

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYAZOL SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE BİYOSENSÖR
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**



DOKTORA TEZİ

FARUK DEMİR

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

OCAK 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYAZOL SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE BİYOSENSÖR
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**FARUK DEMİR
(509132005)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR

OCAK 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509132005 numaralı Doktora Öğrencisi Faruk DEMİR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “TİYAZOL SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE BİYONSENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ahmet GÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Makbule KOÇAK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Atıf KOCA
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Yasemin KURT
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Teslim Tarihi : **11 Kasım 2018**
Savunma Tarihi : **3 Ocak 2019**





Eşime ve çocuklarıma,



ÖNSÖZ

Doktora tezi olarak hazırladığım bu araştırmada, konunun seçiminde, hazırlanmasında ve yürütülmesi sürecinde her aşamada bana destek olan, araştırmalarım ve deneylerim esnasında çok yakın ilgi ve yardımını gördüğüm, tecrübe ve bilgi birikiminden yararlandığım Değerli Hocam tez danışmanım

Sayın Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR'A,

Hem tez araştırmalarım da hem de öğrencilik ve akademik hayatımda bana her aşamada destek olan, laboratuvar çalışmalarım da her türlü imkânı ve kolaylığı sağlayan yol gösteren ve desteğini hiç bir zaman unutamayacağım Kıymetli Hocam Sayın Prof. Dr. Atıf KOCA'ya,

Çalışmalarım sırasında engin bilgisi, tecrübesiyle çalışmalarım a katkı sağlayan, her karşılaştığım zorlukta yardım ve yönlendirmelerini benden esirgemeyen tez izleme komite üyesi çok Kıymetli Hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

Laboratuvar çalışmalarım esnasında tecrübeleriyle yardımlarını esirgemeyen zor durumlarda hep yanımda olan çalışmalarım a büyük katkı sağlayan ve yardımlarını hiçbir zaman unutamayacağım Kıymetli Hocam Doç. Dr. H. Yasemin YENİLMEZ, Değerli Kardeşlerim Duygu AKYÜZ ve Ayk BEDUOĞLU'na

Bütün yaşamım içerisinde hem maddi hem de manevi desteği ile hep yanımda olan canım Anneme, Babama ve Kardeşlerime,

Hayatımın her alanında sevgisiyle beni hayata bağlayan, mutluluğumun ve huzurumun asil kaynağı

Sevgili Eşim Ümmügülsüm DEMİR'e

Yaşama sebeplerimin başında gelen ve varlığı ile beni mutlu eden biricik kızım Zeynep ve biricik oğlum Selim'e

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kasım 2018

Faruk DEMİR
(Kimya Yüksek Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Ftalosiyanın Kompleksinin Keşfedilmesi ve Yapılarının Aydınlatılması.....	3
2.2 Ftalosiyanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	5
2.3 Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri.....	7
2.3.1 Ftalosiyanın başlangıç maddeleri.....	7
2.3.1.1 o-Siyanobenzamid'den ftalosiyanın sentezi.....	8
2.3.1.2 Ftalonitril'den Ftalosiyanın sentezi.....	8
2.3.1.3 1,3-Diiminoizoindolin'den ftalosiyanın sentezi.....	9
2.3.1.4 Ftalik anhidritten ftalosiyanın sentezi.....	9
2.3.2. Tetrasübstitüe ftalosiyanın Sentezi.....	11
2.3.3. Oktasübstitüe ftalosiyanın sentezi.....	12
2.4 Ftalosiyanın Kullanım Alanları.....	13
2.4.1 Boyar madde ve pigment.....	13
2.4.2 Sensör.....	14
2.4.3 Katalizör.....	19
2.4.4 Fotodinamik terapi.....	20
2.4.5 Optik veri depolama.....	21
2.4.6 Sıvı kristal.....	21
2.5 Ftalosiyanın Karakterizasyonu.....	22
2.5.1 Ftalosiyanın IR spektrumları.....	22
2.5.2 Ftalosiyanın ¹ H-NMR spektrumları.....	23
2.5.3 Ftalosiyanın UV-vis spektrumları.....	23
2.6 Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri.....	26
2.6.1 Voltametrik analiz yöntemleri.....	27
2.6.1.1 Doğrusal taramalı voltametri.....	29
2.6.1.2 Dönüşümlü voltametri (CV).....	29
2.6.1.3 Diferansiyel puls voltametri (DPV).....	30
2.6.1.4 Kare dalga voltametri (SWV).....	31
2.6.2 Spektroelektrokimyasal analiz yöntemi.....	31
2.6.3 Ftalosiyanın elektrokimyasal davranışları.....	33
2.6.4 Tiyazol grubu içeren ftalosiyanın.....	37
2.6.5 Ftalosiyanın biyolojik sensör olarak kullanımı	39
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	43

4. KULLANILAN CİHAZ VE MADDELER.....	45
4.1 Kullanılan Cihazlar.....	45
4.2 Kullanılan Maddeler.....	45
5. DENEYSEL KISIM	47
5.1 Başlangıç Maddeleri ve Ligandların Sentezi.....	47
5.1.1 4-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-ftalonitril (1) sentezi.....	47
5.1.2 3-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-ftalonitril (2) sentezi.....	48
5.2 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi.....	48
5.2.1 2,9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyanato kobalt (II) (3) sentezi.....	48
5.2.2 2,9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyanato çinko (II) (4) sentezi.....	49
5.2.3 2,9 (10), 16 (17), 23 (24) - Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyanato (kloro) mangan (III) (5) sentezi.....	50
5.2.4 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyanato kobalt (II) (6) sentezi.....	51
5.2.5 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyanato çinko (II) (7) sentezi.....	52
5.2.6 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyanato (kloro) mangan (III) (8) sentezi.....	53
6. SONUÇLAR	55
6.1 Başlangıç Ligandlarının Sentezi ve Karakterizasyonu.....	55
6.2 Tiyazol Grubu İçeren Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	58
6.3 Ftalosiyanin Komplekslerinin Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	63
6.3.1 2,9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] Ftalosiyanin komplekslerinin elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal analizi.....	64
6.3.2 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] Ftalosiyanin komplekslerinin elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal analizi.....	72
6.4 Ftalosiyanin Komplekslerinin Elektrokimyasal Uygulamaları.....	80
6.5 Sonuçlar.....	89
KAYNAKLAR.....	91
EKLER	99
ÖZGEÇMİŞ.....	111

KISALTMALAR

Pc : Ftalosiyenin
MPc : Metalli Ftalosiyenin
H₂Pc : Metalsiz Ftalosiyenin
GCE : Camsı Karbon Elektrot
CV: Cyclic Voltametri
DMF : Dimetilformamid
DCM : Diklorometan
DMSO :Dimetilsülfoksit
HOMO : En Yüksek Dolu Molekül Orbital
LUMO :En Düşük Boş Molekül Orbital
FT-IR :Fourier Transform Infra Red
¹H NMR : Proton Nükleer Manyetik Rezonans
¹³C NMR : Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
PDT :Fotodinamik Terapi
THF : Tetrahidrofuran
UV-Vis : Ultraviyole-visible
LB : Langmuir-Blodgett
NIR :Near Infrared
MLCT : Metal Ligand Charge Transfer
LMCT :Ligand Metal Charge Transfer
ESI-MS : Elektron Sprey Kütle Spektrometresi
MALDI-TOF : Matris Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu
WORM :Bir Kere Yazılıp Çok Kez Okunan Diskler
DBN : 1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU : 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undes-7-en
DA: Dopamin
UA: Ürik Asit
AA: Askorbik Asit



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1 :Periferal Komplekslerin Voltametik Verileri.....	68
Çizelge 6.2 : Periferal Olmayan Komplekslerin Voltametik Verileri.....	73
Çizelge 6.3 :GCE/MPc modifiye elektrotlarının sensör ölçüm verileri.....	86



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 :Ftalosiyanın Molekülünün Yapısı	4
Şekil 2.2 : Ftalosiyanınların Başlangıç Maddeleri.....	7
Şekil 2.3 : o-Siyanobenzamid'den Ftalosiyanın Sentezi.....	8
Şekil 2.4 : Ftalonitril'den Ftalosiyanın Sentezi.....	8
Şekil 2.5 : 1,3 Diiminoizindolin'den Ftalosiyanın Sentezi.....	9
Şekil 2.6 :Ftalik Anhidrit'ten Ftalosiyanın Sentezi.....	9
Şekil 2.7 :4-nitroftalonitril Sentez Mekanizması.....	10
Şekil 2.8 :Tetra-süstitüe Ftalosiyanınların İzomer Yapıları.....	11
Şekil 2.9 :Oktasüstitüe Ftalosiyanınların Sentez Mekanizması.....	13
Şekil 2.10 : Farklı renklerdeki CuPc Pigmentleri.....	14
Şekil 2.11 : Baldo ve grubunun Ftalosiyanınların sensör ölçümüne ilişkin verileri. a.) Kararlı haldeki modülasyon dataları b.) 100 ppm çözücünde geçici oranları.....	16
Şekil 2.12 : Agboola ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen Ftalosiyanın kompleksi.....	17
Şekil 2.13: Gaz sensörü özelliği gösteren Ftalosiyanın Kompleksi	18
Şekil 2.14 : Tebello ve grubunun CoPc-kobalt(II) tetrafenilporfirin kompleksi	19
Şekil 2.15 : Metalsiz ve Metalli Ftalosiyanınların UV-vis Spektrumu.....	25
Şekil 2.16 : Ftalosiyanın Bileşiğinin Enerji Diyagramındaki Elektron Geçişleri.....	26
Şekil 2.17: Elektroanalitik Tekniklerin Sınıflandırılması.....	27
Şekil 2.18: Voltametrde kullanılan ve potansiyelin zamanla değişimini gösteren uyarma sinyalleri.....	28
Şekil 2.19: (a) Potansiyel-zaman dalga formu ve (b) 6,0 mM K ₃ FeCN ₆ ve 1,0 M KNO ₃ içeren bir çözeltinin dönüşümlü voltamogramı.....	29
Şekil 2.20: Spektroelektrokimyasal Metodun Çalışma Şeması.....	33
Şekil 2.21: Bayır ve grubunun 4 fenil 1,3 tiyazol 2 tiyolat grupları içeren tetrasüstitüe fталosiyanın kompleksi.....	39
Şekil 5.1: 4-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-Ftalonitril Sentezi.(1).....	47
Şekil 5.2: 3-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-ftalonitril sentezi (2).....	48
Şekil 5.3: (2)2,9 (10), 16 (17), 23 (24) - Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] fталosiyanato kobalt (II) bileşiği.(3).....	49
Şekil 5.4: (3)2,9 (10), 16 (17), 23 (24) - Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] fталosiyanato çinko (II) bileşiği.(4).....	50
Şekil 5.5: 2,9 (10), 16 (17), 23 (24) - Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] fталosiyanato (kloro) mangan (III) bileşiği.....	51
Şekil 5.6: 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] fталosiyanato kobalt (II) bileşiğinin sentezi.....	52
Şekil 5.7: 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] fталosiyanato çinko (II) bileşiğinin sentezi.....	53

Şekil 5.8: 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyano (kloro) mangan (III) bileşiğinin sentezi.....	54
Şekil 6.1: Ftalonitril Türevlerinin Sentezi.....	55
Şekil 6.2: (1)Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	56
Şekil 6.3: (1) Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu.....	56
Şekil 6.4: (2) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	57
Şekil 6.5: (2) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	57
Şekil 6.6: (3) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	58
Şekil 6.7: (3) Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.....	59
Şekil 6.8: (4) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	60
Şekil 6.9: (4) Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu.....	61
Şekil 6.10: (4)Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.....	62
Şekil 6.11: (5) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 6.12: (5) Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	63
Şekil 6.13: (a) Farklı tarama hızlarında CoPc(5.0×10^{-4} moldm ⁻³) bileşiğinin CV ölçümü. (b) GCE çalışma elektrodunda TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde CoPc bileşiğinin SWV ölçümü.....	65
Şekil 6.14: TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde CoPc Bileşiğinin Eş Zamanlı UV spektral değişimleri. (a) $E_{uyg} = -0.80$ V. (b) $E_{uyg} = -1.50$ V ve -2.00 V. (c) $E_{uyg} = 1.00$ V. (d) Renklilik Diyagramı.....	66
Şekil 6.15: (a) Farklı tarama hızlarında MnClPc(5.0×10^{-4} moldm ⁻³) bileşiğinin CV ölçümü. (b) GCE çalışma elektrodunda TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde MnClPc bileşiğinin SWV ölçümü.....	67
Şekil 6.16: TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde MnClPc Bileşiğinin Eş Zamanlı UV spektral değişimleri. (a) $E_{uyg} = -0.40$ V. (b) $i.E_{uyg} = -1.60$ ii. -2.10 V. (c) $E_{uyg} = 0.80$ V. (d) Renklilik Diyagramı.....	69
Şekil 6.17: (a) Farklı tarama hızlarında ZnPc(5.0×10^{-4} moldm ⁻³) bileşiğinin CV ölçümü. (b) GCE çalışma elektrodunda TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde ZnPc bileşiğinin SWV ölçümü.....	70
Şekil 6.18: TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde ZnPc Bileşiğinin Eş Zamanlı UV spektral değişimleri. (a) $E_{uyg} = -1.50$ V. (b) -2.10 V. (c) $E_{uyg} = 1.20$ V. (d) Renklilik Diyagramı.....	71
Şekil 6.19: (a) Farklı tarama hızlarında CoPc(5.0×10^{-4} moldm ⁻³) bileşiğinin CV ölçümü. (b) GCE çalışma elektrodunda TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde CoPc bileşiğinin SWV ölçümü.....	74
Şekil 6.20: TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde CoPc Bileşiğinin Eş Zamanlı UV spektral değişimleri. (a) $E_{uyg} = -0.60$ V. (b) $E_{uyg} = -1.50$ V (c) $E_{uyg} = 1.20$ V. (d) Renklilik Diyagramı.....	75
Şekil 6.21: (a) Farklı tarama hızlarında MnPc(5.0×10^{-4} moldm ⁻³) bileşiğinin CV ölçümü. (b) GCE çalışma elektrodunda TBATFB /DMF elektrolit sisteminde MnPc bileşiğinin SWV ölçümü.....	77
Şekil 6.22: TBATFB /DMF elektrolit sisteminde MnClPc Bileşiğinin Eş Zamanlı UV spektral değişimleri. (a) $E_{uyg} = -1.0$ V. (b) $i.E_{uyg} = -2.0$ V. (c) $E_{uyg} = 1.20$ V. (d) Renklilik Diyagramı.....	79
Şekil 6.23: Elektropolimerizasyon ve sensör ölçümlerinin şematik diyagramı.....	80
Şekil 6.24: GCE çalışma elektrodunda TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde CV ölçümleriyle elektropolimerizasyonu (a) CoPc, (b) MnPc, (c) ZnPc.....	81
Şekil 6.25: GCE/CoPc elektrodunun 7.40 pH ve PBS çözücü sisteminde biyomoleküllerin konsantrasyonlarının artırılmasıyla oluşturdukları DPV davranışları (a)AA, (b)DA, (c)AA,DA ve UA karışımı.....	82

Şekil 6.26: Kalibrasyon grafikleri. a) AA, b)DA (pH 7.40, PBS çözeltisi.).....	83
Şekil 6.27: GCE/MnClPc elektrodunun 7.40 pH ve PBS çözücü sisteminde biyomoleküllerin konsantrasyonlarının artırılmasıyla oluşturdukları DPV davranışları (a)AA, (b)DA, (c) UA.....	84
Şekil 6.28: Kalibrasyon grafikleri. a) DA, b)UA (pH 7.40, PBS çözeltisi.).....	85
Şekil 6.29: GCE/ZnPc elektrodunun 7.40 pH ve PBS çözücü sisteminde biyomoleküllerin konsantrasyonlarının artırılmasıyla oluşturdukları DPV davranışları (a)AA, (b)DA, (c) UA (d)AA,DA ve UA karışımı.....	87
Şekil 6.30: Kalibrasyon grafikleri. a) DA, b)UA (pH 7.40, PBS çözeltisi.).....	88
Şekil A.1: (1)Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	100
Şekil A.2: (1) Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu.....	100
Şekil A.3: (2)Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	101
Şekil A.4: (2) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	101
Şekil A.5: (3) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	102
Şekil A.6: (3) Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.....	102
Şekil A.7: (3) Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	103
Şekil A.8: (4) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	103
Şekil A.9: (4) Bileşiğinin ¹ H NMR Spektrumu.....	104
Şekil A.10: (4)Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.....	104
Şekil A.11: (5) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	105
Şekil A.12: (5) Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	105
Şekil A.13: (5) Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.....	106
Şekil A.14: (6) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	106
Şekil A.15: (6)Bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	107
Şekil A.16: (6)Bileşiğinin Maldi-ToffMass spektrumu.....	107
Şekil A.17: (7)Bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	108
Şekil A.18: (7) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	108
Şekil A.19: (8) Bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	109
Şekil A.20: (8) Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	109



TİYAZOL SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE BİYOSENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Ftalosiyanimler, hem optik hem de elektrokimyasal özellikleri dolayısıyla fonksiyonel boyaların önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Ftalosiyanim molekülleri özellikle termal stabiliteye sahip olmaları, kimyasal inertlikleri, optik, elektrik ve sıvı-kristal özellikleri sayesinde oldukça farklı uygulama alanlarında kullanılabilirler. Ftalosiyanimler sentetik olarak üretilebilmekte olup, temelde boyar madde olarak değerlendirilmektedir. Bu uygulama alanının yanı sıra özellikle gaz sensör, biyolojik sensör, sıvı kristal, elektrofotografi, optik veri depolama ve enerji dönüşümü gibi alanlarda çok sayıda uygulaması ve araştırması bulunmaktadır.

Ftalosiyanimler, $18-\pi$ elektron özelliği gösteren düzlemsel ve aromatik bir makro halka yapısına sahip bileşiklerdir. Ftalosiyanimler dört adet azot atomu ile iki imino hidrojen atomuna sahiptirler ve metal iyonlarının büyük bir kısmıyla koordine olabilmektedirler. Farklı metal türleriyle koordine olabilme özelliği makro halkanın çok farklı özelliklere sahip olmasını ve uygulama alanlarında kullanılabilirliğinin artmasını sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, özellikle aromatik bileşikler sınıfındaki komplekslerde oldukça kolay gerçekleşebilen nükleofilik ve elektrofilik yer değiştirme tepkimelerinin ftalosiyanimler için de uygulanabilmesi, bu komplekslerin oldukça farklı ve fazla sayıda bileşiğinin hazırlanabilmesine olanak sağlamaktadır.

Ftalosiyanim kompleksleri uygulama yapılacağı her farklı alan için özelliklerinin o alana uygun hale getirilmesi amacıyla değişik koşullarda şekillendirilerek o amaca uygun hale getirilmesi gerekmektedir. Kompleksler temelde iki yöntemle modifiye edilerek moleküllere farklı özellikler kazandırılmaktadır. Bu yöntemlerden en basit olanı merkezde bulunan metal iyonunun değiştirilmesidir. İkinci düzenleme ise kompleks halkasında farklı fonksiyonel grupların eklenmesiyle oldukça farklı özelliklerde ftalosiyanim kompleksleri elde edilebilmektedir.

Ftalosiyanim kompleksleri; modifikasyon koşullarının oluşturulmasıyla, özellikle elektriksel ve redoks özelliklerinin değiştirilmesi suretiyle kimyasal, biyolojik ve optik sensör olarak kullanılabilirler. Özellikle iletkenlik özellikleri değiştirilebilen kimyasalların ortamında inert olmayan gazların varlığında direnci yüksek olan ftalosiyanimler sensörlerin içerisinde en çok çalışılan sensörlerdir. Merkezdeki metal atomu ve periferel uçlardaki ligandların değiştirilmesi suretiyle farklı özelliklerde ftalosiyanim kompleksleri oluşturulabilmektedir. Özellikle kimyasal stabilite ve ısıya karşı dayanıklı olmalarının yanı sıra ince film oluşturabilmeleri sensör olarak kullanılabilirliklerinde önemli rol oynamaktadır. Merkez atom ve ligand çeşitliliğinden dolayı çok sayıda ftalosiyanim kompleksi sentezlenmesi sensör için test edilen kompleks sayısını artırmaktadır. Çift katlı ftalosiyanimler, gösterdikleri üstün özellikleri ve uygulanabilirlikleri ile ftalosiyanim türleri içerisinde en çok sensör olarak kullanılabilen türlerdir. Çift katlı komplekslerin yapılarının yarı iletken özellik göstermesi redoks davranışlarının oldukça zengin olması ve elektrokimyasal hassasiyetleriyle ortamdaki en ufak bir

değişikliğin kolay bir şekilde ölçümü gerçekleştirilebilmektedir. Elektrokimyasal sensörler ayrıca iyon secici elektrot olarak tanınırlar. Karışık elektron ve iyon iletkenliğinden dolayı iletken polimerler, elektronik kondüktörler ve iyon secici membranlar arasında dönüştürücü olarak kullanılabilirler. Bu dizilim geleneksel iyon secici elektrotlarda olan doldurma sıvısına gerek bırakmayacak ve katı hal iyon secici elektrotların ortaya çıkması ile sonuçlanacaktır. Döndürmeli kaplama, elektropolimerizasyon ve Langmuir-Blodgett tekniği gibi değişik film teknikleriyle ince film oluşumu sağlanabilmektedir.

Süstitüentlerin sayısı, pozisyonu (periferel, non-periferel ve aksenel) ve karakteri merkezdeki metal atomuyla birlikte molekülün foto fiziksel ve fotokimyasal özelliklerini, redoks potansiyelini, çözünürlük ve agregasyon eğilimlerini, elektronik özelliklerini belirler. Metalli Ftalosiyanimler; merkezlerindeki metallere ve fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişkenlik gösteren mükemmel elektro katalitik aktiviteleri, iyi tersinir özellikleri, termal ve kimyasal kararlılıkları ve yüksek elektron transfer özellikleriyle bilinmektedirler. Bu özelliklerine rağmen nörotransmitterler ve biyolojik maddelerin tayininde ftalosiyanimler çok az ilgi çekmiştir. Negatif yüklü sülfonatla süstitüe edilen metalli ftalosiyanim kompleksleri çoklu tabakaların özellikle birbiri ardına sıralanan tabaka tekniğinin geliştirilmesinde kullanılarak farkı katekolaminlerin tayin edilmesinde faydalı olmuştur.

Bu tez çalışmasında, farklı redoks aktif ve/veya redoks aktif olmayan metaller, elektron verici ve/veya çekici gruplar içeren tiyazol grubu içeren ftalosiyanim komplekslerinin redoks davranışları; voltametri, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ve eş zamanlı elektrokolorimetrik analiz metotlarıyla karakterize edilmiştir. Söz konusu ftalosiyanim komplekslerinin merkezinde bulunan metal iyonları ve molekül çevresindeki süstitüentler üzerinde yapılan değişiklikler, bu moleküllerin fizikokimyasal, optik, elektrokatalitik ve elektrokimyasal özelliklerini dikkate değer bir şekilde etkiler. Bu nedenle, sentezlenmiş yeni komplekslerin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi, farklı teknolojik alanlardaki kullanılabilirliklerinin belirlenmesi açısından önemlidir.

Bu çalışmanın ilk basamağında, 4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo grubu içeren 6 ftalosiyanim kompleksi sentezlenmiştir. Bu yeni kompleksler; ¹H NMR spektroskopisi, FT-IR, elemental analiz ve elektronik spektroskopi metotlarıyla karakterize edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin THF, kloroform ve diklorometan gibi yaygın organik çözücülerde iyi derecede çözüldüğü gözlenmiştir. Komplekslerin uygun çözücü ortamındaki redoks özellikleri, dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca, bu ölçümler sonucunda belirlenen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının ftalosiyanim halkası üzerinde mi metal merkezde mi gerçekleştiğini belirlemek için eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir.

İkinci basamakta ise, komplekslerin elektropolimerizasyon, sensör uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Kompleksler elektropolimerizasyon yöntemiyle GCE elektrodunun yüzeyine kaplanmıştır. Elde edilen modifiye elektrotlar PBS çözeltisinde Diferansiyel Puls Voltametri(DPV) yöntemiyle Askorbik Asit (AA) Dopamin(DA) ve Ürik Asit (UA) biyomoleküllerinin hem tek başlarına, hem de eş zamanlı tayinlerinde kullanılmıştır. Modifiye elektrotlarda DPV tekniğiyle çakışan yükseltgenme pikleri üç adet birbirinden ayrılmış piklere dönüşmüştür. GCE/CoPc elektrodu AA ve DA biyomoleküllerini tek başına algılayabilirken AA, DA ve UA biyomoleküllerini eş zamanlı olarak tayin edebilmektedir. GCE/MnPc ve GCE/ZnPc

elektrotları DA ve UA biyomoleküllerini iyi kararlılık, yüksek tekrarlanabilirlik ve düşük tayin limitlerinde algılayabilmektedir.

Sonuç olarak, sentezlenen bu modifiye elektrotların hem tek başına hem de eş zamanlı olarak AA, DA ve UA biyomoleküllerini algılayabildiği ve elektroanalitik ve biyosensör uygulamalarında kullanılabileceği tespit edilmiştir.





SYNTHESIS OF THIAZOLE SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES AND INVESTIGATION OF THEIR BIOSENSOR PROPERTIES

SUMMARY

Phthalocyanines are an important part of functional dyes due to both their optical and electrochemical properties. Phthalocyanine molecules can be used in a wide range of applications due to their thermal stability, chemical inertness, optical, electrical and liquid-crystal properties. Phthalocyanines can be produced synthetically and are mainly used as dyestuff. In addition to this field of application, there are numerous applications and research in areas such as gas sensor, biological sensor, liquid crystal, electrophotography, optical data storage and energy conversion.

Phthalocyanines are compounds having a planar and aromatic macrocyclic structure showing $18-\pi$ electron properties. The phthalocyanines have two nitrogen atoms and two imino hydrogen atoms and can be coordinated with a large proportion of metal ions. The ability to coordinate with different types of metal enables the macrocyclic to be used in many different properties and application areas. Furthermore, the ability to apply nucleophilic and electrophilic displacement reactions to phthalocyanines, which can be easily carried out in complexes of particular class of aromatic compounds, allows for the preparation of highly complex compounds of these complexes.

The phthalocyanine complexes must be formed in different conditions in order to adapt their properties to each area for application. Phthalocyanine complexes can be modified by two methods to give different properties to molecules. The first and the simplest of this method is the replacement of the metal ion in the center. In the second embodiment, different functional phthalocyanine complexes can be obtained by adding different functional groups in the complex ring. Phthalocyanine complexes; it can be used as a chemical, biological and optical sensor by altering the electrical and redox properties, especially by the modification of the modification conditions. Particularly in the presence of non-inert gases in the environment of chemicals, whose conductivity properties can be changed, phthalocyanines are the most studied sensors in the sensors. By altering the metal atom in the center and the ligands at the peripheral ends, different phthalocyanine complexes can be formed. In addition to their chemical stability and heat resistance, their ability to form thin films also play an important role in their use as sensors. The expression of a large number of phthalocyanine complexes due to the diversity of the central atom and ligand increases the number of complexes tested for the sensor. Double-layer phthalocyanines are the most widely used types of phthalocyanine types due to their superior properties and applicability. The semiconductor properties of the structures of the double-storey complexes can be realized easily by the very rich redox behavior and the electrochemical sensitivities and the slightest change in the environment. Electrochemical sensors are also known as ion-selective electrodes.

Due to mixed electron and ion conductivity, conductive polymers can be used as converters between electronic conductors and ion selective membranes. This sequence will not require filling fluid from conventional ion-selective electrodes and will result in the emergence of solid-state ion selective electrodes. Thin film formation can be achieved by various film techniques such as rotation coating, electropolymerization and Langmuir-Blodgett technique.

The number, position, and the character (peripheral, non-peripheral and axial) of the substituents and the metal atom in the center determine the photophysical and photochemical properties, redox potential, solubility and aggregation tendencies and electronic properties of the molecule. Metalphthalocyanines; They are well known for their excellent electro catalytic activity, good reversible properties, thermal and chemical stability, and high electron transfer properties. In spite of these features, phthalocyanines have received little attention in the determination of neurotransmitters and biological substances. Metalphthalocyanine complexes substituted with negatively charged sulfonate have been useful in the determination of the different catecholamines using multiple layers, especially in the development of the successive layer technique.

In this thesis, the redox behavior of phthalocyanine complexes containing thiazole group containing different redox active and / or non-redox active metals, electron donor and / or attractive groups; characterized by voltammetry, simultaneous spectroelectrochemical and simultaneous electrochemical methods. Changes in the metal ions at the center of these phthalocyanine complexes and the substituents around the molecule significantly affect the physicochemical, optical, electrocatalytic and electrochemical properties of these molecules. Therefore, the determination of the electrochemical properties of the synthesized new complexes is important in terms of determining their usability in different technological areas.

In the first step of this study, 7 phthalocyanine complexes containing 4- (4-methoxyphenyl) -2-thiazol-2-thio group were synthesized. These new complexes; ¹H NMR spectroscopy was characterized by FT-IR, elemental analysis and electronic spectroscopy methods. It has been observed that the synthesized complexes are highly soluble in common organic solvents such as THF, chloroform and dichloromethane. The redox properties of the complexes in the appropriate solvent medium were elucidated using cyclic voltammetry and square wave voltammetry techniques. In addition, simultaneous spectroelectrochemical measurements were performed to determine whether the reduction and oxidation reactions determined as a result of these measurements occurred on the phthalocyanine ring or at the metal center.

In the second step, electropolymerization and sensor applications of the complexes were carried out. The complexes were coated on the surface of the GCE electrode by electropolymerization method. The modified electrodes were used in the PBS solution by using Differential Pulse Voltammetry (DPV) method for both the single and simultaneous assays of the Ascorbic Acid (AA) Dopamine (DA) and Uric Acid (UA) biomolecules. The modified electrodes have transformed the three peaking peaks which are overlapping with the DPV technique. The GCE / CoPc electrode can detect the AA and DA biomolecules alone, while the AA, DA, and UA biomolecules can be detected simultaneously. GCE / MnPc and GCE / ZnPc electrodes can detect DA and UA biomolecules in good stability, high repeatability and low detection limits.

As a result, it has been determined that these modified electrodes, could detect the biomolecules AA, DA and UA and can be used in electroanalytical and biosensor applications.





1. GİRİŞ

“Koordinasyon bileşikleri” ve bu bileşiklerin yapısını inceleyen bilim dalı olarak ortaya çıkan “koordinasyon kimyası” özellikle 1950’lerden sonra hızlı gelişmeler kaydetmiştir. Koordinasyon kimyasının hızlı gelişmesi beraberinde organik ve anorganik kimya arasında bir köprü oluşmasını sağlamıştır [1].

Koordinasyon bileşikleri; polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak, tekstil sanayiinde boyar madde, ilaç sanayiinde, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, elektrokimyasal uygulamalarda ve görüntüleme teknolojilerinde kullanılmaktadır [2].

Koordinasyon bileşiklerinin büyük ve en önemli bölümünü makrosiklik bileşikler oluşturmaktadır. Bir bileşiğin makrosiklik bileşik olarak tanımlanabilmesi için en az dokuz üyesi bulunmalı ve en az üç heteroatomu bünyesinde barındırmalıdır. Azot (N), oksijen (O) ve kükürt (S) genel itibarıyla heteroatom olarak makrosiklik bileşiklerde kullanılmaktadır. Bu bileşiklerinin en önemli molekülleri tetrapireol türevleri olup bu moleküller birçok kimyasal mekanizmada yer almaktadır. Ayrıca yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanın ve tetrabenzoporfirinleri de içine alırlar. Klorofil ve türevi doğal bileşiklerin yapılarında bulunan porfirin ve korrin gibi makrohalkalar birçok çalışmada farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Ftalosiyanın bileşikleri 18 π -elektronuna sahip, çoklu ve reversibil elektron transfer özellikleri gösteren aromatik makromoleküller olarak bilinirler. Bu bileşikler ışık spektrumunun görünür bölgesindeki spektral özellikleri nedeniyle, endüstri ve yüksek teknolojik uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılırlar [3]. Ayrıca, yüksek termal ve kimyasal kararlılık özellikleri sayesinde fotodinamik terapi, gaz sensörleri, elektrokromik gösterge ve malzemeler, bilgi depolama, elektrokatalitik ve fotokatalitik malzemeler gibi çok çeşitli ileri teknolojik uygulamalarda da kullanım alanı bulmaktadırlar.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyanın Kompleksinin Keşfedilmesi ve Yapılarının Aydınlatılması

İlk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinden Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyaninler ve bu komplekslerin modifikasyonundan oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için 'Ftalosiyanın' ismi kullanılmıştır. Vücuttaki önemli moleküllerden oksijenin taşınmasını sağlayan hemoglobin ve fotosentez olayında temel görevi üstlenen klorofil gibi doğada bulunan porfirinlere yapısal olarak benzeyen ftalosiyaninler; sentetik tetrapireol türevleridir.

Ftalosiyanın kompleksleri doğal yaşamımızda kendiliğinden var olan ve birçok özelliğiyle yaşamsal fonksiyonlarda önemli rol oynayan benzer moleküllerin özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir moleküler model olarak birçok çalışmanın konusunu oluşturmuştur. Yapılan araştırmalar neticesinde benzersiz özelliklerinin bulunmasıyla birçok farklı uygulama alanında ilgi görmüş ve porfirin gibi türevlerinden daha önemli hale gelmiştir. Günümüzde koordinasyon ve makrosiklik bileşiklerin üzerinde en çok çalışılan komplekslerinden biri haline gelmiştir [4].

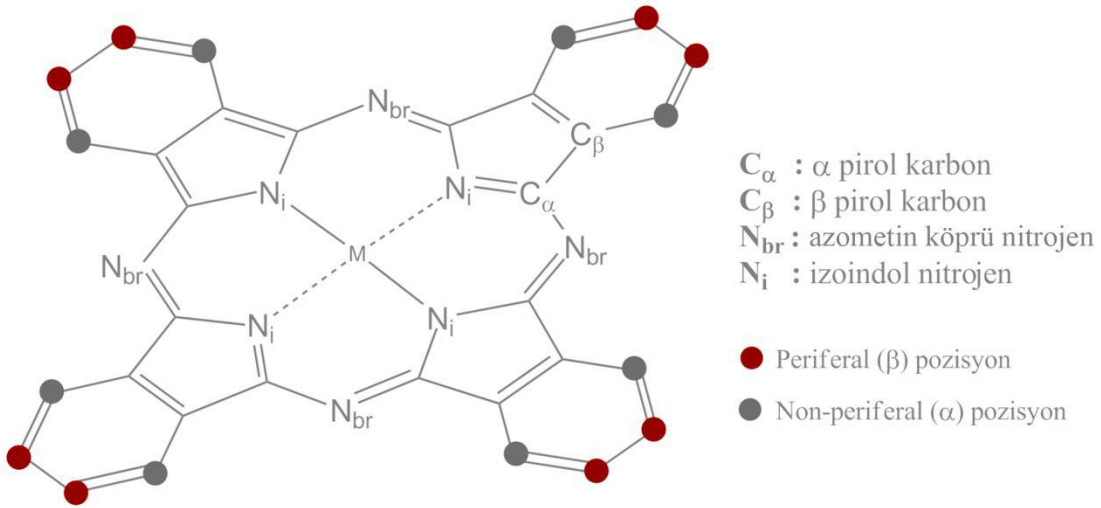
Ftalosiyaninlerin renkleri; maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen çok geniş bir yelpazede bulunur. Ftalosiyaninler birçok teknolojik uygulamalarda kullanılabilen malzemeler olup, özellikle ışığa ve kimyasal maddelere karşı kararlı ve stabil oluşu başlıca özellikleri arasında gelmektedir.

Ftalosiyanın bileşikleri dört iminoizindolin ünitesinden oluşan simetrik makro halkalardır. Merkezindeki boşluğa periyodik tabloda bulunan metallerin birçoğunu alabilecek büyüklüktedir. Yapısında bulunan ve kompleks oluşumuna katılan dört azot atomu ve iki imino hidrojen atomu X-ışını kırınım analiziyle doğrulanmıştır.

Ftalosiyanın molekülünün geometrisi ve elektron yapısı, kompleksin yapı içerisindeki bağlarının kararlılığı ve içerisindeki çözüneceği molekülü bağlamaya yatkın olmasının tespit edilmesinde önem arz eden kinetik parametrelerin belirlenmesinde büyük rol oynamaktadır. Porfirinlerden farklı olarak, komşu mezo

azot atomlarınca oluşturulan açılardaki değişikliklerden dolayı tetragonal simetriden ayrılan ftalosiyaninlerin iç halkayı oluşturan bağları porfirinlere kıyasla daha kısadır.

Isı, ışık ve kimyasallara karşı dayanıklılıklarının yanında, foto fiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin ortaya çıkarılmasıyla birlikte ftalosiyanin komplekslerinin birçok farklı uygulama alanlarında yeni çalışmalar yapılmaktadır. Geniş π -konjuge elektron sistemi sayesinde düşük enerjili görünür bölgede absorpsiyon yapımları optik-elektronik cihazlarda, elektriksel iletkenlik, fotoiletkenlik ve non-lineer optik özellikleri, optik-manyetik kayıt cihazları ve fotokopi makinelerinde kullanılmalarına olanak verir. Özelliklerinin çok yönlü olması ve amaca göre şekillendirilebilmesi kullanım alanlarını artırmaktadır. Birçok kimyasal modifikasyonla ftalosiyanin halkasının yapısını değiştirerek istenilen özelliklerde moleküller sentezlenebilmektedir. Çeşitli kimyasal reaksiyonlarda homojen ve heterojen kataliz olarak kullanımları artarak devam etmektedir. İletken polimerlerde, pillerde ve likit kristallerde sensör olarak kullanılmaktadır. Langmuir-Blodgett filmi olarak kullanılmak üzere ftalosiyanin türevleri sentezlenmektedir [5]. Özellikle diskotik sıvı kristal türevleri fotovoltajik pil çalışmalarında ilgi çekmektedir. Tıp alanında son derece ilgi duyulan alanlardan biri de foto hassaslaştırıcı olarak fotodinamik kanser tedavilerinde (PDT) kullanılmalarıdır.



Şekil 2.1 : Ftalosiyanin Molekülünün Yapısı.

2.2 Ftalosiyeninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninler temelde aromatik o-dikarboksili asitlerden hazırlanabilmektedir. Ayrıca bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden de ftalosiyenin moleküllerinin sentezi mümkün olabilmektedir. Ancak sentez işleminin gerçekleşebilmesi için birtakım şartlar bulunmaktadır. Bu şartlardan birincisi karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba doğrudan bağlı olmasıdır. Diğer şart ise siyano ya da karboksil gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmalıdır. Bu şartlar oluşmadığı takdirde ftalosiyenin sentezi mümkün değildir.

Ftalosiyenin kompleksi dört iminoizindol çekirdeğinden oluşmuş olup oldukça gergin bir yapıdadır. Metalsiz ftalosiyeninlerin sentezindeki elde edilen ürün verimi metalli ftalosiyeninlere kıyasla daha düşüktür. Bunun sebebi, ortamdaki metal iyonunun template etkisiyle birlikte sentezlenen metalli ftalosiyenin ürününün veriminin artmasına sebebiyet vermesidir [6].

Ftalosiyenin kimyasal özelliklerinin belirlenmesindeki en önemli parametre merkezdeki metal atomudur. Metal iyon çapının ftalosiyenin merkezindeki boşluğun çapına uygun olması gerekmektedir. Merkezdeki boşluğun çapıyla metal iyonunun çapının birbirine yakın olması halinde molekül kararlı hale gelmektedir. Metal iyon çapının boşluktan küçük ya da büyük olması durumunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılmaktadır.

Metalli ftalosiyeninler genel itibariyle iki gruba ayrılmaktadır. Bu gruplar elektrokovalent ve kovalent olarak tasnif edilebilmektedir. Elektrokovalent ftalosiyenin kompleksleri organik solventlerde çözünmemekte olup, genelde alkali ve toprak alkali metalli ftalosiyeninlerden oluşmaktadır. Metal içeren ftalosiyeninlerdeki metal iyonu anorganik asitler, sulu alkol ve su ile muamele edildiğinde merkezdeki metal kompleksten ayrılarak metalsiz ftalosiyenin elde edilmektedir. Bu durumun tek istisnası Lityum ftalosiyeninlerdir; lityum içeren ftalosiyenin kompleksleri alkol içerisinde çözünmekte olup, diğer metal tuzlarıyla muamele edildiklerinde lityum ile muamele edilen tuzun katyonu yer değiştirerek yeni bir metalli ftalosiyenin oluşumu sağlanmaktadır [7].

Kovalent ftalosiyenin kompleksleri ise elektrovalent ftalosiyenin komplekslerinden daha kararlıdır. Kinolin ve 1-klornaftalen gibi çözücülerde kısmen çözünebilmektedirler. Anorganik asitlerle muamele edildiğinde ise komplekslerin

yapılarında herhangi bir değişikliğe rastlanmamıştır. Elektrokovalent komplekslerden farklı olarak bu komplekslerin bu şekilde kararlı olmalarının sebebi, merkeze yerleşen metal ile halka arasındaki bağın sağlam kurulması ve bütün molekülün pseudo aromatik karakter taşımasından kaynaklanmaktadır. Kalay, mangan, berilyum ve magnezyum metalleri içeren ftalosiyanın kompleksleri bu grubun istisnasıdır ve kararlı değildirler [8].

Ftalosiyanın komplekslerinin genellikle çözünürlük problemi bulunmaktadır. Suda çözünmezler. Bu sorunun giderilmesi için komplekslerin periferal pozisyonuna sülfonik asit ve karbonik asit gibi süstitüe fonksiyonel gruplarla birlikte suda çözünür hale getirilmektedirler. Ancak bu yöntemle elde edilen ftalosiyanınler izomerleriyle birlikte oluşmaktadır ve bu karışımların içerisinde izomerlerini ayırmak çok güç olmakta bazen de gerçekleştirilememektedir. İzomer oluşumunu engellemek amacıyla periferal pozisyonların yerine metal üzerinde aksiyal olarak koordine olabilen ve suda çözünürlük sağlayan grupların eklenmesiyle ftalosiyanın kompleksleri de sentezlenebilmektedir.

Metalli ftalosiyanın kompleksleri yükseltgenme tepkimelerinde katalizör olarak görev yapmaktadır. Benzaldehitin benzoik aside yükseltgenmesi demir ftalosiyanın kompleksinin hava ile birlikte olması durumunda mümkün olabilmektedir. Diğer bir örnek olarak kobalt ftalosiyanınlerin sülfidlerin sülfatlara yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör görevi yapması gösterilebilir. Bunun yanı sıra benzin içerisindeki kükürdün giderilmesi amacıyla sülfürün yükseltgenerek uzaklaştırılması demir, vanadyum ve kobalt ftalosiyanın kompleksleriyle mümkün olmaktadır [9].

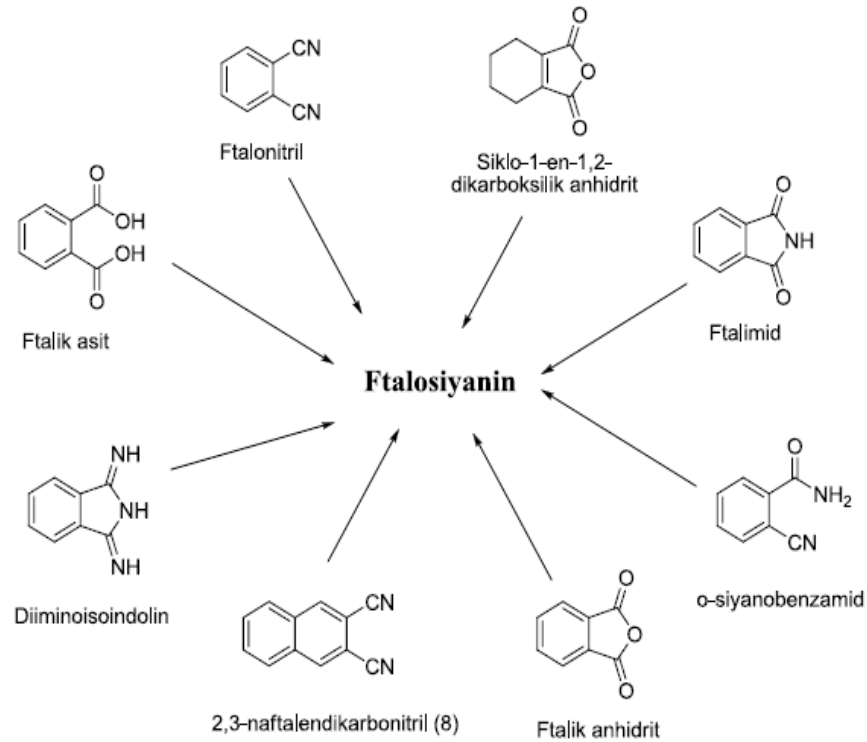
Ftalosiyanınler kuvvetli oksitleyici gruplarla kolaylıkla oksidasyona uğrayarak ftalimide dönüştüklerinden, komplekslerin nitrik asitle nitrolanması oldukça zordur ancak kolaylıkla sülfolanabilmektedirler. Ftalosiyanın komplekslerinin kristal yapısındaki simetrisine merkezdeki boşluğuna eklenecek metaller etki etmektedir. Ftalosiyanınler kare düzlemdirler ve bir simetri merkezleri bulunmaktadır. Kristal kompleksin kafesinde bükülme olmadan merkezdeki boşluk Ni, Cu ve Pt gibi metallerle doldurulabilmektedir. Dört koordinatlı metal türevleri de kristalde düzlemsel simetri gösterirler. Özellikle Co ve Be merkezli ftalosiyanınlerin kare düzlem simetrisiyle birlikte düzlemsel olarak konfigürasyon sağlamaları ftalosiyanın kompleksinin kararlı olduğunu göstermektedir [10].

Ftalosiyanimler boyar maddeler olduğundan renkleri çok geniş bir yelpazede çeşitlilik göstermektedir. Kimyasal yapı ve kristaldeki duruma bağlı olarak mavi ile yeşil arasında birçok farklı renk tonuna sahip olabilmektedir. Doğal olarak halkaya bağlanan süstitüe gruplar kompleksin rengini değiştirerek farklı renklerin oluşmasını sağlamaktadır. Eklenen grubun oluşturduğu etkiye göre bakır ftalosiyanim kompleksi normalde mavi renkte iken süfolandığında yeşil renkte olduğu gözlenmiştir [11].

2.3 Ftalosiyanimlerin Sentez Yöntemleri

2.3.1 Ftalosiyanimlerin başlangıç maddeleri

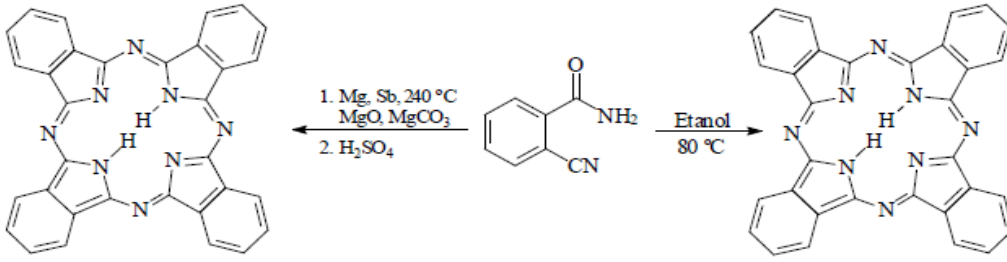
Ftalosiyanimler; temelde dikarboksilik asit ve bunların türevlerinden sentezlenmektedir. Bu bileşiklere örnek olarak; ftalonitril, ftalik asit, ftalimid, ftalik anhidrit ve diiminoisindolin verilebilir. Sentezin gerçekleşebilmesi için iki temel şart bulunmaktadır. Başlangıç maddesinin yapısında orto süstitüsyon bulunmalıdır. Bu özellikle birlikte fonksiyonel gruplardaki atomlar arasında çift bağ bulunmalı veya reaksiyon esnasında bu çift bağın oluşumunu sağlayan bir mekanizmanın oluşturulması gerekmektedir [12].



Şekil 2.2 : Ftalosiyanimlerin Başlangıç Maddeleri.

2.3.1.1 o-Siyanobenzamid'den ftalosiyenin sentezi

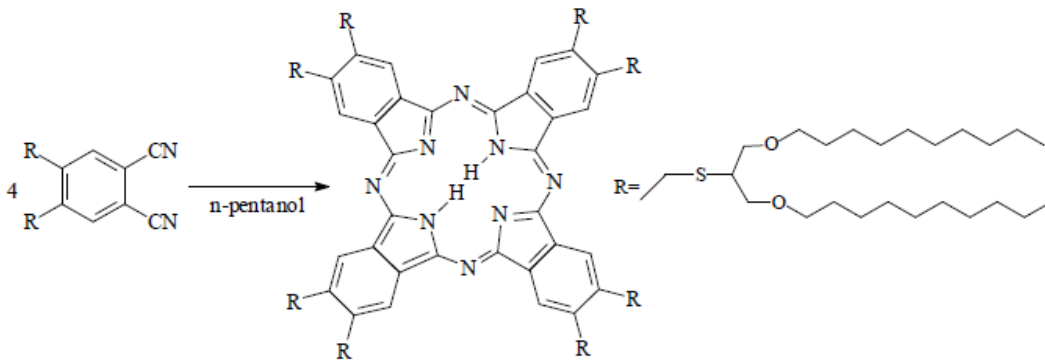
Ftalosiyenin ilk sentez yöntemlerinden biri olan bu yöntem o-Siyanobenzamid'in etanol içerisinde kaynatılması ile düşük verimle metallsiz ftalosiyenin (H_2Pc) elde edilir. O-siyanobenzamid'in metalik magnezyum veya antimon ya da onların oksitleri veya karbonatlarının karışımı ile $240\text{ }^\circ\text{C}$ ye ısıtılması ile % 40 verimle metalli ftalosiyenin, bu metalli ftalosiyanine derişik, soğuk H_2SO_4 ilavesiyle de metallsiz ftalosiyenin elde edilmiştir. Fakat bu sentez çok fazla kullanılmamaktadır [13].



Şekil 2.3 : o-Siyanobenzamid'den Ftalosiyenin Sentezi.

2.3.1.2 Ftalonitril'den ftalosiyenin sentezi

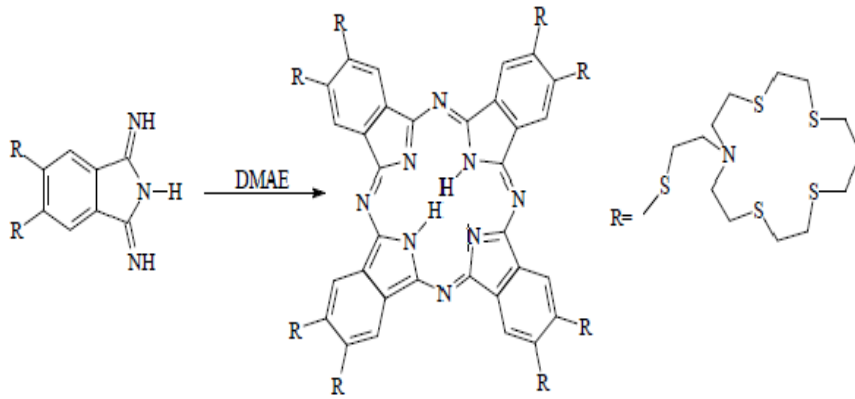
Tez içerisinde de kullanılacak yöntem olan ftalonitrilden ftalosiyenin kompleksinin sentezi; ftalonitril ile metal tuzları veya metal oksitlerinin genellikle n-pentanol veya diğer alkollerinde $135\text{-}145\text{ }^\circ\text{C}$ de ısıtılması mümkün olmaktadır. Bununla birlikte; çözücü olarak 2-dimetilaminoetanol kullanıldığında aynı sıcaklıkta metallsiz veya metalli ftalosiyenin elde edilebilmektedir [14].



Şekil 2.4 : Ftalonitril'den Ftalosiyenin Sentezi.

2.3.1.3 1,3-Diiminoizoindolin'den ftalosiyanın sentezi

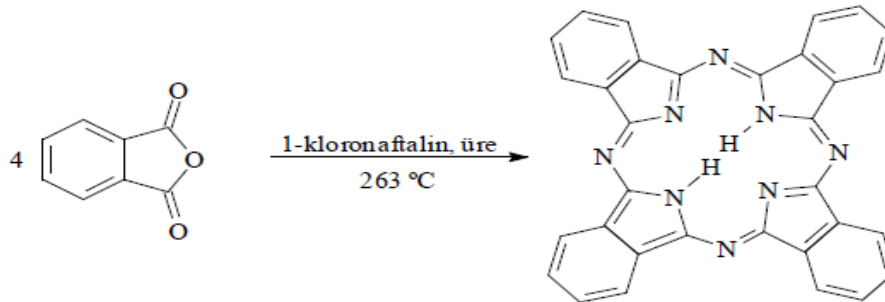
Yüksek sıcaklıktaki formamid içerisinde 1,3-Diiminoizoindolin'in NiCl_2 ile reaksiyonundan nikel ftalosiyanın elde edilir. Ayrıca 1,3-diiminoizoindolin bileşiğinin 2 dimetilaminoetanol içerisinde $135\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 12 saat ısıtılması ile de metalsiz ftalosiyanın elde edilir [15].



Şekil 2.5 : 1,3 Diiminoizoindolin'den Ftalosiyanın Sentezi.

2.3.1.4 Ftalik anhidritten ftalosiyanın sentezi

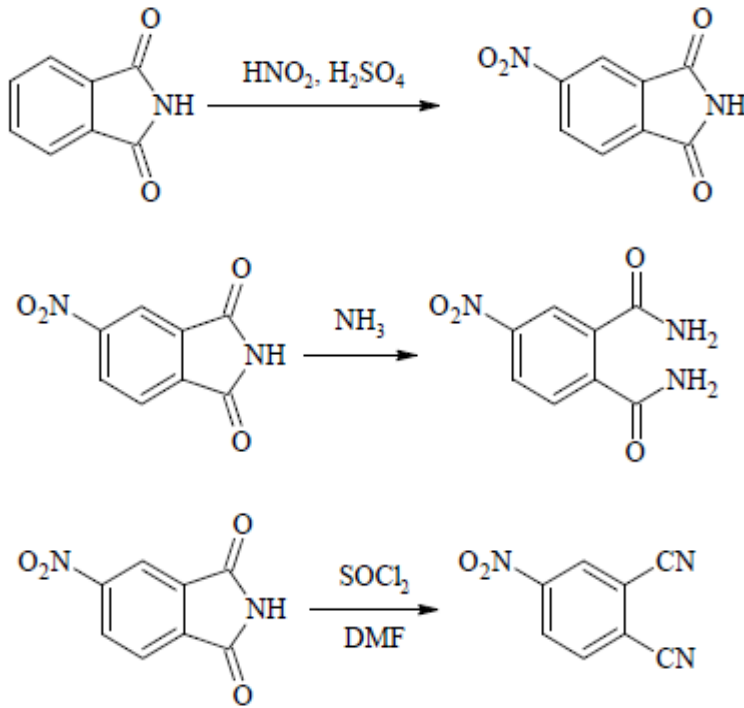
1-kloronaftalin içerisinde Ftalik anhidritin çözünmesinin ardından üre ve kobalt ilave edildikten sonra $264\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar ısıtılması ile birlikte metalsiz ftalosiyanın elde edilir. Bunun yanı sıra ftalik anhidritin nitrobenzen içerisinde çözünmesi sonrasında ise üre, ZnCl_2 ve katalizör olarak amonyum molibdat ilave edilerek çözeltinin geri soğutucu altında kaynatılmasıyla beraber de metalsiz ftalosiyanın elde edilir [16].



Şekil 2.6 : Ftalik Anhidrit'ten Ftalosiyanın Sentezi.

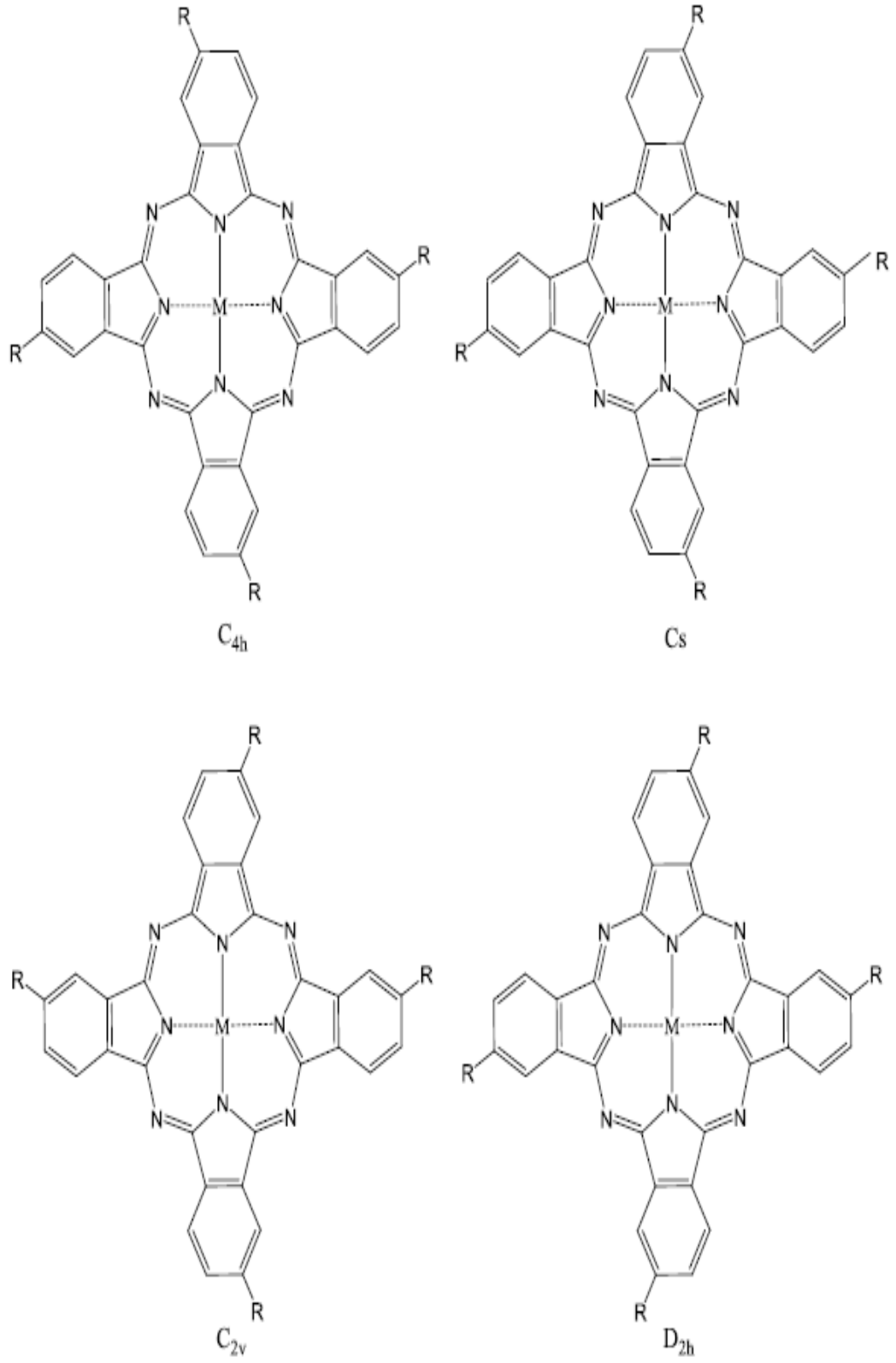
2.3.2 Tetrasübstitüe ftalosiyenin sentezi

Tetrasübstitüe ftalosiyeninler; ftalosiyenin halkasındaki periferel ve non-periferel konumlarındaki sübstitüentlerin pozisyonuna bağılı olarak ikiye ayrılmaktadır. Ftalimidden yola çıkılarak 4- nitroftalonitril bileşiğinin sentezlenmesi ve elde edilen bu bileşiğin nükleofilik yer değıştirme reaksiyonuna girmesiyle periferel tetrasübstitüe ftalosiyeninler sentezlenmektedir. Bu sentezde ara ürün olarak elde edilen 4-nitroftalonitril kuvvetli polar çözücüler içerisinde nükleofillerle reaksiyona girerek asidik proton koparılmaktadır [17].



Şekil 2.7 : 4-nitroftalonitril Sentez Mekanizması.

Yukarıda da bahsedildiğı üzere tetra-sübstitüe ftalosiyeninlerin elde edilmesi esnasında izomerleriyle birlikte bir karışım oluşmaktadır. Şekil 2.8 de görüleceğı üzere başlangıç maddesinin siklotetramerizasyonu neticesinde D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört adet izomer karışımı 4:2:1:1 oranında elde edilmektedir. Bu izomerlerin ayrılması ve saflaştırılması son derece güçtür. Çünkü izomer karışımlarında çözünürlük ve agregasyon gibi özellikler birbirine çok yakındır ve bu parametrelerin benzer olması durumunda ise ayırıştırma zorlaşmaktadır. Ayrıca izomerlerin varlığı hacimli malzeme ve ince film oluşumunda da olumsuz bir etki oluşturmaktadır.

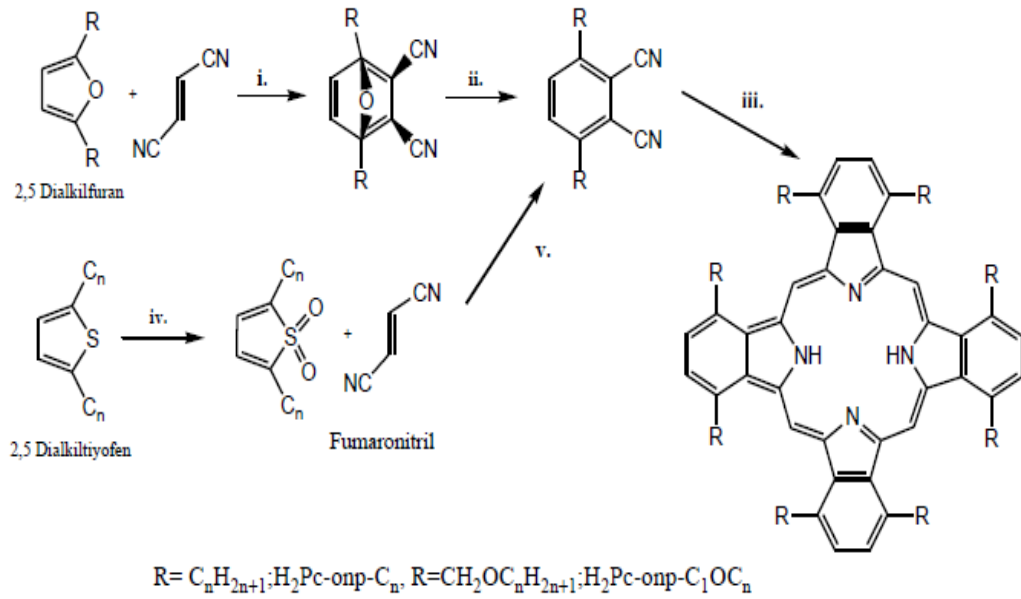


Şekil 2.8 : Tetra-süstitüe Ftalosiyaninlerin İzomer Yapıları.

Non-periferal tetrasübstitüe ftalosiyenin kompleksleri, periferal komplekslere göre sentezi daha zor mekanizmalar içeren ve nispeten yeni sentezlenmeye başlayan komplekslerdir. Bu komplekslerin sentezlerinde özellikle 3-nitroftalonitril kullanılmaktadır [18].

2.3.3 Oktasübstitüe ftalosiyenin sentezi

Oktasübstitüe ftalosiyeninler disübstitüe ftalonitril türevlerinden başlanılarak sentezlenmektedir. Oktasübstitüe non-periferal ftalosiyeninler; organik çözücülerde daha iyi çözünmeleri, yakın IR bölgede absorpsiyon yapımları ve tek bir izomer şeklinde elde edilebilmeleri gibi özellikleriyle dikkat çekmektedir. Non-periferal sübstitüe ftalonitriller tiyofen, furan ya da 3,6-dihidroksi ftalonitril türevlerinden başlanılmak suretiyle sentezlenebilir. Oktasübstitüe ftalosiyenin komplekslerinin elde edilebilmesi için iki yöntem kullanılmaktadır. İlk yöntem diğetine göre daha düşük verimde olup sık kullanılmamaktadır. O-ksilen bileşiğinin bromlanmasıyla 4,5-dibromo-o-ksilen bileşiği sentezlenmekte, bu bileşiğinde bromlanmasıyla 1,2-bromometil-4,5-dibromobenzen bileşiği oluşturulmaktadır [19]. Bu aşamadan sonra benzen halkasındaki bromo grupları nitrile dönüştürülerek reaksiyon tamamlanmaktadır. İkinci yöntem yüksek verimli olduğu için daha sıklıkla kullanılmaktadır. 4,5-dikloroftalik asitten yola çıkılan ikinci yöntemde, dört kademedeki 4,5-dikloroftalonitril oluşumu sağlanmaktadır. Elde edilen bu bileşik aynı koşullarda reaksiyona sokularak disübstitüe ftalonitril türevleri sentezlenmektedir [20].



Şekil 2.9 : Oktasüstitüe Ftalosiyaninlerin Sentez Mekanizması.

2.4 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

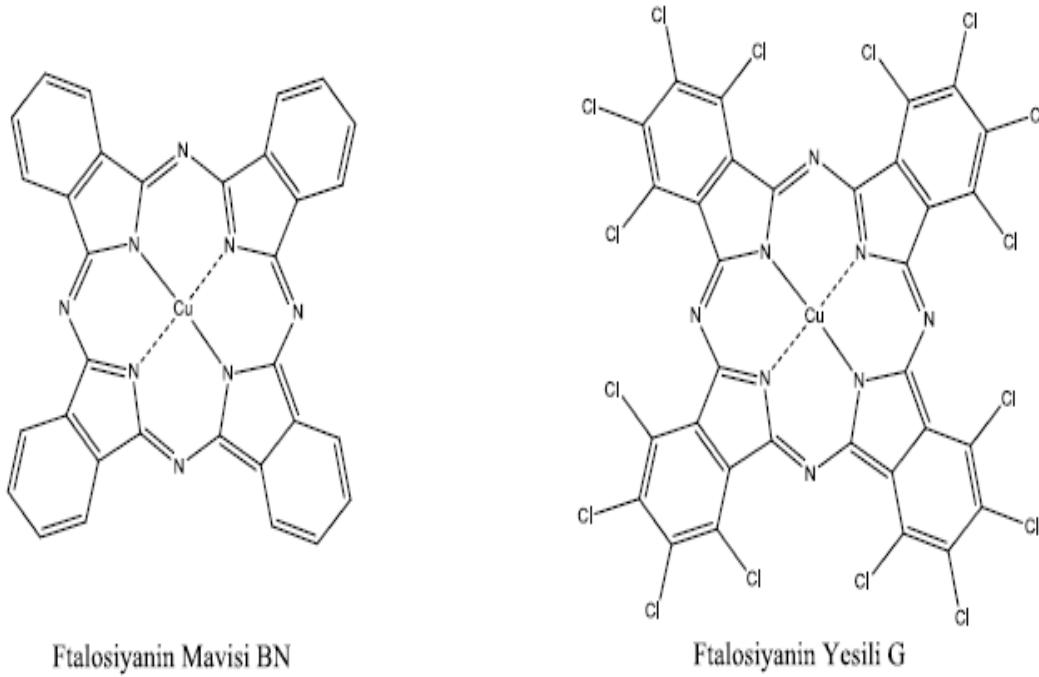
Ftalosiyaninlerin ismi ilk defa 1935 yılında bakır ftalosiyanin kompleksinin endüstride üretilmeye başlamasıyla duyulmuştur. Çok iyi boyar madde olan ftalosiyaninler, mavi-yeşil tonları sayesinde sadece tekstil sanayinde değil aynı zamanda dolma kalem mürekkeplerinde ve metal ya da plastik yüzeylerin boyanmasında da kullanılmaktadırlar [21]. Endüstride artan talep, ihtiyacın karşılanması için yılda tonlarca ftalosiyanin üretilmesine imkân sağlamaktadır. Ftalosiyanin sentezi, pigment ve boyalar, kimyasal sensörler, fotodinamik terapi duyarlılaştırıcıları, optik kayıt ve non-lineer optik materyaller, yakıt hücreler, fotovoltaiik hücreler, kataliz, elektrokromik materyaller ve elektronik cihaz bileşenleri gibi çeşitli endüstriyel ve teknolojik uygulamaları nedeniyle modern ftalosiyanin kimyasında ilk sıralarda yer almaktadır [22].

2.4.1 Boyar madde ve pigment

Mavi ve yeşil boyar madde özelliği ile bilinen ftalosiyanin kompleksleri mürekkeplerde, plastiklerde, yüzey renklendirilmesinde özellikle de tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır.

Direkt ve reaktif boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan suda çözünen boyalar, fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanan çözücülerde çözünen boyalar,

azoreaktif boyalar, reaktif olmayan azo boya ları, sülfür boya ları ve vat boya ları boya olarak kullanımına örnek gösterilebilir. Diğer bir kullanım alanı da pigment olarak kullanılarak birçok farklı üründe yer almasıdır. Boyaların renklendirilmesinde baskı mürekkeplerinin oluşumunda, plastik ve tekstil boya larında kullanılması bu alana örnek gösterilebilir. Özellikle bakır ftalosiyanın pigmentleri; deterjanların ve sabunların renklendirilmesinde, cam elyafın üzerindeki polimerlerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır (Şekil 2.10) [23].



Şekil 2.10 : Farklı renklerdeki CuPc Pigmentleri.

Yeşil ftalosiyanınlar ise 14 tane klor atomu bulunan klorlanmış bakır ftalosiyanın kompleksleridir. Pigment Blue ile aynı özelliklere ve uygulama alanlarına sahip olup, benzer uygulama alanlarının dışında otomobil kaplamaları, selüloz, polietilen ve polipropilen v.b. uygulama alanlarında da kullanılmaktadır [24].

2.4.2 Sensör

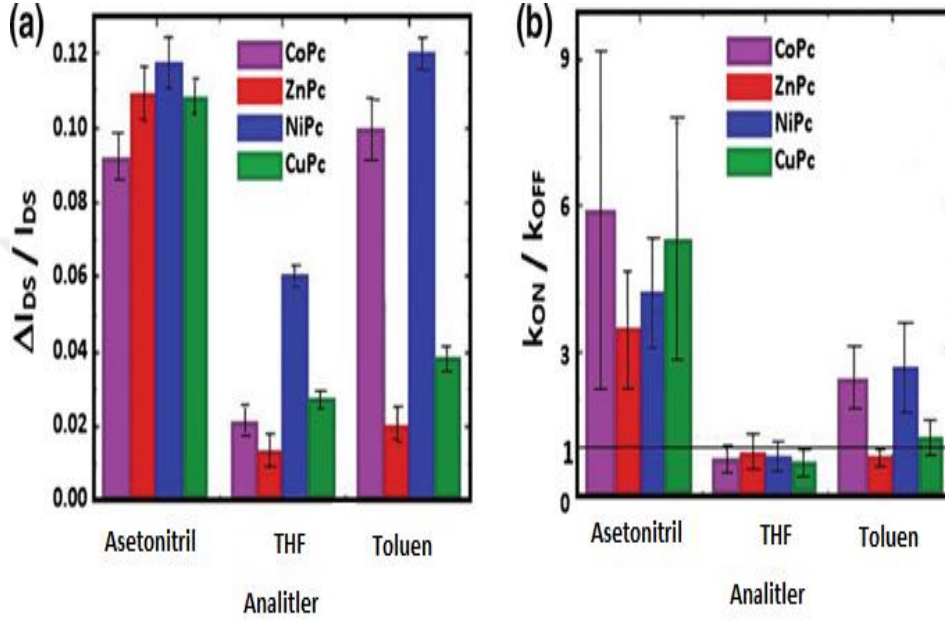
Ftalosiyanın kompleksleri; modifikasyon koşullarının oluşturulmasıyla, özellikle elektriksel ve redoks özelliklerinin değiştirilmesi suretiyle kimyasal, biyolojik ve optik sensör olarak kullanılabilir. Özellikle iletkenlik özellikleri değiştirilebilen kimyasalların ortamında inert olmayan gazların varlığında direnci yüksek olan ftalosiyanınlar sensörlerin içerisinde en çok çalışılan sensörlerdir. Merkezdeki metal atomu ve periferel uçlardaki ligandların değiştirilmesi suretiyle

farklı özelliklerde ftalosiyanın kompleksleri oluşturulabilmektedir. Özellikle kimyasal stabiliteleri ve ısıya karşı dayanıklı olmalarının yanı sıra ince film oluşturabilmeleri sensör olarak kullanılabilmesinde önemli rol oynamaktadır. Merkez atom ve ligand çeşitliliğinden dolayı çok sayıda ftalosiyanın kompleksi sentezlenmesi sensör için test edilen kompleks sayısını artırmaktadır. Çift katlı ftalosiyanınlar, gösterdikleri üstün özellikleri ve uygulanabilirlikleri ile ftalosiyanın türleri içerisinde en çok sensör olarak kullanılabilen türlerdir. Çift katlı komplekslerin yapılarının yarı iletken özellik göstermesi redoks davranışlarının oldukça zengin olması ve elektrokimyasal hassasiyetleriyle ortamdaki en ufak bir değişikliğin kolay bir şekilde ölçümü gerçekleştirilebilmektedir. Elektrokimyasal sensörler ayrıca iyon secici elektrot olarak tanınırlar. Karışık elektron ve iyon iletkenliğinden dolayı iletken polimerler, elektronik kondüktörler ve iyon secici membranlar arasında dönüştürücü olarak kullanılabilirler. Bu dizilim geleneksel iyon secici elektrotlarda olan doldurma sıvısına gerek bırakmayacak ve katı hal iyon secici elektrotların ortaya çıkması ile sonuçlanacaktır. Döndürmeli kaplama, elektropolimerizasyon ve Langmuir-Blodgett tekniği gibi değişik film teknikleriyle ince film oluşumu sağlanabilmektedir [25].

Ftalosiyanınlar sensör cihazlarında hem tek hem de çoklu kristal tabakalar halinde kullanılarak bazı gazların ve çözücü buharların algılanmasını sağlamaktadır. Ftalosiyanınlar redoks aktif gazlarla etkileşime girdiklerinde spektroskopik özelliklerinde değişimler olmaktadır. Komplekslerin bu özelliği gaz sensörü olarak kullanılabilmesinin önünü açmıştır ve çok sayıda optik ve kimyasal gaz sensörleri üretilmiştir. Özellikle çift katlı ftalosiyanın moleküllerinin metal atomlarıyla modifiye edilmesiyle oluşturdukları metalli ftalosiyanınlar, ftalosiyanınların diğer türlerine göre daha iyi özellikler göstermektedir. Bu tür komplekslerin ince filmleri NO_x , SO_2 , CO , Br_2 , Cl_2 ve NH_3 gibi gazlardan belirli şekilde etkilenmektedir [26].

Metalli Ftalosiyanınlar ayrıca; asetonitril, THF, toluen, aseton, su, hidrojen peroksit ve dimetil metilfosfat(DMMP) gibi uçucu ve uçucu olmayan çözücülerin tayininde de kullanılmaktadır. Ftalosiyanın kompleksleri kimyasal sensör olarak kullanıldıklarında, analit olarak test edilen moleküller karakteristik olarak merkezdeki metale bağlanırlar. Dolayısıyla kimyasal seçicilik, merkez metalinin değiştirilmesiyle sağlanabilmektedir. Baldo ve Grubunun yapmış olduğu çalışmada merkezlerinde Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Zn^{2+} metallerinin bulunduğu ftalosiyanın komplekslerinin asetonitril, THF ve toluen uçucu çözücülerindeki bağlanma

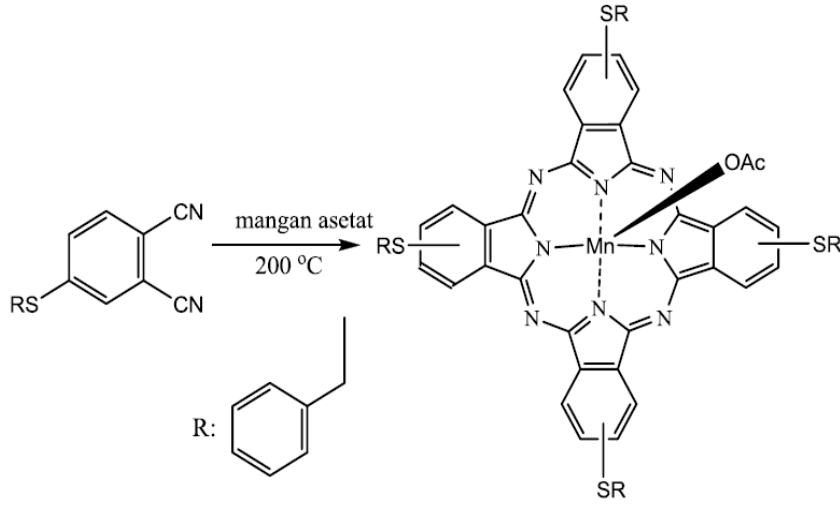
oranlarından yola çıkarak tayin edilebilir düzeylerini araştırmışlardır.(Şekil 2.11) Merkezdeki metalin çözücüye bağlanmada en önemli faktör olduğu tespit edilen bu çalışmada; tüm komplekslerin kuvvetli bir şekilde asetonitrile bağlanırken THF'e daha zayıf bir şekilde bağlandığı gözlenmiştir. Toluene çözücüsüne ise CoPc ve NiPc kompleksleri güçlü bir şekilde bağlanırken, CuPc ve ZnPc kompleksleri ise etkisiz kalmıştır [27].



Şekil 2.11 : Baldo ve grubunun Ftalosiyeninlerin sensör ölçümüne ilişkin verileri. a.) Kararlı haldeki modülasyon dataları b.) 100 ppm çözücüde geçici oranları.

NO_x gazı elektron çekici gaz grubunda olup, elektrokimyasal reaksiyonlarda Q bandını daha yüksek dalga boyuna kaydırarak filmin renginin kırmızıya dönüşmesini sağlamaktadırlar. Bu reaksiyon elektrokimyasal tersinir özellik gösterdiğinden potansiyel uygulaması geri çekildiğinde kompleks tekrar eski haline kavuşmaktadır. Diğer yandan NH_3 elektron verici bir gaz türü olup bu tür gazlarda ters etki yapmak suretiyle Q bandını daha kısa dalga boyuna kaydırarak filmin rengini maviye dönüştürürler [28]. Shu ve çalışma arkadaşları tarafından demir(II) ftalosiyenin NO_2 gazına karşı duyarlı olduğu ve sensör olarak kullanılabilmesi üzerine bir araştırma yapılmıştır. Bu çalışmada azot atmosferi altında toksik seviyedeki NO_2 gazının uzun süreli görüntülenmesi Fe-Pc bazlı NO_2 sensörler tarafından sağlanmıştır [29]. Agboola ve çalışma arkadaşları tarafından yeni tür mangan ftalosiyenin komplekslerinin sentezlendiği çalışmada ise bu bileşiğin kimyasal katalizör ve sensör olarak kullanılabilmesi görülmüştür [30]. 4-(benzilmerkapt)- dodesil merkapt

sübstitüe ftalosiyenin bileşğinin kimyasal katalizör ve sensör olarak kullanım özellikleri incelenmiştir.

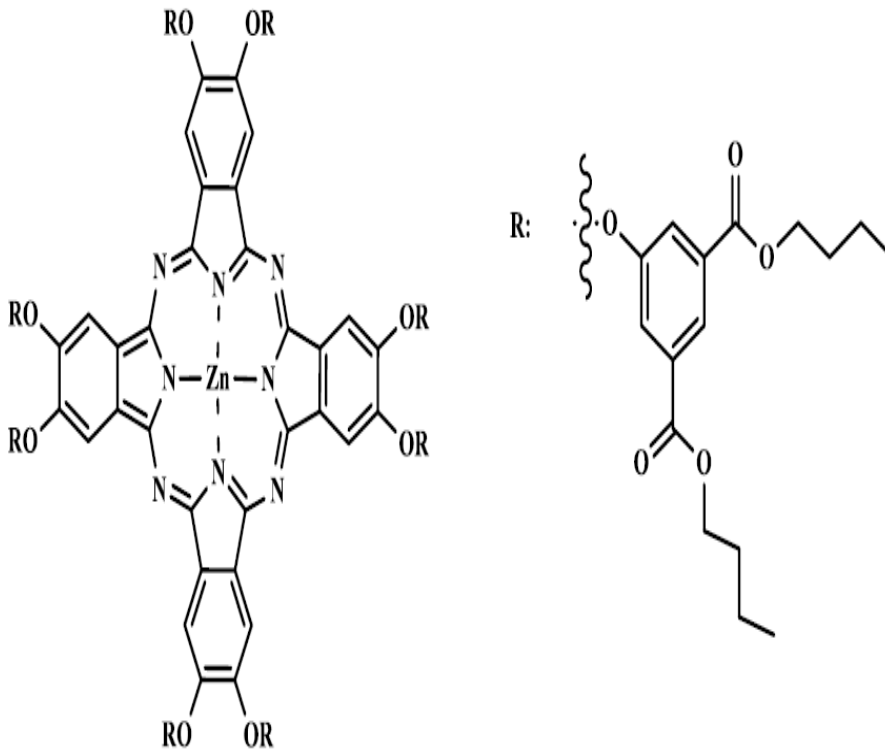


Şekil 2.12 : Agboola ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen ftalosiyenin kompleksi.

Koca ve grubu tarafından 2013 yılında yapılan bir çalışmada ise Langmuir-Blodgett tekniğiyle ITO elektroda kaplanan Ftalosiyenin kompleksinin Ag ve Pd iyonlarına karşı seçicilik hassasiyeti gösterdiği ve metal iyon sensörü olarak kullanılabilceği gösterilmiştir [31].

H₂S havadan daha ağır kuvvetli zehirleyici ve tahriş edici aynı zamanda alevlenebilen ve patlayabilen bir gazdır. Bu sebeple yakıt pillerindeki hidrojen kaynağı olarak kullanılan H₂S'in katalizör zehirlenmelerinden korunmak ve hidrokarbonlu yakıtlardaki sülfürü bertaraf etmek için kullanılan koruyucu katalizörlerin kalitesinin tayininde kullanılması amacıyla H₂S'in tayini son derece önem arz etmektedir. Zhang ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise; H₂ tayininde kullanılabilen CuPc kompleksi sentezlenerek gerekli hassasiyet ölçümleri gerçekleştirilmiştir. CuPc film kaplanmış alan etkili transistörle kuru hava içerisinde konsantrasyonu 100ppm den 500 ppm e kadar değişen CH₂S tayini gerçekleştirilmiştir. H₂S konsantrasyonunun artmasıyla CuPc filmi üzerinde adsorplanan oksijenin H₂S molekülleriyle yer değiştirerek tayin edilebildiği gözlenmiştir. CuPc kompleksi üzerindeki gaz enjeksiyon elektronlarının artırılması, boşluk konsantrasyonun ve buna bağlı olarak da IDS değerlerinin ve sürenin kısılmasını sağlamıştır [32].

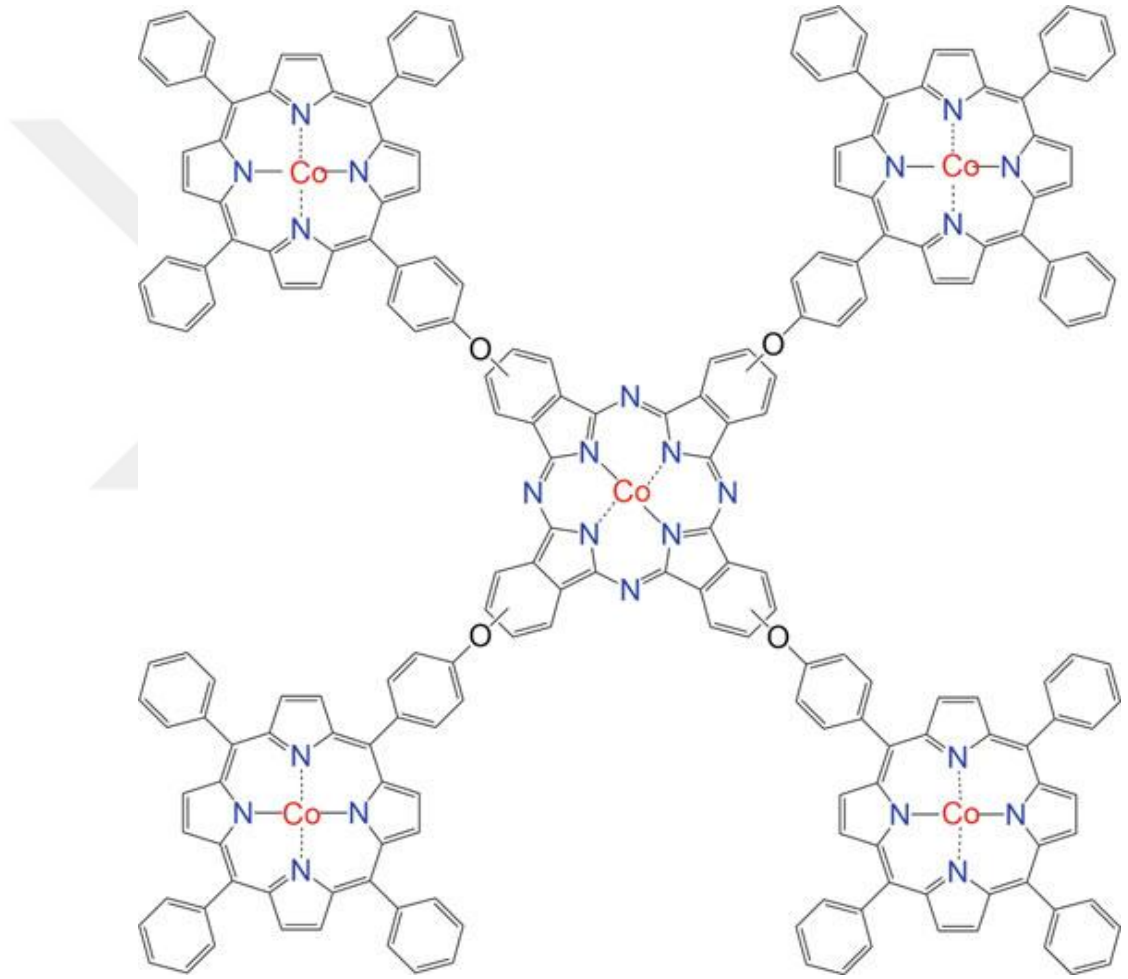
Gaz sensörlerde ftalosiyanimler, ortamda bulunan ve algılanmak istenen kimyasal maddeyle etkileşerek gerekli sinyalin oluşmasına neden olan "kimyasal ara yüzey" algılama birimi olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyanim bileşiğinin merkezindeki metal atomu bu iş için önemli rol oynar. 2014 yılında Shi ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada yine oktasüstitüeisofthalikasit pentil esterli çinko(II) ftalosiyanim kompleksi sentezlenmiş ve bu kompleksin NO₂ gazına hassas bir gaz sensörü olduğu ortaya çıkarılmıştır [33].



Şekil 2.13: Gaz sensörü özelliği gösteren ftalosiyanim kompleksi.

İpek ve çalışma arkadaşlarının yaptığı diğer bir çalışmada ise; antrokinon süstitüedilmiş ftalosiyanim kompleksinin pestisitler üzerindeki sensör özellikleri incelenmiştir. ITO elektrodu üzerine ince film halinde kaplanan Pc kompleksinin elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleriyle seçicilik davranışları test edilmiştir. CuPc-AQ modifiye elektrodunun altın ve platin parçacıkları ile yüklendiğinde hassasiyetlerinin arttığı gözlenmiştir. En düşük saptama limiti 1.23×10^{-9} mol dm⁻³ mertebesinde bulunmuştur [34].

Tebello ve grubunun 2006 yılında yaptığı bir çalışmada ise biyomedikal, çevre ve endüstriyel alanlarda önemli rol oynayan Hidrojen peroksit (H_2O_2) analitinin tayini yapılmıştır. Şekil 2.14’ deki beşli yapıdaki CoPc ve kobalt tetra fenil porfirin komplekslerinin GCE üzerine kaplanmasıyla oluşturulan modifiye elektrotlarla hidrojen peroksit tayini üzerinde yapılan sonuçlar oldukça iyi sonuçlar vermiştir. Merkezdeki ftalosiyanın halkasının etrafında çevrelenen dört adet porfirin birimi sinerjik etki oluşturarak elektrokimyasal ve elektrokatalitik aktivasyonu artırmıştır [35].



Şekil 2.14 : Tebello ve grubunun CoPc-kobalt(II) tetrafenilporfirin kompleksi.

2.4.3 Katalizör

Ftalosiyanın kompleksleri moleküler yapıları itibariyle doğada bulunan B12 vitamini ve sitokrom P450’ye benzer özellikler göstermektedir. Bu sebeple hem katalitik hem

de fotokatalitik özelliklerine olan ilgi artış göstermiştir. Metaller ve özellikle geçiş metali kompleksleri ek aksiyal ligandları bağlama özellikleri bulunmaktadır. Bu kompleksler birçok farklı kimyasal reaksiyonda katalizör olarak kullanılabilir. Örneğin oksijen taşıyıcısı, epoksitleme reaksiyonlarında yükseltgenme katalizörü, hidrokarbonların yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarında, peroksitlerin ayrışma ve halojenlendirme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Merkezlerinde redoks-aktif metal iyonu bulunduran ftalosiyanimler ile düzlemsel yapısıyla kapsamlı bir elektron kabuğuna sahip platin ftalosiyanimlerde kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Düzlemsel yapılı kapsamlı elektron kabuğuna sahip platin ftalosiyanimlerde, katalitik özellik gösterirler. Redoks-aktif merkez metal iyonlarına sahip ftalosiyanimler önemli kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılır [36]. Kobalt ftalosiyanimler sülfidlerin sülfatlara yükseltgenmesi reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılırken, demir ve vanadyum ftalosiyanimler sülfürü oksitlemek suretiyle benzinin içerisinde kükürdün giderilmesi işleminde kullanılmaktadır. Benzaldehit ftalosiyanim varlığında hava ile oksitlenerek benzoik aside dönüşebilir.

Diğer bir örnek ise demir veya kobalt ftalosiyanimlerin ham petrolün içerisindeki tiyollerin giderilmesinde heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmasıdır. Yakıt pillerindeki maliyetin düşürülmesi amacıyla oksijenin indirgenme reaksiyonlarında ftalosiyanim komplekslerinin katalizör olarak kullanılması üzerinde çok araştırmanın yapıldığı sistemlerdir. Lever ve grubu platin elektrotların yerine maliyeti düşürmek amacıyla grafitin üzerine metali ftalosiyanim kompleksini kaplayarak üzerine araştırmalar yapılmıştır [37].

2.4.4 Fotodinamik terapi

Fotodinamik terapi, tümörlü hücrenin kontrol edilmesi ve iyileştirilmesinde çalışılan yeni bir yöntemdir. Ftalosiyanim kompleksleri bu yöntemde fotoalgılayıcı olarak kullanılırlar. Bu yöntemde fotoalgılayıcı madde hastaya enjekte edilerek tümörlü dokunun üzerine yerleşmesi sağlanır ve lazer ışınıyla oksijenli ortamda doku üzerindeki maddenin aktif hale getirilmesiyle birlikte singlet oksijen oluşur. Temel halde iken iki elektronu aynı yönde bulunan oksijen spinleri singlet oksijenin oluşmasıyla tümörlü dokuyu ortadan kaldırır.

Oksijenin uyarılması sonucu oluşan singlet oksijenler temel haldekine göre daha yüksek enerjilidirler fakat ömürleri daha kısadır. Fotodinamik terapi (PDT) kanser

tedavilerinde yakın zamanda kullanılmaya başlayan diğ er terapi yöntemlerine göre daha yeni ve araştırma süreçleri devam eden bir yöntemdir [38]. Bu yöntem tedavi süreçlerinde tek başına kullanılabileceğ i gibi diğ er yöntemlerle birlikte de kullanılabilmektedir. Diğ er yöntemlere kıyasla fotodinamik terapinin birtakım avantajları bulunmaktadır. PDT normal şartlarda zararsız iken ış ının gönderilmesiyle oluşan singlet oksijenler tümörlü dokunun ortadan kaldırılmasını sağlamaktadır. Bu şekilde sadece hastanın ilgili dokusu tedavi edilir. Yan etkisi fazla olmamakla birlikte hasta tarafından kısa süre içerisinde etkileri atlatılır ve birden fazla kullanılabilmektedir [39].

2.4.5 Optik veri depolama

Teknolojik gelişmelerle birlikte bilgisayar ve müzik sanayinde veri depolama aracı olarak kullanılan kompakt diskler (CD) hayatın vazgeçilmez bir parçası olmuştur. Bu ürünün geliştirilmesi sürecinde araştırmalar yarı iletken diyot lazerlerinin maliyetlerini düşürmeye yönelmiştir ve bu alanda kullanılabilecek uygun IR absorplayabilen boyalar geliştirilmeye başlanmıştır. Bu süreç içerisinde ftalosiyanimler özellikle kimyasal kararlılıkları ve IR bölgesinde uygun absorpsiyon yapmaları dolayısıyla yarı iletken diyot lazerleri için oldukça elverişli malzemeler olmuşturlardır. Bir defa yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) olarak bilinen ürünler üzerinde optik verilerin depolanması sürecinde ftalosiyanimler oldukça tercih edilen malzemeler olmuşturlardır. Disk üzerinde ince film haline getirilmek suretiyle kullanılabilen ftalosiyanimler lazer ısıtma işlemiyle noktasal olarak süblimleşmektedir. Malzemenin süblimleşmesiyle birlikte ortaya delikler çıkmaktadır ve optik olarak okuma veya yazma işlemi gerçekleşmektedir [40]. Kompakt disklerin yanı sıra daha ileri teknolojilerde hem hızlı hem de yüksek kapasiteli veri depolama ürünlerinde ftalosiyanim gibi fotokromik maddeler daha önemli hale gelmiştir. Bu tür fotokromik maddeler lazerle uyarıldıkları zaman izomerler oluşmakta ve oluşan her izomer kendine özgü ve oldukça verimli spektroskopik veriler ortaya çıkarmaktadır [41].

2.4.6 Sıvı kristal

Sıvı kristaller yaklaşık olarak yüzyıldır bilinmesine rağmen son yıllarda oldukça ilgi çeken bir alan olmuştur. Teknolojik gelişmelerin paralelinde görüntüleme

teknolojilerinde kullanılan sıvı kristaller araştırmacılar tarafından çok ilgi duyulan bir alan olmuştur.

Yapısı itibariyle canlı sistemlerde bulunması ve biyokimyasal tepkimelerde rol alması sıvı kristallerin ayrıca biyofizik alanında da yeni araştırmalar yapılmasını geliştirmiştir. Metal ftalosiyanimler, diskotik metallomesogenler arasında en çok çalışılan konulardan biridir. İlk defa 1979 yılında 4,4,4,4-tetrakarboksilik asit ftalosiyanimin sodyum tuzunun liyotropik mezomorfizmi çalışılmasına rağmen 1982 yılında termotropik bileşik sentezlenmiştir. Metal ftalosiyanimlerin iletkenlik özelliği ve kararlı olması sıvı kristallerde kullanım olanaklarıyla birlikte ilgiyi artırmıştır [42].

Sıvı kristal ftalosiyanimler tek boyutlu iletkenlik özelliği ve çeşitli metal iyonlarıyla farklı tür ve özelliklerde kararlı kompleks oluşturma özelliğine sahip olduklarından dolayı araştırmalar yoğunlaşmıştır. Bazı araştırmalarda sekiz dodesiloksimetil yan zinciri eklenmiş ftalosiyanimler, gerek metal içeren gerek ise metalsiz türevleri oldukça geniş bir yelpazedeki sıcaklık aralığında mezofaz özellik göstermişlerdir [43].

2.5 Ftalosiyanimlerin Karakterizasyonu

2.5.1 Ftalosiyanimlerin IR spektrumları

Ftalosiyanim bileşiklerinin IR spektrumları; gözlenen titreşim bandlarının fazlalığı ve makrosiklik yapının byklğinden dolayı yorumlanması oldukça zordur. Ftalosiyanimlerin bitişik aromatik halkalarının C-H gerilme titreşimleri 3046-3060 cm^{-1} bölgesinde, C=C gerilme titreşimleri 1580-1610 cm^{-1} civarında düşük-orta şiddette gözlenebilir. Metalsiz ftalosiyanimlerde 3280 cm^{-1} civarında gözlenen pik halka merkezinde bulunan -NH gerilme titreşimlerinden ileri gelir.

Halka içi -NH grubuna ait gerilme titreşim bandı metalsiz ftalosiyanimleri metalli ftalosiyanimlerden IR spektrumu yönünden ayıran en önemli farktır. Metalsiz ftalosiyanimlere kıyasla metalli ftalosiyanimlerin IR spektrumları daha komplekstir ancak birbirine benzemektedir. Halkanın karakteristik bantları C-H gerilme bandı 3030 cm^{-1} de C-C gerilme titreşim bandı ise 1475 cm^{-1} ile 1600 cm^{-1} arasında görülmektedir. Bazı komplekslerde düzlem dışı C-H eğilme bantları ise 750-790 cm^{-1} civarında görülebilmektedir [44].

2.5.2 Ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

Herhangi bir süstitüsyona uğramamış gerek metallsiz gerekse metalli ftalosiyanınların organik çözücülerdeki düşük çözünürlüğünden dolayı bu bileşiklerin karakterizasyonunda NMR spektroskopisinden iyi bir şekilde faydalanılamamaktadır. Fakat ftalosiyanınların periferal pozisyonlarına süstitüe gruplar eklenmesiyle çözünürlük artacağından NMR spektroskopisi karakterizasyonda önemli hale gelmiştir. Süstitüe olmamış metalli ftalosiyanınların periferal ve periferal olmayan pozisyonlardaki H atomlarının sinyalleri eşit şiddetli pikler vermektedir. Tetrasüstitüe ftalosiyanınlar izomer karışımı halinde bulduklarından yayvan bir spektrum vermektedir. Oktasüstitüe ftalosiyanınlar ise tek bir izomerden oluştuğundan daha düzgün spektrumlar verirler. Ftalosiyanın halkasına eklenen ligandlarla, komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları daha karmaşık hale gelmektedir. Eklenen süstitüentin yapısına bağlı olarak spektrumun yeri ve şiddeti değişiklik gösterir. Elektron verici gruplar sinyallerin yerini düşük alana kaydırırken, elektron çekici ligandlar ise yüksek alana kaydırmaktadır. Bir diğer nokta ise elektron verici non-periferal süstitüentler içeren MPc'lerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının aynı grupları içeren periferal süstitüe analoglarına göre genellikle daha düşük alana kaymasıdır [45]. Diğer taraftan periferal pozisyonda ligand olmasıyla non-periferal pozisyona aynı ligandın bağlı olması da spektruma farklı etkiler yapmaktadır. Non-periferal pozisyona bağlı ligandlar, periferal pozisyona göre genel itibariyle spektrumları daha düşük alana kaydırmaktadırlar.

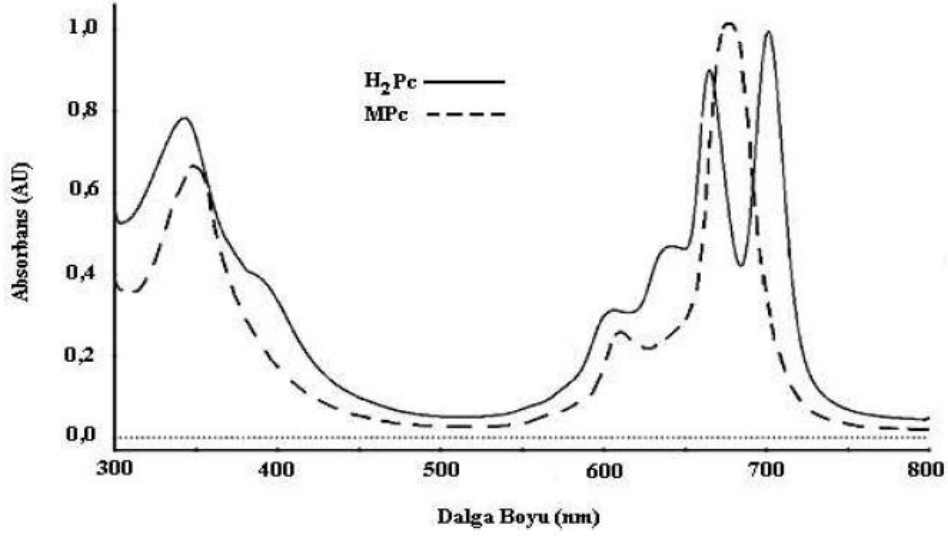
Ayrıca, $^1\text{H-NMR}$ analizlerinde ftalosiyanın halkasının aromatik yapısı da kanıtlanmaktadır. Halka içerisinde bulunan N-H grubunun pikleri manyetik anizotropiden kaynaklı olarak spektrumun daha düşük alan bölgesine kaymakta ve yayvan bir pik olarak gözlenmektedir [46].

2.5.3 Ftalosiyanınların UV-vis spektrumları

Ftalosiyanın kompleksleri ultraviyole ve görünür bölgede karakteristik absorpsiyon bantları verirler. Çözelti halindeki ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları incelendiğinde Soret bandı (B bandı) ve Q bandı olmak üzere iki karakteristik bant gözlenmektedir. B bandı 350 nm civarında yayvan bir bant olarak gözlemlenirken. Q bandı ise; yaklaşık 650-700 nm civarında ortaya çıkmaktadır. Molekülün simetrisine bağlı olarak Q bandının şekli farklılık göstermektedir.

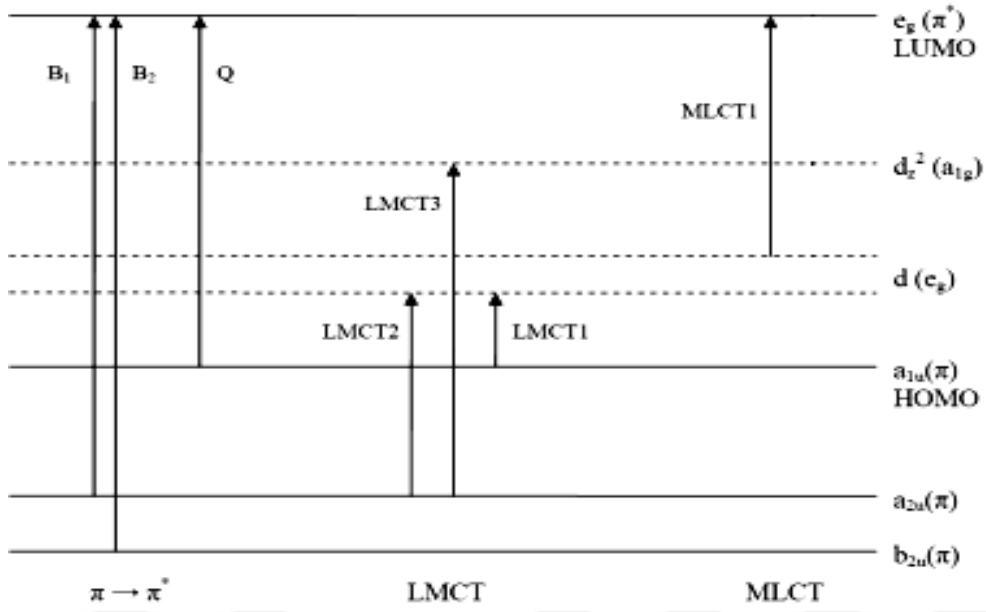
D_{4h} simetrisine sahip olan metalli ftalosiyanimler keskin bir Q bandı verirler ve bu banda $Q_{vibration}$ denilen ve esas banttandır oldukça küçük bir veya iki kadar titreşim bandı gözlenir. Q bandının kaynağı $a_{1u}(\pi)$ simetrisindeki HOMO orbitalinden e_g simetrisindeki (π^*) LUMO orbitaline elektron geçişi olmasıdır. Metalsiz ftalosiyanimler ise D_{2h} simetrisine sahiptir [47]. Metalsiz ftalosiyanimlerde simetrisinin düşmesi onların UV-Vis spektrumunda Q bandının yarılarak hemen hemen birbirine eşit iki bant şeklinde gözlemlenmesine neden olur. Simetrisinin düşmesi sonucu metalsiz ftalosiyanim bileşiğinin LUMO orbitali x ve y yönünde dejenere olarak Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur. a_{1u} simetrikli moleküler orbitalden dejenere olan LUMO orbitaline iki farklı elektronik geçiş UV-Vis spektrumunda ikiye ayrılmış Q bandı şeklinde gözlemlenir. (Şekil 2.13) Q bandının yeri ve şiddeti bazı parametrelere değişiklik göstermektedir. Polar çözücülerde veya yüksek konsantrasyonlarda kompleksin agregasyonu artmaktadır ve buna paralel olarak Q bandının solunda bir omuz piki daha oluşur. Dolayısıyla bandın şiddetinde azalma olmaktadır.

Çözücü derişiminin 10^{-5} M'dan düşük olduğu durumlarda 680-710 nm civarında gözlenen bandın şiddeti azalırken, derişimin artması agregasyon meydana getirdiğinden 600 nm civarında gözlenen bandın şiddetini artırır. Çözücü polaritesinin artışı 680 nm civarında gözlenen Q bandının şiddetini azaltırken, meydana gelen agregasyonla 640 nm civarında gözlenen omuz şeklindeki bandın şiddetini artırmaktadır. Spektrumu etki eden diğeri bir parametre ise ftalosiyanim halkasının geometrisidir. 4 koordinasyonun bulunduğu sistemler genellikle agregasyon gösterirken 6 koordinasyonlu ftalosiyanim kompleksleri agregasyon göstermezler. Diğeri yandan Pc'lerde π konjugasyonunun artmasına bağlı olarak Q bandının yeri kırmızıya doğru bir değişiklik gösterir [48].



Şekil 2.15 : Metallsiz ve Metalli Ftalosiyanınların UV-vis Spektrumu.

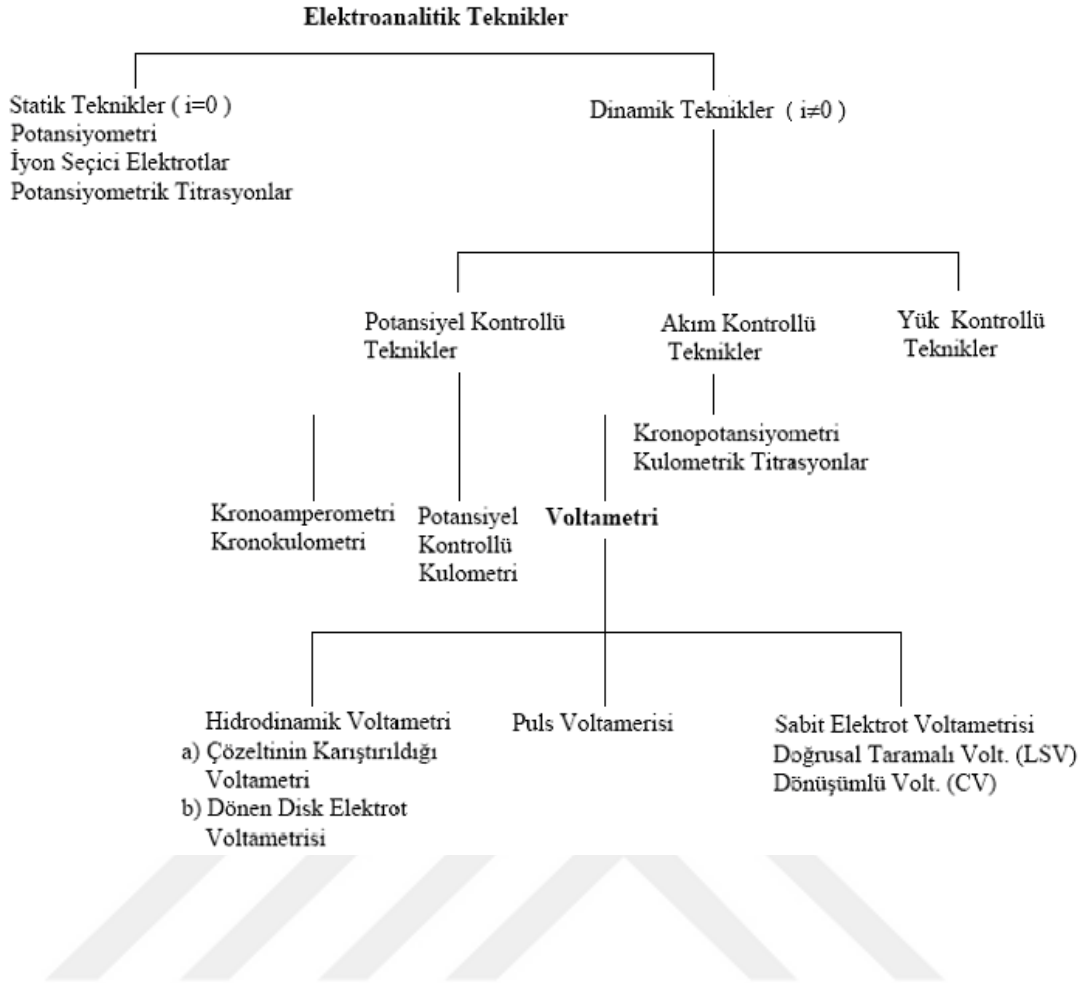
Metallsiz ve metalli ftalosiyanınların B bandı iki adet elektronik geçişten dolayı yayvan olarak gözlemlenir. Bunların ilki a_{2u} (π) simetrikli moleküler orbitalden e_g (π^*) simetrikli moleküler orbitale olan elektronik geçiştir buna ait absorpsiyon bandı B1 olarak adlandırılır. İkinci elektronik geçiş b_{2u} (π) simetrikli moleküler orbitalden e_g (π^*) simetrikli moleküler orbitale olan elektronik geçiştir buna ait absorpsiyon bandı ise B2 olarak adlandırılır. B1 ve B2 bantlarının genelde üst üste çakışması sonucu UV-Vis spektrumunda iki yerine tek ve yayvan bir bant olarak gözlemlenmektedir. Ftalosiyanın periferik konumuna daha fazla benzen halkasının ilave edilmesiyle, π elektron sistemi uzatılır ve Q bantları büyük ölçüde kırmızıya kayar. Bu kayma, naftalosiyanın için 740–810 nm aralığında, antrasosiyanın için 830–860 nm aralığında gözlenir. Ftalosiyanın analogları, NIR bölgesinde güçlü Q bantlarına sahip olmalarına rağmen çözelti içinde ve katı halde stabil olmaması nedeniyle foto katalizörler için dezavantaja sahiptir. Ortak bir benzen halkası kullanılarak ftalosiyanın halkalarının eş-düzlemsel bağlantısıyla π -elektron sistemi genişlemenin başka türü gerçekleştirilir. Eş-düzlemsel di- ve trimerik ftalosiyanınlar, π -elektron sistemi uzantısını gösteren, NIR bölgesinde sırasıyla 830 nm, 853 nm (metallsiz dimerler için) ve 944 nm (metallsiz trimer için) ye kaymış Q bantlarını gösterirler [49].



Şekil 2.16 : Ftalosiyenin Bileşiğinin Enerji Diyagramındaki Elektron Geçişleri.

2.6 Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri

Elektrokimyasal analiz yöntemlerinin çok farklı parametrelerle sınıflandırma çeşitleri olmakla birlikte net akımın değerine göre statik ve dinamik olarak sınıflandırılırlar.(Şekil 2.17) Statik metotlarda sistemdeki net akım sıfırken, dinamik metotlarda ise net akım sıfırdan uzaklaşarak bir değer olarak denge durumu kaybolmaktadır. Genel itibariyle tekniklerde akım gözlenmekte ve kontrol edilmektedir. Potansiyel ve akımın kontrol edildiği tekniklerde bu parametrelerden genellikle büyük genlikli teknikler diğerlerine göre daha yaygın olarak kullanılır [50].



Şekil 2.17 : Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması.

2.6.1 Voltametrik analiz yöntemleri

Voltametri; elektroanalitik yöntemlerin içerisinde en çok tercih edilen yöntemdir. Bu teknikte; sistemdeki voltaj değiştirilerek buna bağlı olarak artan veya azalan akım ölçülmektedir. Temelde üç elektrotlu bir çalışma sistemi mevcuttur. Çalışma elektrodunun voltajı, sistematik olarak değiştirilirken, akım ölçülür. Potansiyelinin sistematik olarak değiştirildiği elektrot çalışma elektrodudur. Çalışma elektrodu; sistemde incelenen elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrottur. Genel itibariyle çalışma elektrodunun potansiyeli 1-2 volt değiştirerek elektrokimyasal değişiklikler gözlemlenir ve bununla birlikte potansiyele karşı akımın grafiğinin çizildiği voltamogramlar oluşturulur [51].

Çalışma elektrodu üzerinde gerçekleşen elektrokimyasal olayın türüne göre akım farklılık göstermektedir. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma anodik akım denilmektedir. Çalışma elektrodu

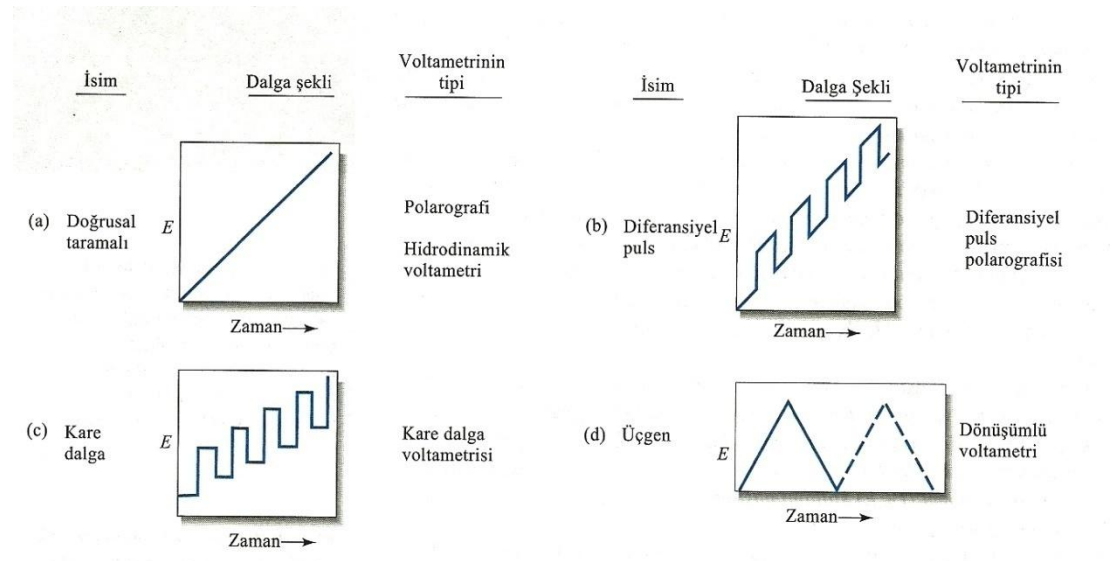
termal ve kimyasal olarak kararlı ve inert olmalıdır. Genellikle Pt, GC ve Au voltametri yönteminde çalışma elektrodu olarak kullanılmaktadır [52].

Üçlü çalışma sistemindeki diğer iki elektrot referans ve yardımcı elektrotlardır. Referans elektrodun görevi potansiyel ölçülen diğer elektrotlarla kıyaslama yapılmasıdır. Bu elektrodun potansiyeli gerçekleşen deney süresince sabittir. Potansiyeli deney süresince sabit kalan elektrot, referans elektrottur. Referans elektrot olarak voltametriye genellikle Ag/Ag⁺, Ag/AgCl, SHE ve SCE elektrotları kullanılmaktadır [53].

Üçüncü elektrot ise yardımcı elektrottur. Yardımcı elektrodun görevi; akımın geçmesini sağlamak için elektronların kaynak ve havuzunu oluşturmaktır. Potansiyeli ölçülmez ve genellikle platin gibi inert ve soy metallerden tercih edilir.

Bu metodun genel çalışma prensibi; hücrenin denge potansiyelinin sabit olduğu durumda dışarıdan uygulanacak bir potansiyelle sistemin tekrardan dengeye ulaşması beklenir. Sistem yeniden denge potansiyeline ulaşırken çalışma elektrodu üzerinde bir tepkime olur ve bu olay esnasındaki akım değişikliği ölçülür.

Çalışma elektroduna zamana göre farklı değişimi çok farklılık arz eden potansiyeller uygulanabilir. Voltaj-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denilmektedir. En temel tarama şekli potansiyelin 1-2 volt değiştirildiği doğrusal tarama yöntemidir. Yaygın kullanılan diğer dalga formları pulslu dalga formları ve üçgen dalga formlarıdır. Voltametriye en çok kullanılan dört uyarma sinyalinin dalga şekli, Şekil 2.18'de verilmiştir [54].



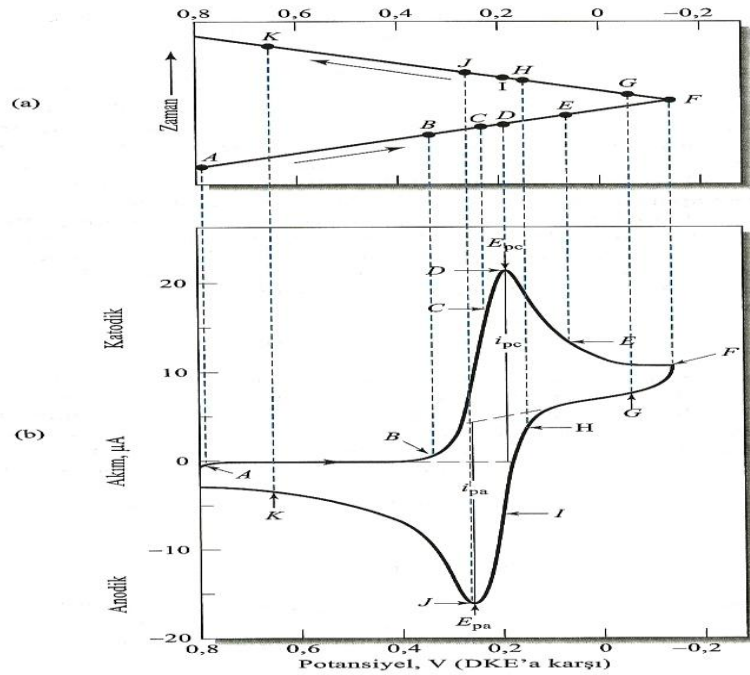
Şekil 2.18 : Voltametriye kullanılan ve potansiyelin zamanla değişimini gösteren uyarma sinyalleri.

2.6.1.1 Doğrusal taramalı voltametri

Çalışma elektrodunun potansiyelinin doğrusal bir şekilde arttığı ya da azaldığı yöntemler doğrusal taramalı yöntemlerdir. Bu yöntemde potansiyel sistematik bir hızda değiştirilerek genel olarak mikroamper seviyesinde bulunan akım, potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir [55].

2.6.1.2 Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV), avantajları ve kullanım kolaylığı itibarıyla en çok kullanılan tekniktir. Genellikle redoks reaksiyonların mekanizmalarının incelenmesinde, oluşabilecek ara ürünlerin tespit edilmesi ve gözlemlenmesinde çoğunlukla da elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin kimyasal tepkimelerinin yakalanmasında önemli rol oynamaktadır. Bu yöntemde potansiyel öncelikle bir yöne doğru uygulanırken, süreç bittikten sonra akımın yönü tersine çevrilerek akım ölçülmektedir. Bu yöntemde farklı tarama hızları ve tekrarlanabilirlik kolay olduğundan elektropolimerizasyon ölçümleri bu teknikle gerçekleştirilmektedir.[56]



Şekil 2.19 : (a) Potansiyel-zaman dalga formu ve (b) 6,0 mM K_3FeCN_6 ve 1,0 M KNO_3 içeren bir çözeltinin dönüşümlü voltamogramı.

Dönüşümlü voltametri analizinin yapılması ve piklerin incelenebilmesi amacıyla birtakım parametrelerin tespit edilmesi gerekmektedir. Bu parametreler başlıca; katodik pik potansiyeli (E_{pc}), anodik pik potansiyeli (E_{pa}), katodik pik akımı (i_{pc}) ve anodik pik akımıdır (i_{pa}). (Şekil 2.19) Elektrokimyasal reaksiyonun tersinir olduğu durumlarda anodik ve katodik pik akımlarının şiddeti eşit ve zıt yönlüdür. Ayrıca tersinir bir elektrot reaksiyonu için, 25 C’da, pik potansiyelleri farkının (ΔE_p),

$$\Delta E_p = | E_{pa} - E_{pc} | = 0.059/n \quad (2.2)$$

olması gerekmektedir. Burada n, yarı-reaksiyonda kullanılan elektron sayısıdır. Elektron aktarım kinetiği çok yavaş olduğu için, tersinmezlik varsa, ΔE_p beklenen değerden daha büyük çıkar. Bir elektron aktarım reaksiyonu, düşük tarama hızlarında tersinir gibi görülürken, tarama hızı büyüdükçe ΔE_p büyüyorsa, bu sağlam bir tersinmezlik işaretidir. Bu yüzden, elektrot aktarım kinetiğinin yavaş olup olmadığını gözlemek ve hız sabitlerini elde etmek için farklı tarama hızlarındaki ΔE_p değerleri bulunur.

Nicel bilgi için, Randels-Sevcik eşitliği kullanılır. 25 C’da bu eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$I_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte; i_p , pik akımı (Amper), A, elektrot yüzey alanı (cm^2); D, difüzyon katsayısı (cm^2/s); c, derişim (mol/cm^3) ve ν , tarama hızıdır (V/s). Dönüşümlü voltametri, derişim, elektrot yüzey alanı ve tarama hızı biliniyorsa, difüzyon katsayılarının tayini için bir yoldur [57].

Dönüşümlü voltametri yöntemiyle; adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım sayısına eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve büyüklüğü belirlenebilmektedir. Ayrıca ileri ve geri tarama pikleri reaksiyon mekanizması ve kinetik veriler hakkında bilgi verebilmektedir.

2.6.1.3 Diferansiyel puls voltametri (DPV)

Diferansiyel puls voltametri yaygın kullanılan bir yöntem olup genellikle daha ayrıntılı birçok farklı kimyasal ürünün miktarının tayininde kullanılmaktadır. Bu tekniğin temel çalışma prensibi yavaşça artan bir DC sinyalinin üzerine sabit voltaj pulslarının birleştirilmesiyle oluşan uyarıcı sinyalle oluşan pulsun hemen öncesinde ve sonrasında iki kez ölçülerek oluşan fark kaydedilmesi esasında dayanmaktadır.

Analitlerin yarı dalga potansiyeli;

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E/2 \quad (2.4)$$

eşitliğinden hesaplanmaktadır. Bu eşitlikte; ΔE , pulsun genliğidir. Puls genliğinin ve potansiyelin ideal durumda olmasıyla hassasiyet artırılarak küçük potansiyel farklarında bile pikler birbirlerinden ayırt edilebilmektedir. Bu tekniğin en önemli avantajı örneklendiği potansiyellerde kapasitif akımın minimal noktada olmasıdır. Bu özelliğinden dolayı çok düşük derişimlerde tayin etme imkânı sağlar [58].

2.6.1.4 Kare dalga voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri; simetrik kare dalgaların birleştirilmesi oluşan geniş genlikli diferansiyel bir yöntemdir. Diferansiyel Puls Voltametrisine göre oldukça hızlı sonuç alınabilen bir metot olup, analiz süresi birkaç saniye içerisinde kaydedilebilmektedir. Yöntem; kare dalgaların dönüşümü esnasında pulsun başında ve sonunda akımın iki kez kaydedilmesi ve voltamogramın oluşturulması esasına dayanmaktadır. Bu işlemdeki hızlı tarama sayesinde tüm kayıt işlemi tek bir cıva damlası üzerinde yapılabilmektedir. Özellikle klinik uygulamalarında tekniğin hızından kaynaklı örnek sayısının artışı sağlanmaktadır [59].

2.6.2 Spektroelektrokimyasal analiz yöntemi

Elektrokimya, maddelerin dönüşümü, bilgi transferi, enerjinin dönüşümü ve depolanması gibi fizik, kimya, biyoloji ve daha birçok araştırma alanında gerekli olması itibarıyla yaygın bilimsel bir disiplin haline gelmiştir.

Ayrıca, elektrokimyasal prosesler hem laboratuvar ölçeğindeki hem de geniş endüstriyel ölçeklerdeki kimyasal reaksiyonların önemli bir kısmını oluşturur.

Geleneksel elektroanalitik kimya, konsantrasyonları belirlemede mükemmel yöntemler sağlarken, redoks potansiyelleri formunda enerji verileri sağlamak ve kinetik analizler yoluyla reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması için bu teknikler redoks reaksiyonunda ürün veya ara ürün olarak oluşan ve bilinmeyen türlerin tanımlanmasında tek başına yeterli değildir.

Tür odaklı spektroskopi ile birlikte reaksiyon bazlı elektrokimyanın bir kombinasyonu olarak bilinen spektroelektrokimya (SEC) bu problemi çözebilir ve kimya bilimlerinin çeşitli alt dallarından birçok araştırma grubu son yıllarda bu kombine metodolojiyi kullanıp geliştirmek suretiyle bu konuyla ilgilenmişlerdir.

Spektroelektrokimyadaki başlıca spektroskopik yöntemler UV absorpsiyon spektroskopisi, görünür bölge spektroskopisi yakın İnfrared veya İnfrared bölgeler veya elektron paramagnetik rezonans gibi rezonans tekniklerini içerir.

Bu farklı spektroskopik yöntemler oldukça farklı enerjilere sahiptirler. Bu sebeple, spektroelektrokimyasal yöntemlerin kullanımında dinamik moleküler proseslerin uygulamaları için zaman skalası önemlidir.

Tür karakterizasyonu için son derece uygun olan bu fiziksel spektroskopik yöntemlere zıt olarak, elektrokimya tipik bir çözelti ve katı arasında ara yüzeyde gerçekleşen kimyasal proseslerde zamandan bağımsız olma avantajını sağlar.

Optik absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak çeşitli elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan türler ve bu türler arasında homojen kimyasal reaksiyon sonucu oluşan ürünler incelenebilir [60].

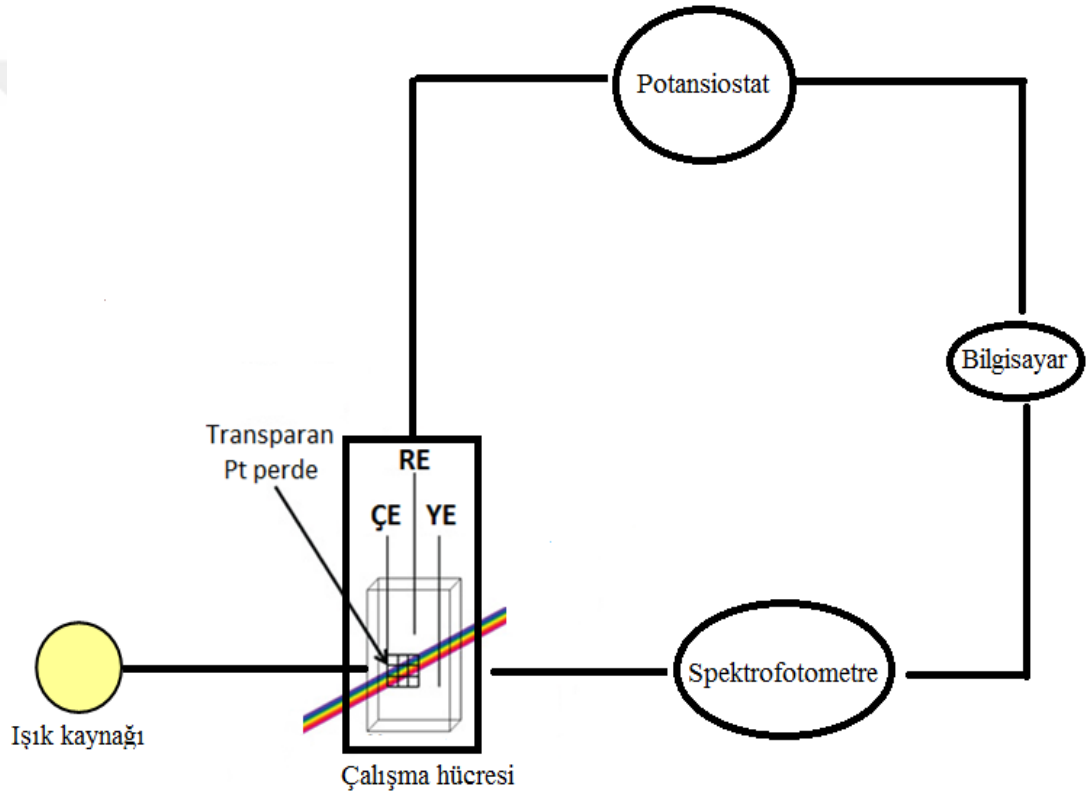
Spektroelektrokimyasal deneylerden en basiti, elektrot yüzeyine bir ışık demetinin direkt gönderilmesidir. Böylece elektrot yüzeyinde oluşan ya da tüketilen türlerden kaynaklanan absorpsiyon değişiklikleri ölçülmüş olur. Daha sonra elektrot potansiyeli sabit tutularak ya da değiştirilerek zamana bağlı ölçümler alınır.

Elektrot olarak optik transparan elektrotlar (OTE) ya da altın veya platin örgü elektrotlar kullanılabilir. Bu elektrotlarda, elektrot içinden optik demet kolayca geçebilir. Yarı-iletken materyallerin birçoğu OTE olarak kullanılmak için test edilmiştir ve yarı-iletken SnO₂ ve In₂O₃ filmleri genel elektrotlardandır. OTE'ler cam veya kuartz substrat üzerine optik ve yarı-iletken özellikte ince oksit filmin buhar depozisyonu ile elde edilir. Bu şekilde elde edilen filmlerin kaplama kalınlığı 600 ile 1000 µm arasındadır. Potansiyel uygulandığında çözelti ortamında ince oksit OTE'lerin göstermiş olduğu davranışlar platinin davranışlarına benzerdir. İnce oksit filmler bazı yüzey degradasyonları nedeniyle yüksek alkali çözeltilerde kullanılmamalıdır. Oldukça yüksek pozitif potansiyel aralığına (2,0 V) sahip olmaları OTE'lerin avantajlarından. Özellikle SnO₂ için bu değer daha yüksektir ve sulu ortamda 5,0 V'a kadar artabilir. Böylece bu genişlikte bir potansiyel aralığı, incelemeler için çok geniş yükseltgenme ve indirgenme aralığına izin verir.

Elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerin eş zamanlı (*in-situ*) olarak, bir arada ve aynı anda gerçekleştirilmesi yöntemi spektroelektrokimya olarak adlandırılır.

Spektroelektrokimyasal yöntemler ile bileşiklerin elektrokimyasal değişikliklerinin görüldüğü esnada bu durumun optik özelliklerine etkisi incelenir. Çalışma prensibi olarak; voltametrik davranışları incelenen örnek üzerinde potansiyel kontrollü

elektroliz edilir. Bu süreçte, çözelti içinde indirgenme veya yükseltgenme ürünleri ve/veya ara ürünler oluşur. Bunların oluştuğu anda görüntülenen spektroskopik değişimler sonucu elektrokimyasal veya spektroskopik yöntemlerin tek başına açıklamakta zorlandığı voltametrik bilgilerin çok daha iyi yorumlanabilmesi sağlanır. Spektroelektrokimyasal ölçümler için üçlü elektrot sisteminin kullanıldığı kuvars bir çalışma hücresi kullanılır. Genellikle çalışma elektrotu olarak transparan platin tercih edilmektedir. Platin perde elektrot üzerinde potansiyel uygulanmaya başlandığı andan itibaren redoks olayları başlamış olur ve polarize ışıkların bu elektrokimyasal olaylardan kaynaklanan kırılma ve yansımaları sonucunda spektrum değişiklikleri bilgisayar destekli bir sistemde kaydedilir [61].



Şekil 2.20: Spektroelektrokimyasal Metodun Çalışma Şeması.

2.6.3 Ftalosiyanın elektrokimyasal davranışları

Ftalosiyanın elektrokimyasal özellikleri temelde merkezdeki metal iyonu ile 18π -elektron sistemi arasındaki etkileşimlerden ve farklı süstitüentlerin bu etkileşimlere olan etkilerinden kaynaklanmaktadır. 18π -elektron sistemine sahip olan ftalosiyanın komplekslerinde, halka sistemi -2 oksidasyona basamağında iken (Pc^{2-}), merkezdeki metal iyonu ise genellikle +2 yüklüdür (M^{2+}). Ftalosiyanın halkasında

meydana gelen art arda bir elektronlu elektron transfer reaksiyonları sonucunda indirgenme ile Pc(-3), Pc(-4), Pc(-5) ve Pc(-6), yükseltgenme ile de Pc(-1) ve Pc(0) türleri oluşabilmektedir.

Diğer taraftan, merkezdeki bazı geçiş metalleri [Fe(II), Co(II) ve Mn(II) gibi] redoks reaksiyonları verirken, bazıları ise [Ni(II), Zn(II) ve Cu(II) gibi] redoks reaksiyonları vermezler. Ftalosiyanın halkasının indirgenme reaksiyonu genellikle elektrokimyasal olarak tersinirdir, yükseltgenme reaksiyonları ise genellikle elektrokimyasal olarak tersinir değildir.

Redoks aktif metal merkezi içermeyen ftalosiyaninler için birinci indirgenme potansiyeli ile birinci yükseltgenme potansiyeli arasındaki fark yaklaşık olarak 1.5 V'dir. Bu değer en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkından kaynaklanmaktadır.

Birçok ftalosiyanın kompleksi, suda ve organik fazda az veya çok kümelenmektedir. Bu kümelenmeyi (agregasyon); pH, iyonik şiddet, sıcaklık, çözeltideki elektrolit miktarı gibi değişik faktörler önemli derecede etkilemektedir. Agregasyon ayrıca, metal ftalosiyanın üzerindeki net yükten de etkilenmektedir. Altı koordinasyonlu metal ftalosiyanın türlerinde, moleküller eksenel olarak bağlı ligandların etkisiyle birbirinden uzak olduğundan agregasyon genellikle gözlenmez. Agregasyon, redoks potansiyellerini ve davranışlarını da önemli derecede etkilemektedir.

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniğiyle ftalosiyanın komplekslerinin merkezindeki metalden ve ftalosiyanın halkasından kaynaklı elektrokimyasal davranışları incelenebilmektedir. Ayrıca, süstitüe grupların ve eksenel pozisyonundaki ligandların halkanın elektrokimyasal davranışları üzerindeki etkileri de analiz edilebilir.

Metalsiz Pc'lerin elektrokimyasal özellikleri ile ilgili parametrelerden $\Delta E_{1/2}$ değeri, birinci indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri arasındaki HOMO-LUMO enerji farkına karşılık gelmektedir ve 1.30-1.70 V arasında değişen değerler aldığı belirlenmiştir. Bu değer ayrıca redoks aktif olmayan metal merkezine sahip ftalosiyaninler için oldukça anlamlıdır. Metalsiz Pc ve redoks aktif olmayan metal merkezine sahip MPc komplekslerinde {M= Ni, Zn ve Cu gibi} gerçekleşen redoks olayları da sadece halkada meydana gelmektedir. Ayrıca elektro aktif ligandların bu Pc halkasına olan süstitüsyonu da, genellikle farklı potansiyel değerlerinde redoks indirgenme/yükseltgenme çiftleri gösterir [62].

Pc halka sistemi ile redoks aktif metallerin (M= Fe, Co ve Mn gibi) oluşturduğu komplekslerin elektrokimyasal davranışı oldukça farklıdır. Redoks olayları hem halka hem de metal merkezli gerçekleşir. Söz konusu komplekslerin $\Delta E_{1/2}$ değerlerinin çoğunlukla 1.0 V'un altında olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, bu türden MPc'lerin oksidasyonu ve redüksiyonu metalsiz Pc ve redoks aktif olmayan metal merkezine sahip MPc komplekslerinden çok daha kolay gerçekleşmektedir. Birinci indirgenmeleri oldukça düşük negatif yarı pik potansiyeli ($E_{1/2}$) değeri, benzer şekilde ilk yükseltgenme redoks çifti de düşük pozitif ($E_{1/2}$) değeri ile kendini gösterir. Bu iki metal merkezli redoks olayı, ligand merkezli olaylardan önce gerçekleşir. Bu farklı davranışın sebebi +2 oksidasyon basamağına sahip redoks aktif metal merkezli Pc türlerinin LUMO ile HOMO arasındaki enerji düzeylerinde d orbital seviyelerine sahip olmasıdır. Bu geçiş metallerinin enerji seviyeleri bu aralıkta olmasaydı bunların da davranışı metalsiz redoks aktif olmayan MPc'ler ile benzer olurdu.

Redoks aktif metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarından, özellikle ilk yükseltgenme redoks çiftinin metal kaynaklı mı yoksa halka kaynaklı mı gerçekleşeceğini belirlemek önemlidir. Pc'lerin bulunduğu çözücü ortamı ve çevresel şartlar bazı türlerin elektrokimyasal davranışlarını değiştirir. Özellikle [Co(II)Pc(-2)] ve [Fe(II)Pc(-2)] türlerinin elektrokimyasal davranışı koordinatif özelliği olan solvent ile koordinatif özelliği olmayan solvent kullanıldığında oldukça değişir. Örneğin [Co(II)Pc(-2)] türü [Co(III)Pc(-2)]⁺ formuna ya da [Co(II)Pc(-1)]⁺ formuna yükseltgenme eğilimindedir. Donör çözücüler, altı koordineli türlerin oluşumuyla birlikte [Co(III)Pc(-2)]⁺ türlerin oluşumunu desteklemektedir. Eğer bu tür donör çözücüler söz konusu değil ise, Co(III)'e yükseltgenme engellenir ve önce halkanın yükseltgenmesi olur.

Bu nedenle, DMSO/TBAP ortamında gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerde, redoks aktif metallerin (M= Fe, Co ve Mn gibi) ilk yükseltgenme ve ilk indirgenme olayları muhtemelen metal merkezli ve sırasıyla [M(II)Pc(-2)]/[M(III)Pc(-2)]⁺ ve [M(II)Pc(-2)]/[M(I)Pc(-2)]⁻ çiftlerine karşılık gelmekteyken, ikinci indirgenme halka merkezli gerçekleşiyor olmalıdır. Yine de, bu türden metal Pc komplekslerinin redoks olaylarını net olarak aydınlatmak amacıyla spektroeletrokimyasal ölçümler gerçekleştirilir.

Redoks aktif MPc'lerin elektrokimyasal davranışlarına kullanılan taşıyıcı elektrolit/çözücü sisteminin etkisi bu kadarla sınırlı kalmamaktadır.

Örneğin 6 koordinasyon bağı yapabilme yeteneğine sahip kobalt metali, DMSO çözücü sistemi ortamında $[\text{Co(II)Pc}(-2)] + \text{DMSO} \leftrightarrow [\text{DMSO-Co(II)Pc}(-2)]$ şeklinde iki türün dengesi olarak ortamda bulunmaktadır. Bu sebeple gerçekleşen redoks olaylarının daha ayrıntılı anlaşılabilmesi için, farklı çözücü sistemleri çalışılmalıdır. Koordinatif özelliği olan polar DMSO, DMF gibi çözücü sistemleri ile koordinatif özelliği olmayan apolar DCM gibi çözücü sistemlerinde elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığı zaman, metal merkezinin koordine polar çözücü sistemlerinde yüksek oksidasyon basamağında daha stabilize olduğu görülmüştür. Oksidasyon sayısı azaldıkça koordinasyon yapabilme yeteneğinin de azaldığı literatürde görülmektedir. Bu durumda aksiyelden bağlı olan asetat, klorat, perklorat gibi anyonik türler ve benzer şekilde koordinatif özelliği olan polar DMSO gibi çözücüler azalan oksidasyon sayısı ile indirgenme prosesinde kolayca ayrılırlar. Bu durumun varlığı, elektrokimyasal ölçümlerde koordine türleri ile farklı redoks prosesleri görülmesine neden olur. Bu da genellikle yarılmış redoks çiftleri ile anlaşılır. Bu sebeplerden dolayı DMSO koordine çözücü sistemindeki ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme olayının metal temelli olması daha yüksek olasılıklıdır. Demir ve mangan gibi yüksek koordinasyon sayısına sahip olan redoks aktif metaller de benzer davranışlar sergilerler. Bu dengedeki koordine tür ile koordine olmayan türün varlığı, farklı yarı pik potansiyel değerlerinde gerçekleşen yarılmış redoks çiftleri ile anlaşılır. Bu olayın artan tarama hızı ve konsantrasyona rağmen gerçekleşiyor olması Pc'lerin agregasyon davranışı kuşkusunu ortadan kaldırır. Donör DMSO gibi çözücü sistemi kullanıldığında önemli bir diğer fark da tüm redoks proseslerinin negatif yönde kayması şeklindedir. Bu durum halka üzerinde elektron yoğunluğunun artması ile açıklanabilir.

Benzer sistematik kaymayı sağlayan bir diğer önemli durumda süstituentlerin karakteristik özellikleridir. Elektron salıcı grupların Pc süstitüsüyonu ile (-NH₂, Ar-, S-, RO- vb.) elektron çekici grupların (-F, -Cl, -Br, -NO₂ vb.) Pc süstitüsüyonunun elektrokimyasal davranışlarına etkisi karşılaştırıldığında ilk grubun daha negatif yönde kayan E_{1/2} değerleri verdiği görülür. Bunun sonucu indirgenme olayı zorlaşırken, yükseltgenme potansiyel değerlerinin başlangıç potansiyeline yaklaşması ile kolaylaşır. Elektron çekici grupların etkisi ise beklenildiği üzere zor yükseltgenme ve kolay indirgenme potansiyeli değerleri ile kendini gösterir. Pc bileşiklerinin indirgenme-yükseltgenme çiftlerinin sistematik kaymasını etkileyen en önemli parametre, süstitüsüyonun halkaya hangi pozisyondan bağlı olduğu gerçeğidir. Pc

komplekslerinin bu redoks proseslerine süstitüe grupların etkisinin incelenmesi sonucu; 1,4 alfa periferol olmayan pozisyonunun oldukça belirleyici olduğu anlaşılr. Bu pozisyon ile Pc merkezine oldukça yakın olan süstitüe grupların elektron salıcı/çekici özelliklerini daha kolay gösterdikleri yapılan elektrokimyasal ölçümlerle anlaşılr.

Bazı kompleksler için gözlenmiş olan başka bir eğilim, redoks dalgalarının genişlemesi veya bölünmesi şeklinde ortaya koydukları agregasyon karakteridir. Ancak sadece elektrokimyasal ölçümler temel alınarak redoks çiftlerinin agregasyon-disgregasyon olaylarına ilişkisi hakkında kesin karar vermek mümkün değildir. Ftalosiyanın bileşiklerinin modifikasyonları ile artan konjüğe π -elektron delokalizasyonu sonucu, moleküller arası etkileşimlerde de artış gözlenir. Farklı süstitüentlerin ve metallerin bu etkileşimlere olan etkileri bu artışların nedenidir. Bu sebeple elektrokimyasal tabanlı fotovoltaiik piller ve sensörler, gaz sensörleri, elektrokromik cihazlar ve malzemeler, bilgi depolama, elektrokatalitik ve fotokatalitik malzemeler gibi endüstriye yönelik alanlarda bu bileşikler üstün özellikler sergilerler. Yukarıda genel elektrokimyasal davranışları bahsedilen Pc'lerin, bu davranışlarına Pc analoglarının ve Pc merkezine bağılı metallerin niteliğinin etkisi ayrıntılı bir şekilde ilerleyen bölümlerde anlatılacaktır. Bu bahsi geçen elektrokatalitik ve elektrokromik uygulamalara uygun olduğu anlaşılan türlerin, bu özelliklerinin araştırılması bu tezin elektrokimyasal temelli uygulama ayağını oluşturmaktadır [63].

2.6.4 Tiyazol grubu içeren ftalosiyaninler

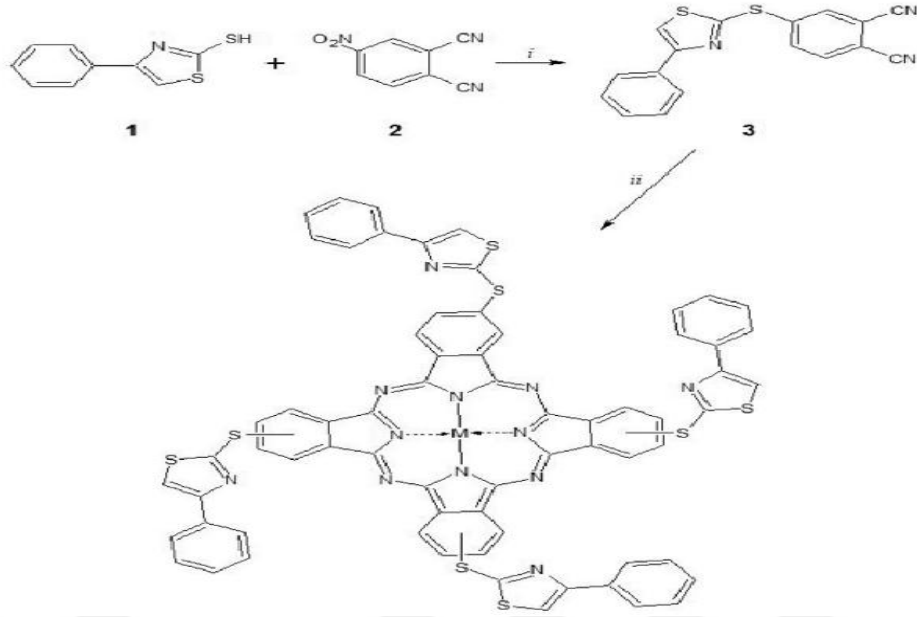
İlk defa 1879 yılında Hoffman tarafından benzotiyazollerin heterosiklik çalışmaları esnasında bulunan tiyazoller aromatik karakterli ve baz özelliği çok zayıf olup, piridin halkasına hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri itibariyle benzemektedir [64]. Literatürde tiyazol süstitüe ftalosiyaninlerin az sayıda olduğu görülmektedir. Ancak yapılan araştırmalarla tiyazol grubu içeren ftalosiyaninlerin yapıları daha iyi aydınlatılmaya başlanmıştır. Yenilmez ve grubunun yaptığı bir çalışmada; süstitüe tiyazol grubu içeren kobalt, çinko ve bakır ftalosiyaninlerin sentezleri gerçekleştirilerek foto fiziksel karakterizasyonu araştırılmıştır. Komplekslerin elektronik absorpsiyonu ve floresans kuantum verileri literatürdeki benzer çalışmalara uyumluluk göstermektedir. Benzokuinon(BQ) molekülü ile ftalosiyanin

kompleksinin DMF solventi içerisinde yapılan floresans ölçümlerinde floresans sönümünün kinetik verilerinin literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir [65].

Bayır ve grubunun yaptığı bir çalışmada ise; tiyazol grubu içeren simetrik magnezyum ve indiyum ftalosiyanın kompleksleri sentezlenerek davranışları incelenmiş ve literatüre katkı sunulmuştur. Özellikle yapılan elektrokimyasal karakterizasyon sonucunda tiyazol grubunun yükseltgeyici elektropolimerizasyonu ile birlikte anodik taramalarda yükseltgenme redoks reaksiyonlarının olduğu gözlenmiştir. Bu özellikleri sayesinde sentezlenen özgün kompleksin birçok elektrokimyasal uygulama alanında kullanılabileceği öngörülmektedir [66]. Dede ve çalışma arkadaşları tarafından tiyazol grubu içeren metallsiz ve metalli ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerinin yapıları elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal yöntemlerle aydınlatılmıştır. Voltametrik analizlerde halka ve metal merkezli redoks prosesleri gözlenmiştir. Metallsiz, Zn, Ni ve Cu merkezli ftalosiyanın komplekslerinde agregasyondan kaynaklı olarak redoks prosesleri çift olarak tespit edilmiştir. CoPc de ise; Co'nun DMSO içerisinde altı koordinasyon yapabilme özelliği sebebiyle bağlayıcı özellik gösterdiği saptanmıştır [67].

Bayır ve grubunun yaptığı diğer bir çalışmada ise tiyazol grubu içeren kobalt ve mangan ftalosiyanınlar sentezlenerek elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Komplekslerdeki redoks aktif metallerin Pc halkasındaki elektron transfer mekanizmasını genişlettiği tespit edilmiştir. Yapılan analizler neticesinde özellikle elektrokimyasal uygulamalarda kullanılabilir komplekslerin oluşumunun sağlandığı gözlenmiştir [68].

Diğer bir çalışma ise Saka ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada; 2-(2-benzotiyazoltiyolo) etoksi bileşikleriyle süstitüe edilmiş metallsiz ve ZnPc kompleksleri sentezlenerek fotokimyasal ve foto fiziksel özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. ZnPc'nin Uv ölçümlerinde yapısının D_{4h} simetrisi göstermesi sebebiyle Q bandında singlet bir yarımla gözlenmiştir. Diğer taraftan, H_2Pc kompleksi ise yapısının D_{2h} simetrisi sebebiyle dublet bir yarımla göstermiştir. Periferel uçlardaki 2-(2-benzotiyazoltiyolo) etoksi süstitüentleri Q bandının şiddetini artırmıştır. Fotofiziksel ölçümlerde ise; single oksijen kuantum kinetiği açısından ZnPc bileşiğinin H_2Pc kompleksinden daha iyi verim gösterdiği hesaplanmıştır [69].



Şekil 2.21 : Bayır ve grubunun 4 fenil 1,3 tiyazol 2 tiyolat grupları içeren tetrasübstitüye ftalosiyanın kompleksi.

Tiyazollerle ilgili son zamanlarda yapılan diğer bir araştırma ise; Bayır ve grubunun yaptığı 4 fenil-1,3 tiyazol-2 tiyolat süstitüe mangan ve kobalt ftalosiyanınlerin elektrokimyasal karakterizasyonunun yapıldığı çalışmadır.(Şekil 2.21) Bu çalışmada tiyazol grubu sayesinde ftalosiyanın kompleksinin çalışma elektroduna elektropolimerizasyon yöntemiyle kaplanması sağlanarak, oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun katalizlenmesinde kullanılmıştır. Aynı zamanda elektriksel özelliklerinin incelenmesi yapılmış, sonuçları itibariyle dielektrik sabitinin oda sıcaklığında dahi yüksek dielektrik sabiti gösterdiği tespit edilmiştir. Dielektrik fonksiyonu düşük sıklıkta incelendiğinde Debye olmayan gevşeme davranışı gösterdiği belirtilmiştir [70].

2.6.5 Ftalosiyanınlerin biyolojik sensör olarak kullanımı

Metalli Ftalosiyanınlerin; merkezlerindeki metallere ve fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişkenlik gösteren mükemmel elektro katalitik aktiviteleri, iyi tersinir özellikleri, termal ve kimyasal kararlılıkları ve yüksek elektron transfer özellikleriyle bilinmektedirler. Bu özelliklerine rağmen nörotransmitterler ve biyolojik maddelerin tayininde ftalosiyanınlerin çok az ilgi çekmiştir. Negatif yüklü sülfonatla süstitüe edilen metalli ftalosiyanın kompleksleri çoklu tabakaların özellikle birbiri ardına sıralanan tabaka tekniğinin geliştirilmesinde kullanılarak farkı katekolaminlerin tayin edilmesinde faydalı olmuştur. Pozitif yüklü elektroaktif olmayan Mg-Al çift

tabakasıyla, negatif yükle yüklenmiş kobalt ftalosiyanın kompleksinin ITO elektrodu üzerine kaplanmasıyla dopamin tayininde oldukça iyi sonuçlar veren bir sensör elde edilmiştir. Sensör; yüksek seçicilik, düşük tayin limitinin yanı sıra mükemmel müdahale aktivasyonu ile Askorbik asit tayininde de oldukça iyi sonuçlar vermiştir [71]. Diğer bir çalışmada ise; pozitif yüklü ve doğal olarak bulunabilen bir polimer olan kitosan, nikel, bakır ve demir ftalosiyaninleriyle kompozit bir elektrot haline getirilerek dopamin tayininde test edilmiştir. Nikel ftalosiyanın iyi sonuç vermezken, kitosanla modifiye edilmiş demir ve bakır çoklu tabakaları askorbik asit varlığında dopamin tayininde iyi seçicilik göstermiştir [72].

F. C. Moraes ve grubu, karbon nano tüple kobalt ftalosiyanın kaplanmış elektrodu, askorbik asit(AA) varlığında dopamin (DA) tayininde kullanmıştır. Yaptığı ölçümler neticesinde ulaştığı tayin limiti 2.56×10^{-7} M'dir [73]. R. R. Naik ve arkadaşları Katyon yüzey aktif madde (CTAB) ve Demir oktaftalosiyanini karbon elektrotta modifiye ederek AA, UA ve DA'nın eş zamanlı tayininde kullanmışlardır. MPc'ler önemli fizikokimyasal özellikleri sayesinde sensör performanslarının geliştirilmesinde önemli fırsatlar sunmaktadır [74].

Benzer şekilde bir çalışmada Pakapongpan ve arkadaşları tarafından 2014 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada da CuPc kompleksini grafenle kompozit hale getirilerek, dopamin ve ürik asidin varlığında askorbik asitin tayin edilmesinde test edilmiştir. Elektrodun modifikasyonu süresince, grafen destek matriksi olarak kullanılmıştır. Grafenle birlikte CuPc kompleksinin elektrot yüzeyinden kopmasının etkili bir şekilde önüne geçilmiş aynı zamanda kompozitin iletkenliğini artırılmıştır.

Elektropolimerizasyon yöntemiyle hazırlanan iletken polimerlerin yüksek sağlamlıkta, tekdüzelikte ve tekrarlanabilirlikte olduğu ispatlanmıştır [75]. Araştırmacılar genellikle elektrokimyasal iletken polimer olarak polipirol, politiyofen, polianilin ve türevlerini çalışmaktadırlar. Örneğin; A. Parsa ve çalışma arkadaşları Kompozit grafit elektrot üzerinde poli(anilin-para aminofenol)ün elektrosentezini incelemişler ve askorbik asitle modifiye elektrodun elektrokatalitik etkilerini çalışmışlardır [76]. Bunun yanı sıra A. Kannan ve grubu elektropolimerizasyon yöntemiyle 4-amino-6 hidroksi-2- merkaptopirimidin iletken polimerini camsı karbon elektroda kaplamışlar ardından AA ve DA tayininde test etmişlerdir [77]. Tebello ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise; kobalt ftalosiyanın kompleksinin porfirin kompleksiyle birlikte GCE üzerinde modifiye edilmesiyle glikoz sensörü olarak oldukça iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir. Elde

edilen biyosensörün pH 7.0 PBS çözeltisinde 400 mV gibi düşük potansiyelerde tepki gösterdiği, amperometrik tepik süresinin yaklaşık 5s olduğu ve 10 μ M tayin limitinin olduğu hesaplanmıştır [78]. XiaZuo ve çalışma arkadaşlarının yine kobalt ftalosiyaninlerle yaptığı bir çalışmada oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Kobalt ftalosiyanini çok duvarlı karbon nanotüpleriyle, GCE'a damla kaplama metoduyla kaplayarak, Askorbik Asidin(AA) yükseltgenmesini araştırmışlardır. 10⁻⁶ M tayin limitiyle birlikte hızlı tepki vermesi, tekrarlanabilirliği ve sağlamlığı oldukça iyi bir elektrokatalitik aktivite gösterdiğini ispatlamıştır [79].





3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyanimler; elektriksel ve elektrokimyasal özelliklerinin yanı sıra optik ve fotofiziksel özellikleri ile kuvvetli boyar maddelerin içerisinde yer almaktadır. Ftalosiyanimin kompleksleri mükemmel elektrokatalitik aktiviteleri, iyi tersinir özellik göstermeleri, termal ve kimyasal sağlamlıkları, yüksek elektron transfer özellikleri sebebiyle bu moleküllerde kullanılabilecek sensörlerin geliştirilmesinde iyi fırsatlar sunmaktadır [80].

Bu çalışmada; ftalosiyanimin halkasına tiyazol grubu içeren sübstitüentler bağlanarak organik solventlerde çözünürlüğü sağlanmış ve yapıları aydınlatılmıştır. Sentezlenen komplekslerin biyokimyasal sensör özellikleri incelenmiştir.

Dopamin (DA), Ürik Asit (UA) ve Askorbik Asit (AA) insanların psikolojik fonksiyonlarında önemli rol oynamaktadır. DA; Memelilerin merkezi sinir sisteminde hareket mekanizmasını ve mesaj transferini sağlayan çok önemli bir nörotransmitterdir. Merkezi sinir, hormonal, böbrek ve kardiyovasküler sistemlerinde önemli rol oynamaktadır. UA; insan vücudundaki pürin metabolizmasının başlıca ürünü olan bir azot bileşiğidir. AA ise biyolojik sistemlerde ve yiyeceklerde bulunan önemli bir vitamin ve antioksidandır. AA demir absorpsiyonunda kollajen sentezinde, bağışıklığın artırılmasında gereklidir ve skorbüt, mental hastalıklar, kanser ve doğumla ilişkili hastalıklardan korunmada önemli rol oynamaktadır [81-85]. İnsan sağlığı için son derece önemli olan, UA ve AA eş zamanlı tayinlerinin yüksek hassasiyette ve seçicilikte yapılması son derece değerlidir. DA, UA ve AA'nın tayininde elektroforez, florimetre, kromatografi, spektrofotometre, kimyasal ilüminesan ve elektrokimya gibi birçok metot kullanılmaktadır [86]. Bu metotların içerisinde elektrokimyasal metotlar hızlı cevap alma, yüksek hassasiyet, kolay uygulanabilirlik ve ucuz maliyetlerinden dolayı daha çok ilgi çekmektedir. Bu üç molekülün vücut akışkanlarının içerisindeki varlığının tespit edilmesi son derece önemlidir. Ancak mevcut elektrotlarla AA ve DA'nın voltametrik davranışı aynı potansiyelde pik vermektedir. Bu sebeple mevcut elektrotlarla eş zamanlı olarak bu

moleküllerin tayin edilmesi çok zor olmaktadır. Farklı modifikasyon teknikleri ve yeni malzemelerle çeşitli modifiye elektrotlar bu soruna çözüm üretebilmektedir.

Çalışmanın ilk kısmında, 4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo grubu içeren 6 ftalosiyanın kompleksi sentezlenmiştir. Bu yeni komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen komplekslerin THF, kloroform ve diklorometan gibi yaygın organik çözücülerde iyi derecede çözündüğü gözlenmiştir. Komplekslerin uygun çözücü ortamındaki redoks özellikleri, dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmış, bu ölçümler sonucunda belirlenen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının ftalosiyanın halkası üzerinde mi metal merkezde mi gerçekleştiğini belirlemek için eş zamanlı spektroelektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir.

İkinci kısımda ise, komplekslerin elektropolimerizasyonu ve sensör uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Kompleksler elektropolimerizasyon yöntemiyle GCE elektrodunun yüzeyine kaplanmış, elde edilen modifiye elektrotlar PBS çözeltisinde Diferansiyel Puls Voltametri(DPV) yöntemiyle Askorbik Asit (AA) Dopamin(DA) ve Ürik Asit (UA) biyomoleküllerinin hem tek hem de eş zamanlı tayinlerinde kullanılmıştır. Modifiye elektrotlar DPV tekniğiyle çakışan yükseltgenme piklerini üç adet birbirinden ayrılmış piklere dönüşmüştür. GCE/CoPc elektrodu AA ve DA biyomoleküllerini tek başına algılayabilirken AA, DA ve UA biyomoleküllerini eş zamanlı olarak tayin edebilmektedir. GCE/MnPc ve GCE/ZnPc elektrotları DA ve UA biyomoleküllerini iyi kararlılık, yüksek tekrarlanabilirlik ve düşük tayin limitlerinde algılayabilmektedir.

Sonuç olarak, sentezlenen bu modifiye elektrotların hem tek başına hem de eş zamanlı olarak AA, DA ve UA biyomoleküllerini algılayabildiği ve elektroanalitik ve biyosensör uygulamalarında kullanılabileceği tespit edilmiştir.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi : Perkin-Elmer Spektrum One FT-IR

Ultraviyole-Vis. Spektrometresi : Scinco UV/ Vis spektrometre
Optics HR2000+ diode arrayspektrofotometre.

¹H NMR Spektrometresi: Agilent VNMRS 500 MHz spek.Bruker

¹¹B NMR Spektrometresi : Agilent VNMRS 500 MHz

Elemental Analiz : Agilent VNMRS 500 MHz spek.Bruker Ultra

Potansiyostat : Gamry Referans 600 potansiyostat/galvanostat

4.2 Kullanılan Maddeler

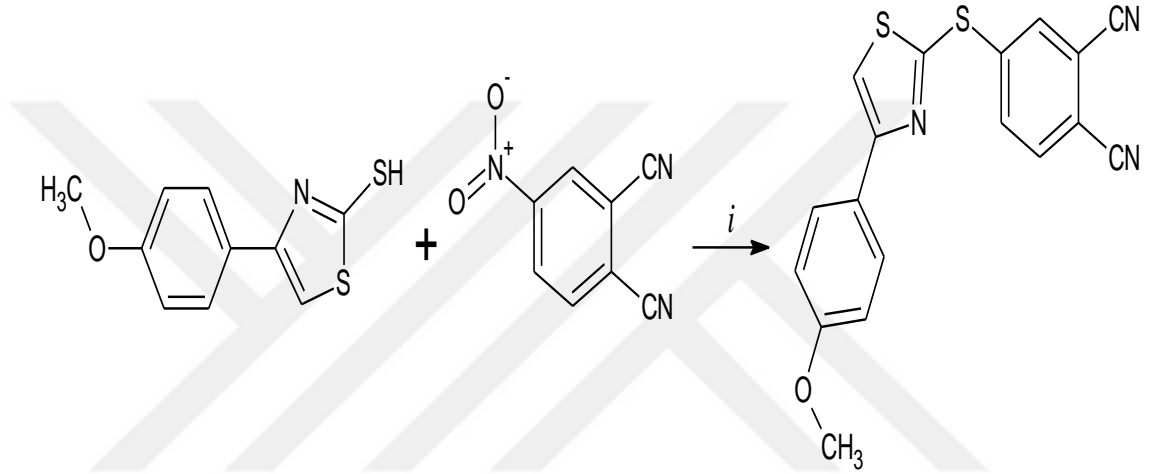
% 32' lik amonyak, amonyak gazı, asetik asit, aseton, asetonitril, bortribromür, Kremofor EL (Cremofor EL, CrEL) çinko(II)asetat, 1.8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en (DBU), diklorometan (CH₂Cl₂), 2-(dimetilamino)etanol (DMAE), dimetilformamid (DMF), dietileter, dimetil sülfoksit (DMSO), dimetoksifenol, 1,4-diokzan,dumanlı nitrik asit (HNO₃), etanol, etilasetat, ftalimid, 4M HCl (1,4-diokzaniçerisinde), kloroform (CHCl₃), kobalt(II)klorür(CoCl₂), çinko asetat (Zn(CH₃COO)₂),metanol, 3 Å ve 4 Å molekülerelekler, 1-pentanol, platin(II)klorür, potasyum karbonat (K₂CO₃), sodyum metoksit,sodyum sülfat (Na₂SO₄), sodyum tetrafloroborat (NaBF₄), Sülfirik asit (H₂SO₄).



5. DENEYSEL KISIM

5.1 Başlangıç Maddeleri ve Ligandların Sentezi

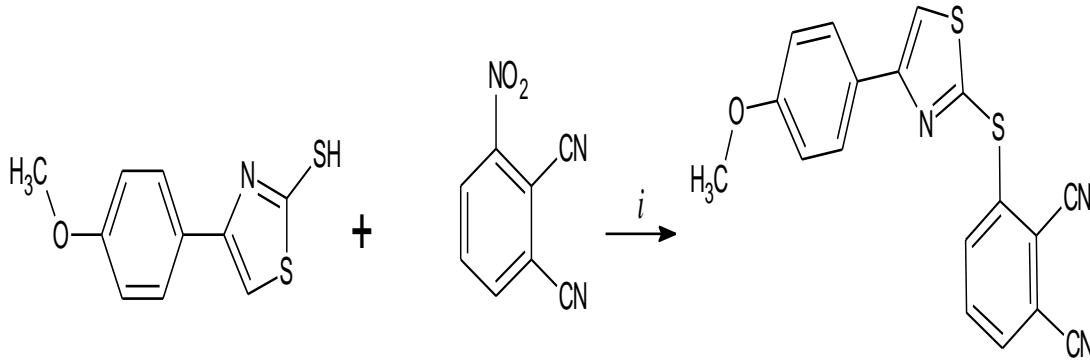
5.1.1 4-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-ftalonitril (1) sentezi



Şekil 5.1: 4-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-Ftalonitril Sentezi.(1)

4-nitro-ftalonitril (0.59 g, 3.00 mmol) ve 4-(4-metoksifenil)-tiyazol-2-tiol(0.735 g, 3.3mmol) üç boyunlu balona alınarak azot atmosferi altında 15 mL kuru DMF ile çözüldü. Reaksiyon karışımı K_2CO_3 (2.75 g, 19.8mmol) ilave edildi. Bu reaksiyon $50^\circ C$ 'de 4 gün karıştırıldı. Reaksiyon süresince TLC ile kontrol edildi. Oluşan kahverengi karışım 250 mL buzlu suya dökülerek süzüldü. Ürün, 2:1 hegzan:etilasetat karışımı kullanılarak silika jel kolondan saflaştırıldı. Kahverengi renkli ürün saf halde elde edildi. Yapılan bu işlemler sonucunda ortaya çıkan veriler şu şekildedir; Verim: 0.79 gr (%76), E.N. $162^\circ C$. Ortaya çıkan ürün; Kloroform, THF, DMF, DMSO de çözünmektedir.

5.1.2 3-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-ftalonitril (2) sentezi



Şekil 5.2 : 3-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-ftalonitril sentezi. (2)

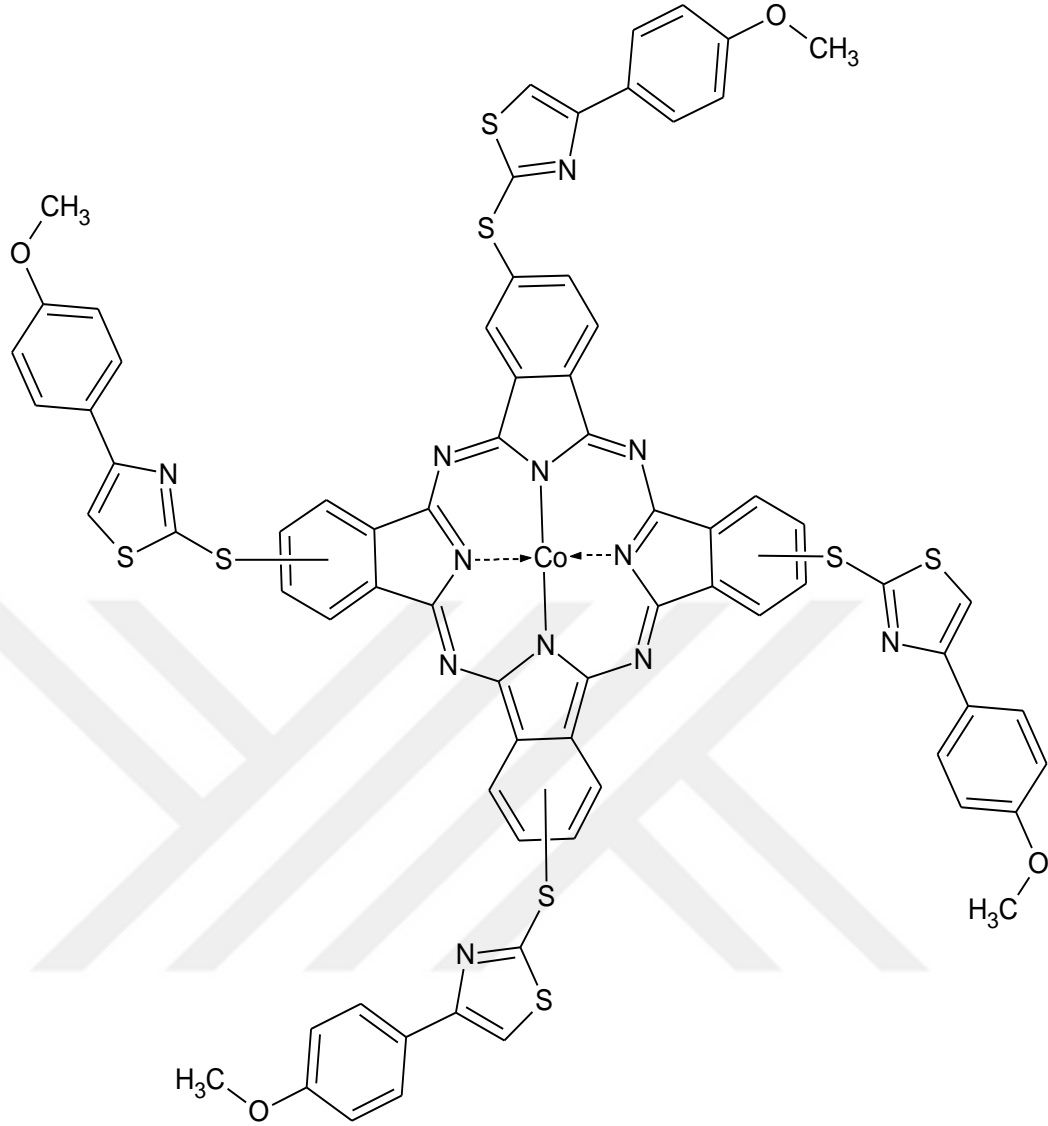
3-nitro-ftalonitril (0.59 g, 3.00 mmol) ve 4-(4-metoksifenil)-tiyazol-2-tiol (0.735 g, 3.3 mmol) üç boyunlu balona alınarak azot atmosferi altında 15 mL kuru DMF ile çözüldü.

Reaksiyon karışımı K_2CO_3 (2.75 g, 19.8 mmol) ilave edildi. Reaksiyon $50^\circ C$ 'de 4 gün karıştırıldı. Reaksiyon süresince TLC ile kontrol edildi. Oluşan kahverengi karışım 250 mL buzlu suya dökülerek süzüldü. Ürün, 2:1 hegzan:etilasetat karışımı kullanılarak silika jel kolondan saflaştırıldı ve sarı renkli saf bileşik elde edildi. Verim: 0.82 gr (%78), E.N. $128^\circ C$. Kloroform, THF, DMF, DMSO de çözünmektedir.

5.2. Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi

5.2.1 2,9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyanato kobalt (II) (3)

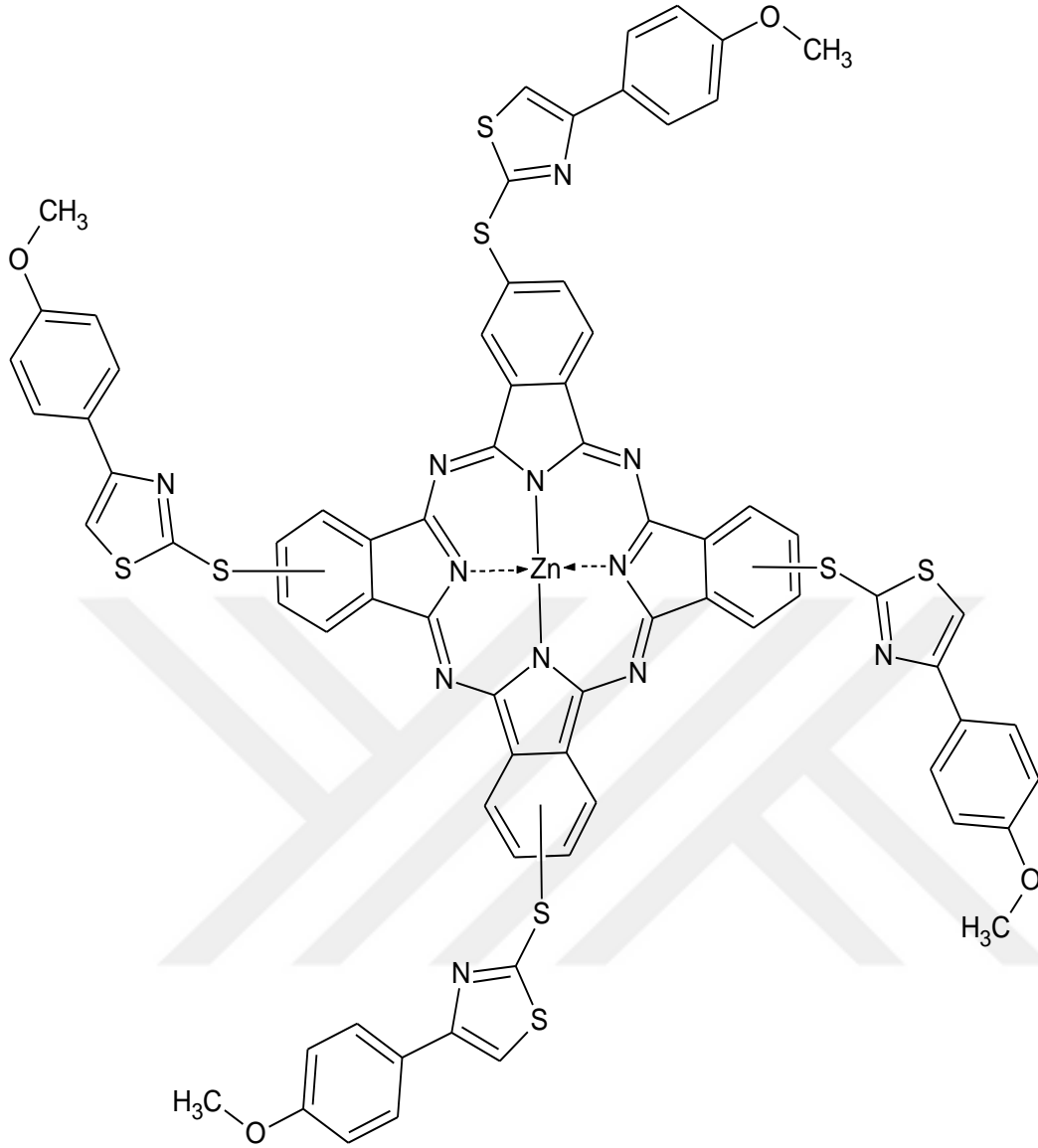
Elde edilen başlangıç maddesi 4-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-ftalonitril (0.10 g, 0.286mmol) ve $CoCl_2$ (0,015 g, 0.12 mmol) 2-(dimetilamino)etanol (5 mL) içerisinde $145^\circ C$ 'de N_2 gazı altında 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 3:1metanol: su karışımı eklenerek ürünün çöktürülmesi sağlandı. Çökelti metanol ve eterle yıkandıktan sonra elde edilen ftalosiyanın 2:1THF: hegzan karışımı kullanılarak silika jel kolondan saflaştırıldı. Verim 0.031 g (%31).



Şekil 5.3: (2)2,9 (10), 16 (17), 23 (24) - Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyano kobalt (II) bileşiği.(3)

5.2.2 2,9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyano çinko (II) (4)

Elde edilen başlangıç maddesi 4-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-ftalonitril (0.10 g, 0.286 mmol) ve $Zn(CH_3COO)_2$ (0,014 g, 0.076 mmol) 2-(dimetilamino)etanol (5 mL) içerisinde $145^\circ C$ 'de N_2 gazı altında 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 3:1 metanol:su karışımı eklenerek ürünün çöktürülmesi sağlandı. Çökelti sıcak metanol ve eter ile santrifüjlenerek yıkandı. Elde edilen ftalosiyanın 2:1 THF: hegzan karışımı kullanılarak silika jel dolgu maddesi ile kolondan saflaştırıldı. Verim 0.028 g (%28).

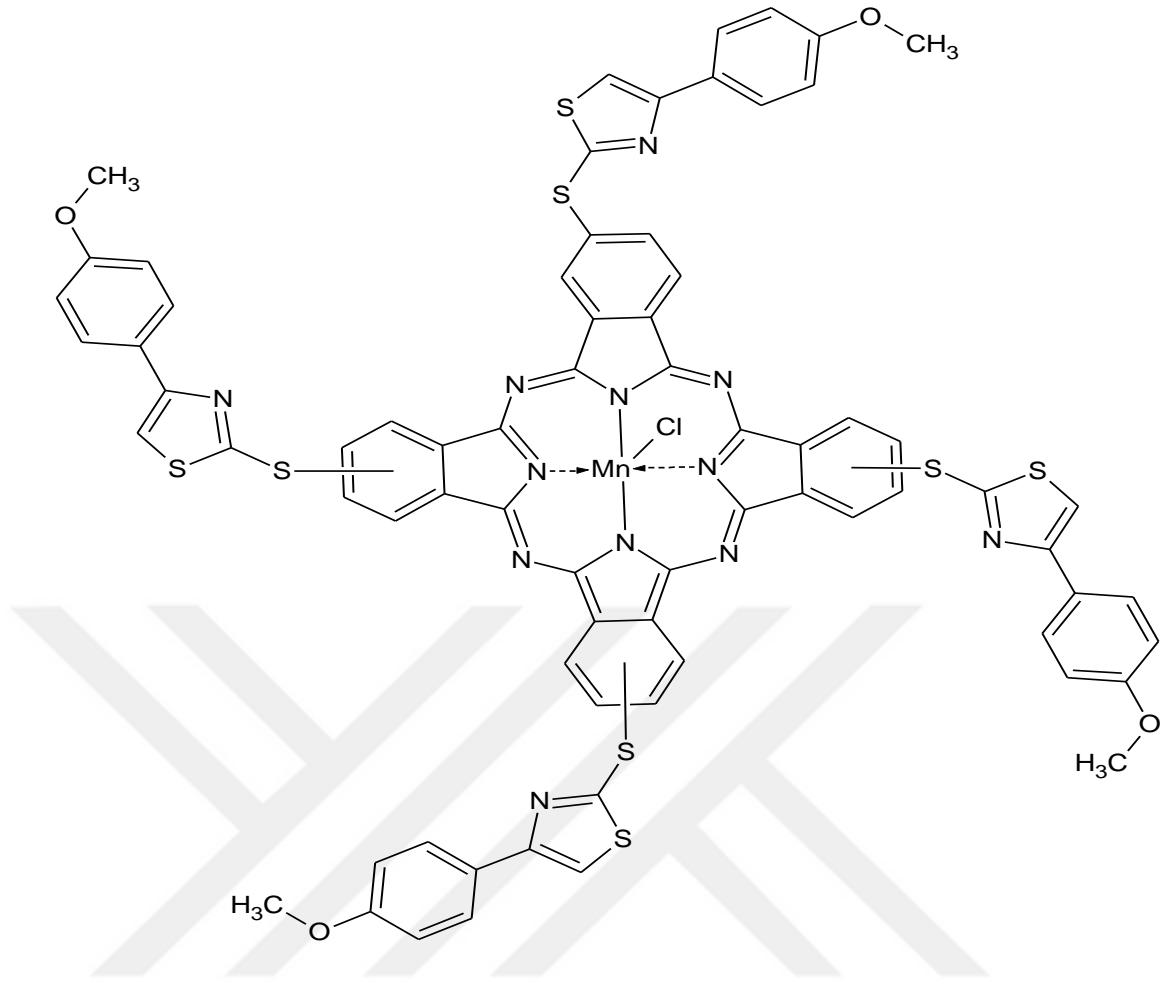


Şekil 5.4: (3)2,9 (10), 16 (17), 23 (24) - Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyanoato çinko (II) bileşiği.(4)

5.2.3 2,9 (10), 16 (17), 23 (24) - Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyanoato (kloro) mangan (III) (5)

Elde edilen başlangıç maddesi 4-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-ftalonitril (0.10 g, 0.286 mmol) ve $MnCl_2$ (0.010 g, 0.079 mmol); 2-(dimetilamino)etanol (5 mL) içerisinde $145^\circ C$ 'de N_2 gazı altında 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 3:1metanol: su karışımı eklenerek ürünün çöktürülmesi sağlandı. Çökelti sıcak metanol ve eter ile santrifüjlenerek yıkandı.

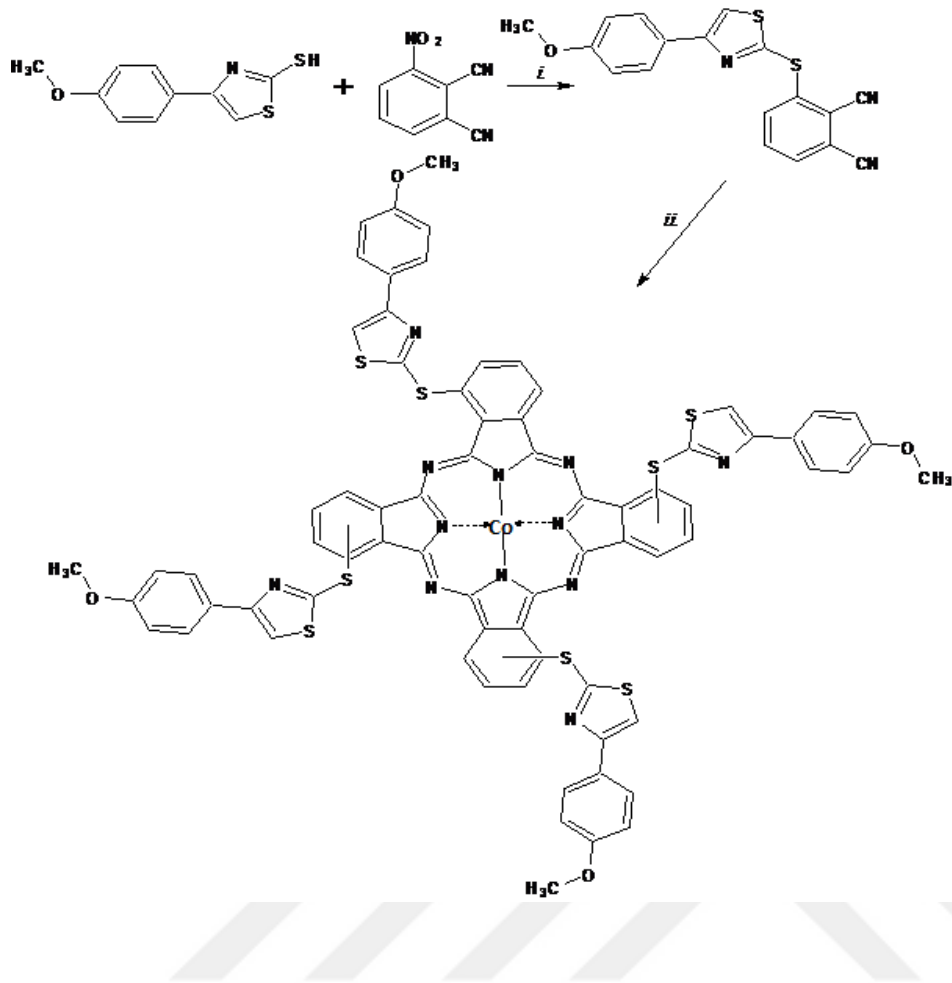
Elde edilen ftalosiyanın 2:1THF: hegzan karışımı kullanılarak silika jel dolgu maddesi ile kolondan saflaştırıldı. Verim 0.039 g (%39).



Şekil 5.5: 2,9 (10), 16 (17), 23 (24) - Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyano (kloro) mangan (III) bileşiği. (5)

5.2.4 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyano kobalt (II) (6)

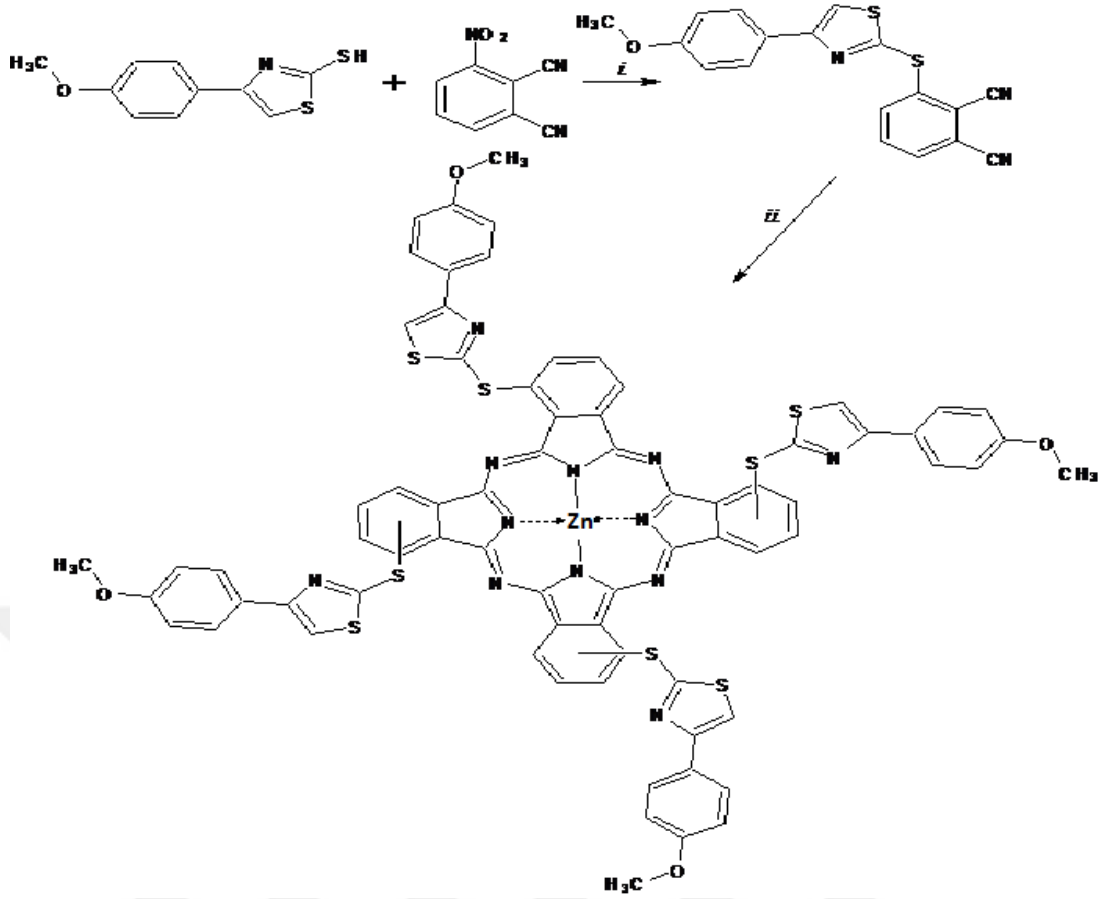
3-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-ftalonitril (0.10 g, 0.286 mmol) ve CoCl_2 (0,015 g, 0.12 mmol), 2-(dimetilamino)etanol (5 mL) içerisinde 145°C 'de N_2 gazı altında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra bu bileşik soğutulurak üzerine 3:1metanol: su karışımı eklenmiş ve ürün çöktürülmüştür. Çökelti metanol ile yıkandı. Elde edilen ftalosiyanın 2:1 hegzan: etilasetat karışımı kullanılarak silika jel kolondan saflaştırıldı. Verim 0.026 g (%26).



Şekil 5.6. 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyano kobalt (II) bileşiğinin sentezi.(6)

5.2.5 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyano çinko (II) (7)

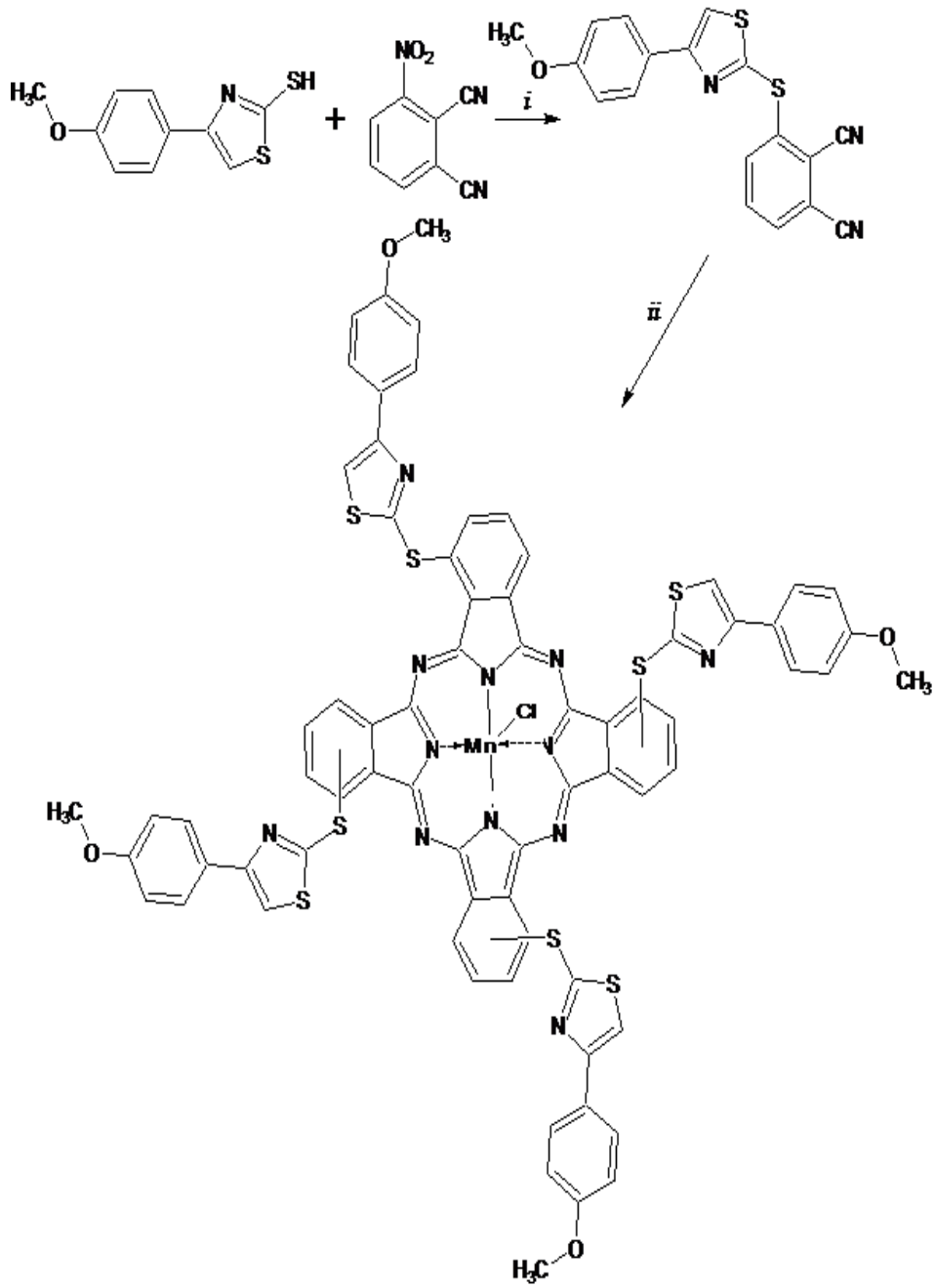
3-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-ftalonitril (0.10 g, 0.286 mmol) ve $Zn(CH_3COO)_2$ (0,014 g, 0.076 mmol), 2-(dimetilamino)etanol (5 mL) içerisinde $145^\circ C$ 'de N_2 gazı altında 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 3:1metanol: su karışımı eklenerek ürün çöktürüldü. Çökelti metanol ile yıkandı. Elde edilen ftalosiyanın 2:1hegzan: etilasetat karışımı kullanılarak silika jel kolondan saflaştırıldı. Verim 0.032 g (%32).



Şekil 5.7: 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyano çinko (II) bileşiminin sentezi.(7)

5.2.6 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] ftalosiyano (kloro) mangan (III) (8)

3-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-ftalonitril (0.10 g, 0.286 mmol) ve $MnCl_2$ (0.010 g, 0.079 mmol); 2-(dimetilamino)etanol (5 mL) içerisinde $145^\circ C$ 'de N_2 gazı altında 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 3:1metanol: su karışımı eklenerek ürünün çöktürülmesi sağlandı. Çökelti sıcak metanol ve eter ile santrifüjlenerek yıkandı. Elde edilen ftalosiyanın 2:1THF: hegzan karışımı kullanılarak silika jel dolgu maddesi ile kolondan saflaştırıldı. Verim 0.033 g (%39).

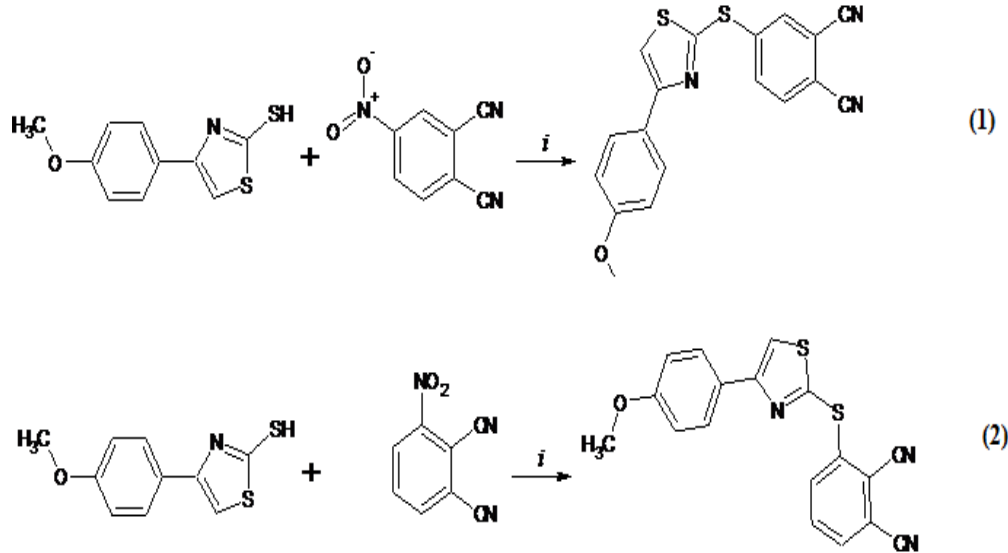


Şekil 5.8 : 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyol] ftalosiyano (kloro) mangan (III) bileşiminin sentezi.(8)

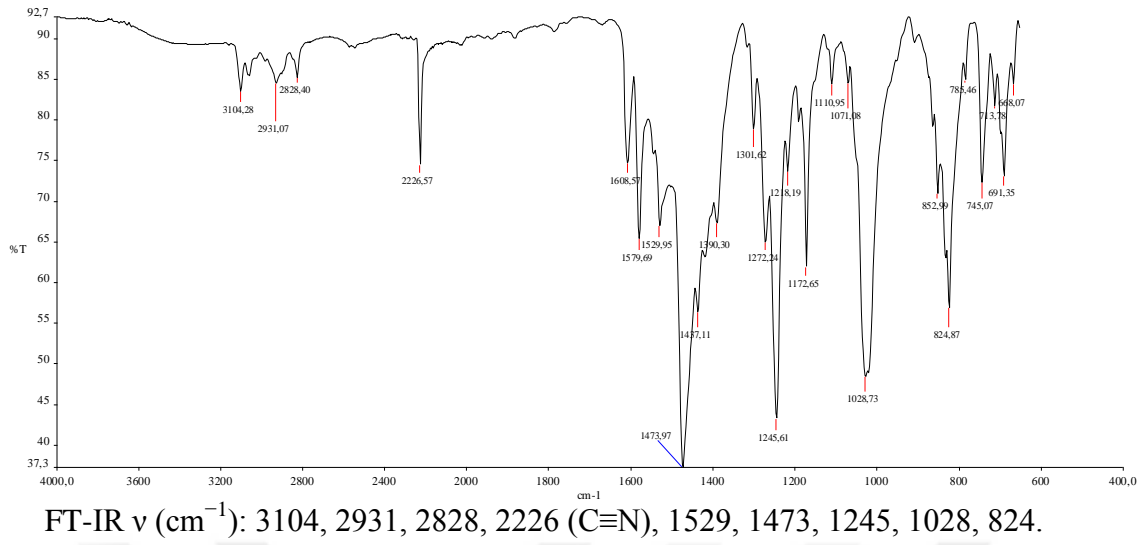
6. SONUÇLAR

6.1 Başlangıç Ligandlarının Sentezi ve Karakterizasyonu

Çalışmanın ilk bölümünde 4-nitroftalonitril ve 3-nitroftalonitril bileşiklerinin nitro gruplarının potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında azot atmosferi altında DMF içerisinde 4-(4-Metoksifenil)tiyazol-2-tiyol bileşiğinin –SH grubu ile seçici nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonuyla sırasıyla 4-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-ftalonitril (1) ve 3-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyol]-ftalonitril(2) bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 6.1). Baz olarak kullanılan K_2CO_3 yardımıyla 4-nitroftalonitril ve 3 nitroftalonitrildeki nitro grubunun ayrılarak tiyol grubundaki kükürt grubunun sırasıyla meta ve orto pozisyonundan bağlanması sağlanmıştır. Sentezlenen bu komplekslerin karakterizasyonu elemental analiz, FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve MALDI-TOF MS gibi farklı tekniklerle yapılmıştır.



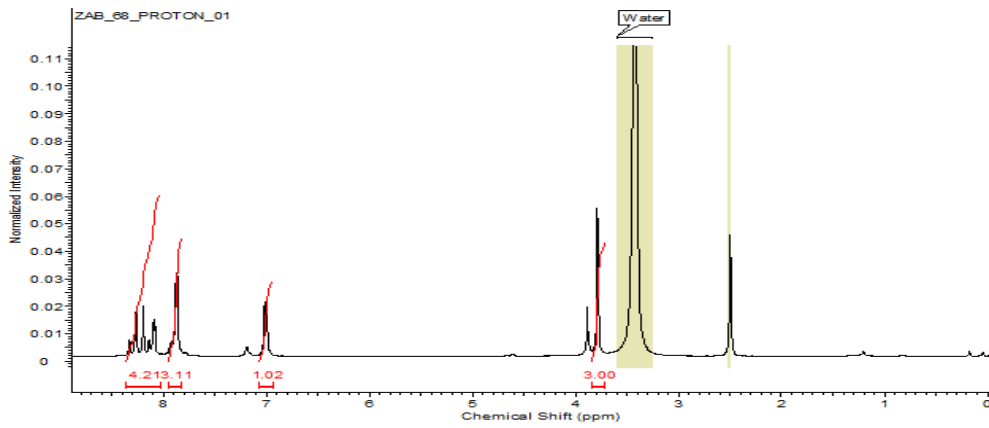
Şekil 6.1: Ftalonitril Türevlerinin Sentezi.



Şekil 6.2: (1) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

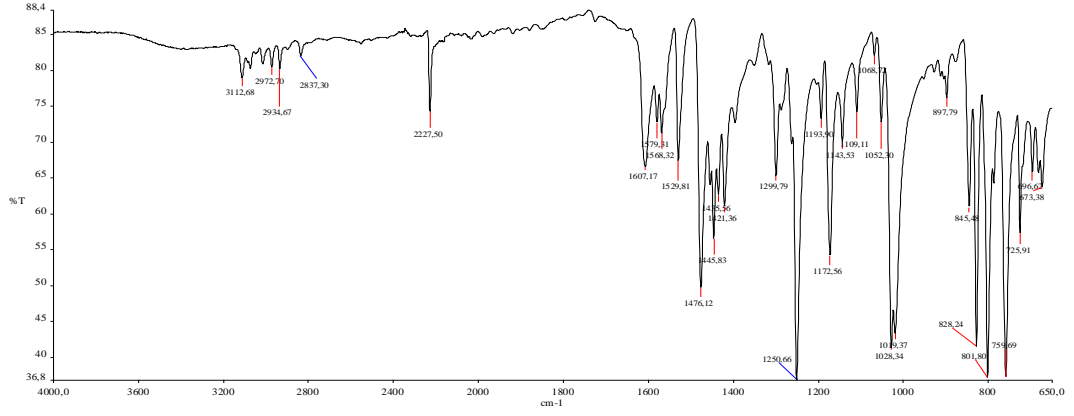
FT-IR analizinde (1) Bileşiğine ait $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi 2226 cm^{-1} ölçülmüştür. Ayrıca, alifatik ve aromatik C-H gerilmeleri $3104\text{-}2931 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmıştır.

Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri literatürle uyumlu olarak 8,33-8,02 (4H), 7,88-7,66 (3H), 7,02-7,00 (1H), 3,79 (3H) ppm civarlarında gözlenmiştir.



^1H NMR (DMSO-d_6): δ , ppm 8,33-8,02 (4H), 7,88-7,66 (3H), 7,02-7,00 (1H), 3,79 (3H).

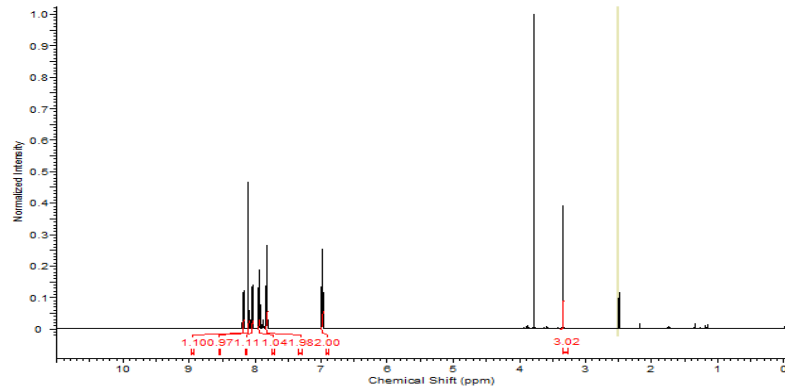
Şekil 6.3: (1) Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.



FT-IR ν (cm^{-1}): 3112, 2972, 2934, 2837, 2227 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1529, 1476, 1250, 1028, 828.

Şekil 6.4: (2) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

Sentezlenen 3-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-ftalonitril(2) bileşiğinin IR spektrumunda başlangıç bileşiklerinde var olan O-H ve NO_2 grubu gerilim titreşimlerinin kaybolması ve bunun yerine yapıda 2227 cm^{-1} de $\text{C}\equiv\text{N}$, 1250 cm^{-1} 'de Ar-O-C gruplarına ait gerilim titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiği IR spektrumu yönünden desteklemektedir.(Şekil 6.4.) 3-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo]-ftalonitril(2) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda başlangıç maddesinin O-H grubuna ait singlet pikin kaybolması ve yapıdaki 8,18-8,17 (1H), 8,10 (1H), 8,05-8,03 (1H), 7,95-7,94 (1H), 7,83-7,81 (2H), 9,99-6,98 (2H), 3,32 (3H)(Şekil 6.5.) piklerinin gözlenmesi bu yapıyı $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yönünden desteklemektedir.



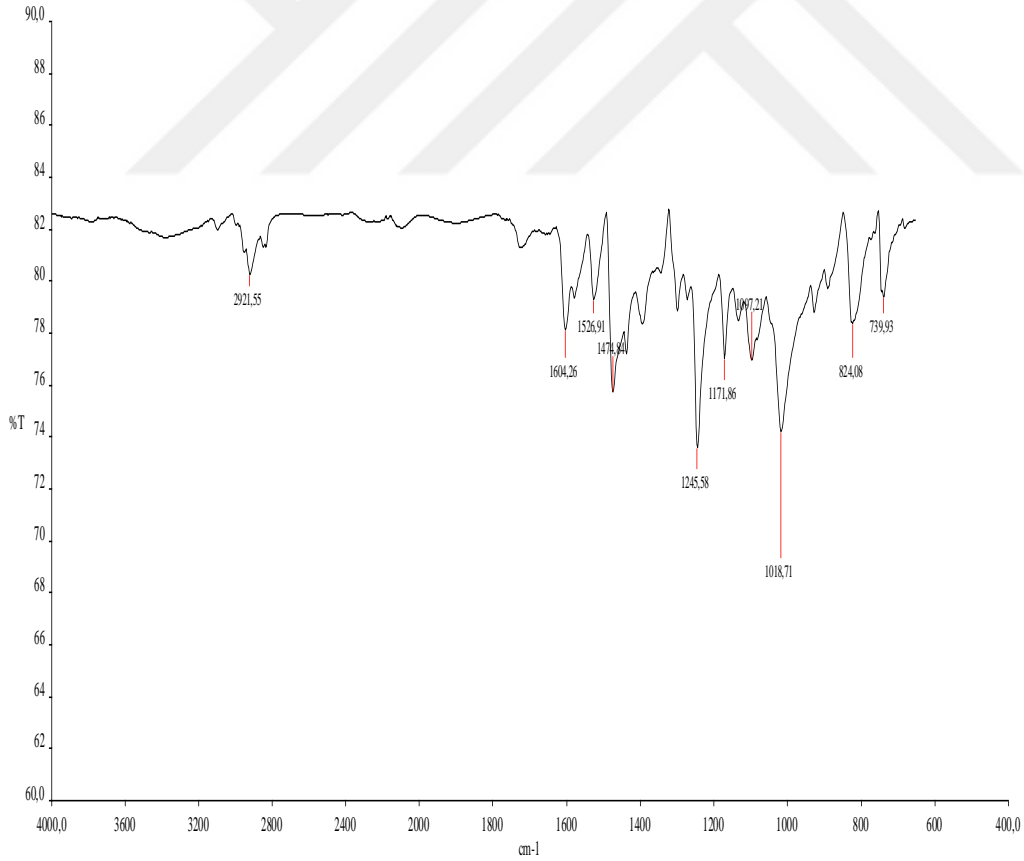
8,18-8,17 (1H), 8,10 (1H), 8,05-8,03 (1H), 7,95-7,94 (1H), 7,83-7,81 (2H), 9,99-6,98 (2H), 3,32 (3H)

Şekil 6.5: (2) Bileşiğinin $^1\text{H NMR}$ spektrumu.

6.2.Tiyazol Grubu İçeren Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu

Metalli ftalosiyanın kompleksleri başlangıç maddesinin DBU, piridin v.b. uygun kaynama noktasına sahip çözücüler içerisinde ve aynı zamanda ortama metal tuzunun uygun bir şekilde eklenmesiyle sentezlenmektedir. Bu çalışmada sentezlenen ftalonitril türevlerinin (1, 2) ilgili metal tuzlarıyla azot atmosferi altında DMF içerisinde DBU varlığında 140 °C’de kaynatılmasıyla periferel ve non-periferel pozisyonda tiyazol grubu ihtiva eden metalloftalosiyanın türevleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin FT-IR spektrumları genel olarak ilgili başlangıç ligandlarına benzemekle beraber, buradaki temel ayrışma 2240 cm^{-1} deki $\text{C}\equiv\text{N}$ grubunun titreşim pikinin ortadan kaybolmasıdır.

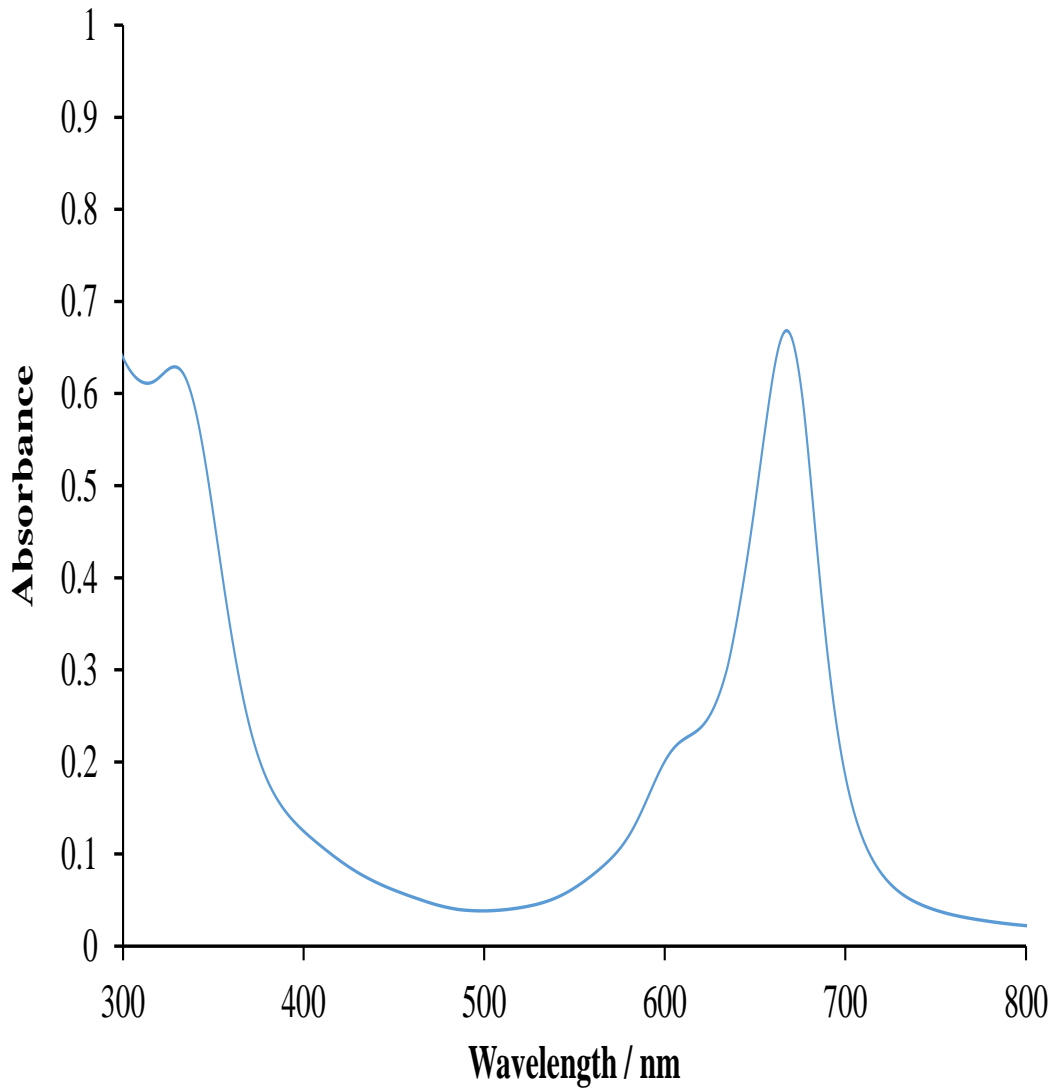
CoPc ftalosiyanın kompleksleri (3) ve (6) dinitril türevleri (1) ve (2) ile CoCl_2 n-pentanol ortamındaki reaksiyonundan sırasıyla %31 ve % 27 verimle sentezlenmiştir. Başlangıç bileşiği ftalonitril türevlerinin IR spektrumunda $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait 2228 cm^{-1} civarında titreşimin kaybolması önerilen yapıları desteklemektedir.(Şekil 6.6.)



FT-IR ν (cm^{-1}): 2921, 1526, 1474, 1245, 1018, 824.

Şekil 6.6: (3) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

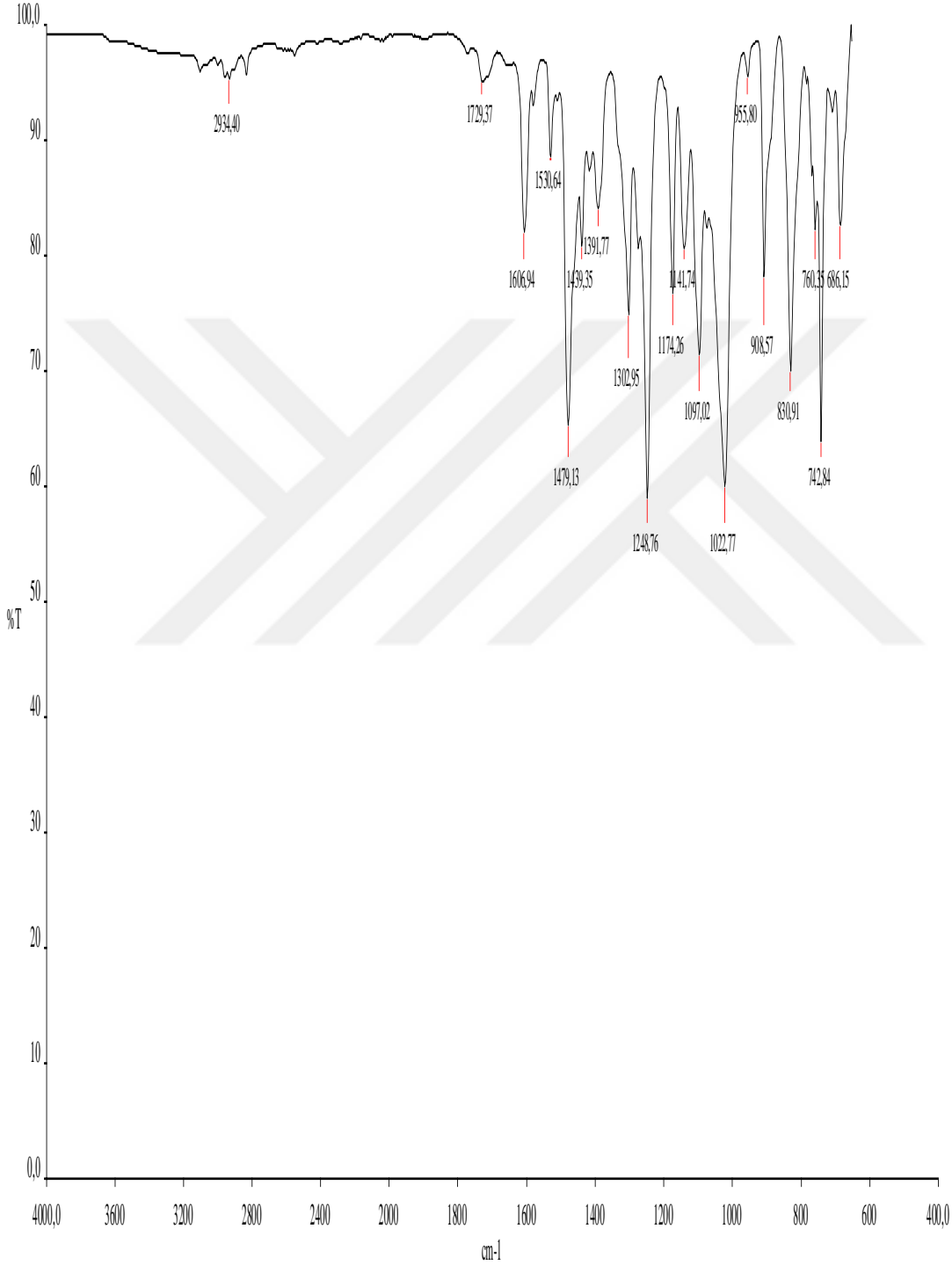
Co(II) ftalosiyenin (3) bileşiminin oda sıcaklığında Piridinde alınan UV-Vis spektrumunda $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan karakteristik Q bandı, $\lambda_{\max}/(\log\epsilon)=669\text{nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon ve 610 nm 'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Soret bandına ait pik ise $\lambda_{\max}/(\log\epsilon) 330\text{ nm}$ 'de gözlenmiştir.(Şekil 6.7) (6) Bileşiminin ise $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan karakteristik Q bandı, $\lambda_{\max}/(\log\epsilon) = 682\text{ nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon ve 613 nm 'de zayıf bir absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Soret bandına ait pik ise $\lambda_{\max}/(\log\epsilon) 327\text{ nm}$ 'de gözlenmiştir. Bu sonuçlar literatürdeki ftalosiyenin kompleksleriyle uyumluluk göstermektedir [87-89].



UV-vis (THF): $\lambda_{\max} / \text{nm}$: 330, 669.

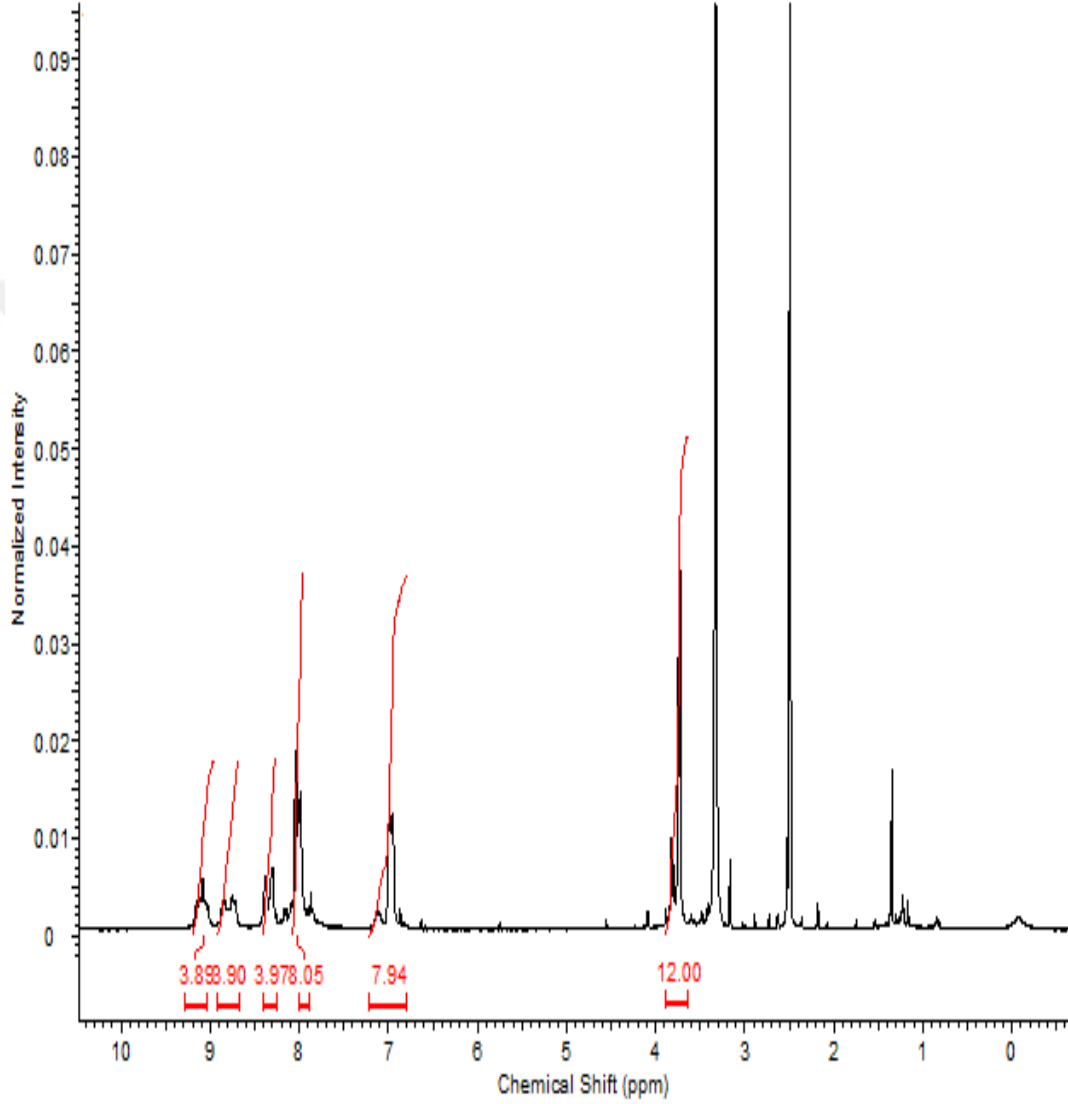
Şekil 6.7: (3) Bileşiminin UV-vis Spektrumu.

ZnPc ftalosiyenin bileşiklerinin (4 ve 7) IR spektrumlarında (Şekil 6.8.) ve (Ek Şekil A)'de (1) ve (2) nolu başlangıç dinitril bileşiklerinin C≡N fonksiyonel gruplarına ait 2226 ve 2227 cm⁻¹'deki gerilim titreşimlerinin kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu istenilen bileşiklerin elde edildiğini doğrulamaktadır.



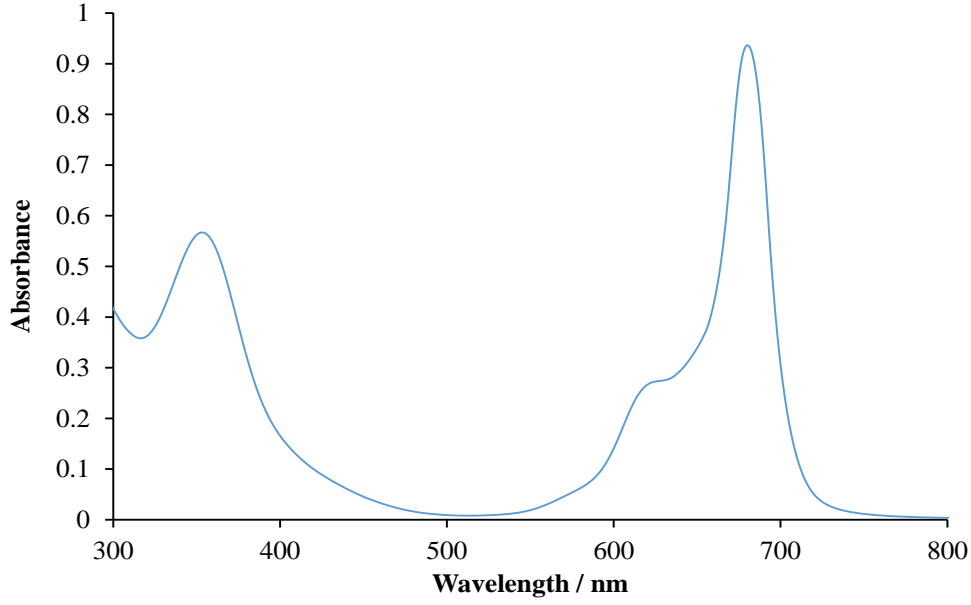
Şekil 6.8 : (4) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

ZnPc ftalosiyenin bileşiklerinden (4) nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna ait (Şekil 6.9.) gruplardaki protonlara ait sinyaller $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): δ , ppm 9,15-9,02 (4H), 8,85-8,73 (4H), 8,38-8,30 (4H), 8,04-7,98 (8H), 6,99-6,95 (8H), 3,74-3,73 (12H).ve (7) nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna ait gruplardaki protonlara ait 8,20-7,01 (8H*4), 3,79 (3H*4) ppm'de ortaya çıkmıştır



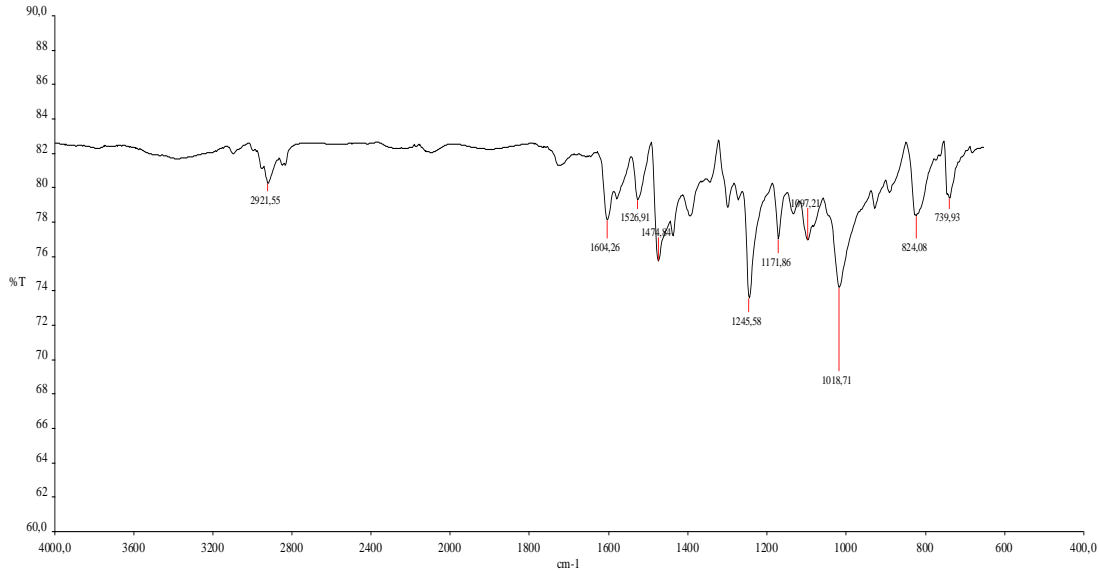
$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): δ , ppm 9,15-9,02 (4H), 8,85-8,73 (4H), 8,38-8,30 (4H), 8,04-7,98 (8H), 6,99-6,95 (8H), 3,74-3,73 (12H).

Şekil 6.9: (4) Bileşiğinin $^1\text{H NMR}$ spektrumu.



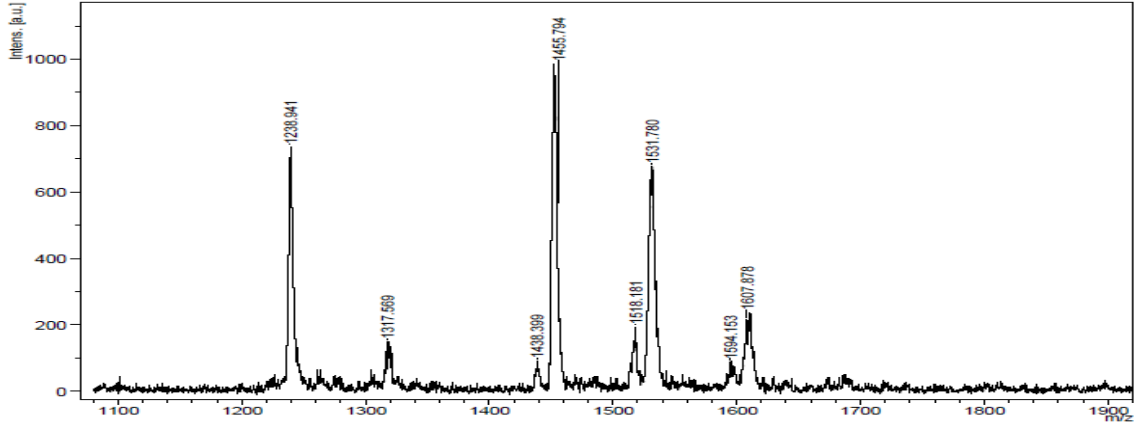
Şekil 6.10: (4) Bileşiminin UV-vis spektrumu.

MnPc kompleksleri (5) ve (8); diğer komplekslerle aynı yöntemle sentezlenmiştir. Sentez verimleri sırasıyla %39 ve %29 olarak belirlenmiştir. Kompleksin FT-IR spektrumunda değerleri sırasıyla 2921, 1604, 1474, 1245, 1171, 1018, 824, 739 olarak ölçülmüştür. (Şekil 6.11)



Şekil 6.11: (5) Bileşiminin FT-IR spektrumu.

Ayrıca LC-MS/MS (ES+) tekniği ile alınan kütle spektrumunda (Şekil 6.12) 1455,7[M-Cl+3H] de moleküler iyon pikinin gözlenmiş olması ve bileşiğe ait deneysel elemental analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyumu yeni bileşiğin önerilen yapısını desteklemektedir.



MS (MALDI-TOF): m/z : 1455,79 [M-Cl]⁺.

Şekil 6.12: (5) Bileşiğinin Kütle Spektrumu.

6.3. Ftalosiyanın Komplekslerinin Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen Ftalosiyanın Komplekslerinin Elektrokimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla voltametrik teknikler kullanılmıştır. Aynı zamanda voltametrik ölçümlerle eş zamanlı olarak spektral özellikler de incelenerek, komplekslerin spektroelektrokimyasal karakterizasyonu da gerçekleştirilmiştir. Voltametrik ve spektroelektrokimyasal çalışmalar, ZnPc bileşiklerinin halka temelli, difüzyon kontrollü, çok elektronlu ve tersinir/yarı tersinir redoks prosesleri verirlerken, CoPc ve MnPc bileşiklerinin ise metal ve halka merkezli difüzyon kontrollü, çok elektronlu ve tersinir/yarı tersinir redoks prosesleri verdiklerini göstermiştir.

Fonksiyonel maddelerin sensör, elektrokatalitik ve elektrokromik uygulama alanlarının belirlenebilmesi için elektrokimyasal karakterizasyon çok büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla, MPc komplekslerinin elektron transfer özellikleri ve redoks mekanizmaları detaylı bir şekilde incelenmelidir. Bu sebeple sentezlenen MPc komplekslerinin TBATFB/DMSO elektrolit ortamında Dönüşümlü ve Kare Dalga Voltametri yöntemleri uygulanarak elektrokimyasal karakterizasyonu yapıldı. Redoks aktif ve redoks aktif olmayan merkez metallerinin ve elektropolimerizasyona

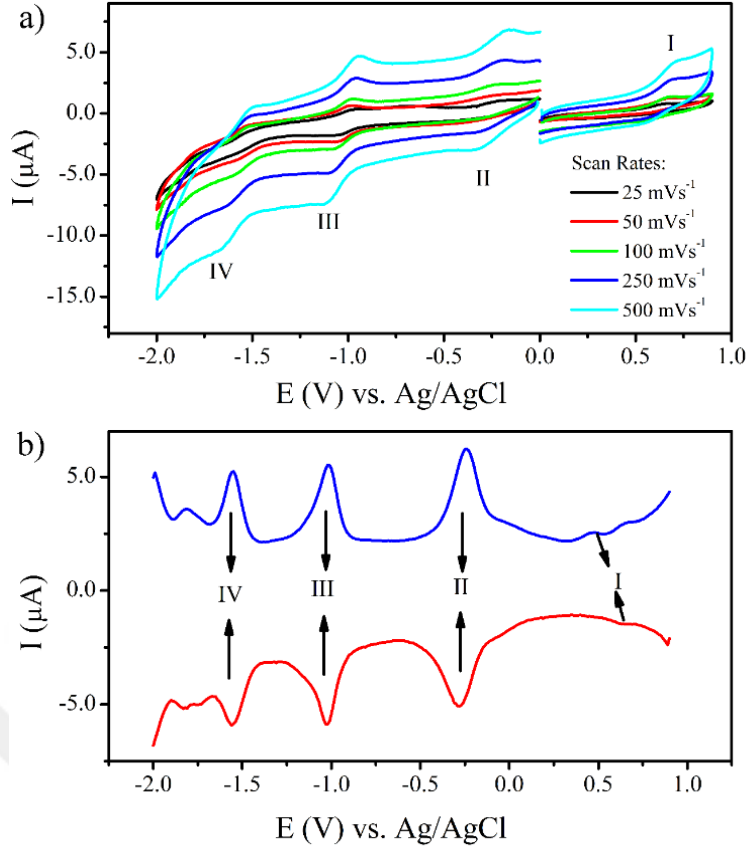
uygun sübstitüentlerin etkileri araştırıldı. Voltametrik karakterizasyonda DMSO çözücüsü kullanıldı, çünkü ftalosiyanimler DCM ortamında elektroda kaplandılar.

6.3.1 2,9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyol] Ftalosiyanim komplekslerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizi

Komplekslerin elektrokimyasal davranışları voltamogramların analizleri ve Çizelge 6.1.'de verilen datalardan yola çıkarak belirlendi. Çizelge 1 yarı dalga pik potansiyeli ($E_{1/2}$), anodik ve katodik pik potansiyel ayrımını (ΔE_p) ve anodik ve katodik pik akımlarının oranını ($I_{p,a}/I_{p,c}$) içeren redoks çiftlerinin değerlerini göstermektedir. CoPc ve MnClPc kompleksleri redoks aktif metalleri olduğundan CV ve SWV

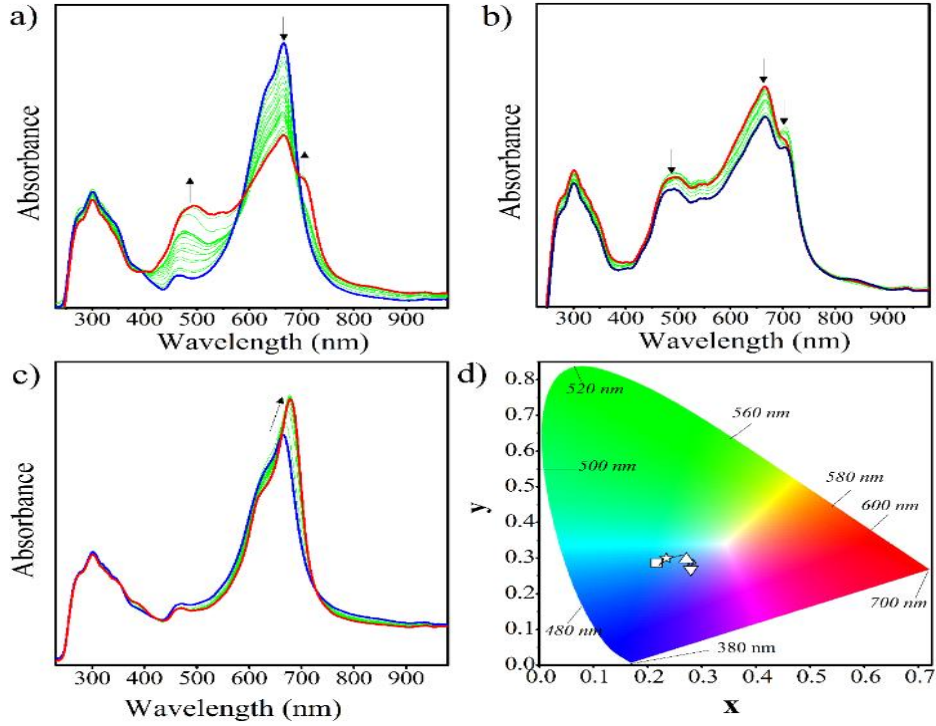
ölçümlerinde ligand bazlı iki/üç indirgenme ve bir/iki yükseltgenme reaksiyonunun yanında metal bazlı redoks çiftleri vermiştir.

Bununla birlikte ZnPc redoks aktif olmayan metale sahip olduğundan sadece iki Pc merkezli indirgenme ve bir yükseltgenme reaksiyonu göstermiştir. Elektrokimyasal analizler; komplekslerin sübstitüentlerinin, elektrolitlerinin ve merkezlerindeki metallerin değiştirilmesiyle birlikte pik pozisyonlarının, tayinlerinin ve proseslerin tersinirliğinin etkilendiğini göstermektedir [88-89]. Şekil 6.13, CoPc'nin elektrokimyasal davranışını göstermektedir. CoPc -0.27 V'da metal merkezli bir indirgenme piki verirken, -1.02 V ve -1.55 V'larda Pc halka merkezli iki indirgenme göstermiştir. Anodik taramada ise, CoPc 0.62 V'da bir yükseltgenme çifti göstermiştir.



Şekil 6.13: (a) Farklı tarama hızlarında CoPc(5.0×10^{-4} moldm⁻³) bileşiğinin CV ölçümü. (b) GCE çalışma elektrodunda TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde CoPc bileşiğinin SWV ölçümü.

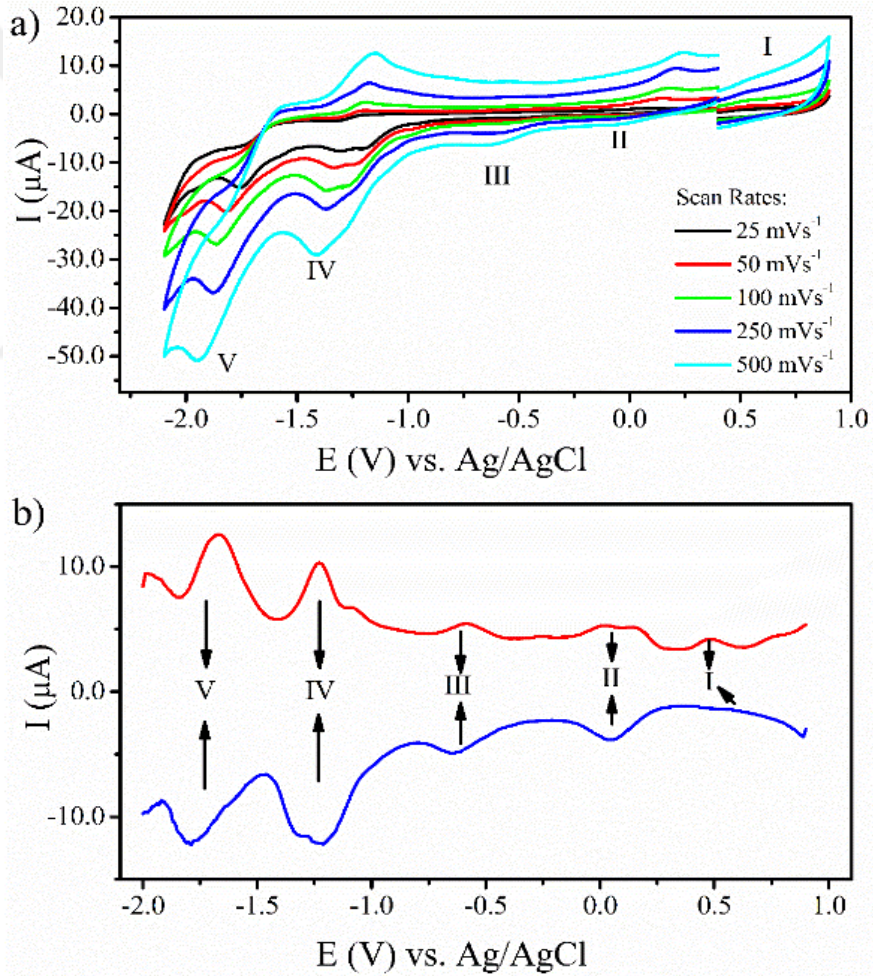
SWV ölçümleri redoks çiftlerinin tek elektron transferli olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Redoks prosesleri pik potansiyellerinin şiddeti, tarama hızındaki akım ve elektroaktif türlerin konsantrasyonu parametreleriyle analiz edilmektedir. Tarama hızının 25 ve 500 mVs¹ arasındaki kareköküyle orantılı olarak pik şiddetinin artması, reaksiyonların difüzyon kontrollü kütle transferi prosesi gösterdiklerini ispatlamaktadır. Çizelge 6.1 ve Şekil 6.13’de görüleceği üzere CoPc bileşiklerinin metal merkezli indirgenme proseslerinin tersinir olduğu gözlemlenirken metal merkezli yükseltgenme prosesi elektrokimyasal ve kimyasal olarak tersinmez bir yapıdadır. Proseslerin kimyasal tersinirliği, türlerin konsantrasyonundaki değişimin piklerdeki etkisiyle analiz edilmektedir. Yüksek konsantrasyondaki kümelenmeden dolayı bütün proseslerin kimyasal tersinirliği azalmaktadır. Komplekslerin CV davranışlarını doğrulamak ve elektrokimyasal tepkimeler sonucunda oluşan türlerin renk değişimlerini gözlemleyebilmek için spektroeletrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. CoPc kompleksinin spektroeletrokimyasal davranışları Şekil 6.14’de gösterilmiştir.



Şekil 6.14: TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde CoPc Bileşiğinin Eş Zamanlı UV spektral değişimleri. (a) $E_{uyg} = -0.80$ V. (b) $E_{uyg} = -1.50$ V and -2.00 V. (c) $E_{uyg} = 1.00$ V. (d) Renklilik Diyagramı (Her sembol elektrokimyasal değişimde oluşan türlerin renklerini göstermektedir; \square : $[Co^{II}Pc^{2-}]$, Δ : $[Co^I Pc^{2-}]^{-1}$; ∇ : $[Co^I Pc^{3-}]^{-2}$, \star : $[Co^{III}Pc^{-1}]^{+2}$).

CoPc TBATFB/DMSO elektrolit ortamında 667 nm'de Q bandı verirken yanında 632 nm de bir pik daha gözlemlenmiştir. Kompleksin B bandı 240 nm ve 440 nm arasında görülmektedir. Bu spektrum literatürdeki CoPc kompleksleriyle uyumluluk göstermektedir. İlk indirgenmede, Q bandı 667 nm'den 706 nm'ye doğru azalarak kaymış ve 487 nm de yeni bir bant gözlenmiştir. Bu değişim, karakteristik $[Co^{II}Pc^{2-}]/[Co^I Pc^{2-}]^{-1}$ spektral değişimidir. İlk indirgenme metal merkezli prosesi gösterirken ikinci ve üçüncü indirgenmeler Pc halka merkezli karakterdedir. $[Co^I Pc^{2-}]^{-1}/[Co^I Pc^{3-}]^{-2}$ ve $[Co^I Pc^{3-}]^{-2}/[Co^I Pc^{4-}]^{-3}$ çiftleri diğer indirgenme prosesleridir. Yükseltgenme reaksiyonu ise $[Co^{II}Pc^{2-}]/[Co^{III}Pc^{2-}]^{+1}$ prosesi olarak tanımlanabilir. Q bandınının 657 nm den 681 nm'ye yoğunluğundaki artışla beraber değişim göstermesi CoPc komplekslerinin karakteristik yükseltgenme prosesiyle uyum göstermektedir. Şekil 6.14d, CoPc kompleksinin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları boyunca yapılan spektrokolorimetrik renk değişimlerini göstermektedir. CoPc kompleksinin rengi (x: 0.217 ve y: 0.285) maviden (x: 0.272 ve y: 0.298) açık maviye dönüşmüş,

sonrasında indirgenme reaksiyonu boyunca (x: 0.280 ve y: 0.269) mor renkte devam etmiştir. Yükseltgenme prosesi sürecinde ise kompleksin rengi (x: 0.234 ve y: 0.300) açık maviye dönmüştür. Bu farklı renk değişimleri komplekslerin fonksiyonel elektro-optik madde uygulamalarında değerli bir kompleks olduğunu göstermektedir. Merkezdeki metalin redoks davranışlarına etkilerini göstermek amacıyla MnClPc ile CoPc kompleksi karşılaştırılmıştır. Şekil 6.15’ te de görüleceği üzere MnClPc kompleksi CoPc kompleksinden belirgin bir şekilde farklı bir voltametri davranışı göstermiştir. CoPc -0.27V’da bir adet metal merkezli indirgenme reaksiyonu gösterirken MnClPc 0.10 ve -0.61 V’larda iki adet metal merkezli indirgenme prosesi göstermiştir.



Şekil 6.15: (a) Farklı tarama hızlarında MnClPc(5.0×10^{-4} moldm⁻³) bileşiğinin CV ölçümü. (b) GCE çalışma elektrodunda TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde MnClPc bileşiğinin SWV ölçümü.

Bu proseslerde $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}^{-2}]$ ilk önce $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}]^{-1}$ 'ye indirgenmiş, daha sonra ise $[\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{-2}$ dönüşmüştür. Bu prosesler; çeşitli koordine MnClPc türlerinin varlığından dolayı kimyasal olarak tersinir değildir. MnClPc kompleksi -1.26 ve -1.73V'larda iki adet Pc merkezli indirgenme reaksiyonu göstermiştir. Anodik potansiyel taramalarında ise 1.0 V'da Pc merkezli tersinmez bir proses gözlemlenmiştir. Bu voltametrik değerlendirmeler ve tayinler literatürdeki MnPc kompleksleriyle uyumluluk göstermektedir [90-93].

Çizelge 6.1'de görüleceği üzere MnClPc kimyasal olarak tersinir bir karakterdeyken, aşırı kimyasal reaksiyondan dolayı tersinmez bir davranış göstermiştir. Pc merkezli prosesler ise TBATFB/DMSO elektrolit sisteminde elektrokimyasal ve kimyasal olarak yarı-tersinir bir proses sergilemiştir. Eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler voltametrik ölçümlerde elde edilen bulguları doğrulamaktadır (Şekil 6.16).

Kompleksler	Parametreler	I(I')	II(II')	III(III')	IV	V
CoPc (DMSO)	^a E _{1/2} (V)	0.62	-0.27	-1.02	-1.55	-
	^b ΔE _p (mV)	106	70	90	62	-
	^c I _{p,a} /I _{p,c}	0.68	0.82	1.00	0.76	-
MnPc (DMSO)	^a E _{1/2} (V)	0.478	0.10	-0.61	-1.26	-1.73
	^b ΔE _p (mV)	60	102	60	70	120
	^c I _{p,a} /I _{p,c}	0.40	0.63	0.75	0.67	0.29
ZnPc (DMSO)	^a E _{1/2} (V)	0.79(0.98)	-0.62(-0.96)	-1.61(-1.84)	-	-
	^b ΔE _p (mV)	80(75)	60(60)	60(62)	-	-
	^c I _{p,a} /I _{p,c}	0.83(0.78)	1.00(1.00)	0.43(0.62)	-	-

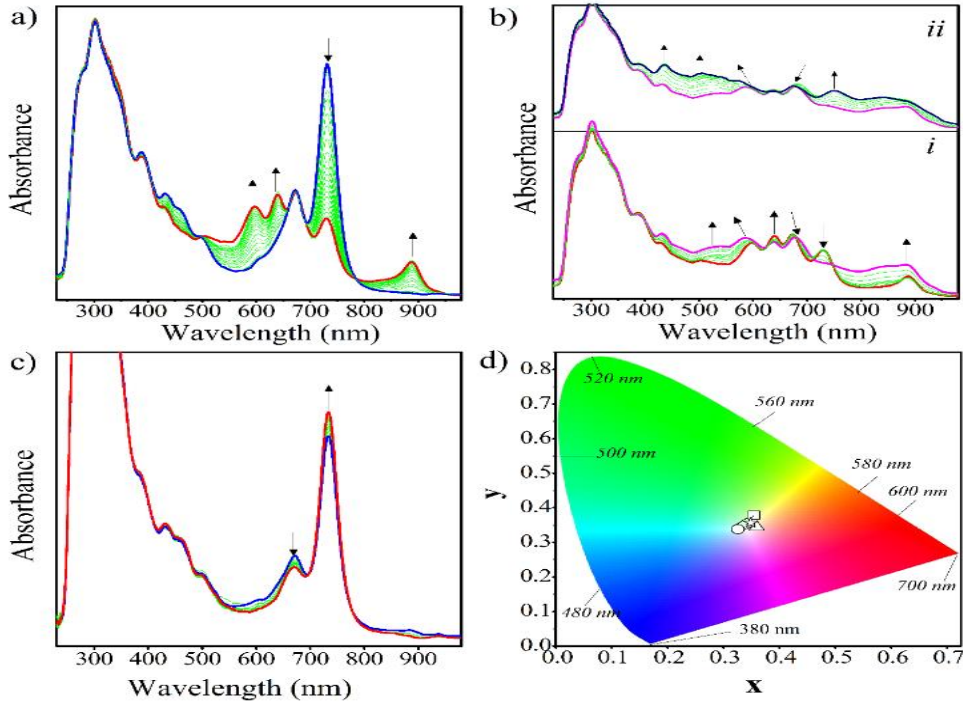
^aE_{1/2} değerleri (E_{pa}+ E_{pc})/2) 0.100 Vs⁻¹ tarama hızında kaydedilmiştir.

^bΔE_p= E_{pa}-E_{pc}.

^cI_{p,a}/I_{p,c} indirgenme, I_{p,c}/I_{p,a} yükseltgenme prosesleridir.

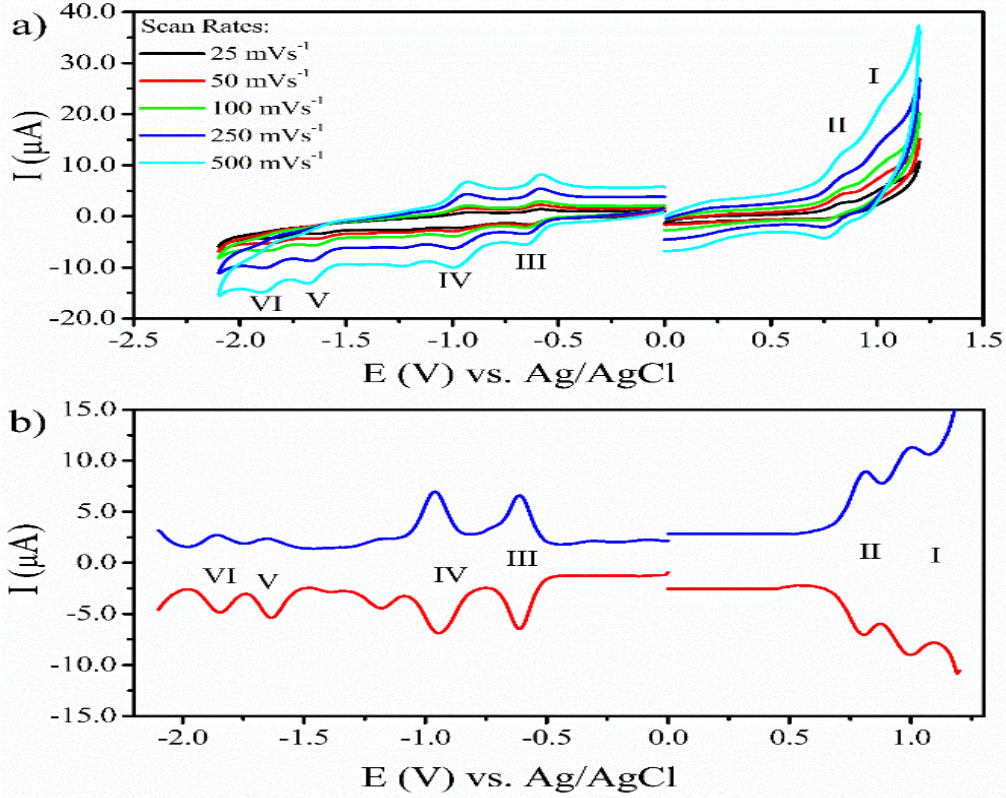
Çizelge 6.1: Komplekslerin voltametrik verileri.(Bütün veriler Ag/AgCl karşı ölçülmüştür.)

Başlangıçta MnClPc 731 nm'de Q bandı ve yanında 672 nm'de bir pik göstermiştir. 480 nm ise Mn^{III} metalinin karakteristik bandı gözükmemektedir (Şekil 6.16). İlk indirgenme prosesini doğrulamak için spektroeletrokimyasal ölçümler -0.40 V'un altında sabit potansiyelde yapılmıştır. Bu proses esnasında, Q bandının şiddeti düşerken, 597 ve 640 nm iki bant oluşumu gözlemlenmiş ayrıca 886 nm'deki yük transfer bölgesinde bir pik oluşmuştur.



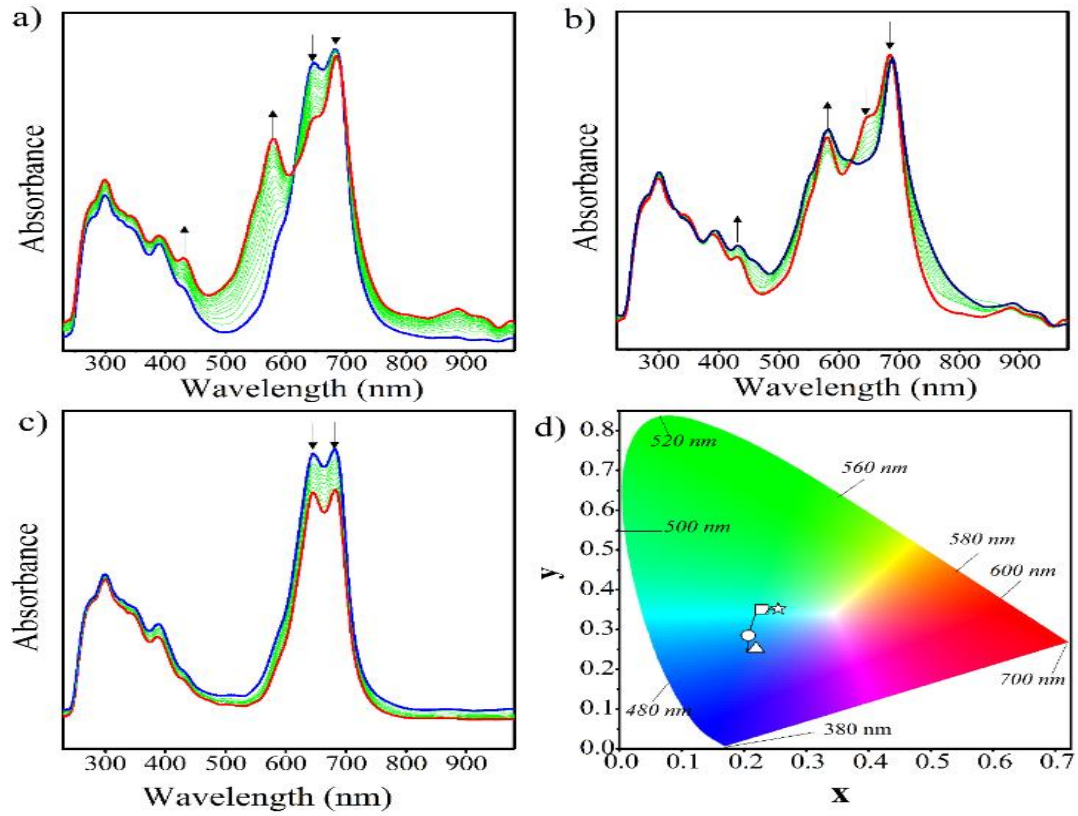
Şekil 6.16: TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde MnClPc Bileşiğinin Eş Zamanlı UV spektral değişimleri. (a) $E_{uyg} = -0.40$ V. (b) *i.* $E_{uyg} = -1.60$ *ii.* -2.10 V. (c) $E_{uyg} = 0.80$ V. (d) Renklilik Diyagramı (Her sembol elektrokimyasal değişimde oluşan türlerin renklerini göstermektedir; \square : $[Mn^{III}Pc^{-2}]$, \circ : $[Mn^{II}Pc^{-2}]^{-1}$, Δ : $[Mn^IPc^{-3}]^{-2}$, \star : $[Mn^{III}Pc^{-1}]^{+2}$.

Özellikle 640 nm'deki bant Mn^{II} türlerinin oluştuğunu ve MnClPc kompleksinin metal merkezli indirgenmesinden meydana geldiğini göstermektedir. (Şekil 6.16a) Bu proses $[Mn^{III}Pc^{-2}] / [Mn^{II}Pc^{-2}]^{-1}$ olarak tayin edilmektedir. Şekil 6.16b -0.70 V'daki ikinci indirgenme reaksiyonu süresince meydana gelen spektral değişiklikleri göstermektedir. Q bandının şiddeti azalmaya devam ederken, 490-590 nm ve 793-885 nm aralılarında $[Mn^IPc^{-2}]^{-2}$ türlerinin oluştuğunu gösteren iki geniş bandın yükseldiği gözlenmiştir. Şekildeki spektral değişimler üçüncü indirgenme reaksiyonun $[Mn^IPc^{-3}]^{-3} / [Mn^IPc^{-4}]^{-4}$ prosesi olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. 0.80 V'daki yükseltgenme reaksiyonu esnasında Q bandının şiddeti artarken yanındaki bandın yoğunluğunun azaldığı saptanmıştır. Bu spektral değişiklik kompleksin Pc merkezli yükseltgenme reaksiyonunun sonucudur. Bu spektral değişimler ve pik tayinlerinin tamamı MnClPc kompleksleriyle uyumluluk göstermektedir ve hedeflenen MnPc yapısını desteklemektedir [94]. Şekil 6.16d.'deki renklilik diyagramı incelendiğinde, indirgenme prosesleri süresince başlangıçta yeşil renkte bulunan kompleksin (x: 0.354 ve y: 0.378) öncelikle açık maviye (x: 0.359 ve y: 0.344) sonrasında ise pembeye (x: 0.326 ve y: 0.338) dönüştüğü gözlenmektedir. Bu renk değişimleri farklı elektro-optik uygulamalarda kompleksin kullanılabilirliğini göstermektedir.



Şekil 6.17: (a) Farklı tarama hızlarında ZnPc($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) bileşiğinin CV ölçümü. (b) GCE çalışma elektrodunda TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde ZnPc bileşiğinin SWV ölçümü.

ZnPc kompleksi merkezinde redoks aktif olmayan Zn^{II} metali bulundurduğundan sadece Pc halka merkezli indirgenme ve yükseltgenme mekanizmaları göstermektedir. (Şekil 6.17) İlk indirgenme reaksiyonu ile ilk yükseltgenme reaksiyonu arasındaki 1.41 V'luk fark kompleksin HOMO-LUMO boşluğuyla uyum içerisinde. Şekil 6.17 de görüleceği üzere ZnPc kompleksi dört Pc merkezli indirgenme redoks prosesi, iki adet yükseltgenme prosesi göstermiştir. ΔE_p ve $I_{p,a}/I_{p,c}$ verileri analiz edildiğinde proseslerin tamamının elektrokimyasal ve kimyasal olarak tersinir olduğu saptanmıştır. Temel piklerin yanı sıra -1.19 V da kompleksin kümelenmesinden kaynaklı bir pik oluşmuştur. Konsantrasyonun artmasıyla pikin şiddetinin artması kümelenmenin varlığını güçlendirmektedir. ZnPc kompleksinin redoks mekanizmaları ve spektral değişimler Şekil 6.18'deki spektroelettrokimyasal (SEC) ölçümlerde belirlenmiştir.



Şekil 6.18: TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde ZnPc Bileşiğinin Eş Zamanlı UV spektral değişimleri. (a) $E_{uyg} = -1.50$ V. (b) -2.10 V. (c) $E_{uyg} = 1.20$ V. (d) Renklilik Diyagramı (Her sembol elektrokimyasal değişimde oluşan türlerin renklerini göstermektedir; □: $[Zn^{II}Pc^{-2}]$, ○: $[Zn^{II}Pc^{-3}]^{-1}$, Δ: $[Zn^{II}Pc^{-4}]^{-2}$, ☆: $[Zn^{II}Pc^{-1}]^{+1}$).

Herhangi bir potansiyelin uygulanmadığı durumda, ZnPc 681 nm de Q bandının kümelenmiş ve kümelenmemiş $[Zn^{II}Pc^{-2}]$ türlerinin $\pi-\pi^*$ geçişlerinden dolayı 644 nm de bir pik daha gözlenmiştir. -0.70 V potansiyel uygulandığında Q bandının şiddetinin azaldığı, 431, 578 ve 885 nm'lerde yeni bantların oluştuğu gözlenmiştir. Bu spektral değişimler ilk indirgenme reaksiyonunda $[Zn^{II}Pc^{-3}]^{-1}$ redoks çiftlerinin oluştuğunu göstermektedir. Diğer indirgenme prosesleri de ZnPc kompleksinin spektroeletrokimyasal davranışlarıyla uyumluluk içerisindedir. Yükseltgenme prosesi esnasında tüm bantların $[Zn^{II}Pc^{-1}]^{+1}$ türlerinin oluşumundan dolayı azaldığı gözlenmiştir.(Şekil 6.18c) Renklilik diyagramı incelendiğinde başlangıçta mavimsi yeşil(x: 0.228 ve y: 0.350) olan kompleksin rengi indirgenme reaksiyonları esnasında sırasıyla açık mavi ve maviye dönüşmüştür. Yükseltgenme basamağında katyonik türlerin ayrışmasından dolayı ZnPc rengi hızlı bir şekilde yeşile(x: 0.253 ve y: 0.351) dönüşmüştür.

6.3.2 1,8(11),15(18),22(25)- Tetrakis -[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] Ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal analizi

Elektrokimyasal ölçümler GAMRY Instruments, Reference 1000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA potansiyostatında gerçekleştirildi. 25 °C'de 3 elektrotlu sistemde Glasi Karbon elektrot, platin spiral tel, Ag|AgCl elektrot sırasıyla çalışma elektrodu, yardımcı elektrot ve referans elektrodu olarak kullanıldı. Oldukça saf DMF içerisinde elektrokimyasal seviyede TBAP, destek elektroliti olarak sisteme dâhil edildi. Yüksek saflıkta nitrojen gazı ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için en az 15 dakika boyunca çözücüye uygulandı.

Spektroelektrokimyasal ve spektrokolorimetrik ölçümler Pt çalışma elektrodu, Pt tel yardımcı elektrodu ve cam bir köprüyle bölünmüş Ag|AgCl referans elektrodu kullanılarak gerçekleştirildi. Eş zamanlı Spektroelektrokimyasal ölçümler Ocean Optics QE65000 diyot spektrofotometresi 25 °C'deki 3 elektrotlu konfigürasyonda özel optik şeffaf ince tabaka hücresiyle desteklenerek yapılmıştır.

Tiyazol süstitüe Ftalosiyanınlar hakkında literatürde fazla çalışma bulunmamaktadır. Çalışılan komplekslerdeki tiyazol grubunun konumları elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal davranışları etkilemiştir. Bu sebeple MPC komplekslerinin voltametrik karakterizasyonu dönüşümlü voltametri(CV) ve kare dalga voltametri(SWV) teknikleri kullanılarak tiyazol grubunun periferik olmayan konumlarda nasıl bir etki oluşturduğunu araştırmak için gerçekleştirildi. CV'ler ve SWV'ler temel elektrokimyasal parametreleri tespit etmek amacıyla analiz edilmiş olup, yarı-pik potansiyeli ($E_{1/2}$), anodik ve katodik pik potansiyel ayrımı (ΔE_p), anodik ve katodik pik akımlarının oranı (I_{pa}/I_{pc}) ve ilk indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri arasındaki fark ($\Delta E_{1/2}$) Çizelge 6.2'de listelenmiştir. $\Delta E_{1/2}$ ve $E_{1/2}$ değerleri komplekslerin en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbitallerinin seviyelerini belirlemek için hesaplandı. $\Delta E_{1/2}$ değerlerinin yaklaşık 1.7-1.9 eV aralığında bulunması durumunda, HOMO-LUMO geçişleri görünür spektrumun kırmızı bölümüne karşılık geldiği ve MPC komplekslerinin genelde koyu mavi renkte ve redoks aktif olmadığı literatürde belirlenmiştir [95]. Bu sebeple, bu kompleksler bilimsel ve teknolojik uygulamalarda boyaların içerisinde kullanılabilir. Hibrit güneş pillerinde boya duyarlılaştırıcı olarak mavi boyalar oldukça fazla sayıda pratik uygulaması bulunmaktadır. Eğer $\Delta E_{1/2}$ değerleri 1.40 eV'dan düşük ise, MPC kompleksleri genellikle redoks aktiftir.

Bu çalışma kapsamında, Pc komplekslerinin elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal özellikleri merkezdeki redoks aktif metallere birlikte geniş yelpazede bir uygulama alanı bulmaktadır.

Kompleksler	Parametreler	I	II	III	IV	V	VI
CoPc (DMF)	^a E _{1/2} (V)	0.61	1.04	-0.20	-1.20	-1.82	-
	^b ΔE _p (mV)	126	160	63	55	73	-
	^c I _{p,a} /I _{p,c}	0.80	0.79	0.83	0.70	0.72	-
MnPc (DMF)	^a E _{1/2} (V)	0.38	0.96	-0.06	-0.67	-1.24	-1.74
	^b ΔE _p (mV)	81	60	72	121	60	110
	^c I _{p,a} /I _{p,c}	1.00	0.88	1.00	0.78	0.70	0.70

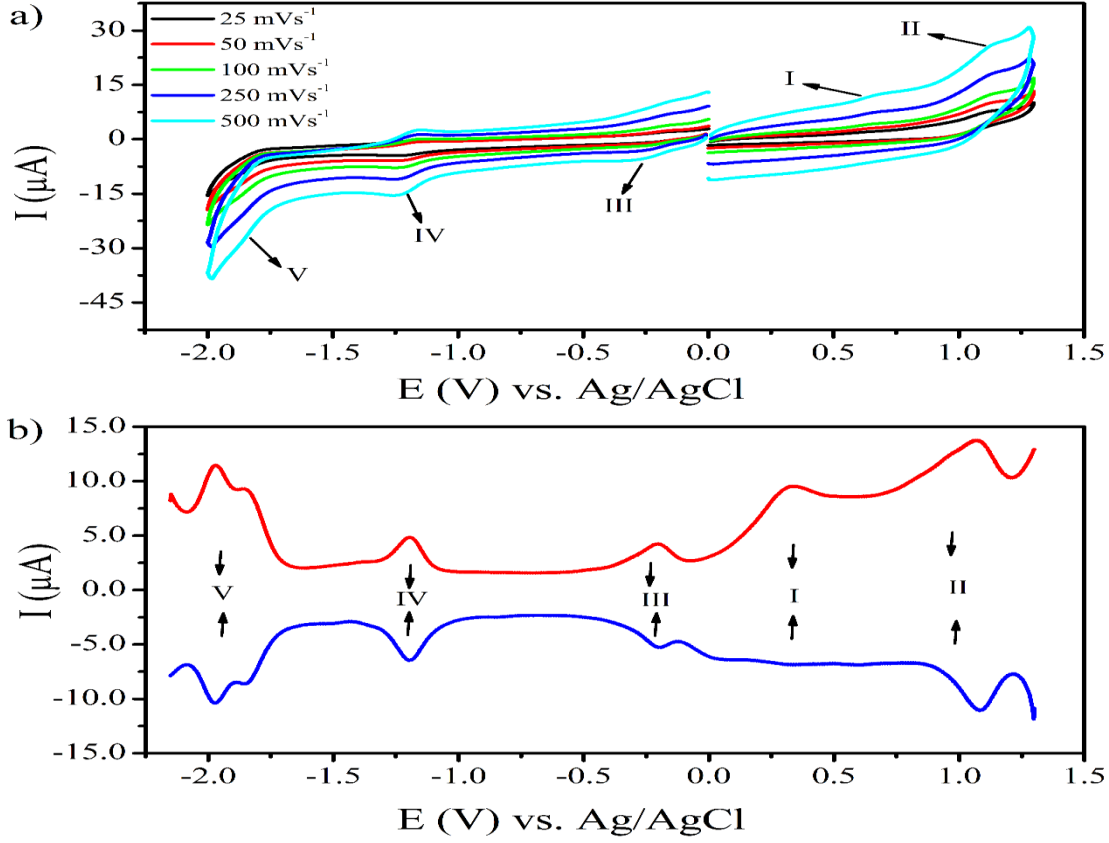
^aE_{1/2} değerleri (E_{pa}+ E_{pc})/2) 0.100 Vs⁻¹ tarama hızında kaydedilmiştir.

^bΔE_p= E_{pa}-E_{pc}.

^cI_{p,a}/I_{p,c} indirgenme, I_{p,c}/I_{p,a} yükseltgenme prosesleridir.

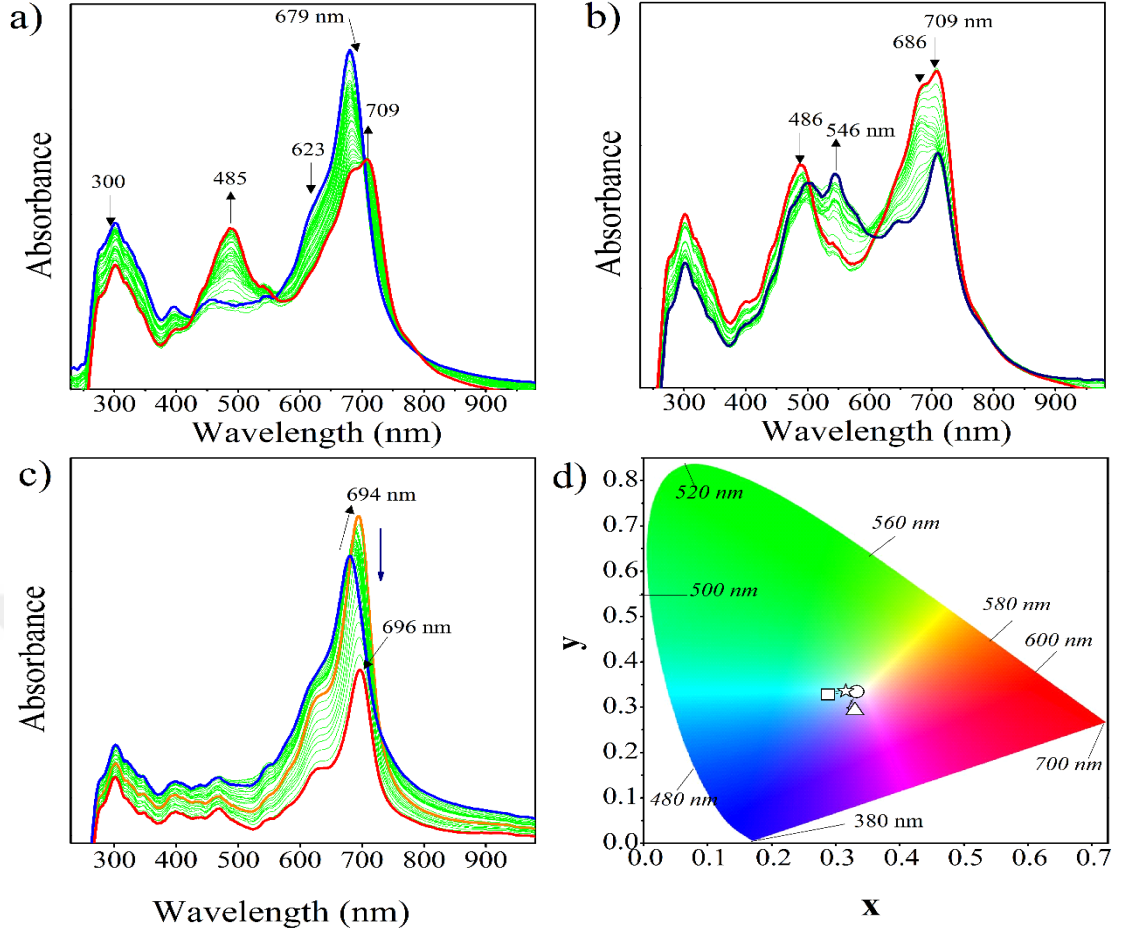
Çizelge 6.2: Periferel Olmayan Komplekslerin voltametrik verileri.(Bütün veriler Ag/AgCl karşı ölçülmüştür.)

Kompleksin merkezindeki metalin, komplekslerin voltametrik davranışlarına etkisini belirleyebilmek için CoPc kompleksi karakterize edilmiştir ve MnPc'nin sonuçları ile karşılaştırılmıştır. ZnPc kompleksinin merkezinde redoks aktif olmayan metal bulunduğundan Pc merkezli bir redoks prosesi göstereceği literatürden anlaşılan bir gerçekliktir. Bu sebeple CoPc ve MnPc komplekslerinin merkezdeki Co^{II} ve Mn^{III} metallerinin redoks aktivitelerinden dolayı elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Kompleksler halka merkezli elektron transferlerinin yanı sıra, CoPc ve MnPc komplekslerinin merkezlerindeki metallerin redoks aktivitelerinden dolayı metal merkezli elektron transferi de göstermişlerdir. Şekil 6.19, CoPc kompleksinin TBAP/DMF elektrolit sisteminde GCE elektrodundaki CV ve SWV voltamogramlarını göstermektedir. CoPc 0.61V, (ΔE_p = 126 mV and I_{p,a}/I_{p,c} = 0.80), 1.04 V (ΔE_p = 160 mV and I_{p,a}/I_{p,c} = 0.79) potansiyellerinde iki yükseltgenme reaksiyonu gösterirken, -0.20 V (ΔE_p = 63 mV and I_{p,a}/I_{p,c} = 0.83), -1.20 V (ΔE_p = 58mV and I_{p,a}/I_{p,c} = 0.70) ve -1.82 V (ΔE_p = 73 mV and I_{p,a}/I_{p,c} = 0.72), potansiyellerinde de üç adet indirgenme reaksiyonu göstermiştir.



Şekil 6.19 : (a) Farklı tarama hızlarında CoPc(5.0×10^{-4} mol dm^{-3}) bileşiğinin CV ölçümü. (b) GCE çalışma elektrodunda TBATFB /DMF elektrolit sisteminde CoPc bileşiğinin SWV ölçümü.

Bu değerler Çizelge 6.2’de gösterilmiştir. ΔE_p , $I_{p,a}/I_{p,c}$, değerleri ve pik akımlarının tarama hızıyla orantılı bir şekilde artması yükseltgenme çiftlerinin elektrokimyasal ve kimyasal olarak yarı-tersinir olduğunu göstermiştir. İndirgenme pikleri incelendiğinde ise; üç indirgenme prosesinin de elektrokimyasal ve kimyasal olarak tersinir olduğu gözlenmiştir. CoPc kompleksinin ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme reaksiyonlarının arasındaki potansiyel farkı($\Delta E_{1/2}= 0.81$ V), HOMO-LUMO bant boşluğunu ifade eder, kompleksin ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme çiftlerinin metal merkezli indirgenme karakterine sahip olduğunu göstermektedir.

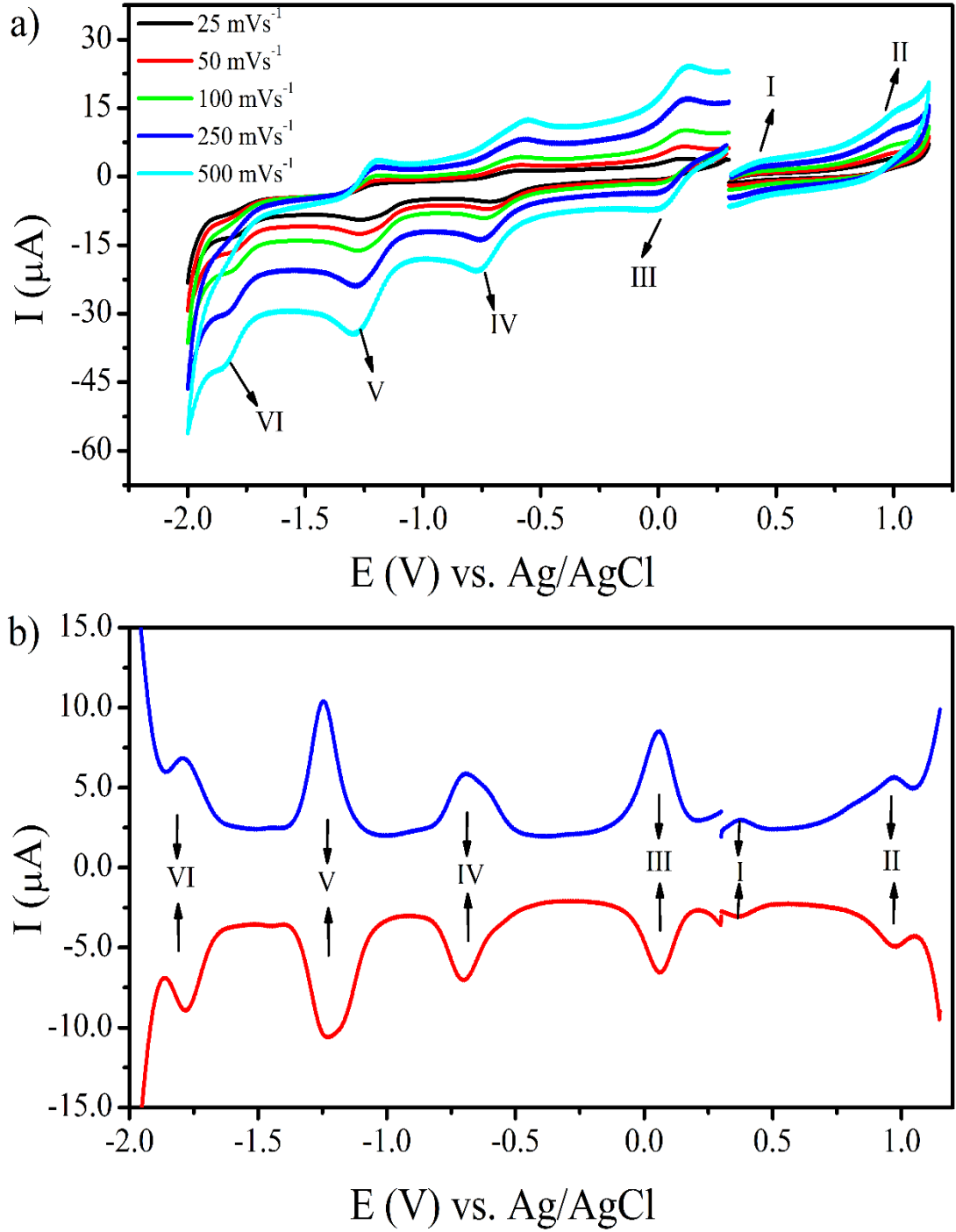


Şekil 6.20: TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde CoPc Bileşiğinin Eş Zamanlı UV spektral değişimleri. (a) $E_{uyg} = -0.60$ V. (b) $E_{uyg} = -1.50$ V (c) $E_{uyg} = 1.20$ V. (d) Renklilik Diyagramı (Her sembol elektrokimyasal değişimde oluşan türlerin renklerini göstermektedir; \square : $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}]$, Δ : $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{-1}$; ∇ : $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{-3}]^{-2}$, \star : $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{-1}]^{+2}$.)

Elektrokimyasal ölçümler komplekslerin redoks mekanizmalarını belirlemek için gereklidir ancak sadece elektrokimyasal ölçümler redoks çiftlerinin tayininde tek başlarına yeterli değildir. Bu sebeple elektrokimyasal ölçümler, spektroeletrokimyasal ölçümlerle desteklenmiştir. Eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler komplekslerin elektrolizleri esnasında uygulanarak redoks proseslerinin tanımlanmasını ekstra bilgi vermesi sağlanmıştır. Piklerin Pc halka merkezli veya metal merkezli olduğuna ya da ortamdaki elektrokimyasal olarak üretilen türlerin piklerinin olup olmadığına karar verilmesine yardımcı olmaktadır. Şekil 6.20, TBAP/DMF elektrolit sistemindeki eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri ve renklilik diyagramını göstermektedir. İlk indirgenme reaksiyonu esnasında 670 nm'deki Q bandı ve yanında 623 nm'deki pikin yoğunluğu

yaklaşık 30 nm daha yüksek dalga boylarına doğru kayarak düşerken, ligandan metale yük transfer bölgesinde yeni bir bandın oluştuğu gözlenmiştir. (Şekil 6.20a). Bu spektral değişimler CoPc kompleksinin III. Çiftinin $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}]/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{1-}$ prosesi gösterdiğini doğrulamaktadır. Şekil 6.20b de, -1.50 V potansiyel altında kaydedilerek gösterilen spektral değişimler karakteristik halka merkezli indirgenme prosesini göstermektedir. İkinci indirgenme reaksiyonu süresince, kompleksin 709 nm'deki bandı yer değiştirmeden aşağı düşerken, 546 nm'de yeni bir bandın oluştuğu gözlenmiştir. Bu spektral değişimlerden $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{1-}/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{-3}]^2$ prosesinin oluştuğu kolaylıkla anlaşılmaktadır. Şekil 6.20c'deki Q bandının dalga boyunun daha uzun bölgelere kayması, bu değişimin ilk yükseltgenme prosesi olan $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}]/[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{-2}]^{1+}$ karakteristik metal bazlı proses değişimini doğrulamaktadır. Bunun yanında daha pozitif potansiyeller uygulandığında Q bandının 694 nm'deki düşüşü $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{-2}]^{1+}/[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{-1}]^{2+}$ çifti olan ikinci yükseltgenme prosesine işaret etmektedir ve halka merkezli bir yükseltgenme reaksiyonudur. Şekil 6.20d redoks prosesleri süresince CoPc kompleksinin renk değişimlerini göstermektedir. İlk indirgenme prosesinde, çözeltinin rengi açık maviden ($x = 0.288$ ve $y = 0.328$) camgöbeği rengine ($x = 0.332$ ve $y = 0.334$) dönüşmektedir. İkinci indirgenme prosesinde ise renk mora ($x = 0.329$ ve $y = 0.292$) doğru değişim göstermektedir. İlk yükseltgenme prosesinde ise kompleksin rengi açık maviden ($x = 0.288$ and $y = 0.328$) açık yeşile ($x = 0.316$ and $y = 0.336$) dönüşmüştür.

Farklı redoks aktif metallerin MPc komplekslerindeki etkilerini gösterebilmek için Mn(III) Pc makromolekülündeki Co(II)'nin yerine yeniden sentezlenerek yerleştirilmiş ve MnPc'nin elektrokimyasal davranışları kaydedilmiştir. Şekil 6.21'de görüldüğü üzere MnPc kompleksi TBAP/DMF ortamında iki yükseltgenme ve dört indirgenme prosesi göstermiştir. Çizelge 6.2'deki bu piklerin dataları analiz edildiğinde, bütün indirgenme ve yükseltgenme proseslerinin elektrokimyasal olarak tersinir olduğu IV ve VI çiftlerinin ise yarı tersinir olduğu saptanmıştır.



Şekil 6.21 : (a) Farklı tarama hızlarında MnPc(5.0×10^{-4} mol dm^{-3}) bileşiğinin CV ölçümü. (b) GCE çalışma elektrodunda TBATFB /DMF elektrolit sisteminde MnPc bileşiğinin SWV ölçümü.

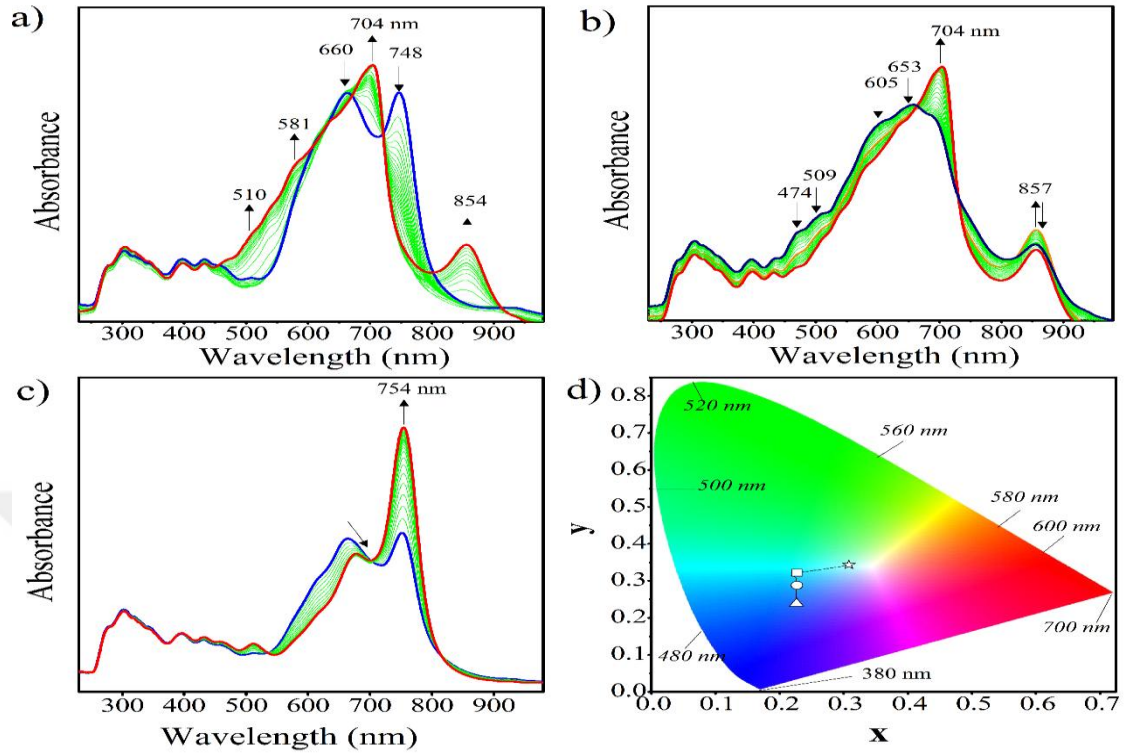
Şekil 6.21 de görüldüğü gibi, MnPc'nin düşük potansiyellerde (-0.06 V ve -0.67 V), metal indirgenme reaksiyonu gösterdiği ve bu proseslerin sırasıyla $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}^{-2}]/[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}]^{-1}$ ve $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}]/[\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{-2}$ prosesleri olduğu gözlenmiştir. Bu saptamalar spektroelektrokimyasal ölçümlerle desteklenmiştir. MnPc iki adet başarılı halka merkezli indirgenme prosesi göstermiştir. Bu prosesler literatürle uyumlu olmakla

birlikte sırasıyla ($[\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{2-}/[\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{-3}]^{3-}$ ve $[\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{-3}]^{3-}/[\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{-4}]^{4-}$) şeklinde doğrulanmıştır. İndirgenme ve yükseltgenme prosesleri sürecinde pikleri karakterize etmek için spektral değişimler de incelenmiştir. Şekil 6.22 MnPc kompleksinin -0.35 V'da Ag/AgCl'e karşı kontrollü potansiyel indirgenmesi sürecindeki spektral değişimleri göstermektedir. Bu proses süresince, Q bandı 748 nm'den 680 nm'ye kayarak değişmiş ve 510, 581 ve 854 nm'lerde yeni bantlar gözlenmiştir. Bu spektral değişimler ftalosiyanın komplekslerinin metal merkezli indirgenme reaksiyonlarıyla uyumlu olduğunu göstermektedir [96].

Daha sonraki indirgenme reaksiyonlarındaki spektral değişimler MnPc kompleksinin sırasıyla metal merkezli ve halka merkezli indirgenme reaksiyonları gösterdiğini doğrulamaktadır. $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}]^{1-}$ kompleksinin $[\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{2-}$ 'ye indirgenmesi sürecinde, 704 nm'deki bandın düşerken, 474, 509, 605 ve 653 nm'lerde yeni bantların oluştuğu ve Q bandının kaybolduğu gözlenmiştir. $[\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{2-}$ kompleksinin $[\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{-3}]^{3-}$ türüne indirgenmesi sırasında ise, Q bandının yoğunluğu herhangi bir yer değişimine uğramadan azalarak, MLCT bölgesinde yeni bantlar gözlenmiştir. Bu değişim MPC komplekslerinin literatüre uygun halka merkezli değişimine işaret etmektedir. Yükseltgenme reaksiyonu süresindeki spektral değişimler incelendiğinde Q bandının 745nm'den 754nm'ye küçük bir değişim gösterdiği görülmektedir. (Şekil 6.22c.) Bu değişim ise metal merkezli $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}^{-2}]/[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Pc}^{-2}]^{1+}$ yükseltgenme prosesidir. Şekil 6.22d., MnPc kompleksinin eş zamanlı elektrokolorimetrik ölçümlerinin renklilik diyagramını göstermektedir. İndirgenme reaksiyonları sırasında MnPc'nin doğal cam böceği rengi ($x = 0.226$ and $y = 0.322$) mavi renge ($x = 0.227$ and $y = 0.288$) sonrasında ise koyu mavi renge ($x = 0.226$ and $y = 0.238$) dönüşmüştür. Yükseltgenme reaksiyonu sırasında ise doğal MPC rengi yeşil renge dönüşmüştür. Farklı redoks türlerinin farklı renklere sahip olması birçok farklı elektrokromik uygulama alanında sentezlenen komplekslerin uygulanabilirliğini göstermektedir.

Sonuç olarak, redoks aktif ve redoks aktif olmayan kobalt merkezli komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Elektrokimyasal ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler komplekslerin istenilen yapıda oluştuğunu desteklemektedir. Voltametrik ve Spektroeletrokimyasal çalışmalar kobalt ve mangan ftalosiyanın kompleksleri metal ve ligand merkezli, difüzyon kontrolle, çok elektronlu ve tersinir/yarı tersinir indirgenme prosesleri verdiğini göstermektedir. Komplekslerin çok elektronlu, metal ve halka merkezli redoks

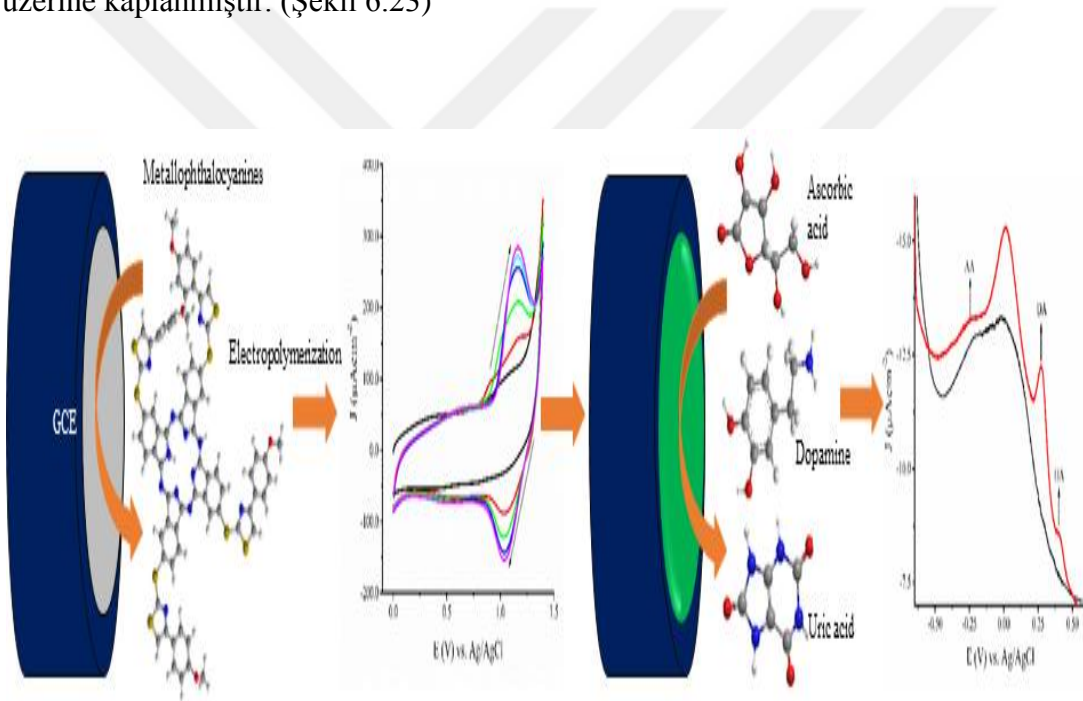
özellikleri elektro sensör, elektrokromizm ve elektro katalizör gibi birçok uygulama alanında uygulanabileceğini göstermektedir.



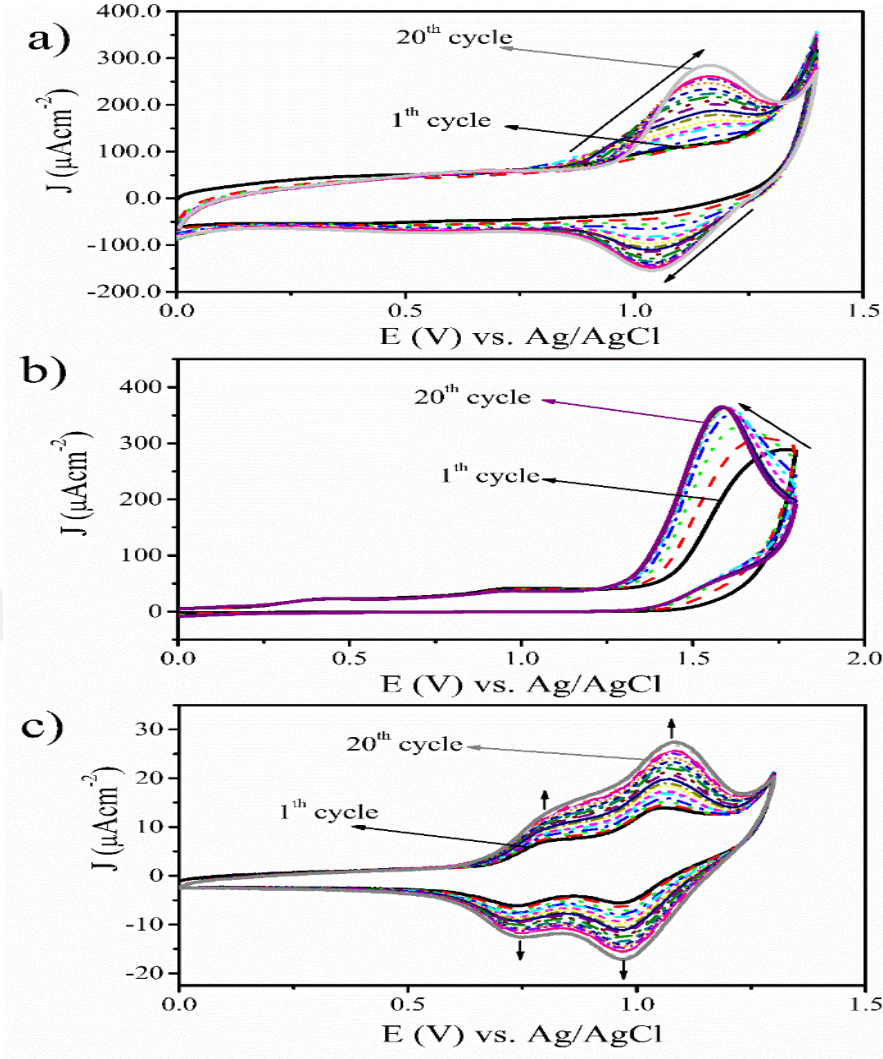
Şekil 6.22 : TBATFB /DMF elektrolit sisteminde MnClPc Bileşiğinin Eş Zamanlı UV spektral değişimleri. (a) $E_{uyg} = -1.0$ V. (b) $i.E_{uyg} = -2.0$ V. (c) $E_{uyg} = 1.20$ V. (d) Renklilik Diyagramı (Her sembol elektrokimyasal değişimde oluşan türlerin renklerini göstermektedir; \square : $[Mn^{III}Pc^{-2}]$, \circ : $[Mn^{II}Pc^{-2}]^{-1}$, Δ : $[Mn^I Pc^{-3}]^{-2}$, \star : $[Mn^{III}Pc^{-1}]^{+2}$).

6.4 Ftalosiyenin Komplekslerinin Elektrokimyasal Uygulamaları

Tetrakis 4-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] Ftalosiyenin kompleksleri elektropolimerizasyon yöntemiyle elektroda kaplanarak sensör özellikleri çalışılmıştır. Katyonik sübsitüentlerin TBAP/DMSO elektrolit sisteminde elektropolimerizasyonu gerçekleştirilememiştir. CoPc, MnClPc ve ZnPc kompleksleri pozitif potansiyeldeki geniş voltaj alanı ve DCM çözücüsünün daha asidik olmasından dolayı TBATFB/DCM elektrolit sisteminde polimerleştirilmiştir. Böylece, kompleksler GCE/MPc modifiye elektrotlar elde etmek amacıyla TBATFB/DCM elektrolit sisteminde tekrarlanan CV tekniğiyle GCE elektrodunun üzerine kaplanmıştır. (Şekil 6.23)

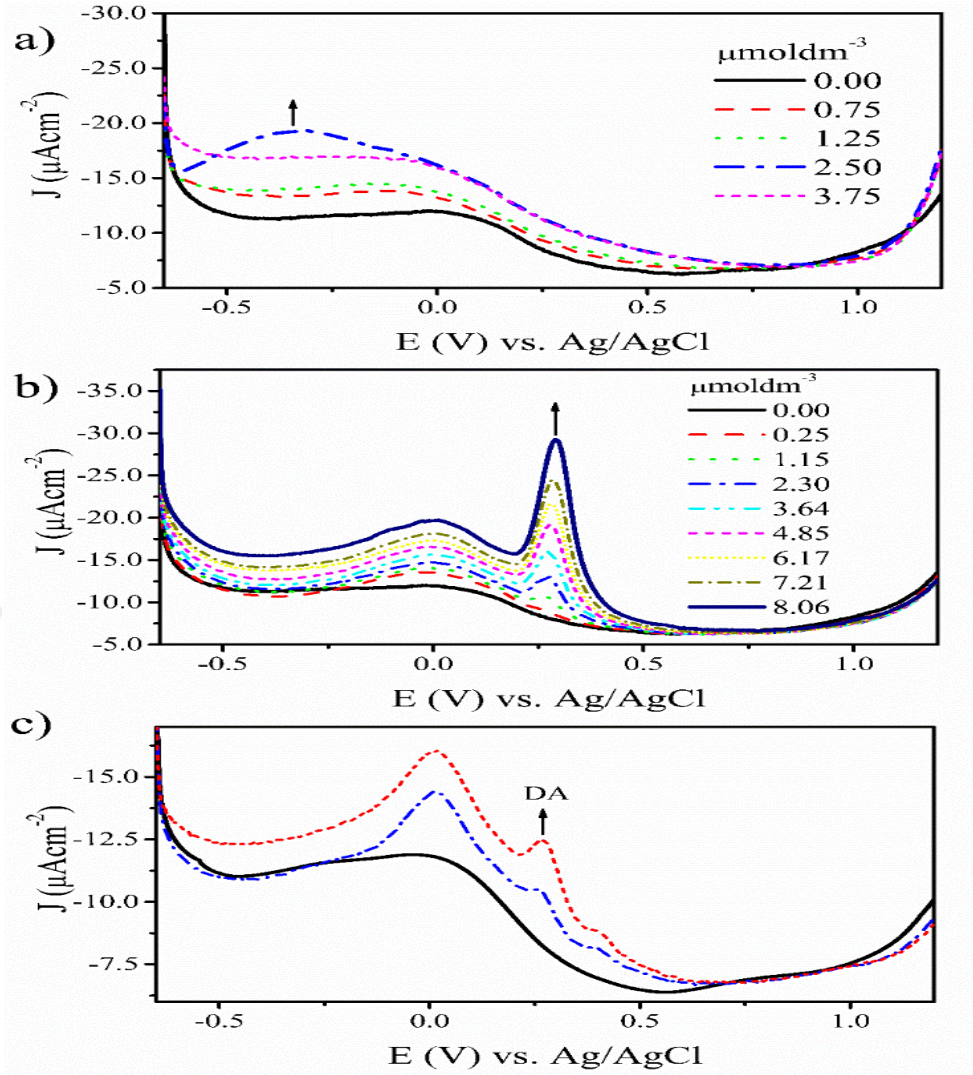


Şekil 6.23: Elektropolimerizasyon ve sensör ölçümlerinin şematik diyagramı.



Şekil 6.24 : GCE çalışma elektrodunda TBATFB /DMSO elektrolit sisteminde CV ölçümleriyle elektropolimerizasyonu (a) CoPc, (b) MnPc, (c) ZnPc.

Şekil 6.24a CoPc'nin elektropolimerizasyon reaksiyonunu göstermektedir. Kompleks ilk CV ölçümünde 1.10 V'da bir pik verirken [4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyo] sübstüentleri oksidasyonu artırmıştır. Sonraki CV ölçümlerinde, bu pik ve katodik çifti giderek şiddetini artırmış ve 20. CV ölçümünde potansiyel 1.10 V'dan 1.16 V kadar değişmiştir. 20. Taramadan sonra, pik şiddeti giderek düşmüştür. Bu düşüş elektropolimerizasyon reaksiyonu sonucunda artan film kalınlığının iletimi azaltmasından kaynaklanmaktadır.



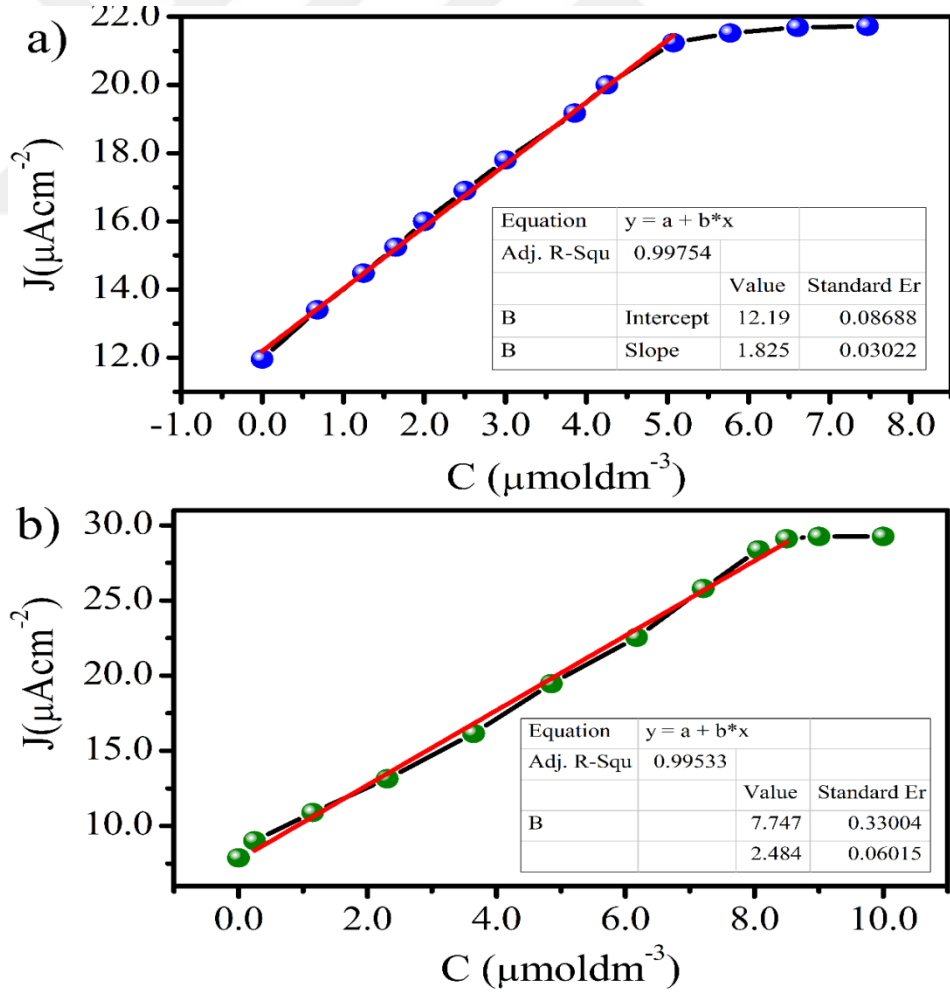
Şekil 6.25: GCE/CoPc elektrodunun 7.40 pH ve PBS çözücü sisteminde biyomoleküllerin konsantrasyonlarının artırılmasıyla oluşturdukları DPV davranışları (a)AA, (b)DA, (c)AA,DA ve UA karışımı.

Bu değişimler, GCE üzerinde CoPc filminin oksidatif elektropolimerizasyonla oluştuğunu göstermektedir. Elektropolimerize film elektrodun yüzeyinde gözle görülmektedir. Sensör kullanımlarında verimli olması ve optimal film kalınlığı ve iletimi için, GCE/CoPc elektrodu 0.00 V ve 1.40 V potansiyel aralığında 5 CV ölçümüyle oluşturulmuştur.

Modifiye elektrotların DPV analizleri üç elektrotlu sistemde gerçekleştirilmiştir. Her bir titrasyondan önce modifiye elektrotların sağlamlığı on kez DPV analizleriyle test edilerek N₂ atmosferindeki standart sapması belirlenmiştir. AA, DA ve UA moleküllerinin hem tek başlarına hem de karışım halindeyken ki tayinlerini tespit edebilmek amacıyla her bir elektrodun sensör performansı ölçülmüştür.

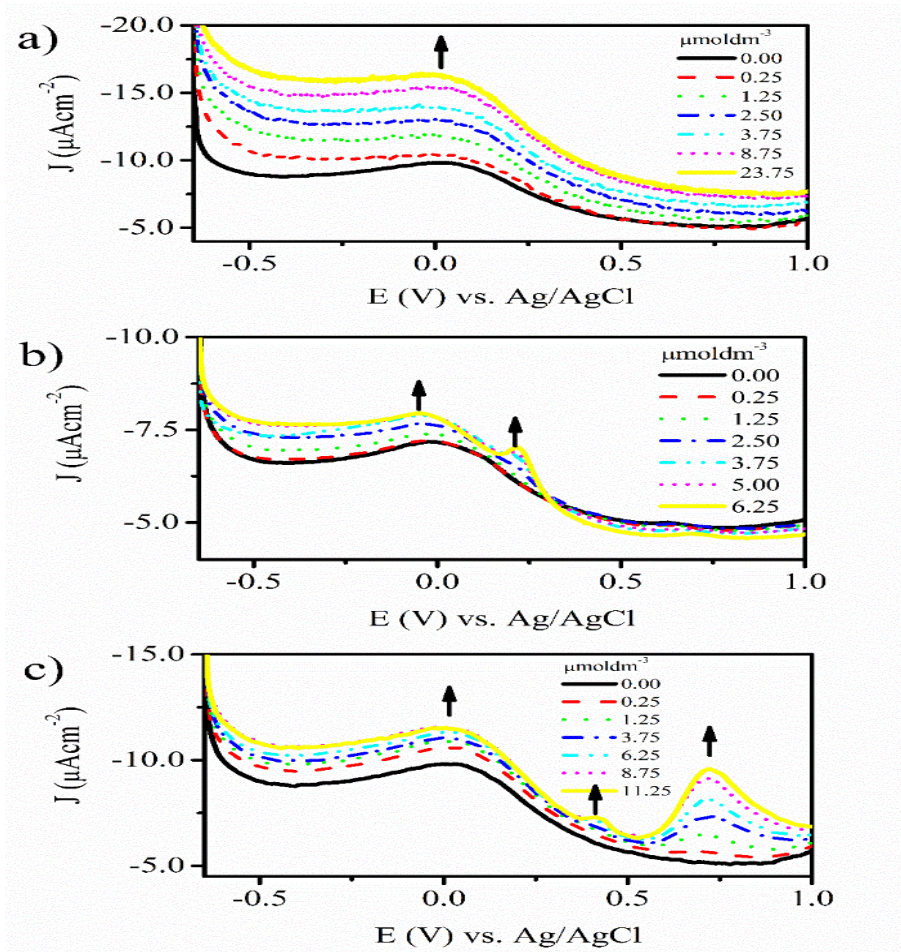
Şekil 6.25, GCE/CoPc elektrodunun biyomolekül tayinindeki DPV ölçümünü göstermektedir. GCE/CoPc elektrodu PBS elektrolitinde 80mV’da bir pik vermiştir. AA; adım adım eklenerek GCE/CoPc Elektrodunun DPV davranışları kaydedilmiştir. (Şekil 6.25a) AA’nın titrasyonu süresince, 80 mV’deki yükseltgenme piki yoğunluğu artarak ve yer değiştirerek yaklaşık -293 mV’a kadar gelmiştir. GCE/CoPc elektrodunun DA titrasyonunda ise 295 mV yüksek yoğunlukta yeni bir pik gözlenmiştir. Bu pik DA’nın oldukça iyi bir şekilde düşük tayin limitlerinde tayin edilebildiğini göstermektedir.

Aynı konsantrasyonlarda eklenen AA, DA ve UA biyomoleküllerinin karışımının DPV davranışları incelenmiştir.(Şekil 6.25c) Karışımın DPV analizleri elektrodun DA sensörü olarak kullanılabilceğini desteklemektedir. Ayrıca, AA ve DA benzer voltametrik davranışları ve piklerinin çakışması gibi problemleri olmasına rağmen, GCE/CoPc elektrodu AA ve DA arasındaki geniş pik ayırımı sağlayarak problemleri çözümlenmiştir.



Şekil 6.26: Kalibrasyon grafikleri. a) AA, b)DA (pH 7.40, PBS çözeltisi.)

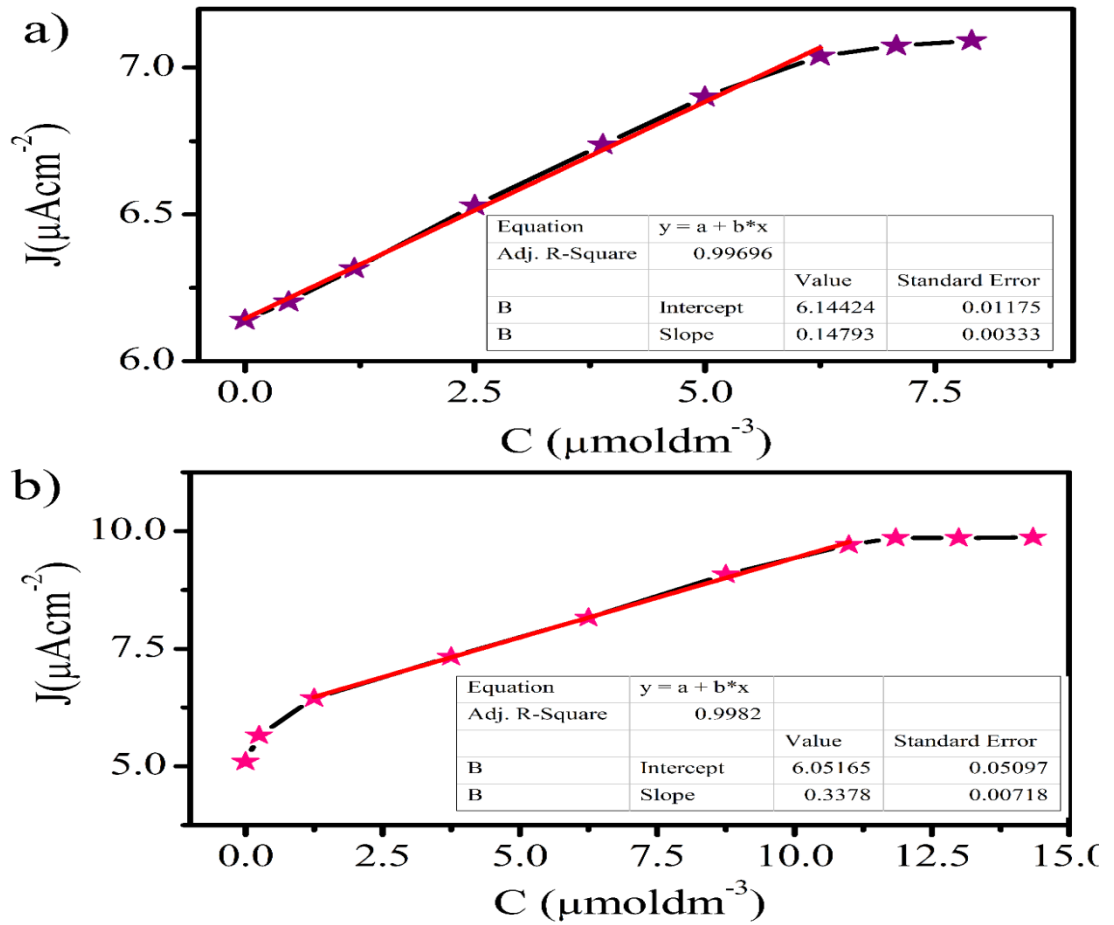
Yükseltgenme pik akımı ile AA ve DA'nın GCE/CoPc elektrodundaki konsantrasyonu arasındaki ilişki Şekil 6.26.'da gösterilmiştir. AA'nın konsantrasyonu 0.002 den 5.076 μM değişirken, DA'nın konsantrasyonu 0.223 den 8.513 μM değişmiş ve AA'nın konsantrasyonu 1 μM de sabit kalmıştır.(Şekil 6.26. a,b) GCE/ CoPc elektrodu AA ve DA biyomoleküllerinde oldukça hassas bir sensör olarak davranmış, LOD değerleri sırasıyla $2.795 \times 10^{-9}\text{M}$ ve $2.053 \times 10^{-9}\text{M}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.27: GCE/MnClPc elektrodunun 7.40 pH ve PBS çözücü siteminde biyomoleküllerin konsantrasyonlarının artırılmasıyla oluşturdukları DPV davranışları (a)AA, (b)DA, (c) UA.

MnClPc Şekil 6.24b'de görüleceği üzere, CoPc kompleksi ile oldukça benzer elektropolimerizasyon davranışı sergilemiştir. İlk CV ölçümünde, TBATFB/DCM elektrolit sistemin GCE elektrodunda 1.70 V da bir yükseltgenme reaksiyonu gözlenmiştir. Tekrarlanan CV ölçümlerinde 1.50 V da yeni bir oksidasyon piki

yükselerek 1.57 V a kadar yer değiştirmiştir. Bu değişimler MnClPc kompleksinin GCE elektrodunun üzerinde polimerize olduğunu göstermektedir. Tekrarlanan beş ölçüm sonucunda oluşturulan modifiye elektrotlar DCM ile yıkanarak sensör uygulamalarında kullanılmıştır. ZnPc kompleksinin elektrokimyasal elektropolimerizasyonu benzer şekilde TBATFB/ DCM elektrolit sisteminde gerçekleştirildi. 0.00 V ve 1.30 V potansiyel aralığında gerçekleştirilen Cv ölçümlerinde 0.80 V ve 1.05 V’da oksidasyon pikleri gözlenmiştir. Daha sonrasında elektrot yüzeyine kompleksin polimerleşmesiyle birlikte piklerin şiddeti artmıştır. Sonuç olarak, GCE/ZnPc modifiye elektrodu beş adet başarılı Cv ölçümünün sonucunda oluşturulmuştur. Şekil 6.27. GCE/MnPc elektrodunun AA, DA ve UA biyomoleküllerinin titrasyonu esnasında gösterdiği DPV davranışlarını göstermektedir. Elektrodun 30 mV da bir yükseltgenme piki verdiği, Şekil 6.27 a,b ve c de AA, DA ve UA biyomoleküllerinin tek başlarına titrasyonları görülmektedir.



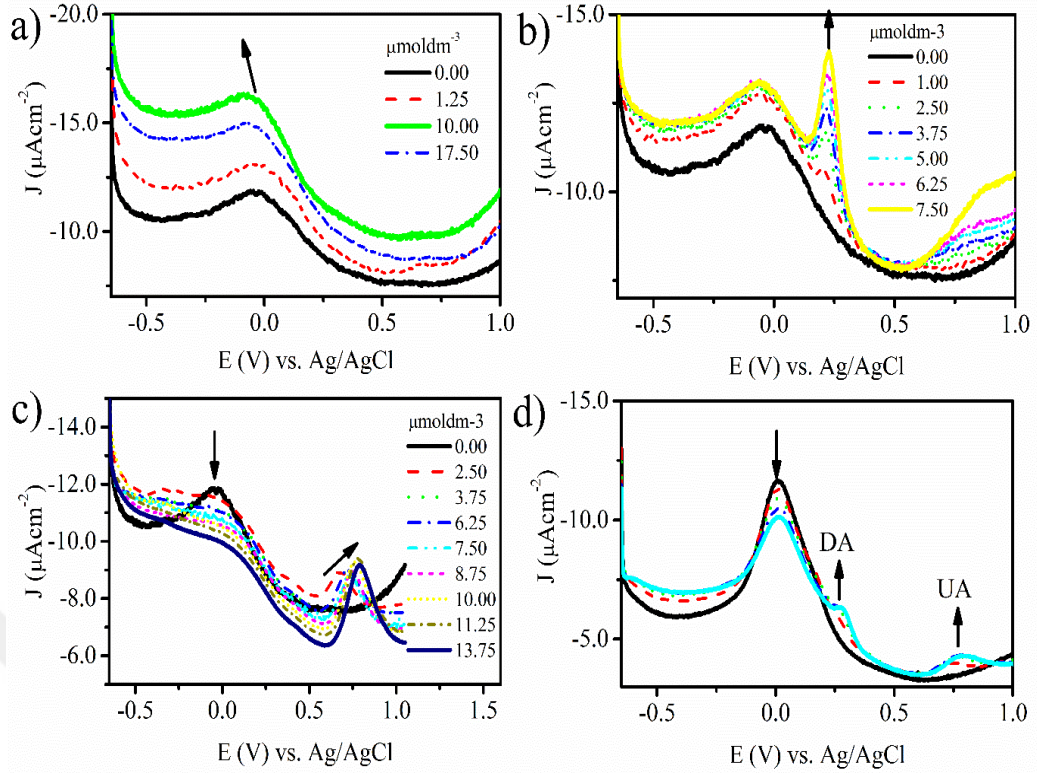
Şekil 6.28: Kalibrasyon grafikleri. a) DA, b)UA (pH 7.40, PBS çözeltisi.)

GCE/MnPc elektrodu DA ve UA arasında sırasıyla 214 mV ve 721 mV da yeni pikler vererek oldukça ayırt edici bir sensör özelliği gösterirken, AA'nın pik akımlarında ve potansiyellerinde herhangi bir etkisi olmamıştır. GCE/MnPc elektrodu DA ve UA'nın eş zamanlı analizinde sensör özelliği göstermiştir.(Şekil 6.27.) DA ve UA biyomoleküllerinin konsantrasyonlarının artmasıyla birlikte pik akımlarında lineer bir artış görülmektedir.(Şekil 6.28.) GCE/MnPc elektrodunun DA ve UA duyarlılığı ve LOD değerleri sırasıyla $6.144 \text{ A cm}^{-2}\text{M}^{-1}$ ve $1.993 \times 10^{-9} \text{ M}$, $6.052 \text{ A cm}^{-2}\text{M}^{-1}$ ve $1.465 \times 10^{-8} \text{ M}$ olarak hesaplanmıştır. Bu veriler elektrodun seçici ve makul bir duyarlılıkta DA ve UA sensörü olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

Modifiye Elektrotlar	Biyomoleküller	Lineer Aralık ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)	LOD	Hassaslık ($\text{A cm}^{-2} \text{ M}^{-1}$)	Seçicilik	Teknik
GCE/CoPc	AA	0.002-5.076	2.795×10^{-9}	12.190	x	DPV
	DA	0.223-8.513	2.053×10^{-9}	7.747	x	DPV
	UA	-	-	-	-	DPV
GCE/MnPc	AA	-	-	-	-	DPV
	DA	0.029-6.239	1.993×10^{-9}	6.144	x	DPV
	UA	1.127-10.977	1.465×10^{-8}	6.052	x	DPV
GCE/ZnPc	AA	-	-	-	-	DPV
	DA	0.021-7.441	1.054×10^{-8}	9.536	x	DPV
	UA	0.014-8.577	3.047×10^{-8}	7.627	x	DPV

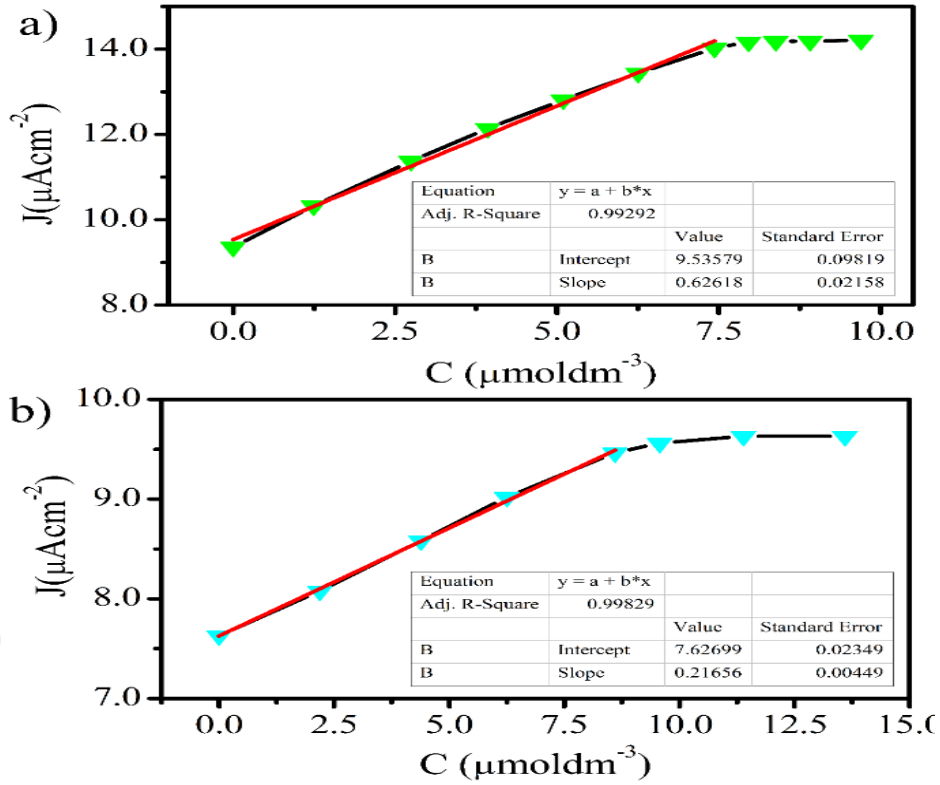
Çizelge 6.3: GCE/MPc modifiye elektrotlarının sensör ölçüm verileri.

Modifiye edilmiş GCE/CoPc, GCE/MnPc ve GCE/ZnPc elektrotları PBS ortamında ekstra duyarlı sensör ölçümlerinde DA, UA ve AA biyosensörlerini test amacıyla kullanılmıştır. Modifiye elektrotların konsantrasyon grafiklerinden çıkarılan sensör parametreleri Çizelge 6.3.'de verilmiştir. En düşük tespit konsantrasyonu değerleri $\text{LOD} = 3 \times \text{BS} / m$ eşitliğiyle hesaplanmıştır. BS; boş ölçümün standart sapması, m ise; kalibrasyon grafiğinin eğimidir.



Şekil 6.29: GCE/ZnPc elektrodunun 7.40 pH ve PBS çözücü sitesinde biyomoleküllerin konsantrasyonlarının artırılmasıyla oluşturdukları DPV davranışları (a)AA, (b)DA, (c) UA (d)AA,DA ve UA karışımı.

GCE/ZnPc elektrodunun biyomoleküllerle titrasyonu esnasında gösterdiği DPV davranışları Şekil 6.29’ da gösterilmiştir. GCE/ZnPc elektrodu biyomoleküllerin olmadığı durumda -40 mV’da bir yükseltgenme piki göstermiştir. AA’nın titrasyonu süresince herhangi önemli bir değişim gözlenmemiştir.(Şekil 6.29a) GCE/ZnPc; DA ve UA biyomoleküllerinin titrasyonu esnasında güçlü bir katalitik etki göstermiştir.(Şekil 6.29b ve c) GCE’da Ag/AgCl referans elektrodunda DA 294 mV’da geniş bir pik gösterirken, bu pik GCE/ZnPc elektrot yüzeyinde 222 mV’a kadar gelerek daha belirgin bir pik oluşmuştur. UA’nın titrasyonu esnasında ise, GCE/ZnPc normal GCE elektroduna göre daha pozitif potansiyelde yeni bir pik göstermiştir. Elektrodun farklı sensör davranışları sergilemesi yapısal farklılıklardan veya merkezdeki metalle biyomolekül arasındaki ilişkiden kaynaklanabilmektedir. Bu elektrot seçici ve duyarlı bir DA ve UA elektrodu gibi davranış göstermiştir.



Şekil 6.30: Kalibrasyon grafikleri. a) DA, b)UA (pH 7.40, PBS çözeltisi.)

Şekil 6.30, DA ve UA'nın artmasıyla birlikte akım yoğunluğundaki değişimi göstermektedir. DA'nın pik akım yoğunluğu konsantrasyonunun 0.021µM dan 7.441 µM değişmesiyle birlikte lineer olarak artmıştır. Korelasyon katsayısı $R^2=0.993$.

Şekil 6.30b GCE/ZnPc elektrodu ile UA konsantrasyonu arasında lineer bir ilişki olduğunu göstermektedir. GCE/ZnPc elektrodu Çizelge 6.3 ile kıyaslandığında daha geniş lineer bir aralıkta ve LOD değerinde bir sonuç vermiştir.

GCE/MPc komplekslerinin sonuçları kıyaslandığında, komplekslerin merkezindeki metallerin etkisi gözükmemektedir. Merkezdeki metallerin değişikliği farklı biyomoleküllerin farklı seçicilikte ve duyarlılıkta tayin edilmesini sağlamaktadır. Modifiye elektrotların tekrarlanabilirliği ve sağlamlığı 0.1 M PBS (pH 7.40) içerisinde 5µM AA, DA ve UA'nın DPV ölçümleriyle araştırılmıştır.

Elektrotlar, göreceli standart sapma değeri (RSD) %3.2 ile oldukça iyi bir tekrarlanabilirlik göstermiştir. Modifiye elektrotların sağlamlığı -0.8-+1.2V potansiyelleri(Ag/AgCl referansına karşılık) arasında tekrarlanan DPV ölçümleriyle çalışılmış, pik akım yoğunluğu önemli değişimler göstermiştir.

Özetle, Modifiye elektrotların hepsi mükemmel tekrarlanabilirlik, stabilite, yüksek duyarlılık, seçicilik ve katalitik aktivitede AA, DA ve UA'nın hem eş zamanlı hem de tek başlarına tayinini sağlamıştır.

6.5 Sonuçlar

Tez alışması kapsamında 4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyol grubu içeren 6 ftalosiyenin kompleksi sentezlenmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde 4-nitroftalonitril ve 3-nitroftalonitril bileşiklerinden 4-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyol]-ftalonitril (**1**) ve 3-[4-(4-metoksifenil)-2-tiyazol-2-tiyol]-ftalonitril(**2**) bileşikleri sentezlenmiştir. Elde edilen bu dinitril türevlerinden periferal ve non-periferal olmak üzere CoPc, MnClPc ve ZnPc ftalosiyeninleri sentezlenmiş ve bu yeni bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR ve ktle spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Elde edilen sonuçlar istenilen yapılara ulaşıldığını teyit etmektedir. Sentezlenen komplekslerin THF, kloroform ve diklorometan gibi yaygın organik çözücülerde iyi derecede çözündüğü gözlenmiştir.

Tez alışması kapsamında sentezlenen ftalosiyeninlerin elektrokimyasal özellikleri, redoks davranışları, farklı voltametrik teknikler ve in situ spektroeletrokimyasal hesaplamalarla yapılmıştır. Komplekslerin uygun çözücü ortamındaki redoks özellikleri, dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca, bu ölçümler sonucunda belirlenen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının ftalosiyenin halkası üzerinde mi metal merkezde mi gerçekleştiğini belirlemek için eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Voltametrik ve spektroeletrokimyasal alışmalar, ZnPc bileşiklerinin halka temelli, difüzyon kontrollü, çok elektronlu ve tersinir/yarı tersinir redoks prosesleri ile, CoPc ve MnPc bileşiklerinin ise metal ve halka merkezli difüzyon kontrollü, çok elektronlu ve tersinir/yarı tersinir redoks prosesleri verdiklerini göstermiştir.

Elde edilen kompleksler, sensör ölçümleri kapsamında; Askorbik Asit (AA) Dopamin(DA) ve rik Asit (UA) biyomoleküllerinin hem tek başlarına, hem de eş zamanlı tayinlerinde kullanılmıştır. GCE/CoPc elektrodu AA ve DA biyomoleküllerini tek başına algılayabilirken AA, DA ve UA biyomoleküllerini eş zamanlı olarak tayin edebilmektedir. GCE/MnPc ve GCE/ZnPc elektrotları DA ve UA biyomoleküllerini iyi kararlılık, yüksek tekrarlanabilirlik ve düşük tayin limitlerinde algılayabilmektedir. Sonuç olarak, sentezlenen bu modifiye elektrotların hem tek başına hem de eş zamanlı olarak AA, DA ve UA biyomoleküllerini algılayabildiğini ve elektroanalitik ve biyosensör uygulamalarında kullanılabileceğini tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] **Linstead, R.P. and Lowe, A.R.**, 1934. Phthalocyanines V. The Molecular Weight of Magnesium Phthalocyanine, *J. Chem. Soc.*, 28, 1031-1033.
- [2] **Arslanoğlu, Y., Koca, A. ve Hamuryudan, E.** (2011). The synthesis and electrochemical study of novel phthalocyanines substituted with a crown ether and alkyl chains. *Dyes Pigm.*, 88, 135-142. doi: 10.1016/j.dyepig.2010.05.013.
- [3] **Melson, G. A.** (1979). *Coordination chemistry of macro cyclic compounds*, Plenum Press, New York, 461-512.
- [4] **Linstead, R.P.** (1934). Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Colouring Matters, *J. Chem. Soc.*, 28, 1016-1017. doi: 10.1039/JR9340001016.
- [5] **Souto, J., De Saja, J.A., Governadomitre, M.I., Rodriguez, M.L. ve Aroca, R.** (1993). NO(x) gas-detection with langmuir-blodgett monolayers of tetra-tert-butyl phthalocyanine complexes, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 16, 1-3, 306-311. doi: 10.1016/0925-4005(93)85200-T.
- [6] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. Phthalocyanines Properties and Applications, Vol 4, VCH, Weinheim.
- [7] **Kalkan, A.** (2003). *Yeni bir Ftalosiyanın Porfirazin Hibrit Bileşiğinin Sentezi*. (Yüksek Lisans Tezi), İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] **Nyokong, T.**, (2010). "Electronic spectral and electrochemical behavior of near infrared absorbing metallophthalocyanines, in Functional phthalocyaninemolecular materials structure and bonding", Eds. Jiang, J., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 135: 45-87.
- [9] **Seikel, E., Grau, M., Käsmarker, R., Oelkers, B., Sundermeyer, J.** (2011) Synthesis and crystal structure of novel, soluble titanyl phthalocyanines, *Inorganic Chimica Acta*, 374, 119-126.
- [10] **Orman, E. B., Altun, S., Odabaş, Z., Altındal, A., Özkaya, A. R.** (2015). Electrochemical, Electrocatalytic Dioxygen Reducing and Dielectric Relaxation Properties of Non-Peripheral Tetra-2,3-dihydro-1H-inden-5-yloxy Substituted Phthalocyanines. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(12), H825-H840.
- [11] **Kobayashi, N., Lever, A. B. P.** (1987). Cation-induced or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation - crown-ether substituted phthalocyanines, *Journal of the American Chemical Society*, 109, 24, 7433-7441.

- [12] **P. Yiru, H. Fenghua, L. Zhipeng, C. Naisheng and H. Jinling.** (2004). Synthesis and characterization of an unsymmetrical diimide-disulfonato phthalocyaninatozinc dipotassium salt, *Inorg. Chem. Commun*, 7, 967-970. doi: 10.1016/j.inoche.2004.06.010.
- [13] **Berezin, B. D.,** (1981). Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines. John Wiley and Sons Ltd., New York.
- [14] **Dulog L. ve Gittinger A.,** (1993). "Synthesis and characterization of poly[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(dodecyloxycarbonyl)phthalocyaninatogermoxane]", *Macromolecular Chemistan An Physics*, 194: 493-500.
- [15] **Hanack, M., Schmid, G. ve Sommerauer, M.,** (1993). Chromatographic separation of the four possible structural isomers of a tetrasubstituted phthalocyanine: tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninatonicel(II). *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 32, 1422-1424.
- [16] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.,** (1989). *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol 1, VCH, Weinheim.
- [17] **Britton, J., Litwinski, C., Durmuş, M., Chauke, V. ve Nyokong, T.** (2011). Optical limiting behavior of ring substituted zinc, indium and gallium phthalocyanines in the presence of quantum dots. *J. Porphyr. Phthalocyanines* 15, 1239-1249. doi: 10.1142/S1088424611004142.
- [18] **Weiss, R., Fischer, J.,** 2003. *The Porphyrin Handbook*, Vol 15, 63-67.
- [19] **Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A.** (1993). A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines, *Synthesis-Stuttgart*, 2, 194-196.
- [21] **Thomas, A.L.** (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*, Boca Raton, Florida, CRC Press.
- [22] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.,** (1988). Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Protonated Forms of Lutetium diphtalocyanines, *Inorganic Chemistry*, 27, 1287-1291.
- [23] **McKeown, N.B.,**(1998). Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press.
- [24] **Moser, F.H., Thomas, A.L.,**(1983). The Phthalocyanines, Vol. 1: Properties, Boca Raton, Florida. CRC Press.
- [25] **Bekaroğlu, Ö.,**(1996), Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles, *App. Organomet. Chem.*, 10, 605-622.
- [26] **Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P. and Valli, L.** (1999). Gas sensitivity measurements on NO₂ sensors based on copper(II) tetrakis(n-butylaminocarbonyl)phthalocyanine LB films, *Langmuir*, 15, 5, 1748-1753. doi: 10.1021/la980608+.
- [27] **Bora M, Schut D, Baldo MA.,** (2007) Combinatorial detection of volatile organic compounds using metal-phthalocyanine field effect transistors. *Anal Chem* 79:3298–330.
- [28] **Brewis M, Hassan BM, Li H, Makhseed S, McKeown NB and Thompson N**(2000). The synthetic quest for 'splendid isolation' within phthalocyanine materials. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 4:460-464.

- [29] **Shu, J., H., Wikle, H., C. ve Chin, B., A.,** (2010). Passive Chemiresistor Sensor Based on Iron (II) Phthalocyanine Thin Films for Monitoring of Nitrogen Dioxide, *Sensor. Actuat. B-Chem*, 148, 2, 498–503.
- [30] **Agboola, B., Ozoemenab, K., I., Westbroek, P. ve Nyokong, T.,**(2007). Synthesis and Electrochemical Properties of Benzyl-Mercapto and Dodecyl-Mercapto Tetrasubstituted Manganese Phthalocyanine Complexes, *Electrochim. Acta*, 52, 7, 2520–2526.
- [31] **F Demir, A Erdoğmuş, A Koca.** (2013). Titanyl phthalocyanines: Electrochemical and spectroelectrochemical characterizations and electrochemical metal ion sensor applications of Langmuir films, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 703, 117-125.
- [32] **Li X, Jiang Y, Xie G, Tai H, Sun P, Zhang B** (2013) Copper phthalocyanine thin film transistors for hydrogen sulfide detection. *Sens Actuators B* 176:1191–1196
- [33] **Shi, J., Luan, L., Fang, W., Zhao, T., Liu, W., CuiState, D.** (2014). *Sensors and Actuators B*, 204, 218-223.
- [34] **İpek, Y. Şener M.K., Koca, A.,** (2017). Electrochemical pesticide sensor based on anthraquinone substituted copper phthalocyanine, *International Journal of Chemistry and Technology*, 1, 74-85.
- [35] **Kenneth I Ozoemena, Tebello Nyokong,** (2006). Novel Amperometric glucose biosensor based on an ether-linked cobalt(II)phthalocyanine-cobalt(II)tetraphenylporphyrin pentamer as a redox mediator, *Electrochimica Acta*, 51(24):5131-5136.
- [36] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.** (1988). Synthesis, structure, and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, 27 (7), 1287-1291.
- [37] **Pavel Janda, , Nagao Kobayashi, , Pamela R. Auburn, , Herman Lam, , Clifford C. Leznoff, and , A. B. P. Lever,** (1989). Dioxygen reduction at a graphite electrode modified by mononuclear tetraeneopentoxypthalocyaninatocobalt(II) and related polynuclear species, *Canadian Journal of Chemistry*, 67(6), 1109-1119.
- [38] **Drechsler, U., Pfaff, M. ve Hanack, M.,** (1999). Synthesis of Novel Functionalised Zinc Phthalocyanines Applicable in Photodynamic Therapy, *European Journal of Organic Chemistry*, 1999: 3441-3453.
- [39] **Miller, J.D., Baron, E.D., Scull, H., Hsia, A., Berlin, J.C., McConnick, T., Colussi, V., Kenney, M.E., Cooper, K.D. ve Oleinick, N.L.** (2007). Photodynamic therapy with the phthalocyanine photosensitizer Pc 4: The case experience with preclinical mechanistic and early clinical-translational studies, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 224, 3, 290-299. doi: 10.1016/j.taap.2007.01.025.
- [40] **Geng, Y., Gu, D., Wu, Y. ve Gan, F.,** (2003). Novel Phthalocyanine Thin act Disc Recordable, *Chin. Opt. Lett.*, 1, 2, 102-104.
- [41] **Leznoff C.C. ve Lever A.B.P.** (Eds.) (1993). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Cilt 3., VCH Publishers, Weinheim.
- [42] **Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K., Suresh, K. A.** (1977). Liquid-crystals of disc-like molecules, *Pramana*, 9, 5, 471-480.

- [43] **Xu, C., Wang, Z.-Q., Fu, W.-J., Lou, X.-H., Li, Y.-F., Cen, F. F., Ma, H.-J., Ji, B.-M.**, (2009). Synthesis and Structural Characterization of Monophosphine-Cyclopalladated Ferrocenylpyrimidine Complexes and Reusable Catalytic System for Amination of Hindered Aryl Chlorides in PEG-400, *Organometallics*, 28(6), 1909–1916.
- [44] **Bayır, Z.A.**, 2005. Synthesis and Characterization of Novel Soluble Octacationic Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 65, 235-242.
- [45] **Hanack, M., Heckmann, H. ve Polley, R.** (1998). Phthalocyanines and Related Compounds, *Meth. Org. Chem.*(Houben-Weyl), E9d, 717-846.
- [46] **Bekaroğlu, Ö.** (1996). Phthalocyanines Containing Macrocycles. Review, *Appl. Organometallic Chem.*, 10, 605-622.
- [47] **Agboola, B., O.**,(2000). Catalytic Activities of Metallophthalocyanines Towards Detection and Transformation of Pollutants, (Doktora Tezi), Rhodes University, Güney Afrika.
- [48] **Lapok, L.**, (2006), Synthesis and Photocatalytic Properties of New Water-Soluble Phthalocyanines and Related Compounds, (Doktora Tezi), Der Universität Bremen, Des Fachbereichs 2 (Biologie/Chemie), Bremen,.
- [49] **Dudley H. Williams (Author), Ian Fleming (Author), McGraw-Hill Companies**, (1995). Spectroscopic Methods in Organic Chemistry (Paperback) ,5th Edition.
- [50] **Kissinger, P., T. Heineman W. R.**, (1998). Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, 2. Eds., Marcel Dekker Inc., New York.
- [51] **Scholz F**, (2010). Books on Fundamental Electrochemistry and Electroanalytical Techniques. *Electroanalytical Methods, Springer*, pp. 343-345.
- [52] **Bard AJ and Faulkner LR** (2001) Fundamentals and applications. Electrochemical Methods, 2nd ed.; Wiley: New York.
- [53] **Zoski CG** (2007) Handbook of electrochemistry. Elsevier.
- [54] **Wang J**, (2006). Analytical electrochemistry. John Wiley & Sons
- [55] **Kissinger P and Heineman WR** (1996). Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, revised and expanded. CRC press.
- [56] **Haram SK, Quinn BM and Bard AJ** (2001) Electrochemistry of CdS nanoparticles: a correlation between optical and electrochemical band gaps. *Journal of the American Chemical Society* 123:8860-8861.
- [57] **Rose J.** (1964). Advanced physico-chemical experiments. Sir Isaac Pitman & Sons Ltd, London.
- [58] **Bockris, J. O. M., Reddy, A. K.** (2000). Modern electrochemistry 2B: Electrode processes in chemistry, engineering, biology and environmental science (Vol. 2): Springer Science & Business Media.
- [59] **Bard AJ, Inzelt G and Scholz F** (2008) Electrochemical dictionary. Springer Science & Business Media.
- [60] **Albery, W. J., Hitchman, M. L.** (1971). Ring-disc electrodes: Oxford University Press.
- [61] **Bockris, J. O. M., Reddy, A. K.** (2000). Modern electrochemistry 2B: electrode processes in chemistry, engineering, biology and environmental science (Vol. 2): Springer Science & Business Media.

- [62] **Somani, P. R., Radhakrishnan, S.** (2003). Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials chemistry and physics*, 77(1), 117-133.
- [63] **Orman, EB,** (2017). Değişik Ftalosiyenin Komplekslerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Elektrokatalitik ve Elektrokromik uygulamaları, (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [64] **Nas, A., Dilber, G., Durmuş, M., Kantekin, H.,** (2015). The influence of the various central metals on photophysical and photochemical properties of benzothiazole-substituted phthalocyanines, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 55-62.
- [65] **H. Yasemin Yenilmez, A. Mert Sevim, Z. A. Bayır,** (2013). Synthesis and photophysics of new metallo phthalocyanine complexes with *thiazole* groups and their fluorescence quenching studies with benzoquinone, *Synthetic Metals*, p:11-17.
- [66] **Yenilmez, Y.H., Akdağ, Ö., Altuğ, M.S., Koca, A., Bayır, Z.A.** (2015). Electrochemical, spectroelectrochemical characterization and electropolymerization of 2-(4-methyl-1,3-thiazol-5-yl)ethoxy-substituted manganese and indium phthalocyanines, *Polyhedron*, 99, 244-251.
- [67] **G. Dede, R. Bayrak, M. Er. A. R. Özkaya, İ. Değirmenciöglü,** (2013). DBU-catalyzed condensation of metal free and metallophthalocyanines containing thiazole and azine moieties-synthesis, characterization and electrochemical properties, *J. Organomet. Chem.*, 740, 70–77.
- [68] **E. Gülruh Duruk, H. Yasemin Yenilmez, A. Koca, Z. A. Bayır,** (2015). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of thiazole-substituted phthalocyanines, *Synthetic Metals*, p:361-368.
- [69] **Saka, E.T., Ersoy, N., Göl, C., Durmuş, M., Bıyıklıoğlu, Z. ve Kantekin, H.** (2013). Synthesis, characterization, photophysical and photochemical properties of tetra-2-[2-(benzothiazolylthio)]ethoxy substituted phthalocyanine derivatives. *Journal of Organometallic Chemistry*, 723, 1-9.
- [70] **Zengin, U.H., Yenilmez, Y.H., Kaya, K., Koca, A., Altındal, A., Bayır Z.A.,** (2017). Electrochemical, spectroelectrochemical, and dielectric properties of metallophthalocyanines bearing redox active cobalt and manganese metal centres, *Inorganica chimica acta*, 459, 51-62.
- [71] **Yang, Y.J. and W. Li,** (2014). CTAB functionalized graphene oxide/multiwalled carbon nanotube composite modified electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and nitrite. *Biosensors and Bioelectronics*, 56: p. 300-306.

- [72] **Zucolotto V, Ferreira M, Cordeiro MR, Constantino CJL, Moreira WC, Oliveira ON Jr** (2006). Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications. *Sens Actuator B* 113:809–815.
- [73] **Cruz Moraes, F., et al.**, (2008). Electrocatalytic behavior of glassy carbon electrodes modified with multiwalled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine for selective analysis of dopamine in presence of ascorbic acid. *Electroanalysis*, 20(8): p. 851-857.
- [74] **Naik, R.R., et al.**, (2008). Surfactant Induced Iron (II) Phthalocyanine Modified Carbon Paste Electrode for Simultaneous Detection of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid, *Int. Journal of Electrochemical Science*, 3, 1574-1583.
- [75] **Pakapongpan S, Mensing JP, Phokharatkul D, Lomas T, Tuantranont A.**, (2014). Highly selective electrochemical sensor for ascorbic acid based on anovel hybrid graphene-copper phthalocyanine-polyanilinenanocomposites. *Electrochimica Acta* 133:294–301.
- [76] **Parsa, A., Maryam, T.**, (2017). Determination of ascorbic acid using differential pulse voltammetry method on aniline-co-para-aminophenol modified electrode, *Polish Journal of Chemical Technology*, 19(2) DOI: 10.1515/pjct-2017-0038.
- [77]. **Kannan, A., et al.**, (2016). A new class of electropolymerized conducting film from the pyrimidine family for the simultaneous determination of ascorbic acid and dopamine. *RSC Advances*, 6(99): p. 97391-97398.
- [78] **Ozoemena KI, Zhao Z, Nyokong T.**, (2005) Immobilized cobalt(II) phthalocyanine–cobalt(II) porphyrin pentamer at a glassy carbon electrode: Applications to efficient amperometric sensing of hydrogen peroxide in neutral and basic media. *Electrochem Commun* 7:679–684.
- [79] **Xia Zuo, Hui Zhang , Nan Li**, (2012). An electrochemical biosensor for determination of ascorbic acid by cobalt (II) phthalocyanine–multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B Chemical*, 161, 1074-1979.
- [80] **Atta, N.F., M.F. El-Kady, and A. Galal**, (2010). Simultaneous determination of catecholamines, uric acid and ascorbic acid at physiological levels using poly (N-methylpyrrole)/Pd-nanoclusters sensor. *Analytical biochemistry*,400(1): p. 78-88.
- [81] **Dilgin, Y. and G. Nişli**, (2005). Fluorimetric determination of ascorbic acid in vitamin C tablets using methylene blue. *Chemical and pharmaceutical bulletin*, 53(10): p. 1251-1254.
- [82] **Fadhel, D.H.**, (2012). Spectrophotometric determination of ascorbic acid in aqueous solutions. *J. of Al-Nahuai Un*, 2012. 15(3): p. 88-94.

- [83] **Bagheri, H., et al.**, (2017). A novel electrochemical platform for sensitive and simultaneous determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid based on Fe₃O₄SnO₂Gr ternary nanocomposite. *Microchemical Journal*, 131: p. 120-129.
- [84] **Solhjoo, A. and H. Khajehsharifi**, (2016). Multivariate Calibration Applied to the Simultaneous Spectrophotometric Determination of Ascorbic Acid, Tyrosine and Epinephrine in Pharmaceutical Formulation and Biological Fluids. *Current Analytical Chemistry*, 12(6): p. 580-593.
- [85] **Cathcart, R.**, (1991). A unique function for ascorbate. *Medical hypotheses*, 35(1): p. 32-37.
- [86] **Shekhovtsova, T.N., et al.**, (2006). Enzymatic methods in food analysis: determination of ascorbic acid. *Analytica chimica acta*, 573: p. 125-132.
- [87] **Özçeşmeci, İ., Okur, A. İ., Gül, A.** (2007). New phthalocyanines bearing tetra(hydroxyethylthio) functionalities, *Dyes and Pigments*, 75,3, 761-765.
- [88] **Acar, I., Bıyıklıoğlu, Z., Koca, A., Kantekin, H.** (2010). Synthesis, electrochemical, in situ spectroelectrochemical and in situ electrocolorimetric characterization of new metal-free and metallophthalocyanines substituted with 4-{2-[2-(1-naphthyl)ethoxy]ethoxy} groups. *Polyhedron*, 29, 1475–1484.
- [89] **Keleş, T., et al.**, (2017). Electropolymerization of Metallophthalocyanines Carrying Redox Active Metal Centers and their Electrochemical Pesticide Sensing Application. *Electroanalysis* 29(9): p. 2125-2137.
- [90] **Lin, C.-L., C.-C. Lee, and K.-C. Ho**, (2002). Spectroelectrochemical studies of manganese phthalocyanine thin films for applications in electrochromic devices. *Journal of electroanalytical Chemistry*, 524: p. 81-89.
- [91] **Arici, M., et al.**, (2013) Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of newly synthesized manganese, cobalt, iron and copper phthalocyanines. *Electrochimica Acta*, 87: p. 554-566.
- [92] **George, R.D., et al.**, (1998) The alpha substitution effect on phthalocyanine aggregation. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2(1): p. 1-7.
- [93] **Akyüz, D., et al.**, (2015) Electrocatalytic hydrogen evolution reaction with metallophthalocyanines modified with click electrochemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(38): p. 12973-12984.
- [94] **Moussavi, M., Decian, A., Fischer, J., Weiss, R.** (1988). Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 27, 1287-1291.

- [95] **Lever, A., P. Minor, and J. Wilshire,** (1981). Electrochemistry of manganese phthalocyanine in nonaqueous media. *Inorganic Chemistry*, 20(8): p. 2550-2553.
- [96] **Sielcken, O.E., et al.,** (1987) Synthesis and aggregation behavior of hosts containing phthalocyanine and crown ether subunits. *Journal of the American Chemical Society*, 1987. 109(14): p. 4261-4265.

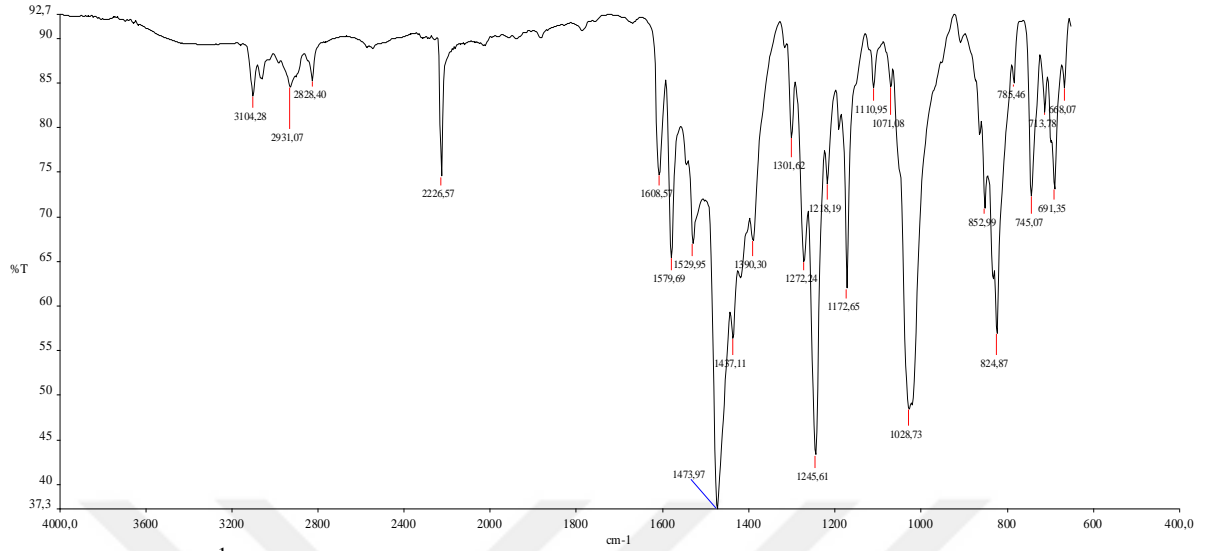


EKLER

EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları.

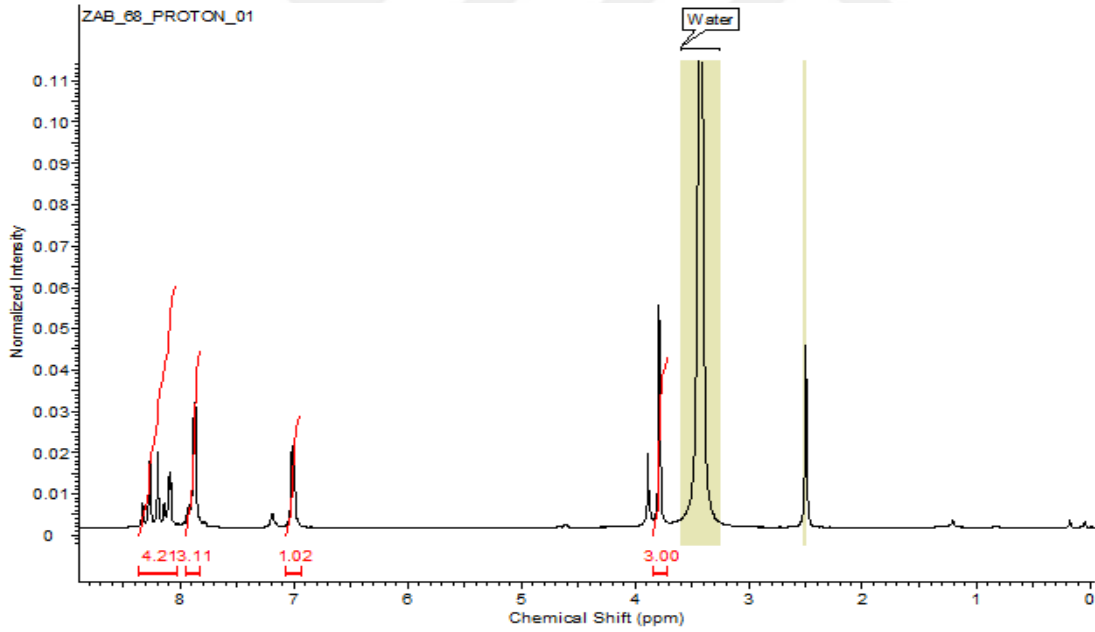


EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları.



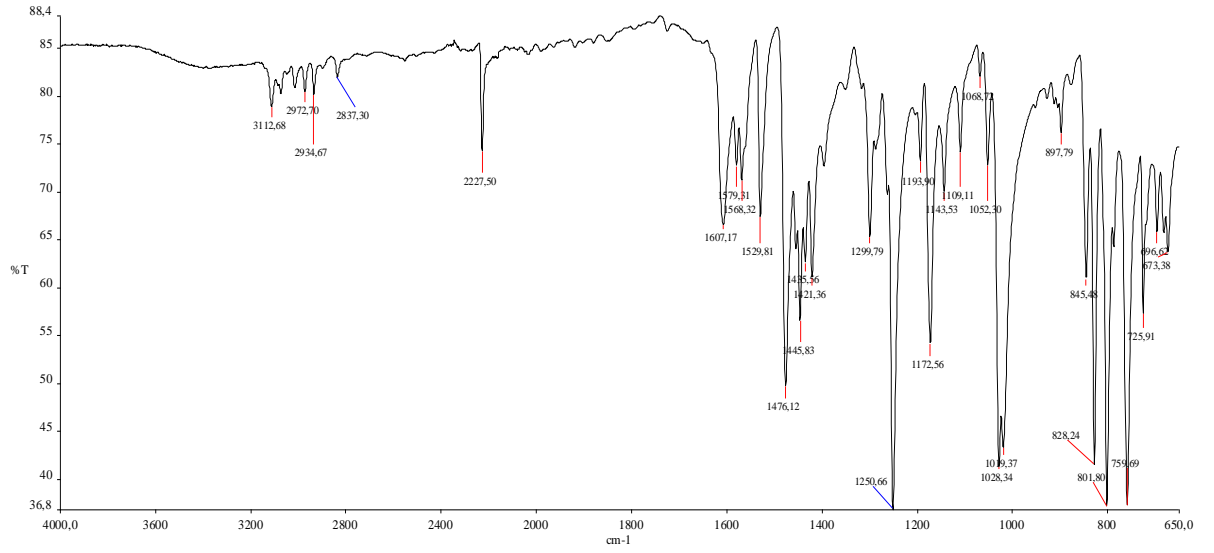
FT-IR ν (cm^{-1}): 3104, 2931, 2828, 2226 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1529, 1473, 1245, 1028, 824.

Şekil A.1: (1) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



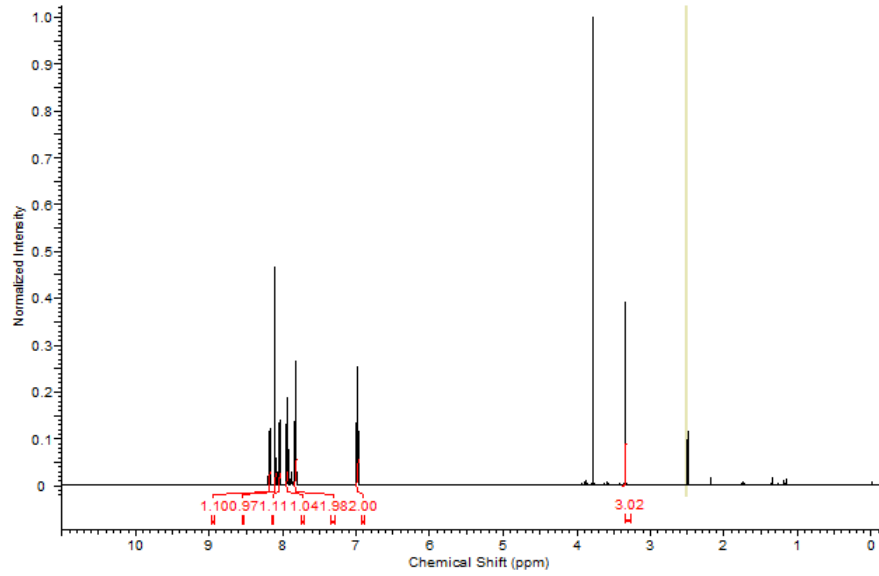
^1H NMR (DMSO-d_6): δ , ppm 8,33-8,02 (4H), 7,88-7,66 (3H), 7,02-7,00 (1H), 3,79 (3H).

Şekil A.2: (1) Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.



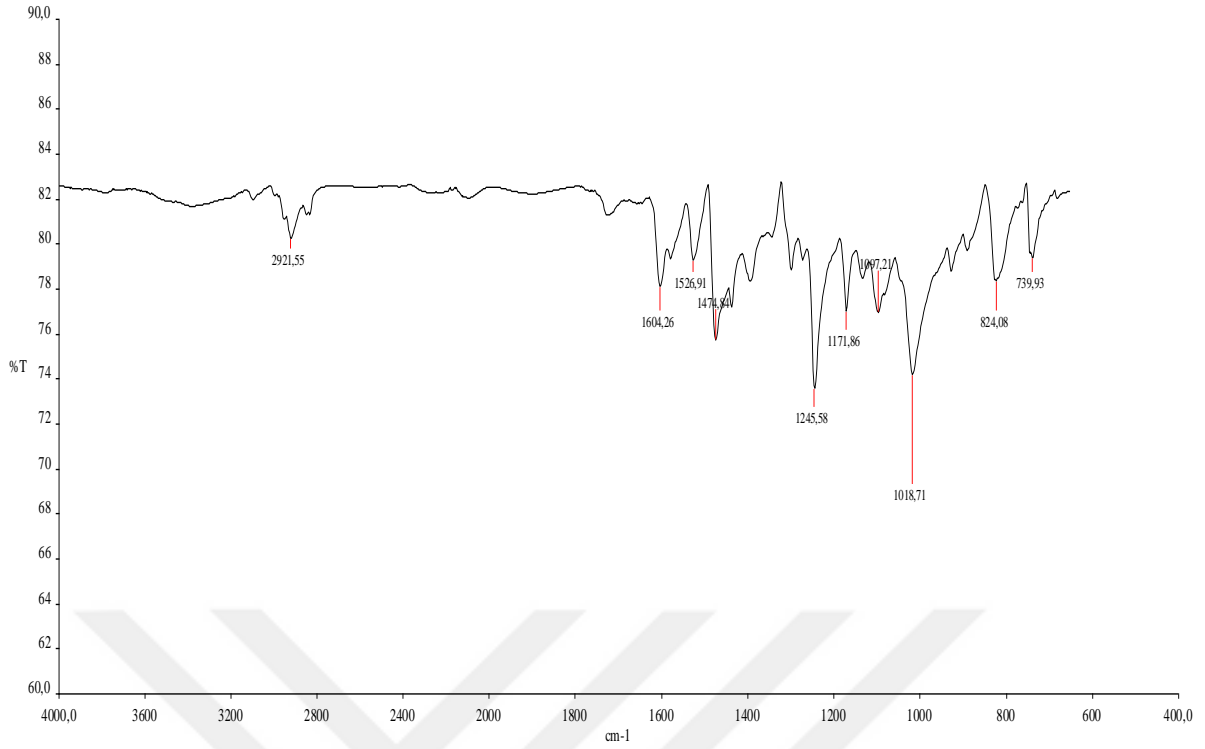
FT-IR ν (cm^{-1}): 3112, 2972, 2934, 2837, 2227 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1529, 1476, 1250, 1028, 828.

Şekil A.3: (2) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



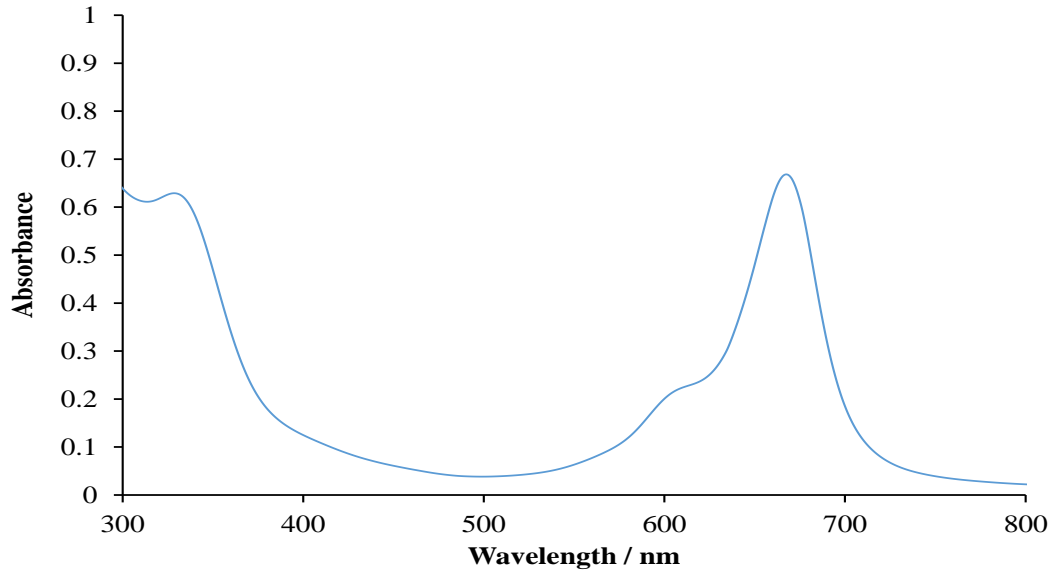
8,18-8,17 (1H), 8,10 (1H), 8,05-8,03 (1H), 7,95-7,94 (1H), 7,83-7,81 (2H), 9,99-6,98 (2H), 3,32 (3H)

Şekil A.4: (2) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



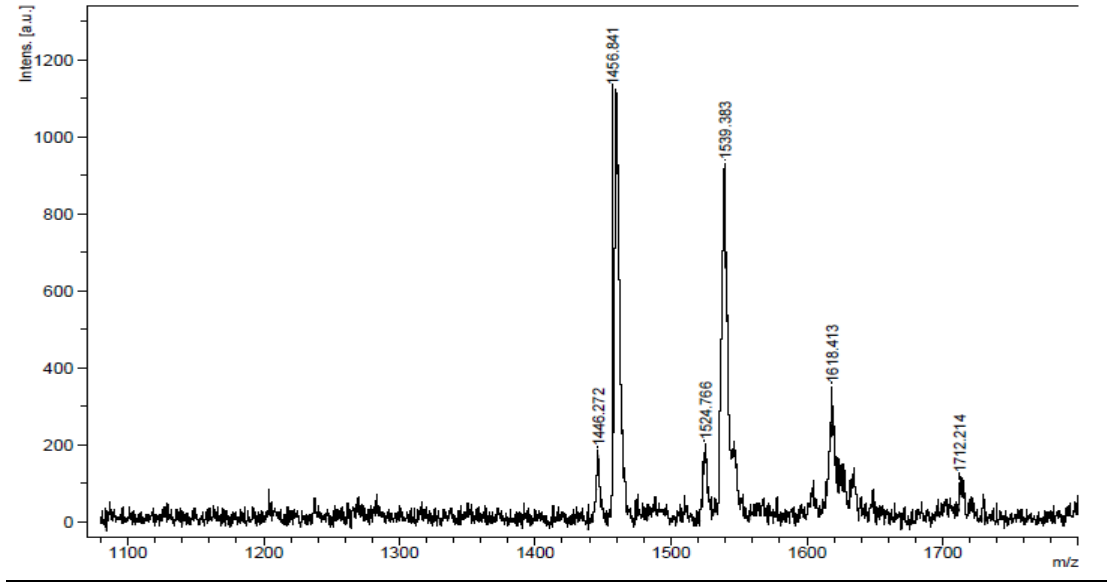
FT-IR ν (cm⁻¹): 2921, 1526, 1474, 1245, 1018, 824.

Şekil A.5: (3) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

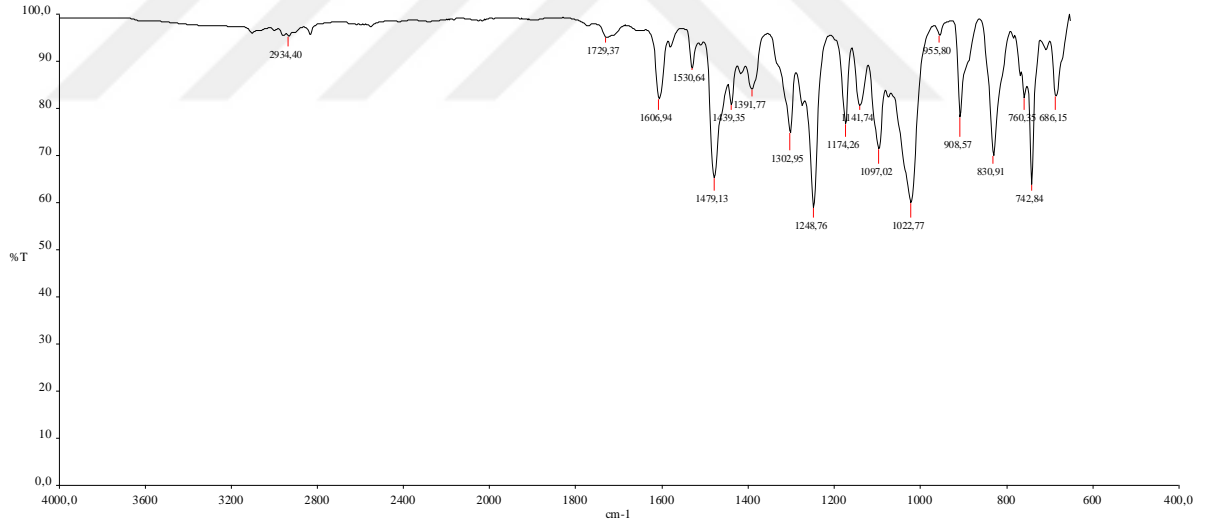


UV-vis (THF): λ_{\max} / nm: 330, 669.

Şekil A.6: (3) Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.

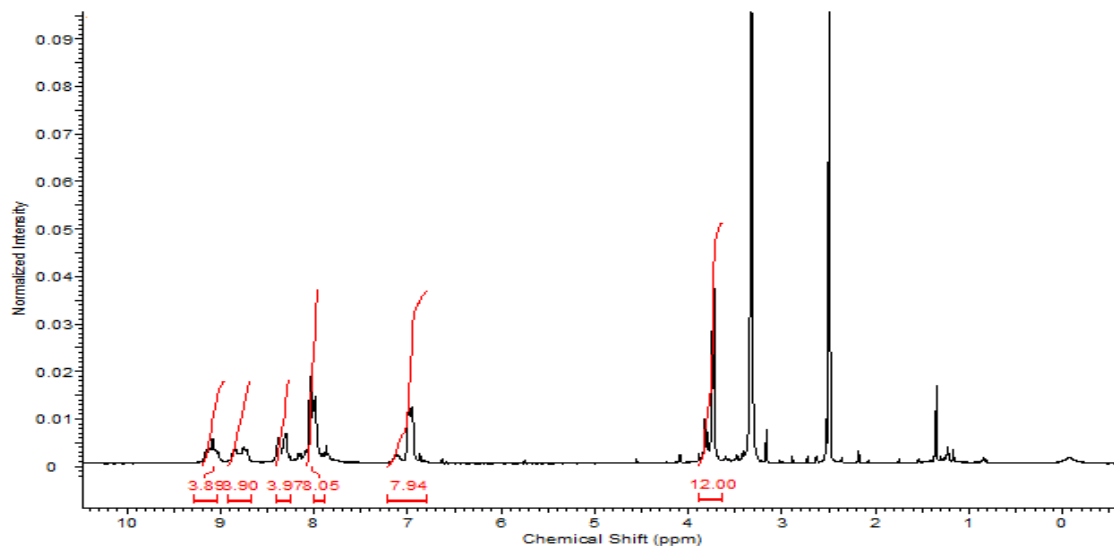


Şekil A.7: (3) Bileşiğinin Kütle Spektrumu.



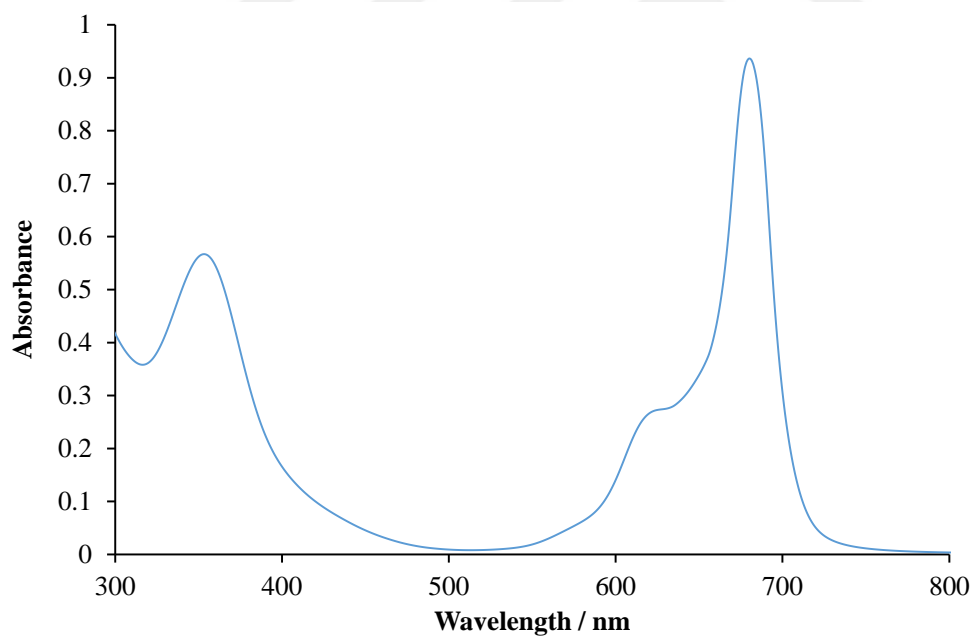
FT-IR ν (cm⁻¹): 2934, 1606, 1479, 1248, 1022, 742.

Şekil A.8: (4) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



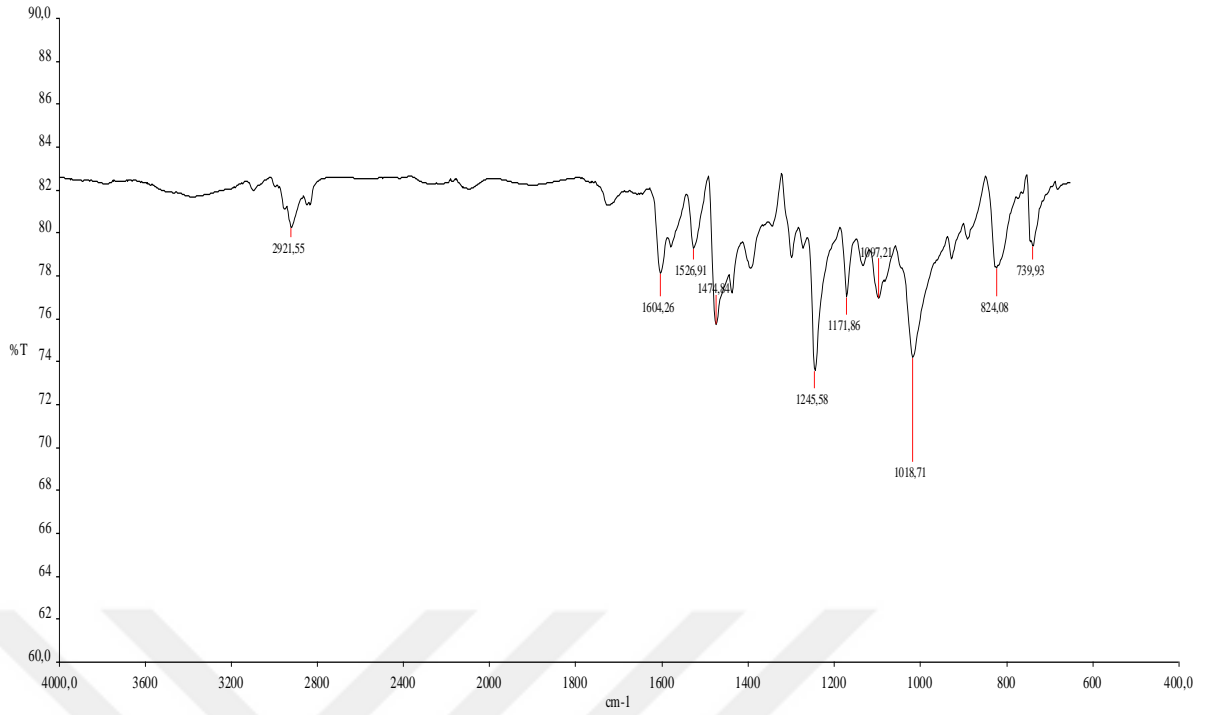
^1H NMR (DMSO- d_6): δ , ppm 9,15-9,02 (4H), 8,85-8,73 (4H), 8,38-8,30 (4H), 8,04-7,98 (8H), 6,99-6,95 (8H), 3,74-3,73 (12H).

Şekil A.9:(4) Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.



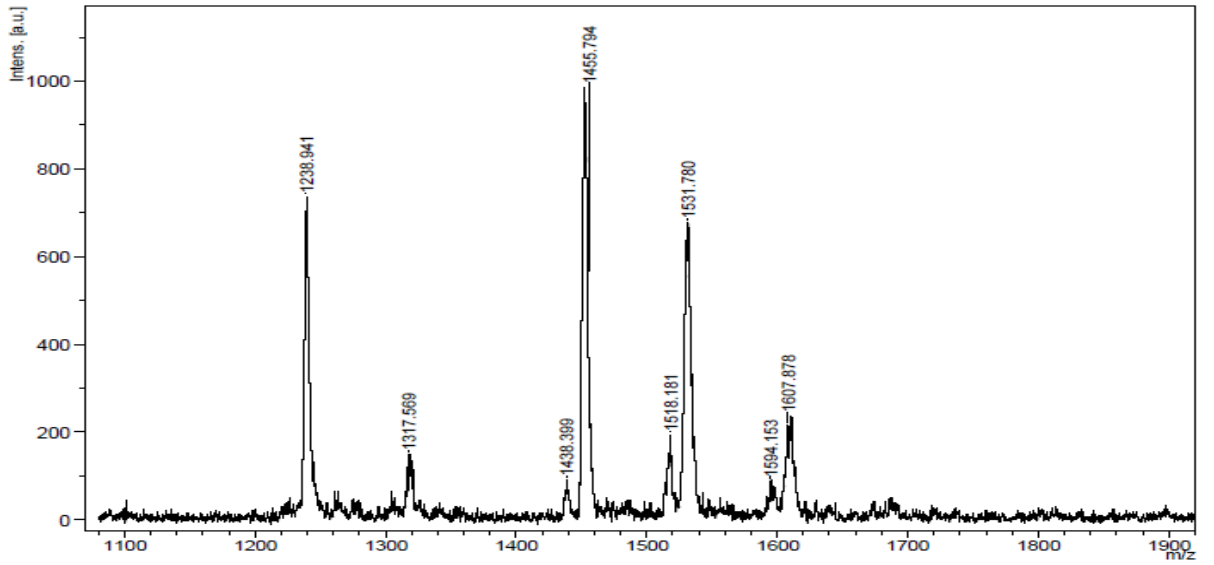
UV-vis (THF): λ_{max} / nm: 354, 681.

Şekil A.10 : (4) Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.



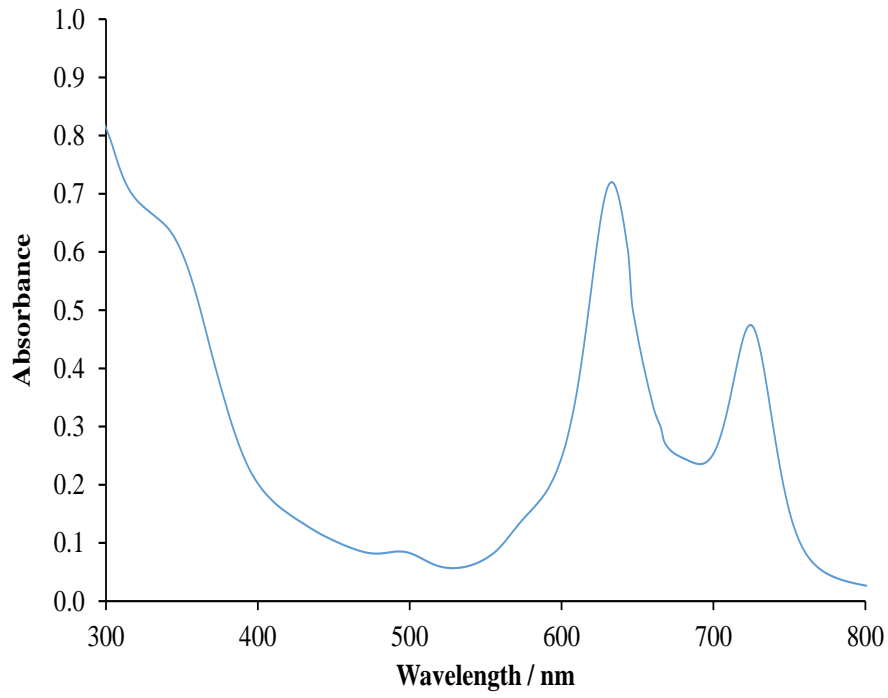
FT-IR ν (cm^{-1}): 2921, 1604, 1474, 1245, 1171, 1018, 824, 739.

Şekil A.11 : (5) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

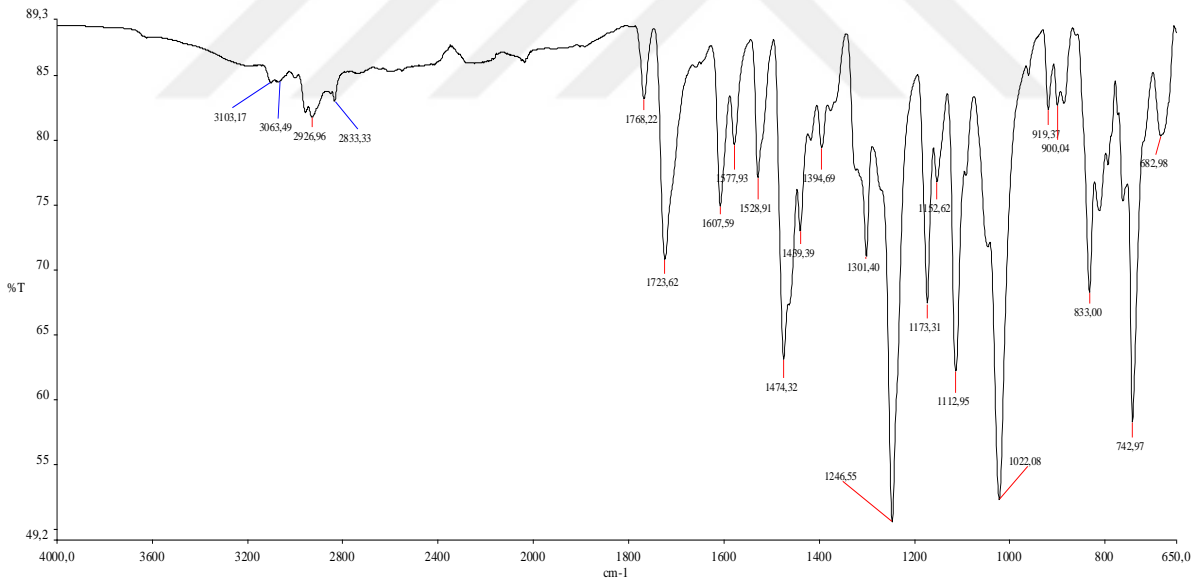


MS (MALDI-TOF): m/z : 1455,79 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

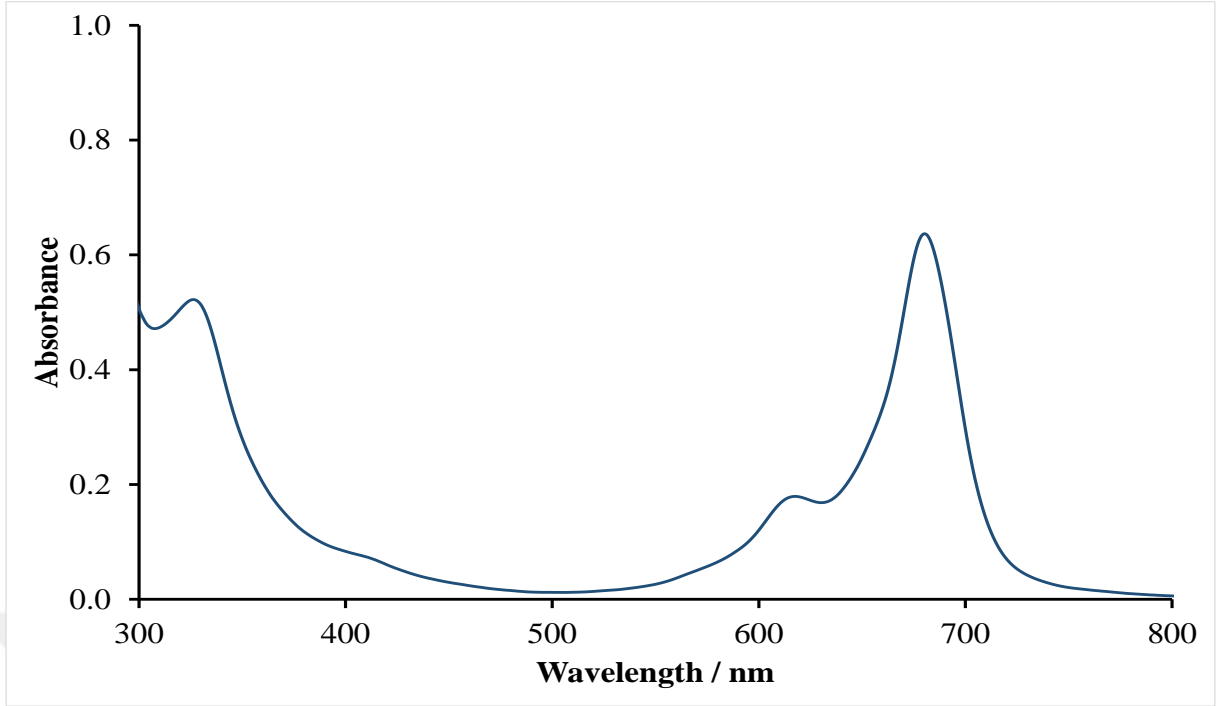
Şekil A.12 : (5) Bileşiğinin Kütle Spektrumu.



Şekil A.13 :(5) Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.

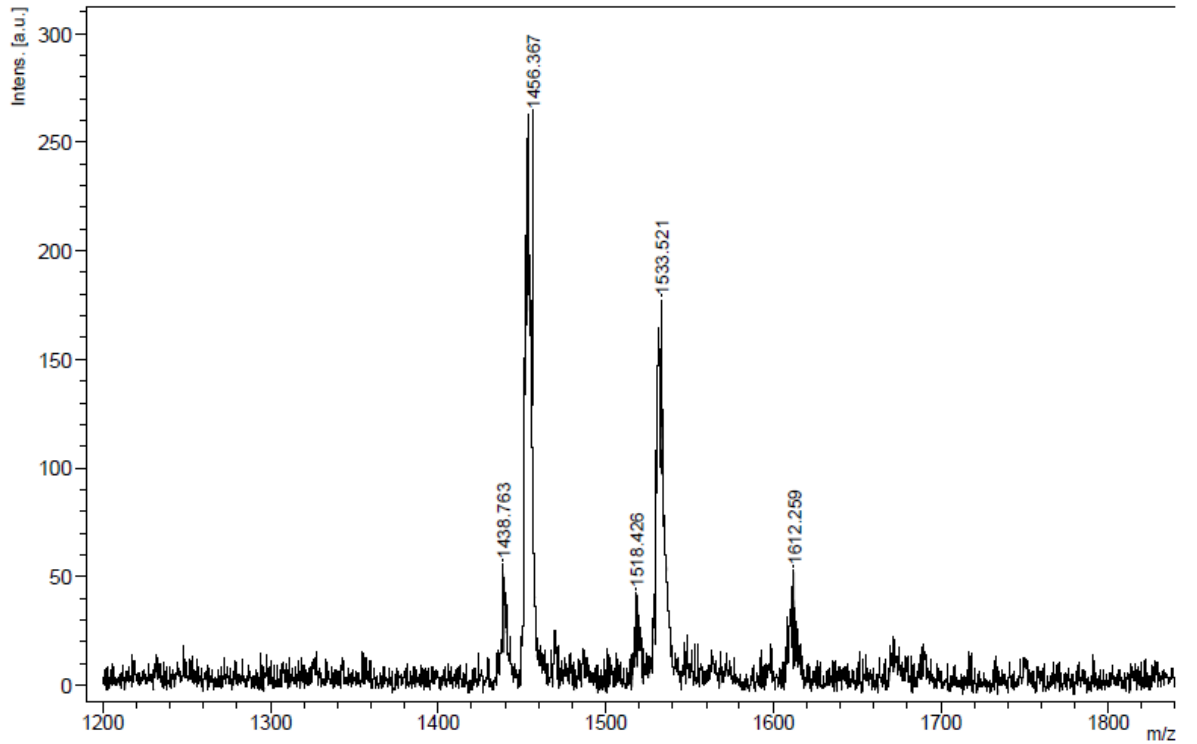


Şekil A.14:(6) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

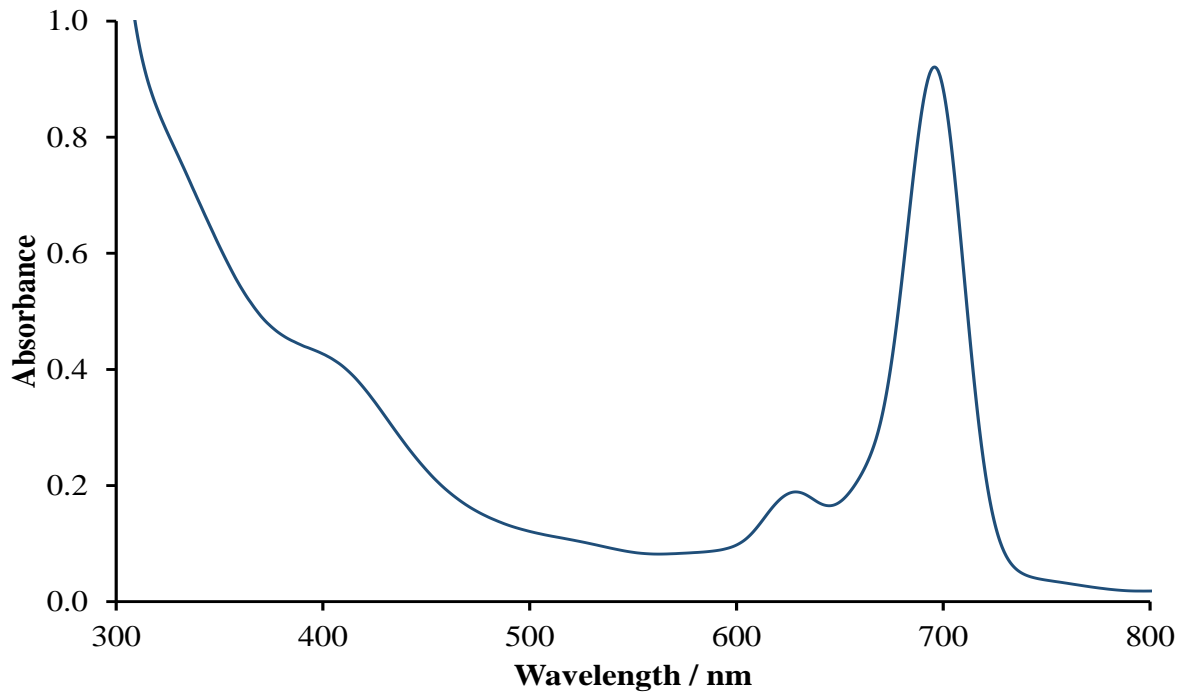


UV-vis (THF): λ_{\max} / nm: 327, 682.

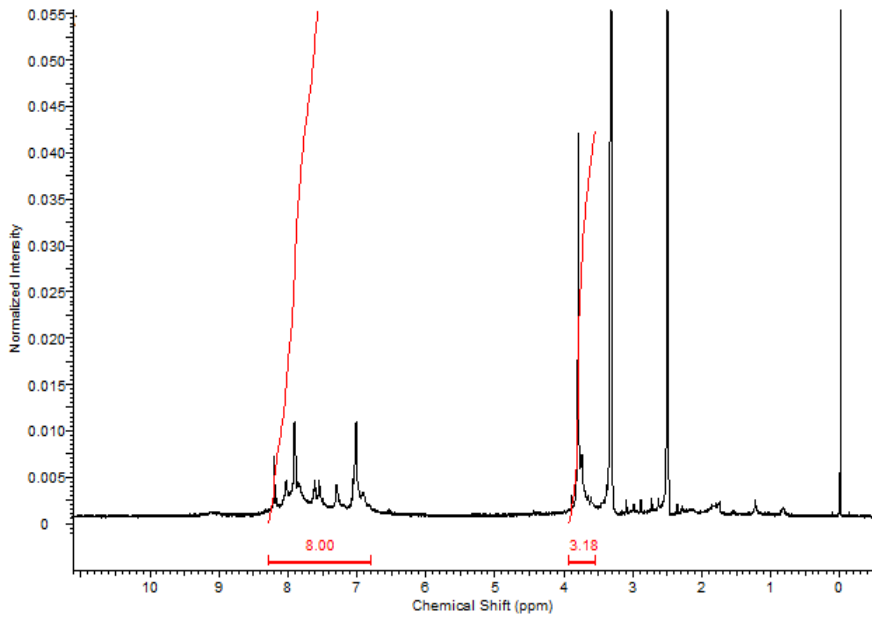
Şekil A.15: (6)Bileşiğinin UV-vis spektrumu.



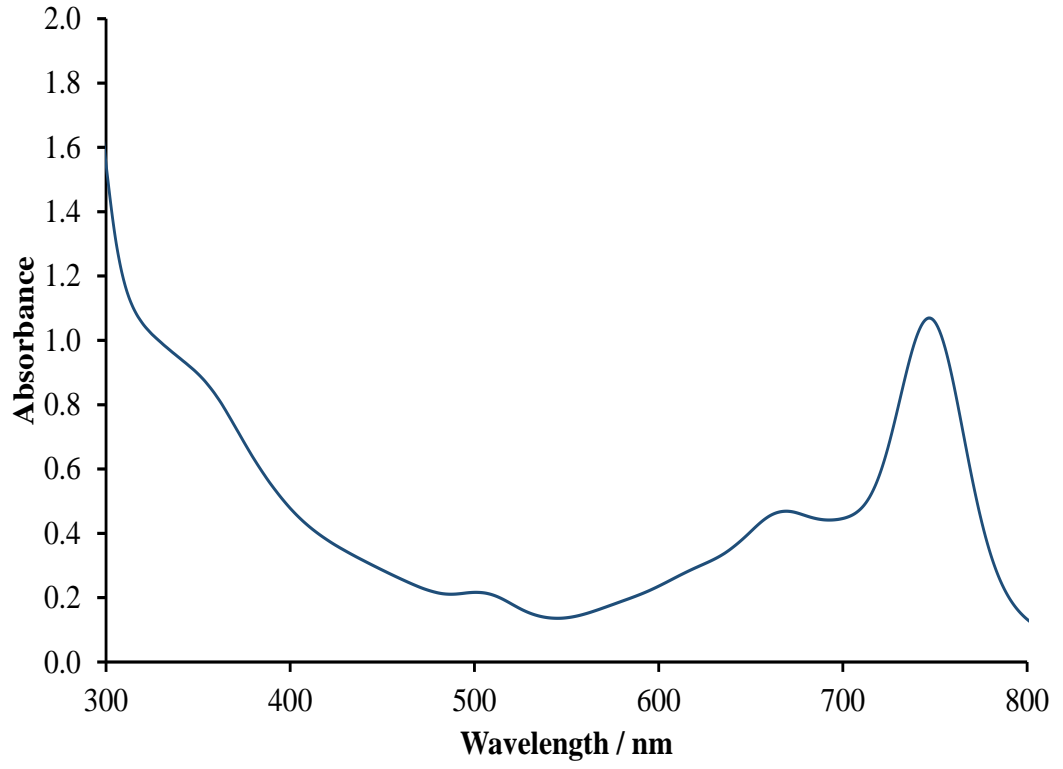
Şekil A.16: (6)Bileşiğinin Maldi-ToffMass spektrumu.



Şekil A.17: (7) Bileşiğinin UV-vis spektrumu.

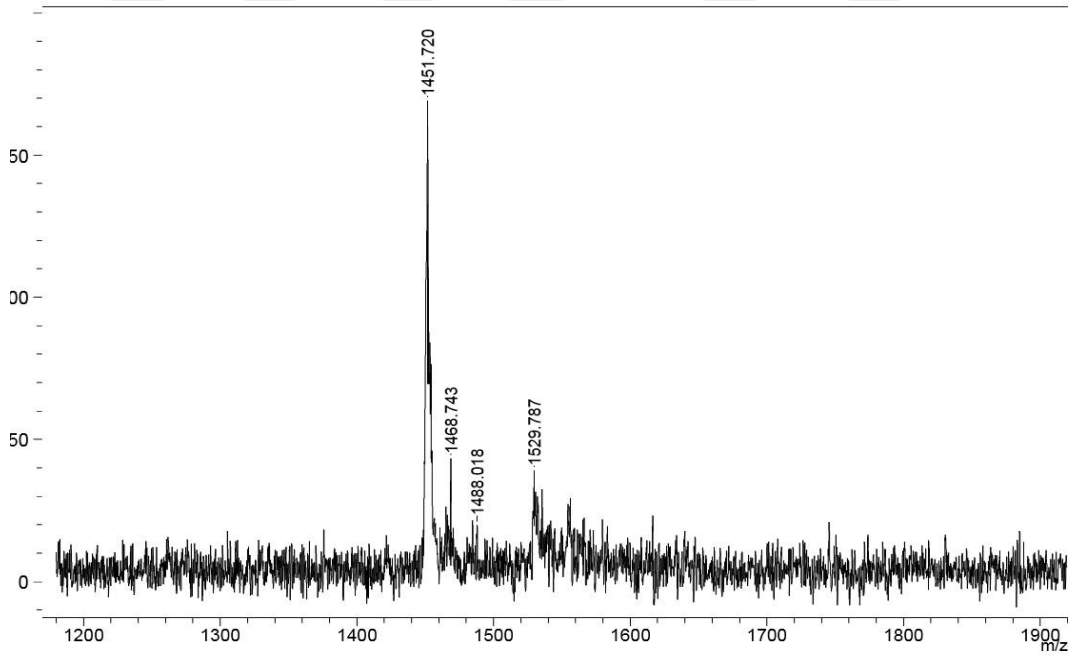


Şekil A.18: (7) Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



UV-vis (THF): λ_{\max} / nm: 349, 749.

Şekil A.19: (8) Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.



Şekil A.20: (8) Bileşiğinin Kütle Spektrumu.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad :Faruk DEMİR
Doğum Tarihi ve Yeri : 31.07.1987-İstanbul
E-posta :fdemir@pendik.bel.tr



ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2013, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programı

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **F. Demir**, H.Yasemin Yenilmez, A. Koca, Z.A. Bayır. 2019.Peripheral metallo-phthalocyanines containing thiazole moieties: Synthesis, characterization, electrochemical and spectroelectrochemical properties and sensor applications, Journal of Electroanalytical Chemistry. 832, 254-265.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **F. Demir**, A. Erdoğan, A. Koca. 2013.Oxygen reduction reaction catalyzed with titanyl phthalocyanines in nonaqueous and aqueous media, Physical Chemistry Chemical Physics 15 (38), 15926-15934.
- V. Çakır, **F. Demir**, Z. Bıyıklıoğlu, A. Koca, H. Kantekin. 2013. Synthesis, characterization, electrochemical and spectroelectrochemical properties of metal-free and metallophthalocyanines bearing electropolymerizable dimethylamine groups, Dyes and Pigments 98 (3), 414-421.
- **F. Demir**, A. Erdoğan, A. Koca. 2013. Titanyl phthalocyanines: Electrochemical and spectroelectrochemical characterizations and electrochemical metal ion sensor applications of Langmuir films,Journal of Electroanalytical Chemistry 703, 117-125.
- Z. Bıyıklıoğlu, V. Çakır, **F. Demir**, A. Koca. 2014.New electropolymerizable metal-free and metallophthalocyanines bearing {2-[3-(diethylamino) phenoxy] ethoxy} substituents, Synthetic Metals 196, 166-172.
- **F. Demir**, Z. Bıyıklıoğlu, A. Koca. 2014. Electrochromism of electropolymerized metallophthalocyanines, Journal of The Electrochemical Society 161 (3), G1-G6.

