**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# PİROL SÜBSTİTÜYE FTALOSİYANİNLERİN ELEKTROKİMYASAL VE GAZ SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Merve PAMUKÇU POLAT**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**ARALIK 2017**

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# PİROL SÜBSTİTÜYE FTALOSİYANİNLERİN ELEKTROKİMYASAL VE GAZ SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Merve PAMUKÇU POLAT**
**(509141021)**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR**

**ARALIK 2017**

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# PİROL SÜBSTİTÜYE FTALOSİYANİNLERİN ELEKTROKİMYASAL VE GAZ SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Merve PAMUKÇU POLAT**
**(509141021)**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR**

**ARALIK 2017**

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509141021 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, Merve PAMUKÇU POLAT, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "Pirol sübstitüe ftalosiyaninlerin elektrokimyasal ve gaz sensör özelliklerinin incelenmesi" başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR** .....
**İTÜ**

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Ahmet GÜL** .....
**İTÜ**

**Prof. Dr. Yasemin KURT** .....
**İÜ**

**Teslim Tarihi: 15 Kasım 2017**

**Savunma Tarihi : 14 Aralık 2017**

***Eşime,***

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden yararlanma imkanı tanıyan, her konuda yardım ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR'a,

Anabilim dalının tüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Ahmet GÜL'e, yardımlarından dolayı Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN ve Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK'a ve Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT'a,

Laboratuvar çalışmaları ve tez yazım aşamasında her zaman yardım, bilgi ve desteğini esirgemeyen, bu süreçte karşılaştığım zorluklara rağmen hep yanımda olan Sayın Araş. Gör. Dr. Hacer Yasemin YENİLMEZ ve Uzman Dr. Barbaros AKKURT'a ve elektrokimya ölçümlerini gerçekleştiren, Marmara Üniversitesi'nden Prof. Dr. Atıf KOCA ve elektriksel iletkenlik ve gaz sensör özelliklerini inceleyen, Yıldız Teknik Üniversitesi'nden Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL'a

Üniversite hayatım boyunca benden bilgilerini esirgemeyen tüm öğretim üyesi ve araştırma görevlisi hocalarıma,

Bu süreçte, sabrı ve desteğini hep yanımda hissettiğim başta değerli arkadaşlarım Maryam MOEINI ALISHAH ve Hilal ZENGİN UZUNMEHMETOĞLU 'na,

Eğitim ve öğretim hayatımı her daim eğlenceli kılan bütün arkadaşlarıma,

Maddi ve manevi desteklerinin yanı sıra bana karşı her zaman sevgi ve anlayış gösteren biricik annem Hatice PAMUKÇU'ya, canım babam Hamit PAMUKÇU'ya ve özellikle kardeşlerim Ceren ve Mert PAMUKÇU'ya,

İstanbul Teknik Üniversitesi ve Tübitak Projesi (214Z104) kapsamında hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi için desteği nedeniyle TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürler.

Ocak 2018

Merve PAMUKÇU POLAT
(Kimyager)

**İÇİNDEKİLER**

**Sayfa**

**ÖNSÖZ** ..... **vii**
**İÇİNDEKİLER** ..... **ix**
**KISALTMALAR** ..... **xi**
**ŞEKİL LİSTESİ** ..... **xiii**
**ÖZET** ..... **xvii**
**SUMMARY** ..... **xxi**
**1. GİRİŞ** ..... **1**
**2. GENEL BİLGİ** ..... **3**
2.1 Ftalosiyaninlerin Sentezlenmesi ..... 4
2.1.1 Metalsiz ftalosiyaninlerin sentezlenmesi ..... 4
2.1.2 Metalli ftalosiyaninlerin sentezi ..... 5
2.1.3 Asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi ..... 8
2.1.3.1 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi ..... 8
2.1.3.2 Polimer destekli sentez yöntemi ..... 10
2.1.3.3 Subftalosiyanin yöntemi ..... 10
2.2 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları ..... 11
2.2.1 Boyar madde ve pigment ..... 11
2.2.2 Gaz sensör ..... 12
2.2.3 Katalizör ..... 13
2.2.4 Non linear optik ..... 15
2.2.5 Fotodinamik terapi ..... 16
2.2.6 Boyar madde uyarımlı güneş pilleri ..... 18
2.3 Ftalosiyaninlerde Agregasyon ..... 22
2.4 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri ..... 24
2.5 Pirol Sübstitüe Gruplar İçeren Ftalosiyaninler ..... 24
**3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI** ..... **27**
**4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER** ..... **29**
4.1 Kullanılan Cihazlar ..... 29
4.2 Kullanılan Maddeler ..... 29

**5. DENEYSEL KISIM ..... 31**
5.1 3-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi] ftalonitril sentezi ..... 31
5.2 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis [4-(1H-pirol-1-il)fenoksi] ftalosiyaninato kobalt (II) ..... 32
5.3 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-(1H-pirol-1- il)fenoksi]ftalosiyaninato çinko (II) ..... 33
5.4 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]ftalosiyaninato kloromangan(III) ..... 34
5.5 Bis [2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-(pirol-il)fenoksi) ftalosiyaninato lutesyum (III) sentezi ..... 35
5.6 4-(1H-pirol-1-il) fenoksiftalonitril [38]. ..... 35
5.7 Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi ..... 36
5.7.1 2-(4-(pirol-il)fenoksi)- 9(10),16(17),23(24)-tris (tert-butil) ftalosiyaninato kobalt (II) ..... 36
5.7.2 2-(4-(1H-pirol-1-il)fenoksi)-9(10),16(17),23(24)-Tris-(tert-butil)-ftalosiyaninatomangan(III) klorür ..... 37
**6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA ..... 39**
6.1 Ftalosiyaninlerin ve Öncüllerin Karakterizasyonu ..... 39
6.2 2 ve 4 Bileşiklerinin Voltammetrik ve *İn Situ* Spektroelektrokimyasal Ölçümleri ..... 41
6.2.1 Asimetrik türevlerinin voltammetrik ölçümleri ..... 48
6.3 Ftalosiyaninlerin Elektriksel Davranışlarının ve Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi ..... 52
6.3.1 Bileşiklerin dc elektriksel davranışları ..... 52
6.4 Empedans Spektroskopi ..... 54
6.5 Sonuçlar ..... 61
**KAYNAKLAR ..... 63**
**ÖZGEÇMİŞ ..... 95**

## KISALTMALAR

| | |
|---|---|
| PDT | : Fotodinamik Terapi |
| PS | : Fotohassaslaştırıcı |
| FT-IR | : Fourier Transform Infra Red |
| $^1$H NMR | : Proton Nuclear magnetic resonance |
| UV-VIS | : Ultraviyole-görünür |
| MALDI | :Matrix assisted laser desorption ionization |
| MP | : Metalli porfirin |
| MPc | : Metalli ftalosiyanin |
| Pc | : Ftalosiyanin |
| THF | : Tetrahidrofuran |
| DMSO | : Dimetil Sülfoksit |
| DMF | : Dimetil Formamid |
| DBU | : 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undes-7-en |
| DBN | : 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en |
| DMAE | : N,N-dimetilaminoetanol |
| DSSC | : Boyar madde uyarımlı güneş pili |
| ROS | : Reactive oxygen species |
| RDE | : Dönen disk elektrodu |
| HOMO | : En yüksek dolu moleküler orbital |
| LUMO | : En düşük boş moleküler orbital |
| CV | : Dönüşümlü voltametri |
| SWV | : Kare dalga voltametri |
| TOF | : Time of flight |
| IPCE | : Incident photon-to-current efficiency |

## ŞEKİL LİSTESİ

**Şekil 2.1:** Hemoglobin(a), turasin(b), klorofil(c), vitamin B12(d) yapıları. ..... 3
**Şekil 2.2** : Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemi ..... 4
**Şekil 2.3** : Metalli Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri ..... 6
**Şekil 2.4** : $A_3B$ türü ftalosiyaninlerin istatistiksel kondensasyon yöntemiyle elde edilmesi. ..... 9
**Şekil 2.5** : Polimer destek yöntemiyle asimetrik sübstitüe ftalosiyanin sentezi ..... 10
**Şekil 2.6** : Subftalosiyanin yöntemi ile asimetrik ftalosiyanin sentezi. ..... 11
**Şekil 2.7** : a) Pirol, b) metalloporfriin ve c) metalloftalosiyanin bileşiklerinin yapıları. ..... 13
**Şekil 2.8** : Adsorpsiyon-emdirme yöntemiyle tutuklanan tetrapirol makrohalkaları. 14
**Şekil 2.9** : Benzil alkolün katalizli yükseltgenmesi ile benzaldehidin hazırlanması. 14
**Şekil 2.10** : İyonik bağlanma yöntemi. ..... 14
**Şekil 2.11** : Katalizör olarak 7a/MCM-48 ve 7a/MCM-41 kullanılarak stirenin yükseltgenmesi. ..... 15
**Şekil 2.12** : Fotohassaslaştırıcı ile hücrenin öldürülme mekanizması. ..... 17
**Şekil 2.13:** Simetrik ftalosiyanin boyalarına örnekler [25]. ..... 20
**Şekil 2.14** : Dye5 ve Dye6 nolu simetrik ftalosiyanin boyalarının moleküler yapıları[30] ..... 21
**Şekil 2.15** : Asimetrik ftalosiyaninlerin moleküller yapısı. ..... 22
**Şekil 2.16** : Ftalosiyaninlerde H ve J agregatlarının oluşumu. ..... 23
**Şekil 4.1**: 3-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]ftalonitril sentezi (**1**). ..... 31
**Şekil 4.2** : 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-(1H-pirol-1-il)fenoksi] ftalosiyaninatokobalt(II) bileşiği (**2**) ..... 32
**Şekil 4.3**: 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiği (**3**). ..... 33
**Şekil 4.4**: 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]ftalosiyaninato kloromangan(III) bileşiği (**4**) ..... 34
**Şekil 4.5** : Bis [1, 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-(1H-pirol-1-il)fenoksi) ftalosiyaninatolutesyum (III) bileşiği (**5**) ..... 35

**Şekil 4.6:** 4-(1H-pirol-1-il) fenoksiftalonitril (**6**).....35

**Şekil 4.7:** 2-(4-(1H-pirol-1-il)fenoksi),9(10),16(17),23(24)-tris-(tert-butil)-ftalosiyaninatokobalt (II) (**7**).....36

**Şekil 4.8:** 2-(4-(1H-pirol-1-il)fenoksi)-9(10),16(17),23(24)-Tris-(tert-butil)-ftalosiyaninatomangan(III) klorür (**8**).....37

**Şekil 5.1 :** a ve b) 5.0 x$10^{-4}$ mol.$dm^{-3}$ **4** içeren DMSO /TBAP ortamında GCE elektrodu üzerinde değişik tarama hızlarında CV. c ve d) 0.100 $Vs^{-1}$ tarama hızında 4'ün kare dalga voltammogramı.....42

**Şekil 5.2 :** a ve b) 5.0 x$10^{-4}$ mol.$dm^{-3}$ **4** içeren DCM /TBAP ortamında GCE elektrodu üzerinde değişik tarama hızlarında CV. c ve d) 0.100 $Vs^{-1}$ tarama hızında **4**'nin SWV.....43

**Şekil 5.3** a) 5.0 x10-4 mol.dm-3 **2** içeren DMSO /TBAP ortamında GCE elektrodu üzerinde değişik tarama hızlarında CV. b) 0.100 Vs-1 tarama hızında **2**'nin SWV. .....44

**Şekil 5.4 :** a) 5.0 x$10^{-4}$ mol.$dm^{-3}$ **2** içeren DCM /TBAP ortamında GCE elektrodu üzerinde değişik tarama hızlarında CV. b) 0.100 $Vs^{-1}$ tarama hızında **2**'nin SWV. .....45

**Şekil 5.5: 2** DMSO / TBAP ortamında elde edilen *in situ* UV-vis spektrumlarının değişimi a) $E_{app}$ =-0.60 V b) $E_{app}$ = 0.75 V. .....46

**Şekil 5.6 : 4** DMSO / TBAP ortamında elde edilen in situ UV-vis spektrumlarının değişimi a) $E_{app}$ =-0.30 V b) $E_{app}$ = -1.00 V, c) $E_{app}$ = 1.20 V, d) renklilik diagramı □: $[Cl^{1-}\text{-}Mn^{III}Pc^{2-}]$; ○:$[Cl^{1-}\text{-}Mn^{II}Pc^{2-}]^{1-}$; △ : $[Cl^{1-}\text{-}Mn^{I}Pc^{2-}]^{2-}$; ☆ : $[Cl^{1-}\text{-}Mn^{III}Pc^{1-}]^{1+}$. .....47

**Şekil 5.7 :** 5.0 x10-4 mol.$dm^{-3}$ **7** içeren DMSO /TBAP ortamında GCE elektrodu üzerinde değişik tarama hızlarında CV ve SWV. .....50

**Şekil 5.8 :** 5.0 x$10^{-4}$ mol.$dm^{-3}$ **8** içeren DMSO /TBAP ortamında GCE elektrodu üzerinde değişik tarama hızlarında CV ve SWV. .....51

**Şekil 5.9 : 7** ve **8** bileşiklerinin dc iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılığı .....53

**Şekil 5.10** : ITO/**7**/Au Yapısının farklı sıcaklıklarda ac davranışı.....54

**Şekil 5.11 :** İncelenen bileşiklerde s parametresinin sıcaklıkla değişimi. .....55

**Şekil 5.12** : ITO/**7**/Au yapısında empedansın sanal kısmının frekansa bağlılığı. .....57

**Şekil 5.13** : ITO/**7**/Au yapısının gösterilen sıcaklıklarda ölçülen empedans spektrumu .....58

**Şekil 5.14** : **7** ve **8**'nin Oda sıcaklığında etanol buharına cevap karakteristikleri.....59

**Şekil 5.15** : **7** ve **8** için sensör duyarlıklarının konsantrasyona bağlılığı. .....60

**Şekil A. 1** : **1** bileşiğinin FT-IR spektrumu 68

**Şekil A. 2: 1** bileşiğinin $^{1}$H NMR spektrumu. 69

**Şekil A. 3: 1** bileşiğinin $^{13}$C NMR spektrumu. 70

**Şekil A. 4 : 2** bileşiğinin FT-IR spektrumu. 71

**Şekil A. 5 : 2** bileşiğinin kütle spektrumu. 72

**Şekil A. 6 : 2** bileşiğinin UV-Vis spektrumu. $14 \times 10^{-6}$ M (A), $12 \times 10^{-6}$ M (B), $10 \times 10^{-6}$ M (C), $8 \times 10^{-6}$ M (D), $6 \times 10^{-6}$ M (E), $4 \times 10^{-6}$ M (F), $2 \times 10^{-6}$ M (G). 73

**Şekil A. 7 : 2** bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV spektrumu 74

**Şekil A. 8 : 3** bileşiğinin FT-IR spektrumu. 75

**Şekil A. 9 : 3** bileşiğinin $^{1}$H NMR spektrumu 76

**Şekil A. 10 : 3** bileşiğinin UV-Vis spektrumu: $14 \times 10^{-6}$ M (A), $12 \times 10^{-6}$ M (B), $10 \times 10^{-6}$ M (C), $8 \times 10^{-6}$ M (D), $6 \times 10^{-6}$ M (E), $4 \times 10^{-6}$ M (F), $2 \times 10^{-6}$ M (G). 77

**Şekil A. 11 : 3** bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumu 78

**Şekil A. 12 : 4** bileşiğinin FT-IR spektrumu. 79

**Şekil A. 13 : 4** bileşiğinin UV-Vis spektrumu:$14 \times 10^{-6}$ M (A), $12 \times 10^{-6}$ M (B), $10 \times 10^{-6}$ M (C), $8 \times 10^{-6}$ M (D), $6 \times 10^{-6}$ M (E), $4 \times 10^{-6}$ M (F), $2 \times 10^{-6}$ M (G). 80

**Şekil A. 14 : 4** bileşiğinin kütle spektrumu 81

**Şekil A. 15 : 4** bileşiğinin farklı çözeltilerdeki UV-Vis spektrumu 82

**Şekil A. 16 : 6** bileşiğinin FT-IR spektrumu. 83

**Şekil A. 17 : 6** bileşiğinin $^{1}$H NMR spektrumu. 84

**Şekil A. 18 : 7** bileşiğinin FT-IR spektrumu 85

**Şekil A. 19 : 7** bileşiğinin MALDI-TOF Mass spektrumu 86

**Şekil A. 20 : 7** bileşiğinin değişik konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumu: $14 \times 10^{-6}$ M (A), $12 \times 10^{-6}$ M (B), $10 \times 10^{-6}$ M (C), $8 \times 10^{-6}$ M (D), $6 \times 10^{-6}$ M (E), $4 \times 10^{-6}$ M (F), $2 \times 10^{-6}$ M (G). 87

**Şekil A. 21 : 8** bileşiğinin FT-IR spektrumu. 88

**Şekil A. 22 : 8** bileşiğinin MALDI-TOF Mass spektrumu. 89

**Şekil A. 23 : 8** bileşiğinin değişik konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumu: $14 \times 10^{-6}$ M (A), $12 \times 10^{-6}$ M (B), $10 \times 10^{-6}$ M (C), $8 \times 10^{-6}$ M (D), $6 \times 10^{-6}$ M (E), $4 \times 10^{-6}$ M (F), $2 \times 10^{-6}$ M (G). 90

**Şekil A. 24 : 5** bileşiğinin FT-IR spektrumu. 91

**Şekil A. 25 : 5** bileşiğinin MALDI-TOF Mass spektrumu. 92

**Şekil A. 26 : 5** bileşiğinin değişik konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumu: $14 \times 10^{-6}$ M (A), $12 \times 10^{-6}$ M (B), $10 \times 10^{-6}$ M (C), $8 \times 10^{-6}$ M (D), $6 \times 10^{-6}$ M (E), $4 \times 10^{-6}$ M (F), $2 \times 10^{-6}$ M (G). 93

# PİROL SÜBSTİTÜYE FTALOSİYANİNLERİN ELEKTROKİMYASAL VE GAZ SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET


Ftalosiyanin ilk olarak Prof. Reginald P. Linstead tarafından organik bileşiklerin bir sınıfını tanımlamak için 1933 yılında kullanılmıştır. Ftalosiyaninler metalsiz, metal ftalosiyanin ve türevlerinden oluşmaktadır. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomu periyodik tablonun her bir gruptaki metalleri ile yer değiştirir ve metalli ftalosiyaninler oluşur. En az 70 farklı metalle ftalosiyaninlerin hazırlandığı belirtilmiştir.

Ftalosiyaninler doğal olarak bulunan porfirinlere örneğin hemoglobin, klorofil ve $B_{12}$ vitamini ile sentetik makro halka yapısı bakımından benzerdir. Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirinler ve 4-izoindolin birimlerinin tetramerizasyon ürünleri olarak kabul edilir ve 18 π-elektron sistemli düzlemsel yapıdan oluşur. Stabil mavi veya yeşil pigmentler ve boyalar olan ftalosiyaninler, teknolojinin birçok alanında ticari kullanım için önemli kimyasal sınıftır. Mavi pigment olan bakır ftalosiyanin endüstriyel olarak ilk kez 1935 yılında üretilmiştir. Ftalosiyaninler yüksek kimyasal ve fotokimyasal kararlılıkları sayesinde mürekkep, lazer boyalar, hücrelerde, moleküller yarıiletken, fotodinamik terapi için fotohassaslaştırıcı olarak kullanılmaktadırlar.

Bu tezde pirol gruplarıyla sübstitüye simetrik/ asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonları yapılarak modifiye elektrotlar hazırlandı. Sentezlenen ftalosiyaninlerin elektrokimyasal ve spektrokimyasal özellikleri incelendi. Ayrıca ftalosiyaninlerin ac ve dc iletkenlikleri gibi elektriksel özelliklerinin yanı sıra gaz sensör özellikleri de incelendi.

Çalışmanın ilk kısmında 3-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi] ftalonitril **(1)**, 3-nitroftalonitril ve 4-(1H-pirol-1-il)fenol'ün nükleofililk sübstitüsyonu sonucunda elde edilmiştir. Dinitril bileşiklerinden uygun metal tuzlarıyla ($CoCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, $MnCl_2$) ftalosiyanin bileşikleri **(2,3,4)** sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyaninler THF, DMSO, DMF ve kloroform gibi çözücülerde çözünmektedir.

**1** bileşiğinin FT-IR spektrumunda 2228 $cm^{-1}$'de (C≡N)'e karşılık gelen gerilme titreşiminin mevcut olması ürünün oluştuğunu doğrulamaktadır. **1** bileşiğinin $^1$H-NMR spektrumunda, aromatik protonların pikleri δ 7,84 (s), 7,71-7.69 (d), 7,39 (s), 7,35-7,34 (d), 7,32-7,30 (d) ve 6,28 (s) konumlarında gözlenmiştir. **1** bileşiğinin$^{13}$C-NMR spektrumunda, aromatik karbon atomları 105,44 ile 160,50 ppm arasındadır. Metalloftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları birbirlerine benzemekte olup aromatik CH, alifatik CH ve C-O-C sırasıyla 3060-3016 ve 1242-1231 $cm^{-1}$ görülmektedir. **3**'nin $^1$H-NMR spektrumunda, 36 adet aromatik proton δ 9,07-7,20 ppm ve 8 adet aromatik proton δ 6,24 – 6,18 ppm'de gözlenmiştir. **2** ve **4** bileşiklerinin ESI-TOF kütle spektrumları incelendiğinde istenilen sonuçlar elde edilmiştir. **2**, **3** ve **4** komplekslerinin THF içindeki UV-Vis spektrumu sırasıyla 323, 343 ve 350 nm'de B

bantları ve 678, 692, 742 nm'de Q bandı gözlenmiştir. THF içinde farklı derişimlerde ftalosiyanin türevlerinin agregasyon davranışı incelendiğinde **2,3,4** bileşiklerinin 2- 14 x $10^{-6}$ M derişim aralığında agregasyon göstermediği ve Beer-Lambert yasasına uyduğu görülmektedir.

Çalışmanın ikinci kısmında 4-(1H-pirol-1-il) fenoksiftalonitril **(6)** literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. Ftalonitril türevleri uygun metal tuzları ($CoCl_2$, $MnCl_2$) ile siklotetramerizasyonu sonucunda asimetrik ftalosiyaninler **(7,8)** sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler kloroform, aseton, THF, etil asetat, DMF ve DMSO da çözünmektedir. Bileşiklerin yapıları, elementel analiz, IR, UV-Vis ve $^1$H NMR spektral analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Asimetrik **7** ve **8** ftalosiyanin bileşiklerinin FT-IR spektrumları benzer olup aromatik CH, alifatik CH ve C-O-C sırasıyla 3030, 2917-2849 ve 1229 $cm^{-1}$'de tespit edilmiştir. **7** ve **8** bileşiklerinin MALDI-TOF yöntemiyle alınan kütle spektrumlarında sırasıyla $[M+1]^+$ 897,33 ve 691,68 $[M-Cl]^+$ piklerinin gözlenmesi asimetrik yapıların saf olarak elde edildiğini ispatlamaktadır. **7** ve **8** bileşiklerinin THF'teki UV-Vis spektrumunda Q bandları 660 ve 717 nm'de, B bandları ise 327 ve 359 nm'de gözlenmiştir. Ftalosiyaninin UV-Vis çalışmaları yapılmış ve THF içinde aggregasyon görülmemiştir.

3-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]ftalonitril **1**'den lutesyum ftalosiyanin **5** türevi sentezlenmiştir. **5** bileşiği kloroform, aseton, toluen, etil asetat, THF, DMF ve DMSO da çözünmektedir. Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3088 $cm^{-1}$ aralığında aromatik ve 1265 $cm^{-1}$' deki C-O-C gerilmeleri tespit edilmiştir. Ftalosiyaninin MALDI-TOF tekniği ile alınan mass spektrumu sandviç yapıda ftalosiyaninin oluştuğunu kanıtlamaktadır. **5** bileşiğinin THF'teki UV-Vis spektrumunda Q bandı 692 nm'de, B bandı ise 336 nm'de gözlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyaninlerin elektrokimyasal, spektroelektroelektrokimyasal özellikleri incelenmiş, ac ve dc iletkenlikleri ölçülmüş, gaz sensör özellikleri araştırılmıştır.

# INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL AND GAS-SENSOR PROPERTIES OF PYRROLE-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

## SUMMARY


The term phthalocyanine was used for the first time in 1933 by Prof. Reginald P. Linstead to define a class of organic compounds. Phthalocyanines are composed of unmetalled or dihydrogen phthalocyanine, metal phthalocyanine and their derivatives. Two hydrogen atoms in the center of the molecule change place with the metals from periodic table`s each group and form metal phthalocyanines. At least 70 different metals are known to be used for preparing phthalocyanines.

Phthalocyanines are macro structurally similar to porphyrins such as hemoglobin, chlorophyll and vitamin $B_{12}$. Phthalocyanines are accepted as the tetramerization products of tetrabenzotetraazaporphyrin and 4-isoindoline units and they are composed of 18 π-electron systematic planar structure. Phthalocyanines are very stable blue or green pigments and dyes. They are very important chemical class for commercial usage in technology sector. The blue pigment which is copper phthalocyanine was first produced commercially in 1935. Phthalocyanines are used as ink, laser dyes, photosensitizer in photodynamic therapy and semi-conductors thanks to their high chemical and physical stability.

Due to the decrease in fossil resources and increase in environmental pollution, there is an interest for alternative resources. Many researches have been made on hydrogen energy as a clean energy source in the recent years. Hydrolysis systems, which are formed by the combination of alternative energy sources like the sun, draw attention. In these researches, inorganic and organic compounds are used as catalysts, semi-conductors and sensitizers. Researches are made on usage of phthalocyanine derivatives with different substitute groups as catalysts in light energy transformation.

In this study, modified electrodes were prepared by synthesizing and characterizing pyrrole groups substituted symmetric and asymmetric phthalocyanines and the use of electrodes in electro catalytic hydrogen production by water hydrolysis was investigated. Besides their ac and dc conductivity properties, gas sensing properties of phthalocyanines were also investigated.

In the first part of the study, 3-[4-(1H-pyrrol-1-yl)phenoxy] phthalonitrile **(1)** was obtained by the nucleophilic substitution of 3-nitrophthalonitrile and 4-(1H-pyrrol-1-yl)phenol. Phthalocyanine compounds **(2,3,4)** were synthesized from dinitrile compounds with appropriate metal salts ($CoCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, $MnCl_2$). Synthesized phthalocyanines are soluble in solvents like THF, DMSO, DMF and chloroform.

The vibration of **1** which corresponds to 2228 $cm^{-1}$'de (C≡N) in FT-IR spectrum validates that the product was formed. **1** compound`s aromatic proton peaks in $^1$H-NMR spectrum are observed in δ 7,84 (s), 7,71-7.69 (d), 7,39 (s), 7,35-7,34 (d), 7,32-7,30 (d) and 6,28 (s). **1** compound`s aromatic carbon atoms are between 105.44 and 160.50 ppm in the $^{13}$C-NMR spectrum. FT-IR spectrums of metallo-phthalocyanines are similar to each other and observed at 3060-3016 $cm^{-1}$ for aromatic C-H and 1242-1231 $cm^{-1}$ for aliphatic C-H and C-O-C. In **3**`s $^1$H-NMR spectrum, 36 aromatic protons at δ 9,07-7,20 ppm and 8 aromatic protons at δ 6,24 – 6,18 ppm were

observed. When the ESI-TOF mass spectrums of **2** and **4** are investigated, the desired results are obtained. In the UV-Vis spectrum of **2, 3** and **4** compounds in THF, respectively, 323, 343 and 350 nm B bands and 678, 692 and 742 nm Q bands were observed. When the aggregation behavior of phthalocyanine derivatives in different concentrations in THF were investigated, it was found that **2, 3** and **4** did not show aggregation in the range 2- 14 x $10^{-6}$ M and followed the Beer-Lambert law.

In the second part of the study, 4-(1H-pyrrol-1-yl)phenoxyphthalonitrile **(6)** was synthesized according to the literature. Asymmetric phthalocyanines were synthesized as a result of cyclotetramerization of phthalonitrile derivatives **(7,8)** with appropriate metal salts ($CoCl_2$, $MnCl_2$). Synthesized compounds are soluble in chloroform, acetone, THF, ethyl acetate, DMF and DMSO. The structures of the compounds were identified by elemental analysis, IR, UV-Vis and $^1$H NMR spectral analysis methods. FT-IR spectrums of asymmetric **7** and **8** phthalocyanine compounds were similar and respectively, aromatic CH, aliphatic CH and C-O-C were observed at 3030, 2917-2849 ve 1229 $cm^{-1}$. The peaks of **7** and **8** observed at $[M+1]^+$ 897,33 ve 691,68 $[M-Cl]^+$ in the mass spectrum taken with MALDI-TOF method prove that the asymmetric structures were obtained purely. In the UV-Vis spectrum of **7** and **8** in THF, Q bands were observed at 660 and 717 nm and B bands were observed at 327 and 359 nm. UV-Vis studies of phthalocyanine were made and aggregation was not observed in THF.

Lutetium phthalocyanine **5** derivative was synthesized from 3-[4-(1H-pyrrol-1-yl)phenoxy]phthalonitrile **1**. The compound **5** is soluble in chloroform, acetone, toluene, ethyl acetate, THF, DMF, and DMSO. In the FT-IR spectrum of the compound, aromatic at 3088 $cm^{-1}$ range and C-O-C vibrations at 1265 $cm^{-1}$ were observed. The mass spectrum of phthalocyanine taken with MALDI-TOF proves that phthalocyanine was formed in sandwich form. In the UV-Vis spectrum of **5** in THF, Q band at 692 nm, B band at 336 nm were observed. Electrochemical and spectroelectrochemical properties of the synthesized phthalocyanines were investigated and their ac, dc conductivity and gas sensor properties were studied.

# 1. GİRİŞ

Sophus Meds Jorgensen ve Alfred Werner'in çalışmasıyla başlayan koordinasyon kimyasıyla ilgili araştırmalar sentezlenen yeni tip moleküller ve bu moleküllerin farklı uygulama alanlarında kullanımlarıyla devam etmektedir. Koordinasyon bileşikleri günümüzde tekstil renk verici bileşen olarak, stabilizatör üretiminde, su sertliğin azaltılmasında, ilaçda, metal ekstraksiyonunda ve teknolojik ürünlerin elektrik ve elektronik kullanılan koordinasyon bileşikleri biyolojik yapıların tamamı açısından da büyük önem taşımaktadır.

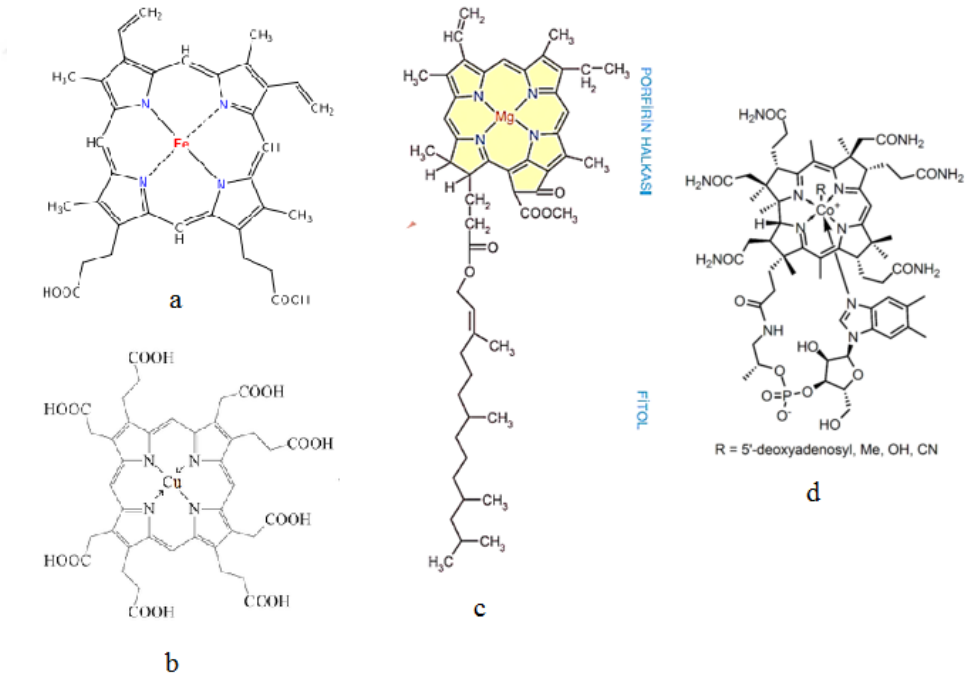
Porifirinler, porfirazinler, ftalosiyaninler (Pc) ve tetrabenzo porfirinleri içeren tetrapirol türevleri temel bilimsel çalışmalar ve uygulamalar açısından dikkat çeken ve önem verilen bir konudur.

Kimyasal ve ısısal açıdan stabil olan ftalosiyaninler %100 sentetik bileşiklerdir. Düzlemsel makrohalkalı bileşikler olan Pcler'in suda ve organik çözücülerdeki düşük çözünürlükleri uygulama alanlarını kısıtlayan en önemli nedendir.Organik çözücü içerisindeki düşük çözünürlükleri uygulama alanları için sınırlayıcı olmaktadır. Periferal, non-periferal pozisyonların çözünürlüğünü iyileştirmek ve farklı uygulamalara uyum sağlayabilen bir bileşik üretmek amacıyla, uzun zincirler veya hacimli gruplar eklenebilir. İstenilen uygulama alanına uygun olması için ftalosiyaninlerin karakteristiklerine müdahele edilebilmesi ve değişik özellikler eklenebilmesi limitli kullanım alanlarını çok büyük çapta genişletmektedir. Bu sayede kimyasal sensörlerden katalizörlere, optik veri depolanmasından fotodinamik tedavi ve boyaya kadar bir çok alanda kullanılabilmektedirler.

## 2. GENEL BİLGİ

Tetrapirol bileşikleri makrohalkalı bileşikleri arasında yaygın kullanıma sahip bileşiklerdir. Tetrapirol bileşiklerinde pirol halkaları karbon veya azot grupları ile birbirinden ayrılırlar. Karbon grupları ile ayrılmış olanlar ‘‘porfirin’’, azot grupları ile ayrılmış olanlar ise benzen halkasına sahip olup olmamalarına göre ‘‘porfirazin’’ ve ‘‘ftalosiyanin’’olarak isimlendirilmektedirler. 1907 yılında Braun ve Tcheriac tarafından asetik asit ve ftalimid bileşiklerinden ortasiyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen elde edilen ftalosiyaninlerin yapısı 1934 yılında Linstead ve daha sonra da Roberson X-ışını çalışmalarıyla aydınlatılmıştır [1].

Hemoglobin, vitamin B12, turasin ve klorofil gibi porfirinlere yapısal olarak ftalosiyaninler benzerlik göstermektedirler. Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı olan dört izoindolin biriminden oluşan 18 $\pi$-elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır.




**Şekil 2.1:** Hemoglobin(a), turasin(b), klorofil(c), vitamin B12(d) yapıları.

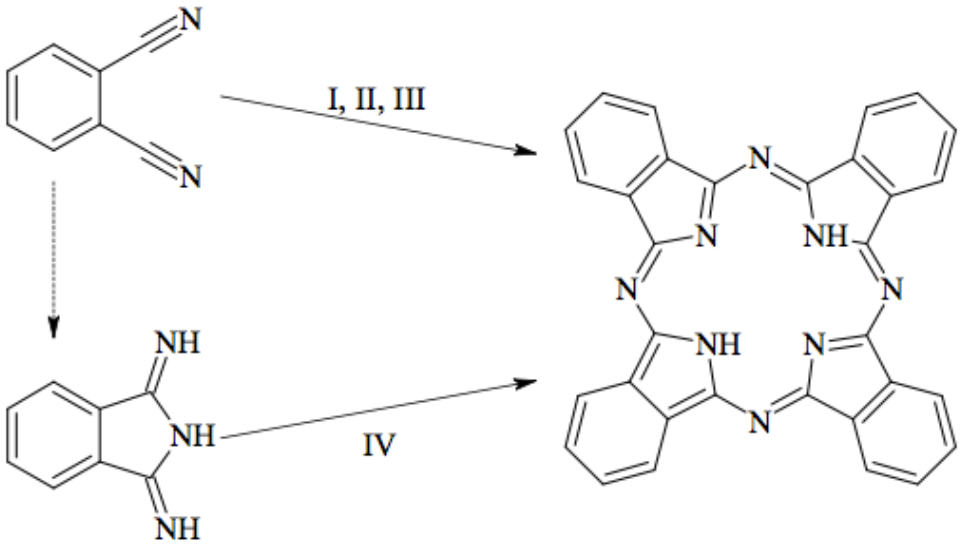
Pc’lerin parlaklık, ısı ve ışığa duyarlılık gibi özellikleri nedeniyle boya ve pigment sanayisinde uzun yıllar kullanılmaktadırlar. Son yıllarda ileri teknolojinin gereksinin

duyduğu fonksiyonel malzemelerin içinde Pcler sentezlenmekte ve farklı kullanım alanlarında uygulanmaktadırlar. Bu kullanım alanlarına örnek olarak gaz sensörler, non-lineer optik malzemeler, yakıt hücreleri, optik bilgi depolama, fotodinamik kanser tedavisi, sıvı kristal malzemeler, solar enerji sistemleri verilebilir.

## 2.1 Ftalosiyaninlerin Sentezlenmesi

### 2.1.1 Metalsiz ftalosiyaninlerin sentezlenmesi

Metalli ftalosiyaninler için kullanılan başlangıç maddelerinin, siklotetramerizasyona uğratılarak metalsiz ftalosiyaninler elde edilebilmektedir. Bu amaçla hidrokinon (1,4-dihidroksibenzen), DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]undes-7-en veya 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en kullanılan reaktiflerdir. Şekil 2.2'de genel olarak metalsiz ftalosiyanin sentezleri gösterilmiştir ve aşağıda yöntemler incelenmiştir.




**Şekil 2.2 :** Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemi

I. Yöntem: Ftalonitril ve baz kullanılarak metalsiz ftalosiyanin sentezlenmesi

Metalsiz ftalosiyaninlerin siklotetramerizasyonunda N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) gibi bazik bir solvent kullanılır ya da solvent içinde bir baz ile ftalonitril ısıtılır; bu hafif, temiz ve direkt bir yöntemdir. Organik süper bazlar DBU ve DBN önce Tomado tarafından ftalosiyanin sentezinde kullanılmıştır, bu nedenle, bu metoda Tomado metodu adı verilir [2].

II. Yöntem: Kararsız metal iyonun giderilmesiyle ftalonitrilden metalsiz ftalosiyaninin sentezlenmesi

Bazı metal iyonları ($Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Be^{2+}$, $Ag^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$,$Pb^{2+}$ ve $Sb^{2+}$) asit etkisi ile kolayca ftalosiyaninden uzaklaştırılır. Özellikle sentetik değere sahip olan Linstead yöntemi, lityum, sodyum veya magnezyum alkoksit kullanılır, bunun için çoğunlukla birincil bir alkolün bulunduğu ortama metal ilave edilir ve ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için kullanılır.

Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, metal iyonları, asit veya su ile tamamlama reaksiyonu sonucu ftalosiyanin vermek üzere uzaklaştırılır [2].

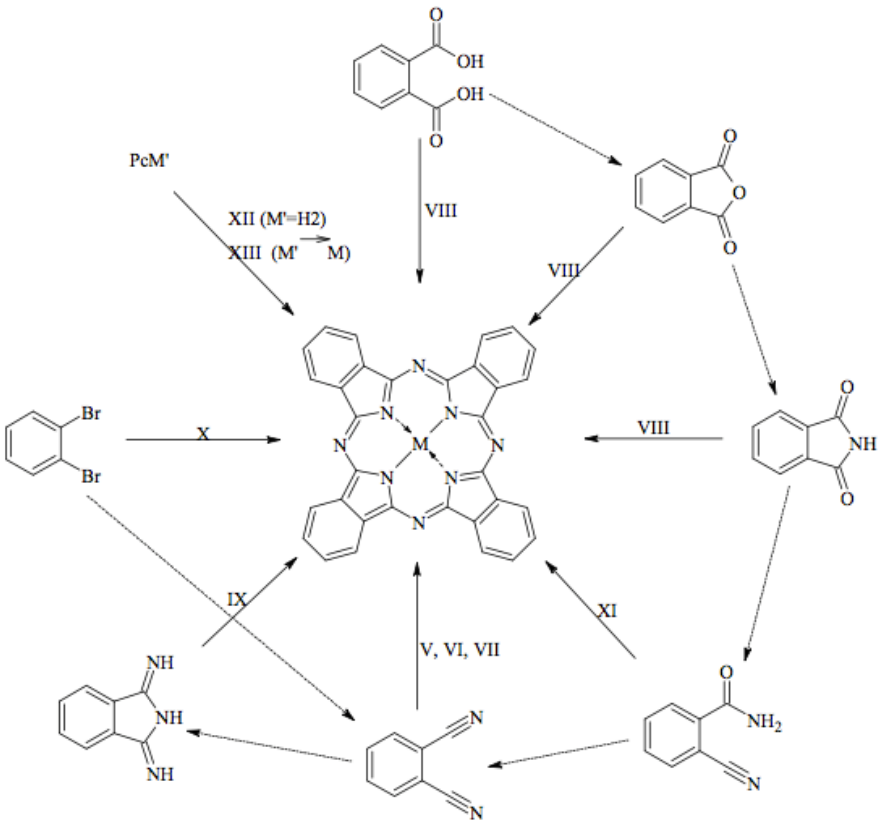
III. Yöntem: İndirgenme katkı maddesi kullanılarak ftalonitrilden metalsiz ftalosiyanin sentezlenmesi

Metalsiz ftalosiyanin oluşması için genellikle ftalonitrilin tetramerizasyonunda iki elektron ve iki protona ihtiyaç vardır. Bu durum uygun organik indirgenme maddeleri örneğin hidrokinon, ve 1,2,3,6-tetrahidropiridin ile sağlanabilir. Genellikle, ucuz hidrokinon ftalonitrilin erimesi için uygun sıcaklıkta (>180°C) yığın reaksiyonunda kullanılmıştır [2].

IV. Yöntem: Diminoizoindolinden metalsiz ftalosiyanin sentezlenmesi
Ftalonitrile amonyak eklenmesiyle oluşan 1,3-diiminoizoindolinin tetramerizasyonu, genellikle DMAE nin reflux çözeltisinde yürütülmektedir [2].

### 2.1.2 Metalli ftalosiyaninlerin sentezi

Ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalik asit, ftalamid, ftalimid, o-aminobenzamid ve diiminoizoindolin metalli ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri türevleridir. Bir metal iyonu ile bu bileşikler yüksek sıcaklığa ısıtıldığında metalli ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleşmektedir. Verimin artması için üre ve molibdat kullanılmaktadır. Genel olarak metalli ftalosiyaninlerin (MPc) sentezi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir ve yöntemler incelenmiştir.




**Şekil 2.3 :** Metalli Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

Yöntem V: Ftalonitrilden ftalosiyanin sentezlenmesi (yığınsal tepkime)

Çözücüsüz, yığın tepkimeyle metal veya metal iyonu ile ftalonitrilin ısıtılması ftalosiyaninlerin doğrudan ve güvenilir bir hazırlanma yöntemidir. Pek çok tepkimenin 200 °C'nin ötesindeki sıcaklıklarda başladığı bilinmektedir. Sübstitüe olmamış MPc'lere ilave olarak, bu yöntemle sübstitüe türevler de hazırlanmıştır, ancak düşük ısıl kararlılığa sahip olan türevler için uygun bir yöntem değildir. Ftalosiyanin halkasının halojenlenmesine neden olacağından bazı metal halojenürlerin (örneğin $FeCl_3$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$) kullanılmasından kaçınılmalıdır [2].

Yöntem VI: Çözelti içinde siklotetramerizasyon

Uygun metal bileşikleriyle ftalonitrilin siklotetramerizasyonu çözelti içerisinde elde edilebilir. Bu yöntem için uygun çözeltiler DMF, DMAE, 1-kloronaftalin gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerdir. Çözücünün kullanılması metal halojenürlerden mono-halojenlenmiş ftalosiyaninlerin oluşumunu engeller. Bazı reaktif metaller için uygun bir alkol içinde metalin ilavesi sonucu metal alkoksit oluşturulabilir [2].

Yöntem VII: Ftalonitril ve bazdan metalli ftalosiyanin sentezlenmesi

Birinci yöntemin değiştirilmiş bir halinde, metalloftalosiyaninlerin elde edilmesi için DBU veya DBN ile bir arada bir metal tuzu veya çözücü (örneğin pentanol) kullanımı ftalonitrilin tetramerizasyonu için uygun ve verimli bir yöntem sağlamaktadır [2].

Yöntem VIII: Ftalimit, Ftalik Asit veya Ftalik Anhidritten metalli ftalosiyanin sentezlenmesi

Ftalimid, ftalik anhidrit veya ftalik asit metalli ftalosiyaninler için faydalı öncül maddeler olarak davranabilir. Bu yöntem Wyler yöntemi olarak anılmaktadır. Gerçekten de, çoğu ticari süreçler bu bileşiklerin, özellikle ftalik anhidrit, kullanımına dayanmaktadır, ftalonitril bu anlamda daha pahalıdır. Uygun metal tuzuna ilave olarak üre azot kaynağı (amonyak) ve amonyum molibdat da katalizör olarak gerekli olmaktadır. Bu tepkimeler genellikle eriyik olarak yürütülmekte ise de çözücü olarak nitrobenzen kullanımı da bildirilmiştir. Ftalik anhidrit üzerinden ftalik asit ve ftalimid oluşumu, her iki ara ürünün izole edilmesiyle ortaya konmuştur. Gerçekten de 1928 yılında olan şey Scottish Dyes Ltd. (daha sonra ICI olarak anılmaktadır) laboratuarlarında ftalik anhidridin ftalimide dönüşmesi olmuştur. Bu durumda ince cam tabakadaki çatlak tepkime kabının dış tarafında bulunan çelikteki metal, ftalosiyanin tepkimesinde ihtiyaç duyulan metali sağlamıştır. Sübstitüe ftalosiyaninler de bu yöntemle başarılı şekilde üretilmektedir [2].

Yöntem IX: Diiminoizoindolinden metalli ftalosiyanin sentezlenmesi

Uygun bir metal tuzu diiminoizoindolinin siklotetramerizasyonuna eklenerek metal içeren ftalosiyanin elde edilir [2].

Yöntem X: 1,2-Dibromobenzenden bakır ftalosiyanin sentezlenmesi:

PcCu ilk olarak 1927 yılında 1,2-dibromobenzen ile bakır(I) siyanür uygulamasının yan ürünü olarak gözlenmiştir. Benzer şekilde, ftalonitrillerin Rosenmund von Braun tepkimesi sırasında biraz PcCu elde edilmesi sık rastlanan bir durumdur. Bu değişken reaksiyon, genellikle DMF veya kinolin gibi bir çözücü içerisinde dibromürün CuCN ile ısıtmasını içerir. Bazı sübstitüe, 1,2 dibromobenzenler için, özellikle elektron çekici gruplar taşıyanlar, ftalonitril ürününün ftalosiyanine kendiliğinden dönüşümü nedeniyle bu reaksiyon başarısız olur. Zorlayıcı koşullarda, özellikle yüksek

konsantrasyonda, makul miktarda PcCu direkt olarak en sübstitüe dibromürlerden elde edilebilir [2].

Yöntem XI: 2-Siyanobenzamidden metalloftalosiyanin sentezlenmesi

Sübstitüe edilmemiş PcM'lerin hazırlanması için bir yığınsal reaksiyonda veya çözeltide metal veya metal tuzu varlığında 2-siyanobenzamidin siklotetramerizasyonu başarılı şekilde kullanılmıştır. 1907'de 2-siyanobenzamidin özelliklerinin bir çalışması, çözünmeyen mavi bir malzeme üretmiştir ki bu malzeme ftalosiyanin oluşumuyla ilişkilendirilebilir. Bu yöntem normalde substitüe türevlerinin sentezine uygulanmaz [2].

Yöntem XII: Metalsiz ftalosiyaninden metalli ftalosiyanin sentezlenmesi

Metal iyonları ile $PcH_2$ nin kompleksleşmesi temiz ve yüksek verimli bir reaksiyondur. Özellikle yaygın organik solventlerde çözülebilen türevlere uygundur. Substitüe edilmemiş metal içeren ftalosiyaninlerin hazırlanması için, 1-kloronaftalen veya kinolin gibi yüksek derecede kaynayan aromatik çözücülerin kullanımı gereklidir [2].

Yöntem XIII: Metal değişimi aracılığıyla metalli ftalosiyanin sentezlenmesi

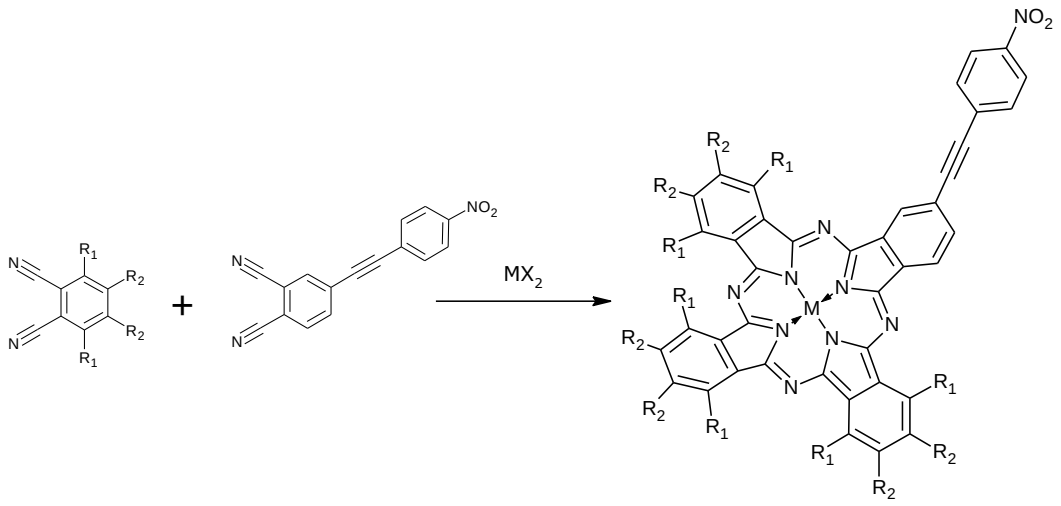
Kararsız iyonların değişimi, özellikle Li ve Na, ftalosiyanin makroshalkaları tarafından daha güçlü şekilde tutulanlar için, çözünmeyen sübstitüte edilmemiş metal içeren fitalosiyaninlerin hazırlanmasında mükemmel bir yöntemdir. Bu metot, su içermeyen EtOH veya aseton gibi polar solventlerde $PcLi_2$ ve $PcNa_2$ nin iyi çözünebilmesinin avantajını kullanır. Sıklıkla, reaksiyon karışımından hızlı çöktürme yoluyla gerekli ftalosiyanin görece saf halde elde edilir [2].

### 2.1.3 Asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi

Asimetrik ftalosiyaninler istatistiksel karışım yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyanin yöntemiyle sentezlenmektedir.

#### 2.1.3.1 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi

İstatistiksel kondenzasyon yöntemi $A_3B$ türü simetrik olmayan ftalosiyaninlerin sentezinde en çok kullanılan yöntemdir. Bu seçimli olmayan yöntemde iki farklı sübstitüe ftalosiyanin veya 1,3-diiminoizoindolin türevi (A ve B) kullanılır ve prensipte altı bileşik oluşur (Şekil 2.4). Bu sebeple, söz konusu yöntem kromatografik yöntemlerin kullanılmasını gerektirir [3].




**Şekil 2.4 :** $A_3B$ türü ftalosiyaninlerin istatistiksel kondensasyon yöntemiyle elde edilmesi.

Ftalosiyaninlerin kümelenme (agregasyon) olayı için çok müsait yapılar olması sebebiyle ürünlerin ayrılmasının zordur. Bu sebeple $A_3B$ ftalosiyaninlerin sentezinde en az bir grubun (A veya B) hacimli olarak seçilmesi ile agregasyonun baskılanmasına her zaman yardımcı olur. Öncül maddelerin her birine farklı çözünürlük karakteri kazandıracak unsurların eklenmesi de faydalı görülmüştür; Bu durum istatistiksel karışımda bulunan bileşiklerin farklı çözünürlükleri yardımıyla farklı asimetrik bileiklerin ayrılmasına izin verir. İstatistiksel karışım yöntemi her ne kadar $A_3B$ türü ftalosiyaninlerin sentezinde temel yöntem olarak bilinirse de, $A_2B_2$ türlerinin de hazırlandığına ilişkin birkaç örnek literatürde mevcuttur. Bu durumda komşu (AABB) ve karşıt (ABAB) türü iki izomer oluşur ve kolon kromatografisi ile ayrılması zordur [3].

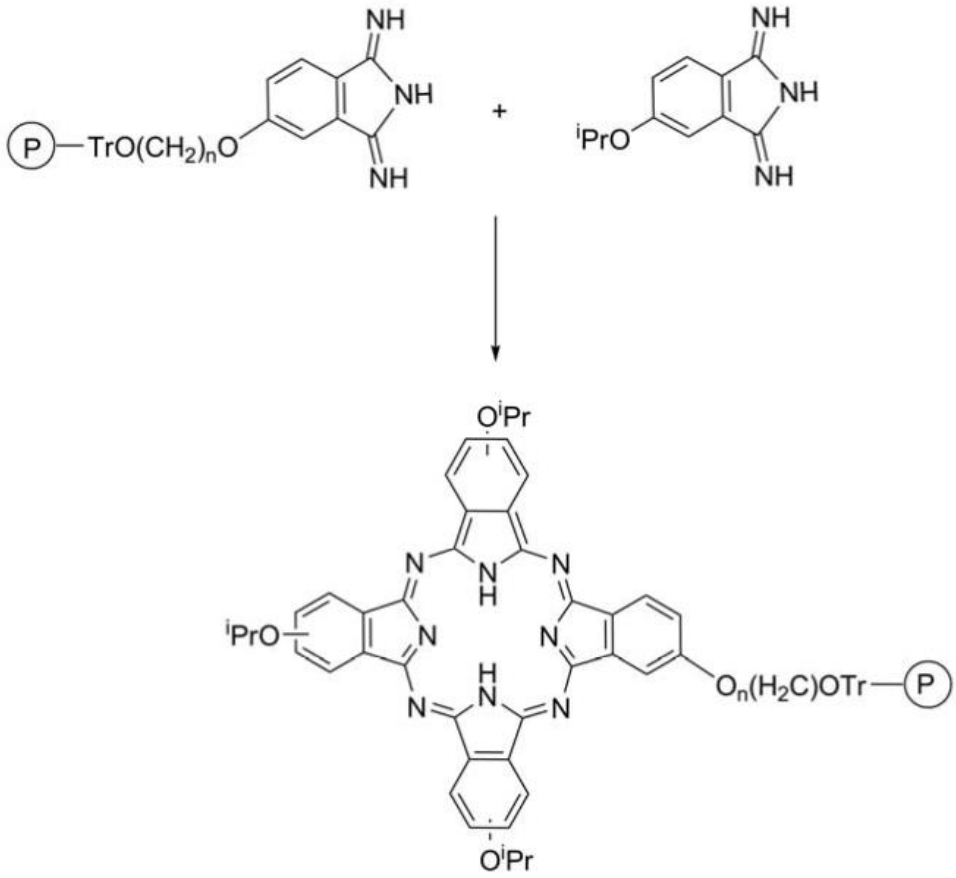
Stokiyometri, $A_3B$ türevine en çok dönüşüm sağlanacak şekilde, reaksiyon karışımının ilerletilmesi için düzenlenecek en belirgin faktörlerden biridir. Benzer reaktiflğe sahip iki farklı ftalil türevinin 3:1 mol oranında reaksiyonundan A4 (%33), A3B (%44) ve diğer çapraz kondensasyon ürünlerinin (%23) oluşacağı öngörülebilir. 3:1 mol oranı kullanıldığında istenen bileşiklerin %10-20'si oranında deneysel verimler kabul edilebilir. Simetrik olmayan şekilde sübstitüe olmuş $A_3B$ ftalosiyaninin istatistiksel sentez yöntemi Şekil 2.4'de açıklanmıştır [3].

Bileşilerin reaktifliğinin çok farklı olduğu durumlarda 9:1 veya daha büyük mol oranlarına da rastlanabilmektedir. Böyle durumlarda, özellikle orto konumlarında uzun sübstitüentler bulunduğu taktirde, başka türlü sübstitüe olmuş ftalosiyaninlerden ayrılma çok kolaylaşmaktadır. Ayrıca, ftalosiyaninlerde orto

konumlarının dolu olmasının kromatografik ayrılmaya yardımcı olduğu bilinmektedir [3].

### 2.1.3.2 Polimer destekli sentez yöntemi

Leznoffve grubunun geliştirdiği yöntem 1,3-diiminoisoindolin veya ftalonitrilin çözünmeyen polimere bağlanmasının ardından diiminoisoindolin fazlasıyla reaksiyon vermesini kapsar. Elde edilmek istenen $A_3BPc$ simetrik ftalosiyaninlerin kopması sonucunda sentezlenir. Çok fazla yaygın olmayan bu yöntem son zamanlarda yeni yöntemlerin geliştirilmesi açısından umut vaat etmektedir.

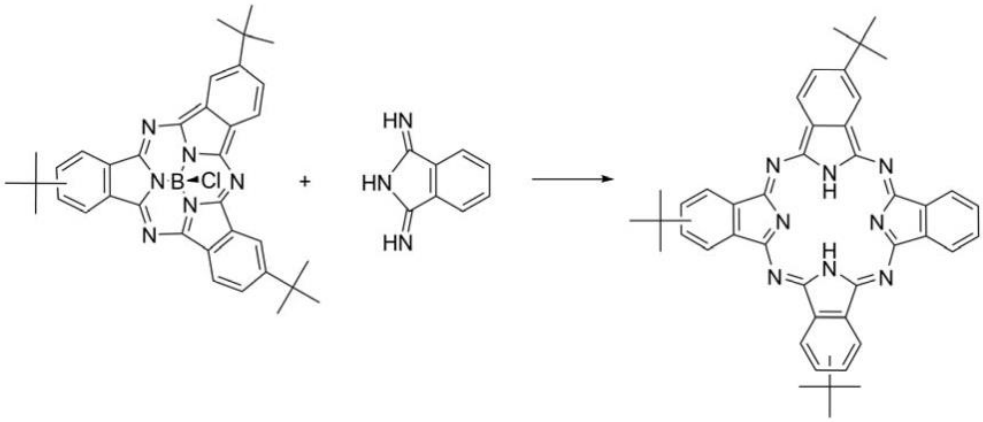



**Şekil 2.5 :** Polimer destek yöntemiyle asimetrik sübstitüe ftalosiyanin sentezi

### 2.1.3.3 Subftalosiyanin yöntemi

Kobayashi tarafından ilk kez bulunan bu yöntem yüksek verimlilik sağlaması, ftalosiyaninin kolayca saflaştırılabilmesi ve ftalosiyanin seçiciliği açısından izomer karışımı yönteminden daha üstündür. Subftalosiyanin çekirdeği diiminoizoindolin

mevcudiyetinde hızlıca açılır ve halka genişlemesi reaksiyonuyla $A_3B$ asimetrik yapısını oluşturur [4].



**Şekil 2.6 :** Subftalosiyanin yöntemi ile asimetrik ftalosiyanin sentezi.

## 2.2 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

### 2.2.1 Boyar madde ve pigment

Ftalosiyaninlerin dünya çapında yıllık üretimleri yaklaşık olarak 70.000-80.000 tondur, %40 yazıcı ve dolmakalem mürekkebinde , %30 boyar madde, %20 plastik ve metal boyamada ve %10 da diğer uygulama alanları için kullanılmaktadır. Bu ürünlerin değerleri ise tahmini 1 milyar dolardır. Ftalosiyaninler yüksek renk verme gücü ve ışığa, havaya, kimyasallara ve çözücülere olağanüstü karalılığından dolayı en önemli mavi ve yeşil organik pigmentlerdir. Diğer mavi ve yeşil organik pigmentler sadece ticari uygulama alanlarına sahipken ftalosiyanin pigmentleri birçok alan için kullanıma uygundur. Ham pigmentin son hale getirilmesi sırasında, özel prosedürlerle her uygulama için optimal pigmentler üretilir. Katkı maddelerinin kullanılması reolojik özelliklerin gelişmesini ve topaklanmanın azalmasını sağlar. Saf pigment tozlarının dışında, pigment uygun bir bağlayıcı sistemde dağıtılarak hazırlıklar yapılır (polietilen, nitroselüloz, poliamid veya sıvı sistemler) [5]. İlk ftalosiyanin boyaları sülfonik asit türevleri olarak 1929 yılında sentezlenmiştir [6].

Bu boyalar halen kumaş boyası olarak kullanılmaktadır. Bakır ftalosiyanin disülfonik asit (Direct Blue 86) ve trisülfonik asit (Direct Blue 87) sodyum tuzları ve türevleri de kullanılmaktadır.

C.I.Acid Blue 185 bir yün boyasıdır. Solidogen (Hoechst) veya Levo-gen (Bayer)

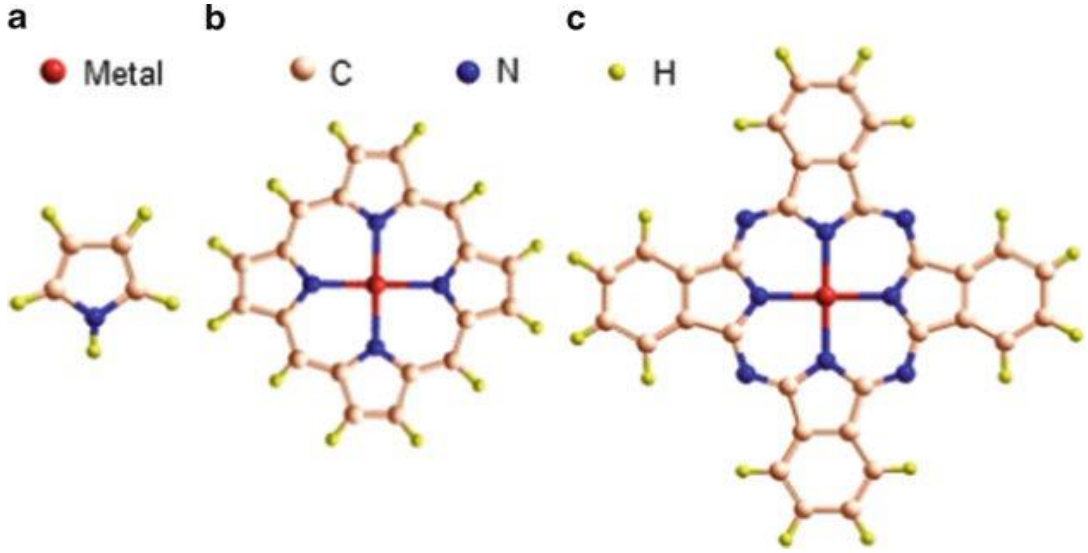
gibi son kat katkı maddeleri bu CuPc sülfonik asitlerin ıslaklığa karşı dayanıklılığını arttırır. Diğer uygulamalar ise deri ve kağıt boyamadır. Alkollerde ve glikol eterde kolaylıkla çözülebilen parlak boyalar Pc sülfonil klorürlerin aminler ile reaksiyonu sonucu elde edilirler. Sülfoamit gruplarına ek olarak bu boyalar amin sülfat sübstitüentleri içerirler. Şeffaf boya yazıcı ve dolmakalem mürekkebi, ahşap boyama, plastik endüstrisinde kullanılabilirler [7].

### 2.2.2 Gaz sensör

Metallo-porfirin (MP) ve Metallo-ftalosiyanin (MPc) gibi organik yarı-iletken malzemeler, yüzeylerindeki yük transferi yoluyla oluşan elektriksel veya optik değişiklikler baz alınarak gaz sensörü olarak çalışabilir. Gaz adsorpsiyonu için muhtemel alanlar ana merkez atomda ve konjuge $\pi$ -elektron sisteminde bulunmuştur. MP ve MPc nin birçok çeşitli gazın algılanmasında çok yönlü hassas materyaller oldukları bulunmuştur [8]. Örneğin, dört metallo-oktaetilporfirinler (Mn, Fe, Co ve Ru metalleriyle) ince filmleri, 2-propanol, etanol, aseton, sikloheksan gibi dört buhar örneğiyle, uçucu örneklere maruz bırakılmadan önce ve sonra yansıyan ışık yoğunluğu kayıt edilerek test edilmiştir [9].

Spadavecchia ve grubu tarafından bildirildiği gibi, MP ve MPc'nin karıştırılması da sensörün iyileşmesini sağlamaktadır[10].

Çalışmalarında, Zn(II) tetra-4-(2,4-di-tert-amilfenoksi)-ftalosiyanin ve Cu(II) tetrakis(p-tert-butilfenil) porfirin karışımlı ince film metanol, etanol ve izopropanol buharlarının tespit edilmesinde algılayıcı malzeme olarak kullanılmıştır. Spadavecchia MP ve MPc nin algılayıcı malzeme olarak kullanımında optik absorpsiyona dayalı çok orjinal bir teknik önermiştir. Bu teknikte gazların algılanması ve sınıflandırılması spesifik dalga boyu alanlarındaki seçiciliklerine bağlı olarak tek bir sensör film kullanılarak yapılır. Bir çok araştırma MP ve MPc yi, substitüe moleküllerin ve merkez metalin çeşitliliğine dayanan ayarlanabilir ve çok yönlü spektrumları sayesinde sahip oldukları optik algılayıcılık dolayısıyla çok verimli algılayıcı malzemeler olarak rapor etmiştir[11-12].

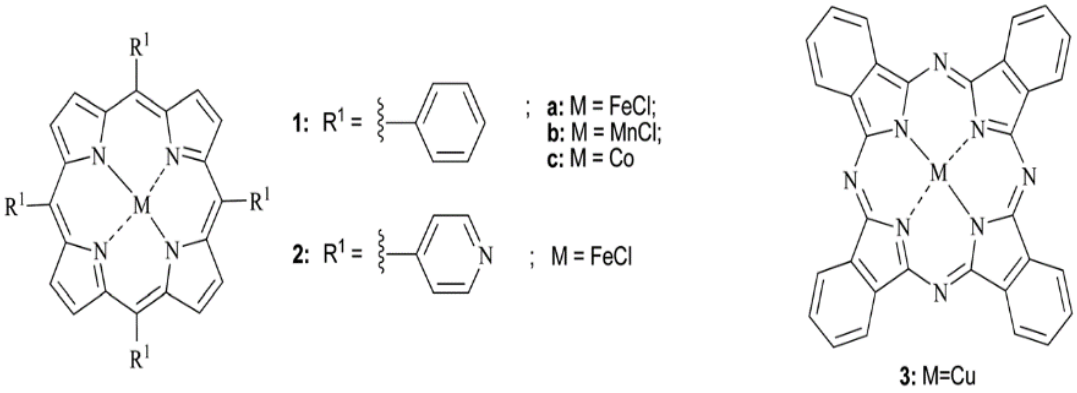



**Şekil 2.7** : a) Pirol, b) metalloporfriin ve c) metalloftalosiyanin bileşiklerinin yapıları.

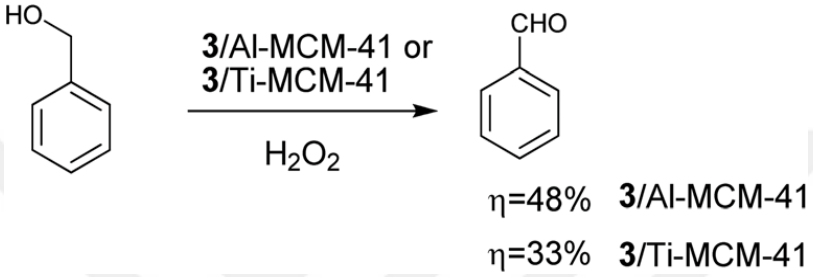
### 2.2.3 Katalizör

Homojen ve heterojen katalizörler çevresel ve kaynaksal konulardan katalitik türlerin gerçek verimliliğine kadar farklı konularda avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Homojen katalizörlerin heterojenizasyonu, özellikle hibrit organik-inorganik malzemelerin geliştirilmesi yoluyla, her iki alanında konjugasyonunun en iyi performansını sağlar. Mikro ve mezo gözenekli malzemeler tetrapirollü bileşikler gibi iyi yapılanmış homojen katalizörler için uygun hedef inorganik desteklerdir. Zeolitler ve mezo gözenekli destekler, örneğin oyuk boyutu ve substrat / ürün boyutu arasındaki uyumluluk, sınırlandırma etkisi ve ayarlanabilirlik gibi birkaç özgün özellik taşır [13].

Katalitik çalışmalara örnek olarak, Hamza ve Srinivas ‘nın yapmış olduğu araştırma verilebilir. Bu çalışmada bakır ftalosiyanin kompleksinin adsorpsiyonu MCM-41, Ti–MCM-41 ve Al–MCM-41 yüzeylerinde bakır ftalosiyanin kompleksinin gözenekli silikaların her biri ile süspansiyonu toluen içerisinde 15 saat boyunca reflux edilerek desteklenmiştir. Tüm katalizörler 3/MCM-41, 3/Ti– MCM-41 ve 3/Al–MCM-41 benzaldehite benzilalkolün oksidasyonunda tersiyer bütilhidroperoksitin (TBHP) yükseltgen olarak kullanılmasıyla yüksek seçicilik göstermiştir. 3/Ti–MCM-41 %24 ile %33 aralığında dönüşüm gösterirken (Si/Ti=20), %31 ile %48 aralığında dönüşüm gösteren katalizör 3/Al–MCM-41 olup incelenen katalizörler arasında en aktifidir (Si/Al=10). (Şekil 2.8) [14].

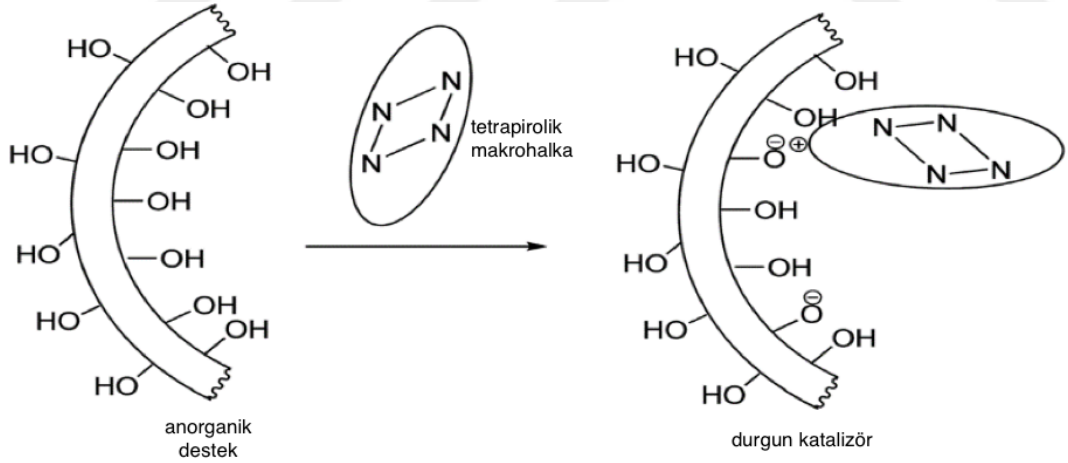



**Şekil 2.8 :** Adsorpsiyon-emdirme yöntemiyle tutuklanan tetrapirol makrohalkaları.




**Şekil 2.9 :** Benzil alkolün katalizli yükseltgenmesi ile benzaldehidin hazırlanması.

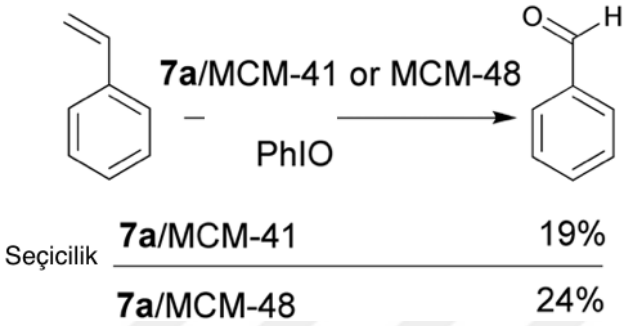
İyonik bağlanma metodu pozitif veya negatif yüklü tetrapirolik makrohalka veya onların metal kompleksi arasındaki elektrostatik etkileşiminin varlığına dayanır.




**Şekil 2.10** : İyonik bağlanma yöntemi.

Ftalosiyaninler ayrıca iyonik bağlanma stratejisi kullanılarak tutuklanmıştır. Safari, 7a/$NH_2$–MCM-48 and 7a/$NH_2$–MCM-41 üretmek için, amilosen gruplarının iyonik bandı aracılığıyla, fonksiyonelleştirilmiş MCM-48 and MCM-41 in yüzeyinde demir (III) ftalosiyanin 7a nin tutuklanmasını bildirmiştir. Katalizörler metal kompleks 7a nın içerisine fonksiyonelleştirilmiş aminli APTES–MCM-41 ve APTES– MCM-48 eklenerek oda sıcaklığında 24 saat boyunca hazırlanmıştır. 7a/$NH_2$–MCM-48 ve

7a/$NH_2$–MCM-41 malzemeleri TBHP nin oksidan olarak kullanıldığı stirenin oksidasyonunda bir katalizör olarak değerlendirilmiştir. 7a/$NH_2$– MCM-48 sistemi 7a/$NH_2$–MCM-41'e göre daha yüksek aktivite ve kararlılık göstermiştir. Bu özelliğin amin silika oranının yüksek olmasına bağlı olduğu vurgulanmıştır. (Şekil 2.11) [15]




**Şekil 2.11 :** Katalizör olarak 7a/MCM-48 ve 7a/MCM-41 kullanılarak stirenin yükseltgenmesi.

### 2.2.4 Non linear optik

Ftalosiyaninler, porfirinler, ve metalli türevleri büyük miktarda delokalize pi elektronlarıyla sahip olduklarından ilginç nonlineer özellikleriyle optik limitleme ve tam optik anahtarlamada kullanılmaktadırlar [16-17]. Nanosaniye sinyalleriyle güçlü ters doyurulabilir absorpsiyon gösteren malzemeler optik limitlemede gerçekleşmesi muhtemel uygulamalar bulurken, pikosaniye uyarımıyla güçlü multi-foton absorpsiyonu gösteren malzemeler biyo-tıp ve görüntüleme alanındaki uygulamalar için umut verici malzemelerdir. Hızlı tepki süresiyle birleşen yüksek non-lineer kırılma indisi optik anahtarlama cihazlarındaki uygulamaları için yardımcı olacaktır. Günümüze kadar, çeşitli formlarda yüzlerce molekül fotonik uygulamalardaki potansiyellerini tanımlamak için incelenmiştir. Moleküler özellikler anlaşıldığı ve optimize edildiği zaman cihaz uygulamaları için katı hale dönüştürülebilirler. Metalopolienlerin, nanosaniye sinyalleriyle görünen alanda transparan ve geniş bantlı optik limitleyiciler oldukları kanıtlanmıştır. GaAs nanokristalleri, graphene yapıları ve karbon nanotüpleri de optik limitlemedeki uygulamalar için incelenmiştir. Metal nanoparticles-polimer nanokompositlerinin düşük optik limitleme eşiği ve geniş spektral tepkisine sahip olduğu gösterilmiştir [18].

Ftalosiyaninler, non linear optiklerde benzer organik ve çeşitli diğer inorganik materyallere kıyasla birçok avantajı kapsayan çok yönlü bir molekül sınıfıdır.

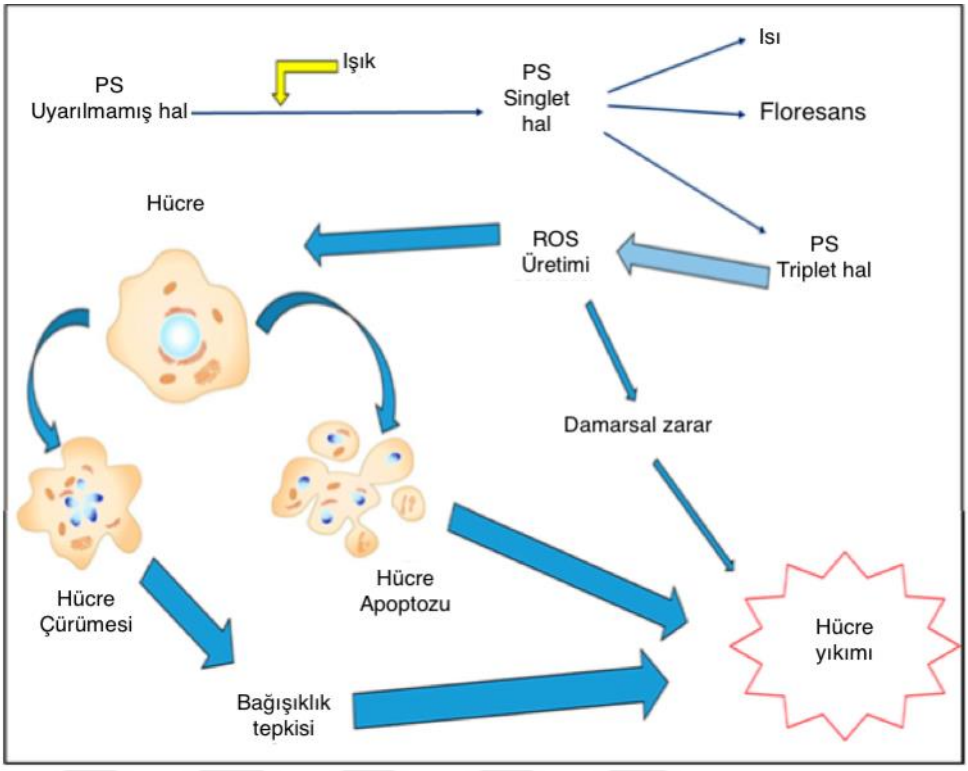
Ftalosiyanin bileşikleri düzlemsel yapısı, mükemmel kimyasal ve termal kararlılığı, pikosaniye (ps) ve femtosaniye (fs) zaman alanlarındaki elektronik tepki süresi ve hazırlanma / değiştirme kolaylığına sahip olmaları nedeniyle kullanışlı yapılardır. Özellikle farklı metal iyonlarını kendi oyuklarında barındırma konusunda ftalosiyaninlerin yüksek kararlılığı ve kapasitesi çeşitli özellikler sağlar.

### 2.2.5 Fotodinamik terapi

Pc'ler gelişmiş fotokimyasal özellikleri olan üçüncü nesil ve kararlı maddelerdir. Çeşitli neoplastik modellerde hücre ölümünün verimli uyarıcılarıdırlar. Ana olarak apoptotik hücre ölümü olaylarını destekleyen önceki nesil PS'lerden (fotohassaslaştırıcı) metalli Pcler daha iyi hücre ölümü uyarıcılarıdırlar ve önemli hücresel organellerle yerlerini sınırlarlar [19].

Fotodinamik terapi (PDT) olarak da bilinen, kanserin fotokemoterapisi, kötü huylu hücreleri tersinemez şekilde hedef alıp zarar vermeyi hedefleyen ardışık fotokimyasal ve fotobiyolojik bir işlemdir. Kötü huylu hücrelere seçici sitotoksik işlemler uygulayan bu terapi gelişen ve klinik olarak onaylanmış bir yaklaşımdır. Kullanılan PS'nin absorbans bandıyla eşleşen bir dalga boyunda ışın tedavisi PS uygulamasını takip eder. Oksijenin varlığında, ışın tedavisi PS nin aktivasyonunu ve bir dizi reaksiyonu tetikler ve singlet oksijen ile serbest maddelerin oluşmasını sağlar, bunu hücrenin ölümü takip eder. Hücre ölümü mekanizması direkt tümör hücrelerini tahrip edici etkiler, mikrovaskular hasar ve güçlü yerel iltihapların tetiklenmesini içerir. Hücre ölümü mekanizması kullanılan PS nin türü ve dozajı, ışının yoğunluğu ve oksijen seviyesine bağlıdır.

PDT nin hücresel etkileri Şelil 2.12 de görülmektedir. PS tümör hücrelerine yerleşir ve ışık aktivasyonuyla temel halinden singlet haline dönüşür. Singlet PS floresans veya ısı yoluyla enerji kaybedebilir, ancak ideal bir fotodinamik PS sistemler arası geçiş yapar ve triplet hale dönüşür. Uzun ömürlü triplet haldeki PS'ler hücre içerisinde reaktif oksijen türlerinin oluşmasını sağlar. ROS sitotoksik etkileri tetikler (ağırlıklı olarak apoptotik ve nekrotik türden tepkiler, otofaji haricinde, ki bu sito hasar vericiden daha çok sito koruyucudur), hücre hasarına ve parçalanmasına sebep olur.




**Şekil 2.12 :** Fotohassaslaştırıcı ile hücrenin öldürülme mekanizması.

Hem klinik hem de deneysel ortamda, çoğu PS çekirdeğe yerleşmez, plazma zarına, lizozomlara, mitokondrilere, endoplazmik retikuluma ve Golgi aygıtına yerleşir. PS'ler plazma zarı veya endositosis yoluyla hücreye girer ve bu hücrealtı lokalizasyonu PS'lerin fiziko-kimyasal özelliklerine bağlıdır. Optimal fotodinamik aksiyonlar ve verimlilik için, kullanılan PS'ler 600-800 nm arasında absorpsiyon pikine sahip olmalıdır. 800 nm'den daha uzun olan dalga boylarında, fotonlar verimsizleşir ve oksijeni singlet haline uyarmak için yetersiz enerji üretir, dolayısıyla yetersiz ROS ve hücre hasarı olur. Dokulara geçen ışık dalga boyuyla doğru orantılıdır. Mavi ışığın dokulara kırmızı ışıktan daha düşük verimde geçmesinden dolayı, elektromanyetik spektrumun kırmızı veya kızılötesi yakını bölgelerindeki görece daha güçlü absorpsiyonlu PS'ler mavi ışık absorbe eden PS'lere tercih edilir. İyi PSler sınırlı koyu toksikliğe ve normal dokulardan hızlı arınma özelliğine sahiptir, bu sayede fototoksik yan etkiler azalır. Fotodinamik aksiyonlar bazen, hedeflenen tümor bölgelerinde lökositlerin birikmesi ve iltihaplı sitokinlerin artışıyla karakterize edilen akut iltihapsal tepkiler ile ilişkilendirilir. Bunların hepsi, $Ca^{2+}$ seviyesinde değişiklikler, yağ metabolizması, sitokin üretimi ve stres aracılığını içeren akut strese yol açar. Bir çok fotodinamik tepkide, reseptör etkileşimli protein 3

(RIP-3) kompleksinin oluşumunu iyileştiren mitokondriden kaynaklanan O2, indüktör uyarıcısıdır.

Çeşitli kanser hücrelerindeki fototerapik aktivitelerini incelemek için metalli Pcler incelenmiştir. Çinkonun merkez atom olduğu karışık bir sülfanatlı metalloftalosiyanin (ZnPcSmix) başarılı bir şekilde hücrelere girmiş ve hayati organellerden mitokondri, lizozom ve Golgi aygıtına yerleşmiştir. ZnPcSmix bileşikleri 680 nm lik dalga boyunda ışığı absorbe etmiş ve kanserli akciğer, bağırsak ve göğüs hücrelerinde fotodinamik aktiviteler, neoplastik zarar ve iyi terapatik sonuçlar göstermiştir [20-21].

Kanserli akciğer hücrelerindeki ZnPcSmix in fototerapötik aktivitelerinin etkileri hücre morfolojisinde değişim, hücrenin yaşama yeteneği ve üremesinde azalış, sitotoksiklikte artış ve daha başka hücre hasarı kanıtları içerir. Işıkla aktive edilmiş ZnPcSmix göğüs kanserinin tek katmanlı ve çok hücreli tümör sferoid modellerinin her ikisinde de ROS üretiminin artmasına sebep oldu [22-23].

ZnPcSmixe benzeyen diğer Pclerin etkileri, merkez atomların haricinde, kanserli göğüs ve yemek borusu hücrelerinde incelenmiştir. Hem AlPcSmix hem de GePcSmix kötü huylu hücreleri hedef almada başarılı bulunmuştur ve doza bağlı olarak sitotoksisiteye yol açmışlardır. Foto aktive edilmiş AlPcSmix ve GePcSmix in görece düşük konsantrasyonları daha iyi apoptotik uyarıcı özellikler göstermiştir. SnPcSmix ve SiPcSmix in etkileri yemek borusu kanserinde kullanılmıştır ve GePcSmix in ve diğer iki PC karışımlarının etkileriyle karşılaştırılmıştır. Üç metalli Pc de metalsiz Pc karışımları ve binaftaloPc benzerlerine göre kanserli hücrelere daha iyi hasar vermiştir. GePcSmix iltihapsal bir tepkiye neden olmuş ve tetiklemiştir, aynı zamanda nekrotik tipte hücre ölümünün göstergesi olabilecek yüksek hücre içi ATP yi tetiklemiştir.

### 2.2.6 Boyar madde uyarımlı güneş pilleri

Son yıllarda, boyar madde uyarımlı güneş pilleri (DSSCs) küresel enerji krizi için olası çözümlerden birisi olarak ortaya çıkmaktadır. DSSC'lerin çeşitli bileşenlerinin arasında ''hassaslaştırıcı'' güneş enerjisi ve yarı iletken içine enjekte edilen elektronları toplar, hücrelerin dayanıklılığı ve yüksek verimlilik kazanmasında hayati rol oynar.

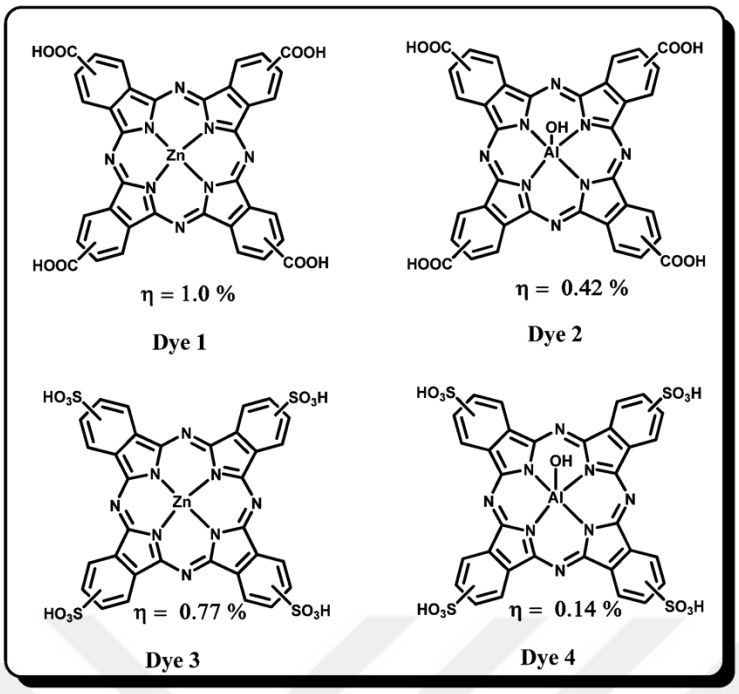
Bir güneş hücresi direkt olarak ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmektedir ve

fotovoltaik etki üzerine çalışmaktadır [24].

**Simetrik ftalosiyanin hassaslaştırıcılar:** Genel olarak, ftalosiyaninler molar absorpsiyon değerleri $10^5$ L $mol^{-1}$ $cm^{-1}$ aşan Q bandı ve yoğun Soret bandı ile karakterize edilirler, ki bu da güneş pili uygulamaları için ilgi çekici olacaktır. Pcs güneş pili spektrumun IR ye yakın alanında ve kırmızıda iyi absorpsiyon sergiler ve görünen spektrumun büyük bir kısmında geçirgen olabilecek şekilde ayarlanabilirler, bu sayede fotovoltaik pencere olarak kullanılabilme ihtimalleri sağlanmış olur: kırmızı/ IR ye yakın absorpsiyon yapan fotovoltaik hücre Pencerelerin yerine, görünen ışığın yapıya girmesini sağlarken kırmızı/IR bölümünü toplayan bu fotovoltaik pencereler yerleştirilebilir.

Pc' lerin elektronik ve termal özellikleri yarı iletken oksitlerin örneğin $TiO_2$, $SnO_2$ vs. geniş bant aralığı için uygundur. Ftalosiyaninlerin optik, termal ve fiziksel özellikleri, periferal ve non periferal pozisyonlara çeşitli sübstitüentler eklenerek ve Pclerin merkezindeki metaller değiştirilerek farklılaştırlabilmektedir. Ancak, ftalosiyaninler yaygın organik çözücülerdeki kötü çözünürlüklerinden dolayı, Pc makrohalkasının düzlemsel aggregasyonundan dolayı ve uyarılmış durumdaki eksik elektron yönlülüğünden dolayı sıklıkla düşük güç dönüştürme verimliliği gösterir.

1999' da ilk kez Nazeeruddin, karboksilik asit ve sülfonik asitli destekleyici gruplar içeren çinko (II) (Dye 1 and 3) ve alüminyum(III) (Dye 2 and 4) simetrik Pc'ler $TiO_2$ yüzey üzerine uygun adsorpsiyon kolaylaştırdığını bildirmiştir (Şekil 2.13). Bu boyalar arasında çinko(II) tetrakarboksi ftalosiyanin %1'lik güç dönüştürme verimliliği göstermiştir ve IPCE değerleri %10 ve %45 arasındadır [25].



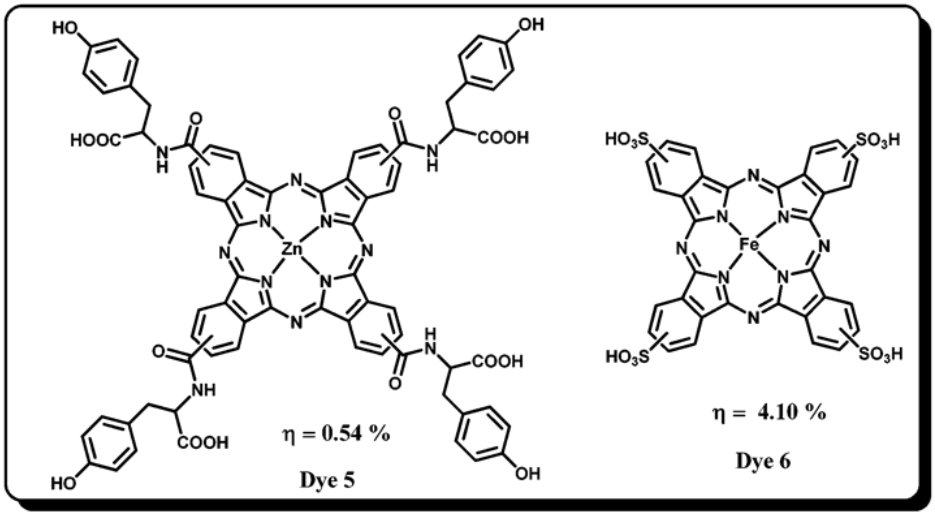

**Şekil 2.13:** Simetrik ftalosiyanin boyalarına örnekler [25].

Aranyos bir seri Pc'lerin periferal konumlarına aril grupları bağlı ftalosiyaninleri bildirmiştir. İlginç bir şekilde herhangi bir destekleyici grupları olmamasına rağmen IPCE değerleri %4–9 bulunmuştur [26].

Çözünürlüğün artması ve yarıiletken yüzeydeki aggregasyonun azalması amacıyla tirosin sübstitüenti içeren bir çinko(II) ftalosiyanin bildirmiştir. Ancak, bu boyanın verimliliği %0.54 IPCE değeri ise %24 dür [27].

Diğer çalışmada, miristik asit sübstitüe alüminyum(III) tetrafenoksi ftalosiyanin hidroksit $TiO_2$ nanokristalinin uyarımı için yardımcı adsorban olarak kullanılmıştır. Yardımcı adsorban sayesinde nanokristal yüzey üzerindeki Pc nin aggregasyonunda azalma ve böylece test hücresinin verimliliğinde artma gözlenmiştir [28-29].

Balaraju'nun (2009) çalışmasında ise demir tetrasülfonik asit ftalosiyanin (Dye 6) hassaslaştırıcı olarak kullanılmıştır ve verimliliği % 4.1 olarak bulunmuştur. Bunu da genelde kullanılan Pt karşıt elektrodu ve $TiO_2$ 'nin seyrektik $HNO_3$ uygulaması yerine PEDOT:PSS kaplı FTO karşıt elektrodu ile sağlamıştır. HCl uygulanmış $TiO_2$ foto elektrodu kullanılan DSSC'nin fotovoltaik incelemesi, $HNO_3$ uygulanmış foto elektrotlar elektrolitli yüzeyde elektronu geciktirmekte olduğunu ve boyanın miktarının arttığını göstermiştir [30].



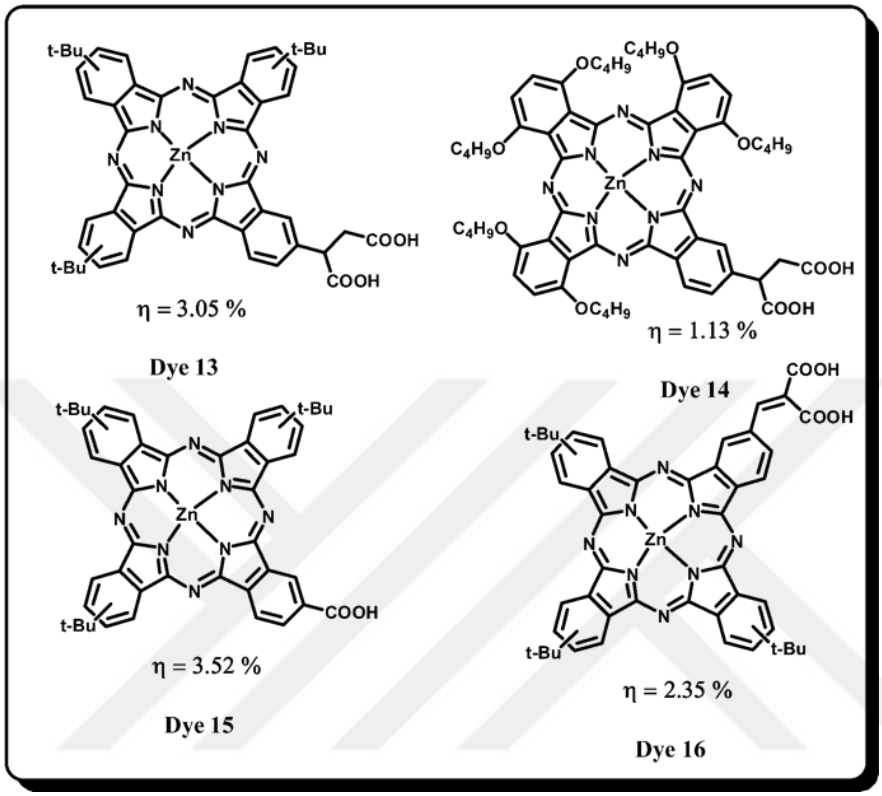

**Şekil 2.14 :** Dye5 ve Dye6 nolu simetrik ftalosiyanin boyalarının moleküler yapıları**[30]**

**Simetrik olmayan ftalosiyanin hassaslaştırıcılar**: Simetrik ftalosiyaninlerin yaygın organik çözücülerdeki kötü çözünürlüğü, agregasyonu ve uyarılmış durumdaki yönelmelerinin mevcut olmamasından dolayı yapılarındaki modifikasyonları beraberinde getirmiştir. Ftalosiyanin üzerine uygun sübstitüent yerleştirerek, çözünürlük ve agregasyon gibi özellikler ayarlanabilir. Moleküle iki tane farklı fonksiyonel grup yerleştirerek Pc lerin simetrisini bozmak mümkündür. İstenilen ftalosiyanin $TiO_2$ yüzeyi ile daha iyi bağ kurabilmek için isoindolin birimlerinden birinde asit sübstitüenti olacak şekilde sentezlenebilir. Diğer üç isoindolin birimleri Pc lerin hassaslaştırıcı olarak kullanılması için farklı sübstitüentlerle fonksiyonel hale getirilebilir, bu sayede daha çok çözünür, daha kolay saflaştırılır ve DSSC için istenmeyen agregasyonu önleyici hale getirir.

2004 yılında Yanagisawa ve çalışma arkadaşları merkezinde farklı metal bulunan iki tane asimetrik ftalosiyaninle yapılan çalışmada çinko ftalosiyanin ortalama %0,03 verimlilik gösterirken Ru(II) ftalosiyanin %0,4 verimlilik göstermiştir. Bu ftalosiyaninlerin düşük verimliliğine makro halka ve destekleyici gruplar arasındaki yarılma neden olmuştur, bu da $TiO_2$ iletkenlik bandına ftalosiyaninin uyarılmış halinden zayıf elektron enjeksiyonuna sebep olmuştur. DSSC aletlerinin verimliliğinin artması için push-pull yapılarını baz alarak simetrik olmayan ftalosiyaninler dizayn edilmiş ve geliştirilmiştir.

Giribabu ve arkadaşları 2007' de iyodür/triiyodür elektrolitinin kullanılmasıyla asimetrik ftalosiyanin hassaslaştırıcının (Dye13) ortalama verimliliğinin %3,05 olduğunu göstermiştir. Dye 13 hassaslaştırıcısı agregasyonu azaltmak ve

çözünürlüğü artırmak için 3 tane tersiyer butil gruplarından oluşturulmuştur. Tersiyer butil grubu ayrıca elektron verici grup olarak davranırken, süksinik asit grubu ise $TiO_2$ yüzeye bağlanmak için elektron çekici grup olarak görev almaktadır. Dye 13' ün ICPE değeri ise %75 olarak bulunmuştur [31-33].



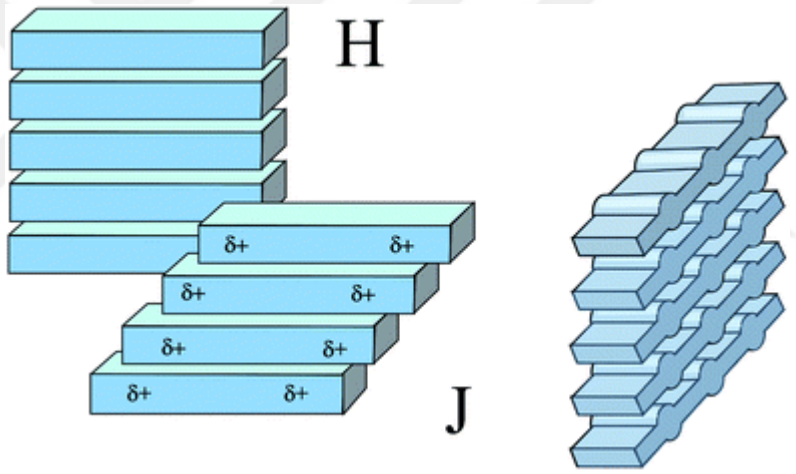

**Şekil 2.15 :** Asimetrik ftalosiyaninlerin moleküller yapısı.

Torres tarafından yapılan bir diğer çalışma ise Dye13 iki tane asit destekleyici grup yerine bir tane karboksilik asit grubu ile tekrar oluşturulmuştur. Dye 15 hassaslaştırıcı kullanılarak yapılan DSSC aygıtı standart ışıma koşulları altında %3,5 luk verimlilik artışı göstermiş ve Q-bandı absorpsiyonundaki IPCE değeri %80 bulunmuştur [34]. Dye 15 verimliliğin artma sebebi destekleyici grubun doğrudan ftalosiyanin makrohalkasına bağlanması ve Dye 13 deki gibi aromatikliğin bozulmasına sebep olmamasıdır.

## 2.3 Ftalosiyaninlerde Agregasyon

Ftalosiyanin agregasyonu genellikle monomerden dimere doğru halkaların ortak düzlemsel birleşimi olarak gösterilir. Bu süreç şekil 2.16'de gösterilmiştir. Monomer yapısının, monomerde kompleksleşmiş bir metal iyonu varsa, ikinci bir monomerin yaklaşması ile ortaya çıkacak kovalent bağlı eksenel ligandlardan yoksun olduğu

düşünülür. Çözeltide, bu varsayım genellikle, özel olarak silisyumun oktahedral koordinasyonu ile oluşan grup IV ftalosiyanin kompleksi iyonlarını dışarıda tutar. Bu durumda, eksenel ligandlar yüz yüze etkileşimi engeller ve yaygın organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırır. Agregat yapısı, genel olarak organik boyar maddeler ve özel olarak da ftalosiyanin bileşikleri alanında ilgi görür. İstiflenmiş düzenlenmenin geometrisine bağlı olarak bu yapılar H ve J agregatları olarak tanımlanır ve aşağıda gösterilmiştir. Dimerden daha yüksek agregatlara kadar uzanan agregasyon sayısı (genelde 10-20 birimden daha fazla değildir) yapı ve dinamiğin önemli bir özelliğidir. Şekil 2.16'de gösterilen dinamiklerin, iki sıralı ve tersinir kütle etki yasasını takip ettiği düşünülmektedir. Dimerden daha büyük agregatların oluşumunda, genellikle agregat boyutlarının bir dağılımı söz konusudur, büyüklükleri tekil agregat oluşum bileşiklerinin göreceli boyutlarına bağlıdır [35].



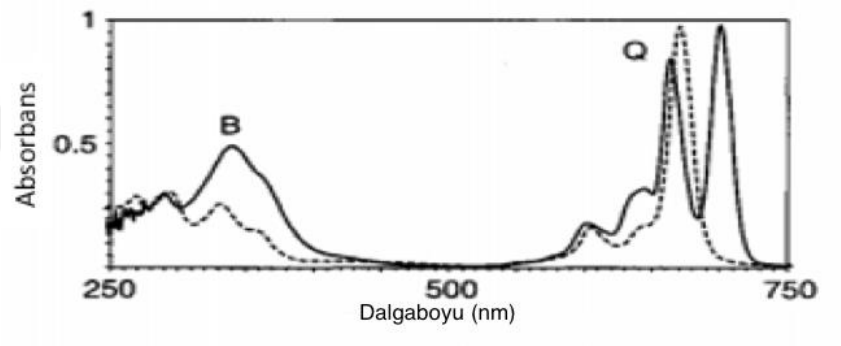

**Şekil 2.16 :** Ftalosiyaninlerde H ve J agregatlarının oluşumu.

Agregasyon ftalosiyanin elektronik yapısında bozulmalara neden olmaktadır bu da monomerin optik veya katalitik özelliklerinde hiç istenmeyen sonuçlar vermektedir. Agregasyondan kaçınmak için en basit ve muhtemelen en iyi teşhis yöntemi, ince film ve çözeltideki ftalosiyanin monomerinin elektronik spektrumlarının incelenmesidir. Ayrıca hacimli gruplar içeren sübstitüentlere sahip ftalosiyaninlerin agregasyonu oldukça azalmaktadır [36].

## 2.4 Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

UV-VIS spektroskopi yöntemi ftalosiyaninlerin en iyi tayin edilme yöntemlerinden biridir. Görünür bölgedeki iki keskin pik ftalosiyaninlerin absorpsiyon spektrumlarının en önemli özelliğidir. Q-bandı dalga boyu daha kuvvetli olan ve görünür bölgede yer alan, B-bandı ise daha zayıf şiddetli ve UV bölgede olan banttır.

$D_{2h}$ simetrisi metalsiz ftalosiyaninlerde görülürken, metalli ftalosiyaninlerde $D_{4h}$ simetrisi görülmektedir. Metalsiz türevlerin absorsiyon spektrumlarında düşük simetriden dolayı iki keskin Q-bandı vardır [37].




**Şekil 2.17:** Metalsiz ftalosiyaninin UV-VIS spektrumu (düz çizgi) ve metalli ftalosiyaninin UV-VIS spektrumu (kesikli çizgi).

Infrared spektrumlarında Metalli ftalosiyaninlerde N-H gerilmeleri gözlenmezken metalsiz ftalosiyaninlerde 3310 $cm^{-1}$ de görülür.

$^1H$ NMR spektroskopinde Sübstitüe olmamış benzen halkalarını içeren ftalosiyaninler aromatik bölgede aynı şiddetle pikler gözlenmesine neden olurken, sübstitüe olmuş benzen halkalarındaysa piklerin yüksek alana ya da düşük alana kayması içerdikleri grupların elektron alıcı ya da verici olmasına göre değişmektedir.

Metalsiz ftalosiyaninlerin N-H protonları spektrumda diyamanyetik anizotropiden dolayı negatif bölgede görülmektedir.

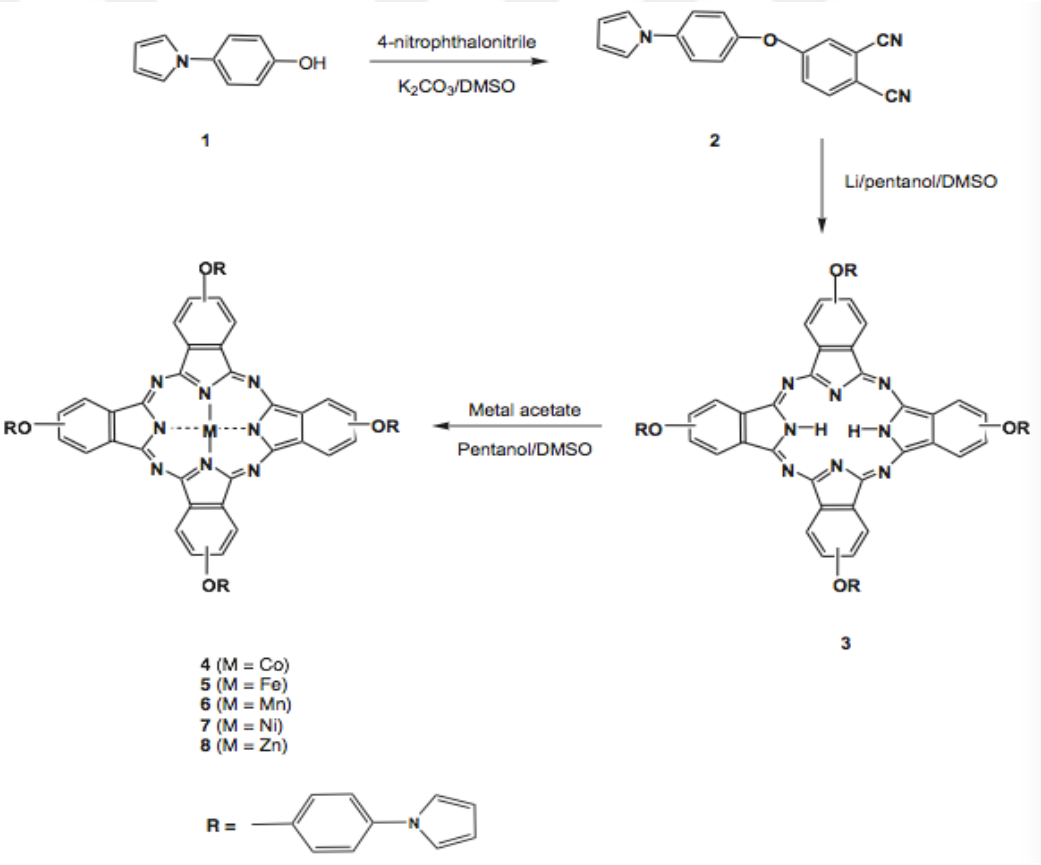
## 2.5 Pirol Sübstitüe Gruplar İçeren Ftalosiyaninler

Literatürde pirol sübstitüe ftalosiyaninlerle yapılan çalışmaların az olduğu görülmektedir. Bu çalışmalar aşağıda incelenmiştir.

Obirai ve grubu (2003) yaptıkları çalışmada pirol sübstitüentli kobalt(II), demir(II), mangan(III), nikel(II), ve çinko(II) tetrakis-4-(pirol-1-yl)fenoksi ftalosiyanin

komplekslerinin yeni bir türevi sentezlemiş ve karakterize etmiştir. Özellikle, demir ve nikel komplekslerinin UV-visible spektrumları düşük konsantrasyonlarda bile geniş çaplı agregasyon göstermiştir. Kobalt, demir ve mangan komplekslerinin döngülü voltammetrisi metal ve halka esaslı işlemlere bağlı olarak da 3-4 redoks çifti göstermiştir.

Mangan türevlerinin spektroelektrokimyasal ölçümleri sentezlenen kompleksin $Mn^{III}(TPhPyrPc^{-2})$ olduğunu göstermiş ve $Mn^{II}(TPhPyrPc^{-2})$ 'nin indirgenmesinin metale nazaran halkada merkezlendiği ve $Mn^{II}(TPhPyrPc^{-4})$ türünü oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, yeni sentezlenen pirol sübstitüentli ftalosiyaninlerin elektrokimyasal polimerizasyonu kobalt kompleksinde gösterilmiştir ve elde edilen filmin elektrokatalitik aktivitesi L-sisteinin yükseltgenmesi açısından test edilmiştir.

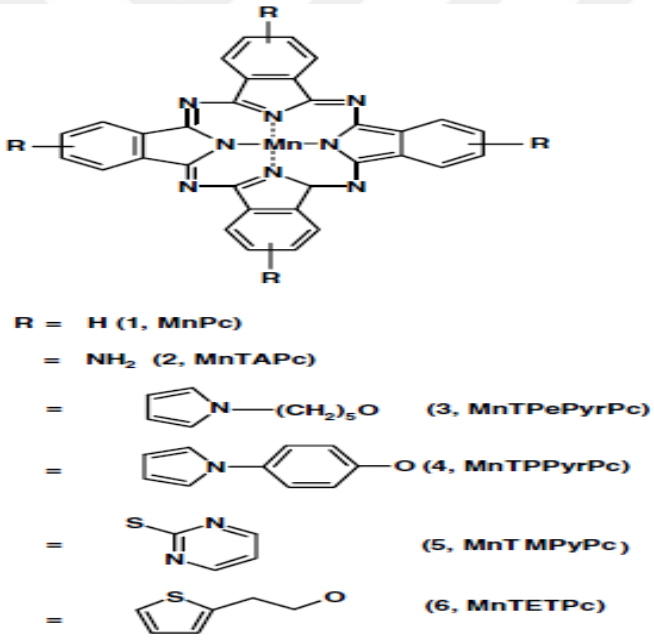



**Şekil 2.18:** L-sistein yükseltgenmesinin gerçekleştiği reaksiyon

Sonuç olarak bahsi geçen elementlerin pirol sübstitüentli ftalosiyanin kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Pirol sübstitüentinin yükseltgenme piki DCM veya DMF çözeltisinde ve Ag/AgCl referans elektrodunda 1.1 V potansiyelde gözlenmiştir [38].

Rodrigues ve grubu elektropolimerleştirilmiş polipirol-Mn ftalosiyanin ince filminin moleküler oksijeni indirgemesiyle ilgili olarak yaptıkları çalışma döngülü voltammetri ve UV-Vis spektrofotometri ile gerçekleştirilmiş olup temel aktif grubun oldukça reaktif olan mangan okso ara türü olduğunu önermektedirler [39].

Sehlotho ve Nyokong (2006), adsorplanmış film yapısında mangan ftalosiyanin bileşikleri hazırlamış ve oksijen indirgemesinde elektrokatalitik rolünü incelemiştir. Farklı sübstitüsyonun etkilerinin incelendiği çalışmada tetraamino, tetrapentoksipirol, tetrafenoksipirol, tetramerkaptopirimidin ve tetraetoksitiyofen sübstitüentleri çalışılmış, karşılaştırma amaçlı olarak pH = 1-12 aralığında farklı tampon çözeltiler kullanılmıştır. Dönen disk elektrotlu (RDE) voltammetri sonuçlarına göre, asidik ve hafif alkali ortamda iki elektronlu indirgenme sonucu hidrojen peroksit bileşiği oluşmaktadır. Aşırı bazik ortamda dört elektron iletimi ile ana ürün olarak su oluşmaktadır [40].




**Şekil 2.19 :** Oksijenin indirgenmesinde halka konumunun etkisinin çalışıldığı çalışmada kullanılan sübstitüentler.

# 3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Tetrapirol türevleri, elektron delokalizasyonu, sahip oldukları yüksek simetri ve düzlemsellik nedeniyle ilgi çeken bileşiklerdir. Işık, ve ısıya ftalosiyaninlerin gösterdiği direnç bu bileşiklerin farklı uygulama alanlarının araştırılmasına sebep olmaktadır. Endüstriyel amaçlı ftalosiyanin bileşiklerinin kullanılma amacı yüksek kimyasal ve fiziksel dayanıklılıklarıdır.

Ftalosiyaninler endüstride boyar madde ve pigment olarak kullanılmalarının yanı sıra gaz sensör, optik veri depolaması, enerji dönüşümü, sıvı kristal ve fotodinamik terapide kullanılmaktadır. Kullanım amacına göre uygun sübstitüe gruplarının ftalosiyanin halkasının farklı konumlarına bağlanması ve farklı metallerin kullanılması ftalosiyaninlerin elektriksel iletkenlik ve redoks özelliğinin, çözünürlüğünün artmasını sağlar.

Zengin redoks özellikleri; ftalosiyanin merkezinin farklı metal katyonlarıyla modifiye edilebilmesi; halkaya farklı sübstitüentlerin eklenebilmesi; kimyasal ve termal kararlılık göstermeleri, farklı kaplama teknikleri ile farklı yüzeylere kaplanabilme özellikleri nedeniyle ftalosiyaninlerin elektrokatalizör olarak kullanımlarıyla ilgili olarak araştırmalar yapılmaktadır.

Bu tezde pirol gruplarıyla sübstitüe simetrik/ asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonları yapılarak modifiye elektrotlar hazırlanmış ve elektrotların suyun elektrolizi ile elektrokatalitik hidrojen üretimi için kullanımı araştırılmıştır. Sentezlenen ftalosiyaninlerin ac ve dc iletkenlikleri gibi elektriksel özelliklerinin yanı sıra gaz sensör özellikleri de incelenmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde, 3-nitro-ftalonitril ve 4-(1H-pirol-1-il) fenolün $K_2CO_3$ varlığında kuru DMF içersinde 48 saatlik nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonundan 3-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]ftalonitril (**1**) bileşiği sentezlenmiştir. Daha sonra hedeflenen metalli ftalosiyaninler (**2,3,4,5**), **1** bileşiğinin uygun metal tuzları ile ($CoCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, $MnCl_2$ ve $Lu(CH_3COO)_3$) 2-(dimetilamino) etanol içerisindeki reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında 4-(1H-pirol-1-il) fenol ve 4-nitro-ftalonitrilin $K_2CO_3$ varlığında kuru DMF ile reaksiyonu sonucunda 4-(1H-pirol-1-il) fenoksiftalonitril (**6**) sentezlenmiştir. **6** bileşiğinin 4-tert-butilftalonitril ve $CoCl_2$ ve $MnCl_2$ tuzlarıyla istatistiksel kondenzasyon yöntemi reaksiyonu sonucunda asimetrik metalli ftalosiyaninler (**7,8**) sentezlenmiştir.

Çalışmanın son kısmında sentezlenen bileşiklerin gaz sensör, iletkenlik özellikleri incelenmiştir.

Sentezlenen ftalonitril ve ftalosiyaninlerin yapısı IR, UV-Vis, $^1$H-NMR ve kütle spektroskopisi teknikleri ile aydınlatılmıştır.

# 4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

## 4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi : Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR

Ultraviyole-Vis. Spektrofotometresi : Scinco UV/ Vis spektrofotometre

$^{1}$H NMR Spektrometresi : NMR (500 MHz-Agilent)

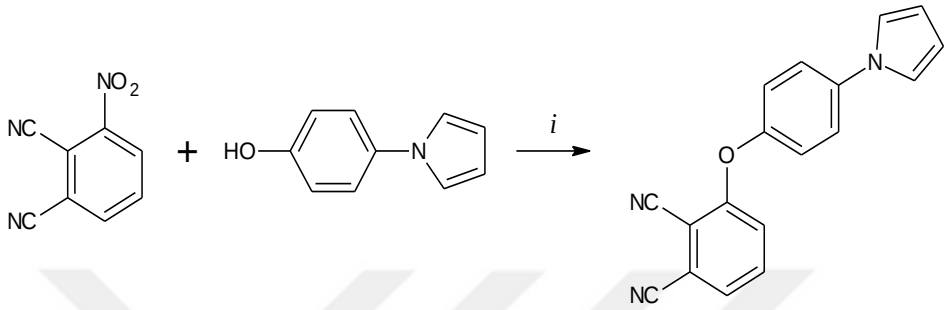
Kütle Spektrometresi : Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS

## 4.2 Kullanılan Maddeler

3-nitroftalonitril, 4-nitroftalonitril, 4-(1H-pirol-1-il) fenol, potasyum karbonat ($K_2CO_3$), kobalt klorür $CoCl_2$, çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2$), mangan klorür $MnCl_2$, lutesyum asetat $Lu(CH_3COO)_3$, etanol, metanol, dimetil formamid (DMF), dimetil aminoetanol(DMAE), hekzan, kloroform ($CHCl_3$), diklorometan ($CH_2Cl_2$), tetrahidrofuran(THF), dimetilsülfoksit (DMSO), etilasetat.

# 5. DENEYSEL KISIM

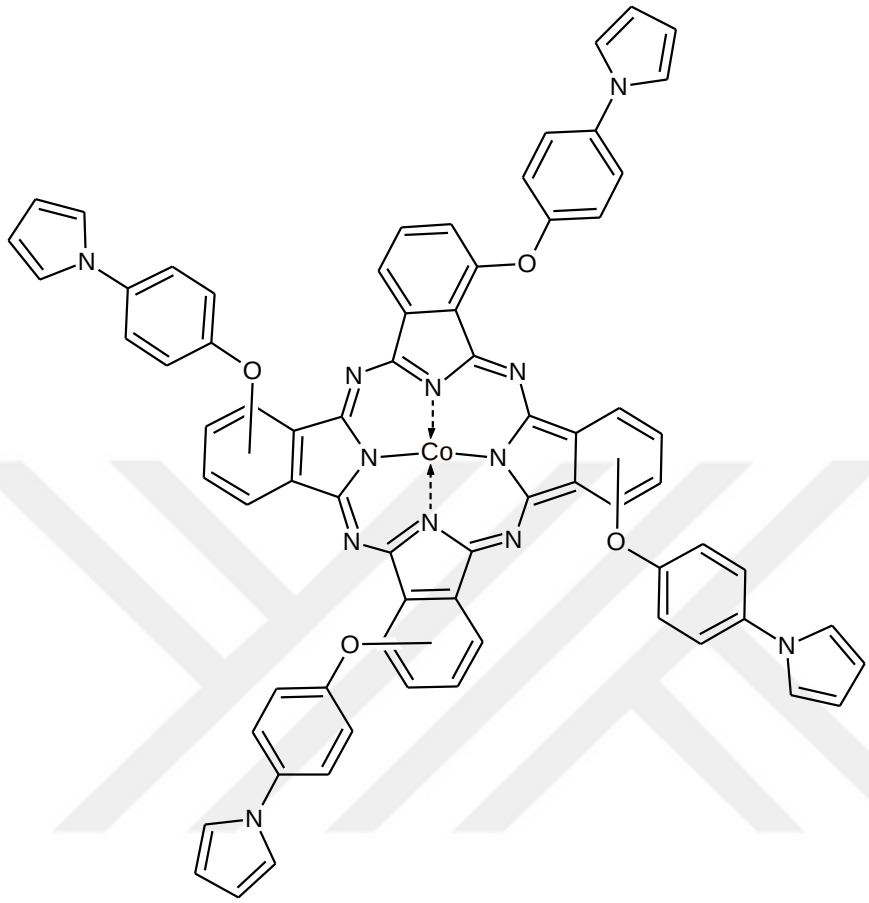
## 5.1 3-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi] ftalonitril sentezi




**Şekil 5.1:** 3-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]ftalonitril sentezi **(1).**

3-nitro-ftalonitril (0,59 g, 3,00 mmol) ve 4-(1H-pirol-1-il) fenol (0,58 g, 3,65 mmol) üç boyunlu balona alınır ve azot atmosferi altında 20 mL kuru DMF ile çözülür. Reaksiyon karışımı $K_2CO_3$ (1,06 g, 7,69 mmol) ilavesiyle oda sıcaklığında 2 gün karıştırılır. Reaksiyon süresince TLC ile kontrol edilir. Oluşan sarımsı karışım 250 mL buzlu suya dökülür ve süzülür. Son olarak da 100 mL soğuk etanol ile yıkama yapılır ve beyaz renkli katı saf halde elde edilir. Verim: 0,787 gr (%92), E.N. 169 °C.

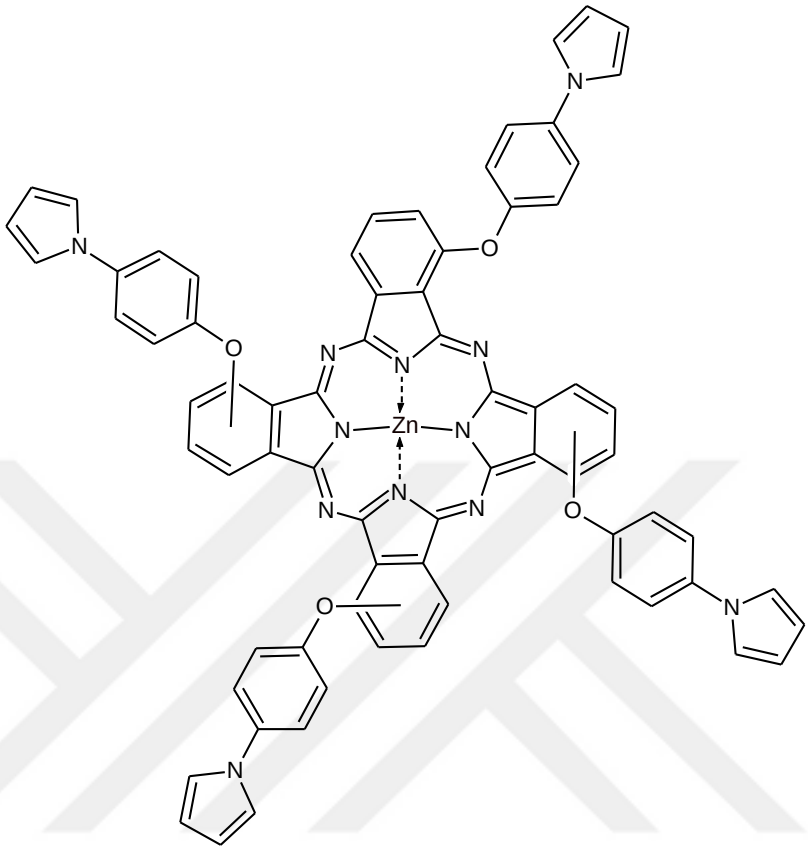
## 5.2 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis [4-(1H-pirol-1-il)fenoksi] ftalosiyaninato kobalt (II)




**Şekil 5.2 :** 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-(1H-pirol-1-il)fenoksi] ftalosiyaninatokobalt(II) bileşiği (**2**)

**1** (0.150 g, 0.530 mmol) ve $CoCl_2$ (0,020 g, 0.16 mmol) 2-(dimetilamino) etanol (2 mL) içerisinde 145°C'de $N_2$ gazı altında 24 saat karıştırılır. Oluşan koyu mavi karışım oda sıcaklığına getirilir ve su ile çöktürülür, süzülür. Süzülen katı madde önce metanol sonra aseton ile yıkanır. Elde edilen ürün silikajel kolonda önce metanolle ardından etilasetat ile yürütülerek saf olarak elde edilir. Kobalt ftalosiyanin kloroform, THF, etilasetat, DMF ve DMSO da çözünmektedir. Verim 0.033 g (%21).

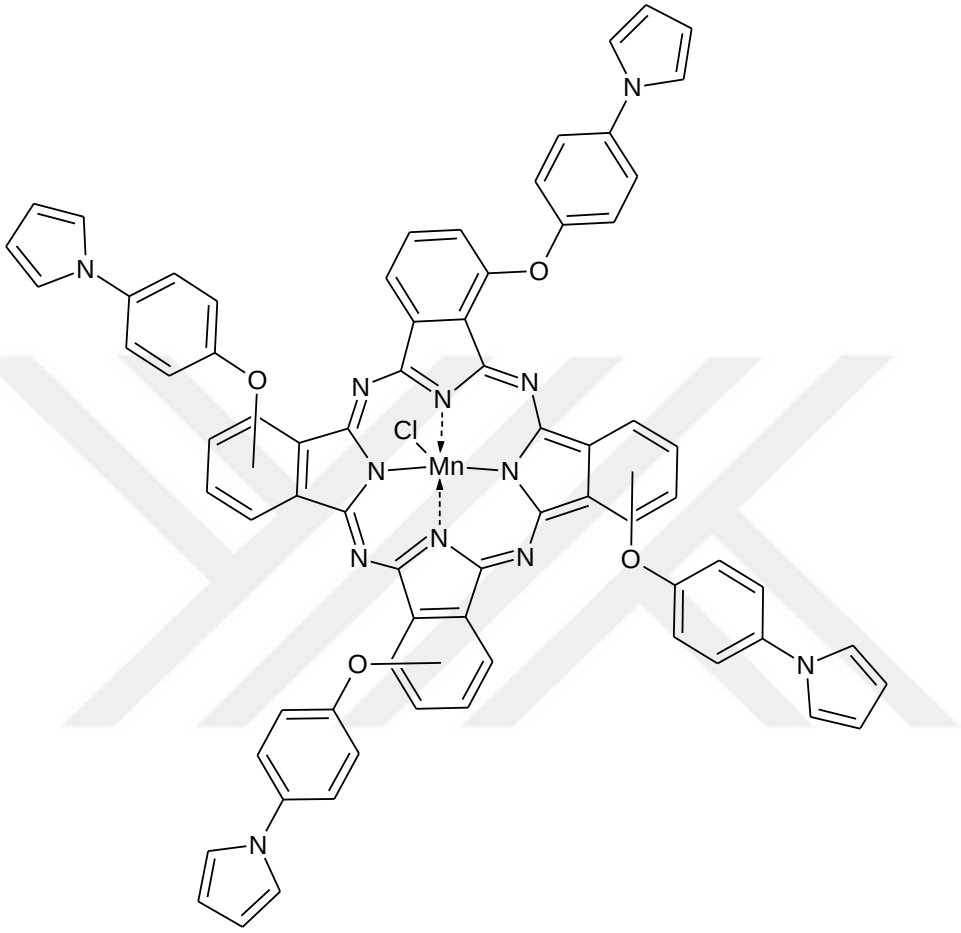
## 5.3 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-(1H-pirol-1- il)fenoksi]ftalosiyaninato çinko (II)




**Şekil 5.3:** 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]ftalosiyaninatoçinko(II) bileşiği **(3).**

0,150 g 3-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]ftalonitril (0.530 mmol) ve $Zn(CH_3COO)_2$ (0,030 g, 0.16 mmol), kapalı tüpte 2 mL 2-(dimetilamino)etanol içinde ve azot atmosferinde 145°C'de ısıtılır. Reaksiyon 24 saat devam ettirilir. Daha sonra karışım oda sıcaklığına geldikten sonra metanol ile muamele edilerek çöktürülür. Yeşil ürün safsızlıkları uzaklaştırmak için asetonla yıkanır ve kurutulur. Ham ürün silikajel kolonda önce metanol ile ardından etilasetatla yürütülerek yeşil renkli madde saf olarak ele edilir. Çinko ftalosiyanin kloroform, aseton, THF, etilasetat, DMF ve DMSO da çözünmektedir. Verim 0.039 g (%25).

## 5.4 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]ftalosiyaninato kloromangan(III)

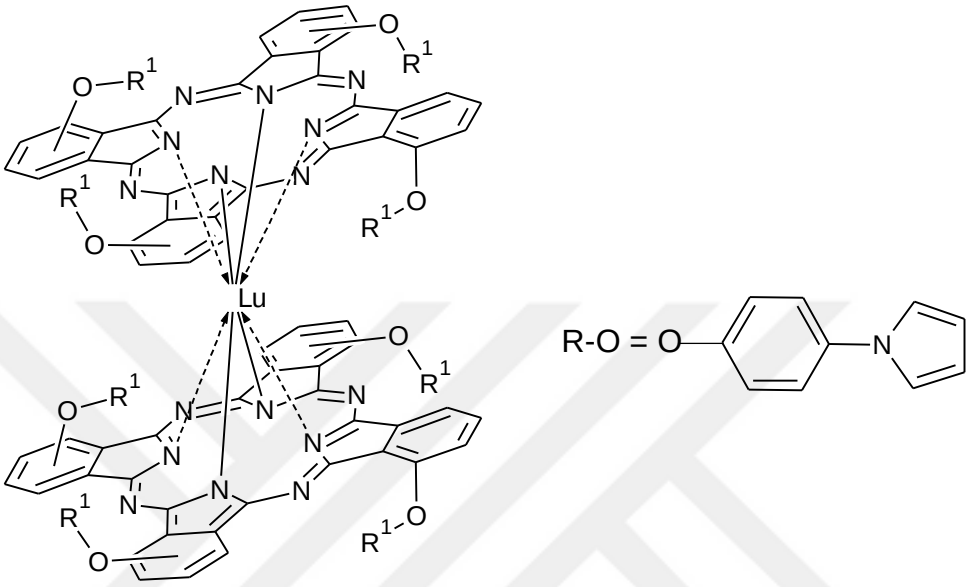



**Şekil 5.4:** 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]ftalosiyaninato kloromangan(III) bileşiği (**4**).

0.150 gr 3-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]ftalonitril (0.530 mmol) ve 0,02 g $MnCl_2$ (0.16 mmol) kapalı tüp içerisine konur. Reaksiyon karışımına 2 mL 2-(dimetilamino)etanol eklenip azot gazı geçirilir. 145°C' de 24 saat reaksiyon gerçekleşir. Daha sonra karışım oda sıcaklığına geldikten sonra metanol ile muamele edilerek çöktürülür. Kahverengi ürün safsızlıklardan kurtulmak için soğuk asetonla yıkanır ve kurutulur. Elde edilen ürün silikajel kolonda önce metanolle yürütülerek safsızlıkları giderilir, ardından THF ile yürütülerek madde saf olarak elde edilir. Mangan ftalosiyanin

kloroform, diklorometan, THF, DMF ve DMSO da çözünmektedir. Verim: 0.024 g (%15).

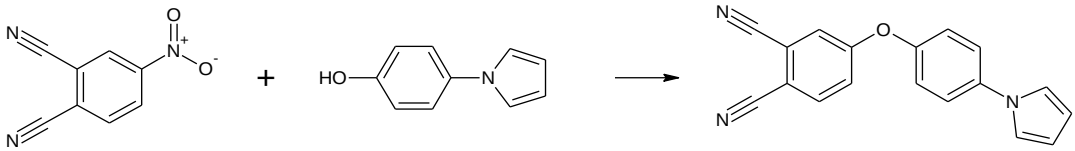
### 5.5 Bis [2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis(4-(pirol-il)fenoksi) ftalosiyaninato lutesyum (III) sentezi




**Şekil 5.5 :** Bis [1, 8(11), 15(18), 22(25)-tetrakis(4-(1H-pirol-1-il)fenoksi) ftalosiyaninatolutesyum (III) bileşiği (**5**).

3-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi]ftalonitril (0.339 g, 1.54 mmol) ve $Lu(CH_3COO)_3$ (0,38 g, 134 mg) kapalı tüpü içerisine konur. Reaksiyon karışımına 2 mL 1-pentanol eklenip azot gazı geçirilir. Reaksiyon 145°C' de 7 saat boyunca devam ettirilir. Daha sonra karışım oda sıcaklığına geldikten sonra metanol ile muamele edilerek çöktürülür. Yeşil ürün safsızlıklardan kurtulmak için sıcak metanol ile yıkanıp santrifüj yapılır. Lutesyum ftalosiyanin kloroform, aseton, toluen, etilasetat, THF, DMF ve DMSO da çözünmektedir. Verim: 0.251 g (% 69)

### 5.6 4-(1H-pirol-1-il) fenoksiftalonitril [38].



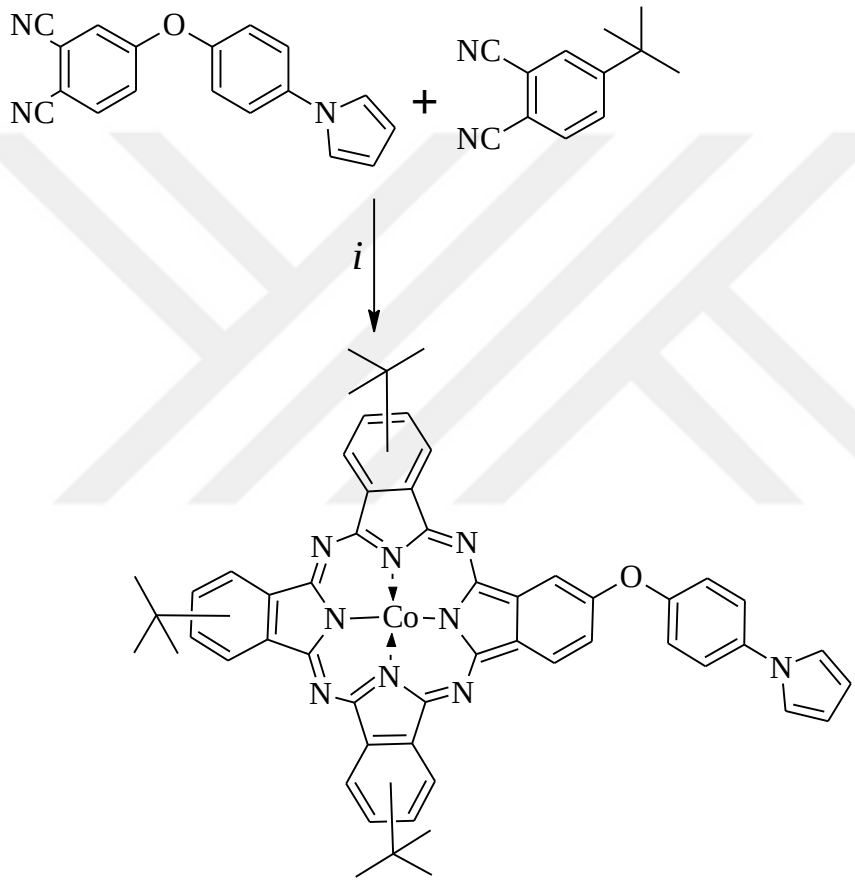

**Şekil 5.6:** 4-(1H-pirol-1-il) fenoksiftalonitril (**6**).

4-nitro-ftalonitril (0,27 g, 1,56 mmol) ve 4-(1H-pirol-1-il) fenol (0,3 g, 1,9 mmol) üç boyunlu balona alınır ve azot atmosferi altında 20 mL kuru DMF ile çözülür.

Reaksiyon karışımı 6 g $K_2CO_3$ ilavesiyle oda sıcaklığında 2 gün karıştırılır. Reaksiyon süresince TLC ile kontrol edilir. Oluşan sarımsı karışım 250 mL buzlu suya dökülür ve süzülür. Son olarak da 100 ml soğuk etanol ile yıkama yapılır ve beyaz renkli ürün elde edilir. Verim: 0.378 g, (85%), EN:172°C.

## 5.7 Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi

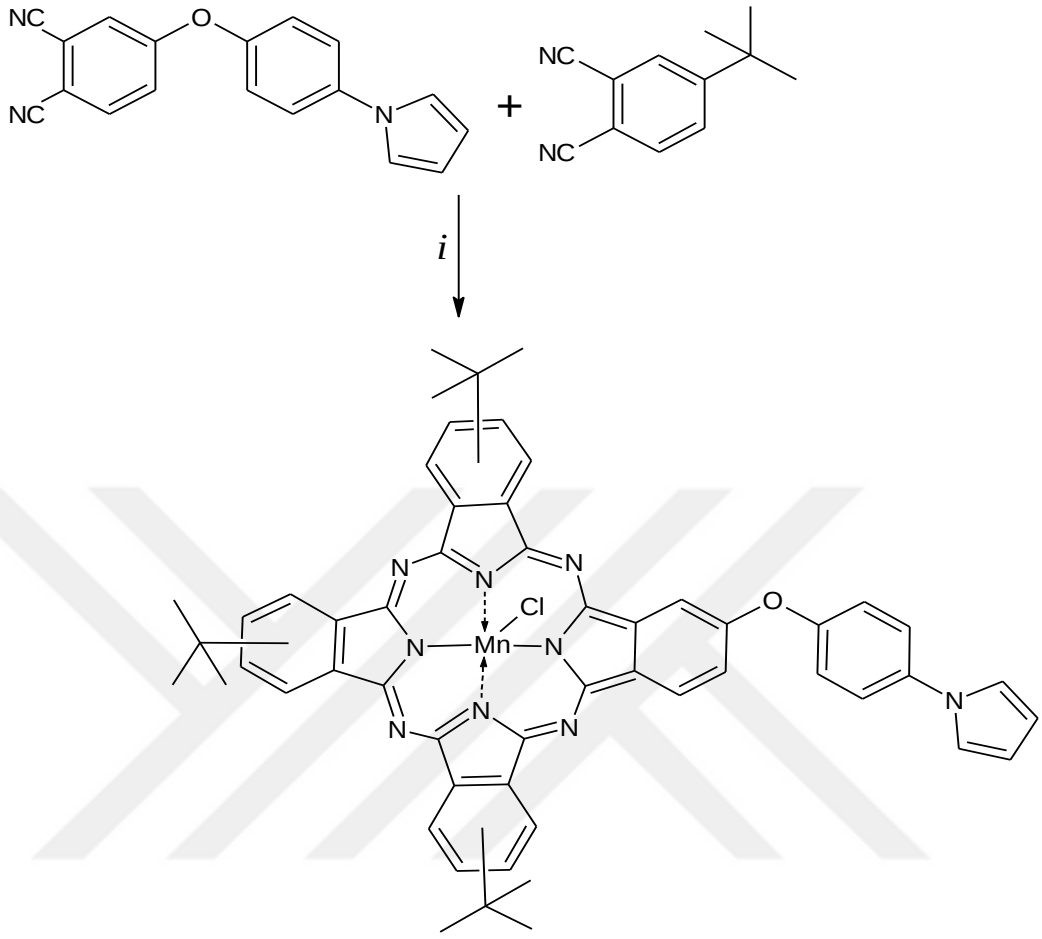
### 5.7.1 2-(4-(pirol-il)fenoksi)- 9(10),16(17),23(24)-tris (tert-butil) ftalosiyaninato kobalt (II)




**Şekil 5.7:** 2-(4-(1H-pirol-1-il)fenoksi),9(10),16(17),23(24)-tris-(tert-butil)-ftalosiyaninatokobalt (II) (**7**).

**6** (0.058 g, 0.20 mmol), 4-tert-butilftalonitril (0.110 g, 0.597 mmol) ve $CoCl_2$ (0.026 g, 0.20 mmol) 3 mL 2-(dimetilamino)etanol içerisinde $N_2$ atmosferi altında 145°C' de 24 saat karıştırılır. Elde edilen ürün (2:1) su:metanol karışımıyla çöktürülerek silika yüklü kolonda hekzan:dioksan (5:1) ile saflaştırılır. Bileşik kloroform, aseton, toluen, etilasetat, THF, DMF ve DMSO da çözünmektedir. Verim: 0.019 g (%31).

### 5.7.2 2-(4-(1H-pirol-1-il)fenoksi)-9(10),16(17),23(24)-Tris-(tert-butil)-ftalosiyaninatomangan(III) klorür




**Şekil 5.8:** 2-(4-(1H-pirol-1-il)fenoksi)-9(10),16(17),23(24)-Tris-(tert-butil)-ftalosiyaninatomangan(III) klorür (**8**)

**6** (0.058 g, 0.20 mmol), 4-tert-butilftalonitril (0.110 g, 0.597 mmol) ve $MnCl_2$ (0.026 g, 0.20 mmol) 3 mL 2-(dimetilamino)etanol içerisinde $N_2$ atmosferi altında 145°C' de 24 saat karıştırılır. Elde edilen ürün (2:1) su:metanol karışımıyla çöktürüldükten sonra silika yüklü kolonda hekzan:dioksan (5:2) kullanılarak saflaştırılır. Bileşik kloroform, aseton, toluen, etilasetat, THF, DMF ve DMSO da çözünmektedir. Verim: 0.021 g (%35)

# 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması üç kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda 3-nitroftalonitril ve 4-(pirol-1-il)fenolden başlanılarak dinitril türevi ve metalli ftalosiyaninleri **2,3,4,5** sentezlemiştir. İkinci kısımda 4-nitroftalonitrilden dinitril türevi sentezlenerek istatistiksel kondenzasyon yöntemiyle 4-tert-butilftalonitril ile 3:1 asimetrik Pcler **7,8** hazırlanmıştır. Çalışmanın üçüncü kısmında sentezlenen Pclerin elektrokimyasal, spektroelektrokimyasal, elektriksel iletkenlik ve gaz sensör özellikleri incelenmiştir.

## 6.1 Ftalosiyaninlerin ve Öncüllerin Karakterizasyonu

3-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi] ftalonitril (**1**) bileşiği, 3-nitroftalonitril ve 4-(pirol-1-il)fenolün nükleofilik aromatik yerdeğiştirme tepkimesiyle potasyum karbonat baz olarak kullanılarak DMF içinde hazırlanmıştır (Şekil 4.1). Dinitril türevi (**1**) 2-dimetilaminoetanol içinde susuz metal tuzlarının varlığında siklotetramerizasyonu sonucunda metalloftalosiyaninler (**2-4**) sentezlenmiştir.

Dinitril bileşiğinin FT-IR spektrumunda 2228 $cm^{-1}$'de (C≡N) bağına karşılık gelen gerilme titreşiminin mevcut olması ürünün oluştuğunu doğrulamıştır. Dinitril **1** bileşiğinin $^{1}$H-NMR spektrumunda, aromatik protonların pikleri δ 7,84 (s), 7,71-7.69 (d), 7,39 (s), 7,35-7,34 (d), 7,32-7,30 (d) ve 6,28 (s) konumlarında gözlenmiştir. **1** bileşiğinin $^{13}$C-NMR spektrumunda nitril karbon atomları 116,34 ile 116,10 ppm aromatik karbon atomları 105,44 ile 160,50 ppm de gözlenmiştir. Ftalosiyanin türevlerine çevrildikten sonra, C≡N piki FT-IR spektrumunda kaybolmaktadır. Metalloftalosiyaninlerin (**2-4**) FT-IR spektrumları birbirlerine çok yakındır. Aromatik CH, alifatik CH ve C-O-C titreşimleri sırasıyla 3060-3016 ve 1242-1231 $cm^{-1}$ konumlarında ortaya çıkmıştır. **3'**ün $^{1}$H-NMR spektrumunda, 36 adet aromatik proton δ 9,07-7,20 ppm ve 8 adet aromatik proton δ 6,24 – 6,18 ppm'de gözlenmiştir. Kobalt ve mangan ftalosiyaninlerin kütle spektrumları önerilen yapıları doğrulamaktadır. ESI-TOF kütle spektrumları incelendiğinde $[M]^{+}$ iyonları sırasıyla 1200,29 ve 1231,27'de görülmüştür. UV-Vis spektrofotometresi ftalosiyaninler için önemli bir karakterizasyon yöntemi olarak kullanılmaktadır. π konjuge sistem

ftalosiyaninlerde görünür alanda iki kuvvetli soğurmaya sebep olur, bunlar delokalize elektronik yapıdan dolayı ortaya çıkar. Farklı çözücüler içinde non-periferal sübstitüe metalli-ftalosiyanin komplekslerinin elektronik soğurma spektrumları Şekil A.7,11,15'de görülmektedir. CoPc (**2**) ve ZnPc (**3**) komplekslerinin THF içindeki UV-Vis spektrumu sırasıyla 323 ve 343 nm'de B bantları ve sırasıyla 678 ve 692 nm olarak aggregasyon şekillerinde gözlenmiştir. Mangan ftalosiyanin bileşiğinin (**4**) THF içindeki UV-Vis spektrumu 350 nm'de B bandı ve 742 nm'de kuvvetli bir Q bandı ve 614 nm'de zayıf bir band ile karakterize edilmiştir.

Metalli-ftalosiyaninlerin soğurma maksimum değeri merkez metali olarak kobalt, çinko ve mangan sırasında daha büyük dalga boylalarına kaymaktadır . Yeni ftalosiyaninlerin Q bant soğurma değerleri periferal konumlarda sübstitüe ftalosiyaninlerle karşılaştırıldığı zaman 14-25 nm daha uzun dalgaboylarına kaydığı görülmektedir. Bu çalışmada THF içinde farklı derişimlerde ftalosiyanin türevlerinin (**2,3,4**) agregasyon davranışı da incelenmiştir. Metalli-ftalosiyaninler THF'de agregasyon göstermemiştir (Şekil A.6,10,13,26). Beer-Lambert yasasına 14 x $10^{-6}$ M ile 2 x $10^{-6}$ M aralığındaki derişimlerde simetrik metalli-ftalosiyaninler uymaktadır.

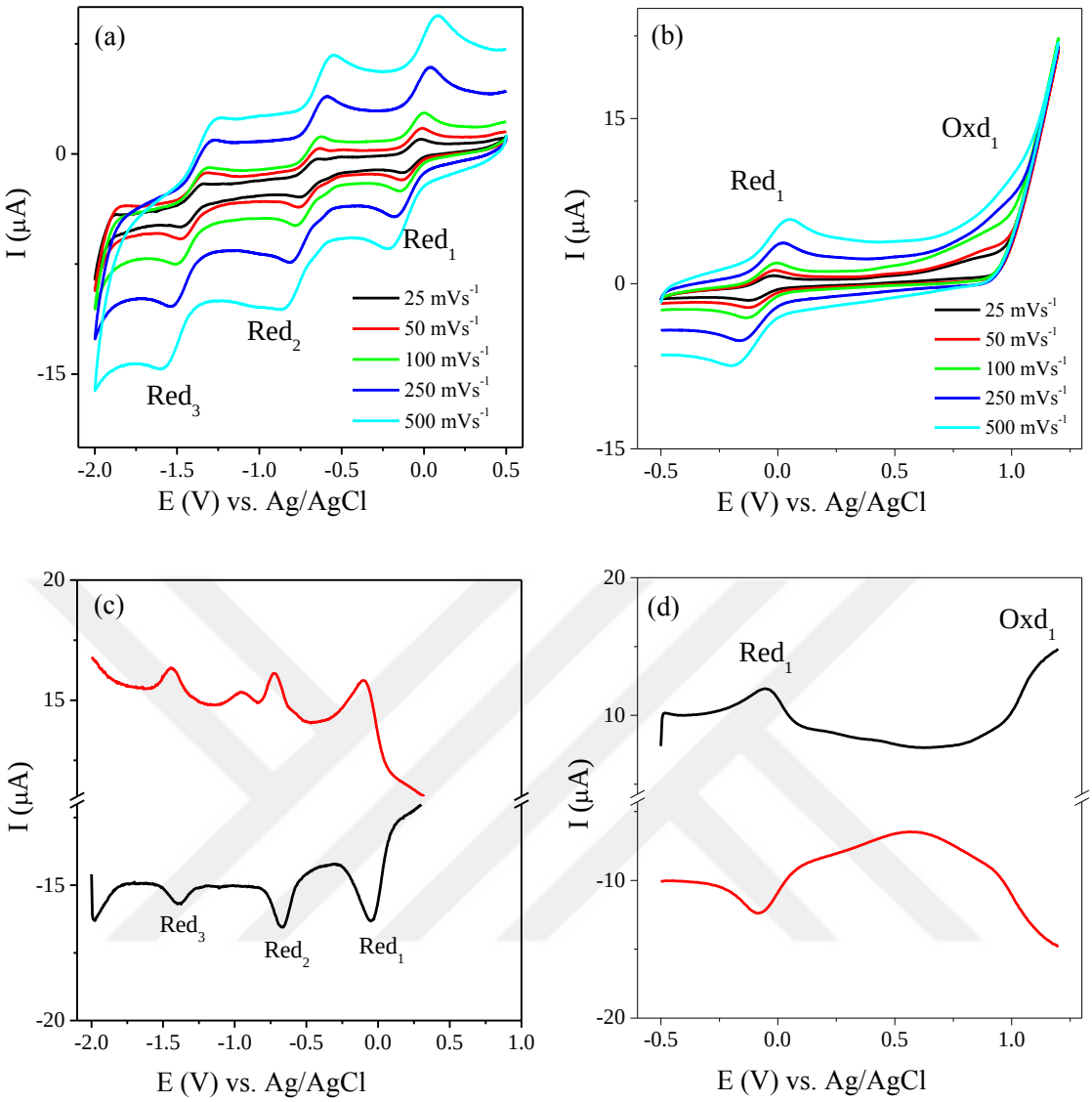
3-[4-(1H-pirol-1-il)fenoksi] ftalonitril başlangıç bileşiğinin azot atmosferi altında 145°C sıcaklıkta, 1-pentanol çözeltisi içerisindeki tetramerizasyon reaksiyonu sonucu %69 verimle lutesyum ftalosiyanin türevi sentezlenmiştir. Oluşan lutesyum ftalosiyanin sıcak metanol ile yıkanarak saflaştırılır. Elde edilen bileşik kloroform, THF, etilasetat ve DMF çözünmektedir. **5** Bileşiğinin FT-IR spektrumunda, ftalonitril bileşiğine ait 2228 $cm^{-1}$' deki keskin C≡N pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da ftalosiyanin bileşiğinin sentezlendiğinin bir kanıtıdır. Bileşiğin FT-IR spektrumunda 3088 $cm^{-1}$ aralığında aromatik ve 1265 $cm^{-1}$' deki C-O-C gerilmeleri tespit edilmiştir. Ftalosiyaninin MALDİ-TOF tekniği ile mass spektrumu 2457'deki $[M]^+$ piki double-decker ftalosiyanin oluştuğunu kanıtlamaktadır.

Asimetrik **7** ve **8** ftalosiyanin bileşiklerinin FT-IR spektrumları benzer olup aromatik CH, alifatik CH ve C-O-C sırasıyla 3030, 2917-2849 ve 1229 $cm^{-1}$'de tespit edilmiştir. **7** ve **8** bileşiklerinin MALDİ-TOF yöntemiyle alınan kütle spektrumlarında sırasıyla $[M+1]^+$ 897,33 ve 691,68 $[M-Cl]^+$ asimetrik yapıların saf olarak elde edildiğini ispatlamaktadır. **7** ve **8** bileşiklerinin THF'teki UV-Vis spektrumunda Q bandları 660 ve 717 nm'de, B bandları ise 327 ve 359 nm'de

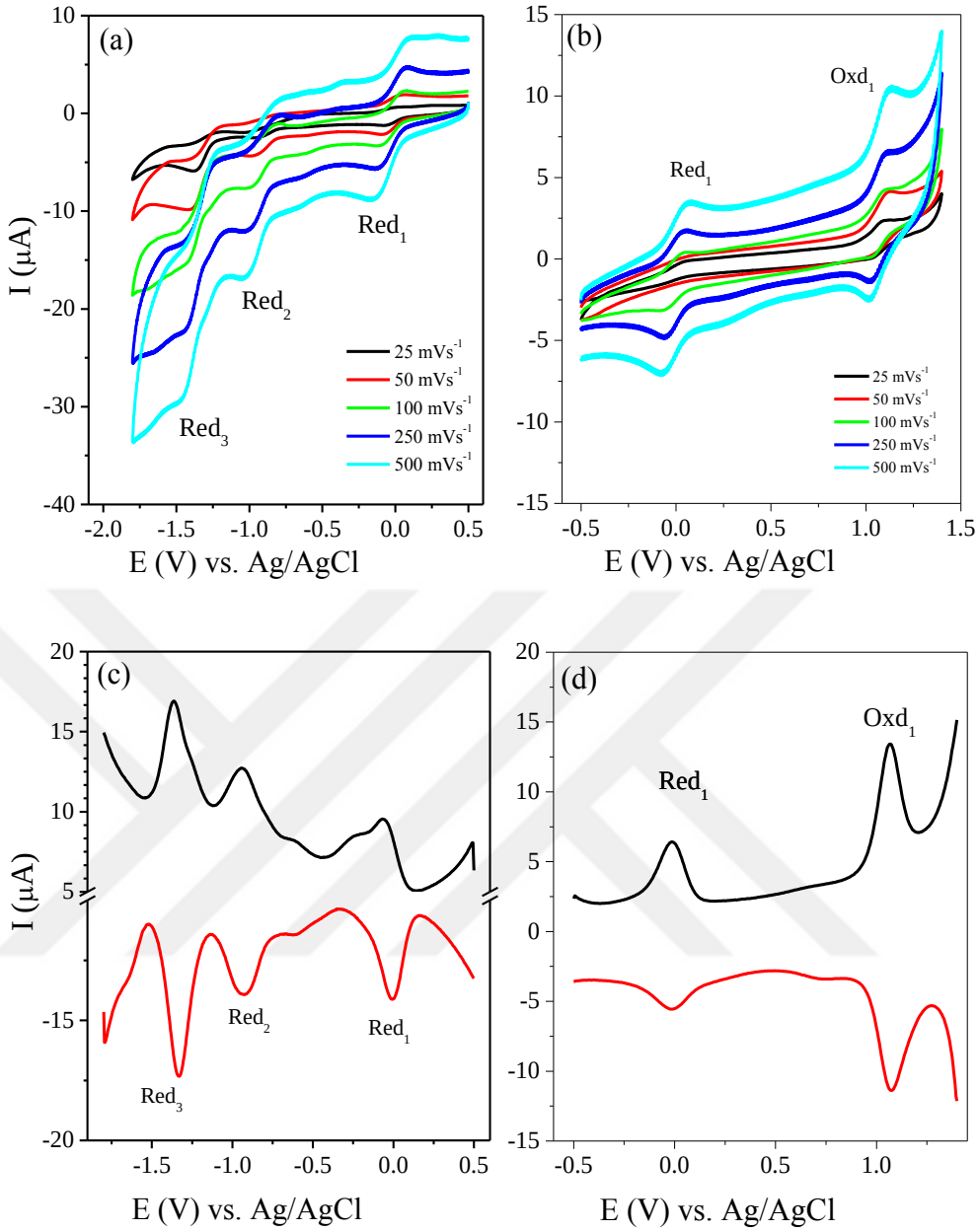
gözlenmiştir (Şekil A.20,23). Asimetrik kobalt ve mangan ftalosiyaninlerin THF içinde aggregasyon çalışmaları yapılmış ve göstermediği tespit edilmiştir.

## 6.2 2 ve 4 Bileşiklerinin Voltammetrik ve *İn Situ* Spektroelektrokimyasal Ölçümleri

**2** ve **4** bileşiklerinin elektrokimyasal karakterizasyonları CV, SWV ve *in-situ* spektroelektrokimya yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. **2** ve **4** redoks tepkileri vermekte olup literatürde bilinen MPc'lerle uyumludur [41-45,38]. **2** ve **4**, Pc halkasının HOMO ve LUMO seviyeleri arasında metal merkezlerinin boş d orbitalleri bulunduğundan, Pc esaslı süreçlerden önce metal esaslı indirgenme prosesleri görülür. Çözücü etkilerini çalışmak için elektrokimyasal analizler DCM (non-polar) ve DMSO (polar) çözücüler içinde yürütülmüştür. **4**'nin CV ve SWV tepkileri Şekil 5.1'te gözlenmektedir, çözücü sistemi DMSO/TBAP ve çalışma elektrodu da GCE'dir. **4** üç indirgenme süreci gösterir, $Red_1$ -0,05 V'de, $Red_2$ -0,57 V'de ve $Red_3$ -1,40 V'de gözlenmiş, tek oksidasyon süreci olan $Ox_1$ 1,10 V'de ortaya çıkmıştır. İndirgenme süreçleri anodik ve katodik pik akımlarının oranına göre ($I_{p,a}/I_{p,c}$) ve pikler arası potansiyel ayırmalarına ($\Delta E_p$) göre elektrokimyasal ve kimyasal olarak tersinir olduğu gözlenmektedir. Redoks açısından aktif olmayan metal merkezlerine sahip MPc'ler genellikle ilk indirgenme sürecini -0,60 V'de vermekteyken redoks aktif metal merkezleri halinde bu indirgenme süreci 0,05 Volta kadar ilerler. Kompleksin ikinci indirgenmesi, literatürdeki MnPc'lerin elektokimyasal cevapları ile karşılaştırıldığında metal esaslı indirgenme olarak takdir edilir. Redoks süreçlerinin yarı dalga potansiyelleri ($E_{1/2}$) ve birinci yükseltgenme ve indirgenme süreçleri arasındaki fark ($\Delta E_{1/2}$) literatürdeki MnPc'lerin redoks cevapları değerlendirildiğinde uyum içindedir. Redoks süreçlerinin hafif kayması kompleksin sübstitüentlerinden var oluşundan kaynaklanmaktadır. **4**, Şekil 5.2'de görüldüğü gibi DMSO/TBAP çözücü sisteminde DCM/TBAP'takine benzer cevaplar vermektedir. Aynı redoks süreçleri gözlense de, çözücülerin farklı polarlaştırma etkisi nedeniyle **4** DCM içinde bir miktar kümelenmeye uğrar ve redoks süreçleri hafif bir kayma gösterir. Bu sebepten ötürü, redoks pikleri monomerik ve agregat hallerine ait elektron iletim tepkimeleri nedeniyle redoks pikleri ayrışır. Kompleksin kümelenmeye uğraması nedeniyle, DCM içindeki redoks süreçlerinin tersinirliği azalmaya uğrar.

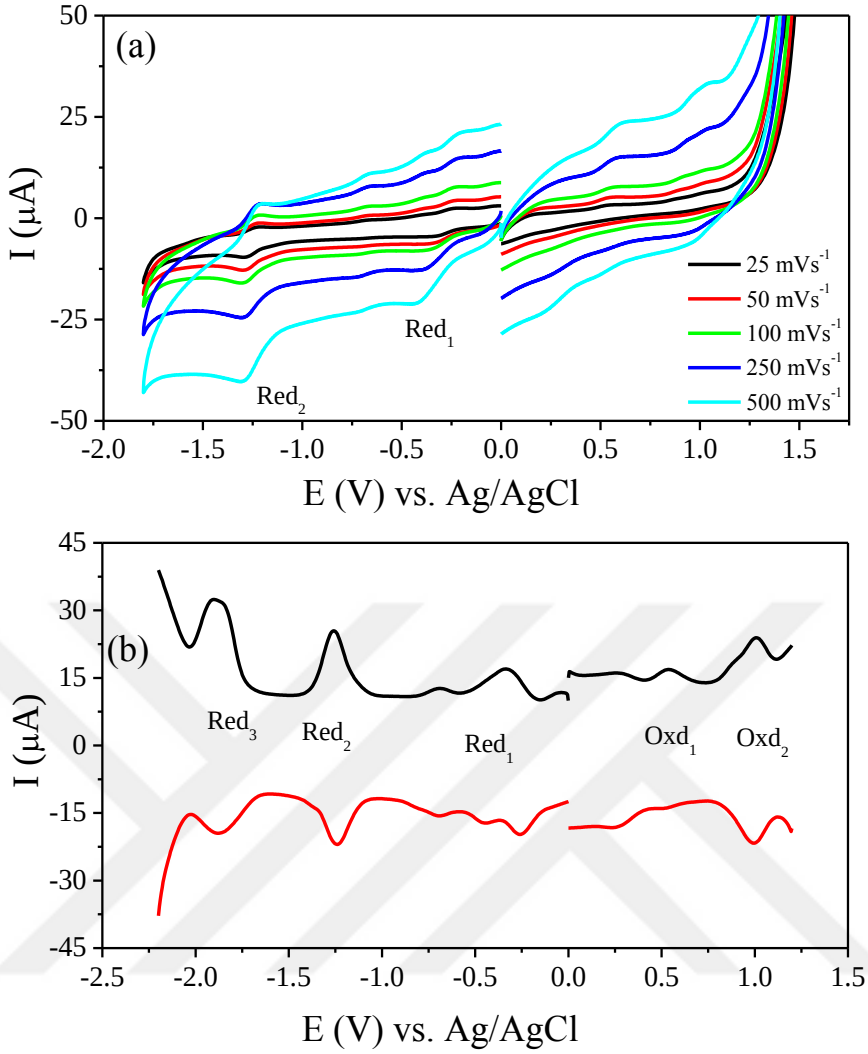



**Şekil 6.1 :** a ve b) 5.0 x$10^{-4}$ mol.$dm^{-3}$ **4** içeren DMSO /TBAP ortamında GCE elektrodu üzerinde değişik tarama hızlarında CV. c ve d) 0.100 $Vs^{-1}$ tarama hızında **4**'ün kare dalga voltammogramı.



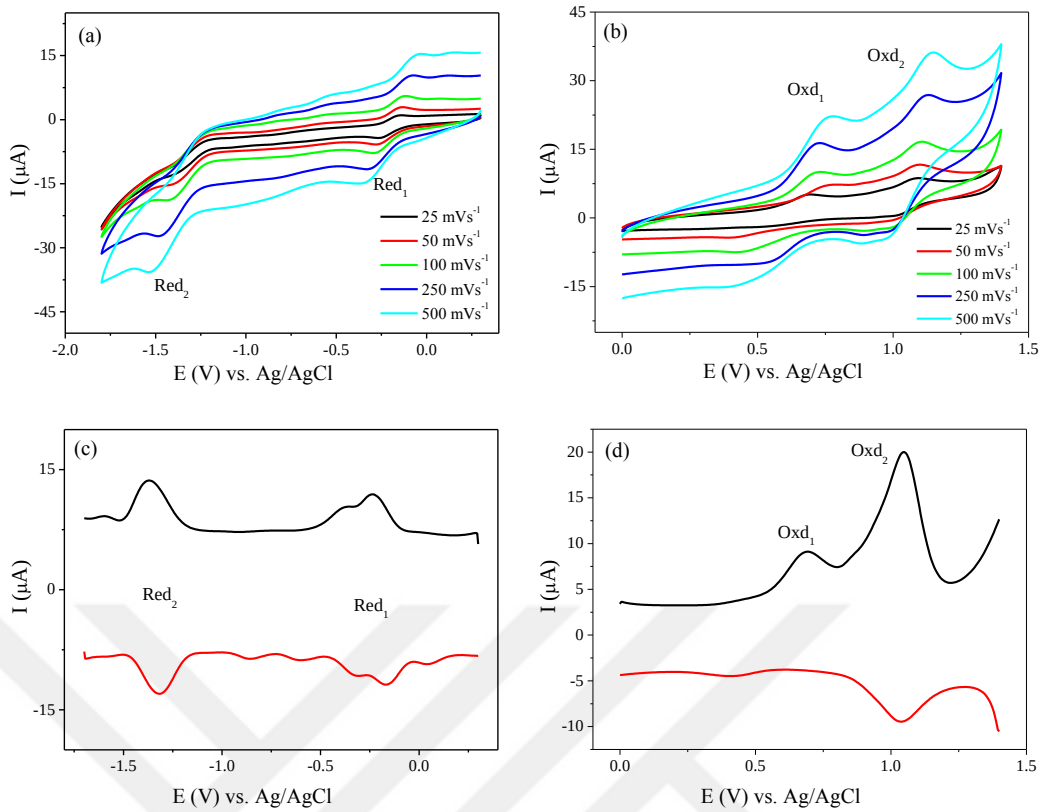

**Şekil 6.2 :** a ve b) 5.0 x$10^{-4}$ mol.$dm^{-3}$ **4** içeren DCM /TBAP ortamında GCE elektrodu üzerinde değişik tarama hızlarında CV. c ve d) 0.100 $Vs^{-1}$ tarama hızında **4**'nin SWV.

Kompleksin $Co^{II}$ merkezinin farklı redoks aktivitesi nedeniyle, **2** nın CV ve SWV farklıdır. **4** ile iki metal merkezli indirgenme tepkimesi gözlenirken, **2** için biri metal merkezli indirgenme ve biri de metal merkezli yükseltgenme olmak üzere iki tepkime görülür. Şekil 5.3'de görüldüğü gibi ilave olarak bir Pc merkezli indirgenme ve bir de Pc merkezli yükseltgenme tepkimesi daha gözlenir.




**Şekil 6.3** a) 5.0 x10-4 mol.dm-3 **2** içeren DMSO /TBAP ortamında GCE elektrodu üzerinde değişik tarama hızlarında CV. b) 0.100 Vs-1 tarama hızında **2**'nin SWV.

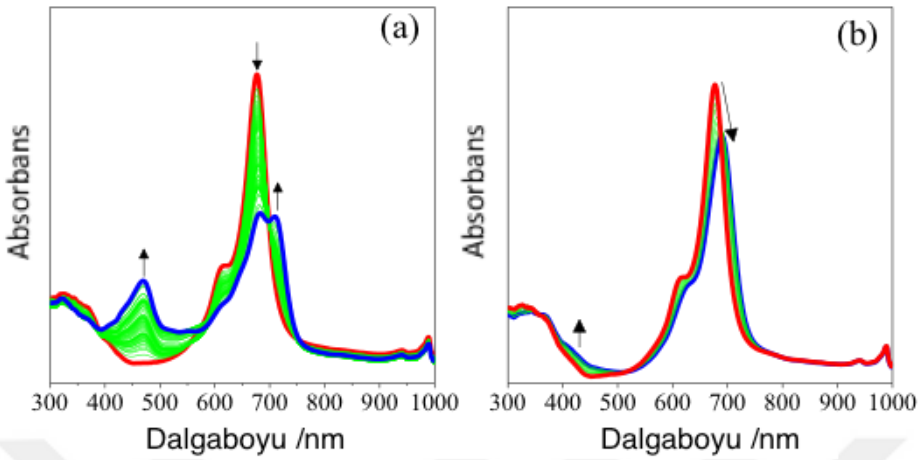
**2**'nin redoks süreçleri genellikle tersinirimsi bir karaktere sahiptir ve özellikle kompleksin kümelenmesinden dolayı metal esaslı redoks süreçleri ayrışmaya uğrar. Benzer şekilde, **2** DCM'de daha tersinmez karakterli elektron iletim tepkimeleri gösterir (Şekil 5.4) ve kompleksin kümelenmesi DMSO'ya nazaran DCM'de daha baskındır.




**Şekil 6.4 :** a) 5.0 x$10^{-4}$ mol.$dm^{-3}$ **2** içeren DCM /TBAP ortamında GCE elektrodu üzerinde değişik tarama hızlarında CV. b) 0.100 $Vs^{-1}$ tarama hızında **2**'nin SWV.

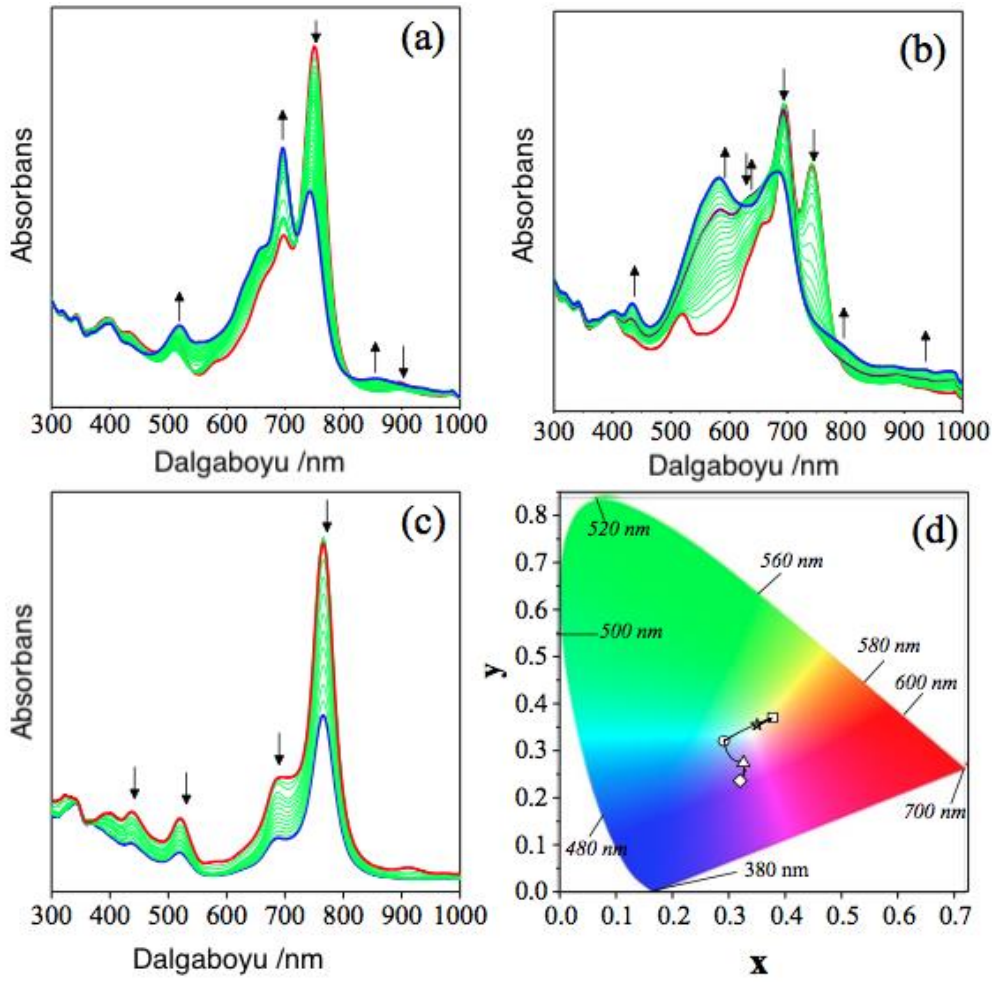
Komplekslerin redoks mekanizmaları ve spektral cevaplar ve elektrokimyasal olarak oluşturulmuş türlerin renkleri SEC ölçümleriyle bulunmuştur. Özellikle, birinci indirgenme ve birinci yükseltgenme süreçlerinin tanımları elektrolitlere bağlıdır. Bu sebeple, kesin bir mekanizma önerebilmek için bu süreçlerin analiz edilmesi önemlidir. Şekil 5.5'de **2**'nin yerinde UV-Vis spektral değişimleri, DMSO elektrolitindeki birinci indirgenme ve birinci yükseltgenme süreçleri sırasında ortaya çıkmaktadır. Nötral **2** Q bandını 676 nm'de Q bandı ve 370 nm'de B bandı ortaya koymaktadır .-0,60 Voltta, *Red1* potansiyeline gelinmektedir ve Q bandı 676 nm'den 711 nm'ye kaymakta ve yeni bir bant 470 nm'de artış göstermektedir. Bu spektral değişimler metal merkezli bir indirgenme tepkimesi için karakteristik özelliğe sahiptir, bu sebeple *Red1* süreci kolaylıkla $[Co^{II}Pc^{-2}]/[Co^{I}Pc^{-2}]^{1-}$ sürecine atfedilebilir (Şekil 5.5a) [46-48]. Özellikle, 470 nm'deki bant **2** komplekslerinin metal merkezindeki $Co^{I}$ hali için karakteristiktir. Şekil 5.5b'de, 0,75 Voltta CoPc'nin yükseltgenmesi sırasında gözlenen spektral değişimler ortaya konmaktadır. Q bandının daha uzun dalgaboylarına kayması, metal merkezindeki $Co^{III}$ yükseltgenme

basamağının oluşumu açısından karakteristik bir özelliğe sahiptir. Bu sebeple, *Oxd*$_1$ süreci ile [$Co^{II}Pc^{-2}$]'den [$Co^{III}Pc^{-2}$]$^{1+}$'ya yükseltgenmesine kolayca varılabilir.




**Şekil 6.5: 2** DMSO / TBAP ortamında elde edilen *in situ* UV-vis spektrumlarının değişimi a) $E_{app}$ =-0.60 V b) $E_{app}$ = 0.75 V.

**4**'nin in-situ UV-Vis spektral değişimleri DMSO/TBAP'ta da kaydedilmiştir (Şekil 5.6). Açık devre potansiyeli altında, **4**'nin Q bandı 750 nm'de ve B bandı da 394 nm'de gözlenmektedir. Bunun dışında 511 nm'de küçük bir band da bulunmaktadır (Şekil 5.6a). Kırmızıya kaymış Q bandı ve 511 nm'deki bant Cl-$Mn^{III}$Pc türleri için özellikle karakteristik olan bantlardır. İlk indirgenme tepkimesinde 694 nm'de yeni bir bandın gözlenmiş olması [$Cl^{1-}$-$Mn^{III}Pc^{-2}$] türünün [$Cl^{1-}$-$Mn^{II}Pc^{-2}$]$^{1-}$'ye indirgenmesinin spektral değişimlerinden ibarettir.




**Şekil 6.6 : 4** DMSO / TBAP ortamında elde edilen in situ UV-vis spektrumlarının değişimi a) $E_{app}$ =-0.30 V b) $E_{app}$ = -1.00 V, c) $E_{app}$ = 1.20 V, d) renklilik diagramı □: $[Cl^{1-}\text{-}Mn^{III}Pc^{2-}]$; ○:$[Cl^{1-}\text{-}Mn^{II}Pc^{2-}]^{1-}$; △ : $[Cl^{1-}\text{-}Mn^{I}Pc^{2-}]^{2-}$; ☆ : $[Cl^{1-}\text{-}Mn^{III}Pc^{1-}]^{1+}$.

Şekil 5.6b'deki spektral değişimler $Mn^{II}$'nin indirgenmesiyle $Mn^{I}$'in oluşmasına atfedilebilir. Özellikle, bandın 694 nm'den 681 nm'ye kayması ve 435 nm'de yeni bir bandın gözlenmesi $Mn^{I}$'nın oluşumuna ilişkin karakteristik delillerdir. Bu şekilde yaklaşık 675 ve 790 nm'deki izosbestik noktaların sürekli değiştiği gözlenmektedir. Elektron iletim süreci sırasında izobestik noktaların değişmesi bir tür indirgenmiş noktalardan daha fazlasını ortaya koyar. Bu indirgenmiş kompleks türleri $[Cl^{1-}\text{-}Mn^{I}Pc^{-2}]^{2-}$ ve $[Mn^{I}Pc^{-2}]^{1-}$ olabilir. İkinci indirgenme tepkimesinden sonra, eksenel konumdaki $Cl^{-}$ iyonunun salındığı ve $[Cl^{1-}\text{-}Mn^{I}Pc^{-2}]^{2-}$ ve $[Mn^{I}Pc^{-2}]^{1-}$ arasında bir denge oluştuğunun farkına varılır. Metal iyonunun yükseltgenme basamağı düştüğünde metal merkezinin koordinasyon sayısının da düştüğü iyi bilinmektedir [49]. Bu yüzden, metal merkezli ikinci indirgenmeden sonra, Şekil 5.6b'deki spektral değişmelere göre eksenel $Cl^{-}$ iyonunun salındığı fikri hakimiyet kazanmaktadır. Yükseltgenme tepkimesi sırasında, $[Cl^{1-}\text{-}Mn^{III}Pc^{-2}]$ kompleksinin katyonik biçimleri

uygulanan potansiyelde bozunmaktadır ve bütün kompleks bantlarının şiddeti azalır (Şekil 5.6c). Şekil 5.6d'deki renklilik diyagramında, redoks tepkimeleri sırasında belirgin renk değişimleri gözlenmiştir. Nötral [$Cl^{1-}$-$Mn^{III}Pc^{-2}$] kompleksinin turuncu rengi indirgenme tepkimeleri boyunca açık maviye, mora ve tekrar koyu mor renge dönüşmektedir. Kompleksin bozunması sırasında, yükseltgenme tepkimesinden sonra kompleksin turuncu rengi renksiz olmaktadır.

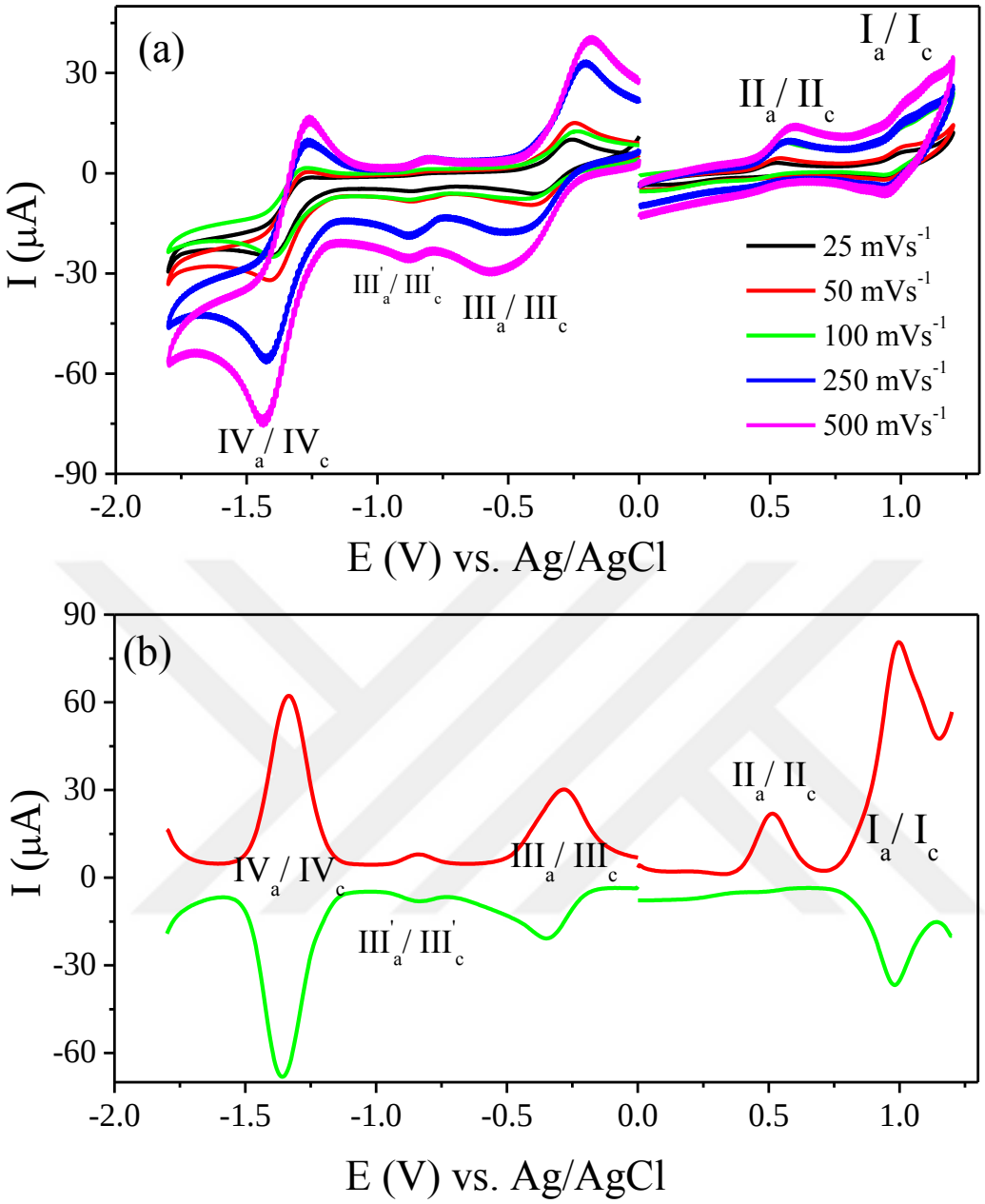
### 6.2.1 Asimetrik türevlerinin voltammetrik ölçümleri

Redoks aktif $Co^{II}$ ve $Mn^{III}$ iyonları içeren, **7** ve **8** komplekslerinin elektrokimyasal ölçümleri; DMSO/TBAP elektroliti içinde ve GCE üzerinde CV ve SWV teknikleri ile belirlenmiştir. Her iki kompleks de öngörülen kompleks yapısını destekleyici doğrultuda, karakteristik metal merkezli ve Pc merkezli elektron transfer reaksiyonları göstermektedirler. Pc halkasındaki $Co^{II}$ ve $Mn^{III}$ iyonlarının redoks aktivitelerinin etkisi doğrultusunda, MPc'lerin merkezindeki metallerin indirgenme ve/veya yükseltmesiyle birlikte, Pc halkasının redoks özellikleri artırılmıştır. $Co^{II}$ and $Mn^{III}$ iyon çekirdeklerinin farklı redoks aktivitelerinin olmasından dolayı, **7** ve **8** farklı indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları göstermiştir. **7** sadece bir metal merkezli indirgenme reaksiyonu gösterirken, **8** iki metal merkezli indirgenme davranışı sergilemiştir. Aynı şekilde, **7**'de bir tane metal merkezli yükseltgenme reaksiyonu gözlemlenirken, **8** sadece Pc merkezli yükseltgenme reaksiyonları vermiştir. Şekil 5.7, **7**'nin DMSO/TBAP ortamında GCE elektrodu üzerindeki Dönüşümlü Voltametri ve Kare Dalga Voltametri ölçümleri gösterilmektedir. 0.52 V($II_a/II_c$) ve 1.00 V($I_a/I_c$) potansiyellerinde iki yükseltgenme prosesi gözlenmiştir. $II_a/II_c$ çiftinin; CoPc'lerin literatürdeki piklerinin yerleriyle uyumlu olması itibariyle metal merkezli olduğu anlaşılmaktadır. CoPc komplekslerinin; DMSO gibi polar koordinasyonlu çözücülerde, $Co^{III}$ türlerinin çözücüyle koordinasyona girmesi sebebiyle genellikle $Co^{II}/Co^{III}$ merkezli bir proses gösterdikleri bilinmektedir. Büyük $I_a/I_c$ çiftlerinin redoks aktif pirol sübstitüentlerin yükseltgenmesi olarak belirlenmiştir. Katyonik türlerin oluşumundan sonra pirol sübstitüentlerin yükseltgenmesi elektropolimerleşmeye imkan tanımaktadır. Ancak, farklı potansiyel aralıkları, çözücüler ve elektrolitlerle test edilmesine rağmen elektropolimerleşme reaksiyonları gerçekleştirilememiştir. Katodik potansiyel taramalarında, **7**; -0.35 V($III_a/III_c$) ve -1.35 V($IV_a/IV_c$) potansiyellerinde iki indirgenme göstermiştir. $IV_a/IV_c$ çiftinin pik akımı $III_a/III_c$ çiftine göre oldukça büyüktür. Bu farklılığın; ilk

indirgenme reaksiyonunun, $III_a/III_c$ ve $III'_a/III'_c$ olarak ikiye bölünmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. $III_a/III_c$ çiftinin $[Co^{II}Pc^{2-}]/[Co^{I}Pc^{2-}]^{1-}$ prosesi olduğu belirlenirken, $III_a^I/III_c^I$ çiftinin -0.84 V'da DMSO ile koordine olmuş $[Co^{II}Pc^{2-}]$'nin indirgenmesi olarak yorumlanmıştır. DMSO'nun CoPc'lerle $Co^{II}$ ve $Co^{III}$ yükseltgenme basamaklarında kolaylıkla koordine olabildiği literatürdeki çalışmalarda tespit edilmiştir. DMSO'nun **7**'nin $Co^{II}$ merkezine koordinasyonu sebebiyle aşağıdaki denge kurulmaktadır;

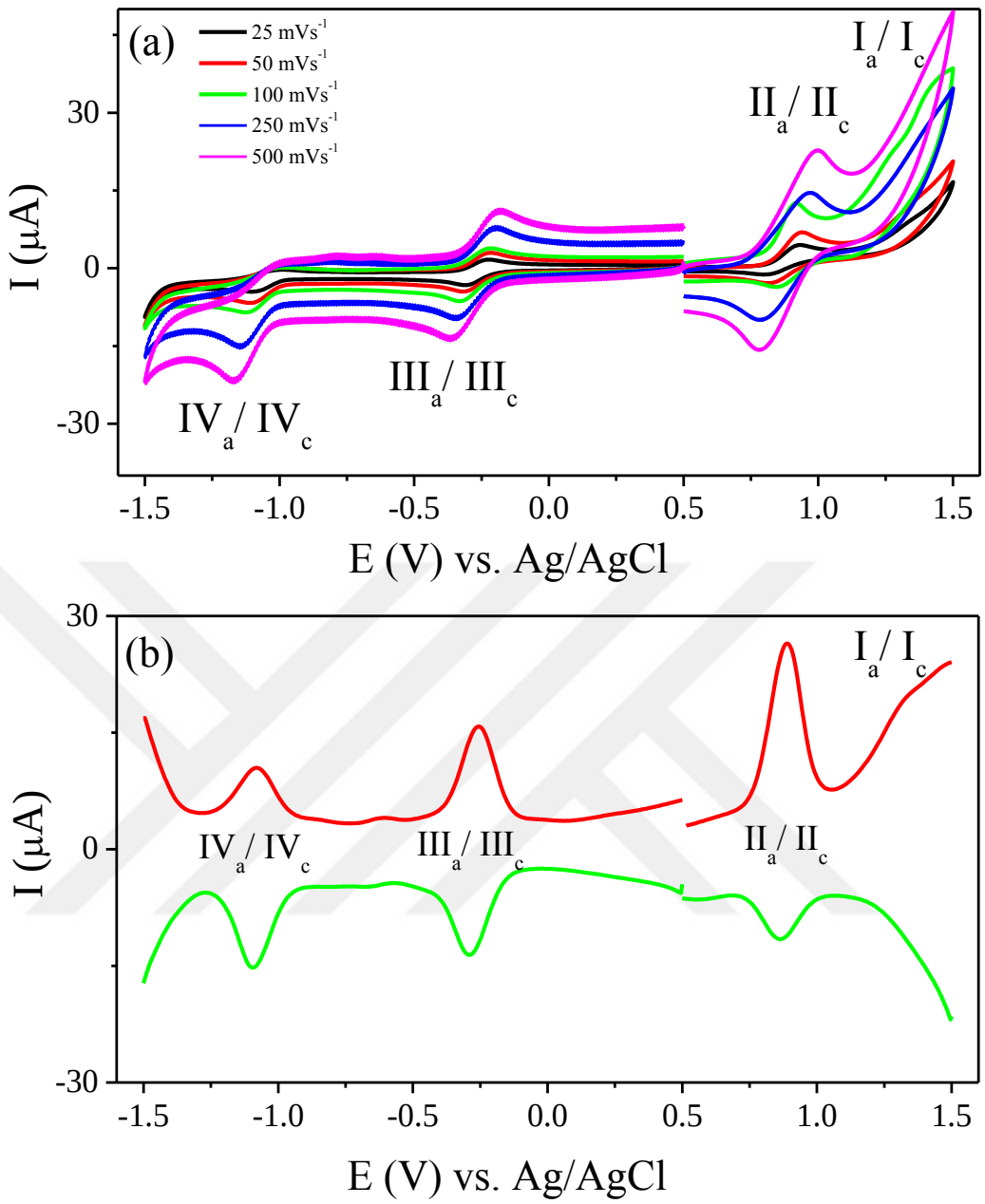
$$DMSO + [Co^{II}Pc^{2-}] \leftrightarrow [DMSO - Co^{II}Pc^{2-}]$$

$[Co^{II}Pc^{2-}]$ ve $[DMSO\text{-}Co^{II}Pc^{2-}]$ türleri farklı potansiyellerde indirgenme prosesi göstermektedir. Merkezdeki $Co^{II}$'nin DMSO ile polarizasyonu **7**'nin indirgenme reaksiyonunu negatif potansiyellere doğru değiştirmektedir. Bu sebeple, $[DMSO\text{-}Co^{II}Pc^{2-}]$ türleri $[Co^{II}Pc^{2-}]$ türlerine göre daha negatif potansiyellerde indirgenmektedirler. Metal merkezli indirgenme reaksiyonlarıyla birlikte Pc merkezli indirgenme reaksiyonu -1.35 V($IV_a/IV_c$) potansiyelinde gerçekleşmiştir. Pikler arasındaki farka ve pik akım oranlarına bakıldığında, iki indirgenme reaksiyonunun elektrokimyasal olarak yarı tersinir; $I_{p,a}/I_{p,c}$, ve [$I_p$ ve $\nu_{1/2}$] verilerinin tarama hızıyla olan değişimine bakıldığında, tüm piklerin kimyasal olarak tersinmez olduğunu göstermektedir.Redoks proseslerinin kimyasal tersinmezliği **7** ve DMSO arasındaki dengeden kaynaklanmaktadır.




**Şekil 6.7 :** 5.0 x10-4 mol.dm$^{-3}$ **7** içeren DMSO /TBAP ortamında GCE elektrodu üzerinde değişik tarama hızlarında CV ve SWV.

MnPc; $Mn^{III}$ yükseltgenme basamağına sahiptir ve bu sebeple iki metal merkezli indirgenme reaksiyonunun gerçekleşmesi muhtemeldir. Şekil 5.8'de görüldüğü üzere, -0.29 V($III_a/III_c$) ve -1.09 V($IV_a/IV_c$) potansiyellerinde iki indirgenme görülmektedir. $\Delta E_p$, $I_{p,a}/I_{p,c}$, ve [$I_p$ vs. $\nu_{1/2}$] verilerine bakıldığında bu iki prosesin hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak tersinir olduğu belirlenmiştir. Redoks proseslerinin konumları [Cl-$Mn^{III}Pc^{2-}$] / [Cl-$Mn^{II}Pc^{2-}$]$^{1-}$ ve [Cl-$Mn^{II}Pc^{2-}$]$^{1-}$ / [Cl-$Mn^{I}Pc^{2-}$]$^{2-}$ prosesleriyle uyumludur.




**Şekil 6.8** : 5.0 x$10^{-4}$ mol.$dm^{-3}$ **8** içeren DMSO /TBAP ortamında GCE elektrodu üzerinde değişik tarama hızlarında CV ve SWV.

MnPc komplekslerinin iki metal merkezli indirgenme proseslerinin potansiyelleri arasındaki farkın 1.0 V'un altında olduğu bilinmekte olup, $III_a/III_c$ ve $IV_a/IV_c$ çiftlerinin arasındaki potansiyel farkın 0.90V olması bu karakteristik özelliği doğrulamaktadır. Anodik potansiyel taramalarında da iki tersinmez yükseltgenme prosesleri; $II_a/II_c$ çifti 0.89 V'da $I_a/I_c$ çifti 1.39 V'da gerçekleşmiştir.Bu proseslerde, MnPc kompleks türlerindeki yükseltgenme prosesleriyle uyumluluk göstermektedir.

Ftalosiyaninlerin elektrokimyasal karakterizasyonları komplekslerin öngörülen yapılarını desteklemektedir. Pc halkasının elektrokimyasal davranışları redoks aktif $Co^{II}$ ve $Mn^{III}$ metal iyonlarıyla birlikte daha da artmıştır. **7** ve **8** elektro polimerleşebilen pirol sübstituentlere sahip olmasına rağmen elektropolimerizasyon reaksiyonları farklı elektrolitler kullanılmasına rağmen gerçekleştirilememiştir.

## 6.3 Ftalosiyaninlerin Elektriksel Davranışlarının ve Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

### 6.3.1 Bileşiklerin dc elektriksel davranışları

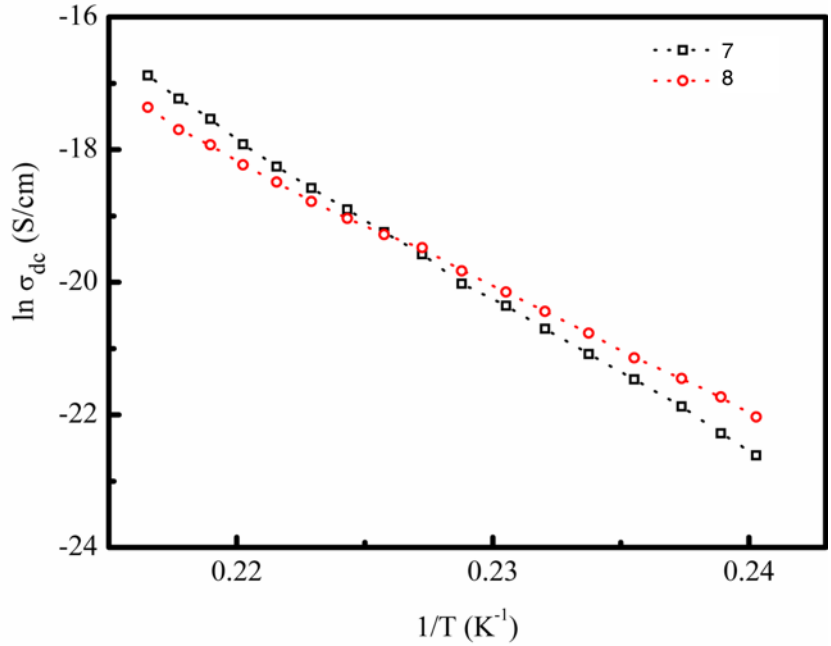
Tez kapsamında sentezlenen ftalosiyaninlerin elektriksel davranışları dc ve empedans spektroskopi yöntemleriyle incelenmiştir. Gerek dc gerekse empedans analizleri bileşiklerin ince filmleri üzerinde yapılmıştır. Bileşiklerin ince filmleri spin kaplama yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu amaçla önce, yüzeyi indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam taşıyıcılar sırasıyla

1. Aseton içerisinde ultrasonik temizleme
2. Deiyonize su ile durulama.
3. Kloroform ile ultrasonik temizleme
4. Deiyonize su ile durulama.
5. Azot gazı ile kurutma

aşamalarından geçirilmek suretiyle temizlenmiştir. Daha sonra, her bir bileşiğin belirli bir konsantrasyonda ($4x10^{-4}$ M) çözeltisi hazırlanmıştır. Spin kaplama düzeneğine yerleştirilen ITO kaplı camlar üzerine bu çözeltiden 100 µl alınarak damlatılmış ve ITO kaplı camlar 1500 rpm hızda döndürülmüştür. İlk tabakanın kaplanmasından sonra filmler ~ 100 °C'de 10 dakika süreyle ısıl işleme tutulmuş ve kaplama işlemi tekrarlanmıştır. Bileşiklerin ince filleri hazırlandıktan sonra filmlerin yüzeyine 2 mm çapında dairesel elektrotlar kaplanmıştır. Elektrot malzemesi olarak %99.9 saflıkta Au kullanılmıştır. Au elektrotların kaplanması $10^{-6}$ mbar basınç altında ısıl buharlaştırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde ITO/Ftalosiyanin ince film/Au tabakalarından oluşan yapı elde edilmiştir. Üretien ITO/Pc/Au yapılarda sıcaklığa bağlı olarak hem dc hemde ac ölçümler yapılmıştır.

Filmlerin dc davranışlarının ölçülmesinde Keithley 617 Model elektrometre ac ölçümlerde ise, HP 4291 A empedans analizörü kullanılmıştır.

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin potansiyel uygulama alanlarının belirlenmesi amacıyla bileşiklerin ince filmlerinin ac ve dc elektriksel karakterizasyonları (sıcaklığa bağlı olarak, 300 K ile 450 K arasında) yapılmıştır. Şekil 5.9 **7** ve **8** için farklı sıcaklıklarda ölçülen dc iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimini göstermektedir **7** ve **8** için dc iletkenliğin 1/T'ye bağlılığının tek eğimli doğrular şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Gözlemlenen davranış ölçülen tüm sıcaklık aralığı için dc iletiminin aynı mekanizma ile gerçekleştiğinin göstergesi olarak yorumlanmıştır.




**Şekil 6.9 : 7** ve **8** bileşiklerinin dc iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılığı

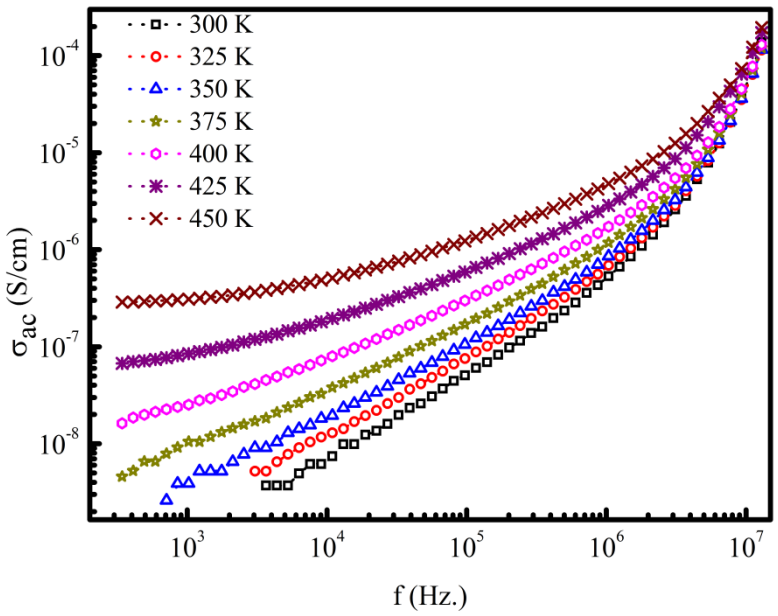
Bileşiklerin dc iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılığının

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(- E_A/kT) \qquad (1)$$

ifadesine uygun şeklinde olduğu görülmüştür. Burada, $\sigma_0$ bir sabit, $E_A$ aktivasyon enerjisi, k Boltzman sabiti, T ise Kelvin cinsinden sıcaklıktır. Şekil 5.9'da gösterilen ln ($\sigma_{dc}$) - 1/T grafiklerinin eğimlerinden, denklem (1)'in de yardımıyla aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve **7** ve **8** için sırasıyla 0.68 eV ve 0.62 eV olarak bulunmuştur. Bileşiklerin hesaplanan aktivasyon enerjilerinin literatür ile uyumlu oldukları görülmüştür.

## 6.4 Empedans Spektroskopi

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerde ac yük iletim mekanizmasının aydınlatılması amacıyla, bileşiklerin oldukça geniş bir frekans aralığında yine sıcaklığa bağlı olarak ac iletkenlikleri ölçülmüştür. Şekil 5.10'da ITO/**7**/Au yapılarında gösterilen sıcaklıklarda ölçülen ac iletkenliklerinin frekansa bağlılığı gösterilmiştir. (ITO/**8**/Au yapısında ac iletkenliğin frekansla değişiminin benzer şekilde olduğu gözlemlenmiştir.)




**Şekil 6.10 :** ITO/**7**/Au Yapısının farklı sıcaklıklarda ac davranışı.

Ayrıntılı bir literatur taramasından sonucunda ftalosiyaninler gibi düzensiz katılardaki ölçülen toplam ac iletkenliğin aşağıda verilen, biri frekanstan bağımsız biri de frekansa bağımlı olmak üzere, iki bileşenden oluştuğu ve

$$\sigma_T(\omega,T) = \sigma_{dc} + \sigma(\omega) \qquad (2)$$

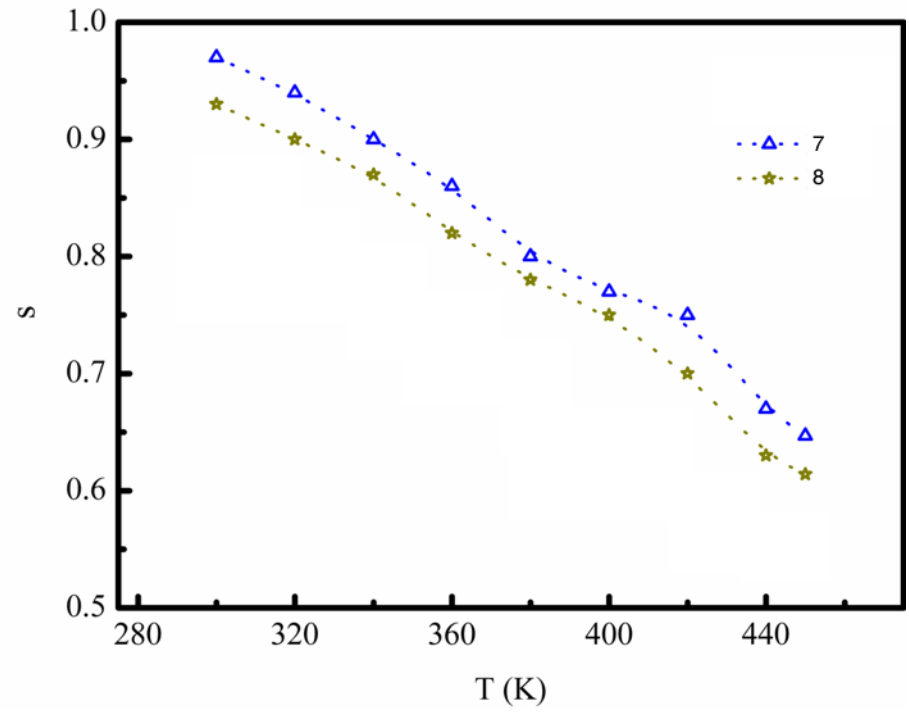
şeklinde verilebileceği görülür. Burada iletkenliğin frekansa bağlı olan kısmı, $\sigma(\omega)$,

$$\sigma(\omega) = A\omega^s \qquad (3)$$

şeklinde verilir [50-51]. Burada, A bir sabit, ω açısal frekans, frekansın üssü olan s ise sıcaklığa bağlı bir parametredir. $A\omega^s$ şeklindeki frekansa bağlı iletkenliğin mekanizmasını açıklamada kullanılan kuantum mekaniksel tünelleme ve bağlaşımlı

engel hoplama gibi değişik modeler geliştirilmiştir. Bu modellerin hemen hepsi "çift yaklaşıklığına" dayanır. Bu yaklaşımda, yüklerin hareketinin bir site çifti ile sınırlı olduğunu kabul eder. Ayrıca bu yaklaşımda, bir site çifti arasında hareket eden bir taşıyıcının dielektrik cevabının Debye tipinde olduğu, durulma zamanının siteler arasındaki uzaklık ve engel yüksekliği gibi rastgele bir değişkenin exponansiyel bir fonksiyonu olduğu kabul edilir. Kuantum mekaniksel tünelleme modeline göre, frekansın üssü olan s parametresinin sıcaklıktan bağımsız ve yaklaşık olarak 0.8 gibi sabit bir değere sahip olmalıdır. Diğer yandan, bağlaşımlı engel hoplama modeline göre ac iletkenliğin artan sıcaklıkla doğrusal olarak artması ve s parametresinin ise artan sıcaklıkla azalması gerekir.

Filmlerde ac yük iletim mekanizmasını aydınlatmak amacıyla, ölçülen frekansa bağlı iletkenlik verilerinin (Şekil 5.10) yüksek frekans bölgesindeki eğimlerinden frekansın üssü olan s parametreleri hesaplanmıştır. Şekil 5.11 her bir bileşik için hesaplanan s parametrelerinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekil' den açıkca görülebileceği gibi s parametresi sıcaklığın bir fonksiyonudur, tüm bileşikler içinde artan sıcaklıkla azalmaktadır. S parametresinin sıcaklığa bağlılığı göstermektedir ki bileşiklerde ac yük iletimi bağlaşımlı engel hoplama modeline uygun olarak gerçekleşmektedir.

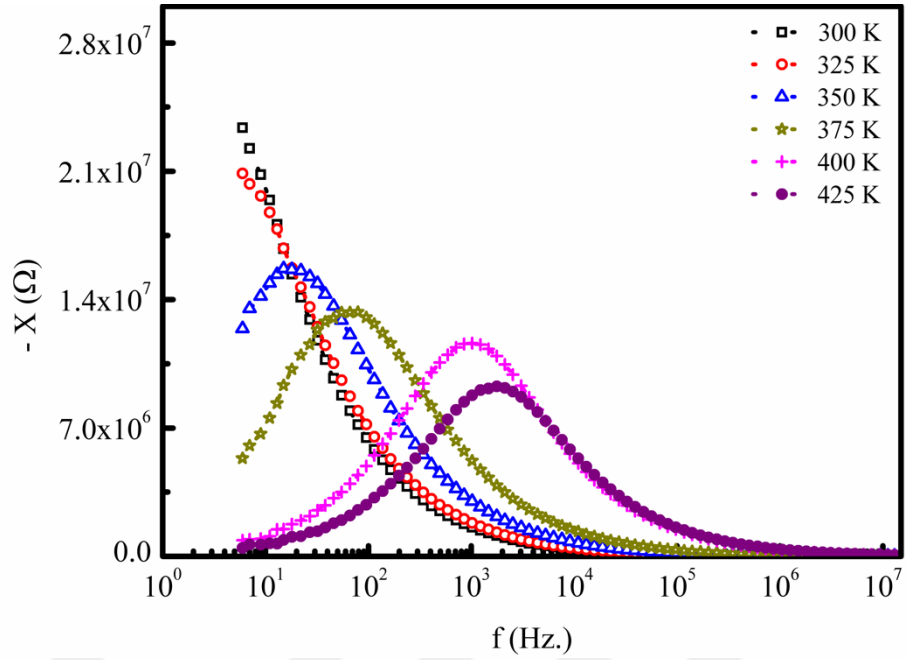



**Şekil 6.11 :** İncelenen bileşiklerde s parametresinin sıcaklıkla değişimi.

Ftalosiyanin bileşiklerinin ac davranışları empedans spektroskopi yöntemiyle incelenmiştir. Empedans spektroskopi ölçümleri oda sıcaklığı ile 450 K arasındaki farklı sıcaklıklarda ve 5 Hz.-13 MHz. Frekans aralığında gerçekleştirlmiştir. Komplex bir büyüklük olan empedans Z*

$$Z^*(\omega) = R + jX \qquad (4)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada, R ve X sırasıyla empedansın reeel ve sanal kısımlarıdır. Bir örnek olarak ITO/**7**/Au yapısında empedansın sanal kısmının frekansla değişimi Şekil 5.12'de gösterilmiştir. Şekil 5.12'den açık bir şekilde görülebileceği gibi ölçülen empedansın sanal kısmı, düşük frekanslarda, kuvvetle frekansa bağlılık gösterirken yüksek frekanslarda frekanstan bağımsız hale gelmektedir. Özellikle düşük sıcaklıklarda empedansın sanal kısmı (X) artan frekansla hızlı bir şekilde azalırken yüksek sıcaklıklarda ise artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ölçülen X' in frekansa bağlılığının incelenmesinde X'in, artan frekansla artarak bir maksimuma ulaştıktan sonra tekrar düşmeye başladığı ve belirli bir frekanstan sonra ise frekanstan bağımsız hale geldiği gözlemlenmiştir. X-f spektrumlarında gözlemlenen maksimumun artan sıcaklıkla yüksek frekanslara doğru kaydığı açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 5.12). Ayrıca, yine artan frekansla X-f maksimumlarının yayvanlaştığı (epedansın sanal kısmının büyüklüğünün artan sıcaklıkla azaldığı) görülmüştür. Empedans spektrumlarında gözlemlenen maksimumun gözlemlendiği frekansın artan sıcaklıkla yüksek frekanslara doğru kayması filmdeki yük iletiminin daha ziyade grain sınırları tarafından kontrol edilmesi şeklinde yorumlanmıştır. Artan sıcaklıkla dielektrik kayım maksimumunun yayvanlaşması ise filmlerde, sıcaklığa bağlı elektriksel ralaksasyon olaylarının varlığına yorumlanmıştır.

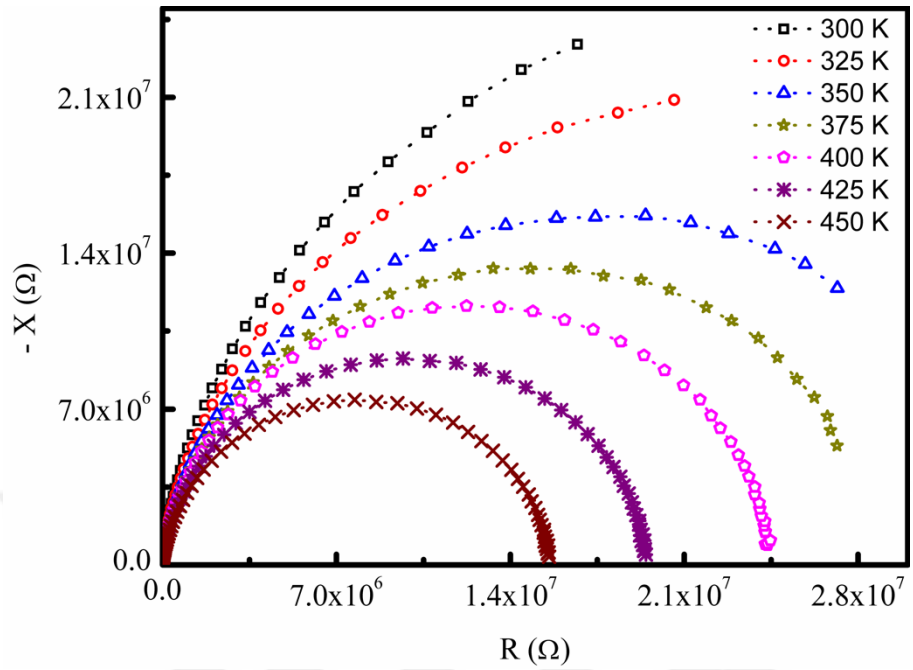



**Şekil 6.12 :** ITO/**7**/Au yapısında empedansın sanal kısmının frekansa bağlılığı.

Kayıp spektrumunun büyüklüğündeki (maksimumun gözlemlendiği pik'in yüksekliğinin düşmesi) azalma ise yapıda uzay yüklerinin varlığına bağlanmıştır. İncelenen diğer bileşiklerde de X-f spektrumlarının benzer davranış gösterdikleri bulunmuştur. Ölçülen X-f spektrumları arasındaki tek farkın maksimumların farklı frekanslarda gözlemlenmiş olmasıdır. Bileşiklerin empedanslarının reel kısımlarının (R) frekansa bağlıklarında ise R'nin artan frekansla hızlı bir şekilde azalarak belirli bir frekanstan sonra frekanstan bağımsız hale geldiği görülmüştür. Düşük frekanslarda R'nin artan frekansla azalması, ki bu filmlerin negatif sıcaklık katsayısına sahip olduklarını göstermektedir, durulma mekanizmasının yavaş gerçekleşmesine bağlanmıştır. Yüksek frekanslarda frekanstan bağımsız R davranışı ise barrier özelliklerinin düşmesi sonucu uzay yüklerinin salınımına yorumlanmıştır [52].

Şekil 5.13'de 5 Hz ile 13 MHz. frekans aralığında farklı sıcaklıklarda ölçülen empedansın reel kısmının sanal kısmına karşı grafiği gösterilmiştir. Bileşiklerin oda sıcaklığından 350 K'e kadarki sıcaklıklarda empedans spektrumlarının yarım daire oluşturma eğilimindeki eğrilerden oluştuğu görülmüştür. Artan sıcaklıkla, bu eğrilerin yarım daireye tamamlandığı gözlemlenmiştir. Yarım daireler oluşturma eğilimindeki empedans spektrumları yapının düşük sıcaklıklarda kapasitif davranışına yorumlanmıştır. Şekil 5.13 den açıkca görülebileceği gibi yüksek

sıcaklıklarda ölçülen empedans spektrumlarının merkezi reel eksenin altında kalan yarım dairelerden oluşmaktadır.

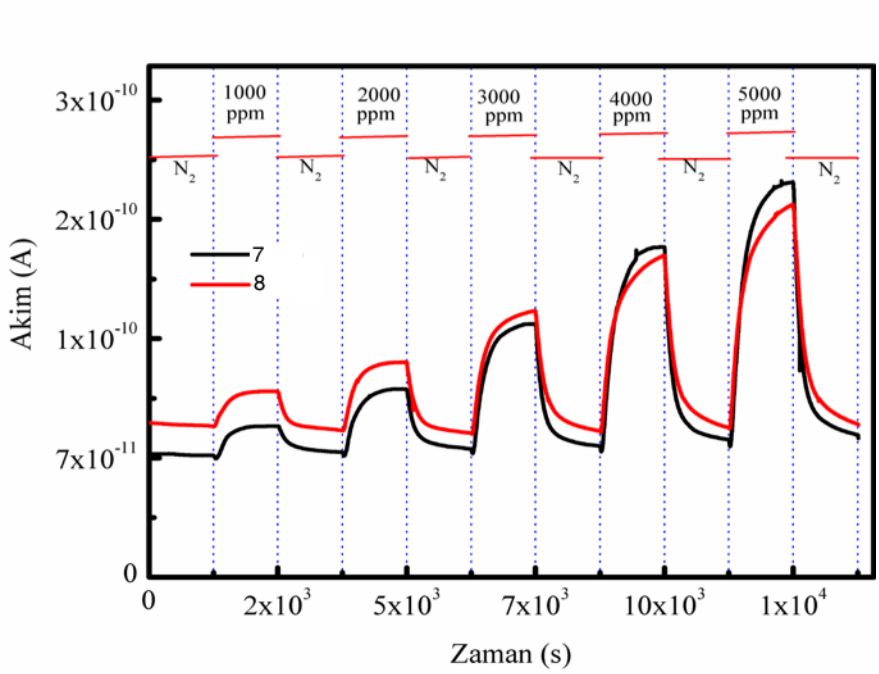



**Şekil 6.13 :** ITO/**7**/Au yapısının gösterilen sıcaklıklarda ölçülen empedans spektrumu

Yine Şekil 5.13'den de açıkca görülemektedir ki artan sıcaklıkla yarım dairelerin yarıçapları küçülmektedir. Görülebileceği gibi bileşiklerin empedans spektrumları farklı yarıçaplara sahip yarım dairelerden oluşmaktadır. Empedans spektrumunda merkezi reel eksenin altında kalan yarım daireler bileşiklerdeki relaksasyon mekanizmasının Debye modeline uymadığı şeklinde yorumlanmıştır. Düşük ve yüksek sıcaklıklarda ölçülen empedans spektrumlarından elde edilen sonuçlar yapının düşük ve yüksek sıcaklıklarda farklı elektriksel eşdeğer devrelerle temsil edilebileceğini göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda gözlemlenen yarım daireler oluşturma eğilimindeki empedans spektrumları yapının paralel bağlı bir RC devresine seri bağlanmış bir başka dirençten oluşan bir elektriksel devre ile temsil edilebileceğini göstermektedir. Eşdeğer devredeki seri direnç bağlantı noktalarından kaynaklanan direnci, kapasitöre paralele bağlı olan direnç ise malzemenin bulk direncini temsil etmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gözlemlenen merkezi reel eksenin altında kalan yarım daireler şeklindeki empedans spektrumları ise elektriksel eşdeğer devreye bir sabit faz elemanının dahil edilmesi gerektiğini göstermektedir [53]. Tez kapsamında sentezlenen diğer bileşiklerin empedans spektrumlarının da benzer davranış içerisinde oldukları bulunmuştur. Bileşiklerin empedans spektrumlarının

incelenmesinde yarım daire şeklindeki eğrilerin yarım daireye tamamlandığı sıcaklıkların sırasıyla ZnPc için 375 K, CoPc için 380 K, **8** için ise nin 330 K olduğu bulunmuştur.

Gaz algılama özellikleri incelendiğinde **7** ve **8**'nin sadece etanol buharına cevap verdikleri bulunmuştur. Şekil 5.14'de algılayıcı olarak **7** ve **8**'nin transduser olarak da interdijital transduser yapısının kullanıldığı sensörlerde etanol buharının farklı konsantrasyonları için elde edilen cevap karakteristiği gösterilmiştir.




**Şekil 6.14 : 7** ve **8**'nin Oda sıcaklığında etanol buharına cevap karakteristikleri

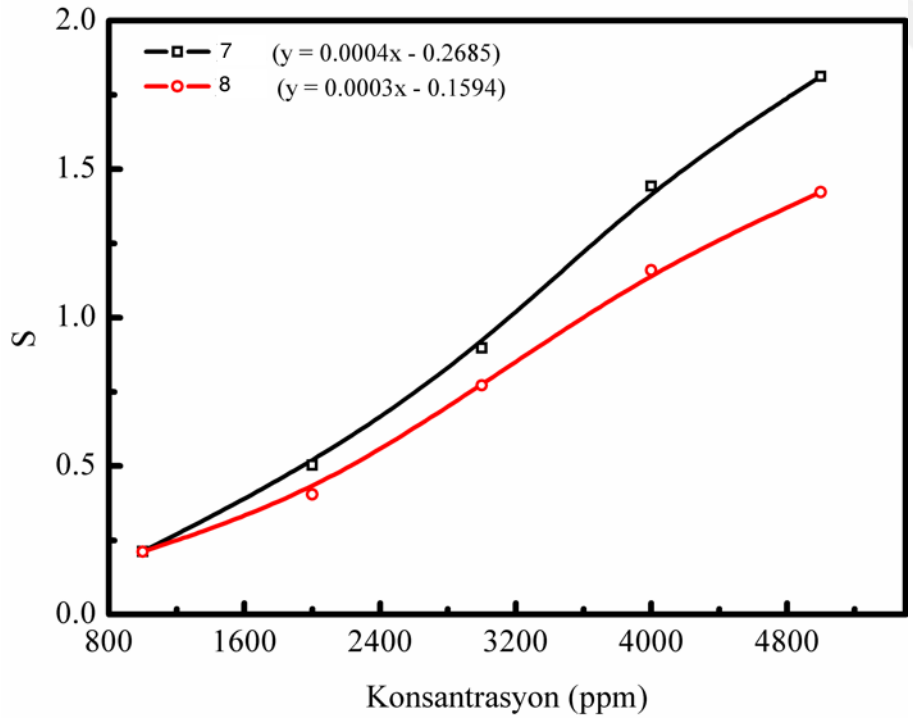
20 dakika süreyle etanol buharına maruz bırakma ve 20 dakika süreyle kuru azot gazı ile yıkama şeklinde gerçekleştirilen ölçümlerde, sensör yüzeyi etanol buharı ile temas etttiği anda sensör akımı hızlı bir şekilde artmaktadır. İlerleyen zamanla sensör akımının artış hızı yavaşlamakta ve bir doyum durumuna gitme eğilimi sergilemektedir. Sensör yüzeyinin etanol buharı ile temasının kesilmesi durumunda (yıkama aşaması) ise, sensör akımının başlangıçta hızlı bir şekilde azaldığı ve ilerleyen zamanla sensör akımının başlangıç değerine neredeyse tekrar döndüğü görülmüştür. Etanol buharının 5 farklı konsantrasyonu için gerçekleştirlen ölçümlerde benzer davranışalr gözlemlenmiştir. Algılayıcı yüzeyinin hedef moleküllerle etkileşmesi durumunda sensör akımındaki artış, ftalosiyanin bileşiklerinin p-tip iletkenlik gösterdikleri göz önüne alınarak, ftalosiyanin molekülünden adsorplanan gaz moleküllerine elektron transferi ile açıklanmıştır.

Şekil 5.14'ün dikkatlice incelenmesinden görülecektir ki filmlerin aynı konsantrasyondaki etanol buharına tepkileri farklıdır. Bu da ftalosiyanin bileşiklerinin merkezinde bulunan metal iyonunun gaz algılama da aktif rol aldığının göstergesi olarak yorumlanmıştır.

Bileşiklerin etanol buharını algılama performansları duyarlıkları hesaplanmak suretiyle karşılaştırılmıştır. Sensör duyarlığı, S

$$S = \frac{\Delta I}{I_0}$$

olarak tanımlanmıştır. Burada $\Delta I$ belirli bir konsantrasyonda gaz maruz bırakılan sensörün akımındaki değişim, $I_0$ ise azot ortamındaki sensör akımıdır. Ölçülen cevap karakteristiklerinden hesaplanan sensör duyarlıklarının etanol konsantrasyonu ile değişimi Şekil 5.15'de gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi sensör duyarlıkları artan etanol buharı ile doğrusal olarak artmaktadır. Gaz algılama ölçümlerinden elde edilen verilerin analizinden **7** bileşiğinin hemen tüm konsantrasyonlar için duyarlığının daha yüksek olduğunu göstermiştir.




**Şekil 6.15 : 7** ve **8** için sensör duyarlıklarının konsantrasyona bağlılığı.

## 6.5 Sonuçlar

Tez kapsamında pirol gruplarıyla sübstitüe non-periferal simetrik metalli ftalosiyaninler ve asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi, karakterizasyonları yapılarak modifiye elektrotlar hazırlanmış, elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen ftalosiyaninlerin ac ve dc iletkenlikleri gibi elektriksel özelliklerinin yanı sıra gaz sensör özellikleri de incelenmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde; ftalosiyanin bileşiklerinin moleküler yapılarının yanı sıra merkezi metal atomunun da gaz algılamada etkin bir rol oynadığı görülmüştür. Ayrıca, **7** ve **8**' nin test edilen uçucu organik buharları arasında etanol buharının özellikle yüksek konsantrasyonlarını algılamada kullanılabileceği görülmüştür. **7** ve **8** tabanlı sensörlerin etanol buharına cevap ve geri dönüşüm sürelerinin oldukça kısa olduğu ve sensör cevabının tamamen geri dönüşebilir olduğu bulunmuştur. Sensör akımının geri dönüşebilirliği hedef moleküllerle algılayıcı yüzey arasındaki etkileşmenin kimyasal adsorpsiyondan daha ziyade fiziksel adsorpsiyon olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

## KAYNAKLAR


[1] **Robertson I. M., Linstead R. P.,** (1936). C. E. Dent. *Nature London, 135*, 506

[2] **Kadish, K. M., Smith, K. M., Guilard, R.**, (2003). *Porphyrin Handbook, Vol. 15*. 61-116.

[3] **Kadish, K. M., Smith, K. M., Guilard, R.**, (2003). *Porphyrin Handbook, Vol. 15*. 125-155.

[4] **Kobayashi, N., Sasaki, N., Higashi, Y., Osa, T.,** (1995), Regiospecific and nonlinear substituent effects on the electronic and fluorescence spectra of phthalocyanines, *Inorganic Chem.,34(7),* 1636-1637

[5] **Kadish, K. M., Smith, K. M. Guilard, R.** (2000). The porphyrin handbook, volume 19, 105-146.

[6] **Dandridge, A. G., Drescher, H. A. E., Thomas, J.**, (1929), *Great Britain Patent No*. 322169. Retrieved from Google Patents.

[7] **Löbbert, G.,** (2000), *Phthalocyanines, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.*

[8] **Kerdcharoen, T., Kladsomboon, S.** (2013) *Optical Chemical Sensor and Electronic Nose Based on Porphyrin and Phthalocyanine.* In: Tuantranont A. (eds) Applications of Nanomaterials in Sensors and Diagnostics. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors (Methods and Applications), vol 14. Springer, Berlin, Heidelberg.

[9] **Akrajas SMM, Yahaya M** (2002) Enriching the selectivity of metalloporphyrins chemical sensors by means of optical technique. Sens Actuators B Chem 85:191–196

[10] **Spadavecchia, J., Ciccarella, G., Siciliano, P., Capone, S., Rella, R.,** (2004). Spin-coated thin films of metal porphyrin–phthalocyanine blend for an optochemical sensor of alcohol vapours. *Sensors and Actuators B: Chemical, 100*, 88–93.

[11] **Muthukumar, P., John, S.A.,** (2011). Highly sensitive detection of HCl gas using a thin film of meso-tetra (4-pyridyl) porphyrin coated glass slide by optochemical method. *Sensors and Actuators B: Chemical, 159*, 238–244.

[12] **Spadavecchia, J., Ciccarella, G., Rella, R., Capone, S., Siciliano, P.,** (2003). Metallophthalocyanines thin films in array configuration for electronic optical nose applications. *Sensors and Actuators B: Chemical, 96*, 489–497.

[13] **Calvete, M.J., Silva, M., Pereira, M.M., Burrows, H.D.,** (2013). Inorganic helping organic: recent advances in catalytic heterogeneous oxidations by immobilised tetrapyrrolic macrocycles in micro and mesoporous supports. *RSC Advances, 3*, 22774–22789.

[14] **Hamza, A., Srinivas, D.,** (2009). Selective oxidation of benzyl alcohol over copper phthalocyanine immobilized on MCM-41. *Catalysis letters, 128*, 434–

442.

[15] **Pirouzmand, M., Amini, M.M., Safari, N.,** (2008). Immobilization of iron tetrasulfophthalocyanine on functionalized MCM-48 and MCM-41 mesoporous silicas: Catalysts for oxidation of styrene. *Journal of colloid and interface science, 319*, 199–205.

[16] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.** (Eds.), 1989. Phthalocyanines: properties and applications. VCH, New York, NY.

[17]. **Srinivas, N., Rao, S.V., Rao, D., Kimball, B., Nakashima, M., Decristofano, B., Rao, D.N.,** (2001). Wavelength dependent studies of nonlinear absorption in zinc meso-tetra (p-methoxyphenyl) tetrabenzoporphyrin (Znmp TBP) using Z-scan technique. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 5*, 549–554.

[18] **de la Torre, G., Vázquez, P., Agulló-López, F., Torres, T.,** (2004). Role of Structural Factors in the Nonlinear Optical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds. *Chemical Reviews, 104*, 3723–3750.

[19] **Mfouo-Tynga, I., Abrahamse, H.,** (2015). Cell death pathways and phthalocyanine as an efficient agent for photodynamic cancer therapy. *International journal of molecular sciences, 16*, 10228–10241.

[20] **Manoto, S.L., Sekhejane, P.R., Houreld, N.N., Abrahamse, H.,** (2012). Localization and phototoxic effect of zinc sulfophthalocyanine photosensitizer in human colon (DLD-1) and lung (A549) carcinoma cells (in vitro). *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, 9*, 52–59.

[21] **Tynga, I., Houreld, N., Abrahamse, H.,** (2013). The primary subcellular localization of Zinc phthalocyanine and its cellular impact on viability, proliferation and structure of breast cancer cells (MCF-7). *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 120*, 171–176.

[22] **Manoto, S.L., Abrahamse, H.,** (2011). Effect of a newly synthesized Zn sulfophthalocyanine derivative on cell morphology, viability, proliferation, and cytotoxicity in a human lung cancer cell line (A549). *Lasers in medical science, 26*, 523–530.

[23] **Manoto, S.L., Houreld, N.N., Abrahamse, H.,** (2013). Phototoxic effect of photodynamic therapy on lung cancer cells grown as a monolayer and three dimensional multicellular spheroids. *Lasers in surgery and medicine, 45*, 186–194.

[24] **Singh, V.K., Kanaparthi, R.K., Giribabu, L.,** (2014). Emerging molecular design strategies of unsymmetrical phthalocyanines for dye-sensitized solar cell applications. *RSC Advances, 4*, 6970–6984.

[25] **Nazeeruddin, M.K., Humphry-Baker, R., Grätzel, M., Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Schneider, G., Hirth, A., Trombach, N.,** (1999). Efficient near-IR sensitization of nanocrystalline TiO 2 films by zinc and aluminum phthalocyanines. *Journal of porphyrins and phthalocyanines, 3*, 230–237.

[26] **Aranyos, V., Hjelm, J., Hagfeldt, A., Grennberg, H.,** (2001). Free-base tetra-arylphthalocyanines for dye-sensitised nanostructured solar cell applications. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 5*, 609–616.

[27] **He, J., Benkö, G., Korodi, F., Polívka, T., Lomoth, R., \AAkermark, B., Sun, L., Hagfeldt, A., Sundström, V.**, (2002). Modified phthalocyanines for

efficient near-IR sensitization of nanostructured TiO2 electrode. *Journal of the American Chemical Society, 124*, 4922–4932.

[28] **Amao, Y., Komori, T.,** (2003) Dye-sensitized solar cell using a TiO2 nanocrystalline film electrode modified by an aluminum phthalocyanine and myristic acid coadsorption layer. *Langmuir, 19*, 8872–8875.

[29] **Komori, T., Amao, Y.**, (2003). Dye-sensitized solar cell with the near-infrared sensitization of aluminum phthalocyanine. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 7*, 131–136.

[30] **Balraju, P., Kumar, M., Roy, M., Sharma, G.,** (2009). Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on modified iron phthalocyanine nanostructured TiO 2 electrode and PEDOT: PSS counter electrode. *Synthetic Metals, 159*, 1325–1331.

[31] **Reddy, P.Y., Giribabu, L., Lyness, C., Snaith, H.J., Vijaykumar, C., Chandrasekharam, M., Lakshmikantam, M., Yum, J.-H., Kalyanasundaram, K., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K.,** (2007). Efficient Sensitization of Nanocrystalline TiO2 Films by a Near-IR-Absorbing Unsymmetrical Zinc Phthalocyanine. *Angewandte Chemie International Edition, 46*, 373–376.

[32] **Giribabu, L., Kumar, C.V., Reddy, V.G., Reddy, P.Y., Rao, C.S., Jang, S.-R., Yum, J.-H., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M.,** (2007). Unsymmetrical alkoxy zinc phthalocyanine for sensitization of nanocrystalline TiO 2 films. *Solar Energy Materials and Solar Cells, 91*, 1611–1617.

[33] L. Giribabu, C. V. Kumar, M. Raghavender, K. Somaiah, P. Y. Reddy and P. Y. Rao, J. Nano Res., 2008, 2, 39–48.

[33] **Giribabu, L., Vijay Kumar, C., Raghavender, M., Somaiah, K., Yella Reddy, P., Venkateswara Rao, P.,** (2008). Durable unsymmetrical zinc phthalocyanine for near IR sensitization of nanocrystalline TiO2 films with non-volatile redox electrolytes, *Journal of Nano Research. Trans Tech Publ*, 39–48.

[34] **Cid, J.-J., Yum, J.-H., Jang, S.-R., Nazeeruddin, M.K., Martínez-Ferrero, E., Palomares, E., Ko, J., Grätzel, M., Torres, T.,** (2007). Molecular Cosensitization for Efficient Panchromatic Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie, 119*, 8510–8514.

[35] **Kadish, K. M., Smith, K. M., Guilard, R.**, (2003). *Porphyrin Handbook, Vol. 17*. 129-173.

[36] **Kadish, K. M., Smith, K. M., Guilard, R.**, (2003). *Porphyrin Handbook, Vol. 17*. 163-167.

[37] **Sharman, W. M., van Lier, J. E.,** (2003). *Porphyrin Handbook, 15*, 1.

[38] **Obirai, J., Rodrigues, N.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] **Rodrigues, N.P., Obirai, J., Nyokong, T., Bedioui, F.,** (2005). Electropolymerized Pyrrole-Substituted Manganese Phthalocyanine Films for

the Electroassisted Biomimetic Catalytic Reduction of Molecular Oxygen. *Electroanalysis, 17*, 186–190.

[40] **Sehlotho, N., Nyokong, T.,** (2006). Effects of ring substituents on electrocatalytic activity of manganese phthalocyanines towards the reduction of molecular oxygen. *Journal of Electroanalytical Chemistry, 595*, 161–167.

[41] **Özkaya, A., Hamuryudan, E., Bayir, Z., Bekaroğlu, Ö**., (2000). "Electrochemical properties of octakis (hydroxyethylthio)-substituted phthalocyanines". *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 4*, 689-697.

[42] **Esenpınar, A. A., Özkaya, A.R., Bulut, M., (**2011). "Synthesis and electrochemical properties of crown ether functionalized coumarin substituted cobalt and copper phthalocyanines". *Journal of Organometallic Chemistry, 696*, 3873-3881.

[43] **Gouloumis, A., Liu, S. G., Sastre, Á., Vázquez, P., Echegoyen, L., Torres, T.,** (2000). "Synthesis and electrochemical properties of phthalocyanine–fullerene hybrids". *Chemistry - A European Journal, 6*, 3600-3607.

[44] **Agboola, B., Ozoemena, K. I., Nyokong, T., (**2006). "Synthesis and electrochemical characterisation of benzylmercapto and dodecylmercapto tetra substituted cobalt, iron, and zinc phthalocyanines complexes". *Electrochimica Acta, 51*, 4379-4387.

[45] **Obirai, J., Nyokong, T.,** (2005). "Synthesis, electrochemical and electrocatalytic behaviour of thiophene-appended cobalt, manganese and zinc phthalocyanine complexes". *Electrochimica Acta, 50*, 5427-5434.

[46] **Alemdar, A., Özkaya, A. R., Bulut, M.,** (2009). "Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines". *Polyhedron, 28*, 3788-3796.

[47] **Nevin, W. A., Hempstead, M. R., Liu, W., Leznoff, C.C., Lever, A.**, (1987). "Electrochemistry and spectroelectrochemistry of mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanines". *Inorganic Chemistry, 26*, 570-577.

[48] **Liu, Y., Lin, X. Q.** (1999). "Electrochemistry and spectroelectrochemistry study of manganese phthalocyanine in nonaqueous media". *Chinese Journal of Analytical Chemistry, 27*, 1026-1028.

[49] **Quinton, D., Antunes, E., Griveau, S., Nyokong, T., Bedioui, F.,** (2011). "Cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry of a novel manganese phthalocyanine substituted with hexynyl groups". *Inorganic Chemistry Communications, 14*, 330-332.

[50] **Eliot, S. R.,** (1977). "A theory of a.c. conduction in chalcogenide glasses". *Philosophical Magazine, 36*, 1291-1304.

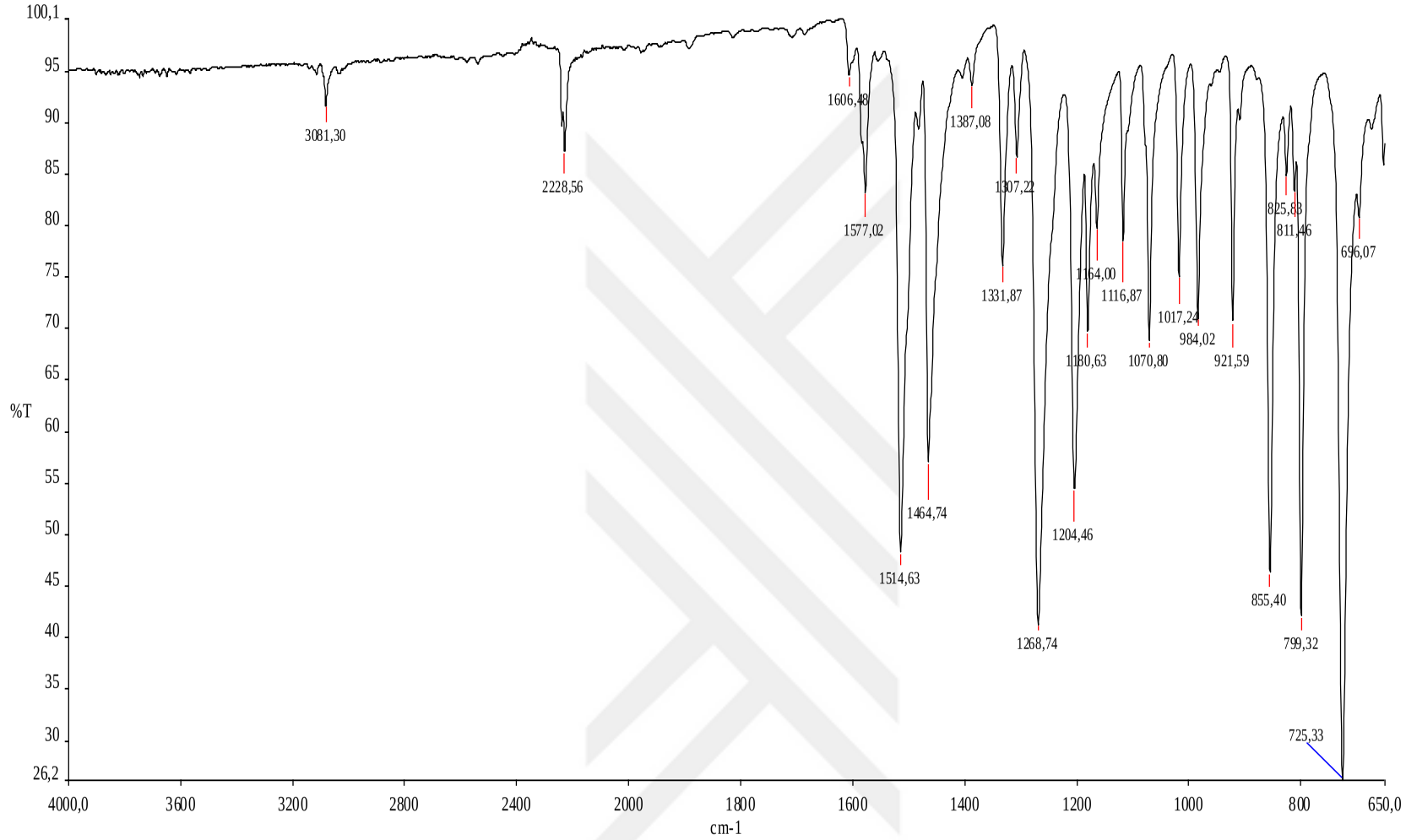
[51] **Jonscher, A.K.,** (1999). Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics 32*, R57.

[52] **Lily, K. K., Prasad K., Choudhary, R. N. P.,** (2008). "Impedance spectroscopy of (Na0.5Bi0.5)(Zr0.25Ti0.75)O3 lead-free ceramic". *Journal of Alloys and Compounds, 453*, 325-331.

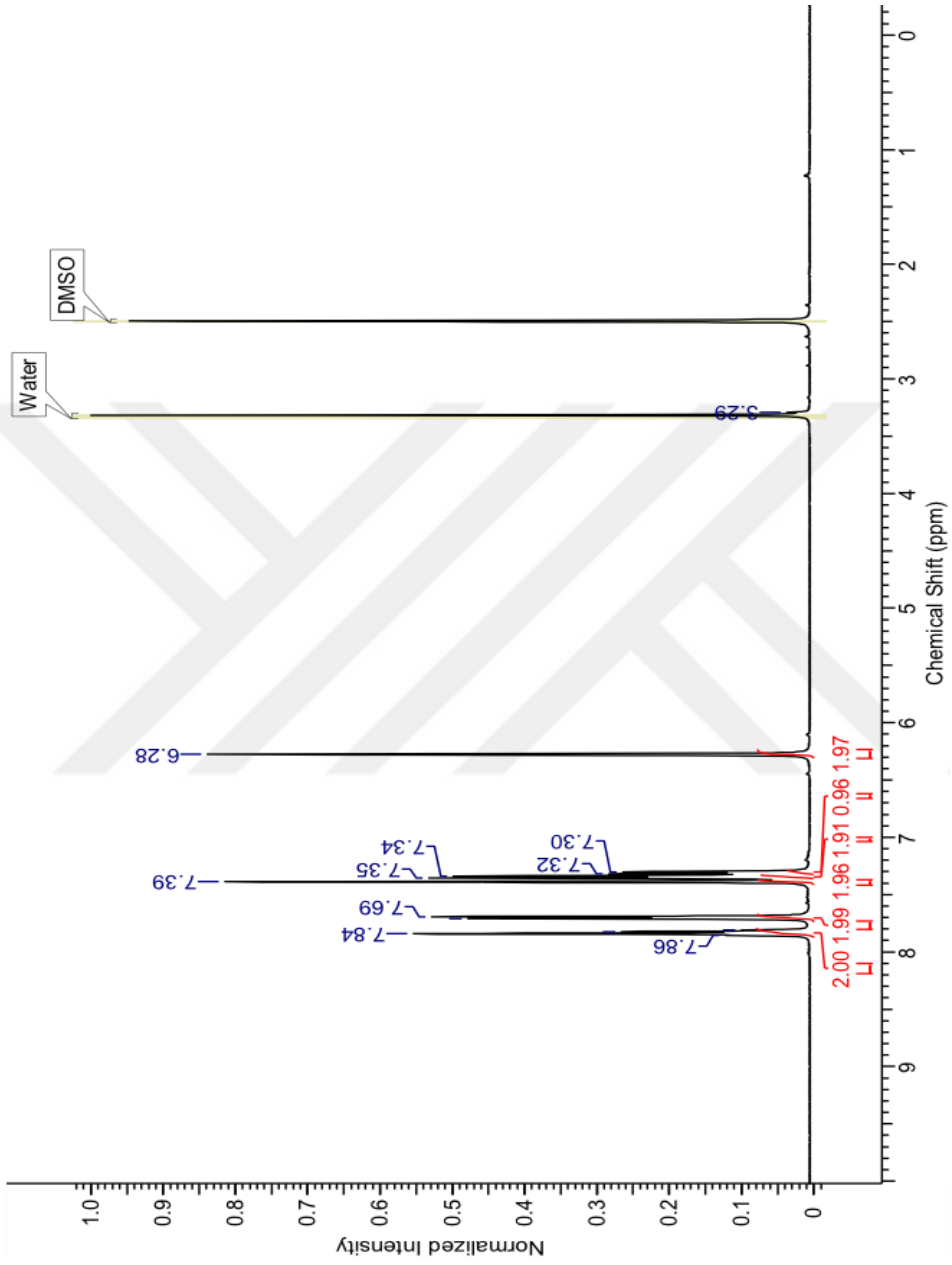
[53] **Macdonald, J.R.,** (1987). Impedance spectroscopy. *Wiley New York*.

**EKLER**

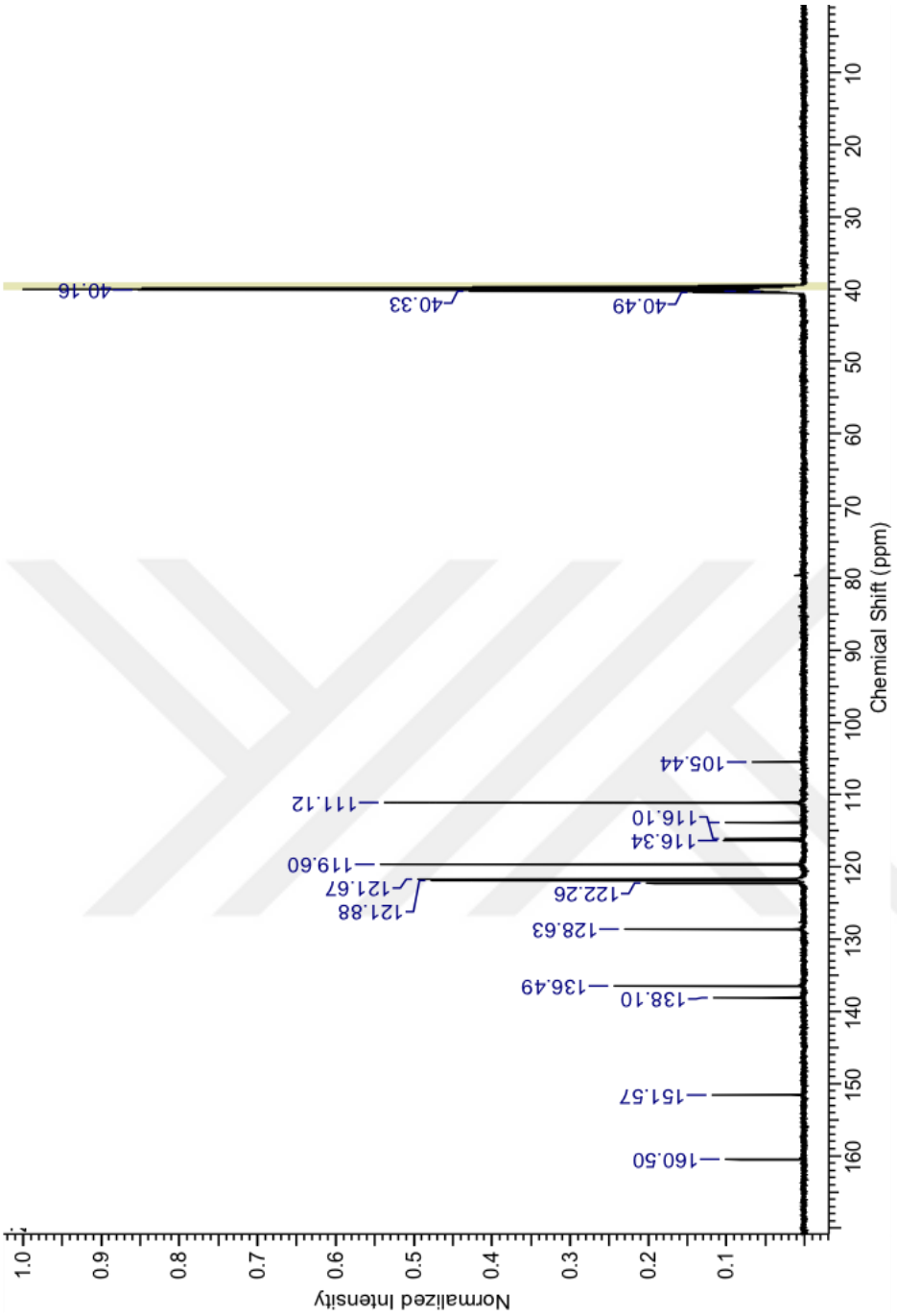
Ek A. Sentezlenen bileşiklerin spektrumları.



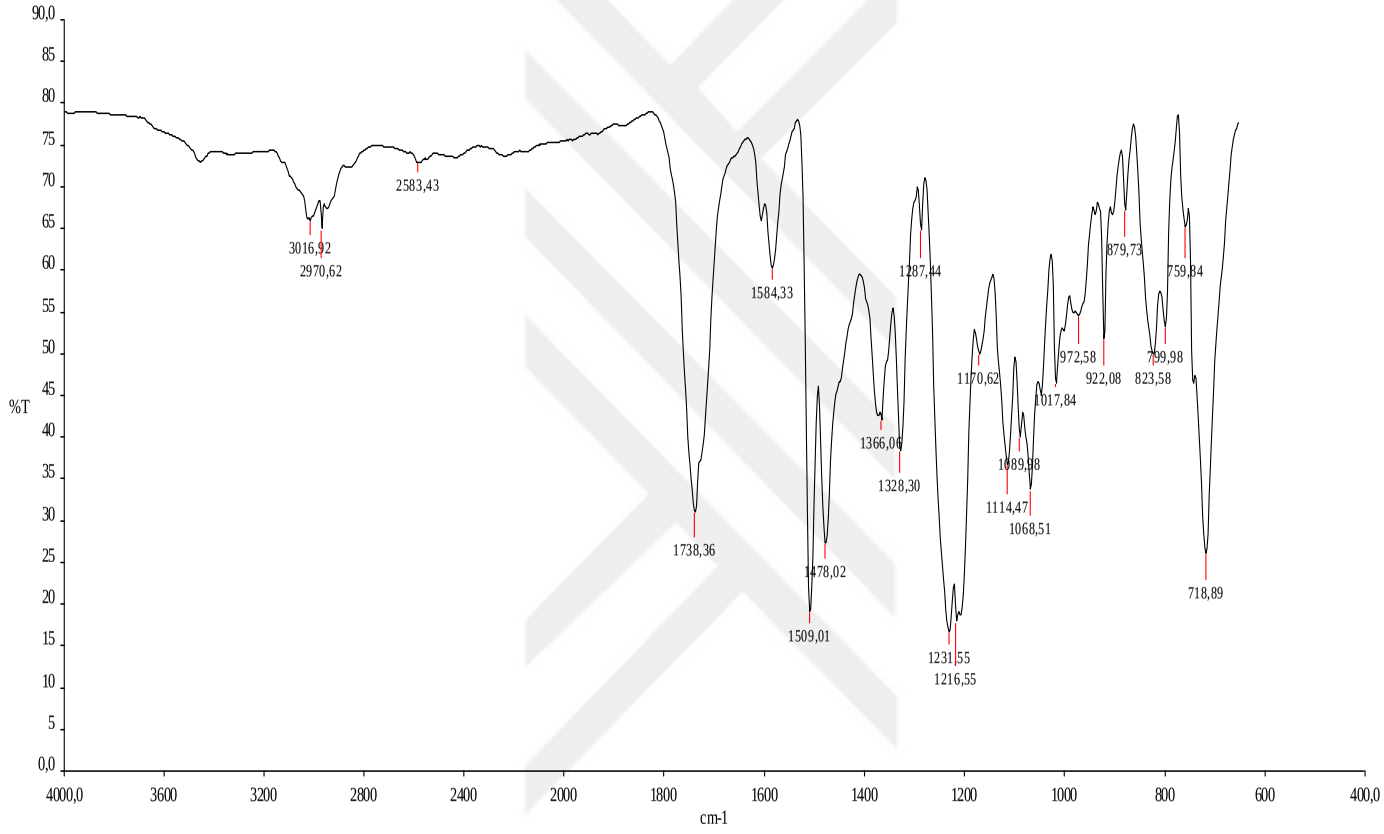

**Şekil A. 1** : **1** bileşiğinin FT-IR spektrumu



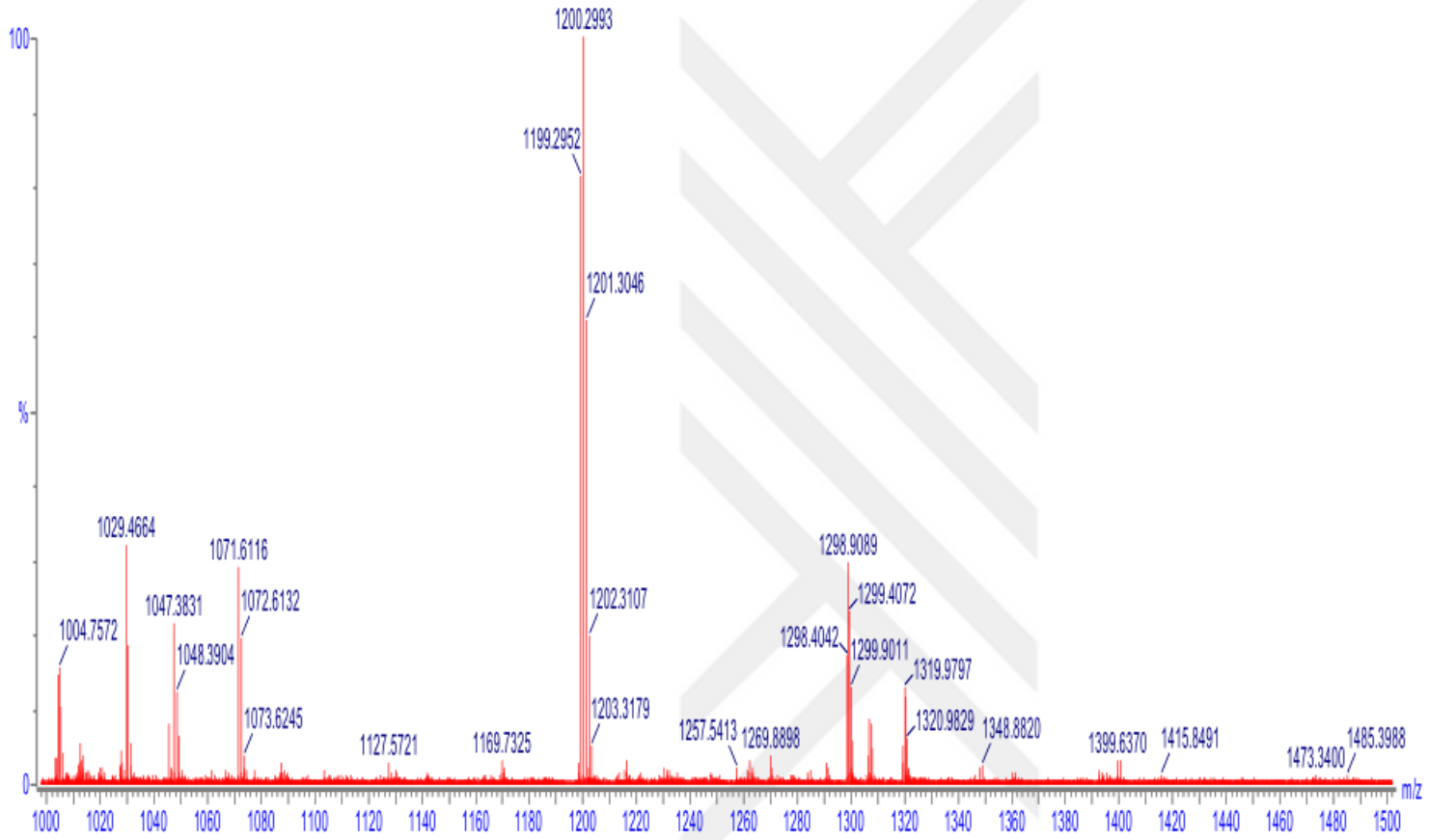

**Şekil A. 2: 1** bileşiğinin $^{1}$H NMR spektrumu.



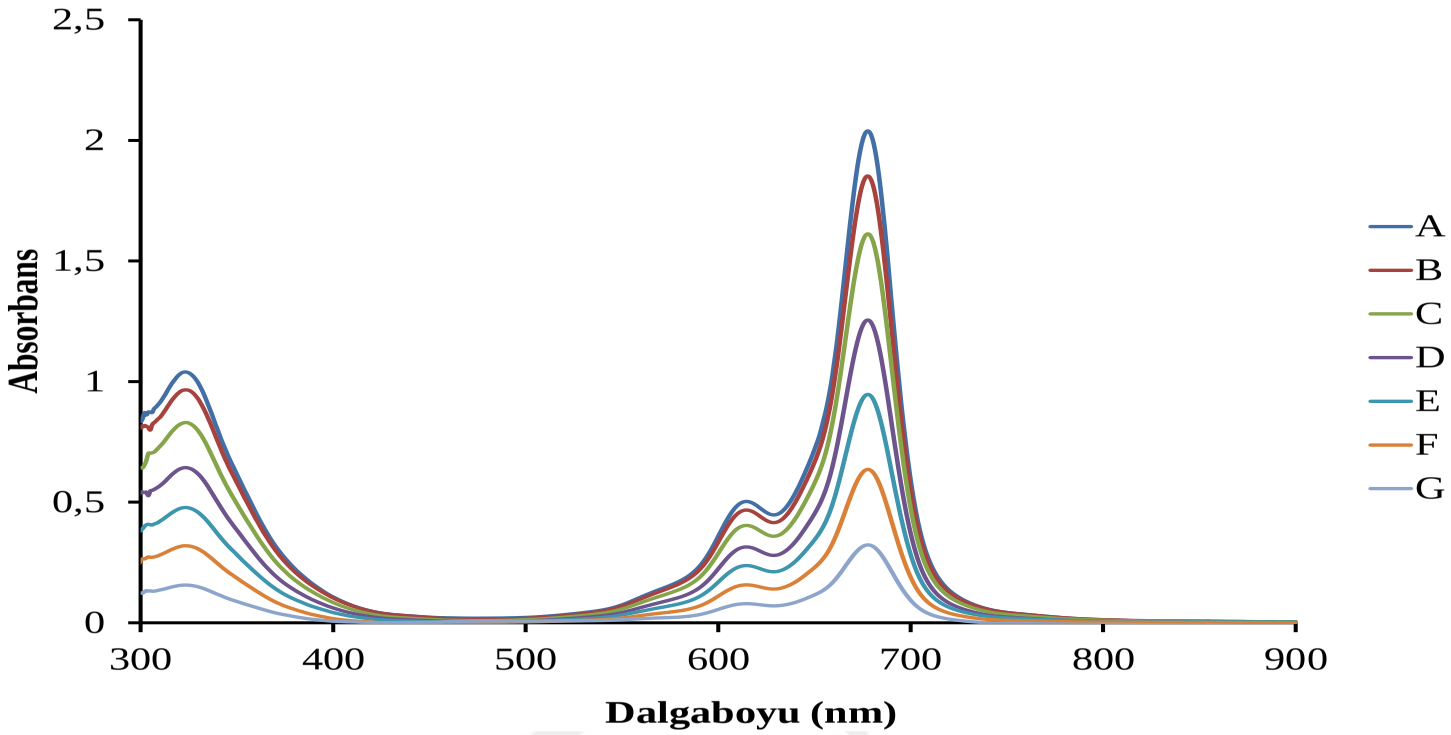

**Şekil A. 3: 1** bileşiğinin $^{13}C$ NMR spektrumu.



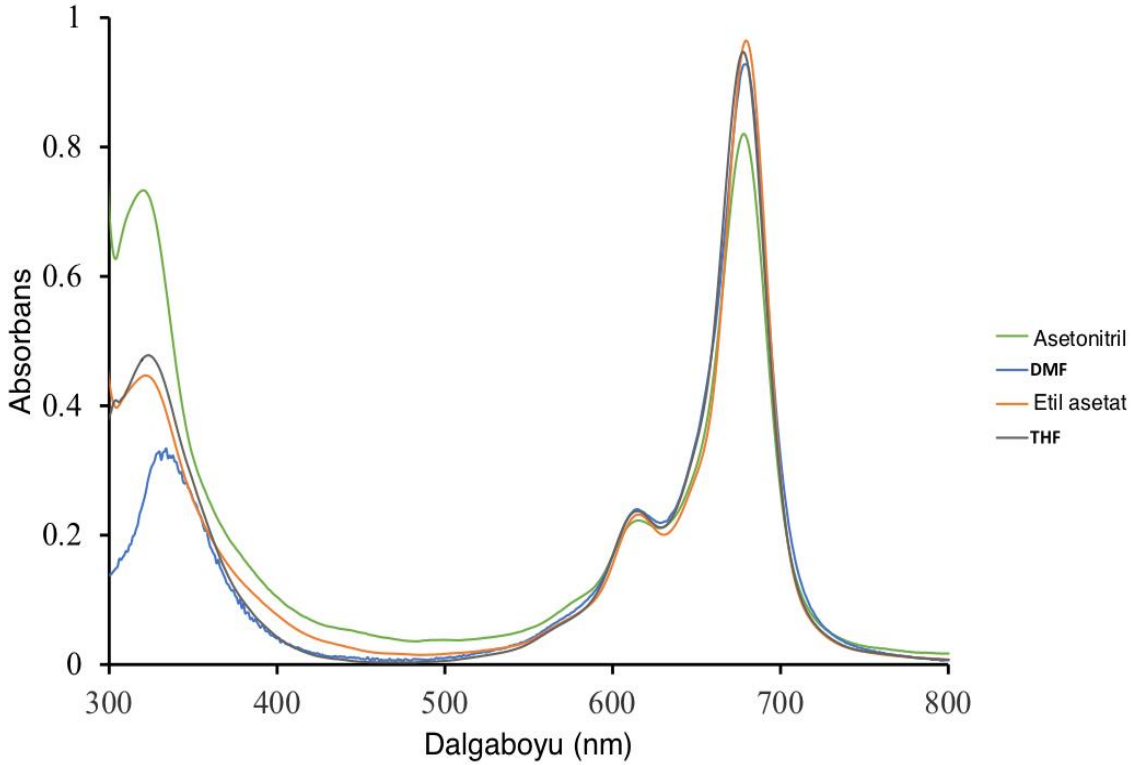

**Şekil A. 4 : 2** bileşiğinin FT-IR spektrumu.




**Şekil A. 5 : 2** bileşiğinin kütle spektrumu.

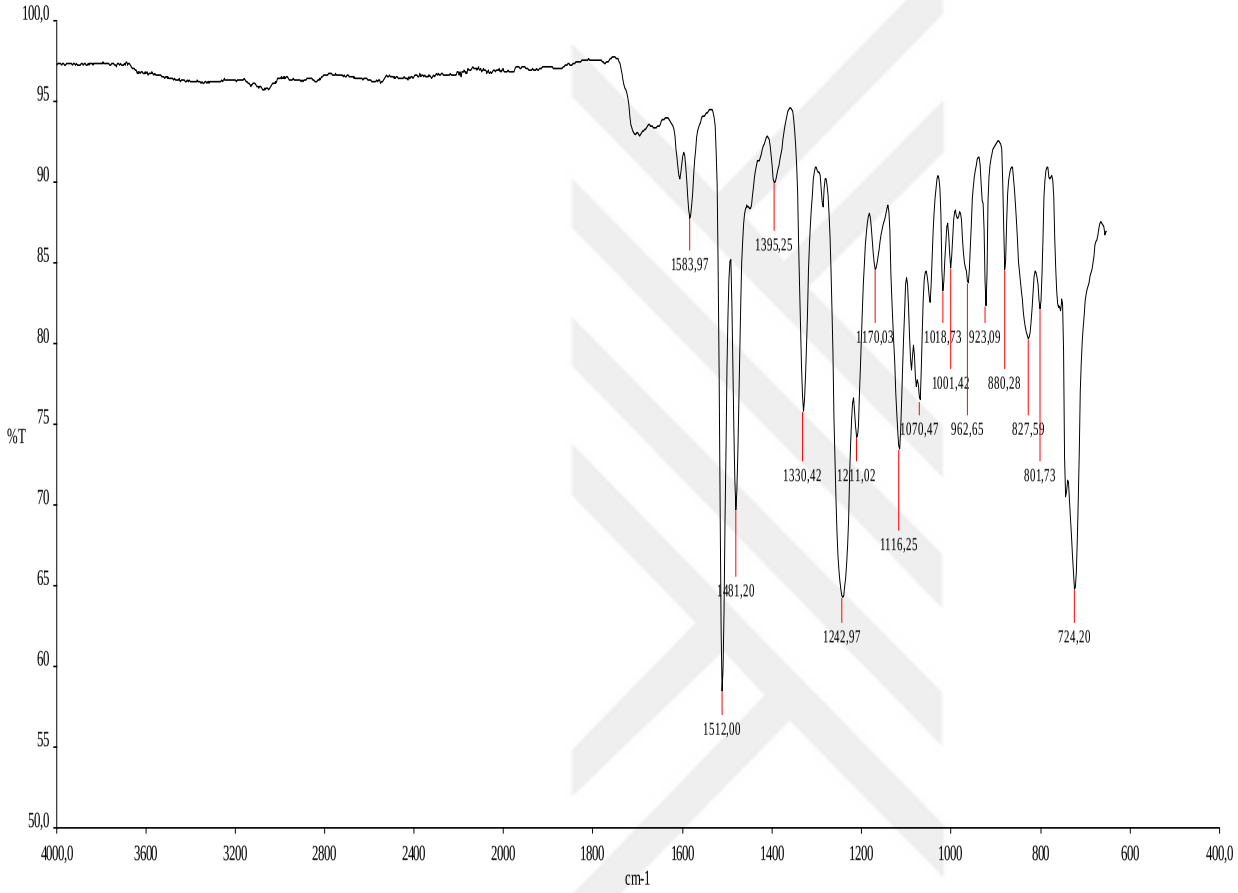



**Şekil A. 6** : **2** bileşiğinin UV-Vis spektrumu. 14 × $10^{-6}$ M (A), 12 × $10^{-6}$ M (B), 10 × $10^{-6}$ M (C), 8 × $10^{-6}$ M (D), 6 × $10^{-6}$ M (E), 4 × $10^{-6}$ M (F), 2 × $10^{-6}$ M (G).

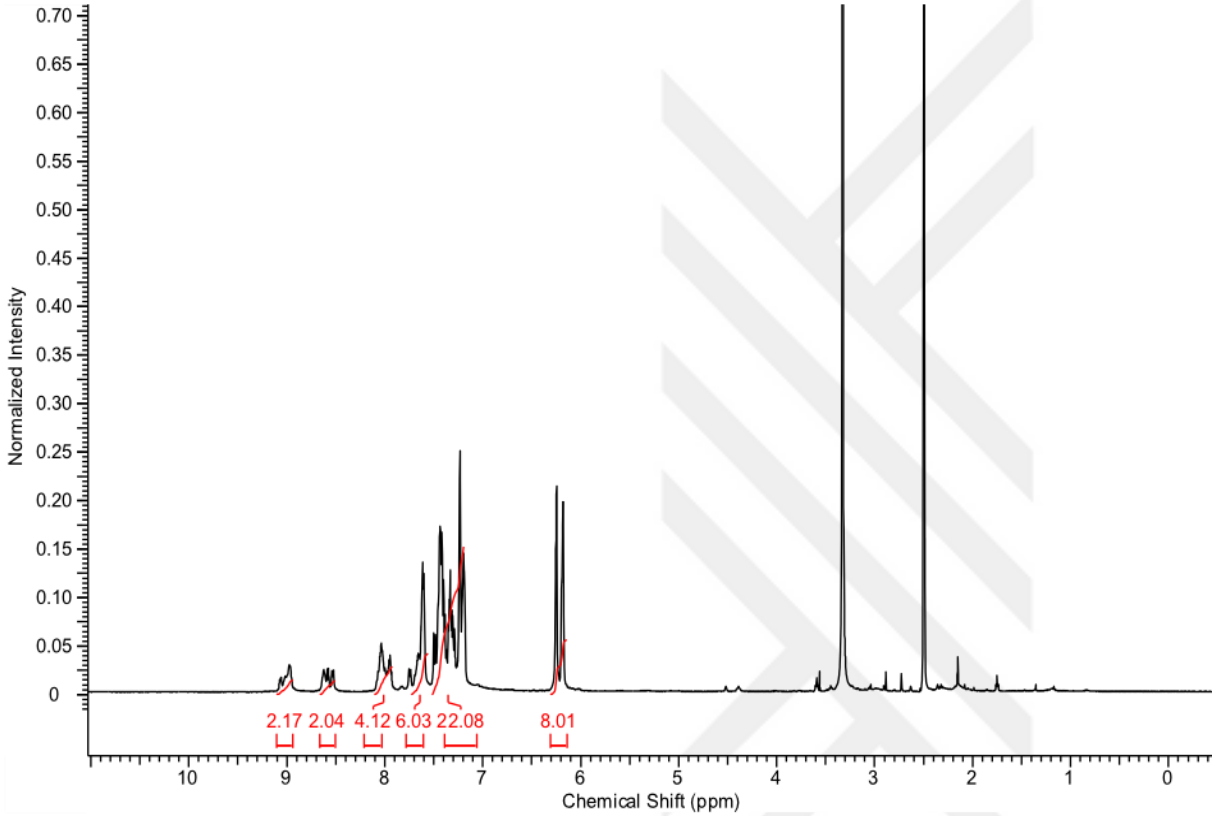



| | B | Q |
|---|---|---|
| Asetonitril | 320 | 678 |
| DMF | 330 | 679 |
| Etilasetat | 322 | 680 |
| THF | 323 | 678 |

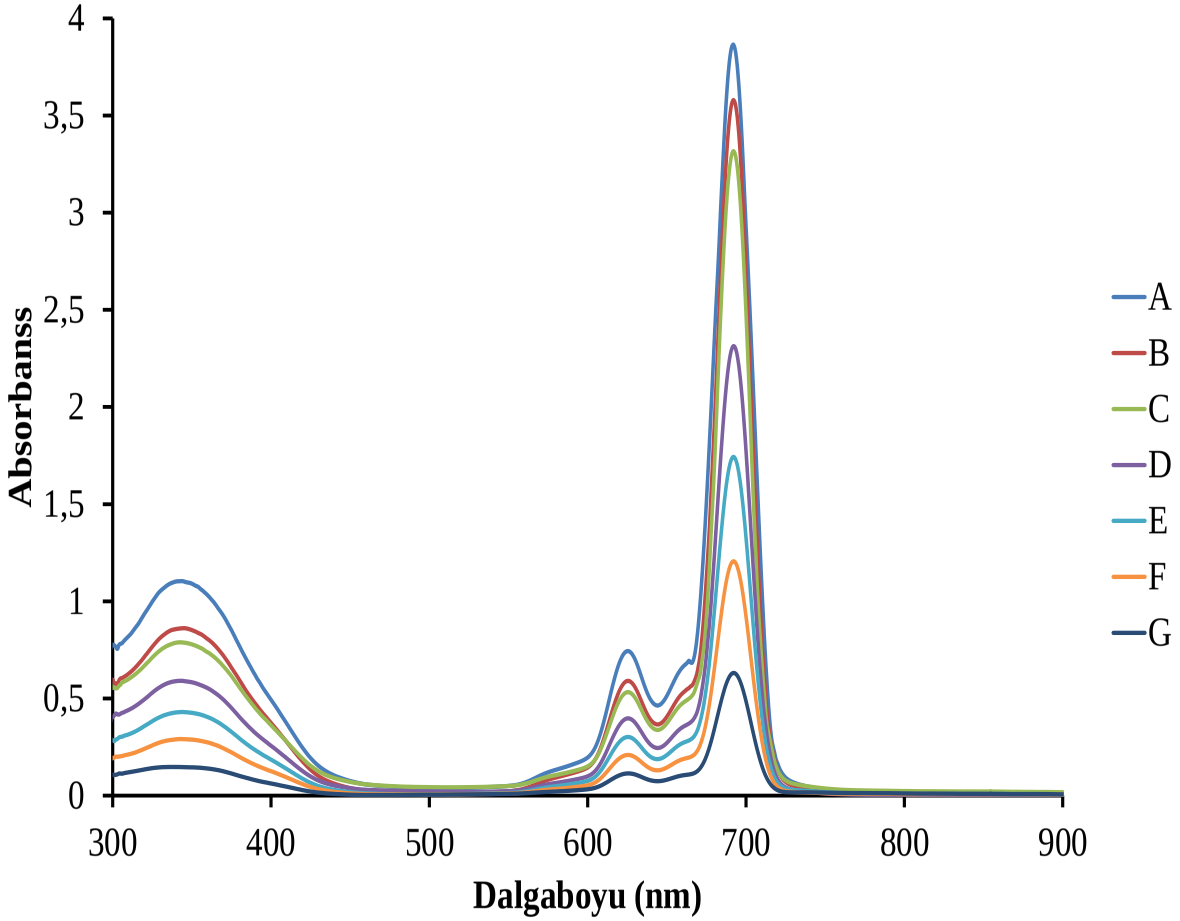
**Şekil A. 7 : 2** bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV spektrumu



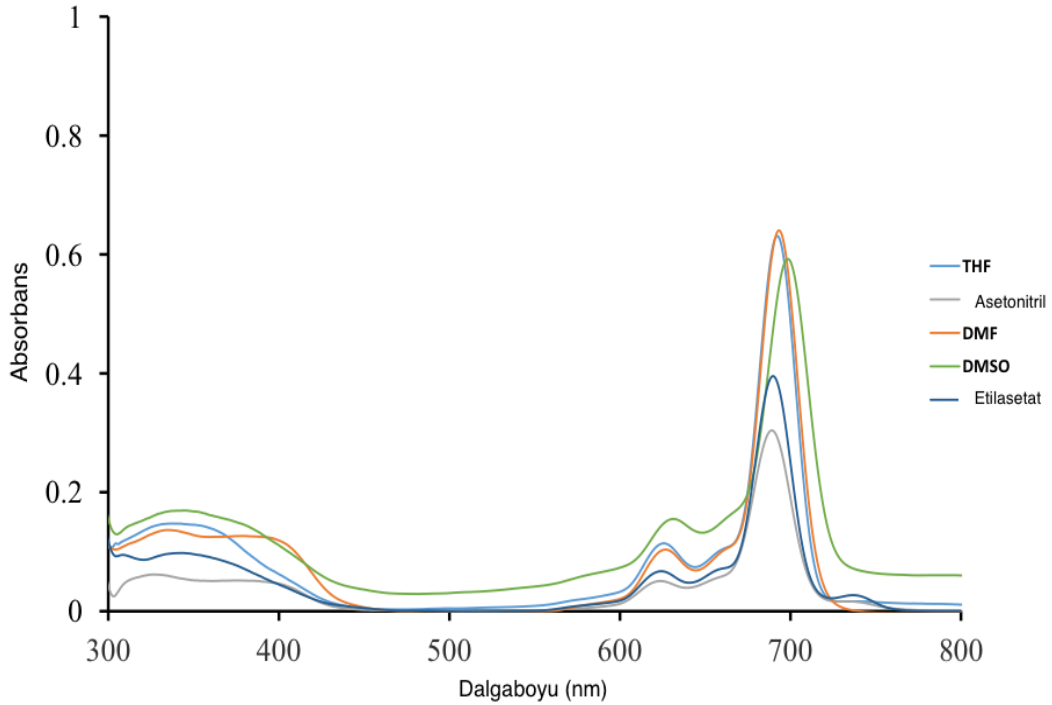

**Şekil A. 8** : **3** bileşiğinin FT-IR spektrumu.




**Şekil A. 9 : 3** bileşiğinin $^{1}H$ NMR spektrumu

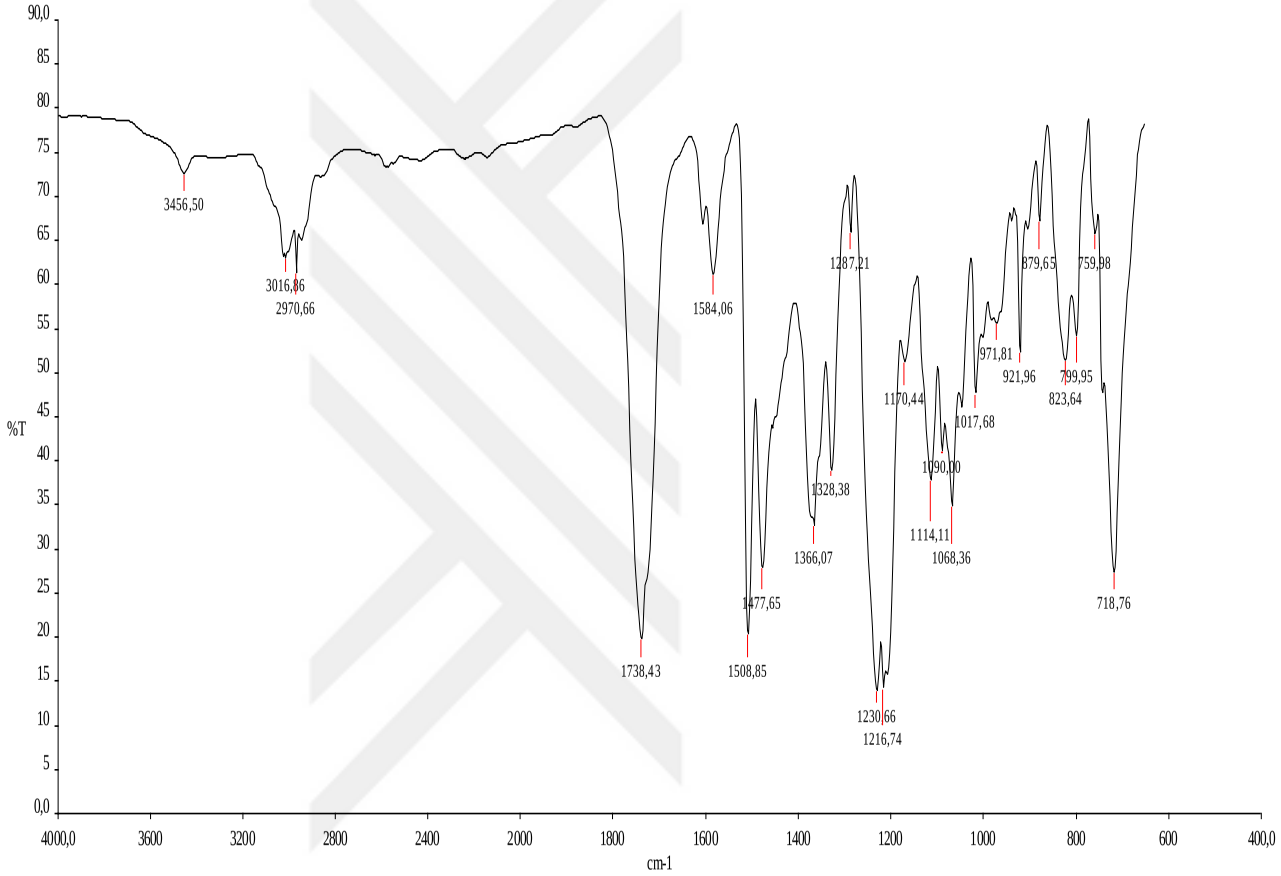



**Şekil A. 10 : 3** bileşiğinin UV-Vis spektrumu: 14 × $10^{-6}$ M (A), 12 × $10^{-6}$ M (B), 10 × $10^{-6}$ M (C), 8 × $10^{-6}$ M (D), 6 × $10^{-6}$ M (E), 4 × $10^{-6}$ M (F), 2 × $10^{-6}$ M (G).

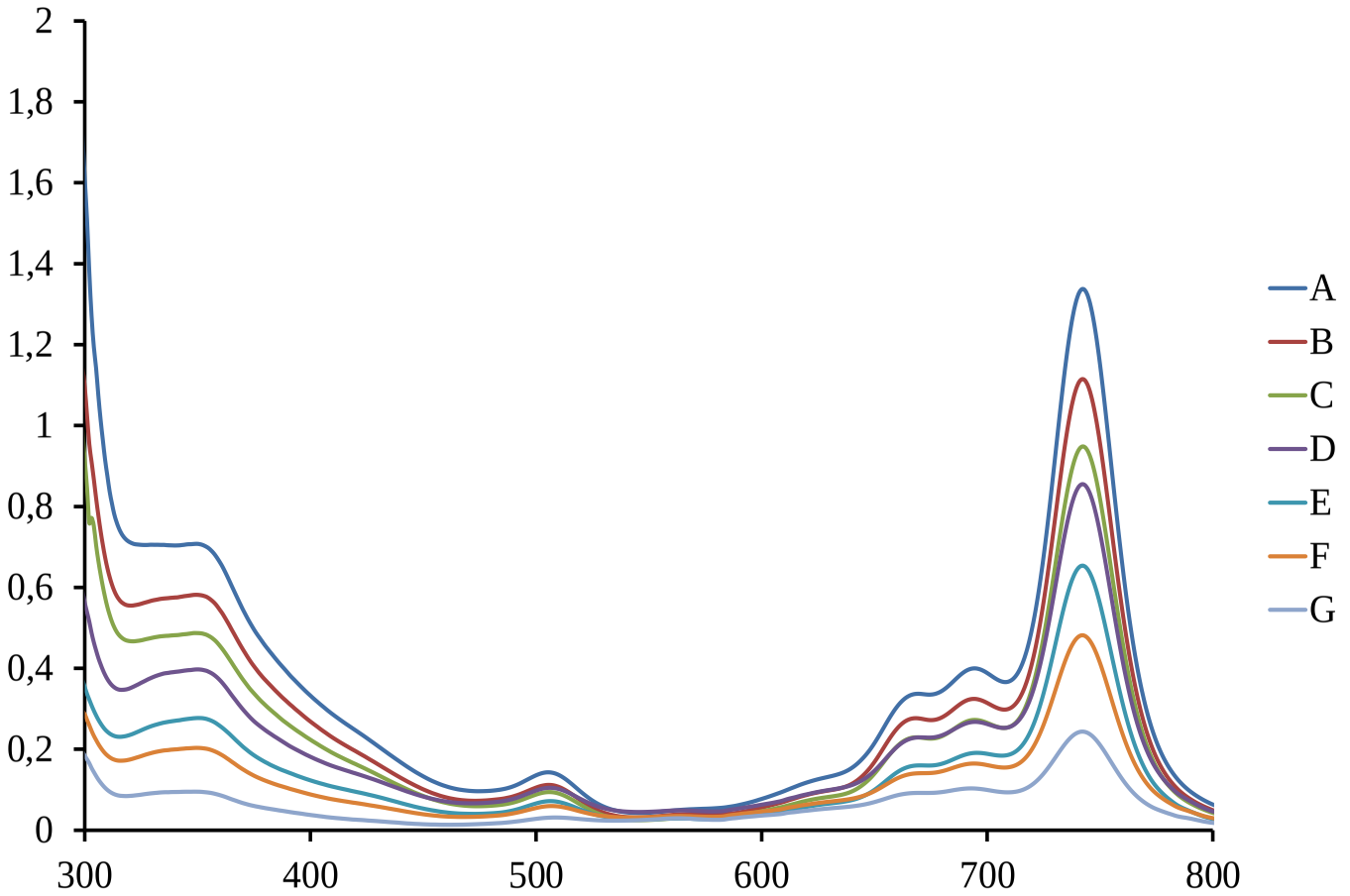



| | B | Q |
|---|---|---|
| Asetonitril | 334 | 689 |
| DMF | 345 | 693 |
| Etilasetat | 344 | 690 |
| THF | 340 | 692 |
| DMSO | 348 | 698 |

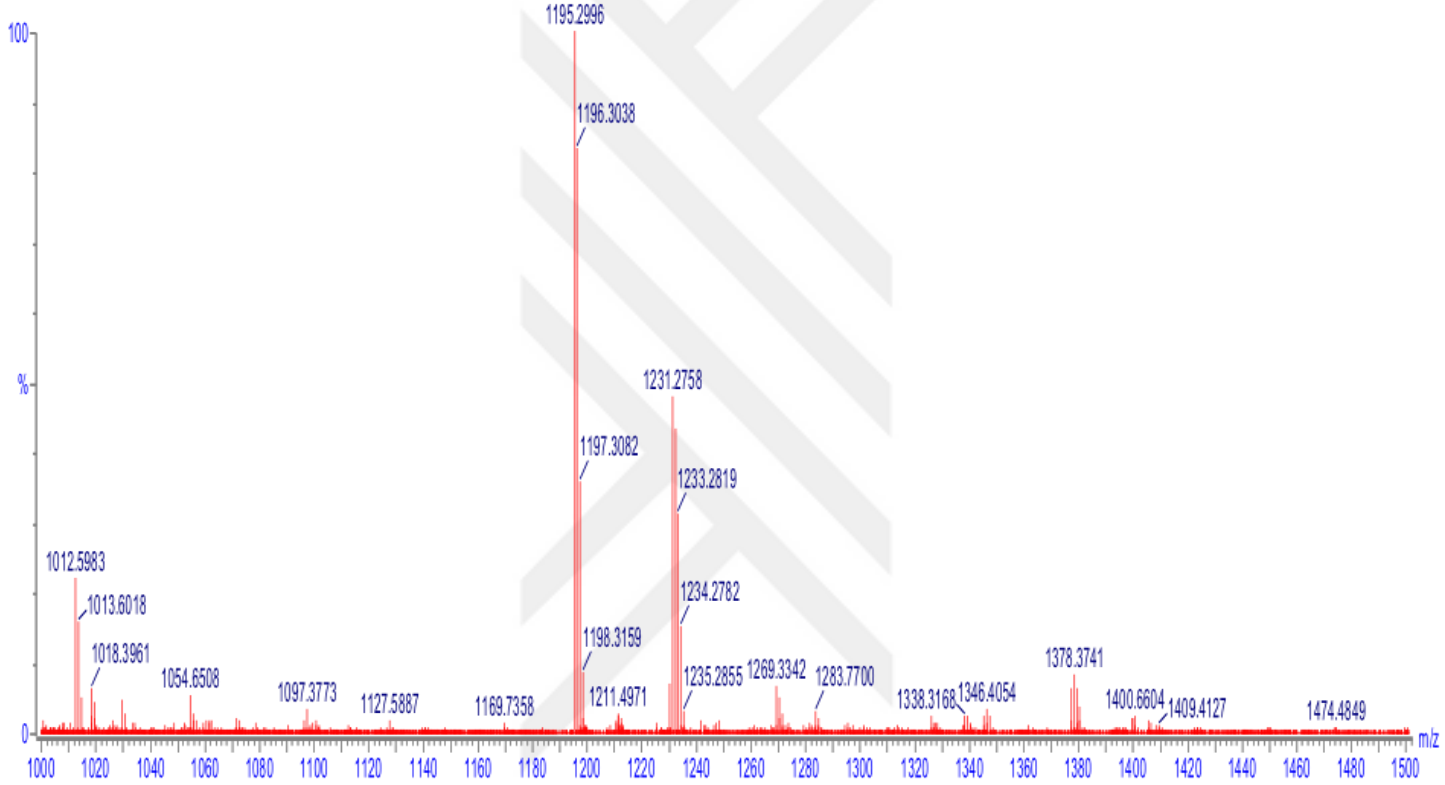
**Şekil A. 11 : 3** bileşiğinin farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumu



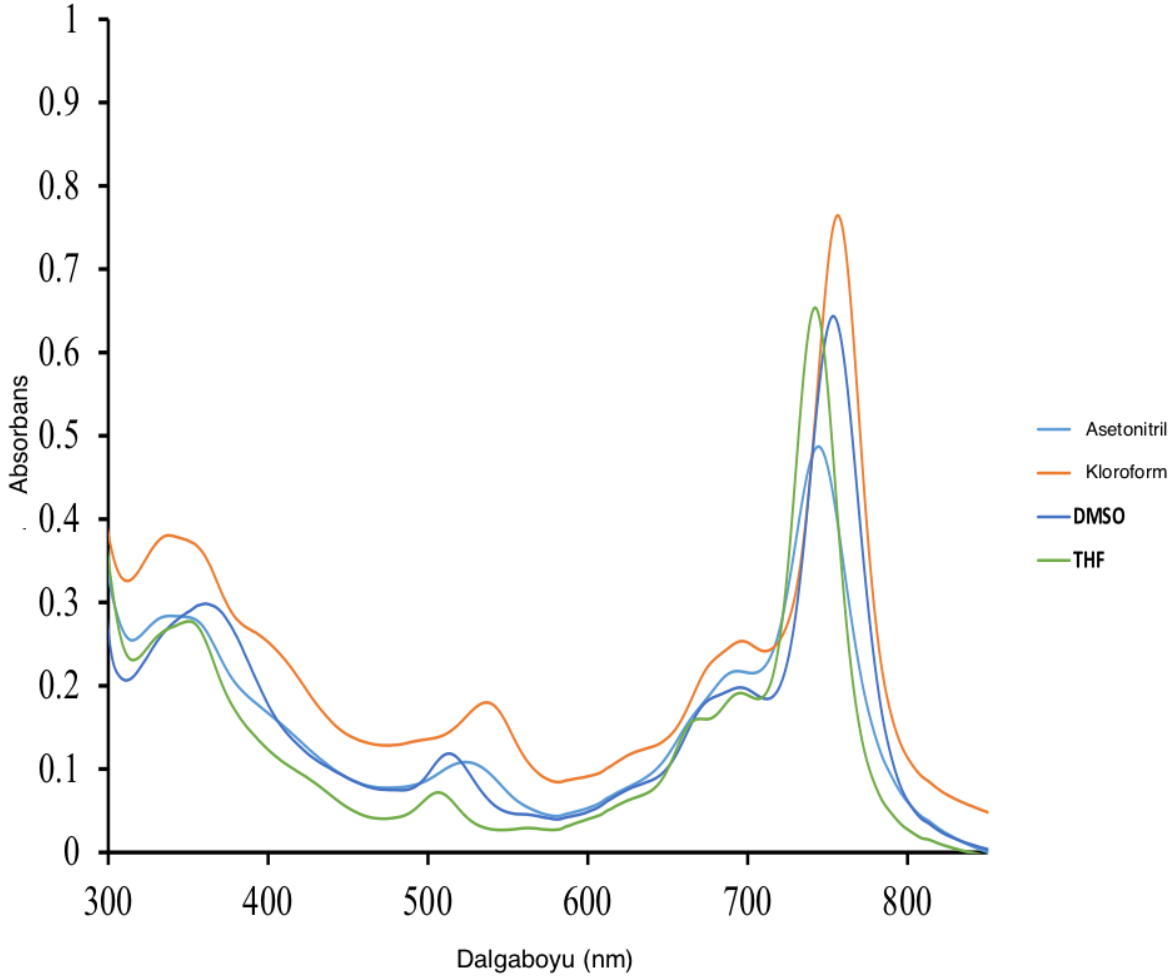

**Şekil A. 12 : 4** bileşiğinin FT-IR spektrumu.




**Şekil A. 13 : 4** bileşiğinin UV-Vis spektrumu:14 × $10^{-6}$ M (A), 12 × $10^{-6}$ M (B), 10 × $10^{-6}$ M (C), 8 × $10^{-6}$ M (D), 6 × $10^{-6}$ M (E), 4 × $10^{-6}$ M (F), 2 × $10^{-6}$ M (G).

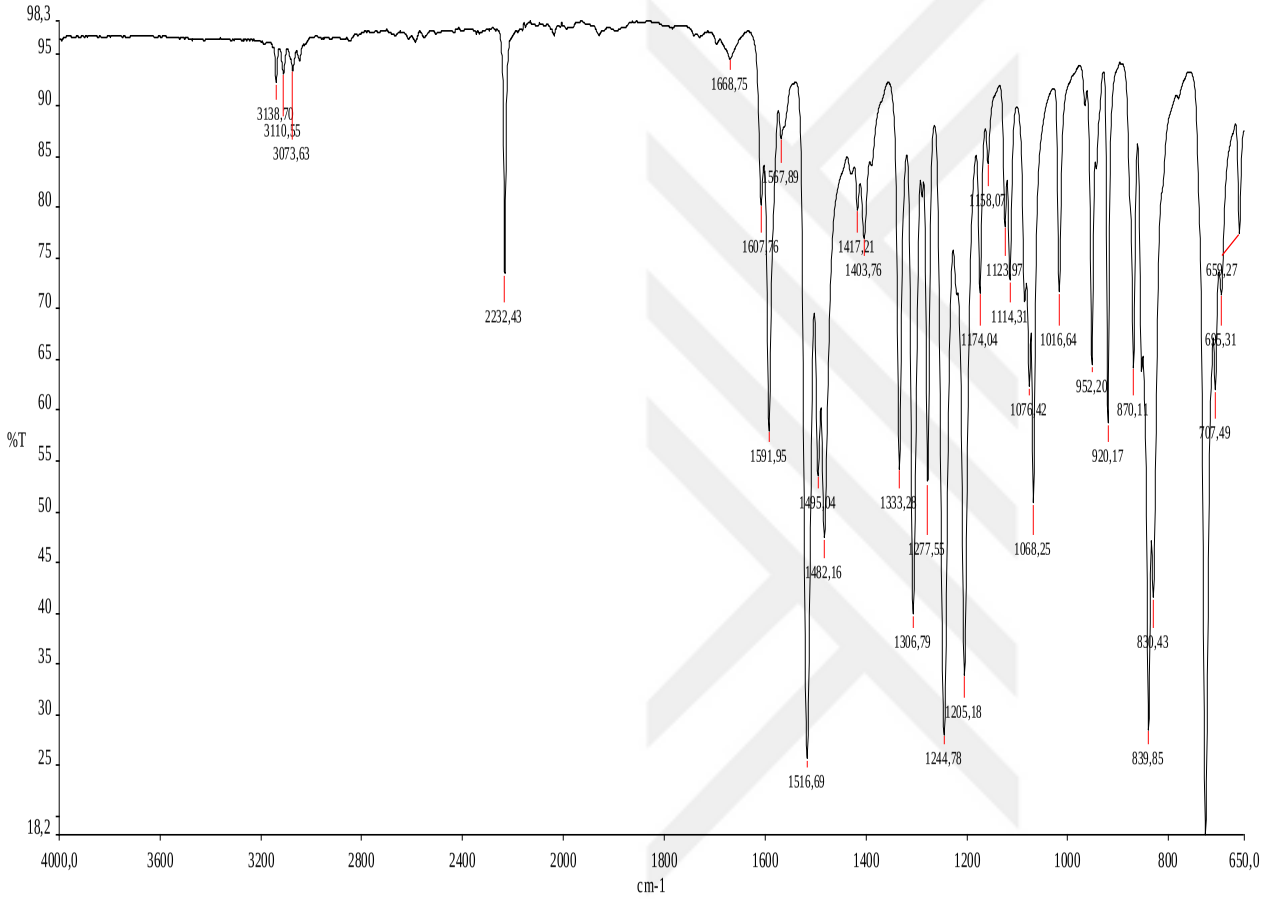



**Şekil A. 14** : **4** bileşiğinin kütle spektrumu

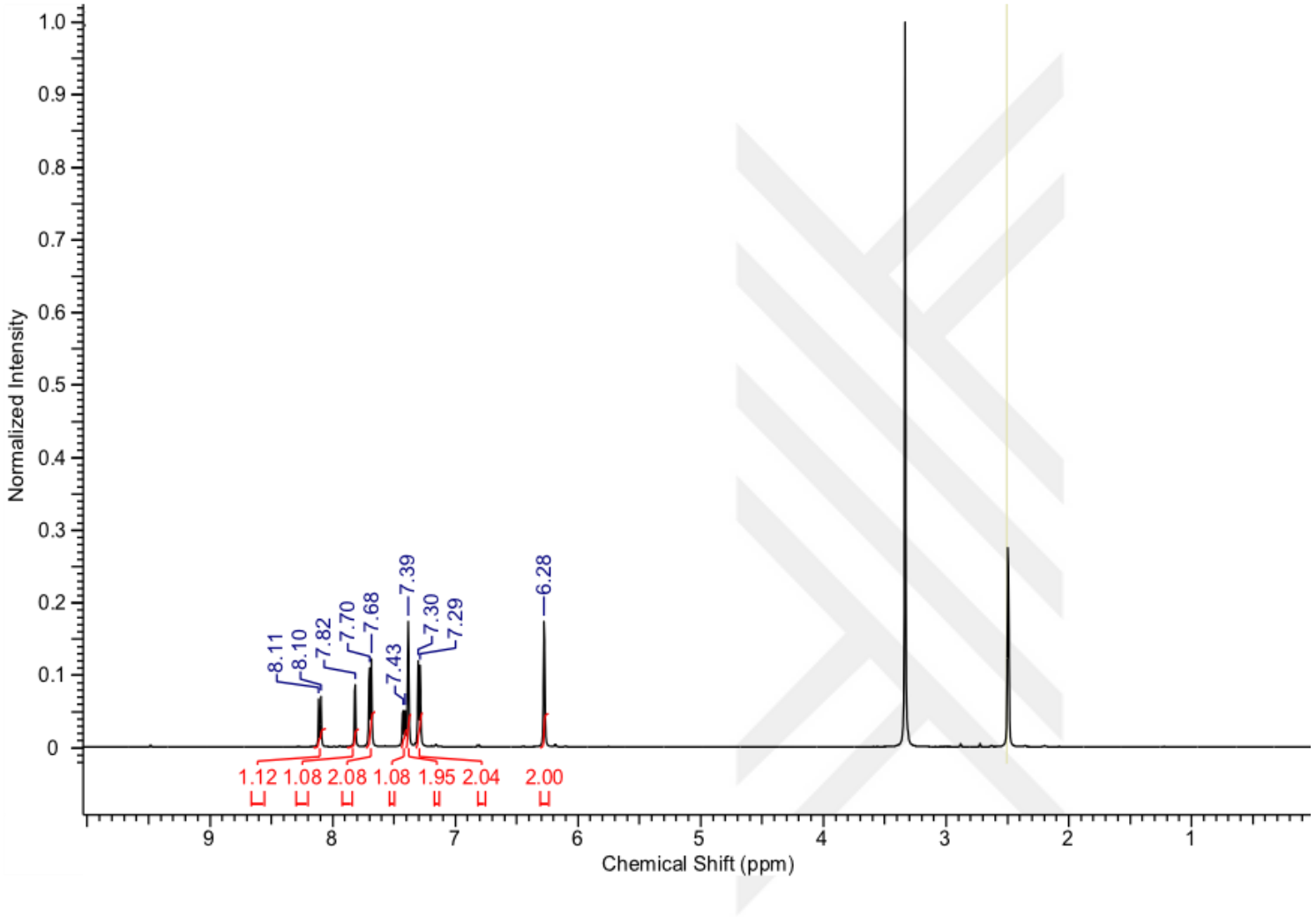



| | B | Q |
|---|---|---|
| Asetonitril | 335 | 744 |
| Kloroform | 340 | 756 |
| THF | 354 | 745 |
| DMSO | 363 | 754 |

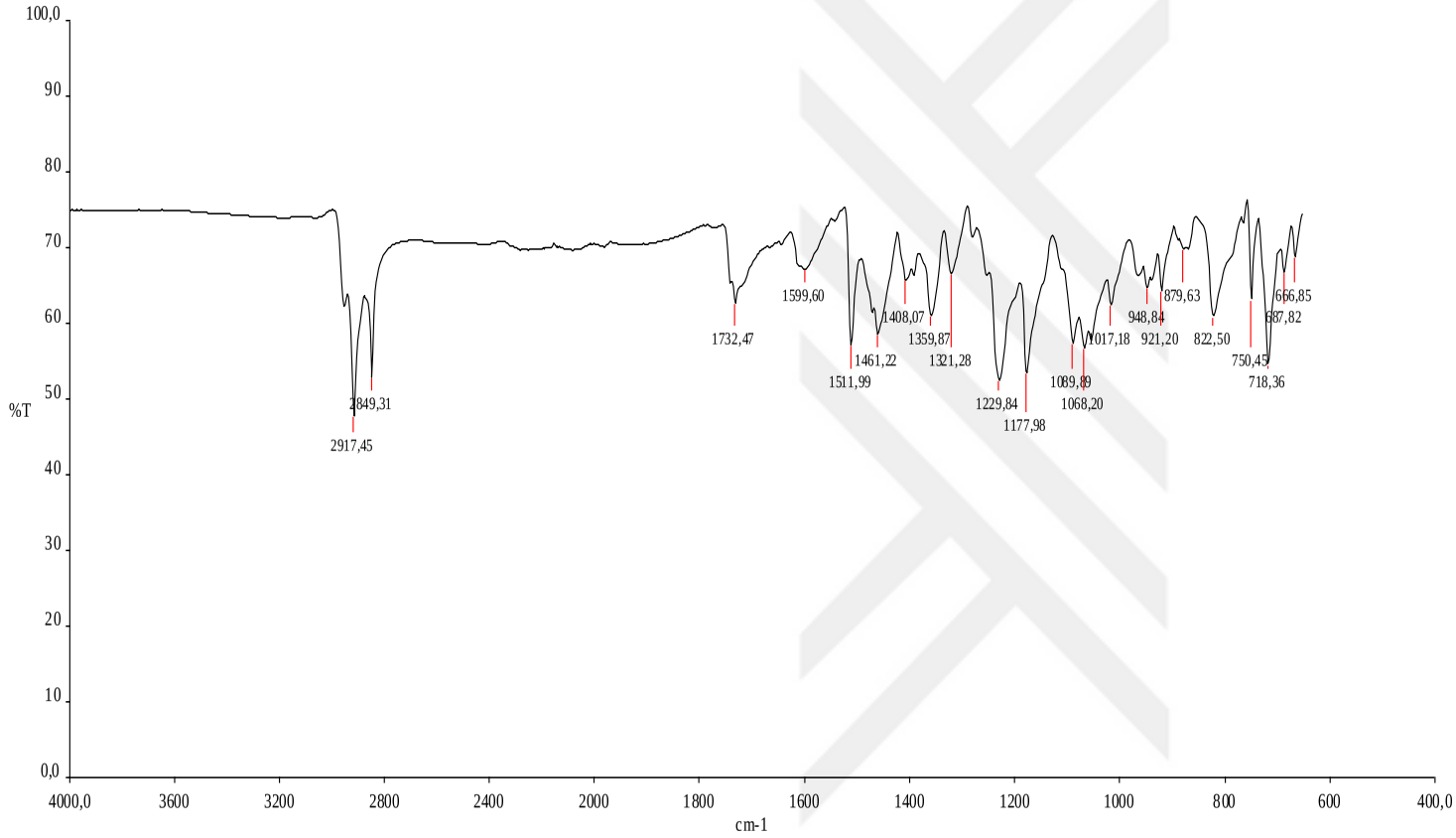
**Şekil A. 15** : **4** bileşiğinin farklı çözeltilerdeki UV-Vis spektrumu



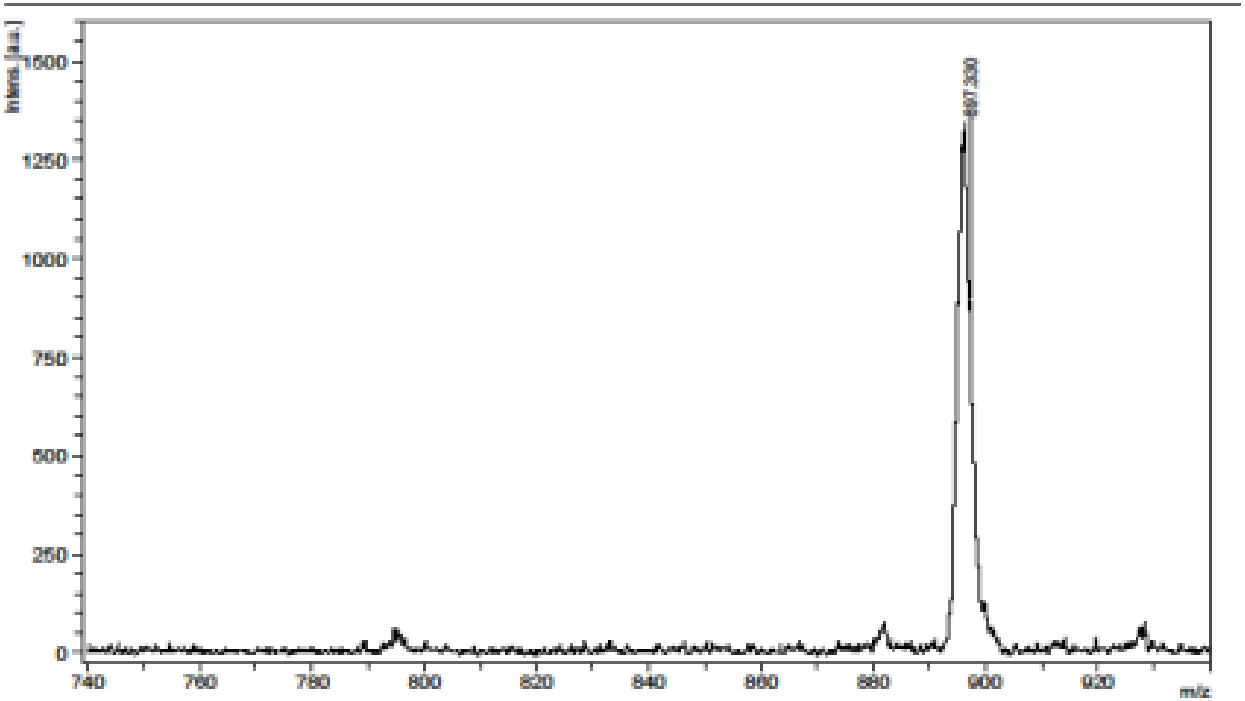

**Şekil A. 16 : 6** bileşiğinin FT-IR spektrumu.



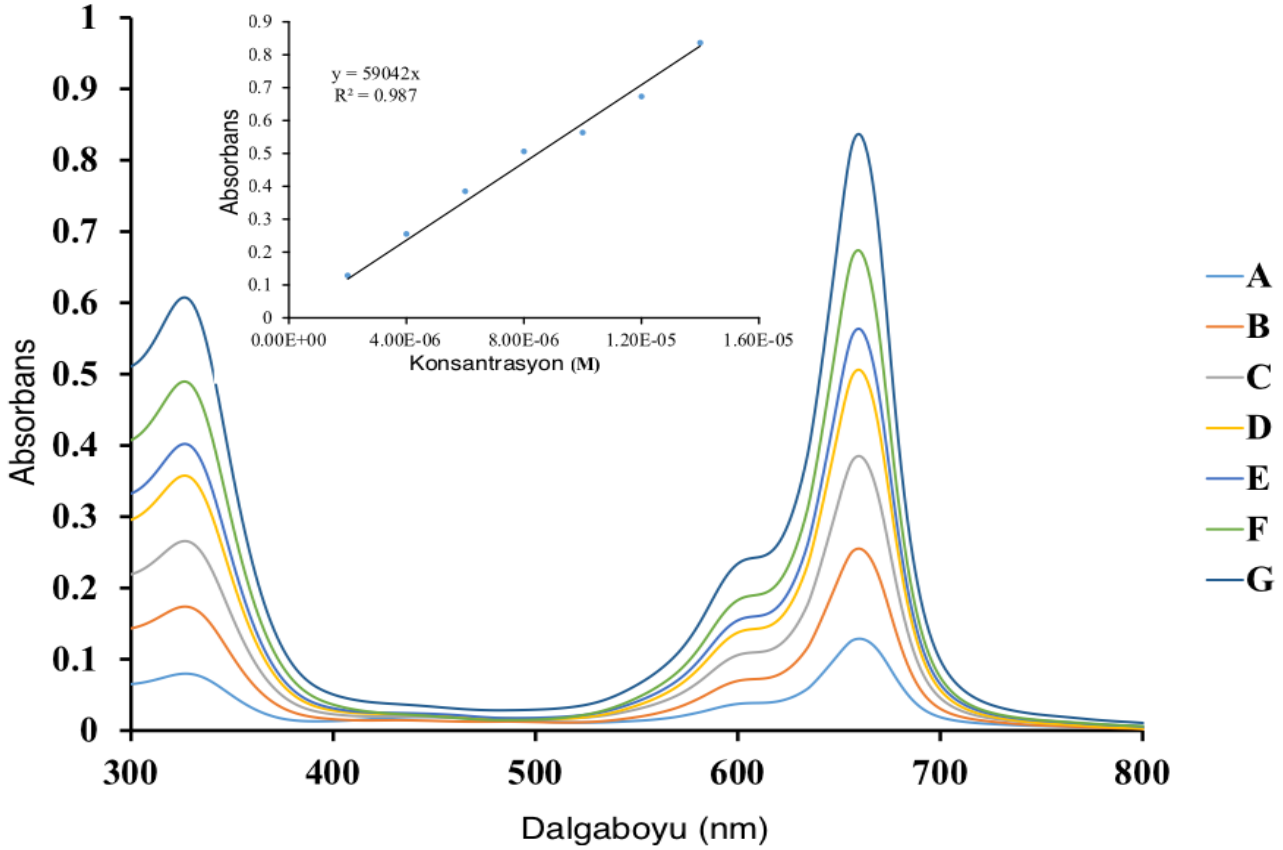

**Şekil A. 17 : 6** bileşiğinin $^{1}$H NMR spektrumu.



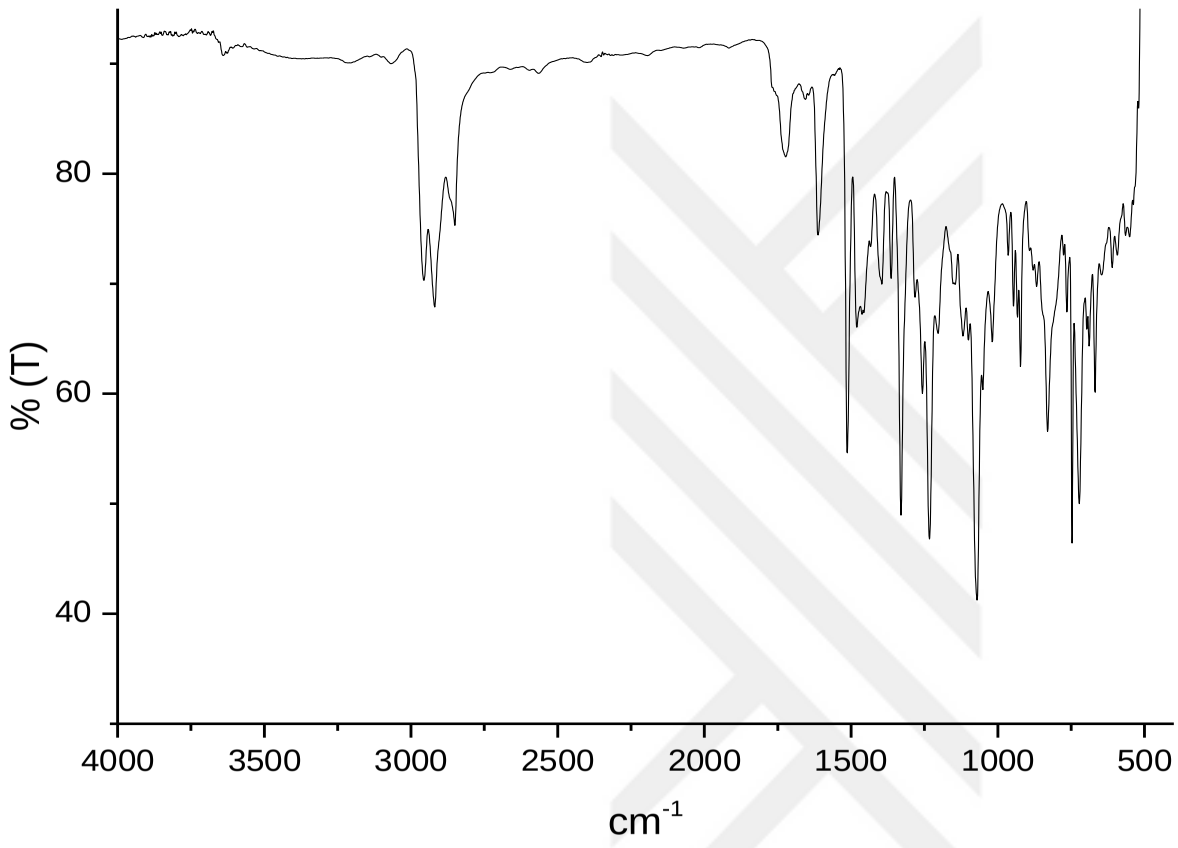

**Şekil A. 18 : 7** bileşiğinin FT-IR spektrumu



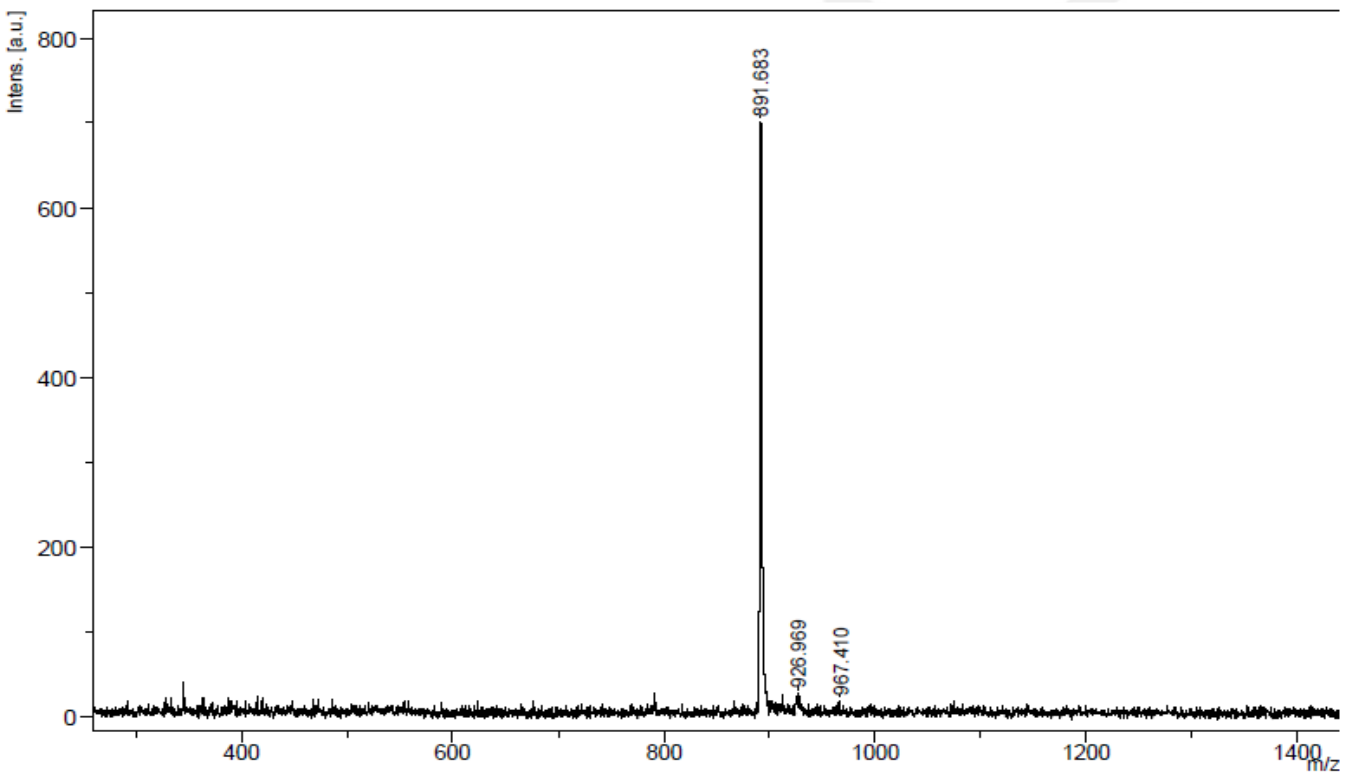

**Şekil A. 19 : 7** bileşiğinin MALDI-TOF Mass spektrumu



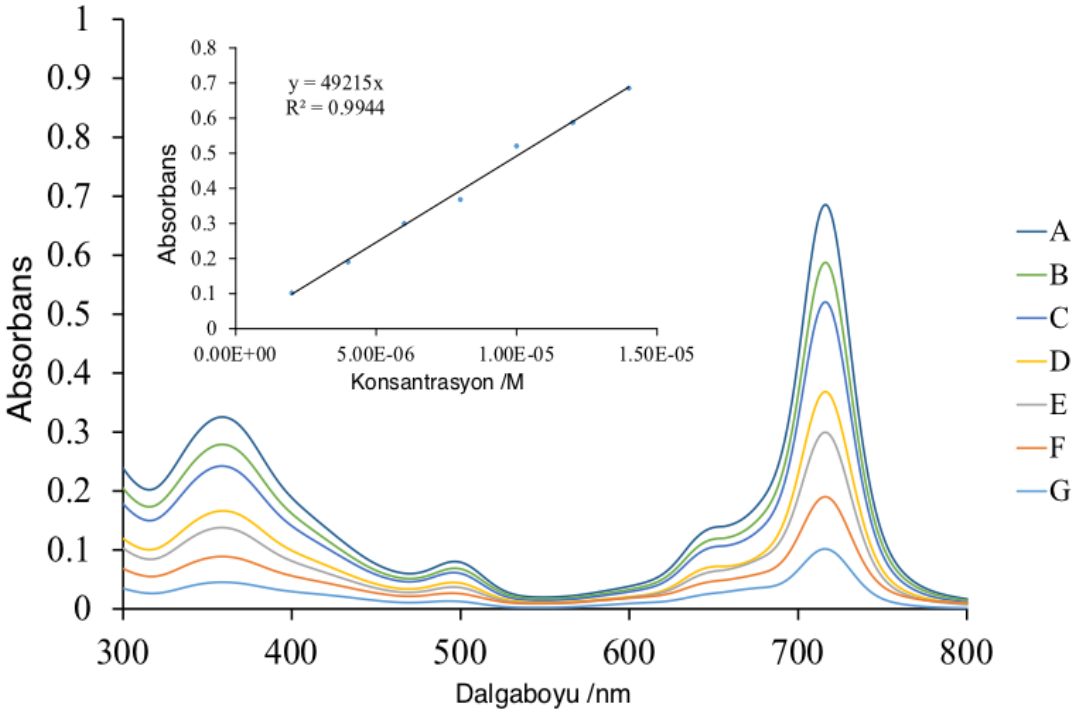

**Şekil A. 20 : 7** bileşiğinin değişik konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumu: 14 × $10^{-6}$ M (A), 12 × $10^{-6}$ M (B), 10 × $10^{-6}$ M (C), 8 × $10^{-6}$ M (D), 6 × $10^{-6}$ M (E), 4 × $10^{-6}$ M (F), 2 × $10^{-6}$ M (G).



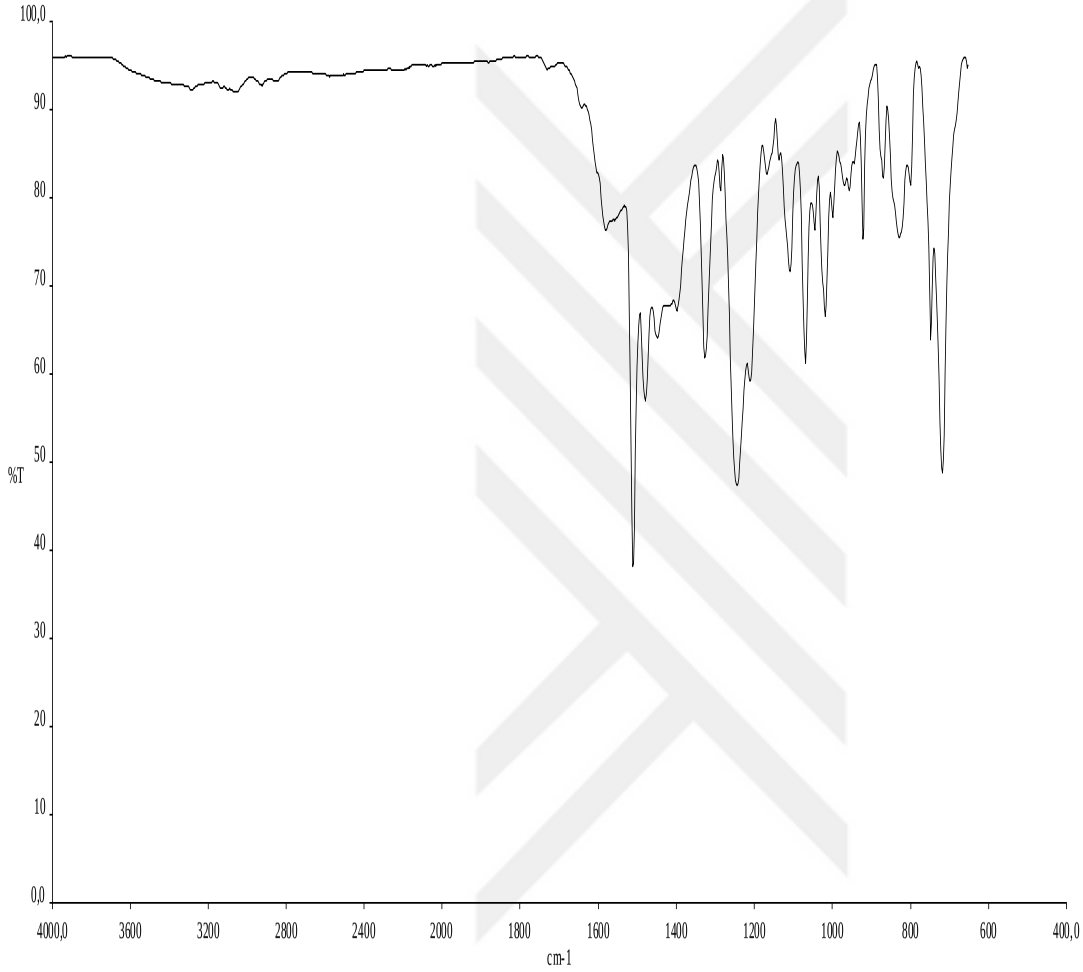

**Şekil A. 21 : 8** bileşiğinin FT-IR spektrumu.



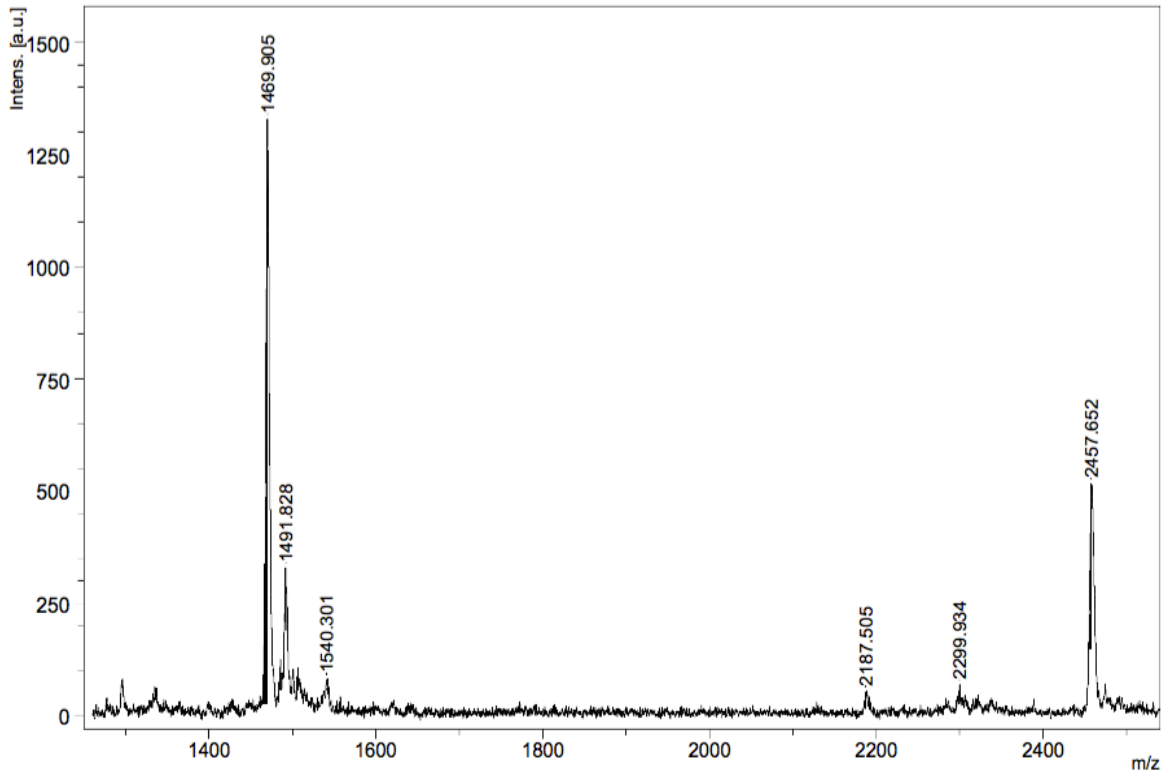

**Şekil A. 22 : 8** bileşiğinin MALDI-TOF Mass spektrumu.



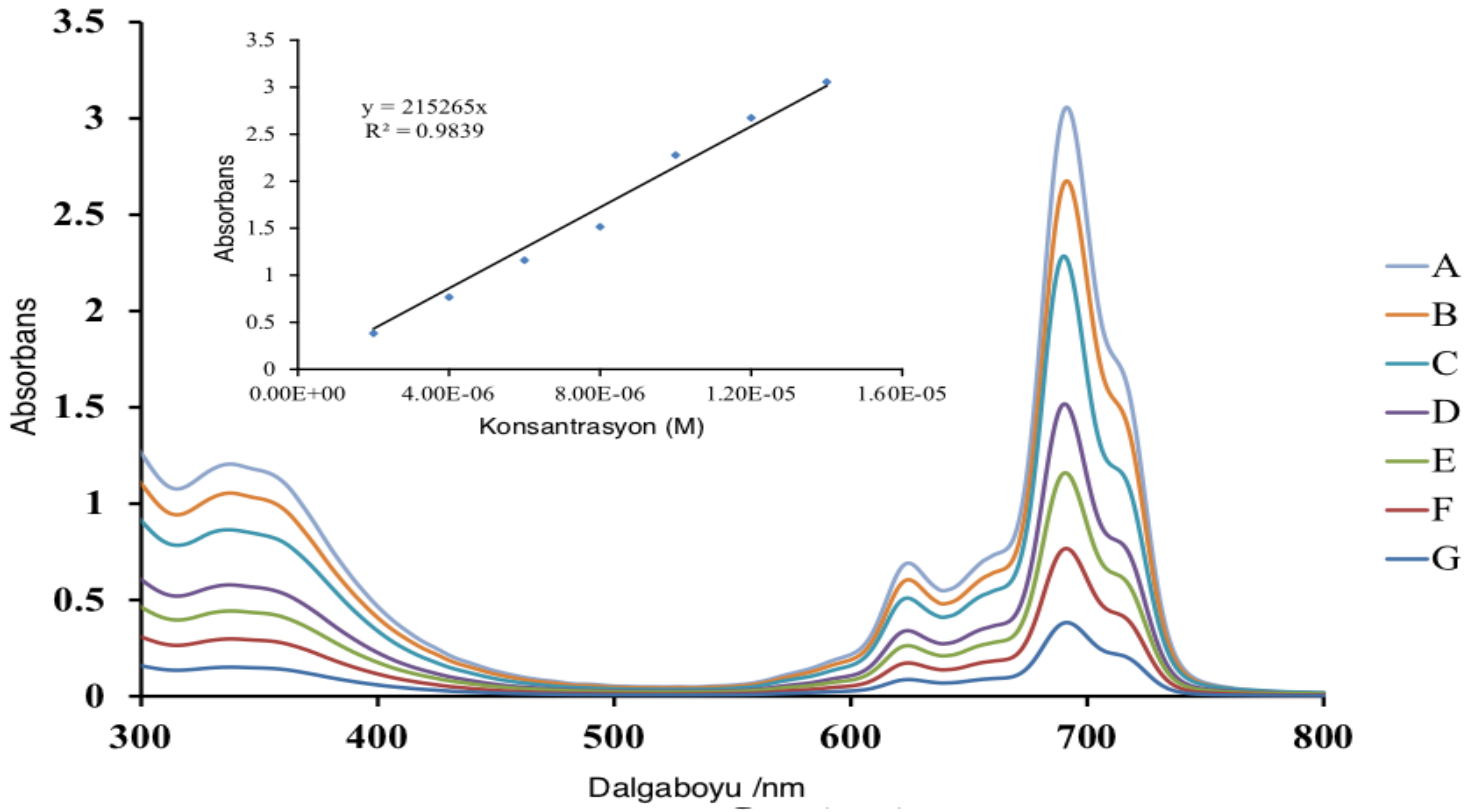

**Şekil A. 23 : 8** bileşiğinin değişik konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumu: $14 \times 10^{-6}$ M (A), $12 \times 10^{-6}$ M (B), $10 \times 10^{-6}$ M (C), $8 \times 10^{-6}$ M (D), $6 \times 10^{-6}$ M (E), $4 \times 10^{-6}$ M (F), $2 \times 10^{-6}$ M (G).




**Şekil A. 24 : 5** bileşiğinin FT-IR spektrumu.




**Şekil A. 25 : 5** bileşiğinin MALDI-TOF Mass spektrumu.




**Şekil A. 26 : 5** bileşiğinin değişik konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumu: $14 \times 10^{-6}$ M (A), $12 \times 10^{-6}$ M (B), $10 \times 10^{-6}$ M (C), $8 \times 10^{-6}$ M (D), $6 \times 10^{-6}$ M (E), $4 \times 10^{-6}$ M (F), $2 \times 10^{-6}$ M (G).

**ÖZGEÇMİŞ**

**Ad-Soyad** **:** Merve PAMUKÇU POLAT

**Doğum Tarihi ve Yeri** **:** UŞAK - 15/08/1991

**E-posta** **:** pamukcum@itu.edu.tr

**ÖĞRENİM DURUMU:**

**Lisans** **:** 2014, Ege Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya

**Yüksek lisans** **:** 2017, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Programı (devam ediyor)

**TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR:**

1. **Merve PAMUKÇU, H. Yasemin YENILMEZ, Zehra Altuntaş BAYIR**
   Non-peripherally Pyrrole-substituted Phthalocyanines
   International Symposia on Metal Complexes – ISMEC (2016), Barselona, İspanya