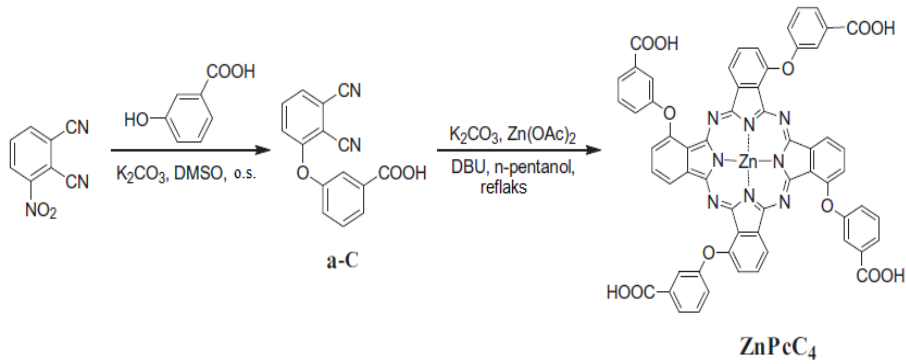
elde edilen veriler ışığında, yeni sentezlenen nonperiferal ögenol süstitüye MPcs'in optik veri depolama malzemesi gibi yakın-IR absorpsiyonundaki teknolojik uygulamalar ve fotodinamik kanser tedavisi için fotoduyarlı ajan olarak kullanılabileceği sonucu paylaşılmıştır [113] (Şekil 2.15).



Şekil 2.15: Nonperiferal ögenol gruplarıyla tetrasüstitüye MPcs.

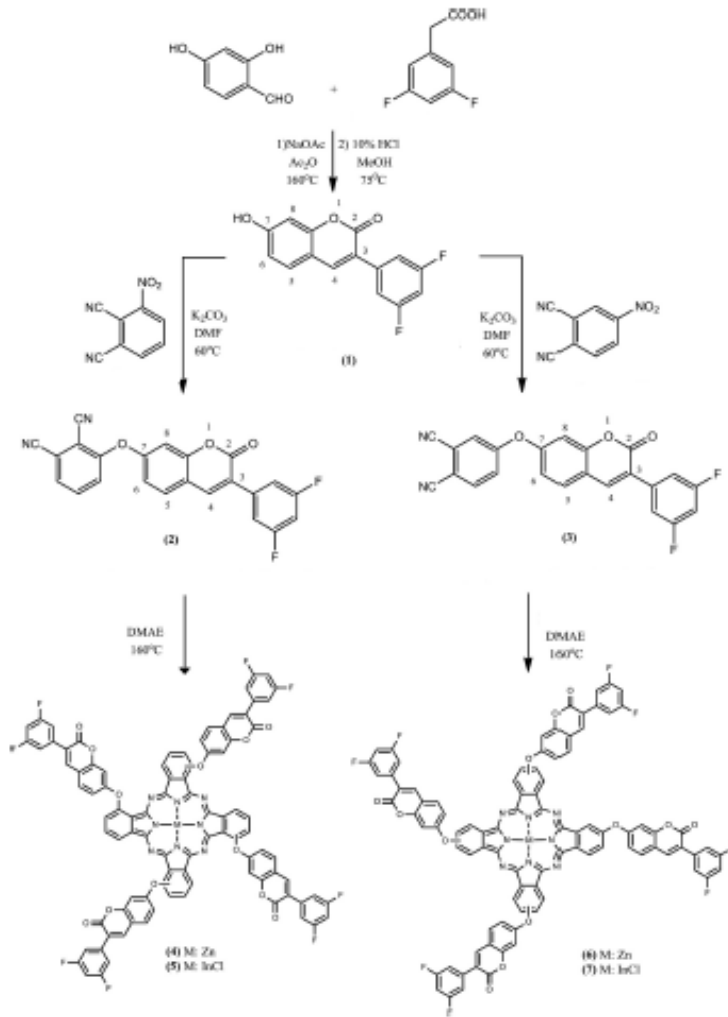
Xu ve grubunun gerçekleştirdiği bir başka çalışmada ise, suda çözünebilen, tetra- α -(3-karboksifeniloksi) çinko(II) ftalosiyanın (ZnPcC_4) bileşiği sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Elde edilen bu yeni nonperiferal tetrasüstitüye ftalosiyanın yapısının kanser tedavisi için yeni bir yaklaşım olan ultra ses ve ses duyarlı olarak isimlendirilen belirli kimyasal bileşiklerin dahil olduğu sonodinamik kanser tedavisinde (SDT) kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Ayrıca ZnPcC_4 ve bovin serum albumin (BSA) absorpsiyon ve floresans spektroskopisi ile incelenmiştir. BSA

konjuge ZnPcC_4 bileşiği $\text{ZnPcC}_4\text{--BSA}$ olarak hazırlanmıştır. Elde edilen ZnPcC_4 ve $\text{ZnPcC}_4\text{--BSA}$ bileşiklerinin HepG2 insan hepatokarsinom hücrelerine karşı etkin sonodinamik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Konjuge $\text{ZnPcC}_4\text{--BSA}$ 'nin ZnPcC_4 'ye oranla daha yüksek bir sonodinamik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, karboksil grupları ile fonksiyonize, albüminle konjuge çinko(II) ftalosiyanin türevlerinin sonodinamik terapi için ümit verici ses duyarlı maddeler olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [114] (Şekil 2.16).



Şekil 2.16: Nonperiferal tetrasüstitüye ZnPcC_4 .

Erdoğan ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise 7-oksi-3-(3,5-diflorofenil)kumarin grupları içeren periferal ve nonperiferal çinko (II) ve indiyum (III) içeren tetrasüstitüye metalli ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin fotofiziksel (floresans kuatum alanı ve yaşam süresi), kimyasal (singlet oksijen üretimi ve ışık ışınlaması altında fotodegradasyon) ve spektral özellikleri incelenmiştir. Elde edilen tüm bileşikler elementel analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$, kütle ve UV-vis spektral verileri ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda elde edilen bileşiklerin organik çözücüler içerisinde çok çözünür ve iyi bir singlet oksijen üretimi ve uygun fotodegradasyon göstermiştir [115] (Şekil 2.17).

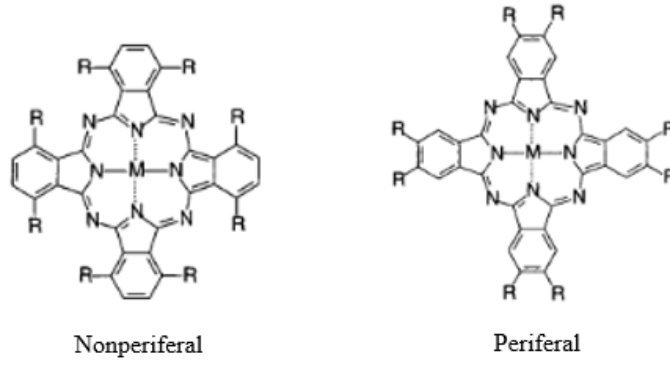


Şekil 2.17: Periferel ve nonperiferel tetrasübstitüye çinko (II) ve indiyum (III) içeren metalli ftalosiyanınlar.

2.4.3 Oktasübstitüye ftalosiyanın sentezi ve örnekleri

2.4.3.1 Oktasübstitüye periferel ve nonperiferel ftalosiyanın sentezi ve örnekleri

Oktasübstitüye ftalosiyanınların sübstitüentleri periferel (2,3,9,10,16,17,23,24) veya nonperiferel (1,4,8,11,15,18,22,25) pozisyonlarda yer almaktadır. Bu yapıları büyük bir kısmı izoindolin birimlerinden her birinde iki sübstitüent içeren simetrik bileşikler olarak elde edilir. Genel olarak bu sübstitüye türevler, organik solventler içerisinde tetrasübstitüye Pcs'den daha az çözünürdürler. Bazı oktasübstitüye Pc türevleri geniş bir sıcaklık aralığındaki likit kristallerdir (Şekil 2.18).

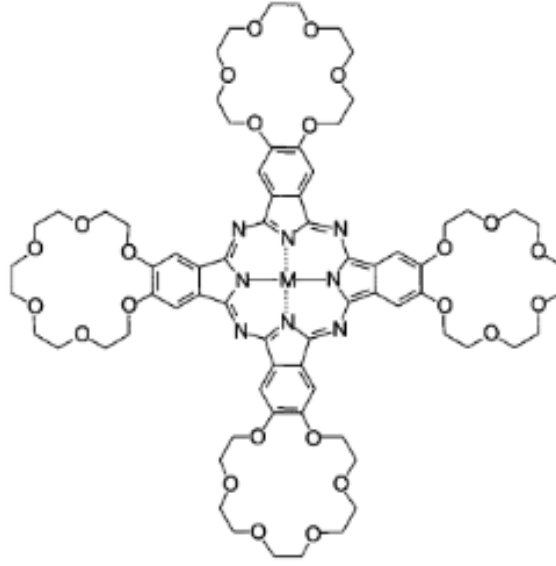


Şekil 2.18: Oktasübstitüye periferale ve nonperiferale Pcs'in genel yapısı.

Sekiz sübstitüent içeren ftalosiyaninler sterik olarak talep edilen pozisyonları (1,4,8,11,15,18,22,25) hacimli sübstitüentlerle oluşabilir, ancak verim diğer sübstitüye Pcs'e göre oldukça düşüktür [116-122]. Bazı durumlarda sterik engel siklotetramerizasyon reaksiyonuna izin vermez.

Farklı metalleri içeren, 2,3,9,10,16,17,23,24-benzer olarak periferale sübstitüye çok sayıda ftalosiyanin örneği mevcuttur [123-147]. Her biri kirale karbonlu sekiz zincir içeren Pcs'in hazırlığı oldukça ilgi çekicidir [148,149]. Bunlardan bazıları optik olarak aktif, çapraz bir yönelme ile kendiliğinden bir araya gelen, genel olarak sağ sarmal yapıya yönlendirir [150].

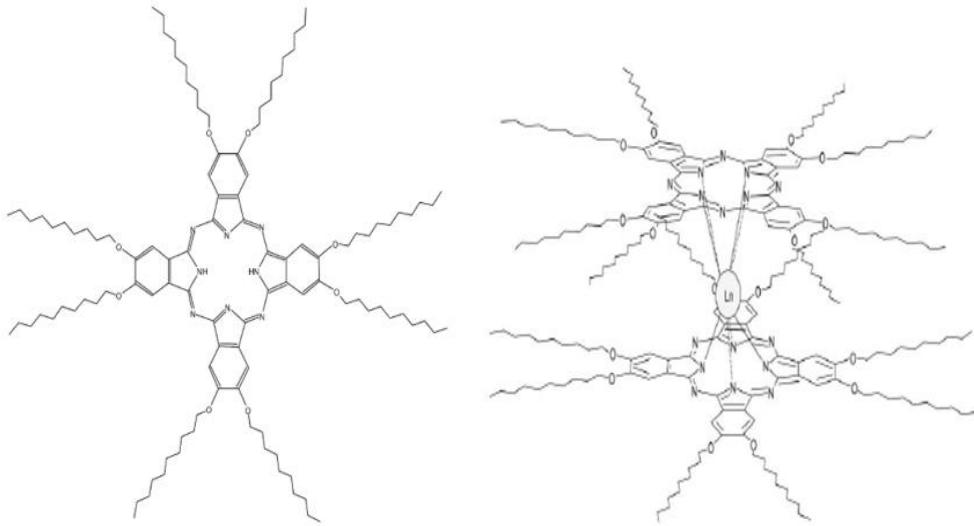
Sübstitüentleri komşu pozisyonlara bağlı olan, tetra(triptiseno) tetraazaporfirazin isimli 4,5-köprülü ftalosiyaninler [151-155] hazırlanmıştır; sübstitüentlerin bu türlerinin örnekleri Crown eterler [156-168] ve diğer aza- [169-175] veya tiya- [176] makrosiklik analoglarıdır. Crown eter sübstitüye ftalosiyaninler alkali metal iyon bağlanması için yüksek bir yönelme gösterirler [177] ve bu yolla Crown eter yapılarının formları alkali metal tuzu ekleyerek çözelti içerisinde birbiri ile agregasyon gösterirler. Bu agregasyonun nedeni, sandviç tipi yapılarda katyonların kompleksleşmesidir. Bu yöntemle, Crown eter sübstitüye Pcs'in formlarının iyon boşlukları alkali ve alkaline katyonlarının geçişine izin verir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19: Crown eter Pc'in genel yapısı.

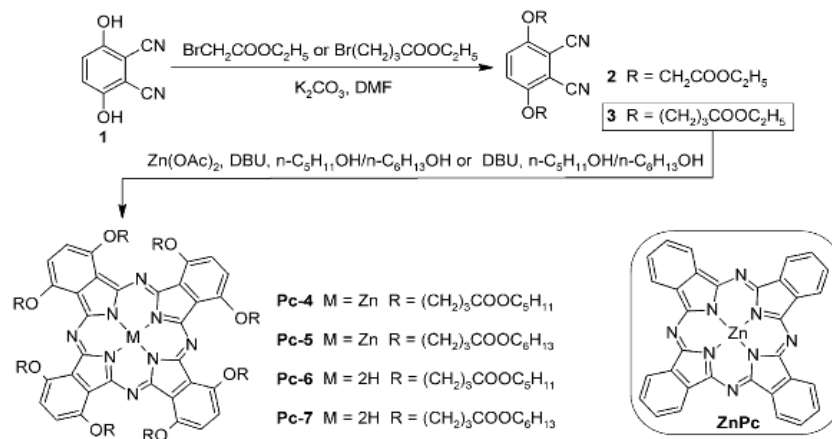
Daha az oranda 1,2,8,9,15,16,22,23- veya 1,3,8,10,15,17,22,24- sübstitüye ftalosiyeninlerin sentezi de gerçekleştirilmiştir. Bu tür bileşikler yapısal izomer karışımı olarak oluşturulur. 1,3,8,10,15,17,22,24-okta-*ter*-bütilftalosiyeninato nikel (II) bileşiği her bir izomerin karakterizasyonu orta basınçlı likit kromatografisi ile (MPLC) ile gerçekleştirilmiştir [178].

Sleven ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada ilk aşamada likit kristal özelliği gösteren uzun alifatik zincirler içeren periferel oktasüstitüye ftalosiyeninler elde edilmiştir. Bu aşamada başlangıç maddesi olarak katekol bileşiğinden yola çıkılarak elde edilen, 1,2-disiyano-4,5-bis(desiloksi)benzen ligandı eldesi sonrasında, 3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(desiloksi)ftalosiyenin yapısı elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında ise okta alkoksi periferel sübstitüye yapılardan lutesyum içeren sandviç tipi kompleksler meydana getirilmiş ve karakterize edilmiştir [179] (Şekil 2.20).



Şekil 2.20: Periferik okta-alkoksi sübstitüye ftalosiyanın ve okta-alkoksi sübstitüye ftalosiyanın-lantanit kompleksi sandviç-tipi bileşik.

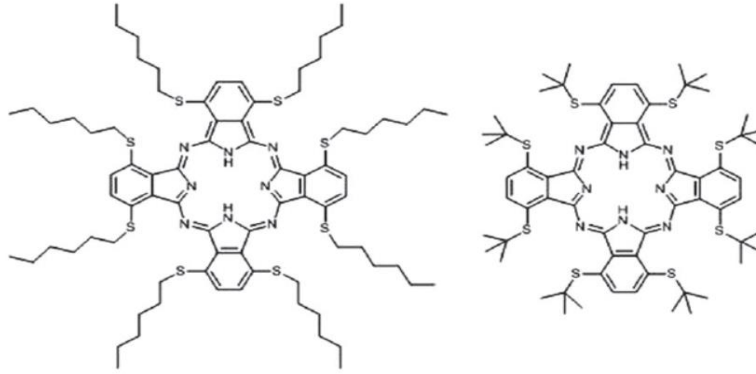
Golinski ve grubu tarafından nonperiferik ester-alkiloksi grupları oktasübstitüye ZnPc ve H₂Pc yapıları elde edilmiş ve karakterize edilmiştir. Başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyanohidrokuinon'dan yola çıkarak nonperiferik ester-alkiloksi sübstitüye ftalosiyanın elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin fotodinamik aktiviteleri moleküler oksijen seviyelerine bağlı olarak incelenmiştir. Ayrıca oktasübstitüye Zn (II) ftalosiyanın türevlerinin fotoduyarlı madde etkisinin, metalsiz ftalosiyanın türevleri fotoduyarlı madde etkisinden daha yüksek olduğu sonucu elde edilmiştir [180] (Şekil 2.21).



Şekil 2.21: Nonperiferik okta-ester - alkiloksi sübstitüye Zn-Pc sentezi.

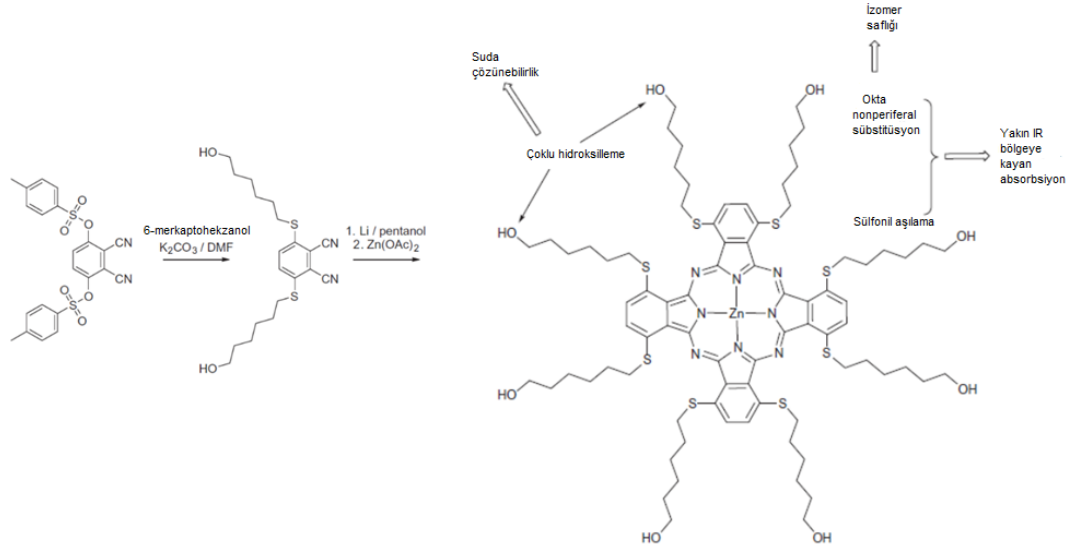
Zorlu ve grubunun gerçekleştirdiği çalışmada, ftalonitrillerden lityum-destekli template yöntemi ile elde edilmiş olan hekzilsülfanil ve ter-bütilsülfanil grupları ile

okta-nonperiferal sübstitüye ftalosiyanin türevlerinin spektroskopik özellikleri çalışılmıştır. Bu çalışmada elde edilen ftalosiyaninlerin X-ray yapılarının merkez yapıları, buna bağlı olarak düzlemsel ve oldukça bozuk, maksimum absorbsiyon dalga boylarında 55 nm'lik bir kaymanın kanıtı olduğu belirtilmektedir. Sınır orbital enerjilerinin karşılaştırması bu bozulmanın merkezi pirolik halkalara kadar benzen halkalarındaki potansiyel konjugasyon ile azaldığını açığa çıkarmıştır [181] (Şekil 2.22).



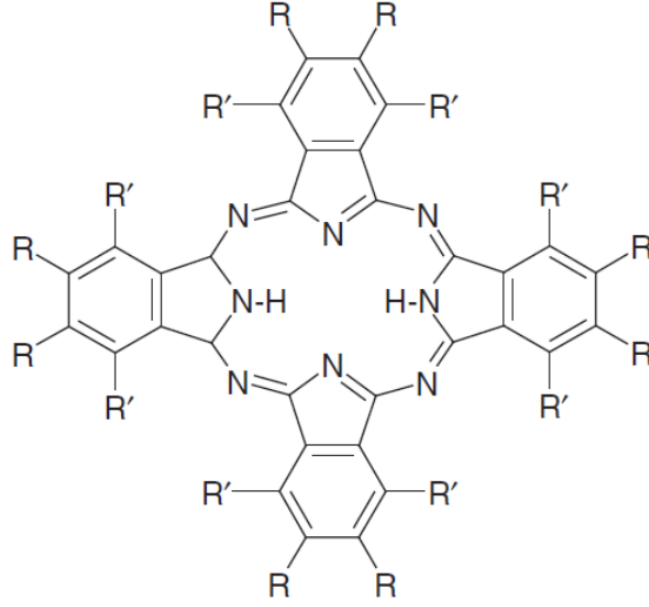
Şekil 2.22: Hekzilsülfanil ve ter-bütilsülfanil grupları ile okta-nonperiferal sübstitüye ftalosiyanin türevleri.

Tekdaş ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, nonperiferal pozisyonlarında hidroksile edilmiş sülfanil gruplarıyla oktasübstitüye Zn(II) ftalosiyanin türevleri sentezlenmiş ve sentezlenen bu yapının hidrofilik, izomerik saflık ve yüksek oksijen jenerasyonuna ilave olarak yakın infrared absorbsiyonu gibi özellikleri sebebiyle fotodinamik kanser tedavisinde kullanılabileceği belirtilmektedir. Elde edilen yapının fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin yapının fotodinamik kanser tedavisinde kullanılabilmesi için ümit verici olduğu gösterilmektedir [182] (Şekil 2.23).



Şekil 2.23: Nonperiferal pozisyonlarında hidroksil gruplarıyla oktasüstitüye Zn(II) ftalosiyanın yapısı.

Yoneya ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, sentezlenmiş oktasüstitüye H_2Pc 'nin diskotik likit kristal yapıları (LC) moleküler dinamik simülasyonları kullanılarak araştırılmıştır. Özellikle nonperiferal okta-hekzil süstitüye ftalosiyanın türevlerinin LC yapıları üzerinde özellikle durulmuş ve bu yapıların diskotik LCs olarak taşıyıcı hareket yapılarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada, X-ray difraksiyon çalışması kullanarak elde edilen kristal yapıdan bir erime simülasyonunda kolumnar hekzagonal (Col_h) LC fazına kendiliğinden bir geçiş gerçekleştirdiği rapor edilmiştir. Bu simüle Col_h yapısı, Pc -merkezli normal vektörlerin her bir sütun ile paralel sütun açısından 47° eğimlendirilmiştir, ancak eğme yönlerinin sütunlar arasında düzensiz olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, merkezler arasındaki mesafenin daha önceden önerildiği kadar (0.4-0.5 nm) büyük olmadığı, ancak genel değere (0,36 nm) benzer olduğu bulunmuştur. Özellikle nonperiferal süstitüye Pcs 'de yüksek taşıyıcı hareket yeteneğinin daha yüksek çekirdekler arası ayrımın hareketleri artırması nedeniyle meydana gelebileceği belirtilmektedir [183] (Şekil 2.24).

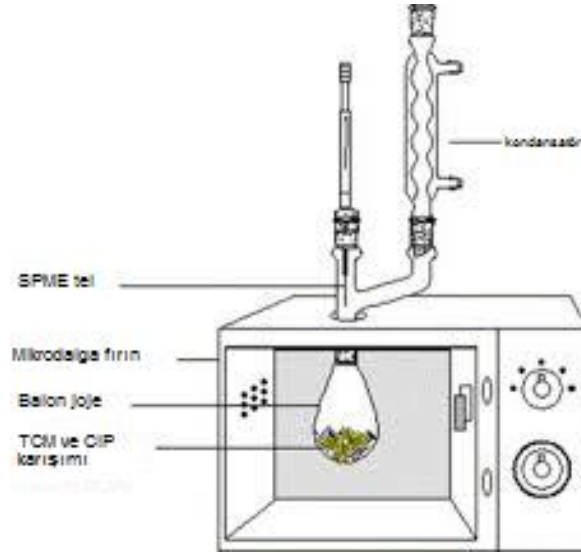


Periferal ($R = C_nH_{2n+1}$, $R' = H$)
Nonperiferal ($R = H$, $R' = C_nH_{2n+1}$)

Şekil 2.24: Nonperiferal ve periferal okta-alkil süstitüye ftalosiyanın.

2.4.4 Mikrodalga enerjisi ile sentez yöntemi

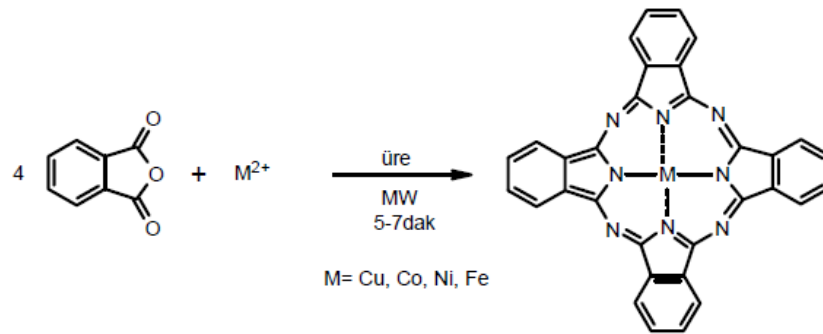
Mikrodalga enerjisi özellikle 1980'li yıllardan beri kimyasal reaksiyonlarda ısıtma ve organik sentez amacıyla kullanılmaktadır. Mikrodalga enerjisi kullanılarak kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve yüksek verimde gerçekleşmektedir. Ayrıca bu reaksiyonlar genellikle çözücüsüz ortamda gerçekleşmesi ve homojen ve etkili bir ısıtmanın olması oluşabilecek istenmeyen reaksiyonları, reaktant ve ürünlerin bozulmasını minimuma indirir. Bu durum daha az yan ürünün oluşmasına imkan vermesi sebebiyle, daha saf reaksiyon ürünlerinin oluşumu ve dolayısıyla oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Son yıllarda ftalosiyanın bileşiklerinin bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Geliştirilen bu yeni yöntemlerle daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amaçlanmaktadır. Geliştirilen bu yöntemlerin başında mikrodalga (MW) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelmektedir. Bu yöntemler ftalosiyanın oluşma süresi oldukça azalmakta ve geleneksel ısıtma metoduna göre belirgin bir enerji tasarrufu sağlanmaktadır [184-186] (Şekil 2.25).



Şekil 2.25: Mikrodalga (MW) reaksiyonunun şematik gösterimi.

Mikrodalga enerjisi kullanılarak ftalosiyanınların sentezi konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu konudaki çalışmalar özellikle son yıllarda sürat kazanmaktadır.

Shaabani tarafından yapılan çalışmada, ftalik anhidrit ile metal tuzlarının üre varlığında çözücü kullanmadan kuru şartlarda mikrodalga enerjisi uygulayarak reaksiyona sokularak klasik yöntemlere nazaran çok daha kısa bir sürede ve yüksek verimle ftalosiyanın sentezi yapılmıştır. Bu çalışmada süstitüye olmamış Cu, Co, Ni ve Fe ftalosiyanın türevlerinin sentezleri yapılmıştır [188] (Şekil.2.26).



Şekil 2.26: Mikrodalga enerjisi ile ftalik anhidritten ftalosiyanın sentezi.

2.5 Ftalosiyanınlar için uygulanan saflaştırma yöntemleri

Ftalosiyanınların dikkate değer stabiliteleri ve süstitüye olmamış metal türevlerinin bir kısmı 600°C'ye kadar olan sıcaklıklarda süblimasyon yoluyla vakumlu ortamda

saflaştırılabilir [189]. Bu yöntem ultra saf maddeler elde etmek için kullanışlı bir yöntemdir. Tetra-t-bütil veya perflorlanmış gibi bazı sübstitüye ftalosiyaninlerde bu metot başarılıdır [190,191]. Ftalosiyaninlerin bir diğer saflaştırma metodu, su üzerine (veya buz) konsantre sülfürik asidin ilavesiyle çökmesi metoduna dayanır. Kısmi olarak bu metot, herhangi bir organik çözücü içerisinde belirgin bir çözünürlük göstermeyen ve neredeyse belirsiz olarak sülfürik asit çözeltisi içerisinde çözünmeyen bakır (II) ftalosiyanin için uygundur [192]. Bununla birlikte, bu metot hidroliz, ayrı ayrı ftalimid veya sübstitüentlerin sülfolanmasının gerçekleşebileceği gibi sübstitüye edilmiş türevlerin arasında dikkatli bir şekilde uygulanmalıdır [193]. Buna ilave olarak bazı metal ftalosiyaninlerin metallerinin uzaklaşmasıyla sonuçlanabilir.

Ftalosiyaninlerin saflaştırılmasındaki ortak metot, ftalosiyaninlerin en azından kısmi çözünürlüğün gösterdiği organik bir çözücülerle uygulanabilir. Örneğin, H_2Pc ve birçok MPc türevi 1-kloro-naftalin veya kinolin gibi yüksek kaynama noktalı aromatik solventlerle yeniden kristallendirilebilir [89,90,95,96]. Benzer şekilde, sübstitüye olmayan, uygun metal iyonları içeren (örneğin Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ru^{2+} v.b.) türevler düzenleyen solventler (piridin gibi) kullanılarak ekstrakte edilebilir ve yeniden kristallendirilebilir.

Ftalosiyaninlerin kümeleşmeye karşı olan güçlü eğilimleri sebebiyle, analiz ve saflaştırma metodları için kullanılan kromatografik metodların dikkatli bir biçimde gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Ancak bunun sonucunda temiz bir ayırım gerçekleştirilebilir. Seyreltilmiş çözeltiler, buna ilave olarak düzenleyici solventler ve elüenti ısıtma oluşabilecek problemleri önlenmesine yardımcı olabilir. Çözünebilir ftalosiyaninlerde madde, jel permeasyon kromatografisi ile bileşikler molekül büyüklüklerine göre, daha küçük prekürsörlerden ve yan ürünlerden daha hızlı ayrışabilir [194].

2.6 Gaz Sensör Özellik Gösteren Ftalosiyaninler ve Örnekleri

Kimyasal sensör sistemleri farklı gazları ve buharlaşmaları belirlemek için uygun olarak kabul edilmiştir. Bu sebeple farklı gazların tespit edilmesinde ve miktarının belirlenmesinde, tek bir sensör ya da sensör serisi sistemi geliştirilmiştir. Endüstriyel kullanım, gıda sektörü, sağlık alanı ve güvenlik alanı gibi birçok alanda ticari olarak uygulama alanı bulunmaktadır. Alkoller, esterler, aldehytler, ketonlar ve klorlanmış

hidrokarbonlar gibi düşük veya orta moleküler ağırlıktaki bileşikler veya daha kompleks yapıdaki yapılar ve yüksek molekül ağırlığındaki patlayıcılar veya kimyasal savaş ajanlarının kimyasal doğaları çok farklı kimyasal yapıları sebebiyle belirlenmektedirler. Buna bağlı olarak, kimyasal yapılara bağlı olarak polardan polar olmayana kadar polarite alanı ve moleküllerin van der Waals güçleri gibi farklı kimyasal etkileşme yetenekleri, π - π etkileşimleri ve hidrojen bağları gibi özellikleri sebebiyle yapıların farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri farklılık göstermektedir.

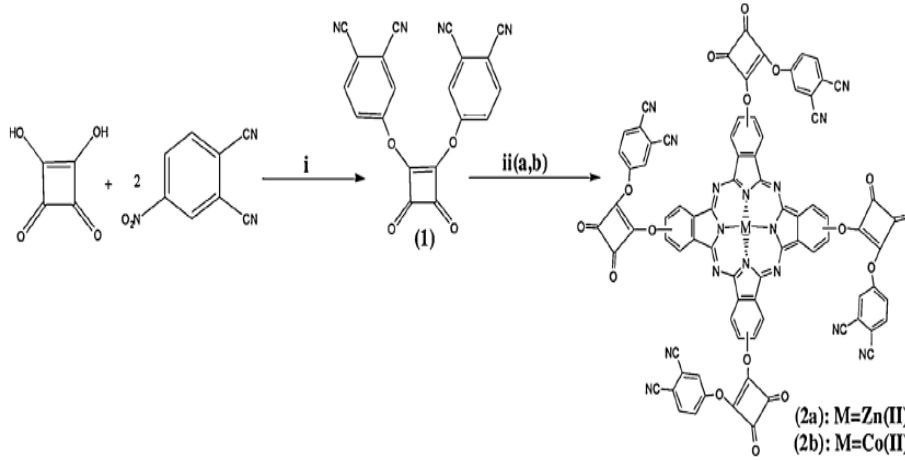
Ftalosiyanın gaz sensör yapıları günümüzde ticari olarak elde edilebilen sensörler olarak oldukça tercih edilen yapılardır. Metalli veya metal içermeyen ftalosiyanın ince filmleri, kimyasal olarak dirençli gaz sensörler olarak yüz milyonda birlik hassasiyetle ve tersinir olarak tahmin edici düzeye ulaşan bir şekilde kullanılmaktadır [195]. Bu sistemlerde, yük taşıyıcılarını (boşluklar) oluşturan ve yük taşıyıcılarını tutan elektron verici gazlar ile azaltan yükseltgen gazların varlığında beş ya da altı koordinasyonlu türlerden oluşan yapılarla iletkenliğin arttığı tespit edilmiştir [196].

Nitrik oksit veya hidrojen peroksit (H_2O_2) arasında Pc filmlerinin gaz sensör özelliği gösterdiği tespit edilmiştir [197-206]. Benzer şekilde, ftalosiyanın bazlı çoklu modellenmiş gaz sensör sistemleri, NH_3/O_3 veya NH_3/NO_2 gibi belirli doğal gazlar varlığında yanıt verdiği tespit edilmiştir [207-208].

Son zamanlarda gerçekleştirilmiş ftalosiyanın gaz sensör türevine ilk örnek olarak, Yazıcı ve çalışma arkadaşlarının elde ettiği yeni tip metalli Zn (II) ve Co (II) ftalosiyanın birleşikleri örnek verilebilir. Bu yapılar 4-ftalonitril ve 3,4-dihidroksi-3-siklobütan-1,2-dion'dan [4,4'-(3,4-dioksosiklobüt-1-en-1,2-diloksi)ftalonitril] köprülü metalosiyanın yapıları elde edilmiştir ve elementel analiz, UV-vis, FT-IR, 1H -NMR ve kütle spektroskopisi ile bu yapılar karakterize edilmiştir. Elde edilen yapıların etanole duyarlı spin kaplı filmleri üzerine nemin etkisi çalışılmıştır.

Bu çalışma sonucunda etanol ve su moleküllerinin birlikte bulunması durumunda yarışmalı bir soğurma durumunun gerçekleştiği tespit edilmiş ve sensörlerin etanol yanıtlarının düştüğü belirlenmiştir. %40 nemlilik oranı üzerinde temel olarak hassas olmayan yanıtlar gösterdiği sonucu bulunmuştur. Elde edilen Zn-Pc yapısıyla çalışılan sensör türünde oda sıcaklığında bile etanole hassas bir yanıt verdiği tespit edilmiştir. Etanol molekülleri ile araştırılan film örnekleri Elovich ve Ritchie

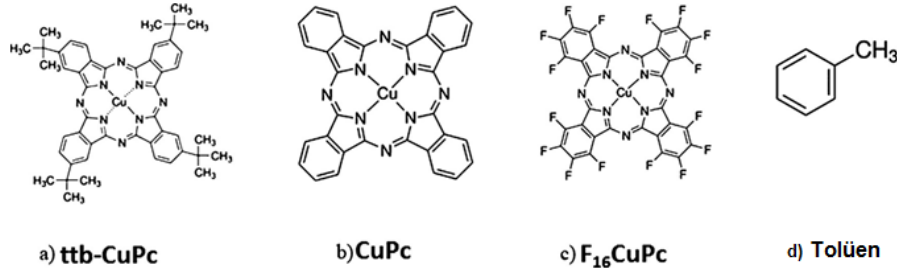
modelleri ile incelenmiştir. Oda sıcaklığında Elovich kinetik modelinden elde edilen değerlerin lineer regresyonu, Ritchie modeli ile elde edilen değerlerin lineer regresyonundan daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuca göre ilgili çalışmada Elovich modelinin uygulanabilir olmadığını sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan, elde edilen Zn ve Co ftalosiyenin yapılarına etanolün adsorbe olduğu ve yüksek sıcaklıklarda Elovich modelinin izlenebileceği bulunmuştur [209] (Şekil 2.27).



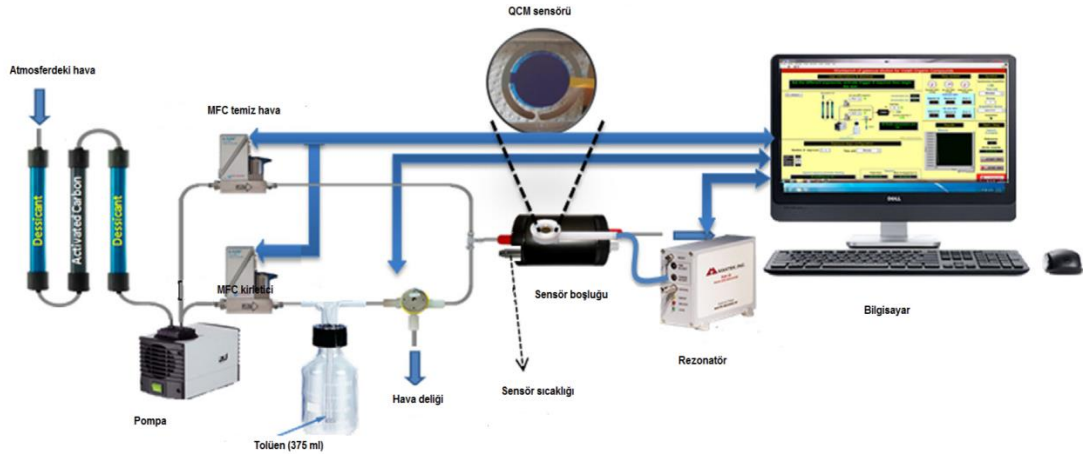
Şekil 2.27: Zn ve Co ftalosiyenin.

Bu tür yapılara bir diğer örnek olarak Kumar ve grubunun gerçekleştirdiği, tolüende oda sıcaklığında tetra-ter-bütil bakır ftalosiyeninle ilgili (ttb-CuPc) çalışmadır. ttb-CuPc filmleri termal bir buharlaştırma ile elde edilmiştir. Elde edilen film ve hedef gaz arasındaki etkileşim dikkate alınarak, Kuartz Kristal Mikrodenge (QCM) transdüser olarak seçilmiştir. Çalışmada ftalosiyenin halkası üzerindeki periferel gruplarda aşılınmış tersiyer bütil gruplarının temel rolü üzerine tolüen hassasiyeti belirlenmiştir. Aynı konsantrasyonda, tolüene maruz kalma için yeniden üretilebilir sıklığın kaymasına rağmen, kuartz kristal üzerinde sensör yönelmeleri gözlemlenmiştir ve sıcaklık etkilerine katkı sağlamıştır. Sensör yanıtları üzerine bu termal etkiler sensör sinyalleri üzerine kısa maruz kalma süresinde ve sıcaklık dengelemesinde minize edilmiştir. Buna göre karşılaştırılabilir sensör yanıtları ile dahil olan gaz /madde etkileşimlerine göre, diğer ftalosiyenin türevlerine göre ttb-CuPc türevinin kuvvetli afinitesinde çözünme 10 ppm ve deneyde kurulmuş tayin sınırı 35 ppm'den daha azdır. Bunun sebebi, hedef gaz ve diğer moleküler maddeler arasındaki etkileşimlerle, diğer CuPc türevlerine göre ttb-CuPc ile ilgili QCM

transdüserinin daha yüksek bir hassasiyet göstermesidir. CO, NO₂, H₂S ve ksilen gibi diğer gazlar arasında kısmi seçicilik tespit edilmiştir [210] (Şekil 2.28 - Şekil 2.29).



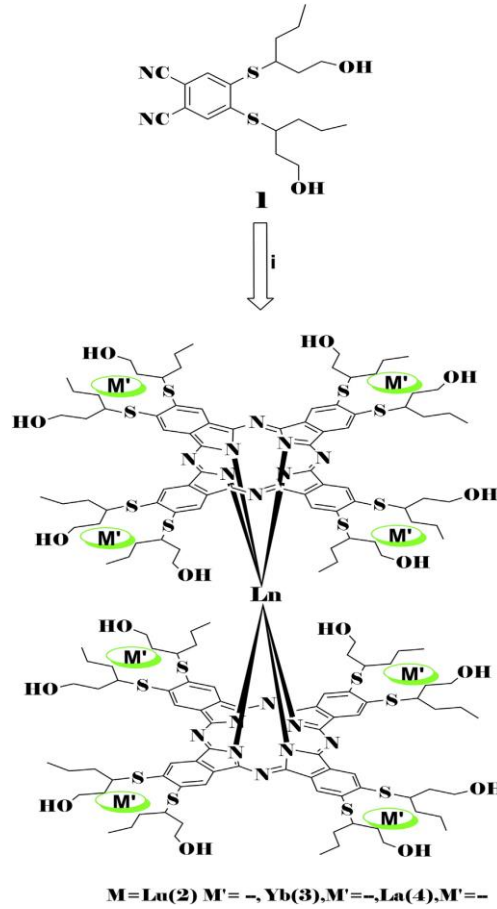
Şekil 2.28: CuPc türevleri ve tolüen.



Şekil 2.29: Gaz sensör için kurulan deneysel düzenek.

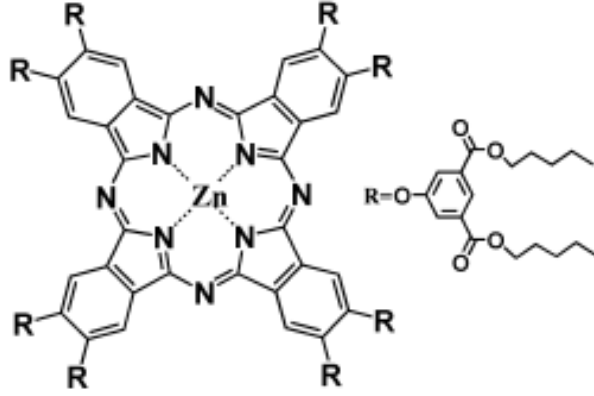
Bilgiçli ve grubu tarafından yumuşak metalli iyonofor fonksiyonlu çift-çok katlı sensör farklı metalli ftalosiyoninler $[(4,5,4',5',4'',5'',4''',5''')\text{-oktakis-(1-hidroksiheksan-3-iltiyo)ftalosiyoninata lantanyum (III)}]$ gibi, Lu³⁺, Yb³⁺ ve La³⁺ için) bir başka çalışma ile sentezlenip, karakterize edilmiş ve agregasyonu ve elektriksel özellikleri belirlenmiştir. Karşılaştırmalı teknik olarak, geçiş elektron mikroskopisi (TEM) ve atomik etki mikroskopisi (AFM) elde edilen bileşikler için kullanılmıştır. 1-hidroksiheksan-3-iltiyo ile fonksiyonlu ftalosiyonin türevleri Ag⁺ ve Pd²⁺ gibi seçici metal iyonlarına yönlendirmiştir. Bileşiklerin elde edilen UV-Vis sonuçları Ag⁺ ve Pd²⁺ye göre değerlendirilmiş, çevresel koşullara göre sıcaklık ve elektriksel iletim üzerine uygulanmış çalışılmıştır. Elde edilen ftalosiyonin bileşiklerinin filmlerinin amonyak gazı sensör özellikleri incelenmiştir. Buna göre,

Lu (III) içeren ftalosiyanınin gaz sensör sonuçları, oda sıcaklığında kaplanmış sensörlerin tayin edilen amonyak gazı için bir sensör kaplama olarak bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir [211] (Şekil 2.30).



Şekil 2.30: Yumuşak metalli iyonofor fonksiyonlu lantanit ftalosiyanınler.

Shi ve grubunun gerçekleştirdiği, yüksek oranda hassas NO₂ gaz sensörleri ile hızlı yanıt ve düşük sıcaklıkta geri kazanımla ilgili elde edilen ZnPc türevleri le çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda, elde edilen ZnPc'ler için optimum sıcaklık olan 60°C'de, 0,1-5 ppm konsantrasyon aralığında NO₂ sinyaline bağlı olarak iyi ve güvenilir sinyaller elde edilmiştir. Bu sensörün yüksek hassasiyette, düşük sıcaklıkta uygulanan ve kolay elde edilebilir tüm organiklerde NO₂ sensörü olarak kullanılabileceği gösterilmiştir [212] (Şekil 2.31).



Şekil 2.31: ZnPc sensörünün yapısı.

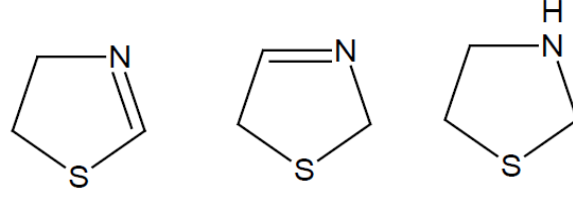
2.7 Tiyazoller

Kükürt ve azot taşıyan beşli bir halka sisteminin en önemli temsilcisi olan tiyazol 1,3-azollerden olup piridin kokusunda k.n.: 117°C olan bir sıvıdır. Molekül oldukça kararlı olup bazlığı çok zayıftır. Doğal bir halkadır ve tiyaminin (B₁ vitamini) fonksiyonlu kısmını oluşturur. Penisilinde de tiyazolidin halkası bulunur. Beşli halkada bir kükürt ve bir azot atomu 1,3 yerinde bulunuyorsa “tiyazol”; 1,2 yerini içeriyorsa “izotiyazol” adını alır (Şekil 2.32).



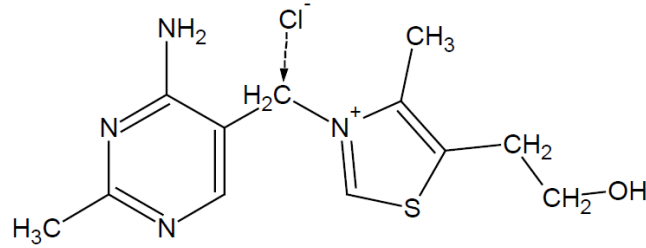
Şekil 2.32: Tiyazol ile izotiyazol.

Aromatik karakterdeki bu bileşiklerin elektronik yapıları sp^2 hibritleşmiş oksijen atomu yerine sp^2 hibritleşmiş S atomu alınmak üzere; oksazol ve izooksazol halkalarının elektronik yapısı ile aynıdır. Tiyazol ve izotiyazoldeki azot atomu bir ortaklanmamış elektron çifti içerir. Dihidrotiyazollere “Tiyazolinler” ve tetrahidrotiyazollere ise “Tiyazolidinler” adı verilir (Şekil 2.33).



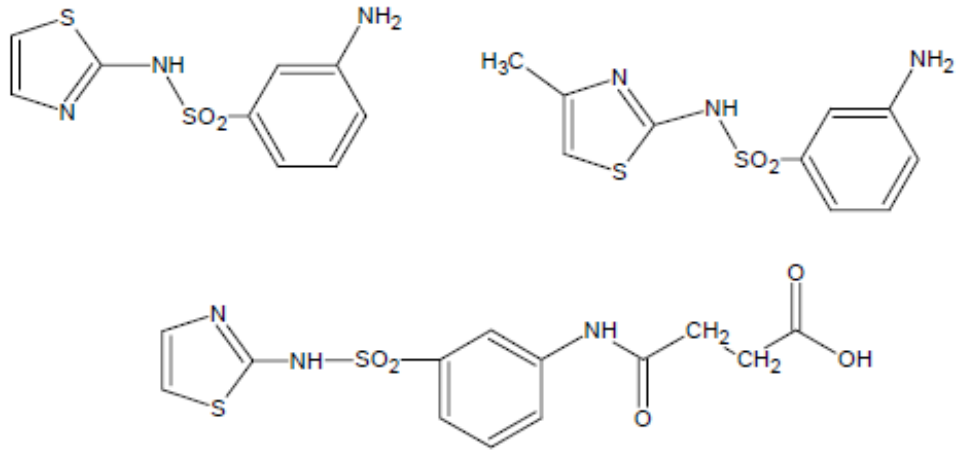
Şekil 2.33: Tiyazol türleri.

Tiyazol bileşiklerinin bazı türevleri tabiatta doğal olarak bulunmaktadır. Bunlardan biyolojik bakımdan önemli bir tiyazol bileşiği olan B₁ vitamini; pirinç kepeği, maya, buğday embriyosu, çavdar unu, havuç, patates, yumurta sarısı, domates ve portakalda bulunur. Bu bileşik beyin ve sinir metabolizması için çok önemlidir. Eksikliği halinde beri beri (sinir sisteminin bozulması sonucu gittikçe ilerleyen felç) hastalığı meydana gelir. B₁ vitamini bir pirimidin ve bir tiyazol halkası içeren heterosiklik bir amino alkoldür. Erime noktası 250°C olup tuz halinde renksiz, kristal yapılıdır ve suda çözünür. Bu bileşik ilk defa pirinç kepeğinden kristaller halinde elde edilmiştir. B₁ vitaminin yapı formülü aşağıdaki gibidir (Şekil 2.34).



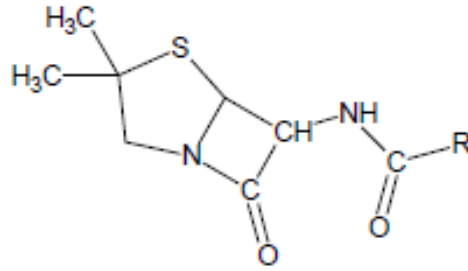
Şekil 2.34: B₁ vitamini.

Antibakteriyel etkileri olan önemli bazı sülfat ilaçları da tiyazol halkası içerirler. Sülfatiyazol (2-p-aminobenzen-sülfonamidotiyazol), ultraseptil (4-metil-2-paminobenzen-sülfonamidotiyazol) ve süksionilsülfatiyazol bu gruptaki tiyazollere en iyi örneklerdir (Şekil 2.35).



Şekil 2.35: Sülfatiazol, ultraseptil ve süksionilsülfatiazol.

Penisilinin doğal yapısında da tiyazolidin (indirgenmiş tiyazol) halkası bulunmaktadır. R grubu değişik alınarak farklı tiyazol türevleri elde edilebilir (Şekil 2.36).



Şekil 2.36: Penisilin.

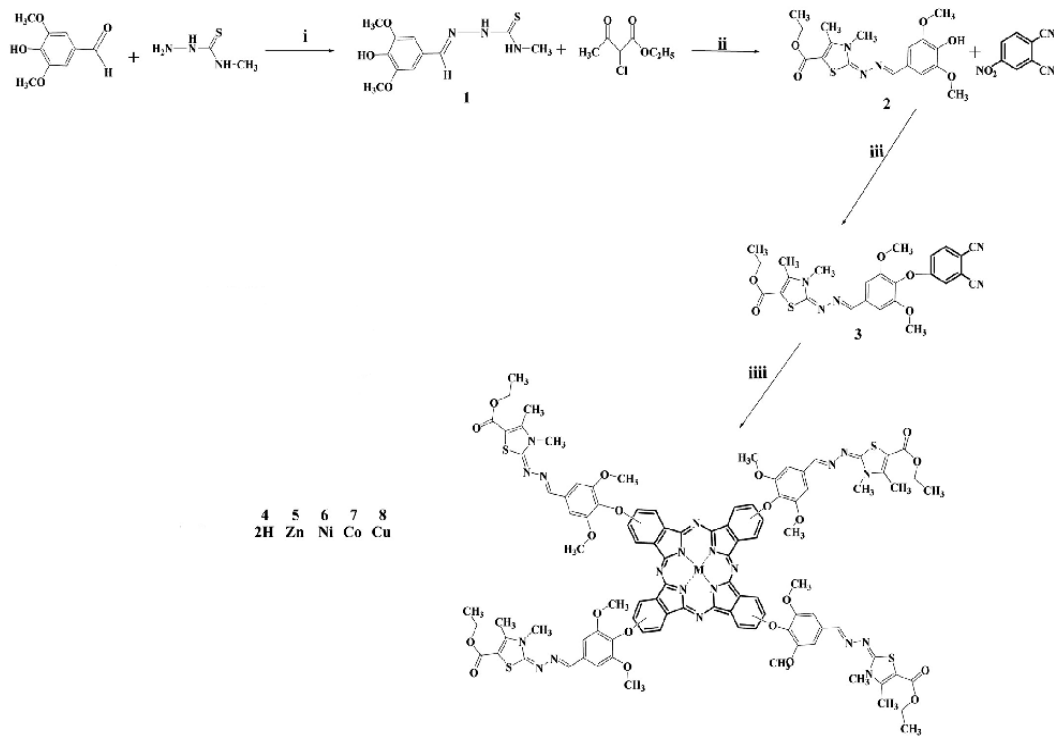
Tiyazol sentezleri de oksazol sentezlerine benzerlik gösterir. Oksijenli bileşenleri yerine kükürtlü bileşenleri alındığında tiyazol türevleri elde edilir. Tiyazoller genel olarak, α -Halojen karbonillerden ve α -açilamino ketonlardan elde edilirler [213].

2.8 Tiyazol Grubu İçeren Ftalosiyanın Örnekleri

Literatürde tiyazol grubu içeren bazı ftalosiyanın örnekleri aşağıda özetlenmektedir.

İlk olarak, Dede ve grubu tarafından sentezlenen periferik süstitüye tiyazol grupları içeren metallsiz ve Zn (II), Ni (II), Co (II) ve Cu (II) ftalosiyanın türevleri sentezlenmiştir. Bu yapıların elektrokimyasal özellikleri siklik voltametre, kare dalga voltametresi ve UV-Vis spektrofotometre ile incelenmiştir. Reaksiyon sonucunda

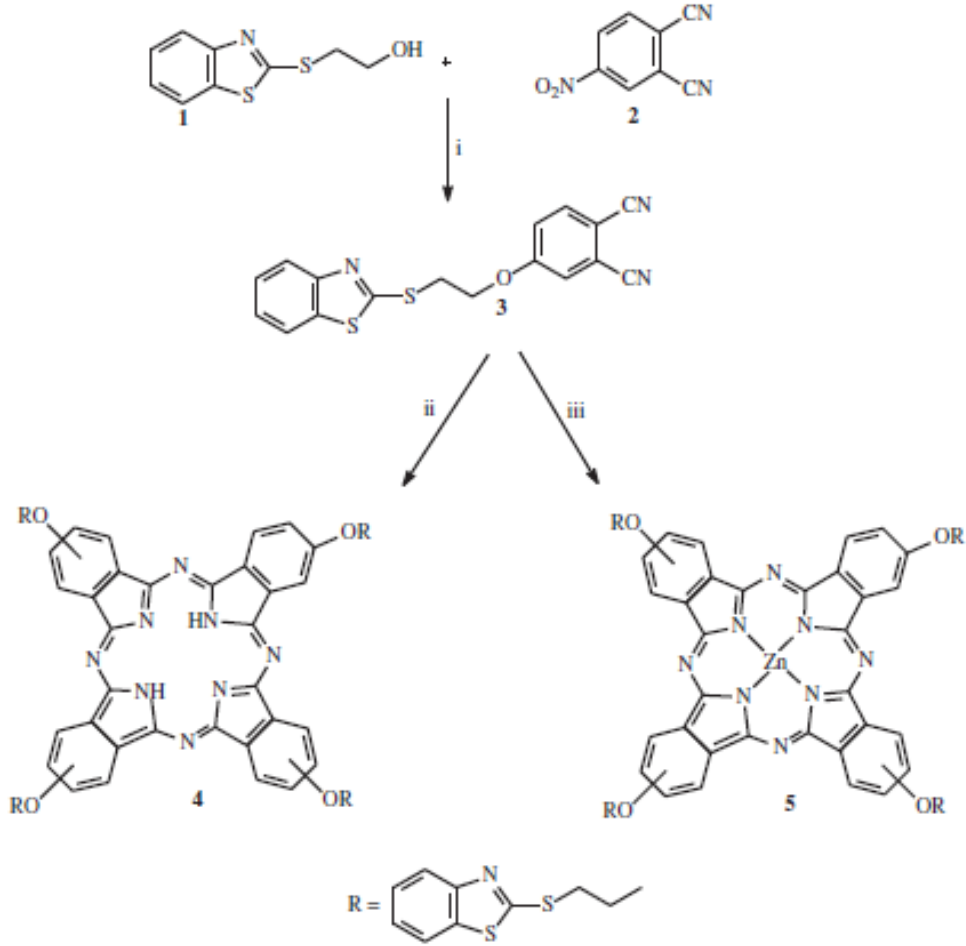
elde edilen yapıların kloroform içerisinde $1,6 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-6}$ M aralığında monomerik özellikler göstermiştir. Elde edilen ftalosiyanınların voltametrik hesaplamaları sonucunda, ilave bir-elektron indirgenmesi ve oksidasyon prosesi gözlemlenmiştir. Çalışmada *in situ* spektroeletrokimyasal hesaplamalar ile ligant- ve metal bazlı redoks prosesinin tanımlanmasını sağlamıştır. Çalışmada sentezlenen H_2Pc , $Zn-Pc$, $Ni-Pc$ ve $Cu-Pc$ bileşiklerinin redoks prosesleri hesaplamaları agregasyon sebebiyle çift olarak görülmüştür. Bunun yanı sıra, $Co-Pc$ 'de bu durum gözlenmemiştir. $Co-Pc$ bileşiğindeki merkez metalinin altı-koordinasyonlu bir bileşik oluşturma eğilimi sebebiyle DMSO moleküllerini bağlayıcı özellik gösterir [214] (Şekil 2.37).



Şekil 2.37: Periferel süstitüye tiyazol grupları içeren ftalosiyanın türevlerinin sentezi.

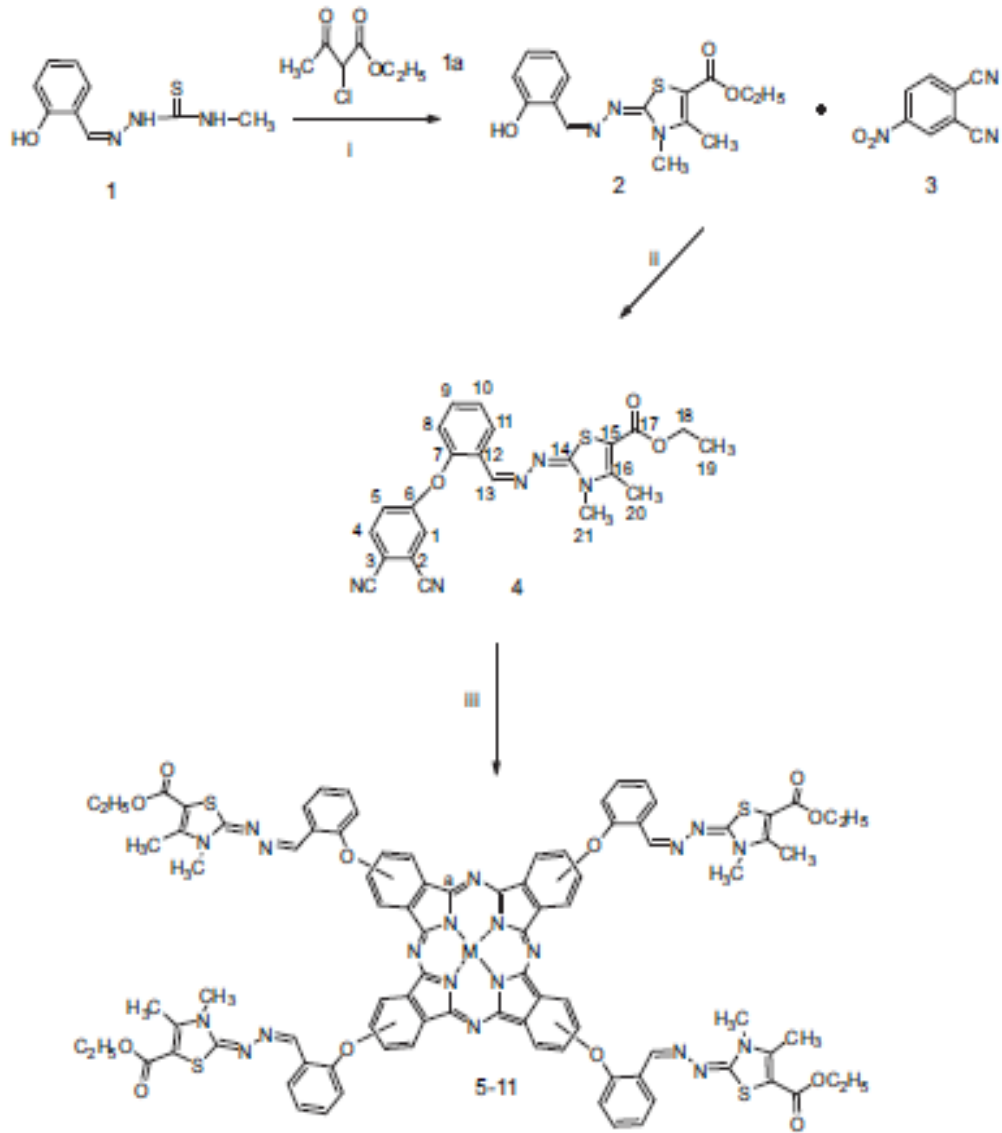
Saka ve grubunun gerçekleştirdiği bir diğer çalışmada ise, periferel pozisyonlarda 2-(2-benzotiyazoltiyo) etoksi grupları içeren tetrasüstitüye metalsız ve çinko (II) ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş. Elde edilen bu bileşiklerin en yaygın organik solventler içerisinde (örneğin kloroform, diklormetan, tolüen, THF gibi) yüksek oranda bir çözünürlük gösterdiği sonucu belirtilmektedir. Elde edilen bu bileşiklerin fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri çalışılmıştır. Bu bileşiklerden $ZnPc$ 'nin çözeltileri D_{4h} simetrisi nedeniyle Q bandında singlet (dar) bir yarımla göstermiştir. Bunun yanı sıra elde edilen bir diğer bileşik olan H_2Pc ise D_{2h} simetrisi nedeniyle Q

bandında dublet bir yarıma göstermiştir. Bu ftalaosiyanin yapılarına bağlı olan 2-(2-benzotiyazoltiyo) etoksi sübstitüentleri Q bandındaki dalga boyunu artırmıştır. Sübstitüye ZnPc komplekslerinin H₂Pc kompleksine oranla iyi bir singlet oksijen kuantum verimi göstermiştir [215] (Şekil 2.38).



Şekil 2.38: Periferik pozisyonlarda 2-(2-benzotiyazoltiyo) etoksi grupları içeren tetrasübstitüye metallsız ve çinko (II) ftalosiyeninler.

Değirmencioğlu ve grubunun gerçekleştirdiği bu çalışmada salisiklik hidrazon-1,3-tiyazol ile sübstitüye ftalonitril türevinden elde edilen H₂PC ve Cu, Co Ni, Zn, Pb ve Mn ile MPc türevleri oluşturulmuş, elementel analiz, IR, ¹H/¹³C-NMR, ¹H-¹H COSY hesaplamaları, MS, UV-vis spektroskopisi ve DTA/TG analizi ile karakterize edilmiştir. Elektronik spektrum $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ftalosiyeninlerden beklenildiği gibi karakteristik Q ve B bantlarında görülmüştür. Elde edilen tüm Pc türevlerinin DTA/TG analizi gerçekleştirilmiş ve bu analizin sonucunda Pc yapılarının sırasıyla MnPc < H₂Pc < ZnPc < PbPc < CuPc < CoPc < NiPc farklı termal stabilite göstermektedir [216] (Şekil 2.39).



Şekil 2.39: Salisiklik hidrazon-1,3-tiyazol ile süstitüye ftalonitril türevinden elde edilen H₂Pc ve MPc.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyanimler boya ve pigment madde gibi en çok bilinen kullanım yöntemlerinin yanı sıra yeni moleküller yapıların eklenmesi ile elektronik, optoelektronik gibi özelliklerinin geliştirilmiş yapılarının eldesi sağlanmıştır. Kimyasal yapılarının elverişli özellikleriyle eklenen yeni moleküller ile bu yapıların fiziksel, elektronik ve optik özelliklerinin farklılaştırılabilmesi ayrıca bu yapıların işlenebilirlik özelliğini açığa çıkarmaktadır.

Tez kapsamında periferel ve nonperiferel pozisyonlara tiyazol grupları eklenerek simetrik çözünür ftalosiyanimlerin sentezlenmesi ve uygulamaya yönelik malzemelerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Literatürde tiyazol grubu içeren periferel ve nonperiferel pozisyonundaki metaloftalosiyanimlerle yapılmış az sayıda çalışma olduğundan tezde özellikle tiyazol grupları süstitüent olarak seçilmiş ve sentezlenen ftalosiyanimlerin elektrokimyasal ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında nonperiferel pozisyonlarında tiyazol grupları taşıyan tetrasüstitüye simetrik metalli ftalosiyanimler (Zn, Mn, Co) sentezlenmiştir. Bu nonperiferel tiyazol süstitüye ftalosiyanimler n-hekzanol içinde DBU varlığında, metal tuzları ile birlikte (CoCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2) disiyano türevi **3**'ün (3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril) siklotetramerizasyonu sonucunda elde edilmiştir. Tetrasüstitüye ftalosiyanimler dört yapısal izomerinin bir karışımı olarak elde edilmektedir (D_{2h} , C_{2v} , C_{4h} , C_s). Bu yapıların ayrılması kristalizasyon ve kolon kromatografisine göre daha karışık bir saflaştırma tekniği gerektirmektedir. **6**, **7**, **8** numaralı ftalosiyanimlerin saf türevlerinin yapısal izomerleri bu çalışmada ayrılmamış olup dört regio-izomerin istatistiksel bir karışımı şeklinde (D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s) elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde periferel tiyazol grubu ile süstitüye kobalt, çinko ve mangan ftalosiyanimler **9**, **10**, **11** sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu ftalosiyanimler n-hekzanol içinde DBU varlığında, metal tuzları ile birlikte (CoCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2) disiyano türevi **5**'in (4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-yl)etoksi]ftalonitril) siklotetramerizasyonu sonucunda elde edilmiştir.

Sentezlenen yeni ftalonitril bileşiklerinin ve ftalosiyaninlerin yapıları, elementel analiz, IR, UV-vis, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Elde edilen ftalosiyanin türevlerinin farklı konsantrasyonlarda agregasyon davranışları, voltametrik ölçümleri, spektroeletrokimyasal ölçümleri, floresans emisyon ve uyarılma spektrumları ve gaz sensör olarak kullanılmalarıyla ilgili olarak çalışılmıştır.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometre	: Ati-Unicam Mattson 1000 FTIR, Perkin-Elmer FT-IR (ATR örnek verme aksesuarlı)
Ultraviyole-Visible Spektrometresi	: Scinco SD 1000 diyot dizisi, tek ışın demetli ve OceanOptics QE65000 diyot dizisi spektrofotometrisi
^1H NMR Spektrometresi	: Agilent VNMRS 500 MHz Spektrometre
^{13}C NMR Spektrometresi	: Inova 500 Spektrometre
Elementel Analiz	: Carlo-Erba 1106
Kütle Spektrometresi	: Perkin-Elmer Clarus 500 GC-MS ve Bruker Microflex MALDI-TOF
Floresans Spektrometresi	: Perkin-Elmer LS55
Siklik ve Kare Dalga Voltametri	: Gamry Reference 600 potansiyostat /galvanostat

4.2 Kullanılan Maddeler

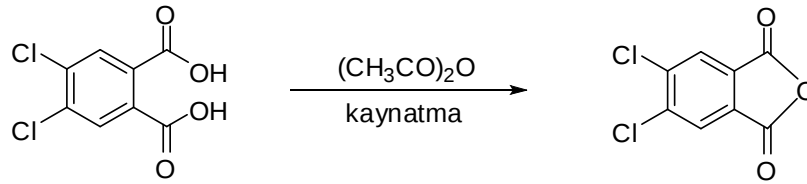
3-Nitroftalonitril ($\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{CN})_2$), tetrabütil amonyum perklorat [(TBAP) ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NClO}_4$)], dimetil sülfoksit- d_6 [(DMSO- d_6) ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$)], sülfirik asit (H_2SO_4), dumanlı nitrik asit (HNO_3), ftalimid, % 32'lik amonyak (NH_3), tiyonil klorür (SOCl_2), sodyum bikarbonat (NaHCO_3), potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum sülfat (Na_2SO_4), 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, asetik anhidrit, petrol eteri, dietileter, formamid, % 25'lik amonyum hidroksit, etanol, metanol, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), hidroklorik asit (HCl), metalik lityum, 1-hekzantiyol, 1-pentanol, 1-hekzanol, trietil amin, bis(trifenilfosfin)paladyum(II) klorür, bakır(I)iyodür, fenil asetilen, hekzan, siklohekzan, kloroform (CHCl_3), diklormetan (CH_2Cl_2), karbon tetraklorür (CCl_4), çinko(II)asetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), kobalt(II) klorür (CoCl_2), mangan(III) klorür (MnCl_2), 1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undek-7-en (DBU), tetrahidrofuran (THF), aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), metanol (CH_4O).

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Ftalonitril Türevlerinin Sentezi

5.1.1 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi

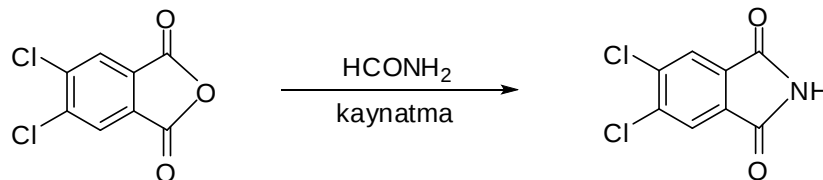
30 g (0,127 mol) 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit, 70 ml asetik anhidrit ile 12 saat süreyle yağ banyosunda geri soğutucu altında kaynatılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımında oluşan çökelti süzülür, önce petrol eteri daha sonra dietil eter ile yıkanır. Beyaz renkli ürün 100°C’de vakumda kurutulur (Şekil 5.1). $C_8H_2Cl_2O$. Verim: 25.7 g (% 93). E.N.: 184-186°C.



Şekil 5.1: 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion sentezi.

5.1.2 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion sentezi

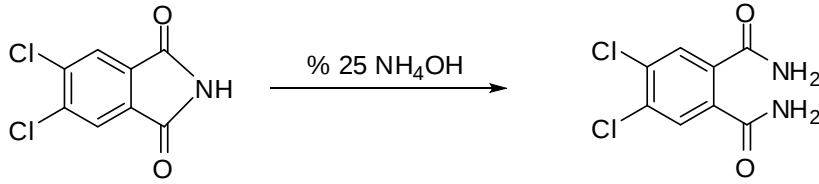
22 g (0,1 mol) 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion 30 ml formamid içerisinde 6 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım soğutulunca oluşan çökelti bol suyla yıkanır. Elde edilen beyaz renkli ürün 100°C’de vakumda kurutulur (Şekil 5.2). Verim: 21,2 g (% 98). E.N.: 193-195 °C. $C_8H_3Cl_2NO_2$.



Şekil 5.2: 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3-(2H)-dion sentezi.

5.1.3 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi

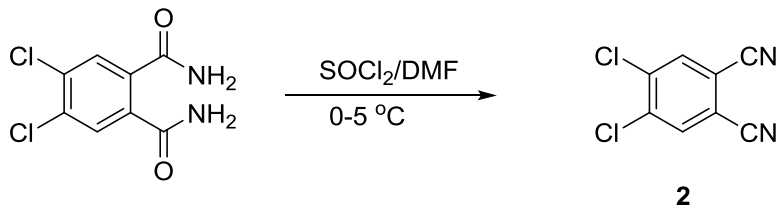
21 g (0,1 mol) 5,6-Dikloro-1H-izindol-1,3-(2H)-dion, 300 ml %25'lik amonyum hidroksit içerisinde oda sıcaklığında 48 saat süreyle karıştırılır. Oluşan açık sarı renkteki çökelti süzülür ve nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır. Çökelti etanolden kristallendirilir. Beyaz renkli kristaller 100°C'de vakumda kurutulur (Şekil 5.3). $C_8H_6Cl_2N_2O_2$. Verim: 18 g (% 77). E.N. 245-247°C.



Şekil 5.3: 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid sentezi.

5.1.4 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (4) sentezi

70 ml tiyonil klorür ($SOCl_2$), 0°C'ye soğutulmuş susuz dimetilformamid (DMF) içine yavaş yavaş ilave edilir ve sistem tümüyle azot altında tutulur. Daha sonra reaksiyon karışımına 18 g (0,086 mol) 4,5-Dikloro-1,2-benzendikarboksamid 2 saat süreyle iç sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde ilave edilir. Karışım 5 saat 0-5°C arasında, daha sonra 12 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırılır. Sarı renkli çökeltilerin bulunduğu reaksiyon karışımı 700 ml buzlu suya yavaş yavaş ilave edilir. Çökelti süzülür, bol suyla yıkanır ve metanolden kristallendirilir. Beyaz renkli kristal madde 100°C'de vakumda kurutulur (Şekil 5.4). $C_8H_6Cl_2N_2$. Verim: 13 g (% 76). E.N.: 182-184°C.

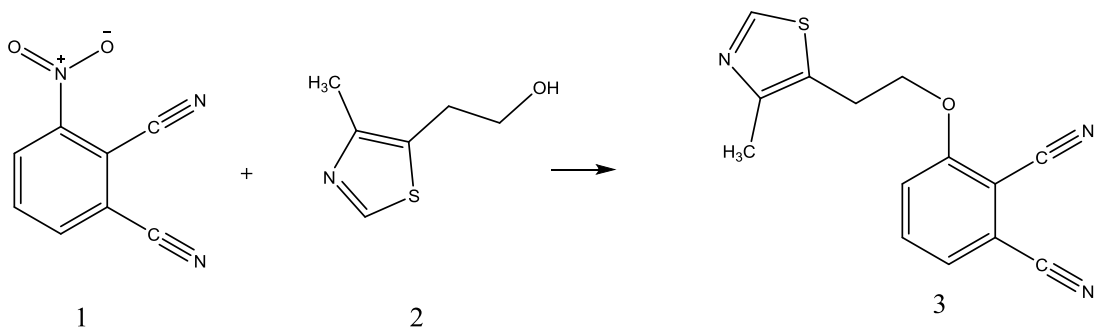


Şekil 5.4: 4,5-Dikloro-1,2-disiyanobenzen (4) sentezi.

5.1.5 3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (3) sentezi

Kuru DMF, N_2 gazı atmosferinde, 45°C'de 3-nitroftalonitril (0,591 g, 3 mmol) (1) ve 5-(2-hidroksietil)-4-metiltiyazol (0,48 ml, 4 mmol) (2) karıştırılır. 15 dakika karıştırdıktan sonra, 2 saat boyunca susuz K_2CO_3 (0,621 g, 4,5 mmol) porsiyonlar

halinde karıştırılarak eklenir. Reaksiyon karışımı 48 saat boyunca, N₂ gazı atmosferinde karıştırılır, ardından reaksiyon karışımı buzlu suya dökülür. Sarı renkli ürün filtrasyonla elde edildikten sonra, nötr olana kadar yıkanır. Vakumda 75°C’de kurutulduktan sonra, kromatografi ile silika jelde, kloroform/etil alkol (100:1) yardımıyla ayrılır (Şekil 5.5) (Çizelge 5.1). C₁₄H₁₁N₃OS (269,32 g/mol). Verim: 0,525 (%65).



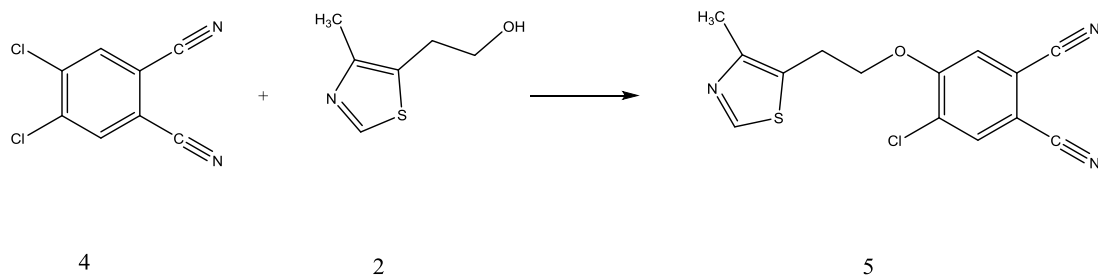
Şekil 5.5: 3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (3) sentezi.

Çizelge 5.1: 3 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	62,43	4,12	15,60
Analiz	62,19	4,24	15,38

5.1.6 4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (5) sentezi

4,5-Dikloro-ftalonitril (0,500 g, 2,54 mmol) (4) N₂ atmosferinde kuru DMF içinde çözülür ve 5-(2-hidroksietil)-4-metiltiyazol (0,825 mg, 5,77 mmol) (2) eklenir ve 45°C’de ısıtılır. 15 dakika karıştırmadan sonra, susuz K₂CO₃ (1,210 g, 4,5 mmol) porsiyon halinde etkili bir karıştırma ile 2 saat içinde eklenir. Reaksiyon karışımı azot altında 7 gün karıştırılır ve karışım buzlu suya dökülür. Yeşilimsi sarı renkli çökelti filtrasyon ile toplanır ve nötr olana kadar su ile yıkanır. 75°C’de vakum altında kurutulduktan sonra, silika jel kolon kromatografisi ile kloroform ve sonra etilasetat ile ürün saf olarak elde edilir (Şekil 5.6) (Çizelge 5.2). C₁₄H₁₀ClN₃OS (303,02 g/mol). Verim: 0,370 g (%48).



Şekil 5.6: 4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (5) sentezi.

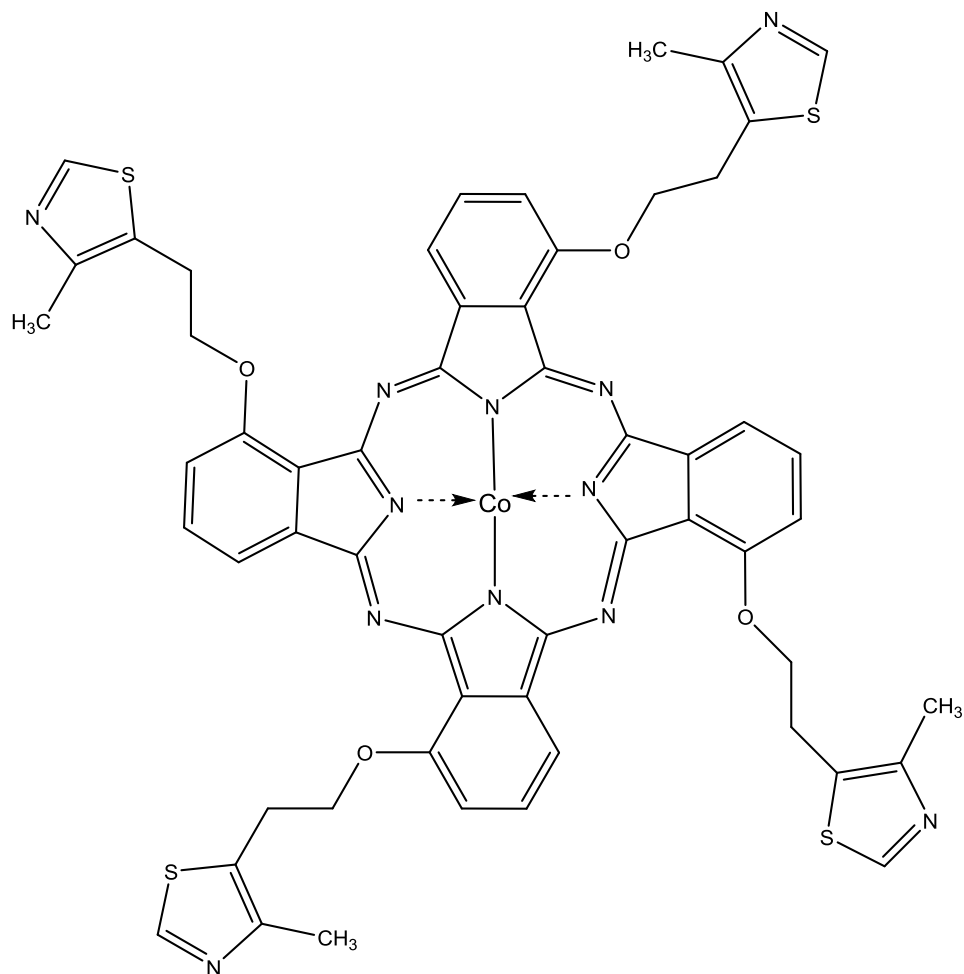
Çizelge 5.2: 5 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	55,36	3,32	13,83
Analiz	55,18	3,24	13,55

5.2 Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi

5.2.1 1,8 (11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyaninatokobalt(II) (6) sentezi

3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril bileşiği (3) (0,135 g, 0,5 mmol), susuz CoCl_2 (0,016 g, 0,13 mmol), hekzanol (2 ml) ve 2-3 damla DBU (1,8-diazabisikloundek-7-en) 10 ml'lik kuartz kapta 160°C , 350 W'da 5 dakika ışınlanır. Oda sıcaklığına kadar soğumanın ardından, reaksiyon karışımı 1:1 su/metanol karışımı (50 ml) ile muamele edilerek çöktürülür ve süzülür. Yeşil ürün sırasıyla kloroform, etil asetat ve metanol ile yıkanarak THF ile kolondan alınır (Şekil 5.7) (Çizelge 5.3). $\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{CoN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$ (1134 g/mol). Verim: 41 mg (%30).



6

Şekil 5.7: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi] ftalosiyaniatokobalt(II) (**6**).

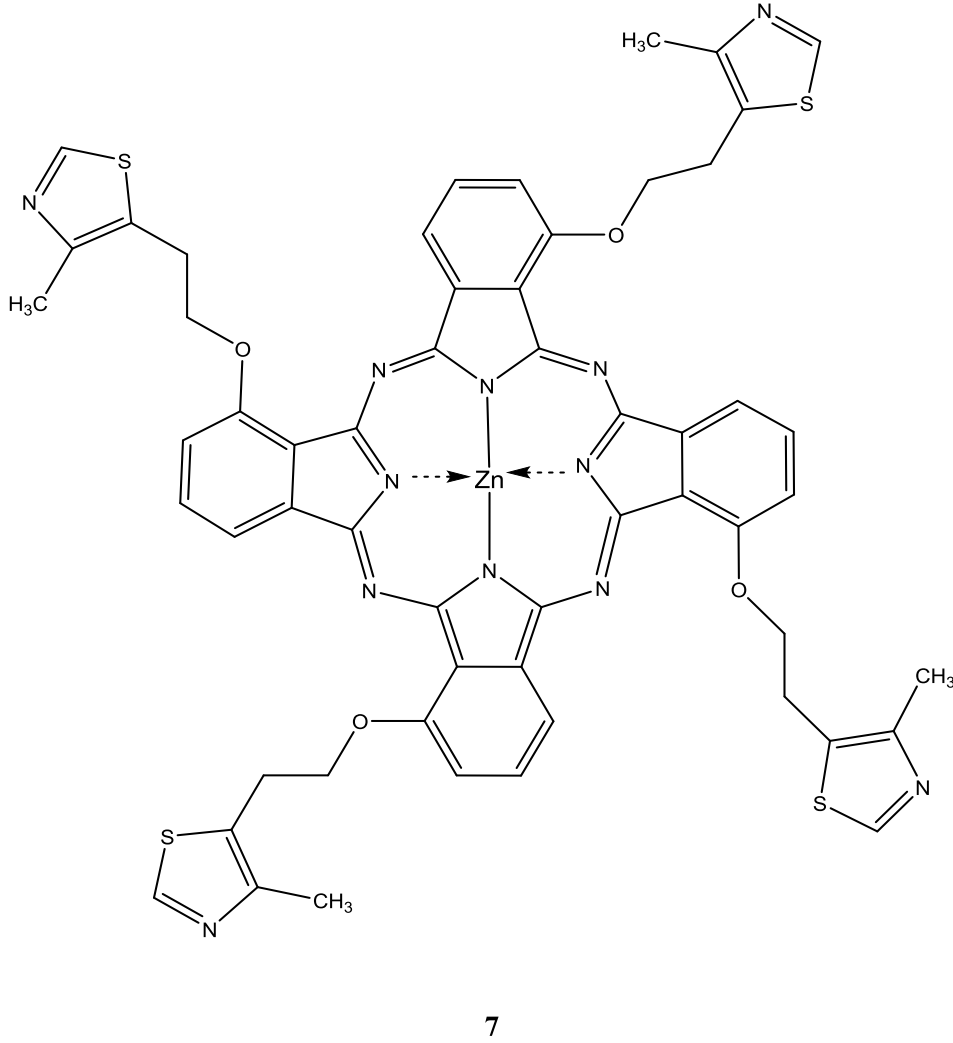
Çizelge 5.3: 6 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	59,20	3,90	14,79
Analiz	59,01	3,63	14,69

5.2.2 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi] ftalosiyaniatoçinko(II) (**7**) sentezi

3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril bileşiği (**3**) (0,135 g, 0,5 mmol), susuz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,023 g, 0,13 mmol), hekzanol (2 ml) ve 2-3 damla DBU (1,8-

diazabisikloundek-7-en) 10 ml'lik kuartz kapt 160°C, 350 W'da 5 dakika ışınladı. Oda sıcaklığına kadar soğutmanın ardından, reaksiyon karışımı 1:1 su/metanol karışımı ile muamele edilerek çöktürölür ve süzölür. Ürün, kloroform, etil asetat ve metanol ile yıkanır, THF ile madde kolondan ayrılır (Şekil 5.8) (Çizelge 5.4). $C_{56}H_{44}N_{12}O_4S_4Zn$ (1141,38 g/mol). Verim: 30 mg (%22).



Şekil 5.8:1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il) etoksi] ftalosiyaninatoçinko(II) (7).

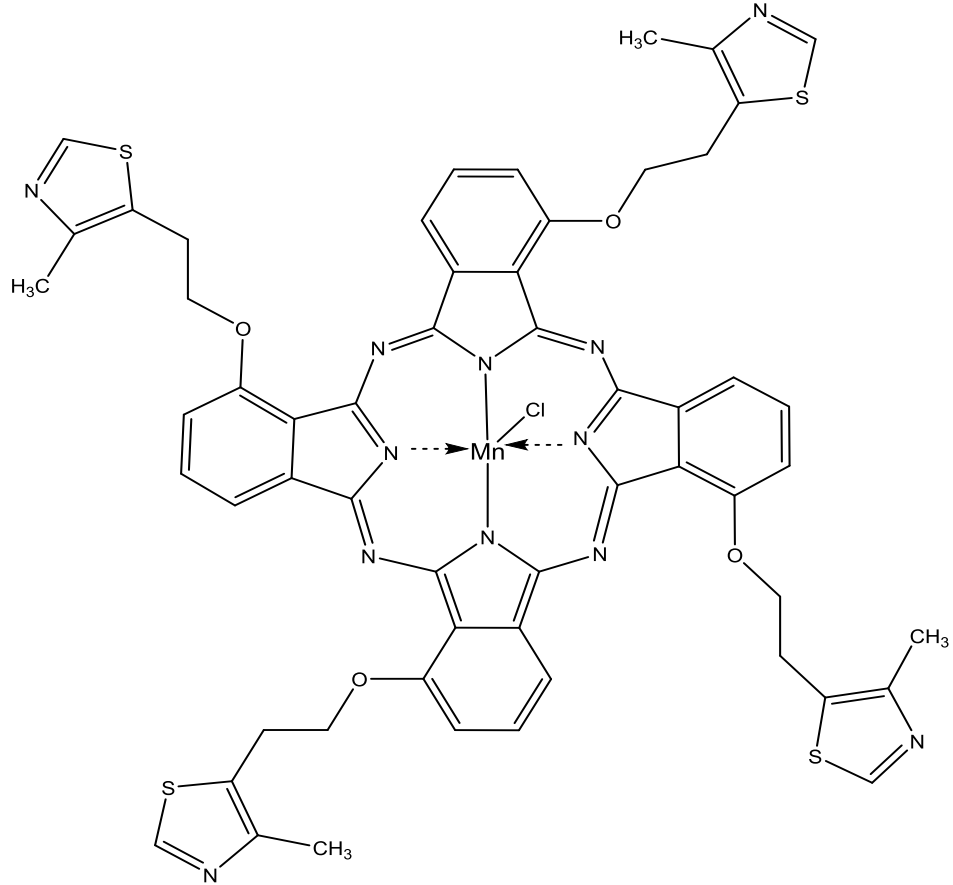
Çizelge 5.4: 7 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	58,86	3,83	14,71
Analiz	58,87	3,93	14,50

5.2.3 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]

ftalosiyanimato mangan(III) klorür (8) sentezi

3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril bileşiği (3) (0,135 g, 0.5 mmol), susuz $MnCl_2$ (0,016 g, 0,13 mmol), hekzanol (2 ml) ve 2-3 damla DBU (1,8-diazabisikloundek-7-en) 10 ml'lik kuartz kapta $160^\circ C$, 350 W'da 5 dakika ısıtılır. Oda sıcaklığına kadar soğumanın ardından, reaksiyon karışımı 1:1 su/metanol karışımı ile muamele edilerek çöktürülür ve süzülür. Yeşil ürün kloroform, etil asetat ve metanol ile yıkanarak safsızlıklarından arındırılır ve THF ile madde kolondan alınır (Şekil 5.9) (Çizelge 5.5). $C_{56}H_{44}ClMnN_{12}O_4S_4$ (1166,43 g/mol). Verim: 57 mg (%42).



8

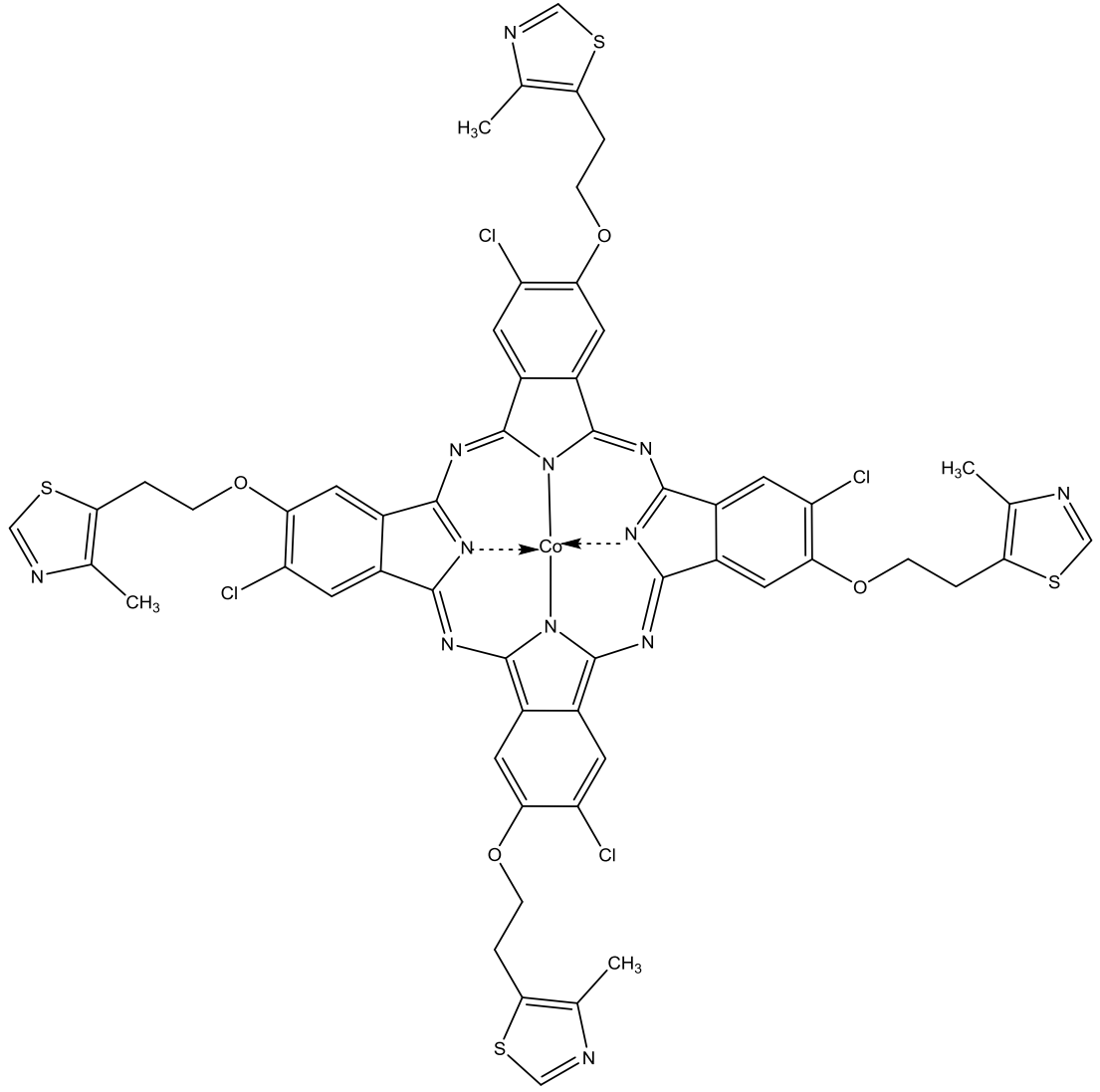
Şekil 5.9: 1,8(12),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi] ftalosiyanimato mangan(III) klorür (8).

Çizelge 5.5: 8 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	58,96	3,89	14,73
Analiz	58,55	3,99	14,75

5.2.4 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaniminatokobalt(II) (9) sentezi

4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril bileşiği (0,101 g, 0,33 mmol) (5) ve susuz CoCl_2 (0,012 g, 0,09 mmol), kapalı bir tüpte 2-3 damla DBU varlığında 2 ml 1-hekzanol içinde ve reaksiyon azot atmosferinde 160°C 'de 24 saat devam ettirilir. Elde edilen mavi ürün soğutulur ve 50 ml etanol üzerine damla damla eklenir. Meydana gelen çökelti süzülür ve birkaç kez sıcak etanol ve aseton ile yıkanarak reaksiyona girmeyen maddelerin uzaklaştırılması sağlanır. Madde kolon kromatografisi ile etil asetat yardımıyla saflaştırılır (Şekil 5.10) (Çizelge 5.6). $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{ClCoN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$ (1273,99 g/mol). Verim: 40 mg (%40).



9

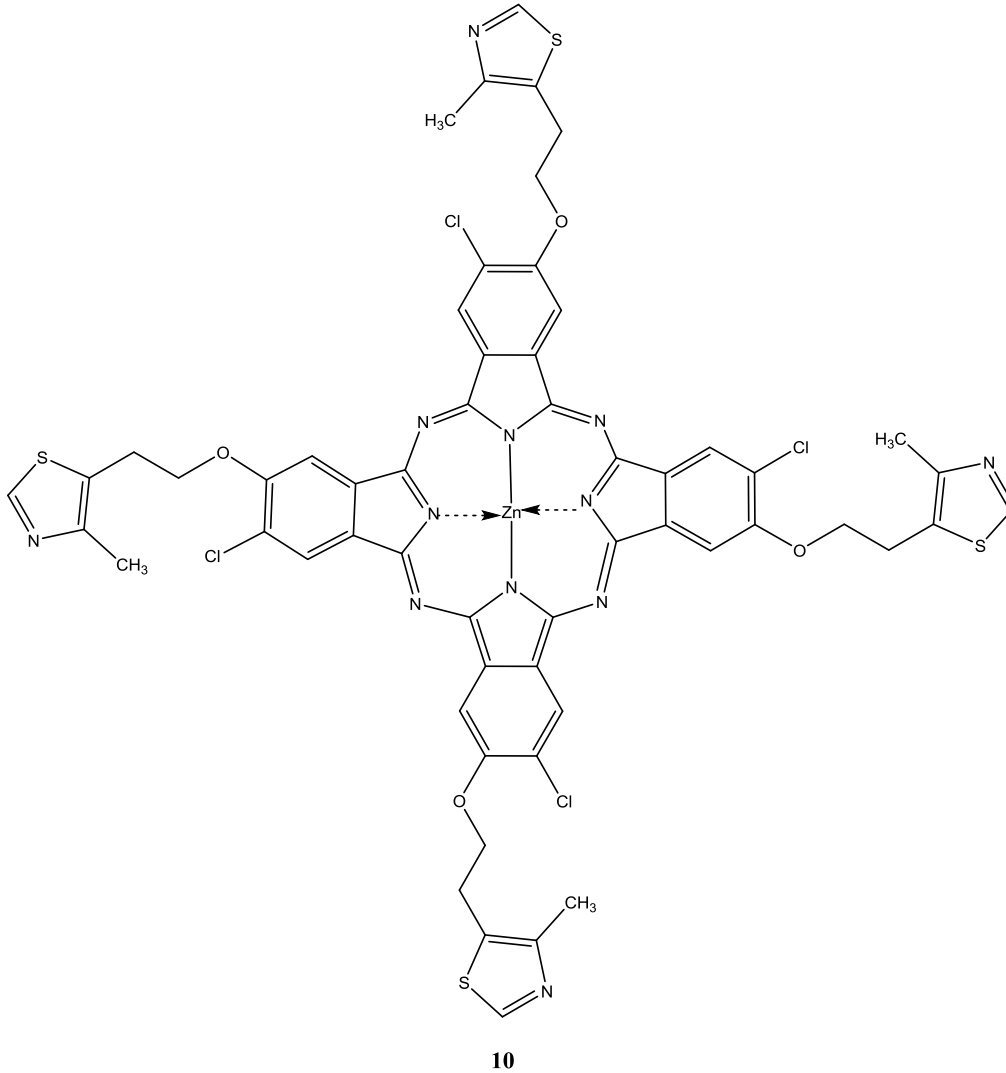
Şekil 5.10: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaniatokobalt(II) (9).

Çizelge 5.6: 9 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	52,79	3,16	13,19
Analiz	52,57	3,23	13,50

5.2.5 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaniatoçinko(II) (10) sentezi

4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril bileşiği (0,101 g, 0,33 mmol) (5) ve susuz $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ (0,015 g, 0,09 mmol) kapalı bir tüpte 2-3 damla DBU varlığında 2 ml 1-hekzanol içinde ve reaksiyon azot atmosferinde 160°C 'de 24 saat devam ettirilir. Elde edilen ürün soğutulur ve 50 ml etanol üzerine damla damla eklenir. Oluşan çökelti süzülür ve birkaç kez etanol ve aseton ile yıkanarak reaksiyona girmeyen maddelerin uzaklaştırılması sağlanır. Madde kolon kromatografisi ile etil asetat yardımıyla saflaştırılır (Şekil 5.11) (Çizelge 5.7). $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{ClN}_{12}\text{O}_4\text{S}_4\text{Zn}$ (1280,44 g/mol). Verim: 20 mg (%20).



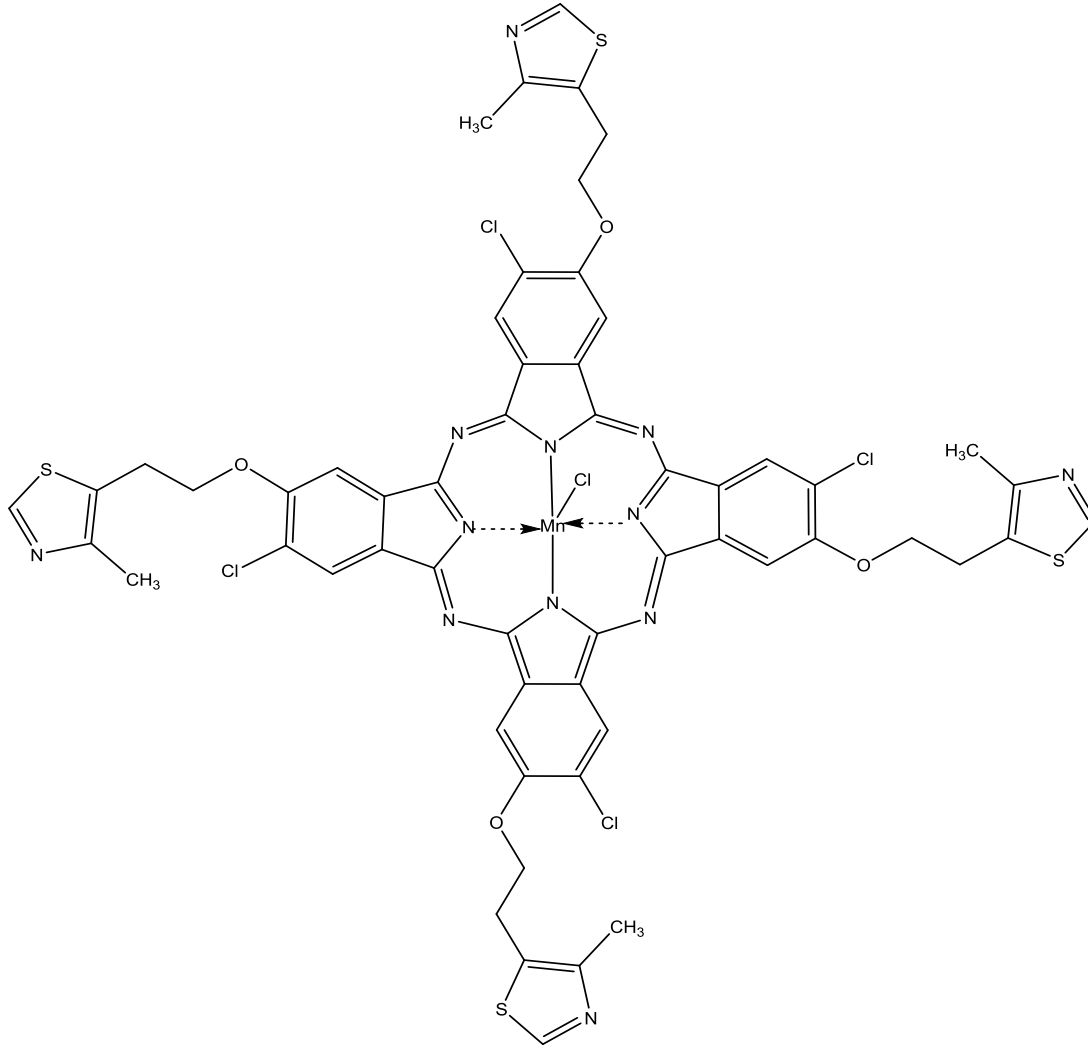
Şekil 5.11: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaniatoçinko (II) (10).

Çizelge 5.7: 10 bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	52,53	3,15	13,13
Analiz	52,17	3,55	13,11

5.2.6 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyanimato mangan(III) klorür (11) sentezi

4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril bileşiği (0,101 g, 0,33 mmol) (5) ve susuz $Mn(Cl)_2$ (0,015 g, 0,09 mmol) kapalı bir tüpte 2-3 damla DBU varlığında 2 ml 1-hekzanol içinde ve reaksiyon azot atmosferinde 160°C’de 24 saat devam ettirilir. Elde edilen kahverengi ürün soğutulur ve metanol ile çöktürülür. Meydana gelen çökelti önce suyla, sonra etanol ve aseton ile yıkanır ve en son olarak madde vakumda kurutulur (Şekil 5.12) (Çizelge 5.8). $C_{56}H_{40}Cl_5MnN_{12}O_4S_4$ (1305,44 g/mol). Verim: 25 mg (%25).



11

Şekil 5.12: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyanimato mangan(III) klorür (**11**).

Çizelge 5.8: **11** bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	C	H	N
Teorik	51,52	3,09	12,88
Analiz	51,05	3,19	12,61

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

6.1 Sentez ve Yapısal Karakterizasyon

Çalışmanın ilk kısmında, nonperiferal 2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi grubu ile sübstitüye **6**, **7**, **8** numaralı kobalt, çinko ve mangan içeren ftalosiyanimler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu ftalosiyanimler n-hekzanol içinde DBU varlığında, metal tuzları ile birlikte (CoCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2) disiyano türevi **3**'ün (3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril) siklotetramerizasyonu sonucunda elde edilmiştir. İlgili ftalosiyanimlerin elde edilmesi için kullanılan **3** bileşiği ise 3-ftalonitril ve 5-(2-hidroksietil)-4-metiltiyazol bileşiklerinden elde edilmiştir.

Monosübstitüye ftalosiyanimler tetrasübstitüye ftalosiyanimlerin dört yapısal izomerinin bir karışımını vermiştir (D_{2h} , C_{2v} , C_{4h} , C_s). Bu yapıların ayrılması kristalizasyon ve kolon kromatografisine göre daha karışık bir ayırım tekniği gerektirmektedir. Bu sebeple **6**, **7**, **8** numaralı ftalosiyanimlerin saf türevlerinin yapısal izomerleri bu çalışmada elde edilmemiştir. **6**, **7**, **8** numaralı tetra sübstitüye Co(II), Zn(II) ve Mn(III) ftalosiyanimler sübstitüentin bir diğerine yakınlığının çeşitli olası pozisyonu sebebiyle, dört regio-izomerin istatistiksel bir karışımı şeklinde (D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s) elde edilmiştir.

Bileşik **3**'ün (3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril) FT-IR spektrumunda aromatik halkaya ait $\text{C}\equiv\text{N}$ ve $\text{C}-\text{H}$ pikleri 2228 ve 3086 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Birleşik **3** (3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril) için DMSO- d_6 içerisinde ^1H -NMR spektrumu $\delta = 8,63\text{ ppm}$ 'de yapısındaki tiyazol kısmına ait aromatik proton sebebiyle singlet olarak görülmüştür. Aromatik protonlar sırasıyla $\delta=7,19-7,21$, $\delta=7,37-7,38$ ve $\delta=7,64-7,66\text{ ppm}$ 'de kuartet, dublet ve dublet olarak görülmektedir. CH_2 protonları tiyazol kısmına bağlanmıştır ve diğer CH_2 kısımları sırasıyla $\delta=3,37-3,39$ ve $\delta=4,28-4,31\text{ ppm}$ 'de triplet olarak görülmektedir. Singlet CH_3 protonları $\delta=2,49\text{ ppm}$ 'de görülmektedir. Bileşik **3**'ün kütle spektrumunda $m/z=269$ 'da moleküler iyon piki kolayca tanımlanmıştır.

FT-IR'de bileşik 3'ten ftalosiyenin oluşmasında ayırt edici gözlem $C\equiv N$ gerilme pikidir. 6-8 numaralı bileşiklerin FT-IR spektrumları oldukça benzerdir. Aromatik CH, alifatik CH ve C-O-C titreşimleri FT-IR spektrumları sırasıyla 3083–3067, 2926–2853 ve 1239–1233 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Yine bileşik 7'nin 1H -NMR spektrumunda tiyazole bağlı CH_2 protonları ve diğer CH_2 kısımları sırasıyla $\delta=3,62$ – $3,87$ ve $\delta=4,93$ – $5,11$ ppm de görülmüştür. Aromatik protonlar sırasıyla $\delta=7,73$ – $7,75$, $\delta=8,04$ – $8,11$ ve $\delta=8,75$ – $8,76$ ppm'de görünmüştür. Tiyazol halkasına ait olan protonlar $\delta=8,98$ – $9,09$ ppm de bulunmaktadır. CH_3 protonları $\delta=2,59$ ppm'da bulunmaktadır. Elementel analiz verisi ve kütle spektrumu verisi 6-8 ftalosiyenin türevleri ile uyumludur.

Çalışmanın ikinci kısmında, dört klor ve dört 2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi grupları ile periferel süstitüye 9-11 metalli ftalosiyenin bileşikleri, sentezlenmiştir. 9-11 bileşiklerinin Q bandı absorpsiyonu dalga boyları ve agregasyonu özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, 2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi süstitüentlerinin ve kobalt ve mangan komplekslerinin metal merkezlerinin redoks aktiviteleri farklı voltametrik teknikler ve in-situ spektroeletrokimyasal hesaplamalar ile incelenmiştir.

9-11 metalli ftalosiyenin bileşiklerini elde etmede kullanılan 5 bileşiği, DMF varlığında 4,5-dikloro ftalonitril (4) ve 5-(2-hidroksietil)-4-metiltiyazol (2) bileşiklerinin reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. FT-IR'de bileşik 5 için ayırt edici gözlem 2230 cm^{-1} 'de görülen $C\equiv N$ gerilme pikidir. Ayrıca, 3105 – 3015 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait C-H piki ve 2960 – 2853 cm^{-1} 'de ise alifatik halkaya ait C-H piki gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra, C-O-C piki 1271 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Yine bileşik 5'in 1H -NMR spektrumunda tiyazole bağlı CH_2 protonları ve diğer CH_2 kısımları sırasıyla $\delta=3,29$ – $3,31$ ve $\delta=4,40$ – $4,42$ ppm'de görülmüştür. Ayrıca CH_3 kısmına ait proton, singlet $\delta=2,36$ ppm'de görülmüştür. Aromatik protonlar $\delta=7,98$ ve $\delta=8,35$ ppm'de dublet ve singlet olarak görünmüştür. Tiyazol halkasına ait olan protonlar $\delta=8,84$ ppm'de bulunmaktadır. ^{13}C -NMR spektrumunda ait sırasıyla, alifatik CH_3 , CH_2 ve O- CH_2 sonuçları $\delta=15,20,25,71$ ve $70,65$ ppm'de gözlemlenmiştir ve aromatik halkaya ait CH_3 için $\delta=107,69$ ppm'de gözlemlenmiştir. $C\equiv N$ gerilme pikleri $\delta=115,58$ ve $115,83$ ppm'de gözlemlenmiştir. Aromatik halkaya ait karbon için $\delta=127,11$ – $127,48$ ppm ve $\delta=150,14$ – $150,60$ ppm'de pikler gözlemlenmiştir. Tiyazol halkasına ait sonuçlar $\delta=135,49$ ve $\delta=150,14$ ppm'de

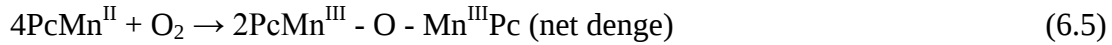
gözlemlenmiştir. Bileşik 5'in kütle spektrumunda $m/z=305$ 'de moleküler iyon piki görülmüştür.

Elde edilen **9-11** ftalosiyanin bileşiklerinin FT-IR spektrumları değerlendirilmiştir. Buna göre sırasıyla CoPc, ZnPc, MnPc için aromatik yapıya ait C-H gerilme piki 3060, 3071, 3075 cm^{-1} , alifatik halkaya ait C-H gerilme piki 2952-2861, 2923-2861, 2926-2849 cm^{-1} , C-O-C gerilme piki 1259, 1233, 1260 cm^{-1} 'de görülmüştür. Bu sonuçlar yapının özelliğini destekler niteliktedir. Ayrıca, ftalosiyanin bileşiğinin (**10**) ^1H -NMR spektrumu değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme sonuçlarına göre, alifatik CH_3 'e ait multiple protonlar $\delta=2,67$ ppm'de, halkalı yapıya ait CH_2 gruplarının protonları genişletilmiş singlet olarak $\delta=3,68$ ppm'de, yine O- CH_2 'ye ait genişletilmiş singlet olarak protonlar $\delta=4,82$ ppm'de, alifatik gruplara ait multiple protonlar $\delta=8,31$ -9,00 civarında görünmektedir.

Bunun yanı sıra **9, 10, 11** numaralı periferel 2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi grubu ile süstitüye kobalt, çinko ve manganez ftalosiyaninler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Oktasüstitüye **9-11** numaralı ftalosiyanin türevleri, n-hekzanol içinde DBU varlığında, metal tuzları ile birlikte (CoCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2) disiyano türevi 5'in (4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril) siklotetramerizasyonu sonucunda elde edilmiştir. Ftalimid, ftalik anhidrit, ftalonitril ve 1,3-diimino izoindolin gibi orto süstitüye benzen türevleri ftalosiyanin sentezinde kullanılabilir. Çalışmada kullanılan ftalosiyanin sentezinde 3- ve 4-nitroftalonitril ve 4,5-dikloro ftalonitril türevleri alkil/aril veya tiyoeter türevlerine kolayca dönüştürülebilmeleri sebebiyle tercih edilmiştir. **9-10** numaralı kobalt ve çinko ftalosiyanin türevleri kolon kromatografisi yöntemiyle etil asetat kullanılarak saflaştırılmıştır, **11** numaralı mangan içeren ftalosiyanin türevi ise etanol ve metanol ile yıkanarak saflaştırılmıştır.

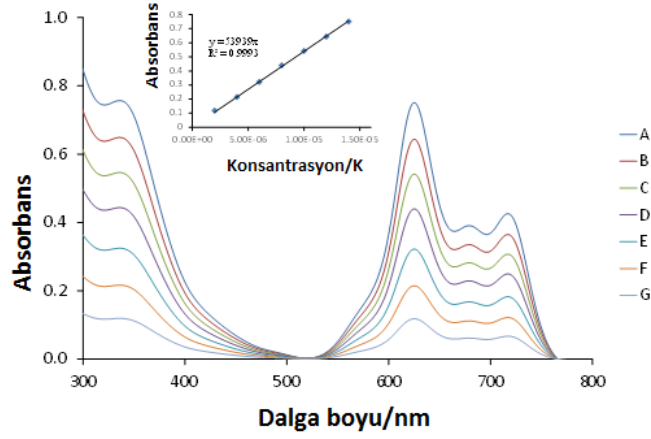
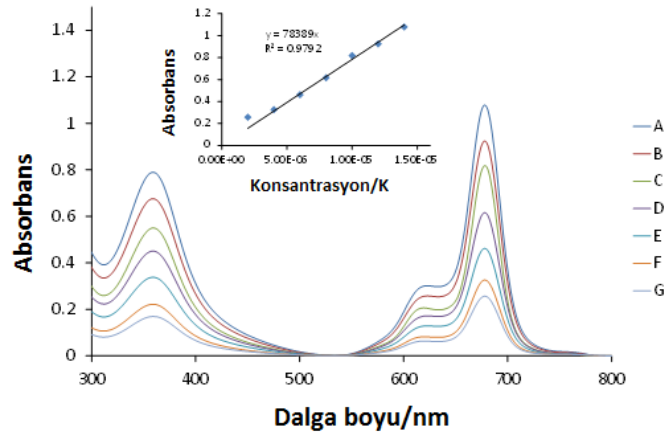
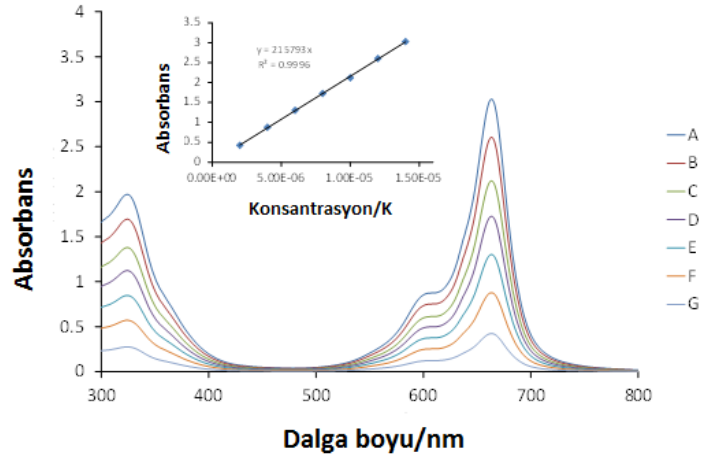
Elde edilen **9-11** numaralı ftalosiyanin türevleri 3-4 süstitüye veya iki farklı disüstitüye ftalonitril türevi ile başlayan pozisyonel izomerlerin bir karışımı olarak (D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} , ve C_s) elde edilmiştir ve izomerlerin ayrımı çalışma içinde gerçekleştirilmemiştir. DMSO ve DMF içerisinde çözünen **9-11** ftalosiyanin türevlerinin ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{19}F -NMR, FT-IR, UV-Vis ve MS spektral verileriyle belirlenen ftalosiyanin yapıları ile uyumlu sonuçlar göstermektedir.

UV bölgede, ftalosiyanin yapıları $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine bağlı olarak, 300-350 nm'de (Soret bandı) ve görünür bölgede 600-700 nm'de (Q bandı) kuvvetli absorbsiyon bantları ile karakterize edilir. Metaloftalosiyaninler görünür bölgede belirgin bir biçimde tek bir bant ile gözlemlenirler. Elde edilen **9** ve **10** ftalosiyanin bileşiklerinin Q ve B bantlarında 663, 678 nm ve 324, 359 nm'de absorbans göstermektedirler. Ftalosiyanin bileşiği (MnPc (**11**)) diğer metal komplekslerinde farklı bir özellik gösterir. Genel olarak DMF içinde ve O₂ varlığında MnPc serilerinin, aşağıdaki eşitliklerde gösterildiği şekilde ilerlediği belirtilmektedir (6.1-6.5).



Yukarıdaki eşitliklerde ifade edildiği gibi MnPc komplekslerinde, DMF içinde ve O₂ varlığındaki ortamda Mn^{III}Pc, Mn^{II}Pc ve μ -okso-MnPc türlerinin var olması sebebiyle çoklu Q bandı görünmektedir. Bu sebeple DMF içerisinde O₂ varlığında ftalosiyanin bileşiği (**11**) ortamda bulunan μ -okso-MnPc türleri sebebiyle 625 nm civarında belirgin olarak UV spektrumu göstermektedir. Bunun yanı sıra DMF içerisindeki ftalosiyanin bileşiğinin (**11**) 679 nm'de Mn^{II}Pc absorbsiyon bandı gösterirken, Mn^{III} Pc türüne ait absorbsiyon bandı 717 nm'de gözlemlenmiştir.

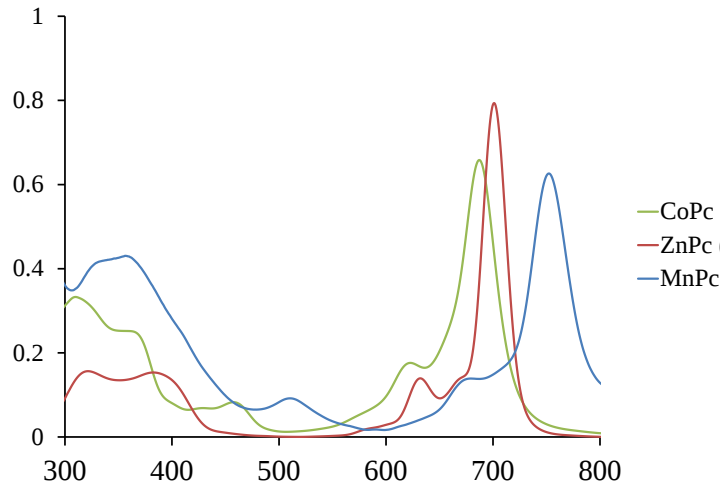
Bu çalışmada ayrıca **9-11** ftalosiyanin bileşiklerinin DMF içerisindeki agregasyon davranışları araştırılmıştır. Buna göre artan konsantrasyon ile Q bandının absorbsiyonunun yoğunluğunun artmaktadır ve agrege olan türler sebebiyle yeni bir bant (maviye kayan) olmadığı görülmüştür. **9-11** ftalosiyanin bileşikleri DMF içerisinde agregasyonu davranışı göstermemişlerdir. $2 \cdot 10^{-6}$ ve $14 \cdot 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığında DMF içerisinde **9-11** ftalosiyanin bileşikleri Beer-Lambert yasasına uyum göstermektedir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1: DMF içerisinde, farklı konsantrasyonlarda ($14 \cdot 10^{-6}$ (A), $12 \cdot 10^{-6}$ (B), $10 \cdot 10^{-6}$ (C), $8 \cdot 10^{-6}$ (D), $6 \cdot 10^{-6}$ (E), $4 \cdot 10^{-6}$ (F) ve $2 \cdot 10^{-6}$ (G) M) 9-11 ftalosiyanın bileşiklerinin agregasyon davranışları.

6.2 Ftalosiyaninlerin Agregasyon ve Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

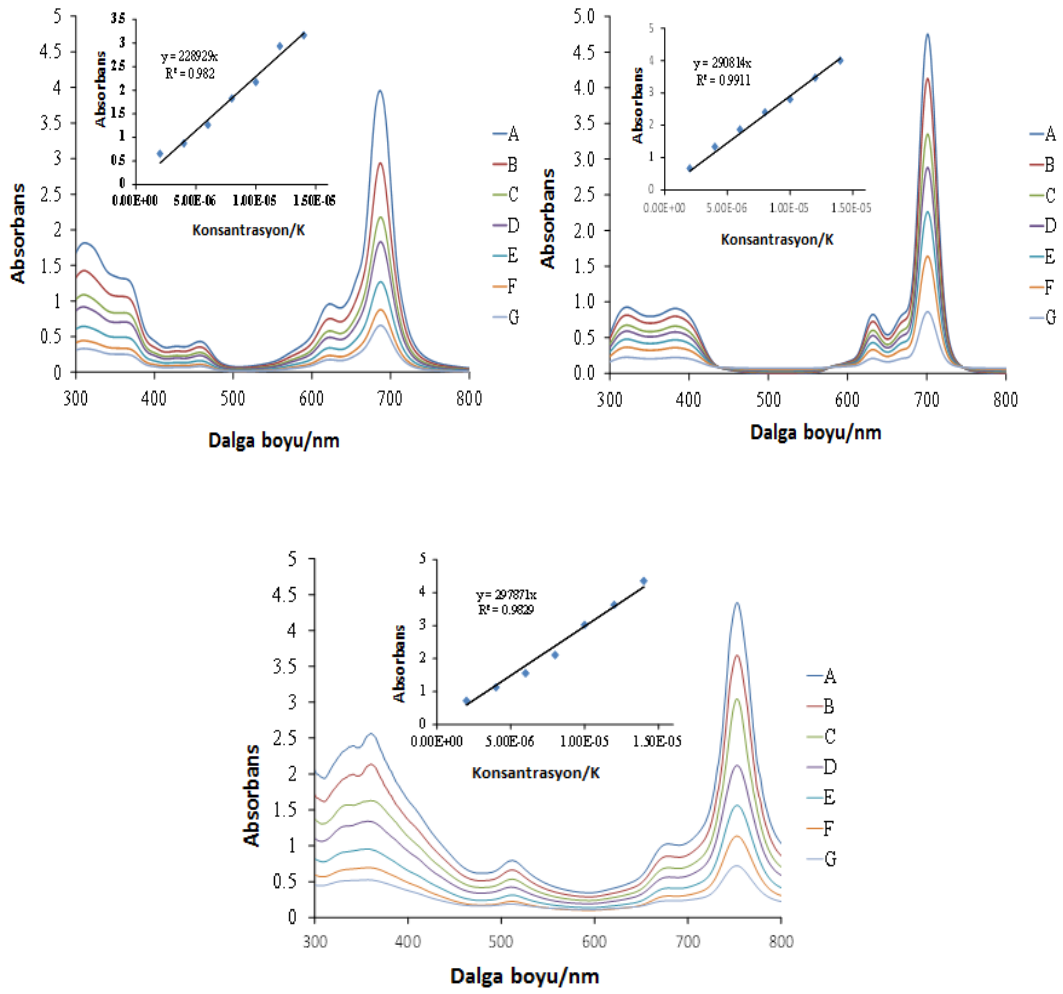
Ftalosiyaninlerin makrosiklik yapılarının UV-Vis’de Soret bandı 300-500 nm’de ve görünür bölgede 600-700 nm arasında Q bandı iki önemli absorbsiyon bandı şeklinde gözlemlenir. Heteroatomik yapılarındaki 18- π elektronun π - π^* elektron geçişleri sebebiyle UV-Vis’deki spektrumları oldukça belirgindir. DMF içerisinde bileşik **6** ve **7** için 311 ve 322 nm’de Soret bantları, 686 ve 708 nm’de Q bantları gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra bileşik **6**, 512 nm’de yük transfer absorbsiyonu (ftalosiyanin $\rightarrow$ metal, LMCT) olarak yorumlanan absorbsiyon pikini göstermektedir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2: **6-8** Ftalosiyanin bileşiklerinin UV-Vis spektrumu.

Ftalosiyaninlerin agregasyon davranışları, halkaların koplanar birleşmesinin monomerden dimere ve daha yüksek düzenli kompleksleşmesi olarak tanımlanır. Konsantrasyon, solventin türü, sübstitüentler, metal iyonları ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. **6-8** ftalosiyaninlerin elektronik spektrumu incelendiğinde şiddetli Q bandının yüksek enerjili kısmında 620-640 nm kısmında zayıf pikler gözlemlenmektedir. Bu bandı anlamak ve agregasyondan kaynaklanıp kaynaklanmadığını açıklayabilmek için farklı konsantrasyonlardaki bileşiklerin bir serisinin absorbsiyon spektrumları çalışılmıştır. DMF içerisinde **6-8** ftalosiyaninlerin agregasyon gösteren davranışları bu çalışma için araştırılmıştır. Q bandının absorbsiyonunun yoğunluğunun artışının konsantrasyon artışı ile artmakta olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma sonucunda yeni bir bandın agregat olmuş türler ile meydana gelmediği tespit edilmiştir. $2 \cdot 10^{-6}$ ve $14 \cdot 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığında **6-8** ftalosiyanin türevlerinin Beer-Lambert yasasına uyduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre **6-8** ftalosiyanin türevlerinin

DMF içerisinde tayin edilebilir bir agregasyon göstermediği sonucuna varılmıştır (Şekil 6.3).



Şekil 6.3: DMF içerisinde **6-8** ftalosianin türevlerinin farklı konsantrasyonlarda (14.10^{-6} (A), 12.10^{-6} M (B), 10.10^{-6} M (C), 8.10^{-6} M (D), 6.10^{-6} M (E), 4.10^{-6} M (F) ve 2.10^{-6} M (G)) agregasyon davranışları.

Bu çalışmada süstitüye olmayan ZnPc'nin bir standart olarak kullanıldığı karşılaştırmalı bir metodla hesaplanan floresans kuantum alanı (Φ_F) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır (6.6).

$$\Phi_F = \Phi_F(std) \frac{FA_{Std}\eta^2}{F_{Std}A\eta_{Std}^2} \quad (6.6)$$

Bu eşitlikte belirtilen F ve F_{Std} alanları, ZnPc floresans emisyon eğrisinin altında kalan alanlardır. A ve A_{Std} , uyarılmış dalga boyunda örnek ve standart

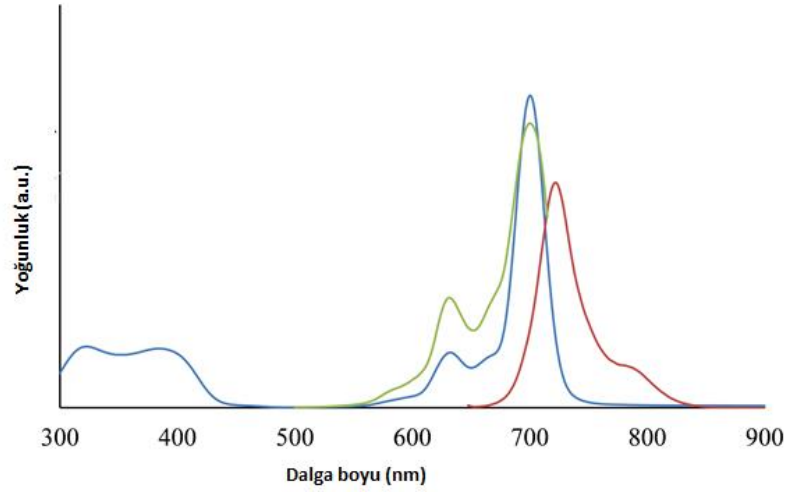
absorbanslarıdır. η ve η_{std} , örnek ve standart için kullanılan solventin refraktiv indeksleri ($\eta_{DMF}=1,430$) belirtmektedir.

Floresans ömrü (τ_F) uyarılmış halde bir molekülün ortalama kalış süresi, floresans ışıması öncesinde floresansın daha yüksek kuantum verimiyle daha uzundur. Doğal ışınsal ömür (τ_0) Strickler–Berg eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. ZnPc'nin Floresans ömrü (τ_F) ve Doğal ışınsal ömrü (τ_0) 1,25 ve 8,33 ns olarak bulunmuştur. DMF içerisinde ZnPc komplekslerinin τ_F değerleri süstitüye olmayan ZnPc'den 1.03 ns) oldukça yüksektir.

PhotochemCAD yazılımı ile doğal ışınsal ömrü (τ_0) hesaplamada kullanılmıştır. Floresans ömrü aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (6.7).

$$\Phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_0} \quad (6.7)$$

DMF içerisinde 7 ftalosiyanın bileşiğine (ZnPc) absorbsiyon, floresans emisyon ve uyarılma spektrumları incelenmiştir. 720 nm'de floresans emisyon piki gözlemlenmiştir. Komplekslerin floresans kuantum verimi (Φ_F) MPc komplekslerine benzer ve belirlidir. ZnPc'nin uyarılma spektrumu absorbsiyon spektrumuna benzer ve iki spektrumda DMF içerisinde emisyon spektrumuna benzer ayna görüntüsüne benzemektedir. Absorbsiyon ve uyarılmış spektrumun maksimum dalga boyunun yaklaşık değeri, temel ve uyarılmış hal çekirdek konfigürasyonları benzerdir ve uyarılmadan etkilenmemektedir. ZnPc için DMF içerisindeki Stokes kayması 19 nm'dir. Yine DMF içerisinde ftalosiyanın bileşiğinin gözlemlenen Stokes kayması standart ZnPc'den daha yüksektir. Floresans kuantum verimi (Φ_F) karşılaştırmalı metot ile gerçekleştirilmiştir (6.1). DMF içerisinde süstitüye olmayan ZnPc bir standart olarak kullanılmıştır ($\Phi_F= 0.17$). Floresans kuantum verimi (Φ_F) 0,15 olarak hesaplanmıştır. DMF içerisinde nonperiferal ZnPc kompleksinin Φ_F değerinin periferal süstitüye ZnPc'den oldukça yüksek olduğu sonucuna varılmıştır (0,14 ns) (Şekil 6.4).



Şekil 6.4: DMF içerisinde ftalosiyanın bileşiğine (7) ait absorpsiyon, uyarılma ve emisyon spektrumu. Uyarılma dalga boyu=632 nm.

BQ'nun farklı konsantrasyonları ile 7 bileşiğinin floresans sönme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kaydedilen her BQ konsantrasyonunda floresans spektrumu için aşağıdaki eşitlik ile ilerlenmiştir (6.8).

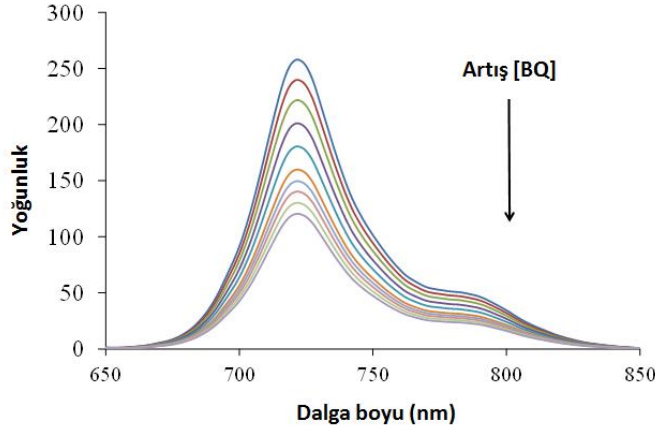
$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[BQ] \quad (6.8)$$

Bu eşitlikte I_0 ve I söndürücü yokken ve varken ZnPc'nin floresansının yoğunluklarıdır. $[BQ]$ 'nin söndürücü konsantrasyonudur. I_0/I oranı hesaplanmıştır ve bu oran $[BQ]$ 'ya karşı eşitlik 6.8 uyarınca grafiklendirilmiştir ve Stern-Volmer sabiti (K_{SV}) bu grafiğin eğimine göre hesaplanmıştır (6.9).

$$K_{SV} = k_q \times \tau_F \quad (6.9)$$

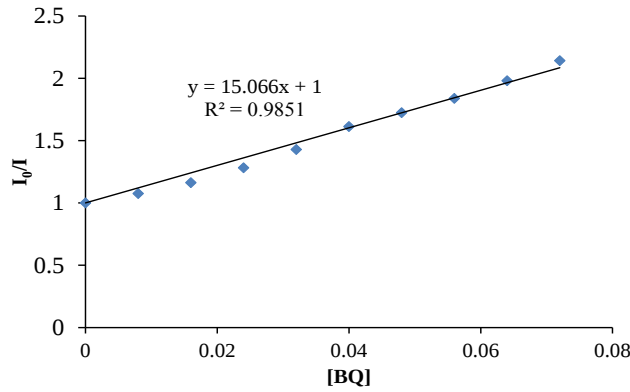
Bu eşitlikteki k_q , bimoleküler sönme sabiti ve τ_F floresans ömrüdür.

7 kompleksinin floresans sönümü çözelti üzerine farklı konsantrasyonlarda 1,4-benzokuinon (BQ) eklenmesi ile gerçekleşmektedir. BQ söndürücü olarak kullanılmaktadır. BQ'nun konsantrasyonu 0'dan 0,072 mol.dm⁻³'e kadar bir karışımdır. Stern-Volmer grafiğinin lineerliği (I_0/I) karşı söndürücü konsantrasyonu ($[BQ]$) sönüm mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5: DMF içerisinde BQ'nun farklı konsantrasyonlarındaki ilavesiyle ZnPc'nin (7) ($4 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$) floresans emisyon spektral değişiklikleri. [BQ]=0, 0,008, 0,016, 0,024 mol.dm^{-3} .

DMF içerisinde benzokuinon (BQ) ile çinko ftalosiyanınin floresans sönümünün difüzyon kontrollü bimoleküler reaksiyonları içeren Stern-Volmer kinetiğine uyduğu bulunmuştur. Grafikte gösterilen doğrunun eğimi K_{SV} değerini ($K_{SV}=15 \text{ M}^{-1}$) vermektedir. ZnPc'nin (7) K_{SV} değeri süstitüye olmayan ZnPc'den daha düşük olduğu bulunmuştur. ZnPc'nin bimoleküler söndürme sabiti ($k_q=12.10^9 \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) süstitüye olmayan ZnPc'ninkinden ($5,59.10^{10} \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) daha düşük olduğu görülmüştür (Şekil 6.6).



Şekil 6.6: DMF içinde ZnPc (7) ($4.10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$) için benzokuinon sönme Stern-Volmer grafiği. [BQ]=0, 0,008, 0,016, 0,024 ve 0,072 mol.dm^{-3} .

6.3 Gaz Sensör Ölçümleri

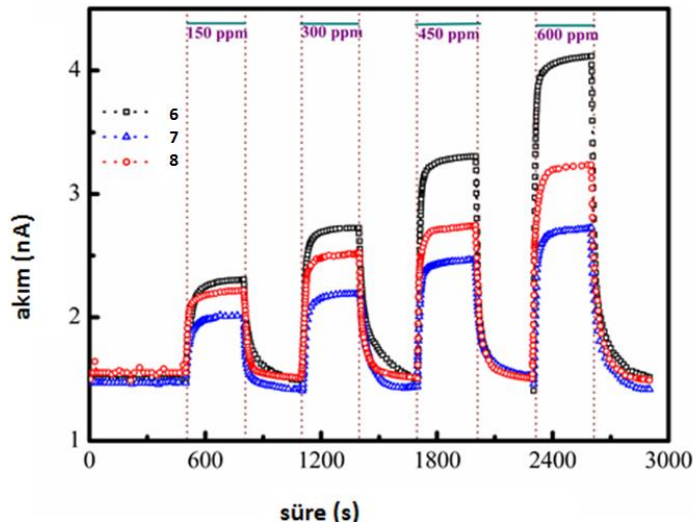
Sentezlenen **6-8** ftalosiyanınlerin gaz sensör özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma için transdüser olarak fotolitografi tekniği ile oluşturulmuş Au elektrotlardan oluşan inter dijital elektrot yapısı (IDE) kullanılmıştır. Algılayıcı malzemelerin ince filmleri döndürerek kaplama (spin coating) yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu amaçla, her bir

bileşimin uygun çözücülerdeki 5.10^{-2} M'lık çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra, bu çözeltiden bir pipet yardımıyla 25 µl alınarak transduser yüzeyine damlatılmış ve 1500 rpm'de 45 saniye süreyle döndürülmüştür. Böylece, algılayıcı malzemelerin IDE yapısı üzerinde homojen filmlerin oluşması sağlanmıştır. İnce filmlerin Kaplanması esnasında transduser sıcaklığı 298°K'de sabit tutulmuştur. Hazırlanan ince filmlerin gaz algılama özelliklerini belirlemek amacıyla üzerinde elektriksel bağlantıların yapılabileceği BNC soletler bulunan 8 cm'e 4 cm boyutlarındaki silindirik teflon bir hücre kullanılmıştır. Üretilen sensörler ölçüm hücresine yerleştirilip gerekli elektriksel bağlantılar yapıldıktan sonra, sensörün bulunduğu ortamdan sabit 100 sccm akış hızında N₂ gazı akışı sağlanmıştır. Bu arada, sensöre sabit 1 Volt'luk bir gerilim uygulanmış ve sensör akımındaki değişimler ölçülerek kaydedilmiştir. Sensör akımı kararlı hale geldikten sonra bu kez, belirli bir konsantrasyondaki hedef moleküllerin (algılanmak istenen uçucu organik buharı) sensörün bulunduğu ortamdan geçişi sağlanmıştır. Hedef moleküllerin sensörün bulunduğu ortama iletilmesinde taşıyıcı gaz olarak %99 saflıkta kuru azot gazı kullanılmıştır. Algılanmak istenen gaz konsantrasyonu gaz akış ölçerlerle (MKS Inst. Co.) kontrol edilmiştir. Sensör yüzeyinden 5 dakika süreyle algılanmak istenen gaz geçişi sağlandıktan sonra bu kez, sensör akımının başlangıç değerine geri dönmesi için yüzeyinden sadece N₂ gaz akışı sağlanmıştır. 5 dakikalık N₂ gazı geçişinden sonra bu kez sensörün bulunduğu ortama hedef gazın bir başka konsantrasyonu gönderilmiştir. Bu işlem, algılanmak istenen gaz/gazların 150-600 ppm arasındaki beş farklı konsantrasyonu için tekrarlanmıştır. Ölçümler esnasında, sensörün bulunduğu ortamdaki toplam gaz akışı 100 sccm'de sabit tutulmuştur. Gaz algılama ölçümleri esnasında sensör akımı bilgisayar kontrollü bir elektrometre (Keithley 617 electrometer) ile sürekli ölçülerek kaydedilmiştir.

Üretilen sensörlerin algılama özellikleri gaz konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Yapılan I-V karakteristik ölçümlerinde sensörlere sabit 1 V'luk gerilim uygulanmıştır. Şekil 6.7 üretilen sensörlerin 150 ve 600 ppm arasında aseton buharına maruz bırakılması durumunda oda sıcaklığındaki karakteristik cevabını göstermektedir.

Buna göre, sensörün hem cevap hem de geri dönüşüm karakteristiğinin iki aşamadan oluştuğu görülmüştür. Sensör hedef moleküllere maruz bırakıldığında sensör akımı başlangıçta hızlı bir şekilde artmakta zamanla, sensör akımındaki artış yavaşlamakta

ve hemen-hemen sabitlenmektedir. Sensörün geri dönüşüm karakteristiğinin de benzer şekilde başlangıçta hızlı bir azalma ve daha sonra nispeten daha yavaş bir hızla başlangıç değerine ulaştığı görülmüştür. Sensörlerin cevap karakteristiklerinde gözlemlenen başlangıçtaki hızlı artış aseton moleküllerinin film yüzeyindeki O₂ molekülleri tarafından doldurulmamış sitelerde adsorplanmasına yavaş olan bölge ise, aseton molekülleri ile yüzeyde daha önce adsorplanmış olan O₂ moleküllerinin yer değiştirmesine yorumlanmıştır. Aseton buharının incelen konsantrasyonları için sensör cevabı ile aseton buharı arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu görülmüştür. Delokalize π -elektron sisteminin, heteroatomların ve merkez atomunun varlığının uçucu organik buharı ile MPC etkileşmelerinde önemli rol oynadıkları bilinmektedir. Bu çalışmada incelenen sensörlerde algılama mekanizmasında merkez atomunun oynadığı rol açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 6.6'dan da görülebileceği gibi **6** numaralı ftalosiyanin bileşiği en büyük duyarlılığı (S) göstermiştir. Duyarlık, sensör akımının hedef moleküllere maruz bırakılması durumundaki sensör akımının taşıyıcı gaz ortamındaki sensör akımına oranı olarak tanımlanır. Algılama özellikleri incelenen bileşiklerin tüm sıcaklıklardaki duyarlıklarının $S_6 > S_7 > S_8$ şeklinde olduğu görülmüştür. Algılayıcı olarak bu çalışma kapsamında sentezlenen bileşiklerin kullanıldığı sensörlerde diğer test edilen gazlar içinde benzer cevap ve geri dönüşüm karakteristikleri gözlemlenmiştir (Şekil 6.7).

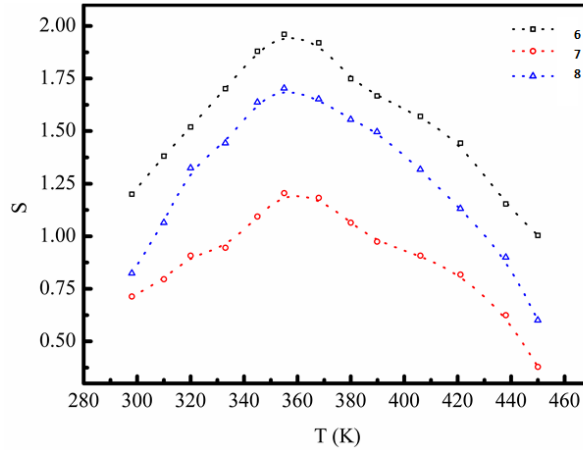


Şekil 6.7: Üretilen sensörlerin farklı konsantrasyonlardaki aseton buharı için oda sıcaklığındaki cevap ve geri dönüşüm karakteristikleri.

Adsorpsiyon kinetiği hedef moleküllerle ftalosiyanın arasındaki yük transfer etkileşmesiyle tanımlanabilir. Duyarlık (S) alışlageldiği gibi, denklem 6.10 ile tanımlanır.

$$S = \frac{\Delta I}{I_0} \quad (6.10)$$

Burada ΔI belirli bir analit konsantrasyonu için sensör akımındaki değişim I_0 ise, sensör akımının hedef moleküllere maruz bırakılmadan önceki değeridir. Örnek olarak, tüm sensörlerin 450 ppm konsantrasyonundaki aseton duyarlıklarının sıcaklıkla değişimi Şekil 6.7’de gösterilmiştir. Sensörlerin duyarlıklarının sıcaklığa bağlılığının iki farklı bölgeden oluştuğu açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 6.8).



Şekil 6.8: Sensörlerin duyarlıklarının sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 6.8’den de görüleceği gibi sensörlerin duyarlılıkları $\sim 355^\circ\text{K}$ ’e kadar artan sıcaklıkla artmakta daha sonra ise artan sıcaklıkla azalmaktadır. Bir sensörün duyarlılığının algılayıcı yüzeyindeki O_2 molekülleri tarafından işgal edilmemiş aktif adsorpsiyon sitelerinin sayısı ile orantılı olması beklenir. Dolayısıyla, artan sıcaklıkla duyarlılığın artması sıcaklıkla, yüzeyde önceden adsorplanmış O_2 moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu sonucu aktif adsorpsiyon sitelerinin sayısındaki artışa yorumlanmıştır. Buna ilave olarak, sıcaklık ile sensör duyarlılığının artmasında farklı mekanizmalar vardır. Belirli bir sıcaklığa kadar Pc halkasındaki konjuge π -elektron sistemi, süstitüye gruplar ve heteroatomlar gibi tüm olası etkileşimler adsorpsiyon mekanizmasında rol oynar ve duyarlılık artan sıcaklıkla artar. Sensör duyarlılığının belirli bir sıcaklık değerinden sonra artan sıcaklıkla düşmesi filmdeki yapısal

geçişlere yorumlanmıştır. Isıl işlemin ve doplama zamanının CuPc ince filmlerin algılama özelliklerine etkisinin incelenmesinde 100°C'den düşük sıcaklıklarda bile yapısal geçişlerin kaçınılmaz olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple, 355°K araştırılan sensörler için optimum bir uygulama sıcaklığıdır ve korelasyon deneylerinde de bu sıcaklık kullanılmıştır.

Analitin Lewis bazlığının sensörlerin duyarlılığına etkisini incelemek amacıyla analitler Lewis bazlığı geniş bir aralığı tarayacak şekilde seçilmiştir. Bu amaçla seçilen analitler Çizelge 6.1'de gösterilmiştir (Çizelge 6.1).

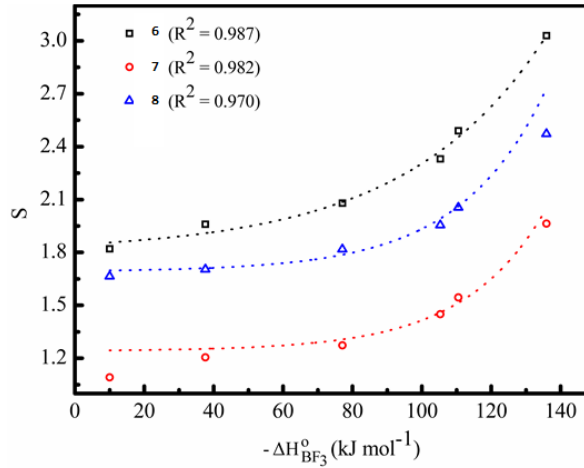
Çizelge 6.1: Çalışılan analitler ve Lewis bazlıkları.

Analitler	$-\Delta H_{BF_3}^o$ (kJ mol ⁻¹)
Diklormetan	10.0
Nitrometan	37.6
Aseton	76.0
Dimetil sülfoksit	105.3
N,N-dimetilformamid	110.5
Trietilamin	135.9

Şekil 6.9'da sensörlerde maksimum duyarlılığın gözlemlendiği 355°K'de sensör duyarlılığının analitin Lewis Bazlığı ($-\Delta H_{BF_3}^o$) ile değişimi gösterilmiştir. Şekil 6.8'den de görüleceği gibi analit Lewis Bazlığının 76,3 kJmol⁻¹ gibi bir eşik değerinden daha büyük olması durumunda sensör duyarlılığı Lewis Bazlığı ile üstel olarak artmaktadır. Yine aynı şekilde, analit Lewis Bazlığının 76,3 kJ.mol⁻¹ den küçük olması durumunda duyarlılığın Lewis Bazlığına bağlı olmadığı görülmüştür. Gas-katı etkileşmelerinin fiziği tam olarak anlaşılamamış olmasına rağmen, gaz moleküllerinin katı yüzeyinde adsorplanmasını açıklamak için kataliz ve oksidasyona dayalı oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Bir gaz molekülünün bir katı yüzeyinde adsorplanma oranı, bir kimyasal reaksiyonu başlatmak için gerekli minimum enerji demek olan aktivasyon enerjisine oldukça bağlıdır. Aktivasyon enerjisi aynı zamanda aktivasyon serbest enerjisi olarak da düşünülebilir. Sabit bir sıcaklıkta, gaz-katı etkileşmesine Arrhenius davranışının uygulanması sensör cevabının bağlanma entalpisine bağlı olması gerektiğini düşündürmektedir. Gerçekte, sensör duyarlılığının analitin Lewis Bazlığı'na bağlılığını açıklamak için birçok fizikokimyasal etki göz önünde bulundurulmalıdır. Sensör duyarlılığının analitin Lewis Bazlığı'na üstel olarak

bağlı olması fiziksel adsorpsiyondan kimyasal adsorpsiyona geçiş olarak yorumlanmıştır. Analitin Lewis Bazlığı'nın $76,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 'den daha büyük olması durumunda algılama mekanizmasında kimyasal adsorpsiyon ve merkez metalindeki koordinasyonun dominant olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Analitin Lewis Bazlığı'nın $76,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 'den düşük olduğu zayıf bağlanma durumunda kimyasal adsorpsiyonunmu yoksa fiziksel adsorpsiyonunmu etkin olduğuna karar vermek zordur. Ancak, sensör duyarlılığının düşük olması yük transferinin sınırlı olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum, bu bölgede algılamada zayıf koordinasyon etkileşmelerin dominant rol oynadığını göstermektedir.

Analit moleküllerinin dipol momentlerinin algılama üzerindeki etkisini incelemek amacıyla sensörlerin cevap süreleri hesaplanmıştır. Cevap süresi sensör cevabının maksimum değerinin %90'ına çıkması için gerekli süre olarak tanımlanır. İncelemeler sonucunda sensörlerin cevap sürelerinin analitin dipol momentine oldukça bağlı olduğu görülmüştür. Çalışmada, sensörlerin dipol momenti büyük olan analitlere daha hızlı cevap verdiği görülmüştür [217] (Şekil 6.9).

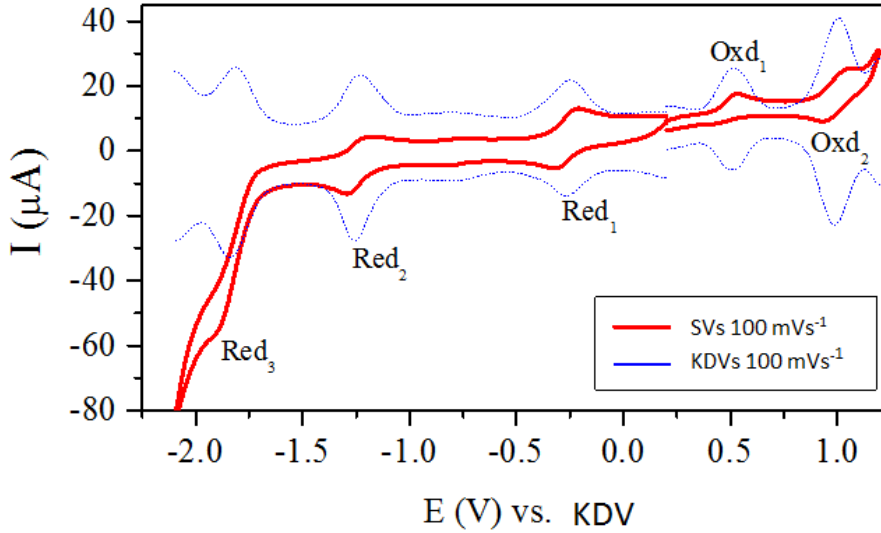


Şekil 6.9: Sensör duyarlılığının $-\Delta H_{BF_3}^0$ ile değişimi.

6.4 Voltametrik Ölçümler

Bileşiklerin redoks aktivitelerini araştırmak ve bu komplekslerin önerilen yapılarının desteklemek için, Pt çalışma elektrodu üzerinde, DMF/TBAP elektrolit sisteminde, **9** ve **11** numaralı bileşiklerin SV ve KDV yanıtları ölçülmüştür. Katodik potansiyel taramalar sürecinde, **9** numaralı bileşik, $-0,26 \text{ V}$ 'da Red_1 ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$ tarama oranında $\Delta E_p=80 \text{ mV}$ ve $I_{p,a}/I_{p,c}=1,25$), $-1,26 \text{ V}$ 'da Red_2 ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$ tarama oranında $\Delta E_p=64 \text{ mV}$ ve $I_{p,a}/I_{p,c}=0,97$) ve $-1,83 \text{ V}$ 'de Red_3 ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$ tarama oranında $\Delta E_p=96 \text{ mV}$ ve

$I_{p,a}/I_{p,c}=0,46$) olarak üç indirgeme göstermiştir. ΔE_p , $I_{p,a}/I_{p,c}$ ve $[I_p \text{ vs. } \nu^{1/2}]$ 'de görünen veriye bağlı olarak analiz edilen piklerde Red_1 çiftinin elektrokimyasal ve kimyasal olarak yarı-tersinir iken, Red_2 çiftinin elektrokimyasal ve kimyasal olarak tersinir olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, Red_3 çiftinin ters potansiyel tarama süresince, anodik çifte sahip olmasına rağmen, tersinir olamayan bir karaktere sahip olduğu görünmüştür. Tersinir olmayan çiftin anodik potansiyel taramaları süresince, **9** numaralı bileşik için, 0,51 V'da Oxd_1 ve tersinir bir çifti, 1 V'da Oxd_2 ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$ tarama oranında $\Delta E_p=70 \text{ mV}$ ve $I_{p,a}/I_{p,c}=0,91$) gözlemlenmiştir. Komplekslerin pik potansiyellerinin ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme reaksiyonları arasında ayırım ($\Delta E_{1/2}=0,77 \text{ V}$) ve piklerin ayrılması ($\Delta E_{1/2}$ Red_1 ve Red_1 için 1 V)'a göre, kompleksin önerilen yapısını destekleyen literatürdeki benzer yayınlarla uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 6.10).

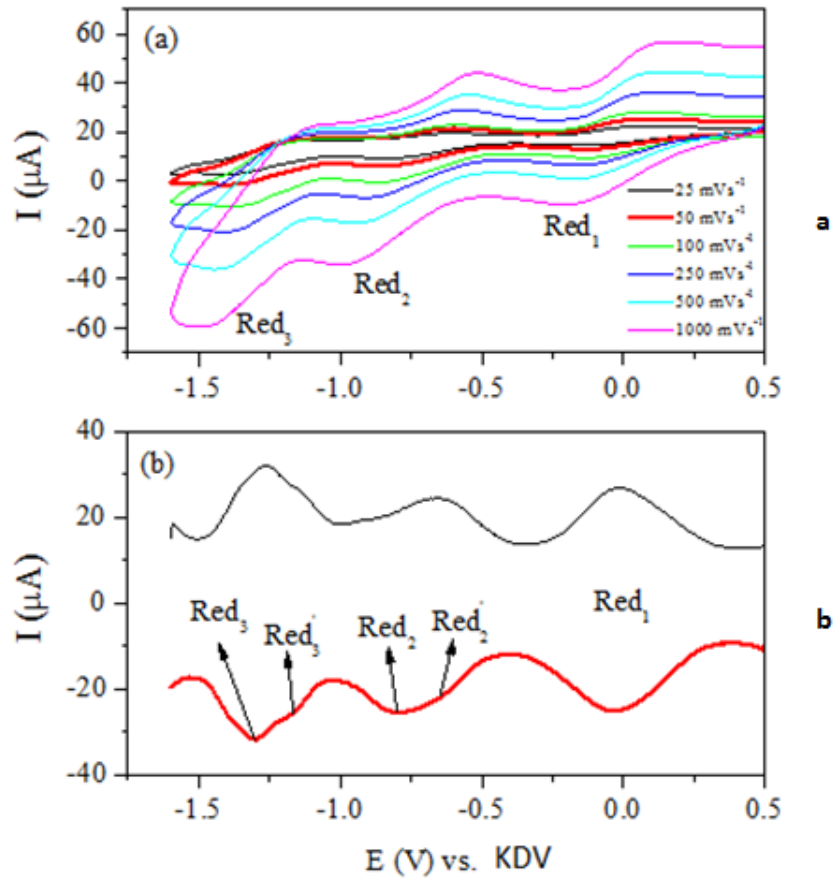


Şekil 6.10: DMF/TBAP'da Pt çalışma elektrodu üzerinde kaydedilen $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ tarama oranında, **9** numaralı bileşiğin ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) SVs ve KDVs.

Katodik potansiyel taramalar sürecinde, **11** numaralı bileşik, -0,2 V'da Red_1 ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$ tarama oranında $\Delta E_p=110 \text{ mV}$ ve $I_{p,a}/I_{p,c}=0,87$), -0,79 V'da Red_2 ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$ tarama oranında $\Delta E_p=250 \text{ mV}$ ve $I_{p,a}/I_{p,c}=0,79$) ve -1,29 V'de Red_3 ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$ tarama oranında $\Delta E_p=160 \text{ mV}$ ve $I_{p,a}/I_{p,c}=0,88$) olarak üç indirgeme göstermiştir. Analiz edilen bu pikler, tüm indirgenme prosesinin elektrokimyasal olarak yarı-tersinir olduğunu göstermektedir. İndirgenmiş türlerin $[Cl^I-Mn^{II}Pc^{-2}]^{-1}$ 'in serbest aksiyel Cl^I iyonları ile ilgili kimyasal reaksiyon sebebiyle Red_2 ve Red_3 çiftleri kimyasal olarak tersinir değildir. Bu kimyasal işlem $[Cl^I-Mn^{II}Pc^{-2}]^{-1}$ ve $[Mn^{III}Pc^{-2}]$ türleri arasında dengede bir form oluşturur. $[Cl^I-Mn^{II}Pc^{-2}]^{-1}$ ve $[Mn^{III}Pc^{-2}]$ türleri farklı potansiyellerde

indirgemektedir. Bu sebeple, Red_2 ve Red_3 çiftleri, Red'_2 , Red_2 , Red'_3 ve Red_3 dalgaları olarak iki dalgaya ayrılır. $Red_1 - Red'_1 = 0,77$ V değeri $E_{1/2}$ ve $\Delta E_{1/2}$ kompleksin önerilen yapısını destekleyen literatürdeki benzer yayınlarla uyum içindedir.

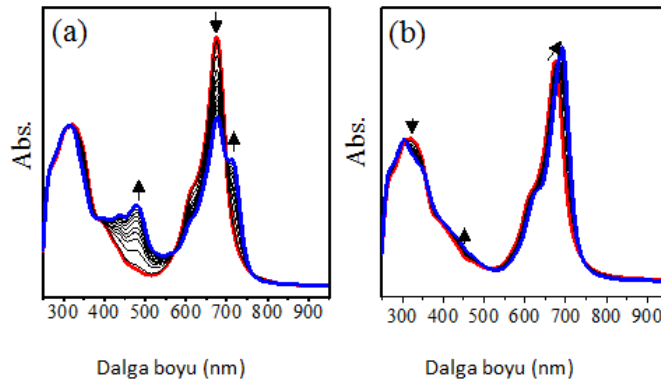
MnPcs'in ikinci indirgenme reaksiyonu için bir değişkenlik söz konusudur. Bazı yayınlarda Pc bazlı belirleme önerilirken, bu işlemin metal bazlı bir karakter üzerindeki bazı örnekleri vardır. Red_1 ve Red'_1 'in $\Delta E_{1/2}$ 'si çiftin bu indirgenme işlemleri için genel olarak bir bakış açısı vermektedir. Eğer ikinci işlem metal bazlı bir işlem ise, $\Delta E_{1/2}$ değerlerinin 1 V'dan daha küçük olduğu rapor edilmiştir. (Şekil 6.11).



Şekil 6.11: DMF/TBAP elektrolit sisteminde, Pt çalışma elektrodu üzerinde 25 mVs'den 1000 mVs'ye: **a)** Çeşitli tarama oranlarında kaydedilen Cl-MnPc'in KDV'si, **b)** 0,1 Vs⁻¹ tarama oranında Cl-MnPc'in KDV'si.

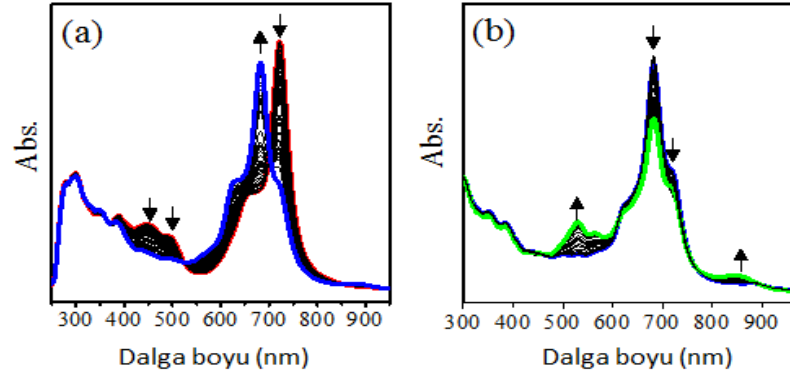
6.4.1 Spektroelektrokimyasal ölçümler

Komplekslerin redoks işlemlerinin belirlenmesinde, komplekslerin voltametrik analizlerini desteklemek için in-situ spektroelektrokimyasal hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. **9** bileşiği, Red_1 ve Oxd_1 'de metal bazlı elektron transferinde spektral değişiklikleri göstermektedir. Metal bazlı indirgenme reaksiyonu boyunca Q bandının 675 nm'den 715 nm'ye ve kayması ve 480 nm'de yeni bir bandın gözlemlenmesiyle spektral değişiklikler kaydedilmiştir. Q bandının 675'ten 693 nm'ye kaymasıyla yoğunluktaki artış sebebiyle meydana gelen bir değişiktir. Diğer redoks işlemleri, bu işlem boyunca gözlemlenmiş spektral değişikliklere bağlı Pc bazlı elektron transferi işlemine göre belirlenmiştir (Şekil 6.12).



Şekil 6.12: DMF/TBAP CoPc'in in-situ UV-Vis spektral değişiklikleri: **(a)** $E_{app} = -0,5$ V, **(b)** $E_{app} = 0,7$ V.

Açık devre potansiyeli altında, $[Cl^{-1}-Mn^{III}Pc^{-2}]$ 712 nm'de Q bandı, 350 nm'de B bandı ve 448 ve 495 nm'de yük transfer bandı göstermektedir. 448 ve 495 nm'deki karakterize Mn(III) kompleksin merkez metal iyonunu belirtmektedir. İlk indirgenme reaksiyonu süresince, Q bandı 681 nm'ye kayarken, yük transfer bandı ortadan kalkmaktadır. Bu spektral değişiklikler $[Cl^{-1}-Mn^{III}Pc^{-2}]/[Cl^{-1}-Mn^{II}Pc^{-2}]^{-1}$ işlemiyle uyum içindedir. İkinci indirgenme reaksiyonu süresince, 681 nm'de $[Cl^{-1}-Mn^{II}Pc^{-2}]^{-1}$ türlerinin Q bandında absorban yoğunluğu azalmaktadır, 525 nm'de metal iyonunun Mn(I) halini karakterize eden yeni bir bant gözlemlenmektedir. Bu spektral değişiklikler $[Cl^{-1}-Mn^{III}Pc^{-2}]$ 'un ikinci indirgenme reaksiyonunun metal-bazlı karakterini göstermekte ve $[Cl^{-1}-Mn^{II}Pc^{-2}]^{-1}/[Cl^{-1}-Mn^{I}Pc^{-2}]^{-2}$ işlemi için görevlendirmektedir [218] (Şekil 6.13).



Şekil 6.13: DMF / TBAP Cl-MnPc'in in-situ UV-Vis spektral değişimleri: **(a)** $E_{app} = -0,5$ V, **(b)** $E_{app} = 1,1$ V.

6.5 Sonuçlar

Tez kapsamında nonperiferal **6-8** ftalosiyanimler 3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (**3**) bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucunda elde edilerek karakterize edilmiştir. Ayrıca tetrasüstitüye ftalosiyanimlerin agregasyonu üzerine konsantrasyonun etkisi karşılaştırmalı araştırması yapılmış olup ftalosiyanimler $2 \cdot 10^{-6}$ ve $14 \cdot 10^{-6}$ mol.dm⁻³ konsantrasyon aralığında DMF içerisinde herhangi bir agregasyon göstermemiştir. **7** bileşiğinin (ZnPc) DMF içerisinde fotofiziksel özellikleri araştırılmıştır. **7** bileşiğinin floresansı benzokuinon ile sönmülmüştür. **6-8** ftalosiyanimlerin gaz sensör özellikleri incelenmiş ve **6** numaralı ftalosiyaniminin trietilaminle en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar bu bileşiklerin farklı analitlerin varlığının izlenmesinde kullanılabileceği göstermektedir.

Çalışmada ayrıca dört klor ve dört 2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi grupları ile periferal süstitüye **9-11** metalli ftalosiyanim bileşikleri, sentezlenmiştir. **9-11** bileşiklerinin Q bandı absorpsiyonu dalga boyları ve agregasyonu özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, 2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi süstitüentlerinin ve kobalt ve mangan komplekslerinin metal merkezlerinin redoks aktiviteleri farklı voltametrik teknikler ve in situ spektroeletrokimyasal hesaplamalar ile incelenmiştir. DMF içerisinde, farklı konsantrasyonlarda komplekslerin agregasyonu davranışları incelenmiştir. Komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal sonuçları komplekslerin önerilen yapılarını desteklemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Hanack, M., Heckmann, H. ve Polley, R.** (1998). Phthalocyanines and Related Compounds, *Meth. Org. Chem.(houben-Weyl)*, E9d, 717-846.
- [2] **Thomas, A.L.** (1990), Phthalocyanine Research and Applications, *CRS Press*, Chapter 1.
- [3] **Nalwa, H.S. ve Shirk, J.S.** (1996). Phthalocyanines: Properties and Applications; Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., Eds.; *VCH: New York*, Vol. 4, 79.
- [4] **Casstevens, M.K., Samoc, M., Pflieger, J. ve Prasad, P.N. J.** (1990). Dynamics of third-order nonlinear optical processes in Langmuir-Blodgett and evedporated films of phthalocyanines. *J. Chem. Phys.*, 92, 2019.
- [5] **Simon, J., Bassoul, P. ve Norvez, S.** Molecular materials. (1989). III: Towards opto-electronics finalities. *New J. Chem*; 13, 13.
- [6] **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). Homologous series of liquid-crystalline metal free and copper octa-n-alkoxyphthalocyanines. *Liq. Cryst.*, 6, 577.
- [7] **Simon, J. ve Sirlin, C.** (1989). Mesomorphic molecular materials for electronics, opto-electronics, iono-electronics: Octaalkyl-phthalocyanine derivatives. *Pure Appl. Chem.*, 61, 1625.
- [8] **Engel, M.K., Bassoul, P., Bosio, L., Lehmann, H., Hanack, M. ve Simon, J.** (1993). Mesomorphic molecular materials: influence of chain length on the structural properties of octa-alkyl substituted phthalocyanines. *Liq. Cryst.*
- [9] **Simon, J. ve Andre J.** (1985). *J. Molecular Semiconductors*; **Lehn, J.M.; Rees, C.W.**, Eds. (Bölüm 3), Springer, Berlin, 73.
- [10] **Gregory, P.** (1991). *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum: Chapter 7, New York; 59.
- [11] **Kuder, J.E.** (1988). Organic active layer materials for optical recording. *J. Imaging Sci.*; 32, 51.
- [12] **Lever, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik, M., Nevin W.A. ve Seymour P.** (1986). *Pure Appl. Chem.*, 58, 1467.
- [13] **Schlettwein, D., Kaneko, M., Yamada A., Wöhrle, D. ve Jaeger, N.I. J.** (1991). Light-Induced Dioxygen Reduction at Thin Film Electrodes of Various Porphyrins. *Phys. Chem.*, 95, 1745.
- [14] **Wöhrle, D. ve Meissner D.** (1991). Organic solar cells. *Adv. Mater.*, 3, 129.
- [15] **Takano, S., Enokida, T. ve Kambata, A.** (1984). A new polymorph of metal-free phthalocyanine. *Chem. Lett.*, 2037.

- [16] **Law, K.** (1993). Organic photoconductive materials: recent trends and developments. *Y. Chem. Rev.*, 93, 449.
- [17] **Battenberg, A., Breidt, V.F. ve Vahrenkamp, H.** (1996). Synthesis and test of organometallic materials as sensitive layers on quartz microbalance devices. *Sensors and Actuators*, 30, 29.
- [18] **Collins, R.A. ve Mohammed, K.A.** (1988). Gas sensitivity in some metal phthalocyanines. *J. Phys. D*, 21, 154.
- [19] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.** (1993). Phthalocyanines Properties and Applications 3, VCH Publishers, New York.
- [20] **Ozan, N.** (1999). 2,4,6-Tris(Amino-Hekzakis (Hekziltiyo) Ftalosiyenin)-5-Triazin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi.
- [21] **Çakıcı, H., Esenpınar, A.A. ve Bulut, M.** (2008). Synthesis and characterization of novel phthalocyanines bearing quaternizable coumarin. *Polyhedron*, 27, 3625-3630.
- [22] **Ali, H., Van Lier ve J.E.** (1999). Metal Complexes as Photo and Radio sensitizers. *Chem. Rev.*, 99, 2379-2450.
- [23] **Bekaroğlu, Ö.** (1996). Phthalocyanines Containing Macrocycles. Review, *Appl. Organometallic Chem.*, 10, 605-622.
- [24] **Stuzhin, P.A. ve Khelevina, O.G.** (1996). Azaporphirins: Structure of the Reaction Centre and Reactions of Complex Formation, *Coord. Chem. Rev.*, 147, 41-86,
- [25] **Morozan, A., Campidelli, S., Filoramo, A., Jousset, B. ve Palacin, S.** (2011). Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction, *Carbon*, 49, 4839.
- [26] **Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., Del Rey, B., Sastre, A. ve Torres, T.** (1996). Subphthalocyanines: Preparation, Reactivity and Physical Properties, *Synthesis*, 9, 1139-1152.
- [27] **Ahsen, V., Gürek, A.G., Luneau, D. ve Pecaut, J.** (2001). Synthesis, Structure, Properties and Magnetic of an Octakis(Alkytio)-Substituted Lutetium(III) Bisphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 40, 4793-4797.
- [28] **Andre, J.J., Holczer, K., Petit, P., Riou, M.T., Clarisse, C., Even, R., Fourmigue, M. ve Simon, J.** (1985). Electrical and magnetic properties of thin films and single crystals of bis(phthalocyaninato)lutetium. *Chem. Phys. Lett.*, 115, 463-466.
- [29] **Miessler, G.L. ve Terr, D.A.** (2002). İnorganik Kimya, Çev. Ed. Nurcan Karacan ve Perihan Güngör, *Palme Yayıncılık*, 73-86, Ankara.
- [30] **Snow, A. W. ve Barger, W. R.** (1989). Phthalocyanine Films in Chemical Sensor, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. LEZNOFF, C. C. ve LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, ch. 5, 1, 341-390.
- [31] **Darwent, J. R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G. ve Richoux, M. C.** (1982). Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen, *Coord. Chem. Rev.*, 44, 83-126.

- [32] **Charlesworth, P., Trusscott, T. G., Brooks, R. C. ve Wilson, B. C.** (1994). The Photophysical Properties of a Ruthenium-Substituted Phthalocyanines, *J. of Photochem and Photobiol*, 3, 277.
- [33] **Karl, M. Kadish, Kevin, M., Smith, Guillard, R.** (2003). The Porphyrin Handbook: Applications of phthalocyanines, Volume 19, *Phthalocyanine Dyes and Pigments*, 119.
- [34] **McKeown, N.B.** (1998), Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure, and Function, Chapter 4, *Optical Properties*.
- [35] **Tarasevich, M. R. ve Radyushkina, K. A.** (1980). The Catalysis and Electrocatalysis with Metal Porphyrins. *Usp. Khim.*, 49, 1498.
- [36] **Appleby, A. J. ve Savy, M.** (1977). Proc. Electrochem. SOC. 77(6) (Proc. Symp. Electrode Mater. Proc. Energy Convers. Storage), 321.
- [37] **Vasudevan, P., Santosh, A, Mann, N. ve Tyagi, S.** (1990). Transition metal complexes of porphyrins and phthalocyanines as electrocatalysts for dioxygen reduction, *Transition Met. Chem.*, 15, 81.
- [38] **Shukla, A. K., Palitiero, C., Manoharan, R., Hamnett, A. ve Goodenough, J. B.** (1989). Efficient oxygen reduction in alkaline solution with platinum phthalocyanine on porous carbon electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, 19, 105.
- [39] **Shukla, A. K., Manoharan, R., Goodenough, J. B., Hamnett, A. ve Palitiero, C.** (1985). High efficiency alkaline air-cathode with metal chelates. *J. Appl. Electrochem.*, 15, 774.
- [40] **Vasudevan, P., Mann, N., Santosh, A., Kannan A. M. ve Shukla, A. K.** (1989). Electroreduction of oxygen on some novel cobalt phthalocyanine complexes. *J. Power Sources*, 28, 317.
- [41] **Dong, G., Li, J. ve Zhuang, R.** (1996). Effect of CO pre-treatment on properties of CuO/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Fenzi Cuihua*, 10, 19.
- [42] **Phougat, N., Vasudevan, P., Shukla, A. K. ve Santosh, A.** (1993). Nafion(R)-bound carbon electrodes containing transition-metal phthalocyanines for oxygen reduction in solid-polymer-electrolyte fuel-cells. *J. Power Sources*, 46, 61-64.
- [43] **Vasudevan, P., Phougat, N. ve Nalwa, H. S.** (1996). Metal Phthalocyanines as Electrocatalysts for Redox Reactions. *Polymeric Encyclopedia*, CRC Press, Boca Raton.
- [44] **Hari Kumar, P. S., Narayanan, P. ve Sivasankara, V. N.** (1988). Cyclic voltammetric studies on plasma treated cobalt phthalocyanine. *Pillai, Bull. Electrochem.*, 4, 233.
- [45] **Shirai, H.** (1987). *Hyomen*, 25, 422.
- [46] **Hronec, M. ve Ilavsky, J.** (1983). Phthalocyanines in catalysis. *Petruchemiu*, 89, 2-3.
- [47] **Wöhrle, D., Schumann, B., Schmidt, V. ve Jaeger, N.** (1987). Polymeric phthalocyanines and their precursors, 4. Optimization of electrochemical properties of polyphthalocyanine modified titanium electrodes. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 8, 195.

- [48] **Zakharkin, G. I. ve Tarasevich, M. R.** (1975). *Elektrokhimiya*, 11, 1019.
- [49] **Zagal, J. H.** (1992). Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions. *Coord. Chem. Rev.*, 119, 89.
- [50] **Linstead, R. P., Weiss F. T.**, 1950. Phthalocyanines and related compounds. Part XX. Further investigations on tetrabenzporphin and allied substances, *J. Chem. Soc.*, 2975-298.
- [51] **Bott, B. ve Jones, T. A.** (1984). A highly sensitive NO₂ sensor based on electrical conductivity changes in phthalocyanine films. *Sens. Actuators*, 5, 43.
- [52] **Jones, T. A. ve Bott, B.** (1986). Gas induced electrical conductivity changes in in metal phthalocyanines. *Sens. Actuators*, 9, 27.
- [53] **Kaufhold, J. ve Hauffe, K.** (1965). Über das Leitfähigkeitsverhalten verschiedener Phthalocyanine im Vakuum und unter dem Einfluß von Gasen. *Ber: Bunsenges Phys.Chem.*, 68, 168.
- [54] **Passard, M., Maleysson, C., Pauly, A. Dogo, S., Germain, J.-P. ve Blanc, J.-P.** (1994). Doping mechanisms of phthalocyanines by oxidizing gases-application to gases sensors. *Sens. Actuators*, B18-19, 489.
- [55] **Zhou, R.**, (1994). PhD. Thesis, University of Tübingen, Germany.
- [56] **Kolesar, E. S., Wiseman, Jr. ve J. M.** (1989). Interdigitated gate electrode field effect transistor for the selective detection of nitrogen dioxide and diisopropyl methylphosphonate. *Anal. Chem.*, 61, 2355.
- [57] **Gopel, W., Schierbaum, K. D., Schmeisser, D. ve Wiemhofer, H. D.** (1989). Defect structure and sensing mechanism of SnO₂ gas sensors: Comparative electrical and spectroscopic results. *Sens. Actuators*, 17, 555.
- [58] **Öztürk, Z. Z., Zhou, R., Weimar, U., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö ve Gopel, W.** (1995). Soluble phthalocyanines for the detection of organic solvents: Thin film structures with quartz microbalance and capacitance transducers. Eumsensors VIU, 25-28 Sept. 1994, Toulouse, France; *Sens. Actuators*, B26- 27, 208.
- [59] **Wohltjen, H. ve Dessy, R.** (1979). Surface acoustic wave probe for chemical analysis. *Anal. Chem.*, 51, 1458, 1465, 1470.
- [60] **Url-1** <[http://www.polimerler.com/sivi% 20kris-taller /sivi%20kristaller.htm](http://www.polimerler.com/sivi%20kris-taller/sivi%20kristaller.htm).> Erişim tarihi 20.03.2015.
- [61] **Basova, T. V., Parkhomenko, R.G., Igumenov, I. K., Hassan, A., Mahmut Durmuş, M, Gürek, A. ve Ahsen, V.** (2014). Composites of liquid crystalline nickel phthalocyanine with gold nanoparticles: Liquid crystalline behaviour and optical properties. *Dyes and Pigments*, 111, 58e63.
- [62] **Tayyaba, H., Bernhard, O., Anne, C.E.M. ve Brian, W.P.** (1978). Photodynamic therapy of Cancer. *Radiation Oncology*, 9(40), 605-622.
- [63] **Prasad, P. N.** (2003). Nanophotonics. *John Wiley and Sons, Inc.*, NJ, Canada.

- [64] **Zheng, H.** (2005). A review of progress in clinical photodynamic therapy. *Technol Cancer Res Treat.*, 4(3): 283–293.
- [65] **Patrice, T.** (2003). Comprehensive Series in Photochemistry and Photobiology- Volume 2, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, UK.
- [66] **Robertson, I.M.** (1935). An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds. *J. Chem. Soc.*, 615-621.
- [67] **Dougherty, T.J., Gomer, C.J., Henderson, B. W., Jori, G., Kessel, D., Korbely, M., Moan, J. ve Peng, Q.** (1998). Photodynamic therapy *Journal of the National Cancer Institute*, 90(12), 889-905.
- [68] **Brancaleon, L., Moseley, H.** (2002). Laser and non-laser light sources for photodynamic therapy. *Lasers Med Sci.*, 17(3): 173–186.
- [69] **Kessel, D.**, (2004). Photodiagnosis and photodynamic therapy. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 1, 3-7.
- [70] **Bonnet, R.**, (2000). Chemical aspects of photodynamic therapy, *Gordon and Breach Science Publishers*, Amsterdam, The Netherlands.
- [71] **Cancervic** (t.y.). Erişim: 26.03.2015. <http://www.cancervic.org.au/cancer1/multilingualInformation/pdfs/turkish/Cancer-WhatIs.pdf>.
- [72] **Crescenzi, E., Varriale, L., Iovino, M., Chiaviello, A., Veneziani, B.M. ve Palumbo, G.** (2004). Photodynamic therapy with indocyanine green complements and enhances low-dose cisplatin cytotoxicity in MCF-7 breast cancer cells. *Molecular Cancer Therapeutics.*, 3(5): 537-544.
- [73] **Patterson, MS, Madsen, SJ ve Wilson, BC.** (1990). Experimental tests of the feasibility of singlet oxygen luminescence monitoring in vivo during photodynamic therapy. *J. Photochem Photobiol B.*, 5(1):69-84.
- [74] **Url-2** <<http://www.bmb.leeds.ac.uk/pdt/science.htm>>, erişim tarihi 26.03.2015.
- [75] **Ali, H. ve van Lier** (1999), Metal complexes as photo- and radiosensitizers. *J. E. ,Chem. Rev.*, 99(9), 2379-2450.
- [76] **Katrin, K. , Nihal, A. , Tracy, C.; David, B. ve Hasan, M.** (2000), Up-regulation of clusterin during phthalocyanine 4 photodynamic therapy-mediated apoptosis of tumor cells and ablation of mouse skin tumors. *Cancer Res.*, 60, 5984.
- [77] **Phillips, D.** (1995). The photochemistry of sensitizers for photodynamic therapy. *Pure Appl. Chem.*, 67, 117.
- [78] **Bonnett, R.** (1995). Photosensitizers of porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.*, 24, 19-33.
- [79] **Allen, C. M., Sharman, W. M. ve van Lier, J. E. J.** (2001). Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer. *Porphyrins Phthalocyanines*, 5, 161.
- [80] **Atila, D., Saydan, N., Durmuş, M., Gürek, A. G., Khan, T., Rück, A., Walt, H., Nyokong, T., Ahsen, V.** (2007). Synthesis and photodynamic potential of tetra- and octa-triethylenesulfonated zinc phthalocyanines. *J. Photochem. & Photobiol. A:Chem.*, 186, 298-307.

- [81] Moser, F.H. ve Thomas, A.L. (1983). *The Phthalocyanines*, Vol. 1: Properties, Boca Raton, Florida. CRC Press.
- [82] Leznoff, C.C. ve Hall, T.W. (1982). The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. *Tetrahedron Letters*, 23, 3023-3026.
- [83] Thompson, J.A., Murata, K., Miller, D.C., Stanton, J.L., Broderic, W.E., Hoffman, B.M. ve Ibers, J.A. (1993). Synthesis of high-purity phthalocyanines (Pc): High intrinsic conductivities in the molecular conductors H₂Pc(I) and NiPc(I). *Inorganic Chemistry*, 24, 3162.
- [84] Braun, A. ve Tcherniac, J. Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid, Ber. Detsch. Chem.Ges., 40, 2709-2714.
- [85] Hanack, M. G. Schmid ve Sommerauer, M. (1993). Chromatographic-separation of the 4 possible structural isomers of a tetrasubstituted phthalocyanine –tetrakis(2- ethylhexyloxy)phthalocyaninatonicel(II). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 1442.
- [86] Leznoff, C.C., Hu, M., McArthur, C.R., Quin, Y. ve van Lier, J.E. (1994). The syntheses of 2,9,16-23- and 1,8,15,22-tetrahydroxyphthalocyanines. *Can. J. Chem.*, 72, 1990.
- [87] Leznoff, C.C. ve Drew, D.M. (1996). The Use of Bisphthalonitriles in the Synthesis of Side-strapped 1,11,15,25-Tetrasubstituted Phthalocyanines. *Can. J. Chem.*, 74, 307.
- [88] Kasuga, K., Asano, K., Lin, L., Sugimori, T., Handa, M., Abe, K., Kikkawa, T. ve Fujiwara, T. (1997). Preparation and some properties of one structural isomer of tetrasubstituted phthalocyanine; 1,8,15,22-Tetrakis(pentan-3'-yloxy) phthalocyanine and its metal (II) complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 1859.
- [89] Brewis, M., Clarkson, G.J., Humberstone, P., Makhshed, S. ve McKeown, N.B. (1998). The synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols. *Chem. Eur. J.*, 4, 1663.
- [90] Leznoff, C.C., Hu, M. ve Nolan, J.M. (1996). The synthesis of phthalocyanines at room temperature. *Chem. Commun.*, 1245-1246.
- [91] Kobayashi, N., Kobayashi, Y. ve Osa, T. (1993). Optically active phthalocyanines and their circular dichroism. *J. Am. Chem. Soc.*, 10994.
- [92] Drew, D.M. ve Leznoff, C.C. (1994). The synthesis of pure 1,11,15,25-tetrasubstituted phthalocyanines as single isomers using bisphthalonitriles. *Chem. Commun.*, 1245.
- [93] Kobayashi, N. (1998). Optically active 'adjacent' type non-centrosymmetrically substituted phthalocyanines. *Chem. Commun.*, 487-488.
- [94] Mikhalenko, S. A., Korobkov, E. V. ve Luk'yanets, E. A. (1970). *Zh. Obshch. Khim.*, 40. 400; (1970) *J. Gen. Chem. US5R (Engl. Transl.)*, 40, 367.

- [95] **Oksengendler, I. G., Kondratenko, N. V., Luk'yanets, E. A. ve Yagupol'skii., L. M.** (1977). *Zh. Org. Khim.*, 13, 2234; (1977) *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 13, 2085.
- [96] **Negrimovskii, V. M., Derkachva, V. M., Kaliya, O. L. ve Luk'yanets, E. A.** (1991); *Zh. Obshch. Khim.* 61,460. (1991). phthalocyanines and related compounds. part 32. synthesis and some properties of tetra-(II), (IV) and octanitro-substituted phthalocyanines (VI). *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 61, 419.
- [97] **Mikhalenko, S. A., Solov'eva, L.I., Ivanova, T. M. ve Luk'yanets, E. A.** (1985). *Zh. Obshch. Khim.*, 55, 1106; (1985). Phthalocyanines and related compounds IX. Synthesis and electronic absorbstion spectra of tetra-t-butylphthalocyanines. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 55, 986.
- [98] **Mikhalenko, S. A. ve Luk'yanets, E. A.** (1976). *Zh. Obshch. Khim.* 46, 2156; (1976). Phthalocyanines and related compounds IV. Synthesis of dinitriles of substituted naphthalene-2,3-dicarboxylic acids. *J. Gen. Chem USSR (Engl. Transl.)*, 46, 2045.
- [99] **Mikhalenko, S. A., Derkacheva, V. M. ve Luk'yanets, E. A.** (1981). *Zh. Obshch. Khim.* 51. 1650; (1981). Synthesis of substituted o-phthalonitriles by the Rosemund von Braun reaction. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 51, 1405.
- [100] **Derkacheva, V. M., Iodko, S.S., Kaliya, O.L. ve Luk'yanets, E. A.** (1981). *Zh. Obshch. Khim.* 50, 2319; (1981). *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 51, 1998.
- [101] **Derkacheva, V. M. ve Luk'yanets, E. A.** (1980). *Zh. Obshch. Khim.* 50, 2313; (1980). *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 50, 1874.
- [102] **George R. D. ve Snow, A. W.** (1995). Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- α -substituted phthalocyanines. *J. Heterocycl. Chem.*, 32, 495.
- [103] **Hanack, M., Schmid, G. ve Sommerauer, M.** (1993). Chromatographic Separation of the Four Possible Structural Isomers of a Tetrasubstituted Phthalocyanine: Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninatonicel(II). *Angew. Chem.*, 105, 1540; (1993). *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32, 1422.
- [104] **Leznoff, C.C., Hu, M., McArthur, C. R., Qin, Y. ve van Lier, J. E.** (1994). The Syntheses of 2,9,16-23- and 1,8,15,22-Tetrahydroxyphthalocyanines. *Can. J. Chem.*, 72, 1990.
- [105] **George, R.D. ve Snow, A.W.** (1995). Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- α -substituted phthalocyanines. Journal of Heterocyclic Chemistry. *J. Heterocycl. Chem.*, 32, 495.
- [106] **Mikhalenko, S.A. ve Luk'yanets, E.A.** (1969). *Zh. Obshch. Khim.* 39, 2129; (1969). *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 39, 2081.
- [107] **Schmid, E., Witke, U., Schlick, U., Knecht, S. ve Hanack, M.** (1995). Substituent Effects in Soluble Phthalocyaninatoiron(II) Complexes. *J. Mal. Chem.*, 5, 855.

- [108] **Knecht, S., Dürr, K., Schmid, G., Subramanian, L. R. ve Hanack, M.** (1999). Synthesis and Properties of Soluble Phthalocyaninatomanganese(III) Complexes. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3, 292.
- [109] **Obsengendler, I.G., Kondratenko, N.V., Luk'yanets, E.A. ve Yagupol'skii, L.M.** (1977). Fluoro and perfluoro-tert-butyl-substituted phthalocyanines. *Zh. Org. Khim.* 47, 1554; (1977). *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 47, 1430.
- [110] **Obsengendler, I.G., Kondratenko, N.V., Luk'yanets, E.A. ve Yagupol'skii, L.M.** (1978). *Zh. Obshch. Khim.* 48, 1046; (1978). *J. Gen. Chern, USSR (Engl. Transl.)*, 48, 976.
- [111] **Ayhan, M.M. Durmus, M., Gürek, A., Ahsen, V.** (2014). The role of the linker heteroatom and the position of the substituents on the mesogenic properties of nickel (II) phthalocyanines. *Synthetic Metals*, 195, 83-90.
- [112] **Çakır, V., Çakır, D., Pişkin, M., Durmuş, M. ve Bıyıklıoğlu, Z.** (2014). Water soluble peripheral and non-peripheral tetra substituted zinc phthalocyanines: Synthesis, photochemistry and bovine serum albumin binding behavior. *J. of Lumin.*, 154, 274–284.
- [113] **Kantar, Sahin, Z.Ş., Büyükgüngör ve O, Şaşmaz, S.** (2015). Microwave-assisted synthesis, characterization and spectral properties of non-peripherally tetra-substituted phthalocyanines containing eugenol moieties. *Jour. of Mol. Struc.*, 1089, 48–52.
- [114] **Xu, H.N., Chen, H.J., Zheng, B.Y., Zheng, Y.Q., Ke, M.R. ve Huang, J.D.** (2015). Preparation and sonodynamic activities of water-soluble tetra-a-(3-carboxyphenoxy) zinc(II) phthalocyanine and its bovine serum albumin conjugate. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 125–131.
- [115] **Erdogan, T., Bulut, M. ve Çamur, M.** (2015). Novel phthalocyanines bearing 7-oxy-3-(3,5-difluorophenyl) coumarin moieties: Synthesis, characterization, photophysical and photochemical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 300, 6–14.
- [116] **Cook, M.J., Daniel, M.F., Harrison, K.J., McKeown, N.B. ve Thomson, A.J.** (1987). 1,4,8,11,15,18-hexaalkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines: materials designed for deposition as Langmuir Blodgett films. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1086.
- [117] **Haisch, P., Knecht, S., Schlick, U., Subramanian, L.R. ve Hanack, M.** (1995). Soluble Octasubstituted (Phthalocyaninato) Metal Complexes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 270, 7.
- [118] **McKeown, N.B., Chambrier, I. ve Cook, M.J.** (1990). Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-Alkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)Phthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-Hexa-Alkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)Phthalocyanines. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. I*, 1169.

- [119] **Oksengendler, I.G., Kondratenko, N.V., Luk'yanets, E.A. ve Yagupol'skii, L.M.** (1977). Fluoro and perfluoro-tert-butyl-substituted phthalocyanines. *Zh. Org. Khim.*, 13, 1554; (1977). *J. Org. Chern. USSR* 13, 1430.
- [120] **Cook, M.J., Dunn, A.J., Howe, S.D., Thomson, A.I. ve Harrison, K.I.** (1988). Octaalkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivaives: dyes with Q-band absorpction in the far red or near infrared. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. I*, 2453.
- [121] **Rihter, B.D., Kenney, M.E., Ford, W.T. ve Rodgez, M.A.J.** (1990). Synthesis and photoproperties of diamagnetic octabutoxyphthalocyanines with deep red optical absorbance. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8064.
- [122] **Duggan, P.J. ve Gordon, A.** (1985). *P.F. Eur. Pat. Appl.*, EP 155780; (1987). *Chem. Abstr.*, 105, 70242r.
- [123] **Engel, M.K., Bassoul, P., Bosio, L., Lehmann, H., Hanack, M. ve Simon, I.** (1993). Mesomorphic molecular materials: influence of chain length on the structural properties of octa-alkyl substituted phthalocyanines. *dLiq. Cryst.*, 15, 709.
- [124] **Hanack, M., Beck, A. ve Lehmann, H.** (1987). Syntheses of liquid crystalline phthalocyanines. *Synthesis*, 703.
- [125] **Hanack, M., Haisch, P., Lehmann, H. ve Subramanian, L.R.** (1993). Synthesis of Soluble Octasubstituted Phthalocyaninatoplatinum and -palladium complexes. *Synthesis*, 387.
- [126] **Cuellar, E.A. ve Marks, T.J.** (1981). Synthesis and characterization of metallo and metal-free octaalkylphthalocyanines and uranyl decaalkylsuperphthalocyanines. *Inorg. Chem.*, 20, 3766.
- [127] **Ford, W.T., Sumner, L. W. Zhu, Y. H. Chang, P, Urn, K. H. Choi, P. A. Heiney ve Maliszewskyj, N. C.** (1994). Microfabrication of LiCoO₂ film using liquid source misted chemical deposition technique. *New J. Chern.*, 18, 495.
- [128] **Pawlowski, G. ve Hanack, M.** (1980). A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines. *Synthesis*, 287.
- [129] **Blower, M. A., Bryce, M.R. ve Devonport, W.** (1996). Synthesis and aggregation of a phthalocyanine symmetrically functionalized with 8 tetrathiafulvalene units. *Adv. Mater.*, 8, 63.
- [130] **Mikhaleenko, S.Y., Yagodina, L.A. ve Luk'yanets, E.A.** (1976). *Zh. Obshch Khim.* 46. 1598; (1976). *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 46, 1557.
- [131] **Ohta, K., Watanabe, T., Tanaka, S., Fujimoto, T., Yamamoto, I., Bassoul, Kucharczyk, P. ve Simon, J.** (1991). Discotic Liquid Crystals of Transition Metal Complexes 10: Phthalocyanine Derivatives substituted with n-Alkoxyphenyl Side Chains. *Liq. Cryst.*, 10, 357.
- [132] **Piechocki, C. ve Simon, J.** (1985). Synthesis and physico-chemical studies of neutral and chemically oxidized forms of bis (octaalkyloxy-phthalocyaninato) lutetium. *New. J. Chem.*, 9, 159.

- [133] **Zagal, J.H., Gulppi, M.A., Depretz, C. ve Lelièvre, D.** (1999). Synthesis and electrocatalytic properties of octaalkoxycobalt phthalocyanine for the oxidation of 2-mercaptoethanol. *J. Porphyrins, Phthalocyanines*, 3, 11.
- [134] **Vacus, J., Doppelt, P., Simon, J. ve Memetizidis, G. J.** (1992). Towards nanometre-scale gratings: synthesis and characterization of dodecyloxy-substituted platinum phthalocyanines. *Mater. Chem.*, 2, 1065.
- [135] **Ohta, K., Jacquemin, L., Sirlin, C., Bosio, L. ve Simon, J.** (1988). Influence of the Nature of the Side Chains on the Mesomorphic Properties of Octasubstituted Phthalocyanine Derivatives. *New. J. Chem.*, 12, 751.
- [136] **Dieing, R., Schmid, G., Witke, E., Feucht, C., Dressen, M., Pohmer, J. ve Hanack, M.** (1995). Soluble Substituted , -Oxo(phthalocyaninato)iron(III) Dimers. *Chem. Ber.*, 128, 589.
- [137] **Burghard, M., Schmelzer, M., Roth, S., Haisch, P. ve Hanack, M.** (1994). Langmuir-Blodgett Film Formation of a Series of Peripherally Octasubstituted Metallophthalocyanines. *Langmuir*, 10, 4265.
- [138] **Wöhrle, D. ve Schmidt, V. J.** (1988). Octabutoxyphthalocyanine, a new electron donor. *Chem. Soc Dalton. Trans.*, 549.
- [139] **Piechocki, C. ve Simon, I.** (1985). Synthesis and physico-chemical studies of neutral and chemically oxidized forms of bis(octaalkoxyphthalocyaninato) lutetium. *Chem. Phys. Lett.*, 122, 124.
- [140] **Kandaz, M. ve Bekaroğlu, Ö.** (1997). Synthesis and Characterization of Novel Octakis(2'-aminophenoxy and 2'-Aminophenylsulfanyl)-Substituted Metallophthalocyanines. *Chem. Ber.*, 130, 1833.
- [141] **Duro, J.A., Torre, G. de la, Barberá, I., Serrano, J. L. ve Torres, T.** (1996). Synthesis and liquidcrystal behavior of metal-free and metal-containing phthalocyanines substituted with long-chain amide groups. *Chem. Mater.*, 8, 1061.
- [142] **Duro, J.A., Torre, G. de la ve Torres, T.** (1995). Synthesis and different aggregation properties in solution of alkyl-amide and dialkyl amide surrounded phthalocyanines. *Tetrahedron Lett.*, 36, 8079.
- [143] **Duro, J.A. ve Torres, T.** (1993). Synthesis and Aggregation Properties in Solution of a New Octasubstituted Copper Phthalocyanine: {2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis[(dioctylaminocarbonyl)methoxy]phthalocyaninato}copper(II). *Chem. Ber.*, 126, 269.
- [144] **Díaz, M.A., Ledoux, I., Duro, J.A., Torres, T., Agulló, F. ve Zyss, J.** (1994). Third-Order Nonlinear Optical Properties of Soluble Metallotriazolehemiporphyrines. *J. Phys. Chem.*, 98, 8761.
- [145] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. ve Yamada, A.** (1993). A simple synthesis of 4,5-disubstituted benzenes and octasubstituted phthalocyanines. *Synthesis*, 194.

- [146] **Gürek, A.G. ve Bekaroğlu, Ö.** (1994). Octakis(alkylthio)-substituted Phthalocyanines and their Interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1419.
- [147] **Gümüş, G., Gül, A. ve Ahsen, V.** (1997). Synthesis and Characterization of New Soluble Metallo-phthalocyanines with Bulky Substituents. *New. J. Chem.*, 21, 589.
- [148] **Dulog, L. ve Gittinger, A.** (1992). Octaalkyl esters of 2,3,9,10,16,17,23,24-(29H, 31H)-phthalocyanineoctacarboxylic acid: a new homologous series discotic liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 213, 31.
- [149] **Wöhrle, D., Meyer, G. ve Wahl, B.** (1980). Polymere phthalocyanine und ihre vorstufen, 1. Reaktive oktafunktionelle phthalocyanine aus 1,2,4,5-tetracyanbenzol. *Makromol. Chem.*, 181, 2127.
- [150] **Terekhov, D.S., Nolan, K.L.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 ^1H NMR Spectra. *J. Org. Chem.*, 61, 3034.
- [151] **Cho, I. ve Lim, Y.** (1988). Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 154, 9.
- [152] **van Nostrum, C.F., Bosman, A.W., Gelinck, G.H., Picken, S.J., Schouten, P.O., Warman, J.M., Schouten, A.J. ve Nolte, R.J.M.** (1993). Evidence of a Chiral Superstructure in the Discotic Mesophase of an Optically Active Phthalocyanine. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1120.
- [153] **Engelkamp, H., Middelbeek, S. ve Nolle, R.J.M.** (1999). Self-assembly of disk-shaped molecules to coiled-coil aggregates with tunable helicity. *Science*, 284, 785.
- [154] **Solo'eva, L.I. ve Luk'yanets, E.A.** (1980). *Zh. Obshch. Khim.*, 50, 1122; (1980). *J. Gen. Chem., USSR (Engl. Transl.)*, 50, 907.
- [155] **Mikhaleenko, S.Y., Yagodina, L.A. ve Luk'yanets, E.A.** (1976). *Zh. Obshch. Khim.*, 46, 1598; (1976). *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 46, 1557.
- [156] **Gal'pern, M.G., Shalaev, V.K., Shatetskaya, T.A., Shishkanova, L.S., Skvarchenko, V.R. ve Luk'yanets, E. A.** (1983). *Zh. Obshch. Khim.* 53, 2601; (1983). *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trans.)*, 53, 2346.
- [157] **Shatetskaya, T.A., Gal'pem, M.G., Skvarohenko, V.R. ve Luk'yanets, E.A.** (1986). *Zh Obshch. Khim.* 56, 392; (1986). *J. Gen. Chern. USSR (Engl. Trans.)*, 56, 341.
- [158] **Feucht, C., Linssen, T. ve Hanack, M.** (1994). Synthese dienophiler und enophiler Phthalocyanine. *Chem. Ber.*, 127, 113.
- [159] **Ahsen, V., E. Yilmazer. Gürek, A., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö.** (1988). Synthesis and Characterization of Crown-Ether-Containing Phthalocyanines with Group IV-A Elements. *Helv. Chim. Acta*, 71, 1616.

- [160] **Reddy, D. ve Chandrashekar, T.K.** (1993). Optical and ESR studies on dimerization of metallotetra-crowned phthalocyanines. *Polyhedron*, 12, 627.
- [161] **Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertas, 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.
- [162] **Sielcken, O.E., van Lindert, H.C.A., Drenth, W., Schoonmann, J., Schram, J. ve Nolte, R.J.M.** (1989). Supramolecular organization of macrocyclic rings. Cofacial assembly of crown-ether-substituted silicon. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 93, 702.
- [163] **Sarigul, S. ve Bekaroğlu, Ö.** (1989). Synthesis and Properties of a(Phthalocyaninato)copper(II)Complex Symmetrically Substituted with Eight Crown Ethers. *Chem. Ber.*, 122, 291.
- [164] **Kobayashi, N. ve Lever, A.B.P.** (1987). Cation or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 7433.
- [165] **Sielcken, O. E., van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W. ve Nolte, R. J. M.** (1987). Synthesis and aggregation behavior of hosts containing phthalocyanine and crown ether subunits. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 4261.
- [166] **van Nostrum, C. F., Picken, S.J., Schouten, A.J. ve Nolte, R.J.M.** (1995). Synthesis and supramolecular chemistry of novel liquid crystalline crown ether-substituted phthalocyanines: toward molecular wires and molecular ionoelectronics. *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 9957.
- [167] **Toupance, T., Ashen, V. ve Simon, J.** (1994). Ionoelectronics. Cation-Induced Nonlinear Complexation: Crown Ether- and Poly(ethylene oxide)- Substituted Lutetium Bisphthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 5352.
- [168] **Kobayashi, N., Togashi, M., Osa, T., Ishii, K., Yamauchi, S. ve Hino, H.** (1996). Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crown Ether Voids and Their Cation-Induced Supermolecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 1073.
- [169] **Ahsen, V., Gürek, A., Musluoğlu, E. ve Bekaroğlu, Ö.** (1989). Novel phthalocyanines with aza-crown ether moieties. *Chem Ber.*, 122, 1073.
- [170] **Koçak, M. Cihan, A. Okur, A.İ. ve Bekaroğlu, Ö.** (1991). Synthesis and characterization of novel phthalocyanines substituted with four tetraaza macrocycles. *J. Chem. Soc. Chem- Commun.*, 577.
- [171] **Musluoğlu, E., Ashen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö.** (1991). Water-Soluble Phthalocyanines Containing Aza-Crown Ether Substituents. *Chem. Ber.*, 124, 2531.
- [172] **Koçak, M., Gürek, A. Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö.** (1994). Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 14-Membered Tetraaza Macrocycles. *Chem. Ber.*, 127, 355.

- [173] **Gümüş, G., Öztürk, Z.Z., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö.** (1992). Synthesis, characterization and electrical properties of phthalocyanines substituted with 17-membered trioxadiazamacrocycles. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2485.
- [174] **Gök, Y. ve Yıldız, Z.** (1997). Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines Peripheral Fused to Four 20-Membered Tetraaza-Dioxamacrocycles. *Polyhedron*, 16, 2335.
- [175] **Kandaz, M. ve Bekaroğlu, Ö.** (2001). Synthesis and properties of copper(II) phthalocyanines with monoazacrown and crown ethers as peripheral substituents. *J. Porphyrins Phth.*, 3, 339.
- [176] **Yıldız, S.Z. ve Gök, Y.** (1998). Synthesis and characterization of metal-free and metallophthalocyanines containing four 17-membered dioxatriazamacrocycles. *New J. Chem.*, 22, 1365.
- [177] **Gürek, A.G. ve Bekaroğlu, Ö.** (1994). Ö.Bekaroğlu, Synthesis and Characterization of New Phthalocyanines Peripherally Fused to Four 13- Membered Tetrathiamacrocycles. *Helv. Chim. Acta*, 77, 1616.
- [178] **Toupance, T., Ahsen, V. ve Simon, J.** (1994). Ionoelectronics. cation-induced nonlinear complexation: crown ether- and poly(ethylene oxide)-substituted lutetium bisphthalocyanines. *J. Am. Chem- Soc.*, 116, 5352.
- [179] **Rodríguez-Morgade, S. ve Hanack, M.** (1997). Synthesis, separation and characterization of the structural isomers of octa-tertbutylphthalocyanines and dienophilic phthalocyanine derivatives. *Chem. Eur. J.*, 3, 1042.
- [180] **Sleven, J., Görller-Walrand, C. ve Binnemans, K.** (2001). Synthesis, spectral and mesomorphic properties of octa-alkoxy substituted phthalocyanine ligands and lanthanide complexes. *Mat. Sci. and Eng.: C*, 18, 229–238.
- [181] **Goslinski, T., Osmalek, T., Konopka, K., Wierzchowski, M., Fita, P. ve Mielcarek, J.** (2011). Photophysical properties and photo cytotoxicity of novel phthalocyanines –potentially useful for their application in photodynamic therapy. *Polyhedron*, 30, 1538–1546.
- [182] **Zorlu, Y., Kumru, U., İşci, Ü., Divrik, B., Jeanneau, E. Albrieux, F., Dede, Y. Ahsen, V. ve Dumoulin, F.** (2015). 1,4,8,11,15,18,22,25-Alkylsulfanyl phthalocyanines: effect of macrocycle distortion on spectroscopic and packing properties. *Chem. Commun.*, 51, 6580.
- [183] **Tekdas, D.A., Kumru, U., Gürek, A.G., Durmuş, M., Ahsen, V. ve Dumoulin, F.** (2012). Towards near-infrared photosensitisation: a photosensitising hydrophilic non-peripherally octasulfanyl-substituted Zn phthalocyanine. *Tetrahedron Letters*, 53, 5227–5230.
- [184] **Yoneya, M., Makabe, T. ve Miyamoto, A.** (2014). Tilt orientationally disordered hexagonal columnar phase of phthalocyanine discotic liquid crystals. *Physical Review E*, 89, 062505.

- [185] **Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisero, L., Laberge, L. ve Rousell, A.** (1986). The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *J. Tetrahedron Lett.*, 27, 279.
- [186] **Giguere, R.J., Bray, T.L., Duncan, S.M. ve Majetich, G.** (1986). Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron Lett.*, 27, 4945.
- [187] **Kingston, H.M. (Skip) ve Haswell, S.J.** (1997). Microwave-Enhanced Chemistry. *American Chemical Society*, Washington, DC.
- [188] **Shaabani, A.** (1998). Synthesis of metallophthalocyanines under solvent-free conditions using microwave irradiation. *J. Chem. Res.(S)*, 672.
- [189] **Barrett, P.A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P.** (1936). Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives. *J. Chem. Soc.*, 1719.
- [190] **Barrett, P.A., Frye, D.A. ve Linstead, R.P.** (1938). Phthalocyanines and associated compounds. Part XIV. Further investigations of metallic derivatives. *J. Chem. Soc.*, 1157.
- [191] **Dent, C.E. ve Linstead, R.P.** (1934). Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines. *J. Chem. Soc.*, 1027.
- [192] **Michalenko, S.A., Barknova, S.V., Lebedev, O.L. ve Luk'yanets, E.A.** (1971), *Zh. Obshch. Khim.* **41**, 2735; (1971). *J. Gen. Chem. USSR* (Engl. Transl.), 41, 2770.
- [193] **Birchall, J. M., Hazeldine, R.N. ve Morkey, J.O.** (1970). Polyfluoroarenes. Part XIV. Synthesis of halogenophthalocyanines. *J. Chem. Soc. C.*, 2667.
- [194] **Leznoff, C.C.** (1989). In *Phthalocyanines: Properties and Applications*. Volume 1; Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Eds.; *VCH*: New York, p.1.
- [195] **Byrne, G.T., Linstead, R.P. ve Lowe, A.R.** (1934). Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide. *J. Chem. Soc.*, 1017.
- [196] **Snow A.W. ve Barger, W.R.** (1989) In: Leznoff, C.C., Lever A.B.P. (eds) *Phthalocyanines: properties and applications. vol 1. Wiley. New York.* p., 341.
- [197] **Bohrer, F.I., Sharoni, A., Colesniuc, C., Park, J., Schuller, I.K., Kummel, A.C. ve Togler, W.C.** (2007). Gas sensing mechanism in chemiresistive cobalt and metal-free phthalocyanine thin films. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 5640.
- [198] **Hu, W., Liu, V., Liu, S. ve Zhu, D.** (1998). The response mechanism of aminotri-tert-butylphthalocyanine thin films to nitrogen dioxide. *Thin Solid Films*, 324, 285.
- [199] **Hsieh, J.C., Liu, C.J. ve Ju Y.H.** (1998). Response characteristics of lead phthalocyanine gas sensor: effects of film thickness and crystal morphology. *Thin Solid Films*, 322, 98.

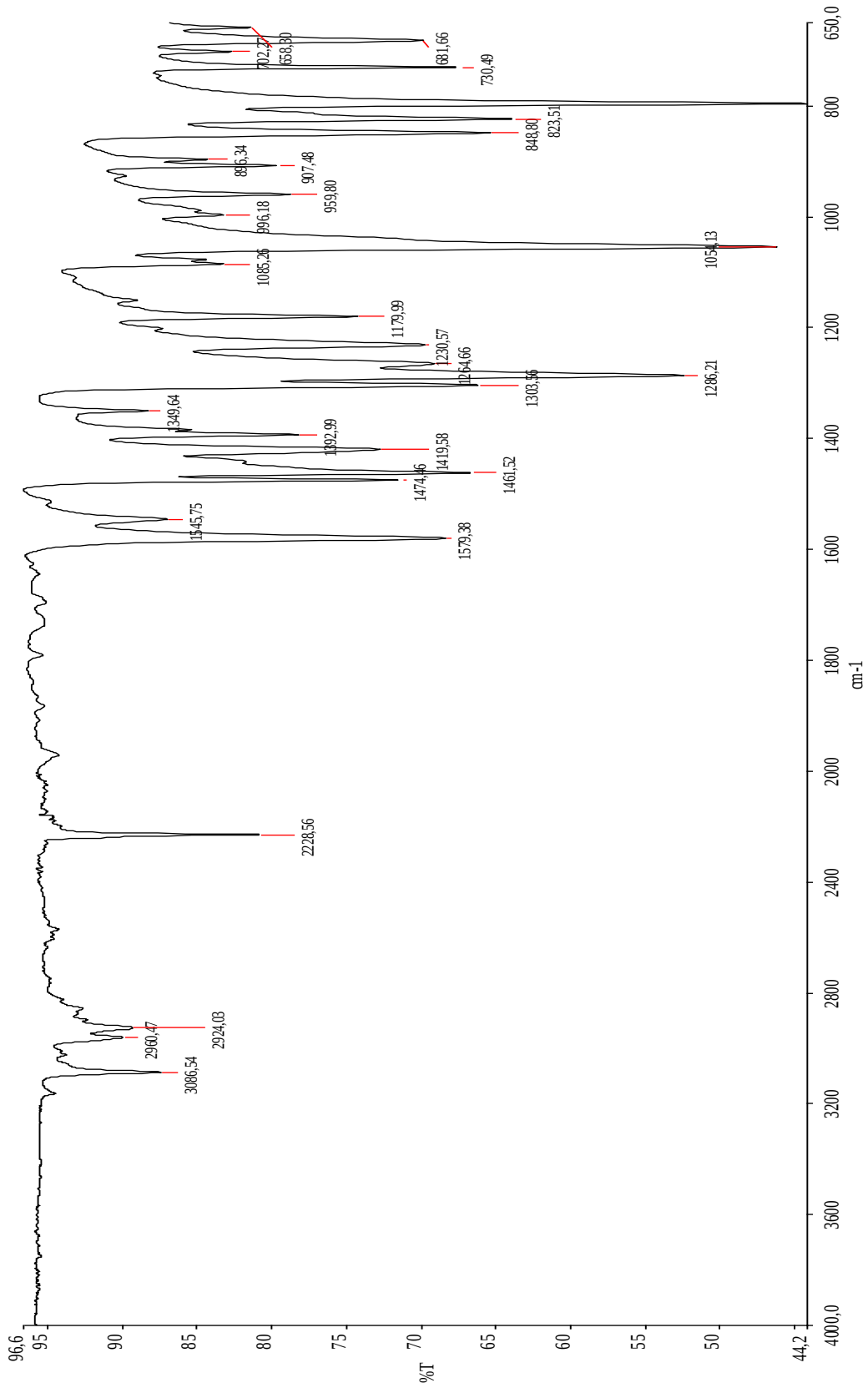
- [200] Li, X., Shen, S., Zhou, Q., Xu, H. Jiang, D. ve Lu, A. (1998). The gas response behavior of spin-coated phthalocyanine films to NO₂. *Thin Solid Films*, 324, 274.
- [201] Nicolau, M., del Rey, B., Torres, T., Mingotaud, C., Delhaes, P., Cook, M.J. ve Thorpe, S.C. (1999) *Synth Met.*, 102, 1462.
- [202] Armand, F., Perez, H., Fouriaux, S., Araspin O., Pradeau, J.P. Claessens C.G., Maya, E.M., Vazquez, P. ve Torres, T. (1999). *Synth Met.*, 102, 1476.
- [203] Lee, Y.L., Tsai, W.C. ve Maa, J.R. (2001). Effects of substrate temperature on the film characteristics and gas-sensing properties of copper phthalocyanine films. *Appl. Surf. Sci.*, 173, 352.
- [204] Liu, C.J., Shih, J.J. ve Ju Y.H. (2004). Surface morphology and gas sensing characteristics of nickel phthalocyanine thin films. *Sens. Actuators B. Chem.*, 99, 344.
- [205] Generosi, A., Paci, B., Albertini, V.R., Perfetti, P., Paoletti, A.M., Pennesi, G., Rossi, G. ve Caminiti, R. (2005). Structural and morphological characterisation of ruthenium phthalocyanine films by energy dispersive X-ray diffraction (E.D.X.D.) and atomic force microscopy (A.F.M.). *Appl. Phys. Lett.*, 87, 181904/1.
- [206] Bohrer, F.I., Colesniuc, C.N., Park, J., Schuller, I.K., Kummel, A.C. ve Trogler, W.C. (2008). Selective detection of vapor phase hydrogen peroxide with phthalocyanine chemiresistors. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 3712.
- [207] Muzikante, I., Parra, V., Dobuľans, R., Fonavs, E., Latvels, J. ve Bouvet, M. (2007). A Novel Gas Sensor Transducer Based on Phthalocyanine Heterojunction Devices. *Sensors*, 7, 2984.
- [208] Ding, X., Xu, H., Zhang, L., Jiang D. ve Lu, A. (1999). Influence of the director field structure on extinction and scattering by a nematic liquid-crystal droplet. *Mol. Cryst. Liq Cryst.*, 337, 481.
- [209] Yazıcı, A. Dalbula, N., Altındal, A. , Salih, B. ve Bekaroğlu, Ö. (2014). Ethanol sensing property of novel phthalocyanine substituted with 3,4-dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dione. *Sensors and Actuators*, B202, 14–22.
- [210] Kumar, A., Bruneta, J., Varennea, C., Ndiayea, A., Paulya, A., Penzac, M., ve Alvisi, M. (2015). Tetra-tert-butyl copper phthalocyanine-based QCM sensor for toluene detection in air at room temperature. *Sensors and Actuators*, B 210, 398–407.
- [211] Bilgiçli, A.T., Günsel, A., Kandaz, M., Altındal, A. ve Cömert, H. (2015). Double-decker sensor phthalocyanines functionalized with 1-hydroxyhexane-3-ylthio moieties; synthesis, characterization, electrical properties and H- or J- type aggregation studies. *Journal of Organometallic Chemistry*, 785, 112-121.
- [212] Shi, J., Luan, L., Fang, W., Zhao, T. ve Liu, D. (2014). High-sensitive low-temperature NO₂ sensor based on Zn (II)phthalocyanine with liquid crystalline properties. *Sensors and Actuators*, B 204, 218–223.

- [213] **Kaupp G., Metwally M. A., Abdel-Latif, E. ve Amer, F.A.** (2004). Versatile 2-Amino-4-Substituted-1,3-Thiazoles: *Synthesis And Reactions J. Sulfur Chemistry, February*, Vol. 25, No. 1, Pp. 63–85.
- [214] **Dede, G., Bayrak, R., Er, M., Özkaya, A.R. ve Değirmencioğlu, İ.** (2013). DBU-catalyzed condensation of metal free and metallophthalocyanines containing thiazole and azine moieties: Synthesis, characterization and electrochemical properties. *Journal of Organometallic Chemistry*, 740, 70-77.
- [215] **Saka, E.T., Ersoy, N., Göl, C., Durmus, M., Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H.** (2013). Synthesis, characterization, photophysical and photochemical properties of tetra-2-[2-(benzothiazolylthio)]ethoxy substituted phthalocyanine derivatives. *Journal of Organometallic Chemistry*, 723, 1-9.
- [216] **Değirmencioğlu, İ, Atalay, E., Er, M., Köysal, Y., Işık, Ş. ve Serbest, K.** (2010). Novel phthalocyanines containing substituted salicyclic hydrazone-1, 3-thiazole moieties: Microwave-assisted synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and thermal characterization. *Dyes and Pigments*, 84, 69–78.
- [217] **Duruk, E.G., Yenilmez, H.Y., Altındal, A., Altuntaş Bayır, Z.** (2015). Microwave-assisted synthesis of novel non-peripherally substituted metallophthalocyanines and their sensing behaviour for a broad range of lewis bases, *Dalton Trans, RSCPublishing*, 44, 10060-10068.
- [218] **Duruk, E.G., Yenilmez, H.Y. Koca, A, Altuntaş Bayır, Z.** (2015). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of thiazole-substituted phthalocyanines, *Synthetic Metals*, 209, 361-368.

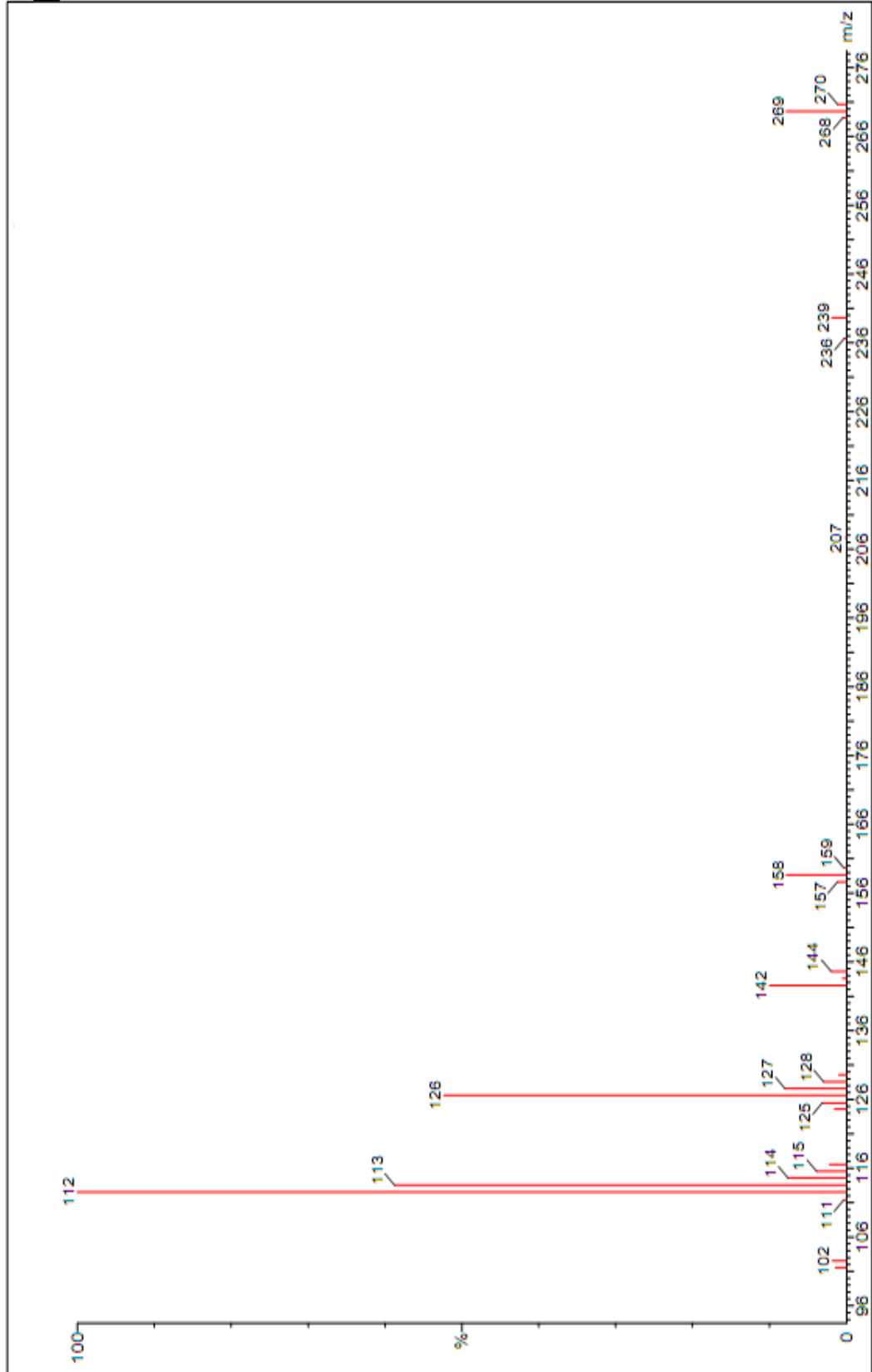
EKLER

EK A: Şekiller

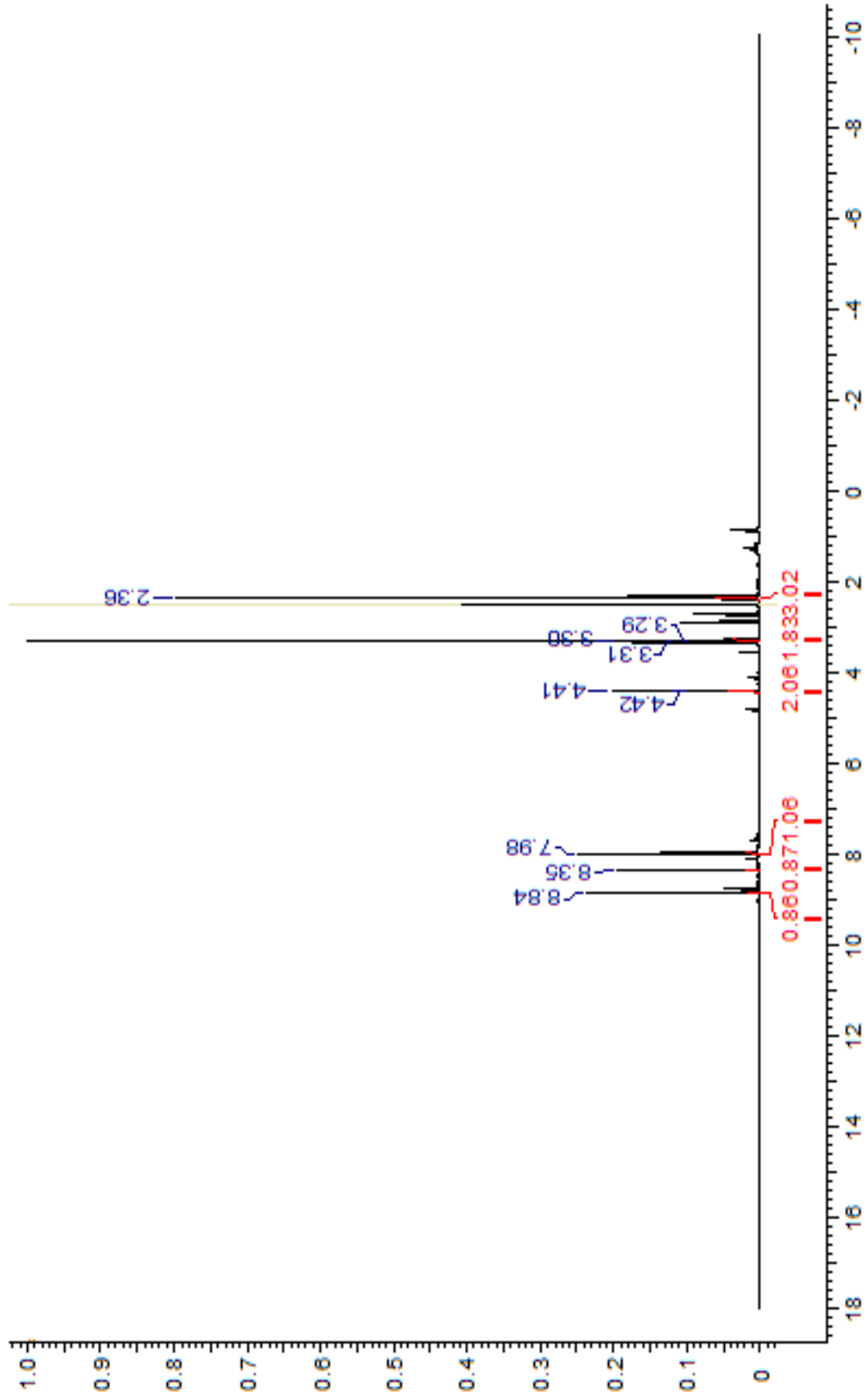
EK A: Şekiller



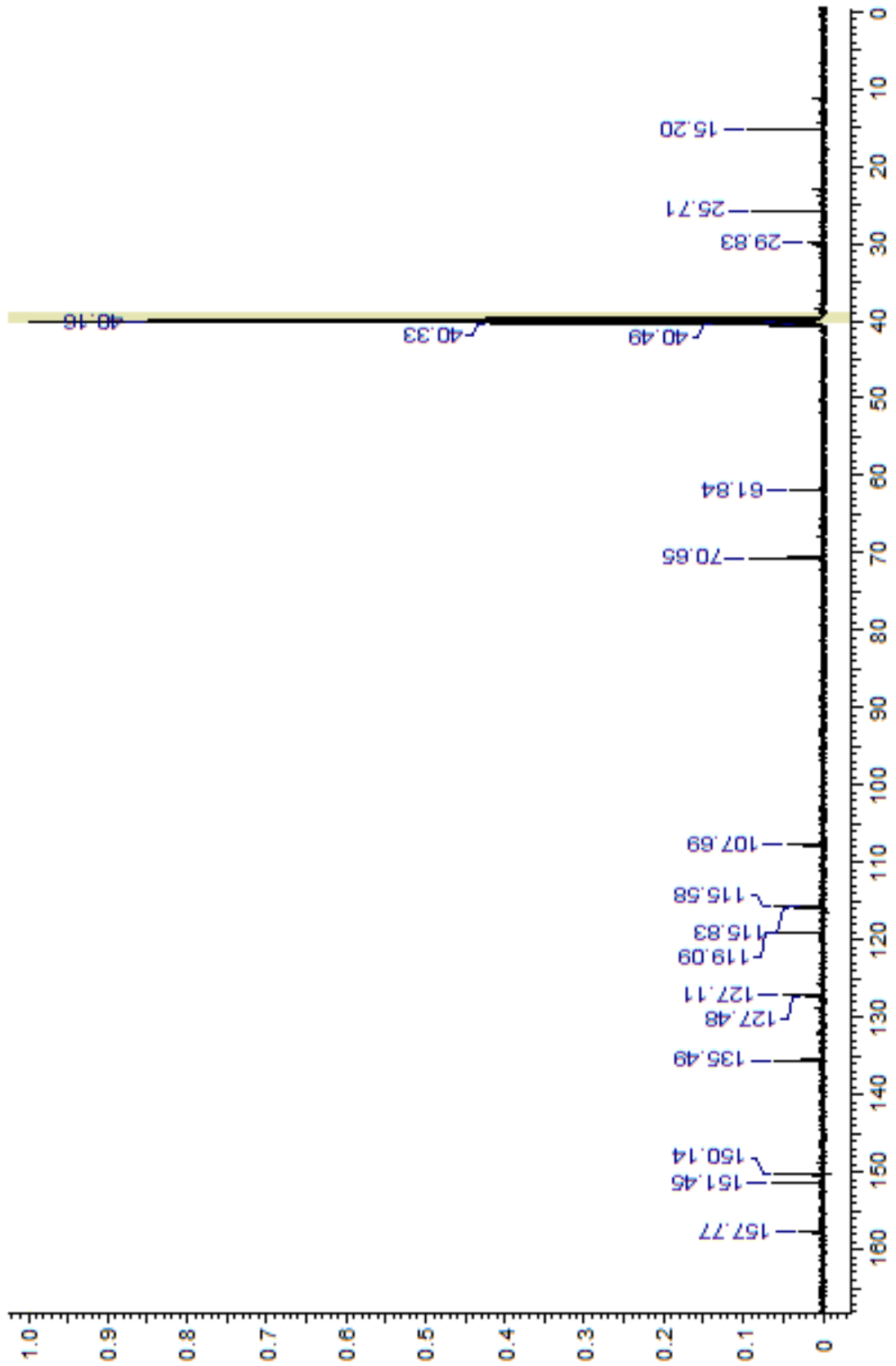
Şekil A.1: 3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (3) IR Spektrumu.



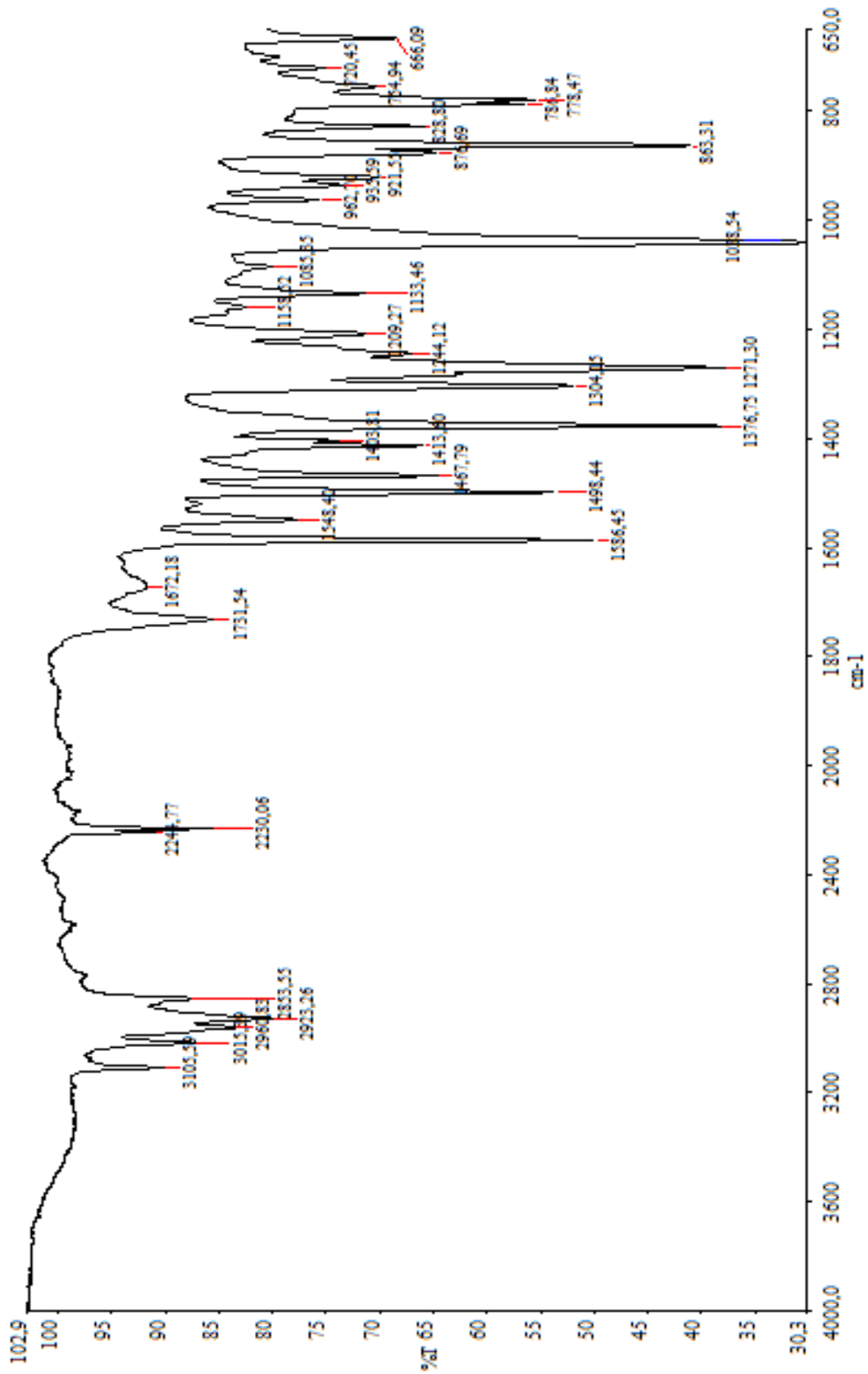
Şekil A.2: 3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (3) GC-MS Spektrumu.



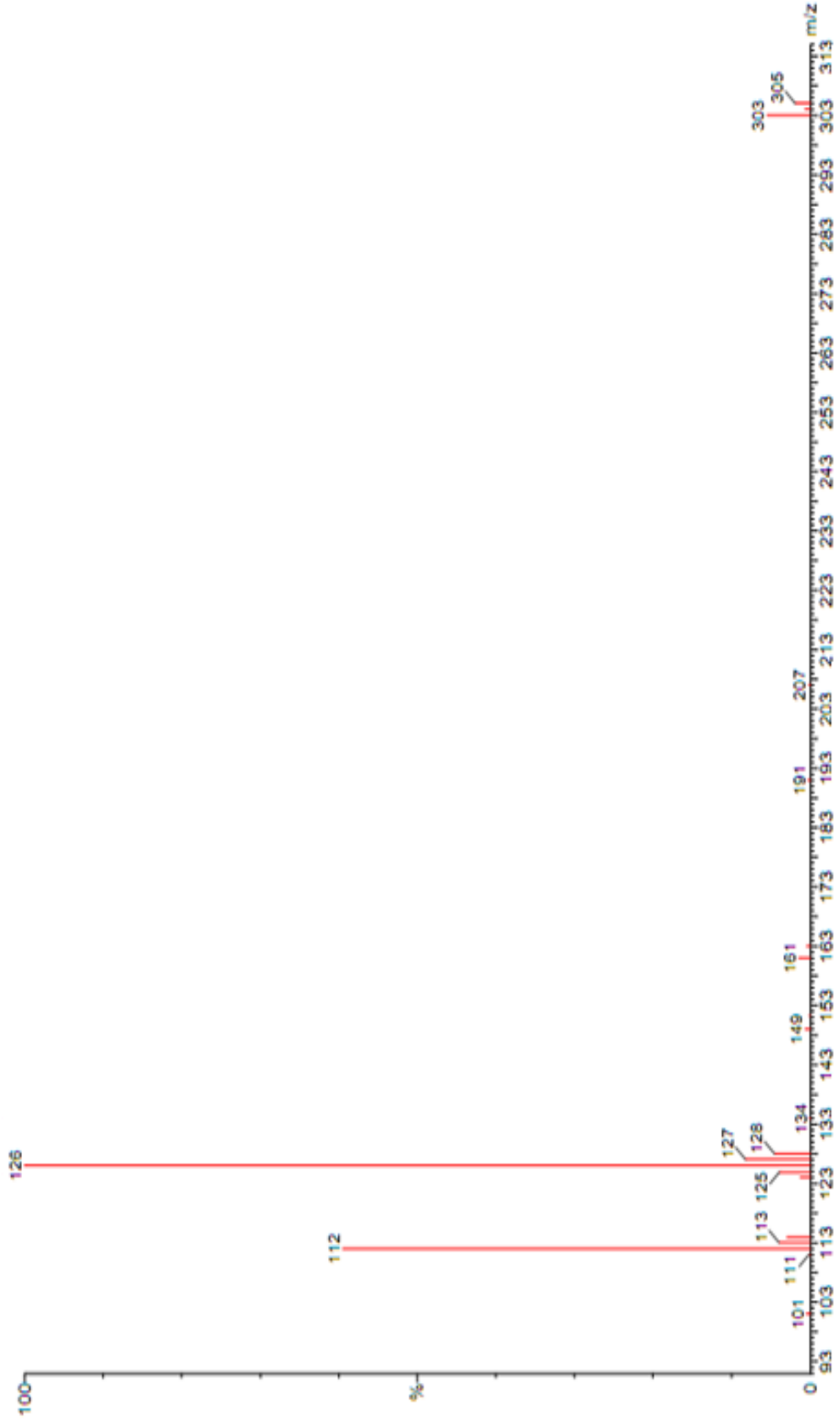
Şekil A.3: 3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (3) ¹H-NMR Spektrumu.



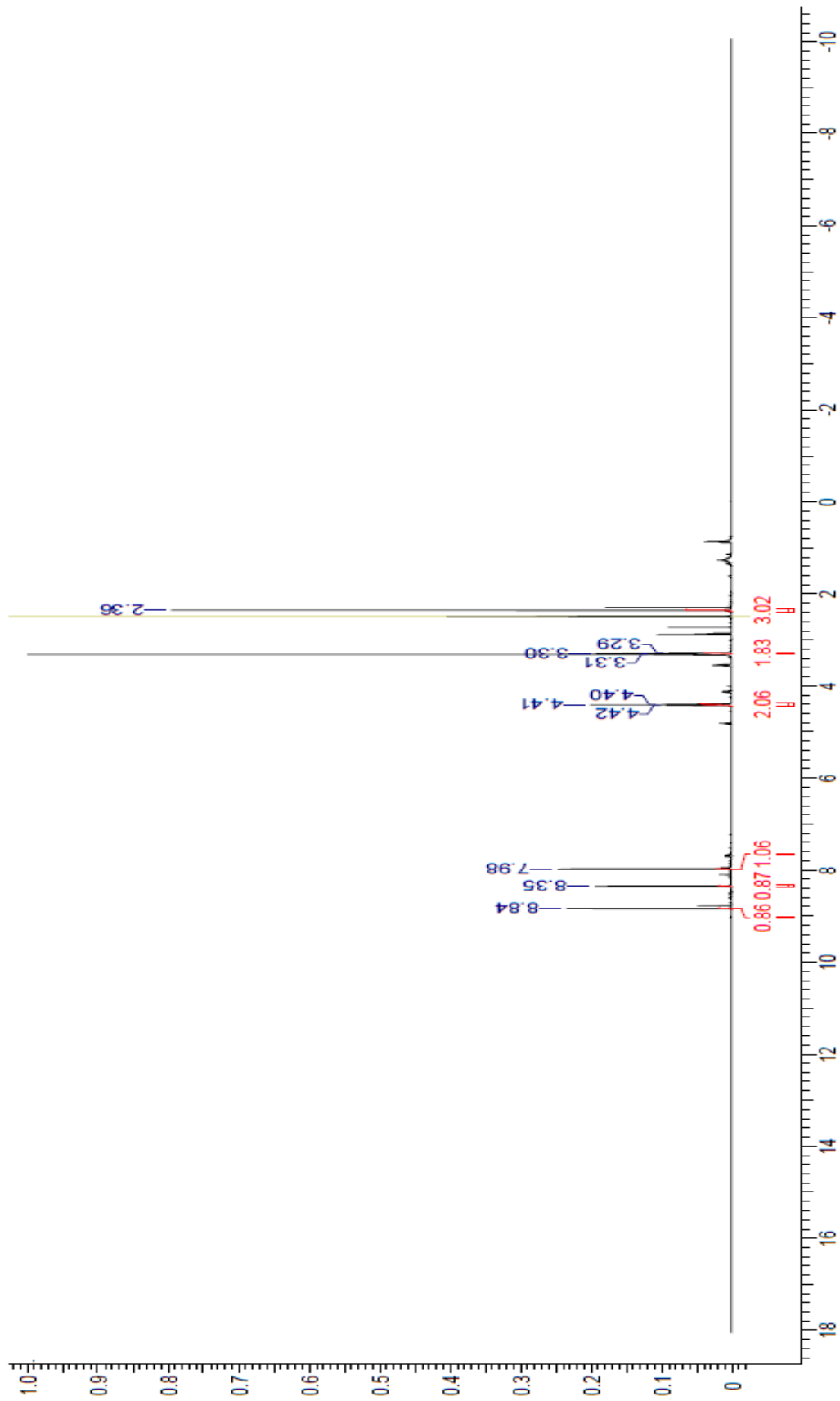
Şekil A.4: 3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (3) ^{13}C -NMR Spektrumu.



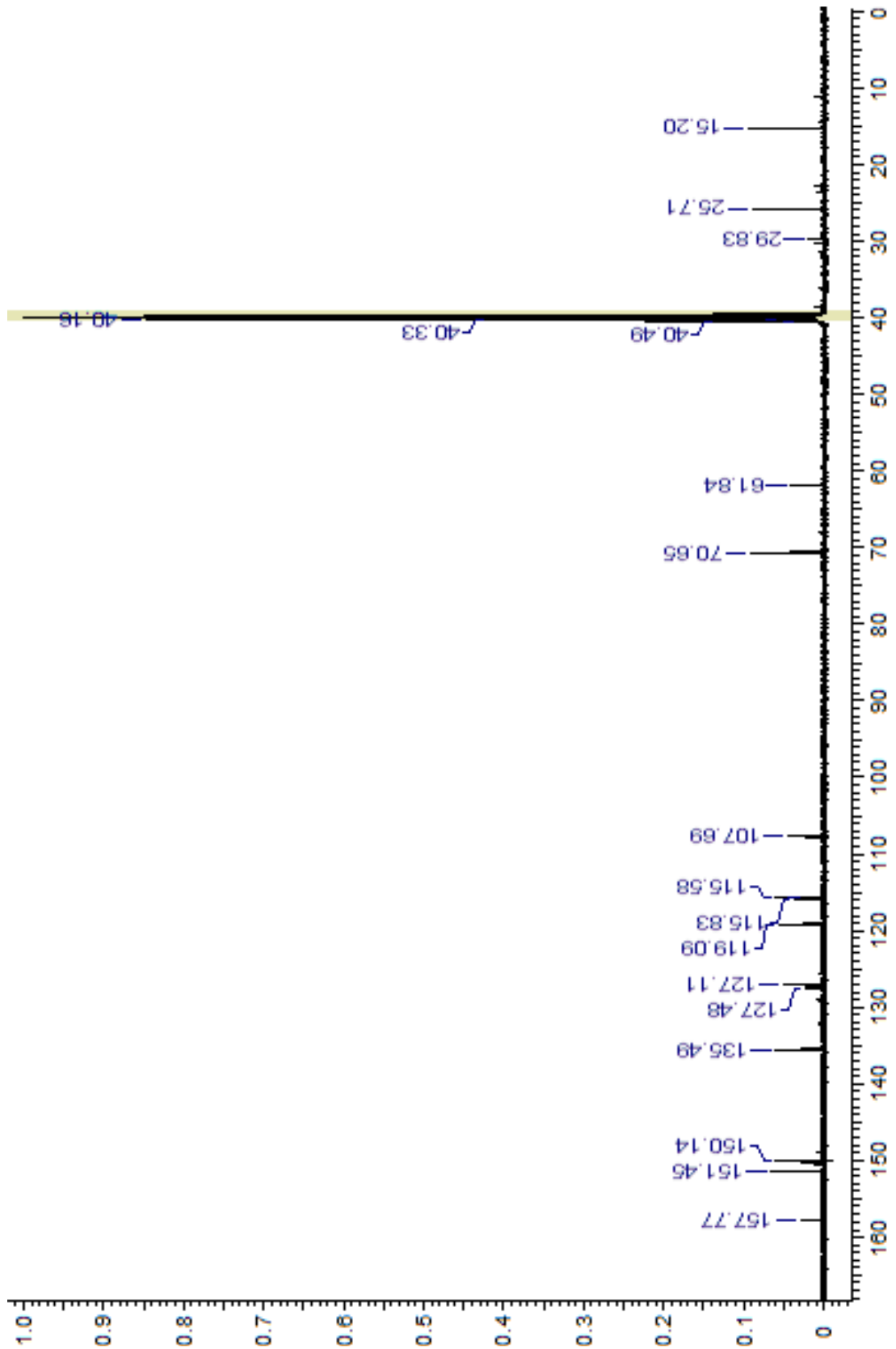
Şekil A.5: 4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (5) IR Spektrumu.



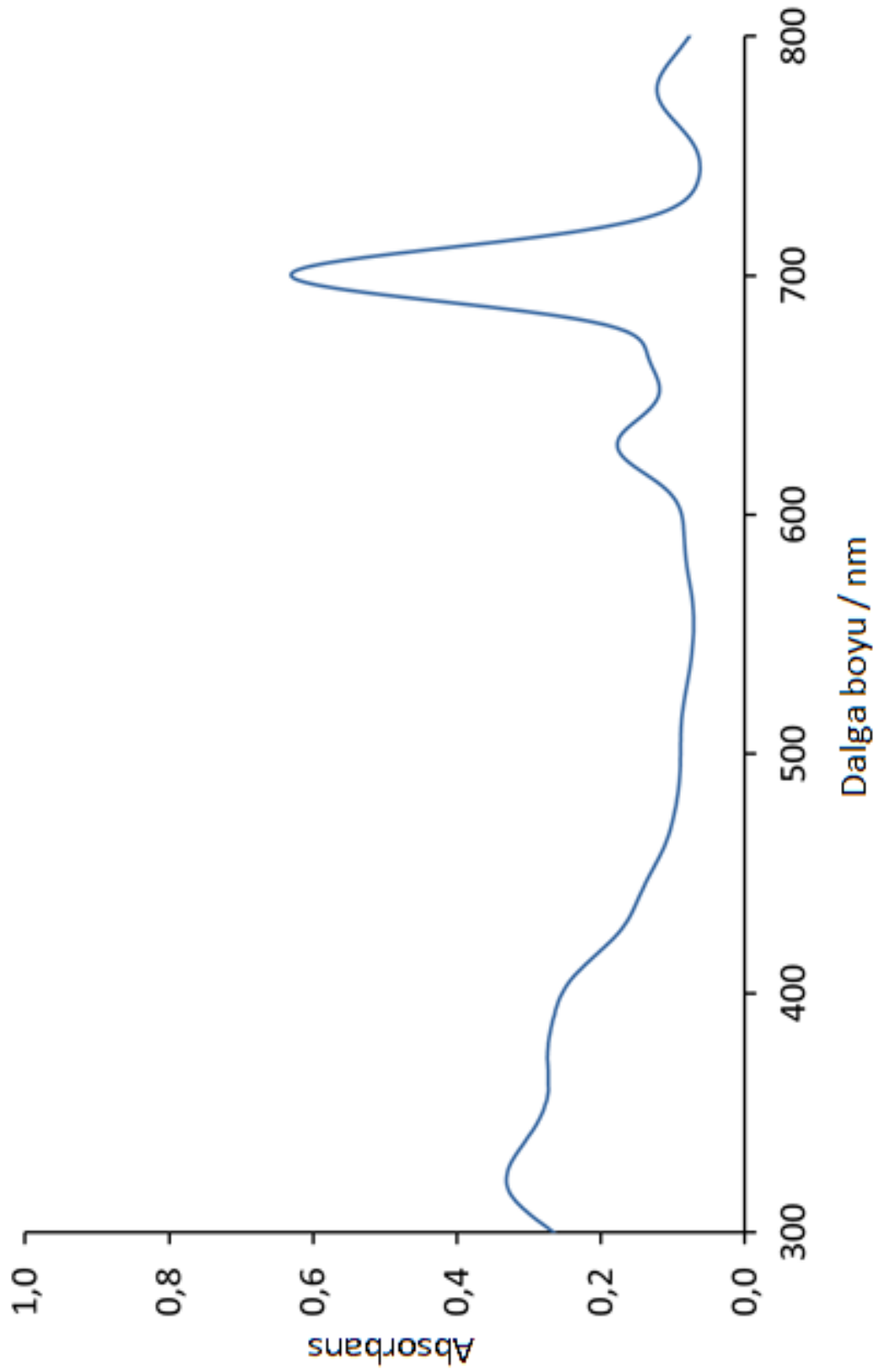
Şekil A.6: 4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (5) GC-MS Spektrumu.



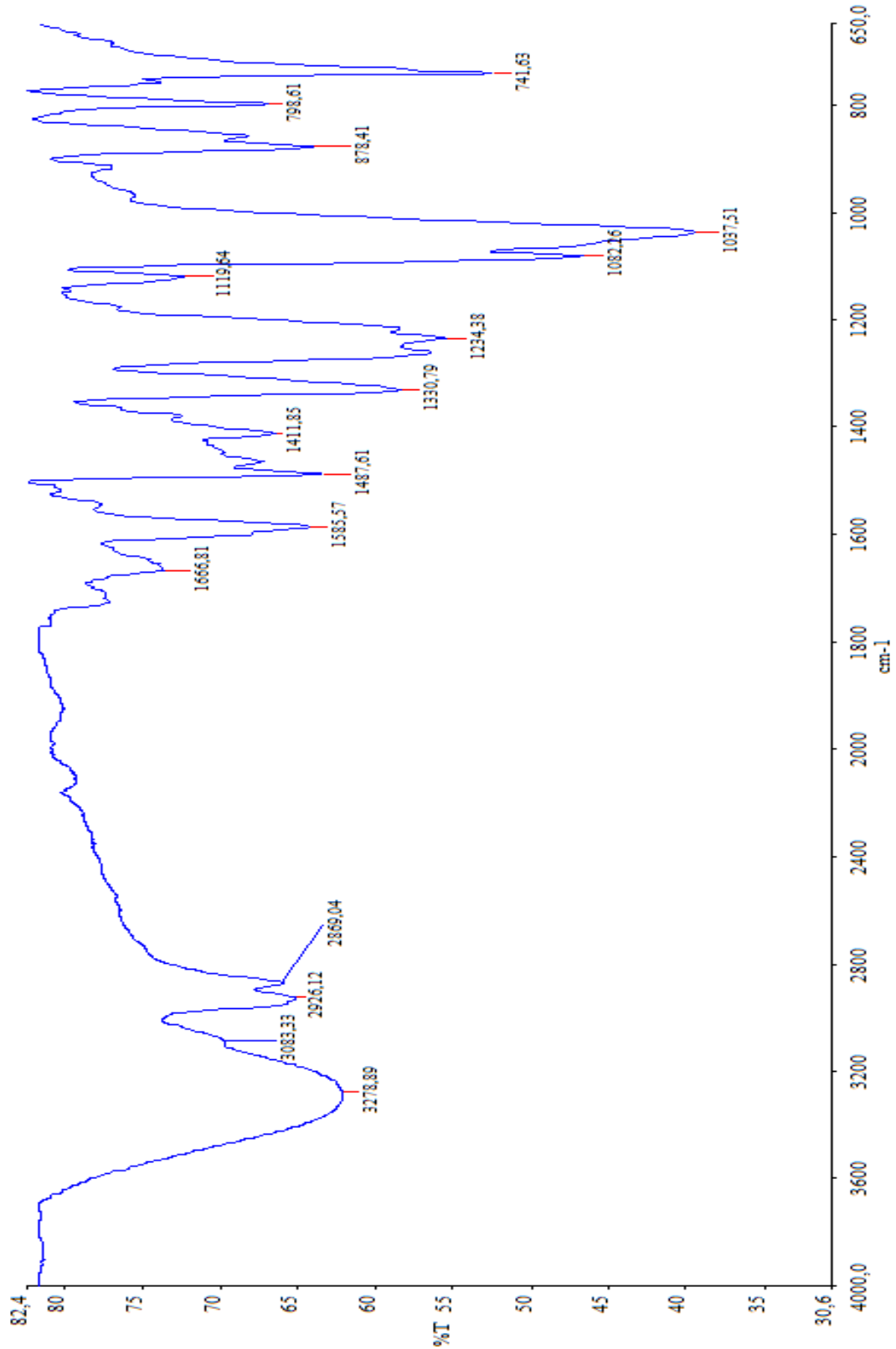
Şekil A.7: 4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (5) ^1H -NMR Spektrumu.



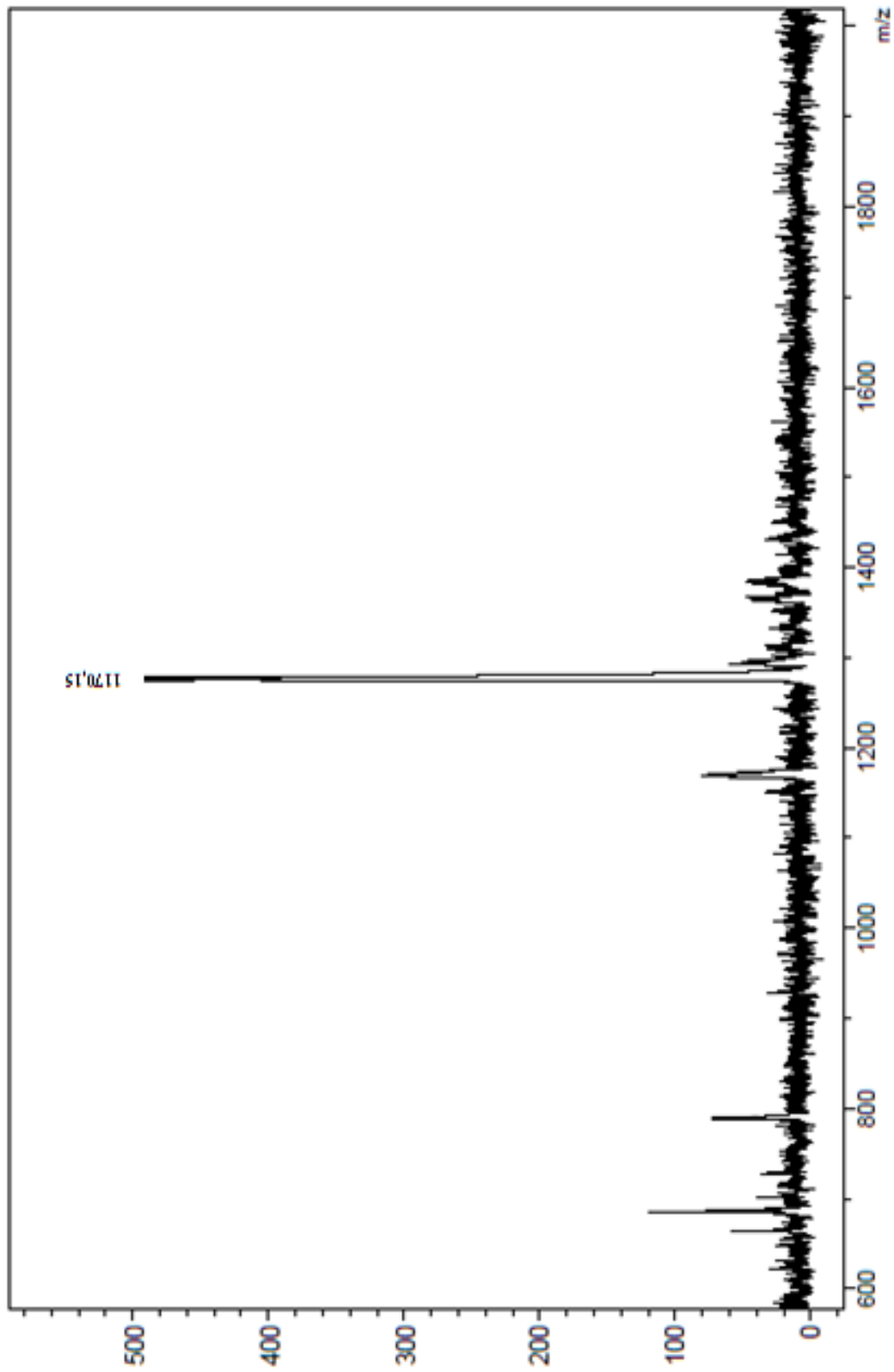
Şekil A.8: 4-kloro-5-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalonitril (5) ^{13}C -NMR Spektrumu.



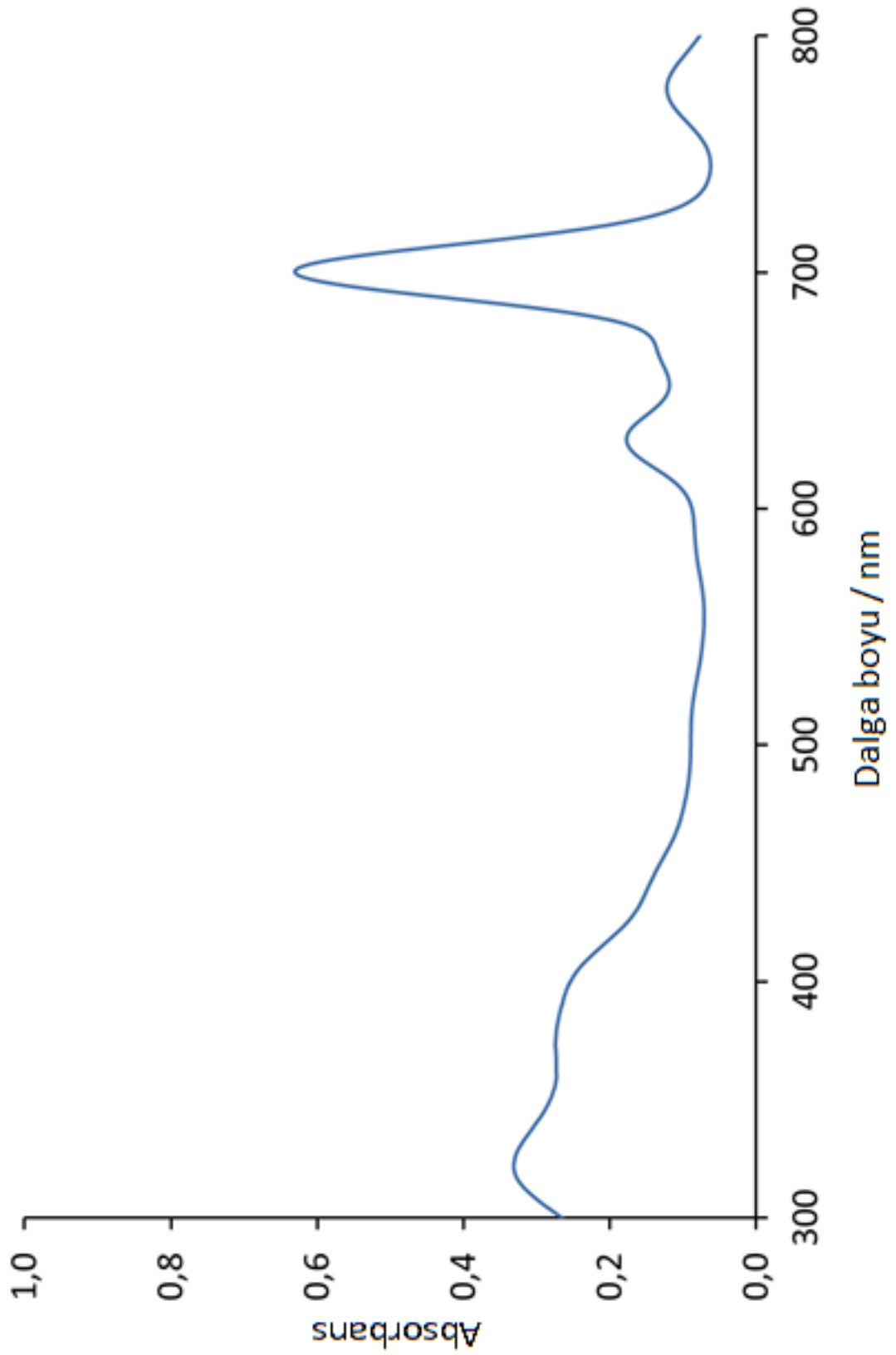
Şekil A.9: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyaniminatokobalt(II) (**6**) UV Spektrumu.



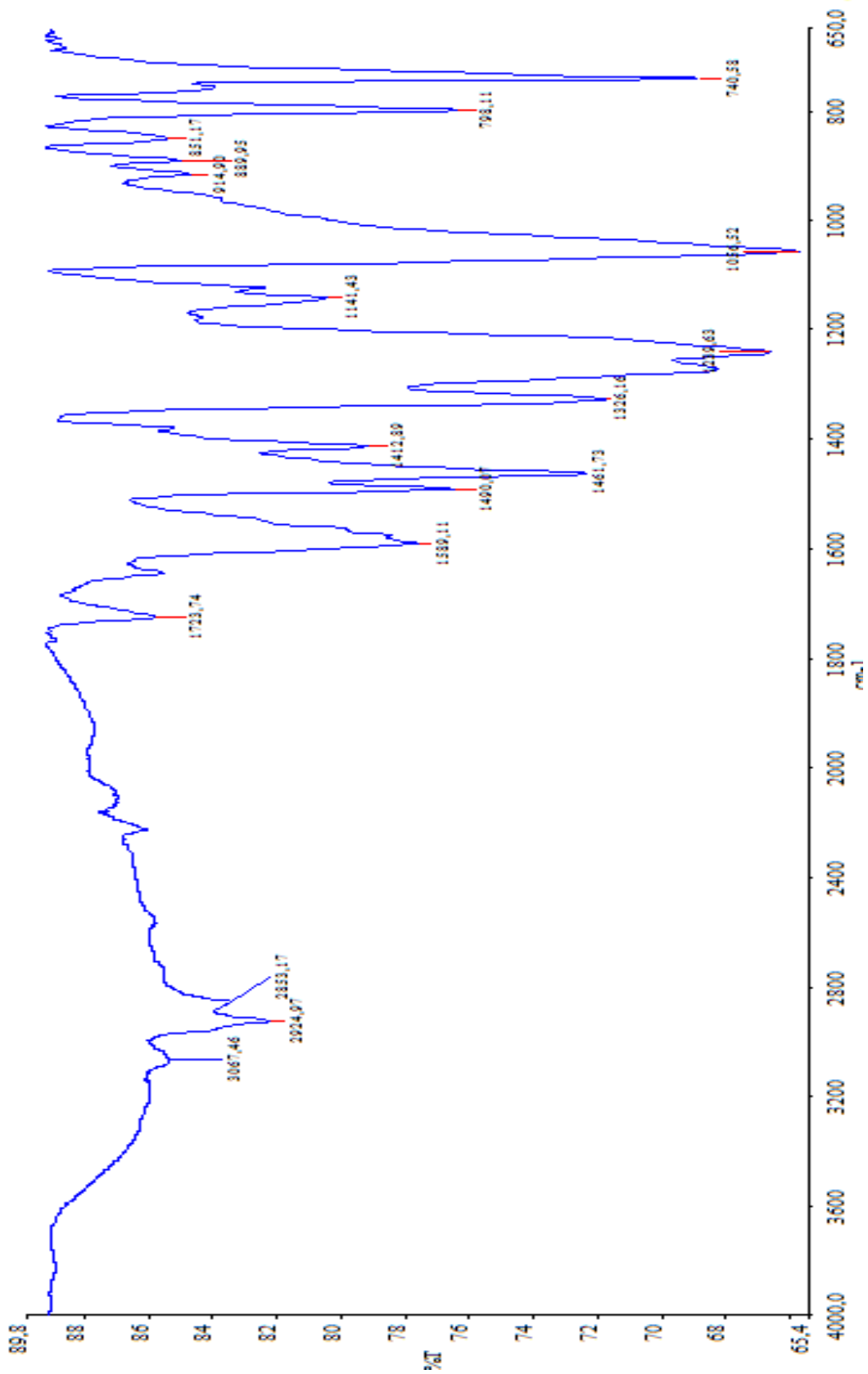
Şekil A.10: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyaniyatokobalt(II) (**6**) IR Spektrumu.



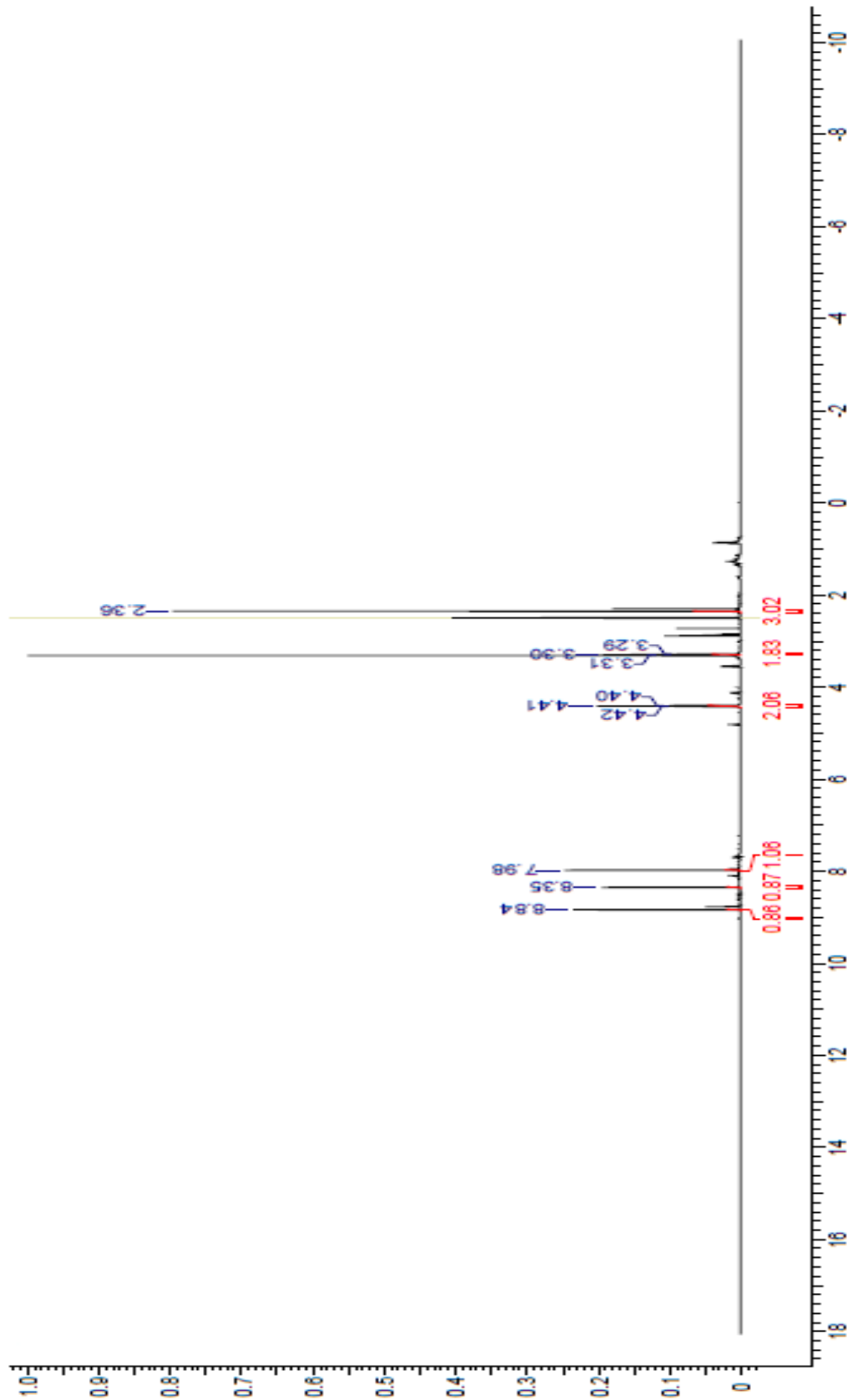
Şekil A.11: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyaniyatokobalt(II) (6) Mass Spektrumu.



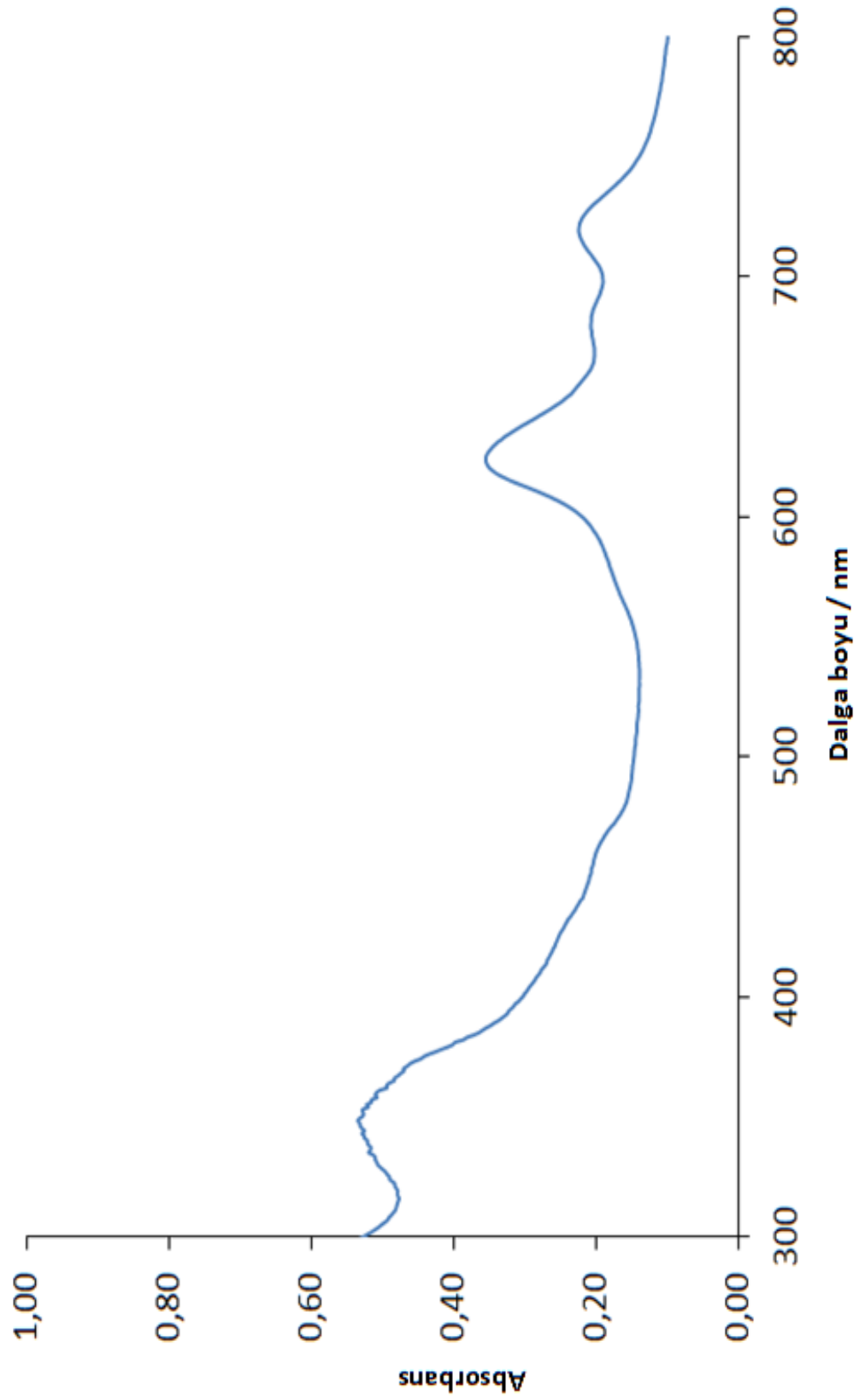
Şekil A.12: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyanimatoçinko(II) (7) UV Spektrumu.



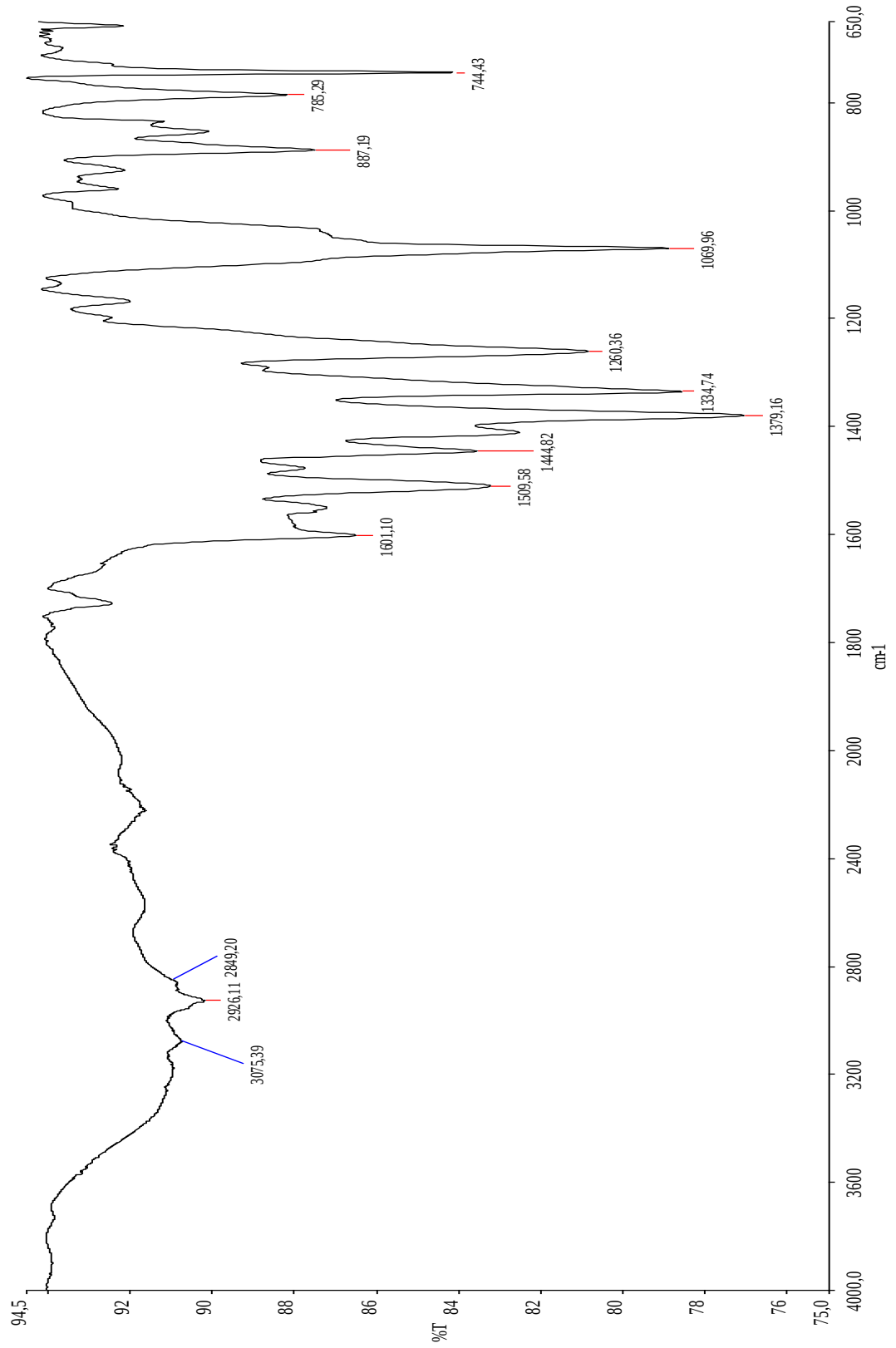
Şekil A.13: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyanimatoçinko(II) (7) IR Spektrumu.



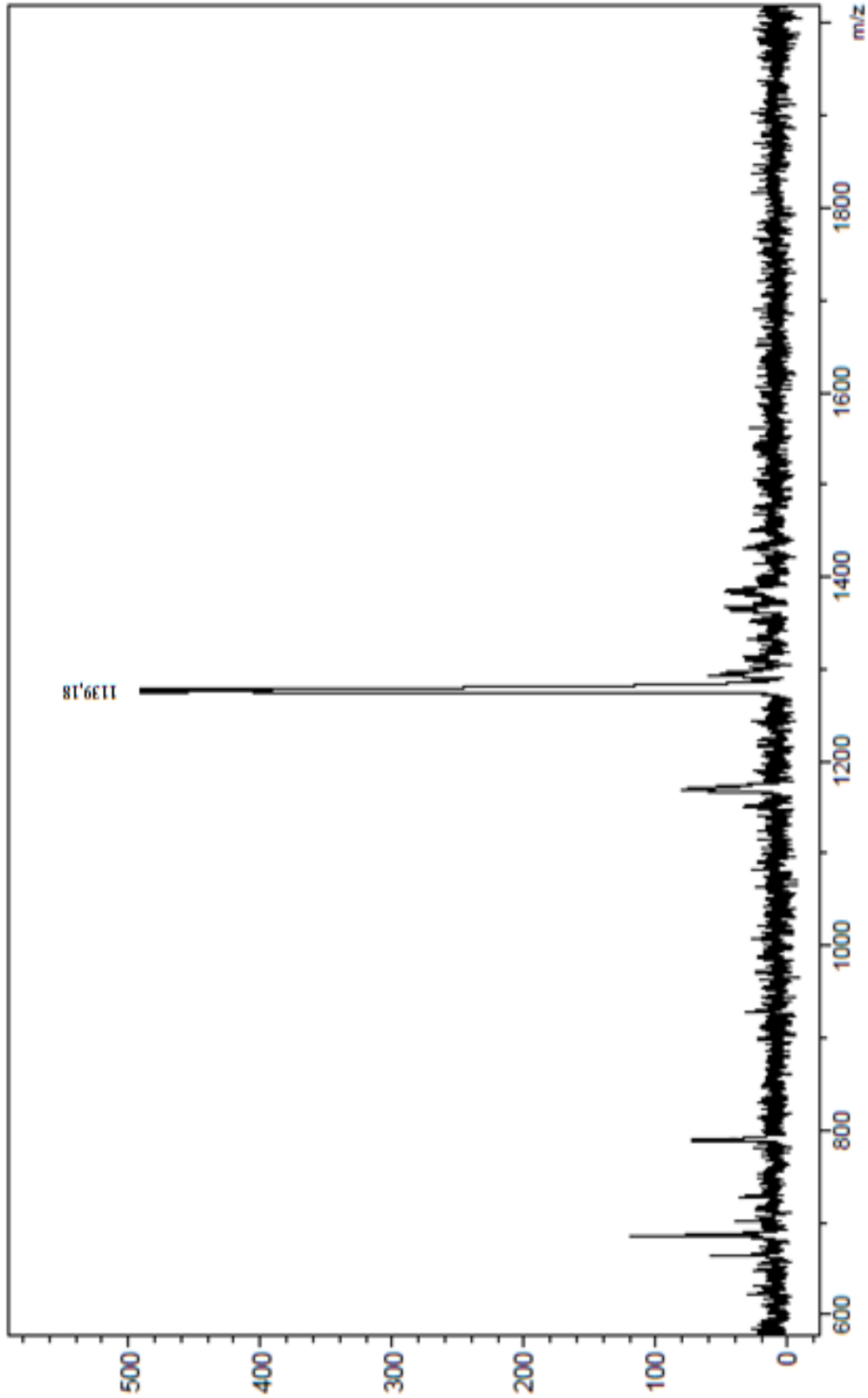
Şekil A.14: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyanimatoçinko(II) (7) ^1H -NMR Spektrumu.



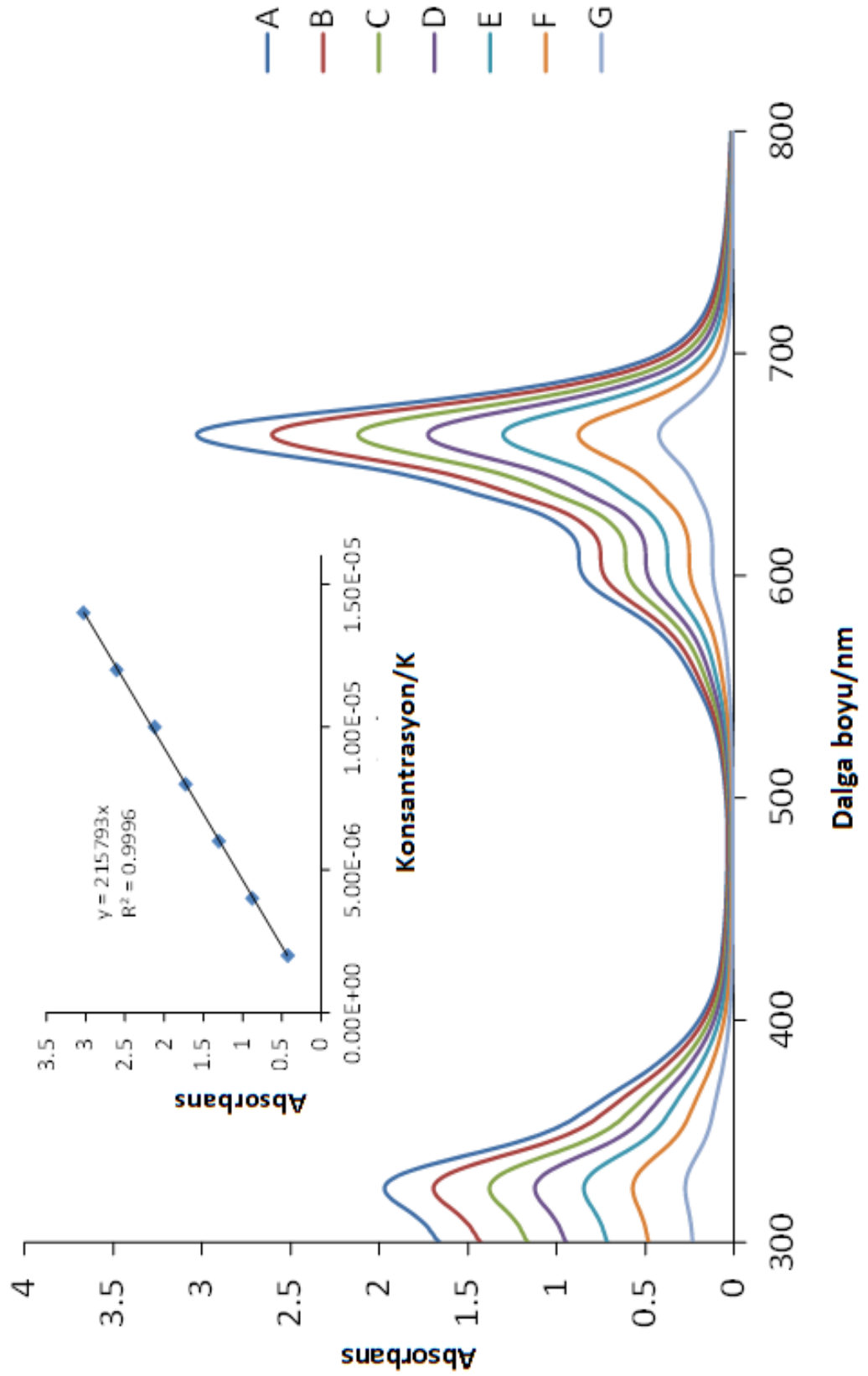
Şekil A.15: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyaninato mangan(III) klorür (**8**) UV Spektrumu.



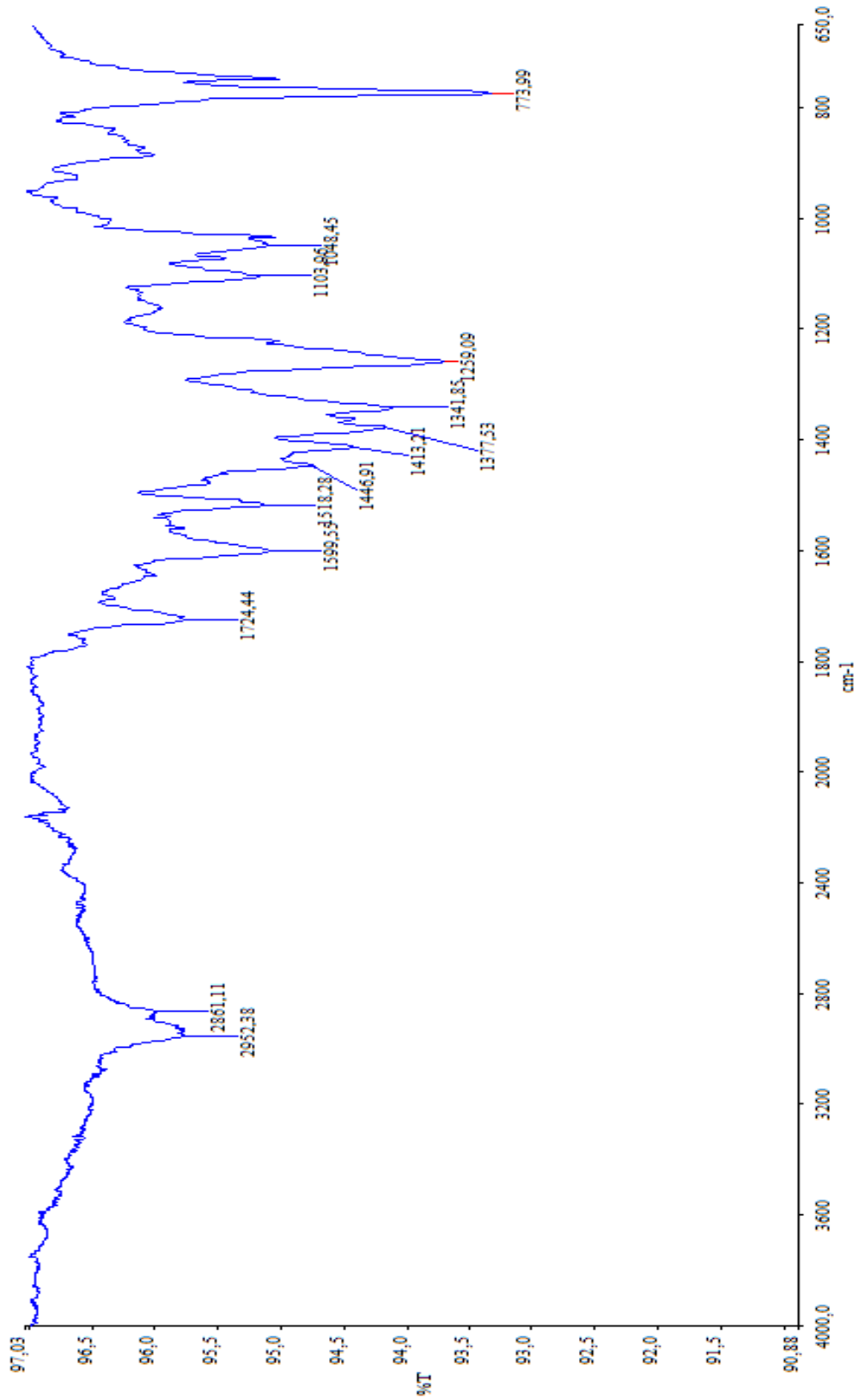
Şekil A.16: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyanimato mangan(III) klorür (**8**) IR Spektrumu.



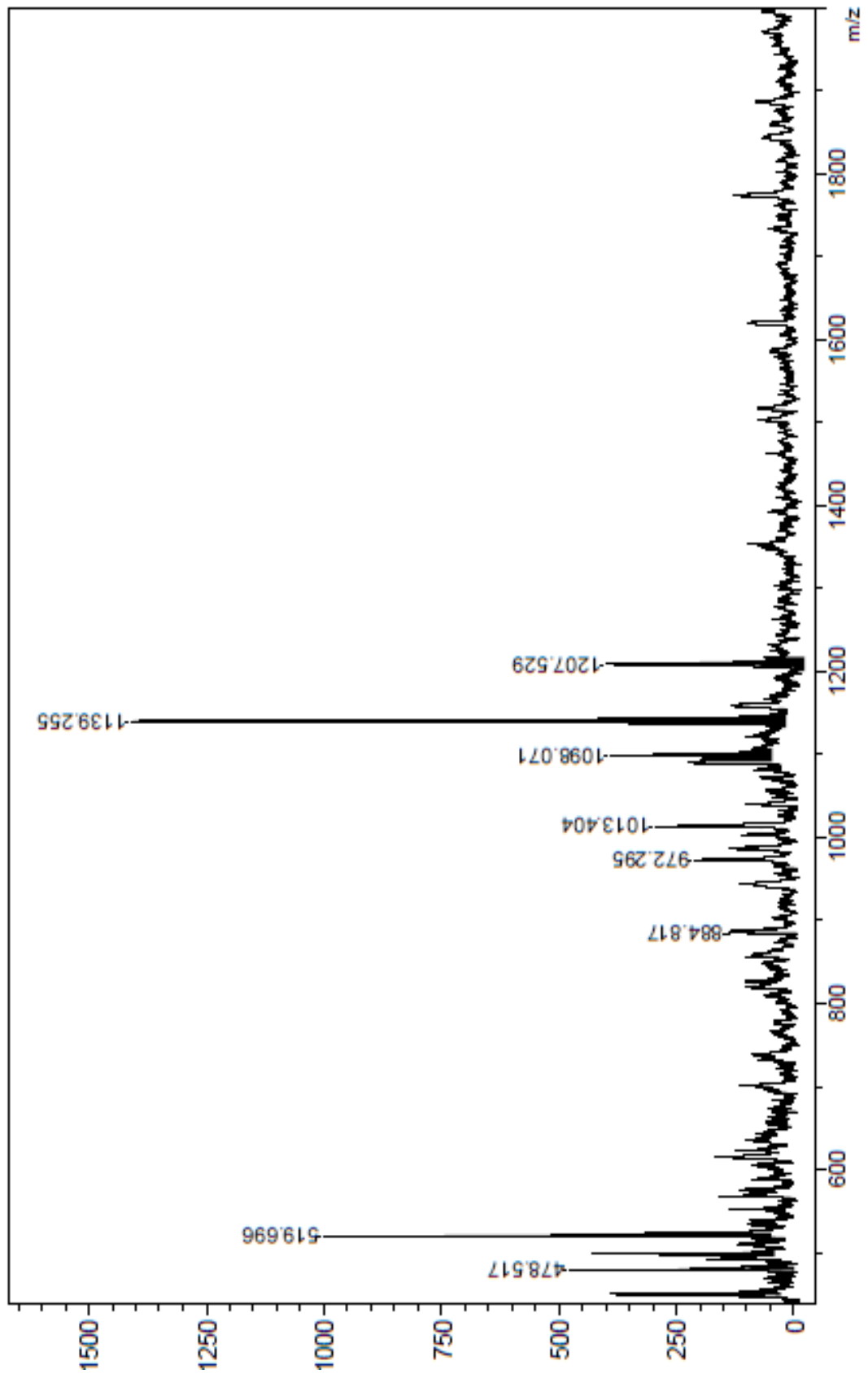
Şekil A.17: 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]ftalosiyanimato mangan(III) klorür (**8**) Mass Spektrumu.



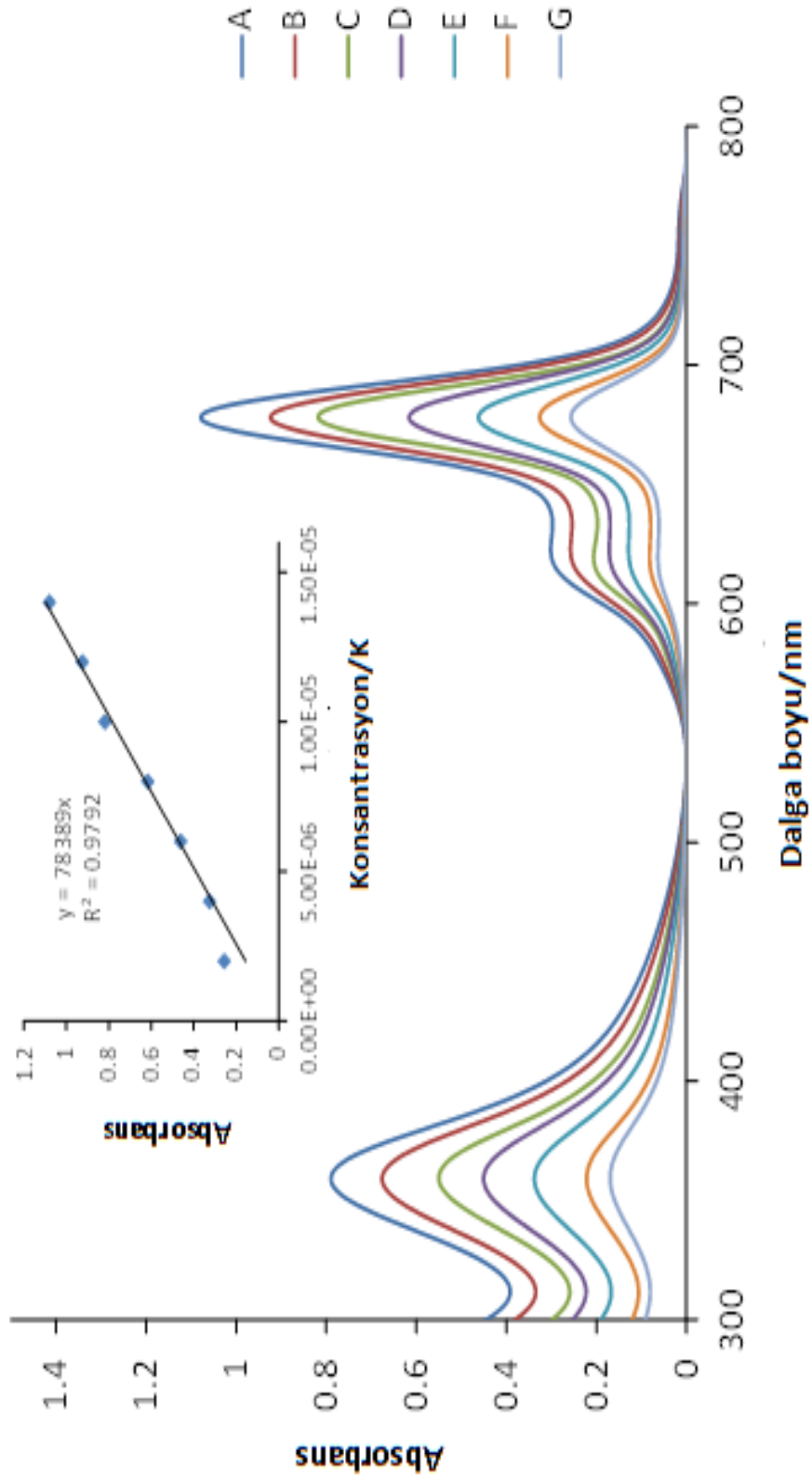
Şekil A.18: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaniminatokobalt(II) (**9**) UV Spektrumu.



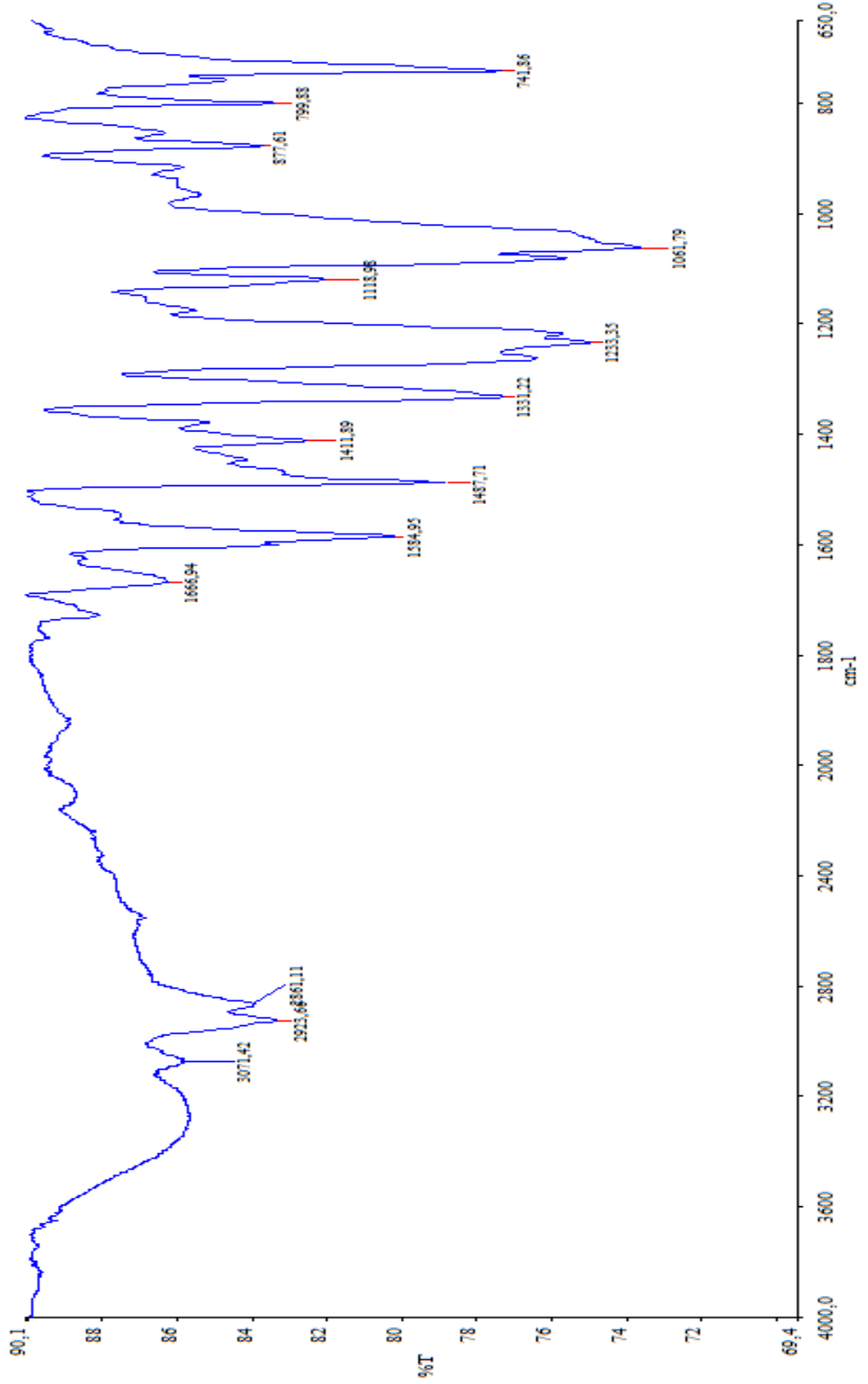
Şekil A.19: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaniminatokobalt(II) (**9**) IR Spektrumu.



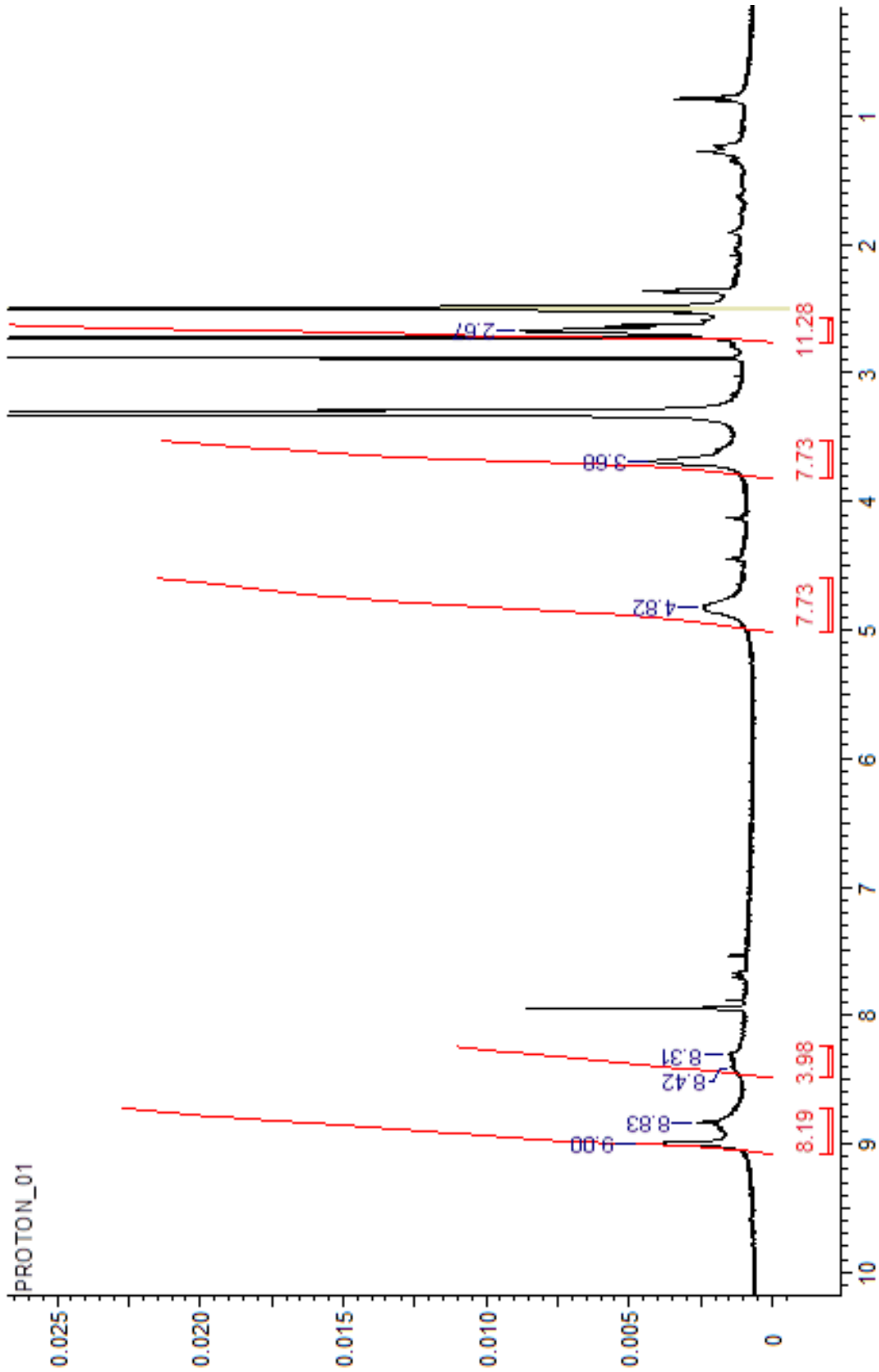
Şekil A.20: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyaniinatokobalt(II) (9) Mass Spektrumu.



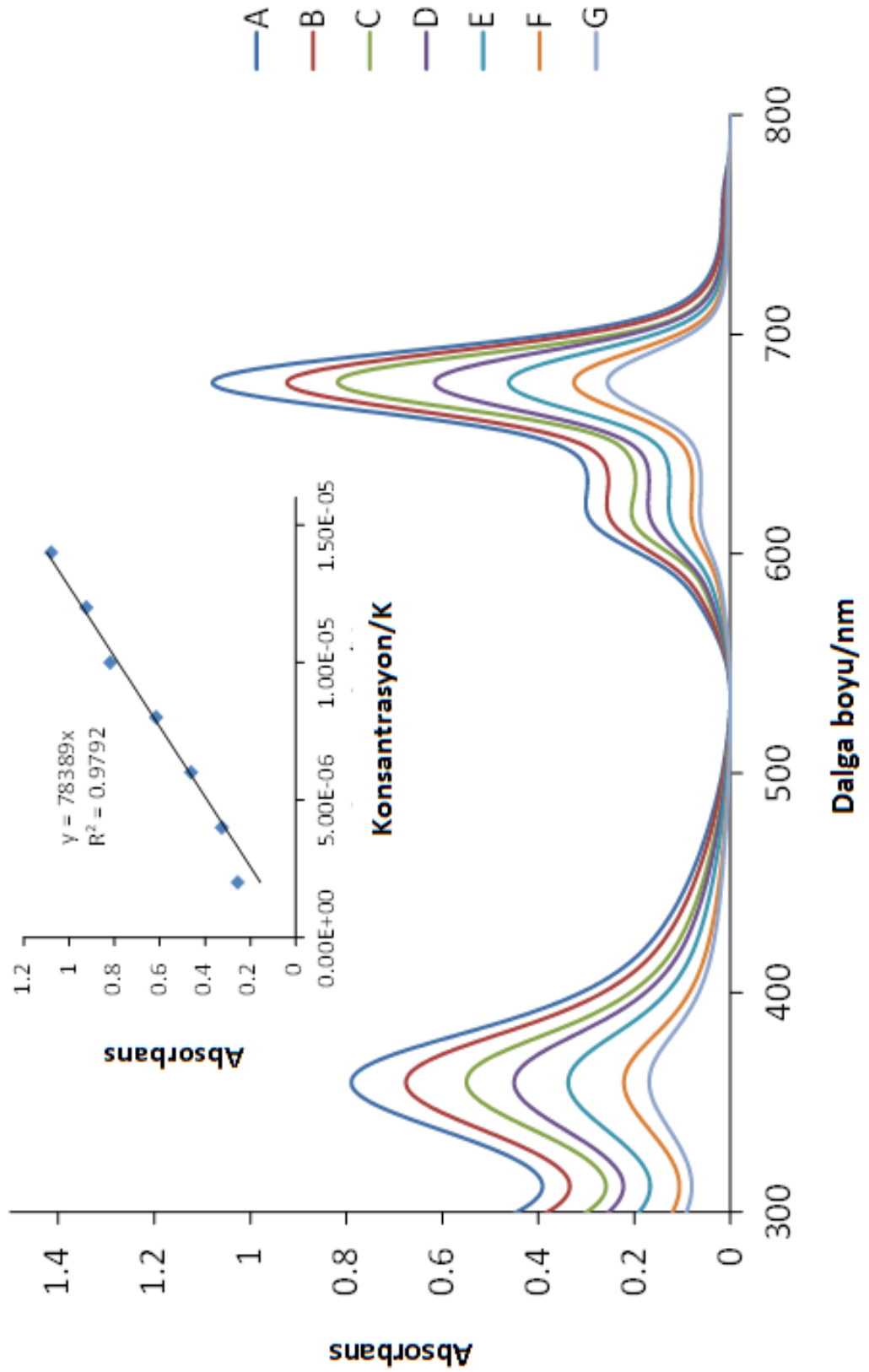
Şekil A.21: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyanimatoçinko(II) (**10**) UV Spektrumu.



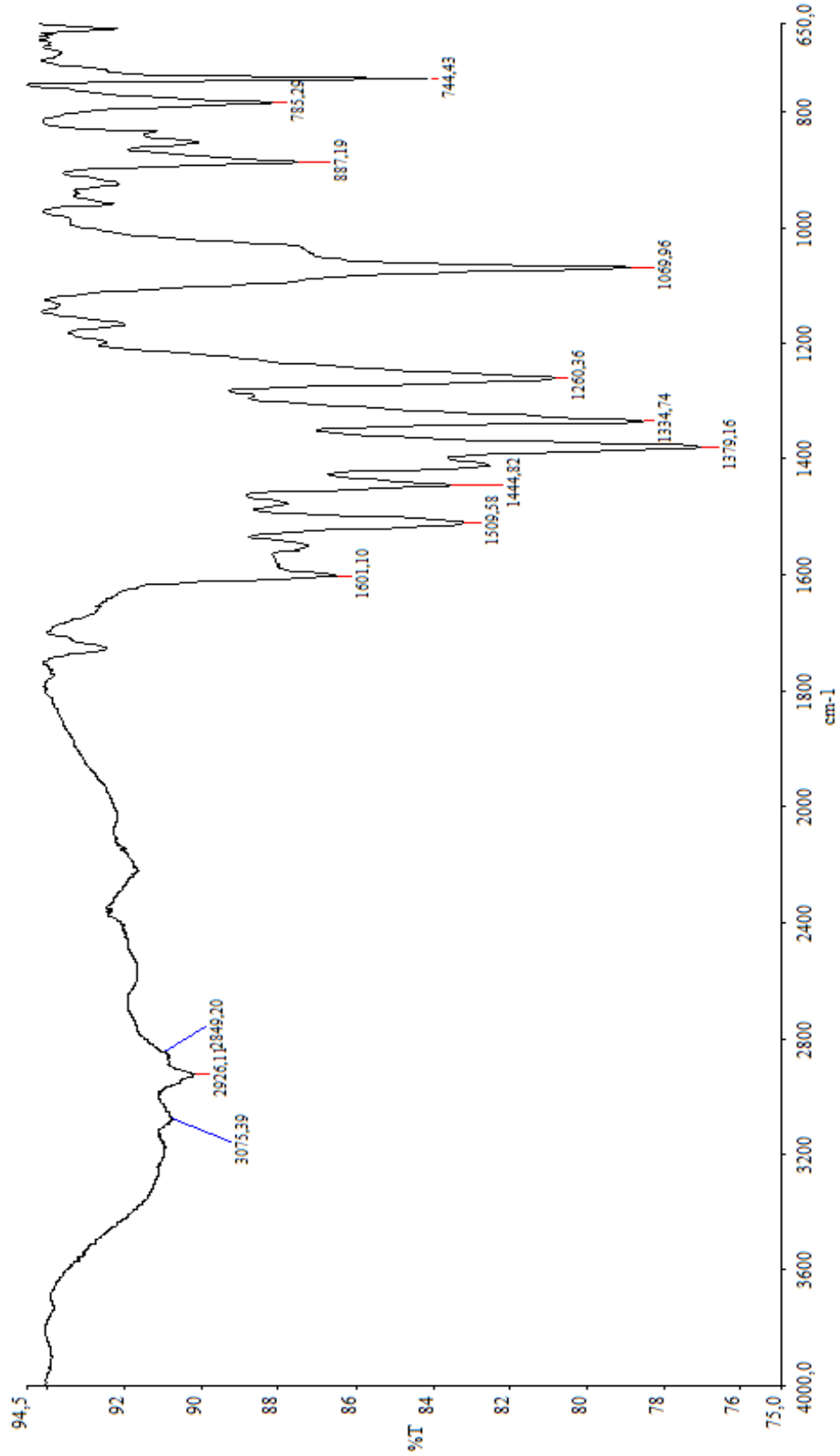
Şekil A.22: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyanimatoçinko(II) (**10**) IR Spektrumu.



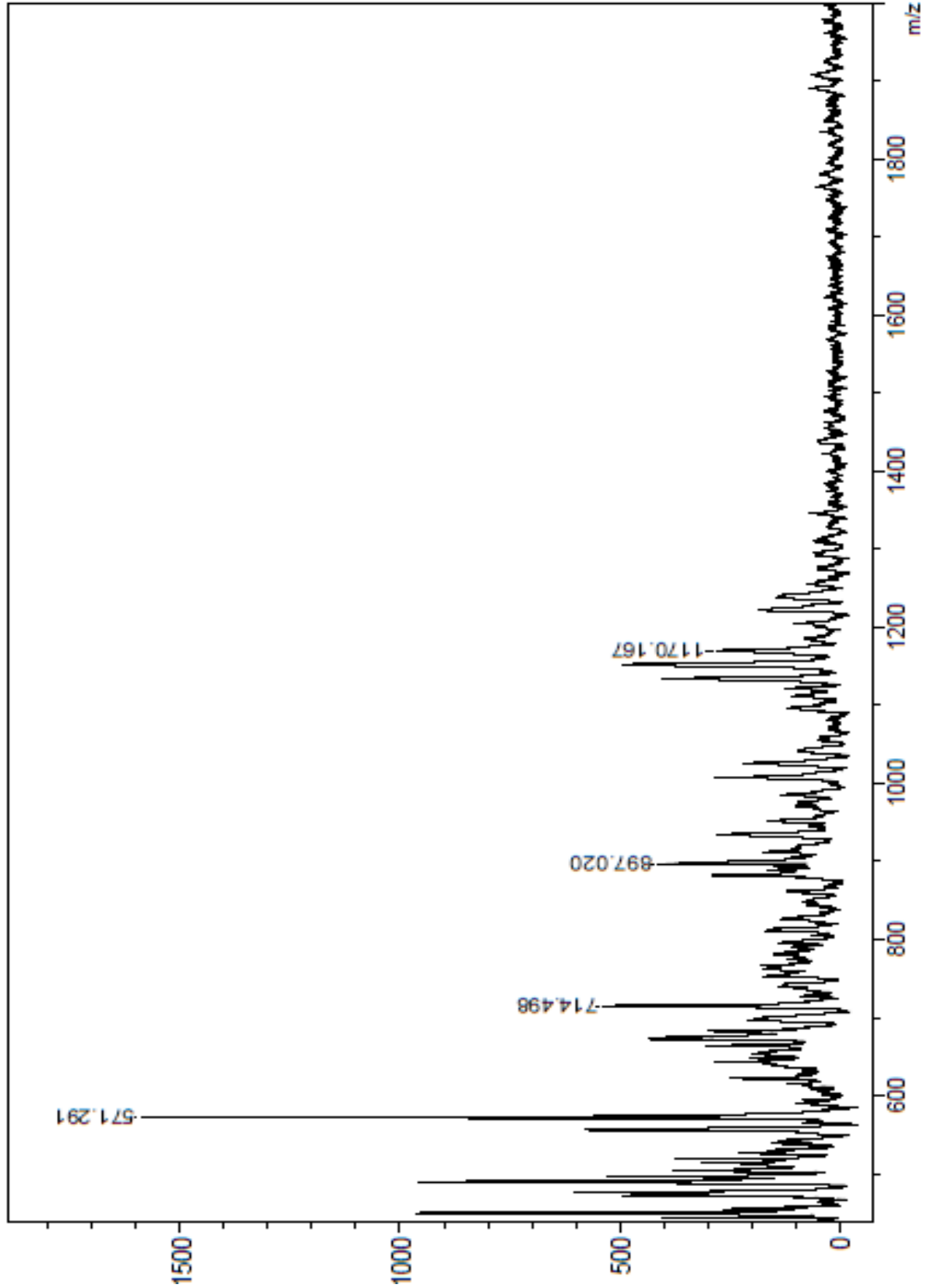
Şekil A.23: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyanimatoçinko(II) (**10**) ^1H -NMR Spektrumu.



Şekil A.24: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyanimato mangan(III) klorür (**11**) UV Spektrumu.



Şekil A.25: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyanimato mangan(III) klorür (**11**) IR Spektrumu.



Şekil A.26: 2,9,16,23-Tetrakis[3-[2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi]-3,10,17,24-tetrakloro ftalosiyanimato mangan(III) klorür (**11**) Mass Spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Emine Gülruh Duruk
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul, 1983
E-Posta : baslangc_05@hotmail.com
baslangc@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2005, Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2008, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kimya Lisansüstü Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Fiyatlandırma ve Geri Ödeme Uzmanı - Biofarma İlaç Sanayi ve Ticaret A.Ş. (08.2015/.....)
- Kıdemli Ar-Ge Uzmanı - Biofarma İlaç Sanayi ve Ticaret A.Ş. (07.2015/08.2015)
- Ruhsatlandırma İşleri Uzmanı - Deltamed Ajans Ruhsat ve Danışmanlık Hizmetleri San. ve Tic. A.Ş. (11.2014/07.2015).
- Ruhsatlandırma ve Pazara Erişim Uzmanı - Nutricia Medikal Nutrition - Danone Trading B.V. (06.2014/10.2014).
- Ruhsatlandırma İşleri Uzmanı - Nutricia Medikal Nutrition - Danone Trading B.V. (09.2011/06.2014).
- Ruhsatlandırma Sorumlusu- Nutricia Medikal Nutrition - Danone Trading B.V. (04.2009/09.2011).
- Ruhsatlandırma ve Pazarlama Asistanı - Nutricia Medikal Nutrition - Danone Trading B.V. (11.2007/04.2009).

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Duruk, E.G.**, Yenilmez, H.Y., Altındal, A., Altuntaş Bayır, Z. (2015). Microwave-assisted synthesis of novel non-peripherally substituted metallophthalocyanines and their sensing behaviour for a broad range of lewis bases, *Dalton Trans, RSC Publishing*, 44, 10060-10068.

- **Duruk, E.G.**, Yenilmez, H.Y. Koca, A, Altuntaş Bayır, Z. (2015). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of thiazole-substituted phthalocyanines, *Synthetic Metals*, 209, 361-368.
- H. Yasemin Yenilmez, **E. Gülruh Duruk**, Zehra Altuntaş Bayır, Microwave Assisted Synthesis of A Novel Metallo- Phthalocyanines Containing Non-Peripheral 2-(4-methyl-1,3-thiazol-5-yl)ethoxy Substituents Eighth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, June 22-27, 2014, Istanbul, Turkey