



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**BİR GRUP FTALOSİYANİN BİLEŞİĞİNİN
REDOKS DAVRANIŞLARININ
ELEKTROKİMYASAL VE
SPEKTROELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

HATİCE KARA

520710002

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2013



MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES
IN PURE AND APPLIED SCIENCES



**INVESTIGATION OF REDOX
BEHAVIOURS OF A GROUP OF
PHTHALOCYANINE COMPOUNDS BY
ELECTROCHEMICAL AND
SPECTROELECTROCHEMICAL METHODS**

HATİCE KARA

520710002

MASTER THESIS

Department of Chemistry
Physical Chemistry Program

ADVISOR

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

ISTANBUL, 2013

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya programında gerçekleştirilmiş ve FEN-C-YLP-040112-0004 no'lu proje kapsamında Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir, bir grup ftalosiyanın bileşiğinin redoks davranışlarının elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal yöntemlerle incelenmesini içermektedir.

Deneysel çalışmalar, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen, fikirlerimi dinleyip değerlendiren ve tezi bitirmemi sabırla bekleyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımda kullandığım ftalosiyanın bileşiklerini sentezleyen değerli hocam Doç. Dr. Zafer ODABAŞ'a;

Fizikokimya Araştırma Laboratuvarındaki çalışmalarına ve yüksek lisansım boyunca her sorunumda yine en büyük desteği sağlayan Efe Baturhan ORMAN'a ve diğer fizikokimya araştırma görevlileri hocalarım Melek Şirin BAYMAK ve Suzan ABDURRAHMANOĞLU'na;

Üniversite hayatım boyunca, yardım ve anlayışlarını eksik etmeyen, tecrübelerini her zaman benimle paylaşan Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümündeki ve Marmara Üniversitesi, Atatürk Eğitim Fakültesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü Kimya Öğretmenliği Anabilim Dalındaki burada yazmakla adlarını bitiremeyeceğim değerli hocalarıma;

Desteğiyle beni yalnız bir an olsun yalnız bırakmayan ve sonuna kadar bana güvenen eşim Serkan ALPUGAN'a;

Hayatımın boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, benimle olduklarını her zaman hissettiren ve bana inanan, maddi ve manevi destekleriyle bugünlere gelmemde en büyük emeğe sahip olan canım AİLEM'e; sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2013

Hatice KARA

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA</u>
ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
SEMBOLLER.....	vii
KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER	ix
TABLolar	xi
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER	5
II.1. FTALOSİYANİNLER	5
II.1.1. Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Tarihçesi	5
II.1.2. Ftalosiyaninlerin Önemli Özellikleri	6
II.1.3. Ftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri.....	7
II.1.4. Ftalosiyaninlerin Elektrokimyasal Özellikleri.....	9
II.1.5. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri	11
II.1.6. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları.....	12
II.2. ELEKTROKİMYA	13
II.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler.....	13
II.2.1.1.Voltametri	13
II.2.1.2. Dönüşümlü Voltametri(CV)	17
II.2.1.3. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)	19
II.2.2. Tersinir Tepkimeler	20
II.2.2. Tersinmez Tepkimeler	23
II.2.3. Spektroelektrokimya	26

BÖLÜM III. ÇALIŞMALAR.....	29
III.1. DENEYSEL BÖLÜM	29
III.1.1. Materyal	29
III.1.1.1. Kullanılan Reaktifler ve Kimyasal Maddeler	29
III.1.1.2. Kullanılan Elektrotlar ve Malzemeler	30
III.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Yöntem.....	30
III.1.2.1. Cihazlar ve Düzenekler	30
III.1.2.2. Yöntem.....	31
III.1.3. Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Ölçümler	31
BÖLÜM IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33
BÖLÜM V. SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER	43
KAYNAKLAR.....	45
EKLER.....	53
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

BİR GRUP FTALOSİYANİN BİLEŞİĞİNİN REDOKS DAVRANIŞLARININ ELEKTROKİMYASAL VE SPEKTROELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Ftalosiyanın bileşiği ilk olarak 20. yüzyılın başlarında bir yan ürün olarak tesadüfen keşfedilmiştir. Bu bileşikler hakkında ilk bilimsel makaleler 1934 yılında Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından literatüre kazandırılmıştır.

Ftalosiyanın bileşikleri $18-\pi$ elektronuna sahip aromatik sistemden oluşan makromeleküllerdir. Molekülün ortasında metal atomlarının yer alabileceği bir boşluk bulunur. Bu bileşikler genellikle reversibl karaktere sahip 1-elektronlu dört indirgenme ve iki yükseltgenme davranışı gösterirler. Söz konusu bileşikler; zengin redoks davranışları, metal merkezinde çok çeşitli metaller bulundurabilmesi, halka sübstitüsyonu ve/veya metal değişikliğiyle özelliklerinin kolayca değiştirilebiliyor olması ve termal kararlılığı sebebiyle yarı iletkenler, fotovoltatik piller ve elektrokromik göstergeler gibi endüstriyel uygulamalarda büyük ilgi görmektedir.

Bu çalışmada, bir grup ftalosiyanın bileşiğinin Pt çalışma elektrodu üzerindeki ve dimetil sülfoksit/tetrabutyl amonyum perklorat ortamındaki redoks davranışları Dönüşümlü Voltametri ve Diferansiyel Puls Voltametri teknikleri kullanılarak incelenmiştir. *Eş zamanlı* UV-vis spektroeletrokimyasal ölçümlerde spektral değişimler kaydedilmiştir. Bu spektral değişimler incelenerek bileşiklere ait indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin ftalosiyanın halka sisteminde mi yoksa merkez metalde mi gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Haziran, 2013

Hatice KARA

ABSTRACT

INVESTIGATION OF REDOX BEHAVIOURS OF A GROUP OF PHTHALOCYANINE COMPOUNDS BY ELECTROCHEMICAL AND SPECTROELECTROCHEMICAL METHODS

Phthalocyanine compound was first discovered coincidentally as by-product in the early 20th century. The first scientific articles on the phthalocyanines in literature were reported by Linstead et al. in 1934.

Phthalocyanines are macromolecules which have a 18- π electron aromatic system. They have a central cavity where metal atoms can take place. These compounds generally show reversible four one-electron reductions and two one-electron oxidations. These compounds have been received great interest in industrial applications such as semi-conductors, photovoltaic batteries and electrochromic displays due to their rich redox behaviors, ability to contain many different atoms at the metal centre, ring substitution and/or the ability to change their properties easily by changing the central metal atom and their thermal stability.

In this study, redox behaviors of a group of phthalocyanine compounds have been investigated on the Pt working electrode in dimethyl sulfoxide/tetrabutyl ammonium perchlorate environment by using cyclic voltammetry and differential puls voltammetry techniques. Spectral changes are recorded by *in situ* UV-vis spectroelectrochemical measurements. These spectral changes are investigated and whether the reduction and oxidation reactions of the complexes occurred on the phthalocyanine ring system or at the metal centre was determined.

June, 2013

Hatice KARA

SEMBOLLER

e^-	: Elektron
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
Co	: Kobalt
Zn	: Çinko
H	: Hidrojen
H_2SO_4	: Sülfirik asit
π	: Pi
Pt	: Platin
mV	: Milivolt
ms	: Milisaniye
nm	: Nanometre
E_p	: Pik potansiyeli
$E_{1/2}$	: Yarı pik potansiyeli
ΔE_p	: Pik potansiyel ayrımı
i_{pk}	: Katodik pik akımı
i_{pa}	: Anodik pik akımı
$i_{pa/pk}$	: Pik akımları oranı
E_0	: Başlangıç potansiyeli
$\sim$	: Yaklaşık
M	: Molarite

KISALTMALAR

E	: Potansiyel
I	: Akım
M	: Metal
Pc	: Ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
MPc	: Metal Ftalosiyanin
UV	: Ultraviole
UV-vis.	: Ultraviyole-Görünür Bölge
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
CV	: Dönüşümlü Voltametri
DPV	: Diferansiyel Puls Voltametri
TBAP	: Tetrabutil amonyum perklorat
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMF	: Dimetilformamid
DKE	: Doymuş Kalomel Elektrot
DCE	: Damlayan Civa Elektrot
LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri

ŞEKİLLER

SAYFA NO

Şekil II.1. Ftalosiyanin bileşiğinin moleküler yapısı.....	6
Şekil II.2. Tipik bir metalsiz ftalosiyanin bileşiği ile metal ftalosiyanin bileşiğine ait spektrum.....	8
Şekil II.3. Gouterman'ın atomik orbital dört-orbital lineer kombinasyon modeli.....	9
Şekil II.4. Metal Ftalosiyaninlerin tersinir indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri...	10
Şekil II.5. Agregate metal ftalosiyaninlerin enerji seviyeleri geçişleri	11
Şekil II.6. H ve J tipi agregasyonu gösteren moleküller için model.....	12
Şekil II.2.1. Analit ortamının taşıyıcı elektrolitine göre belirlenmiş potansiyel aralıkları.....	16
Şekil II.2.2. Voltametrik yöntemlerde en çok kullanılan uyarı sinyalleri.....	16
Şekil II.2.3. Dönüşümlü Voltametrizde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi.....	18
Şekil II.2.4. Diferansiyel Puls Voltametrisinde potansiyelin zamanla değişimi.....	19
Şekil II.2.5. Doğrusal Tarama Voltametrisi ve Dönüşümlü Voltametrizde akımın potansiyel tarama hızı ile değişmesi.....	20
Şekil II.2.6. Dönüşümlü Voltametrizde akım potansiyel eğrisi.....	22
Şekil II.2.7. Tersinmez bir elektrot tepkimesinin dönüşümlü voltamogramında tarama hızı ile potansiyelin değişimi.....	24
Şekil II.2.8. Spektroelektrokimyasal yöntemde kullanılan ince tabaka quartz bir çalışma hücresi ve yöntemde kullanılan elektrotlar.....	27
Şekil III.1. Çalışmada analizi yapılan maddeler	30
(1) 3,10,17,24-tetra(4-(4-metoksifenil)-8-metilkumarin-7-oksi) ftalosiyanin (2) 3,10,17,24-tetra(4-(4-metoksifenil)-8-metilkumarin-7-oksi) kobalt ftalosiyanin, (3) 3,10,17,24-tetra(4-(4-metoksifenil)-8-metilkumarin-7-oksi) çinko ftalosiyanin	
Şekil IV.1. 1 nolu bileşik H ₂ Pc'ye ait (5,0 x 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramı ve iç grafikte diferansiyel puls voltamogramı (çalışma elektrodu: Pt).....	34

Şekil IV.2. 3 nolu bileşik ZnPc'ye ait ($5,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) DMSO/ TBAP çözelti ortamındaki dönüşümlü voltamogramı, indirgenme için diferansiyel puls voltamogramı (iç grafik A) ve yükseltgenme için diferansiyel puls voltamogramı (iç grafik B) (çalışma elektrodu:Pt).....	36
Şekil IV.3. 3 nolu bileşik ZnPc'ye ait ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki DKE'ye karşı -0,75 V sabit potansiyelde kaydedilen birinci grup eş zamanlı UV-vis spektral değişimleri.....	37
Şekil IV.4. 3 nolu bileşik ZnPc'ye ait ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki DKE'ye karşı -0,75 V sabit potansiyelde kaydedilen ikinci grup eş zamanlı UV-vis spektral değişimleri.....	38
Şekil IV.5 2 nolu bileşik CoPc'ye ait ($5,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) dönüşümlü voltamogramı (çalışma elektrodu: Pt). 2 nolu bileşik CoPc'ye ait ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki DKE'ye karşı (B) -0,75 V sabit potansiyelde kaydedilen birinci grup indirgenme, (C) -1,40 V sabit potansiyelde kaydedilen ikinci grup indirgenme, (D) 0,60 V sabit potansiyelde kaydedilen birinci grup yükseltgenme eş zamanlı UV-vis spektral değişimleri.....	41

TABLolar

SAYFA NO

Tablo IV.1. 1, 2, ve 3 nolu bileşiklerin TBAP/DMSO çözelti ortamında Pt disk elektrot üzerinde kaydedilmiş elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler.....35

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

Ftalosiyanın bileşikleri 1928 yılında tesadüfen keşfedilmiştir. Ftalosiyanınların sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler nedeniyle bilim insanlarının ilgisini çekmektedir. Boya ve renk maddesi olarak kullanıldıkları geleneksel uygulamalarının yanı sıra günümüzde organik yarı iletkenler, fotodinamik terapi ilaçları, lineer olmayan optik maddeler, katalizörler, optik kayıt malzemeleri ve gaz sensörleri olarak kullanıldıkları uygulamalar mevcuttur. Son yıllarda konuyla ilgili sayıları hızla artan bilimsel yayınların gösterdiği üzere ftalosiyanınların sağladığı avantajlarla ilgili ilerlemeler kaydedilmiştir.

Yeni ftalosiyanınların geliştirilmesi kadar bu maddelerin uygulama alanlarında getireceği yeniliklere de gereken önem verilmiştir. Hem akademik araştırmalarda hem de teknik uygulamalarda görülmemiş ftalosiyanın türlerinin tasarım ve sentezi, yapı-özellik ilişkisi, agregasyon özellikleri, moleküler elektronik ve ışık kontrollü elektronik cihazlar, boya duyarlı güneş pilleri ile ilgili çalışmalar sürdürülmektedir [1].

Ftalosiyanın bileşikleri $18-\pi$ elektronuna sahip aromatik sistemden oluşan makromoleküllerdir. Molekülün ortasında metal atomlarının yer alabileceği bir boşluk bulunur. Bu bileşikler hem indirgenme hem de yükseltgenme yeteneğine sahiptir [2-4], temel halde iki negatif yük taşır ve $Pc(2-)$ şeklinde gösterilir [5]. Bazı ftalosiyanın bileşiklerinde tüm redoks prosesleri ftalosiyanın halkasında gerçekleşirken, bazılarında ise söz konusu prosesler ftalosiyanın ligandı yanında merkezdeki metal iyonundan da kaynaklanabilmektedir [6-12]. Ftalosiyanınlerde dört reversibl indirgenme ve iki reversibl yükseltgenme olayının gözlenmesi mümkündür. Ftalosiyanın bileşiklerinin zengin redoks davranışları göstermesi, merkez boşluğunda çeşitli metal iyonları bulundurulabilmesi, halka süstitüsüyonu ile kolay modifiye edilmesi ve elde edilen maddelerin kimyasal kararlılık göstermesi endüstriyel uygulamalarda ilgi görmelerinin başlıca nedenlerindendir [13]. Ftalosiyanınların redoks davranışlarının anlaşılması

özellikle yarı iletkenler, fotovoltaiik piller, elektrokromik göstergeler ve katalizörler gibi uygulama alanları ile yakından ilgilidir. Ftalosiyanin moleküllerinde yapılan küçük modifikasyonlar redoks özelliklerinde dikkate değer değışimlere neden olabilir çünkü bu özellikler merkez metal iyonu türü, çözücü, aksiyal ligandlar, süstitüentler ve agregasyon gibi çeşitli faktörlere dayanmaktadır [1,14-18].

Ftalosiyaninlerin agregasyon eğilimi göstermesi ve geniş π elektron sistemine sahip olmaları nedeniyle dimer veya daha yüksek mertebelerde agrege türler oluşturdıkları iyi bilinmektedir [19-24]. Genel olarak ftalosiyanin agregasyonunun, van der Waals kuvvetleri, p-istiflenme etkileşimleri ve çözücü etkileriyle eşdüzlemsel (co-planar) makrosiklik halkaların etkileşimleri sonucu meydana geldiği düşünülmektedir. Bu makro moleküllerin bir araya gelmesi onların asıl doğasını kapsayan spektroskopik [25-29], fotofiziksel [30-35], elektrokimyasal [36,37] ve iletkenlik özelliklerini [38] ve bunların sonucunda doğal olarak üstün özelliklere sahip bir moleküler materyalin performansını etkileyecektir. Agregasyonun her zaman zararlı olduğu bugün bir tartışma konusudur. Bazı durumlarda (örneğin; modifiye elektrot yapımında) agregasyon istenen bir durum olabilmektedir [13].

Ftalosiyanin bileşiklerinin endüstriyel uygulamaları redoks davranışları ile yakından ilgilidir. Bu tez çalışmasının amacı bir grup yeni ftalosiyanin bileşiğine ait redoks davranışlarını elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal yöntemlerle incelemektir. Elektrokimyasal yöntem olarak Dönüşümlü Voltametri ve Diferansiyel Puls Voltametri yöntemleri seçilmiştir. Diferansiyel Puls Voltametri Yöntemi Dönüşümlü Voltametri sonuçlarını daha büyük bir hassasiyetle destekleyebilen kullanışlı bir yöntemdir. Bu tez kapsamında incelenen bileşikler metalsiz, çinko ve kobalt ftalosiyanin türevleridir. Söz konusu bileşiklerin ilk adımda redoks davranışlarını saptamak amacıyla Dönüşümlü Voltametri kullanılmıştır. Dönüşümlü Voltametri yöntemiyle elde edilen voltamogramlardan redoks işlemlerinin meydana geldiği pik potansiyelleri belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen bu potansiyeller Diferansiyel Puls Voltametri yöntemi kullanılarak desteklenmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerin ardından bileşiklerin spektroeletrokimyasal ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerin en önemli avantajı uygulanan potansiyel karşısında elde edilen spektrumların redoks işlemleri hakkında önemli bilgiler vermesidir. Redoks işlemlerinin halka üzerinde mi yoksa metal merkezinde mi gerçekleştiğine spektroeletrokimyasal ölçümler sonucunda karar

verilmiştir. Ayrıca agregasyon olayının redoks özelliklerini etkileyip etkilemediği de spektroeletrokimyasal ölçümlerle belirlenebilmektedir. Agregasyon olayı da gözlemlenmiş ve yorumlanmıştır [13, 39, 40].

Bütün bu çalışmalar sonucu ulaşılmak istenen nihai amaç incelenen ftalosiyanın bileşiklerinin redoks davranışlarına ait voltametrik verilerin literatüre kazandırılması ve elektron transfer reaksiyonlarının özellikleri hakkında bilgi sahibi olunmasıdır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

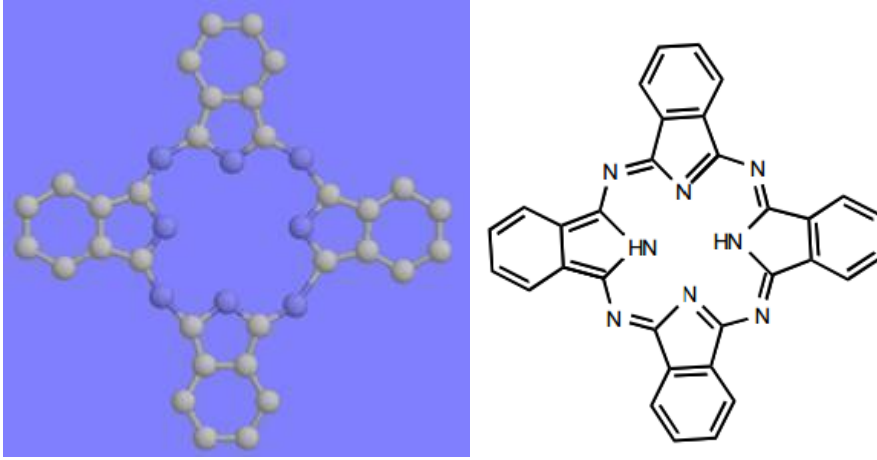
II.1. FTALOSİYANİNLER

II.1.1. Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Tarihçesi

“Ftalosiyanın” bileşiğinin adı, kaya yağı anlamına gelen “nafta” ve koyu mavi anlamında olan “siyanin” kelimelerinin bir araya getirilmesiyle türetilmiştir. Ftalosiyanın bileşiği ilk olarak 20. yüzyılın başlarında bir yan ürün olarak tesadüfen bulunmuş bir bileşiktir.

1907 yılında Londra’da South Metropolitan Gas Company de araştırmacı olan A.Braun ve J.Tcherniac, ftalimid ve asetik anhidritten, yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid ürettikleri bir anda çözünür olmayan mavi bir madde gözlemlemiştir [41]. 1927 yılında Fribourg Üniversitesi’nde H. De Diesbach ve E.von der Wied, o-dibromobenzenle bakır siyanürü tepkimeye sokup, benzenin dinitril türevini yapmaya çalıştıkları bir anda yine mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir [42]. 1928 yılında Scottish Dyes şirketinin tesislerinde, ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretildiği sırada tepkime ortasında mavi-yeşil bir maddenin oluştuğu görülmüştür. Bütün bu gözlemlerin sonucunda bu maddenin reaktörün cam astarında bulunan çatlaktan sızan ftalimidin reaktörün demir gövdesiyle girdiği tepkime sonucu oluştuğu tespit edilmiştir.

İlk kez Profesör Reginald P. Linstead tarafından bu bileşikler bilimsel anlamda ifade etmek için “Ftalosiyanın” terimi kullanılmıştır. Linstead’ın incelemeleri ve Robertson’un X-ışını çalışmaları sonucu ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Ftalosiyanın makrosiklik bir maddedir. Yapısı çok sağlam olan bu maddelerin renkleri koyu mavi ve koyu yeşilin çeşitli tonlarındadır [43-45].



Şekil II.1. Ftalosiyanin bileşiğinin moleküler yapısı

Bakır ftalosiyanin pigmentinin ticari olarak üretimi 1935'te ICI (Imperial Chemical Industries) tarafından gerçekleştirilmiştir. Üretimi bakır tuzları, üre ve ftalik anhidritten çıkılarak yapılmıştır. 1936'da Almanya'da I.G. Farbenindustrie'de ve 1937 yılında da ABD'de Du Pont firmasında bakır ftalosiyaninin üretimine başlanmıştır. Günümüzde 50.000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biri haline gelmiştir. Suda çözünen ilk ftalosiyanin boyası ftalosiyaninlerin polisulfonat türevleridir. Diğer türevleri, piridil ftalosiyanin türevlerinin amonyum tuzları ve sülfonil klorürlü olanlarıdır [46].

II.1.2. Ftalosiyaninlerin Önemli Özellikleri

Ftalosiyaninler ilginç fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle araştırmacıların dikkatini çeken makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyanin bileşiklerine özgünlük veren özellikleri halka, aksiyal ligand veya merkez metal iyonu modifikasyonları ile sağlanmaktadır.

Ftalosiyanin bileşiklerinin elektronik absorpsiyon spektrumları 16 üyeli halka yapısı üzerinde bulunan 18- π elektron sistemindeki elektronik geçişler ağırlıklı olmak üzere meydana gelmektedir. Bu durumun doğal bir sonucu olarak ftalosiyaninler genellikle koyu mavi/ yeşil tonlarındaki renklere sahip bileşiklerdir. Bu özelliklerinden

dolayı boya ve pigment olarak geniş kullanım alanına sahip bileşiklerdir. Ftalosiyanin bileşiklerinin renkleri başlıca Q bandı denen absorbsiyon piki ile ilişkilendirilmektedir.

Ftalosiyaninlerin çoğu planar (düzlemsel) ligand yapısına sahiptir. Bununla beraber kalay ve kurşun gibi geniş atom çapına sahip merkez metale sahip ftalosiyanin bileşiklerinde bu düzlemsel yapının bozularak kubbeli bir yapı haline geldiği bilinmektedir. Ftalosiyaninlerin yapıları süstitüentlerden kaynaklanan yapısal gerginlik nedeniyle de bozulma gösterebilmektedir.

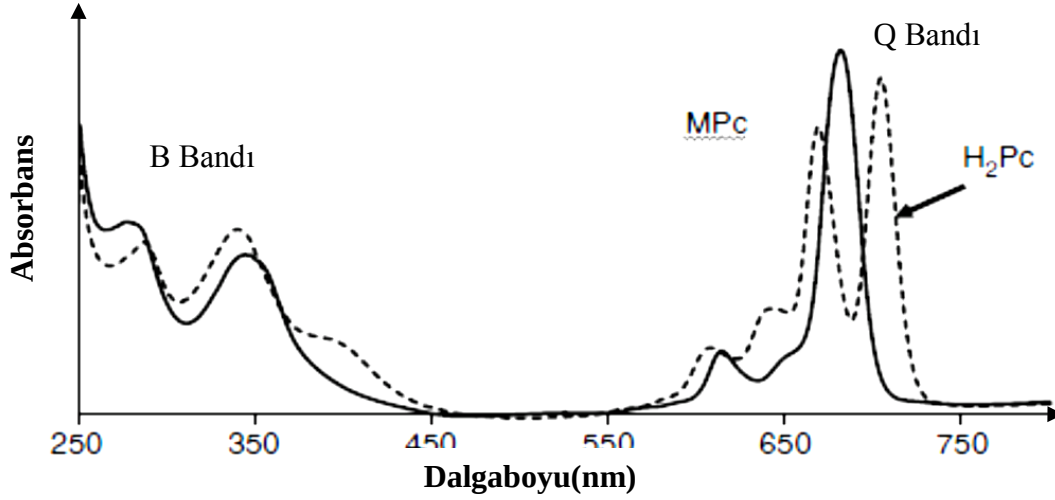
Birçok metalli ftalosiyanin türevinde elektron transfer tepkimeleri ftalosiyanin halkası üzerinde meydana gelmektedir. Elektrokimyasal davranışların aydınlatılabilmesi için basit yapıli bileşiklere alternatif fonksiyonel ligandlara sahip bileşikler geliştirilmektedir. Ana grup metalli ftalosiyanin bileşiklerinin birinci indirgenme ve birinci yükseltgenme potansiyelleri arasındaki fark da HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki enerji farkını bulmamızı sağlar.

Merkez metali redoks aktif olmayan metalli ftalosiyanin bileşiklerinin redoks tepkimeleri halka üzerinde gerçekleşir (Halka temelli redoks olayları). Temel halde M herhangi bir merkez metal olmak üzere MPc(-2) olarak bulunan madde HOMO (a_{1u}) dan iki e^- kaybettiği yani yükseltgenmenin gerçekleştiği ardışık iki farklı elektron transfer tepkimesi sonucu Pc(-1) ve Pc(0) türleri meydana gelir. LUMO(e_g) seviyesine de ardışık dört e^- kazanması yani indirgenme gerçekleşirken dört farklı elektron transfer tepkimesi sonucunda da Pc(-3), Pc(-4), Pc(-5) ve Pc(-6) türleri oluşabilmektedir. Bu türlerin oluşumu nedeniyle Metalli Ftalosiyaninlerin spektrumlarında halka indirgenmesi ve yükseltgenmesi olaylarına bağıli olarak karakteristik değişimler meydana gelmektedir [1, 47].

II.1.3. Ftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri

Ftalosiyaninler, görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorbsiyon pikleri verirler. Metalli ftalosiyanin bileşiklerinin oluşturdukları şiddetli absorbsiyon bandı görünür bölgede ~ 670 nm'lerde gözlenip Q bandı olarak ve genellikle daha zayıf olan ~ 340 nm'lerde karşımıza çıkan pikler soiret veya B bandı olarak adlandırılmaktadır [48]. İkisi de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. B bandı bazen B1 ve B2 olarak adlandırılabilen iki geçişe de sahiptir. Saydam (transparan) UV çözücülerinde daha

yüksek enerji seviyelerinde ekstra $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri de gözlemlenmek mümkün olabilmektedir.



Şekil II.2. Tipik bir metallsiz ftalosiyenin bileşiği ile metal ftalosiyenin bileşiğine ait UV-vis spektrum

Metallsiz ftalosiyeninler D_{2h} simetrisine sahipken metalli ftalosiyeninler düzlemselliğin bozulması sonucu D_{4h} simetrisine sahiptir. Metalin varlığı şekilde yer alan örnek spektrumda da görüldüğü üzere Q bandında meydana gelen hafif bir maviye kayma ile tanınır. Bunun nedeni metal iyonunun varlığı sonucu elektron yoğunluğunun azalmasıdır.

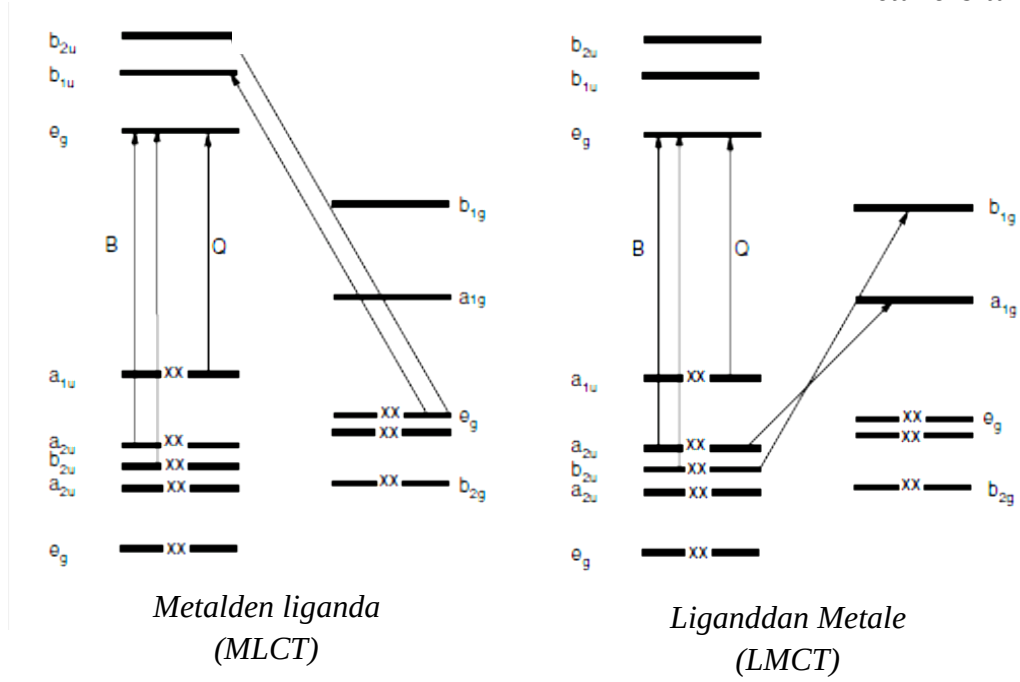
Q bandı temel hal A_{1g} simetrisinden I. Uyarılmış Hal olan E_g simetrisine geçişine karşılık gelmektedir. Geçiş metallerinde metalin d orbitalleri ftalosiyenin bileşiğinin HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasında yer alabilir. Bunun sonucunda metalden liganda (MLCT) veya liganddan metale (LMCT) yük transfer geçişleri meydana gelebilir. Bu yük transferlerinin absorpsiyon bantları genellikle Q ve B bantlarının arasında veya yakın IR bölgesinde gözlenebilir.

Pc halka orbitalleri

Pc halka orbitalleri

Metal orbitalleri

Metal orbitalleri



Şekil II.3. Gouterman'ın atomik orbital dört-orbital lineer kombinasyon modeli

Ftalosiyaninlerin absorpsiyon bantlarını, özellikle de Q bandını, merkez metal iyonu, aksiyal ligantasyon (ligation), çözücü, periferel ve nonperiferel sübstütüentler, agregasyon ve konjugasyondaki genişlemeler etkileyebilmektedir. Aksiyal ligantasyon genel olarak Q bandında küçük kaymalara neden olmaktadır [48-50]. Ftalosiyaninlerin simetrisindeki azalma ve porfirazin moleküllerinin etkisiyle Q bandında bir omuz meydana gelebilir [51]. Bu omuz oluşumu farklı oranlarda LUMO dejenerasyonundan kaynaklanmaktadır. Aksiyal ligatasyonu Pc ve ligand arası etkileşimi de benzer sonuçlara neden olmaktadır [52].

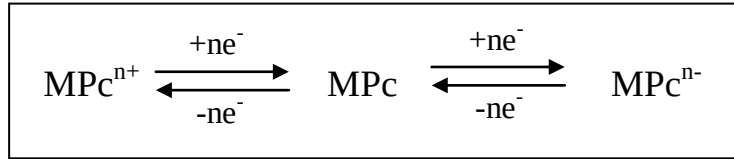
II.1.4. Ftalosiyaninlerin Elektrokimyasal Özellikleri

Metal ftalosiyanin türlerinin uygulamalarının çoğu önemli ölçüde bileşiklerin redoks özelliklerine dayanmaktadır [47]. Ftalosiyaninlerin redoks davranışlarının anlaşılması özellikle yarı iletkenler, fotovoltaiik piller, elektrokromik göstergeler ve katalizörler gibi uygulama alanları açısından önemlidir. Ftalosiyanin moleküllerinde yapılan küçük modifikasyonlar redoks özelliklerinde dikkate değer değişimlere neden

olabilmektedir; çünkü bu özellikler merkez metal iyonu türü, çözücü, aksiyal ligandlar, süstitüentler ve agregasyon gibi çeşitli faktörlere dayanmaktadır [1,14-18].

Bir ftalosiyanin biriminin elektrokimyasal özellikleri, sahip olduğu 18 π -elektron sistemi ile merkez metali arasındaki etkileşimlere ve farklı süstitüentlerin bu etkileşimlere etkilerinden ileri gelmektedir [19,20].

Bir ftalosiyanin birimi temel halde iki negatif yük taşır ve $Pc(-2)$ şeklinde gösterilir [54]. Ftalosiyaninler hem indirgenme hem de yükseltgenme kabiliyetine sahip bileşiklerdir [2-5, 47]. Böylece $Pc(-2)$ bileşiği bir veya iki elektron kaybederek $Pc(-1)$, $Pc(0)$ türleri ya da bir veya dört elektron kazanarak $Pc(-3)$, $Pc(-4)$, $Pc(-5)$ ve $Pc(-6)$ türleri oluşturabilmektedir [47]. Bu bileşikler meydana getirdiği birçok elektrokimyasal sistemde, halka ve/veya merkez metal merkezli ve genellikle tersinir indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri vermektedir [6, 8, 9, 47]. Bu tepkimeleri şematik olarak aşağıdaki gibi gösterebiliriz:

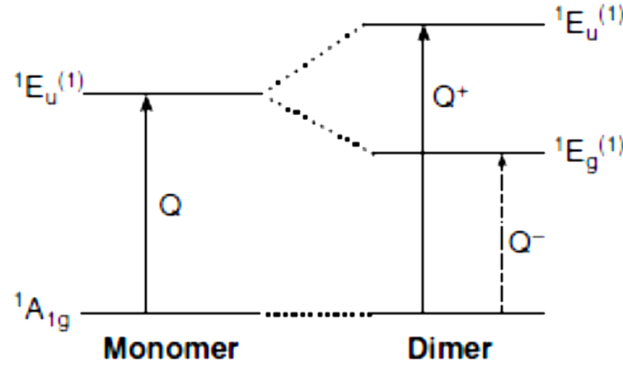


Şekil.II.4. Metal ftalosiyaninlerin tersinir indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri

Ftalosiyaninlerin elektrokimyasal özellikleri ile ilgili parametreler belirlenirken merkezinde redoks aktif metal bulunmayan moleküllerin HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki enerji farkı da belirlenebilmektedir. Redoks aktif olmayan metale sahip veya metalsiz bir ftalosiyanin için bu fark birinci indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri arasındaki fark ile hesaplanabilir. Genellikle ana grup ftalosiyaninlerinin HOMO-LUMO enerji farkı yaklaşık olarak 1,5 V büyüklüğündedir [47].

II.1.5. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri

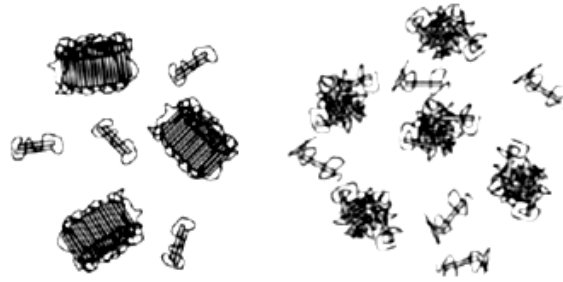
Boya moleküllerinin agregasyonu enerji, elektron transferi ve ışık toplama sistemlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Ftalosiyanin bileşiklerinin agregasyon eğiliminin yüksek olduğu iyi bilinmektedir [54]. Makrosiklik bileşikler değişen yapılarına göre agregat türlerin spektroskopik davranışları değişim gösterir.



Şekil II.5. Agregat metal ftalosiyaninlerin enerji seviyeleri geçişleri.

Kasha'nın aktardığına göre agregat türlerin absorpsiyon bandı maviye kayar. Monomer ile ilgili olan bant monomerin polarizasyon eksenini ile agregat molekülün merkezi arasında 54.7° den büyük bir açı varsa ve aralarındaki açı 90° ise moleküller yüz yüze agregatır. Bu agregasyon "**H tipi agregasyon**" olarak adlandırılır. H tipi agregasyon sonucu spektrumda maviye kayma gözlenir. Diğer yandan açı kritik açı 54.7° den küçük ise bu tip agregasyon "**J tipi agregasyon**" olarak adlandırılır. J tipi agregasyon sonucunda ise spektrumda kırmızıya kayma gözlenir. Yüz yüze bir araya gelme yani H tipi agregasyon ftalosiyaninlerde en sık gözlenen agregasyon çeşididir. J tipi agregasyon daha seyrek gözlenmektedir. Bir tert butil sübstitüentine sahip antimon ftalosiyanin bileşiğinin Q bandında kırmızıya kayma gözlenmiştir [54]. Kırmızıya kayma olayının sulu ortamda gözlenebilme ihtimali daha düşüktür.

Metali ftalosiyanin bileşiklerinde metallerin periferik koordinasyonu da maviye kayma ile sonuçlanmaktadır [1].



H tipi

J tipi

Şekil II.6. H ve J tipi agregasyonu gösteren moleküller için model.

II.1.6. Ftalosiyanın Uygulama Alanları

Son yıllarda ftalosiyanın endüstriyel uygulamaları oldukça dikkat çekmektedir. Bu uygulamalar elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerin tespit edilmesi gibi konulardır. Ftalosiyanın çekirdeğinin farklı pozisyonlarda çeşitli süstitüentlerin ilavesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimini sağlamaktadır. Süstitüe olmamış ftalosiyanın bileşikleri suda ve organik çözücülerde neredeyse hiç çözünmediklerinden ftalosiyanın kimyasındaki araştırmaların önemli bir alanı da çözünür ürünler elde etmektir.

Günümüzde, ftalosiyanın yazıcı mürekkebi, plastik ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde bakır ftalosiyanın kullanımı oldukça önemli yer tutar. Yeşilimsi mavi renk tonuna sahip bakır ftalosiyanın renkli yazıcılar için uygundur. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı olduklarından plastiklerde ve yağlı boyalarda mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu türevleri yeşil organik boyar madde olarak çok önemlidir [46].

Metalsiz ve metalli ftalosiyanın özellikleri özellikle boyar madde özellikleri yıllardır incelenmektedir [41, 57, 58]. Son yıllarda malzeme biliminde de uygulamaları bulunan ftalosiyanın [59-62] örneğin, lineer olmayan optik malzeme olarak [63-66], sıvı kristal olarak [67-69], moleküler yarı iletken olarak [70], elektrofotografide [71], optik

veri depolamada [72], yakıt hücrelerinde [73], fotoelektrokimyasal hücrelerde[74], fotovoltaiik hücrelerde [75,76], gaz sensörlerinde algılayıcı olarak [77], elektrokromik madde olarak [78] ve özellikle de kanser için alternatif bir tedavi ve tanı tekniğı olan fotodinamik terapide (PDT) fotosensitizer (ışığa duyarlı madde) olarak [79] kullanımları ile ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Tüm bu özellikler sayesinde ftalosiyanınler ileri teknoloji malzemelerinin yapımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu nedenle yeni ftalosiyanın türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

II.2. ELEKTROKİMYA

II.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektrik akımı uygulanarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Hemen hemen bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametrelere tekniğın adında yer verilir. Örneğın, voltametri, kronoamperometri, kronokulometri gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametrelerinden teknik hakkında kabaca bilgi edinilebilir.

Elektroanalitik metotlar genelde net akımın sıfır olduğı denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözleendiğı dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik metotlar çoğunlukla ya potansiyel kontrollü ya da akım kontrollüdür[80-82].

II.2.1.1.Voltametri

Voltametri; prensip olarak akımın, uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanan elektroanalitik tekniklere verilen genel addır.

Voltametri, anorganik, fizikokimya ve biyokimya alanında çalışan bilim insanları tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Genel olarak voltametrik tekniklerin kullanım amaçları arasında:

- (1) çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi,
- (2) yüzeylerdeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması,

(3) kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi amaçlar yer almaktadır.

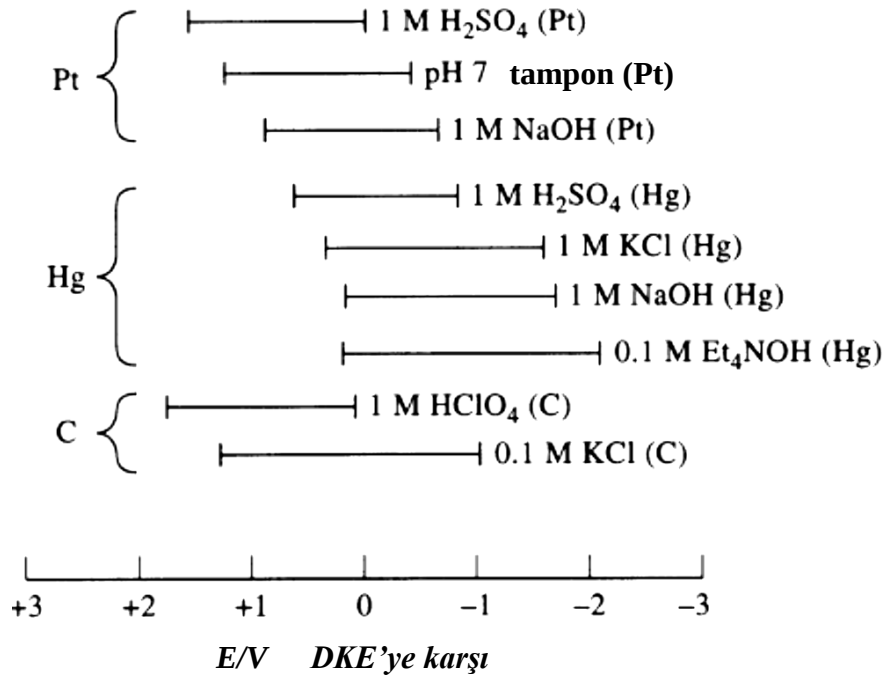
Voltametri Çekoslavak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında bulunan voltametrinin özel bir tipi olan "Polarografi"den geliştirilmiştir. Voltametrinin önemli bir dalı olan polarografi, diğer voltametri tiplerinden çalışma mikroelevtrodu olarak bir damlayan civa elektrodu (DCE) kullanılması bakımından farklılık gösterir. Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan ve çok başvuru alan duyarlı ve güvenilir bir yöntem durumuna gelmiştir[83].

Voltametrizde, bir elektrokimyasal hücredeki çalışma elektroduna bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı doğrusal bir tarama işlemidir. Voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan analiz hücresi üç elektrodun analit ve destek elektrolit adı verilen reaktif olmayan elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılarak oluşturulur. Üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen *çalışma elektrodudur*. Çok çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrotları kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, camsi karbon vb. elektrotlardır. Genel olarak, polarizasyonu arttırmak için kullanılan çalışma elektrotlarının yüzey alanları küçük tutulur. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir *referans elektrottur*. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Çalışmada DKE kullanılmıştır. Üçüncü elektrot ise elektriğin, sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek mikroelevtroda aktarılmasını sağlayan *karşıt (yardımcı) elektrottur*. Yardımcı elektrotta genellikle bir platin teldir. Uygulanan potansiyele karşı akımın cevap sinyallerinin grafik haline getirilmesiyle *voltamogramlar* elde edilir. Başka bir deyişle Uygulanan potansiyele karşı akımın değişimini gösteren grafiğik *voltamogram* adını alır.

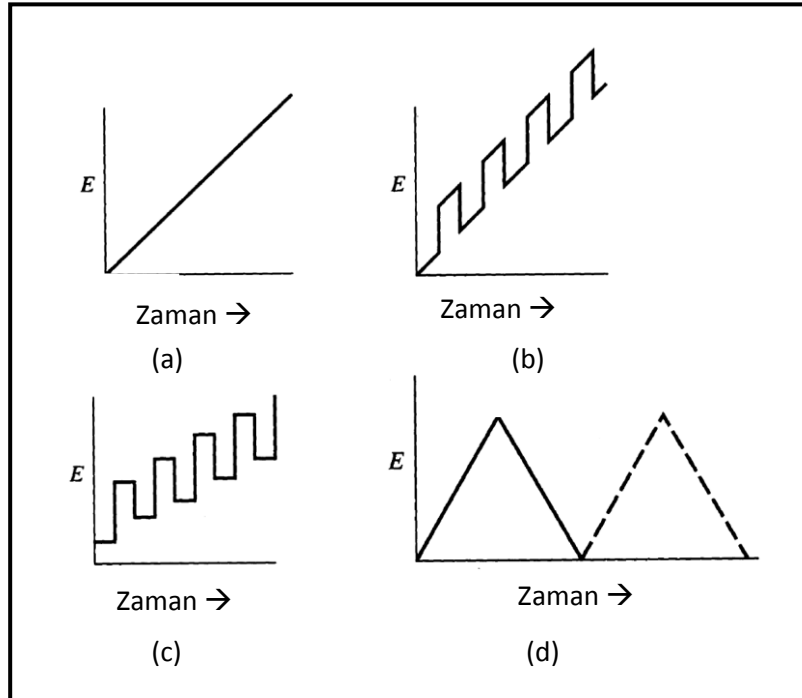
Voltametrizde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma *katodik akım*,

yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise *anodik akım* adı verilir. Geleneksel olarak, katodik akımlar pozitif, anodik akımlar ise negatif işaretlerle gösterilir. Belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir akım düzlüğüne ulaşılır. Bu akıma *sınır akım* adı verilir. Elektrot üzerinde henüz tepkime olmadığı zaman küçük de olsa bir akım gözlenir. Bu akıma da *artık akım* denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. Dalga yüksekliği, elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Sınır akımı, analitin kütle aktarım işlemiyle elektrot yüzeyine taşınma hızındaki sınırlamadan kaynaklanır. Sınır akımları genellikle analitin derşimi ile doğru orantılıdır.

Bir voltametrik çalışmada analit bir elektrot yüzeyine üç şekilde taşınır; bir elektrik alanı etkisi altında göç, karıştırma veya titreşim sebebiyle konveksiyon ve elektrot yüzeyindeki sıvı filmi ile ana çözelti arasındaki derişim farkından kaynaklanan difüzyon. Göçten kaynaklanan akım voltametrde istenmez ve elde edilen sonuçların açıklanmasını güçleştirir, bu nedenle ihmal edilecek ölçüde küçültölmek için çalışılır. Bunun için elektroliz çözeltisi içine *destek elektrolit* adı verilen elektrot tepkimelerine girmeyen elektrolitten aşırı miktarda eklenir. Destek elektroliti çoğı kez, yükseltgenme veya indirgenmesi güç olan alkali metal tuzları veya anyonu ve katyonu kararlı iyonik bileşikler kullanılır. Çözeltide bulunan bütün iyonlar elektriğı taşıdıkları için, destek elektrolitine oranla indirgenen veya yükseltgenen iyonun katkısı ihmal edilir ve tepkime veren iyonun göçü ihmal edilmiş olur. Çözeltilerde elektrotların kullanıldığı potansiyel aralıkları hem elektrot malzemesine göre hem de analiz ortamındaki bileşenlere bağılı olarak değışir.



Şekil. II.2.1. Analit ortamının taşıyıcı elektrolitine göre belirlenmiş potansiyel aralıkları

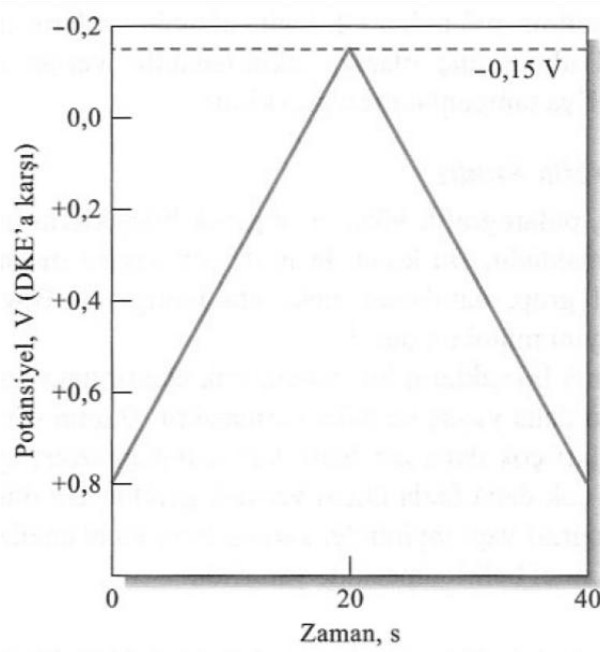


Şekil. II.2.2. Voltametrik yöntemlerde en çok kullanılan dört uyarı sinyali: (a) Doğrusal Tarama Uyarı Sinyali, (b) Diferansiyel Puls Uyarı Sinyali, (c) Kare Dalga Uyarı Sinyali, (d) Üçgen Dalga Uyarı Sinyali.

Özellikle pulsler içeren diferansiyel puls ve kare dalga uyarı sinyalleri daha hassas potansiyel tarama özellikleri nedeniyle daha düşük konsantrasyonlarda daha iyi sonuçlar elde etmeye uygun voltametrik uyarı sinyalleridir. Pulsar süresince meydana gelen akım değişimleri kaydedilir[80-83] .

II.2.1.2. Dönüşümlü Voltametri(CV)

Sabit potansiyeldeki voltametride elektroliz hücresinden geçen akım zamanın fonksiyonu olarak ölçülür. Sürekli değişen potansiyeldeki voltametriye potansiyel tarama yöntemi (potansiyel süpürme yöntemi) denir. Burada sistemin potansiyeli dışarıdan kontrol edilerek değiştirilir; buna bağlı olarak da akım kaydedilir. Dönüşümlü voltametride potansiyel zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişmesi *tarama hızı* olarak adlandırılır. Bir saniyede analit çözeltisine uygulanan potansiyel de yine tarama hızı için pratikte kullanılabilir bir tanımdır. Dönüşümlü Voltametri deneyi için uygun bir analit ortamında örnek bir potansiyel değişimi; $E_0(\text{başlangıç potansiyeli})(-0,8 \text{ V}) \rightarrow E_1(\text{dönüş potansiyeli})(1,5 \text{ V}) \rightarrow E_0(-0,8 \text{ V})$. Önemli olan ilk tarama yönüne ters yönde potansiyel taraması yapmaktır. Dönüşümlü Voltametride uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil. II.2.3. gösterilmiştir. Potansiyel taraması sadece E_0 dan E_1 e doğru yapılırsa bu tekniğe *Doğrusal Taramalı Voltametri* (LSV) denir. Yukarıdaki potansiyel değişim örneğinde olduğu gibi Eğer E_1 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama yönüne göre ters yönden tarama yapılırsa tekniğin adı *Dönüşümlü Voltametri (CV)* olmaktadır. Ters taramada potansiyel E_1 'de sonlanabileceği gibi farklı bir E_2 potansiyelinde de sonlanabilir. Aynı zamanda tek bir döngü şart değildir. Çalışmadaki amaca bağlı olarak birden fazla potansiyel döngüleri kullanılan cihazın da kapasitesine bağlı olarak gerçekleştirilebilir. İstenilen potansiyelde başlanıp, farklı sayıda ve potansiyel aralıklarında döngüler elde edilip deney sonuçlandırılabilir.



Şekil. II.2.3. Dönüşümlü Voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi

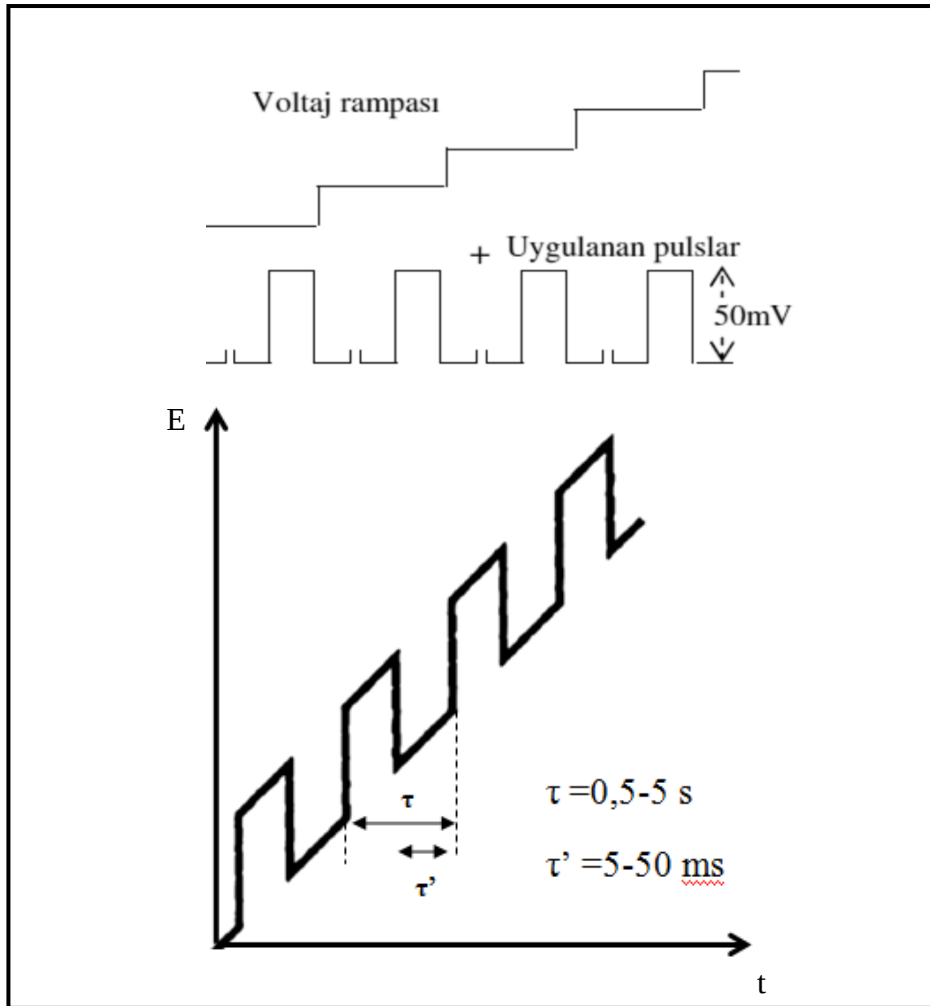
Dönüşümlü Voltametrde akım direk olarak potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen grafiklere *dönüşümlü voltamogram* denilir. Tarama hızı e 5-10 mV/s olabileceği gibi 0,5-1 V/s ye kadar değiştirilebilir. Dönüşümlü Voltametrde tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden basit difüzyon kontrollü olayların ötesinde adsorpsiyon ve elektron transfer tepkimesine eşlik eden kimyasal tepkimelerin varlığı ve özellikleri de belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden tepkime mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri taramadan kinetik veriler de bulunabilir.

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, Standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşıncaya madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da akım artar. Difüzyon kontrollü olaylarda pik akımına ulaşıldığında zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından difüzyon hızı azalır ve akım da azalmaya başlar[80-82].

II.2.1.1. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)

Bu metot doğrusal olarak artan bir doğru akım voltajına sabit genlikli pulslar bindirilmesiyle oluşturulur. Akım puls uygulamasından az önce ve iki akım arasındaki fark potansiyele karşı geçirildiğinde elde edilen voltamogram doğru akım voltametrisindeki aksine pik şeklinde oluşur. Bunun sebebi yarı dalga potansiyeli civarında akım farkının daha büyük olmasıdır. Şekil. II.2.4.'de elektroda uygulanan potansiyelin zamanla değişimi gösterilmiştir.

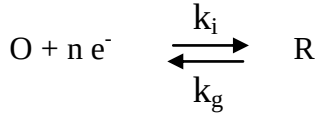
İki akım değerinin ölçüldüğü potansiyeller arasındaki 10-100 mV'lik puls farkı kapasitif akımda çok az artışa neden olurken, potansiyeldeki bu değişim faradik akımın artışına neden olur. Diferansiyel Puls Voltametrisi bu nedenle daha duyarlı bir tekniktir. Diferansiyel Puls Voltametrisinde dalgaların ayırt edilebilmesi için gerekli potansiyel farkı 50-100 mV civarındadır[80-82].



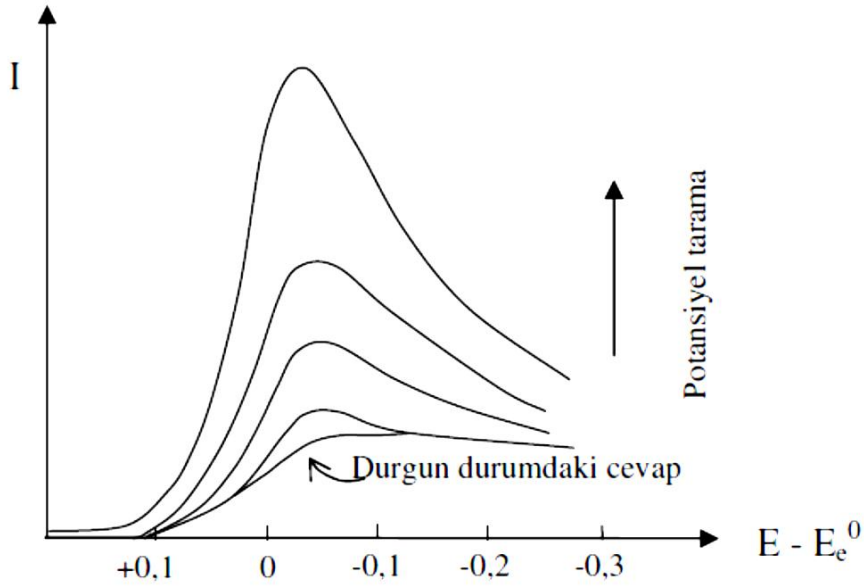
Şekil. II.2.4. Diferansiyel Puls Voltametrisinde potansiyelin zamanla değişimi

II.2.2. Tersinir Tepkimeler

Elektrot tepkimesinin;



şeklinde tersinir indirgenme tepkimesi olduğunu ve başlangıçta çözeltide yalnız O maddesinin bulunduğunu kabul edelim. Potansiyel tarama hızı çok yavaş ise i-E grafiği kararlı halde olduğu gibidir. Yani belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşılır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Potansiyel tarama hızı artırılınca i-E grafiği pik şeklinde gözlenir ve Şekil. II.2.5.'ten görüleceği gibi tarama hızı arttıkça da pik yüksekliği artar.



Şekil. II.2.5. Doğrusal Tarama Voltametrisi ve Dönüşümlü Voltametri'de akımın potansiyel tarama hızı ile değişmesi

Kararlı hal durumunda tarama hızı yavaş ise herhangi bir potansiyelde elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki reaktif konsantrasyonu sabittir. Diğer taraftan Nernst difüzyon tabakası adı verilen elektrot yüzeyine çok yakın bir tabakada konsantrasyon gradienti doğrusaldır. Bu tabakada, tersinir bir tepkime için C_O / C_R oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel negatifleştikçe reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu (C_O) azalır, yani konsantrasyon gradienti artar ve buna bağlı olarak akım da artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten kolayca görülebilir.

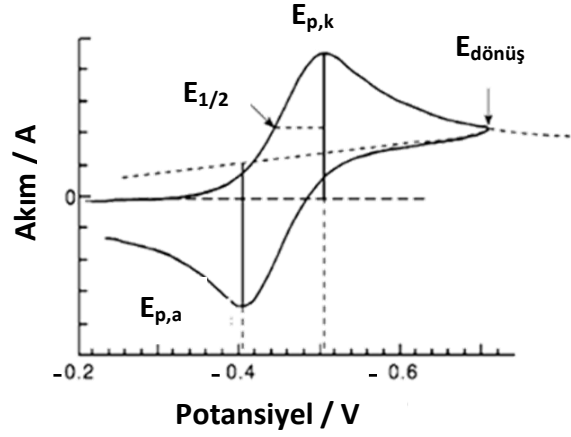
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R}{C_o}$$

Son durumda reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olur. Bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon gradienti değişmez ve buna bağlı olarak akım sabitlenir.

Tarama hızı yüksek ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Hızlı taramada herhangi bir potansiyeldeki yüzey konsantrasyon gradienti kararlı hal gradientinden daha büyüktür ve bu nedenle akım daha fazladır. Elektrot yüzeyindeki O konsantrasyonu sıfır olunca konsantrasyon gradienti azalacak ve akım da buna bağlı olarak azalacaktır. Bu etkilerin toplamında $i - E$ grafiği pik şeklinde olacaktır. Pikin yüksekliği de tarama hızındaki artış ile artacaktır.

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar R bulunacağından E_0 değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da akım oluşacaktır. Ters tarama esnasında E_0 değerine kadar O indirgenmeye yani R oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre R yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gidecektir. İleri taramadaki düşünce şekli ile geri taramada da bir pik elde edileceği kolayca anlaşılabilir. Ancak deney esnasında yüzeyde oluşan R, çözeltiye doğru difüzleneceğinden ters pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır.

Tersinir bir $O + ne^- \rightarrow R$ tepkimesinin dönüşümlü voltamogramı Şekil. II.2.6'deki gibidir.



Şekil. II.2.6 Dönüşümlü Voltametrde akım potansiyel eğrisi

Dönüşümlü Voltametrde pik akımının değeri (I) için sınır durumları ve tarama hızı göz önünü alınarak ve $D_O=D_R=D$ kabul edilerek Fick'in ikinci kanunundan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$I = -0,4463 nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2}$$

Bu eşitlik Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinir. 25 °C de Randles-Sevcik eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür.

$$I = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2}$$

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıdaki şekildedir:

I : Akım, (A)

D : Difüzyon katsayısı, (cm²/s)

v : Tarama hızı, (V/s)

C_o^∞ : O'nun ana çözelti konsantrasyonu, (mol/cm³)

Görüldüğü gibi pik akımı elektroaktif maddenin konsantrasyonu ve tarama hızının kareköküyle doğru orantılıdır.

Teorik bir bakış açısıyla bakıldığında Dönüşümlü Voltametri verileri ile bir tepkimenin tersinirlik testi yapılabilir. Bir sistemin tersinir olması için bazı özelliklerin de bulunması gerekir. Bu özelliklerin test edildiği kriterler şunlardır.

1. $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 59/n \text{ mV}$

2. $|E_p - E_p / 2| = 59/n \text{ mV}$

3. $|I_{pa}/I_{pk}| = 1$

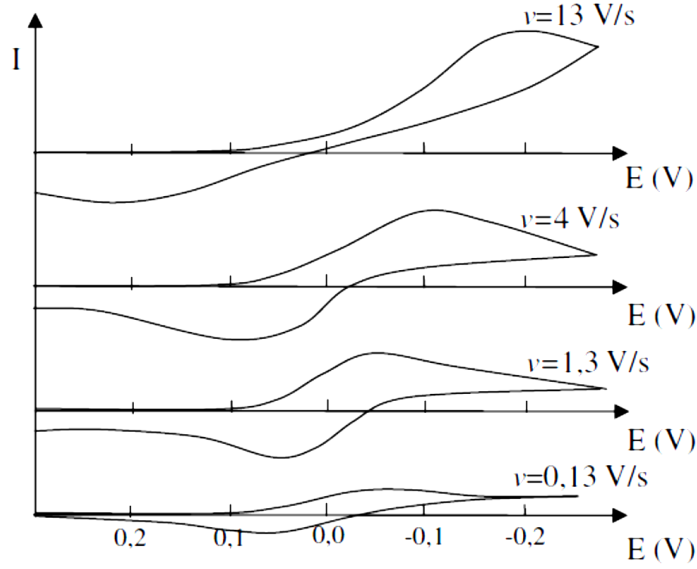
4. $I \propto v^{1/2}$

5. E_p, v den bağımsızdır.

Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gereklidir. Bir veya birkaçı geçerli değilse sistem tersinir değildir. I ve E_p 'nin v ile ilişkisi yeteri kadar geniş bir tarama hızı aralığında test edilmelidir. Yukarıdaki kriterlerden biri veya birkaçı geçerli değilse elektrot tepkimesi ya tersinmez ya da kabul edilenden daha karmaşık bir mekanizmaya sahiptir[84].

II.2.2. Tersinmez Tepkimeler

Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve Nernst eşitliği elektrot yüzeyinde geçerlidir. Tersinmez sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda Dönüşümlü Voltametri voltamogramının şekli tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda potansiyel tarama hızı çok düşük ise elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı artar ve elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile kendini belli eder (**Şekil.II.2.7.**).



Şekil.II.2.7. Tersinmez bir elektrot tepkimesine ait dönüşümlü voltamogramın potansiyel tarama hızı ile değişimi

Fick'in ikinci kanunu sınır değerlerinde çözülürse tersinmez sistemin 25°C'de pik akımı için aşağıdaki eşitlik bulunur.

$$I = -(2,99 \times 10^5) n(\alpha_k n_\infty)^{3/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2}$$

Burada n_∞ aktarılan toplam elektron sayısıdır. Buna hız tayin basamağında aktarılan elektron sayısı da dahildir. Tersinir durumda olduğu gibi pik akımı konsantrasyon ve tarama hızının kare kökü ile doğru orantılıdır. Buna ilaveten transfer katsayısının karekökü ile doğru orantılıdır. Aktarılan elektron sayısının 1 olduğu durumda eğer $\alpha_k = 0,5$ ise tersinmez pik akımı aynı şartlardaki tersinir pik akımının % 75,8'i kadardır.

Tamamen tersinmez bir sistemin en önemli belirtisi anodik pikin gözlenememesidir.

Her zaman anodik pikin gözlenmeyişi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermemektedir. Örneğin elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal tepkime varsa yine aynı durum gözlenir. Oluşan ürün hızlı bir

şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir.

Tersinir durumda E_{pk} , tarama hızının bir fonksiyonu olmadığı halde tersinmez durumda E_{pk} , v ile aşağıdaki eşitliğe göre değişir.

$$E_p^k = K - \frac{2,303 RT}{2 \alpha_k n_\alpha F} \log v$$

Bu eşitlikte K,

$$K = E_e^0 - \frac{RT}{\alpha_k n_\alpha F} (0,78 - \frac{2,303}{2} \log \frac{\alpha_k n_\alpha F D}{k_s^2 RT}) \quad \text{dir.}$$

Yani tersinmez bir elektron transfer tepkimesinin katodik pik potansiyeli, tarama hızı arttıkça negatif bölgeye kayar ve bu kaymanın miktarı her 10 birimlik v artışına karşı 25°C 'de $30/\alpha_k n_\alpha$ mV dur. Ayrıca dalganın şeklindeki değişme kriteri olarak alınan $|E_p - E_{p/2}|$ kayması da farklıdır.

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{48}{\alpha_k n_\alpha} mV \quad (25^\circ\text{C'de})$$

Dolayısıyla E_{pk} ve $|E_p - E_{p/2}|$ kaymalarından $\alpha_k n_\alpha$, D ve k_s sabitleri hesaplanabilir.

Özetlenecek olursa tersinmez bir dalganın aşağıdaki kriterlerin tümüne uyması gerekir.

1. Anodik pik gözlenmez (Ters tarama piki gözlenmez).
2. $i_{pk} \propto v^{1/2}$
3. E_{pk} kayması 25°C 'de tarama hızındaki 10 birimlik artmada $30/\alpha_k n_\alpha$ dir.
4. Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_k n_\alpha)$ mV'dur.

Sistem yarı tersinir ise, yani akım hem elektron aktarımı hem de kütle transferinin katkısıyla oluşuyor ise k_s değeri : $0,3^{v^{1/2}} \geq k_s \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$ cm/s aralığındadır.

Bir tepkime aşağıdaki kriterleri sağlarsa yarı tersinirdir.

1. I_p , $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.

2. $I_{pa}/I_{pk} = 1$ dir. (Eğer $\alpha_k = \alpha_a = 0,5$ ise)
3. $\Delta E_p > 59/n$ mV ve ΔE_p , v ile artar.
4. E_{pk} , v nin artması ile negatif değerlere kayar.

Elektron transferine eşlik eden kimyasal tepkimelerin varlığının tespitinde Dönüşümlü Voltametri çok önemli bir metottur. Genellikle ilk mekanizma araştırmaları Dönüşümlü Voltametri ile yapılır. Dönüşümlü Voltametri kullanılan mekanizma çalışmalarında mümkün olduğu kadar geniş potansiyel tarama hızı aralıklarında çalışılmalıdır[84].

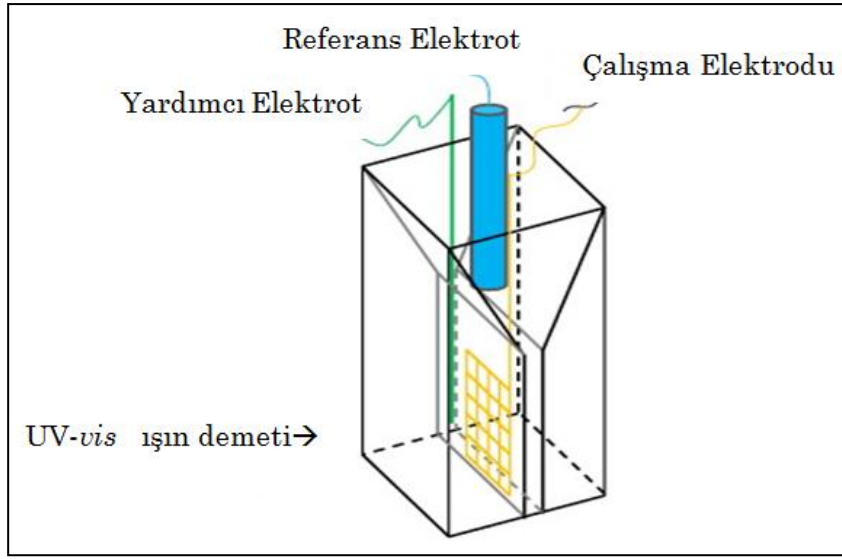
II.2.3. Spektroelektrokimya

Birçok elektrot işleminin net bir şekilde anlaşılması ve kalitatif analizi karmaşıktır. Voltametrik ölçümler sonucu elde ettiğimiz akım sinyalleri yüzeyde veya çözelti içerisinde meydana gelen tepkimeler hakkında bize sınırlı bilgi sağlamaktadır.

Voltametrik bilgileri daha iyi yorumlayabilmek adına elektrokimyasal ölçümler spektroskopik tekniklerle birleştirilerek spektroelektrokimyasal analiz yöntemi geliştirilmiştir. İki tekniğin bir arada *eş zamanlı* kullanılması “*in situ*” yöntemler olarak bilinmektedir. Bu tez çalışmasında voltametrik sonuçları yorumlarken *eş zamanlı* UV/vis spektroelektrokimyasal yöntemden faydalanılmıştır [85].

Bu yöntemde ince tabaka quartz bir spektroelektrokimyasal çalışma hücresi olarak kullanılır. Analit çözeltisi potansiyel kontrollü olarak elektroliz edilir. Çalışma elektrodu genellikle Pt perde elektrot ve Pt tel elektrot da yardımcı elektrot olarak kullanılabilir.

Çözelti içinde indirgenme veya yükseltgenme ürünleri oluştuğunda spektrumlarda değişimler meydana gelmektedir. Bu değişimler sayesinde elektrot olayları sırasında meydana gelen ara ürünler hakkında daha net bilgiler elde etmek mümkün olmaktadır.



Şekil.II.2.8. Spektroelektrokimyasal yöntemde kullanılan ince tabaka quartz bir çalışma hücresi ve yöntemde kullanılan elektrotlar

BÖLÜM III

ÇALIŞMALAR

III.1. DENEYSEL BÖLÜM

III.1.1. Materyal

III.1.1.1. Kullanılan Reaktifler ve Kimyasal Maddeler

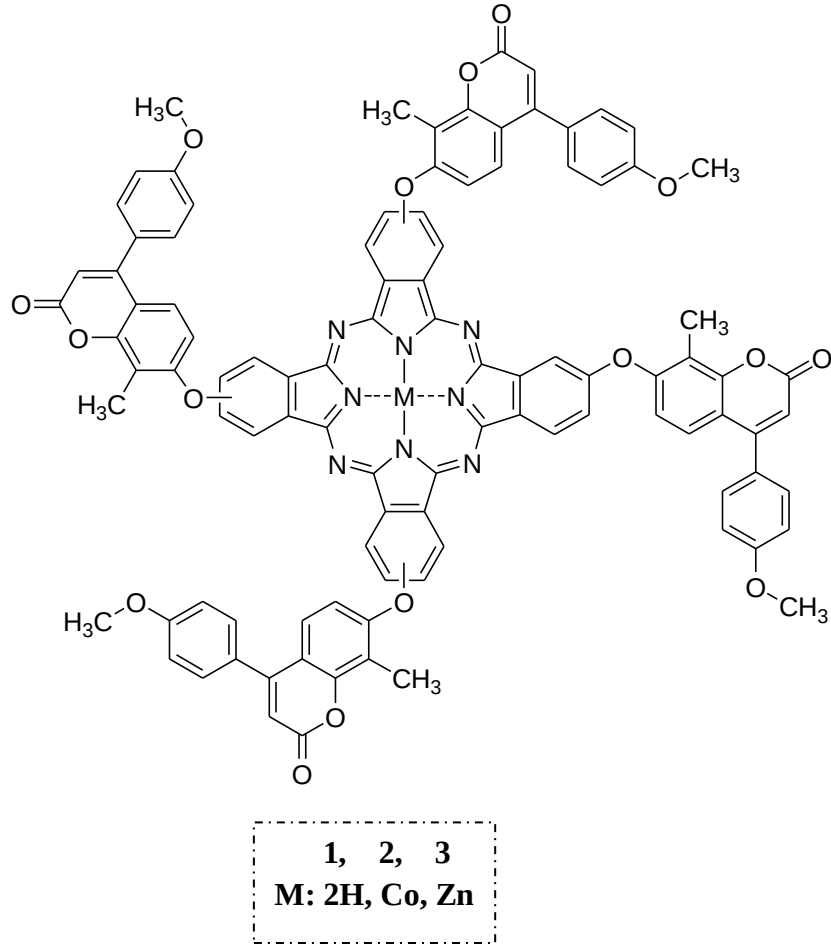
Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal ölçümlerde taşıyıcı elektrolit olarak elektrokimyasal saflıkta Fluka marka tetrabutil amonyum perklorat (TBAP), çözücü olarak ekstra saflıkta Fluka ve/veya Merck marka dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan cam malzemelerin temizliğinde kromik asit ve destile edilmiş su kullanılmıştır. Cam malzemelerin içerisinde kalan destile suyun çabuk buharlaşması için malzemeler saf asetondan geçirilmiştir.

Tez çalışmasında kullanılan ftalosiyanın bileşikleri, Doç. Dr. Zafer ODABAŞ tarafından sentezlenmiş ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Çalışmada kullanılan ftalosiyanın bileşikleri;

- (1)** 3,10,17,24-tetra(4-(4-metoksifenil)-8-metilkumarin-7-oksi) ftalosiyanın
- (2)** 3,10,17,24-tetra(4-(4-metoksifenil)-8-metilkumarin-7-oksi) kobalt ftalosiyanın
- (3)** 3,10,17,24-tetra(4-(4-metoksifenil)-8-metilkumarin-7-oksi) çinko ftalosiyanın



Şekil.III.1 Çalışmada analizi yapılan maddeler

III.1.1.2. Kullanılan Elektrotlar ve Malzemeler

Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal ölçümler üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz çalışmalarında çalışma elektrodu olarak platin disk ve platin perde elektrotlar; yardımcı elektrot olarak spiral platin tel ve platin tel elektrotlar; referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır.

III.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Yöntem

III.1.2.1. Cihazlar ve Düzenekler

Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal ölçümler M.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde mevcut olan Gamry Reference 600

Potansiyotat/Galvanostat ve Agilent 8453 model UV-Vis Spektrofotometre cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Maddelerin çözünmesini hızlandırmak amacıyla analit çözeltileri hazırlarken Bandelin Marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

III.1.2.2. Yöntem

Kullanılan ftalosiyanın bileşiklerinin redoks özelliklerinin belirlenmesi için seçilen uygun bir organik çözücü ortamında Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) teknikleri kullanılarak voltamogramlar kaydedilmiş ve bu voltamogramlar analiz edilerek söz konusu bileşiklere ait pik potansiyelleri (E_p), yarı pik potansiyelleri ($E_{1/2}$), pik potansiyel ayrımları (ΔE_p), pik akımları ($\dot{I}_{pk}$ ve $\dot{I}_{pa}$) ve pik akımları oranı ($\dot{I}_{pa}/\dot{I}_{pk}$) gibi elektrokimyasal veriler tespit edilmiştir.

Yukarıda açıklanan elektrokimyasal ölçümler sonucunda belirlenen indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin ftalosiyanın halkası üzerinde mi metal merkezde mi gerçekleştiğini belirlemek amacıyla *eş zamanlı* spektroeletrokimya tekniği kullanılmıştır. Bu teknik ile indirgenme ve yükseltgenme ürünlerinin oluşumu sırasındaki spektral değişimler ile bu ürünlere ait UV-vis spektrumlar kaydedilmiştir.

Sonuç olarak elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal sonuçlar birlikte değerlendirilerek yorumlanmaya çalışılmıştır.

III.1.3. Elektrokimyasal ve Spektroeletrokimyasal Ölçümler

1,2 ve 3 nolu bileşiklerinin çözelti içerisindeki redoks özelliklerini belirlemek için Dönüşümlü Voltametri ve Diferansiyel Puls Voltametri yöntemleriyle DMSO/TBAP ortamında Pt disk çalışma elektrodu ile çalışılmıştır. Tabloda bileşiklerin voltametrik verilerinden yarı pik potansiyelleri($E_{1/2}$), anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) ve 2 ile 3 nolu bileşik için birinci yükseltgenme ve indirgenme yarı pik potansiyelleri arasındaki potansiyel farkı($\Delta E_{1/2}$) belirlenmiştir.

Elektrokimyasal ve *eş zamanlı* spektroeletrokimyasal ölçümler bir dış bilgisayar kontrolündeki Gamry Reference 600 Potansiyotat/Galvanostat yardımıyla üçlü elektrot sistemi kullanılarak 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. UV-vis absorpsiyon spektrumlar Agilent 8453 diyot spektrofotometre yanı sıra bir

potansiyostat/galvanostat ile kaydedilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler son derece yüksek saflıkta DMSO içerisinde çözünmüş TBAP taşıyıcı elektrolitten oluşan analit çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Analit çözeltisinin konsantrasyonu Dönüşümlü Voltametri ölçümleri için $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ve çalışma elektrodunun Pt yüzey alanı $0,10 \text{ cm}^2$ dir. Bir Pt spiral elektrot yardımcı elektrot olarak kullanılmıştır. Bir doymuş kalomel elektrot (DKE) referans elektrot ise olarak kullanılmış ve analit çözeltiden bir çift tuz köprüsü aracılığıyla ayrılmıştır. Yüksek saflıktaki azot gazı oksijeni kovmak amacıyla 20 dakika boyunca çözeltinin içinden geçirilmiş daha sonra da analit ortamının üzerine verilmek için kullanılmıştır. İç referans olarak ferrosen sistemi kullanılmıştır. İnce tabaka kuartz küvette yine üçlü elektrot sistemi kullanılarak ve potansiyostat yardımıyla dönüşümlü voltamogramlardan belirlenmiş DKE'ye karşı sabit potansiyeller uygulamak suretiyle 25°C de spektroeletrokimyasal ölçümler de yapılmıştır. Çalışma elektrodu olarak Pt perde elektrot, bir Pt tel de yardımcı elektrot olarak kullanılmıştır. Çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki kısa devre önlenmek amacıyla arasına cam çift tuz köprüsü yerleştirilmiştir. Cam köprüünün içine de referans elektrot yerleştirilerek üçlü sistem tamamlanmıştır. $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ konsantrasyona sahip DMSO/TBAP çözeltisi ile öncelikli olarak bir kör deneme yapılmış, daha sonra lambert-beer yasasına bağlı olarak ölçüm öncesi çözeltinin absorbansı adım adım kontrollü bir şekilde hazırlanmıştır. Analit çözeltisinin hazırlanma aşamasından sonra DKE'ye başlangıç potansiyeli $0,0 \text{ V}$ tan başlanarak göre pozitif ve negatif potansiyel yönlerinde belli sürelerde sabit potansiyeller uygulanarak spektral değişimler kaydedilmiştir. Ölçümler sırasında saniyede 1 spektrum kaydedilmiştir. Spektrumlar belli zaman aralıklarında ve gösterdikleri değişimlere göre seçilerek yorumlanmak üzere grafikler haline getirilmiştir. Tüm elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal ölçümler analit ortamının bileşenlerine bağlı olarak belirlenen $+1,0 \text{ V}$ ve $-1,85 \text{ V}$ potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.

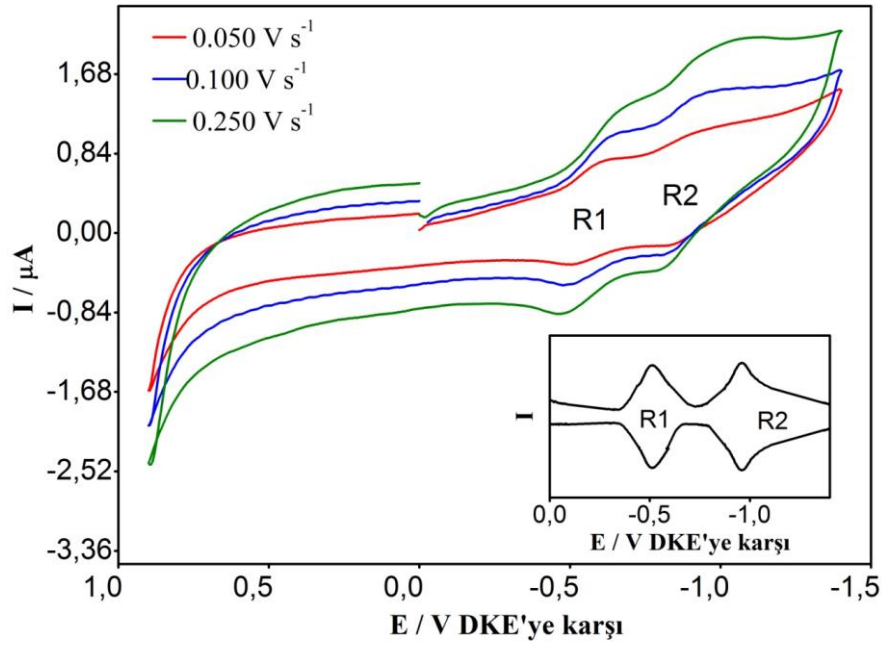
BÖLÜM IV

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

1, 2 ve 3 nolu bileşiklerin temel elektrokimyasal özellikleri DMSO-TBAP çözelti ortamında Dönüşümlü Voltametri tekniği ile belirlendi. **1, 2 ve 3** bileşiklerin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait sonuçlar **Tablo IV.1.**'de verilmiştir.

Ftalosiyanınların genellikle anyon ve katyon radikalleri oluşturmak üzere bir elektron transferinin söz konusu olduğu ardışık indirgenme ve yükseltgenme davranışı gösterdiği bilinmekte olup, bir adımda birden fazla elektron transferi göstermemektedirler. Bu bağlamda, kumarin sübstitüentine atfedilmiş son redüksiyon işlemi hariç tutulmak üzere bileşiklerin tüm redoks işlemlerinin bir elektron transferi ile gerçekleştiği söylenebilir.

1 nolu metalsiz ftalosiyanine ait CV ve diferansiyel puls voltamogramı **Şekil IV.1** de gösterilmektedir. Bu bileşikte iki adet bir elektronlu indirgenme işlemi gözlenmiştir. Bileşik metal içermediği için söz konusu indirgenmeler ftalosiyanın halkasına aittirler. Birinci ve ikinci halka indirgenmesi arasındaki potansiyel farkı yaklaşık olarak 0,32 V olarak tespit edilmiş olup bu değer literatürde metalsiz ftalosiyanınlar için bildirilen değerler ile uyumludur [47]. Bu çalışmada **1** nolu metalsiz ftalosiyanın için DMSO çözücü ortamında gözlenen redoks potansiyellerinin, sübstitüentsiz ve metal içermeyen ftalosiyanınlar ile benzer koordinasyon özelliklerinin söz konusu olduğu DMF çözücü ortamında gözlenmiş literatürdeki [47] redoks potansiyelleriyle karşılaştırılmasından; bu çalışmadaki potansiyellerin göreceli olarak daha pozitif potansiyellere kaydığı gözlenmiş olup bu kayma 7-hidroksi-4-(4metoksifenil)-8-metilkumarin substituenti ile yakından ilgilidir. Bu durum, ftalosiyanınların redoks potansiyellerinin ve böylece söz konusu bileşiklerin çeşitli uygulamalardaki etkinliklerinin periferik pozisyonundaki substituentlerin etkisi ile değiştirilebileceğini göstermektedir. Örneğin, ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokatalitik uygulamalardeki etkinliği redoks potansiyelleri ile yakından ilişkilidir. **1** nolu maddenin



Şekil IV.1. 1 nolu bileşik H_2Pc 'ye ait ($5,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramı ve iç grafikte diferansiyel puls voltamogramı (çalışma elektrodu: Pt).

DMSO/TBAP ortamındaki ilk oksidasyonu yine 7-hidroksi-4-(4metoksifenil)-8-metilkumarin substituentinden kaynaklanan bir pozitif potansiyele kaydırma etkisiyle potansiyel penceresinin dışında kalmaktadır. Birinci indirgenme redoks çiftinin (R1) her iki piki yayvan şekillidir; benzer şekilde ikinci indirgenme çiftinin (R2) pikleri de yuvarlak şekillidir. Redoks piklerinin genişliği çözeltide agrege türlerin varlığını ve monomerik türler ile agrege türler arasında bir dengenin mevcut olduğunu göstermektedir. Pc moleküllerinin agregasyonu genellikle komşu moleküllerinin π elektron bulutları arasındaki $\pi-\pi^*$ etkileşimleri sonucu oluşmaktadır. Çözeltide denge halinde agrege olmuş ve olmamış türlerin birarada bulunması durumunda sözkonusu türlerin redoks potansiyellerindeki farklılık nedeniyle redoks piklerinde genişleme veya yarıma meydana gelmektedir. β -süstitüe ftalosiyaninler durumunda, çözeltide agrege türlerin oluşması bu türlerin düzlemselliğinden kaynaklanıyor olmalıdır.

Tablo IV.1. 1, 2, ve 3 nolu bileşiklerin TBAP/DMSO çözelti ortamında Pt disk elektrot üzerinde kaydedilmiş elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler.

Kompleks		Halka Oksidaysonu		M^{II}/M^{III}	M^{II}/M^I	Halka Redüksiyonu	Sübstitüent Redüksiyonu	$\Delta E_{1/2}^d$
1 H ₂ Pc	$E_{1/2}^b$ (V)					-0,56	-0,88	
	ΔE_p^c (V)					0,090	0,080	
2 CoPc	$E_{1/2}^b$ (V)			0,35	-0,31	-1,24	-1,63	0,66
	ΔE_p^c (V)			0,060	0,060	0,100	0,220	
3^a ZnPc	$E_{1/2}^b$ (V)	1,06	0,96			-0,55(-0,70)	-0,81(-1,07)	-1,65
	ΔE_p^c (V)					0,060	0,200(0,18)	0,200

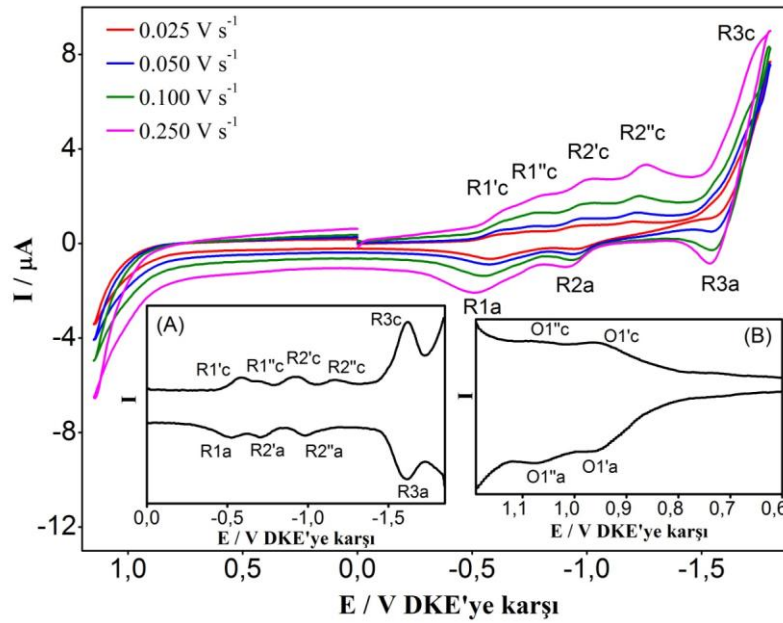
^a **3** nolu bileşiğin redoks pikleri agregasyon olayı nedeniyle yarılmalar göstermiştir. Agregasyon olayı redoks olaylarını karmaşık hale getirmektedir. Bu bileşiğin redoks potansiyelleri diferansiyel puls voltametri ile tespit edilmiştir.

^b $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pk})/2$ [Potansiyeller DKE'ye karşı ve 0,050 V.s⁻¹ tarama hızında alınmıştır.]

^c $\Delta E_p = E_{pa} + E_{pk}$ [Potansiyeller 0,050 V.s⁻¹ tarama hızında alınmıştır.]

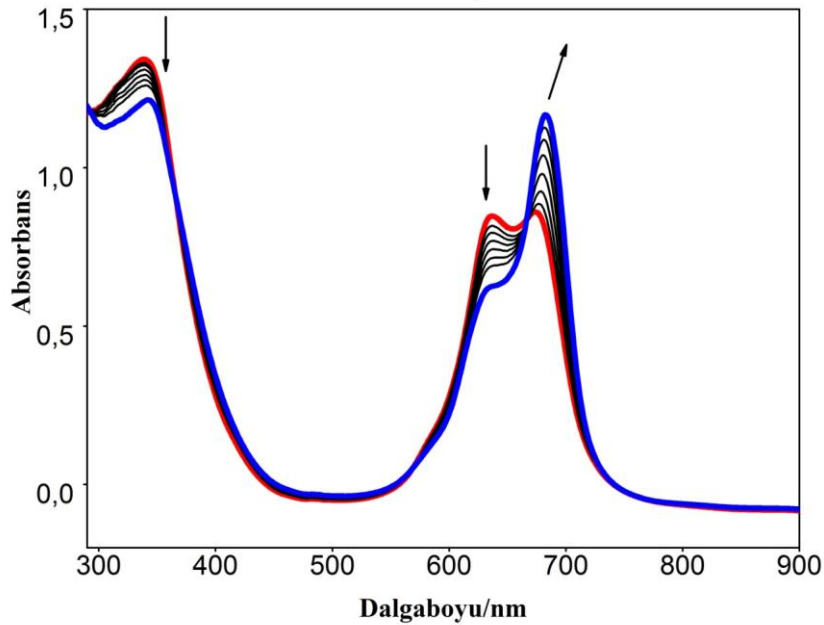
^d $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(\text{birinci oksidasyon}) - E_{1/2}(\text{birinci redüksiyon})$. Bu değer, metalsiz ve redoks aktif olmayan metal merkez içeren metal ftalosiyanimler için HOMO–LUMO farkına, redoks aktif metal merkez içeren metalftalosiyanimler için ise metalden liganda (MLCT) veya liganttan metale (LMCT) yük aktarım geçiş aralığına karşılık gelmektedir.

Şekil IV.2 beş redüksiyon ve iki oksidasyon piki veren **3** nolu maddenin CV ve diferansiyel puls voltamogramını göstermektedir. Oksidasyon olayları yüksek pozitif potansiyelleri nedeniyle sadece DPV ile belirlenebilmiştir (Şekil IV.2 iç grafik B). Çinko ftalosiyanın bileşiklerinde Zn(II) iyonu redoks-aktif olmadığından son redüksiyon hariç **3** nolu bileşiğin tüm redoks olayları ligand kaynaklıdır. Son indirgenme redoks çifti, pik akımları diğer redoks çiftlerinden daha yüksek olduğundan dört adet kumarin substiuentinin indirgenmesine karşılık gelmektedir. DMSO veya DMF ortamında ZnPc ler için genellikle iki veya üç ligand merkezli indirgenme gözlenebilmektedir [47]. **3** nolu bileşik için beş adet indirgenme olayının gözlenmesinin nedeni büyük bir olasılıkla yine agregat türlerin varlığı ve bu türlerin farklı potansiyellerde indirgenmesidir. Olası agregasyon etkileri için daha kuvvetli kanıt sağlamak amacıyla, DKE'ye karşı -0,75 V sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektroliz işlemi sırasında eş zamanlı spektroelektrokimyasal ölçüm de gerçekleştirildi.

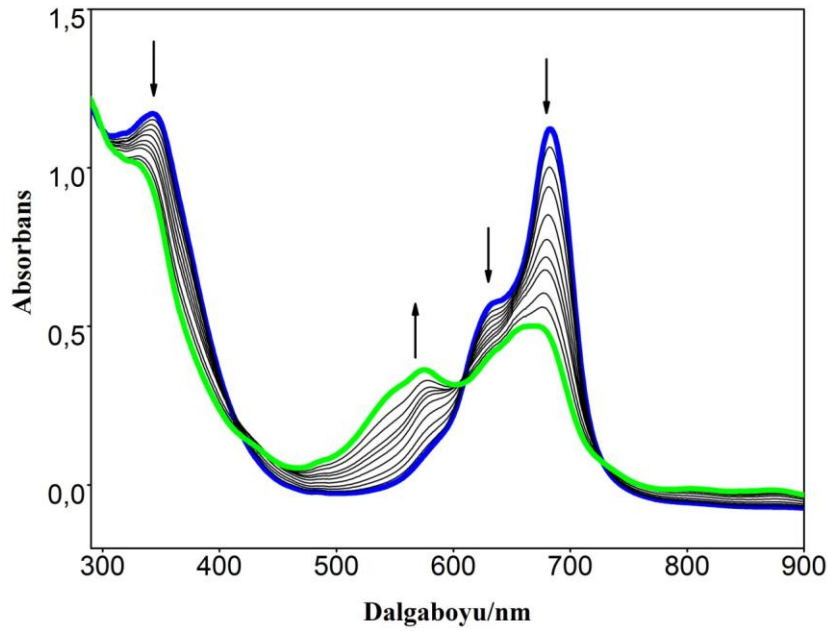


Şekil IV.2. **3** nolu bileşik ZnPc' ye ait ($5,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) DMSO/ TBAP çözelti ortamındaki dönüşümlü voltamogramı, indirgenme için diferansiyel puls voltamogramı (iç grafik A) ve yükseltgenme için diferansiyel puls voltamogramı (iç grafik B) (çalışma elektrodu: Pt).

DKE'ye karşı -0,75 V sabit potansiyelde gerçekleştirilen ölçümlerde iki grup spektroeletrokimyasal değişim görülmüştür (Şekil IV.3 ve Şekil IV.4). Spektroeletrokimyasal ölçümler voltametrik ölçümlere göre daha düşük derişimde gerçekleştirilmiş olmasına rağmen (voltametri: 5.0×10^{-4} M; spektroeletrokimya 5.0×10^{-5} M) elektroliz işleminin başlangıcındaki spektrumda Q bandı yarılmış durumdadır (Şekil IV.3). Metal ftalosiyanınların agregasyonu Q bandındaki genişlenme yada yarıma ile karakterize edildiğine göre, düşük enerjili band monomerik türlere, yüksek enerjili band da agreg türler karşılık gelmek üzere agreg türler ile monomerik türler arasında bir denge söz konusu olmalıdır. Şekil 4.3'te gösterildiği üzere DKE'ye karşı -0,75 V sabit potansiyeldeki indirgenme sırasında agreg türler karşılık gelen 636 nm deki absorpsiyon bandının şiddeti azalırken 675 nm deki ana bandın şiddeti artarak 683 nm doğru kırmızıya kayma göstermiştir. Diğer taraftan ikinci grup spektral değişim sırasında ise ana Q bandının absorpsiyonu azalırken 574 nm yeni bir band görülmüş ve bu değişimlere 343 nm deki B bandında azalma eşlik etmiştir (Şekil IV.4). Bu spektral seğişimler indirgenme işleminin önce agreg türlerin monomer türlere dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil IV.3 3 nolu bileşik ZnPc'ye ait ($5,0 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3}) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki DKE'ye karşı -0,75 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen birinci grup eş zamanlı UV-vis spektral değişimleri



Şekil IV.4 3 nolu bileşik ZnPc'ye ait ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki DKE'ye karşı -0,75 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen ikinci grup eş zamanlı UV-vis spektral değişimleri

2 nolu bileşiğin dönüşümlü voltamogramı **Şekil IV.5A'**'da gösterilmektedir. Söz konusu bileşik 1 tane bir elektronlu oksidasyon, 2 tane de bir elektronlu redüksiyon göstermekte; bunlara ek olarak birden fazla elektron transferiyle gerçekleşen diğer bir indirgenme daha gözlenmiştir. Ftalosiyanın kaynaklı redoks olaylarının ΔE_p parametresi $0,050 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında 0,060-0,100 V aralığında değerler almak üzere reversibl veya yarı reversibl karakter göstermektedirler (**Tablo VI.1**). 2 nolu bileşiğin $\Delta E_{1/2}$ değeri 0,66 V olup 1 ve 3 nolu bileşiklerin $\Delta E_{1/2}$ değerlerinden daha düşüktür. Böylece, bu bileşik diğerlerinden daha kolay indirgenmekte ve daha kolay yükseltgenmektedir. 2 nolu bileşik için bu farklı davranış Co(II) merkez metalinin sahip olduğu d orbitallerinin Pc ligandının HOMO–LUMO enerji aralığında yer alması sonucunda meydana gelmektedir. Bu durumda, metal merkezli redüksiyon ve oksidasyon olayları halka (ligand) merkezli redüksiyon ve oksidasyon olaylarından daha önce gerçekleşmektedir. Bu tür Pc komplekslerinin elektrokimyasal davranışları çözeltide koordine olmak suretiyle Co(II) kompleksini kararlı hale getiren türlerin varlığına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. En temel fark önce metal merkezinin mi yoksa ftalosiyanın ligandının mı

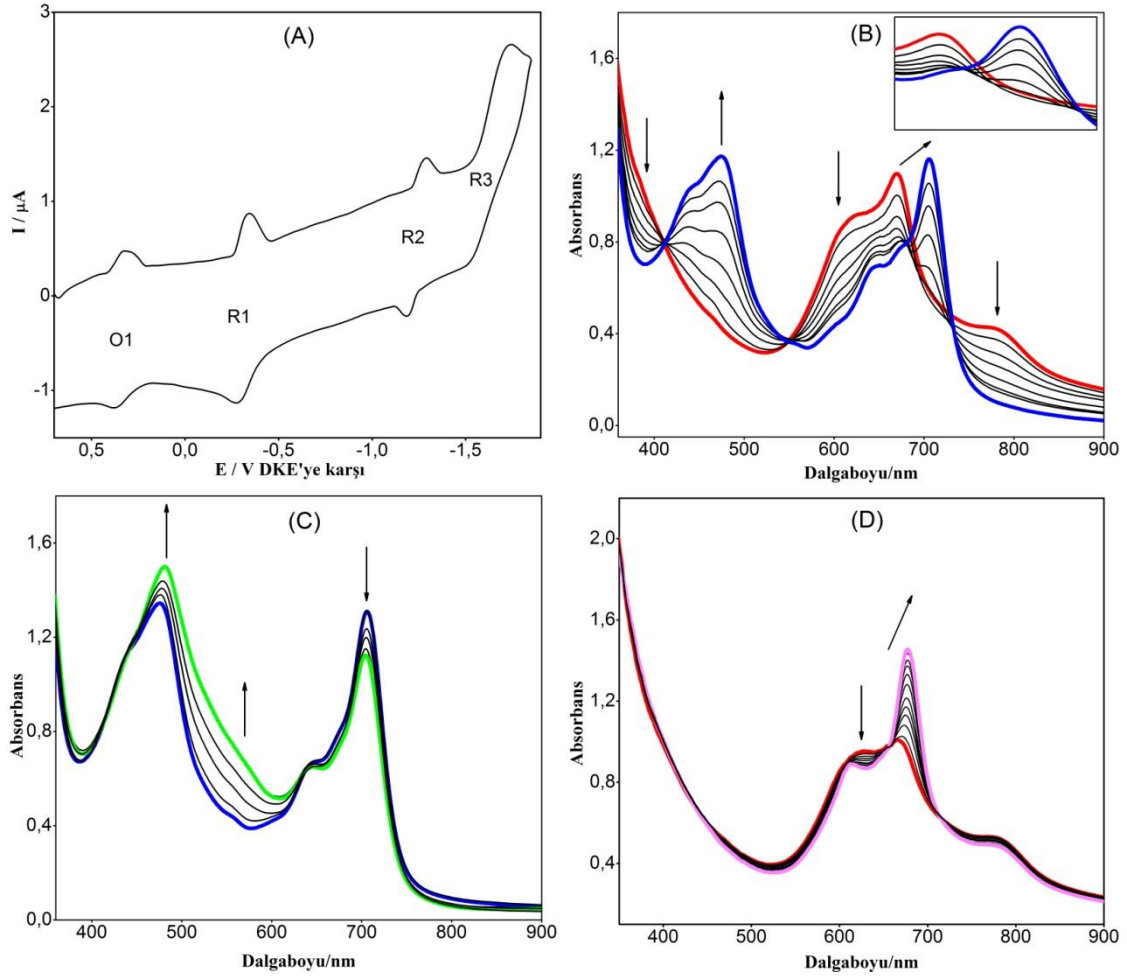
indirgeneceğidir. Donör çözücüler Co(III)'e koordine olmak be 6-koordine türler oluşturmak suretiyle Co(III)Pc(2-) oluşumunu destekler. Bu tür çözücülerin sözkonusu olmaması durumunda ise Co(III)'e oksiadasyon engellenir ve önce ftalosiyanin halkası yükseltgenir. Bu nedenle sözkonusu ölçümler DMSO/TBAP ortamında gerçekleştirildiğine göre birinci yükseltgenme ve birinci indirgenme işlemleri büyük bir olasılıkla metal üzerinde gerçekleşmektedir ve sırasıyla Co(II)Pc(-2)/[Co(III)Pc(-2)]⁺ ve Co(II)Pc(-2)/[Co(I)Pc(-2)]⁻ redoks çiftlerine karşılık gelmektedir. Diğer taraftan, literatürden de iyi bilindiği üzere [47], ikinci indirgenme işlemi ftalosiyanin ligandı üzerinde gerçekleşmektedir. Son redüksiyon çiftinin pik akımları 3 nolu bileşik için de gözleendiği gibi diğer redoks çiftlerinin pik akımlarına göre çok daha yüksektir. Bu durum son redüksiyon olayının dört kumarin süstitüenti üzerinde gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir.

2 nolu bileşik için birinci oksidasyon ile birinci redüksiyon işlemlerini kesin olarak tanımlamak için spektroeletrokimyasal ölçümler de yapılmıştır. **Şekil IV.5B**, 2 nolu bileşiğin DKE'ye göre -0,75 V sabit potansiyelde gerçekleştirilen birinci redüksiyonu (R1) sırasında kaydedilen spektral değişimleri göstermektedir.

Bileşiğin spektrumundaki dikkate değer şekilde geniş Q bandı DMSO/TBAP ortamında agrege türlerin oluştuğunu göstermektedir. Birinci redüksiyon sırasında esas 669 nm deki ana Q bandı 705 nm ye kayar ve 437 nm de bir omuza sahip olmak üzere 475 nm de yeni bir band oluşurken agrege türlere karşılık gelen Q bandı üzerinde 616 nm deki geniş omuzda azalma gözlenmiştir. Spektral değişimler sırasında izobestik noktalar farklı dalga boylarında 678-694 nm ve 725-733 nm değerleri arasında gözlenmiştir. Tek bir dalga boyu yerine farklı dalga boylarında gözlenen izobestik noktalar 5 nolu bileşik için agrege ve monomer türlerden oluşan farklı indirgenme ürünlerinin varlığından kaynaklanmaktadır. Tüm agrege türler deagregasyona uğradıktan sonra gözlenen spektral değişimler monomerin redüksiyon ürünlerine ait olmaktadır. 475 nm de yeni oluşan band ve Q bandındaki kayma [Co(I)Pc(2-)]⁻ türlerinin oluşumunu göstermekte olup dönüşümlü voltametrde gözlenen R1 çiftinin [Co(II)Pc(2-)] / [Co(I)Pc(2-)]⁻ redoks çiftine karşılık geldiği şeklindeki önceki yorumu doğrulamaktadır [86-89]. DKE'ye karşı -1,40 V sabit potansiyelde gerçekleştirilen ikinci redüksiyon sırasında 705 nm deki Q bandı kayma olmaksızın azalırken, 500-600

nm aralığında absorpsiyon şiddetinde bir artış gözlenmiş ve 475 nm de absorpsiyon artışı ile birlikte 482 nm ye doğru bir kırmızıya kayma olayı gözlenmiştir (**Şekil IV.5C**). İkinci redüksiyon çiftine karşılık gelen bu spektral değişimler, Co(II) ftalosiyanın komplekslerinde ligand kaynaklı redüksiyon için karakteristik olup, bu olayın $[\text{Co(I)Pc(2-)}]/[\text{Co(I)Pc(3-)}]^{2-}$ redoks çiftine karşılık geldiği şeklindeki önceki voltametrik yorumu doğrulamaktadır.

Şekil IV.5D 2 nolu bileşiğin DKE'ye göre 0,60 V potansiyelde gerçekleştirilen birinci oksidasyon işlemine ait eş zamanlı UV-vis spektral değişimleri göstermektedir. 669 nm deki Q bandının absorpsiyon şiddeti azalırken aynı zamanda 678 nm ye doğru bir kırmızıya kayma gözlenmiştir. Q bandındaki azalma ile birlikte kırmızıya kayma CoPc kompleksinin metal merkezli oksidasyonu için karakteristik olup **Şekil IV.5A** daki CV de O1 olarak gösterilen oksidasyonun Co(II)Pc(-2) türlerinden $[\text{Co(III)Pc(-2)}]^+$ türlerinin oluşumuna karşılık geldiğini doğrulamaktadır [86-89].



Şekil IV.5 2 nolu bileşik CoPc'ye ait ($5,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki (A) dönüşümlü voltamogramı (çalışma elektrodu: Pt). 2 nolu bileşik CoPc'ye ait ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki DKE'ye karşı (B) -0,75 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen birinci grup indirgenme, (C) -1,40 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen ikinci grup indirgenme, (D) 0,60 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen birinci grup yükseltgenme eş zamanlı UV-vis spektral değişimleri

BÖLÜM V

SON DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Ftalosiyanin bileşikleri günümüzde bir çok alandaki teknolojik uygulanabilirlikleri nedeniyle yoğun ilgi gören bileşiklerdir. Bir çok durumda, söz konusu bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri ile teknolojik uygulanabilirlikleri arasında da sıkı bir ilişki söz konusudur. Bu nedenle, bu bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi de aynı şekilde büyük önem taşımakta ve bu alanda yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Bu çalışmada özgün 3,10,17,24-tetra(4-(4-metoksifenil)-8-metilkumarin-7-oksi)-süstitüe metalsiz, Zn(II) ve Co(II) ftalosiyanin bileşiklerinin redoks davranışları voltametrik ve eş zamanlı UV/Vis spektroeletrokimya teknikleri kullanılmak suretiyle araştırılmıştır. Söz konusu komplekslerin DMSO/TBAP ortamında ligand ve/veya metal merkezli ve genellikle 1 elektron transferinin yer aldığı reversibil veya yarı reversibil elektron transfer prosesleri gerçekleştirdikleri belirlenmiştir. Elde edilen voltametrik ve spektroeletrokimyasal verilerden söz konusu redoks olaylarına agregasyon olayının eşlik ettiği belirlenmiştir. Çalışmada yer alan maddelerin redoks ve elektronik absorpsiyon piklerinin agregasyon nedeniyle genişleyerek yayvan bir şekil aldığı veya yarıldığı gözlenmiştir. Agregasyonun kontrollü oluşumu ve oluşan agrege türlerin özelliklerinin belirlenmesi sonucunda yeni modifiye elektrotlar üretilebilir.

KAYNAKLAR

- [1]. Mingos, D.M.P.; Jiang, J. (2010): *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, Vol. 135, Springer.
- [2]. Clack, D.W.; Yandle, J.R. (1972): Electronic spectra of the negative ions of some metal phthalocyanines, *Inorg. Chem. Acta*, 11, 1738-1742.
- [3]. Clack, D.W.; Hush, N.S.; Woolsey, I.S. (1976): Reduction potentials of some metal phthalocyanines, *Inorg. Chem. Acta*, 19, 129-132.
- [4]. 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, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1455-1463.
- [5]. 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, *Inorg. Chem.*, 14, 461-468.
- [6]. Lever, A.B.P.; Licoccia, S.; Magnell, K.; Minor, P.C.; Ramaswamy, B.S. (1982): In: (4th edn. ed.) , *Adv. Chem. Ser.*, 201, 237.
- [7]. 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, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6800-6806.
- [8]. 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.+, *Inorg. Chem.*, 26, 1087-1095.
- [9]. 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, *Inorg. Chem.*, 23, 2606-2609.
- [10]. 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 App. Chem.*, 58, 1467-1476.
- [11]. Liu, W.; Hempstead, M.R.; Nevin, W.A.; Melnik, M.; Lever, A.B.P.; Leznoff, C.C. (1987): Disproportionation, electrochemistry, and electronic coupling

involving mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanine derivatives, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2511-2518.

- [12]. Dolphin, D.; James, B.R.; Murray, A.J.; Thornback J.R. (1980): Synthetic and oxidation studies of ruthenium (II) phthalocyanine complexes, *Can. J. Chem.* 58, 1125-1132.
- [13]. Koç, İ.; Çamur, M.; Bulut, M.; Özkaya, A.R. (2011): Electrochemical and *in situ* Spectroelectrochemical Properties of Phthalocyanines Bearing N-Benzyl-4-Phenylloxyacetamide Moities, *Z. Phys. Chem.*, 225, 217-233.
- [14]. 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.
- [15]. 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 and Pigments*, 74, 298-305.
- [16]. 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.
- [17]. 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.
- [18]. 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.
- [19]. Choi, M.T.M.; Li, P.P.S.; Ng, D.K.P. (2000): A Direct Comparison of the Aggregation Behavior of Phthalocyanines and 2,3-Naphthalocyanines, *Tetrahedron*, 56, 3881-3887.
- [20]. Kostka, M.; Zimcik, P.; Miletin, M.; Klemner, P.; Kopecky, K.; Musil, Z. (2006): Comparison of aggregation properties and photodynamic activity of

phthalocyanines and azaphthalocyanines, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 178, 16-25.

- [21]. Ng, D.K.P. (2003): Dendritic phthalocyanines: synthesis, photophysical properties, and aggregation behavior, *C.R.Chimie*, 6, 903-910.
- [22]. Sessler, J.L.; Jayawickramarajah, J.; Gouloumis, A. (2006): Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative, *Tetrahedron*, 62, 2123-2131.
- [23]. Durmuş, M.; Ayhan, M.M.;Gürek, A.G.;Ahsen, V. (2008): Peripherally $\alpha(\alpha)$ -substituted novel phthalocyanines, *Dyes Pigm.*, 77, 570-577.
- [24]. Durmuş, M.; Nyokong, T. (2007): Synthesis and solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectral properties of substituted zinc phthalocyanines, *Polyhedron*, 26, 2767-2776.
- [25]. Nevin, W.A.; Liu,W.; Lever, A.B.P. (1987): Dimerisation of mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanines, *Can. J. Chem.*, 65, 855-858.
- [26]. Schutte, W. J.; Sluyters-Rehbach,M.; Sluyters, J. H. (1993): Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution, *J. Phys. Chem.*, 97, 6069-6073.
- [27]. Zelina, J.P.; Njue,C.K.; Rusling, J.F.; Kamau, G.N. ; Masila, M. ; Kibugu,J. , (1999),: Influence of surfactant-based microheterogeneous fluids on aggregation of copper phthalocyanine tetrasulfonate, *J. Porphyr. Phthalocyan.*, 3188-195.
- [28]. Abkowitz, M. ; Monahan, A.R. (1973): ESR and electronic spectral investigation of the self-association of phthalocyanine dyes in solution, *J. Chem. Phys.*, 58 2281-2287.
- [29]. Kobayashi, N. ; Higashi, R.; Ishii, K.; Hatsusaka, K.; Ohta, K. (1999): Aggregation, Complexation with Guest Molecules, and Mesomorphism of Amphiphilic Phthalocyanines Having Four- or Eight Tri(ethylene oxide) Chains, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 1263.
- [30]. Spikes, J.D. (1986): Phthalocyanines As Photosensitizers in Biological Systems and for the Photodynamic Therapy of Tumors, *Photochem. Photobiol.*, 43, 691-699.
- [31]. Vacus, J.; Simon, J. (1995): Luminescence and anti-aggregative properties of polyoxyethylene-substituted phthalocyanine complexes, *Adv. Mater.*, 7, 797-800.

- [32]. Dhami, S.; Phillips, D. (1996): Comparison of the photophysics of an aggregating and non-aggregating aluminium phthalocyanine system incorporated into unilamellar vesicles, *J. Photochem. Photobiol. A*, 100, 77-84.
- [33]. Howe, L. ; Zhang, J. Z. (1997): Ultrafast Studies of Excited-State Dynamics of Phthalocyanine and Zinc Phthalocyanine Tetrasulfonate in Solution, *J. Phys. Chem. A* 101, 3207-3213.
- [34]. Lang, K. ; Kubat, P.; Mosinger, J.; Wagnerova, D.M. (1998): Photochemical consequences of porphyrin and phthalocyanine aggregation on nucleoprotein histone, *J. Photochem. Photobiol. A*, 119, 47-52.
- [35]. Ng, A.C.H.; Li, X.Y. ; Ng, D.K.P. (1999) : Synthesis and Photophysical Properties of Nonaggregated Phthalocyanines Bearing Dendritic Substituents, *Macromolecules*, 32, 5292-5298.
- [36]. Louati, A.; El Meray, M.; Andre, J.J.; Simon, J.; Kadish, K.M.; Gross, M.; Giraudeau A. (1985): Electrochemical reduction of new, good electron acceptors: the metalloctacyanophthalocyanines, *Inorg. Chem.*, 24, 1175-1179.
- [37]. Isago, H. ; Leznoff, C.C.; Ryan, M.F.; Metcalfe, R.A.; Davids, R. ; Lever, A.B.P (1998): Aggregation Effects on Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of [2,3,9,10,16,17,23,24-Octa(3,3-dimethyl-1-butynyl)phthalocyaninato]cobalt(II) Complex, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71, 1039-1047.
- [38]. Law, K.Y. (1988) : Effect of dye aggregation on the photogeneration efficiency of organic photoconductors, *J. Phys. Chem.*, 92, 4226-4231.
- [39]. Alemdar, A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M. (2010): Preparation, characterization, electrochemistry and *in situ* spectroelectrochemistry of novel α -tetra[7-oxo-3-(2-chloro-4-fluorophenyl)coumarin]-substituted metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines, *Synthetic Metals*, 160, 1556–1565.
- [40]. Bilgiçli, A.T.; Yaraşır , M.N.; Kandaz, M.; Özkaya A.R. (2010): H-type aggregation of functional metal ion sensing phthalocyanines: Synthesis, characterization and electrochemistry, *Polyhedron*, 29, 2498–2510.
- [41]. Moser F.H., Thomas, A.L. (1983): *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida.
- [42]. De Diesbach H. ve von der Weid E. (1927): Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine , *Helv. Chim. Acta*, 10, 886.

- [43]. Linstead R.P. J. (1934): Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matter, *Chem. Soc.*, , 1016-1017.
- [44]. Linstead R.P. ve Lowe A.R. J. (1934): Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine , *Chem. Soc.*, , 1031-1033.
- [45]. Robertson M. J. (1935): An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds, *Chem. Soc.*, , 615-621.
- [46]. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (1992) Vol.A 20 *Phthalocyanines*, 213.
- [47]. A.B.P. Lever, E.R. Milaeva, G. Speier, in: C.C. Leznoff, A.B.P. Lever (Eds.), (1993) *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol. 3, VCH Publishers, New York, 1–69.
- [48]. Mark J., Stillman M.J. (2003): Optical spectra and electronic structure of metallophthalocyanines and metalloporphyrins, In: Kadish KM, Smith KM, Guillard R (eds) *Porphyrin handbook, phthalocyanine properties and materials*, vol 16, Chap 103. Academic Press, New York.
- [49]. Mack J., Stillman M.J. (2001): Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations, *Coord Chem.*, 219–221, 993–1032.
- [50]. Muranaka A., Okuda M., Kobayashi N., Somers K., Ceulemans A. (2004): Recognition of chiral catechols using oxo-titanium phthalocyanine, *J. Am. Chem. Soc.*, 126(14), 4596–4604.
- [51]. Makarov S.G., Suvorova O.N., Litwinski C., Ermilov E.A., Roeder B., Tsaryova O., Duelcks T., Woehrle D. (2007): Linear and rectangular trinuclear phthalocyanines, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4, 546–552.
- [52]. Kobayashi N., Muranaka A., Ishii K. (2000): Symmetry-lowering of the phthalocyanine chromophore by a C₂ type axial ligand, *Inorg. Chem.* 39(11), 2256–2257.
- [53]. Snow A.W. (2003): Phthalocyanine aggregation. In: Kadish KM, Smith KM, Guillard R (eds) *Porphyrin handbook, phthalocyanine properties and materials*, vol 17, Chap 109. Academic Press, New York.

- [54]. 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.
- [55]. 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, *Inorg. Chem.*, 14, 461-468.
- [56]. Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi M.A. (1965): Exciton model in molecular spectroscopy, *Pure Appl. Chem.*, 11(3–4), 371–392.
- [57]. Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P. (Eds.) (1989, 1992, 1993, 1996): *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1-4, VCH Publishers Inc., New York, USA.
- [58]. Hanack M. ve Lang M. (1994): Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds, *Adv. Mater.*, 6(11), 819-833.
- [59]. Hanack M., Datz A., Fay R., Keppeler U., Koch J., Metz J., Metzger M., Schneider O. ve Schulce H.-J. , (1989): *Handbook of Conducting Polymers*, Skotheim.
- [60]. Schultz H., Lehmann H., Rein M. ve Hanack M. (1991): Phthalocyaninatometal and related complexes with special electrical and optical properties, *Structure Bonding*, 74, 41.
- [61]. Davies J.E.D., MacNicol D.D. ve Vögtle F. (1996): *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Atwood J.L., Vol.9, Pergamon: Oxford, 283.
- [62]. Nalwa H.S. ve Shirk J.S. (1996): *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., Eds. , VCH: New York,; Vol. 4, 79.
- [63]. Casstevens M.K., Samoc M., Pflieger J. ve Prasad P.N. (1990): Dynamics of third-order nonlinear optical processes in Langmuir–Blodgett and evaporated films of phthalocyanines, *J. Chem. Phys.*, 92, 2019-2025.
- [64]. Simon J., Bassoul P. ve Norvez S. (1989): Molecular materials. III: Towards optoelectronics finalities, *New J. Chem.*, 13, 13-31.
- [65]. van der Pol J.F., Neeleman E., Zwikker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W., Aerts J., Visser R. ve Picken S.J. (1989): Homologous series of liquid-crystalline metal free and copper octa-n-alkoxyphthalocyanines, *Liq. Cryst.*, 6, 577-592.

- [66]. Simon J. ve Sirlin C. (1989): Mesomorphic molecular materials for electronics, opto-electronics, iono-electronics: Octaalkyl- phthalocyanine derivatives, *Pure Appl. Chem.*, 61, 1625.
- [67]. Engel M.K., Bassoul P., Bosio L., Lehmann H., Hanack M. ve Simon J. (1993): Mesomorphic molecular materials. Influence of chain length on the structural properties of octa-alkyl substituted phthalocyanines, *Liq. Cryst.*, 15, 709-722.
- [68]. Gürek, A.G.; Ahsen, V.; Heinemann, F.; Zugenmaier P. (2000): Synthesis and Liquid -crystalline Behaviour of Tetrakis- and Octakis-(13,17-dioxanonacosane-15-sulfonyl) Phthalocyanines, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 338, 75-97.
- [69]. Gürek, A.G.; Durmuş, M.; Ahsen, V. (2004): Synthesis and Mesomorphic Properties of Tetra- and Octa-Substituted Phthalocyanines, *New J. Chem.*, 28, 693-699.
- [70]. Simon J. ve Andre J.J., Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds. (1985) Metallophthalocyanines, *Molecular Semiconductors*, 73.
- [71]. Gregory P. (1991) High Technology Applications of Organic Colorants; Plenum, 59.
- [72]. Kuder J.E. (1988): Organic active layer materials for optical recording, *Journal of Imaging Science*, 32(2), 51–56.
- [73]. Lever, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A. ve Seymour P. (1986): Recent studies in phthalocyanine chemistry, *Pure Appl. Chem.*, 58, 1467-1476.
- [74]. Schlettwein D., Kaneko M., Yamada A., Wöhrle D. ve Jaeger N.I. (1991) Light-Induced Dioxygen Reduction at Thin Film Electrodes of Various Porphyrins, *J. Phys. Chem.*, 95, 1745-1748.
- [75]. Wöhrle D. ve Meissner D. (1991): Organic Solar Cells, *Adv. Mater.*, 3, 129.
- [76]. Takano S., Enokida T. ve Kambata (1984) *A. Chem. Lett.*, , 2037.
- [77]. Law K.Y. (1993): Organic photoconductive materials: recent trends and developments, *Chem. Rev.*, 93, 449.
- [78]. Collins R.A. ve Mohamed K.A. (1988): Gas sensitivity of some metal phthalocyanines, *J. Phys. D*, 21, 154.

- [79]. Basova, T.V.; Taşaltın, C.; Gürek, A.G.; Ebeoğlu, M.A. ; Öztürk, Z.Z. ; Ahsen, V. , (2003): Mesomorphic Phthalocyanines as Chemically Sensitive Coatings for Chemical Sensors , *Sens. Actuators B*, 96, 70-75.
- [80]. Skoog D. A.;. West D. M; Holler F.J.; Crouch S.R. (Çeviri Editörleri Kılıç: E. ve Yılmaz H.- Bilim Yayıncılık- Ankara) (2004) Analitik Kimya-Temel İlkeler, 8.Baskı ;. ThomsonPub. US.
- [81]. A. J. Bard and L. R. Faulkner (2001), *Electrochemical Methods*, 2nd ed. New York: Wiley.
- [82]. Özkaya, A.R. (1994): *Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri*, MÜ, FBE, İstanbul.
- [83]. Heyrovsky, J. (1922): Electrolysis with the dropping mercury electrode, *Chem. Listy*, 16, 256.
- [84]. Çekşrdek, P. (2005) Voltametrik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 15-19.
- [85]. Bard, A. J.;Inzelt, G.; Scholz, F. (eds) (2008): *Electrochemical Dictionary*, Springer Berlin.
- [86]. Odabaş, Z.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Salih, B.; Bulut, M.; 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 Phthalocyanine, *Polyhedron*, 26, 695.
- [87]. 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, 3593.
- [88]. 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 , *Inorg. Chem.* 30, 3305.
- [89]. 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, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* , 70, 790.

EKLER

TEZ ÇALIŞMASINDAN YAYIMLANAN MAKALE

1. Odabaş, Z.; Kara, H.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.: (2012), Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel β 7-oxy-4-(4-methoxyphenyl)-8-methylcoumarin substituted metal-free, Zn(II) and Co(II) phthalocyanines, *Polyhedron*, 38–47.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İstanbul'un Fatih ilçesinde doğdum. İlköğretime Zeytinburnu Ziya Gökalp İlköğretim Okulu'nda başladım ve 8 yıl bu okulda eğitimimi tamamladım. Lise eğitimimi ise Bahçelievler Kemal Hasoğlu (Y.D.A) Lisesi'nde aldım. 2005 yılında Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen-Matematik Alanları Eğitimi Bölümü, Kimya Öğretmenliği Programına başladım ve 2010 yılında mezun oldum. Mezun olduğum yıl Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Fizikokimya yüksek lisans programına başladım. Yüksek lisans çalışmaları sırasında Marmara Üniversitesi FEN-CYLP-040112-0004 nolu BAPKO projesinde araştırmacı olarak çalıştım. 2012 yılının Eylül ayında Kimya Öğretmeni olarak Hakkâri'nin Şemdinli ilçesine atandım ve Şemdinli İmam Hatip Lisesi'nde halen görev yapmaktayım.