



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**FTALOSİYANİN REDOKS
DAVRANIŞLARININ EŞ ZAMANLI
SPEKTROELEKTROKİMYA DESTEKLİ
OLARAK VOLTAMETRİK İNCELENMESİ**

GÖKHAN DEDE

520711001

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2015



MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES
IN PURE AND APPLIED SCIENCES



**IN SITU SPECTROELECTROCHEMISTRY
SUPPORTED VOLTAMMETRIC
INVESTIGATION OF REDOX BEHAVIOURS
OF PHTHALOCYANINES**

GÖKHAN DEDE

520711001

MASTER THESIS

Department of Physical Chemistry

ADVISOR

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2015

ÖNSÖZ

Metalsiz ve değişik metal merkezli ftalosiyenin elektrokimyasal spektroeletrokimyasal ve agregasyon özelliklerinin incelendiği bu çalışma Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya programında FEN-C-YLP-150513-0183 no'lu proje ile desteklenmiştir. Çalışmada yer alan deneysel ölçümler Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Elektrokimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Çalışmalarım boyunca bilgi, tecrübe ve vizyonu ile örnek olan, her türlü yardımını esirgemeyen, fikir ve düşüncelerimi dinleyip değerlendirerek onların gelişmesini sağlayan ve özellikle tezin yazımı sürecinde sabır gösteren saygıdeğer Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA hocama;

Yüksek lisansa başlamanın konusunda cesaretlendiren ve danışman hocama yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Musa ŞAHİN ve Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümündeki tüm hocalarıma üzerimdeki emeklerinden dolayı;

Çalışmalarımda kullandığım ftalosiyenin türevlerinin sentezinde emeği geçen Karadeniz Teknik Üniversitesi Anorganik Kimya Bölümünden sayın Prof. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU ve çalışma grubu arkadaşlarıma;

Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında cihazların kullanımı ve verilerin yorumlaması noktasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım çalışma arkadaşım Hatice KARA'ya ve Efe Baturhan ORMAN hocama;

Hayatımın her anında yardımına koşan, işlerimi kolaylaştıran, maddi manevi her türlü fedakârlığı gösteren sevgili eşime ve aileme, özellikle İngilizce metinlerin yorumlanmasında emeği geçen kardeşim Ömer Faruk DEDE'ye;

katkılarından dolayı teşekkür eder, hayatları boyunca başarı, huzur ve mutluluklar dilerim.

Ocak 2015

Gökhan DEDE

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
SEMBOLLER	vii
KISALTMALAR	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xi
BÖLÜM 1- GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Önem	2
1.2. Ftalosiyaninler	2
1.2.1. Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Tarihçesi	2
1.2.2. Ftalosiyaninlerin Yapısal Özellikleri	3
1.2.3. Ftalosiyaninlerin Elektrokimyasal Özellikleri	5
1.2.4. Ftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri	7
1.2.5. Ftalosiyaninlerin Agregasyon (Kümelenme) Özellikleri	8
1.2.6. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları	9
1.3. Çalışmada Kullanılan Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Yöntemler	10
1.3.1. Voltametik Yöntemler	10
1.3.2. Spektroelektrokimyasal Yöntem	16
BÖLÜM 2- MATERYAL ve YÖNTEM	18
2.1. Kimyasal Maddeler	18
2.2. Materyal	19
2.3. Cihazlar	19
2.4. Deneysel Bölüm	20
BÖLÜM 3- BULGULAR ve TARTIŞMA	21
3.1. Elektrokimyasal ve Eş Zamanlı Spektroelektrokimyasal Ölçümler	21
BÖLÜM 4- SONUÇ	29
KAYNAKLAR	30
EKLER	40
ÖZGEÇMİŞ	41

ÖZET

FTALOSİYANİN REDOKS DAVRANIŞLARININ EŞ ZAMANLI SPEKTROELEKTROKİMYA DESTEKLİ OLARAK VOLTAMETRİK İNCELENMESİ

20. yüzyılın başlarında tesadüfen keşfedilen ftalosiyanin bileşikleri hakkında ilk bilimsel makaleler, 1934 yılında literatüre kazandırılmıştır. Ftalosiyaninler; dört iminoizindolin ünitesinin birleşmesiyle meydana gelen, periyodik tablodaki hemen her metalin yerleştirilebileceği büyüklükte merkezi boşluğa sahip simetrik makro halkalardır. Çevre atomlara bağlanan ligandlar ve merkeze yerleştirilen metallere göre modifiye edilebilen ftalosiyaninler, yapılarındaki 18 π -elektron sisteminden kaynaklanan farklı elektro-optik ve spektral özellikleri sayesinde tıp, sanayi ve ileri teknoloji uygulamalarında kullanılırlar. Ftalosiyanin komplekslerinin redoks davranışları, uygulamada arzu edilen özellikleriyle yakından ilgili olduğu için, bu özelliklerin incelenerek aydınlatılması gereklidir. Elektron transfer reaksiyonlarının tam olarak aydınlatılabilmesi ve anlaşılabilmesi ise, elektrokimyasal davranışlarının yanında spektroeletrokimyasal davranışlarının da incelenmesiyle mümkün olmaktadır. Bu çalışmada a) tiazol ve azin grupları içeren bir tür ftalosiyanin bileşiğinin metal merkezli (Zn, Ni, Cu, Co) ve metalsiz türevlerine ait elektrokimyasal reaksiyonlara kimyasal reaksiyonların eşlik edip etmediği, b) agregasyon ve benzeri olayların var olup olmadığı, agregasyon var ise mevcut elektrokimyasal reaksiyonları etkileyip etkilemediği, c) elektron transferinin ligand üzerinde mi yoksa merkez metal üzerinde mi gerçekleştiği ve d) komplekslere ait redoks davranışları ile moleküler yapı arasındaki ilişkiler araştırılmıştır. Ftalosiyanin bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Söz konusu ölçümler, eş zamanlı mor ötesi-görünür bölge spektroeletrokimya tekniği ile desteklenmiştir. Yapılan voltametrik ölçümlerde ftalosiyanin bileşiklerinin ardışık birer elektronlu yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri gerçekleştirdikleri ortaya çıkmıştır. Eş zamanlı spektroeletrokimya destekli voltametrik ölçümler redoks işlemlerinin doğasını, yani metal kaynaklı mı yoksa ligand kaynaklı mı olduklarını belirlememizi sağladı. Ayrıca, ölçümler CoPc bileşiği hariç H₂Pc, ZnPc, NiPc ve CuPc bileşiklerinin redoks süreçlerine agregasyonun eşlik ettiğini gösterdi. CoPc'deki metal merkezi büyük olasılıkla altı koordinasyonlu yapıyı tercih eder ve donör DMSO

moleküllerini bağlar. Böylece, CoPc molekülleri aksiyal bağlanan solvent molekülleri tarafından birbirinden ayrı pozisyonda tutulurlar. Bu, CoPc moleküllerinin agrege olmasını engeller.

ABSTRACT

IN SITU SPECTROELECTROCHEMISTRY SUPPORTED VOLTAMMETRIC INVESTIGATION OF REDOX BEHAVIOURS OF PHTHALOCYANINES

The first articles about phthalocyanine compound which was accidentally explored at the beginning of the 20th century were gained to literature in 1934. Phthalocyanines are symmetric macro rings that occur from the combination of four iminoisoindoline units and have enough central space that almost all metals in the periodic table can be placed. Phthalocyanines, modifiable on the basis of the ligands connected to peripheral atoms and metals placed in the core, are used in medicine, industry and high-technological applications owing to their different electro-optical and spectral properties arising from the 18 π -electron system in their structure. It is necessary to examine and illuminate the redox behavior of phthalocyanines because these properties are closely related to the desired properties for the application. It is only possible to fully understand and illuminate the electron transfer reactions by analyzing its spectroelectrochemical behaviors besides electrochemical behaviors. The tasks investigated in this study are listed as a) whether the electrochemical reactions of metal free and metallophthalocyanines (Zn, Ni, Cu, Co) containing thiazole and azine moieties are coupled by chemical reactions or not, b) whether aggregation and similar effects occur or not, and if there is aggregation whether it affects existing electrochemical reactions or not, c) whether the electron transfer processes are ligand-based or metal based, d) the relationships between the redox behaviors and molecular structure of the complexes. Electrochemical properties of the phthalocyanines have been examined by cyclic voltammetry and square wave voltammetry techniques. These techniques were supported by *in situ* UV-vis spectroelectrochemistry. The voltammetric measurements showed that the Pc compounds indicate subsequent one-electron reduction and oxidation processes. *In situ* spectroelectrochemistry supported voltammetric measurements enabled us to identify the nature of the redox processes, i.e., whether they are ligand- or metal-based. Furthermore, the measurements suggested that redox processes of H₂Pc, ZnPc, NiPc and CuPc are coupled by aggregation phenomenon, while those of CoPc are not. Metal center in CoPc probably prefer six-coordination and bind donor DMSO molecules. Thus, they are kept apart by the axially bound solvent

molecules. This prevents it from aggregating.

SEMBOLLER

A	:Elektrot yüzey alanı
C	:Konsantrasyon
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
°C	:Santigrat derece
D	: Difüzyon katsayısı
e⁻	: Elektron
E₀	: Başlama potansiyeli
E_p	: Pik potansiyeli
E_{1/2}	: Yarı pik potansiyeli
ΔE_p	: Pik potansiyel ayrımları
H	: Hidrojen
H₂SO₄	: Sülfürik asit
I_p	: Akım yoğunluğu
i_{pc}	: Katodik pik akımı
i_{pa}	: Anodik pik akımı
i_{pa/pc}	: Pik akımları oranı
M	: Molarite
mV	: Milivolt
n	: Aktarılan elektron sayısı
n_a	: Hız belirleyen basamaktaki elektron sayısı
Ni	: Nikel
nm	: Nanometre
Pt	: Platin
v	: Tarama hızı
Zn	: Çinko
α	: Elektron transfer katsayısı
π	: Pi
σ	: Sigma
~	: Yaklaşık

KISALTMALAR

CV	: Dönüşümlü Voltametri/Cyclic Voltammetry
CoPc	: Kobalt Ftalosiyanin
CuPc	: Bakır Ftalosiyanin
DMSO	: Dimetilsülfoksit
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital/Highest Occupied Molecular Orbital
LMCT	: Liganddan metale yük transferi/Ligand to Metal Charge Transfer
LUMO	: En düşük en enerjili boş moleküler orbital/Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MLCT	: Metalden liganda yük transferi/ Metal to Ligand Charge Transfer
MPc	: Metal merkezli Ftalosiyanin
NiPc	: Nikel Ftalosiyanin
Pc	: Ftalosiyanin
SCE	: Doymuş kalomel elektrot/ Saturated Calomel Electrode
SWV	:Kare dalga voltametrisi/Square Wave Voltammetry
UV	: Morötesi/Ultraviole
UV-Vis	: Morötesi-görünür alan/Ultraviole-Visible
ZnPc	: Çinko ftalosiyanin

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.2	Metalli ftalosiyaninin molekül yapısı üzerinde Periferel ve Non-Periferel konumlar.....	4
Şekil 1.3	Pc merkez boşluğuna yerleştirilebilen elementler	5
Şekil 1.4	Ana grup ftalosiyaninlerin ters polarizasyonlu HOMO-LUMO enerji düzeylerinin iyon yarıçapı/değerlik elektron sayılarına göre değişimi ve bazı geçiş metal iyonlarının redoks potansiyelleri	6
Şekil 1.6	Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları	7
Şekil 1.7	H ve J tipi agregasyon sonucu Q bandındaki spektral değişimler	9
Şekil 1.8	CD ve Fotovoltaik pilde ftalosiyaninler	10
Şekil 1.9	Doğrusal tarama voltamogramı	11
Şekil 1.10	CV’de V_1 ve V_2 aralığında uygulanan potansiyelin zamanla değişimi ..	12
Şekil 1.11	Tek elektronlu indirgenme-yükseltgenme CV akım-potansiyel voltamogramı	13
Şekil 1.12	Reversibil, yarı reversibil ve irreversibil CV voltamogramları	14
Şekil 1.13	SWV uyarı sinyalleri. E_{acc} başlangıç potansiyeli, t_0 bekleme süresi, E_{SW} uygulanan kare dalga şiddeti, ΔE tarama potansiyel artışı, τ kare dalga periyodu, i_f ileri akım, i_b geri akım	15
Şekil 1.14	İleri ve geri yöndeki akımlar ve SWV voltamogramı (i_b-i_f)	16
Şekil 1.15	Spektroelektrokimyasal ölçüm düzeneği	17
Şekil 2.1	Çalışmada ele alınan ftalosiyanin bileşiklerinin molekül yapısı. M: 2H (H_2Pc), Co(II) ($CoPc$), Ni(II) ($NiPc$), Zn(II) ($ZnPc$) ve Cu(II) ($CuPc$)	18
Şekil 2.2	DMSO ve TBAP molekül formülleri	19
Şekil 3.1	1×10^{-5} M H_2Pc , $CoPc$ (A) ile $NiPc$, $ZnPc$ ve $CuPc$ ’nin (B) 25 °C’de ve $CHCl_3$ ’de spektrumları	21

Şekil 3.2	H ₂ Pc'ye ait kloroform içersinde farklı konsantrasyonlardaki absorbsiyon pikleri	22
Şekil 3.3	H ₂ Pc'ye ait DMSO/TBAP çözeltisinde 0.050 Vs ⁻¹ tarama hızındaki CV ve SWV voltamogramları	23
Şekil 3.4	ZnPc'ye ait 5.0x10 ⁻⁴ M konsantrasyonda CV ve SWV voltamogramı (A) ile farklı potansiyellerdeki eş zamanlı UV-Vis spektrumları [-0.95V (B), -1.25V (C), 0.85V (D) (SCE ye göre)].....	25
Şekil 3.5	CoPc'ye ait 5.0x10 ⁻⁴ M konsantrasyonda CV ve SWV voltamogramı (A) ile farklı potansiyellerdeki eş zamanlı UV-Vis spektrumları -0.53V (B), -1.50V (C), 0.50V (D) (SCE ye göre).....	26

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	Ftalosiyanin bileşiklerinin voltametrik verileri	23
------------------	--	-----------

BÖLÜM 1- GİRİŞ

Ftalosiyanimler hakkında ilk bilimsel makaleler 1934 yılında Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından literatüre kazandırılmıştır. Ftalosiyanimler; makromoleküler maddeler sınıfında yer alan, yapısının merkezinde değişik metal merkezleri bulundurabilen ve 18 π -elektronuna sahip bileşiklerdir. Genellikle yeşil ve mavi renkleri nedeniyle elektro-optik özellikler göstermekte ve bu özellikler sayesinde de fotokopi makinelerinde, lazer yazıcılarda ve benzeri uygulamalarda boyar madde olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ayrıca, yüksek ısı ve kimyasal kararlılıklarıyla fotodinamik terapi, doğrusal olmayan optik ve sınırlayıcı malzeme üretimi, fotovoltik piller (güneş pilleri) ve sensörler, gaz sensörleri, elektrokromik gösterge ve malzemeler, bilgi depolama, elektrokatalitik ve fotokatalitik malzemeler gibi çok çeşitli ileri teknolojik uygulamalarda da kullanım alanı bulmakta ve bu nedenle de ftalosiyanim kompleksleri yaygın şekilde araştırılmakta ve gittikçe artan bir ilgi görmektedirler [1-3].

Ftalosiyanimlerin merkezinde yer alan iki hidrojen atomu periyodik cetveldeki hemen hemen tüm metallerle yer değiştirebilir. Halkalarına bağlı süstitüentlerin ve/veya merkezde yer alan metalin değiştirilmesi çoğu zaman ftalosiyanimlerin elektrokimyasal ve fizikokimyasal özelliklerinin önemli derecede değişmesine neden olmaktadır [4].

Ftalosiyanim molekülleri, sahip oldukları konjuge 18 π -elektron sisteminden kaynaklanan moleküller arası etkileşimler nedeniyle yüksek agregasyon eğilimine sahiptirler. Agregasyon olayı; bu bileşiklerin spektroskopik, fotofiziksel, fotokimyasal, elektrokimyasal özelliklerini ve çözünürlüklerini, dolayısıyla çeşitli alanlardaki kullanımını önemli ölçüde etkilemektedir [5-8]. Agregasyon davranışlarının kontrol edilebilir olması, teknolojik Pc uygulamaları açısından büyük önem taşımaktadır[9]. Bu nedenle, Pc bileşiklerinin agregasyon davranışlarının elektrokimyasal özellikleri üzerine olan etkisinin aydınlatılması ve diğer taraftan elektriksel potansiyel uygulanması ile agregasyon davranışında ortaya çıkabilecek değişikliklerin incelenmesi de çok önemlidir. Bir ftalosiyanim birimi 18 π -elektron içeren bir aromatik sistem olup orijinal yükseltgenme durumunda iki negatif yük taşır ve Pc(2-) şeklinde gösterilir [10]. Bu birim hem yükseltgenme hem de indirgenme kabiliyetine sahiptir [11-13]. Bazı

ftalosiyanin bileşiklerinde tüm redoks prosesleri ftalosiyanin halkasında gerçekleşirken, bazılarında ise söz konusu prosesler ftalosiyanin ligandı yanında merkezdeki metal iyonundan da kaynaklanabilmektedir [14-20]. Dönüşümlü Voltametri tekniği, bu tepkimelerin ftalosiyanin ligandı ve/veya metal merkez üzerinde gerçekleştiği hakkında önemli ipuçları verirken, spektroeletrokimyasal tekniklerle bu sürecin aydınlatılması çok daha kolaylaşmaktadır.

1.1 Amaç ve Önem

Ftalosiyanin halka sistemi etrafına ilave edilen değişik sübstitüentlere ve merkezde yer alan değişik metal iyonlarına bağlı olarak bu bileşiklerin temel özellikleri değişik şekillerde modifiye edilebilmektedir [21-36]. Elektron transfer reaksiyonları; molekül etrafında yer alan sübstitüent, merkezde yer alan metal iyonu ve çözünmenin gerçekleştiği çözücü ortamı gibi birçok etkiye bağlı olarak, ftalosiyanin halkasında veya metal merkezde ve ayrıca çok değişik potansiyel değerlerinde gerçekleşebilmektedir. Söz konusu komplekslerin redoks davranışları, teknolojik uygulamalarındaki arzu edilen özellikleriyle çok yakından ilgili olduğu için, bu özelliklerin incelenerek aydınlatılması ve anlaşılması büyük bir öneme sahiptir. Elektron transfer reaksiyonlarının tam olarak aydınlatılabilmesi ve anlaşılabilmesi ise, elektrokimyasal davranışlarının yanında spektroeletrokimyasal davranışlarının da incelenmesiyle mümkün olmaktadır [30-36].

1.2 Ftalosiyaninler

1.2.1 Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Tarihçesi

Ftalosiyanin kelimesi Linstead tarafından, kaya yağı manasına gelen “nafta” kelimesini temsilen “fta” kökü ile Yunancada koyu mavi anlamına gelen “siyanin” kelimelerinin birleşiminden türetilmiştir [37]. Terimsel olarak ftalosiyanin; dört iminoizoidindolin ünitesinden oluşan, merkezine periyodik tablodaki hemen her metali alabilecek büyüklükte boşluk bulunan, tetrabenzotetraazaporfirin olarak da bilinen genellikle mavi-yeşil boyar madde olarak da kullanılan, doğada bulunmayan laboratuvar ürünü makro moleküllerdir.

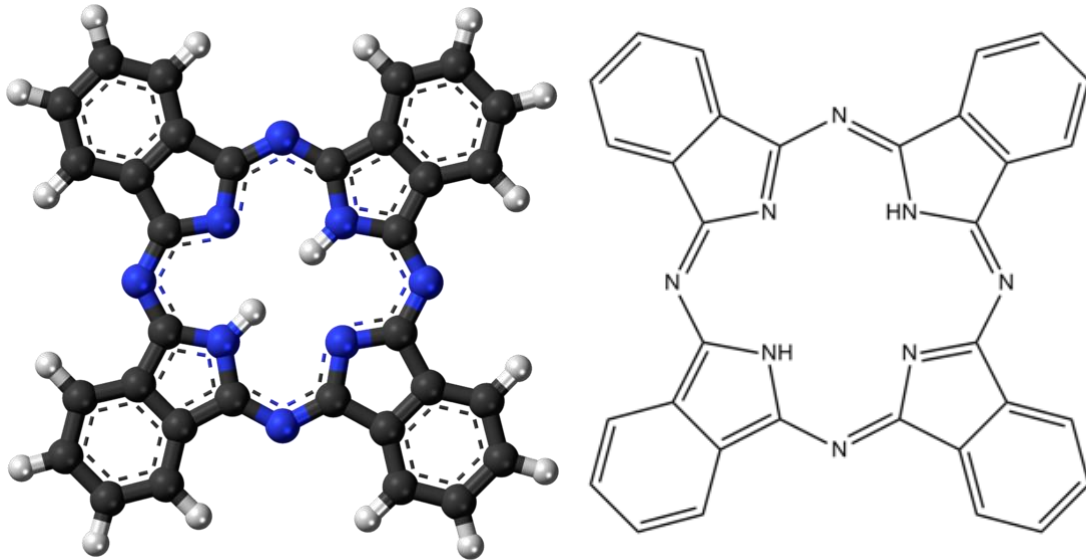
Ftalosiyaninlere ilk olarak 1907 yılında Londra’da bir gaz şirketinde araştırmacı olarak

alışan Braun ve Tcherniac'ın ftalimid ve asetik asitten orto-siyanobenzamid etimi esnasında çözünmeden kalan koyu mavi renkli tanecikler olarak rastlanılmıştır. 1927'de Diesbach ve Wied'in benzenin dinitril türevini oluşturmak amacıyla orto-dibromobenzen ile bakırsiyanr tepkimeye soktuklarında ve 1928'de Scottish Dyes tesislerinde ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalamid etimi esnasında benzer şekilde mavi-yeşil taneciklerin oluştuğu gözlenmiştir [38, 39].

Önceleri yan ürün olarak elde edilen bu moleküller, Linstead'in incelemeleri ve Robertson'un X-ışını çalışmaları sonucu yapıları aydınlatılarak 1934 yılında Linstead tarafından ftalosiyaninler olarak literatüre kazandırılmışlardır [40-42].

1.2.2 Ftalosiyaninlerin Yapısal zellikleri

Yapısal olarak B₁₂ vitamini, hemoglobin ve klorofil gibi doğal porfirinlere benzemesine rağmen doğada bulunmayan sentetik olarak üretilen ftalosiyaninler, 1,3 pozisyonundan aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Porfirinlerden farklı olarak dört benzo birimi içerirler ve metin grupları yerine aza köprüleriyle bağlanırlar [43].

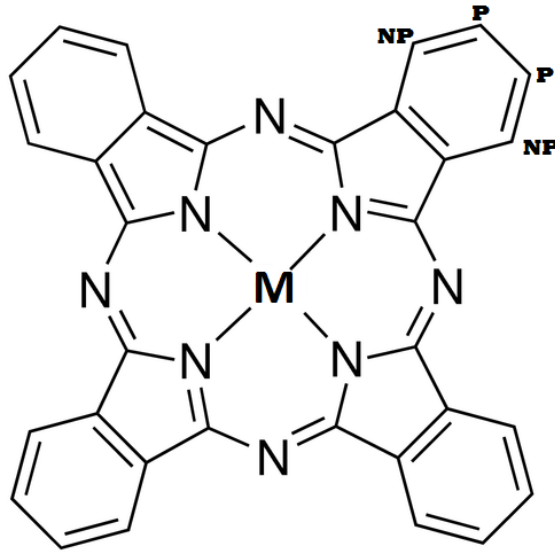


şekil 1.1 Metalsiz ftalosiyaninin molekül yapısı.

Moleküler kimyada eşine az rastlanır saflıkta ve kalitede kristalize ve süblime edilebilirler. Mkemmел derecede termal ve kimyasal kararlılığa sahiptirler. MPC'ler

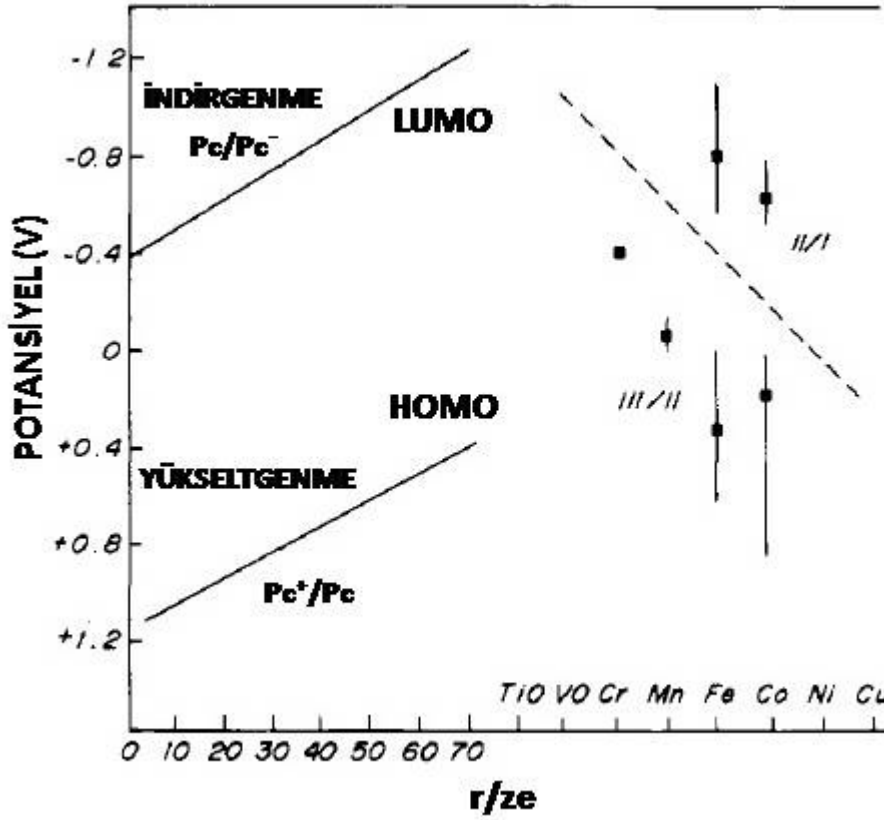
oda koşullarında birkaç yüz santigrat dereceye vakumda ise 900 °C'ye kadar bozunmadan kalabilirler. Kuvvetli asit ve bazlara karşı da oldukça dayanıklıdır. Yalnızca dikromat ve seryum tuzları gibi kuvvetli yükseltgenlerle tepkime verir ve fitalimid veya fitalik asit bileşenlerine indirgenirler [44].

Ftalosiyeninler büyük ve düzlemsel yapıda oldukları için su ve organik çözücülerde az çözünürler [45]. Periferik konumda substitüent içermeyen Ftalosiyeninler genellikle organik çözücülerde çözünmezler (Şekil 1.2). Periferik pozisyonlara hacimli grupların ilave edilmesi organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırmaktadır [46].



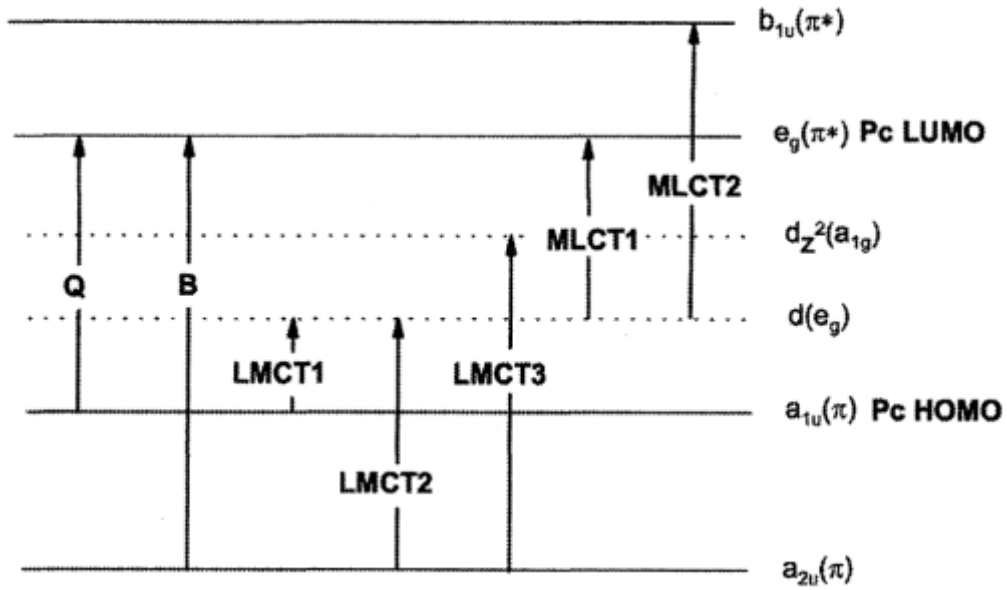
Şekil 1.2 Metalli ftalosiyenin molekül yapısı üzerinde **Periferik** ve **Non-Periferik** konumlar.

Ftalosiyeninler, merkez boşluklarına yerleştirilebilen katyonların çeşidi ile halkaya ilave edilebilen fonksiyonel grupların konum ve türlerine göre oldukça geniş yelpazede modifiye edilebilirler [47]. Ftalosiyeninlerin fiziksel özelliklerini büyük ölçüde belirleyen merkez boşluktaki elemental iyondur ve periyodik tablodaki yetmiş civarındaki element bu boşluğa yerleştirilebilir [48]. Şekil 1.3'te periyodik tablo üzerinde Pc merkez boşluğuna yerleştirilebilen elementler gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Ana grup ftalosiyenlerin ters polarizasyonlu HOMO-LUMO enerji düzeylerinin iyon yarıçapı/değerlik elektron sayılarına göre değişimi ve bazı geçiş metal iyonlarının redoks potansiyelleri.

Merkezdeki boşluğa yerleştirilen redoks-aktif metallerle birlikte Pc halkasının yanı sıra metal yükseltgenme ve indirgenmeleri de meydana gelebilir. Ftalosiyenin halkasının yükseltgenme ve indirgenme potansiyel aralığında eğer bir ya da daha fazla metal redoks reaksiyonları meydana gelirse, bu merkez metallerin d seviyelerinin, ftalosiyenlerin π -HOMO ile π^* -LUMO enerji düzeyleri arasında olduğu sonucuna varılabilir. Şekil 1.4'deki grafik ve redoks potansiyelleri incelendiğinde hangi metallerin d seviyelerinin Pc'lerin HOMO-LUMO düzeyleri arasına gelebileceği hesaplanabilir. Bu gibi durumlarda metalden liganda (MLCT) ve liganddan metale (LMCT) yük transferleri gözlemlenebilir [15]. Şekil 1.5'te Pc'lerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri ile metal d enerji düzeyleri arasındaki metalden liganda ve liganddan metale olası elektron transferleri tasvir edilmiştir [55].



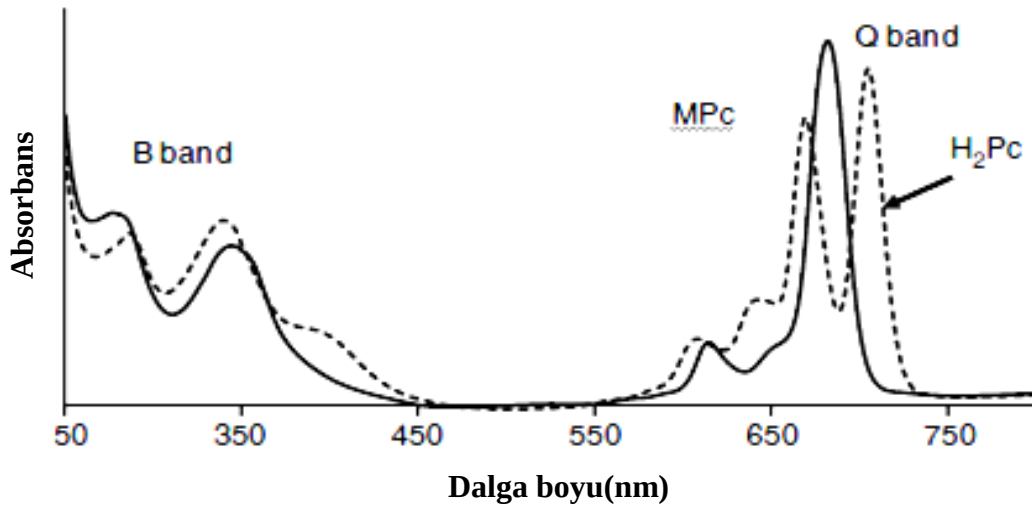
Şekil 1.5 MPc’lerin enerji seviyeleri ve olası elektron transfer türleri

1.2.4 Ftalosiyaninlerin Spektrokimyasal Özellikleri

Ftalosiyanin bileşiklerinin “Mor Ötesi Görünür Alan” (UV-Vis) elektronik spektrumlarında iki adet karakteristik pik gözlenir. Birinci pik, 350 nm civarında çıkmakta olup B bandı veya Soret bandı adını alır. İkinci pik ise 650-700 nm arasında çıkar ve Q bandı olarak bilinir. Bu pikler kabaca ftalosiyanin bileşiğinin oluşup oluşmadığının kontrolü ve metalli veya metalsiz olduğu hakkında bilgi vermektedir [15].

Merkez metal iyonu, aksiyal, periferel ve non-periferel bağlanan ligandlar, çözücünün polaritesi, agregasyon ve molekül simetrisi gibi etkiler ftalosiyaninlerin spektroskopik özelliklerini değiştirebilirler [56].

Q bandı molekülün simetrisine göre biçimlenebilir. D_{4h} simetrisindeki ftalosiyanin molekülünde tek bir pik gözlenirken, D_{2h} simetrisine sahip olanlarda ise ikili pik gözlenir. Genellikle metalsiz ftalosiyaninler D_{2h} simetrisinde olduklarından Q bandında iki pik, D_{4h} simetrisinde olan MPc’ler ise tek pik verirler.



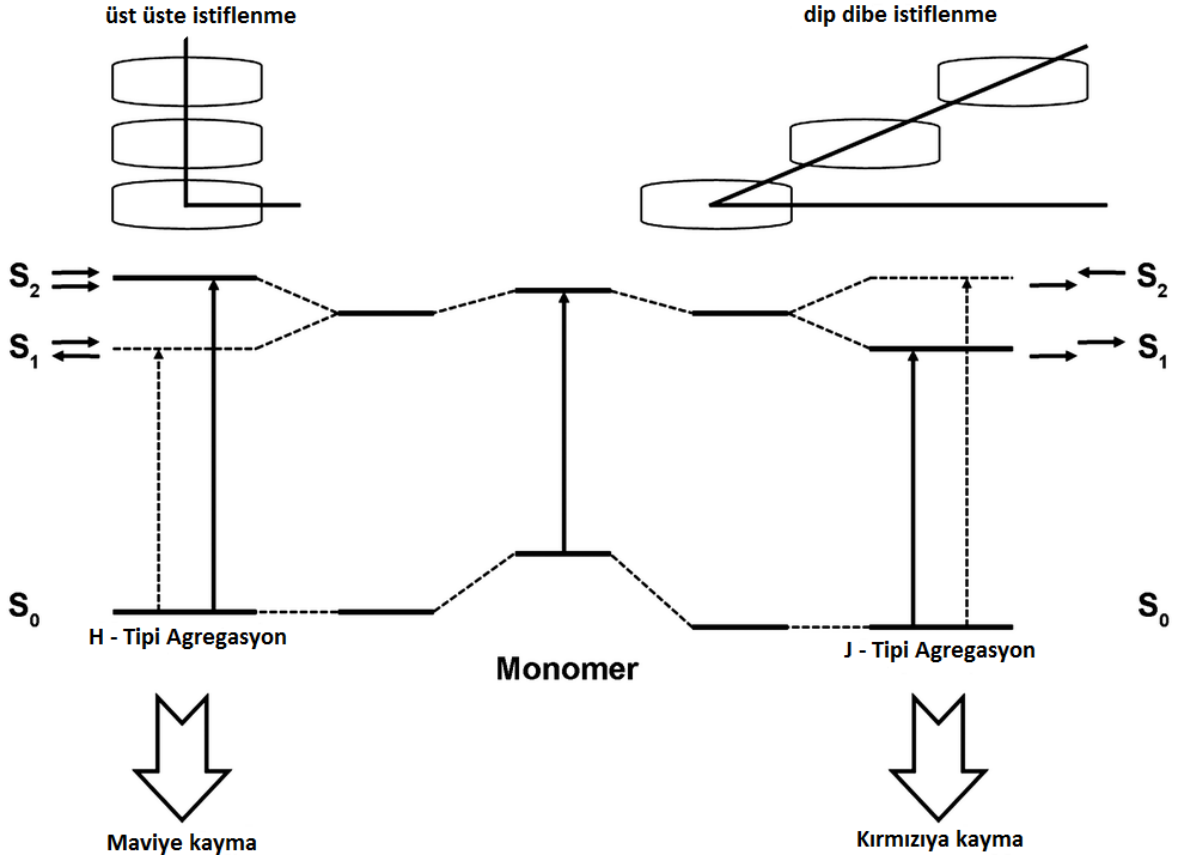
Şekil 1.6 Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları

B ve Q bantlarının oluşumu ftalosiyenin bileşiğinin oluşturduğu metal kompleksinden ziyade kendi halka yapısıyla alakalıdır. Çünkü metal-atom etkileşiminde oluşan d-d geçişlerinin soğurma değerleri gözlenen bu bantların soğurma değerlerinden çok küçüktür. Bu piklerin Pc halka yapısındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerinden ileri geldiği bilinmektedir.

1.2.5 Ftalosiyeninlerin Agregasyon (Kümelenme) Özellikleri

Ftalosiyeninler, büyük ve genel itibariyle düzlemsel yapıları nedeniyle suda ve organik solventlerde kümelenme eğilimi gösterirler [53]. İyonik şiddet, pH, sıcaklık, derişim, çözelti türü ve içerdiği elektrolit miktarı, merkez metalin koordinasyon sayısı gibi faktörler agregasyon oluşumunu etkilerler. Örneğin merkezinde altı koordinasyonlu metal barındıran Pc moleküllerinin düzlemsel yapıları aksiyal bağlı ligandların etkisiyle bozulur ve genellikle bu tür MPc'ler agregasyona uğramazlar [24].

Ftalosiyeninlerde genellikle üst üste istiflenmeyi ifade eden H tipi agregasyon görülürken literatürde nadir de olsa J tipi agregasyon oluşumuna rastlanmaktadır. H tipi agregasyona uğrayan ftalosiyeninlerin spektrumlarında Q bandının maviye doğru kaydığı gözlenirken J tipi agregasyonda ise kırmızıya kayma söz konusudur.



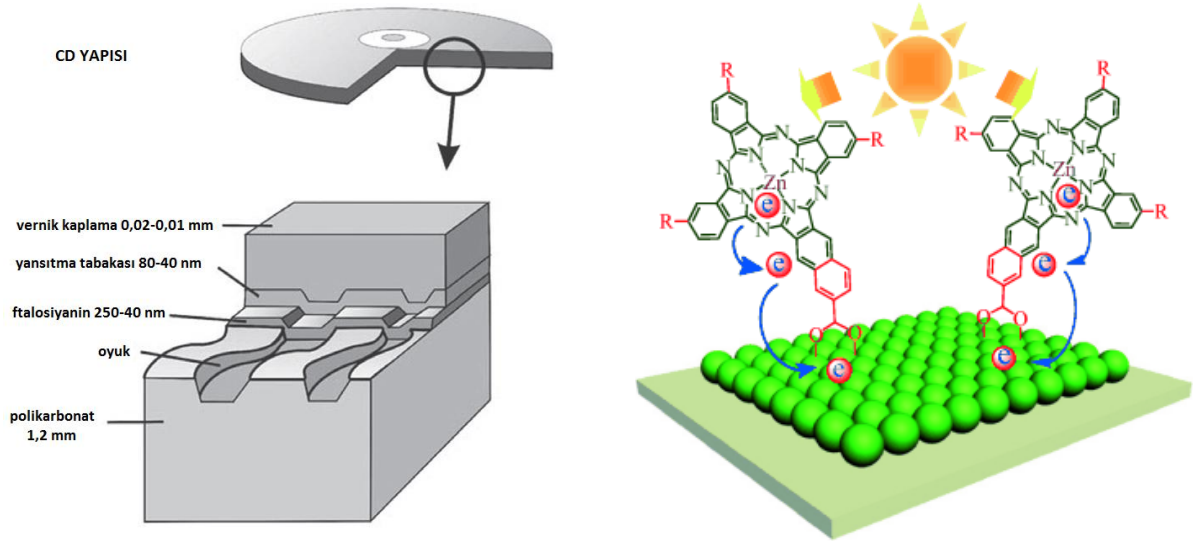
Şekil 1.7 H ve J tipi agregasyon sonucu Q bandındaki spektral değişimler.

1.2.6 Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyeninler ısıya, ışığa ve çözücülere karşı oldukça dayanıklı olmaları nedeniyle uzun yıllar boya sanayinde kullanılmışlardır. Mavi renk veren bakır ftalosiyeninler ve yeşil renkli poli-kloro bakır ftalosiyeninler boyar madde olarak dış cephe, tekstil, plastik, mürekkep ve kartuş-toner uygulamalarında kullanılmıştır [57].

İlerleyen yıllarda ftalosiyeninlerin elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite ve elektrokromik özelliklerinin keşfi ile farklı uygulama birimlerinde de ftalosiyeninlerden yararlanılmaya başlanmıştır. Özellikle gerek metal merkezinin gerek de ligand tür ve konumlarının değiştirilebilmesiyle isteğe ve ihtiyaca göre modifiye edilebilmeleri ftalosiyeninleri uygulama alanında avantajlı kılmaktadır. Oksijen indirgemedeki katalitik etkilerinden dolayı platin katalizör yerine yakıt pillerinde [58-61] ve algılayıcı olarak gaz sensörlerinde kullanılan Pc'ler, özellikle de kanser için alternatif bir tedavi ve tanı tekniği olan fotodinamik terapide (PDT) fotosensitizer (ışığa duyarlı madde) olarak kullanılırlar.

Ftalosiyanimler optik absorpsiyonları, organik yarıiletken olmaları ve ısı iletkenlikleri (foto iletkenlik) sayesinde elektronik ve fotoelektronik cihazlarda kullanılırlar. Foto iletken olarak lazer yazıcılarda bulunmalarının yanı sıra CD (Compact Disk), aktif matris LCD ekran (Liquid Crystal Display) ve organik güneş pillerinin (Photovoltaic Cell) de yapısında yer almaktadırlar [62].

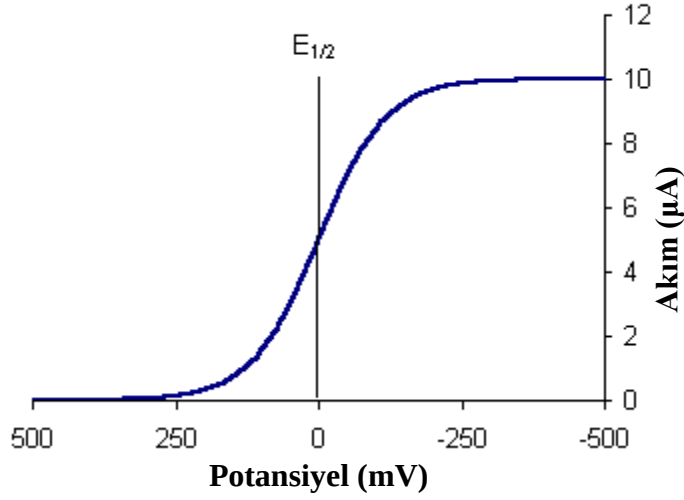


Şekil 1.8 CD ve Fotovoltaik pilde ftalosiyanimler

1.3 Çalışmada Kullanılan Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Yöntemler

1.3.1 Voltametrik Yöntemler

Voltametri, volt-a(mpero)-metri kelimelerinden türetilmiş olup, elektrokimyasal bir hücrede oluşan akım-potansiyel ilişkisini inceler. Genellikle elektrot yardımıyla kontrollü potansiyellerde akımın zamanla değişiminin incelendiği ölçümlerdir. Potansiyel, çözelti ve elektrot arasındaki faradik olayların gerçekleştiği değere ayarlanarak kontrollü bir şekilde akım geçirildiğinde çözelti türlerinin konsantrasyonları bilinebilir ve bu türlerin tanımlanması ile ilgili bilgi elde edilebilir [63]. Voltametri sonucu elde edilen akım-potansiyel eğrilerine voltamogram adı verilmektedir. En basit voltametri türü sayılan doğrusal tarama voltametri voltamogramı örneği Şekil 1.9’da verilmiştir.



Şekil 1.9 Doğrusal tarama voltamogramı

Voltametik işlemlerde genellikle üç elektrotlu düzenek kullanılmaktadır. Bunlardan ilki elektrokimyasal olayların gerçekleştiği çalışma elektrotudur. Çözeltideki iyonlar bu elektrot üzerinde redoks tepkimeleri vererek indirgenir veya yükseltgenirler. İyonların bu elektrotta indirgenmesi sonucu oluşan akıma katodik, yükseltgenmesi sonucu oluşan akıma ise anodik akım denir. Geleneksel olarak anodik akımlar negatif (-), katodik akımlar ise pozitif (+) işaretlerle gösterilmektedir. İkinci elektrot ise ölçüm boyunca potansiyeli değişmeyen (polarizasyona uğramayan) referans elektrotlardır. Potansiyel farklarının kendi potansiyelleri ile kıyaslandığında bir değer ifade ettiği bu elektrotların en çok kullanılanları gümüş/gümüş klorür elektrotu (Ag/AgCl), standart hidrojen elektrotu (SHE) ve doymuş kalomel elektrotudur (SCE). Üçüncü elektrot türü ise genellikle soy metallerden seçilen ve akımın üzerinden geçirildiği yardımcı elektrotlardır [64,65].

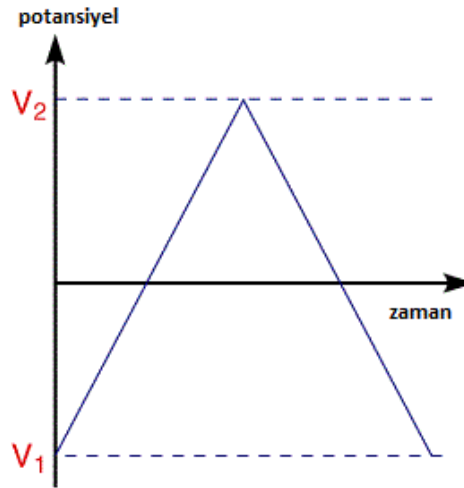
Voltametik ölçümlerde önemli bir parametre de çözeltideki iyonların reaksiyona gireceği elektrota ulaşma işlemleridir. Elektrotlar arası potansiyel farkından kaynaklanan elektrik alanın etkisiyle oluşan göç (migrasyon) akımı, konsantrasyon farkından kaynaklanan difüzyon akımı ve fiziksel bir dış etkiden kaynaklanan konvansiyonel akımlar iyonların elektrota ulaşımına etki eden faktörlerdir. Sonuçların daha sağlıklı yorumlanabilmesi için bu etkilerden bazılarının kontrollü bir şekilde minimize edilmesi gerekmektedir. Stabil bir ortamda çalışıldığında konvansiyonel akımlar engellenebilmektedir. Migrasyon akımının etkisini önlemek amacıyla çözeltiye

çalışılacak potansiyel aralığında elektrokimyasal kararlılığını koruyan destek elektroliti adı verilen anyon ve katyonları kararlı iyonik bileşiklerden bol miktarda eklenmektedir. Destek elektrolitleri gerek iyonik karakterleri gerekse çözeltideki aşırı konsantrasyonları nedeniyle migrasyon akımının neredeyse tamamını üstlenmektedirler. Voltamogramlar difüzyon akımı göz önünde bulundurularak yorumlanmaktadır [66].

Günümüz teknolojisiyle birlikte birçok voltametri yöntemleri geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları; Lineer Tarama Voltametri, Merdiven Voltametri, Kare Dalga Voltametri, Dönüşümlü (Cyclic) Voltametri, Anodik-Katodik Sıyırma Voltametri, Adsorbtif Sıyırma Voltametri, Alternatif Akım Voltametri, Polarografi, Dönen Elektrot Voltametri, Normal Puls Voltametri, Diferansiyel Puls Voltametri ve Kronoamperometri şeklinde sıralanabilir [67]. Devam eden başlıklarda çalışmada yararlanılan dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri yöntemleri yer alacaktır.

1.3.1.1 Dönüşümlü Voltametri (CV)

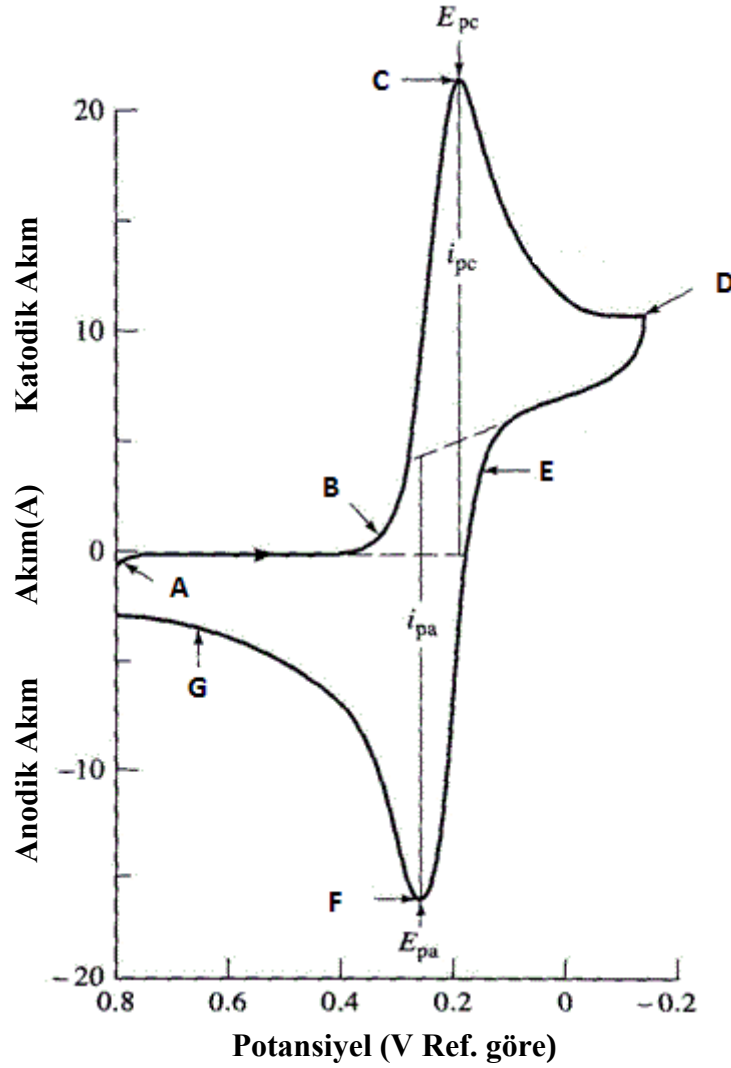
CV, ayarlanılan bir tarama hızında belirlenen V_1 ve V_2 potansiyel aralıklarında pozitif veya negatif yönde önce ileri yönde ardından aynı tarama hızında geri yönde potansiyel uygulanarak yapılan voltametrik tayinlerdir. Şekil 1.10'da V_1 ve V_2 aralığında uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 1.10 CV'de V_1 ve V_2 aralığında uygulanan potansiyelin zamanla değişimi.

CV vasıtasıyla analizi yapılan maddeye ait anodik pik potansiyeli (E_{pa}), katodik pik potansiyeli (E_{pc}), anodik pik akımı ($\dot{I}_{pa}$) ve katodik pik akımı ($\dot{I}_{pc}$) değerleri

ölçülebilmektedir. CV ile sistemin, hangi potansiyellerde ve kaç adımda redoks tepkimeleri verdiği, elektrokimyasal reversibilitesi ve tepkime sonucu oluşan ürünlerin kararlılığı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir [68].

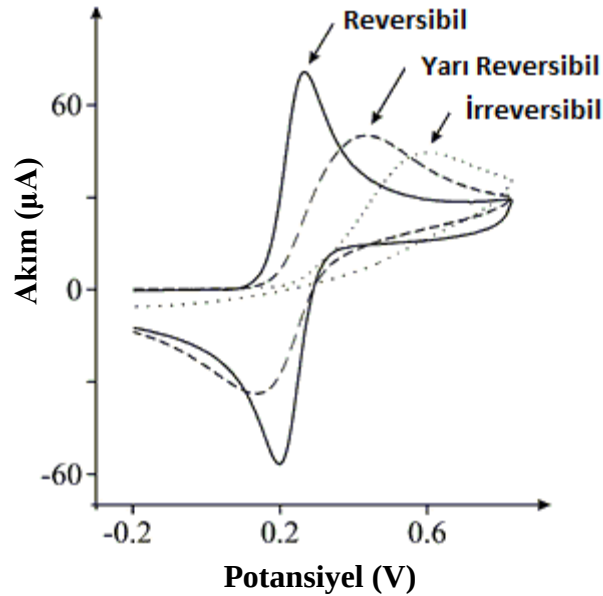


Şekil 1.11 Tek elektronlu indirgenme-yükseltgenme CV akım-potansiyel voltamogramı

Şekil 1.11’de A başlangıç potansiyelinden itibaren uygulanan negatif yöndeki potansiyel sonucu B noktasında indirgenme başlamakta ve süreç D geri dönüş potansiyeline kadar devam etmektedir. Bu bölgede potansiyel tarama negatif yönde yapıldığı için indirgenme gerçekleşmektedir. Negatif yönde tarama sonucu oluşan akıma katodik pik akımı (I_{pc}) ve C noktasındaki bu akıma karşılık gelen potansiyele de katodik pik potansiyeli (E_{pc}) denilmektedir. Elektrot yüzeyindeki elektroaktif türün tamamı tükendiğinde katodik pik potansiyele ulaşılmaktadır. D noktasında geri dönüş

potansiyel değerine ulaşılmaktadır ve bu noktadan G noktasına kadar pozitif yönde potansiyel tarama yapılmaktadır. Pozitif tarama sonucu anodik akım (I_{pa}) oluşmakta ve yükseltgenme gerçekleşmektedir. Elektrot yüzeyindeki tüm substrat tükendiğinde anodik pik potansiyeline (E_{pc}) ulaşılmaktadır [69].

Elektrokimyasal bir reaksiyonun reversibil olması uygulama alanları açısından çok önemli görülmektedir. Reversibil sistemlerde anodik/katodik yönlerde bir potansiyel tarama yapıldığında meydana gelen yükseltgenme/indirgenme olayları, aksi yönde yapılan potansiyel taramada da ters redoks tepkimesi şeklinde gerçekleşmektedir. Pratik hesaplamalarda anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark transfer edilen elektron başına 59.2 mV ise o sistemin elektrokimyasal olarak reversibil olduğu varsayılmaktadır. Reversibil sistemlerde anodik ve katodik pik akımları birbirine eşittir. Elektrot tepkimesinin tam olarak reversibil olmaması sonucunda bu farkın 59.2 mV'dan biraz daha büyük olduğu sistemler yarı reversibil sistemler olarak adlandırılmaktadır. Reversibil olmayan (irreversibil) sistemler ise piklerin simetrisini tamamen kaybederek birbirinden çok uzak olduğu veya geri piklerin gözlenmediği sistemlerdir [68,70].



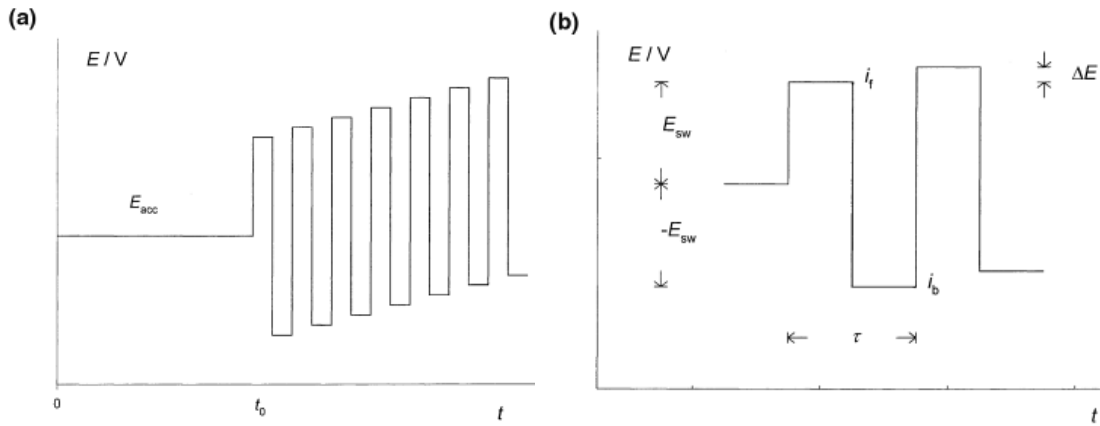
Şekil 1.12 Reversibil, yarı reversibil ve irreversibil voltamogramlar

I_p pik akımı (A), n transfer edilen elektron sayısı, n_a hız belirleyen basamakta transfer edilen elektron sayısı, A elektrot yüzey alanı (cm^2), D difüzyon katsayısı (cm^2/s), α elektron katsayısı, v tarama hızı (V/s) ve C çözelti konsantrasyonu (M) olmak üzere

Randles –Sevcik eşitliği ile reversibil sistemlerin 25 °C sıcaklıktaki pik akımı $I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2}$ eşitliğiyle tanımlanmaktadır. İrreversibil sistemlerde ise bu eşitlik $I_p = 2.99 \times 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} ACD^{1/2} v^{1/2}$ şeklinde tanımlanmaktadır [71].

1.3.1.2 Kare Dalga Voltametri (SWV)

SWV kullanımında son yıllarda büyük bir artış görülmektedir. Bunun sebepleri arasında bu ölçümü yapabilen cihazların yaygınlaşması, teorinin çok iyi geliştirilmesi ve özellikle de reaksiyonun gerçekleştiği elektrot yüzeyinde oldukça hassas ölçümlerin yapılabilmesi gösterilmektedir. Barker kapasitif akımları ayırmak amacıyla, bir rampaya yerleştirilmiş düşük şiddetli simetrik kare dalgaları kullanarak, ardışık iki yarım dairenin uçlarında ölçülen akım farkını kaydetmiştir. Analog cihazların yerine bilgisayar kontrollü cihazların kullanılmasıyla yüksek şiddetlerde, yüksek kare dalga frekanslarında çalışmayı mümkün kılacak şekilde SWV tekniği geliştirilmiştir [72]. Şekil 1.13'te uygulanan potansiyelin zamanla değişiminin gösterildiği SWV dalga şekli sunulmaktadır.

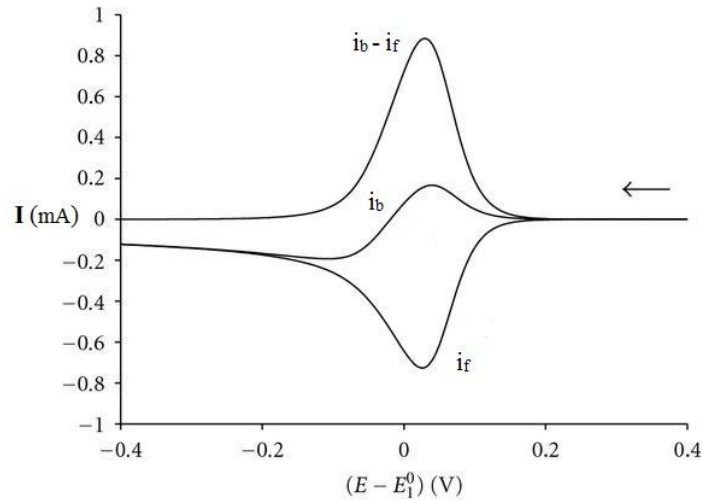


Şekil 1.13 SWV uyarı sinyalleri. E_{acc} başlangıç potansiyeli, t_0 bekleme süresi, E_{sw} uygulanan kare dalga şiddeti, ΔE tarama potansiyel artışı, τ kare dalga periyodu, i_f ileri akım, i_b geri akım.

Kare dalga periyodu τ ile uyarı sinyal frekansı arasında $f = \tau^{-1}$ ve puls süresi arasında $t_p = \tau/2$ şeklinde bağıntı tanımlanmaktadır. Kare dalga şiddeti E_{sw} , pikler arası şiddetin yarısına eşittir. Tarama potansiyel artışı ΔE ise her bir basamak arasındaki sabit yükseklik artışıdır. Tarama hızı $\Delta E/\tau$ şeklinde tanımlanmaktadır. Tarama yönüne göre

ΔE 'nin ileri veya geri pulsarı ayırt edilebilir. Her bir puls sonunda ölçülen akımlar ve ölçülen iki ardışık puls arasındaki akım farkı net tepki olarak kaydedilmektedir. Ayrıca net tepkinin iki bileşeni de yani ileri ve geri pulsların akımları sergilenebilir [72]. Bu akımlar uygulanan merdiven dalga formundaki potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmektedir.

Reversibil bir indirgenme reaksiyonunda bir pulsun şiddeti, ileri tarama sırasında oluşan ürünün geri tarama sırasında yükseltgenmesini sağlayacak kadar büyüktür. Böylece ileri puls bir katodik akımı geri puls da bir anodik akımı oluşturur. Genellikle voltamogramları elde etmek için bu akımların farkı ile potansiyel grafiğe geçirilir. Bu fark derişimle doğru orantılıdır ve pik potansiyeli yarı dalga potansiyeline karşılık gelir. Ölçüm son derece hızlı yapıldığından, birkaç voltametrik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliğini artırmak mümkündür. Şekil 1.14'te SWV voltamogram örneği gösterilmiştir.

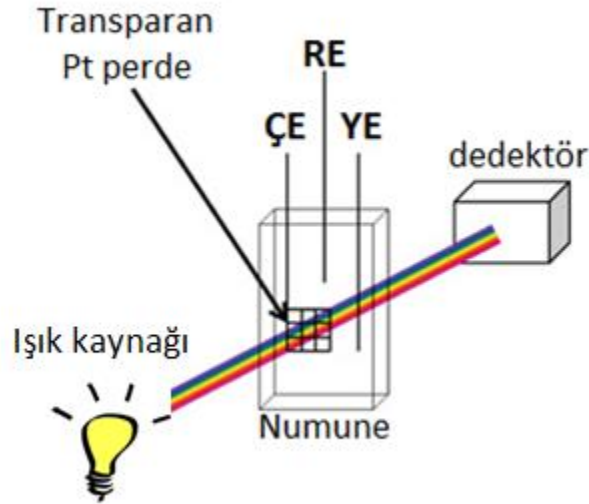


Şekil 1.14 İleri ve geri yöndeki akımlar ve SWV voltamogramı ($i_b - i_f$)

1.3.2 Spektroeletrokimyasal Yöntem

Spektroskopi bilim ve teknolojinin birçok dalında incelenen maddenin elektromanyetik dalgalarla etkileşimini inceleyen etkili bir tekniktir. Maddelerin spektroskopik özellikleri elektron transferleriyle değişebilmektedir. Bu nedenle elektrokimyasal olaylar spektroskopik olarak da incelenebilmektedirler. Spektroeletrokimyasal yöntemler, elektrokimyasal veya spektroskopik yöntemlerin tek başına yetersiz kaldığı durumlarda eş zamanlı olarak diğer yöntemle beraber kullanıldığı tekniklerdir. Bu

teknik sayesinde elektrokimyasal değişimin gerekleştii esnada meydana gelen spektroskopik değişimler de kaydedilebilmektedir. Numuneye potansiyel uygulandığında başlayan ve devam eden elektroliz süresince eşlik eden kimyasal olaylar ve oluşan ara ürünler hakkında spektroeletrokimyasal incelemeler sayesinde bilgi sahibi olunmaktadır. Spektroeletrokimyasal ölçümler genellikle kuvars küvet içersinde, çalışma elektrotu olarak transparan platin perde elektrotun kullanıldığı sistemlerde yapılır. Işık kaynağından gönderilen polarize ışıkların, perde elektrot üzerinden geçirilirken elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal olaylardan kaynaklanan kırılma ve yansımaya uğradıktan sonra bir dedektör üzerine düşürölüp değerlendirildiği düzeneklerle ölçümler yapılır (Şekil 1.15).



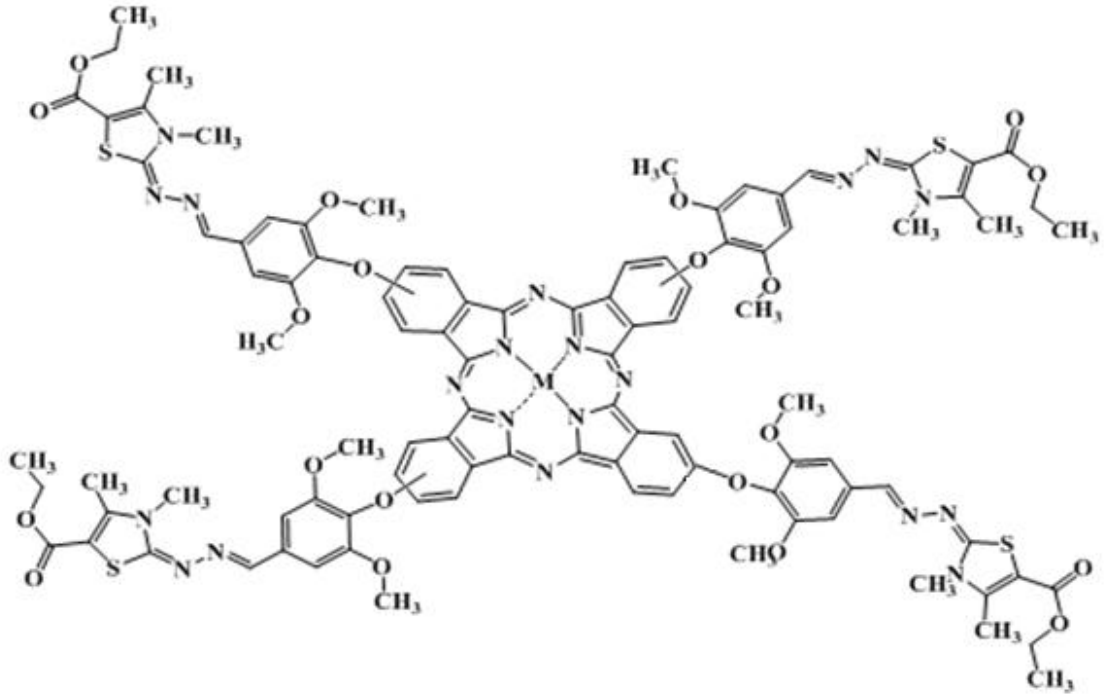
Şekil 1.15 Spektroeletrokimyasal ölçüm düzeneği

BÖLÜM 2- MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, materyaller, cihazlar ile ilgili bilgiye ve kullanılan yönteme yer verilmektedir.

2.1 Kimyasal Maddeler

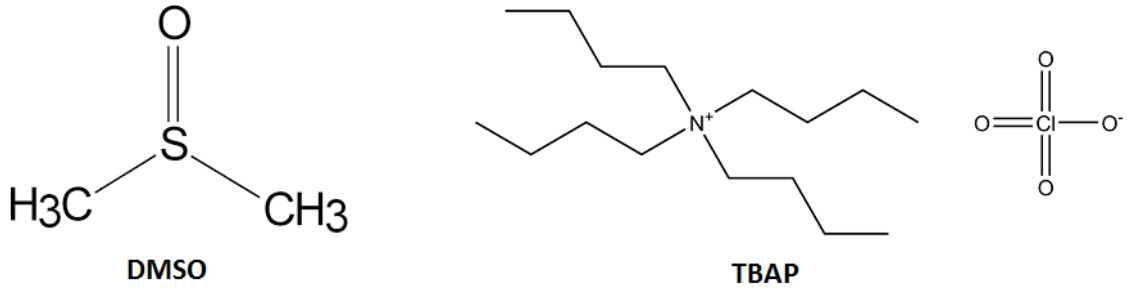
Bu tez çalışmasında ele alınan ftalosiyanın bileşiklerinin molekül yapısı Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 Çalışmada ele alınan ftalosiyanın bileşiklerinin molekül yapısı. M: 2H (H₂Pc), Co(II) (CoPc), Ni(II) (NiPc), Zn(II) (ZnPc) ve Cu(II) (CuPc).

Kimyasal çalışmalarda kullanılan materyaller ile kimyasal malzemelerin temizliği ve saflığı özellikle düşük konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda sonuçların güvenilirliği açısından büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla çalışmada kullanılan cam malzeme ve elektrotların temizliği kromik asit, saf su ve saf aseton ile sağlanmıştır.

Ftalosiyanin bileşiklerinin elektrokimyasal ve in situ spektroeletrokimyasal ölçümleri çözücü olarak yüksek saflıkta dimetilsülfoksit (DMSO) ve taşıyıcı elektrolit olarak da elektrokimyasal saflıkta tetrabütilamonyumperklorat (TBAP) kullanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2 DMSO ve TBAP molekül formülleri

2.2 Materyal

Elektrokimyasal ölçümlerde üç elektrotlu düzenek kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak platin disk elektrot, yardımcı elektrot olarak spiral platin tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır.

Spektroeletrokimyasal ölçümler çalışma elektrotu olarak platin perde elektrot, yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrotu olarak da doymuş kalomel elektrot ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üç farklı elektrotu birbirine değmeden koordine edebilecek şekilde üç boyunlu kuvars küvet kullanılmıştır.

2.3 Cihazlar

Elektrokimyasal ölçümler için Gamry Reference 600 potansiyostat, spektroeletrokimyasal ölçümler için ise Agilent 8453 model UV-Visible spektrofotometre kullanılmıştır.

2.4 Deneysel Bölüm

Elektrokimyasal ve eşzamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler, bilgisayar destekli çalışan Gamry Reference 600 Potansiyostat/galvanostat ile üç elektrotlu düzenek üzerinden 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirildi. UV-Vis absorpsiyon spektrumları Agilent 8453 Model spektrofotometre ile kaydedildi. Elektrokimyasal ölçümler migrasyon akımını üstlenecek elektrokimyasal saflıkta 0.10 mol.dm⁻³ TBAP elektroliti içeren saf DMSO ortamında yapıldı.

Dönüşümlü voltametri (CV)ve Kare Dalga Voltametri (SWV) ölçümlerinde; çalışma elektrotu olarak yüzey alanı 0.10 cm² olan platin disk elektrot, yardımcı elektrot olarak spiral platin tel, referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanıldı. Referans elektrotun, anlık akımlardan etkilenmemesi ve daha sağlıklı ölçüm yapılabilmesi için, çift kademeli köprü ile kullanıldığı sistemde elektrotlar birbirlerine temas etmeyecek şekilde konumlandırıldı. Ölçüm yapılmadan önce havadan adsorbe edilen oksijenin uzaklaştırılması için çözeltiden en az 15 dakika süre ile saf azot gazı geçirildi.

Spektroeletrokimyasal ölçümlerde ince tabaka spektroeletrokimyasal hücre içerisinde çalışma elektrotu olarak transparan platin perde elektrottan faydalanan aynı üç elektrotlu düzenek kullanıldı.

Bütün denemelerden önce içerisinde henüz madde çözünmemiş çözeltilerle kontrol ölçümleri yapılarak sonuçların güvenilirliği sağlanmıştır.

Elektrokimyasal ölçümler (CV, SWV) sonucu kaydedilen voltamogramlar analiz edilerek ftalosiyanin bileşiklerine ait pik potansiyelleri (E_p), yarı pik potansiyelleri($E_{1/2}$), pik potansiyel ayrımları(ΔE_p), katodik ve anodik pik akımları (I_{pc} ve I_{pa})ve pik akımları oranı (I_{pa}/I_{pc})belirlenmiştir.

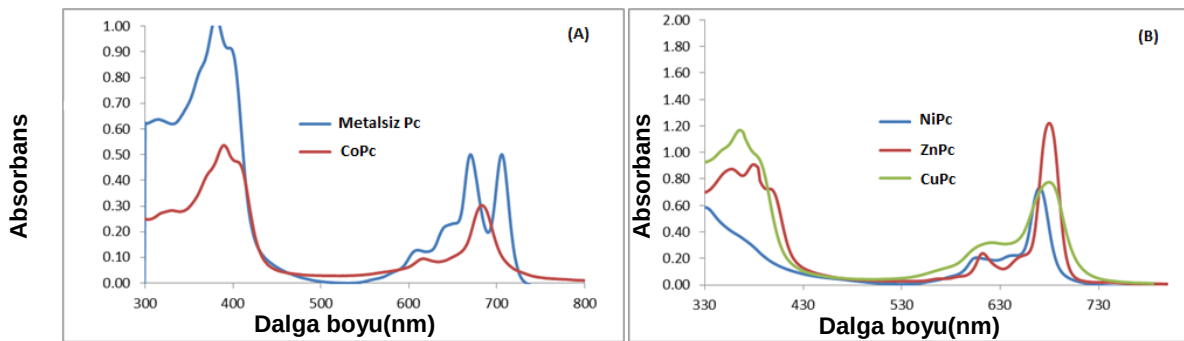
Spektroeletrokimyasal ölçüm sonucu elde edilen spektrumlar yorumlanarak elektrokimyasal reaksiyonların metal merkezde mi yoksa ftalosiyanin halkası üzerinde mi gerçekleştiği tespit edilmiştir.

BÖLÜM 3- BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler ve grafikler sunularak literatür ile karşılaştırmalı olarak yorumlanmaktadır.

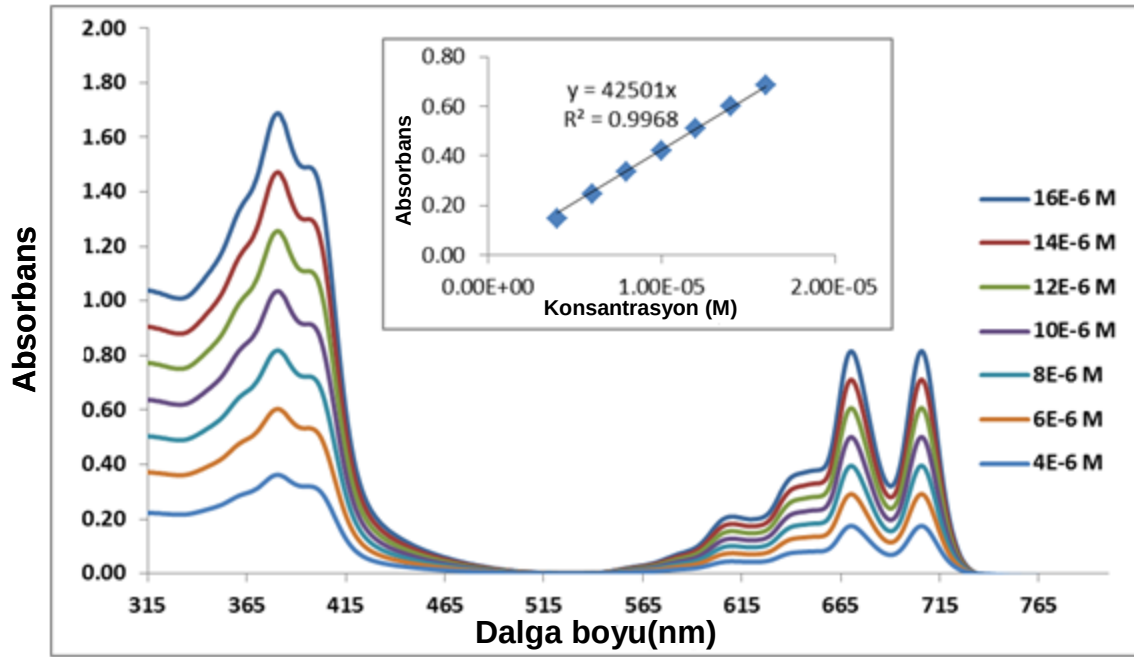
3.1 Elektronik Absorbsiyon Spektrumları

1×10^{-5} M H_2Pc , $CoPc$, $NiPc$, $ZnPc$ ve $CuPc$ bileşiklerinin $25^\circ C$ 'de ve $CHCl_3$ 'deki UV-Vis spektrumları Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Söz konusu bileşikler, elektronik spektrumlarında iki bölgede yüksek absorbsiyon göstermektedir. Bu bölgelerden birisi π -HOMO ile n^* -LUMO enerji düzeyleri arasındaki elektron geçişlerinden kaynaklanan B veya Soret bandı olarak isimlendirilen 300 nm civarında görülen absorbsiyon diğeri π -HOMO ile π^* -LUMO enerji düzeyleri arasındaki elektron transferinden kaynaklanan 600-750 nm civarlarında gözlenen Q bandı absorbsiyonudur [73]. Bileşiklerin UV-Vis spektrumlarındaki absorbsiyon bandları en net olarak agregasyon etkilerinin söz konusu olmadığı seyreltik çözeltilerde ($\sim 1.0 \times 10^{-5}$ M) gözlemlenmiştir. Metalsiz Pc'nin Q bandında, D_{2h} simetrisinden dolayı Q_x ve Q_y olmak üzere iki pik meydana geldiği belirlenmiştir [74]. Kloroform içerisinde 1.0×10^{-5} M H_2Pc 'ye ait oda sıcaklığındaki elektronik absorbsiyon spektrumu Şekil 3.1A'da verilmiştir. Q bandındaki yarımla λ_{max} 708 nm ve 673 nm'lerde gözlemlenmiştir ki bu da bileşiğin D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.1 1.0×10^{-5} M H_2Pc , $CoPc$ (A) ile $NiPc$, $ZnPc$ ve $CuPc$ 'nin (B) $25^\circ C$ 'de ve $CHCl_3$ 'de spektrumları

Metalsiz ftalosiyandan farklı olarak metal merkezli olanların Q bandında D_{4h} simetrisinde olmalarından kaynaklanan tek bir absorbsiyon piki gözlenmiştir. MPc'lerin kloroform içerisindeki UV-vis spektrumları incelendiğinde Q bandında 672 ile 684 nm arasında değişen absorbsiyonun 615 nm civarlarına kadar azalarak devam ettiği gözlenirken B bandında ise absorbsiyon 360 nm civarında gözlemlendi. Şekil 3.1'de gözlemlenen bantlardaki netlik, Pc türlerinin kloroform içerisinde inceleme yapılan sıcaklık ve konsantrasyonda ($1.0 \times 10^{-5} M$) agregasyona uğramadığının göstergesidir. Agregasyon davranışlarının daha iyi anlaşılabilmesi için yeni türetilen Pc'lerin, kloroform içerisindeki $1.6 \times 10^{-5} M$ ile $0.4 \times 10^{-5} M$ konsantrasyon aralığındaki spektrumları kaydedilmiştir. Bu konsantrasyon aralığında Pc'lerin monomerik davrandığı başka bir deyişle agregasyona uğramadıkları görüldü (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 H_2Pc 'ye ait kloroform içerisinde farklı konsantrasyonlardaki absorbsiyon pikleri.

3.2 Elektrokimyasal Davranışlar

Ftalosiyanın bileşiklerinin redoks davranışlarının incelenmesinde dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) yöntemlerinden faydalanılmıştır. Platin çalışma elektrotu ile DMSO ortamında TBAP elektroliti ile çalışılmıştır. Ölçülen

Tablo 3.1 Ftalosiyanin bileşiklerine ait DMSO/TBAP ortamındaki voltametrik veriler.

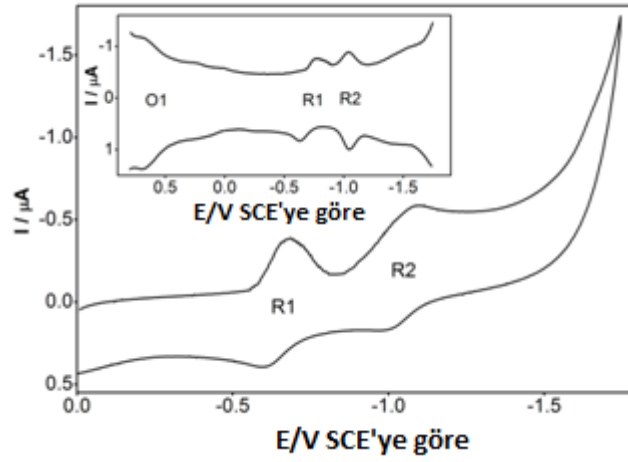
Complex		Halka yükseltgenmeleri	M^{II}/M^{III}	M^{II}/M^I	Halka indirgenmeleri	$^c \Delta E_{1/2}$
H ₂ Pc	$^a E_{1/2}$ (V)	0.68			-0.64 -1.04	1.32
(DMSO/TBAP'da)	$^b \Delta E_p$ (V)	-			0.080 0.060 -	
ZnPc	$^a E_{1/2}$ (V)	0.68	0.45		-0.57 -0.84 -1.32	1.02
(DMSO/TBAP'da)	$^b \Delta E_p$ (mV)	0.060	0.060		- 0.060 -	
NiPc	$^a E_{1/2}$ (V)	0.62			-0.54 -0.90 -1.21	1.16
(DMSO/TBAP'da)	$^b \Delta E_p$ (mV)	-			- 0.14 0.100	
CuPc	$^a E_{1/2}$ (V)	0.65			-0.87 -1.17 -1.45	1.52
(DMSO/TBAP'da)	$^b \Delta E_p$ (mV)	-			0.160 0.060	
CoPc	$^a E_{1/2}$ (V)		0.42	-0.42	-1.39	0.84
(DMSO/TBAP'da)	$^b \Delta E_p$ (mV)		0.06	0.080	0.060	

$^a E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ (0.050 Vs⁻¹'de). $^b \Delta E_p = E_{pa} + E_{pc}$ (0.050 Vs⁻¹'de).

$^c \Delta E_{1/2} = E_{1/2}$ (ilk yükseltgenme) - $E_{1/2}$ (ilk indirgenme).

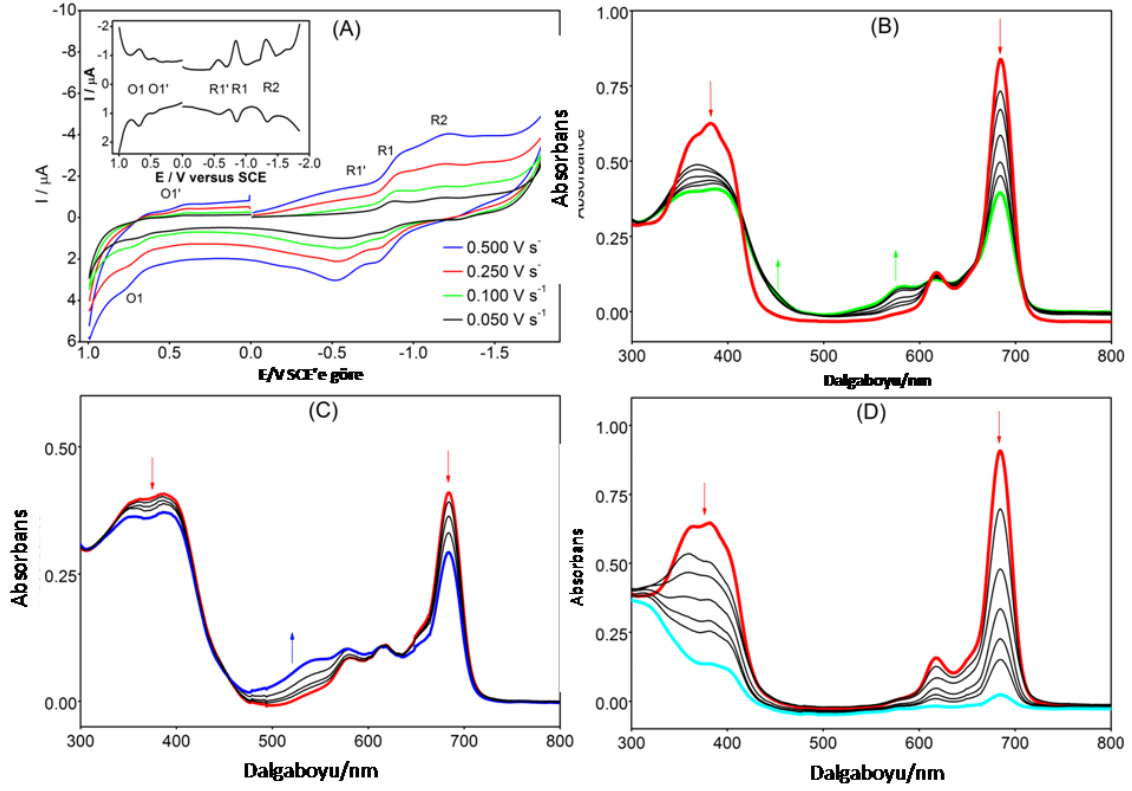
pik potansiyelleri ($E_{1/2}$), pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) ve ilk yükseltgenme ve indirgenme süreçleri arasındaki yarı pik potansiyel farkları ($\Delta E_{1/2}$) Tablo 3.1'de listelenmiştir. Pc bileşiklerinin tek elektronlu yükseltgenme ve indirgenme olaylarında anyon ve katyon radikalleri oluşmaktadır.

Şekil 3.3'de H₂Pc'in CV ve SWV voltamogramları gösterilmektedir. CV voltamogramında yalnızca iki adet tek elektronlu indirgenme görülmektedir. Buna rağmen SWV voltamogramlarında tek elektronlu oksidasyon süreci de gözlenmektedir. Şekil 3.3'deki metallsiz ftalosiyanin bileşiğine ait tüm redoks süreçleri, 50 mV/s potansiyel tarama hızında 60-80 mV aralığındaki anodik-katodik pik potansiyel ayrım değerleri ve simetrik anodik ve katodik sinyalleri ile kare dalga ile reversibil veya yarı reversibil bir elektron transfer davranışı göstermektedir. Bununla birlikte, geniş CV sinyallerinin varlığı DMSO/TBAP çözelti ortamında agregasyona uğramış H₂Pc türlerinin de oluşmuş olabileceğine işaret etmektedir.



Şekil 3.3 H₂Pc'ye ait DMSO/TBAP çözeltisinde 0.050 Vs⁻¹ tarama hızındaki CV ve SWV voltamogramları.

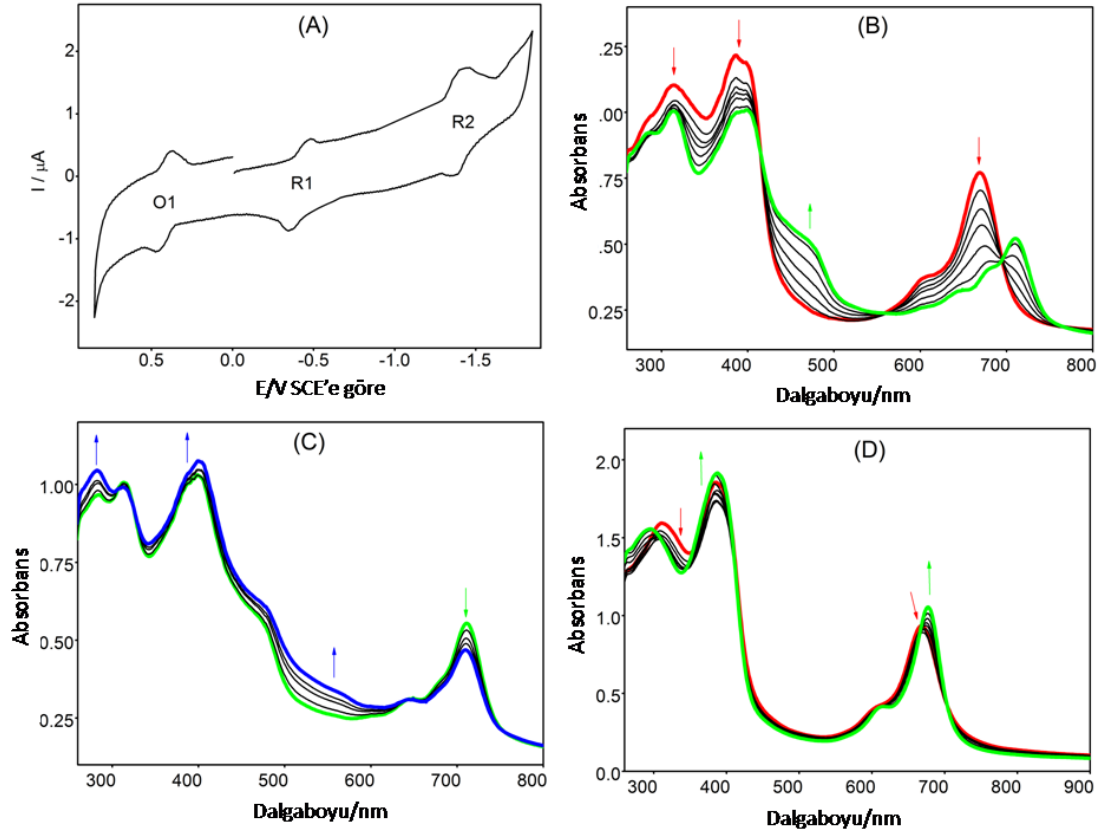
Potansiyel skalasındaki ölçümler açısından ZnPc, NiPc ve CuPc'nin voltametrik davranışlarının birbirlerine ve H₂Pc'ye benzerliği Tablo 3.1'de görülmektedir. Metalli ve metallsiz Pc'lerin genel redoks davranışları arasındaki benzerlik, metal merkezinde bulunan Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) metallerinin redoks inaktif olarak davrandıklarını göstermektedir [24,75]. Öte yandan, E_{1/2} değerleri ve voltametrik sinyallerin şekil ve şiddetleri arasındaki farklılıklar, merkez atomların farklı polarizasyon ve agregasyon etkilerine bağlı olabilmektedir. H₂Pc bileşiği yayvan CV sinyalleri sergilerken, ZnPc, NiPc ve CuPc'nin ilk indirgenmesinde ve ZnPc'nin ilk yükseltgenme çiftinde CV sinyallerinin iki dalgaya ayrıldığı gözlenmektedir. Şekil 3.4'te ZnPc'ye ait CV ve SWV voltamogramları yer almaktadır. MPc'lerin redoks tepkimeleri Pc halkasında veya metal merkezlerde gerçekleşebilmektedir [76-83]. Ayrıca bu çalışmadaki ftalosiyanın bileşikleriyle ilgili genel kanı, redoks eğrilerindeki ayrılma ve genişlemelerin agregasyon varlığına işaret ettiği yönündedir. Birçok durumda sadece elektrokimyasal ölçümler ile elde edilen ayrıntılı verilere rağmen redoks sürecini ve olası agregasyon etkilerini tam olarak anlamak mümkün değildir. Bu sebeple redoks süreçlerinin aydınlatılması ve olası agregasyon etkilerinin belirlenebilmesi için Pc'lere elektrokimyasal işlemlerle eş zamanlı olarak uygun potansiyel aralığında ve potansiyel kontrollü spektroeletrokimyasal ölçümler uygulanmıştır.



Şekil 3.4 ZnPc'ye ait 5.0×10^{-4} M konsantrasyon ve farklı tarama hızlarındaki CV ve SWV voltamogramlar (A) ile uygun potansiyellerdeki (-0.95V (B), -1.25V (C), 0.85V (D) (SCE ye göre))eş zamanlı UV-Vis spektral değişimler.

Şekil 3.4'teki ZnPc'ye ait voltametrik piklerin şekilleri, redoks süreçlerine agregasyonun eşlik ettiği şeklinde yorumlanabilirse de eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler boyunca yapılan gözlemler, agregasyon ve deagregasyon dönüşümlerinin redoks süreçleri ile eşleşmediğini göstermektedir (Şekil 3.4B-D). Çelişkili gibi gözüken bu durum, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümlerde voltametrik ölçümlere göre daha seyreltik çözeltilerle çalışılmasıyla açıklanabilir. Şekil 3.4B'de -0.95V (SCE ye göre) potansiyeldeki spektral değişimler görülmektedir. Q bandında sabit potansiyeldeki elektroliz başlangıcında 684 nm'de gözlemlenen absorbsiyon spektrumları, agregasyon türlerinin oluşmadığının göstergesidir. İlk indirgenme boyunca, 684 nm'deki Q bandı ve 375 nm civarındaki geniş B bandı azalırken, 580 nm'de yeni absorbsiyon bandı gözlenmektedir. Net olarak belirlenmiş izobestik noktaların oluşumu ile birlikte yürüyen bu spektral değişikliklerin, agrege olmamış ZnPc türlerinin halka temelli indirgemesinden

kaynaklandığı ifade edilebilir [84-87]. Bu sebeple Şekil 3.4A'daki ZnPc'nin R1' ve R1 çiftleri Pc'nin ligand temelli indirgenmesine bağlanabilmektedir. -1.25 V(SCE ye göre) sabit potansiyel uygulandığında gerçekleşen ikinci indirgenme süresince, Q ana absorpsiyon bandının dalga boyu değişmeksizin şiddeti azalmaya devam ederken, 542 nm civarında yeni bir band ortaya çıkmıştır (Şekil 3.4C). Net izobestik noktaların oluşumu ile birlikte gerçekleşen bu spektral değişiklikler, ikinci halka indirgenmesi sonucu $[Zn(II)Pc(-4)]^{2-}$ dianyon türlerinin oluşmasından kaynaklanmaktadır. 0.85 V (SCE ye göre) sabit potansiyeldeki oksidasyon süresince tüm bandların absorpsiyonu, yeni bir band oluşmaksızın azalmaktadır; bu tür bir davranış halka yükseltgenmesinden hemen sonra kompleksin ayrışmaya uğramasına yorumlanabilir.



Şekil 3.5 CoPc'ye ait 5.0×10^{-4} M konsantrasyondaki CV ve SWV voltamogramlar (A) ile redoks potansiyellerine karşılık gelen uygun potansiyellerdeki -0.53V (B), -1.50V (C) ve 0.50V (D) (SCE ye göre) eş zamanlı UV-Vis spektral değişimler.

CoPc bileşiğinin CV'si Şekil 3.5A'da gösterilmektedir. Kompleks, iki adet tek elektronlu indirgeme ve bir adet tek elektronlu yükseltgenme göstermektedir. İndirgenme çiftinin ΔE_p parametresi, 0.005 Vs^{-1} tarama hızında $0.060\text{-}0.080 \text{ V}$ aralığındaki değerleri almaktadır ki bu elektron transfer sürecinin tersinir ya da yarı tersinir karakterini göstermektedir. Redoks işlemleri için pik akımları oranlarının (indirgeme için I_{pa}/I_{pc} ve yükseltgenme için I_{pc}/I_{pa}) birim değerde olması elektron transfer reaksiyonlarının difüzyon kontrollü olduğunu ve kimyasal reaksiyonların eşlik etmediğini göstermektedir. CoPc'deki metal merkezi donör DMSO moleküllerinden dolayı büyük olasılıkla altı koordinasyonlu yapıyı tercih etmektedir. Altı koordinasyonlu MPc molekülleri aksiyal bağlı ligandlar sayesinde uzak durduklarından dolayı genellikle agrege olmamaktadırlar [24]. CoPc'nin redoks potansiyelleri diğer Pc bileşiklerine göre oldukça farklıdır (Tablo3.1). CoPc'nin 0.84 V olan $\Delta E_{1/2}$ değeri H₂Pc, ZnPc, CuPc ve NiPc ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Böylelikle söz konusu kompleks diğerlerine göre daha kolay indirgenmekte ve daha kolay yükseltgenmektedir. CoPc'nin bu farklı davranışı Co(II) merkezinin, Pc türlerinin HOMO ve LUMO boşluğu arasında yer alan d orbital seviyelerine sahip olmalarına dayandırılabilir. Böylelikle metal merkezi ftalosiyanın halkasından önce indirgenebilir veya yükseltgenebilir. Yine de, bu tür Pc komplekslerinin elektrokimyasal davranışları, Co(II) merkezlerini stabilize edebilecek olan uygun koordinasyon ortamının olup olmadığına göre değişebilir. Ana farklılık metalin mi yoksa halkanın mı ilk olarak oksitleneceğidir. Donör çözücü molekülleri, altı koordinasyonlu türler oluşturmak üzere eksen boyunca koordine olmak suretiyle Co(III)Pc(-2) türlerinin oluşumunu kuvvetle destekler. Eğer ortamda donör çözücüler mevcut değilse Co(III) türlerine yükseltgenme engellenir ve önce halka yükseltgenmesi gerçekleşir. Böylelikle CoPc'nin ilk yükseltgenme ve ilk indirgenme süreci yüksek ihtimalle metal merkezlidir ve voltametrik ölçümler DMSO/TBAP ortamında gerçekleştirildiğine göre sırasıyla $\text{Co(II)Pc(-2)}/[\text{Co(III)Pc(-2)}]^+$ ve $\text{Co(II)Pc(-2)}/[\text{Co(I)Pc(-2)}]^-$ redoks proseslerine karşılık gelmektedir. Diğer taraftan, literatürden de bilindiği üzere diğer indirgenmeler ve ikinci yükseltgenme halka temellidir [98,99]. Özellikle, CoPc'nin ilk indirgenme ve yükseltgenme süreçlerini belirlemek için eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler de gerçekleştirildi. Şekil 3.5B, -0.53 V (SCE ye göre) sabit potansiyeldeki ilk indirgenme süresince (Şekil 3.5A R1)gerçekleşen eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. 669 nm 'deki Q

bandı 710 nm'ye kayarken, 476 nm'de yeni bir band oluşumu gözlemlenmiştir. Spektral değişimler 415 nm, 561 nm ve 695 nm'de net bir şekilde gözlenmiş izobestik noktalara sahiptir. 476 nm'de yeni bir band oluşumu ve Q bandındaki kayma $[\text{Co(I)Pc(-2)}]^-$ türlerinin oluştuğunu ve böylece R1 redoks prosesinin $\text{Co(II)Pc(-2)}/[\text{Co(I)Pc(-2)}]^-$ redoks çiftine karşılık geldiği şeklindeki voltametrik yorumu doğrulamaktadır [77-80, 86-89]. -1.50V (SCE ye göre) sabit potansiyeldeki ikinci indirgenme sırasında, 710 nm'deki Q bandı herhangi bir kayma olmaksızın küçülmüş, 500 ve 600 nm arasındaki absorpsiyon ise artmıştır (Şekil 3.5C). R2 prosesine karşılık gelen bu spektral değişimler, Co(II)Pc bileşiğinin halka temelli indirgenmesi için karakteristik olup söz konusu redoks prosesinin $[\text{Co(I)Pc(-2)}]^-/[\text{Co(I)Pc(-3)}]^{2-}$ indirgenme sürecine karşılık geldiği şeklindeki voltametrik yorumu desteklemektedir. Şekil 3.5D, ilk yükseltgenme sırasındaki eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. 669 nm'deki Q bandı 676 nm'ye kırmızı kayma göstererek şiddeti artmıştır. Q bandında kırmızıya kayma şeklindeki bu spektral değişim, CoPc komplekslerindeki metal temelli yükseltgenmenin bir göstergesidir. Böylelikle Şekil 3.5A'daki CoPc 'nin CV ile belirlediğimiz O1 çifti $\text{Co(II)Pc(-2)}/[\text{Co(III)Pc(-2)}]^+$ prosesine karşılık gelmektedir [77-80, 86-89].

BÖLÜM 4 - SONUÇ

Bu çalışmada metallsiz ve Zn(II), Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metal merkezli ftalosiyenin türlerinin elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve agregasyon davranışları incelenmiştir. Bütün ftalosiyenin bileşiklerinin kloroform ortamında 1.6×10^{-5} – 0.4×10^{-5} M konsantrasyon aralığında agregasyona uğramadan monomerik davrandıkları gözlenmiştir. DMSO/TBAP ortamında gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerde ftalosiyenin bileşiklerinin ardışık birer elektronlu yükseltgenme ve indirgenme gerçekleştirdikleri anlaşılmıştır. Redoks proseslerinin metal ya da ligand temelli olduğu elektrokimyasal ölçümlerle birlikte eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler ile tespit edilmiştir. Ayrıca, DMSO/TBAP ortamında gerçekleştirilen ölçümlerde, CoPc bileşiği hariç H₂Pc, ZnPc, NiPc ve CuPc bileşiklerinin redoks süreçlerine agregasyonun eşlik ettiği görülmüştür. CoPc'deki metal merkezi DMSO moleküllerinden dolayı büyük olasılıkla altı koordinasyonlu yapıyı tercih etmiştir. Bunun sonucu çözelti molekülerine aksiyal bağlanan ftalosiyenin molekülleri agregasyona karşı korunmuştur.

KAYNAKLAR

- [1]. Yu, J., Zang, Y., Hanug, J., Jiang, Y., (2010). Effect of buffer layers on the performance of organic photovoltaic cells based on copper phthalocyanine and C₆₀. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 263-266.
- [2]. Antunes, E., Nyokong, T., Ahsen, V., Saydan, N., Durmuş, M., Dizge, M.G., Yaman, H., Gürek, A.G., (2009). Water-soluble phthalocyanines mediated photodynamic effect on mesothelioma cells. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13, 681-690.
- [3]. Odabaş, Z., Koç, İ., Altındal, A., Özkaya, A.R., Salih, B., Bekaroğlu, O., (2010). Synthesis and electrochemical, in situ spectroelectrochemical, electrical and gas sensing properties of ball type homo- and hetero-dinuclear phthalocyanines with four [1a,8b dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diyl] bridges. *Synthetic Metals*, 160, 967-977.
- [4]. Esenpınar, A., Durmuş, M., Bulut, M., (2010). Tetra-3-[(2-diethylamino)ethyl]-7-oxo-4-methylcoumarin-substituted zinc phthalocyanines: Synthesis, characterization and aggregation effects on photophysical/photochemical properties. *Journal Photochemistry and Photobiology A.*, 213, 171-179.
- [5]. Snow, A. W. (2003). K.M. Kadish, K.M., Smith, R., Guillard (Eds.), *The Porphyrin Handbook.*, Academic Press, San Diego.
- [6]. George, R.D., Snow, A.W., Shirk, J.S., Barger, W.R., (1998). The alpha substitution effect on phthalocyanine aggregation. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2, 1-7.
- [7]. Martin, P.C., Gouterman, M., Pepich, B.V., Renzoni, G.E., Schindele, D.C., (1991). Effects of ligands, solvent, and variable sulfonation on dimer formation of aluminum and zinc phthalocyaninesulfonates. *Inorganic Chemistry*, 30, 3305-3309.
- [8]. Law, K.Y., (1993). Organic photoconductive materials: recent trends and developments. *Chemical Reviews*, 93, 449-486.

- [9]. Maya, E.M., Snow, A.W., Shirk, J.S., Pong, R.G.S., Flom, S.R., Roberts, G.L., (2003). Aggregation of Lead Phthalocyanine in Blends with Polycarbonate”, *Journal of Materials Chemistry*, 13, 1603-1613.
- [10]. Myers, J.M., Rayner Canham, G.W., Lever, A.B.P., (1975). Higher oxidation level phthalocyanine complexes of chromium, iron, cobalt and zinc. Phthalocyanine radical species. *Inorganic Chemistry*, 14, 461-468.
- [11]. Clack, D.W., Yandle, J.R., (1972). Electronic spectra of the negative ions of some metal phthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta*, 11, 1738-1742.
- [12]. Clack, D.W., Hush, N.S., Woolsey, I.S., (1976). Reduction potentials of some metal phthalocyanines. *Inorganica Chimica Acta*, 19, 129-132.
- [13]. Rollmann, L.D., Iwamoto, R.T., (1968). Electrochemistry, electron paramagnetic resonance, and visible spectra of cobalt, nickel, copper, and metal-free phthalocyanines in dimethyl sulfoxide . *Journal of the American Chemical Society*, 90 (1968) 1455-1463.
- [14]. Lever, A.B.P., Licoccia, S., Magnell, K., Minor, P.C., Ramaswamy, B.S., (1982) In:(4th edn. ed.), *Advances in Chemistry Series*, 201, 237.
- [15]. Lever, A.B.P., Pickens, S.R., Minor, P.C., Licoccia, S., Ramaswamy, B.S., Magnell, K., (1981). Charge-transfer spectra of metallophthalocyanines: correlation with electrode potentials, *Journal of the American Chemical Society*, 103, 6800-6806.
- [16]. Nyokong, T.; Gasyna, Z.; Stillman, M.J., (1987). Analysis of the absorption and magnetic circular dichroism spectra of zinc phthalocyanine and the .pi.-cation-radical species [ZnPc(1-)].cntdot.+ , *Inorganic Chemistry*, 26,1087-1095.
- [17]. El Meray, M.; Louati, A.; Simon, J.; Giraudeau, A.; Gross, M.; Malinski, T.; Kadish, K.M., (1984). Redox properties and demetalation of reduced lead phthalocyanine in dimethylformamide, *Inorganic Chemistry*, 23, 2606-2609.
- [18]. Lever, A.B.P., Hempstead, M.R., Leznoff, C.C., Liu, W., Melnik, M., Nevin, W.A., Seymour, P., (1986). Recent studies in phthalocyanine chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 58, 1467-1476.

- [19]. Liu, W., Hempstead, M. R., Nevin, W. A., Melník, M., Lever, A. B., & Leznoff, C. C. (1987). Disproportionation, electrochemistry, and electronic coupling involving mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanine derivatives. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (11), 2511-2518.
- [20]. Dolphin, D., James, B. R., Murray, A. J., & Thornback, J. R. (1980). Synthetic and oxidation studies of ruthenium (II) phthalocyanine complexes. *Canadian Journal of Chemistry*, 58(11), 1125-1132.
- [21]. Kobayashi, N., Lam, H., Nevin, W.A., Janda, P., Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., (1999). Electrochemistry and spectroelectrochemistry of 1,8-naphthalene-linked and 1,8-anthracene-linked cofacial binuclear metallophthalocyanines -new mixed-valence metallophthalocyanines. *Inorganic Chemistry*, 29, 3415-3425.
- [22]. Xu, F., Li, H., Cross, S. J., & Guarr, T. F. (1994). Electrocatalytic oxidation of NADH at poly (metallophthalocyanine)-modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 368(1), 221-225.
- [23]. Yaraşır, M. N., Kandaz, M., Şenkal, F.B., Koca, A., & Salih, B. (2008). Selective heavy metal receptor functional phthalocyanines bearing thiophenes: Synthesis, characterization, spectroscopy and electrochemistry. *Dyes and Pigments*, 77(1), 7-15.
- [24]. Lever, A.B.P., Milaeva, E.R., Speier, G. (1993). The redox chemistry of metallophthalocyanines. In C.C. Leznoff & A.B.P. Lever (Eds.), *Solution phthalocyanines: properties and applications*. (pp.5-57). New York, USA: VCH Publishers Inc.
- [25]. Kandaz, M., Çetin, H.S., Koca, A., Özkaya, A.R., (2007). Metal ion sensing multi-functional differently octasubstituted ionophore chiral metallophthalocyanines: Synthesis, characterization, spectroscopy, and electrochemistry, *Dyes Pigments*, 74, 298-305.
- [26]. Yaraşır, M.N., Kandaz, M., Koca, A., Salih, B., (2007). Polytopic cation receptor functional phthalocyanines: Synthesis, characterization, electrochemistry and metal ion binding, *Polyhedron*, 26, 1139-1147.

- [27]. Koca, A., Dinçer, H.A., Çerlek, H., Gül, A., Koçak, M.B., (2006). Spectroelectrochemical characterization and controlled potential chronocoulometric demetallation of tetra- and octa-substituted lead phthalocyanines, *Electrochimica Acta*, 52, 1199-1205.
- [28]. Dinçer, H.A., Şener, M.K., Koca, A., Gül, A., Koçak, M.B., (2008). Synthesis, electrochemistry and in situ Spectroelectrochemistry of soluble lead phthalocyanines, *Electrochimica Acta*, 53, 3459.
- [29]. Koca, A., Özkaya, A.R., Selçukoğlu, M., Hamuryudan, E., (2007). Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of the phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy substituents. *Electrochimica Acta*, 52, 2683-2690.
- [30]. Hesse, K., Schlettwein, D., (1999). Spectroelectrochemical investigations on the reduction of thin films of hexadecafluorophthalocyaninatozinc (F16PcZn), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 476, 148-158.
- [31]. Koca, A., Özkaya, A.R., Arslanoğlu, Y., Hamuryudan, E., (2007). Electrochemistry, spectroelectrochemistry and electrochemical polymerization of titanylphthalocyanines. *Electrochimica Acta*, 52, 3216-3221.
- [32]. Obirai, J., Nyokong, T., (2005). Synthesis, spectral and electrochemical characterization of mercaptopyrimidine-substituted cobalt, manganese and Zn(II) phthalocyanine complexes. *Electrochimica Acta*, 50, 3296-3304.
- [33]. Matlaba, P., Nyokong, T., (2002). Synthesis, electrochemical and photochemical properties of unsymmetrically substituted zinc phthalocyanine complexes, *Polyhedron*, 21, 2463-2472.
- [34]. Agboola, B., Ozoemena, K.I., Nyokong, T., (2006). Electrochemical properties of benzylmercapto and dodecylmercapto tetra substituted nickel phthalocyanine complexes: Electrocatalytic oxidation of. *Electrochimica Acta*, 51, 6470-6478.
- [35]. Schlettwein, D., Yoshida, T., (1998). Electrochemical reduction of substituted cobalt phthalocyanines adsorbed on graphite, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 441, 139-146.

- [36]. Tse, Y.H., Goel, A., Hu, M., Leznoff, C.C., Van Lier, J.E., Lever, A.B.P., (1993). Electrochemistry and spectroelectrochemistry of substituted tetrabenzotriazaporphine, *Canadian Journal of Chemistry*, 71, 742-753.
- [37]. McKeown, N.B., (1998). Phthalocyanine materials synthesis, structure and function, Cambridge, Cambridge University Press.
- [38]. Moser F.H., Thomas, A.L., (1983). The phthalocyanines, manufacture and applications, Vol. II, Florida, Raton.
- [39]. De Diesbach H., von der Weid E., (1927). Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine , *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886.
- [40]. Linstead R.P.J. (1934), Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matter, *Journal of the Chemical Society*, 1016-1017.
- [41]. Linstead R.P., Lowe A.R.J. (1934). Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine , *Journal of the Chemical Society*, 1031-1033.
- [42]. Robertson M.J., (1935). An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds, *Journal of the Chemical Society*, 615-621.
- [43]. Taşçı, Ç. (2010). Boyar Maddeler (Bitirme ödevi). <http://files.tekstilteknik.webnode.com.tr/200000008ca711cb6cf/boyarmaddeler.pdf> adresinden 27.06.2014 tarihinde alınmıştır.
- [44]. Guillaud, G., Simon; J., Germain, J.P., (1998). Metallophthalocyanines Gas sensors, resistors and field effect transistors. *Coordination Chemistry Reviews* 178(180), 1433–1484.
- [45]. Wei, S., Huang, D., (2003). Synthesis and Properties of Some Novel Soluble Metallophthalocyanines Containing the 3-trifloromethylphenoxy Moiety”, *Dyes and Pigments*, 56, 1-6.
- [46]. Hamuryudan, E., Merey, S., Bayır, Z.A.i (2003). Synthesis of Phthalocyanines with Tridentate Brached Bulky and Alkylthio Groups, *Dyes and Pigments*, 59, 263-268.

- [47]. Garcia, J., Gonzales, A., Torres, T., (1998). Phthalocyanines and related compounds: Subunits for the preparation of molecular materials, *Journal of Chemistry*, 22, 23-31.
- [48]. Mingos, D.M.P., Jiang, J., (2010), *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, 135, Springer.
- [49]. Özer, M., Altındal, A., Özkaya, A.R., Bulut, M., Bekaroglu, Ö., (2005). Synthesis, characterization, and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel cyclic borazine derivative containing three phthalocyaninato Zinc(II) macrocycles, *Synthetic Metals*, 155, 222-231.
- [50]. Kulaç, D., Bulut, M., Altındal, A., Özkaya, A.R., (2007). Synthesis and characterization of novel 4-nitro-2-(octyloxy)phenoxy substituted symmetrical and unsymmetrical Zn(II), Co(II) and Lu(III) phthalocyanines, *Polyhedron*, 26, 5432–5440.
- [51]. Osmanbaşı, Ö.A., Koca, A., Özçeşmeci, İ., Okur, A.İ., Gül, A., (2008). Voltammetric, spectroelectrochemical, and electrocatalytic properties of thiol-derivatized phthalocyanines, *Electrochimica Acta*, 15, 4969-4980.
- [52]. Esenpınar, A.A., Özkaya, A.R., Bulut, M., (2009). Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivative, *Polyhedron*, 28, 33–42.
- [53]. Isago H., (2003). Spectral properties of a novel antimony(III)-phthalocyanine complex that behaves like J-aggregates in non-aqueous media, *Chem. Commun.*, 15, 1864–1865.
- [54]. Lever, A.B.P., Minor, P.C., (1981). Electrochemistry of main-group phthalocyanines. *Inorganic Chemistry*, 20(11), 4015-4017.
- [55]. Dini, D., Hanack, M. (2003). Physical Properties of 107 Phthalocyanine-based Materials. *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: properties and materials*, 17, 1.
- [56]. Makarov S.G., Suvorova O.N., Litwinski C., Ermilov E.A., Roeder B., Tsaryova O., Dülcks T., Woehrle D., (2007). Linear and rectangular trinuclear phthalocyanines, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 4, 46–552.

- [57]. Penzel, E. (1992). Phthalocyanines, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH, New York.
- [58]. Zagal, J.H., (1992). Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions, Coordination Chemistry Reviews, 119, 89-136.
- [59]. Ebadi, M., Alexiou C., Lever, A.B.P., (2001). The reduction of oxygen and hydrogen peroxide on dinuclear ruthenium phthalocyanine electrocatalytic surfaces, Canadian Journal of Chemistry, 79, 992–1001.
- [60]. Song, C.J., Zhang, L., Zhang, J.J., (2006). Reversible one-electron electro-reduction of O₂ to produce a stable superoxide (O₂⁻) catalyzed by adsorbed Co(II) hexadecafluoro-phthalocyanine in aqueous alkaline solution, Journal of Electroanalytical Chemistry, 587, 293-298.
- [61]. Zagal, J.H., Aguirre, M.J., Páez, M.A., (1997). O₂ reduction kinetics on a graphite electrode modified with adsorbed vitamin B₁₂, Journal of Electroanalytical Chemistry, 437,45-52.
- [62]. Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Makarov, S. G., Kazarin, A., Suvorova, O. N. (2012). Practical applications of phthalocyanines—from dyes and pigments to materials for optical, electronic and photo-electronic devices, 5(3), 191-202.
- [63]. Osteryoung, J. G., Osteryoung, R. A. (1985). Square wave voltammetry. Analytical Chemistry, 57(1), 101A-110A.
- [64]. Yıldız, A., Genç, Ö. (1993). Enstrümental Analiz, 1.Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- [65]. Bond, A.M., (1980). Modern polarographic methods in analytical chemistry, Marcel Dekker Inc., New York.
- [66]. Berkem ,A.R. (1984).Elektrokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [67]. Voltammetry. Wikipedia, The Free Encyclopedia. 19 Temmuz 2014 tarihinde http://en.wikipedia.org/wiki/Voltammetry#Three_electrodes_system adresinden alınmıştır.
- [68]. Erik, E.Z., (2007). Tifensülfüron-Metil Herbisitinin Diferansiyel Puls Polarografisiyle Tayini , Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri

Enstitüsü, Ankara.

- [69]. URL2http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry adresinden 14 Temmuz 2014 tarihinde alınmıştır.
- [70]. Tunçel, S., (2008). Rosiglitazon Maleat'ın Elektroanalitik İncelenmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [71]. Uçar, İ., (2007). Bazı Skuarat Komplekslerinin Sentezlenmesi, Yapılarının Analizi, Spektroskopik ve Voltametrik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [72]. Lovric, M., (2009). Square-wave voltammetry. In F. Scholz (Ed.) *Electroanalytical methods: guide to experiments and applications* (pp.57-106). Springer.
- [73]. Bayrak, R., Karaoğlu, K., Ünver, Y., Sancak, K., Dumludağ, F., Değirmencioğlu, İ., (2012). Synthesis, characterization, spectral and electrical properties of peripherally tetratriazole-substituted phthalocyanines and its metal complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 712, 57-66.
- [74]. Yenilmez, Y.H., Okur, A.İ., Gül, A. (2007). Peripherally tetra-palladated phthalocyanines. *Journal of organometallic chemistry*, 692(5), 940-945.
- [75]. Clack, D.W., Hush, N.S., Woolsey, I.S. (1976). Reduction potentials of some metal phthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta*, 19, 129-132.
- [76]. Odabaş, Z., Altındal, A., Özkaya, A. R., Bulut, M., Salih, B., Bekaroğlu, Ö. (2007). Synthesis, characterization, and electrochemical, spectroelectrochemical and electrical measurements of novel ball-type four 1, 1'-methylenedipthalen-2-ol bridged metal-free, zinc (II) and cobalt (II), and metal-free clamshell phthalocyanines, *Polyhedron*, 26(3), 695-707.
- [77]. Koca, A., Özkaya, A.R., Arslanoğlu, Y., Hamuryudan, E. (2007). Electrochemistry, spectroelectrochemistry and electrochemical polymerization of titanylphthalocyanines, *Electrochimica acta*, 52(9), 3216-3221.
- [78]. Koca, A., Özkaya, A.R., Selçukoğlu, M., Hamuryudan, E. (2007). Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of the

phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy substituents, *Electrochimica acta*, 52(7), 2683-2690.

- [79]. Odabaş, Z., Altındal, A., Özkaya, A.R., Bulut, M., Salih, B., Bekaroğlu, Ö. (2007). Synthesis, characterization, and electrochemical, spectroelectrochemical and electrical measurements of novel ball-type four 1, 1'-methylenediphenylene-2,2'-diyl bridged metal-free, zinc (II) and cobalt (II), and metal-free clamshell phthalocyanines, *Polyhedron*, 26(3), 695-707.
- [80]. Özer, M., Altındal, A., Özkaya, A.R., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö. (2006). Synthesis, characterization and some properties of novel bis (pentafluorophenyl) methoxyl substituted metal free and metallophthalocyanines, *Polyhedron*, 25(18), 3593-3602.
- [81]. Çamur, M., Özkaya, A.R., Bulut, M. (2007). Novel phthalocyanines bearing four 4-phenyloxyacetic acid functionalities, *Polyhedron*, 26(12), 2638-2646.
- [82]. Arslan, S., Yılmaz, I. (2007). A new water-soluble metal-free phthalocyanine substituted with naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt. Synthesis, aggregation, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry, *Polyhedron*, 26(12), 2387-2394.
- [83]. Rollmann, L. D., Iwamoto, R. T. (1968). Electrochemistry, electron paramagnetic resonance, and visible spectra of cobalt, nickel, copper, and metal-free phthalocyanines in dimethyl sulfoxide. *Journal of the American Chemical Society*, 90(6), 1455-1463.
- [84]. Jin, Z., Nolan, K., McArthur, C.R., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C. (1994). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical studies of metal-free 2, 9, 16, 23-tetraferrocenylphthalocyanine. *Journal of organometallic chemistry*, 468(1), 205-212.
- [85]. Tse, Y.H., Goel, A., Hu, M., Lever, A.B.P., Leznoff, C.C., Van Lier, J.E. (1993). Electrochemistry and spectroelectrochemistry of substituted tetrabenzotriazaporphine. *Canadian journal of chemistry*, 71(5), 742-753.

- [86]. George, R.D., Snow, A.W., Shirk, J.S., & Barger, W. R. (1998). The alpha substitution effect on phthalocyanine aggregation. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2(1), 1-7.
- [87]. Martin, P.C., Gouterman, M., Pepich, B.V., Renzoni, G.E., Schindele, D.C. (1991). Effects of ligands, solvent, and variable sulfonation on dimer formation of aluminum and zinc phthalocyaninesulfonates. *Inorganic Chemistry*, 30(17), 3305-3309.
- [88]. Stillman, M. J., Thomson, A. J. (1974). Assignment of the charge-transfer bands in some metal phthalocyanines. Evidence for the $S = 1$ state of iron (II) phthalocyanine in solution, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 70, 790-804.
- [89]. Day, P., Hill, H.A.O., Price, M.. (1968). Some reactions of cobalt phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 90-93.

EKLER

Tezden Yayınlanan Çalışmalar

Dede, G., Bayrak, R., Er, M., Özkaya, A. R., Değirmencioğlu, İ. (2013). DBU-catalyzed condensation of metal free and metallophthalocyanines containing thiazole and azine moieties: Synthesis, characterization and electrochemical properties. Journal of Organometallic Chemistry, 740, 70-77.

Dede, G. Orman, E.B., Özkaya, A.R. (2013). Electrochemical and in situ spectroelectrochemical measurements of metal free and metallophthalocyanines containing thiazole and azine moieties.10th International Electrochemistry Meeting, 4-8 September, Konya, Turkey.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Kocaeli ilinin Gebze ilçesinde doğdum. İlköğretimimi Gebze’de tamamladım. Lise eğitimimi Darıca Aslan Çimento Endüstri Meslek Lisesi Kimya Bölümünde tamamladım. 2011 yılında Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden, 2012 yılında Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi İşletme Bölümünden mezun oldum. 2011 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya tezli yüksek lisans programına başladım. Yüksek lisans süresince tez çalışmamın desteklendiği Marmara Üniversitesi FEN-C-YLP-150513-0183 no’lu BAPKO projesinde araştırmacı olarak çalıştım.