T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REDOKS AKTİF GRUPLAR İÇEREN FTALOSİYANİNLER

BURCU SEZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. M. KASIM ŞENER

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REDOKS AKTİF GRUPLAR İÇEREN FTALOSİYANİNLER

Burcu SEZER tarafından hazırlanan tez çalışması 13.06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. M. Kasım ŞENER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. M. Kasım ŞENER

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Atıf KOCA

Marmara Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2010-01-02-KAP01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Araştırmalarım sırasında, gerekli olan her türlü imkânı sağlayan Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı, Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya ve bana her konuda yardımcı olan ve her türlü konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. M. Kasım ŞENER'e;

Elektrokimya çalışmalarını gerçekleştiren ve yorumlayan Marmara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Sayın Doç. Dr. Atıf KOCA'ya;

Çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan ve destekleyen Doç. Dr. Ali ERDOĞMUŞ, Uzm. Dr. Ahmet Lütfi UĞUR ve Arş. Gör. Sibel EKEN KORKUT'a;

Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Proje Numarası: 2010-01-02-KAP01);

Ayrıca benden desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Haziran, 2011

Burcu SEZER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ ..... Vİİ

KISALTMA LİSTESİ ..... Vİİİ

ŞEKİL LİSTESİ ..... İX

ÇİZELGE LİSTESİ X

ÖZET ..... Xİ

ABSTRACT ..... Xİİ

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Bulgular 2

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ 4

2.1 Ftalosiyanin 4
2.1.1 Ftalosiyaninlerin Özellikleri 6
2.1.2 Ftalosiyanin Sentezi 7

BÖLÜM 3

ELEKTROKİMYA 9

3.1 Elektrokimya'ya Giriş 9
3.2 Elektrokimyasal Kavramlar ve Terimler 10
3.2.1 Elektrolitik İletkenlik 10
3.2.2 İyonik Şiddet 10
3.2.3 Elektrokimyasal Hücre 10
3.3 Elektrodlar 11
3.3.1 Çalışma Elektrodu 11
3.3.2 Referans Elektrot 11
3.3.3 Standart Hidrojen Elektrot (SHE) 11
3.3.4 Doygun Kalomel Elektrot 12

3.3.5 Karşıt Elektrot (AE)....12
3.4 Voltametri....12
3.4.1 Voltametriye Giriş....12
3.4.2 Polarografi....13
3.4.3 Özel Voltametrik Teknikler....14
3.4.3.1 Siklik Voltametri....14
3.4.3.2 Kare Dalga Voltametri....16
3.4.3.3 Puls Polarografi....18
3.4.3.4 Diferansiyel Puls Polarografi....20

BÖLÜM 4

SPEKTROELEKTROKİMYA....21

4.1 Spektroelektrokimyaya Giriş....21

BÖLÜM 5

KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER....24

5.1 Kullanılan Cihazlar....24
5.2 Kullanılan Kimyasallar....24

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMA....25

6.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi....25
6.1.1 Dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat Sentezi....25
6.1.2 Dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat' ın Potasyum Tuzunun Sentezi....25
6.1.3 2-(3,4-Disiyano-fenil)-2-(9,10-diokso-9,10-dihidro-antrasen-2-il-metil)-Malonik Asit Dietil Ester Sentezi (**1**)....26
6.1.4 Simetrik Bakır (+2) Ftalosiyanin Sentezi (**2**)....27
6.1.5 Simetrik Kobalt (+2) Ftalosiyanin Sentezi (**3**)....28
6.1.6 Simetrik Mangan (+3) Ftalosiyanin Sentezi (**4**)....29
6.1.7 Asimetrik Bakır (+2) Ftalosiyanin Sentezi (**5**)....30

BÖLÜM 7

TARTIŞMA....32

7.1 Sentez ve Karakterizasyon....32

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER....38

KAYNAKLAR....39

EK A
ELEKTROKİMYASAL, SPEKTROELEKTROKİMYASAL VE ELEKTROKOLRİMETRİK ÖLÇÜMLER....43

EK B
TEZ ÇALIŞMASI İLE İLGİLİ MAKALE....53

ÖZGEÇMİŞ....54

SİMGE LİSTESİ

E_{pk}	Katodik Pik Potansiyeli
E_{pa}	Anodik Pik Potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarı Dalga Potansiyeli
ΔE_p	Anottan Katoda Pik Potansiyel Ayrımı
I	İyonik Şiddet
i_{pk}	Katodik Pik Akımı
i_{pa}	Anodik Pik Akımı
Δi	İki Ölçüm Arasındaki Akım Farkı
ΔE	İki Ölçüm Arasındaki Potansiyel Farkı
[ ]	Türlerin Molar Konsantrasyonu
Z	Türlerin Yükleri

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternatif Akım
AQ	Antrakinon
$CHCl_3$	Kloroform
CH_3OH	Metanol
CV	Siklik Voltametri
DC	Doğru Akım
DCM	Diklormetan
DHB	Dihidroksibenzoik asit
DME	Damlayan Civa elektrodu
DMF	Dimetilformamid
DPP	Diferansiyel Puls Polarografi
DMSO	Dimetilsülfoksit
ESR	Elektron Spin Rezonans
FT-IR	Froier Transform İnfrared
KCl	Potasyum Klorür
KOH	Potasyum Hidroksit
MgPz	Magnezyum Porfirazin
MPc	Metalli Ftalosiyanin
MS	Kütle Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OTE	Optik Transparan Elektrot
Pc	Ftalosiyanin
SCE	Doygun Kalomel Elektrot
SDME	Standart Damlayan Civa Elektrodu
SHE	Standart Hidrojen Elektrot
SWV	Kare Dalga Voltametri
TBAP	Tetrabütil amonyum perklorat
THF	Tetrahidrofuran
TTF	Tetratiyafulvalen
UV-vis	Ultraviole-Görünür

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Sübstitüentsiz ftalosiyanin molekülü 4
Şekil 2.2 Metalli ftalosiyanin molekülü....5
Şekil 2.3 Metalsiz ftalosiyanin sentezi yöntemi (X) 7
Şekil 2.4 Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemi....8
Şekil 3.1 Elektrokimyasal hücre....11
Şekil 3.2 Doygun kalomel elektrot....12
Şekil 3.3 Siklik voltametride uyarma sinyali....14
Şekil 3.4 0,1 M KCl yanında Cd^{+2}, Ni^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının siklik voltamogramı .15
Şekil 3.5 a) Tersinir, b) Tersinmez reaksiyonlar için siklik voltamogramlar 15
Şekil 3.6 Kare dalga voltametride kullanılan voltaj rampası....16
Şekil 3.7 Bir kare dalga polarogramı....17
Şekil 3.8 Bir likit kromatografi kolundaki N-nitrosoprolin....18
Şekil 3.9 Puls polarografide DME'ye uygulanan voltaj rampası....18
Şekil 3.10 Puls polarografide uygulanan akım voltaj değişimi 19
Şekil 3.11 Tipik bir puls polarogramı....19
Şekil 3.12 Diferansiyel puls polarografide DME'ye uygulanan voltaj dalgasının şematik gösterilişi 20
Şekil 3.13 Bir diferansiyel puls polarogramı 20
Şekil 6.1 Dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat sentezi 25
Şekil 6.2 Dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat' ın potasyum tuzunun sentezi 26
Şekil 6.3 2–(3,4–Disiyano–fenil)–2–(9,10–diokso–9,10–dihidro–antrasen–2–il–metil)– Malonik Asit Dietil Ester (**1**) Sentezi 26
Şekil 6.4 Simetrik Bakır(+2) Ftalosiyanin 27
Şekil 6.5 Simetrik Kobalt(+2) Ftalosiyanin 28
Şekil 6.6 Simetrik Mangan(+3) Asetat Ftalosiyanin 29
Şekil 6.7 Asimetrik Bakır(+2) Ftalosiyanin....30
Şekil 7.1 MPc genel şekil (CuPC, CoPc ve MnPc-OAc, X= OAc) 32
Şekil 7.2 Asimetrik CuPc....33
Şekil 7.3 **1** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu....34
Şekil 7.4 **1** bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu....34
Şekil 7.5 **1** bileşiğinin ESI-MS spekturumu 35
Şekil 7.6 Ligand ve diğer komplekslerin FT-IR spektrumları....35
Şekil 7.7 **2** kompleksinin MALDI-TOF kütle spektrumu 36
Şekil 7.8 **5** kompleksinin MALDI-TOF kütle spektrumu 36
Şekil 7.9 **2-5** komplekslerinin UV-Vis spektrumları....37

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1. 1 Pc'lerin Sentezi.....3
Çizelge 4. 1 Spektroelektrokimyasal teknikler.....23
Çizelge 6. 1 2-(3,4-Disiyanofenil)-2-(9,10-diokso-9,12-dihidro-antrasen-2-il-metil)-malonik asit dietil ester (**1**) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları.....27
Çizelge 6. 2 Simetrik bakır(+2)ftalosiyanine ait elementel analiz sonuçları.....28
Çizelge 6. 3 Simetrik kobalt(+2)ftalosiyanine ait elementel analiz sonuçları.....29
Çizelge 6. 4 Simetrik mangan(+3)asetat ftalosiyanine ait elementel analiz sonuçları.....30
Çizelge 6. 5 Asimetrik bakır(+2)ftalosiyanine ait elementel analiz sonuçları.....31

ÖZET

REDOKS AKTİF GRUPLAR İÇEREN FTALOSİYANİNLER

Burcu SEZER

Kimya Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Kasım ŞENER

Tetrapirol türevleri olarak gruplandırabileceğimiz porfirinler, porfirazinler, ftalosiyaninler ve tetrabenzoporfirinler son yıllarda hem temel hem de uygulamalı bilim için üzerinde önemle durulan konulardan birini oluşturmaktadır. Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninlerin boyarmadde ve pigment olarak kullanılması yanında güneş pili, fotoalgılayıcı, gaz sensör, sıvı kristal, katalizör olarak pek çok uygulaması da bulunmaktadır.

Yeni sentezlenmiş ftalosiyanin komplekslerinin elektron transfer özelliklerinin incelenmesi ileri uygulamalarının çalışılabilmesi için gereklidir. Ftalosiyaninlerin elektron transfer özellikleri ftalosiyanin halkasının sahip olduğu konjuge π elektron sistemi ile merkez metal atomu arasındaki etkileşime ve sahip oldukları sübstitüentin tür ve sayısına bağlı olarak değişmektedir. Bu çalışmada ilk olarak redoks aktif antrakinon grubu taşıyan yeni bir ftalonitril türevi, dietilmalonat ve 4-nitroftalonitrilden yola çıkılarak sentezlenmiştir. Bu maddenin metal tuzları varlığında siklotetramerizasyonu ile metalli ftalosiyaninler elde edilmiştir. Ayrıca redoks aktif grup taşıyan ftalonitril türevi ile 1,2-disiyanobenzenden yola çıkılarak asimetrik metalli ftalosiyaninin sentezi gerçekleştirilmiştir. Son olarak sentezlenen bu bileşiklerin elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, Antrakinon, Elektrokimya, Spektroelektrokimya, Asimetrik Ftalosiyanin.

ABSTRACT

PHTHALOCYANINES WITH REDOX ACTIVE GROUPS

Burcu SEZER

Department of Chemistry
MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. M. Kasım ŞENER

Recently, porphyrins, porphyrazines, phthalocyanines and tetrabenzoporphyrins which are included as tetrapyrrol derivatives, take attention on themselves since they are used in both theoretical and practical sciences. Phthalocyanines that are completely synthetic materials are used as dye-sensitized solar cell, photosensitizer, gas sensor, liquid crystal, catalyst as well as dye and pigment.

It is necessary to examine the electron transfer behaviour of newly synthesized phthalocyanine complexes in order to study further applications. Electron transfer behaviour of phthalocyanines change according to interaction of conjugated π electron system with central metal atom and kind and number of substituent of phthalocyanine. In this study, firstly, a novel phthalonitrile derivative carrying redox active anthraquinone group was synthesized from diethylmalonate and 4-nitrophthalonitrile. Metallophthalocyanines were obtained its cyclotetramerization in the presence of metal salts. In addition, asymmetric metallophthalocyanine was synthesized from phthalonitrile derivative containing redox active group and 1,2-dicyanobenzene. At last, electrochemical and spectroelectrochemical properties of these compounds were investigated, comparatively.

Keywords: Phthalocyanine, Anthraquinone, Electrochemstry, Spectroelectrochemistry, Unsymetric Phthalocyanine.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

1907'de Londra'da South Metropolitian Gas Company'de araştırmacı olan A. Braun ve J. Tcherniac, ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta *o*-siyanobenzamid ürettikleri sırada çözünür olmayan mavi bir madde gözlemlerler. 1927 yılında ise Friborg Üniversitesi'nde H. De Diesbach ve E. von der Wied, *o*-dibromobenzen ile bakır siyanürü tepkimeye sokup, benzenin dinitril türevini yapmaya çalıştıkları bir anda mavi renkli bir ürün elde ederler. 1928 yılına gelindiğinde ise Scottish Dyes şirketinin tesislerinde, ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretildiği sırada tepkime sonunda mavi-yeşil bir maddenin ortaya çıktığı görülür. Anlaşılır ki bu madde reaktörün cam astarında bulunan çatlaktan sızan ftalimid reaktörün demir gövdesiyle girdiği tepkime sonucunda olmuştur. Bütünüyle rastlantısal olarak ortaya çıkan bu madde sonradan '*ftalosiyanin*' olarak adlandırılır. Linstead'ın incelemeleri ve Robertson'un X-ışını çalışmaları sonucu ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılır. Ftalosiyanin makrosiklik bir maddedir. Yapısı çok sağlam olan bu maddelerin renkleri koyu mavi ve koyu yeşilin çeşitli tonlarındadır. Periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsi ile kompleks oluşturabilmektedir. Metal iyonu türünün ftalosiyaninin fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli etkisi söz konusudur. Makrosiklik yapının indirgenme-yükseltgenme veya fotokimyasal özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır. Literatürde ftalosiyaninlerin ester gruplarıyla modifikasyonu ile ilgili çokça çalışma yer almaktadır. Bunun başlıca nedenleri; ester grupları içeren ftalosiyaninlerin birçok organik çözücüde çözünür olmaları ve ester gruplarının hidroliz edilerek suda çözünür karboksilik asit sübstitüe ftalosiyaninlere dönüştürülebilir olmalarıdır [1-5].

1.2 Tezin Amacı

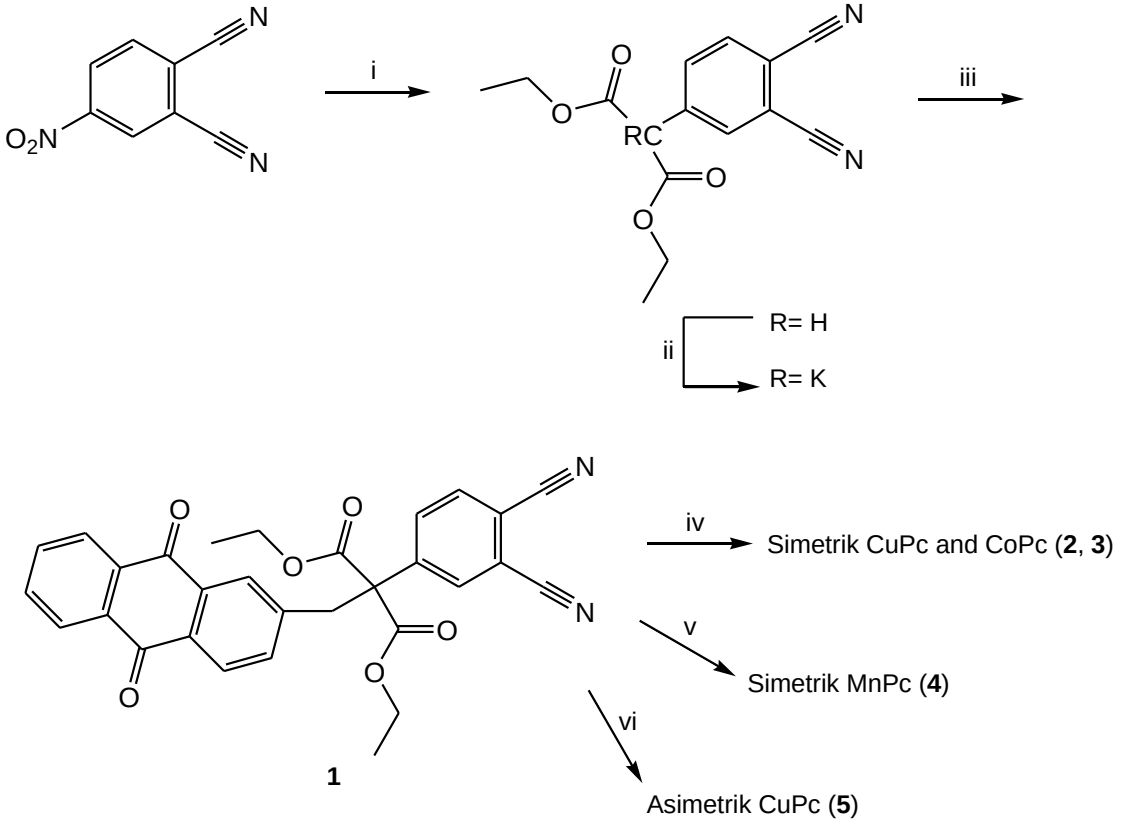
Ftalosiyaninler elektronikten tıbba kadar teknolojinin çok geniş bir alanında kullanılmaktadırlar. Isıya, ışığa, yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı oldukça dayanıklı olan ftalosiyaninlerin periferal sübstitüent içermeyenleri organik çözücülerde çözünmezler. Periferal pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave edilmesi bir taraftan çözünürlüğü artırırken diğer taraftan değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır.

Bu çalışmada redoks aktif olan antrakinon gruplarını içeren simetrik ve asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiş, elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Antrakinon sübstitüe asimetrik ve simetrik metalli ftalosiyaninlerdeki antrakinon grubu sayısının farklılığı, merkez metal atomunun redoks aktif olup olmaması bu araştırmayı elektrokimyasal yönden ilginç kılacağından, bu bileşikleri sentezlemeyi amaçladık.

1.3 Bulgular

Antrakinon türevleri, doğal kinonların en geniş grubu ve tarihsel olarak en önemlilerden biridir ve endüstride geniş ölçüde kullanılmaktadırlar. Antrakinon grubu gerek fotofiziksel özellikleri gerek elektrokimyasal özellikleri bakımından bağlı bulunduğu bileşikleri ilginç kılmaktadır. Literatürde antrakinon grubu içeren porfirinler ile ilgili çok sayıda makale olmakla birlikte, antrakinon sübstitüe ftalosiyaninlerle ilgili çalışma oldukça sınırlıdır. Bu çalışmada, redoks aktif antrakinon birimleri içeren simetrik ve asimetrik metalli ftalosiyaninler sentezlenmiş ve bu bileşiklerin elektrokimyasal, spektroelektrokimyasal ve elektrokolorimetrik özellikleri incelenmiştir. Asimetrik ve simetrik metalli ftalosiyaninlerdeki antrakinon grubu sayısının farklılığı, merkez metal atomunun redoks aktif olup olmaması bu bileşiklerin elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal özelliklerini karşılaştırmalı olarak incelememize olanak sağlamış ve çalışmayı ilginç kılmıştır. Reaksiyon şeması, Çizelge 1.1'de verilmiştir [6-17].

Çizelge 1.1 Pc'lerin sentezi. i) dietilmalonat, K_2CO_3, DMF, 50 ^oC; (ii) KOH, etanol; (iii) 2-klorometilantrakinon, aseton/asetonitril, 20 saat geri soğutucu altında kaynatma; (iv) metal tuzları ($CuCl_2$, $CoCl_2$), 24 (saat); (v) $Mn(CH_3COO)_2$, n-pentanol, 24 saat geri soğutucu altında kaynatma; (vi) 1,2-disiyanobenzen, $CuCl_2$, n-pentanol, 24 saat geri soğutucu altında kaynatma.

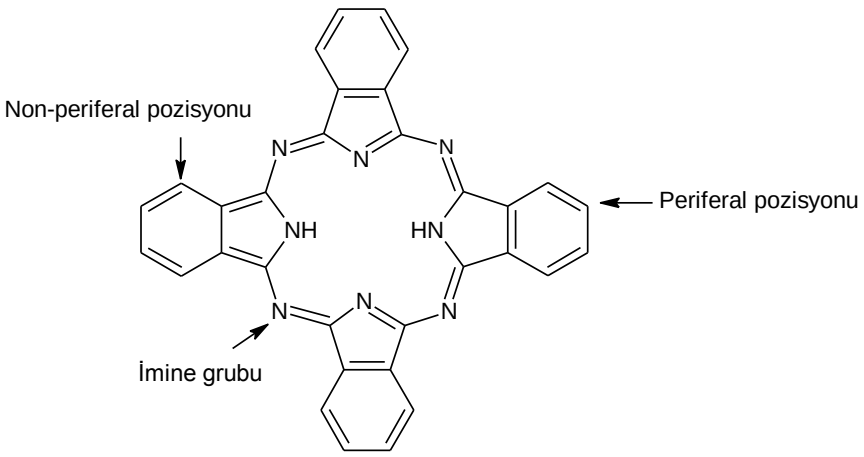


BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ

2.1 Ftalosiyanin

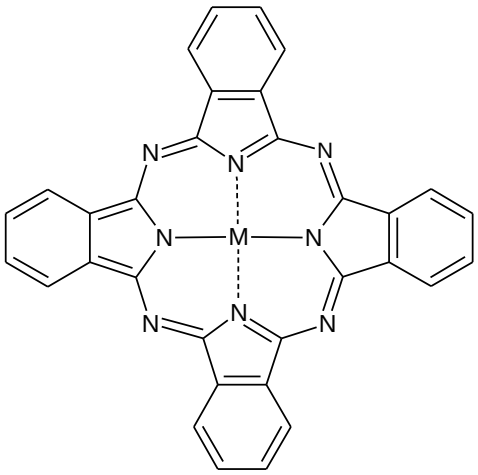
Ftalosiyanin yaklaşık bir asır önce tesadüfen sentezlenmiştir ve yapısı yaklaşık 60-75 yıl önce X-ray analizi ile doğrulanmıştır. Tarihsel olarak bu bileşikler ilk 1960 yılı ortalarında sentezlenmiştir. O zamandan beri ftalosiyaninler, mavi ve yeşil olarak boya maddelerinde ve pigmentlerinde kullanılmaktadırlar ve bugünlerde ftalosiyaninlerin fotokopi makinelerinde foto iletken etmenler olarak ve çeşitli alanlarda, kanser terapisi için kimyasal sensör, elektrokromizm, fotodinamik etmenler olarak ve diğer medikal uygulamalar, bilgisayar okuma/yazma diskleri, düşük ölçülü metaller, deodorantlar, düzlemsel olmayan optikler, elektrokataliz, likit kristaller ve antiseptikler olarak kullanımları açısından araştırmaları devam etmektedir [18-25].



Şekil 2.1 Sübstitüentsiz ftalosiyanin molekülü

Aromatik makrosiklik bileşik ailesinden olan ftalosiyaninler, delokalize olmuş 18 π elektron sistemi içeren, pratik kullanımda sadece klasik boya olarak bilinmesinin yanısıra bilimsel araştırmalarda modern fonksiyonel maddeler olarak da bilinirler [26]. Ftalosiyaninlerin faydası teknolojik uygulamalarının ötesinde bir sorudur. Fonksiyonel ftalosiyaninlerin ailesinde, Pc kompleksleri üzerine daha fazla kimyasal reaksiyonlarının geliştirilmesi kimyagerler için ilginç bir hedef olmuştur. Fonksiyonel ftalosiyaninleri ortaya çıkarmanın bir yolu da tetrathiafulvalen gibi redoks aktif substitüentleri periferal ve non-periferal konumlara bağlayabilmektir. Örneğin Michael J. Cook ve çalışma arkadaşları, bir ya da iki TTF birimi içeren ftalosiyanin türevi hazırlamıştır. Sentezlenen yeni ftalosiyanin türevi svı kristal davranışı sergilemiştir [27-32].

Son birkaç yıldır, amaca uygun tasarlanmış substitüentleri ile ftalosiyanin türevleri, moleküler elektronikte, non-lineer optik, sıvı kristal, gaz sensör, foto sensör, katalizör ve fotovoltatik hücrelerde yarı iletken malzeme, ve elektrokromik malzeme olarak kullanılması nedeniyle çok fazla dikkat çekmektedir. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninler yaygın bir şekilde boya ve katalizör olarak yıllardır kullanılmakta olmasına rağmen son zamanlarda yeni kullanım alanlarına sahip olması nedeniyle daha çok ilgi çekmektedir [33-49].



Şekil 2.2 Metalli ftalosiyanin molekülü

Ftalosiyanin içeren sistemlerin eşsiz yapısal, kimyasal, spektral ve fotoelektrokimyasal özellikleri, bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarında da kullanımına izin verir. Çoğu ftalosiyaninin komplekslerinin karakteristik özellikleri, yüksek termal ve

elektrokimyasal kararlılık ve yüksek molar absorbtivite katsayısı ile birlikte görünür bölgede yoğun absorbsiyon bandı (Q bandı) göstermesidir. Ftalosiyanin komplekslerinin ince filmlerinin yükseltgenme/indirgenme reaksiyonları, örneğin ekranlar ya da ekran panelleri gibi çeşitli cihazlar üzerindeki yeni elektrokromik, fotovoltatik ve yarı iletken maddelerin oluşumundan kaynaklanabilir buda optik özelliklerin değişmesine izin verir. Elektrokimyasal olarak uyarılmış redoks reaksiyonlarının süreci içinde ince ftalosiyanin filmlerinin renginin kararlı tersinir değişimi ilk olarak 1970'te lutesyum diftalosiyanin filmleri üzerinde keşfedilmiştir. O zamandan beri geniş çaptaki ftalosiyanin araştırmaları elektrokimyasal özelliklerini çalışmaya ayrılmıştır [50-56].

2.1.1 Ftalosiyaninlerin Özellikleri

Ftalosiyaninlerin genel özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı ftalosiyanin halkasının boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır. Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrokovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik inorganik asitler, sulu alkol ve su ile işleme sokma sonucu metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Diğerlerinden farklı olarak lityum ftalosiyanin oda sıcaklığında alkolde çözünür ve diğer metal tuzları kullanıldığında, tuzun metal katyonu ile Li yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşturur.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri, elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Bazıları inert ortamda ve vakumda 400-500 ^{0}C sıcaklıkta bozulmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması HNO_3 dışında inorganik asitlerle reaksiyona sokulmaları halinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlükleri olmamasına rağmen kovalent ftalosiyaninler 1-kloronaftalin, kinolin gibi bazı bazı organik çözücülerde çözünürler.

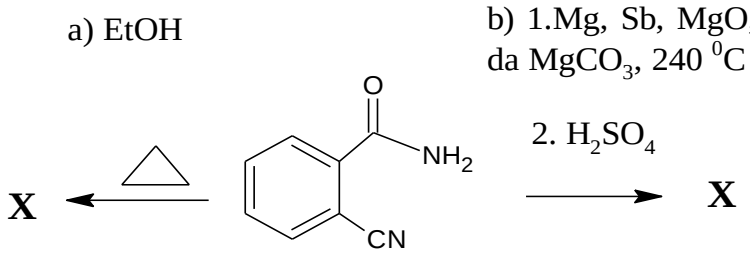
Bakır, nikel, platin gibi metalli ftalosiyaniler kare düzlem yapıdadır ve bu şelatların koordinasyon sayısı dörttür. Çeşitli moleküllerin eksensel olarak metale bağlanması ile

karedüzlem yapı beş koordinasyonlu piramit yapıya ya da altı koordinasyonlu sisteme dönüşür.

Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına göre çeşitlilik gösterir. Örneğin bakır ftalosiyanin rengi, yüzeydeki sübstitüe klor atomlarının sayısının artmasıyla maviden yeşile kayar. Ftalosiyaninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500 °C ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C den önce bozunmaz [57]. Kuvvetli asit ve bazlara karşı kararlıdırlar. Yalnız kuvvetli oksitleyicilerin etkisi ile halka ftalik asid ve ftalimide parçalanarak bozunur. Bozunmadan süblimleşebilir ve kolaylıkla kristallenirler. Böylece saf ürünler elde edilebilir.

2.1.2 Ftalosiyaninlerin Sentezi

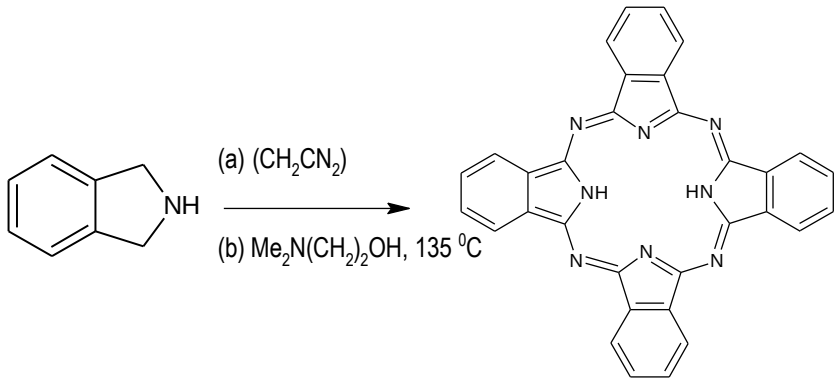
Ftalosiyaninler tesadüfen 1907'de keşfedilmiştir. Bu düşük verimli ftalosiyanin (**X**) sentezinde, o-siyanobenzamid ethanol içinde refluks yapılarak reaksiyona sokulmuştur. (Şekil 2.3, a yönü). Linstead ve çalışma arkadaşları, oksit ve karbonatları gibi kendi verimi arttırabilen magnezyum, antimon ya da magnezyum tuzlarını, o-siyanobenzamid ile karıştırmış ve 230 ^{0}C'ye ısıtmış bunu takiben soğuk konsantre H_2SO_4 ile metalli ftalosiyaninin metali uzaklaştırımışlardır (Şekil 2.3, b yönü). *o*-siyanobenzamidin substitüe olmuş analoglarının kullanımı, substitüe olan Pc'lerin sentezi için nadir olarak kullanılmıştır.



Şekil 2.3 Metalsiz ftalosiyanin sentezi yöntemi (**X**)

Elvidge ve Linstead, sıcak formamid içindeki $NiCl_2$ üzerine 1,3-diiminoisoindolin ilavesiyle %96 verimle metalli ftalosiyanin verdiğini ispatlamıştır. Süksinonitril ya da kaynayan tetralin gibi hidrojen dönoru varlığında ısıtılan 1,3-diiminoisoindolin ile X ortalama verimle üretilmiştir (Şekil 2.4, a). X in 1,3-diiminoisoindolinden üretilmesinin

farklı bir yöntemi, 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde isoindolin refluksu ile yüksek verimli olarak elde edilmiş olmasıdır. (Şekil 2.4, b).



X

Şekil 2.4 Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemi.

Benzer ya da benzer olmayan substitüe olmuş Pc'lerin verimlerinin geniş bir aralıkta değiştiği tespit edilmiştir. Ne yazık ki non-periferal konumdaki farklı substitüentli Pc'lerin sentezi kromatografi ile ayrılamayan bileşiklerin karışımı içinde oluşur. Saf substitüe olmuş ftalosiyaninler ve metalli ftalosiyaninler, sübtitüe olmuş 1,2-disiyanobenzenlerin ya da 1,3-diimino-*1H*-isoindollerin sikloizomerizsayonuyla hazırlanmıştır. Reaktanlar olarak 4,5-disübstitüe ftalonitriller, periferal-benzer ftalosiyaninlere öncü olmuştur.

BÖLÜM 3

ELEKTROKİMYA

3.1 Elektrokimya'ya Giriş

Elektrokimya, elektrik enerjisi ile birlikte yürüyen kimyasal olayları inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimya esas olarak termodinamik, kimya ve fizikokimyanın temel yasa ve kurallarına dayanır ancak bunlara ilave olarak elektrik bilgisini de gerektirir.

Elektrokimyanın teori ve yasaları endüstride birçok uygulama alanı bulmuştur. Metal kaplamacılığı, saf metal üretimi, piller, akümülatörler, katodik ve anodik koruma ile metallerin korozyondan korunması elektrokimyanın alanına girer.

Elektrokimyasal olaylara bakacak olursak eğer, genel olarak bir elektrokimyasal olay birbirine bağlı üç basamaktan oluşur:

a) Çözelti içinde elektrot yüzeyine doğru kütle aktarım olayı,

b) Elektrot yüzeyine taşınan madde ile elektrot arasındaki elektron aktarımı olayı,

c) Oluşan ürünün elektrot yüzeyinden çözelti içine doğru aktarımı olayı,

Elektron aktarımı olayı elektrot-çözelti ara yüzeyinde adsorbsiyon tabakasında olur. Bu tabakada incelenen maddenin molekülleri, elektron aktarımı sonucu oluşan ürünler, çözücü molekülleri ve adsorbe olmuş molekül veya iyonlar bulunur.

3.2 Elektrokimyasal Kavramlar Ve Terimler

3.2.1 Elektrolitik İletkenlik

İyon içeren çözeltiler elektrik akımını iletir. Bunlara iyonik iletken veya elektrolitik iletken denir. Elektrolitler içinde bulunan (+) ve (-) yüklü iyonlar bir potansiyel farkı altında katoda ve anoda doğru hareket ederek elektrik akımını taşırlar. İyonların hareketi nedeniyle çözelti içinde bir madde taşınması söz konusu olur. Anot ve katotta aynı anda meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ile elektron alınır veya verilir. Böylece elektrik akımı çözelti içinde taşınmış olur.

3.2.2 İyonik Şiddet (I)

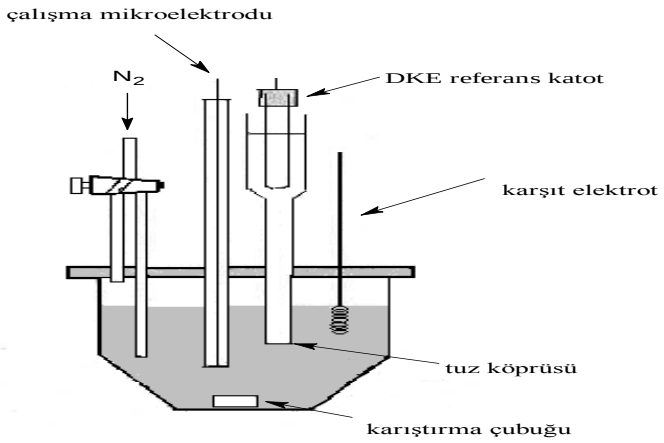
Tek yüklü iyonlardan oluşan kuvvetli bir elektrolit çözeltisinin iyonik şiddeti, bu çözeltideki tuzun toplam molar konsantrasyonları ile orantılıdır. Formülü, $I = ½ ([A] ZA^2 + [B] ZB^2 + \ldots)$ şeklindedir. Ancak çözelti çok yüklü iyon içeriyorsa iyonik şiddet molar konsantrasyondan daha büyüktür. İyonik şiddet 0,1 M veya daha az olan çözeltiler için denge, iyonların cinsinden bağımsız, ancak şiddete bağlıdır. Elektrolit türlerine göre bir tuzun çözünürlüğünün değişmesi yüksek iyonik şiddetlerde görülür. (Skoog, West, Holler, 1996).

3.2.3 Elektrokimyasal Hücre

Bir metal + çözeltisinden oluşan çözeltiye ikinci bir elektrot daldırılarak bunlar birbirine bağlanırsa buna da bir *elektrokimyasal hücre* denir. Elektroliz süresini kısaltmanın yani elektroliz akımını ve hacim-zaman verimini yükseltmenin başlıca iki yolu vardır.

1- Elektrot yüzeyini büyütmek (böylece akım yoğunluğunu yükseltmeksizin akım şiddetini, dolayısıyla birim zamanda ayrışan madde miktarını arttırmak)

2- Elektrot/elektrolit bağıl hareketini yani konveksiyonu arttırmak (böylece difüzyon tabakasını inceltip, difüzyon yolunu kısaltmak)



Şekil 3.1 Elektrokimyasal hücre

3.3 Elektrotlar

3.3.1 Çalışma Elektrodu (WE)

Zamanla analit derişimindeki değişimlerle potansiyeli doğrusal olarak değişen mikroelektrottur (yarıçapı <100μm). Bu elektrotlar esas olarak 3 sınıfa ayrılır: Metalik (Pt, Au vs.), Membran (Cam elektrot, Sıvı Kristalin, Gaz duyarlı…) ve ISFET (İyon Seçici Alan Etkili Transistörler). Ayrıca hidrojen aşırı gerilimin civa'da büyük olmasından dolayı büyük negatif potansiyellerde civa elektrotlar kullanılır. Analit bu elektrot üzerine yükseltgenir ve indirgenir. Potansiyometrik ölçümlerde her zaman katot olarak işlem görür.

3.3.2 Referans Elektrot

Elektrot potansiyellerini deneysel olarak doğrudan ölçmek mümkün olamaz. Bu ancak bir yardımcı elektrot kullanılarak ve bu iki elektrot arasındaki potansiyel farkın ölçülmesi yoluyla belirlenebilir. Referans elektrot olarak potansiyeli zamanla değişmeyen yarı hücre kullanılır.

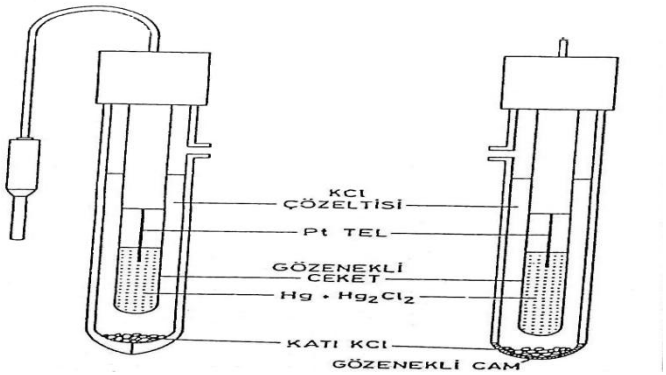
3.3.3 Standart Hidrojen Elektrodu (SHE)

H^+ iyonları aktivitesi 1 olan bir çözelti içinde daldırılmış bir platin çubuk üzerinden 1 atm basınçta hidrojen gazı geçirilmesi ile elde edilen elektroda Standart hidrojen elektrotu denir. Bu elektrotun 25 ^oC'deki potansiyeli sıfır kabul edilir.

3.3.4 Doygun Kalomel Elektrot (SCE)

Metalik civa ve civa(I)klorür (Hg_2Cl_2) çökeltisinden oluşan katı ile doygun potasyum klorür çözeltisinin temasından oluşan elektroda doygun kalomel elektrot denir. Bu elektrotun 25 ^oC'deki potansiyeli +0.244 Volt'tur.

$$Hg_2Cl_{2(k)} + 2\ e^- = 2Hg_{(s)} + 2Cl^-_{(a)} \qquad (3.1)$$



Şekil 3.2 Doygun kalomel elktrot

3.3.5 Karşıt Elektrot (AE)

Helezon şeklinde sarılmış bir Pt tel ya da bir civa havucu şeklinde olan ve elektriğin kaynaktan gelerek çözelti içinden çalışma elektroduna aktarılmasını sağlayan elektrottur. Karşıt elektrodun çalışma elektrodunda ki reaksiyona etkisi olmaz, sadece onu elektronlarla besler.

3.4 Voltametri

3.4.1 Voltametriye Giriş

Çekoslovak kimyacı Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında bulunan voltametrinin özel bir tipi olan polarografi'den geliştirilmiştir. Voltametrinin hala önemli bir dalı olan polarografi, diğer voltametri tiplerinden çalışma mikroelektrodu olarak bir damlayan civa elektrodu kullanılması bakımından farklılık gösterir. Voltametri, inorganik kimyacı, fizikokimyacı ve biyokimyacılara, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının yüzeylerdeki adsorbsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının

temel çalışmalarını kapsayan, analitik olmayan amaçlarla yaygın olarak kullanılmaktadır.

Voltametride, bir mikro elektrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur.

3.4.2 Polarografi

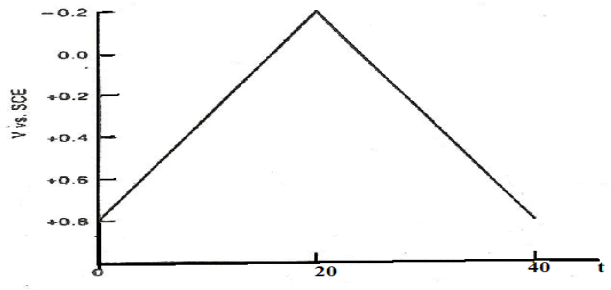
Elektrokimyasal yöntemler, incelenen maddelerin iki temel özelliğine dayanır. Bu nedenle iki grupta incelenir. Bunlardan biri, bir elektrik alandaki yüklü partiküllerin hareketine dayanan kondüktometrik ve elektroforetik tekniklerdir. İkinci grup yöntemlerde, bir elektrot ile çevresindeki ortamda bulunan iyonlar, atomlar ya da moleküller arasındaki elektron transferi incelenir. Potansiyometri, polarografi ve ilgili yöntemler bu gruptadır. Polarografik yöntemde, elektroliz sırasında bir civa damla elektrodu, Dropping Mercury Electrode (DME) kullanılır. Bu ismi ilk kez 1922'de Çekoslovakya'nın Prag kentindeki Charles Üniversitesinden Jarsolav Heyrovsky vermiştir. Birkaç yıl sonra Heyrovsky ve Japon çalışma arkadaşı Shikata, Polarograf olarak isimlendirilen bir cihaz yaptılar. Bu cihaz elektrolitik eğrileri otomatik olarak kaydediyordu. Polarografın bulunuşu, bu yöntemin yaygınlaşmasını kolaylaştırmıştır. Çünkü polarograf kullanımıyla, akım-voltaj eğrileri denilen, akım ile voltaj arasında bir grafik çizmek için gerekli süre çok kısalmıştır.

Polarografi terimi, ilk kez Heyrovsky tarafından, elektroliz sırasında büyük bir civa birikinti elektrot ile temasta olan bir civa damla elektrodundan elde edilen akım-voltaj eğrilerini tanımlamak için kullanılmıştır. Polarografi; DME üzerine değişik voltaj uygulanarak, damla-ağırlık yönteminin kullanıldığı cıvanın elektrokapilarite eğrileri üzerideki bir çalışma üzerine ortaya çıkmıştır. Damla ağırlığındaki değişmeler, bir elektrokapilarite eğrisi oluşturur. Bazı metal iyonlarının katılması, incelenen iyonun ayrışma potansiyeli hakkında bilgi veren elektrokapilarite eğrileri üzerinde çukurlaşmaya neden olur. Sonuç olarak, Heyrovsky DME'nin katot, cıva birikintisinin de anot olduğu bir elektrolitik sel düzenledi. İki elektrot arasındaki potansiyel farkı sürekli değiştiği görüldü. Bu sırada hassas bir galvanometre ile selden geçen akım sürekli ölçüldü.

3.4.3 Özel Voltametrik Teknikler

3.4.3.1 Siklik Voltametri (CV)

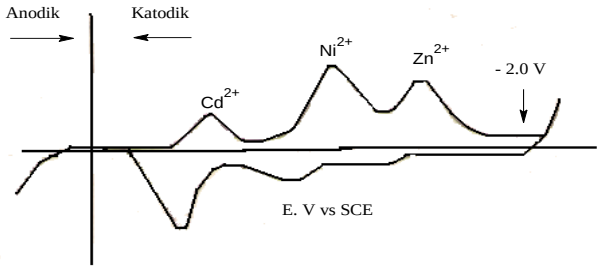
Hızlı lineer sweep voltametri de denilen siklik voltametri, çok yönlü ve yararlı bir teknik olup redoks reaksiyonlarının mekanızmasını incelemede ideal bir yöntemdir. Siklik voltametride, karşılaştırılmayan bir çözeltideki küçük, durgun bir elektroda aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi, üçgen dalga şeklinde potansiyel uygulanır.



Şekil 3.3 Siklik voltametride uyarma sinyali

Şekil 3.3'te, potansiyel önce +0.8 V dan -0.2 V'a doğrusal değişir (SCE'ye karşı). Daha sonra, tarama yönü değişir ve potansiyel, başlangıçtaki +0.8 V değerine döner. Bu uyarma devri, birçok kez tekrarlanır. Ters yöndeki potansiyele (bu örnekte -0.2 ve +0.8) Switching potansiyeli denir.

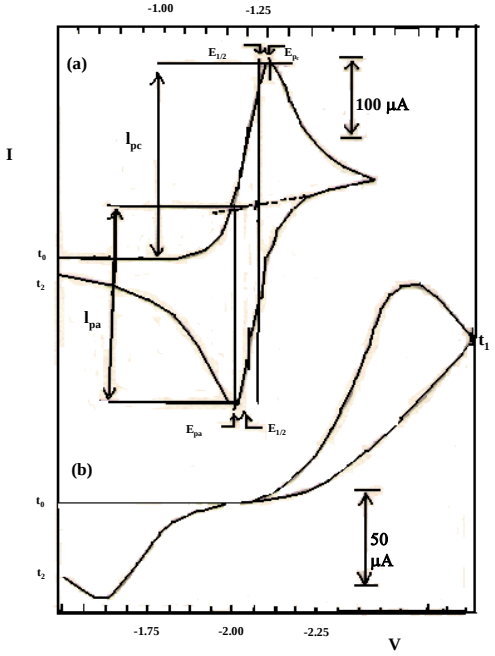
Bir siklik voltamogramdaki önemli parametreler: E_{pk}, E_{pa}, i_{pk}, i_{pa} dır. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları yaklaşık olarak eşittir ve pik potansiyelleri arasındaki fark 0.059 /nmV dur(25 ^{0}C için). Potansiyel tarama hızı, v arttırıldığında anodik ve katodik akımlar $v^{1/2}$ ile orantılı olarak artar. Tersinir bir sistem için $v^{1/2}$ ye karşı i_{pa} ya da i_{pk} değişimi doğrusaldır. Kinetik karmaşıklıklar olmadığı zaman tersinir bir sistem için i_{pa} / i_{pk} oranı birdir ve tarama hızından bağımsızdır. Siklik voltametri ile de pik potansiyelleri yeterince yakın maddeler yan yana saptanabilir. Siklik voltamogramlar; bilgisayar, osiloskop ya da hızlı bir X-Y kayıt cihazı ile kaydedilebilir. Tersinir olaylarda; anodik ve katodik pik akımları eşit büyüklükte olup pikler arasında ki potansiyel farkı E_{pa} - E_{pk} = 2.22 RT / nF = 57/n (mV) eşitliğiyle bulunur.



Şekil 3.4 0.1 M KCl yanında Cd^{+2}, Ni^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının siklik volatmogramı

Tersinmez reaksiyonlarda anodik ve katodik pik akımları ayrılmaya başlar. Tersinmezlik sınırında, yani oksidasyon çok yavaş olduğundan anodik pik görülmez.

Uygulanan potansiyelin değişim hızının bir fonksiyonu olarak, pik akımının incelenmesiyle elektrokimyasal reaksiyonların hız sabiti bulunabilir. Siklik voltametri, bileşiklerin redoks davranışını belirlemede, reaksiyon kinetiklerini ve rakip reaksiyonları açıklamada kullanılır. En çok kullanılan elektrotlar; Pt, C, Au, ve Hg dır. Alkoller, dioksan, asetonitril, dimetilsülfoksit ve dimetilformamit gibi susuz çözücülerde destek elektroliti olarak LiCl, $LiClO_4$ ya da tetraalkilamonyum tuzları kullanılır.

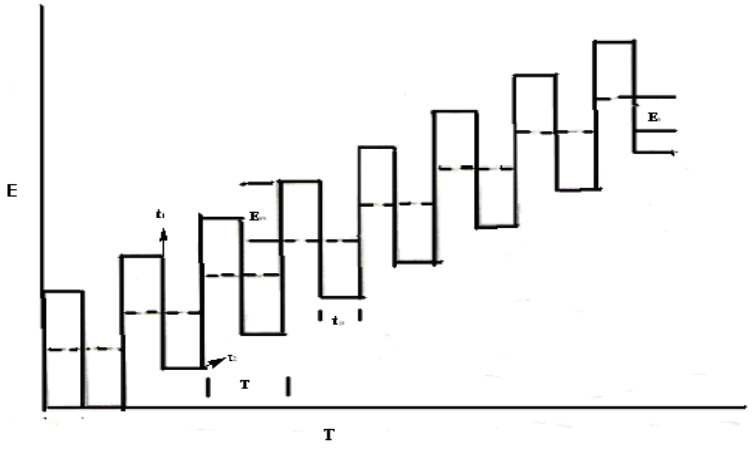


Şekil 3.5 a)Tersinir, b) Tersinmez reaksiyonlar için siklik voltamogramlar

Elektrokimyasal analizlerde, çapı 10 µm kadar küçük elektrotların büyük önemi vardır. Böyle elektrotlar ile ohmik düşme (IR) oldukça küçüktür. Ayrıca mikroelektrotların elektriksel çift tabaka kapasitansı da düşüktür. Bu nedenle elektrodun potansiyeli, klasik elektrodlarda çok daha hızlı değiştirilebilir (saniyede 500 kV kadar). Siklik voltametride potansiyelin hızlı taranması ile 1µs den daha kısa ömürlü türlerin incelenmesi olasıdır. Örneğin, son yıllarda Nafion kaplı karbon fiber mikroelektrotlar siklik voltametride kullanılmaktadır.

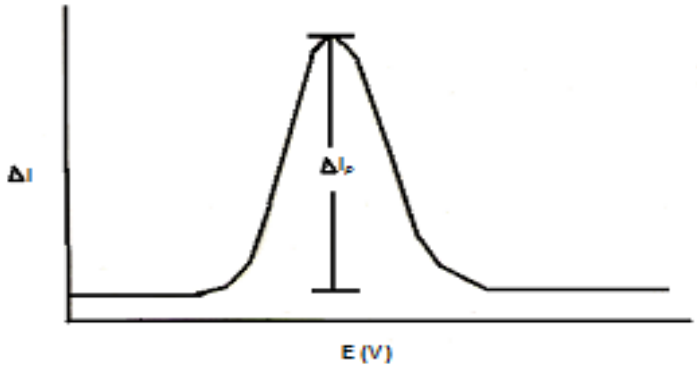
3.4.3.2 Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

Kare-dalga polarografide kullanılan potansiyel rampası Şekil 3.6'da görüldüğü gibi bir DC rampasına bindirilimiş küçük genlikli kare dalgalardır. Şekilde ki noktalı çizgiler basamakları göstermektedir. Basamaklı rampadaki her bir basamağın yüksekliği ΔE, 10 mV kadardır. Kare dalganın genliği E_{kd}, 50/nmV dolayında tutulur. Yani, incelenen maddenin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sırasında bir elektron kullanılıyorsa; E_{kd} 50 mV, iki elektronlu bir olayda ise 25 mV olmalıdır. Basamaklar üzerindeki her bir basamağın periyodu τ,kare dalga pulsun uygulama süresinin (t_p) iki katıdır.



Şekil 3.6 Kare dalga voltametride kullanılan voltaj rampası

Akım; t_1 anında her bir kare dalga pulsun sonunda ve t_2 anında bir sonraki puls uygulamadan hemen önce ölçülür. Bir puls programı, her puls sırasında uygulanan ortalama potansiyelin bir fonksiyonu olarak iki ölçüm arasındaki $(i_{t1} - i_{t2})\Delta i$ akımındaki değişmenin grafiğidir. Diferansiyel puls polarografi de olduğu gibi polarogram, klasik polarogramın birinci türevinin şekline benzer Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Bir kare dalga polarogramı

Puls polarografi ve diferansiyel puls polarografiden farklı olarak, tüm tarama, kare dalga polarografi sırasında tek bir damla üzerinde elde edilir. Çalışmalarda 5 s ya da daha uzun bir damla ömrü kullanılır. Damla ömrünü kontrol etmek için bir damla düşürücü kullanılır ve cihaz bilgisayar kontrollüdür.

Tarama hızı, kare dalganın frekansı ve bir basamağın ΔE değeriyle kontrollüdür. Kare-dalga frekansı genellikle 100-1000 Hz arasında değişir. Tipik değer ise 200 Hz lik bir dalga uygulanarak indikatör elektrot potansiyeli 1 V'luk potansiyel aralığında taranırsa, tarama aşağıdaki hesapta görüldüğü gibi 0.50 s olarak bulunur.

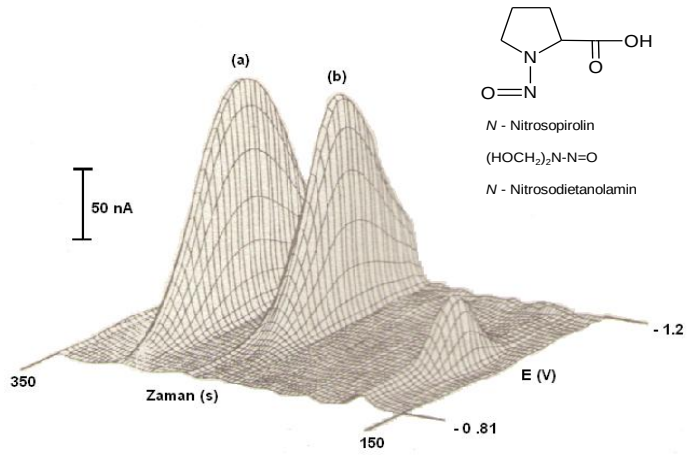
$$1\ V \times 1\ devir / 0.010\ V \times 1\ s / 200\ devir = 0.50\ s \qquad (3.2)$$

Bu durumda; polarogram, damla ömrünün son 0.50 s lik süresinde elde edilir. Kare dalga polarografinin en önemli avantajı, hızlı bir yöntem olmasıdır. Pik akımı i_p tersinir elektrokimyasal reaksiyonlar için görüldüğü gibi konsantrasyonla orantılıdır.

$$\Delta i_p = n\ F\ A\ D^{1/2}\ C\ \Delta\Psi\ (E - E_{kd}) / (\pi\ t\ p)^{1/2} \qquad (3.3)$$

Burada $\Delta\Psi\ (E, E_{kd})$, ΔE ve E_{kd}'in bir fonksiyonudur.

Kare dalga polarografi, DME ya da SDME kullanılarak uygulanabilir. Katı elektrot kullanılırsa; teknik kare dalga voltametri adını alır. Kare dalga polarografi, bir likit kromatografdan alınan bileşiklerin saptanmasında da kullanılabilir (Şekil 3.7). Her zaman aralığında 0.4 V'luk bir tarama yapılır ve polarogram kaydedilir. Bileşikler, kromatografi kolonundan, yarı-dalga potansiyelleri yardımıyla ayrılırlar.



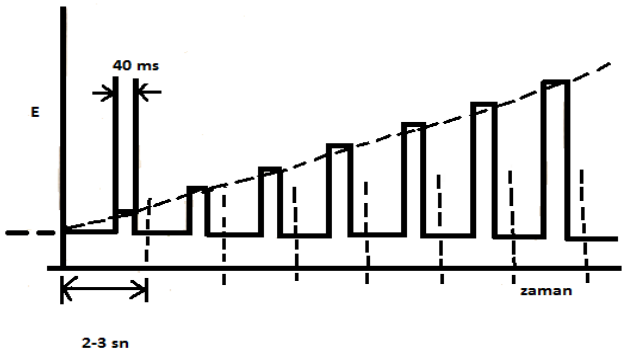
Şekil 3.8 Bir likit kromatografi kolundaki N-nitrosoprolin (a) ile N-nitrosodietanolamin (b)'nin ayrılmasına ilişkin üç-boyutlu kare dalga polarogramları. Polarografik olarak pikler, elektroaktif bileşikler, kolonun sonunda, dedektöre ulaştığında oluşur.

3.4.3.3 Puls Polarografi

İdeal koşullar altında, klasik polarografi 10^{-2}–10^{-5} M konsantrasyon aralığında kullanılır. Daha küçük konsantrasyon limiti, sinyal/gürültü oranıyla belirlenir. Klasik polarografide, düşük konsantrasyonlarda ki gürültünün en büyük kaynağı, elektrottaki elektriksel çift tabakanın yüklenmesinden oluşan kapasitif akımdır. Puls ya da diferansiyel puls polarografi kullanılarak kapasitif akımın büyük kısmı giderilebilir.

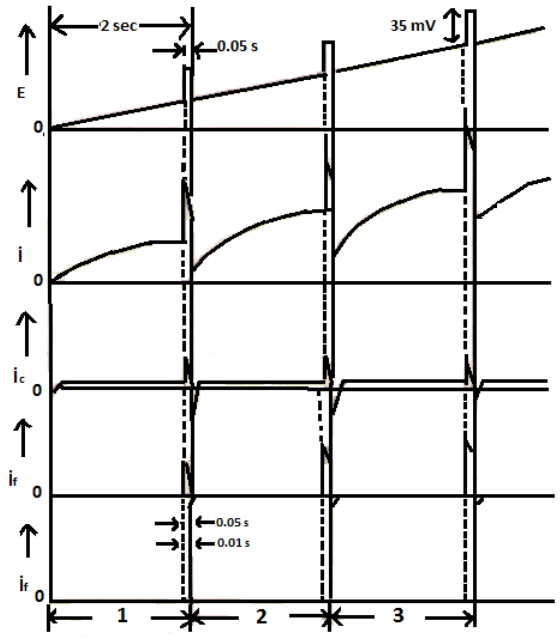
Puls polarografide; bir cıva damlasına, kapilerden düşmeden yaklaşık 57 ms önce, bir puls potansiyeli uygulanır. Kapasitif akım, pulsun ilk 40 ms'i sırasında hemen hemen sıfıra üstel olarak azalır ve son 17 ms sırasında kalan Faradik akım ölçülür.

Puls polarografide kullanılan voltaj rampası şekil 3.9'da şematik olarak gösterilmiştir.



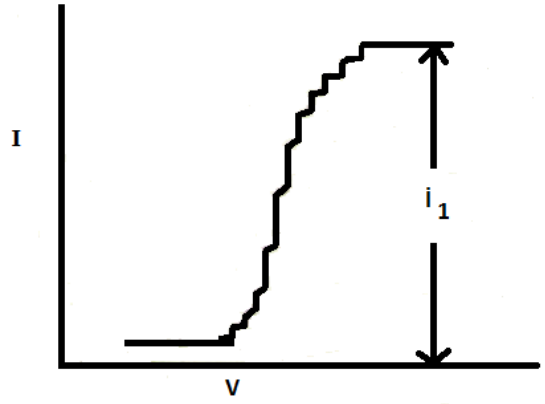
Şekil 3.9 Puls polarografide DME'ye uygulanan voltaj rampası

Puls polarografide uygulanan voltaj ile çeşitli akımların değişimi Şekil 3.10'da özetlenmiştir.



3.10 Puls polarografide uygulanan akım-voltaj değişimi

Akım ölçümleri, elektrot alanının maksimum olduğu damla ömrü sonunda yapıldığından yüksek hassasiyette sonuç alınır. Elde edilen polarogramın şekli klasik DC polarogramına benzer ve basamaklar içerir (Şekil 3.11)



Şekil 3.11 Tipik bir puls polarogramı

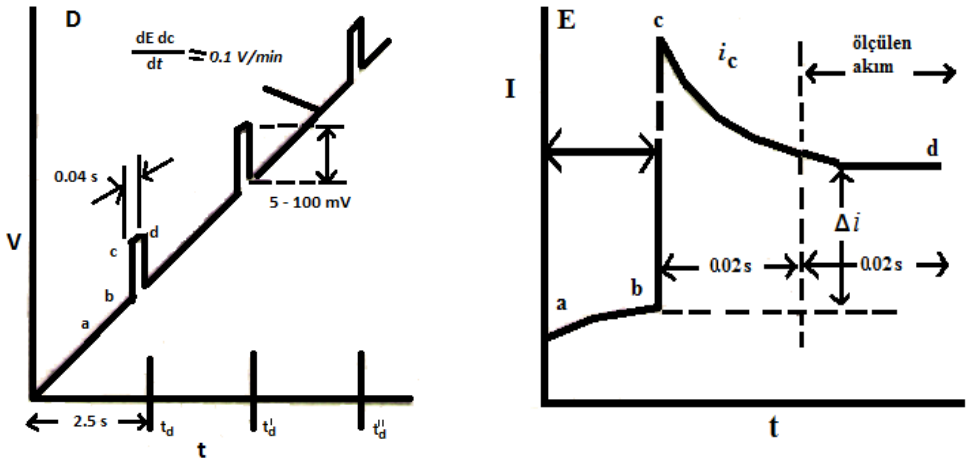
Tersinir bir sistem için puls polarogrfideki limit akım, Cottrell eşiğitliğiyle verilmiştir.

$$\dot{I}_{lim} = nFCA\,(D/\pi t)^{1/2} \qquad (3.4)$$

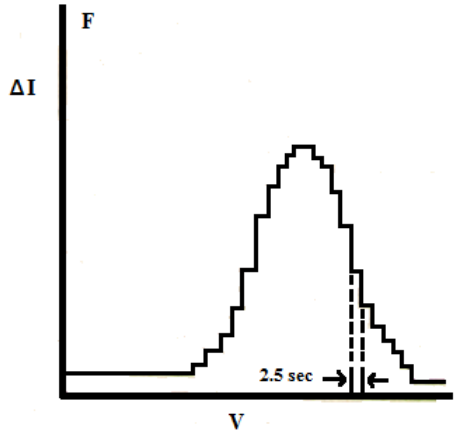
Burada t, pulsun süresi olup 57–17 = 40 ms kadardır. Puls polarografi, klasik DC polarografiden 6-7 kez daha iyi sonuç verir. Puls tekniği DME yerine katı elektrotlarla gerçekleştirilirse Puls Voltametri adını alır.

3.4.3.4 Diferansiyel Puls Polarografi (DPP)

Diferansiyel puls polarografide kullanılan voltaj rampası, damlanın son 57 ms'si sırasında uygulanan 5–100 mV genlikli bir potansiyel pulsun bindirildiği klasik bir polarografik rampadır (Şekil 3.12).



Şekil 3.12 Diferansiyel puls polarografide DME' ye uygulanan voltaj dalgasının şematik gösterilişi



Şekil 3.13 Bir diferansiyel puls polarogramı

Diferansiyel puls polarografide; akım, pulsun uygulanmasından 17 ms önce ve pulsun uygulandığı son 17 ms lik sürede (kapasitif akımın çok az olduğu) ölçülür. Polarogram, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak iki akım arasındaki farkın grafiğidir. Diferansiyel puls polarogramın şekli, klasik polarogramın birinci türevine benzer (Şekil 3.13).

BÖLÜM 4

SPEKTROELEKTROKİMYA

4.1 Spektroelektrokimyaya Giriş

Elektrokimya ve spektroskopi gibi iki farklı tekniğin kombinasyonu; anorganik, organik ve biyolojik moleküllerin redoks kimyasını incelemede önemli yararlar sağlar. Oksidasyon basamakları; bir elektrottan elektronların uzaklaştırılması ya da bu elektroda elektronların katılmasıyla elektrokimyasal olarak değiştirilebilir. Elektroda bitişik çözeltideki spektral ölçümler, elektrojenerasyon işlemleriyle anında yapılır. Böylece; spektroskopi, elektrolizlenen çözeltide oluşan elektrokimyasal olayların sonuçlarını gözlemek için bir yöntem olarak kullanılır.

Elektrokimya ile birleştirilmiş çeşitli optik yöntemler Çizelge 4.1'de şematik olarak gösterilmiştir.

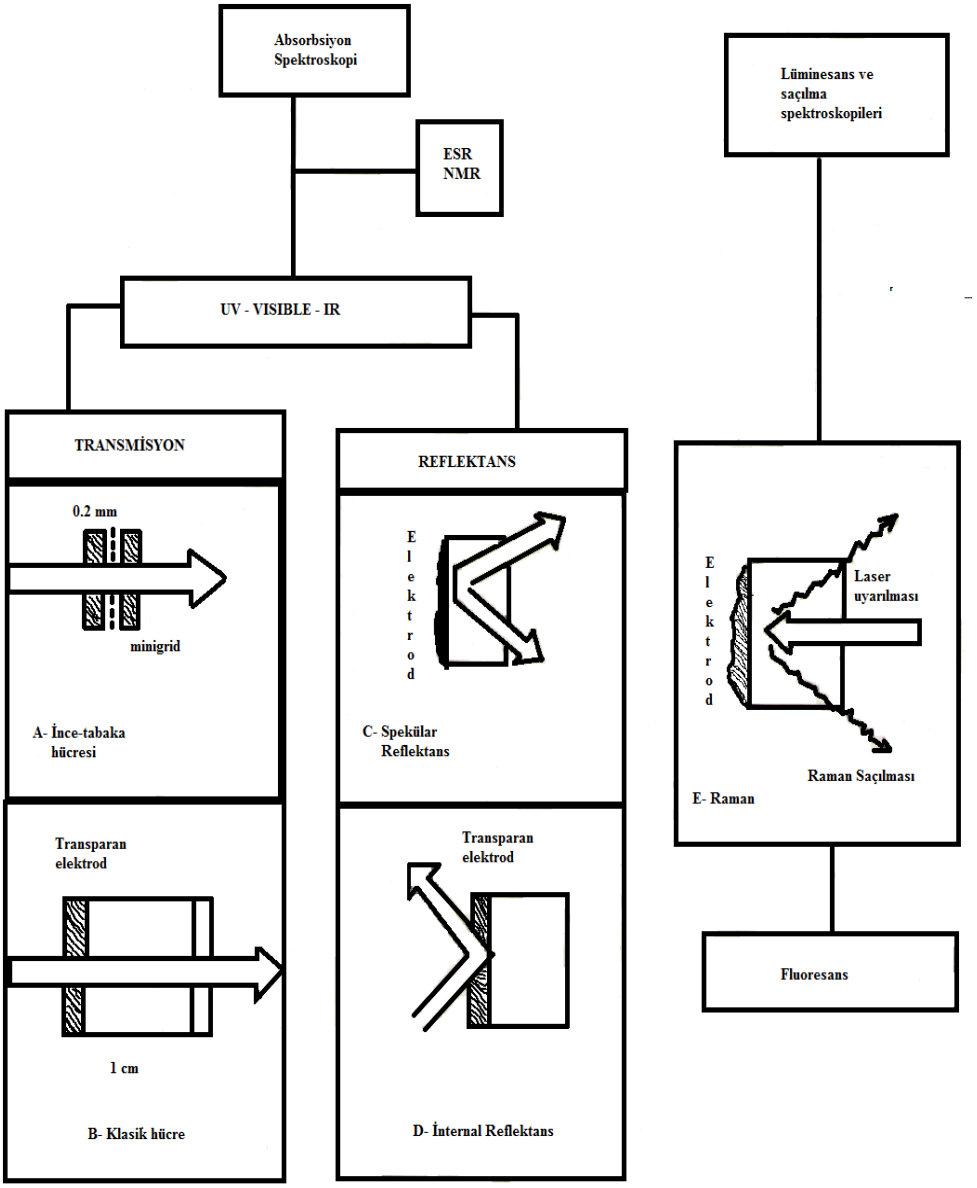
Elektrokimya ile birleştirilmiş optik yöntemlerden en çok kullanılanı Ultraviyole – Görünür Bölge – Infared bölgedeki absorbsiyon spektroskopidir. Absorbsiyon spektroskopi, bu üç yöntemin biriyle gerçekleştirilir. Transmisyon spektroskopi (Çizelge 4.1 A ve B) için bir transparan elektrot ile bu elektroda komşu çözeltiden geçen optik ışın gereklidir. Burada önemli olan optikçe transparan bir elektrottur, Optically Transparent Electrode (OTE). Spekülar reflektans spektrsokopide (Çizelge 4.1 C); ışın, çözeltiden geçer ve elektrot yüzeyinden çözeltiye geri yansır. Internal reflektans spektroskopide ise kritik açıdan daha büyük bir açıda, transparan bir elektrodun arkasına geçen optik ışın dikkate alınır. Böylece; ışık tamamen yansır. Reflektans spektrsokopinin her iki türü için duyarlık, yansımaların artması ile arttırılabilir.

Raman ve rezonans spektroelektrokimyasında (Çizelge 4.1 E) uyarılma, bir elektrod ile çözeltiden Laser ışını geçirilmesiyle olur ve Raman geri saçılması gözlenir. Raman spektroelektrokimyasının önemli bir yönü, bir Raman spektrumunda bulunan elektrojenere türler hakkında yapısal bilgi verilmesidir. Eksitasyon ışığının bir ışını, bir elektrokimyasal hücreden geçebilir ve elektrojenere türlerin oluşturduğu fluoresans gözlenebilir.

Elektrokimyasal hücreler, elektrojenere türlerin absorbsiyon spektrumlarını kaydetmek için ESR ve NMR spektrometrelerinin örnek kavitelerine yerleştirilir. Ayrıca, elektrokimyasal hücreler ile birleştirilmiş spektrometreler de vardır.

Yukarıda verilen optik teknikler ile kombinasyonun da iki tip çözelti geometrisi kullanılır. Çizelge 4.1B, 1C ve 1D deki hücreler, elektroda bitişik difüzyon tabakasından daha kalın bir elektrolit çözeltisi ile temasta olan klasik bir elektrokimyasal hücreye benzer. İnce-tabaka hücresi (Çizelge 4.1A) ise elektroda bitişik ince bir çözelti tabakası (0,2 mm den daha küçük) ile sınırlıdır. İnce–tabaka hücrelerinin en önemli özelliği, bu tabakada bulunan elektro etkin türlerin tamamen elektrolizlenebilmesi nedeniyle işlemin hızlı oluşudur. (20-120 s).

Çizelge 4.1 Spektroelektrokimyasal Teknikler



BÖLÜM 5

KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

5.1 Kullanılan Cihazlar

Kızıl Ötesi (İnfared) Spektrometresi: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (ATR)
Mor Otesi (Ultraviyole) Spektrofotometresi: Agilent 8453 Uv-vis Spectrophotometer
NMR Spektrometresi : Varian Unity Inova 500 MHz Spectrometer
Kütle Spektrometresi: Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS ve Micro TOF ESI-MS
Elementel Analiz: Termo Flash EA 1112
Erime Noktası Tayini: Electrothermal Gallenkamp Apparatus
Elektrokimyasal Çalışmalarda: Gamry Reference 600 potentiostat/galvanostad, Ocean Optics QE 6500

5.2 Kullanılan Maddeler

4-nitroftalonitril, dietilmalonat, potasyum karbonat, tetrabütilamonyum tetrafloroborat, DMF, etanol, n-hekzan, potasyum hidroksit, dietil eter, aseton, asetonitril, 2-klorometilantrakinon, bakır(II)klorür, metanol, THF, kobalt(II)klorür, metanol, kloroform, silikajel, n-pentanol, mangan(II)asetat, diklormetan, DMSO ve toluen ile Merck, Aldrich ve Fluka firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddelerdir.

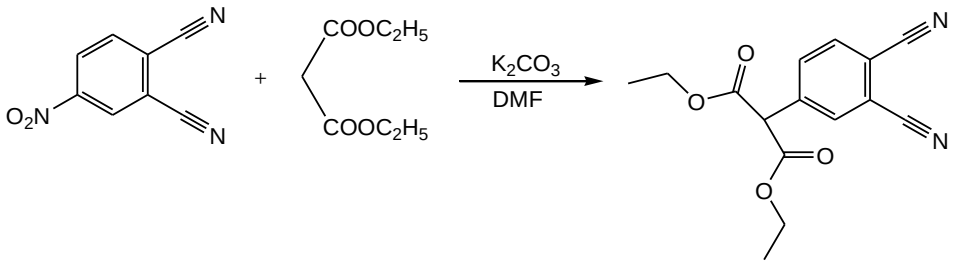
BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

6.1.1 Dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat Sentezi

1.5 g (7.5 mmol) 4-nitro ftalonitril, 1.8 g (13 mmol) potasyum karbonat ve 0.289 g (0.87 mmol) tetrabütil amonyum tetrafloroborat 20 ml kuru dimetil formamid içerisinde karıştırılır. Üzerine 3.5 ml (22 mmol) dietil malonat ilave edilir. Karıştırmaya 50 ^{o}C sıcaklıkta argon gazı atmosferi altında 25 saat devam edilir. Daha sonra reaksiyon karışımı buzlu suya dökülür. Oluşan kahverengi ürün süzülür, önce suyla daha sonra hekzan ile yıkanır. Etil alkolden kristallendirilir. $C_{15}H_{14}N_2O_4$ Verim: 0.6918 gr (% 27) E.N. (70-71) ^{o}C [62].

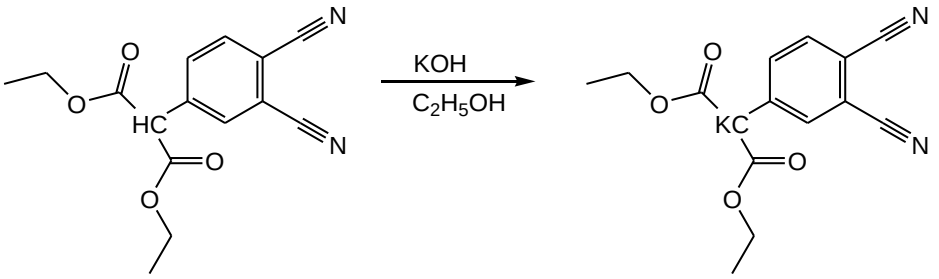


Şekil 6.1 Dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat sentezi

6.1.2 Dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat' ın Potasyum Tuzu Sentezi

0.6918 g dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat 15 ml etil alkol içerisinde çözülür. Üzerine 10 ml etil alkol içerisinde çözülmüş 0.152 g KOH ilave edilir. Oluşan sarı renkli

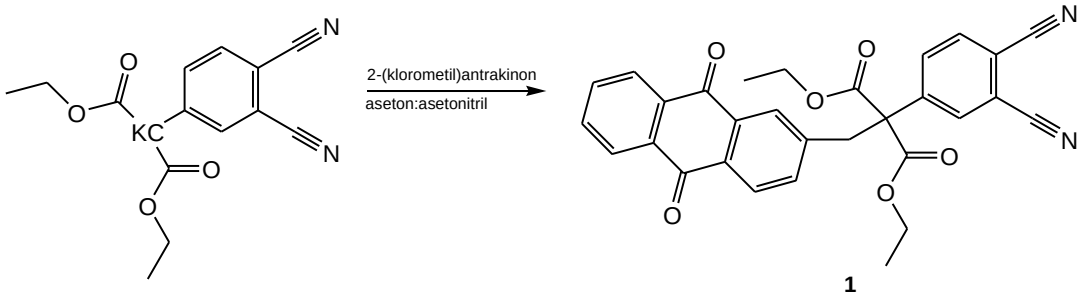
potasyum tuzu süzülür, soğuk etil alkol ile yıkanır. $C_{15}H_{13}N_2O_4K$ Verim: 0.6824 g (% 87) [62].



Şekil 6.2 Dietil-(3,4-disiyanofenil)malonat' ın potasyum tuzu sentezi

6.1.3 2-(3,4-Disiyano-fenil)-2-(9,10-diokso-9,10-dihidro-antrasen-2-il-metil)-Malonik Asit Dietil Ester Sentezi (1)

Dietil-3,4-disiyanofenilmalonatın potasyum tuzu (0.487 gr, 1.50 mmol) 2:1 aseton:asetonitril (120 ml) içine ilave edilir ve ısıtılarak iyice karışımın çözünmesi sağlanır. Ardından da 2-(klorometil)antrakinon (0.450 g, 1.75 mmol) ilave edilir. Karışım 20 saat argon gazı atmosferi altında kaynatılır ve ardından süzme işlemi yapılır. Çözücü yağımsı ürünü ortaya çıkarmak için düşük atmosferde buharlaştırılır, bu ürün KCl tuzundan arındırılana kadar su ile yıkanır ve sonunda etanolde kristallendirilir. $C_{30}H_{22}N_2O_6$ Verim: 0.550 gr (% 73). E.N. 139 ^oC.



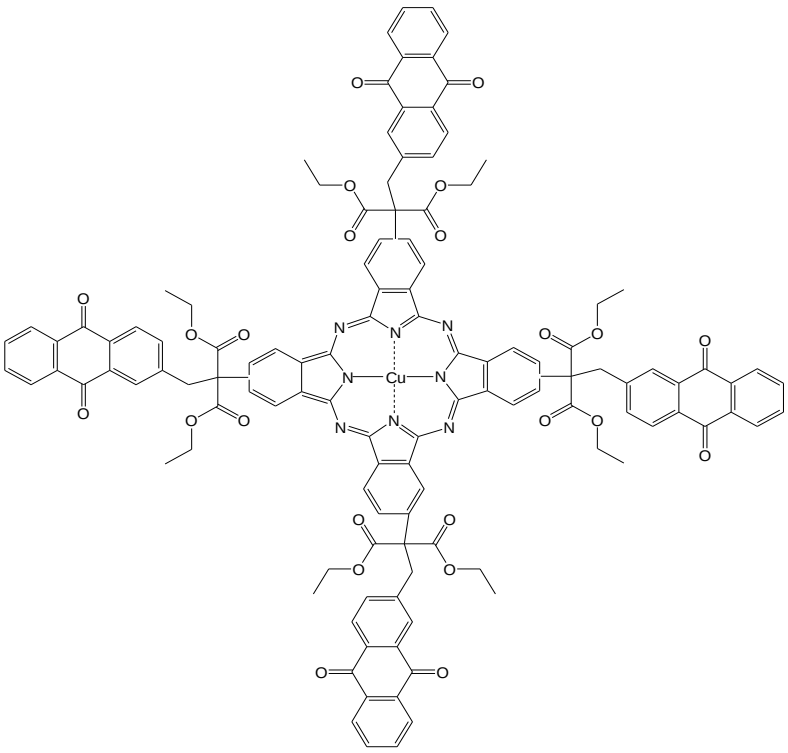
Şekil 6.3 2-(3,4-Disiyano-fenil)-2-(9,10-diokso-9,10-dihidro-antrasen-2-il-metil)-Malonik Asit Dietil Ester Sentezi (**1**)

Çizelge 6.1 2-(3,4-Disiyano-fenil)-2-(9,10-diokso-9,10-dihidro-antrasen-2-il-metil)-Malonik Asit Dietil Ester (**1**) bileşiğine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	71.14	4.38	5.53
Pratik	71.05	4.36	5.49

6.1.4 Simetrik Bakır (+2) Ftalosiyanin Sentezi (2)

1 (0.100 g, 0.20 mmol) ve metal tuzu (0.007 g, 0.05 mmol $CuCl_2$) cam tüp (10×75 mm) içinde argon gazı atmosferinde, 170 ^{0}C'ta 20 saat süresince yağ banyosu içinde karıştırılır. Bunun ardından oda sıcaklığına soğutulup, tüp açılır ve n-hekzan da çöktürülerek mavi katı elde edilir. Sonunda saf bakır ftalosiyanin türevleri silika jel üzerinde (ilk olarak metanol, sonra THF yürütücüleri ile) kolon kromatografisi ile izole edilir. $C_{120}H_{88}N_8O_{24}Cu$ Verim: 0.050 g (% 46).



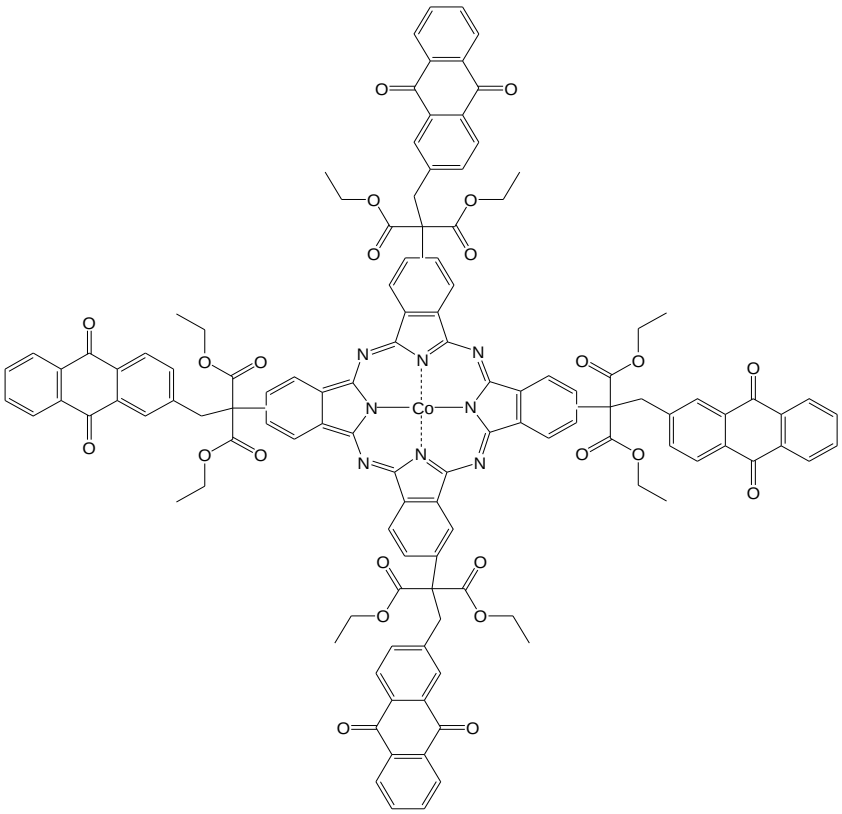
Şekil 6.4 Simetrik Bakır (+2) Ftalosiyanin (**2**)

Çizelge 6.2 Simetrik Bakır (+2) Ftalosiyanine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	68.98	4.24	5.36
Pratik	68.79	4.35	5.29

6.1.5 Simetrik Kobalt (+2) Ftalosiyanin Sentezi (3)

Karışım **1** (0.100 g, 0.20 mmol) ve metal tuzu (0.007 g, 0.05 mmol $CoCl_2$) cam tüp (10×75 mm) içinde argon gazı atmosferinde, 170 ^{0}C'ta 20 saat süresince yağ banyosu içinde karıştırılır. Bunun ardından oda sıcaklığına soğutulup, tüp açılır ve n-hekzan da çöktürülerek mavi katı elde edilir. Sonunda saf kobalt türevi silika jel üzerinde (ilk olarak metanol, sonra THF yürütücüleri ile) kolon kromatografisi ile izole edilir. $C_{120}H_{88}N_8O_{24}Co$ Verim: 0.045 g (% 40).



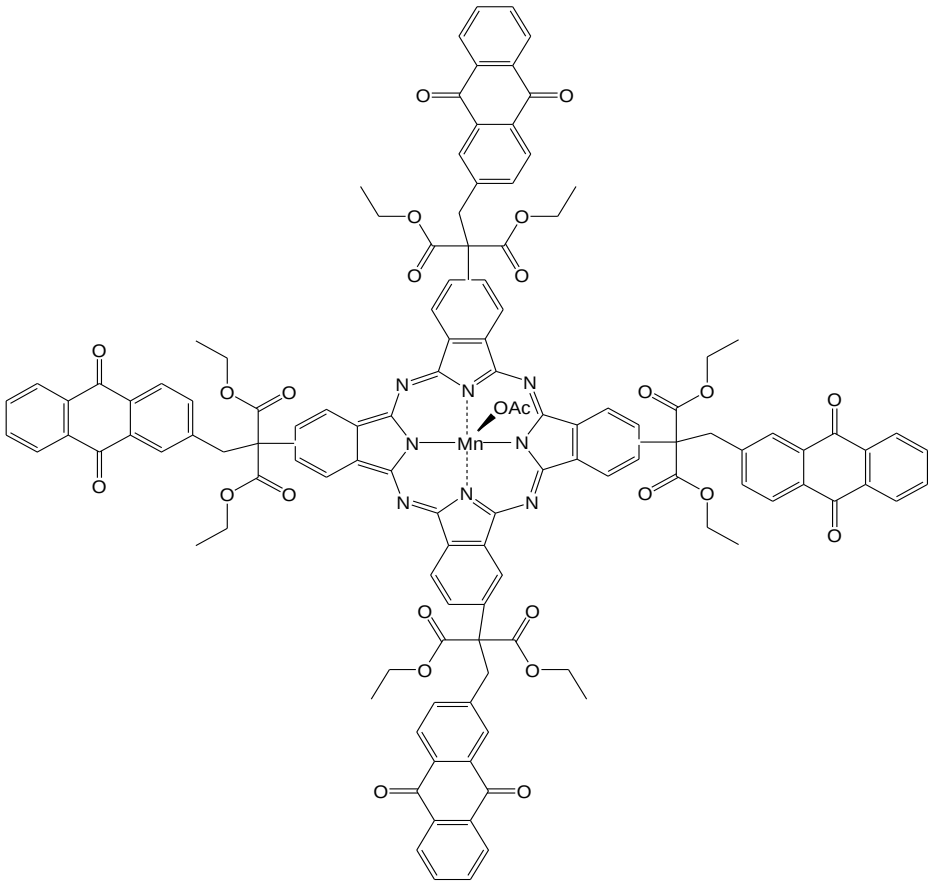
Şekil 6.5 Simetrik Kobalt (+2) Ftalosiyanin (**3**)

Çizelge 6.3 Simetrik Kobalt (+2) Ftalosiyanine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	69.13	4.25	5.37
Pratik	69.01	4.24	5.39

6.1.6 Simetrik Mangan (+3) Asetat Ftalosiyanin Sentezi (4)

Dinitril türevi **1** (0.100 g, 0.20 mmol) ve $Mn(CH_3COO)_2$ (0.009 g, 0.05 mmol) 24 saat boyunca argon gazı atmosferi altında 140 ^{0}C'de n-pentanol içerisinde (2 ml) karıştırılır. Sonra oda sıcaklığına soğutulup, ham ürün n-hekzan içinde çöktürülür. Sonunda kahverengi çökelek silika jel üzerinde kloroform ile kolon kromatografisi yapılarak, izole edilir. $C_{122}H_{91}N_8O_{26}Mn$ Verim: 0.032 g (% 29).



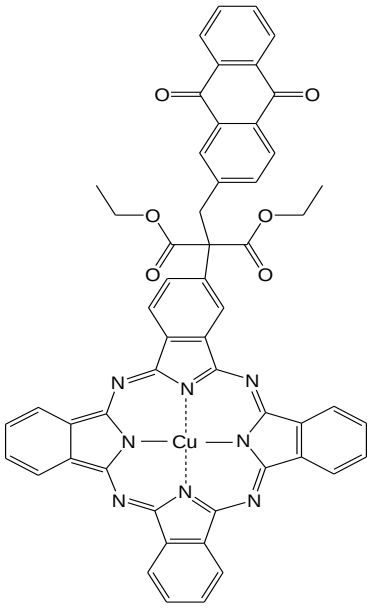
Şekil 6.6 Simetrik Mangan (+3) Asetat Ftalosiyanin (**4**)

Çizelge 6.4 Simetrik Mangan (+3) Asetat Ftalosiyanine ait elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	68.47	4.29	5.24
Pratik	68.56	4.25	5.30

6.1.7 Asimetrik Bakır (+2) Ftalosiyanin (5) Sentezi

1 den (0.105 g,0.20 mmol), 1,2-disiyanobenzen (0.104 g ,0.80 mmol), $CuCl_2$ (0.007 g, 0.05 mmol) ve 5 ml n-pentanol cam tüp içinde argon gazı atmosferi altında 24 saat boyunca karıştırılır. Koyu mavi ürün oda sıcaklığına soğutulup, n-hekzan da çöktürülür. Çökelek süzülüp, kolon kromatografisi yöntemiyle silika jel üzerinde saflaştırılır, ilk olarak $CHCl_3$ ve ardından $CHCl_3/CH_3OH$ (10:1) kullanılır. $C_{54}H_{34}N_8O_6Cu$ Verim: 0,013 g (% 26).



Şekil 6.7 Asimetrik Bakır (+2) Ftalosiyanin **(5)**

Çizelge 6.5 Asimetrik Bakır (+2) Ftalosiyanine ait elementel analiz sonuçları

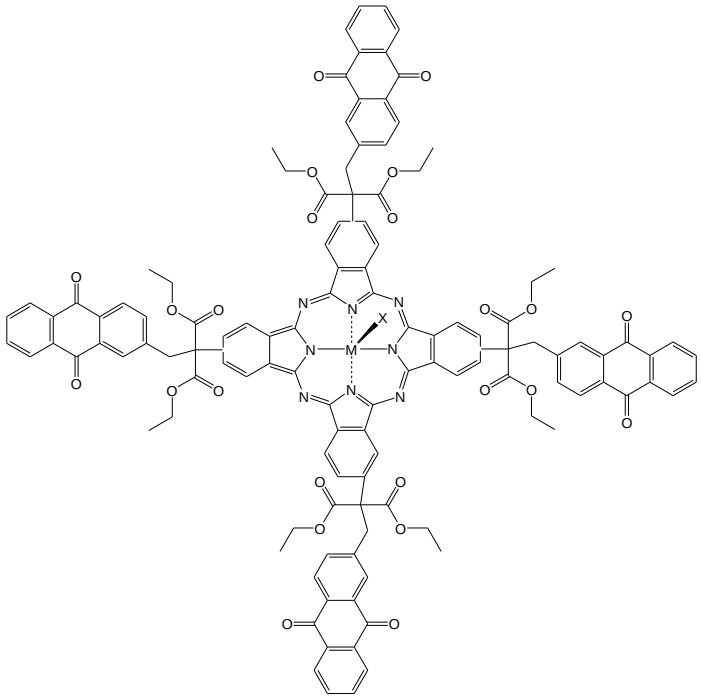
Elementel Analiz	**C**	**H**	**N**
Teorik	67.95	3.59	11.74
Pratik	67.99	3.62	11.68

BÖLÜM 7

TARTIŞMA

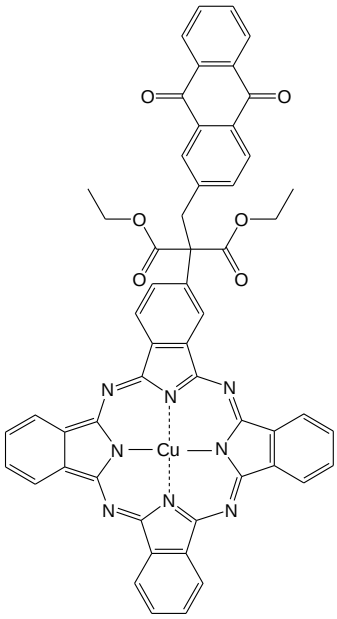
7.1 Sentez ve Karakterizasyon

Başlangıç bileşiği **1**, dietil-3,4-disiyanofenilmalonatın potasyum tuzundan ve 2-(kloro) metil antrakinondan yüksek verimle sentezlenmiştir. Ftalonitril türevi olan **1**'in, simetrik metalli ftalosiyaninlere (**2**,**3**) dönüşümü, **1** ile susuz metal tuzları arasında ki reaksiyon sonucunda olmuştur.



Şekil 7.1 MPc genel şekil (CuPc, CoPc ve MnPc-OAc, X= OAc)

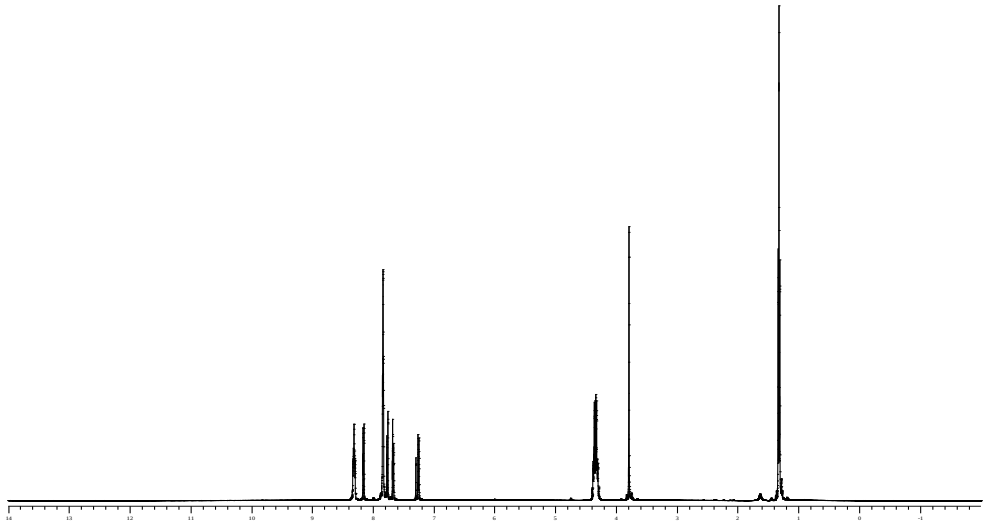
N-Pentanol içinde, mangan (+2) asetat ile **1**'in reaksiyonu, mangan(+3) ftalosiyanin (**4**) oluşumunu sağlamıştır (Şekil 7.1). Tek elektroaktif grup içeren asimetrik sübstitüte bakır ftalosiyanin (**5**)'in sentezi, ortamda bakır tuzu varlığında **1** bileşiği ile 1,2-disiyanobenzenin ko-siklotetraizomerizasyonuyla oluşmuştur (Şekil 7.2).



Şekil 7.2 Asimetrik CuPc (**5**) molekülü

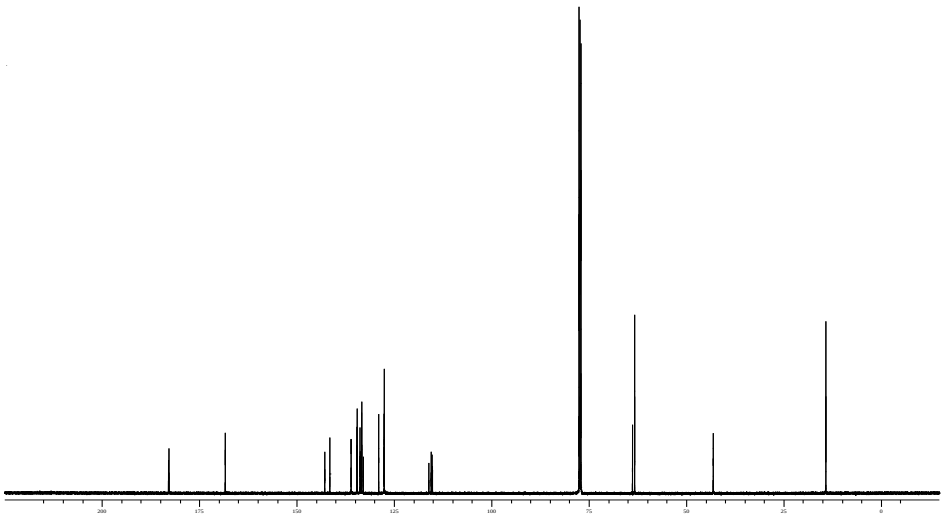
İzole edilmiş olan ftalosiyanin karışımı, ilk önce yürütücü olarak kloroformla silika jel'de kromatografi yöntemi kullanılarak saflaştırıldı ve ardından yürütücü olarak $CHCl_3/CH_3OH$ (10:1) kullanılarak tekrar kromatografi yapıldı. Ayrıca, **2-4** ftalosiyaninleri, sabit faz olarak silika jel kullanılarak kromatografi yöntemi ile saflaştırıldı. Her bir benzo grubunun üzerinde tek substitüent olmasının doğal sonucu olarak ftalosiyaninler karışımı dört yapısal izomerin karışımını içerebilir. Simetrik simetrik ftalosiyanin türevleri, kloroform, diklormetan, tetrahidrofuran, karbon tetraklorür, toluene ve dimetilsülfoksid gibi birçok çözücüde kolaylıkla çözülebilmektedir. Diğer taraftan asimetrik sübstitüte bakır ftalosiyanin **5**, kloroform, diklorometan, tetrahidrofuran, toluen de çözünürken sadece dimetilsülfoksid de kısmen çözünmektedir.

Yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz ile birlikte FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-vis ve MS spektrometrik analiz teknikleriyle doğrulandı.



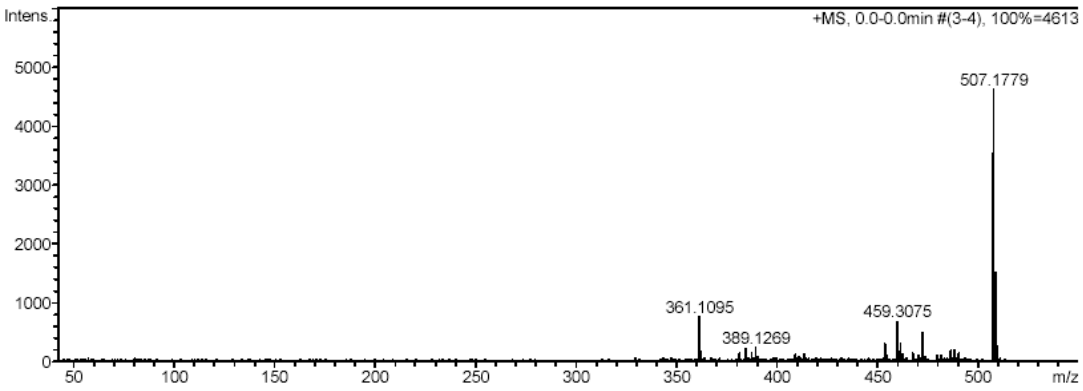
Şekil 7.3 **1** bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

1'ın ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonların toplam integrasyonu 10'dur, multipletler ise 8.34-7.24 ppm aralığında görülmektedir. CH_2 protonları, multiplet olarak 4.39-4.27 ppm aralığında ortaya çıkmakta ve singlet olarak 3.78 ppm'de görülmektedir. CH_3 protonları, 1.36-1.28 ppm civarında multipletler olarak 6 protonun integrasyonu olarak açığa çıkmaktadır (Şekil 7.3).

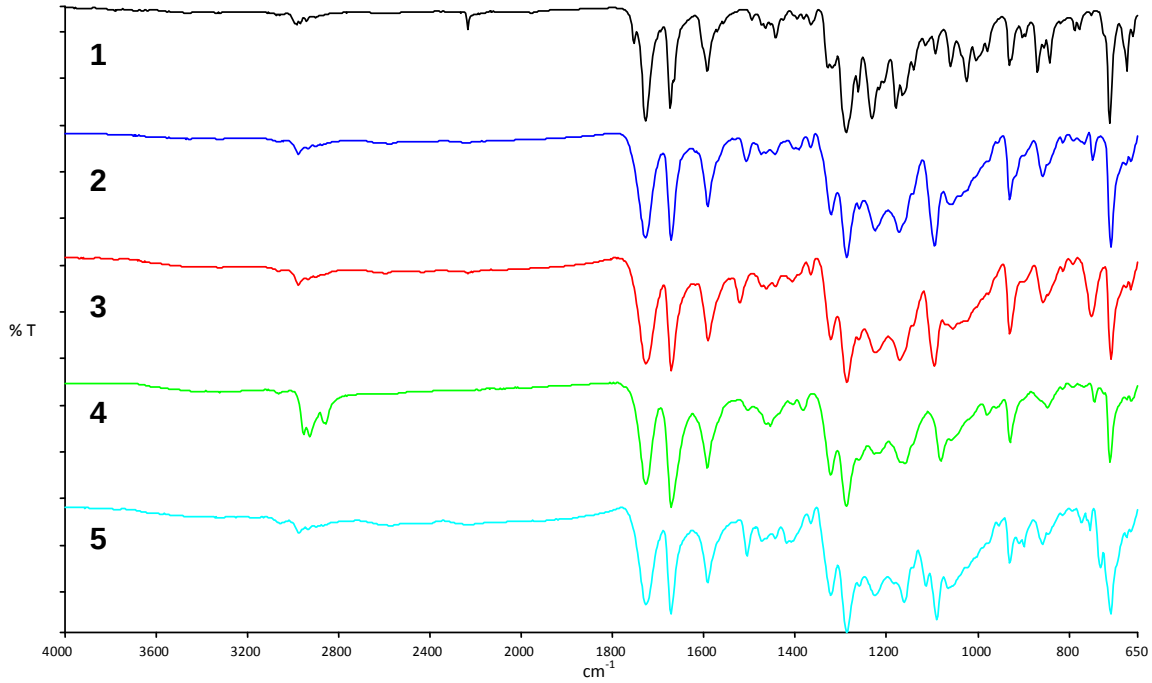


Şekil 7.4 **1**bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

1'in ^{13}C-NMR verisi ^{1}H-NMR spektrum sonucunu doğrulamıştır (Şekil 7.4). **1**'in ESI-MS spektrumunda *m/z* 507.1 amu.'da $[M+H]^{+}$ piki gözlenmiştir (Şekil 7.5).



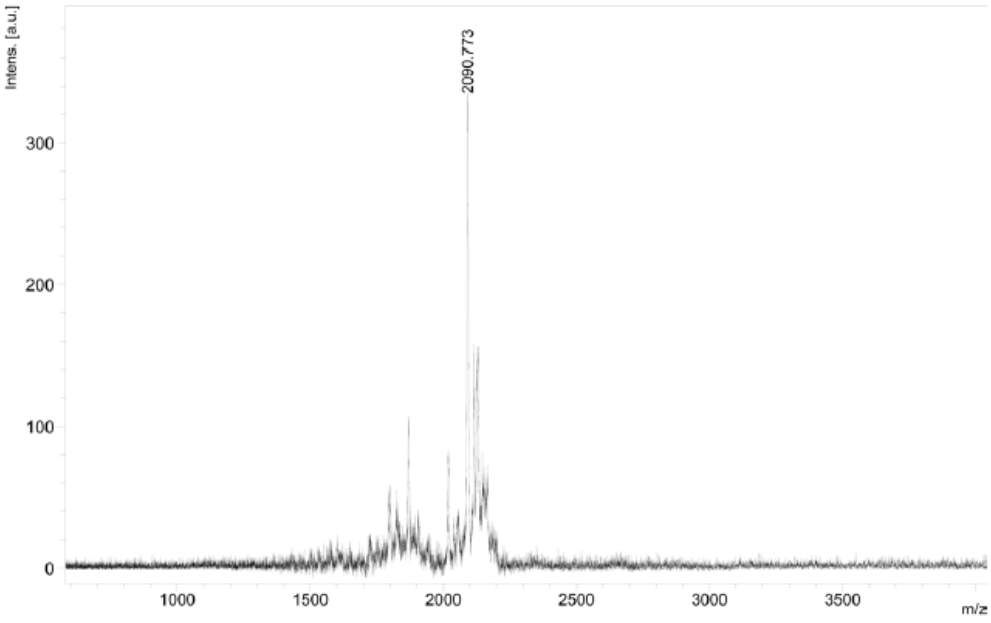
Şekil 7.5 **1** bileşiğinin ESI-MS spekturumu



Şekil 7.6 Ligant ve diğer komplekslerin FT-IR spektrumları

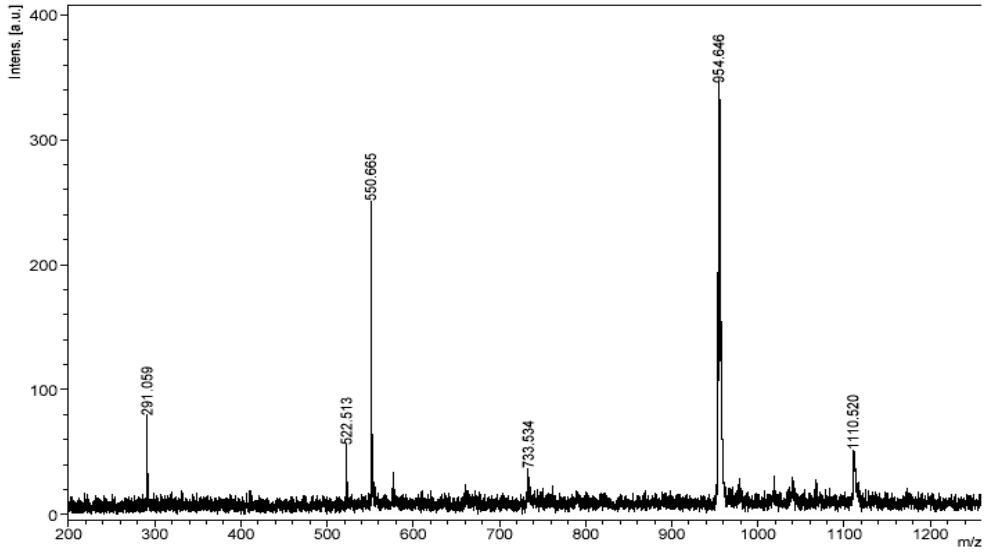
Ftalosiyaninlerin IR spektrumuna bakıldığında, **1** bileşiğinde 2236cm^{-1}'de görülen keskin karbon azot üçlü bağ sinyalinin **2-5** numaralı bileşiklerin IR spekturumlarında kaybolması, makrosiklik halkanın oluşumunu doğrulamaktadır. 850 cm^{-1} deki band, kompleks **4** içindeki Mn^{III}-O'nun, aksiyal asetat ligandının karakteristik titreşimidir. Antrakinon ve ester substitüentlerindeki karbonil gruplarının C=O gerilim pikleri, kompleks **4** için aksiyal asetat ligandının C=O gerilmelerinin pikiyle aynı bölgede örtüşmektedir. Kompleks **4**, ayrıca diğer komplekslerden farklı olarak 2929 cm^{-1} (CH) de yoğun absorpsiyon bandı sergilemektedir (Şekil 7.6).

Kompleks **2**'nin MALDI-TOF kütle spektrumun da 2090.7'de $[M+H]^+$ piki gözlenmiştir (Şekil 7.7).



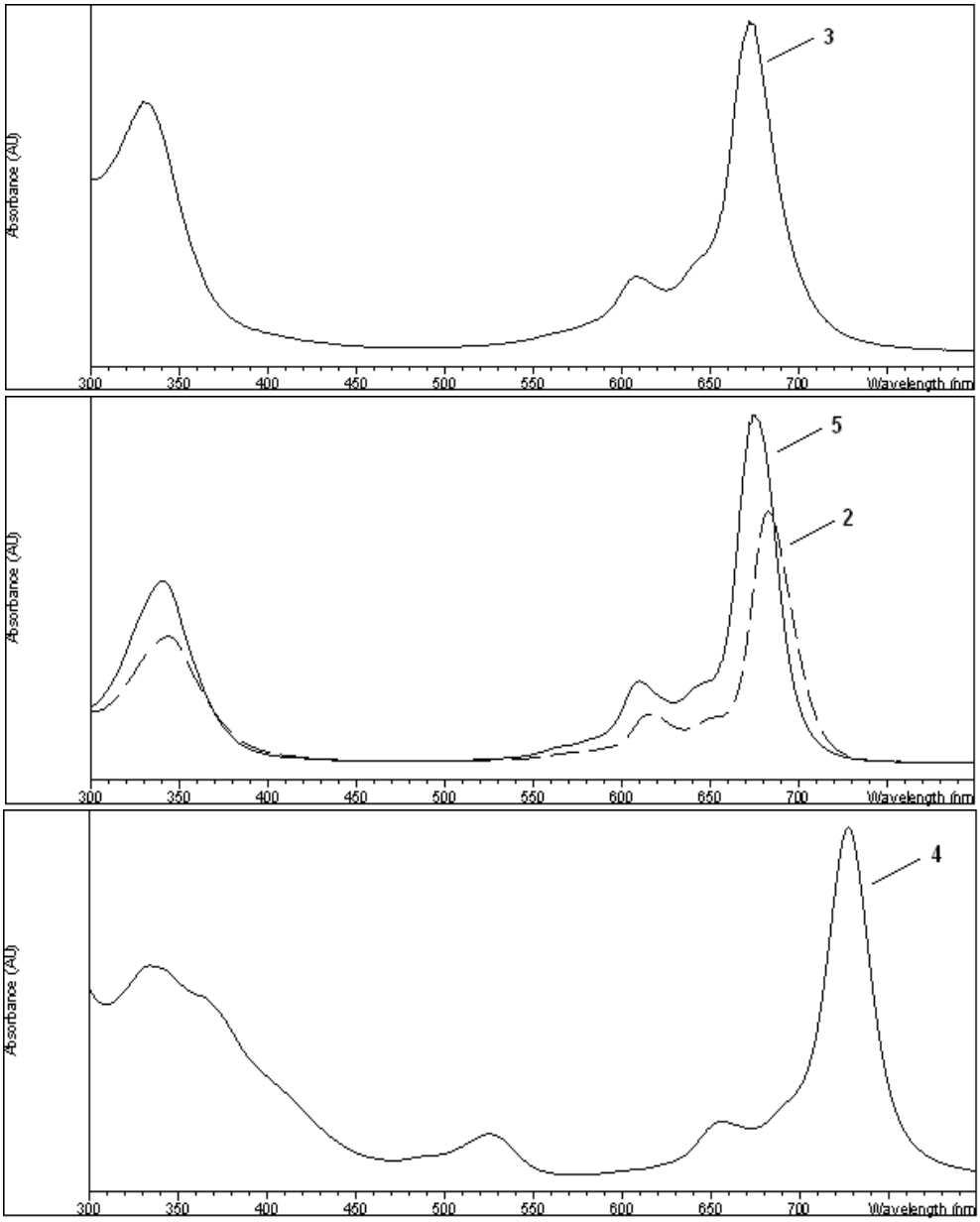
Şekil 7.7 **2** kompleksinin MALDİ-TOF kütle spektrumu

Kompleks **5** için MALDİ-TOF kütle spektrumunda 954.6'da $[M]^+$ piki gözlenmiştir (Şekil 7.8).



Şekil 7.8 **5** kompleksinin MALDI-TOF kütle spektrumu

Ftalosiyaninlerin UV-vis spektrumları iki karakteristik bant göstermektedir bunlardan biri UV bölgesinde (B ya da Soret) bandı, diğeride görünür bölgedeki (Q) bandı'dır.



Şekil 7.9 **2-5** komplekslerinin UV-vis spektrumları

Tüm metalli ftalosiyaninler (**2-5**), 674-728 nm etrafında keskin absorbsiyon pikleriyle birlikte yoğun Q bandları sergilemiştir ve yüksek enerji bölgesinde nerdeyse hiç bir bant yoktur ki bu agregasyonu göstermektedir. Kompleks **4**'deki, 500 ve 600 nm arasındaki bant, genellikle MnPc kompleksleri içindeki yük transfer geçişleri ile ilgilidir (Şekil 7. 9).

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, simetrik ve asimetrik grubu içeren, elektroaktif substitüent olarak antrakinona sahip yeni metalli ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Asimetrik ve simetrik metalli ftalosiyaninlerdeki antrakinon grubu sayısının farklılığı, merkez metal atomunun redoks aktif olup olmaması bu bileşiklerin elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal özelliklerini karşılaştırmalı olarak incelememize olanak sağlamış ve çalışmayı ilginç kılmıştır.

KAYNAKLAR

[1] Moser F.H., Thomas, A.L., (1983), The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida.

[2] De Diesbach H. ve Von der Weid, E., (1927), *Helv. Chim. Acta,* 10: 886.

[3] Linstead R.P., (1934), *J. Chem. Soc.*, 1016.

[4] Robertson I.M., (1935), *J. Chem. Soc.,* 615.

[5] Doç.Dr. Gürek, A., (2005), Mayıs 2005 Sayı: 8 GYTE Büllten, http://www.gyte.edu.tr/ebulten/sayi8/fito.htm , 28 Kasım 2010.

[6] Thomson R.H., (1967), Naturally Occurring Quinones, Academic Press, New York.

[7] Mcloughlin, S.B. ve Lowe, C.R., (1997), ‘‘An enzymatically active artificial redox coenzyme based on a synthetic dye template’’, Enzyme Microb. Technol., 20: 2–11.

[8] Loukner, M., (1984), Secondry Metabolism, Plants and Animals, Springer-Verlag, Berlin.

[9] Arcamone F., (1984), Med. Res. Rev., 4: 153–188.

[10] Dryhurst, G., Kadish, K.M., Scheller, F. ve Renneberg, R., (1982), Biological Electrochemistry, Academic Press, London.

[11] Shamsipur, M., Siroueinejad, A., Hemmateenejad, B., Abbaspour, A., Sharghi, H., Alizadeh, K., ve Arshadi, S., (2007), ‘‘Cyclic voltammetric, computational, and quantitative structure–electrochemistry relationship studies of the reduction of several 9,10-anthraquinone derivatives ’’, J. Electroanal. Chem. 600: 345–358.

[12] Wightman, R.M., Cockrell, J.R., Murray, R.W., Burnett, J.N. ve Jones, S.B., (1976), ‘‘Protonation Kinetics and Mechanism for 1,8-Dihydroxyanthraquinone and Anthraquinone Anion Radicals in Dimethylformamide Solvent’’, J. Am. Chem.Soc., 98: 2562–2570.

[13] Zhao, P., Xu, L.C., Huang, J.W., Fu, B., Yu, H.C. ve Ji, L.N., (2009), ‘‘Cationic porphyrin–anthraquinone dyads: Modes of interaction with G-quadruplex DNA ’’, Dyes Pigments, 83: 81–87.

[14] Tao, M., Liu, L., Liu, D. ve Zhou, X., (2010), ‘‘Photoinduced energy and electron transfer in porphyrin-anthraquinone dyads bridged with a triazine group’’, Dyes Pigments, 85:21–26.

[15] Tao, M., Zhou, X., Jing, M., Liu, D. ve Xing, J., (2007),‘‘Fluorescence and electrochemical properties of naphthylporphyrins and porphyrin–anthraquinone dyads ’’, Dyes Pigments, 75: 408–412.

[16] Zhao, P., Xu, L.C., Huang, J.W., Zheng, K. C., Liu, J., Yu, H.C. ve Ji, L.N. (2008), ‘‘DNA binding and photocleavage properties of a novel cationic porphyrin-anthraquinone hybrid’’, Biophys. Chem.134: 72–83.

[17] Kumar, P.P., Premaladha, G. ve Maiya, B.G., (2005), ‘‘Porphyrin–anthraquinone dyads: Synthesis, spectroscopy and photochemistry’’, J. Chem. Sci., 117: 193–201.

[18] Kobayashi, N., (2002), ‘‘Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds’’, Coordination Chemistry Reviews, 227: 129–152

[19] Braun, A. ve Tcherniac, J., (1907), Ber. Deut. Chem. Ges. 40: 2709.

[20] (a) Robertson, J.M., (1935), J. Chem. Soc., 615; (b) Robertson, J.M. ve Woodward, I., (1937), J. Chem. Soc., 219.

[21] Moser, F.H. ve Thomas, A.L., ,(1963), Phthalocyanine Compounds, Chapman& Hall, Reinhold, New York, London.

[22] Lever, A.B.P., (1965), Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 7: 27.

[23] Leznoff, C.C. ve Lever (Eds.), A.B.P., (1989), (1992), (1993) ve (1996), Phthalocyanines* Propertiesand Applications, vols. 1–4, VCH, New York,

[24] Shirai, H. ve Kobayashi N. (Eds.), (1997), Phthalocyanines* Chemistry and Functions, IPC, Tokyo.

[25] McKeown, N.B., (1998), Phthalocyanine Materials* Synthesis, Structure, and Function, Cambridge University Press, Cambridge.

[26] Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., (1989), (1993) ve (1996), Phthalocyanines, Properties and Applications, vols. 1–4, VCH, New York,.

[27] Li, X., Sinks, L.E., Rybtchinski, B. ve Wasielewski, M.R., (2004), ‘‘Ultrafast aggregate-to-aggregate energy transfer within self-assembled light-harvesting columns of zinc phthalocyanine tetrakis(perylenediimide)’’, J. Am. Chem. Soc. 126: 10810.

[28] Lange, S.J., Sibert, J.W., Barrett, A.G.M. ve Hoffman, B.M., (2000), Tetrahedron, 56: 7371.

[29] Kandaz, M., Michel, S.L.J. ve Hoffman, B.M., (2003), J. Porphyr. Phthalocya. 7: 700.

[30] Keown, N.B., (1998), Phthalocyanine Materials, Cambridge University Press.

[31] Hua, Y., Laib, G., Shena, Y. Ve Lic, Y., (2005), ‘‘Synthesis, optical spectroscopy and electrochemistry of TTF-derived metallophthalocyanine complexes’’, Dyes and Pigments, 66: 49–53.

[32] Cook, M.J., Cooke, G. ve Jafari-Fini, A., (1996), ‘’A liquid crystalline tetrathiafulvalenylphthalocyanine’’, Chemical Communication,1925.

[33] Kandaz, M, Yarasir, M.N.U., Koca, A. ve Bekaroğlu, O., (2002), ‘‘Synthesis, characterization and electrochemistry of novel differently octasubstituted phthalocyanines’’, Polyhedron, 21: 255-263.

[34] Simon, J.J. ve Andre, H.J., (1985), Molecular Semiconductors, Springer, Berlin.

[35] Crossley, M.J., Burn, P.L., Langford, S.J. ve Prashar, J.K., (1995), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991.

[36] Garcia, M.A.D., Ledoux, I., Duro, J.A., Tores, T., Agullo-Lopez, F. ve Zyss, J., (1994), "Third-order nonlinear optical properties of soluble octasubstituted metallophthalocyanines", J. Phys. Chem., 98: 8761.

[37] Eichhorn, H., Wöhrle, D. ve Presner, D., (1997), ‘‘Glasses of New 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines Forming Thermotropic and Lyotropic Discotic Mesophases’’, Liquid Cryst., 22: 643–653.

[38] Lelievre, D., Petit, M.A. ve Simon, J., (1989), ‘‘Description of a nematic liquid crystal based on the phthalocyanine subunit’’, Liquid Cryst., 4: 707–710.

[39] Collins, G.E., Amstrong, N.R., Pankow, J.W., Oden, C., Brina, R., Anbour, C. ve Dodelet, J.P., (1993), ‘‘Thin film sensors: The role of defects and impurity sites in controlling sensor response and selectivity’’, J. Vac. Sci. Technol. A 11(4):1383.

[40] Rosenthal I., Leznoff, C.C. ve Lewer, A.B.P. (Eds.), (1996), Phthalocyanines: Properties and Applications, vol. 4, VCH, New York, 485.

[41] Dailey, K.K., Yap, G.P.A., Rheingold, A.L., ve Rauchfuss, T.B., (1996), "Metalloporphyrins as Ligands: Synthesis and Characterization of Metalloporphyrins as Ligands: Synthesis and Characterization of [(eta-6-cymene)Ru{eta-5-Ni(OEP)}]$^{2+}$", Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 35: 1833.

[42] Wöhrle, D., Gitzel, J., Krawczyk, G., Tsuchida, E., Ohno, H., Nishisaka T., ve Macromol, (1998), J. Sci. Chem., A 25: 1227.

[43] Wöhrle, D. ve Meissner, D., (1991), Adv. Mater. 3: 129.

[44] Frampton, C.S., O’Conner, J.M., Retevson, J. ve Silver, J., (1988), Display, 174.

[45] Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu,Ö., (1991), ‘‘Synthesis and characterization of a new copper(II) phthalocyaninate substituted with four 15-membered tetraazamacrocycles and its water-soluble pentanuclear complexes’’, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (4): 3367–3371.

[46] Kandaz, M., Yılmaz, İ. ve Bekaroğlu, Ö., (2000), ‘‘Synthesis and characterization of novel symmetrical phthalocyanines substituted with mono- or bi-macrocycles’’, Polyhedron, 19: 115–121.

[47] Leznoff, C.C. ve A.B.P. Lever (Eds.), (1989), (1993), (1996), Phthalocyanines—Properties and Applications, vols. I–V, VCH, Weinheim.

[48] Simon, J., Bossoul, P., in: C.C. Leznoff, ve Lever(Eds.), A.B.P., (1989), (1993) ve (1996), Phthalocyanines—Properties and Applications, vol. II, VCH, Weinheim.

[49] Schultz, H., Lehman, H., Rein, M. ve Hanack, M., (1991), ‘‘Structure and Bonding’’, Springer, Heidelberg 74:41–146.

[50] Leznoff, C.C. ve Lever (Eds.), A.B.P., (1993), Phtalocyanines: Properties and Applications, vol. 2, VCH publishers, New York, 436.

[51] Mckeown, N.B., (1998), Phthalocyanine Materials—Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge, 240.

[52] Tretyakova, I.N., Chernii, V.Ya., Tomachynski, L.A. ve Volkov, S.V., (2005), Ukr. Khim. Zhurnal, 71: 11–12, 85.

[53] Nicholson, M.M., Leznoff, C.C. ve Lever (Eds.), A.B.P., (1993), Electrochromism and display devices, Phthalocyanines: Properties and Applications, vol. 3, VCH publisher, New York, 64.

[54] Krasnov, Yu.S., Kolbasov, G.Ya., Tretyakova, I.N., Tomachynska, L.A., Chernii, V.Ya. ve Volkov, S.V., (2009), ‘‘Dynamics of redox processes and electrochromism of films of zirconium (IV) phthalocyanines with out-of-plane β-dicarbonyl ligands’’, Solid State Ionics,180:928–933.

[55] Optik Spektroskopi, (1970), 29 (2): 414.

[56] Beyhan, A., (2007), Merkaptobenzotiyazol Grubu İhtiva Eden Simetrik Ftalosiyanin ile Bunun Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

[57] Şener, M. K., (2005), Hacimli Esterik Sübstitüentler İçeren Ftalosiyaninler, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[58] Ozan, N., (1999), 2, 4, 6-Tris[Amino-Hekzakis(Hekziltio) fitalosiyanin]–S-Triazin Sentesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul.

[59] Matemadombo,F., (2006), Substituted Phthalocyanines: Development and Self-Assembled Monlayer Sensors Studies, Master in Science, Rhodes University, Science Institue, Grahamstown.

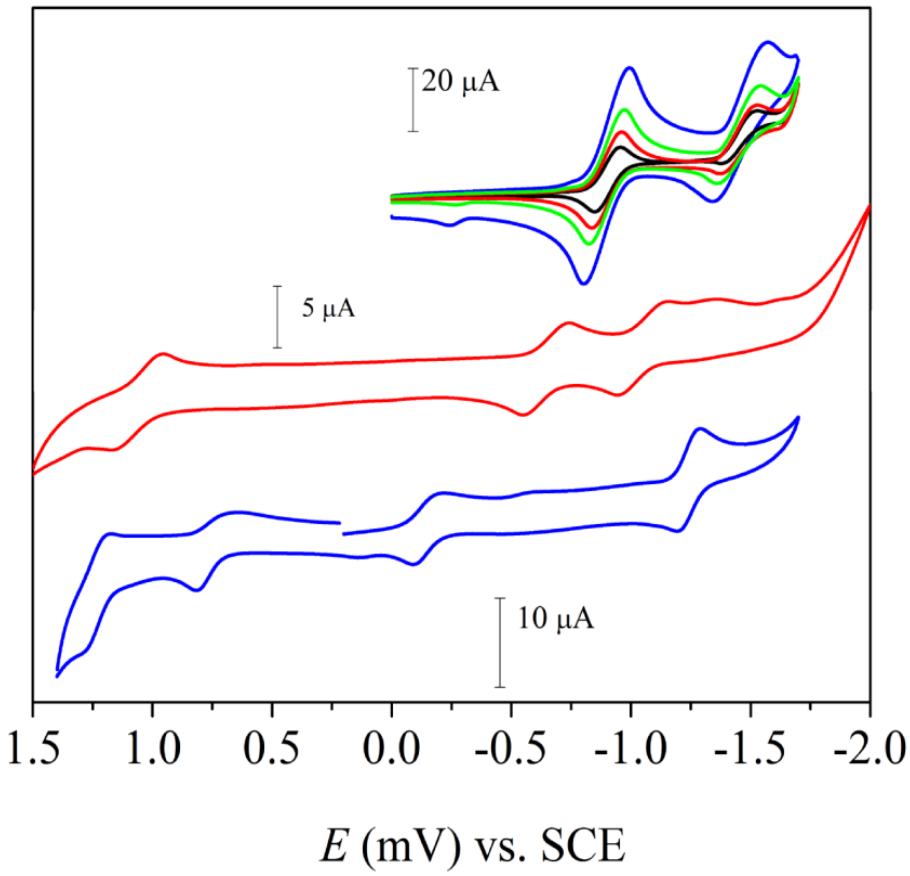
[60] Prof. Dr. Yalçın, H. ve Doç. Dr. Koç, T., (1999), Elektrokimya, Palme Yayıncılık, Ankara.

[61] Doç. Dr. Aycan, Ş.,(1994), Polarografik ve Voltametrik Teknikler, Yıldız Teknik Üniversitesi Yayını, İstanbul, 293.

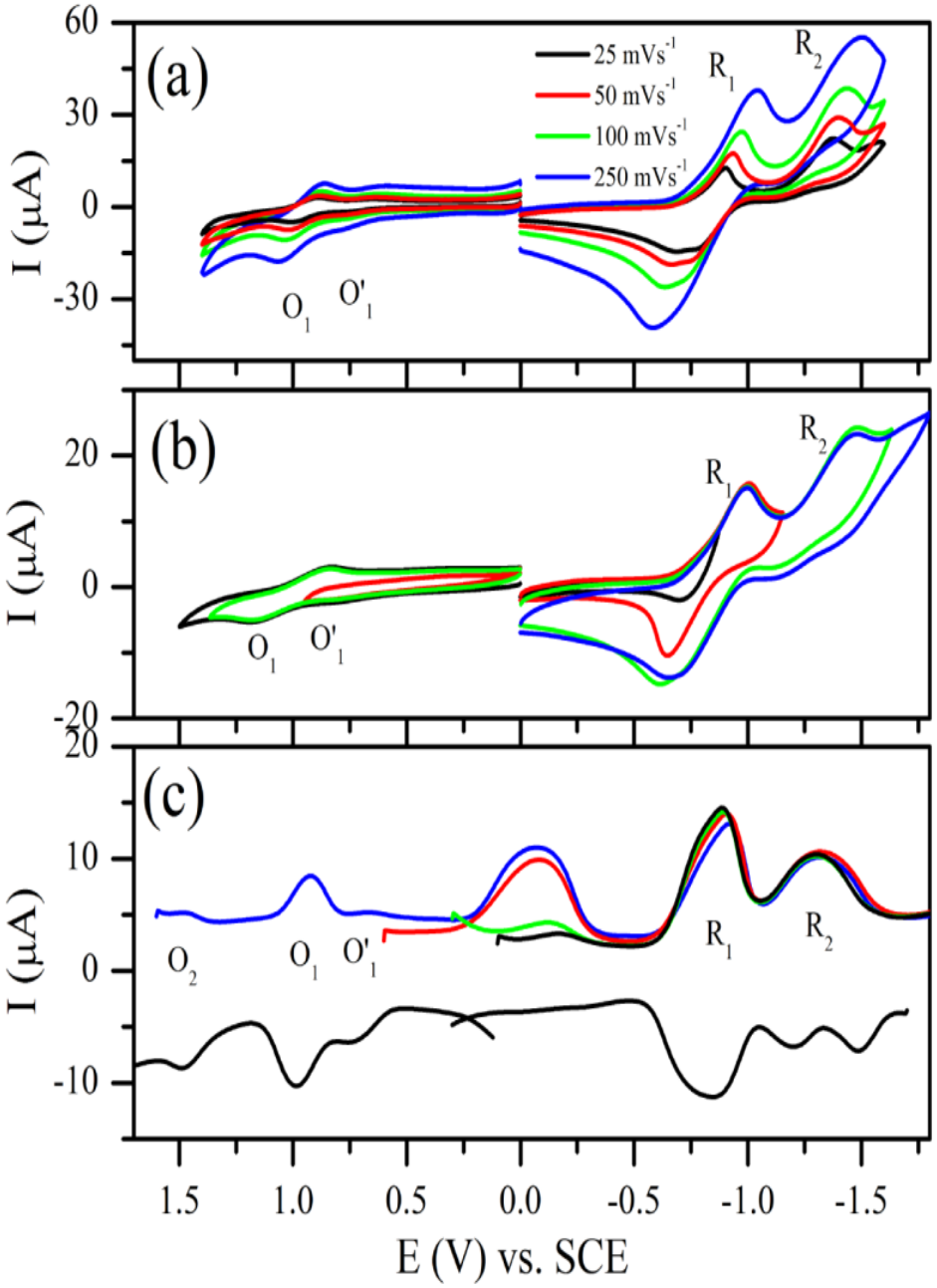
[62] Roze, M.P., Berzin’sh, E.L., ve Neiland, O.Y., (1992), Synthesis of 3,4-Dicyanophenylmalonicesters and Their Use in the Production of Soluble Phthalocyanines, Zhurnal Organicheskoi Khimii, 28: 827-830.

EK-A

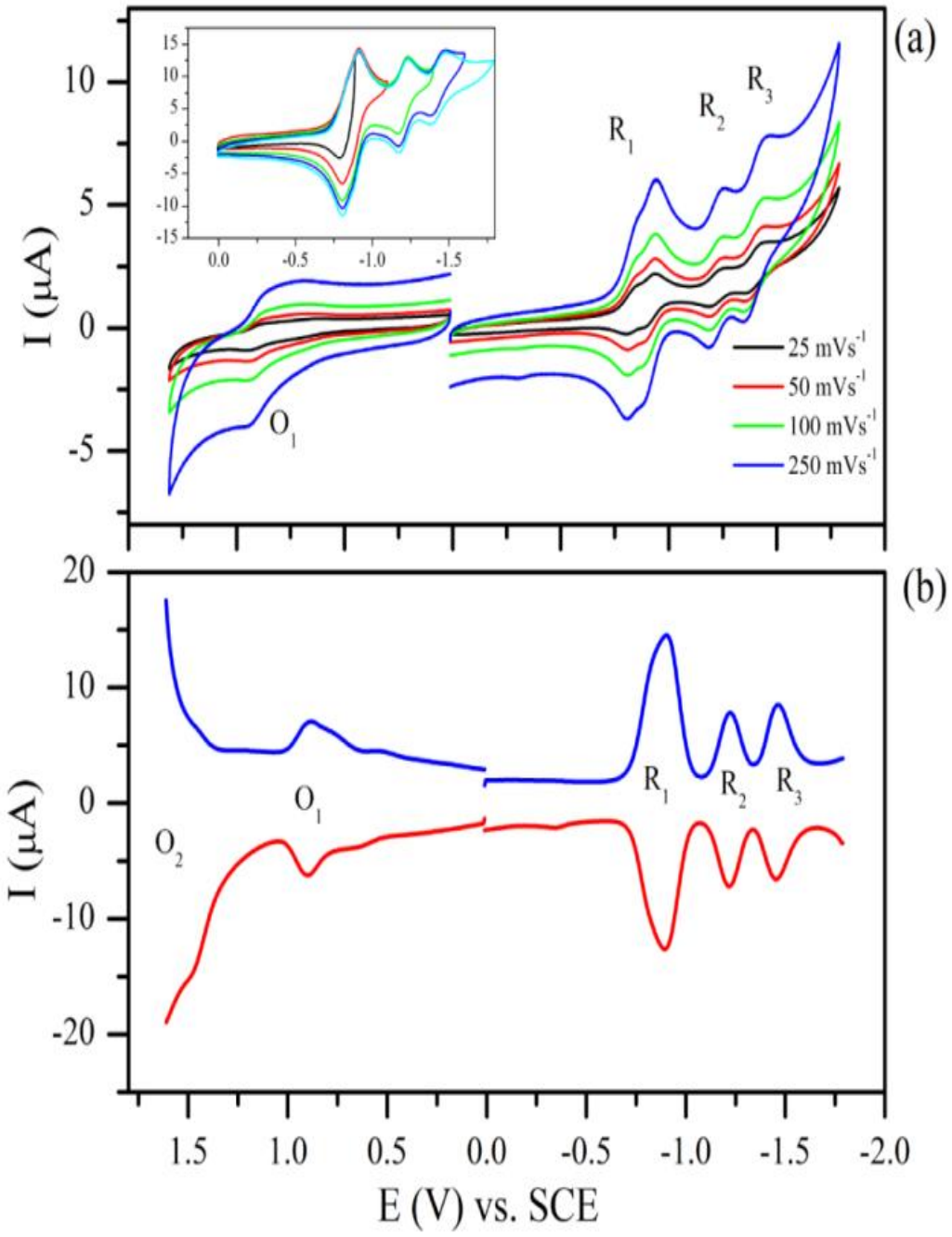
ELEKTROKİMYASAL, SPEKTROELEKTROKİMYASAL VE ELEKTROKOLORİMEKTRİK ÖLÇÜMLER



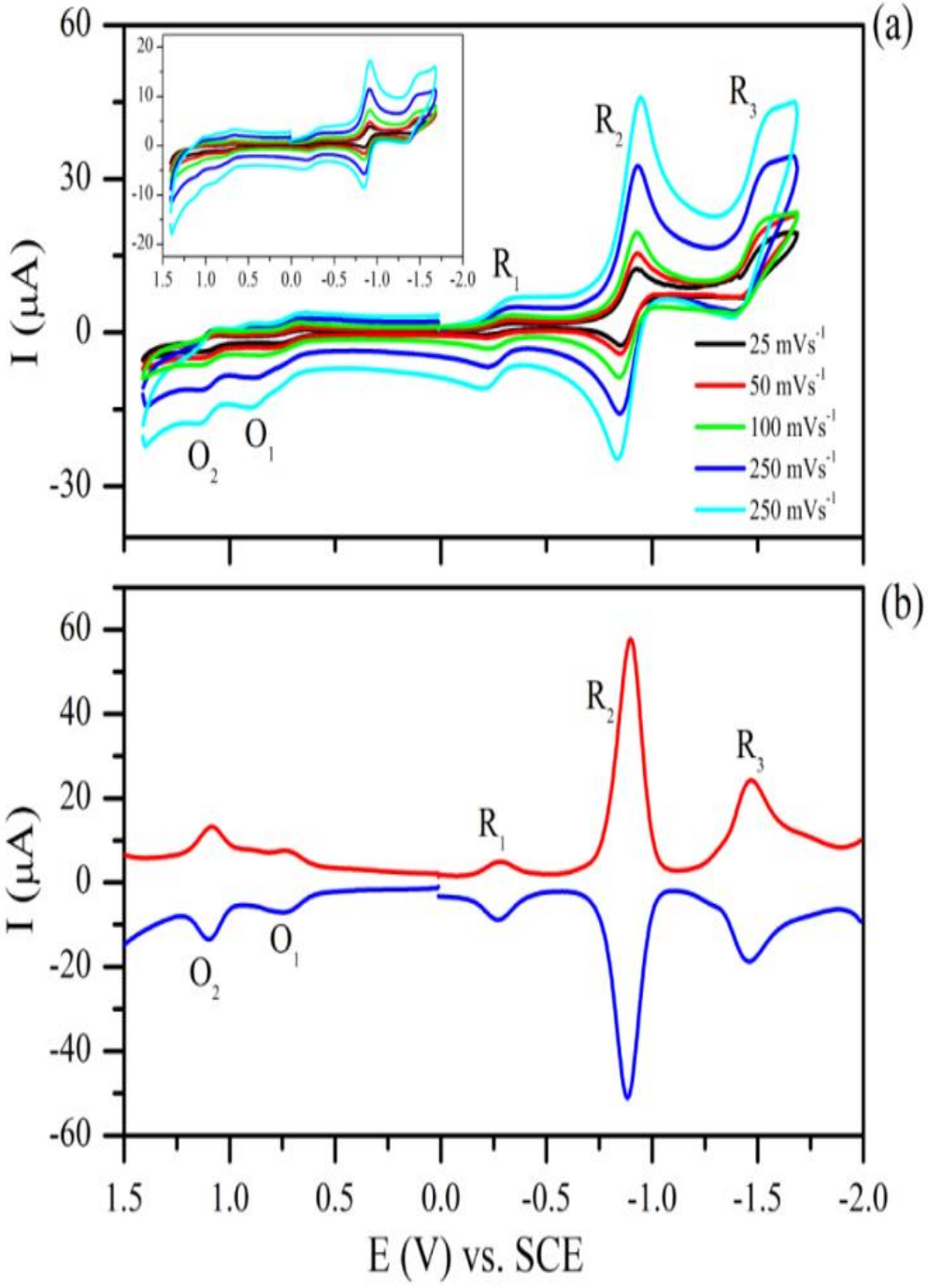
Şekil A1 Çeşitli tarama hızlarında kaydedilmiş olan AQ(**1**)'nun CV'leri ve 0.100 mVs^{-1} tarama hızında (sırasıyla yukarıdan aşağı) DCM/TBAP içinde çalışma elektrodu olan Pt üzerinde template CuPc ve CoPc'nun kaydedilmiş CV'leri



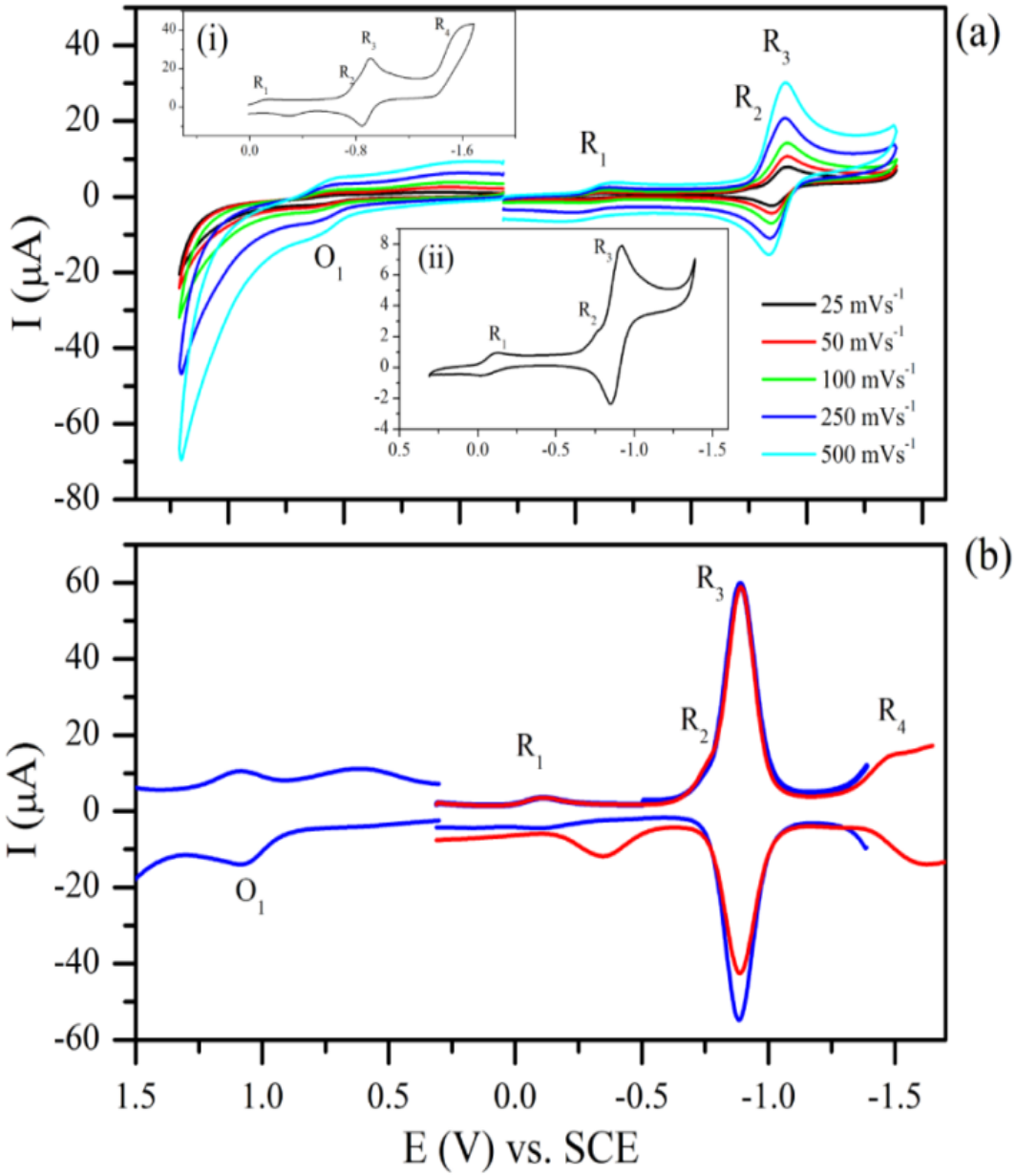
Şekil A2 a) **2**'nin DCM/TBAP içinde çalışma elektrodu olan Pt üzerinde farklı tarama hızlarındaki Cv'leri. b) **2**'nin 0.100 mVs^{-1} tarama hızında farklı akım potansiyellerindeki CV'leri. c) **2**'nin farklı akım potansiyellerinde kaydedilmiş olan SWV'leri



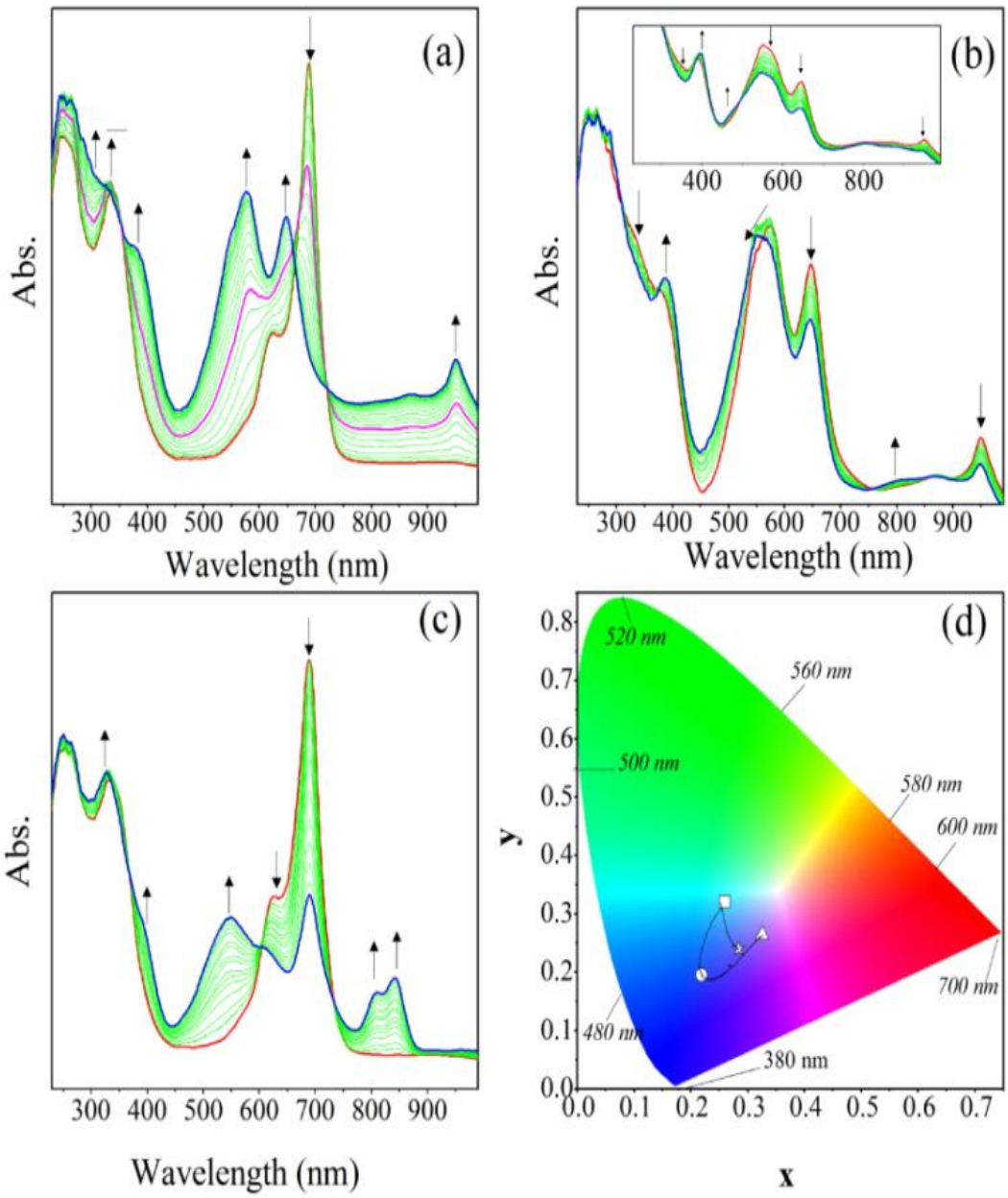
Şekil A3 a) **5**'in ($5.00x10^{-4}$ $mol.dm^{-3}$) (ek: 0.100 Vs^{-1} tarama hızında farklı akım potansiyellerinde) DCM/TBAP içinde çalışma elktrodu olan Pt üzerinde farklı tarama hızlarında kaydedilmiş olan CV'leri. b) **5**'in SWV'leri



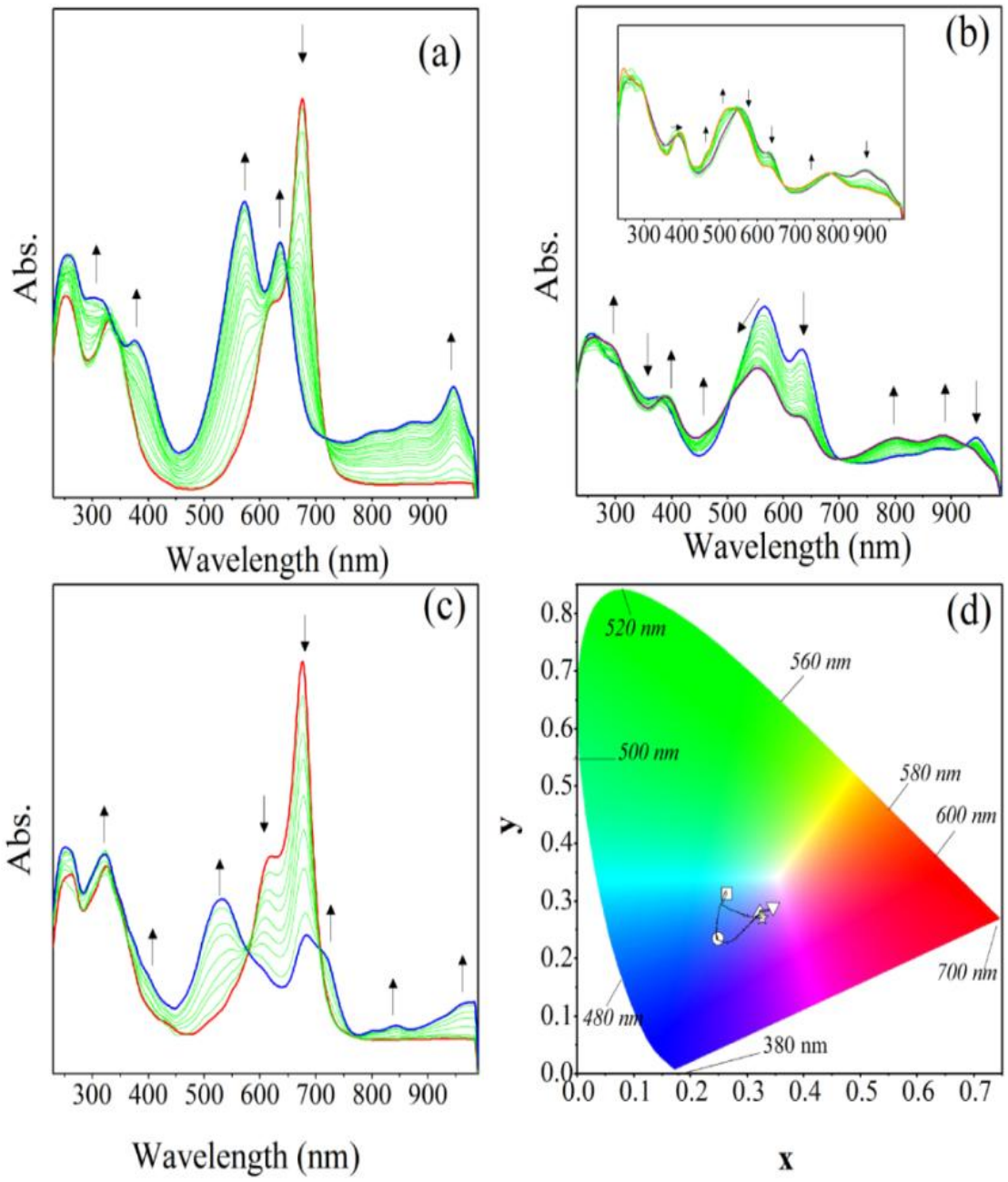
Şekil A 4 a) **3**'ün ($5.00x10^{-4}$ mol.dm^{-3}) (ek: .100 Vs^{-1} tarama hızında $2.50x10^{-4}$ mol.dm^{-3}'e seyreltilmiş olarak kaydedildi) DCM/TBAP içinde çalışma elktrodu olan Pt üzerinde farklı tarama hızlarında kaydedilmiş olan CV'leri. b) **3**'ün SWV ölçümleri



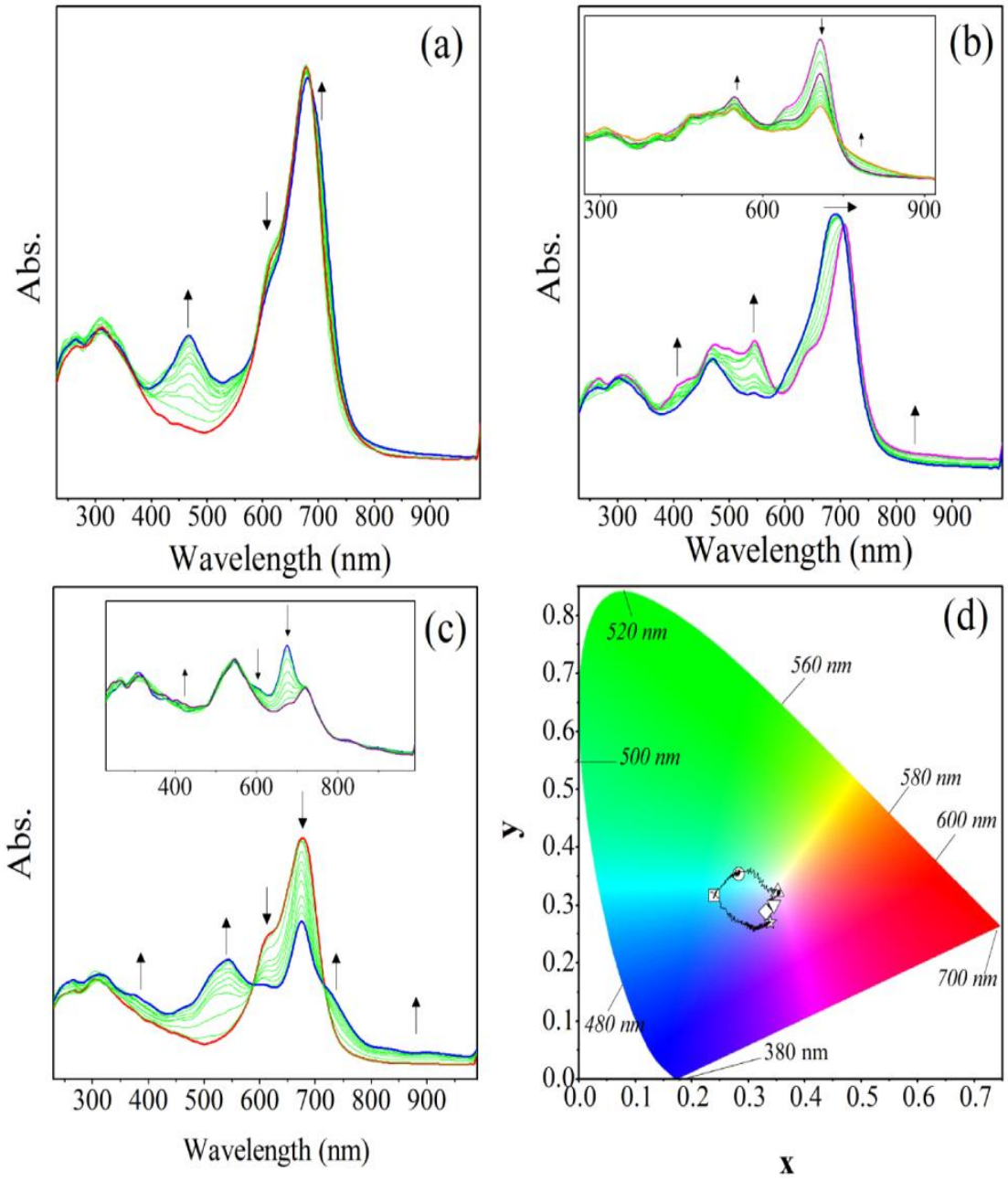
Şekil A5 a) **4**'ün (5.00x10-4 mol.dm^{-3}) (ek (i): geniş akım potansiyelinde kaydedilmiş olan CV; ek (ii): katodik tarafı genişletilmiş CV, 0.100 Vs^{-1} tarama hızında kaydedildi) DCM/TBAP içinde çalışma elektrodu olan Pt üzerinde farklı tarama hızlarında kaydedildi. b) **4**'ün SWV'leri



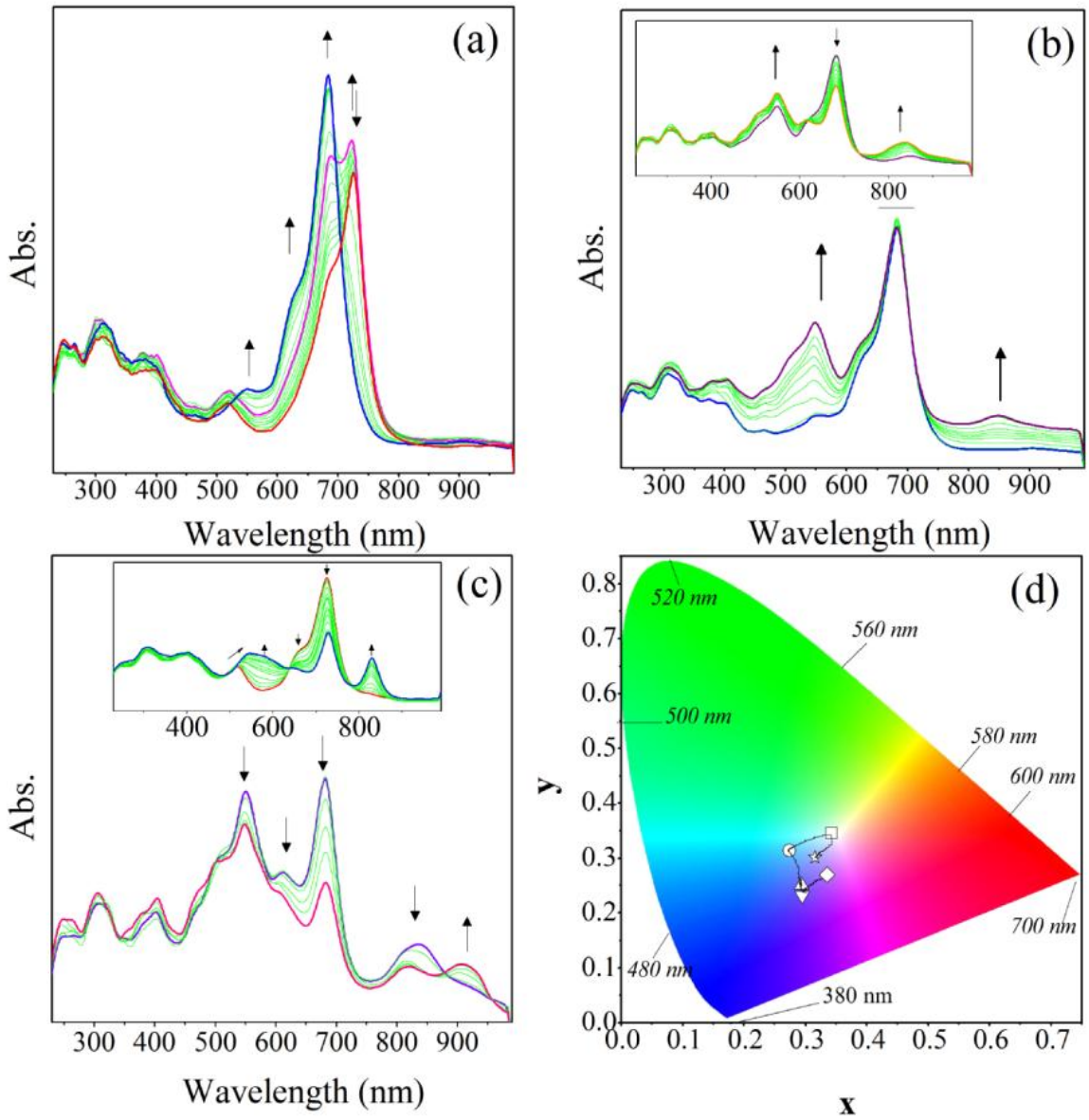
Şekil A6 **2**'nin eş zamanlı UV-Vis spektrum değişimleri a) E_{app}= -1.10 V. b) Spektral değişimlerin en son bölümü E_{app}= -1.60 V'ta (ek: sonraki bölüm E_{app}= -1.60 V). c) E_{app}= 1.10 V. d) 2'nin kromatiklik diagramında (her sembol elektrojenere olmuş türlerin rengini sunar); □: nötr **2** [4AQ-$Cu^{II}Pc^{-2}$], ◊: birinci indirgenmeden sonra çözeltinin rengi, Δ: ikinci indirgenmeden sonra çözelti rengi, ☆: birinci oksidasyon sonrası çözelti rengi



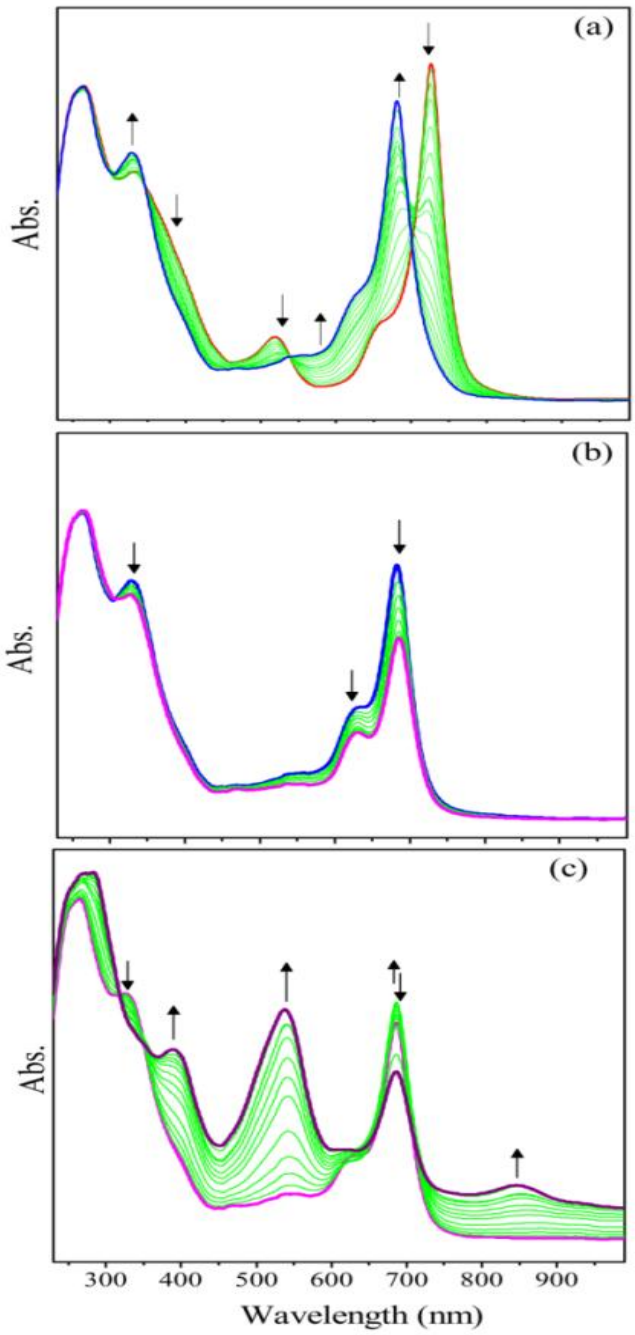
Şekil A7 **5**'in eş zamanlı UV-vis spektrum değişimleri a) E_{app}= -1.10 V. b) Spektral değişimlerin en son bölümü E_{app}= -1.50 V'ta (ek: sonraki bölüm E_{app}= -1.50 V). c) E_{app}= 1.10 V. d) 5'in kromatiklik diagramında (her sembol elektrojenere olmuş türlerin rengini sunar); □: nötr **5** [4AQ-$Cu^{II}Pc^{-2}$], ◊: birinci indirgenmeden sonra çözeltinin rengi, Δ: ikinci indirgenmeden sonra çözelti rengi, ☆: birinci oksidasyon sonrası çözelti rengi



Şekil A8 **3**'ün eş zamanlı UV-Vis spektrum değişimleri a) E_{app}= -0.50 V. b) E_{app}= -1.10 V'ta (ek: E_{app}= -1.60 V). c) E_{app}= 0.70 V. (ek: E_{app}= 1.20 V). d) **3**'ün kromatiklik diagramında (her sembol elektrojenere olmuş türlerin rengini sunar); □: nötr **3**, ○: birinci indirgenmeden sonra çözeltinin rengi, △: ikinci indirgenmeden sonra çözelti rengi, ▽: üçüncü indirgenmeden sonraki çözelti rengi, ◇ : birinci oksidasyon sonrası çözelti rengi, ☆: ikinci oksidasyondan sonraki çözelti rengi



Şekil A9 **4**'ün eş zamanlı UV-Vis spektrum değişimleri a) E_{app}= -0.40 V. b) Spektral değişimlerin en son bölümü E_{app}= -1.10 V'ta (ek: sonraki bölüm E_{app}= -1.10 V). c) E_{app}= -1.50 V. (ek: E_{app}= 1.00 V). d) **4**'ün kromatiklik diagramında (her sembol elektrojenere olmuş türlerin rengini sunar); □: nötr **4,** 0: birinci indirgenmeden sonra çözeltinin rengi, ∆: ikinci indirgenmeden son parçasından sonra çözelti rengi, ▽: ikinci indirgenmenin sonraki parçasından sonraki çözelti rengi, ◇ : üçüncü indirgenme sonrası çözelti rengi, ☆: birinci oksidasyondan sonraki çözelti rengi



Şekil A10 Oksijenle doyurulmuş **4**'ün çözeltisi eş zamanlı UV-Vis spektrumu değişimleri a) E_{app}= -0.40 V. b) E_{app}= -1.10 V. c) E_{app}= -1.80 V

EK-B

TEZ ÇALIŞMASI İLE İLGİLİ MAKALE

Synthesis, electrochemistry, spectroelectrochemistry and electrocolorimetry of phthalocyanine – anthraquinone hybrids (Synthetic Metals)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Burcu SEZER

Doğum Tarihi ve Yeri : 07.09 1985 Silivri

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta :burcusezer_2010@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknin Üniversitesi	2011
Lisans	Kimya	Karadeniz Tenik Üniversitesi	2008
Lise	Fen	Selimpaşa Y.D.A.	2003

YAYINLARI

Makale

1. B. Sezer, Şener, M. K., Koca, A., Erdoğmuş, A. ve Avcıata, U., "Synthesis, Electrochemistry, Spectroelectrochemistry and Electrocolorimetry of Phthalocyanine-Anthraquinone Dyads," *Syntetic Metals 160 (2010) 2155-2166.*

Bildiri

1. **B. Sezer**, Şener, M. K., Koca, A., Erdoğmuş, A. ve Avcıata U., "Antrakinon Grubu İçeren Yeni Bir Bakır Ftalosiyanin Sentezi," *24. Ulusal Kimya Kongresi,* Zonguldak, 2010.

Proje

1. **Araştırmacı** "*Redoks Aktif Gruplar İçeren Ftalosiyaninler"*, Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu Projesi, 2010-01-02-KAP01, *Proje Yöneticisi:* Doç.Dr. M. Kasım Şener, 2010-