

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**TETRA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
ELEKTROPOLİMERİZASYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Kimyager Volkan ÇAKIR

**ARALIK 2014
TRABZON**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**TETRA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
ELEKTROPOLİMERİZASYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Volkan ÇAKIR

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"DOKTOR (KİMYA)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 01.10.2014

Tezin Savunma Tarihi : 24.12.2014

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Trabzon 2014

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Volkan ÇAKIR Tarafından Hazırlanan

TETRA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
ELEKTROPOLİMERİZASYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 25 / 11 / 2014 gün ve 1578 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda

DOKTORA TEZİ

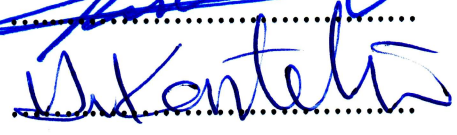
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU



Üye : Prof. Dr. Halit KANTEKİN



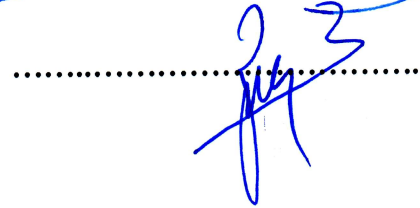
Üye : Prof. Dr. Atif KOCA



Üye : Prof. Dr. Faik Ahmet AYAZ



Üye : Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU



Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK Proje No: 111T963) ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje No: 8660) tarafından desteklenmiştir.

Doktora çalışmam süresince bilgi ve imkânlarını benden esirgemeyen, değerli önerileri ile bana yol gösteren, her türlü desteğini hissettiğim, üzerimde büyük emeği olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkür eder, en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Doktora tez çalışmalarımda gerek konu seçimimde gerekse çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, her konuda yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Tez izleme raporlarımın incelenmesi sırasında kıymetli bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen tez izleme jürisinden Sayın Prof. Dr. Faik Ahmet AYAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Sentezlemiş olduğum ftalosiyanin komplekslerinin spektroeletrokimyasal ölçümleri için bana laboratuvar imkanlarını açan başta Marmara Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Atıf KOCA olmak üzere Arş. Gör. Yeliz İPEK'e ve tüm laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Bütün öğrenim hayatım boyunca benden maddi manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her konuda yanımda olan başta babam olmak üzere, anneme ve kardeşime teşekkür ederim. Tez çalışmamın yanı sıra her konuda desteğiyle bana güç veren, anlayış gösteren ve benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan değerli meslektaşım ve eşim Sayın Dilek ÇAKIR'a ve varlığı ile hayatımızı daha da anlamlandıran oğlumuz Rüzgar ÇAKIR'a sonsuz teşekkür ederim.

Volkan ÇAKIR

Trabzon 2014

TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum ‘‘Tetra Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi Ve Elektropolimerizasyon zelliklerinin İncelenmesi’’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Halit KANTEKİN’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.01/10/2014

Volkan ÇAKIR

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| ÖNSÖZ..... | III |
| İÇİNDEKİLER..... | V |
| ÖZET | VIII |
| SUMMARY | IX |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | X |
| TABLolar DİZİNİ..... | XIII |
| SEMBOLLER DİZİNİ | XIV |
| 1. GENEL BİLGİLER..... | 1 |
| 1.1. Amaç..... | 1 |
| 1.2. Ftalosiyanimler | 1 |
| 1.2.1. Ftalosiyanimlerin Tarihçesi | 1 |
| 1.2.2. Ftalosiyanimlerin Yapısı..... | 3 |
| 1.2.3. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması | 5 |
| 1.2.4. Ftalosiyanimlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri | 7 |
| 1.2.5. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri..... | 10 |
| 1.2.5.1. Ftalosiyanimlerin IR Spektrumları | 10 |
| 1.2.5.2. Ftalosiyanimlerin ¹ H-NMR Spektrumları..... | 10 |
| 1.2.5.3. Ftalosiyanimlerin UV-Vis Spektrumları..... | 11 |
| 1.2.5.4. Ftalosiyanimlerin Agregasyon Özellikleri..... | 13 |
| 1.2.6. Ftalosiyanim Türleri | 14 |
| 1.2.6.1. Sub Ftalosiyanimler (SubPc) | 14 |
| 1.2.6.2. Nafta Ftalosiyanimler | 15 |
| 1.2.6.3. Süper Ftalosiyanimler (SüperPc)..... | 15 |
| 1.2.6.4. Asimetrik Ftalosiyanimler | 16 |
| 1.2.6.5. Polimerik Ftalosiyanimler..... | 17 |
| 1.2.6.6. Sübstitüe ve Çözünebilir Ftalosiyanimler..... | 18 |
| 1.2.7. Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri | 21 |
| 1.2.7.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanimlerin Sentezi..... | 22 |
| 1.2.7.1.1. Metalsiz ve Metalli Ftalosiyanimlerin Sentezi | 22 |

| | | |
|----------|--|----|
| 1.2.7.2. | Tetra ve Okta Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi..... | 24 |
| 1.2.8. | Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri..... | 26 |
| 1.2.9. | Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizması | 27 |
| 1.2.10. | Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları | 28 |
| 1.3. | Elektrokimyasal Yöntemlerin Sınıflandırılması | 31 |
| 1.3.1. | Voltametri | 32 |
| 1.3.2. | Voltametrik Yöntemler | 35 |
| 1.3.2.1. | Doğrusal Taramalı Voltametri (DTV) | 36 |
| 1.3.2.2. | Diferansiyel Puls (DPV) ve Kare Dalga Voltametrisi (SWV) | 36 |
| 1.3.2.3. | Dönüşümlü Voltametri (CV) | 37 |
| 1.4. | Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal Özellikleri..... | 39 |
| 1.5. | Elektropolimerizasyon | 41 |
| 2. | YAPILAN ÇALIŞMALAR..... | 44 |
| 2.1. | Kullanılan Cihazlar | 44 |
| 2.2. | Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler | 44 |
| 2.3. | Başlangıç Maddelerinin Sentezi | 45 |
| 2.3.1. | 2-{2-[3-(Dimetilamino)fenoksi]etoksi}etanol (1) Sentezi | 45 |
| 2.3.2. | 4-(2-{2-[3-(Dimetilamino)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (2) Sentezi | 45 |
| 2.3.3. | 2-{2-[3-(Dietilamino)fenoksi]etoksi}etanol (3) Sentezi | 46 |
| 2.3.4. | 4-(2-{2-[3-(Dietilamino)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (4) Sentezi..... | 47 |
| 2.4. | Orjinal Maddelerin Sentezi..... | 48 |
| 2.4.1. | Metalsiz Ftalosiyenin (5) Sentezi | 48 |
| 2.4.2. | Metalli Ftalosiyeninlerin (6-8) Genel Sentezi | 49 |
| 2.4.2.1. | Nikel(II) Ftalosiyenin (6) Sentezi..... | 50 |
| 2.4.2.2. | Kobalt(II) Ftalosiyenin (7) Sentezi..... | 51 |
| 2.4.2.3. | Bakır(II) Ftalosiyenin (8) Sentezi..... | 51 |
| 2.4.3. | Metalsiz Ftalosiyenin (9) Sentezi | 52 |
| 2.4.4. | Metalli Ftalosiyeninlerin (10-12) Genel Sentezi | 54 |
| 2.4.4.1. | Nikel(II) Ftalosiyenin (10) Sentezi..... | 54 |
| 2.4.4.2. | Kobalt(II) Ftalosiyenin (11) Sentezi..... | 55 |
| 2.4.4.3. | Bakır(II) Ftalosiyenin (12) Sentezi..... | 56 |
| 2.5. | Elektrokimyasal Ölçümler | 57 |
| 2.5.1. | Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri..... | 57 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 2.5.2. | Elektrokimyasal Ölçümlerde Ön İşlemler | 57 |
| 2.5.3. | Ftalosiyanın Türevlerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması..... | 58 |
| 2.5.4. | Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kare Dalga Voltametrisi (SWV) Ölçümleri | 58 |
| 2.5.5. | Spektroelektrokimyasal ve Elektrokolorimetrik Ölçümler..... | 59 |
| 3. | BULGULAR..... | 60 |
| 4. | SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 64 |
| 4.1. | Sentez ve Karakterizasyon..... | 64 |
| 4.2. | Voltametrik Ölçüm Sonuçları..... | 70 |
| 4.3. | Spektroelektrokimyasal Ölçüm Sonuçları | 83 |
| 5. | ÖNERİLER | 90 |
| 6. | KAYNAKLAR | 92 |
| 7. | EKLER | 102 |
| ÖZGEÇMİŞ | | |

Doktora Tezi

ÖZET

TETRA SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
ELEKTROPOLİMERİZASYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Volkan ÇAKIR

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Halit KANTEKİN
2014, 101 Sayfa, 33 Sayfa Ek

Bu tez çalışması kapsamında yeni metalli ve metallsiz ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması, elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektropolimerizasyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada 1, 2, 3 ve 4 bileşikleri literatürdeki yöntemler kullanılarak sentezlendi. Elde edilen dinitril bileşikleri (2 ve 4) kullanılarak n-pentanol ve 1,8-diazabisiklo[5,4,0]undec-7-ene (DBU) varlığında metallsiz ftalosiyanınler (5 ve 9) elde edildi. Ftalonitril bileşiklerinden (2 ve 4) n-pentanol, DBU ve ilgili susuz metal tuzlarının (NiCl₂, CoCl₂, CuCl₂) varlığında nikel(II) ftalosiyanınler (6 ve 10), kobalt(II) ftalosiyanınler (7 ve 11) ve bakır(II) ftalosiyanınler (8 ve 12) sentezlendi. Sentezlenen tüm ftalosiyanın bileşiklerinin (5-12) yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis ve MS spektral verileri ile aydınlatıldı. Sentezlenen tüm ftalosiyanın bileşiklerinin (5-12) elektrokimyasal ve elektropolimerizasyon özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) yöntemleri kullanılarak açıklandı. Tüm ftalosiyanın bileşiklerinin (5-12) dönüşümlü voltametri ve karedalga voltametrisinde kaydedilen indirgenme-yükseltgenme potansiyellerini desteklemek amacıyla spektroeletrokimyasal ölçümleri alındı.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, Dönüşümlü Voltametri, Kare Dalga Voltametri, Spektroeletrokimya, Elektropolimerizasyon

PhD. Thesis
SUMMARY

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ELECTROPOLYMERIZATION
PROPERTIES OF TETRA SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

Volkan ÇAKIR

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Halit KANTEKİN
2014, 101 Pages, 33 Appendix

The aim of this work is to synthesise, characterization and investigation of electrochemical, spectroelectrochemical and electropolymerization properties of novel unmetallated and metallated phthalocyanines. In this work, 1, 2, 3 and 4 compounds were synthesized by using methods in literature. Metal-free phthalocyanines (5 and 9) were synthesized from dinitrile compounds (2 and 4) in the presence of n-pentanol and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU). Nickel(II) phthalocyanines (6 and 10), cobalt(II) phthalocyanines (7 and 11) and copper(II) phthalocyanines (8 and 12) were synthesized from corresponding dinitriles (2, 4) in the presence of n-pentanol, DBU and corresponding dry metal salts (NiCl₂, CoCl₂, CuCl₂). The structures of the synthesized original compounds (5-12) were identified by using IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis ve MS spectroscopic data. Electrochemical and electropolymerization properties of the all phthalocyanine compounds (5-12) were investigated by using cyclic voltammetry (CV) and square wave voltammetry (SWV) techniques. Spectroelectrochemical studies were employed to confirm the assignments of the redox couple recorded in the CVs and SWVs of the all complexes (5-12).

Key Words: Phthalocyanine, Cyclic Voltammetry, Square Wave Voltammetry, Spectroelectrochemistry, Electropolymerization

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|--|-----------------|
| Şekil 1. Raslantı sonucu ftalimitden metalsiz ftalosiyenin eldesi | 2 |
| Şekil 2. o- dibromobenzenden bakır(I) ftalosiyenin eldesi..... | 2 |
| Şekil 3. Porfirin ve ftalosiyenin bileşikleri arasındaki ilişki | 3 |
| Şekil 4. a) Metalsiz ftalosiyenin b) Metalli ftalosiyenin | 4 |
| Şekil 5. Periyodik tabloda ftalosiyenin kompleksleri yapılmış elementler | 4 |
| Şekil 6. Metalli ftalosiyeninlerin ideal geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem b) 5 koordinasyonlu kare piramidal c) 6 koordinasyonlu oktahedral d) 8 koordinasyonlu sandviç..... | 5 |
| Şekil 7. Ftalosiyeninlerin adlandırılması | 6 |
| Şekil 8. α ve β formunda ftalosiyenin moleküllerinin düzenlenmesi | 8 |
| Şekil 9. Metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin beklenen genel UV-Vis spektrumları | 11 |
| Şekil 10. Metalli (a) ve metalsiz (b) ftalosiyenin bileşiklerinde elektronik geçişler..... | 12 |
| Şekil 11. Ftalosiyeninlerde olası agregasyon türleri..... | 13 |
| Şekil 12. Bir sub ftalosiyenin örneği | 14 |
| Şekil 13. Nafta ftalosiyenin örnekleri..... | 15 |
| Şekil 14. Süper ftalosiyenin..... | 16 |
| Şekil 15. Asimetrik ftalosiyenin örneği..... | 17 |
| Şekil 16. Polimerik ftalosiyenin örneği | 18 |
| Şekil 17. Sübstitüe ftalosiyenin örnekleri (a) Simetrik periferel tetra sübstitüe metalli ftalosiyenin, (b) Simetrik non-periferel tetra sübstitüe metalli ftalosiyenin (c) Simetrik non-periferel okta sübstitüe metalli ftalosiyenin, (d) Simetrik periferel okta sübstitüe metalli ftalosiyenin..... | 19 |
| Şekil 18. Karaoğlu Pekbelgin ve çalışma arkadaşlarının sentezlemiş olduğu bir suda çözünür kuaternerize ftalosiyenin örneği | 20 |
| Şekil 19. Tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri | 21 |
| Şekil 20. Ftalosiyenin sentezinde kullanılabilir farklı başlangıç maddeleri..... | 22 |
| Şekil 21. Sübstitüe olmamış metalsiz ftalosiyenin farklı yöntemler ile sentezi | 23 |
| Şekil 22. Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyenin farklı yöntemler ile sentezi | 24 |
| Şekil 23. Tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin farklı yöntemler ile sentezi | 25 |
| Şekil 24. Okta sübstitüe ftalosiyeninlerin başlangıç maddeleri..... | 26 |
| Şekil 25. Metalli ftalosiyeninlerin oluşum mekanizması | 27 |

| | |
|---|----|
| Şekil 26. Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması | 32 |
| Şekil 27. Üç elektrot sistemi kullanılan elektrokimyasal hücre örneği | 34 |
| Şekil 28. Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri | 36 |
| Şekil 29. Örnek bir kare dalga voltamogramı..... | 37 |
| Şekil 30. Tersinir, yarı tersinir ve tersinmez sistemler için örnek CV voltamogramları..... | 39 |
| Şekil 31. Elektropolimerizasyonu çalışılan EDOT-LuPc..... | 42 |
| Şekil 32. Elektropolimerizasyonu çalışılan periferel okta-sübstitüe metalli ftalosiyanın ... | 43 |
| Şekil 33. Elektropolimerizasyonu çalışılan periferel tetra sübstitüe metalli ftalosiyanın ... | 43 |
| Şekil 34. 2-{2-[3-(Dimetilamino)fenoksi]etoksi}etanol (1) bileşiğinin sentez reaksiyonu (i) Etanol, NaOH, 90 °C | 45 |
| Şekil 35. 4-(2-{2-[3-(Dimetilamino)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (2) bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) Kuru DMF, susuz K ₂ CO ₃ , 60 °C..... | 46 |
| Şekil 36. 2-{2-[3-(Dietilamino)fenoksi]etoksi}etanol (3) bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) Etanol, NaOH, 90 °C | 47 |
| Şekil 37. 4-(2-{2-[3-(Dietilamino)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (4) bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) Kuru DMF, susuz K ₂ CO ₃ , 60 °C..... | 47 |
| Şekil 38. (5) Nolu H ₂ Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C | 49 |
| Şekil 39. (6) Nolu Ni(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, NiCl ₂ | 50 |
| Şekil 40. (7) Nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, CoCl ₂ | 51 |
| Şekil 41. (8) Nolu Cu(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, CuCl ₂ | 52 |
| Şekil 42. (9) Nolu H ₂ Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C | 53 |
| Şekil 43. (10) Nolu Ni(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, NiCl ₂ | 55 |
| Şekil 44. (11) Nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, CoCl ₂ | 56 |
| Şekil 45. (12) Nolu Cu(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, CuCl ₂ | 57 |
| Şekil 46. CV ve SWV ölçümlerinde kullanılan üç elektrotlu elektrokimyasal hücre | 59 |
| Şekil 47. a) H ₂ Pc (5), Ni(II)Pc (6), Co(II)Pc (7) ve Cu(II)Pc (8) bileşiklerinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs ⁻¹ tarama hızında katodik bölgede alınan CV voltamogramları b) Bu bileşiklerin SWV voltamogramları... 71 | 71 |
| Şekil 48. a) Co(II)Pc (7) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında farklı tarama hızlarında katodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları b) Bu bileşiğin SWV voltamogramı | 73 |

| | |
|---|----|
| Şekil 49. H ₂ Pc (5), Ni(II)Pc (6) ve Cu(II)Pc (8) bileşiklerinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs ⁻¹ tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları | 74 |
| Şekil 50. Co(II)Pc (7) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs ⁻¹ tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları | 76 |
| Şekil 51. a) H ₂ Pc (9), Ni(II)Pc (10), Co(II)Pc (11) ve Cu(II)Pc (12) bileşiklerinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs ⁻¹ tarama hızında katodik bölgede alınan CV voltamogramları b) Bu bileşiklerin SWV voltamogramları | 77 |
| Şekil 52. a) Co(II)Pc (11) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında farklı tarama hızlarında katodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları b) Bu bileşiğin SWV voltamogramı | 79 |
| Şekil 53. H ₂ Pc (9), Ni(II)Pc (10) ve Cu(II)Pc (12) bileşiklerinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs ⁻¹ tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları | 80 |
| Şekil 54. Co(II)Pc (11) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs ⁻¹ tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları | 82 |
| Şekil 55. H ₂ Pc (5) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında UV-Vis spektral değişimleri a) Euyg= -0,80 V b) Euyg= -1,30 V c) Euyg= 1,50 V d) Kromatiksel diyagram (her sembol elektro üretilmiş türleri temsil eder); □: [H ₂ Pc ⁻²], ○: [H ₂ Pc ⁻³] ⁻¹ , △: [H ₂ Pc ⁻⁴] ⁻² , ☆: polimer | 84 |
| Şekil 56. Cu(II)Pc (12) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında UV-Vis spektral değişimleri a) Euyg= -0,50 V b) Euyg= -1,50 V c) Euyg= 1,50 V d) Kromatiksel diyagram (her sembol elektro üretilmiş türleri temsil eder); □: [Cu ^{II} Pc ⁻²], ○: [Cu ^{II} Pc ⁻³] ⁻¹ , △: [Cu ^{II} Pc ⁻⁴] ⁻² , ☆: polimer .. | 86 |
| Şekil 57. Co(II)Pc (7) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında UV-Vis spektral değişimleri a) Euyg= -0,50 V b) Euyg= -1,50 V c) Euyg= 1,50 V d) Kromatiksel diyagram (her sembol elektro üretilmiş türleri temsil eder); □: [Co ^{II} Pc ⁻²], ○: [Co ^I Pc ⁻²] ⁻¹ , △: [Co ^I Pc ⁻³] ⁻² , ☆: polimer ... | 87 |
| Şekil 58. Co(II)Pc (11) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında UV-Vis spektral değişimleri a) Euyg= -0,50 V b) Euyg= -1,50 V c) Euyg= 1,50 V d) Kromatiksel diyagram (her sembol elektro üretilmiş türleri temsil eder); □: [Co ^{II} Pc ⁻²], ○: [Co ^I Pc ⁻²] ⁻¹ , △: [Co ^I Pc ⁻³] ⁻² , ☆: polimer ... | 89 |

TABLULAR DİZİNİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|---|------------------------|
| Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri | 60 |
| Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin UV-Vis spektral değerleri | 61 |
| Tablo 3. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin kütle spektral verileri ve reaksiyon verimleri | 61 |
| Tablo 4. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri | 61 |
| Tablo 5. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri..... | 62 |
| Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin voltametrik analiz sonuçları | 62 |

SEMBOLLER DİZİNİ

| | |
|---------------------------------|--|
| A | : Absorbans |
| AgCl | : Gümüş (I) Klorür |
| CD | : Taşınabilir Disk |
| CDCl ₃ | : Dötero Kloroform |
| CE | : Yardımcı Elektrot |
| CHCl ₃ | : Kloroform |
| CO ₂ | : Karbondioksit |
| CoCl ₂ | : Kobalt (II) Klorür |
| CT | : Yük Transfer Geçişi |
| CuCl ₂ | : Bakır (II) Klorür |
| CuCN | : Bakır (I) Siyanür |
| CV | : Dönüşümlü Voltametri |
| DBN | : 1,5-Diaza-bisiklo[4.3.0]non-5-ene |
| DBU | : 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en |
| DCM | : Diklorometan |
| DMAE | : N,N-dimetilaminoetanol |
| DMF | : Dimetilformamit |
| DPV | : Diferansiyel Puls Voltametri |
| DTV | : Doğrusal Taramalı Voltametri |
| en | : Erime Noktası |
| E _{pa} | : Anodik Pik Potansiyeli |
| E _{pc} | : Katodik Pik Potansiyeli |
| E _{1/2} | : Yarım Dalga Pik Potansiyeli |
| g | : Gram |
| HOMO | : En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali |
| H ₂ Pc | : Metalsiz Ftalosiyanın |
| Hg ₂ Cl ₂ | : Civa (I) Klorür |
| HPLC | : Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi |
| I _{pa} | : Anodik Pik Akımı |

| | |
|-----------|--|
| I_{pc} | : Katodik Pik Akımı |
| IR | : Infra Red |
| ISFET | : İyon Seçici Alan Etkili Transistör |
| Li_2Pc | : Dilyum Ftalosiyanın |
| LMCT | : Ligant Metal Yük Transfer Geçişi |
| LUMO | : En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali |
| KBr | : Potasyum Bromür |
| KCl | : Potasyum Klorür |
| K_2CO_3 | : Potasyum Karbonat |
| KNO_3 | : Potasyum Nitrat |
| M | : Metal |
| $MgSO_4$ | : Magnezyum Sülfat |
| MLCT | : Metal Ligant Yük Transfer Geçişi |
| mg | : Miligram |
| mL | : Mililitre |
| mM | : Milimolar |
| mmol | : Milimol |
| MPc | : Metalloftalosiyanın |
| MS | : Kütle Spektroskopisi |
| mV | : Milivolt |
| m/z | : Kütle/Yük Oranı |
| NaOH | : Sodyum Hidroksit |
| NH_3 | : Amonyak |
| $NiCl_2$ | : Nikel (II) Klorür |
| $(NO)_x$ | : Azot Oksitler |
| nm | : Nanometre |
| OR | : Alkiloksi Grubu |
| Pc | : Ftalosiyanın |
| PDT | : Fotodinamik Terapi |
| R | : Alkil Grubu |
| RE | : Referans Elektrot |
| SCE | : Doymuş Kalomel Elektrot |
| SHE | : Standart Hidrojen Elektrot |

| | |
|--------------------------|--|
| SWV | : Kare Dalga Voltametrisi |
| TBAP | : Tetrabutylamonyum Perklorat |
| TLC | : İnce Tabaka Kromatografisi |
| TMS | : Tetrametilsilan |
| UV-Vis | : Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi |
| WE | : Çalışma Elektrodu |
| WORM | : Bir Kez Yazılıp Çok Kez Okunabilen Disk |
| δ (ppm) | : Kimyasal Kayma Değeri |
| Å | : Angstrom |
| $^{\circ}\text{C}$ | : Santigrat Derece |
| v | : Tarama Hızı (V/s) |
| cm^{-1} | : Dalga Sayısı |
| $^{13}\text{C-NMR}$ | : Karbon 13 – Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi |
| $^1\text{H-NMR}$ | : Proton – Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi |
| $[\text{M}]^+$ | : Moleküler İyon Piki |
| $[\text{M}+\text{H}]^+$ | : Proton Yakalamış Moleküle Ait Moleküler İyon |
| $[\text{M}+\text{Na}]^+$ | : Sodyum Yakalamış Moleküle Ait Moleküler İyon |

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Amaç

Ftalosiyanimler 18- π elektron sistemine sahiptirler ve aromatik makrosiklik bileşikler sınıfında yer alırlar. Literatür incelendiğinde ftalosiyanimlerin eşsiz optik, elektronik, katalitik ve yapısal özellikleri üzerine birçok araştırma olduğu gözlemlenir. Ftalosiyanimlerin elektrokimyasal özellikleri üzerine literatürde birçok makale bulunmasına karşın onların elektropolimerizasyon özelliklerinin incelediği çalışmaların sayısı oldukça azdır. Bu yüzden bu tez çalışmasında, yapılan sentez planına göre önce ftalosiyanim halkasına sübtitüe olacak iki farklı ligandın sentezi daha sonra ise bu ligandları periferel pozisyonlarında bulunduran iki farklı metallsiz ve altı farklı metalli ftalosiyanim kompleksinin sentezi, karakterizasyonu ve elektropolimerizasyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilen sekiz orjinal ftalosiyanim bileşiğinin hem redoks hemde elektropolimerizasyon özellikleri, dönüşümlü ve karedalga voltamogramları alınarak incelenmiştir. Bu elektrokimyasal ölçümlerden elde edilen sonuçları desteklemek amacı ile sentezlenen ftalosiyanim bileşiklerinin spektroeletrokimyasal ölçümleride alınmıştır. Yapılan tüm çalışmalar sonucunda, sentezlenen ftalosiyanim bileşiklerinin elektrokromik, elektrokatalitik ve elektrosensör gibi uygulama alanları için uygun olup olmadıkları değerlendirilmiştir.

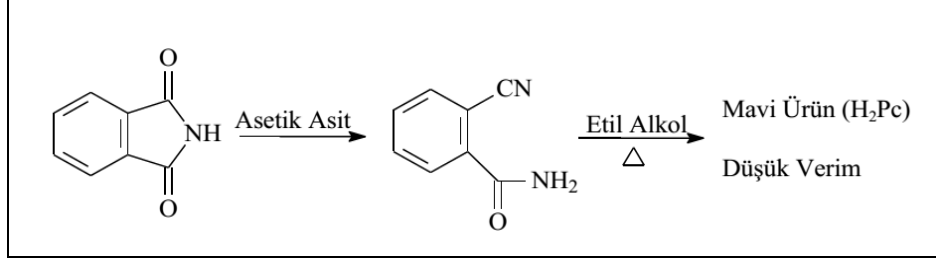
1.2. Ftalosiyanimler

1.2.1. Ftalosiyanimlerin Tarihçesi

Ftalosiyanimler oldukça önemli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir bu yüzden günümüzde bu bileşiklerin çok çeşitli uygulama alanlarında kullanımınlarına yönelik oldukça fazla bilimsel araştırma yapılmaktadır.

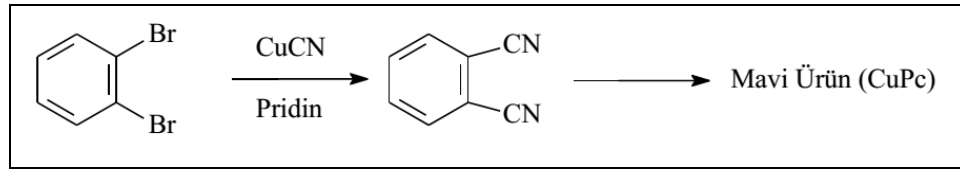
Sübtitüe olmamış metallsiz ftalosiyanim ilk defa, 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından o-siyanobenzamidin, ftalimit ve asetik asitle sentezi sırasında raslantı sonucu

mavi-yeşil renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir [1]. Fakat elde edilen bu renkli bileşiğin yapısı aydınlatılamamıştır ve o zamanlar pek ilgi görmemiştir.



Şekil 1. Raslantı sonucu ftalimitten metalsiz ftalosiyanın eldesi

1927 yılına gelindiğinde Diesbach ve Vonder Weid tarafından piridin içerisinde o-dibromobenzen ve bakır (I) siyanürden 1,2-disiyanobenzen sentezi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak bakır(I) ftalosiyanın kompleksi elde edilmiştir ancak kompleksin yapısı karakterize edilememiştir [2].



Şekil 2. o-dibromobenzenden bakır(I) ftalosiyanın eldesi

1928 yılında İskoçya'da Scottish Dyes Ltd. şirketi Grangemounth tesislerinde bir reaktör içerisinde ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında reaktördeki sızıntıdan ortaya çıkan demir metali ile oluşmuş bir kompleks belirlenmiş ve kompleksin pigment özelliği gösterdiği anlaşılınca yapısı üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. 1929 yılında maddenin pigment özelliklerini içeren patent Imperial Chemical Industries (ICI) tarafından alınmıştır [3]. Bu maddenin bir kısmı, yapısı hakkında çalışmalar yapması için Prof. Reginal P. Linstead'a gönderilmiştir.

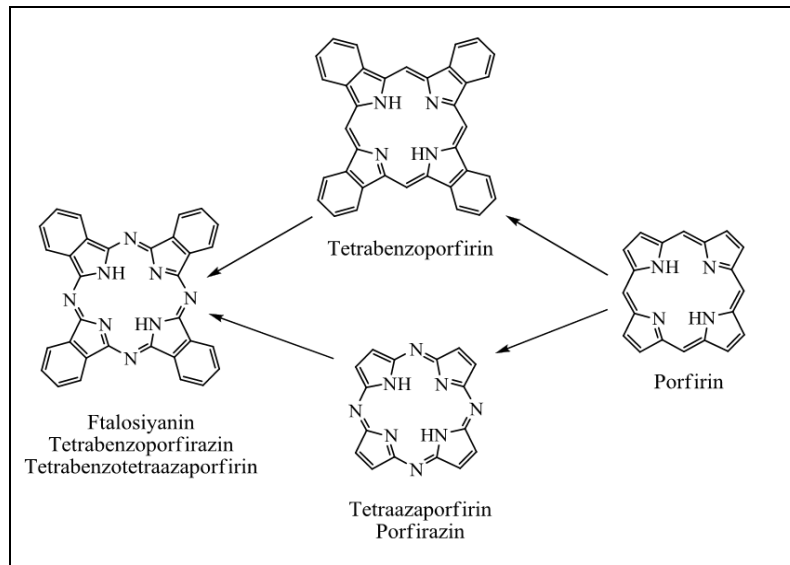
1929 yılından 1933 yılına kadar Linstead ve arkadaşları, elementel analiz, kütle spektroskopisi, oksidatif degradasyon tekniklerini kullanarak yapmış oldukları çalışmalar sonucunda metalsiz ftalosiyanın yapısını aydınlatmışlardır. 1933 yılında Linstead yapısı aydınlatılan bu yeni bileşiğe Yunancada naphta (rock oil \approx kaya yağı) olan "phthal" ön eki ile yine Yunancada mavi anlamına gelen "cyanine" kelimelerini birleştirerek

"phthalocyanine" (ftalosiyanin) ismini vermiştir [4]. Linstead aynı zamanda yapmış olduğu çalışmalar sonucu çeşitli metalli ftalosiyanin komplekslerinin sentezini gerçekleştirmiş ve metalli ftalosiyaninlerin eldesi için sentez yöntemleri geliştirmiştir.

Linstead'ın yaptığı çalışmaların yanında Prof. Dr. J. Monteath Robertson ve arkadaşları X-ray difraksiyon tekniklerini kullanarak yaptıkları çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin dört adet simetrik iminoizoindol ünitesinden oluştuğunu ve molekülün merkezinde metalin çapına bağlı olarak çeşitli metallerin bulunabileceğini tespit etmiştir [5].

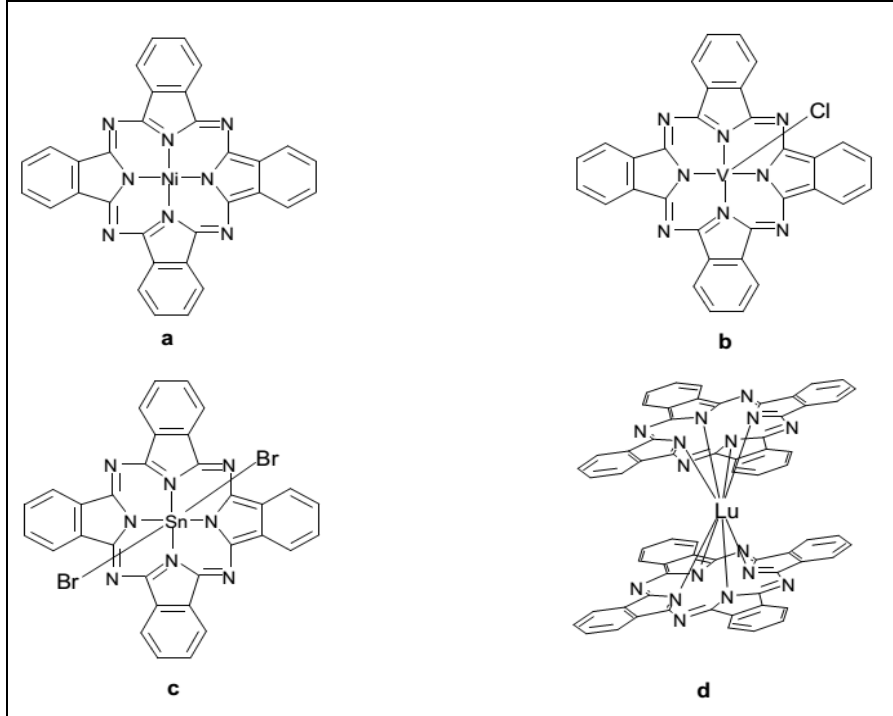
1.2.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı

Pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ve yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanin ve tetrabenzoporfirinler makrohalka tetrapirel türevleridirler. Bu bileşiklerden ftalosiyaninler doğada bulunan porfirin halka yapısının analogu olan, sentetik makrosiklik organik bir moleküldür [6]. Ftalosiyaninler hemoglobin, klorofil A ve vitamin B12 gibi doğal porfirinlere yapısal olarak benzemelerine rağmen, doğada bulunmayan tamamen sentetik ürünlerdir. Ftalosiyaninlerin porfirinlerden yapısal olarak farkları dört benzo alt birimi içermeleri ve mezo pozisyonlarında dört azot atomunun bulunmasıdır. Ftalosiyanin ile porfirin molekülü arasındaki yapısal benzerlik ve farklılıklar şekil 3'de görülmektedir.



Şekil 3. Porfirin ve ftalosiyanin bileşikleri arasındaki ilişki

(örneğin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} gibi d^8 iyonlarının oluşturduğu kompleksler) ancak bağlanan metal iyonunun özelliklerine göre daha yüksek koordinasyonlu metalli ftalosiyanın kompleksleride oluşabilir. Bu tür yüksek koordinasyonlu komplekslerde merkez metal iyonuna aksiyel pozisyonlarda su, piridin, klor gibi ligandlar bağlanmıştır ve kompleksin geometrisi karepiramit veya oktahedraldir. Lantanit ve aktinitlerin merkez atom olması durumunda bu metal atomları iki ftalosiyanın halkasının arasında kalacak şekilde sandviç türü metalli ftalosiyanın kompleksleri oluşturur ve bu komplekslerde merkez atomun koordinasyon sayısı sekizdir [8]. Koordine olan metal iyonunun değişmesi ile metalli ftalosiyanın fiziksel özellikleri değişebilir.

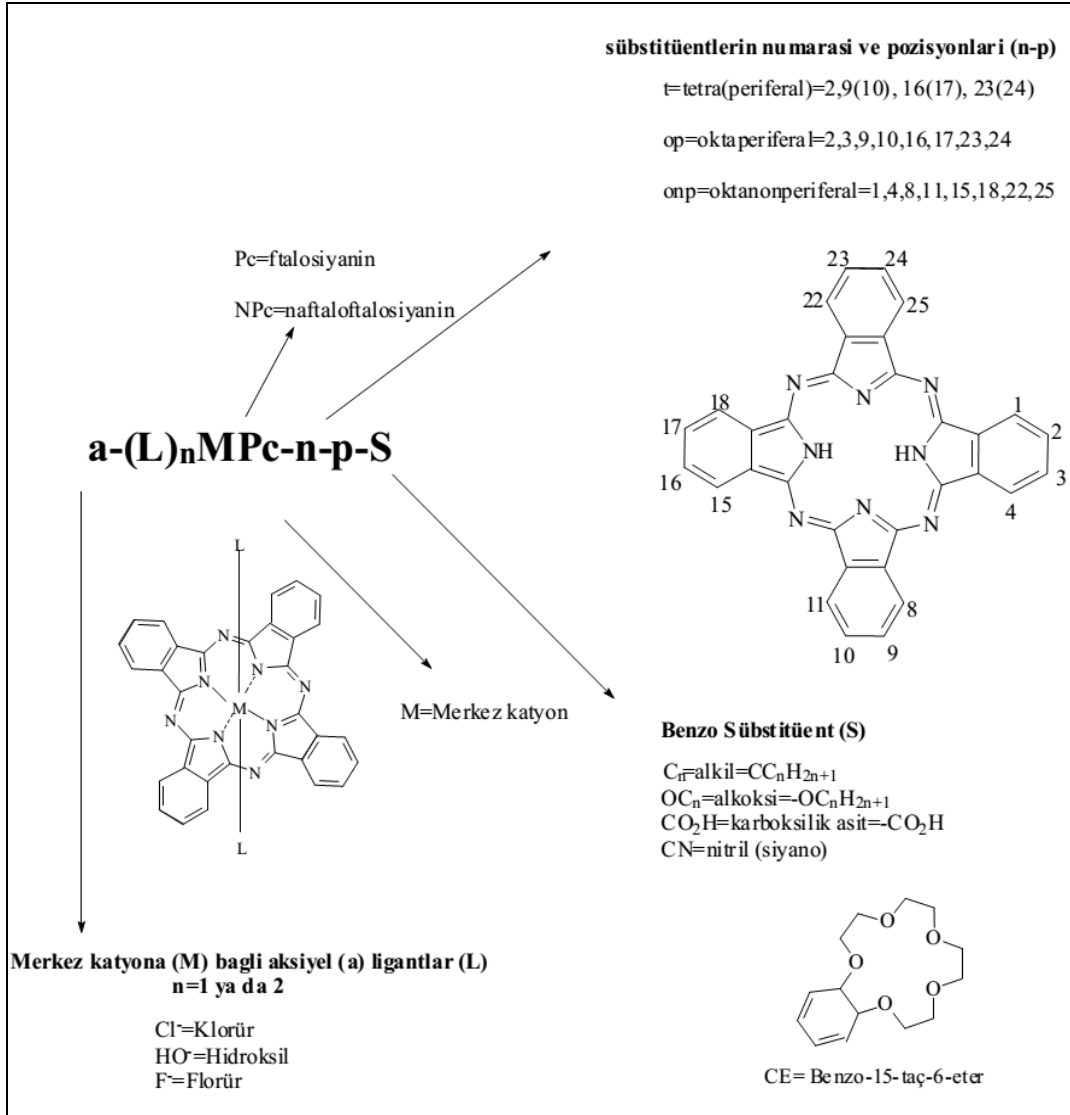


Şekil 6. Metalli ftalosiyanın ideal geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem b) 5 koordinasyonlu kare piramidal c) 6 koordinasyonlu oktahedral d) 8 koordinasyonlu sandviç.

1.2.3. Ftalosiyanın Adlandırılması

Metalsiz ftalosiyanın (dihidrojen ftalosiyanın) kısaca H_2Pc , metalli ftalosiyanınlar ise MPc (M = ftalosiyanın halkasının kavitesine yerleşen metal iyonudur) olarak gösterilirler. Oldukça büyük yapıları bileşikler olan ftalosiyanınların adlandırılmasındaki zorluğu ortadan kaldırmak için IUPAC tarafından önerilen adlandırma sistemi kullanılır. Ftalosiyanın

halkasına ligandlar, halkanın benzo gruplarına ait karbon atomlarından bağlanabilir. Bu karbon atomları IUPAC sistemine göre şekil 7'deki gibi numaralandırılır. Şekil 7'de görüldüğü üzere ligandlar benzo üniteleri üzerindeki 16 konumdan ftalosiyanın halkasına bağlanabilir ve bu konumlar kendi içlerinde periferel ve non-periferel olarak ayrılmıştır. Eğer bir ligant 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 pozisyonlarındaki karbon atomlarından ftalosiyanın halkasına bağlanırsa periferel süstitüsyon gerçekleştirmiştir ve bu ligant β -süstitüent olarak adlandırılır. Eğer bu ligant 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 pozisyonlarındaki karbon atomlarından ftalosiyanın halkasına bağlanırsa non-periferel süstitüsyon gerçekleşir ve ligant α -süstitüent olarak adlandırılır [9].



Şekil 7. Ftalosiyanın adlandırılması

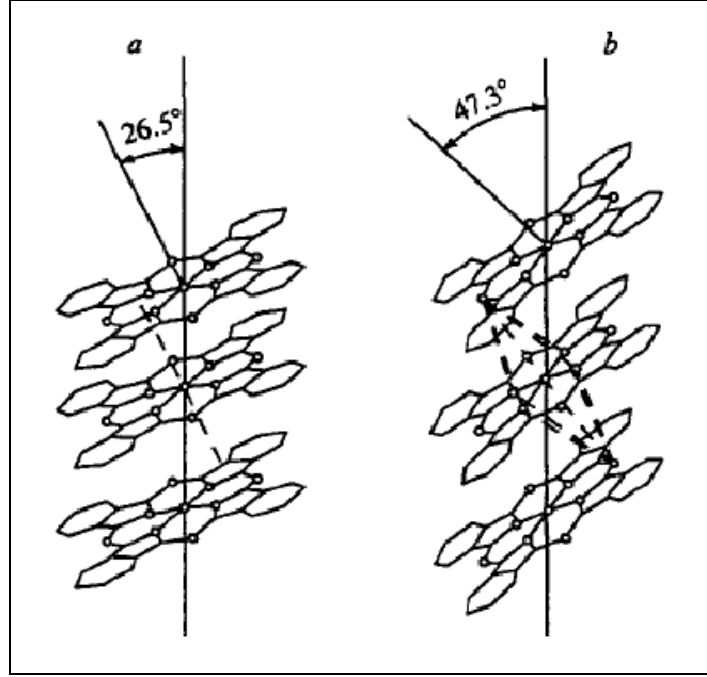
1.2.4. Ftalosiyeninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninlerin en belirleyici fiziksel özelliklerinin başında renkleri gelmektedir. Genel olarak renkleri maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Farklı renklerde ftalosiyenin komplekslerinin oluşmasına neden olan temel unsurlar, ftalosiyenin bileşiğinin kristal yapısı ve ftalosiyenin halkasına süstitüe olan ligandların kimyasal özellikleridir.

Ftalosiyeninler oldukça yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir bu yüzden çoğu ftalosiyenin belirlenmiş bir erime noktası yoktur. Linstead yapmış olduğu çalışmalarda birçok süstitüe metallsiz ve metalli ftalosiyenin kompleksinin vakum altında yüksek sıcaklıkta süblimleştiğini keşfetmiştir [10]. Ftalosiyeninler genel olarak yüksek vakum altında 500-900 °C aralığında süblimleşebilirler. Metal olarak alkali ve toprak alkali metalleri içeren ftalosiyeninlerin vakum altında yüksek sıcaklıklarda süblimleşmediğide belirlenmiştir

$(4n+2)\pi$ Hückel kuralına uyan ftalosiyenin makrohalkası $18-\pi$ elektron sistemine sahiptir ve aromatik özellik gösterir. Makrosiklik halka çoğu ftalosiyenin bileşiğinde düzlemseldir ancak düzlemsellikten $0,3 \text{ \AA}$ kadar sapma olabilir. Ftalosiyenin molekülünün kalınlığı $3,4 \text{ \AA}$ ve kavitesinin çapıda $1,35 \text{ \AA}$ dur. Kararlı metalli ftalosiyeninlerin oluşmasında ftalosiyenin halkasının kavite çapı ile kaviteye yerleşecek metal iyonunun çapı arasındaki uyum oldukça önemlidir. Metal iyonunun çapı ftalosiyenin halkasının kavite çapından küçük ya da büyük ise oluşacak metalli ftalosiyenin kompleksi kararsız olur çünkü böyle durumlarda metal iyonu kolaylıkla kaviteden ayrılabilir [11]. Çapı $1,18 \text{ \AA}$ olan magnezyum ve $1,75 \text{ \AA}$ olan kurşun iyonlarının, oluşturdukları ftalosiyenin komplekslerinde kolaylıkla ftalosiyenin kavitesinden ayrılabilmesi bu duruma örnektir.

Ftalosiyeninlerin birçok kristal formu (α , β , γ , π , ε , η , τ , η , i ve χ formu gibi) gözlemlenebilir, farklı kristal formlarının oluşması ftalosiyeninlerin üretim şekline bağlıdır [12]. Gözlemlenen en önemli iki kristal formu α ve β formudur. α -formu sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyenin moleküllerinden oluşur. Isıtma ile 200 °C 'nin üzerinde α -formu, β -formuna dönüşmektedir. β -formu termodinamik olarak α -formundan daha kararlıdır. β -formunda ftalosiyenin kavitesindeki metal iyonu ikisi komşu moleküllerdeki azot atomları ile olmak üzere oktahedral bir düzende bulunur ve ftalosiyenin molekülleri bu şekilde istiflenir. α ve β formu arasındaki farklılıklar şekil 8'de görülmektedir.



Şekil 8. α ve β formunda ftalosiyanin moleküllerinin düzenlenmesi

Robertson yapmış olduğu çalışmalar sonucu metallsiz ftalosiyaninlerin düzlemsel yapıda ve D_{2h} simetrisinde olduğunu belirlemiştir. Metalli ftalosiyaninlerde metal ilavesi ile simetri D_{2h} dan D_{4h} a değişmektedir [13].

Metalli ftalosiyaninler metallsiz ftalosiyaninlere göre genelde daha yüksek verimle sentezlenirler. Ftalosiyaninler siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu oluşurlar. Siklotetramerizasyon reaksiyonu ftalosiyanin kavitesine uygun çapa sahip metal iyonlarının varlığında daha kolay gerçekleşir. Bunun nedeni bu metal iyonlarının template (şablon) etkisine sebep olmalarıdır. Bu tarz metal iyonlarının (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , ... gibi) ftalosiyanin halkasına sıkıca tutunmalarından dolayı uzaklaştırılmaları oldukça zordur hatta uzaklaştırılmaları ftalosiyanin halkasının parçalanarak bozulmasına neden olabilir [14]. Metalli ftalosiyanin sentezinde kullanılan metal iyonunun çapı ftalosiyanin kavite çapından büyükse (Pb^{2+} gibi) bu durumda reaksiyon sonunda elde edilen ftalosiyanin kompleksinde metal iyonu ftalosiyanin halka düzleminin altında veya üzerinde bulunur.

Metalli ftalosiyaninler fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından ikiye ayrılır;

a) Elektrokovalent Ftalosiyaninler

- Genellikle alkali ve toprak alkali metalleri içerirler.
- Organik çözücülerde çözünmezler.
- Vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar.

- Seyreltik inorganik asitlerle, sulu alkol ve su ile muamele edildiklerinde kolaylıkla demetalizasyon ile metalsiz ftalosiyanimlere dönüşürler.

b) Kovalent Ftalosiyanimler

- 1-kloronaftelen ve kinolin gibi organik çözücülerde kısmen çözünürler.
- Bazı türleri inert ortamda ve vakum altında 400-500 °C'de bozunmadan süblime olabilir.

- Nitrik asit dışında diğer anorganik asitler ile muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik meydana gelmez. Bunun nedeni metal ile ftalosiyanim arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün kompleksin aromatik karakter taşımasıdır. Bu özelliklerinden dolayı kovalent ftalosiyanimler elektrokovalent ftalosiyanimlerden daha karardır.

Süstitüe olmamış metalsiz ve metalli ftalosiyanimler yaygın organik çözücülerde çözünmezler ve bu onların oldukça önemli bir dezavantajıdır. Ftalosiyanimler 18- π elektronuna sahip olmalarından dolayı güçlü aromatik özelliğe sahiptir. Ftalosiyanim molekülleri arasında güçlü π elektron etkileşimi vardır bu onların çözünürlüğünü düşüren en önemli faktördür bu etkileşime π -çakışması olayı (π -stacking) denir [15]. Ftalosiyanim molekülleri arasındaki π -çakışması olayı engellendikçe onların farklı çözücüler içerisindeki çözünürlüğü arttırılır. Merkez metal iyonuna aksiyel pozisyonlarda ligandların bağlanması ile (genel olarak oksidayon basamağı +3 ve +4 olan merkez metal kanyonları aksiyel ligandlarla bağ yapma eğilimindedir Al, Si, Ge, Ti, Sn, ... gibi), çözeltide ftalosiyanim molekülleri arasındaki etkileşim azaltılarak π -çakışması olayı engellenebilir ve bu şekilde çözünürlükleri arttırılabilir [15]. Non-periferale süstitüe ftalosiyanimlerde molekül içi sterik engellemeler ftalosiyanim halkasının düzlemselliğini bozarak aromatikliğini azaltır ve ftalosiyanim molekülleri arasındaki π -çakışması olayı engellenir bunun sonucu olarak organik çözücülerdeki çözünürlük artar [15]. Periferale süstitüe ftalosiyanimlerde molekül içi sterik engellemeler çok daha az olduğundan ftalosiyanim molekülleri arasındaki etkileşim kuvvetlidir. Bu etkileşimi azaltmak için periferale konumlara uzun zincirli alkil, alkiloksi, alkiltiyo grupları gibi hacimli ligandlar bağlanır böylece ftalosiyanim moleküllerinin çözelti içerisinde birbirlerine yaklaşmaları engellenir, aralarındaki etkileşim azaltılır ve bu şekilde çözünürlükleri arttırılır [16].

1.2.5. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

1.2.5.1. Ftalosiyeninlerin IR Spektrumları

Ftalosiyeninler makrosiklik bileşiklerdir bundan dolayı FT-IR spektrumlarında oldukça fazla gerilme titreşim bandı gözlemlenir ve tüm bandların karakterize edilmesi zordur [17]. Metalsiz ftalosiyeninlerin IR spektrumları incelendiğinde yaklaşık 3280 cm^{-1} de halka içi N-H grubuna ait gerilme titreşim bandı gözlemlenir ancak metalli ftalosiyeninler bu halka içi N-H grubuna sahip değildir ve IR spektrumunda bu gruba ait bir titreşim bandı gözlemlenmez. Halka içi N-H grubuna ait gerilme titreşim bandı metalsiz ve metalli ftalosiyeninleri IR spektrumları yönünden ayıran en önemli farktır. Metalsiz ve metalli ftalosiyeninlerin IR spektrumlarında, aromatik halka C-H gerilme titreşimleri $3000\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$, C=C gerilme titreşimleri $1580\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$, C-C gerilme titreşimleri $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ve düzlem dışı C-H eğilme bandları $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlemlenmektedir.

1.2.5.2. Ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

Periferal veya non-periferal çevresinde herhangi bir ligant bulundurmayan (süstitüe olmamış) ftalosiyeninlerin yaygın organik çözücüler içerisinde çözünmemeleri onların NMR spektrumlarının alınmasını oldukça güçleştirir bu yüzden bu tarz ftalosiyeninlerin NMR spektrumlarından iyi bir şekilde faydalanılamamaktadır. Süstitüe periferal veya non-periferal ftalosiyeninlerin farklı organik çözücülerdeki çözünürlükleri daha yüksek olduğu için yapılarının karakterize edilmesinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumları oldukça önemli hale gelmiştir.

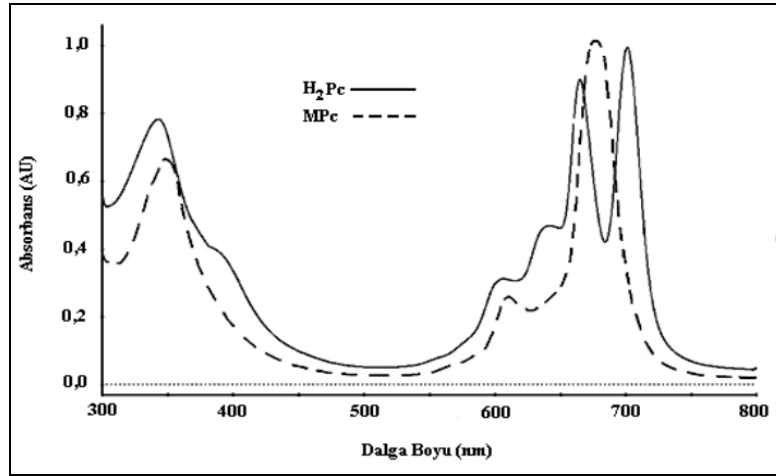
Ftalosiyenin halkasının $18\text{-}\pi$ elektron sisteminin oluşturduğu manyetik anizotropiden dolayı süstitüe olmuş metalsiz ftalosiyeninlerin halka içi N-H protonlarına ait sinyal, referans kabul edilen tetrametilsilana (TMS) ait 0 ppm deki sinyalden daha yukarı alanda (eksi bölgede) gözlemlenir [18]. Çözeltide metalsiz ftalosiyenin molekülleri arasında kuvvetli agregasyon olursa bu durumda $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda eksi bölgede N-H protonlarına ait sinyal gözlemlenemeyebilir [19].

Metalli ftalosiyeninlerin içerdiği metalin türü onların NMR spektrumlarının alınmasında önemli rol oynar. Co^{2+} , Cu^{2+} gibi paramanyetik metal iyonları içeren ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınamamaktadır. Çözünür metalli ftalosiyeninlerin

$^1\text{H-NMR}$ spektrumları yapılarının karakterize edilmesinde önemli rol oynar ancak çözelti konsantrasyonu ve metali ftalosiyanın molekülleri arasında agregasyon oluşması $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda piklerin yayvanlaşmasına neden olup karakterizasyonu güçleştirebilir [20].

1.2.5.3. Ftalosiyanın UV-Vis Spektrumları

Ftalosiyanın UV-Vis spektrumları onların karakterizasyonunda oldukça önemlidir. Ftalosiyanın elektronik spektrumunda karakteristik iki adet absorpsiyon bandı gözlemlenir. Bundan dolayı sentezlenen ftalosiyanın bileşiminin oluşup oluşmadığının aynı zamanda metali mi yoksa metalsiz mi olduğunun kontrolü için UV-Vis spektrumu alınabilir. Karakteristik absorpsiyon bandlarından ilki yaklaşık 350 nm civarında yayvan bir bant olarak gözlemlenir ve B bandı (Soret bandı) olarak adlandırılır. İkinci bant ise yaklaşık 650-700 nm civarında ortaya çıkar ve Q bandı olarak adlandırılır. Q bandının şekli molekülün simetrisine göre farklılık göstermektedir.

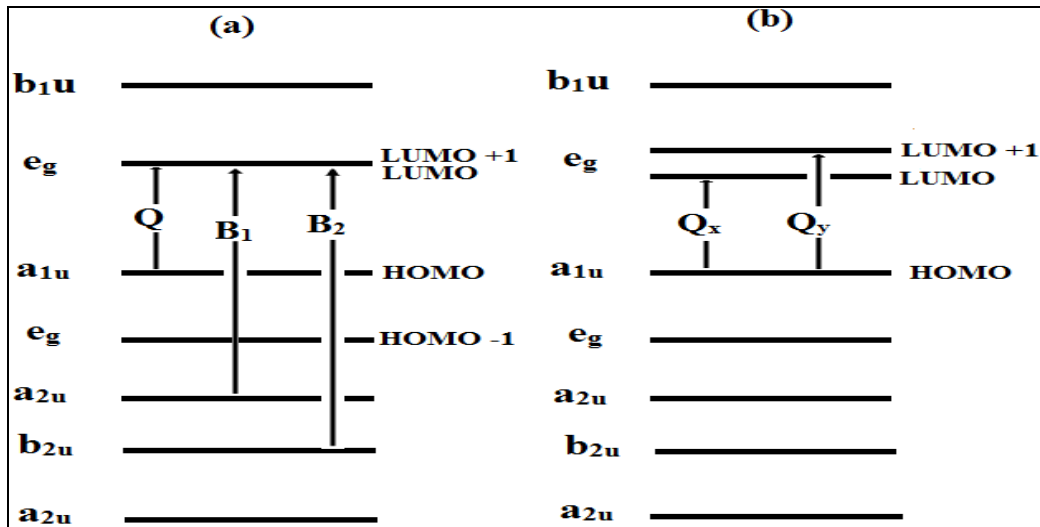


Şekil 9. Metalsiz ve metali ftalosiyanın beklenen genel UV-Vis spektrumları

D_{4h} simetrisine sahip olan metali ftalosiyanın Q bandı keskin bir bant şeklindedir ve genelde Q bandına şiddetleri bu bandın yaklaşık % 10 u kadar olan bir veya iki adet titreşim bandı eşlik eder bunlara $Q_{\text{vibration}}$ denir. Metali ftalosiyanın Q bandı a_{1u} (π) simetrisindeki HOMO orbitali ile e_g simetrisindeki (π^*) LUMO orbitali arasındaki elektron geçişe karşılık gelmektedir. Metali ftalosiyanın B bandı iki adet elektronik geçişten dolayı gözlemlenir. Bunların ilki a_{2u} simetrikli moleküler orbitalden e_g simetrikli

moleküler orbitale olan elektronik geçiştir buna ait absorpsiyon bandı B_1 olarak adlandırılır. İkinci elektronik geçiş b_{2u} simetriden e_g simetriden moleküler orbitale olan elektronik geçiştir buna ait absorpsiyon bandı ise B_2 olarak adlandırılır. B_1 ve B_2 bandlarının üst üste çakışması sonucu UV-Vis spektrumunda iki yerine tek ve yaygın bir bant gözlemlenmektedir. Metalli ftalosiyanimlerde merkez metal iyonunun elektronik konfigürasyonu d^0 veya d^{10} dan farklı ise bu durumda hem metalden-ftalosiyanim halkasına hemde ftalosiyanim halkasından-metale yük transfer geçişi (CT) olur. Yük transferi metalden-ftalosiyanim halkasına doğru ise buna ait absorpsiyon bandı MLCT olarak, ftalosiyanim halkasından metale doğru ise buna ait absorpsiyon bandı da LMCT olarak adlandırılır. Bahsedilen bu absorpsiyon bandları UV-Vis spektrumunda 400-500 nm civarında zayıf olarak gözlemlenir. Metalli ftalosiyanimlerin UV-Vis spektrumlarında yaygın organik çözücülerin absorpsiyon verdiği 300 nm'nin altında genelde çözücülere ait olduğu düşünülen karakteristik olmayan elektronik geçişlere ait absorpsiyon bandları (N bandı) gözlemlenebilir [21-23].

Metalsiz ftalosiyanimler D_{2h} simetrisine sahiptir. Metalsiz ftalosiyanimlerde simetrisinin düşmesi onların UV-Vis spektrumunda Q bandının yarılarak hemen hemen birbirine eşit iki bant şeklinde gözlemlenmesine neden olur [24]. Simetrisinin düşmesi sonucu metalsiz ftalosiyanim bileşiğinin LUMO orbitali x ve y yönünde polarize olarak Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur [25]. a_{1u} simetriden moleküler orbitale olan LUMO orbitaline iki farklı elektronik geçiş UV-Vis spektrumunda ikiye ayrılmış Q bandı şeklinde gözlemlenir.



Şekil 10. Metalli (a) ve metalsiz (b) ftalosiyanim bileşiklerinde elektronik geçişler

1.2.5.4. Ftalosiyanın Agregasyon Özellikleri

Hückel kuralına uyan ftalosiyanın makrosiklik halkası aromatik bileşiklerin genel özelliği olan düzlemsel yapıdadır. Bundan dolayı çözelti içerisinde ftalosiyanın molekülleri moleküller arası etkileşimler ile yan yana (J tipi agregasyon) veya alt alta (H tipi agregasyon) dimerik veya oligomerik formlarda istiflenebilir ve bu durum agregasyon olarak adlandırılır. Agregasyon metalsiz ve metalli ftalosiyanın beklenen genel UV-Vis spektrumlarında önemli değişmelere sebep olan aynı zamanda $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında piklerin yayvanlaşması sonucu eşleşmelerin görülmesini engelleyen bir olaydır [26]. Metalli ve metalsiz ftalosiyanın UV-Vis spektrumlarında Q bandı J tipi agregasyon sonucu kırmızıya kayabilirken, H tipi agregasyon Q bandının maviye kaymasına neden olabilir. Agregasyon ayrıca ftalosiyanın UV-Vis spektrumunda gözlemlenen absorpsiyon bandlarının yayvanlaşmasına ve yarılmaya neden olmaktadır.



Şekil 11. Ftalosiyanın olası agregasyon türleri

Çözeltide ftalosiyanın moleküllerinin agregasyon olmasının kullanılan çözücünün polarlığı, çözeltinin konsantrasyonu ve sıcaklığı, ftalosiyanın halkasına bağlanan ligandların türü, sayısı ve pozisyonu ile yakından ilişkilidir [27]. Kullanılan çözücünün polarlığının artması ile ftalosiyanın agregasyonunun arttığı ve UV-Vis spektrumunda Q bandının şiddetinin azaldığı ve genel olarak kırmızıya kaydığı tespit edilmiştir. Çözeltinin konsantrasyonunun artması moleküller arası etkileşimleri arttırdığından birbirleri ile daha çok temas eden ftalosiyanın molekülleri dimerik veya oligomerik formlarda istiflenebilir yani agregasyon artar. Nolte ve arkadaşları yapmış oldukları deneysel çalışmalar sonucu sıcaklığın artması ile ftalosiyanın agregasyon özelliklerinin azaldığını bulmuştur. Ftalosiyanın halkasına hacimli ligandların bağlanması halkanın düzlemselliğinde bozulmaya neden olur ve buna bağlı olarak agregasyon azalır. Ftalosiyanın halkasına sübstituentlerin non-periferale

pozisyonlardan bağlanması çözültide ftalosiyanın molekülleri arasındaki sterik engellemeyi artırarak agregasyonun azalmasına yardımcı olmaktadır [21].

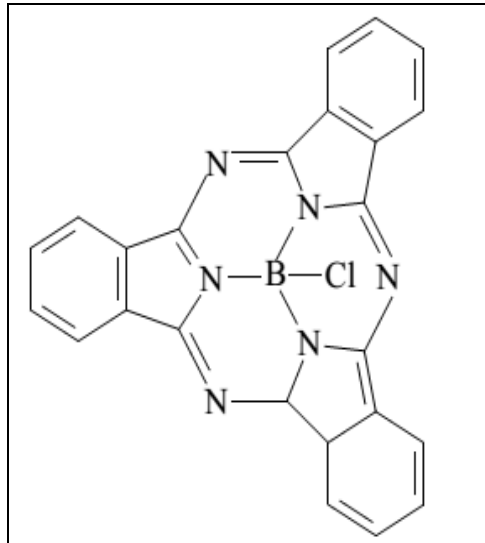
1.2.6. Ftalosiyanın Türleri

Süstitüe olmamış metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar dışında litaratürde sık rastlanan ftalosiyanın türleri şunlardır;

1.2.6.1. Sub Ftalosiyanınlar (SubPc)

Sub ftalosiyanınlar ilk defa 1972 yılında Meller ve Ossko tarafından ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonu sonucu elde edilmiştir [28]. Sub ftalosiyanınlar kase şeklinde düzlemsel olmayan aromatik makrosiklik bileşiklerdir ve üç iminoizindolin grubunun azot atomları üzerinden bor atomuna bağlanması sonucu bu yapıyı kazanmışlardır [29].

Sub ftalosiyanınlar $14-\pi$ elektron sistemine sahiptirler ve UV-Vis spektrumlarında 305 ve 565 nm'de Q bandına benzeyen absorpsiyon bandları gözlemlenir. Sub ftalosiyanınların kase biçiminde kristal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir ve bor atomuna bağlanan aksiyel ligandın kasesinin açık tarafından bor atomuna bağlandığı tespit edilmiştir [30].

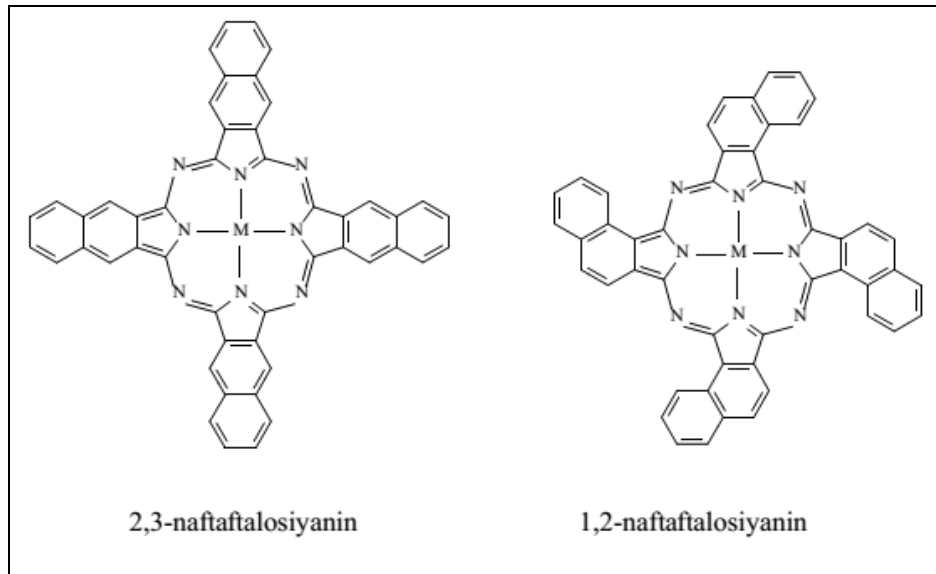


Şekil 12. Bir sub ftalosiyanın örneği

1.2.6.2. Nafta Ftalosiyeninler

Ftalosiyenin halkasını oluşturan herbir iminoizoindolin birimine bir benzo halkasının eklenmesi ile oluşurlar.

Ek benzo halkalarından dolayı ilave π elektron sistemine sahiptirler. Nafta ftalosiyeninlerin ilave π elektron sistemleri onların elektriksel iletkenliklerini, redoks potansiyellerini, katalitik aktivitelerini ve fotoiletkenliklerini etkiler [31]. UV-Vis spektrumlarında 740-780 nm'de Q bandına ait absorpsiyon bandları gözlemlenebilir.



Şekil 13. Nafta ftalosiyenin örnekleri

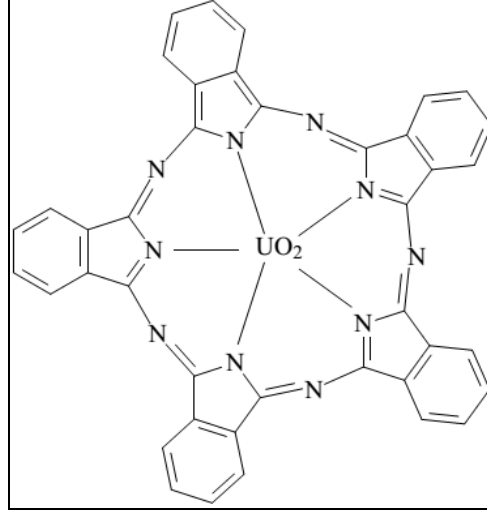
1.2.6.3. Süper Ftalosiyeninler (SüperPc)

Azot atmosferi altında kuru DMF ya da kinolin içerisinde susuz UO_2Cl_2 ile süstitüe ftalonitrilin siklotetramerizasyonu sonucu düşük verim ile ve genellikle izomerlerinin karışımı şeklinde elde edilirler.

Süper ftalosiyeninlerin X-ışını kırınım çalışmaları uranyum atomunun ftalosiyenin halkasındaki beş azot atomuna ortalama $0,5 \text{ \AA}$ luk sapma ile pentagonal bipiramidal geometride bağlandığını göstermiştir. Uranyum atomu ile azot atomu arasındaki bağ uzunluğu $2,5\text{-}2,6 \text{ \AA}$ veya $1,85\text{-}2,05 \text{ \AA}$ dur [32].

Süper ftalosiyeninler $22\text{-}\pi$ elektron sistemine sahiptirler. Bu makrosiklik bileşiklerde düzlemsellikten sapma diğer ftalosiyenin türlerine göre oldukça fazladır ve bu durum $^1\text{H-}$

NMR spektrumlarından anlaşılabilir. UV-Vis spektrumlarında metali ve metalsiz ftalosiyanınların soğret ve Q bandlarının analogları olan, 914 nm'de şiddetli bir absorpsiyon bandı, 810 nm'de bir omuz bandı ve 420 nm'de yine şiddetli bir absorpsiyon bandı gözlemlenir [32].

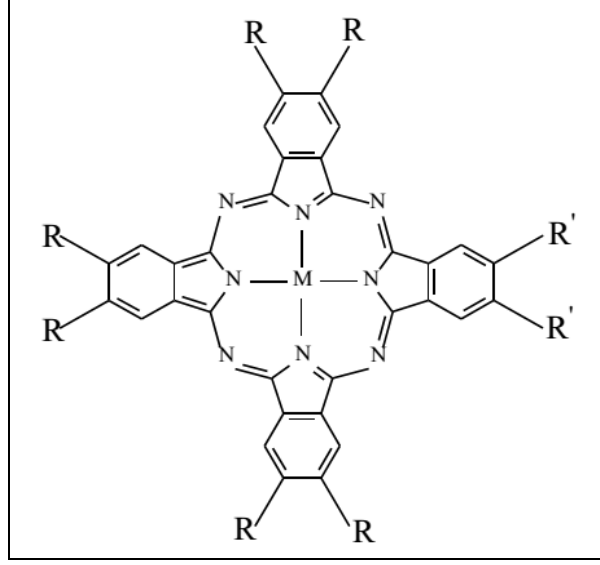


Şekil 14. Süper ftalosiyanın

1.2.6.4. Asimetrik Ftalosiyanınlar

İki farklı ftalonitril türevinin reaksiyonu ile elde edilen asimetrik ftalosiyanınlar periferel çevrelerinde farklı süstitüentleri barındıran ftalosiyanınlardır. Birbirinden ayrılması oldukça zor olan izomer karışımı halinde elde edilirler. Asimetrik ftalosiyanınlar kendi kendilerine düzenlenme özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekicidir. Üzerinde farklı ligandları içeren ftalosiyanınlar oligomer ve polimer sentezlerinde, Langmuir-Blodget film yapımında oldukça sık kullanılırlar [33] ve pek çoğu sıvı kristal özellik de göstermektedir.

Asimetrik ftalosiyanınların eldesi için başlıca üç yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler istatıksel kondenzasyon yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve sub ftalosiyanın yöntemidir. Bunlar içerisinde asimetrik ftalosiyanın eldesi için en çok tercih edilen yöntem iki farklı ftalonitril veya diiminoizoindolin türevinin istatıksel kondenzasyonudur [33]. Bu yöntem kullanıldığında teorik olarak, birbirinden farklı altı asimetrik ftalosiyanının bir karışımı elde edilir. İki başlangıç maddesinin birbirine göre oranları iyi bir şekilde ayarlanırsa altı asimetrik ftalosiyanının karışımı olan üründe istenilen asimetrik ftalosiyanının yüzdesel olarak miktarı arttırılabilir.

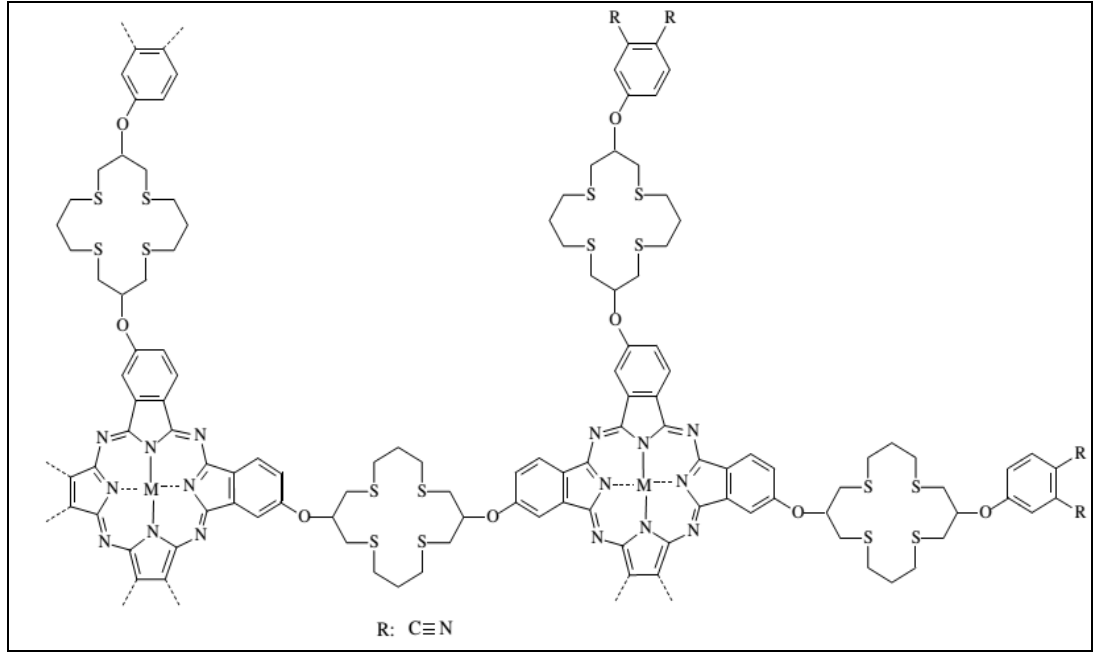


Şekil 15. Asimetrik ftalosiyanın örneği

1.2.6.5. Polimerik Ftalosiyaninler

Polimerik ftalosiyaninler tetrakarbonitrillerin, oksiarilendioksi veya alkilendioksi köprülü diftalonitrillerin ve karboksilli asit türevleri gibi farklı başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile elde edilebilirler [34].

Polimerik ftalosiyaninler hakkındaki çalışmalar diğer ftalosiyanin türleri üzerine olan çalışmalardan daha azdır ancak son yıllarda bu tür ftalosiyaninler üzerine yapılan çalışmaların sayısı artmaktadır [35]. Genel olarak mol kütleleri diğer ftalosiyanin türlerinden oldukça büyüktür, organik çözücülerde çözünmezler, 500 °C'ye kadar yüksek termal kararlılık gösterirler ve renkleri siyah, kahverengi veya mavi olabilmektedir. Polimerik ftalosiyaninlerin en dikkat çekici özellikleri ince film oluşturmalarıdır. Polimerik ftalosiyaninlerden elde edilen ince filmler 10^{-2} ve 10^{-7} S.cm⁻¹ aralığında iletkenlik ve gelişmiş elektrokimyasal ve fotokimyasal özellik gösterir [36]. Polimerik ftalosiyaninler elde edilmiş yöntemleri, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre A tipi, B tipi, C tipi, D tipi ve E tipi polimerik ftalosiyaninler olarak sınıflandırılmıştır [14].

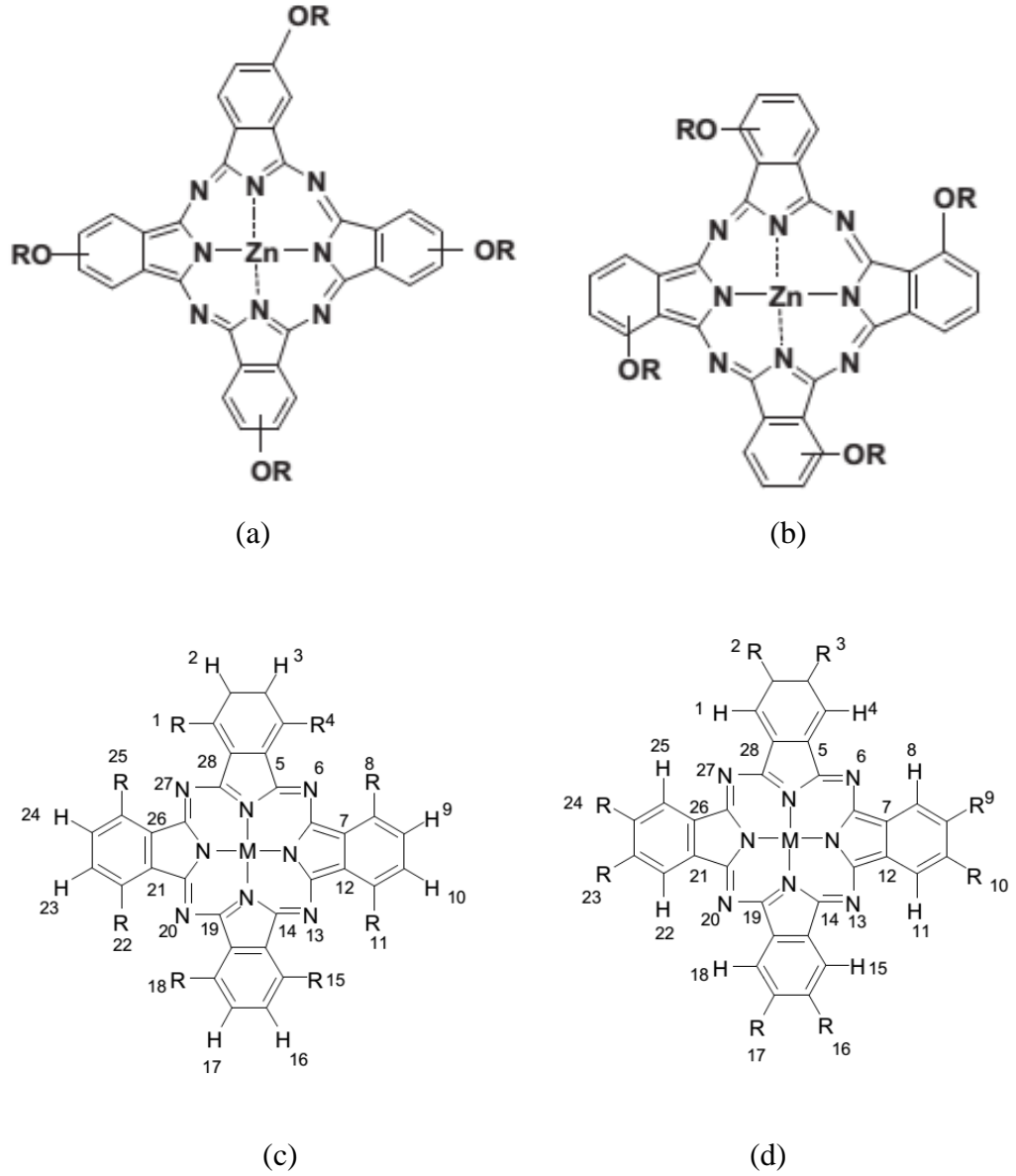


Şekil 16. Polimerik ftalosiyanin örneği

1.2.6.6. Sübstitüe ve Çözünebilir Ftalosiyaninler

En sık rastlanan sübstitüe metallsiz veya metalli ftalosiyaninler tetra ve okta sübstitüe olanlardır. Toplam dört ligant ftalosiyanin halkasına bağlanırsa bunlara tetra sübstitüe, sekiz ligant bağlanırsa bunlara da okta sübstitüe metallsiz veya metalli ftalosiyaninler denir. Ligandlar periferal veya non-periferal konumlardan ftalosiyanin halkasına bağlanabilir. Örneğin dört ligandın periferal konumlarda bulunduğu metalli ftalosiyaninler periferal tetra sübstitüe metalli ftalosiyaninler olarak adlandırılabilir, bu ligandların non-periferal konumda olması durumunda adlandırma non-periferal tetra sübstitüe metalli ftalosiyaninler olarak yapılır. Okta sübstitüe metallsiz ve metalli ftalosiyaninler içinde benzer şekilde periferal okta sübstitüe veya non-periferal okta sübstitüe şeklinde adlandırma yapılır. Çevresindeki tüm ligandlar aynı olan sübstitüe ftalosiyaninler simetrik, aynı olmayanlar ise asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerdir. 1.2.6.4'de asimetrik sübstitüe ftalosiyaninlerden bahsedilmiştir.

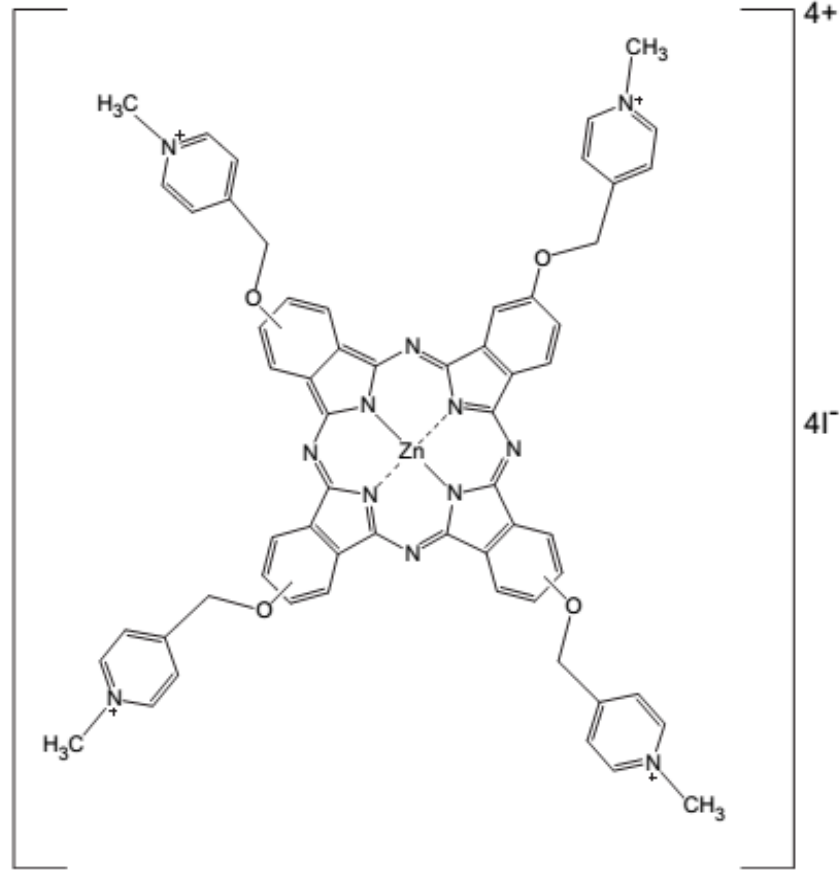
Tetra ve okta sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde periferal veya non-periferal çevreye ligandlar başlangıç maddesinin siklotetramerizasyon reaksiyonu ile yerleştirilebilir. Ligandların mono sübstitüe türevlerinin kullanılması ile simetrik tetra sübstitüe ftalosiyaninler, di sübstitüe türevlerinin kullanılması ile de simetrik okta sübstitüe ftalosiyaninler elde edilir [37].



Şekil 17. Süstitüe ftalosiyanın örnekleri (a) Simetrik periferal tetra süstitüe metalli ftalosiyanın, (b) Simetrik non-periferal tetra süstitüe metalli ftalosiyanın (c) Simetrik non-periferal okta süstitüe metalli ftalosiyanın, (d) Simetrik periferal okta süstitüe metalli ftalosiyanın

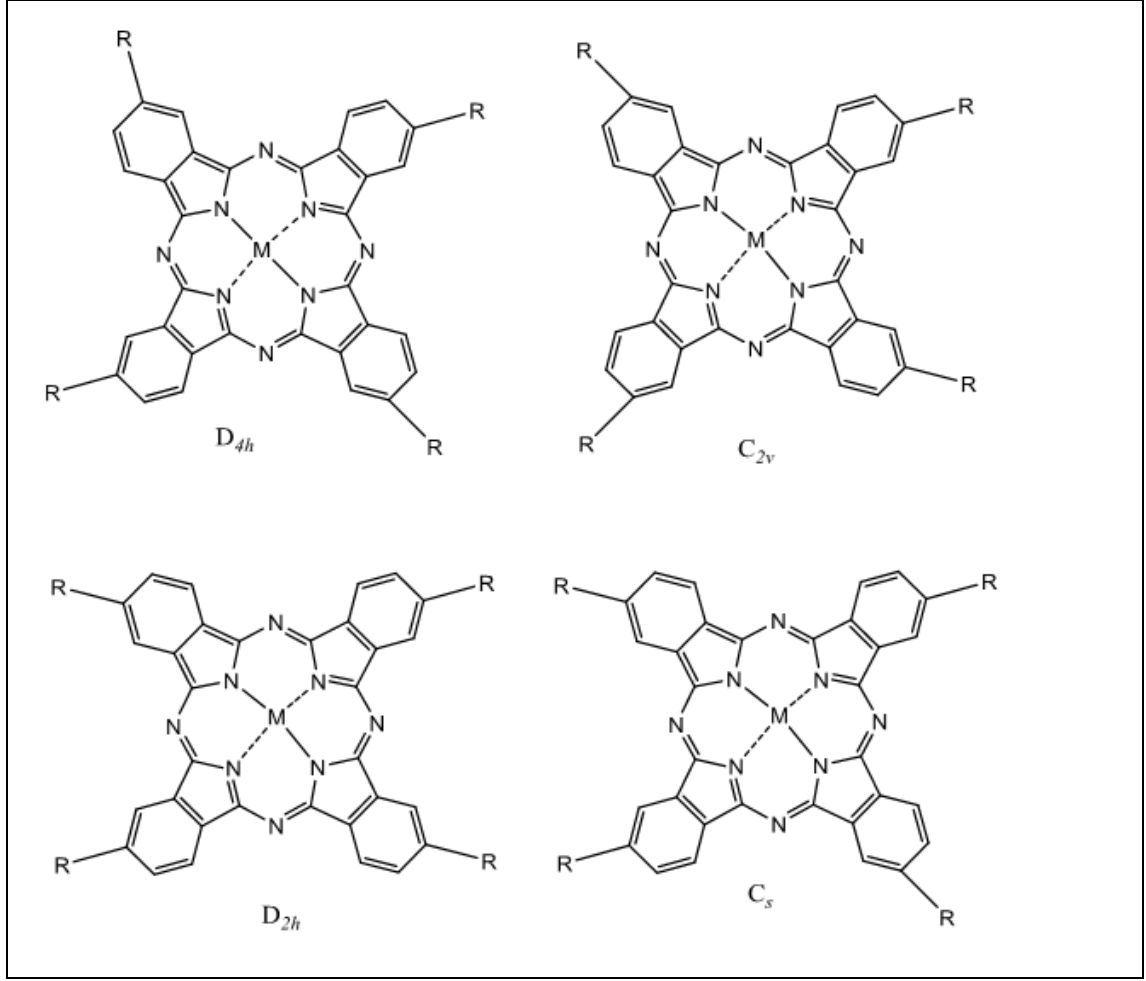
1.2.4'de açıklandığı üzere non-periferal süstitüe ftalosiyanınlar periferal süstitüe ftalosiyanınlere göre organik çözücülerde daha fazla çözünlüğe sahiptir ve periferal süstitüe ftalosiyanınlerin organik çözücülerdeki çözünlüğü hacimli ligandların olması durumunda artmaktadır [38]. Periferal çevrede karboksilatlar, sülfonatlar ve kuaternerize amonyum gruplarının bulunması sudaki çözünlüğü arttırmaktadır [39]. Suda çözünebilir ftalosiyanınlere verilebilecek başka bir örnekte dendritik ftalosiyanınlerdir. Dendrimerler bir merkez içeren ve tekrarlanan birimlerden oluşan makromoleküllerdir [40]. Ligant

olarak dendrimerleri içeren suda çözünebilir ftalosiyanınlar üzerine literatürde çok fazla çalışma bulunmamaktadır.



Şekil 18. Karaoğlu Pekbelgin ve çalışma arkadaşlarının sentezlemiş olduğu bir suda çözünür kuaternerize ftalosiyanın örneği

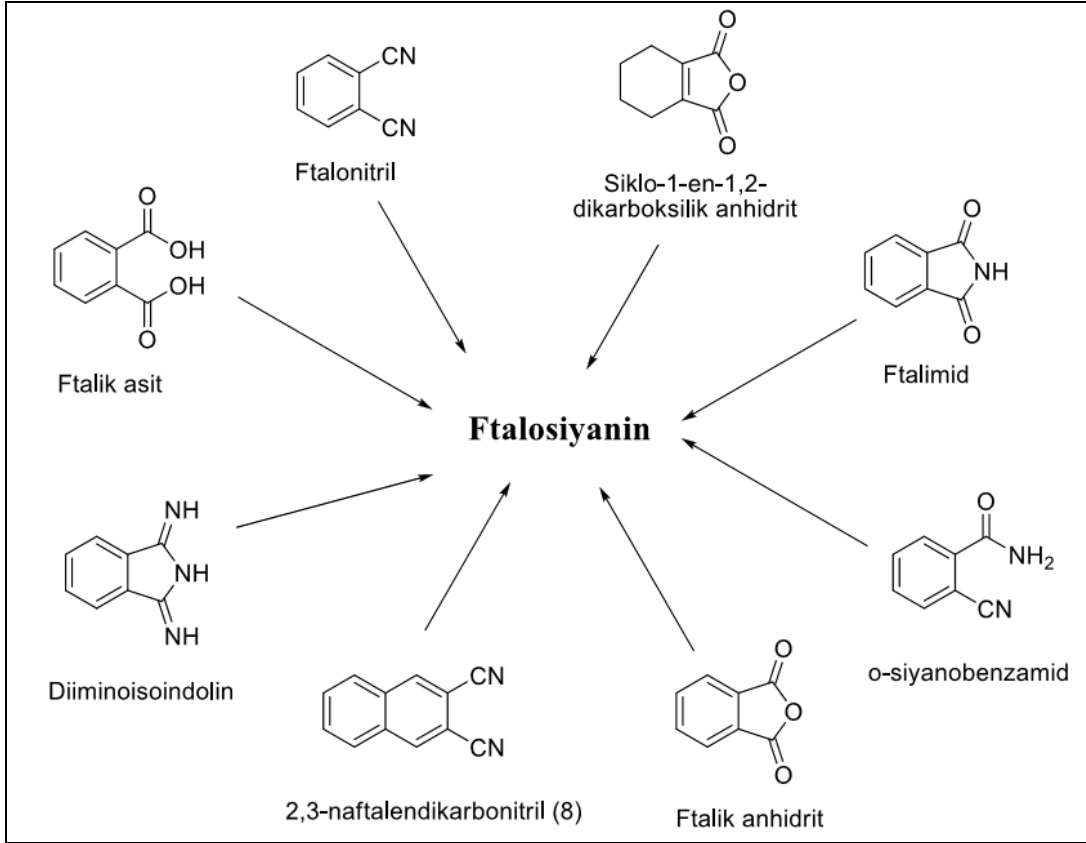
Genellikle, tetrasüstitüe ftalosiyanınların çözünlüğü, oktasüstitüe analoglarının çözünlüğünden daha fazladır [41]. Bu davranışın ana nedeni, tetrasüstitüe ftalosiyanınların dört yapısal izomerin bir karışımı olarak sentezlenmeleridir. Bu durum tetra süstitüe ftalosiyanınların çözücü içerisinde istiflenme eğilimlerini düşürerek çözünlüklerini arttırır [42].



Şekil 19. Tetra süstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri

1.2.7. Ftalosiyeninlerin Sentez Yöntemleri

Ftalosiyeninler ftalonitril, ftalik asit, ftalik anhidrid, ftalimid, diiminoizoindolin, o-siyanobenzamid gibi birçok farklı başlangıç maddesinden yola çıkarak sentezlenebilir. Bu başlangıç maddelerinin doğrudan ya da n-pentanol, kinolin, dimetilformamid, N,N-dimetil amino etanol gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücü içerisinde ısıtılması sonucu siklotetramerizasyon reaksiyonu ile ftalosiyeninler sentezlenebilir. Ürün verimini arttırmak için başlangıç maddelerinin siklotetramerleşmesinde etkili maddeler olan DBU, DBN, susuz NH_3 gibi bazik katalizörler kullanılabilir.



Şekil 20. Ftalosiyenin sentezinde kullanılabilecek farklı başlangıç maddeleri

1.2.7.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyeninlerin Sentezi

1.2.7.1.1. Metallsiz ve Metalli Ftalosiyeninlerin Sentezi

Metallsiz fталosiyeninler farklı yöntemler kullanılarak sentezlenebilir.

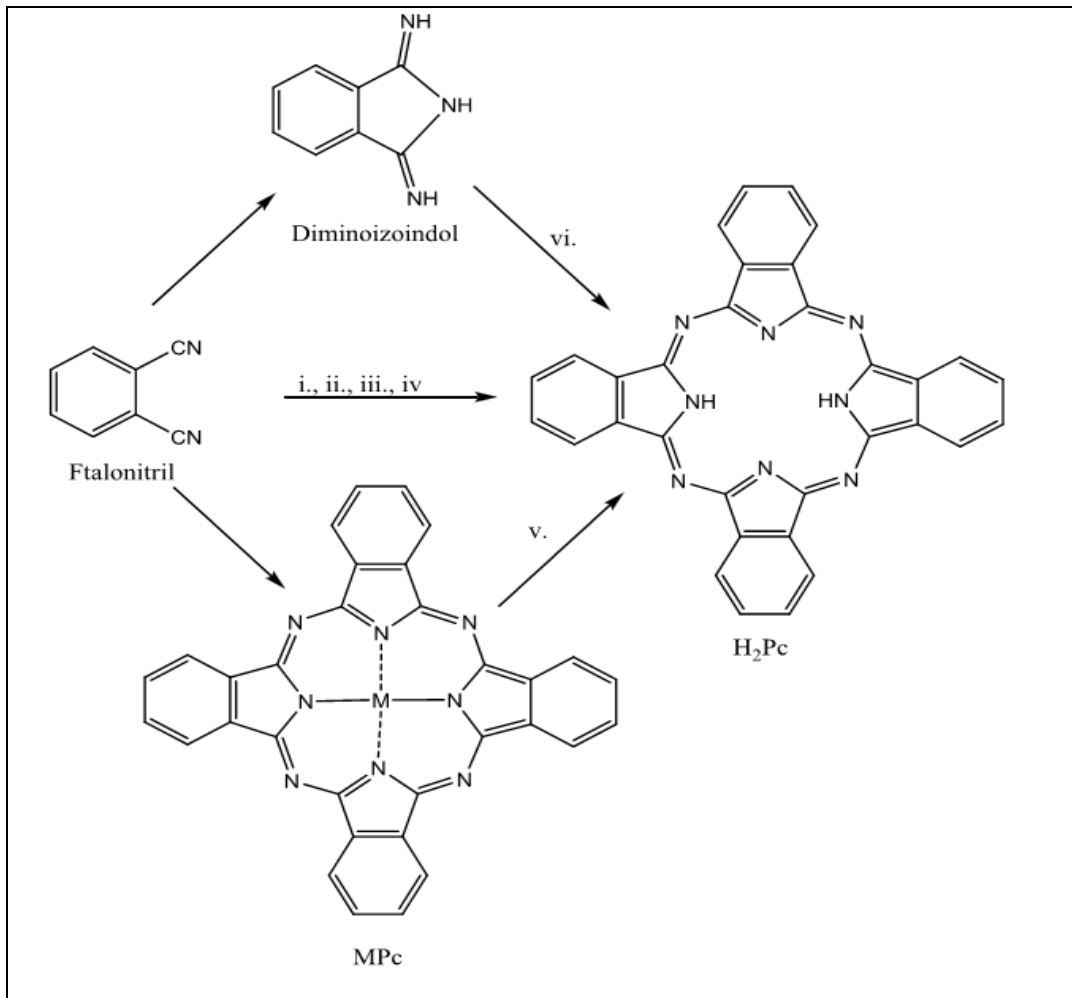
Ftalonitril türevinin çözücü kullanılmadan doğrudan ısıtılması ile metallsiz fталosiyenin sentezlenebilir [43] (i). Aynı zamanda fталonitril türevinin N,N-dimetil amino etanol (DMAE) gibi bazik bir çözücü içerisinde ısıtılması veya n-pentanolde çözümlü ortama DBU, DBN, susuz NH₃ gibi bazik bir katalizörün ilavesinden sonra ısıtılması ile siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu metallsiz fталosiyenin sentezlenebilir [44] (ii). Bu yöntemde ortama metal tuzunun ilavesi ile metalli fталosiyenin kompleksi elde edilir.

Ftalonitril ve lityum metalinin n-pentanol içerisinde kaynatılması sonucu elde edilen dilyum fталosiyenin asetik asitle muamelesi sonucu metallsiz fталosiyenin elde edilebilir [45] (iii).

Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile metallsiz ftalosiyanın eldesi için gerekli olan iki elektron ve iki proton hidrokinon veya 1.2.3.6-tetrahidropiridin gibi uygun organik indirgeyicilerden sağlanabilir. Hidrokinon veya 1.2.3.6-tetrahidropiridin içinde çözücü kullanılmadan eritilmiş ftalonitrilin halka kapanma reaksiyonu ile metallsiz ftalosiyanın sentezlenebilir [46] (iv).

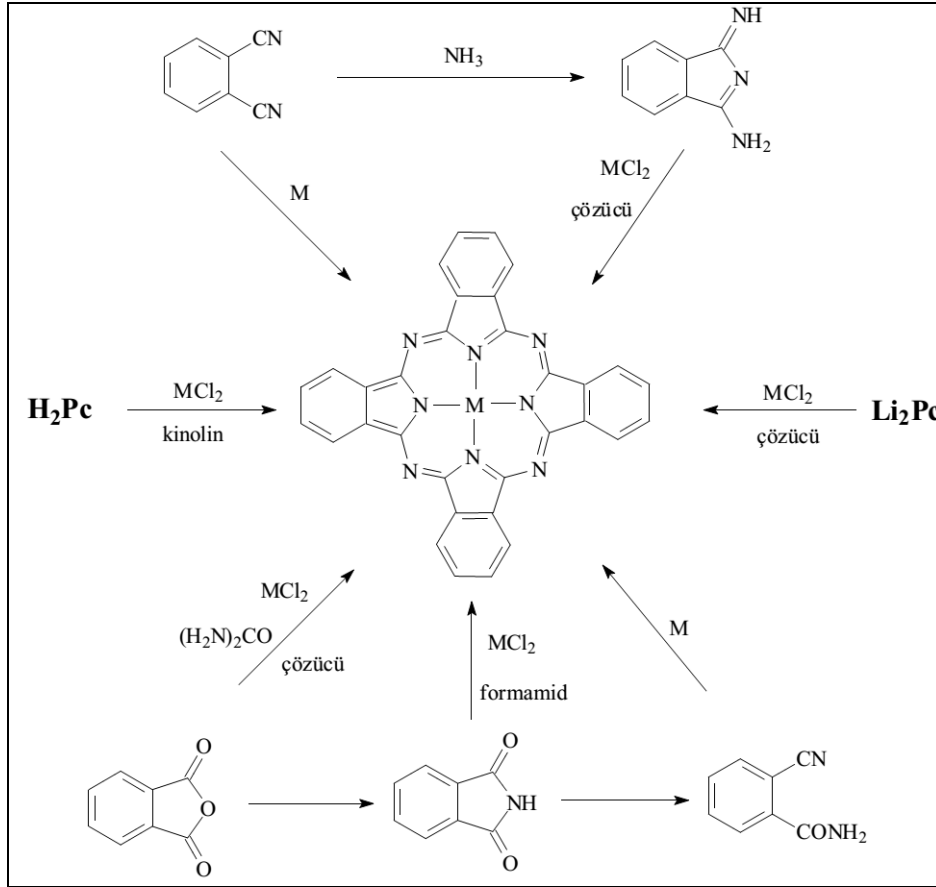
Metalli ftalosiyanınlerin demetalizasyonu ile metallsiz ftalosiyanınler sentezlenebilir. Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Be^{2+} , Ag^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Sb^{2+} gibi merkez metal iyonu içeren metalli ftalosiyanınlerin asit ile muamelesi sonucu metal iyonu ftalosiyanın kavitesinden ayrılır ve metallsiz ftalosiyanın elde edilir [47] (v).

Ftalonitrilin diiminoizoindoline dönüştürülmesi ve diiminoizoindolün N,N-dimetil amino etanol (DMAE) içerisinde çözülüp kaynatılması ile metallsiz ftalosiyanın elde edilebilir [48] (vi).



Şekil 21. Sübstitüe olmamış metallsiz ftalosiyanınin farklı yöntemler ile sentezi

Metalli ftalosiyanimler genel olarak ftalonitril veya iminoizindolinin yüksek kaynama noktalı çözücüler (DMAE, DMF, kinolin gibi) içerisinde metal veya metal tuzları ile reaksiyonu sonucu sentezlenebilirler [42]. Ayrıca metallsiz ftalosiyanim veya Li_2Pc nin metal tuzları ile reaksiyonu sonucu metalli ftalosiyanimler elde edilebilir [49, 50]. Metalli ftalosiyanimler ftalimid veya ftalikanhidritin yüksek kaynama noktalı inert bir çözücü içerisinde molibdat katalizörü yardımıyla üre ve metal tuzları ile kaynatılması sonucu elde edilebilir [51]. Bu farklı sentez yöntemlerinin ortak özelliği çok basamaklı olmaları ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmeleridir. Şekil 22'de metalli ftalosiyanimlerin farklı yöntemler ile sentezi gösterilmektedir.

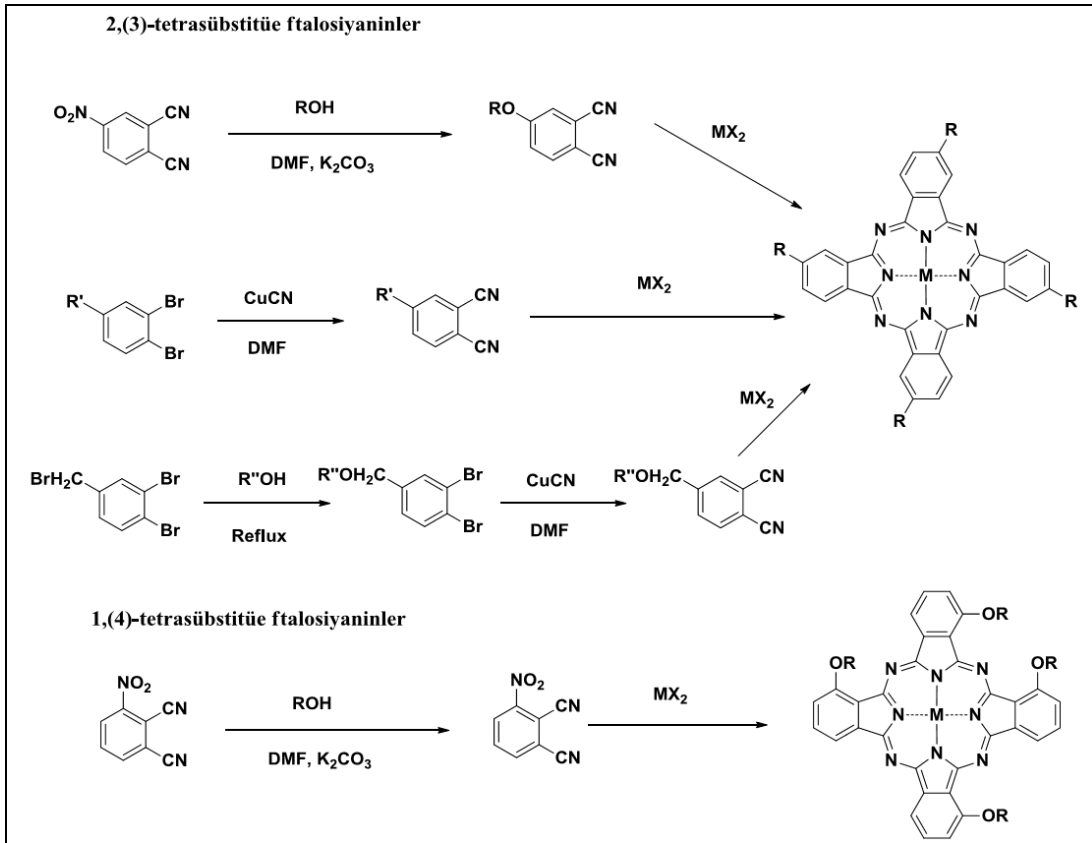


Şekil 22. Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyanimin farklı yöntemler ile sentezi

1.2.7.2. Tetra ve Okta Sübstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi

Tetra sübstitüe ftalosiyanimlerin sentezinde en fazla kullanılan yöntem periferik tetrasübstitüe ftalosiyanimler için 4-nitroftalonitrilin, non-periferik tetra sübstitüe

ftalosiyanimler için ise 3-nitroftalonitrilin bazik karakteri yüksek bir alkol ile (N,N-dimetil amino etanol (DMAE) gibi) siklotetramerizasyonudur [52]. İkinci yöntem ise aynı başlangıç maddelerinin yüksek kaynama noktalı bir çözücü içerisinde (n-pentanol gibi) DBU, DBN, susuz NH_3 gibi bazik katalizörler yardımı ile siklotetramerizasyonudur [42]. Şekil 23'de tetra sübtitüe ftalosiyanimlerin farklı ftalonitril türevlerinden sentezi gösterilmiştir.

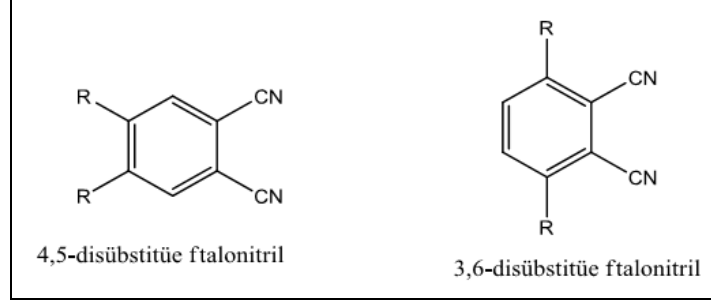


Şekil 23. Tetra sübtitüe ftalosiyanimlerin farklı yöntemler ile sentezi

Hangi yöntem kullanılırsa kullanılsın tetra sübtitüe ftalosiyanimlerin dört izomer karışımı halinde sentezlendiği konu 1.2.6.6'da bahsedilmiştir. Bu yapı izomerlerini klasik saflaştırma yöntemleri ile birbirinden ayırmak mümkün değildir. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemi ile D_{4h} , D_{2h} , C_{2v} ve C_s izomerleri birbirinden ayrılabilir [53].

Okta sübtitüe ftalosiyanimler tetra sübtitüe ftalosiyanimler ile aynı yöntemler kullanılarak sentezlenebilir. Okta sübtitüe ftalosiyanimlerin sentezinde tek fark başlangıç

maddesi olarak 4-nitroftalonitril ve 3-nitroftalonitril yerine sırası ile 4,5-disübstitüe ftalonitril ve 3,6-disübstitüe ftalonitrilin kullanılmasıdır.



Şekil 24. Okta sübstitüe ftalosiyeninlerin başlangıç maddeleri [54]

1.2.8. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Sübstitüe olmamış metallsiz ve metalli ftalosiyeninler yaygın organik çözücülerde çözünmezler, genel olarak kuvvetli asitlere karşı kararlıdırlar, termal kararlılıklarında yüksektir bu nedenlerden dolayı bunların saflaştırılmasında klasik saflaştırma yöntemleri (kristallendirme, kromatografik yöntemler v.b.) kullanılamamaktadır. Sübstitüe olmamış metallsiz ve metalli ftalosiyeninler konsantre sülfirik asit ile çözülüp çözeltiye buz veya soğuk su ilavesi ile çöktürülerek saflaştırılabilirler [55]. Ayrıca bu ftalosiyeninler vakum altında yüksek sıcaklıkta süblimleşme özelliklerinden yararlanılarak da saflaştırılabilir [55].

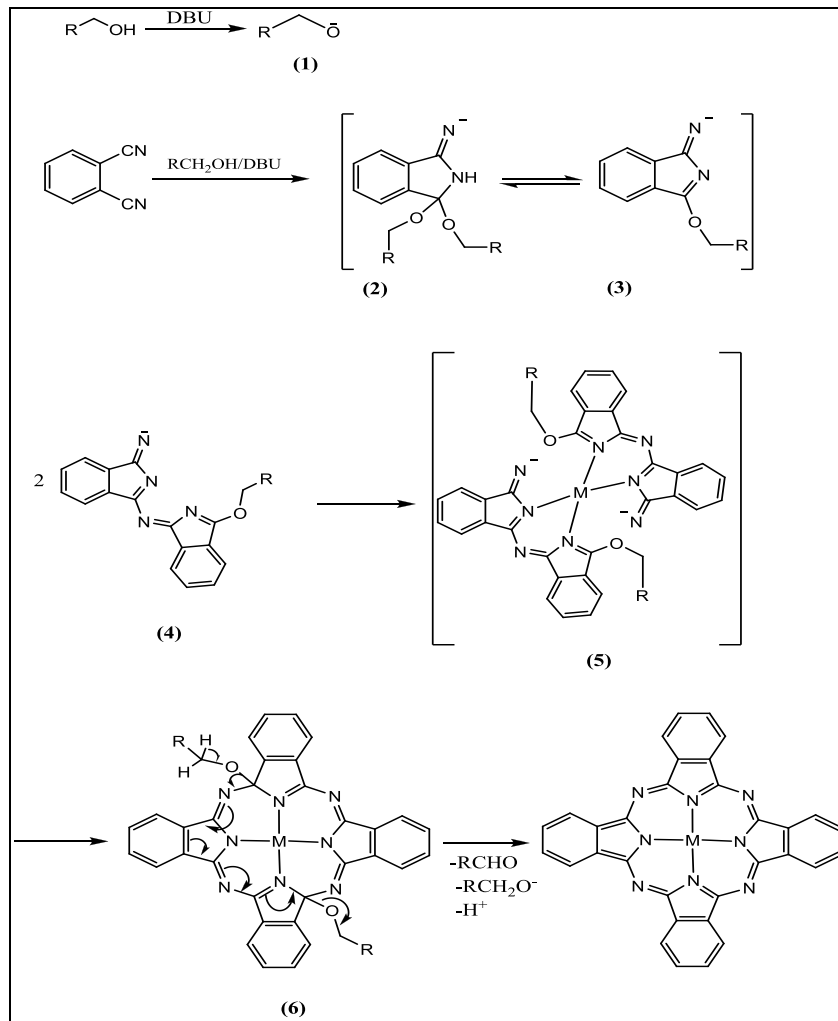
Sübstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyeninler bağlanan ligandların özelliklerine göre oldukça farklı özellikler kazanabilirler. Bu yüzden farklı birçok metot yardımı ile saflaştırılabilirler. Çözünür sübstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyeninler ince tabaka kromatografisi (TLC), yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC), jel permasyon kromatografisi, sabit fazı silikajel veya bazik alümina olan kolon kromatografisi gibi kromatografik yöntemler kullanılarak saflaştırılabilir [55]. Ayrıca bu tarz ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında ekstraksiyon ve çözünürlük farkına dayanan kristallendirme, farklı organik çözücüler ile yıkama yöntemleri kullanılabilir [55].

Çözünmeyen sübstitüe ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında farklı çözücüler ile yıkama sonucu safsızlıkları uzaklaştırma yöntemi kullanılabilir [56].

Sübstitüe ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında kuvvetli asitlerde çözme ve buz ile çöktürme yöntemi tercih edilmez çünkü ftalosiyenin halkası bu asitlere karşı kararlı iken genelde süstitüentler değildir ancak kuvvetli asitlere karşı kararlı süstitüentler olduğunda bu yöntem kullanılabilir. Ayrıca süstitüe ftalosiyeninlerde süstitüe gruplardan dolayı molekül ağırlığı ve moleküller arası dipol-dipol etkileşimleri arttığından saflaştırılmalarında süblimasyon tekniği kullanılamaz.

1.2.9. Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizması

Ftalosiyeninlerin oluşum mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamasına rağmen sentez reaksiyonu sırasında izole edilebilen bazı ara ürünlerden yola çıkılarak bir mekanizma önerilmiştir (Şekil 25).



Şekil 25. Metalli ftalosiyeninlerin oluşum mekanizması

Önerilen mekanizmaya göre; reaksiyon, çözücü olarak da kullanılan uzun zincirli bir alkolden baz olarak kullanılan DBU'nun bir proton koparması ile başlar. Oluşan ürün (1) ftalonitiril molekülü ile reaksiyona girerek iminoizoindol türevlerini (2 ve 3) meydana getirir. Oluşan iminoizoindol birimleri dimerleşerek diiminoizoindol birimlerini (4) meydana getirir. Bu birimlerin metal etkisinde bir araya gelmesiyle oluşan ara ürünler (5 ve 6) üzerinden ftalosiyanın molekülü oluşur [57].

1.2.10. Ftalosiyanın Uygulama Alanları

Pigment ve Boyar Madde: Ftalosiyanın molar absorpsiyon katsayıları yüksektir (10^5) bundan dolayı pigment ve boyar madde olarak kullanılabilirler. 1927 yılında bakır ftalosiyanın mavi renkli bir yan ürün olarak sentezlendikten sonra 1930 yılında Manastır Mavisi (Monastral Blue) ismi ile ticari olarak üretilmeye başlanmıştır [58].

Günümüzde ftalosiyanın boyar madde olarak tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca endüstrinin artan ihtiyaçlarını karşılamak üzere mavi yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanın üretilmektedir [59].

Kimyasal Sensör: Ftalosiyanın kimyasal sensör olarak kullanımları gelişmekte olan uygulama alanlarından biridir. Metallsiz ve metalli ftalosiyanınlar tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında düşük konsantrasyondaki azot oksit gazlarını (NO_x), O_2 ve NH_3 gazlarını algılayabilmektedirler [60].

Optik Veri Depolama: Kompak diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta veri depolanabilmesi bilgisayar ve müzik endüstrisinde oldukça önemli bir gelişme olarak görülmektedir. Kompak diskler üzerine yapılan araştırmalar bu alandaki en önemli ihtiyacın, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun dalga boyunda IR ışını absorplayan boyaların olduğunu ortaya çıkarmıştır. Ftalosiyanınlar yarı iletken diodlar için kimyasal kararlılıkları yüksek olan uygun maddelerdir [61]. Bu yüzden ftalosiyanınlar bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında oldukça önemli maddeler haline gelmiştir. İnce film haline getirilen ftalosiyanın malzeme üzerine lazer ile noktasal ısıtma işlemi yapılır. Isıtılan noktadaki ftalosiyanın süblimleşir. Bu şekilde ortaya çıkan deliklerin optik olarak fark edilmesi ile okuma ya da yazma işlemi gerçekleştirilir [62].

İnce Film: İnce filmler yaklaşık 1 μm kalınlığındaki malzeme tabakalarıdır. Genellikle elektronik yarı iletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılırlar. İnce filmler vakumda ince film oluşturma, spin kaplama, soljel ve Langmuir-Blodget gibi farklı yöntemlerle elde edilebilmektedir.

Değişik kalınlığa ve tanecik boyutuna sahip ftalosiyanın ince filmleri hazırlanabilmektedir ve farklı mikroelektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Ftalosiyanın ince film eldesi en çok Langmuir-Blodget yöntemi ile gerçekleştirilmektedir [63].

Elektrofotografi: Elektrofotografi, kopya üretmek için ışığı ve elektriği kullanan oldukça önemli bir teknolojidir. Bu teknoloji içerisinde ftalosiyanın substrat kopya üretiminde ve fotokondaktörde kopya oluşum prosesinde önemli rol oynayan bileşiklerdir. Alüminyum, galyum ve titanyum ftalosiyanın bu alanda en çok tercih edilen komplekslerdir.

Elektrokromik Görüntüleme: Elektrokromizm bir elektrik potansiyeli çevrimi uygulandığında elektrokromik özelliğe sahip malzemenin renginin değiştiği işlemler bütünüdür.

Günümüzde, akıllı malzemelerin yapımında, görüntülü panolarda, güneş gözlüklerinde, saat ekranlarında, binalarda kullanılan pencere camlarında, otomobil aynalarında elektrokromik özelliğe sahip bileşikler kullanılmaktadır [64]. Ftalosiyanın kimyasal ve termal kararlılıklarının, iletkenlik ve redoks aktiflik gibi özelliklerinin değiştirilebilir olması bu alanda da kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Yaygın olarak elektrokromik özellik gösteren ftalosiyanın nadir toprak elementlerinin bisftalosiyanın bileşikleridir. Bunlardan bir tanesinde lutesyum bisftalosiyanıdır. Lutesyum bisftalosiyanın bileşiği farklı potansiyelerde görünür bölgede farklı renkler vermektedir. Bu maddedeki renk değişiminin görülebilir olması elektrokromik cihazlarda kullanılabilirliğinin bir göstergesidir ve bu nedenle bu bileşik elektrokromik cihazlarda test edilmeye başlanmıştır.

Non-Linear Optik Cihazlar: Optiğin bir dalı olan non-linear optik, ışığın non-linear ortamdaki davranışlarını incelemektedir. Günümüzde non-linear optik cihazlarında yarı iletken kuantum yapıları cihazlar baskınlığını korurken ftalosiyanlı cihazlarında ağırlığı artmaya başlamıştır. Ftalosiyanın konjuge makrohalkalarındaki yüksek π elektron delokalizasyonundan dolayı yüksek non-linearite gösterirler. Bu alanda ftalosiyanın başta telekomünikasyon olmak üzere elektronik sektörlerde de kullanılmaya başlamıştır [65].

Katalizör: Özellikle redoks aktif merkez metal iyonu içeren metalofthalosiyanınların önemli reaksiyonları katalizlediği bilinmektedir. Örneğin ham petrolün işlenmesi sırasında kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyanınlar heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyanınlar bir çok oksidasyon reaksiyonunu katalizleyebilmektedir. Katalizör olarak uygun metalli ftalosiyanınlar kullanıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artmaktadır. Yine yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak zeloit içerisinde hapsedilmiş ftalosiyanınların kullanılabileceği bilinmektedir [66].

Sıvı Kristal: Sıvı kristal maddeler aynı anda hem katıların hemde sıvıların fizikokimyasal özelliklerini gösteren maddelerdir. Keşfedilmelerinden 80 yıl sonra bilim adamları, elektriksel bir yük uygulaması altında sıvı kristallerin içlerinden geçen ışığın özelliklerini değiştirdiğini anlamışlardır. Bu keşif sıvı kristallerin görüntü oluşturma denemelerinde kullanılmasına sebep olmuştur. Günümüzde sıvı kristal özellik gösteren maddeler dijital ürünlerde, havacılık sanayinde, bilgisayar ekranlarında, otomotiv sektöründe ve daha pekçok sektörde kullanılmaktadır.

1982 yılında Piechocki ve çalışma grubu tarafından sıvı kristal özelliği olan ilk ftalosiyanın sentezlenmiş ve daha sonra sıvı kristal ftalosiyanınlar üzerindeki çalışmaların sayısı artmıştır [67]. Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanınlar oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. Sıvı kristal ftalosiyanınlara olan ilginin sebebi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyeli taşımalarından kaynaklanmaktadır. Metalli ftalosiyanınlar, diskotik metallomezojenler arasında en çok çalışılmış konulardan birisidir.

Fotodinamik Terapi (PDT): Günümüzde kanser tedavisi için tüm dünyada yaygın olarak kullanılan yöntemler radyoterapi, kemoterapi ve ameliyattır. Ameliyat ile kanserli dokunun tümü ya da bir kısmı alınabilir bu yöntemden sonra hastaların iyileşmesi aylar sürebilmektedir ve hastalık tekrar edebilmektedir. Gerekli görüldüğünde kanserli dokunun yok edilmesi için hastalara kemoterapi veya radyoterapi yöntemleri uygulanabilir. Kemoterapi sağlıklı hücrelere en az zararın verilerek kanserli hücrelerin öldürüldüğü bir ilaç tedavisidir. Bu yöntemde hastalar üzerinde mide bulantısı, saç dökülmesi, aşırı yorgunluk gibi yan etkileri ortaya çıkabilmektedir. Radyoterapi yönteminde ise kanserli doku X ışınları kullanılarak yok edilir. X ışını farklı yöntemler ile (vücudun dışından veya içinden) hastaya verilebilir. Bu yöntemin uygulandığı bazı hastalarda mide bulantısı, deride kızarıklık ve yanma hissi, ishal gibi yan etkiler ortaya çıkmaktadır.

Bu üç kanser tedavisi yöntemine yeni bir alternatif olan fotodinamik terapi (PDT) günümüzde A.B.D., Japonya, Almanya, Fransa, İngiltere, Hollanda ve Kanada gibi birçok ülkenin sağlık kurumları tarafında kanser tedavi yöntemi olarak onaylanmıştır. PDT yöntemi ile kanserli hücreler yok edilirken sağlıklı hücelere zarar verilmez. PDT başlıca üç önemli bileşene sahiptir bunlar fotoalgılayıcı, ışık ve oksijendir. Fotoalgılayıcı kanserli hücelere lokalize olan ve spesifik dalga boyuna sahip ışığı absorplayarak aktive olan bir maddedir. Fotoalgılayıcı damardan hastaya verilir ve hastanın vücudu içerisinde seçici olarak kanserli hücelere yerleşir. Daha sonra hastanın vücuduna gönderilen lazer ışığı bu fotoalgılayıcılar tarafından absorplanır ve fotoalgılayıcı uyarılmış singlet hale geçer ve hızlıca triplet hale dönüşür. Fotoalgılayıcı triplet halde daha uzun süre kalır ve enerjisini triplet haldeki oksijene vererek kararlı hale geçer. Uyarılan triplet oksijen singlet oksijene dönüşür bu halde oldukça kararsız yani yüksek enerjilidir ve tümörlü hücre ile reaksiyona girerek hücrenin oksidasyonuna neden olur ve hücre parçalanarak ölür [68-70].

Ftalosiyanimler görünür bölgede 600-800 nm arasında şiddetli absorban yapmaları, uyarılmış halde singlet oksijen ve radikal üretme potansiyeline sahip olmaları, sağlıklı hücelere göre kanserli hücelere karşı daha seçici olmaları ve ışık olmadığı durumda toksit olmamaları nedeni ile PDT de kullanılabilir uygun fotoduyarlaştırıcılardır [71].

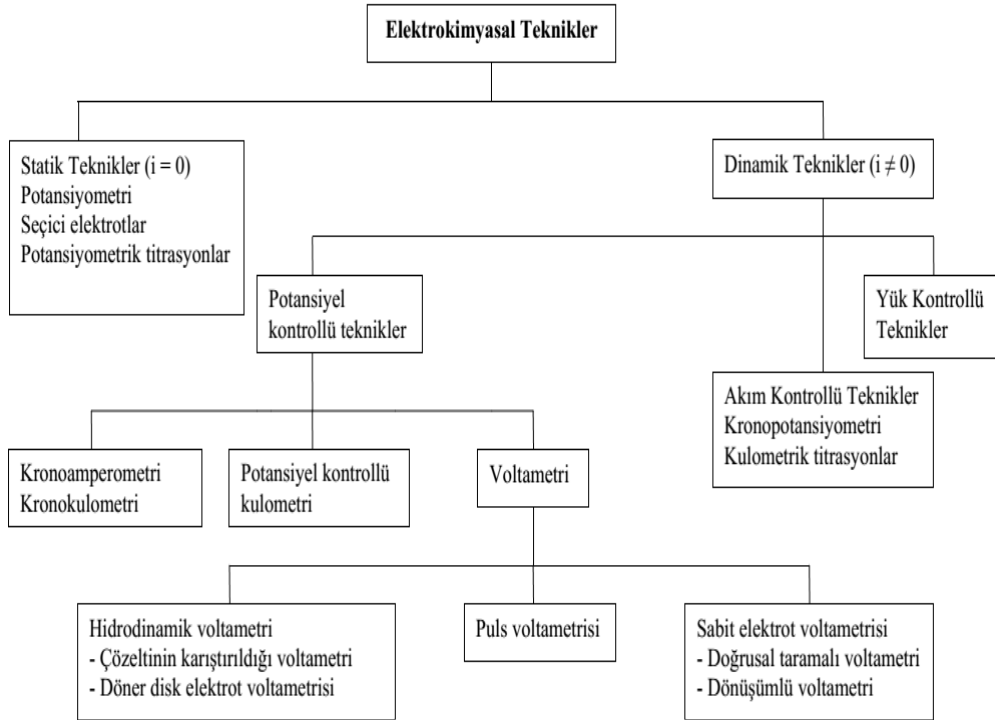
1.3. Elektrokimyasal Yöntemlerin Sınıflandırılması

Genel anlamda elektrokimya elektrik enerjisi üreten veya harcayan redoks (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonlarını inceler. Elektrokimya alanında yapılan kalitatif ve kantitatif çalışmalar çeşitli elektrokimyasal yöntemlerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır.

Tüm elektrokimyasal yöntemler, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yaparak sistemin verdiği cevabın ölçülmesi esasına dayanır. Daha çok akım olarak ortaya çıkan bu cevap sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Ölçümler genel olarak üç elektrot ve bir elektrolit çözeltisi içeren elektrokimyasal hücrede gerçekleşir. Elektrokimyasal yöntemlerin büyük çoğunluğunda potansiyel, akım ve zaman parametreleri yer almaktadır ve bu parametrelere tekniğin isminde yer verilmektedir. Örneğin elektrokimyasal tekniklerden voltametri potansiyel-akım, kronoamperometri zaman-akım ve kronokulometri de zaman-yük parametrelerine dayanmaktadır [72].

Oldukça fazla sayıda elektrokimyasal yöntem vardır ve bunlar genel olarak net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik yöntemler ve denge durumunda değilken net akımın gözlemlendiği dinamik yöntemler olarak ikiye ayrılır. Dinamik yöntemler çoğunlukla ya potansiyel ya da akım kontrollüdür. Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması şekil 26'da şema halinde verilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında voltametrik analiz yöntemleri içerisinde dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) yöntemlerinden yararlanılmıştır.



Şekil 26. Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması

1.3.1. Voltametri

Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky 1920 yılında voltametrinin özel bir tipi olan polarografi tekniğini geliştirmiş ve bu buluşundan dolayı 1959 yılında Kimya Nobel Ödülü'nü kazanmıştır. Onun bu buluşu aynı zamanda yeni voltametrik analiz yöntemlerinin bulunmasına ve geliştirilmesine neden olmuştur. Günümüzde voltametrik ve polarografik

yöntemler inorganik kimya, fizikokimya, biyokimya, eczacılık alanlarında ve klinik çalışmalarda oldukça sık kullanılmaktadır. Bunun nedeni numunelerin kısa sürede kolayca hazırlanabilmesi, analiz sürelerinin kısa olması, düşük derişimlerde farmasötik analizlerin yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre daha ekonomik olmaları ve daha az numuneye ihtiyaç duymalarıdır.

Voltametri; elektroaktif (elektrot tepkimesine giren) yükseltgenebilen ve/veya indirgenebilen organik ve inorganik bileşiklerin çözeltilerinden, uygun koşullarda elde edilen akım şiddeti-potansiyel eğrilerini, inceleyen ve değerlendiren elektrokimyasal analiz yöntemlerinin genel adıdır. Başka bir ifade ile voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektroanalitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik yöntemleri kapsamaktadır [73].

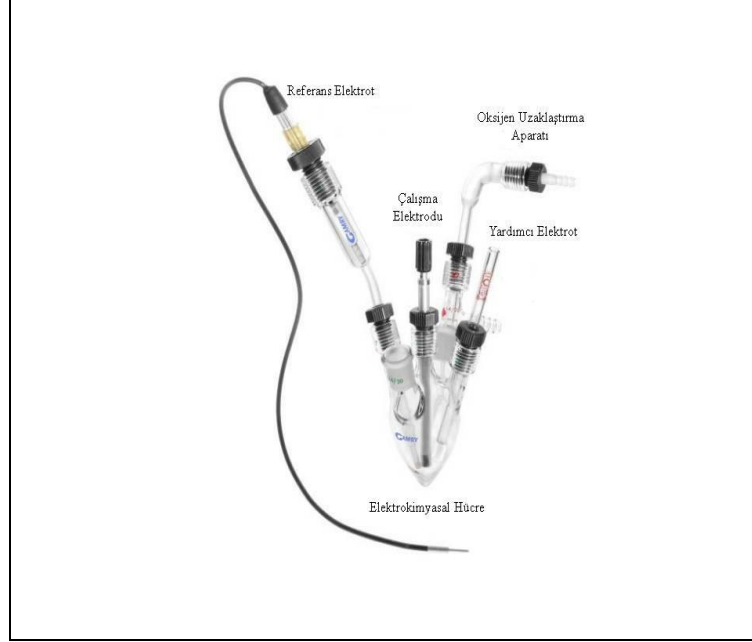
Voltametik çalışmalarda elektrokimyasal hücrede bulunan, polarize olabilen bir çalışma (indikatör) elektrodunun potansiyeli zamanla değiştirilerek çalışma elektrodu ile referans (karşılaştırma) elektrodu arasında potansiyel uyarma sinyali uygulanır ve üç elektrodlu sistemlerde çalışma elektrodu ile yardımcı (karşıt) elektrot arasındaki, iki elektrodlu sistemlerde ise çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki akım ölçülür. Voltametricde değiştirilebilir uyarma sinyalleri potansiyel-zaman fonksiyonlarıdır ve çalışma elektroduna değeri zamanla değişen potansiyellerin uygulanması ile oluşturulur. Akım ise çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi ve/veya yükseltgenmesi sonucu oluşur. Uygulanan potansiyelle karşı ortaya çıkan akımın grafiğe geçirilmesi ile de voltamogram elde edilir [74].

Voltametik ölçümler voltametik hücre içerisinde gerçekleştirilir. Bir voltametik hücre, analiti ve destek elektrolitin fazlasını içeren bir çözeltiliye daldırılmış üç elektrodu içerir. Bu elektrodlar çalışma, referans ve yardımcı elektrodlardır. Akım yardımcı ve çalışma elektrodu arasında akarken çalışma ve referans elektrodlar arasındaki voltaj kaydedilir [75].

Voltametik bir ölçümün sağlıklı yapılabilmesi için destek elektrolit saf olmalıdır, çözünmüş oksijen geniş bir aralıkta indirgenme dalgaları verdiği için elektroinert bir gaz (He, N₂, CO₂) yardımı ile ortamdan uzaklaştırılmalıdır ve çalışmalar termostatik koşullarda yapılmalıdır.

Hücre Kabı: Voltametik analizler cam, kuvars veya teflon kaplarda yürütülür. Voltametik analiz çalışmalarında kullanılan kabın yapıldığı malzeme kirlenme ve

adsorpsiyon özelliği en az olan ve ölçümler sırasında kullanılan çözücülerden etkilenmeyen maddeler arasından seçilir [76].



Şekil 27. Üç elektrot sistemi kullanılan elektrokimyasal hücre örneği

Çözücü ve Destek Elektrolit: Çalışmada kullanılan çözücüler yüksek saflıkta, analiti iyi çözen, analit ve ürünlerle reaksiyon vermeyen aynı zamanda elektrot ile de tepkimeye girmeyen çözücüler olmalıdır. Voltametik analizlerde su içermeyen diklorometan, dimetilformamid, dimetilsülfoksit ve metanol gibi çözücüler yaygın olarak kullanılır.

Çalışma elektrodu üzerinde analitin redoks reaksiyonları verebilmesi için elektrot yüzeyine taşınması gerekmektedir. Analit elektrot yüzeyine bir elektrik alanı etkisi altında göç (migrasyon), karıştırma veya titreşim sebebi ile konveksiyon ve elektrot yüzeyindeki sıvı filmi ile ana çözelti arasındaki derişim farkından kaynaklanan difüzyon yolları ile taşınabilir. Voltametik bir çalışmada çözelti durgun olmalıdır ve hücrenin sallanması engellenmelidir bu sayede karıştırma veya titreşim sebebi ile konveksiyon yoluyla oluşacak bir göç ve bunun oluşturacağı akım engellenir. Voltametik bir çalışmada analitin bir elektrik alanı etkisi altında göç (migrasyon) ile elektrot yüzeyine taşınmasını engellemek içinde ortama iyonik göçün tamamını üstlenecek yükseltgenme ve indirgenmesi güç olan alkali metal tuzları (KCl, KNO₃), anyonu ve katyonu kararlı olan iyonik bileşikler ((Et₄N)⁺(BF₄)⁻, (n-Bu)₄N⁺(BF₄)⁻, (n-Bu)₄N⁺(PF₆)⁻) destek elektrolit

olarak çözeltiye fazla miktarda ilave edilir. Bu sayede göç sadece difüzyon yolu ile sağlanır ve elde edilen akımın difüzyon kontrollü olması sağlanır [77].

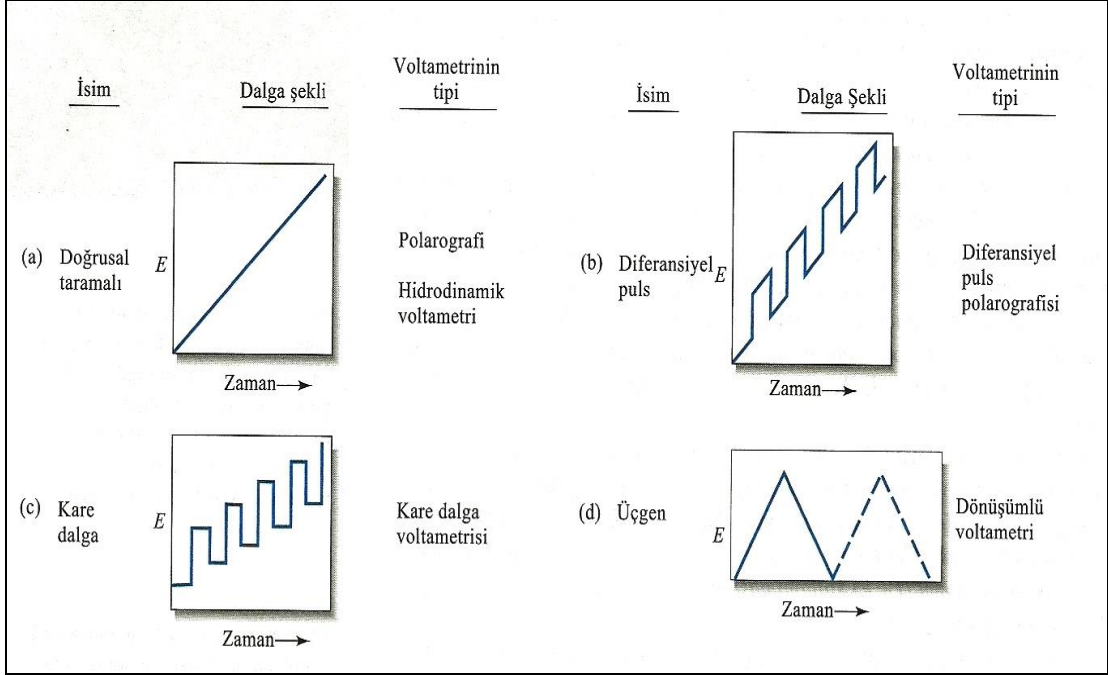
Çalışma Elektrodu (WE): Voltametrik analizlerde kullanılan çalışma elektroduları polarizasyonun daha kolay olması açısından yüzey alanları birkaç mm^2 den daha küçük olan mikroelektrodlardır. Çalışma elektrodu zamanla analit derişimindeki değişimlerle potansiyeli doğrusal olarak değişen elektroddur. Analit bu elektrot üzerinde indirgenir ve/veya yükseltgenir. Üç sınıf çalışma elektrodu vardır. Bunlar metalik (Pt, Au, ...), membran (cam elektrot, sıvı, kristalin, gaz duyarlı, ...) ve ISFET (iyon seçici alan etkili transistörler) elektrodlardır [78]. Voltametrik tekniklerde çalışma elektrodu olarak en yaygın platin elektrot kullanılır. Bir çalışma elektrodunun genel özellikleri; iletken olmalı, çalışma aralığında inert olmalı, negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı, kolay işlenebilir olmalı, şeklinde sıralanabilir.

Referans Elektrot (RE): Voltametrik analiz sırasında potansiyeli sabit kalan ve elektrot potansiyeli tam olarak bilinen elektroddur. Bu elektrodu içeren devrenin direnci çok yüksek olduğundan buradan hiç akım geçmez böylece tüm akım yardımcı elektrodan çalışma elektroduna doğru akar. Referans elektrot olarak Ag/Ag^+ , Ag/AgCl elektrot, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (kalomel) elektrot, standart hidrojen elektrot (SHE) ve doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılabilir [79]. Bir referans elektrodunun genel özellikleri; potansiyeli sabit olmalı ve zamanla değişmemeli, potansiyeli sıcaklıktan etkilenmemeli, ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orjinal potansiyeline dönebilmeli, tersinir olup Nerst eşitliğine uymalı, şeklinde sıralanabilir.

Yardımcı Elektrot (CE): Helezon şeklinde sarılmış bir platin tel veya civa havuzu şeklinde olan elektriğin kaynaktan gelerek çalışma elektroduna aktarılmasını sağlayan elektroddur. Analiz sırasında yardımcı elektrodun potansiyeli ölçülmez ve bilinmez. Yardımcı elektrot çalışma elektrodunu elektron yönünden beslerken çalışma elektrodu üzerindeki reaksiyona bir etkisi olmaz. Yardımcı elektrot bu sayede akımın referans elektrodun potansiyelini etkilemesini engeller ve ölçümler sırasında referans elektrodun potansiyeli sabit kalır [80].

1.3.2. Voltametrik Yöntemler

Voltametriye elektroda uygulanan değiştirilebilir 4 tip uyarma sinyali vardır. Bunlar doğrusal taramalı, diferansiyel puls, kare dalga ve üçgen (dönüşümlü) uyarma sinyalleridir.



Şekil 28. Voltametrizde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri [74]

1.3.2.1. Doğrusal Taramalı Voltametri (DTV)

Bu yöntemde kullanılan elektrokimyasal hücre destek elektrolit, çalışma elektrodu, referans elektrot ve yardımcı elektrot bileşenlerinden oluşur [74].

Voltametrizde doğrusal tarama klasik uyarma şeklidir. Elektrokimyasal hücreye doğru akım potansiyeli 2 V ya da 3 V dan daha fazla ve zamanın fonksiyonu olarak doğrusal şekilde artırılarak verilir. Bu şekilde oluşan akım da zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Potansiyostatda reosta hareket ettirilerek istenilen potansiyel sağlanır. Reostayı hareket ettirerek çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın kaydedilmesi ile voltamogram elde edilir [74].

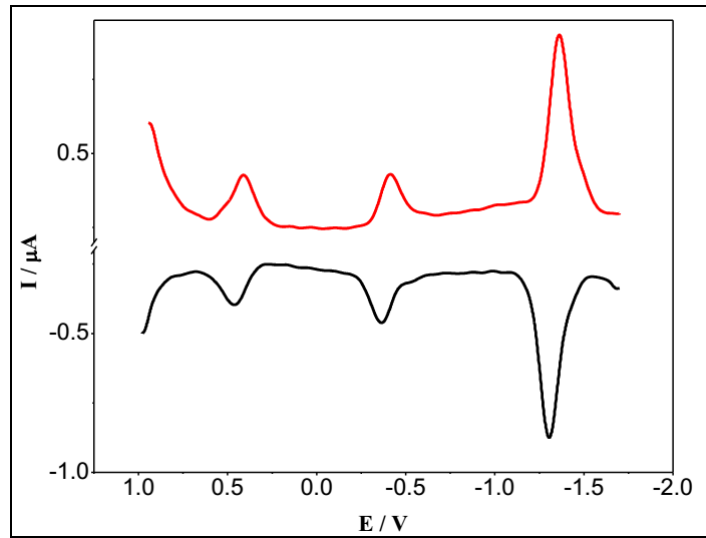
1.3.2.2. Diferansiyel Puls (DPV) ve Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

Voltametrik ölçümlerin hassasiyetini arttırmak için puls voltametri kullanılmaktadır. Faradik ve faradik olmayan akımların oranını büyük ölçüde değiştirerek 10^{-8} M altındaki konsantrasyonlarda bile algılama olanağı sağlanmaktadır. Farklı puls teknikleri genelde akım veya potansiyeldeki kademeli değişimlere dayanmaktadır. Çalışma elektroduna belirli sürede ardışık olarak kademeli potansiyel değişimi uygulanmaktadır. Potansiyel

anlık olarak belli bir adım arttırıldığında, faradik akım yavaş azalırken, faradik olmayan çalışma elektrodu yükleme akımı aniden üssel olarak azalmaktadır. Böylece puls süresince kaydedilen faradik akım faradik olmayan akımdan önemli derecede ayrılmış olmaktadır [81]. Diferansiyel puls voltametri bir çok türün eser miktar tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu voltametrik yöntemin üstünlüğü, yarı dalga potansiyelleri 0,04 V ile 0,05 V kadar farklı olan maddeler için bile ayrı ayrı pik maksimumları elde edilmesidir. Diğer yöntemlerde böyle bir sonuç elde edilebilmesi için bu fark 0,2 V olmalıdır.

Diferansiyel puls ve kare dalga voltametri arasındaki en önemli fark kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri ve akım kaydetme yönlerinin farklı oluşudur.

Kare dalga voltametri son derece hızlı ve duyarlı bir voltametri türüdür. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha kısa sürede elde edilir. Kare dalga voltametrisinde asılı damla civa elektrodu ve kromatografik dedektörler kullanılmaktadır. Damlayan civa elektrodu ile tarama, yükleme akımı hemen hemen sabitken bir damla ömrünün son bir kaç saniyesi içinde gerçekleştirilir [81].



Şekil 29. Örnek bir kare dalga voltamogramı

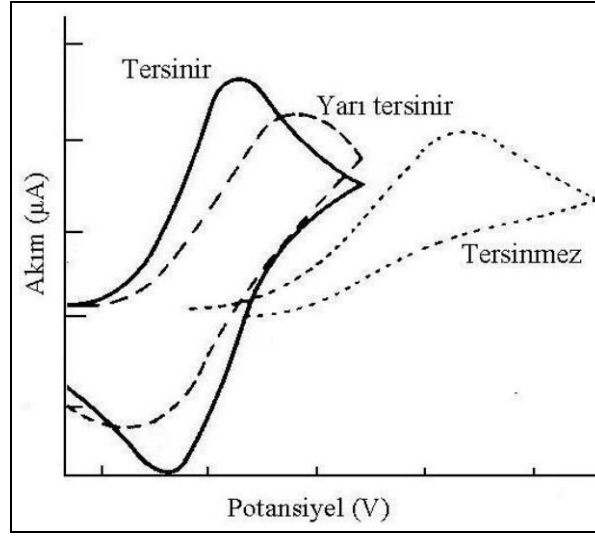
1.3.2.3. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Anorganik kimyacılar dönüşümlü voltametriden çeşitli komplekslerde ve organometalik bileşiklerde, ligandın ya da metal iyonunun yükseltgenme ve/veya indirgenme reaksiyonlarını aydınlatmak için yararlanırlar [82]. CV redoks sistemlerinin mekanizmalarının incelenmesinde kullanılan en etkili yöntemdir. CV yönteminin avantajı,

hem indirgenme hem de yükseltgenme olaylarının geniş bir potansiyel aralığında ve çok hızlı bir şekilde incelenmesine imkan vermesinden kaynaklanır. Elektron transferine eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığının tespitinde CV çok önemli bir yöntemdir. Genellikle ilk mekanizma araştırmaları CV ile yapılır. CV ile mekanizma çalışmalarında mümkün olduğu kadar geniş potansiyel aralıklarında çalışılır [83].

Dönüşümlü voltametri, elektriksel olarak aktif bir madde içeren stabil bir çözelti içerisindeki mikro elektroda (çalışma elektrodu) doğrusal olarak belli bir potansiyel değerine kadar artan, daha sonra ise doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilen bir potansiyel taraması uygulanma tekniğidir. İleri ve geri yönde potansiyel tarama hızı genelde aynıdır fakat istenilirse farklı tarama hızlarında da ölçümler alınabilir. Dönüşümlü voltametri de en önemli parametreler, katodik pik potansiyeli (E_{pc}), anodik pik potansiyeli (E_{pa}), katodik pik akımı (I_{pc}) ve anodik pik akımı (I_{pa}) dır.

Dönüşümlü voltametri de uyarma sinyali şekil 28'de görüldüğü gibi üçgen dalga şeklindedir. Üçgen dalga uygulanarak tarama yapıldığında şekil 29'daki gibi tersinir, yarı tersinir ve tersinmez sistemlerin dönüşümlü voltamogramları elde edilebilir. CV de elde edilen voltamogramlar spektroskopik ölçümlerde olduğu gibi incelenen maddenin bir kimliği durumundadır [84]. Tersinir (geri dönüşümlü) bir tepkimede, anodik potansiyel taraması sırasında bir yükseltgenme olduğunda, tarama tersine çevrildiğinde yükseltgenme sırasında oluşan ürünün elektrodada yeniden indirgenmesi söz konusudur, böylece her iki tarama sırasında da pik görülür. Tersinir ve kimyasal reaksiyonların eşlik etmediği bir elektrokimyasal tepkimede anodik pik gerilimi (E_{pa}) ile katodik pik gerilimi (E_{pc}) arasında $59/n$ mV'luk bir gerilim farkı olmakta (n =aktarılan elektron sayısı) ve aynı zamanda anodik pik akımı (I_{pa}) ile katodik pik akımı (I_{pc}) şiddetleri birbirine eşit olmaktadır. Elektrot potansiyelinin tersinirliğinin azalması ile anodik ve katodik pikler birbirinden daha uzak potansiyellere kayar ve yayvan olarak gözlemlenirler. Tersinmez (geri dönüşümsüz) bir elektrot tepkimesinde ise anodik ve katodik pikler birbirlerinden çok uzaklaşmıştır, hiçbir bölümleri birbirleri ile karşı karşıya gelmez (simetriklik tamamen kaybolmuştur) veya anodik pik tamamen kaybolur ve gözlemlenmez [85].



Şekil 30. Tersinir, yarı tersinir ve tersinmez sistemler için örnek CV voltamogramları

1.4. Ftalosiyanınların Elektrokimyasal Özellikleri

Ftalosiyanınların elektrokimyasal özellikleri 40 yıldan daha fazla süredir çalışılan bir alandır [81]. Ftalosiyanınların düşük çözünürlükleri ve saflaştırılmalarının zorluğu nedeni ile çalışmaların ilk yıllarında onların elektrokimyasal özellikleri iyi anlaşılamamıştır. Ancak günümüzde ftalosiyanınların elektron alıp-verme kapasitesine sahip, ilginç elektrokimyasal özellikler gösteren bileşikler olduğu anlaşılmıştır ve çeşitli elektrokimyasal uygulama alanlarında kullanılabilirlikleri üzerine oldukça fazla çalışma yapılmaktadır [81].

Ftalosiyanın halkası HOMO (a_{1u}) sundan elektron vererek yükseltgenebilen veya LUMO (e_g) sundan elektron alarak indirgenebilen redoks aktif bir halkadır. Ftalosiyanın halkası halka içi N-H protonlarını içermediği durumda (ftalosiyanın iskeleti) iki elektron bulundurur yani dianyoniktir Pc (-2). HOMO (a_{1u}) dan bu elektronların peş peşe verilmesi ile sırasıyla Pc (-1) ve Pc (0) türlerine yükseltgenmektedir veya LUMO (e_g) dan peş peşe 4 elektron kazanarak sırası ile Pc (-3), Pc (-4), Pc (-5) ve Pc (-6) türlerine indirgenebilmektedir [86]. Ftalosiyanınlarda bu indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları halka üzerinden meydana geldiği için buna halka merkezli redoks prosesi denmektedir. Metalsiz ve metalli ftalosiyanınların dönüşümlü voltamogramlarında halka merkezli redoks prosesine ait karakteristik indirgenme ve yükseltgenmeler redoks pikleri veya çiftleri olarak belli potansiyellerde gözlemlenir.

Hem metallsiz hemde metalli ftalosiyanimlerde, halka merkezli redoks prosesi ftalosiyanim halkasına bağlı süstitüentlerin redoks aktif olup olmamalarından etkilenir. Eğer Pc halkasına süstitüent olan ligandlar redoks aktifse bu durumda dönüşümlü voltamogramda bu ligandlarında karakteristik redoks pikleri veya çiftleri gözlemlenebilir [87]. Ftalosiyanim halkasına bağlı elektron verici ligandlar (amin, eter, tiyoeter, metoksi grupları gibi) merkez metalin elektron yoğunluğunu arttırarak yükseltgenmesini kolaylaştırır ve indirgenmesini zorlaştırır aynı zamanda redoks prosesini negatif potansiyellere kaydırır. Elektron çekici ligandlar (flor, sülfonat, nitro, ester, karboksilik asit grupları gibi) ise merkez metalin elektron yoğunluğunu azaltır ve indirgenmesini kolaylaştırır aynı zamanda redoks prosesini pozitif potansiyellere kaydırır. Ftalosiyanim halkasının elektron transfer özelliği hem süstitüentlerin türüne, konumuna, sayısına hem de süstitüentlerin ftalosiyanim halkası ve merkez metal iyonu ile olan etkileşimine bağlıdır [88-91].

Metalli ftalosiyanimler, ftalosiyanim kavitesine yerleşen metal iyonunun elektroaktifliğine göre daha farklı elektrokimyasal özellikler de sergilemektedir. Halka kavitesine yerleşen metal iyonu Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Mg^{2+} gibi elektroaktif olmayan (redoks aktif olmayan) metal iyonları ise bu tarz metalli ftalosiyanimlerde indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları halka merkezlidir. Ancak kaviteye Co^{2+} , Fe^{2+} ve Mn^{2+} gibi redoks aktif metaller yerleşirse halka merkezli redoks prosesine ek olarak merkez metal merkezli redoks prosesi de oluşmaktadır. Dönüşümlü voltamogramlarda elektroaktif merkez metal iyonunun indirgenme veya yükseltgenmesine ait redoks pikleri genelde halka merkezli redoks prosesine ait pikler ile birlikte gözlemlenir [92]. Redoks aktif metal iyonlarının değerlik orbitalleri enerji olarak ftalosiyanim halkasının HOMO ve LUMO sunun enerjileri arasındadır. Bu yüzden elektronu ilk merkez metal iyonu olarak indirgenir metal iyonunun d orbitalleri dolduktan daha sonra ftalosiyanim halkasında indirgenme olur [93-95]. Böylece hem merkez metal hem de ftalosiyanim halka merkezli redoks prosesi gerçekteşir. Bu durum dönüşümlü voltamogramda belirli iki potansiyel arasında tekrarlanan döngü sırasında tersinir redoks piklerinin gözlemlenmesi ile karakterize edilir [96-99]. Redoks aktif merkez metal iyonu içeren metalli ftalosiyanimlerde metal ve ftalosiyanim halkasının indirgenme ve yükseltgenmesinin uyum içerisinde olması kompleksin toplam yükünün korunmasına neden olur böylece redoks reaksiyonları sırasında kompleksin moleküler yapısı ve kararlılığı korunur [100].

1.5. Elektropolimerizasyon

Elektropolimerizasyon için iki veya üç elektrodu elektrokimyasal hücre kullanılmaktadır. Üç elektrodu içeren (çalışma, karşıt ve referans elektrot) elektrokimyasal hücrede monomer, destek elektrolit ve uygun çözücü varlığında çalışma elektrodu yüzeyinde veya çözeltide polimerleşmektedir. Elektropolimerizasyonda başlama basamağı doğrudan veya dolaylı olarak gerçekleşmektedir. Polimerizasyonu başlatacak olan aktifler elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda oluşur [101].

Elektrokimyasal polimerleşmede, monomerin yükseltgenme ve/veya indirgenme gerilim değerinde, çözücü ve destek elektrolit tepkimeye katılmamalıdır. Elektrolit seçilirken yükseltgenme potansiyeli dikkate alınmalıdır ve anyonların yükseltgenme potansiyeli kullanılan monomerin yükseltgenme potansiyelinden büyük olmalıdır. Eşit yada düşük olursa elektrolit anyonları reaksiyona girerek polimerizasyon mekanizmasını değiştirir buda farklı ürün elde edilmesine yol açar. Kullanılacak çözücülerde dielektrik sabiti büyük olan çözücüler olmalıdır çünkü böyle çözücüler yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına oldukça dirençlidirler.

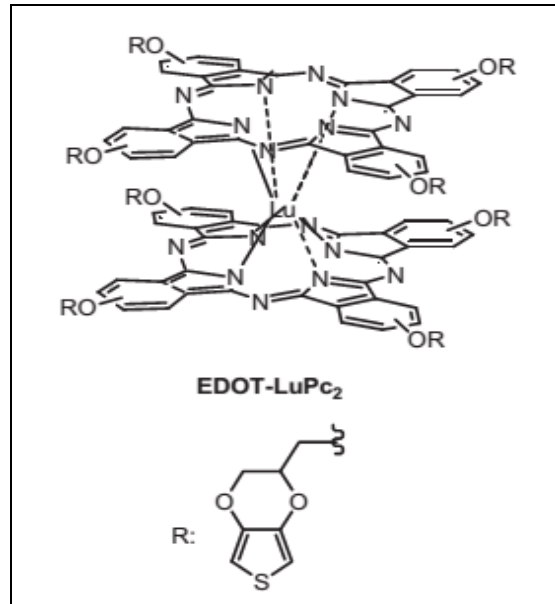
İletken polimerlerin sentezlenebilmesi, polimerleşmenin oda sıcaklığında olması, elektrot yüzeyinde homojen filmlerin elde edilebilmesi, film kalınlığının potansiyel ya da akım değeri ile kontrol edilebilmesi, polimerizasyonun başlama ve bitiş basamaklarının kontrol edilebilmesi, oluşan ürünün safsızlık içermemesi, oluşan polimerin katalizör, çözücü ve monomerden ayrılması gibi işlemlere gerek bırakmaması elektropolimerizasyonun avantajlarıdır.

Polimerize olabilecek sübstitüentleri periferel veya non-periferel çevresinde içeren ftalosiyanın elektropolimerizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelenebilir. Örneğin belirlenen iki anodik potansiyel arasında belirli bir tarama hızında tekrarlanan dönüşümlü anodik potansiyel taraması yapılarak ftalosiyanın kompleksinin anodik tarama sırasında yükseltgenmeye bağlı olarak çalışma elektrodu yüzeyinde veya çözeltide polimerleşip polimerleşmediği belirlenebilir. Polimerleşmenin olup olmadığı, fiziksel olarak ftalosiyanın kompleksinin çalışma elektrodunun yüzeyinde ince film halinde kaplanıp kaplanmadığının kontrol edilmesiyle anlaşılabilir. Aynı zamanda elde edilen dönüşümlü voltamogramda anodik bölgede beklenen piklerin dışında ortaya çıkan ve belli bir döngü sayısınca potansiyel değeri kayarak, akım şiddeti artan (artış sürekli de olabilir)

daha sonra ise tüm döngü tamamlanana kadar akım şiddeti azalan pikler ftalosiyanın kompleksinin elektrot yüzeyinde polimerleştiğine işaret etmektedir [102, 103].

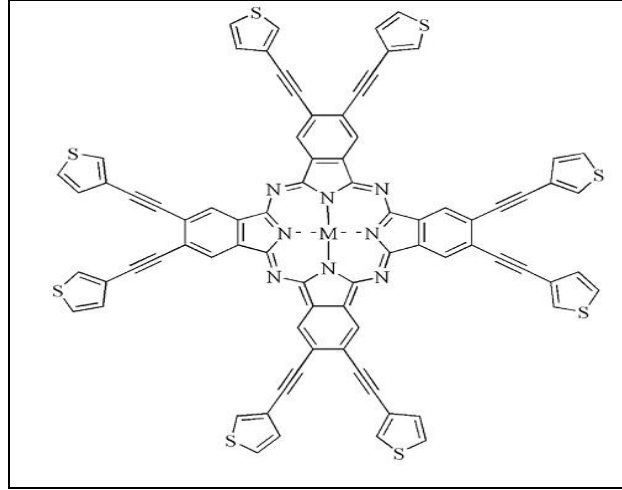
Voltametik dönüşümlerin potansiyelinin değiştirilmesi elektrokimyasal polimerleşme mekanizmasını etkilemektedir, merkezde bulunan metal iyonlarında polimerleşme mekanizmasının değişmesine ayrıca katkı sağlamaktadır. Elektropolimerize olabilen ftalosiyanın tersinir ve çok elektronlu metal merkezli elektron transfer özellikleri, elektrokatalizör, fotokatalizör, sensör ve benzeri uygulama alanlarında kullanılabileceklerini göstermektedir ayrıca modifikasyon teknikleri içerisinde elektropolimerizasyon ile elektrot modifikasyonu da çok tercih edilen bir tekniktir [104-105]. Ftalosiyanın elektropolimerizasyonu ile ilgili literatürde oldukça az sayıda çalışma bulunmaktadır. Ancak yukarıda belirtilen önemli özelliklerden dolayı bu alanda yapılan çalışmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır.

Şekil 31'de 2013 yılında Sebahattin Karadağ ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen ve elektropolimerizasyonu çalışılan, non-periferal pozisyonlarında polimerize olabilen grupları içeren EDOT-Lutenyum ftalosiyanın (EDOT-LuPc) gösterilmiştir.



Şekil 31. Elektropolimerizasyonu çalışılan EDOT-LuPc [103]

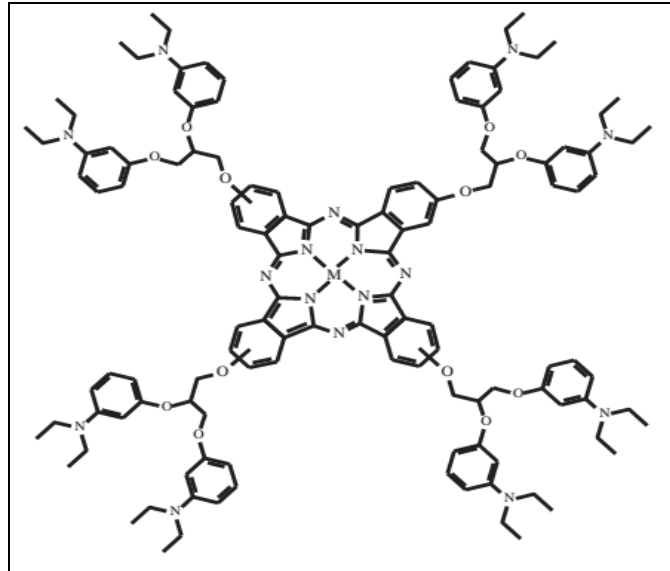
2013 yılında İbrahim Özçeşmeci ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen ve elektropolimerizasyonu çalışılan periferal okta-süstitüe metalli ftalosiyanın bu alanda son zamanlarda yapılan çalışmalara verilebilecek başka bir örnektir.



M= Zn ve Mn(Cl)

Şekil 32. Elektropolimerizasyonu çalışılan periferel okta-süstitüe metalli ftalosiyanın [106]

Dönüşümlü voltametri çalışması yapılırken tekrarlanan anodik potansiyel taraması sırasında çalışma elektrodu yüzeyinde polimerleşen periferel tetra süstitüe metallsiz ve metalli ftalosiyanınler Zekeriya Bıyıklıoğlu ve Dilek akır tarafından 2013 yılında literatüre kazandırılmıştır.



M= Co ve Cu

Şekil 33. Elektropolimerizasyonu çalışılan periferel tetra süstitüe metalli ftalosiyanın [102].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

| | |
|---------------------------|---|
| İnfrared Spektrometresi | : Perkin-Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü – Trabzon) |
| NMR Spektrometresi | : Varian Mercury 300 MHz Spektrometresi (Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü – Sakarya) |
| UV-Vis Spektrofotometresi | : Perkin Elmer - Lambda 25 (K.T.Ü. Kimya Bölümü – Trabzon) |
| Kütle Spektrometresi | : Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS Spekt. (G.Y.T.E. – Gebze) Micromass Quattro LC-MS / MS Spekt. (K.T.Ü. Kimya Bölümü – Trabzon) |
| Voltametik Analizör | : Gamry Interface 1000 Potansiyostat/Galvanostat (K.T.Ü. Kimya Bölümü – Trabzon) |
| Spektrofotometre | : Ocean Optics QE65000 (M.Ü. Kimya Müh. Bölümü – İstanbul) |

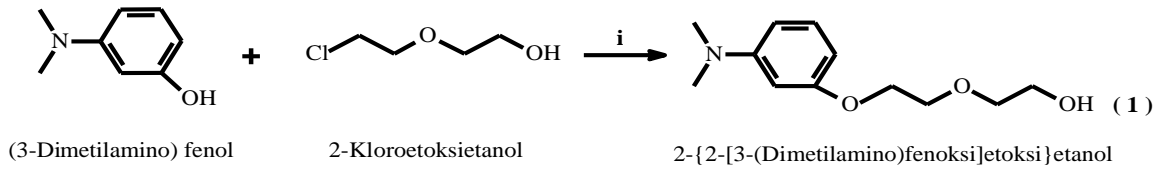
2.2. Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler

Etanol, metanol, dietileter, diklorometan, kloroform, dötero kloroform, aseton, saf su, kuru n-pentanol, kuru DMF, (3-Dimetilamino)fenol, (3-Dietilamino)fenol, 2-Kloroetoksietanol, 4-Nitro ftalonitril, NaOH, susuz MgSO₄, kuru K₂CO₃, NiCl₂, CoCl₂, CuCl₂, DBU, bazik alümina, tetrabutylamonyumperklorat (TBAP).

2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 2-{2-[3-(Dimetilamino)fenoksi]etoksi}etanol (1) Sentezi

İki boyunlu 500 mL' lik bir balonda (6,00 g, 43,80 mmol) (3-Dimetilamino)fenol bileşiği 50 mL etanol içerisinde 50 °C' de yarım saat karıştırılarak çözüldü. Çözeltiye (2,20 g, 54,75 mmol) NaOH ilave edildi ve aynı sıcaklıkta 1,5 saat daha karıştırıldı. Bu süre sonunda karışıma (5,80 mL, 54,75 mmol) 2-Kloroetoksietanol'ün 5 mL alkoldeki çözeltisi bir damlatma hunisi yardımıyla yarım saatte damla damla ilave edildi. Daha sonra karışım TLC kontrolü yapılarak, azot atmosferi altında 20 saat 90 °C'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışım krozeden süzülerek süzüntü evapore edildi. Ele geçen kısım 125 mL kloroformda çözüldü ve üzerine 8 mL % 10 luk NaOH çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Daha sonra karışıma 50 mL su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz birkaç kez su ile yıkandıktan sonra, MgSO₄ üzerinden kurutularak kloroform evapore edildi. Sonunda elde edilen ham ürün sabit faz olarak alüminyum oksit hareketli faz olarak kloroform kullanılan kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Bordo renkli yağmsı saf ürün elde edildi (1). Verim: 3,00 g (% 30) [107]. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 34'de gösterilmiştir.

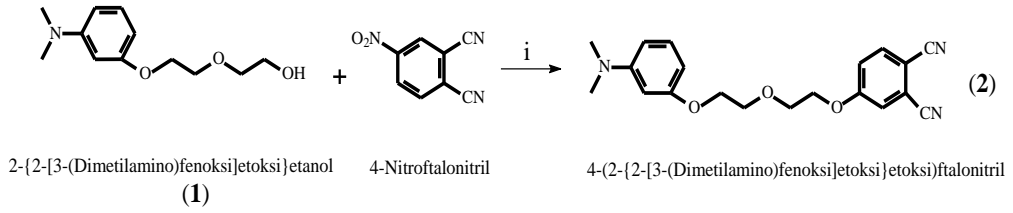


Şekil 34. 2-{2-[3-(Dimetilamino)fenoksi]etoksi}etanol (1) bileşiğinin sentez reaksiyonu.
(i) Etanol, NaOH, 90 °C.

2.3.2. 4-(2-{2-[3-(Dimetilamino)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (2) Sentezi

Üç boyunlu 200 mL'lik bir balona azot atmosferinde 2-{2-[3-(Dimetilamino)fenoksi]etoksi}etanol (1) (1,50 g, 6,66 mmol), 4-Nitro ftalonitril (1,15 g, 6,66 mmol) ve 15 ml kuru DMF konularak 60 °C'de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra ortama susuz K₂CO₃ (2,75 g, 19,98 mmol) 2 saatte 8 eşit kısım halinde ilave edildi. Reaksiyon ortamı TLC kontrolü yapılarak, azot gazı atmosferinde 60 °C'de 96 saat

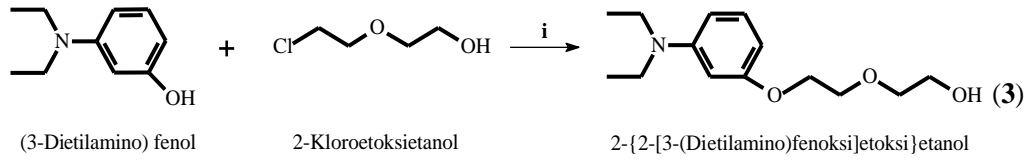
kariştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karişımı oda sıcaklığına soğutuldu ve 164 g buzun üzerine döküldü. Buz tamamen eriyene kadar oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat kariştırıldı ve ham ürün elde edildi. Ürünü su fazından ayırmak için sulu çözelti 110 mL kloroform ile ekstrakte edildi. Kloroform fazı bir ayırma hunisi vasıtasıyla ayrıldı ve susuz sodyum sülfat ile kurutuldu. Çözücü evapore edildi. Sonunda elde edilen ham ürün sabit faz olarak alüminyum oksit hareketli faz olarak kloroform kullanılan kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Turuncu renkli yağımsı saf ürün elde edildi (2). Verim: 1,8 g (% 75) [108]. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 35’de gösterilmiştir.



şekil 35. 4-(2-{2-[3-(Dimetilamino)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (2) bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) Kuru DMF, susuz K_2CO_3 , $60\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.3. 2-{2-[3-(Dietilamino)fenoksi]etoksi}etanol (3) Sentezi

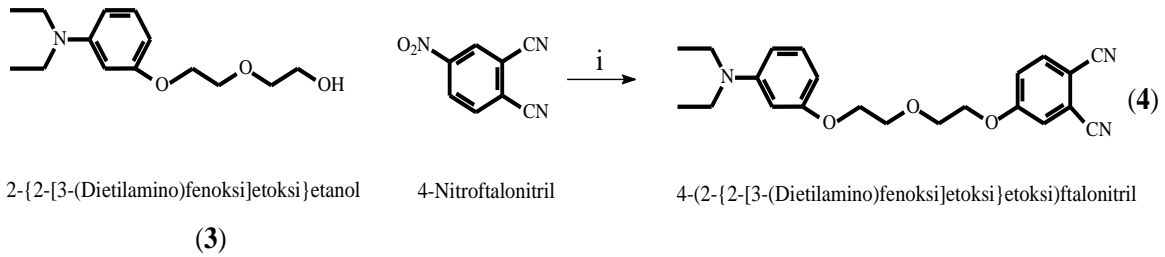
İki boyunlu 500 mL’lik bir balonda (5,00 g, 30,00 mmol) (3-Dietilamino)fenol bileşiği 35 mL etanol içerisinde $50\text{ }^\circ\text{C}$ ’de yarım saat kariştırılarak çözüldü. Çözeltiye (1,56 g, 39,00 mmol) NaOH ilave edildi ve aynı sıcaklıkta 1,5 saat daha kariştırıldı. Bu süre sonunda karişıma (4,2 mL, 37,50 mmol) 2-Kloroetoksietanol’ün 5 mL alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yarım saatte damla damla ilave edildi. Daha sonra karişım TLC kontrolü yapılarak, azot atmosferi altında 20 saat $90\text{ }^\circ\text{C}$ ’de geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karişım krozeden süzülerek süzüntü evapore edildi. Ele geçen kısım 90 mL kloroformda çözüldü ve üzerine 5 mL % 10 luk NaOH çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Daha sonra karişıma 35 mL su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz birkaç kez su ile yıkandıktan sonra, MgSO_4 üzerinden kurularak kloroform evapore edildi. Sonunda elde edilen ham ürün sabit faz olarak alüminyum oksit hareketli faz olarak kloroform kullanılan kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Bordo renkli yağımsı saf ürün elde edildi (3). Verim: 2,80 g (% 37) [107]. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 36’da gösterilmiştir.



Şekil 36. 2-{2-[3-(Dietilamino)fenoksi]etoksi}etanol (3) bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) etanol, NaOH, 90 °C.

2.3.4. 4-(2-{2-[3-(Dietilamino)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (4) Sentezi

Üç boyunlu 200 mL'lik bir balona azot atmosferinde 2-{2-[3-(Dietilamino)fenoksi]etoksi}etanol (3) (1,50 g, 5,92 mmol), 4-Nitro ftalonitril (1,02 g, 5,92 mmol) ve 15 mL kuru DMF konularak 60 °C'de 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra ortama susuz K₂CO₃ (2,45 g, 17,76 mmol) 2 saatte 8 eşit kısım halinde ilave edildi. Reaksiyon ortamı TLC kontrolü yapılarak, azot gazı atmosferinde 60 °C'de 96 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve 145 g buzun üzerine döküldü. Buz tamamen eriyene kadar oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat karıştırıldı ve ham ürün elde edildi. Ürünü su fazından ayırmak için sulu çözelti 100 mL kloroform ile ekstrakte edildi. Kloroform fazı bir ayırma hunisi vasıtasıyla ayrıldı ve susuz sodyum sülfat ile kurutuldu. Çözücü evapore edildi. Sonunda elde edilen ham ürün sabit faz olarak alüminyum oksit hareketli faz olarak kloroform kullanılan kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Turuncu renkli yağimsı saf ürün elde edildi (4). Verim: 1 g (% 67) [108]. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 37'de gösterilmiştir.



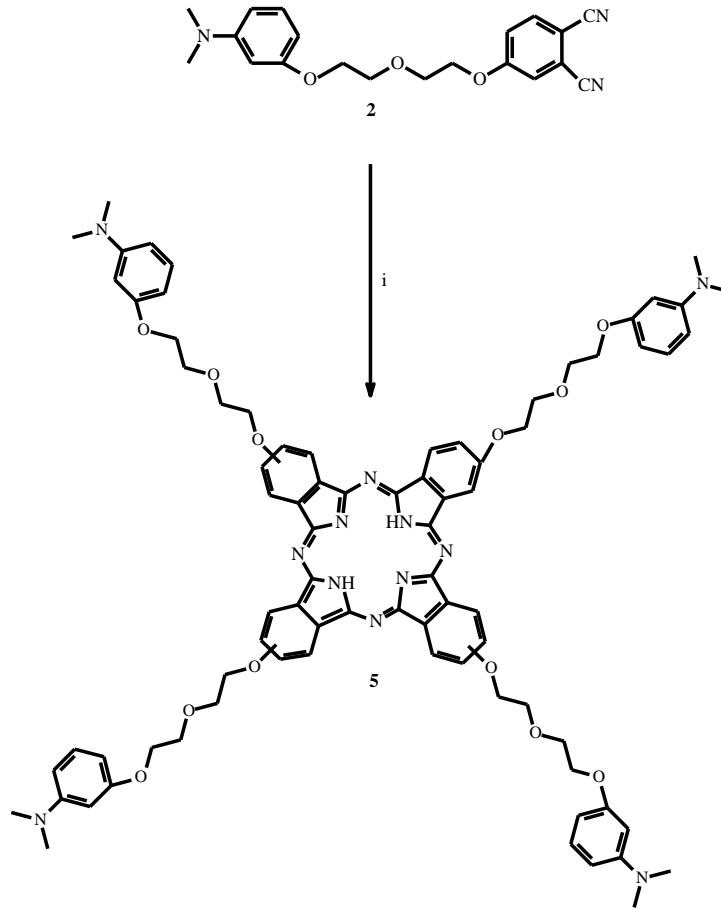
Şekil 37. 4-(2-{2-[3-(Dietilamino)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (4) bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) kuru DMF, susuz K₂CO₃, 60 °C.

2.4. Orjinal Maddelerinin Sentezi

2.4.1. Metalsiz Ftalosiyenin (5) Sentezi

(2) Nolu bileşik (0,3 g, 0,85 mmol), 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) (4 damla) ve kuru n-pentanol (3 mL), bir Schlenk tüpü içerisinde 160 °C’de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına soğutuldu, üzerine 25 mL etanol ilave edildi ve geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Katı ürün sırası ile sıcak etanol, metanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Yeşil renkli katı ham ürün, sabit faz olarak kloroform kullanılan kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Verim: 150 mg (% 50), e.n.>300 °C. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 38’de gösterilmiştir.

| | | |
|--|---|---|
| IR (KBr Tablet) , ν/cm^{-1} | : | 3292 (N-H), 3074 (Ar-H), 2921-2800 (Alif. C-H), 1606 (N-H, eğilme), 1499, 1482, 1447, 1346, 1322, 1283, 1233 (Ar-O-C), 1116 (C-O-C), 1095, 1058, 998, 951, 820, 746, 685. |
| $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, (δ :ppm) | : | 8,15-7,96 (m, 4H, Ar-H), 7,26-7,09 (m, 12H, Ar-H), 6,45-6,38 (m, 12H, Ar-H), 4,31-4,11 (m, 32H, O-CH ₂), 2,93 (s, 24H, N-CH ₃). |
| $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$, (δ :ppm) | : | 160,23, 159,95, 152,25, 130,05, 129,91, 106,27, 106,20, 106,17, 102,42, 102,38, 102,14, 100,21, 100,09, 100,06, 70,50, 67,64, 40,95. |
| MALDI-TOF-MS m/z | : | Hesaplanan: 1407,60; Bulunan: 1407,04 [M] ⁺ . |
| UV-vis (CHCl ₃): λ_{max} , nm (log ϵ) | : | 704 (4,97), 667 (4,90), 645 (4,57), 607 (4,39), 378 (4,50), 340 (4,79). |



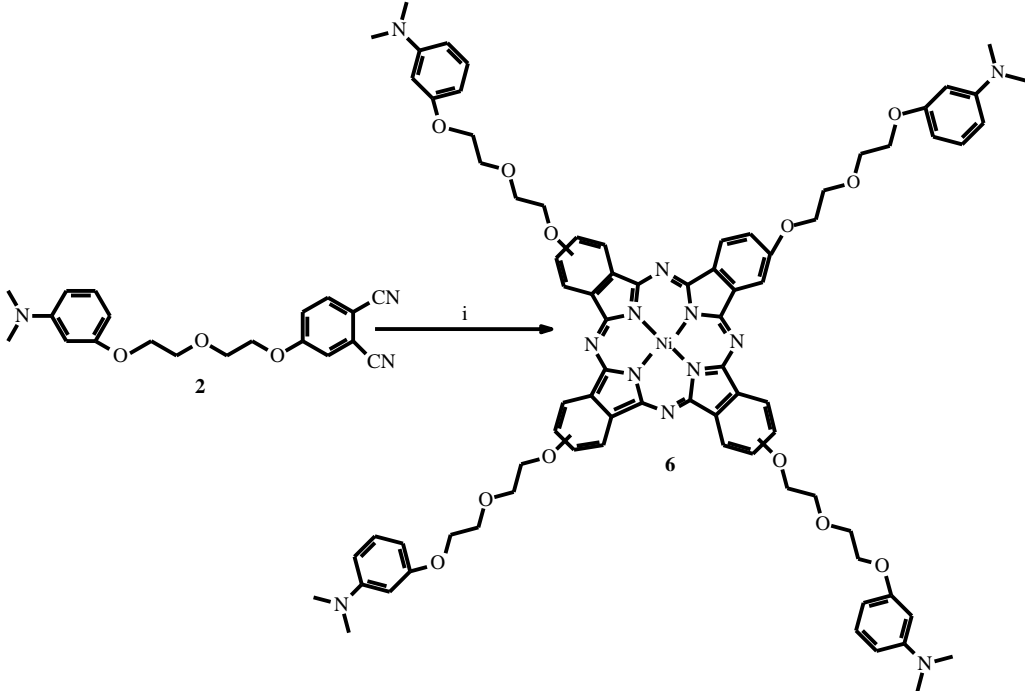
Şekil 38. (5) Nolu H_2Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C.

2.4.2. Metalli Ftalosiyeninlerin (6-8) Genel Sentezi

(2) Nolu bileşik (0,25 g, 0,71 mmol), ilgili susuz metal tuzları ($M = NiCl_2$ (45,4 mg, 0,35 mmol); $CoCl_2$ (45,5 mg, 0,35 mmol); $CuCl_2$ (47,1 mg, 0,35 mmol)), kuru n-pentanol (3 mL) ve DBU (3 damla), Schlenk sisteminde 160 °C'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldılar. Reaksiyon sonunda karışımlar oda sıcaklığına soğutuldu. Her bir karışıma 20 mL etanol ilave edildi ve geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzülerek ayrıldılar ve sırası ile sıcak etanol, metanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Yeşil renkli katı ham ürünler, sabit faz olarak alüminyum oksit hareketli faz olarak kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılan kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldılar. Bu reaksiyonlara ait sentez şemaları şekil 39-41'de gösterilmiştir.

2.4.2.1. Nikel(II) Ftalosiyenin (6) Sentezi

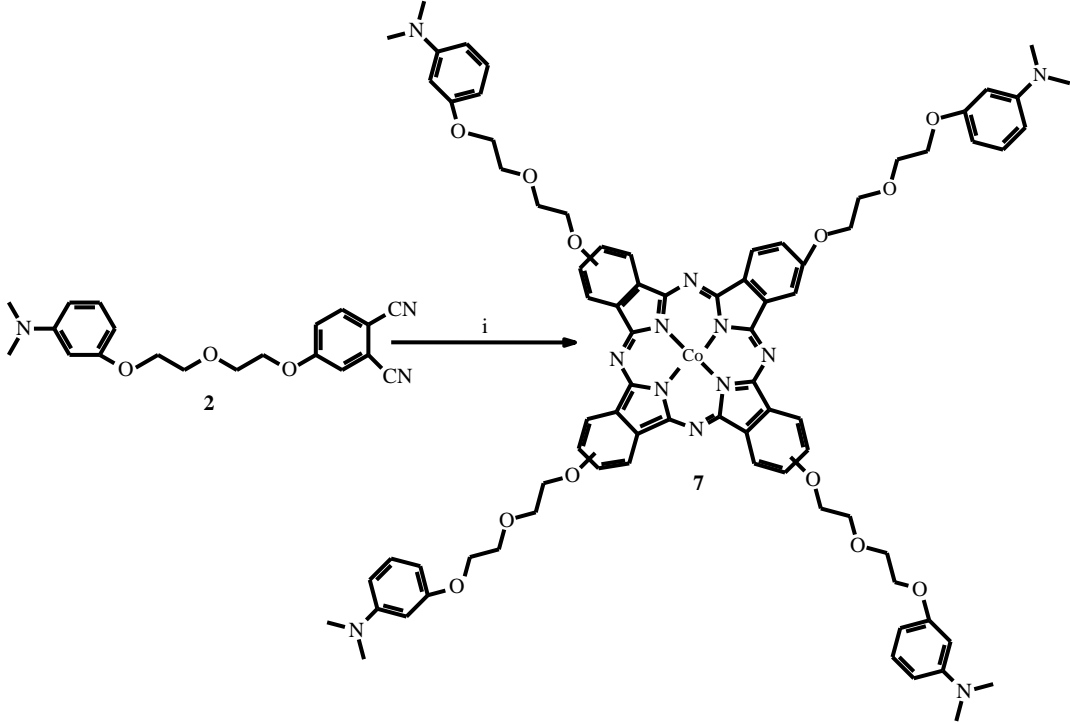
| | |
|--|--|
| Çözücü Sistemi | : Kloroform:metanol (100:2) |
| Verim / Erime Noktası °C | : 182 mg (% 70), e.n.>300 °C. |
| IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm^{-1} | : 3072 (Ar-H), 2919-2798 (Alif. C-H), 1719, 1607, 1499, 1447, 1416, 1348, 1275, 1233 (Ar-O-C), 1118 (C-O-C), 1091, 1062, 997, 1021, 988, 962, 818, 749, 685. |
| $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3), (\delta:\text{ppm})$ | : 7,69-7,53 (m, 4H, Ar-H), 7,26-7,19 (m, 12H, Ar-H), 6,40-6,39 (m, 12H, Ar-H), 4,25-4,04 (m, 32H, O-CH ₂), 2,91 (s, 24H, N-CH ₃). |
| $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3), (\delta:\text{ppm})$ | : 152,29, 152,21, 130,06, 130,03, 123,39, 109,98, 106,22, 106,20, 106,14, 102,36, 102,33, 100,21, 100,20, 100,18, 70,44, 67,57, 40,83. |
| MALDI-TOF-MS m/z | : Hesaplanan: 1464,20; Bulunan: 1465,12 [M+H] ⁺ . |
| UV-vis (CHCl ₃): λ_{\max} , nm (log ϵ) | : 673 (5,07), 624 (4,66), 379 (4,61), 327 (4,78). |



Şekil 39. (6) Nolu Ni(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, NiCl₂.

2.4.2.2. Kobalt(II) Ftalosiyenin (7) Sentezi

| | |
|--|---|
| Çözücü Sistemi | : Kloroform:metanol (100:2) |
| Verim / Erime Noktası °C | : 94 mg (% 36), e.n.>300 °C. |
| IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm^{-1} | : 3088 (Ar-H), 2919-2802 (Alif. C-H), 1714, 1607, 1481, 1447, 1410, 1382, 1349, 1280, 1233 (Ar-O-C), 1122 (C-O-C), 1093, 1063, 998, 961, 819, 751, 686. |
| MS (ESI), (m/z) | : Hesaplanan: 1464,50; Bulunan: 1464,34 [M] ⁺ . |
| UV-vis (CHCl ₃): λ_{\max} , nm (log ϵ) | : 675 (4,99), 618 (4,60), 448 (4,46), 387 (4,69). |



Şekil 40. (7) Nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, CoCl₂.

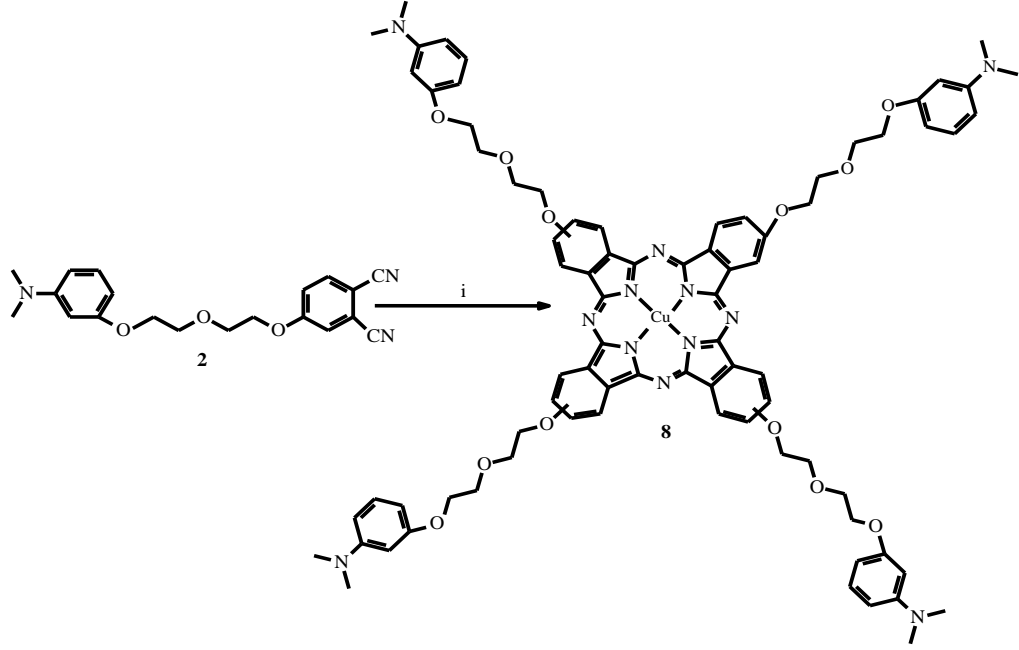
2.4.2.3. Bakır(II) Ftalosiyenin (8) Sentezi

| | |
|---|---|
| Çözücü Sistemi | : Kloroform:metanol (100:2) |
| Verim / Erime Noktası °C | : 80 mg (% 30), e.n.>300 °C. |
| IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm^{-1} | : 3074 (Ar-H), 2921-2800 (Alif. C-H), 1719, 1606, |

1501, 1447, 1403, 1343, 1280, 1234 (Ar-O-C),
1118 (C-O-C), 1094, 1061, 998, 959, 819, 745,
685.

MALDI-TOF-MS m/z : Hesaplanan: 1469,10; Bulunan: 1470,82 [M+H]⁺.

UV-vis (CHCl₃): λ_{max}, nm (log ε) : 682 (5,03), 616 (4,61), 379 (4,53), 338 (4,83).

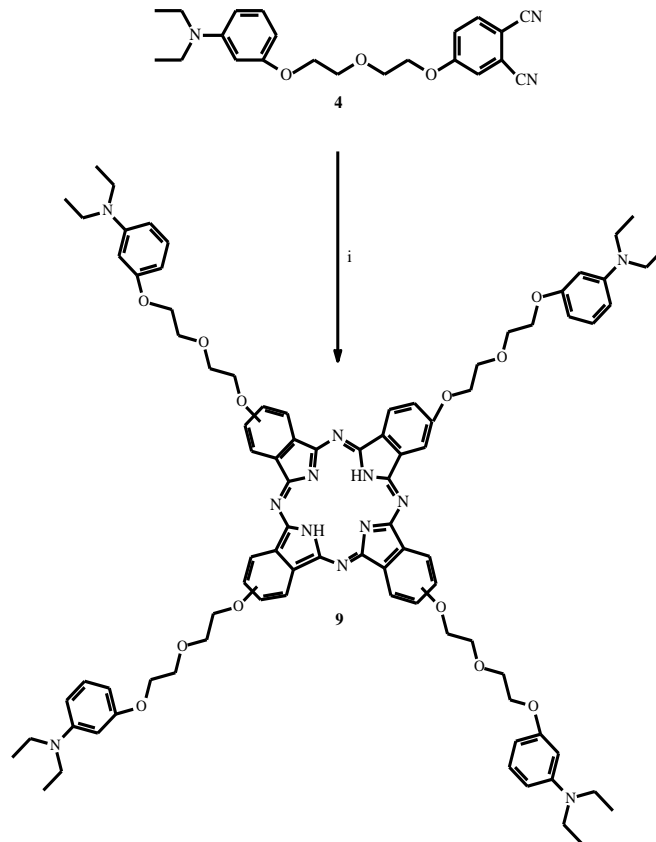


Şekil 41. (8) Nolu Cu(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, CuCl₂.

2.4.3. Metallsiz Ftalosiyenin (9) Sentezi

(4) Nolu bileşik (0,35 g, 0,92 mmol), DBU (4 damla) ve kuru n-pentanol (3,5 mL), bir Schlenk tüpü içerisinde 160 °C'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına soğutuldu, üzerine 25 mL etanol ilave edildi ve geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Katı ürün sırası ile sıcak etanol, metanol ve dietiler ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Yeşil renkli katı ham ürün, sabit faz olarak alüminyum oksit hareketli faz olarak kloroform:metanol (100:1) çözücü sistemi kullanılan kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Verim: 79 mg (% 23), e.n.>300 °C. Bu reaksiyona ait sentez şeması şekil 42'de gösterilmiştir.

| | | |
|---|---|---|
| IR (KBr Tablet) , ν/cm^{-1} | : | 3291 (N-H), 3072 (Ar-H), 2967-2869 (Alif. C-H), 1603 (N-H, eğilme), 1497, 1469, 1394, 1373, 1344, 1323, 1274, 1211 (Ar-O-C), 1129 (C-O-C), 1092, 1069, 1009, 819, 745, 716, 686. |
| $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, (δ :ppm) | : | 8,28-8,26 (m, 4H, Ar-H), 7,42-7,24 (m, 12H, Ar-H), 6,74-6,64 (m, 4H, Ar-H), 6,36-6,35 (s, 8H, Ar-H), 4,32-4,14 (m, 32H, O-CH ₂), 3,47-3,32 (m, 16H, N-CH ₂), 1,15 (s, 24H, CH ₃). |
| $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$, (δ :ppm) | : | 165,99, 149,94, 149,46, 138,22, 131,42, 130,85, 130,25, 130,21, 109,99, 105,59, 105,55, 101,09, 101,04, 99,45, 70,52, 67,53, 44,62, 12,90. |
| MALDI-TOF-MS m/z | : | Hesaplanan: 1519,80; Bulunan: 1520,40 $[\text{M}+\text{H}]^+$. |
| UV-vis (CHCl_3): λ_{max} , nm (log ϵ) | : | 704 (5,06), 669 (5,00), 641 (4,64), 607 (4,46), 387 (4,55), 342 (4,84). |



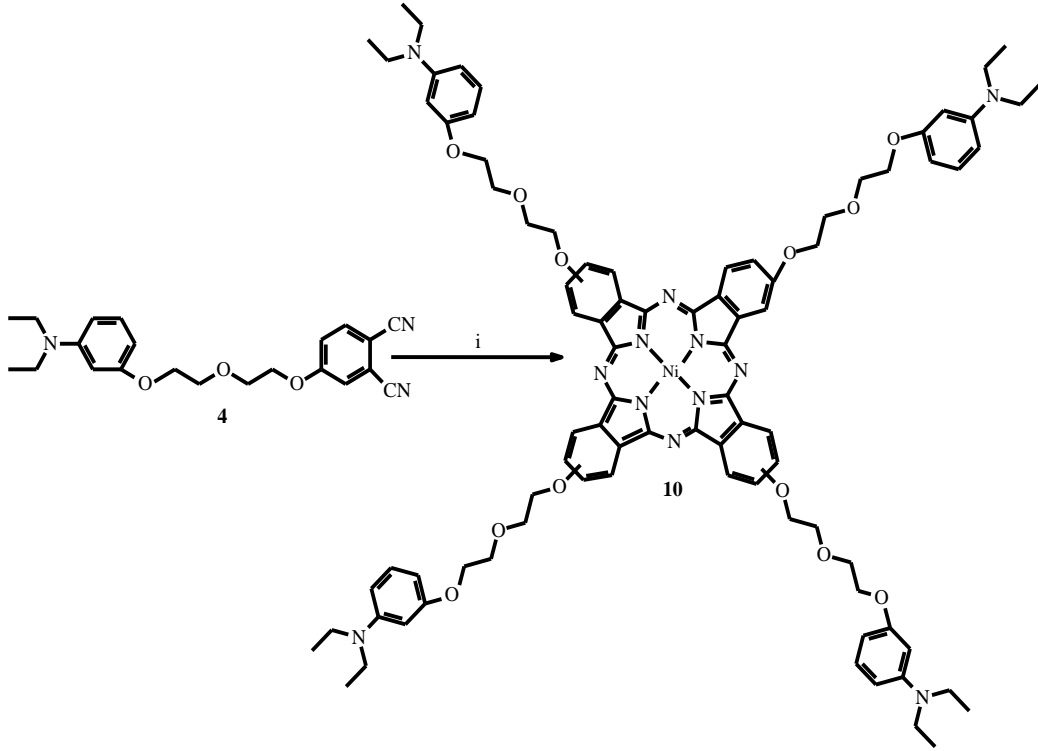
Şekil 42. (9) Nolu H_2Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C.

2.4.4. Metalloftalosiyaninler (10-12) İçin Genel Sentez Yöntemi

(4) Nolu bileşik (0,35 g 0,92 mmol), ilgili susuz metal tuzları (M= NiCl₂ (59,6 mg, 0,46 mmol); CoCl₂ (59,8 mg, 0,46 mmol); CuCl₂ (61,9 mg, 0,46 mmol)), kuru n-pentanol (4 mL) ve DBU (5 damla), Schlenk sisteminde 160 °C'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldılar. Reaksiyon sonunda karışımlar oda sıcaklığına soğutuldu. Her bir karışıma 20 mL etanol ilave edildi ve geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzülerek ayrıldılar ve sırası ile sıcak etanol, metanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Yeşil renkli katı ham ürünler, sabit faz olarak alüminyum oksit hareketli faz olarak kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılan kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldılar. Bu reaksiyonlara ait sentez şemaları şekil 43-45'de gösterilmiştir.

2.4.4.1. Nikel(II) Ftalosiyanin (10) Sentezi

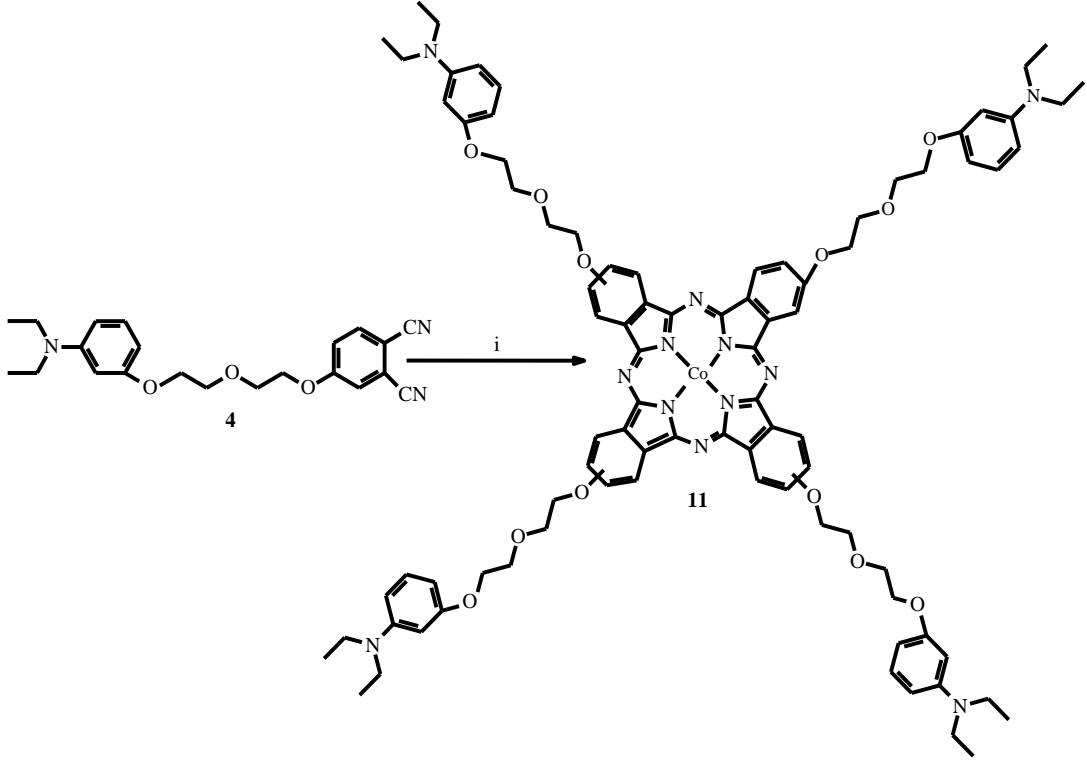
| | |
|--|---|
| Çözücü Sistemi | : Kloroform: etanol (100:1) |
| Verim / Erime Noktası °C | : 100 mg (% 27), e.n.>300 °C. |
| IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm ⁻¹ | : 3070 (Ar-H), 2966-2869 (Alif. C-H), 1603, 1569, 1497, 1467, 1411, 1373, 1351, 1272, 1215 (Ar-O-C), 1120 (C-O-C), 1090, 1063, 1021, 988, 964, 819, 783, 749, 686. |
| ¹ H-NMR(CDCl ₃), (δ:ppm) | : 7,87-7,69 (m, 4H, Ar-H), 7,36-7,18 (m, 12H, Ar-H), 6,72-6,62 (m, 4H, Ar-H), 6,36-6,35 (s, 8H, Ar-H), 4,29-4,13 (m, 32H, O-CH ₂), 3,45-3,33 (m, 16H, N-CH ₂), 1,16 (s, 24H, CH ₃). |
| ¹³ C-NMR(CDCl ₃), (δ:ppm) | : 160,56, 149,81, 149,46, 132,97, 131,13, 130,74, 130,23, 130,17, 105,53, 105,51, 105,48, 101,11, 101,07, 99,48, 70,43, 67,42, 44,64, 12,93. |
| MALDI-TOF-MS m/z | : Hesaplanan: 1576,50; Bulunan: 1576,64 [M] ⁺ . |
| UV-vis (CHCl ₃): λ_{\max} , nm (log ε) | : 675 (5,07), 608 (4,54), 380 (4,54), 326 (4,79). |



Şekil 43. (10) Nolu Ni(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, NiCl₂.

2.4.4.2. Kobalt(II) Ftalosiyenin (11) Sentezi

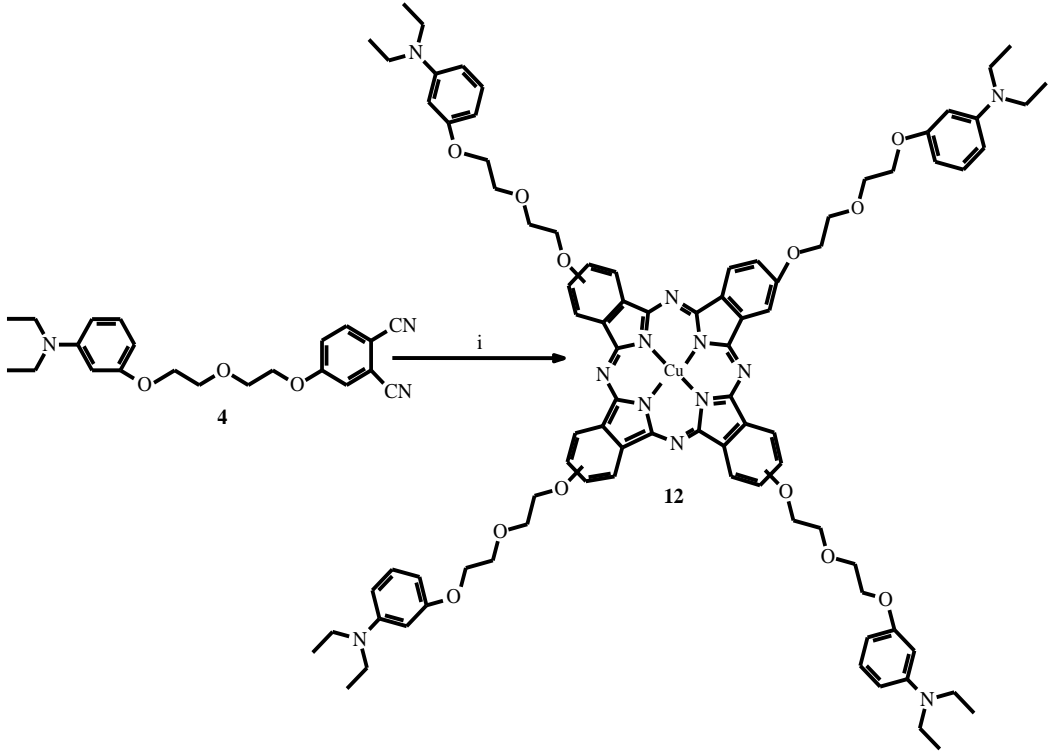
| | |
|--|---|
| Çözücü Sistemi | : Kloroform:etanol (100:1) |
| Verim / Erime Noktası °C | : 85 mg (% 23), e.n.>300 °C. |
| IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm ⁻¹ | : 3067 (Ar-H), 2967-2872 (Alif. C-H), 1604, 1498, 1464, 1374, 1355, 1273, 1216 (Ar-O-C), 1122 (C-O-C), 1092, 1063, 1022, 988, 965, 819, 751, 686. |
| MS (ESI), (m/z) | : Hesaplanan: 1575,70; Bulunan: 1597,90 [M+Na] ⁺ . |
| UV-vis (CHCl ₃): λ_{\max} , nm (log ϵ) | : 674 (5,01), 611 (4,59), 376 (4,70). |



Şekil 44. (11) Nolu Co(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, CoCl₂.

2.4.4.3. Bakır(II) Ftalosiyenin (12) Sentezi

| | |
|--|--|
| Çözücü Sistemi | : Kloroform:etanol (100:1) |
| Verim / Erime Noktası °C | : 100 mg (% 27), e.n.>300 °C. |
| IR (KBr tablet) ν_{\max} / cm ⁻¹ | : 3074 (Ar-H), 2966-2869 (Alif. C-H), 1603, 1467, 1396, 1374, 1342, 1273, 1216 (Ar-O-C), 1118 (C-O-C), 1090, 1057, 1021, 988, 960, 819, 783, 745, 685. |
| MALDI-TOF-MS m/z | : Hesaplanan: 1581,30; Bulunan: 1581,98 [M] ⁺ . |
| UV-vis (CHCl ₃): λ_{\max} , nm (log ϵ) | : 683 (5,04), 615 (4,53), 380 (4,40), 338 (4,77). |



Şekil 45. (12) Nolu Cu(II)Pc bileşiğinin sentez reaksiyonu. (i) n-pentanol, DBU, 160 °C, CuCl₂.

2.5. Elektrokimyasal Ölçümler

2.5.1. Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri

Dönüşümlü voltametri (CV) ve karedalga voltametrisinde (SWV) çalışma aralığı -1,50 ve +1,50 V olacak şekilde ayarlanmış ve voltamogramlar alınmıştır. Karedalga voltametrisinde aynı aralıkta tarama hızı 100 mV/s olarak ayarlanmış ve aynı parametreler kullanılarak ters yönde de tarama gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar aynı çalışma aralığında 25, 50, 100, 250, 500 mV/s tarama hızlarında alınmıştır. Aynı zamanda -1,50 ve +1,50 V çalışma aralığında tarama hızı 100 mV/s ayarlanarak toplamda 20 döngü içeren dönüşümlü voltamogramlar da alınmıştır.

2.5.2. Elektrokimyasal Ölçümlerde Ön İşlemler

Her ölçümden önce platin disk elektrot, platin tel ve doymuş kalomel elektrot yüzeyi iyice temizlenip daha sonra aseton ve diklorometan ile yıkanıp kurutulmuş ve elektrotlar

tekrar kullanıma hazır hale getirilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm cam malzemelerin temizliği ise kromik asit ve ultra saf su kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

CV ve SWV ölçümleri esnasında çözeltilerde bulunan çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için deneylerden önce en az 5 dakika süreyle ölçümü alınacak çözeltilerden ve deney süresince hücreye oksijen girişini engellemek amacıyla çözelti üzerinden saf azot gazı geçirilmiştir.

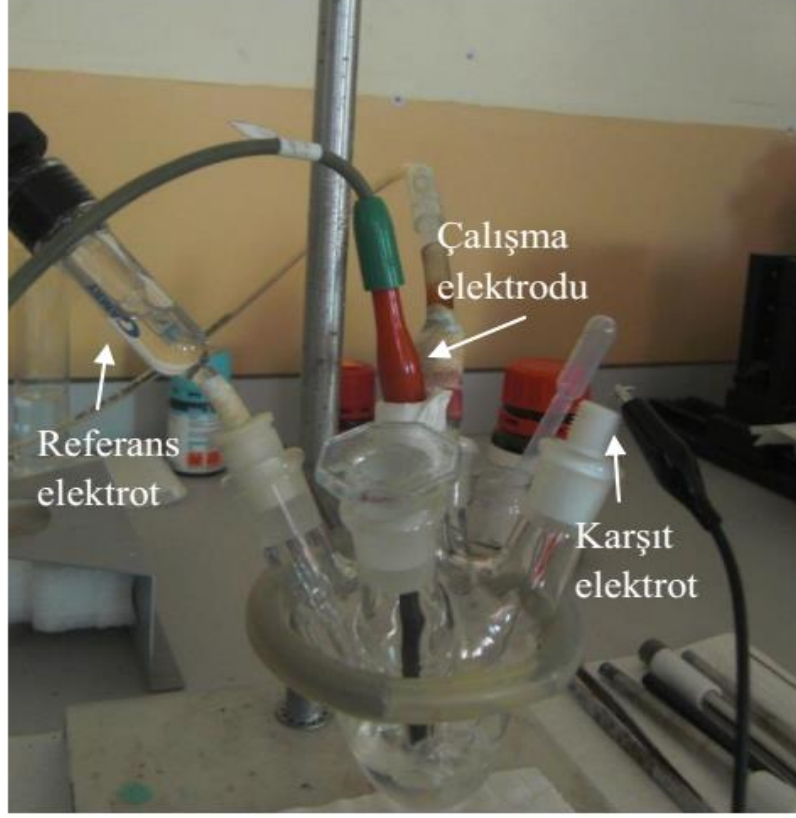
Elektrokimyasal saflıkta tetrabutylamonyumperkloratın (TBAP) ekstra saf diklorometandaki çözeltisi destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Tüm ölçümlerde kullanılan bu çözeltilerden ölçümler esnasında 5 mL kullanılmıştır. Her ölçümden önce bu çözelti sistemi ile boş ölçümler alınmıştır. Boş ölçümlerin yapılmasının amacı çözücülerden kaynaklanabilecek olan safsızlıkların belirlenerek bunların giderilmesini sağlamaktır.

2.5.3. Ftalosiyanın Türevlerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

Elektrokimyasal ölçümlerin yapılması amacı ile incelenen ftalosiyanın türevlerinin 1 mM'lık 5'er mL stok çözeltileri hazırlanmıştır. Çözücü olarak ultra saf diklorometan (DCM) kullanılmıştır. Daha sonra elektrokimyasal ölçümleri alınacak olan bu ftalosiyanın bileşiklerinin 1 mM'lık 5'er mL lik stok çözeltileri, 5 mL destek elektrolit çözeltisine ilave edilerek oluşturulan karışımda gerekli ölçümler yapılmıştır.

2.5.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kare Dalga Voltametrisi (SWV) Ölçümleri

Tüm elektrokimyasal ölçümler (CV ve SWV) Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Gamry Interface 1000 potansiyostat / galvanostat voltametrik analizör cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak yüzey alanı $0,071 \text{ cm}^2$ olan platin disk, yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 46. CV ve SWV ölçümlerinde kullanılan üç elektrodlu elektrokimyasal hücre

2.5.5. Spektroelektrokimyasal ve Elektrokolorimetrik Ölçümler

Spektroelektrokimyasal ve elektrokolorimetrik ölçümler için Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Ocean Optics QE65000 spektrofotometre kullanılmıştır. Spektroelektrokimyasal ölçümler UV-Vis bölgede 250-1000 nm aralığında gerçekleştirilmiştir. Üç elektrodlu ince tabaka quartz spektroelektrokimyasal hücrede, çalışma elektrodu olarak platin tül, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak SCE kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında alınmıştır. Elektrokromatik ölçümler, aynı cihazda renk ölçüm modunda, 3 elektrodlu ince tabaka quartz spektroelektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında literatürde kayıtlı olmayan 8 yeni ftalosiyanin bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle spektral analiz verilerinden faydalanılmıştır. IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmıştır. Bileşiklerin UV-Vis spektrumları 1x10⁻⁵ mol.dm⁻³ konsantrasyonda CHCl₃ içinde alınmış ve spektrumlarda ortaya çıkan maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu tespit edilerek bu dalga boyuna karşılık gelen molar absorpsiyon katsayılarının logaritmaları (logε) hesaplanmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ölçümleri yapılırken çözücü olarak dötero kloroform (CDCl₃) kullanılmıştır. Sentezlenen bileşikler kloroformda çözülerek kütle spektrumları alınmıştır.

Ayrıca bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen 8 yeni ftalosiyanin bileşiğinin elektropolimerizasyonunu incelemek amacı ile dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisinde kaydedilen indirgenme-yükseltgenme potansiyellerini desteklemek amacıyla spektroeletrokimyasal ölçümleri de alınmıştır.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR titreşim frekans değerleri

| Bileşik | (OH), (NH), (N-H, eğilme), (C≡N) | (Ar-H) | (Alif. C-H) | (C-O-C) | (Ar-C-O) |
|---------|---|--------|-------------|---------|----------|
| (1) | 3402 _(O-H) | 3088 | 2924-2873 | 1129 | 1240 |
| (2) | 2230 _(C≡N) | 3082 | 2925-2877 | 1132 | 1254 |
| (3) | 3400 _(O-H) | 3088 | 2930-2868 | 1129 | 1215 |
| (4) | 2231 _(C≡N) | 3082 | 2971-2868 | 1136 | 1216 |
| (5) | 3292 _(N-H) , 1606 _(N-H, eğilme) | 3074 | 2921-2800 | 1116 | 1233 |
| (6) | - | 3072 | 2919-2798 | 1118 | 1233 |
| (7) | - | 3088 | 2919-2802 | 1122 | 1233 |
| (8) | - | 3074 | 2921-2800 | 1118 | 1234 |
| (9) | 3291 _(N-H) , 1603 _(N-H, eğilme) | 3072 | 2967-2869 | 1129 | 1211 |
| (10) | - | 3070 | 2966-2869 | 1120 | 1215 |
| (11) | - | 3067 | 2967-2872 | 1122 | 1216 |
| (12) | - | 3074 | 2966-2869 | 1118 | 1216 |

Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin UV-Vis spektral değerleri

| Bileşik | λ_{\max} , nm (log ϵ) | | | | | |
|---------|---|------------|------------|------------|------------|------------|
| | (5) | 704 (4,97) | 667 (4,90) | 645 (4,57) | 607 (4,39) | 378 (4,50) |
| (6) | 673 (5,07) | 624 (4,66) | 379 (4,61) | 327 (4,78) | - | - |
| (7) | 675 (4,99) | 618 (4,60) | 448 (4,46) | 387 (4,69) | - | - |
| (8) | 682 (5,03) | 616 (4,61) | 379 (4,53) | 338 (4,83) | - | - |
| (9) | 704 (5,06) | 669 (5,00) | 641 (4,64) | 607 (4,46) | 387 (4,55) | 342 (4,84) |
| (10) | 675 (5,07) | 608 (4,54) | 380 (4,54) | 326 (4,79) | - | - |
| (11) | 674 (5,01) | 611 (4,59) | 376 (4,70) | - | - | - |
| (12) | 683 (5,04) | 615 (4,53) | 380 (4,40) | 338 (4,77) | - | - |

Tablo 3. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin kütle spektral verileri ve reaksiyon verimleri

| Bileşik | Hesaplanan kütle (g/mol) (m/z) | Spektral veri | Reaksiyon verimi |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------|------------------|
| (5) | 1407,60 | 1407,04 [M] ⁺ | % 50 |
| (6) | 1464,20 | 1465,12 [M+H] ⁺ | % 70 |
| (7) | 1464,50 | 1464,34 [M] ⁺ | % 36 |
| (8) | 1469,10 | 1470,82 [M+H] ⁺ | % 30 |
| (9) | 1519,80 | 1520,40 [M+H] ⁺ | % 23 |
| (10) | 1576,50 | 1576,64 [M] ⁺ | % 27 |
| (11) | 1575,70 | 1597,90 [M+Na] ⁺ | % 23 |
| (12) | 1581,30 | 1581,98 [M] ⁺ | % 27 |

Tablo 4. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri

| Bileşik | Ar-C | O-CH ₂ | N-CH ₃ | N-CH ₂ | CH ₃ |
|---------|--|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| (5) | 160,23, 159,95, 152,25, 130,05, 129,91, 106,27, 106,20, 106,17, 102,42, 102,38, 102,14, 100,21, 100,09, 100,06 | 70,50, 67,64 | 40,95 | --- | --- |
| (6) | 152,29, 152,21, 130,06, 130,03, 123,39, 109,98, 106,22, 106,20, 106,14, 102,36, 102,33, 100,21, 100,20, 100,18 | 70,44, 67,57 | 40,83 | --- | --- |
| (9) | 165,99, 149,94, 149,46, 138,22, 131,42, 130,85, 130,25, 130,21, 109,99, 105,59, 105,55, 101,09, 101,04, 99,45 | 70,52, 67,53 | --- | 44,62 | 12,90 |
| (10) | 160,56, 149,81, 149,46, 132,97, 131,13, 130,74, 130,23, 130,17, 105,53, 105,51, 105,48, 101,11, 101,07, 99,48 | 70,43, 67,42 | --- | 44,64 | 12,93 |

Tablo 5. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

| Bileşik | Ar-H | O-CH ₂ | N-CH ₃ | N-CH ₂ | CH ₃ | NH _{çekirdek} |
|---------|---|-----------------------|-------------------|-----------------------|------------------|------------------------|
| (5) | 8,15-7,96 (m, 4H) 7,26-7,09 (m, 12H) 6,45-6,38 (m, 12H) | 4,31-4,11 (m, 32H) | 2,93 (s, 24H) | --- | --- | --- |
| (6) | 7,69-7,53 (m, 4H) 7,26-7,19 (m, 12H) 6,40-6,39 (m, 12H) | 4,25-4,04 (m, 32H) | 2,91 (s, 24H) | --- | --- | --- |
| (9) | 8,28-8,26 (m, 4H) 7,42-7,24 (m, 12H) 6,74-6,64 (m, 4H) 6,36-6,35 (s, 8H) | 4,32-4,14 (m, 32H) | --- | 3,47-3,32 (m, 16H) | 1,15 (s, 24H) | --- |
| (10) | 7,87-7,69 (m, 4H) 7,36-7,18 (m, 12H) 6,72-6,62 (m, 4H) 6,36-6,35 (s, 8H) | 4,29-4,13 (m, 32H) | --- | 3,45-3,33 (m, 16H) | 1,16 (s, 24H) | --- |

Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin voltametrik analiz sonuçları

| Bileşik | Redoks Basamağı | ^a E _{1/2} (V) | ^b ΔE _p (mV) | ^c I _{pa} /I _{pc} | ^d ΔE _{1/2} (V) |
|---------|-----------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---|------------------------------------|
| (5) | R ₁ | -0,70 | 160 | 0,94 | 1,47 |
| | R ₂ | -1,02 | 175 | 0,93 | |
| | O ₁ | 0,97 ^c (0,57) ^f | --- | --- | |
| (6) | R ₁ | -0,87 | 80 | 0,96 | 1,63 |
| | R ₂ | -1,19 | 70 | 0,91 | |
| | O ₁ | 0,88 ^c (0,64) ^f | --- | --- | |
| (7) | R ₁ | -0,37 (R' ₁ -0,72) | 120 | 0,93 | 1,15 |
| | R ₂ | -1,47 | 112 | 0,89 | |
| | O ₁ | 0,97 ^c (0,60) ^f | --- | --- | |
| (8) | R ₁ | -0,85 | 150 | 0,96 | 1,60 |
| | R ₂ | -1,15 | 120 | 0,91 | |
| | O ₁ | 0,90 ^c (0,61) ^f | --- | --- | |
| (9) | R ₁ | -0,70 | 160 | 0,94 | 1,57 |
| | R ₂ | -1,02 | 175 | 0,93 | |
| | O ₁ | 1,12 ^c (0,63) ^f | --- | --- | |
| (10) | R ₁ | -0,87 | 80 | 0,96 | 1,73 |
| | R ₂ | -1,19 | 70 | 0,91 | |
| | O ₁ | 1,00 ^c (0,72) ^f | --- | --- | |
| (11) | R ₁ | -0,28 (R' ₁ -0,80) | 80 | 1,03 | 1,14 |
| | R ₂ | -1,42 | 110 | 0,86 | |
| | O ₁ | 1,07 ^c (0,66) ^f | --- | --- | |
| (12) | R ₁ | -0,85 | 150 | 0,96 | 1,70 |
| | R ₂ | -1,15 | 120 | 0,91 | |
| | O ₁ | 1,01 ^c (0,72) ^f | --- | --- | |

Tüm voltametrik veriler doygun kalomel elektroda (SCE) karşı verilmiştir. **a:** $E_{1/2}$ değerleri $0,100 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında SCE elektroduna karşı $((E_{pa}+E_{pc})/2)$ olarak verilmiştir. **b:** $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$. **c:** $I_{pa}/I_{pc} =$ indirgenme için, $I_{pc}/I_{pa} =$ yükseltgenme için. **d:** $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}$ (ilk yükseltgenme potansiyeli) - $E_{1/2}$ (ilk indirgenme potansiyeli). **e:** İlk CV döngüsü sırasında kaydedilen, elektropolimerizasyon reaksiyonuna ait anodik pik potansiyeli (E_{pa}). **f:** İlk CV döngüsü sırasında kaydedilen, elektropolimerizasyon reaksiyonuna ait katodik pik potansiyeli (E_{pc}).

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

2-{2-[3-(Dimetilamino)fenoksi]etoksi}etanol (1) bileşiği [107], 4-(2-{2-[3-(Dimetilamino)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (2) bileşiği [108], 2-{2-[3-(Dietilamino)fenoksi]etoksi}etanol (3) bileşiği [107] ve 4-(2-{2-[3-(Dietilamino)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (4) bileşiği [108] literatürlerinde mevcut olan yöntemlere göre sentezlenmişlerdir. Bu bileşikler belirtilen literatürlerdeki yöntemler kullanılarak saflaştırılmış ve karakterize edilmişlerdir.

(5) nolu metalsiz ftalosiyanın bileşiği, (2) numaralı süstitüe ftalonitril türevinin çözücü olarak yüksek kaynama noktasına sahip n-pentanol ortamında ve katalizör olarak kuvvetli bir organik baz olan DBU varlığında, 160 °C'de 24 saat boyunca azot gazı atmosferinde karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. Katı ham ürün, sabit faz olarak alüminyum oksit hareketli faz olarak kloroform kullanılan kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmıştır ve % 50 verimle yeşil renkli saf metalsiz ftalosiyanın (5) bileşiği elde edilmiştir. Metalsiz ftalosiyanın (5) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 1), 4-(2-{2-[3-(Dimetilamino)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (2) bileşiğine ait 2230 cm⁻¹'de görülen C≡N gerilme titreşimine ait pikin kaybolması ve 3292 cm⁻¹'de halka içi N-H gerilme titreşiminin ortaya çıkması dinitril bileşiğinin siklotramerizasyonu sonucu metalsiz ftalosiyanın (5) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 3074 cm⁻¹'de Ar-H, 2921-2800 cm⁻¹'de Alif. C-H, 1606 cm⁻¹'de N-H (eğ.), 1233 cm⁻¹'de Ar-O-C ve 1116 cm⁻¹'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Metalsiz ftalosiyanın (5) bileşiğinin dötero kloroform da alınan ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 2) beklenildiği gibi toplam 84 protona ait kimyasal kayma değerleri 8,15-7,96 (m, 4H, Ar-H), 7,26-7,09 (m, 12H, Ar-H), 6,45-6,38 (m, 12H, Ar-H), 4,31-4,11 (m, 32H, O-CH₂), 2,93 (s, 24H, N-CH₃) ppm'de gözlemlenmiştir. Metalsiz ftalosiyanın için oldukça karakteristik olan merkezi ftalosiyanın halkasındaki N-H protonlarına ait kimyasal kayma değeri genellikle negatif ppm'de (yukarı alanda) görülürken [18], kuvvetli agregasyon nedeniyle metalsiz ftalosiyanın (5) bileşiğine ait N-H protonları bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda gözlemlenememiştir [19]. Metalsiz ftalosiyanın (5) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda

(Ek Şekil 3) bileşiğe ait Ar-C karbon rezonansları 160,23, 159,95, 152,25, 130,05, 129,91, 106,27, 106,20, 106,17, 102,42, 102,38, 102,14, 100,21, 100,09, 100,06 ppm'de, O-CH₂ karbon rezonansları 70,50, 67,64 ppm'de ve N-CH₃ karbon rezonansı ise 40,95 ppm'de gözlemlenmiştir. Elde edilen bu ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu verileri (5) bileşiğinin önerilen yapısını desteklemektedir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 4) 1407,04 [M]⁺'da görülen moleküler iyon piki metalsiz ftalosiyanın (5) bileşiğinin yapısını desteklemektedir. Ftalosiyanınler ultraviyole (morötesi) ve görünür bölgede π - π^* geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanınlerin absorpsiyon spektrumları yaklaşık olarak 650-700 nm civarında keskin bir Q bandı ve yaklaşık olarak 350 nm civarında zayıf bir B (Soret) bandı olmak üzere iki kısma ayrılır. π - π^* geçişlerine karşılık gelen Q bandı bölgesi, ftalosiyanınlerin metal içerip içermediklerine dair bilgi edinmemize yardımcı olur. D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyanınlerde Q bandının keskin bir pik olarak görülmesi [23], ftalosiyanın halkasında bulunan metal ile bağ yapabilen birbiriyle eşdeğer olan dört azot atomundan kaynaklanır. D_{2h} simetrisine sahip metalsiz ftalosiyanınlerde ise simetrinin düşmesi, Q bandının yarılarak iki eşit pik oluşmasına neden olur [24]. Metalsiz ftalosiyanın (5) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 5) görünür bölgede sinyal veren π - π^* geçişlerine ait Q bandları λ_{\max} : 704 (4,97), 667 (4,90), 645 (4,57), 607 (4,39) nm'de gözlemlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyon pikleri ise λ_{\max} : 378 (4,50) ve 340 (4,79) nm'de gözlemlenmiştir. Bu bileşiğin UV-Vis spektrumunda 704 ve 667 nm civarında görülen ikiye yarılmış Q bandına sahip olması, D_{2h} simetrisine sahip monomerik metalsiz ftalosiyanın (5) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

Bir Schlenk sistemi içerisinde (2) nolu bileşiğin kuru n-pentanoldeki çözeltisine, elde edilecek her kompleks için ilgili susuz metal tuzunun (NiCl₂, CoCl₂ ve CuCl₂) ve DBU'nun ilavesinden sonra oluşan karışımın, 160 °C'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırılması sonucu nikel(II) ftalosiyanın (6) bileşiği, kobalt(II) ftalosiyanın (7) bileşiği ve bakır(II) ftalosiyanın (8) bileşiği sentezlenmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen katı ham ürünler, 100:2 kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak bazik alümina üzerinden kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmıştır ve nikel(II) ftalosiyanın (6) bileşiği % 70, kobalt(II) ftalosiyanın (7) bileşiği % 36, bakır(II) ftalosiyanın (8) bileşiği de % 30 verimle elde edilmiştir.

Sentezlenen nikel(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin IR spektrumu Ek Şekil 6'da görülmektedir. Başlangıç bileşiğinin (2) IR spektrumunda 2230 cm⁻¹'de gözlenen C≡N

gerilmesine ait titreşim bandının sentezlenen ftalosiyanın (6) IR spektrumunda kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca 3072 cm^{-1} 'de Ar-H, $2919\text{-}2798\text{ cm}^{-1}$ 'de Alif. C-H, 1233 cm^{-1} 'de Ar-O-C ve 1118 cm^{-1} 'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Nikel(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin dötero kloroformda alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 7), beklenen toplam 84 protona ait kimyasal kayma değerleri $7,69\text{-}7,53$ (m, 4H, Ar-H), $7,26\text{-}7,19$ (m, 12H, Ar-H), $6,40\text{-}6,39$ (m, 12H, Ar-H), $4,25\text{-}4,04$ (m, 32H, O-CH₂), $2,91$ (s, 24H, N-CH₃) ppm'de gözlemlenmiştir. Aromatik ve alifatik proton sinyallerinin integral oranlarının uygunluğu yapının doğruluğunu teyit etmektedir. (6) Nolu Ni(II)Pc bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 8) $152,29$, $152,21$, $130,06$, $130,03$, $123,39$, $109,98$, $106,22$, $106,20$, $106,14$, $102,36$, $102,33$, $100,21$, $100,20$, $100,18$ ppm'de görülen aromatik karbon piklerinin yanında $70,44$, $67,57$ ppm'de O-CH₂, $40,83$ ppm'de N-CH₃ karbonlarına ait sinyaller gözlemlenmiştir. (6) Bileşiğinin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 9) $1465,12$ [M+H]⁺'da iyon piki belirlenmiştir ve bu değer bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir. Nikel(II) ftalosiyanın (6) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 10) görünür bölgede sinyal veren $\pi\text{-}\pi^*$ geçişlerine ait Q bandları λ_{max} : 673 (5,07) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 624 (4,66) nm'de zayıf bir omuz bandı şeklinde gözlemlenmiştir. (6) Bileşiğinin soiret bandına ait absorpsiyon pikleri ise λ_{max} : 379 (4,61) ve 327 (4,78) nm'de ortaya çıkmıştır. Bu ftalosiyanın bileşiğinin UV-Vis spektrumu metali ftalosiyanınların genel UV-Vis spektrumları ile uyum içerisindedir bu durum (6) bileşiğinin önerilen yapısını desteklemektedir.

Sentezi gerçekleştirilen kobalt(II) ftalosiyanın (7) bileşiği ve bakır(II) ftalosiyanın (8) bileşiğinin IR spektrumları oldukça benzerdir. Her iki ftalosiyanın bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 11 ve Ek Şekil 14) (2) bileşiğine ait 2230 cm^{-1} 'de görülen C \equiv N gerilme titreşimine ait pikin kaybolması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu kobalt(II) ftalosiyanın (7) bileşiği ve bakır(II) ftalosiyanın (8) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanınların (7, 8) paramanyetik Co(II) ve Cu(II) iyonlarını bulundurmaları sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamıştır [109]. Ftalosiyanın sınıfı bileşiklerin kütle spektrumları gerek yüksek molekül ağırlıkları gerekse metanol gibi çözücülerdeki düşük çözünürlükleri sebebiyle küçük molekül ağırlıklı ve çözünürlüğü yüksek organik bileşiklere göre daha zor yorumlanmaktadır. Yapılarının

büyüklüğü sebebiyle fragment analizi yapılarak sonuca gidilmesi de oldukça zordur [15]. Ancak (2) nolu ftalonitril türevi üzerinden sentezlenen Co(II) ve Cu(II) ftalosiyenin bileşiklerinin (7 ve 8) kütle spektrumlarında sırasıyla 1464,34 [M]⁺ ve 1470,82 [M+H]⁺ iyon pikleri gözlemlenmiştir (Ek Şekil 12 , Ek Şekil 15) bu değerler sentezlenen kobalt(II) ftalosiyenin (7) ve bakır(II) ftalosiyenin (8) bileşiklerinin önerilen yapıları desteklemektedir. (7) ve (8) bileşiklerinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-Vis spektrumları sırası ile Ek Şekil 13 ve Ek Şekil 16'da görülmektedir. Co(II) ve Cu(II) ftalosiyeninlerin (7, 8) UV-Vis spektrumlarında sırasıyla 675 ve 682 nm'de gözlenen pikler Q bandına ait iken 618 ve 616 nm'de Q bandı yanında gözlenen omuzlar ftalosiyeninlerin dimerik formlarının agregasyonu nedeniyle ortaya çıkan piklerdir. UV-Vis spektrumlarında B bandları Co(II)Pc (7) için 448 ve 387 nm'de, Cu(II)Pc (8) için 379 ve 338 nm'de gözlemlenmiştir. Tüm bu veriler, metalli ftalosiyeninlerin D_{4h} simetrisi ile uyum içerisindedir.

(9) Nolu metalsiz ftalosiyenin bileşiği, (4) numaralı süstitüe ftalonitril türevinin çözücü olarak yüksek kaynama noktasına sahip n-pentanol ortamında ve katalizör olarak kuvvetli bir organik baz olan DBU varlığında, 160 °C'de 24 saat boyunca azot gazı atmosferinde karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. Elde edilen katı ham ürün, 100:1 kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak bazik alümina üzerinden kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmıştır ve % 23 verimle yeşil renkli saf metalsiz ftalosiyenin (9) bileşiği elde edilmiştir. Metalsiz ftalosiyenin (9) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 17), 4-(2-{2-[3-(Dietilamino)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (4) bileşiğine ait 2231 cm⁻¹'de görülen C≡N gerilme titreşimine ait pikin kaybolması ve 3291 cm⁻¹'de halka içi N-H gerilme titreşiminin ortaya çıkması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu metalsiz ftalosiyenin (9) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 3072 cm⁻¹'de Ar-H, 2967-2869 cm⁻¹'de Alif. C-H, 1603 cm⁻¹'de N-H (eğ.), 1211 cm⁻¹'de Ar-O-C ve 1129 cm⁻¹'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Metalsiz ftalosiyenin (9) bileşiğinin dötero kloroformda alınan ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 18) beklenildiği gibi toplam 100 protona ait kimyasal kayma değerleri 8,28-8,26 (m, 4H, Ar-H), 7,42-7,24 (m, 12H, Ar-H), 6,74-6,64 (m, 4H, Ar-H), 6,36-6,35 (s, 8H, Ar-H), 4,32-4,14 (m, 32H, O-CH₂), 3,47-3,32 (m, 16H, N-CH₂), 1,15 (s, 24H, CH₃) ppm'de gözlemlenmiştir. Metalsiz ftalosiyeninler için oldukça karakteristik olan merkezi ftalosiyenin halkasındaki N-H protonlarına ait kimyasal kayma değeri genellikle

negatif ppm'de (yukarı alanda) görülürken [18], kuvvetli agregasyon nedeniyle metalsiz ftalosiyanın (9) bileşiğine ait N-H protonları $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlemlenememiştir [19]. Metalsiz ftalosiyanın (9) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 19) bileşiğe ait Ar-C karbon rezonansları 165,99, 149,94, 149,46, 138,22, 131,42, 130,85, 130,25, 130,21, 109,99, 105,59, 105,55, 101,09, 101,04, 99,45 ppm'de, O-CH₂ karbon rezonansları 70,52, 67,53 ppm'de, N-CH₃ karbon rezonansı 44,62 ppm'de ve CH₃ karbon rezonansı ise 12,90 ppm'de gözlemlenmiştir. Elde edilen bu $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu verileri (9) bileşiğinin önerilen yapısını desteklemektedir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 20) 1520,40 [M+H]⁺ da görülen iyon piki metalsiz ftalosiyanın (9) bileşiğinin yapısını desteklemektedir. Ftalosiyanınların absorpsiyon spektrumları yaklaşık olarak 650-700 nm civarında keskin bir Q bandı ve yaklaşık olarak 350 nm civarında zayıf bir B (Soret) bandı olmak üzere iki kısma ayrılır. $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı bölgesi, ftalosiyanınların metal içerip içermediklerine dair bilgi edinmemize yardımcı olur. D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyanınlarda Q bandının keskin bir pik olarak görülmesi [23], ftalosiyanın halkasında bulunan metal ile bağ yapabilen birbiriyle eşdeğer olan dört azot atomundan kaynaklanır. D_{2h} simetrisine sahip metalsiz ftalosiyanınlarda ise simetrisinin düşmesi, Q bandının yarılarak iki eşit pik oluşmasına neden olur [24]. Metalsiz ftalosiyanın (9) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 21) görünür bölgede sinyal veren $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait Q bandları λ_{max} : 704 (5,06), 669 (5,00), 641 (4,64), 607 (4,46) nm'de gözlemlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyon pikleri ise λ_{max} : 387 (4,55) ve 342 (4,84) nm'de gözlemlenmiştir. Bu bileşiğin UV-Vis spektrumunda 704 ve 669 nm civarında görülen ikiye yarılmış Q bandına sahip olması, D_{2h} simetrisine sahip monomerik metalsiz ftalosiyanın (9) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

Bir Schlenk sistemi içerisinde (4) nolu bileşiğin kuru n-pentanoldeki çözeltisine, elde edilecek her kompleks için ilgili susuz metal tuzunun (NiCl₂, CoCl₂ ve CuCl₂) ve DBU'nun ilavesinden sonra oluşan karışımın, 160 °C'de azot atmosferinde 24 saat boyunca karıştırılması sonucu nikel(II) ftalosiyanın (10) bileşiği, kobalt(II) ftalosiyanın (11) bileşiği ve bakır(II) ftalosiyanın (12) bileşiği sentezlenmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen katı ham ürünler, 100:1 kloroform:metanol çözücü sistemi kullanılarak bazik alümina üzerinden kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmıştır ve nikel(II) ftalosiyanın (10) bileşiği % 27, kobalt(II) ftalosiyanın (11) bileşiği % 23, bakır(II) ftalosiyanın (12) bileşiği de % 27 verimle elde edilmiştir.

Sentezlenen nikel(II) ftalosiyenin (10) bileşiğinin IR spektrumu Ek Şekil 22'de görülmektedir. Başlangıç bileşiğinin (4) IR spektrumunda 2231 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait titreşim bandının sentezlenen ftalosiyenin (10) IR spektrumunda kaybolması siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca 3070 cm^{-1} 'de Ar-H, $2966\text{-}2869\text{ cm}^{-1}$ 'de Alif. C-H, 1215 cm^{-1} 'de Ar-O-C ve 1120 cm^{-1} 'de C-O-C gruplarına ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. Nikel(II) ftalosiyenin (10) bileşiğinin dötero kloroformda alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 23), beklenen toplam 100 protona ait kimyasal kayma değerleri $7,87\text{-}7,69$ (m, 4H, Ar-H), $7,36\text{-}7,18$ (m, 12H, Ar-H), $6,72\text{-}6,62$ (m, 4H, Ar-H), $6,36\text{-}6,35$ (s, 8H, Ar-H), $4,29\text{-}4,13$ (m, 32H, O-CH₂), $3,45\text{-}3,33$ (m, 16H, N-CH₂), $1,16$ (s, 24H, CH₃) ppm'de gözlemlenmiştir. Aromatik ve alifatik proton sinyallerinin integral oranlarının uygunluğu yapının doğruluğunu teyit etmektedir. Ni(II)Pc (10) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Ek Şekil 24) $160,56$, $149,81$, $149,46$, $132,97$, $131,13$, $130,74$, $130,23$, $130,17$, $105,53$, $105,51$, $105,48$, $101,11$, $101,07$, $99,48$ ppm'de görülen aromatik karbon piklerinin yanında $70,43$, $67,42$ ppm'de O-CH₂, $44,64$ ppm'de N-CH₂ ve $12,93$ ppm'de CH₃ karbonlarına ait sinyaller gözlemlenmiştir. (10) Bileşiğinin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 25) $1576,64$ [M]⁺'da moleküler iyon piki belirlenmiştir ve bu değer bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir. Nikel(II) ftalosiyenin (10) bileşiğinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-Vis spektrumunda (Ek Şekil 26) görünür bölgede sinyal veren $\pi\text{-}\pi^*$ geçişlerine ait Q bandları λ_{max} : 675 (5,07) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 608 (4,54) nm'de zayıf bir omuz bandı olarak gözlenmiştir. (10) Bileşiğinin soiret bandına ait absorpsiyon pikleri ise λ_{max} : 380 (4,54) ve 326 (4,79) nm'de ortaya çıkmıştır. Bu ftalosiyenin bileşiğinin UV-Vis spektrumu metali ftalosiyenlerin genel UV-Vis spektrumları ile uyum içerisindedir bu durum (10) bileşiğinin önerilen yapısını desteklemektedir.

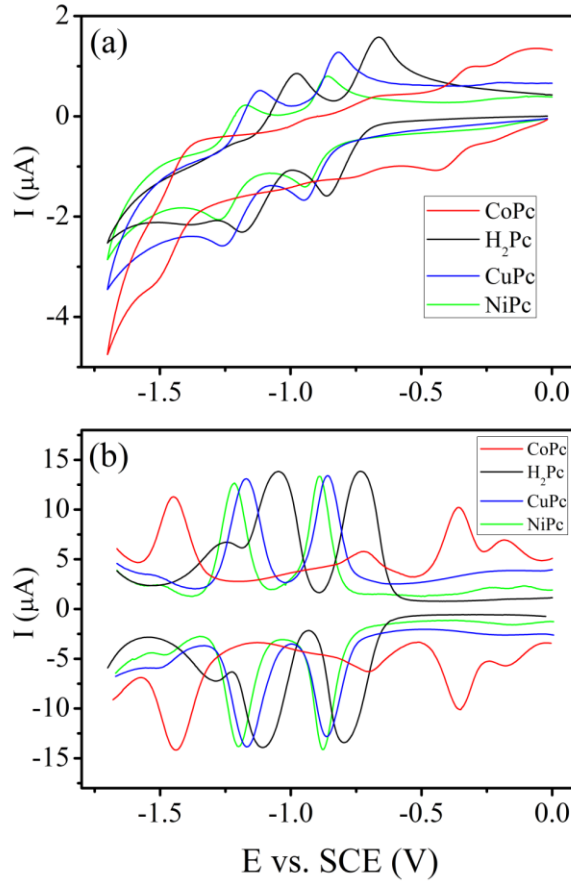
Sentezi gerçekleştirilen kobalt(II) ftalosiyenin (11) bileşiği ve bakır(II) ftalosiyenin (12) bileşiğinin IR spektrumları oldukça benzerdir. Her iki ftalosiyenin bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 27 ve Ek Şekil 30) (4) bileşiğine ait 2231 cm^{-1} 'de görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine ait pikin kaybolması dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu kobalt(II) ftalosiyenin (11) bileşiği ve bakır(II) ftalosiyenin (12) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Co(II) ve Cu(II) ftalosiyenlerin (11, 12) paramanyetik Co(II) ve Cu(II) iyonlarını bulundurmaları sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamıştır

[109]. Ftalosiyanın sınıfı bileşiklerin kütle spektrumları gerek yüksek molekül ağırlıkları gerekse metanol gibi çözücülerdeki düşük çözünürlükleri sebebiyle küçük molekül ağırlıklı ve çözünürlüğü yüksek organik bileşiklere göre daha zor yorumlanmaktadır. Yapılarının büyüklüğü sebebiyle fragment analizi yapılarak sonuca gidilmesi de oldukça zordur [15]. (4) Nolu ftalonitril türevi üzerinden sentezlenen Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanın bileşiklerinin (11 ve 12) kütle spektrumlarında sırasıyla 1597,90 $[M+Na]^+$ ve 1581,98 $[M]^+$ iyon pikleri gözlemlenmiştir (Ek Şekil 28 , Ek Şekil 31) bu değerler sentezlenen kobalt(II) ftalosiyanın (11) ve bakır(II) ftalosiyanın (12) bileşiklerinin önerilen yapıları desteklemektedir. (11) ve (12) bileşiklerinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-Vis spektrumları sırası ile Ek Şekil 29 ve Ek Şekil 32'de görülmektedir. Co(II) ve Cu(II) ftalosiyanın (11, 12) UV-Vis spektrumlarında sırasıyla 674 ve 683 nm'de gözlenen pikler Q bandına ait iken 611 ve 615 nm'de Q bandı yanında gözlenen omuzlar ftalosiyanın dimerik formlarının agregasyonu nedeniyle ortaya çıkan piklerdir. UV-Vis spektrumlarında B bandları Co(II)Pc (11) için 376 nm'de, Cu(II)Pc (12) için 380 ve 338 nm'de gözlemlenmiştir. Tüm bu veriler, metalli ftalosiyanın D_{4h} simetrisi ile uyum içerisindedir.

4.2. Voltametrik Ölçüm Sonuçları

Tüm elektrokimyasal ölçümler Gamry Interface 1000 potansiyostat / galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen metallsiz ve metalli ftalosiyanın bileşiklerinin (5-12) elektrokimyasal davranışları diklorometanda hazırlanan 1 mM'lık çözeltilerinin 0,10 M DCM/TBAP destek elektrolit varlığında voltamogramları alınarak incelenmiştir. Bu çalışmada üç elektrodlu elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Ölçümler esnasında çalışma elektrodu olarak yüzey alanı $0,071 \text{ cm}^2$ olan platin disk elektrot, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Kare dalga voltametrisinde -1,50 ve +1,50 V çalışma aralığında, 5 mV adımlarla puls yüksekliği 100 mV olacak şekilde voltamogramlar alınmıştır. Taramalar aynı parametreler kullanılarak ters yönde de gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar alınırken çalışma aralığı değiştirilmemiş ve 25, 50, 100, 250, 500 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Aynı zamanda -1,50 ve +1,50 V çalışma aralığında tarama hızı 100 mV/s ayarlanarak toplamda 20 döngü (cycle) içeren dönüşümlü voltamogramlar da alınmıştır.

Metalsiz ftalosiyenin (5), nikel(II) ftalosiyenin (6), kobalt(II) ftalosiyenin (7) ve bakır(II) ftalosiyenin (8) bileşiklerinin bir platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramları Şekil 47'de görülmektedir.

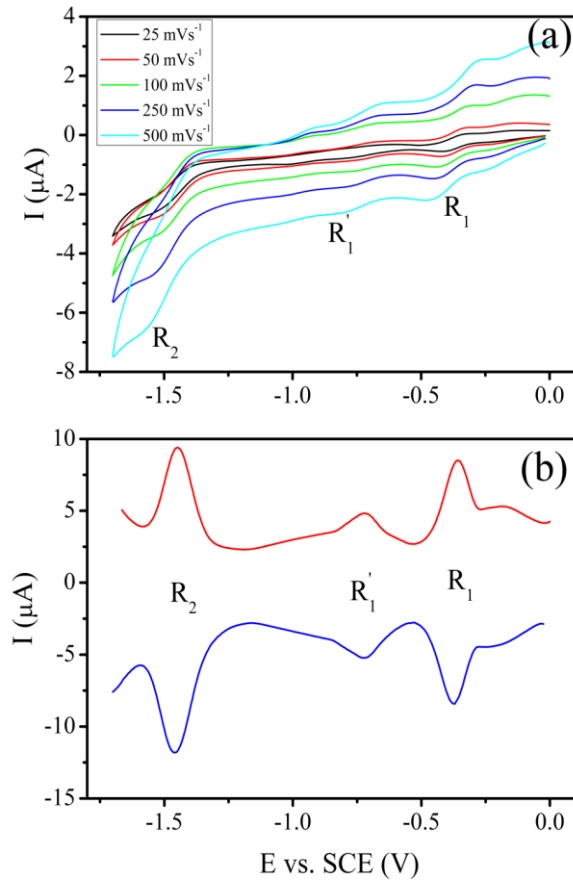


Şekil 47. a) H_2Pc (5), Ni(II)Pc (6), Co(II)Pc (7) ve Cu(II)Pc (8) bileşiklerinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik bölgede alınan CV voltamogramları b) Bu bileşiklerin SWV voltamogramları

Şekil 47 incelendiğinde H_2Pc (5), NiPc(II) (6) ve Cu(II)Pc (8) bileşiklerinin katodik potansiyel taraması sırasında çok benzer indirgenme prosesleri verdiği anlaşılmaktadır. 5, 6 ve 8 kompleksleri katodik potansiyel taraması sırasında iki adet ftalosiyenin halka merkezli tersinir indirgenme çifti vermiştir. Sırası ile R_1 ve R_2 olarak ifade edilen indirgenme çiftlerinin yarı dalga pik potansiyelleri H_2Pc (5) için $E_{1/2}$: -0,70 V ve -1,02 V, NiPc(II) (6) için $E_{1/2}$: -0,87 V ve -1,19 V ve Cu(II)Pc (8) için $E_{1/2}$: -0,85 V ve -1,15 V olarak hesaplanmıştır. H_2Pc (5), NiPc(II) (6) ve Cu(II)Pc (8) bileşiklerinin farklı tarama hızlarında

katodik potansiyel taraması yapılarak CV voltamogramları alınmıştır. Bu voltamogramlardan elde edilen veriler kullanılarak her kompleksin R_1 ve R_2 indirgenme prosesleri için ΔE_p ve I_{pa}/I_{pc} değerleri hesaplanmıştır. H_2Pc (5), $NiPc(II)$ (6) ve $Cu(II)Pc$ (8) bileşiklerinin R_1 ve R_2 indirgenme prosesleri için Tablo 6'da verilen ΔE_p ve I_{pa}/I_{pc} değerleri her kompleks için R_1 ve R_2 indirgenme proseslerinin kimyasal ve elektrokimyasal tersinirliğine işaret etmekte [110], Şekil 47'de görülen karedalga voltamogramlarında belirtilen indirgenme proseslerinin tersinirliğini doğrulamaktadır. Üç kompleks arasında en kolay indirgenen kompleks H_2Pc (5) (R_1 piki için E_{pc} : -0,87 V) ve en zor indirgenen kompleks de $Cu(II)Pc$ (8) dir (R_1 piki için E_{pc} : -0,93 V). Nikel(II) ve bakır(II) iyonları redoks aktif olmadığı için (6) ve (8) kompleksleri metal merkezli indirgenme prosesi vermemiştir. Kobalt(II) ftalosiyanın (7) bileşiği katodik tarama sırasında diğer üç komplekse göre daha farklı elektrokimyasal özellikler göstermiştir. Şekil 47 incelendiğinde (7) bileşiğinin katodik potansiyel taraması sırasında bir adet metal merkezli ve bir adet ftalosiyanın halka merkezli toplam iki adet yarı tersinir indirgenme çifti verdiği belirlenmiştir. $Co(II)Pc$ (7)'nin ilk indirgenme çiftine (R_1) ait yarım dalga pik potansiyeli diğer komplekslerinkine göre çok daha küçük bir değer olan $E_{1/2}$: -0,37 V olarak, ikinci indirgenme çiftine (R_2) ait yarım dalga pik potansiyeli ise diğer komplekslerinkine göre çok daha büyük bir değer olan $E_{1/2}$: -1,47 V olarak hesaplanmıştır. $Co(II)Pc$ (7)'nin bu redoks davranışı Pc halkası içerisinde yer alan Co^{2+} metal iyonundan kaynaklanır. Co^{2+} metal iyonunun boş d orbitalinin enerjisi, Pc halkasının en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO) ile en düşük enerjili boş moleküler orbitali (LUMO) nin enerji seviyeleri arasındadır. Bu özelliğinden dolayı Co^{2+} iyonu redoks aktiftir ve çalışma elektrodundan elektron alarak ftalosiyanın halkasından önce indirgenebilir [111]. Bu yüzden $Co(II)Pc$ (7)'nin Şekil 47'de görülen CV voltamogramında gözlemlenen R_1 piki (Co^{2+}/Co^+) indirgenme reaksiyonuna ve R_2 piki ise ftalosiyanın halkasının indirgenme reaksiyonuna aittir.

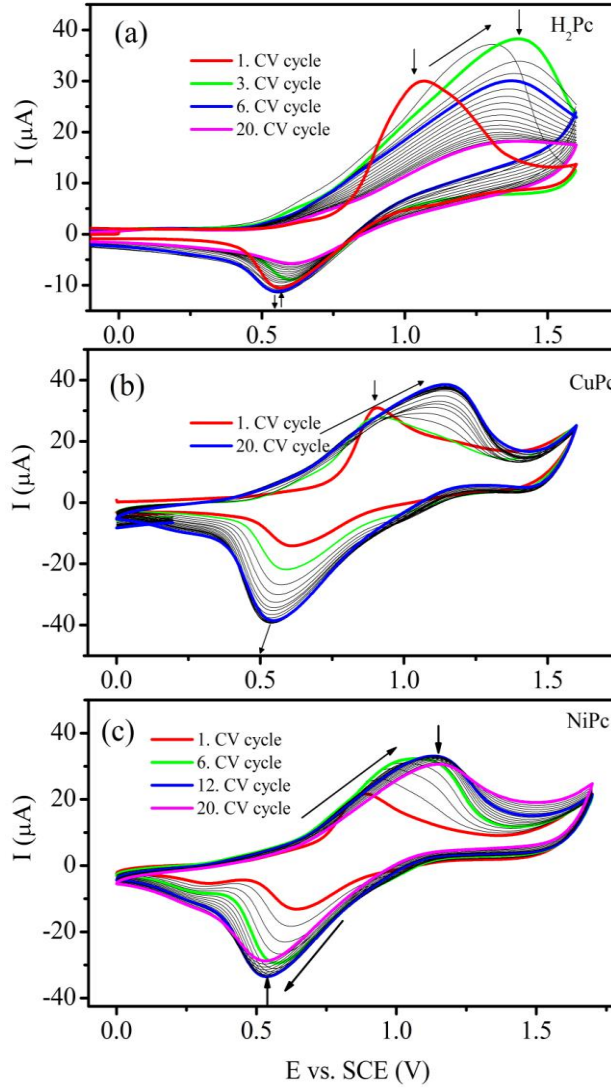
Şekil 48'de çalışma elektrodu olarak platin elektrodun ve TBAP/DCM destek elektrolit sisteminin kullanıldığı elektrokimyasal hücrede, (7) kompleksinin farklı tarama hızlarında katodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları ve puls yüksekliği 100 mV olan SWV voltamogramı görülmektedir.



Şekil 48. a) Co(II)Pc (7) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında farklı tarama hızlarında katodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları b) Bu bileşiğin SWV voltamogramı

Farklı konsantrasyonlarda ve farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen voltametrik ölçümler çözeltide Co(II)Pc (7)'nin agregasyonuna bağlı olarak, $E_{1/2}$: -0,72 V'da R'_{1} pikinin ortaya çıktığını göstermiştir. Aynı zamanda bu çalışma sonucu elde edilen veriler kullanılarak (7) kompleksinin R_{1} ve R_{2} çiftine ait ΔE_p ve I_{pa}/I_{pc} değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçlar literatürdeki değerler ile karşılaştırılmış ve sonuçlar analiz edilmiştir. Yapılan analiz sonucu Tablo 6'da CoPc(II) (7)'nin R_{1} ve R_{2} indirgenme prosesleri için verilen ΔE_p ve I_{pa}/I_{pc} değerleri her iki indirgenme prosesinde elektrokimyasal yarı tersinir olduğunu göstermektedir [110] (7 bileşiğinin Şekil 48'de görülen SWV voltamogramıda bu durumu doğrulamaktadır) ve Co(II)Pc (7)'nin R_{1} indirgenme prosesine kimyasal bir reaksiyonun eşlik ettiğine işaret etmektedir. Bu reaksiyon muhtemelen agregasyon-ayırışma dengesidir. $E_{1/2}$: -0,72 V'da gözlemlenen R'_{1} piki çözeltide agregate olan Co(II)Pc (7) türlerinin olduğunu desteklemektedir.

Şekil 49'da metallsiz ftalosiyanın (5), nikel(II) ftalosiyanın (6) ve bakır(II) ftalosiyanın (8) bileşiklerinin bir platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları görülmektedir.



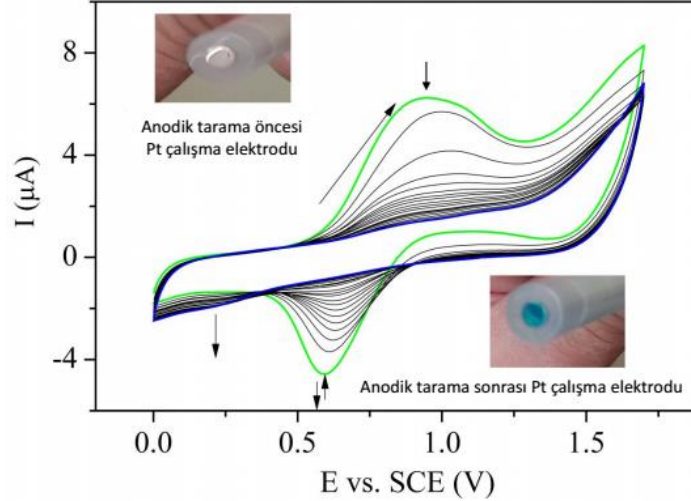
Şekil 49. H_2Pc (5), Ni(II)Pc (6) ve Cu(II)Pc (8) bileşiklerinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları

Bu dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde (5) bileşiğinin ilk anodik potansiyel taraması sırasında sübstitüentlerinin dimetil amino gruplarının oksidasyona uğradığını gösteren yükseltgenme pikini (O_1) E_{pa} : $0,97 \text{ V}$ 'da ve onun katodik çifti olan indirgenme

pikini de (R_1) E_{pc} : 0,57 V'da verdiği, (6) bileşiğinin ilk anodik potansiyel taraması sırasında sübstitüentlerinin dimetil amino gruplarının oksidasyona uğradığını gösteren yükseltgenme pikini (O_1) E_{pa} : 0,88 V'da ve onun katodik çifti olan indirgenme pikini de (R_1) E_{pc} : 0,64 V'da verdiği, (8) bileşiğinin ilk anodik potansiyel taraması sırasında sübstitüentlerinin dimetil amino gruplarının oksidasyona uğradığını gösteren yükseltgenme pikini (O_1) E_{pa} : 0,90 V'da ve onun katodik çifti olan indirgenme pikini de (R_1) E_{pc} : 0,61 V'da verdiği belirlenmiştir. (5), (6) ve (8) komplekslerinde sübstitüentlerin dimetil amino gruplarının oksidasyonu bir oksidatif elektropolimerizasyon prosesini tetiklemiştir. Metalsiz ftalosiyanın (5) için tekrarlanan anodik potansiyel taraması yapıldığında ikinci döngü sırasında ortaya çıkan ve polimerleşmeye işaret eden yeni anodik dalganın üçüncü döngüye kadar pozitif potansiyellere kayarak pik akım şiddetinin arttığı üçüncü döngüden sonra ise yirminci döngüye kadar potansiyelinin kayarak pik akım şiddetinin azaldığı ve benzer değişimlerin katodik çifti içinde olduğu, nikel(II) ftalosiyanın (6) için tekrarlanan anodik potansiyel taraması yapıldığında ikinci döngü sırasında ortaya çıkan ve polimerleşmeye işaret eden yeni anodik dalganın onikinci döngüye kadar pozitif potansiyellere kayarak pik akım şiddetinin arttığı onikinci döngüden sonra ise yirminci döngüye kadar potansiyelinin kayarak pik akım şiddetinin azaldığı ve benzer değişimlerin katodik çifti içinde olduğu, bakır(II) ftalosiyanın (8) için tekrarlanan anodik potansiyel taraması yapıldığında ikinci döngü sırasında ortaya çıkan ve polimerleşmeye işaret eden yeni anodik dalganın yirminci döngüye kadar pozitif potansiyellere kayarak pik akım şiddetinin arttığı ve benzer değişimlerin katodik çifti içinde olduğu anlaşılmıştır. Metalsiz ftalosiyanın (5), nikel(II) ftalosiyanın (6) ve bakır(II) ftalosiyanın (8) bileşikleri için tekrarlanan anodik potansiyel taraması sırasında gözlemlenen bu değişimler bir oksidatif elektropolimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğine ve bu komplekslerin tekrarlanan anodik potansiyel taraması sırasında çalışma elektrodu yüzeyinde polimerleştiğine işaret etmektedir. Bakır(II) ftalosiyanın (8) bileşiğinin elektropolimerizasyon dalgalarının pozitif potansiyellere kayarak pik akım şiddetlerinin yirminci döngüye kadar artması bu kompleksin oluşturduğu polimerik filmin daha iletken ve daha kalın olduğuna işaret etmektedir.

Co(II)Pc (7), CV ölçümleri alınırken katodik potansiyel taraması sırasında bilinen metal ve halka merkezli redoks proseslerini vermesine rağmen, anodik potansiyel taraması sırasında alışıl gelmedik özellikler göstermiştir. Şekil 50'de kobalt(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin bir platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında

100 mVs⁻¹ tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları görülmektedir.

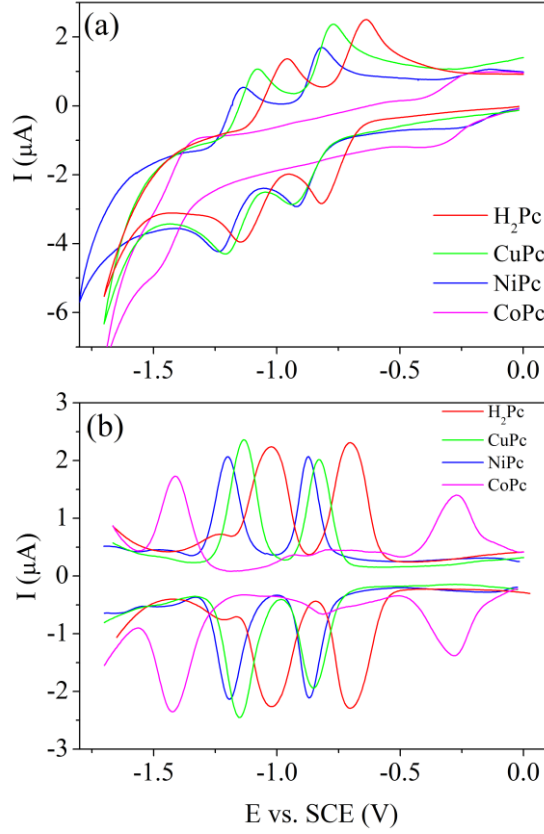


Şekil 50. Co(II)Pc (7) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs⁻¹ tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları

Şekil 50 incelendiğinde ilk anodik potansiyel taraması sırasında Co(II)Pc (7) kompleksinin sübstitüentlerinin dimetil amino gruplarının oksidasyona uğradığını gösteren yükseltgenme piki (O₁) geniş bir dalga şeklinde E_{pa}: 0,97 V'da ve katodik çifti de (R₁) E_{pc}: 0,60 V'da gözlemlenmiştir. Sübstitüentlerin dimetil amino gruplarının oksidasyonu bir oksidatif elektropolimerizasyon prosesini tetiklemiştir. Co(II)Pc (7) kompleksinin ikinci CV döngüsü sırasında, (7) bileşiğinin polimerleşerek çalışma elektrodunun yüzeyini kapladığına işaret eden yeni bir anodik dalga E_{pa}: 0,87 V'da kaydedilmiştir. Tekrarlanan CV ölçümleri sırasında bu yeni dalga pozitif potansiyellere kayarken akım şiddetide azalmıştır. Aynı zamanda yirmi CV döngüsü boyunca E_{pc}: 0,60 V'daki katodik dalganında akım şiddeti sürekli azılırken E_{pc}: 0,20 V'da akım şiddeti sürekli artan yeni küçük bir katodik dalga oluşmuştur. Bu sonuçlar (7) kompleksinin tekrarlanan anodik potansiyel taraması sırasında elektropolimerizasyon reaksiyonu sonucu polimerleşerek çalışma elektrodu yüzeyine kaplandığını göstermektedir. Oluşan film çıplak gözle görülebilmektedir ve Şekil 50'de fotoğrafı gösterilmiştir.

Metalsiz ftalosiyanın (9), nikel(II) ftalosiyanın (10), kobalt(II) ftalosiyanın (11) ve bakır(II) ftalosiyanın (12) bileşiklerinin bir platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP

destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramları Şekil 51'de görülmektedir.

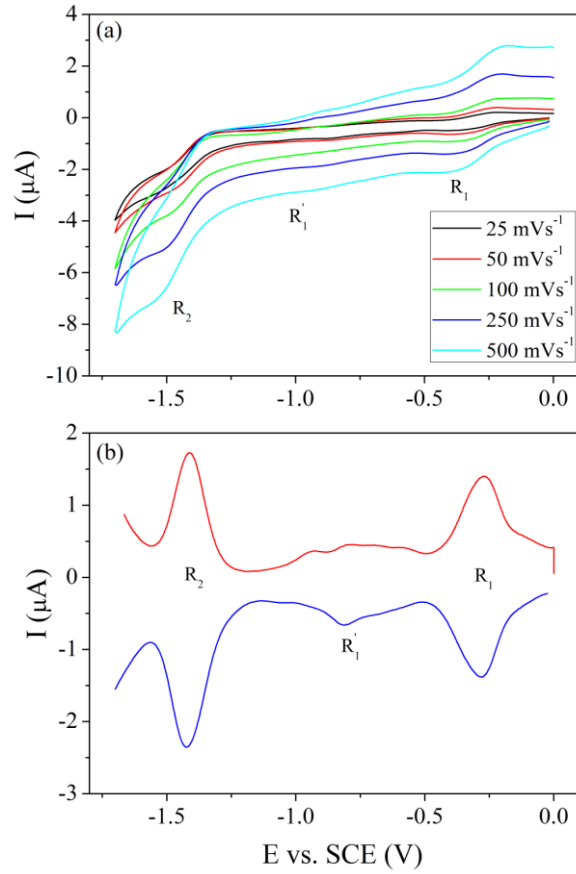


Şekil 51. a) H₂Pc (9), Ni(II)Pc (10), Co(II)Pc (11) ve Cu(II)Pc (12) bileşiklerinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik bölgede alınan CV voltamogramları b) Bu bileşiklerin SWV voltamogramları

Şekil 51 incelendiğinde H₂Pc (9), NiPc(II) (10) ve Cu(II)Pc (12) bileşiklerinin katodik potansiyel taraması sırasında çok benzer indirgenme prosesi verdiği anlaşılmaktadır. 9, 10 ve 12 kompleksleri katodik potansiyel taraması sırasında iki adet ftalosiyanın halka merkezli tersinir indirgenme çifti vermiştir. Sırası ile R₁ ve R₂ olarak ifade edilen indirgenme çiftlerinin yarı dalg pik potansiyelleri H₂Pc (9) için E_{1/2}: -0,70 V ve -1,02 V, NiPc(II) (10) için E_{1/2}: -0,87 V ve -1,19 V ve Cu(II)Pc (12) için E_{1/2}: -0,85 V ve -1,15 V olarak hesaplanmıştır. H₂Pc (9), NiPc(II) (10) ve Cu(II)Pc (12) bileşiklerinin farklı tarama hızlarında katodik potansiyel taraması yapılarak CV voltamogramları alınmıştır. Bu voltamogramlardan elde edilen veriler kullanılarak her kompleksin R₁ ve R₂

indirgenme prosesleri için ΔE_p ve I_{pa}/I_{pc} değerleri hesaplanmıştır. H_2Pc (9), $NiPc(II)$ (10) ve $Cu(II)Pc$ (12) bileşiklerinin R_1 ve R_2 indirgenme prosesleri için Tablo 6'da verilen ΔE_p ve I_{pa}/I_{pc} değerleri her kompleks için R_1 ve R_2 indirgenme proseslerinin kimyasal ve elektrokimyasal tersinirliğine işaret etmekte [110], Şekil 51'de görülen karedalga voltamogramlarında belirtilen indirgenme proseslerinin tersinirliğini doğrulamaktadır. Merkez metal iyonlarının etkin çekirdek yükünün azalması ile kompleksin indirgenme reaksiyonları negatif potansiyellere kayar. Şekil 51 incelendiğinde bu etkiden dolayı üç kompleks arasında en kolay indirgenen kompleks H_2Pc (9) ve en zor indirgenen kompleks de $Ni(II)Pc$ (10) dir. Nikel(II) ve bakır(II) iyonları redoks aktif olmadığı için (10) ve (12) kompleksleri metal merkezli indirgenme prosesi vermemiştir. Kobalt(II) ftalosiyanın (11) bileşiği katodik tarama sırasında diğer üç komplekse göre daha farklı elektrokimyasal özellikler göstermiştir. Şekil 51 incelendiğinde (11) bileşiğinin katodik potansiyel taraması sırasında bir adet metal merkezli ve bir adet ftalosiyanın halka merkezli toplam iki adet yarı tersinir indirgenme çifti verdiği belirlenmiştir. $Co(II)Pc$ (11)'in ilk indirgenme çiftine (R_1) ait yarım dalga pik potansiyeli diğer komplekslerinkine göre çok daha küçük bir değer olan $E_{1/2}$: -0,28 V olarak, ikinci indirgenme çiftine (R_2) ait yarım dalga pik potansiyeli ise diğer komplekslerinkine göre çok daha büyük bir değer olan $E_{1/2}$: -1,42 V olarak hesaplanmıştır. $Co(II)Pc$ (11)'in bu redoks davranışı Pc halkası içerisinde yer alan Co^{2+} metal iyonundan kaynaklanır. Co^{2+} metal iyonunun boş d orbitalinin enerjisi, Pc halkasının en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO) ile en düşük enerjili boş moleküler orbitali (LUMO) nin enerji seviyeleri arasındadır. Bu özelliğinden dolayı Co^{2+} iyonu redoks aktiftir ve çalışma elektrodundan elektron alarak ftalosiyanın halkasından önce indirgenebilir [111]. Bu yüzden $Co(II)Pc$ (11)'in Şekil 51'de görülen CV voltamogramında gözlemlenen R_1 piki (Co^{2+}/Co^+) indirgenme reaksiyonuna ve R_2 piki ise ftalosiyanın halkasının indirgenme reaksiyonuna aittir.

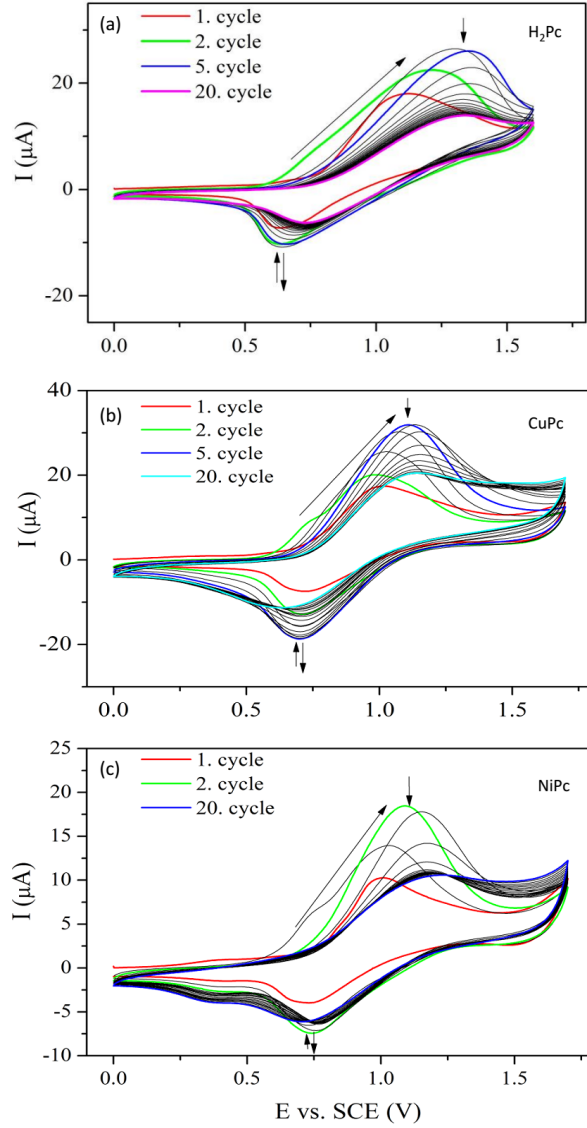
Şekil 52'de çalışma elektrodu olarak platin elektrodun ve TBAP/DCM destek elektrolit sisteminin kullanıldığı elektrokimyasal hücrede, (11) kompleksinin farklı tarama hızlarında katodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları ve puls yüksekliği 100 mV olan SWV voltamogramı görülmektedir.



Şekil 52. a) Co(II)Pc (11) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında farklı tarama hızlarında katodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları b) Bu bileşiğin SWV voltamogramı

Farklı konsantrasyonlarda ve farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen voltametrik ölçümler çözeltide Co(II)Pc (11)'in agregasyonuna bağlı olarak, $E_{1/2}$: -0,80 V'da R'_1 pikinin ortaya çıktığını göstermiştir. Aynı zamanda bu çalışma sonucu elde edilen veriler kullanılarak (11) kompleksinin R_1 ve R_2 çiftine ait ΔE_p ve I_{pa}/I_{pc} değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçlar literatürdeki değerler ile karşılaştırılmış ve sonuçlar analiz edilmiştir. Yapılan analiz sonucu Tablo 6'da CoPc(II) (11)'in R_1 ve R_2 indirgenme prosesleri için verilen ΔE_p ve I_{pa}/I_{pc} değerleri her iki indirgenme prosesinde elektrokimyasal yarı tersinir olduğunu göstermektedir [110] (11 bileşiğinin Şekil 52' de görülen SWV voltamogramında bu durumu doğrulamaktadır) ve Co(II)Pc (11)'in R_1 indirgenme prosesine kimyasal bir reaksiyonun eşlik ettiğine işaret etmektedir. Bu reaksiyon muhtemelen agregasyon-ayırışma dengesidir. $E_{1/2}$: -0,80 V'da gözlemlenen R'_1 piki çözeltide agrege olan Co(II)Pc (11) türlerinin olduğunu desteklemektedir.

Şekil 53'de metallsiz ftalosiyanin (9), nikel(II) ftalosiyanin (10) ve bakır(II) ftalosiyanin (12) bileşiklerinin bir platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları görülmektedir.

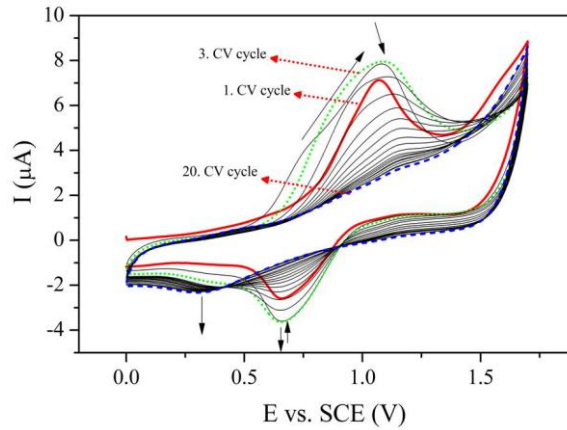


Şekil 53. H_2Pc (9), Ni(II)Pc (10) ve Cu(II)Pc (12) bileşiklerinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları

Bu dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde (9) bileşiğinin ilk anodik potansiyel taraması sırasında süstituentlerinin dietil amino gruplarının oksidasyona uğradığını gösteren yükseltgenme pikini (O_1) E_{pa} : 1,12 V'da ve onun katodik çifti olan indirgenme

pikini de (R_1) E_{pc} : 0,63 V'da verdiği, (10) bileşiğinin ilk anodik potansiyel taraması sırasında sübstitüentlerinin dietil amino gruplarının oksidasyona uğradığını gösteren yükseltgenme pikini (O_1) E_{pa} : 1,00 V'da ve onun katodik çifti olan indirgenme pikini de (R_1) E_{pc} : 0,72 V'da verdiği, (12) bileşiğinin ilk anodik potansiyel taraması sırasında sübstitüentlerinin dietil amino gruplarının oksidasyona uğradığını gösteren yükseltgenme pikini (O_1) E_{pa} : 1,01 V'da ve onun katodik çifti olan indirgenme pikini de (R_1) E_{pc} : 0,72 V'da verdiği belirlenmiştir. (9), (10) ve (12) komplekslerinde sübstitüentlerin dietil amino gruplarının oksidasyonu bir oksidatif elektropolimerizasyon prosesini tetiklemiştir. Metalsiz ftalosiyanın (9) için tekrarlanan anodik potansiyel taraması yapıldığında ikinci döngü sırasında ortaya çıkan ve polimerleşmeye işaret eden yeni anodik dalganın beşinci döngüye kadar pozitif potansiyellere kayarak pik akım şiddetinin arttığı beşinci döngüden sonra ise yirminci döngüye kadar potansiyelinin kayarak pik akım şiddetinin azaldığı ve benzer değişimlerin katodik çifti içinde olduğu, nikel(II) ftalosiyanın (10) için tekrarlanan anodik potansiyel taraması yapıldığında ikinci döngü sırasında ortaya çıkan ve polimerleşmeye işaret eden yeni anodik dalganın yirminci döngüye kadar potansiyelinin kayarak pik akım şiddetinin azaldığı ve benzer değişimlerin katodik çifti içinde olduğu, bakır(II) ftalosiyanın (12) için tekrarlanan anodik potansiyel taraması yapıldığında ikinci döngü sırasında ortaya çıkan ve polimerleşmeye işaret eden yeni anodik dalganın beşinci döngüye kadar pozitif potansiyellere kayarak pik akım şiddetinin arttığı beşinci döngüden sonra ise yirminci döngüye kadar potansiyelinin kayarak pik akım şiddetinin azaldığı ve benzer değişimlerin katodik çifti içinde olduğu anlaşılmıştır. Metalsiz ftalosiyanın (9), nikel(II) ftalosiyanın (10) ve bakır(II) ftalosiyanın (12) bileşikleri için tekrarlanan anodik potansiyel taraması sırasında gözlemlenen bu değişimler bir oksidatif elektropolimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğine ve bu komplekslerin tekrarlanan anodik potansiyel taraması sırasında çalışma elektrodu yüzeyinde polimerleştiğine işaret etmektedir. Bu sonuçlar Ni(II)Pc (10) kompleksinin oluşturduğu polimerin, iletkenliğinin en düşük olduğunu göstermektedir.

Co(II)Pc (11), CV ölçümleri alınırken katodik potansiyel taraması sırasında bilinen metal ve halka merkezli redoks proseslerini vermesine rağmen, anodik potansiyel taraması sırasında alışlagelmedik özellikler göstermiştir. Şekil 54'de kobalt(II) ftalosiyanın (11) bileşiğinin bir platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları görülmektedir.



Şekil 54. Co(II)Pc (11) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları

Şekil 54 incelendiğinde ilk anodik potansiyel taraması sırasında Co(II)Pc (11) kompleksinin sübstitüentlerinin dietil amino gruplarının oksidasyona uğradığını gösteren yükseltgenme piki (O_1) geniş bir dalga şeklinde E_{pa} : 1,07 V'da ve katodik çiftide (R_1) E_{pc} : 0,66 V'da gözlemlenmiştir. Sübstitüentlerin dietil amino gruplarının oksidasyonu bir oksidatif elektropolimerizasyon prosesini tetiklemiştir. Co(II)Pc (11) kompleksinin ikinci CV döngüsü sırasında, (11) bileşiğinin polimerleşerek çalışma elektrodunun yüzeyini kapladığına işaret eden yeni bir anodik dalga E_{pa} : 0,75 V'da kaydedilmiştir. Tekrarlanan CV ölçümleri sırasında bu yeni dalga üçüncü CV döngüsüne kadar pozitif potansiyellere kayarken akım şiddetide artmıştır. Üçüncü CV döngüsünden sonra yirminci CV döngüsüne kadar bu dalganın potansiyeli kayarken akım şiddeti sürekli azalmıştır. Benzer sonuçlar yirmi CV döngüsü boyuca E_{pc} : 0,66 V'daki katodik dalga içinde gözlemlenmiştir ve E_{pc} : 0,32 V'da akım şiddeti sürekli artan yeni küçük bir katodik dalga oluşmuştur. Bu sonuçlar (11) kompleksinin tekrarlanan anodik potansiyel taraması sırasında elektropolimerizasyon reaksiyonu sonucu polimerleşerek çalışma elektrodu yüzeyine kaplandığını göstermektedir.

Yapılan elektrokimyasal ölçümler ile tüm komplekslerin (5-12) katodik potansiyel taraması sırasında literatürde kayıtlı metalsiz ve metalli ftalosiyaninlere özgü temel elektrokimyasal davranışları sergiledikleri anlaşılmıştır [112, 113]. Bu kompleksler (5-12) için Tablo 6'da hesaplanan elektrokimyasal parametreler literatürde kayıtlı benzer metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin aynı parametreleri ile uyum içindedir [112, 113]. Elektrokimyasal özellikleri incelenen tüm kompleksler (5-12) anodik potansiyel taraması sırasında gerçekleşen bir elektropolimerizasyon reaksiyonu sonucu polimerleşerek çalışma

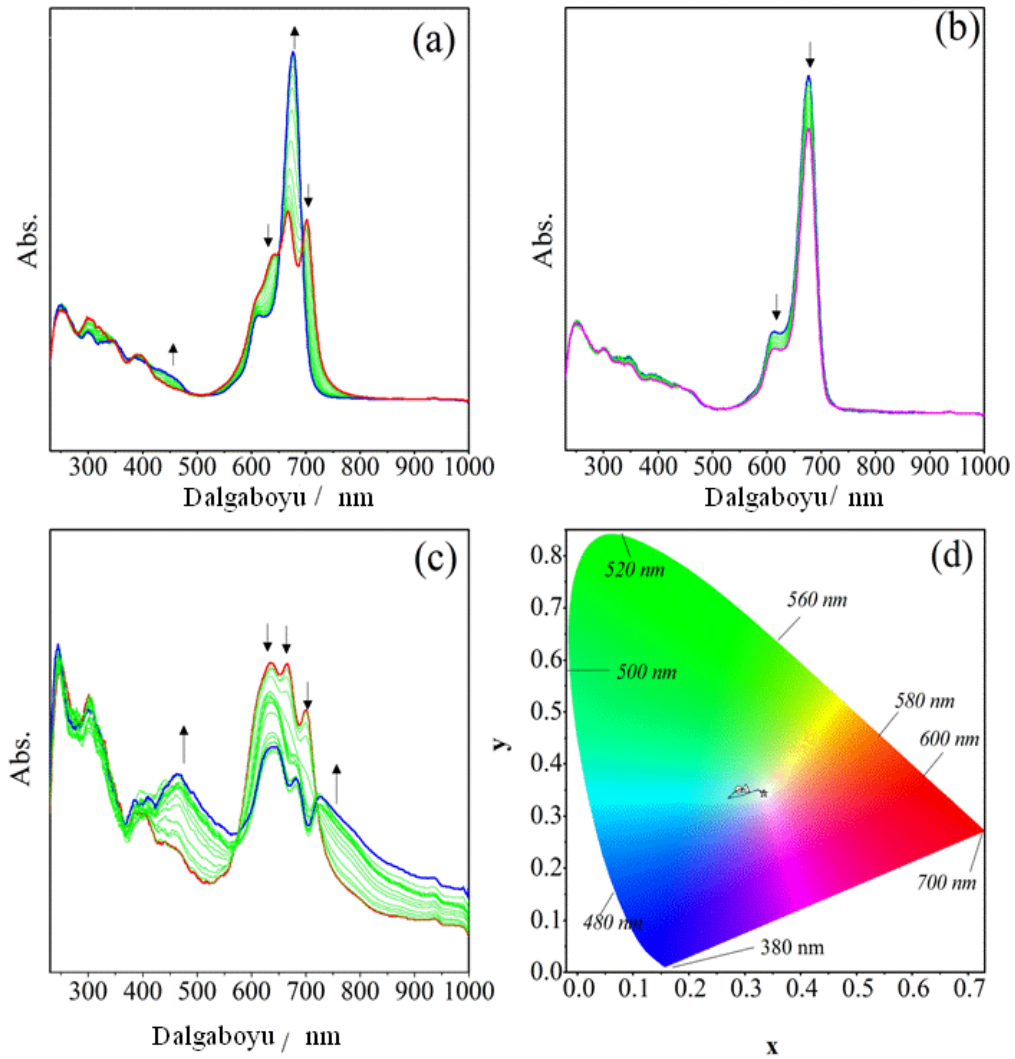
elektrodu yüzeyinde kaplanmışdır [102]. Çalışılan ftalosiyanın (5-12) süstitüe gruplarının ve merkez metal iyonlarının değişmesi ile CV'de tekrarlanan anodik potansiyel taramaları sırasında ortaya çıkan piklerin potansiyel-akım değerlerinin ve potansiyellerinin kayma eğilimlerinin değiştii anlaşılmıştır. Buradan çalışılan ftalosiyanın (5-12) süstitüe gruplarının ve merkez metal iyonlarının değişmesi ile polimerleşme mekanizmalarının da değiştii sonucu çıkarılmaktadır [102].

4.3. Spektroelektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

Spektroelektrokimyasal ölçümler Ocean Optics QE65000 spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır. Spektroelektrokimyasal ölçümler UV-Vis bölgede 250-1000 nm aralığında gerçekleştirilmiştir. 3 elektrodlu ince tabaka quartz spektroelektrokimyasal hücrede, çalışma elektrodu olarak platin tül, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak SCE kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında alınmıştır. Elektrokromik ölçümler, aynı cihazda renk ölçüm modunda, 3 elektrodlu ince tabaka quartz spektroelektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir.

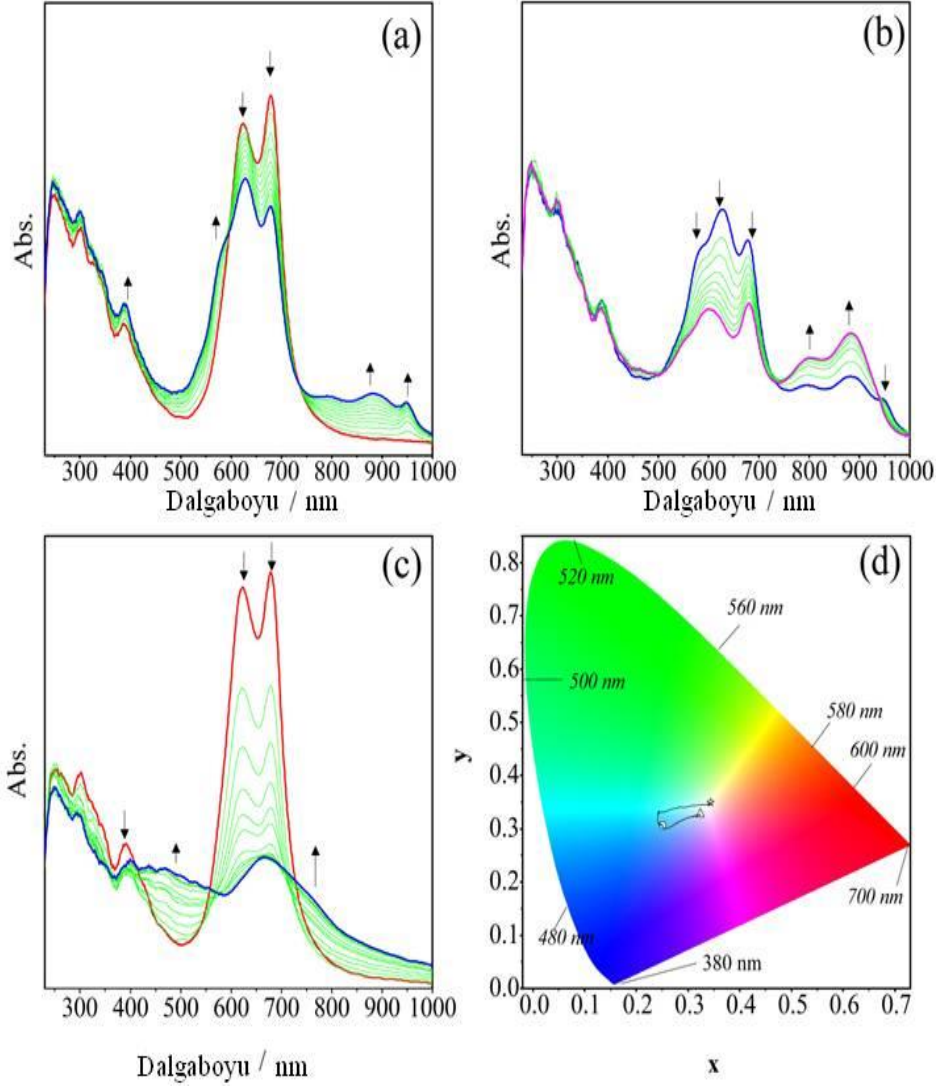
Metalsiz ftalosiyanın (5) bileşiminin spektroelektrokimyasal çalışmalarında UV-Vis spektral değişimleri incelendiğinde (Şekil 55 a), (5) bileşiminin ikiye yarılmış Q bandını 702 ve 666 nm'de verdiği anlaşılmaktadır. Aynı zamanda agregasyondan dolayı 640 nm'de küçük bir omuz bandıda gözlemlenmektedir. Metalsiz ftalosiyanın (5) için bu spektral bulgular literatür ile uyum içerisindedir [114-116]. Metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin ilk ftalosiyanın halka merkezli indirgenme reaksiyonu sırasında ikiye yarılmış Q bandlarının tek ve keskin bir Q bandına dönüşmesi bu bileşikler için karakteristik spektral bir değişimdir [112, 117]. Uygulanan -0,80 V potansiyel sonrası 702 ve 666 nm'de görülen ikiye yarılmış Q bandı, 676 nm'de tek ve keskin bir Q bandına dönüşmüştür ve 640 nm'deki agregasyonu ifade eden bant kaybolmuştur. Aynı zamanda 450 nm'de şiddeti artan küçük bir absorpsiyon bandı oluşmuştur. Gözlemlenen bu spektral değişimler (5) bileşimi için $[H_2Pc^{2-}]/[H_2Pc^{3-}]$ şeklinde ifade edilen ftalosiyanın halka merkezli ilk indirgenme reaksiyonunun (R_1) gerçekleştiğini ifade etmektedir [117]. Uygulanan -1,30 V potansiyel sonrasında ise 676 nm'deki Q bandının ve 450 nm'deki absorpsiyon bandının şiddetleri dalga boyları değişmeden azalmıştır (Şekil 55 b) bu durum ikinci ftalosiyanın halka merkezli indirgenme reaksiyonunun (R_2) gerçekleştiğini ve ortamda dianyonik $[H_2Pc^{4-}]^{2-}$ türlerinin oluştuğunu ifade etmektedir [117]. Uygulanan 1,50 V potansiyel sonrası metalsiz

ftalosiyenin (5) bileşiminin kaydedilen UV-Vis spektral değişimleri elektropolimerizasyonu desteklemektedir (Şekil 55 c). Yükseltgenme reaksiyonu sırasında çözeltideki monomerik türlere ait absorpsiyon bandlarının (702, 666 ve 640 nm) şiddeti azalırken oluşan polimerik türe ait 460 ve 730 nm'de yeni ve şiddetleri artan absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir [118]. Doğal, anyonik ve polimerik H₂Pc (5) türlerinin renkleri Şekil 55 d olarak verilen renk diyagramında görülmektedir. Metalsiz ftalosiyenin (9) bileşiminin spektroeletrokimyasal çalışmaları yapıldığında UV-Vis spektral değişimlerinin, (5) bileşiminin UV-Vis spektral değişimleri ile oldukça benzer olduğu anlaşılmış bu yüzden de yalnızca (5) bileşiğine ait spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları verilmiştir.



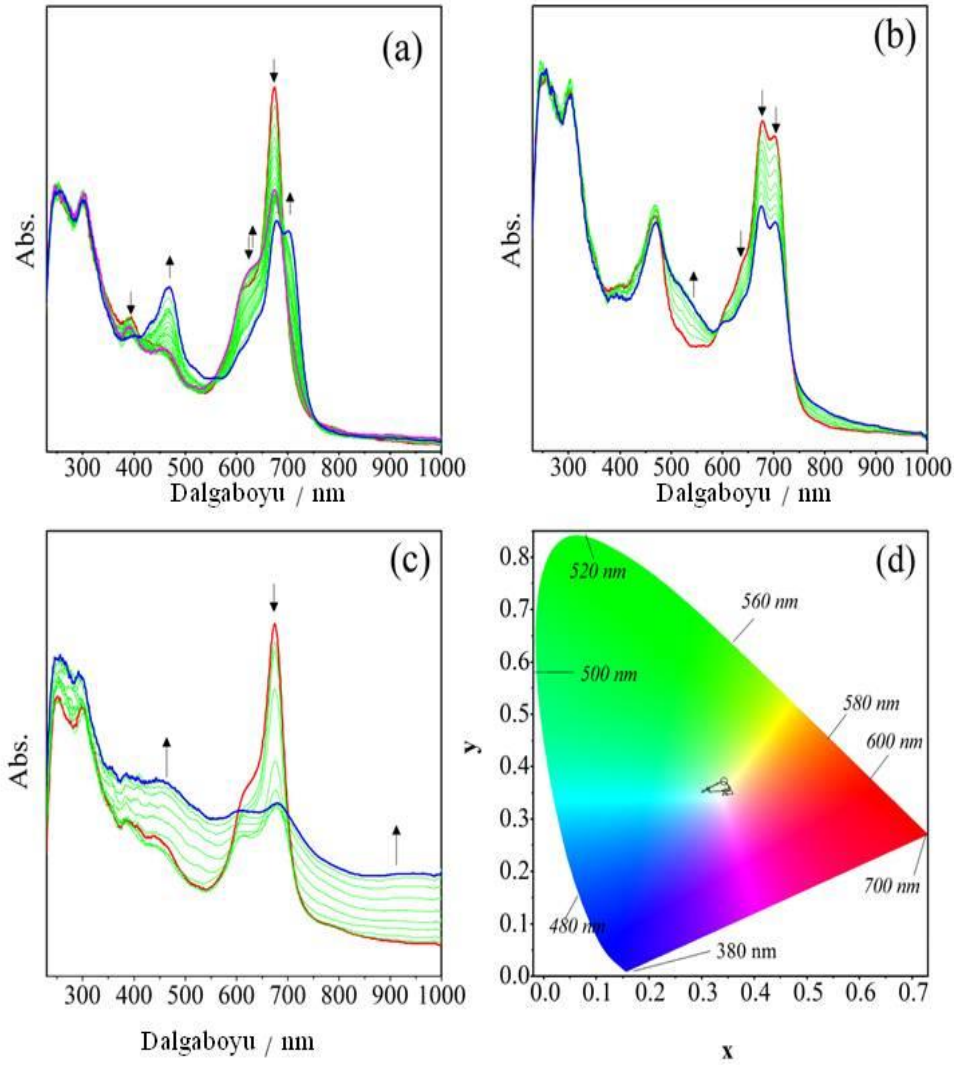
Şekil 55. H₂Pc (5) bileşiminin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında UV-Vis spektral değişimleri a) $E_{uyg} = -0,80$ V b) $E_{uyg} = -1,30$ V c) $E_{uyg} = 1,50$ V d) Kromatiksel diyagram (her sembol elektro üretilmiş türleri temsil eder); \square : [H₂Pc²⁻], \circ : [H₂Pc³⁻], \triangle : [H₂Pc⁴⁻]²⁻, \star : polimer

Redoks inaktif merkez metal atomu içeren metalli ftalosiyanınlerin spektroeletrokimyasal ölçümler sırasında halka merkezli redoks prosesleri için karakteristik UV-Vis spektral değişimleri, Q bandlarının dalga boyunda herhangi bir kayma olmadan şiddetinin azalması aynı zamanda ligant-metal yük transfer (LMCT) ve/veya metal-ligant yük transfer (MLCT) bölgelerinde yeni absorpsiyon bandlarının oluşması şeklindedir. Nikel(II) ftalosiyanın bileşikleri (6, 10) ve bakır(II) ftalosiyanın bileşikleri (8, 12) sadece ftalosiyanın halka merkezli elektron transfer prosesleri vermiştir. Bu yüzden bu komplekslerin spektroeletrokimyasal ölçümleri sırasında UV-Vis spektrumlarında ftalosiyanın halka merkezli redoks prosesleri ile ilişkili spektral değişiklikler gözlemlenmiştir. Ni(II)Pc (6, 10) ve Cu(II)Pc (8, 12) bileşiklerinin spektroeletrokimyasal özellikleri literatürdeki benzer metalli ftalosiyanın bileşiklerinin spektroeletrokimyasal özellikleri ile uyumludur [119]. Ni(II)Pc (6, 10) ve Cu(II)Pc (8, 12) bileşikleri için spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları oldukça benzerdir. Bu yüzden redoks inaktif merkez metal atomu içeren metalli ftalosiyanınleri temsilen Cu(II)Pc (12)'nin spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları verilmiştir. Cu(II)Pc (12) bileşiğinin spektroeletrokimyasal çalışmalarında UV-Vis spektral değişimleri incelendiğinde (Şekil 56 a), (12) bileşiğinin 680 nm'de keskin bir Q bandı ve 624 nm'de de agregasyondan dolayı küçük bir omuz bandı verdiği gözlemlenmiştir. Uygulanan -0,50 V potansiyel sonrası (12) bileşiğinin 680 nm'deki keskin Q bandının ve 624 nm'deki küçük omuz bandının şiddetleri azalırken, 578, 880 ve 950 nm'de yeni absorpsiyon bandlarının oluştuğu ve bunların şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu açıkça $[Cu^{2+}Pc^{2-}]$ nin $[Cu^{2+}Pc^{3-}]$ ye indirgenme ile değiştiğine işaret etmektedir (R_1) [119]. Uygulanan -1,50 V potansiyel sonrasında ise 578, 624, 680 ve 950 nm'deki absorpsiyon bandlarının şiddetleri azalırken 800 ve 885 nm'de oluşan yeni absorpsiyon bandlarının şiddetleri artmıştır (Şekil 56 b). Bu spektral değişiklikler (12) bileşiği için ikinci ftalosiyanın halka merkezli elektron transfer prosesi (R_2) ile uyum içindedir [119]. Uygulanan 1,50 V potansiyel sonrası bakır(II) ftalosiyanın (12) bileşiğinin kaydedilen UV-Vis spektral değişimleri elektropolimerizasyonu desteklemektedir (Şekil 56 c). Yükseltgenme reaksiyonu sırasında 680 ve 624 nm'deki absorpsiyon bandlarının şiddetleri hızlı bir şekilde azalırken 500 ve 760 nm'de küçük absorpsiyon bandları oluşmuştur. Q bandının şiddetinin hızlı bir şekilde azalması ve LMCT bölgesinde yeni absorpsiyon bandların oluşması (12) bileşiğinin çalışma elektrodu yüzeyinde polimerleştiğini göstermektedir [118]. Doğal, anyonik ve polimerik Cu(II)Pc (12) türlerinin renkleri Şekil 56 d olarak verilen renk diyagramında görülmektedir.



Şekil 56. Cu(II)Pc (12) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında UV-Vis spektral değişimleri a) $E_{uyg} = -0,50$ V b) $E_{uyg} = -1,50$ V c) $E_{uyg} = 1,50$ V d) Kromatiksel diyagram (her sembol elektro üretilmiş türleri temsil eder); \square : $[Cu^{2+}Pc^{2-}]$, \circ : $[Cu^{2+}Pc^{3-}]$, \triangle : $[Cu^{2+}Pc^{4-}]^{2-}$, \star : polimer

H_2Pc (5), $Ni(II)Pc$ (6) ve $Cu(II)Pc$ (8) bileşiklerinin ilk indirgenme reaksiyonları sırasında Q bandlarının şiddeti azalırken dalga boylarında bir kayma olmamıştır. $Co(II)Pc$ (7) bileşiği merkez iyon olarak redoks aktif Co^{2+} kationunu içerdiğinden diğer komplekslerden daha farklı spektroeletrokimyasal sonuçlar vermiştir. H_2Pc (5), $Ni(II)Pc$ (6) ve $Cu(II)Pc$ (8) bileşiklerinin tüm indirgenme prosesleri halka merkezli iken $Co(II)Pc$ (7)'nin ilk indirgenme prosesi metal, ikinci indirgenme prosesi halka merkezlidir.



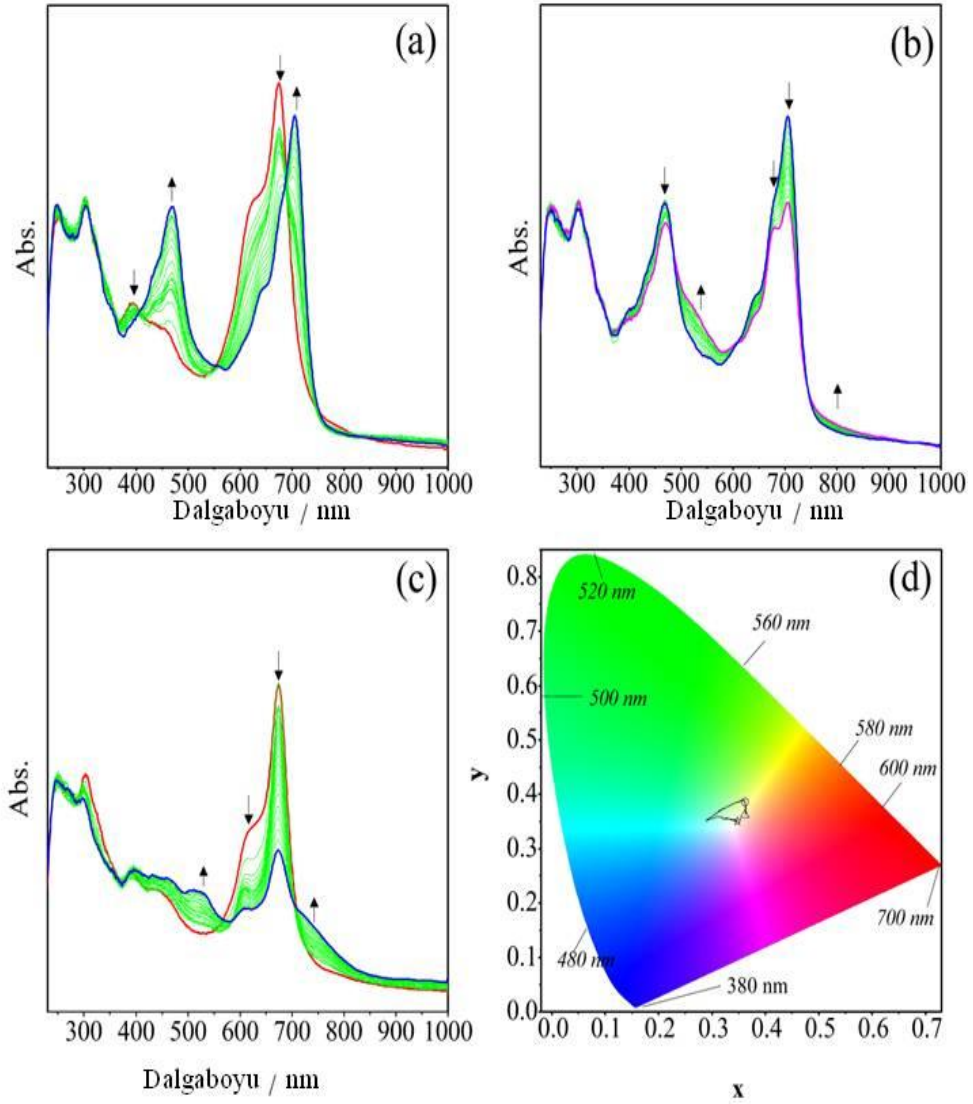
Şekil 57. Co(II)Pc (7) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında UV-Vis spektral değişimleri a) $E_{uyg} = -0,50$ V b) $E_{uyg} = -1,50$ V c) $E_{uyg} = 1,50$ V d) Kromatiksel diyagram (her sembol elektro üretilmiş türleri temsil eder); \square : $[Co^{2+}Pc^{2-}]$, \circ : $[Co^+Pc^{2-}]$, \triangle : $[Co^+Pc^{3-}]^{2-}$, \star : polimer

Co(II)Pc (7) bileşiğinin spektrokimyasal çalışmalarında yukarıda verilen UV-Vis spektral değişimleri incelendiğinde (Şekil 57 a), (7) bileşiğinin 674 nm'de keskin bir Q bandı ve 618 nm'de de agregasyondan dolayı küçük bir omuz bandı verdiği gözlemlenmiştir. Uygulanan -0,50 V potansiyel sonrası (7) bileşiğinin 674 nm'deki keskin Q bandının şiddeti azalırken dalga boyu 704 nm'ye kaymıştır aynı zamanda 468 nm'de yeni ve şiddeti artan bir absorpsiyon bandı oluşmuştur. Spektrokimyasal ölçümler sırasında ftalosiyanın Q bandının dalga boyunun kayması ve 450-500 nm arasında yeni bir absorpsiyon bandının oluşması metal merkezli elektron transfer reaksiyonu için karakteristiktir. Dolayısı ile Co(II)Pc (7) bileşiği için Şekil 57 a daki spektral değişimler

Co(II)Pc (7)'nin $[\text{Co}^{2+}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Co}^+\text{Pc}^{2-}]^-$ olarak gösterilen metal merkezli indirgenme reaksiyonuna işaret eder (R_1) [120-122]. Uygulanan -1,50 V potansiyel sonrasında 704 nm'deki absorpsiyon bandının şiddeti azalırken dalga boyunda kayma olmamıştır ve 550 nm'de şiddeti artan yeni yayvan bir absorpsiyon bandı oluşmuştur (Şekil 57 b). Bu spektral değişiklikler (7) bileşiği için $[\text{Co}^+\text{Pc}^{2-}]^- / [\text{Co}^+\text{Pc}^{3-}]^{2-}$ şeklinde ifade edilen ftalosiyanın halka merkezli indirgenme reaksiyonunun (R_2) gerçekleştiğini ifade etmektedir [120-122]. Uygulanan 1,50 V potansiyel sonrası kobalt(II) ftalosiyanın (7) bileşiğinin kaydedilen UV-Vis spektral değişimleri elektropolimerizasyonu desteklemektedir (Şekil 57 c). Yükseltgenme reaksiyonu sırasında 674 ve 618 nm'deki absorpsiyon bandlarının şiddetleri hızlı bir şekilde azalmış daha sonra oluşan polimer, Pt tül elektrodun gözeneklerini tıkayıp ışığın geçişini engellediği için tüm bandların şiddetinde artış olmuştur ve bu durum LMCT bölgesinde polimerik türe ait şiddeti artan yeni absorpsiyon bandlarının (530 ve 745 nm) belirgin olarak gözlemlenmesini engellemiştir [118]. Doğal, anyonik ve polimerik Co(II)Pc (7) türlerinin renkleri Şekil 57 d olarak verilen renk diyagramında görülmektedir.

H_2Pc (9), Ni(II)Pc (10) ve Cu(II)Pc (12) bileşiklerinin tüm indirgenme prosesleri halka merkezli iken Co(II)Pc (11)'in ilk indirgenme prosesi metal, ikinci indirgenme prosesi halka merkezlidir. Co(II)Pc (11) bileşiğinin spektroeletrokimyasal çalışmalarında UV-Vis spektral değişimleri incelendiğinde (Şekil 58 a), (11) bileşiğinin 678 nm'de keskin bir Q bandı ve 613 nm'de de agregasyondan dolayı küçük bir omuz bandı verdiği gözlemlenmiştir. Uygulanan -0,50 V potansiyel sonrası (11) bileşiğinin 678 nm'deki keskin Q bandının şiddeti azalırken dalga boyu 705 nm'ye kaymıştır aynı zamanda 468 nm'de yeni ve şiddeti artan bir absorpsiyon bandı oluşmuştur. Spektroeletrokimyasal ölçümler sırasında ftalosiyanın Q bandının dalga boyunun kayması ve 450-500 nm arasında yeni bir absorpsiyon bandının oluşması metal merkezli elektron transfer reaksiyonu için karakteristiktir. Dolayısı ile Co(II)Pc (11) bileşiği için Şekil 58 a'daki spektral değişimler Co(II)Pc (11)'in $[\text{Co}^{2+}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Co}^+\text{Pc}^{2-}]^-$ olarak gösterilen metal merkezli indirgenme reaksiyonuna işaret eder (R_1) [120-122]. Uygulanan -1,50 V potansiyel sonrasında 705 nm'deki absorpsiyon bandının şiddeti azalırken dalga boyunda kayma olmamıştır ve 540 nm'de şiddeti artan yeni yayvan bir absorpsiyon bandı oluşmuştur (Şekil 58 b). Bu spektral değişiklikler (11) bileşiği için $[\text{Co}^+\text{Pc}^{2-}]^- / [\text{Co}^+\text{Pc}^{3-}]^{2-}$ şeklinde ifade edilen ftalosiyanın halka merkezli indirgenme reaksiyonunun (R_2) gerçekleştiğine işaret etmektedir [120-122]. Uygulanan 1,50 V potansiyel sonrası kobalt(II) ftalosiyanın (11) bileşiğinin kaydedilen UV-Vis spektral değişimleri elektropolimerizasyonu desteklemektedir (Şekil 58 c).

Yükseltgenme reaksiyonu sırasında 678 ve 613 nm'deki absorpsiyon bandlarının şiddetleri hızlı bir şekilde azalırken 530 ve 745 nm'de küçük ve şiddetleri artan absorpsiyon bandları oluşmuştur. Q bandının şiddetinin hızlı bir şekilde azalması ve LMCT bölgesinde yeni absorpsiyon bandlarının oluşması (11) bileşiğinin bir oksidatif elektropolimerizasyon reaksiyonu sonucu çalışma elektrodu yüzeyinde polimerleştiğini göstermektedir [118]. Doğal, anyonik ve polimerik Co(II)Pc (11) türlerinin renkleri Şekil 58 d olarak verilen renk diyagramında görülmektedir.



Şekil 58. Co(II)Pc (11) bileşiğinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında UV-Vis spektral değişimleri a) $E_{uyg} = -0,50$ V b) $E_{uyg} = -1,50$ V c) $E_{uyg} = 1,50$ V d) Kromatiksel diyagram (her sembol elektro üretilmiş türleri temsil eder); \square : $[Co^{2+}Pc^{2-}]$, \circ : $[Co^{+}Pc^{2-}]$, \triangle : $[Co^{+}Pc^{3-}]^{2-}$, \star : polimer

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatürde kayıtlı olmayan iki metallsiz (5, 9) ve altı metalli (6, 7, 8, 10, 11, 12) toplam sekiz yeni ftalosiyenin bileşği sentezlenmiştir. Ftalosiyenin herbiri (5-12) klasik ısıtma banyolu ortamda azot atmosferi altında 160 °C'de 24 saatde elde edilmiştir. Saflaştırılan orjinal ftalosiyenin bileşiklerinin (5-12) yapıları spektroskopik karakterizasyon yöntemleri kullanılarak (¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, MS, UV-Vis) aydınlatılmıştır. Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin (5-12) voltametrik ve spektroeletrokimyasal analizleri de yapılmıştır. Voltametrik ve spektroeletrokimyasal analizleri sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin (5-12) yapısını desteklemektedir.

Ftalosiyenin en önemli dezavantajı yaygın organik çözücüler içerisinde genellikle çözünmemeleridir. Bu durum ftalosiyenin geniş uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Sentezi gerçekleştirilen yeni metallsiz ve metalli ftalosiyenler (5-12) ise kloroform, diklorometan, dimetilsülfoksit gibi organik çözücüler içerisinde yüksek çözünürlük göstermiştir. Bu sayede saflaştırılmaları ve karakterize edilmeleri mümkün olmuştur aynı zamanda elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri de incelenebilmiştir. Literatüre kazandırılan bu yeni ftalosiyenin bileşiklerinin (5-12) yaygın organik çözücüler içerisinde çözünmeleri, onların bu tez çalışması kapsamında incelenen özellikleri dışında daha farklı özelliklerinin de incelenebilmesine ve bu sayede farklı uygulama alanlarında kullanım fırsatı bulmalarına olanak vermektedir.

Sentezlenen yeni ftalosiyenin bileşiklerinin (5-12) CV ve SWV ölçümlerinde gözlemlenen redoks reaksiyonlarının hesaplanan elektrokimyasal parametreleri, literatürdeki metallsiz ve metalli ftalosiyenlerin aynı tür parametreleri ile uyum içerisinde. Tüm kompleksler ftalosiyenin halka merkezli elektron transfer reaksiyonları vermesine rağmen kobalt(II) ftalosiyenin bileşikleri (7, 11) ek olarak metal merkezli elektron transfer reaksiyonu da vermiştir. Bu özelliklerinden dolayı kobalt(II) ftalosiyenin bileşiklerinin (7, 11) elektrokimyanın çeşitli uygulama alanlarında daha geniş kullanım olanağı bulabilecekleri düşünülmektedir. Tüm kompleksler (5-12) tekrarlanan anodik potansiyel taraması sırasında periferel pozisyonlardan ftalosiyenin halkasına bağlı ligandların oksidasyona bağlı olarak çalışma elektrodu yüzeyinde polimerleşmiştir. Değişen merkez metal iyonları ve süstitüentler komplekslerin polimerleşme

mekanizmasını değiştirmektedir. Elektropolimerizasyonun sonucu olarak kompleksler ince film oluşturabilir ve oluşturdukları filmin karakteri voltametrik uyarma sinyalleri ile kontrol edilebilir. Bu yüzden sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanınlerin (5-12) elektropolimerizasyonu ile farklı film karakterlerine sahip ince filmlerin eldesi için çalışmalar yapılabilir. Elektrokimyada farklı elektrokimyasal cihazlarda kullanılmak üzere (elektrokromik, elektrokataliz, elektrosensr cihazları gibi) optimize elektropolimerizasyon parametreleri kullanarak modifiye elektrotların tasarlanması yaygın olarak çalışılan bir alandır. Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanınler de (5-12) elektropolimerizasyon özelliğine sahip olduğundan modifiye elektrot tasarımı alanında da bu ftalosiyanın bileşikleri kullanılarak denemeler yapılabilir.

Literatürde kırmızı, yeşil ve mavi renklere sahip oldukça fazla sayıda elektrokromik malzeme bulunmaktadır ancak kırmızı, yeşil, mavi, bunların ara renkleri ve saydam hal arasında renk değiştirebilen tek bir elektrokromik malzeme bulmak oldukça zordur. Polielektrokromik malzemeler olarak bilinen bu malzemelere en iyi örneklerden biri olan ftalosiyanınler genellikle parlak yeşil renkli olup indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları esnasında farklı renklere dönüşebilirler. Ftalosiyanın komplekslerinin sahip oldukları polielektrokromik özelliklerinden dolayı, elektrokromik malzeme seçiminde uygun bileşikler olabilecekleri düşünülmektedir. Ftalosiyanın bileşiklerinin elektro üretilmiş (indirgenmiş ve yükseltgenmiş) türlerinin birbirinden farklı renklerde olması elektrokromik malzeme olarak kullanılabilirliklerini göstermektedir. Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanın bileşiklerinin spektroeletrokimyasal ölçümleri sırasında kaydedilen renk diyagramları incelendiğinde elektro üretilmiş (indirgenmiş ve yükseltgenmiş) türlerinin birbirinden farklı renklerde olması elektrokromik malzeme çalışmalarında sentezlenen ftalosiyanın komplekslerinin uygun bileşikler olduklarını göstermektedir.

Literatüre kazandırılan yeni ftalosiyanın bileşiklerinin (5-12) gerek sentezi, karakterizasyonu ve gerekse elektropolimerizasyon özellikleri üzerine yapılan çalışmalar ilgili alanda yapılacak yeni çalışmalara model teşkil edebilir.

Bunların yanı sıra Cu(II)Pc bileşiklerinin (8, 12) zellikle yazıcı mürekkeplerinde boyar madde olarak kullanılabilecekleri düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Braun, A. ve Tcherniac, J., Über Die Producte Der Einwirkung Von Acetanhydrid Auf Phthalamid, Ber. Disch. Chem. Ges., 40 (1907) 2907–2914.
2. De Diesbach, H. ve von der Weid, E., Quelques Sels Complexes o-Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, Helv. Chim. Acta., 10 (1927) 886-887.
3. Dandridge, A. G., Drescher, H. A. ve Thomas, J., Dyes, British Patent., 322 (1927) 169.
4. Linstead, R. P., A New Type of Synhetic Colouring Matter, J.Chem.Soc., (1934) 1016.
5. Robertson, I. M., An X-ray Study of the Structure of the Phthalocyanines, J.Chem.Soc., 615 (1935) 1195.
6. Sobbi, A. K., Wöhrle, D. ve Schlettwein, D. J., Photochemical Stability of Various Porphyrins in Solution and as Thin Film Electrodes, J. Chem. Soc.- Perkin Trans., 3 (1993) 481–488.
7. Yılmaz, İ., Süstitüe Ftalosiyeninler İçin Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
8. Turek, P., Petit, P., Andre, J. J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. ve Maitrot, M., A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5119–5122.
9. Kantar, C., Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye, 2009.
10. Şen, N. B., Terminal Alkinil Süstitüe Simetrik ve Asimetrik Ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
11. Hamuryudan, E., Diaza-Dioksa Süstitüe Ftalosiyenin, Oksim ve Kompleksleri, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.
12. Durmuş, M., Yeni Tip Non-Periferel Alkoksi Süstitüe Ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, G.Y.T.E., Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, 2004.

13. Stillman, M. J., Nyokong, T., Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion, Phthalocyanines Properties and Applications, VCH, 3 (1989) 139–289.
14. Mert, F., Azo Grubu İçeren Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, 2011.
15. Bayrak, R., Periferel Çevresinde Farklı Triazol Grupları Taşıyan Yeni Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
16. Günsel, A., Kandaz, M., Koca, A., Salih, B., Functional Fluoro Substituted Tetrakis-Metallophthalocyanines: Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry and Spectroelectrochemistry, *J. Fluorine Chem.*, 129 (2008) 662–668.
17. Hamuryudan, E., Merey, S., Bayır, Z. A., Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups, *Dyes Pigm.*, 59 (2003) 263-268.
18. Agboola, B. O., Catalytic Activities of Metallophthalocyanines Towards Detection and Transformation of Pollutants, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2007.
19. Acar, İ., Kantekin, H., Bıyıklıoğlu, Z., The Synthesis, Using Microwave Irradiation and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines, *J. Organomet. Chem.*, 695 (2010) 151–155.
20. Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., Mc Arthur, C. R. ve Leznoff, C. C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on their ¹H-NMR Spectra, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1996) 3034–3040.
21. Chidawanyika, W. J. U., Photophysicochemical Studies of d¹⁰ Metallophthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2010.
22. Idowu, M. A., Photophysical and Photochemical Behaviour of Metallo Phthalocyanines: Effect of Nanoparticles and Molecules of Biological Importance, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2009.
23. Modibane, K. D., Synthesis and Photophysical Properties of Antimonyl and Lead Phthalocyanines, Master of Science, Rhodes University, Grahamstown, 2009.
24. Makarov, S. G., Suvorova, O. N., Litwinski, C., Ermilov, E. A., Roeder, B., Tsaryova, O., Dülcks, T. ve Woehrl, D., Linear and Rectangular Trinuclear Phthalocyanines, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4 (2007) 546–552.
25. Kobayashi, N., Muranaka, A ve Ishii, K., Symmetry-Lowering of the Phthalocyanine Chromophore by a C₂ Type Axial Ligand, *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 2256–2257.

26. Sessler, J. L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Patnos, G. D., Torres, T. ve Guldi, D. M., Guanosine and Fullerene Derived de-Aggregation of a New Phthalocyanine-Linked Cytidine Derivative, Tetrahedron, 62 (2006) 2123–2131.
27. Snow, A. W., Properties and Materials Phthalocyanines, The Porphyrin Handbook, 17 (2003) 129.
28. Meller, A. ve Ossko, A., Phthalocyaninaitige Bor Komplexe, Monatsh. Chem., 103 (1972) 150–155.
29. Kobayashi, N., Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subazaporphyrins, Subphthalocyanines, Subnaphthalocyanines and Related Compounds, J. Porphyr. Phthalocyan., 3 (1999) 453–467.
30. Leznoff, C. C., Svirskaya, P. I., Khouw, B., Cerny, R. L., Seymour, P. ve Lever, A. B. P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, J. Org. Chem., 56 (1991) 82–90.
31. Hanack, M., Renz, G., Ströhle, J. ve Schmid, S., Synthesis and Characterization of Substituted (1,2-Naphthalocyaninato) Iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, J. Org. Chem., 56 (1991) 3501–3509.
32. Jasat, A. ve Dolphin, D., Expanded Porphyrins and Their Heterologs, Chem. Rev., 97 (1997) 2267–2340.
33. Sastre, A., del Rey, B. ve Torres, T., Synthesis of Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines, J. Org. Chem., 61 (1996) 8591–8597.
34. Bilgin, A., Mendi, A. ve Yıldız, U., Novel Phthalocyanine Polymers with Very Flexible Pentathiatetraethylene Units, Polymer, 47 (2006) 8462–8473.
35. Wöhler, D., Benters, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N. ve Rai, T. B., Synthesis of Structurally Uniform Polymeric Phthalocyanines, J. Porphyr. Phthalocyan., 4 (2000) 491–497.
36. Ağin, F., Süstitüe Grup İçeren Yeni Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
37. Nemykin, V. N. ve Lukyanets, E. A., Synthesis of Substituted Phthalocyanines, Arkivoc, 1 (2010) 136–208.
38. Slevin, J., Görrler-Walrand, C. ve Binnemans, K., Synthesis, Spectral and Mesomorphic Properties of Octa-Alkoxy Substituted Phthalocyanine Ligands and Lanthanide Complexes, Mat. Sci. Eng. C, 18 (2001) 229–238.
39. Sesalan, B. Ş., Koca, A., Gül, A., Water Soluble Novel Phthalocyanines Containing Dodeca-Amino Groups, Dyes Pigm., 79 (2008) 259–264.

40. Yabaş, E., Sandviç Ftalosiyenin İçeren Dendrimerlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2005.
41. Durmuş, M. ve Nyokong, T., The Synthesis, Fluorescence Behaviour and Singlet Oxygen Studies of New Water-Soluble Cationic Gallium(III) Phthalocyanines, Inorg. Chem. Commun., 10 (2007) 332–338.
42. Lokesh, K. S., Adriaens, A., Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes, Dyes Pigm., 96 (2013) 269–277.
43. Chauhan, S. M. S., Srinivas, K. A., Srivastava, P. K. ve Sahoo, B., Solvent-Free Synthesis of Phthalocyanines, J. Porphyr. Phthalocyan., 7 (2003) 548–550.
44. Lee, C. H. ve Ng, D. K. P., Cerium-Promoted Formation of Metal-Free Phthalocyanines, Tetrahedron Lett., 43 (2002) 4211–4214.
45. Brewis, M., Clarkson, G. J., Humberstone, P., Makhseed, S. ve McKeown, N. B., The Synthesis of Some Phthalocyanines and Naphthalocyanines Derived from Sterically Hindered Phenols, Chem-Eur. J., 4 (1998) 1633–1640.
46. Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman B. M. ve Ibers, J. A., Synthesis of High-Purity Phthalocyanines (Pc)-High Intrinsic Conductivities in the Molecular Conductor $H_2(Pc)I$ and $Ni(Pc)I$, Inorg. Chem., 32 (1993) 3546–3553.
47. Alzeer, J., Roth, P. J. C. ve Luedtke, N. W., An Efficient Two-Step Synthesis of Metal-Free Phthalocyanines Using a Zn(II) Template, Chem. Commun., 15 (2009) 1970–1971.
48. Leznoff, C. C. ve Hall, T. W., The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 3023–3026.
49. Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., The Synthesis and Properties of New Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing Four Diloop Macrocyclic Moieties, Supramol. Chem., 18 (2006) 361–369.
50. Fukuda, T., Ishiguro, T. ve Kobayashi, N., Non-planar Phthalocyanines with Q Bands Beyond 800 nm, Tetrahedron Lett., 46 (2005) 2907–2909.
51. Topuz, B. B., Gündüz, G., Maviş, B. ve Çolak, Ü., Synthesis and Characterization of Copper Phthalocyanine and Tetracarboxamide Copper Phthalocyanine Deposited Mica-Titania Pigments, Dyes Pigm., 96 (2013) 31–37.
52. Esenpınar, A. A., Durmuş, M. ve Bulut, M., Tetra-3-[(2-Diethylamino)Ethyl]-7-Oxo-4-Methylcoumarin-Substituted Zinc Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Aggregation Effects on Photophysical/Photochemical Properties, J. Photochem. Photobiol. A, 213 (2010) 171–179.

53. Hannack, M., Schmid, G., Sommerauer, M., Chromatographische Trennung der vier Moglichen Strukturisomere eines Tetrasubstituierten Phthalocyanins. Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninatonicel(II), Angewandte Chem., 105 (1993) 1540.
54. Nas, A., Tetra Substitue Grup İçeren Yeni Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal, Fotofiziksel ve Fotokimyasal zelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
55. Moser, F. H. ve Thomas, A. L., The Phthalocyanines: Properties, CRC Pres, 1 (1983) 277.
56. Grek, A. G., Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1996.
57. Akdağ, ., Redoks Aktif Merkezli Ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
58. Cronshaw, C. J. T., Les Phthalocyanines, Endeavour, 1 (1942) 79–89.
59. Bekaroğlu, ., Phthalocyanines Containing Macrocycles, Appl. Organomet. Chem., 10 (1996) 605–622.
60. Zykowski, C. D., Kennedy, V. O., Compound in the Series from Boron Subphthalocyanine to Boron Subnaphthalocyanines, J. Prophyr. Phthalocyan., 4 (2000) 707–712.
61. Emmelius, M., Pawlowski, G., Vollmann, H. W., Materials for Opticaldata Storage, Angewandte Chem., 28 (1989) 1445–1471.
62. Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R., Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, Inorg. Chem., 27 (1988) 1287–1291.
63. Campos-Terán, J., Garza, C., Beltrán, H. I. ve Castillo, R., Thin Film Formation at the Air–Water Interface and on Solid Substrates of Soluble Axial Substituted Cis Bis-Decanoate Tin Phthalocyanine, Thin Sol. Films, 520 (2012) 2211–2219.
64. Mortimer, R. J., Dyer, A. L. ve Reynolds, J. R., Electrochromoc Organic and Polymeric Materials for Display Applications, Displays, 27 (2006) 2–18.
65. Zengin, H., Mikrodalga Yöntemi ile Yeni Ftalosiyeninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
66. Thomas, A. L., Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Florida, 1990.

67. Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P., Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines. Toward Liquid Crystalline One-Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5245–5247.
68. Brancalon, L. ve Moseley, H., Laser and Non-Laser Light Sources for Photodynamic Therapy, Lasers Med. Sci., 17 (2002) 173–186.
69. Kessel D., Photodynamic Therapy from the Beginning, Photodiag. Photodyn. Ther., 1 (2004) 3–7.
70. Zheng, H., A Review of Progress in Clinical Photodynamic Therapy, Technol. Cancer Res. Treat., 4 (2005) 283–293.
71. Kaya, E. Ç., Yeni Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapi, İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
72. Gökmeşe, F., Bazı Naftaldimin ve Salisilaldiminlerin Çeşitli Voltametrik Tekniklerle Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2004.
73. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 1 (1993) 352.
74. Skoog, D. A., West, D., Holler, J., Analitik Kimya, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1996.
75. Bozoğlu, C., Electrochromic Devices Based on Sandwich Metallophthalocyanines, Master Thesis, Marmara University, Department of Chemical Engineering, İstanbul, 2013.
76. Baba, B., Biga Yarımadası (Çanakkale) Sıcak Su Kaynaklarındaki Arsenik (As) 'in Voltametri ve İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (Icp-MS) Teknikleri ile Kantitatif Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 2007.
77. Bıyıklıoğlu, Z., Makrosiklik Grup İhtiva Eden Yeni Çözünür Ftalosyaninlerin Sentezi , Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
78. Asıldığ, M., Laktik Asitin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2006.
79. Korsacılar, D., Metalik İmplant Malzeme Yüzeylerinin Elektropolimerizasyon Yöntemi ile Sentetik Hidrojel Polimerle Kaplanarak Biyouyumluluğun Arttırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2012.

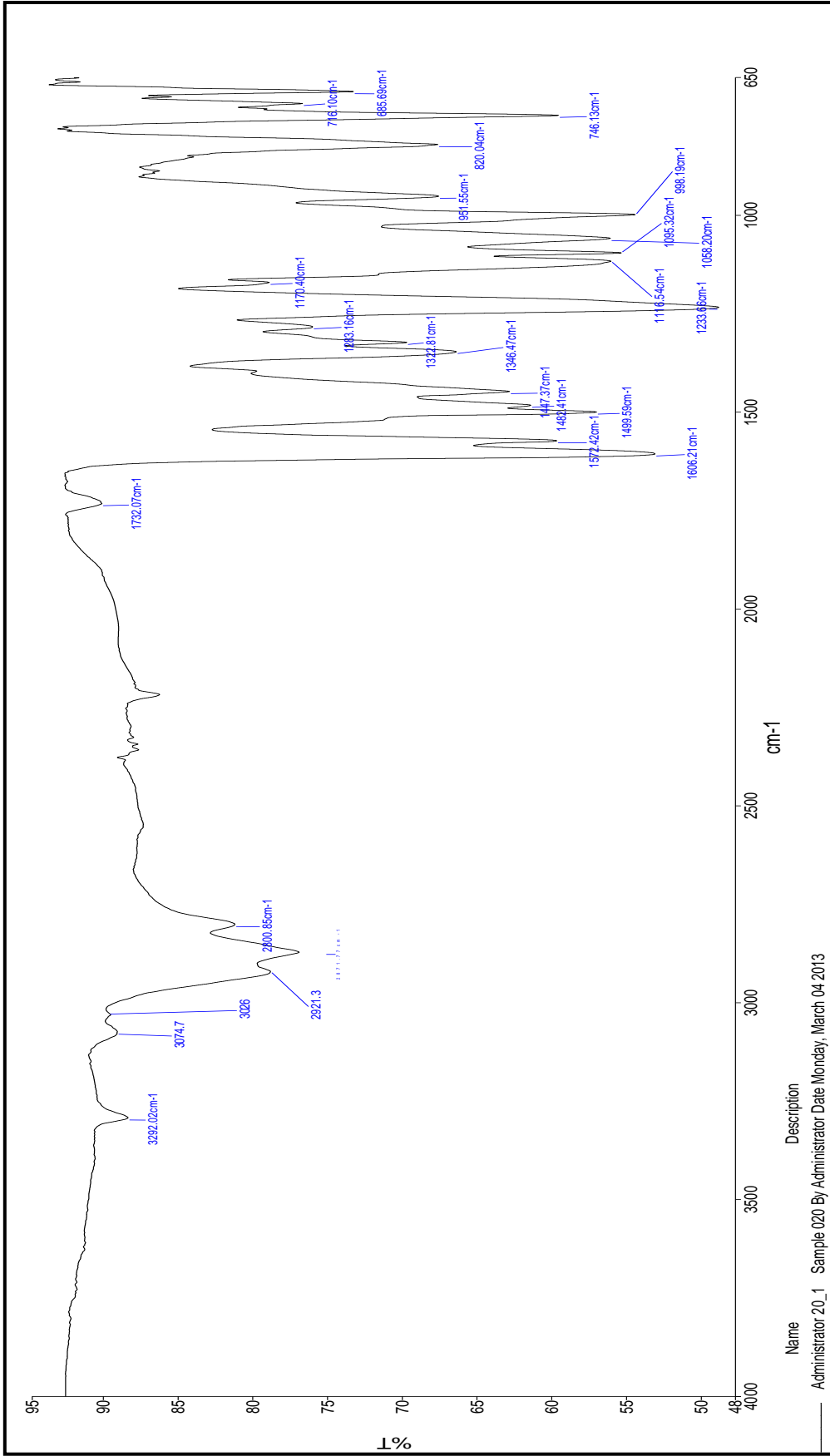
80. Gündüz, E., Hetero Çok Çekirdekli Komplekslerden Elektrokimyasal Yöntemler Yardımıyla Hazırlanan Malzemelerin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
81. Demir, F., Electrochemical and Spectroelectrochemical Characterization of Phthalocyanines and Determination of Their Electrochemical Application Fields, Master Thesis, Marmara University, Department of Chemical Engineering, İstanbul, 2013.
82. Özkaya, A. R., Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 1994.
83. Güner E. T., Yeni Tip Çözünür Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2007.
84. Koca, A., Bazı Porfirazin Komplekslerinin Voltametrik İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002.
85. Koç, İ., Değişik Metal Merkezli Ftalosiyanın Komplekslerinin Redoks Davranışlarının ve Oksijen İndirgenmesindeki Katalitik Aktivitelerinin Elektroanalitik Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
86. Li, Z., Lieberman, M., Hill, W., XPS and SERS Study of Silicon Phthalocyanine Monolayers: Umbrella vs Octopus Design Strategies for Formation of Oriented SAMs, Langmuir, 17 (2001) 4887–4894.
87. Rawson, F. J., Purcell, W. M., Xu, J., Cowell, D. C., Fielden, P. R., Biddle, N., Hart, J. P., Fabrication and Characterisation of Novel Screen-Printed Tubular Microband Electrodes and their Application to the Measurement of Hydrogen Peroxide, Electrochim. Acta, 52 (2007) 7248–7253.
88. Zagal, J. H., Gulppi, M. A., Cardenas-Jiron, G., Metal Centered Redox Chemistry of Substituted Cobalt Phthalocyanines Adsorbed on Graphite and Correlations with MO Calculations and Hammett Parameters. Electrocatalytic Reduction of a Disulfide, Polyhedron, 19 (2000) 2255–2260.
89. Wöhrler, D., Phthalocyanines in Macromolecular Phases—Methods of Synthesis and Properties of the Materials, Macromol. Rapid Commun., 22 (2001) 68–97.
90. Koca, A., Özkaya, A. R., Arslanoğlu, Y., Hamuryudan, E., Electrochemistry, Spectroelectrochemistry and Electrochemical Polymerization of Titanylphthalocyanines, Electrochim. Acta, 52 (2007) 3216–3221.
91. Lever, A. B. P., Minor, P. C., Wilshire, J. P., Electrochemistry of Manganese Phthalocyanine in Nonaqueous Media, Inorg. Chem., 20 (1981) 2550–2553.

92. Maree, S., Nyokong, T., Electrocatalytic Behavior of Substituted Cobalt Phthalocyanines Towards the Oxidation of Cysteine, *J. Electroanal. Chem.*, 492 (2000) 120–127.
93. Agboola, B. O., Ozoemena, K. I., Nyokong, T., Electrochemical Properties of Benzylmercapto and Dodecylmercapto Tetra Substituted Nickel Phthalocyanine Complexes: Electrocatalytic Oxidation of Nitrite, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 6470–6478.
94. Koca, A., Dinçer, H. A., Koçak, M. B., Gül, A., Electrochemical Characterization of Co(II) and Pd(II) Phthalocyanines Carrying Diethoxymalonyl and Carboxymethyl Substituents, *Rus. J. Electrochem.*, 42 (2006) 31–37.
95. Schlettwein, D., Yoshida, T., Electrochemical Reduction of Substituted Cobalt Phthalocyanines Adsorbed on Graphite, *J. Electroanal. Chem.*, 441 (1998) 139–146.
96. Nkosi, D., Ozoemena, K. I., Interrogating the Electrocatalytic Properties of Coordination Self-Assembled Nanostructures of Single-Walled Carbon Nanotube–Octa (Hydroxyethylthio) Phthalocyaninatoiron(II) Using Thiocyanate as an Analytical Probe, *J. Electroanal. Chem.*, 621 (2008) 304–313.
97. Chicharro, M., Zapardiel, A., Bermejo, E., Moreno, M., Madrid, E., Electrocatalytic Amperometric Determination of Amitrole Using a Cobalt-Phthalocyanine Modified Carbon Paste Electrode, *Anal. Bioanal. Chem.*, 373 (2002) 277–283.
98. Siswana, M. P., Ozoemena, K. I., Nyokong, T., Electrocatalysis of Asulam on Cobalt Phthalocyanine Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes Immobilized on a Basal Plane Pyrolytic Graphite Electrode, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 114–122.
99. Nombona, N., Tau, P., Sehlotho, N., Nyokong, T., Electrochemical and Electrocatalytic Properties of a Substituted Manganese and Titanium Phthalocyanines, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 3139–3148.
100. Lever, A. B. P., Pickens, S. R., Minor, P. C., Licoccia, S., Ramaswamy, B. S., Magnell, K., Charge-Transfer Spectra of Metallophthalocyanines: Correlation with Electrode Potentials, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6800–6806.
101. Çatalkaya, H., Grafit Elektrot Üzerinde Elektropolimerizasyon ile Polianilin Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Amperometrik Biyosensör Olarak Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2011.
102. Bıyıklıoğlu, Z., Çakır, D., New Electropolymerizable Metal-Free and Metallophthalocyanines Bearing {2,3-Bis[3-(Diethylamino)Phenoxy]Propoxy} Substituents, *Dyes Pigm.*, 100 (2014) 150–157.

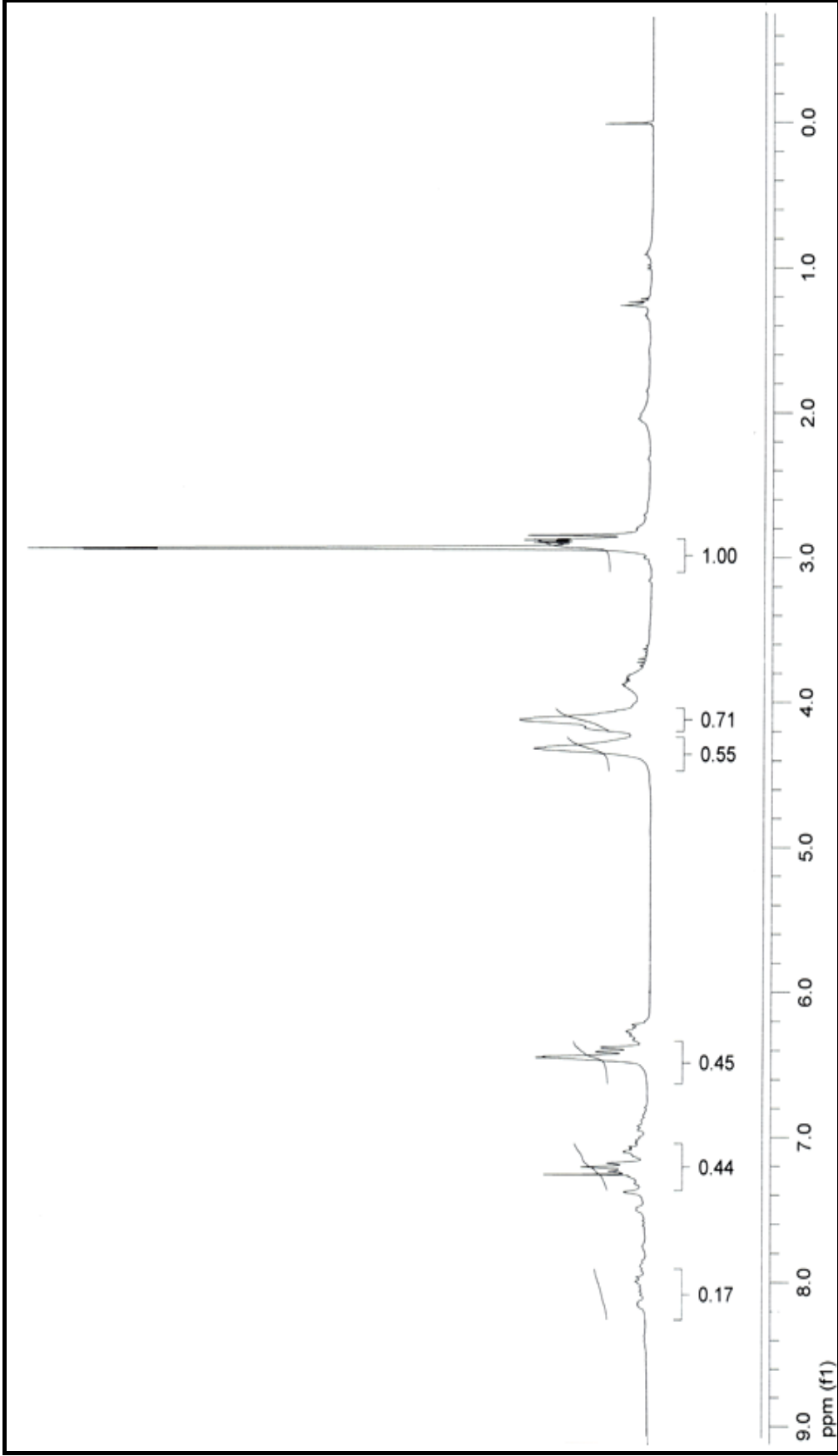
103. Karadağ, S., Bozoğlu, C., Kasım Şener, M., Koca, A., Synthesis and Electrochemical Properties of a Double-Decker Lutetium(III) Phthalocyanine Bearing Electropolymerizable Substituents on Non-Peripheral Positions, Dyes Pigm., 100 (2014) 168–176.
104. Yavuz, A., Bezgin, B., Aras, L., Önal, A. M., Electropolymerization of a New 4-(2,5-Di-2-Thiophen-2-Yl-Pyrrol-1-Yl) Tetra Substituted Nickel Phthalocyanine Derivative, J. Appl. Poly. Sci., 122 (2011) 1293–1299.
105. Sürücü, A., Bolat, G., Abacı, S., Electropolymerization of Thiophene on Gold Nanoparticle Modified Electrode in Aqueous Media, J. Electroanal. Chem., 701 (2013) 20–24.
106. Özçeşmeci, İ., Kalkan Burat, A., İpek, Y., Koca, A., Bayır, Z. A., Synthesis, Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of Phthalocyanines Having Extended π -Electrons Conjugation, Electrochim. Acta, 89 (2013) 270–277.
107. Bıyıklıoğlu, Z., Water-Soluble Axially Disubstituted Non-Aggregated Silicon Phthalocyanines and Their Electrochemical Properties, Dyes Pigm., 99 (2013) 59–66.
108. Bıyıklıoğlu, Z., New Water Soluble and Amphiphilic Titanium(IV) Phthalocyanines and Investigation of Electropolymerization Properties, J. Organomet. Chem., 752 (2014) 59–66.
109. Kulaç, D., Bulut, M., Altındal, A., Özkaya, A. R., Salih, B. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Novel 4-Nitro-2-(octyloxy)phenoxy Substituted Symmetrical and Unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) Phthalocyanines, Polyhedron, 26 (2007) 5432–5440.
110. Kissinger, P., W. R. H., Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, 2 ed., Marcel Decker, New York, 1996.
111. Obirai, J., Nyokong, T., Synthesis, Electrochemical and Electrocatalytic Behaviour of Thiophene-Appended Cobalt, Manganese and Zinc Phthalocyanine Complexes, Electrochim. Acta, 50 (2005) 5427–5434.
112. Karaoğlu, H. R. P., Koca, A., Koçak, M. B., Synthesis, Electrochemical and Spectroelectrochemical Characterization of Novel Soluble Phthalocyanines Bearing Chloro and Quaternizable Bulky Substituents on Peripheral Positions, Dyes Pigm., 92 (2012) 1005–1017.
113. Atsay, A., Koca, A., Koçak, M. B., Synthesis, Electrochemistry and in situ Spectroelectrochemistry of Water-Soluble Phthalocyanines, Trans. Met. Chem., 34 (2009) 877–890.

114. Odabaş, Z., Kara, H., Özkaya, A. R., Bulut, M., Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of Novel β 7-oxy-4-(4-methoxyphenyl)-8-methylcoumarin Substituted Metal-Free, Zn(II) and Co(II) Phthalocyanines, Polyhedron, 39 (2012) 38–47.
115. Uğur, A. L., Erdoğan, A., Koca, A., Avciata, U., Synthesis, Spectroscopic, Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties, Polyhedron, 29 (2010) 3310–3317.
116. Bergami, C., Donzello, M. P., Monacelli, F., Ercolani, C., Kadish, K. M., Tetra-2,3-pyrazinoporphyrazines with Externally Appended Pyridine Rings. 4. UV-Visible Spectral and Electrochemical Evidence of the Remarkable Electron-Deficient Properties of the New Tetrakis-2,3-[5,6-di{2-(N-methyl)pyridiniumyl}pyrazino]porphyrazinatometal Octacations, [(2-Mepy)₈TPyzPzM]⁸⁺ (M = MgII(H₂O), CoII, CuII, ZnII), Inorg. Chem., 44 (2005) 9862–9873.
117. Koca, A., Özkaya, A. R., Selçukoğlu, M., Hamuryudan, E., Electrochemical and Spectroelectrochemical Characterization of the Phthalocyanines with Pentafluorobenzyloxy Substituents, Electrochim. Acta, 52 (2007) 2683–2690.
118. Çakır, V., Demir, F., Bıyıklıoğlu, Z., Koca, A., Kantekin, H., Synthesis, Characterization, Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of Metal-Free and Metallophthalocyanines Bearing Electropolymerizable Dimethylamine Groups, Dyes Pigm., 98 (2013) 414–421.
119. Akinbulu, I. A., Nyokong, T., Syntheses and Investigation of the Effects of Position and Nature of Substituent on the Spectral, Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of New Cobalt Phthalocyanine Complexes, Polyhedron, 29 (2010) 1257–1270.
120. Mbambisa, G., Tau, P., Antunes, E., Nyokong, T., Synthesis and Electrochemical Properties of Purple Manganese(III) and Red Titanium(IV) Phthalocyanine Complexes Octa-Substituted at Non-Peripheral Positions with Pentylthio Groups, Polyhedron, 26 (2007) 5355–5364.
121. Quinton, D., Antunes, E., Griveau, S., Nyokong, T., Bedioui, F., Cyclic Voltammetry and Spectroelectrochemistry of a Novel Manganese Phthalocyanine Substituted with Hexynyl Groups, Inorg. Chem. Commun., 14 (2011) 330–332.
122. Simicglavaski, B., Zecevic, S., Yeager, E., Spectroelectrochemical in situ Studies of Phthalocyanines, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 130.

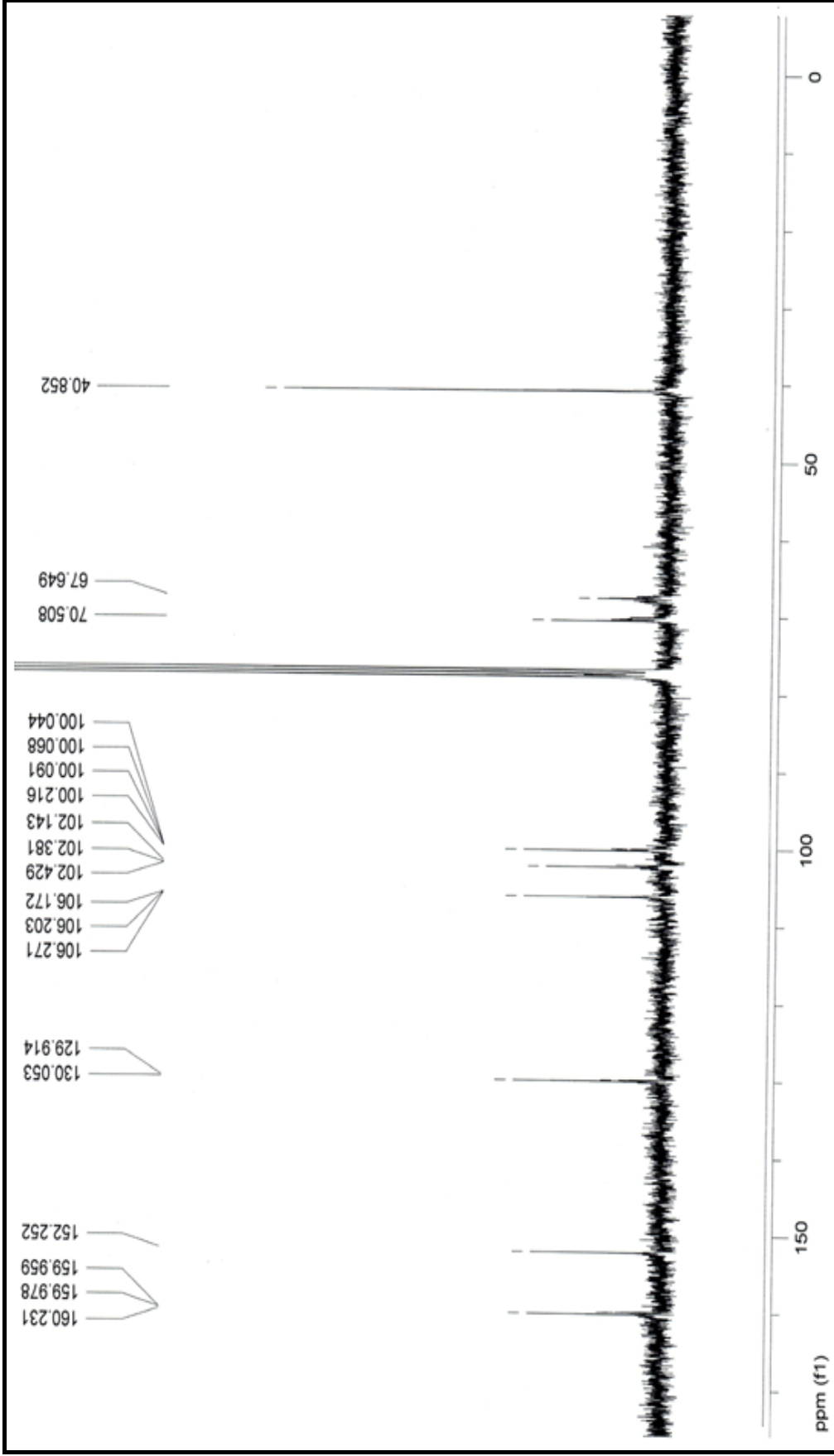
7. EKLER



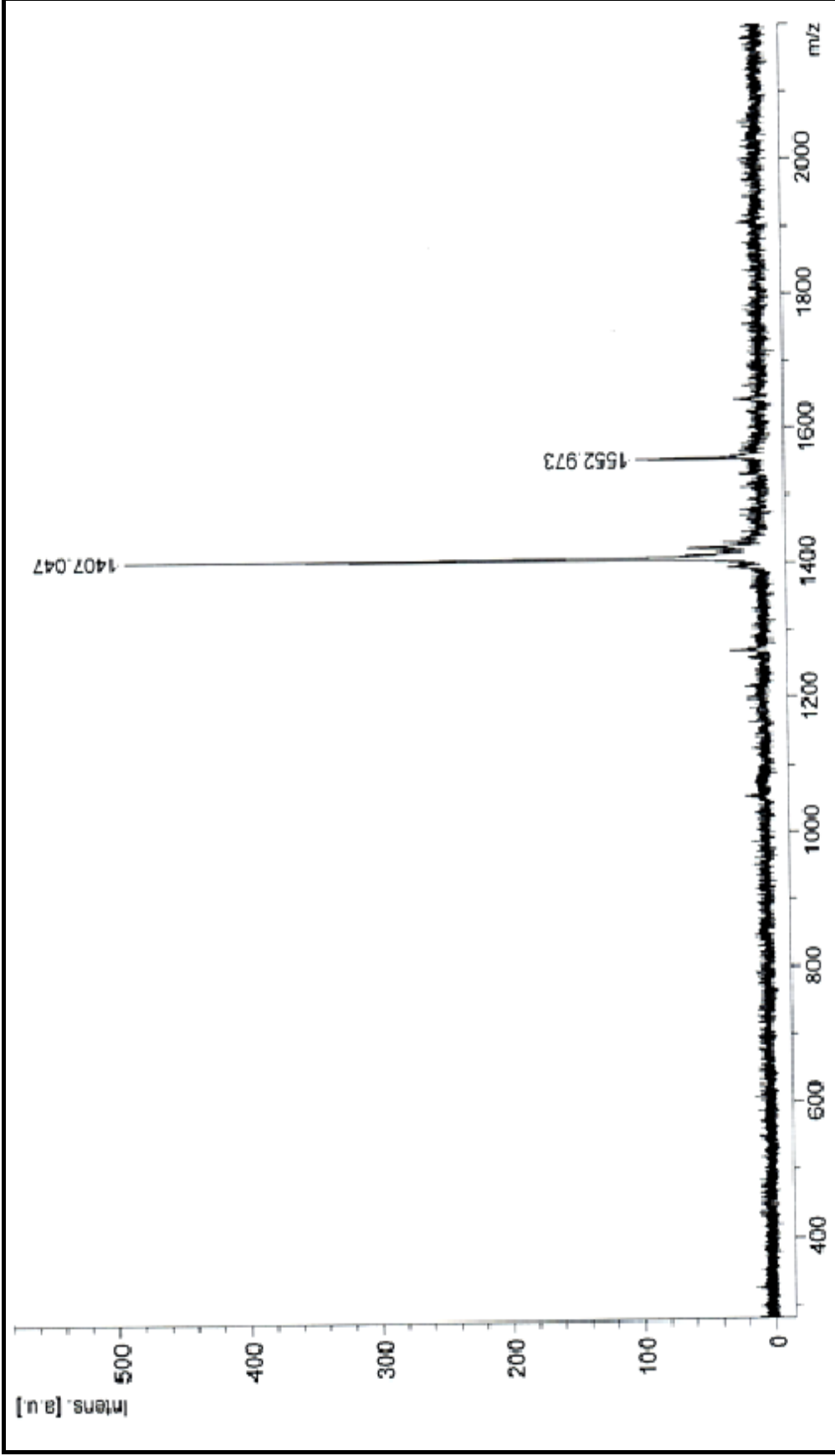
Ek Şekil 1. (5) Nolu H₂Pc bileşiminin IR spektrumu



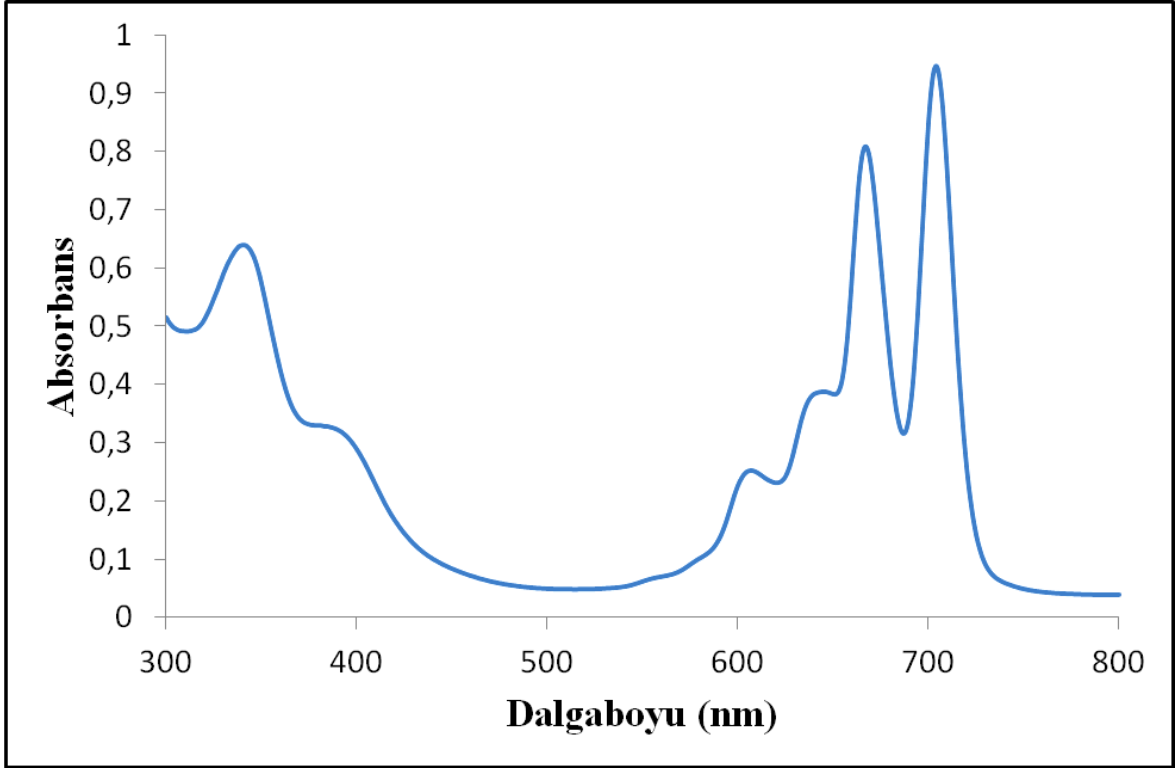
Ek Şekil 2. (5) Nolu H_2Pc bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



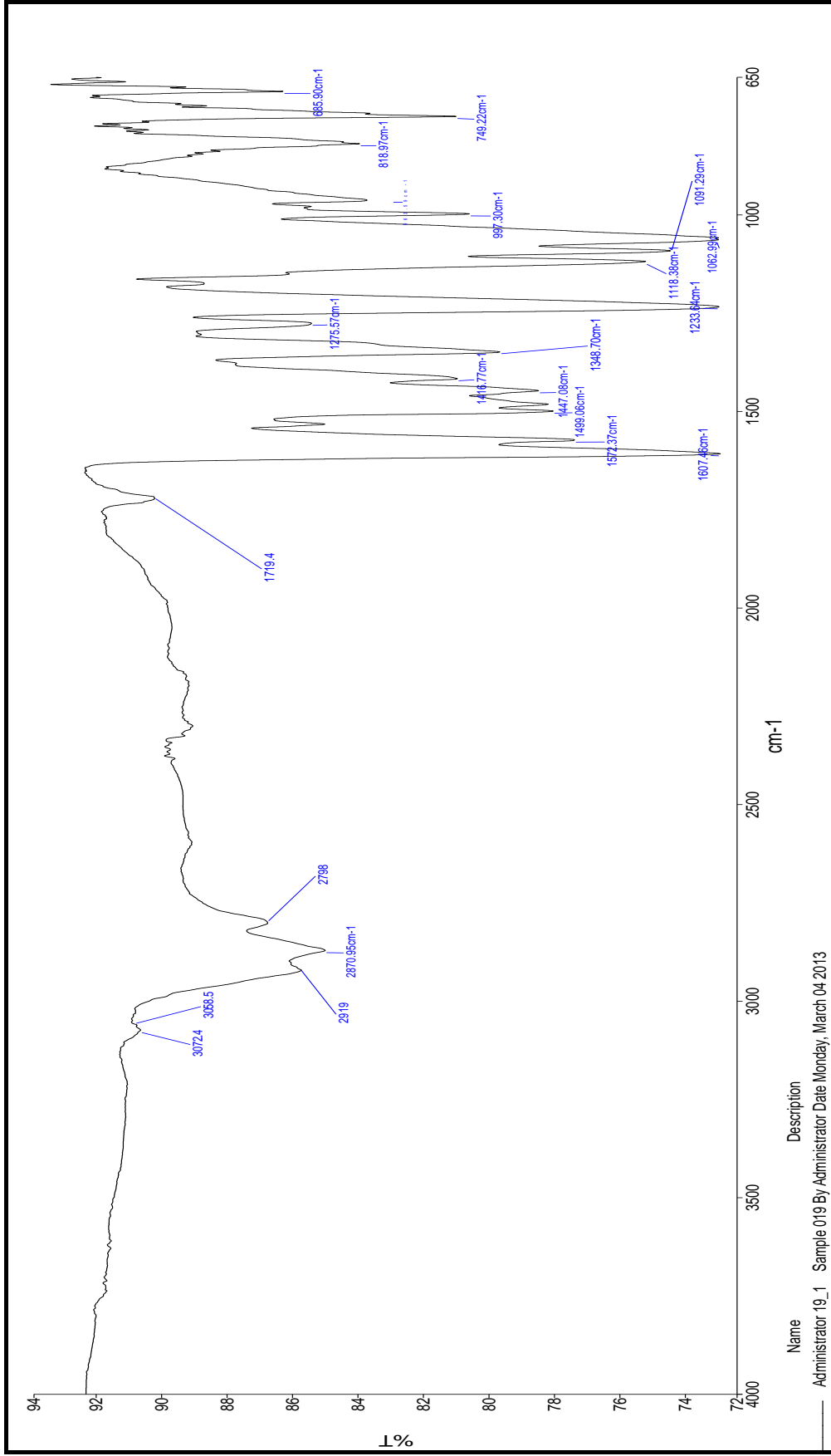
Ek Şekil 3. (5) Nolu H_2Pc bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



Ek Şekil 4. (5) Nolu H₂Pc bileşiminin Kütle spektrumu

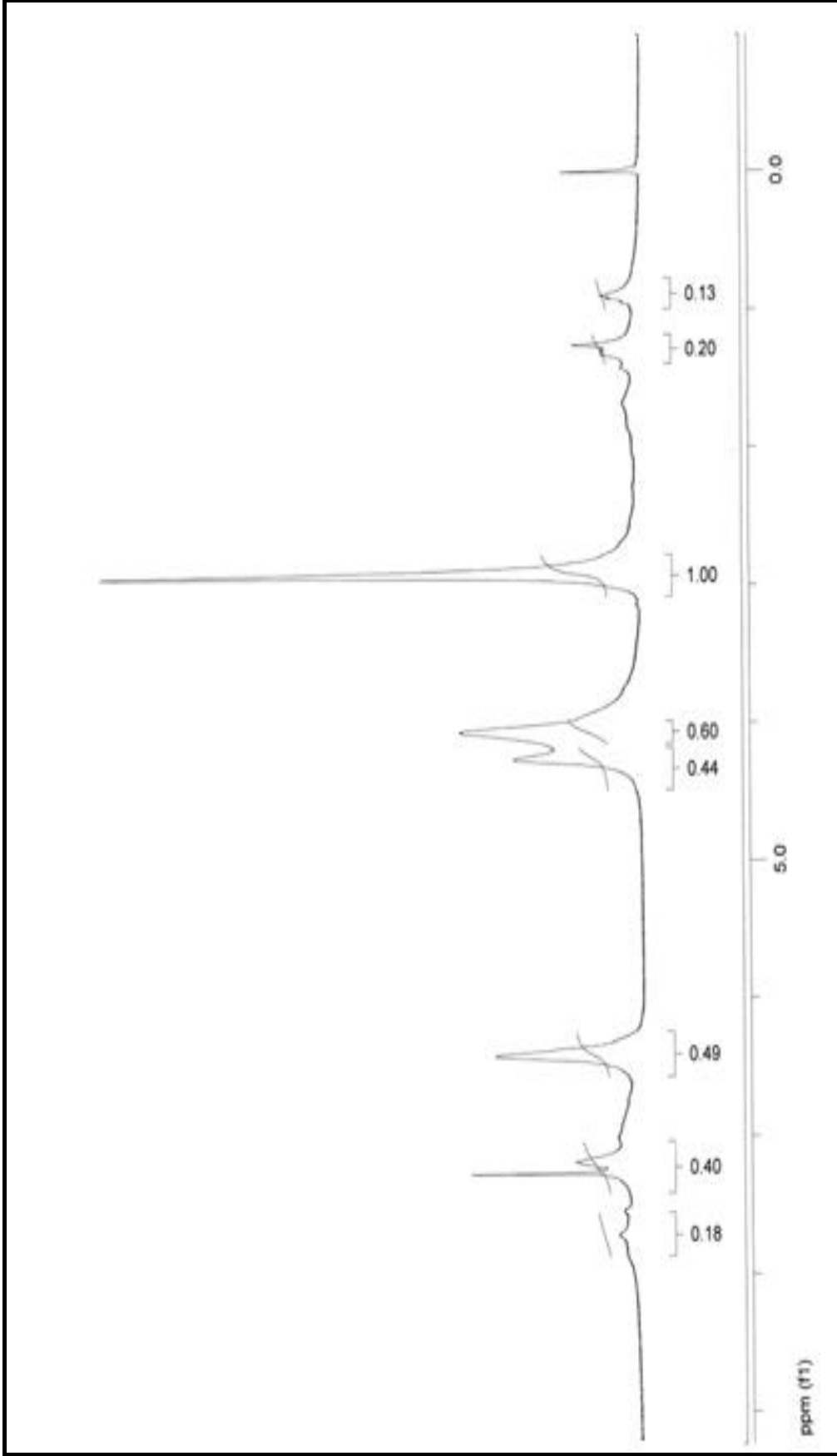


Ek Şekil 5. (5) Nolu H₂Pc bileşiğinin UV-Vis spektrumu

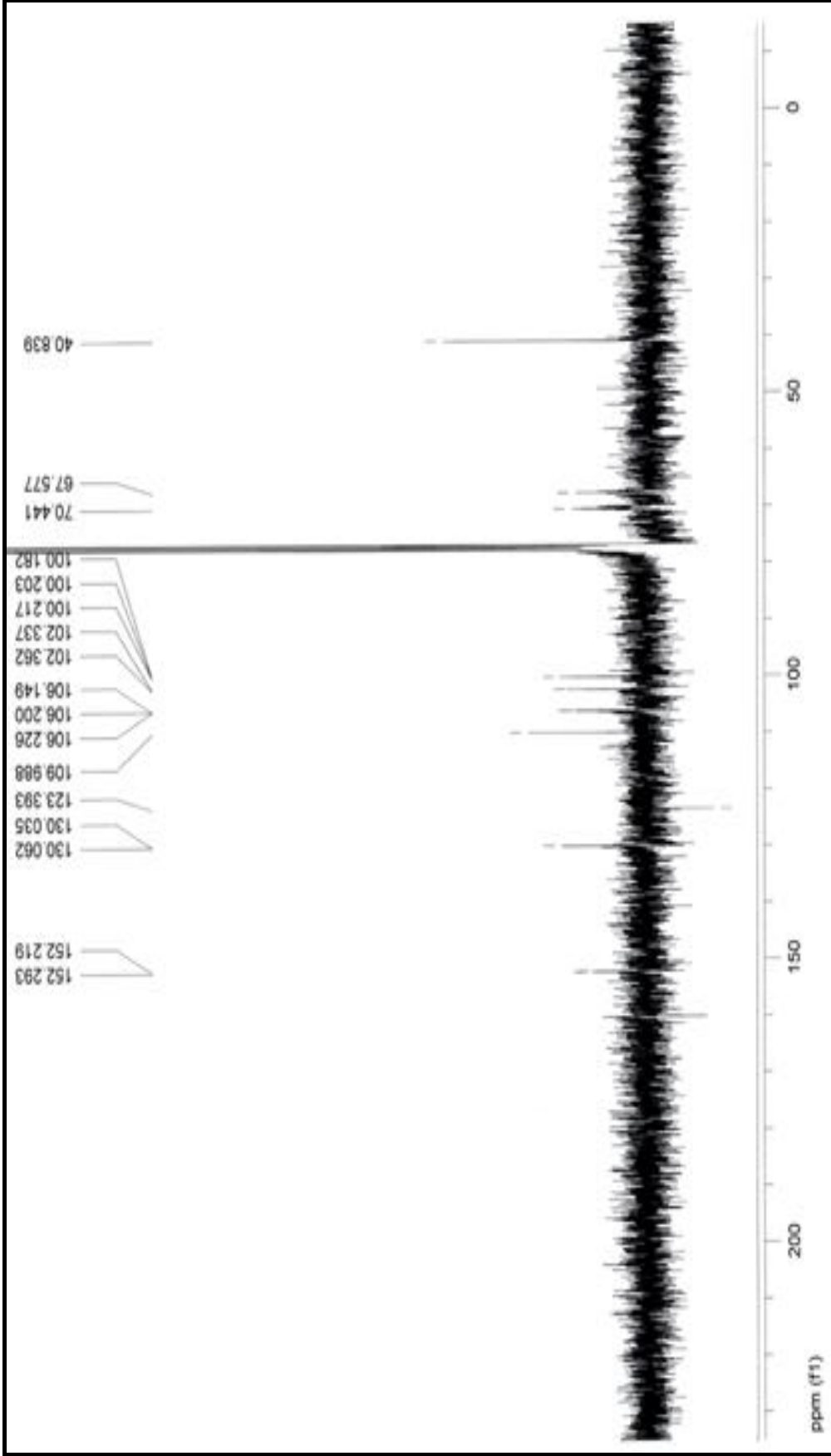


Name Administrator 19_1
 Description Sample 019 By Administrator Date Monday, March 04 2013

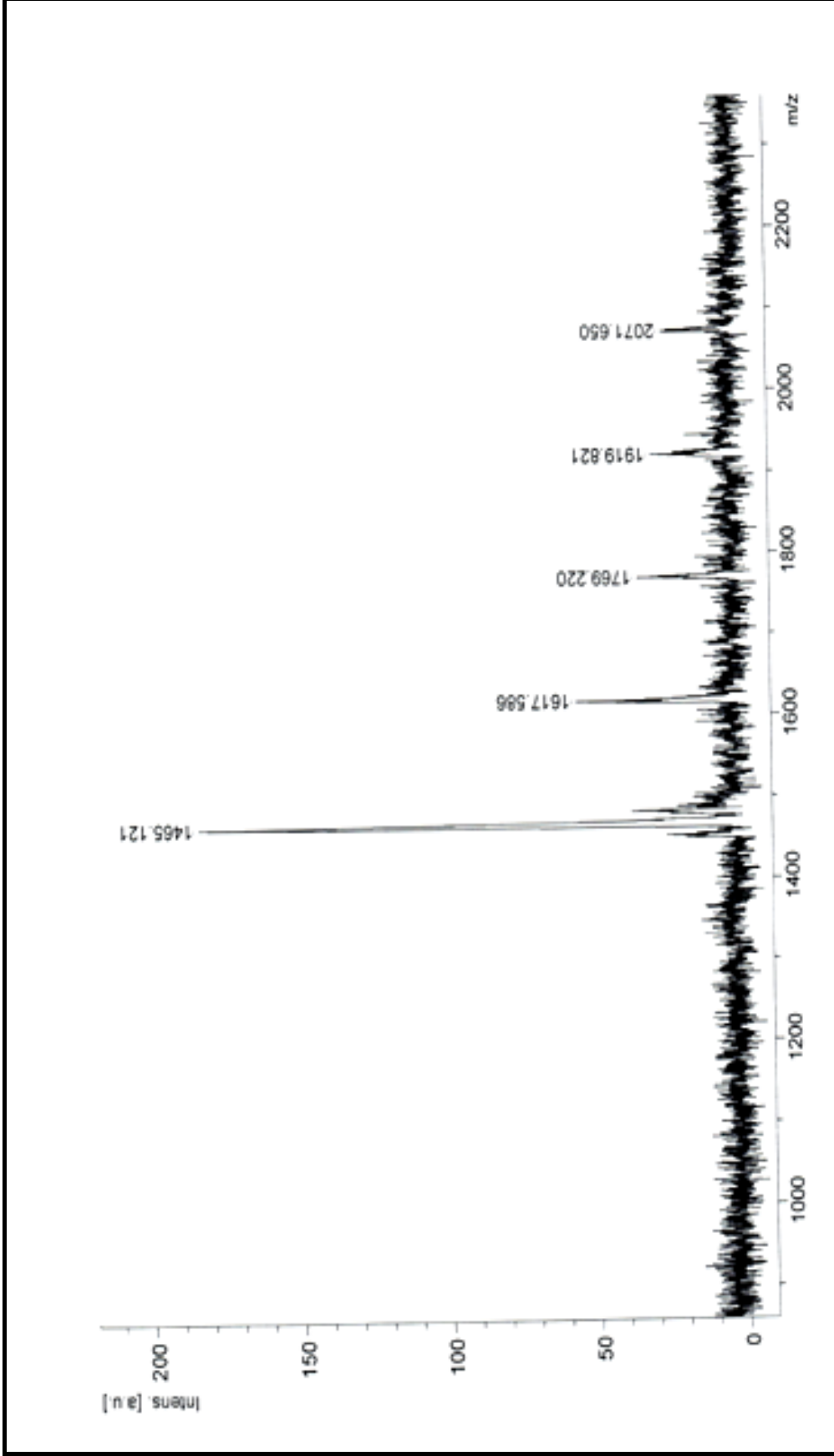
Ek Şekil 6. (6) Nolu NiPc bileşiğinin IR spektrumu



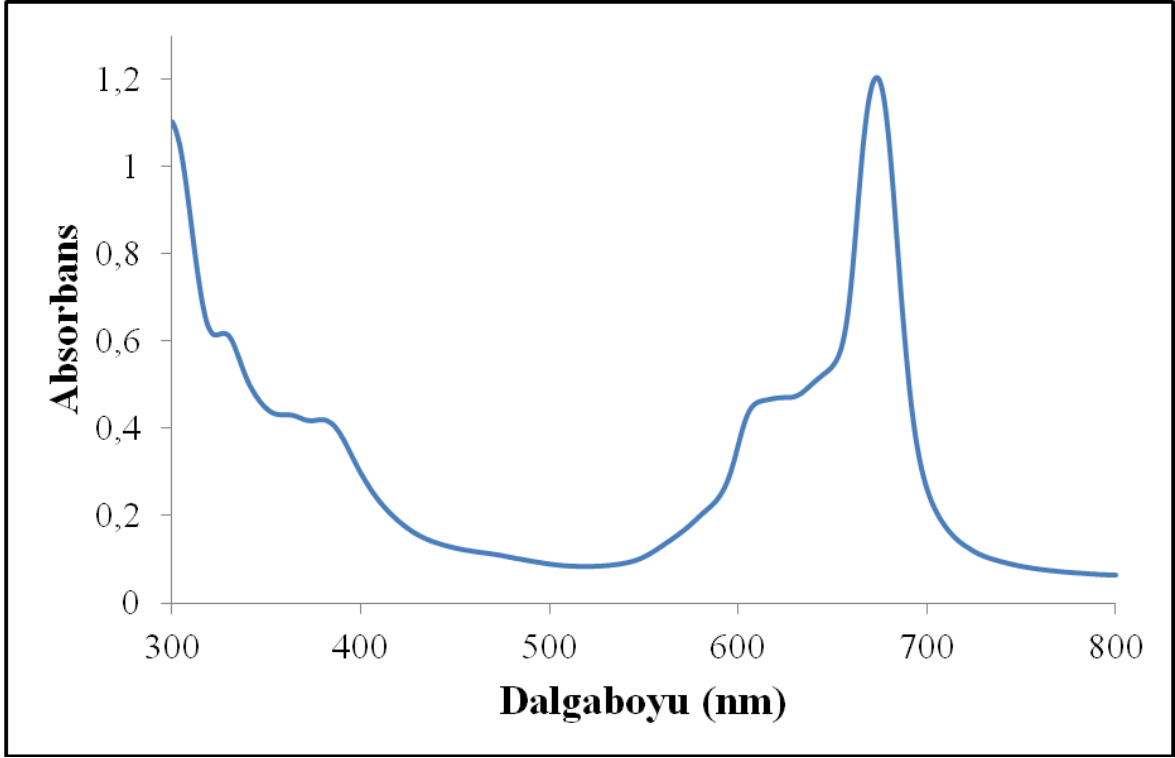
Ek Şekil 7. (6) Nolu NiPc bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



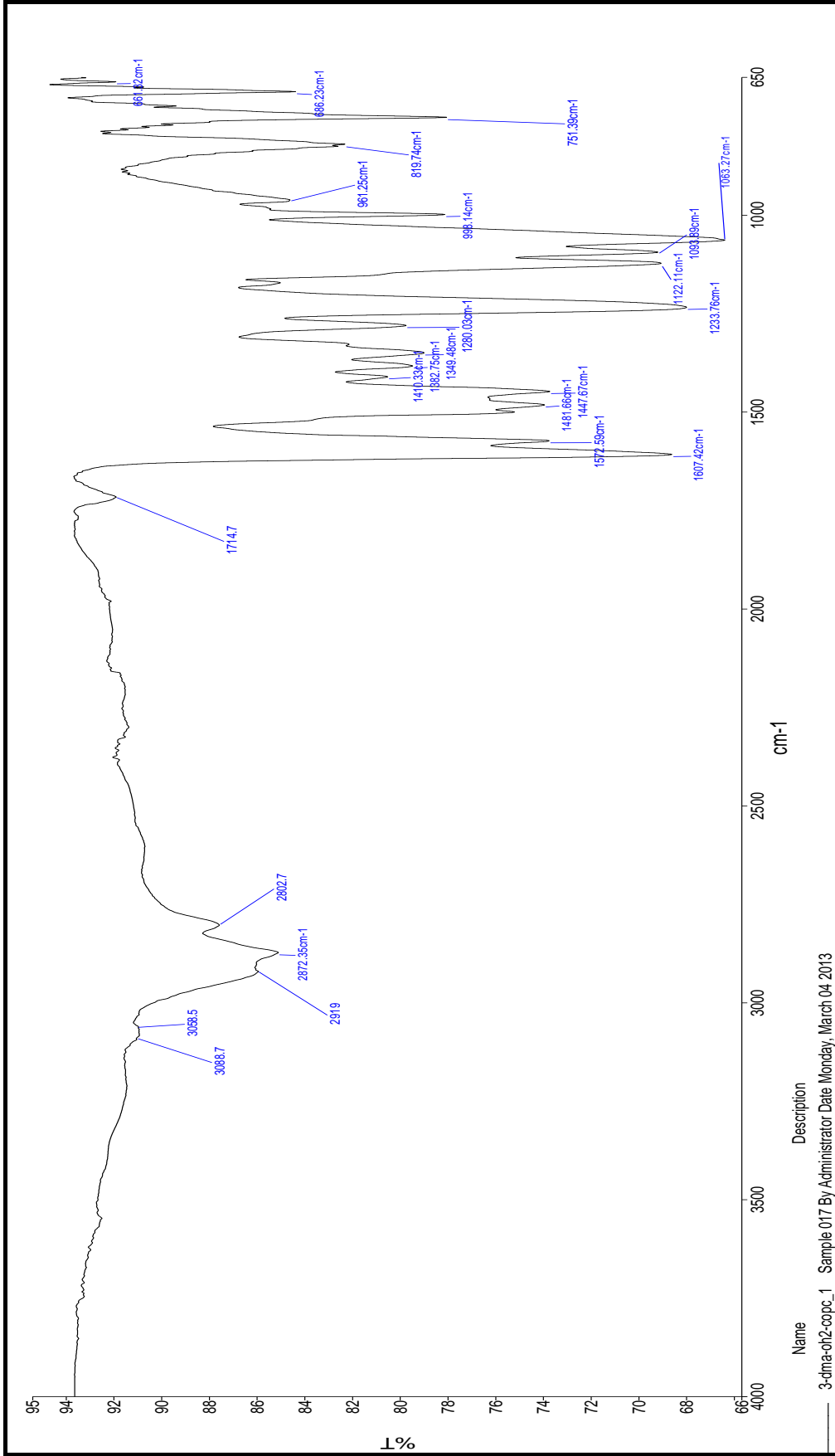
Ek Şekil 8. (6) Nolu NiPc bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu



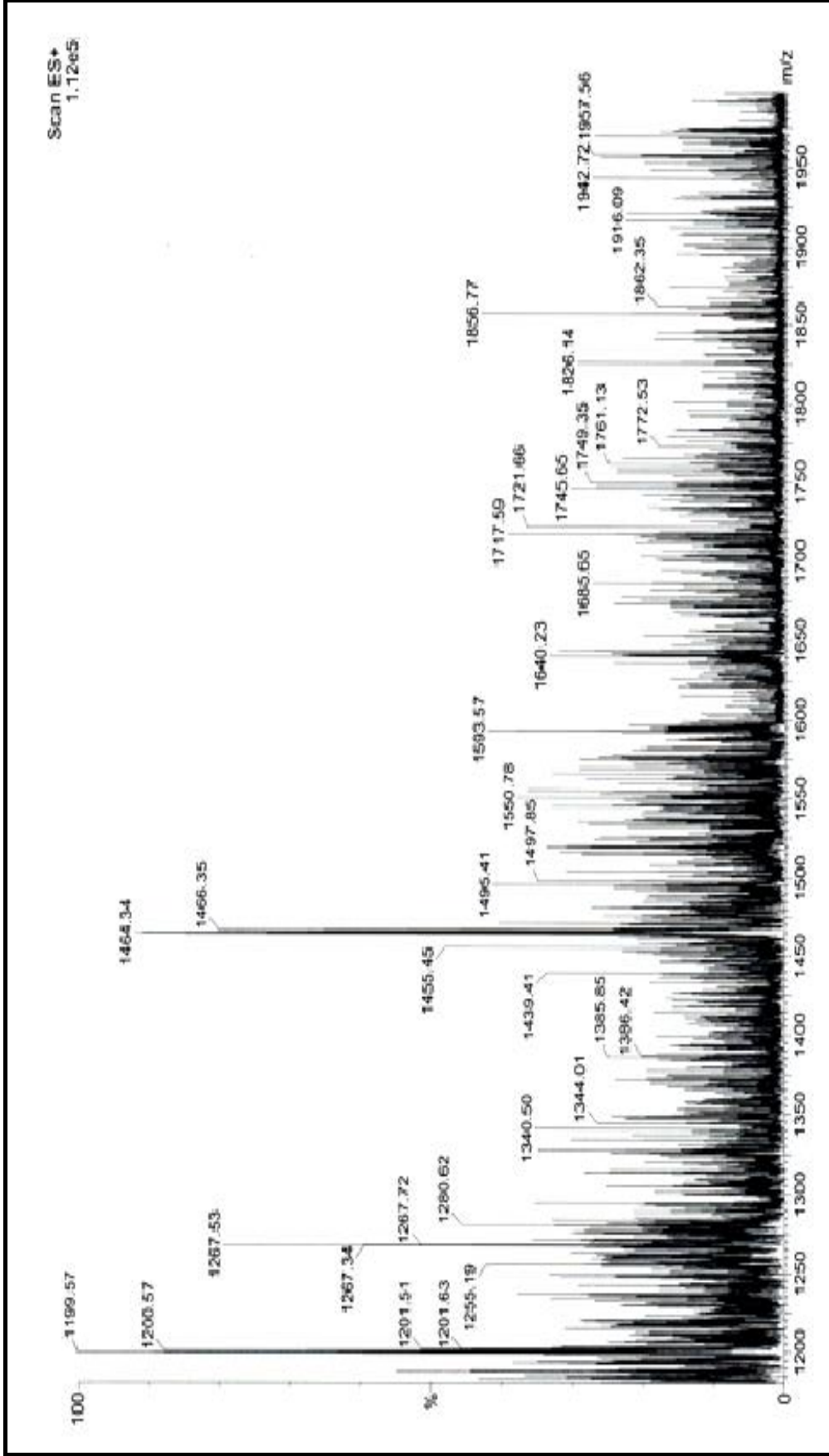
Ek Şekil 9. (6) Nolu NiPc bileşiğinin Kütle spektrumu



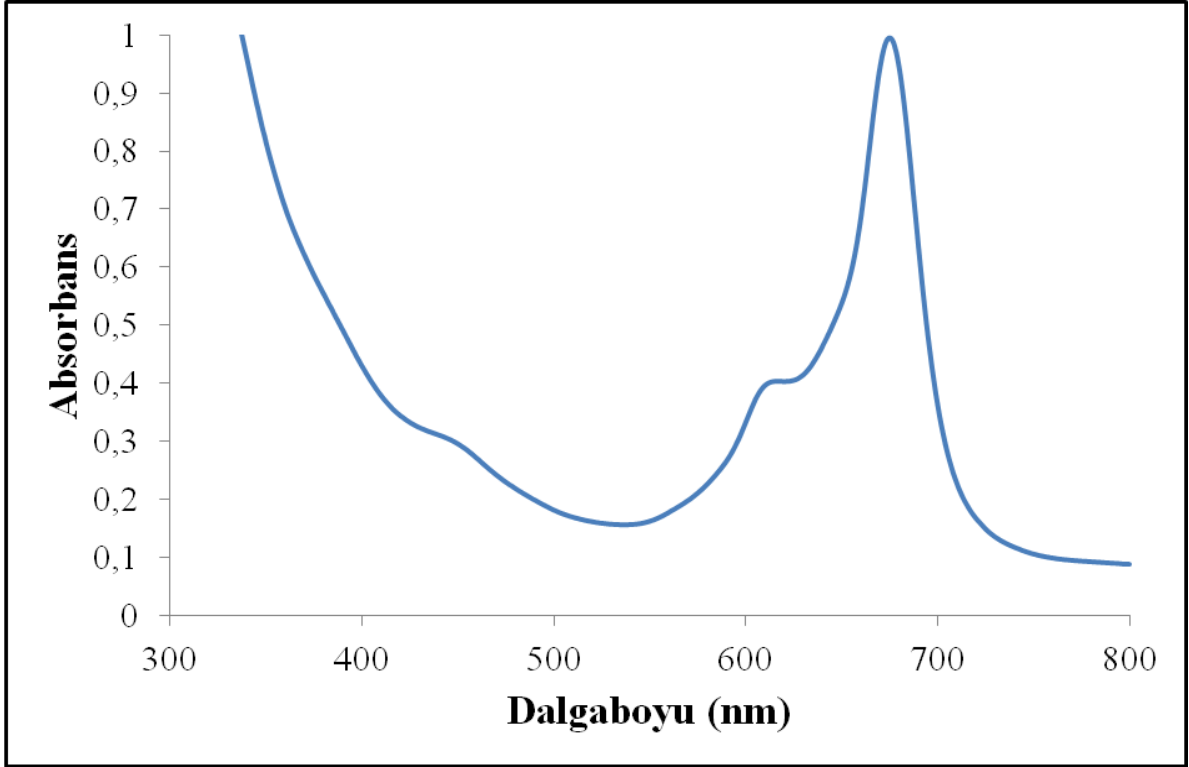
Ek Şekil 10. (6) Nolu NiPc bileşığının UV-Vis spektrumu



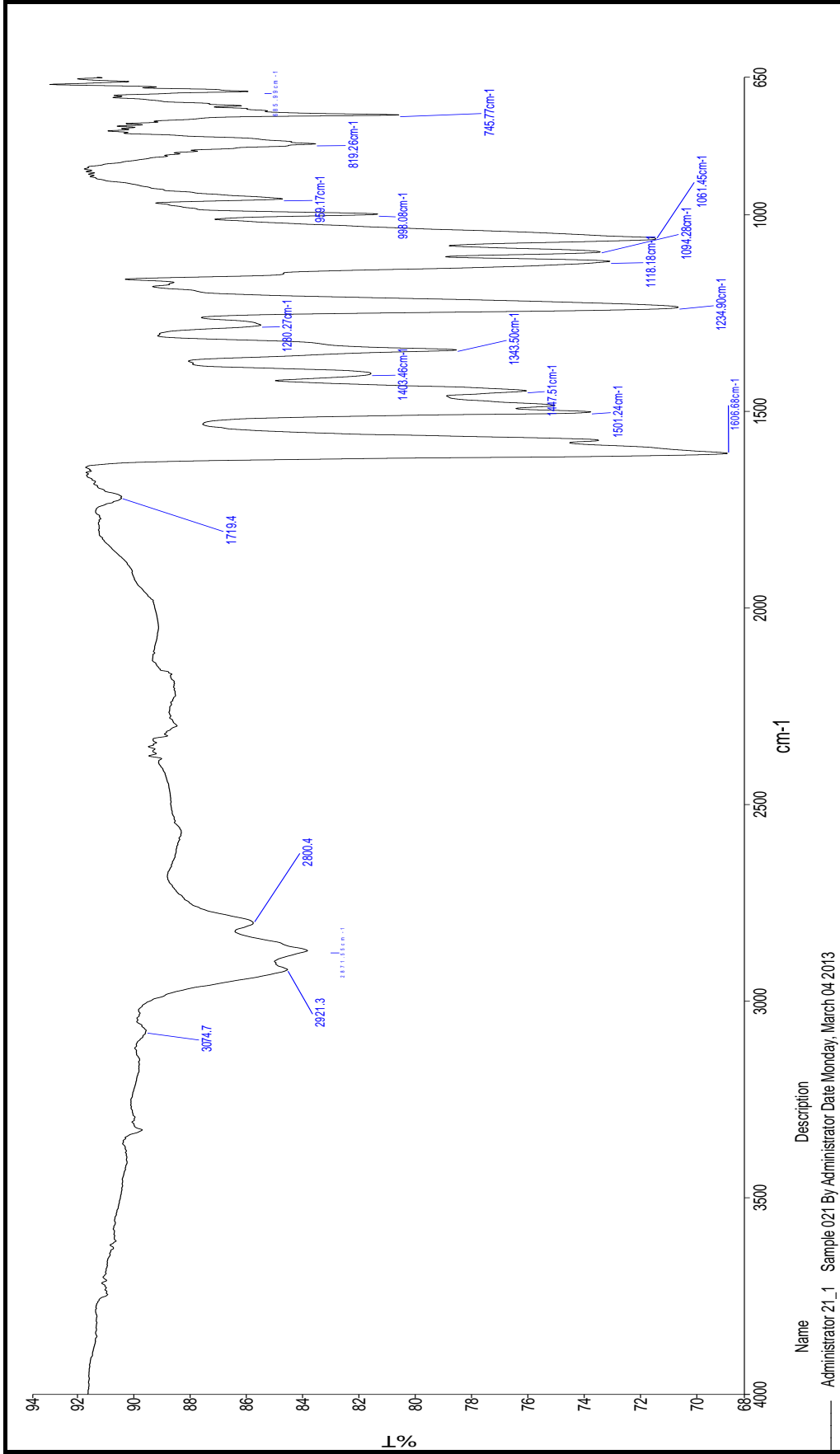
Ek Şekil 11. (7) Nolu CoPc bileşiğinin IR spektrumu



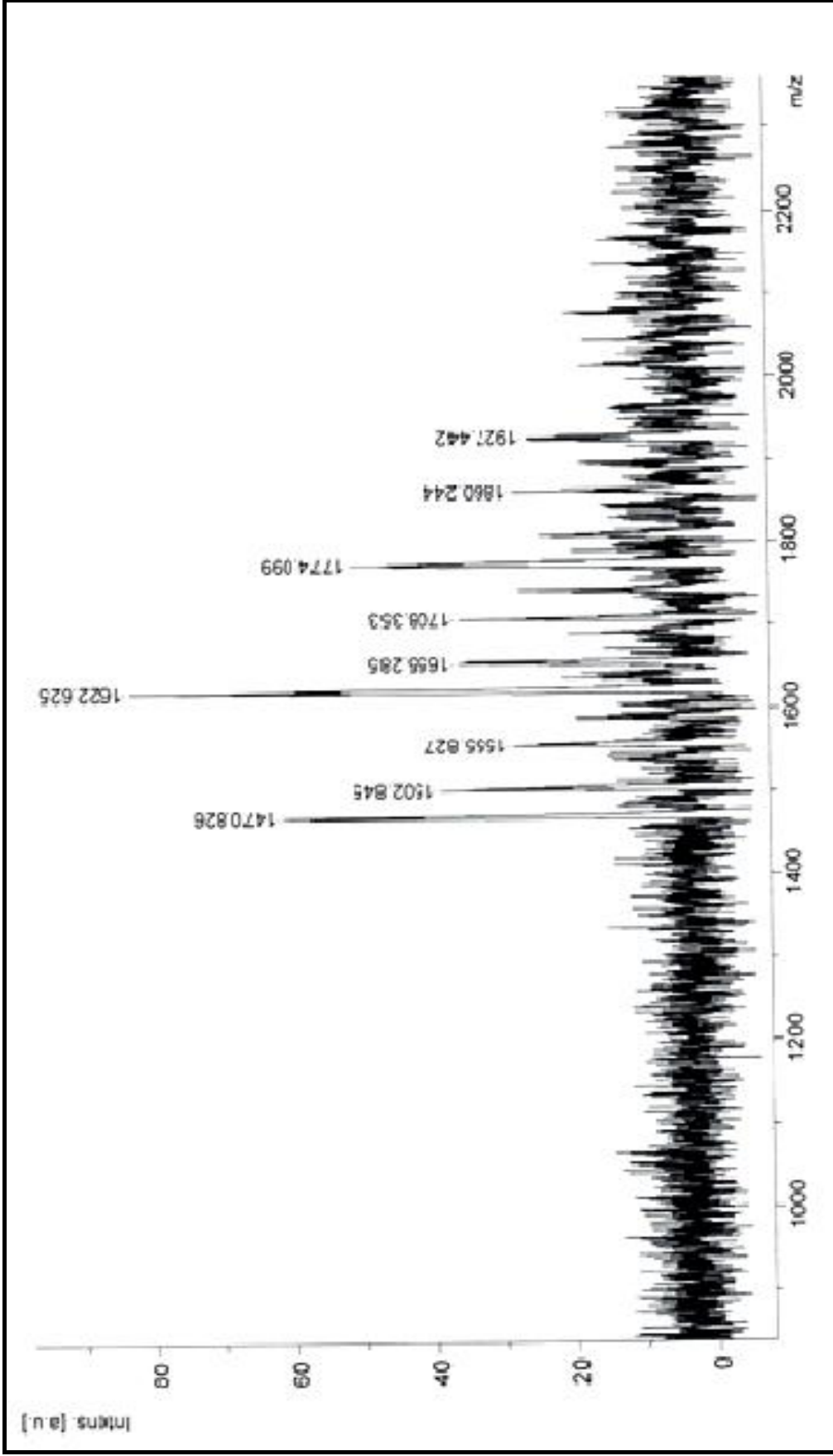
Ek Şekil 12. (7) Nolu CoPc bileşiğinin Kütle spektrumu



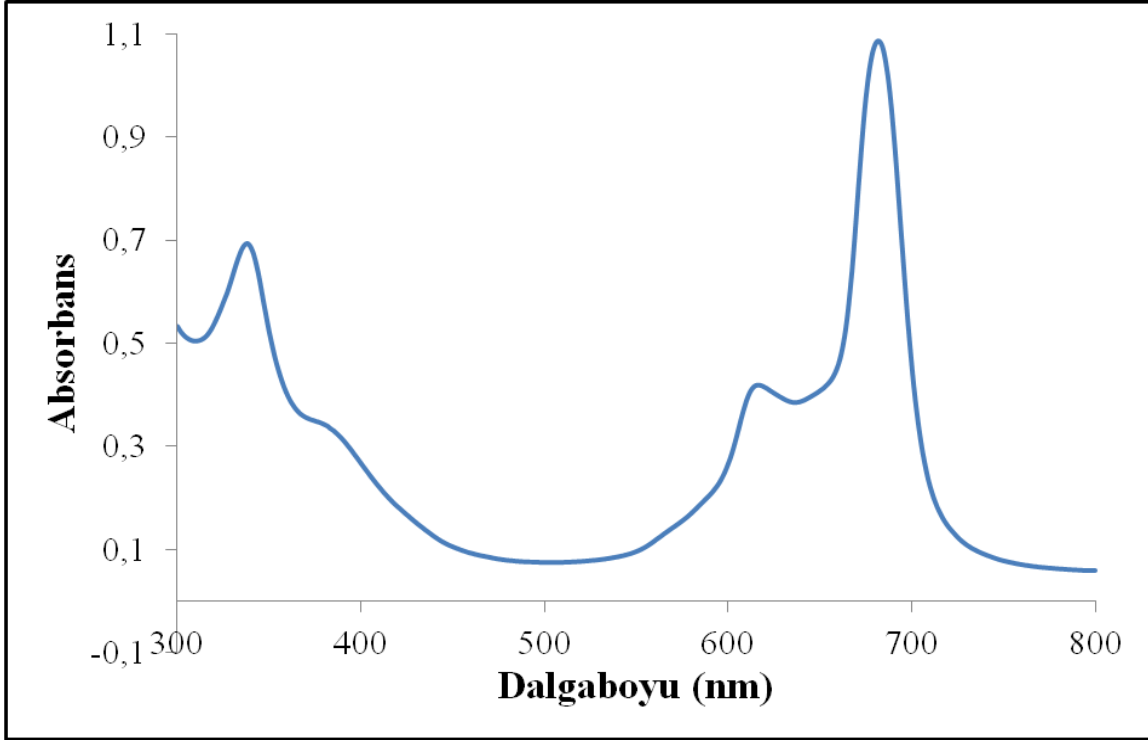
Ek Şekil 13. (7) Nolu CoPc bileşiğinin UV-Vis spektrumu



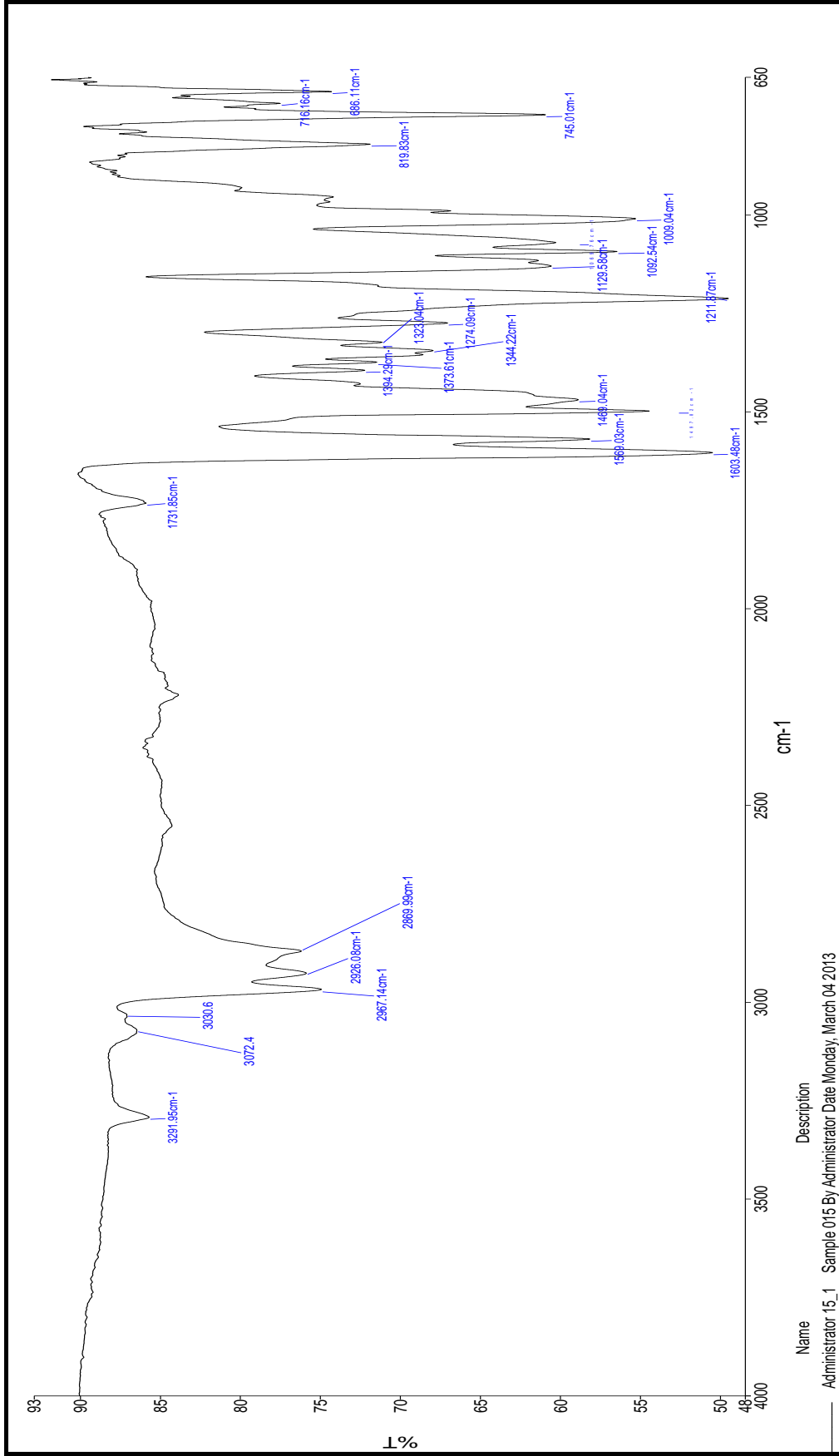
Ek Şekil 14. (8) Nolu CuPc bileşiğinin IR spektrumu



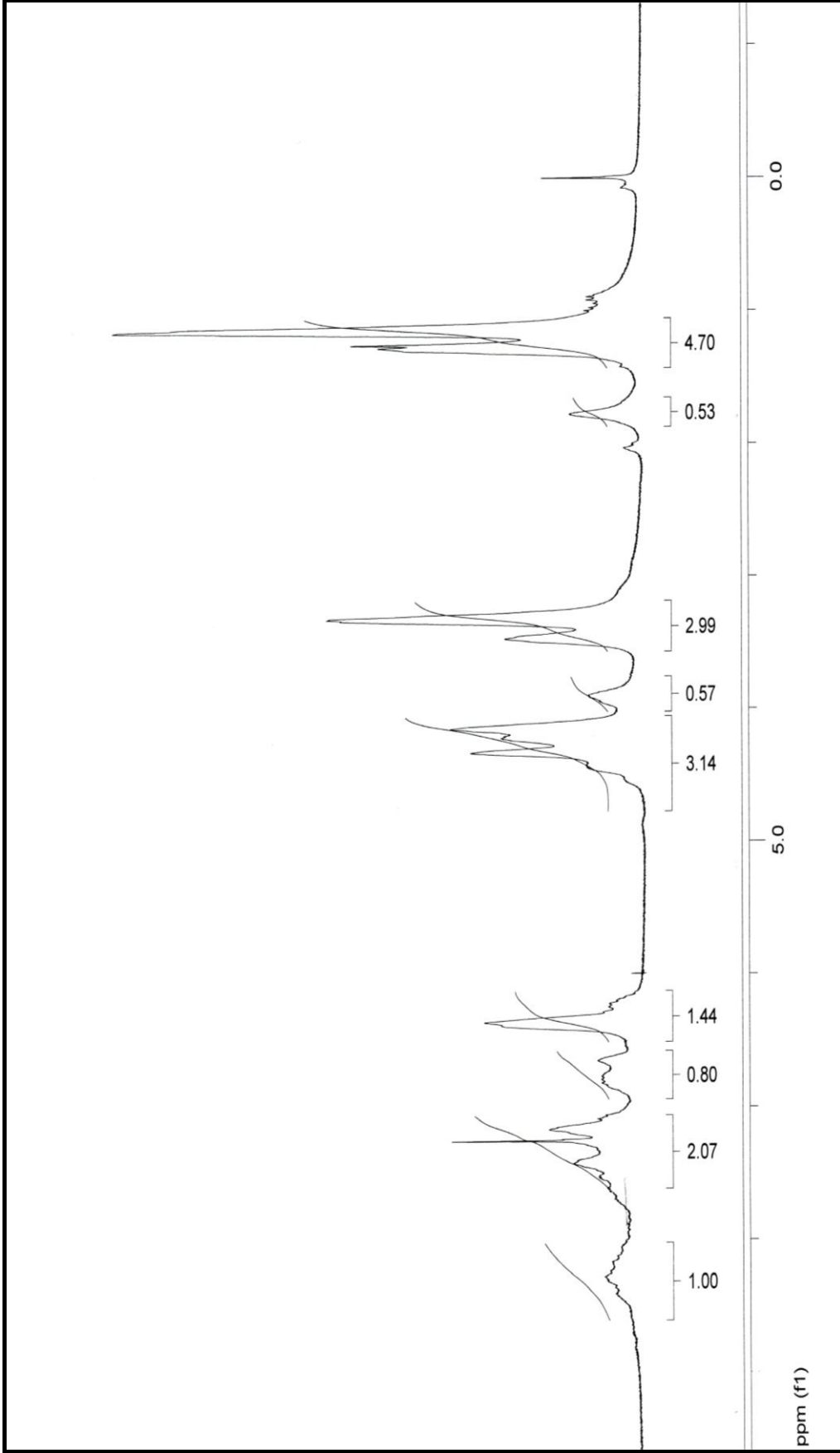
Ek Şekil 15. (8) Nolu CuPc bileşiğinin Kütle spektrumu



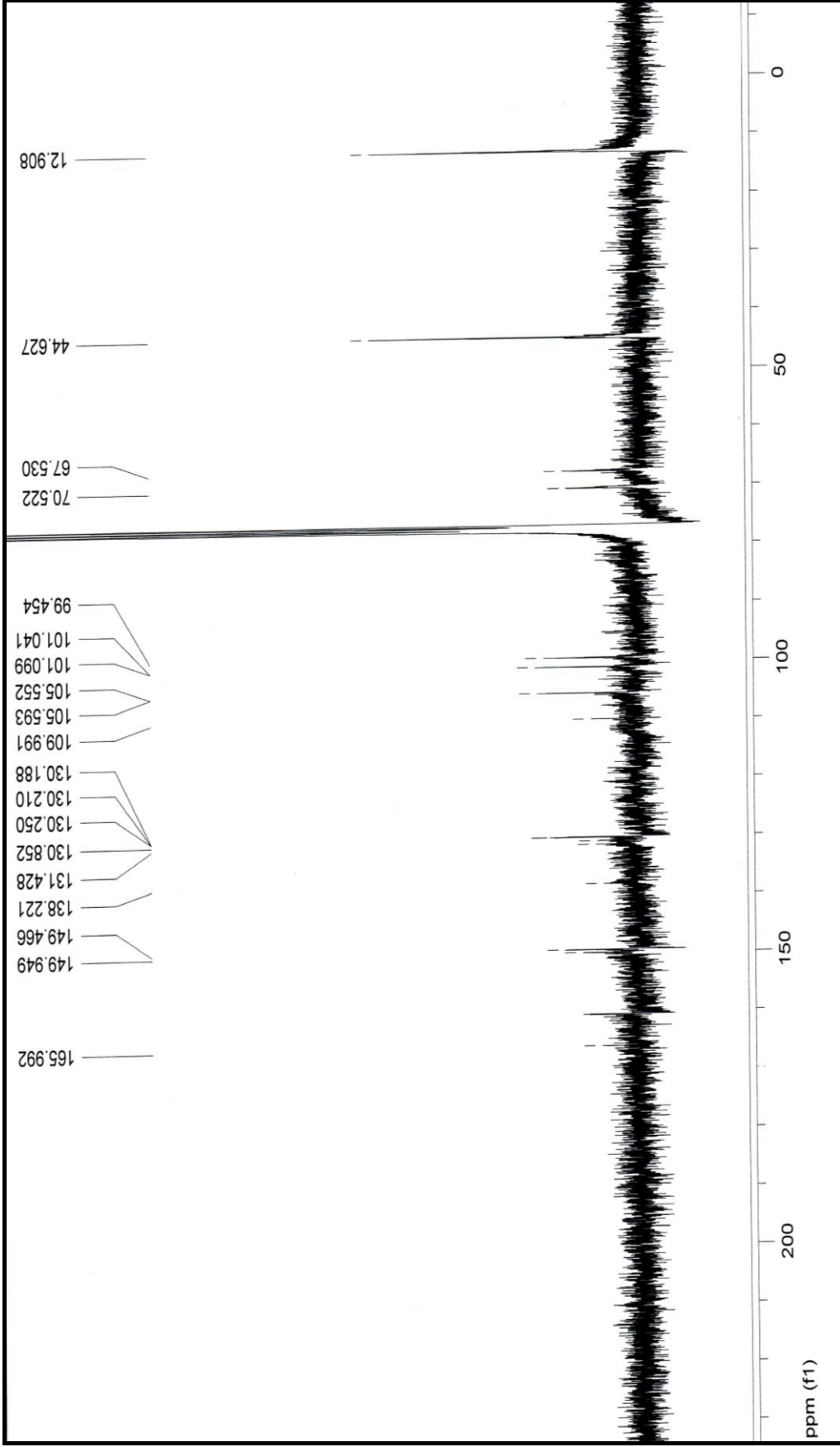
Ek Şekil 16. (8) Nolu CuPc bileşiğinin UV-Vis spektrumu



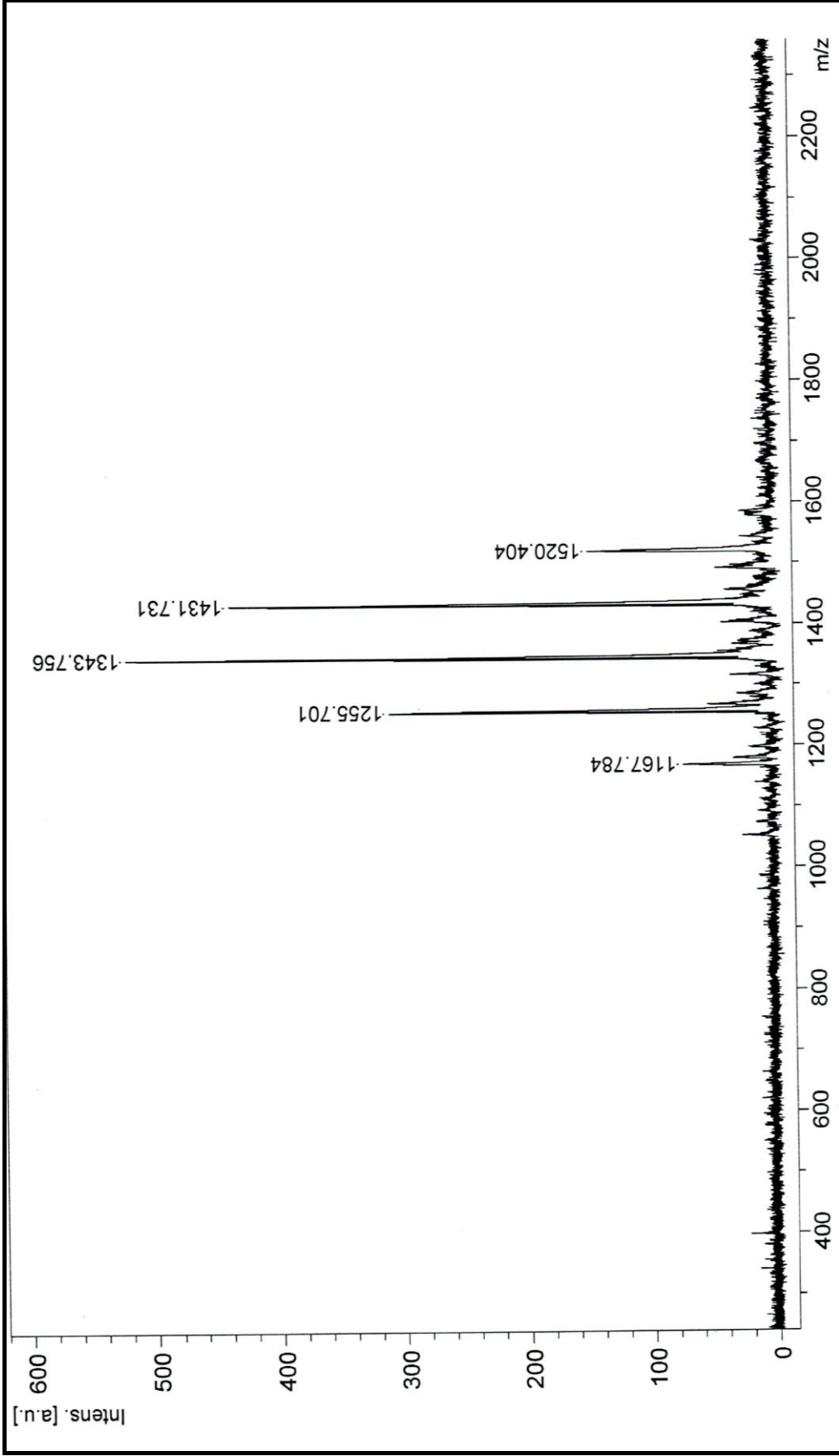
Ek Şekil 17. (9) Nolu H₂Pc bileşiğinin IR spektrumu



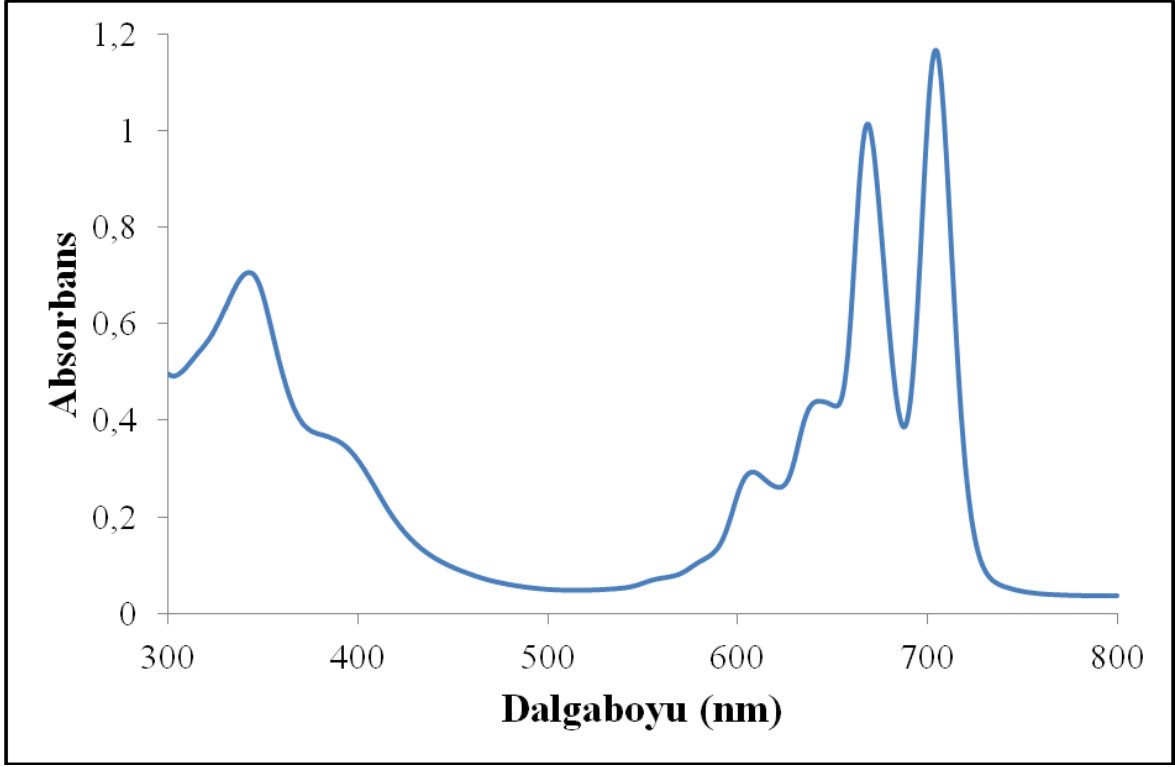
Ek Şekil 18. (9) Nolu H_2Pc bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



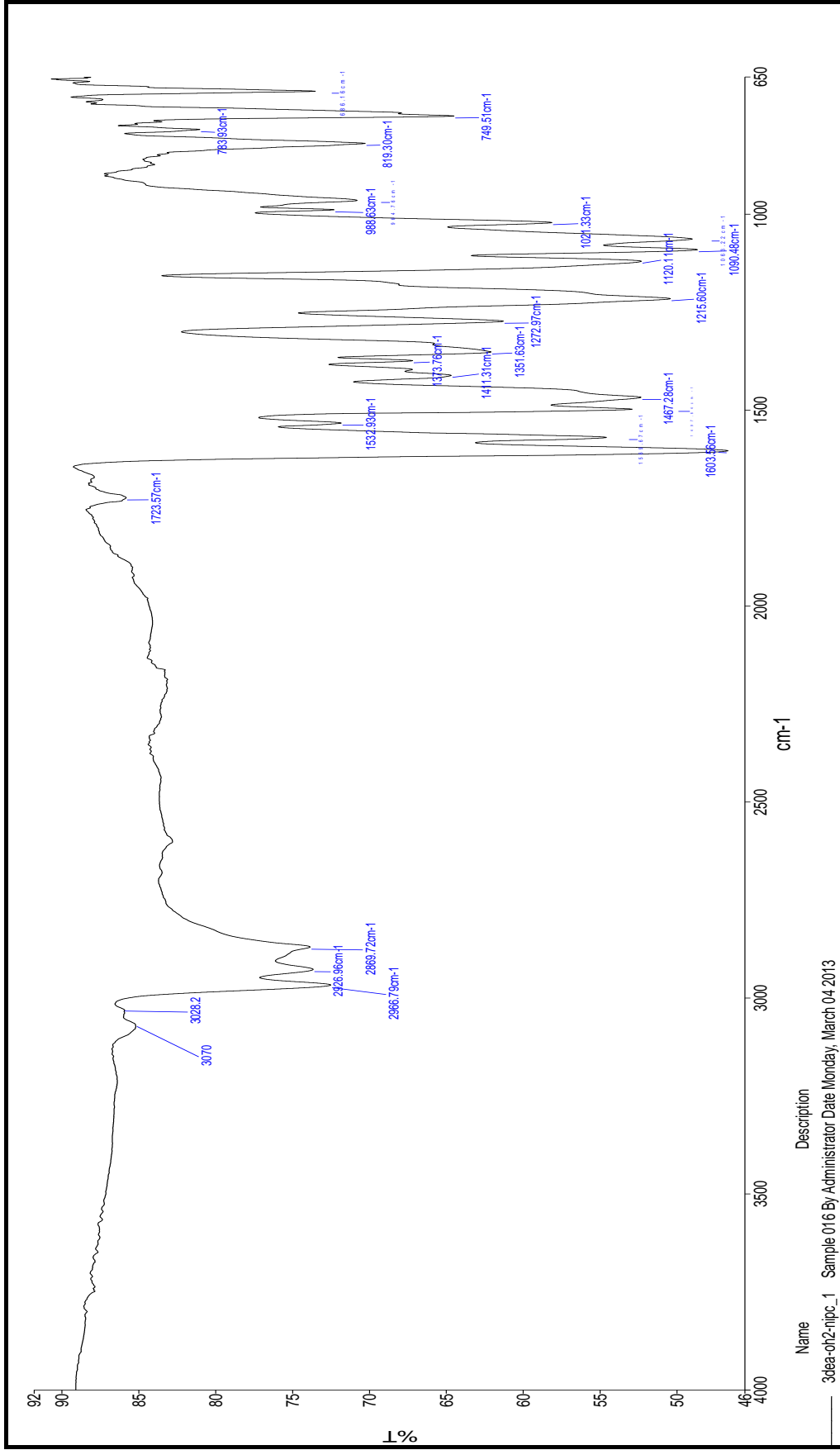
Ek Şekil 19. (9) Nolu H_2Pc bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



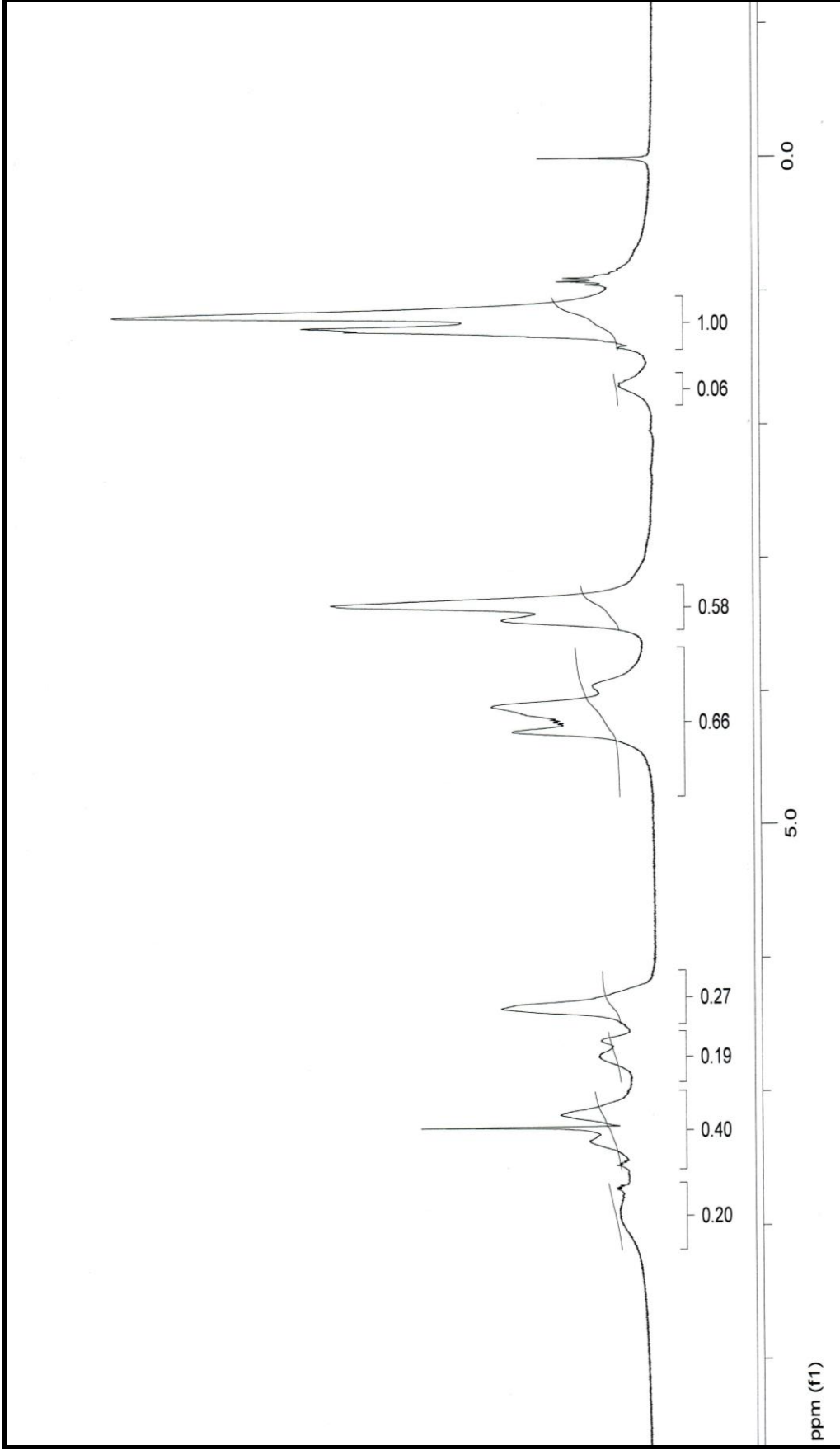
Ek Şekil 20. (9) Nolu H₂Pc bileşiğinin Kütle spektrumu



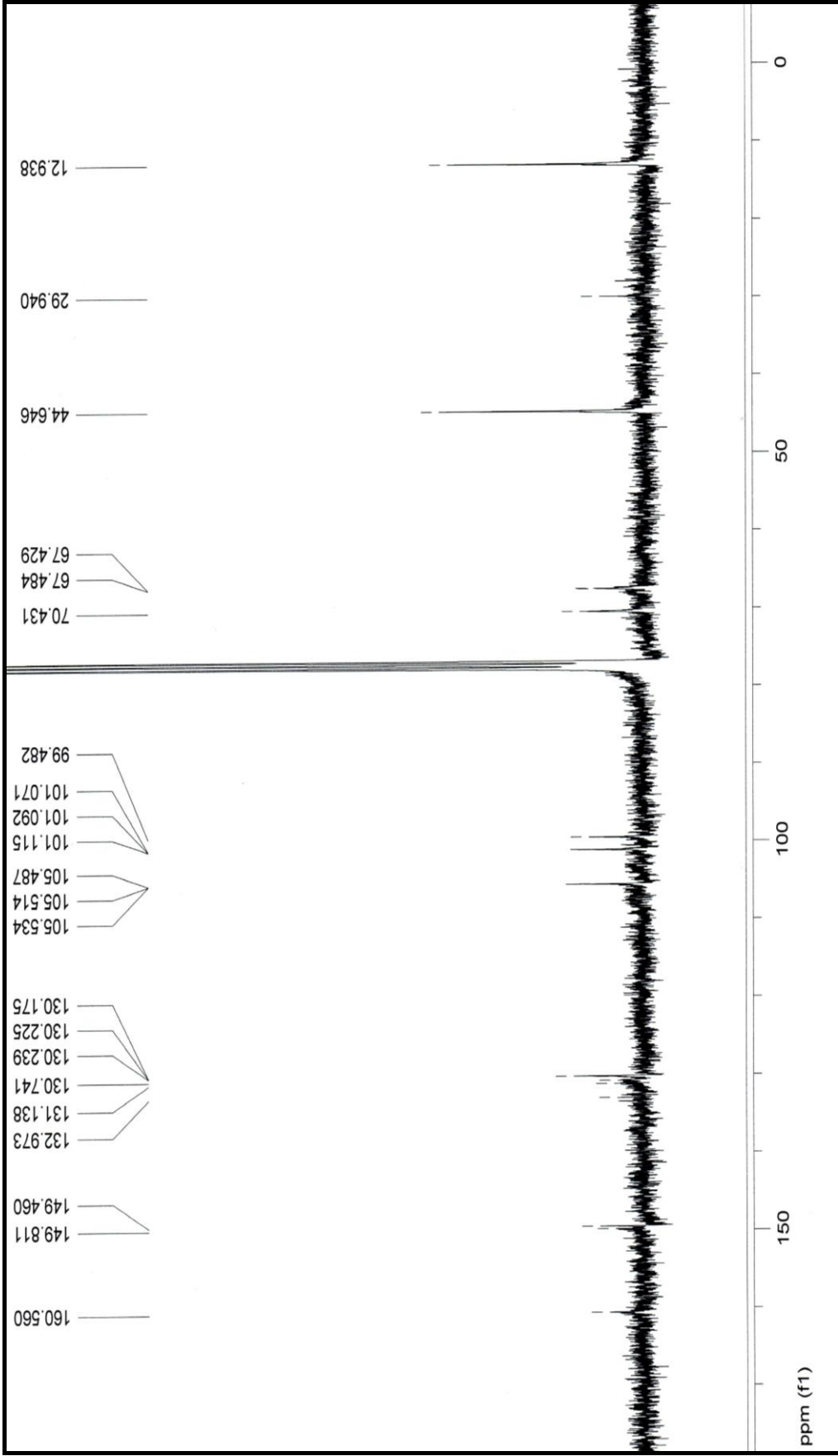
Ek Şekil 21. (9) Nolu H₂Pc bileşiğinin UV-Vis spektrumu



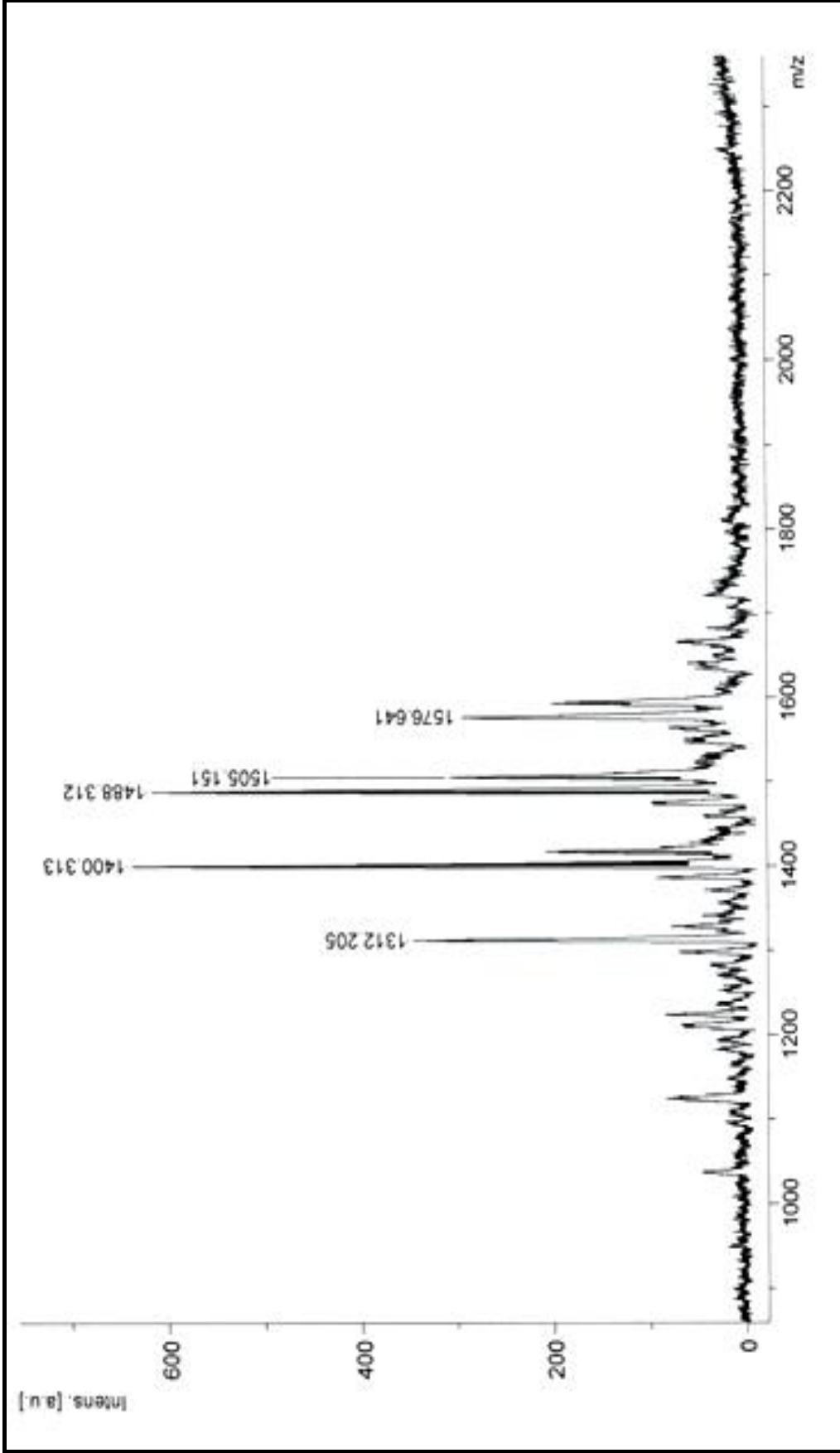
Ek Şekil 22. (10) Nolu NiPc bileşiğinin IR spektrumu



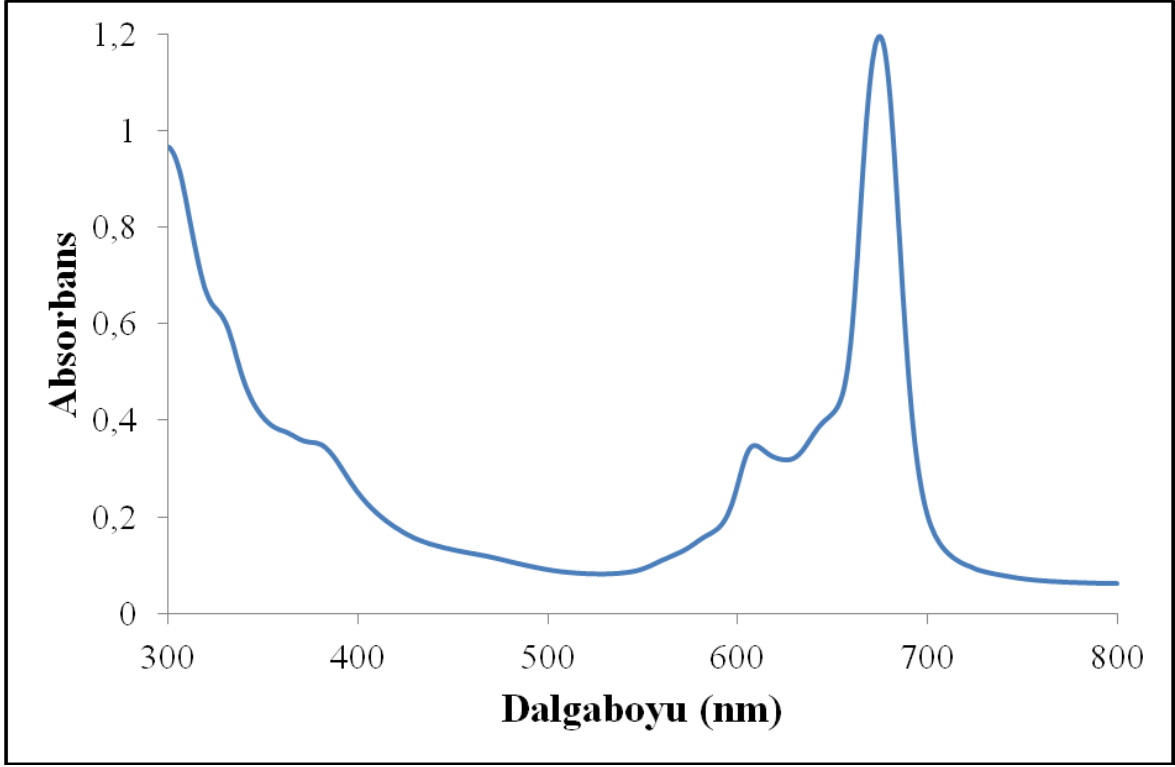
Ek Şekil 23. (10) Nolu NiPc bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



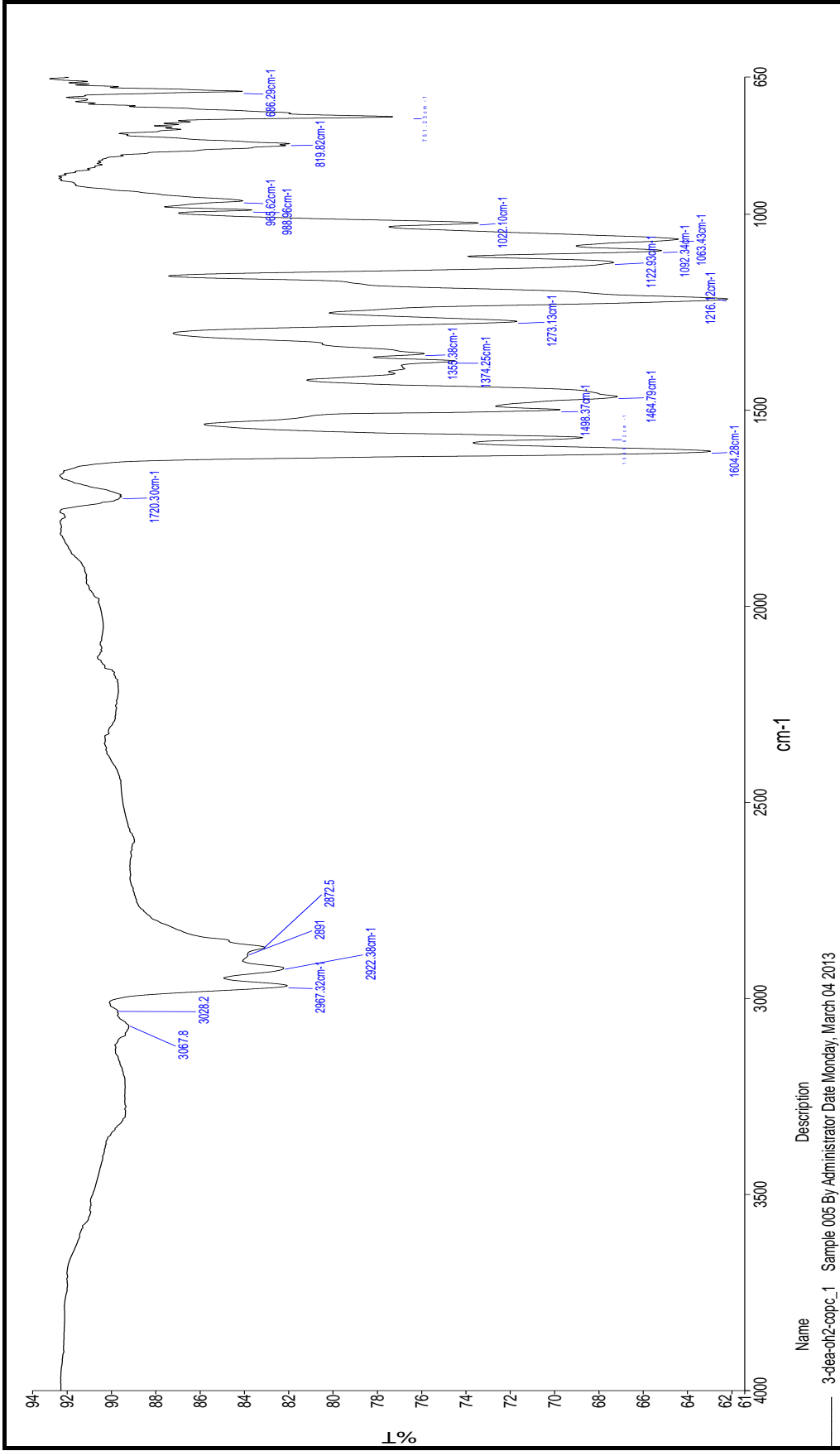
Ek Şekil 24. (10) Nolu NiPc bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



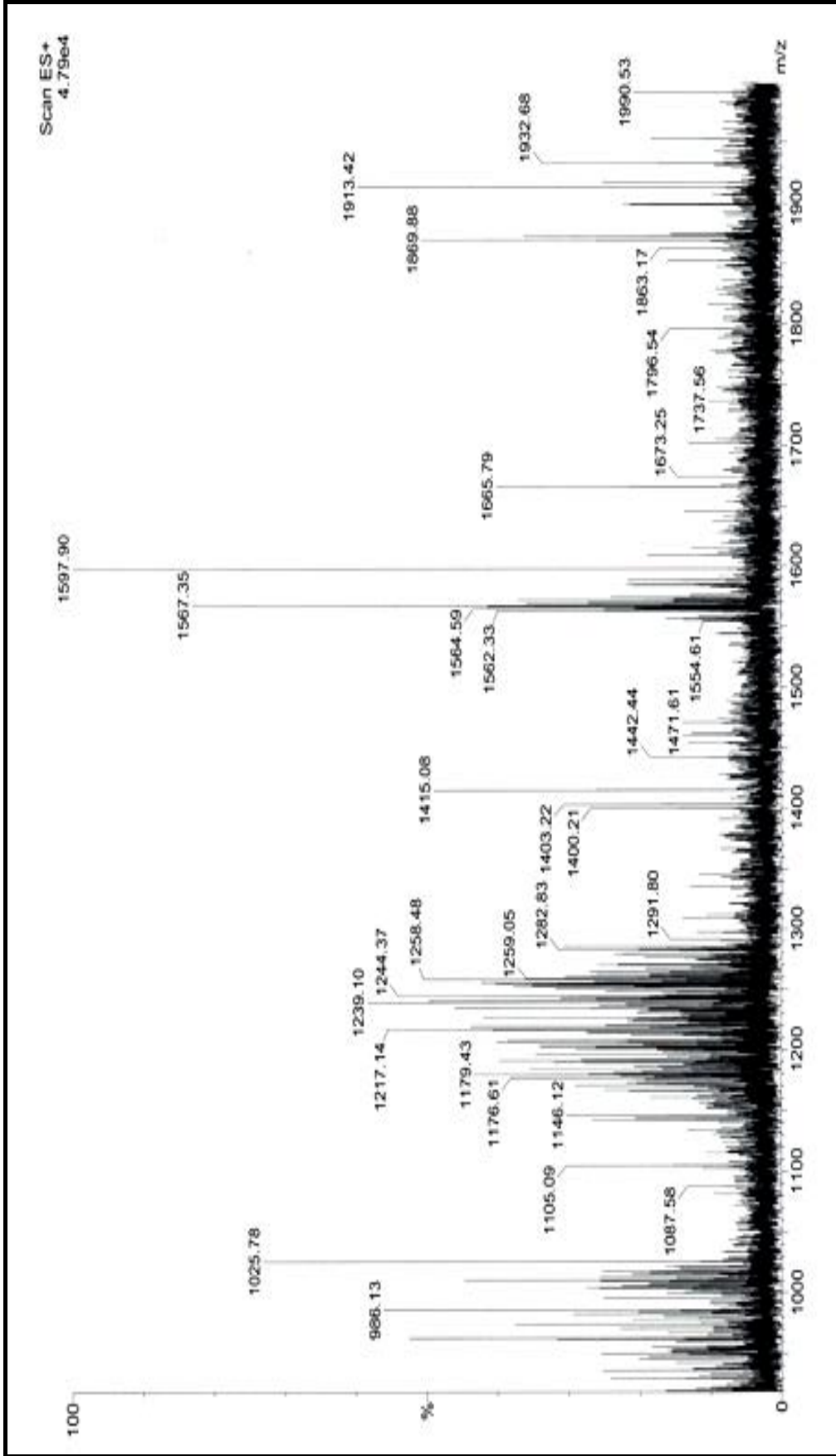
Ek Şekil 25. (10) Nolu NiPc bileşiğinin Kütle spektrumu



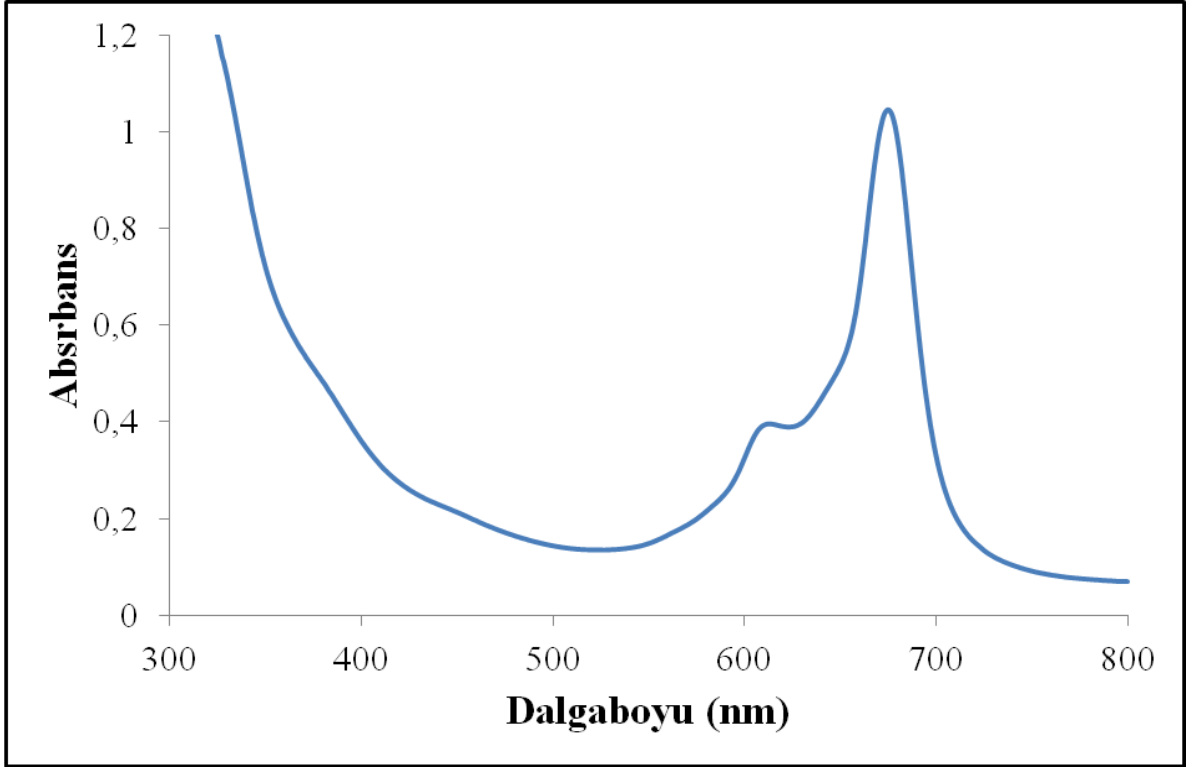
Ek Şekil 26. (10) Nolu NiPc bileşiğinin UV-Vis spektrumu



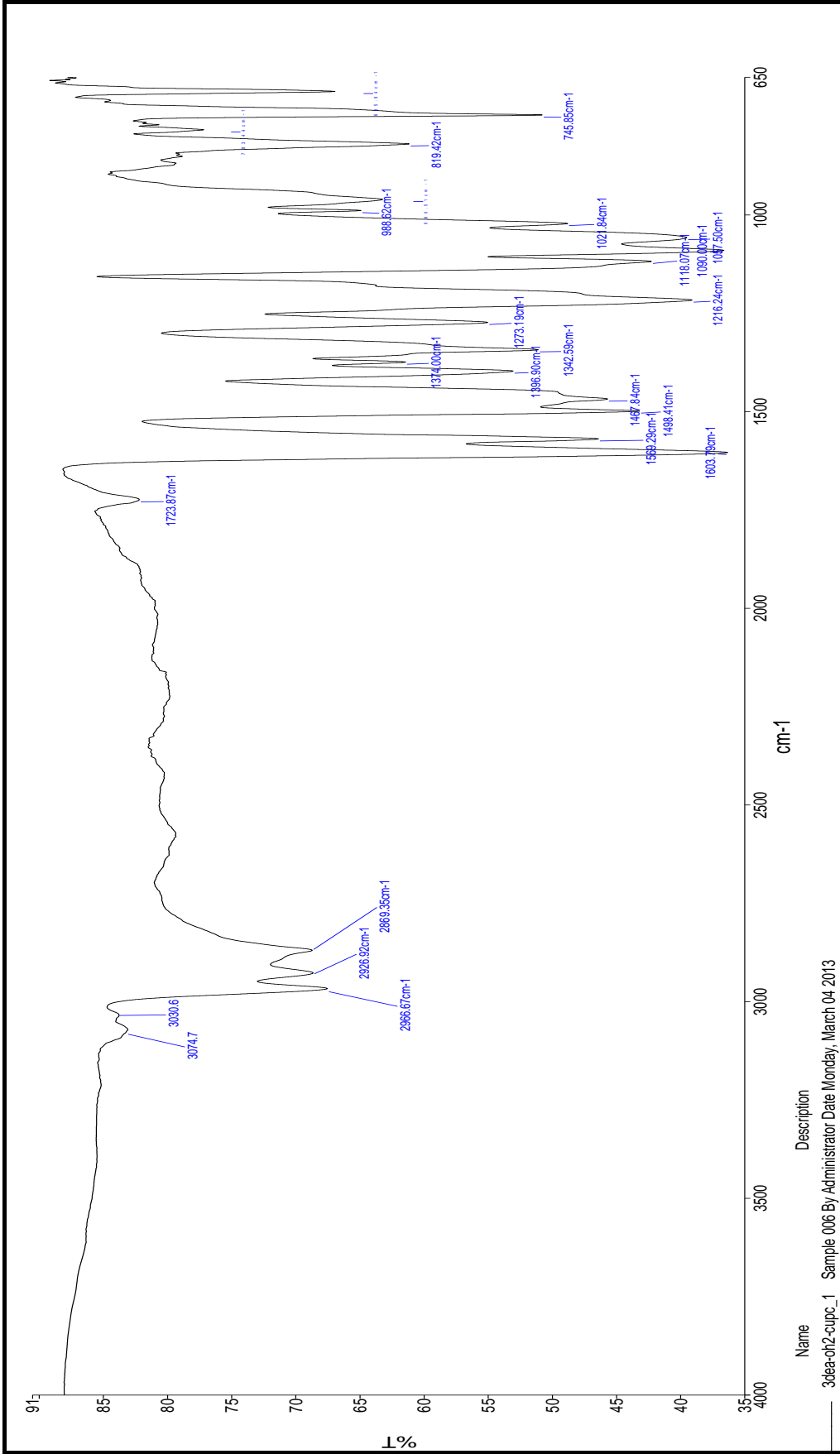
Ek Şekil 27. (11) Nolu CoPc bileşiğinin IR spektrumu



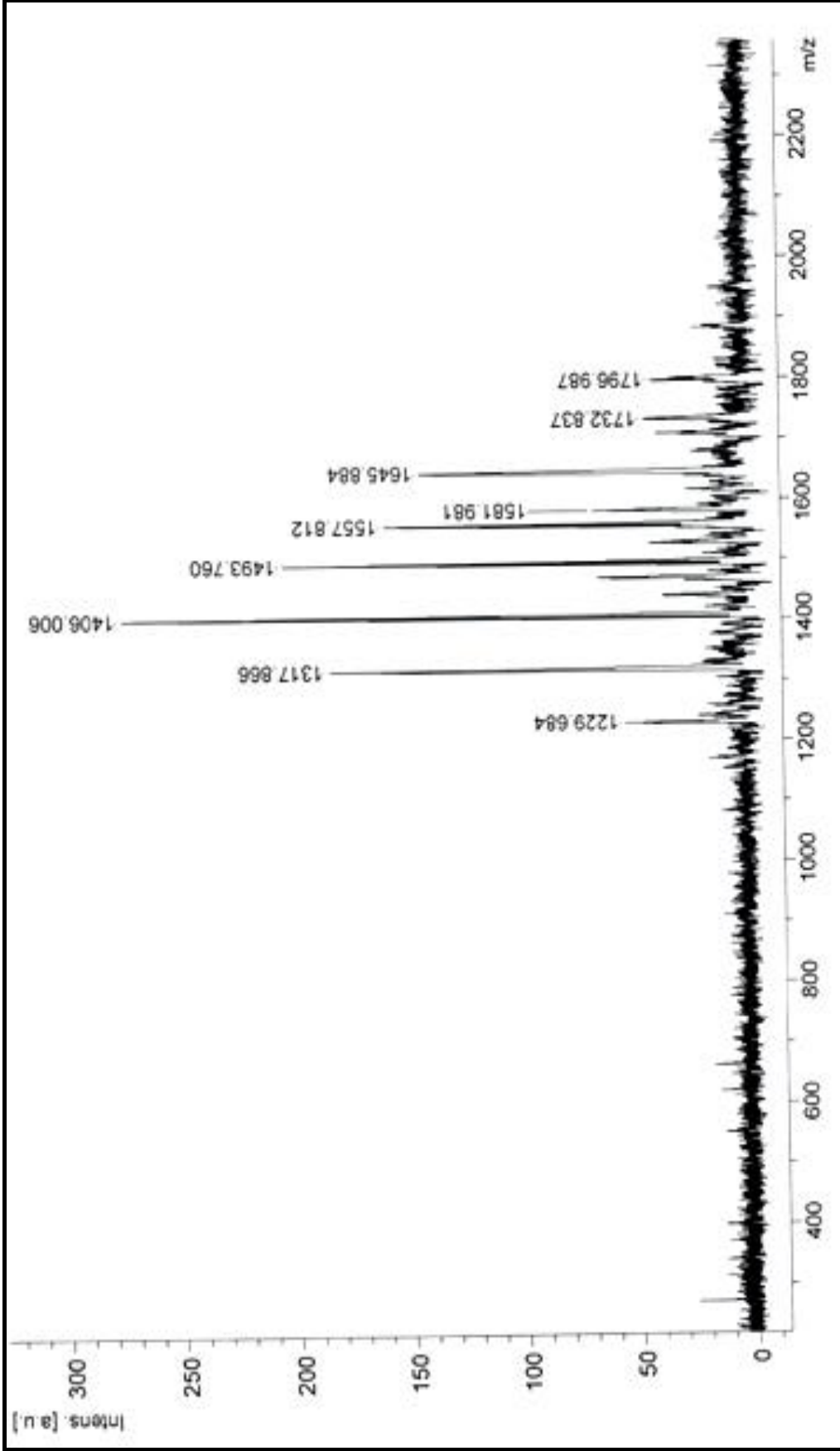
Ek Şekil 28. (11) Nolu CoPc bileşiğinin Kütle spektrumu



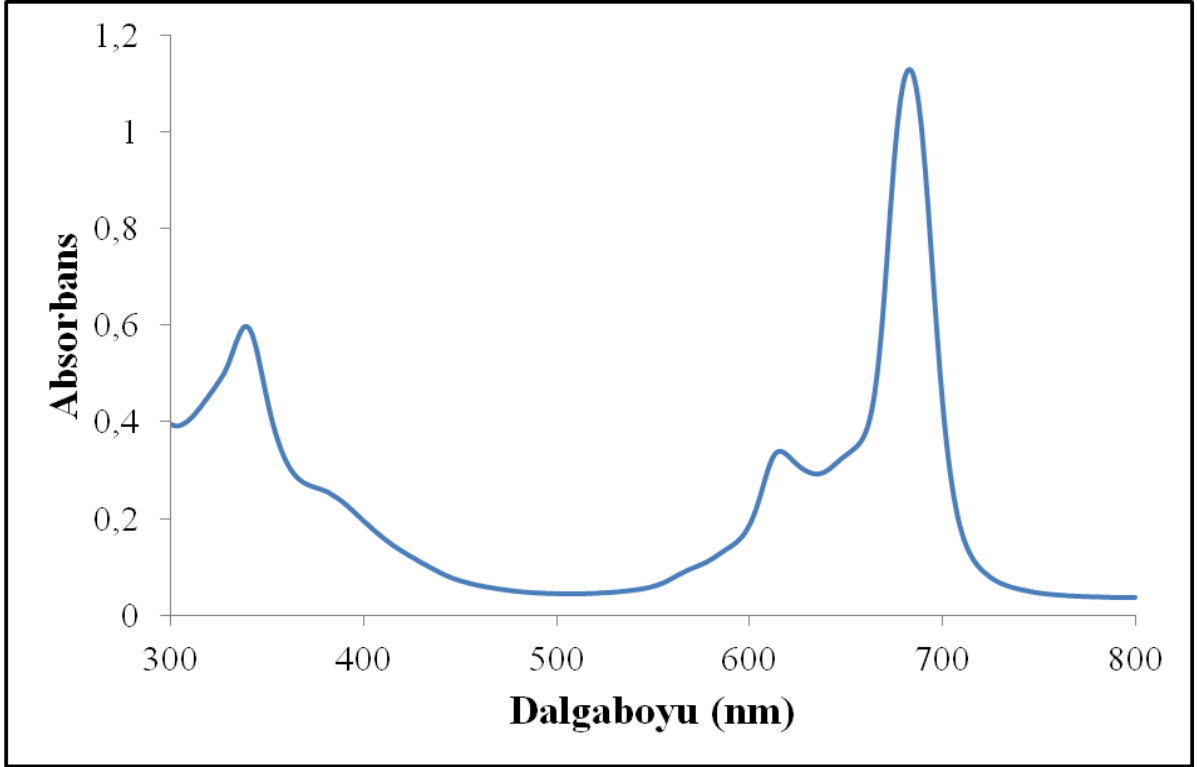
Ek Şekil 29. (11) Nolu CoPc bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 30. (12) Nolu CuPc bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 31. (12) Nolu CuPc bileşiğinin Kütle spektrumu



Ek Şekil 32. (12) Nolu CuPc bileşiğinin UV-Vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

03.12.1985 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2003 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Giresun Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. Haziran 2007'de aynı bölümden mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalında Yüksek Lisans programına başladı. Yüksek Lisans eğitimi sırasında TÜBİTAK tarafından desteklenen 107T429 nolu projede proje asistanı olarak çalıştı. Haziran 2010'da "6-Hidroksikinolin Substitüe Grup İçeren Yeni Metalsiz ve Metalli Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi" adlı tez çalışmasını hazırlayarak Yüksek Lisans eğitimi tamamladı. 2010-2011 güz döneminde Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalında Doktora programına başladı. Doktora eğitimi sırasında 2012-2014 yılları arasında TÜBİTAK tarafından desteklenen 111T963 nolu "Suda Çözünebilen Yeni Çinko Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapi Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı projede proje asistanı olarak çalıştı. Yabancı dili İngilizce'dir.