

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBAZOL, PİROL SUBSTİTUYE ASİMETRİK
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, ELEKTROKİMYASAL
POLİMERİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Eda KUMRAL

Kinya Anabilim Dalı

Kimya Programı

ARALIK 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBAZOL, PİROL SUBSTİTUYE ASİMETRİK
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, ELEKTROKİMYASAL
POLİMERİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Eda KUMRAL
(509171005)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR

ARALIK 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509171005 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Eda KUMRAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "KARBAZOL, PİROL SUBSTİTUYE ASİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Belkis USTAMEHMETOĞLU**

Prof. Dr. Tülay BAL DEMİRCİ
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa

Teslim Tarihi : 15 Kasım 2019
Savunma Tarihi : 12 Aralık 2019



ÖNSÖZ

Çalışmamın başından itibaren ve öğrencilik hayatım süresince bana her türlü yardım ve desteği sağlayıp, yol gösteren, bana kimyayı sevdiren değerli hocam, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR'a

Çalışmamın elektrokimyasal ölçümlerinin gerçekleşmesini sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Belkis USTAMEHMETOĞLU'na

Laboratuvar çalışmaları ve tez yazım aşamasında her zaman yardım, bilgi ve desteğini esirgemeyen, bu süreçte karşılaştığım zorluklarda hep yanımda olan Sayın Araş. Gör. Dr. Hacer Yasemin YENİLMEZ'e

Laboratuvardaki en büyük yardımcıları, burada geçirdiğim zamanları keyifli ve eğlenceli hale getiren canım arkadaşları Sedef ALBAYRAK ve Buse ŞİMŞEK'e

Her şeyimizi paylaştığımız, birlikte büyüdüğümüz, okulun bana kattığı en güzel arkadaşım Tuğçe USTA'ya

Her zaman yanımda olan, verdikleri maddi manevi desteklerle bugünlere gelmemi sağlayan annem Ayşen KUMRAL'a, babam Teoman KUMRAL'a ve kardeşim Onur KUMRAL'a,

Hayatıma girdiğinden beri her şeyi daha güzel ve anlamlı kılan, her konuda en büyük destekçim olan Hüseyin Cem KILIÇLAR'a

İTÜ BAP Projesi (41717) kapsamında hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi için desteği nedeniyle İTÜ BAP Birimi'ne teşekkür ederim.

Kasım 2019

Eda KUMRAL
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1. Ftalosiyanimler	3
2.2 Ftalosiyanimlerin Karakterizasyonu	6
2.3 Ftalosiyanimlerin Çözünürlükleri.....	7
2.4. Ftalosiyanimlerde Agregasyon.....	8
2.5. Genel Sentez Metotları	9
2.5.1. Sübstitüye olmamış ftalosiyanim sentezi.....	9
2.5.2. Sübstitüye ftalosiyanim sentezi	10
2.5.3. Asimetrik ftalosiyanim sentezi.....	11
2.6. Ftalosiyanimlerin Kullanım Alanları.....	13
2.6.1. Boyar madde ve pigment	13
2.6.2. Antibakteriyel madde olarak kullanımı	13
2.6.3. Tekstilde antibakteriyel madde olarak kullanımı	14
2.6.4. Sensör	15
2.6.5. Katalizör.....	16
2.6.6. Fotodinamik terapi.....	16
2.7. Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri	17
2.7.1. Elektrokimya	17
2.7.2. Elektrokimyasal analiz teknikleri	18
2.8. Ftalosiyanimlerin Elektrokimyasal Davranışları.....	22
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	23
4. DENEYSEL KISIM	25
4.1. Kullanılan Maddeler	25
4.2. Kullanılan Cihazlar	25
4.3. Sentezler.....	25
4.3.1. 4,5-di(heksiltiyo) ftalonitril sentezi.....	25
4.3.2. 2,3,9,10,16,17,23,24 – oktakis (heksiltiyo) ftalosiyanimato kobalt (II) sentezi.....	26
4.3.3. 4-(4-pirol-1-il)fenoksi ftalonitril sentezi.....	26
4.3.4 2,3,9,10,16,17 – heksakis (heksiltiyo) – 23 (24) -(4-(1H-pirol-1-il)fenoksi) ftalosiyanimato kobalt (II) sentezi	27
4.3.5. 4-[9H-karbazol-9-etoksi-] ftalonitril sentezi	27
4.3.6. 2,3,9,10,16,17 – heksakis (heksiltiyo) – 23 (24) -(9H-karbazol-9- etoksi) ftalosiyanimato kobalt (II) sentezi	28

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	29
5.1. Ftalosiyanın ve Başlangıç Maddelerinin Sentez ve Karakterizasyonları	29
5.2. Voltametik Ölçümler	30
REFERANSLAR	35
ÖZGEÇMİŞ.....	47



KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyenin
MPc	: Metalli ftalosiyenin
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
Li₂Pc	: Lityum ftalosiyenin
CV	: Dönüşümlü Voltametri
¹H-NMR	: Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
UV	: Ultraviyole
Cz	: Karbazol
TLC	: Thin Layer Chromatography
\dot{I}_p	: Pik akımı
A	: Elektrot yüzey alanı
D	: Difüzyon katsayısı
ν	: Tarama hızı



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Metalsiz (a), metalli (b) ftalosiyaninlerin ve porfirinlerin (c) genel yapıları.....	3
Şekil 2.2: Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementler.....	4
Şekil 2.3: Subftalosiyanin (SubPc) yapısı.....	4
Şekil 2.4: Superftalosiyanin (SuperPc) yapısı.....	5
Şekil 2.5: Ftalosiyaninlerin geometrik yapıları.....	5
Şekil 2.6: Metalli ve metalsiz Pc'lere ait UV-Vis absorpsiyon pikleri.....	6
Şekil 2.7: Periferel ve non-periferel konumlar.....	7
Şekil 2.8: Tetra-sübstitüe ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri.....	8
Şekil 2.9: 4 koordinasyonlu ve 6 koordinasyonlu MPC'lerde agregasyon.....	8
Şekil 2.10: Metalsiz Pc sentez yöntemleri.....	9
Şekil 2.11: Metalli ftalosiyanin sentezi.....	10
Şekil 2.12: Asimetrik ftalosiyanin sentezi.....	11
Şekil 2.13: Subftalosiyaninden asimetrik ftalosiyanin sentezi.....	12
Şekil 2.14: Polimer destekli sentez yöntemiyle asimetrik ftalosiyanin sentezi.....	12
Şekil 2.15: Bakır ftalosiyanin pigmentleri.....	13
Şekil 2.16: Tetra simetrik sübstitüe fenilimino ftalosiyanin yapısı (M: Co, Zn, Cu, Ni).....	14
Şekil 2.17: Azo grupları içeren Pc yapısı.....	14
Şekil 2.18: CuPc içeren cam karbon elektrot ile yapılan çalışmanın şemasal özeti...15	15
Şekil 2.19: Fotodinamik terapi mekanizması.....	16
Şekil 2.20: Elektro Analitik Teknikler gösterim şekli	18
Şekil 2.21: Voltametrik analizlerde dalga şekilleri.....	19
Şekil 2.22: (a) Voltaj-zaman dalga formu (b) 6,0 mM K ₃ FeCN ₆ , 1,0 M KNO ₃ içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı.....	20
Şekil 4.1: 4,5-di(hekziltiyo) ftalonitril sentezi (1).....	25

Şekil 4.2: 2,3,9,10,16,17,23,24 – oktakis(hekziltiyo) ftalosiyanimato kobalt(II) (2).....	26
Şekil 4.3: 4-(4-pirol-1-il)fenoksi ftalonitril sentezi (3).....	26
Şekil 4.4: 2,3,9,10,16,17 – hekzakis (hekziltiyo) – 23 (24) -(4-(1H-pirol-1-il)fenoksi) ftalosiyanimato kobalt (II) sentezi (4).....	27
Şekil 4.5: 4-[9H-karbazol-9-etoksi-]ftalonitril sentezi (5).....	27
Şekil 4.6: 2,3,9,10,16,17 – hekzakis (hekziltiyo) – 23 (24) -(9H-karbazol-9- etoksi) ftalosiyanimato kobalt (II) sentezi (6).....	28
Şekil 5.1: 1×10^{-3} M AsCzCoPc maddesinin -2 V'den 1.7 V'ye, değişen tarama hızlarındaki CV analizi.....	31
Şekil 5.2: 1×10^{-3} M AsCzCoPc maddesinin -2 V'den 1.7 V'ye değişen tarama hızlarındaki CV analizi.....	31
Şekil 5.3: 1×10^{-3} M AsCzCoPc maddesinin polimer büyümesinin gözlemi.....	32
Şekil 5.4: Monomersiz çözeltide P[ASCzCoPc] yapısının 0 V ile 1.5 V arasında analizi.....	32
Şekil 5.5: 1×10^{-3} M PyCoPc maddesinin polimer büyümesinin gözlemi.....	33
Şekil 5.6: Monomersiz çözeltide P[PyCoPc] yapısının 0-1.5 V arasındaki CV'si.....	33
Şekil A.1: 1 bileşiminin FT-IR spektrumu.....	39
Şekil A.2: 2 bileşiminin FT-IR spektrumu.....	39
Şekil A.3: 2 bileşiminin UV-Vis spektrumu.....	40
Şekil A.4: 3 bileşiminin FT-IR spektrumu.....	40
Şekil A.5: 3 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	41
Şekil A.6: 4 bileşiminin kütle spektrumu.....	41
Şekil A.7: 4 bileşiminin UV-Vis spektrumu.....	42
Şekil A.8: 4 bileşiminin FT-IR spektrumu.....	42
Şekil A.9: 5 bileşiminin FT-IR spektrumu.....	43
Şekil A.10: 5 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	43
Şekil A.11: 6 bileşiminin kütle spektrumu.....	44
Şekil A.12: 6 bileşiminin UV-Vis spektrumu.....	44
Şekil A.13: 6 bileşiminin FT-IR spektrumu.....	45

KARBAZOL, PİROL SUBSTİTUYE ASİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Ftalosiyanimler termal kararlılıkları, kimyasal dirençleri, elektriksel ve optiksel özelliklerinden dolayı hem teorik alanda hem de uygulama alanında büyük öneme sahip heterosiklik sistemlerdir. 1907 yılında tesadüf eseri keşfedilen bu bileşiklerin yapısı ise daha sonraki yıllarda aydınlatılabilmektedir. 18 π elektronlu aromatik bir yapıya sahip olan bu bileşikler sahip oldukları 1.35 Å halka boşluğuna çok çeşitli metalleri alabilmektedir. Metallerin çeşitliliği sonucunda ortaya çıkan bileşiklerin de özellikleri çeşitlenmektedir.

Pc'ler HNO_3 ve KMnO_4 gibi kuvvetli oksitleyiciler dışında asitlerle reaksiyon vermezken bu bileşiklerle etkileşimi sonucu ise başlangıç bileşiği olan ftalimide dönüşürler. Termal olarak da çok kararlı olan bu bileşiklerin erime noktaları yoktur.

Pc bileşiklerinin UV-Vis spektrumunda verdikleri karakteristik pikleri sayesinde kolayca karakterizasyonu gerçekleştirilebilmektedir. Spektrumda 600-720 nm arasında şiddetli Q-bandı, 300-400 nm aralığında ise daha az şiddette B-bandı vermektedirler.

Kullanım alanları çok geniş olan ftalosiyanim bileşiklerinin bu alanlarda kısıtlamaya yol açan özellikleri ise organik çözücülerde çözünürlüklerinin çok düşük olmasıdır. Bu sorunu aşmak için ise ftalosiyanim bileşiklerinin periferik ve non-periferik konumlarına çeşitli süstitüentler eklenmektedir. Bu süstitüentlerin hacimli gruplardan seçilmesi sonucu agregasyon da önlenmiş olmaktadır.

Süstitüentlerinin aynı ya da farklı olmasına göre simetrik ya da asimetrik ftalosiyanimler olarak adlandırılmaktadırlar. Simetrik ftalosiyanimler, bütün süstitüentleri aynı olup sentezi ve saflaştırılması daha kolay olan bileşiklerdir. Asimetrik ftalosiyanimler ise saflaştırılması kompleks kromatografik yöntemler içeren bileşik türüdür. Asimetrik ftalosiyanimlerin sentezi için üç farklı yöntem bulunmaktadır: İstatistiksel karışım yöntemi, subftalosiyanim yöntemi ve polimer destekli sentez yöntemi. Bunlardan en sık kullanılan yöntem ise istatistiksel karışım yöntemidir.

Ftalosiyanimlerin elektrokimyasal özellikleri, Pc'nin bir ligand oluşundan kaynaklı merkezinde bulundurduğu metal katyonunun ve üzerindeki 18 π -elektron sistemi arasında gerçekleşen etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyanimin indirgenip yükseltgenmesinin yanı sıra merkezde bulunan metal katyonu da indirgenip yükseltgenebilir.

Elektrokimyasal analiz yöntemlerinden birisi olan dönüşümlü voltametri tekniği ftalosiyanimlerin komplekslerinin, merkezlerindeki metallerinde veya kendi

üzerlerindeki yapıdan kaynaklı elektrokimyasal olayların incelenmesini mümkün kılar. Yapının üzerine eklenmiş süstitüentlerin de bu yapıya etkisinin analizi mümkündür.

Bu çalışmada 2,3,9,10,16,17,23,24 – oktakis (hekziltiyo) ftalosiyanimato kobalt (II) sentezi ve pirol ve karbazol süstitüe 2,3,9,10,16,17 – hezakis (hekziltiyo) – 23 (24) -(4-(1H-pirol-1-il)fenoksi) ftalosiyanimato kobalt (II) ve 2,3,9,10,16,17 – hezakis (hekziltiyo) – 23 (24) -(9H-karbazol-9- etoksi) ftalosiyanimato kobalt (II) asimetrik ftalosiyanimlerin ve bunların başlangıç bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları IR, UV-Vis, H-NMR ve kütle spektroskopileri ile yapılmıştır.

İkinci kısımda ise karbazol ve pirol süstitüe asimetrik ftalosiyanimlerinin ve bu bileşikten elektropolimerizasyonla elde edilen polimer yapılarının elektrokarakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.



SYNTHESIS, ELECTROPOLYMERIZATION AND CHARACTERIZATION OF PYRROLE, CARBAZOLE SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Phthalocyanines are heterocyclic molecules that show great thermal stability, chemical resistance, electrical and optical properties. That properties make phthalocyanines feasible for applications of electrical and optical fields. Phthalocyanines discovered in 1907 by coincidence. However, its molecular structure was brightened years later. It is a strong field ligand which has an aromatic 18 π electron system at the skeleton of the structure. Inner free space of 1.35 Å° makes phthalocyanine accept different kinds of metals to its center to create a complex. As the metal changes, the chemical behaviours of the phthalocyanine change as well.

Phthalocyanines generally do not react with acids, only nitric acid, potassium permanganate or that kind of acids may able to oxidize phthalocyanine to its starting reactant, phthalamide. That chemical resistance is a valuable benefit for phthalocyanines, furthermore phthalocyanines have very high thermal stability too. As a result of that thermal stability, there is no melting point observed for phthalocyanines.

Phthalocyanine complexes have characteristic bands on UV-Vis spectrums which makes it possible, even easy to distinguish whether it is a phthalocyanine or not. In the spectrum, a strong Q-band around 600-720 nm and a less strong B-band around 300-400 nm can be observed.

The most preferred method for the synthesis of metalophthalocyanine is by boiling the commonly used starting material, phthalonitrile, with a suitable high-boiling solvent in the presence of a template-forming metal ion. Alkyl chains, simple functional groups such as amine, ether and thiol, as well as substituents such as crown ether, dendrimer and ferrocene, can also be attached to phthalocyanines. With the addition of these groups, the uses of phthalocyanines are diversified. The method of cyclotetramerization of the substituted starting materials with metal is generally used to obtain substituted phthalocyanines.

Phthalocyanines find themselves wide usage areas. However it cannot be dissolved in most of the organic solvents. It diminishes the feasibility of the phthalocyanine. To be able to overcome that disadvantage, different kinds of substituents are being attached to the skeleton of phthalocyanine, either peripheral or non-peripheral positions of it. By choosing that substituents as considerably large groups, it can be protect the skeleton of the phthalocyanine to be aggregated. While modifying the phthalocyanine, it is not necessary to stick only one type of substituent to a skeleton four times. Substituent groups can differ on one phthalocyanine structure. By the symmetry of the substituents, they were named as symmetric or asymmetric

phthalocyanines. Symmetric phthalocyanines are containing only one type of substituent, which is generally bonded to main structure four times by a covalent bond each. They are easy to purify. However, asymmetric phthalocyanines may require advanced chromatographic methods to be able to be purified. There are three different methods for the synthesis of asymmetric phthalocyanines: Statistical condensation method, subphthalocyanine method and polymer supported synthesis method. The most commonly used method is the statistical condensation method.

In the statistical condensation method, although the synthesis step is easy, it is difficult to separate the targeted compound from the product mixture obtained. Various chromatographic methods are used for separation. In the subphthalocyanine method, although it is very easy to purify the targeted asymmetric phthalocyanine structure, it is difficult to synthesize the subphthalocyanine structure. In the polymeric assisted synthesis method, which is the last synthesis method, bonding and breaking the polymeric structure to the compound complicates the process.

Phthalocyanines have a wide range of uses. Because of their colors, they are mostly used as dyestuff. As a result of various studies, some metal phthalocyanine derivatives have been shown to show antibacterial properties against various bacterial species. The antibacterial properties of phthalocyanines differ according to the metal ion and the substituents. Phthalocyanines and metal complexes can be also used in various sensor devices because their properties can be modified according to the ambient conditions. Furthermore, phthalocyanine compounds having redox active metal ions are used as catalysts in many reactions.

Electrochemistry is actively used industrially for the synthesis of 1A metals such as metallic sodium, potassium, and 2A metals such as calcium magnesium, for the coating of plates with transition metals to use in the basic reaction types of chemistry, reductions, oxidations or other organic synthesis steps. Coating has been applied in the industry with high efficiency and success for many years. The science of electrochemistry, which is formed on these foundations, is also used in battery development fields today. Various methods in electrochemistry are also used for analytical purposes. These methods can be classified as electrochemical analyzes. Electrochemical analysis techniques can be simply divided into dynamic and static methods. Systems where net current is zero are called static systems, and methods where net current changes are called dynamic techniques. Voltammetry is a technique based on voltage measurement. It is one of the measurement techniques that find the most usage area among electroanalytical methods. This technique works by measuring the change in current value in the system based on the changed voltage.

Phthalocyanines electrochemical features caused from the interaction between the 18 π electron system of the phthalocyanine and the metal which is bonded to it. It is possible to reduce or oxidize the phthalocyanine, but it is also possible to oxidize or reduce the metal too.

To be able to observe this electrochemical features of phthalocyanine cyclic voltammetry is used. This technique makes it possible to analyze the interactions between metal and the phthalocyanine. Also effect of the substituents on phthalocyanine can be observed by this technique.

At the beginning of the study, the synthesis of 4,5-di (hexylthio) phthalonitrile, 4- (4-pyrrol-1-yl) phenoxy phthalonitrile and 4- [9H-carbazol-9-ethoxy-] phthalonitrile was performed. The synthesis of asymmetric phthalocyanines was then carried out using these starting compounds. Following that, synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24 – octakis (hexylthio) phthalocyaninato cobalt (II) and pyrrole and carbazole substituted

2,3,9,10,16,17 – hexakis (hexylthio) – 23(24) - (4-(1H-pyrole-1-yl)phenoxy) phthalocyaninato cobalt (II) and 2,3,9,10,16,17 – hexakis (hexylthio) – 23(24) – (9H-carbazole-9-etoxy) phthalocyaninato cobalt (II) were performed.

Characterisation of these compounds was performed by IR, UV-Vis, H-NMR and mass spectroscopies.

At the second part of this thesis, carbazol and pyrole substituted phthalocyanines, and their electropolymerized polymer structures were characterized by electrochemistry.



1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası, çok geniş kullanım alanına sahip koordinasyon bileşiklerini inceleyen ve anorganik kimyanın en hızlı gelişen dalıdır. Bu bileşiklerle ilgili Alfred Werner ve Sophus Meds Jorgensen'in yaptıkları ile bu alandaki modern çalışmaların temeli atılmıştır.

Koordinasyon bileşikleri merkezinde bir metal atomu barındıran ve iyon ya da moleküllerin bu metal atomunu sardığı bileşiklerdir. Çözücüde bozunmama özelliğinden dolayı kendine geniş bir kullanım alanı bulmuştur. İlaç sanayiinde, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayiinde, suların sertliğinin giderilmesinde, stabilizatör maddelerin sentezinde, tekstil sanayiinde boyar madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılarda da önemli bir yeri vardır.

Son yıllarda gerek temel bilimde gerekse uygulamalı çalışmalarda hakkında fazlasıyla araştırma yapılan konulardan biri de tetrapirel türevleri olarak gruplandırılabilen porfirinler, porfirazinler, ftalosiyeninler ve tetrabenzo porfirinlerdir [36].

Termal ve kimyasal kararlılığa sahip ftalosiyeninler tamamen sentetik ürünlerdir. Bu olumlu özelliklerinin yanında çözünürlüklerinin düşük olması nedeniyle de kullanım alanı kısıtlanmaktadır [8]. Çözünürlük sorununu aşmak ve uygulama alanlarını genişletmek için periferel pozisyonlara uzun zincirler ya da hacimli gruplar ilave edilir. Ftalosiyenin bileşikleri eklenen gruplara göre farklı özellikler gösterdiğinden ve amaca uygun olarak bileşikler modifiye edilebildiğinden kullanım alanları çeşitlenmiştir. Bunlardan bazıları fotodinamik tedavi, boyama, optik veri depolama, katalizör, kimyasal sensör yapımı ve katalizör olarak kullanımınıdır.

Elektrokimyasal analiz yöntemleri kendilerini çok farklı sınıflandırmalar içerisine dahil edebilmekle beraber, en basit olarak dinamik yöntemler ve statik yöntemler olarak ayrılabilir. Ftalosiyeninlerin elektrokimyasal özellikleri, Pc'nin bir ligand oluşundan kaynaklı merkezinde bulundurduğu metal katyonunun ve Pc üzerindeki 18π -elektron sistemi arasında gerçekleşen etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.

Ftalosiyenin indirgenip yükseltgenmesinin yanı sıra merkezde bulunan metal katyonu da indirgenip yükseltgenebilir.

Elektrokimyasal analiz yöntemlerinden birisi olan dönüşümlü voltametri tekniği ftalosiyaninlerin komplekslerinin, merkezlerindeki metallere ve ya kendi üzerlerindeki yapıdan kaynaklı elektrokimyasal olayların incelenmesini mümkün kılar. Yapının üzerine eklenmiş süstitüentlerin de bu yapıya etkisinin analizi mümkündür.

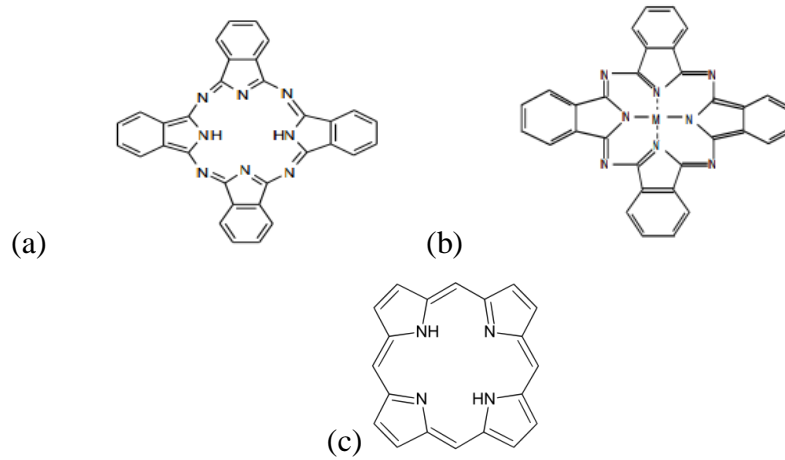


2. TEORİK KISIM

2.1. Ftalosiyeninler

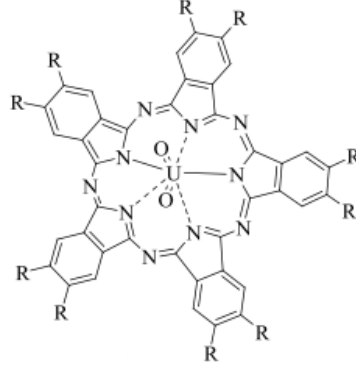
Ftalosiyeninler, ilk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik asitten orto-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. 1928 yılında Scottish Dyes şirketinde ftalik anhidritten ftalimid sentezi sırasında başlayan olaylar, ftalosiyenin yapısının aydınlatılmasına yol açmıştır. Reaksiyonun gerçekleştiği cam kabın çatlaması ve reaksiyon karışımının dıştaki çeliğe maruz kalması sonucu mavi yeşil bir materyal oluşmuştur. Scottish Dyes firmasındaki iki çalışan (Dandridge ve Dunsworth) tarafından bu madde incelenmiş ve çok stabil yapısı ile potansiyele sahip bir pigment olduğu açığa çıkmıştır. 1930'larda Linstead tarafından elementel analiz, oksidatif bozunma yöntemleri ile metallsiz ftalosiyenin bileşiminin doğru yapısına ulaşılmıştır. Sonraki yıllarda bu yapı X-Ray difraksiyonu yöntemi ile doğrulanmıştır.

Genel olarak bir Pc molekülü dört izoindol halkası içeren düzlemsel, 18π elektronlu aromatik bir hetero sistemdir. Porfirin yapısına benzerliğinden dolayı tetraazatetrabenzporfirin olarak da adlandırılır (Şekil 2.1). Linstead'in ilk makalelerinde yer alan ftalonitrilden Pc sentezleme yöntemi, laboratuvar ölçekli sentezlerde en çok tercih edilen metottur [1].



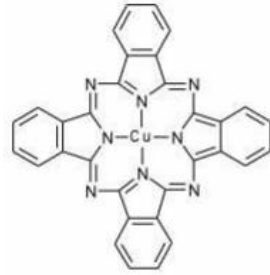
Şekil 2.1: Metallsiz (a), metalli (b) ftalosiyeninlerin ve porfirinlerin (c) genel yapıları.

SubPc dışında farklı bir ftalosiyanın türevi de beş izoindol ünitesi ve Uranyum merkezli süperftalosiyanın (SuperPc) dir. SuperPc (Şekil 2.4) bileşiklerinin de UV-Vis spektrumunda 914 nm ve 420 nm’de şiddetli pikleri vardır [4,5].

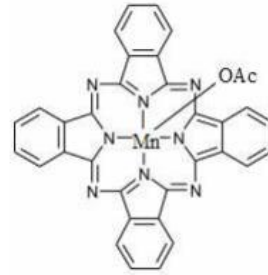


Şekil 2.4: Superftalosiyanın (SuperPc) yapısı

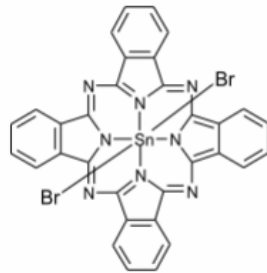
Koordinasyon sayısı dört olan ftalosiyanın bileşikleri genellikle kare düzlem bileşik yaparlar. Daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle kompleks oluşturduğunda kare piramit veya oktahedral yapılar oluşur. Metal atomu olarak lantanit ve aktinit tercih edildiğinde ise 8 koordinasyonlu sandviç kompleksler oluştururlar (Şekil 2.5) [6].



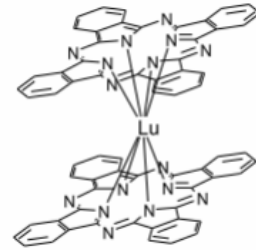
a) Kare Düzlem Yapısındaki Ftalosiyanın



b) Kare Piramit Yapısındaki Ftalosiyanın



c) Oktahedral Yapısındaki Ftalosiyanın d) Sandviç Yapısındaki Ftalosiyanın

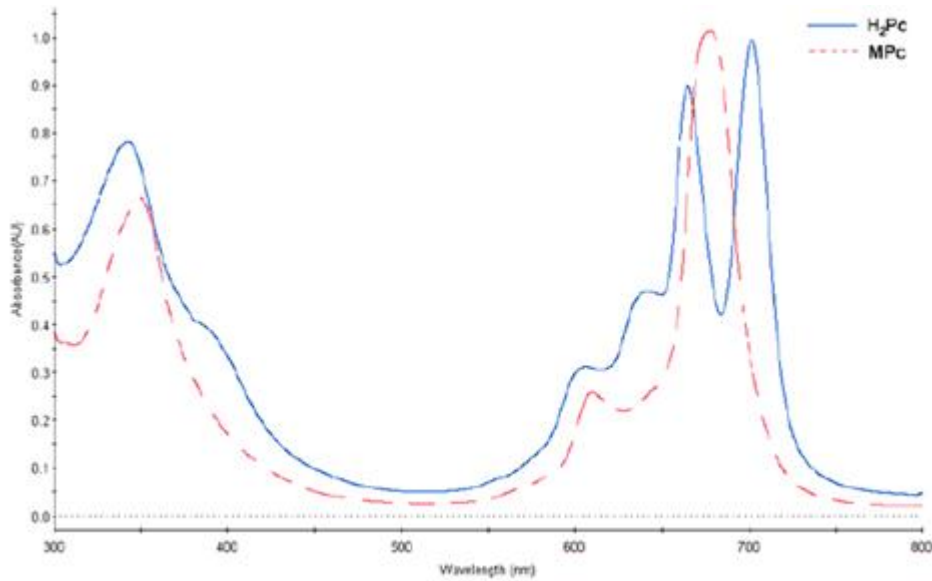


Şekil 2.5: Ftalosiyanınların geometrik yapıları

Ftalosiyanın elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki çeşidi vardır. Merkez metal atomunun alkali ve toprak alkali metallere seçildiği durumda elektrovalent Pc olarak adlandırılırlar ve organik çözücülerde çözünürler. Su, seyreltik organik asit veya sulu alkol ile reaksiyona girdiklerinde metal yapıdan ayrılır. Ftalosiyanın daha kararlı yapıya sahip olan çeşidi kovalent Pc'ler ise vakumda 400-500°C'de bozunmadan süblimleşirler. Termal kararlılığa sahip olan bileşiklerin çoğu erime noktasına sahip değildir. Metal-Pc bağı çok kuvvetli olduğundan HNO₃ dışındaki anorganik asitler ile reaksiyon vermezler. Bütün Pc bileşikleri HNO₃ ve KMnO₄ gibi kuvvetli oksitleyicilerle ftalimide dönüşürler [7].

2.2 Ftalosiyanın Karakterizasyonu

Pc bileşiklerinin karakterizasyonu için UV-Vis, IR, Kütle, NMR Spektroskopisi gibi klasik yöntemler tercih edilmektedir. Ftalosiyanın bileşikleri UV-Vis Spektrumunda 600-720 nm aralığında şiddetli Q-Bandı, 300-400 nm aralığında ise şiddeti daha düşük olan B-Bandı vermektedir. Bu pikler Pc bileşikleri için karakteristik olup, aynı zamanda bileşiğin metali ya da metalsiz olduğunu da anlamayı sağlamaktadır. Metalli Pc'ler D_{4h} simetrisine sahipken, metalsiz Pc'ler D_{2h} simetrisine sahiptir. Simetri farkından dolayı UV-Vis spektrumunda Q-Bandının şeklinde fark oluşur; metalli Pc'lerde Q-Bandında tek absorpsiyon piki gözlenirken, metalsizlerde Q-Bandı ikiye yarılmış haldedir (Şekil 2.6).

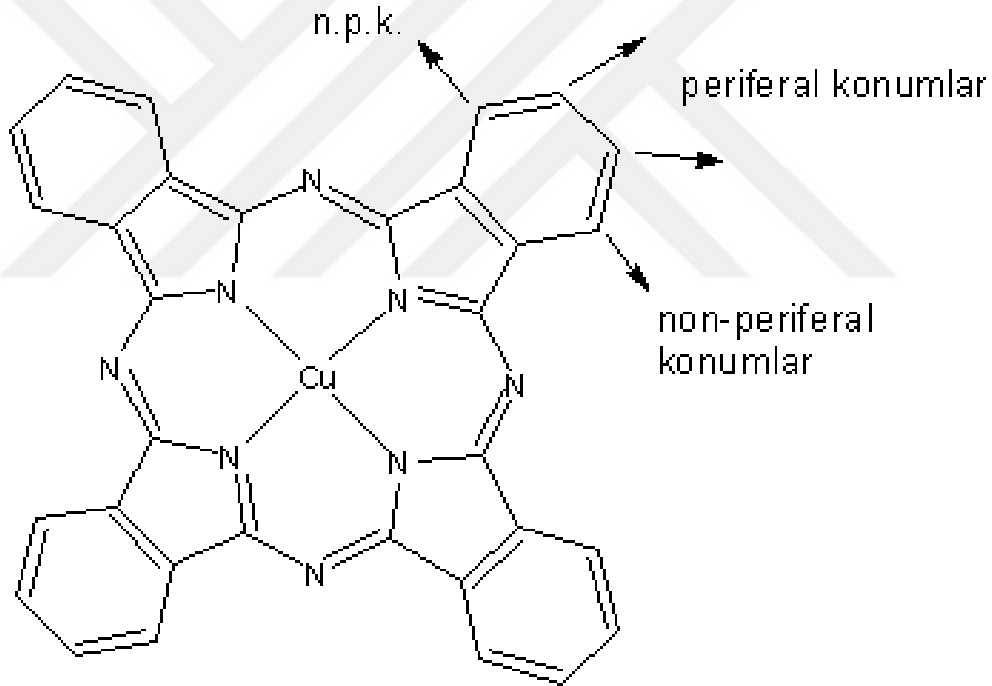


Şekil 2.6: Metalli ve metalsiz Pc'lere ait UV-Vis absorpsiyon pikleri

Ftalosiyenin bileşiklerinin karakterizasyonunda kullanılan başka bir yöntem de IR Spektroskopisidir. IR spektrumlarında 3030 cm^{-1} 'de aromatik halkadan kaynaklı C-H gerilme bandı, 1600 cm^{-1} ve 1475 cm^{-1} 'de C-C gerilme titreşimi karakteristik olarak gözlenmektedir. Ayrıca, Pc'nin metalli ya da metallsiz olduğunu 3298 cm^{-1} civarında görülen N-H gerilme titreşim bandından anlaşılabilir [4].

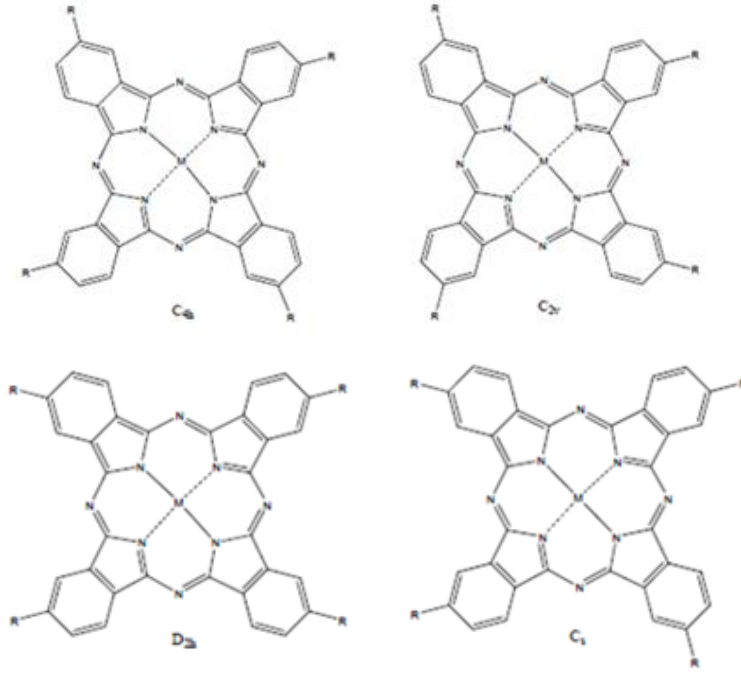
2.3 Ftalosiyenin Çözünürlükleri

Ftalosiyenin, organik çözücülerde çözünürlüğü oldukça düşük bir bileşiktir. Çözünürlüğün artırılması, periferel ya da non-periferel pozisyonlara (Şekil 2.7) alkoksi, ariloksi, alkiltiyozincirlerinin ya da hacimli grupların eklenmesiyle sağlanabilir [8]. Pc bileşiklerinde çözünürlüğü arttırmanın başka bir yolu da merkez metal atomuna aksiyel ligandların eklenmesidir.



Şekil 2.7: Periferel ve non-periferel konumlar

Başlangıç bileşiklerinde bir ya da iki uç grup olmasına bağlı olarak tetra- sübstitüe ve okta- sübstitüe ftalosiyeninler elde edilir. Tetra- sübstitüe ve okta- sübstitüe ftalosiyeninlerin çözünürlükleri karşılaştırıldığında izomer karışımı şeklinde elde edilen tetra- sübstitüe ftalosiyeninlerin (Şekil 2.8), simetrik yapıya sahip okta- sübstitüe ftalosiyeninlerden daha iyi çözüldüğü gözlenmiştir [7].

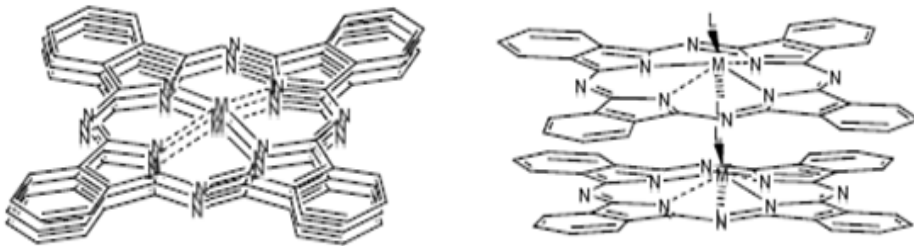


Şekil 2.8: Tetra-sübstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri

2.4. Ftalosiyaninlerde Agregasyon

Agregasyon, çözücü içerisindeki moleküllerin kümeleşmesiyle oluşur. Ftalosiyaninlerde agregasyon, düzlemsel yapıya sahip moleküllerin üst üste istiflenmesi nedeniyle oluşur. Agregasyonun varlığı UV-Vis Spektroskopisinde, Q-bandının solunda bir omuz oluşumu ve dolayısıyla da Q-bandının şiddetinde bir azalma gözlenir.

Dört koordinasyonlu Pc bileşikleri düzlemsel yapıda olduğundan agregasyona eğilimlidir. 6 koordinasyon sayısına sahip Pc'lerde ise aksiyel konumda ligand olduğundan agregasyon azalmaktadır (Şekil 2.9). Agregasyonu önlemek için koordinasyon sayısının artırılması dışında hacimli grupların uç grup olarak tercih edilmesiyle istiflenme azaltılabilir [4,9].



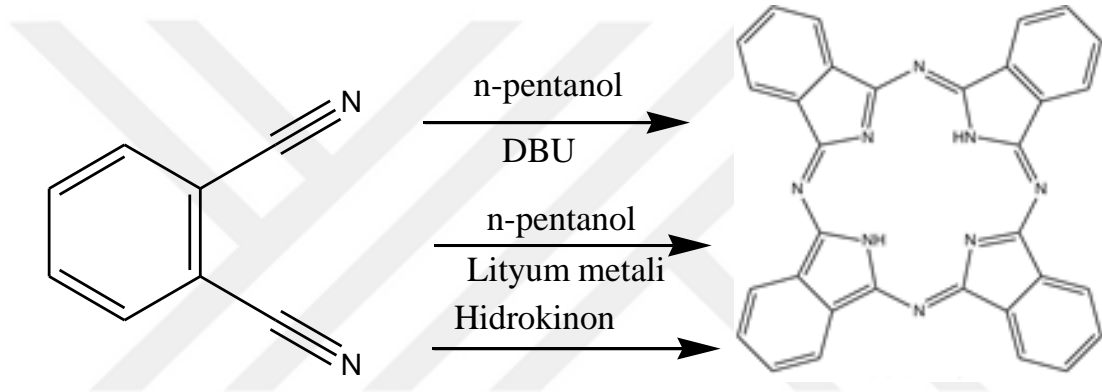
Şekil 2.9: 4 koordinasyonlu ve 6 koordinasyonlu MPc'lerde agregasyon

2.5. Genel Sentez Metotları

2.5.1. Sübstitüye olmamış ftalosiyanin sentezi

2.5.1.1. Metalsiz ftalosiyanin sentezi (H₂Pc)

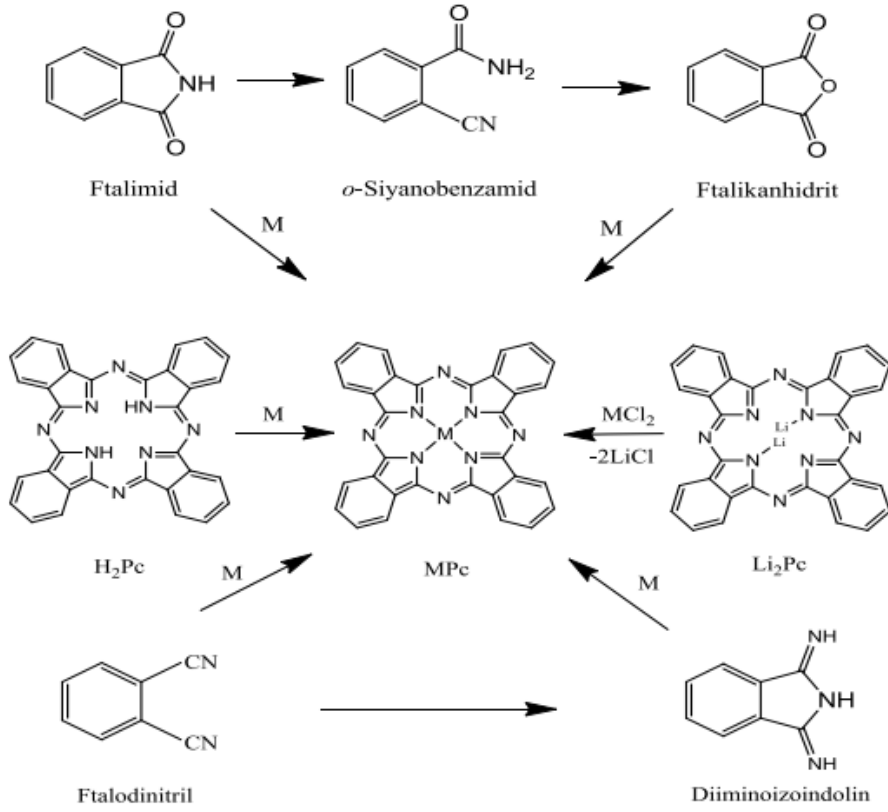
1,2-disiyanobenzen (ftalonitril) ftalosiyanin bileşiklerinin sentezinde en sık kullanılan başlangıç maddesidir. Metalsiz ftalosiyanin (H₂Pc) elde etmek için ilk yöntem hidrokinonun erime noktasında ftalonitril siklotetramerizasyonudur. Bir diğer yöntem olarak ftalonitrilin n-pentanol içerisinde DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en) varlığında siklotetramerizasyonu gösterilebilir. İlave olarak, ftalonitrilin n-pentanol içerisinde çözünmüş lityum metali çözeltisi ile kaynatılması sonucu da metalsiz Pc elde edilebilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Metalsiz Pc sentez yöntemleri

2.5.1.2. Metalli ftalosiyanin (MPc) sentezi

Metalli ftalosiyanin eldesi için en çok tercih edilen yöntem, sık kullanılan başlangıç maddesi olan ftalonitrilin template etki yaratan metal iyonu varlığında yüksek kaynama noktasına sahip uygun bir çözücü ile kaynatılmasıdır. Ftalonitril gümüş ve civa harici pek çok metal ile kullanılabilmekte olup, yüksek verimli sonuçlar vermektedir. Başlangıç maddesi olarak ftalimid ya da ftalik anhidrit seçilmesi durumunda ise metal tuzunun yanında reaksiyon ortamında üre gibi bir azot kaynağı da yer almalıdır. Ayrıca metalsiz ftalosiyaninlerin kinolin, klornaftalen gibi çok yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler varlığında metal tuzu ile kaynatılması sonucu da metalli ftalosiyanin elde edilebilmektedir. Metalsiz ftalosiyaninde olduğu gibi Li₂Pc'nin de yüksek kaynama sıcaklığına sahip bir çözücü içerisinde metal tuzu ile kaynatılması sonucu metalli ftalosiyaninler elde edilebilmektedir (Şekil 2.11). Ancal metalsiz Pc'den ya da Li₂Pc'den başlanarak yapılan sentez yöntemi çok tercih edilmemektedir.



Şekil 2.11: Metalli ftalosiyenin sentezi.

2.5.2. Sübstitüye ftalosiyenin sentezi

Çözünürlüklerinin zayıf olması sübstitüye olmamış ftalosiyaninlerde görülen en büyük problemdir. Çözünürlüğü arttırabilmek için ftalosiyinin bileşiminin benzen halkasının periferal ve non-periferal pozisyonlarına çeşitli sübstitüentler eklenir. Bu eklemeler ile bileşikler fiziksel ve kimyasal özelliklerinde de değişiklikler sağlanır. Alkil zincirleri, amin, eter ve tiol gibi basit fonksiyonel grupların yanında taç eter, dendrimer ve ferrosen gibi sübstitüentler de ftalosiyaninlere bağlanabilmektedir. Bu grupların eklenmesi ile birlikte ftalosiyaninlerin kullanım alanları da çeşitlenmektedir. Sübstitüe olmuş ftalosiyaninlerin elde edilmesinde genellikle sübstitüe başlangıç maddelerinin metal ile siklotetramerizasyonu yöntemi kullanılır. Monosübstitüe başlangıç maddeleri ile reaksiyon sonucu tetrasübstitüe ftalosiyaninler elde edilir. Başlangıç maddesinde yer alan sübstitüent konumuna göre periferal veya non-periferal olarak adlandırılmaktadır. Periferal sübstitüe ftalosiyanin için 4-sübstitüe ftalonitril kullanılırken, non-periferal ftalosiyaninler için 3-sübstitüe ftalonitril kullanılmaktadır. Tetra sübstitüe ftalosiyaninler, dört yapısal izomer karışımı halinde elde edilir ve bu karışım çözünürlüğü artırır.

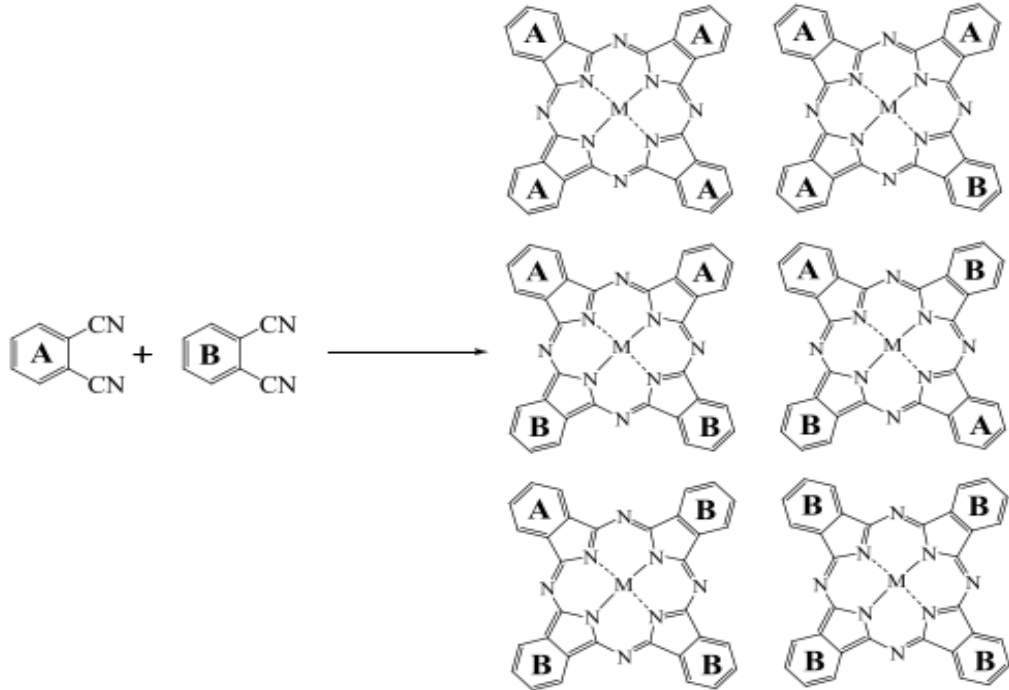
4,5-disübstitüe ftalonitrilden hazırlanan ftalosiyeninler ise tek bir izomer olarak elde edilir ve okta sübstitüe ftalosiyeninler olarak adlandırılır [10].

2.5.3. Asimetrik ftalosiyenin sentezi

Ftalosiyeninler, sahip oldukları grupların aynı olması durumunda simetrik, farklı olması durumunda ise asimetrik olarak adlandırılırlar. Asimetrik ftalosiyeninleri sentezlemek için 3 farklı yöntem bulunmaktadır. Bunlar; istatistiksel karışım yöntemi, subftalosiyenin yöntemi ve polimer destekli sentez yöntemidir.

2.5.3.1. İstatistiksel karışım yöntemi

Asimetrik ftalosiyeninler farklı uç gruplara sahip başlangıç maddelerinin kondenzasyonu ile elde edilirler. Reaksiyon sonucu altı farklı ürün karışımı elde edilirken (Şekil 2.12), hedeflenen ürünün (A_3B) verimini arttırmak için A:B başlangıç maddelerinin oranları 3:1 olarak seçilir. Bu oranda kullanılan başlangıç maddeleri ile yapılan reaksiyonda da yine ürünler karışımı elde edilir ve hedeflenen ürünün eldesi için çeşitli kromatografik yöntemlere başvurulur. Kolon kromatografisi, preparatif TLC gibi yöntemler kullanılarak %10-20 verim ile hedeflenen ürün elde edilebilmektedir [11].

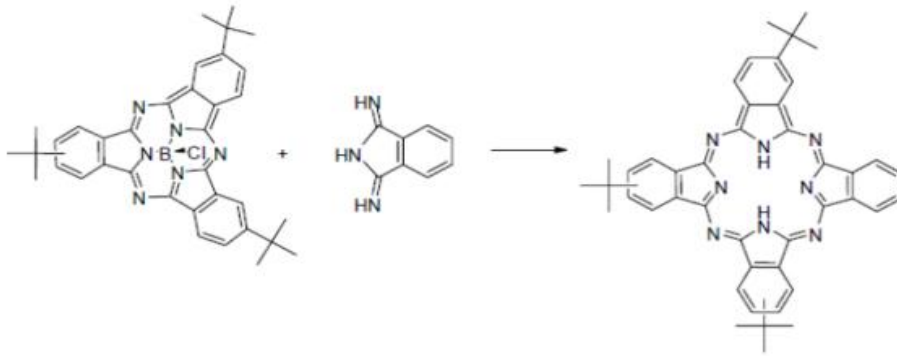


Şekil 2.12: Asimetrik ftalosiyenin sentezi.

2.5.3.2. Subftalosiyenin yöntemi

Subftalosiyeninler, merkezinde bor atomu yer alan ve üç izoindol ünitesine sahip aromatik yapılardır. 14π elektron sistemine sahip olup, merkezde bulunan bor atomu sayesinde düzlemsel değil, konik bir yapıya sahiptirler [12].

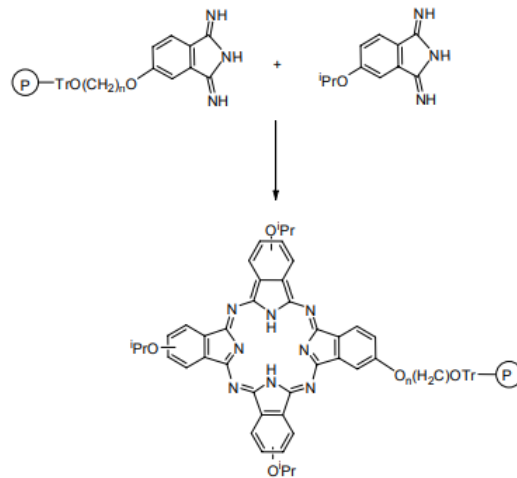
Subftalosiyeninler, asimetrik ftalosiyenin sentezinde kullanılan önemli başlangıç maddelerindendir. Halka genişleme reaksiyonu vererek A_3B yapısına sahip bileşiklerin eldesinde kullanılan bu yöntem (Şekil 2.13) ilk kez Kobayashi ve grubu tarafından keşfedilmiştir [13].



Şekil 2.13: Subftalosiyaninden asimetrik ftalosiyenin sentezi.

2.5.3.3. Polimer destekli sentez yöntemi

Leznoff ve Hall tarafından geliştirilen bu yöntemde ilk olarak bir diiminoizoindolin veya ftalonitril çözünmeyen bir polimere bağlanır. Daha sonra farklı bir diiminoizoindolin ya da ftalonitril ile reaksiyona sokulup hedeflenen yapının eldesinden sonra polimerik yapı kopartılır (Şekil 2.14). Bu yöntem ile elde edilen asimetrik yapıların verimleri %20-25 civarındadır.

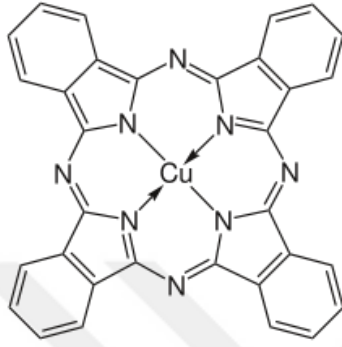


Şekil 2.14: Polimer destekli sentez yöntemiyle asimetrik ftalosiyenin sentezi.

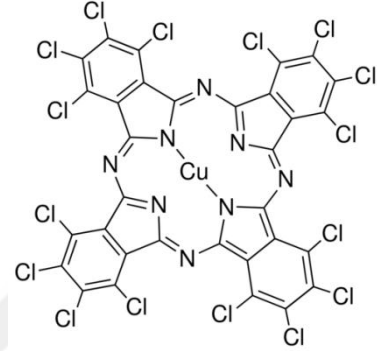
2.6. Ftalosiyenin Kullanım Alanları

2.6.1. Boyar madde ve pigment

Scottisg Dyes firmasının renksiz ürün beklerken balonda mavi madde oluşumu ile keşfettiği ftalosiyenin bileşiklerinden bakır ftalosiyenin ilk kez 1953 yılında manastır mavisi (monastral blue) adı ile endüstriyel ölçekte üretilmiştir [14].



Phthalocyanine Blue BN



Phthalocyanine Green G

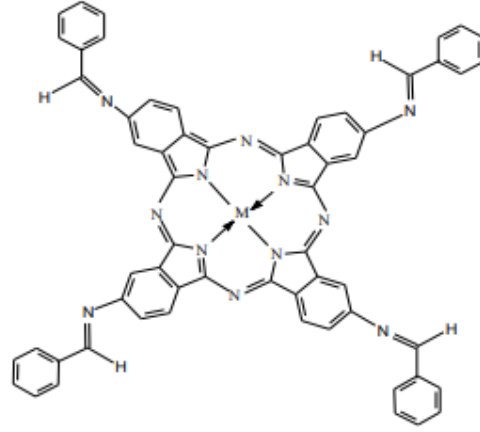
Şekil 2.15: Bakır ftalosiyenin pigmentleri.

Mükemmel mavi ve yeşil renklere sahip ftalosiyenin bileşikleri bu özellikleri sayesinde tekstil, inkjet, dolmakalem, kağıt endüstrisi ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır.

2.6.2. Antibakteriyel madde olarak kullanımı

Yapılan çeşitli çalışmalar sonunda bazı metalli ftalosiyenin türevlerinin çeşitli bakteri türlerine karşı antibakteriyel özellik gösterdiği kanıtlanmıştır. Ftalosiyeninler içerdiği metal iyonuna ve sahip olduğu süstitüentlere göre antibakteriyel özellikleri farklılık göstermektedir [15].

Moinuddin Khan ve grubu, simetrik süstitüentli 2, 9, 16, 23-tetra-feniliminoftalosiyenin bileşimini sentezlemiş ve bakır(II), kobalt(II), nikel(II) ve çinko(II) ile yaptığı komplekslerinin karakterizasyonunu ve antimikrobiyal özelliklerini incelemiştir. Bu ftalosiyenin bileşiminin *Xanthomonas citri* ve *Xanthomonas compstris* bakterilerine karşı antibakteriyel özelliği ölçülmüş olup sonuçlar Ciprofloxacın adlı antibakteriyel bir ilaç ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucu metalli iminoftalosiyeninlerin inhibisyon alanının ilaca göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Pc bileşikleri içerisinde en iyi sonucu veren ise çinko metaline sahip olandır (Şekil 2.16) [16].

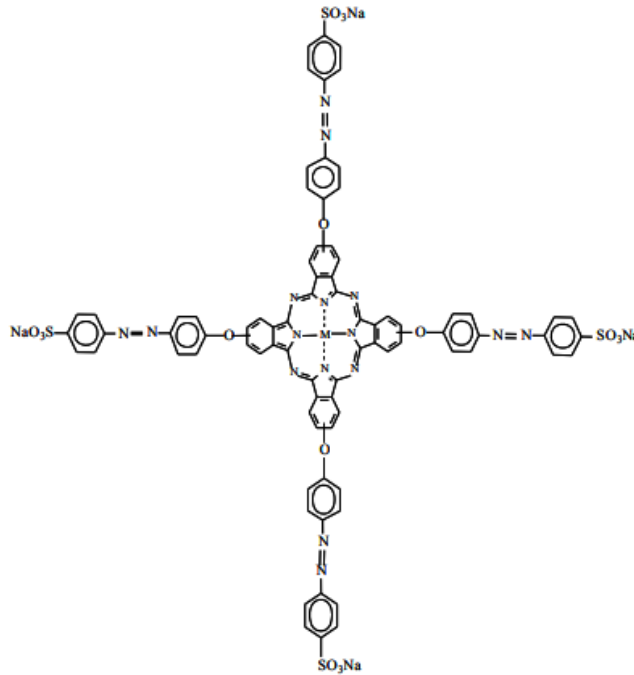


Şekil 2.16: Tetra süstitüe feniliminoftalosiyenin (M: Co, Zn, Cu, Ni) [16].

2.6.3. Tekstilde antibakteriyel madde olarak kullanımı

Ftalosiyenin bileşikleri sahip oldukları renklerden ötürü tekstil alanında boyar madde olarak kullanılmaktadır. Özdemir ve diğ. yaptıkları bir çalışmada suda çözünme özelliğine sahip azo grupları içeren ftalosiyenin bileşiği sentezlemiş ve bu boya ile boyanmış pamuklu kumaşın renk ve haslık özelliklerinin yanında antibakteriyel özelliklerini de incelemiştir.

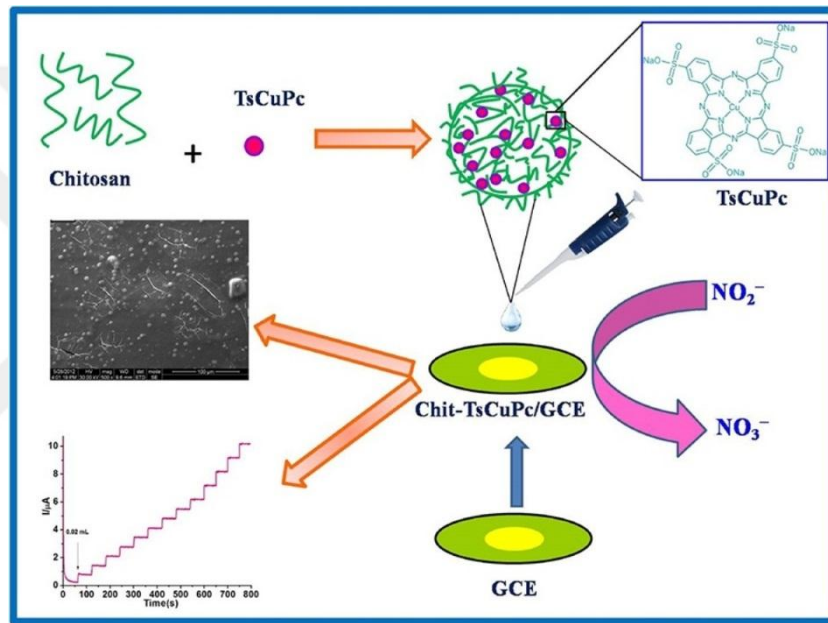
Staphylococcus aureus ve Klebsiella Pneumoniae bakterilerine karşı boyanan kumaşın etkili olduğu gözlemlenmiştir. Diğer testlerde de başarılı sonuçlar veren bu kumaş gelecekte askeriye, medikal tekstiller ve koruyucu giysilerde kullanılabilecek potansiyelindedir. (Şekil 2.17) [17].



Şekil 2.17: Azo grupları içeren Pc yapısı [17].

2.6.4. Sensör

Ftalosiyeninler ve metal kompleksleri özelliklerinin ortam koşullarına göre modifiye edebilmesi nedeniyle çeşitli sensör cihazlarında kullanılabilir. Sudarvizhi vd. tarafından yapılan bir çalışmada gıdalarda nitrit (NO_2^-) varlığının belirlenmesinde çitosanla korunmuş tetrasülfo süstitü bakır ftalosiyenin modifiyeli cam karbon elektrot kullanılmıştır (Şekil 2.18). Nitrit oksidasyonu ölçümleri asidik ortamda; yalnız, çitosan ve Chit-TsCuPc içeren cam karbon elektrotlarla yapılmıştır. Ölçümler sonucunda kullanılan modifiye elektrotun daha stabil, seçici, hassas ve düşük dedeksiyon limitine sahip olduğu gözlenmiştir [18].



Şekil 2.18: CuPc içeren cam karbon elektrot ile yapılan çalışmanın şemasal özeti [18].

Sinir sistemimizde önemli bir yere sahip olan dopamin, eksikliği durumunda da şizofreni, parkinson gibi hastalıklara neden olabilmektedir. Dopamin, organizmalarda yüksek askorbik asit ile birlikte var olduğundan ölçümü zorlaşmaktadır. Fourati ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada ince tabaka bir kobalt ftalosyanin ile kaplanmış SAW (surface acoustic wave) sensörü yapmış ve bu sensörün dopamine karşı mükemmel bir algılama özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca, askorbik asit ile karşılaştırıldığında dopamine karşı fazlaca seçici olduğu da gözlenmiştir [19].

CoPc stabil olmasından dolayı sensörlerde sıkça tercih edilmesine rağmen yüzeyden kolayca ayrılabilmesi ve düşük iletkenliğe sahip olması çalışmayı

kısıtlayabilmektedir. Bu sorunları aşmak için grafen gibi bir karbon materyali eklenmektedir. Diab ve arkadaşları da bu çalışmada dopamin sensörü olarak, tetrasülfolanmışkobaltftalosiyanınle zenginleştirilmiş grafen tabakalarını kullanarak elde ettikleri modifiye cam karbon elektrotu kullanmışlardır. Bu elektrot dopamin dedeksiyonunda 0.87 nM dedeksiyon limitine sahip olup yüksek konsantrasyon askorbik asit ortamında düşük konsantrasyonda yer alan dopamine karşı fazlaca seçici davranmıştır [20].

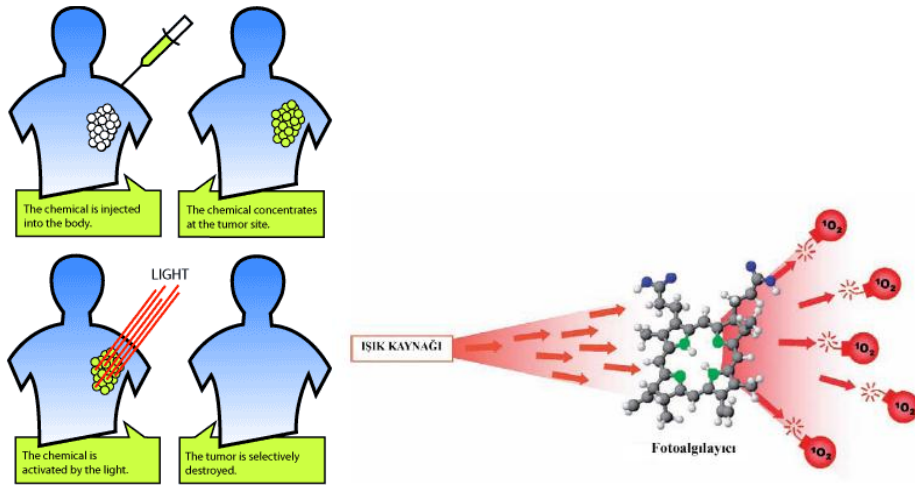
2.6.5. Katalizör

Redoks aktif metal iyonuna sahip olan ftalosiyanın bileşikleri pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadır.

Jun ve çalışma arkadaşları, insan vücudu için önemli bir yere sahip olan adrenalin konsantrasyonun belirlenmesine yönelik bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bakır ftalosiyanın (CuPc) katalizörlüğünde adrenalin oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. CuPc'nin pH=8 ve 55°C'de optimum katalitik aktiviteye ulaştığı ve ayrıca iyi bir stabilite gösterdiği belirtilmiştir [22].

2.6.6. Fotodinamik terapi

Kanser tedavisinde kullanılan kemoterapi, sağlıklı hücrelerin de ölmesine sebep olduğundan dolayı, fotodinamik terapi (Şekil 2.19) sadece kanserli hücreleri öldürmek için geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntemde periferal sübtitüe ftalosiyanınler foto hissedici olarak kullanılır. Bu maddenin tümörlü doku üzerine yerleştirilmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder [23].



Şekil 2.19: Fotodinamik terapi mekanizması.

2.7. Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri

2.7.1. Elektrokimya

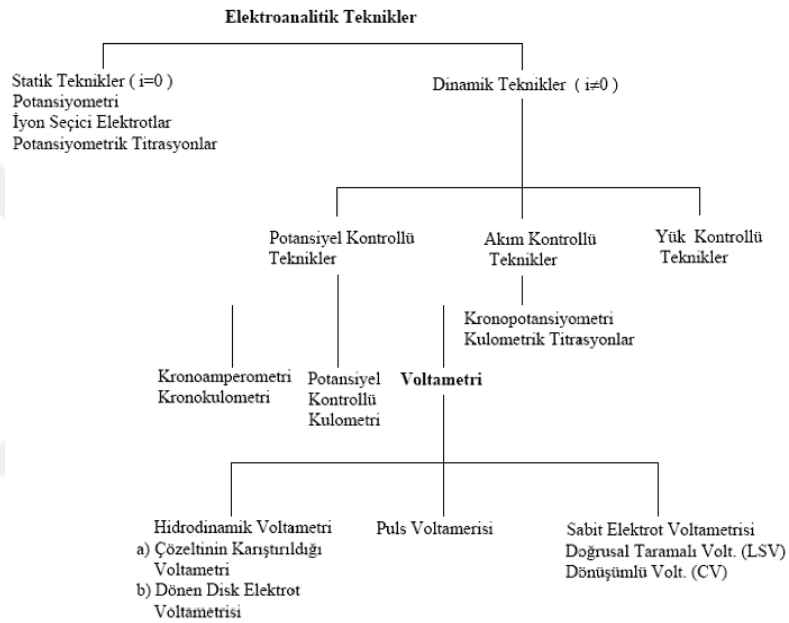
Elektrokimya kimyanın temel reaksiyon çeşitleri olan indirgenmeler, yükseltgenmeler veya diğer organik sentez basamaklarında kullanılmak üzere geçiş metallerinin plakalara kaplanması, metalik sodyum, potasyum gibi 1A metalleri ayrıca kalsiyum magnezyum gibi 2A metallerinin de sentezlenmesi için endüstriyel çapta aktif olarak kullanılmaktadır. Bu işlemler ekonomik olarak çok uygun olduğu için ve ekstra her hangi bir reaktife gerek duymaksızın doğrudan gerçekleştirilebildiği için endüstride vazgeçilmezdirler. Kaplamacılık uzun yıllardır endüstride yüksek verimle ve başarı ile uygulanan ve yerine henüz herhangi bir alternatifi bulunmayan çevreci bir yoldur. Sodyum ve potasyum dünya üzerinde bol miktarda bulunan, çokça karşılaşılabilen 1A metalleri olsalar da keşfedilmeleri metalik hallerinin son derece reaktif oluşlarından dolayı gecikmiştir. Keşfi 1807 yılında Humphry Davy tarafından elektrokimyasal yollar ile yapılmıştır [24].

Bu temeller üzerinde şekillenen elektrokimya bilim dalı günümüzde kendisine pil geliştirmeleri alanlarında da yer bulmaktadır. Dünyada elektrik enerjisini daha büyük miktarlarda daha küçük hacimlerle depolayabilmeyi başarmak için bilim dünyası üzerinde büyük bir baskı vardır. En modern piller ise günümüzde her yerde karşılaşılabilecek Lityum İyon pilleridir. Lityum iyon pilleri gelişimini hala büyük bir hızla ilerletmekte olup, en büyük sıçramalarını 1970'li yıllarda yaşamıştır. Bu gelişmelerin başında John Goodenough, Akira Yoshino ve Stanley Whittingham bulunur [25]. Yaptıkları çalışmalarla bu üç bilim adamı 2019 yılında nobel ödülüne layık görülmüşlerdir. Temel olarak lityumun çok küçük bir atom oluşunun avantajı kullanılır. Şarj yoğunluğu lityum atomunun küçüklüğünden kaynaklı olarak oldukça fazladır. Bu da birim hacimde maksimum şarjı barındırabilmesini sağlamaktadır. Ancak karşıt elektrot olarak grafit bulundurduğundan dolayı bir kaçak akım esnasında bu grafitin de tutuşması ile yangın çıkarıcı tehlikeler yaratabilmektedir. Geçmişte türlü şüpheleri uyandırdıysa da modern lityum iyon pillerinde bu sorunlar aşılmıştır [26].

Elektrokimyada çeşitli yöntemler kendilerine analitik amaçlar için de kullanım alanları bulmaktadır. Bu yöntemler elektrokimyasal analizler olarak sınıflandırılabilir.

2.7.2. Elektrokimyasal analiz teknikleri

Elektrokimyasal analiz teknikleri basit olarak Dinamik yöntemler ve Statik yöntemler olarak ayrılabilir (Şekil 2.20). Net akımın sıfır olduğu sistemler statik sistemler olarak sınıflandırılırken, net akımın değiştiği metotlar ise dinamik teknikler olarak adlandırılmaktadır. Oluşan akım veya kontrollü verilen akımda oluşan değişimlere göre izlemeler yapılır ve analitik sonuçlara ulaşılmaktadır. Akımın ve voltajın kontrol edildiği teknikler diğer tekniklere nazaran kendilerine daha yaygın bir kullanım alanı bulmaktadırlar [27].



Şekil 2.20: Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması.

2.7.2.1. Voltametrik analiz yöntemleri

Voltametri isim olarak voltaj ölçümüne dayanan bir tekniktir. Elektroanalitik yöntemler içerisinde kendisine en çok kullanım alanı bulan ölçün tekniklerinden birisidir. Bu teknik, değiştirilen voltaja bağlı olarak sistemdeki akım değerinin değişimini ölçerek çalışmaktadır.

Sistem 3 adet elektrotta ihtiyaç duymakta olup, çalışma elektrotunun voltajı belirli bir sisteme göre düşürülüp yükseltilirken ona bağlı olarak değişen akım ölçülür. Bu elektrot üzerinde elektrokimyasal olay gerçekleşir. Uygulanan birkaç voltluk değişim elektrokimyasal değişimlere sebebiyet verir ve bu değişimlerin gözlemi, potansiyelle karşı akım grafiği çizilerek voltamogramlar ile ifade edilir [28].

Çalışma elektrodu üzerinde malzemenin yapısında indirgenmeler ve yükseltgenmeler meydana gelebilir. Bundan kaynaklı olarak akımların yüklerinde de

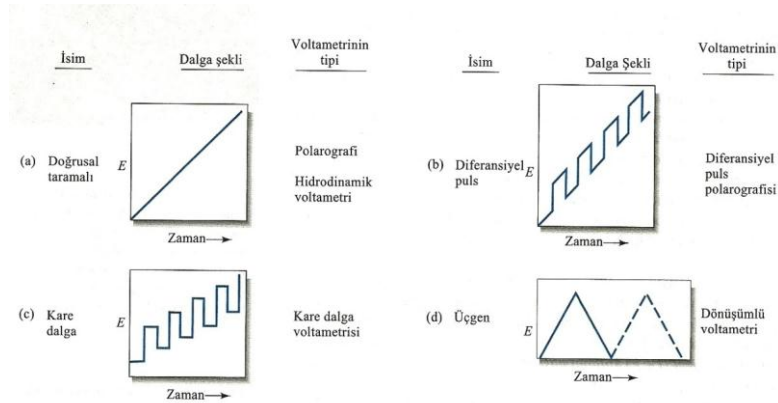
değişimler gözlemlenir. İndirgenmeden kaynaklı akıma katodik akım denirken yükseltgenmeden kaynaklanan akıma anodik akım denilir. Anot (+) kutup olduğundan bu kutup üzerinde yükseltgenmeler bekleneceğinden dolayı anodik akım denmekte tam tersi olarak da katot (-) olduğundan üzerinde indirgenme gerçekleşebileceğinden ötürü indirgenmede oluşan akımlara da anodik akım denmiştir.

Elektrot üzerinde çeşitli reaksiyonlar gerçekleştirdiğinden dolayı, elektrot kimyasal olarak yükseltgenmelere/indirgenmelere dayanıklı olmalı, ayrıca organik malzemelerle reaksiyon da vermemelidir. Bu kararlılıkta olan ve aynı zamanda da elektrik iletkenliği yüksek olan malzemeler altın veya platin çalışma elektrodu olarak kullanılır [29].

Üçlü elektrot sistemindeki diğer iki elektrottan birisi yardımcı elektrot, diğeri de referans elektrot olarak anılır. Yardımcı elektrot, akımın geçişini sağlamak adına elektron kaynağı görevi görür. Çalışma elektrotu gibi o da inert metallere seçilir ve potansiyeli ölçülmemektedir.

Referans elektrodun görevi ise potansiyeli ölçülen diğer elektrodun kendisiyle kıyaslanmasının gerekliliğidir. Bu elektrot üzerindeki potansiyel deney boyunca sabit kalmalıdır. Bu elektrot inert metallere seçilememekte olup SCE, SHE, Ag/AgCl, Ag/Ag⁺ elektrotları kullanılır [30].

Çalışma elektroduna bir analiz esnasında uygulanan voltajların anlık değişimi çok sert geçişler gösterebilir. Voltajın zamana göre değişiminin işlendiği fonksiyonlara uyarı sinyali denilir. En temel şekillerden birisi voltajın doğrusal olarak arttığı doğrusal tarama yöntemi denilebilir. Pulsu ve üçgen dalga formları doğrusal tarama yöntemi dışında yaygın kullanılan dalga formlarıdır. En çok kullanılan dört dalga boyunun şekilleri Şekil 2.21 de verilmiştir [31].



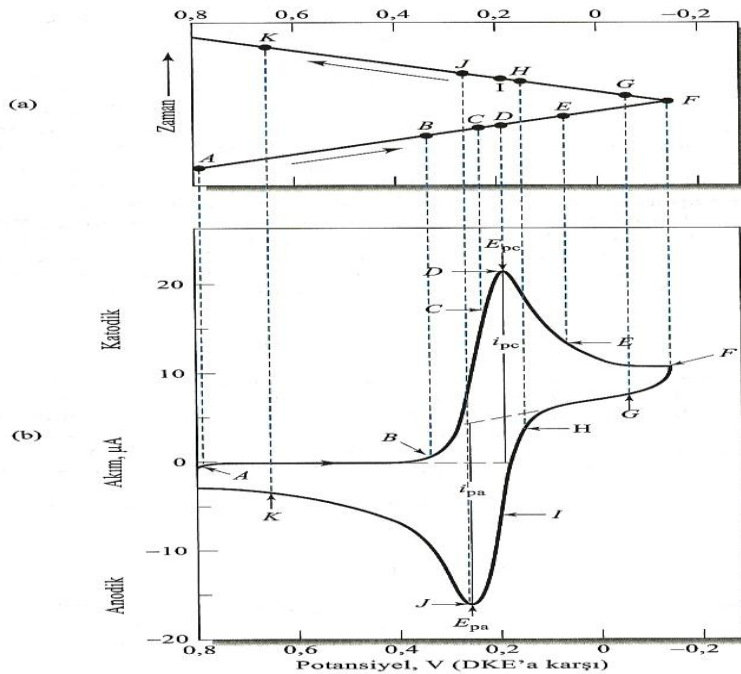
Şekil 2.21: Voltametrik analizlerde dalga şekilleri

2.7.2.1.1. Doğrusal taramalı voltametri

Çalışma elektrotunun voltajının doğrusal bir şekilde arttırıldığı veya azaltıldığı yöntemler doğrusal taramalı voltametri yöntemleridir. Bu yöntemde voltaj belirli bir sisteme göre değiştirilirken, genellikle mikro veya mili amperler seviyesinde bulunan akımın, potansiyel ile olan ilişkisi fonksiyonize edilir ve grafiğe dökülür [32].

2.7.2.1.2. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, potansiyodinamik elektrokimyasal bir ölçüm tekniğidir. Diğer yöntemlere göre avantajları bol olup, en çok kullanılan teknik olduğu söylenebilir. Redoks tepkimelerinin mekanizmalarının tespitinde, oluşan ara ürünler var ise bunların tespitinde, elektrokimyasal olarak gerçekleştirilen reaksiyonların takibinde kullanılmaktadır. Bu yöntemde döngü, artan akım uygulandıktan sonra hiç durmadan devamında azalan akım uygulanması ve sonrasında tekrar aynı şekilde artan akım uygulanması ile gerçekleştirilir veya akım yönü ters çevirilerek gerçekleştirilir. Tekrarlanılabilirliği diğer tekniklere nazaran daha başarılıdır ve bu kabiliyetleri sayesinde dönüşümlü voltametri elektropolimerizasyon ölçümleri için sıklıkla tercih edilmektedir [33].



Şekil 2.22: (a) Voltaj-zaman dalga formu (b) 6,0 mM K_3FeCN_6 , 1,0 M KNO_3 içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı.

Dönüşümlü voltametri analizine başlanmadan önce bir ön çalışma yapılması gerekmektedir. Bu çalışmalar katodik (E_{pc}) ve anodik (E_{pa}) pil potansiyellerinin ayrıca katodik (i_{pc}) ve anodik (i_{pa}) pik akımının tespitidir. Eğer elektrokimyasal reaksiyon tersinir ise bu pik akımlarının şiddeti eşit ve birbirlerine zıt yönlüdür. Tersinir olan bir elektrot reaksiyonu ayrıca oda sıcaklığında pik potansiyel farkı (ΔE_p) $0.059/n$ olmalıdır [$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 0.059/n$]. Bu ifadede “n” yarı reaksiyonda kullanılan elektron sayısını temsil etmektedir. Eğer tersinmez bir reaksiyon ile karşı karşıya kalınırsa pik potansiyel farkı normalden daha yüksek çıkacaktır. Tarama hızı arttıkça büyüyen pik potansiyel farkı, tersinmez bir reaksiyon oluşuna işaret eder.

Bu analizi nicel ortama taşımak için, Randels-Sevick eşitliği kullanılır. Oda sıcaklığında geçerli aşağıdaki bağıntı bu iş için kullanılır.

$$I_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2}$$

Bu denklemde yer alan bilgilerde; I_p : pik akımını amper cinsinden, A: elektrot yüzey alanını santimetrekare cinsinden, D: difüzyon katsayısını saniye başına santimetrekare cinsinden, c ise derişimi santimetreküp başına molden, v ise tarama hızını volt bölü saniye cinsinden gösterir. Tüm parametreler bilindiği takdirde dönüşümlü voltametri difüzyon katsayılarının saptanması için uygun bir tekniktir [34].

2.7.2.1.3. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

Diferansiyel puls voltametrisi çokça kullanılan bir yöntem olup genellikle kimyasalların miktar tayinlerinde kullanılır. Temel prensibi nispeten yavaşça artan doğru akım sinyali üzerine belirli voltaj pulslarının birleştirilmesiyle elde edilen uyarıcı sinyallerle, oluşan pulsun işlem öncesi ve sonrasında ölçülmesiyle farkın kaydedilmesi esasına dayanır.

2.7.2.1.4. Kare dalga voltametrisi (SWV)

Kare dalga voltametrisi, simetrik olması kaydıyla kare dalgaların birleşiminden meydana getirilen genliği gayet geniş olan diferansiyel bir analiz yöntemidir. DPV ye göre çok daha hızlı sonuç verir. Saniyeler içerisinde sonuç raporu hazırlanabilir. Kare dalganın dönüşümü sırasında başta ve sonda olmak üzere pulsa akımın iki sefer kaydedilmesi ve voltamogramın oluşturulması esasına dayanır [35].

2.8. Ftalosiyenin Elektrokimyasal Davranışları

Ftalosiyenler çok kararlı moleküller olup, kolay dekompoze olmayan, metallere güçlü bağlar yapıp sadece aşırı koşullarda metallere ayrılan kuvvetli ligandlardır. Floresans özellikler de bulunduran bu maddelerin, bu özelliğinin yanı sıra elektrokimyasal olarak da bir çok analizi mümkündür. Ftalosiyenlerin elektrokimyasal özellikleri, kendisinin bir ligand oluşundan kaynaklı merkezinde bulundurduğu metal katyonunun ve üzerindeki 18π -elektron sistemi arasında gerçekleşen etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Farklı süstitüentler bağlandıkça bu elektrokimyasal özelliklerinde de değişimler gözlemlenebilmektedir. Nötral bir kompleks eldesi için, ftalosiyenin -2 yük üzerinde taşıdığından dolayı +2 yüklü metal katyonları ile kompleksleşmesi gerekmektedir. Ortalama bir ftalosiyenin tek elektron alarak indirgenmesinin gerçekleştiği reaksiyonlarda -6'ya kadar indirgenebilirken, aynı şekilde asidik ortamda dışarıya elektron vererek 0 basamağına kadar da yükseltgenmektedir.

Ftalosiyenin indirgenip yükseltgenmesinin yanı sıra merkezde bulunan metal katyonu da indirgenip yükseltgenabilir. Merkeze bağlı demir(II), mangan(II), kobalt(II) gibi metal katyonları redoks reaksiyonu verirlerken, nikel (II), çinko (II) ve bakır(II) de bu tarz redoks reaksiyonları gözlemlenmemektedir. Ftalosiyenin kendisinin indirgenme fonksiyonu elektrokimyasal olarak genellikle tersinir olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak yükseltgenmesi tersinir değildir. HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkından kaynaklı olarak, ftalosiyeninde indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli arasında 1.5V'luk bir fark görünür.

Ftalosiyenin kompleksleri, zor çözünen kompleksler olup genellikle kümelenici yani agregasyon yaratıcı bir karaktere sahiptir. Bu agregasyonun şiddetinde pH, sıcaklık, iyonik şiddet gibi etmenler büyük rol oynamaktadır. Kompleks üzerindeki net yük de bu agregasyonun oluşumunu tetiklemektedir. Agregat olmuş komplekslerin redoks potansiyelleri ve elektrokimyasal analiz tekniklerine verdiği cevaplar da mühim derecede etkilenmektedir.

Dönüşümlü voltametri tekniği ftalosiyenlerin komplekslerinin, merkezlerindeki metallere veya kendi üzerlerindeki yapıdan kaynaklı elektrokimyasal olayların incelenmesini mümkün kılar. Yapının üzerine eklenmiş süstitüentlerin de bu yapıya etkisinin analizi mümkündür. Tezde de bu metot yapıya süstitüe edilen grupların analizi için önayak olmuştur.

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Kimyasal ve termal kararlılıkları nedeniyle ilgi çeken tetrapiról türevi ftalosiyanın bileşiklerin, merkezine farklı metal atomlarını alabildiğinden ve çeşitli süstitüentleri halkaya ekleyebilmesinden dolayı geniş kullanım alanına sahiptir.

Pek çok uygulama alanına sahip ftalosiyanınların uygulama alanlarını daha da genişletmek, fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek adına yapılan çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Ftalosiyanın bileşiklerinin çözünürlüklerini iyileştirmek, kullanım amacına göre çeşitli özelliklerinde değişiklikler yapmak için farklı süstitüentler içeren ftalosiyanınlar sentezlenebilir. Asimetrik ftalosiyanın senteziyle de çeşitliliği arttırmak ve farklı modifikasyonlar elde etmek mümkündür.

Bu çalışmanın ilk kısmında simetrik ve asimetrik ftalosiyanınların eldeleri için başlangıç bileşikleri sentezlenmiştir. Daha sonra ftalosiyanın halkası üzerinde heksiltiyo grubu içeren oktasüstitüye kobalt ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında da 4-(4-piról-1-il)fenoksi ftalonitril ve 4,5-di(heksiltiyo) ftalonitrilin istatistiksel kondenzasyonu sonucu A_3B yapısına sahip piról süstitüye asimetrik ftalosiyanın (2,3,9,10,16,17 – heksakis (heksiltiyo) – 23 (24) -(4-(1H-piról-1-il)fenoksi) ftalosiyanınato kobalt (II)) elde edilmiştir.

4-[9H-karbazól-9-etoksi-] ftalonitril ve 4,5-di(heksiltiyo) ftalonitrilin istatistiksel kondenzasyonu sonucu ise A_3B yapısına sahip karbazól süstitüye asimetrik ftalosiyanın (2,3,9,10,16,17 – heksakis (heksiltiyo) – 23 (24) -(9H-karbazól-9-etoksi) ftalosiyanınato kobalt (II)) elde edilmiştir.

Elde edilen bileşiklerin FT-IR, UV-Vis, H-NMR ve kütle spektroskopisi ile karakterizasyonları yapılmıştır.

İkinci kısımda ise karbazól ve piról süstitüye asimetrik ftalosiyanınlarının ve bu bileşiklerin elektropolimerleştirilmesi ile elde edilen yapının elektrokimyasal analizi gerçekleştirilmiştir.



4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Maddeler

Hekzantiyol, DMF, 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen, K_2CO_3 , $CoCl_2$, 2,2-dimetil amino etanol, 4-(pirol-1-il)fenol, 4-nitroftalonitril, DMSO, N,N-dimetil aminoetanol, 9H-karbazol-9-etanol, etanol, hegzan, dioksan.

4.2. Kullanılan Cihazlar

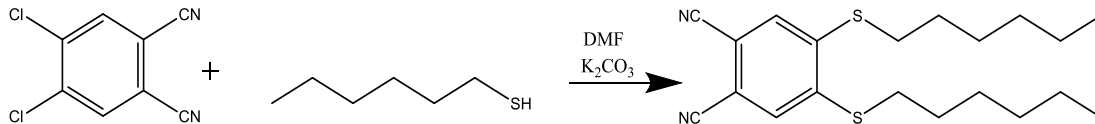
Infrared Spektrometresi:	Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrometresi:	Scinco-UV/Vis. Spektrometre
1H -NMR Spektrometresi:	Bruker-Spektrospin 250 MHz
Kütle Spektrometresi:	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS

4.3. Sentezler

4.3.1. 4,5-di(heksiltiyo) ftalonitril sentezi

0,717 g (6,06 mmol) hekzantiyol 5 ml DMF içerisinde azot altında çözülür ve üzerine 0,591 g (3 mmol) 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen ilave edilir. 15 dakikalık karıştırma işleminin ardından 1.5 g (10,9 mmol) K_2CO_3 2 saat boyunca porsiyonlar halinde ortama eklenerek karıştırmaya devam edilir. K_2CO_3 bileşiğinin eklenmesiyle reaksiyon karışımının renginde şeffaftan sarıya dönüş gözlenir. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat boyunca karıştıktan sonra 50 ml suyun içine dökülür ve bol suyla yıkama yapılarak süzülür. Elde edilen ligand vakumda kurutulur. Verim: %79.

E.N: 70°C. Mw: 3560,58 g/mol

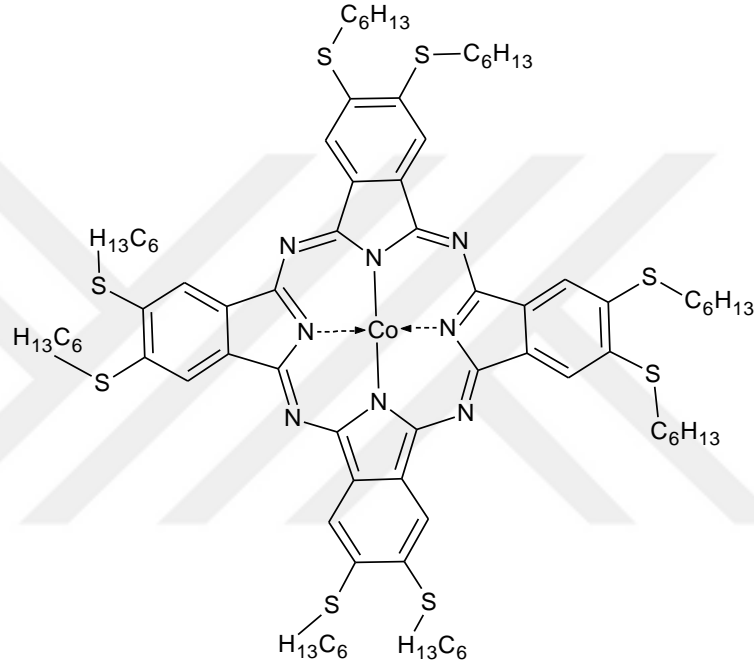


Şekil 4.1: 4,5-di(heksiltiyo) ftalonitril sentezi (1) [37].

4.3.2. 2,3,9,10,16,17,23,24 – oktakis (hekziltiyo) ftalosiyanimato kobalt (II)

sentezi

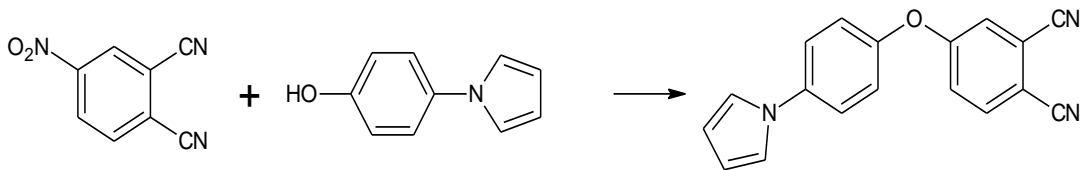
0,1 g (0,277 mmol) 4,5–di(hekziltiyo) ftalonitril, 30 mg (0,23 mmol) CoCl_2 ve 1.5 ml 2,2-dimetil amino etanol kapalı bir tüp içerisinde 145°C 'de 24 saat boyunca karıştırılır. Oluşan ürün 25 ml su içerisinde çöktürülür ve santrifüjle ayrılır. Elde edilen madde asetonla yıkandıktan sonra vakumda kurutulur. Maddeyi kirlilikten arındırmak için kloroform/metanol (5:1) çözücülerini kullanılarak silika jel ile kolon kromatografisi uygulanmıştır. Mw: 1501 g/mol. Verim: %26.



Şekil 4.2: 2,3,9,10,16,17,23,24 – oktakis(hekziltiyo) ftalosiyanimato kobalt(II) (2).

4.3.3. 4-(4-pirol-1-il)fenoksi ftalonitril sentezi

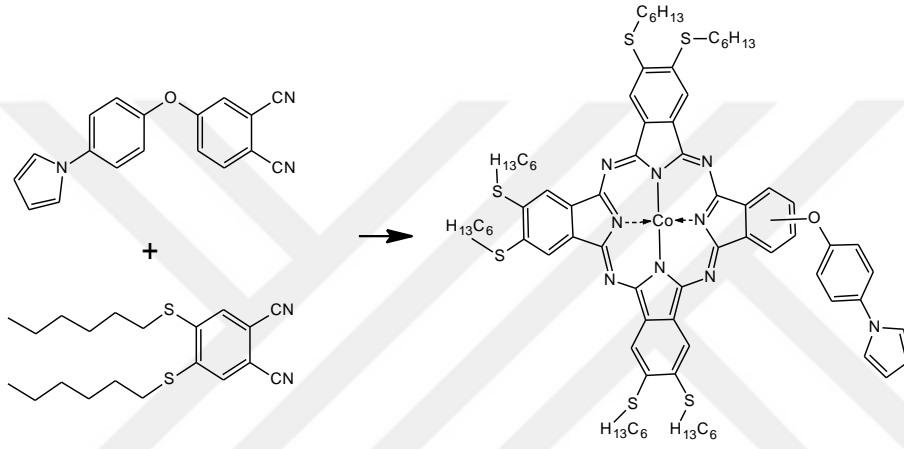
0.3 g (1.9 mmol) 4-(pirol-1-il)fenol, 0.27 g (1.56 mmol) 4-nitroftalonitril, 0.6 g K_2CO_3 15 ml kuru DMSO içinde çözülerek oda sıcaklığında, azot atmosferinde 48 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon sonunda oluşan madde soğuk su ile çöktürülüp santrifüj ile ayrılır ve vakumda kurutulur, beyaz renkli ürün elde edilir. Verim: %85. EN: 172°C .



Şekil 4.3: 4-(4-pirol-1-il)fenoksi ftalonitril sentezi (3) [38].

4.3.4 2,3,9,10,16,17 – hegzakis (hekziltiyo) – 23 (24) -(4-(1H-pirol-1-il)fenoksi) ftalosiyanimato kobalt (II) sentezi

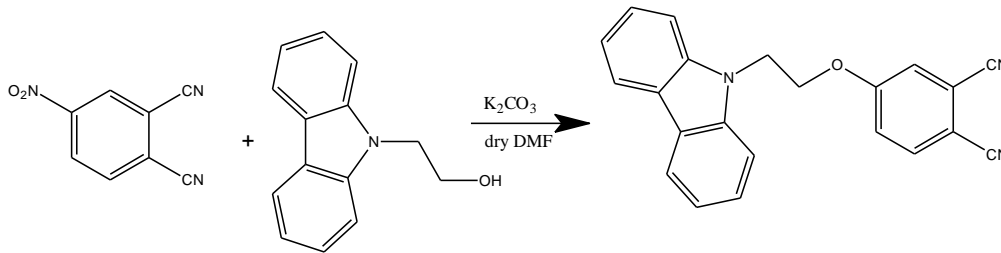
144 mg (0.39 mmol) 4,5 – dihekziltiyo ftalonitril, 39 mg (0.136 mmol) 4-(4-pirol-1-il)fenoksi ftalonitril, 30 mg (0.23 mmol) CoCl₂ tartılır. Çözücü olarak 2 ml N,N-dimetil aminoetanol eklenir ve kapalı bir tüp içerisinde 145°C’de, azot altında, 24 saat boyunca karıştırılır. Oluşan madde su ile çöktürülüp süzülür ve vakum etüvünde kurutulur. Elde edilen ürün, preparatif ince tabaka kromatografisiyle, sabit faz olarak silika jel, hareketli faz olarak ise 5:1.6 hegzan:dioksan çözelti karışımı kullanılarak saflaştırılır. Verim: %10



Şekil 4.4: 2,3,9,10,16,17 – hegzakis (hekziltiyo) – 23 (24) -(4-(1H-pirol-1-il)fenoksi) ftalosiyanimato kobalt (II) sentezi (4).

4.3.5. 4-[9H-karbazol-9-etoksi-] ftalonitril sentezi

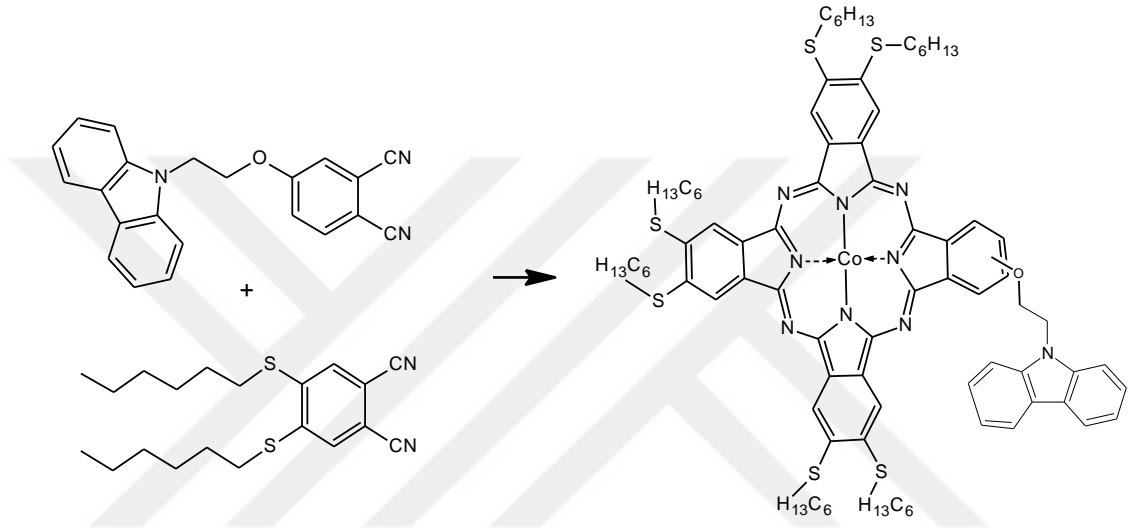
0,46 g 4-nitro-ftalonitril (2,66 mmol) ve 0,62 g 9H-karbazol-9-etanol (2,94 mmol) üç boyunlu balona alınarak azot atmosferi altında 12 mL kuru DMF ile çözülür. 0,8 g K₂CO₃ (0,8 g, 5,8 mmol) ilavesinin ardından reaksiyon karışımı azot altında 50 °C’de 4 gün karıştırılır. Oluşan sarımsı karışım 100 mL buzlu suya dökülür ve süzülür. Organik faz oda sıcaklığında kuruduktan sonra etanol ile kristallendirilir ve kristaller süzülür. Verim: %87 E.N. 169 °C, M_w: 337,37 g/mol.



Şekil 4.5: 4-[9H-karbazol-9-etoksi-] ftalonitril sentezi (5) [39].

4.3.6. 2,3,9,10,16,17 – hezkakis (hekziltiyö) – 23 (24) –(9H-karbazöl-9- etoksii) ftalosiyanimato kobalt (II) sentezi

144 mg hekzantiyöl (0.39 mmol), 46 mg (0.13 mmol) karbazöl ligand,30 mg (0.23 mmol) CoCl_2 ve 2 ml N,N-dimetil aminoetanöl kapalı bir tüp içerisinde 145°C 'de, azot altında, 24 saat boyunca karıştırılır. Oluşan madde su ile çöktürölüp süzölür ve vakum etölünde kurutulur. Elde edilen ürün preparatif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırılır. Bu amaçla sabit faz olarak silika jel, hareketli faz olarak ise 5:2 hegzan:dioksan çözelti karışımı kullanılır. Verim: %10 Mw: 1478,04 g/mol



Şekil 4.6: 2,3,9,10,16,17 – hezkakis (hekziltiyö) – 23 (24) –(9H-karbazöl-9- etoksii) ftalosiyanimato kobalt (II) sentezi (6).

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması iki kısımdan oluşmakta olup, ilk kısımda simetrik ve asimetric ftalosiyanınların ve bunların başlangıç bileşiklerinin (**1-6**) sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci kısımda ise karbazol ve pirol süstitüe ftalosiyanınların ve bu bileşikten elektropolimerizasyonla elde edilen polimer yapısının elektrokarakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

5.1. Ftalosiyanın ve Başlangıç Maddelerinin Sentez ve Karakterizasyonları

Hekzantiyol ve 4,5-dikloro-1,2 disiyanobenzen, DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon sırasında 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzendeki klor grupları ile hekzantiyoldeki $C_6H_{13}S$ grubunun süstitüsüyonu gerçekleşmiş ve **1** bileşiği elde edilmiştir. Dinitril türevinin susuz kobalt klorür varlığında siklotetramerizasyonu ile **2** bileşiği elde edilmiş olup, sentez sırasında çözücü olarak 2,2-dimetilamino etanol kullanılmıştır.

Ürünlerin karakterizasyonu UV-Vis ve IR spektrometrisi ile yapılmıştır. **1** bileşiğinin IR spektrumunda 3074 cm^{-1} 'deki pik aromatik benzen halkasına ait C-H piki olup, 1561 cm^{-1} 'de ise bu halkanın C=C titreşimlerine ait pik gözlenmiştir. Bileşiğin uzun alkil zincirlerine ait $-CH_2$ titreşimleri ise sırasıyla 2955 , 2931 , ve 2857 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bileşiğe ait karakteristik piklerden biri olan $C\equiv N$ gerilmesi ise 2228 cm^{-1} 'de tek bir pik olarak görülmektedir. **2** bileşiğinin IR spektrumunda alifatik CH pikleri 2953 , 2921 ve 2851 cm^{-1} 'de pik verirken; aromatik CH pikleri 3075 cm^{-1} 'de gözlenmeye devam etmektedir. Ftalosiyanınların çözücü içindeki UV-Vis spektrumunda karakteristik olarak 360 nm civarında B bandı, $660-700\text{ nm}$ arasında ise Q bandı gözlenmektedir. Sentezlenen **2** bileşiğinin THF içerisinde UV spektrumu çekilmiştir. B bandı 332 nm 'de, Q bandı ise 688 nm 'de gözlenmiştir.

4-(pirol-1-il)fenol, 4-nitroftalonitril ve K_2CO_3 'ün kuru DMSO içerisinde çözümlenmesinin ardından 48 saat boyunca karışan reaksiyon kapatılmış ve soğuk suda çöktürülmüştür. Çöken maddenin vakumda kurutulmasının ardından **3** bileşiği elde edilmiştir. **1** ve **3** bileşikleri 3:1 oranında susuz kobalt tuzu ile N,N-dimetil

aminoetanol çözücüsünde 24 saat karıştırılmıştır. Elde edilen ürün karışımının saflaştırma işlemi preparatif ince tabaka kromatografisi ile (hareketli faz: 5:1.6 hegzan:dioksan, sabit faz: silika jel) gerçekleştirilerek **4** bileşiği elde edilmiştir.

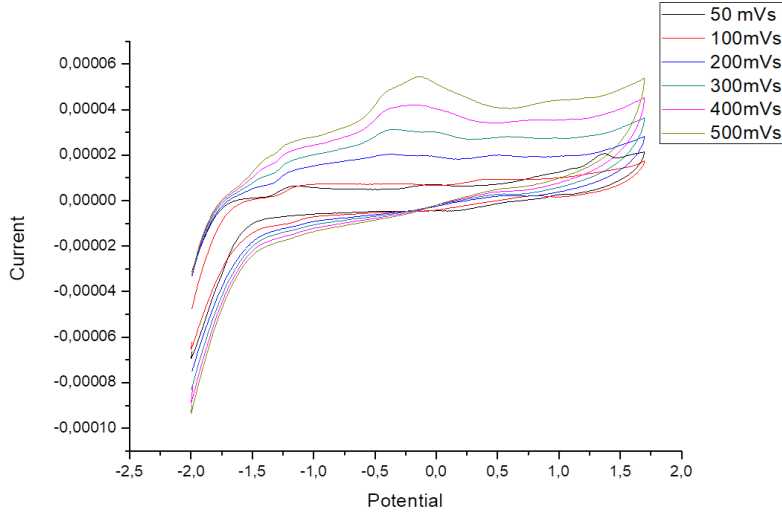
3 bileşiğinin IR Spektrumunda 2228 cm^{-1} 'de karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi, 3081 cm^{-1} 'de aromatik CH, 1268 cm^{-1} 'de ise C-O-C titreşimleri gözlenmiştir. H-NMR spektrumunda ise 6.28-8.12 ppm arasında aromatik protonlar gözlenmiştir. **4** bileşiğinin IR spektrumunda alifatik CH pikleri $2853, 2923\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik CH pikleri 3055 cm^{-1} 'de, C-O-C pikleri ise 1232 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. UV-vis Spektrumunda ise 325 nm 'de B bandı, 692 nm 'de Q bandı karakterize edilmiştir. Preparatif TLC (p-TLC) yöntemi ile saflaştırılan ürünün çekilen kütle spektrumunda 1425.4 'te $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki gözlenmiştir.

4-nitro-ftalonitril, 9H-karbazol-9-etanol ve K_2CO_3 'ün kuru DMF ile 50°C 'de 4 gün boyunca karıştırılması ve karışımın buzlu suda çöktürülmesi ile **5** bileşiği elde edilir. **1** ve **5** bileşiklerinin 3:1 oranında susuz kobalt tuzu ile N,N-dimetil aminoetanol çözücüsünde 24 saat karıştırılmıştır. Elde edilen ürün karışımının saflaştırma işlemi preparatif ince tabaka kromatografisi ile (hareketli faz: 5:2 hegzan:dioksan, sabit faz: silika jel) gerçekleştirilerek **6** bileşiği elde edilmiştir.

5 bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında diğer başlangıç bileşiklerine benzer şekilde 2229 cm^{-1} 'de CN piki yer almaktadır. Siklotetramerizasyon sonucu oluşan ftalosiyanın bileşiğinde ise bu pik yok olmaktadır. Karakterizasyona yardımcı olarak 3049 cm^{-1} 'de aromatik CH pikleri, 1248 cm^{-1} 'de ise C-O-C pikleri yer almaktadır. **5** bileşiğine ait H-NMR spektrumunda 7.18-8.12 ppm arasında aromatik protonlar, 4.54-4.83 ppm arasında ise alifatik zincir protonları gözlenmiştir. Saflaştırılmış **6** bileşiğinin hedeflenen ürün olduğu kütle spektrumunda 1478.1 'de gözlenen $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki ile kanıtlanmıştır. Karakterizasyon için ayrıca çekilen UV spektrumunda B bandı 326 nm 'de, Q bandı 693 nm 'de ortaya çıkmıştır. Bunlara ek olarak IR spektrumunda $2923, 2853\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH pikleri, 3055 cm^{-1} 'de ise aromatik CH pikleri yer almaktadır.

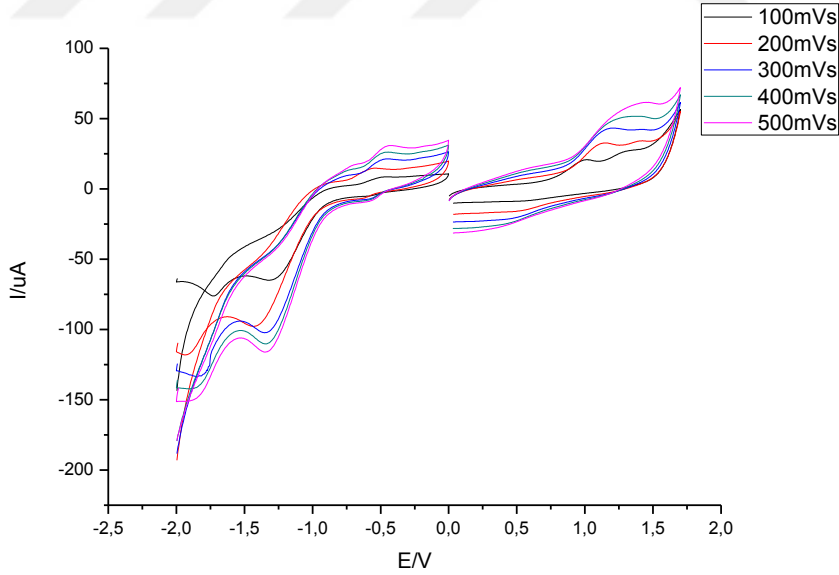
5.2. Voltametrik Ölçümler

İndirgenme ve yükseltgenme davranışlarını gözlemlemek üzere, AsCzCoPc maddesi öncelikle -2 V ve 1.7 V değerleri arasında, 50 mVs^{-1} den 500 mVs^{-1} arasında farklı tarama hızlarında analiz edilmiştir (Şekil 5.1).



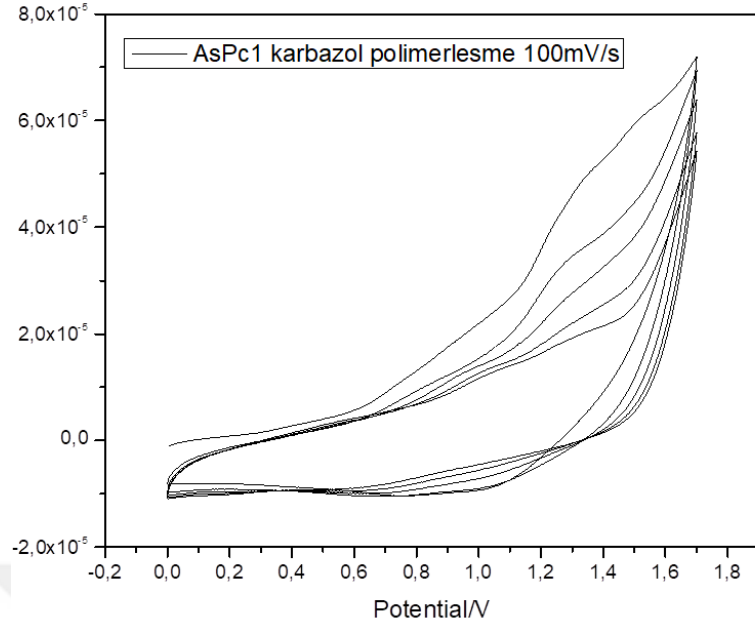
Şekil 5.1: 1×10^{-3} M AsCzCoPc maddesinin -2 V'den 1.7 V'ye değişen tarama hızlarındaki CV analizi.

1×10^{-3} M AsCzCoPc maddesi, oda sıcaklığında 100 mVs^{-1} akım 5 tekrar uygulanarak polimerleştirilmiştir. Ölçümler için üçlü elektrot sistemleri kullanılmıştır. Çalışan elektrot olarak camsı karbon elektrot kullanılmıştır, platin tel karşıt elektrot olarak, gümüş tel ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrolit olarak ise DCM çözünürlüğünde 0.1 M TBAPF_6 bulunmaktadır.



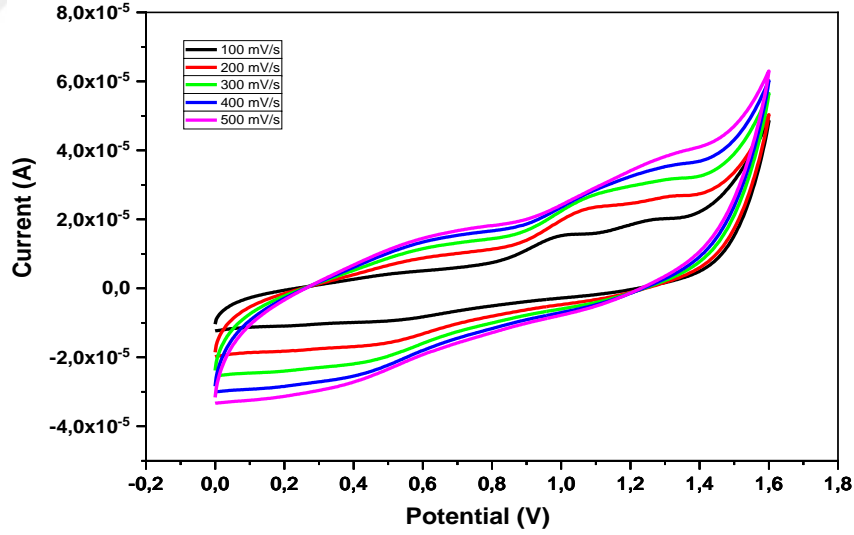
Şekil 5.2: 1×10^{-3} M AsCzCoPc maddesinin -2 V'den 1.7 V'ye değişen tarama hızlarındaki CV analizi.

AsCzCoPc maddesi -2V'den 0'V ye olmak üzere negative bölgede de, 0 V'den 1.7V'ye olmak üzere pozitif bölgede de ayrı ayrı analiz edilmiştir. 200 mVs^{-1} 'den sonra kobaltın yükseltgenme piki görülebilmektedir (Şekil 5.2).



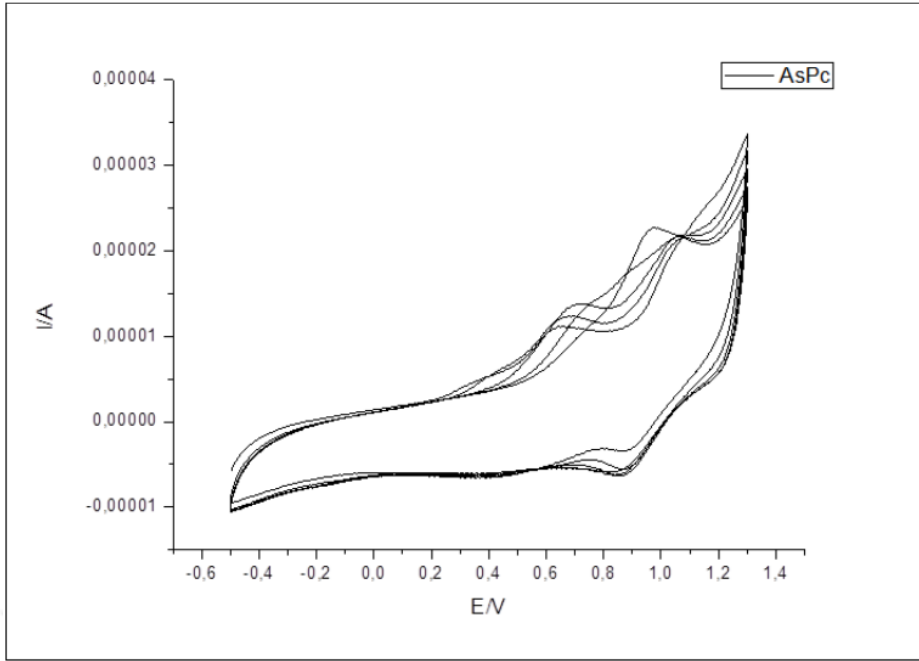
Şekil 5.3: 1×10^{-3} M AsCzCoPc maddesinin polimer büyümesinin gözlemi.

Şekil 5.3'te gösterildiği üzere, AsCzCoPc 1.7 V civarında bir oksidasyon piki vermekte olup 1 V civarında da bir indirgenme piki vermektedir. Cz'ye ait bir oksidasyon piki 1.3 V'de belirmekte olup bu pik yeni oluşan polimere aittir.



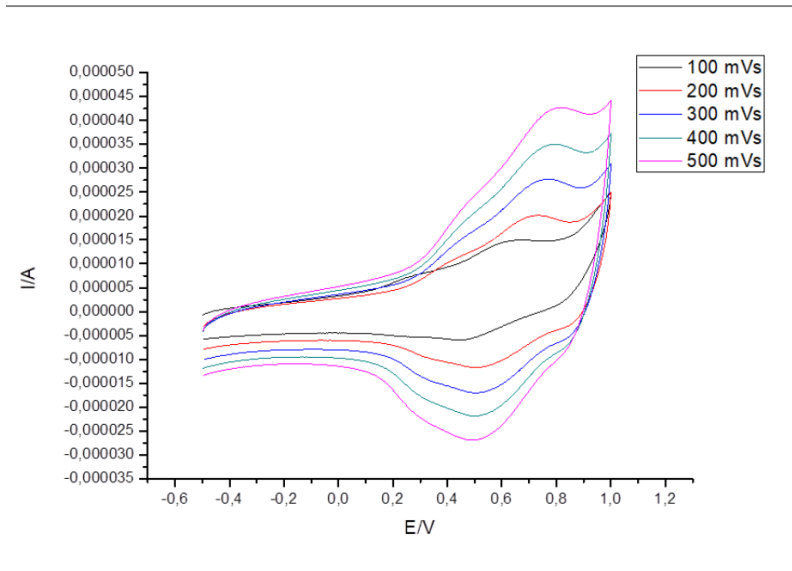
Şekil 5.4: Monomersiz çözeltide P[ASCzCoPc] yapısının 0 V ile 1.5 V arasında analizi.

Polimerizasyondan sonra elde edilen polimerik film, Şekil 5.4'te gözükten monomersiz solüsyonda analiz edilmiştir. 1 V civarında malzemenin, voltaj yükselmesine rağmen daha yüksek potansiyele kayması yükseltgendiğine işaretler. İndirgenme piki de yaklaşık 0.5 V'da gözlemlenmiştir.



Şekil 5.5: 1×10^{-3} M PyCoPc maddesinin polimer büyümesinin gözlemi.

PyCoPc, -0.5V ve 1.3V voltaj aralığında 100mV/s tarama hızı kullanılarak polimerleştirilmiştir (Şekil 5.5). PyCoPc 1.0 V'da oksidasyon piki, 0.9 V'da indirgenme piki vermiştir. Py'ye ait bir oksidasyon piki 0.6 V'de belirmekte olup bu pik yeni oluşan polimere aittir.



Şekil 5.6: Monomersiz çözeltide P[PyCoPc] yapısının 0-1.5 V arasındaki CV'si.

Polimerizasyondan sonra elde edilen polimerik film değişik tarama hızlarında monomersiz solüsyonda analiz edilmiştir (Şekil 5.6). P[PyCoPc] filmi, daha yüksek tarama hızlarında bile geri dönüşümlü redoks davranışı göstermektedir.

CzCoPc ve PyCoPc'nin polimerizasyon potansiyelleri karşılaştırıldığında, PyCoPc'nin daha kolay polimerleştiği görülmektedir. Monomersiz ortamdaki elektrokimyasal karakterizasyonları karşılaştırdığında ise, yine PyCoPc'nin redoks davranışının, CzCoPc'den daha iyi olduğu görülmektedir.



REFERANSLAR

- [1] **McKeown, N., B.**, 1998. Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function, *Cambridge University Press*.
- [2] **Robertson, J.M.**, 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, **29**, 615-621.
- [3] **Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., del Rey, B., Sastre, A. and Torres, T.**, 1996. Subphthalocyanines: Preparation, Reactivity and Physical Properties, *Synthesis*, **9**, 1139-1152.
- [4] **Marks, T.J. and Stojakovic, D.R.**, 1977. Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dicyclopentakis(1-iminoisoindolato)uranium-(VI) and Its Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **100(6)**, 1695-1705.
- [5] **Day, V.W., Marks, T.J. and Wachter, W.A.**, 1975. Large Metal Ion-Centered Template Reactions. A Uranyl Complex of Cyclopentakis(2-iminoisoindoline), *J. Am. Chem. Soc.*, **97(16)**, 4519-4527.
- [6] **Hanack, M., Heckmann, H., Polley R.**, 1997. Phthalocyanines and related compounds. Ernst Schaumann Ed. Methods of Organic Chemistry. Germany.
- [7] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1993. *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 2, VCH, Weinheim.
- [8] **Jeong, J., Kumar, R. S., Mergu, N., & Son, Y. A.**, 2017. Photophysical, electrochemical, thermal and aggregation properties of new metal phthalocyanines. *Journal of Molecular Structure*, **1147**, 469-479.
- [9] **Kobayashi, N.**, 1999. Synthesis, Optical Properties, Structures and Molecular Orbital Calculations of Subazaporphyrins, Subphthalocyanines Subnaphthalocyanines and Related Compounds, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 453-467.
- [10] **Moser, F.H. and Thomas, A.L.**, 1983. The Phthalocyanines, Volume 1: Properties, Boca Raton, CRC Press, Florida.
- [11] **Aoudia, M., Cheng, G. Z., Kennedy, V. O., Kenney, M. E., Rodgers, M. A. J.**, 1997. Synthesis of a Series of Octabutoxy- and Octabutoxybenzophthalocyanines and Photophysical Properties of Two Members of the Series, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6029-6039.
- [12] **Geyer M., Plenzig F., Rauschnabel J., Hanack M., del Rey B, Sastre A., Torres T.** Synthesis, 1996: 1139
- [13] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S. I., Osa, T.**, 1990. New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogs by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9640-9641.
- [14] **Leznoff, C. C., Hall, T. W.**, 1982. The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3023-3026.
- [15] **Minnock, A., Vernon, D.I., Schofield, J., Griffiths, J., Parish, J.H., Brown, S.B.**, 2000. Mechanism of uptake of a cationic watersoluble pyridinium zinc phthalocyanine across the outer membrane of escherichia coli. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **44(3)**, 522-527.

- [16] Khan, M.M.H., Reddy, V.K.R., Keshavayya, J., 2012. Chapter 15: Synthesis, Spectral, Magnetic, Thermal and Antimicrobial Studies on Symmetrically Substituted 2, 9, 16, 23-tetraphenyliminophthalocyanine complexes. Editor: Bobbarala V. A. Search For Antibacterial Agents, InTech, 305-318.
- [17] Özdemir, Saral P., Özgüney, A.T., Kaya, Kantar G., Şaşmaz, S., Seventekin, N., 2016. An investigation of fastness and antibacterial properties of cotton fabric coloured with water-soluble zinc phthalocyanine containing azo groups. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 26(1), 92-99.
- [18] Sudarvizhi, A., Pandian, K., Oluwafemi, O., Gopinath, C. 2018. Amperometry detection of nitrite in food samples using tetrasulfonated copper phthalocyanine modified glassy carbon electrode. *Sensors & Actuators: B Chemical*. 272. 151-159.
- [19] Fourati, N., Seydou, M., Zerrouki, C., Singh, A., Samanta, S., Maurel, F., Aswal, D.K., Chehimi, M., 2014. Ultrasensitive and Selective Detection of Dopamine Using Cobalt-Phthalocyanine Nanopillar-Based Surface Acoustic Wave Sensor. *Applied Material & Interfaces*. 6, 22378-22386.
- [20] Diab, N., Morales, D.M., Andronescu, C., Masoud, M., Schuhmann, W., 2019. A sensitive and selective graphene/cobalt tetrasulfonated phthalocyanine sensor for detection of dopamine. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 285. 17-23.
- [21] Jun, H., Mingtian, L., Yan, T., Hua, F., Liyun, D. 2008. Copper Phthalocyanine Catalysis to Oxidation of Adrenaline by Oxygen and Its Application in Adrenaline Detection. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 23(5), 606-609.
- [22] Ağırtaş, S., Ion, R.M., Bekaroğlu, Ö., 2000, Spectral study of the supromolecular assemblies porphyrins – phthalocyanines, *Mat. Sct. Eng. C*, 7, 105-110.
- [23] Laidler, K.J., 1998. The world of physical chemistry, *Oxford University Press*
- [24] Novak, P., 2013 Memory effect now also found in lithium ion batteries. *Paul Scherrer Institute*.
- [25] Kwon, Mullen, J., 2016. Samsung is Recalling Galaxy Note 7 over battery problem. *CNN Money*.
- [26] J. Davy, The Collected Works of Sir Humphry Davy, vol. 98, pp. 1–44, 1808.
- [27] Kissinger, P., Heineman W. R., 1998. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, 2. Eds., Marcel Dekker Inc., New York.
- [28] Scholz, F., 2010. Books on Fundamental Electrochemistry and Electroanalytical Techniques. *Electroanalytical Methods, Springer*, pp. 343-345.
- [29] Bard, A.J., Faulkner, L.R. 2001. Fundamentals and applications. *Electrochemical Methods*, 2nd ed.; Wiley: New York.
- [30] Zoski, C.G. 2007. Handbook of electrochemistry. Elsevier.
- [31] Wang J, 2006. Analytical electrochemistry. John Wiley & Sons
- [32] Kissinger, P., Heineman, W.R. 1996. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, revised and expanded. CRC pres.
- [33] Haram, S.K., Quinn, B.M., Bard, A.J., 2001 Electrochemistry of CdS nanoparticles: a correlation between optical and electrochemical band gaps. *Journal of the American Chemical Society* 123:8860-8861.
- [34] Rose J., 1964. Advanced physico-chemical experiments. Sir Isaac Pitman&Sons Ltd, London.
- [35] Bard, A.J., Inzelt, G., Scholz, F., 2008 Electrochemical dictionary. Springer Science & Business Media.

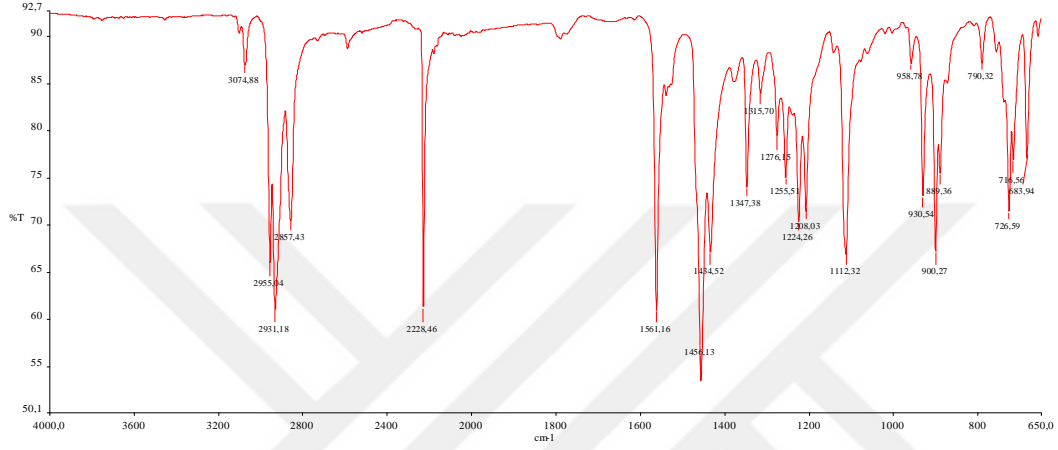
- [36] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1989. *Phthalocyanines Properties and Application*, 1, VCH, Weinheim.
- [37] **Bekaroğlu, Ö., Gürek, A. G.**, 1994. Octakis(alkylthio)-substituted phthalocyanines and their interactions with silver(I) and palladium(II) ions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1419-1423
- [38] **Obirai, J., Rodrigues, P., Bedioui, F., Nyokong, T.**, 2003. Synthesis, spectral and electrochemical properties of a new family of pyrrole substituted cobalt, iron, manganese, nickel and zinc phthalocyanine complexes. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 7. 508- 520.
- [39] **İpsiz, Ö., Yenilmez, Y., Kaya, K., Koca, A., Bayır Z.**, 2016. Carbazole-substituted metallo-phthalocyanines: Synthesis, electrochemical, and spectroelectrochemical properties. *Synthetic Metals*. 217. 94-101.



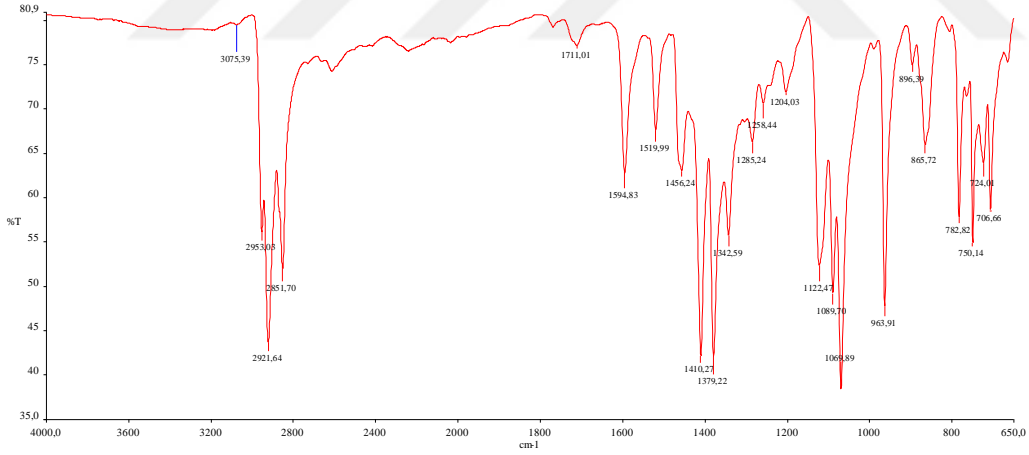


EKLER

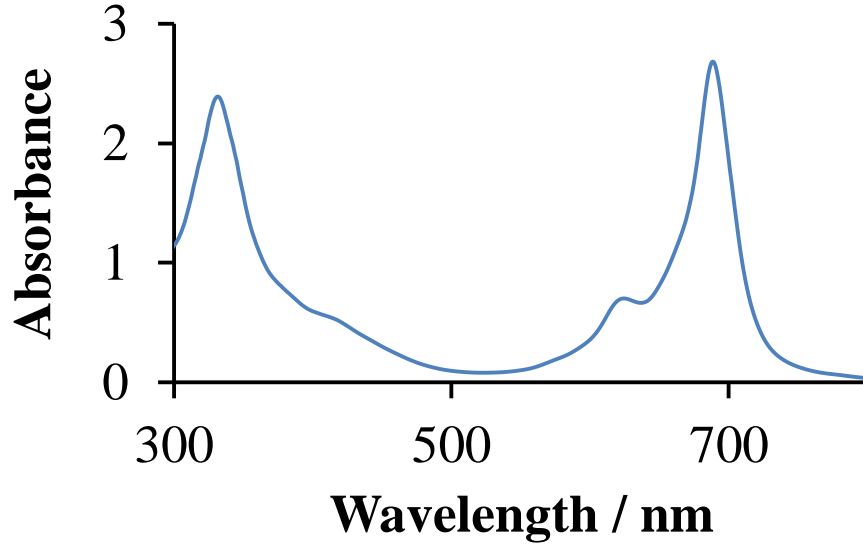
Ek A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları.



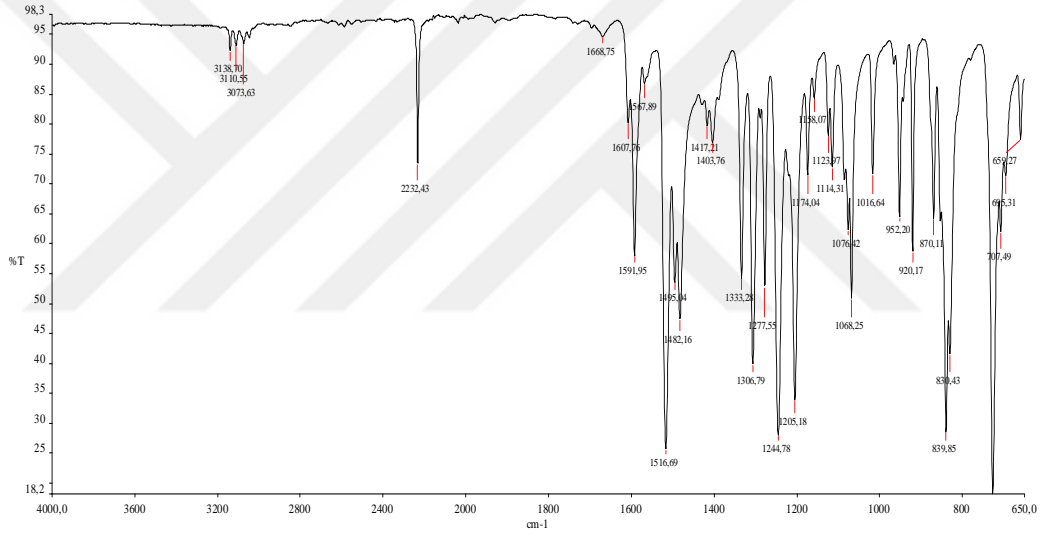
Şekil A.1: 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



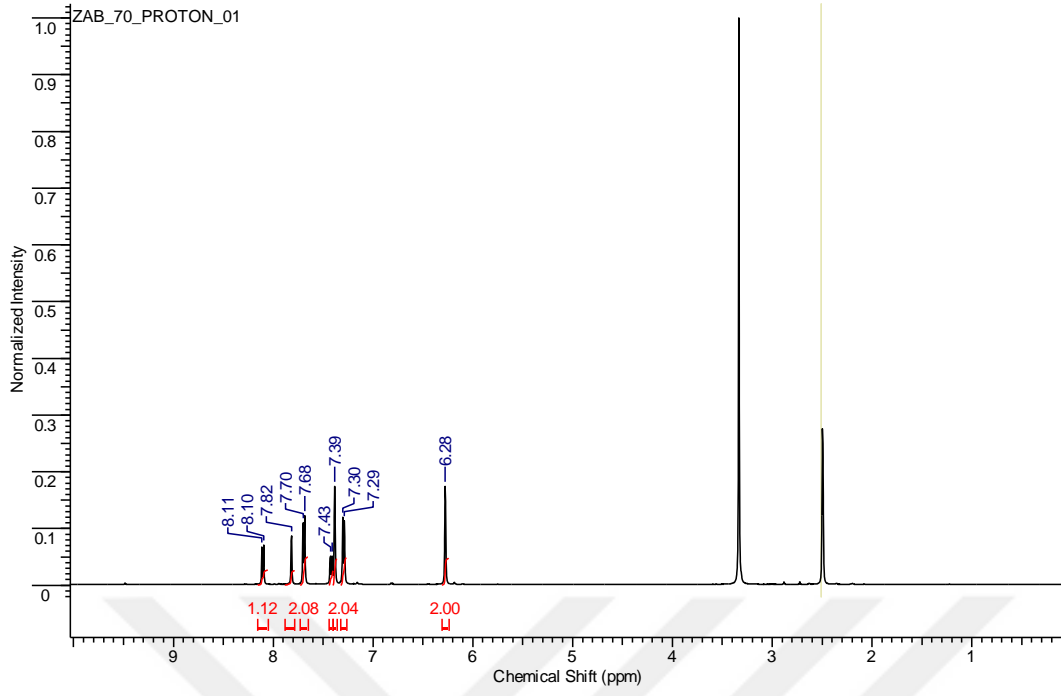
Şekil A.2: 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



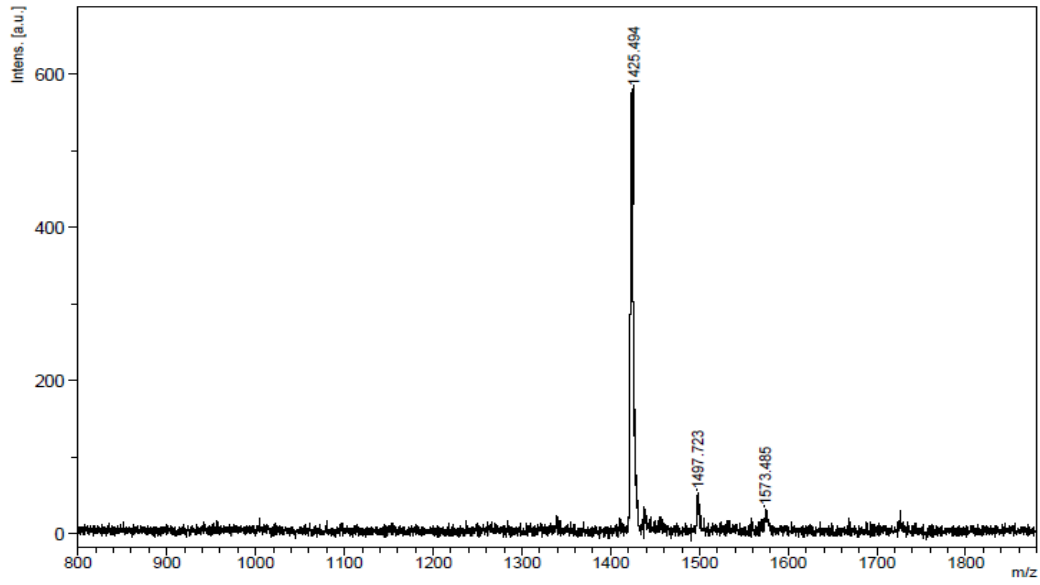
Şekil A.3: 2 bileşiminin UV-Vis spektrumu.



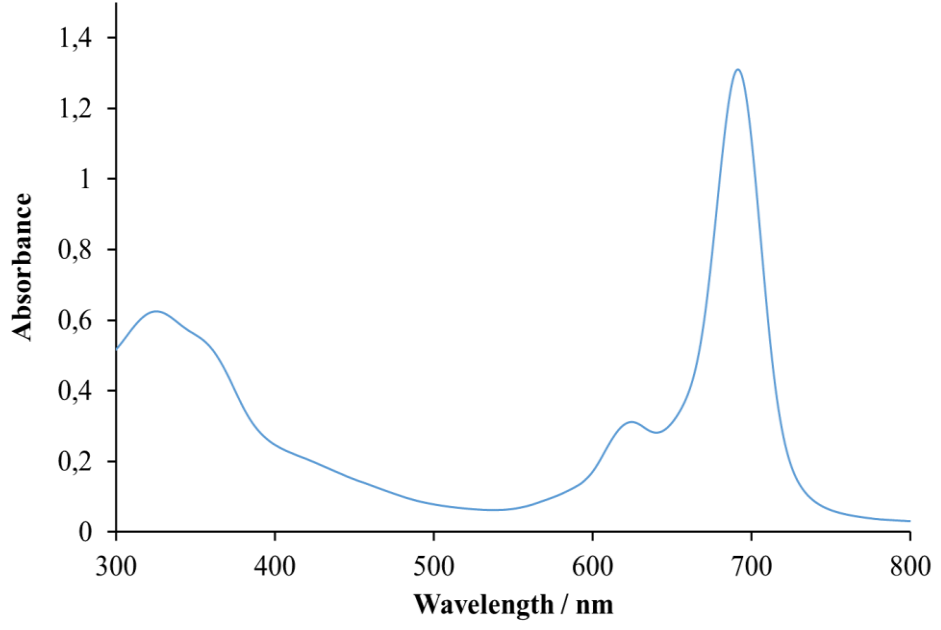
Şekil A.4: 3 bileşiminin FT-IR spektrumu.



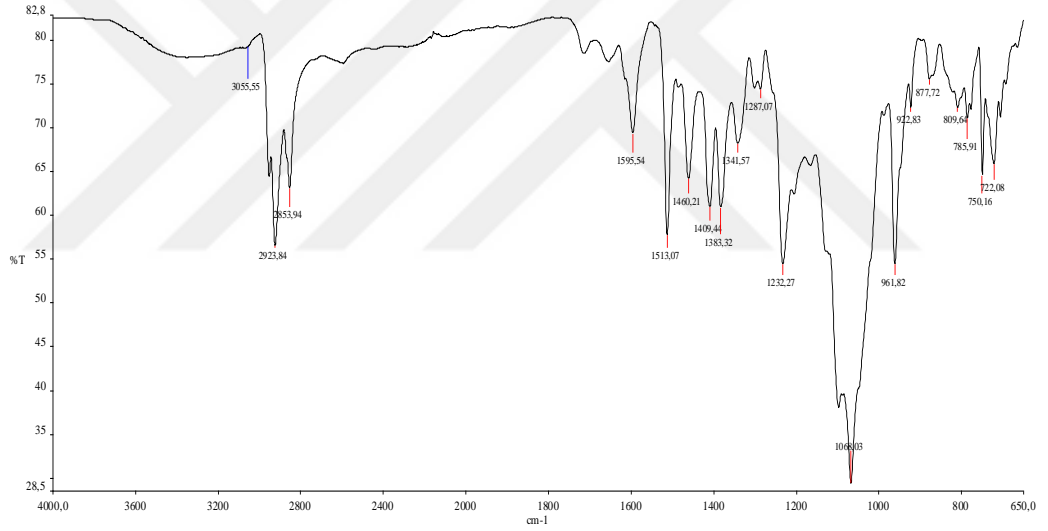
Şekil A.5: 3 bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



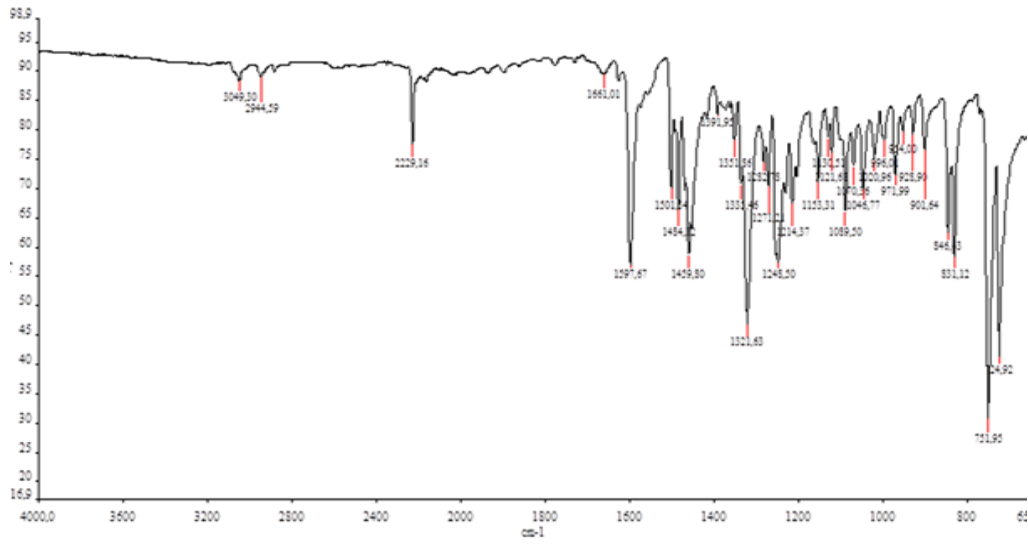
Şekil A.6: 4 bileşğinin kütle spektrumu.



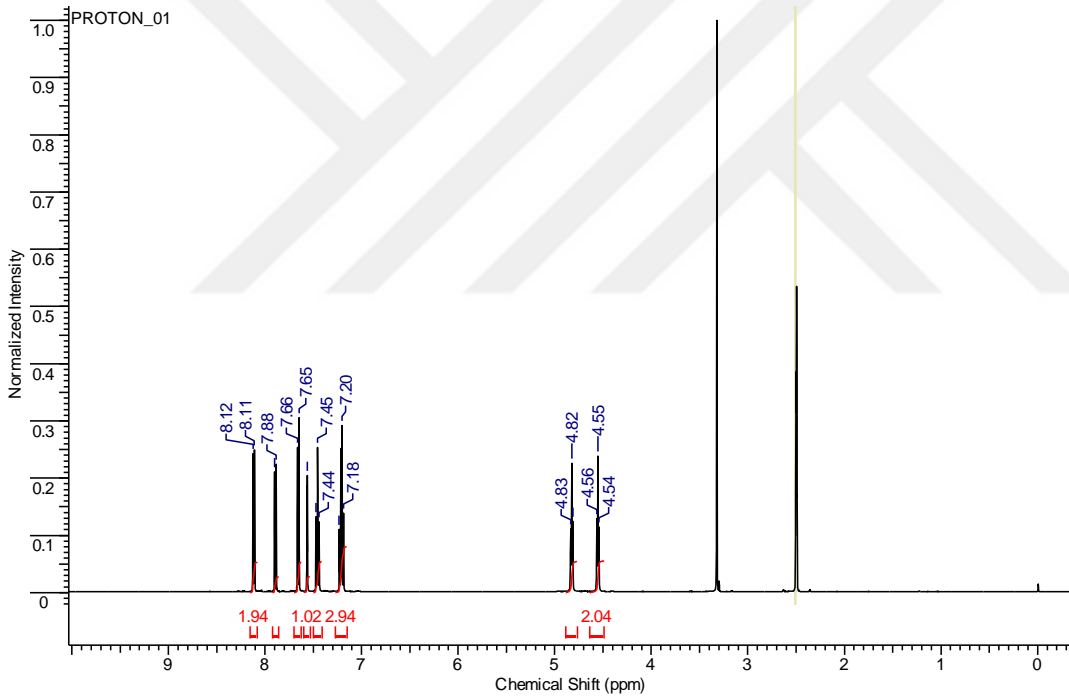
Şekil A.7: 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



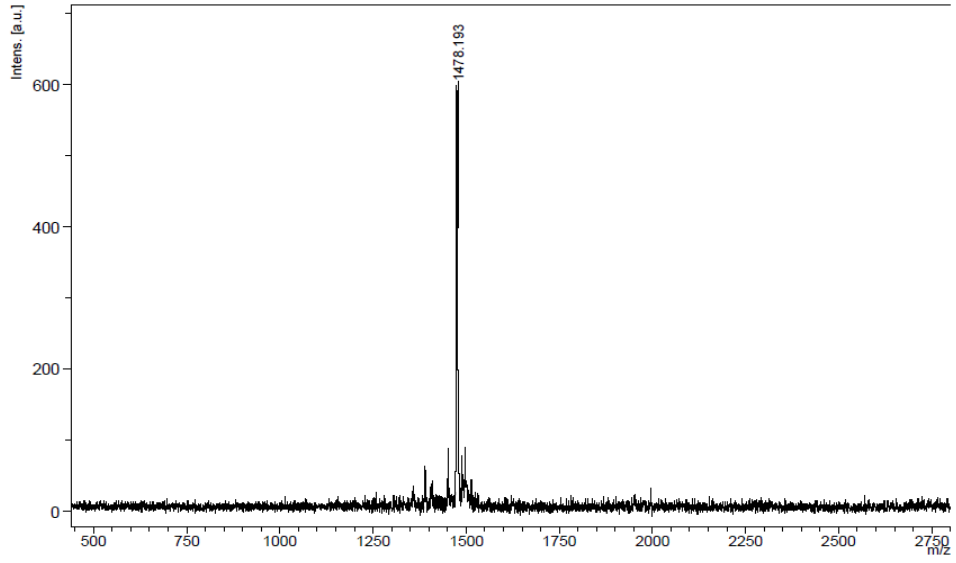
Şekil A.8: 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



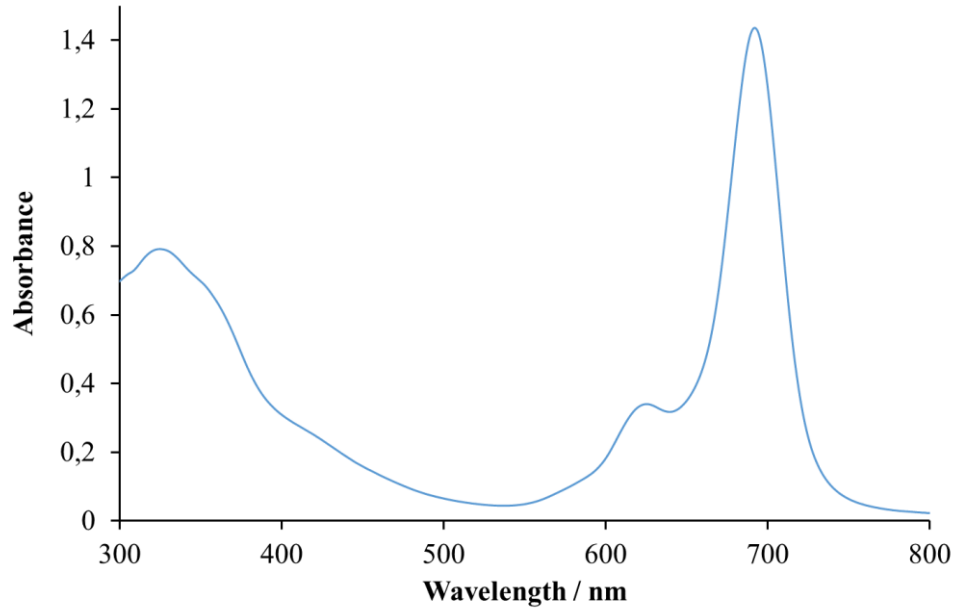
Şekil A.9: 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



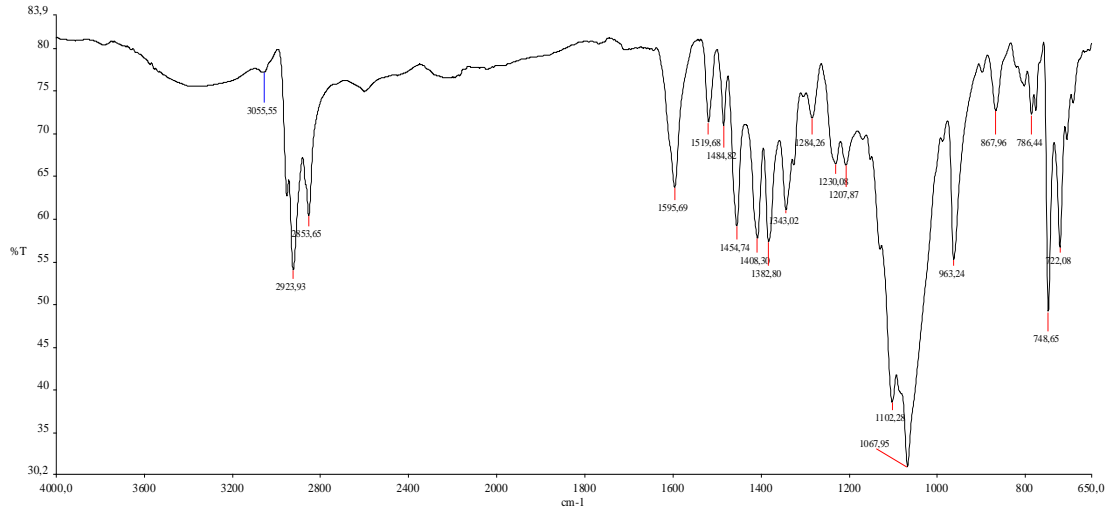
Şekil A.10: 5 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil A.11: 6 bileşiğinin kütle spektrumu.



Şekil A.12: 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



Şekil A.13: 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Eda KUMRAL

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul – 01.07.1994

E-posta: eda.kumral@hotmail.com



Eğitim Bilgileri:

Lise: Pertevniyal Lisesi (2012)

Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü (2017)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR:

- H. Yasemin YENİLMEZ, Eda KUMRAL, Selin GÜMRÜKÇÜ, Belkıs USTAMEHEMETOĞLU, Zehra ALTUNTAŞ BAYIR**
Karbazol Sübstitüye Asimetrik Kobalt Ftalosiyenin - 31. Ulusal Kimya Kongresi (2019), Davutpaşa, İstanbul