ÖNSÖZ

Bu çalışma TÜBİTAK 106T638 numaralı projesi kapsamında desteklenmiştir. Deneysel çalışmalar Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma laboratuarlarında gerçekleştirildi.

Bu projenin amacı; yeni tip ftalosiyaninler sentezleyip bunların elektrik, gaz sensör, nonlineer optik ve elektrokimyasal özelliklerini karşılaştırmaktır. **8** nolu double-decker Lu(III) ftalosiyaninin 3. dereceden çizgisel olmayan optik özellikleri Z-tarama yöntemi ile araştırılmıştır. Elektrisel özellikleri incelendiğinde; artan sıcaklıkla, düşük sıcaklıklardaki eğrilerin bir yarım daire şeklini aldığı gözlemlenmiştir. En büyük yarıçaplı yarım daire $GdPc_2$ için elde edilirken $LuPc_2$ için en küçük yarıçaplı yarım daire elde edilmiştir. ac iletkenlik artan frekans yine Şekil III.7'den görüldüğü gibi her frekans değeri için en büyük iletkenliğe sahip olan bileşiğin 2-Ferrosenilimin-9,16,23-Tris(4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiya ninatolutesyum(III)] olduğu tespit edilmiştir.

Gaz sensör özelliklerinde incelenmesinden anlaşılacağı gibi 1000 ppm kloroform buharı için en büyük duyarlığı Cu(III) ftalosyaninin gösterdiği görülmüştür.

Bu projenin yürütlmesi sırasında tüm satın alma işlemlerinde gösterdikleri özverili çalışmadan dolayı Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Komisyonu Başkanlığı personeline teşekkürlerimi iletmek isterim.

Bu çalışmalarım süresince değerli önerileriyle bana yol gösteren çok değerli hocalarım ve proje araştırıcıları; Sayın Prof. Dr. Özer BEKAROĞLU'na ve Sayın Prof. Dr. Mustafa BULUT'a teşekkür ederim.

Tüm çalışmalarım boyunca hiçbir konuda benden yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Prof.Dr. Ayhan Elmalı ve arkadaşlarına, Prof.Dr. Bekir Salih ve arkadaşlarına, Prof.Dr. Ali Rıza Özkaya'ya, Doç. Dr. Ümit SALAN'a ve Doç Dr. Ahmet ALTINDAL'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doç.Dr.Şaziye ABDURRAHMANOĞLU

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZET……... v

ABSTRACT……... vii

BÖLÜM I GİRİŞ VE AMAÇ……1

I.1 FTALOSİYANİNLER..……. 2
I.1.1 Ftalosiyaninlerin Tarihsel Keşfi…….……..2
I.1.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı……...3
I.1.3 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması……... 4
I.1.4 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri…….. 5
I.1.5 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri……. 8
I.2 FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ…… 10
I.2.1 Substitüe Olmamış Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi…….. 10
I.2.2 Substitüe Olmamış Metal İyonu İçeren Ftalosiyaninlerin Sentezi……..……... 10
I.2.3 Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi……..……12
I.2.4 Sandwiç Tipi Ftalosiyanin Bileşikleri……...…… 16
I.3 FTALOSİYANİNLERİN SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ…….. 19
I.3.1 NMR Spektroskopisi……...……19
I.3.2 IR Spektroskopisi……...……21
I.3.3 Kütle Spektroskopisi……...……21
I.3.4 UV Spektroskopisi……...……22
I.4 FTALOSİYANİNLERİN SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ.....…25
I.5 FTALOSİYANİNLERİN KULLANIM ALANLARI…….....…….26

BÖLÜM II DENEYSEL KISIM

31

II.1 KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER……31
II.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER VE SONUÇLARI……...….32
II.2.1 [4-(4-6-Diaminoprimidin-2-iltiyo)ftalonitril sentezi (3)……....32
II.2.2 2,9,16,23-Tetra[4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiyani natoçinko(II)] sentezi (4)……32
II. II.2.3 2,9,16,23-Tetra[4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiya ninatokobalt(II)] sentezi (5)…….34
II II.2.4 2,9,16,23-Tetra[4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiya ninatobakır(II)] sentezi (6)…….34
II.2.5 Bis-[2,9,16,23-tetra(4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiya ninatogadolinyum(III)] sentezi (7)……..34
II.2.6 4, Bis-[2,9,16,23-tetra(4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosi

yaninatolutesyum(III)] sentezi (8)…….35
II II.2.7 2-Ferrosenilimin-9,16,23-Tris(4′-(4′-6′-diaminoprimi din-2′-iltiyo)ftalosiyaninatolutesyum(III)] sentezi (9)…..…….35
II.3 ELEKTRİKSEL VE GAZ SENSÖR ALGILAMA ÖLÇÜMLERİ……. 37
II.3.1 Interdijital Elektrot Yapısının Oluşturulması…….37
II.3.2 Ftalosiyanin İnce Filmlerin Hazırlanması……38
II.3.3. Elektriksel Karakterizasyon……38
II.3.3.1 Elektriksel Karakterizasyonda Kullanılan Düzenekler…….39
II.3.4 Gaz Algılama Ölçümleri……..39

BÖLÜM III TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME …….…….....41

III.1YAPISAL AYDINLATMA…….……..……...…41
III.2 ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYON….…….……...……...43
III.3 GAZ ALGILAMA ÖZELLİKLERİ……..46
III.4 ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER...……..48
III. 5 DİĞER FİZİKSEL ÖZELLİKLER.....52

KAYNAKLAR……...……49

EKLER……..……..53

EK A- Sentezlenen bileşiklere ait kütle spektrumları …....……63

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil I.1 Metalli ve metalsiz ftalosiyaninler…… **2**
Şekil I.2 A) Porfirin B) Porfirazin C) Tetrabenzoporfirin D) Ftalosiyanin……. **4**
Şekil I.3 Ftalosiyanin molekülünün numaralandırılması…… **5**
Şekil I.4 Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı……..... **8**
Şekil I.5 Metallo ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi…...**9**
Şekil I.6 Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi….....**9**
Şekil I.7 Substitüe olmamış H_2Pc'nin sentez şeması……...**11**
Şekil I.8 Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri…….....**11**
Şekil I.9 Asimetrik ftalosiyanin sentezi……...**13**
Şekil I.10 Asimetrik ftalosiyanin sentezinin genel şeması……..……**13**
Şekil I.11 Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyanin……**14**
Şekil I.12 Substitüe subftalosiyanin sentezi ……....**14**
Şekil I.13 Subftalosiyaninden asimetrik ftalosiyanin sentezi……...**15**
Şekil I.14 Ftalikanhidritden asimetrik ftalosiyanin sentezi…….……..**16**
Şekil I.15 Naftalosiyanin'in yapısı…….……...**17**
Şekil I.16 Lutesyum (III) bis(ftalosiyanin) kompleksi…….…….**19**
Şekil I.17 2-karboksilftalosiyaninçinko (II)'nin proton NMR spektrumu……**20**
Şekil I.18 2-karboksilftalosiyaninçinko (II)'nin proton kütle spektrumu…….....**21**
Şekil I.19 Metalloftalosiyaninlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı……**23**
Şekil I.20 Tetranükleer metallo fatalosiyanilerin UV/vis spektrumu……...**24**
Şekil II.1 4,5,6 ve 7 nolu bileşiklerin sentezi……**33**
Şekil II.2 8 ve 9 nolu bileşiklerin sentezi……**36**
Şekil III.1 2,9,16,23-Tetra[4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiyanintokobalt (II)] (5) MALDI-MS spektrumu**……...54**
Şekil III.2 2,9,16,23-Tetra[4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiyaninatoçinko (II)] (4) MALDI-MS spektrumu……**55**
Şekil III.3 2,9,16,23-Tetra[4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiyaninatobakır (II)] (6) MALDI-MS spektrumu……**55**
Şekil III.4. Bis-[2,9,16,23-Tetra(4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiyaninato lutesyum(III)] (8) MALDI-MS spektrumu……**56**
Şekil III.5 Bis-[2,9,16,23-Tetra(4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiyaninato gadolinyum(III)] (7) MALDI-MS spektrumu……**56**
Şekil III.6 Filmlerin dc iletkenliklerinin sıcaklıkla değişim…….....**45**
Şekil III.7 Filmlerin 350 K'de ölçülen ac iletkenliklerinin frekansa bağlılığı……..**46**
Şekil III.8 Co(II), Zn(II) ve Cu (III) ftalosiyaninlerin 1000 ppm Kloroform buharına cevap karakteristiği……..**48**

Şekil III.9 CoPc için CV.....**51**
Şekil III.10 $LuPc_2$ ve $GoPc_2$ CV **51**

ÖZET

YENİ TİP ÇEŞİTLİ GEÇİŞ VE NADİR TOPRAK SERİSİ METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, ELEKTRİKSEL, GAZ SENSÖR, NON-LİNEER OPTİK, OPTİK LİMİTER VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ftalosiyaninler ve onların metal kompleksleri en iyi bilinen tetraazaporphirin türevleridir. Ftalosiyaninler 65 yıldır oldukça geniş alanlarda araştırılan bileşiklerdir. Bu renkli makrosiklik bileşiklere heteroaromatik sistemler olarak sadece teoriksel ilgi yoktur, bununla birlikte termal kararlılıkları, kimyasal öz dirençleri, ve elektriksel, optiksel veya sıvı-kristalin özellikleri sebebiyle geniş pratiksel önemi vardır.

Metal ftalosiyaninler sıvı kristaller, fotoduyarlaştırıcılar, katalizörler, moleküler termometreler, magnetler, elektrokromik gösterge'ler, fotovoltaik hücreler, ve gaz sensörler olarak son birkaç yıldır iyi çalışılmışlardır. Doble-decker ftalosiyaninler non-lineer optiksel özellikler gösterirler ve fotodinamik terapi için çok önemlidirler (PDT).

Bu projenin amacı; yeni tip ftalosiyaninler sentezleyip bunların elektrik, gaz sensör, nonlieer optik ve elektrokimyasal özelliklerini kaşılaştırmaktır. Bu amaçla; ftalonitril türevi 4-(4-6-diaminoprimidin-2-ilthiyo)ftohalonitril **(3),** 4-nitroftalonitrilin **1** 4,6-diamino-2-merkaptopirimidin hidrat ile DMF de yerdeğiştirme reaksiyonu ile elde edildi [27]. Simetrik pirimidinsübstitue ftalosiyaninler, 2,9,16,23-tetra[4′-(4′-6′-diaminopirimidin-2′-ilthiyo)ftalosiyaninatoçinko(II)] **(4),** 2,9,16,23-tetra[4′-(4′-6′-diaminopirimidin-2′-ilthiyo)ftalosiyaninatokobalt(II)] **(5),** 2,9,16,23-tetra[4′-(4′-6′-diaminopirimidin-2′-ilthiyo)ftalosiyaninatobakır(II)] **(6)** and double-decker bis-[2,9,16,23-tetra(4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-ilthiyo)phthalosiyaninatogadolinyum (III))] **(7)** and decker bis-[2,9,16,23-tetra(4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-ilthiyo)phthalosiyaninatolutesyum(III))] **(8),** bileşikleri ilgili tuzuların **3** nolu bileşik ile susuz DMF içinde statik karışım metodu ile sentazlenmiştir. Ferrosenaldehit kullanılarak double-decker Lu(III) ftalosiyanin bileşiğinden **8** onaltı ferrosenil grubu

içeren **2**-ferrosenilimin-9,16,23-tris(4′-(4′-6′-diaminopirimidin-2′-ilthiyo)ftalosiyani natolutesyum(III)] **(9)** bileşiği hazırlandı.

Sentezlenen maddelerin yapıları elementel analiz, UV/vis, FT-IR, ^{1}H-NMR, ICP-MS MALDİ-TOF spektrumları ile aydınlatılmıştır. Çeşitli fiziksel özellikleri incalenmiştir.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZETION AND INVESTIGATION OF ELECTRICAL, GAS SENSORS, NON-LINEAR OPTIC, OPTIC LIMITING AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NEW TYPE PHTHALOCYANINE KOMPLEXTION WITH SOME TRANSATION AND RARE-EARTH METALS.

Phthalocyanines and their metal complexes are the best-known derivatives of tetraazaporphyrins. Phthalocyanine has been the subject of great deal of wide-ranging research for over 65 years. These coloured macrocyclic compounds are not only of theoretical interest as heteroaromatic systems, but are also of wide practical importance because of their thermal stability, chemical resistivity and their electrical, optical or liquid-crystalline properties.

Metal phthalocyanines have been well studied as liquid crystals, photosensitizers, catalysts, molecular thermometers, magnets, electrochromic displays, photovoltaic cells and gas sensors over the last few years. Double-decker phthalocyanines show non-linear optical properties and they are very important for photodynamic therapy (PDT).

The aim of this study is to synthesis the different type phthalocyanine and to compare the electrical, gas sensors, nonlinear and electrochemical properties of these compounds. For this propose, th e phthalonitrile derivative 4-(4-6-diaminoprymidin-2-ylthio)phthalonitrile (3) was obtained through displacement reaction of 4-nitrophthalonitrile 1 with 4,6-diamino-2-mercaptopyrimidine hydrate 2 in DMF [27]. Symmetrically prymidinesubstitue phthalocyanines, 2,9,16,23-tetra[4′-(4′-6′-diaminoprymidin-2′-ylthio)phthalocyaninatozinc(II)] **(4),** 2,9,16,23-tetra[4′-(4′-6′-diaminoprymidin-2′-ylthio) phthalocyaninatocobalt(II)] **(5),** 2,9,16,23-tetra[4′-(4′-6′-diaminoprymidin-2′-ylthio)phthalo cyaninatocopper(II)] **(6)** and double-decker bis-[2,9,16,23-tetra(4′-(4′-6′-diaminoprymidin-2′-ylthio)phthalo cyaninatogadolinium (III))] **(7)** and bis-[2,9,16,23-tetra(4′-(4′-6′-diaminoprymidin-2′-ylthio)phthalo cyaninatolutetium(III))] (8) have been synthesized with the corresponding anhydrous metal salts and compound 3 in absence of anhydrous solvent (DMF) by the method

of statistical mixed condensation. Using ferrocenylaldehyde, double-decker Lu(III) phthalocyanine 8 with sixteen ferrocenyl groups 2-ferrocenylimin-9,16,23-tris(4(-(4(-6(-diaminoprymidin-2(-ylthio)phthalocya ninatolutetium (III)] (9) was prepared.

Novel compounds 3-9 were characterized by elemental analysis, MALDI-TOF, ICP-MS, IR, Uv-vis and 1H-NMR spectroscopy. Some physical properties were investigated.

BÖLÜM I

GİRİŞ ve AMAÇ

Hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ftalosiyaninler [1], sahip oldukları olağanüstü kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı uzun yıllardır kimyagerlerin ilgisini çekmiş ve üzerinde çok sayıda çalışmalar yapılmıştır [2].

Önemli endüstriyel ürün olan ftalosiyaninler, yirminci yüzyılın başlarında rastlantı olarak bulunan ve 1934 yılında yapıları aydınlatılan mavi ve yeşil boyar maddeler olarak bilinmektedir. Öncelikle mürekkep (tükenmez kalemlerde), plastik ve metal yüzeylerin, giysilerin renklendirilmesinde kullanılmışlardır [3]. Günümüzde etraflı şekilde çalışılan ftalosiyaninler yarı-iletkenler, katalizörler, kimyasal sensörler, sıvı kristaller, non-lineer optik, fotodinamik terapi, Langmuir-Blodgett (LB) film oluşturma gibi bir çok farklı alanda pratik uygulamalar bulmuşlardır [4].

Ftalosiyanin kimyası üzerine yapılan çalışmaların en önemli amaçlarından biri çeşitli solventlerde çözünürlüklerini arttırmaktır [3]. Ftalosiyaninlerin periferal pozisyonlarına hacimli grupların substitüsyonu organik soventlerde çözünürlüklerini arttırmıştır. Bundan dolayı tetra ve oktasubstitüe ftalosiyaninler çok geniş bir şekilde çalışılmışlardır. Özellikle tetrasubstitüe ftalosiyaninler oktasubstitüelere göre daha yüksek çözünürlük gösterirler. Yeni tip çözünür ve asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi, polinükleer, köprülenmiş ve polimerik yapıların sentezine yeni yaklaşımların geliştirilmesi, bunların yapıları ve redoks özellikleri, elektro ve fotokatalitik reaktiviteleri üzerine araştırmalar yapılmaktadır [2].

Daha önce yaptığımız çalışmalarda sentezlenen bileşikler hem yapı itibariyle hem de gösterdikleri özelliklerle ilginç sonuçlar vermiştir. Yapısal olarak hem dimeric hemde sandviç tipi ftalosiyanin sentezlendi ve elektriksel ve elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde inorganik maddelere benzer yarı iletken özelliği ve elektrokromik özellik gösterdiği tesbit edilmiştir [5].

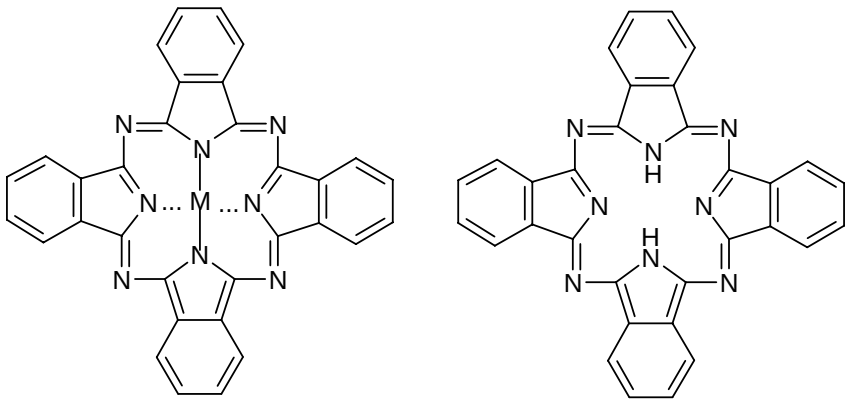
Bu nedenle bu çalışmada yeni tip simetrik double-deckerk ftalosiyanin bileşikleri sentezlenerek, saflaştırılıp yapılarının aydınyatılması ve elektriksel,

elektrokimyasal, nonlineer optik, optik limiter ve gaz sensör gibi özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

I.1 FTALOSİYANİNLER

I.1.1 Ftalosiyaninlerin Tarihsel Keşfi

Son yıllarda hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalarda üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturan ve bir tetraisoindol türevi olan ftalosiyaninler sentetik olarak elde edilen en önemli boyar madde gruplarındandır. Zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamalarıyla ilgi çeken ftalosiyaninler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetikanhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında mavi-yeşil renkli bir yan ürün olarak rastlantı sonucu bulunmuştur (Şekil I.1) [1].



Şekil I.1 Metalli ve metalsiz ftalosiyaninler

1927'de De Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromoksilen ve dibromobenzen'i bakır siyanür ile ısıttıklarında koyu mavi bir bileşik olduğunu görmüşlerdir [2]. Ftalosiyanin eldesi ile ilgili başka bir çalışma da 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında reaktördeki sızıntıdan açığa çıkan demir metali ile oluşmuş mavi-yeşil renkli bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır [6]. Çalışmalar sonucunda ftalosiyanin bileşiklerine ilk patent Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından alınmıştır ve 1929 yılında yayınlanmıştır.

Metalli ve Metalsiz Ftalosiyaninlerin yapıları Linstead ve arkadaşları tarafından 1929'da başlayan uzun bir çalışma sonrası 1934'te yayınlanmıştır [7]. Ftalosiyanin ismi de ilk kez bu grup tarafından kullanıldı [8]. Ftalosiyanin yapısının asıl aydınlatılması için X-ışını difraksiyon (kırınım) analizleri Robertson tarafından gerçekleştirildi [1]. 1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek ve patenti alınarak piyasaya sürülen ftalosiyanin boyası bir ftalosiyanin polisülfonattır [9,10].

I.1.2 Ftalosiyaninlerin Yapısı

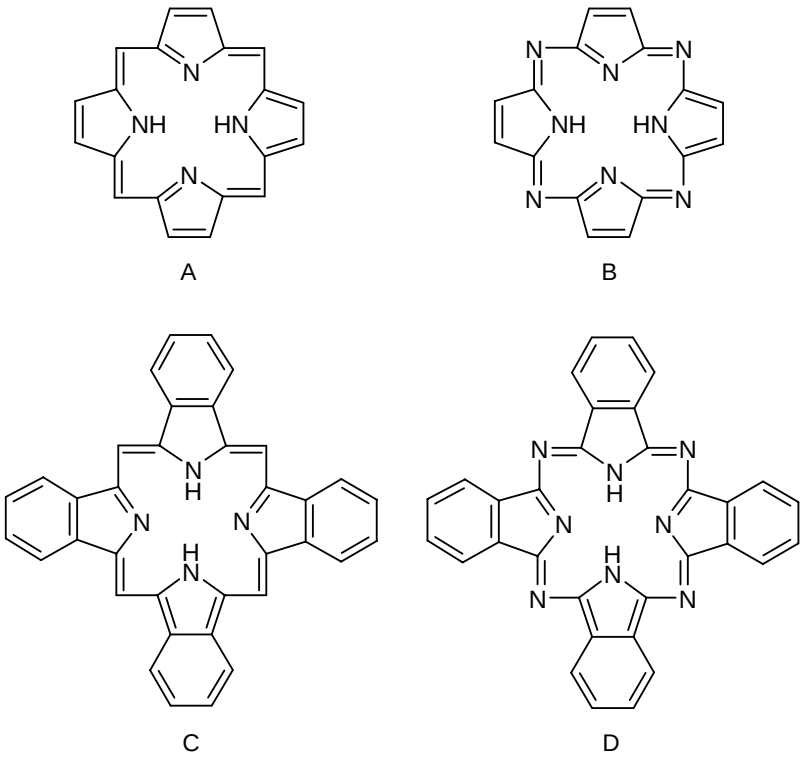
Makrohalka tetrapirol türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın anologları olan porfirazin, ftalosiyanin ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar. Ftalosiyaninler doğada bulunan porfirin halka yapısının analoğu olan, sentetik makrosiklik organik bir moleküldür [11].

Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlere benzemektedirler [12]. Porfirin yapısı dört pirol biriminin metil karbonlarının π-konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört isoindolin grubunun aza azotları ile bir arada tutulması ile oluşur ve 18-π elektronlu iç çekirdekteki delokalizasyon periferal benzo grupları ile daha iyi olmaktadır [11]. Ftalosiyanin ve porfirin yapıları arasındaki farklılık; dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonundaki dört azot atomudur [12]. Bir tetraisoindol ligandının reaksiyon merkezi, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkalarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomundan oluşur [13]. Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir. Ftalosiyaninler dört isoindol biriminin kondenzasyon ürünü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilir (Şekil I.2) [14].

Ftalosiyaninlerin yapısına katılan azo nitrojenleri porfirinlere göre moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi bir dayanıklılık katmasına karşılık π-konjugasyonu nedeniyle ftalosiyanin halkaları arasındaki agregasyon artar, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır [11,15].

Robertson'un metalsiz ftalosiyaninler üzerine yaptığı çalışmalar H_2Pc molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir [16]. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma pirol halkalarındaki eşitsizlikten değil, komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır [12]. Metalsiz Ftalosiyaninde 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır. Mezo-azot atomları üzerinde

gerçekleştirilen köprü bağlarının bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre daha küçük olmasına neden olmuştur [12].



Şekil I.2 A)Porfirin B) Porfirazin C) Tetrabenzoporfirin D) Ftalosiyanin

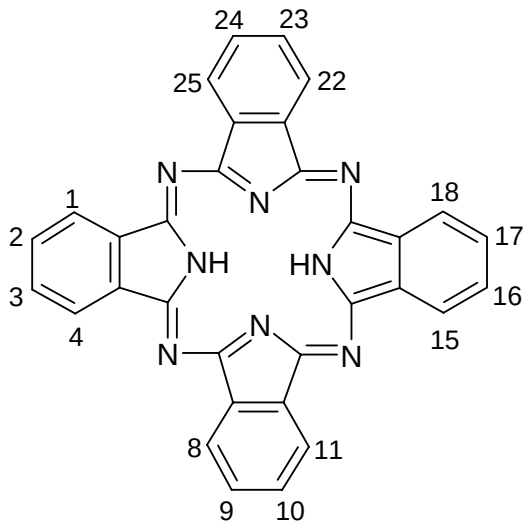
Ftalosiyaninlerin, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemin ile yakın benzerliği vardır [17].

Ftalosiyanin çekirdeği üzerine çeşitli substitüentlerin ve çeşitli metal iyonlarının bağlanmasıyla, fotodinamik tümör terapi için, katalizör, elektro-katalizör, gaz sensör ve bilgi depolama sistemlerinde kullanılmak üzere özel amaçlı maddelerin elde edilmesi mümkündür [20].

I.1.3 Ftalosiyaninlerin Adlandırılması:

Şekil.1'de ftalosiyanin halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması gösterilmektedir. Makrosiklik substitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferal (p) ve

1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları periferal olmayan (np) yerlerdir. t-kısaltması genellikle dört isomerden oluşan periferal olarak tetra-substitüe bir ftalosiyanini ifade eder. Örneğin metalsiz tetra-tersiyer-butil Pc, H_2Pc-t-tb olarak kısaltılır (Şekil I.3).



Şekil I.3 Ftalosiyanin molekülünün numaralandırılması

Makrosikliğe bağlanmış olan substitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Periferal ve periferal olmayan substitüentlerin her ikisinide taşıyan okta(o)-substitüe ftalosiyaninlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla O_p ve O_{np} kısaltmaları ile gösterirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyaninato Nikel(II), NiPc-o_{np}-C_6 olarak kısaltılırlar ve C_6 herbiri altı karbon atomu içeren sekiz periferal olmayan alkil substitüentlerini gösterir (örneğin hekzil, -C_6H_{13}).

Merkez metal atomuna bağlı her aksiyel ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24 oktadodesiloksiftalosiyaninatosilisyum (IV) dihidroksit, a-$(HO)_2$Si: Pc-o_p-OC_{12} olarak kısaltılır [5].

I.1.4 Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri:

Aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilen, oldukça gergin bir yapıda olup dört isoindol çekirdeğinden oluşan ftalosiyaninler, karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak

bağlı değilse sentezlenememektedirler. Ayrıca karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunması ftalosiyanin sentezi için gerekli diğer bir şarttır.

Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan, isoindolin hidrojen atomları metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek metalli ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar ve ortamdaki metal iyonunun template etkisi ile metalli ftalosiyanin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere kıyasla yüksek olmaktadır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyaninlerin kararlılığı ise, ancak metal iyon çapının, ftalosiyanin ortasındaki oyuk çapına uygun olması ile gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı olan 1.35 Å'dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyaninlerden kolayca ayrılabilir. Metallo ftalosiyaninlerin genel olarak iki tipi vardır:

1. Elektrovalent Metalloftalosiyaninler: Genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir [19-21]. Alkali-Metal ftalosiyaninlere (Grup IA), Linstead metoduyla hazırlanabilen dilityum ftalosiyanin ($PcLi_2$), neme ve alkole karşı dilityum bileşinden daha hassas olan disodyum ftalosiyanin ($PcNa_2$) ve dipotasyum ftalosiyanin (PcK_2) [22], Toprak Alkali-Metal ftalosiyaninlere (Grup IIA), baryum ftalosiyanin (PcBa), kalsiyum ftalosiyanin (PcCa) [23] örnek verilebilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur. Bunlar vakumda yüksek sıcaklıkta sublime olmazlar.

2. Kovalent Metalloftalosiyaninler: Elektrovalent ftalosiyaninlere kıyasla kararlıdırlar. Bazı türleri inert ortamda vakumda 400-500 ^{o}C sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşirler. Nitrik asit dışında organik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun nedeni, metal ile ftalosiyanin molekülü arasında bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo(yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

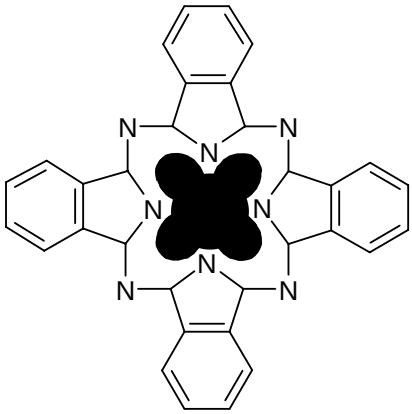
Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanin komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metalin (+2) değerliği ftalosiyanin ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık, kovalent türde olanlar 1-kloroftalen, kinolin gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Buna karşılık ftalosiyaninlere çeşitli substitüe grupların eklenmesiyle organik çözücülerdeki çözünürlükleri arttırılabilir.

Bütün ftalosiyaninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Metal ftalosiyaninlerin ilginç bir özelliği, oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır. Ftalosiyanin varlığında, C_6H_5-CHO hava ile oksitlenerek C_6H_5COOH'e dönüşebilir. Kobalt ftalosiyanin (CoPc), sülfit artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanılır. Ftalosiyaninler kolayca sülfolanabilir, ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar [19-21]. Ancak nitro grupları fatlosiyaninin başlangıç maddesi olan ftalonitril veya ftalimid'e substitüsyonları ile, indirek olarak ftalosiyaninlere bağlanabilirler [24]. Nitro grupları $SnCl_2$/HCl muamelesi ile amino ftalosiyanine indirgenebilirler [25].

Ftalosiyaninlerin önemli özelliklerinden biri yapısındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik substitüsyon reaksiyonları oluşturabilmeleridir. Molekül etrafındaki 16 pozisyonun hepsi aynı derecede substitüsyona müsaittir. π-elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans halleri röntgen yapı analizleri ile tespit edilmiştir. Ftalosiyanin makrosiklik halkası 16 atomu ve 18 π-elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatiktir. Makrosiklik halkaya iki proton veya bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanır (Şekil I.4).

Ftalosiyaninler, bağlı olan substitüsyon gruplarının elektron çekici veya elektron verici özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler [26].



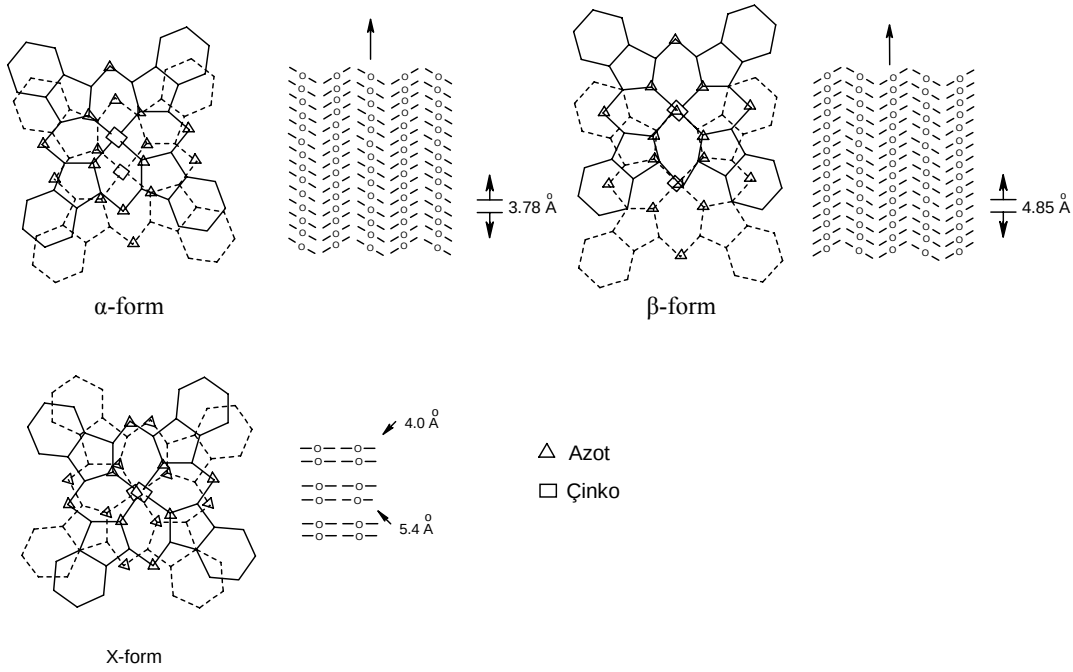
Şekil I.4 Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı

I.1.5 Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri:

Ftalosiyaninler genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Substitüe olmamış ftalosiyaninlerin α-yapısı ve β-yapısı olmak üzere 2 tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β-formu, α-formuna göre daha kararlıdır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. β-formu yanında üçüncü bir yapı olarak da X-formu vardır [27].

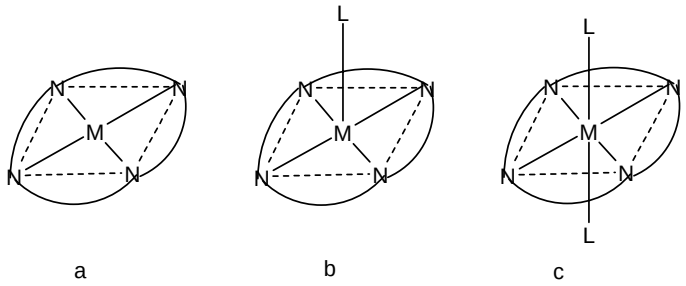
α –Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözünmüş ftalosiyaninin hızla seyreltilmesi ile α-formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha kararlı olan β-formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α –Formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β-formu elde edilir (Şekil II.5) [16]. X-kristal yapısı ise α-formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunda makroksiklik halka 0.3 Å sapma ile düzlemseldir. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å'dır ve molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [28,29].

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakum ve 500 ^{o}C'nin üzerinde süblimleşir. Ftalosiyaninler yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler. İletkenlikleri 10^{-15} ile 10^{-4} Scm^{-1} arasında değişmektedir [24].



Şekil I.5 Metallo ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi

Ftalosiyaninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın iki hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu, Zn vb. metallerle doldurulur. Çeşitli moleküllerin eksensel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu piramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil I.6) [26].



Şekil I.6 Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi

a) Kare düzlemsel,dört koordinasyonlu,

b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu,

c) Tetragonal, altı koordinasyonlu.

I.2 FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ

I.2.1 Substitüe Olmamış Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi

Çok sayıda orto-disübstitüe benzen türevleri Pc başlangıç maddesi olarak tercih edilebilirler. Fakat çok sayıda laboratuar sentez çalışmasında, ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılmaktadır. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile H_2Pc hazırlanmasıyla ilgili birçok metod vardır. Metalsiz ftalosiyanin yöntemleri şöyle sıralanabilir:

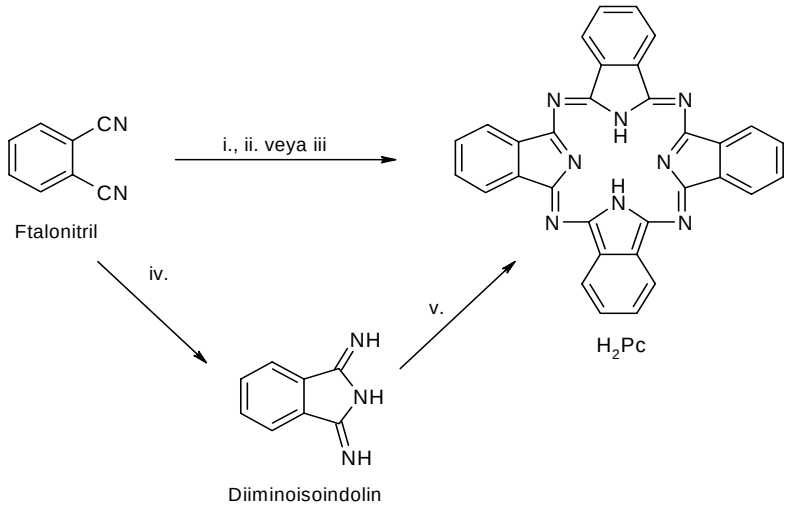
- Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu ve diiminoisoindolinin H_2Pc'yi oluşturması (Şekil I.7).
- Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile H_2Pc eldesi [5].
- Ftalonitrilin pentanol içerisinde çözünmüş lityum metali çözeltisi ile geri akış altında oluşan elektrovalent metaloftalosiyaninlerin komplekslerinin reaksiyon karışımına proton verici hidroklorik asit, su veya metanol gibi maddeler ilave edilerek metal çıkarılması ile H_2Pc eldesi.
- Ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya ftalonitrilin erime noktasında veya pentanol çözeltisinde siklotetramerizasyon için etkili maddeler olan DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene), DBN (1,8-dizazbisiklo[4.3.0]non-5-ene) gibi nükleofilik engelleyici olmayan kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyondan H_2Pc eldesi [1].

I.2.2 Substitüe Olmamış Metal İyonu İçeren Ftalosiyaninlerin Sentezi (MPc)

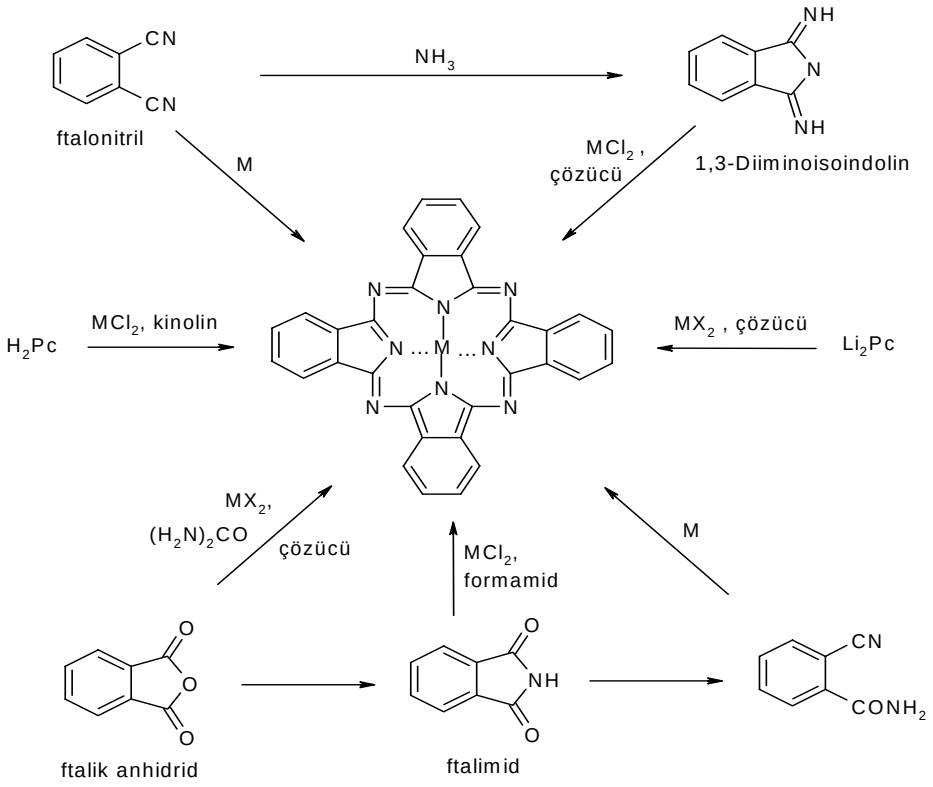
Metalli ftalosiyanin,

- Ftalonitril ya da diiminoisoindolin ile metal yönlendirme etkisi(template etki) gösteren metal iyonunun siklotetramerizasyon reaksiyonundan,
- H_2Pc ya da LiPc ve metal tuzu(örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) arasındaki reaksiyonla metal ilavesi veya uygun şartlarda metalin başka bir metalle yer değiştirilmesiyle,
- o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonlarından,

- Metal tuzu ve bir azot kaynağı (üre) varlığında inert çözücü içinde ftalik-anhidrit, ftalimid veya bunların substitüsyon ürünlerinin reaksiyonundan, sentezlenebilir [30-31].



Şekil I.7 Substitüe olmamış H_2Pc'nin sentez şeması ; i.) Lityum, pentanol ve hidroliz, ii.) Hidrokinon ile eritme, iii.) DBU ile pentanol'de kaynatma, iv.) NH_3, $NaOCH_3$, metanol, v.) Yüksek kaynamalı alkolde geri akış.



Şekil I.8 Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri

Bu sentez yöntemlerinin hepsinde, reaksiyon birden fazla basamakta yürümekte ve metalsiz ftalosiyaninlerin çoğunun organik çözücülerde çözünmemesi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirmektedir.

Li_2Pc kompleksinin aseton ve etanolde çözünmesinden dolayı metalli ftalosiyanin sentezi için kullanılması daha yararlıdır (Şekil I.8) [5].

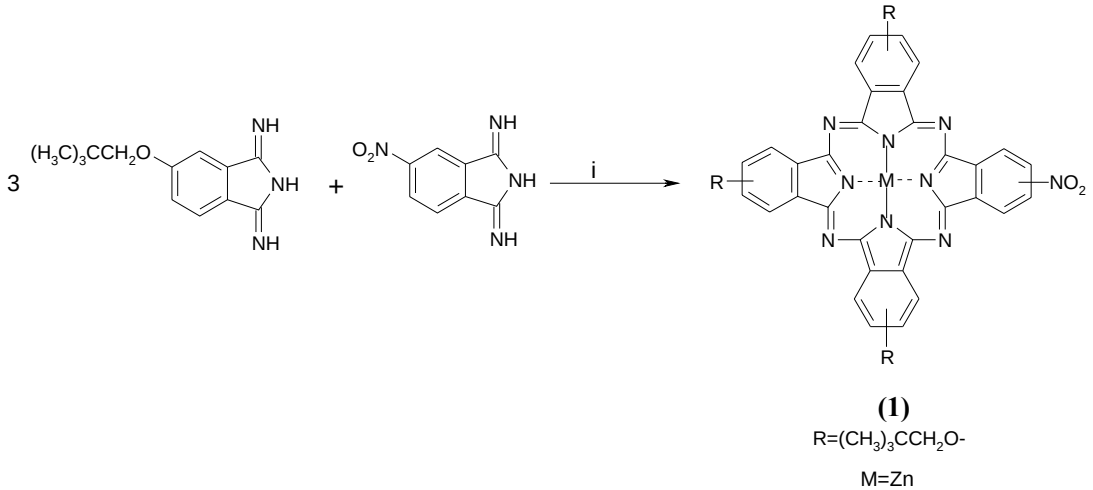
I.2.3 Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi:

Asimetrik veya düşük simetrili ftalosiyaninler, periferal pozisyonlardaki substitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar [1]. Asimetrik ftalosiyaninler non-lineer optik özellikleri ve Langmuir-Blodgett filmleri için önemli olmalarından dolayı ilgi görmektedirler. Bununla beraber bunların çinko ve alüminyum türevleri kansere fotodinamik terapi uygulamaları açısından önemlidir [32].

Asimetrik ftalosiyanin ve porfirazinler kendi kendine düzenlenme özelliklerinden dolayı son derece ilgi çekmektedirler. Asimetrik ftalosiyaninler iki veya daha fazla farklılı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinde elde edilirler, fakat bu izomerlerin ayrılması güçtür. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde ortamda farklı ftalosiyanin karışımlarının oluşması istenen ürünün izolasyonunu ve dolayısıyla saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde başlıca 3 yöntem kullanılmaktadır:

1. İstatiksel Karışım Yöntemi
2. Leznoff ve grubu tarafından geliştirilen Polimer Destekli Sentez Yöntemi
3. Kobayashi tarafından gerçekleştirilen Subftalosiyanin Yöntemi [33,34]

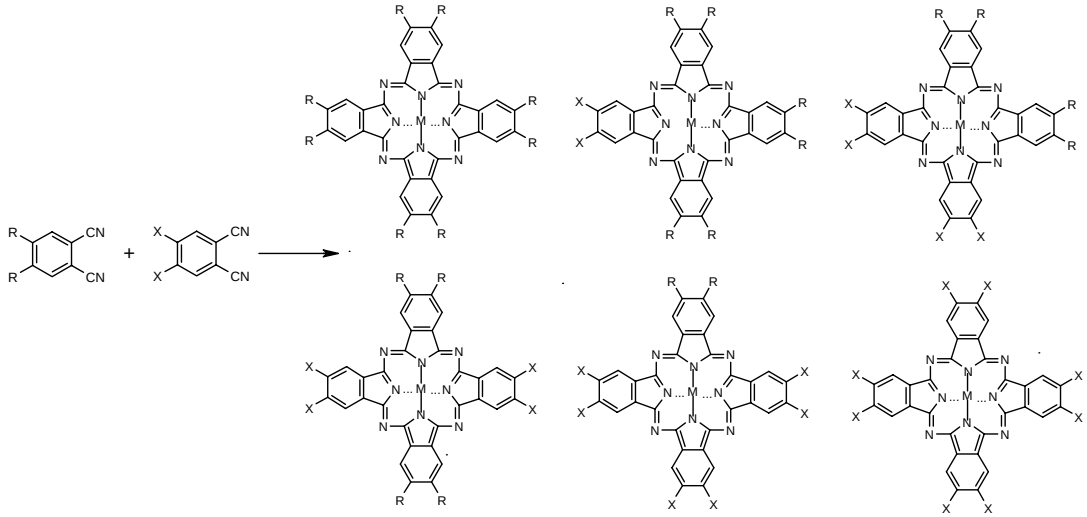
En çok kullanılan yöntem İstatiksel Karışım Yöntemidir. İki farklı Substitüe ftalonitril veya diiminoisoindolin karışımı siklotetramerizasyon sonucu asimetrik ftalosiyaninleri oluştururlar. Bu yöntemde stokiyometri önemlidir. Genellikle 3:1 molar oranlarda bir reaktantın aşırısı kullanılarak yani başlangıç maddelerinin birbirlerine oranları kontrol edilerek istenilen A_3B formulasyonundaki asimetrik ftalosiyanin iyi verimle elde edilebilir [34].



Şekil I.9 Asimetrik ftalosiyanin sentezi, (i) $Zn(CH_3COO)_2$. $2H_2O$, 2-(N,N-dimetilamino)etanol, geri soğutucu altında kaynatma.

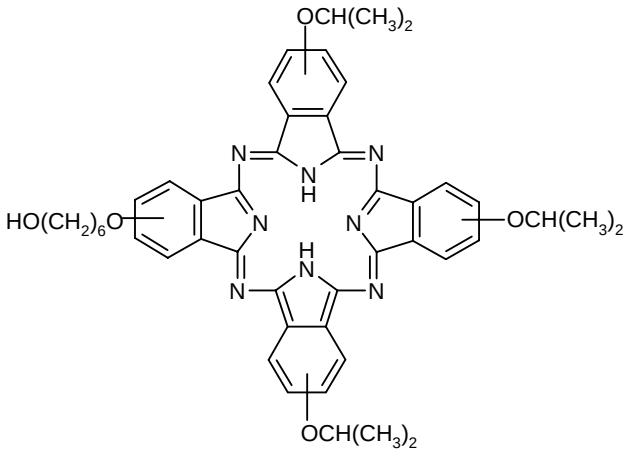
Örneğin 5-neopentoksi-1,3-diiminoisoindolin ile 5-nitro-1,3-diiminoisoindolin'nin $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ varlığında kuru 2-(N,N-dimetilamino)etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması ile 16 saat reaksiyonu sonucunda istatiksel kondenzasyon ile %27.4 verimle asimetrik substitüe metalloftalosiyanin; 2-nitro-9,16,23-tri(neopentoksi)çinko(II) ftalosiyanin **(1)** elde edilmiştir (Şekil I.9). Özellikle sülfo, karboksil, amino veya hidroksil grupları gibi sadece bir reaktif fonksiyonel grubu olan monofonksiyonel ftalosiyaninler bir çok yeni mononükleer, binükleer ve polinükleer ftalosiyaninlerin sentezi için önemli ara ürünlerdir [4].

Bu yöntemde iki farklı ftalonitril kullanıldığından teorik olarak 6 farklı ürün oluşması mümkündür (Şekil I.10). Elektronik karakter veya substituentlerin pozisyonu istenilen ürünün oranını belirler.



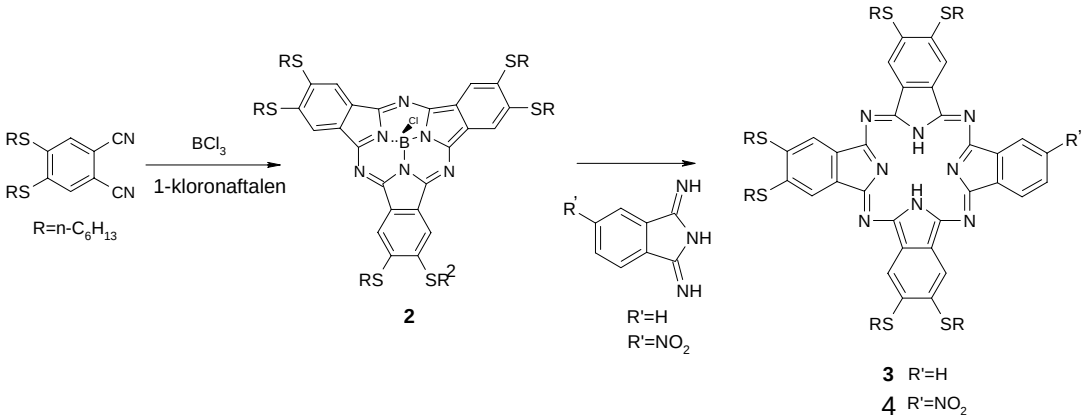
Şekil I.10 Asimetrik ftalosiyanin sentezinin genel şeması

İkinci yöntem olan polimer destekli sentez 1,3-diiminoisoindolin veya ftalonitrilin, çözünmeyen bir polimere bağlanmasını ve ardından başka bir çözünür diiminoisoindolinin aşırısı ile reaksiyona girmesini içerir. Simetrik ftalosiyaninin kopması ile istenilen A_3B formulasyonundaki asimetrik ftalosiyanin polimerden sentezlenmiş olur (Şekil I.11) [35,36].



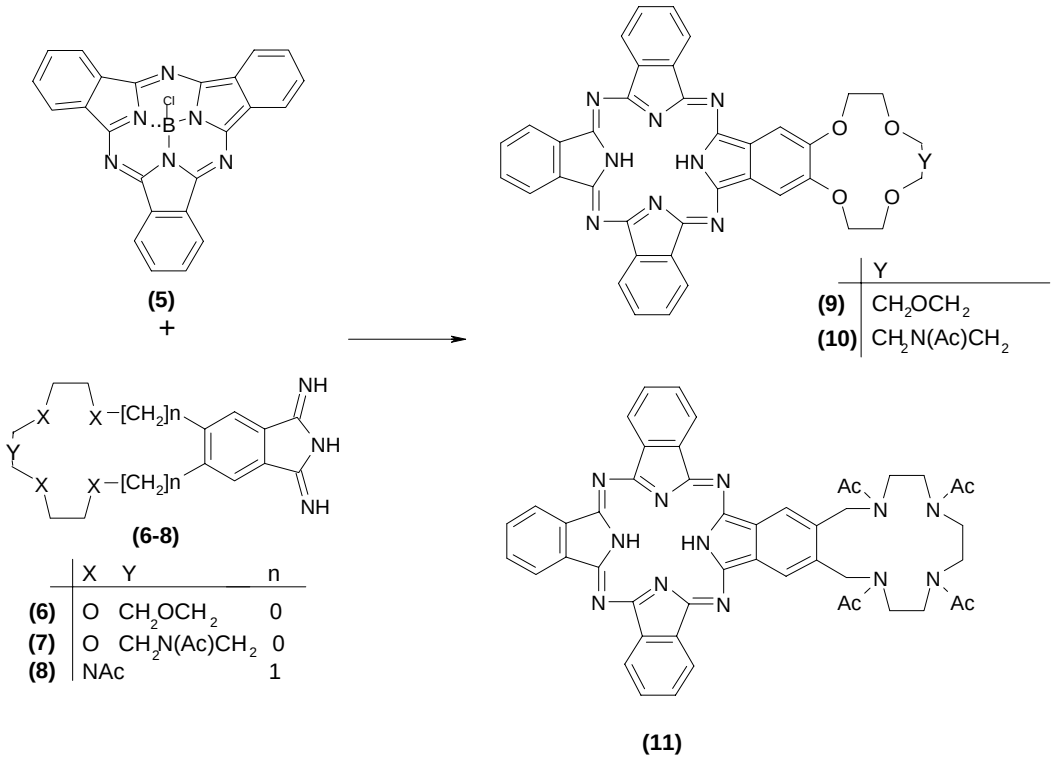
Şekil I.11 Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyanin

Üçüncü yöntem olan subftalosiyanin yöntemi; üç birimli bir makrohalkanın [37] (SubPc) **(2)** substitüentli bir diiminoisoindolin ile halka genişlemesi yoluyla asimetrik ftalosiyanin **(3,4)** oluşturmasına dayanmaktadır. Ftalosiyaninlerin bilinen en düşük homoloğu olan subftalosiyaninler, iki boyutlu 14 π-elektronlu sistemlerdir. Farklı elektriksel ve optik özelliklere sahiptirler. Subftalosiyaninler, N-atomlarının bor çekirdeğinin etrafında yer aldığı üç diiminoisoindolin halkasından meydana gelmiştir. Bu tür bileşikler bor türevleri olarak bilinirler (Şekil I.12) [38,39].



Şekil I.12 Substitüe subftalosiyanin sentezi

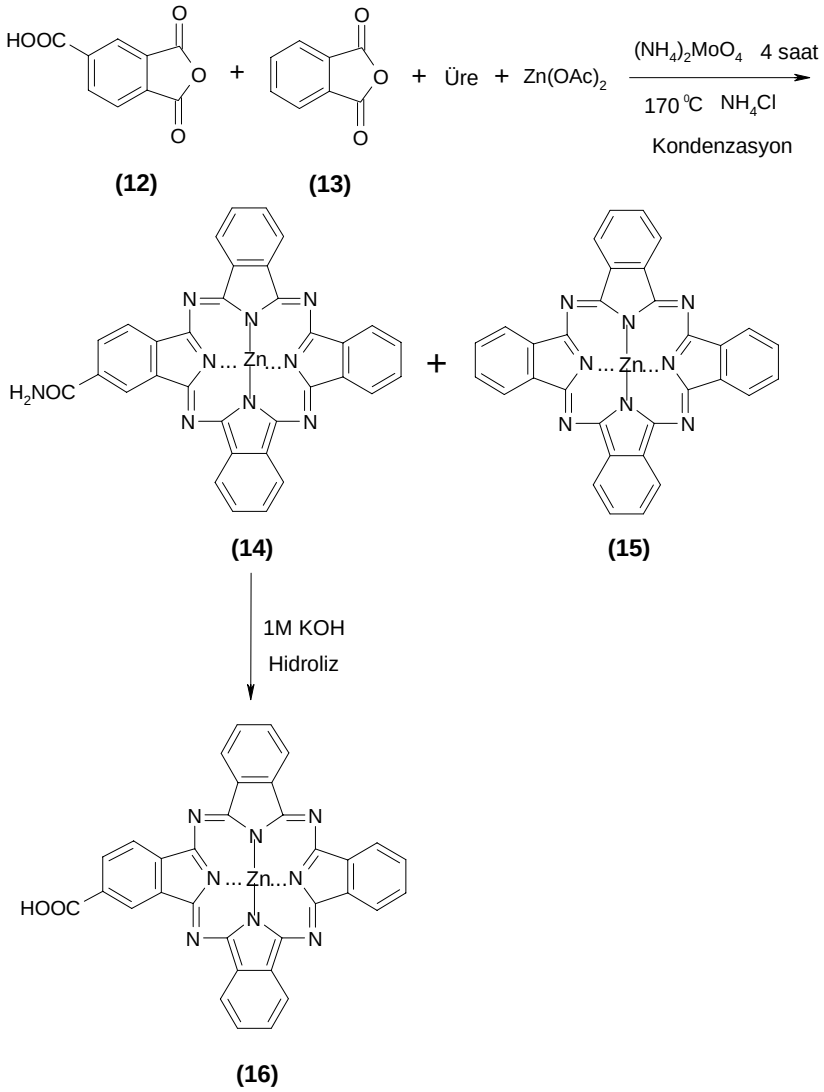
Subftalosiyaninler, ftalonitrilin bor türevlerinin (bor halojenürler BX_3) varlığında siklotetramerizasyonu ile sentezlenirler (Şekil I.13) [40]. Sıvı kristal özellik gösterirler ve mor renklerinden dolayı boya olarakta da ilgi çekmektedirler. Elektrografi baskı ve fotodinamik terapide de kullanılmaktadırlar [38,41].



Şekil I.13 Subftalosiyaninden asimetrik ftalosiyanin sentezi

Subftalosiyanin yapısı, uygun diiminoisoindolin ile reaksiyona girdiği zaman, onları asimetrik ftalosiyanin sentezinde iyi bir sentetik belirleyici yapar. Ayrıca bu yöntemde verim yüksektir, saflaştırma daha kolaydır [35,38].

Ftalikanhidritden asimetrik ftalosiyanin sentezlenebilir. Trimellitic anhidrit veya ftalik anhidrit'in üre ve katalizör varlığında kondenzasyonu sırasıyla tetra-formamidoftalosiyanin veya ftalosiyanin oluşumuna sebep olur. Trimellitik anhidrit **(12)** ve ftalikanhidrit'in **(13)** (1:7) oranında karışımı kullanılarak 170 ^{o}C'de üre, çinko asetat ve amonyum molybdate varlığında kondenzasyonu ile 2-formamidoftalosiyanin çinko(II) **(14)** ve ftalosiyanin çinko(II) **(15)** elde edilmiştir. Bu karışımın bazik ortamda hidrolizi ile 2-karboksilftalosiyanin çinko(II) **(16)** elde edilmiştir (Şekil I.14) [32].



Şekil I.14 Ftalikanhidritden asimetrik ftalosiyanin sentezi

I.2.7 Sandwiç Tipi Ftalosiyanin Bileşikleri (MPc_2)

Sandwiç tipi ftalosiyaninler, materyal bilimi ve moleküler elektonik ve manyetizmadaki potansiyel uygulamaları sebebiyle büyük ilgi çekmişlerdir. Büyük metal iyonları ftalosiyaninler ile sandwiç tipi kompleksleri oluştururlar [42].

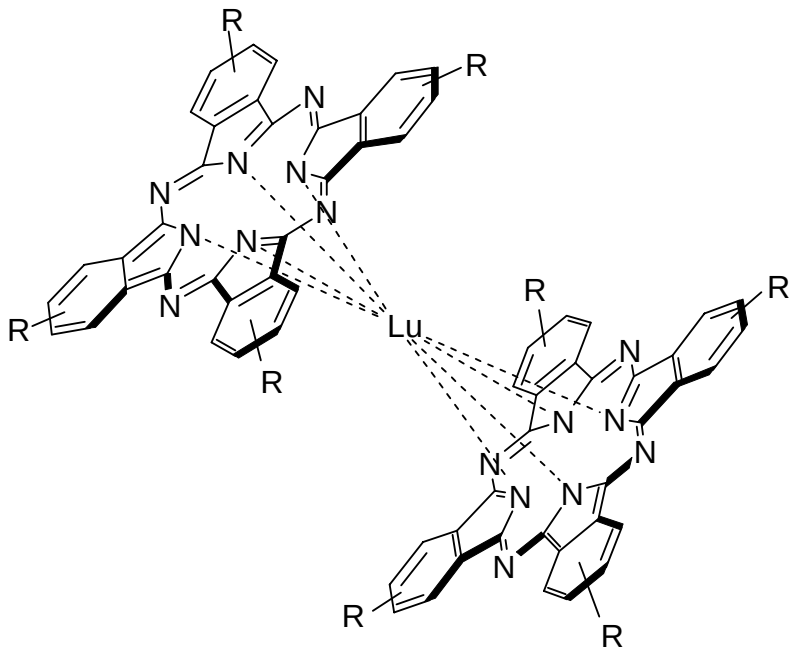
Bazı ftalosiyaninler elektrokromik özellik gösterirler. En iyi bilinen elektrokromik Pc'ler nadir toprak metallerinin (lantanitler) (RE) bisftalosiyaninleridir. Çift katlı (sandwiç türü=bisPc) ftalosiyanin bileşiklerinin kolaylıkla yükseltgenip, indirgenebilmeleri ile elektrokromik ftalosiyaninlerin oluşumu yakından ilişkilidir [43,44].

Bis(ftalosiyanin) lantanit (III) komplekslerinin ($LuPc_2$) iki ftalosiyanin halkası üstündeki π orbital delokalizasyonunda bir eşleşmemiş elektrona sahip kararlı

radikaller olarak bulundukları bilinmektedir. Katı halde bu kompleksler eşlenmemiş elektron sebebiyle eşsiz bir içsel özgül (spesifik) iletkenlik (kondüktivite) gösterirler. $M(Pc)_2$'nin tek kristalinde π boşluğunun manyetik spin gibi statik davranışı, kristal morfolojisine bağlı olarak gözlemlenen ferromanyetik ya da antiferromanyetik etkileşimleri açıklamaktadır. Böylece bis(ftalosiyanin)lantanit komplekslerinin bu ilginç özellikleri, iletken teller veya molekül-temelli mıknatıslar gibi olan supramoleküler yapılarının fonksiyonelliği için fonksiyonel yapı blokları olarak düşünülmektedir [45].

Sandwiç kompleksler olarak adlandırılan bu bileşikler kararlı nötral radikal durumları ve iki ftalosiyanin halkası arasındaki elektronik etkileşim nedeniyle ilginç elektronik özellikler gösterirler [5]. Bu kompleksler de makrohalkalar metal iyonları tarafından birbirlerine bağlandıklarından π sistemler birbirlerini kuvvetlice etkiler (Şekil I.15) [46].

Bisftalosiyanin komplekslerinin genel formülü $LnPc_2$ ' dir (Ln=lantanit grubu trivalent metal atomu, Ln^{+3}). Reaksiyon sonucunda ($Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{2-}$) indirgeme ürünü anyonda oluşabilir. (Pc^{2-}) anyonundan dolayı spektral özellikleri monoftalosiyanin-lere benzemektedir [44,47].



R=PrO veya Bu^t

Şekil I.15 Lutesyum(III) bis(ftalosiyanin)'in moleküler yapısı

Lantanit bisftalosiyaninlerin hazırlanış metodlarına bağlı olarak α, β, γ, $LnPc_2$ gibi kristal yapıları mevcuttur. Bu kristal yapılar arasında oldukça küçük farklılıklar vardır. α-Formda paralel iki ftalosiyanin halkası birbirlerine göre 45° 'lik açı yapmaktadır. α-Kristal formu için bu açı 41°'dir. Molekülün sandwiç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasındaki π-elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelen spektral, elektrokromik, magnetik ve yapısal özelliklere sahiptirler [48,49].

Lantanit bisftalosiyaninlerin ($LnPc_2$) birkaç redoks halinin olduğu bulunmuştur. $LnPc_2$ molekülünün elektrokromik dönüşümleri:

$$LnPc_2^- \rightleftharpoons LnPc_2 \rightleftharpoons LnPc_2^+$$

$$(Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{2-}) \rightleftharpoons (Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{-}) \rightleftharpoons (Pc^{2-}Ln^{3+}Pc^{-})$$

Mavi Yesil Portakal-kirmizi

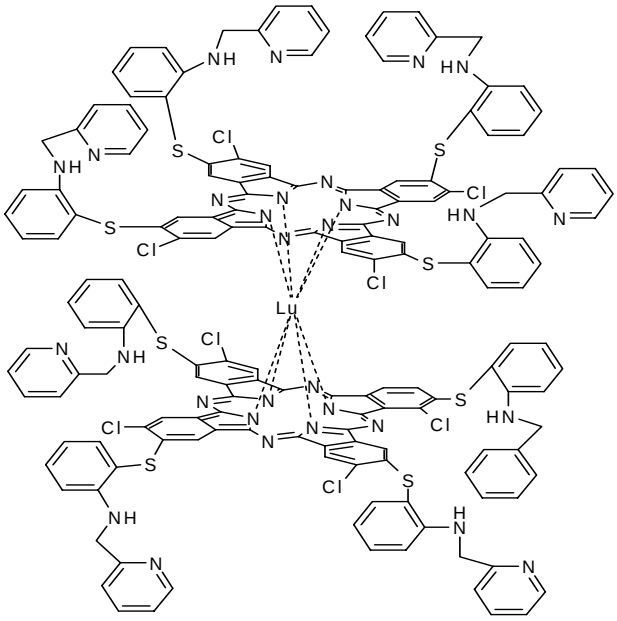
şeklindedir [50]. $LnPc_2$'ler bozunmaksızın sublime olabildiklerinden ince filmler halinde elektrot yüzeylerine kaplanabilmekte ve elektrokromik displaylerde kullanılabilmektedirler [51].

Örneğin; bisftalosiyanin lutesyum(III) ince filmlerde $5/10^{-5}\,\Omega^{-1}$ cm iletkenlik ile moleküler yarı iletkendir. Böyle delokalize olan sistemlerde gösterim $Pc^{1.5-}$ ve $Pc^{1.5-}$ şeklindedir [49]. Elektrolite uygulanan ± 1.5 V voltaja göre filmleri menekşe, mavi, yeşil, turuncu, kırmızı olmak üzere 5 ayrı renk göstermektedirler [43].

Kırmızı	← yeşil	→ mavi	→ eflatun	
+1.0 V	0.0 V	-0.8 V	-1.20 V	

Sandwiç kompleksler ftalonitril ile uygun lantanit asetat tuzunun erime reaksiyonuyla hazırlanabilirler [5]. Ayrıca dilityum ftalosiyanin ve metalsiz ftalosiyaninlerin lantanid(III) asetat ile uygun organik çözücüde reaksiyonundan da $LnPc_2$ sentezlenebilir [52]. Ham ürün. MPc_2, H_2Pc ve bir miktar üç katlı ftalosiyanin kompleksi (M_2Pc_3) içerir.

Lantanit grubuna ait en iyi örnek lutesyum'dur. Merkezdeki trivalent lutesyum metal iyonu iki ftalosiyanin halkasındaki 8 isoindol grubu atomlarıyla 8'li koordinasyon yaparak çift katlı $LuPc_2$ kompleksini verir [53].



Şekil I.16 Lutesyum (III) bis(ftalosiyanin) kompleksi

Örneğin; 1-kloro-3,4-disiyano-6-[2-(2-pyridylmetilamino)fenil-sulfanil]benzen susuz lutesyum asetat ve 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) ile 1-hekzanol içindeki reaksiyonu lutesyum (III) bis(ftalosiyanin) kompleksi %40 verimle elde edilir (Şekil I.16). Bu ftalosiyanin UV spektrumunda 698 nm'de Q bandı, 329 nm'de Soret bandı ve 400-500 nm aralığında tipik radikal ftalosiyanin anyon bandı görülmektedir. Elektron çekici substitüentler örneğin klor ve brom grupları halkanın redoks potansiyellerini önemli ölçüde değiştirmektedir [54].

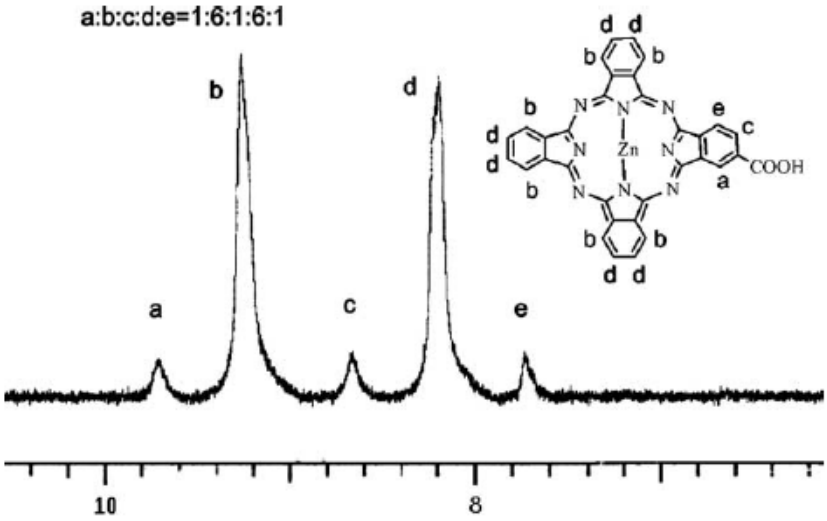
I.3 FTALOSİYANİNLERİN SPEKTRAL ÖZELLİKLERİ:

I.3.1 NMR Spektroskopisi:

Ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR spektrumunda, makrosiklik π sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyel bağlı ligandların

protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma uzaklığa ve makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır [55].

Metalsiz ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR spektrumda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18 π elektron sistemlerinin (4n+2 elektron) etkisiyle, ftalosiyanin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha yüksek alana kaymasıdır [17]. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyaninlerin ^{1}H-NMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır [55]. Şekil II.17'de 2-karboksilftalosiyaninçinko(II)'nin **(16)** DMSO'daki proton NMR'ı gösterilmektedir (9.710 ppm [a], 9.264ppm [b],8.656 ppm [c], 8.204 ppm [d], 7.728 ppm [e]) [32].



Şekil I.17 2-karboksilftalosiyaninçinko (II)' nin proton NMR spektrumu

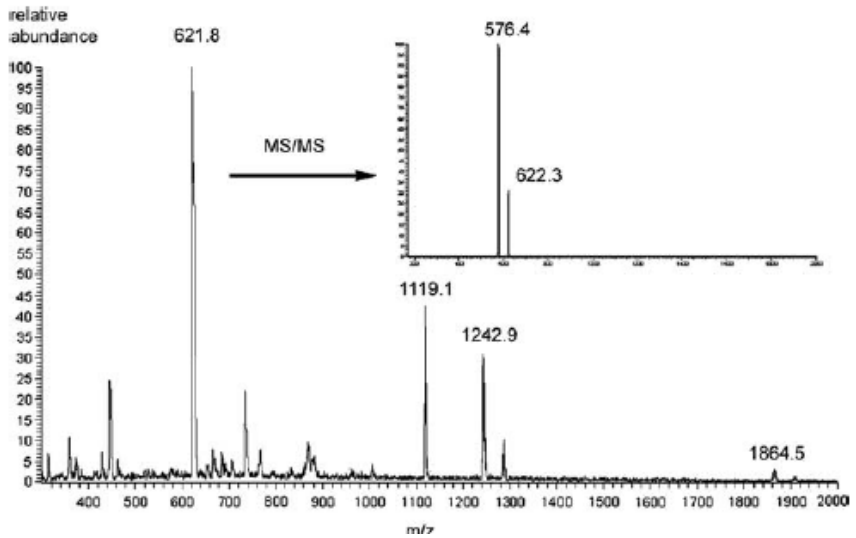
Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyaninlere spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır [1]. Lutesyum ftalosiyanin türevlerinin bütün nötral yeşil formları radikalik yapılarından dolayı paramagnetiktir ve ^{1}H-NMR spektrumlarında aromatik çekirdek üzerindeki protonlar gözlenemez. Ayrıca aromatik çekirdek merkezine yakın yan zincirlerdeki protonlar da, paramagnetik merkezden etkilendiği için görülmemektedir. Nötral mavi bisftalosiyanin ve monoftalosiyanin türevleri diamagnetik özelliğe sahip olduklarından aromatik çekirdek üzerindeki protonlar görülebilmektedir [56].

I.3.2 IR Spektroskopisi:

Ftalosiyaninlerin IR ve Far-IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyaninin iç kısmındaki 3280 cm^{-1}'de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır. Farklı metallo ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metallo ftalosiyaninlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır [17]. Ftalosiyaninler sülfonil substitüentlerinin yönelmesiyle, substitüe olmayan ve o-substitüe olanlara göre yakın-IR'de absorbsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı görülmektedir [54].

I.3.3 Kütle Spektroskopisi:

Ftalosiyaninlerin kütle spektrumlarından, molekül iyonlarının stabilitesi ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metallo ftalosiyaninlerin spektrumları başlıca $[M(Pc)]^{+}$ ve $[M(Pc)]^{2+}$ molekül iyonlarını gösterirler. Metal; Pt(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), La(II), Cu(II) ve Ni(II) olduğunda metallin ayrılması ve Pc molekülünün parçalanması esas işlem değildir. Ancak M= Mn(II) olduğunda parçalanma söz konusudur ve $[Mn(Pc)]^{+}$ ve $[Mn(Pc)]^{2+}$ iyonlarının stabil olmadığı da görülmektedir. Ayrıca bazı trivalent metal [M=Al(III), Mn(III)] komplekslerinin kütle spektrumunda stabil moleküler iyonlar görülmektedir. Bunlar çeşitli değerlerdeki komplekslerin stabilitelerinin metale göre değiştiğini göstermektedir [17]. Şekil I.18'de 2-karboksilftalosiyaninçinko(II)'nin **(16)** kütle spektrumu gösterilmiştir.



Şekil I.18 2-Karboksilftalosiyanin çinko (II)' nin kütle spektrumu

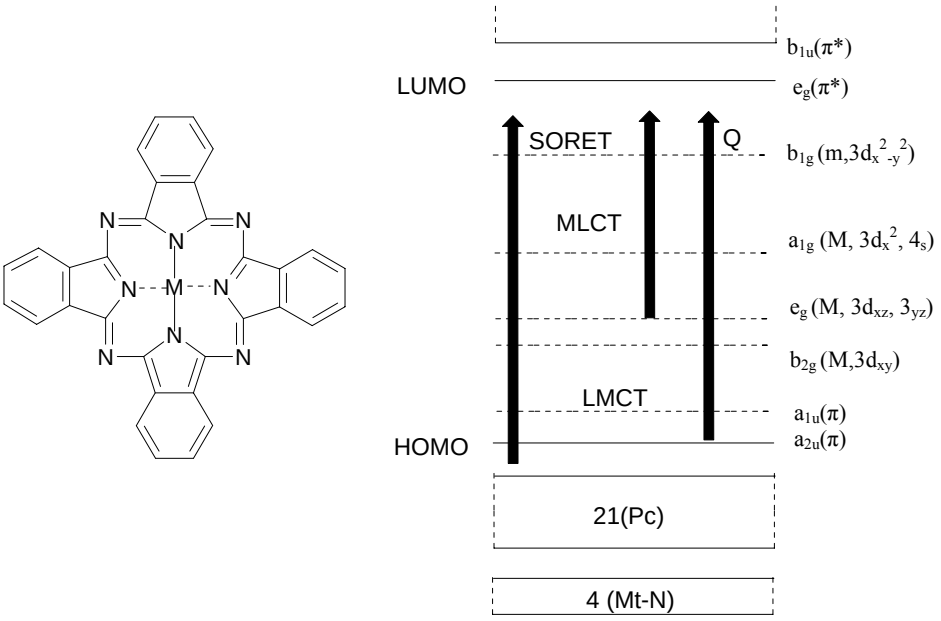
Kütle spektrumunda moleküler iyon piki 621,8 olarak gözlenmiştir (beklenen=621,92). İkinci iyonizasyonda COOH kaybı nedeniyle 576,4 de pik gözlenmiştir (beklenen=576,9) [32].

I.3.4 UV Spektroskopisi:

Doğada bulunan porfirin halka yapısının analoğu olan ftalosiyaninler, sentetik makrosiklik organik moleküllerdir [11]. π-Elektronlarınca zengin ve çok keskin renkli olan ftalosiyaninler görünür ve ultraviole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler [1].

Metallo ftalosiyaninlerin basitleştirilmiş enerji diagramı Şekil I.19'de gösterilmektedir. Şekilde metal iyonunun 1s, üç adet p ve beş adet d (toplam 9 adet) orbitalleri, merkezdeki azot atomlarının 4σ-hibrit orbitali ve makrohalkanın 40 π-orbitali kullanılarak basit bir LCAO-MO modeli oluşturmak suretiyle enerji şeması hakkında şunlar söylenebilir. Metal atomu ile azot atomları arasında 4 kuvvetli bağ yapan σ- orbitali ve 21 adet bağ yapan ve bağ yapmayan π-orbitali mevcuttur. HOMO-LUMO orbitalleri arasında 1,6 eV'luk bir enerji farkı vardır. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-, 4s- kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital daha mevcuttur. Ftalosiyaninlerin Q ve soret bandlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon v.s), substitüsyonlara, metal iyonlarının büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır [57].

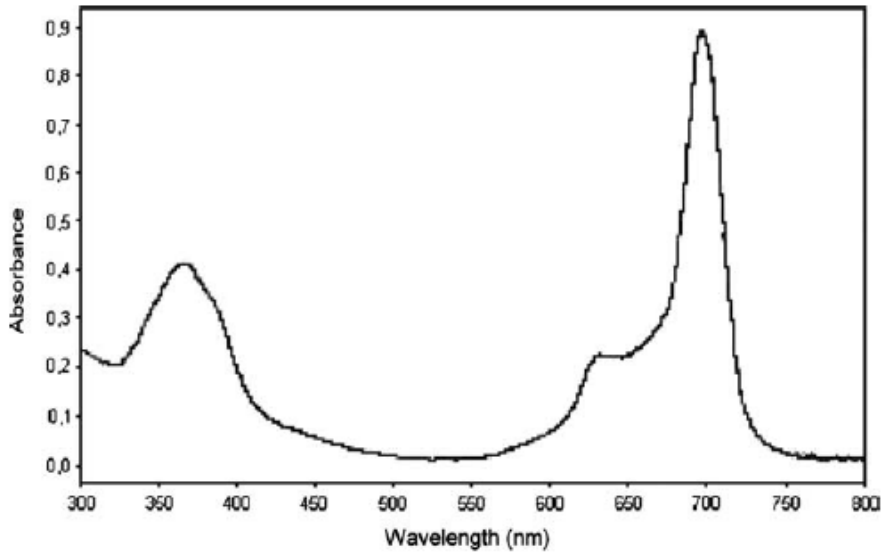
Ftalosiyaninlerin UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sebep olduğu Q bandları bulunmaktadır [71]. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metallo ftalosiyaninleri ayırt etmek için karakteristik bölgedir. Metalsiz ftalosiyaninler 650-720 nm aralığında çözücü konsantrasyonuna ve polariteya bağlı olarak değişebilen eşit iki band vermektedirler. Metallo ftalosiyaninler ise şiddetli tek bir band verirler [1].



Şekil I.19 Metalloftalosiyaninlerin basitleştirilmiş enerji diagramı

Ftalosiyaninlerin UV/vis spektrumlarında 300 nm civarında görülen π→π* geçişlerine karşı gelen ikinci band ise karakteristik Soret bandları (B bandı) denilen bir absorpsiyon bandı olup, Q bandından daha az keskindir [58]. Şekil II.20'de $[(H_{13}C_6S)_6$ $ZnPc]_4N_2$ multinükleer metaloftalosiyanin UV/vis spektrumu gösterilmiştir. Tetranükleer çinko ftalosiyaninin Q-bandı 697 nm'de B bandı da 367 nm'de görülmektedir [59].

Metallo ftalosiyaninlerin spektrumdaki şiddetli Q bandı, A_{1g} (a^2_{1u}) temel hal ile E_u ($a^1_{1u}e^1_g$) simetrisindeki ilk uyarılmış singlet (tek) hal arasındaki π→π* geçişinin çifte dejenerasyonundan doğmaktadır [58]. Yani en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) π→π* geçişiyle Q bandı absorpsiyonu oluşur. İkinci π→π* geçişini gösteren B bandının oluşumuna a_{2u} yahut b_{2u} orbitali ile eg (LUMO) orbitali arasındaki geçiş sebep olmaktadır [58].



Şekil I.20 Tetranükleer metallo ftalosiyaninin UV/vis spektrumu

Metalsiz ftalosiyanin durumunda tüm haller indirgenmiş D_{2h} molekül simetrisinden dolayı eş enerjili değildir. Bu yüzden Q bandı iki banda yarılır. Spektrumdaki belirli moleküllerde ortaya çıkan ek bandlar, metalden liganda veya liganddan metale yük transferinden ortaya çıkmaktadır [60].

Metallo ftalosiyaninlerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri; çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarakta değişmektedir. Genelde metallo ftalosiyaninlerin $CHCl_3$ içinde alınan UV/vis spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir band, 640 nm'de bir omuz, 610 nm'de ise zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyaninden kaynaklanır. Metanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının azaldığı 630 nm'de yeni band oluştuğu görülür. Bu bize agregat oluşumunu gösterir [1].

Birçok substitüsyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Ancak substitüentlerin benzen halkalarıyla π-yörünge sisteminin uzamasına neden olmaları etkileyebilir. Naftalosiyaninlerin (NPc) Q-bandları 90 nm, antrosiyaninkiler ise 170 nm kadar kırmızıya kaydırır. Periferal olmayan substitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bandlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur. Buna karşılık birçok periferal substitüsyon Q bandının pozisyonu üzerinde çok az etkiye sahiptir [54].

Tüm lutesyum komplekslerinin elektronik spektrumu, tipik Q ve Soret bandları gösterirken, $LuPc_2$ bu bandlara ilaveten 450-470 nm civarında ilave bir band (serbest

radikal bandı) ile karakterize edilir [61]. Lutesyum monoftalosiyaninler (LuPcX, X=anyon) 450 nm civarında serbest radikal bandı göstermemektedirler [62].

I.4 FTALOSİYANİNLERİN SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun çözünürlüğünün az olması kristallendirme ve kromotografik yöntemlerin kullanılmasına engeller. Ftalosiyanin bileşiklerinde klasik saflaştırma yöntemlerinin kullanılabilirliği ise ftalosiyanin bileşiğinin kuvvetli asitlere ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılığına bağlıdır.

Substitüe ftalosiyaninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

a. Derişik H_2SO_4'de çözdükten ve süzdükten sonra, soğuk suda veya buzda yeniden çöktürme,

b. Amino substitüe ftalosiyaninleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme,

c. Alimüna üzerinden kolon kromotografisi ve çözücünün uçurulması veya yeniden kristallendirme,

d. Normal, flaş ya da vakum metodlarını kullanarak silikagel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uçurulması ya da yeniden kristallendirme,

e. Jel geçirgen kromatografisi (GPC),

f. Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyaninleri elde etmek üzere çözünmeyen substitüe ftalosiyaninleri uygun çözücülerde yıkama,

g. Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen substitüe ftalosiyaninlerin çeşitli çözücülerle ekstraksiyonu ve çözücünün uçurulması ya da ekstrakte edilmiş subtitüe ftalosiyaninin yeniden kristallendirilmesi,

h. Süblimasyon yöntemleri,

i. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromotografisi (HPLC) [1].

I.5 FTALOSİYANİNLERİN KULLANIM ALANLARI:

- **Tekstil ve İlgili Uygulamalar:** Bakır ftalosiyaninler önemli boya ve pigmentler olarak bilinirler. Yazıcı mürekkebi olarak, kağıt için direkt boya ve pamuk için reaktif boya olarak, tekstilde mürekkep püskürtmeli baskılarda kullanılırlar [95]. Mükemmel mavi-yeşil boyar maddeler olan ftalosiyaninler tekstil dışında plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılırlar .
- **Nonlineer Optik Cihazlar:** Ftalosiyaninler yüksek oranda konjuge makrohalkaların içindeki iki boyutlu delokalize π elektronlarından kaynaklanan yüksek nonlinearite gösterirler. Nonlineer optiklerin gelişimi elektronik bilgisayarların teorik limitlerinin aşılmasına olanak sağlamıştır [63].
- **Sıvı kristal:** Sıvı kristal ftalosiyaninlere olan ilginin nedeni, bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarıdır [17].
- **Moleküler Yarı İletken:** Moleküler yarı iletkenler, elektronik aletlerin imalatında gittikçe önem kazanmaktadır.
- **Elektrofotografi***:* Elektrofotografi, ışığı ve elektriği bir kopya üretmek için kullanan önemli bir teknolojidir. Ftalosiyaninler, hem fotokondaktörde kopya oluşum prosesi, hemde substrat görünen kopya üretiminde görev yapan oldukça önemli kimyasal maddelerdir. Galyum ve alüminyum ftalosiyanin dimerleri gibi fotoiletken ftalosiyaninler bu alanda kullanılmaktadır. Ftalosiyaninlerin elektrofotografik malzemeler olarak kullanımı yarı iletken özellikleri ile ilgilidir [1].
- **Optik Veri Depolama:** Optik veri depolama, optik tekniklerde bilginin depolanması ve geri çağrılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hemde bantlarda depolanmaktadır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyaninler, Worm (birkez yazılıp çok kez okunan disk) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında ilgi çekici malzemeler olmuşlardır [64].
- **Fotodinamik Terapi:** Fototerapi, ışığa duyarlı ajanların önceden tatbik edildiği doku/tümör üzerine spesifik dalga boyundaki infread ışığın gönderilmesidir [49]. Kanser tedavisi için bir seçenek sunmaktadır. Vücuda verilen fotosensitif

maddenin bütün bedene veya belirli bölgeye yayılmasını önlemek için, izotiyosiyanat grupları içeren yeni tip fotosensitif maddeler sentezlenmiştir [65]. Ftalosiyanin bileşikleri bu uygulamalar için ümit verici malzemelerdir. Kloroamonyum ftalosiyaninin sülfonik asit türevleri ve çinko ftalosiyaninler detaylı şekilde incelenmektedirler [4,66]. Çinko ftalosiyaninler (ZnPc) ve diğer birçok metalloftalosiyaninler, ışığa duyarlı ajanlar olarak hücresel ve hayvansal düzeyde fotodinamik terapide başarıyla kullanılmaktadırlar. Çoklu ve simetrik fonksiyonel gruplara sahip ftalosiyanin halkaları kolaylıkla hazırlanabilirler. Fakat çoğunlukla hedeflenen ajanlara bağlanması açısından elverişsizdirler. Örneğin antikor'un tetrakarboksilftalosiyaninatoçinko(II) **(16)** konjugasyonu ile çözünmeyen polimer oluşur. Bu nedenle ZnPc'nin hedeflenen ajanlarla konjugasyonunda ftalosiyanin halkasında tek fonksiyonellik tercih edilir [32].

- **İnfrared Absorplayıcı:** Ftalosiyaninler renklendirici olarak birçok istenen niteliğe sahiptir. Örneğin en iyi mavi ve yeşil pigmentler bakır ftalosiyaninlerdir. Ftalosiyaninlerin infrared absorplayıcılara dönüşümü önemli bir gelişmedir ve birçok uygulama alanı vardır. Örneğin kağıt paralarda yüksek seviyede güvenlik özelliği için, bilgisayarlarda düzlem teknolojisinde yakın infrared radyasyonunu ısıya çevirmede, otomobil ve bina camlarında ısınmaya neden olan radyasyon bileşenlerinin geçmesini engellemek için güneş perdesi olarak kullanılırlar.
- **Katalizör:** Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninlerin birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizledikleri bilinmektedir. Örneğin birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Kristal demir veya kobalt ftalosiyaninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılırlar. Kobalt ftalosiyaninin karbondioksidi önce karbonmonokside sonrada karbonmonoksidi metanole elektrokimyasal indirgemesi, kalay ftalosiyanin kükürtdioksidi yükseltgemesi ve çevreye zararlı klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-*t*-SO_3H kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır [66].
- **İletkenli**

Doğru akım (DC) iletkenliği

Serbest elektron modeline göre doğru akım (dc) iletkenliği σ_{dc}, iletim elektronlarının konsantrasyonu, n Fermi yüzeyindeki bir elektron için ortalama iki çarpışma

arasındaki süre, τ_F, elektronun etkin kütlesi, m* Fermi hızı, υ_F, ve Fermi yüzeyindeki durum yoğunluğu, $g(E_F)$'ye bağlıdır. Bant modelinin gösterdiği iletkenlik ifadesi, tek elektron yaklaşımı olarak bilinen, bir elektronun periyodik potansiyelde bulunduğu ve elektron-örgü etkileşmelerinin küçük bir pertürbasyon olarak alınabileceği varsayımlardan elde edilir. Bu varsayımlar, taşıyıcı hareketliliğinin 100 $cm^2/(V.s)$'den daha büyük olduğu durumlarda geçerlidir. Ftalosyaninler gibi çoğu organik yarı iletkenlerde taşıyıcı hareketliliği çok küçüktür. Bu elektron-örgü etkileşmelerinin küçük bir pertürbasyon olarak alınamayacağı dolayısıyla bant modelinin kabullerinin geçersiz sayılması demektir. Bu durumda ektriksel iletim, hoplama veya tünelleme mekanizmalarından birisi sayesinde gerçekleşir.

Tünelleme Modeli

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

Hoplama Modeli

Bu modelde, bir elektronun yeterli enerjiyi kazanmadığı halde moleküller arasındaki potansiyel engelinin üzerinden geçebileceği kabul edilir. Bant ortasında yerelleşmiş durumlar arasında taşıyıcı hoplaması ya düşük sıcaklıklarda veya kusur durum yoğunluğunun yüksek olduğu malzemelerde yüksek sıcaklıklarda da gözlenen bir mekanizmadır. Bir elektronun bir lokalize durumundan daha yüksek enerjili bir başka lokalize duruma hoplama yoluyla geçme ihtimali, W_2 iki durum arasındaki enerji farkı olmak üzere $\exp(-W_2/kT)$ ye, r iki lokalize durum arasındaki uzaklık olmak üzere, dalga fonksiyonlarının üst üste binmesine yani $\exp(-2\alpha_L r.)$'ye ve fonon spektrumu v_{ph}'ye bağlıdır.

Alternatif akım iletkenliği

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

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

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

$$\sigma(\omega,T) = A(T)\omega^{s(T)}$$

şeklinde verilir. Burada A (T) ve s sıcaklığa bağlı parametreler ω ise açısal frekanstır. İletkenliğin bu şekildeki davranışını açıklamak için farklı modeller geliştirilmiştir. Bu modeller;

Kuvantum Mekaniksel Tünelleme (QMT)

Küçük Polaron Tünellemesi (SPT)

Büyük Polaron Tünellemesi (LPT)

dir.

- **Gaz Sensörleri**

Bir gaz sensör sistemi, konsantrasyon, pH, basınç vb kimyasal bir girişi elektriksel yada optik sinyale dönüştüren aygıtlardır. Diğer bir ifadeyle kimyasal sensörler, kimyasal bilgiyi elektronik bilgiye dönüştüren aygıtlar olarak ta tanımlanabilir. Bir kimyasal sensör sistemi temel olarak dört birimden oluşmaktadır. Bunlar;

Algılama Birimi

Transduser Birimi

Elektronik Birimi

Pattern (Örüntü) Tanıma Birimidir.

Algılama Birimi: Ortamda bulunan ve algılanmak istenen kimyasal maddeyle etkileşen ve bu etkileşim sonucunda fiziksel özelliklerinde bazı değişimler olan "algılayıcı" bir malzemeden oluşur. Bir kimyasal sensör sisteminde en önemli birim algılama birimidir. Algılayıcı malzeme ile hedef moleküller arasındaki etkileşim elektron alış-verişine dayalı, kütle değişimine dayalı, optik özelliklerinde değişim oluşturacak türden veya ısı alış-verişine dayalı bir etkileşim olabilir. İdeal bir kimyasal gaz sensöründe algılama birimi; ısıl ve kimyasal olarak kararlı olmalı, ortamdaki gaz molekülleri ile etkileşmesi seçici ve hızlı olmalı ayrıca etkileşme sonucuna fiziksel özelliklerindeki değişim kolayca ölçülebilecek büyüklükte olmalıdır.

Transduser Birimi; Bu birim algılama biriminin fiziksel özelliklerindeki değişimleri bir başka enerji türüne çevirmekle görevli olan birimdir. Kimyasal sensör tasarımında algılama biriminin fiziksel özelliklerinde oluşan değişimlere uygun nitelikte transduser seçimi önemlidir. Transduser tipinin seçiminde en belirleyici etken algılama biriminde elde edilen çıktıdır. Kimyasal sensör uygulamalarında uygun transduser tipinin seçimi en az algılama biriminin seçimi kadar önemlidir. Gaz sensörlerinde yaygın olarak kullanılan transduser tipi IDT tipi transduserdir..

Elektronik Birimi: Transduserler biriminin ürettiği sinyalin elektriksel bir sinyal olması için gerekli osilator devresi, fark devresi, yükselteç devresi, besleme devresi gibi devrelerden oluşur. Sensör sisteminin bu biriminin sağlaması gereken en önemli şart devrenin, özellikle uzun süre kullanımlarında kararlı olmasıdır.

Örüntü Tanıma Birimi: Bu birim genelde bir mikrokontrolör ünitesi ve bilgisayardan oluşur. Bu birimin amacı, algılanmak istenen gaz/gazların oluşturduğu sinyalleri seviyelerine göre yapay sinir ağları (artificial neural network), baş bileşen analizi (principal component analysis) gibi değişik örüntü tanıma teknikleriyle işleyerek hangi seviyedeki sinyalin hangi gazın neden olduğu sinyal olduğunu ayırt etmektir.

BÖLÜM II

DENEYSEL KISIM:

II.1 KULLANILAN MADDE VE MALZEMELER:

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin erime noktası tayini, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan GALLENKAMP erime noktası tayin cihazı ile tespit edilmiştir.

FT-IR spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan SHIMADZU FOURIER TRANSFORM FT-IR-8300 INFRARED SPECTROPHOTOMER cihazında kuru KBr tablet kullanılarak alınmıştır.

UV/vis spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan SHIMADZU UV-1601 UV-VİSIBLE SPECTROPHOTOMETER cihazında $CHCl_3$ kullanılarak alınmıştır.

^{1}H-NMR spektrumları; Boğaziçi Üniversitesi İleri Tetkikler Laboratuarında bulunan VARİAN MERCURY-Vx marka 400 MHz'lik NMR Spektrofotometresi'nde alınmıştır, çözücüler deneysel kısımda verilmiştir.

Kütle spektrumları; Voyager-DE^{TM} PRO MALDI-TOF kütle spektrometre (nitrogen UV-Laser, 337 nm) cihazı kullanılmıştır. Spektrumlar, linear ve reflectron modlarında ortalama 50 shots ile kaydedilmiştir.

Tüm d.c. ve a.c. elektriksel ölçümler $3x10^{-3}$ mbar'lık vakum ortamında ve karanlıkta IEEE-488 iletişim sistemine sahip bilgisayar destekli ölçüm sistemi ile yapılmıştır. Alternatif akım iletkenlik ölçümleri Keithley 3330 model LCZ-Metre cihazı kullanılarak yapılmıştır.

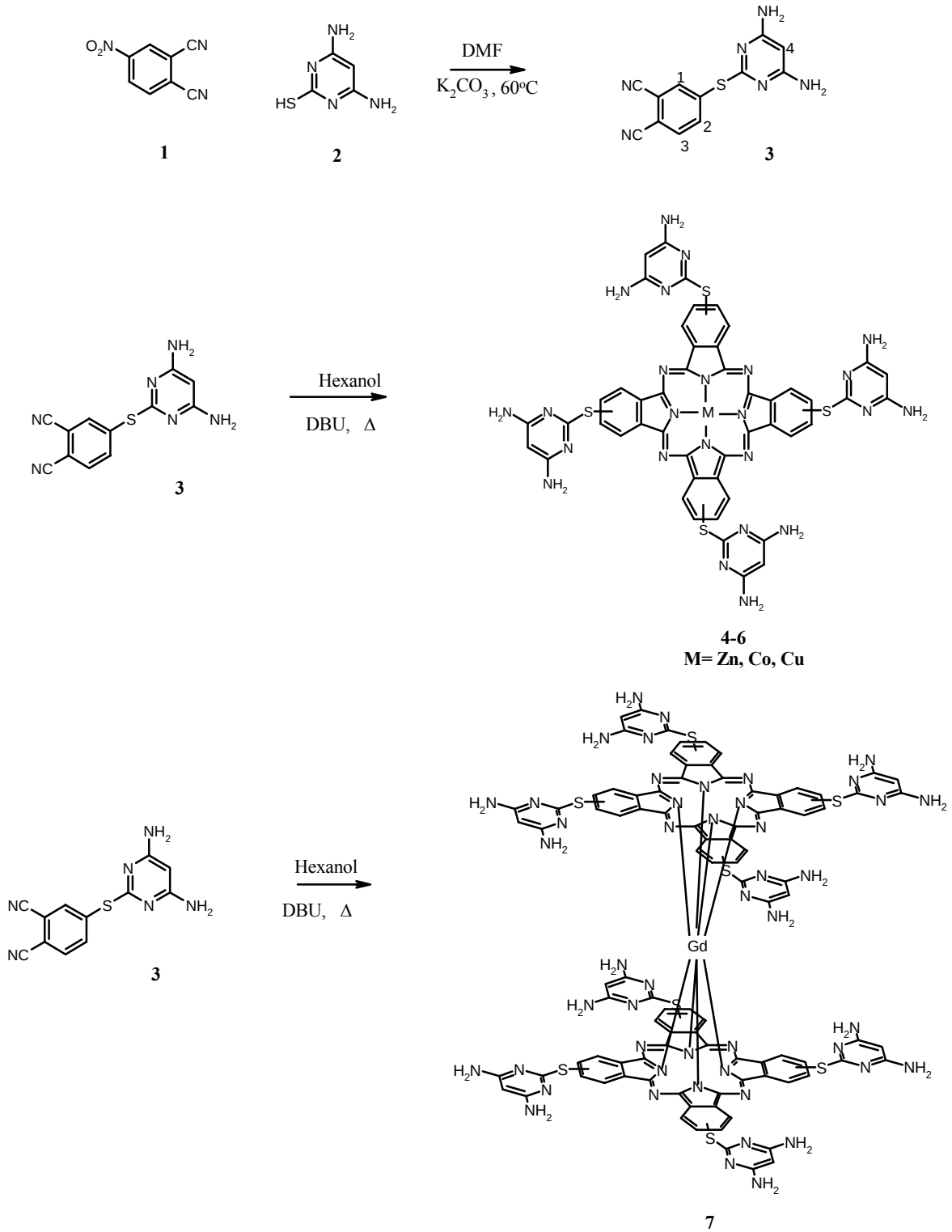
II.2 SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

II.2.1 [4-(4-6-Diaminoprimidin-2-iltiyo)ftalonitril sentezi (3)[67]

1 (3.324 g, 0.021 mol), **2** (3.00 g, 0.021 mol) ve potasyum karbonat (2.00 g, 0.015 mol) 100 mL dimetil formamit içinde çözündü (**Şekil II.1**). Reaksiyon karışımı argon gazı altında 60°C de 24 h süre ile karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon tamalandıktan sonra soğotularak, 300 ml buzlu su içerisine döküldü. Oluşan çökelti süzüldü ve kurutuldu. Bu bileşik EtOH, MeOH, DMF de çözülmektedir. Verim (3.325 g, 85.85%); FT-IR (cm^{-1}): 3448, 3332, 3097, 3024, 2962, 2233, 1651, 1624, 1585, 1542, 1477, 1284, 1245, 1211, 1090, 975, 813; ^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO) δ: 5.20 (s, H-4, 2H), 6.25 (brs, NH_2, 4H), 8.04 (d, H-3, 1H, J=8 Hz), 8.10 (dd, H-2, 1H, J=1.5 Hz ve J=8 Hz), 8.34 (d, H-1, 1H, J=1.5 Hz); Bulunan: C, 53.20 ; H, 3.09 ;N, 30.95 ;S, 12.33 ; teorik $C_{12}H_8N_6S$: C, 53.73; H, 2.99; N, 31.34; S, 11.94

II.2.2 2,9,16,23-Tetra[4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo) ftalosiyaninatoçinko(II)] sentezi (4)

3 (0.134 g, 0.500 mmol), $Zn(AcO)_2.2H_2O$ (0.110 g , 0.500 mmol) ve dbu karışımı hegzanolde argon gazı altında 6 h süre ile reflux edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve metanol ilavesiyle (10 mL) çöktürüldü. Süzüldükten sonra, metanol, etanol ve aseton ile yıkanarak temizlendi. Bu bileşik THF de kısmen, DMF ve DMSO de çözünmektedir. **(Şekil II.1).** Verim (0.125 g, 21.98%). UV-vis (DMSO,λmax/nm(log ε)) 352 (4.66), 646 (4.48) and 688 (4.72); FT-IR (cm^{-1}): 3448, 3332, 3097, 3024, 2927, 1651, 1620, 1578, 1543, 1458, 1396, 1296, 1195, 1095, 972, 817; Bulunan: C, 50.46; H, 2.92 ;N, 29.72; S, 11.14; teorik; $C_{48}H_{32}N_{24}S_4Zn$: C, 50.64 ; H, 2.81; N, 29.54; S, 11.25.



Şekil II.1 4, 5, 6 ve **7** nolu bileşiklerin sentezi

II.2.3 2,9,16,23-Tetra[4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo) ftalosiyaninatokobalt(II)] sentezi (5)

3 (0.110 g, 0.410 mmol), $Co(AcO)_2.4H_2O$ (0.102 , 0.410 mmol) ve dbu karışımı hegzanolde argon gazı altında 6 h süre ile reflux edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve metanol ilavesiyle (10 mL) çöktürüldü. Süzüldükten sonra, metanol, etanol ve aseton ile yıkanarak temizlendi. Bu bileşik THF de kısmen, DMF ve DMSO de çözünmektedir. Verim (0.096 g, 20.65%). UV-vis (DMSO,λmax/nm(log ε)) 331 (4.77), 458 (4.02) and 678 (4.76); FT-IR (cm^{-1}): 3448, 3332, 3097, 3024, 2927, 1651, 1620, 1578, 1543, 1458, 1396, 1296, 1195, 1095, 972, 817; Bulunan: C, 50.32; H, 2.98 ;N, 30.05; S, 11.14; teorik; $C_{48}H_{32}N_{24}S_4Co$: C, 50.93 ; H, 2.83; N, 29.71; S, 11.32.

II.2.4 2,9,16,23-Tetra[4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo) ftalosiyaninatobakır(II)] sentezi (6)

3 (0.100 g, 0.373 mmol), $Cu(AcO)_2.2H_2O$ (0.680 g, 0.373 mmol) ve dbu karışımı hegzanolde argon gazı altında 6 h süre ile reflux edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve metanol ilavesiyle (10 mL) çöktürüldü. Süzüldükten sonra, metanol, etanol ve aseton ile yıkanarak temizlendi. Bu bileşik THF de kısmen, DMF ve DMSO de çözünmektedir. **(Şekil II.1).** Verim (0.099 g, 23.45%). UV-vis (DMSO,λmax/nm(log ε)) 345 (4.81), 622 (4.30) and 688 (4.70); FT-IR (cm^{-1}): 3448, 3332, 3097, 3024, 2927, 1651, 1620, 1578, 1543, 1458, 1396, 1296, 1195, 1095, 972, 817; Bulunan: C, 50.57; H, 2.90;N, 29.75; S, 11.19; teorik; $C_{48}H_{32}N_{24}S_4Cu$: C, 50.73 ; H, 2.82; N, 29.59; S, 11.27.

II.2.5 Bis-[2,9,16,23-tetra(4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-ilti yo)ftalosiyaninatogadolinyum(III)] sentezi (7)

3 (0.100 g, 0.373 mmol), Gd(III) asetilasetonat $.H_2O$ (0.170 , 0.373 mmol) ve dbu karışımı hegzanolde argon gazı altında 6 h süre ile karıştırılarak reflux edildi. Daha

sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve metanol ilavesiyle (10 mL) çöktürüldü. Süzüldükten sonra, metanol, etanol ve aseton ile yıkanarak temizlendi. Bu bileşik THF de kısmen, DMF ve DMSO de çözünmektedir **(Şekil II.1)**. Verim (0.185 g, 21.54%). UV-vis (DMSO,λmax/nm(log ε)): 344 (4.74), 622 (4.20), 648 (4.34) and 689 (4.75); FT-IR (cm^{-1}): 3448, 3335, 3097, 3024, 2923, 1651, 1620, 1577, 1543, 1458, 1396, 1296, 1199, 1095, 972, 817; Bulunan: C, 49.95; H, 2.89;N, 29.94; S, 10.92; Teorik ; $C_{96}H_{64}N_{48}S_8Gd$: C, 50.07; H, 2.78; N, 29.20; S, 11.13.

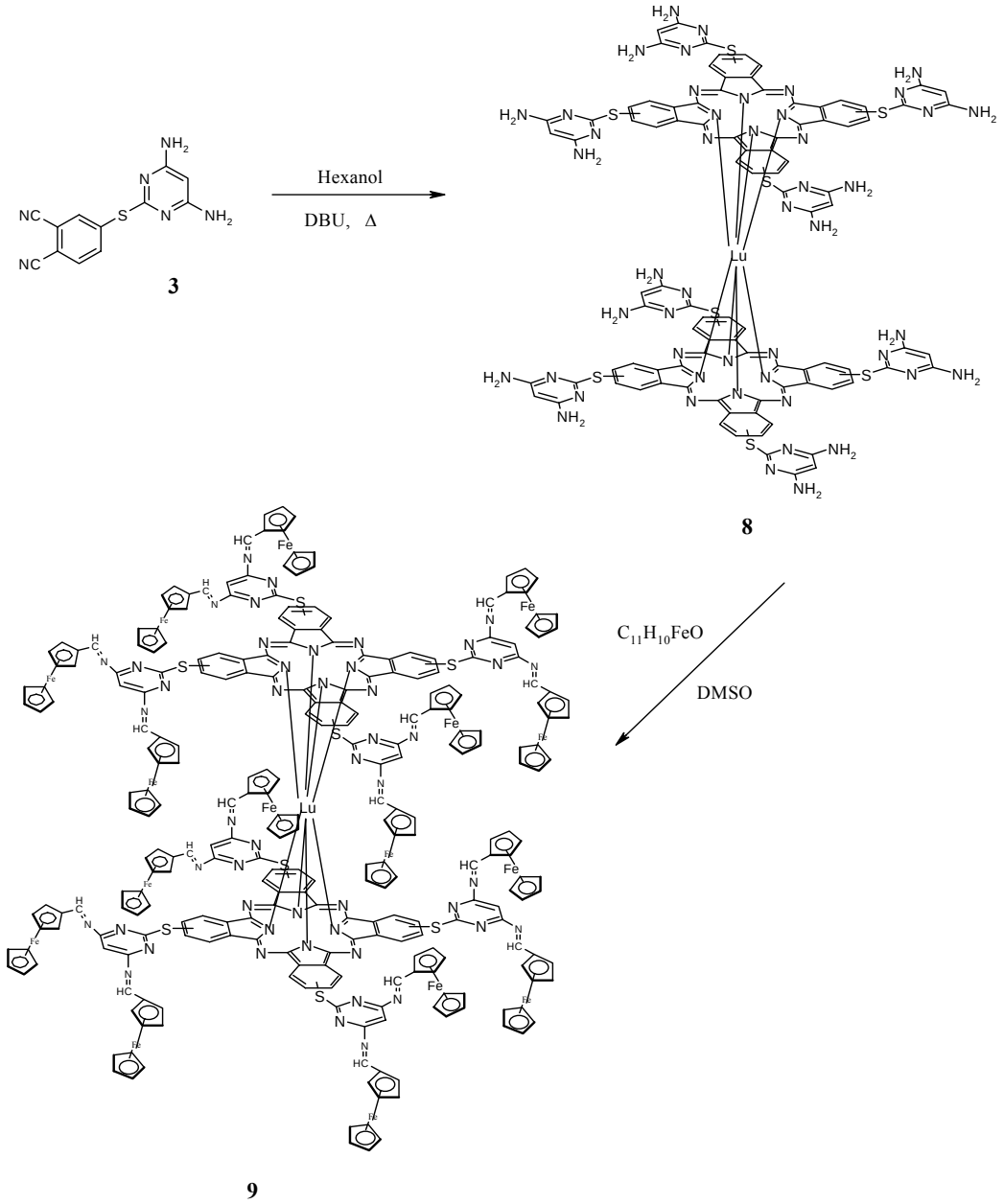
II.2.6 4, Bis-[2,9,16,23-tetra(4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiyaninatolutesyum(III)] sentezi (8)[67]

3 (0.134 g, 0.500 mmol), $Lu(AcO)_2.2H_2O$ (0.110 , 0.500 mmol) ve dbu (0.038 g, 0.250 mmol) karışımı hegzanolde argon gazı altında 6 h süre ile karıştırılarak refluz edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve metanol ilavesiyle (10 mL) çöktürüldü. Süzüldükten sonra, metanol, etanol ve aseton ile yıkanarak temizlendi. Bu bileşik THF de kısmen, DMF ve DMSO de çözünmektedir **(Şekil II.1)**. Verim (0.110 g, 19.64%). UV-vis (DMSO,λmax/nm(log ε)) 352 (4.66), 646 (4.48) and 688 (4.72); FT-IR (cm^{-1}): 3448, 3332, 3097, 3024, 2927, 1651, 1620, 1578, 1543, 1458, 1396, 1296, 1195, 1095, 972, 817; Found; C, 50.32; H, 2.98 ;N, 30.05; S, 11.14; Ana. Calc. for ; $C_{48}H_{32}N_{24}S_4Co$: C, 50.93 ; H, 2.83; N, 29.71; S, 11.32.

II.2.7 2-Ferrosenilimin-9,16,23-Tris(4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiyaninatolutesyum(III)] sentezi (9)

8 (0.040 g, 0.018 mmol) kuru DMSO da çözüldü ve ferrosenilaldehid (0.151 g , 0.700 mmol) ve katalitik miktarda *p*-toluen sulfonik asit ilave edilerek 12 h süre ile karıştırılarak reflux edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve metanol (20 mL) ilavesiyle çöktürüldü. Süzüldükten sonra, metanol, etanol, DMF ve aseton ile yıkanarak temizlendi **(Şekil-5)**. Verim (0.075 g, 75.53%). Found: C, 59.98 ; H, 3.44 ;N, 12.45 ;S, 4.51 ; Teorik $C_{272}H_{192}N_{48}S_8Fe_{16}Lu$: C, 59.83;

H, 3.52; N, 12.32; S, 4.69%. ICP-MS (Fe) Calc. for $C_{272}H_{192}N_{48}S_8Fe_{16}Lu$: Fe,16.43; Bulunan: Fe, 16.37; FT-IR (cm^{-1}): 3024, 2962, 2233, 1651, 1602, 1569, 1542, 1477, 1445, 1284, 1245, 1211, 975, 813.



Şekil II.1 8 ve **9** nolu bileşiklerin sentezi

II.3 ELEKTRİKSEL VE GAZ ALGILAMA ÖLÇÜMLERİ

Co(II), Zn(II), Lu(III), Gd(III) , Lu ve Cu(II) fitalosyaninlerin elektriksel özelliklerini incelemek amacıyla bileşikler uygun çözücülerde çözülmek suretiyle çözeltileri hazırlanmış ve bileşiklerin, bu çözeltiler kullanılmak suretiyle ince filmleri hazırlanmıştır. İnce filmler oda koşullarında ve spin kaplama yöntemiyle 2000 devir/dakika hızda cam taşıyıcılar üzerine fotolitografi tekniği ile oluşturulmuş IDT elektrot yapısı üzerine hazırlanmıştır. IDT elektrot yapısı iç içe geçmiş parmaklı bir yapıya sahip elektrotlardan oluşur. Projede kullanılan IDT elektrot yapısı Cr/Au tabakalarından oluşmaktadır. Hazırlanan filmlerde, dc ve ac yük iletim mekanizmasının anlaşılması amacıyla sıcaklığa bağlı dc ve ac iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca filmlerin uçucu organik bileşik buharları ve CO, CO_2 ve SO_2 gibi hava kirliliğine neden olan gazlara duyarlıkları incelenmiştir.

Gerek dc gerekse ac iletkenlik ölçümleri yaklaşık 10^{-3} mbar vakumda ve karanlık ortamda yapılmıştır. Ölçümler, 300 K ile 450 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Ac aynı sıcaklık aralığında ve 40 Hz ile 100 000 Hz. frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

II.3.1 Interdijital Elektrot Yapısının Oluşturulması

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

Taban malzemesinin (cam) temizlenmesi : Bu işlemler sırasıyla;

Deiyonize su ve sıvı deterjan ile yıkama , Sodyum dikromat dihitrat ile yıkama , Deiyonize su ile durulama , Asetonla banyo, Deiyonize su ile durulama , 95 ^{0}C de kurutma.

Metal kaplama (önce ~ 100 Å Cr sonrada 2000 Å Au)

Metal kaplama işlemi ısıl buharlaştırma yöntemiyle gerçekleştirlmiştir (Edwards Auto 500)

Fotoresist Kaplama

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

Pozlama ve Banyo

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

Metal Aşındırma

Pozlama işleminden geçirilen kaplı lamlarda, önce üstteki Au tabakası özel bir Au aşındırma çözeltisi kullanılarak aşındırıldı. Daha sonra Cr tabakasını aşındırmak içinde 60-70C^0 ye kadar ısıtılmıştır % 37 lik HCl kullanılmıştır. Böylece IDT yapısı elde edilmiştir.

II.3.2 Ftalosyanin İnce Filmlerin Hazırlanması

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

II.3.3.Elektriksel Karakterizasyon

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

Bu projede, sentezleri gerçekleştirilen fitalosyanin malzemelerin ince filmleri IDT elektrot yapısı üzerine ince filmleri hazırlanmış ve bu ince filmlerin hem ac (40 -10^5 Hz frekans aralığında) hem de dc elektriksel özellikleri ile gaz algılama özellikleri sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Aşağıda filmlerin elektriksel ve gaz algılama özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel düzenekler kısaca tanıtılacaktır.

III.3.3.1 Elektriksel Karakterizasyonlarda Kullanılan Deneysel Düzenekler

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

III.3.4 Gaz Algılama Ölçümleri

Bu proje çerçevesinde sentezlenen merkezinde değişik moleküler yapılara sahip fitalosyanin ince filmlerin başta hava kirliliğine neden olan CO ve CO_2 gibi gazlarla aseton, metanol, izopropil alkol gibi uçucu organik buharlarını algılama özellileri test edilmiştir. Sentezlenen malzemelerin ince filmleri, elektriksel karakterizasyonlarının yapılması için hazırlanan yöntemle hazırlanmıştır. Sensörlerin gaz algılama ölçümleri için teflondan yapılmış silindirik bir test odacığı tasarımlanmıştır. Ölçüm odacığını hacmi yaklaşık olarak 80 cm^3 olup, yanal yüzeyinde biri gaz girişi diğeri de çıkış için iki adet delik açılmış kapağında da, sensörlere elektriksel bağlantıyı sağlamak için BNC konektörler yerleştirilmiştir.

Sensörler test odacığına yerleştirilip elektriksel bağlantıları yapıldıktan sonra, sensörlere bir elektrometre yardımıyla sabit bir gerilim(0.5 volt) uygulanmış ve yine aynı elektrometre ile algılayıcı malzeme üzerinden geçen akım zamana bağlı olarak gözlemlenerek kaydedilmiştir. Daha sonra, bilgisayar kontrollü gaz akış ölçerler yardımıyla sensörlerin bulunduğu test odacığından 100 sccm akış hızında kuru azot gazının akışı sağlanmıştır. Sensörlerin gaz algılama özelliklerinin belirlenmesinde Azot gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Sensör akımı kararlı hale gelinceye kadar test odacığından azot gazı akışı devam etmiş ve bu esnada sensör akımı kaydedilmeye devam edilmiştir. Sensör akımı kararlı hale geldikten sonra, diğer bir gaz akış ölçerle algılanmak istenen gazın, hedef gaz, test edilmek istenen konsantrasyonu ayarlanarak taşıyıcı gaz ile hedef gazın test odacığına girmeden karışması sağlanmıştır. Böylece sensörlerin, hedef gazın farklı konsantrasyonlarına karşı duyarlığı algılayıcı malzemenin iletkenliğindeki değişimler ölçülmek suretiyle test edilmiştir. Ayrıca, sadece taşıyıcı gaz akışına izin verilen aradaki 10 dakikalık sürelerde de sensörlerin geri dönüşebilirlikleri test edilmiş olmaktadır.

BÖLÜM III

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

III.1 YAPISAL KARAKTERİZASYON

Başlangıç bileşiği 4-nitro-1,2-disiyanobenzen **(1)** daha önceki çalışmalarımızdan elde edilmiştir. **3** nolu bileşik; 4-nitro-1,2-disiyanobenzenin **(1)**, 4,6-diamino-2-merkapto pirimidin hidratın **(2)** kuru DMF de K_2CO_3 varlığında argon atmosferinde yerdeğiştirme reaksiyonu ile %85 verimle sentezlenmiştir[67]. Daha sonra simetrik ve double-decker ftalosiyanin bileşikleri ilgili tuzların [$Zn(OAc)_2$, $Co(AcO)_2.4H_2O$, $Cu(AcO)_2.2H_2O$,), Gd(III) asetilasetonat, $Lu(AcO)_2.2H_2O$] başlangıç bileşiği **3** ile dbu varlığında kuru DMF te reaksiyonu ile elde edilmiştir. Bis-[2,9,16,23-tetra(4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiyaninatolutesyum(III)] **(8)** bileşiğinin ferrosenil aldehid ile olan kondensasyon reakiyonu ile **9** nolu bileşik sentezlendi. Bu bileşik herhangi bir çözücüde çözünmediğinden yapısı ICP-MS, elementel analiz IR ile aydınlatıldı. Reaksiyonların ilerleyişi ve sonlaması TLC ile control edilmiştir.

Tüm sentezlenen bileşiklerinin elementel analiz sonucu elde edilen değerler teorik değerlerle uyum göstermiştir. Bununla ilgili sayısal veriler deneysel bölümde verilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr kullanılarak katı olarak ölçülmüştür. Sentezlenen tüm bileşikler için 3448-3332 cm^{-1} de $–NH_2$ gerilme, 3040 cm^{-1} de aromatik –CH gerilme, 1650 cm^{-1} de –C=N gerilme, 1624 cm^{-1} de –C=C gerilme ve 1095 cm^{-1} de C-S-C gerilme bandları gözlenmiştir. **3** numaralı bileşiğin

spektrumunda gözlenen 2233 cm^{-1} –CN grubuna ait keskin band ve 3448-3332 cm^{-1} de $–NH_2$ gerilme bandı bu bileşiğin oluştuğunu göstermektedir. **4** ve **5** nolu bileşiklerin spektrumlarında 2233 cm^{-1} –CN grubuna ait keskin bandın kaybolması ftalosiyanin bileşiklerinin oluştuğunu göstermektedir. **5 ve 7** nolu bileşiklerin IR spektrumları karşılaştırıldığında, 3335 and 3448 cm^{-1} bölgelerde görülen ve NH_2 gubuna ait bantların kaybolup 1569 and 1602 cm^{-1} de ferrosenilaldehid grubunun ait oluştuğu tespit edilmiştir.

3 nolu bileşiğin DMSO ile alınan ^{1}H-NMR spektrumunda; H-4 protonu için 5.20 ppm de singlet bant, $-NH_2$ ait 2H proton için 6.25 ppm de brs bandı, H-3 protonu için 8.04 ppm de J=8 Hz lik (d) bandı, H-2 protonu için J=1.5 Hz ve J=8 Hz lik (dd) bantları, H-1 protonu için 8.34 ppm de J=1.5 Hz lik (d) bandı gözlenmiştir. Bütün bu veriler**,** 4-(4-6-Diaminoprimidin-2-iltiyo)ftalonitril **(3)** bileşiğinin yapısını desteklemektedir.

Yeni **4, 5, 6, 7** ve **8** bileşiklerin DMSO da alınana UV-Vis spektrumlarında sırasıyla 688 nm (log ε=4.72), 678 nm (log ε=4.76), 688 nm (log ε=4.70), 689 nm (log ε=4.75) ve 688 nm (log ε=4.72) de Q bantları ve 352 nm(log ε=4.66), 331 nm (log ε=4.77), 345 nm (log ε=4.81), 344 nm (log ε=4.74) ve 352 nm (log=4.66) de gelen B bantları (Soret) gözlenmiştir . Metallo ftalosiyaninlerin spektrumlarındaki şiddetli Q bandı, yüksek dolu molekül yürüngesinden (HOMO), en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) π-π* geçişi sebep olmaktadır. İkinci π-π* geçişini gösteren B bandının oluşumuna a_{2u} yahut b_{2u} orbitali ilr e_g (LUMO) orbitali arasındaki geçiş sebep olmaktadır.

Tüm $LuPc_2$ komplekslerinin elektronik spektrumu, tipik Q ve Soret bantlarına ilaveten 400-500 nm civarında ilave bir bant (serbest radikal bandı) ile karakterize edilirler. **5** nolu bileşiğimizin spektrumunda 440 nm (log=4.33) de gözlenen bant bu bileşiğimizin double-decker olduğunu göstermektedir.

4, 5, 6 ve **7** nolu bileşikler için matrix olarak **α**-siyano-4-hidroksisinamik asid (CHCA) (10 mg/mL in tetrahidrofuran), **8** nolu bileşikler için 2,5-dihidroksibenzoik asid (DHB) (20 mg/mL in tetrahidrofuran) kullanıldı. MALDI örnekleri komleks (10 mg/mL DMSO da) ile matrix çözeltisinin (1:10 v/v) olacak şekilde 0.5 mL ependolf

tüpte karıştırılarak hazırlandı. Bu karışımdan 1 μL alınarak örnek plakaya tatbik edilip, kurutuldu ve analiz yapıldı.

4,5 ve **6** nolu örneklerin MALDI spektrumları reflectron modda alınarak $[M+H]^+$ pikleri görülmüştür. Gadolinyum ve lutesyum komplekslerinin spektrumları linear modda alınarak $[M+H]^+$ pikleri gözlenmiştir. Kobalt kompleksinin spektrumunda $-NH_2$ grubunun ayrılması belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Gd and Lu komplekslerinin spektrumlarında 1077 Da gözlenen pik free liganda aittir. Bunun sebebi bu bileşiklerde metal ligand oranı 1:2 olmasıdır. Diğer kompleklerde metal ligand oranı 1:1 dir. Bu yüzden Gd and Lu komplekslerinde ligand kolayca ayrışmakta ve free ligand piki gözlenmektedir (**Ek A-Şekil III.1-3**)

III.2 ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYON

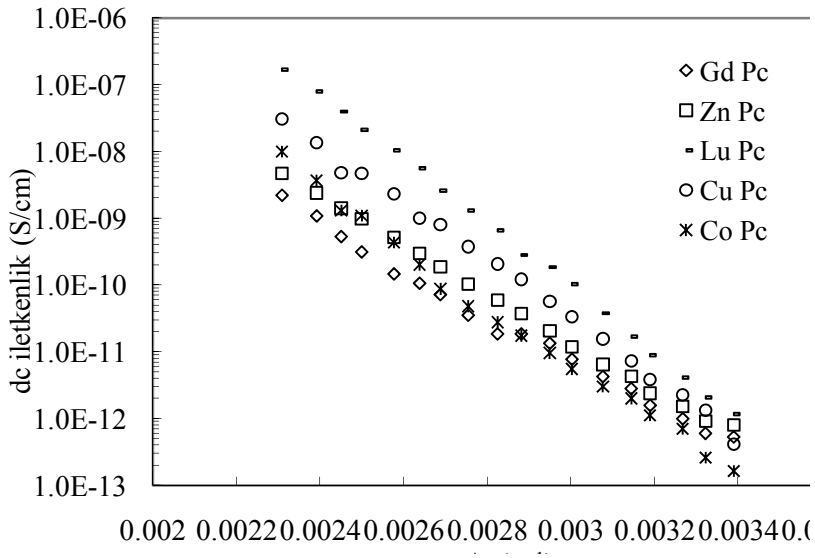
Co(II), Zn(II), Lu(III), Gd(III) , Lu ve Cu(II) fitalosyaninlerin elektriksel özelliklerini incelemek amacıyla bileşikler uygun çözücülerde çözülmek suretiyle çözeltileri hazırlanmış ve bileşiklerin, bu çözeltiler kullanılmak suretiyle ince filmleri hazırlanmıştır. İnce filmler oda koşullarında ve spin kaplama yöntemiyle 2000 devir/dakika hızda cam taşıyıcılar üzerine fotolitografi tekniği ile oluşturulmuş IDT elektrot yapısı üzerine hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerde, dc ve ac yük iletim mekanizmasının anlaşılması amacıyla sıcaklığa bağlı dc ve ac iletkenlik ölçümleri yapılmıştır.

Gerek dc gerekse ac iletkenlik ölçümleri yaklaşık 10^{-3} mbar vakumda ve karanlık ortamda yapılmıştır. Ölçümler, 300 K ile 450 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Ac aynı sıcaklık aralığında ve 40 Hz ile 100 000 Hz. frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

Spin kaplama yöntemiyle hazırlanan fitalosyanin ince filmlerin d.c iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılığı Şekil-1 de gösterilmiştir. **Şekil III.6**'den de görüleceği gibi, $\ln \sigma_{d.c}$ - 1/T grafiğinin lineer olması bu malzemelerin incelenen sıcaklık aralığında katkısız bir yarıiletken gibi davrandığını ve dolayısıyla iletim mekanizmasının

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

bağıntısı ile açıklanabileceğini göstermektedir. Burada, $\sigma_{d.c}$ filmlerin doğru akım iletkenliğini, E_A Aktivasyon enerjisini, T sıcaklığı, k Boltzman sabitini göstermektedir. σ_0 ise orantı sabitidir. dc iletkenlik ölçümlerinden görüleceği gibi, fitalosyanin molekülünün merkezinde bulunan metal atomunun cinsi, dc davranışın sıcaklığa bağlılığını fazlaca etkilemezken sadece, iletkenliğin büyüklüğünde bir değişime neden olmaktadır. İncelenen filmler arasında en büyük iletkenlik değeri LuPc'de gözlemlenmiştir. Filmlerin aktivasyon enerjileri denklem (1) kullanılarak hesaplanmış ve metalin türüne bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerji değerleri Gd Pc için 0.66 eV, Zn Pc için 0.72 eV, Co Pc için 0.84 eV, Cu Pc için 0.86 eV, Lu Pc için 0.96 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil III.6 Filmlerin dc iletkenliklerinin sıcaklıkla değişim

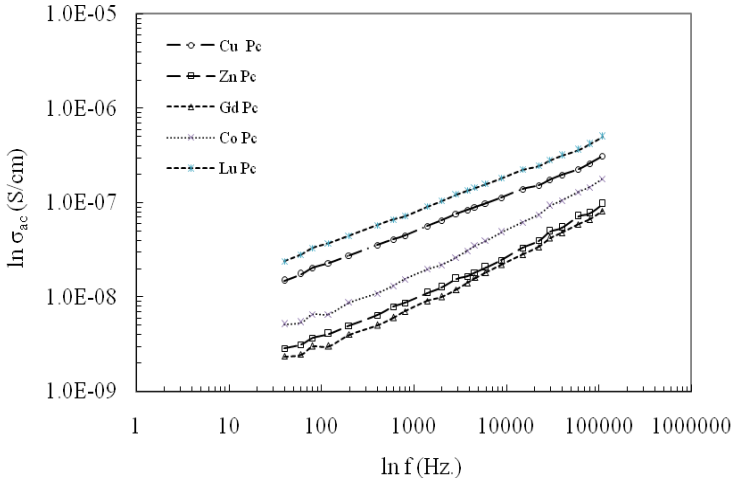
Şekil III.7'de filmlerin 350 K'de frekansın fonksiyonu olarak ölçülen iletkenlik değerleri gösterilmiştir. Şekil'den açıkça görüleceği gibi tüm filmler için ac iletkenlik artan frekans ile artmaktadır. Yine **Şekil III.7**'den görüldüğü gibi her frekans değeri için en büyük iletkenliğe sahip olan bileşiğin **9** nolu bileşiğin olduğu görülmektedir. Ac ölçümler iletkenliğin

$$\sigma_{a.c} = A\omega^s \qquad (2)$$

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

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_{OB} + kT \ln(\omega\tau_0)} \qquad (3)$$

şeklinde olması gerektiğini söyler. Burada, k Boltzman sabiti, T sıcaklık, W_{OB} optik band aralığı, ω açısal frekans, τ_0 ise durulma zamanıdır. Diğer sıcaklıklar içinde benzer davranışlar gözlemlenmiştir.



Şekil III.7 Filmlerin 350 K'de ölçülen ac iletkenliklerinin frekansa bağlılığı

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

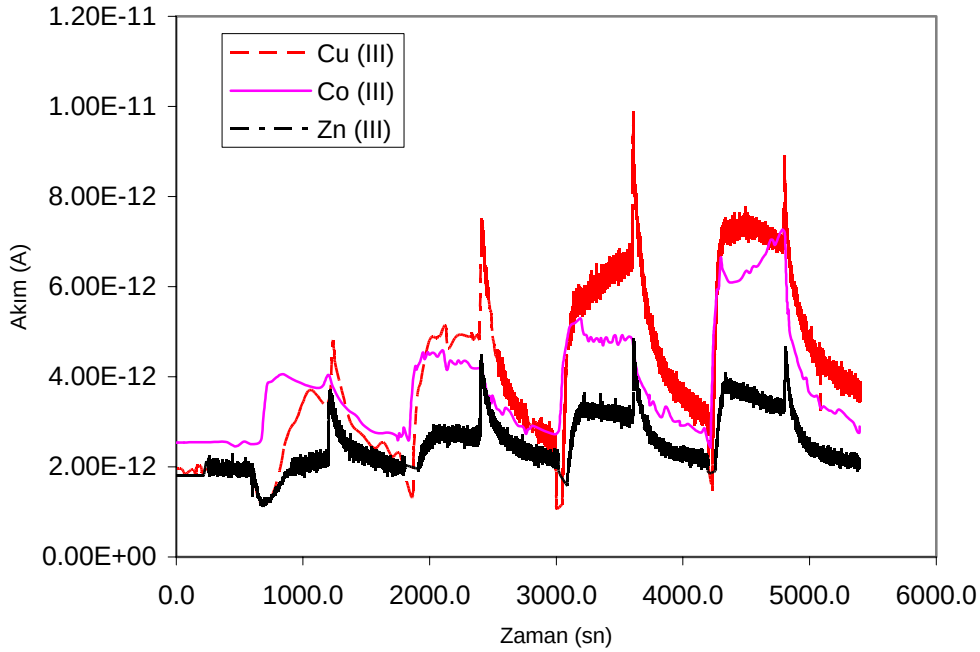
Filmlerin 40 Hz ile 100 kHz frekans aralığında ve farklı sıcaklıklarda empedans spektrumları ölçülmüştür. Ölçülen empedans spektrumlarının sıcaklığa bağlı olarak büyük değişimler gösterdiği bulunmuştur. Düşük sıcaklıklarda 1/4 daire dilimi şeklinde eğriler elde edilirken yüksek sıcaklıklarda bu eğrilerin tam bir yarım daireye dönüştüğü görülmüştür. Bu şekildeki bir empedans spektrumu, empedansın daha çok kapasitif olduğu anlamına gelir. Yüksek sıcaklıklarda gözlenen yarım dairelerin yarıçaplarının da fitalosyanindeki metal atomuna bağlı olarak farklı olduğu görülmüştür. Belirli bir sıcaklık için, en büyük yarıçaplı yarım daire Gd Pc için elde edilirken Lu Pc için en küçük yarıçaplı yarım daire elde edilmiştir. Empedans spektrumunun tek bir yarım daireden oluşması film içerisindeki elektriksel olaylara katkının büyük oranda bulk maddeden geldiğinin göstergesidir.

III.3 GAZ ALGILAMA ÖZELLİKLERİ

Gaz sensörleri, anında ve hızlı ölçüm tekniğine uygun olmaları, örnek toplamayı ve hazırlamayı gerektirmemeleri, ucuz ve az enerji harcamaları gibi nedenlerden dolayı dünya gündemindedir. Son yıllarda gaz sensörlerine, elektronik aygıt üretim endüstrisinden gıda sanayine kadar oldukça geniş bir alanda giderek artan bir ihtiyaç belirmektedir. Bir gaz sensörü genel olarak bir transduser ile kimyasal olarak kararlı (gaz molekülleri ile reaksiyona girmeyen) bir algılayıcı malzemeden oluşur. Çoğunlukla algılayıcı malzemenin transduser yapısı üzerine ince film halinde hazırlanması gerekir. Bu proje çerçevesinde sentezlenen Co(II), Zn(II), Lu(III), Gd(III) ve **9** ve Cu(II) gibi değişik moleküler yapılara sahip ftalosyanin ince filmlerin kloroform, aseton, karbon tetraklorür gibi değişik uçucu organik buharları ile CO, CO_2 ve SO_2 gibi hava kirliliğine neden olan gazlara duyarlıkları incelenmiştir.

Malzemelerin uçucu organik buharlarına duyarlıkları oda sıcaklığında ve her bir organik buharının 4 farklı konsantrasyonu için test edilmiştir. Algılayıcı malzemelerin gaz algılama özellikleri 10 dakika süreyle belirli konsantrasyondaki organik buharına maruz bırakma ve 10 dakika süreyle de kuru azot ile yıkama şeklinde gerçekleştirilmiştir. **Şekil III.8**'de algılayıcı olarak kullanılan

ftalosyaninlerin 1000 ppm kloroform buharına verdiği cevap gösterilmiştir.



Şekil III.8 Co(II), Zn(II) ve Cu (III) ftalosiyaninlerin 1000 ppm Kloroform buharına cevap karakteristiği

Şekil III.8'den de görülebileceği gibi ftalosyaninlerin kloroform buharına verdiği cevap ftalosyaninlerin moleküler yapısına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Filmler organik buharına maruz bırakıldıklarında iletkenlikleri hızlı bir şekilde artmakta daha sonra iletkenliklerindeki artış nispeten yavaşlamakta ve sonuçta neredeyse bir doyum değerine ulaşmaktadır. Başlangıçtaki hızlı iletkenlik değişimi gösteriyor ki gaz molekülleri ile film yüzeyi arasındaki etkileşme yük alış-verişine dayalı bir etkileşmedir. Şayet ftalosyaninlerin ince filmlerin p-tip yarıiletken özellik gösterdiği kabul edilecek olursa, ftalosyaninlerin filmden film yüzeyindeki adsorpsiyon sitelerinde adsorplanan gaz moleküllerine bir elektron geçişi olmakta ve böylece ftalosyaninlerin malzemedeki boşluk konsantrasyonu artmakta buda p tip iletkenliğin artmasına neden olmaktadır.

Organik buharı kesilip filmlerin bulunduğu ortama kuru azot verildiğinde bu kez filmlerin iletkenlikleri hızla azalarak başlangıç değerine ulaşma eğilimi içerisinde

oldukları gözlemlenmiştir. Elektriksel iletkenlikte azalmanın görüldüğü bu aşamada, adsorplanan gaz molekülleri film yüzeyinden atılmakta (desorpsiyon) dolayısıyla da filmin elektriksel iletkenliği azalmaktadır. Yine **Şekil III.8**'in dikkatlice incelenmesinden anlaşılacağı gibi 1000 ppm kloroform buharı için en büyük duyarlığı Cu(III) ftalosyaninin gösterdiği görülecektir. **Şekil III.8**'de dikkat edilmesi gereken noktalardan bir tanesi de sensör malzemesinin organik buharına duyarlığı arttıkça sensörün geri dönüşümünün (reversibilite) kötüleştiğidir.

Bu proje kapsamında sentezlenen diğer bileşiklerin gerek uçucu organik buharlarına gerekse hava kirliliğine neden olan olan gazlara duyarlı olmadıkları görülmüştür.

III.4 ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER

Ftalosiyanin (Pc) konplekslerinin elektrokimyasal davranışı 0.1 M tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) içeren Dimetilsülfoksit (DMSO) çözeltisinde dönüşümlü voltammetrik (CV) yöntemi (platin üzerinden) kullanılarak incelenmiştir. Her bir Pc çözeltisinin tam elektrolizi, redoks reaksiyonları için uygun sabit potansiyellerde çalışma elektrodları ile gerçekleştirildi.

Transfer edilen elektron sayısı Faraday kanunu kullanılarak hesaplandı. Kompleksler için voltammetrik veriler ve redoks çiftlerinin karşılaştırılması Tablo 1 de verilmiştir. ZnPc ve CuPc kompleklerin de redoks reakiyonları ligand bazlıdır çünkü bu kompleksler redoks- inaktif metal merkezlidir.

Tablo1. CuPc için tipik bir voltamgram göstermiştir. ZnPc ve CuPc nin yarı-pil potansiyelleri ($E_{1/2}$) genelde birbirinin aynıdır. $E_{1/2}$ lerdeki küçük farklılıklar bunların polarizasyon etkilerinden kaynaklanmaktadır. Pc ligandın birinci ingirgenme reaksiyonu LUMO bölgesinde, birinci yükseltgenme ise HOMO ile ilgilidir. Bu yüzden aktif olmayan metal merkezli MPc için birinci indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri arasındaki fark ($\Delta E_{1/2}$) HOMO-LUMO arasındaki farklı ile çok yakından ilgilidir. ZnPc (0.94 V) and CuPc (0.94 V) için bulunan $\Delta E_{1/2}$ değerleri literatürdeki değerlerle uyumludur .

Şekil 9 de CoPc için tipik bir voltamgram göstermiştir. CoPc nin birinci ingirgenme potansiyeli, ZnPc ve CuPc ile karşılaştırıldığında daha negatif olduğu görülmektedir (Tablo 1). Voltammetrik davranıştaki bu farklılığın nedeni, MnPc, CoPc ve FePc gibi metalli Pc lerde (MPc) genelde redoks prosesi metal merkezlidir **[67-70].** CoPc komplekslerinde hem birinci ingirgenme hemde birinci yüksletgenme reaksiyonu DMF ve DMSO gibi polar çözücülerde metal üzerinde oluşurken, DCM ve THF gibi nonpolar çözücülerde birinci yükseltgenme reaksiyonu Pc halkasında oluşur. Bu yüzden, CoPc için birinci yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarındaki redoks çitleri sırasıyla; $[Co(II)Pc(-2)]/[Co(I)Pc(-2)]^-$ ve $[Co(II)Pc(-2)]/[Co(III)Pc(-2)]^+$ şeklindedir. İkinci ve üçüncü indirgenme reaksiyonları ligand merkezlidir ve redoks çitleri sırasıyla; $[Co(I)Pc(-2)]^-/[Co(I)Pc(-3)]^{2-}$ ve $[Co(I)Pc(-3)]^{2-}/[Co(I)Pc(-4)]^{3-}$. CoPc (0.88 V) için metal merkezli birinci indirgenme ve birinci yükseltgenme potansyelleri arasındaki fark literatürdeki değerlerle uymludur [71-75].

Şekil 10 de, $LuPc_2$ ve $GdPc_2$ sandviç tipi ftalosiyaninlerin CV leri görülmektedir. Lantanit serisi bis-ftalosiyaninlerde sadece seryum metal merkezli redoks reaksiyonu gösterirler. Bu yüzden $LuPc_2$ ve $GdPc_2$ redoks çiftleri ftalosiyanin halka merkezlidir. Sandwiç tipi komplekslerde HOMO, SOMO (yarı dolu molekül orabitali) dur. Yani halkalardan birinde oksidasyon basamağı (-1) iken diğeri halkada (-2) dir. Bu sebepten, bu kompleklserin birinci indirgenme reaksiyonu oldukça negatif potansiyel gösterir.

Bu kompleklerin birinci yükseltgenme reaksiyonu sırasında bir elektronda SOMO dan transfer edilir. Sonuç olarak, $\Delta E_{1/2}$ değeri mononükleer metal Pc lerle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. SOMO dan bir elektronda alındıktan sonra bir elektronda LUMO dan alınır. Böylece, birinci ve ikinci indirgenme yarı-pik potansiyelleri arasındaki fark SOMO ve LUMO arasındaki farkı vermelidir. İlgili literatürde **Konami** ve arkadaşları tarafından $[(Pc)(-2)Ln(Pc)(-1)]^-$ serisi için redoks potansiyeleri verilmiştir [76]. $\Delta E_{1/2}$ değeri; 1.08 V for $[Lu(Pc)_2]^-$, 1.30 V for $[Nd(Pc)_2]^-$ aralığında değişmektedir. Sentezlenen sandviç tipi komplekslerin potansiyelleri literatürdekilerle uyumlu olması yapıyı desteklermektedir.

Tablo III. 1. Komplekslerin elektrokimyasal verileri.

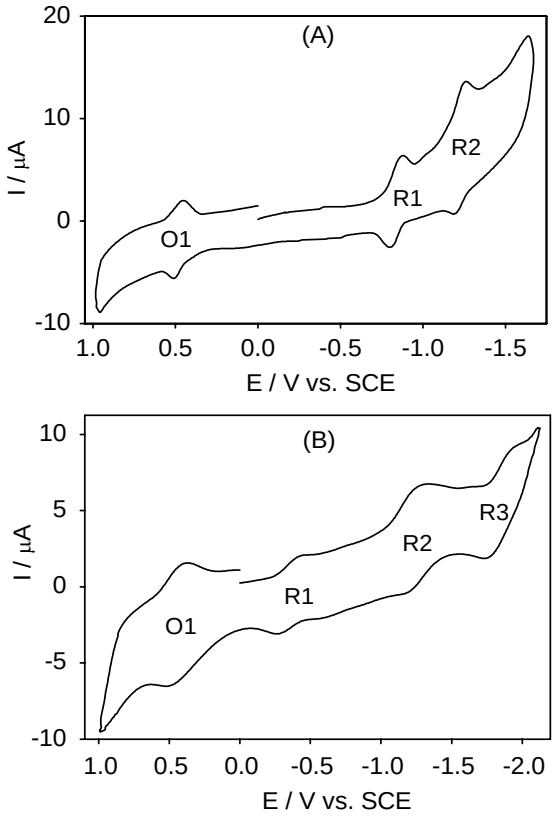
Complex	Redoks Reaksiyonu		$^{a}E_{1/2}$ (V vs. SCE)	$^{b}\Delta E_p$ (V)	$^{c}\Delta E_{1/2}$ (V)
ZnPc	Pc(-1)/Pc(-2)	O1	0.67	0.06	1.45
	Pc(-2)/Pc(-3)	R1	-0.78	0.08	
	Pc(-3)/Pc(-4)	R2	-1.10	0.08	
	Pc(-4)/Pc(-5)	R3	-1.92	0.16	
CuPc	Pc(-1)/Pc(-2)	O1	0.48	0.08	1.32
	Pc(-2)/Pc(-3)	R1	-0.84	0.08	
	Pc(-3)/Pc(-4)	R2	-1.23	0.06	
CoPc	Co(III)/Co(II)	O1	0.44	0.12	0.78
	Co(II)/Co(I)	R1	-0.34	0.12	
	Pc(-2)/Pc(-3)	R2	-1.25	0.10	
	Pc(-3)/Pc(-4)	R3	-1.83	0.14	
$LuPc_2$	Pc(-1).Pc(-1)/ Pc(-1).Pc(-2)	O1	0.69	0.18	0.69
	Pc(-1).Pc(-2)/ Pc(-2).Pc(-2)	R1	-0.12	0.10	
	Pc(-2).Pc(-2)/ Pc(-2).Pc(-3)	R2	-0.81	0.22	
	Pc(-2).Pc(-3)/ Pc(-3).Pc(-3)	R3	-1.08	0.20	
$GdPc_2$	Pc(-1).Pc(-1)/ Pc(-1).Pc(-2)	O1	0.64	0.20	0.74
	Pc(-1).Pc(-2)/ Pc(-2).Pc(-2)	R1	-0.06	0.12	
	Pc(-2).Pc(-2)/ Pc(-2).Pc(-3)	R2	-0.80	0.20	
	Pc(-2).Pc(-3)/ Pc(-3).Pc(-3)	R3	-1.09	0.18	
	Pc(-3).Pc(-3)/ Pc(-3).Pc(-4)	R4	-1.48	0.10	

[a] $E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2$ at 0.100 Vs^{-1}.

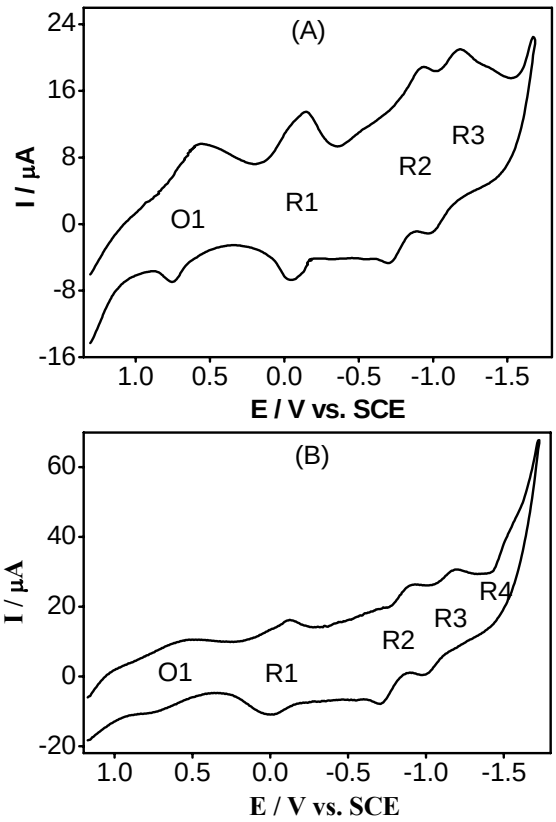
[b] $\Delta E_p= E_{pa}-E_{pc}$ at 0.100 Vs^{-1}.

[c] $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}$ (ilk yükseltgenme) - $E_{1/2}$(ilk indirgenme)

ZnPc ve **CuPc için** HOMO-LUMO ve **$LuPc_2$** ve **$GdPc_2$**, için SOMO-LUMO aralığı



Şekil.9



Şekil.10

III.5 DİĞER FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Bu çalışmada 4-(4,6-diaminopyrimidin-2-ylthio) ligandlı double-decker Lu(III) fitalosiyaninin 3 .üncü dereceden çizgisel olmayan optik özellikleri Z-tarama yöntemi ile araştırılmıştır.Örneğin deneyleri 0.5 mm optik yollu quartz hücrede DMF çözeltisi için yapılmış ve deneylerde Nd:YAG lazerinin ikinci harmoniği (532 nm) 4ns atım süreli ve freaknsı 10 Hz olan lazer kullanılmıştır. Örnek hem çizgisel olmayan kırılma hemde çizgisel olmayan soğurme göstermektedir. Sıcaklığını çizgisel olmayan kırılma indisine katkısı şiddete bağlı kapalı yarık Z-tarama deneyleri ile araştırılmıştır. Hem incelenen örneğin hemde referans malzemesi CS_2 nin şiddete bağlı kapalı yarık Z-tarama deneyleri ile thermal etkinin başladığı şiddet duyarlı olarak belirlenmiştir. Şiddete bağlı açık yaraık Z-tarama deneyleri ile incelenen örneğin çizgisel olmayan soğurması araştırılmış ve oldukça iyi soğurma gösterdiği bulunmuştur.Düşük konsantrasyonlarda çizgisel olmayan kırılma etkin iken, konsantrasyon arttıkça çizgisel olmayan soğurma etkin olmaya başlamaktadır. Bu özelliklerin konsantrasyonla etkinliğinin artırılması örneği ilginç kılmaktadır. Bu iki özelliği nedeni ile örnek optik anahtarlama ve optik sınırlama için potansiyel bir maddedir.

Bu konu ile ayrıntılar ekte verilen yayında görülmetedir[77].

KAYNAKLAR

[1] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.: *Phthalocyanines Properties and Aplication*, VCH, Weinheim, Vol.1 (1989).

[2] Braun, A. Tcherniac, J., *Über die produckte der einwurkung von acetanhydrid auf phthalamid,* Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40 (1907), 2709-2714.

[3] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.: *Phthalocyanines Properties and Aplication*, VCH, Weinheim, Vol.4 (1989).

[4] Minquan Tian; Wada, T.; Sasabe, H.: "Synthesis of novel unsymmetrically tetrasubstituted phthalocyninato vanadyl and zinc complexes with nitro or amino group.", *Dyes and Pigment*, 52 1 – 8, (2002)

[5] Abdurrahmanoğlu, Ş.; Özkaya, A. R.; Bulut, M.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis, characterization and electrochemical and electrochromic properties of sandwich dilutetium tetraphthalocyanine." *Dalton Trans*., 4022 – 4029, (2004).

[6] Soppok, R.: *Ullmans Enzyclöpedia der technischen Chemie*, Urban & Schwarzenberg, München, 18 501, (1979).

[7] Linstead, R.P. *Phthalocyanines, J. Chem. Soc*., 1016 – 1031, (1934).

[8] Dandridge, A.G.; Drescher, H.A.; Thomas, J.: "Dyes", *British Patent*, No: 322, 169 (1927).

[9] Linstead, R.P. *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep*, 465 – 466 (1933).

[10] Lever, A.B.D. *Adv. Inorg, Chem – Rodio Chem*., 11, 1578 (1972).

[11] Sobbi, A.K.; Wöhrle, D.; Schlettwein, D.J.: "Photochemical stability of various porphyrins in solution and as thin – film electrodes", *J. Chem. Soc-Perkin Trans. II*, 3 481 – 488, (1993).

[12] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.: *Phthalocyanines Properties and Aplication,* VCH, 3 139 – 289 (1989).

[13] Stuzhin, P.A.; Khelevina, O.G.: "Azaporphirins; structure of reaction centre and reactions of complex formation", *Coord. Chem. Rev.* 147 41-86(1996).

[14] Diebach, H.; Von der Weid, E.: "Derivatives of cumidinic and pyromellitic asids", *Helv. Chim. Acta.*, 10 886(1927).

[15] Stillman, M.J.; Nyokong, T., In *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P. Eds. VCH Publishers Inc., New York (1989).

[16] Moser, F.H.; Thomas, A.L., *The Phthalocyanine, Manafacture and Applications,* CRC, Boca Raton, Florida, 11 (1983).

[17] Ceyhan, T., "Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyaninlerin Sentezi,*Yüksek Lisans Tezi.* İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-63, (1997).

[18] Wohrle, D., "Polymer square planar Metal chelats for science and industry. Synthesis, properties and applications", *Adv. Polym. Sci*., 50 45 - 134(1983).

[19] Iwatsu, F.; Kobayashi, T.; Uyeda, N.: "Solvent Effect on Crystal Growth and Transformation of zinc Phthalocyanine.", *J. Phys. Chem*., 84 3223 – 3230 (1980).
[20] Suito, E.; Uyeda, N.: "Anomalous diffraction contrast on face of lamellar single microcrystal of colloidal Au", *Kolloid Z. U. Z. Polym*., 193 7(1963).
[21] Sharp, H. J.; Lardon, M.: "Methods of interpretation of tetravalent niobium electroresonans sectra in solution and glasses.", *J. Phys. Chem*., 72, 3230 (1968).
[22] Ueda, Y.; Yanagi, H.; Hayashi, S.; Ashida, M., *J. Am. Chem – Soc*. 38, 101 (1989).
[23] Mikhalenko, S. A.; Luk'yanets, E. A., *Zn. Obshch. Khim*. 39, 2554 (1969).
[24] Barrett, P. A.; Dent, C. E.; Linstead, R. P.: "A general investigation of Metallic Derivatives.", *J. Chem. Soc.* 1719-1736 (1936).
[25] Salan, Ü.; Altındal, A.; Bulut, M.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis and charocterization of a new trans – 2,2' – azoquinoxaline bridged bisphthalocyanine." *Tetrahedron Letters*, 46, 6057 -6061 (2005).
[26] Marks, T. J.; Stojakovic, D. R.: "Lage Metal of Centered Template Reactions – Chemical and Spectral Studies of the 'Superphthalocyanine' Dioxocyclopenttakis (1-iminoisojndolinato) uranium (V1) and Its Derivatives.", *J. Am. Chem – Soc*., 100 (6) 4695 – 1705, (1978).
[27] Erbil, H. Y.: *"Türkiye'de Tekstil Boyarmaddeleri ve Organik Pigment Üretimi İmkanları"* TUBITAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü, Eylül (1985).
[28] Ukei, K.: "Lead Phthalocyanine" *Acta. Cryst.* 29, 2290-2292 (1973).
[29] Yecnika, Y.; Yakushi, K.; Ikemoto, L.; Kuroda, H.: "Structure of Lead Phthalocyanine (triclinic form)", *Acta Cryst*, 38 776 – 770, (1982).
[30] Leznoff, C. C.; Drew, D. M.: "The use of bisphthalonitriles in the synthesis of side – strapped 1, 11, 15, 25 – tetrasubstituted phthalocyanines.", *Can. J. Chem.,* 74 (3) 307 – 318, (1996).
[31] Clifford, C.; Leznoff, C. C.; Greenberg, S.: "The syntheses of a monosubstituted and an unsymmetrical tetrasubstituted phthalocyanine using binuclear phthalocyanines." *Tetrahedron Letter*, 30, 5555 – 5558 (1989).
[32] Ozan, N.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis and Characterization of triazine containing three phthalocyanines.", *Polyhedron*, 22, 819 – 823 (2003).
[33] Bekaroğlu, Ö.: "Phthalocyanines Containing Macrocycles Rewiew.", *Applied Organometallic Chemistry*, 10, 605 – 622 (1996).
[34] Young, J. G.; Onyebuagu, W.: "Synthesis and characterization of di – disubstituted phthalocyanine.", *J. Org. Chem.,* 55 (7), 2155 – 2159 (1990).
[35] Leznoff, C. C.; Hall, T. W.: "The synthesis of a soluble, unsymetrical phthalocyanine on a polymer support.", *Tetrahedron Letter*, 23 (30) 3023 – 3026 (1982).
[36] Meller, A.; Ossko, A.: "Phthalocyanmartige Bor – Komplexe.", *Monatsh. Chem*., 103, 150 – 155 (1972).
[37] Yiru, P.; Fenghua, H.; Zhipeng, L.; Jinling, H.: "Synthesis and characterization of an diimide – disulfonato phthalocyaninatozinc dipotassium salt." *Inorganic. Chem. Comm.* 7, 967 – 970.
[38] Dabak, S.; Gül, A.; Bekaroğlu, Ö.: " Hexakis (alkythio) Subtituted Unsymmetrical Phthalocyanines." *Chem. Ber.,* 127, 2009 – 2012 (1994).

[39] Musluoğlu, E.; Gürek, A.; Ahsen, V.; Gül, A.; Bekaroğlu, Ö.: "Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent." *Chem. Ber*., 125, 2337 – 2339 (1992).

[40] Meller, A.; Ossko, A.: "Reactions of aminoboranes and hydrazinobaranes with carbonyl and this carbonyl compounds.", *Monatsh. Für. Chem*., 103 (2) 557, (1972).

[41] Chen, J.; Chen, N.; Huang, J.; Wang, J.; Hunag, N.: "Derivatives phthalocyanine with single carboxyl group: Synthesis and purification." *Inorganic. Chem. Comm*. 9, 313 – 315 (2006).

[42] Jianzhuang, J.; Bao, M.; Rintoul, L.; Arnold, D. P.: "Vibrational spectroscopy of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes.", *Coordination Chemistry Rewiews*, 250, 424 – 448 (2006).

[43] Silver, J.; Lıkes, P. J.; Hey, P. K.; O'connor, J. M.: "The electrochromic behavior of zirconium di phthalocynanine and molybdenum phthalocyanine oxide.", *Polyhedron*, 8, (13 – 14) 1631 – 1635 (1989).

[44] Moussavi, M.; De Cian, A.; Fisher, J.; Weiss, R.: "Synthesis, Vol structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced forms of Lutetium Diphthalocyanine.", *Inorganic. Chem*., 27, 1287 (1988).

[45] Ishikawa, N.; Kaizu, Y.: "Synthesis, specctroskopic and theoretical study of novel supramolecular structures composed of lanthanide phthalocyanine double-decker complex.", *Coordination Chemistry Rewiews*, 226, 93 – 101 (2002).

[46] Dennis, K. P. Ng.; Jianzhuang, J.: "Sandwich – type heteroleptic phthalocyaninato and porphyrinato metal complexes." *Chemical Society Rewiews*, 26, 433 – 442 (1997).

[47] Subbotin, N. B.; Tomilova, L. G.; Kostromina, N. A.; Luk'yanets, E. A.: "Synthesis and spectral – electrochemical investigation of monoghthalocyanines of rare – earth element.", *Zhurnal Obsh Chei Khimii,* 56 (2) 397 – 400 (1986).

[48] Bardın, M.; Bertounesque, E.; Plihon, Simon, J. V.; Ahsen, V.; Bekaroğlu, Ö., *J. Electronal Chem.* 271, 173 (1989).

[49] Toupance, T., Ahsen, N., Simon, J. 'Ionoelectronic cation-induced nonlinear complexation crown-ether and poly(ethyleneoxide)-substituted lutetium bisphthalocyanines.', J. Am. Chem. Soc. 116, 5352 (1994).

[50] Battisti, D.; Tomolova, L.; Aroco, R.: "Spectroscopic characterization of rare – earth octa – tert – butylbis phthalocyanine eompleves.", *Chem. Mater,* 4 (6) 1323 – 1328 (1992).

[51] Komatsu, T.; Ohta, K.; Fujimato, T.; Yamamoto, I.: "Chromic meterials, Part 1 – Liquid crystalline behaviour and electrochromism in bis (octakis-n-alkylphthabcyaninato) lutetium (III) complexes.", *J. Mater. Chem*., 4 (4) 533 – 536 (1994).

[52] Takahaski, K.; Tomita, Y.; Hada, Y.; Tsubota, K.; Handa, M.; Kasuga, K.; Sogabe, K.; Tokii, T., *Chem Letter*, 759 (1992).

[53] Gasyna, Z.; Schatz, P. N.; Boyle, M. E.: "Analysis of intervalance band in Lubis (phthalocyanine); The system is delocalized.", *J. Phys. Chem*., 99 **(1995)** 10159 – 10165.

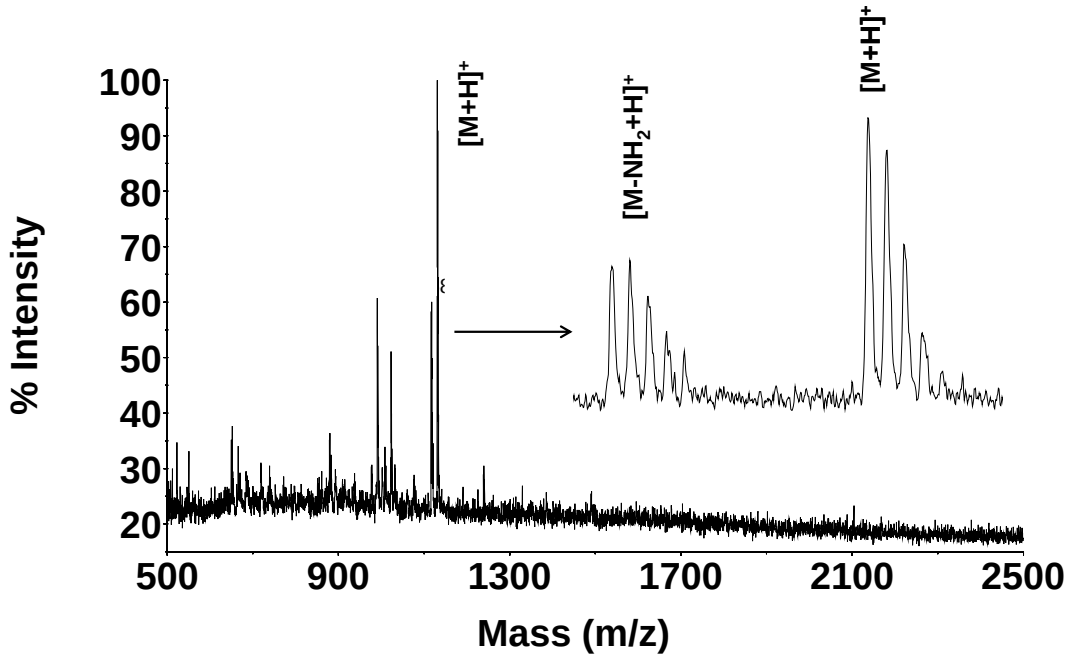
[54] Merey, Ş.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis and Characterization of novel phthalocyanines with for tridentate NNS substituents and four chloro groups." *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* 1 – 8 (1999).
[55] Lever, A. B. P., *Adv. Inorg. Radiochem*, 7 – 27 (1965).
[56] Koray, A. G.; Ahsen, V.; Bekaroğlu, Ö.: " Preparation of Novel Souble Copper Phthalocyanine with Crown Ether Moieties.", *J. Chem. Soc. Chem. Commun*., 932 – 933 (1986).
[57] Dabak. S.; "Yarı Simetrik Ftalosiyanin ve Komplekslerinin Sentezi" *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-39 (1996).
[58] Mário Calvete, zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften, 'Dissertation, Binukleare Phthalocyanine: Synthese, Charakterisierung und Optical Limiting Eigenschaften' der Fakultät für Chemie und pharmazie der Eberhang-Karis-Üni.
[59] Ceyhan, T.; Altındal, A.; Erbil, M. K.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis, characterization, conduction and gas sensing properties of novel multinuclear metallo phthalocyanines (Zn, Co) with alkylthio substituents.", *Polyhedron,* 1 – 10 (2005).
[60] Kobasyashi, N.; Nakajima, S.; Osa, T.: "Spectroscopic comparison of tetra-tert-butylated tetraazon porphyrin phthalocyanine, naphthalocyanine and anthrococyanine Cobalt complexes.", *Inorg. Chim. Acta*., 210, 131 (1993).
[61] Toupance, T.; Bassoul, P.; Mineau, L.; Simon, J.: Poly (oxyethlene) – Substituted Copper and Lutetium phthalocyanine.", *J. Phys. Chem.,* 100 11704 – 11710 (1996).
[62] De Cian, A.; Moussaui, M.; Fischer, J.; Weiss, R.: "Synthesis, Structure and Spectroscopic and Magnetic properties of Lutetium (III) Phthalocyanine Derivatives.", *Inorganic Chem.,* 24, 3162 – 3167 (1985).
[63] Piechocki, C.; Simon, J.; Skoulious, D.; Guillon, D.; Weber, P.: "Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from sunstutited metallophthalocyanines. Towar liquid crystalline one – dimensional conductors.", *J. Am. Chem. Soc*. 104 (19) 5245 – 5247 (1982).
[64] Moussavi, M.; De Cian, A.; Fischer, J.; Weiss, R.: "Synthesis, structure and spectroskopic properties of the reduced and reduced protonated form of lutetium diphthalocyanine.", *Inorganic Chem.* 27 (7) 1287 – 1291 (1988).
[65] Brechbiel, M.W.; Gansow, O. A.; Atcher, R. W.; Schlom Estaban, J.; Simpson, D. E.; Colcher, D.: "Synthesis of 1 – (p-isothiocyanatobenzyl) Derivatives of DDPA and EDTA – Antibody Lebelling and Tumor – Imaging Studies.", *Inorganic Chem*., 25, 2772 – 2781 (1986).
[66] Thomas, A. L.: "*Phthalocyanine Research and Applications",* CRC, Boca Raton, Florida (1990).
[67] M. Özer, A. Altindal, A. R .Özkaya, M. Bulut, Ö. Bekaroglu, Polyhedron, 25 (2006) 3593.
[68] A. R. Özkaya, E. Hamuryudan, Z. A. Bayır, Ö. Bekaroglu, J Porphyrin Phthalocya, 4 (2000) 689.
[69] M. Kandaz, A. R. Özkaya, Ö. Bekaroğlu, Monats Chem, 132 (2001) 1013.
[70] [34] A. Koca, H. A. Dinçer, H. Çerlek, A. Gül, M. B. Koçak, Electrochim Acta, 52 (2006**)**
[71] *Phthalocyanines, Properties and Applications* vols. 1–4, VCH, New York (1989) 1992, 1993, 1996

[72] H. Eichhorn, D. Wo¨ hrle, D. Pressner, Liq. Cryst. 22 (1997) 643.
[73] D. Lelievre, M.A. Petit, J. Simon, Liq. Cryst. 4 (1989) 707.
[74] I. Rosenthal, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), The Phthalocyanines Properties and Applications, 4, VCH, New York, 1996, p. 485.
[75] J.H. Zagal, Coordin. Chem. Rev. 119 (1992) 89.
[76] K. Takahashi, Y. Tomita, Y. Hada, K. Tsubota, M. Handa, K. Kasuga, K. Sogabe, T. Tokii, Chem. Lett., (1992) 759.
[77] Yağlıoğlu H.G. Abdurrahmanoğlu Ş., Altındal A., Bulut M. and Bekaroğlu Ö., *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* 69, p. 161(2008).

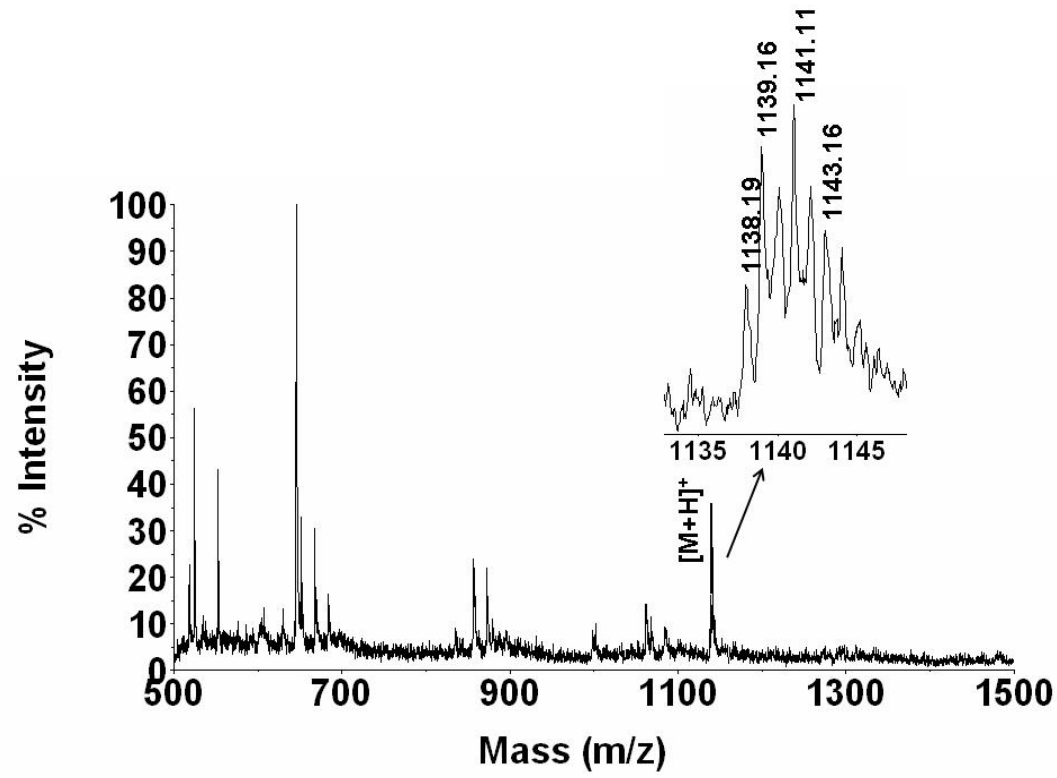
EKLER

EK A:

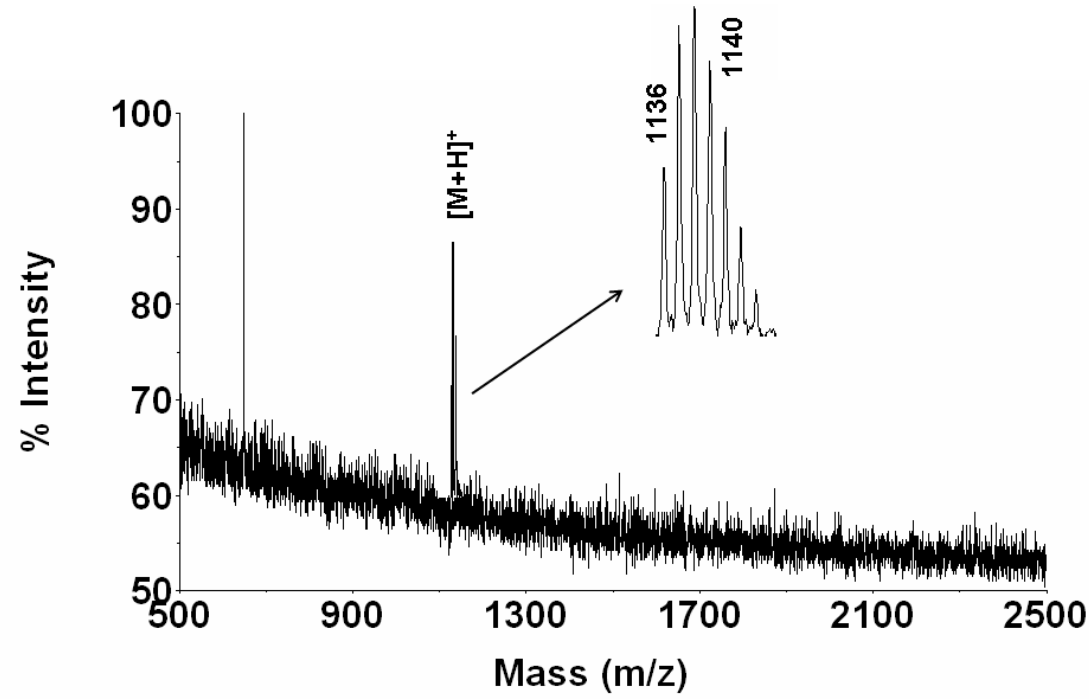
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT KÜTLE SPEKTRUMLARI



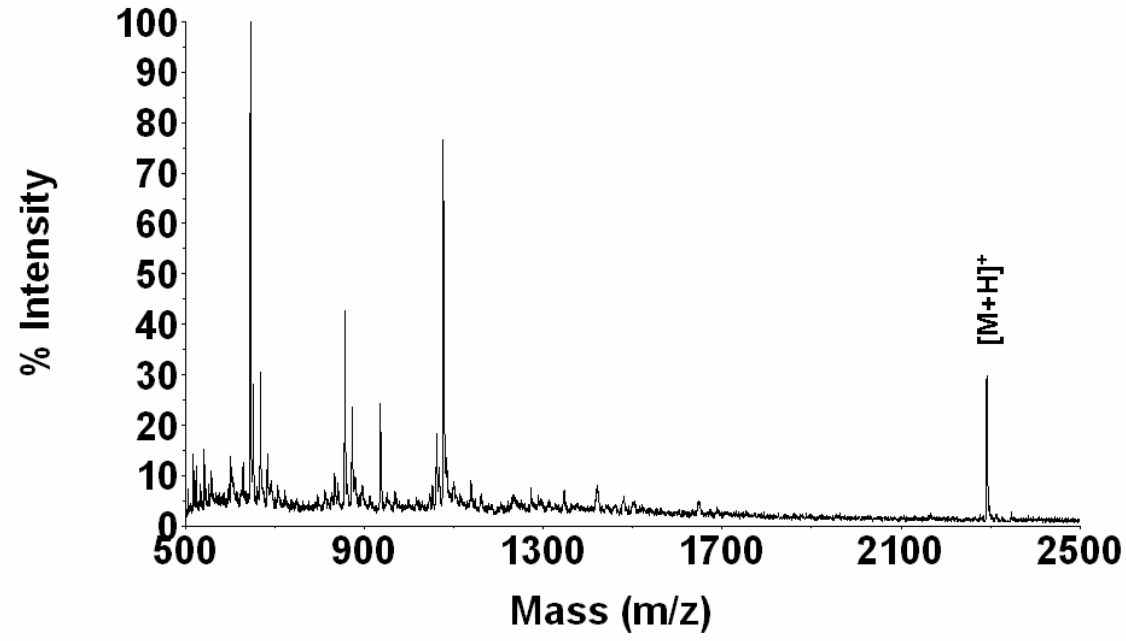
Ek A-Şekil III.1 2,9,16,23-Tetra[4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiyanintokobalt (II)] (5) MALDI-MS spektrumu.



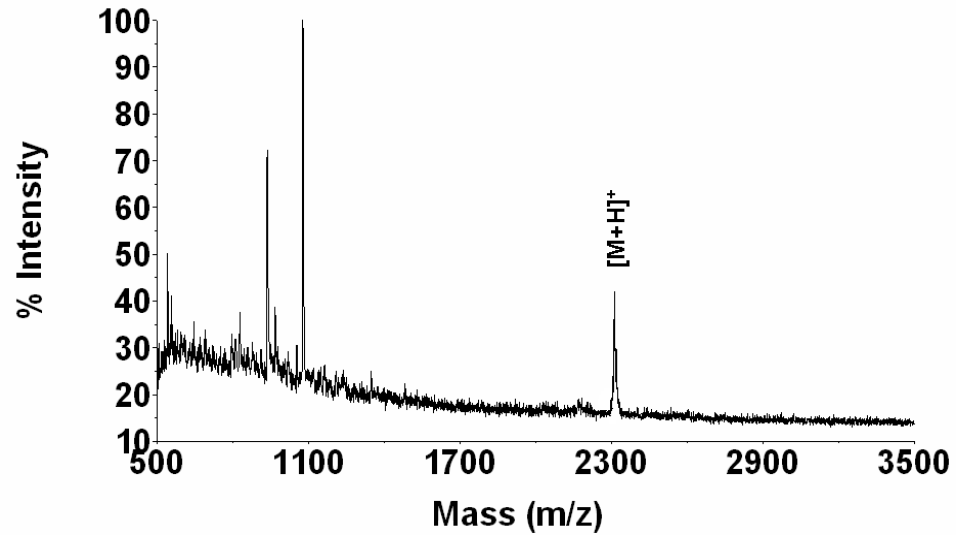
Ek A-Şekil III.2. **2,9,16,23-Tetra[4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiyaninatoçinko (II)] (4)** MALDI-MS spektrumu



Ek A-Şekil III.3 2,9,16,23-Tetra[4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiyaninato bakır(II)] (6) MALDI-MS spektrumu



Ek A-Şekil III.4. **Bis-[2,9,16,23-Tetra(4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiyaninato lutesyum(III)] (8)** MALDI-MS spektrumu



Ek A-Şekil III.5 Bis-[2,9,16,23-Tetra(4′-(4′-6′-diaminoprimidin-2′-iltiyo)ftalosiyaninato gadolinyum(III)] (7) MALDI-MS spektrumu