

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

PERİFERAL VE NON-PERİFERAL POZİSYONLARDA PİROL GRUPLARI
İÇEREN KOBALT, MANGAN FTALOSİYANİNLER VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Ayşenur SOFUOĞLU

EKİM 2019
TRABZON



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**PERİFERAL VE NON-PERİFERAL POZİSYONLARDA PİROL GRUPLARI
İÇEREN KOBALT, MANGAN FTALOSİYANİNLER VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİ**

Ayşenur SOFUOĞLU

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“YÜKSEK LİSANS (KİMYA)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 02.09.2019
Tezin Savunma Tarihi : 03.10.2019**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU

Trabzon 2019

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Kimya Anabilim Dalında
Ayşenur SOFUOĞLU Tarafından Hazırlanan**

**PERİFERAL VE NON-PERİFERAL POZİSYONLARDA PİROL GRUPLARI İÇEREN
KOBALT, MANGAN FTALOSİYANİNLER VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ**

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 10 / 09 / 2019 gün ve 1818 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Prof. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU

Üye : Doç. Dr. Tayfun ARSLAN


The image shows three handwritten signatures in blue ink, each written on a set of three horizontal dotted lines. The top signature is the most legible and appears to be 'H. Kanteğin'. The middle signature is more stylized and less legible. The bottom signature is also stylized and less legible.

Prof. Dr. Asim KADIOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje Numarası: 7656.

Lisansüstü çalışmam süresince ilgi ve anlayışını eksik etmeyen, her türlü imkan ve desteği bana sağlayan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, değerli bilim insanı danışman hocam Sayın Prof. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na ve Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince ve tez yazım aşamasında hep yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Hüseyin BAŞ, Turgut KELEŞ ve İzzet YALÇIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayşenur SOFUOĞLU
Trabzon, 2019

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Periferel ve Non-Periferel Pozisyonlarda Pirol Grupları İçeren Kobalt, Mangan Ftalosiyeninler ve Elektrokimyasal Özellikleri” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı, 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. 03/10/2019

Ayşenur SOFUOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş ve Amaç	1
1.2. Ftalosiyaninler	1
1.2.1. Ftalosiyaninlerin Yapısı.....	1
1.2.2. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	3
1.3. Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri	4
1.3.1. Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
1.3.2. Ftalosiyaninlerin Elektrokimyasal Özellikleri.....	5
1.4. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları	6
1.4.1. Boyar Madde	6
1.4.2. Langmuir-Blodgett (LB) Filmleri.....	7
1.4.3. Kimyasal Sensör	7
1.4.4. Optik Veri Depolama.....	7
1.4.5. Sıvı Kristaller.....	8
1.4.6. Katalizör	8
1.4.7. Fotodinamik Terapi (PDT)	8
1.5. Elektrokimya.....	9
1.5.1. Elektrokimyasal Yöntemlerin Sınıflandırılması	9
1.5.2. Voltametri	9
1.5.3. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)	12
1.5.4. Dönüşümlü Voltametri (CV)	12
1.5.5. Elektropolimerizasyon	14
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	17

2.1.	Kullanılan Cihazlar	17
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	17
2.3.	Orjinal Maddelerin Sentezi	17
2.3.1.	2-{2-[4-(1 <i>H</i> -pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etanol (1).....	17
2.3.2.	4-(2-{2-[4-(1 <i>H</i> -pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (2).....	18
2.3.3.	3-(2-{2-[4-(1 <i>H</i> -pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (3).....	19
2.3.4.	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1 <i>H</i> -pirol-1 il) fenoksi] etoksi } etoksi)-ftalosiyaninato kobalt(II) (2a)	21
2.3.5.	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1 <i>H</i> -pirol-1il) fenoksi] etoksi } etoksi)-ftalosiyaninato mangan(III) klorür (2b)	22
2.3.6.	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1 <i>H</i> -pirol-1-il) fenoksi] etoksi } etoksi)-ftalosiyaninato kobalt(II) (3a)	23
2.3.7.	1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1 <i>H</i> -pirol-1-il) fenoksi] etoksi } etoksi)-ftalosiyaninato mangan (III) klorür (3b)	24
2.4.	Elektrokimyasal Çalışmalar	25
2.4.1.	Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri.....	25
2.4.2.	Elektrokimyasal Ölçümlerde Ön İşlemler	25
2.4.3.	Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kare Dalga Voltametrisi (SWV) Ölçümleri	25
3.	BULGULAR.....	27
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	30
4.1.	Sentez ve Karakterizasyon.....	30
4.2.	Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	33
5.	ÖNERİLER.....	42
6.	KAYNAKLAR	43
7.	EKLER	46
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans

ÖZET

**PERİFERAL VE NON-PERİFERAL POZİSYONLARDA PİROL GRUPLARI İÇEREN
KOBALT, MANGAN FTALOSİYANİNLER VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ**

Ayşenur SOFUOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU

2019, 45 Sayfa, 20 Sayfa Ek

Bu tez çalışması kapsamında periferel ve non-periferel pozisyonlarda (2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi) grupları içeren yeni kobalt ve mangan ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir. İlk adımda uygun yöntemler kullanarak başlangıç ftalonitril bileşikleri sentezlenmiştir. Daha sonra hava oksijeninden arındırılmış azot atmosferi altında Schlenk sisteminde hedeflenen periferel ve non-periferel tetrasüstitüe kobalt ve mangan ftalosiyanınler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin saflaştırma işlemlerinden sonra karakterizasyonları; ¹H NMR, ¹³C NMR, IR, UV-vis, kütle vb. spektroskopik yöntemlerle yapılmıştır. Son olarak, yeni periferel ve non-periferel tetrasüstitüe kobalt ve mangan ftalosiyanınlerin elektrokimyasal ve elektropolimerizasyon özellikleri dönüşümlü (CV) ve kare dalga (SWV) teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, Sentez, Kobalt, Mangan, Elektrokimya.

Master Thesis

SUMMARY

**PERIPHERALLY AND NON-PERIPHERALLY PYRROLE SUBSTITUTED COBALT,
MANGANESE PHTHALOCYANINES AND THEIR ELECTROCHEMICAL
PROPERTIES**

Ayşenur SOFUOĞLU

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU
2019, 45 Pages, 20 Pages Appendix

In the scope of this thesis, firstly peripheral and non-peripheral tetra-4-(2-[4-(1*H*-pyrrol-1-yl)phenoxy]ethoxy)ethoxy) substituted cobalt and manganese phthalocyanine complexes were synthesized. In the first step, the synthesis of starting phthalonitrile compounds were carried out by using appropriate methods. Then, targeted peripheral and non-peripheral tetrasubstituted cobalt and manganese phthalocyanines were synthesized in oxygen-free and under the nitrogen atmosphere known as schlenk system. After purification of the synthesized compounds, characterisation of novel compounds were performed by using spectroscopic (¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, UV-vis, Mass etc.) methods. Finally, electrochemical and electropolymerization properties of peripheral and non-peripheral tetrasubstituted cobalt and manganese phthalocyanines were investigated using cyclic (CV) and square wave (SWV) voltammetry techniques.

Key Words: Phthalocyanine, Synthesis, Cobalt, Manganese, Electrochemistry.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.	Metalsiz ve metalli ftalosiyenin yapısı 2
Şekil 2.	Ftalosiyenin halkasında numaralandırma sistemi 4
Şekil 3.	Metalli ftalosiyenin enerji seviyeleri ve elektron transfer türleri..... 6
Şekil 4.	Boyar madde olarak kullanılan CuPc 7
Şekil 5.	PDT'nin tümörlü hücreye uygulanma aşaması 9
Şekil 6.	Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kabı..... 10
Şekil 7.	Kare dalga voltametrisinde alınan voltamogram örneği 12
Şekil 8.	Dönüşümlü voltametri akım-potansiyel voltamogramı..... 13
Şekil 9.	Tersinir, yarı tersinir, tersinmez sistemler için CV voltamogramları 14
Şekil 10.	CoPc ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) kompleksinin farklı tarama hızlarında camsı karbon çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında elde edilen CV ve SWV voltamogramları 15
Şekil 11.	a) CoPc b) MnPc kompleksinin camsı karbon çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında farklı tarama hızlarında CV Voltamogramları..... 16
Şekil 12.	(1) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu 18
Şekil 13.	(2) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu 19
Şekil 14.	(3) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu 20
Şekil 15.	(2a) nolu kobalt ftalosiyenin bileşiğinin sentez reaksiyonu..... 21
Şekil 16.	(2b) nolu mangan ftalosiyenin bileşiğinin sentez reaksiyonu 22
Şekil 17.	(3a) nolu kobalt ftalosiyenin bileşiğinin sentez reaksiyonu..... 23
Şekil 18.	(3b) nolu mangan ftalosiyenin bileşiğinin sentez reaksiyonu 24
Şekil 19.	CV ve SWV ölçümlerinin yapıldığı üç elektrotlu elektrokimyasal hücre 26
Şekil 20.	2a, 2b, 3a, 3b nolu kobalt, mangan ftalosiyeninler oda sıcaklığında kloroform içerisinde alınan UV-vis spektrumu..... 33
Şekil 21.	(a) (2a) nolu kobalt ftalosiyenin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramları. (b) (3a) nolu kobalt ftalosiyenin katodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramları..... 34
Şekil 22.	(a) (2b) nolu mangan ftalosiyenin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik bölgede alınan CV voltamogramı. (b) (3b) nolu mangan ftalosiyenin katodik bölgede alınan CV voltamogramı 36

Şekil 23.	(a) (2a) nolu kobalt ftalosiyaninin (b) (3a) nolu kobalt ftalosiyaninin 100 mVs ⁻¹ tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları.....	38
Şekil 24.	(a) (2b) nolu mangan ftalosiyaninin (b) (3b) nolu manganb ftalosiyaninin 100 mVs ⁻¹ tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları	40



TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin IR spektrum değerleri (cm ⁻¹)	27
Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerin UV-vis spektral değerleri	28
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹ H-NMR spektral değerleri	28
Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹³ C-NMR spektral değerleri	28
Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin kütle spektral değerleri ve reaksiyon verimleri	29
Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyanınların elektrokimyasal sonuçları	29

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
CHCl ₃	: Kloroform
CH ₃ OH	: Metanol
CoCl ₂	: Kobalt(II) Klorür
MnCl ₂	: Mangan(II) Klorür
CV	: Dönüşümlü Voltametri
DBN	: 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DCM	: Diklorometan
DMAE	: 2-(dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
e.n	: Erime Noktası
g	: Gram
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
HCl	: Hidrojen Klorür
HNO ₃	: Nitrik Asit
IR	: Infrared Spektroskopisi
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
N ₂	: Azot gazı
NH ₃	: Amonyak
nm	: Nanometre
Pc	: Ftalosiyenin
SWV	: Kare Dalga Voltametri
TBAP	: Tetrabütülamonyum Perklorat

- UV-vis : Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
Å : Angström
cm⁻¹ : Dalga sayısı
°C : Santigrad derece
δ_{ppm} : Kimyasal Kayma Değeri
¹³C-NMR : Karbon-13- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹H-NMR : Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
[M]⁺ : Moleküler İyon Piki



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş ve Amaç

Ftalosiyanimler, 18π elektronları tarafından sağlanan güçlü konjugasyona sahip makro heterosiklik bileşiklerdir. Bu konjugasyon ftalosiyanim halkasına düzgünlük ve termal kararlılık sağlarken elektronik geçiş özelliklerinde de önemli rol oynamaktadır [1].

Ftalosiyanimlerin 18π sisteminin belirli elektronik delokalizasyonu, onları farklı uygulamalarda ve teknolojiye önemli hale getiren olağanüstü elektronik, fiziksel ve kimyasal özellikleri ortaya çıkarmaktadır [2]. Uygulamalarda ftalosiyanimlerin kullanımını arttırmak için, ftalosiyanim bileşikleri, makrosiklik çekirdekte, farklı metal atomlarının yerleşmesiyle çok sayıda modifikasyon ile türevlendirilebilir; bunun yanı sıra, ftalosiyanimine periferel ve nonperiferel konumda çeşitli gruplarla işlevsel hale gelir. Ftalosiyanim bileşiklerinin güçlü redoks davranış göstermesi, kavitelerinde çeşitli metal iyonları bulundurabilmesi ve bu bileşiklerin kimyasal ve termal kararlılık göstermesi sayesinde endüstriyel uygulamalarda önemli rol almaktadırlar.

Bu tez çalışmasında literatüre kayıtlı olmayan 4 yeni ftalosiyanim bileşiği sentezlenmiş olup, bu bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri kare dalga ve dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen bu veriler ile sentezi yapılan ftalosiyanim bileşiklerinin elektropolimerizasyon özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

1.2. Ftalosiyanimler

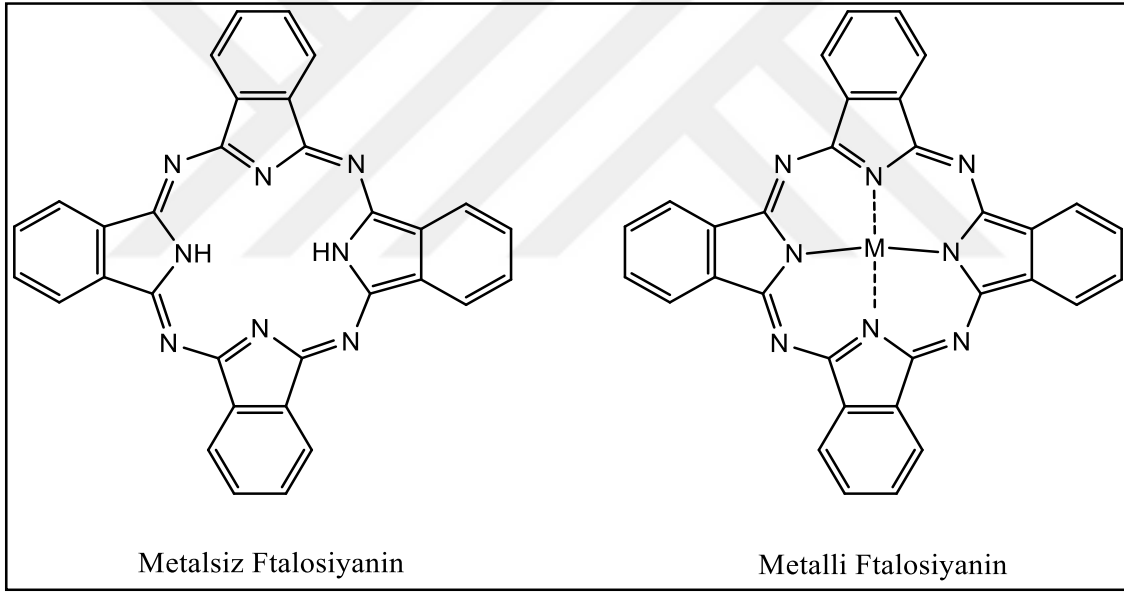
1.2.1. Ftalosiyanimlerin Yapısı

Ftalosiyanimler 18π elektron sistemine sahip 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) düzlemsel makro halkalardan oluşmuş yapılardır. Koyu maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen koyu renkleri vardır. Ftalosiyanimler genel olarak tetrabenzotetraazaporfirinler veya dört izoindolün birimlerinin kondenzasyon ürünleri olarak bilinirler. Metalli ftalosiyanimlerin

oluşumu, molekülde merkezde bulunan izoindolin hidrojen atomlarının metal ile yer değiştirmesi sonucu oluşurlar [3].

Ftalosiyanimler dört iminoizindol biriminden oluşan kavite boşluğuna uygun büyüklükte çeşitli metallerin (Cu^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Si^{+4} , Ti^{+4} vb.) yerleşebildiği, porfirin halka düzlemine oldukça benzeyen simetrik bir makrosiklik moleküldür. Porfirinlerden dört benzo alt birimi içermeleri ve mezo pozisyonunda dört azot bulunmasıyla farklıdır ve bu sebeple tetrabenzotetraazaporfirin olarak tanımlanabilirler. Düzlemsel konjuge 18- π elektron sistemi sebebiyle ftalosiyanimler de porfirinler gibi yüksek aromatik özellik gösterirler [4].

Ftalosiyanimleri kendi içerisinde genellikle metallsiz ve metalli ftalosiyanimler olarak ikiye ayrılır (Şekil 1).



Şekil 1. Metallsiz ve metalli ftalosiyanimlerin yapısı

Bugün yaklaşık 70 elementin ftalosiyanimlerle koordinasyon bağı yaptığı bilinmektedir. Bu elementlerin önemli bir kısmı metal olmakla birlikte metaloitler olarak bilinen bor, silisyum, germanyum ve arsenik gibi elementlerde ftalosiyanimlerle koordine olur. Kare düzlem ftalosiyanimlerin koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyanimler halka merkezine koordine olan metale bağlı olarak daha yüksek koordinasyonlu kompleksler de oluşturabilirler. Metal türüne bağlı olarak ortaya çıkan bu farklılık ftalosiyanimlerin karepiramit veya oktahedral geometride kompleksler meydana getirmesini sağlar. Bu tip

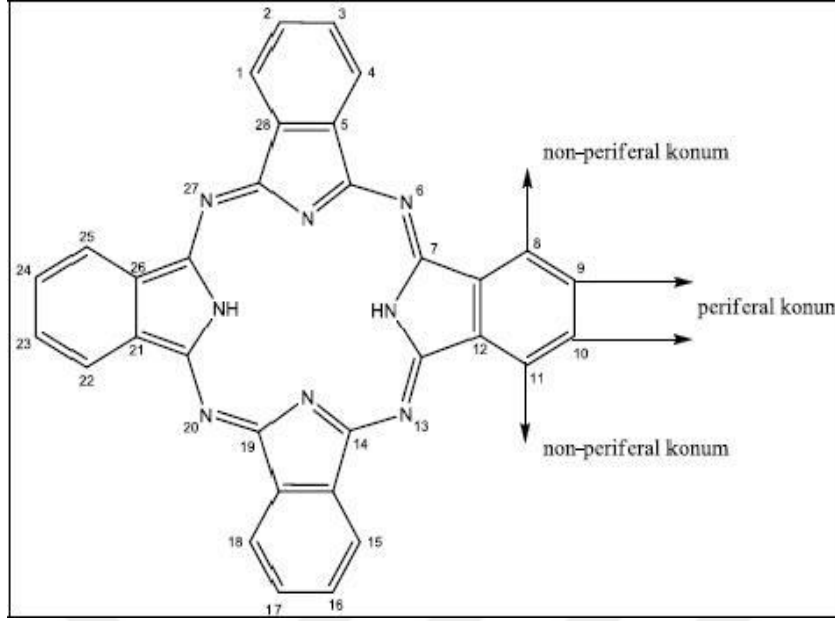
yüksek koordinasyonlu geometrilere halkaya koordine olmuş merkez metale aksiyel pozisyonlardan klor, su veya piridin gibi ligantlar bağlanabilir. Ayrıca, ftalosiyanimler, lantanit ve aktanitlerle, merkez metalin arada bulunduğu, iki ftalosiyanimin molekülünün toplam sekiz koordinasyon yaparak metale bağlandığı sandviç türü metal komplekslerini de verebilir. Farklı ligantların aksiyel pozisyonlardan bağlanmalarıyla veya benzen halkasına yapılabilecek süstitüsyon reaksiyonlarıyla birçok ftalosiyanimin türevi sentezlenebilir [5].

Ftalosiyanimlerin $18-\pi$ elektronik sisteminden kaynaklanan güçlü aromatik özelliği nedeniyle meydana gelen π çakışması olayı (π -stacking), bu bileşiklerin çözünebilirliğini azaltan en önemli faktörlerden biridir. Ftalosiyanimlerin halka düzlemi arasında gerçekleşen kuvvetli π elektron etkileşimi engellendikçe çözünebilirlikleri artar. π -Çakışması; merkez atoma aksiyel pozisyonlarından ligantların bağlanması, yeterince geniş hacimli süstitüentlerin periferik veya nonperiferik çevreye bağlanması gibi yöntemlerle önlenir.

1.2.2. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması

Metallik ftalosiyanimlerde önce katyon yazılır sonra Pc ve MPc olarak, metal içermeyen ftalosiyanimlerde ise H_2Pc ya da Pc olarak kısaltma yapılarak gösterilebilir.

Ftalosiyanimin bileşimi Şekil 2'deki gibi numaralandırma sistemi ile numaralandırılır. Ftalosiyanimin bileşiklerinde dört benzen grubuna bağlanabilecek toplam on altı yer mevcuttur. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferik, 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları ise nonperiferik diye adlandırılır [6].



Şekil 2. Ftalosiyanin halkasında numaralandırma sistemi

1.3. Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri

1.3.1. Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Dört tane izoiminoindolin biriminden meydana gelen ftalosiyanin halkası oldukça gergin yapıdadır. Metalli ftalosiyaninlerin elde edilirken ortamda var olan metal atomunun template etkisi ürün veriminin yüksek olmasını sağlamaktadır. Template etkiden dolayı metalli ftalosiyanin elde edilme reaksiyonunda ürün verimi daha yüksektir. Ftalosiyaninlerin halka merkezinde bulunan hidrojen atomları metal iyonu ile yer değiştirerek metalli ftalosiyanin oluşumunu destekler [7]. Ftalosiyaninlerin en belirgin fiziksel özelliklerinin biri renkleridir. Genellikle renkleri maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Farklı renklerdeki ftalosiyanin komplekslerinin oluşmasında ftalosiyanin bileşiğinin kristal yapısı ve ftalosiyanin halkasına süstitüe olan ligandların kimyasal özellikleri önemli rol oynamaktadır.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri genellikle merkez atoma bağlı olarak değişir. Metalli ftalosiyaninlerin özelliklerine göre iki sınıf vardır. Birinci tip ftalosiyaninler alkali ve toprak alkali metalleri içerip organik solventlerde çözünürlük göstermezler, yüksek basınç ve sıcaklıkta süblimleşmezler. Asitlerle kolayca metallsiz ftalosiyaninlere dönüşebilirler. İkinci tip metalli ftalosiyaninler ise kinolin ve 1-kloronaftalen gibi

çözücülerde çözünürlükleri az olup, kararlılıkları çok yüksektir [8]. Ftalosiyanınlar kolayca redoks tepkimesi verebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi şartlara bağlı olarak ftalosiyanın halkasında da tersinir veya tersinmez olabilir.

Ftalosiyanın halkaları aromatik bileşikler olup 18- π elektron sistemine sahiptir ve morötesi (UV) spektrumunda 400-700 nm de keskin absorpsiyon bandları verirler.

Ftalosiyanınlar çoğunlukla suda çözünürlük göstermezler, fakat periferik ve nonperiferik konumlara süstitüe gruplar (sülfonik asit, karbonik asit ve amin gibi) bağlanarak suda çözünür hale getirilebilirler [9].

1.3.2. Ftalosiyanınların Elektrokimyasal Özellikleri

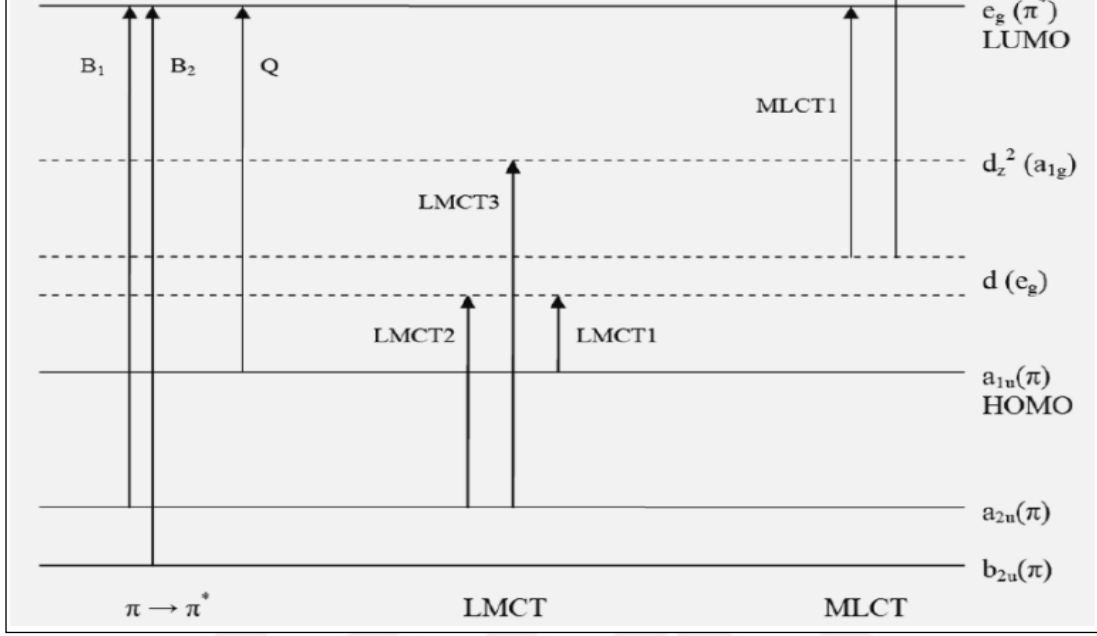
Ftalosiyanınlar, merkez atom iyonunun türüne, solvent ortamına, agrege olup olmamasına, halkaya bağlanan ligandların türlerine ve konumlarına bağlı olarak değişik redoks davranışları gösterebilirler [10].

Ftalosiyanın halkasının indirgenme ve yükseltgenmeye karşı ilgisi (aktivitesi) HOMO ve LUMO ile ilgilidir. Yükseltgenme olduğu zaman HOMO orbitallerinden bir elektron uzaklaşırken indirgenme olduğunda ise LUMO orbitallerine bir elektron yerleşir. Metalsiz ftalosiyanınların elektrokimyasal aktivitesi ftalosiyanın halkasına bağlıdır. Bunun yanında elektroaktif ligand içeren ftalosiyanınlar kendilerine has indirgenme-yükseltgenme gösterirler [11]. Elektroaktif merkez metal atomu içeren ftalosiyanınların karakterize etmek için dönüşümlü redoks işlemi uygulanabilir. Ftalosiyanın halkası (Pc^{-2}) yükseltgenmeye uğrayarak ($Pc^{-2} \rightarrow Pc^{-1} \rightarrow Pc^0$) yüklerine sahip olurken indirgenmeye uğrayarak da farklı değerlikli yüklere sahip olurlar.

Elektroaktif merkez metal atomu (Cr, Mn, Co, Fe, Ti) içeren ftalosiyanınlarda merkez metal iyonunun orbitalleri, ligandın HOMO ve LUMO orbitalleri arasında yer aldığından merkez metal iyonu ile ligand arasında indirgenme ve yükseltgenme meydana gelir [12]. Elektroaktif olmayan merkez metal atomu içeren (Ni, Zn, Cu, Pd) ftalosiyanınlarda ise indirgenme yükseltgenme işlemleri ftalosiyanın halkasında gerçekleşir. Ayrıca ftalosiyanın halkasında bulunan periferik süstitüentlerde halkanın elektron yoğunluğunu ve elektrokimyasını önemli derecede değiştirmektedir.

Ftalosiyanın halkasının periferik konumunda elektron salıcı grupların (amin, eter, tiyoeter, metoksi) bulunması indirgenme- yükseltgenme potansiyelini negatif değere doğru kaydırırken, Pc halkasının periferik pozisyonunda elektron alıcı grupların (flor, nitro,

sülfonat, ester, karboksilik asit) bulunması redoks potansiyelini pozitif değere doğru kaydırır [13].



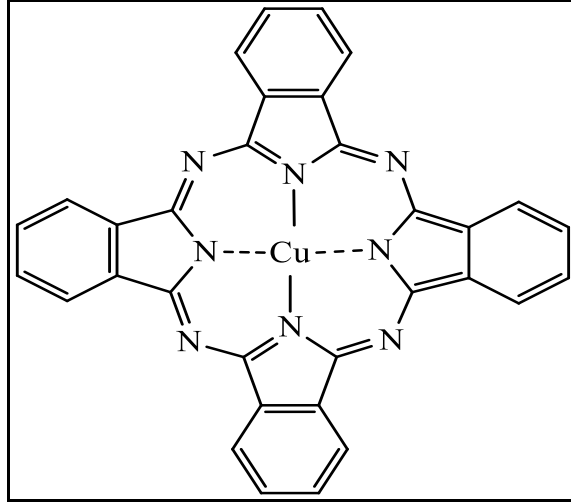
Şekil 3. Metalli ftalosiyenin enerji seviyeleri ve elektron transfer türleri

1.4. Ftalosiyenin Uygulama Alanları

1.4.1. Boyar Madde

Ftalosiyenler yaklaşık çeyrek asırdan bugüne kadar ticari öneme sahip olan mavi-yeşil pigment ve boyalardır. Son zamanlarda çeşitli ftalosiyenlerin sentezi yapılarak, tekstil ve boya sektöründe kullanılmaya başlanmıştır.

Bakır metali içeren ftalosiyenler kendine has özelliklerinden dolayı tekstil, baskı mürekkepleri, resim boya, kauçuk boya, duvar kağıtları gibi birçok alanda uygulamaları mevcuttur [14].



Şekil 4. Boyar madde olarak kullanılan CuPc

1.4.2. Langmuir-Blodgett (LB) Filmleri

Bu tip filmler, yağın suda miseller halinde hareket ettirilerek oluşturulmuş ince filmlerdir. Bu tür filmler hem homojen olması bakımından hem de moleküler boyutta bir düzenleme yapılabilmesinden dolayı diğer ince film kaplama yöntemlerine göre çok daha avantaj sağlamaktadır. Langmuir- Blodgett tipi film kaplamalarında en çok kullanılan maddelerden biri de ftalosiyaninlerdir. Okta ve tetra süstitüe çeşitlerinin çok fazla olması, düzlemsel yapılarından dolayı yönlendirme ve istiflenmeye daha yatkın olmaları bu tür kaplama yöntemi için ftalosiyaninleri daha kullanışlı hale getirmektedir.

1.4.3. Kimyasal Sensör

Ftalosiyaninler elektriksel, optik ve indirgenme-yükseltgenme özelliklerinin belirli şartlara uyum sağlaması nedeniyle sensör uygulamaları için bu bileşikler ilgi odağı haline gelmiştir [15].

1.4.4. Optik Veri Depolama

Veri depolama uygulamalarında kullanılan kompakt diskler (CD), müzik, sinema ve bilgisayar endüstrilerinin vazgeçilmez bir sektör haline gelmiştir. Bu uygulamalar için

yapılan çalışmalar sonucunda maddi olarak ucuz yarı iletken diod lazerlerine uygulanmak üzere uygun IR absorplayan pigmentleri oluşturulmuştur [16]. Bu pigmentler için kimyasal kararlılıkları çok iyi olan ftalosiyanınlar, bu yarı iletken lazerler için çok avantajlıdır.

1.4.5. Sıvı Kristaller

Bu maddeler hem katının hem de sıvının fiziksel ve kimyasal niteliklerini aynı anda gösteren malzemelerdir. Bu malzemelerin birçok alanda kullanımı ve uygulaması mevcuttur. Dijital ürünlerde ve havacılık sanayisinde özellikle sıvı özellik gösteren malzemenin kullanımı bulunmaktadır.

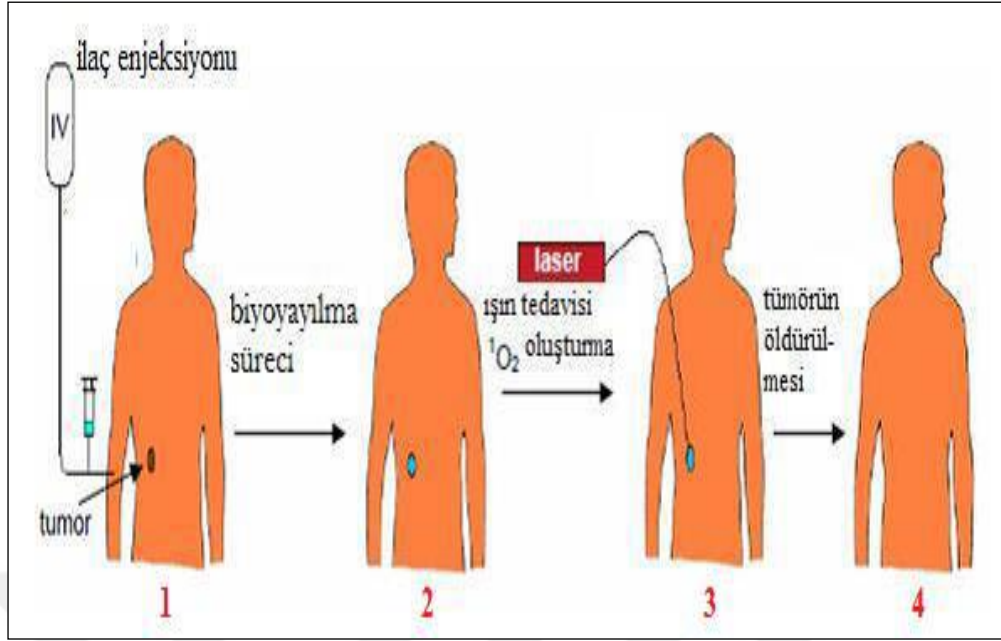
1.4.6. Katalizör

Bu tip uygulamalarda redoks aktif metalli ftalosiyanınların kullanımı yaygındır. Uygun metalli ftalosiyanınlarla kompleks oluşturulduğunda oksijenin reaktifliğinde oldukça artış olduğu saptanmıştır. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalama reaksiyonu katalizörünü etkileyen zehirli tiyollerin uzaklaştırılmasında, katalizörler görev almaktadır [17].

1.4.7. Fotodinamik Terapi (PDT)

Fotodinamik terapi kanser tedavisinde kullanılan en yeni yöntemlerden biridir. PDT uygulamalarında tümörlü hücre yok edilir ve iyileşme aşamasında sağlıklı olan hücelere zarar verilmez. Fotodinamik terapi; fotoalgılayıcı, ışık ve oksijen olmak üzere başlıca üç bileşenden oluşmaktadır.

Ftalosiyanınların fotodinamik terapide kullanılmasının en temel nedenleri görünür bölgede güçlü absorban yapmaları, singlet oksijen ve radikal üretebilme, ışık olmadığı zaman vücutta toksik özellik göstermeme, sağlıklı hücelere göre tümörlü hücelere karşı daha seçici olma gibi özelliklere sahip olmasından ileri gelir [19]. Şekil 7' de PDT' nin tümörlü hücreye uygulanma aşaması gösterilmektedir.



Şekil 5. PDT'nin tümörlü hücreye uygulanma aşaması

1.5. Elektrokimya

1.5.1. Elektrokimyasal Yöntemlerin Sınıflandırılması

Elektrokimyasal teknikler genel olarak çözelti ve elektrottan meydana gelen bir sisteme elektriksel bir etki yapılması durumunda sistemin vermiş olduğu cevabın ölçmesini inceler. Bu tekniklerde çoğunlukla potansiyel, akım ve zaman değişkenleri bulunur. Dinamik yöntemler genellikle potansiyel veya akım kontrollü şekilde yapılır [19].

1.5.2. Voltametri

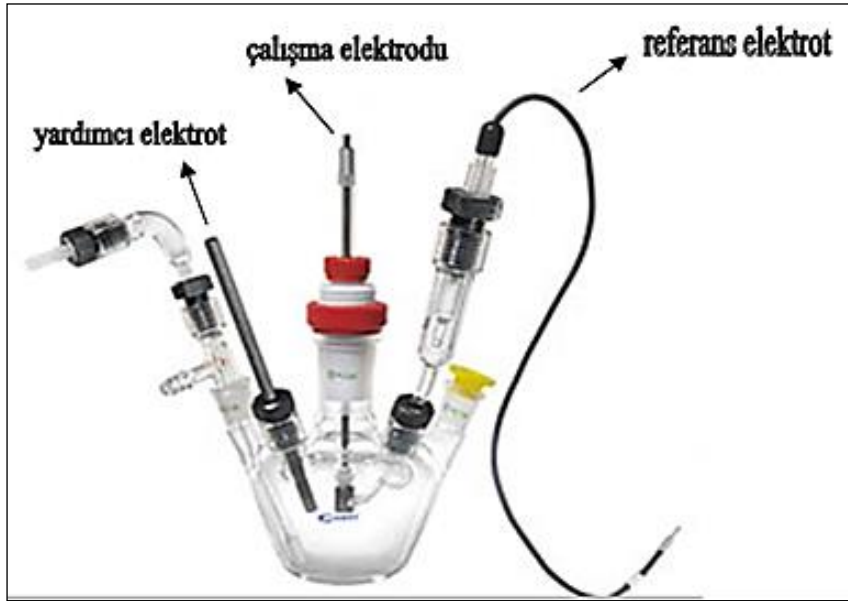
Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektronik hücreden ilerleyen akımın değişmesi prensibine dayanan elektroanalitik metodların geneline verilen isimdir. Ayrıca voltametri, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarını, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarını ve elektrot yüzeyinde oluşan elektron aktarım mekanizmalarının yorumlanmasında sıklıkla başvurulan yöntemlerdendir. Bu ölçümler sonucunda elde edilen akım-potansiyel eğrilerine voltamogram adı verilir.

Çalışma elektrodunun üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesinden dolayı voltametri de akım meydana gelir. İndirgenme sonucunda oluşan akıma katodik akım adı verilirken, yükseltgenme sonucu oluşan akıma ise anodik akım adı verilir. Çoğu zaman katodik akımlar pozitif, anodik akımlar ise negatif işaretlerle gösterilirler.

Voltametrik uygulamalarda analit bir elektrot yüzeyine; bir elektrik alan etkisi altında göç, karıştırma veya titreşim sebebiyle konveksiyon ve elektrot yüzeyindeki sıvı film ile ana çözelti arasında konsantrasyon farkından kaynaklanan difüzyon olmak üzere üç şekilde taşınır. Elektrokimyasal bir hücrede polarizlenebilen bir çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasında zamanla değişen potansiyel uygulanması sonucu meydana gelen potansiyelin ölçülmesi esasına dayanan bu yöntemin ölçümleri sonucunda elde edilen akım potansiyel grafiğine voltamogram adı verilir [20].

Voltametrik bir hücre, üç elektrot (çalışma, referans, yardımcı), hücre kabı, çözücü ve destek elektrolit bileşenlerinden meydana gelir.

Voltametrik analizlerde kullanılan hücre kabının yapıldığı malzeme bazı özelliklere sahip olmalıdır. Kullanılacak hücre kabı genellikle cam, kuvars ve teflon malzemeden yapılmaktadır [21]. Hücre kabının yapıldığı malzemeler kirlilikten dolayı adsorpsiyon özelliği az olan ve analizler esnasında kullanılan solventlerle etkileşime girmeyen malzemelerden seçilmelidir. Şekil 6' de voltametrik analizlerde kullanılmak üzere üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kabı örneği verilmiştir.



Şekil 6. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kabı

Çözücü seçilirken analitin çözücüdeki çözünürlüğü iyi olmalıdır ve çözücü analitle ve ürünle reaksiyona girmemelidir. Bundan dolayı su ihtiva etmeyen metanol, dimetilsülfoksit, dimetilformamid ve diklorometan gibi yüksek saflıkta çözücüler tercih edilmesi gerekmektedir.

Voltametrik analizlerde kullanılan potansiyelin, yalnızca difüzyon kontrollü olabilmesi için ortama iyonik göçün tamamlanması için yükseltgenme ve indirgenmesi zor olan alkali metal tuzları, anyonu ve katyonu kararlı olan destek elektrolitler olan iyonik bileşikler çözeltiliye eklenir.

Potansiyeli tam olarak bilinen ve voltametrik ölçümler sırasında potansiyeli sabit kalan elektrota referans elektrot (RE) denir.

İyi bir referans elektrot; zamanla değişmeyen potansiyele, az bir akım verildiğinde tekrar eski potansiyeline dönebilme, tersinir olup ve Nerst eşitliğine uyma gibi özelliklere sahip olmalıdır. Yüksek temas potansiyellerini de engellemek için hücre-çözücü sistemlerinin özellikleriyle referans elektrot çözücülerinin özellikleri mümkün olduğu kadar benzer olması istenmektedir.

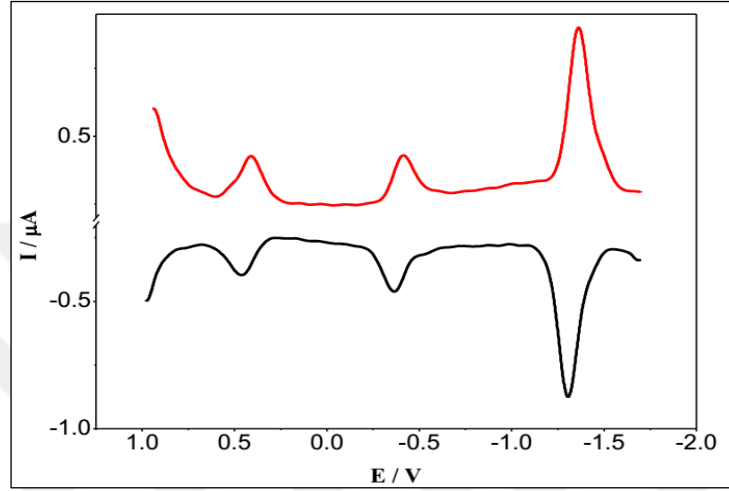
Çalışma elektrodu (WE): Elektrokimyasal hücrede redoks tepkimelerinin oluştuğu ve elektrot potansiyelinin analitin konsantrasyonuna bağlı olarak zamanla değişim gösterdiği elektrottur. Siklik voltametri analizlerinde kullanımı en yaygın olan elektrotlar solid disk elektrotlardır.

Bir çalışma elektrodu; iletken olmalı, çalışma aralığında diğer bileşenlerle reaksiyona girmemeli, negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı ve kolay bir şekilde işlenebilir olmalıdır. Platin elektrot genel olarak voltametrik ölçümlerde çalışma elektrodu olarak kullanılmaktadır.

Yardımcı elektrot (CE): Potansiyeli ölçülmeyen veya bilinmeyen elektrot olup genellikle soy metallerden oluşurlar. Helezonik biçimde sarılmış platin tel veya civa havuzu biçiminde olan yardımcı elektrot, çalışma elektrotunu elektron yönünden beslerken burada oluşan reaksiyonları etkilemezler. Böylece yardımcı elektrot akımının referans elektrotu etkilemesini engeller ve potansiyelin değişimemesini sağlar.

1.5.3. Kare Dalga Voltametri (SWV)

Bu yöntem çok duyarlı ve hızlı bir voltametrik analiz türüdür. 10 ms'den daha kısa sürede voltagramın tamamı elde edilir. Kare dalga voltametrisinde asılı damla cıva elektrodu ve kromatografik dedektörler kullanılır.



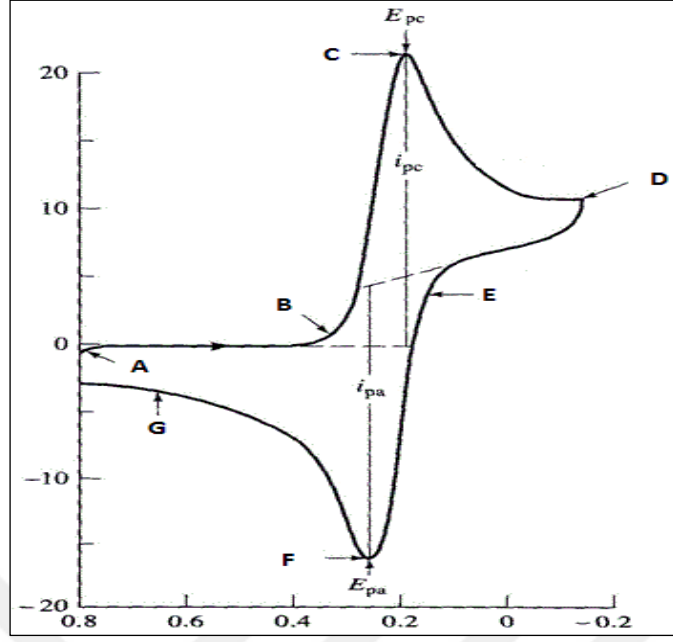
Şekil 7. Kare dalga voltametrisinde alınan voltamogram örneği

1.5.4. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Ayarlanılan bir tarama hızında belirlenen iki farklı potansiyel aralıklarında pozitif veya negatif yönde en başta ileri yönde ardından aynı tarama hızında geri yönde potansiyel uygulanarak yapılan voltametrik analiz yöntemidir.

Dönüşümlü voltametri yönteminde adsorpsiyon ve elektron transfer tepkimesine eşlik eden kimyasal reaksiyonların olup olmadığı hatta bu reaksiyonların özellikleri hakkında fikir edinilebilir.

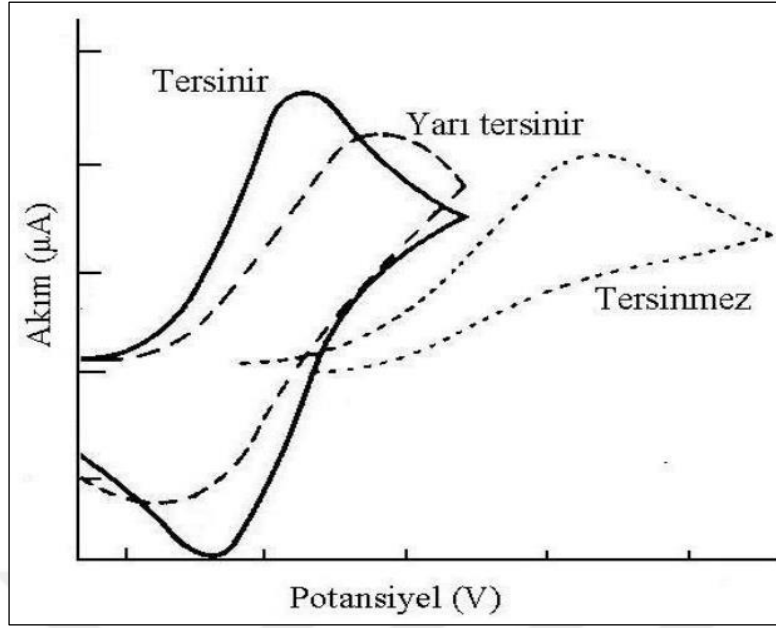
Dönüşümlü voltametri ile analizi yapılan maddeye ait anodik pik potansiyeli (E_{pa}), katodik pik potansiyeli (E_{pc}), anodik pik akımı (I_{pa}) ve katodik pik akımı (I_{pc}) değerleri dönüşümlü voltametri yöntemi ile ölçülebilmektedir. Şekil 8' de Dönüşümlü voltametri yöntemine ait voltamogramı verilmiştir.



Şekil 8. Dönüşümlü voltametri akım-potansiyel voltamogramı

CV ile sistemin, hangi potansiyelerde ve kaç basamakta indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri verdiği, tersinir olup olmadığı ve reaksiyon sonucunda meydana gelen ürünlerin kararlılığı hakkında fikir vermektedir [22]. Elektrokimyasal bir tepkimenin tersinir olması uygulama alanı açısından önem arz etmektedir (Şekil 9).

Reaksiyonun tam olarak tersinir olmaması durumunda bu farkın 59.2 mV' dan biraz daha fazla olduğu sistemler yarı tersinir sistemler diye adlandırılır. Tersinir olmayan sistemlerde ise piklerin simetrisi tamamen bozularak birbirinden çok uzak olduğu veya geri dönüşüm voltametrisinde piklerin gözlenmediği sistemlerdir [23].



Şekil 9. Tersinir, yarı tersinir, tersinmez sistemler için CV voltamogramları

1.5.5. Elektropolimerizasyon

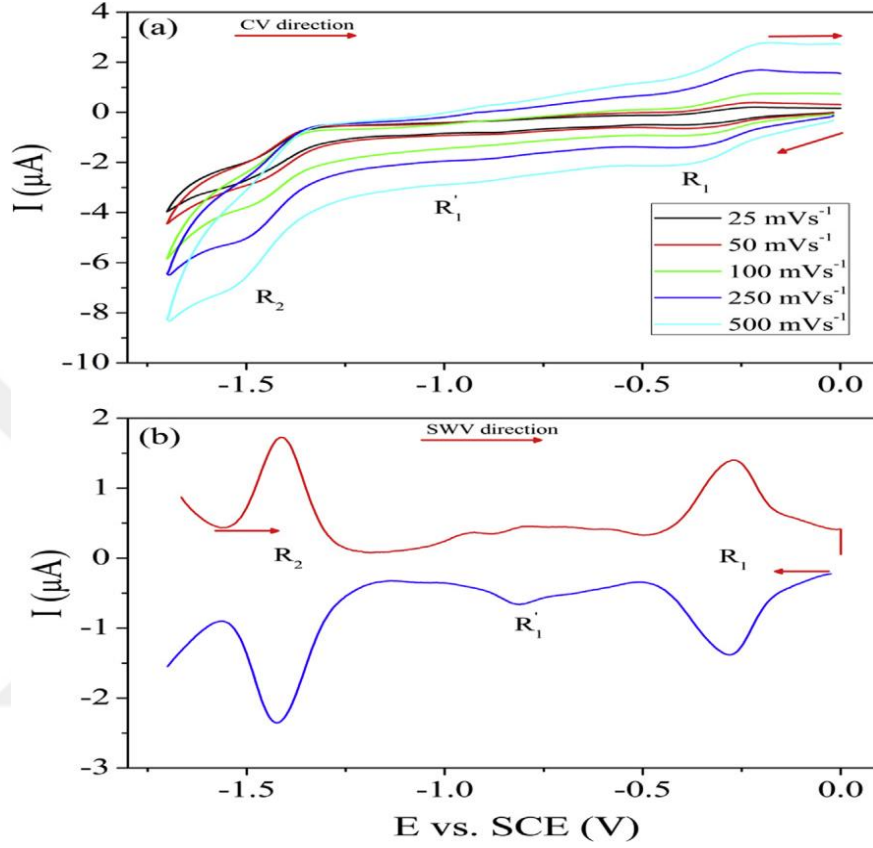
Metal komplekslerin elektrot yüzeylerine bağlanmasında kolay ve ilgi çekici yöntemlerin başında elektropolimerizasyon gelmektedir [24]. Metal kompleksi içeren polimerik film oluşturmak için uyarlanmış monomerlerin elektrokimyasal olarak indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının tamamı elektropolimerizasyonunun temelini oluşturmaktadır.

Elektropolimerizasyon çalışmalarında solvent ve elektrolit belirlerken dikkat edilmesi gerekir. Bunlar; seçilen çözücü ve elektrolit, monomerin redoks potansiyel değerinde reaksiyona girmemelidir. Solventin indirgenme yükseltgenme tepkimelerine girmemesi için su gibi dielektrik sabiti yüksek bir çözücü kullanılmalıdır. Monomerin yükseltgenme potansiyeli, elektrolitin yükseltgenme potansiyelinden büyük olmalıdır. Eşit veya küçük olması durumunda polimerizasyon mekanizması değişerek farklı ürünler oluşur.

Polimerleşebilecek periferel veya non-periferel süstitüe olmuş ftalosiyanınlerin elektropolimerizasyonu dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenebilmektedir.

2014 yılında Halit Kantekin, Atıf Koca ve çalışma gruplarının sentezlemiş olduğu metalli ftalsoyanin komplekslerden kobalt ftalosiyanın elektropolimerizasyon çalışmalarına ait CV ve SWV voltamogramları şekil 10'de gösterilmiştir. Yapılan çalışmada tekrarlanan

anodik potansiyel taramalarda çalışma elektrodunda, oksidatif olarak polimerleştiği ve komplekslerin polimerizasyon sürecinin komplekste bulunan merkez metal atomuna bağlı olduğu belirtilmiştir [25].



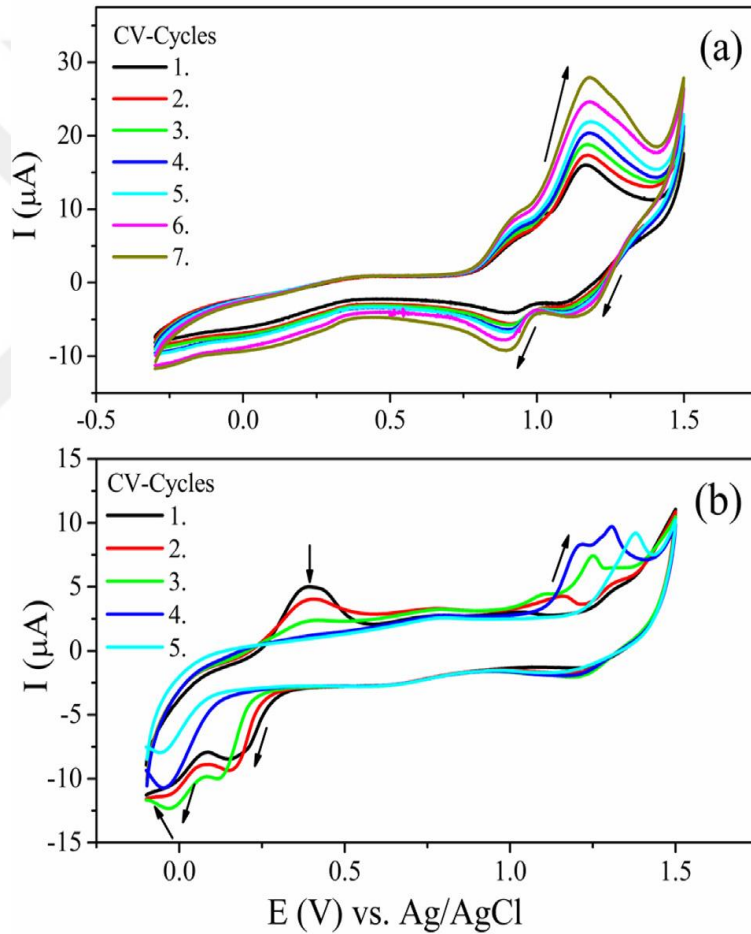
Şekil 10. CoPc ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) kompleksinin farklı tarama hızlarında camsı karbon çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında elde edilen CV ve SWV voltamogramları

2016 yılında Zekeriya Bıyıklıoğlu ve Hakan Alp tarafından sentezi yapılmış olan polimerize olabilen dimetilamino ve dietilamino grupları bulunduran aksiyal disüstitüe silisyum ftalosiyanın türlerinin elektrokimyasal ve elektropolimerizasyon özellikleri CV ve SWV teknikleri ile açıklanmıştır [26].

Sentezlenen silisyum ftalosiyanın türlerinin katodik potansiyel taramasında sadece halka bazlı indirgenme prosesi göstermiştir. Anodik potansiyel taramasında ise dimetilamino ve dietilamino gruplarının oksidatif elektropolimerizasyon sayesinde çalışma elektrodu üzerinde polimerleştiği görülmüştür. Böylece bu aksiyal disüstitüe silisyum

ftalosiyanin komplekslerinin elektrokromizm, elektrosensör ve elektrokataliz gibi farklı elektrokimyasal uygulama alanlarında kullanılacağı belirtilmiştir.

2017 yılında Atıf Koca ve çalışma grubunun yapmış olduğu elektropolimerize edilebilir tiyoazol sübstüent içeren kobalt ve mangan ftalosiyanin sentezi gerçekleştirmiş olup, mangan merkezli ftalosiyaninin daha yüksek redoks aktivitesine sahip olduğu belirtilmiştir. Bunun nedeni ise MnPc' nin CoPc' den daha fazla metal bazlı elektron transfer edildiğini belirtmişlerdir [27]. Sentezi yapılan mangan ve kobalt ftalasiyaninlerinin elektropolimerizasyon çalışmalarına ait CV voltamogramları şekil 11'de gösterilmiştir.



Şekil 11. a) CoPc b) MnPc kompleksinin camsı karbon çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında farklı tarama hızlarında CV Voltamogramları

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrofotometresi : Perkin Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)

NMR Spektrofotometresi : Bruker Avance III 400 MHz (Giresun Üniversitesi-Giresun)

UV-vis Spektrofotometresi : Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)

Kütle Spektrometresi : Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS/MS Spektrometre (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon),
Bruker Microflex LT MALDI-TOFMS Spektrometresi (Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü-Gebze/Kocaeli)

Voltametik Analizör : Gamry Interface 1000 Potansiyostat/Galvanostat (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

4-(1*H*-pirol-1-il)fenol, 2-(2-kloroetoksi)etanol, 4-nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril, kuru DMF, NaOH, MgSO₄, potasyum karbonat, n-pentanol, 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), kloroform, etanol, kuru CoCl₂, kuru MnCl₂, Al₂O₃, siyah bant, Schlenk tüpü, por 4 cam kroze, diklorometan (DCM), tetrabutilamonyum perklorat (TBAP).

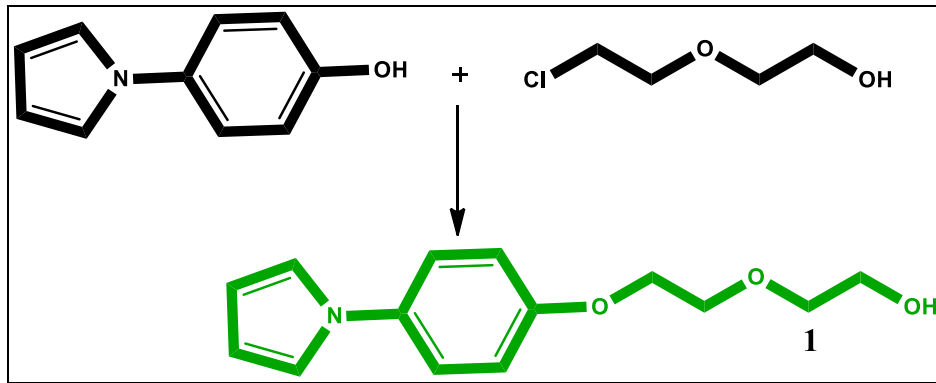
2.3. Orjinal Maddelerin Sentezi

2.3.1. 2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etanol (1)

250 mL'lik 2 boyunlu bir balonda 4-(1*H*-pirol-1-il)fenol (3 g, 18.86 mmol) 50 °C'de 25 mL etanolde çözülerek 10 dakika karıştırıldı. Üzerine NaOH (1 g, 25 mmol) ilave

edilerek 1.5 saat karıştırıldı. Elde edilen bu karışıma 2-kloroetoksietanolün (2.5 mL, 25 mmol) 2.5 mL etanoldeki çözeltisi yarım saatte damlatma hunisi ile ilave edilerek 90 °C'de 20 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım siyah banttı süzülerek süzüntü evapore edildi. Ham ürün 60 mL kloroformda çözülerek üzerine 3.2 mL % 10'luk NaOH çözeltisi ilave edildi ve 25 mL'lik su ile 3 kez ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Ham ürün etilalkolde kristalize edildi. Verim: 1.86 g (% 40), E.N: 96-98 °C.

IR (ATR), (cm ⁻¹)	: 3513 (O-H), 3088 (Ar-H), 2921-2893 (Alif. C-H), 1520, 1482, 1454, 1352, 1325, 1306, 1259, 1243, 1194, 1117, 1057, 1020, 946, 921, 895, 824, 726.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.33 (d, 2H, Ar-H), 7.03-6.99 (m, 4H, Ar-H), 6.34 (t, 2H, Ar-H), 4.17 (t, 2H, Ar-O-CH ₂ -), 3.90 (t, 2H, CH ₂ -O), 3.80 (t, 2H, CH ₂ -O), 3.70 (t, 2H, CH ₂ -O), 2.29 (s, 1H, OH).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 156.72, 134.79, 122.11, 119.64, 115.43, 109.93, 72.65, 69.65, 67.81, 61.78.
MS (ES ⁺), (m/z)	: 270.19 [M+Na] ⁺ .



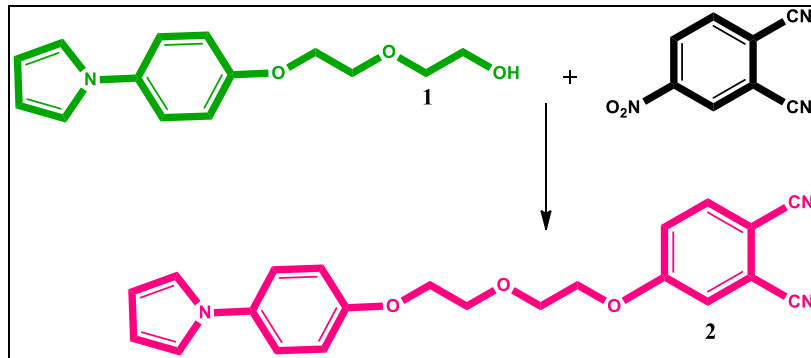
Şekil 12 . (1) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

2.3.2. 4-(2-{2-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (2)

Tek boyunlu balona N₂ atmosferinde 2-{2-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etanol (850 mg, 3.44 mmol), 10 ml kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (595 mg, 3.44 mmol) ilave

edildi. Reaksiyon içeriği 60 °C' de 10 dakika karıştırıldıktan sonra kuru K₂CO₃ (1.44 g, 10.32 mmol) 2 saatte eklendi. Reaksiyon içeriği nitrojen ortamında 60 °C'de 4 gün boyunca karıştırılarak reaksiyon devam ettirildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon içeriği 150 g buza dökülerek 3 saat karıştırıldı. Ürün krozeden süzüldü. Ham ürün etanolden kristallendirildi. Verim: 667 mg (% 52), E.N: 62-64 °C.

IR (ATR), (cm ⁻¹)	: 3099 (Ar-H), 2930-2876 (Aliph. C-H), 2231 (C≡N), 1597, 1562, 1519, 1490, 1455, 1400, 1317, 1306, 1288, 1241, 1189, 1176, 1119, 1096, 1069, 1047, 1018, 953, 922, 846, 822, 719, 654.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 7.70 (d, 1H, Ar-H), 7.33-7.30 (m, 4H, Ar-H), 7.02 (d, 2H, Ar-H), 6.98 (d, 2H, Ar-H), 6.34 (t, 2H, Ar-H), 4.26 (t, 2H, Ar-O-CH ₂ -), 4.18 (t, 2H, Ar-CH ₂ -O), 3.99 (t, 2H, CH ₂ -O), 3.95 (t, 2H, CH ₂ -O).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 161.93, 156.63, 135.17, 134.81, 122.06, 119.80, 119.60, 119.52, 117.39, 115.64, 115.38, 115.24, 109.98, 107.50, 70.10, 69.43, 68.62, 67.80.
MS (ES ⁺), (m/z)	: 396.38 [M+Na] ⁺ .



Şekil 13. (2) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

2.3.3. 3-(2-{2-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (3)

Tek boyunlu balona N₂ atmosferinde 2-{2-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etanol (850 mg, 3.44 mmol), 10 ml kuru DMF ve 3-nitroftalonitril (595 mg, 3.44 mmol) ilave

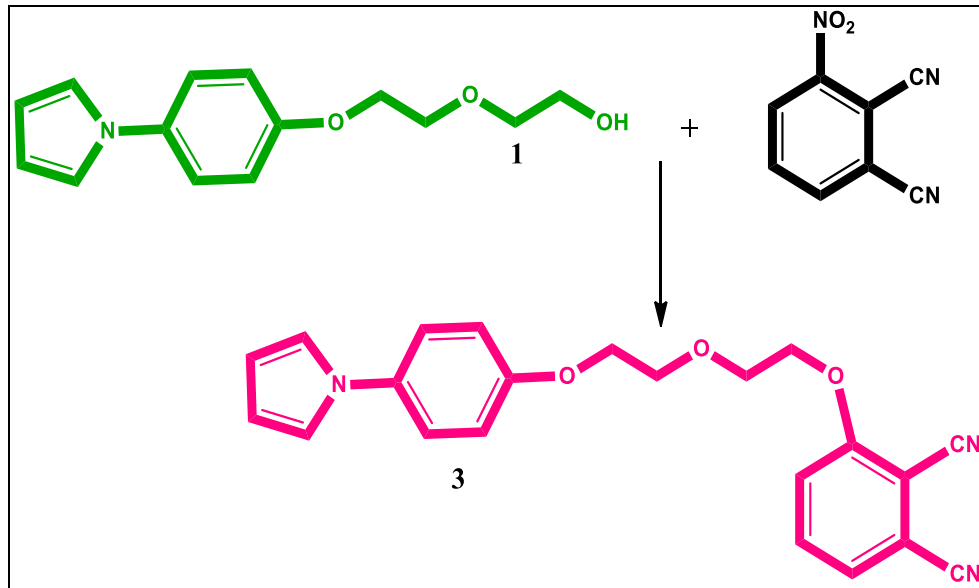
edildi. Reaksiyon içeriği 60 °C' de 10 dakika karıştırıldıktan sonra kuru K₂CO₃ (1.44 g, 10.32 mmol) 2 saatte eklendi. Reaksiyon içeriği azot atmosferinde 60 °C' de 4 gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon içeriği 150 g buza dökülerek 3 saat karıştırıldı. Ürün süzüldü. Ham ürün etanol ile kristallendirildi. Verim: 512 mg (% 40), E.N: 130-132 °C.

IR (ATR), (cm⁻¹) : 3098 (Ar-H), 2920-2877 (Aliph. C-H), 2231 (C≡N), 1597, 1563, 1519, 1490, 1452, 1423, 1361, 1320, 1305, 1288, 1257, 1244, 1190, 1119, 1096, 1067, 1047, 1018, 922, 822, 720.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆), (δ:ppm) : 7.84 (t, 1H, Ar-H), 7.69-7.66 (m, 2H, Ar-H), 7.45 (m, 2H, Ar-H), 7.24 (s, 2H, Ar-H), 7.00 (t, 2H, Ar-H), 6.22 (s, 2H, Ar-H), 4.40 (bs, 2H, Ar-O-CH₂-), 4.12 (m, 2H, Ar-CH₂-O), 3.87 (m, 2H, CH₂-O), 3.51 (m, 2H, CH₂-O).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆), (δ:ppm) : 160.90, 156.10, 156.03, 135.62, 133.61, 125.74, 120.78, 118.97, 118.78, 115.69, 115.28, 113.57, 109.78, 102.97, 72.39, 69.39, 68.54, 67.44.

MS (ES⁺), (m/z) : 373 [M]⁺.



Şekil 14. (3) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

2.3.4. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1 il) fenoksi] etoksi } etoksi)-ftalosiyaninato kobalt(II) (2a)

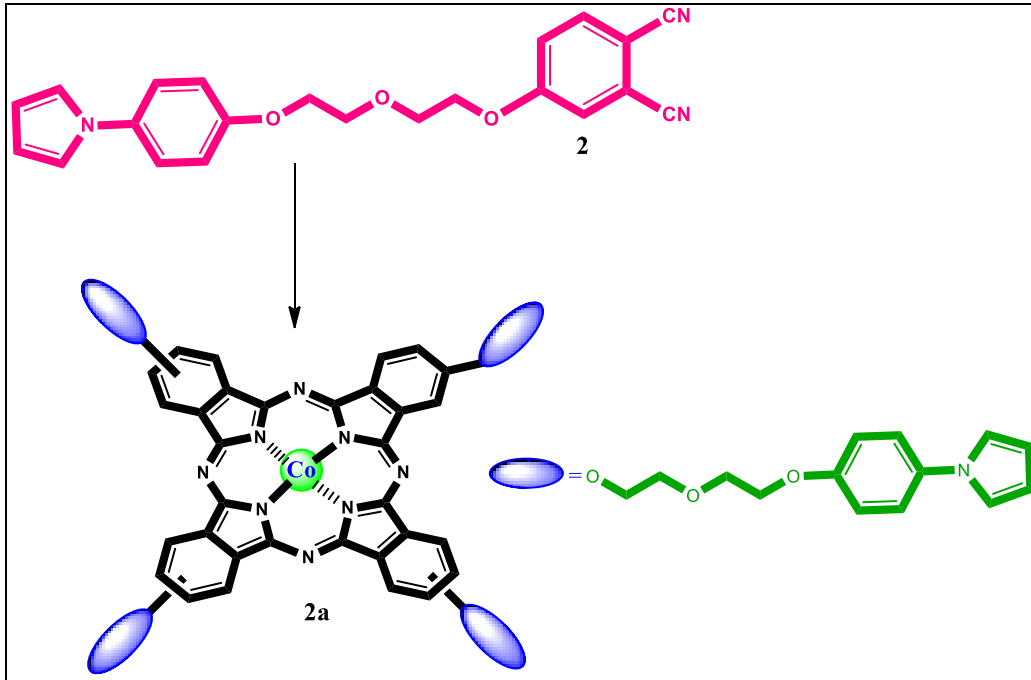
Bir Selit tüpüne 4-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (100 mg, 0.26 mmol), CoCl₂ (17 mg, 0.13 mmol), 2 mL n-pentanol ve 4 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak N₂ atmosferinde 160 °C'de 1 gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışıma etanol ilave edildi, çöken yeşil renkli ürün süzüldü. Ürün bazik alümina yüklü kolonda, CHCl₃ çözücüsü kullanılarak saflaştırıldı. Çözücü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı, elde edilen yeşil renkli ürün vakumlu desikatörde kurutuldu. Verim: 27 mg (% 27), E. N > 300 °C.

IR (ATR), (cm⁻¹) : 3054 (Ar-H), 2920-2873 (Alif. C-H), 1609, 1516, 1451, 1408, 1327, 1286, 1239, 1119, 1095, 1065, 1019, 960, 922, 822, 722.

UV-vis (Kloroform): λ_{max}, nm : 674 (4.96), 612 (4.58), 325 (5.03).

(log ε)

MALDI-TOF-MS, (m/z) : 1552.38 [M]⁺.



Şekil 15. (2a) nolu kobalt ftalosiyanin bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.5. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1il) fenoksi] etoksi} etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III) klorür (2b)

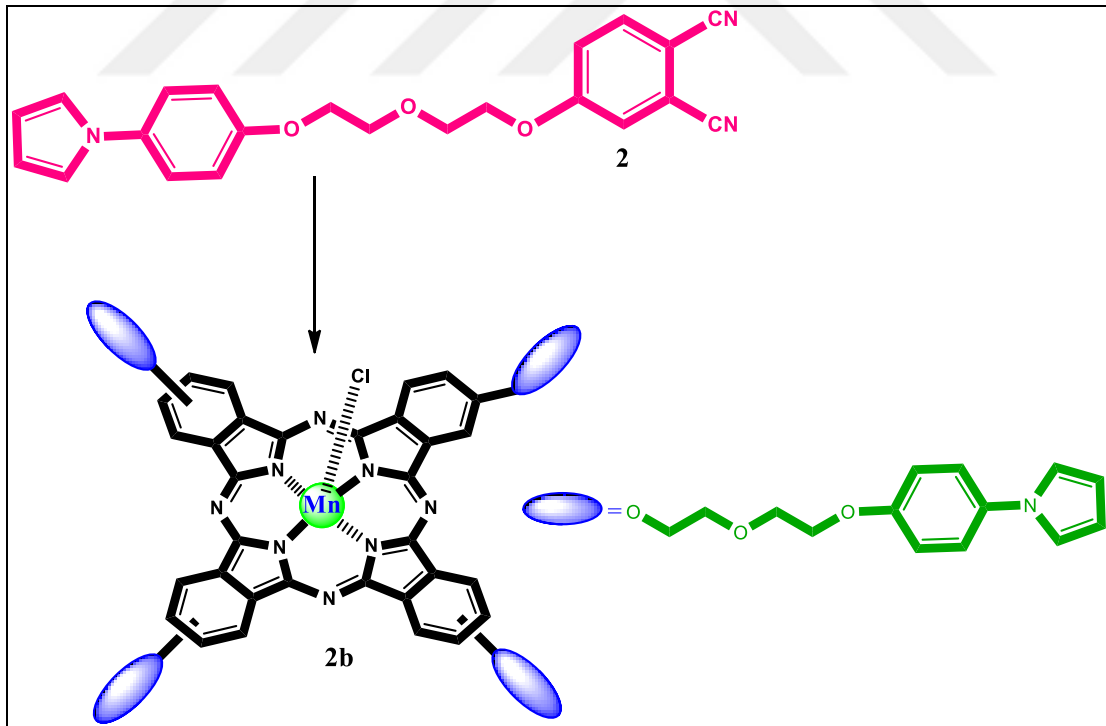
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**2b**) bileşiği (**2a**) bileşiği için kullanılan yöntemle göre CoCl_2 yerine MnCl_2 kullanılarak sentezlenmiştir. Saflaştırma bazik alümina yüklü kolonda, $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ (100:6) solvent sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Verim: 40 mg (% 40), E. N > 300 °C.

IR (ATR), (cm^{-1}) : 3051 (Ar-H), 2920-2870 (Alif. C-H), 1606, 1515, 1484, 1451, 1399, 1340, 1303, 1287, 1238, 1115, 1058, 1018, 961, 922, 820, 800, 722.

UV-vis (Kloroform): λ_{max} , nm : 731 (5.04), 660 (4.63), 527 (4.39), 380 (4.89).

(log ϵ)

MALDI-TOF-MS, (m/z) : 1584.55 [M]⁺.



Şekil 16. (**2b**) nolu mangan ftalosiyanimato bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.6. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il) fenoksi] etoksi} etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**3a**)

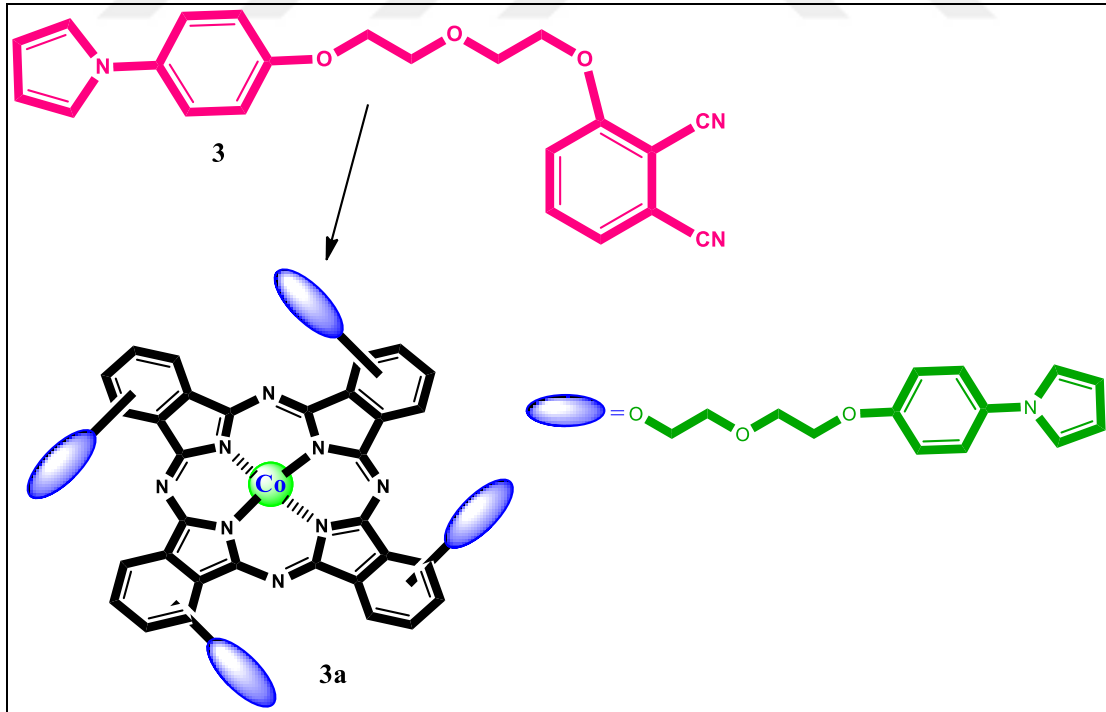
1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**3a**) bileşiği (**2a**) bileşiği için kullanılan yöntemle göre 4-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril yerine 3-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril kullanılarak sentezlenmiştir. Saflaştırma bazik alümina yüklü kolonda, CHCl₃:MeOH (100:1) çözücü sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Verim: 20 mg (% 20), E. N > 300 °C.

IR (ATR), (cm⁻¹) : 3063 (Ar-H), 2920-2870 (Alif. C-H), 1594, 1515, 1487, 1452, 1328, 1303, 1254, 1239, 1178, 1125, 1065, 1019, 922, 822, 796, 722.

UV-vis (Kloroform): λ_{\max} , nm : 693 (4.98), 625 (4.43), 324 (4.69).

(log ϵ)

MALDI-TOF-MS, (m/z) : 1552.89 [M]⁺.



Şekil 17. (**3a**) nolu kobalt ftalosiyanimato bileşiğinin sentez reaksiyonu

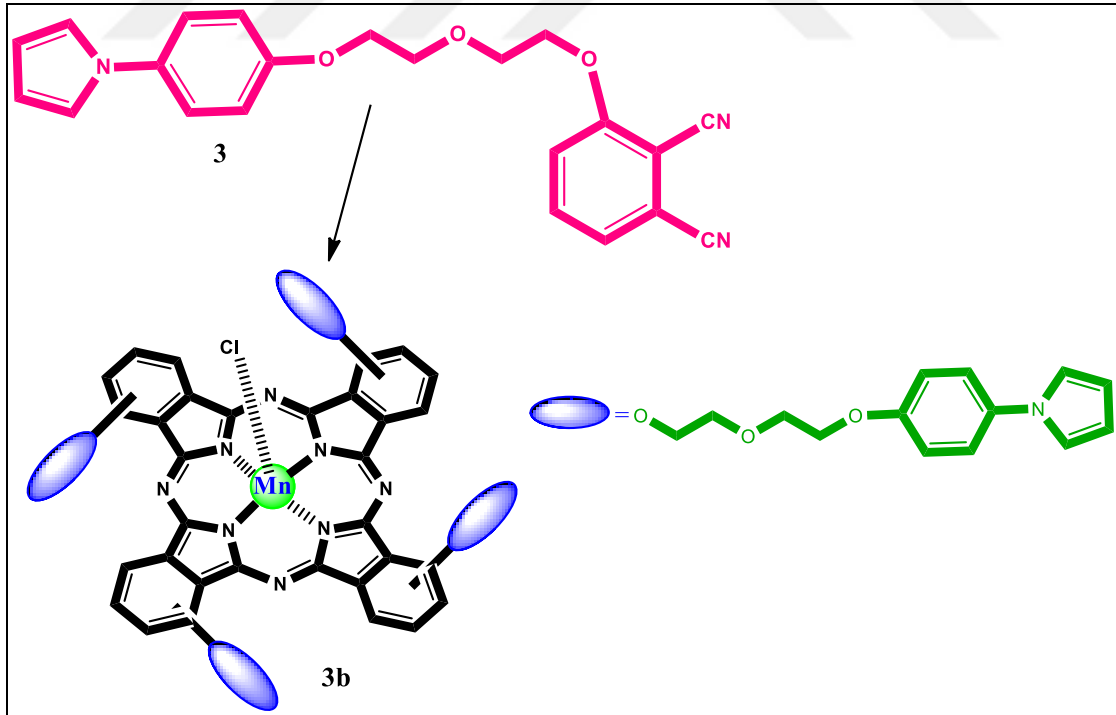
2.3.7. 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il) fenoksi] etoksi} etoksi)-ftalosiyanimato mangan (III) klorür (3b)

1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il) fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**3b**) bileşiği (**2a**) bileşiği için kullanılan yöntemle göre 4-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril ve CoCl_2 yerine 3-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril ve MnCl_2 kullanılarak sentezlenmiştir. Saflaştırma bazik alümina yüklü kolonda, $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ (100:1) çözücülerini kullanılarak gerçekleştirildi. Verim: 20 mg (% 20), E. N > 300 °C.

IR (ATR), (cm^{-1}) : 3051 (Ar-H), 2921-2870 (Alif. C-H), 1591, 1516, 1490, 1451, 1398, 1325, 1237, 1179, 1120, 1057, 1019, 922, 822, 798, 740, 720.

UV-vis (Kloroform): λ_{max} , nm : 761 (4.92), 686 (4.33), 538 (4.15), 397 (4.41), 354 (4.53), 331 (4.54).

MALDI-TOF-MS, (m/z) : 1584.33 [M]⁺.



Şekil 18. (**3b**) nolu mangan ftalosiyanimato bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.4. Elektrokimyasal Çalışmalar

2.4.1. Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri

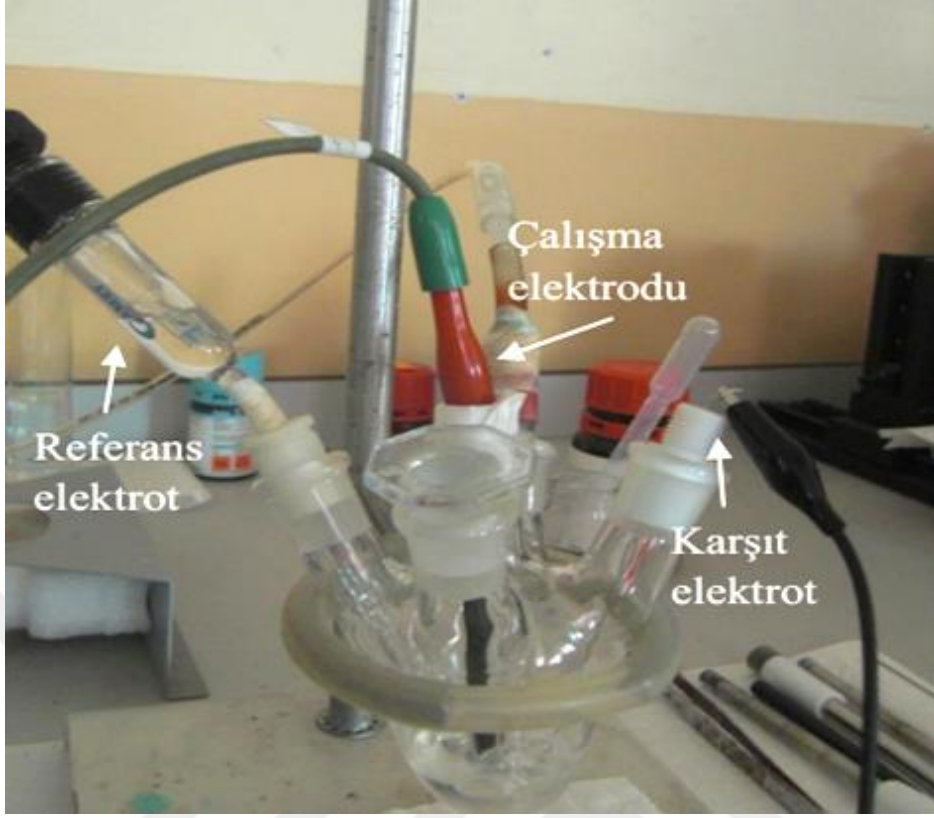
Dönüşümlü (CV) ve kare dalga voltametrisinde (SWV) ölçüm aralığı -1.90 ve +1.70 V, 100 mV/s tarama hızı olarak belirlenmiş ve ölçümler alınmıştır.

2.4.2. Elektrokimyasal Ölçümlerde Ön İşlemler

CV ve SWV ölçümleri alınırken ortamdaki oksijeni gidermek için ölçüm öncesi en az 5 dakika kadar çözüldü ve ölçüm esnasında saf nitrojen gazı verilmiştir. Destek elektrolit olarak tetrabutylamonyumperkloratın (TBAP) diklorometandaki çözeltisi kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler için **2a, 2b, 3a, 3b** nolu 1 mM'lık 5'er mL stok çözeltileri diklorometan içerisinde hazırlanarak ölçümler alınmıştır.

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

Elektrokimyasal ölçümler, (CV ve SWV) KTÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Gamry Interface 1000 potansiyostat / galvanostat voltametrik analizör cihazı ile çalışmalar yapılmıştır. Çalışma elektrodu olarak yüzey alanı 0,071 cm² olan platin disk, yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak da doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır.



Şekil 19. CV ve SWV ölçümlerinin yapıldığı üç elektrotlu elektrokimyasal hücre

3. BULGULAR

Bu çalışmada literatüre kayıtlı olmayan 4'ü ftalosiyanın bileşiği olmak üzere toplam 7 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezi yapılmış olan bu yeni bileşiklerin yapılarının karakterize edilmesinde IR, UV-vis (sadece **2a**, **2b**, **3a**, **3b** nolu ftalosiyanınlar için), ¹H-NMR (**2a**, **2b**, **3a**, **3b** nolu ftalosiyanınlar hariç), ¹³C-NMR (**2a**, **2b**, **3a**, **3b** nolu ftalosiyanınlar hariç), kütle spektral analiz kullanılmıştır. IR spektrumları ATR ünitesi ile alınmıştır. Bileşiklerin UV-vis ölçümleri 1×10^{-5} mol.dm⁻³ derişimli CHCl₃ içinde alınmış ve spektrumlarda ortaya çıkan maksimum absorbandsın gerçekleştiği dalga boyu tespit edilerek bu dalga boyuna karşılık gelen molar absorplama katsayılarının logaritmaları (logε) hesaplanmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ölçümleri yapılırken çözücü sistemi olarak dötero kloroform (CDCl₃) ve dötero dimetil sülfoksit (DMSO-*d*₆) kullanılmıştır. Sentezlenen bileşikler kloroformda çözümlenerek kütle spektrumları alınmıştır.

Ayrıca sentezi gerçekleştirilen 4 yeni ftalosiyanın bileşiğinin elektropolimerizasyonunu incelemek amacı ile dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) ölçümleri alınmıştır. Bu yöntemler ile ftalosiyanınların voltamogramlar kayıt altına alınmış olup, pik potansiyel ayrımları (ΔE_p), yarı dalga pik potansiyelleri ($E_{1/2}$) gibi voltametrik veriler elde edilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin IR spektrum değerleri (cm⁻¹)

Bileşik	(-OH)	(Ar-H)	(Alif. C-H)	(C≡N)
(1)	3513	3088	2921-2893	-
(2)	-	3099	2930-2876	2231
(3)	-	3098	2920-2877	2231
(2a)	-	3054	2920-2873	-
(2b)	-	3051	2920-2870	-
(3a)	-	3063	2920-2870	-
(3b)	-	3051	2921-2870	-

Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerin UV-vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}(\text{nm}), (\log\epsilon)$
(2a)	674 (4.96), 612 (4.58), 325 (5.03)
(2b)	731 (5.04), 660 (4.63), 527 (4.39), 380 (4.89)
(3a)	693 (4.98), 625 (4.43), 324 (4.69)
(3b)	761 (4.92), 686 (4.33), 538 (4.15), 397 (4.41), 354 (4.53), 331 (4.54)

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektral değerleri

Bileşik	Ar-H	Ar-O-CH ₂	O-CH ₂	Alif.-OH
(1)	7.33 (d, 2H) 7.03-6.99 (m, 4H) 6.34 (t, 2H)	4.17 (t, 2H)	3.90 (t, 2H) 3.80 (t, 2H) 3.70 (t, 2H)	2.29 (s, 1H)
(2)	7.70 (d, 1H) 7.33-7.30 (m, 4H) 7.02 (d, 2H) 6.98 (d, 2H) 6.34 (t, 2H)	4.26 (t, 2H) 4.18 (t, 2H)	3.99 (t, 2H) 3.95 (t, 2H)	-
(3)	7.84 (t, 1H) 7.69-7.66 (m, 2H) 7.45 (m, 2H) 7.24 (s, 2H) 7.00 (t, 2H) 6.22 (s, 2H)	4.40 (bs, 2H) 4.12 (m, 2H)	3.87 (m, 2H) 3.51 (m, 2H)	-

Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektral değerleri

Bileşik	Ar-C	O-CH ₂	C \equiv N
(1)	156.72, 134.79, 122.11, 119.64, 115.43, 109.93	72.65, 69.65, 67.81, 61.78	-
(2)	161.93, 156.63, 135.17, 134.81, 122.06, 119.80, 119.60, 119.52, 117.39, 115.24, 109.98, 107.50	70.10, 69.43, 68.62, 67.80	115.64, 115.24
(3)	160.90, 156.10, 156.03, 135.62, 133.61, 125.74, 120.78, 118.97, 118.78, 115.28, 109.78, 102.97	72.39, 69.39, 68.54, 67.44	115.69, 113.57

Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin kütle spektral değerleri ve reaksiyon verimleri

Bileşik	Molekül Kütlesi (g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi
(1)	247	270.19 [M+Na] ⁺	% 40
(2)	373	396.38 [M+Na] ⁺	% 52
(3)	373	373 [M] ⁺	% 40
(2a)	1552	1552.38 [M] ⁺	% 27
(2b)	1584	1584.55 [M] ⁺	% 40
(3a)	1552	1552.89 [M] ⁺	% 20
(3b)	1584	1584.33 [M] ⁺	% 20

Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyanınların elektrokimyasal sonuçları

Ftalosiyanınlar		Yükseltgenme Türleri	İndirgenme Türleri	
2a	^a E _{1/2}	0.75 ^c	-0.40	-1.54
	^b ΔE _p (mV)	-	90	135
2b	^a E _{1/2}	1.13 ^c	-0.23	-1.17
	^b ΔE _p (mV)	-	142	150
3a	^a E _{1/2}	0.88 ^c	-0.38	-1.59
	^b ΔE _p (mV)	-	125	149
3b	^a E _{1/2}	1.05 ^c	-0.18	-1.07
	^b ΔE _p (mV)	-	98	140

Tüm voltametrik veriler doygun kalomel elektroda (SCE) karşı verilmiştir. **a:** E_{1/2} değerleri 0,100 Vs⁻¹ tarama hızında doygun kalomel elektroduna (SCE) karşı ((E_{pa}+E_{pc})/2) olarak verilmiştir. **b:** ΔE_p= E_{pa}-E_{pc}. **c:** İlk CV döngüsü sırasında kaydedilen, elektropolimerizasyon reaksiyonuna ait anodik pik potansiyeli (E_{pa}).

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

Bu tez çalışmasında hidroksil grubu içeren (1) nolu 2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etanol bileşiği, 4-(1*H*-pirol-1-il)fenol ile 2-kloroetoksietanolün etanol çözücüsü içerisinde NaOH varlığında 90 °C'de 20 saat karıştırılması ile % 40 verimle sentezlendi. 2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etanol bileşiği (1) etanolde kristallendirilerek yapısı IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektral verileri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen (1) nolu bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 1) 4-(1*H*-pirol-1-il)fenol bileşiğinde var olan fenolik hidroksil grubuna ait gerilme titreşim bandının yok olması ve bunun yerine 2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etanol bileşiğinde (1) 3513 cm⁻¹ de -CH₂-OH grubu gerilim titreşiminin ortaya çıkması, 2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etanol (1) bileşiğini IR spektrumu yönünden desteklemektedir. 2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etanol (1) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 2) -OH grubuna ait bandın 2.29 ppmde singlet olarak çıkması bileşiğin yapısını ¹H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. 2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etanol (1) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 3) aromatik bölgeye ait 6 adet karbon rezonansının 156.72-109.93 ppm aralığında çıkması, ayrıca O-CH₂ gruplarına ait karbon rezonanslarının sırasıyla 72.65-61.78 ppm aralığında 4 adet çıkması (1) nolu bileşiği ¹³C-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. 2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etanol (1) bileşiğinin kütle spektrumunda 270.19 [M+Na]⁺ moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması sentezlenen yeni bileşiğin yapısını destekler niteliktedir (Ek Şekil 4).

Sentezleri gerçekleştirilen periferik ve non-periferik tetra-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi) grup süstitüe ftalonitril (2, 3) bileşiklerinin IR spektrumlarında -OH gruplarına ait gerilim titreşimlerinin kaybolması ve 2231 cm⁻¹ de C≡N grubuna ait gerilim titreşiminin varlığı 4-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (2) ve 3-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (3) bileşiklerini IR spektrumu yönünden desteklemektedir (Ek Şekil 5, 9).

4-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (**2**) ve 3-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1 il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (**3**) bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumlarında (**1**) nolu bileşiğe ait 2.29 ppm deki O–H grubuna ait pikin kaybolması ve yapılarda aromatik protonlara ait piklerin (**2**) bileşiği için 7.70-6.34 ppm aralığında, (**3**) bileşiği için 7.84-6.22 ppm aralığında gözlenmesi, 4-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (**2**) ve 3-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (**3**) bileşiklerinin yapısını ¹H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir (Ek Şekil 6, 10).

4-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (**2**) ve 3-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (**3**) bileşiklerine ait ¹³C-NMR spektrumunda (**2**) bileşiği için $\delta=115.64, 115.24$ ppm değerlerinde, (**3**) bileşiği için $\delta=115.69, 113.57$ ppm değerlerinde C≡N grubunun karbon atomlarına ait rezonansın çıkması yapıları ¹³C-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir (Ek Şekil 7, 11).

4-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (**2**) ve 3-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (**3**) bileşiklerinin kütle spektrumlarında sırası ile 396.38 [M+Na]⁺, 373 [M]⁺ moleküler iyon piklerinin gözlenmiş olması sentezlenen 4-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (**2**) ve 3-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (**3**) bileşiklerinin yapısını desteklemektedir (Ek Şekil 8,12).

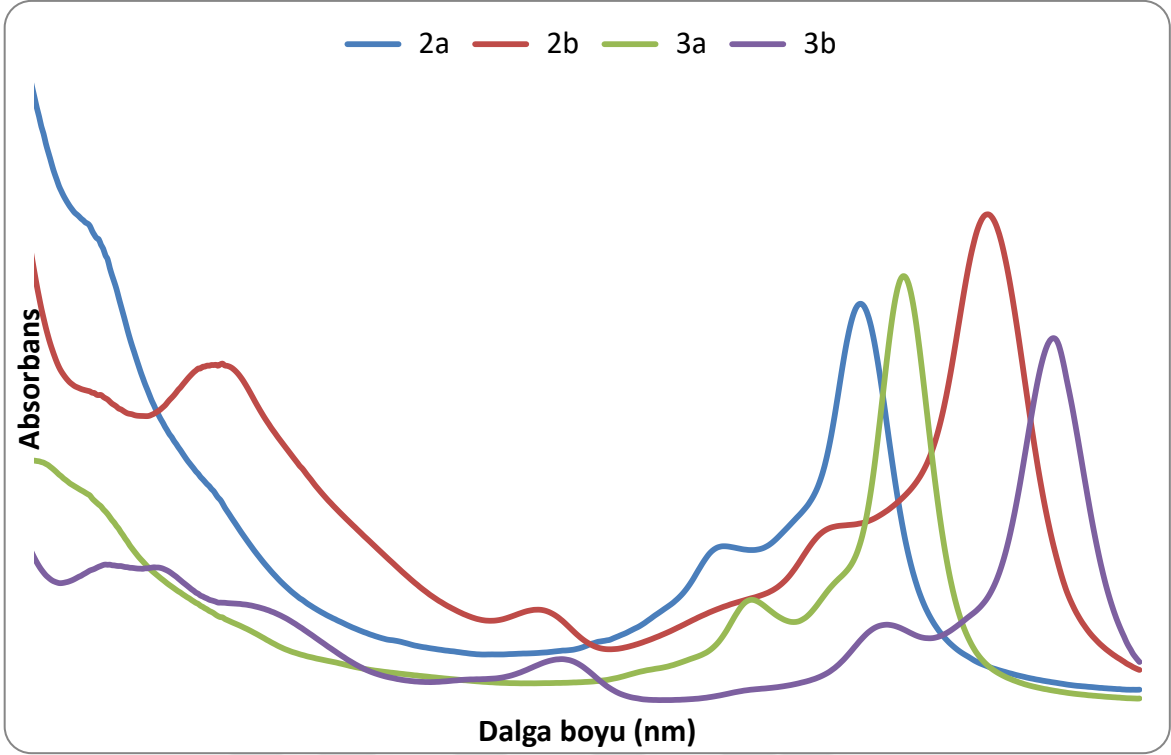
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyaninato kobalt(II) (**2a**), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyaninato mangan(III)klorür (**2b**), 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyaninato kobalt(II) (**3a**), 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyaninato mangan(III)klorür (**3b**) bileşiklerinin IR spektrumlarında (Ek Şekil 13, 15, 17, 19) 4-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (**2**) ve 3-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (**3**) bileşiklerine ait 2231 cm⁻¹ de C≡N gerilim titreşiminin yok olması ftalosiyaninlerin oluştuğunu ortaya koymaktadır. Periferel, non-periferel tetra süstitüe kobalt ve mangan ftalosiyaninlerin NMR spektrumları paramanyetik özelliklerinden dolayı alınamamaktadır [28,29]. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyaninato kobalt(II) (**2a**), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyaninato mangan(III)klorür (**2b**), 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyaninato kobalt(II) (**3a**), 1(4),8(11),15(18),22(25)-

tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (3b) bileşiklerinin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumlarında (Ek Şekil 14, 16, 18, 20) sırası ile 1552.38 [M]⁺, 1584.55 [M]⁺, 1552.89 [M]⁺, 1584.33 [M]⁺ moleküler iyon piklerinin ortaya çıkması yapıları kütle spektrumu yönünden onaylamaktadır.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (2a), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (2b), 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (3a), 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (3b) bileşiklerinin 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda oda sıcaklığında kloroform içerisinde alınan UV-vis spektrumları Şekil 22’de görülmektedir. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (2a) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (3a) bileşiklerinin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait görünür bölgede Q absorpsiyon bandları sırası ile 674, 693 nm’de gözlenmiştir. (2a) ve (3a) bileşiklerinin Soret bandlarına ait absorpsiyon bandları ise sırası ile 325, 324 nm’de ortaya çıkmıştır.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (2b) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (3b) bileşiklerinin görünür bölgede $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait Q absorpsiyon bandları sırası ile 731, 761 nm’de gözlenmiştir. Mangan ftalosiyanimato bileşiklerinde genel olarak 500-600 nm de ftalosiyanimato halkasından metal merkezine doğru yük transfer geçişlerine karşılık gelen düşük şiddette bir pik gözlenmektedir [30].

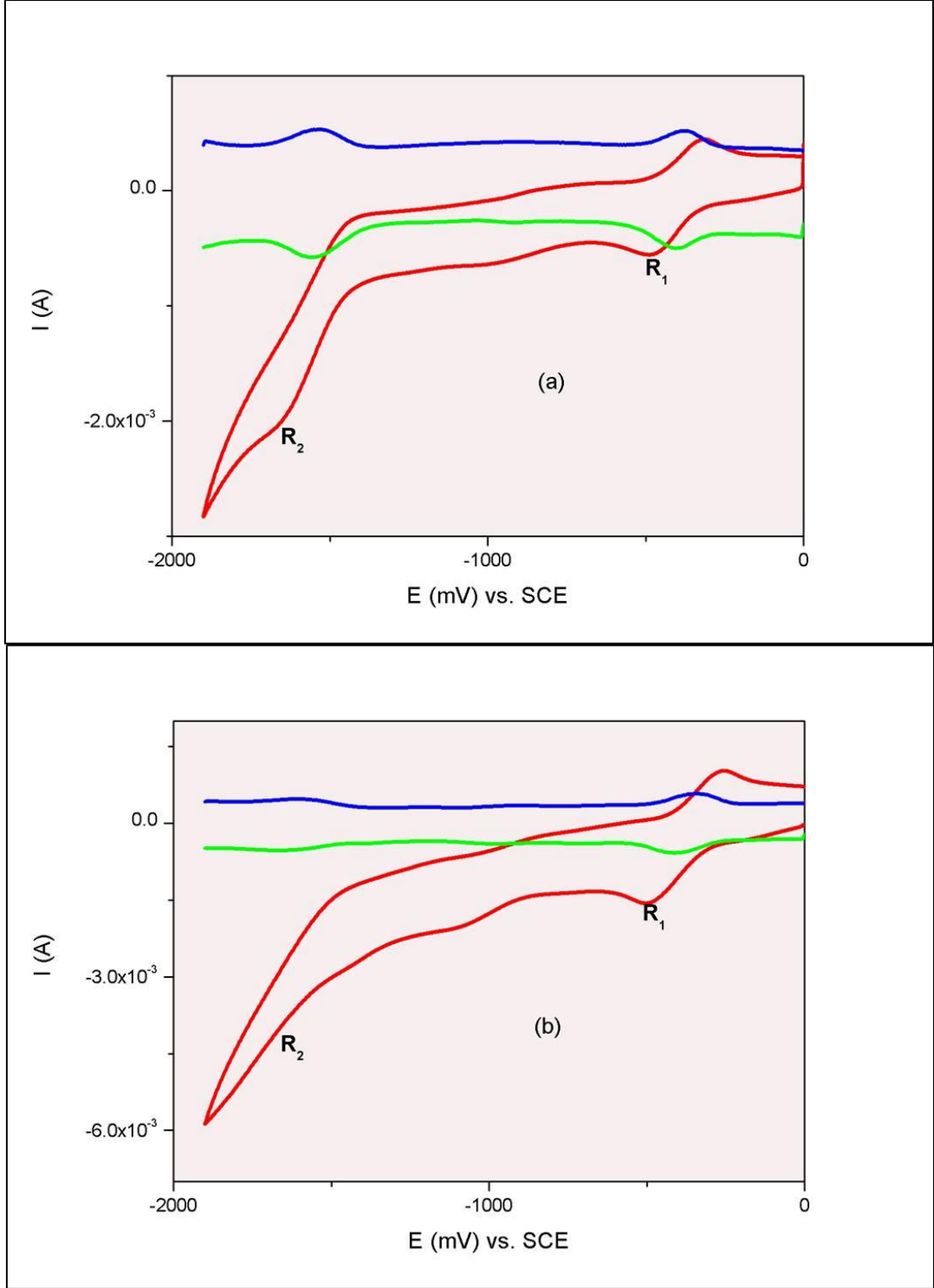
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (2b) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (3b) bileşiklerinde bu yük transfer geçişi UV-vis spektrumunda sırası ile 527, 538 nm’de zayıf bir absorpsiyon şeklinde gözlenmiştir.



Şekil 20. **2a, 2b, 3a, 3b** nolu kobalt, mangan ftalosiyeninlerin oda sıcaklığında kloroform içerisinde alınan UV-vis spektrumu

4.2. Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

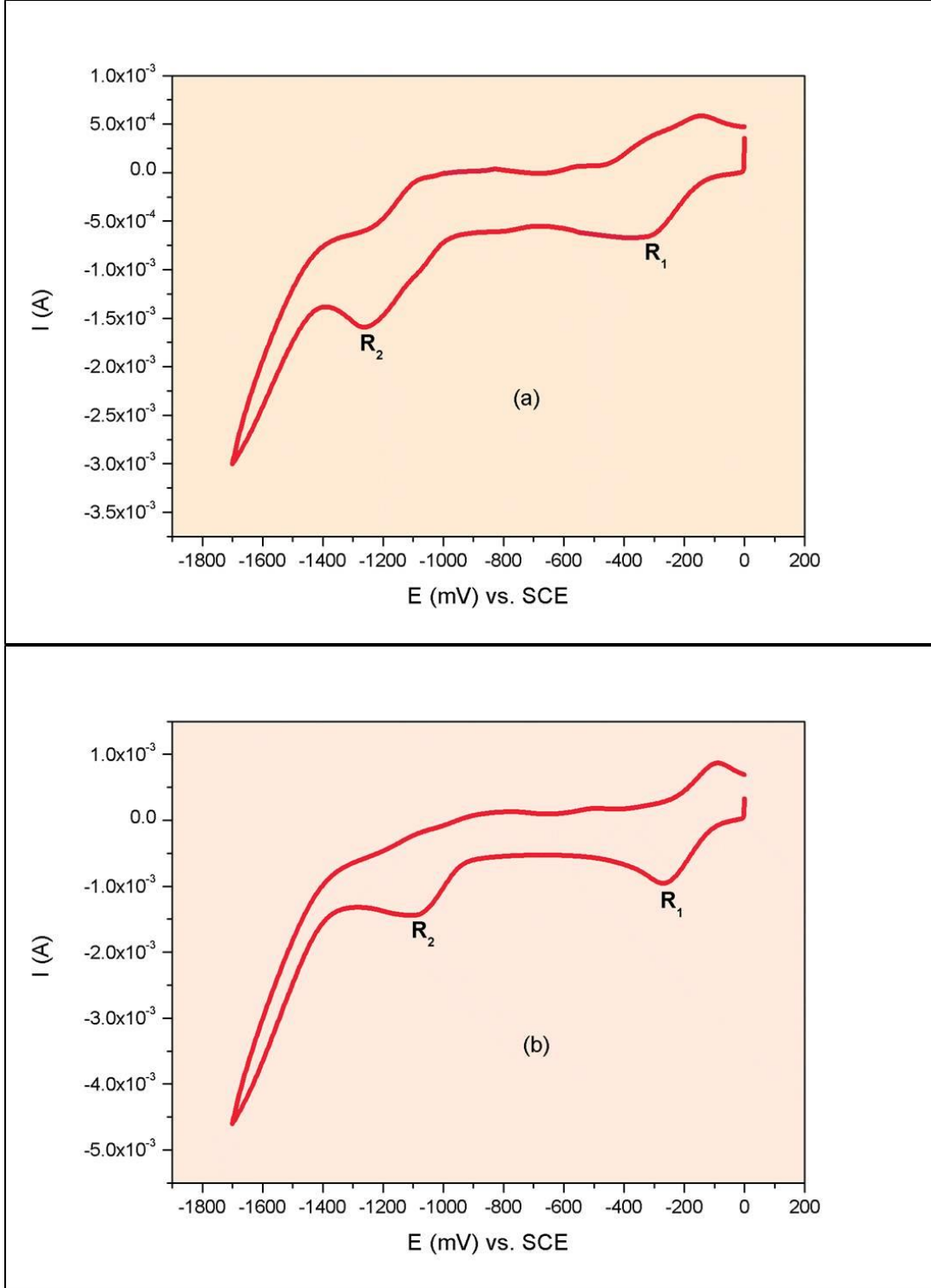
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**2a**) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**3a**) bileşiklerinin platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramları Şekil 21' de görülmektedir.



Şekil 21. (a) **(2a)** nolu kobalt ftalosiyanınin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramları. (b) **(3a)** nolu kobalt ftalosiyanınin katodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramları

Şekil 21 incelendiğinde 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**2a**) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**3a**) bileşiklerinde katodik bölgede 2'şer adet indirgenme piki ortaya çıkmıştır. Co^{II} ve Cl-Mn^{III} metalleri redoks aktif olduğundan Co^{II} ve Cl-Mn^{III} metalleri içeren ftalosiyanimatlar, ftalosiyanimat (Pc) halka bazlı elektron transfer reaksiyonlarının yanında metal bazlı elektron transfer reaksiyonları da verebilmektedir [31,32,33]. Bunun nedeni Co²⁺, Mn³⁺ metal iyonlarının boş d orbitallerinin enerjileri, Pc halkasının en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO) ile en düşük enerjili boş moleküler orbitalinin (LUMO) enerji seviyeleri arasında olduğundan çalışma elektrodundan elektron alarak ftalosiyanimat halkasından önce indirgenebilirler. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi] etoksi} etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**2a**) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**3a**) bileşiklerinin katodik potansiyel taramaları sırasında sırası ile R₁= -0.40 V, R₁= -0.38 V olmak üzere metal merkezli indirgenme prosesi verdikleri belirlenmiştir. Yine katodik potansiyel taraması sırasında sırası ile R₂= -1.54 V, R₂= -1.59 V olmak üzere ftalosiyanimat halka merkezli indirgenme prosesi verdikleri ortaya çıkmıştır. Ayrıca 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**2a**) ve 1(4), 8(11), 15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt (II) (**3a**) bileşikleri için R₁ ve R₂ ile gösterilen indirgenme piklerinin hesaplanan ΔE_p değerleri dikkate alındığında sadece (**2a**) bileşiği için R₁'in tersinir, diğerlerinin ise yarı-tersinir karakterde oldukları görülmüştür.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**2b**) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**3b**) bileşiklerinin platin çalışma elektrodunda DCM/TBAP elektrolidi ile 100 mVs⁻¹ tarama hızında katodik bölgede ölçülen CV voltamogramları Şekil 22'te gösterilmektedir.

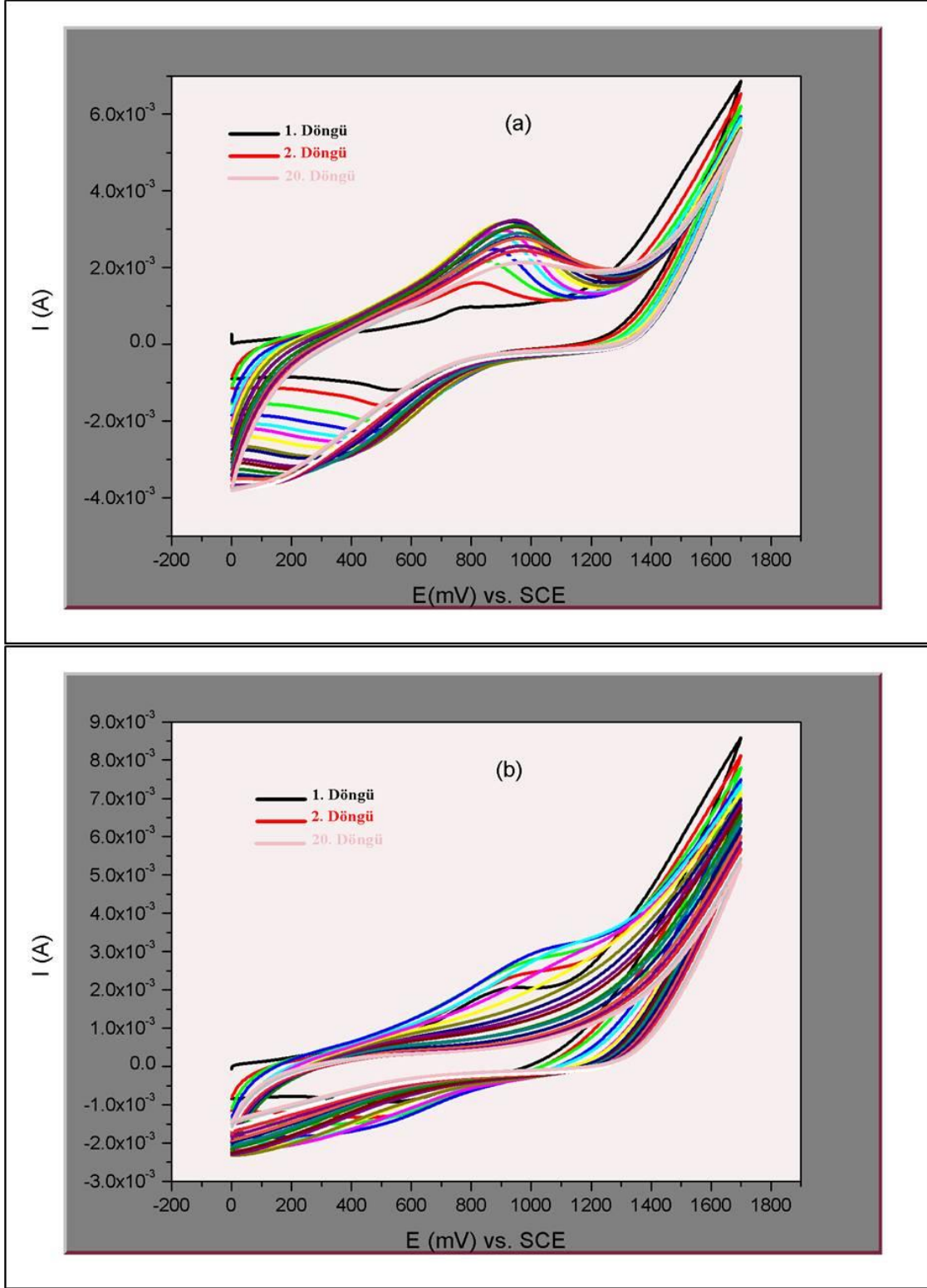


Şekil 22. (a) **(2b)** nolu mangan ftalosiyinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik bölgede alınan CV voltamogramı. (b) **(3b)** nolu mangan ftalosiyinin katodik bölgede alınan CV voltamogramı

Şekil 22 incelendiğinde 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**2b**) ve 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan (III) klorür (**3b**) bileşiklerinde de katodik bölgede 2'şer adet indirgenme piki belirlenmiştir.

2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**2b**) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**3b**) bileşiklerinin katodik potansiyel taramaları sırasında sırası ile $R_1 = -0.23$ V, $R_1 = -0.18$ V olmak üzere metal merkezli indirgenme prosesi verdikleri belirlenmiştir. Yine katodik potansiyel taraması sırasında sırası ile $R_2 = -1.17$ V, $R_2 = -1.07$ V olmak üzere ftalosiyanimato halka merkezli indirgenme prosesi verdikleri belirlenmiştir. Ayrıca 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**2b**) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**3b**) bileşikleri için R_1 ve R_2 ile gösterilen indirgenme piklerinin hesaplanan ΔE_p değerlerine göre sadece (**3b**) bileşiği için R_1 'in tersinir, diğerlerinin ise yarı-tersinir karakterde oldukları görülmüştür. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**2a**), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**2b**), 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**3a**), 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**3b**) bileşiklerinin katodik potansiyel taramaları sırasında beklenen indirgenme reaksiyonlarını vermelerine karşın, anodik potansiyel taramaları sırasında çalışma elektrodu üzerinde pirol halkası üzerinden polimerleştikleri belirlenmiştir [34].

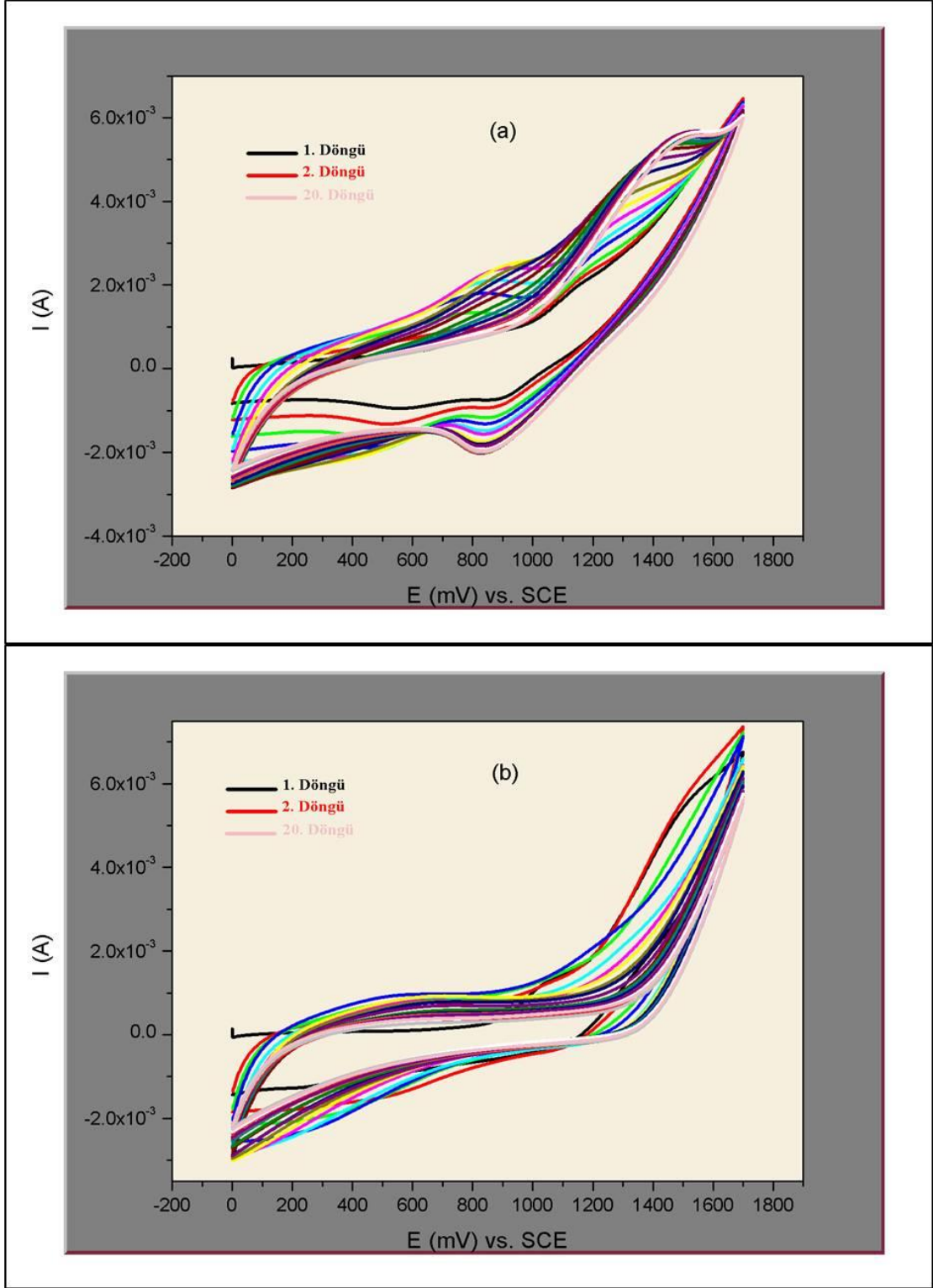
2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**2a**) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**3a**) bileşiklerinin platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları Şekil 23' te görülmektedir.



Şekil 23. (a) (**2a**) nolu kobalt ftalosiyininin (b) (**3a**) nolu kobalt ftalosiyininin 100 mVs^{-1} tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları

Şekil 23 incelendiğinde 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**2a**) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**3a**) bileşiklerinin ilk anodik potansiyel taraması sırasında (2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi) sübstitüentlerinin pirol gruplarının oksidasyona uğradığını gösteren yükseltgenme pikini (**2a**) için (O_1) E_{pa} : 0.75 V'da, (**3a**) için ise (O_1) E_{pa} : 0.88 V'da verdiği belirlenmiştir. 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**2a**) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II) (**3a**) bileşiklerinin ikinci döngüden sonra pik akım şiddetlerinin daha pozitif potansiyele kayarak artması, kobalt ftalosiyanimatların çalışma elektrotu üzerinde polimerleştiğini göstermektedir.

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**2b**) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**3b**) bileşiklerinin 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 Şekil 24'da görülmektedir.



Şekil 24. (a) **(2b)** nolu mangan ftalosiyinin (b) **(3b)** nolu manganb ftalosiyinin 100 mVs^{-1} tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları

Şekil 24 incelendiğinde kobalt ftalosiyanimlere benzer şekilde, 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan (III) klorür (**2b**) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il) fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**3b**) bileşiklerinin ilk anodik potansiyel taraması sırasında (2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi) süstitüentlerinin pirol gruplarının oksidasyona uğradığını gösteren yükseltgenme pikini (**2b**) için (O_1) E_{pa} : 1.13 V'da, (**3b**) için ise (O_1) E_{pa} : 1.05 V'da verdiği belirlenmiştir. Yine 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**2b**) ve 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür (**3b**) bileşiklerinin ikinci döngüden sonra pik akım şiddetlerinin daha pozitif potansiyele kayarak artması, mangan ftalosiyanimlerin çalışma elektrotu üzerinde polimerleştiğini göstermektedir.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sentezlenen orijinal 2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il) fenoksi]etoksi}etanol, 4-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril, 3-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril, 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimatokobalt (II), 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür, 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato kobalt(II), 1(4),8(11),15(18),22(25)-tetrakis-(2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il) fenoksi]etoksi}etoksi)-ftalosiyanimato mangan(III)klorür bileşikleri literatüre kazandırılmıştır.

Sentezlenen ftalosiyaniminlerin periferel ve non-periferel pozisyonlarına (2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi) grupları süstitüe edilerek ftalosiyaniminlerin yaygın organik çözücülerde çözünmeleri sağlanmış olup, bu sayede karakterize edilmeleri kolay olmuştur. Ayrıca sentezlenen ftalosiyaniminlerin yaygın organik çözücülerde iyi çözünmeleri, elektrokimyasal özellikleri dışında daha farklı özelliklerinin incelenerek farklı uygulama alanlarında kullanımlarına olanak vermektedir.

Tez kapsamında sentezlenen periferel ve non-periferel pozisyonlarında (2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi) grupları bulunduran kobalt ve mangan ftalosiyaniminlerin elektrokimyasal sonuçlarına göre ftalosiyanimin (Pc) halka temelli elektron transfer reaksiyonlarının yanı sıra metal merkezli elektron transfer reaksiyonları da vermeleri bu bileşiklerin elektrokimyanın farklı alanlarında kullanım alanı bulabileceğini göstermektedir. Bunun yanı sıra sentezleri gerçekleştirilen periferel ve non-periferel pozisyonlarında (2-{2-[4-(1*H*-pirol-1-il)fenoksi]etoksi}etoksi) grupları bulunduran kobalt ve mangan ftalosiyaniminlerin pirol halkası üzerinden elektropolimerizasyon reaksiyonu verdikleri tespit edilmiştir. Bu nedenle kobalt ve mangan ftalosiyaniminler, platin elektrotlar üzerine elektropolimerizasyon sayesinde kaplanarak elektrokromik, elektrokataliz, elektrosensör gibi alanlarda modifiye elektrot olarak kullanılabilir.

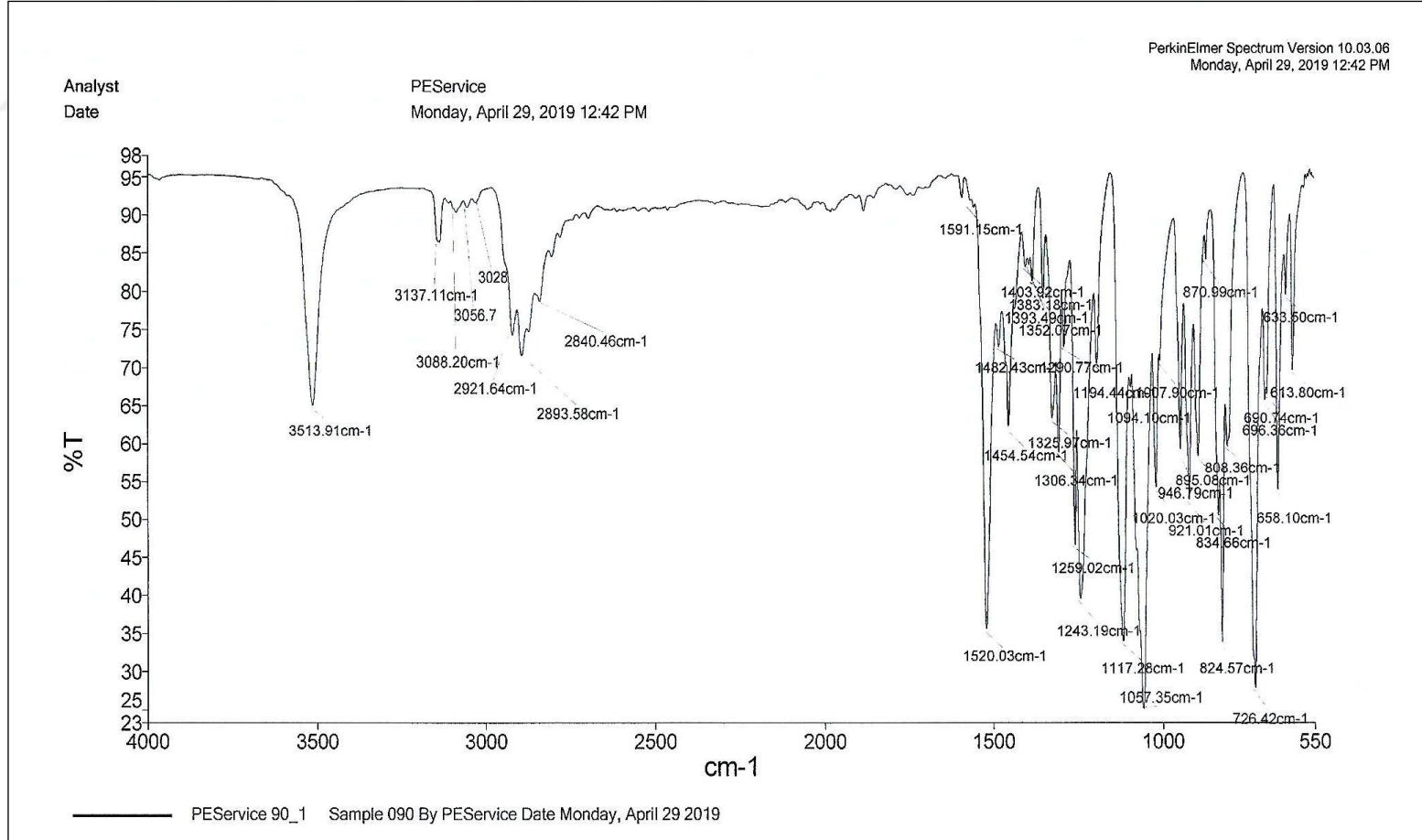
6. KAYNAKLAR

1. Tanaka M., Phthalocyanines. In: Faulkner EB, Schwartz RJ (eds) High performance pigments and their applications. Wiley- VCH, Weinheim, (2009) 276–290.
2. Odabaş, Z, Kara, H., Özkaya A.R. ve 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.
3. Yılmaz, İ., Sübstütie Ftalosiyeninler İçin Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi,Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
4. Berthold, H., Synthesis of a Phthalocyanine Scaffold as a Core of Highly Glycosylated Dendritic Structures and a Novel Fluorenyl Spiro-Annulated Phthalocyanine, Doctoral Thesis, Univesity of Hamburg, Faculty of Mathematics, Informatics and Natural Sciences, Hamburg, 2008.
5. Darwish, M., A., Preparation, Characterization and X-ray Crystal Structures of New Axially Functionalized Phthalocyanines and Phthalocyanine Modified SBA-15 Materials, Doctoral Thesis, Universitat Marburg, dem Fachbereich Chemie, Marburg, 2006.
6. Kantar C., Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyeninlerin MikrodalgaYardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2009.
7. Sharp, J.H. ve Lardon, M., Spectroscopic characterization of a new polymorph of metal-free phthalocyanine, J. Phys. Chem., 72 (1968) 3230-3233.
8. Yecnika, Y. ve Yakushi, K., Structure of Lead Phthalocyanine (Triclinic Form), Acta Cryst, 38 (1982). 776 – 770.
9. Darwent, J. R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G. ve Richoux, M. C., Metal Phthalocyanines and Porphrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrojen, Coord. Chem. Rev., 44 (1982) 83-126.
10. Osmanbaşa, Ö.A., Koca, A., Özçeşmeci, Ğ., Okur, A.Ğ., ve Gül, A., Voltammetric, spectroelectrochemical, and electrocatalytic properties of thiol-derivatized phthalocyanines, Electrochimica Acta, 15 (2008) 4969-4980.
11. Koca, A., Dinçer, H.A., Koçak, M.B., ve Gül, A., Electrochemical characterization of Co(II) and Pd(II) phthalocyanines carrying diethoxymalonyl and carboxymethyl substituents, Russian Journal of Electrochemistry, 42 (2006) 31-37.

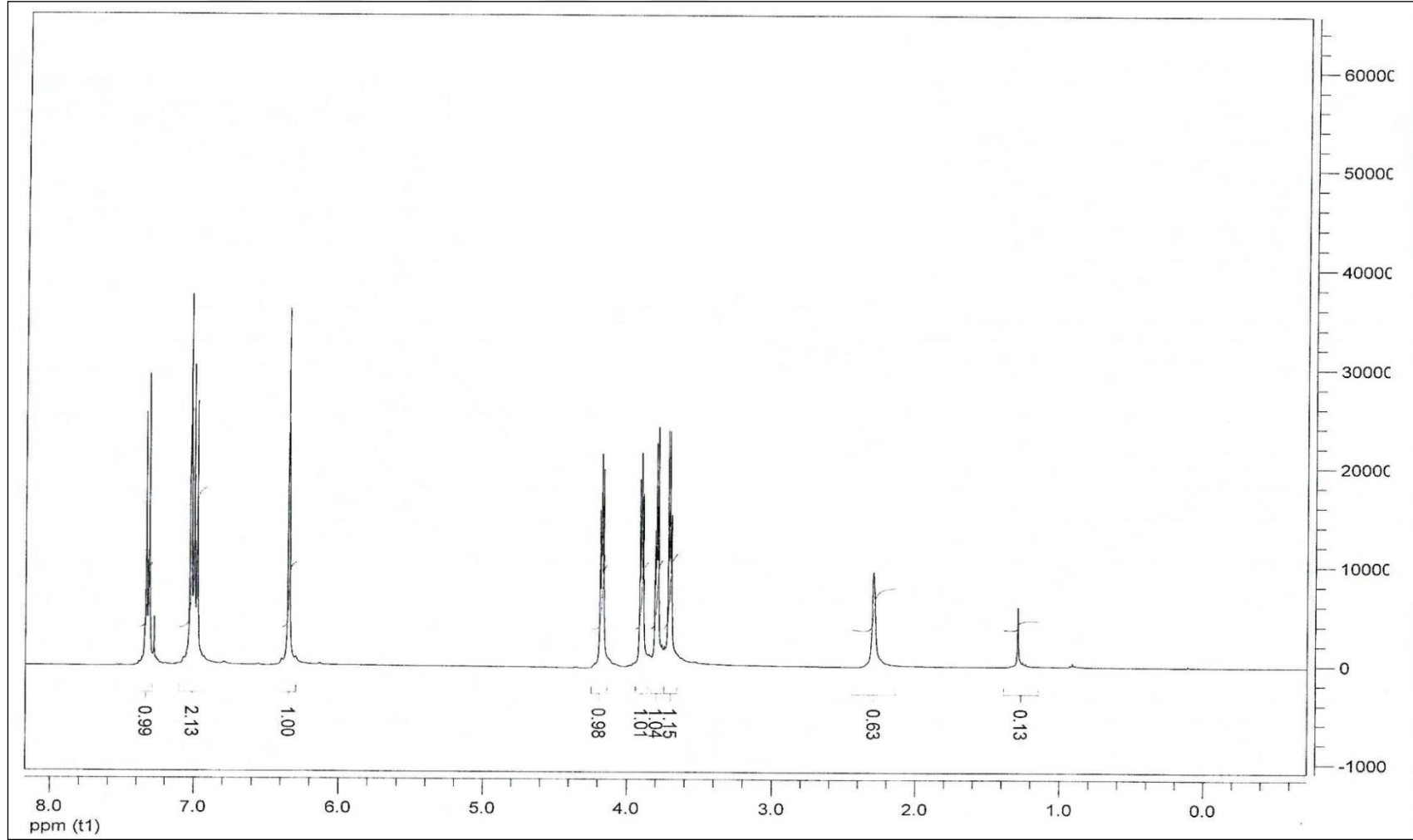
12. Lever A. B. P. and Minor P. C. Minor.. Electrochemistry of main-group phthalocyanines, Inorganic Chemistry, 20 (1981). 4015-4017.
13. Chen, Y., Fujitsuka, M., O'Flaherty, S. M., Hanack, M., Ito, O., ve Blau, J. W., Strong Optical Limiting of Soluble Axially Substituted Gallium and Indium Phthalocyanines, Advanced Materials, 15 (2003) 899-902.
14. Dahlen, M.A., Industrial And Engineering Chemistry, 31,7 (1998) 847- 838.
15. Rodriguez-Mendez, M.L., C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V. Encyclopedia of Sensors, America Scientific Publishers, New York, 2006.
16. Emmelius M., Pawlowski G. ve Vollmann H.W., Materials for Optical Data Storage, Angewandte Chem., 28, 11, (1989) 1445-1471.
17. Durmuş, M., Yeni Tip non-Periferal Alkoksi Substitue ftalosiyenin Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2004.
18. Kaya, E. Ç., Yeni Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotodinamik Terapi, İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
19. Dolmans, D., Fukumura, D. ve Jain, R. K., Nature Reviews Cancer, (3-5) (2003) 380-387. Bard, A. J. ve Faulkner, L. R., Electrochemical Methods, John Wiley and Sens. Inc. Canada, 1980.
20. Yıldız, A. ve Genç, Ö., Enstrümental Analiz, 1.Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993.
21. Henden, E., Gökçel, H., İ. ve Ertaş, F., N., Eser Analiz Yaz Okulu, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilimdalı, İzmir, 2001, 151–160.
22. Erik, E.Z., Tifensülfüron-Metil Herbisitinin Diferansiyel Puls Polarografisiyle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
23. Koç, İ., Değişik Metal Merkezli Ftalosiyenin Komplekslerinin Redoks Davranışlarının ve Oksijen İndirgenmesindeki Katalitik Aktivitelerinin Elektroanalitik Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
24. T.A. Skotheim, Handbook of Conducting Polymers, Vols. 1 and 2, Marcel Dekker, New York 1986.

25. Çakır, V., Kantekin, H., Bıyıklıoğlu, Z., Koca, A., New Electropolymerizable Metal-Free, Metallophthalocyanines and Their Electrochemical, Spectroelectrochemical Studies, Journal of Organometallic Chemistry 768 (2014) 28-35.
26. Bıyıklıoğlu, Z., ve Alp, H., Synthesis, Characterization, Electropolymerization and Aggregation Properties of Axially Diethyle-Dimethylaminophenoxypropanoxy Substituted Silicon Phthalocyanines and Their Water Soluble Derivatives, Dyes and Pigments, 132 (2016) 213-222.
27. Uzunmehmetoğlu, Z.H., Yenilmez, H., Y., Kaya, K., Koca, A., Altındal, A., ve Bayır, Z., A., Electrochemical, Spectroelectrochemical, and Dielectric Properties of Metallophthalocyanines Bearing Redox Active Cobalt and Manganese Metal Centres, Inorganica Chimica Acta, 459 (2017) 51-62.
28. Nas, A., Bıyıklıoğlu, Z., Fandaklı, S., Sarkı, G., Yalazan, H. ve Kantekin, H., Tetra (3-(1,5-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-3-yl)phenoxy) Substituted Cobalt, Iron and Manganese Phthalocyanines Synthesis and Electrochemical Analysis, Inorganica Chimica Acta, 466 (2017) 86-92.
29. Ünver, Y., Baş, H. ve Bıyıklıoğlu, Z., Non-peripherally 4-[[{(1E)-1-benzothien-2-ylmethylene]amino}Phenol Substituted Zinc(II), Manganese(III), Cobalt(II) Phthalocyanines Synthesis and Electrochemistry, Journal of Molecular Structure, 1178 (2019) 508-513.
30. Günsel, A., Bilgiçli, A. T., Kandaz, M., Orman, E. F. ve Özkaya, A. R., Ag(I) and Pd(II) Sensing, H- or J- Aggregation and Redox Properties of Metal-Free, Manganese(III) and Gallium(III) Phthalocyanines, Dyes and Pigments, 102 (2014) 169-179.
31. Obirai, J. ve Nyokong, T., Synthesis, Electrochemical and Electrocatalytic Behaviour of Thiophene-Appended Cobalt, Manganese and Zinc Phthalocyanine Complexes, Electrochim. Acta, 50 (2005) 5427-5434.
32. Lever A., Minor P. ve Wilshire J., Electrochemistry of Manganese Phthalocyanine in Nonaqueous Media, Inorganic Chemistry, 20,8 (1981) 2550-2553.
33. Arıcı, M., Arıcan, D., Al, U., Erdoğan, A. ve Koca A., Electrochemical and Spectroelectrochemical Characterization of Newly Synthesized Manganese, Cobalt, Iron and Copper Phthalocyanines, Electrochimica Act., 87 (2013) 554-566.
34. Obirai, J., Rodrigues, N.P., Bedioui, F. ve Nyokong, T., Synthesis, Spectral and Electrochemical Properties of a New Family of Pyrrole Substituted Cobalt, Iron, Manganese, Nickel and Zinc phthalocyanine Complexes, J. Porp. Phthalocyan., 7 (2003) 508-520.

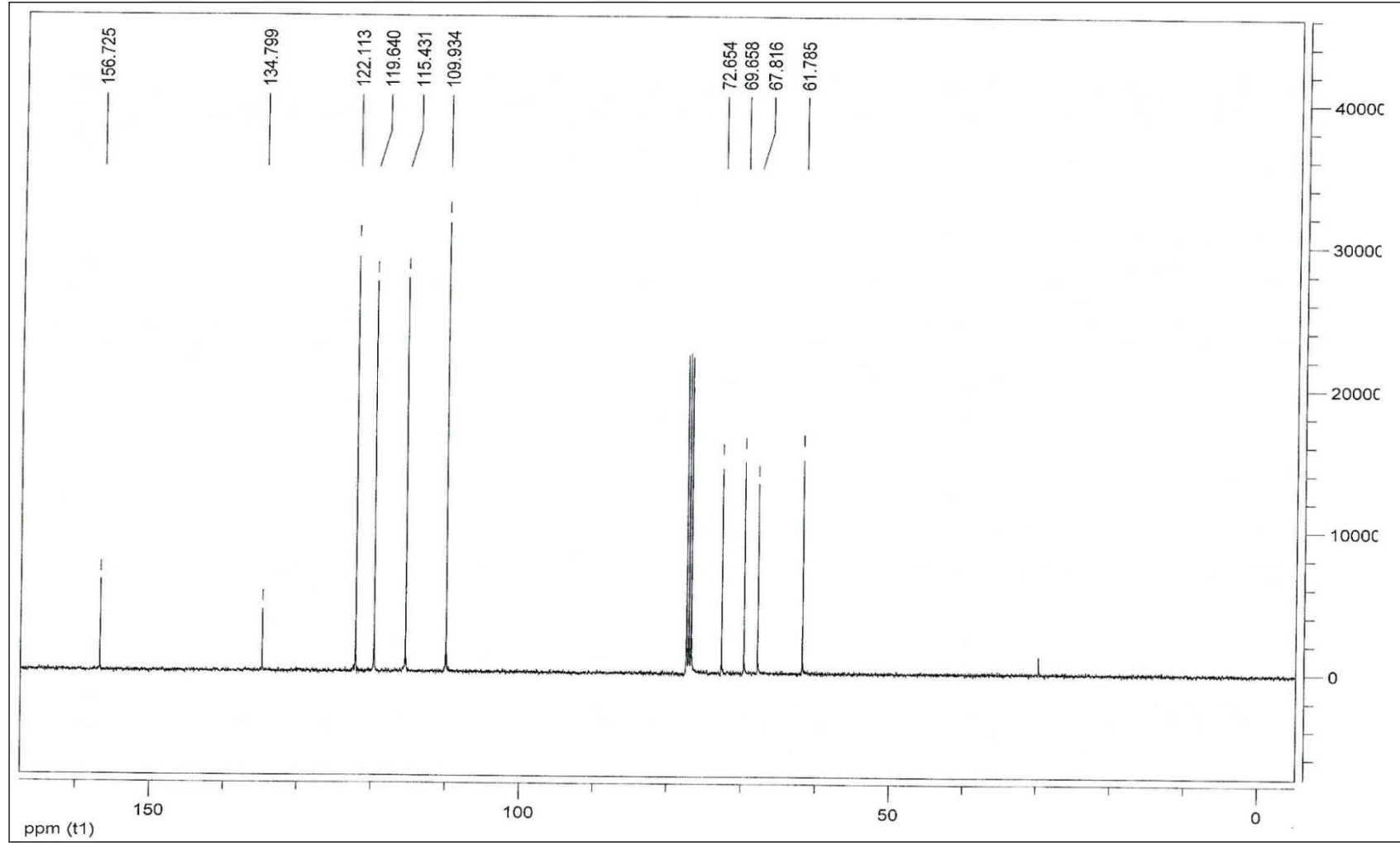
7. EKLER



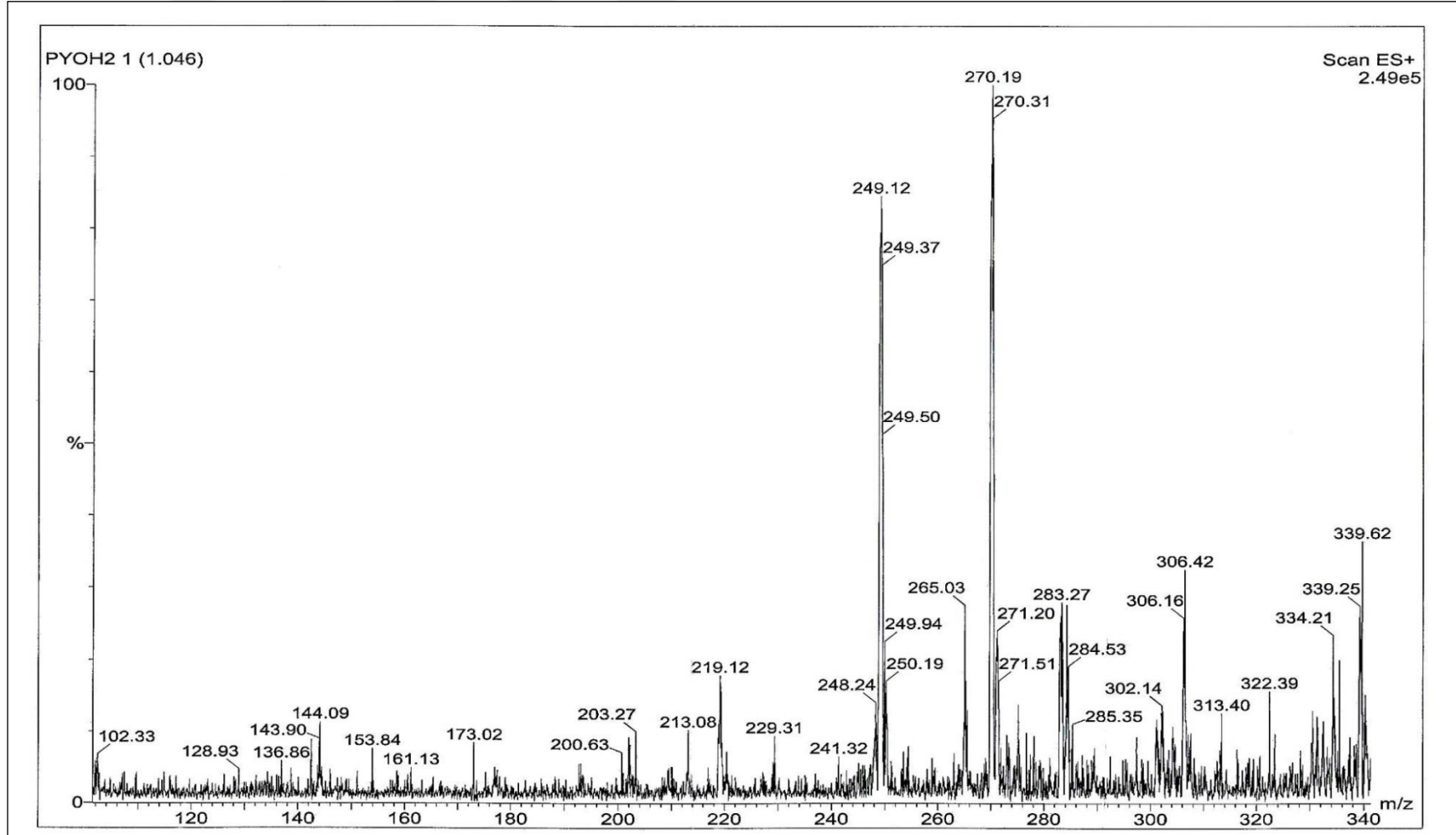
Ek Şekil 1. (1) Bileşinin IR Spektrumu



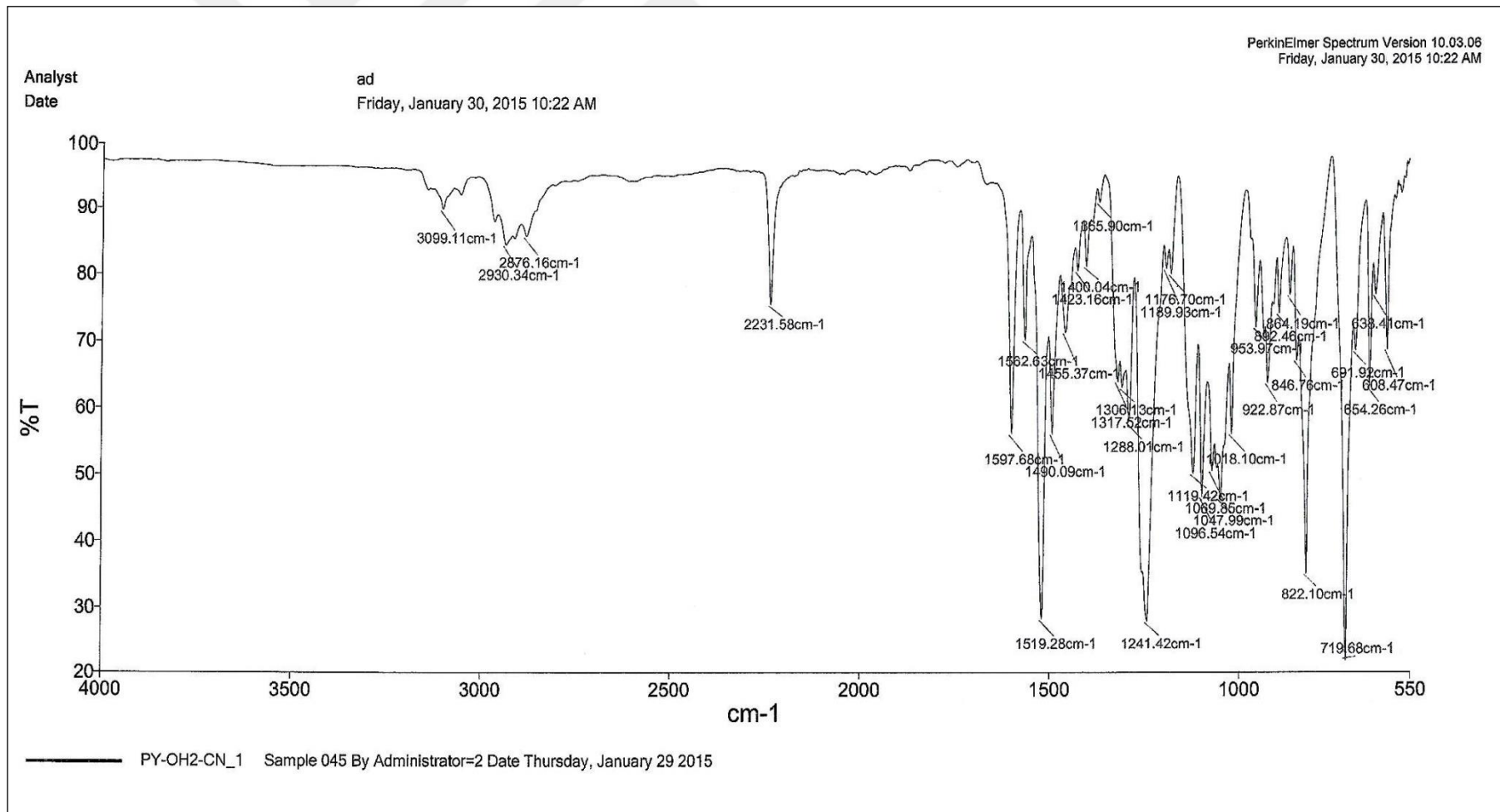
Ek Şekil 2. (1) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



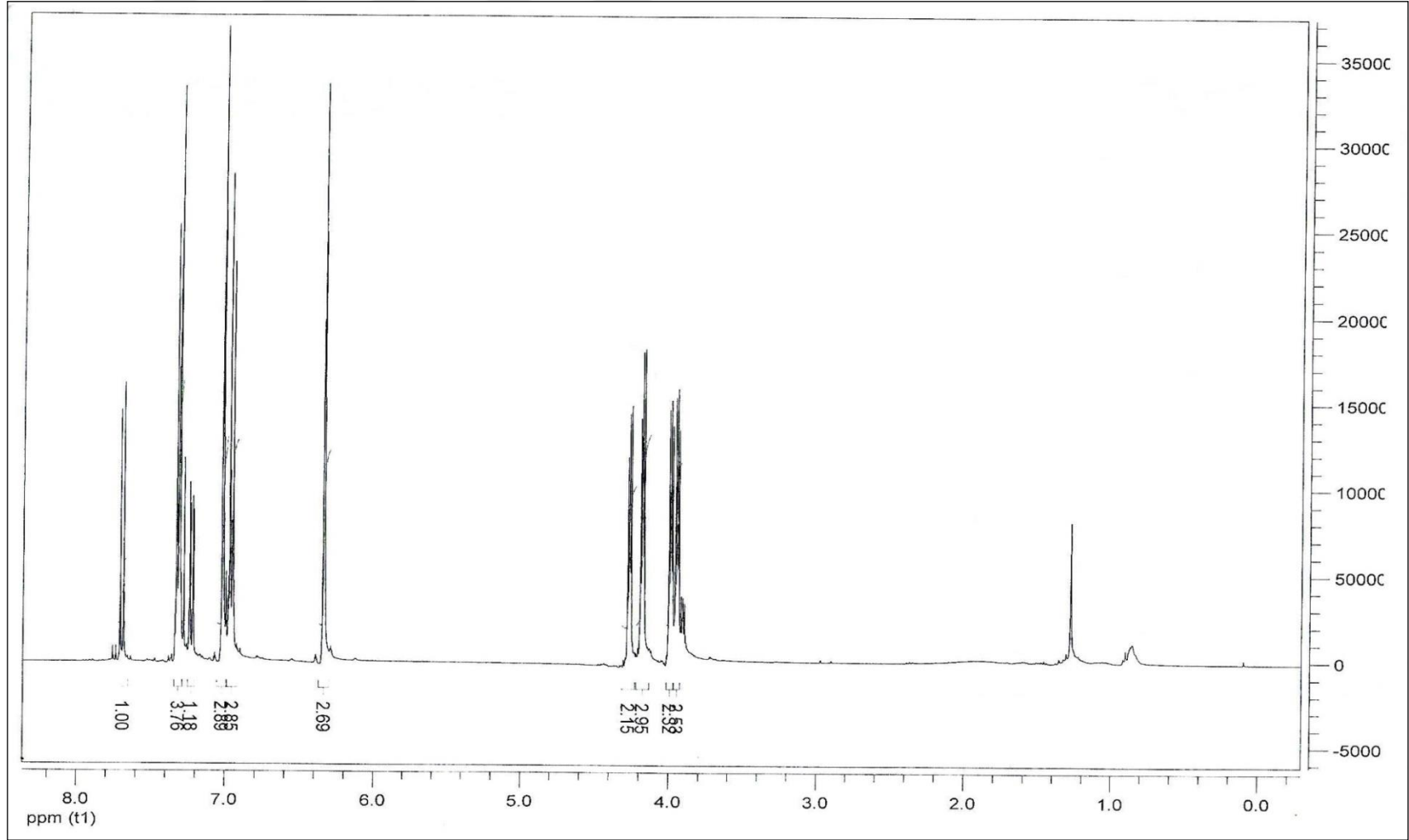
Ek Şekil 3. (1) Bileşğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



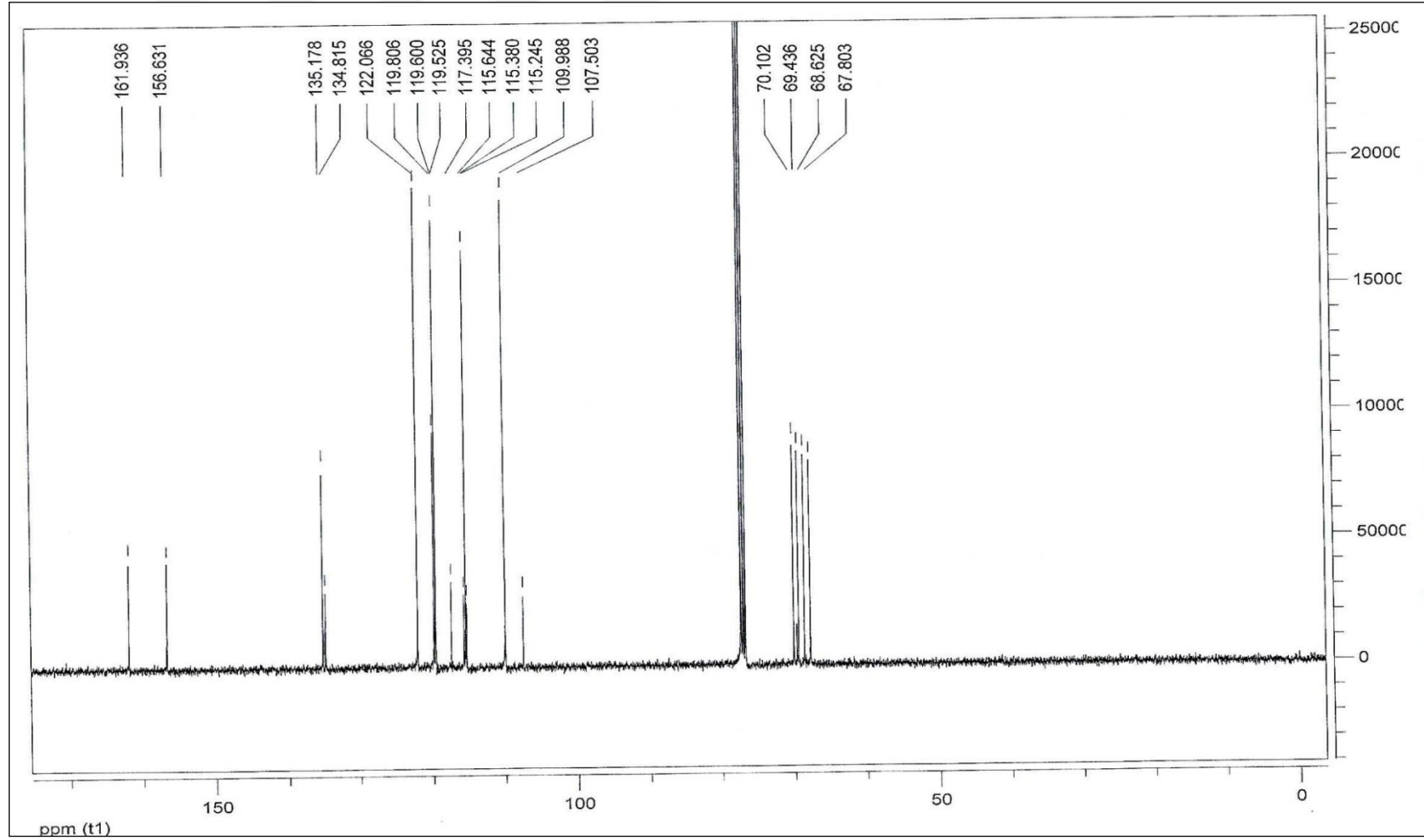
Ek Şekil 4. (1) Bileşğinin Kütle Spektrumu



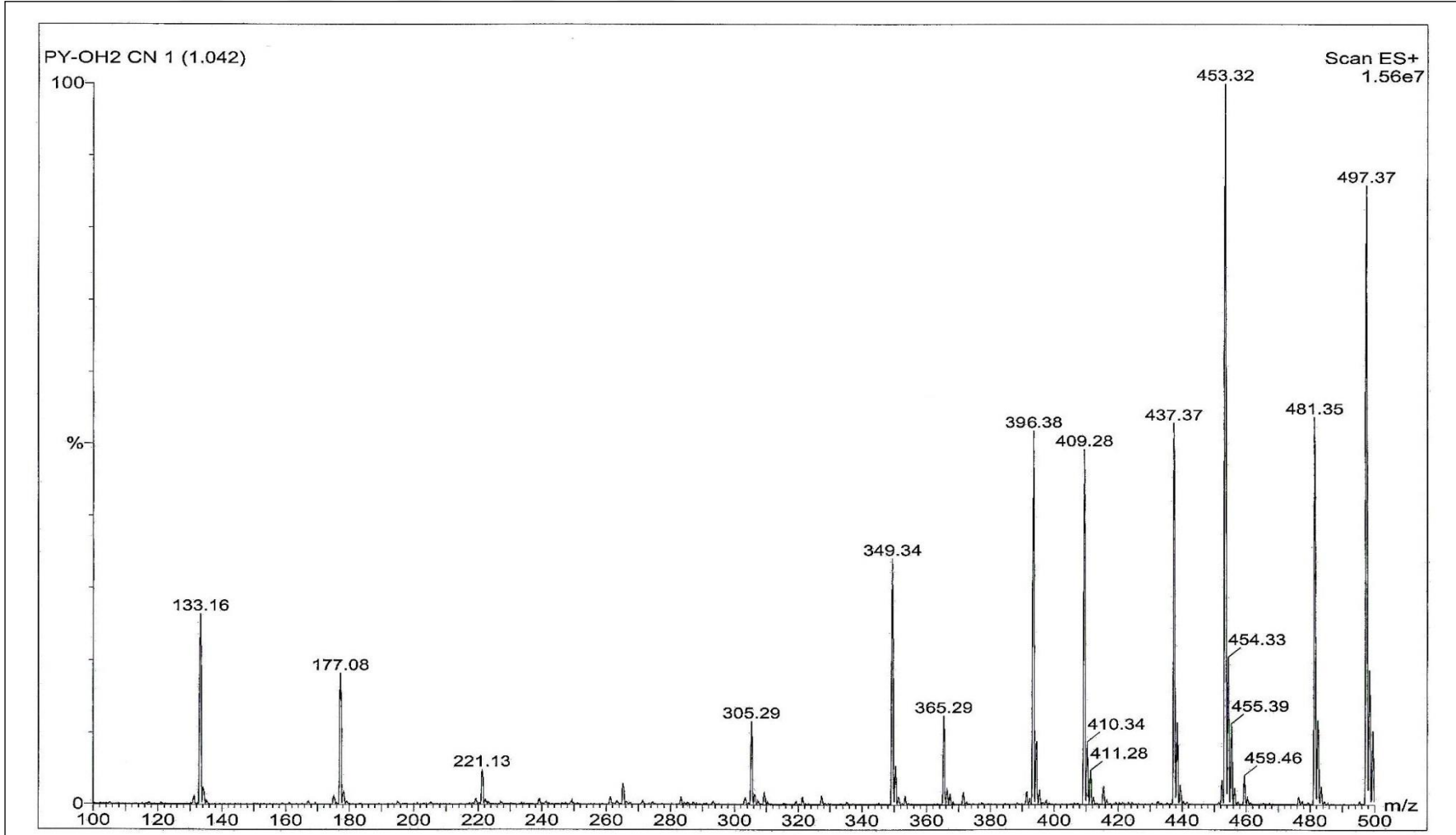
Ek Şekil 5. (2) Bileşiğinin IR Spektrumu



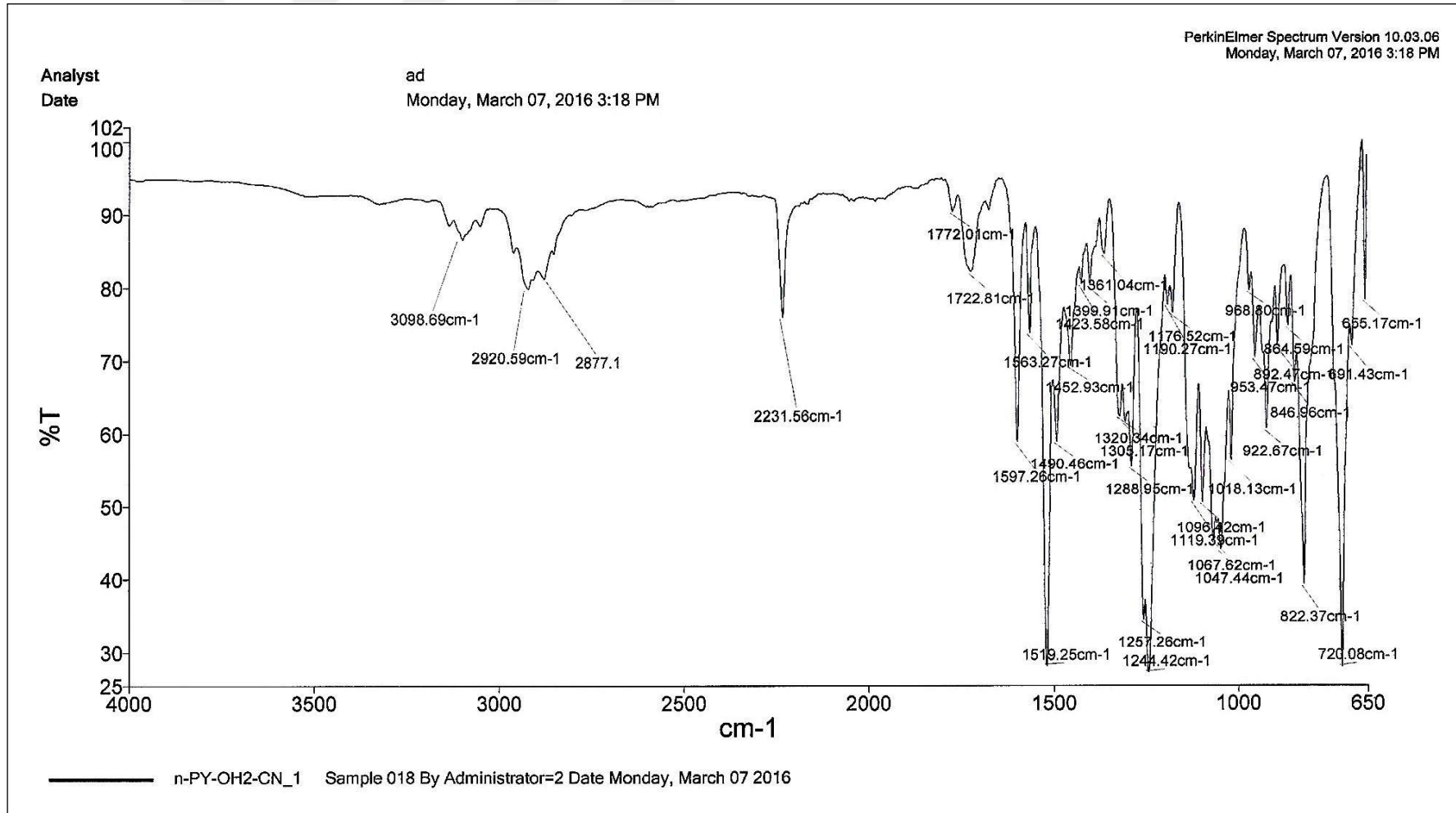
Ek Şekil 6. (2) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



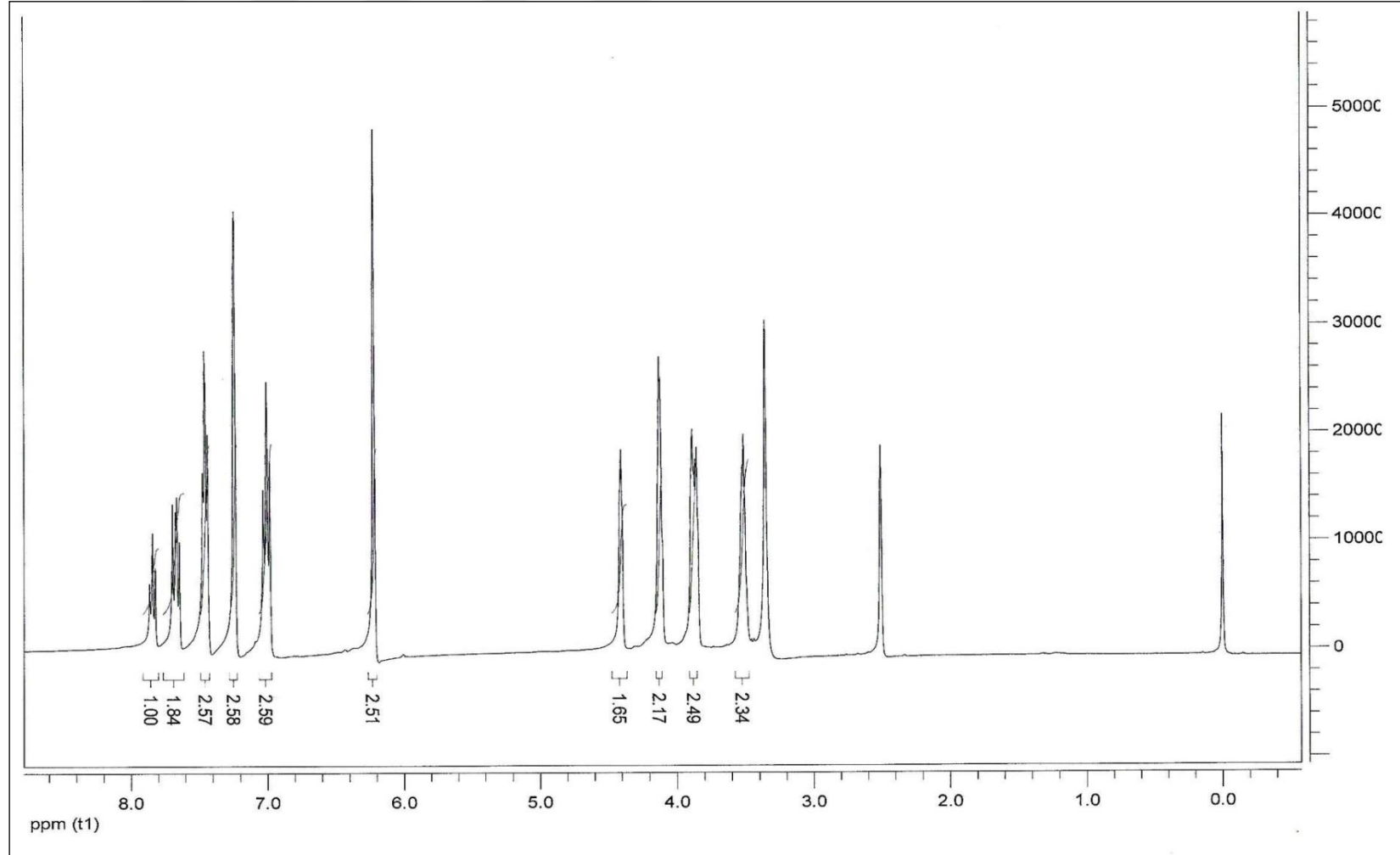
Ek Şekil 7. (2) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



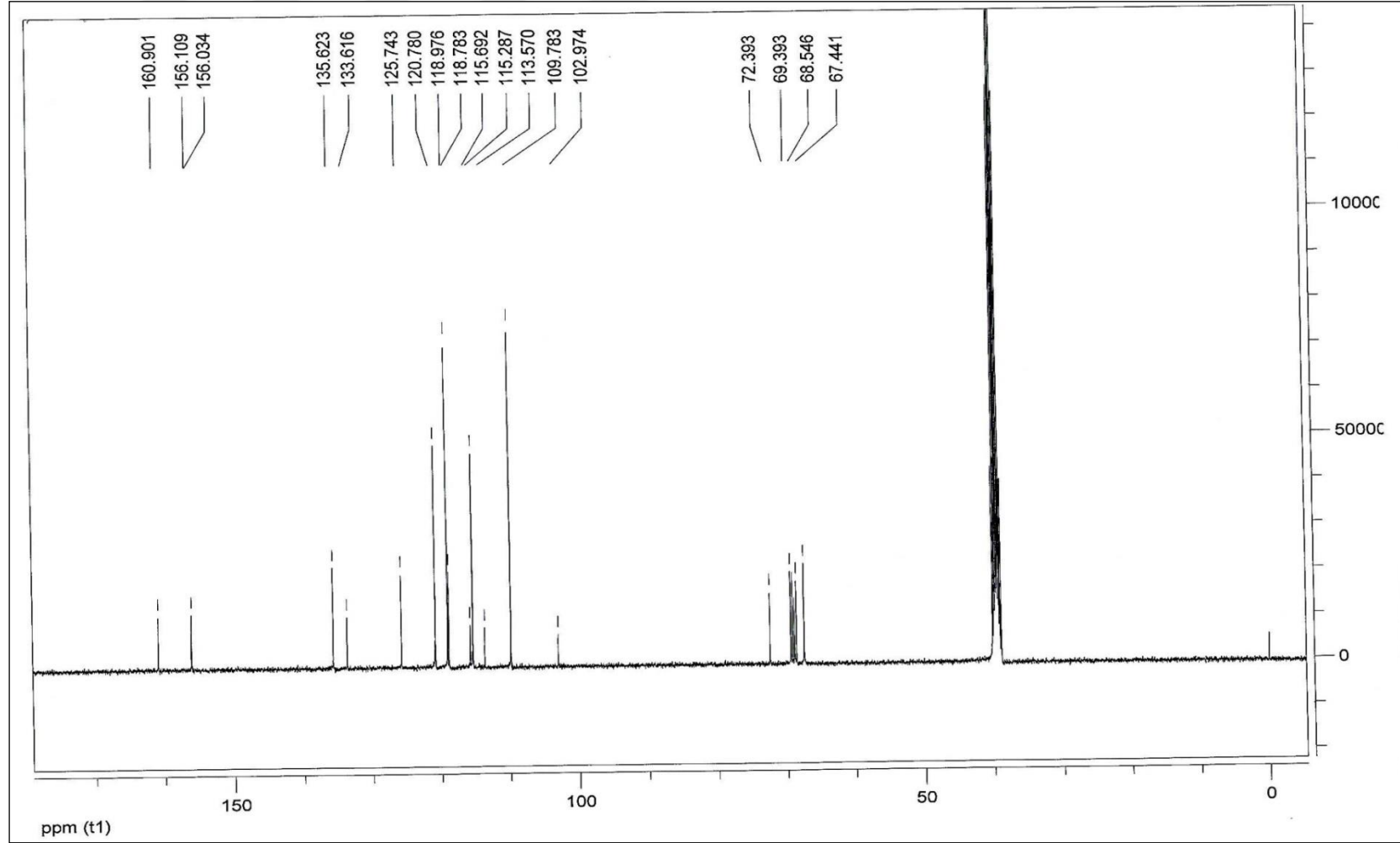
Ek Şekil 8. (2) Bileşiminin Kütle Spektrumu



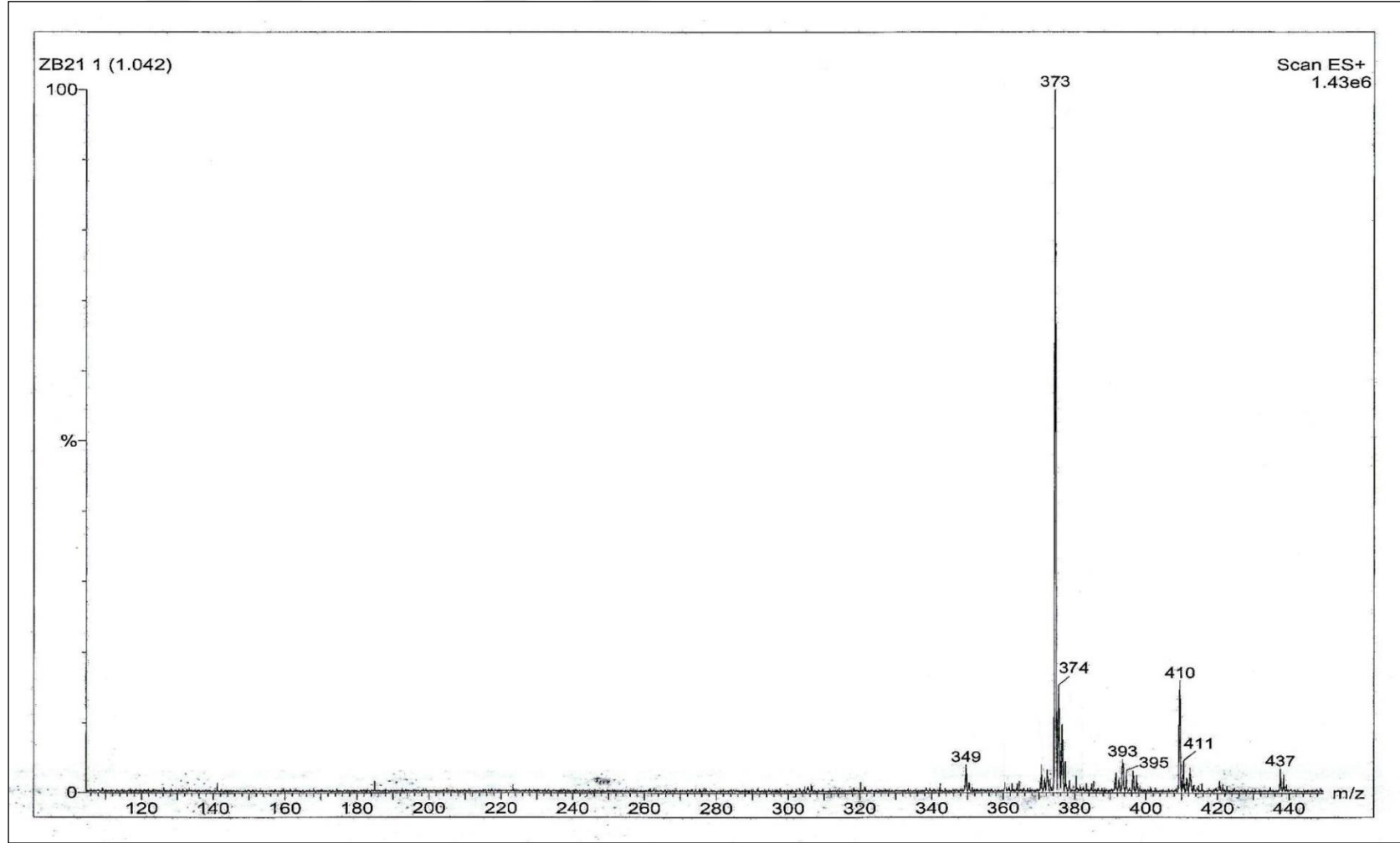
Ek Şekil 9. (3) Bileşiminin IR Spektrumu



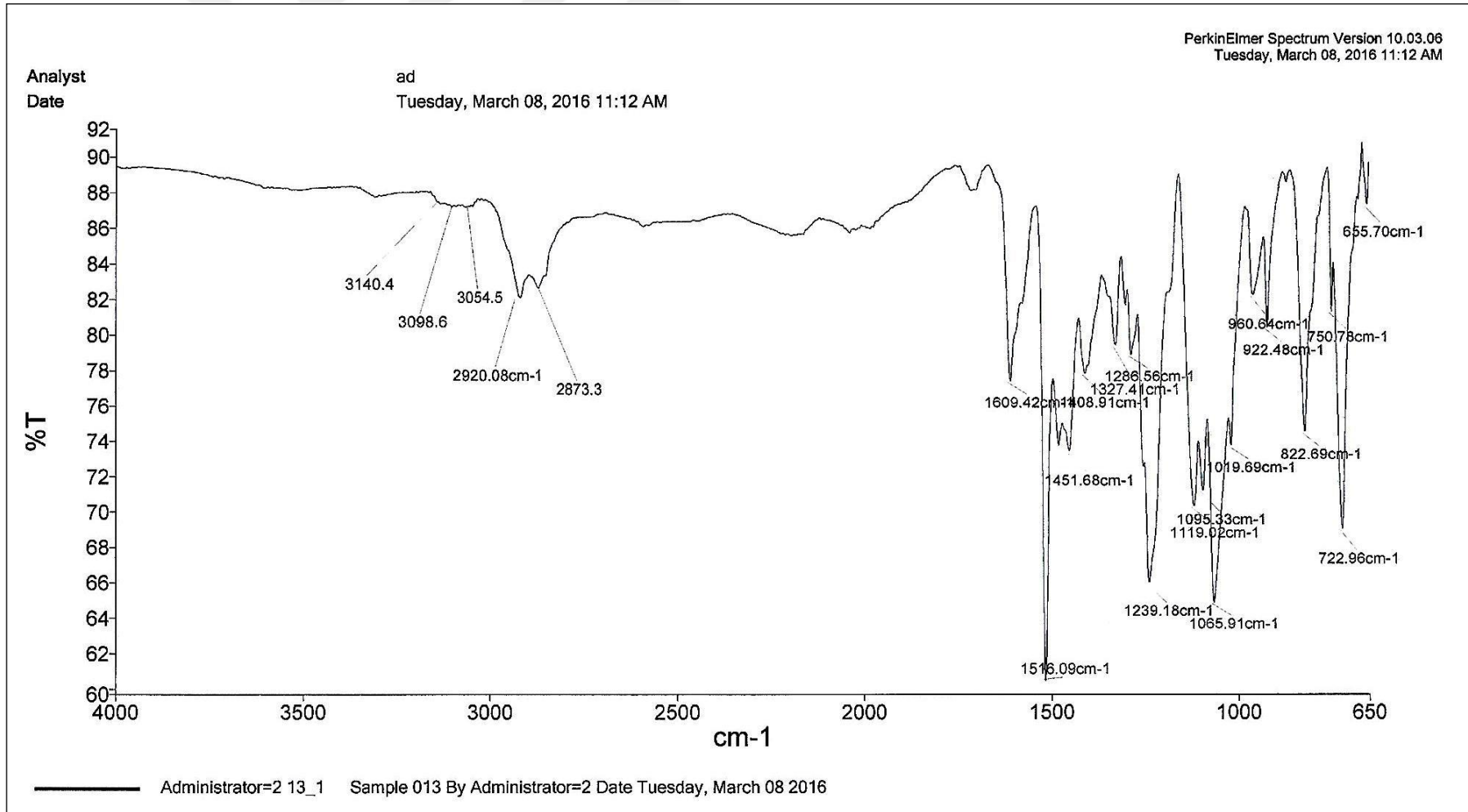
Ek Şekil 10. (3) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Ek Şekil 11. (3) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

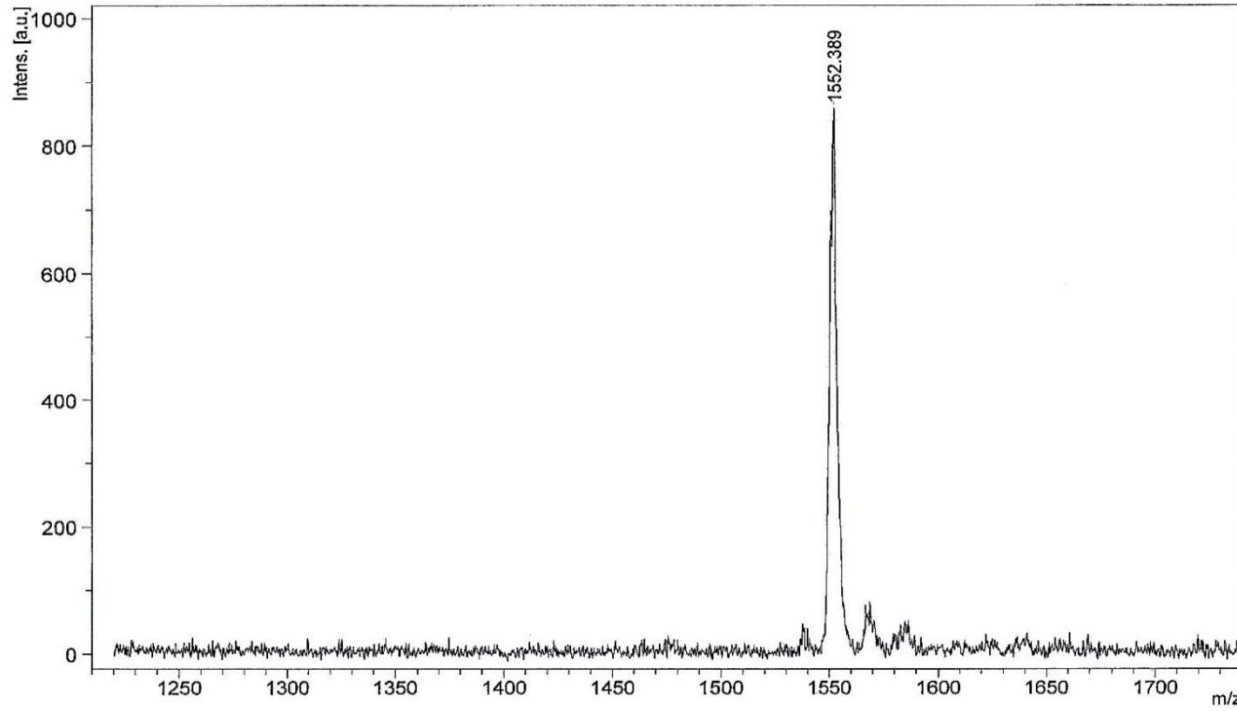


Ek Şekil 12. (3) Bileşiminin Kütle Spektrumu



Ek Şekil 13. (2a) Kobalt Ftalosiyenin Bileşiginin IR Spektrumu

AB-7_DHB



m/z	SN	Quality Factor	Res.	Intens.	Area
1552.389				859.00	

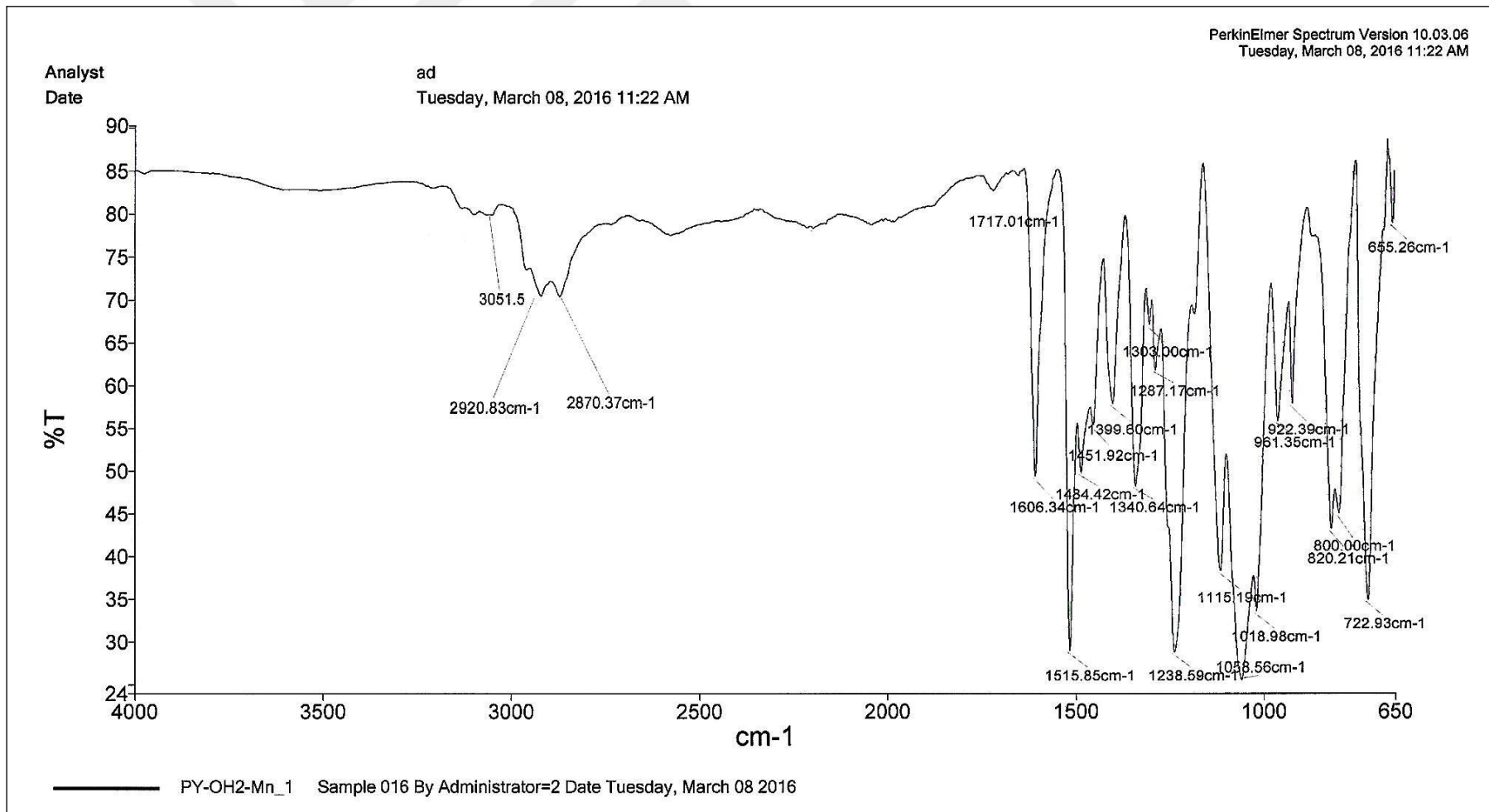
Date of Acquisition 2017-01-11T11:39:13.000

File Name D:\Data\bcsut\AB-7_DHB\0_C6\1

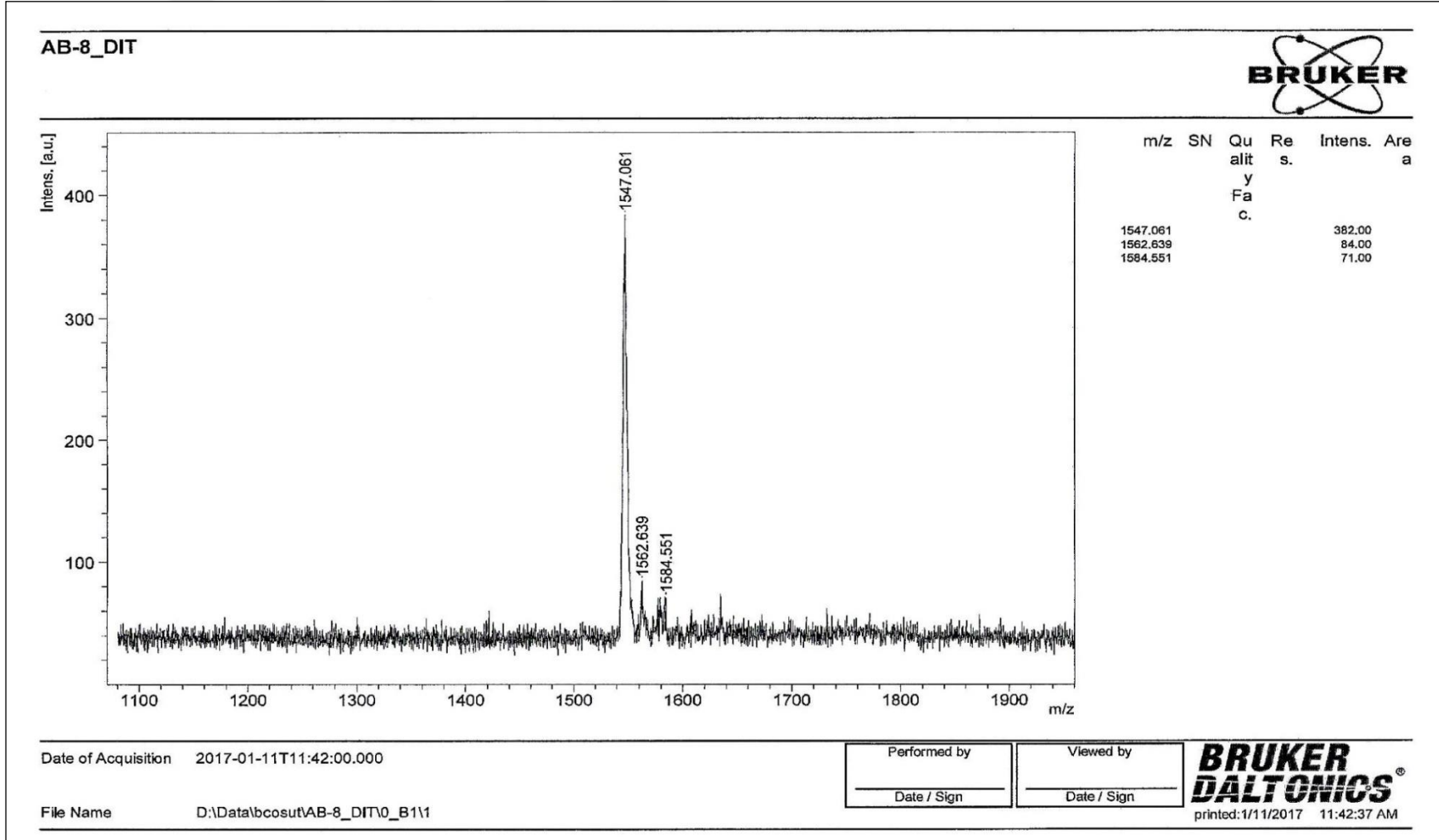
Performed by	Viewed by
Date / Sign	Date / Sign

BRUKER DALTONICS
printed:1/11/2017 11:39:54 AM

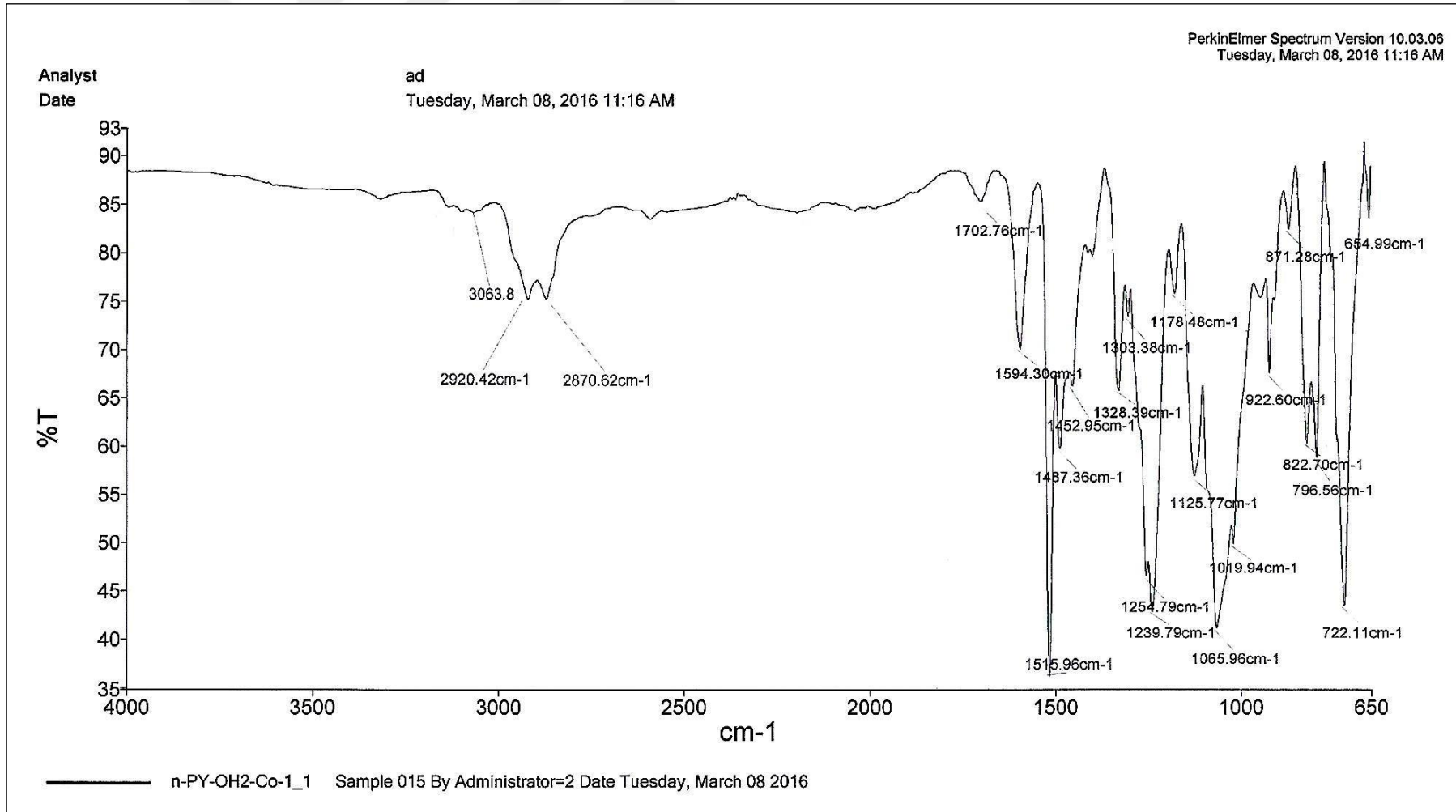
Ek Şekil 14. (2a) Kobalt Ftalosiyanın Bileşiminin MALDI-TOF MS Kütle Spektrumu



Ek Şekil 15. (2b) Mangan Ftalosiyenin Bileşğinin IR Spektrumu

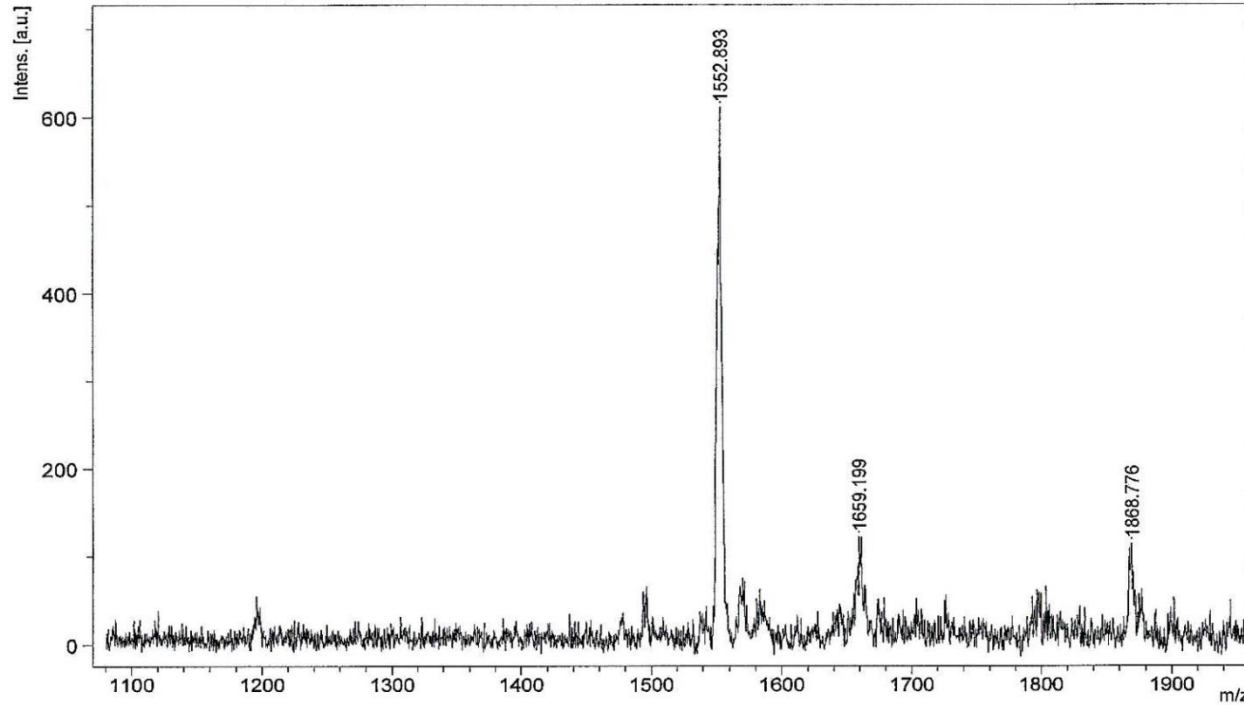


Ek Şekil 16. (2b) Mangan Ftalosiyenin Bileşiminin MALDI-TOF MS Kütle Spektrumu



Ek Şekil 17. (3a) Kobalt Ftalosiyenin Bileşiginin IR Spektrumu

AB-9_DIT



m/z	SN	Q u a l i t y F a c	Res.	Intens.	Area
1552.893				611.67	
1659.199	4.4		3930	122.74	88
1868.776	3.8		6521	114.79	59

Date of Acquisition 2017-01-11T12:50:58.000

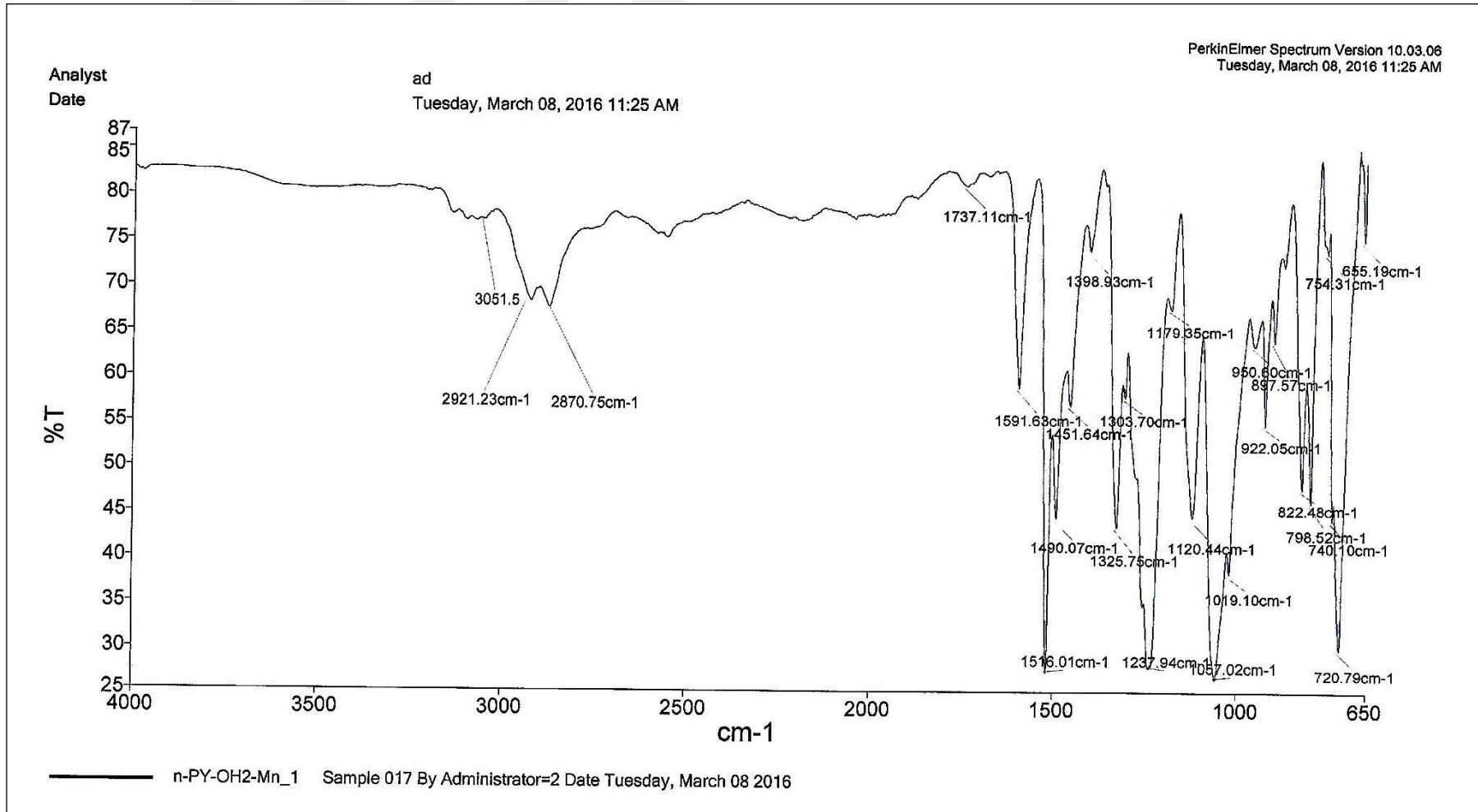
File Name D:\Data\bcosut\AB-9_DIT\0_C21\1

Performed by _____
Date / Sign _____

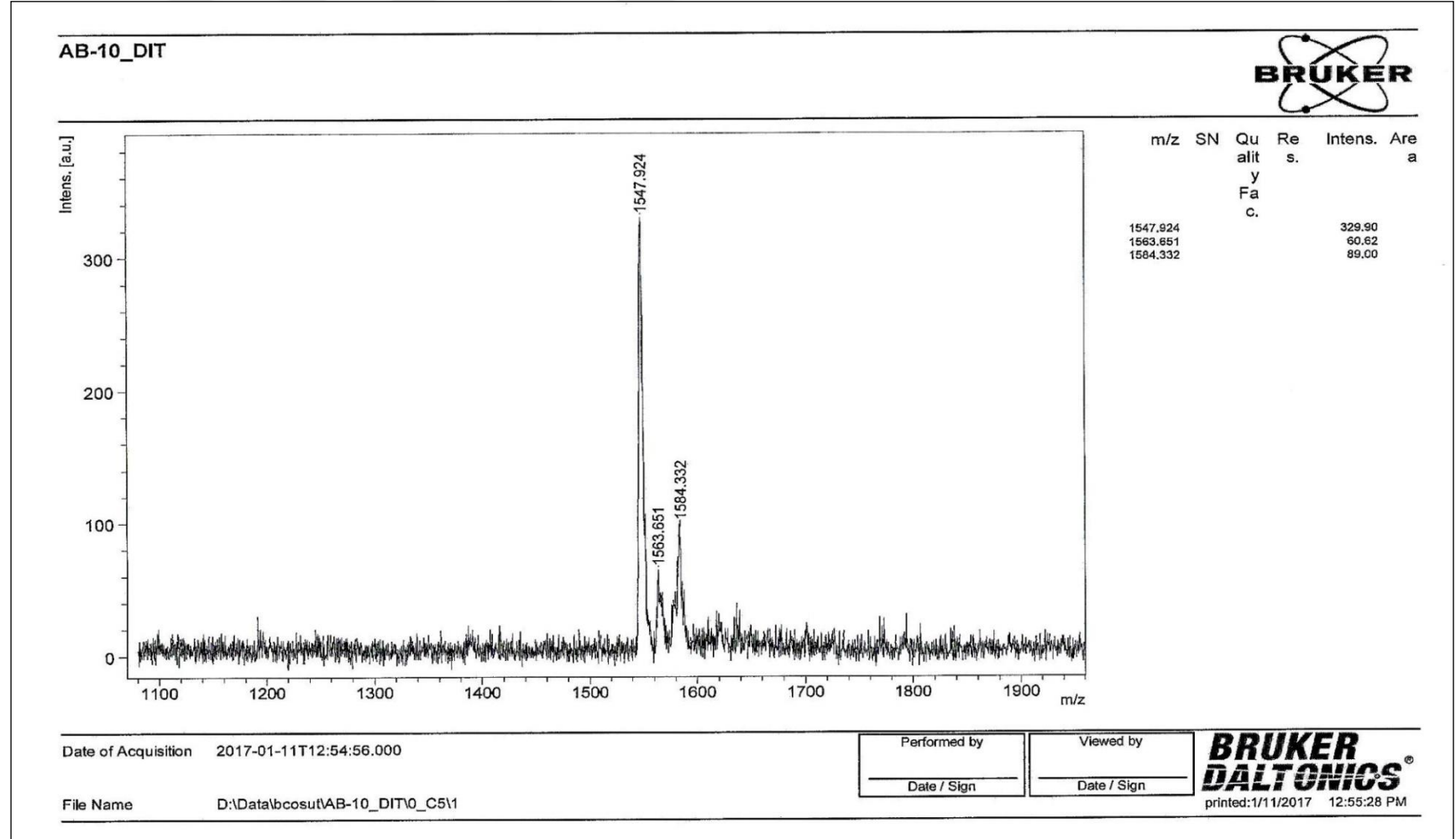
Viewed by _____
Date / Sign _____

BRUKER
DALTONICS[®]
printed:1/11/2017 12:51:35 PM

Ek Şekil 18. (3a) Kobalt Ftalosiyanın Bileşiminin MALDI-TOF MS Kütle Spektrumu



Ek Şekil 19. (3b) Mangan Ftalosiyenin Bileşğinin IR Spektrumu



Ek Şekil 20. (3b) Mangan Ftalosiyenin Bileşiminin MALDI-TOF MS Kütle Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

09.02.1990 tarihinde Trabzon ilinde doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. 2008 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2015 yılında mezun oldu ve aynı yıl KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bilimi Anorganik Kimya Anabilimdalında Yüksek lisans eğitimine başladı.

Şu anda Trabzon Silah Sanayi A.Ş (TİSAŞ)' ta Ar-Ge bölümünde çalışmaktadır. Orta derecede İngilizce bilmektedir.

