

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM (IV) FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Deniz Kutlu TARAKCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2012

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM (IV) FTALOSİYANİN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Deniz Kutlu TARAKCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANLARI

Prof. Dr. Vefa AHSEN

Doç. Dr. İlke GÜROL

GEBZE

2012



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11/06/2012 tarih ve 2012/21 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10.07.2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Deniz Kutlu TARAKCI'nın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr. Vefa AHSEN

ÜYE

: Prof.Dr. Ahmet GÜL

ÜYE

: Prof.Dr. Ayşe Gül GÜREK

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: TİTANYUM (IV) FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YAZAR ADI: DENİZ KUTLU TARAKCI

Titanyum ftalosiyanimler NO_x gazı algılama, fotoiletkenlik, elektrofotografi ve nonlinear optik gibi uygulama alanlarında kullanılan önemli bileşiklerdendir. En yaygın aksiyal süstitüeli titanyum ftalosiyanimler titanyum (IV) diklorür ftalosiyanim (Cl_2TiPc) ve okso titanyum ftalosiyanimlerdir. Aksiyal süstitüeli olarak her iki bileşik de, çoğu organik solventte kısmen çözülür.

Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyanim bileşikleri algılayıcı arayüzey malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Özellikle flor gruplarının hidrofobik özelliğinden dolayı, süstitüe gruplarında flor ihtiva eden ftalosiyanim bileşikleri sentezlenmiş ve analitle olan etkileşimleri daha net anlaşılmaya çalışılmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, periferel pozisyonlarda flor grupları ve merkez atomu olarak titan atomu içeren, yeni tip tetra ve okta süstitüe ftalosiyanimlerin yapılabirliklerinin araştırılması ve bu bileşiklere aksiyal konumda bağlanan ligandlarla yeni ftalosiyanim bileşiklerinin sensör özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, sentezlenmiş olan 4-nitroftalonitril ve 4,5-dikloroftalonitril bileşikleri, 2,2',3,3'-tetrafloro-1-propanol ile reaksiyona sokulmuş ve ftalonitril bileşikleri titan(IV)n-butoksit varlığında reaksiyona konularak ftalosiyanim bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen TiOPc bileşiklerine aksiyal konumda ligandlarla bağlanarak yeni ftalosiyanim bileşikleri sentezlenmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM (IV) PHTHALOCYANINE COMPOUNDS

AUTHOR: DENİZ KUTLU TARAKCI

Titanium phthalocyanines are becoming an important class of compounds for use in applications such as nitrogen oxide sensing, photoconductivity, electrophotography and nonlinear optics. The most common axially substituted titanium phthalocyanines are the titanium(IV) phthalocyanine dichloride (Cl_2TiPc) and the titanyl phthalocyanine (TiOPc). These two compounds, as axially substituted, are sparingly soluble in most organic solvents.

In this study, synthesized phthalocyanine compounds are used the sensor interface materials. Especially due to the hydrophobic properties of fluorine groups, fluorine containing substituted groups of the phthalocyanine compounds were synthesized and the interactions of analytes were tried to be understood more clearly.

In the concept of this thesis, the feasibility of new type of tetra and octa substituted phthalocyanines which contain the titanium atom as the central atom and the fluorine groups at peripheral positions, and the sensor properties of phthalocyanine compounds with the ligands bonded to the phthalocyanine compounds at axial position have been investigated. To this end, synthesized the 4-nitrophthalonitrile and 4,5-dichlorophthalonitrile compounds have been reacted with 2,2',3,3'-tetrafluoro-1-propanol and the phthalocyanine compounds have been synthesized by reacting the substituted phthalonitrile compounds in the presence of titanium (IV)butoxide. The new phthalocyanine compounds have been synthesized by bonding new ligands at the axial position to the synthesized TiOPc compounds.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında, bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, tez danışmanım, değerli hocam Sn. Prof. Dr. Vefa AHSEN' e teşekkür ederim.

TÜBİTAK MAM. Malzeme Enstitüsü'ndeki çalışmalarım süresince bana her türlü yardım ve desteği sağlayıp, değerli önerileriyle yol gösteren, değerli hocam Sn. Doç. Dr. İlke GÜROL' a, ayrıca çalışmalarım süresince bana anlayış gösteren ve desteklerini esirgemeyen Sn. Doç. Dr. Emel MUSLUOĞLU' na, Sn. Y. Kimyager Gülay GÜMÜŞ' e ve Sn. Yedigir ARSLAN' a teşekkür ederim.

Bu çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm TÜBİTAK MAM. Malzeme Enstitüsü Sensör Teknolojileri Grubu çalışanları Sn. Y. Fizikçi Zafer ŞEN'e, Sn. Y. Fizikçi Dilek DÜNDAR ERBAHAR' a, Sn. Dr. Mika HARBECK' e teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 109T442 no' lu proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)' na teşekkür ederim.

Akademik kariyerimin her aşamasında maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan annem Muazzez TARAKÇI ve babam Ramazan TARAKÇI, abim Ş.Bilen TARAKÇI ve arkadaşım Melih TAŞKIN' a en içten dileklerle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xv
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Ftalosiyenin Keşfi	3
2.2 Ftalosiyenin Adlandırılması	6
2.3 Ftalosiyenin Genel Sentez Metotları	8
2.3.1 Süstitüe Olmamış Ftalosiyenler	8
2.3.1.1 Metalsiz Ftalosiyenler	8
2.3.1.2 Metalli Ftalosiyenler (MPc)	9
2.3.2 Süstitüe Olmuş Ftalosiyenler	11

2.3.2.1 Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyaninler	11
2.3.2.2 Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninler	13
2.3.2.3 Okta Sübstitüe Ftalosiyaninler	17
2.3.2.4 Subftalosiyaninler ve Süperftalosiyaninlerden Ftalosiyanin Sentezi	19
2.3.2.5 Sandviç Ftalosiyanin Kompleksleri (MPc ₂)	20
2.4 Ftalosiyaninlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	21
2.5 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri	24
2.5.1 UV-Vis Spektroskopisi	24
2.5.2 NMR Spektroskopisi	27
2.5.3 IR Spektrumları	27
2.6 Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri	28
2.7 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları	29
3. SENSÖRLER	31
3. 1 Genel Bilgiler	31
3.2 Kimyasal Sensörler	32
3.3. QCM Gaz Sensörler	34
3.4 Algılayıcı Arayüzey Malzemeleri	35
4. DENEYSEL KISIM	36
4.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Cihazlar	36
4.2 Sentezlenen Bileşikler	38
4.2.1 4-Nitroftalimid Sentezi (1)	38
4.2.2 4-Nitroftalamid Sentezi (2)	39
4.2.3 4-Nitroftalonitril Sentezi (3)	40
4.2.4 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi (4)	41
4.2.5 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion Sentezi (5)	42

4.2.6 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid Sentezi (6)	43
4.2.7 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi (7)	44
4.2.8 4-(2,2',3,3' tetrafloropropoksi) ftalonitril Sentezi (8)	45
4.2.9 4,5-Bis(2,2',3,3' -tetrafloropropoksi)ftalonitril Sentezi (9)	46
4.2.10 4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalosiyaninato okso-titanyum (IV) Sentezi (10)	47
4.2.11 (4-nitrokatekolato)-4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalosiyaninato titanyum (IV) Sentezi (11)	48
4.2.12 (Katekolato)-4-(2,2',3,3 -tetrafloropropoksi) ftalosiyaninato titanyum (IV) Sentezi (12)	49
4.2.13 (3,4-dioksi trans-sinnemate)-4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalosiyaninato titanyum (IV) Sentezi (13)	50
4.2.14 Bis-(2,3,7,8-tetraoksi-kromeno[5,4,3cde]kromene-5,10-dion)-4-(2,2',3,3'-tetrafloro propoksi) ftalosiyaninato titanyum (IV) Sentezi (14)	51
4.2.15 (3-kafeoilkuinato)-4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalosiyaninato titanyum (IV) Sentezi (15)	52
4.2.16 2,3,9,10,16,17,23,24-(2,2',3,3'tetrafloropropoksi) okta titan (IV) ftalosiyanin Sentezi (16)	53
4.2.17 (4-nitrokatekolato)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24 (2,2',3,3'tetrafloropropoksi) titan (IV) ftalosiyanin Sentezi (17)	54
4.2.18 (Katekolato)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24-(2,2',3,3'tetrafloropropoksi) titan (IV) ftalosiyanin Sentezi (18)	55
4.2.19 (3,4-dioksi trans-sinnemate)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24	

(2,2',3,3'tetrafloropropoksi) titan (IV) ftalosiyanin Sentezi (19)	56
4.2.20 Bis-(2,3,7,8-tetraoksi-kromeno[5,4,3cde]kromene-5,10-dion)-okta- 2,3,9,10,16,17,23,24 (2,2',3,3'tetrafloropropoksi) titan (IV) ftalosiyanin Sentezi (20)	57
4.2.21 (3-kafeoilkuinato)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24 (2,2',3,3'tetrafloropropoksi) titan (IV) ftalosiyanin Sentezi (21)	58
4.3. Sensör Karakterizasyonu	59
4.3.1. Kimyasal Arayüzey Maddelerinin QCM Yüzeyine Kaplanması	59
4.3.2. Sensör Test Sistemi	60
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	62
5.1 4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalonitril (8)	63
5.2 4,5-Bis(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi)ftalonitril (9)	68
5.3 4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalosiyaninato okso-titanyum (IV) (10)	73
5.4 (4-nitrokatekolato)-4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalosiyaninato titanyum (IV) (11)	76
5.5 (Katekolato)-4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalosiyaninato titanyum (IV) (12)	79
5.6 (3,4-dioksi trans-sinnemate)-4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalosiyaninato titanyum (IV) (13)	82
5.7 Bis-(2,3,7,8-tetraoksi-kromeno[5,4,3cde]kromene-5,10-dion)-4-(2,2',3,3'-tetra floropropoksi) ftalosiyaninato titanyum (IV) (14)	85
5.8 (3-kafeoilkuinato)-4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalosiyaninato titanyum (IV) (15)	88

5.9 2,3,9,10,16,17,23,24-(2,2',3,3'tetrafloropropoksi) okta titan (IV)	
ftalosiyenin (16)	91
5.10 (4-nitrokatekolato)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24 (2,2',3,3'tetrafloropropoksi)	
titan (IV) ftalosiyenin (17)	94
5.11 (Katekolato)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24-(2,2',3,3'tetrafloropropoksi)	
titan (IV) ftalosiyenin (18)	97
5.12 (3,4-dioksi trans-sinnemate)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24 (2,2',3,3'tetrafloro	
propoksi) titan (IV) ftalosiyenin (19)	100
5.13 Bis-(2,3,7,8-tetraoksi-kromeno[5,4,3cde]kromene-5,10-dion)-okta-2,3,9,10,	
16,17,23, 24 (2,2',3,3'tetrafloropropoksi) titan (IV) ftalosiyenin Sentezi (20)	103
5.14 (3-kafeoilkuinato)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24 (2,2',3,3'tetrafloropropoksi)	
titan (IV) ftalosiyenin Sentezi (21)	106
5.15 Ftalosiyeninlerin UV-Vis Ölçümleri	109
5.16 Ftalosiyenin Bileşiklerinin Termal Kararlılıklarının İncelenmesi	114
5.17. Ftalosiyenin Bileşiklerinin Gaz Sensör Tepkilerinin İncelenmesi	127
5.18 Tartışma	134
KAYNAKLAR	136
ÖZGEÇMİŞ	142

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Pc	: Ftalosiyanin
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
SiPc	: Silisyum Ftalosiyanin
TiPc	: Titanyum Ftalosiyanin
GePc	: Germanyum Ftalosiyanin
SnPc	: Kalay Ftalosiyanin
Li ₂ Pc	: Dilyum Ftalosiyanin
CuPc	: Bakır Ftalosiyanin
α -OVPC	: Okso-Vanadyum Ftalosiyanin
α -ClAlPc	: Kloro-Alüminyum Ftalosiyanin
α -HOAlPc	: Hidroksi-Alüminyum Ftalosiyanin
TiOPc	: Okso- Titanyum Ftalosiyanin
Å	: Angstrom
TMS	: Tetrametilsilan
UV /Vis	: Morötesi /Görünür
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
QCM	: Kuartz Kristal Mikrobals
CoCl ₂	: Kobalt (II) klorür
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
HNO ₃	: Nitrik asit
NH ₄ OH	: Amonyum Hidroksit
DMF	: Dimetilformamid
SOCl ₂	: Tiyonil Klorür

CaCl ₂	: Kalsiyum Klorür
NaHCO ₃	: Sodyum Bikarbonat
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
CH ₂ Cl ₂	: Diklorometan
CHCl ₃	: Kloroform
DMSO	: Dimetilsülfoksit
MeOH	: Metanol
CDCl ₃	: Dötoro-Kloroform
DMSO-d ₆	: Dötoro-Dimetilsülfoksit
EI	: Elektron İyonizasyonu
MALDI-MS	: Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon İyonizasyon Kütle Spektrometresi
DHB	: 2,3-Dihidroksibenzoik asit
D ₂ O	: Didötoryum oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc)	2
1.2. Metalli Ftalosiyanin (MPc)	2
2.1. Ftalosiyanin İlk Sentez Yöntemi	3
2.2. Porfirinler, Tetrabenzoporfirinler, Porfirazinler ve Ftalosiyanin Arasındaki Yapısal İlişkiler	4
2.3. Naftalosiyanin, Antrasenftalosiyanin ve Fenantroftalosiyanin	5
2.4. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	6
2.5. H_2Pc 'nin Sentez Şeması; Başlangıç Maddeleri ve Şartları	8
2.6. Metalli Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metodları	10
2.7. Metalsiz Ftalosiyaninler üzerinden Metalli Ftalosiyanin Sentezi	11
2.8. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş $SiPc$ 'lerin Sentezi; başlangıç maddeleri ve şartlar	13
2.9. Ftalosiyanin Sübstitüenleri için Numaralandırılma Şeması	14
2.10. 2,(3)- Tetra Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi	15
2.11. 1,(4)- Tetra Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi	15
2.12. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Yapısal İzomerleri	16
2.13. Ftalosiyanin Halkasındaki Sübstitüent Üzerinden Gerçekleşen Bir Tetraftalosiyanin Reaksiyonu	17
2.14. Oktasübstitüe Ftalosiyanin	18

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.15. Benzen Karbonlarının Tümü Süstitüe Edilmiş Bir Nikel Ftalosiyanın	18
2.16. Trisüstitüesubftalosiyanın Sentezi	19
2.17. Süperftalosiyanınler Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi	20
2.18. Sandviç Yapıda Lutesyum Ftalosiyani	21
2.19. Metalli Ftalosiyanınlerin Kristal Yapılarının Şematik olarak Gösterimi	23
2.20. Ftalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi	24
2.21. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınlerin α -kloronaftalende alınan UV-Vis spektrumları	25
3.1. Sensör Sistemi Temel Bileşenleri	32
3.2. Bir Kimyasal Sensör Sisteminin Tasviri	33
3.3. QCM Sensör Yapısı	35
4.1. Jet-Sprey Kaplama Sistemi	59
4.2. QCM Sensör Dizisi Test Sistemi Şeması	61
5.1. 11 ve 15 numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin toluene karşı sensör tepkisi	127
5.2. 17 ve 21 numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin toluene karşı sensör tepkisi	128
5.3. Toluen İçin 11, 15, 17, 21 Nolu Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sensör Cevaplarının Konsantrasyona Karşı Tepki Grafiği	129
5.4. 11, 15, 17, 21 Nolu Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sensör Cevaplarının Farklı Konsantrasyonlarda Toluen Karşı Sensör Grafiklerinin Karşılaştırması	130
5.5. TiOPc Sensörlerinin Analitlere Karşı Sensitivite Oranları	131
5.6. Sensörlerin Tüm Analitlere Karşı Sensitivite Değerlerinin Deseni	132

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	36
4.2. Yapı Aydınlatma ve Sentez Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	37
5.1. Maksimum Dalga Boylarına Karşılık Gelen Ekstinksiyon Katsayıları	111

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. 8 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	63
5.2. 8 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	64
5.3. 8 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu	65
5.4. 8 Numaralı Bileşiğe Ait ^{19}F NMR Spektrumu	66
5.5. 8 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C NMR Spektrumu	67
5.6. 9 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	68
5.7. 9 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	69
5.8. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu	70
5.9. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^{19}F NMR Spektrumu	71
5.10. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C NMR Spektrumu	72
5.11. 10 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	73
5.12. 10 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	74
5.13. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu	75
5.14. 11 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	76
5.15. 11 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	77
5.16. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu	78
5.17. 12 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	79
5.18. 12 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	80
5.19. 12 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu	81
5.20. 13 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	82

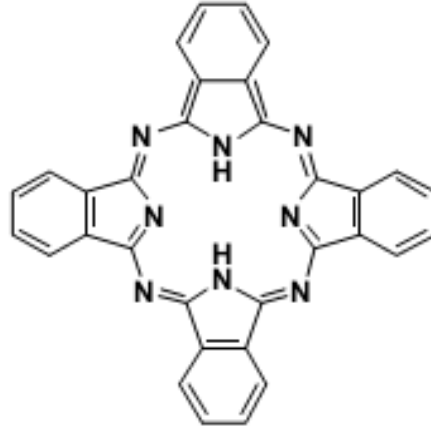
<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
5.21. 13 Numaralı Bileşige Ait Kütle Spektrumu	83
5.22. 13 Numaralı Bileşige Ait ^1H -NMR Spektrumu	84
5.23. 14 Numaralı Bileşige Ait FT-IR Spektrumu	85
5.24. 14 Numaralı Bileşige Ait Kütle Spektrumu	86
5.25. 14 Numaralı Bileşige Ait ^1H -NMR Spektrumu	87
5.26. 15 Numaralı Bileşige Ait FT-IR Spektrumu	88
5.27. 15 Numaralı Bileşige Ait Kütle Spektrumu	89
5.28. 15 Numaralı Bileşige Ait ^1H -NMR Spektrumu	90
5.29. 16 Numaralı Bileşige Ait FT-IR Spektrumu	91
5.30. 16 Numaralı Bileşige Ait Kütle Spektrumu	92
5.31. 16 Numaralı Bileşige Ait ^1H -NMR Spektrumu	93
5.32. 17 Numaralı Bileşige Ait FT-IR Spektrumu	94
5.33. 17 Numaralı Bileşige Ait Kütle Spektrumu	95
5.34. 17 Numaralı Bileşige Ait ^1H -NMR Spektrumu	96
5.35. 18 Numaralı Bileşige Ait FT-IR Spektrumu	97
5.36. 18 Numaralı Bileşige Ait Kütle Spektrumu	98
5.37. 18 Numaralı Bileşige Ait ^1H -NMR Spektrumu	99
5.38. 19 Numaralı Bileşige Ait FT-IR Spektrumu	100
5.39. 19 Numaralı Bileşige Ait Kütle Spektrumu	101
5.40. 19 Numaralı Bileşige Ait ^1H -NMR Spektrumu	102
5.41. 20 Numaralı Bileşige Ait FT-IR Spektrumu	103
5.42. 20 Numaralı Bileşige Ait Kütle Spektrumu	104

<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
5.43. 20 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu	105
5.44. 21 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	106
5.45. 21 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	107
5.46. 21 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu	108
5.47. Tetra Titanyum Bileşiklerinin DMSO İçerisinde 10^{-5} M Konsantrasyonunda Alınan UV-Vis Spektrumu	109
5.48. Okta Titanyum Bileşiklerinin DMSO İçerisinde 10^{-5} M Konsantrasyonunda Alınan UV-Vis Spektrumu	110
5.49. 10 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü	114
5.50. 11 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü	115
5.51. 12 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü	116
5.52. 13 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü	117
5.53. 14 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü	118
5.54. 15 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü	119
5.55. 16 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü	120
5.56. 17 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü	121
5.57. 18 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü	122
5.58. 19 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü	123
5.59. 20 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü	124
5.60. 21 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü	125

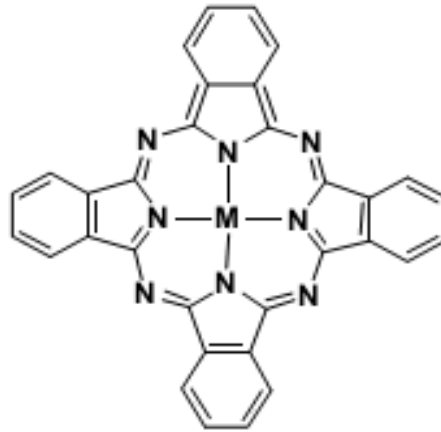
1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler ilk defa 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak tesadüfen bulunmuşlar ve 1934 yılında yapılarının aydınlatılmasından sonra ftalosiyanim bileşikleri mavi ve yeşil renklerinden dolayı uzun yıllar kullanılmışlardır [Albay, 2006].

Ftalosiyanimler dört izoindol ünitesinden oluşan, $(4n+2)\pi$ sistemine sahip, düzlemsel ve aromatik makrosiklik yapılardır (Şekil 1.1., Şekil 1.2.). Güçlü π elektron delokalizasyonlarından dolayı çok kararlı bir yapıya sahiptirler. Ftalosiyanimler periferik ve periferik olmayan (non-periferik) pozisyonundaki substitüe gruplar sayesinde çözünürlüklerinin değişmesinin yanı sıra, son zamanlarda malzeme biliminde de uygulamaları bulunan yapılardır. Örneğin, nonlineer optik malzeme [Nalwa and Shirk,1996; Simon et al. 1989], sıvı kristal [Van der Pol et al. 1989; Engel et al. 1993], moleküler yarı iletken [Gümüş et al.1992; Öztürk et al. 1995], elektrofotografi [Gregory, 1991], gaz ve kimyasal sensör [Harbeck et al. 2010; Taşaltın et al. 2010; Mumyalmaz et al. 2010], optik veri depolamada [Wöhrle and Meissner, 1991; Takano et al. 1984], fotosensitizer [Josefsen and Boyle, 2008; Boyle et al. 1992] ve fotodinamik terapi (PDT) alanlarında [Wöhrle et al. 1993] geniş bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır. Substitüe olmamış ftalosiyanim bileşikleri suda ve organik çözücülerde çözünmediklerinden ftalosiyanim kimyasındaki araştırmaların önemli bir amacı da çözünür ürünler elde etmektir.



Şekil 1.1. Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc)



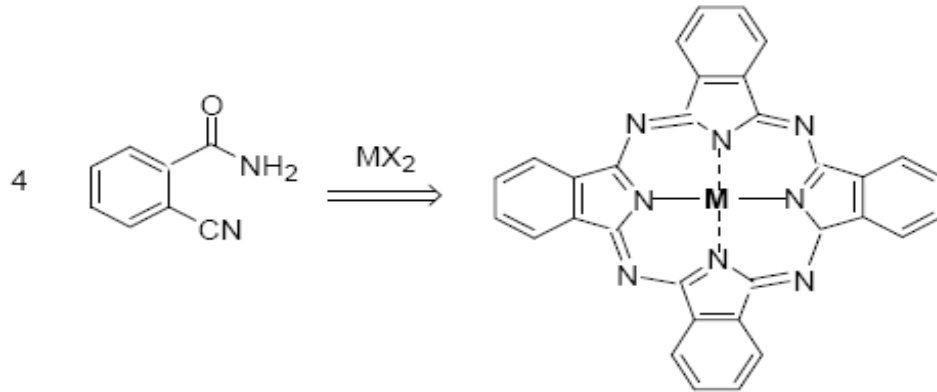
Şekil 1.2. Metalli Ftalosiyanin (MPc)

Bir metalli ftalosiyanin merkez iyonuna aksiyal ligandlar bağlanabilir. Bu şekilde yapılan aksiyal substitusyon çözünürlüğü arttırır ve moleküler arası etkileşimi azaltır. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özellikleri bulunan malzemeler ortaya çıkar. Merkez metal iyonları +3 ya da +4 değerlikli olursa; aksiyal ligandlar kovalent bağlarla bağlanır. SiPc, TiPc, GePc ve SnPc türevleri bu bileşiklere örnektir [McKeown, 1998].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanın Keşfi

Phthalocyanine” sözcüğü “naphtha (kaya yağı)” ve “cyanine (koyu mavi)” sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. İlk defa 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten ortosiyanobenzamid’in hazırlanması sırasında koyu, çözünür olmayan bir madde olarak tesadüfen bulunan metallsiz ftalosiyanın pek ilgi çekmemiştir [Braun and Tcherniac, 1907].

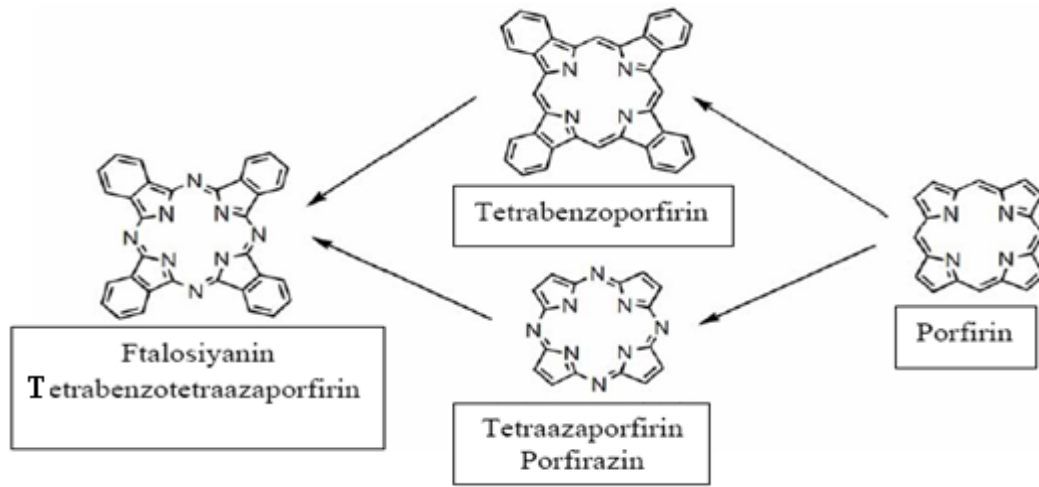


Şekil 2.1. Ftalosiyanın İlk Sentez Yöntemi

1927’de De Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromoksilen ve dibromobenzeni bakır siyanür ile ısıttıklarında koyu mavi bileşiklerin oluştuğunu görmüşlerdir. Bu maddelerin yapısı ilk araştırmalarda aydınlatılamamış, asit, baz ve ısıya karşı dayanıklılığı anlaşılamamıştır.

Ftalosiyanin eldesi ile ilgili başka bir çalışma da 1928 yılında İskoçya boya şirketindeki üretim esnasında reaktörden sızan ftalimidi açığa çıkan demir metali ile verdiği kompleksin belirlenmesidir. Bu kararlı ve çözünür olmayan maddenin pigment özelliğinin görülmesi ile bu konu üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmış, 1929 yılında bu maddenin özelliklerini içeren bir patent alınmıştır.

Ftalosiyaninler 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadırlar. Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmazlar. Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirinlerdir ve dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridirler. Ftalosiyaninlerin porfirinlerle olan yapısal ilişkileri Şekil 2.2.' de verilmiştir.

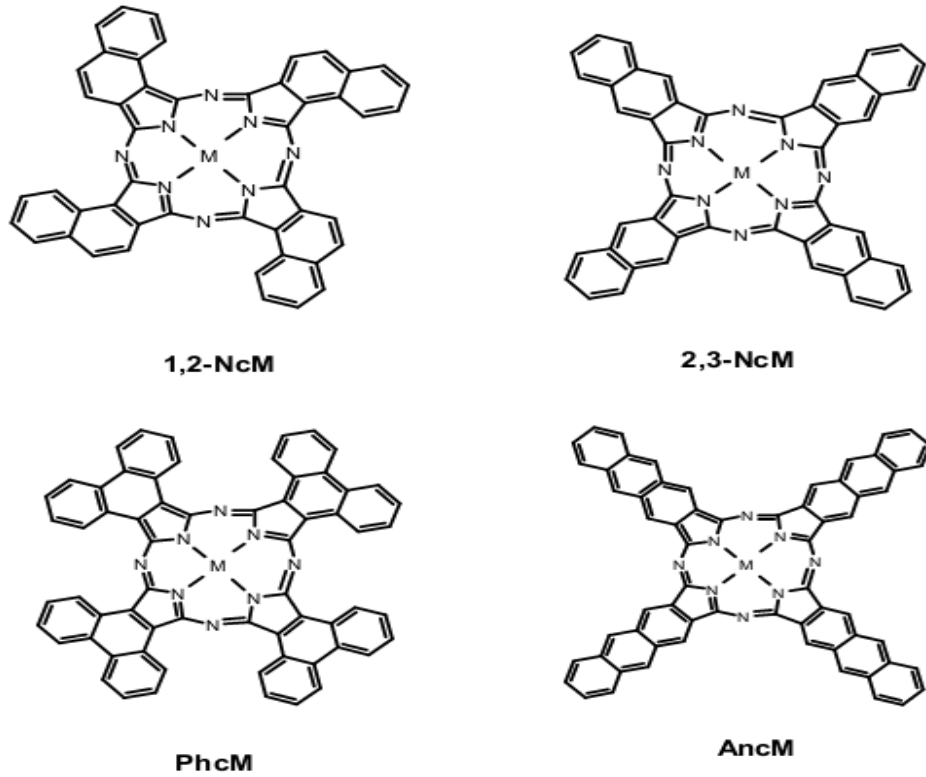


Şekil 2.2. Porfirinler, Tetrabenzoporfirinler, Porfirazinler ve Ftalosiyanin Arasındaki Yapısal İlişkiler

Robertson, metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarda ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları

tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açılarındaki ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçülmesine neden olur.

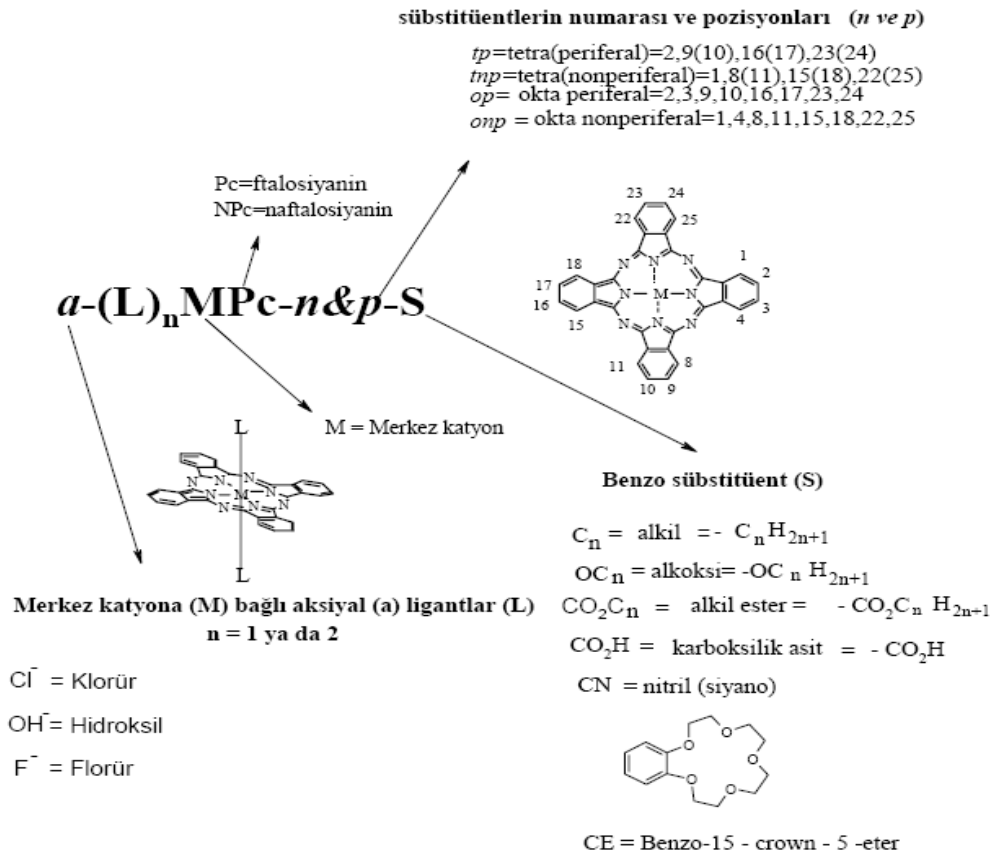
Ancak artan π -konjugasyonu sebebiyle ftalosiyanin halkaları arasında agregasyon artmakta, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalmaktadır. Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı naftalenPc, antrasen (2,3-Anc) ve fenantren (9,10-Phc) Pc türevleri de ftalosiyanin ailesinin önemli üyelerindendir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftalosiyanin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyanin (2,3-Nc) bilinmektedir (Şekil 2.3.) [Günsel, 2008].



Şekil 2.3. Naftalosiyanin, Antrasenftalosiyanin ve Fenantroftalosiyanin

2.2. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyenin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması Şekil 2.4.' de verilmiştir.



Şekil 2.4. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması [McKeown, 1998]

Şekil 2.4.'de ftalosiyenin halka sisteminin kabul edilen numaralandırılmasını göstermektedir. Makrosiklik sübstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferal ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferal olmayan (*n_p*) yerlerdedir. t- kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-sübstitüe bir

ftalosiyani ifade eder. Örneğin metallsiz tetra-tersiyer-butil ftalosiyani, $H_2Pc-t-tb$ olarak kısaltılır. Makro halkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Okta (o)- süstitüe ftalosiyaniilerden oluşmuş periferai ve periferai olmayan süstitüentlerin her ikisini de içeren maddeler vardır ve bunlar sırasıyla O_p ve O_n kısaltmaları ile gösterilirler. Örneğin 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - oktahekzilftalosiyaniinato Nikel (II), $NiPc-onp-C_6$ olarak kısaltılır ve C_6 her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferai olmayan alkil süstitüentini gösterir (örneğin hekzil, $-C_6H_{13}$).

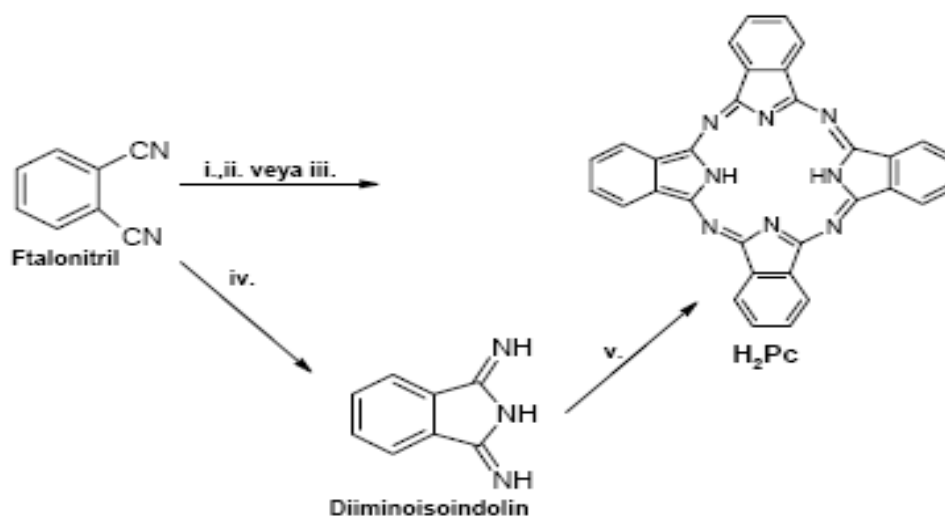
Merkez metal atomuna bağlı her aksiyai ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır. Örneğin 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 oktadesiloksiftalosiyaniinatosilisyum (IV) dihidroksit, $(HO)_2SiPc-op-OC_{12}$ [Leznoff and Hall, 1982].

2.3. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metotları

2.3.1. Süstitüe Olmamış Ftalosiyaninler

2.3.1.1. Metalsiz Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin sentezinde genellikle başlangıç maddesi olarak ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilin siklotetramerleşmesiyle H_2Pc üretilen birçok yöntem vardır [Moser and Thomas, 1983]. Bunlardan biri eriyik fazda hidrokinonun indirgen görevi yaptığı ftalonitrilin siklotetramerleşmesiyle H_2Pc sentezidir [Thompson et al. 1993]. Hidrokinonun yanısıra 1,8- diazabisiklo [4.3.0]non-5-en (DBN) de ftalonitrilin bir eriyik fazda ya da pentanol çözeltisinde siklotetramerleşmesinde kullanılan etkili bir maddedir (Şekil 2.5.) [Wöhrle et al., A Simple Synthesis....,1993,s.194].



Şekil 2.5. H_2Pc 'nin Sentez Şeması; Başlangıç Maddeleri ve Şartları

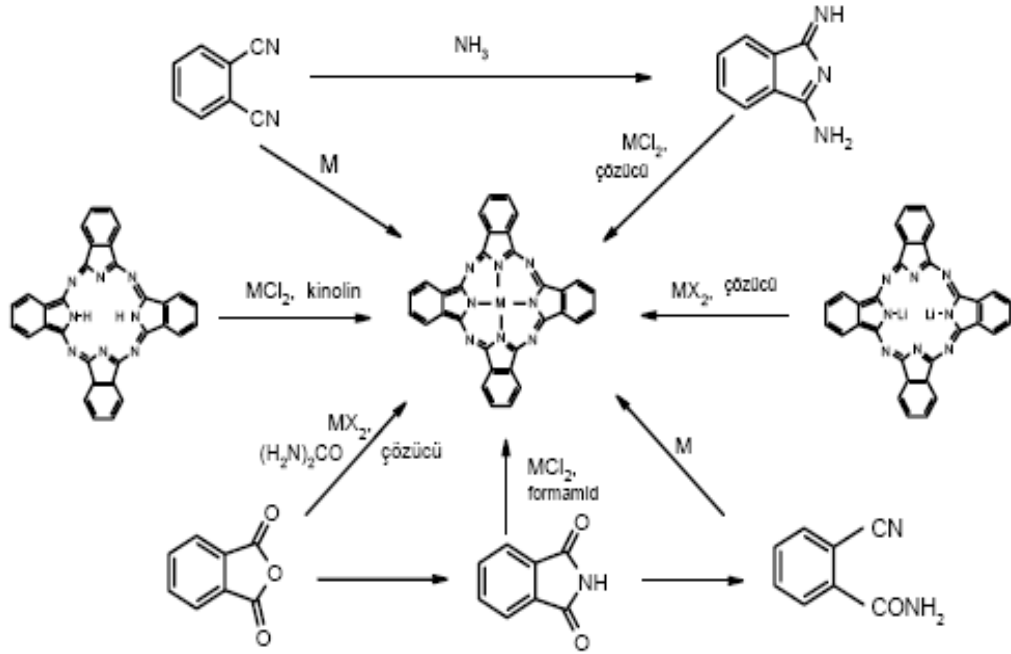
- (i) Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz.
- (ii) Hidrokinonla eritme.
- (iii) Pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma.
- (iv) Amonyak (NH_3), sodyum metoksit, metanolde geri soğutucu altında kaynatma.
- (v) Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma.

Ayrıca metalli bir ftalosiyanın üzerinden de metallsiz ftalosiyanın elde edilebilir. Li metalinin pentanoldeki çözeltisinin geri soğutucu altında ftalonitrilin siklotetramerleşmesiyle Li_2Pc üretilir. Daha sonra seyreltik asitle Li metali uzaklaştırılır [McKeown et al. 1990]. Metallsiz ftalosiyanınleri elde etmek için alkali ve toprak alkali metaller kullanılır. Alkali ve toprak alkali ftalosiyanınler asitlere karşı hassastırlar, asit protonuyla yer değiştirirler. Asitle işleme sokma sonucu metal iyonu koparak yerine protonlar geçer.

Bir başka yöntemde ftalonitrilin amonyak ile reaksiyonudur. Bu reaksiyonda diminoizoindolin ara ürünü üzerinden metallsiz ftalosiyanın oluşur [Yılmaz,2006].

2.3.1.2. Metalli Ftalosiyanınler (MPc)

Çok basit bir şekilde metalli ftalosiyanın, ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon ile etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir. Metalli bir ftalosiyanınin sentez metotları Şekil 2.6.' de verilmiştir [Leznoff and Lever, 1989].



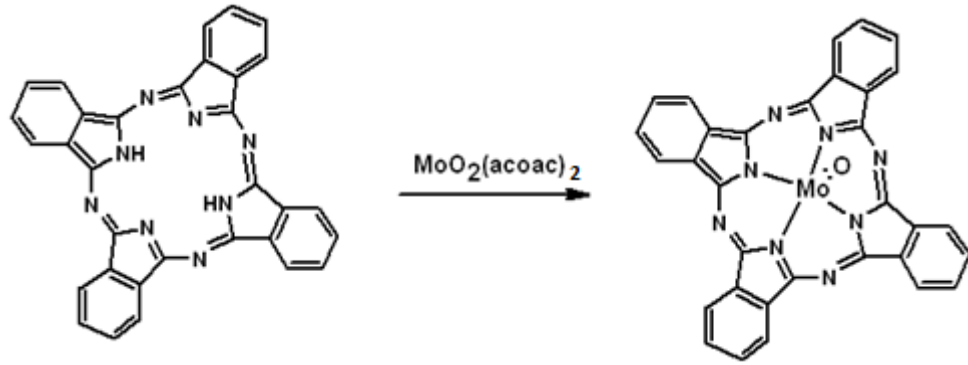
Şekil 2.6. Metalli Ftalosiyanın Genel Sentez Metodları

H₂Pc ya da Li₂Pc ile uygun bir metal tuzu arasındaki reaksiyonla da birçok MPc üretilebilir. Metalsiz ftalosiyanın birçok organik çözücünde çözünmemesi yüzünden metalleme tamamlanması için kloronaftalen ya da kinolin gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerin kullanılması gerekir. Li₂Pc'nin başlangıç maddesi olarak kullanılması reaksiyonu daha kolaylaştırır, çünkü bu kompleks aseton ve etanolde çözünebilir ve çözünmeyen MPc ürün metal değişim reaksiyonu tamamlandıktan sonra kolaylıkla ayrılır.

Ftalik anhidrit türevleri, ftalosiyanın sentezi için uygun başlangıç maddeleri değildir. Bu tür maddelerden ftalosiyanın eldesi, ftalik anhidriti ftalimide ya da ftalonitrile dönüştürülerek gerçekleştirilir [Leznoff C.C. and Lever, Vol2, 1989].

Metal içeren ftalosiyanınların eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyanınların eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyanınlara kıyasla daha yüksek olmaktadır [Yılmaz,2006].

Metalli ftalosiyanınların metalsiz ftalosiyanınlara dönüştürülebildiği gibi metalsiz ftalosiyanınlarda metalli ftalosiyanınlara dönüştürülebilir. Bu metalsiz ftalosiyanınin uygun bir metal tuzu ile reaksiyonu sonucu ftalosiyanın hidrojeninin metal ile yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşir (Şekil 2.7.) [Leznoff C.C. and Lever,Vol2,1989].



Şekil 2.7. Metalsiz Ftalosiyanınlar üzerinden Metalli Ftalosiyanın Sentezi

2.3.2. Süstitüe Olmuş Ftalosiyaninler

2.3.2.1. Aksiyal Olarak Süstitüe Edilmiş Ftalosiyaninler

Bir metalli ftalosiyanin merkez iyonuna aksiyal ligandlar bağlanabilir. Bu şekilde yapılan aksiyal süstitüsyon çözünürlüğü arttırır ve moleküller arası etkileşimi azaltır. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özellikleri bulunan malzemeler ortaya çıkar. Merkez metal iyonları +3 ya da +4 değerlikli olursa aksiyal ligandlar kovalent bağlarla bağlanır. SiPc, TiPc, GePc ve SnPc türevleri bu bileşiklere örnektir [McKeown, 1998].

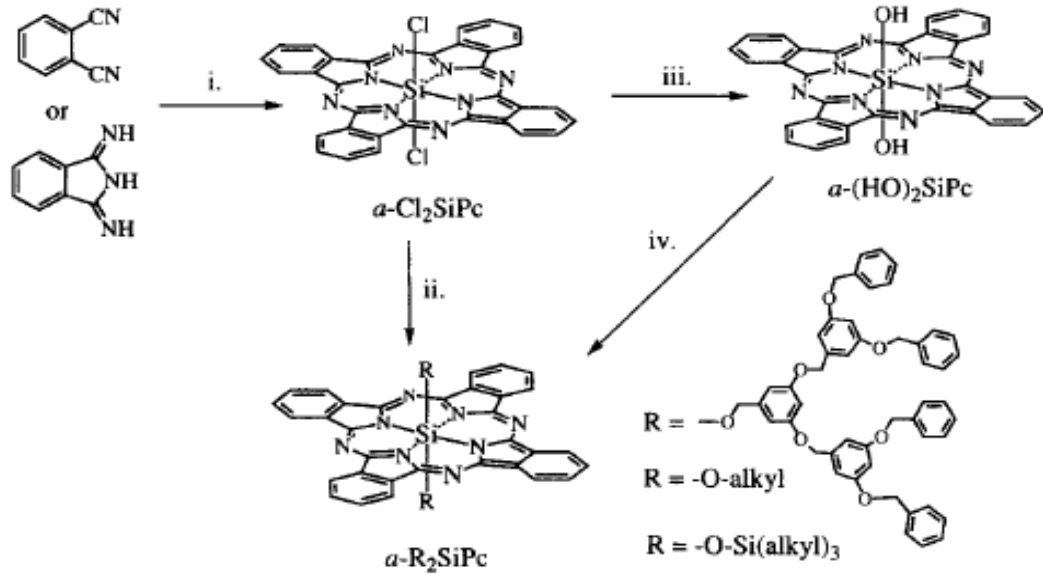
Aksiyal olarak süstitüe edilmiş ftalosiyaninlere *okso*-titanyum ftalosiyanin (α - TiOPc) örnek olarak verilebilir. Ftalonitril veya diiminoisoindolin ile titanyum klorür arasında olan reaksiyon ile α -ClTiPc kompleksi hazırlanır ve bunu takiben α -ClTiPc kompleksinin hidrolizi ve kendiliğinden oksidasyonu ile *okso*-titanyum ftalosiyanin (α -TiOPc) sentezlenir. *Okso*-titanyum ftalosiyanin (α -TiOPc) foto iletken olarak ticari öneme sahiptir ve üzerinde çok çalışılmış olan bir maddedir [Ghosez et al. 1993].

Benzer bir metot α -OVPC kompleksi için de uygulanır. Üzerinde çok çalışılmış olan α -ClAlPc de alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır [Wynne, 1984]. Bu bileşiğin sulu asit veya baz ile hidrolizlenmesi ile α -HOAlPc elde edilir [McKeown, 1998].

Silisyum ftalosiyaninler de aksiyal olarak süstitüe edilmiş ftalosiyaninlerdir. Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisoindolin siklotetramerizasyonu ile α -Cl₂SiPc elde edilir [Lowery et al. 1965]. α -Cl₂SiPc'nin

sulu sodyum hidroksitle hidrolizi $\alpha-(OH)_2SiPc'$ yi verir. $\alpha-(OH)_2SiPc$, Pc-polisiloksan $[\alpha-O-SiPc]_n$ oluşumu için başlangıç maddesidir. $\alpha-Cl_2SiPc'$ nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur ($\alpha-R_2SiPc$, Şekil 2.8.) [Joyner and Kenney, 1962; Krueger and Kenney, 1963]. Bu kompleksler pek çok organik çözücünde çözünür. Aksiyal substitüentleri farklı SiPc'ler de hazırlanabilir.

Yukarıda belirtilen sentez teknikleri naftaloftalosiyaniinlere de (NPc) uygulanabilir [Hayashida and Hayashi, 1991]. Aksiyal olarak süstitüe edilmiş bazı SiPc'ler ve SiNc'ler ticari olarak da bulunmaktadır. GePc ve SnPc'nin sentezleri de benzer şekilde yapılmaktadır [Wheeler et al. 1984].



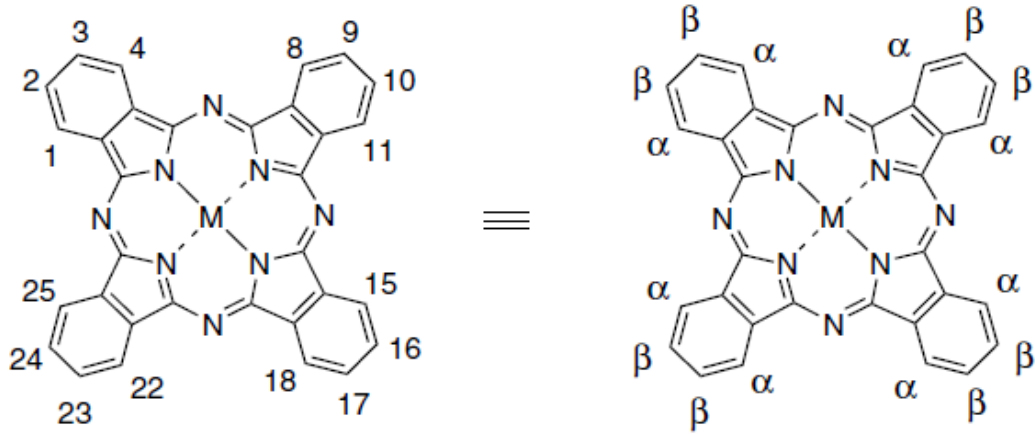
Şekil 2.8. Aksiyal Olarak Süstitüe Edilmiş SiPc'lerin Sentezi; başlangıç maddeleri ve şartlar:

- (i) Silikon tetraklorürle yüksek kaynama noktasına sahip bir solventde (kinolin gibi) ısıtma,
- (ii) Katalizör olarak uygun bir baz kullanarak uygun bir alkolle toluen içerisinde 80°C' de reaksiyon,

- (iii) Asidik ve/veya bazik şartlarda hidroliz,
- (iv) Uygun alkil veya silil klorürle kuru piridin içerisinde kaynatma,

2.3.2.2. Tetra Süstitüe Ftalosiyaninler

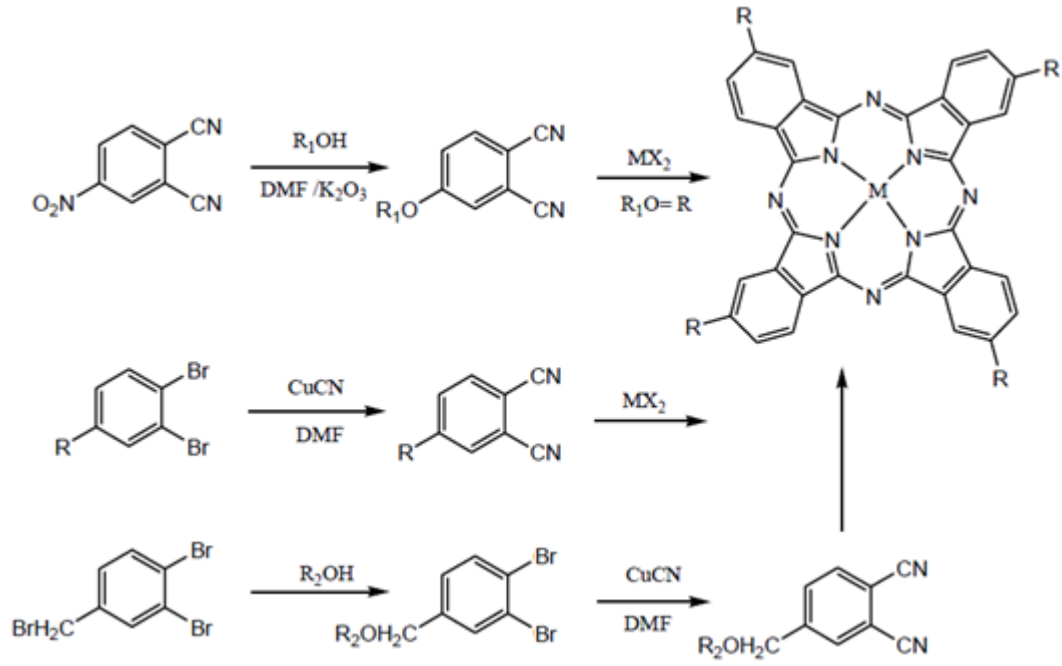
Tetra süstitüe ftalosiyaninlerde süstitüentler ya periferal olarak yani şekil 2.9.' da ki 2,9,16,23 (veya 3,10,17,24) konumlarında, ya da nonperiferal olarak 1,8,15,22 veya (4,11,18,25) konumlarındadırlar. Bu farklı pozisyonlar nedeniyle farklı fiziksel ve kimyasal özellikler meydana gelir [Yılmaz,2006].



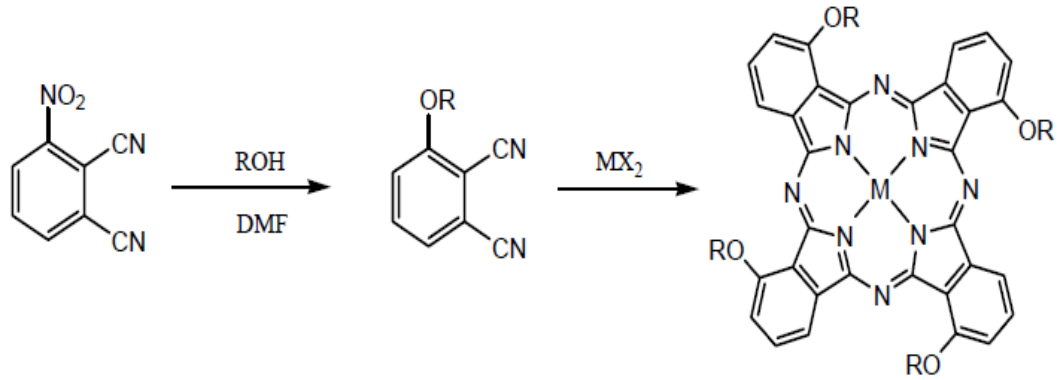
Şekil 2.9. Ftalosiyanin Süstitüenleri için Numaralandırma Şeması

[Lukyanets et al. 2010]

Tetra-süstitüe ftalosiyaninlerin eldesinde en çok uygulanan yöntemlerden biri periferal pozisyonlar için 4-nitroftalonitril, periferal olmayan ftalosiyaninler için 3-nitroftalonitril ile bir alkolün aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonudur (Şekil 2.10. ve 2.11.) [Chambrier et al. 2000].



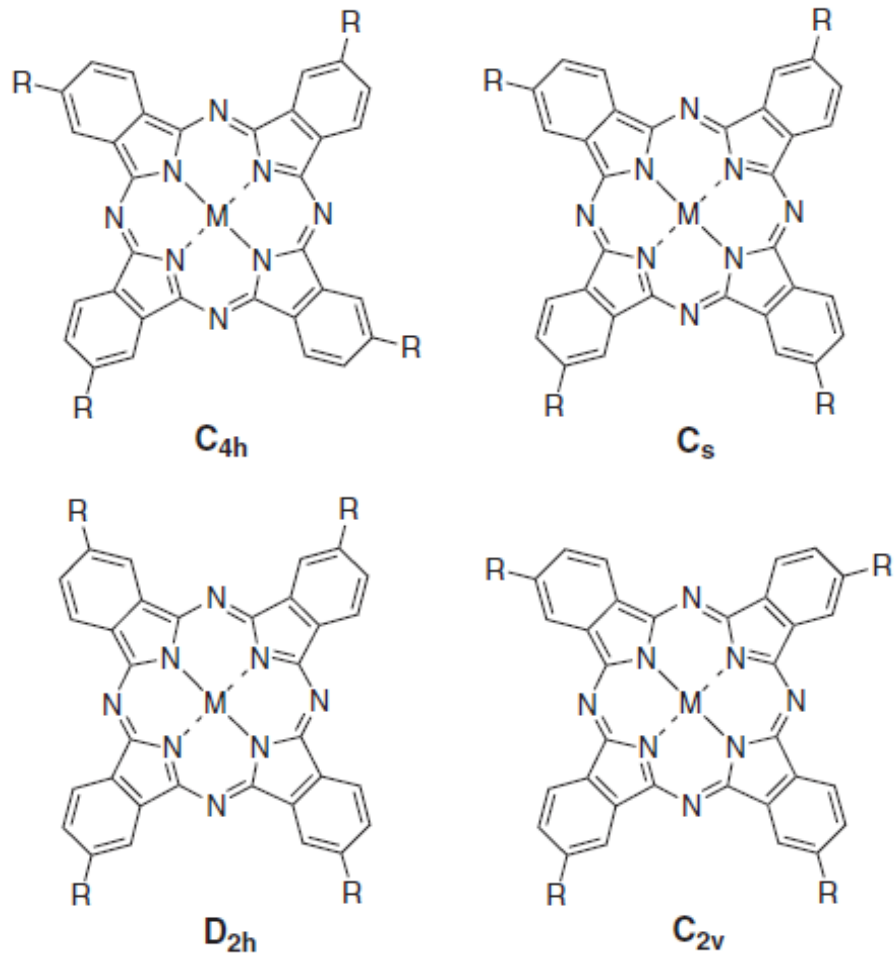
Şekil 2.10. 2,(3)- Tetra Süstitüe Ftalosiyanin Sentezi



Şekil 2.11. 1,(4)- Tetra Süstitüe Ftalosiyanin Sentezi

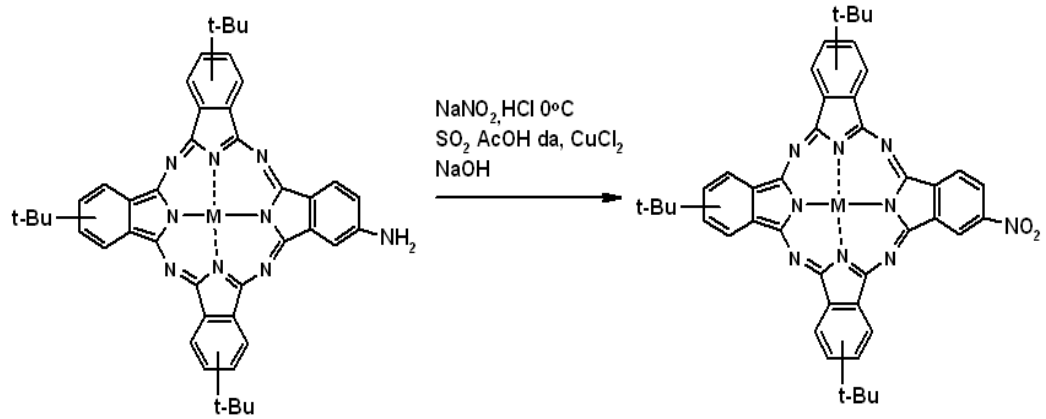
Tetra-*tersiyer*-bütil ftalosiyanin(MPc-*t-tb*) en yaygın çalışılan tetra süstitüe ftalosiyanin türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli süstitüentden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır [Hannack et al. 1982].

Tetra sübstitüe ftalosiyaninler dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler (Şekil 2.12.). Bu izomerlerin ayrılmasında HPLC (Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi) kullanılır. İzomerlerin oranları sübstitüe gruplara bağlı olarak değişir [Ekineker, 2010].



Şekil 2.12. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) Tetrasübstitüe Ftalosiyaninlerin Yapısal İzomerleri

Bir tetra sübstitüe ftalosiyaninde bütün sübstitüe gruplar aynı olmayabilir. Şekil 2.13.' de farklı bir grubu bulunan ve bunun üzerinden sübstitüsyon yapılan bir reaksiyon yer almaktadır [Ali and Van Lier, 1999].

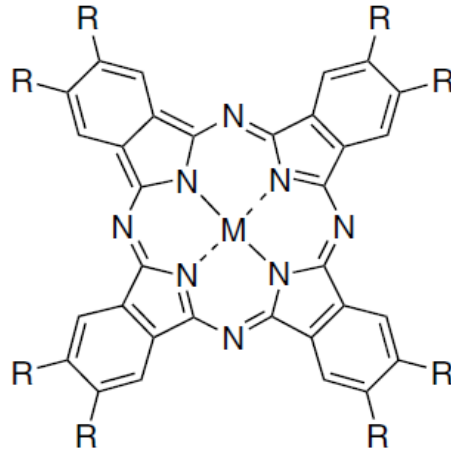


Şekil 2.13. Ftalosiyanin Halkasındaki Süstitüent Üzerinden Gerçekleşen Bir Tetraftalosiyanin Reaksiyonu

2.3.2.3. Okta Süstitüe Ftalosiyaninler

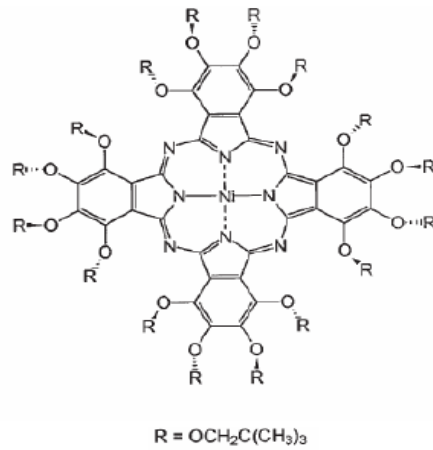
Tetra süstitüe ftalosiyaninlerde olduğu gibi okta süstitüe ftalosiyaninlerde de bağlanma periferel ya da nonperiferel olabilmektedir. Periferel okta süstitüe bir ftalosiyanin 4,5-disüstitüe ftalonitrillerden yola çıkarak hazırlanabilir [Pawlowski and Hannack, 1980].

Genellikle tetra süstitüe ftalosiyaninler, okta süstitüe ftalosiyaninlerden daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranışın iki sebebi vardır. İlki, tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin dört izomer karışımı simetrik oktasüstitüe ftalosiyaninler ile karşılaştırıldığında katı halde daha düşük düzenlilik gösterirler. İkincisi, tetrasüstitüe ftalosiyaninler makrosiklik çevresindeki süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmeleri sebebiyle yüksek dipol momente sahiptirler [İşçi, 2005].



Şekil 2.14. Oktasüstitüe Ftalosiyanin

Oktasüstitüe ftalosiyaninlerin 2(3) ve 1(4) formlarını aynı anda bir ftalosiyaninde görmek mümkündür. Bu benzen halkası üzerinde yapılabilecek maksimum süstitüentli ftalosiyanin anlamına gelir ve örneğin tetrasüstitüe ftalonitrilin nikel klorür ile reaksiyonundan elde edilebilir (Şekil 2.15.) [Bhardwaj et al. 2002].



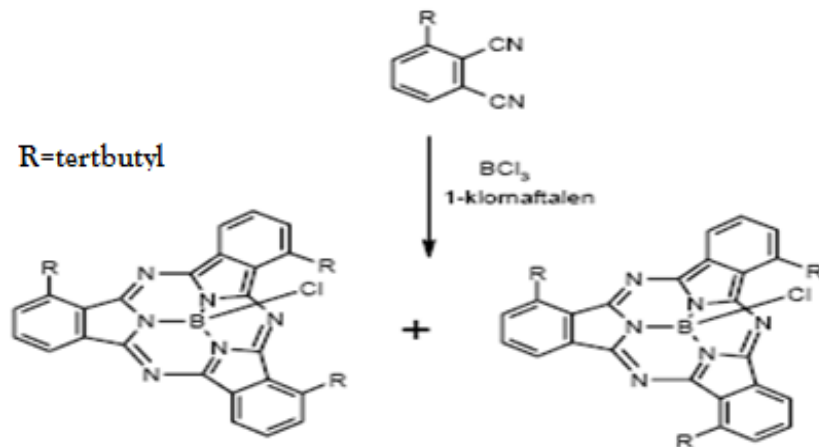
Şekil 2.15. Benzen Karbonlarının Tümü Süstitüe Edilmiş Bir Nikel Ftalosiyanin

2.3.2.4. Subftalosiyaninler ve Süperftalosiyaninlerden Ftalosiyanin Sentezi

Ftalosiyanin tanımı yapılırken dört izoindol ünitesinden oluşan tabiri kullanılır. Oysa nadir de olsa üçlü ya da beşli izoindol ünitelerinden oluşan ftalosiyaninler de vardır. Bunlar subftalosiyaninler ve süperftalosiyaninlerdir.

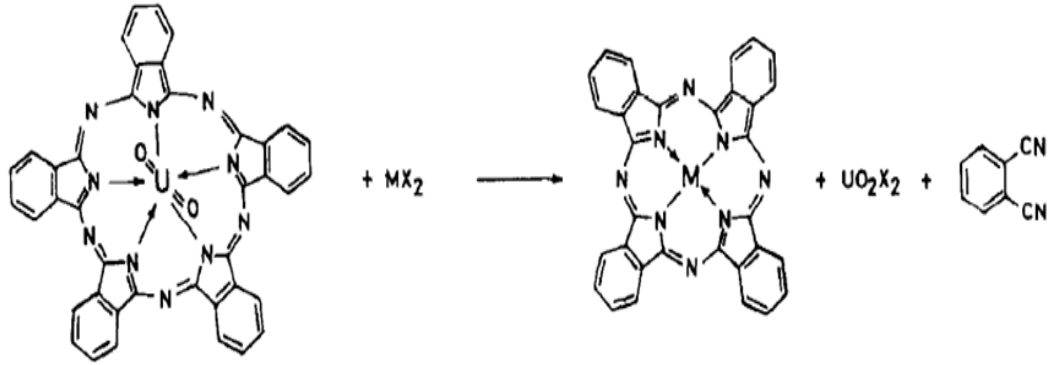
Subftalosiyaninler ilk defa 1972 yılında Meller ve Osska tarafından bor ftalosiyanin elde edilmeye çalışılırken bulunmuştur. Ftalonitrilin bor triklorür varlığında kloronaftalende 200°C’ de ki kondenzasyon reaksiyonu istenilen kondenzasyon ürününü vermemiştir. Bunun yerine mor renkte bir ürünün oluştuğu gözlenmiştir. Yapılan kütle, UV/Vis ve elementel analiz sonuçları kloro subftalosiyaninin oluştuğunu kanıtlamıştır ve de 14 π elektronlu aromatik çekirdekleriyle, koni şeklindeki yapıları X-Ray ile saptanmıştır [Potz et al. 2000].

Ayrıca Torres ve arkadaşları 1996 yılında yaptıkları çalışmada trisüstitüe nonperiferal subftalosiyanin türevlerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.16.) [Geyer et al. 1996].



Şekil 2.16. Trisüstitüesubftalosiyanin Sentezi

Sıra dışı ftalosiyaninlerin bir diğeri de beş izoindolin üyesi taşıyan süperftalosiyaninlerdir. Merkezinde uranil iyonu bulunan bu ftalosiyanin halka küçülmesine uğrayarak metalli ya da metalsiz ftalosiyaninleri oluşturabilir (Şekil 2.17.) [Day et al. 1975].

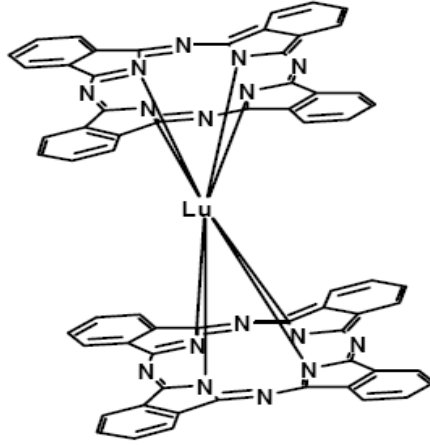


Şekil 2.17. Süperftalosiyaninler Üzerinden Ftalosiyanin Sentezi

2.3.2.5. Sandviç Ftalosiyanin Kompleksleri (MPc₂)

Lantanit metal iyonları (lutesyum, Lu³⁺ gibi) aynı iyonu iki ftalosiyanin halkasının bağlanmasıyla kompleks oluştururlar. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır (Şekil 2.18.) ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

Sandviç kompleksleri solventsiz katı halde yüksek sıcaklıkta, 1,2-disiyanobenzen ile lutesyum asetat tuzunun reaksiyonuyla hazırlanır [De Cian et al. 1985]. Ham ürün karışımında metal tuzu, MPc, H₂Pc ve bir miktar triftalosiyanin kompleksi (M₂Pc₃) bulunur.



Şekil 2.18. Sandviç Yapıda Lutesyum Ftalosiyanini

2.4. Ftalosiyaninlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninlerin eldesinde aromatik o-dikarboksilli asitle ya da bu asitlerin amid, imid, dinitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir. Ftalosiyanin molekülü dört iminoisoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır [Günsel, 2008].

Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan, iminoisoindolin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar [Bekaroğlu, 1996]. Ftalosiyaninin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metalli ftalosiyaninin genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyaninler elde edilir. İkinci tip kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla

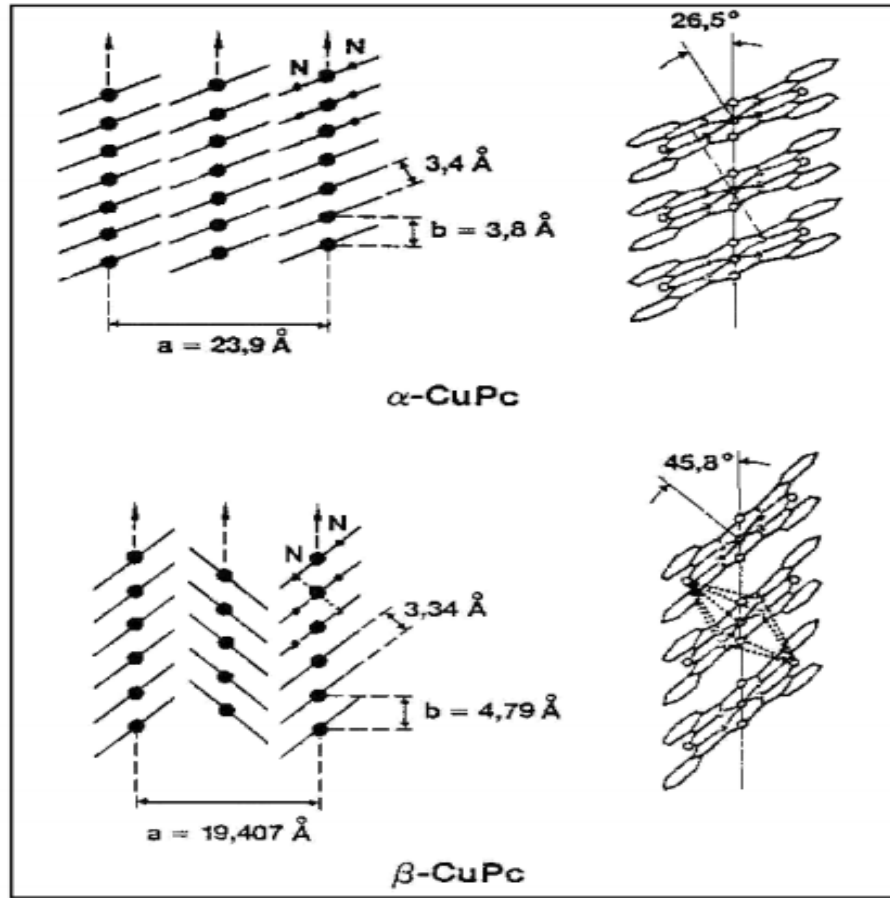
daha kararlıdır, klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500°C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyanın molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo(yalancı) aromatik karakter taşımasıdır [Günsel, 2008].

Ftalosiyanınların kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyanın molekülünün oyuk çapı 1.35 Å'dur. Metallerin iyon çapı bu değerlerden önemli derecede büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyaninden kolayca ayrılabilir [Atilla,2002].

Ftalosiyanınların kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem molekülünün varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu v.s. metallerle doldurulabilir. Metalin dört valansı ko-planar olmalıdır. 4 koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler. CoCl₂'deki kobaltın ve çeşitli türevlerdeki berilyumun tetrahedral simetrisi karşısında, kobalt ve berilyum ftalosiyanınların düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyanın kafesinin yapısal kararlılığını gösterir.

Substitüe olmamış ftalosiyanınların ticari olarak önem taşıyan iki kristal yapısı x-formu, β-formu yanında üçüncü bir yapı olarak da α-formu vardır. Şekil 2.19.'da bu üç kristal şekli görülmektedir [Hurley et al. 1967; Gaspard and Maillard, 1987]. β-formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanın moleküllerinden oluşmuştur [Atilla,2002].

Bu yapılar kararlılık, renk ve çözünürlük açısından fark gösterirler. β -formu en çok rastlanan yapıdır ve α -formuna göre daha karardır. Birçok ftalosiyanınin suda ve organik solventlerde çözünürlüğü çok azdır. Bununla beraber α -formu yüksek sıcaklığa ısıtılır veya polar çözücülerle muamele edilirse kolayca β -formuna dönüşür. x-kristal yapısı ise α -formunun öğütölmesiyle elde edilir [Hurley et al. 1967].

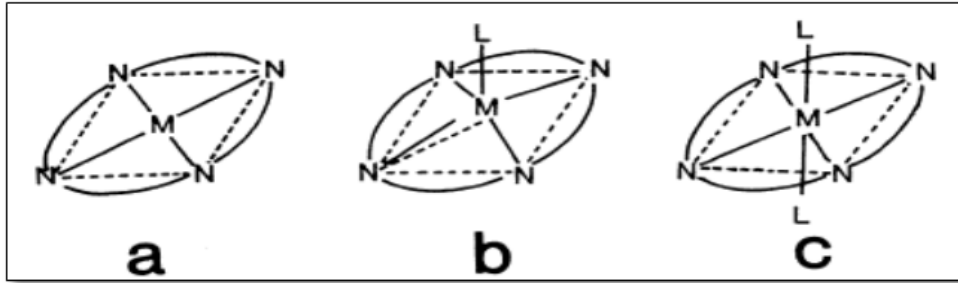


Şekil 2.19. Metalli Ftalosiyanınlerin Kristal Yapılarının Şematik olarak Gösterimi

Bileşiklerin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma $0,3 \text{ Å}^\circ$ dur. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak $3,4 \text{ Å}^\circ$ dur [Şen, 2005].

Metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Metal eklenmesiyle molekül D_{4h} simetrisindedir [Stillman and Nyokong, 1989].

Şekil 2.20.' de görüldüğü gibi çeşitli moleküllerin aksiyal olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel, piramidal yapı, beş koordinasyonlu sistemlerde penta koordine, altılı koordinasyonlu sistemlerde de tetragonal simetri oluşur.



Şekil 2.20. Ftalosiyanin Molekülünün Geometrik Yapısının Şematik Gösterimi
[Şen, 2005]

- a) Kare düzlemsel dört koordinasyonlu
- b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- c) Tetragonal, altı koordinasyonlu

2.5. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

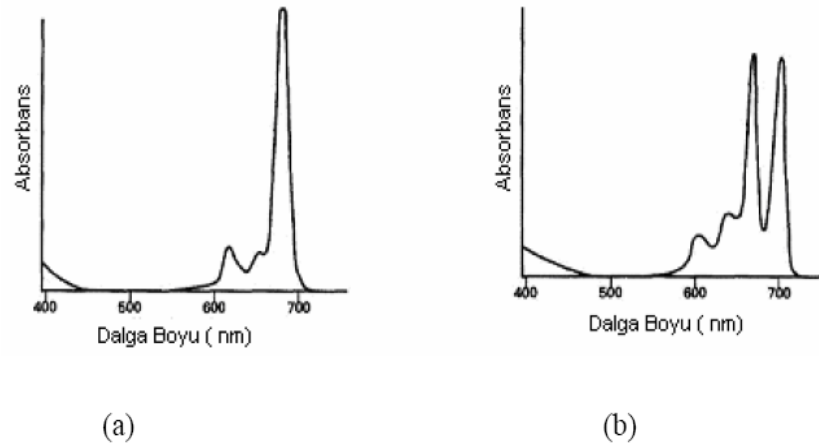
2.5.1. UV-Vis Spektroskopisi

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

-Q bandları 720-500 nm

-B veya soiret bandları 420-320 nm

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bandları ftalosiyeninlerin metalli veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verir [Wöhrle et al. 1993]. Metallsiz ftalosiyeninler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band verirken, metalli ftalosiyeninler tek ve daha şiddetli band verirler. Bu yüzden metallsiz ve metalli ftalosiyeninler 670-720 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar.



Şekil 2.21. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin α -kloronaftalende alınan

UV-Vis spektrumları a) Bakır ftalosiyenin b) Metallsiz ftalosiyenin

Düzlemsel metalli ftalosiyenin D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metalsiz ftalosiyenin LUMO yörüngesi Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur ve Q-bandı ikiye yarılr. Metalsiz ftalosiyenin Q-bandının yeri de merkez metal iyonuna bağılı olarak biraz değışebilir.

Ftalosiyenin UV-Vis spektrumlarında 300 nm civarında görülen karakteristik Soret bantları ise $n-\pi^*$ geçişleri yüzünden görülür. Bu geçişler çözücü cinsi, çözücü konsantrasyonu, substituentler, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona göre spektrumda farklılıklar gösterir.

Genellikle metalli ftalosiyenin kloroform içinde alınan spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir bant, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir bant gözlenir. Metanol gibi polar çözücüler kullanıldığında 675 nm'deki Q-bandının şiddeti oldukça azalır, 630 nm'de yeni bir bant ortaya çıkar. Bu agregasyonun sonucudur [Şen, 2005].

Bir çok periferel süstitüsyonun Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Süstitüentler benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasına neden olabilir. Örneğin; Naftalosiyenler (NPc) Q-bandlarını 90 nm, antrosiyenler ise 170 nm kadar kırmızıya kaydırır [Kobayashi and Isoda, 1993].

Periferel olmayan süstitüsyonda elektron verici gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bantlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına neden olmuştur [Plater et al. 2002]. Çözelti içinde ftalosiyen özelliklerinin tartışılmasında en önemli nokta olarak düşünölen Q-bandında bu değışim oldukça önemlidir.

Konsantrasyonun yeterince düşük olduğu durumlarda ($C < 10^{-5}$) sadece monomer yapı söz konusu olmakta ve 600 ile 680 nm civarında görülen iki absorpsiyon bandından ikincisi şiddetlenmektedir. Konsantrasyonun artışı agregasyonu meydana getirdiğinden 600 nm civarındaki bandın şiddeti artmakta, diğeri azalmaktadır [Şen, 2005].

2.5.2. NMR Spektroskopisi

Çözünebilen ftalosiyaninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Metalsiz ftalosiyaninlerin ^1H NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanin çekirdeğindeki -NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır [Gürek, 1996]. Ftalosiyaninlerin ^1H NMR spektrumlarında makrosiklik π -sistemden dolayı geniş diyamanyetik halka akımı gösterdiği bilinir.

Ftalosiyaninlerde aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. İlave edilen aksiyal bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların mesafesine ve relatif pozisyonuna bağlıdır [Şen, 2005].

2.5.3. IR Spektrumları

Ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir [Hamuryudan et al. 2003]. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyaninin iç kısmındaki -NH titreşimlerinden kaynaklanır. Farklı metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metalli ftalosiyaninlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır.

2.6. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmamış ftalosiyeninlerle bunların metalli türevlerinde saflaştırma işlemi, süblimasyonla veya derişik sülfürik asitte ya da derişik nitrik asitte çözölüp süzüldükten sonra, buzlu suda çöktürme ile yapılmaktadır. Bu klasik saflaştırma yöntemlerinin uygulanabilirliği ftalosiyenin bileşiklerinin kuvvetli asitlere karşı olan dayanıklılığına ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında gösterdikleri kararlılıklara bağılıdır. Süstitüe ftalosiyeninlerin aside karşı dayanıklılıkları azaldığı için sülfürik asitle saflaştırma genellikle önerilmez [Yılmaz,2006].

Ftalosiyeninler için öngörölün saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

- a) Derişik H_2SO_4 'de çözdükten ve süzdükten sonra, soğuk suda veya buzlu suda yeniden çöktürme,
- b) Amino süstitüe ftalosiyeninleri konsantre hidroklorik asit ile suda çözölür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme,
- c) Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve sonrasında çözölünün uzaklaştırılması,
- d) Normal, flaş ya da vakum metotlarını kullanarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözölünün uzaklaştırılması,
- e) Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyeninleri elde etmek üzere çözölmeyen süstitüe ftalosiyeninleri çeşitli çözölülerle yıkama,
- f) İnce tabaka kromatografisi (TLC),
- g) Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC),
- h) Süblimasyon yöntemi,
- i) Jel-geçirgenlik yöntemi.

İyi çözünen ftalosiyaninler için en iyi saflaştırma yöntemi ekstraksiyon olarak önerilmektedir [Leznoff and Lever, 1989].

2.7. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyaninin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari adıyla bakır ftalosiyanin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük α -tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfolanmış ftalosiyaninler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur [Günşel, 2008].

“Fonksiyonel boyar maddeler” adı altında toplanan çeşitli boyar madde grupları ve benzer yapıdaki bileşikler, son yıllarda teknolojinin yeni alanlarındaki uygulamalarda çok geniş şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu tip maddeler belirli spektral bölgelerdeki seçici absorpsiyonlardan, moleküllerinin ortaklaşa etkileşimlerinden, molekül yapıdaki spesifik davranışlarından yararlanılarak yeni uygulama alanları bulmaktadır [Merey, 1998]. Ftalosiyaninler bu her üç tipteki uygulamanın yapılabildiği özellikleri gösteren ilginç bileşiklerden bazılarıdır.

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda 50 000 tonun üzerinde ftalosiyanin üretilmektedir [Bekaroğlu, 1996].

Lantanit bisftalosiyenin uzun zincirli karboksil asitleri ve tuzları halindeki karışımdan Langmuir Blodgett metoduyla hazırlanmış filmler elektronik cihazların oluşturulmasında oldukça ilgi çekmektedir [Roberts et al. 1985].

Ftalosiyeninler, fotodinamik terapi için iyi foto uyarıcıdır. Kimyasal olarak kararlıdır, fotodinamik aktiviteleri yüksektir, ışık absorpsiyonu yapan bölgelere sahiptirler [Liu et al. 2004]. Bu yöntem ftalosiyeninlerin fotosensitif olarak kullanılmalarına dayanır [Durmuş et al. 2010]. Fotosensitif maddenin tümörlü doku üzerine lokalize olması ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen, tümörlü dokuyu yok etmektedir.

Ftalosiyeninlerin elektrofotografik malzemeler olarak kullanımı yarı iletken özellikleri ile ilgilidir [Leznoff and Lever, Synthesis of...,1989,s5]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyeninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında kullanılan malzemeler olmuşlardır.

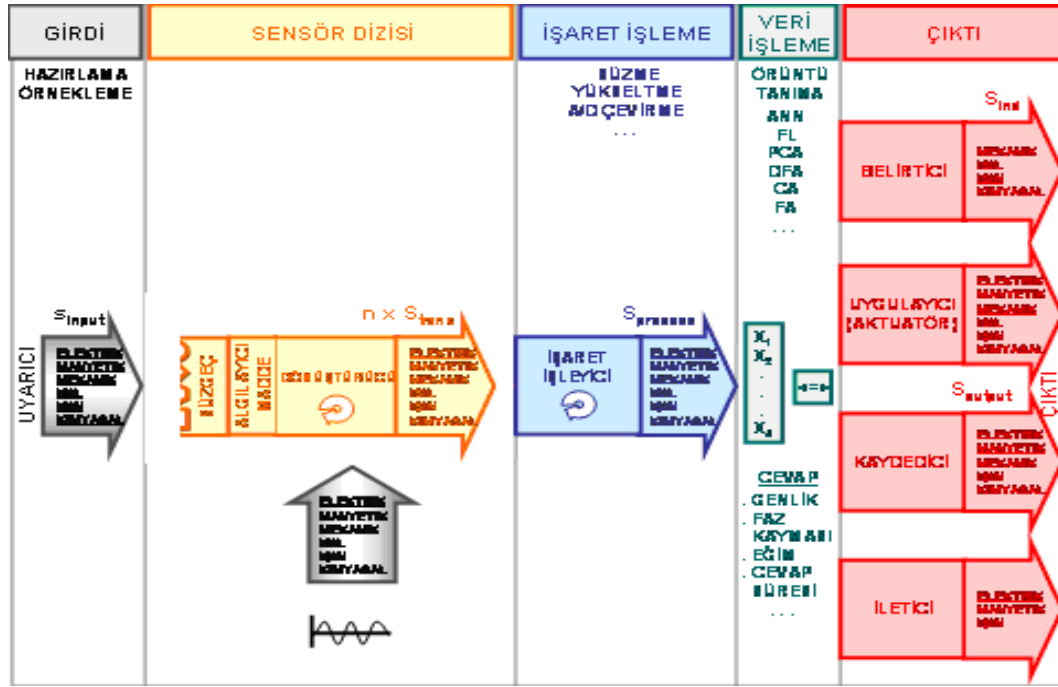
Ftalosiyeninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitleri (NO_x) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissettiklerinden kimyasal gaz sensör olarak kullanılırlar [Harbeck et al. 2010; Taşaltın et al. 2010; Mumyakhmaz et al. 2010; Zhou et al.1996].

3. SENSÖRLER

3. 1. Genel Bilgiler

Sensörler ölçülen fiziksel özellik, miktar ve koşulları kullanılabilir elektriksel miktara dönüştüren araçlar olarak tanımlanabilir. İnsanlar çeşitli yöntemlerle bilgiye ulaşsalar da ancak duyu organları vasıtasıyla bunları algılayabilmektedirler. Bir fiziksel ya da kimyasal uyarım, genellikle canlı organizmalarda duyu organları ile kimyasal prensiplerle ölçülürken; elektriksel olmayan fiziksel ya da kimyasal uyarımın bulunduğu form, geliştirilen sensörler ile diğer bir forma ve genellikle de kolay işlenebilmesi açısından elektriksel işarete dönüştürülerek ölçülmektedir. Şekil 3.1.' de bir sensör sisteminin temel bileşenleri verilmiştir.

Bir sensör sisteminde ölçülmek istenen fiziksel, kimyasal ya da biyolojik nicelikler uyarıcı olarak adlandırılırlar. Uyarıcılar (kimyasal sensörlerde analit) seçimli olarak algılayıcı maddeye geçmesine izin veren ince bir süzgeçten (genelde membran) geçerek uyarıcı ile seçimli bir şekilde fiziksel veya kimyasal etkileşime giren algılayıcı madde üzerine gelir. Algılayıcı madde genellikle ince bir film şeklindedir. Uyarıcı ile algılayıcı madde etkileşimi sırasında algılayıcı elemanın fiziksel veya kimyasal parametrelerinde bir değişim olur. Bu değişim bir dönüştürücü (transduser) vasıtası ile genellikle elektrik sinyaline dönüştürülerek işaret işleyiciye gelir. Buradan gerekli yazılımlar ile veri işlenerek bir çıktı haline dönüşür [Şen, 2010].



Şekil 3.1. Sensör Sistemi Temel Bileşenleri [Esen, 2004]

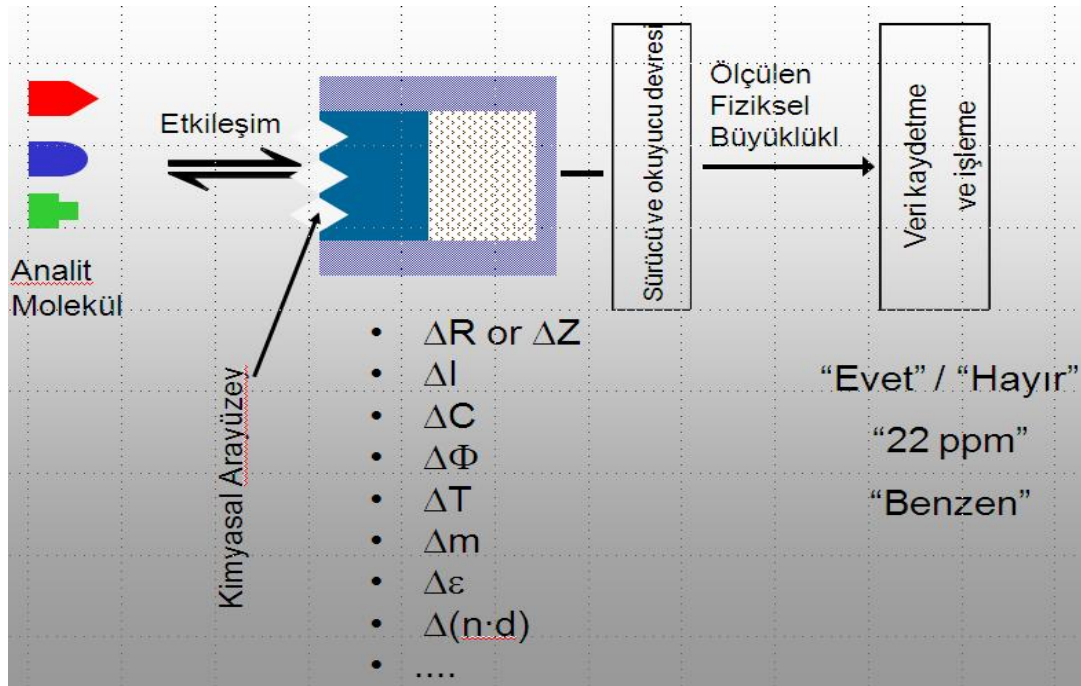
Sensörler fiziksel, kimyasal ve biosensörler olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar. Bu ana gruplarda kendi içlerinde sınıflandırılırken özellikleri (duyarlık, seçicilik vs.); üretildikleri malzeme (organik, inorganik, iletken, yarıiletken vs.), ölçtükleri uyarım (ısı, radyoaktivite vs.), kullandıkları dönüşüm mekanizması (ısı-elektrik, ısı-optik, ısı-manyetik vs.), uygulama alanları (iletişim, enerji, güvenlik, otomotiv, ev gereçleri, çevre, sağlık, tarım, bilimsel ölçme vs.), çalıştıkları sıcaklık (oda sıcaklığı, yüksek sıcaklık vs.) göz önünde bulundurulur [Gürdal, 2000].

3.2. Kimyasal Sensörler

Kimyasal Sensör kısaca bulunduğu ortamdaki kimyasal bilgiyi, ortamda bulunan gaz/gazların cinsini ve/veya miktarını kütle, iletkenlik, frekans gibi fiziksel değişkenlere bağlı olarak; ölçülebilir büyüklükte elektronik bilgiye dönüştüren aygıtlar olarak tanımlanabilir. Bir kimyasal sensörde ortam ile etkileşim tamamen

geri dönüşümlüdür ve bu termodinamik ya da kinetik olarak kontrollü bir sensör sinyali oluşturur.

Tüm kimyasal sensörler en az 2 temel işlevsel birim içermektedir. Bunlar reseptör veya algılayıcı malzeme ve transduser birimleridir. Reseptör veya algılayıcı malzemede örneğin taşıdığı kimyasal bilgi (örn. özgün bir bileşenin konsantrasyonu veya örneğin bileşimi) transduser tarafından kullanılabilir (elektriksel) sinyale çevirebilen bir enerji türüne dönüştürülür (Şekil 3.2.). Kimyasal sensörler için organik veya inorganik polimerler, makromoleküller, metaller, metal oksitler, inorganik tuzlar ve diğer malzemeler algılayıcı malzeme olarak kullanılabilirler. Algılayıcı malzemede ölçülebilecek değişimler iş fonksiyonu, dielektrik sabiti, kütle, optik absorbands, elektriksel iletkenlik, elektrik potansiyeli ve diğer nicelikler olabilir. Bu fiziksel özellikleri ölçebilecek birçok transduser bulunmaktadır [Şen, 2010].



Şekil 3.2. Bir Kimyasal Sensör Sisteminin Tasviri [Şen, 2010]

Bir kimyasal sensörde aranan özellikler aşağıda verilmiştir.

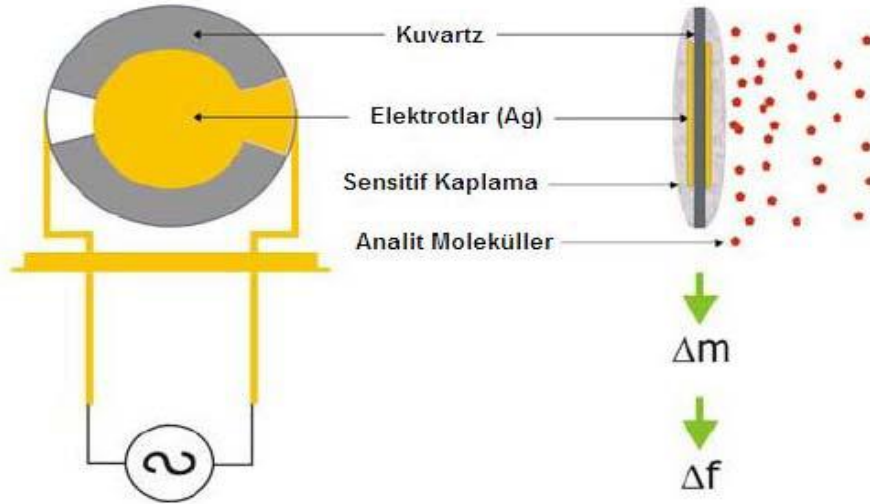
- **Duyarlılık** : Düşük konsantrasyon değerlerini ayırt edebilme özelliğidir.
- **Seçicilik** : Sensörün, diğer uyarıcıların varlığında dahi özellikle istenen bir uyarıcıya tepki verme özelliğidir.
- **Kararlılık** : Sensörün farklı ortamlarda tepkilerinin kararlı olmasıdır.
- **Cevap Süresi** : Sensörün ölçülen ortam koşullarında meydana gelebilecek bir değişimi mümkün olan en kısa sürede algılayıp anlamlandırmasıdır.
- **Güç** : Sensörlerin minimum seviyede enerji harcaması tercih edilir.

Bir kimyasal bileşiğin algılanma mekanizması, algılayıcı eleman ile temas halindeki algılayıcı maddenin birçok fiziksel ya da kimyasal özelliğinin değişmesi prensibine dayanır. İstenilen “duyarlılık” ve “seçiciliğin” sağlanması, algılayıcı maddenin seçimiyle yakından ilgilidir [Zhou et al. 1997]. Algılayıcı madde algılayıcı eleman üzerine homojen olarak “kaplanabilir” olması, uyarımlar (ısı, kimyasal vb.) sonucu bozulmaması yani “kararlı” olması, uyarım kaldırıldığında tekrar ilk durumuna dönebilmesi yani “geri dönüşümlü” olması, genelde sadece istenilen uyarıma duyarlı bunun dışındakilere az ya da hiç duyarlı olmaması yani “seçici” olması vb. gibi özelliklere sahip olması istenir [Şen, 2010].

3.3. QCM Gaz Sensörler

Sensör uygulamalarında kullanılan akustik dalgalar Yüzey Akustik Dalgaları (SAW-Surface Acoustic Waves) ve Bulk Akustik Dalgaları (BAW-Bulk Acoustic Waves) olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Her iki gruptaki akustik dalga yüzeylerinin biri veya ikisinde birden metal elektrotlar piezoelektrik bir malzeme ile oluşturulurlar. Böyle bir aygıt ile oluşturulan akustik dalgalar ya yüzey dalgalarında olduğu gibi, piezoelektrik malzemenin bir yüzeyi tarafından kılavuzlanarak ya da düzlem dalgalarda olduğu gibi piezoelektrik malzemenin alt ve üst yüzeylerinden

ardışık yansımalar ile ilerlerler (Şekil 3.3.). Oluşturulacak dalganın tipi ve devrenin rezonans frekansı piezoelektrik malzemenin kalınlığına, kristalin yönelimine ve transduserlerin geometrisine bağlıdır [Grate et al. 1993].



Şekil 3.3. QCM Sensör Yapısı [Yuwono and Schulze Lammers, 2004]

3.4. Algılayıcı Arayüzey Malzemeleri

Algılayıcı kimyasal arayüzey malzemeleri QCM, SAW gibi kimyasal sensörlerinin hedef analitler ile etkileştiği bir yüzeydir. Bu arayüzey malzemelerinin hedef analitler ile fiziksel etkileşimlerinin iyi olması (seçiciliği), bu etkileşimden sonra ortamdaki hedef analitler ayrıldığında tekrar eski hallerine gelmeleri (geri dönüşümlülük), fiziksel etkileşim sürelerinin kısa olması (cevap süresi), hedef analitler ile herhangi bir kimyasal etkileşime girmemeleri yani bozunmamaları (kararlı olmaları) ve kolay kaplanabilir olmaları aranan özellikleridir [Şen, 2010]. Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen ftalosiyanın bileşikleri algılayıcı arayüzey malzemeleri olarak kullanılmıştır.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Cihazlar

Tablo 4.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Ftalimid	Fluka	79780	Saf
4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit	Fluka	36248	Ekstra saf
2,2,3,3-tetrafloro-1-propanol	Apollo	PC6864	Sentez için
H ₂ SO ₄ (%98)	Merck	1.00748	Sentez için
HNO ₃	Merck	1.00441	Sentez için
NH ₄ OH(%25)			Teknik
SOCl ₂	Fluka	88952	Sentez için
NaHCO ₃	Fluka	71630	Saf
Asetik anhidrit	Merck	8.22278	
Asetik asit	Riedel-de Haen	27264	Ekstra Saf
Formamid	Merck	1.04008	Ekstra saf
Etil alkol			Teknik
Metil alkol			Teknik
Dietileter	Riedel-de Haen	24005	Sentez için
Petrol eteri	Merck	1.00909	Sentez için
Diklormetan			Teknik
Aseton			Teknik
Kloroform	Merck	822265	Saf
n-hekzan			Teknik
DMF	Merck	1.03053	Saf
THF	Merck	1.08114	Ekstra Saf
K ₂ CO ₃	Riedel-de Haen	12611	Susuz
Na ₂ SO ₄	Merck	1.06645	Susuz, Ekstra saf
Titanyum(IV) n-bütoksit	Strem Chemicals	93-2204	Sentez için
Silikajel 60	Merck	1.07734	Kolon için, 0.063-0.200 mm
Katekol	Alfa Aesar	A10164	Sentez için
4-nitropirokatekol	Merck	820892	Sentez için
Kafeik asit	Acros Organics	114930250	Sentez için
Klorogenik asit	Sigma-Aldrich	C3878	Sentez için
Ellagik asit	Fluka	E2250	Sentez için

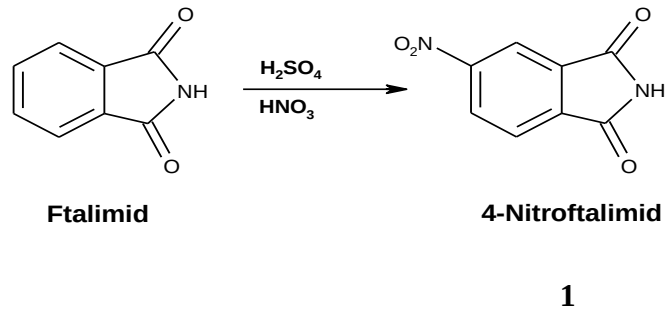
Tablo 4.2. Yapı Aydınlatma ve Sentez Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Stuart SMP10	TÜBİTAK MAM.
FT-Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer-LX10-8689	TÜBİTAK MAM.
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu – UV 1650PC	TÜBİTAK MAM.
Kütle Spektrometresi	<u>Bruker</u> microflex LT MALDI-TOF MS	GYTE
	Bruker MicrOTOF ESI-TOF	GYTE
NMR Spektrometresi	Varian 500 MHz	GYTE
Termogravimetrik Analiz Termogramı	<i>TG/DTA 6300 Exstar 6000</i>	TÜBİTAK MAM.

4.2. Sentezlenen Bileşikler

4.2.1. 4-Nitroftalimid Sentezi (1)

400 ml H_2SO_4 ve 100 ml dumanlı HNO_3 karışımı buz banyosunda soğutuldu. 80 g (0,544 mol) ftalimid azar azar iç sıcaklık $10-15^\circ\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde 1,5 saat içinde karıştırılarak katıldı. Yarım saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35°C 'ye yükseltildi. Bu arada sarı renkli tanecikler çözüldü ve 1-1,5 saat de bu sıcaklıkta karıştırma işlemine devam edildi. Karışım 0°C 'ye soğutuldu ve buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Çöken ürün **(1)** süzüldü ve süzüntüler nötral oluncaya dek saf suyla yıkandı. Etil alkolde kristallendirildi, kurutuldu [Young et al. 1990].



Ürün : $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$

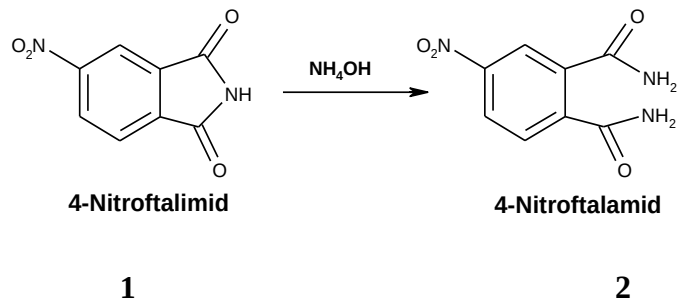
Verim : 53 g (%49)

Erime Noktası : 201°C

Bu değerler literatür ile uyumludur.

4.2.2. 4-Nitroftalamid Sentezi (2)

53 g (0,275 mol) 4-nitroftalimid (**1**), 296 ml %25'lik amonyak çözeltisine (NH₄OH) katılarak karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat, 4-nitroftalimid kalmayıncaya kadar sürdürüldü. Reaksiyon sonunda karışım çökmeye bırakıldı. Çöken ürün (**2**) süzüldü, saf su ve etil alkolle yıkandı, kurutuldu [Young et al. 1990].



Ürün : C₈H₇N₃O₄

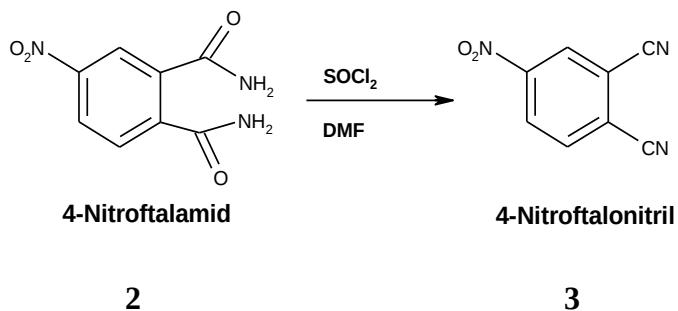
Verim : 43.4 g (%75)

Erime Noktası : 197°C

Bu değerler literatür ile uyumludur.

4.2.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi (3)

310 ml taze damıtılmış kuru DMF üç boyunlu bir balonda argon gazı altında tuz-buz banyosunda 0°C'ye soğutuldu. 31.5 ml SOCl₂ iç sıcaklık 5°C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş eklendi. Argon gazı kesilerek balonun tepesine CaCl₂ borusu takıldı. Bu arada renk sarardı. 43.4 g (0,207 mol) 4-nitroftalamid (**2**) azar azar 0-5°C arasında bu karışıma katıldı. Tuz-buz banyosundaki karıştırma 1 saat daha sürdürüldü. Karışım 2 saatte oda sıcaklığında karıştırıldı ve buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Çöken beyaz ürün (**3**) süzüldü. Önce saf suyla, sonra 250 ml %5' lik NaHCO₃ çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkandı, kurutuldu [Young et al. 1990].



Ürün : C₈H₃N₃O₂

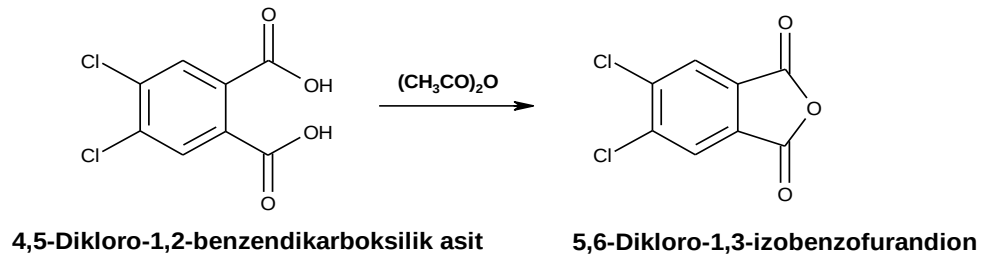
Verim : 25.8 g (%72)

Erime Noktası : 145°C

Bu değerler literatür ile uyumludur.

4.2.4. 5,6-Dikloro-1,3-izobenzofurandion Sentezi (4)

30 g (0,127 mol) 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilik asit 70 ml asetik anhidrit ((CH₃CO)₂O) ile 12 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu arada oluşan asetik asit yavaş olarak kuruluğa yakın olacak şekilde damıtıldı. Geriye kalan açık bej rengi çökelti **(4)** soğutuldu. Önce petrol eteri ile daha sonra dietileter ile yıkandı, kurutuldu [Wöhrle et al., A Simple Synthesis...., 1993, s.194].



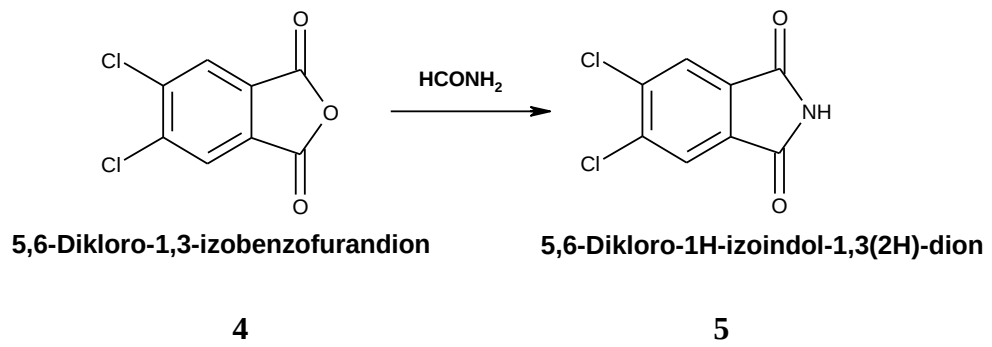
4

Ürün	: C ₈ H ₂ Cl ₂ O ₃
Verim	: 26,8 g (%97)
Erime Noktası	: 184-186 °C

Bu değerler literatür ile uyumludur.

4.2.5. 5,6-Dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion Sentezi (5)

26,8 g (0,123 mol) 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion (**4**) 40 ml formamid içinde 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandığında oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan çökelti (**5**) süzüldü, saf suyla yıkandı, kurutuldu [Wöhrle et al., A Simple Synthesis....,1993,s.194].

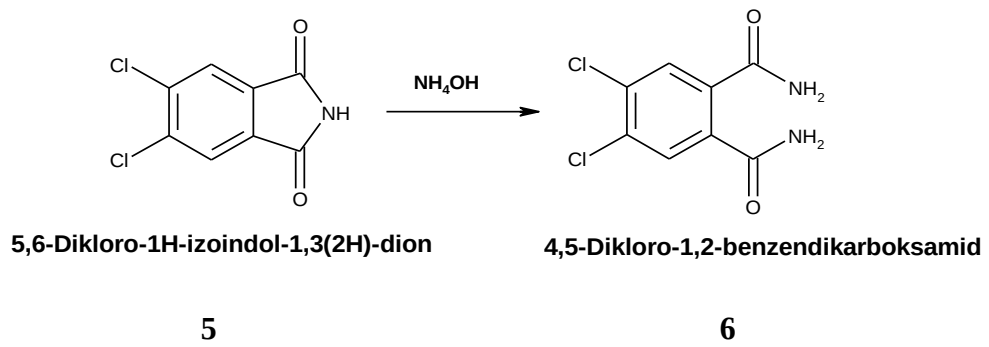


Ürün	: C ₈ H ₃ Cl ₂ O ₂
Verim	: 24.3 g (%92)
Erime Noktası	: 193-195 °C

Bu değerler literatür ile uyumludur.

4.2.6. 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksamid Sentezi (6)

24.3 g (0.112 mol) 5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion (**5**), 340 ml %25'lik NH_4OH içinde 48 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan çökelti (**6**) süzüldü. Saf suyla nötral oluncaya dek yıkandı, kurutuldu [Wöhrle et al., A Simple Synthesis,1993,s.194].

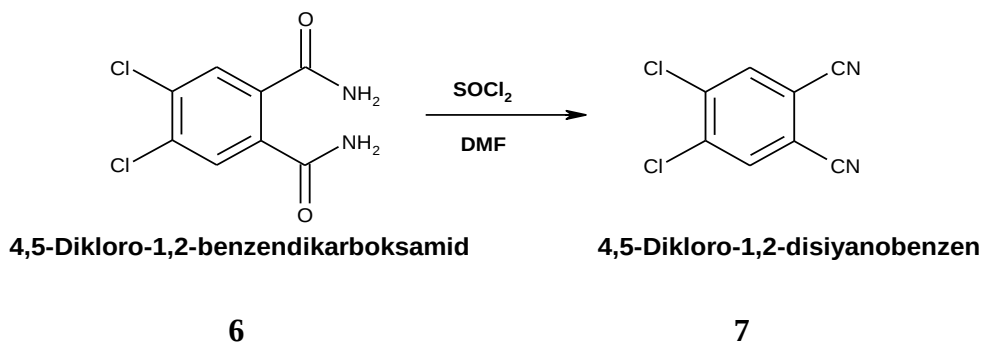


Ürün	: $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$
Verim	: 24 g (%91)
Erime Noktası	: 245-247 °C

Bu değerler literatür ile uyumludur.

4.2.7. 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen Sentezi (7)

84 ml taze damıtılmış kuru DMF tuz-buz banyosunda 0°C' ye soğutuldu. 120 ml SOCl₂ argon gazı altında damla damla DMF'in içine eklendi. 24 g (0,103 mol) 4,5-dikloro-1,2- benzendikarboksamid (**6**) 2 saat içinde azar azar katıldı. Karışım 0-5°C arasında 5 saat, daha sonra da oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda buzlu su üzerine dökülerek çökmeye bırakıldı. Oluşan çökelti (**7**) süzüldü ve çok miktarda saf suyla nötral oluncaya kadar yıkandı. Metil alkolde kristallendirilerek, kurutuldu [Wöhrle et al., A Simple Synthesis....,1993,s.194].

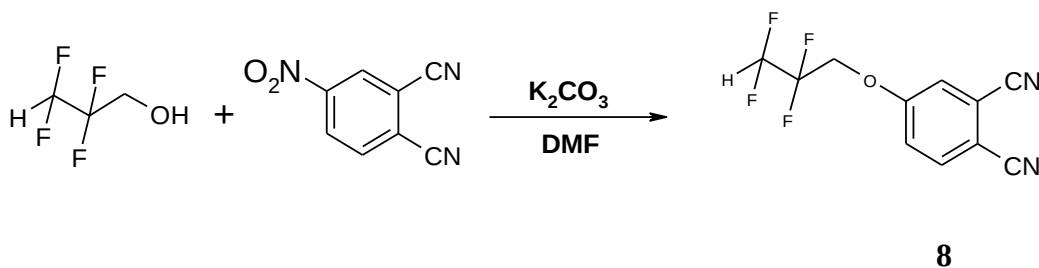


Ürün	: C ₈ H ₂ N ₂ Cl ₂
Verim	: 19,6 g (%96)
Erime Noktası	: 177-179 °C

Bu değerler literatür ile uyum ludur.

4.2.8. 4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalonitril Sentezi (8)

4 g (0.0231 mol) 4-Nitroftalonitril (**3**) 10 ml taze damıtılmış kuru DMF içinde argon gazı altında çözüldü. 4 g (0.030 mol) 2,2,3,3-tetrafloro-1-propanol eklenerek, sıcaklık 60°C' ye yükseltildi ve 6.32 g (0.440 mol) ince öğütülmüş kuru K₂CO₃ etkin karıştırma altında azar azar katıldı. Argon gazı altında ve 60°C' de reaksiyon 72 saat devam ettirildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan çökelti (**8**) buzlu su üzerine dökülerek diklormetan ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Kuruluğa kadar çekildi, *n*-hekzan ve diklormetan karışımında kristallendirilerek, kurutuldu [Gürol et al. 2010].

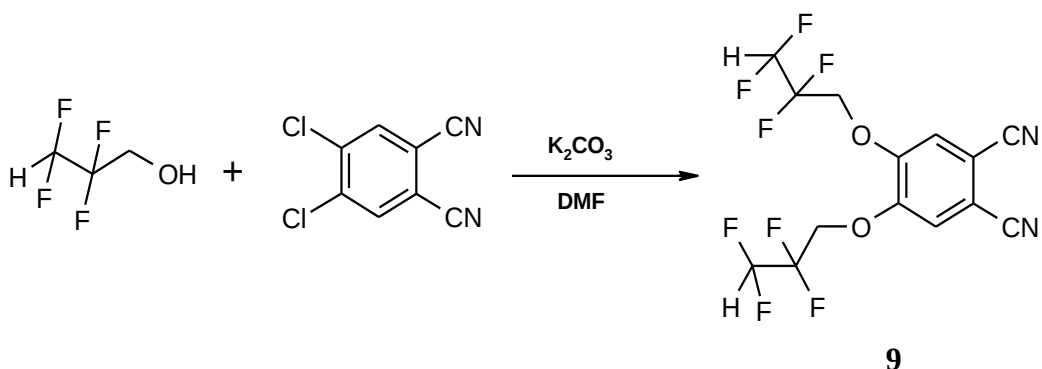


Ürün		: C ₁₁ H ₆ N ₂ F ₄ O
Verim		: 3.65 g (%61.2)
Erime Noktası		: 78°C
Elementel Analiz	Teorik	: C: % 51.17, H: 2.34, N: 10.85,
	Bulunan	: C: % 51.02, H: 2.24, N: 10.35.
Çözünürlük		: CH ₂ Cl ₂ , Aseton, DMF

Bu değerler literatür ile uyumludur.

4.2.9. 4,5-Bis(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi)ftalonitril Sentezi (9)

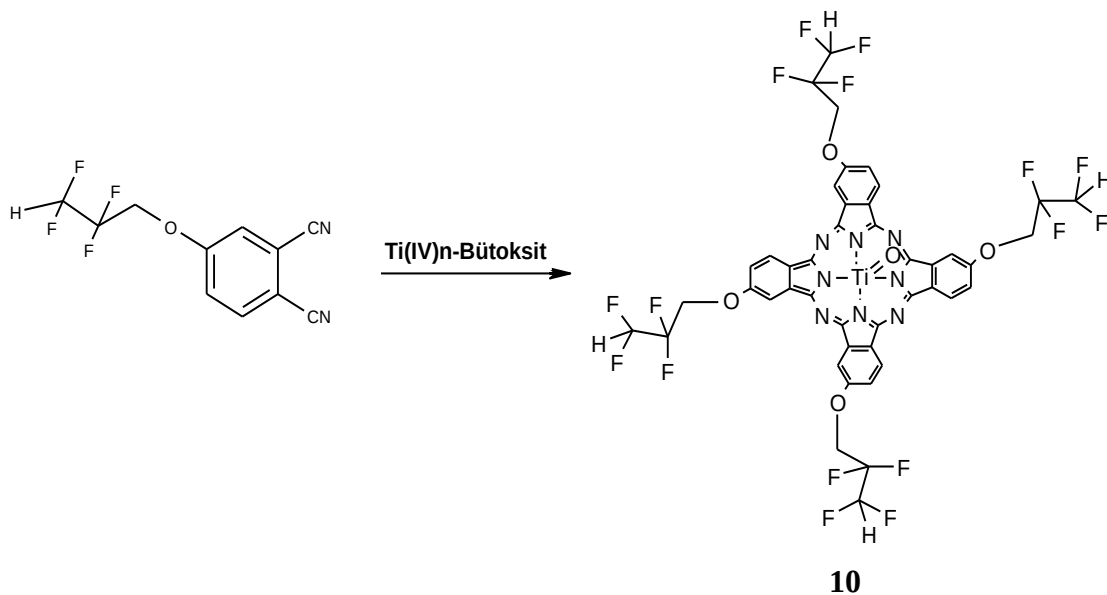
2.74 g (0.030 mol) 4,5-dikloro-1,2-disyanobenzen (**7**) 15 ml taze damıtılmış kuru DMF içinde argon gazı altında çözüldü. 2.7 ml (0.015 mol) 2,2,3,3-tetrafloro-1-propanol eklenerek 15 dakika karıştırıldı. 12.43 g (0.09 mol) ince öğütülmüş kuru K_2CO_3 etkin karıştırma altında azar azar katıldı. Argon gazı altında ve $60^\circ C$ ' de reaksiyon 72 saat devam ettirildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan çökelti (**9**) buzlu su üzerine dökülerek diklormetan ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Kuruluğa kadar çekildi. *n*-hekzan ve diklormetan karışımında kristallendirilerek, kurutuldu [Gürol et al. 2010].



Ürün		: $C_{14}H_8N_2F_8O_2$
Verim		: 4.45 g (%76.5)
Erime Noktası		: $126^\circ C$
Elementel Analiz	Teorik	: C: % 43.31, H: 2.08, N: 7.22,
	Bulunan	: C: % 43.33, H: 1.94, N: 7.20.
Çözünürlük		: CH_2Cl_2 , Aseton, DMF

Bu değerler literatür ile uyumludur.

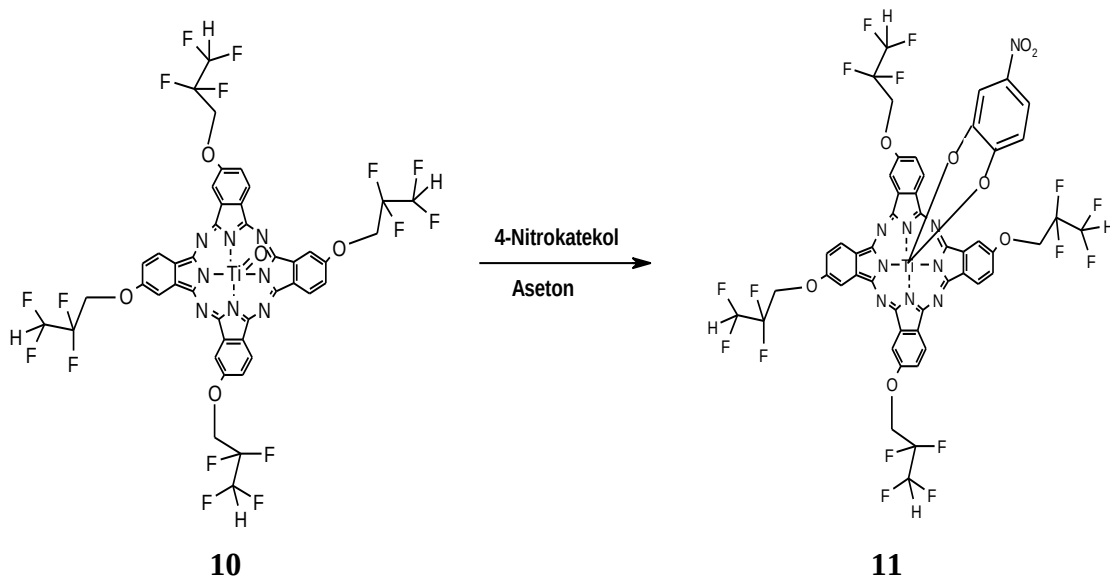
4.2.10. 4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalosiyanimato okso-titanyum (IV) Sentezi (10)



500 mg (1.95 mmol) **(3)** dinitril bileşiği 1.33 ml (3.9 mmol) Ti(IV)n-bütoksit şilenk tüpü içerisinde 7 saat 150°C'da tutuldu. Reaksiyon karışımı *n*-hekzan ile yıkanarak süzöldü. Filtre üzerinde kalan yeşil renkli reaksiyon ürünü diklormetan ile çözülererek sıcak *n*-hekzana damlatılarak çöktüröldü ve süzöldü. Ürünün saflaştırma işlemleri silikajel kolon kromatografisi ile CH₂Cl₂: *n*-hekzan; 100:1 solvent sistemi kullanılarak yapıldı.

Ürün	: C ₄₄ H ₂₄ F ₁₆ N ₈ O ₅ Ti
Verim	: 106 mg (%20)
Elementel Analiz	Teorik : C: % 48.19, H: 2.21, N: 10.22,
	Bulunan : C: % 49.60, H: 2.99, N: 9.02.
Çözünörlük	: CH ₂ Cl ₂ , Aseton, THF, DMSO.

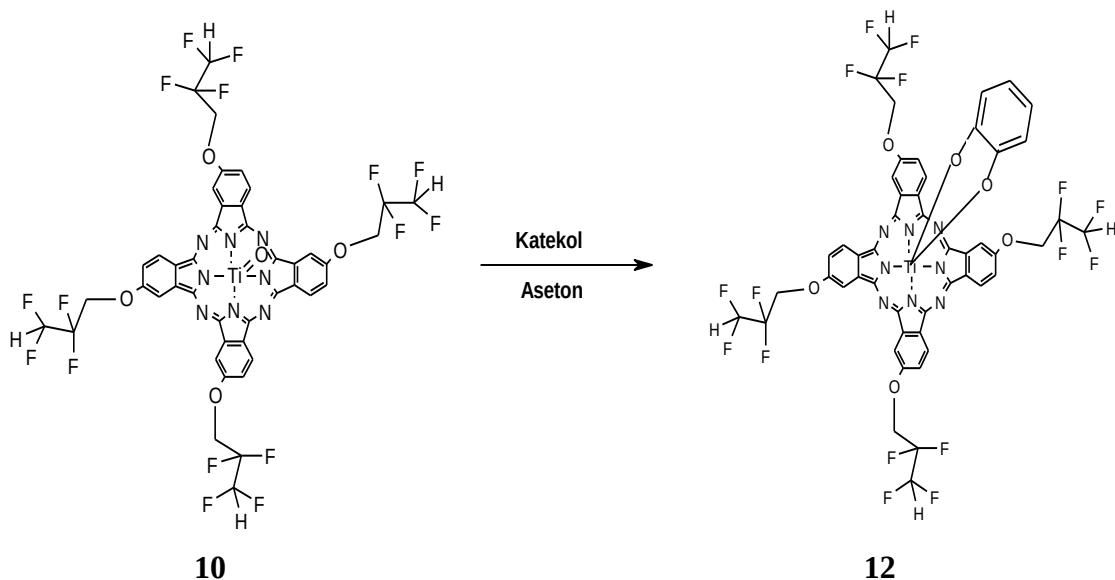
**4.2.11. (4-nitrokatekolato)-4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi)
ftalosiyanimato titanyum (IV) Sentezi (11)**



110 mg (0.1 mmol) **(10)** ftalosiyanim bileşiği, 15,5 mg (0.1 mmol) 4-nitrokatekol 2 ml aseton içerisinde 24 saat 60°C'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Yapılan ince tabaka kromatografisinde (Silikajel; CH₂Cl₂: MeOH; 50:1) reaksiyon ortamında başlangıç bileşiği kalmadığı görüldü. Reaksiyon karışımında kullanılan çözücü buharlaştırıldıktan sonra *n*-hekzan ile yıkanarak süzüldü. Filtre üzerinde kalan yeşil renkli reaksiyon ürünü THF ile çözülerek *n*-hekzana damlatılarak çöktürüldü.

Ürün	: C ₅₀ H ₂₇ F ₁₆ N ₉ O ₈ Ti
Verim	: 88 mg (%71)
Elementel Analiz	Teorik : C: % 48.67, H: 2.20, N: 10.21,
	Bulunan : C: % 48.01, H: 2.73, N: 10.31.
Çözünürlük	: CH ₂ Cl ₂ , Aseton, THF, DMSO

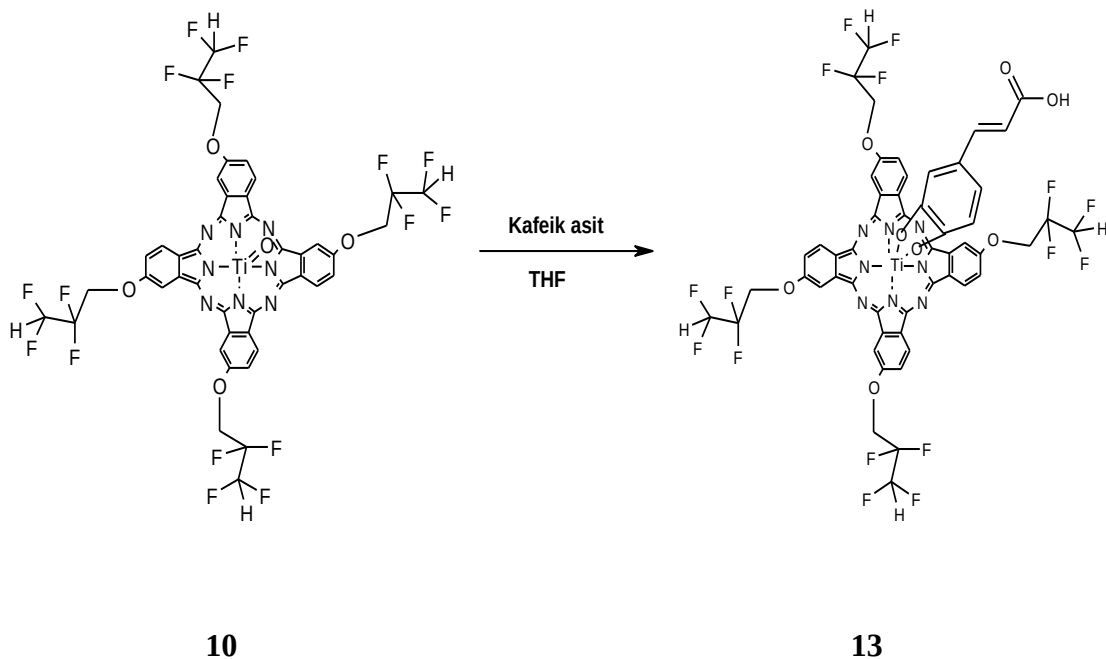
4.2.12. (Katekolato)-4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalosiyanimato titanyum (IV) Sentezi (12)



100 mg ($9,12 \cdot 10^{-2}$ mmol) **(10)** ftalosiyanimato bileşiği 10 mg ($9,12 \cdot 10^{-2}$ mmol) katekol, 2 ml aseton içerisinde 24 saat 60°C 'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Yapılan ince tabaka kromatografisinde (Silikajel; CH_2Cl_2 : *n*-hekzan; 5:2) reaksiyon ortamında başlangıç bileşiği kalmadığı görüldü. Reaksiyon karışımında kullanılan çözücü buharlaş tırdıktan sonra *n*-hekzan ile yıkanarak süzöldü. Filtre üzerinde kalan yeşil renkli reaksiyon ürünü THF ile çözülerak *n*-hekzana damlatılarak çöktüröldü.

Ürün	: $\text{C}_{50}\text{H}_{28}\text{F}_{16}\text{N}_8\text{O}_6\text{Ti}$
Verim	: 59 mg (%55)
Elementel Analiz	Teorik : C: % 50.52, H: 2.37, N: 9.43,
	Bulunan : C: % 49.93, H: 2.76, N: 8.45.
Çözünörlük	: CH_2Cl_2 , Aseton, THF, DMSO

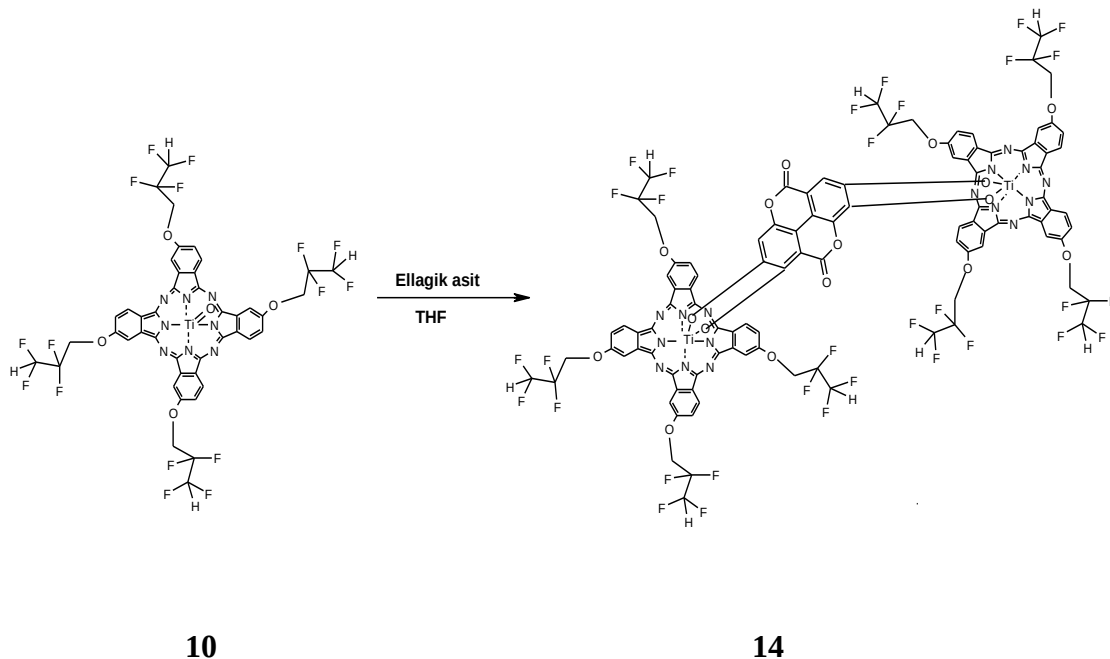
4.2.13. (3,4-dioksi *trans*-sinnemate)-4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalosiyanimato titanyum (IV) Sentezi (13)



100 mg ($9,12 \cdot 10^{-2}$ mmol) (**10**) ftalosiyanimato bileşiği 16,4 mg ($9,12 \cdot 10^{-2}$ mmol) kafeik asit, 4 ml THF içerisinde 28 saat 66°C’de geri soğutucu altında kaynatıldı. Yapılan ince tabaka kromatografisinde (Silikajel; CH₂Cl₂: MeOH; 50:1) reaksiyon ortamında başlangıç bileşiği kalmadığı görüldü. Reaksiyon karışımında kullanılan çözücü buharlaştırıldıktan sonra *n*-hekzan ile yıkanarak süzüldü. Filtre üzerinde kalan yeşil renkli reaksiyon ürünü THF ile çözülerek *n*-hekzana damlatılarak çöktürüldü.

Ürün	: C ₅₃ H ₃₀ F ₁₆ N ₈ O ₈ Ti
Verim	: 85 mg (%74)
Elementel Analiz	Teorik : C: % 50.57, H: 2.40, N: 8.90,
	Bulunan : C: % 48.40, H: 2.58, N: 8.31.
Çözünürlük	: Aseton, THF, DMSO.

4.2.14. Bis-(2,3,7,8-tetraoksi-kromeno[5,4,3cde]kromene-5,10-dion)-4-(2,2',3,3'-tetrafloro propoksi) ftalosiyanimato titanyum (IV) Sentezi (14)



100 mg ($9,12 \cdot 10^{-2}$ mmol) **(10)** ftalosiyanın bileşiği 13,7 mg ($4,56 \cdot 10^{-2}$ mmol) ellagik asit, 3 ml THF içerisinde 24 saat 66°C 'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Yapılan ince tabaka kromatografisinde (Silikajel; CH_2Cl_2 : MeOH; 50:1) reaksiyon ortamında başlangıç bileşiği kalmadığı görüldü. Reaksiyon karışımında kullanılan çözücü buharlaştırıldıktan sonra *n*-hekzan ile yıkanarak süzüldü. IR spektrumuna bakıldığında floresanlık gözlemlendi. Filtre üzerinde kalan yeşil renkli reaksiyon ürünü etanol ve *n*-hekzan karışımında kaynatılıp süzülerek maddenin saflaştırma işlemleri yapıldı.

Ürün : $\text{C}_{102}\text{H}_{50}\text{F}_{32}\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{Ti}_2$

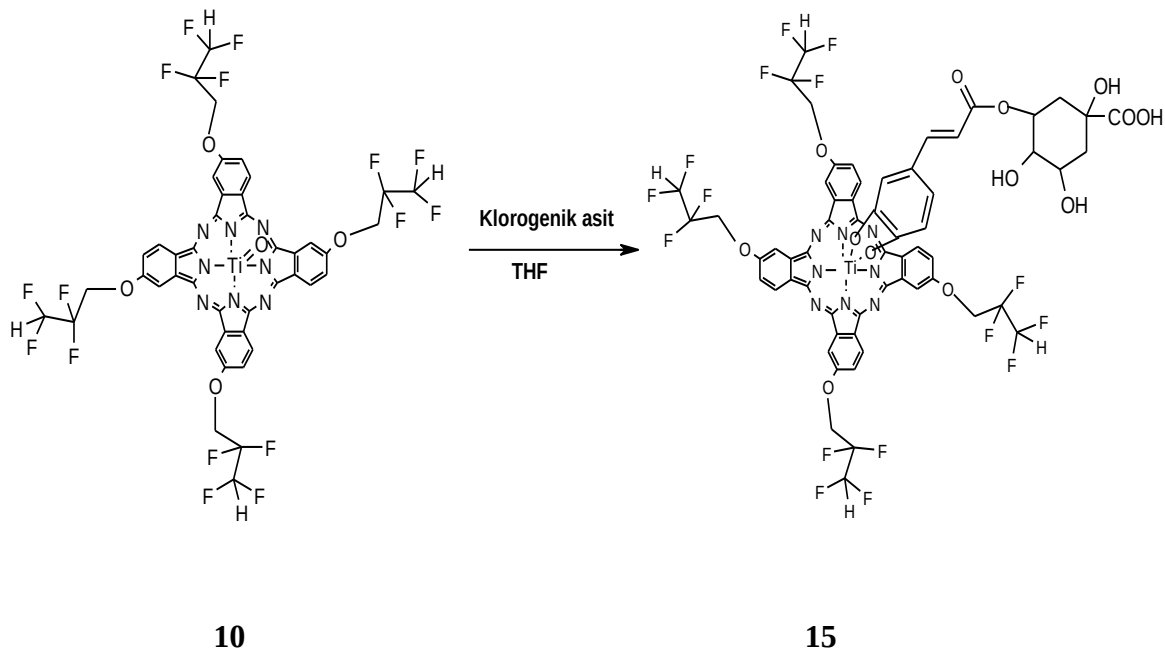
Verim : 54 mg (%48)

Elementel Analiz **Teorik** : C: % 49.82, H: 2.05, N: 9.11,

Bulunan : C: % 47.95, H: 2.25, N: 8.16.

Çözünürlük : THF (kısmen), DMSO.

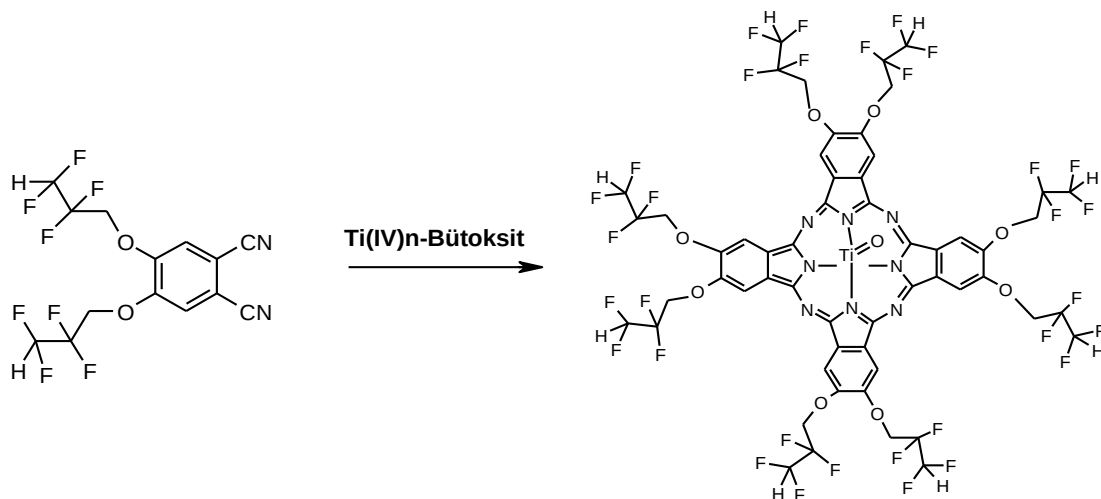
**4.2.15. (3-kafeoil kuinato)-4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi)
ftalosiyaninato titanyum (IV) Sentezi (15)**



100 mg ($9,12 \cdot 10^{-2}$ mmol) (**10**) ftalosiyanin bileşiği 32,3 mg ($9,12 \cdot 10^{-2}$ mmol) klorogenik asit, 3 ml THF içerisinde 24 saat 66°C 'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Yapılan ince tabaka kromatografisinde (Silikajel; CH_2Cl_2 : MeOH; 50:1) reaksiyon ortamında başlangıç bileşiği kalmadığı görüldü. Reaksiyon karışımında kullanılan çözücü buharlaştırıldıktan sonra *n*-hekzan ile yıkanarak süzüldü. Filtre üzerinde kalan yeşil renkli reaksiyon ürünü THF ile çözülerek *n*-hekzana damlatılarak çöktürüldü.

Ürün		: $\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{F}_{16}\text{N}_8\text{O}_{13}\text{Ti}$
Verim		: 95 mg (%74)
Elementel Analiz	Teorik	: C: % 50.29, H: 2.81, N: 7.82,
	Bulunan	: C: % 50.28, H: 3.37, N: 6.51.
Çözünürlük		: THF(kısmen), DMSO(kısmen).

**4.2.16. 2,3,9,10,16,17,23,24-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi)titan(IV)
ftalosiyanin Sentezi (16)**

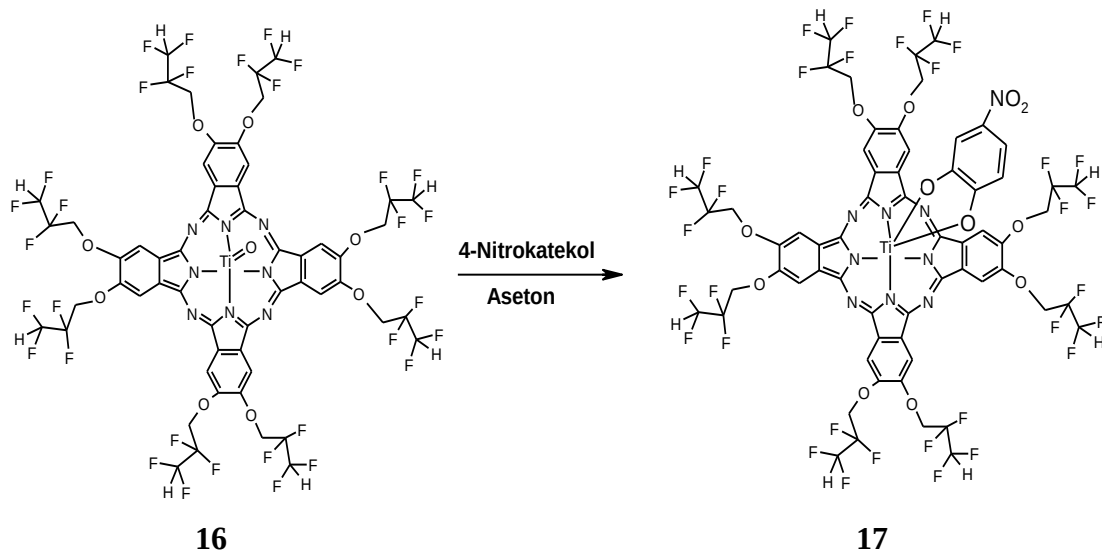


16

500 mg (1.29 mmol) **(9)** dinitril bileşiği, 0,88 ml (2.58 mmol) Ti(IV)*n*-bütoksit şilenk tüpü içerisinde 7 saat 150°C'da tutuldu. Reaksiyon karışımı *n*-hekzan ile yıkanarak süzöldü. Filtre üzerinde kalan yeşil renkli reaksiyon ürünü diklormetan ile çözümlerek sıcak *n*-hekzana damlatılarak çöktüröldü ve süzöldü. Ürünün saflaştırma işlemleri silikajel kolon kromatografisi ile CH₂Cl₂:MeOH (100:1) de yapıldı.

Ürün	: C ₅₆ H ₃₂ F ₃₂ N ₈ O ₉ Ti
Verim	: 110 mg (% 23)
Elementel Analiz	Teorik : C: % 41.60, H: 2.00, N: 6.93,
	Bulunan : C: % 40.68, H: 2.23, N: 6.20.
Çözünörlük	: CH ₂ Cl ₂ , Aseton, THF, DMSO.

4.2.17. (4-nitrokatekolato)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24 (2,2',3,3'-tetra floropropoksi) titan (IV) ftalosiyanin Sentezi (17)



100 mg ($6,18 \cdot 10^{-2}$ mmol) (**16**) ftalosiyanin bileşiği ve 96 mg ($6,18 \cdot 10^{-2}$ mmol) 4-nitrokatekol, 2 ml aseton içerisinde 24 saat 60°C 'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Yapılan ince tabaka kromatografisinde (Silikajel; CH_2Cl_2 : MeOH; 50:1) reaksiyon ortamında başlangıç bileşiği kalmadığı görüldü. Reaksiyon karışımında kullanılan çözücü buharlaştırıldıktan sonra *n*-hekzan ile yıkanarak süzüldü. Filtre üzerinde kalan yeşil renkli reaksiyon ürünü THF ile çözülerek *n*-hekzana damlatılarak çöktürüldü.

Ürün : $\text{C}_{62}\text{H}_{35}\text{F}_{32}\text{N}_9\text{O}_{12}\text{Ti}$

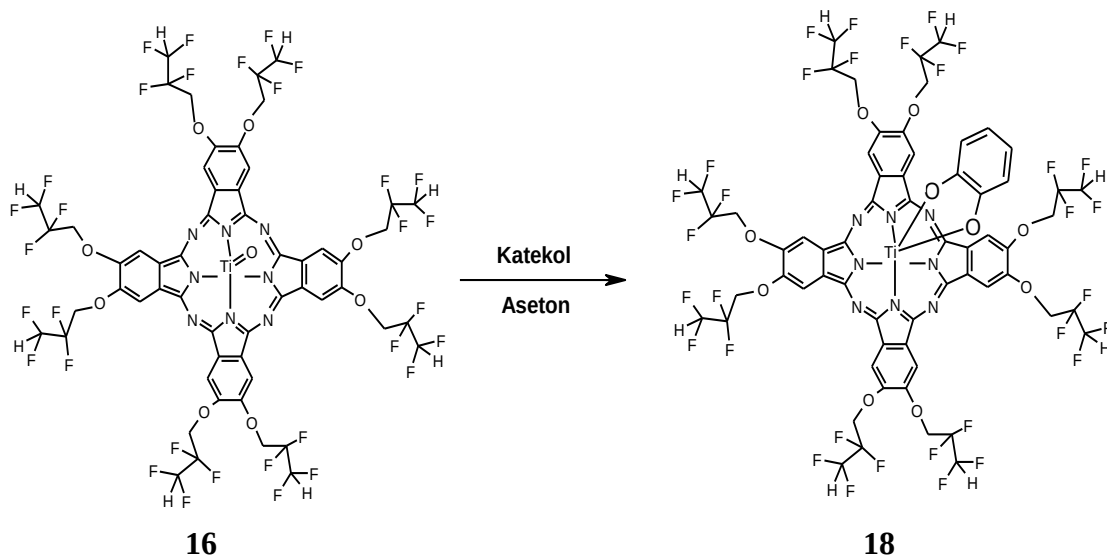
Verim : 26 mg (% 32)

Elementel Analiz **Teorik** : C: % 42.46, H: 2.01, N: 7.19,

Bulunan : C: % 41.01, H: 1.93, N: 7.05.

Çözünürlük : CH_2Cl_2 , Aseton, THF, DMSO.

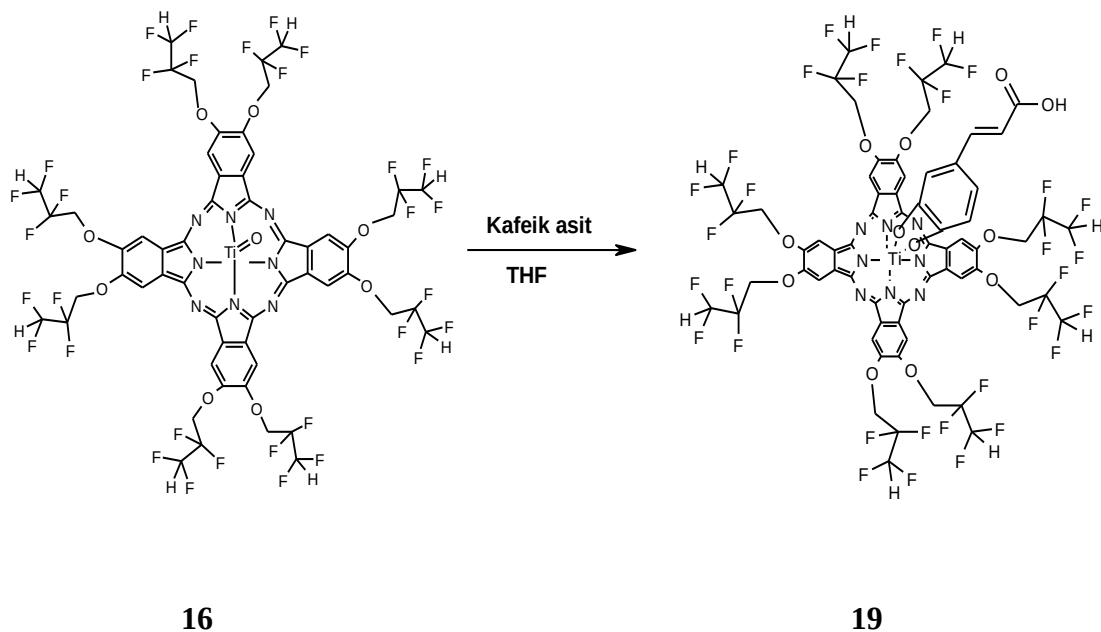
4.2.18. (Katekolato)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24-(2,2',3,3'-tetrafloro propoksi) titan (IV) ftalosiyenin Sentezi (18)



100 mg ($6,18 \cdot 10^{-2}$ mmol) **(16)** ftalosiyenin bileşiği 6.8 mg ($6,18 \cdot 10^{-2}$ mmol) katekol, 2 ml aseton içerisinde 24 saat 60°C 'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Yapılan ince tabaka kromatografisinde (Silikajel; CH_2Cl_2 :*n*-hekzan; 5:2) reaksiyon ortamında başlangıç bileşiği kalmadığı görüldü. Reaksiyon karışımında kullanılan çözücü buharlaştırıldıktan sonra *n*-hekzan ile yıkanarak süzüldü. Filtre üzerinde kalan yeşil renkli reaksiyon ürünü THF ile çözülerek *n*-hekzana damlatılarak çöktürüldü. Yapılan TLC kontrolünde maddenin temiz olduğu gözlemlendi.

Ürün	: $\text{C}_{62}\text{H}_{36}\text{F}_{32}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Ti}$
Verim	: 87 mg (% 82.6)
Elementel Analiz	Teorik : C: % 43.58, H: 2.12, N: 6.56,
	Bulunan : C: % 42.22, H: 2.15, N: 6.11.
Çözünürlük	: CH_2Cl_2 , Aseton, THF, DMSO

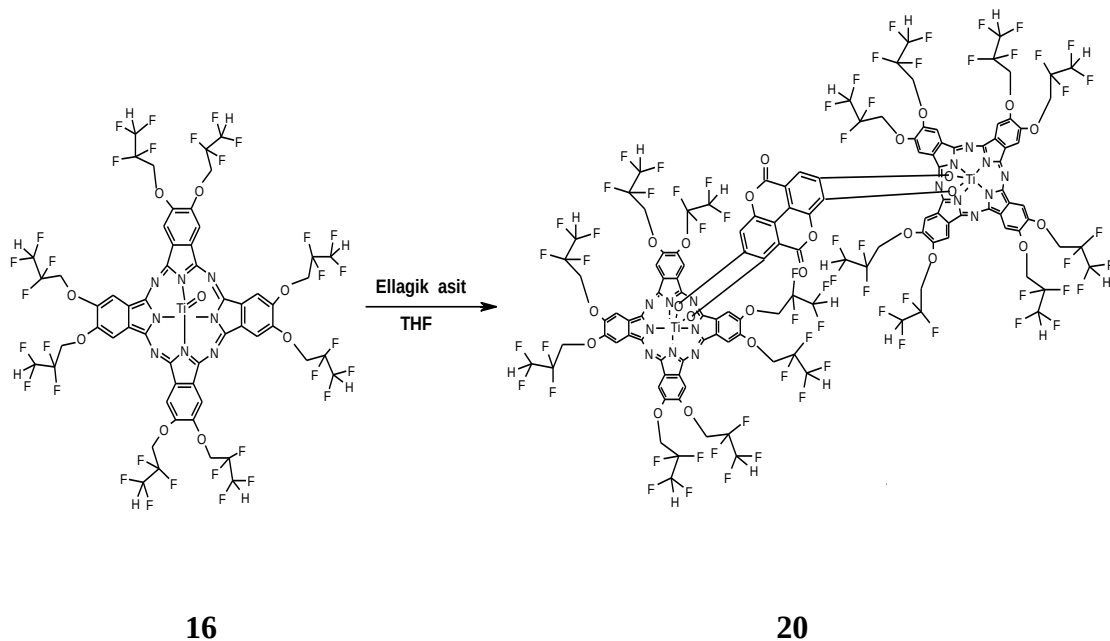
**4.2.19. (3,4-dioksi *trans*-sinnemate)-okta-2,3,9,10,16,17, 23,24
(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) titan (IV) ftalosiyenin Sentezi (19)**



100 mg ($6,18 \cdot 10^{-2}$ mmol) (**16**) ftalosiyenin bileşiği 11,1 mg ($6,18 \cdot 10^{-2}$ mmol) kafeik asit, 2 ml THF içerisinde 40 saat 66°C’de geri soğutucu altında kaynatıldı. Yapılan ince tabaka kromatografisinde (Silikajel; CH₂Cl₂: *n*-hekzan; 5:2) reaksiyon ortamında başlangıç bileşiği kalmadığı görüldü. Reaksiyon karışımında kullanılan çözücü buharlaştırıldıktan sonra dietileterle safsızlıklar temizlendi. Fakat madde hafif sarımsı gözüktüğünden toluende (3 kez) kaynatılıp süzüldü.

Ürün	: C ₆₅ H ₃₈ F ₃₂ N ₈ O ₁₂ Ti
Verim	: 54 mg (% 49)
Elementel Analiz	Teorik : C: % 43.89, H: 2.15, N: 6.30,
	Bulunan : C: % 41.74, H: 2.30, N: 5.94.
Çözünürlük	: DMSO(kısmen), THF(kısmen).

**4.2.20. Bis-(2,3,7,8-tetraoksi-kromeno[5,4,3cde]kromene-5,10-dion)-
okta-2,3,9,10,16,17, 23, 24 (2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) titan (IV)
ftalosiyanin Sentezi (20)**



200 mg ($1,237 \cdot 10^{-2}$ mmol) (**16**) ftalosiyanin bileşiği 18,7 mg ($6,18 \cdot 10^{-2}$ mmol) ellagik asit, 3 ml THF içerisinde 24 saat 66°C’de geri soğutucu altında kaynatıldı. Yapılan ince tabaka kromatografisinde (Silikajel; CH₂Cl₂: *n*-hekzan; 5:2) reaksiyon ortamında başlangıç bileşiği kalmadığı görüldü. Reaksiyon karışımında kullanılan çözücü buharlaştırıldıktan sonra dietileterle safsızlıklar temizlendi. Filtre üzerinde kalan yeşil renkli reaksiyon ürünü etanol ve *n*-hekzan karışımında kaynatılıp süzülerek maddenin saflaştırma işlemleri yapıldı.

Ürün : C₁₂₆H₆₆F₆₄N₁₆O₂₄Ti₂

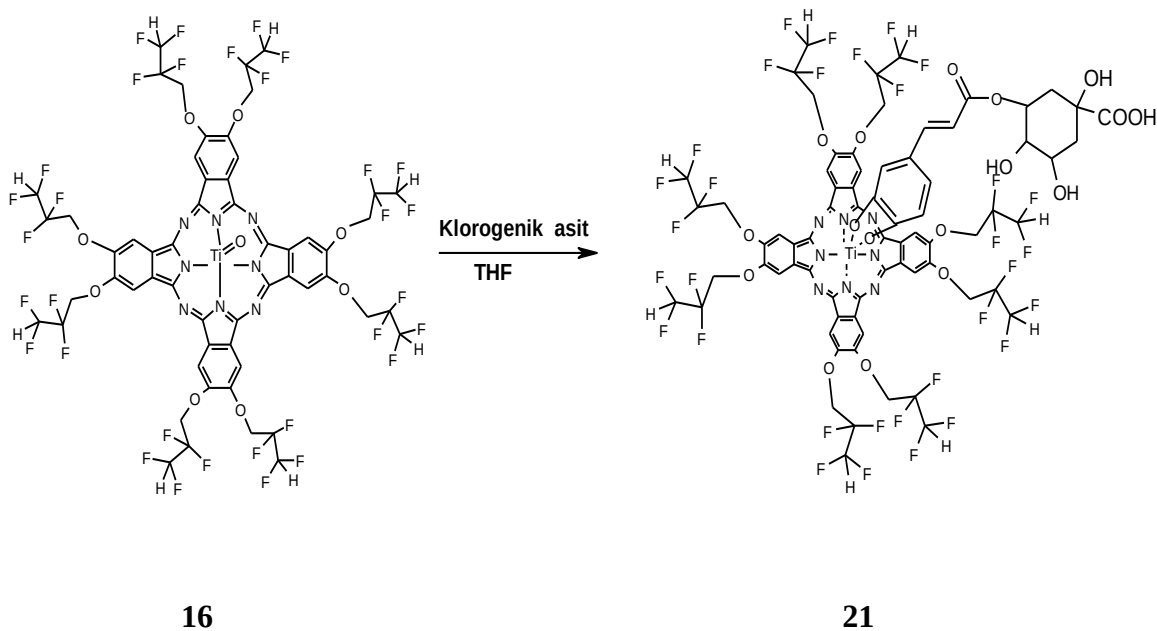
Verim : 44 mg (% 21)

Elementel Analiz **Teorik** : C: % 43.24, H: 1.90, N: 6.40,

Bulunan : C: % 42.37, H: 1.83, N: 5.62.

Çözünürlük : DMSO(kısmen), THF(kısmen).

4.2.21. (3-kafeoil kuinato)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24 (2,2',3,3'-tetra floropropoksi) titan (IV) ftalosiyenin Sentezi (21)



100 mg ($6,18 \cdot 10^{-2}$ mmol) **(16)** ftalosiyenin bileşiği 18,7 mg ($6,18 \cdot 10^{-2}$ mmol) klorogenik asit, 2 ml THF içerisinde 24 saat 66°C 'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Yapılan ince tabaka kromatografisinde (Silikajel; CH_2Cl_2 ; *n*-hekzan; 5:2) reaksiyon ortamında başlangıç bileşiği kalmadığı görüldü. Reaksiyon karışımında kullanılan çözücü buharlaştırıldıktan sonra dietileterle safsızlıklar temizlendi. Filtre üzerinde kalan yeşil renkli reaksiyon ürünü THF ile çözülerek *n*-hekzana damlatılarak çöktürüldü.

Ürün : $\text{C}_{72}\text{H}_{48}\text{F}_{32}\text{N}_8\text{O}_{17}\text{Ti}$

Verim : 96 mg (% 80)

Elementel Analiz **Teorik** : C: % 44.28, H: 2.48, N: 5.74,

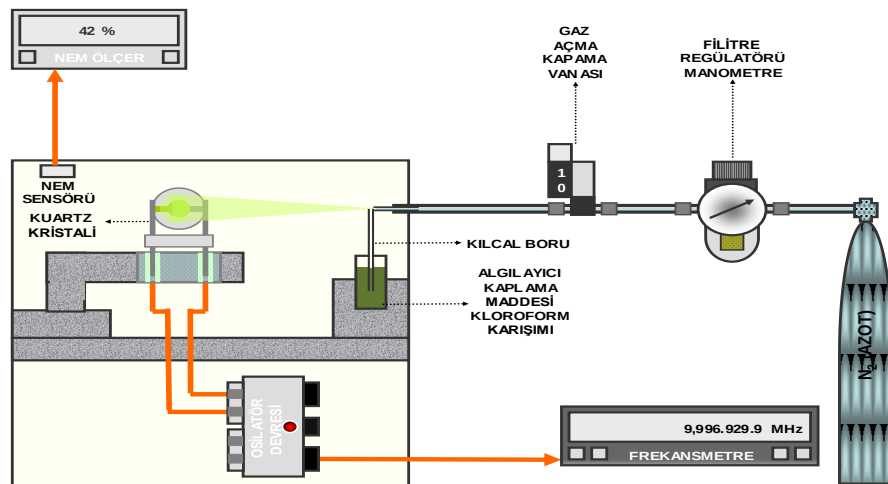
Bulunan : C: % 43.12, H: 2.30, N: 5.06.

Çözünürlük : DMSO, THF.

4.3. Sensör Karakterizasyonu

4.3.1. Kimyasal Arayüzey Maddelerinin QCM Yüzeyine Kaplanması

Sensörlerde algılayıcı arayüzey malzemesi algılayıcı molekül kristallerin yüzeyine ince bir film şeklinde püskürtme (jet-sprey) yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Bu yöntem kabaca inert bir taşıyıcı gaz kullanılarak uçucu bir kimyasal çözücü ile çözülmüş olan arayüzey malzemelerinin basınç altında kaplanmak istenen yüzeye püskürtülmesi esasına dayanır [Şen, 2010].



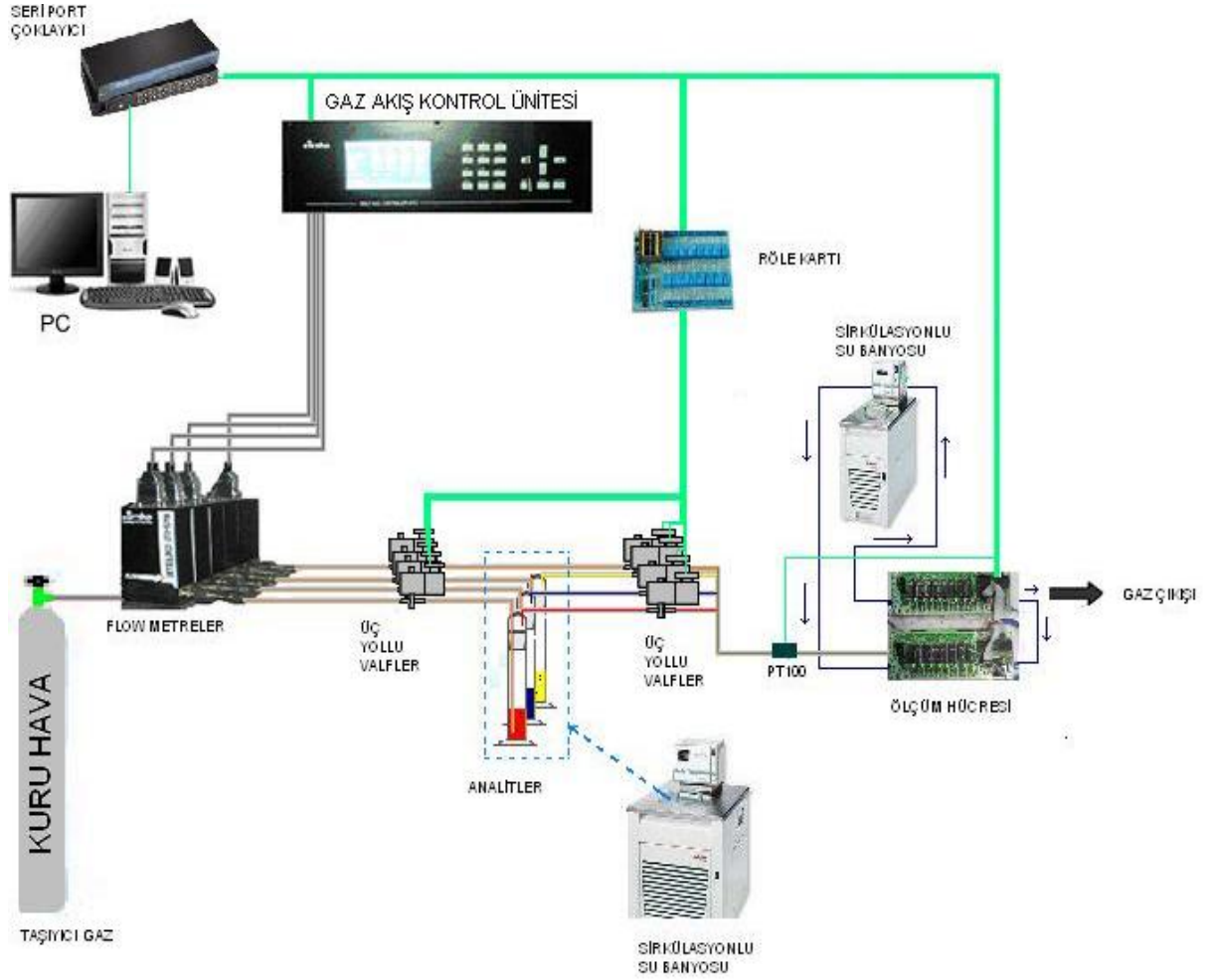
Şekil 4.1. Jet-Sprey Kaplama Sistemi

Kaplama işleminden önce algılayıcı arayüzey malzemeleri 1mg/ml oranında THF’ te çözünerek homojen çözeltiler hazırlanmıştır. Kaplama işlemi şekil 4.1.’de gösterilen ve TÜBİTAK MAM. ME Sensör Teknolojileri Proje Grubu tarafından geliştirilen sıcaklık, nem ve basınç kontrollü dış ortamdan bağımsız bilgisayar ile kontrol edilen bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde bir ucu çözelti içerisinde diğer ucu ise kristalin merkezine odaklanmış metal boruya bağlı teflon kılcal bir boru

üzerinden çözelti kristal yüzeyine sabit basınç altında püskürtülmüştür. Bu işlemde taşıyıcı gaz olarak inert bir gaz olan azot gazı kullanılmış ve azot gazının metal boru üzerinden basınç altında geçirilmesi ile çözelti içerisine daldırılmış olan teflon boruda bir vakum ortamı sağlanmıştır. Bu vakum ortamı çözeltiyi metal boruya çekerek metal boru içerisinden kristal yüzeyine püskürtülmesini sağlamıştır. Kristallerin her bir yüzeyine yaklaşık 11 kHz frekans değişimine neden olacak miktarda arayüzey malzemeleri kaplanarak her bir kristal için toplamda yaklaşık 22 kHz'lik kaplama yapılmıştır.

4.3.2. Sensör Test Sistemi

Bir sensörün belli bir analite karşı seçiciliği ve duyarlılığı o analitle etkileşim gücüne göre farklı organik maddelerin kaplanması ile elde edilir. Ölçüm için elektrotlara alternatif voltaj uygulanır ve yüzey akustik dalgalar oluşturulur. Frekans; malzemenin cinsi, kristalografik yönelimi ve tabaka kalınlığı tarafından belirlenir. Algılayıcı malzeme katmanına analitin tutunması rezonans frekansını değiştirir.



Şekil 4.2. QCM Sensör Dizisi Test Sistemi Şeması

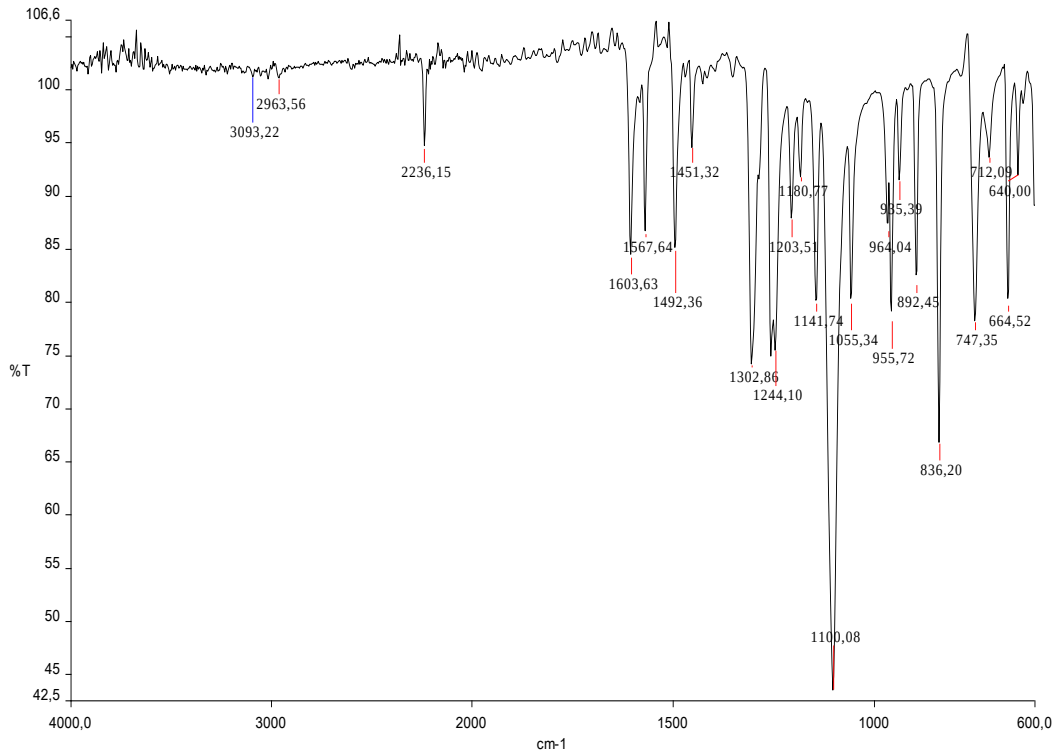
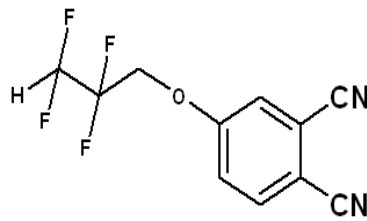
Ölçüm hücresi üzerinden her ölçüm öncesi kuru hava geçirilerek sensörler üzerinde bulunması muhtemel diğer analitler ve nem gibi istenmeyen etkilerin bertaraf edilerek sensörlerin dengeye gelmesi sağlanmaktadır. Sonrasında kuru hava ile dönüşümlü olarak giderek artan konsantrasyonlardaki analit/analitler sensörler üzerinden geçirilerek ölçümler gerçekleştirilmektedir. Herbir analit için sensörlerin tepkileri bilgisayar ortamında ayrı ayrı kaydedilmektedir [Şen, 2010].

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında florlu alkil grupları içeren tetra ve okta süstitüe simetrik titanyum ftalosiyanınların ve bu bileşiklere aksiyal pozisyonda süstitüe gruplar bağlanarak ele geçen yeni ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonları yapılmıştır. 4-(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalonitril (**8**) ve 4,5-Bis(2,2',3,3'-tetrafloropropoksi) ftalonitril (**9**) bileşiklerinin uygun şartlarda tetramerizasyonu ile titanyum metalli ftalosiyanın türevlerine (**10,16**) geçilmiştir. Hazırlanan TiOPc bileşiklerinin aksiyal pozisyonuna uygun ligandlar (4-nitrokatekol, katekol, kafeik asit, ellagik asit ve klorogenik asit) yardımıyla aksiyal süstitüe oksotitanyum ftalosiyanınların (**11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21**) sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklerin yapıları Elementel Analiz, FT-IR, UV/Vis spektrofotometresi, Kütle spektrometresi, ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR ve TGA ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile aydınlatılmıştır.

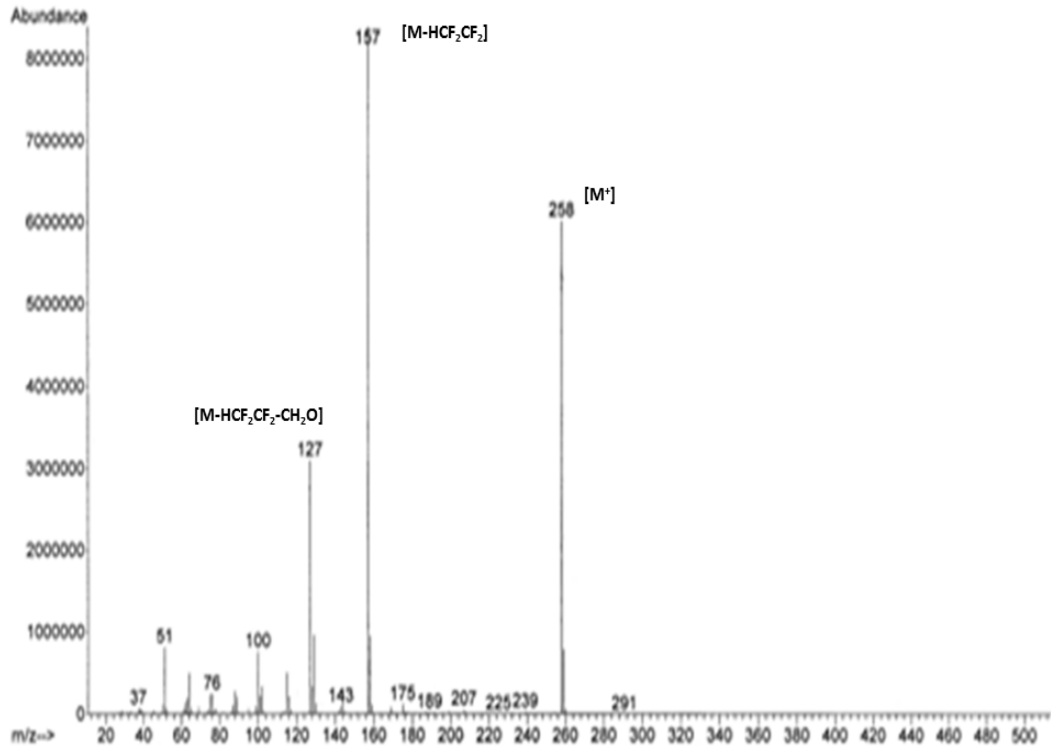
5.1. 4-(2,2',3,3' tetrafloropropoksi) ftalonitril (8)

8 numaralı ftalonitril türevinin UV/Vis spektrofotometresi, FT-IR spektroskopisi, Kütle spektrometresi, ^1H ve ^{19}F NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



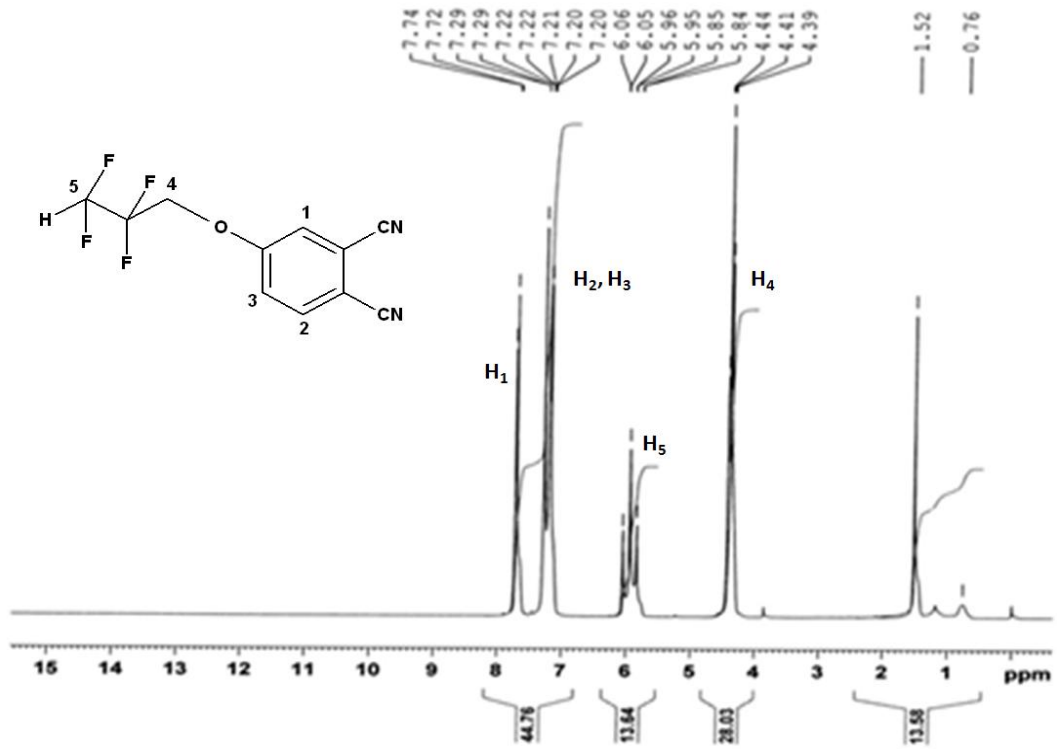
Spektrum 5.1. 8 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3093 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesini; 2963 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesini; 22356 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesini; 1603, 1567 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesini; 1100 cm^{-1} C-F ve 1055 cm^{-1} C-O gerilmesinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.1).



Spektrum 5.2. 8 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle Spektrumu: Kütle Spektrumu EI tekniği kullanılarak alınmıştır. 8 Numaralı bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{F}_4\text{O}$ dur. 258 [M⁺] moleküler iyon pikinin gözlenmesi istenilen ürünün oluştuğunu göstermektedir. 157' de [M-HCF₂CF₂], 127' de [M-HCF₂CF₂CH₂O] moleküler iyon pikinden kopan kısımların pikleri gözlenmektedir (Spektrum 5.2).



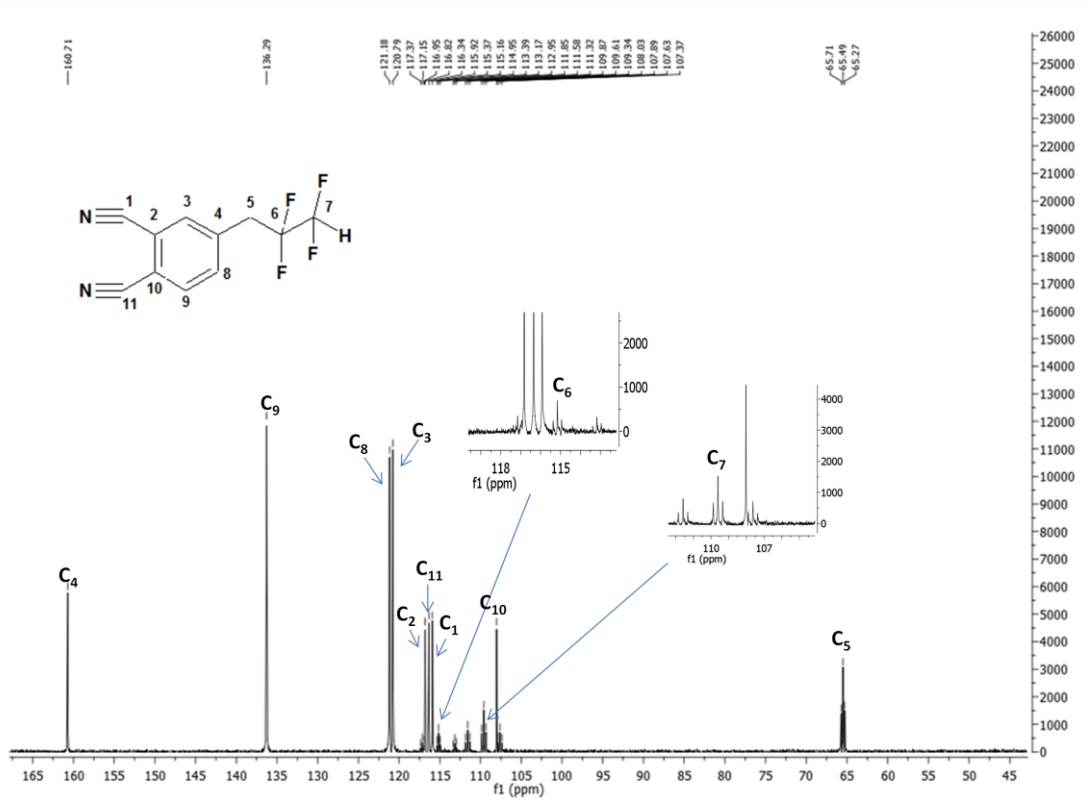
Spektrum 5.3. 8 Numaralı Bileşiğe Ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, 500 MHz, CDCl_3 : 4.44 ppm'de $-\text{CH}_2$ (H₄) protonlarına ait üçlü pik ($^3J_{\text{FH}} = 13$ Hz), 6.06 ppm'de $-\text{CH}$ (H₅) protonuna ait çoklu pikler ($^2J_{\text{FH}} = 53$ Hz) gözlenmektedir. Aromatik bölgede ise 7.20 ppm'de $-\text{CH}$ (H₃) protonuna ait ikinin ikilisi, 7.22 ppm'de $-\text{CH}$ (H₂) protonuna ait ikili, 7.74 ppm'de $-\text{CH}$ (H₁) protonuna ait ikili pikler gözlemlenmektedir. Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan elde edilen bu bulgular **8** numaralı bileşiğin elde edildiğini göstermektedir (Spektrum 5.3).



Spektrum 5.4. 8 Numaralı Bileşiğe Ait ^{19}F NMR Spektrumu

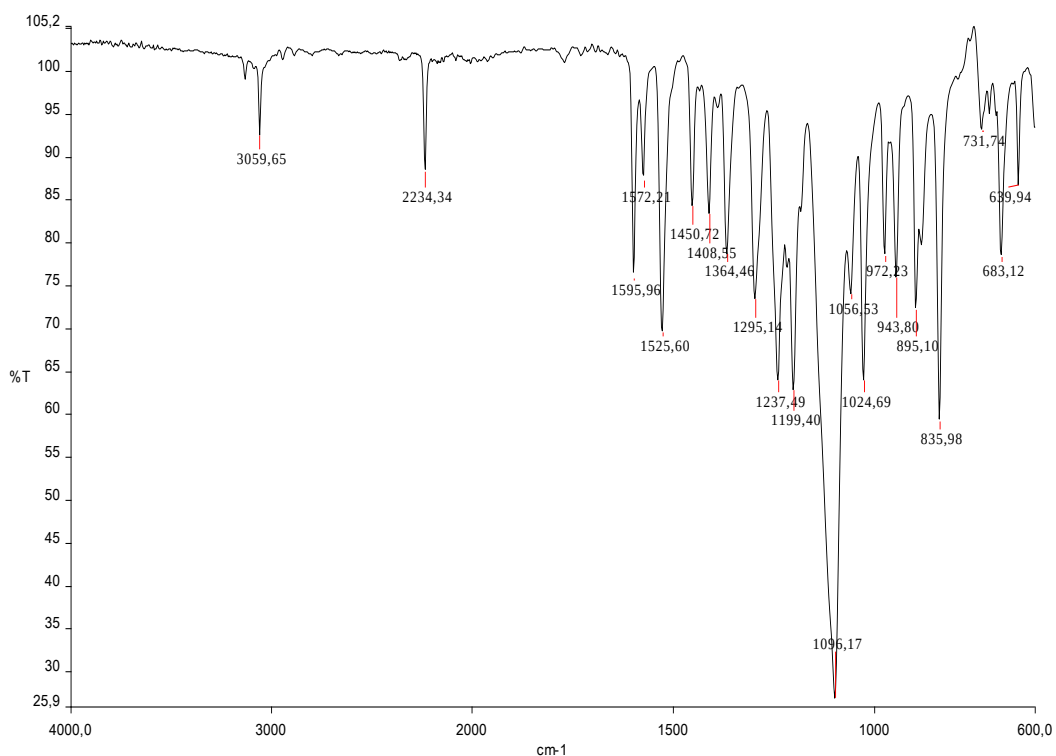
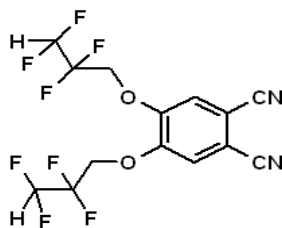
^{19}F -NMR Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, 470 MHz, CDCl_3 : -137.91 ppm'de [CF₂H-]' a ait ikili ($^2J_{\text{FH}} = 53 \text{ Hz}$), -123.75 ppm'de ise [-CF₂-]' a ait çoklu pik ($^3J_{\text{FH}} = 13 \text{ Hz}$) gözlenmektedir. Bileşiğin ^{19}F NMR spektrumundan elde edilen bulgular doğrultusunda **8** numaralı bileşiğin moleköl yapısını doğrulamaktadır (Spektrum 5.4).



Spektrum 5.5. 8 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C NMR Spektrumu

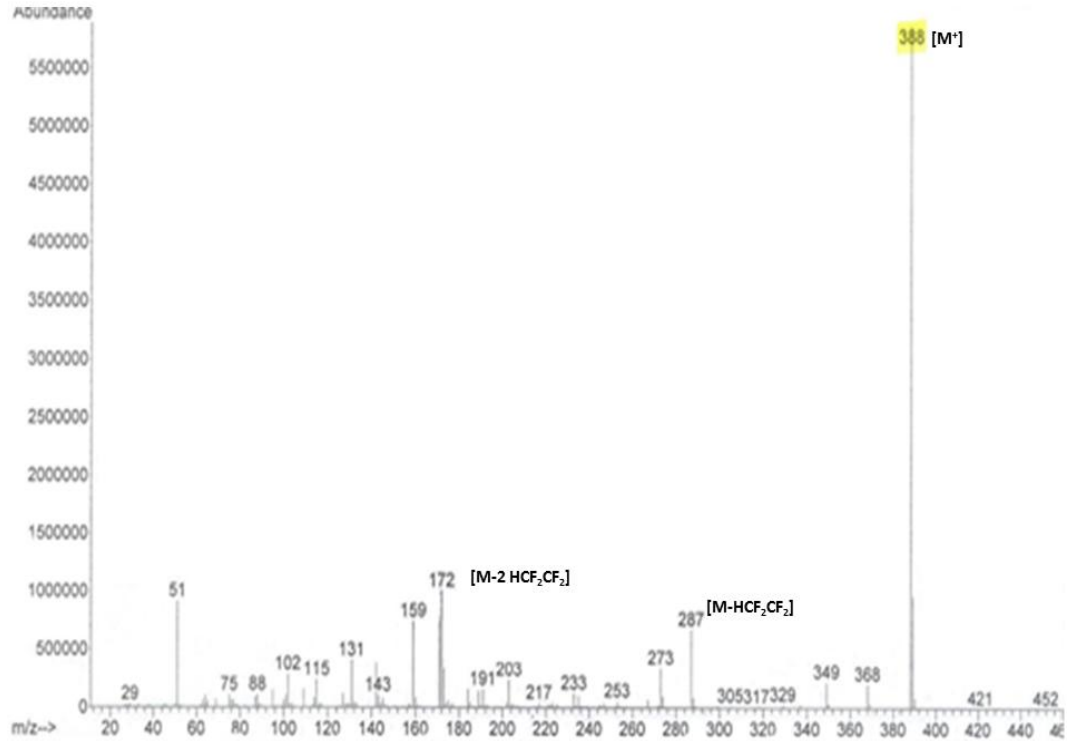
^{13}C -NMR Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, 125 MHz, DMSO- d_6 : 160.71 ppm' de C_4 karbonuna, 136.29 ppm' de C_9 karbonuna, 121.18 ppm' de C_8 karbonuna, 120.79 ppm' de C_3 karbonuna, 112.95-117.37 ppm aralığında ($-\text{CF}_2\text{H}$) C_6 karbonuna ait üçlünün üçlüsü ($^1J_{\text{CF}}=249$ Hz, $^2J_{\text{CF}}=27$ Hz), 116.82 ppm' de C_2 karbonuna, 116.34 ppm' de C_{11} karbonuna, 115.92 ppm' de C_1 karbonuna, 107.37-111.85 ppm aralığında C_7 karbonuna ait ($-\text{CF}_2-$) üçlünün üçlüsü ($^1J_{\text{CF}}=248$ Hz, $^2J_{\text{CF}}=33$ Hz), 108.03 ppm' de C_{10} karbonuna, 65.27-66.71 ppm aralığında ise C_5 karbonuna ait üçlü ($^2J_{\text{CF}}=27$ Hz) pikler gözlenmektedir. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumundan elde edilen bulgular doğrultusunda **8** numaralı bileşiğin molekül yapısını doğrulamaktadır (Spektrum 5.5).

5.2. 4,5-Bis(2,2',3,3' tetrafloropropoksi) ftalonitril (9)



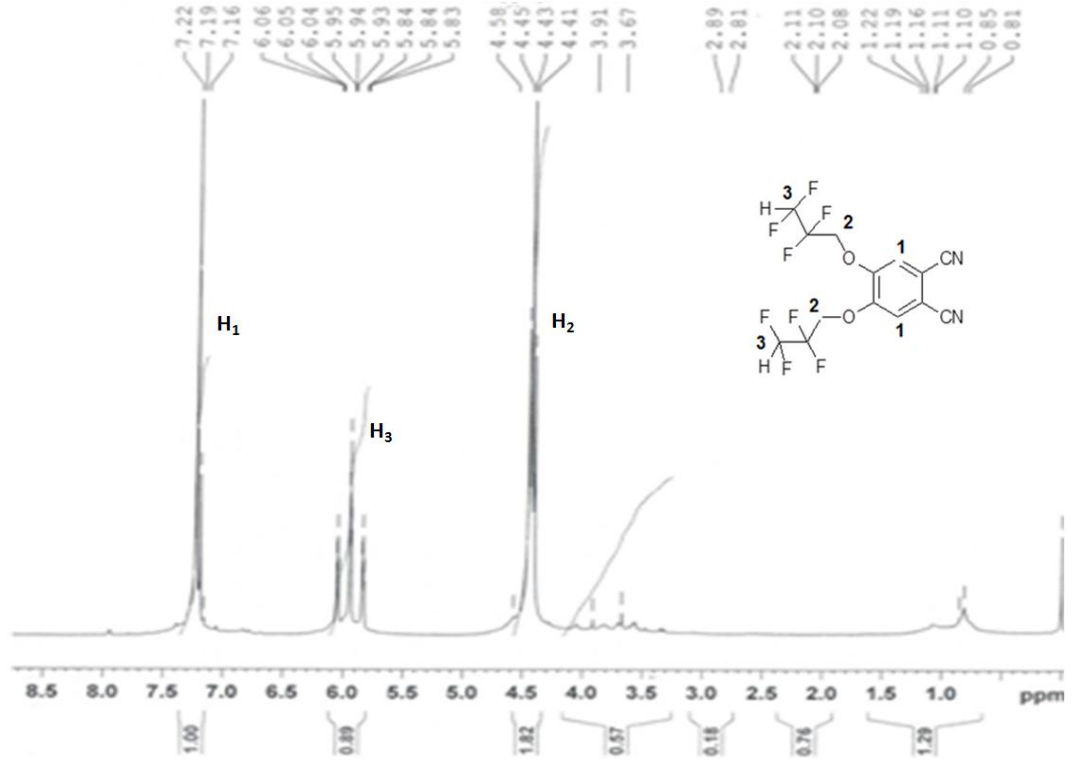
Spektrum 5.6. 9 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3059 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesini; 2234 cm^{-1} C $\equiv$ N gerilmesini; 1595, 1572 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesini; 1096 cm^{-1} C-F ve 1056 cm^{-1} C-O gerilmesinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.6).



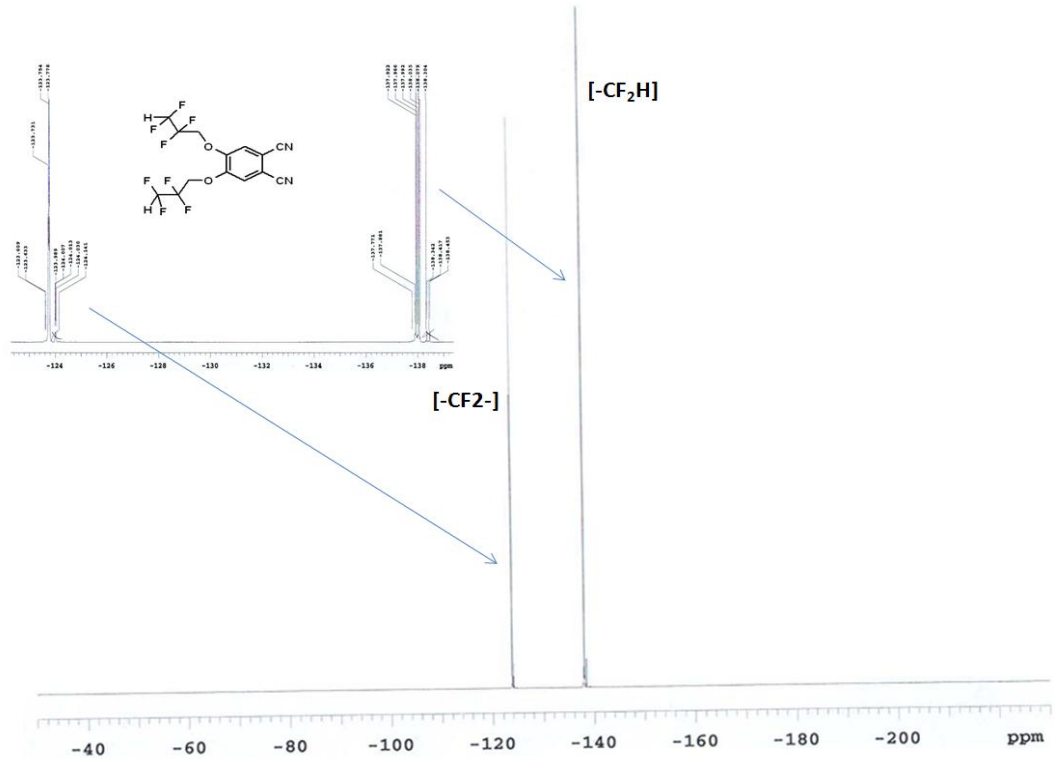
Spektrum 5.7. 9 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle Spektrumu: Kütle Spektrumu EI tekniği kullanılarak alınmıştır. **9** Numaralı bileşiğin kapalı formülü $C_{14}H_8N_2F_8O_2$ dir. 388 [M⁺] moleküler iyon pikinin gözlenmesi istenilen ürünün oluştuğunu göstermektedir. 287’de [M-HCF₂CF₂]⁺ ve 172’ de [M-HCF₂CF₂CH₂] moleküler iyon pikinden kopan kısımların pikleri gözlenmektedir (Spektrum 5.7).



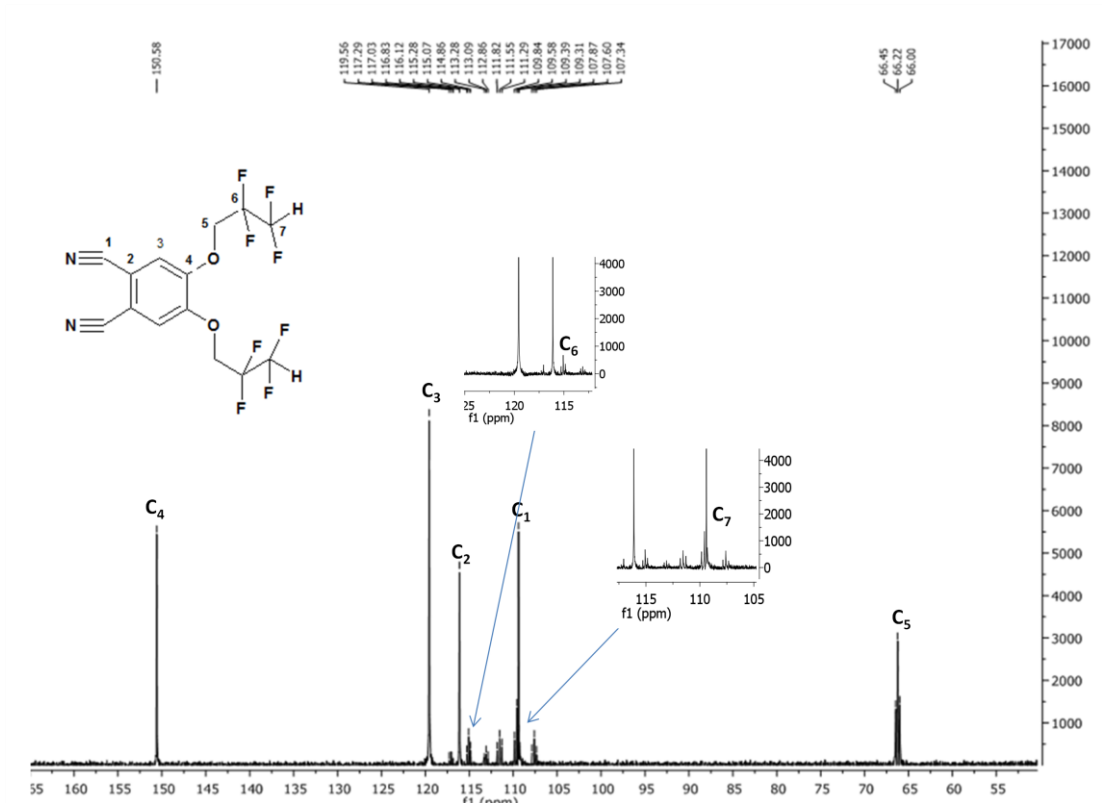
Spektrum 5.8. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ¹H-NMR Spektrumu

¹H-NMR Spektrumu : δ (ppm), 500 MHz, CDCl₃: Molekülde simetrik tetrafloropropoksi grupları olduğu için protonların numaralandırılması grupların simetrisine göre yapılmıştır. Moleküldeki protonlar 4.45-4.41 ppm'de -CH₂ (H₂) protonlarına ait üçlü (³J_{FH}= 13 Hz), 6.06-5.83 ppm'de -CH (H₃) protonuna ait üçlünün üçlüsü (²J_{FH}= 53 Hz) olarak gözlenmiştir. Aromatik bölgede 7.16 ppm'de -CH (H₁) protonuna ait tekli pik gözlenmiş olup, bileşiğin ¹H-NMR spektrumundan elde edilen bu bulgular 9 numaralı bileşiğin elde edildiğini göstermektedir (Spektrum 5.8).



Spektrum 5.9. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^{19}F NMR Spektrumu

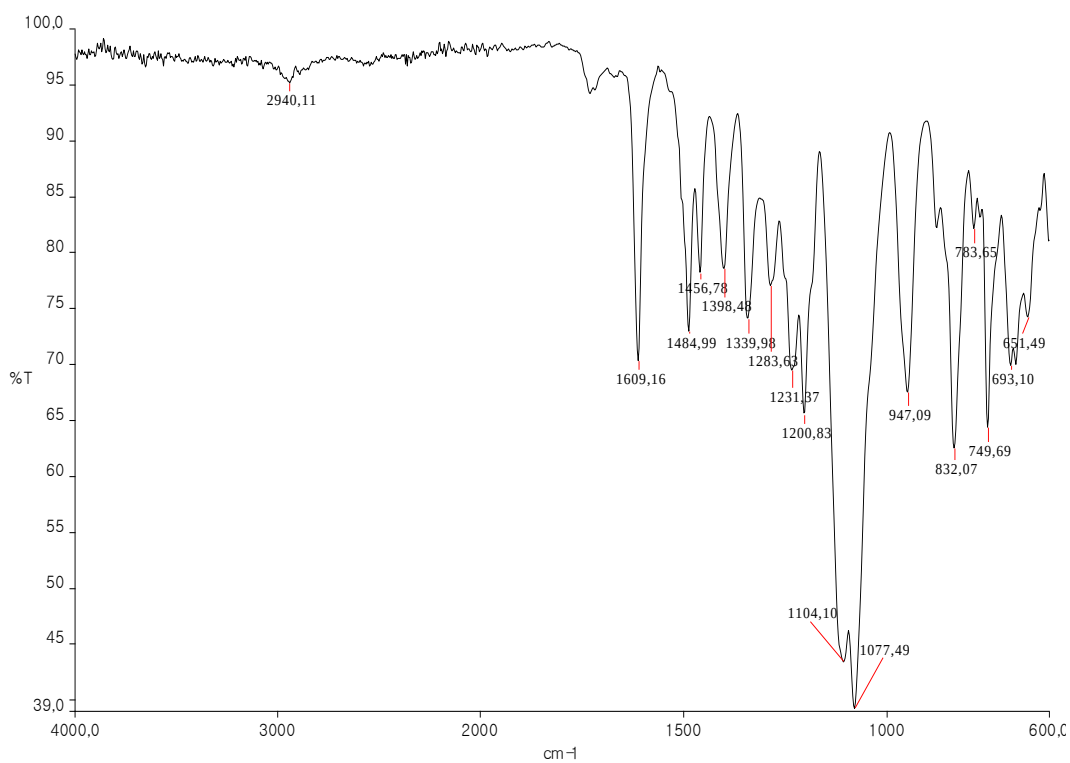
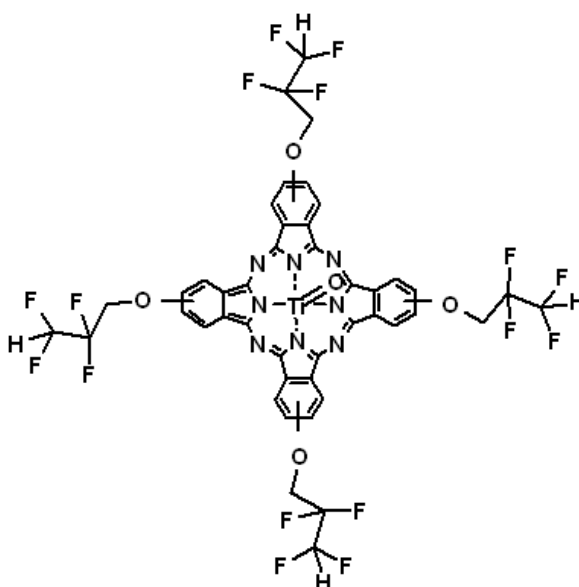
^{19}F -NMR Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, 470 MHz, CDCl_3 : -138.035 ppm'de $[-\text{CF}_2\text{H}]$ ait ikili ($^2J_{\text{FH}}=54$ Hz), -123.75 ppm'de ise $[-\text{CF}_2-]$ ait çoklu pikler ($^3J_{\text{FH}}=13$ Hz) gözlenmektedir. Bileşiğin ^{19}F NMR spektrumundan elde edilen bulgular doğrultusunda 9 numaralı bileşiğin molekül yapısını doğrulamaktadır (Spektrum 5.9).



Spektrum 5.10. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C NMR Spektrumu

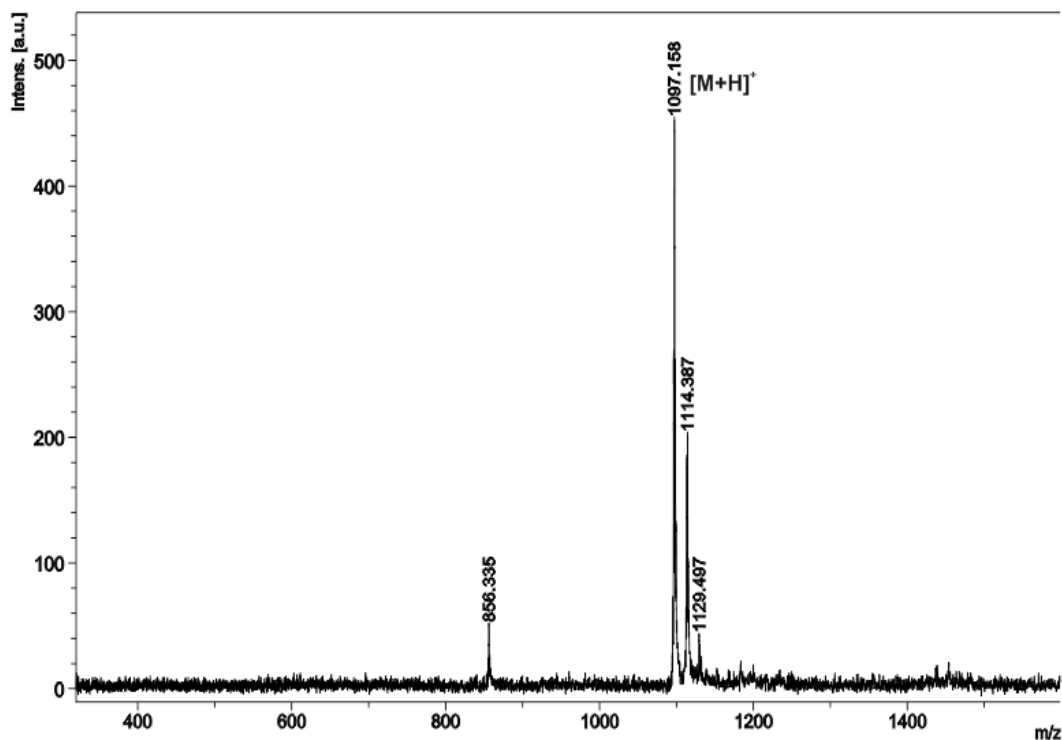
^{13}C -NMR Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, 125 MHz, DMSO-d_6 :150.58 ppm' de C_4 karbonuna , 119.56 ppm' de C_3 karbonuna, 116.12 ppm' de C_2 karbonuna, 117.29-112.87 ppm aralığında C_6 karbonuna ait $(-\text{CF}_2\text{H})$ üçlünün üçlüsü ($^1J_{\text{CF}}=249$ Hz, $^2J_{\text{CF}}=25$ Hz), 109.39 ppm' de C_1 karbonuna, 111.82-107.34 ppm aralığında C_7 karbonuna ait $(-\text{CF}_2-)$ üçlünün üçlüsü ($^1J_{\text{CF}}=248$ Hz, $^2J_{\text{CF}}=33$ Hz), 66-66.45 ppm aralığında ise C_5 karbonuna ait üçlü pikler ($^2J_{\text{CF}}=28$ Hz) gözlenmektedir. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumundan elde edilen bulgular doğrultusunda 9 numaralı bileşiğin molekül yapısını doğrulamaktadır (Spektrum 5.10).

5.3. 4-(2,2',3,3' tetrafloropropoksi) tetra ftalosijaninato okso-titanyum (IV) (10)



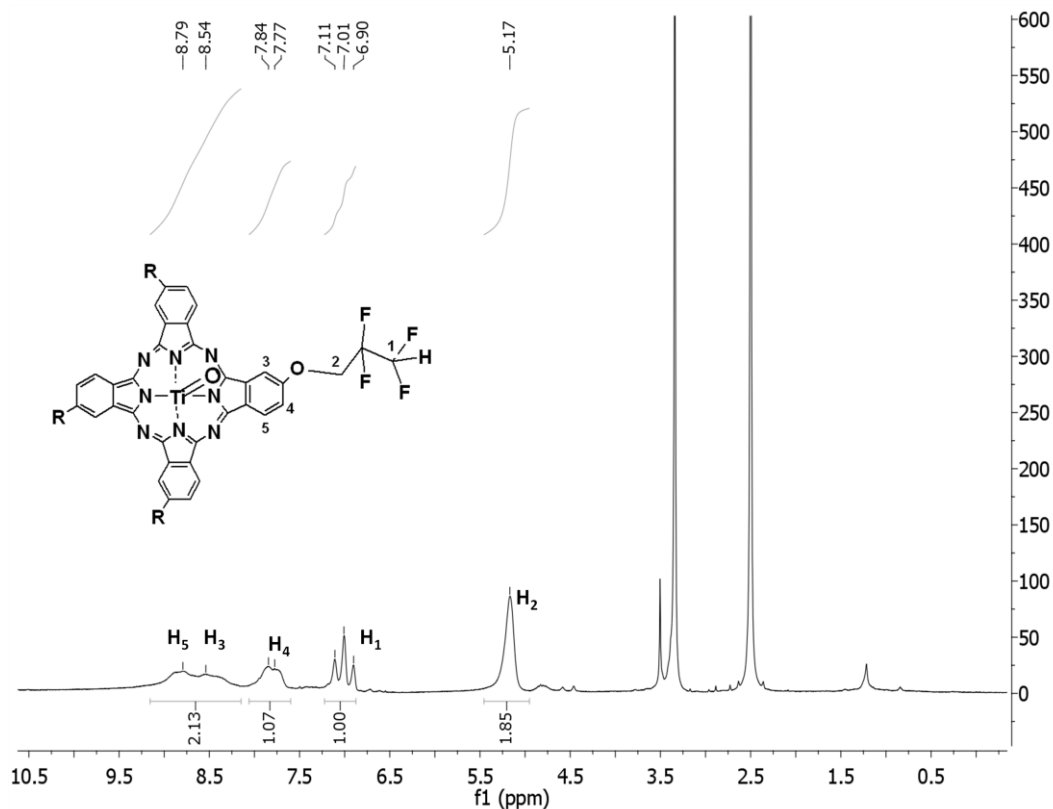
Spektrum 5.11. 10 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 2940 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesini; 1609 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesini; 1104 cm^{-1} 'deki pik C-F gerilmesini; 1077 cm^{-1} C-O gerilmesinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir. Bazı literatür verilerine göre 947 cm^{-1} deki pikin Ti=O piki olacağı düşünülmektedir, fakat C-F pikleri de bu bölgede çıktığından Ti=O bağları ile çakışmaktadır. Molekülün yapısı spektrum ile uyumludur (Spektrum 5.11).



Spektrum 5.12. 10 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

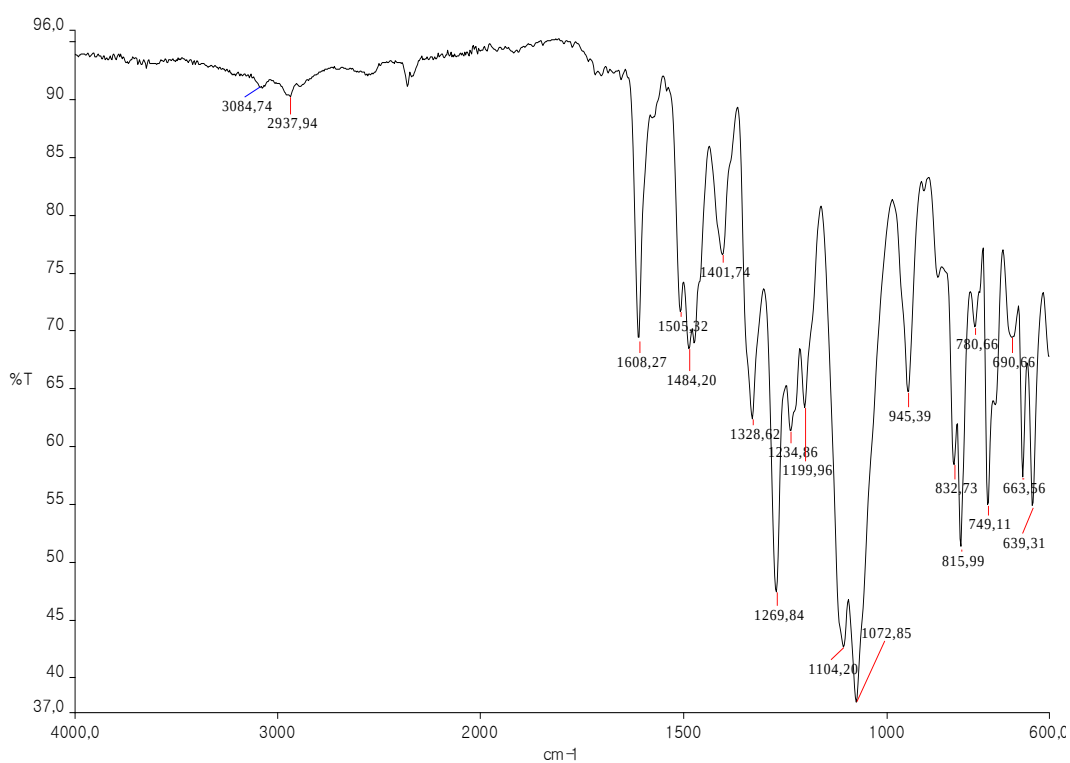
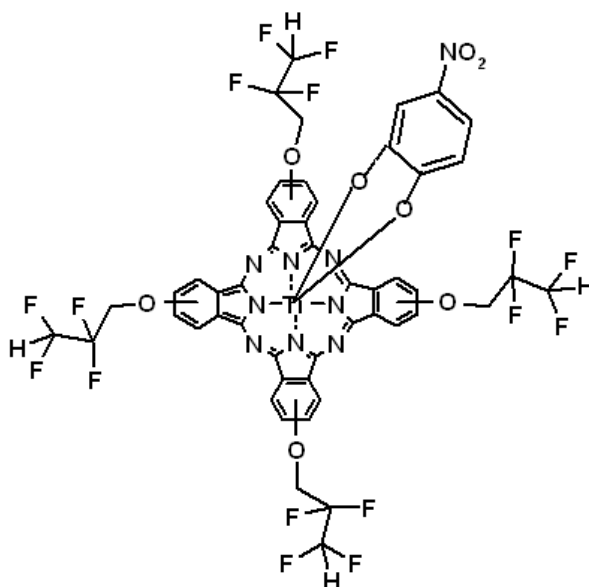
Kütle Spektrumu: Kütle Spektrumu MALDI-MS (matriksiz) tekniği kullanılarak alınmıştır. 10 numaralı bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{F}_{16}\text{N}_8\text{O}_5\text{Ti}$ dir. 1097.15' de $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon pikinin gözlenmesi istenilen ürünün oluştuğunu göstermektedir. (Spektrum 5.12).



Spektrum 5.13. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

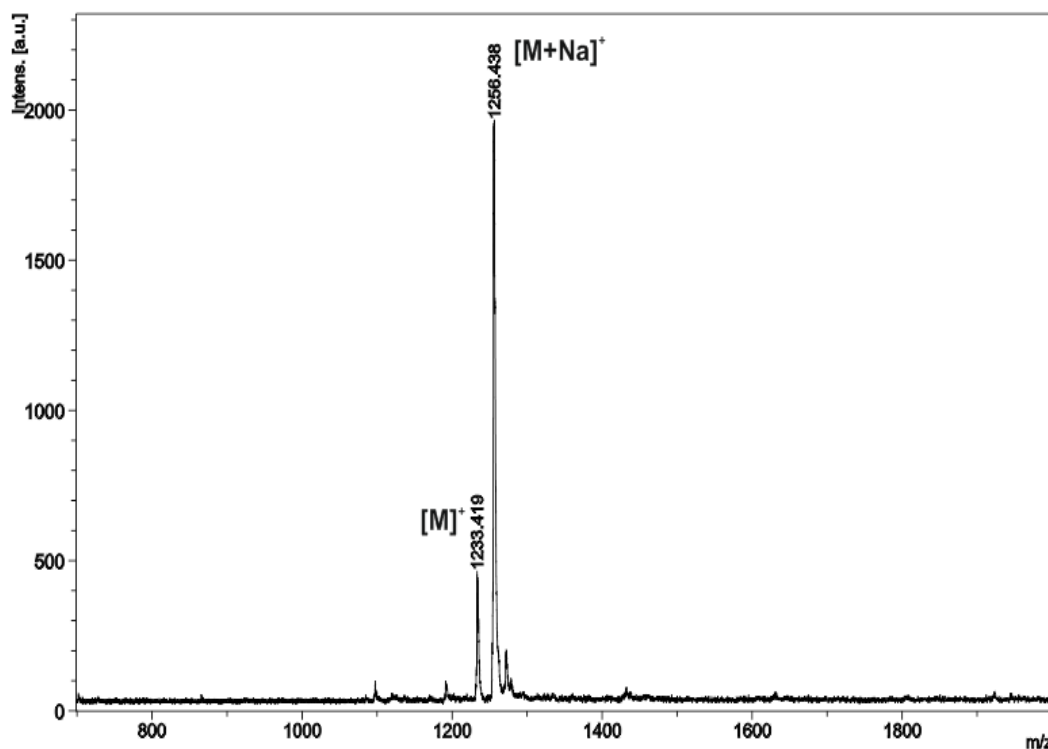
^1H -NMR Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, 500 MHz, DMSO-d_6 : Moleküldeki protonlar 5.17 ppm'de 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}_2$ (H_2) protonlarına ait tekli pik, 6.90-7.11 ppm'de 4 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H_1) protonuna ait üçlü pik ($^2J_{\text{FH}} = 52 \text{ Hz}$) gözlenirken, aromatik bölgede 7.77-7.84 ppm'de $-\text{CH}$ (H_4) protonuna ait ve hem H_5 hemde H_3 ' den dolayı ikili, 8.54 ppm'de $-\text{CH}$ (H_3) protonuna ait tekli, 8.79 ppm'de $-\text{CH}$ (H_5) protonuna ait tekli pik gözlemlenmektedir. Yarılımlar tetra süstitüe gruplu bu ftalosiyanın bileşiğinin bir izomer karışımından oluşmasından dolayı net gözlenememiş olup, integral değerlerinin de uyumlu olması, bileşiğin ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bu bulgular 10 numaralı bileşiğin elde edildiğini göstermektedir (Spektrum 5.13).

5.4. (4-nitrokatokolato)-4-(2,2',3,3' tetrafloropropoksi) tetra ftalosiyanimato titanyum (IV) (11)



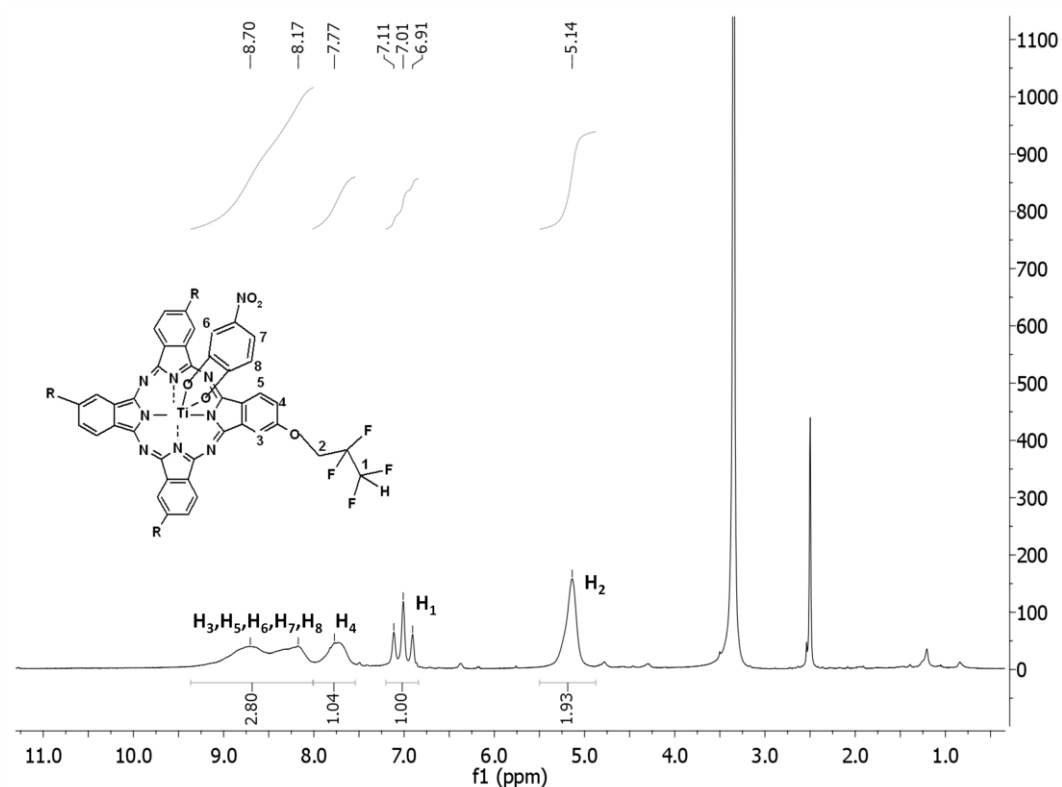
Spektrum 5.14. 11 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm⁻¹), 3084 cm⁻¹ aromatik C-H gerilmesini; 2937 cm⁻¹ alifatik C-H gerilmesini; 1607 cm⁻¹ aromatik C=C gerilmesini; R-NO₂ (R=aril) grubunun 1504 cm⁻¹ asimetrik gerilmesi ve 1328 cm⁻¹ deki simetrik gerilmesini; 1104 cm⁻¹ deki pik ise C-F gerilmesini; 1072 cm⁻¹ C-O gerilmesinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.14).



Spektrum 5.15. 11 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

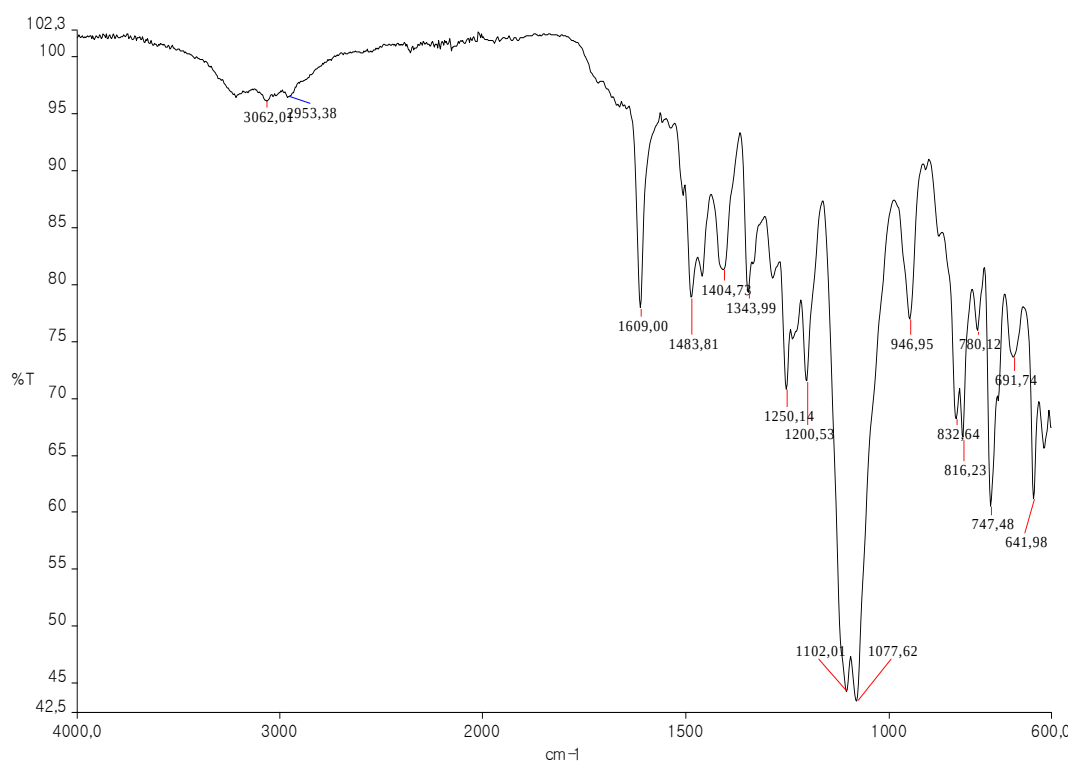
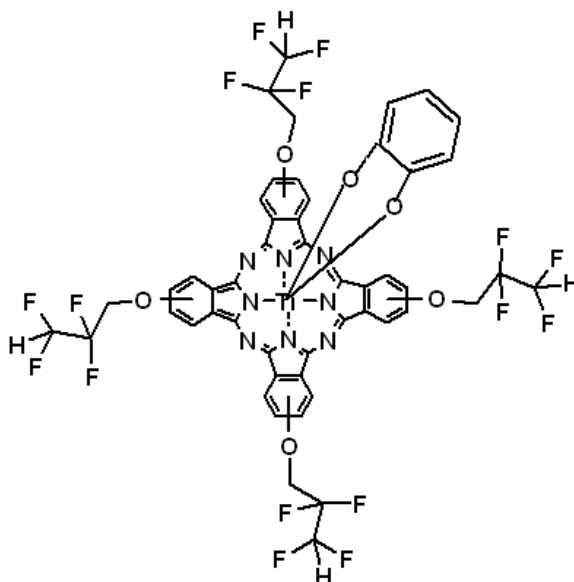
Kütle Spektrumu: Kütle Spektrumu MALDI-MS (matriks DHB) tekniği kullanılarak alınmıştır. 11 numaralı bileşiğin kapalı formülü C₅₀H₂₇F₁₆N₉O₈Ti dir. 1233' de [M]⁺ moleküler iyon pikinin ve 1256 [M+Na]⁺ moleküler iyon pikinin gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır (Spektrum 5.15).



Spektrum 5.16. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

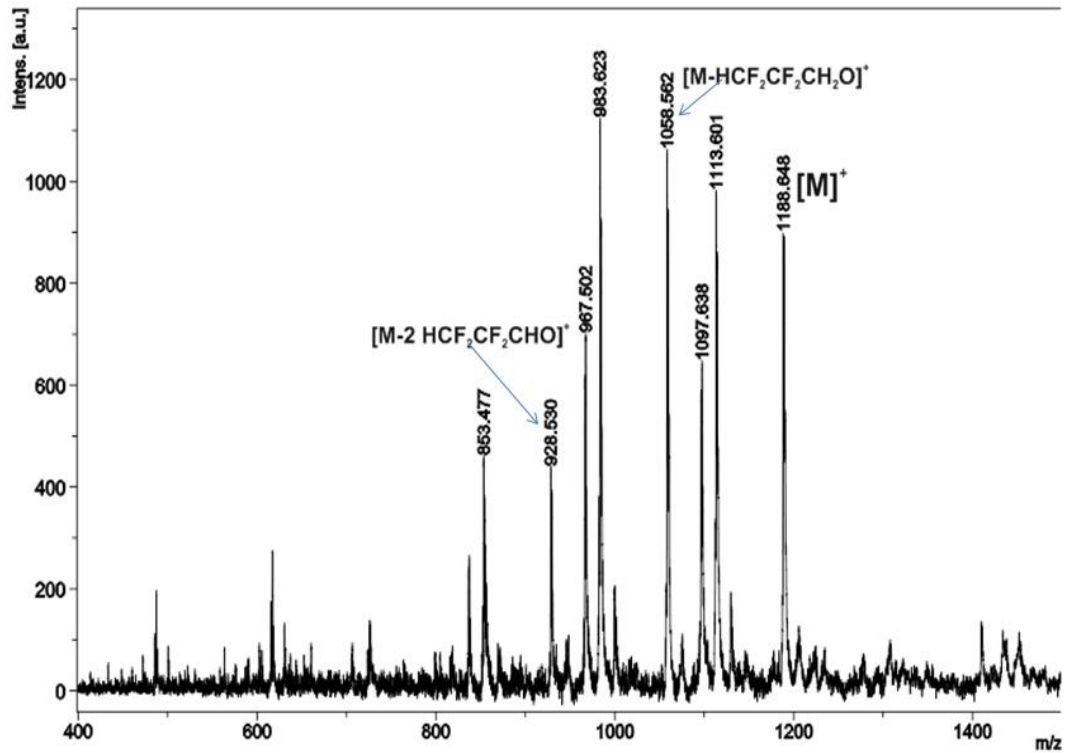
^1H -NMR Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, 500 MHz, DMSO-d_6 : Moleküldeki protonlar 5.14 ppm’de 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}_2$ (H_2) protonlarına ait tekli pik, 6.91-7.11 ppm’de 4 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H_1) protonuna ait üçlü pik ($^2J_{\text{FH}}=52$ Hz), 7.77 ppm’de $-\text{CH}$ (H_4) protonuna ait tekli, 8.17 ppm’de $-\text{CH}$ (H_3) protonuna ait tekli, 8.70 ppm’de $-\text{CH}$ (H_5) protonuna ait tekli gözlemlenmektedir. 4-nitrokatkol üzerindeki $-\text{CH}$ (H_6 , H_7 , H_8) protonlarının pik yerleri ve integral değerleri hesaplandığında 8.17 ile 8.70 aralığında diğer protonlarla çakıştığı gözlemlenmiştir. Yarılmalara tetra sübstitüe gruplu bu ftalosiyanın bileşiğinin bir izomer karışımından oluşmasından dolayı net gözlenememiş ve integral değerlerinin de uyumlu olması, bileşiğin ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bu bulgular 11 numaralı bileşiğin elde edildiğini göstermektedir (Spektrum 5.16).

5.5. (Katekolato)-4-(2,2',3,3' tetrafluoropropoksi) tetraftalosiyaninato titanyum (IV) (12)



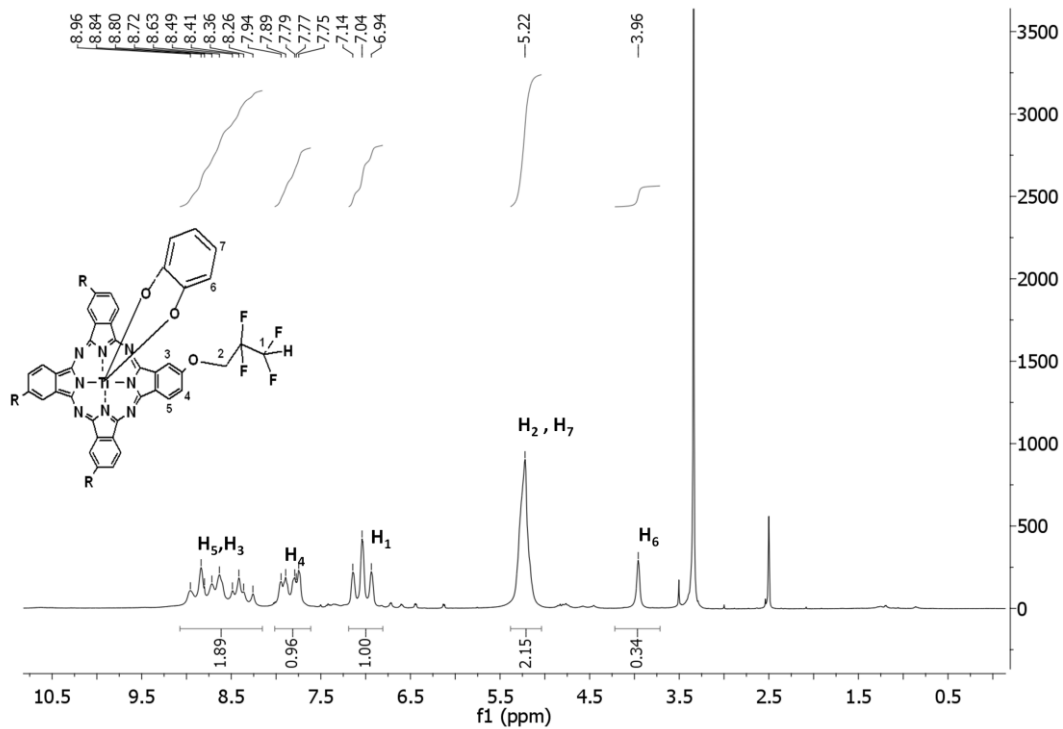
Spektrum 5.17. 12 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3062 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi; 2953 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesini; 1609 cm^{-1} pik aromatik C=C gerilmesini; 1102 cm^{-1} deki pik C-F gerilmesini; 1077 cm^{-1} C-O gerilmesinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.17).



Spektrum 5.18. 12 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

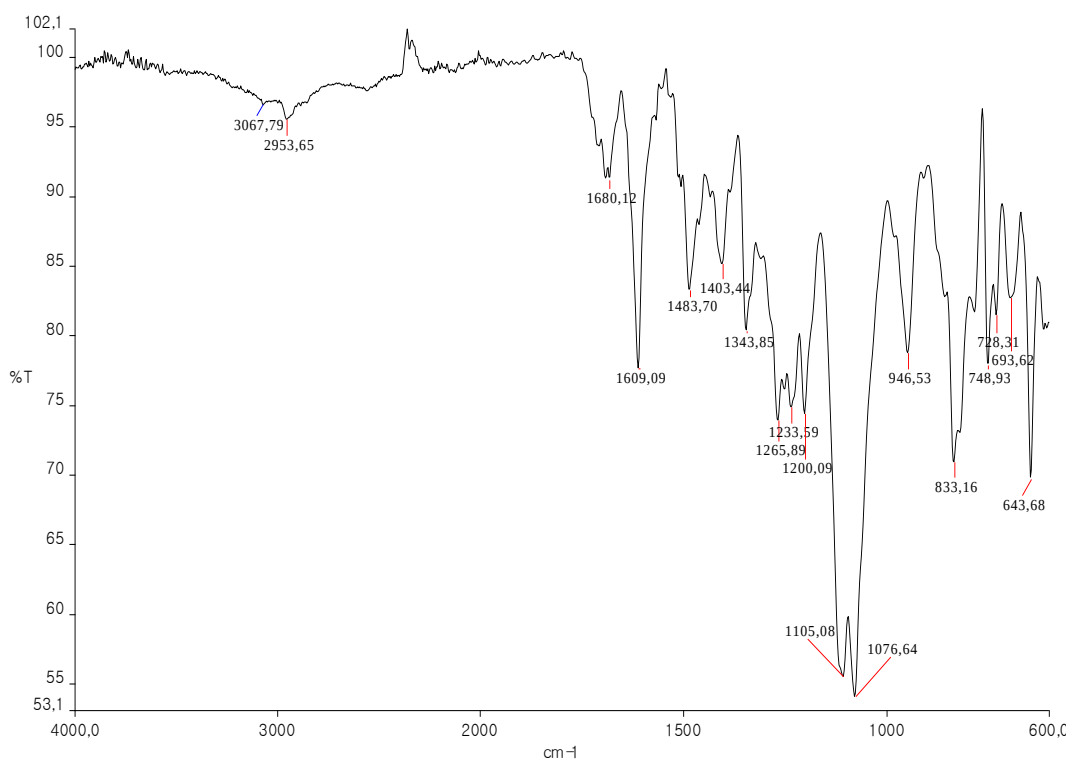
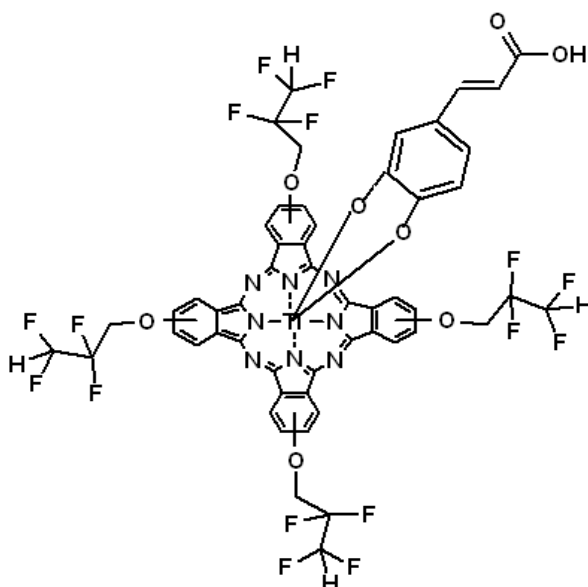
Kütle Spektrumu: Kütle Spektrumu MALDI-MS (matriksiz) tekniği kullanılarak alınmıştır. 12 numaralı bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{50}\text{H}_{28}\text{F}_{16}\text{N}_8\text{O}_6\text{Ti}$ dir. 1188' de $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki gözlenmektedir. Diğer bazı pikler 1113 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4]^+$, 1097 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]^+$, 1058 $[\text{M}-\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}]^+$ ve 928 $[\text{M}-2(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})]^+$ moleküler iyon pikinden sırasıyla süstitüe gruplarının kopması beklenen molekül yapısını doğrulamaktadır (Spektrum 5.18).



Spektrum 5.19. 12 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

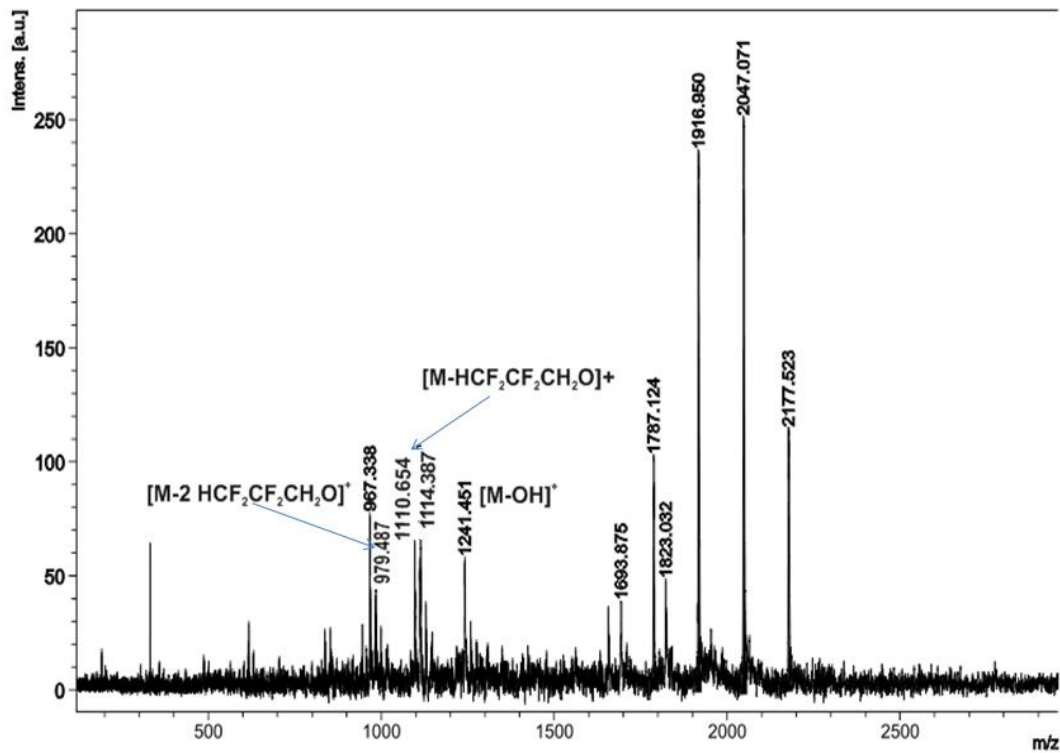
^1H -NMR Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, 500 MHz, DMSO-d_6 : Moleküldeki protonlar 3.96 ppm’ de $-\text{CH}$ (H_6) protonuna ait tekli pik, 5.22 ppm’de 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}_2$ (H_2) ve bu bölgede $-\text{CH}$ (H_7) protonuna ait tekli pik, 6.94-7.14 ppm’de 4 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H_1) protonuna ait üçlü pik ($^2J_{\text{FH}}=52$ Hz), 7.75-7.94 ppm’de $-\text{CH}$ (H_4) protonuna ait ikilinin ikilisi, 8.26-8.96 ppm aralığında ise $-\text{CH}$ (H_3), $-\text{CH}$ (H_5), protonlarına ait çoklu pik gözlenmektedir. Bileşiğin ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bu bulgular 12 numaralı bileşiğin elde edildiğini göstermektedir (Spektrum 5.19) [Barthel et al. 2002].

5.6. (3,4-dioksi trans-sinnemate)-4-(2,2',3,3' tetrafloro propoksi) tetra ftalosiyanimato titanyum (IV) (13)



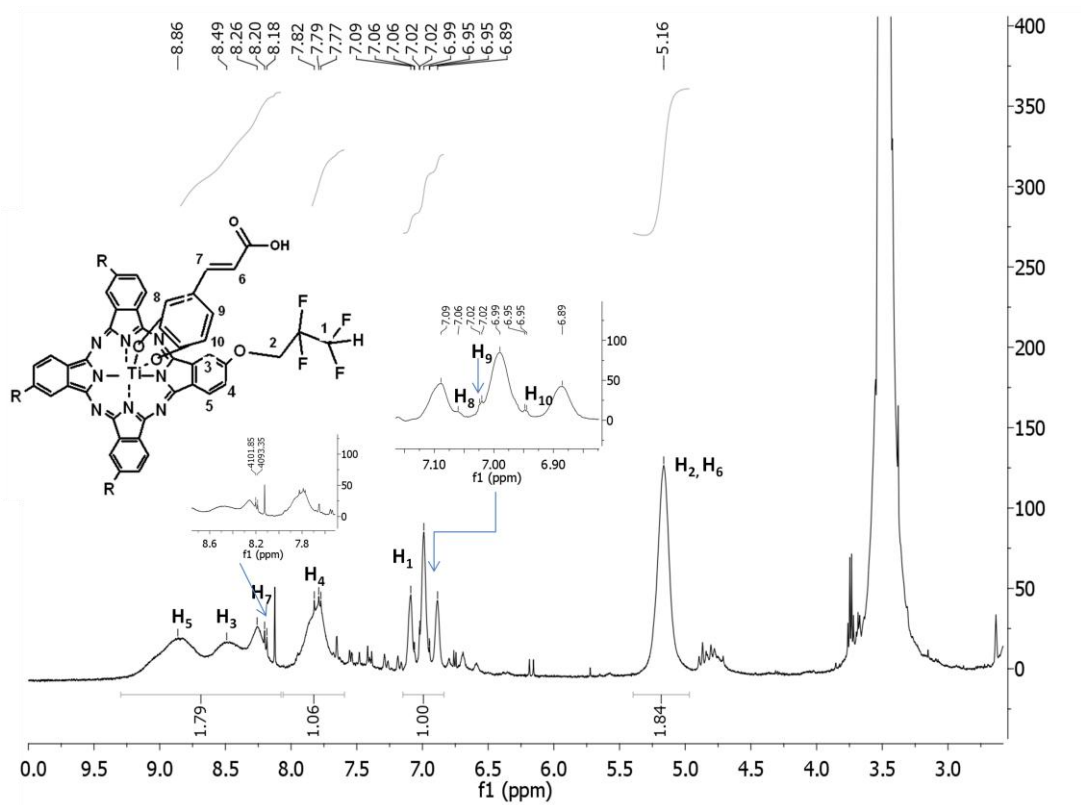
Spektrum 5.20. 13 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm⁻¹), 3067 cm⁻¹ aromatik ve alken C-H gerilmesini; 2953 cm⁻¹ alifatik C-H gerilmesini; 1680 C=O gerilmesini (karboksilli asit); 1609 cm⁻¹ aromatik C=C gerilmesini; 1105 cm⁻¹ deki pik ise C-F gerilmesini; 1076 cm⁻¹ C-O gerilmesinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.20).



Spektrum 5.21. 13 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

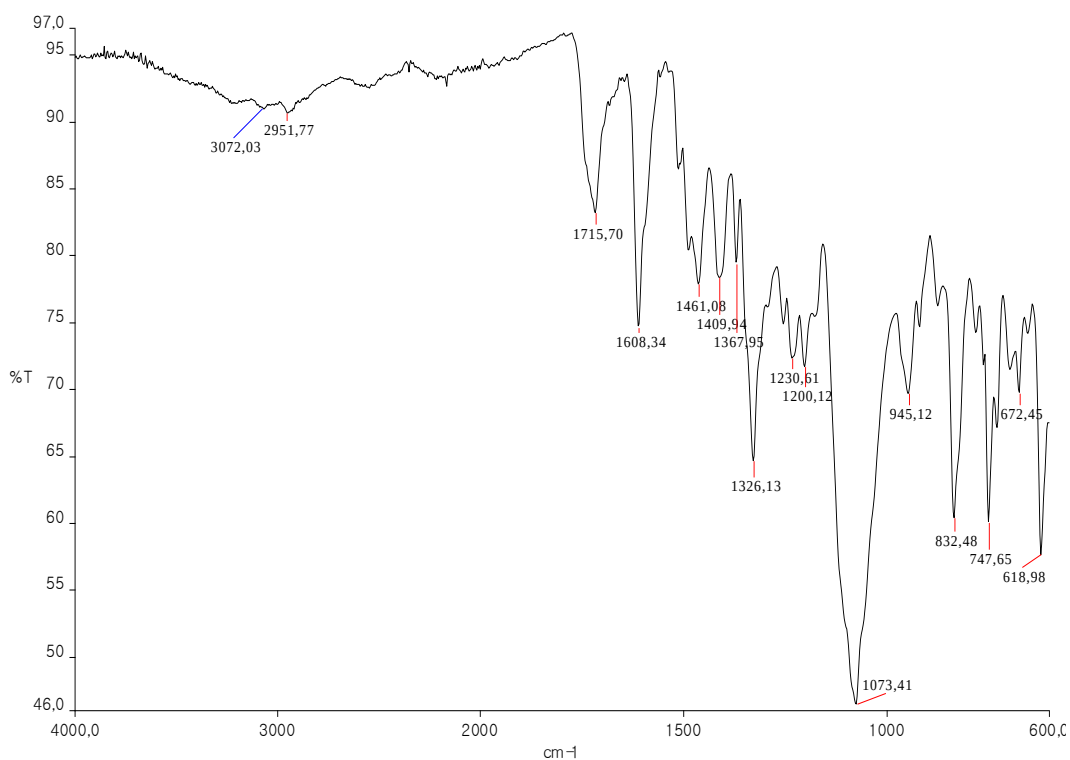
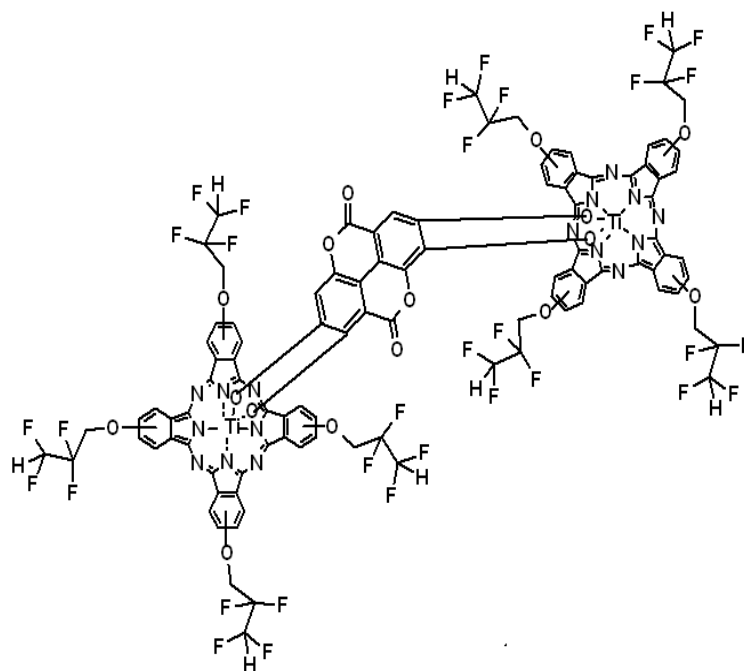
Kütle Spektrumu: Kütle Spektrumu MALDI-MS (matriksiz) tekniği kullanılarak alınmıştır. 13 Numaralı bileşiğin kapalı formülü C₅₀H₂₈F₁₆N₈O₆Ti dir. 1241 [M-OH]⁺ [64], 1110 [M-HCF₂CF₂CH₂O]⁺, 979 [M-2(HCF₂CF₂CH₂O)]⁺. Ayrıca 2177 [2TiOPc-O]⁺ piki gözlenmiş olup kütle spektrometresinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Spektrum 5.21).



Spektrum 5.22. 13 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

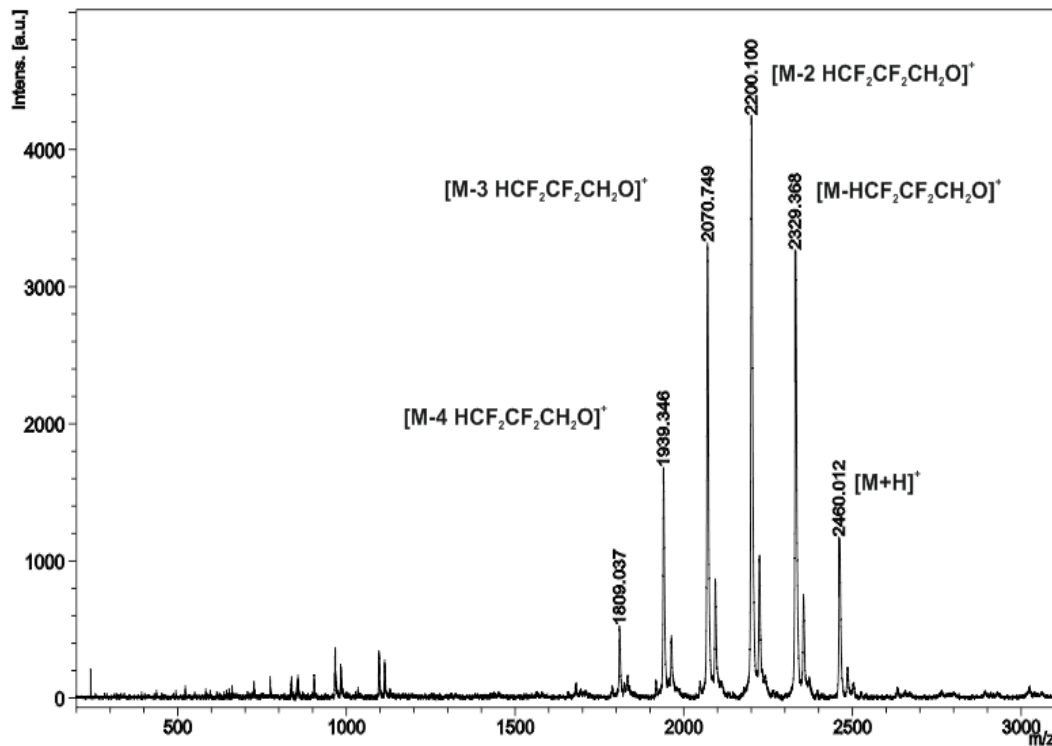
^1H -NMR Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, 500 MHz, DMSO- d_6 : Moleküldeki protonlar 5.16 ppm’de 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}_2$ (H_2) protonlarına ve bu bölgede $-\text{CH}$ (H_6) protonuna ait tekli pik, 6.89-7.09 ppm’de 4 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H_1) protonlarına ait üçlü pik ($^2J_{\text{FH}}=49$ Hz) ve $-\text{CH}$ (H_8), $-\text{CH}$ (H_9), $-\text{CH}$ (H_{10}) protonunlarına ait pikler de burada gözlenmektedir. 7.77-7.82 ppm’de $-\text{CH}$ (H_4) protonuna ait ikili pik, 8.18-8.20 ppm’ de $-\text{CH}$ (H_7) protonuna ait ikili pik ($^3J_{\text{HH}}=8$ Hz), 8.49 ppm’ de $-\text{CH}$ (H_3) protonuna ait tekli pik, 8.86 ppm’de $-\text{CH}$ (H_5) protonuna ait tekli pik gözlemlenmektedir. Bileşiğin ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bu bulgular **13** numaralı bileşiğin elde edildiğini göstermektedir (Spektrum 5.22).

5.7. Bis-(2,3,7,8-tetraoksi-kromeno[5,4,3cde]kromene-5,10-dion) -4-(2,2',3,3' tetrafloropropoksi) tetra ftalosiyanimato titanyum (IV) (14)



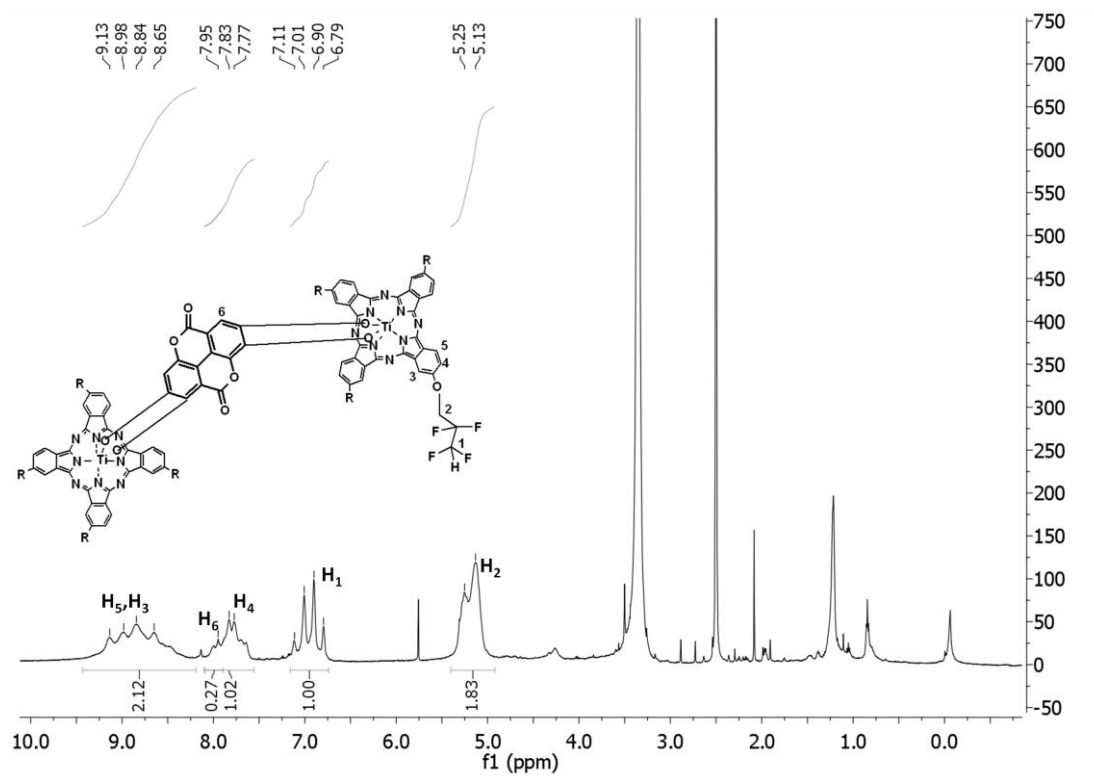
Spektrum 5.23. 14 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3072 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesini; 2951 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesini; 1715 cm^{-1} C=O gerilmesini (R-CO-OR'); 1608 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesini; 1073 cm^{-1} C-O gerilmesini ve C-F gerilmesinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.23).



Spektrum 5.24. 14 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

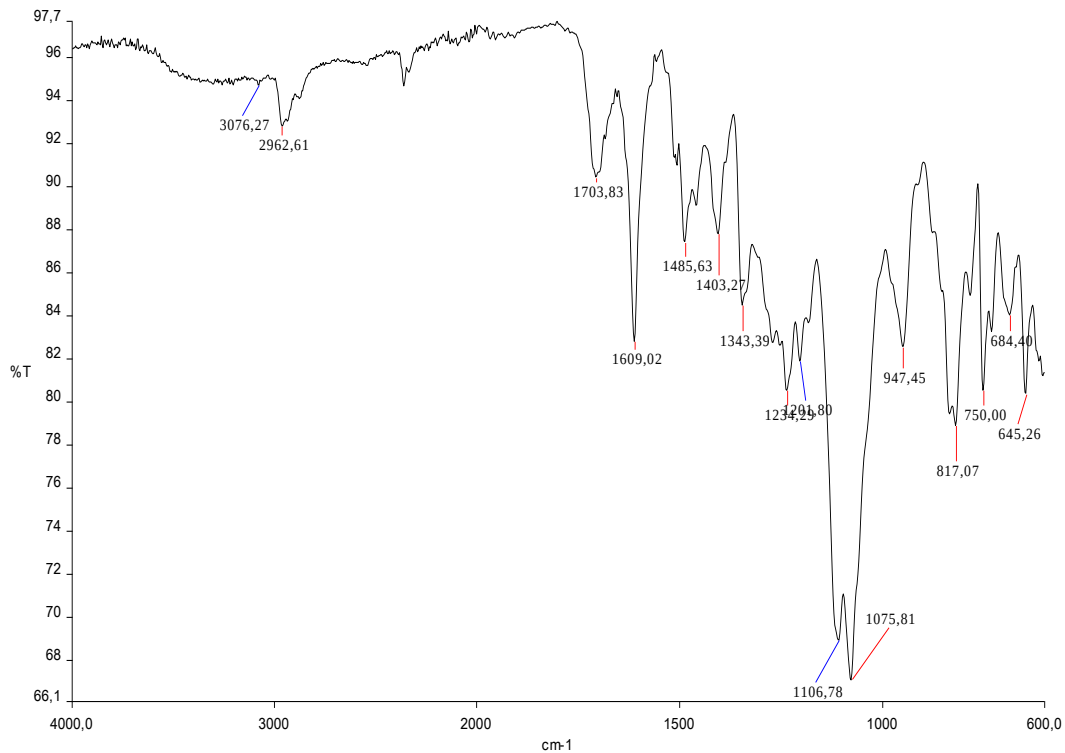
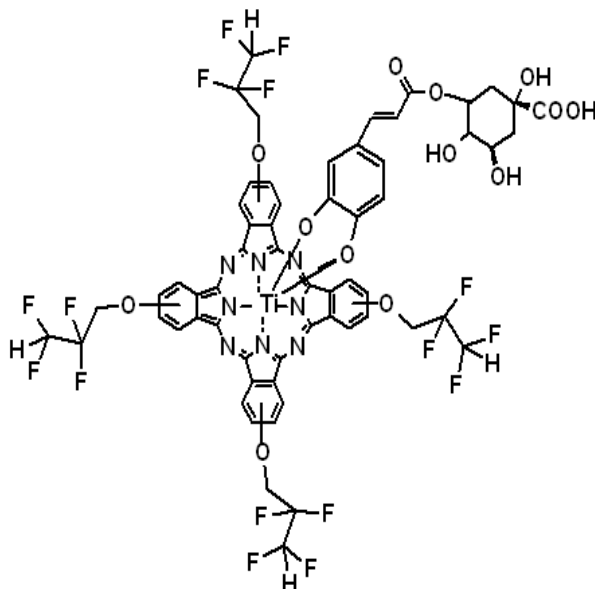
Kütle Spektrumu: Kütle Spektrumu MALDI-MS (matriksiz) tekniği kullanılarak alınmıştır. 14 Numaralı bileşiğin kapalı formülü C₁₀₂H₅₀F₃₂N₁₆O₁₆Ti₂ dir. 2460 [M+H]⁺ moleküler iyon pikinin, 2329 [M-HCF₂CF₂CH₂O]⁺, 2200 [M-2(HCF₂CF₂CH₂O)]⁺, 2070 [M-3(HCF₂CF₂CH₂O)]⁺, 1939 [M-4(HCF₂CF₂CH₂O)]⁺ ve 1809 [M-5(HCF₂CF₂CH₂O)]⁺ moleküler iyon pikinden kopan kısımların pikleri gözlenmektedir (Spektrum 5.24).



Spektrum 5.25. 14 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

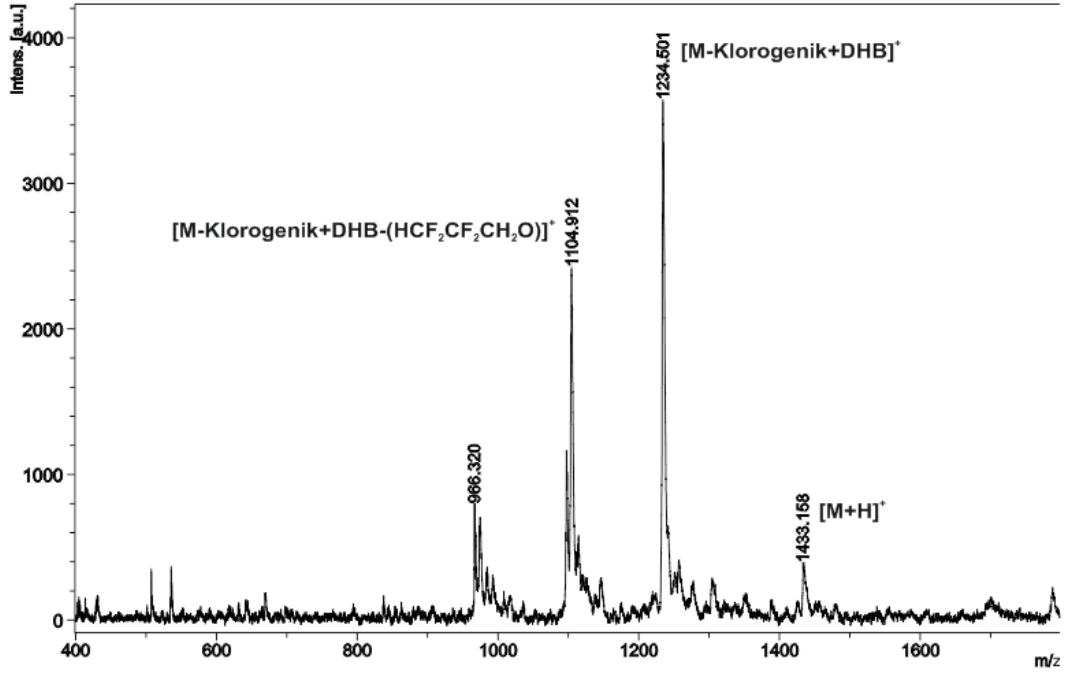
^1H -NMR Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, 500 MHz, DMSO-d_6 : Moleküldeki protonlar 5.13-5.25 ppm'de 16 adet protona tekabül eden $-\text{CH}_2$ (H_2) protonlarına ait ikili pik, 6.79-7.11 ppm'de 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H_1) protonuna ait üçlü pik ($^2J_{\text{FH}}=53$ Hz), 7.77-7.83 ppm'de $-\text{CH}$ (H_4) protonuna ait ikili pik, 7.95 ppm'de $-\text{CH}$ (H_6) protonuna ait tekli pik, 8.65-9.13 ppm aralığında ise $-\text{CH}$ (H_3), $-\text{CH}$ (H_5) protonunlarına ait çoklu pikler gözlenmektedir. Bileşiğin ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bu bulgular **14** numaralı bileşiğin elde edildiğini göstermektedir (Spektrum 5.25).

5.8. (3-kafeoilkuinato)-4-(2,2',3,3'tetrafloropropoksi)tetraftalosiyanimato titanyum (IV) (15)



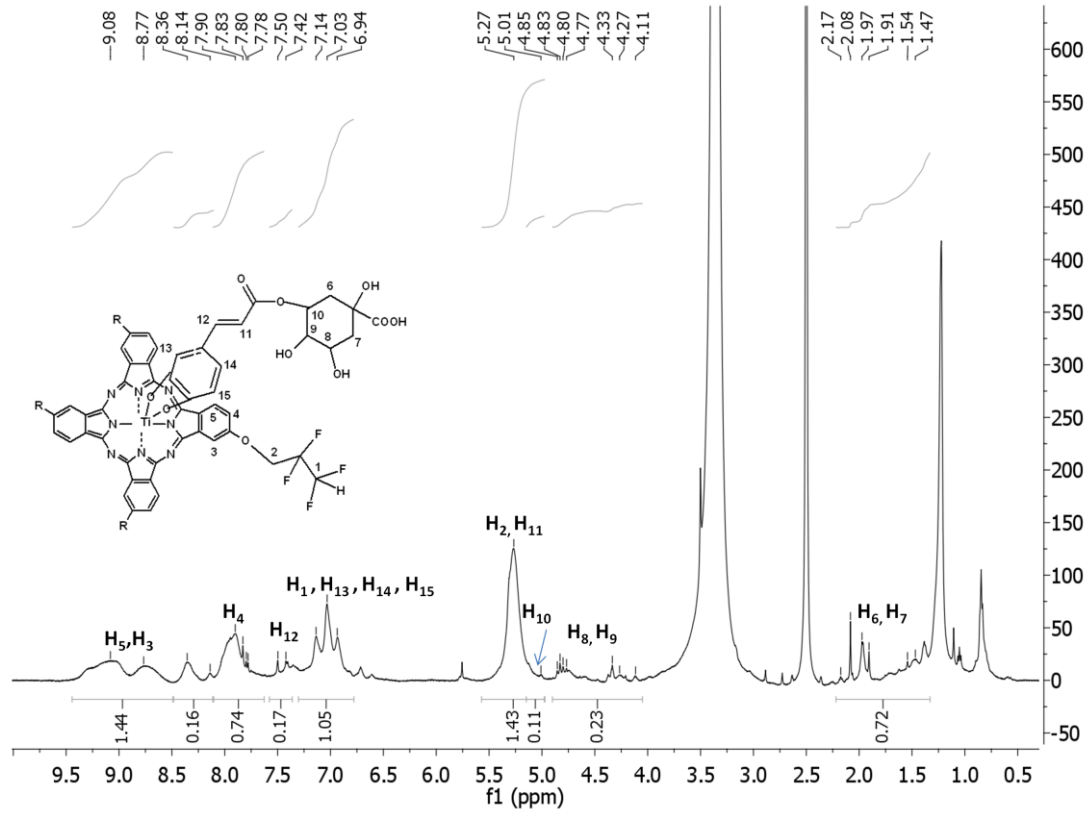
Spektrum 5.26. 15 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3550-3008 cm^{-1} arası O-H gerilmesini; 3076 cm^{-1} aromatik ve alken C-H gerilmesini; 2962 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesini; 1703 cm^{-1} C=O gerilmesini; 1609 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesini; 1106 cm^{-1} 'deki pik ise C-F gerilmesini; 1075 cm^{-1} C-O gerilmesinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.26).



Spektrum 5.27. 15 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

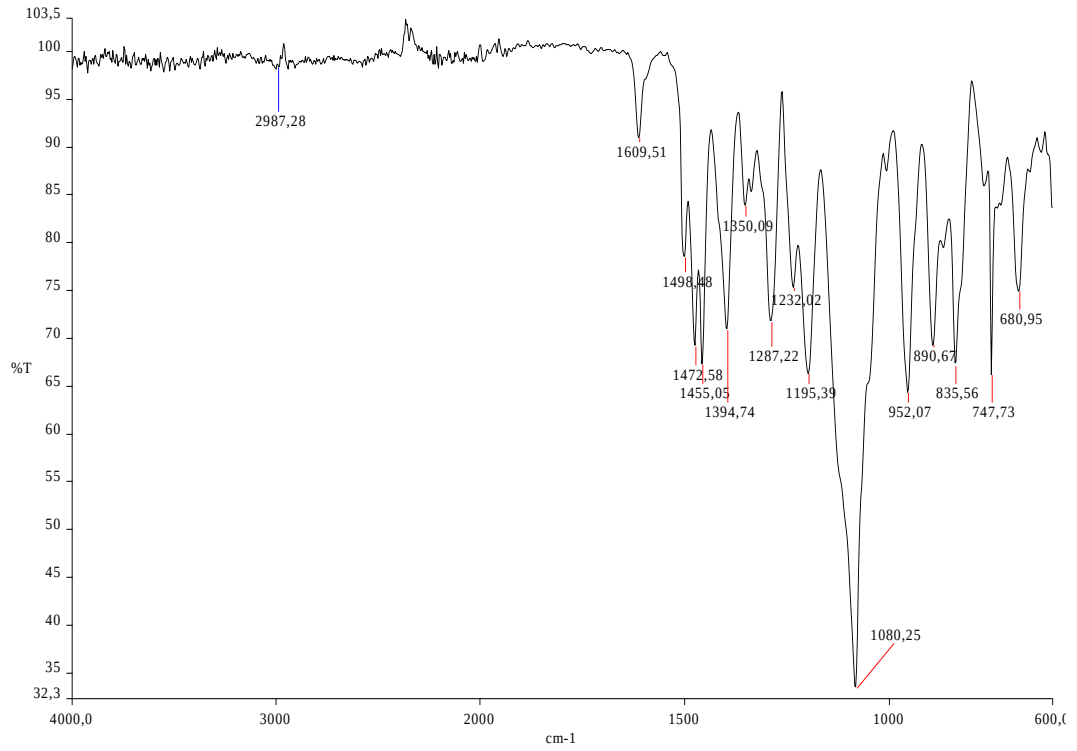
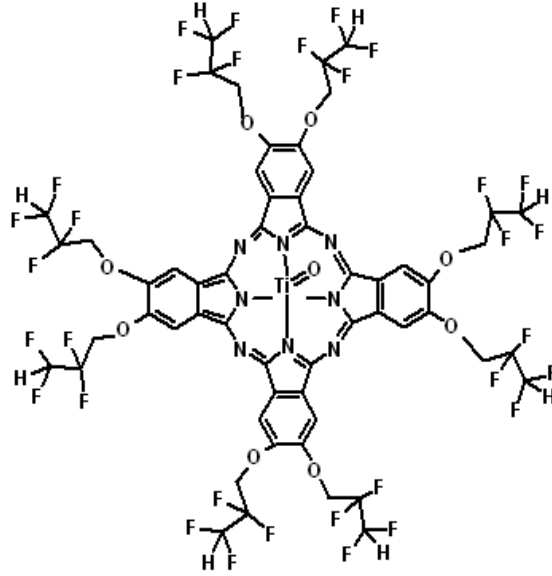
Kütle Spektrumu: Kütle Spektrumu MALDI-MS (matriks DHB) tekniği kullanılarak alınmıştır. 15 Numaralı bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{60}\text{H}_{40}\text{F}_{16}\text{N}_8\text{O}_{13}\text{Ti}$ dir. Buna ait 1433 $[\text{M}+\text{H}]^+$ da pik gözlenmektedir. Ftalosiyanın bileşiğinden klorogenik asit grubu kopup, yerine DHB grubunun bağlanmasıyla 1234 $[\text{M-klorogenik}+\text{DHB}]^+$, süstitüe grubunun kopmasıyla da 1104 $[\text{M-klorogenik}+\text{DHB}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})]^+$ pik gözlenmektedir (Spektrum 5.27)



Spektrum 5.28. 15 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

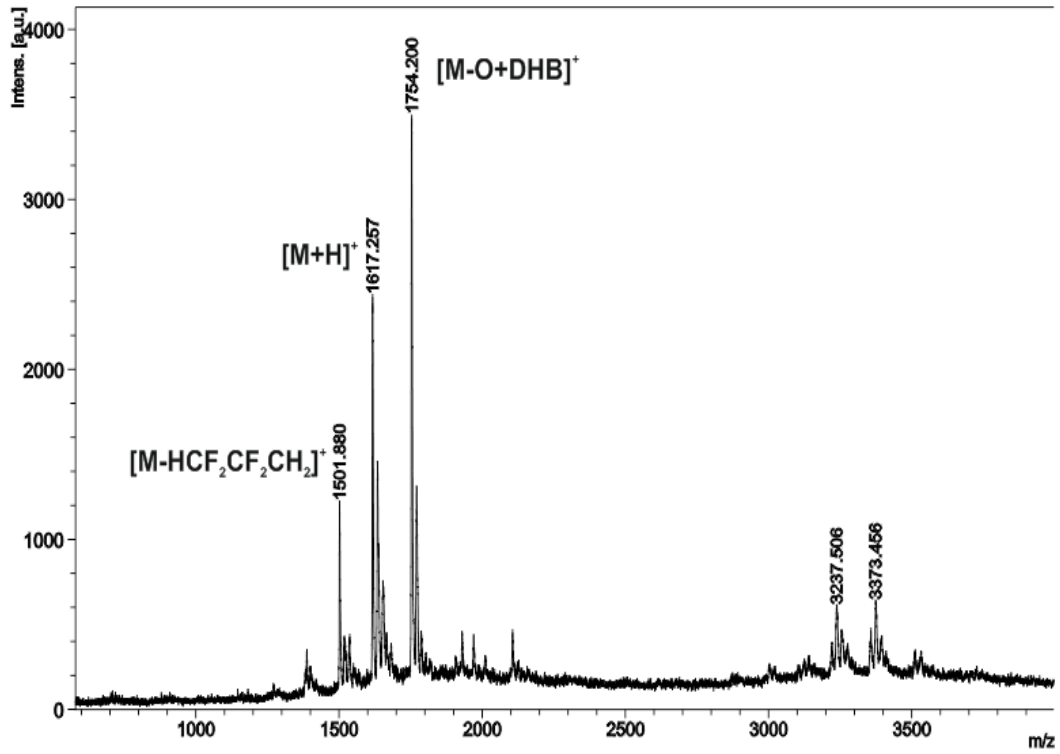
^1H -NMR Spektrumu : δ (ppm), 500 MHz, DMSO- d_6 : 1.47- 2.17 ppm'de $-\text{CH}_2$ (H_6 ve H_7) protonlarına ait çoklu pikler, 4.11 -4.85 ppm'de $-\text{CH}$ (H_8 ve H_9) protonlarına ait çoklu pikler, 5.01-5.12 ppm'de $-\text{CH}$ (H_{10}) protonuna ait ikili pik, 5.27 ppm'de 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}_2$ (H_2) ve bu bölgede $-\text{CH}$ (H_{11}) protonlarına ait tekli pik, 6.94-7.14 ppm aralığında 4 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H_1) protonuna ait üçlü pik ($^2J_{\text{FH}}=52$ Hz) ve $-\text{CH}$ (H_{13}), $-\text{CH}$ (H_{14}), $-\text{CH}$ (H_{15}) protonunlarına ait pikler de burada gözlenmektedir. 7.42-7.50 ppm' de $-\text{CH}$ (H_{12}) protonuna ait ikili, 7.78-7.90 ppm aralığında $-\text{CH}$ (H_4) protonuna ait tekli pik ve 8.77-9.08 ppm' de $-\text{CH}$ (H_3) ve $-\text{CH}$ (H_5) protonlarına ait tekli pikler gözlenmektedir. Bileşiğin ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bu bulgular 15 numaralı bileşiğin elde edildiğini göstermektedir (Spektrum 5.28).

5.9. 2,3,9,10,16,17,23,24-(2,2',3,3'tetrafloropropoksi) okta titan (IV) ftalosiyanin (16)



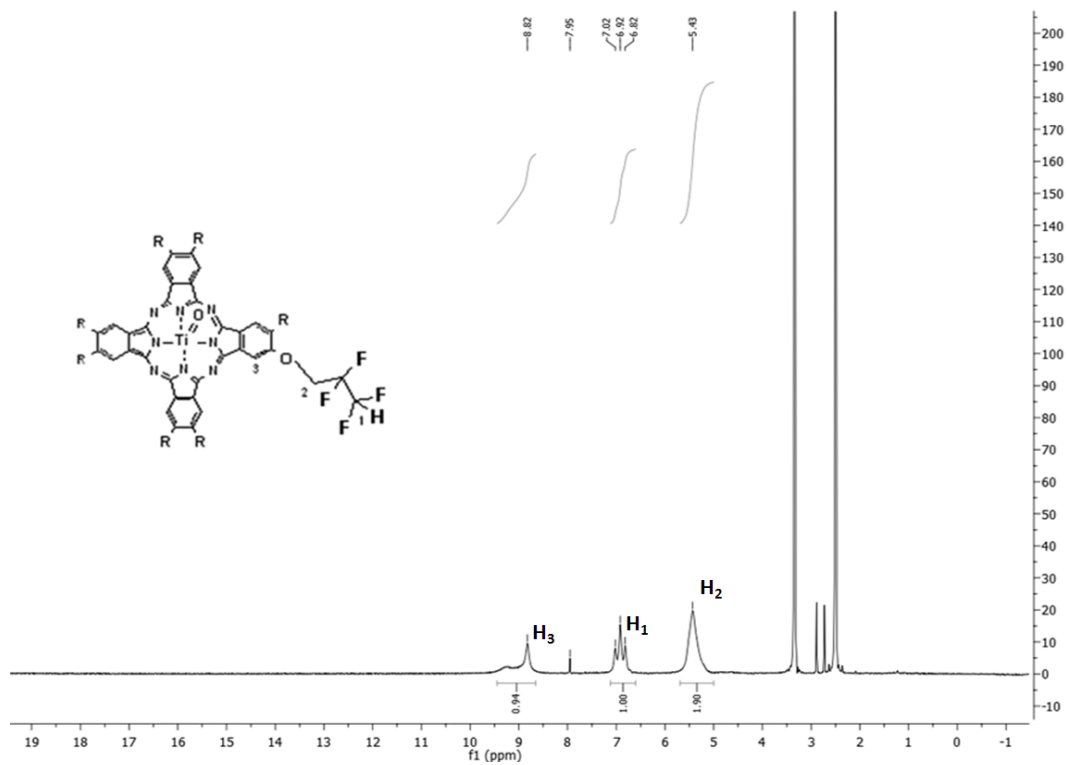
Spektrum 5.29. 16 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 2987 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesini; 1609 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesini; 1080 cm^{-1} C-O gerilmesini ve C-F gerilmesinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.29).



Spektrum 5.30. 16 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

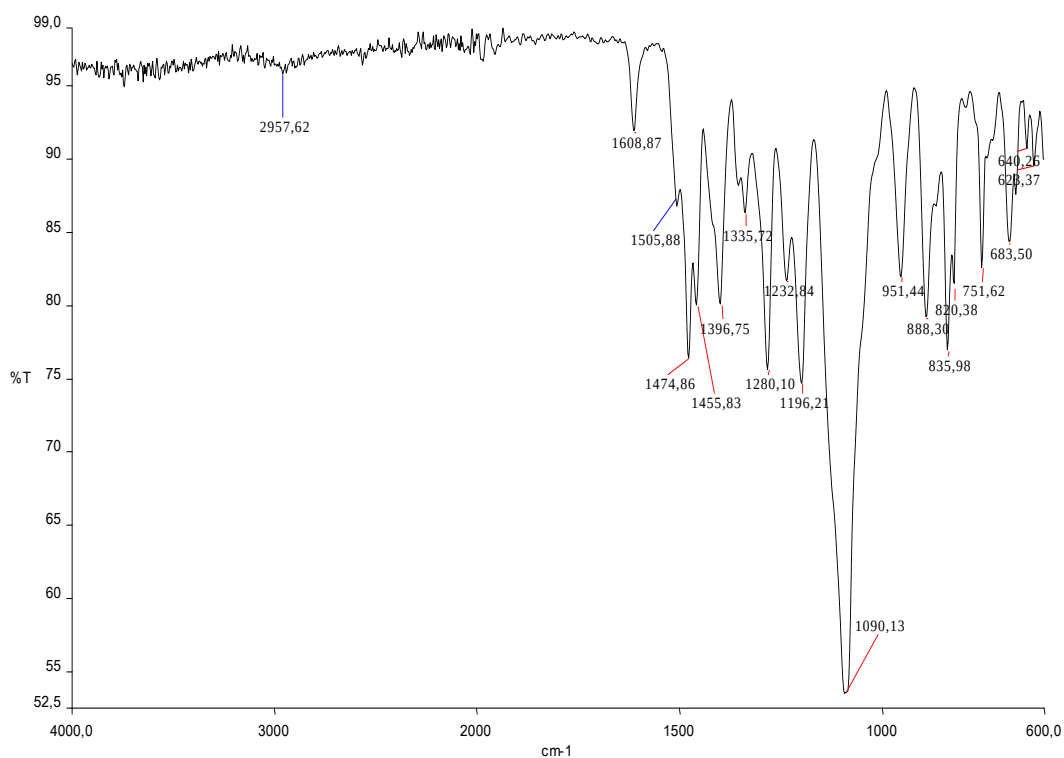
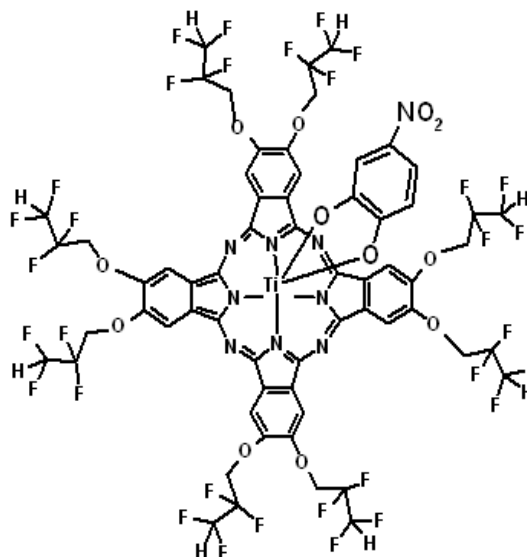
Kütle spektrumu: Kütle Spektrumu MALDI-MS (matriks DHB) tekniği kullanılarak alınmıştır. 16 Numaralı bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{56}\text{H}_{32}\text{F}_{32}\text{N}_8\text{O}_9\text{Ti}$ dur. Buna ait 1617' de $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1501' de $[\text{M}-\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2]$ pik gözlenmektedir (Spektrum 5.30).



Spektrum 5.31. 16 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

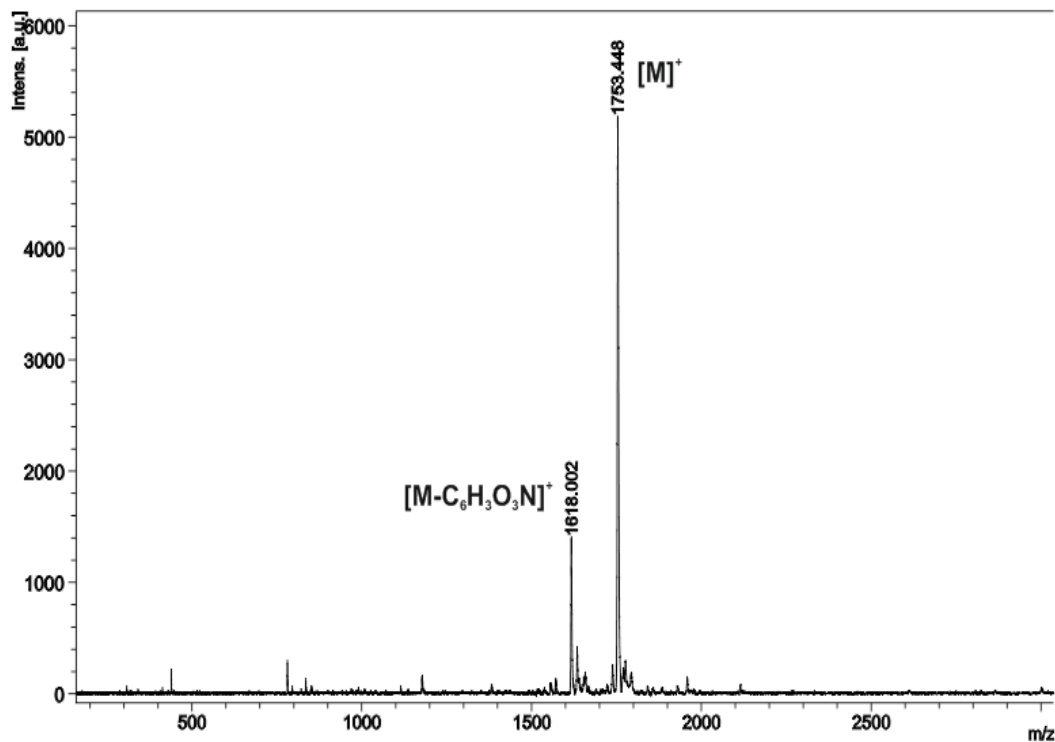
^1H -NMR Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, 500 MHz, DMSO-d_6 : Moleküldeki protonlar 5.43 ppm’de 16 adet protona tekabül eden $-\text{CH}_2$ (H_2) protonlarına ait tekli pik, 6.82-7.02 ppm’de 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H_1) protonuna ait üçlü pik ($^2J_{\text{FH}}=52$ Hz) gözlenmektedir. Aromatik bölgede ise 8.82 ppm’de 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H_3) protonuna ait tekli pik gözlenmektedir. Bileşiğin ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bu bulgular **16** numaralı bileşiğin elde edildiğini göstermektedir (Spektrum 5.31).

5.10. (4-nitrokatolate)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24-(2,2',3,3'tetrafloro propoksi) titan (IV) ftalosiyenin (17)



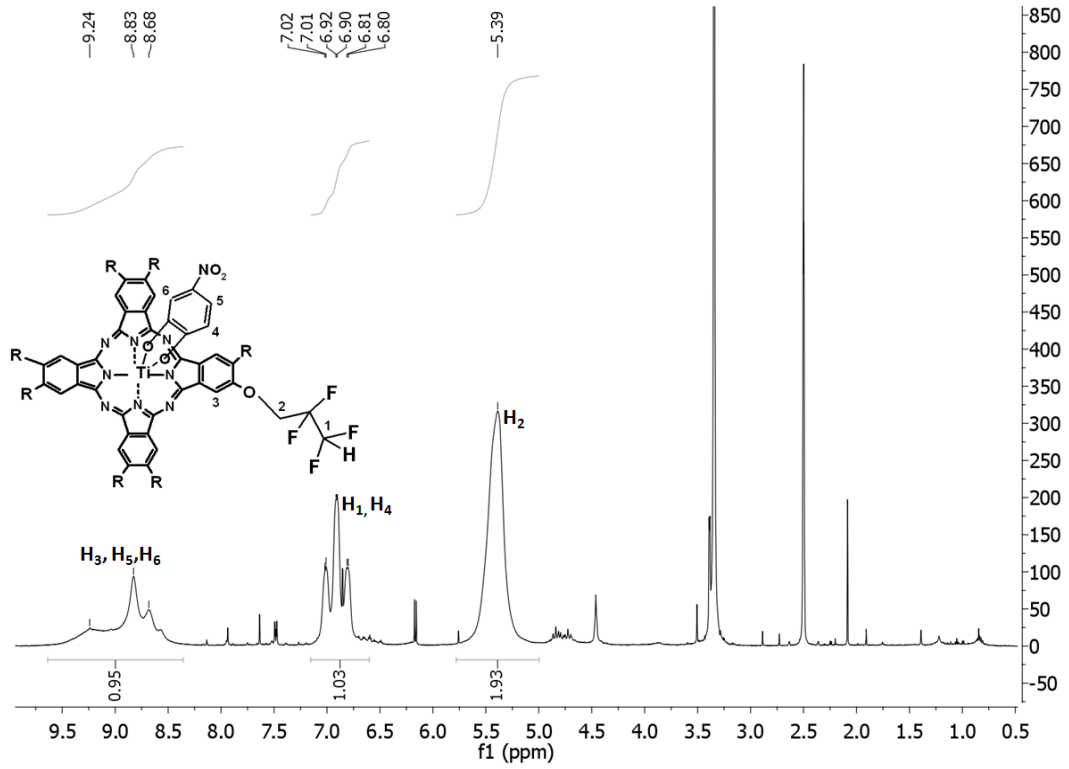
Spektrum 5.32. 17 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 2957 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesini; 1608 cm^{-1} pik aromatik C=C gerilmesini; R-NO₂ (R=aril) grubunun 1505 cm^{-1} asimetrik gerilmesi ve 1335 cm^{-1} deki simetrik gerilmesini; 1090 cm^{-1} C-O gerilmesini ve C-F gerilmesinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.32).



Spektrum 5.33. 17 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

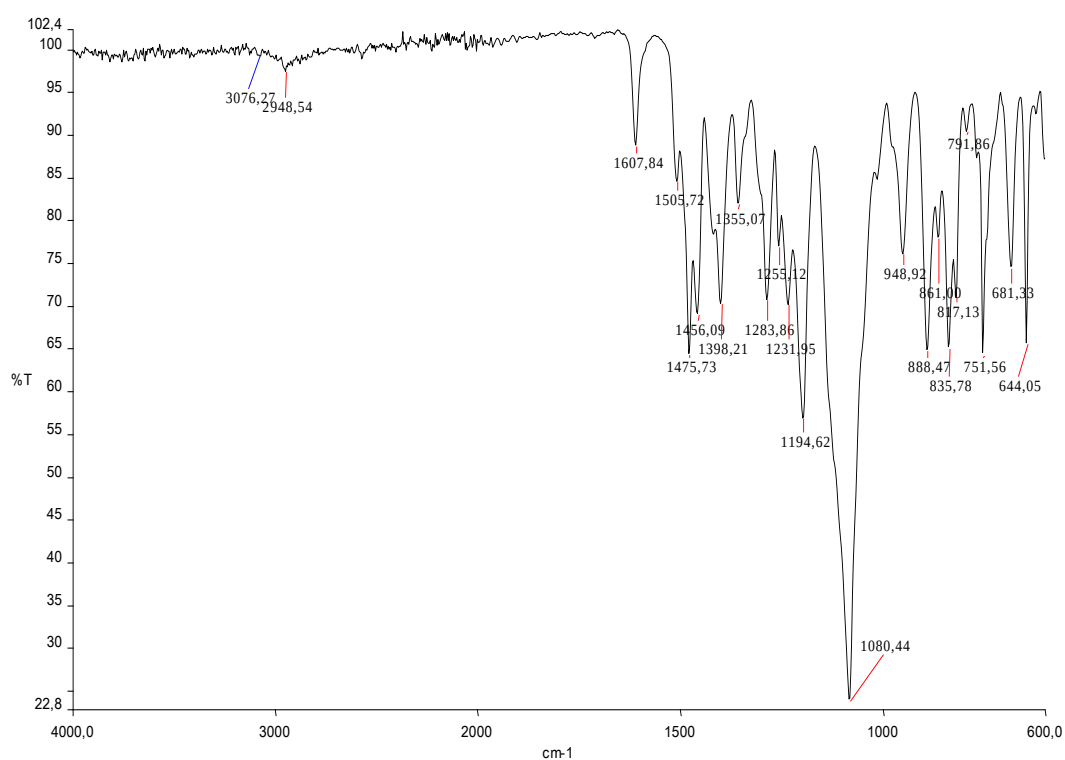
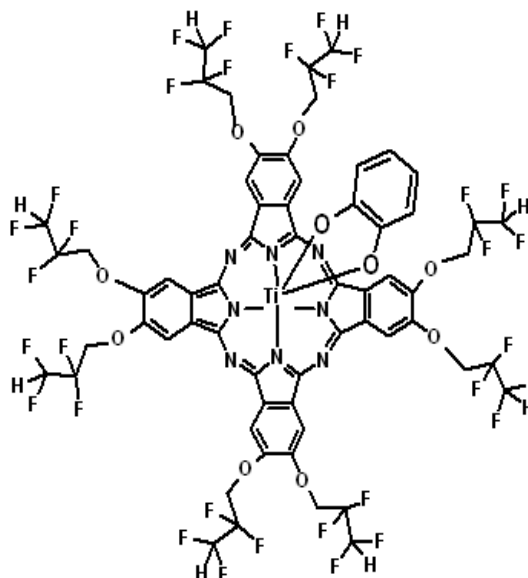
Kütle Spektrumu: Kütle Spektrumu MALDI-MS (matriks DHB) tekniği kullanılarak alınmıştır. 17 Numaralı bileşiğin kapalı formülü C₆₂H₃₅F₃₂N₉O₁₂Ti dur. Buna ait 1753' de [M]⁺ gözlenmektedir. Ftalosiyanın bileşiğine takılan 4-nitrokatkol' ün kopmasıyla 1616' da [M-C₆H₃O₃N]⁺ pik gözlenmektedir (Spektrum 5.33).



Spektrum 5.34. 17 Numaralı Bileşiğe Ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

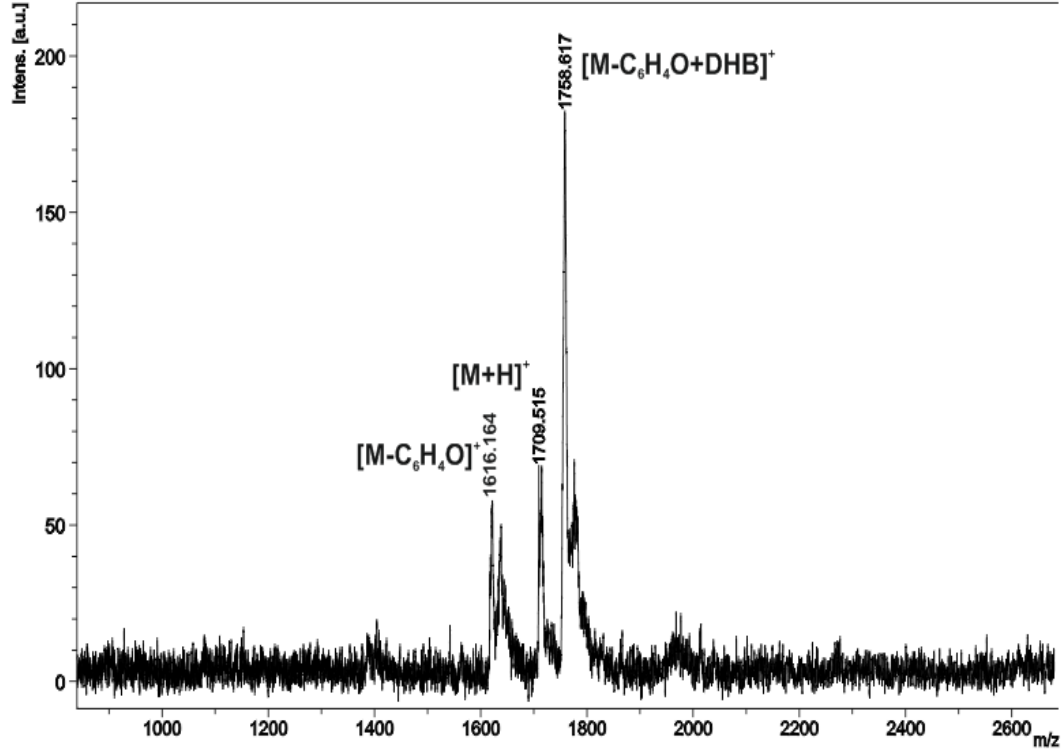
$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, 500 MHz, DMSO-d_6 : Moleküldeki protonlar 5.39 ppm’de 16 adet protona tekabül eden $-\text{CH}_2$ (H_2) protonuna ait tekli pik, 6.80-7.02 ppm’de 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H_1) protonuna ait üçlü pik ($^2J_{\text{FH}}=51$ Hz) ve $-\text{CH}$ (H_4) protonu da burada gözlenmektedir. 8.56-9.24 ppm aralığında 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H_3) ve $-\text{CH}$ (H_5), $-\text{CH}$ (H_6) protonunlarına ait çoklu pikler gözlenmektedir. Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan elde edilen bu bulgular **17** numaralı bileşiğin elde edildiğini göstermektedir (Spektrum 5.34).

5.11. (Katekolate)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24-(2,2',3,3'tetra floropropoksi) titan (IV) ftalosiyenin (18)



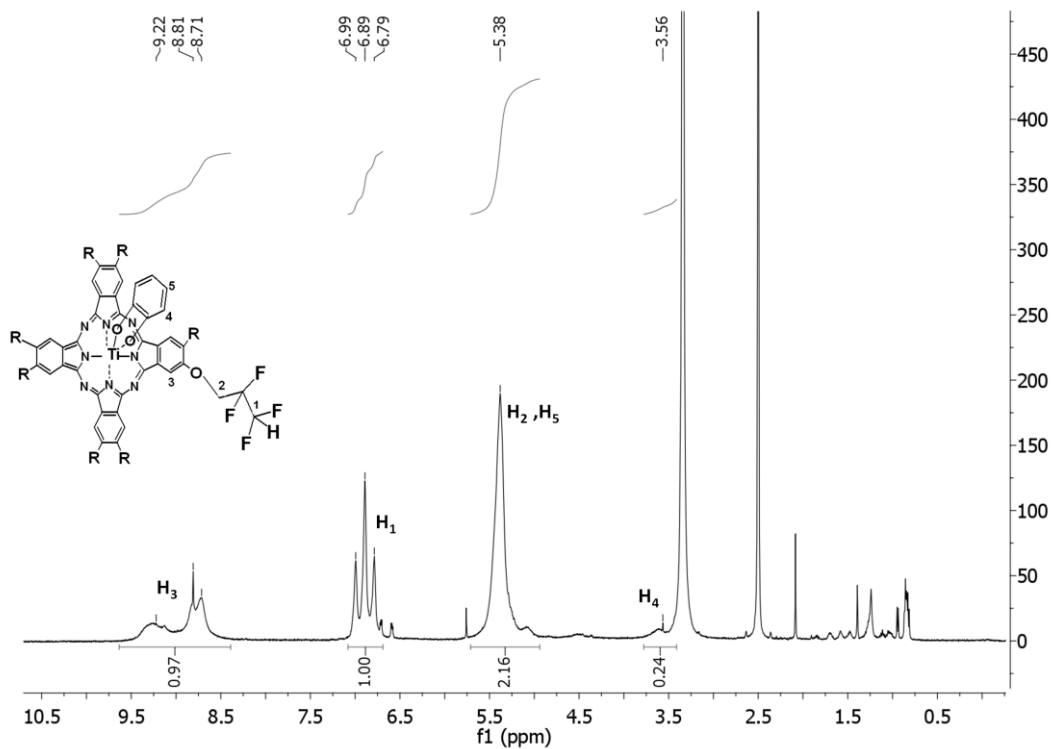
Spektrum 5.35. 18 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3076 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi; 2948 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesini; 1607 cm^{-1} pik aromatik C=C gerilmesini; 1080 cm^{-1} C-O gerilmesini ve C-F gerilmesinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.32).



Spektrum 5.36. 18 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

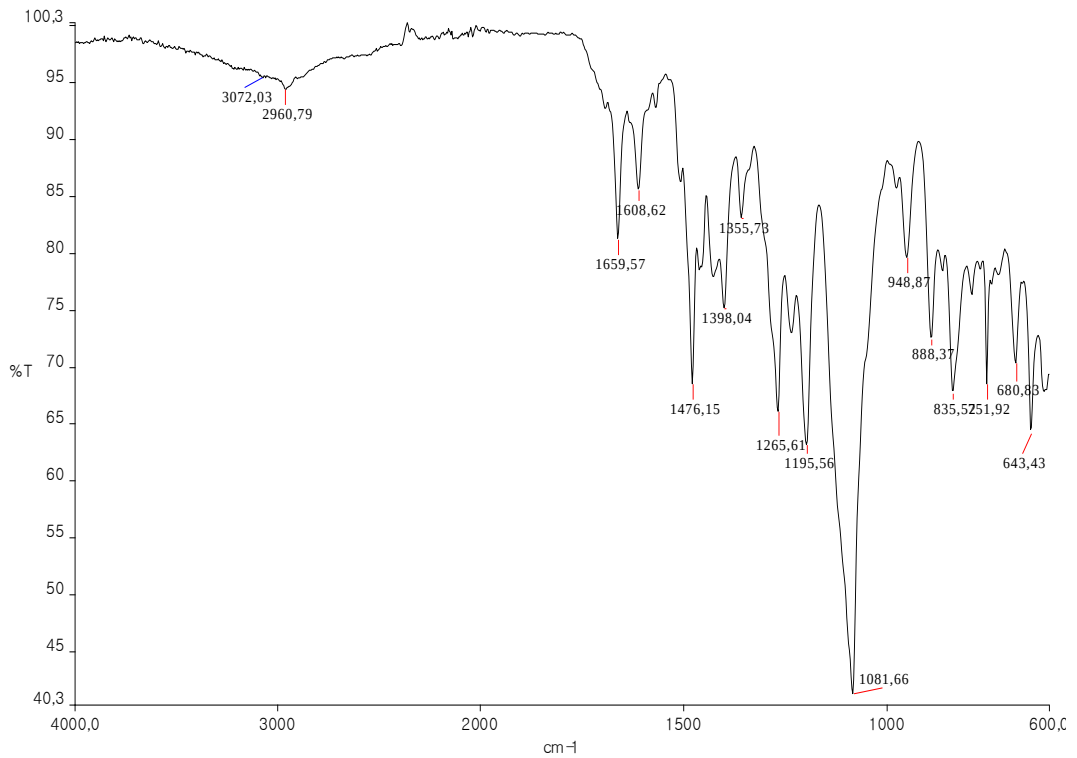
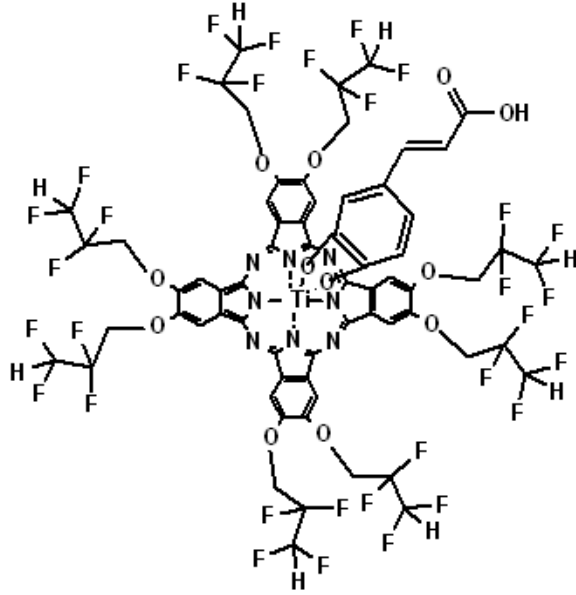
Kütle spektrumu: Kütle Spektrumu MALDI-MS (matriks DHB) tekniği kullanılarak alınmıştır. 18 Numaralı bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{62}\text{H}_{36}\text{F}_{32}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Ti}$ dur. Buna ait 1709’ da $[\text{M}+\text{H}]^+$ gözlenmektedir. 1758’de Katekol’ ün kopmasıyla ftalosiyanın bileşiğine matriksin bağlanmasıyla oluşan pik, 1616 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]^+$, da pik gözlenmektedir (Spektrum 5.36).



Spektrum 5.37. 18 Numaralı Bileşiğe Ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

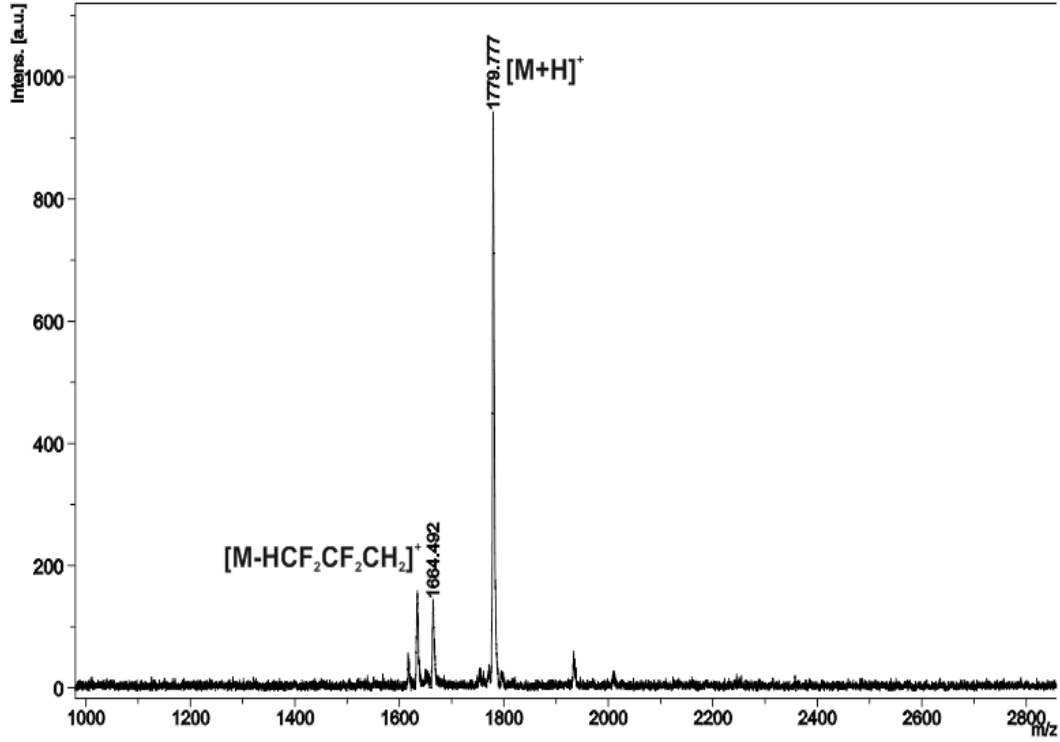
$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, 500 MHz, DMSO-d_6 : Moleküldeki protonlar 3.56 ppm’ de $-\text{CH}$ (H₄) protonuna ait tekli pik, 5.38 ppm’ de 16 adet protona tekabül eden $-\text{CH}_2$ (H₂) ve bu bölgede $-\text{CH}$ (H₅) protonlarına ait tekli pik, 6.79-6.99 ppm aralığında ise 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H₁) protonuna ait üçlü pik ($^2J_{\text{FH}}=51$ Hz), 8.71-9.22 ppm aralığında 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H₃) protonuna ait çoklu pik gözlenmektedir. Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan elde edilen bu bulgular **18** numaralı bileşiğin elde edildiğini göstermektedir (Spektrum 5.37).

**5.12. (3,4-dioksi trans-sinnemate)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24
(2,2',3,3'tetrafloro propoksi) titan (IV) ftalosiyenin (19)**



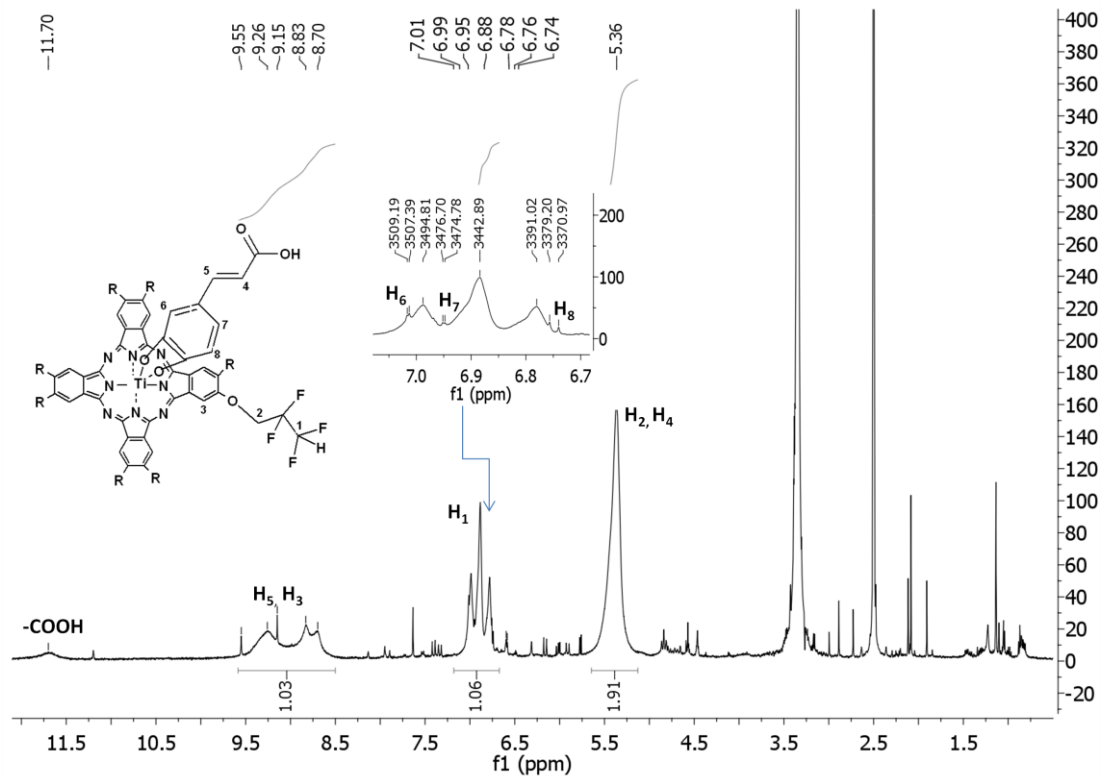
Spektrum 5.38. 19 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3072 cm^{-1} aromatik ve alken C-H gerilmesini; 2960 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesini; 1659 cm^{-1} C=O gerilmesini (karboksilli asit); 1608 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesini; 1081 cm^{-1} C-O gerilmesini ve C-F gerilmesinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.38).



Spektrum 5.39. 19 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

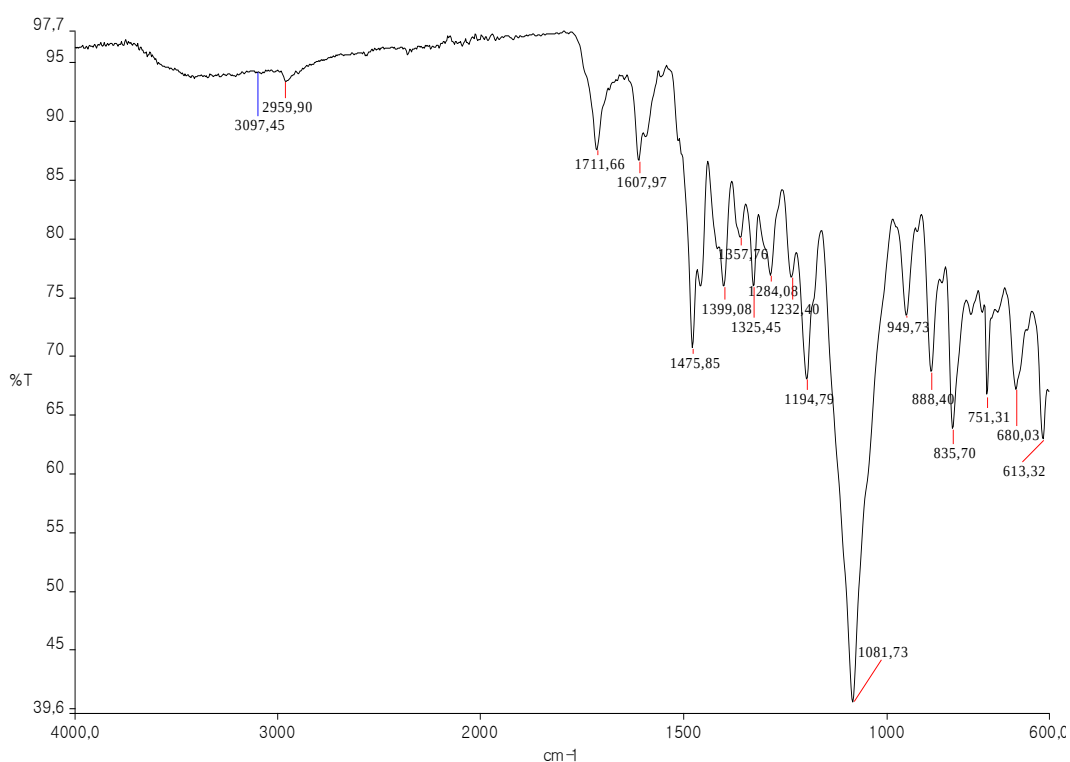
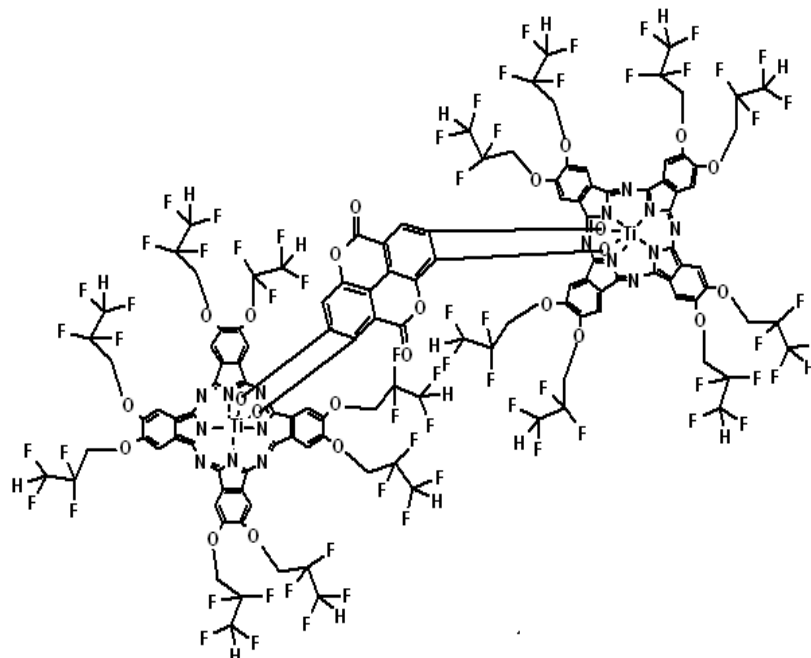
Kütle Spektrumu: Kütle Spektrumu MALDI-MS (matriks DHB) tekniği kullanılarak alınmıştır. 19 Numaralı bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{65}\text{H}_{38}\text{F}_{32}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Ti}$ dur. Buna ait 1779' da $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki, 1664' de $[\text{M}-\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2]^+$ piki gözlenmektedir (Spektrum 5.39).



Spektrum 5.40. 19 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

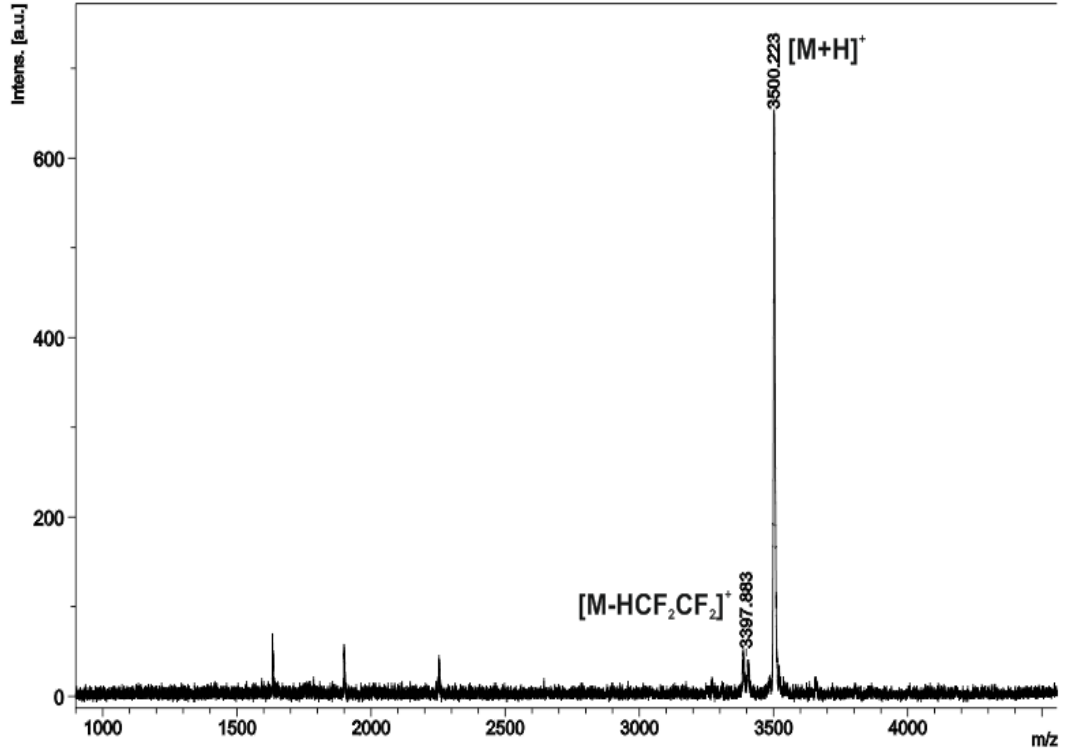
^1H -NMR Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, 500 MHz, DMSO-d_6 : Moleküldeki protonlar 5.36 ppm'de 16 adet protona tekabül eden $-\text{CH}_2$ (H_2) ve bu bölgede $-\text{CH}$ (H_4) protonlarına ait tekli pik, 6.74-7.01 ppm aralığında 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H_1) protonuna ait üçlü pik ($^2J_{\text{FH}}=51$ Hz) ve $-\text{CH}$ (H_6), $-\text{CH}$ (H_7), $-\text{CH}$ (H_8) protonlarına ait pikler de burada gözlenmektedir. 8.70-9.26 ppm'de 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H_3) protonlarına ve $-\text{CH}$ (H_5) protonuna ait çoklu pik, 11.70 ppm'de $-\text{COOH}$ grubuna ait pik gözlenmektedir. Bileşiğin ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bu bulgular **19** numaralı bileşiğin elde edildiğini göstermektedir (Spektrum 5.40).

5.13. Bis-(2,3,7,8-tetraoksi-kromeno[5,4,3cde]kromene-5,10-dion)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24 (2,2',3,3'tetrafloropropoksi) titan (IV) ftalosiyenin (20)



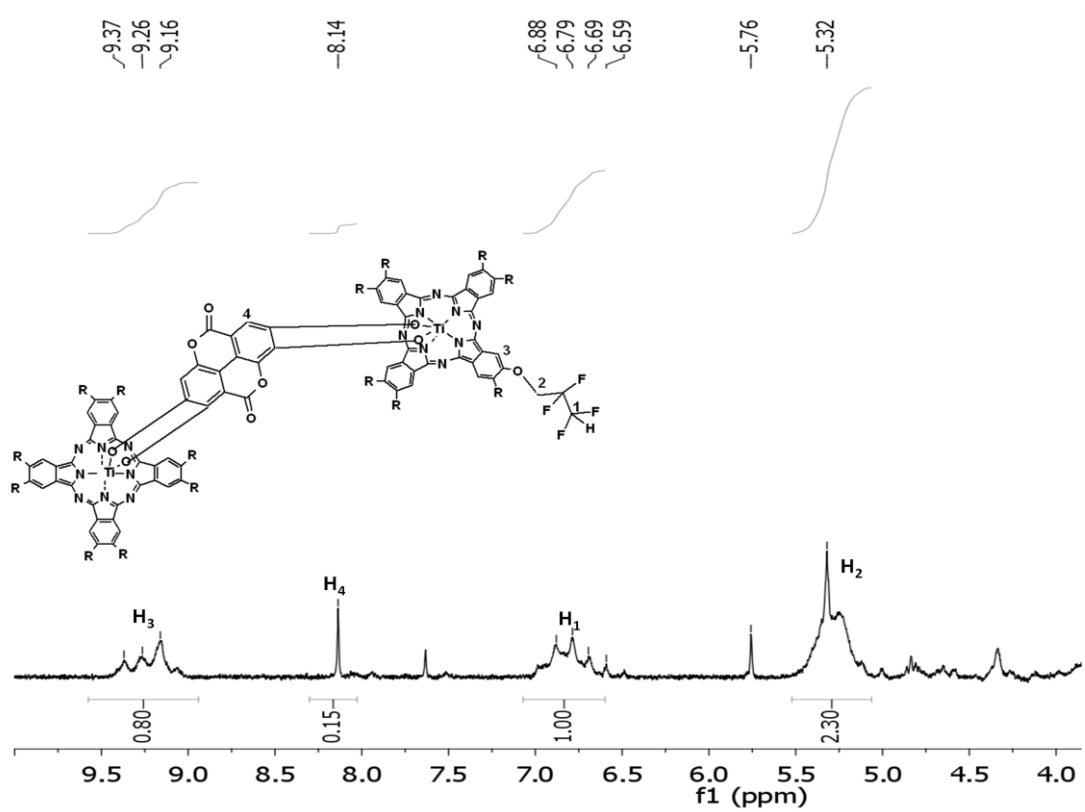
Spektrum 5.41. 20 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3097 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesini; 2959 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesini; 1711 $\text{C}=\text{O}$ gerilmesini (R-CO-OR'); 1607 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesini; 1081 cm^{-1} C-O gerilmesini ve C-F gerilmesinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.41).



Spektrum 5.42. 20 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

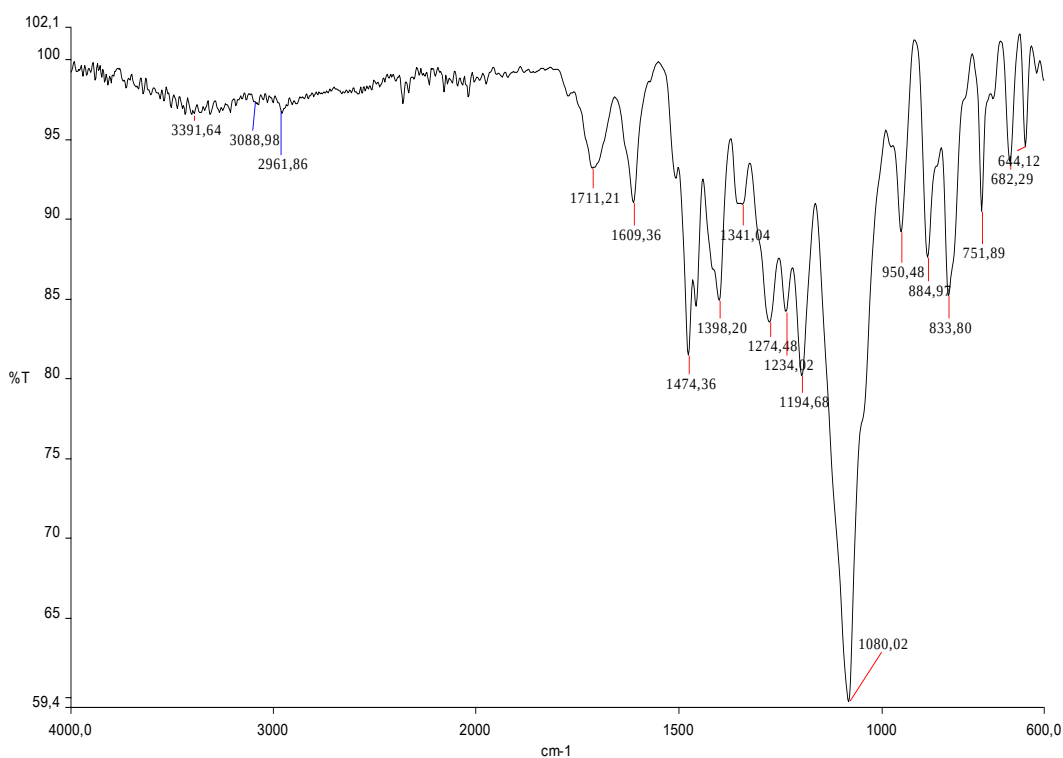
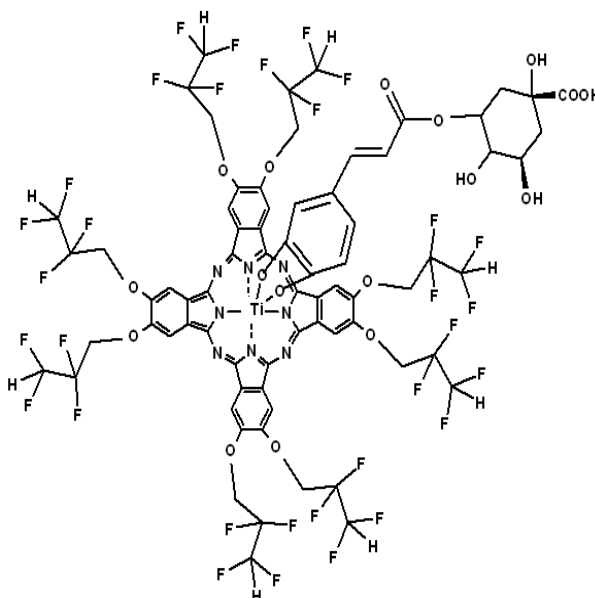
Kütle Spektrumu: Kütle Spektrumu MALDI-MS (matriks DHB) tekniği kullanılarak alınmıştır. 20 Numaralı bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{126}\text{H}_{66}\text{F}_{64}\text{N}_{16}\text{O}_{24}\text{Ti}_2$ dir. Buna ait 3500' de $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki, 3397' de $[\text{M}-\text{HCF}_2\text{CF}_2]$ pik gözlenmektedir (Spektrum 5.42).



Spektrum 5.43. 20 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

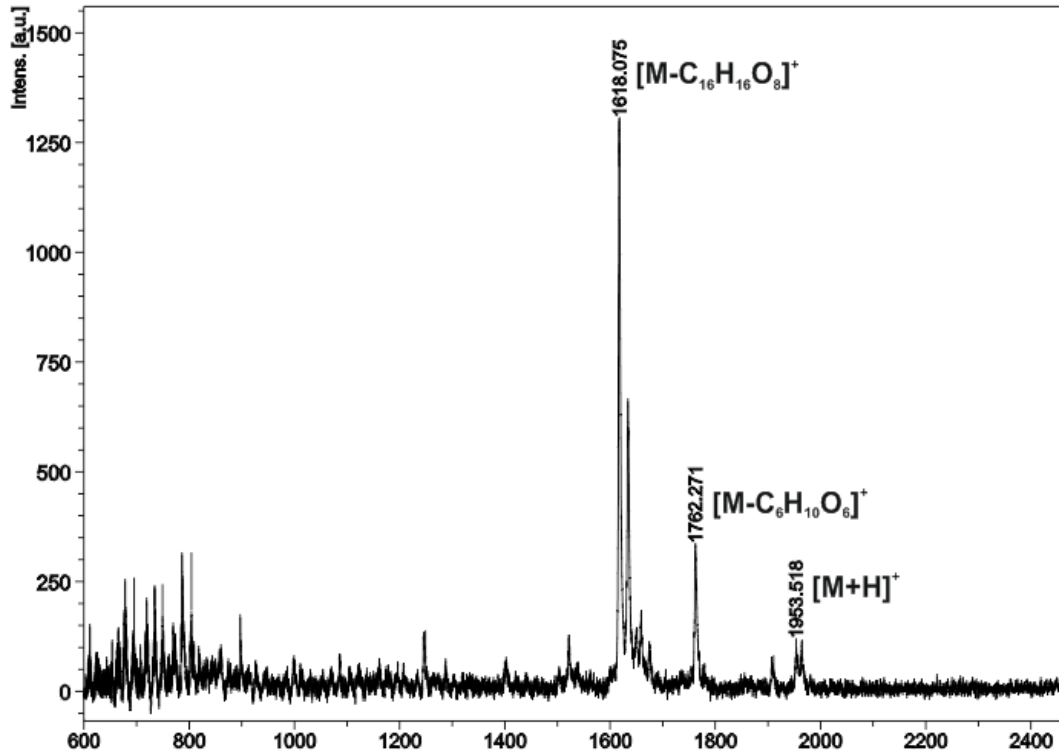
^1H -NMR Spektrumu : δ (ppm), 500 MHz, DMSO- d_6 : Moleküldeki protonlar 5.32 ppm’ de 32 adet protona tekabül eden – CH_2 (H_2) protonlarına ait tekli pik, 6.59-6.88 ppm’ de 16 adet protona tekabül eden – CH (H_1) protonuna ait üçlü pik ($^2J_{\text{FH}}=51$ Hz), 8.14 ppm’ de – CH (H_4) protonuna ait tekli pik, 9.16-9.37 ppm aralığında 16 adet protona tekabül eden – CH (H_3) protonuna ait çoklu pikler gözlenmektedir. Bileşiğin ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bu bulgular **20** numaralı bileşiğin elde edildiğini göstermektedir (Spektrum 5.43).

5.14. (3-kafeoilkuinato)-okta-2,3,9,10,16,17,23,24 (2,2',3,3' tetrafloropropoksi) titan (IV) ftalosiyenin (21)



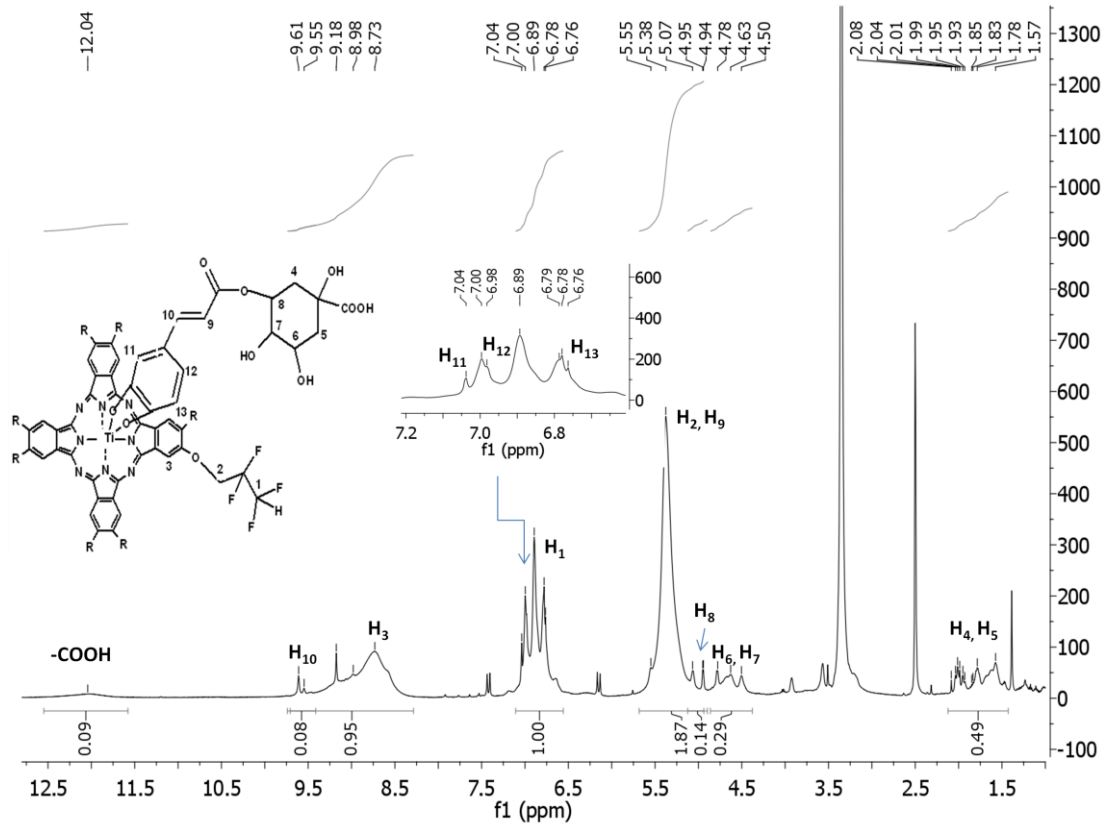
Spektrum 5.44. 21 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}) 3550-3012 cm^{-1} arası O-H gerilmesini; 3088 cm^{-1} aromatik ve alken C-H gerilmesini; 2961 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesini; 1711 cm^{-1} C=O gerilmesini; 1609 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesini; 1080 cm^{-1} C-O gerilmesini ve C-F gerilmesinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.44)



Spektrum 5.45. 21 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle spektrumu: Kütle Spektrumu MALDI-MS (matriksiz) tekniği kullanılarak alınmıştır. **21** Numaralı bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{72}\text{H}_{48}\text{F}_{32}\text{N}_8\text{O}_{17}\text{Ti}$ dur. Buna ait 1953' de $[\text{M}+\text{H}]^+$ piki, ftalosiyanine aksiyel olarak bağlanmış olan klorogenik asitten ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$) un kopmasıyla 1762' de $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6]^+$ piki, klorogenik asitin kopmasıyla başlangıç bileşiğinin 1618' de $[\text{M}-\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_8]^+$ piki gözlenmektedir (Spektrum 5.45).



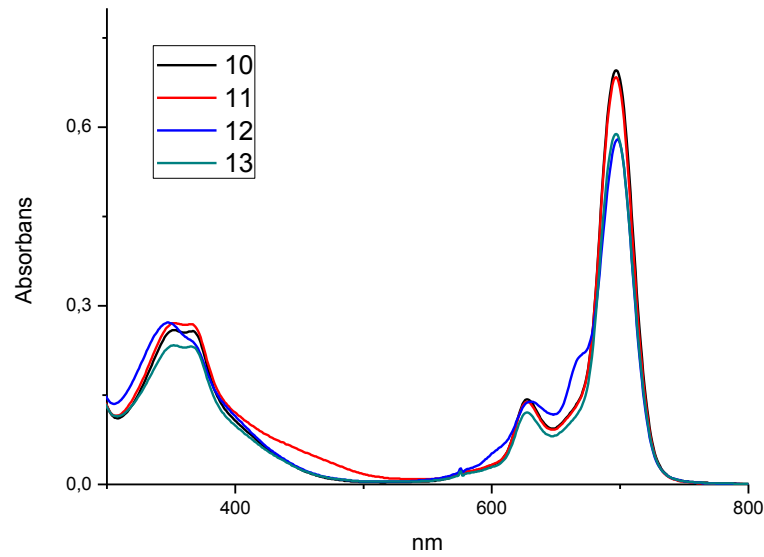
Spektrum 5.46. 21 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, 500 MHz, DMSO-d_6 : 1.57- 2.08 ppm'de $-\text{CH}_2$ (H_4 ve H_5) protonlarına ait çoklu pikler, 4.50 -4.78 ppm'de $-\text{CH}$ (H_6 ve H_7) protonlarına ait çoklu pikler, 4.95-5.07 ppm'de $-\text{CH}$ (H_8) protonuna ait ikili pik, 5.38 ppm'de 16 adet protona tekabül eden $-\text{CH}_2$ (H_2) ve bu bölgede $-\text{CH}$ (H_9) protonlarına ait tekli pik, 6.76-7.04 ppm aralığında 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H_1) protonuna ait üçlü pik ($^2J_{\text{FH}}=51$ Hz) ve $-\text{CH}$ (H_{11}), $-\text{CH}$ (H_{12}), $-\text{CH}$ (H_{13}) protonlarına ait pikler de burada gözlenmektedir. 8.73-9.18 ppm aralığında 8 adet protona tekabül eden $-\text{CH}$ (H_3) protonlarına ait çoklu pik, 9.55-9.61 ppm aralığında $-\text{CH}$ (H_{10}) protonuna ait ikili ve 12.04 ppm' de $-\text{COOH}$ grubuna ait pik gözlenmektedir. Bileşiğin ^1H -NMR spektrumundan elde edilen bu bulgular **21** numaralı bileşiğin elde edildiğini göstermektedir (Spektrum 5.46).

5.15. Ftalosiyenin UV-Vis Ölçümleri

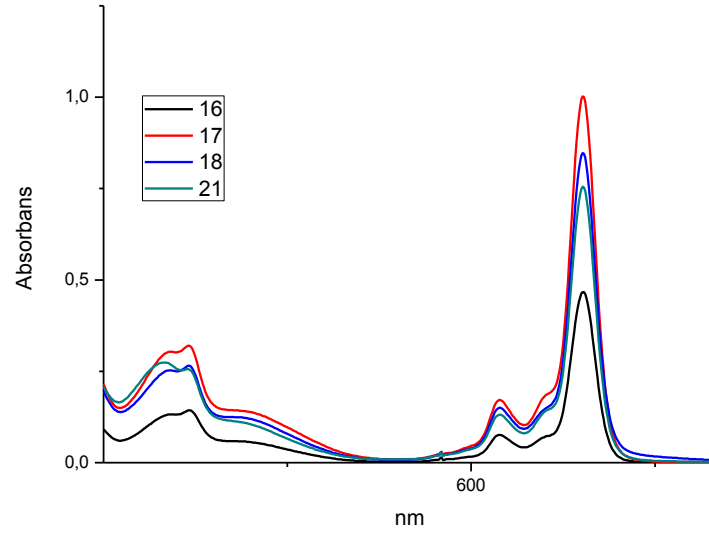
Tetra ve okta süstitüe ftalosiyeninlerin (10, 11, 12, 13, 16, 17, 18, 21) DMSO içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonda absorpsiyon spektrumu alınmıştır. (14, 15, 19, 20) numaralı ftalosiyeninlerin çözünürlükleri çözücü solventlerde (THF ve DMSO) kısmen olduğundan spektrumları alınamamıştır. Bu spektrumlar incelenip maksimum dalga boylarına karşılık gelen ekstinksiyon katsayıları hesaplanmıştır (Tablo 5.1).

Tetra Titanyum Bileşiklerinin UV-Vis Spektrumu



Spektrum 5.47. Tetra Titanyum Bileşiklerinin DMSO İçerisinde 10^{-5} M Konsantrasyonunda Alınan UV-Vis Spektrumu

Okta Titanyum Bileşiklerinin UV-Vis Spektrumu



Spektrum 5.48. Okta Titanyum Bileşiklerinin DMSO İçerisinde 10^{-5} M Konsantrasyonunda Alınan UV-Vis Spektrumu

Tablo 5.1. Maksimum Dalga Boylarına Karşılık Gelen Ekstinksiyon Katsayıları

Bileşik	Çözücü	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$(10^{-4} \epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$
10	DMSO	697,00	6.96
		627,00	1.43
		367,00	2.58
		352,00	2.59
11	DMSO	697,00	6.84
		627,00	1. 39
		365,00	2.69
		352,00	2.71
12	DMSO	697,00	5.89
		627,00	1.21
		365,00	2.32
		352,00	2.34
13	DMSO	698,00	5.80
		630,00	1.39
		367,00	2.40
		347,00	2.72
16	DMSO	691,00	4.67
		623,00	0.76
		370,00	1.43
		355,00	1.32
17	DMSO	691,00	10.02
		623,00	1.72
		370,00	3.20
		355,00	3.04
18	DMSO	691,00	8.47
		623,00	1.50
		370,00	2.65
		354,00	2.54

21	DMSO	691,00	7.55
		623,00	1.31
		369,00	2.56
		350,00	2.74

Çok renkli ve π -elektronlarınca zengin ftalosiyeninler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyeninlerin, bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV-VIS ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-700nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metalli ftalosiyeninleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyeninler 600-700nm aralığında güçlü eşit iki bant verirler. Metalli ftalosiyeninlerin Q bandı D_{4h} simetrisinden dolayı tekli bir pik verir ve bu pik metalli ftalosiyeninler için karakteristiktir. Çözelti konsantrasyonuna ve çözücü polaritesine bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir.

18π elektronuna sahip ftalosiyenin gövdesi hiperkonjugasyonda dikkate alınarak iki türlü π - π^* geçişleri 600-750 ve 320-400 nm arasında, genelde hetero atomlara bağlı olarak n - π^* omuz şeklinde görülmektedir. Bu bantlar Q ve B bandı olarak adlandırılmaktadır [Bilgiçli, 2007].

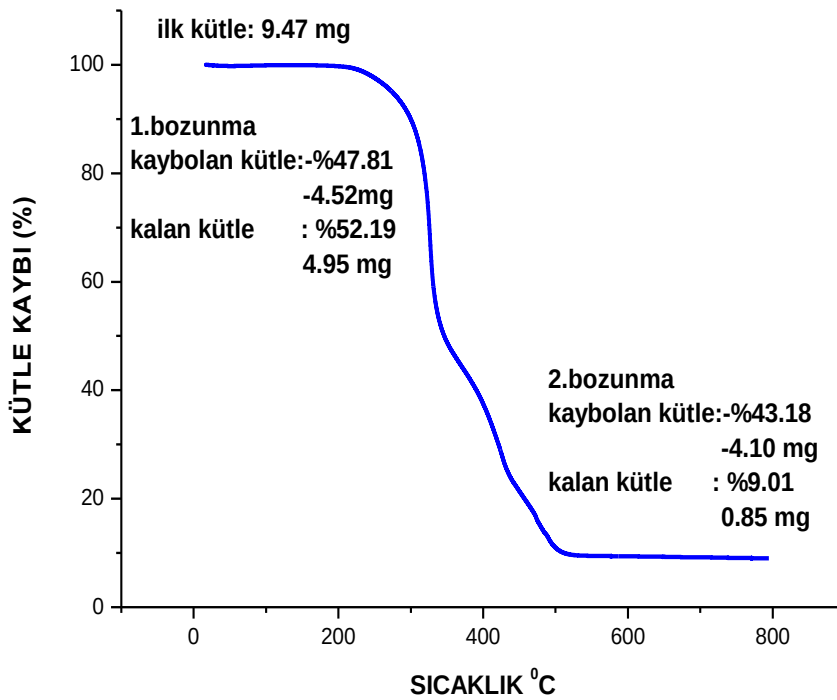
Tablo 5.1.' de verilen değerler incelendiğinde (**10, 11, 12, 13, 16, 17, 18, 21**) numaralı ftalosiyenin bileşiklerinin Q bandları 691-698 nm aralığında tek pik olarak, Soret bandları (B bandı) ise 347-370 nm aralığında gözlenmiştir (Spektrum 5.47-5.58).

Okta ve tetra farkı: **10** numaralı tetra titanyum ftalosiyenininin **16** numaralı okta titanyum ftalosiyenin bileşiğine göre Q bandında kırmızıya kayma gözlenmiştir.

Aksiyal süstitüe titanyum ftalosiyeninlerin (**11, 12, 13, 16, 17, 18, 21**) **10** ve **16** numaralı başlangıç titanyum ftalosiyenin bileşiklerine göre Q bandında kırmızıya kayma gözlenmemiştir.

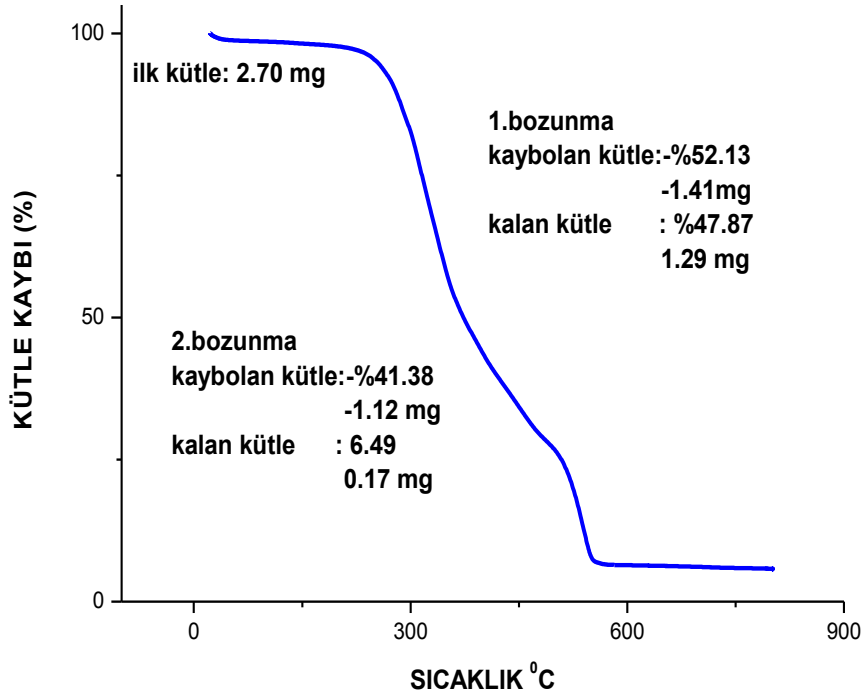
5.16. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Termal Kararlılıklarının İncelenmesi

Bu çalışmada sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin (10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21) kuru havada bozulmadan kalabildikleri en yüksek sıcaklıklar (termal kararlılık) ve faz değişim sıcaklıkları belirlendi.



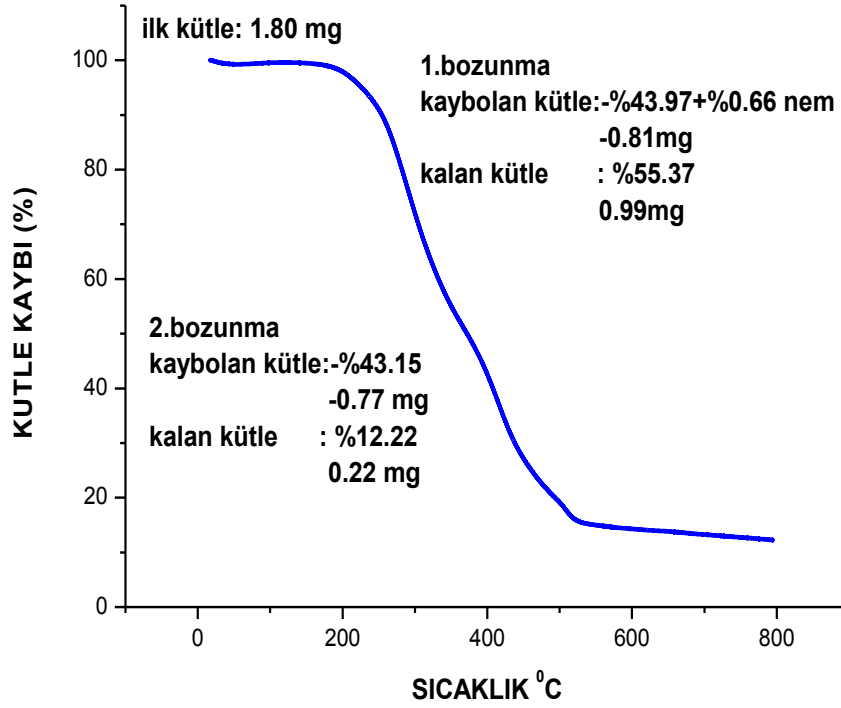
Spektrum 5.49. 10 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü

10 bileşiği 10 °C/min aralıklarla sıcaklık artırılarak TGA ile analiz edildiğinde maddenin iki aşamalı bozulmaya uğradığı görülmektedir (Spektrum 5.59). İlk aşamada 340 °C’ de % 47.81’ lik oranın, ikinci aşamada ise 510 °C’de % 43.18’ lik oranın bozulduğu görülmektedir. İlk aşamadaki madde kaybı süstitüe flor gruplarının, ikinci aşamadaki madde kaybı ise ftalosiyanin halkasına denk gelmektedir.



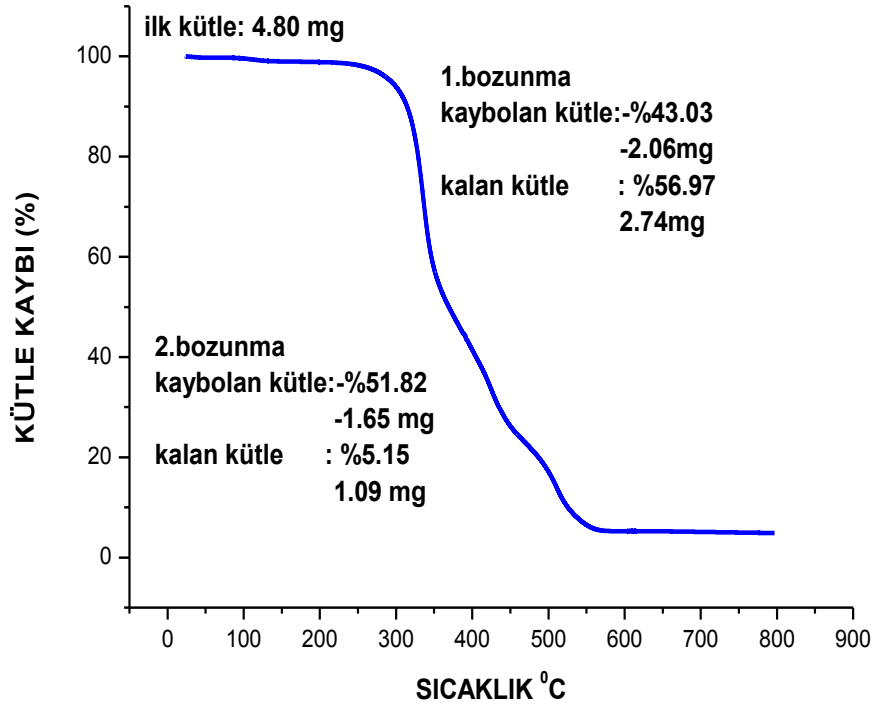
Spektrum 5.50. 11 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü

11 bileşiği 10 °C/min aralıklarla sıcaklık artırılarak TGA ile analiz edildiğinde maddenin üç aşamalı bozulmaya uğradığı görülmektedir (Spektrum 5.60). İlk aşamada 382 °C’ de % 52.13’ lük oranın, ikinci aşamada ise 573°C’ de % 41.38’ lik oranın bozulduğu görülmektedir. İlk aşamadaki madde kaybı sübstitüe flor gruplarının ve aksiyal olarak bağlı bulunan 4-nitrokatekol, ikinci aşamadaki madde kaybı ftalosiyanın halkasına denk gelmektedir.



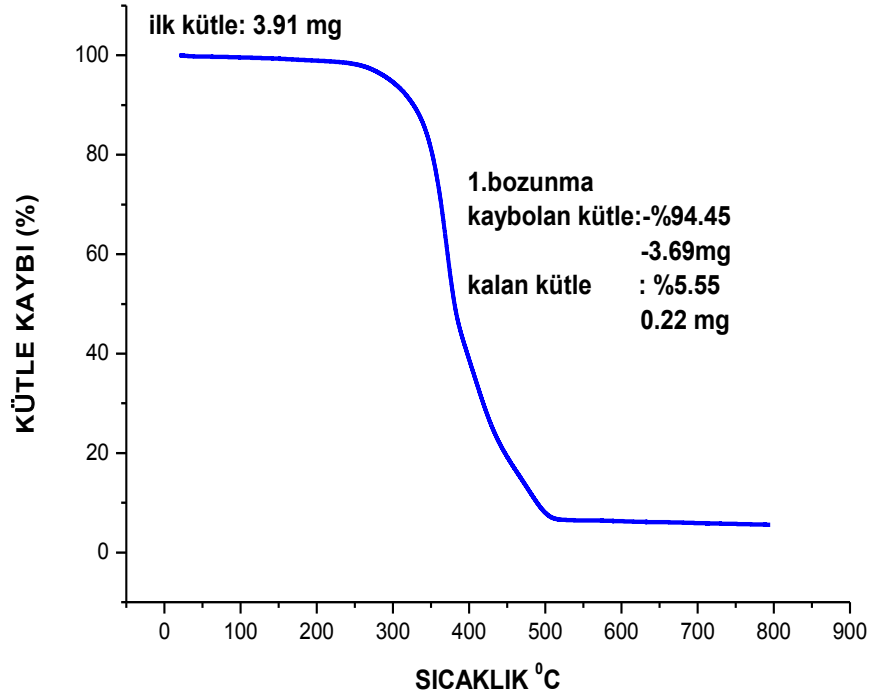
Spektrum 5.51. 12 bileşığının TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü

12 bileşığı 10 °C/min aralıklarla sıcaklık arttırılarak TGA ile analiz edildiğinde maddenin iki aşamalı bozulmaya uğradığı görülmektedir (Spektrum 5.61). İlk aşamada 348 °C’ de % 43.97’ lik oranın, ikinci aşamada ise 532°C’ de % 51.82’ lik oranın bozulduğu görülmektedir. İlk aşamadaki madde kaybı sübstitüe flor gruplarının, ikinci aşamadaki madde kaybı aksiyal olarak bağı bulunan katekol ve ftalosiyanin halkasına denk gelmektedir.



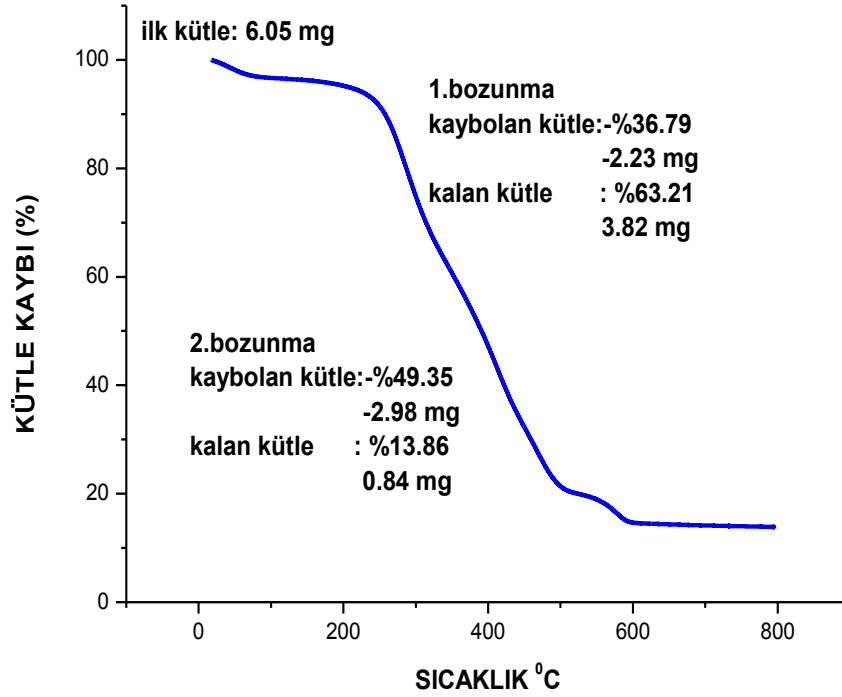
Spektrum 5.1. 13 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü

13 bileşiği 10 °C/min aralıklarla sıcaklık artırılarak TGA ile analiz edildiğinde maddenin iki aşamalı bozulmaya uğradığı görülmektedir (Spektrum 5.62). İlk aşamada 351 °C’ de % 41.65’ lik oranın, ikinci aşamada ise 563°C’ de % 51.82’ lik oranın bozulduğu görülmektedir. İlk aşamadaki madde kaybı süstitüe flor gruplarının, ikinci aşamadaki madde kaybı aksiyal olarak bağlı bulunan kafeik asit ve ftalosiyanın halkasına denk gelmektedir.



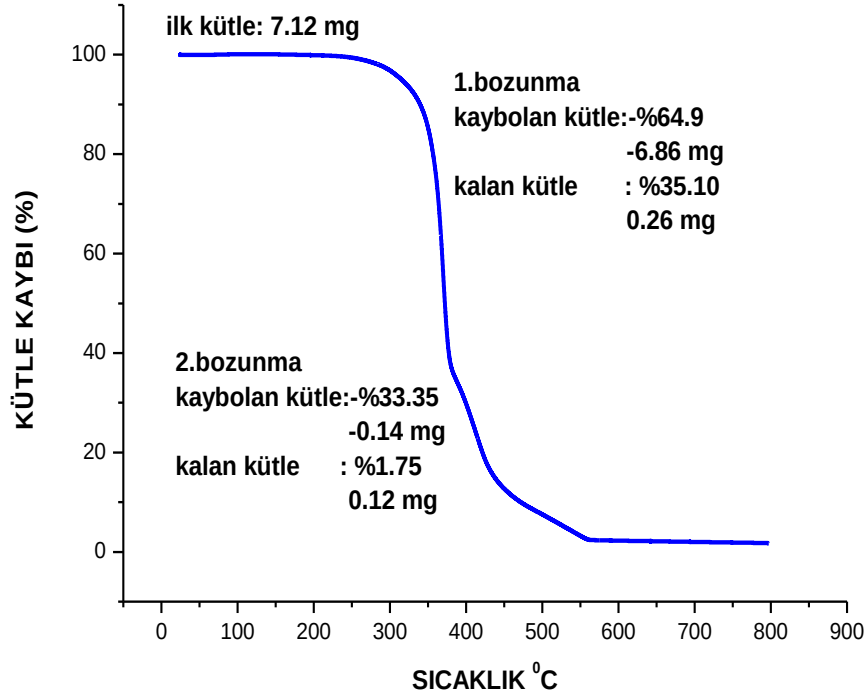
Spektrum 5.53. **14** bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü

14 bileşiği 10 °C/min aralıklarla sıcaklık arttırılarak TGA ile analiz edildiğinde maddenin iki aşamalı bozulmaya uğradığı görülmektedir (Spektrum 5.63). Tek aşamada 516°C' de % 93.11' lik oranın bozulduğu görülmektedir. Tek aşamadaki madde kaybı sübstitüe flor gruplarının, aksiyal olarak bağlı bulunan ellagik asit ve ftalosiyanin halkasına denk gelmektedir.



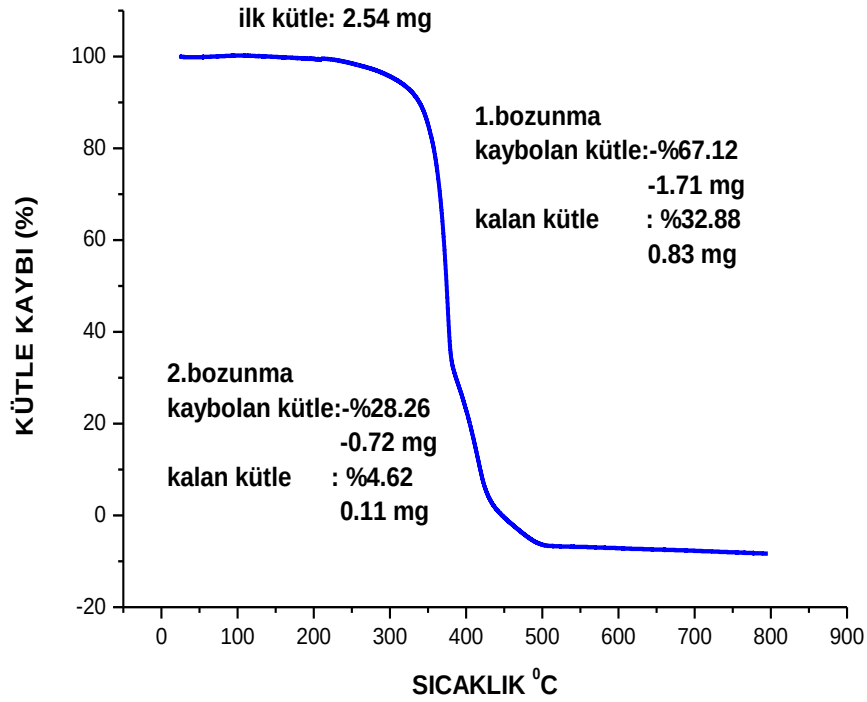
Spektrum 5.54. 15 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü

15 bileşiği 10 °C/min aralıklarla sıcaklık artırılarak TGA ile analiz edildiğinde maddenin üç aşamalı bozulmaya uğradığı görülmektedir (Spektrum 5.64). İlk aşamada 339 °C’ de % 33’ lük oranın, ikinci aşamada ise 595°C’ de % 49.35’ lik oranın bozulduğu görülmektedir. İlk aşamadaki madde kaybı süstitüe flor gruplarının, ikinci aşamadaki madde kaybı aksiyal olarak bağlı bulunan klorogenik asit ve ftalosiyanın halkasına denk gelmektedir.



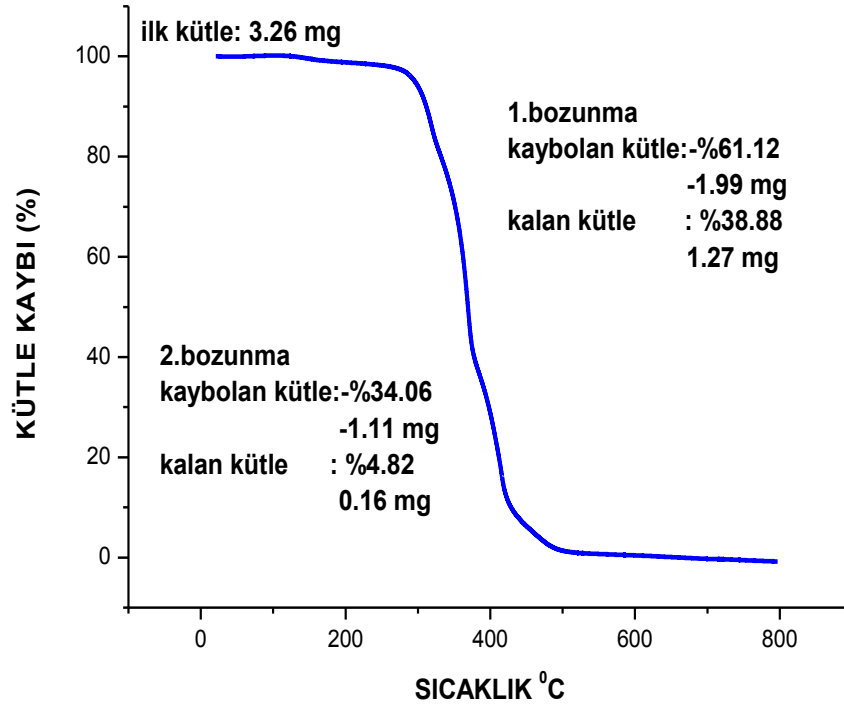
Spektrum 5.55. 16 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü

16 bileşiği 10 °C/min aralıklarla sıcaklık arttırılarak TGA ile analiz edildiğinde maddenin iki aşamalı bozulmaya uğradığı görülmektedir (Spektrum 5.65). İlk aşamada 384 °C’ de % 64.9’ luk oranın, ikinci aşamada ise 576°C’ de % 49.35’ lik oranın bozulduğu görülmektedir. İlk aşamadaki madde kaybı sübstitüe flor gruplarının, ikinci aşamadaki madde kaybı ftalosiyanin halkasına denk gelmektedir.



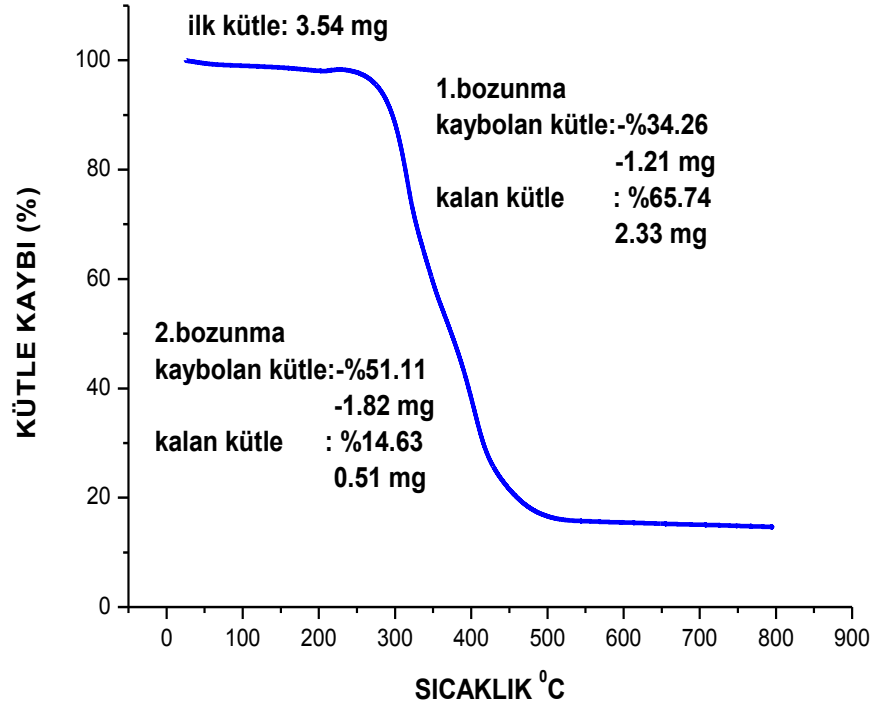
Spektrum 5.56. 17 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü

17 bileşiği 10 °C/min aralıklarla sıcaklık arttırılarak TGA ile analiz edildiğinde maddenin iki aşamalı bozulmaya uğradığı görülmektedir (Spektrum 5.66). İlk aşamada 380 °C’ de % 67.12’ lik oranın, ikinci aşamada ise 503°C’ de % 28.26’ lik oranın bozulduğu görülmektedir. İlk aşamadaki madde kaybı sübstitüe flor gruplarının ve aksiyal olarak bağlı bulunan 4-nitrokatkol, ikinci aşamadaki madde kaybı ftalosiyanin halkasına denk gelmektedir.



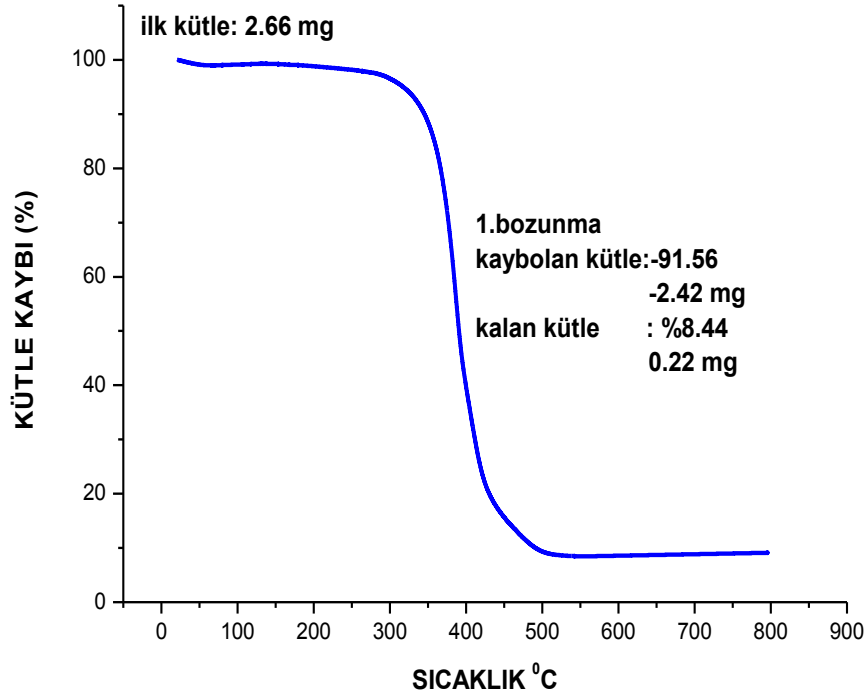
Spektrum 5.57. 18 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü

18 bileşiği 10 °C/min aralıklarla sıcaklık arttırılarak TGA ile analiz edildiğinde maddenin iki aşamalı bozulmaya uğradığı görülmektedir (Spektrum 5.67). İlk aşamada 379 °C’ de % 60.26’ lık oranın, ikinci aşamada ise 512°C’ de % 34.06’ lık oranın bozulduğu görülmektedir. İlk aşamadaki madde kaybı sübstitüe flor gruplarının, ikinci aşamadaki madde kaybı aksiyal olarak bağlı bulunan katekol ve ftalosiyanın halkasına denk gelmektedir.



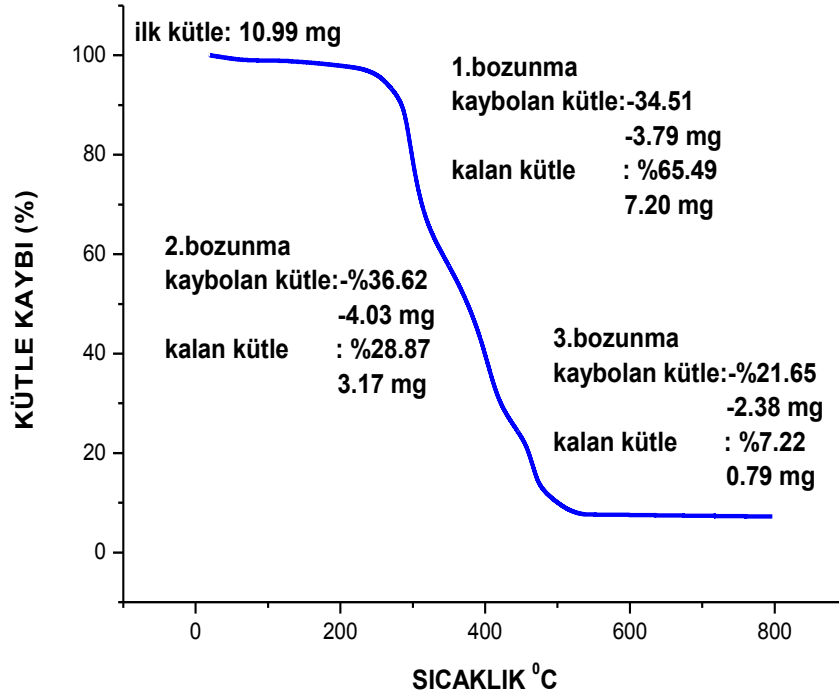
Spektrum 5.58. 19 bileşğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü

19 bileşği 10 °C/min aralıklarla sıcaklık arttırılarak TGA ile analiz edildiğinde maddenin iki aşamalı bozulmaya uğradığı görölmektedir (Spektrum 5.68). İlk aşamada 336 °C’ de % 32.41’ lik oranın, ikinci aşamada ise 480°C’ de % 51.11’ lik oranın bozulduğu görölmektedir. İlk aşamadaki madde kaybı bir kısım süstitüe flor gruplarının, ikinci aşamadaki madde kaybı geriye kalan süstitüe flor gruplarının, aksiyal olarak bağı bulunan kafeik asit ve ftalosiyanin halkasına denk gelmektedir.



Spektrum 5.59. 20 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü

20 bileşiği 10 °C/min aralıklarla sıcaklık arttırılarak TGA ile analiz edildiğinde maddenin bir aşamalı bozulmaya uğradığı görülmektedir (Spektrum 5.69). Tek aşamada 519°C’ de % 89.77’ lik oranın bozulduğu görülmektedir. Tek aşamadaki madde kaybı sübstitüe flor gruplarının, aksiyal olarak bağlı bulunan ellagik asit ve ftalosiyanın halkasına denk gelmektedir.



Spektrum 5.60. 21 bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü

21 bileşiği 10 °C/min aralıklarla sıcaklık arttırılarak TGA ile analiz edildiğinde maddenin iki aşamalı bozulmaya uğradığı görülmektedir (Spektrum 5.70). İlk aşamada 320°C’ de % 32.57’ lik oranın, ikinci aşamada ise 424°C’ de % 30.51’ lik oranın, üçüncü aşamada ise 538°C’ de % 21.65’lik oranın bozulduğu görülmektedir. İlk aşamadaki madde kaybı bir kısım sübstitüe flor gruplarının, ikinci aşamadaki madde kaybı geriye kalan sübstitüe flor gruplarının ve aksiyal olarak bağlı bulunan klorogenik asit, üçüncü aşamadaki madde kaybı ise ftalosiyanın halkasına denk gelmektedir.

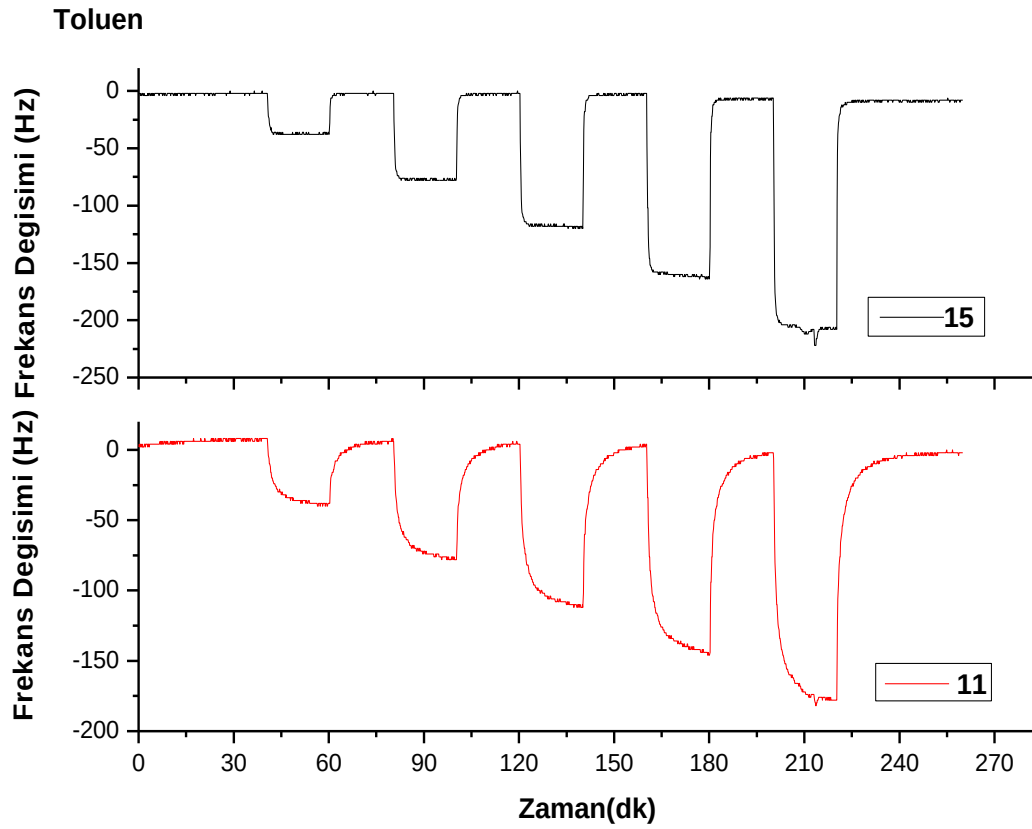
Yapılan TGA analizlerinde tetra ve okta süstitüe ftalosiyaninlerin üzerine aksiyal olarak bağılı bulunan ligandların etkisi incelendiğinde, **11** ve **17** numaralı ftalosiyanin bileşiklerinde aksiyal olarak bağılı bulunan ligandın (4-nitrokatekol) süstitüe flor gruplarıyla beraber bozunduğı; fakat aksiyal olarak bağılı bulunan diğere ligandların süstitüe flor gruplarından sonra ftalosiyanin halkası ile bozulduğı gözlenmiştir.

Yaklaşık bozunma sıcaklıkları tetra süstitüe ftalosiyaninlerde 350°C ilk bozunma, 540°C ikinci bozunma; okta süstitüe ftalosiyaninlerde ise 360°C ilk bozunma, 520°C ikinci bozunma olarak gözlenmiştir.

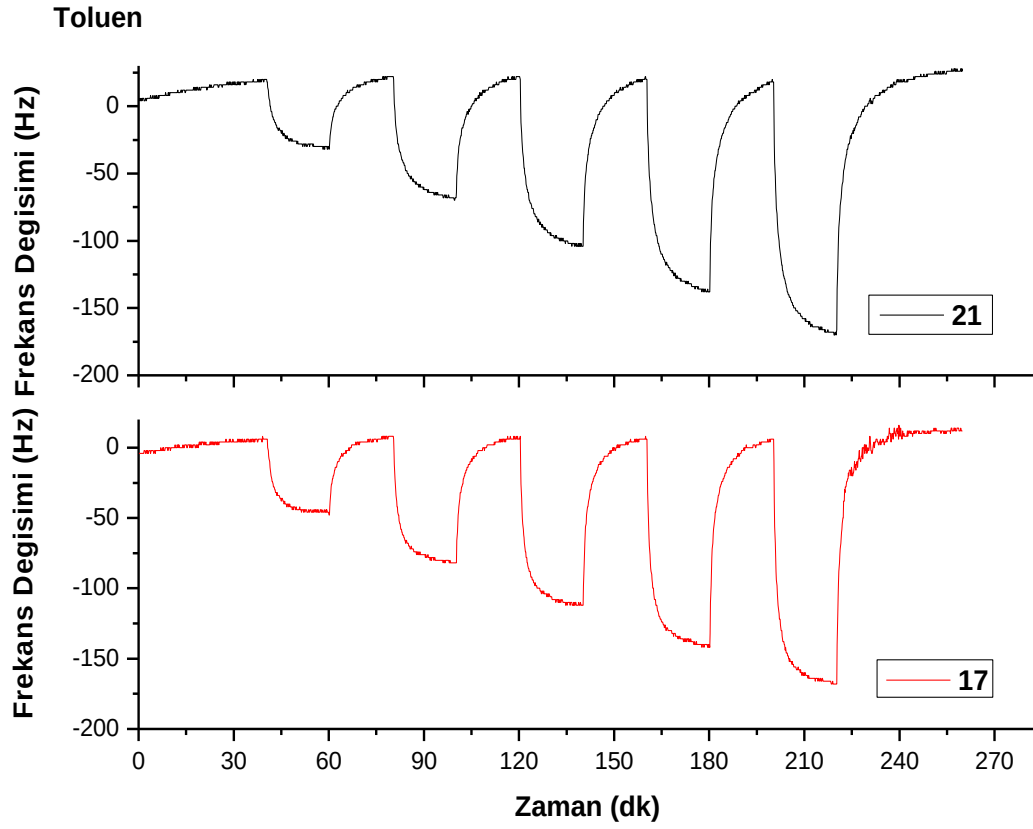
5.17. Ftalosiyenin Bileşiklerinin Gaz Sensör Tepkilerinin İncelenmesi

Yapılan ölçümlerde ftalosiyenin bileşiklerinin analitlere göre sensör karakterizasyonları yapılmıştır.

Şekil 5.1. ve Şekil 5.2. Toluen buharlarına maruz bırakılan sensörlerin frekansında meydana gelen değişimi göstermektedir.

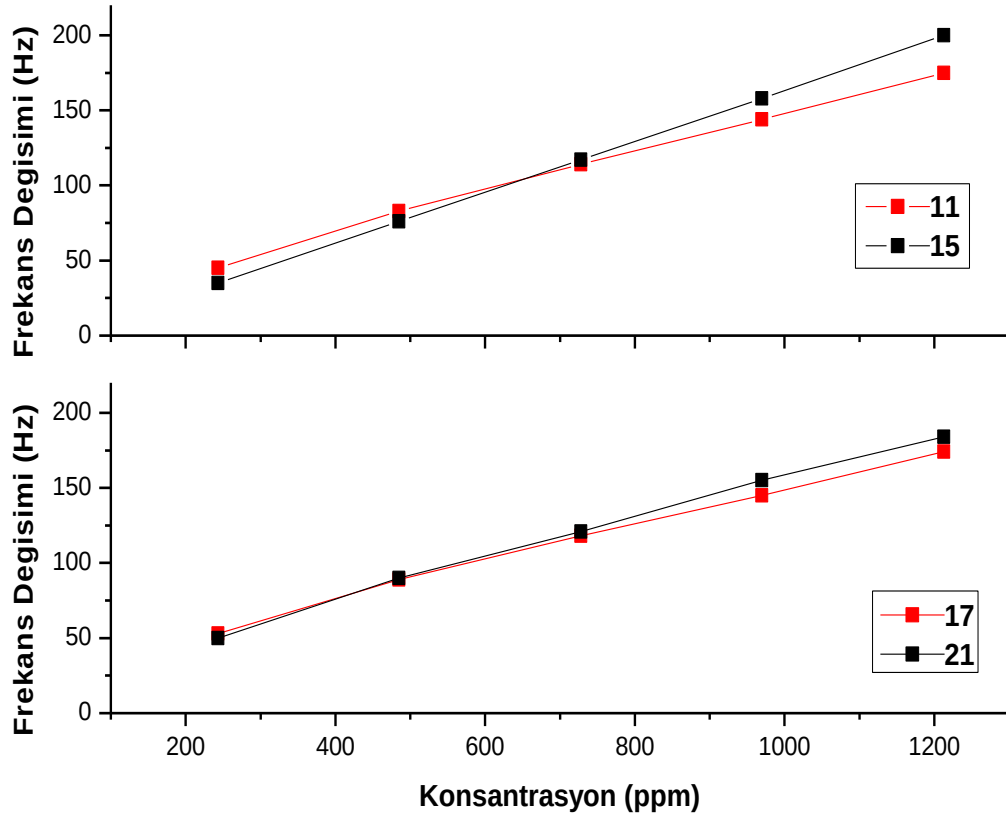


Şekil 5.1. 11 ve 15 numaralı ftalosiyenin bileşiklerinin toluene karşı sensör tepkisi



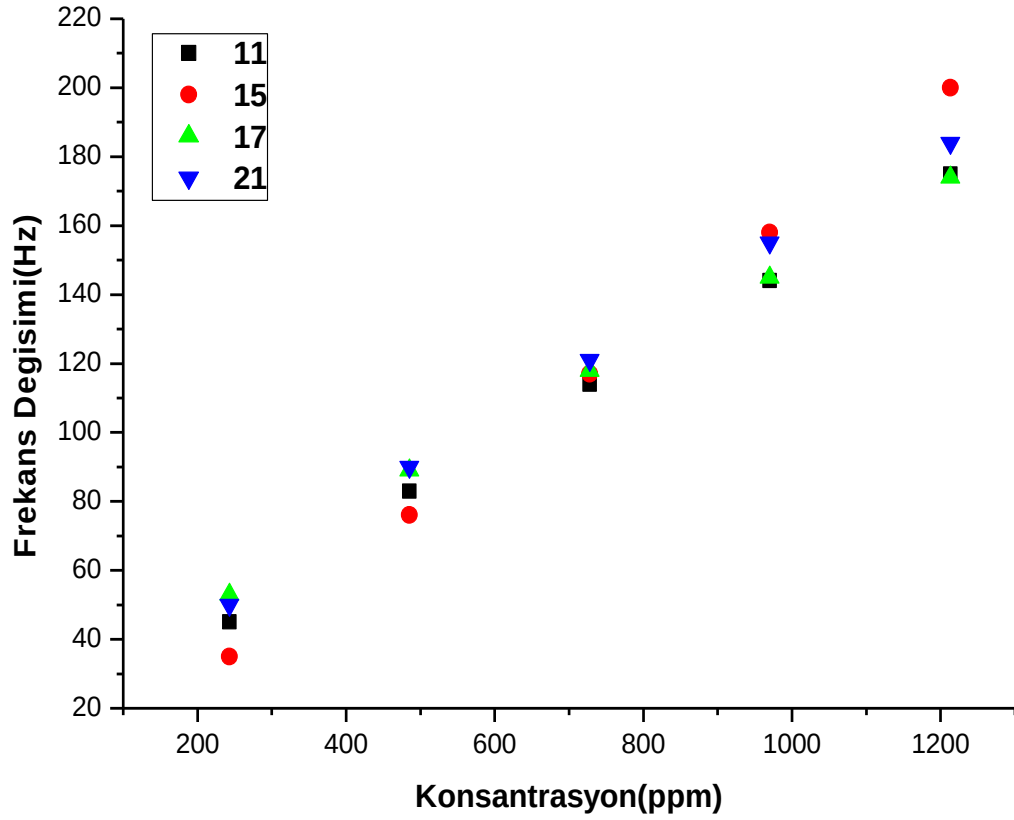
Şekil 5.2. 17 ve 21 numaralı ftalosiyanin bileşiklerinin toluene karşı sensör tepkisi

15 numaralı ftalosiyanine ait olan sensörün toluen tepkisi oldukça yüksek ve cevap süresi ile geri dönüşüm süresi de oldukça hızlıdır ve ideal bir sensör gibi davrandığı gözlenmiştir. Diğer ftalosiyanin bileşiklerinin sensör cevap süreleri ve geri dönüş süresi daha yavaş olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.3. Toluen İçin 11, 15, 17, 21 Nolu Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sensör Cevaplarının Konsantrasyona Karşı Tepki Grafiği

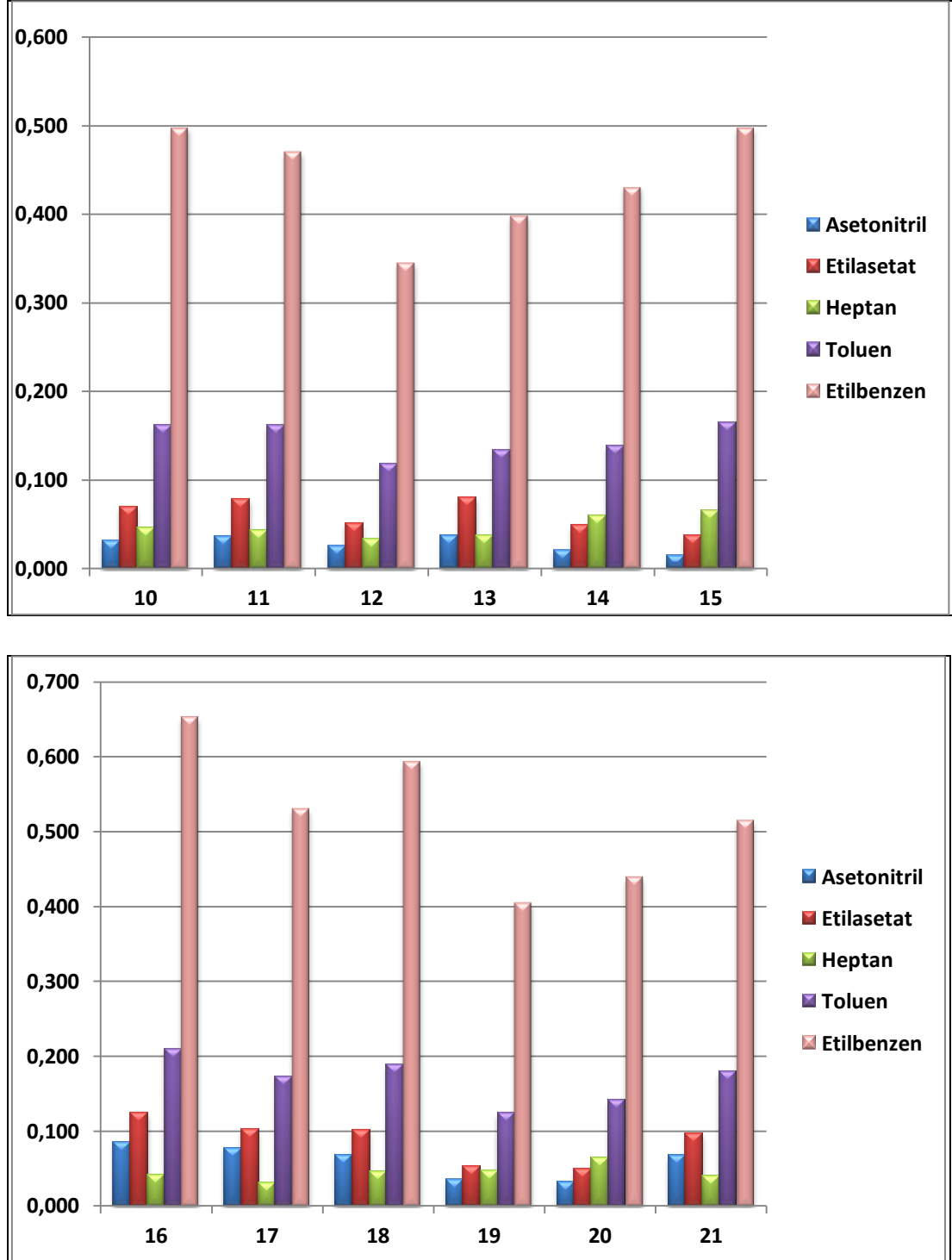
Sensörlerin toluen tepkisi **Şekil 5.3.**' de verildiği gibi konsantrasyon artışı ile doğrusal olarak değişmektedir. Tepki grafiği ile eğim grafiği arasında bir uyum söz konusudur.



Şekil 5.4. 11, 15, 17, 21 Nolu Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sensör Cevaplarının Farklı Konsantrasyonlarda Toluene Karşı Sensör Grafiklerinin Karşılaştırması

Şekil 5.4.' de verilen 11, 15, 17, 21 nolu ftalosiyenin bileşiklerinin sensör cevaplarının farklı konsantrasyonlarda toluene karşı sensör grafiklerinde aralarında bir seçicilik gözlenememiştir.

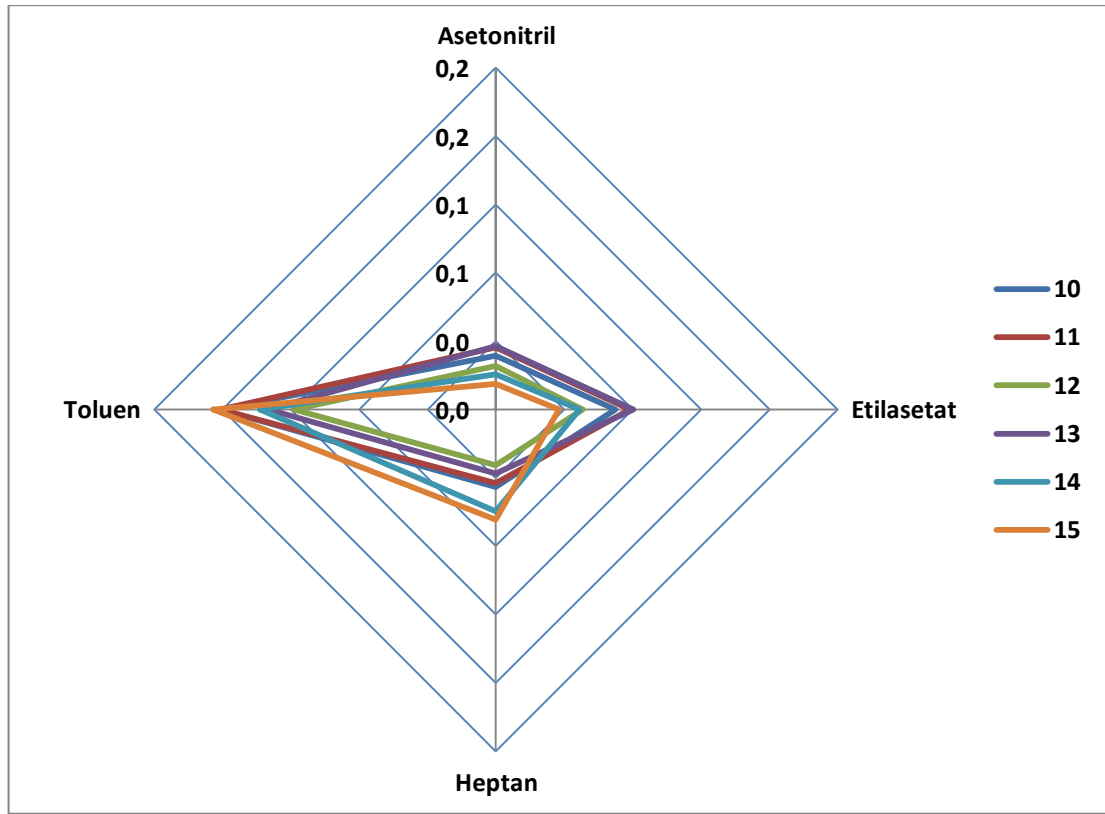
Gaz sensör karakterizasyonu için ftalosiyanın bileşiklerinin asetonitril, toluen, etil asetat, heptana ve etilbenzene karşı tepkileri incelenmiştir.

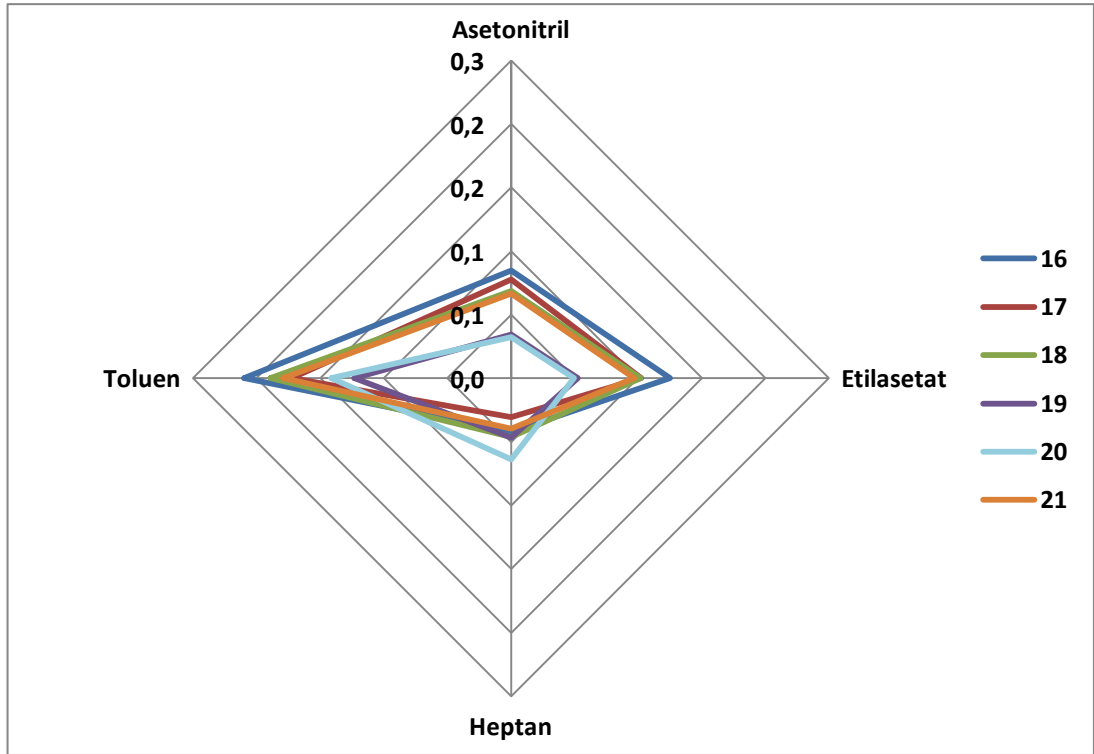


Şekil 5.5.TiOPc Sensörlerinin Analitlere Karşı Sensitivite Oranları

Şekil 5.5. de sensörlerin tüm analitlere karşı sensitivite değerleri incelendiğinde; bütün TiOPc bileşiklerinin etilbenzene karşı sensitivite değeri en yüksek olarak, ikinci olarak ise toluen gözlenmiştir.

Bütün TiOPc bileşikleri arasında **16** numaralı titanyum bileşiğinin etilbenzene, toluene, etilasetata, asetonitrile olan sensitivite değeri en yüksek olarak gözlenmiştir. **15** numaralı titanyum bileşiğinin ise heptana karşı en yüksek sensitivite değeri olduğu gözlenmiştir.





Şekil 5.6. Sensörlerin Tüm Analitlere Karşı Sensitivite Değerlerinin Deseni

Şekil 5.6.' da tetra TiOPc bileşikler arasında; heptana karşı **10** ve **15** numaralı ftalosiyanin bileşikler, etil asetata ve asetonitrile karşı ise **13** numaralı ftalosiyanin bileşiği en yüksek sensitivite değeri (etilbenzen ve toluen sensitivite değerlerinden sonra) göstermiştir. Aynı zamanda **15** numaralı ftalosiyanin bileşiği etilaseteta ve asetonitrile karşı en düşük sensitivite değeri göstermiştir.

Sensörlerin tüm analitlere karşı sensitivite değerlerinin deseni incelendiğinde okta bileşikler tetra bileşiklerine göre daha güzel değişim gösterdiği gözükmemektedir. Okta TiOPc bileşikler arasında; etilbenzene, toluene, etil asetata ve asetonitrile karşı **16** numaralı ftalosiyanin bileşiği, heptana karşı **20** numaralı ftalosiyanin bileşiği en yüksek sensitivite değeri göstermiştir. Aynı zamanda, heptana karşı **17** numaralı ftalosiyanin bileşiği, **20** numaralı ftalosiyanin bileşiği ise etilaseteta ve asetonitrile karşı en düşük sensitivite değeri göstermiştir.

5.18. TARTIŞMA

Tez kapsamında **(10,16) okso-TiOPc** bileşiklerinin aksiyal pozisyonuna uygun ligandlar (4-nitrokatekol, katekol, kafeik asit, ellagik asit ve klorogenik asit) yardımıyla aksiyal süstitüe oksotitanyum ftalosiyanınların (**11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21**) sentezi gerçekleştirilmiş ve bu bileşiklerin yapıları Elementel Analiz, FT-IR, UV/Vis spektrofotometresi, Kütle spektrometresi, ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR ve TGA ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile aydınlatılmıştır.

Sonuç olarak; MALDI Kütle spektrumlarında matriks olarak kullanılan kafeik asit, ellagik asit, klorogenik asit bileşiklerinin titan ftalosiyanınlarına aksiyal ligand olarak bağlandığı durumda kütle spektroskopisinde ne tür etki yapacağının incelenmesi bakımından 3 tür TiPc sentezlenmiş, matriksli (DHB) ve matriksiz spektrumları alınmıştır. Bileşiklerin değerlendirilmesi yapıldığında; aksiyal süstitüe titanyum ftalosiyanınlarının matriksli kütle spektrumlarının alındığında moleküler iyon pikinin matriksli $[\text{M}+\text{DHB}]^+$ halinin gözleendiği, kütle spektrumlarının matriksiz çekilmesi halinde ise moleküler iyon pikinin gözleendiği anlaşılmıştır.

Bileşiklerin çözünürlüğü THF, aseton ve DMSO gibi polar çözücülerle sınırlıdır. Bu sebeple, ^1H -NMR spektrumunda çözücü olarak DMSO- d_6 kullanılarak spektrumlar alınmasına rağmen yarılmalara açıkça gözlenememiştir. Protonların hangi alanda bulundukları yapılan hesaplarla ve integral değerleriyle anlaşılmıştır. Bunun sonucunda; **11** ve **17** numaralı ftalosiyanın bileşiklerinde aksiyal süstitüe 4-nitro katekole ait hidrojen piklerinin yerleri düşük alanda gözlenirken, **12** ve **18** numaralı ftalosiyanın bileşiklerinde katekole ait bulunan hidrojen piklerinin yerleri yüksek alanda gözlenmiştir. **15** ve **21** numaralı ftalosiyanın bileşiklerinde Klorogenik +asit üzerindeki hidrojen piklerinin yerleri ancak integral değerleri ve D_2O Exchange ile (döteryum ile normal hidrojenlerin yer değiştirmesi) bulunabilmiştir.

Çeşitli kullanım alanlarına sahip ve yine çok değişik alanlarda uygulamalar için üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı ftalosiyanimler, bu tez çalışmasında kimyasal sensör olarak kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Bu çerçevede uçucu organik bileşikler (Volatile Organic Compounds) lara karşı hem sıvı içerisindeki hemde gaz fazdaki analitlere karşı sensör davranışları incelenerek uygulamalı temel bilime katkı sağlamış olacak ve SCI' ya giren dergilerde yayınlanma olanağı sağlanacaktır.

KAYNAKLAR

1. ALBAY, A. : “4-kloro-3-nitrofenol Süstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2006), 1.
2. Ali H. and Van Lier J.E., *Chem. Rev.*, 99 (1999)2379.
3. ATİLLA, D. : “Yeni Benzo Azaeterli Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması”, *Doktora Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, (2002).
4. Barthel M., Dini D., Vagin S., Hanack M.,*Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3756-3762.
5. Bekaroğlu Ö.: “Phthalocyanines Containing Macrocycles,Rewiev”, *Appl. Organometllic Chem.*, 10, (1996), 605-622.
6. Bhardwaj N., Androas J. and Leznoff C.C *Can. J. Chem.* Vol.80:(2), 141-147, **2002**.
7. Braun A. and Tcherniac J., Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phtalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1907**; 40:2709- 2714.
8. BİLGİÇLİ A. T. : “ Flor Fonksiyonel Grup İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye, (2007), 65.
9. Boyle R. W., Paquette B., van Lier J. E. *Br. J. Cancer.* 65, **1992**, 813- 817.
10. Chambrier I., Cook M. and Wood P.T., *Chem. Commun.* **2000**, 2133.
11. Day V. W., Marks T. J. and Wachter W. A., *J. Am. Chem.*, 97, **1975**,4519.
12. De Cian A., Moussavi M., Fischer J., Weiss R., *Inorg.Chem*, **1985**, 24, 3162-3167.
13. Durmuş M., Ahsen V., *Journal of Inorganic Biochemistry* 104 (2010) 297–309.

14. Ekineker G.: “Köprülü Dimerik Ftalosiyeninler”, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, (2010).
15. Engel M.K., Bassoul P., Bosio L., Lehmann H., Hanack M. ve Simon J. *Liquid Crystals*, **1993**;15;709
16. ESEN N., Yüksek Lisans Tezi, Kara Harp Okulu Savunma Bilimleri Enstitüsü , Ankara, 2004.
17. Gaspard S., Maillard Ph., “ Synthesis of 2,4,17,24-Tetra-t-Butil Phthalocyaninato Zn (II) and Identification of Its Reaction Mechanism”, *Tetrahedron*, 43, 1083-1090, **1987**.
18. Geyer M., Plenzing F., Rauschnabel J., Hanack M., del Rey B.,Sastre A., Torres T. *Synthesis*, **1996**; 1139-1151.
19. Ghosez P., Cote R., Gastonguay L., Veilleux G., Denes G. ve Dodelet J.P. *Chem. Mater.*, **1993**; 5; 1581.
20. Grate J.W., Martin S.J., White R.M., *Anal. Chem.*, 65, 21, **1993**, 940A-948A.
21. Gregory P. *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum: Chapter 7, New York,**1991**:59.
22. GÜNSEL, A. : “Oksijen Köprülü Fonksiyonel Ftalosiyeninlerin Sentez ve Karakterizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye, (2008).
23. Gümüş G., Öztürk Z.Z., Ahsen V., Gül A ve Bekaroğlu O. “Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Phthalocyanines substituted with 17-membered Trioxadiaz Macrocyces.”, *J.Chem.Soc. Dalton Trans* (**1992**) 2485-2489.
24. GÜRDAL O., Algılayıcılar ve Dönüştürücüler: Fiziksel Prensipler, Tasarım, Uygulama Pratiği (2.Baskı), Ankara, Nobel Yayın Dağıtım, 2000.
25. GÜREK A.G. : “Tetratiya-Makrohalkaları içeren yeni tip Ftalosiyeninler”, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1996), 33-37

26. Gürol İ., Durmuş M., Ahsen V. : “Photophysical and Photochemical Properties of Fluorinated and Nonfluorinated n-Propanol-Substituted Zinc Phthalocyanines”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1220-1230.
27. Hannack M., Metz J. and Pawlowski G. *Chem. Ber.*, **1982**: 115; 2836-2853.
28. Hamuryudan E.; Merey, S.; Bayır, Z.A. : “Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups”, *Dyes and Pigments*, 59, (**2003**), 263-268.
29. Harbeck M., Taştan C., Gürol İ., Musluoğlu E. Ahsen V., Öztürk Z.Z. *Sensors and Actuators B*, 150, (**2010**) 616-624.
30. Hayashida S. and Hayashi N. *Chemistry of Materials*, **1991**: 3; 92.
31. Hurley T.J., Rolinson M.A., Trotz S.I., “Complexes Derived from 1,3-Diiminoisoindole-Containing Ligands. II. The Stepwise Formation of Nickel Phthalocyanine”, *Inorg. Chem.*, **1967**, Vol 6, 389-392.
32. İşçi Ü.: “Yeni 14 Üyeli Tetraaza Makrosiklikleri İçeren Demir(III) Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, (**2005**).
33. Josefsen L.B. and Boyle R.W. *Metal-Based Drugs*. 24, **2008**, 10.1155, 276109,
34. Joyner R.D. and Kenney M.E. *Inorg. Chem.*, **1962**: 1; 236.
35. Kobayashi, T.; Isoda, S. :”Lattice Images and Molecular Images of Organic Materials”, *J. Mat. Chem*, 3, (**1993**), 1-14.
36. Krueger C. and Kenney, M.E. *J. Organic Chem.*, **1963**:28; 3379.
37. Leznoff C.C. and Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York, **1989**.
38. Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., “Synthesis of Metal-Free Substituted Phthalocyanines”, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 1, (**1989**), 5-50.

39. Leznoff C.C. and Lever A.B.P., *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol.2, VCH, USA (1989).
40. Leznoff C.C and Hall T.W. *Tetrahedron Letters*, **1982**,23: 3023.
41. Liu M.O.; Tai, C.H.; Sain, M.Z.; Hu, A.T.; Chou, F.I.: “ Photodynamic Applications of Phthalocyanines”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2004), 131-136.
42. Lowery M.K., Starshak A.J., Esposito J.N., Krueger P.C. and Kenney M.E. *Inorg. Chem.*,**1965**: 4,128.
43. Lukyanets A. E., Nemykin N. V., *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**; 14: 1–40.
44. McKeown N.B, Chambrier I, ve Cook M.J *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* **1990**, 1169-1177.
45. McKeown N.B., *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press,**1998**.
46. MEREY Ş. : “Yeni Substitue Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1998), 4-60.
47. Moser F.H and Thomas A.L., *The Phthalocyanines, Volume I : Properties*, pp.5, **1983** Florida.
48. Mumyalmaz B., Özmen A., Ebeoğlu M.A., Taşaltın C., Gürol İ. *Sensors and Actuators B* 147 (2010) 277-282.
49. Nalwa H.S and Shirk J.S *Phthalocyanines:Properties and Applications*; Leznoff,C.C;Lever,A.B.P.,Eds.; VCH: New York, **1996**;Vol.4,79.
50. Öztürk Z.Z., Zhou R., Weimar U., Ahsen V., Bekaroğlu Ö., Göpel W., “Soluble phthlocyanines for the detection of organic solvents: Thin film structures with quartz microbalance and capacitance transducers”, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 26-27, (1995)208-212.
51. Pawlowski G. and Hannack M. *Synthesis*, **1980**: 287.

52. Plater M. J., Jeremiah A., Bourhill G.,; Synthesis of soluble halogenated aryloxy substituted indium phthalocyanines”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 91–96.
53. Potz R., Göldner M. and Hückstadt H. *Anorg. Allg. Chem.* **2000**: 626; 588-596.
54. Roberts G.G.; Petty, M.C.; Baker, S.; Fowler, M.T.; Thomas, N.J. : “Thin Solid Films”, 132, **(1985)**, 113.
55. Simon J., Bassoul P. and Norvez S. *New J.Chem.*, **1989**;13;13-31.
56. Stillman M.J., Nyokong T., : “Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion”, *Phthalocyanines Properties and Applications*, ed. Leznoff C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, 3, **(1989)**, 139-289.
57. ŞEN, P.: “Yeni tip Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması”, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, **(2005)**.
58. ŞEN Z.: “Petrol Kaynaklı Hidrokarbonlardan Btex Kompleks Gaz Karışımlarının Sınıflandırılması İçin QCM Gaz Sensör Dizisi Geliştirilmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, **(2010)**.
59. Takano S., Enokida T. and Kambata A. *Chem. Lett.*, **1984**:2037.
60. Taştaltın C., Gürol İ., Harbeck M., Musluoğlu E. Ahsen V., Öztürk Z.Z. *Sensors and Actuators B*, 150, **(2010)** 781-787.
61. Thompson J.A, Murata K, Miller D.C, Stanton J.L, Broderick W.E, Hoffman B.M ve Ibers J.A *Inorg.Chem*, **1993**, 32, 3546-3553.
62. Van der Pol J. F., Neeleman E., Zwwikker J.W., Nolte R.J.M, Drenth W., Aerts J., Visser R. ve Picken S. *J.Liquid Crystals*, **1989**;6;577.
63. Wheeler B.E., Nagasubramanian G., Bard A.J., Schecthtman L.A., Dinniny D.R. ve Kenney M.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**:106; 7404.
64. Wöhrle D. and Meissner D. *Adv. Mater.*, **1991**:3;129.

65. Wöhrle D., Shopova M., Müller S., Milev A.D., Mantareva V.N. ve Krastev K.K. *Photochem. And Photobiol. B*, **1993**:21;155.
66. Wöhrle, D.; Eskes, M.; Shigehara, K.; Yamada, A. : “A Simple Synthesis of 4,5-disubstitue 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstitued Phthalocyanines”, *Synthesis*, (**1993**), 194-196.
67. Wynne K. *J. Inorg. Chem.*, **1984**: 23; 4658.
68. YILMAZ, Ö.: “Yeni tip Okso- Titanyum (IV) Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, (**2006**).
69. Young J.G., Onyebuagu W.: “Synthesis and Charaction of Disubstituted Phthalocyanines”, *J.Org.Chem.*, Vol. 55, (**1990**), 2155-2159.
70. Yuwono A., Schulze Lammers P., “Odor Pollution in the Environment and the Detection Instrumentation”. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development. Invited Overview Paper. Vol. VI. July*, **2004**.
71. Zhou X.C. and L. Zhong, S.F.Y. Li, S.C.Ng, H.S.O. Chan. , *Sensors and Actuators B*, 42, **1997**, 59-65.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Deniz Kutlu TARAKCI

Doğum Yeri / Tarih : KADIKÖY / 1986

Eğitim Durumu

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi
Kimya Bölümü, Anorganik Kimya (Yüksek Lisans) (2009-2012)

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü (Lisans) (2004-2009)

Neşet Yalçın Süper Lisesi (Lise) (2000-2004)