

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**REDOKS AKTİF KOBALT, TİTANYUM, MANGAN METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE ELEKTROPOLİMERİZASYON
ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Turgut KELEŞ

**MAYIS 2017
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**REDOKS AKTİF KOBALT, TİTANYUM, MANGAN METALLİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE ELEKTROPOLİMERİZASYON ÖZELLİKLERİ**

Turgut KELEŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 / 04 / 2017

Tezin Savunma Tarihi : 25 / 05 / 2017

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU

Trabzon 2017

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Kimya Anabilim Dalında
Turgut KELEŞ Tarafından Hazırlanan**

**REDOKS AKTİF KOBALT, TİTANYUM, MANGAN METALLİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE ELEKTROPOLİMERİZASYON ÖZELLİKLERİ**




başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 02 / 05 / 2017 gün ve 1700 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Üye : Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU

Üye : Doç. Dr. Halil Zeki GÖK

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: 114Z914) tarafından desteklenmiş ve verdiği desteklerden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkür ederiz.

Yüksek Lisans çalışmam süresince her türlü imkan ve desteği bana sağlayan, bilgi ve tecrübelerini benimle ve çalışma arkadaşlarımla paylaşan, analiz ve tavsiyeleriyle çalışmalarımıza yön veren değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na teşekkür eder saygı ve şükranlarımı sunarım.

Lisans ve Yüksek Lisans süresinde manevi desteğini, engin bilgi ve tecrübelerini benimle ve çalışma arkadaşlarımla paylaşan ve yol gösteren saygı değer hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN' e teşekkür eder şükranlarımı sunarım.

Sentezlemiş olduğum ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal ve elektropolimerizasyon ölçümlerinin yapılmasında ve yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen Marmara Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Atıf KOCA başta olmak üzere tüm laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarım süresince birlikte çalıştığım Hüseyin BAŞ, Ayşenur SOFUOĞLU ve akademik çalışmalarını devam ettiren diğer arkadaşlarıma yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde en büyük emeği olan, maddi ve manevi her türlü imkanı sağlayan AİLEM'e sevgi ve saygılarımı sunarım.

Turgut KELEŞ
Trabzon 2017

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Redoks Aktif Kobalt, Titanyum, Mangan Metalli Ftalosiyanınların Sentezi ve Elektropolimerizasyon Özellikleri” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU’nun sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda 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.25/05/2017

Turgut KELEŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
KISALTMALAR LİSTESİ	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş ve Amaç.....	1
1.2. Ftalosiyanimler	2
1.2.1. Ftalosiyanimlerin Gelişimi	2
1.3. Ftalosiyanimlerin Yapısı	3
1.4. Ftalosiyanimin Adlandırılması	7
1.5. Ftalosiyanimlerin Genel Özellikleri	8
1.5.1. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri	8
1.5.2. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri	9
1.5.3. Ftalosiyanimlerin Elektrokimyasal Özellikleri	10
1.5.4. Ftalosiyanimlerin Agregasyon (Kümelenme) Özellikleri	11
1.5.5. Ftalosiyanimlerin Çözünürlük Özellikleri	13
1.5.6. Ftalosiyanimlerin Spektral Özellikleri	15
1.5.6.1. Ftalosiyanimlerin UV/vis Spektrumları	15
1.5.6.2. Ftalosiyanimlerin IR Spektrumları	16
1.5.6.3. Ftalosiyanimlerin ¹ H-NMR Spektrumları	17
1.6. Sübstitüe ve Çözünebilir Ftalosiyanimler	18
1.7. Ftalosiyanimlerin Genel Sentez Yöntemleri	20
1.7.1. Sübstitüe Olmamış Metalsiz Ftalosiyanimlerin Sentezi (H ₂ Pc).....	22
1.7.2. Sübstitüe Olmamış Metalli Ftalosiyanimlerin Sentezi (MPc).....	24

1.7.3.	Tetra ve Okta Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi	26
1.8.	Ftalosiyeninlerin Genel Saflaştırma Yöntemleri	27
1.9.	Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları	27
1.9.1.	Pigment ve Boyar Madde	27
1.9.2.	İnce Flim (TC).....	28
1.9.3.	Kimyasal Sensör.....	29
1.9.4.	Optik Veri Depolama	30
1.9.5.	Elektrokromik Görüntüleme	31
1.9.6.	Katalizör	32
1.9.7.	Sıvı Kristal.....	33
1.9.8.	Fotodinamik Terapi (PDT).....	34
1.10.	Elektrokimya	35
1.10.1.	Elektrokimyasal Yöntemlerin Sınıflandırılması.....	35
1.10.2.	Voltametri.....	36
1.10.3.	Kare Dalga Voltametrisi (SWV)	38
1.10.4.	Dönüşümlü Voltametri (CV).....	39
1.10.5.	Elektropolimerizasyon	40
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	52
2.1.	Kullanılan Cihazlar	52
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	52
2.3.	Orijinal Maddelerin Sentezi	53
2.3.1.	(1) Bileşiğinin Sentezi	53
2.3.2.	(3) Bileşiğinin Sentezi	54
2.3.3.	Kobalt ftalosiyenin (3a) Bileşiğinin Sentezi	55
2.3.4.	Titanyum Ftalosiyenin (3b) Bileşiğinin Sentezi.....	56
2.3.5.	Mangan Ftalosiyenin (3c) Bileşiğinin Sentezi	57
2.4.	Elektrokimyasal Ölçümler.....	58
2.4.1.	Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri	58
2.4.2.	Elektrokimyasal Ölçümlerde Ön İşlemler	59
2.4.3.	Ftalosiyenin Türevlerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması.....	59
2.4.4.	Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kare Dalga Voltametrisi (SWV) Ölçümleri.....	59
3.	BULGULAR	61
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	65

4.1.	Sentez ve Karakterizasyon	65
4.2.	Voltametik Ölçüm Sonuçları	69
5.	ÖNERİLER	79
6.	KAYNAKLAR.....	80
7.	EKLER	90
ÖZGEÇMİŞ		



Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

REDOKS AKTİF KOBALT, TİTANYUM, MANGAN METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE ELEKTROPOLİMERİZASYON ÖZELLİKLERİ

Turgut KELEŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU
2017, 89 Sayfa, 17 Sayfa Ek

Bu tez çalışması kapsamında yeni redoks aktif kobalt, titanyum, mangan metalli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması, elektrokimyasal ve elektropolimerizasyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. 5-[[*(1E)*-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino]-1-naftol (1) ve 4-[[5-[[*(1E)*-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino]-1-naftil]oksi]ftalonitril (3) bileşikleri literatürdeki yöntemler kullanılarak sentezlendi. (3) nolu bileşikten başlanarak n-pentanol ve 1,8-diazabisiklo[5,4,0]undec-7-ene (DBU) varlığında 160°C de sırasıyla CoCl₂, Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄, MnCl₂ tuzları kullanılarak periferel tetrasüstitüe metalli ftalosiyanınler 3a, 3b, 3c sentezlendi. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-vis (yalnızca 3a, 3b, 3c) ve MS spektral verileri ile aydınlatıldı. Sentezlenen redoks aktif kobalt, titanyum, mangan metalli ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal ve elektropolimerizasyon özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) yöntemleri kullanılarak açıklandı.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, Titanyum, Kobalt, Mangan, Elektrokimya, Elektropolimerizasyon

Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS OF PHTHALOCYANINES CARRYING REDOX ACTIVE COBALT,
TITANIUM, MANGANESE METAL CENTER AND THEIR
ELECTROPOLYMERIZATION PROPERTIES

Turgut KELEŞ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU
2017, 89 Pages, 17 Pages Appendix

The aim of this work is to synthesise, characterise and investigate electrochemical and electropolymerization properties of novel phthalocyanines carrying redox active cobalt, titanium, manganese metal center. 5-[[*(1E)*-(4-morpholin-4-ylphenyl)methylene]amino]-1-naphthol (1) and 4-[[5-[[*(1E)*-(4-morpholin-4-ylphenyl)methylene]amino]-1-naphthyl]oxy]phtalonitrile (3) compounds were synthesized by using methods in literature. Starting from (3), peripherally tetrasubstituted metallophthalocyanines 3a, 3b, 3c compounds were synthesized respectively using metal salt CoCl_2 , $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, MnCl_2 in the presence of *n*-pentanol and 1,8-diazabisiklo[5,4,0]undec-7-ene (DBU) at 160°C . That structures of the synthesized compounds were identified by using IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-vis (only for 3a, 3b, 3c) ve MS spectroscopic data. Electrochemical and electropolymerization properties of the phthalocyanines carrying redox active cobalt, titanium, manganese metal center were investigated by using cyclic voltammetry (CV) and square wave voltammetry (SWV) techniques.

Key Words : Phthalocyanine, Titanium, Cobalt, Manganese, Electrochemistry, Electropolymerization

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Porfirin, porfirazin ve ftalosiyanın arasındaki benzerlik	2
Şekil 2. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi	3
Şekil 3. Metalsiz ve metalli ftalosiyanın yapısı	4
Şekil 4. Ftalosiyanın kavitesine bağlanan çalışılmış element iyonları	5
Şekil 5. Metalli ftalosiyanın geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem. b) 5 koordinasyonlu kare piramit, c) 6 koordinasyonlu oktahedral, d) 8 koordinasyonlu sandviç.....	6
Şekil 6. Ftalosiyanınların adlandırılması	7
Şekil 7. Metalli ftalosiyanınların kristal formları	9
Şekil 8. Metalli ftalosiyanınların enerji seviyeleri ve elektron transfer türleri.....	11
Şekil 9. Ftalosiyanınlarda agregasyon eğilimi.....	11
Şekil 10. Ftalosiyanınlarda olası agregasyon türleri.....	13
Şekil 11. 2, (3)- Tetrasübstitüe ftalosiyanınların yapısal izomerleri	14
Şekil 12. Metalsiz ftalosiyanınların (H ₂ Pc) ve Metalli ftalosiyanınların (MPc)genel UV/vis spektrumları	16
Şekil 13. Sübstitüe metalli ftalosiyanın örnekleri. a) simetrik periferel tetra sübstitüe, b) simetrik non periferel tetra sübstitüe, c) simetrik periferel okta sübstitüe, d) simetrik non periferel okta sübstitüe	19
Şekil 14. Aksiyal sübstitüe SiPc örneği	20
Şekil 15. Ftalosiyanın sentezinde kullanılan farklı başlangıç maddeleri.....	21
Şekil 16. Ftalosiyanın bileşiğinin oluşum mekanizması.....	22
Şekil 17. Sübstitüe olmamış metalsiz ftalosiyanın sentez yöntemleri	23
Şekil 18. Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyanınların farklı sentez yöntemleri	24
Şekil 19. Tetrasübstitüe ftalosiyanınların farklı sentez yöntemleri	25
Şekil 20. Oktasübstitüe ftalosiyanınların başlangıç maddeleri.....	26
Şekil 21. Boyar madde olarak kullanılan CuPc	28
Şekil 22. İnce film olarak sentezlenmiş tetra ve okta sübstitüe ftalosiyanın bileşiği	29
Şekil 23. Gaz sensörü yapımında sentezlenmiş ftalosiyanın bileşiği	30
Şekil 24. Optik veri depolama için sentezlenmiş okta sübstitüe ftalosiyanın bileşiği.....	31
Şekil 25. Elektrokromik malzeme olarak sentezlenmiş ftalosiyanın örneği.....	32

Şekil 26. Katalizör etki gösteren sübstitüe metalli ftalosiyanın bileşiği.....	33
Şekil 27. Sıvı kristal yapıya sahip sübstitüe bakır (II) ftalosiyanın bileşiği.....	33
Şekil 28. Fotodinamik terapi uygulamaları için sentezlenen çinko (II) ftalosiyanın örneği.....	34
Şekil 29. Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması	35
Şekil 30. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kabı.....	36
Şekil 31. Kare dalga voltametrisinde (SWV) alınan voltamogram örneği.....	38
Şekil 32. Dönüşümlü voltametri akım-potansiyel voltamogramı.....	39
Şekil 33. Tersinir, yarı tersinir, tersinmez sistemler için CV voltamogramları.....	40
Şekil 34. Lutesyum (III) ftalosiyanın kompleksinin bir ITO çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs-1 tarama hızında elde edilen CV voltamogramları	42
Şekil 35. Elektropolimerizasyonu çalışılan tetrasübstitüe CoPc ve MnPc örneği.....	42
Şekil 36. CoPc (5.0 x 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³) kompleksinin farklı tarama hızlarında camsı karbon çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında elde edilen CV ve SWV voltamogramları.....	43
Şekil 37. Pestisit sensör çalışmasında redoks özellikleri incelenen ve elektropolimerizasyonu çalışılan periferel tetra sübstitüe metalli ftalosiyanın kompleksleri	44
Şekil 38. a) CoPc, b) TiPc, c) MnPc komplekslerinin camsı karbon çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında farklı tarama hızlarında CV ve SWV voltamogramları.....	45
Şekil 39. Elektropolimerizasyonu çalışılan aksiyal disübstitüe silisyum ftalosiyanın kompleksleri	46
Şekil 40. a) Silisyum ftalosiyanın 3 kompleksi, b) Silisyum ftalosiyanın 4 kompleksinin Pt çalışma elektrodu üzerinde farklı tarama hızlarında DCM/TBAP destek elektrolit varlığında alınan CV voltamogramları	47
Şekil 41. Elektrokromik malzeme amaçlı elektropolimerizasyonu çalışılmış ftalosiyanın kompleksleri	48
Şekil 42. ZnPc-tdea-tCl kompleksinin ITO çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP elektroliti varlığında 100 mV s-1 tarama hızında CV voltamogramları. a) anodik ve katodik potansiyel taraması. b) anodik potansiyel taraması	49
Şekil 43. Elektropolimerizasyonu çalışılmış tetra sübstitüe piperazin türevi ftalosiyanın kompleksleri	50
Şekil 44. H2Pc kompleksinin platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP elektroliti varlığında farklı tarama hızlarında alınan CV voltamogramları	50
Şekil 45. Elektropolimerize olmuş platin çalışma elektrodu	51
Şekil 46. (1) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu	54

Şekil 47. (3) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu	55
Şekil 48. (3a) nolu kobalt ftalosiyanın bileşiğinin sentez reaksiyonu	56
Şekil 49. (3b) nolu titanyum ftalosiyanın bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	58
Şekil 50. (3c) nolu mangan ftalosiyanın bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	58
Şekil 51. CV ve SWV ölçümlerinin yapıldığı üç elektrotlu elektrokimyasal hücre.....	60
Şekil 52. Kobalt ftalosiyanın (3a) bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.....	67
Şekil 53. Titanyum ftalosiyanın (3b) bileşiği UV-Vis Spektrumu	68
Şekil 54. Mangan ftalosiyanın (3c) bileşiğinin UV-Vis Spektrumu.....	69
Şekil 55. Kobalt ftalosiyanın (CoPc-3a) kompleksinin bir camısı karbon çalışma elektrodu üzerinde DMSO/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramı... 70	70
Şekil 56. Titanyum ftalosiyanın (TiOPc-3b) kompleksinin bir camısı karbon çalışma elektrodu üzerinde DMSO/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramı... 72	72
Şekil 57. Mangan ftalosiyanın (Cl-MnPc-3c) kompleksinin bir camısı karbon çalışma elektrodu üzerinde DMSO/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramı... 73	73
Şekil 58. Kobalt ftalosiyanın (CoPc-3a) kompleksinin bir camısı karbon 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	75
Şekil 59. Titanyum ftalosiyanın (3b) kompleksinin bir camısı karbon 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	76
Şekil 60. Mangan ftalosiyanın (3c) kompleksinin bir camısı karbon 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	77

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen orijinal bileşiklerin IR spektrum değerleri (cm-1)	62
Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerin UV-vis spektral değerleri	62
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹ H-NMR spektral değerleri	62
Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹³ C-NMR spektral değerleri	63
Tablo 5. Sentezlenen orijinal bileşiklerin kütle spektral değerleri ve verimleri	63
Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin voltametrik analiz sonuçları	63

KISALTMALAR LİSTESİ

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
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
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
¹³ C-NMR	: Karbon-13- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
[M] ⁺	: Moleküler İyon Piki

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş ve Amaç

Ftalosiyanın kompleksleri 18- π elektron sistemine sahip aromatik makromoleküllerdir. Kompleksin ortasında metal atomlarının yer alabileceği bir kavite bulunur.

Yapısı gereği porfirinlere benzemektedirler. 18- π elektron sisteminin delokalizasyonu sayesinde ultraviyole görünür bölgede karakteristik absorpsiyon bandları verirler ve keskin mavi-yeşil renkli komplekslerdir. 600-720 nm'de karakteristik Q bandları, 420-320 nm'de karakteristik B bandları gösterirler.

Aynı zamanda ftalosiyanın komplekslerinde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları meydana gelmektedir. Meydana gelen bu redoks reaksiyonları, ftalosiyanın halkasına bağlı süstitüente, merkezde yer alan metal iyonuna ve çözücü gibi birçok etkiye bağlı olarak, ftalosiyanın halkasında veya metal merkezde meydana gelebilmektedir. Ftalosiyanın komplekslerinin zengin redoks davranışları sergilemesi, merkezinde çeşitli metal iyonları bulundurabilmesi, halka süstitüsüyonu ile amaca göre kolay modifiye edilmesi ve sentezlenen maddelerin kimyasal ve termal kararlılık göstermesi endüstriyel uygulamalar açısından önemlidirler.

Bu tez çalışmasında, ftalosiyanın halkasına süstitüe olacak orijinal bir ligant sentez planına göre elde edilmiş ve redoks aktif metal iyonlarını (kobalt, titanyum, mangan) içeren üç adet ftalosiyanın kompleksi sentezlenmiştir.

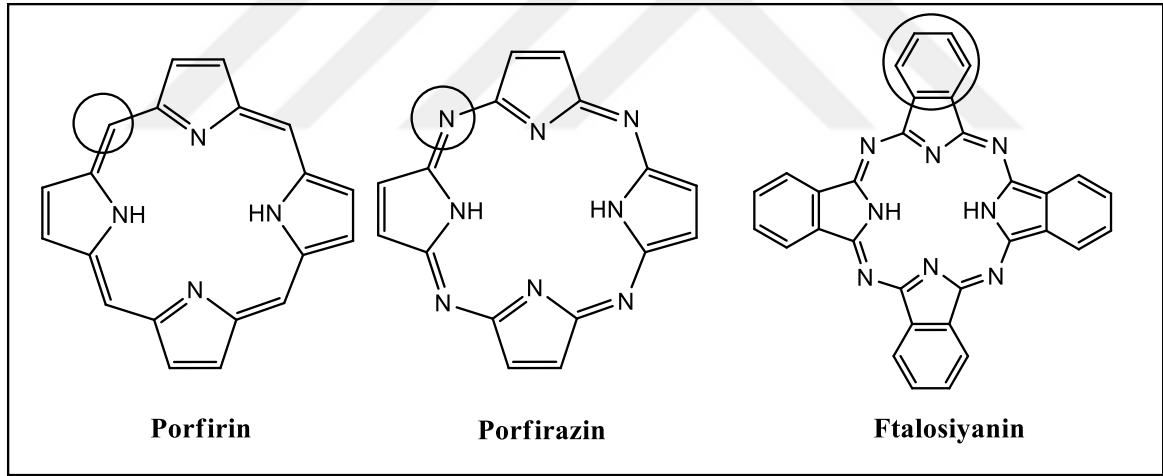
Sentezlenen bu ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri kare dalga ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile belirlenmiştir. Bu ölçümlerin en önemli avantajı uygulanan potansiyel karşısında elde edilen spektrumların redoks işlemlerinin halka üzerinde mi yoksa metal merkezinde mi gerçekleştiği hakkında bilgi vermesidir. Ayrıca elde edilen bu sonuçlar ile bu üç ftalosiyanın kompleksinin elektropolimerizasyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

1.2. Ftalosiyeninler

1.2.1. Ftalosiyeninlerin Gelişimi

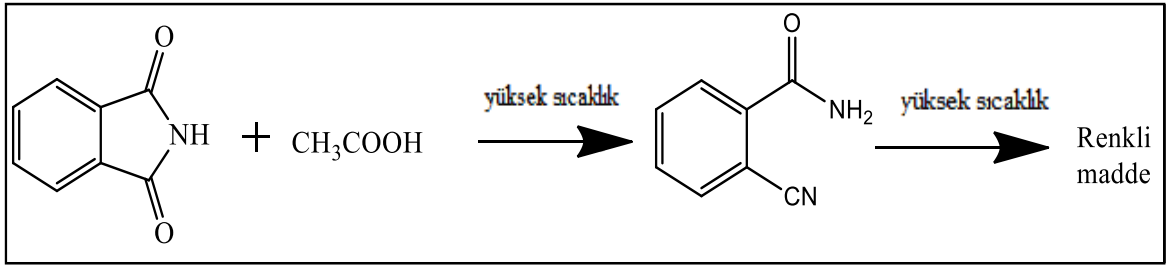
Ftalosiyenin yunanca nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) terimlerinin biraraya gelmesiyle türetilmiştir. Renkleri maviden yeşile kadar değişebilen ftalosiyeninler, yapısal olarak porfirinlere benzemelerine rağmen porfirinler gibi doğal yaşamda, klorofil ve vitamin B₁₂ gibi bileşiklerde bulunmaz.

Porfirazin ve ftalosiyeninler, porfirin bileşiklerinin sentetik analoglarıdır ve tamamen sentetik bileşiklerdir. Dört adet pirol ünitesinin birbirlerine metin köprüleri ile bağlanmasıyla oluşan yapıya porfirin denir. Porfirin yapısındaki metin köprülerinin yerinde karbon yerine azotların bulunduğu yapıya porfirazin denir. Dört adet benzo yapısının pirol gruplarına bağlandığı yapıya ise ftalosiyenin denir (Şekil 1).



Şekil 1. Porfirin, porfirazin ve ftalosiyenin arasındaki benzerlik

Ftalosiyenin bileşiği 20. yüzyılın başlarında Braun ve Tcherniac tarafından Güney Metropolitan Gaz Şirketi'nde ftalimid ve asetik asitten orto-siyanobenzamid eldesi esnasında koyu renkli çözünmeyen yan ürün olarak tesadüfen elde edilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Ftalosiyanın ilk sentez yöntemi

Diesbach ve Von der Weid Fribourg, o-dibromobenzen ve bakır siyanür ile piridin içerisinde 200 °C'de ısıtırak mavi renkli ftalosiyanın bileşiğini %23 verimle elde etmişler fakat yapısını aydınlatamamışlardır [1]. Linstead ve arkadaşlarının çalışmaları sonucunda bu bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca Linstead'in araştırmaları, ftalosiyanın dört izoiminoindolin biriminden oluşan kavitesine değişik metal iyonlarını alabilen simetrik bir makro halka doğruluğunu X-ışını kırınım tekniğini kullanarak kanıtlamıştır [2,3]. 20. yüzyılın ortalarında ise çok sayıda metalli ftalosiyanın sentezlenmiştir.

Günümüzde ise ftalosiyanın sentezi, karakterizasyonu ve kullanım alanları önemli bir çalışma alanı olarak ortaya çıkmıştır [4].

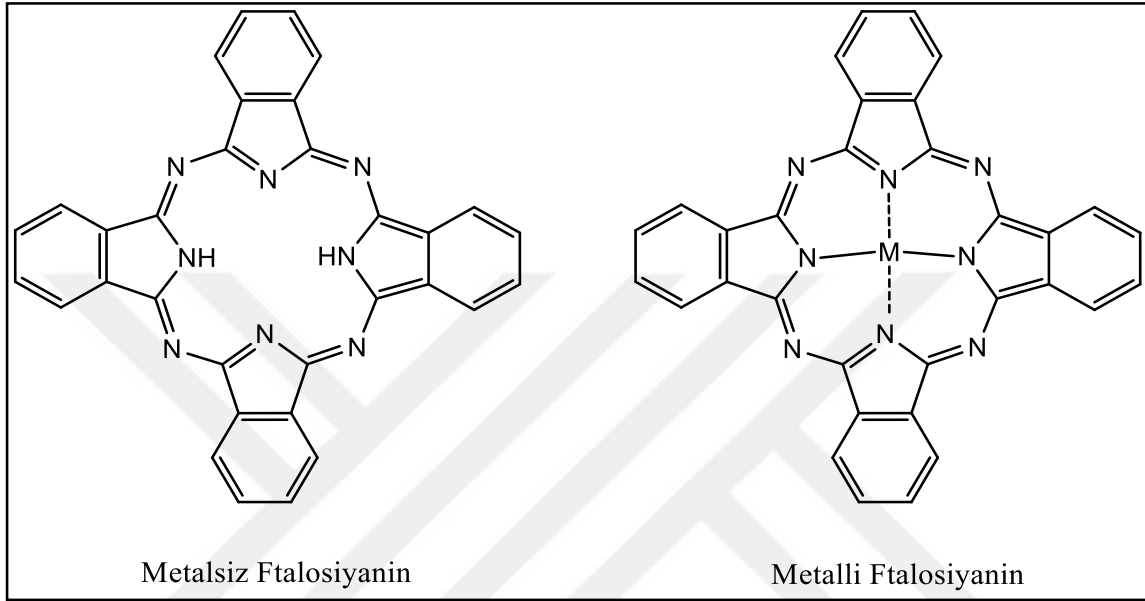
1.3. Ftalosiyanın Yapısı

Ftalosiyanınlar (Pc), yapısal olarak porfirinlere benzemelerinden dolayı tetraazatetrabenzoporfirinler olarak da bilinirler [5]. Ftalosiyanınlar, porfirinlere benzemelerine rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmazlar. Laboratuvar ortamında elde edilen sentetik makrohalkalı maddelerdir.

Porfirin, dört pirol biriminin metilen köprüleri ile bir arada tutulmasıyla oluşur. Ftalosiyanınlar ise dört izoindolin gruplarının aza grupları ile bir arada tutulmasıyla meydana gelir. Ftalosiyanın halkasını oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır. Bağ açısı ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirin yapısına göre küçülmesine neden olmaktadır [6].

Ftalosiyanınlar, 18- π elektron sistemine sahip olup 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) düzlemsel makrobileşiklerdir [7,8]. Ftalosiyanın halkası üzerindeki elektronlar delokalize olarak kararlı kompleks oluşturur. Ftalosiyanın merkezi boşluğuna birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükte olan dört iminoizindolin biriminin bir araya gelmesi ile oluşur.

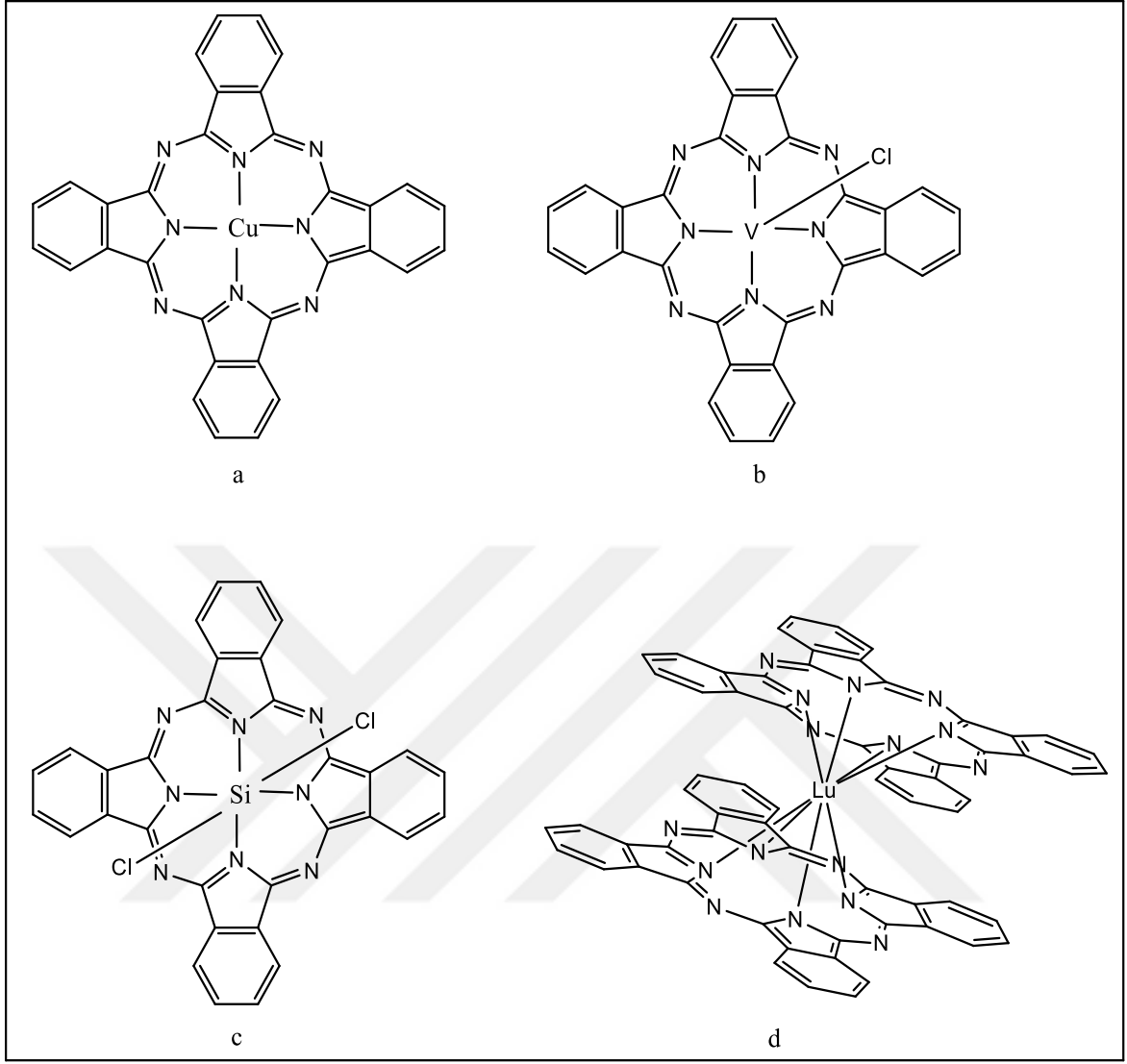
Metal iyonu ile halka arasındaki yük transfer geçişleri bu komplekslerin renkli olmasına yüksek termal, kimyasal kararlılığa ve fotoelektrik özelliğe sahip olmasını sağlar. Ftalosiyanın kendi içerisinde genellikle metallsiz ve metalli ftalosiyaninler olarak ikiye ayırabiliriz (Şekil 3).



Şekil 3. Metallsiz ve metalli ftalosiyanin yapısı

Metallsiz ftalosiyanin sentezinde verim metalli ftalosiyaninlere göre daha düşüktür. Bunun nedeni metalli ftalosiyanin sentezinde mevcut olan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin artmasıdır. Ftalosiyanin merkezini oluşturan izoindolün hidrojen atomları metal iyonu ile yer değiştirmesi sonucu metalli ftalosiyaninler oluşur [9]. Bazen metalli ftalosiyaninlerin aksiyal pozisyonlarına çeşitli Lewis bazı yerleştirilir. Ayrıca halkadaki hidrojen atomları ile çeşitli ligantlar yer değiştirerek periferal ve non periferal substitüe ftalosiyanin türevleri sentezlenebilir.

Günümüzde ftalosiyanin halkasının kavitesine birçok element iyonunun koordine olduğu bilinmektedir (Şekil 4). Bu iyonlar ftalosiyanin kavitesine koordine kovalent bağ ve elektrostatik etkileşimlerle bağlanır.



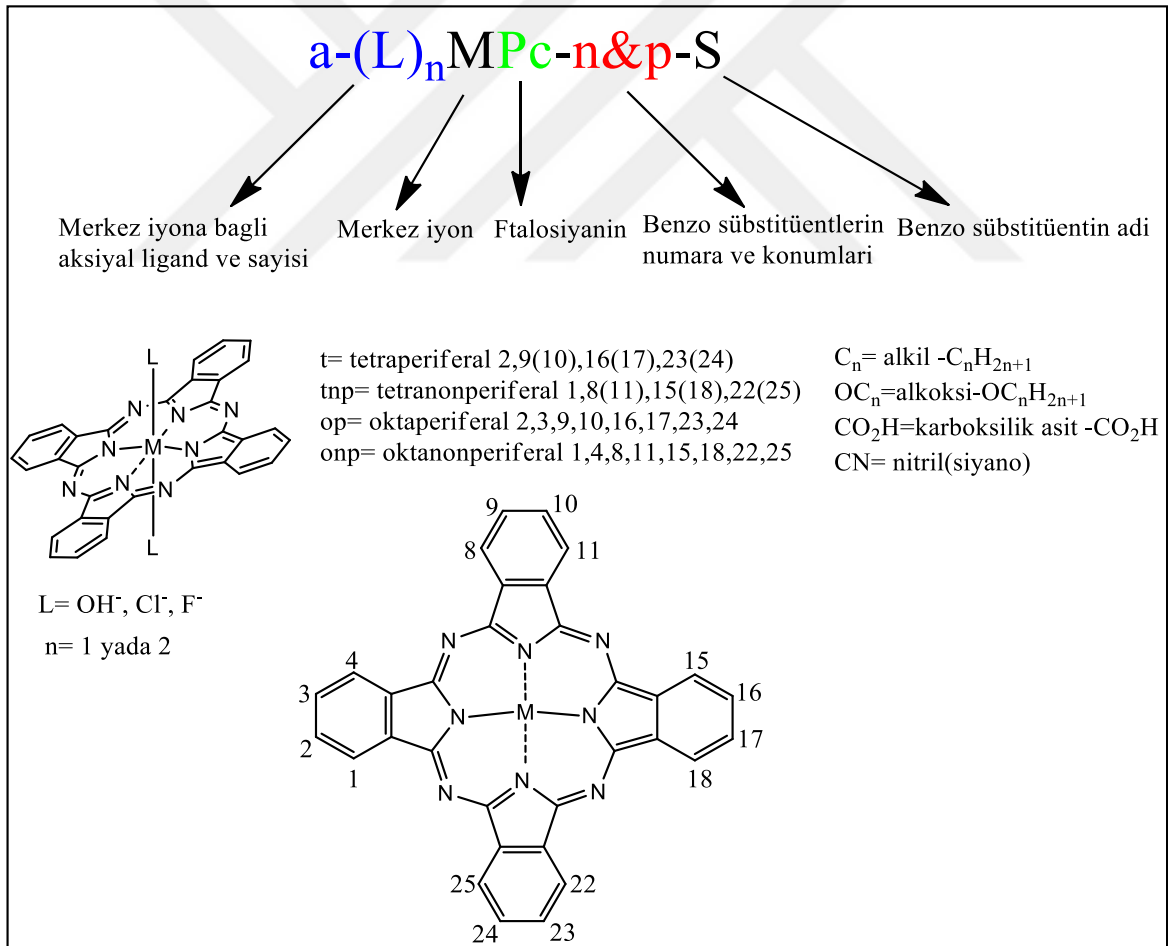
Şekil 5. Metalli ftalosiyanın geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem. b) 5 koordinasyonlu kare piramit. c) 6 koordinasyonlu oktahedral. d) 8 koordinasyonlu sandviç

Metalli ftalosiyanın yapısı D_{4h} simetrisine sahipken metallsiz ftalosiyanınlar D_{2h} simetrisine sahiptirler. İki hidrojen atomunun metal iyonu ile yer değiştirmesi simetrimin artmasına yani simetrimin D_{2h} 'tan D_{4h} 'a geçmesine sebep olur. Kurşun (Pb), Antimon (Sb) gibi büyük çaplı metal iyonları ftalosiyanın düzlemsel yapısını bozarak simetrimin (C_{4v}) değişmesine sebep olur [12,13].

1.4. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Metalsiz ftalosiyaninler (serbest baz ftalosiyanin) veya dihidrojen ftalosiyanin (H_2Pc) ya da sadece ftalosiyanin (Pc) olarak isimlendirilir. Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) bulunan katyon, ftalosiyaninin öncesinde kullanılarak kısaltma yapılır ($MnPc$ gibi).

Ftalosiyanin halkasında kabullenmiş numaralandırma sistemi Şekil 6'da görülmektedir. Ligandlar benzo üniteleri üzerindeki 16 konumdan ftalosiyanin halkasına bağlanabilir bu konumlar periferel ve non-periferel olarak ikiye ayrılmıştır. Eğer bir ligant 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 pozisyonlarındaki karbon atomlarından bağlanırsa periferel süstitüent olarak adlandırılır. Eğer bu ligant 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 pozisyonlarındaki karbon atomlarından bağlanırsa non-periferel süstitüent olarak adlandırılır [14].



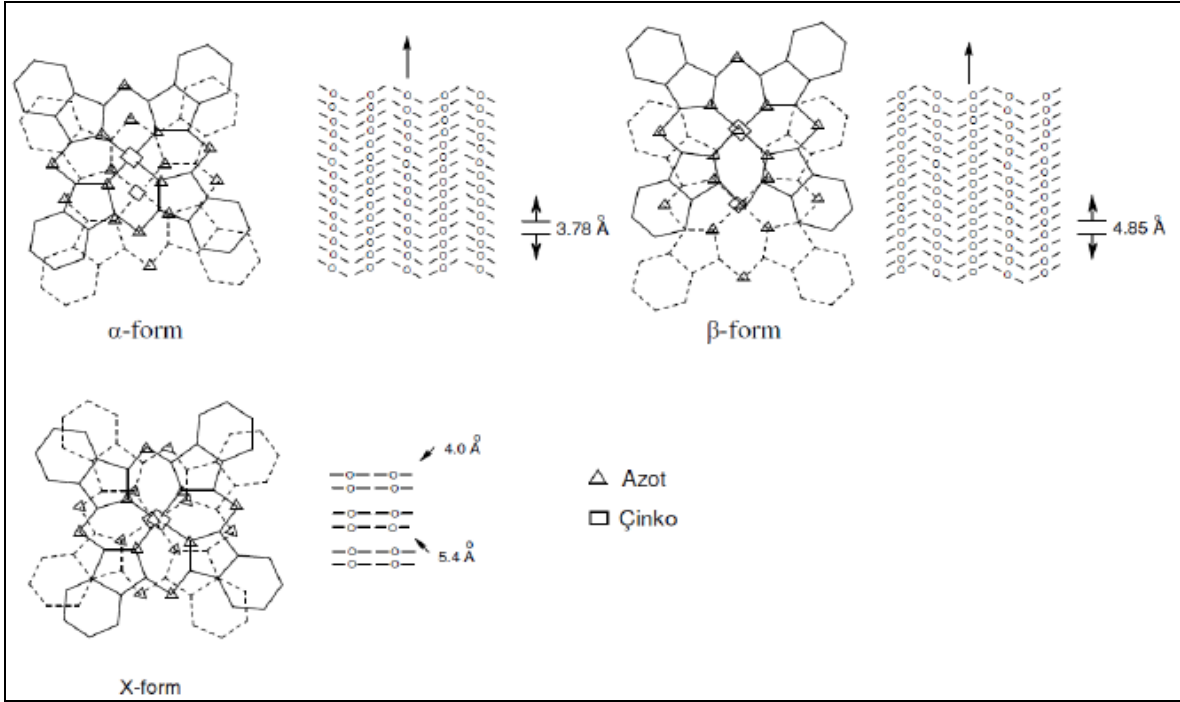
Şekil 6. Ftalosiyaninlerin adlandırılması

1.5. Ftalosiyeninlerin Genel Özellikleri

1.5.1. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyeninler fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle birçok araştırmacının odak noktası haline gelmiştir. Ftalosiyeninlerin bu derece önemli olmasında makrosiklik halka yanında metal iyonu ve aksiyal ligandların modifikasyonu önemli rol oynamaktadır. Ftalosiyeninlerin en belirgin fiziksel özelliklerinin biri renkleridir. Genellikle renkleri maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Farklı renklerdeki ftalosiyenin komplekslerinin oluşmasında ftalosiyenin bileşiğinin kristal yapısı ve ftalosiyenin halkasına süstitüe olan ligandların kimyasal özellikleri önemli rol oynamaktadır.

Ftalosiyeninlerin genellikle izoformik kristal yapıdadır ve birçok kristal formu (α , β , γ , π , ϵ , η , τ , ι ve χ) gözlemlenebilir. Bu farklı kristal formlarının oluşması ftalosiyeninlerin üretim şekline bağlıdır [15]. Süstitüe olmamış ftalosiyeninlerin α ve β olmak üzere iki tip kristal formu mevcuttur. Bu iki kristal formun yanında daha az rastlanan χ formu yapısında vardır. α ve β kristal formları arasında çözünürlük, renk ve termodinamik kararlılık açısından farklar vardır. β -formu, α -formuna göre daha kararlıdır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X ışını difraksiyon yöntemi ile ayırt edilebilir. α -formu sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyenin moleküllerinden oluşur. α -formu sentezi sırasında polar çözücüler kullanılırken β -formu sentezinde organik çözücüler kullanılmaktadır. α -formu $200^{\circ} C$ ' nin üzerinde ısıtılarak β -formuna dönüşmektedir. Metalli ftalosiyenin yapısının α , β ve χ formları aşağıda gösterilmiştir (Şekil 7).



Şekil 7. Metalli ftalosiyanın kristal formları

Ftalosiyaninler ayrıca yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermekle beraber iletkenlikleri 10^{-15} ile 10^{-4} cm^{-1} arasında değişmektedir.

1.5.2. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninlerin çoğu düzlemsel yapıdadır fakat bu düzlemsellikten $0,3 \text{ \AA}$ kadar sapma olabilir ve çoğunun erime noktası yoktur. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı $3,4 \text{ \AA}$ ve halka kavitesinin çapıda $1,35 \text{ \AA}$ dur [16,17]. Vakumda $400-500^\circ\text{C}$ 'de bozunmadan süblimleşirler. Bazı ftalosiyanin molekülleri 900°C ' de dahi kararlıdır [17].

Bozunmadan süblimleşmeleri ve kolay kristallenmeleri oldukça saf ürünler elde edilmesinde kolaylık sağlar. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Fakat kuvvetli oksidantlar (dikromat veya seryum tuzları) ile ftalik asit veya ftalimide parçalanarak bozulabilir [18,19]. Ftalosiyaninler kolayca yükseltgenir veya indirgenebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi şartlara bağlı olarak ftalosiyanin halkasında da tersinir veya tersinmez olabilir.

Ftalosiyenin halkası $(4n+2)\pi$ Hückel kuralına uyarak $18-\pi$ elektron sistemine sahiptir ve morötesi (UV) spektrumunda 400-700 nm de keskin absorpsiyon pikleri verirler.

Ftalosiyeninler genel olarak suda çözünmezler fakat periferel konumdaki süstitüe gruplar sayesinde (sülfonik asit, karbonik asit ve amin gibi) suda çözünür hale getirilirler [20,21].

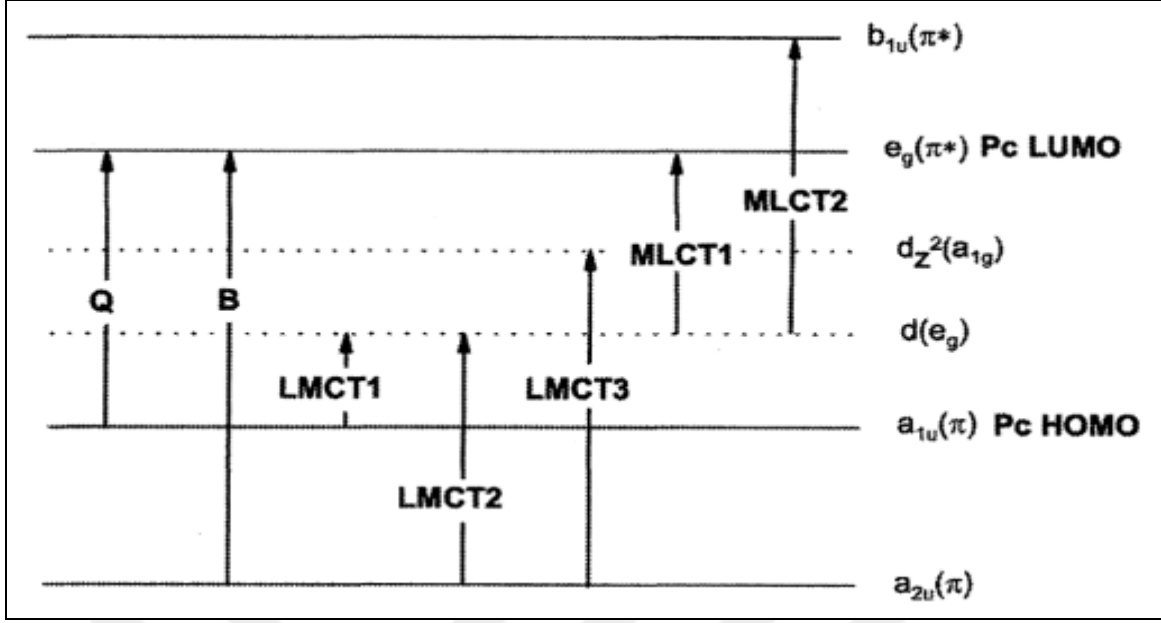
1.5.3. Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninlerin çözünürlüklerinin zayıf olması nedeniyle elektrokimyasal özellikleri uzun zamandır araştırılmamıştır. Ftalosiyeninler, merkez metal iyonunun türüne, çözücü ortamına, agregasyon olup olmamasına, halkaya bağlanan ligandların çeşit ve konumlarına bağlı olarak farklı redoks davranışları sergileyebilirler [22-24].

Ftalosiyenin halkasının redoks aktivitesi ön orbitallerle (HOMO ve LUMO) ilgilidir. Yükseltgenme olduğu zaman bir elektron HOMO orbitalinden uzaklaşırken indirgenme olduğunda LUMO orbitaline bir elektron yerleşir. Metalsiz ftalosiyeninlerde elektrokimyasal aktivite ftalosiyenin halkasına bağlıdır. Bunun yanında elektroaktif süstitüe ligand içeren ftalosiyeninler kendilerine özgü redoks özellikler gösterirler [25,26]. Elektroaktif merkez metali içeren ftalosiyeninlerin karakterizasyonu için dönüşümlü redoks işlemleri uygulanabilir. Ftalosiyenin halkası (Pc^{-2}) yükseltgenmeye uğrayarak ($Pc^{-2} \rightarrow Pc^{-1} \rightarrow Pc^0$) yüklerine sahip olurken indirgenmeye uğrayarakta ($Pc^{-2} \rightarrow Pc^{-3} \rightarrow Pc^{-4} \rightarrow Pc^{-5} \rightarrow Pc^{-6}$) yüklerine sahip olabilir.

Elektroaktif merkez metali içeren (Cr, Mn, Co, Fe, Ti) ftalosiyeninlerde merkez metalinin orbitalleri ftalosiyenin ligandının HOMO ve LUMO orbitalleri arasında yer alır ve uyumlu şekilde merkez metali ve ligand arasında indirgenme ve yükseltgenme meydana gelir [27]. Elektroaktif olmayan merkez metali içeren (Ni, Zn, Cu, Pd) ftalosiyeninlerde ise redoks işlemleri ftalosiyenin halkasında gerçekleşir. Ayrıca ftalosiyenin halkasına bağlanan periferel süstitüentlerde halkanın elektron yoğunluğunu ve elektrokimyasını değiştirir.

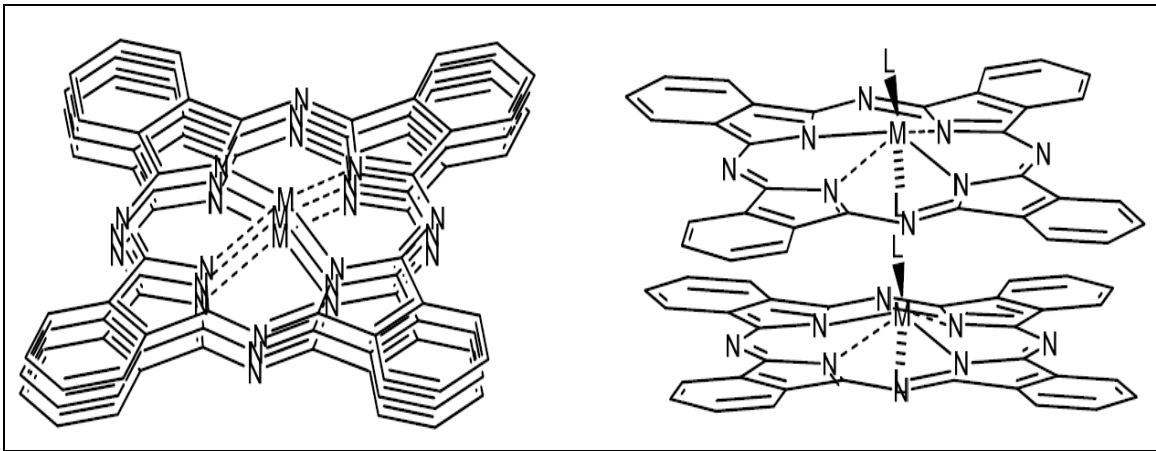
Periferel pozisyonda elektron verici grupların bağlanması (amin, eter, tiyoeter, metoksi) redoks potansiyelini negatif değere doğru kaydırırken elektron çekici grupların (flor, nitro, sülfonat, ester, karboksilik asit) halkaya periferel pozisyonda bağlanma redoks potansiyelini pozitif değere doğru kaydırır [28,29].



Şekil 8. Metalli ftalosiyenin enerji seviyeleri ve elektron transfer türleri

1.5.4. Ftalosiyenin Agregasyon (Kümelenme) Özellikleri

Agregasyon, aynı tip atomların veya moleküllerin bir sıvı içerisinde moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı bir araya gelip kümelenmeleridir (Şekil 9). Bu kümelere agregat adı verilir. Ftalosiyenin makrosiklik yapısı (nötral, metalli, katyonik v.b), büyüklüğü, süstitüentlerin pozisyonu ve genel itibariyle düzlemsel yapıları nedeniyle suda ve organik solventlerde agregasyon eğilimi gösterirler [30].



Şekil 9. Ftalosiyenlerde agregasyon eğilimi

Ftalosiyeninlerin agregasyonuna etki eden faktörler şunlardır:

- Sübsitüent etkisi: Hidrofobik gruplarla sübstitüe olmuş ftalosiyenlerde hidrofobik kısmın suda çözünmemesi ftalosiyenin dimerleşmesine sebep olur ve agregasyon gerçekleşir. Sübstitüent gruplar nonperiferal pozisyonda bağlandıklarında sterik engel artacağından buda ftalosiyenin halkasında istiflenmeyi engeller ve agregasyonu azaltır.
- Metal etkisi: Ftalosiyenin merkezinde bulunan metal iyonu (Co, Zn, Bi, Mg) ve sübstitüentler dimer oluşturmaya uygun ise agregasyon meydana gelebilir. Bu durumda agregasyonu önlemek için aksiyal pozisyonlara ligand ekleme tercih edilebilir [31].
- Çözücü etkisi: Kullanılan çözücünün polaritesi artıkça veya dielektrik sabiti artıkça agregasyon eğilimide artar. Polar çözücülerle alının ftalosiyenin UV-vis spektrumlarında Q bandının şiddeti azalır ve maviye kayma gözlenir.
- Konsantrasyon etkisi: Ftalosiyenin çözelti içindeki konsantrasyonu arttığında çözelti içindeki moleküller birbirine yaklaşacağı için agregasyon artabilir [31].
- Sıcaklık etkisi: Ftalosiyenin çözeltisinde sıcaklık arttığı zaman moleküller birbirinden uzaklaşır ve agregasyon azalır.

Bunların yanında ftalosiyeninlerin; faz hali (katı, sıvı gaz), merkez iyonun atom ağırlığının artması, merkez iyonuna aksiyal pozisyonlarda ambidentat ligantların bağlanması, ftalosiyeninlerin metalli veya metalsiz oluşu, iyonik şiddet, pH, içerdiği elektrolit miktarı, merkez metalin koordinasyon sayısı ve ftalosiyeninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali veya toprak alkali tuzların etkisi [31,32] gibi faktörlerde agregasyonu etkilemektedir.

Ftalosiyenlerde genellikle iki tür agregasyon gözlenir. Bunlar ftalosiyeninlerin üst üste istiflenmesiyle oluşan H tipi ve yan yana istiflenmesiyle oluşan J tipi agregasyon türleridir (Şekil 10).



Şekil 10. Ftalosiyanimlerde olası agregasyon türleri

Agregasyon ftalosiyanimlerin UV-vis spektrumlarında Q bandının yayvanlaşıp ikiye yarılmasına sebep olurken aynı zamanda $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında da piklerin yayvanlaşmasına ve eşleşmelerin görülmesine engel olmaktadır [33]. Metalli veya metalsiz ftalosiyanimlerde UV-vis spektrumunda Q bandı, J tipi agregasyon ile kırmızıya kayarken H tipi agregasyon ile maviye kaymasına neden olur.

Ftalosiyanimlerde agregasyonu önlemek için merkez metal iyonunun altı koordinasyon yapması agregasyonu azaltarak aynı zamanda periferik konumda süstitüe olmamış ftalosiyanim komplekslerinde çözünürlüğü de artırır. Aynı zamanda non periferik konumda uygun süstitüentler seçilerek ftalosiyanim halkasının düzlemsellikten saparak agrege olması azaltılabilir [34].

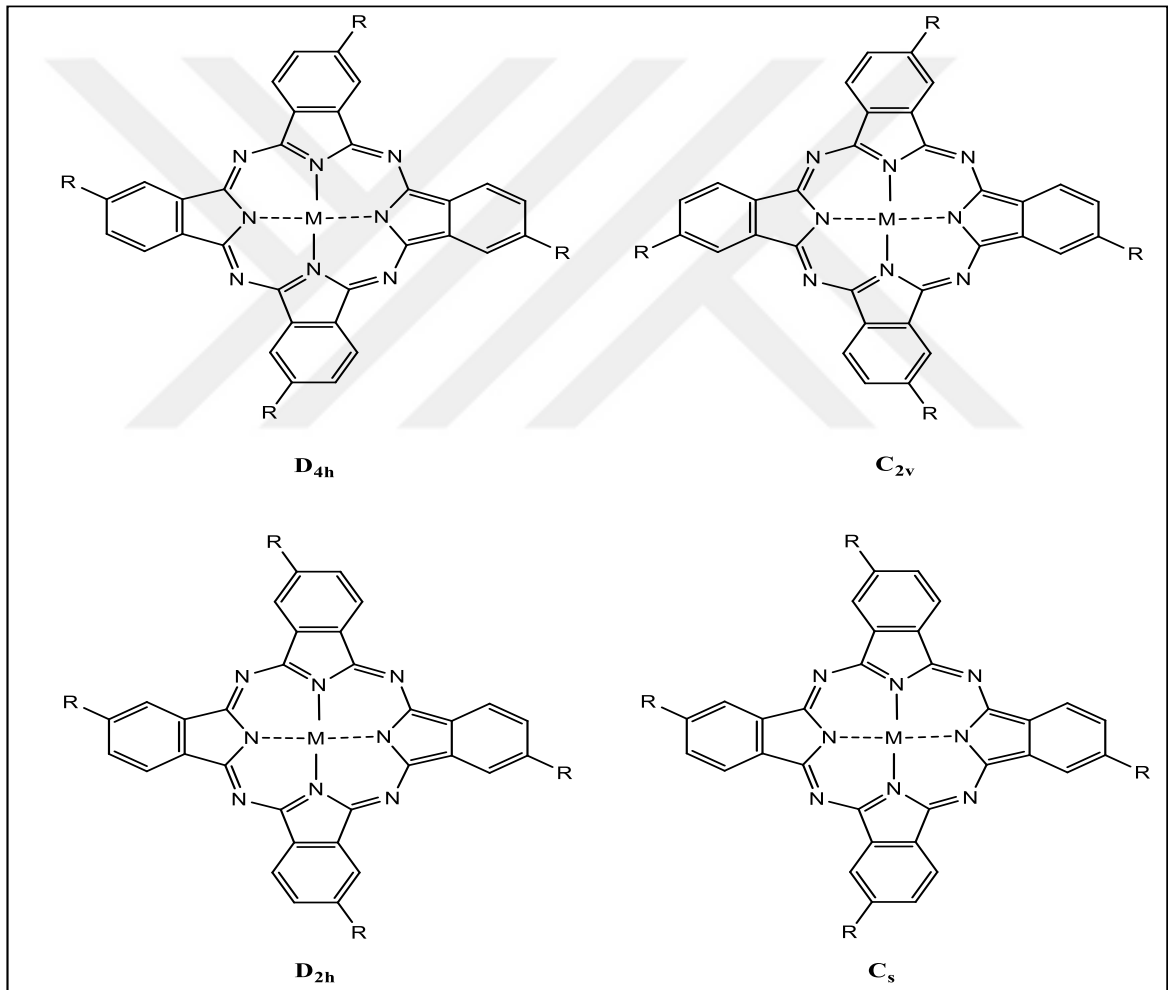
1.5.5. Ftalosiyanimlerin Çözünürlük Özellikleri

Ftalosiyanimlerin en önemli dezavantajlarından biri yaygın çözücülerde ve sudaki çözünürlüklerinin düşük olmasıdır [35]. Bunun sebebi ftalosiyanimlerin makroyapıları ve düzlemsel olarak kolayca istiflenmeleridir. Ftalosiyanimlerin organik çözücülerde ve sudaki çözünürlüğünü arttırmak için aksiyal, periferik ve non-periferik konumlarda polar veya iyonik grupların ($-\text{SO}^{-3}$, $-\text{NR}^{+3}$, $-\text{COO}^-$ gibi) bağlanarak ftalosiyanimlerin daha çözünür olması sağlanır. Ayrıca periferik konumda hacimli grupların (alkil, alkoksi, büyük süstitüentler, taç eter gibi makrosiklik yapılar) halkaya ilave edilmesiyle ftalosiyanimlerin özellikle polar olmayan çözücülerdeki çözünürlüğü artırılmaya çalışılır [36,37].

Suda çözünen ftalosiyanimler özellikle fotodinamik terapi (PDT) için fotoduyarlaştırıcı olarak kullanıldığından oldukça önemli hale gelmiştir [38]. Ayrıca

hidrofilik kuaternize amino grupları [39-41], sülfonatlar [42], karboksilatlar [43], fosfor bazı gruplar [44], piridinyum tuzları [45] ftalosiyaninlerin sudaki çözünürlüğünü artırır.

Çözünürlüğü arttıran tek durum sübstituentlerin türü değildir. Aynı zamanda sübstituentlerin neden olduğu simetrideki değişimde çözünürlüğü etkilemektedir [46]. Genel olarak tetra sübstitüe metalli ftalosiyaninler simetrik okta sübstitüe metalli ftalosiyaninlerden daha iyi çözünürlükler bunun nedeni tetra sübstitüe ftalosiyaninler izomer karışımı (Şekil 11) halinde elde edilmelerinden dolayı istiflenme eğilimleri daha düşüktür [47].



Şekil 11. 2, (3)- Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri

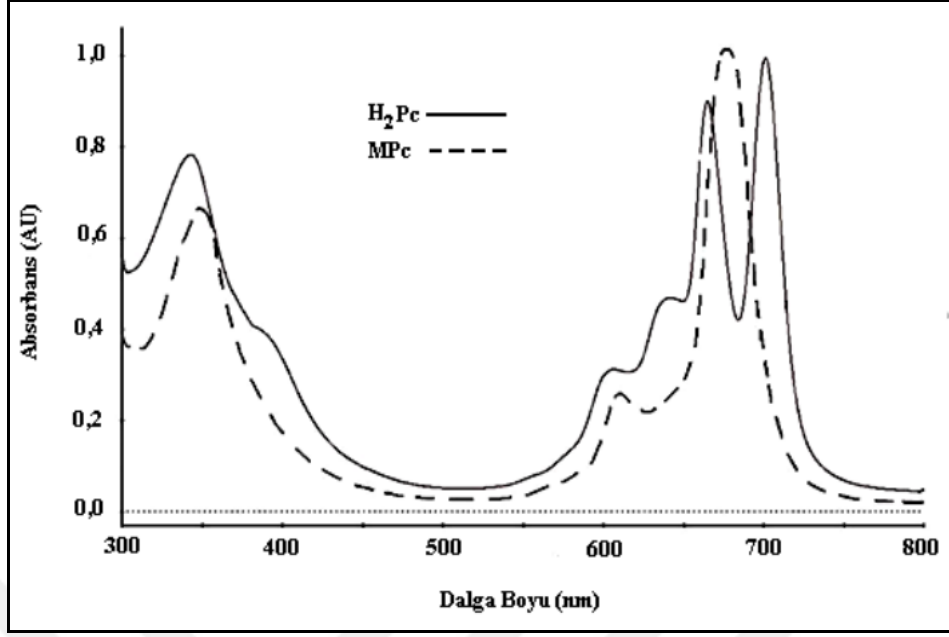
1.5.6. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

1.5.6.1. Ftalosiyeninlerin UV/vis Spektrumları

Ftalosiyeninlerin spektral analizlerinin en önemlisi UV/vis spektrumlarıdır. Ftalosiyeninler π elektronları yönünden zengin olduğu için UV/vis spektrumlarında karakteristik absorpsiyon pikleri verir. Bu karakteristik piklerden biri yaklaşık 650-700nm meydana gelen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q-bandıdır. Diğer karakteristik pik ise yaklaşık 320-420nm civarında gözlenen $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen B- bandıdır.

Bu karakteristik bandlar ftalosiyenin halkasının makrosiklik yapısından ve elektronik geçişlerden kaynaklanmaktadır. Örneğin, Q bandı ftalosiyenin halkasındaki iç pirrol halkasından benzen halkasına elektronik yük transferinden meydana gelmektedir. B- bandı ftalosiyenin halkasındaki elektron yoğunluğunu azometin gruplarındaki köprü azot atomları vasıtasıyla tüm halkaya uygun bir şekilde dağılmasını sağlar.

Bu karakteristik bandların yeri ve şekli bazı parametrelere bağlı olarak değişebilir. Bu parametrelerden biri ftalosiyenin halkasına bağlanan ligantın pozisyonudur. Örneğin, non-periferel pozisyonda süstitüe olmuş ftalosiyenin UV/vis spektrumunda Q- bandı periferel pozisyonda süstitüe olmuş ftalosiyenine göre daha uzun dalga boyuna kayması beklenir [48]. Ayrıca aromatik çözücülerde Q-bandının yerini değiştirir ve daha uzun dalga boyuna kaydırır [49]. Tüm bunların yanında ftalosiyenin merkezine bağlanan metal türü de Q-bandının yerinin ve şeklinin değişmesine neden olur (Şekil 12).



Şekil 12. Metalsiz ftalosiyenin (H₂Pc) ve Metalli ftalosiyenin(MPc) genel UV/vis spektrumları

Q-bandı ftalosiyenin HOMO enerji orbitalinden LUMO enerji orbitaline elektron geçişi ile oluşur ve aradaki enerji farkına tekabül eden dalga boyunda absorpsiyon piki gözlenir. D_{4h} simetrisine sahip metalli ftalosiyenlerde (MPc) halkadaki dört azot atomu halkada simetrik şekildedir ve bu yüzden Q-bandı tek pik şeklinde gözlenir.

Metalli ftalosiyenlerin UV-vis spektrumlarında yaygın organik çözücülerin 300 nm'nin altında genelde çözücülere ait olduğu düşünülen karakteristik olmayan elektronik geçişlere ait absorpsiyon bandları (N-bandı) gözlemlenebilir [50,51].

Metalsiz ftalosiyenlerde (H₂Pc) ise iki hidrojen atomundan dolayı ftalosiyenin geometrisi D_{2h} olur ve LUMO enerji seviyesi bozularak iki farklı enerji seviyesinden geçiş olur ve Q-bandı ikiye yarılarak birbirine yakın iki pik gözlenir [52] (Şekil 12).

1.5.6.2. Ftalosiyenlerin IR Spektrumları

Ftalosiyenlerin IR spektrumunda gözlenen bandların sayısının fazla olması ve makrosiklik yapının büyük olması nedeniyle tüm bandların karakterize edilmesi oldukça güçtür [53]. Metalli ve metalsiz ftalosiyenin IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir fakat metalsiz ftalosiyenlerin IR spektrumları incelendiğinde yaklaşık 3280 cm⁻¹ de halka içi N-H grubuna ait gerilme titreşim bandı gözlenirken metalli

ftalosiyaninlerde halka içi N–H grubuna ait gerilme titreşim bandı gözlenmez. Böylece N–H grubuna ait gerilme titreşim bandı IR spektrumu açısından metalli ve metalsiz ftalosiyaninleri birbirinden ayıran en önemli özelliktir.

Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin IR spektrumlarında aromatik halkaya ait C–H gerilme titreşim bandı 3000-3050 cm^{-1} , C=C gerilme titreşimleri 1580-1610 cm^{-1} , C–C gerilme titreşim bandı 1450-1600 cm^{-1} , düzlem dışı C–H eğilme bandları 750-800 cm^{-1} ve ftalosiyaninlerin kükürt içeren türlerinde ise baskın olan gerilme titreşim bandı 715-670 cm^{-1} de gözlenmektedir. Ayrıca ftalosiyaninlerde sülfonil gruplarının yönelmesiyle, sübstitüe olmayan ve o-sübstitüe olanlara göre IR spektrumunda gerilme titreşim bandlarının daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmektedir [54].

1.5.6.3. Ftalosiyaninlerin ^1H –NMR Spektrumları

Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin yaygın organik çözücüler içerisinde çözünmemeleri onların NMR spektrumlarının alınmasını güçleştirir ve sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin NMR spektrumlarından iyi bir şekilde faydalanılamamaktadır. Sübstitüe periferel veya non-periferel ftalosiyaninlerin yaygın organik çözücülerdeki çözünürlükleri daha yüksek olduğu için yapılarının karakterize edilmesinde ^1H -NMR spektrumları oldukça önemlidir.

Ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumlarında makrosiklik π sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka akımı gösterir ve aromatik halkanın protonları düşük alanda gözlenirken ftalosiyanin halkasına ilave edilen ligandların protonları da yüksek alana kayar [55]. Metalsiz ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumlarında göze çarpan özellik düzlemsel yapıdaki 18π elektron sisteminden kaynaklanan manyetik anizotropiden dolayı halka içi N–H protonlarına ait sinyalin referans olarak kabul edilen tetrametilsilana (TMS) ait 0 ppm deki sinyandan daha yukarı alanda (eksi bölgede) gözlenmesidir [56,57]. Çözelti içinde metalsiz ftalosiyanin molekülleri arasında kuvvetli agregasyon olursa eksi bölgede N–H protonlarına ait sinyal gözlenmeyebilir [58].

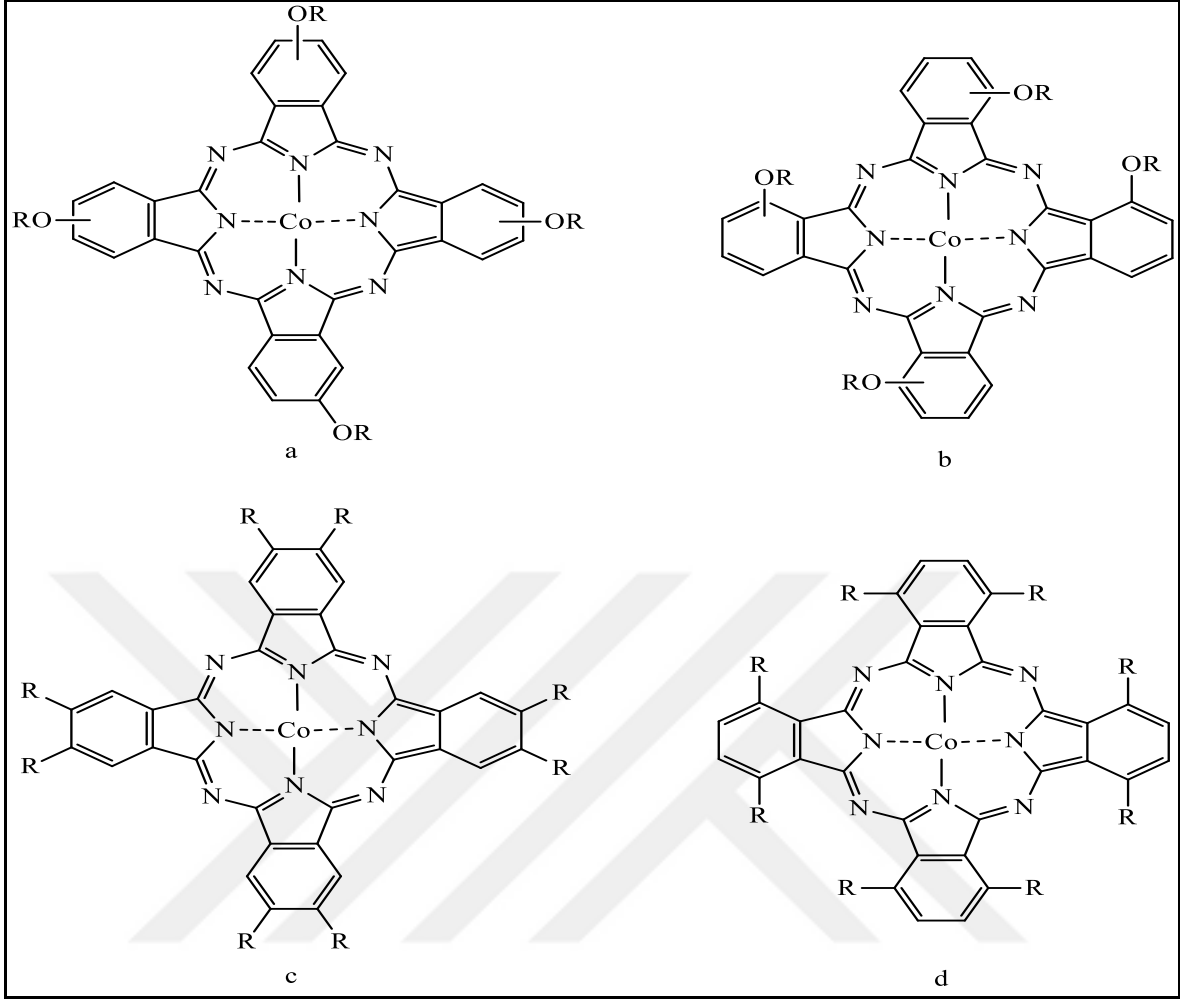
Metalli ftalosiyaninlerin içerdikleri metal türü onların ^1H -NMR spektrumlarının alınıp alınmamasında rol oynar. Örneğin, Co^{+2} , Cu^{+2} gibi paramanyetik metal türlerini içeren metalli ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumları alınmaz. Ayrıca çözücü konsantrasyonuna ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumlarında piklerin yayvanlaşması ve karakterize edilmesini zorlaştırmaktadır [59,60].

1.6. Süstitüe ve Çözünabilir Ftalosiyanimler

Ftalosiyanimin halkası etrafındaki periferal süstitüentlerin uzun zincirli olması veya büyük hacimli grupların bulunması ve metalli ftalosiyanimlerde merkez metal iyonunun aksiyal ligandlar ile uygun bir biçimde etkileşmesi durumunda ftalosiyanimlerin çözünürlüğünü arttırılabilir [61].

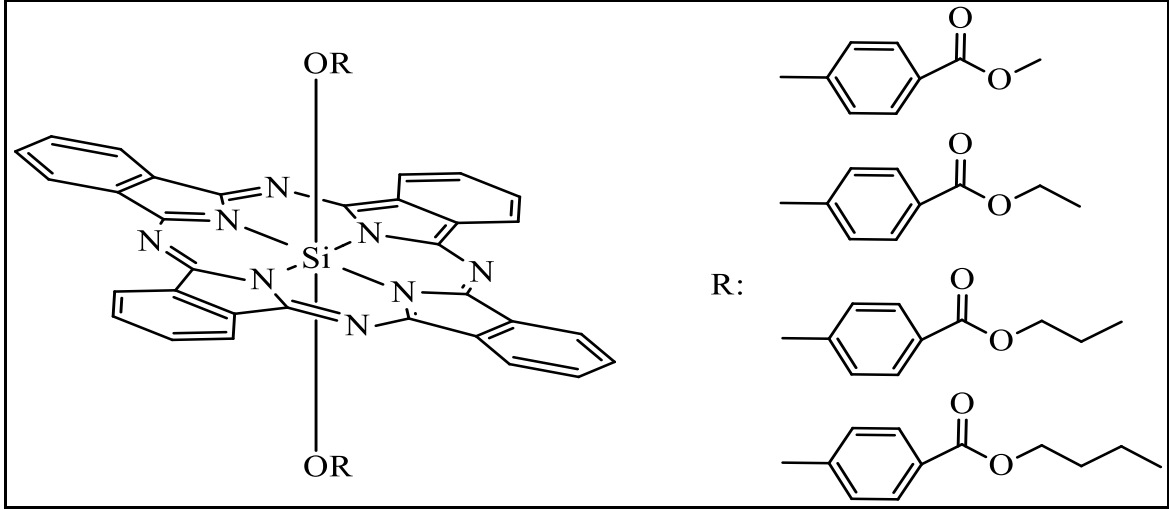
En sık rastlanan süstitüe metalli ve metallsiz ftalosiyanimler tetra ve okta süstitüe olanlarıdır. Bunların yanında eksenel ve benzo süstitüe ftalosiyanimlerde mevcuttur. Çevresindeki tüm ligantların, aynı olması durumunda ftalosiyanimin simetrik aynı olmaması durumunda ise asimetriktir. Tetra ve okta süstitüe ftalosiyanimlerin sentezinde periferal veya non periferal çevrelere ligandlar başlangıç maddesinin siklotetramerizasyonu veya siklootkramerizasyonu ile yerleştirilir. Ligandların mono süstitüe türevlerinin kullanılması ile simetrik tetra süstitüe, di süstitüe türevlerinin kullanılması ile simetrik okta süstitüe ftalosiyanimler sentezlenir [62].

Genellikle tetra süstitüe ftalosiyanimlerin çözünürlüğü okta süstitüe analoglarına göre daha fazladır. Bunun nedeni tetra süstitüe ftalosiyanimlerin dört yapısal izomerinin karışımı halinde elde edilmesi ve bu durumda tetra süstitüe ftalosiyanimlerin çözücü içerisinde istiflenme eğilimini azaltarak çözünürlüğünü arttırmasıdır. Ayrıca periferal süstitüe ftalosiyanimlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü non periferal süstitüe ftalosiyanimlere göre daha azdır. Daha büyük hacimli grupların periferal pozisyonda bağlanmasıyla periferal süstitüe ftalosiyanimlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü arttırılabilir [63].



Şekil 13. Süsbtitüe metalli ftalosiyenin örnekleri. a) simetrik periferel tetra süsbtitüe, b) simetrik non periferel tetra süsbtitüe, c) simetrik periferel okta süsbtitüe, d) simetrik non periferel okta süsbtitüe

Bazı metalli ftalosiyenlerde merkez metal iyonuna aksenal ligant bağlanması mümkündür. Aksenal süsbtitüsyon moleküler arası etkileşimi azaltarak çözünürlüğü artırır. Genellikle kovalent olarak bağlanmış aksiyal ligantlar +3 ya da +4 oksidasyon halinde olan merkez metal iyonları gerektirir. Örneğin, SiPc, GePc ve SnPc gibi aksenal olarak süsbtitüe edilmiş metalli ftalosiyenin örnekleri literatürde mevcuttur. Aşağıda Şekil 14'de literatürde sentezlenmiş aksiyal süsbtitüe silisyum ftalosiyenin örneği gösterilmiştir [64].

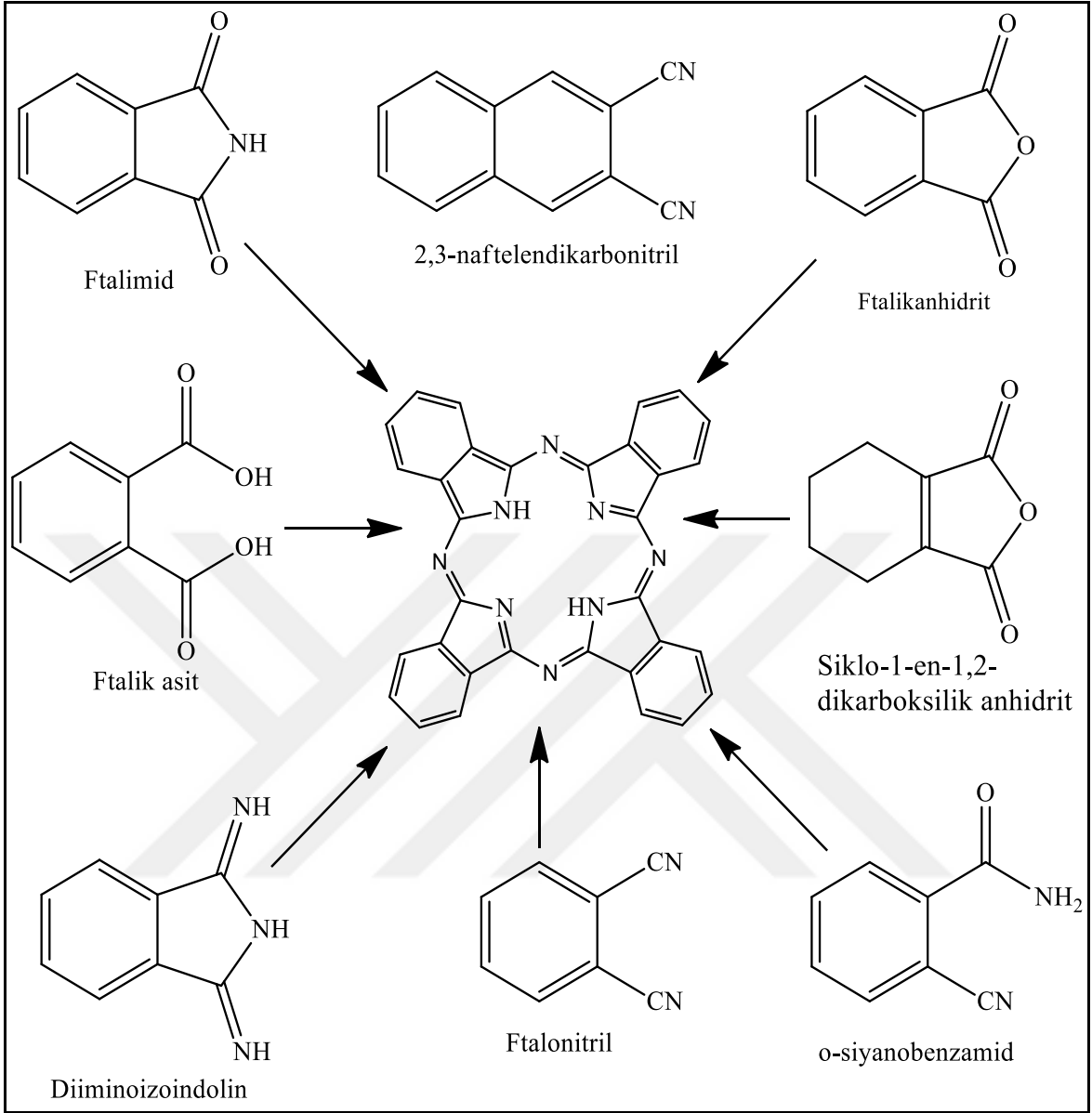


Şekil 14. Aksiyal süstitüe SiPc örneği

1.7. Ftalosiyenin Genel Sentez Yöntemleri

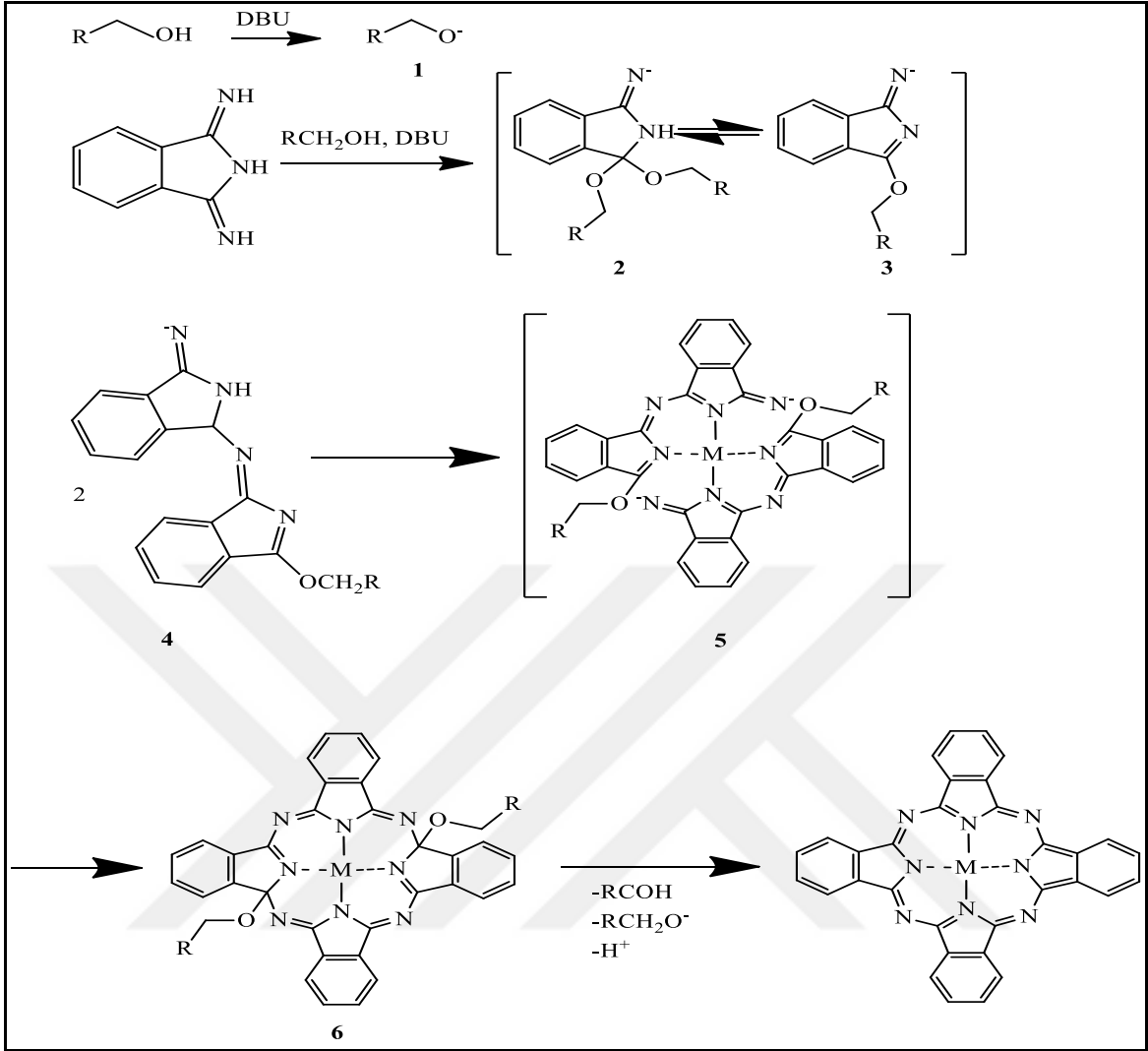
Ftalosiyenin molekülü periyodik tabloda yer alan metallerin hemen hemen hepsiyle koordine olabilmesi nedeniyle bugüne kadar merkez atom olarak yetmişden fazla element kullanılmıştır. Bu elementlerin metal tuzları ile yüksek kaynama noktasına sahip çözücü içinde karıştırılması ile metale ait birbirinden farklı ftalosiyenin kompleksleri elde edilmiştir. Ürün verimini arttırmak için DBU, DBN ve susuz NH_3 gibi bazik katalizörler kullanılabilir.

Ftalosiyeninler aromatik o-dikarbosiklik asit türevleri, ftalik asitler, ftalonitriller, ftalik anhidritler, ftalimidler, diiminoizoindolinler ve o-siyanobenzamidlerde yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu elde edilirler [65, 66].



Şekil 15. Ftalosiyanın sentezinde kullanılan farklı başlangıç maddeleri

Ftalosiyanın sentez mekanizması tam olarak aydınlatılamamasına rağmen sentez sırasında izole edilebilen bazı ara ürünlerden yola çıkılarak bir mekanizma önerilmiştir (Şekil 16). Ftalosiyanın eldesinde ilk olarak, bir alkol varlığında DBN veya 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) gibi bazlar alkolün protonunu kopartarak oldukça kuvvetli bir alkoksit türü **1** bileşiğini oluştururlar. Oluşan **1** bileşiği nitrile veya diiminoizoindole nükleofilik olarak saldırarak **2** ve **3** ara ürünlerinin oluşumunu sağlar. Bu ara ürünler dimerleşerek diiminoizoindol birimi olan **4** bileşiği meydana gelir. **4** bileşiği kendi içinde metal etkisiyle kondenzasyona uğrayarak **5** ve **6** bileşikleri üzerinden ftalosiyanın bileşiğini oluştururlar [67].



Şekil 16. Ftalosiyanın bileşiğinin oluşum mekanizması

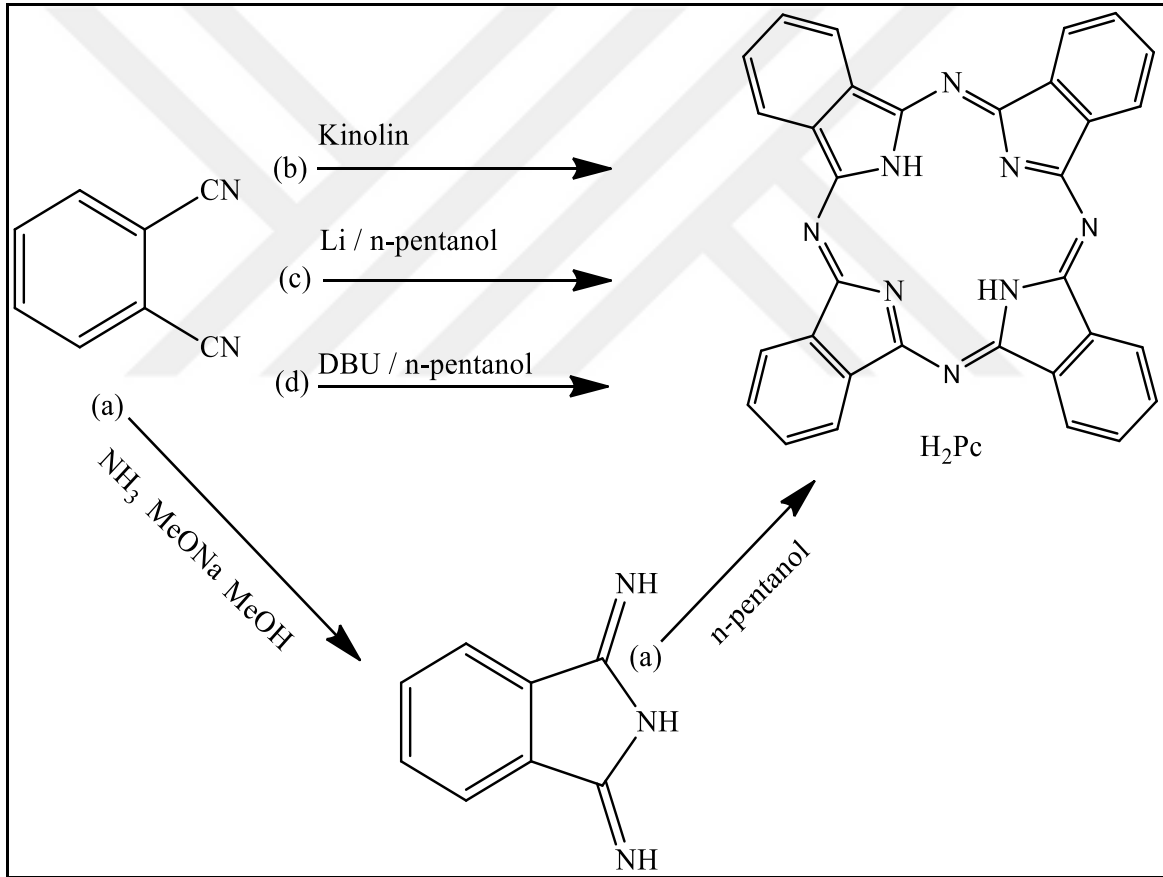
1.7.1. Sübstitüe Olmamış Metallsiz Ftalosiyanın Sentezi (H_2Pc)

Sübstitüe olmamış metallsiz ftalosiyanın eldeinde başlangıç maddesi olarak çoğunlukla 1,2-disiyanobenzen kullanılır. Başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu ile metallsiz ftalosiyanın oluşur. Bu amaçla en çok kullanılan çözücüler n-pentanol ve 2-dimetilaminoetanol (DMAE) gibi hidrojen donörlü çözücülerdir. Ayrıca reaksiyon verimini arttırmak için 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undek-7-en (DBU), susuz NH_3 ve 1,5-diazabisiklo [4.3.0] non-5-en (DBN) gibi bazik katalizörler kullanılabilir.

Metallsiz ftalosiyanın sentezinde kullanılan yöntemler şunlardır:

- Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoizoindolin oluşumu ve diiminoizoindolinin siklotetramerizasyonu ile metallsiz ftalosiyanın oluşması.

- b) Ftalonitrilin kinolinin erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile metallsiz ftalosiyanın elde edilmesi.
- c) Ftalonitrilin n-pentanol içerisinde çözülmüş Li metali çözeltisiyle geri akış altında oluşan metalli ftalosiyanın komplekslerinin reaksiyon karışımına proton verici HCl, su veya metanol gibi maddeler ilave edilerek metal çıkarılması ile metallsiz ftalosiyanın eldesi.
- d) Ftalonitril erime noktasında veya n-pentanol çözeltisinde siklotetramerizasyon için etkili maddeler olan DBU (1,8 diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) gibi bazlar arasındaki reaksiyondan metallsiz ftalosiyanın eldesi.

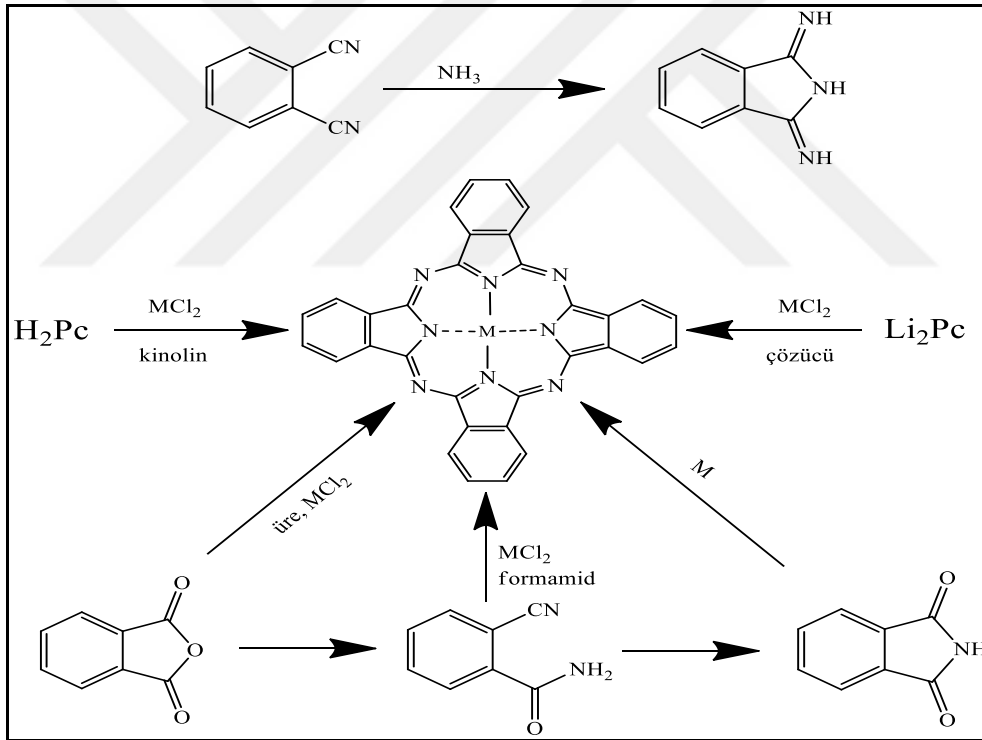


Şekil 17. Sübstitüe olmamış metallsiz ftalosiyanın sentez yöntemleri

1.7.2. Sübstitüe Olmamış Metalli Ftalosiyanın Sentezi (MPc)

Metalli ftalosiyanın, en basit şekilde ftalonitrilden ya da diiminoisindolinden yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (n-pentanol, DMAE, kinolin gibi) içerisinde templeyt etki gösteren metal veya metal tuzları kullanılarak siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu sentezlenebilir [68]. Bunun yanında metalsiz ftalosiyanın veya Li_2Pc nin metal tuzları ile reaksiyonu sonucuda metalli ftalosiyanın elde edilebilir [69].

Metalli ftalosiyanın sentezinde diğer bir yöntem, ftalimid veya ftalik anhidritin yüksek kaynama noktalı inert bir çözücü içerisinde molibdat katalizörü yardımıyla üre ve metal tuzları ile kaynatılması sonucu elde edilebilir [70]. Metalli ftalosiyanın farklı sentez yöntemleri Şekil 18’de gösterilmektedir.



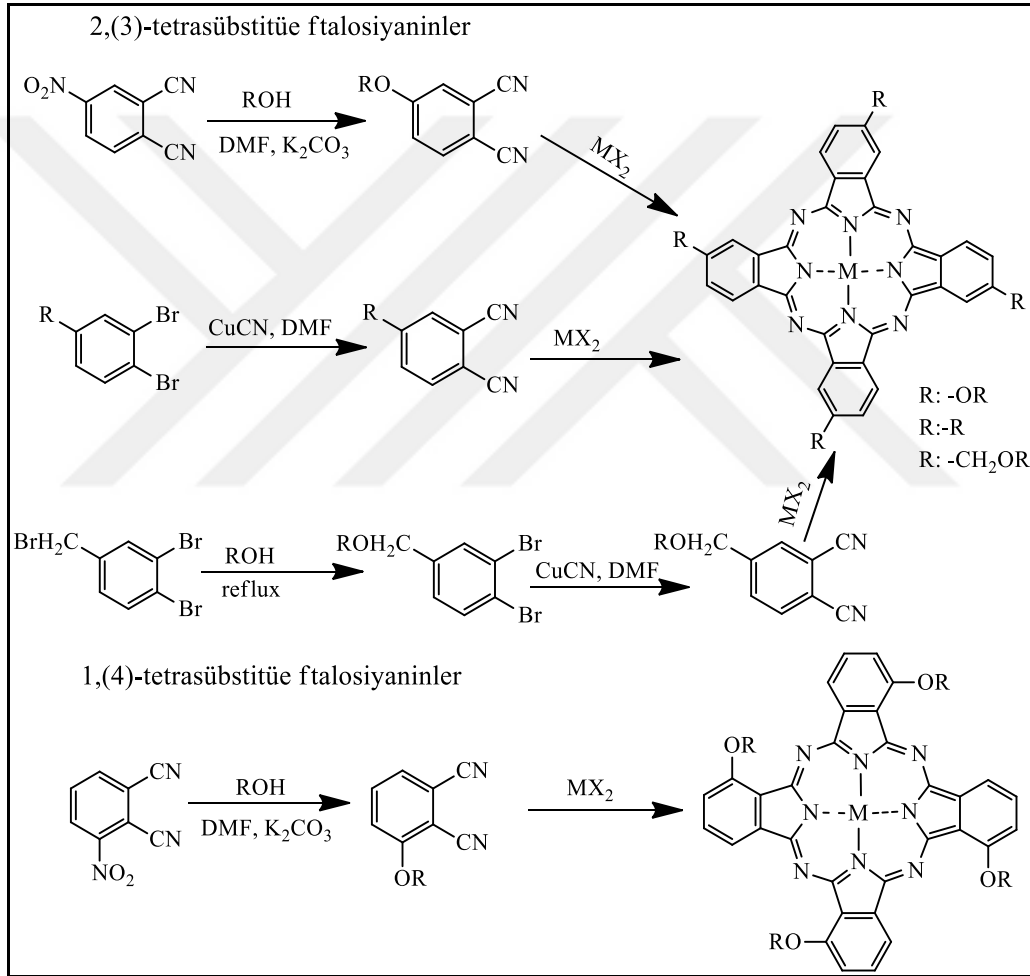
Şekil 18. Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyanın farklı sentez yöntemleri

1.7.3. Tetra ve Okta Sübstitüe Ftalosiyanın Sentezi

Tetra ve okta-sübstitüe ftalosiyanın sentezinde periferel sübstitüentler ftalosiyanın halkasına aromatik elektrofilik sübstitüsyon ve başlangıç bileşiğinin tetramerizasyonu olmak üzere farklı iki yöntemle yerleştirilebilir.

Periferal tetra süstitüe ftalosiyanimler için en sık kullanılan yöntem 4-nitroftalonitrilin bazik karakteri yüksek olan DMAE (N,N-dimetil amino etanol) içerisinde siklotetramerizasyonu ile elde edilir. Aynı yöntem ile 4-nitroftalonitril yerine 3-nitroftalonitril kullanılarak non periferal tetra süstitüe ftalosiyanimler elde edilebilir.

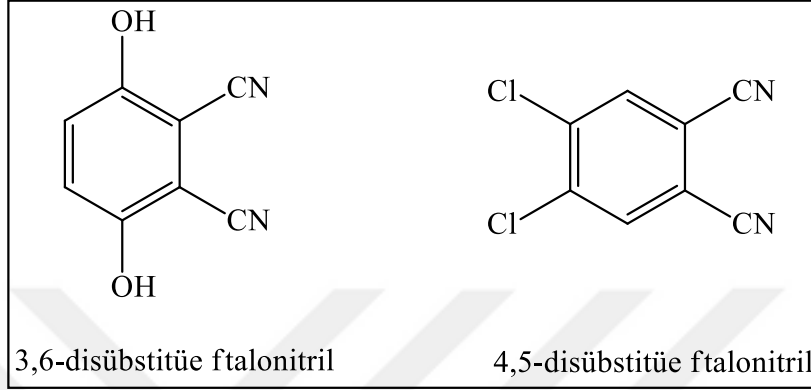
Diğer bir yöntemde ise başlangıç maddelerini kaynama noktası yüksek bir çözücü içerisinde (n-pentanol gibi) DBU, DBN ve susuz NH_3 gibi bazik bir katalizör varlığında siklotetramerizasyonu ile sentezlenebilir.



Şekil 19. Tetrasüstitüe ftalosiyanimlerin farklı sentez yöntemleri

Kullanılan bu yöntemler ile tetrasüstitüe ftalosiyanimlerin dört izomer karışımı halinde sentezlenir. 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 [71].

Oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi, tetra sübstitüe ftalosiyaninler ile aynı yöntemler kullanılarak sentezlenebilir. Okta sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezinde başlangıç maddesi olarak 4-nitroftalonitril ve 3-nitroftalonitril yerine sırası ile 4,5-disübstitüe ftalonitril ve 3,6-disübstitüe ftalonitril kullanılır [72].



Şekil 20. Oktasübstitüe ftalosiyaninlerin başlangıç maddeleri

1.8. Ftalosiyaninlerin Genel Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyaninlerin saflaştırma işlemleri, yapılarının aydınlatılması için gerekli olan spektroskopik analizler için önem taşımaktadır. Buna rağmen verimlerinin oldukça düşük olması nedeniyle saflaştırma işlemlerinde bazı zorluklarla ortaya çıkmaktadır. Periferik çevresinde grup bulundurmeyen ftalosiyaninlerin saflaştırılması, derişik sülfürik asitte veya süblimasyon ile hazırlanan çözeltilerinin soğuk su veya buz ile yeniden çöktürülmesiyle yapılır.

Ancak bu yöntem periferik çevresinde grup bulunduran ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında kullanılan bir yöntem değildir. Çünkü sübstitüe olmuş ftalosiyaninlerin halkasının yüksek sıcaklıkta ve derişik sülfürik asit çözeltilisinde dayanıklı olmasına rağmen sübstitüentlerin bozulması mümkün olabilir. Bu yüzden çözünebilen sübstitüe olmuş ftalosiyaninlerin saflaştırılması için kromatografik yöntemler veya kristallendirme gibi farklı yöntemler tercih edilir [73].

Kolon kromatografisi yönteminde genellikle sabit faz olarak alümina veya silika jel kullanılır. Ancak ftalosiyaninlerin kuvvetli agregasyon özelliğinden TLC ve kolon bantlarının birbirine girmesinden dolayı maddenin ilerlemesine engel olur. Uygulanan en

iyi yöntemlerden biri vakumlu sıvı kromatografisidir. Fakat oldukça yorucu ve elüsyon zamanı yavaştır.

Ayrıca ekstraksiyon veya çözünürlük farklarından yararlanılarak su veya organik çözücülerle yıkanmasıyla süstitüe olmuş ftalosiyanın türleri saflaştırılabilir. Bu tekniklerin yanında ince tabaka kromatografisi (TLC), yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC), ve preparatif jel permitasyon kromatografisi teknikleride kullanılır [74]. Çözünmeyen süstitüe ftalosiyanınların saflaştırılmasında farklı çözücüler ile yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılabilir [75].

1.9. Ftalosiyanınların Uygulama Alanları

Ftalosiyanınların 18 π elektron sistemine sahip olmaları, elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik, optik, manyetik, ışığa karşı duyarlı olma ve kimyasal kararlılık gibi dikkat çekici özelliklerinden dolayı endüstriyel ve tıbbi birçok alanda uygulama imkanı sağlamıştır.

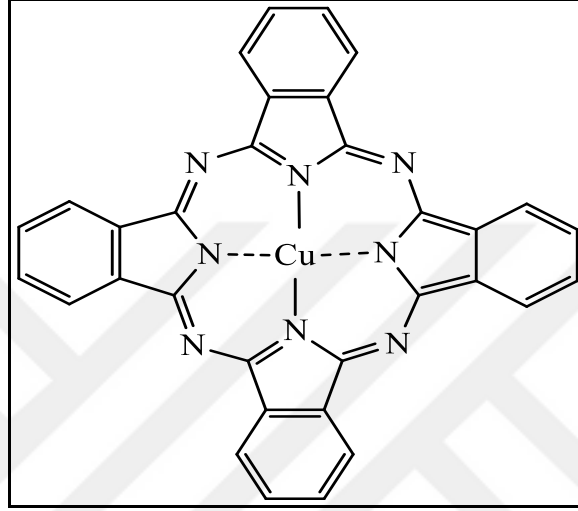
Ftalosiyanın halkasına farklı pozisyonlarda çeşitli süstitüentlerin ilavesi ve merkez metal atomunun değiştirilmesi ile değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimini sağlamaktadır. Süstitüe olmamış ftalosiyanın bileşiklerinin suda ve organik çözücülerde neredeyse hiç çözünmemesi ftalosiyanın alanında yapılan çalışmaların önemli bir kısmını çözünür ürünler elde etme amacına kaydırmıştır. Günümüzde ftalosiyanınların uygulama alanlarını aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz.

1.9.1. Pigment ve Boyar Madde

Ftalosiyanınların sentezlendiği yıllardan beri boyar madde olma özelliği çabuk fark edilmiş olan mavi-yeşil pigment ve boyalardır. Bu yüzden metalsiz ve metalli ftalosiyanınların özellikle boyar madde özellikleri uzun yıllar boyunca incelenmektedir [76,77]. Daha sonraları sülfolanmış ftalosiyanınların sentezlenerek suda çözünen ve tekstil sektöründe kullanılabilecek dayanıklı boyalar bulunmuştur.

Ftalosiyanınların dış boyalar, otomobil cilaları, çeşitli tiplerde emülsiyon boyaları, emayeler gibi çoğu boya çeşitlerinde uygulama alanına sahiptir. Ayrıca bunların yanında yazıcı mürekkebi olarak, dolma kalem mürekkeplerinde, yağlı boyalarda, plastik

renklendirmede, kağıt, deri sanayisinde mavi-yeşil boyar madde olarak kullanılmaktadır [78]. Günümüzde endüstrinin artan ihtiyaçlarını karşılamak üzere yılda binlerce ton ftalosiyanın sentezlenmektedir [79]. Şekil 21’de ilk kez Imperial Chemical Industries tarafından üretilen ve halen günümüzde de üretilmekte olan ticari bakır ftalosiyanın (manastır mavisi) örneği verilmiştir.

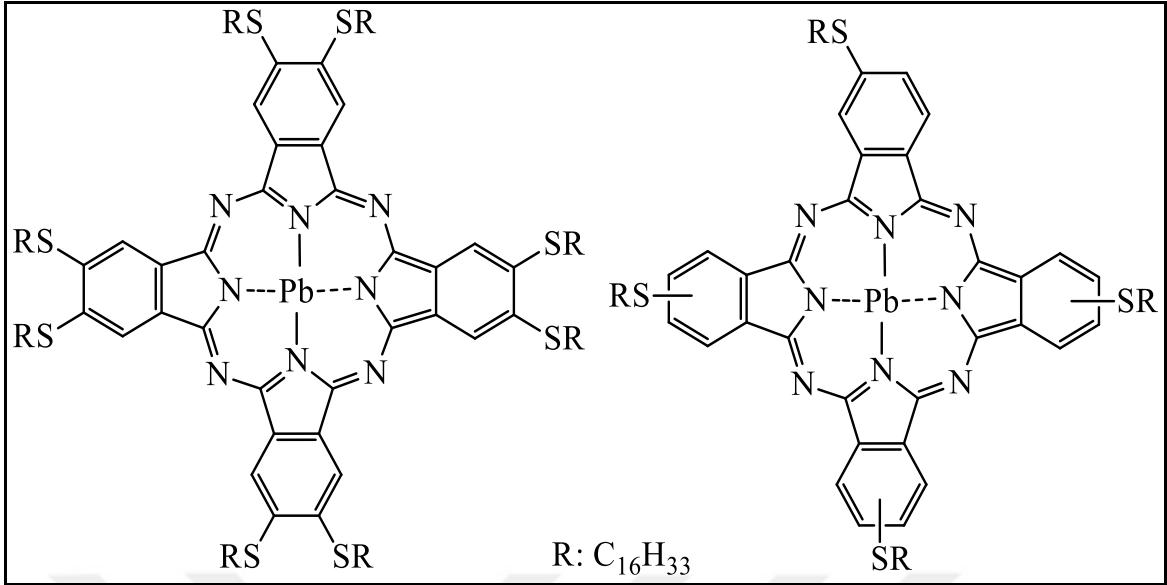


Şekil 21. Boyar madde olarak kullanılan CuPc

1.9.2. İnce Film (TC)

İnce film iyi yayılma özelliğine sahip, toz boya endüstrisinde normalden daha düşük kalınlıklardaki uygulamalarda kullanılmak için tasarlanmış bir boyadır. Bu tarz filmler yaklaşık 1 µm kalınlığındaki malzeme tabakalarından oluşur ve genellikle elektronik yarıiletken aletlerde ve optik kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Ayrıca iyi bir yapışma, yayılım ve parlaklık sağlarlar.

İnce film oluşturabilmek için birçok yöntem mevcuttur (süblimasyon, evaporasyon, elektro kaplama, Langmuir Blodgett gibi) [80]. Kullanılan bu teknikler arasında en çok Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılmaktadır. Bu teknik ile üretilen filmlerin hem ince ve homojen olması bakımından hem de moleküler boyutta bir düzenleme yapılabilmesinden dolayı diğer ince film kaplama yöntemlerine göre çok daha avantajlıdır. Şekil 22’de literatürde yer alan tetra ve okta süstitüe ftalosiyanın bileşiği ince film uygulamalarında sentezlenmiştir [81].



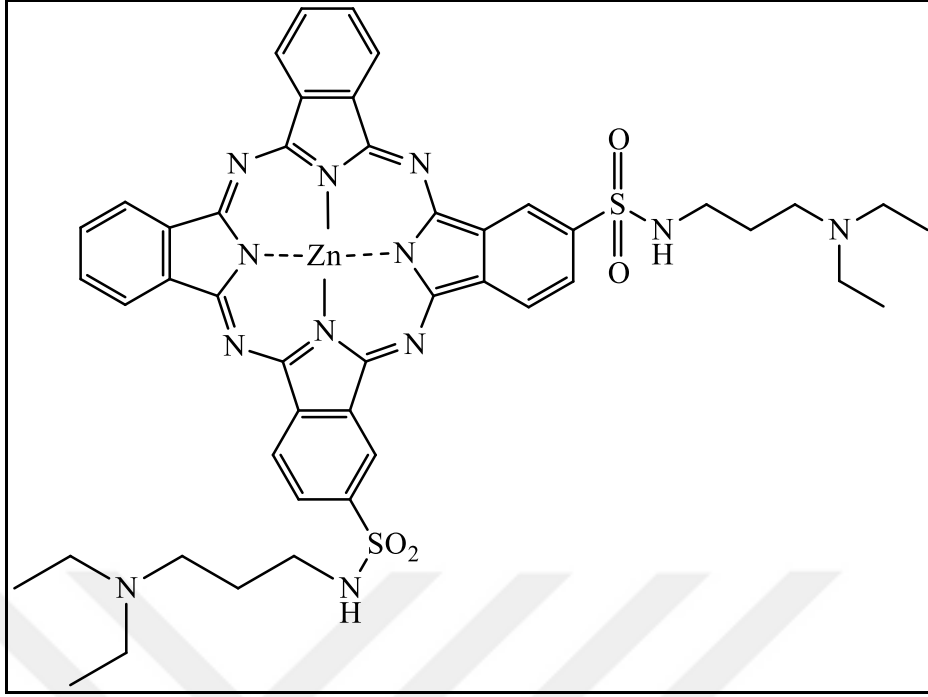
Şekil 22. İnce film olarak sentezlenmiş tetra ve okta sübstitüe ftalosiyanın bileşiği

1.9.3. Kimyasal Sensör

Ftalosiyanınların optik, redoks ve elektriksel özelliklerinin modifiye edilebilmesiyle sensör olarak kullanımları sağlanmaktadır. İndirgen ve yükseltgen gazlar varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilebilen maddelere karşı direnç gösteren ftalosiyanınler sensör yapımında en çok çalışılan ftalosiyanınlerdir.

Bu çalışmaların oda sıcaklığında yapılıyor olması ftalosiyanınlerin en büyük avantajıdır. Bu tür ftalosiyanınler elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ftalosiyanınlerin ısıya ve kimyasallara karşı dayanıklı olması, mikroelektronik aletler için ince film haline gelebilmesi sensör uygulamalarında kullanılmasında kolaylık sağlamaktadır.

Ftalosiyanınlerin makrohalkalı yapısındaki 18π elektron sisteminin elektron verme özelliğinden dolayı NO₂ gibi elektron alıcı gazlar ve organik çözücü buharları için sensör yapımında kullanılmaktadırlar [82]. Şekil 23'te literatürde sensör özelliği çalışılan ftalosiyanın örneği verilmiştir [83].



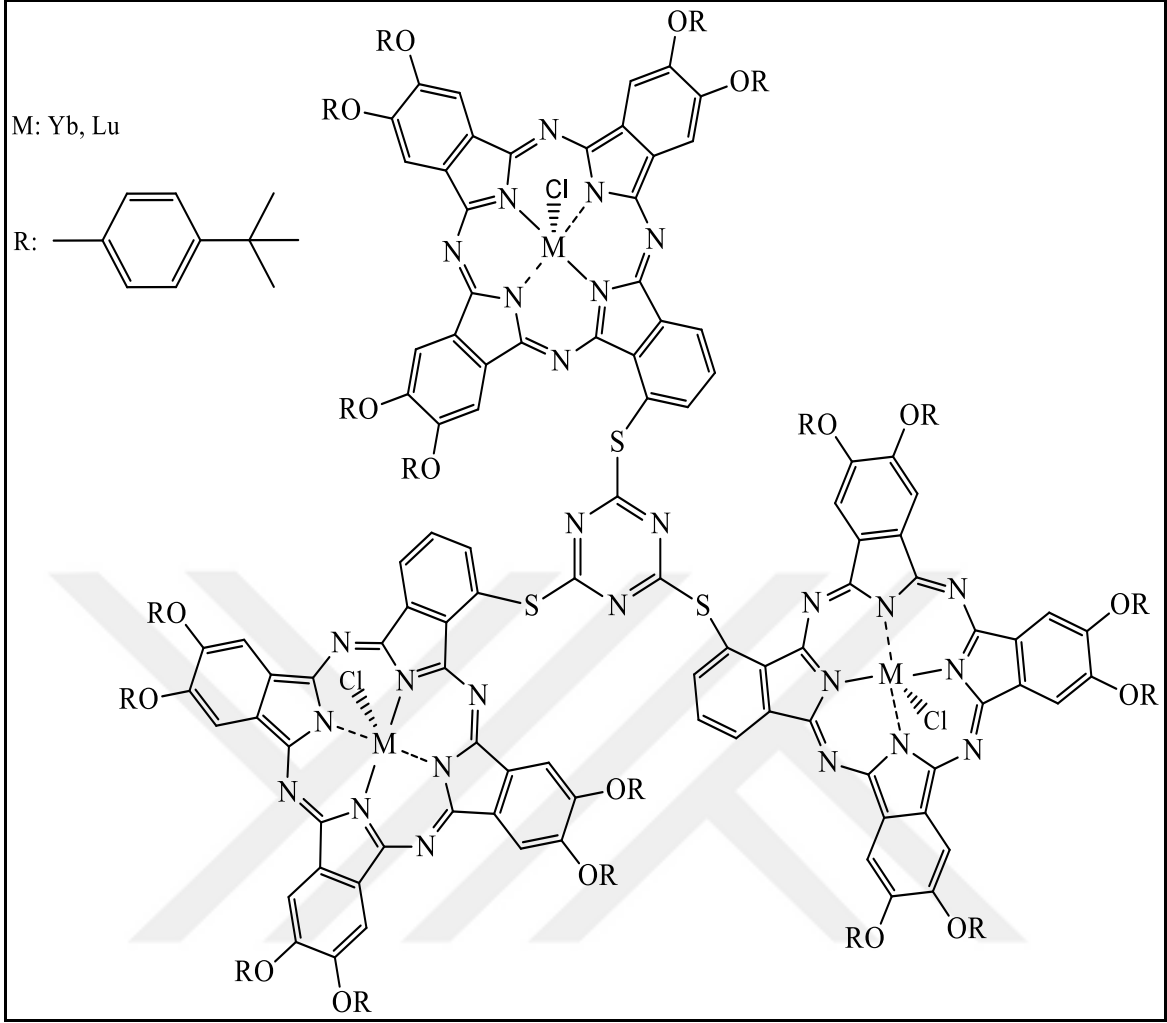
Şekil 23. Gas sensörü olarak kullanılan ftalosiyanın bileşiği

1.9.4. Optik Veri Depolama

Günümüz teknolojisinde verilerin depolanması ve transferinde kompakt disklerin önemi özellikle bilgisayar ve müzik endüstrisinde giderek artmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalar ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere yüksek yoğunlukta IR bölgedeki ışınları absorplayan ftalosiyaninler üzerine yoğunlaşmıştır [84].

İnce film şekline getirilen ftalosiyaninler üzerine verilen noktasal lazer ısıtma ile süblimleşme olur. Süblimleşme ile oluşan bu delikler optik tarafından fark edilerek okunur veya yazılır [85]. Yarı iletken diod lazerler için uygun olan ftalosiyaninler diskler üzerine bilginin bir kez yazılıp çok kez okunmasından dolayı optik veri depolanmasında önemli bir yer edinmiştir.

Literatürde bu uygulama alanında sentezlemiş ftalosiyanin türevi bir bileşik Şekil 24'de gösterilmiştir [86].

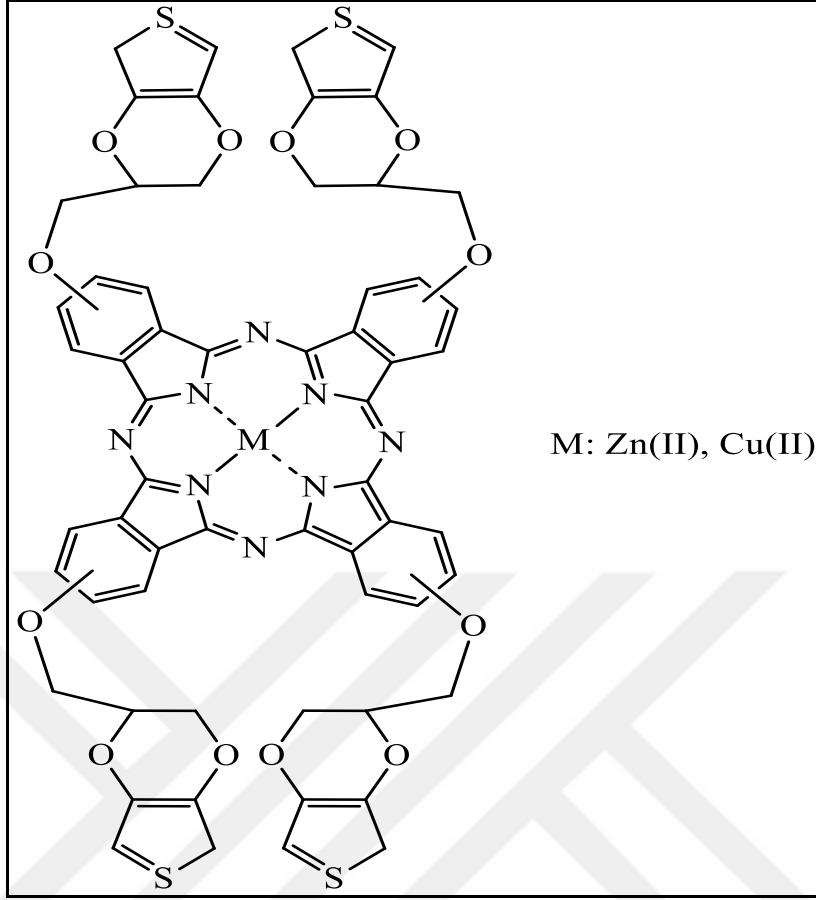


Şekil 24. Optik veri depolama için sentezlenmiş okta süstitüe ftalosiyanın bileşiği

1.9.5. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm, elektrokromik özellik gösteren bir maddeye elektrik alan uygulandığında renginin çift yönlü değişmesidir. Ftalosiyanın bileşiklerinin ilginç redoks özellikleri bazı ftalosiyanın türlerinin elektrokromik malzeme olarak otomatik sektörde arabaların tavan camları, ışık yansımaları engellemek için aynalar, pil göstergeleri, kamuflaj malzemeleri, elektrokromik güneş gözlükleri, bina camları, saat ekranları, reklam panoları, tekstil malzemeleri, kaplama malzemeleri ve televizyon ekranları gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır [87].

Şekil 25'te literatürde elektrokromik malzeme olarak sentezlenmiş ftalosiyanın örneği verilmiştir [88].

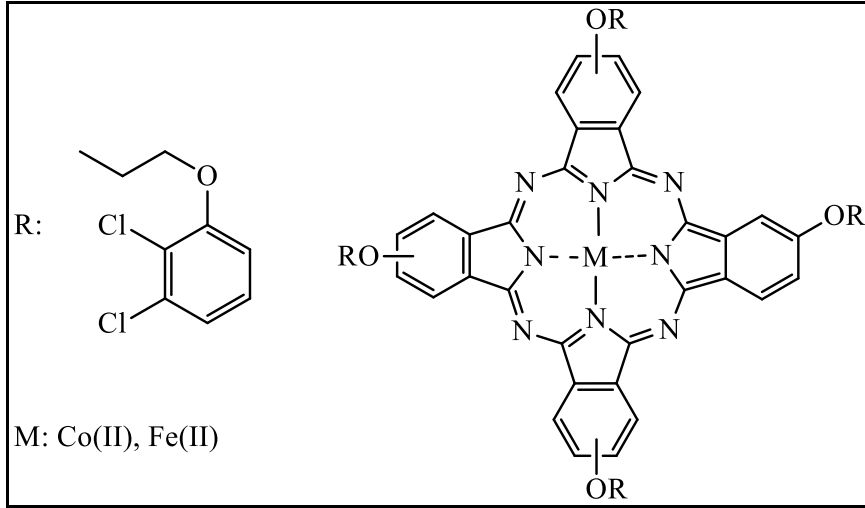


Şekil 25. Elektrokromik malzeme olarak sentezlenmiş ftalosiyanın örneği

1.9.6. Katalizör

Redoks aktif merkez metal iyonu bulunduran ftalosiyanın türleri birçok oksidasyon işleminde katalizör olarak kullanılmaktadır. Demir, bakır, kobalt, palladyum ftalosiyaninler, hidrokarbonların yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır [89]. Kobalt ftalosiyaninli elektrotlar üzerinde karbondioksitin ilk önce karbonmonoksite ardından da metanole indirgendiği reaksiyonlarda, sülfat atıklarının sülfatlara oksidasyonunda katalizleyici özelliğe sahiptir.

Demir veya kobalt ftalosiyaninler, petrolün içerisinde bulunan kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında yükseltgeyici olarak görev yapmaktadırlar. Kalay ftalosiyanin kükürdioksitin yükseltgenmesinde ve çevre için zararlı olan klorlu bileşiklerin suda çözünerek uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Demir, kobalt ve vanadyum ftalosiyaninlerde yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılmaktadır [90]. Şekil 26'da literatürde yer alan katalizör etki gösteren süstitüe ftalosiyanin örneği verilmiştir [91].

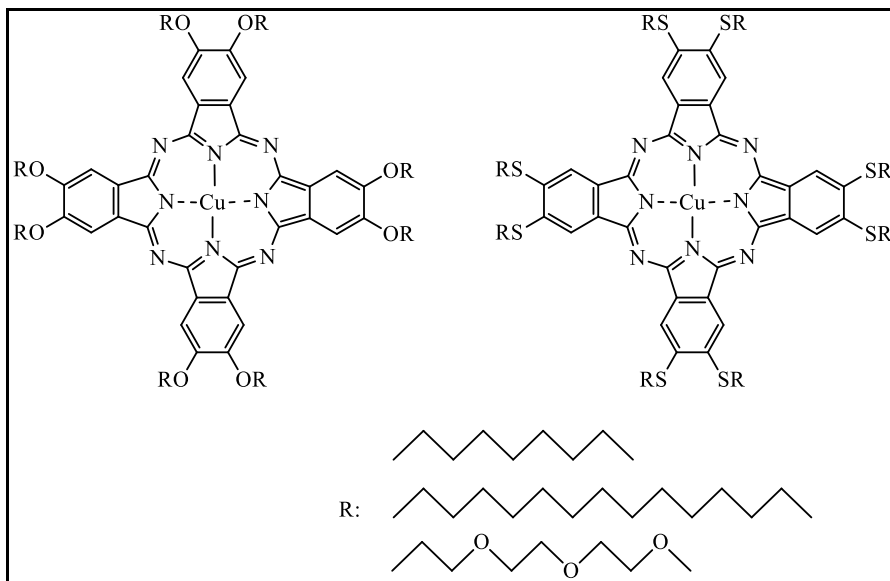


Şekil 26. Katalizör etki gösteren süstitüe metalli ftalosiyanın bileşiği

1.9.7. Sıvı Kristal

Maddenin katı fazı ile sıvı fazı arasında özellik gösteren maddelere sıvı kristaller denir. Bu tarz maddeler esnek bir uç kısma ve esnek olmayan bir merkeze sahiptir. Ftalosiyanın sıvı kristal özelliğe sahip olmaları için uzun karbon zincirleri ile süstitüe olmaları gerekmektedir [92].

Şekil 27’de literatürde sentezlenmiş sıvı kristal yapıda ftalosiyanın bileşiği türleri gösterilmektedir [93].

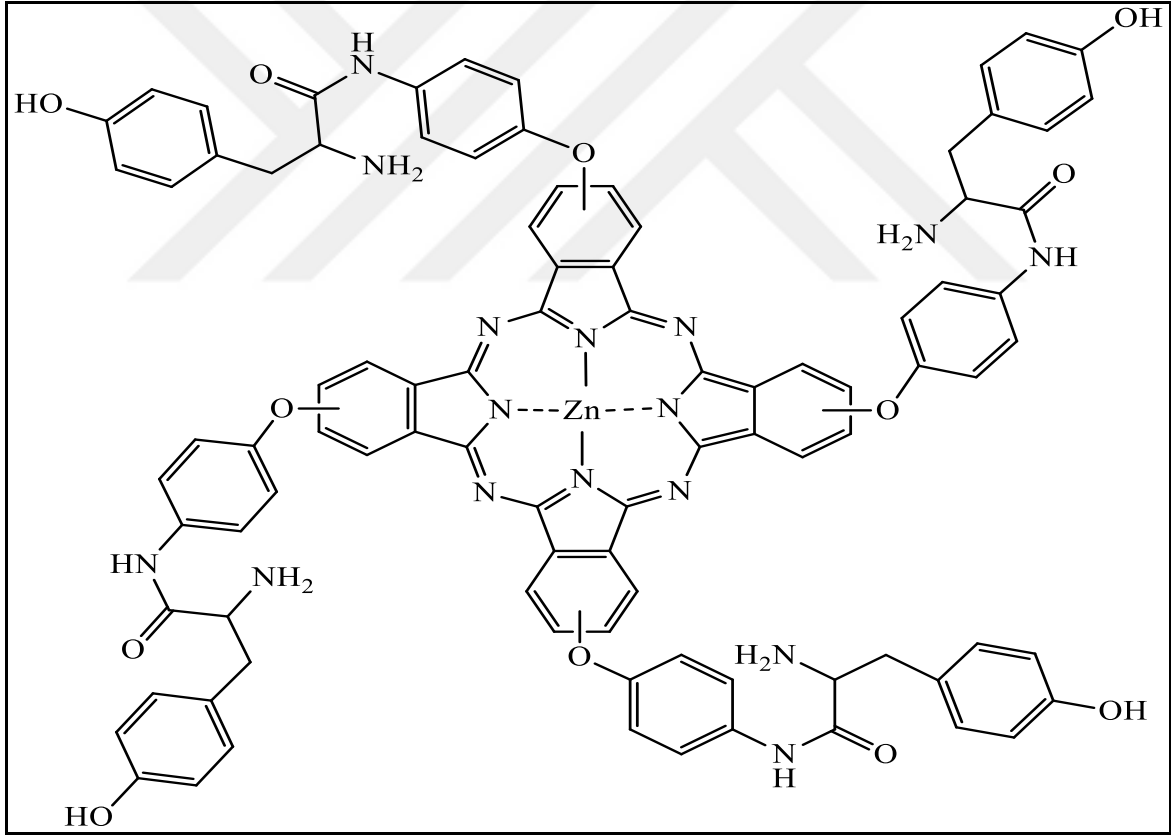


Şekil 27. Sıvı kristal yapıya sahip süstitüe bakır (II)ftalosiyanın bileşiği

1.9.8. Fotodinamik Terapi (PDT)

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

Ftalosiyanın fotodinamik terapide kullanılmasının nedeni görünür bölgede şiddetli absorbands yapmaları, singlet oksijen ve radikal üretebilme, vücutta toksit özellik göstermeme, sağlıklı hücelere göre tümörlü hücelere karşı daha seçici olma gibi özelliklere sahip olmasıdır [94,95]. Şekil 28’de literatürde fotoalgılayıcı olarak sentezlenmiş ftalosiyanın örneği gösterilmiştir [96].



Şekil 28. Fotodinamik terapi uygulamaları için sentezlenen Zn(II) ftalosiyanın örneği

1.10. Elektrokimya

1.10.1. Elektrokimyasal Yöntemlerin Sınıflandırılması

Elektrokimya genel olarak elektronik bir iletken ve yarı iletken ile iyonik iletken ara yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonları inceler. Genellikle elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur.

Elektrokimyasal metotlar genellikle net akımın sıfır olduğu statik metotlar ve net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik metotlar çoğunlukla potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür [97].

Aşağıda Şekil 29' da elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması gösterilmiştir.

Elektrokimyasal Yöntemler	
1. Statik Teknikler ($i=0$)	2. Dinamik Teknikler ($i \neq 0$)
- Potansiyometri	1. Yük Kontrollü Teknikler
- Seçici Elektrotlar	2. Akım Kontrollü Teknikler
- Potansiyometrik titrasyonlar	2.1. Kronopotansiyometri
	2.2. Kulometrik Titrasyonlar
	3. Potansiyel Kontrollü Teknikler
	3.1. Kronoamperometri
	3.2. Kronokulometri
	3.3. Potansiyel kontrollü kulometri
	3.4. Voltametri
	3.4.1. Hidrodinamik voltametri
	- Çözeltinin karıştırıldığı voltametri
	- Döner disk elektrot voltametri
	3.4.2. Puls voltametri
	3.4.3. Sabit elektrot voltametri
	- Doğrusal taramalı voltametri
	- Dönüşümlü voltametri

Şekil 29. Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması

Bu tez çalışmasının kapsamında voltametrik metotlardan olan dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) yöntemlerinden yararlanılmıştır.

1.10.2. Voltametri

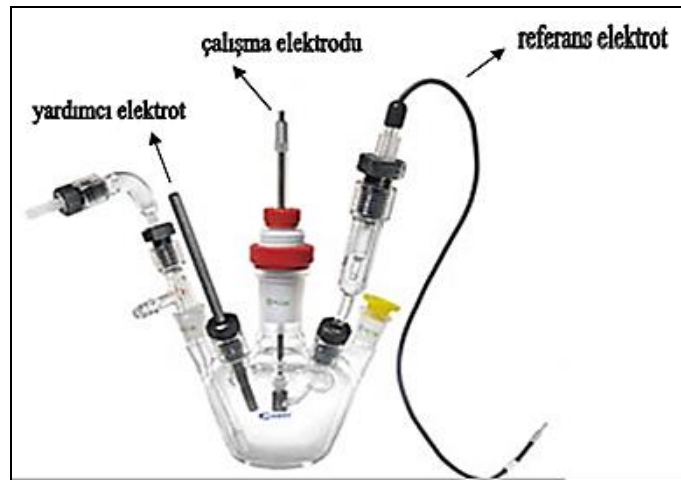
Voltametri, elektrokimyasal bir hücrede uygulanan potansiyele karşı akımın ölçüldüğü ve elektrolit hakkında bilgi edinildiği elektroanalitik yöntemlere verilen isimdir. Aynı zamanda voltametri, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarını, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarını ve elektrot yüzeyinde oluşan elektron aktarım mekanizmalarının açıklanmasında başvurulan güvenli metotlardan birisidir.

Elektrokimyasal bir hücrede polarizlenebilen bir çalışma (indikatör) elektrodu ile referans (karşılaştırma) elektrodu arasında değeri zamanla değişen potansiyel uygulanması sonucu ortaya çıkan akımın, üç elektrotlu sistemlerde çalışma elektrodu ile karşıt elektrot, iki elektrotlu sistemlerde ise çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasında ölçülmesi temeline dayanır ve bunların sonucunda elde edilen akım-potansiyel eğrilerine voltamogram adı verilir [98].

Voltametrik bir hücre bileşenleri; üç elektrot (çalışma, referans, yardımcı), hücre kabı, çözücü ve destek elektrolitten oluşmaktadır.

- Hücre kabı: Voltametrik analizlerde hücre kabının yapıldığı malzemeler kirlenme, adsorpsiyon özelliği en az olan ve ölçümler sırasında kullanılan çözücülerden etkilenmeyen malzemelerden seçilmektedir.

Kullanılan hücre kabı genelde cam, kuvars ve teflon malzemeden yapılmaktadır [99]. Şekil 30' da voltametrik ölçümlerde kullanılan üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kabı örneği gösterilmiştir.



Şekil 30. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kabı

- Çözücü ve destek elektrolit: Çözücü seçiminde analitin çözücüdeki çözünürlüğünün iyi olmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca çözücü analitle ve ürünle tepkime vermemeli, elektrotla da tepkimeye girmemelidir. Bu yüzden su içermeyen metanol, dimetilsülfoksit, dimetilformamid ve diklorometan gibi yüksek saflıkta çözücüler tercih edilmelidir.

Voltametik analizlerde akımın yalnızca difüzyon kontrollü olabilmesi için ortama iyonik göçün tamamını üstelenecek yükseltgenme ve indirgenmesi güç olan KCl, KNO₃ gibi alkali metal tuzları yada anyonu ve katyonu kararlı olan (Et₄N)⁺(BF₄)⁻, (n-Bu)₄N⁺(BF₄)⁻, (n-Bu)₄N⁺(PF₆)⁻ iyonik bileşikler destek elektrolit olarak çözeltiye ilave edilir.

- Referans elektrot (RE): Potansiyeli tam olarak bilinen ve voltametik analiz sırasında potansiyeli değişmeyen elektrottur. Bu elektrotun direnci çok yüksek olduğundan akım yardımcı elektrottan çalışma elektroduna doğru akar. Referans elektrot olarak Ag/Ag⁺, Ag/AgCl, Hg/Hg₂Cl₂ (kalomel), doymuş kalomel elektrot(SCE) ve standart hidrojen elektrot (SHE) kullanılabilir [100].

İdeal bir referans elektrot; zamanla ve sıcaklıkla değişmeyen sabit bir potansiyele, az bir akıma maruz kaldığında tekrar orijinal potansiyeline dönebilme ve tersinir olup Nerst eşitliğine uyma gibi özelliklere sahip olmalıdır.

- Çalışma elektrodu (WE): Elektrokimyasal hücrede indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği ve elektrot potansiyelinin analitin derişimine bağlı olarak zamanla değiştiği elektrottur. Çalışma elektrotları polarizasyonu arttırmak için yüzey alanı milimetrekaire veya mikrometrekaire olan mikroelektrotlardır.

Bir çalışma elektrotu; iletken olmalı, çalışma aralığında inert olmalı, negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı ve kolay işlenebilir olmalıdır. Çalışma elektrotları, metalik (Pt, Au), membran (cam, sıvı, kristalin, gaz duyarlı) ve iyon seçici alan etkili transistörler (ISFET) olmak üzere üç gruba ayrılırlar [101]. Voltametik analizlerde genel olarak çalışma elektrotu olarak platin elektrot kullanılmaktadır.

- Yardımcı elektrot (CE): Genellikle soy metallerden yapılan potansiyeli ölçülmeyen ve bilinmeyen elektrottur. Helezon şeklinde sarılmış platin tel veya civa havuzu şeklinde olan yardımcı elektrot, çalışma elektrotunu elektron yönünden beslerken burada meydana gelen reaksiyonlara etki etmez. Böylece yardımcı elektrot akımın referans elektrotu etkilemesini engeller ve potansiyelinin sabit kalmasını sağlar [102].

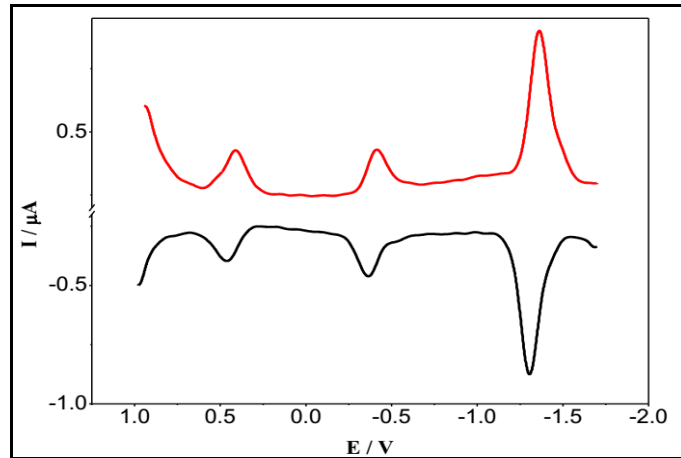
Günümüzde teknolojik gelişmelerle beraber birçok voltametrik yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları, Lineer Tarama Voltametri, Merdiven Voltametri, Kare Dalga Voltametri, Dönüşümlü (Cyclic) Voltametri, Anodik-Katodik Sıyırma Voltametri, Adsorbif Sıyırma Voltametri, Alternatif Akım Voltametri, Polarografi, Dönen Elektrot Voltametri, Normal Puls Voltametri, Diferansiyel Puls Voltametri ve Kronoamperometri şeklinde sıralanabilir [103].

Devam eden başlıkta tez kapsamında çalışılan dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri yöntemleri yer alacaktır.

1.10.3. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

Kare dalga voltametrisi son derece hassas ve hızlı bir voltametrik yöntemdir. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha kısa sürede elde edilir. Kare dalga voltametrisinde asılı damla cıva elektrodu ve kromatografik dedektörler kullanılır. Tarama potansiyel artışı (ΔE), her bir basamak arasındaki yükseklik artışına karşılık gelir. Tarama hızı $\Delta E/\tau$ (τ : kare dalga periyodu) şeklinde tanımlanmaktadır.

Tersinir bir indirgenme reaksiyonunda bir pulsun şiddeti, ileri tarama sırasında oluşan ürünün geri tarama sırasında yükseltgenmesini sağlayacak kadar büyüktür. Böylece ileri puls bir katodik akımı, geri puls da bir anodik akımı oluşturur. Kare dalga voltametrisinde ölçüm son derece hızlı yapıldığından, birkaç voltametrik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizinin kesinliğini artırmak mümkündür.



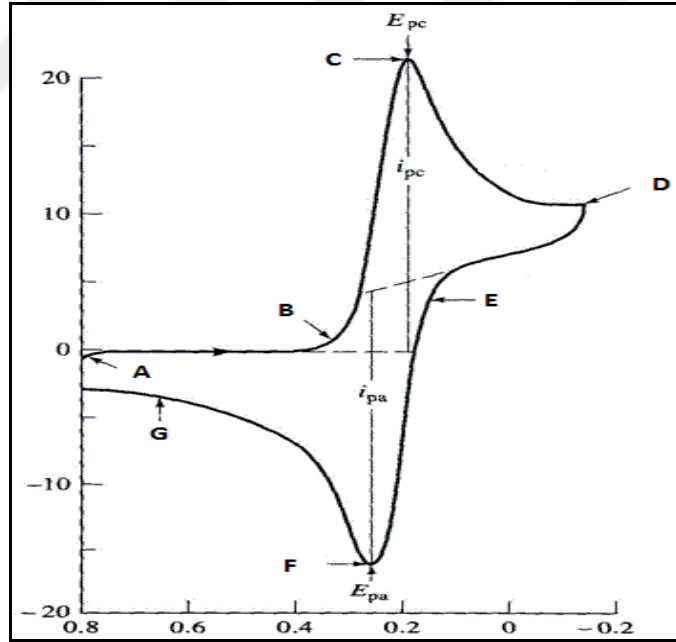
Şekil 31. Kare dalga voltametrisinde (SWV) alınan voltamogram örneği

1.10.4. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, ayarlanılan bir tarama hızında belirlenen iki farklı potansiyel aralıklarında pozitif veya negatif yönde önce ileri yönde ardından aynı tarama hızında geri yönde potansiyel uygulanarak yapılan voltametrik tayinlerdir.

Dönüşümlü voltametrizde tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden basit difüzyon kontrollü olayların yanında adsorpsiyon ve elektron transfer tepkimesine eşlik eden kimyasal tepkimelerin varlığı ve özellikleri de belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama pikleri aracılığıyla tepkime mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri tarama ile kinetik verilerde elde edilebilir.

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 ölçülebilmektedir (Şekil 32).

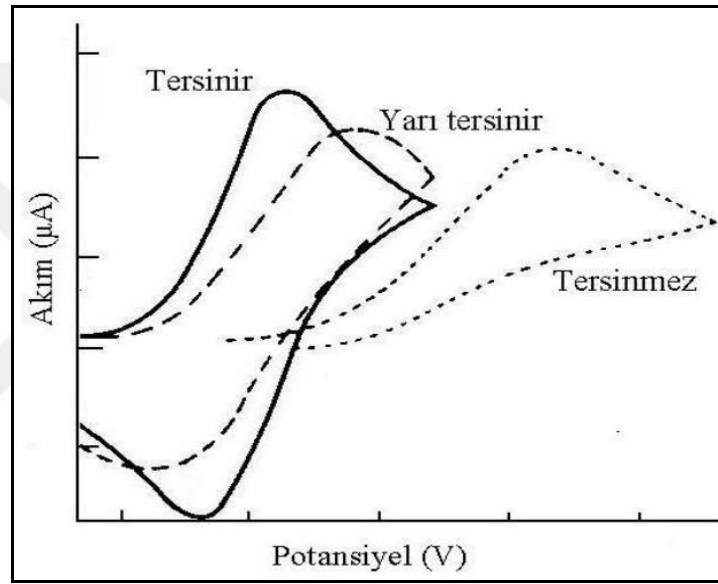


Şekil 32. Dönüşümlü voltametri akım-potansiyel voltamogramı

CV ile sistemin, hangi potansiyellerde ve kaç adımda redoks tepkimeleri verdiği, tersinir olup olmadığı ve tepkime sonucunda oluşan ürünlerin kararlılığı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir [104]. Elektrokimyasal bir reaksiyonun tersinir olması uygulama alanı açısından önemli görülmektedir (Şekil 33).

Yapılan pratik hesaplamalar ile anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark transfer edilen elektron başına 59.2 mV ise o sistemin elektrokimyasal olarak tersinir olduğu söylenmektedir. Tersinir sistemlerde anodik ve katodik pik akımları birbirine eşittir.

Reaksiyonun tam olarak tersinir olmaması sonucunda bu farkın 59.2 mV' dan biraz daha büyük olduğu sistemler yarı tersinir sistemler olarak adlandırılmaktadır. Tersinir olmayan sistemlerde ise piklerin simetrilerini tamamen kaybederek birbirinden çok uzak olduğu veya geri dönüşümde piklerin gözlenmediği sistemlerdir [105].



Şekil 33. Tersinir, yarı tersinir, tersinmez sistemler için CV voltamogramları

1.10.5. Elektropolimerizasyon

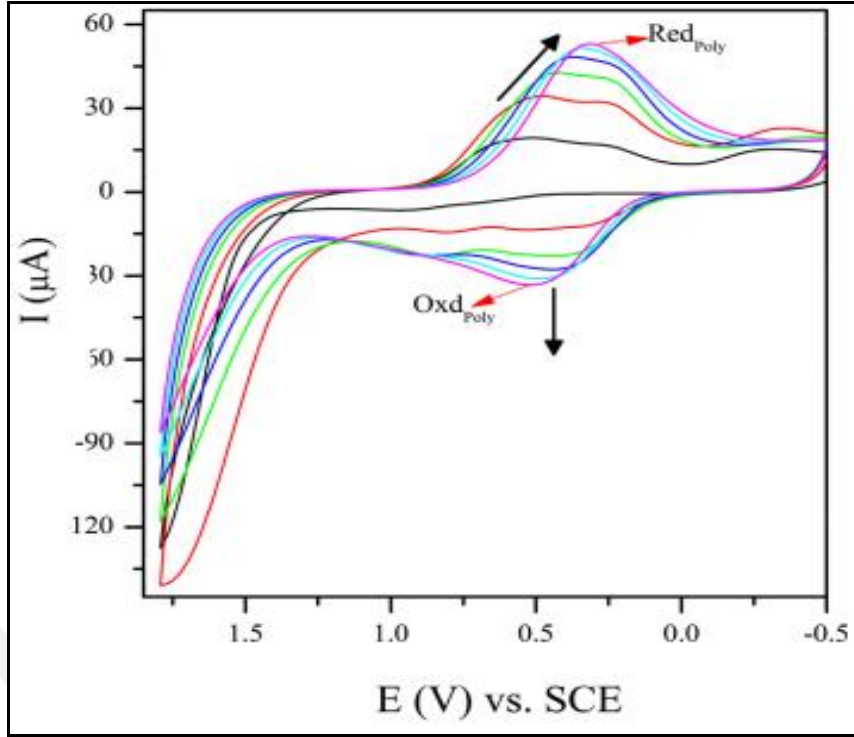
Elektropolimerizasyon, metal komplekslerinin elektrot yüzeyine bağlanmasında uygulama açısından kolay ve ilgi çekici yöntemlerin başında gelmektedir [106]. Elektropolimerizasyonun temeli, metal kompleksi içeren polimerik film oluşturmak için uygun modifiye edilmiş monomerin elektrokimyasal olarak indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının tamamını kapsamaktadır. Bunun sonucu olarak sulu ve organik ortamlarda ilginç özelliklere sahip sübstitüe olmuş monomerler elektropolimerizasyon uygulamalarında çalışılmaktadır.

Elektropolimerizasyon uygulamalarında çözücü ve elektrolit seçerken bazı hususlara dikkat edilmelidir. Bunlar; seçilen çözücü ve elektrolit, monomerin indirgenme-yükseltgenme potansiyel değerinde tepkimeye katılmamalıdır. Çözücünün redoks reaksiyonlarına katılmaması için dielektrik sabiti yüksek olmalıdır. Elektrolitin yükseltgenme potansiyeli monomerin yükseltgenme potansiyelinden yüksek olmalıdır. Elektrolitin yükseltgenme potansiyeli monomerin yükseltgenme potansiyeline eşit veya küçük olması durumunda polimerizasyon mekanizması değişir ve farklı ürünlerin oluşmasına neden olur.

Elektropolimerizasyon genellikle galvanostatik (sürekli akım) veya potansiyostatik (sürekli potansiyel) metotları ile yapılır. Bu teknikler nicelik bakımından güvenilir ve daha kolay olduklarından redoks mekanizmalarının açıklanmasında giderek yaygınlaşmaktadırlar. Elektropolimerizasyon, iki veya üç elektrotlu elektrokimyasal hücrelerde yapılmaktadır. Monomer, uygun çözücü ve destek elektrolitle beraber elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimerleşmektedir.

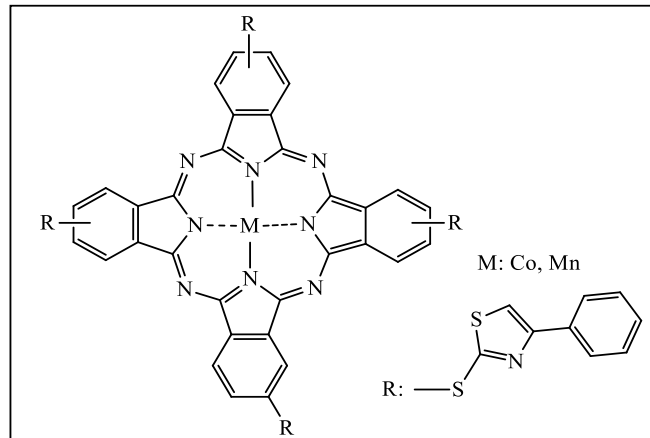
Potansiyel dinamik metotlardan olan dönüşümlü voltametri, iletken polimerlerin karakterize edilmesinde en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Dönüşümlü voltametri ile tersinir elektron transfer mekanizması sürekli potansiyel diyagramında gözlenirken çok kısa yaşam ömürlerine sahip ara ürünlerde tarama hızını arttırarak izlenebilir [107].

Polimerize olabilecek periferel veya non-periferel süstitüe olmuş ftalosiyanınlerin elektropolimerizasyonu dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak izlenebilir. İki anodik potansiyel aralığında belirli tarama hızı ile dönüşümlü potansiyel tarama yapılarak ftalosiyanın molekülünün çalışma elektrodu üzerinde ince film halinde kaplandığı gözlenebilir. Ayrıca dönüşümlü voltamogramdan anodik bölgede beklenen piklerin dışında potansiyeli giderek kayan ve akım şiddeti artan döngü tamamlandığında ise akım şiddeti azalan piklerin gözlenmesi ftalosiyanın molekülünün polimerize olduğunu göstermektedir [108]. Şekil 34'te 3,4 -etilendioksitiyofen (EDOT) grupları ile non-periferel süstitüe olmuş Lutesyum (III) ftalosiyanın kompleksinin elektropolimerzasyon grafiği verilmiştir. Grafikten de anlaşıldığı gibi anodik tarama esnasında artan potansiyel değerinin yanında akımın arttığı ve döngü tamamlandığında ise katodik tarama esnasında azalan potansiyele karşı akımında azaldığı gözlenmiş olup, çalışılan kompleksin çalışma elektrodu üzerinde polimerleştiği gözlenmiştir.

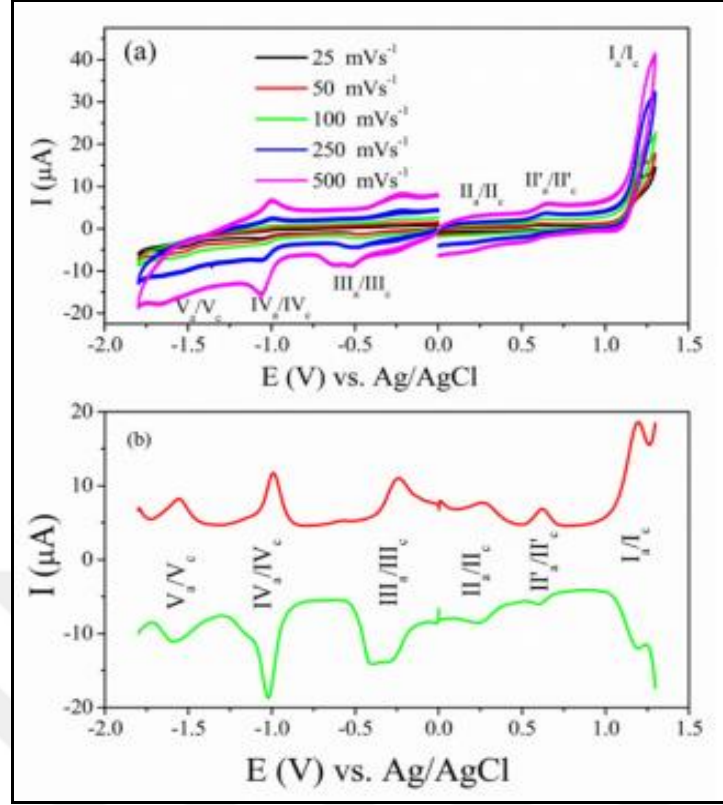


Şekil 34. Lutesyum (III) ftalosiyanın kompleksinin bir ITO çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında elde edilen CV voltamogramı

Şekil 35’de Atıf Koca ve çalışma grubunun sentezlemiş olduğu metalli ftalosiyanın kompleksleri ve bu komplekslerden kobalt ftalosiyanın elektropolimerizasyon çalışmalarına ait CV ve SWV voltamogramları (Şekil 36) gösterilmiştir [109].



Şekil 35. Elektropolimerizasyonu çalışılan CoPc ve MnPc örneği

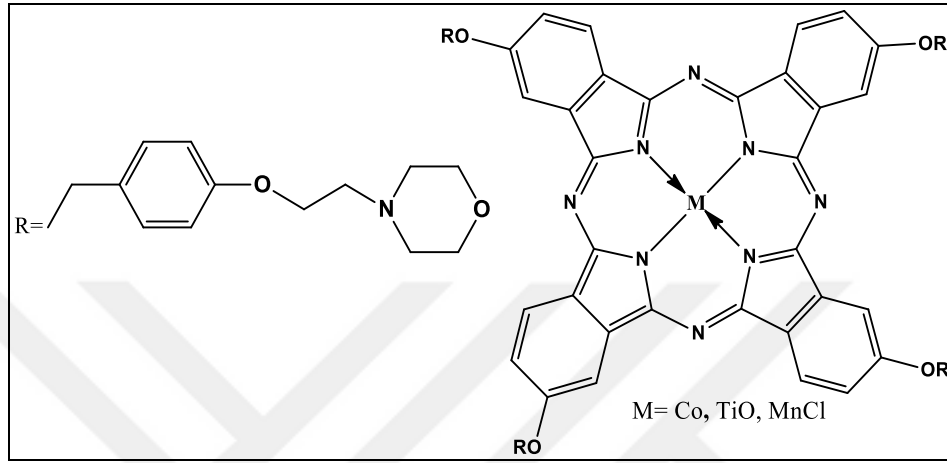


Şekil 36. CoPc ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) kompleksinin farklı tarama hızlarında camı karbon çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında elde edilen CV ve SWV voltamogramları

Sentezlenen periferel tetra sübtitüe (4-fenil-1,3-tiazol-2-tiolat) grupları içeren kobalt, mangan ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal özellikleri voltametik yöntemler ile belirlenmiş olup kobalt ve μ -okso mangan ftalosiyanın komplekslerinin metal bazlı elektron transferleri yanında halka bazlı elektron transfer reaksiyonlarında verdiği gözlenmiştir. Ayrıca tiazole grupları içeren bu kompleksler çalışma elektrotunda oksidatif elektropolimerizasyona neden olmuştur.

Şekil 36'da kobalt ftalosiyanine ait voltamogramlarda katodik potansiyel taramasında $\text{III}_a/\text{III}_c$ pik potansiyeli metal bazlı indirgenme prosesine aitken IV_a/IV_c ve V_a/V_c pik potansiyelleri halka bazlı indirgenme prosesine aittir. Anodik potansiyel taramasında ise II_a/II_c ve $\text{II}'_a/\text{II}'_c$ pik potansiyelleri metal bazlı yükseltgenme prosesine aitken I_a/I_c pik potansiyeli halka bazlı yükseltgenme prosesine aittir.

Zekeriya Bıyıklıoğlu, Atıf Koca ve çalışma ekibinin sensör uygulamalarında kullanılmak üzere bazı pestisit türlerine karşı aktif özellik gösteren metali ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiş ve elektropolimerizasyon ile sensör çalışmalarında test edilmiştir (Şekil 37) [110].



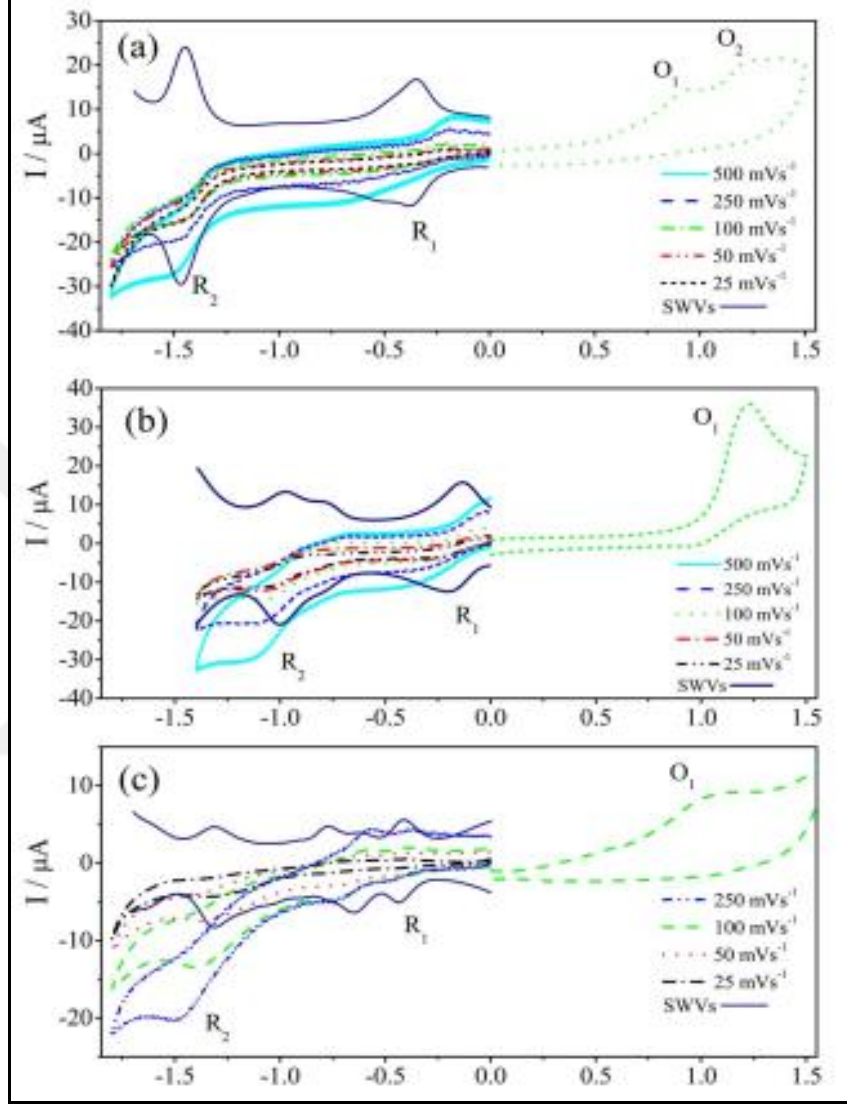
Şekil 37. Pestisit sensör çalışmasında redoks özellikleri incelenen ve elektropolimerizasyonu çalışılan periferal tetra süstitüe metali ftalosiyanın kompleksleri

Sentezlenen CoPc, TiPc ve MnPc kompleksleri üç elektrotlu kimyasal hücrede bir camsı karbon çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında CV ve SWV voltamogramları alınmıştır (Şekil 38).

Elde edilen bu voltamogramlar sayesinde sentezlenmiş olan bu komplekslerin metal bazlı elektron transferi yanında halka bazlı elektron transferide gerçekleştirdikleri belirtilmiştir. Elektropolimerize olabilen süstitüe grup içeren ve redoks aktif merkez metali bulduran bu kompleksler CV tekniği ile camsı karbon elektrot üzerine kaplanarak metali ftalosiyanın elektrotlar yapılmıştır. Elde edilen bu elektrotlar pestisit türlerine karşı duyarlılıkları LiClO_4 (0.1 mol dm^{-3}) özeltisinde pestisit türleri ile titrasyon yapılarak tespit edilmiştir.

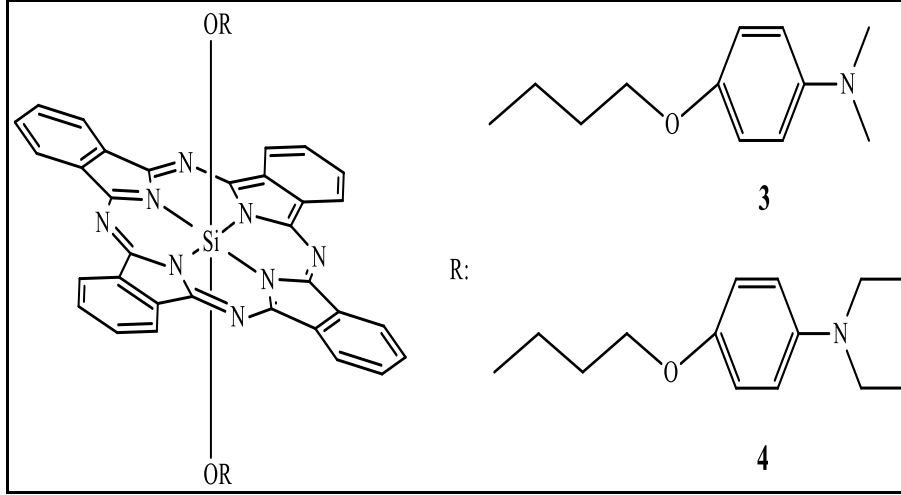
Bu alışmalar sonucunda MnPc kaplı camsı karbon elektrotun diazonin pestisitine karşı duyarlığı olduğu gözlenirken TiPc kaplı camsı karbon elektrotunun eserin pestisitine karşı duyarlı olduğu gözlenmiştir. MnPc kaplı elektrotun diazonine karşı seçici olması diazonindeki fosfor gruplarının Mn(III) merkez metaline yakınlığına bağlıyken, TiPc kaplı

elektrotun eserine karşı seçiciliği TiPc kompleksinin eserin pestisitindeki okso ve amino grupları ile aksiyal pozisyonda koordine olması ile açıklanmıştır.



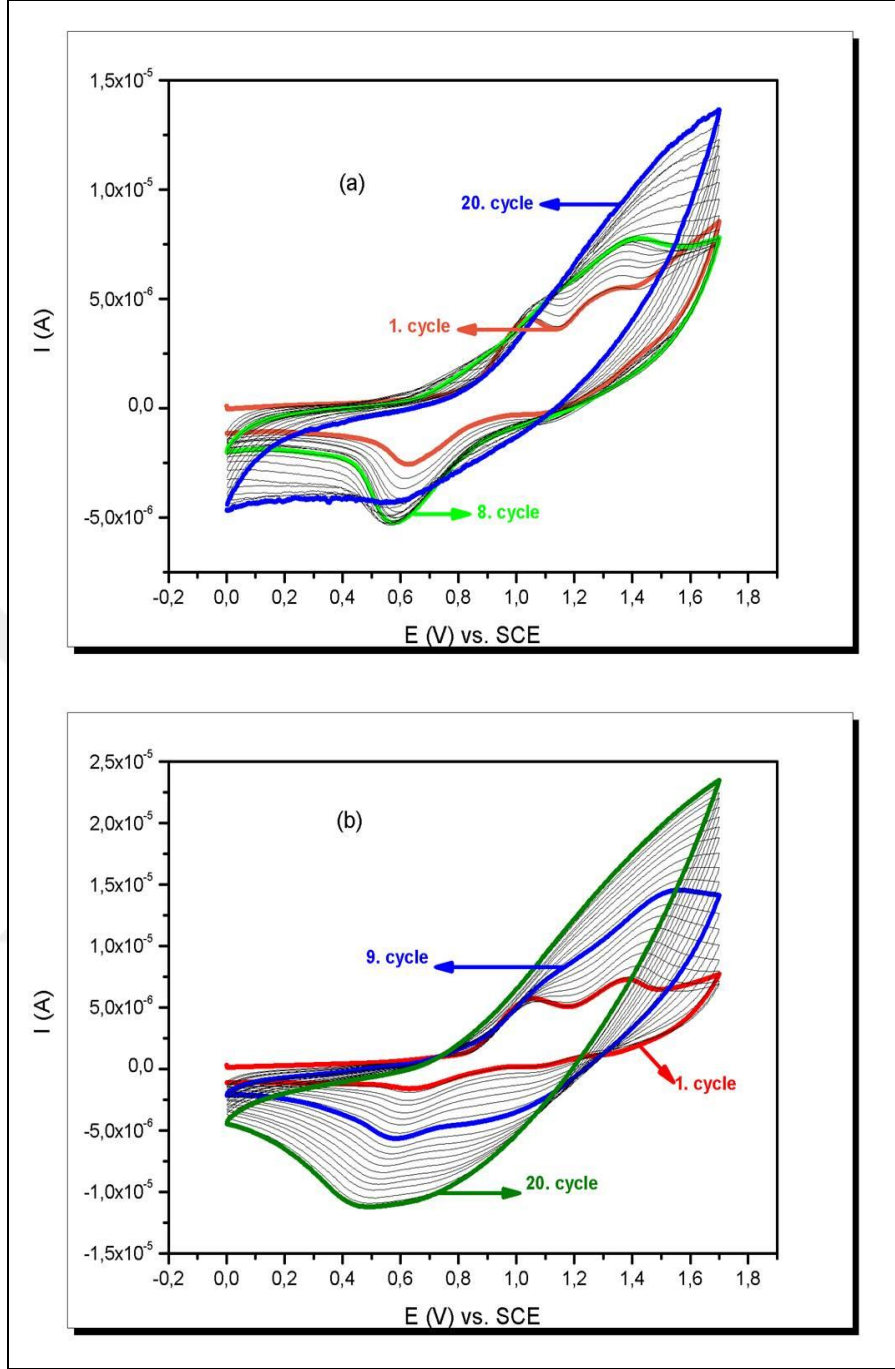
Şekil 38. a) CoPc, b) TiPc, c) MnPc komplekslerinin camsi karbon çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında farklı tarama hızlarında CV ve SWV voltamogramları

2016 yılında Zekeriya Bıyıklıoğlu tarafından sentezlenen polimerize olabilen dimetilamino ve dietilamino grupları taşıyan aksiyal disübstitüe silisyum ftalosiyanın türlerinin elektrokimyasal ve elektropolimerizasyon özellikleri CV ve SWV teknikleri ile açıklanmıştır [111].



Şekil 39. Elektropolimerizasyonu çalışılan aksiyal disübstitüe silisyum ftalosiyanın kompleksleri

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 gözlenmiştir (Şekil 40). Böylece bu aksiyal disübstitüe silisyum ftalosiyanın komplekslerinin elektrokromizm, elektrosensör ve elektrokataliz gibi farklı elektrokimyasal uygulama alanlarında kullanılabileceği belirtilmiştir.

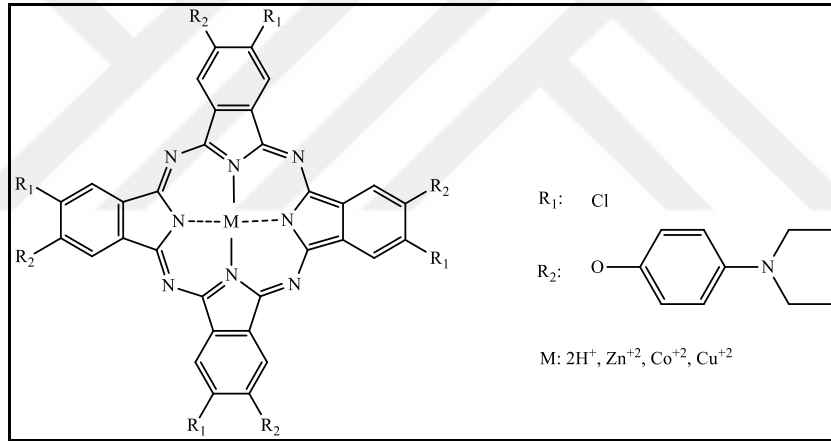


Şekil 40. a) Silisyum ftalosiyanin **3** kompleksi, b) Silisyum ftalosiyanin **4** kompleksinin DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 m Vs^{-1} tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları

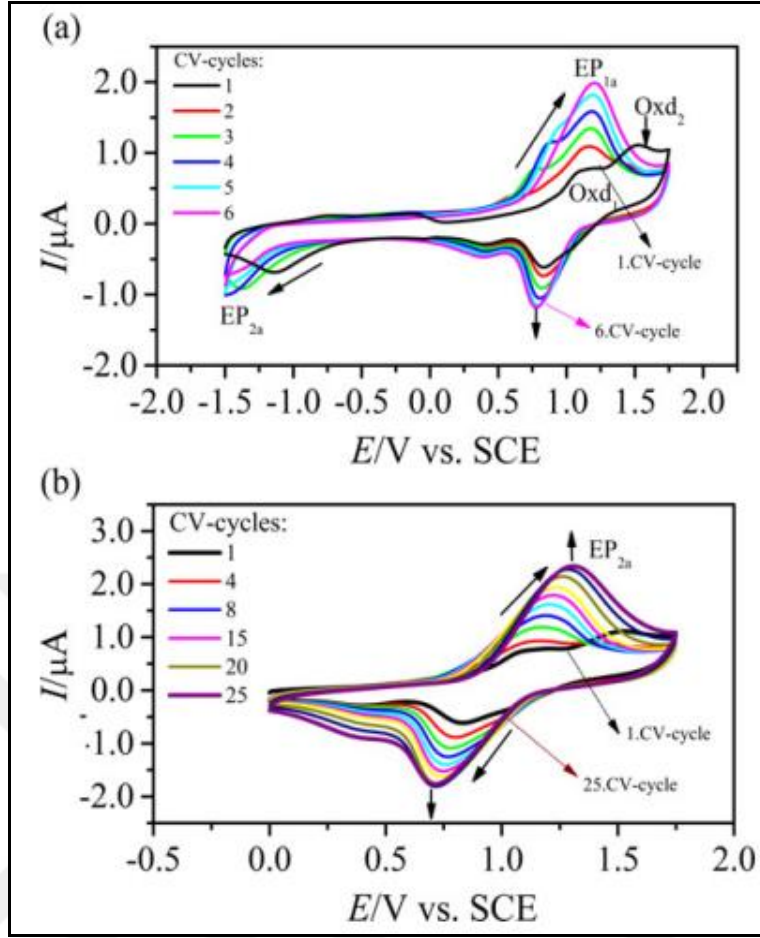
Atıf Koca ve çalışma grubunun sentezlemiş olduğu periferel süstitüe olmuş klor ve dietilaminofenoksi gruplarını taşıyan metalli ftalosiyenin komplekslerini (MPcs) (M: $2H^+$, Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2}) elektropolimerizasyon ile ITO çalışma elektrodu üzerine kaplayarak elektrokromik malzeme olarak test etmişlerdir (Şekil 41) [112].

Yapılan çalışmada ftalosiyenin merkez metalinin değişmesiyle çalışma elektrodu üzerine kaplanan filmin redoks aktivitesini etkilediği gözlenmiştir. Ayrıca yapılan bu filmlerin (MPc-tdea-tCl) elektrokromik özellikleri voltametrik, spektroeletrokimyasal ve spektroeletrokolorimetrik ölçümler yapılarak araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre $H_2Pc-tdea-tCl$ filmi elektrokromik özellik göstermezken, $ZnPc-tdea-tCl$ ve $CuPc-tdea-tCl$ filmleri elektrokromik malzeme olarak davranış sergilemişlerdir.

Bunların yanında $CoPc-tdea-tCl$ filmi ise kısa zamanda belirgin renk farkı, yüksek optik zıtlık ve daha iyi optik kararlılık göstermiştir.



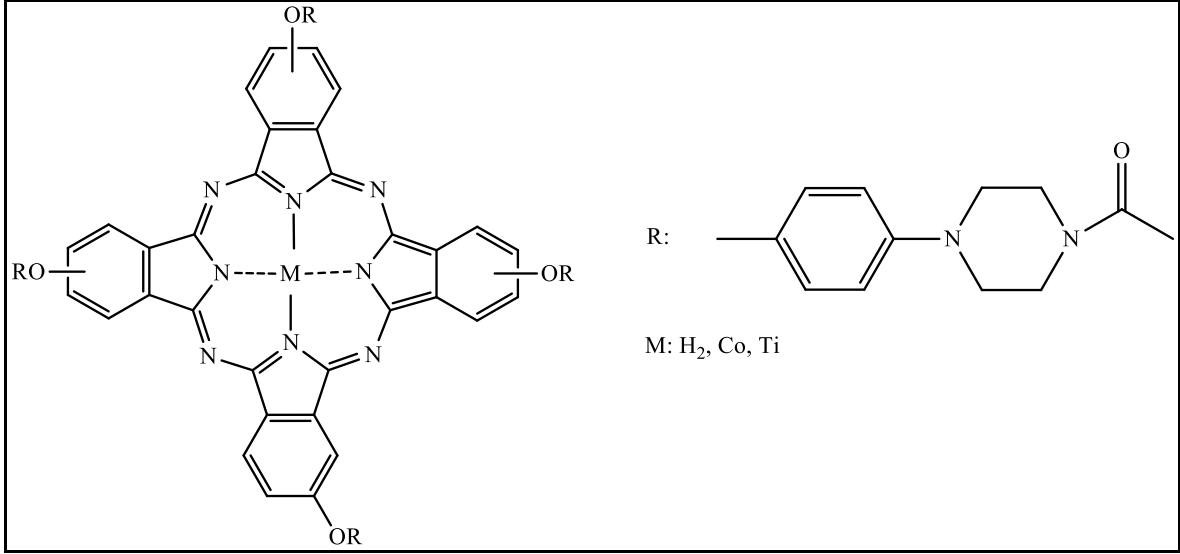
Şekil 41. Elektrokromik malzeme amaçlı elektropolimerizasyonu çalışılmış ftalosiyenin kompleksleri



Şekil 42. ZnPc-tdea-tCl kompleksinin ITO çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP elektroliti varlığında 100 mV s^{-1} tarama hızında CV voltamogramları. a) anodik ve katodik potansiyel taraması. b) anodik potansiyel taraması

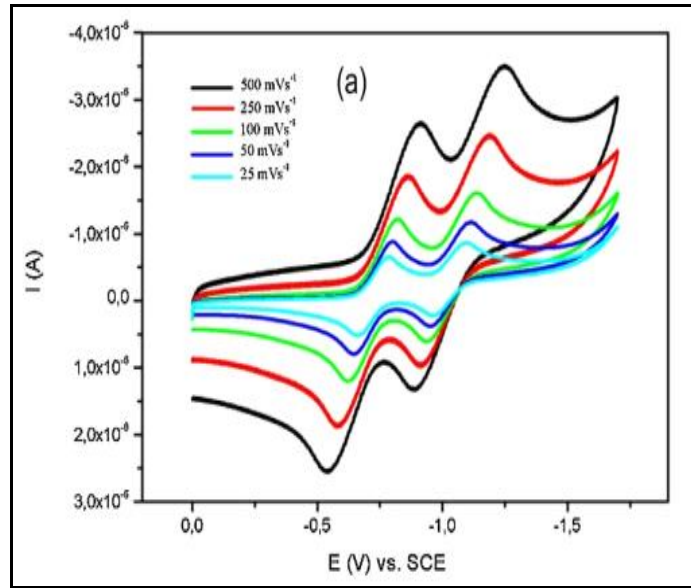
Şekil 42’de görüldüğü üzere ZnPc-tdea-tCl kompleksi ITO çalışma elektrodu üzerine oksidatif elektropolimerizasyon ile kaplanmıştır. DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mV s^{-1} tarama hızında 6. Döngüye kadar ITO çalışma elektrodu üzerine kaplanmıştır. Devam eden pozitif potansiyel taramasında 25. Döngüye kadar elektropolimerizasyon devam etmiştir. Bunun yanında ZnPc-tdea-tCl kaplı çalışma elektrodu sadece bir tane oksidasyon prosesi vermiştir.

Zekeriya Bıyıklıoğlu ve ekibi tarafından literatürdeki çalışmalarını az olan piperazin sübstitüe metallsiz ve metalli (Co, Ti) ftalosiyanın komplekslerinin elektropolimerizasyon çalışmaları yapılmıştır (Şekil 43) [113].

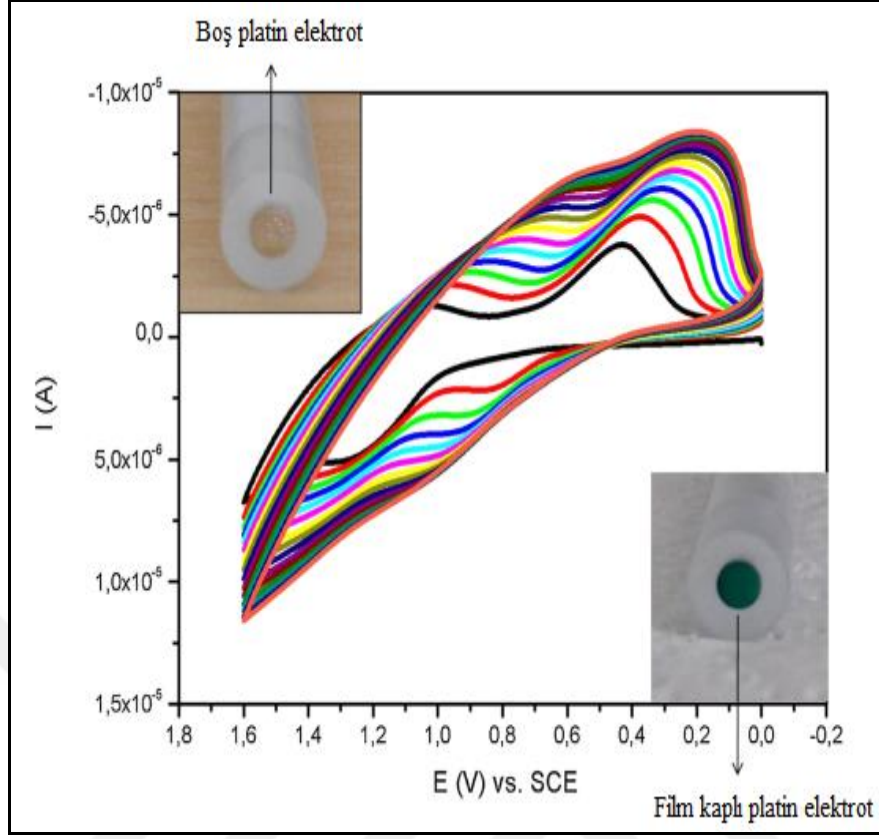


Şekil 43. Elektropolimerizasyonu çalışılmış tetra süstitüe piperazin türevi ftalosiyanın kompleksleri

Aşağıda H₂Pc kompleksine ait farklı tarama hızlarındaki CV voltamogramı incelendiğinde, H₂Pc kompleksinin platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP elektroliti varlığında iki tane dönüşümlü indirgenme reaksiyonu vermiştir (Şekil44). Aynı zamanda katodik potansiyel taramasında indirgenme reaksiyonları sırasında H₂Pc kompleksinin platin çalışma elektrodu üzerinde polimerleştiği gözlenmiştir (Şekil 45).



Şekil 44. H₂Pc kompleksinin platin çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP elektroliti varlığında farklı tarama hızlarında alınan CV voltamogramları



Şekil 45. Elektropolimerize olmuş platin çalışma elektrodu

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 Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat (Marmara Üniversitesi-Kimya Mühendisliği Bölümü-İstanbul)

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

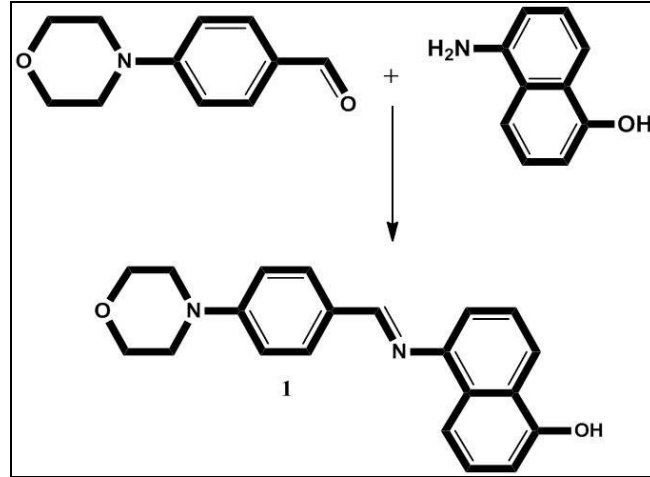
4-Nitroftalonitril, 5-amino-1-naftol, 4-morfolin-4-ilbenzaldehit, kuru DMF, potasyum karbonat, n-pentanol, 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), kloroform, metanol, etil alkol, asetik asit, kuru CoCl_2 , kuru MnCl_2 , $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, Al_2O_3 , nötr silikajel, siyah bant, Schlenk tüpü, por 4 cam kroze, diklorometan (DCM), tetrabutylamonyum perklorat (TBAP).

2.3. Orjinal Maddelerinin Sentezi

2.3.1. 5-[[*(1E)*-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino]-1-naftol (1)

Tek boyunlu bir balona 200 mL etanol konuldu. Üzerine 5-amino-1-naftol (0.9 g, 5.66 mmol), 4-morfolin-4-ilbenzaldehit (1.08 g, 5.66 mmol) ilave edilerek maddeler çözüldü. Ardından reaksiyon ortamına 3 damla asetik asit ilave edilerek sistemin çözünmüş oksijeni azot gazı atmosferinde birkaç kez degaz edilerek giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 80 °C' de 1 gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışımda çöken yeşil renkli madde süzülerek kurutuldu ve ham ürün etanolden kristallendirildi. Verim: 1.09 g (% 57), E. N: 207-209 °C.

IR (ATR), (cm ⁻¹)	: 3203 (OH), 3037 (Ar-H), 2973-2862 (Alif. C-H), 1596, 1517, 1447, 1427, 1378, 1299, 1271, 1232, 1180, 1111, 1063, 976, 922, 859, 809, 781, 625.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 8.43 (s, 1H, =CH), 8.07 (d, 1H, Ar-H), 7.94 (d, 3H, Ar-H), 7.46 (t, 1H, Ar-H), 7.30 (t, 1H, Ar-H), 7.07 (d, 1H, Ar-H), 6.99 (d, 2H, Ar-H), 6.85 (d, 1H, Ar-H), 6.22 (bs, 1H, OH), 3.91 (t, 4H, CH ₂ -O), 3.31 (t, 4H, CH ₂ -N).
¹³ C-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 159.96, 153.40, 151.43, 149.72, 130.48, 130.20, 127.75, 125.50, 125.39, 125.00, 118.85, 116.65, 114.51, 113.57, 109.17, 66.69, 48.12.
MS (ES ⁺), (m/z)	: 333 [M+H] ⁺ .



Şekil 46. (1) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

2.3.2. 4-[(5-[(1E)-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino)-1-naftil]oksi]ftalonitril(3)

100 mL tek boyunlu bir balona azot atmosferinde 5-[(1E)-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino}-1-naftol (1) (1.2 g, 3.6 mmol), 18 mL kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (2) (0.62 g, 3.6 mmol) koyuldu. Karışım 50 °C de 10 dakika karıştırıldıktan sonra kuru K₂CO₃ (1.5 g, 10.8 mmol) 2 saatte 8 eşit parça halinde ilave edilerek karışımın çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon içeriği azot atmosferinde 50 °C de 4 gün karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve 100 g buza dökülerek 1 gün karıştırıldı. Çöken katı madde süzülerek su ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Ele geçen ham ürün etanolden kristallendirildi. Verim: 1.13 g (% 67), E. N: 220-222 °C.

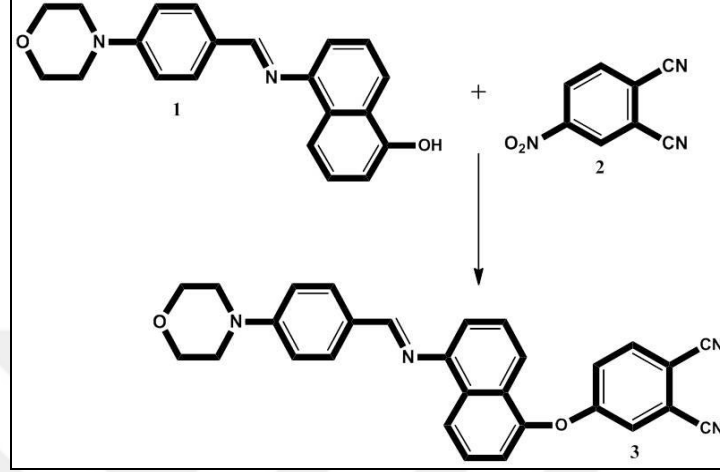
IR (ATR), (cm⁻¹) : 3071 (Ar-H), 2961-2852 (Alif. C-H), 2230 (C≡N), 1594, 1563, 1517, 1505, 1483, 1447, 1427, 1400, 1308, 1275, 1244, 1226, 1182, 1163, 1118, 1087, 1050, 958, 924, 821, 780, 613.

¹H-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 8.47 (s, 1H, =CH), 8.40 (d, 1H, Ar-H), 7.91 (d, 2H, Ar-H), 7.74 (d, 1H, Ar-H), 7.65 (d, 1H, Ar-H), 7.53-7.50 (m, 2H, Ar-H), 7.24 (m, 3H, Ar-H), 7.14 (d, 1H, Ar-H), 7.03 (d, 2H, Ar-H), 3.92 (t, 4H, CH₂-O), 3.35 (t, 4H, CH₂-N).

¹³C-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 162.48, 160.43, 153.64, 150.45, 148.94, 135.47, 130.94, 130.65, 127.57, 127.42, 127.06, 125.34, 123.13, 121.14,

120.96, 118.00, 117.76, 117.52, 115.41, 114.95, 114.43,
114.10, 108.77, 66.66, 48.01.

MS (ES⁺), (m/z) : 459 [M+H]⁺.



Şekil 47. (3) nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

2.3.3. Kobalt Ftalosiyanın (3a)

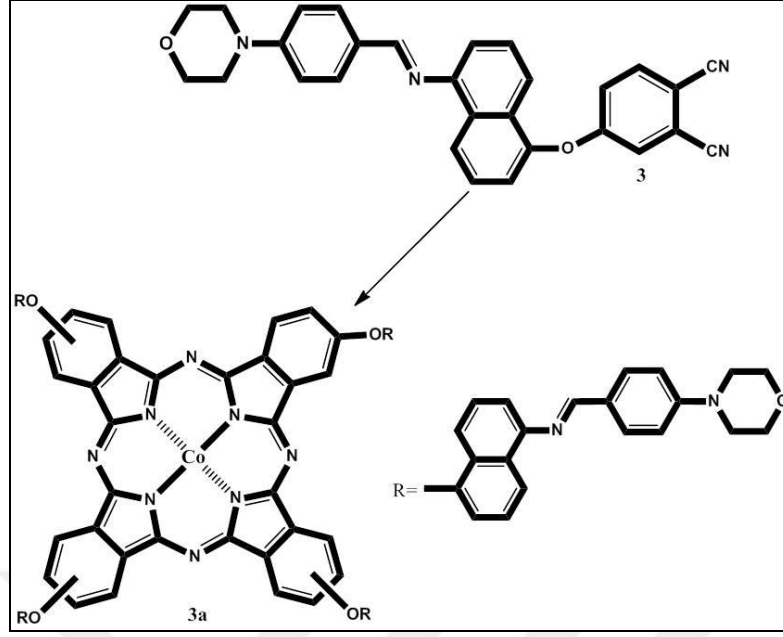
Bir Schlenk tüpüne, 4-[(5-[(1*E*)-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino}-1-naftil)oksi]ftalonitril (**3**) (0.15 g, 0.33 mmol), kuru CoCl₂ (0.021 mg, 0.16 mmol), üzerine 2.5 mL n-pentanol ve 6 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C' de 1 gün karıştırıldı.

Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 100 mL etanol ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün alüminyum oksit yüklü kolondan CHCl₃:CH₃OH (100:2) çözücü sistemi ile saflaştırıldı. Verim: 80 mg (% 51), E. N > 300 °C.

IR (ATR), (cm⁻¹) : 3052 (Ar-H), 2917-2850 (Alif. C-H), 1598, 1515,
1458, 1426, 1398, 1379, 1256, 1227, 1181, 1158,
1112, 1092, 1051, 955, 924, 818, 779, 754, 627.

UV-vis (CHCl₃): λ_{max}, nm (log ε) : 681 (4.95), 615 (4.49), 340 (5.35).

MALDI-TOF-MS, (m/z) : 1892 [M]⁺.



Şekil 48. (3a) nolu kobalt ftalosiyenin bileşiğinin sentez reaksiyonu

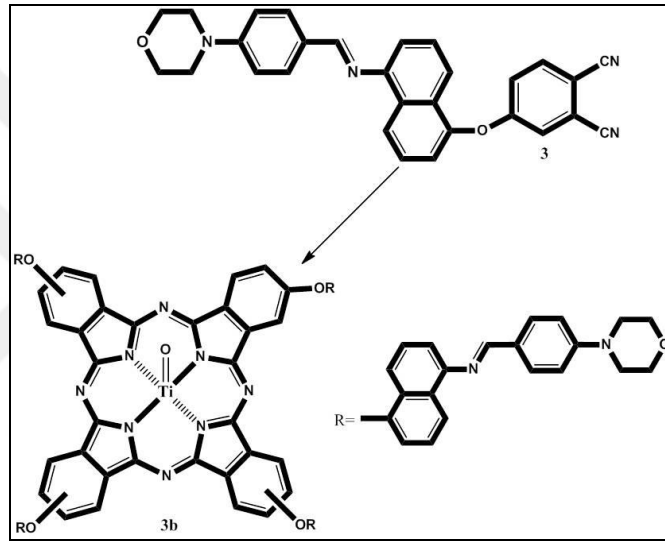
2.3.4. Titanyum Ftalosiyenin (3b)

Bir Schlenk tüpüne, 4-[(5-[(1*E*)-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino}-1-naftil)oksi]ftalonitril (**3**) (0.15 g, 0.34 mmol), titanyum(IV) butoksit (0.12 mL, 0.34 mmol), üzerine 2.5 mL *n*-pentanol ve 6 damla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözünmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C’ de 1 gün karıştırıldı.

Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 100 mL etanol ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün alüminyum oksit yüklü kolondan CHCl₃:CH₃OH (100:2) çözücü sistemi ile saflaştırıldı. Verim: 48 mg (% 30), E. N > 300 °C.

IR (ATR), (cm ⁻¹)	: 3056 (Ar-H), 2918-2849 (Alif. C-H), 1598, 1515, 1473, 1460, 1426, 1398, 1331, 1227, 1181, 1112, 1067, 1047, 950, 924, 818, 779, 747, 626.
¹ H-NMR (CDCl ₃), (δ:ppm)	: 8.47 (s, 4H, =CH), 8.33-8.30 (m, 8H, Ar-H), 7.94-7.85 (m, 16H, Ar-H), 7.47-7.44 (m, 12H, Ar-H), 7.00-6.94 (m, 16H, Ar-H), 3.89 (bs, 16H, CH ₂ -O),

3.25 (bs, 16H, CH₂-N).
¹³C-NMR (CDCl₃), (δ:ppm) : 162.54, 159.99, 159.95, 155.15, 153.51, 153.46, 153.41, 152.19, 150.05, 142.51, 138.45, 131.82, 130.57, 127.78, 127.70, 126.83, 125.38, 120.84, 119.34, 114.46, 113.85, 113.47, 110.64, 66.68, 48.08.
 UV-vis (CHCl₃): λ_{max}, nm (log ε) : 706 (5.05), 670 (4.71), 638 (4.54), 348 (5.23).
 MALDI-TOF-MS, (m/z) : 1898 [M+H]⁺.



Şekil 49. (3b) nolu titanyum ftalosiyanin bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.3.5. Mangane Ftalosiyanin (3c)

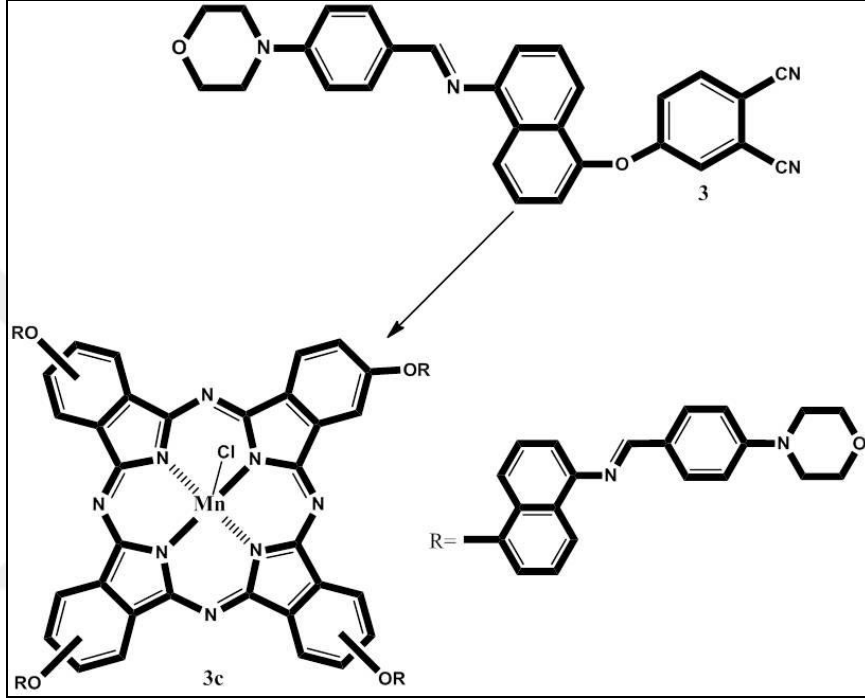
Bir Schlenk tüpüne, 4-[(5-[(1*E*)-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino}-1-naftil)oksi]ftalonitril (3) (0.1 g, 0.22 mmol), kuru MnCl₂ (0.014 g, 0.11 mmol), üzerine 2 mL n-pentanol ve 3 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) konularak sistemin azot gazı atmosferinde birkaç kez çözülmüş oksijeni giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C' de 1 gün karıştırıldı.

Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup içeriğe 100 mL etanol ilave edildi. Çöken ham ürün süzüldü ve vakumda kurutuldu. Ham ürün alüminyum oksit yüklü kolondan CHCl₃:CH₃OH (100:1) çözücü sistemi ile saflaştırıldı. Verim: 50 mg (% 48), E. N > 300 °C.

IR (ATR), (cm⁻¹) : 3052 (Ar-H), 2951-2850 (Alif. C-H), 1598, 1514, 1459, 1397, 1334, 1257, 1227, 1180, 1112, 1073, 1049, 954, 924, 819, 779, 745.

UV-vis (CHCl₃): λ_{max}, nm (log ε) : 735 (5.01), 669 (4.52), 526 (4.41), 352 (5.29).

MALDI-TOF-MS, (m/z) : 1925 [M+H]⁺.



Şekil 50. (3c) nolu mangan ftalosiyanın bileşiğinin sentez reaksiyonu

2.4. Elektrokimyasal Ölçümler

2.4.1. Elektrokimyasal Ölçüm Parametreleri

Dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametrisinde (SWV) çalışma aralığı -2,25 ve +1,60 V olacak şekilde ayarlanmış ve voltamogramlar alınmıştır. Kare dalga 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, 1000 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.

2.4.2. Elektrokimyasal Ölçümlerde Ön İşlemler

CV ve SWV ölçümleri esnasında çözeltide 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.

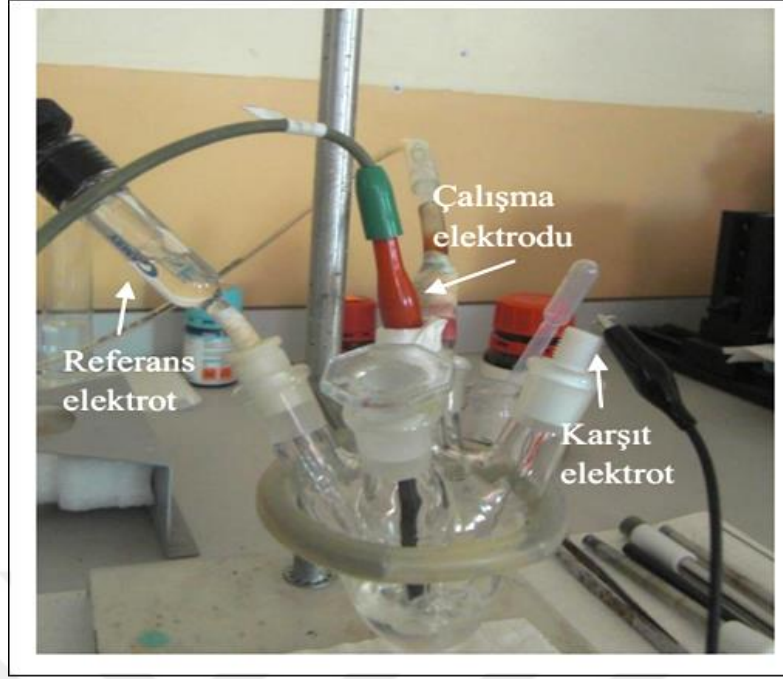
Elektrokimyasal saflıkta tetrabutylamonyumperkloratın (TBAP) ekstra saf diklorometandaki çözeltisi destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Tüm ölçümlerde kullanılan bu çözeltilerden ölçümler esnasında 5 mL kullanılmıştır. Her ölçümden önce bu çözelti sistemi ile boş ölçümler alınmıştır. Boş ölçümlerin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

2.4.3. 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) ve dimetilsülfoksit (DMSO) 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.

2.4.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kare Dalga Voltametri (SWV) Ölçümleri

Tüm elektrokimyasal ölçümler (CV ve SWV) Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Gamry Reference 600 potansiyostat / galvanostat voltametik analizör cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak yüzey alanı 0,072 cm² olan camsi karbon, yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 51. CV ve SWV ölçümlerinin yapıldığı üç elektrotlu elektrokimyasal hücre

3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında literatürde kayıtlı olmayan beş tane (**1**, **3**, **3a**, **3b**, **3c**) orijinal bileşik sentezlenmiştir. 5-[[*(1E)*-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino]-1-naftol (**1**) bileşiği ve 4-nitroftalonitril bileşiği kullanılarak 4-[[5-[[*(1E)*-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino]-1-naftil]oksi]ftalonitril (**3**) bileşiği sentezlenmiştir. Elde edilen dinitril türevi (**3**) bileşiği azot gazı altında n-pentanol, DBU ve sırasıyla CoCl₂, Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄, MnCl₂ tuzları kullanılarak (**3a**), (**3b**) ve (**3c**) nolu ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen (**1**) ve (**3**) orijinal bileşiklerinin yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle spektroskopik verileri kullanılarak aydınlatılırken (**3a**), (**3b**) ve (**3c**) ftalosiyanın bileşiklerinin yapılarını aydınlatmada ilave olarak UV-vis verileri de kullanılmıştır. Bileşiklerin IR spektrumları alınırken ortaya çıkan karakteristik (-OH, -CN, Ar-H, C-H) gibi titreşimler değerlendirilmiştir. (**3a**), (**3b**) ve (**3c**) bileşikleri için UV-vis spektrumunda çözücü olarak kloroform (CHCl₃) kullanılmış spektrumlarda ortaya çıkan λ_{max} değerleri belirlenmiş ve bu değerlere karşılık gelen log ϵ değerleri hesaplanmıştır.

Sentezlenen bileşiklerden (**1**), (**3**) ve (**3b**) ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınırken dötero kloroform (CDCl₃) kullanılmıştır. Ayrıca orijinal bileşiklerin yapıları MALDI-TOF-MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir. Ayrıca bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen (**3a**), (**3b**) ve (**3c**) ftalosiyanın bileşiklerinin elektropolimerizasyonunu incelemek amacı ile dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) çalışmaları yapılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, kütle ve UV-vis spektral verileri ile sentezlenen ftalosiyanınların (**3a**), (**3b**) ve (**3c**) elektrokimyasal özellikleri aşağıda tablolar halinde verilmiştir (Tablo1-Tablo 6).

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

Bileşik	(-OH)	(Ar-H)	(Alif. C-H)	(C≡N)	(C=N)
(1)	3203	3037	2973-2862	-	1596
(3)	-	3071	2961-2852	2230	1594
(3a)	-	3052	2917-2850	-	1598
(3b)	-	3056	2918-2849	-	1598
(3c)	-	3052	2951-2850	-	1598

Tablo 2. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}(\text{nm}), (\log \epsilon)$
(3a)	681 (4.95), 615 (4.49), 340 (5.35)
(3b)	706 (5.05), 670 (4.71), 638 (4.54), 348 (5.23)
(3c)	735 (5.01), 669 (4.52), 526 (4.41), 352 (5.29)

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin ¹H-NMR spektral değerleri

Bileşik	Ar-H	O-CH ₂	N-CH ₂	N=CH	Ar-OH
(1)	8.07 (d,1H) 7.94 (d,3H) 7.46 (t,1H) 7.30 (t,1H) 7.07 (d,1H) 6.99 (d,2H) 6.85 (d,1H)	3.91 (t, 4H)	3.31 (t, 4H)	8.43 (s, 1H)	6.22 (bs, 1H)
(3)	8.40 (d, 1H) 7.91 (d, 2H) 7.74 (d, 1H) 7.65 (d, 1H) 7.53-7.50 (m, 2H) 7.24 (m, 3H) 7.14 (d, 1H) 7.03 (d, 2H)	3.92 (t, 4H)	3.35 (t, 4H)	8.47 (s, 1H)	-
(3b)	8.33-8.30 (m, 8H) 7.94-7.85 (m, 16H) 7.47-7.44 (m, 12) 7.00-6.94 (m, 16H)	3.89 (bs, 16H)	3.25 (bs, 16H)	8.47 (s, 4H)	-

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

Bileşik	Ar-C	O-CH ₂	N-CH ₂	C≡N
(1)	159.96, 153.40, 151.43, 149.72, 130.48, 130.20, 127.75, 125.50, 125.39, 125.00, 118.85, 116.65, 114.51, 113.57, 109.17	66.69	48.12	-
(3)	162.48, 160.43, 153.64, 150.45, 148.94, 135.47, 130.94, 130.65, 127.57, 127.42, 127.06, 125.34, 123.13, 121.14, 120.96, 118.00, 117.76, 117.52, 114.43, 114.10, 108.77	66.66	48.01	115.41, 114.10
(3b)	162.54, 159.99, 159.95, 155.15, 153.51, 153.46, 153.41, 152.19, 150.05, 142.51, 138.45, 131.82, 130.57, 127.78, 127.70, 126.83, 125.38, 120.84, 119.34, 114.46, 113.85, 113.47, 110.64	66.68	48.08	-

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

Bileşik	Molekül Kütle (g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi
(1)	332	333 [M+H] ⁺	% 57
(3)	458	459 [M+H] ⁺	% 67
(3a)	1892	1892 [M] ⁺	% 51
(3b)	1897	1898 [M+H] ⁺	% 30
(3c)	1924	1925 [M+H] ⁺	% 48

Tablo 6. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin voltametrik analiz sonuçları

Kompleksler	Redoks Basamağı	^a E _{1/2} (V)	^b ΔE _p (mV)	^c I _{pa} /I _{pc}
CoPc (3a)	R ₁	-0,34	86	0,90
	R ₂	-1,26	60	0,94
	R ₃	-1,77	115	0,32
	O ₁	0,50	---	---
	O ₂	0,84	---	---
	Os ₁	1,06	---	---
	Os ₂	1,22	---	---
TiPc (3b)	R ₁	-0,38	79	0,82
	R ₂	-0,66	61	0,34
	R ₃	-1,32	97	0,45
	R ₄	-1,90	120	0,32
	O ₁	0,42	---	---
	O ₂	0,83	---	---
	Os ₁	1,08	---	---
MnPc (3c)	Os ₂	1,25	---	---
	R ₁	-0,05	62	1,00
	R ₂	-0,66	64	0,97
	R ₃	-1,30	61	0,45
	R ₄	-1,81	140	0,49
	Os ₁	1,07	---	---
Os ₂	1,26	---	---	

Tüm voltametrik veriler Ag/AgCl elektroda karşı verilmiştir. **a:** $E_{1/2}$ değerleri 0,100 Vs^{-1} tarama hızında Ag/AgCl 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.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

5-Amino-1-naftol ve 4-morfolin-4-ilbenzaldehit maddeleri 200 mL etanolde çözüldü. Ardından reaksiyon karışımına 3 damla asetik asit ilave edilip azot gazı atmosferinde 80°C' de 1 gün karıştırılarak 5-{{(1E)-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen}amino}-1-naftol (**1**) bileşiği % 57 verimle sentezlendi. Sentezlenen (**1**) bileşiği etanolde kristallendirildi ve yapısı IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen (**1**) nolu bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 1) başlangıç bileşiklerinde var olan primer amin grubu ve aldehit grubuna ait gerilim titreşimlerinin kaybolması ve bunun yerine yapıda 1596 cm⁻¹ de –C=N– grubu gerilim titreşiminin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**1**) nolu bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 2) başlangıç aldehit türevine ait =CH grubuna ait singlet pikin kaybolması ve bunun yerine (**1**) bileşiğinin yapısında bulunan –HC=N– protonuna ait pikin 8.43 ppmde çıkması sentezlenen bileşiği ¹H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. Ayrıca (**1**) nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda –OH grubuna ait pikin 6.22 ppmde çıkması sentezlenen bileşiği ¹H-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. (**1**) Nolu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda (Ek Şekil 4) aromatik bölgeye ait 15 adet karbon sinyalinin 159.96-109.17 ppm aralığında çıkması, O–CH₂ ve N–CH₂ gruplarına ait karbon sinyallerinin sırasıyla 66.69 ve 48.12 ppmde çıkması (**1**) nolu bileşiği ¹³C-NMR spektrumu yönünden desteklemektedir. Hidroksil grubu içeren (**1**) nolu bileşiğin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda 333 [M+H]⁺ moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması sentezlenen yeni bileşiğin yapısını desteklemektedir (Ek Şekil 5).

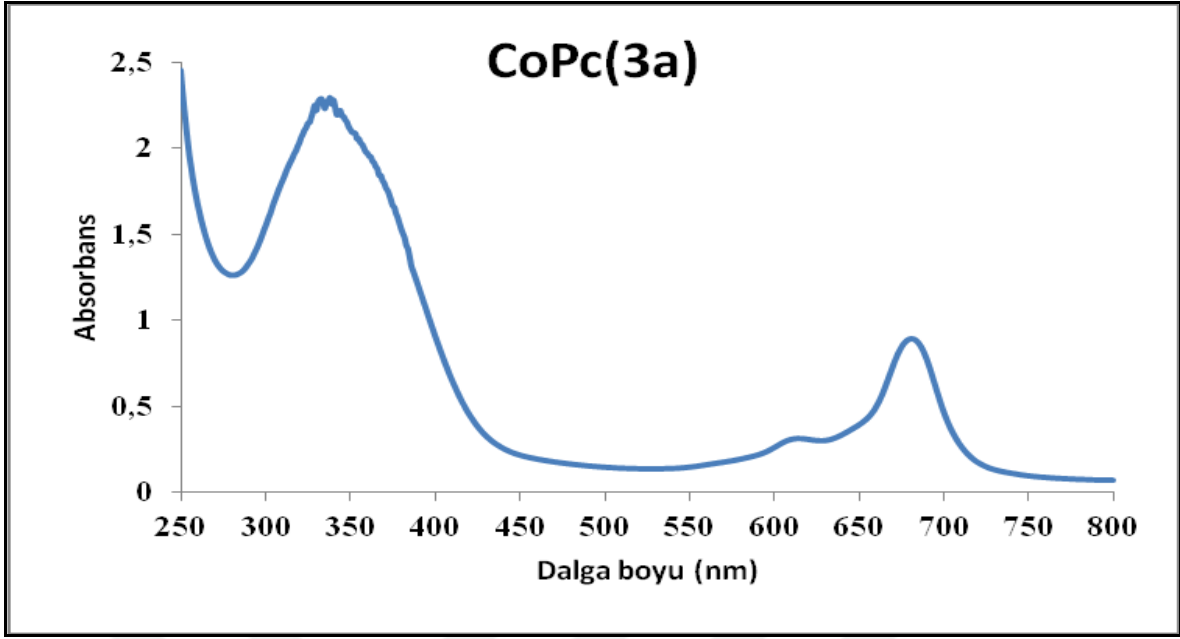
5-{{(1E)-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen}amino}-1-naftol (**1**) bileşiği ve 4-nitroftalonitril kuru DMF de çözüldü ve ortama kuru K₂CO₃ sekiz eşit kısımda ve iki saatte ilave edilip azot atmosferinde 50°C de 4 gün karıştırılmasıyla % 67 verimle 4-{{(5-{{(1E)-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen}amino}-1-naftil)oksi}ftalonitril (**3**) bileşiği sentezlendi ve etanolde kristallendirildi.

Sentezi gerçekleştirilen ftalonitril türevi (**3**) bileşiğinin IR spektrumunda başlangıç bileşiklerinde var olan –OH ve NO₂ gruplarına ait gerilim titreşimlerinin kaybolması ve

bunun yerine yapıda 2230 cm^{-1} de $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait gerilim titreşiminin ortaya çıkması sentezlenen (3) bileşiğini IR spektrumu yönünden desteklemektedir (Ek Şekil 6). (3) Nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (1) nolu bileşiğe ait 6.22 ppm de görülen O-H grubuna ait pikin kaybolması ve yapıda aromatik protonlara ait piklerin $8.40-7.03\text{ ppm}$ aralığında, $\text{N}=\text{CH}$, O-CH_2 ve N-CH_2 gruplarına ait protonların piklerinin sırasıyla 8.47 , 3.92 ve 3.35 ppm de gözlenmesi sentezlenen (3) bileşiğini $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yönünden desteklemektedir (Ek Şekil 7). (3) Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $\delta=115.41$, 114.10 ppm değerlerinde $\text{C}\equiv\text{N}$ grubunun karbon atomlarına ait pikin çıkması yapıyı $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu yönünden desteklemektedir (Ek Şekil 8). Ayrıca LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda 459 [M+H]^+ moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması sentezlenen (3) bileşiğini kütle spektrumu yönünden desteklemektedir (Ek Şekil 9).

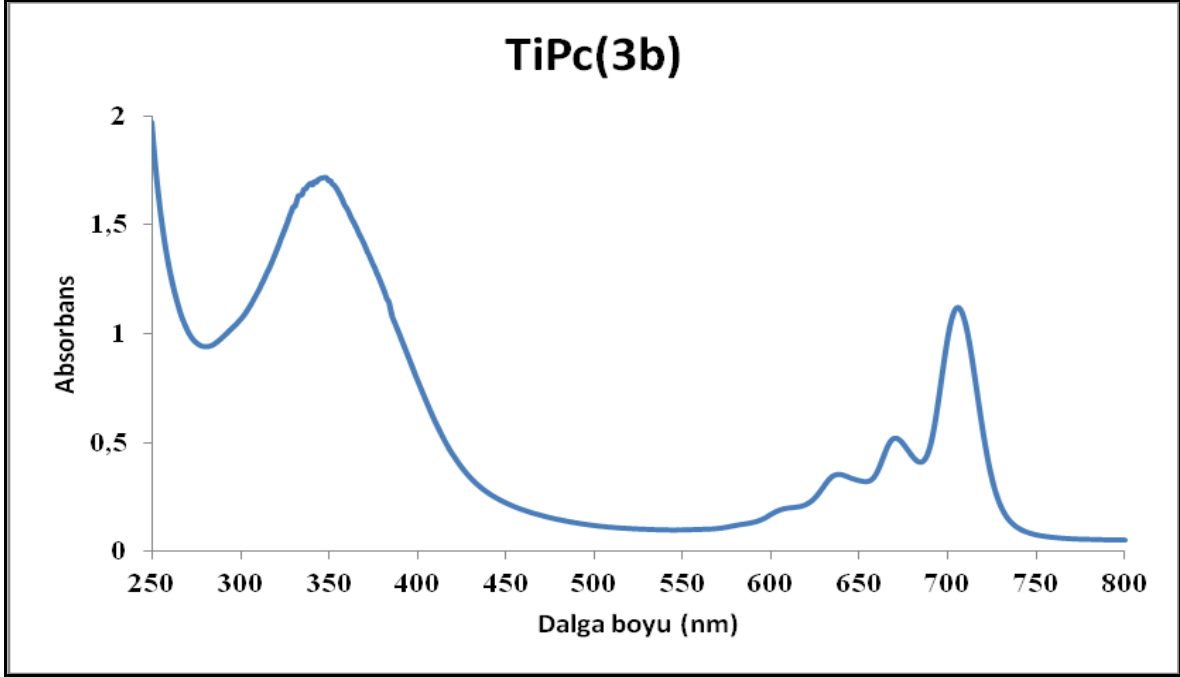
(3a) Nolu periferel tetra süstitüe kobalt ftalosiyanın kompleksi, (3) nolu bileşiğin siklotetramerizasyonu ile hazırlanmıştır. (3) Nolu dinitril türevi n-pentanol içerisinde, azot atmosferinde kuru CoCl_2 ve DBU kullanılarak 160°C de 1 gün karıştırılması ile periferel tetra süstitüe kobalt ftalosiyanın (3a) kompleksi sentezlenmiştir. (3a) Nolu kobalt ftalosiyanın kompleksinin IR spektrumunda (3) nolu bileşiğe ait 2230 cm^{-1} de $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilim titreşiminin kaybolması siklotetramerizasyon sonucu kobalt ftalosiyanın kompleksinin oluştuğunu göstermektedir (Ek Şekil 10). Periferel tetra süstitüe kobalt ftalosiyanın komplekslerinin NMR spektrumları paramanyetik özelliklerinden dolayı alınamamaktadır [59-60]. (3a) Nolu kobalt ftalosiyanın kompleksinin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda 1892 [M]^+ moleküler iyon piki gözlemlenmiştir (Ek Şekil 11).

Çok keskin renkli ve π -elektronlarınca zengin olan ftalosiyanınlar, görünür ve UV bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanınların UV-vis ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişleri $600-700\text{ nm}$ aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalli ftalosiyanınlar için karakteristik bir bölgedir. Çünkü $600-700\text{ nm}$ aralığında metalli ftalosiyanınlar tek bir bant verir. Kobalt ftalosiyanın (3a) kompleksinin oda sıcaklığında kloroform içerisinde alınan UV-vis spektrumunda $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı 681 nm de şiddetli bir absorpsiyon ve 615 nm de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kobalt ftalosiyanın (3a) bileşiğinde $n\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen B (Soret) bandına ait absorpsiyon bandı 340 nm de gözlenmiştir (Şekil 52).



Şekil 52. Kobalt ftalosiyenin (3a) bileşiğinin UV-vis Spektrumu

(3b) Nolu titanyum ftalosiyenin kompleksi (3) nolu dinitril türevinin siklotetramerizasyonu ile hazırlanmıştır. (3) Nolu dinitril türevi bileşik n-pentanol içerisinde, azot atmosferinde titanyum(IV) bütoksit ve DBU kullanılarak 160 °C de 1 gün karıştırılması ile periferel tetra süstitüe titanyum ftalosiyenin kompleksi sentezlenmiştir. (3b) Nolu titanyum ftalosiyenin kompleksinin IR spektrumunda (3) nolu dinitril türevine ait 2230 cm^{-1} de $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilim titreşiminin kaybolması, siklotetramerizasyon sonucu titanyum ftalosiyenin kompleksinin oluştuğunu göstermektedir (Ek Şekil 12). Titanyum ftalosiyenin (3b) kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile (3) nolu dinitril türevi bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu arasında fazla fark yoktur. Titanyum ftalosiyenin kompleksine ait aromatik protonlar 8.33-6.94 ppm aralığında, $\text{N}=\text{CH}$, $\text{O}-\text{CH}_2$ ve $\text{N}-\text{CH}_2$ gruplarına ait protonlar sırasıyla 8.47 ppm, 3.89 ppm ve 3.25 ppm de gözlenmiştir (Ek Şekil 13). Titanyum ftalosiyenin (3b) kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda başlangıç (3) nolu dinitril türevi bileşiğinde $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait karbon rezonanslarının kaybolması sentezlenen (3b) kompleksinin yapısını desteklemektedir. Ayrıca titanyum ftalosiyenin (3b) kompleksinin, MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda 1898 $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon piki gözlenmiştir (Ek Şekil 15). Oda sıcaklığında kloroform içerisinde çözünerek alınan UV-vis spektrumunda Q bandı 706 nm, 670 ve 638 nm de düşük şiddetli iki omuz piki ve B bandı 348 nm de gözlenmiştir (Şekil 53).

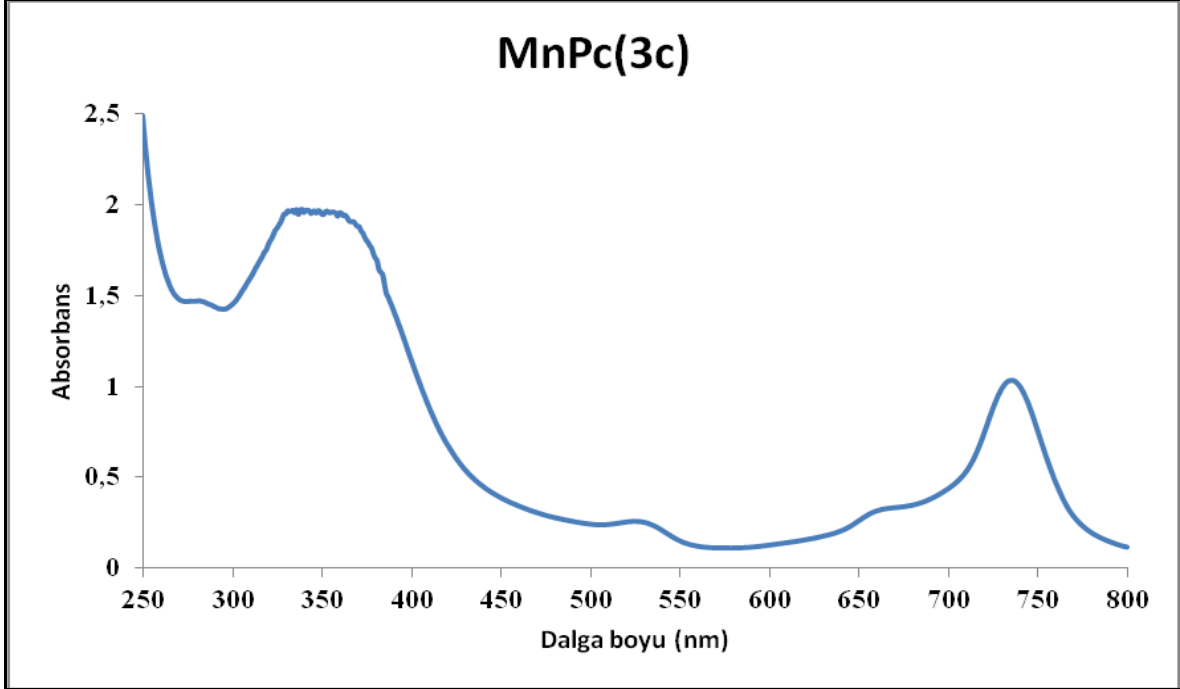


Şekil 53. Titanyum ftalosiyenin (3b) bileşiği UV-vis Spektrumu

(3c) Nolu periferel tetra sübstitüe mangan ftalosiyenin kompleksi (3) nolu dinitril türevinin siklotetramerizasyonu ile sentezlenmiştir. (3) Nolu dinitril türevi n-pentanol içerisinde, $MnCl_2$ ve DBU kullanarak 160 °C de 1 gün karıştırılması ile periferel tetra sübstitüe (3c) nolu mangan ftalosiyenin kompleksi sentezlenmiştir. Alınan IR spektrumunda (3) nolu dinitril türevine ait 2230 cm^{-1} de $C\equiv N$ gerilim titreşiminin kaybolması, siklotetramerizasyon sonucu mangan ftalosiyenin kompleksinin oluştuğunu göstermektedir (Ek Şekil 16). Mangan ftalosiyenin komplekslerinin paramanyetik özelliklerinden dolayı NMR spektrumları alınamamaktadır [59-60]. (3c) Kompleksinin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumunda 1925 [M+H]^+ moleküler iyon piki gözlenmiştir (Ek Şekil 17).

Periferel tetra sübstitüe mangan ftalosiyenin (3c) kompleksinin oda sıcaklığında kloroform içerisinde alınan UV-vis spektrumunda $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı 735 nm de şiddetli bir absorpsiyon ve 669 nm de zayıf bir omuz şeklinde gözlenmiştir. Mangan ftalosiyenin komplekslerinde genelde 500-600 nm de ftalosiyenin halkasından metal merkezine doğru yük transfer geçişlerine karşılık gelen düşük şiddette bir pik gözlenmektedir [114]. Periferel tetra sübstitüe mangan ftalosiyenin (3c) kompleksinin bu yük transfer geçişi UV-vis Spektrumunda 526 nm de zayıf bir pik

şeklinde gözlenirken, $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen B bandı 352 nm de gözlenmiştir (Şekil 54).



Şekil 54. Mangan ftalosiyenin (3c) bileşiğinin UV-vis Spektrumu

4.2. Voltametrik Ölçüm Sonuçları

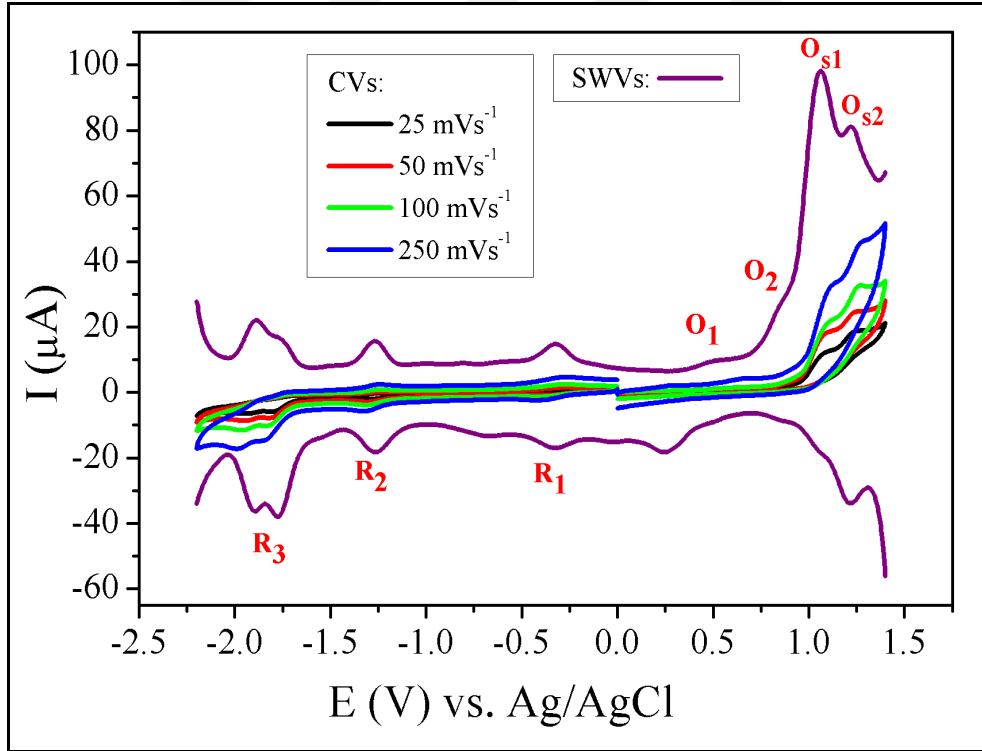
Sentezi gerçekleştirilen kobalt, titanyum ve mangan ftalosiyeninlerin (**3a-3c**) elektrokimyasal davranışları çözelti ortamında dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametri teknikleri ile belirlenmiştir. Elde edilen voltamogramların analizi ile ftalosiyenin komplekslerine ait yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$), anodik ve katodik pik akımı oranları (I_{pa}/I_{pc}), anodik ve katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) gibi temel redoks parametreleri belirlenerek piklerin redoks karakteri hakkında gerekli değerlendirmeler yapılmıştır.

Kobalt, titanyum ve mangan ftalosiyenlere (**3a-3c**) ait temel redoks parametreleri Tablo 6'da verilmiştir. Elektrokimyasal analizler Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal analizlerin hepsinde üçlü elektrot tekniği kullanılmıştır. Bu sistemde çalışma elektrodu olarak camısı

karbon elektrot, yardımcı elektrot olarak platin tel elektrot ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır.

Dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametrisinde (SWV) çalışma aralığı -2,25 ve +1,60 V olacak şekilde ayarlanmış ve voltamogramlar alınmıştır. Kare dalga voltametrisinde aynı aralıkta tarama hızı 100 mV/s olarak ayarlanmış ve aynı parametreler kullanılarak ters yönde de tarama gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar alınırken çalışma aralığı değiştirilmemiş ve 25, 50, 100, 250, 500, 1000 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Aynı zamanda 0 ile +1,50 V çalışma aralığında tarama hızı 100 mV/s ayarlanarak toplamda 20 döngü içeren dönüşümlü voltamogramlar da alınmıştır.

Kobalt ftalosiyanın (CoPc-**3a**) kompleksinin bir camısı karbon çalışma elektrodu üzerinde DMSO/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs⁻¹ tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramları Şekil 55' te görülmektedir.



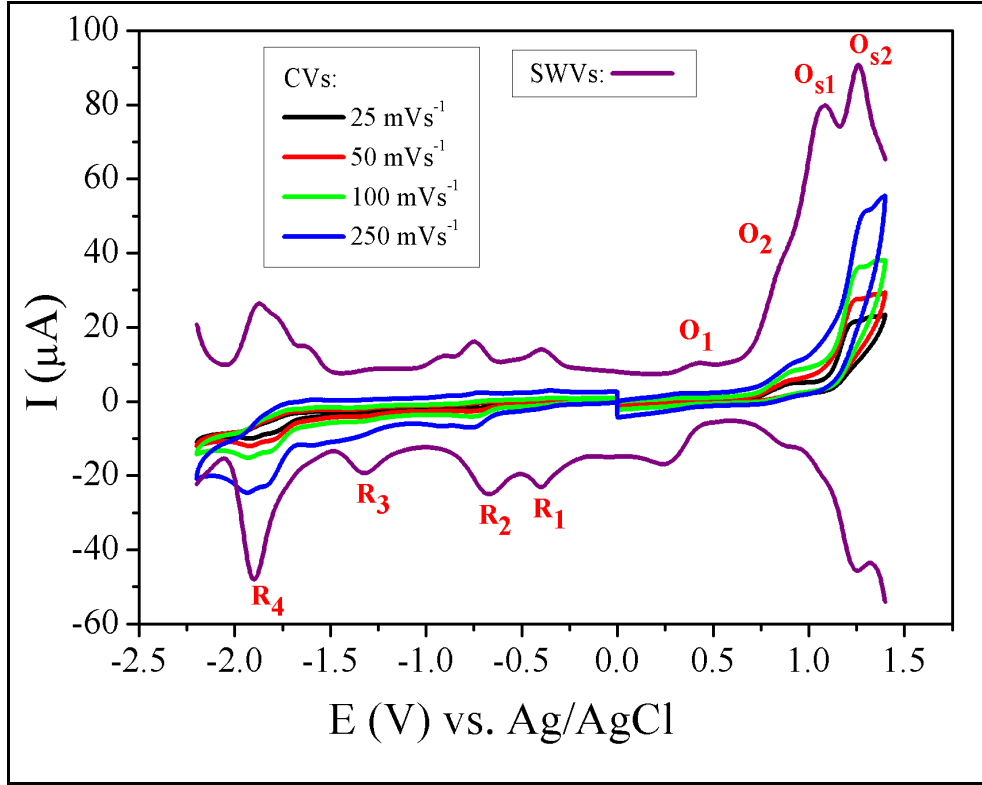
Şekil 55. Kobalt ftalosiyanın (CoPc-**3a**) kompleksinin bir camısı karbon çalışma elektrodu üzerinde DMSO/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs⁻¹ tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramı

Şekil 55 incelendiğinde kobalt ftalosiyanın kompleksinin (**3a**) ilk indirgenme prosesine (R_1) ait yarım dalga pik potansiyeli $E_{1/2}$: -0,34 V olarak, ikinci indirgenme prosesine (R_2) ait yarım dalga pik potansiyeli $E_{1/2}$: -1,26 V ve üçüncü indirgenme prosesine (R_3) ait yarım dalga pik potansiyeli $E_{1/2}$: -1,77 V olarak, ilk yükseltgenme prosesine ait (O_1) yarım dalga pik potansiyeli $E_{1/2}$: 0,50 V olarak, ikinci yükseltgenme prosesine (O_2) ait yarım dalga pik potansiyeli $E_{1/2}$: 0,84 V olarak hesaplanmıştır.

Kobalt ftalosiyanın kompleksi (**3a**) katodik potansiyel taraması sırasında $R_2 = -1,26$ V ve $R_3 = -1,77$ V olmak üzere iki adet ftalosiyanın (Pc) halka temelli indirgenme prosesi, anodik potansiyel taraması sırasında ise $O_2 = 0,84$ V olmak üzere bir adet ftalosiyanın (Pc) halka temelli yükseltgenme prosesi gösterdiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra kobalt ftalosiyanın kompleksi (**3a**) yine katodik potansiyel taraması sırasında $R_1 = -0,34$ V olmak üzere bir adet Co^{II} metal merkezli indirgenme prosesi, anodik potansiyel taraması sırasında ise $O_1 = 0,50$ V olmak üzere bir adet Co^{II} metal merkezli yükseltgenme prosesi gösterdiği belirlenmiştir. Kobalt ftalosiyanın kompleksinin (**3a**) 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 orbitalinin (LUMO) enerji seviyeleri arasındadır. Bu özelliğinden dolayı Co^{2+} iyonu redoks aktiftir ve çalışma elektrodundan elektron alarak ftalosiyanın halkasından önce indirgenebilir [115].

Bu yüzden kobalt ftalosiyanın kompleksinin (**3a**) Şekil 50 de görülen CV voltamogramında gözlemlenen R_1 piki $[Co^{II}Pc^{2-}]/[Co^IPc^{2-}]$ indirgenme reaksiyonuna ve O_1 piki de $[Co^{II}Pc^{2-}]/[Co^{III}Pc^{2-}]^+$ yükseltgenme reaksiyonuna aittir. Ayrıca kobalt ftalosiyanın kompleksinin (**3a**) yine anodik potansiyel taraması sırasında $O_{S1} = 1,06$ V, $O_{S2} = 1,22$ V olmak üzere iki adet [(5-([(1E)-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino)-1-naftil)oksi] sübstitüenti temelli yükseltgenme prosesi gösterdiği belirlenmiştir.

Titanyum ftalosiyanın (TiOPc-**3b**) kompleksinin bir camı karbon çalışma elektrodu üzerinde DMSO/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramları Şekil 56' da görülmektedir.



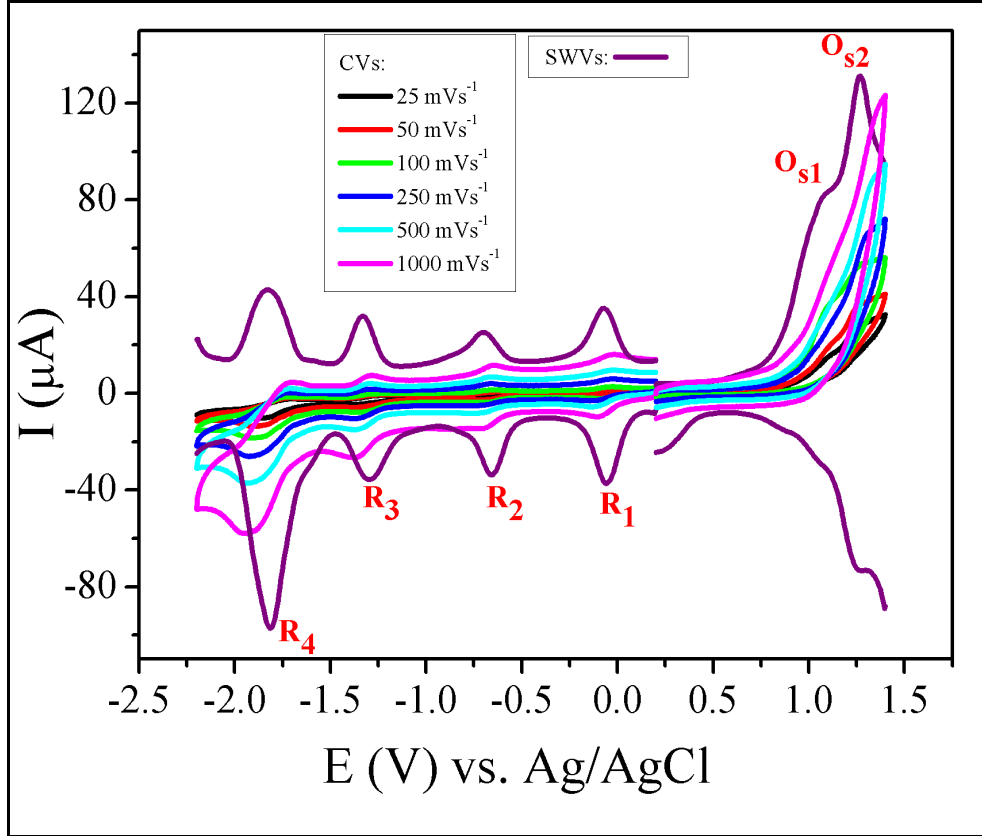
Şekil 56. Titanyum ftalosiyanın (TiOPc-**3b**) kompleksinin bir camı karbon çalışma elektrodu üzerinde DMSO/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramı

Şekil 56 incelendiğinde titanyum ftalosiyanın kompleksinin (**3b**) dört adet indirgenme prosesi ve dört adet yükseltgenme prosesi gösterdiği belirlenmiştir. $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}$ metal merkezi redoks aktif olduğundan $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}$ metal merkezi içeren ftalosiyanimler, ftalosiyanın (Pc) halka temelli elektron transfer reaksiyonlarının yanı sıra metal merkezli elektron transfer reaksiyonları verebilmektedir [116,117].

Literatürde bulunan titanyum ftalosiyanimlerle karşılaştırıldığında, titanyum ftalosiyanın kompleksinin (**3b**) indirgenme proseslerinin “**metal** ($R_1 = -0,38 \text{ V}$)-**Pc** ($R_2 = -0,66 \text{ V}$)-**metal** ($R_3 = -1,32 \text{ V}$)-**Pc** ($R_4 = -1,90 \text{ V}$)” temelli elektron transfer reaksiyonu oldukları tespit edilmiştir. Benzer şekilde literatürle kıyaslandığında titanyum ftalosiyanın kompleksinin (**3b**) anodik potansiyel taraması sırasında ise $O_1 = 0,42 \text{ V}$, $O_2 = 0,83 \text{ V}$ olmak üzere iki adet ftalosiyanın (Pc) halka temelli yükseltgenme prosesi gösterdiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, titanyum ftalosiyanın kompleksinin (**3b**) yine anodik potansiyel taraması sırasında $O_{s1} = 1,08 \text{ V}$, $O_{s2} = 1,25 \text{ V}$ olmak üzere iki adet [(5-[(1E)-

(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino}-1-naftil)oksi] sübstitüenti temelli yükseltgenme prosesi gösterdiği tespit edilmiştir.

Mangan ftalosiyanın (Cl-MnPc-3c) kompleksinin bir camısı karbon çalışma elektrodu üzerinde DMSO/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramları Şekil 57' de görülmektedir.



Şekil 57. Mangan ftalosiyanın (Cl-MnPc-3c) kompleksinin bir camısı karbon çalışma elektrodu üzerinde DMSO/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV ve SWV voltamogramı.

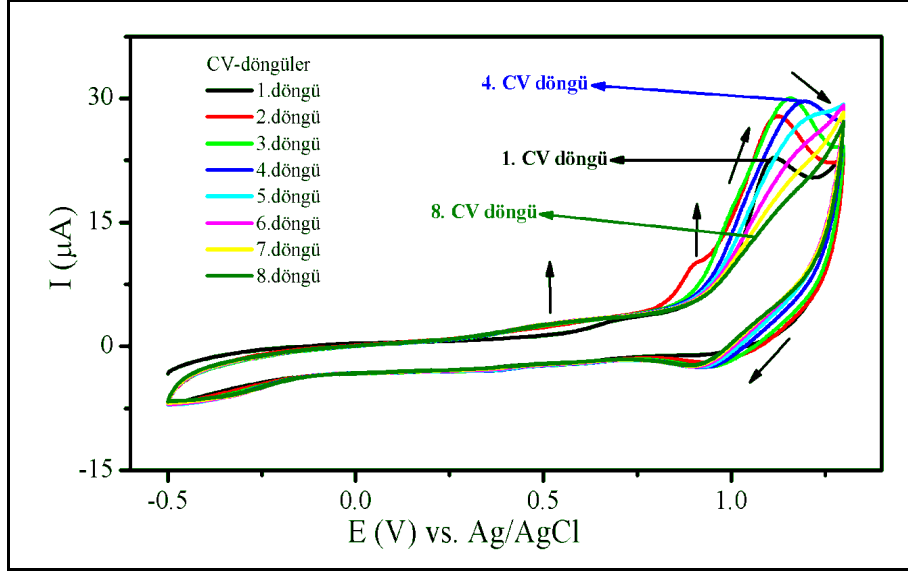
Şekil 57 incelendiğinde mangan ftalosiyanın kompleksinin (3c) dört adet indirgenme prosesi ve iki adet yükseltgenme prosesi gösterdiği belirlenmiştir. Cl-Mn^{III} metal merkezi redoks aktif olduğundan Cl-Mn^{III} metal merkezi içeren ftalosiyanınler, ftalosiyanın (Pc) halka temelli elektron transfer reaksiyonlarının yanı sıra metal merkezli elektron transfer reaksiyonları verebilmektedir [118,119]. Bu nedenle mangan ftalosiyanın kompleksinin (3c) katodik potansiyel taraması sırasında $R_1 = -0,05 \text{ V}$, $R_2 = -0,66 \text{ V}$ olmak üzere iki adet

Cl-Mn^{III} metal merkezli indirgenme prosesi ve R₃= -1,30 V, R₄= -1,81 V olmak üzere iki adet ftalosiyanın (Pc) halka temelli indirgenme prosesi gösterdiği belirlenmiştir.

Bu yüzden mangan ftalosiyanın kompleksinin (**3c**) Şekil 57' de görülen CV voltamogramında gözlemlenen R₁ piki [Cl-Mn^{III}Pc²⁻]/[Cl-Mn^{II}Pc²⁻] indirgenme reaksiyonuna, R₂ piki de [Cl-Mn^{II}Pc²⁻]/ [Cl-Mn^IPc²⁻]²⁻ indirgenme reaksiyonuna aittir. Mangan ftalosiyanın kompleksinin (**9c**) anodik potansiyel taraması sırasında Os₁= 1,07 V, Os₂= 1,26 V olmak üzere iki adet [(5-[(1E)-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino}-1-naftil)oksi] sübstitüenti temelli yükseltgenme prosesi gösterdiği de tespit edilmiştir.

[(5-[(1E)-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino}-1-naftil)oksi] sübstitüenti içeren kobalt, titanyum ve mangan ftalosiyanınler (**3a-3c**) bir camısı karbon çalışma elektrodu üzerinde DMSO/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs⁻¹ tarama hızında katodik ve anodik bölgede alınan CV voltamogramlarında ftalosiyanın (Pc) halka temelli elektron transfer reaksiyonları ve metal merkezli elektron transfer reaksiyonları vermelerine karşın, kobalt, titanyum ve mangan ftalosiyanınler (**3a-3c**) bir camısı karbon çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs⁻¹ tarama hızında anodik bölgede alınan CV voltamogramlarında elektropolimerizasyon reaksiyonu verdikleri tespit edilmiştir.

Şekil 58' de kobalt ftalosiyanın (CoPc-**3a**) kompleksinin bir camısı karbon 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.

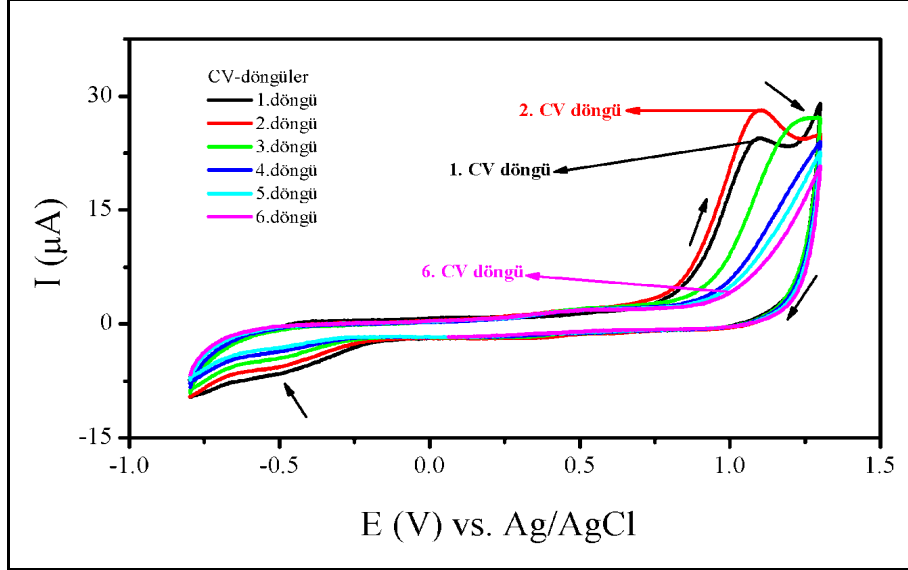


Şekil 58. Kobalt ftalosiyenin (**3a**) kompleksinin bir camısı karbon çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları

Şekil 58' e bakıldığında tekrarlamalı dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde kobalt ftalosiyenin (**3a**) kompleksinin ilk anodik potansiyel taraması sırasında [(5-[(1E)-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino}-1-naftil)oksi] sübstitüentlerinin morfolin gruplarının oksidasyona uğradığını gösteren yükseltgenme pikini (O_1) E_{pa} : 1,10 V'da verdiği belirlenmiştir. İkinci anodik potansiyel taraması sırasında ise 0,90 V'da yeni bir yükseltgenme piki ortaya çıkmış ve birinci taramadaki yükseltgenme piki de 1,16 V'a kaymıştır. Üçüncü anodik potansiyel taraması sırasında ise 0,90 V'da ortaya çıkan yükseltgenme piki kaybolmuştur.

Kobalt ftalosiyenin (**3a**) kompleksi için tekrarlanan anodik potansiyel taraması yapıldığında ikinci döngü sırasında ortaya çıkan yeni anodik dalganın üçüncü döngüde kaybolması ve birinci döngüdeki dalganın pozitif potansiyellere kayarak pik akım şiddetinin dördüncü döngüye kadar artması, dördüncü döngüden sonra ise sekizinci döngüye kadar potansiyelinin kayarak pik akım şiddetinin azalması kobalt ftalosiyenin (**3a**) kompleksinin elektrokimyasal olarak polimerleştiğini göstermektedir. Yani elektropolimerizasyon reaksiyonu 4. CV taramasına kadar devam etmiş ve bu aşamadan sonra polimere ait piklerin akımları azalmaya başlamıştır. Bu durum en iyi iletken ve redoks aktif kobalt ftalosiyenin (**3a**) filminin 4. CV döngüsüyle elde edilebileceğini göstermektedir.

Şekil 59' da titanyum ftalosiyanın (TiOPc-**3b**) kompleksinin bir camı karbon 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.



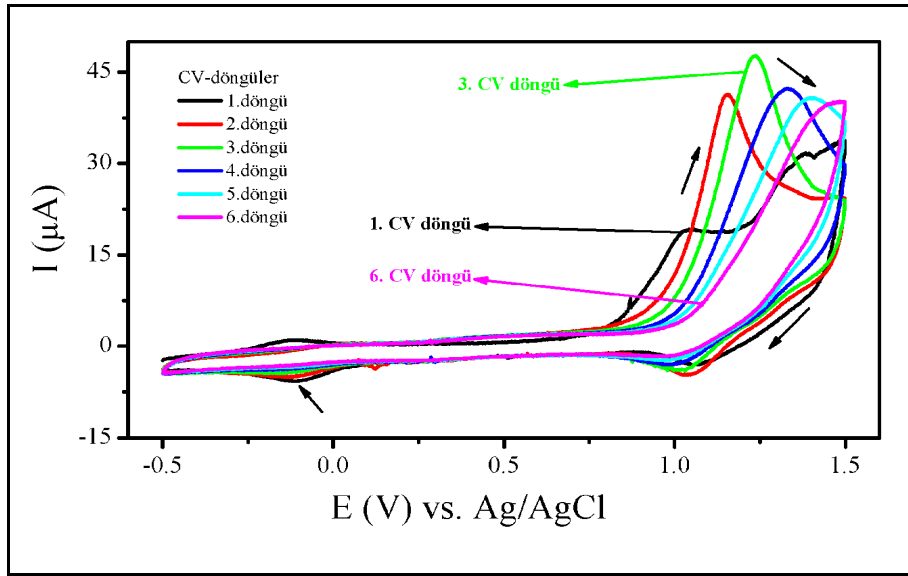
Şekil 59. Titanyum ftalosiyanın (**3b**) kompleksinin bir camı karbon çalışma elektrodu üzerinde DCM/TBAP destek elektrolit varlığında 100 mVs^{-1} tarama hızında yirmi döngüye kadar tekrarlanan anodik potansiyel taraması sonucu elde edilen CV voltamogramları

Şekil 59'a bakıldığında tekrarlamalı dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde titanyum ftalosiyanın (**3b**) kompleksinin ilk anodik potansiyel taraması sırasında [(5-[[$(1E)$ -(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino}-1-naftil)oksi] sübstitüentlerinin morfolin gruplarının oksidasyona uğradığını gösteren yükseltgenme pikini (O_1) E_{pa} : 1,10 V'da verdiği belirlenmiştir. İkinci anodik potansiyel taraması sırasında ise yükseltgenme piki daha pozitif potansiyel olan 1,12 V'a kayma göstermiştir ve pik akım şiddeti artmıştır.

Titanyum ftalosiyanın (**3b**) kompleksi için tekrarlanan anodik potansiyel taraması yapıldığında birinci döngü sırasındaki anodik dalganın ikinci döngüye kadar daha pozitif potansiyele kayarak pik akım şiddetinin artması, ikinci döngüden sonra ise altıncı döngüye kadar potansiyelinin kayarak pik akım şiddetinin azalması titanyum ftalosiyanın (**3b**) kompleksinin elektrokimyasal olarak polimerleştiğini göstermektedir. Buradan hareketle elektropolimerizasyon reaksiyonu 2. CV taramasına kadar devam etmiş ve bu aşamadan sonra polimere ait piklerin akımları azalmaya başlamıştır. Bu durum en iyi iletken ve

redoks aktif titanyum ftalosiyenin (**3b**) filminin ise 2. CV döngüsüyle elde edilebileceğini göstermektedir.

Şekil 60' ta mangan ftalosiyenin (Cl-MnPc-**3c**) kompleksinin bir camı karbon 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 60. Mangan ftalosiyenin (**3c**) kompleksinin bir camı karbon 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 60'a bakıldığında tekrarlamalı dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde mangan ftalosiyenin (**3c**) kompleksinin ilk anodik potansiyel taraması sırasında [(5-[(1E)-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino}-1-naftil)oksi] sübstitüentlerinin morfolin gruplarının oksidasyona uğradığını gösteren yükseltgenme pikleri (O_1) E_{pa} : 1,03 V ve (O_2) E_{pa} : 1,37 V'da verdiği belirlenmiştir. İkinci ve üçüncü anodik potansiyel taraması sırasında ise yükseltgenme piki sırası ile 1,15 V ve 1,23 V'a kayma göstermiştir ve pik akım şiddetleri artış göstermiştir.

Mangan ftalosiyenin (**3c**) kompleksi için tekrarlanan anodik potansiyel taraması yapıldığında birinci döngüdeki iki adet anodik dalgalardan birinin ikinci döngü sırasında kaybolması ve ikinci döngüdeki dalganın daha pozitif potansiyele kayarak pik akım şiddetinin üçüncü döngüye kadar artması, üçüncü döngüden sonra ise altıncı döngüye

kadar potansiyelinin kayarak pik akım şiddetinin azalması mangan ftalosiyanın (**3c**) kompleksinin elektrokimyasal olarak polimerleştiğini ortaya çıkarmaktadır.

Sonuç olarak, elektropolimerizasyon reaksiyonu 3. CV taramasına kadar devam etmiş ve bu aşamadan sonra polimere ait piklerin akımları azalmaya başlamıştır. Bu durum en iyi iletken ve redoks aktif mangan ftalosiyanın (**3c**) filminin ise 3. CV döngüsüyle elde edilebileceğini göstermektedir. Sentezi gerçekleştirilen kobalt, titanyum, mangan ftalosiyanınların elektropolimerizasyon özellikleri kıyaslandığında en iyi iletken ve redoks aktif ftalosiyanın filmlerinin sıralaması kobalt ftalosiyanın (4. CV taraması) > mangan ftalosiyanın (3. CV taraması) > titanyum ftalosiyanın (2. CV taraması) şeklindedir.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen orijinal 5-[[*(1E)*-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino]-1-naftol (**1**), 4-[[5-[[*(1E)*-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino]-1-naftil]oksi]ftalonitril (**3**) bileşikleri ve [[5-[[*(1E)*-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino]-1-naftil]oksi] süstitüent gruplarını taşıyan kobalt ftalosiyanın (**3a**), titanyum ftalosiyanın (**3b**), mangan ftalosiyanın (**3c**) kompleksleri literatüre kazandırılmıştır. Elde edilen ftalosiyanın bileşiklerinin (**3a**, **3b**, **3c**) redoks aktif merkez metal iyonu taşıması yapılan çalışmalar için ayrıca önemlidir.

Sentezi gerçekleştirilen kobalt, titanyum ve mangan ftalosiyanınların CV ve SWV ölçümlerinde gözlemlenen redoks reaksiyonlarının hesaplanan elektrokimyasal parametreleri, literatürdeki ftalosiyanınların aynı tür parametreleri ile uyum içerisindedir. Sentezi gerçekleştirilen kobalt, titanyum ve mangan ftalosiyanınlar, ftalosiyanın (Pc) halka temelli elektron transfer reaksiyonlarının yanı sıra metal merkezli elektron transfer reaksiyonu da vermiştir. Bu nedenle kobalt, titanyum ve mangan ftalosiyanınlar elektrokimyanın çeşitli uygulama alanlarında daha geniş kullanım alanı bulabilecekleri düşünülmektedir.

Ayrıca yapılan voltametrik analizler kobalt, titanyum ve mangan ftalosiyanınların redoks özelliklerinin Pc halka temelli elektron transfer reaksiyonlarına ek olarak metal merkezli redoks proseslerin gözlenmesiyle zenginleştiğini göstermiştir. Bununla birlikte [[5-[[*(1E)*-(4-morfolin-4-ilfenil)metilen]amino]-1-naftil]oksi] süstitüentlerinin de redoks aktif olması sözkonusu ftalosiyanın komplekslerin redoks özelliklerine ilave katkılar yapmıştır.

Yapılan analizler sözkonusu ftalosiyanın komplekslerin elektropolimerizasyon reaksiyonu verdiklerini göstermiştir. Bu nedenlerle bu ftalosiyanın komplekslerinin camı karbon elektrotlar üzerine kaplanarak elektrokimyasal sensörü olarak pestisit tayinlerinde kullanım alanı bulabilecekleri düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. 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.
2. Linstead R.P. J., Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matter, Chem. Soc., (1934) 1016-1017.
3. Robertson M. J., An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds, Chem. Soc., (1935) 615-621.
4. Braun, A., ve Tcherniac, J., Uber die Produkte der Eirwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40 (1907) 2709-2714.
5. Leznoff, C.C., ve Lever A.B.P., in: Leznoff, C.C. Lever, A.B.P. (Eds.), Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH, Weinheim, (1989-1996) 4, 27-44.
6. Albay, A., 4-kloro-3-nitrofenol Süstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2006.
7. Kim, S.J., Matsumoto, M., ve Shigehara, K., Synthesis and Electrical Properties of Poly (μ -1,4-diisocyanobenzene) Octacyanophthalocyaninato iron(II), SyntheticMetals, 107 (1999) 27-33.
8. Sobbi, A.K., Wöhrle, D. ve Schlettwein, D. J., Photochemical Stability of Various Porphyrins İn Solution and as Thin – Film Electrodes, J. Chem. Soc- Perkin Trans., (1993) 481 - 488.
9. Yılmaz, İ., Süstitüe Ftalosiyeninler için Yeni Başlangıç Maddelerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1992.
10. Stillman, M., ve Nyokong, T., Absorption and magnetic circular dichroism spectral properties of phthalocyanines, Phthalocyanines: properties and applications, 1 (1989) 133-290.
11. 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.
12. Friedel, M.K., Hoskins, B.F., Martin, R.L., ve Mason, S.A., (1970). A new metal(II) phthalocyanine structure: X-ray and Mossbauer studies of the triclinic tin(II) phthalocyanine, Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications, 400-401.

13. Day, P.N., Wang, Z.Q., ve Pachter, R., Calculation of the structure and absorption spectra of phthalocyanines in the gas-phase and in solution, Journal of molecular structure, 33 (1998) 455.
14. Kantar, C., Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyanın Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye, 2009.
15. Durmuş, M., Yeni Tip Non-Periferik Alkoksü Süstitüe Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, G.Y.T.E., Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, 2004.
16. Stillman, M.J. ve Nyokong, T., (1989). Absorption and Magnetic Circular Dichrois Spectral Properties of Phthalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion, Phthalocyanines Properties and Applications, ed. LEZNOFF, C.C. and LEWER, A.B.P., VCH, 3, 139-289.
17. Yecnika, Y. ve Yakushi, K., Structure of Lead Phthalocyanine (Triclinic Form), Acta Cryst, 38 (1982), 776 – 770.
18. Lawton, E. A., “Thermal Stability of Copper Phthalocyanine”, J. Phys. Chem., 62 (1958), 384.
19. Pür, B., Yeni Asimetrik Ftalosiyanınlar, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2011.
20. Snow, A. W. ve Barger, W. R., Phthalocyanine Films in Chemical Sensor, Phthalocyanines: Properties and Applications, ed. LEZNOFF, C. C. and LEWER, A.B.P., VCH, Weinheim, ch. 1,5 (1989) 341–390.
21. 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.
22. Özer, M., Altındal, A., Özkaya, A.R., Bulut, M., ve Bekaroglu, Ö., Synthesis, characterization, and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel cyclic borazine derivative containing three phthalocyaninato Zinc(II) macrocycles, Synthetic Metals, 155 (2005) 222-231.
23. Kulaç, D., Bulut, M., Altındal, A., ve Özkaya, A.R., 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.
24. 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.

25. Rawson, F., Purcell, W. M., Xu, J., Cowell, D. C., Fielden, P., Biddle, N., ve Hart, J. P., Fabrication and characterisation of novel screen-printed tubular microband electrodes, and their application to the measurement of hydrogen peroxide, Electrochimica acta, 52 (2007) 7248-7253.
26. 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.
27. A. B. P. Lever and P. C. Minor. Electrochemistry of main-group phthalocyanines, Inorganic Chemistry, 20 (1981), 4015-4017.
28. Koca, A., Özkaya, A. R., Arslanoğlu Y., ve E. Hamuryudan, Electrochemistry, spectroelectrochemistry and electrochemical polymerization of titanylphthalocyanines, Electrochimica acta, 52 (2007) 3216-3221.
29. 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.
30. Isago H., Spectral properties of a novel antimony(III)-phthalocyanine complex that behaves like J-aggregates in non-aqueous media, Chem. Commun., 15 (2003) 1864–1865.
31. Sielcken, O. E. ve Tilborg, V., Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.
32. Smyth, W.F., Ramachandran, V.N., Hack, C.J., Joyce, C., ve O'Kane, E., A Study of The Analytical Behaviour of Selected Synthetic and Naturally Occurring Coumarins Using Liquid Chromatography, Ion Trap Mass Spectrometry, Gas 107 Chromatography and Polarography and The Construction of an Appropriate Database for Coumarin Characterisation, Analytica Chimica Acta, 564 (2006) 201–210.
33. 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.
34. Sakamoto K. ve Ohno E., Electrochemical Characterization of Soluble Cobalt Phthalocyanine Derivatives, Dyes and Pigments, 37 (1998) 291–306.
35. Bayir, Z., A., Synthesis and Characterization of Novel Soluble Octa-cationic Phthalocyanines, Dyes Pigments, 3, 65 (2005) 235-242.
36. Slevin, J., Görrler-Walrand, C. ve Binnemans, K., Synthesis, Spectral and Mesomorphic Properties of Octa-Alkoxy Substituted Phthalocyanine Ligands and Lanthanide Complexes, Materials Science and Engineering: C, 18, 1-2 (2001) 229-238

37. Ağırtaş M.S., Highly soluble phthalocyanines with hexadeca tert-butyl substituents, Dyes and Pigments, 79 (2008) 247–251.
38. Durmuş, M., Yaman, H., Göl, C., Ahsen, V. ve Nyokong, T., Water-Soluble Quaternized Mercaptopyridine-Substituted Zinc-Phthalocyanines: Synthesis, Photophysical, Photochemical and Bovine Serum Albumin Binding Properties, Dyes Pigments, 91, 2 (2011) 153-163.
39. Booyesen, I., Matemadombo, F., Durmuş, M. ve Nyokong, T., Syntheses and Electrochemical Characterization of New Water Soluble Octaarylthiosubstituted Manganese phthalocyanines, Dyes Pigments, 89, 2 (2011) 111-119.
40. Durmuş, M., Erdoğan, A., Oğunsipe, A. ve Nyokong, T., The Synthesis and Photophysicochemical Behaviour of Novel Water-Soluble Cationic Indium(III) Phthalocyanine, Dyes Pigments, 82,2 (2009) 244–250.
41. De Filippis, M. P., Dei, D., Fantetti, L. ve Roncucci, G., Synthesis of a New Water-Soluble Octa-Cationic Phthalocyanine Derivative for PDT, Tetrahedron Lett., 41, 49 (2000) 9143–9147.
42. Oğunsipe, A. ve Nyokong, T., Photophysical and Photochemical Studies of Sulphonated Non-Transition Metal Phthalocyanines in Aqueous and Nonaqueous Media, J. Photoch. Photobio. A, 173, 2 (2005) 211–220.
43. Verdree, V., T., Pakhomov, S., Su, G., Allen, M. W., Countryman, A., C., Hammer, R., P. ve Soper, S., A., Water Soluble Metallo-Phthalocyanines: The Role of the Functional Groups on the Spectral and Photophysical Properties, J. Fluoresc., 17,5 (2007) 547-563.
44. Dumoulin, F., Durmuş, M., Ahsen, V. ve Nyokong, T., Synthetic Pathways to Water-Soluble Phthalocyanines and Close Analogs, Coordin. Chem. Rev., 254, 23-24 (2010) 2792–2847.
45. Mineo, P., Lupo, F., Fragal, I., Scamporrino, E. ve Gulino, A., Properties of Uncharged Water-soluble Tetra(o-methoxypolyethyleneoxy) Phthalocyanine Freebase: Viability of the Optical Response by Means of H_3O^+ Ions, J. Lumin., 132, 2 (2012) 409–413.
46. Durmuş, M. ve Nyokong, T., Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Tetra and Octa-Substituted Gallium and Indium Phthalocyanines, Polyhedron, 26, 13 (2007) 3323–3335.
47. Lokesh, K, S. ve Adriaens, A., Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes, Dyes Pigments, 96,1 (2013) 269-277.
48. Kobayashi, N., Ogata, H., Nonaka, N., ve Luk'yanets, E. A., Effect of Peripheral Substitution on the Electronic Absorption and Fluorescence Spectra of Metal-Free and Zinc Phthalocyanines, Chemistry – A European Journal, 9 (2003) 5123-5134.

49. Ogunsipe, A., Maree, D., ve Nyokong, T., Solvent effects on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives, Journal of Molecular Structure, 650 (2003) 131-140.
50. Chidawanyika, W. J. U., Photophysical Studies of d10 Metallophthalocyanines and Their Interaction with Nanoparticles, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2010.
51. Modibane, K. D., Synthesis and Photophysical Properties of Antimonyl and Lead Phthalocyanines, Master of Science, Rhodes University, Grahamstown, 2009.
52. Makarov, S. G., Suvorova, O. N., Litwinski, C., Ermilov, E. A., Roeder, B., Tsaryova, O., Dülcks, T. ve Woehle, D., Linear and Rectangular Trinuclear Phthalocyanines, Eur. J. Inorg. Chem., 4 (2007) 546–552.
53. Hamuryudan, E., Merey, S. ve Bayır, Z. A., Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups, Dyes and Pigments, 59 (2003) 263-268.
54. Merey, S. ve Bekaroglu, Ö., Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines With For Tridentate NNS Substituents and Four ChloroGroups., J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1999) 1–8.
55. Lever, A. B. P., Adv. Inorg. Radiochem., (1965) 7 – 27.
56. Agboola, B. O., Catalytic Activities of Metallophthalocyanines Towards Detection and Transformation of Pollutants, Doctoral Thesis, Rhodes University, Grahamstown, 2007.
57. Ceyhan, T., Substitüe Yeni Ni(II) Ve Zn(II) Ftalosiyeninlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1997) 1-63.
58. Acar, İ., Kantekin, H., ve Bıyıklıoğlu, Z., The Synthesis, Using Microwave Irradiation and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines, J. Organomet. Chem., 695 (2010) 151–155.
59. Yecnika, Y. ve Yakushi, K., Structure of Lead Phthalocyanine (Triclinic Form), Acta Cryst., 38 (1982) 776 – 770.
60. 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.
61. Kennedy, B. J. ve Murray, K. S., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility and ESR Measurements, Inorg. Chem., 25 (1986) 2539-2545.

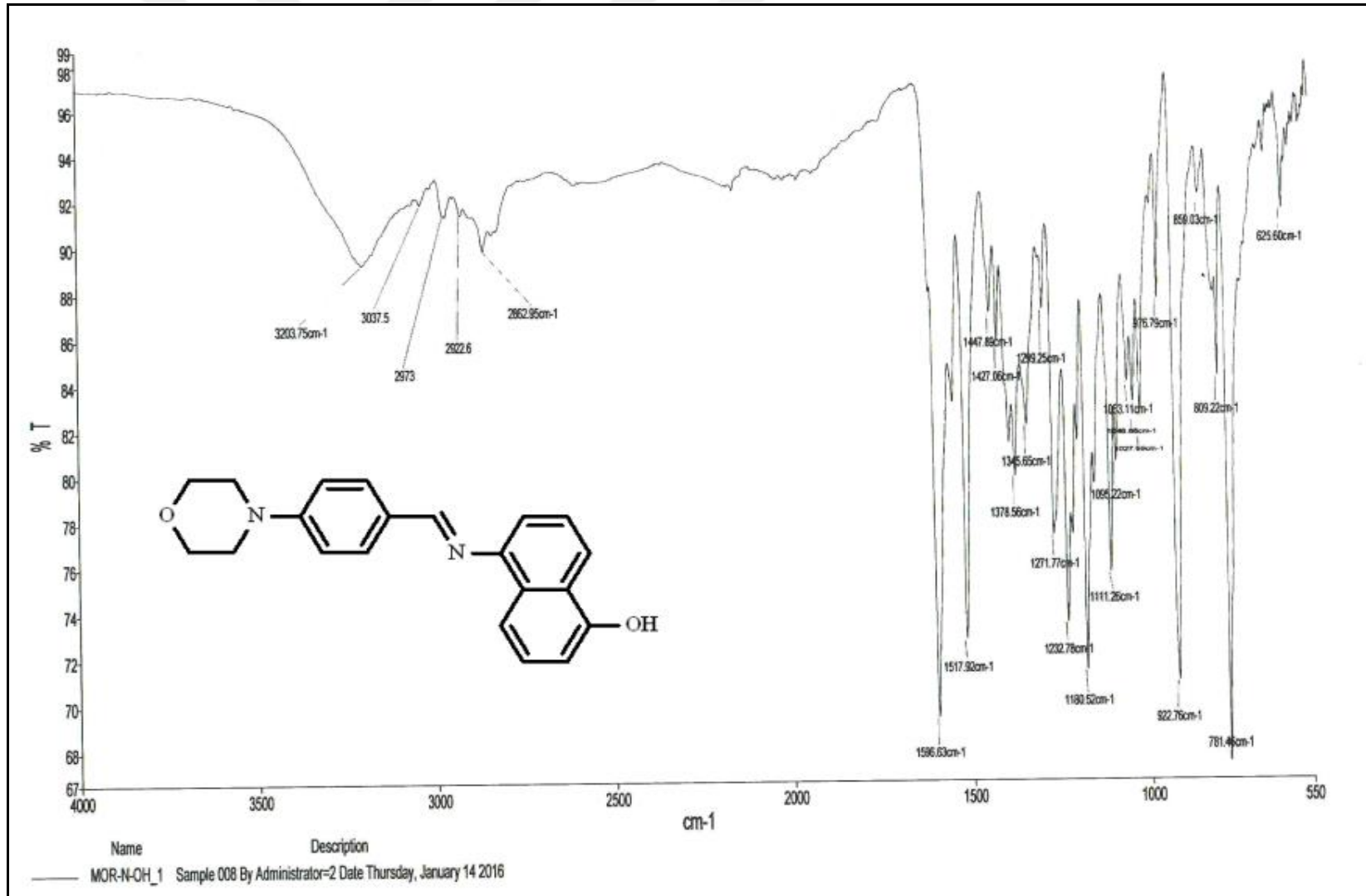
62. Nemykin, V. N. ve Lukyanets, E. A., Synthesis of Substituted Phthalocyanines, Arkivoc, 1 (2010) 136–208.
63. Sesalan, B. Ş., Koca, A. Ve Gül, A., Water Soluble Novel Phthalocyanines Containing Dodeca-Amino Groups, Dyes Pigm., 79 (2008) 259–264.
64. Taşkın, C. Gökçe., Durmuş, Mahmut., Yüksel, Fatma., Mantareva, Vanya., Kussovski, Vesselin., Angelov, Ivan. ve Atilla, Devrim, Axially Paraben Süstitued Silicon (IV) Phthalocyanines towards Dental Pathogen Streptococcus Mutans: Synthesis, Photophysical, Photochemical and in vitro Properties, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 306 (2015) 31-40.
65. McKeown N.B., Chemistry of Solid State Materials 6, Phthalocyanine Materials, Cambridge Univ. Press, 1998.
66. Turek P., Petit P., Simon J., Even R., Boudjema B., Gillaud G. ve Maitrot M. J., Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5119.
67. McKeown, N., 2005. Science of Synthesis, 17, Capital 9, Thieme Chemistry, Rochdale, UK.
68. Lokesh, K. S. ve Adriaens, A., Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes, Dyes Pigm., 96 (2013) 269–277.
69. Fukuda, T., Ishiguro, T. ve Kobayashi, N., Non-planar Phthalocyanines with Q Bands Beyond 800 nm, Tetrahedron Lett., 46 (2005) 2907–2909.
70. 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.
71. Hannack, M., Schmid, G. ve Sommerauer, M., Chromatographische Trennung der vier Möglichen Strukturisomere eines Tetrasubstituierten Phthalocyanins. Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninatonicel(II), Angewantde Chem., 105 (1993) 1540.
72. Nas, A., Tetra Süstitüe Grup İçeren Yeni Ftalosiyeninlerin Elektrokimyasal, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2013.
73. Ağırtaş, M. S., Yeni Tip Ftalosiyenin ve Metal komplekslerinin Sentezi ile Porfirin-Ftalosiyenin Supramoleküler Bileşimlerinin Spektral incelenmesi, Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 1999.
74. Moser, F. H. ve Thomas, A. L., The Phthalocyanines: Properties, CRC Pres, 1 (1983) 277.
75. Gürek, A. G., Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1996.

76. Moser F.H. ve Thomas, A.L. The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC. Vol. II, Boca Raton, Florida, 1983.
77. Hanack M. ve Lang M. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds, Adv. Mater., 6(11) (1994) 819-833.
78. Bekaroğlu, Ö., Ball-Type Phthalocyanines: Synthesis and Properties, In: Jiang, J., (Ed.), Functional Phthalocyanine Molecular Materials, Vol. 135, Structure and Bonding, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Germany, (2010) 105-136.
79. Thomas, A. L., Phthalocyanine Research and Applications, Boca Raton, Florida, 1990.
80. Schlettwein, D., Electronic Properties of Molecular Organic Semiconductor Thin Films. In: Nalwa, H., S., (Ed.), Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials, Academic Press, USA, 2001.
81. Devrim, A., Gürek, G. Ayşegül., Vabasova, V. Tamara., Kiselev, G. Vitaly., Hassan, Aseel., Sheludyakova, A. Liliya. ve Ahsen, Vefa., The Synthesis and Characterization of Novel Mesomorphic Okta- and Tetra-alkylthio-Substituted Lead Phthalocyanines and their Films, Dyes and Pigments, 88 (2011) 280-289.
82. Ağırtaş, M. S., Altındal, A., Salih, B., Saydam, S. ve Bekaroğlu, Ö., Dalton Transactions, 40 (2011) 3315.
83. Pochekailov, S., Nozar, J., Nespurek, S., Rakusan, J. ve Karaskova, M., Interaction of Nitrogen Dioxide with Sulfonamide-Substituted Phthalocyanines: Towards NO₂ Gas Sensor, Sensors and Actuators B: Chemical, 169 (2012) 1-9.
84. Simon J. ve Sirlin C., Mesomorphic molecular materials for electronics, optoelectronics, iono-electronics: Octaalkyl- phthalocyanine derivatives, Pure Appl. Chem., 61 (1989) 1625.
85. Geng, Y., Gu, D., Wu, Y. ve Gan, F., Novel Phthalocyanine Thin Film for Compact Disc Recordable, Chin. Opt. Lett., (1, 2) (2003) 102-104.
86. Sekhosano, E. Kutloano., Amuhaya, E. ve Nyokong, T., Nanosecond Nonlinear Optical Limiting Properties of New Trinuclear Lanthanide Phthalocyanines in Solution as Thin Films, Polyhedron, 85 (2015) 347-354.
87. Mortimer, R. J., Dyer, A. L. ve Reynolds, J. R., Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications, Displays, 27 (2006) 2-18.
88. Solis, C. E., Milanesio, E. M., Morales, G., Durantini, N. E., Luis, O. ve Gervaldo, M., Electrochemical Polymerization of EDOT Modified Phthalocyanines and Their Applications as Electrochromic Materials with Green Coloration and Strong Absorption in the Near-IR, Electrochimica Acta, 213 (2016) 594-605.

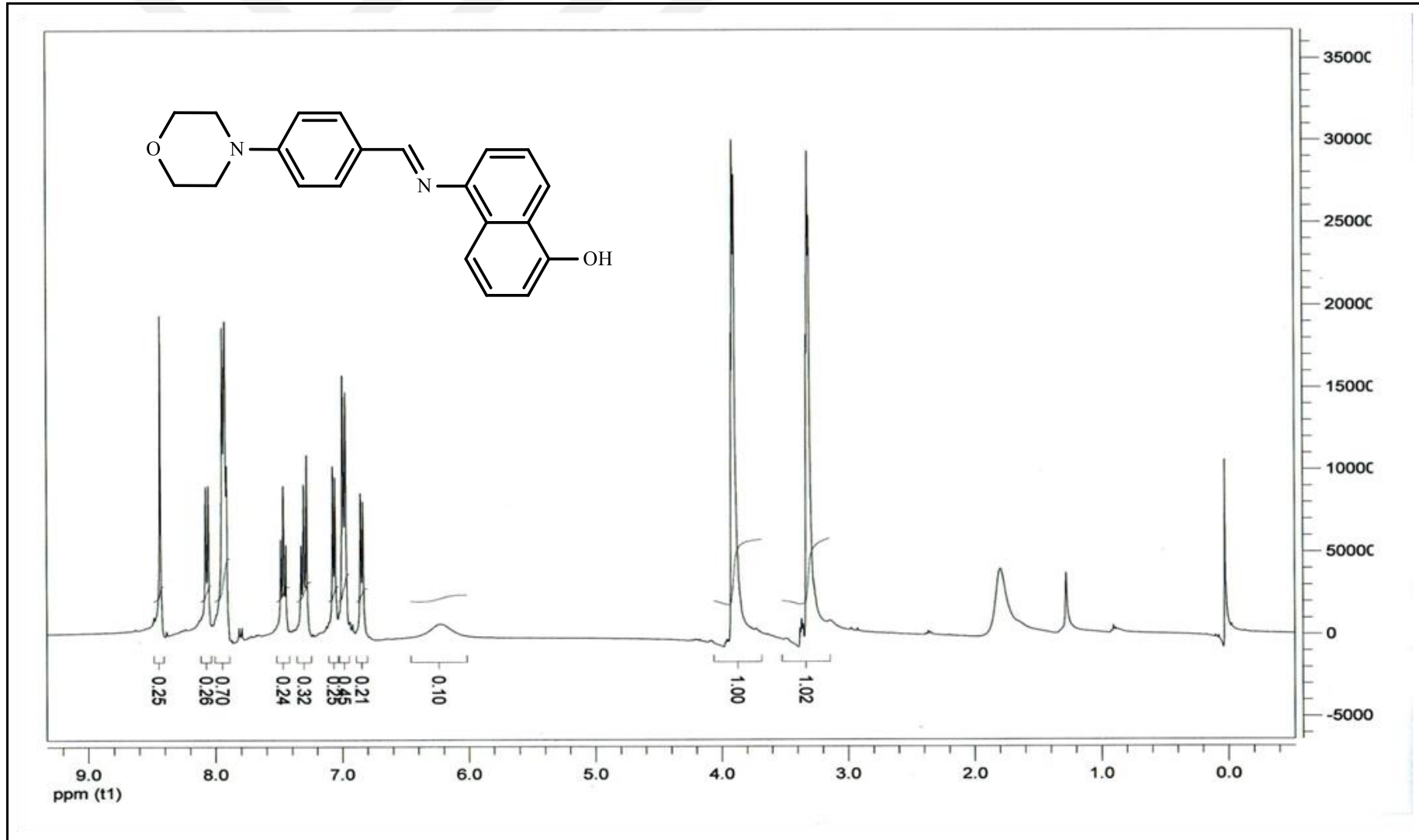
89. Cao, Y., C. ve Jiang, X., Z., Supported Palladium Phthalocyanine Catalysts in Hydrodechlorination of CCl_2F_2 , J. Mol. Catal. A Chem., 184 (1-2) (2002) 183–189.
90. Lever, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A. ve Seymour P., Recent studies in phthalocyanine chemistry , Pure Appl. Chem., 58 (1986) 1467-1476.
91. Saka, T. E., Uzun, S. ve Çağlar, Y., Synthesis, Structural Characterization, Catalytic Activity on Aerobis Oxidation of Novel Co(II) and Fe(II) Phthalocyanines and Computational Study of 4-[2-(2,3-dichlorophenoxy)ethoxy] phthalonitrile, Journal of Organometallic Chemistry, 810 (2016) 25-32.
92. Van der Pol, J. F., Neeleman, E., Zwikker, J. W., Nolte, R. J. M., Drenth, W., Aerts, J., Visser, R. ve Picken, S. J., Liq. Cryst.,6 (1989) 577–592.
93. V. Basova, T., Çamur, M., Esenpınar, A. A., Tuncel, S., Hassan, A., Alexeyev, A., Banimuslem, H., Durmuş, M., Gürek, G. A. ve Ahsen, V., Effect of Substituents on the Orientation of Octasubstituted Copper(II) Phthalocyanine Thin Films, Synthetic Metals, 162 (2012) 735-742.
94. 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.
95. Dolmans, D., Fukumura, D. ve Jain, R. K., Nature Reviews Cancer, (3-5) (2003) 380-387.
96. Aliosman, M., Göksel, M., Mantareva, V., Stoineva, I. ve Durmuş, M., Tyrosine Conjugated Zn(II) Phthalocyanine for Photodynamic Therapy: Synthesis and Photophysicochemical Properties, Journal of Photochemistry and Photobiology,334 (2017) 101-106.
97. Skoog D. A., West D. M., Holler F.J. ve Crouch S.R. (Çeviri Editörleri Kılıç: E. ve Yılmaz H.- Bilim Yayıncılık- Ankara) (2004) Analitik Kimya-Temel İlkeler, 8.Baskı, ThomsonPub. US.
98. Yıldız, A. ve Genç, Ö., Enstrümental Analiz, 1.Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993.
99. 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.
100. Skoog, D., A., Holler, F., J. ve Nieman, T., A., Enstrümental Analiz İlkeleri, In: Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., (Eds.), 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
101. Asıldığ, M., Laktik Asitin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2006.

102. Skoog, D., A., West, D., M., Holler, F., J. ve Crouch, S., R., Analitik Kimya Temel İlkeler, In: Kılıç, E. ve Yılmaz, H., (Eds.), 8. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2004.
103. Voltammetry. Wikipedia, The Free Encyclopedia http://en.wikipedia.org/wiki/Voltammetry#Three_electrodes_system 10 Şubat 2017.
104. Erik, E.Z., Tifensülfüron-Metil Herbisitinin Diferansiyel Puls Polarografisiyle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri, 2007.
105. 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.
106. T.A. Skotheim, Handbook of Conducting Polymers, Vols. 1 and 2, Marcel Dekker, New York (1986).
107. Levi, M. D., Lopez, C., Vieil, E. ve Vorotyntsev, M. A., Influence of ionic size on the mechanism of electrochemical doping of polypyrrole films studied by cyclic voltammetry, Electrochimica Acta, 42 (1997) 757-769.
108. Karadağ, S., Bozoğlu, C., Kasım Şener, M. ve Koca, A., Synthesis and Electrochemical Properties of a Double-Deckerlutetium(III) Phthalocyanine Bearing Electropolymerizable Substituents on Non-Peripheral Positions, Dyes Pigm., 100 (2014) 168–176.
109. Uzunmehmetoğlu, Z. H., Yenilmez, Y. H., Kaya, K., Koca, A., Altındal, A., Bayır, A. Z., Electrochemical, Spectroelectrochemical and Dielectric Properties of Metallophthalocyanines Bearing Redox Active Cobalt and Manganese Metal Centres, İnorganica Chimica Acta, 459 (2017) 51-62.
110. Özen, Ü. E., Keleş, T., Bıyıklıoğlu, Z., Koca, Atıf., Özkaya, R. A., Electropolymerization and Electrochemical Pesticide Sensor Application of metallophthalocyanines Bearing Polymerizable Morpholin Groups, Journal of Electrochemical Society, 163 (2016) B673-B682.
111. Bıyıklıoğlu, Z., 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.
112. Kobak, R. Z. U., Akyüz, D., Koca, A., Substituent Effects to The Electrochromic Behaviors of Electropolymerized Metallophthalocyanine Thin Films, J. Solid State Electrochem, 20 (2016) 1311-1321.
113. Bayrak, R., Akçay, H. T., Bıyıklıoğlu, Z., Değirmencioğlu, İ., Substituted Phthalocyanines and Their Electropolymerization Properties, Synthetic Metals, 220 (2016) 643-652.

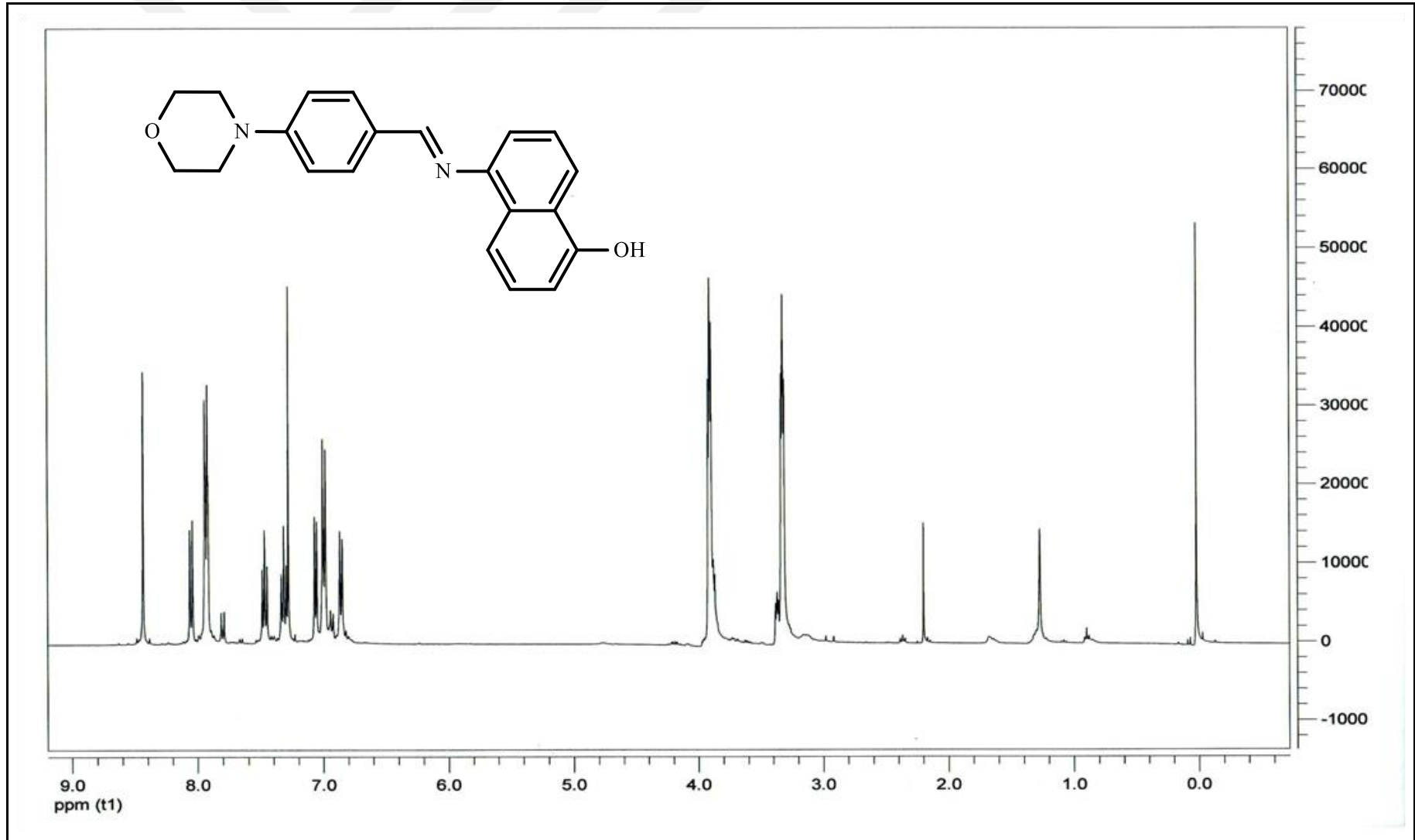
114. Günsel, A., Bilgiçli, A. T., Kandaz, M., Orman, E. F., Özkaya, A. R., Ag(I) and Pd(II) Sensing, H- or J- Aggregation and Redox Properties of Metal-Free, Manganese(III) and Gallium(III) Phthalocyanines, Dyes and Pigments, 102 (2014) 169-179.
115. Obirai, J. ve Nyokong, T., Synthesis, Electrochemical and Electrocatalytic Behaviour of Thiophene-Appended Cobalt, Manganese and Zinc Phthalocyanine Complexes, Electrochim. Acta, 50 (2005) 5427–5434.
116. Demir, F., Erdoğan, A. ve Koca A., Titanyl phthalocyanines: Electrochemical and Spectroelectrochemical Characterizations and Electrochemical Metal Ion Sensor Applications of Langmuir Films, J. Electroanal Chem., 531 (2013) 117-125.
117. Tau P. ve Nyokong T., Synthesis and Electrochemical Characterisation of α - and β -Tetra-Substituted Oxo(phthalocyaninato) Titanium (IV) Complexes., Polyhedron, 25,8 (2006) 1802-1810.
118. Lever A., Minor P. ve Wilshire J., Electrochemistry of Manganese Phthalocyanine in Nonaqueous Media, Inorganic Chemistry, 20,8 (1981) 2550-2553.
119. 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 Acta, 87 (2013) 554-566.



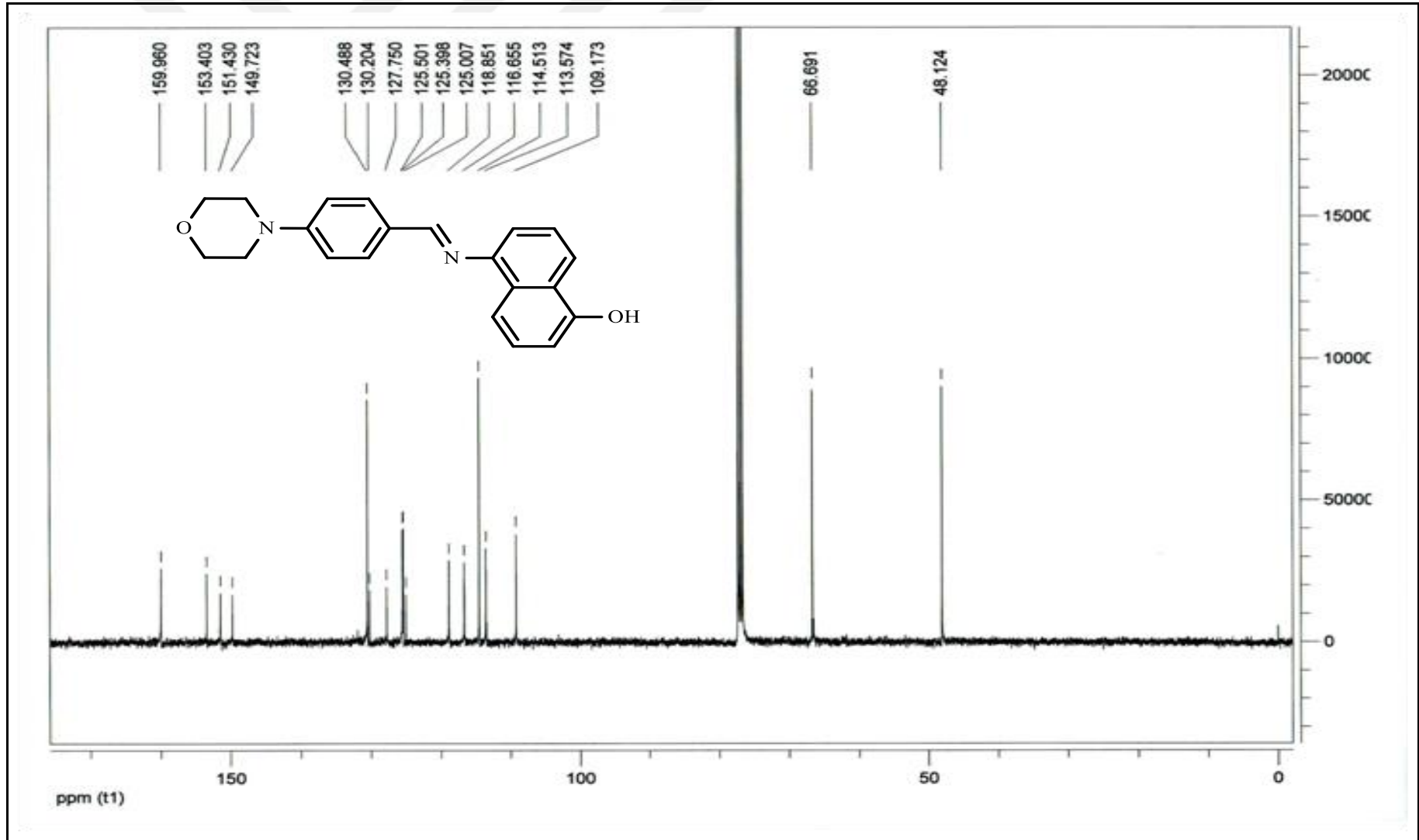
Ek Şekil 1. (1) Bileşiminin IR Spektrumu



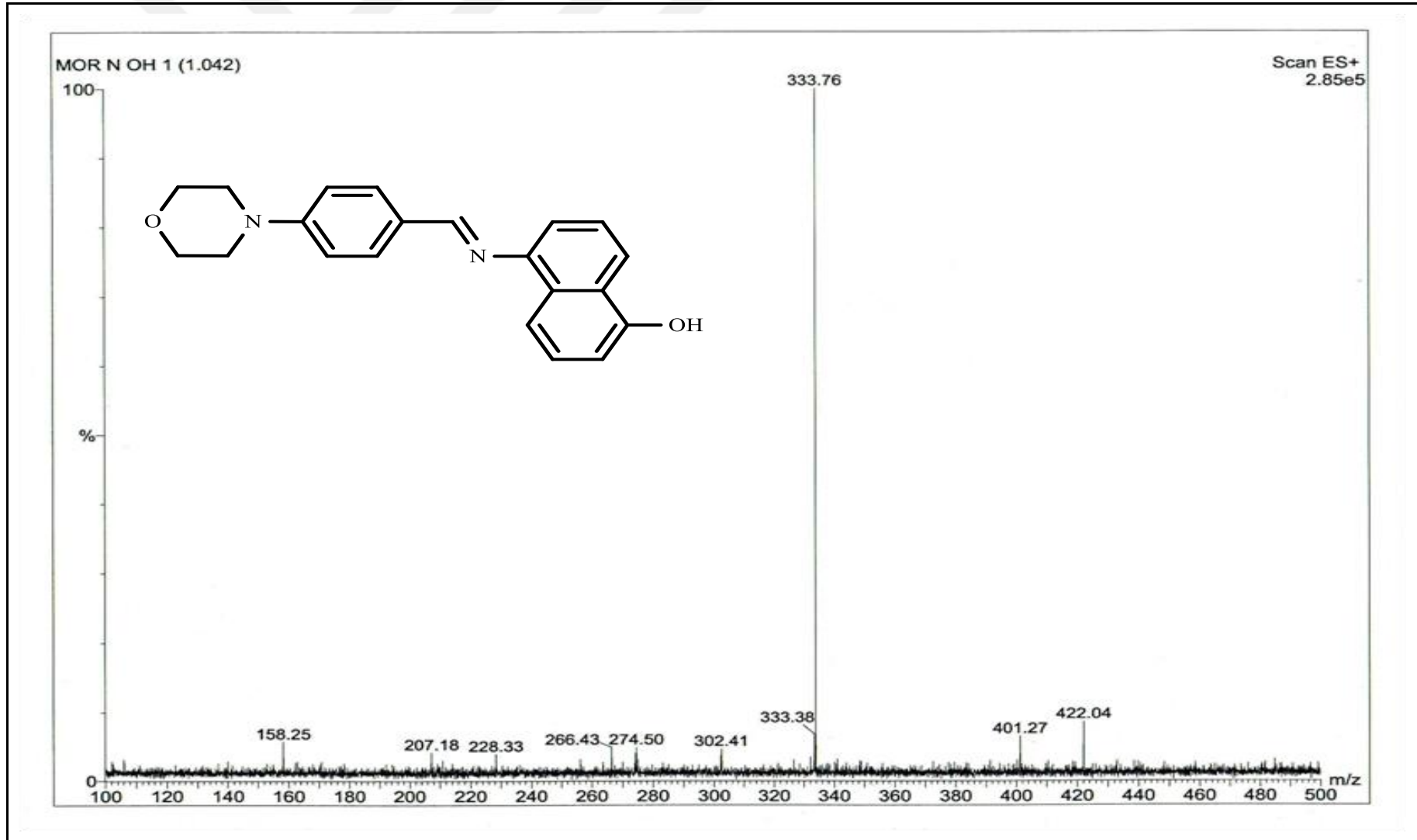
Ek Şekil 2. (1) Bileşiminin ¹H-NMR Spektrumu



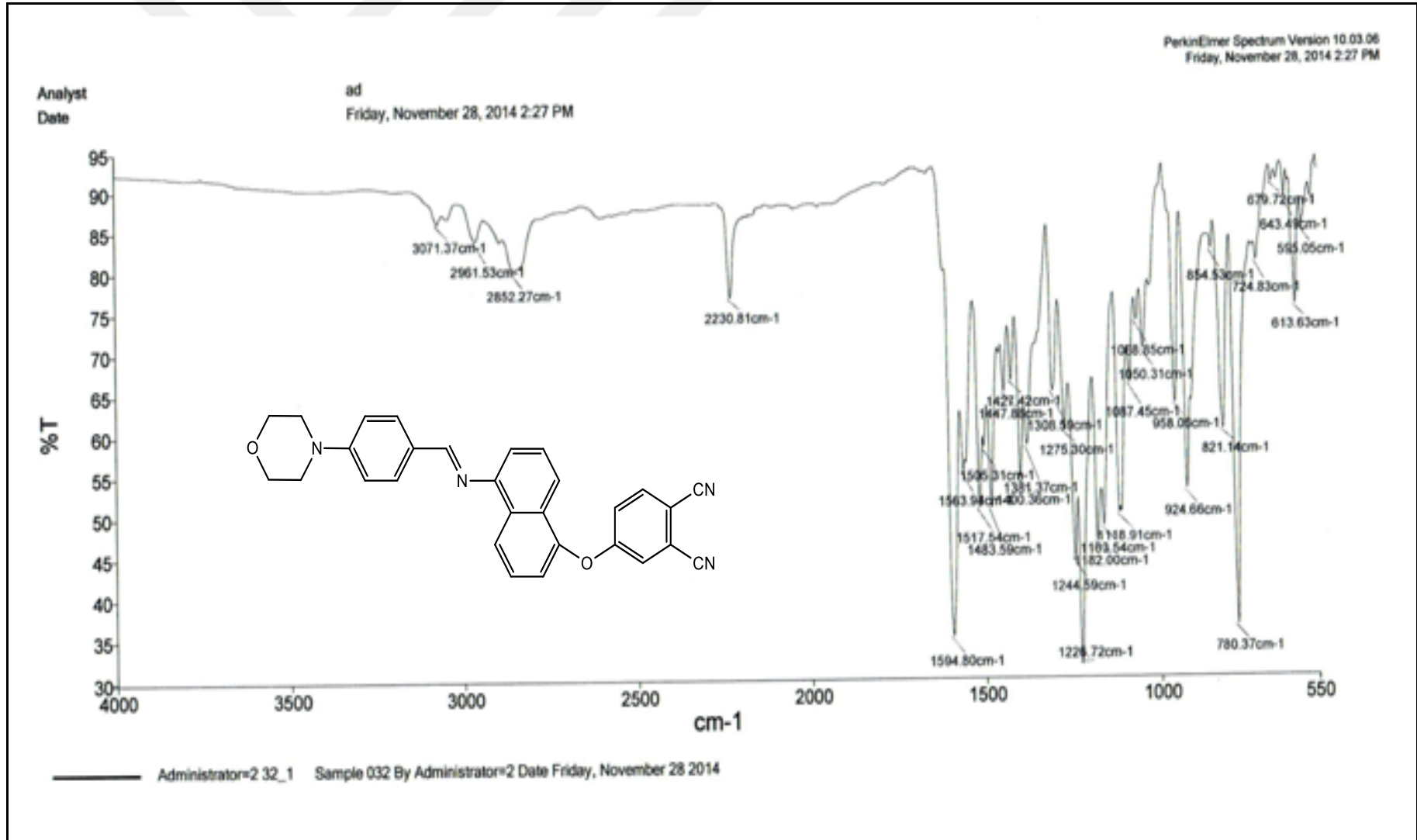
Ek Şekil 3. (1) Bileşiğinin D_2O ile alınan $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



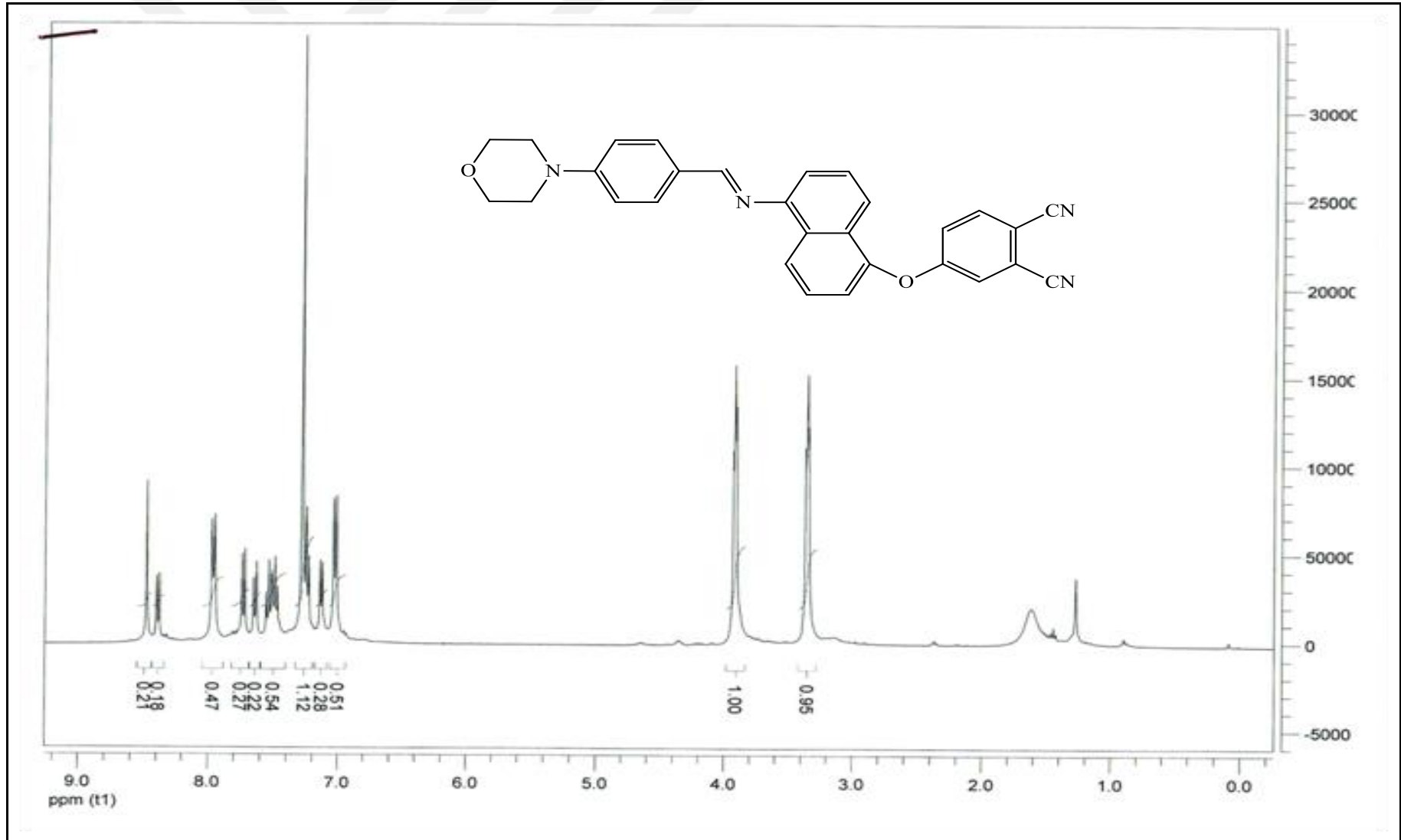
Ek Şekil 4. (1) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



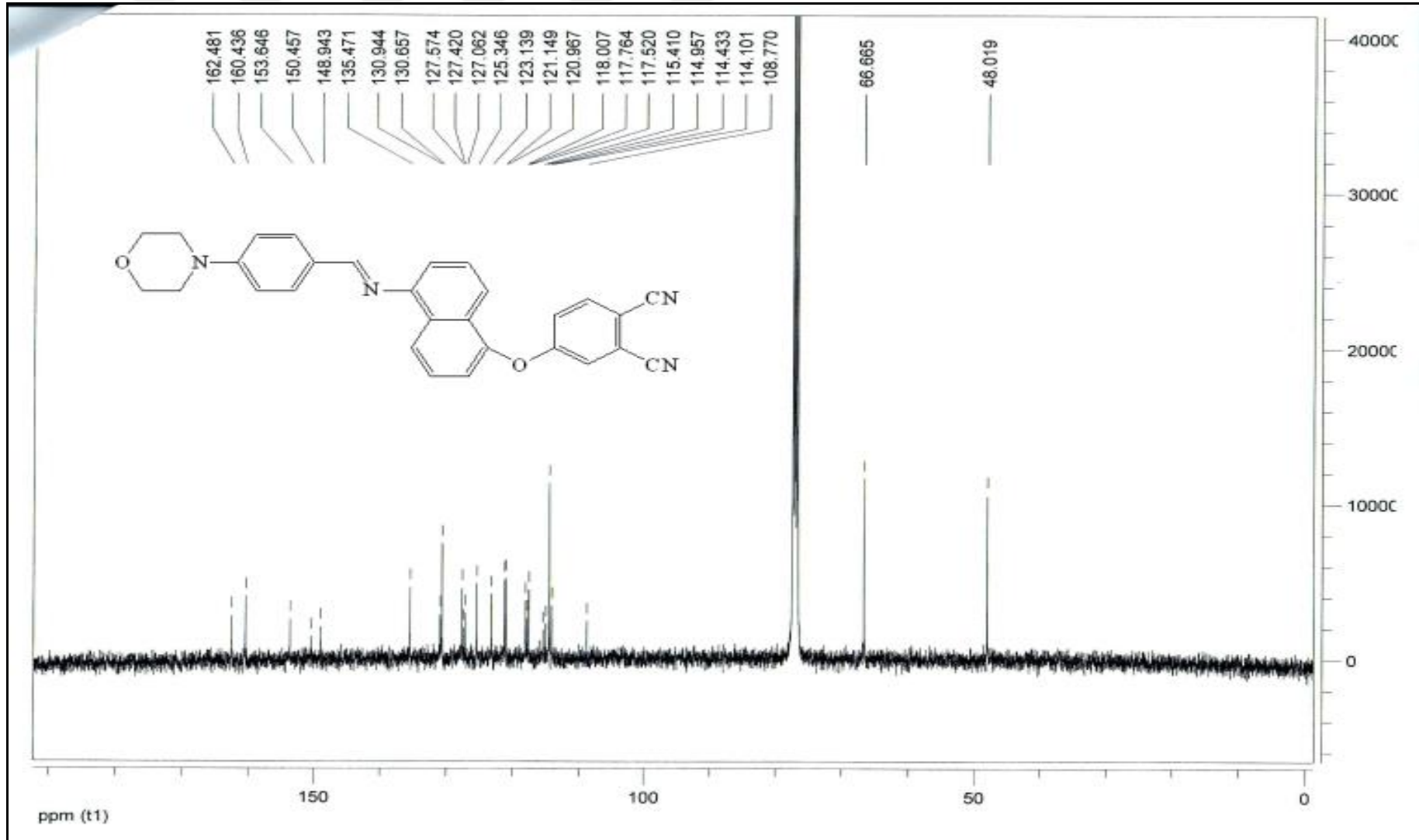
Ek Şekil 5. (1) Bileşiğinin Kütle Spektrumu



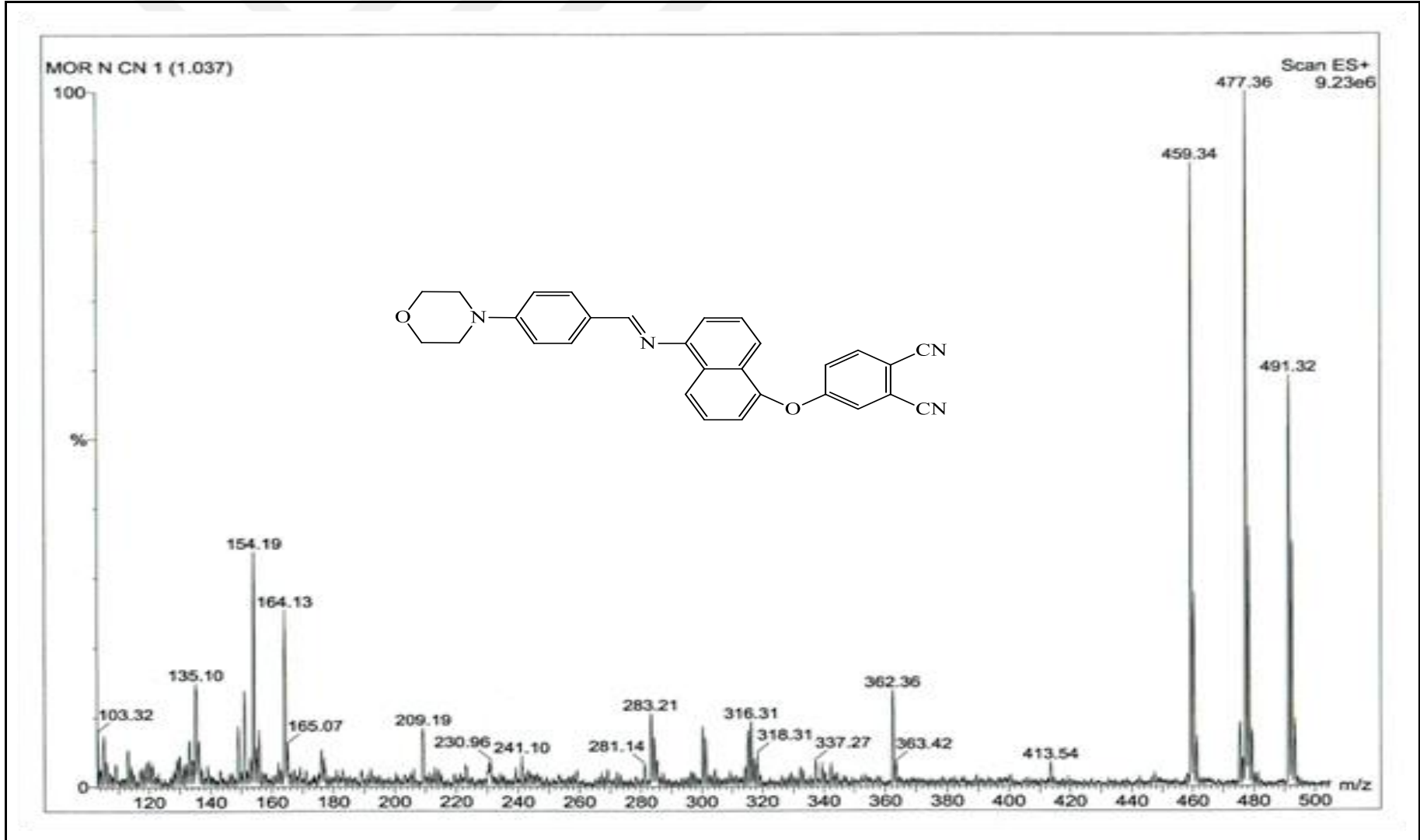
Ek Şekil 6. (3) Bileşğinin IR Spektrumu



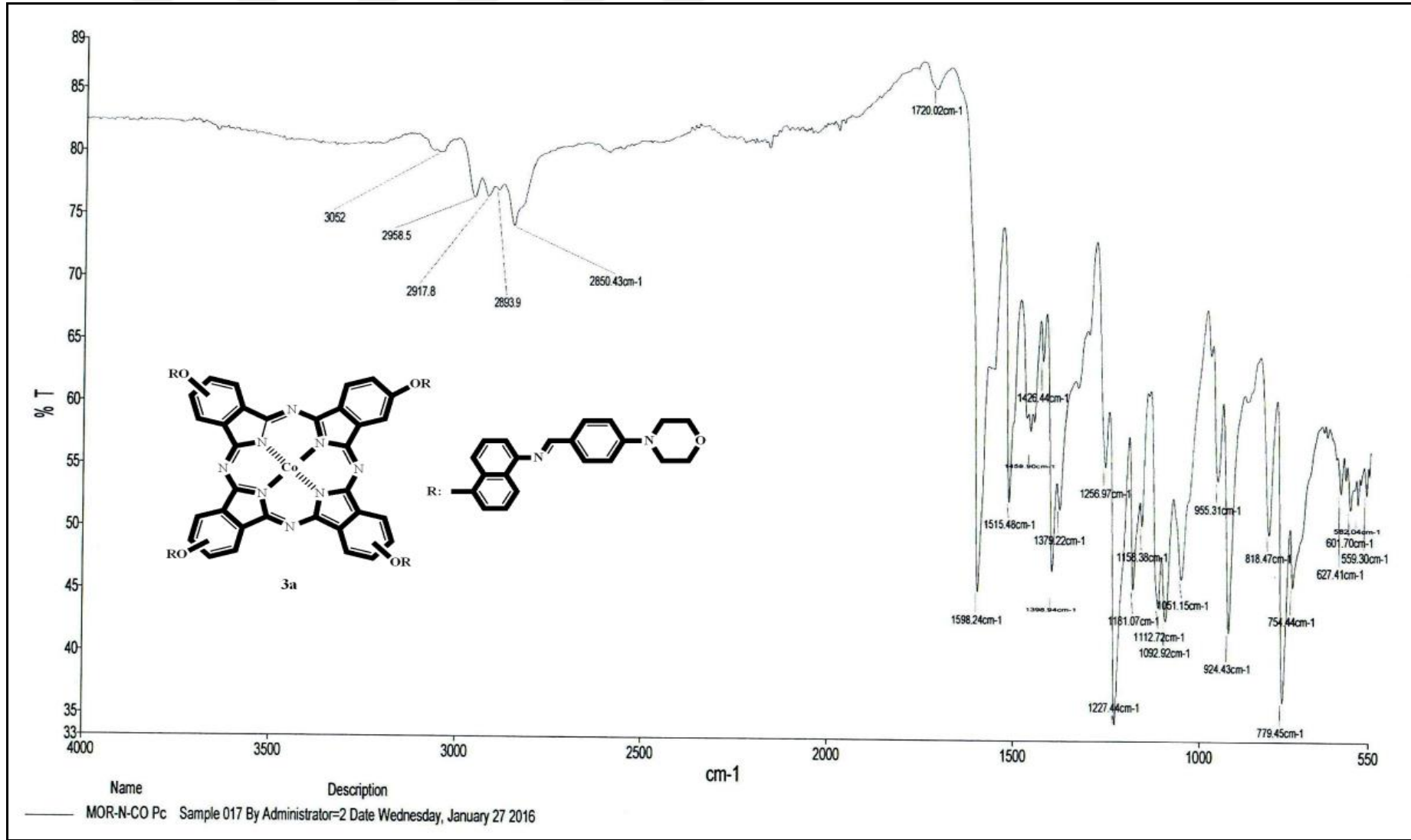
Ek Şekil 7. (3) Bileşiminin ¹H-NMR Spektrumu



Ek Şekil 8. (3) Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

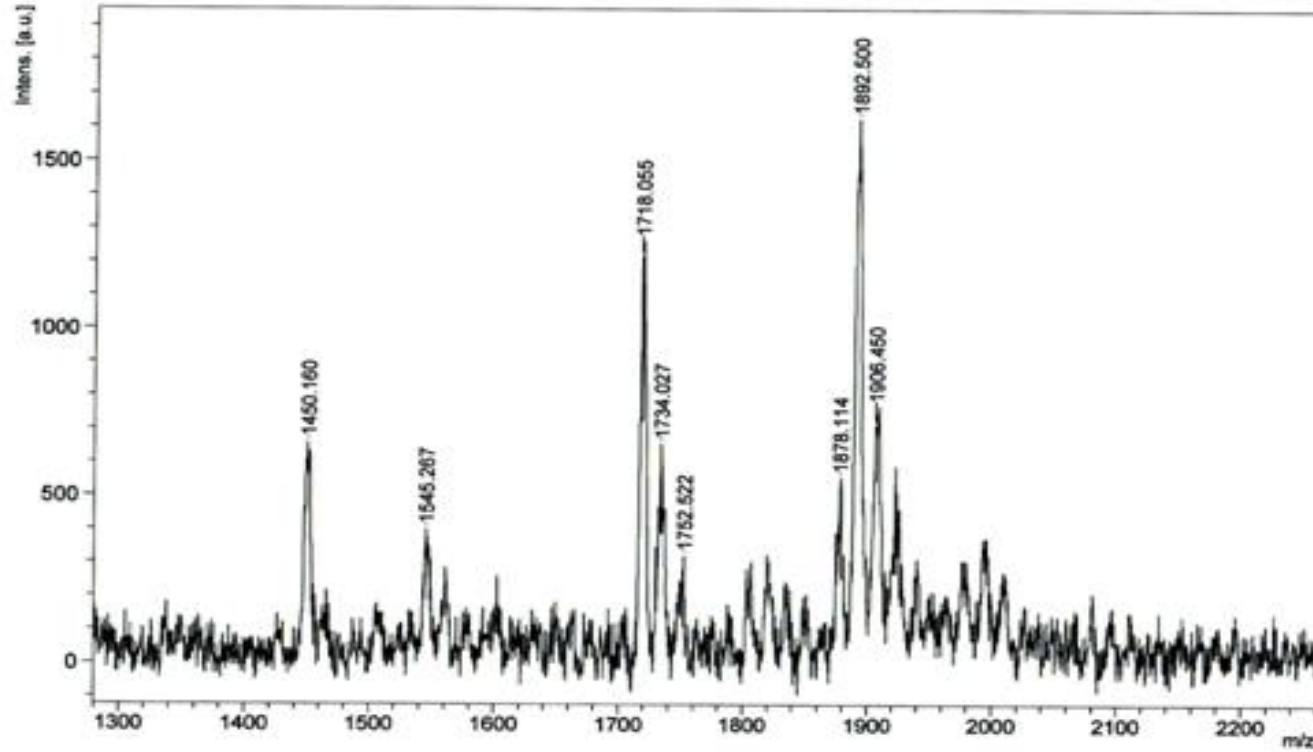


Ek Şekil 9. (3) Bileşiğinin Kütle Spektrumu



Ek Şekil 10. (3a) Kobalt Ftalosiyanın Bileşiğinin IR Spektrumu

ZB-4_DIT



m/z	SN	Q	Res.	Intens.	Area
		u			
		a			
		y			
		f			
		a			
		c.			
1450.160	4.3		3554	658.57	557
1545.267	2.5		4506	397.78	355
1718.055	7.4		2016	1217.01	2031
1734.027	4.0		1299	655.13	1163
1752.522	2.0		2978	320.23	280
1878.114	3.1		3645	531.54	454
1892.500				1556.18	
1906.450	4.1		4472	713.74	574
1922.464	3.4		2781	588.92	707

Date of Acquisition 2016-05-13T01:55:39.000

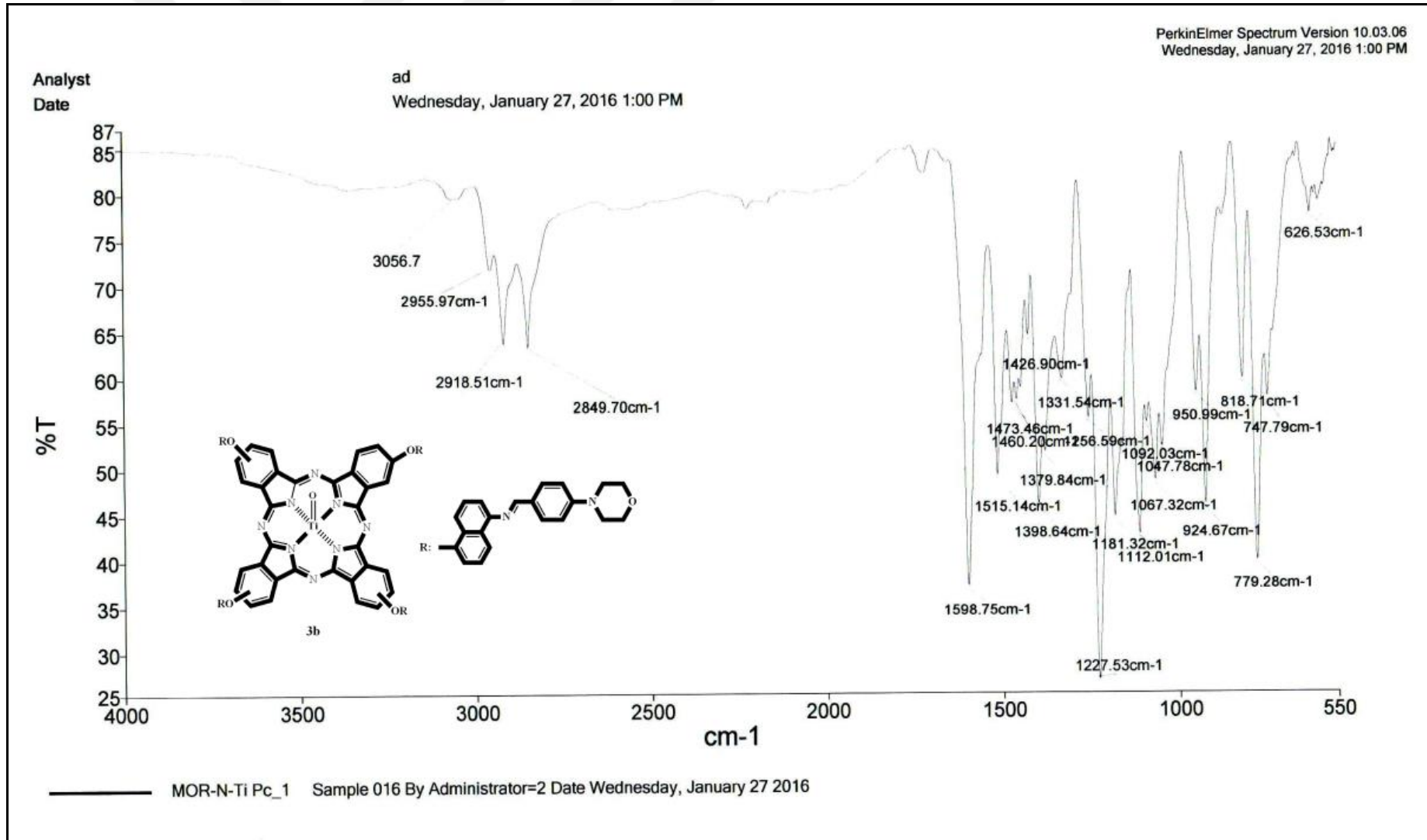
File Name D:\Data\bcosuf\ZB-4_DIT0_A12\1

Performed by
Date / Sign

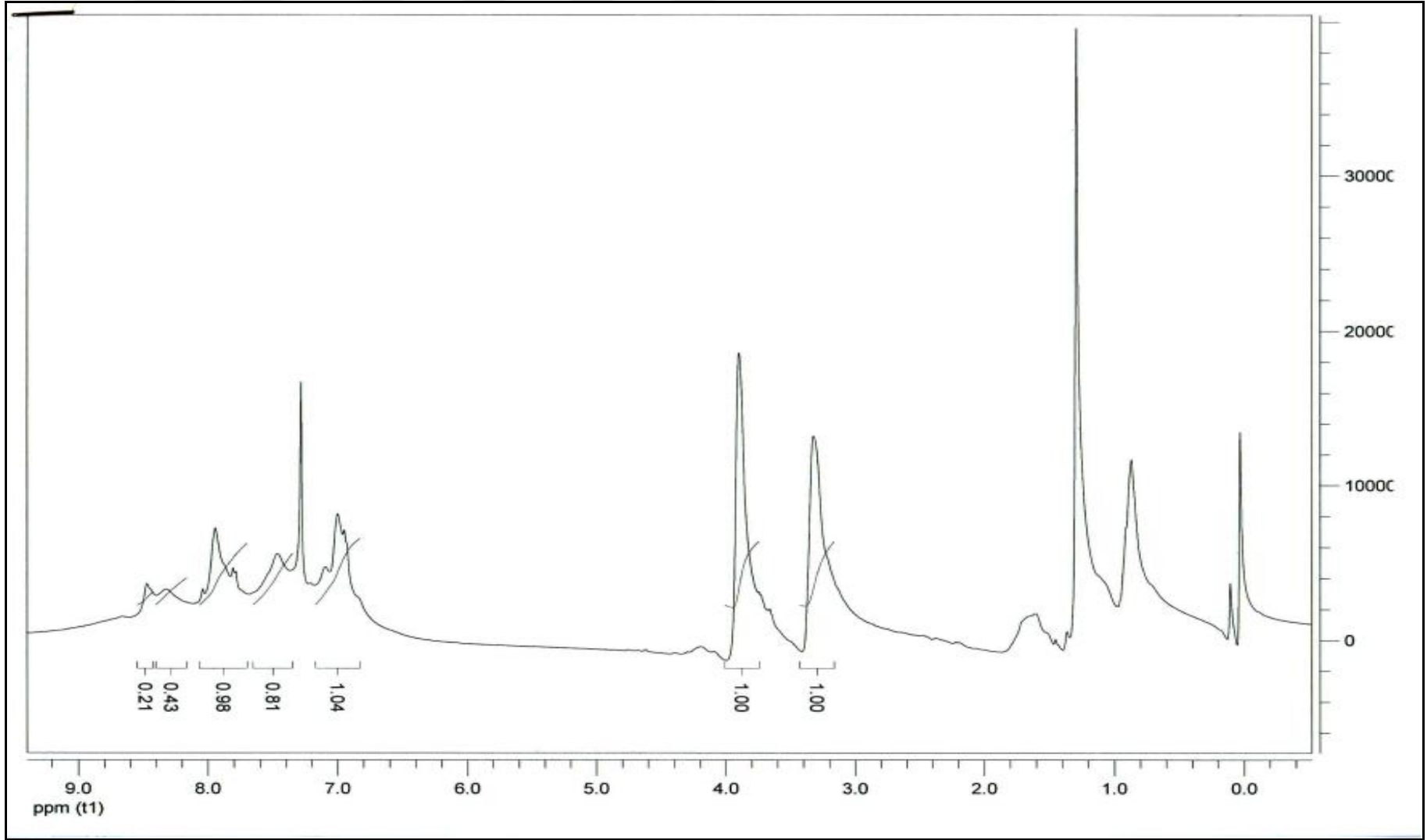
Viewed by
Date / Sign

BRUKER
DALTONICS
printed:5/13/2016 2:11:59 AM

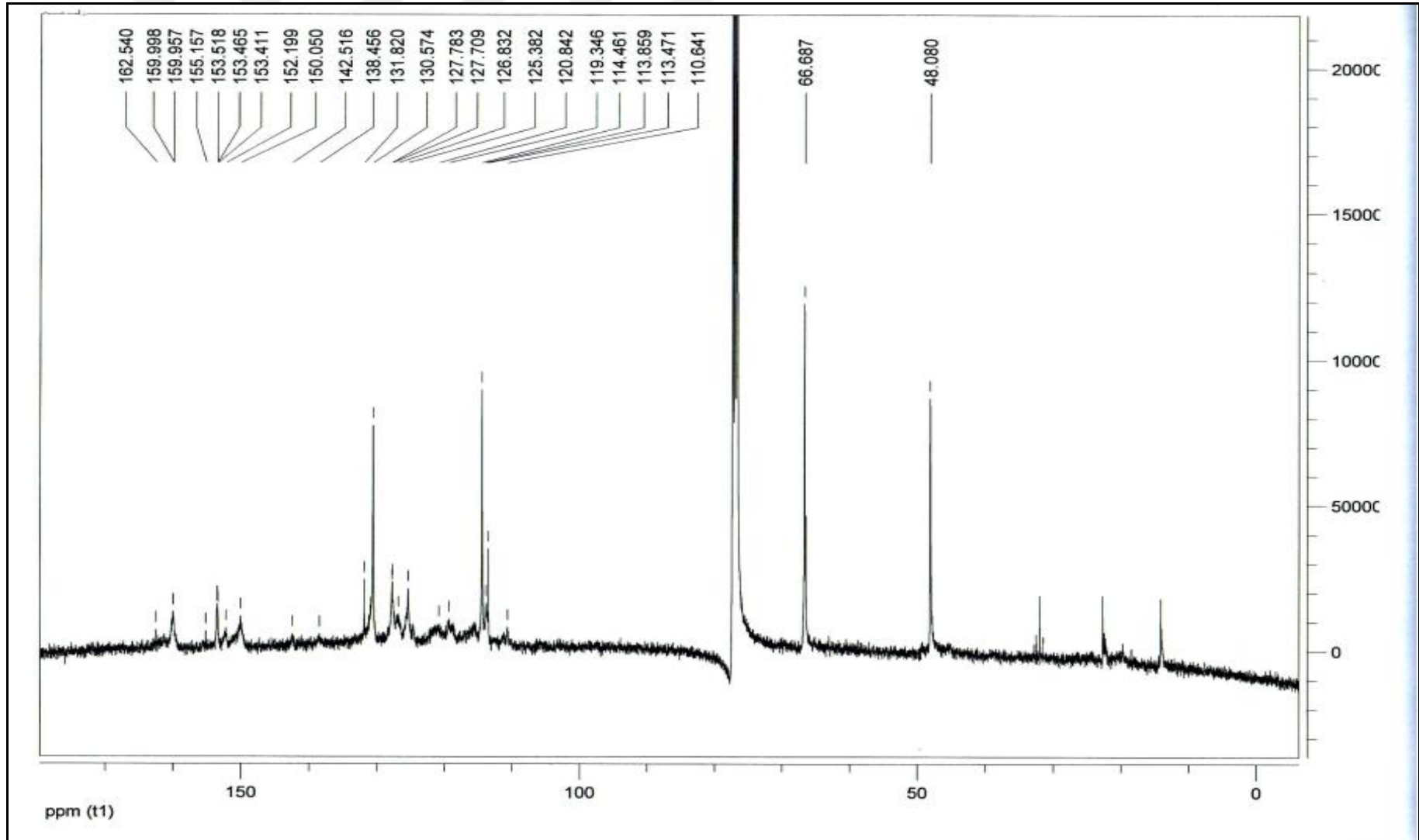
Ek Şekil 11. (3a) Kobalt Ftalosiyanın Bileşiminin Kütle Spektrumu



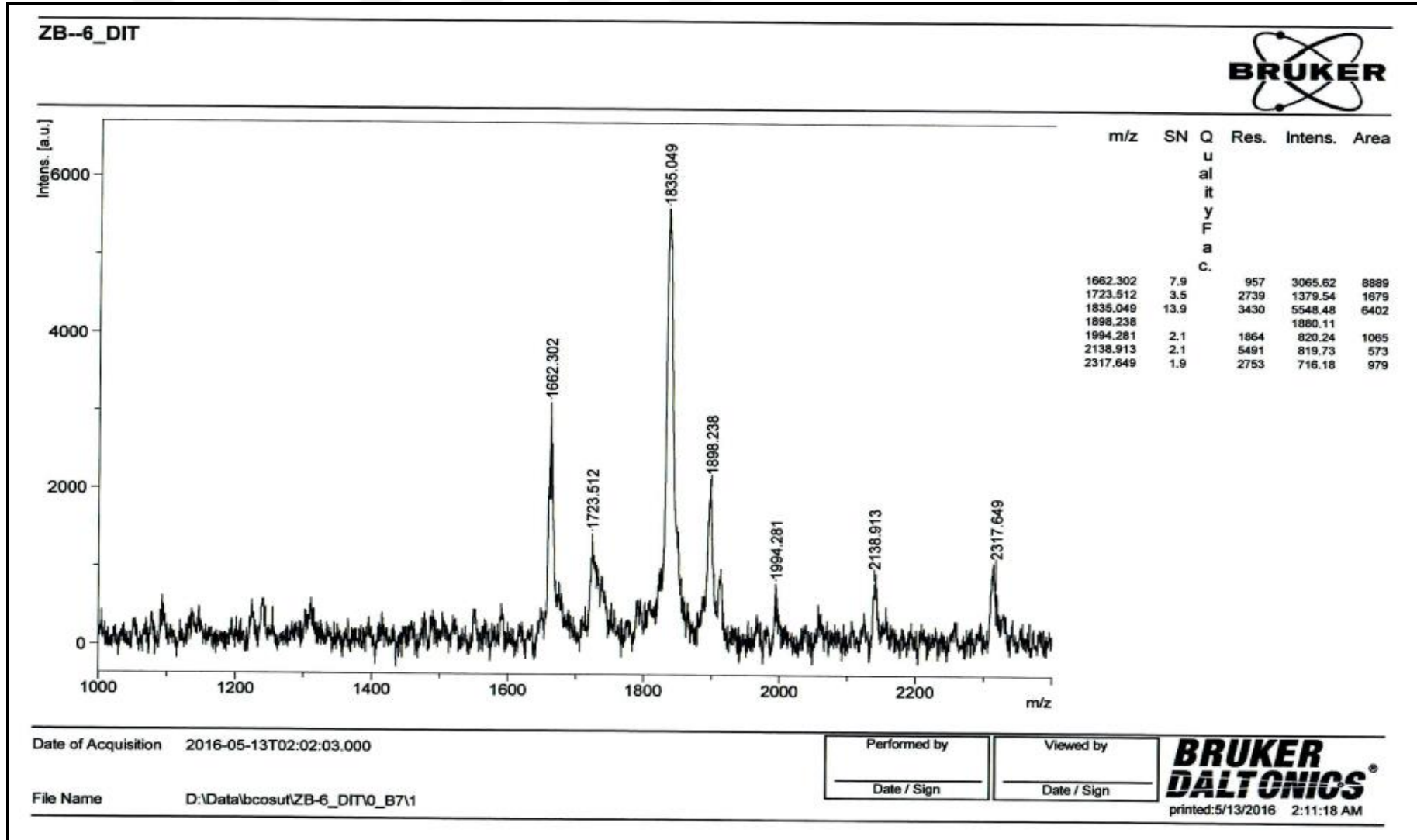
Ek Şekil 12. (3b) Titanyum Ftalosiyenin Bileşiğinin IR Spektrumu



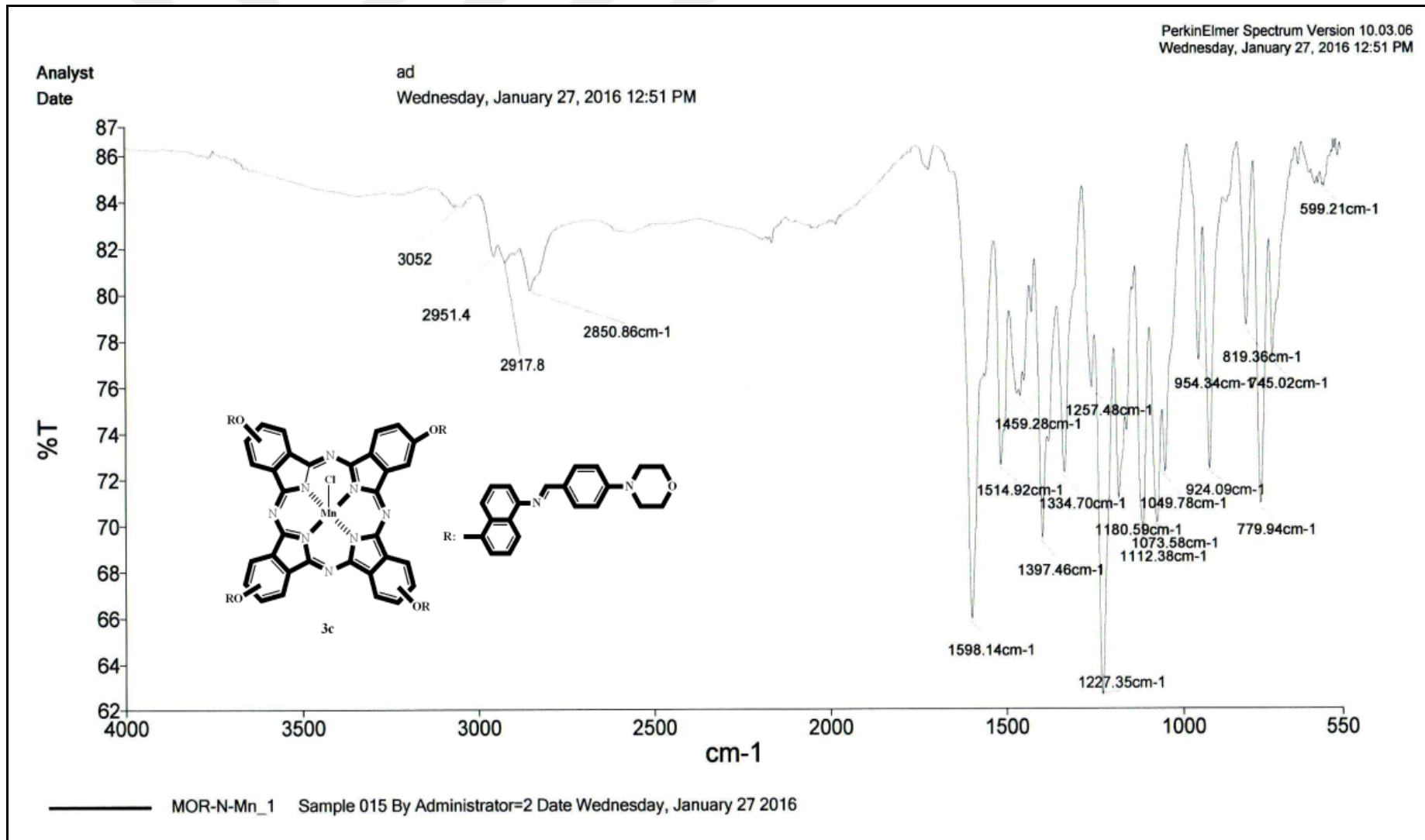
Ek Şekil 13. (3b) Titanyum Ftalosiyenin Bileşiginin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Ek Şekil 14. (3b) Titanyum Ftalosiyenin Bileşiginin ^{13}C -NMR Spektrumu

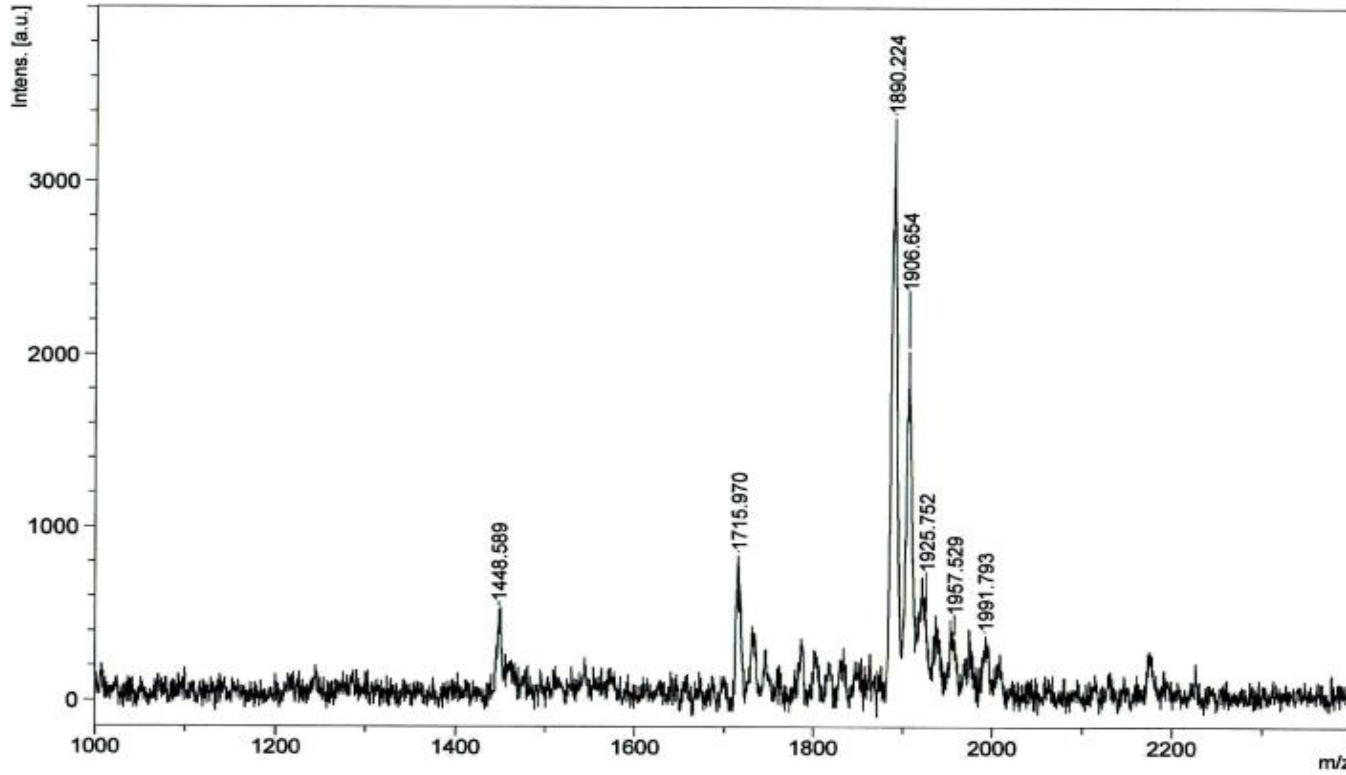


Ek Şekil 15. (3b) Titanyum Ftalosiyenin Bileşğinin KütLe Spektrumu



Ek Şekil 16. (3c) Mangan Ftalosiyanın Bileşiğinin IR Spektrumu

ZB-5_DIT



m/z	SN	Q	Res.	Intens.	Area
1448.589	3.8		2747	532.81	732
1715.970	5.1		1490	835.90	1345
1890.224	19.3		3209	3366.35	3940
1906.654	11.6		3037	2025.00	3286
1925.752	2.7		4363	476.71	446
1939.937	1.9		6542	323.11	147
1957.529	2.1		4336	353.76	318
1976.316	1.7		2775	295.54	288
1991.793	1.7		5507	286.24	173
2008.827	1.7		4719	273.35	190

Date of Acquisition 2016-05-13T01:58:39.000

File Name D:\Data\lbcosut\ZB-5_DIT0_B10\1

Performed by

Date / Sign

Viewed by

Date / Sign

**BRUKER
DALTONICS®**
printed:5/13/2016 2:11:42 AM

Ek Şekil 17. (3c) Mangan Ftalosiyenin Bileşiğinin Kütle Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

06.06.1987 tarihinde Samsun'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Tekirdağ'da tamamladı. 2006 yılında Trabzon, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2007 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi İşletme Bölümünde çift anadal eğitime başladı.

Haziran 2010' da her iki lisans programından mezun oldu. Mayıs 2011 tarihinde askerlik görevini tamamladı. Eylül 2011- Eylül 2014 tarihleri arasında Polifarma İlaç A.Ş. firmasında üretim şefi olarak çalıştı.

Eylül 2015 tarihinde Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı orta derecede İngilizce bilmektedir.