

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYAZOL GRUPLARI İÇEREN FTALOSİYANİNLER



DOKTORA TEZİ

Hilal ZENGİN UZUNMEHMETOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

TEMMUZ 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYAZOL GRUPLARI İÇEREN FTALOSİYANİNLER

DOKTORA TEZİ

**Hilal ZENGİN UZUNMEHMETOĞLU
(509132007)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR

TEMMUZ 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509132007 numaralı Doktora Öğrencisi Hilal ZENGİN UZUNMEHMETOĞLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “TİYAZOL GRUPLARI İÇEREN FTALOSİYANİNLER” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ahmet GÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Atıf KOCA
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Tülay Bal DEMİRCİ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Prof. Dr. Makbule Burkut KOCAK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 10 Haziran 2019
Savunma Tarihi : 11 Temmuz 2019





Eşime ve aileme,



ÖNSÖZ

Doktora çalışmaları sırasında bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden faydalanma imkanı tanıyan ve her konuda desteğini benden esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR'a;

Çalışmaları sırasında anabilim dalının tüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e, Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a, Sayın Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK'a ve Sayın Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT'a;

Laboratuvar çalışmaları esnasında bana yardımcı olan ve değerli bilgilerini benimle paylaşan Sayın Araş. Gör. Doç. Dr. Hacer Yasemin YENİLMEZ'e ve Sayın Doç. Dr. Mert A. SEVİM'e ve bu süreçte desteğini esirgemeyen Sayın Uzman Dr. Barbaros AKKURT'a ve değerli çalışma arkadaşım Merve PAMUKÇU POLAT'a;

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi her konuda beni destekleyen ve yanımda olan canım ailem; annem Fatma ZENGİN, babam Yusuf ZENGİN ve kardeşlerim Tuğba, Zeynep ve Elham ZENGİN'e;

Bu süreçte sabırla yanımda olan, sevgisi ve desteğiyle bir an olsun beni yalnız bırakmayan değerli eşim Ömer UZUNMEHMETOĞLU'na;

İstanbul Teknik Üniversitesi ve Tübitak Projesi (214Z104) kapsamında hazırlanan bu Doktora tezi için desteğinden dolayı TÜBİTAK'a;

Sonsuz teşekkürler...

Haziran 2019

Hilal ZENGİN UZUNMEHMETOĞLU



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1 Ftalosiyanınların Sınıflandırılması	5
2.1.1 Tetra ve okta süstitüe ftalosiyanınler	5
2.1.1 Subftalosiyanınler	6
2.1.2 Sandviç tipi ftalosiyanınler	7
2.1.3 Top tipi ftalosiyanınler	7
2.2 Ftalosiyanınlerin Spektroskopik Özellikleri	8
2.2.1 Ftalosiyanınlerin IR spektrumları	8
2.2.2 Ftalosiyanınlerin ¹ HNMR spektrumları	8
2.2.3 Ftalosiyanınlerin UV-vis spektrumları	9
2.3 Ftalosiyanınlerde Agregasyon	10
2.4 Ftalosiyanınlerin Uygulama Alanları	11
2.4.1 Boya	11
2.4.2 Fotodinamik terapi	13
2.4.3 Non lineer optik cihazlar	16
2.4.4 Sıvı kristaller	17
2.4.5 Boyar madde uyarımlı güneş pilleri	18
2.4.6 Sensör	21
2.4.7 Biyosensör	24
2.4.8 Elektrokatalizör	25
2.5 Ftalosiyanınlerin Sentezi	26
2.5.1 Metallsiz ftalosiyanınlerin sentezi (H ₂ Pc)	26
2.5.2 Metalli ftalosiyanınlerin sentezi	28
2.5.3 Tetra süstitüe ftalosiyanınlerin sentezi	32
2.5.4 Okta süstitüe ftalosiyanınlerin sentezi	33
2.5.5 Asimetrik ftalosiyanınlerin sentezi	34
2.6 Tiyazol Süstitüenti İçeren Ftalosiyanınler	36
2.6.1 Tiyazol	36
2.6.2 Tiyazol grubu içeren ftalosiyanın örnekleri	39
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	51
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	53

4.1 Kullanılan Cihazlar.....	53
4.2 Kullanılan Maddeler.....	53
5. DENEYSEL KISIM	55
5.1 4-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofaloniitril Sentezi.....	55
5.2 2,9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyano kobalt (II) Sentezi	55
5.3 2,9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyano çinko(II) Sentezi	56
5.4 2,9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyano(kloro) mangan (III) Sentezi	57
5.5 3-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofaloniitril Sentezi.....	58
5.6 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyano kobalt (II) Sentezi	59
5.7 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyano çinko (II) Sentezi	60
5.8 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyano (kloro) mangan (III) Sentezi	61
5.9 4,5-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofaloniitril Sentezi.....	62
5.10 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis [(4-fenil-2-tiyazolil)tiyo] ftalosiyano çinko(II) Sentezi	62
5.11 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyano (kloro) mangan (III) Sentezi	63
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	65
6.1 Ftalosiyanınların ve Öncüllerin Karakterizasyonu	65
6.2 CoPc1a, Mn(Cl)Pc1c, CoPc2a, ZnPc2b, Mn(Cl)Pc2c Bileşiklerinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	70
6.2.1 Elektrokimyasal ve in situ spektroeletrokimyasal ölçüm yöntemi	70
6.2.2 CoPc1a ve Mn(Cl)Pc1c türevlerinin voltammetrik ve in situ spektroeletrokimyasal ölçümleri	71
6.2.3 CoPc2a, ZnPc2b ve Mn(Cl)Pc2c türevlerinin voltammetrik ölçümleri	78
6.3 Ftalosiyanınların Elektropolimerleşmesi.....	86
6.3.1 Elektropolimerleşmiş ftalosiyanınlar üzerinde elektrokatalitik OER ...	90
7. SONUÇLAR	92
KAYNAKLAR.....	94
EKLER	103
ÖZGEÇMİŞ.....	141

KISALTMALAR

CV	: Dönüşümlü voltametri
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetil Formamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undes-7-en
DBN	: 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DFT	: Yoğunluk fonksiyon teorisi
DMAE	: N,N-dimetilaminoetanol
DSSC	: Boyar madde uyarımlı güneş pili
EC	: Elektrokolorimetrik
FTIR	: Fourier Transform Infra Red
GCE	: Camsı Karbon Elektrot
¹HNMR	: Proton Nükleer manyetik rezonans
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
IPCE	: Incident photon-to-current efficiency
ISC	: Sistemler arası geçiş
LMCT	: Ligand metal yük iletimi
LOD	: Gözlenebilme sınırı
LC	: Sıvı kristal
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
MALDI	: Matrix assisted laser desorption ionization
MPc	: Metalli ftalosiyanin
OER	: Oxygen evaluation reaction
PDT	: Fotodinamik Terapi
PS	: Fotohassaslaştırıcı
Pc	: Ftalosiyanin
ROS	: Reactive oxygen species
SubPc	: Subftalosiyaninler
SWV	: Kare dalga voltametri
TBAP	: Tetrabütilamonyum perklorat

THF : Tetrahidrofuran
TLC : İnce tabaka kromatografisi
TOF : Time of flight
UV-VIS : Ultraviyole-görünür



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Ftalosiyanin yapısı ve numaralandırılması.....	3
Şekil 2.2 : Porfirin, porfirazin ve ftalosiyanin genel yapısı.....	4
Şekil 2.3 : Ftalosiyaninlerin merkez kavitesi ile koordine olabilen elementlerin gösterimi.	5
Şekil 2.4 : Tetra süstitüe ftalosiyanin örneği.....	6
Şekil 2.5 : Okta süstitüe ftalosiyaninlerin yapısı.....	6
Şekil 2.6 : Subftalosiyanin yapısı.....	7
Şekil 2.7 : Sandviç kompleksinin yapısı.....	7
Şekil 2.8 : Top tipi ftalosiyanin yapısı.....	8
Şekil 2.9 : Metalsiz (A) ve metalli (B) ftalosiyaninlerin Uv-vis spektrumları.....	9
Şekil 2.10 : Metalli D _{4h} ve metalsiz D _{2h} simetride elektronik geçişler.....	10
Şekil 2.11 : Ftalosiyanin agregasyon gösterimi.....	10
Şekil 2.12 : Ftalosiyaninlerde H ve J agregatlarının gösterimi.....	11
Şekil 2.13 : Bakır ftalosiyanin pigmenti.....	12
Şekil 2.14 : Fotodinamik terapinin temel mekanizmasının şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.15 : Anyonik ftalosiyanin.....	15
Şekil 2.16 : Katyonik ftalosiyanin.....	16
Şekil 2.17 : İkinci derece NLO özellik gösteren asimetrik ftalosiyanin.....	17
Şekil 2.18 : Sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanin.....	18
Şekil 2.19 : Boyar madde uyarımlı güneş pillerinde ftohassaslaştırıcı ftalosiyanin sentezi.....	20
Şekil 2.20 : 2,6-difenilfenoksi grupları içeren ftalosiyaninler.....	21
Şekil 2.21 : Gaz sensor özelliğine sahip ftalosiyanin sentezi.....	23
Şekil 2.22 : CoPc'nin penisilin G'nin indirgenmesinde kullanım mekanizması.....	25
Şekil 2.23 : Metalsiz ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemi.....	26
Şekil 2.24 : Ftalonitril ve baz ile metalsiz ftalosiyanin sentezi.....	27
Şekil 2.25 : Metalin ftalosiyaninden çıkarılması ile metalsiz ftalosiyaninin sentezi.....	27
Şekil 2.26 : Metalsiz ftalosiyanin sentezi.....	28
Şekil 2.27: Diminoizoindolinden metalsiz ftalosiyanin sentezi.....	28
Şekil 2.28 : Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemi.....	29
Şekil 2.29 : Ftalonitrilden metalli ftalosiyanin sentezi.....	29
Şekil 2.30 : Çözelti içersinde metalli ftalosiyanin sentezi.....	30
Şekil 2.31 : Baz kullanımı ile metalli ftalosiyanin sentezi.....	30
Şekil 2.32 : Diiminoizoindolinden metalli ftalosiyanin sentezi.....	31
Şekil 2.33 : 2-Siyanobenzamidden metalli ftalosiyanin sentezi.....	31
Şekil 2.34 : Tetra süstitüe ftalosiyaninlerin dört yapısal izomeri.....	33
Şekil 2.35 : 1,4- ve 2,3- oktasüstitüe ftalosiyaninler.....	34
Şekil 2.36 : Asimetrik ftalosiyaninlerin sınıflandırılması.....	34

Şekil 2.37 : İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyenin sentezi.....	35
Şekil 2.38 : Subftalosiyenin yaklaşımı ile asimetrik ftalosiyenin sentezi.....	35
Şekil 2.39 : Polimer destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyenin sentezi.	36
Şekil 2.40 : (1)Tiyazol ve (1') isotiyazol.	36
Şekil 2.41 : Tiyazol halkasının rezonans yapısı.....	37
Şekil 2.42 : Hantzsch tiyazol sentez yöntemi.	37
Şekil 2.43: Gabriel tiyazol sentez yöntemi.	37
Şekil 2.44 : CookeHeilbron tiyazol sentez yöntemi.	37
Şekil 2.45 : 4,5-disüstitüe tiyazol sentez yöntemi.	38
Şekil 2.46 :Biyoaktif süstitüe 1,3-tiyazol örnekleri.	39
Şekil 2.47 :Ftalonitril ve metalli ftalosiyenin sentezi (M: Co,Zn,Mn(Cl)). (i) K ₂ CO ₃ , DMF, oda sıcaklığı. (ii) Metal tuzları (CoCl ₂ , Zn(CH ₃ COO) ₂ , MnCl ₂), 1-hexanol, DBU, 155 °C, 24 saat N ₂ altında.	40
Şekil 2.48 : Metalli ftalosiyenin sentezi.....	41
Şekil 2.49 : Metalli ve metalsiz ftalosiyenin sentezi.	42
Şekil 2.50 : Metalli ve metalsiz ftalosiyenin sentezi.	43
Şekil 2.51 : Ftalonitril ve metalli ftalosiyenin sentezi (M:Co, Zn ve Cu).	44
Şekil 2.52 : (a)H ₂ Pc, (b)PbPc ve (c)ZnPc ftalosiyenin kimyasal yapısı.....	45
Şekil 2.53 : Metalli (Cu, Co, Ni, Zn, Pb ve Mn) ve metalsiz ftalosiyenin türevlerinin sentezi.	46
Şekil 2.54 : Benzotiyazolkarbonitril türevinden ftalosiyenin sentezi.	47
Şekil 2.55 : A3B tipi magnezyum ve çinko ftalosiyenin sentezi.....	48
Şekil 2.56 : NLO özellik gösteren top tipi ftalosiyenin.	48
Şekil 2.57 : Ftalonitril ve tetra süstitüe metalli ftalosiyenin sentezi (M:Zn, InCl).	49
Şekil 2.58 : Metalli ftalosiyeninler (M = Co, Zn, MnCl).	50
Şekil 5.1 : 4-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofthalonitril sentezi (1).....	55
Şekil 5.2 : 2,9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil]tiyo]ftalosiyenato kobalt (II) bileşiği (CoPc1a).....	56
Şekil 5.3 : 2,9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil]tiyo]ftalosiyenato çinko(II) bileşiği (ZnPc1b).....	57
Şekil 5.4 : 2,9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis [4-fenil-2- tiyazolil]tiyo]ftalosiyenato(kloro) mangan(III) bileşiği (Mn(Cl)Pc1c).	58
Şekil 5.5 : 3-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofthalonitril sentezi (2).....	58
Şekil 5.6 : 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil]tiyo]ftalosiyenato kobalt (II) bileşiği (CoPc2a).....	59
Şekil 5.7 : 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil]tiyo]ftalosiyenato çinko (II) (ZnPc2b).	60
Şekil 5.8 : 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil]tiyo]ftalosiyenato (kloro) mangan(III) bileşiği (Mn(Cl)Pc2c).	61
Şekil 5.9 : 4,5-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofthalonitril sentezi (3).....	62
Şekil 5.10 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis [(4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyenato çinko(II) (ZnPc3a).....	63
Şekil 5.11 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis [(4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyenato (kloro) mangan (III) bileşiği (Mn(Cl)Pc3b).....	64
Şekil 6.1 : 4-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofthalonitril (1) kristal yapısı.	66
Şekil 6.2 : 3-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofthalonitril (2) kristal yapısı.	68
Şekil 6.3 : 5.0 x10 ⁻⁴ mol.dm ⁻³ CoPc1a içeren DMSO /TBAP ortamında GCE elektrodu üzerinde değişik tarama hızlarında CV ve SWV.....	72

Şekil 6.4 : CoPc1a DMSO / TBAP ortamında elde edilen in situ UV-vis spektrumlarının değişimi. a) $E_{app} = -0,50$ V, b) $E_{app} = -1,20$ V, c) $E_{app} = 0,70$ V, d) renklilik diagramı.	74
Şekil 6.5 : 5.0×10^{-5} mol.dm⁻³ Mn(Cl)Pc1c' nin DMSO/TBAP ortamında değişik tarama hızlarında elde edilen. (a) CV (b) at $0,100$ Vs ⁻¹ tarama hızındaki SWVs.	76
Şekil 6.6 : Mn(Cl)Pc1c' nin DMSO / TBAP ortamında elde edilen in situ UV-vis spektrumlarının değişimi a) $E_{app} = -0,60$ V uygulandığındaki ilk değişimler (iç şekil: son değişimler), b) $E_{app} = -1,30$ V, c) $E_{app} = 0,70$ V, d) renklilik diagramı.	78
Şekil 6.7 : ZnPc2b' nin CV ve SWV diyagramları (5.0×10^{-4} mol.dm ⁻³), DMSO/TBAP'ta GCE çalışma elektrodu üzerinde çeşitli tarama hızlarında kaydedilmiştir.	80
Şekil 6.8 : CoPc2a (5.0×10^{-4} mol.dm ⁻³) DMSO/TBAP elektroliti içinde GCE çalışma elektrodu üzerinde çeşitli tarama hızlarında kaydedilmesi.....	81
Şekil 6.9 : (a) Mn(Cl)Pc2c' nin (5.0×10^{-4} mol.dm ⁻³) farklı tarama hızlarında kaydedilmiş CV diyagramları (b) DMSO/TBAP elektroliti içinde, GCE çalışma elektrodunda $0,100$ Vs ⁻¹ tarama hızıyla Mn(Cl)Pc2c' nin SWV diyagramının kaydedilmesi.	83
Şekil 6.10 : CoPc2a' nin DMSO/TBAP'taki in situ UV-Vis spektral değişimleri. A) $E_{app} = -0,60$ V (küçük resim: $E_{app} = -1,40$ V), b) $E_{app} = 0,75$ V.....	84
Şekil 6.11 : Mn(Cl)Pc2c' nin DMSO/TBAP'taki in situ UV-Vis spektral değişimleri. A) $E_{app} = -0,60$ V, b) $E_{app} = -1,30$ V (küçük resim: $E_{app} = -2,30$ V), c) $E_{app} = 0,70$ V, d) renklilik diyagramı.	86
Şekil 6.12 : GCE elektrot üzerinde DCM/TBAP ortamında (a) 5.0×10^{-5} mol.dm⁻³ CoPc1a'nın (b) 5.0×10^{-5} mol.dm⁻³ Mn(Cl)Pc1c' nin $0,100$ Vs⁻¹ tarama hızında elde edilen ardışık CV leri.....	87
Şekil 6.13 : (a) ZnPc2b (5.0×10^{-4} mol.dm ⁻³) ve (b) CoPc2a' nin (5.0×10^{-4} mol.dm ⁻³) $0,100$ Vs ⁻¹ tarama hızında, GCE üzerinde ve DCM/TBAP elektrolitinde gözlenen tekrarlamalı CV'leri.	88
Şekil 6.14 : Mn(Cl)Pc2c' nin (5.0×10^{-4} mol.dm ⁻³) $0,100$ Vs ⁻¹ tarama hızında, DCM/TBAP elektrolitinde ve GCE elektrodundaki, farklı dönüm potansiyelleri de incelenmek kaydıyla tekrarlamalı CV diyagramları. (a) $E_i = 0$ V, $E_f = 1,80$ V; (b) $E_i = -1,60$ V, $E_f = 1,80$ V; (c) $E_i = -1,00$ V, $E_f = 1,80$ V.	89
Şekil 6.15 : CoPc2a, ZnPc2b, Mn(Cl)Pc2c DCM/TBAP içinde $0,100$ Vs ⁻¹ tarama hızında GCE/MPc filmlerinin CV diyagramları.	90
Şekil 6.16 : 3.0 mol dm⁻³ KOH sulu çözeltisi içinde 1600 rpm dönme hızında, $0,010$ Vs⁻¹ tarama hızında Pt, çıplak GCE ve GCE/ Mn(Cl)Pc1c' nin LSV.	91
Şekil A.1 : 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	104
Şekil A.2 : 1 ¹H NMR spektrumu.	105
Şekil A.3 : 1 bileşiğinin kütle spektrumu.....	106
Şekil A.4 : CoPc1a bileşiğinin FT-IR spektrumu.	108
Şekil A.5 : CoPc1a bileşiğinin kütle spektrumu.	109
Şekil A.6 : CoPc1a bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	110
Şekil A.7 : CoPc1a bileşiğinin değişik konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumu: 14×10^{-6} M (A), 12×10^{-6} M (B), 10×10^{-6} M (C), 8×10^{-6} M (D), 6×10^{-6} M (E), 4×10^{-6} M (G), 2×10^{-6} M (H).	111
Şekil A.8 : ZnPc1b bileşiğinin FT-IR spektrumu	112
Şekil A.9 : ZnPc1b ¹H NMR spektrumu.....	113

Şekil A.10 : ZnPc1b bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	114
Şekil A.11 : ZnPc1b bileşiğinin farklı çözücülerde UV-vis spektrumu.....	115
Şekil A.12 : ZnPc1b bileşiğinin değişik konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumu: 14×10^{-6} M (A), 12×10^{-6} M (B), 10×10^{-6} M (C), 8×10^{-6} M (D), 6×10^{-6} M (E), 4×10^{-6} M (G), 2×10^{-6} M (H).	116
Şekil A.13 : Mn(Cl)Pc1c bileşiğinin FT-IR spektrumu.	117
Şekil A.14 : Mn(Cl)Pc1c bileşiğinin kütle spektrumu.	118
Şekil A.15 : Mn(Cl)Pc1c bileşiğinin UV-vis spektrumu.	119
Şekil A.16 : CoPc1a, ZnPc1b ve Mn(Cl)Pc1c bileşiklerinin DMF (6×10^{-6} M).....	120
Şekil A.17 : 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	121
Şekil A.18 : 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	122
Şekil A.19 : 2 bileşiğinin kütle spektrumu.....	123
Şekil A.20 : CoPc2a bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	125
Şekil A.21 : CoPc2a bileşiğinin kütle spektrumu.....	126
Şekil A.22 : CoPc2a bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	127
Şekil A.23 : ZnPc2b bileşiğinin FT-IR spektrumu.	128
Şekil A.24 : ZnPc2b ^1H NMR spektrumu.....	129
Şekil A.25 : ZnPc2b bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	130
Şekil A.26 : Mn(Cl)Pc2c bileşiğinin FT-IR spektrumu.	131
Şekil A.27 : Mn(Cl)Pc2c bileşiğinin UV-vis spektrumu.	132
Şekil A.28 : Mn(Cl)Pc2c bileşiğinin kütle spektrumu.	133
Şekil A.29 : 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	134
Şekil A.30 : 3 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	135
Şekil A.31 : ZnPc3a bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	136
Şekil A.32 : ZnPc3a bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	137
Şekil A.33 : ZnPc3a bileşiğinin UV-vis spektrumu.	138
Şekil A.21 : Mn(Cl)Pc3b bileşiğinin FT-IR spektrumu..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
Şekil A.35 : Mn(Cl)Pc3b bileşiğinin UV-vis spektrumu.....	140

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1 : Sentezlenen dinitril ve Pc'lerin numaralandırılması.....	65
Çizelge 6.2 : Komplekslerin voltammetrik verileri.....	78
Çizelge A. 1 : 1 bileşiğinin kristal dataları.	107
Çizelge A. 2 : 2 bileşiğinin kristal dataları.	124





TİYAZOL GRUPLARI İÇEREN FTALOSİYANİNLER

ÖZET

Ftalosiyanimler, konjuge 18 π -elektronu bulunan makrosiklik bileşik sınıfıdır. Kimyasal stabilite ve termal kararlılık gösteren ftalosiyanimler ayrıca çoklu ve reversibil elektron transfer özelliklerine sahiptirler. Periyodik tablodaki birçok farklı element merkez atom olarak kullanılmıştır. Ayrıca aromatik elektrofilik ve nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarından faydalanılarak farklı ftalosiyanim türevlerinin hazırlanabileceği görülmektedir.

Ftalosiyanimler yüksek parlaklık ve yüksek termal özellikleri, kimyasal stabiliteleri, geliştirilebilir spektroskopik özelliklerinden dolayı birçok farklı uygulama alanına sahiptir. Fotodinamik terapide (PDT) fotohassaslaştırıcı olarak, kimyasal sensörler, elektrokromik görüntüleme cihazları, sıvı kristaller, yarı iletkenler, doğrusal olmayan optikler ve elektrokromik görüntüleme cihazları gibi çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır.

Tiyazoller, farmakolojik ve biyolojik özellikleri sayesinde, önemli bir heterosiklik bileşik sınıfıdır; anti-kanser, antikonvülsan, anti-parkinson, antiviral ve antidiyabetik gibi birçok farklı uygulamada kullanılır. Biyolojik kullanımlarına ek olarak, tiyazol türevleri elektrokimyada alanında da çalışılmaktadır. Bu çalışmada da fenil tiyazol grubu içeren yeni tip ftalosiyanim türevlerinin sentezi, spektrokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonu hedeflenmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında, 4-nitro-ftalonitril ve 4-feniltiyazol-2-tiol ile nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucu 4-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofalonitril (**1**) bileşiği sentezlenmiştir. Elde edilen ftalonitrilin (**1**) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 ve MnCl_2 metal tuzları ile DMAE varlığında reaksiyonu gerçekleştirilerek hedeflenen **CoPc1a**, **ZnPc1b**, ve **Mn(Cl)Pc1c** elde edilmiştir.

Ftalonitrilin (**1**) FT-IR spektrumunda, başlangıç maddesi olan dinitril türevine ait 1350 cm^{-1} 'de bulunan NO_2 bandının kaybolması ve 2233 cm^{-1} 'de $-\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarının gerilme titreşimlerin oluşması hedeflenen yapının oluştuğunu doğrulamaktadır. Bileşiğin CDCl_3 içerisinde ölçülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumu sonuçlarında ftalonitril grubundaki aromatik C-H protonlar $\delta 7,85$, $7,78$ - $7,73$ ppm'de, tiyazol grubuna ait aromatik proton $7,69$ 'da, fenil grubuna ait protonlar ise $7,91$ - $7,90$, $7,49$ - $7,46$, $7,42$ - $7,39$ ppm'de gözlemlenmiştir.

Periferal tetra süstitüe **CoPc1a**, **ZnPc1b**, ve **Mn(Cl)Pc1c** bileşiklerinin IR spektrumunda, 3061 - 3094 cm^{-1} arasında aromatik C-H gerilme bantlarına ait titreşimler görülmüştür. **ZnPc1b**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik protonlar $\delta 9,21$ - $9,03$ (4H), $9,93$ - $8,71$ (4H), $8,41$ - $8,27$ (4H), $8,20$ - $8,07$ (12H) ve $7,44$ - $7,29$ (12H) ppm'de gözlemlenmiştir. MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektroskopisinde **CoPc1a** ve **Mn(Cl)Pc1c** yapılarına ait $1337,70$ 'deki $[\text{M}+1]^+$ ve $1369,31$ 'deki $[\text{M}+1]^+$ görülen pikler ftalosiyanimlerinin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca **CoPc1a** ve **ZnPc1b** ftalosiyanimlerinin THF içerisinde UV-vis spektrumunda B ve Q bantları sırasıyla 331 , 348 nm ve 666 , 680 nm 'de gözlemlenmiştir. **Mn(Cl)Pc1c**

bileşiğinin DCM içerisindeki UV-vis spektrumunda ise 321 ve 735 nm’de absorpsiyon bandları görülmektedir. **CoPc1a** ve **ZnPc1b** ftalosiyanınlarının THF içerisindeki agregasyon davranışları da araştırılmış olup $2-14 \times 10^{-6}$ M derişim aralığında agregasyon göstermediği ve Beer-Lambert yasasına uyum sağladığı görülmüştür.

Çalışmanın ikinci kısmında non-periferal ftalonitril türevi olan 3-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyoftalonitril **2**; 3-nitro ftalonitrilin 4-feniltiyazol-2-tiol ile susuz K_2CO_3 varlığında nükleofilik yer değıştirme reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Non periferal metalli ftalosiyanınler (**CoPc2a**, **ZnPc2b**, **Mn(Cl)Pc2c**), **2** bileşiğinin $CoCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$ ve $MnCl_2$ metal tuzları ile siklotetramerizasyonu sonucunda elde edilmiştir.

Bileşiğin (**2**) FT-IR spektrumunda, $-C \equiv N$ gruplarına ait gerilme titreşimleri 2235 cm^{-1} görülmesi yapının oluşumunu desteklemektedir. **2** bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ölçülen 1H -NMR spektrumunda fenil grubuna ait protonlar 7,89-7,90 (d), 7,43-7,46 (t), 7,35-7,38 (d) olarak, tiyazol grubuna ait aromatik proton ise 8.28 da singlet olarak, dinitril grubuna ait aromatik C-H protonlar ise 8,20-8,21 (d), 8,08-8,09 (d), 7,94-7,97 (t) ppm’de yapıyı destekleyecek şekilde gözlemlenmiştir. Kütle spektrumunda bileşiğin moleküler iyon piki $m/z=319$ ’da görülmüştür. **ZnPc2b** bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ölçülen 1H -NMR spektrumu sonucuna göre aromatik protonlar 9,03-8,87 (4H), 8,23-7,81 (20H), 7,49-7,46 (4H) ve 7,37-7,28 (8H) ppm’de gözlemlenmiştir. **CoPc2a** bileşiğinin moleküler iyon piki $1337,55\text{ [M+1]}^+$, **Mn(Cl)Pc2c** bileşiğinin ise $1331,38\text{ [M-Cl+1]}^+$ olarak gözlemlenmiştir. **CoPc2a** ve **ZnPc2b** ftalosiyanınlerinin THF’te alınan UV-vis spektrumlarında sırasıyla Q bantları 678, 695 nm’de, B bantları 328, 336 nm’de görülmüştür. **Mn(Cl)Pc2c**’nin THF içerisindeki UV-vis spektrumunda ise 317 ve 629 nm’de absorpsiyon bandları görülmektedir.

Çalışmanın üçüncü kısmında okta-süstitüe ftalosiyanınlerin başlangıç maddesi olarak seçilen 4,5-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyoftalonitril **3**, 4,5 dikloroftalonitril ve 4-feniltiyazol-2-tiolün reaksiyonundan elde edilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen 4,5-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyo-ftalonitrilden **3**, 2-(dimetilamino)etanol ortamında $Zn(CH_3COO)_2$ ve $MnCl_2$ metal tuzları varlığında ftalosiyanın türevlerine geçilmiştir.

3 bileşiğinin IR spektrumunda $-C \equiv N$ grubunun gerilme titreşimleri 2230 cm^{-1} ’de, aromatik C-H gruplarının gerilme titreşimleri 3104 cm^{-1} ’de gözlemlenmiştir. **3** bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ölçülen 1H NMR spektrumu sonucuna göre fenil protanları 7,94-7,92 (4H), 7,47-7,44 (4H), 7,39-7,36 (2H) ppm’de çıkmıştır. Tiyazol halkasına ait protonlar 8,30 ppm’de görülürken ftalonitril kısmındaki protonlar 8,35 ppm’de gözlenmiştir. **ZnPc3a** 1H -NMR spektrumuna göre aromatik protonların pikleri 8,31-7,36 ppm arasında gözlemlenmektedir. **Mn(Cl)Pc3b** kütle spektrumundaki $2096,40\text{ [M-Cl+1]}^+$ yapının oluştuğunu desteklemektedir. THF içerisinde ölçülen UV-Vis spektrumunda, **ZnPc3a**’nın B bandı 363 nm ve Q bandı 703 nm’de gözlemlenirken **PMn(Cl)Pc3b**’nin absorpsiyon bantları sırasıyla 330 ve 655 nm’de gözlemlenmektedir.

Sentezlenen ftalosiyanınlerin türevlerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Periferal süstitüe tiyazol grubu içeren komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal sonuçları, **CoPc1a** ve **Mn(Cl)Pc1c** yapıların Co(II) ve Mn (III) metal merkezlerinin, Pc bazlı elektron transfer reaksiyonlarına ek olarak ekstra metal bazlı redoks işlemler verdiğini göstermiştir. Ayrıca periferal tiyazol grubu

içeren ftalosiyeninlerden elektropolimerizasyonla iletken redoks aktif modifiye elektrotlar hazırlanmış ve modifiye elektrotlarla suyun elektroliz reaksiyonu incelenmiş olup MnPc-bazlı (**Mn(Cl)Pc1c**) modifiye elektrotun suyun elektrolizi sırasında oksijen oluşumunu katalizlediği ve OER için oldukça yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir.

Non periferale süstitüe tiyazol grubu içeren komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal sonuçlarına bakıldığında ise özellikle **CoPc2a** ve **Mn(Cl)Pc2c** merkezi metallerin elektron transfer reaksiyonları nedeniyle zengin redoks özelliklerine sahip olduğu görülmüştür.





THIAZOLE SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

SUMMARY

Phthalocyanines are a class of macrocyclic compounds having conjugated 18- π electrons and four isoindole units. The central cavity of phthalocyanines is suitable for accommodating most of metal ions of periodic table, in this way it can be possible to modify spectroscopic properties. In addition, it can be seen that aromatic substitution reactions which can be easily carried out in aromatic compounds can be adapted to phthalocyanines and that a large number of different phthalocyanine derivatives can be prepared by this method.

Phthalocyanines with high chemical and thermal stability are extremely valuable because of their unique physical and chemical properties. The phthalocyanines in various structures offer an opportunity to expand their application areas such as electrophotography, optical data storage, electrochromic imaging devices, gas sensor, liquid crystal, use as a colorant for laser technology.

The solubility of phthalocyanine derivatives has an important role for using phthalocyanines in many technological applications. To increase the solubility of phthalocyanines, studies are carried out to synthesize phthalocyanine derivatives which contain various substituents in peripheral / non-peripheral positions.

Thiazole, an important aromatic heterocycle compounds contains both nitrogen and sulfur in the five membered ring. They, as a result of high solubility properties in many organic solvents and their pharmacological properties, are used in various biological applications as well as liquid crystals, fluorescent dyes, photonucleases and insecticides. Besides their biological applications, its derivatives are generally investigated in electrochemistry.

In this study, synthesis, spectrochemical and electrochemical characterization of new types of phthalocyanine derivatives containing phenyl thiazole group was aimed.

The first step in this study involves synthesis 4-(4-phenylthiazole-2-thio)-phthalonitrile (**1**) and the corresponding metallophthalocyanines. The synthesis of the 4-(4-phenylthiazole-2-thio) phthalonitrile was obtained in 82% yield with the help of aromatic displacement reaction of 4-nitrophthalonitrile with 4-phenylthiazole-2-thiol. Also K_2CO_3 was used as the base for this nucleophilic aromatic displacement in dry DMF. Cyclotetramerization of **1** with anhydrous metal salts ($CoCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$ and $MnCl_2$) at 145 °C in 2-Dimethylaminoethanol enables to the formation of metallophthalocyanines (**CoPc1a**, **ZnPc1b**, **Mn(Cl)Pc1c**).

In the FT-IR spectrum of the 4-(4-phenylthiazole-2-thio)-phthalonitrile (**1**), the disappearance of NO_2 at 1350 cm^{-1} and the presence of $-C\equiv N$ at 2233 cm^{-1} proved the formation of **1**. In the 1H NMR spectrum of compound **1**, the aromatic C-H signals of the dinitrile were observed at δ 7.85, 7.78–7.73 as a singlet (1H) and a multiplet (2H). The aromatic proton of thiazole was appeared at δ = 7.69 ppm as a singlet. The aromatic protons which belong to the phenyl moiety were at δ 7.91–7.90, 7.49–7.46, 7.49–7.46.

Formation of the **CoPc1a**, **ZnPc1b** and **Mn(Cl)Pc1c** was verified by the disappearance of the $\text{-C}\equiv\text{N}$ peaks in the FTIR spectrum. Also their FTIR spectrums are similar to each other due to the low influence of metal ions on the bond vibrations, aromatic C-H and -C=C- vibrations were observed about 3061–3094 and 1474–72 cm^{-1} . In the ^1H NMR spectrum of **ZnPc1b**, the aromatic protons exhibited at δ 9.21– 9.03 (4H), 9.93–8.71 (4H), 8.41–8.27 (4H), 8.20–8.07 (12H) and 7.44–7.29 (12H) ppm. Additionally, the MALDI-TOF mass spectra showed the molecular peaks at m/z 1337.70 $[\text{M}+1]^+$ for **CoPc1a** and 1369.31 $[\text{M}+1]^+$ for **Mn(Cl)Pc1c**.

Two characteristic strong absorption bands in UV–Vis spectrum enables to identify the structure of phthalocyanines. The UV–Vis spectra of **CoPc1a**, **ZnPc1b** showed characteristic intense single Q bands at 666 and 680 nm and Soret or B bands occurred around 331 and 348 nm, in THF respectively. The electronic absorption spectra of **Mn(Cl)Pc1c** showed at 321 and 735 in DCM.

In this study, the aggregation behaviour of the complexes Pcs **1a,1b** was investigated in THF. They (**1a,1b**) did not show any aggregation in THF solution. The Beer–Lambert law was obeyed for all of these compounds in THF for the concentrations between 2.00×10^{-6} – 14.00×10^{-6} M.

In the second part of the study 3-(4-phenylthiazole-2-thio)phthalonitrile (**2**) was obtained as a result of reaction 3-nitrophthalonitrile and 4-phenylthiazole-2-thiol in DMF using K_2CO_3 as the base for this nucleophilic aromatic displacement. Cyclotetramerization of **2** with anhydrous metal salts (CoCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and MnCl_2) at 145 °C in 2-Dimethylaminoethanol led to the formation of metallophthalocyanines (**CoPc2a**, **ZnPc2b** and **Mn(Cl)Pc2c**)

The new vibration appeared at 2235 cm^{-1} ($\text{-C}\equiv\text{N}$) verified the formation of phthalonitrile (**2**) according to FT-IR spectral data. In the ^1H -NMR spectrum of compound **2**, the aromatic protons at phenyl ring appear at 7.89-7.90 (d), 7.43-7.46 (t), 7.35-7.38 (d). Also thiazole proton for this compound was observed at 8.28 (s). The protons at dinitrile appear at 8.20-8.21 (d), 8.08-8.09 (d), 7.94-7.97 (t) ppm. The MALDI-TOF mass spectra showed the molecular peaks at m/z 1337.5 $[\text{M}+1]^+$ for **CoPc2a** and 1331.38 $[\text{M-Cl}+1]^+$ for **Mn(Cl)Pc2c**.

In the ^1H NMR spectrum of **ZnPc2b**, aromatic protons appeared at 9.03-8.87 (4H), 8.23-7.81 (20H), 7.49-7.46 (4H), and 7.37-7.28 (8H) ppm. UV-Vis spectra of **CoPc2a**, and **ZnPc2b** showed intense single Q band absorption of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions at 678 and 695 nm and B bands of these phthalocyanines appeared at 328 and 336 nm respectively. In the UV-Vis spectra, absorption peaks of **Mn(Cl)Pc2c** were observed at 317 and 629 nm.

In the last part of the study, 4,5-(4-phenylthiazole-2-thio)phthalonitrile (**3**) was prepared by nucleophilic aromatic chloro displacement reaction of 4-phenylthiazole-2-thiol. Then octa substituted metallo phthalocyanines were synthesized from 4,5 dichlorophthalonitrile derivative (**3**) by using appropriate metal salts ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2).

According to FT-IR spectral data, the new vibration appeared at 2230 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$) verified the formation of phthalonitrile (**3**). In **3**'s ^1H -NMR spectrum, aromatic protons at 7,94-7,92 (4H), 7,47-7,44 (4H), 7,39-7,36 (2H) ppm and thiazole proton at 8.30 ppm were shown. Aromatic protons of **ZnPc3a** at ^1H -NMR spectrum was occurred between δ 8,31-7,36.

In the UV-Vis absorption spectrum of **ZnPc3a** and **Mn(Cl)Pc3b**, 363, 330 nm (B band) and 703, 655 (750) nm (Q band) were observed in THF solution respectively. Also in the mass spectra of **Mn(Cl)Pc3b**, the $[M-Cl+1]^+$ peak was seen at m/z : 2096,40 verified the formation of phthalocyanine.

The electrochemical and spectroelectrochemical properties of synthesized phenylthiazole substituted phthalocyanines were investigated.

Electrochemical and spectroelectrochemical results of the peripheral tetrasubstituted phthalocyanines showed that Co(II) and Mn(II) metal centres in the core of the **CoPc1a** and **Mn(Cl)Pc1c** gave extra metal based redox processes in addition to the Pc based electron transfer reactions. Also The thiazole substituent achieved the electropolymerisation of the complexes. MnPc (**Mn(Cl)Pc1c**) based modified electrode shows considerably high electrocatalytic activity for OER.

During reduction reactions of non peripheral tetrasubstituted phthalocyanines, **ZnPc2b** showed three ring based processes and **CoPc2a** and **Mn(Cl)Pc2c** illustrated metal ion electron transfer reactions in addition to the Pc based reactions. Due to the different metal center, each complex illustrate different electrochemical responses. Especially **CoPc2a** and **Mn(Cl)Pc2c** have rich redox properties due to the electron transfer reactions of the central metals.



1. GİRİŞ

Tetrapirel türevi olan ftalosiyanin bileşiği ilk kez 1907'de Güney Metropolitan Gaz Şirketi'nde (Londra) çalışan Braun ve Tcherniac tarafından, 2-siyanobenzamidin üretimi esnasında tesadüfen renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu rapor edilmiştir [1]. Daha sonra 1927'de Fribourg Üniversitesi'nden Diesbach ve von Weid tarafından, o-dibromobenzenin bakır siyanür ile piridin varlığında yüksek sıcaklıkta ısıtılması ile oluşan mavi bir ürün olarak bakır (II) ftalosiyanin (Pc) elde edilmiş fakat yapısı aydınlatılamamıştır [2].

1934'de, dört iminoizindolin biriminden oluşan simetrik, 18 π elektronlu aromatik ftalosiyaninin (Pc) yapısı Linstead tarafından yapılan incelemeler ve Robertson'un X ışını çalışmaları sonucunda aydınlatılmıştır [3,4]. Ftalosiyaninin, doğal olarak oluşan porfirin yapısı ile benzerliği olduğu, farklılıkların dört benzo grubu ve dört mezo pozisyonunun her birindeki azot atomlarından kaynaklandığı bildirilmiştir [5,6].

Heteroaromatik Pc ligandı güçlü mavi bir renge sahip olduğundan ve kimyasal olarak kararlı olduğundan, pigmentlerde ve boyar maddelerde 70 yıldan uzun bir süredir kullanılmaktadır [7]. Pc'ler ayrıca, katalizörler olarak, xerografide şarj oluşturma materyalleri olarak, optik okuma / yazma disklerinde, kanser terapisi için fotodinamik terapilerde fotohassaslaştırıcı (PS) olarak, deodorantlarda, mikrop öldürücülerde ve anti-bakteriyel olarak kullanım alanları bulunmaktadır [8].

Pc ile ilgili araştırmaların diğer aktif alanları arasında kimyasal sensörler, elektrokromizm, iletkenler, yarı iletkenler, elektrik üretimi için fotovoltaiik elementler, doğrusal olmayan optikler, elektrokataliz, sıvı kristaller, Langmuir-Blodgett filmleri ve elektrofotografi uygulamaları bulunmaktadır [9].

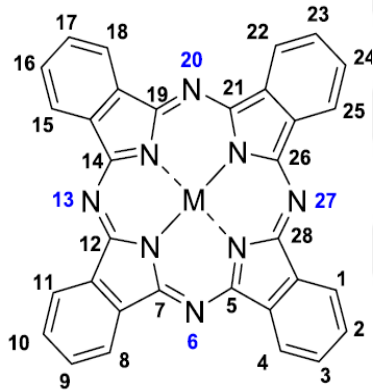
Ftalosiyaninler genellikle, metal varlığında ve metalsiz koşullarda ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, ftalonitril ve izoindoldiimin (izoindolin) kullanılarak hazırlanabilmektedir. Ancak süstitüe grup içermeyen Pc'lerde çözünürlük sorunu kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Çözünürlüklerini arttırmak için periferik konumlarda süstitüe grupların ilave edilmesi makrohalkalar arası mesafeyi

arttırmakta ve çözünürlük sağlamaktadır. Ayrıca çok çeşitli metal iyonunu merkezine bağlama özelliğine sahip olan Pc'ler bu özellikleri sayesinde türevlerinin artmasını ve kullanım alanlarındaki çeşitliliğin fazla olmasını sağlamaktadır [10-12].

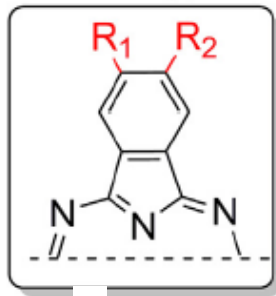


2. GENEL BİLGİ

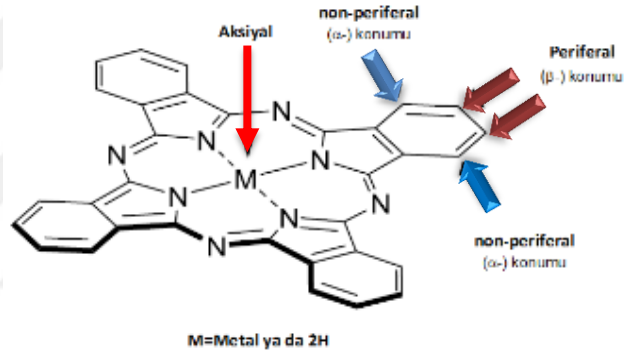
Makrosiklik yapıya sahip olan ftalosiyaninler 1,3 konumunda aza köprüleri ile birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşur. 18 π -elektronuna sahip aromatik, düzlemsel ve kararlı yapılardır. Ftalosiyaninler süstitüe edilebilecek periferel ve nonperiferel olmak üzere aktif uçları bulunur. Şekil 2.1’de görüldüğü üzere Pc’lerin {(1,4), (8,11), (15,18), (22,25)} numaralı pozisyonlara süstitüentler bağılı ise α -non periferel, {(2,3), (9,10), (16,17), (23,24)} numaralı pozisyonlardan bağılı oldukları zaman ise β -periferel ftalosiyanin olarak adlandırılırlar [13].



β ya da periferel pozisyon
{(2,3), (9,10), (16,17), (23,24)}

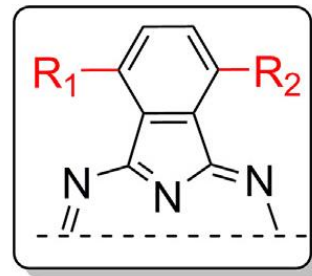


$R_1 = R, H; R_2 = R \text{ or } H$
($R_1 \neq R_2$)



M=Metal ya da 2H

α -non periferel
{(1,4), (8,11), (15,18), (22,25)}

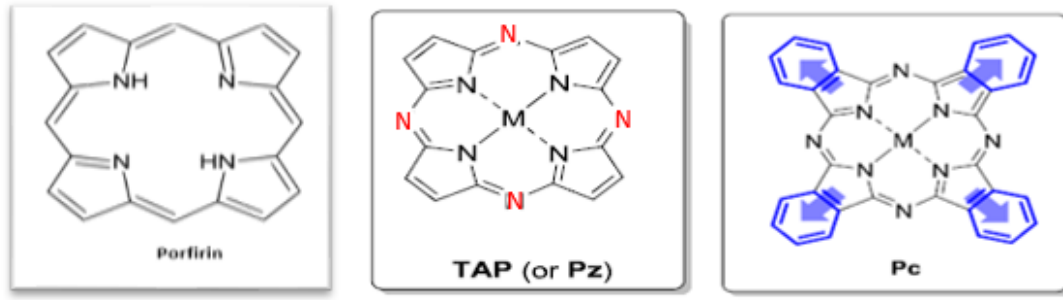


$R_1 = R, H; R_2 = R \text{ or } H$
($R_1 \neq R_2$)

Şekil 2.1: Ftalosiyanin yapısı ve numaralandırılması.

Bu uç gruplara süstitüent eklenmesiyle yeni tip ftalosiyanin türevleri elde edilir. Bu sayede; amaçlanan doğrultuda ftalosiyanin türevleri çeşitlendirmek mümkündür. Bir süstitüe grubunun ftalosiyanin üzerindeki konumları ftalosiyaninlerin spektroskopik özelliklerini ve çözünürlüklerini etkiler.

Tetrapirel bileşiklerinde pirel halkalarında karbon grupları ayrılmışsa “porfirin”, azot grupları ile ayrılmış ise benzen halkasına sahip olup olmamalarına göre “porfirazin” ve “ftalosiyanin” olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.2). Makrohalkalı bileşikler arasında tetrapirel türevlerinden porfirinler doğal olarak bulunurken, ftalosiyanin, naftaftalosiyanin ve türevleri ise sentetik olarak laboratuvar çalışmalarında elde edilir. Ftalosiyaninler; B12 vitamini, hemoglobin ve klorofil gibi doğal porfirinlere yapısal olarak benzerlik gösterirler [14-18].

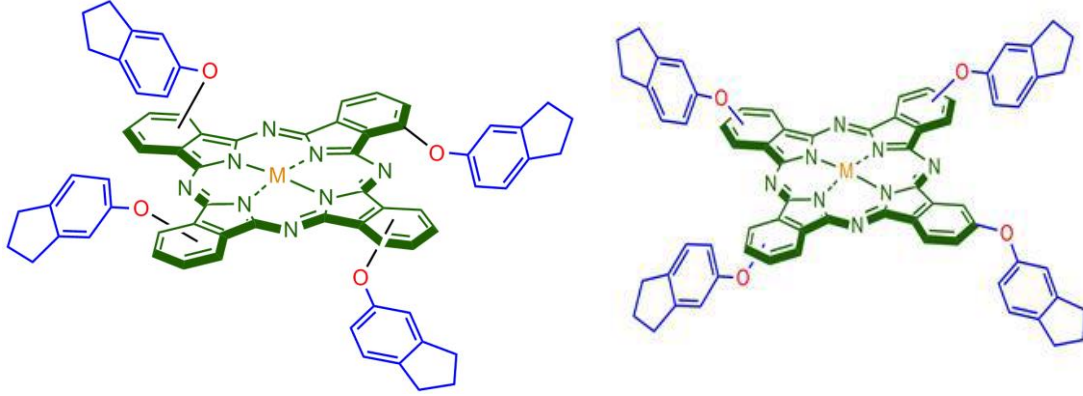


Şekil 2.2 : Porfirin, porfirazin ve ftalosiyanin genel yapısı.

Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomu periyodik tablodaki birçok metal iyonlarını koordine edebilir ve genellikle bu yapılar dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler oluştururlar (Şekil 2.3). Metal daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih ettiğinde, piramidal veya oktahedral yapılar, bir veya iki eksenel ligand ile sonuçlanır.

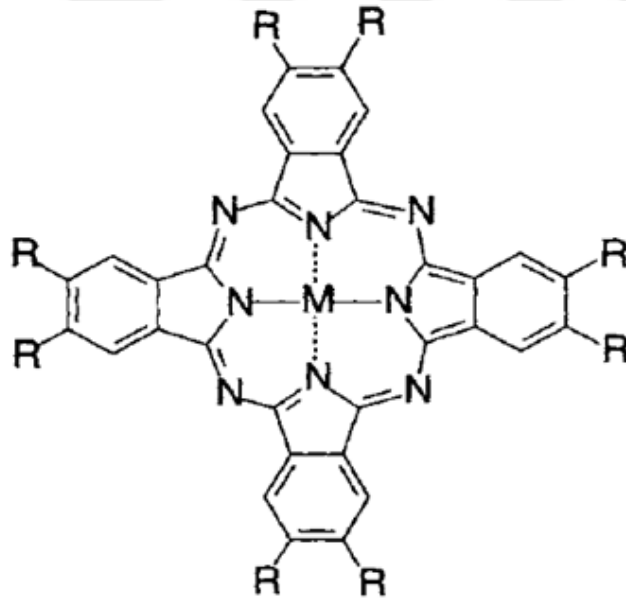
Farklı metallerin dahil edilmesi, bu bileşiklerin sergilediği fiziksel özelliklerin ayarlanmasına izin verir. Bu merkez atomlar makrohalkanın kimyasal özelliklerini de etkiler. Metal iyonu ftalosiyaninin kavitesine uygun şekilde yerleşmiş ise molekül kararlıdır. Eğer metalin iyon çapı, ftalosiyanin boşluk çapından (1,35 Å) çok küçük ya da büyük ise metal atomları merkez kavitesine tam yerleşemez ve ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır [19].

sorununu gidermek için, periferik ve nonperiferik pozisyonlarına alkil veya alkoksi grupları süstitüe edilerek çözünlük arttırılabilir [21].



Şekil 2.4 : Tetra süstitüe ftalosiyanin örneği.

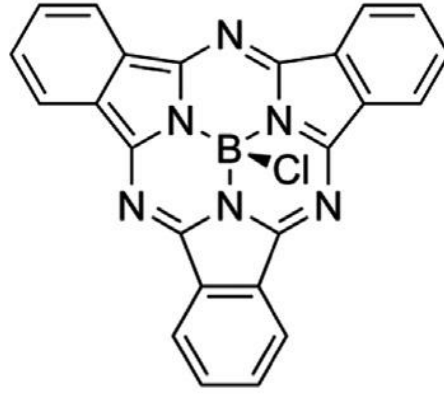
Okta süstitüe ftalosiyaninler ise periferik ve non periferik konumlarda süstitüe grup içeren türevlerdir (Şekil 2.5). Bu türevler genel olarak organik çözücülerde tetra süstitüe edilmiş Pc'lerden daha az çözünlür.



Şekil 2.5 : Okta süstitüe ftalosiyaninlerin yapısı.

2.1.1 Subftalosiyaninler

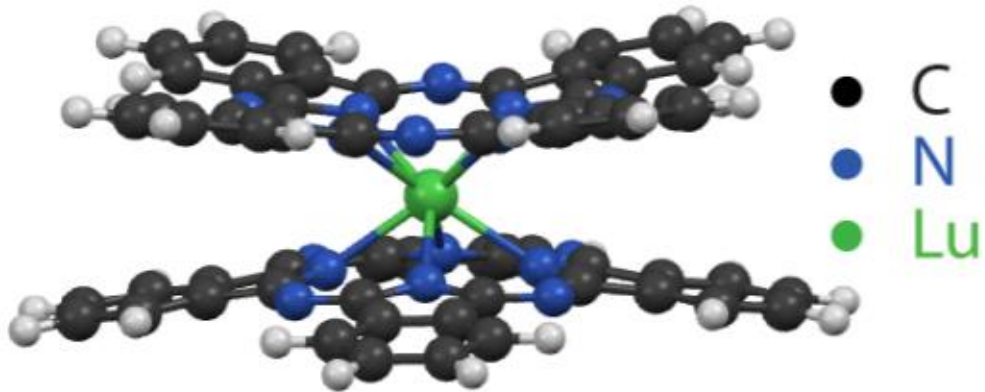
Merkezinde bor atomu içeren üç köprülÜ izoindolin ünitesinden oluşan sub ftalosiyaninler (SubPc) bor ftalosiyaninler olarak da adlandırılır (Şekil 2.6). Düzlemsel olmayan aromatik, olağan dışı spektral ve elektronik özelliklerle sonuçlanır.



Şekil 2.6 : Subftalosiyanin yapısı.

2.1.2 Sandviç tipi ftalosiyaninler

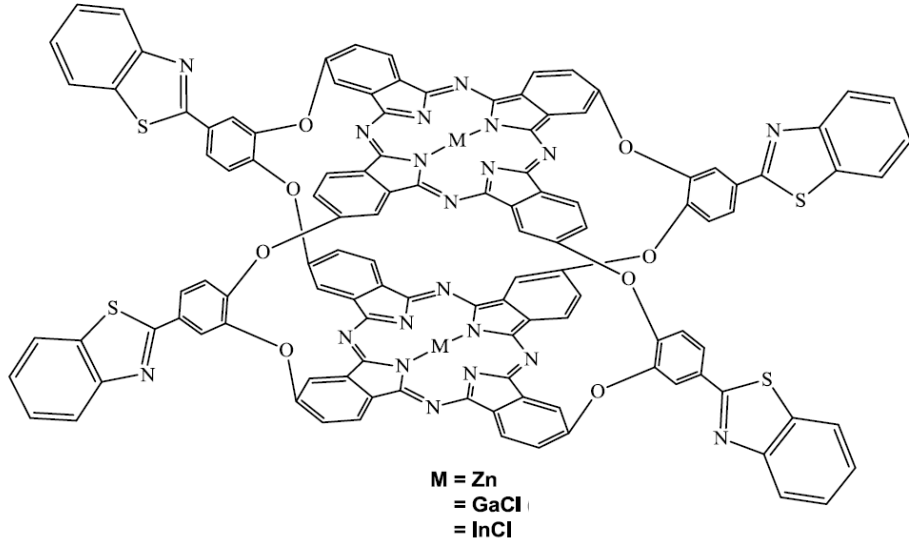
Klasik metalli türevlerinin yanı sıra, Pc halkalarının birbirine bağlanma şekli farklı tür ftalosiyanin oluşumuna sebep olur. Ftalosiyanin ligandının nadir toprak elementleri kullanılarak elde edilen komplekslere sandviç tipi (double-decker veya triple-decker) adı verilir (Şekil 2.7). Bu tür bisftalosiyanin sandviç tipi yapılarda sekiz koordinasyona sahip lantanit iyonu iki ftalosiyanin halkası ile koordinasyona girer [22].



Şekil 2.7 : Sandviç kompleksinin yapısı.

2.1.3 Top tipi ftalosiyaninler

İki ftalosiyanin bileşiğindeki halkaların üst üste gelmesi sonucu dört adet köprü ile birbirine bağlandığı top Pc'ler oluşur. Beta pozisyonundaki bu köprünün bir ucu üstünde yer alan Pc halkasına, diğer ucu ise altında yer alan Pc halkasına bağlıdır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : Top tipi ftalosiyenin yapısı.

2.2 Ftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri

2.2.1 Ftalosiyaninlerin IR spektrumları

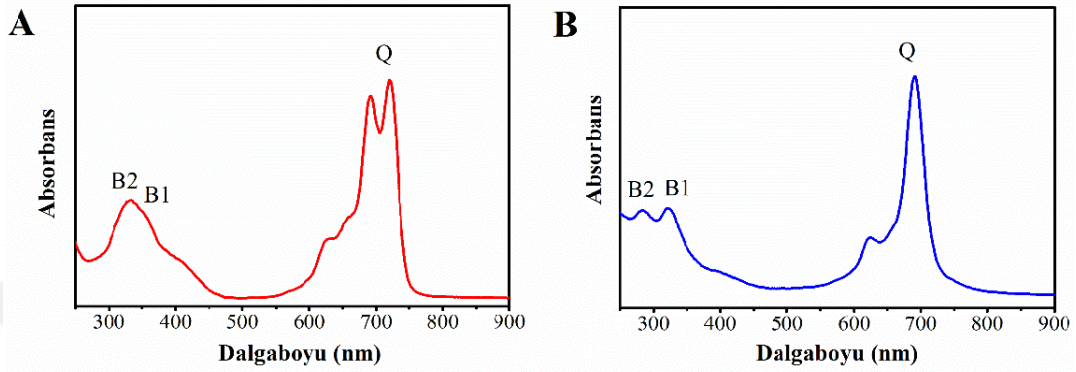
Metalsiz ve metalli ftalosiyaninler spektrumdaki en belirgin ayrımı metalsiz Pc'lerin 3290 cm^{-1} civarında N-H grubuna ait titreşim bandı görülmesidir [23]. Genel olarak metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları benzerdir. Ftalosiyaninlerin IR spektrumunda yapılarındaki aromatik yapıdan dolayı karakteristik bantlar C-H gerilme bandı $3000\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$, C-C gerilme titreşim bandı $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ civarında ve düzlem dışı C-H eğilme bantları ise $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ arasında görülür.

2.2.2 Ftalosiyaninlerin ^1H NMR spektrumları

Ftalosiyaninlerin süstitüe grubu içerip içermemesi, eğer içeriyorsa süstitüe grubun konumu ^1H NMR spektrumunu etkiler. Eğer ftalosiyanin süstitüe grup taşımıyorsa periferel ve non periferel her iki pozisyondaki protonların şiddeti aynı olur. Süstitüe ftalosiyaninlerde ise ^1H NMR spektrumu daha kompleks yapıdadır. Süstitüe grupların yapısına ve pozisyonuna bağlı olarak manyetik alan sinyalleri değişiklik gösterir. Okta-süstitüe ftalosiyaninler tek bir izomerden oluşken tetra-süstitüe ftalosiyaninler ise izomer yapıların karışımı halinde bulunur. İzomer yapılar, tetra-süstitüe ftalosiyaninlerin ^1H NMR spektrumundaki sinyallerin daha yayvan halinde olmasına sebep olur.

2.2.3 Ftalosiyaninlerin UV-vis spektrumları

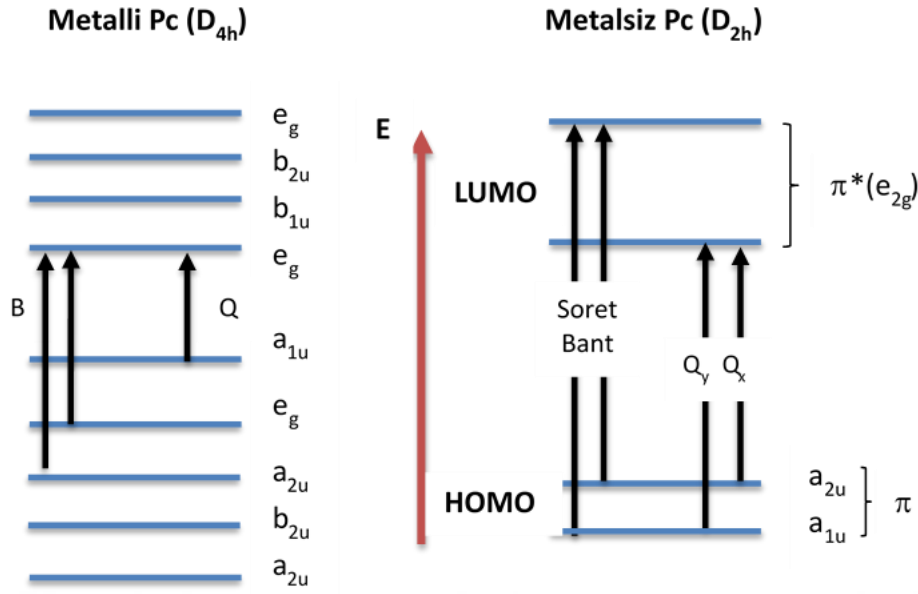
Ftalosiyaninlerin UV-Vis elektronik spektrumlarında iki farklı karakteristik Q ve B bantları bulunmaktadır. $\pi-\pi^*$ geçişlerinden dolayı oluşan bu bantlardan Q bandı 600-720 nm aralığında, bu banda göre daha zayıf şiddette B veya Soret bandı ise 300-400 nm aralığında oluşur (Şekil 2.9) [24].



Şekil 2.9 : Metalsiz (A) ve metalli (B) ftalosiyaninlerin Uv-vis spektrumları.

Q bandının özelliği, molekülün simetrisine göre değişiklik gösterir. Metal içermeyen ftalosiyanin türevleri için, bu sistemlerin daha düşük simetrisi, moleküler orbitallerin dejenerasyonunu iptal eder ve D_{2h} simetrisi sebebiyle Q-bandı iki bileşene ayrılır. Metalli Pc'ler ise düzlemselliğin bozulması ile D_{4h} simetrisi gösterir ve yarılmamış tek Q bandı verirler. Bu şekilde ftalosiyaninlerin Q bandı bölgesi ile genellikle yapının metal içerip içermediği anlaşılır. Karakteristik B ve Q bantları aralığının dışında ftalosiyanin bileşiğinin metal-atom etkileşiminden kaynaklı d-d geçişlerinin soğurma değerleri maksimum 1000 nm dolaylarında görülmektedir.

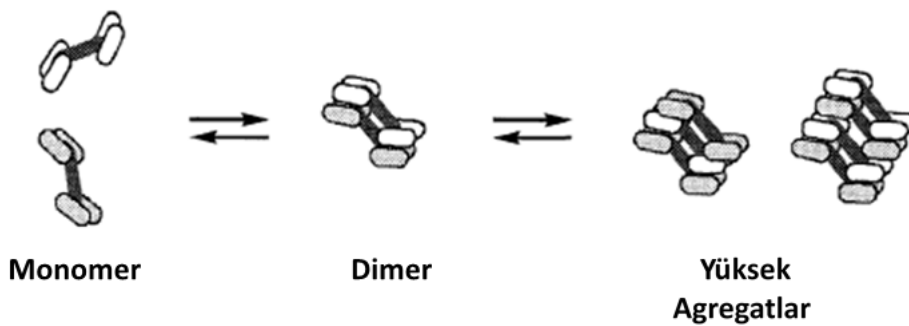
Görünür bölgedeki Q bandı absorpsiyonu HOMO ile LUMO enerji seviyeleri arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerinden dolayı ortaya çıkar. Soret bandı olarak da tanımlanan B bandı ise 300 nm dolaylarında ortaya çıkan karakteristiktir ve a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile eg orbitali arasındaki geçişlerden kaynaklanır. Ftalosiyanin yapısındaki konjugasyon sistemindeki π elektron yoğunluğu üzerinde bulunan en yüksek dolu molekül orbital ile en düşük dolu olmayan molekül orbitali arasındaki enerji boşluğunun değişimi, farklı ftalosiyaninler için dalga boyunun kaymasına neden olur. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin molekül orbital geçişleri şekilde gösterilmiştir (Şekil 2.10) [25].



Şekil 2.10 : Metalli D_{4h} ve metalsız D_{2h} simetride elektronik geçişler.

2.3 Ftalosiyaninlerde Agregasyon

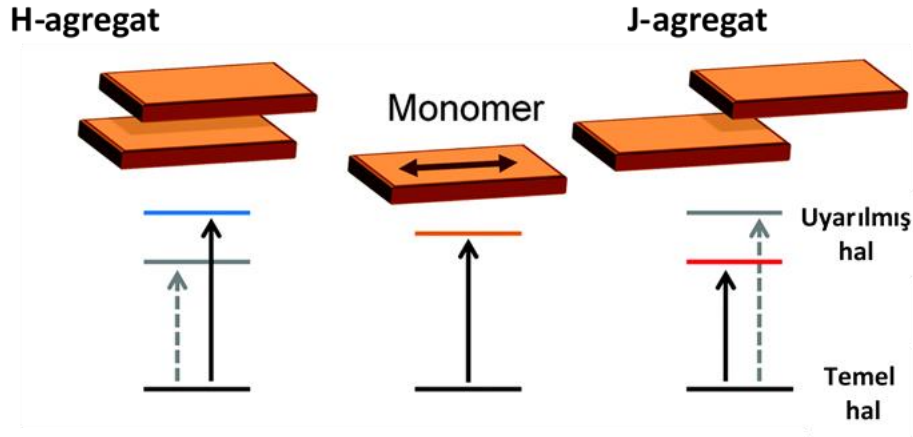
Agregasyon; kavramsal olarak, kümelenme şeklinde tanımlanan genel olarak şekil 2.11'deki çizimde gösterildiği gibi çözelti içindeki moleküllerin bir birleşimi olarak görülmektedir. Ftalosiyanin agregasyonu çoğunlukla, monomerden dimere ve daha yüksek dereceli komplekslere ilerleyen ve aralarında bağ etkileşimi bulunmayan planar konfigürasyona sahip halka bileşimi şeklindedir.



Şekil 2.11 : Ftalosiyanin agregasyon gösterimi.

İstiflenmiş düzenlemenin geometrisine bağlı olarak, bu tür yapılar π-π supramoleküler etkileşimlerle ortaya çıkan H ve J agregatları olarak şekil 2.12'de görüldüğü üzere ayrılır. H tipi agregasyon moleküllerin birbiri üzerine yığılması ile oluşurken J tipi agregasyonda ise moleküller kenar-kenar etkileşimi ile yığılması ile meydana gelir. Ftalosiyaninler dahil olmak üzere çoğu organik boya, görünür

spektrumda oluşan bu bantlardan dolayı beklenmeyen spektral özellikler sergilemesine sebep olur.



Şekil 2.12 : Ftalosiyaninlerde H ve J agregatlarının gösterimi.

Ftalosiyaninlerde agregasyona sebep olan birçok faktör bulunmaktadır, bunlar; çözücü etkisi, faz hali, sıcaklık, merkez iyonunun atom kütlesi, derişim etkisi ve ftalosiyaninlerin metal içerip içermemesi gibi durumlardır.

Agregasyon durumunda, elektronik moleküller arası etkileşimler, agregate olmayan durumdakilerle karşılaştırıldığında fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirir. Bunlar renk, fotodinamik ve katalitik aktivitede gibi değişiklikleri içerir.

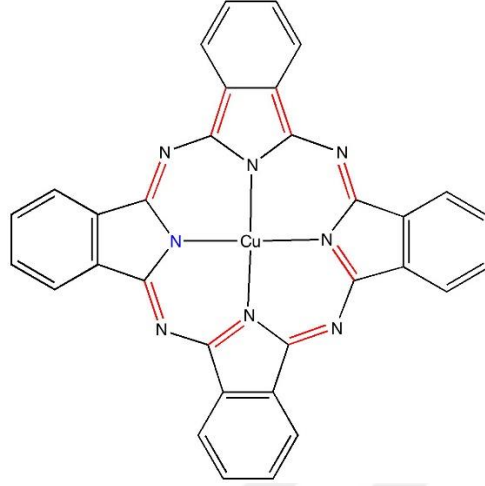
Agregasyona yatkın ftalosiyaninlerin çözünürlüğünün azalması, sadece bireysel durumdaki izolasyonlarını engellemekle kalmaz aynı zamanda spektral özellikleri de olumsuz yönde etkiler. Genellikle, agregasyonu kimyasal modifikasyonlar ile azaltmak mümkündür. İstenmeyen moleküller arası etkileşimlerden koruyan hacimli periferik konumda süstituentleri ve/veya metal merkezi tarafından koordine edilen eksenel gruplar eklenmesi agregasyon etkisini azaltan yöntemlerdir [26].

2.4 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

2.4.1 Boya

Ftalosiyaninler, yüksek renklendirme mukavemeti ve ışık, hava, kimyasallar ve çözücülere göre üstün stabiliteleri ve daha düşük maliyetleri nedeniyle en önemli mavi ve yeşil renklere organik pigmentlerdir. Günümüzde ftalosiyaninler daha çok pigment olarak kullanılmaktadır. Bunların en yaygın olarak kullanılanı da bakır ftalosiyanin ve türevleridir.

Bakır ftalosiyanin ilk olarak 1935 yılında Imperial Chemical Industries Ltd. (ICI) tarafından üretilmiştir (Şekil 2.13) [27].



Şekil 2.13 : Bakır ftalosiyanin pigmenti.

1937'de Du Pont Amerika Birleşik Devletleri'nde de sentez çalışmaları devam etmiş ve 1930'larda, mürekkep, boya ve tekstil baskılarında renklendirici olarak ftalosiyanin kullanımına başlanmıştır [28].

Üstün renk özellikleri ve ışığa, hava koşullarına ve çok sayıda çözücüye karşı yüksek haslıkları nedeniyle, ftalosiyaninler neredeyse tüm uygulama alanlarında kullanılır hale gelmiştir.

Ftalosiyanin pigmentleri, boyalar ve kaplama malzemeleri (siyah ve beyaz renklerin gölgelenmesi dahil), plastikler, baskı mürekkepleri ve tekstil malzemeleri boyama gibi çeşitli kullanım alanları için uygundur.

Özellikle yeşil ve mavi renk tonlarındaki ftalosiyaninlerin, boya olarak kullanımları diğer kullanım alanlarına göre daha yaygındır.

Çözünürlük sorununu gidermek ve boya alanında kullanımını yaygınlaştırmak için sübstitüe gruplar eklenmiştir. İlk ftalosiyanin boyası, sülfonatlanmış bir ftalosiyanindir. 1930'dan beri, sülfonamidler, aminometil ve tetraalkilamonyum tuzları, piridil ve diğer heterosiklik sübstitüe ftalosiyanin türevleri, sülfür ve azo boyaları ve vinilsülfon ve triazin reaktif boyaları gibi türevlendirilme çalışmaları yapılmıştır [29].

2.4.2 Fotodinamik terapi

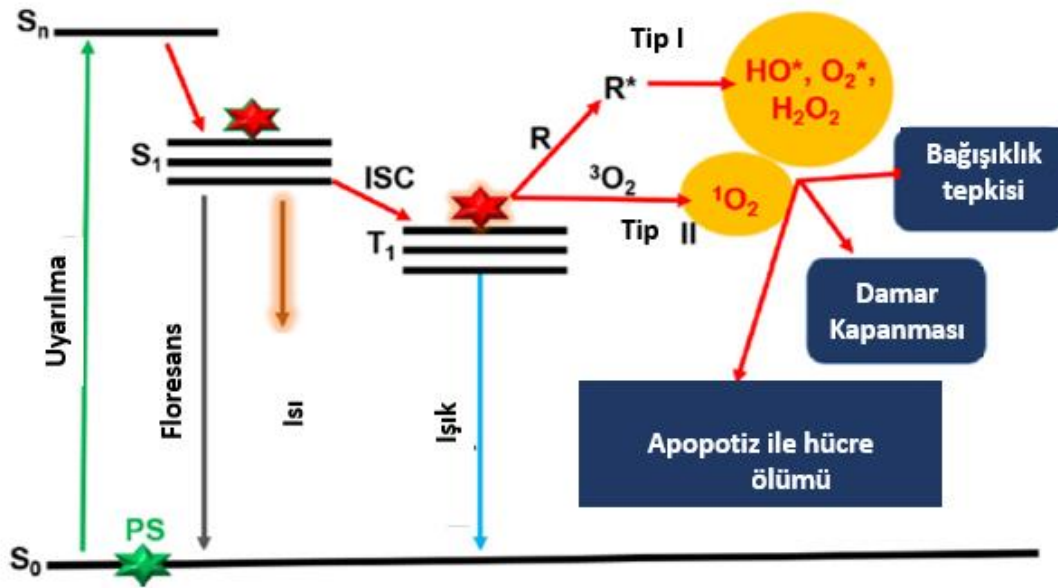
Uzun absorpsiyon dalga boyları ve modifikasyonla ayarlanabilen fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri nedeniyle, ftalosiyanınlar, fotodinamik terapi (PDT) için ışığa duyarlı hale getiriciler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Fotodinamik terapi (PDT), 1903'te Herman Von Tappeiner tarafından topikal eozin ve ışık kullanarak cilt tümörlerini tedavi etme yöntemi olarak tanımlanması ile “fotodinamik etki” kavramından ortaya çıkmıştır [30].

PDT’de üç önemli bileşen bulunmaktadır. Bunlar; foto hassaslaştırıcı (PS), ışık ve oksijendir. Fotodinamik terapi bu üç bileşenin etkileri ile doku ve hücre hasarını uyarılmasına dayanır. Fotodinamik terapinin temel mekanizması şekil 2.14’de görülmektedir. Klinik bir ortamda, PDT genellikle iki aşamalı bir prosedür içerir. İlk olarak, PS intravenöz veya topikal uygulama kullanılarak uygulanır. Daha sonra, ilaç ışık aralığı olarak adlandırılan bir zaman süresinde, hedeflenen doku, belirli bir dalga boyunda ışığa maruz bırakılır. Işığı absorplayan ve aktif hale gelen fotohassaslaştırıcı temel haldeki elektronun (S0) uyarılmış hale (S1) geçmesini sağlar.

Kısa ömürlü (ns) S1 durumu flüoresans emisyonu veya termal yol ile daha düşük bir enerji uyarımlı triplet hali (T1) üretmek için sistemler arası geçiş (ISC) yapar. Daha uzun ömürlü triplet haldeki PS daha sonra tip I ve tip II yolları olarak bilinen iki mekanizmadan biri veya her ikisi ile reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumunu sağlar.

Tip I işleminde, PS T1 bir elektronu katılan bir substrata aktarır, sonra hidroksil radikali, süperoksit anyonu ve hidrojen peroksit gibi sitotoksik türlerin üretilmesi için oksijenle etkileşime giren radikallerin veya radikal iyonların üretimine yol açar. Tip II prosesinde, PS T1, PDT etkilerinden sorumlu birincil tür olarak kabul edilen yüksek reaktif singlet oksijenini (1O_2) üretmek için bir enerji transfer prosesinde üçlü oksijene (3O_2) katılır. Bu yüksek oranda reaktif ROS hücre hasarına ve ölümüne sebep olur [31].



Şekil 2.14 : Fotodinamik terapinin temel mekanizmasının şematik gösterimi.

Ftalosiyanimler PDT’de fotohassaslaştırıcı olarak kullanılabilmesi için kırmızı bölgede yüksek dalga boyuna, yüksek molar absorpsiyon katsayılarına sahip olması, singlet oksijen kuantum veriminin yüksek olması, yüksek fotodinamik etkiye sahip olması, kararlı olması ve suda çözünür olması gibi özellikler beklenir. Bu yüzden ftalosiyanimlerin kimyasal yapıları, merkezi metallerin ve eksenel, periferel ve non periferel süstitüentlerin girişiyle kolayca değiştirebilir olması PDT’de kullanımları için avantaj sağlar. Bu değişiklikler, ftalosiyanimlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, farmakokinetiği ve biyo-dağılımlarını kolayca ayarlamasına izin verir [32].

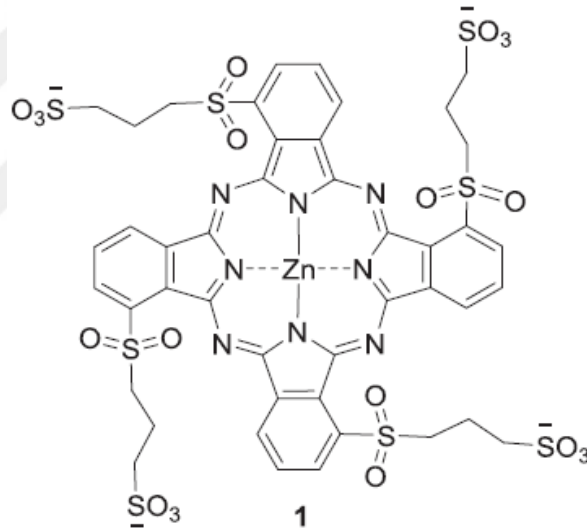
Fotodinamik terapide etkilerini incelemek amacıyla çeşitli ftalosiyanim türevleri sentezlenmiştir.

Tetra, di ve mono süstitüe Al ftalosiyanimlerin (AlClPcS₄, AlClPcS₃, AlClPcS₂ ve AlClPcS₁) bu alandaki etkileri incelenmiştir.

Bu karışımda AlClPcS₄’ün en yüksek tümör birikimini ve en hızlı açıklığı gösterdiği görülmüştür. Bununla birlikte, AlClPcS₂’nin, muhtemelen amfifilitesi nedeniyle karışık sülfonatlı alüminyum klorür Pc’nin in vivo PDT etkisine ana katkısı olduğu bilinmektedir. Klinik bir testte, invaziv olmayan servikal lezyonlar (12 hasta) veya ön-serviks lezyonları (35 hasta) bulunan 47 hasta *Photosens* (0,3 mg / kg) ile tedavi edilmiştir [33].

Ftalosiyeninlerin biyoyumluluk sağlamaları açısından PDT’de kullanımları için en önemli faktör sulu çözeltilerde çözünürlük özelliği göstermeleridir. Ftalosiyeninlerin suda çözünür özellikte olabilmeleri için iyonik (anyonik, katyonik ve zwitteriyonik) süstitüe gruplar veya non iyonik fakat yüksek hidrofilik özellik gösteren süstitüe gruplar içermesi gerekir.

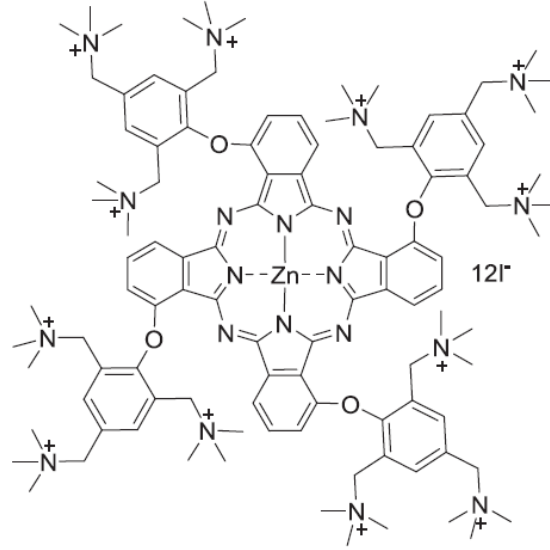
IKeuchi tarafından anyonik yapıda suda çözünür çinko ftalosiyenin türevi sentezlenmiş olup agregasyon ve fotofiziksel özelliklerini incelemiştir. Anyonik yapıdaki sulfonil gruplar içeren nonperiferal ftalosiyenin agregasyon özelliği göstermediği ve 660 nm’de maksimum absorpsiyon gösterdiği, yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca yüksek elektron çekici grup olan alkil sülfon Pc halkasını foto bozulmasına karşı dengeler ve kararlılık sağlar. Bu sonuçlar, ftalosiyenin PDT’de kullanım için potansiyel olarak uygun olduğunu göstermektedir (Şekil 2.15) [34].



Şekil 2.15 : Anyonik ftalosiyenin.

Katyonik ftalosiyeninlerle ilgili yapılan çalışmada non periferel tetra süstitüe 2,4,6-tris (N, N, N-trimetilamonyummetil) fenoksi grupları içeren ftalosiyenin türevleri sentezlenmiş olup periferel süstitüe ftalosiyenin sonuçları ile karşılaştırılmıştır (Şekil 2.16). Non periferel büyük hacimli süstitüe grubun sulu çözeltilerde agregasyon oluşumunu engellediği, periferel yapıdaki ftalosiyenine göre daha yüksek singlet oksijen kuantum verimine sahip olduğu sonucunu ulaşılmıştır. Daha önemlisi, non periferel Pc, memeli hücrelerine oranla mantar hücrelerine (örneğin Candida albicans) karşı daha iyi seçicilik sergiler. Bu seçiciliğin temel nedeni ftalosiyenin dodeca-katyonik grupları ile mantar hücrelerinin yüzeyindeki negatif

yüklü karboksilat ve fosfat grupları arasındaki etkileşim olduğu sonucu çıkarılmıştır [35].



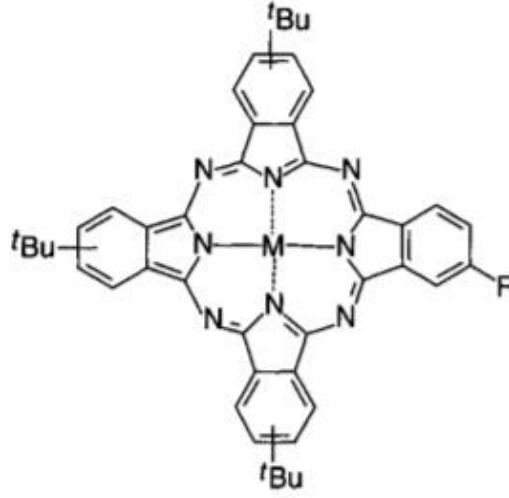
Şekil 2.16 : Katyonik ftalosiyanın.

2.4.3 Non lineer optik cihazlar

Üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik (NLO) katsayılara sahip yeni organik moleküller optik iletişim, biyomedikal görüntüleme ve fotonik alanlardaki çeşitli cihaz uygulamaları için gereklidir. Hem porfirinler hem de ftalosiyanınlar, çok sayıda delokalize edilmiş π elektronlu aromatik organik makromoleküllerdir. Büyük konjuge sistemli ftalosiyanın moleküllerinin güçlü elektron çekici veya elektron verici grup taşıyanlar daha fazla non lineer optik özelliklerine sahiptirler.

İyi derecede elektrik yoğunluğuna yanıt veren dipol moment, yüksek konjuge Pc molekül sisteminden kaynaklanan delokolize π elektronlarının varlığı, Pc'lerin daha fazla NLO özellik göstermesini sağlamıştır (Şekil 2.17). Doğrusal olmayan optikler, yarı iletken cihazlar, kimyasal sensörler, optik depolama aygıtları ve ışığa duyarlılaştırıcılar dahil, birçok açıdan ftalosiyanın türevleri uygulanmasında NLO özelliğinden yararlanır [36].

NLO özelliğine sahip organik ve organometalik bileşikler geniş non lineer özelliğine sahip olması, kendilerine özgü elektron yoğunluğuna hızlı cevaplama süreleri, geniş bant aralığında spektruma cevap vermeleri ve elde edilmelerinin kolay olmasından dolayı lazer ışığının şiddetinin düşürülmesinde kullanılması için uygun yapılardır [37].



- (a) $R = NO_2$, $M = 2H$
 (b) $R = NO_2$, $M = Cu$
 (c) $R = NH_2$, $M = 2H$

Şekil 2.17 : İkinci derece NLO özellik gösteren asimetrik ftalosiyani.

2.4.4 Sıvı kristaller

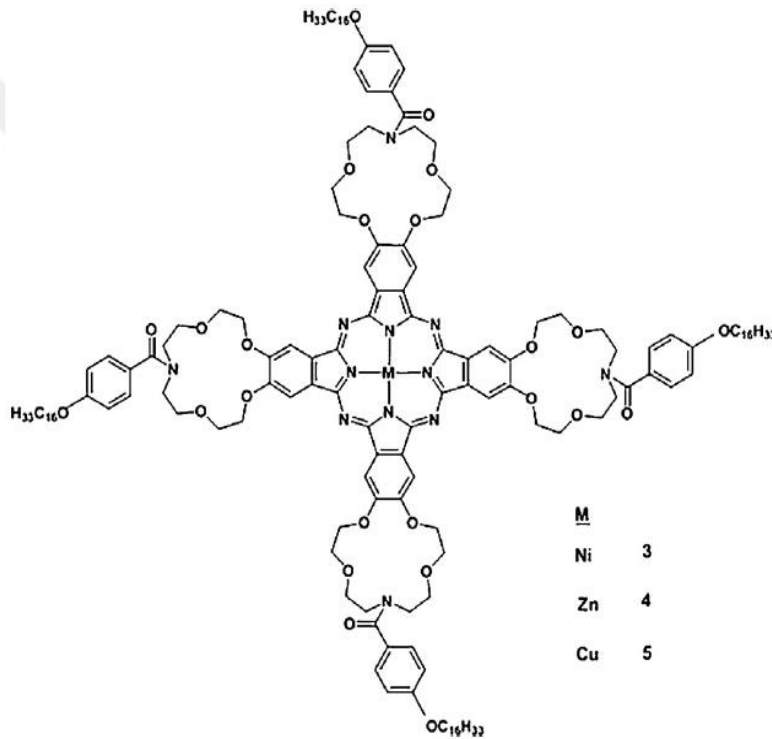
Ftalosiyaniinlerin kimyasal yapılarını uyarlama kabiliyeti yarı iletken özelliklerinin çok çeşitli teknolojik uygulamalara adapte olacak şekilde değiştirilmesine izin verir. Bu, merkezi metal atomları, periferik süstitüentler ve konjuge yapı gibi parametreleri değiştiren MPC'lerin sentez işlemi yoluyla kontrol edilebilir.

Moleküler yapıya bağlı olarak, MPC'ler likit kristal fazlar farklı doğrusal yapılar ve 3D polimerik yapılar oluşturabilirler [38]. Tek boyutlu bir iletken olma özelliklerinden dolayı sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyaniinler ilgi çekmektedir.

1982'den beri Piechocki vd. [39] ilk mezojenik ftalosiyaniinleri sentezlediklerinde, çok sayıda süstitüe ftalosiyaniin ve porfirinlerin mezofaz yapısını araştırdılar. Bunlar arasında, kristalli fazlardan mezofazlara yüksek sıcaklıklarda geçişler gösteren sekiz doğrusal alkil [40], alkoksimetil ve alkoksi [41] alt süstitüe içeren ftalosiyaniinler bulunur.

Substrat malzemeleri, ara yüzlerin tipi ve ftalosiyaniinlerin moleküler yapısı dahil olmak üzere, sıvı kristalli ftalosiyaniin filmlerin yapısal organizasyonu üzerindeki farklı faktörlerin etkisi bulunmaktadır (Şekil 2.18).

Tetra-süstitüe edilmiş LC MPc'lerin okta-süstitüe edilmiş muadillerine göre önemli avantajlarından biri, siklotetramerizasyon reaksiyonu sırasında oluşan dört rejioizomerin bir karışımı olarak elde edilebilecek olmalarıdır. Karışımın oluşumu, okta-süstitüe edilmiş analoglara kıyasla faz geçişinin sıcaklıklarını azaltır. Ayrıca, dört izomerin oluşması nedeniyle MPc'nin kristalleşmesi önlenir [42]. Benzer şekilde, Pc halkası etrafındaki dallı yan zincirlerin varlığı, çok sayıda diastereoizomer oluşturan her bir alkil süstitüe grubunda asimetric bir karbon atomunun varlığından dolayı kristalleşmeyi önleme avantajına sahiptir. Bununla birlikte, süstitüentlerin tipi, yönelimli alanların boyutunu etkileyebilir [43].



Şekil 2.18 : Sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanın.

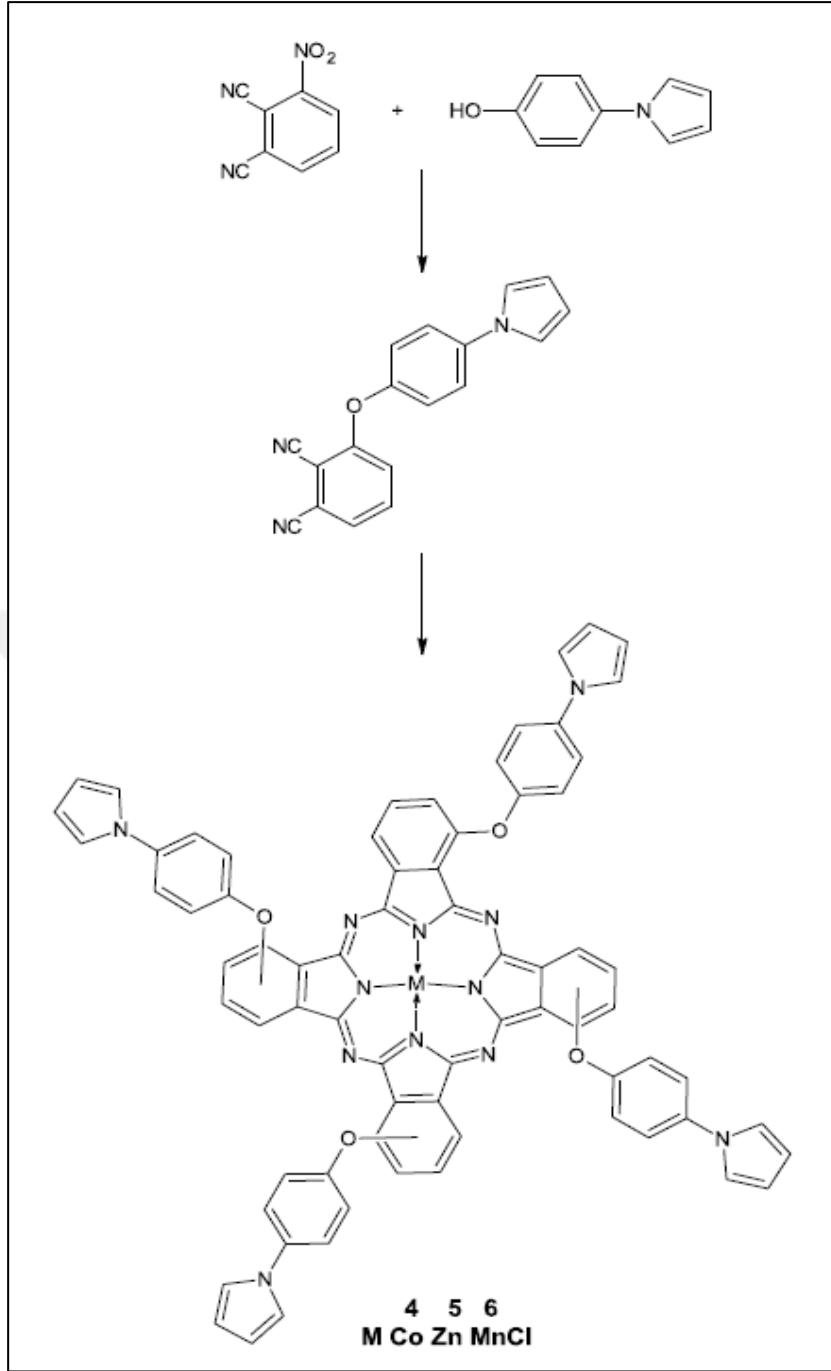
2.4.5 Boyar madde uyarımlı güneş pilleri

Enerji ihtiyacını karşılamak, geleneksel enerji kaynaklarına alternatif çevre dostu enerjilerin elde edilmesi için ve küresel enerji krizine çözüm olabilmesi için boyar madde uyarımlı güneş pilleri (DSSCs) ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmeyi amaçlayan güneş pillerinin fotovoltaiik etkileri araştırılmıştır.

Boyar madde uyarımlı güneş pillerine (DSSC) pillerinde boyar malzeme olarak metal içermeyen organik boyalar, ftalosiyeninler, porfirinler içeren vb. boyalar kullanılmaktadır

Ftalosiyeninler geniş konjuge sistemleri, iki ana bant olarak Q ve Soret B bandı absorpsiyon spektrumlarını oluşturur. İlki, genellikle 620-700 nm arasında ve Pc'nin yeşil veya mavi renginin orijini arasında, en güçlü olanı, $10^5 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'i aşan molar absorpsiyon (ϵ) değerleridir. Soret bandı 350 nm'ye yakın ve genellikle daha geniş ve daha az yoğundur. Ftalosiyenin fiziksel ve optik özelliklerinin düzenlenmesi, halkaya bir metal eklenmesiyle veya çeşitli ligandlarla aksenel ve / veya periferik süstitüsyon ile sağlanabilir. Ek olarak, redoks özellikleri, hem TiO_2 filmlerinin hassaslaştırılması hem de elektrolit tarafından boya rejenerasyonu için uygundur. Bir diğer önemli detay ise termal ve kimyasal stabiliteleridir. Tüm bu kilit noktalar, boyar madde uyarımlı güneş pillerine (DSSC) dahil edilmek üzere ftalosiyeninleri güneş pillerinde kullanımını uygun kılmaktadır. Kırmızı bölgede ve yakın IR spektral bölgesinde yoğun absorpsiyonu ve mükemmel fotokimyasal kararlılığı nedeniyle boyaya duyarlı güneş pillerinde ticari uygulama için uygun bulunan moleküller arasındadır [44].

2018 yılında Bayır vd. [45] tarafından yapılan çalışmada boyaya duyarlılaştırılmış güneş pillerinde fotohasaslaştırıcı olarak kullanımına uygun 3-(pirol-1-il) fenoksi birimi taşıyan non-periferik metalloftalosiyeninlerin (kobalt, çinko ve mangan) sentezi rapor edilmiştir (Şekil 2.19). Elektrokimyasal ölçümlerde, fotovoltaiik sonuçlar, bu ftalosiyenin boyalarının, DSSC kullanımında duyarlılaştırıcıları olarak uygun olduğunu göstermiştir. Pc halkasının redoks aktif CoII ve MnIII ile metalleştirilmesi, komplekslerin redoks aktivitesini arttırmıştır. Çok elektronlu redoks işlemlerinin küçük potansiyellerde gözlemlenmesi, bu komplekslerin farklı elektrokimyasal teknolojilerde kullanılabilirliğini artırır. Ayrıca, redoks reaksiyonları sırasında renk değişimleri, komplekslerin ekran teknolojilerinde kullanımı için gerekli özelliklerdir. Yapılan çalışmada elektrolize $\text{Mn}(\text{Cl})\text{Pc}$ türleri arasında belirgin renk farklılıkları in situ spektroeletrokimyasal ölçümler sırasında rapor edilmiştir. Sonuç olarak sentezlenen $\text{Mn}(\text{Cl})\text{Pc}$ içeren fotovoltaiik hücre çalışılan boyalar arasında en yüksek verimle (% 2.44) üretilmiştir.

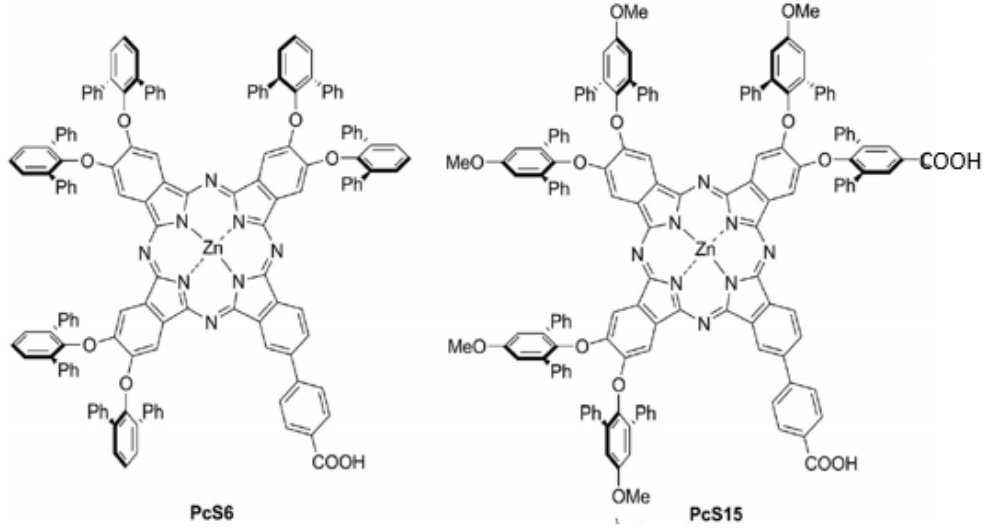


Şekil 2.19 : Boyar madde uyarımlı güneş pillerinde ftohassaslaştırıcı ftalosiyanin sentezi.

Ftalosiyaninlerde en sık karşılaşılan problemten olan özellikle simetrik yapılarda organik çözücülerde çözünürlüklerinin az olması ve agregasyon sorunları modifikasyon oluşumunu gerektirmiştir. Ftalosiyanin yapısına farklı süstitüe gruplar eklenerek asimetrik ftalosiyanin türevleri elde etmek ve güneş pillerinde ftohassaslaştırıcı olarak kullanmak mümkündür.

2010 yılında Mori, Kimura vd. [46] ZnPc'nin çevresinde eşit hacimli 2,6-difenilfenoksi gruplarının kullanımını rapor etmiş olup, bir yardımcı maddeye ihtiyaç duymadan tamamen istiflemeyi bastırmayı başarmıştır. 2,6-difenilfenoksi grupları, düzlemsel Pc makrosikliğine dik olarak uzanır ve ciddi sterik engel oluşturur. Q-bandının maksimumunda % 78 IPCE ile % 4.6 verimle PcS6 boyalarıyla elde edilmiştir (Şekil 2.20).

Aynı grup daha sonra, boyanın “itme” karakterini hafifletmek için 2,6-difenilfenoksi sübstitüentlerinde PcS6 taşıyan elektron veren metoksi gruplarının bir analogu olan PcS15'i hazırlanmıştır [47]. Nitekim sonuç olarak % 5,3 daha yüksek bir verimlilik rapor edilmiştir.



Şekil 2.20 : 2,6-difenilfenoksi grupları içeren ftalosiyanimler.

2.4.6 Sensör

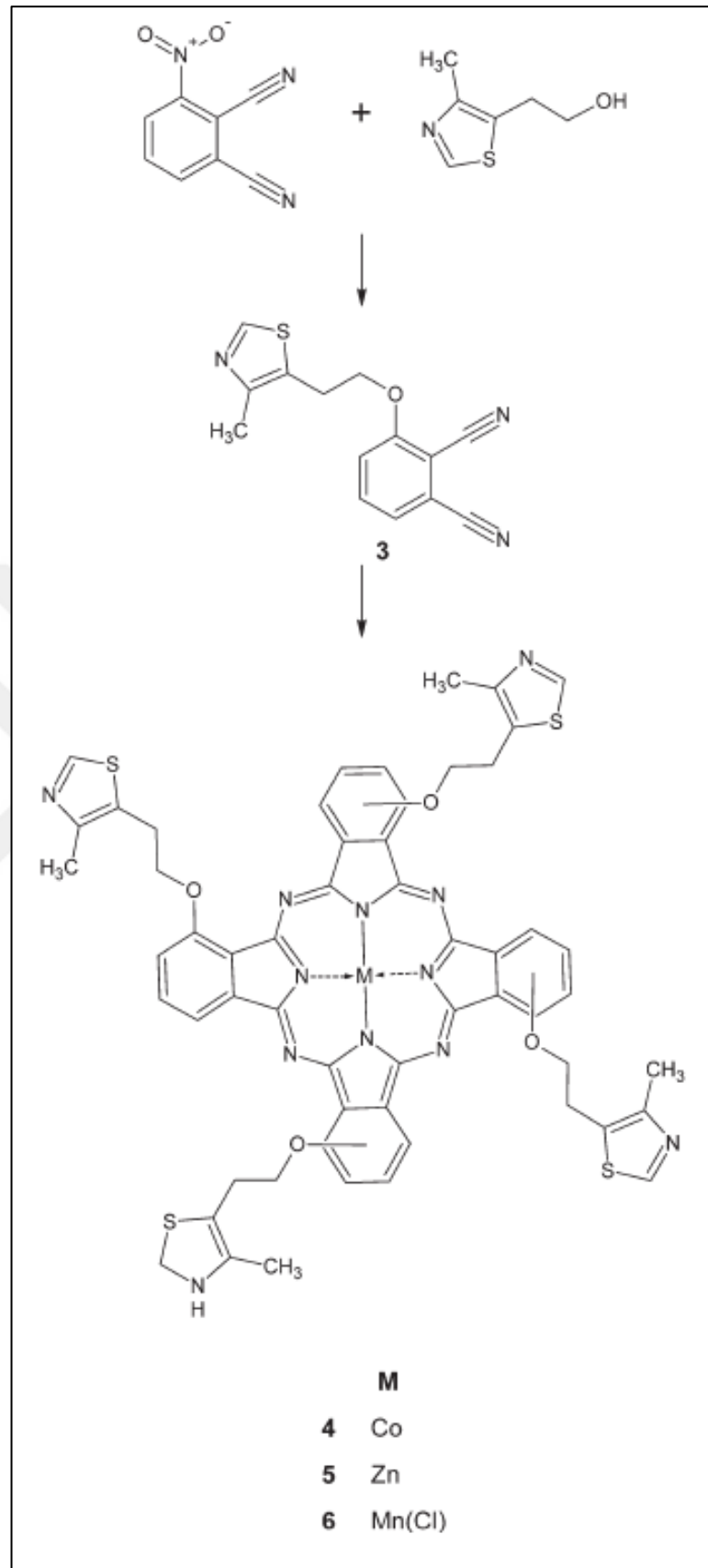
Moleküler yarı iletkenler için başka bir uygulama alanı kimyasal sensörlerdir. Redoks aktif türleri, yük taşıyıcıların yoğunluğunu, ardından algılama malzemelerinin iletkenliğini değiştirebilir [48].

Ftalosiyanim çekirdeğindeki merkezi metal atomunu veya periferik sübstitüentleri değiştirerek kimyasal algılamaya dayalı olarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır [49-51]. Çekirdek kabuğundaki π -elektronların varlığı, gazlar ve sıvılar [52] dahil olmak üzere çeşitli analitlerle etkileşimi teşvik eder; bu, kütle, iletkenlik ve optik özellikler gibi malzemenin fiziksel özelliklerinde tespit edilebilir değişikliklerle sonuçlanır.

Kobalt ftalosiyenin, kerosen veya diğ er yağ ürünlerindeki kükürt içeren türlerin ortadan kaldırılmasında aktif kömür destekli katalitik malzeme olarak kullanılmasından dolayı özel bir yere sahiptir.

2011 yılında yapılan çalışmada ince filmler üzerinde sülfonatlı ve sübstitüe edilmemiş kobalt ftalosiyeninlerin karşılaştırmalı çalışması yapılmıştır [53]. CoPc ve Co[(SO₃Na)_{2,3}Pc] iletkenliğı, maruz kalma / geri kazanım döngüleri sırasında iki farklı gazın akışı (NH₃ ve O₃) altında ölçülmüştür. Göreceli tepkilerin, O₃ için 20–200 ppb aralığında ve NH₃ için 20–200 ppm aralığında konsantrasyonla doğrusal olarak ilişkili olduğu görülmektedir. Zaman içinde gözlemlenen algılama parametreleri kinetiğın niteliksel olarak anlaşılmasını sağlamaktadır. Her iki farklı gaz altındaki bu ürünlerin karşılaştırmalı çalışması, sensör uygulamaları için ilginç sonuçlar vermiştir. CoPc her iki gaza karşı duyarlı olmasına rağmen, sülfonatlanmış karşılığı sadece NH₃'e duyarlıdır.

2015 yılında Bayır vd. [54] ise, non-periferel tetra sübstitüe 2- (4-metil-1, 3-tiyazol-5-il) etoksi birimini taşıyan simetrik metaloftalosiyeninlerin (kobalt, çinko ve mangan) sentezini rapor etmiştir (şekil 2.21). Elektronik absorpsiyon ve flüoresans kuantum verimleri de dahil olmak üzere  inko (II) ftalosiyeninlerin fotofiziksel özellikleri incelenmiş olup benzokinonun (BQ) etkili bir söndürücü olduğu bulunmuştur. Çalışma sıcaklığının, incelenen sensörlerin gaz algılama performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Filmlerin çok çeşitli lewis bazları için algılama davranışları ve sensör hassasiyeti ile lewis baz entalpileri arasındaki ilişki araştırıldığında sonuçlar, filmlerin hassasiyetinin ve sensörlerin buhar fazına duyarlılıklarının üssel olarak bağlayıcı entalpi ile korele edilebileceğini göstermiştir.



Şekil 2.21 : Gaz sensor özelliğine sahip ftalosiyenin sentezi.

2.4.7 Biyosensör

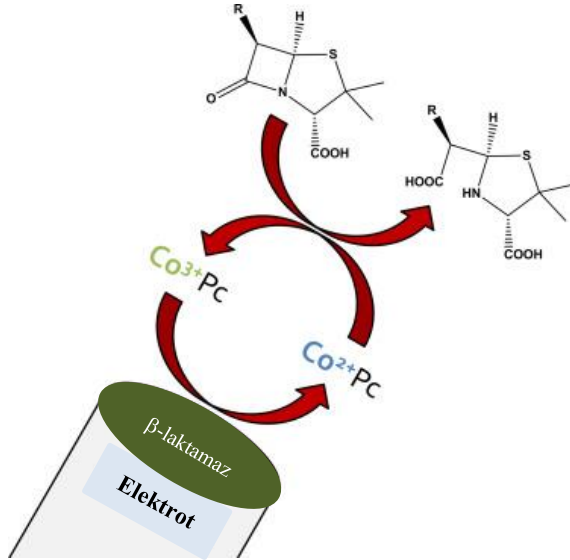
Biyosensörler son zamanlarda çevresel, klinik, tarımsal, gıda ve savunma uygulamaları için çeşitli analitlerin kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmesinde etkili bir teknik olarak ortaya çıkmıştır.

Elektrokimyasal biyosensörler, yüksek duyarlılık ve seçicilik özellikli biyomoleküllerin analizine olanak sağlamaları, düşük yanıt süresine sahip olmaları ve uygun maliyetli olmalarından dolayı geniş ölçüde araştırılmıştır [55]. Bir elektrokimyasal biyosensörü klinik analizlerde, endüstri veya çevre için çevrimiçi kontrol işlemlerinde ve hatta in vivo çalışmalarda kullanmak mümkündür.

“Elektrokimyasal algılama” genellikle çalışan bir elektrot, referans elektrot ve bir sayaç (veya yardımcı) elektrot gerektirir. Bunlarda, reaksiyonlar sadece elektrot yüzeyine yakın olarak algılanır. Bu yüzden elektrot, elektrokimyasal biyosensörlerinin genel performansında önemli bir role sahiptir. Ayrıca, biyosensörün tespit kabiliyeti elektrotun özelliklerine (elektrot malzemesi, yüzey modifikasyonu veya boyutları) dayanır.

Metalli ftalosiyanınlar, iyi derecede katalitik aktiviteleri, kimyasal stabilite özelliği, merkezi metal atomuna oldukça bağımlı olan yüksek elektron transfer özellikleri ve fonksiyonel gruplardan dolayı, modifiye edilmiş elektrotların yapımında kullanılırlar. Bu özellikler sayesinde seçici ve hasasiyeti yüksek elde edilen modifiye elektrotların biyosensör olarak kullanımları mümkündür.

2015 yılında Prado vd. [56] süt gibi gıda ürünlerinde antibiyotik kalıntıları bulunması ve halen yaygın olarak kullanılan penisilin gibi antibiyotiklerin belirlenmesini amaçlayan çalışma yapmıştır. Bu çalışmada, bir β -laktam antibiyotik olan penisilin G'nin tespiti için β -laktamazlı modifiye bir karbon patına dayanan, amperometrik ve diferansiyel puls voltammetrik saptamaya sahip yeni bir elektrokimyasal biyosensör geliştirilmiştir. Kobalt ftalosiyanın elektron taşıyıcısı olarak kullanıldığından, ikinci jenerasyon elektrokimyasal bir biyosensördür (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 : CoPc'nin penisilin G'nin indirgenmesinde kullanım mekanizması.

2.4.8 Elektrokatalizör

Elektrot reaksiyonlarının katalizinde yüzeyler üzerindeki modifikasyon önemli kimyasal reaksiyonları katalizlemek için kullanılır. CoPc'nin aracılık ettiği oksijenin indirgenmesi konusundaki öncü çalışmalardan bu yana, elektrokatalitik çalışmalar gelişen bir alan olmuştur.

Elektrokatalitik reaksiyonlar, metalofthalosiyenin uygulanmasıyla modifiye edilmiş çeşitli elektrotlar üzerinde gerçekleştirilmiştir, ancak karbon en yaygın kullanılan elektrot malzemesidir [57].

Metallerin çeşitliliği ve ligandların çok yönlülüğü, hemen hemen herhangi bir substrat elektro-oksidasyon veya indirgemeye maruz kalan bir katalizör hazırlanmasına izin verir. Oksijen ve karbondioksit indirgenmesi en çok araştırılan süreçtir [58].

Ftalosiyenin, zengin redoks davranışları, merkezi kavitede metal iyonlarını koordine edebilme, halkayı süstitüe ederek kolay modifikasyonları nedeniyle birçok hedef türü katalize eden makromoleküllerdir. Ftalosiyenin O_2 , CO_2 , CO ve H^+ [59] gibi çeşitli hedef türlerin indirgenmesini ve/veya oksidasyonunu katalize eder.

2009 yılında yapılan çalışmada bakır ftalosiyenin kompleksinin voltammetrik ve in situ spektroeletrokimyasal davranışını ve elektrokatalitik etkinliği araştırılmış, halka bazlı redoks işlemlerine sahip olan tetrakis (1,1-(dikarbpentoksi) -2- (4-bifenil) -etil) -tetrakloro süstitüe bakır ftalosiyenin, mükemmel bir elektrokatalitik aktivite

gösterdiği rapor edilmiştir [60]. Elektrokatalitik çalışmalar, kompleksin sulu çözeltinin pH'ına bağlı olarak elektrolizle indirgenmiş $[\text{CuPc}]^-$ ve / veya $[\text{CuPc}]^{-2}$ türleri yoluyla proton indirgemesi katalize ettiğini göstermektedir. CuPc'nin Nafion polimerik matrisine dahil edilmesi, elektropolimerizasyon ile modifiye edilmiş elektrot bakımından katalitik aktivitesini önemli ölçüde arttırmaktadır.

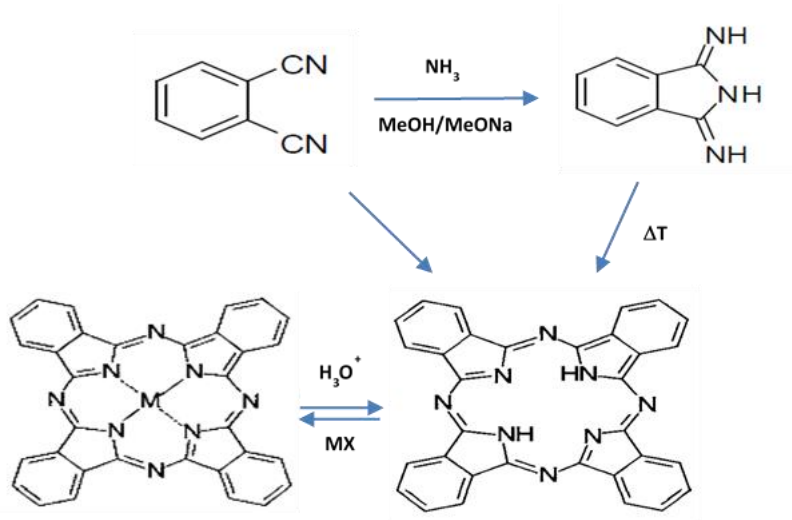
2.5 Ftalosiyanın Sentezi

2.5.1 Metalsiz ftalosiyanın sentezi (H_2Pc)

Ftalosiyanın sentezinde orto-disüstitüe benzen türevleri olarak ftalik anhidrit, ftalik asit, ftalonitril, ftalimid, diiminoisoindolin ve o-siyanobenzamid gibi orto-dikarboksilik asitler öncül olarak kullanılır.

MPc'lerde kullanılan başlangıç maddelerinin büyük çoğunluğu metalsiz ftalosiyanın sentezinde de metal içermeyen koşullarda siklotetramerleşmesiyle ftalosiyanın makrohalkasını oluşturması için kullanılır [61].

Ftalosiyanın ftalonitril ve ilgili bileşiklerden başlayarak sentezi, reaktif öncüllerin oluşumunu, reaktif ara maddeler ile etkileşimi ve makrosiklik bileşiklere yol açan halka kapama mekanizmasını içeren karmaşık reaksiyon yollarından ilerler. Bu yöntemlerin çoğunda başlangıç materyali olarak ftalonitril kullanmasına rağmen, reaksiyon koşulları oldukça farklıdır. Genel sentez yöntemi şekil 2.23'de gösterilen metalsiz ftalosiyanın sentezinde kullanılan yöntemler şunlardır;

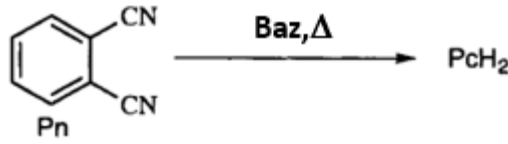


Şekil 2.23 : Metalsiz ftalosiyanın genel sentez yöntemi.

Yöntem I: Ftalonitril ve baz ile metalsiz ftalosiyanin sentezi

Falonitrilin baz kullanılarak 1-pentanol ya da DMAE gibi bazik bir çözücü içerisinde ısıtılması ile siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu PcH_2 elde edilir (Şekil 2.24).

1,8-diazabisiklo [5.4.0] undec-7en (DBU) ve 1,5-diazabisiklo [4.3.0] non-7en (DBN) ilk olarak Tomoda tarafından ftalosiyanin sentezinde kullanılmıştır. Bu nedenle bu yöntem "Tomoda metodu" olarak da adlandırılır [62].

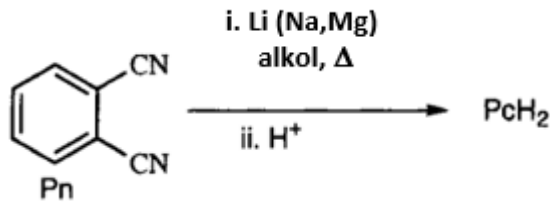


Şekil 2.24 : Ftalonitril ve baz ile metalsiz ftalosiyanin sentezi.

Yöntem II: Kararsız metal iyonlarının ftalosiyaninden çıkarılması ile metalsiz ftalosiyaninin sentezi

Asitin etkisi ile bazı metal iyonlarını (Li^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{+2} , Be^{+2} , Ag^{+2} , Hg^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} ve Sb^{+2}) ftalosiyaninden kolayca çıkarmak mümkündür.

Metalin n-pentanol gibi birincil alkole eklenmesiyle in situ oluşturulan lityum, sodyum veya magnezyum alkoksitlerin kullanıldığı "Linstead yöntemi" ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için kullanılır [63]. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, metal iyonları asidik veya sulu bir işlemle muamele edilerek PcH_2 elde edilmesi için uzaklaştırılır (Şekil 2.25).

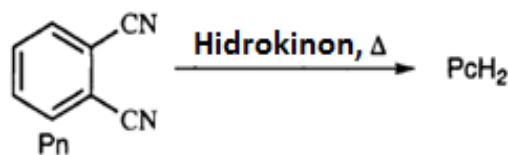


Şekil 2.25 : Metalin ftalosiyaninden çıkarılması ile metalsiz ftalosiyaninin sentezi.

Yöntem III: İndirgeyici madde kullanımı ile ftalonitrilden metalsiz ftalosiyaninin sentezi

Metalsiz ftalosiyanin elde etmek için ftalonitrilin siklotetramerizasyonunda iki elektron ve iki proton gereklidir. Hidrokinon veya 1,2,3,6-tetrahidropiridin gibi organik indirgeme maddeleri ile bunları sağlamak mümkündür. Yaygın olarak,

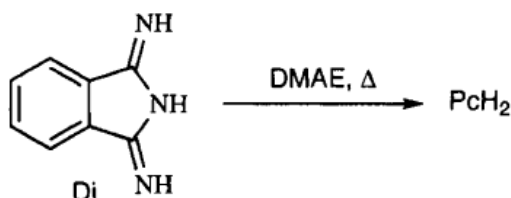
ftalonitrilin hidrokinonun yüksek sıcaklıktaki erime noktasında siklotetramerizasyonu ile de H₂Pc eldesi uygulanır [64] (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 : Metalsiz ftalosiyanin sentezi.

Yöntem IV: Diminoizindolinden metalsiz ftalosiyanin sentezi

Amonyagın ftalonitrile eklenmesi ile elde edilen 1,3-diiminoizindolinin genellikle DMAE'nin reflux çözeltisinde siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanin elde edilir [65] (Şekil 2.27).

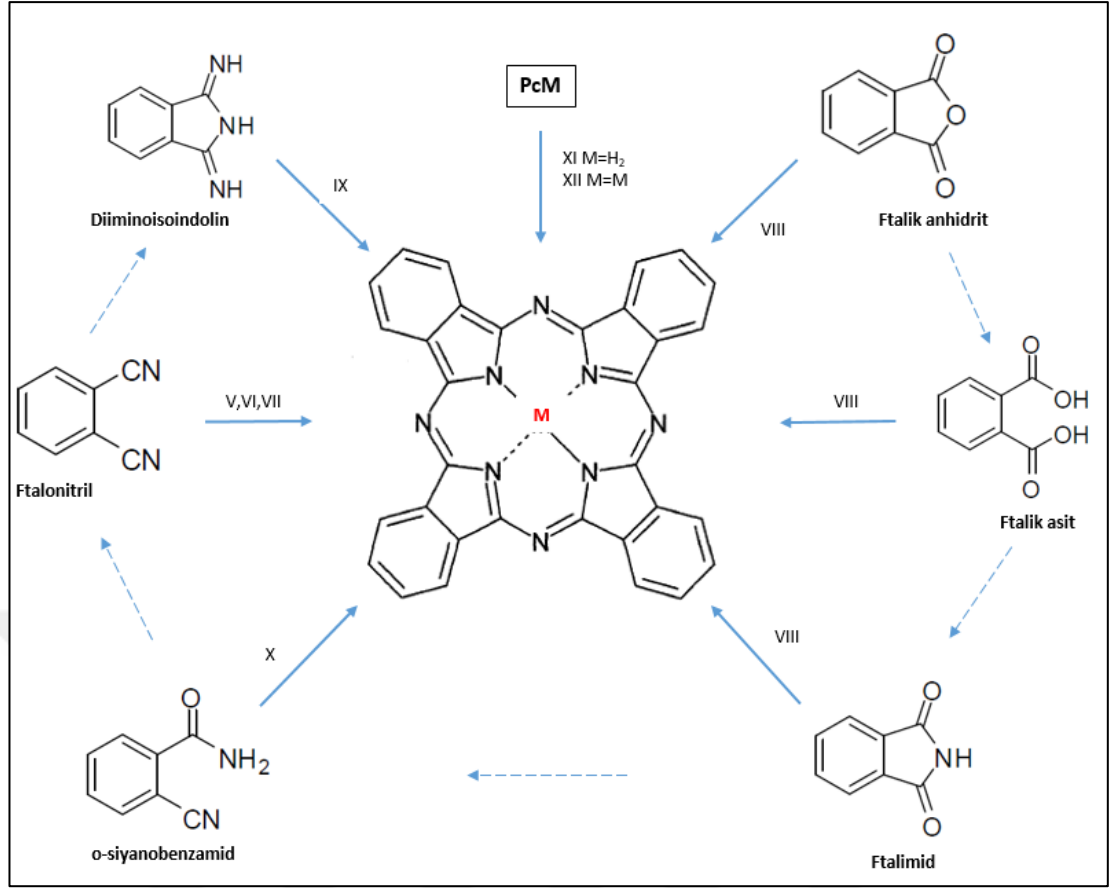


Şekil 2.27: Diminoizindolinden metalsiz ftalosiyanin sentezi.

2.5.2 Metalli ftalosiyaninlerin sentezi

Metalli ftalosiyaninlerin sentezinde yaygın olarak kullanılan başlangıç maddeleri ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, ftalonitril, diimioisoindolin ve 1,2-dibromobenzen gibi ftalil türevleridir. Sübstitüe edilmemiş ftalosiyaninler, bu bileşiklerin uygun metal tuzları ile kaynama derecesi yüksek çözücüler içerisinde siklotetramerizasyon tepkimesi sonucu elde edilirler. Metal türevlerini hazırlamak için en yaygın yöntem, ftalonitrilin metalle tepkimeye girmesidir.

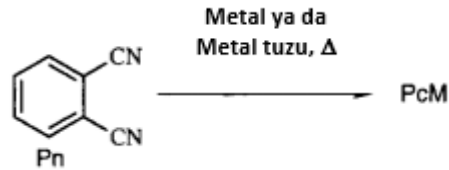
Genellikle sentez yöntemlerin her birinde, tepkenler ve koşullar, ftalosiyanin makrosikliğini oluşturmak üzere metal iyonunun yönlendirici (template) etkisinden faydalanılarak başlangıç maddelerin siklotetramerizasyonunu ile gerçekleşir. Şekil 2.28'de metalli ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri gösterilmiştir.



Şekil 2.28 : Metalli ftalosiyanın genel sentez yöntemi.

Yöntem V: Ftalonitrilden metalli ftalosiyanın sentezi

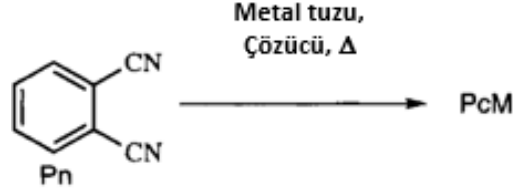
Ftalonitrilin bir metal veya bir metal tuzu ile çözücüsüz ortamda yığın reaksiyonu ile ftalosiyanınların hazırlanmasında uygulanan yöntemdir [66]. Reaksiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleşir (Şekil 2.29).



Şekil 2.29 : Ftalonitrilden metalli ftalosiyanın sentezi.

Yöntem VI: Çözücü içerisinde ftalonitrilden metalli ftalosiyanın sentezi

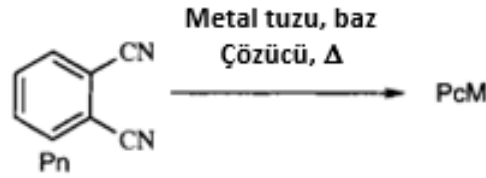
Ftalonitrilin metal tuzları ile çözelti içerisinde siklotetramerizasyonu sonucu MPc'ler elde edilebilir. Bu yöntem için genellikle yüksek kaynama noktasına sahip, kinolin, DMF, DMAE ve l-kloronaftalen gibi çözücüler kullanılır (Şekil 2.30). Çözücü kullanımı, metal halojenürlerden monohalojenli ftalosiyanınların oluşumunun önüne geçer [67].



Şekil 2.30 : Çözelti içerisinde metalli ftalosiyanin sentezi.

Yöntem VII: Baz kullanımı ile ftalonitrilden metalli ftalosiyanin sentezi

Yöntem I'in bir modifikasyonunda, metalli ftalosiyaninlerin sentezinde bir metal tuzu ile birlikte çözücü (pentanol vb.) içerisinde DBU veya DBN gibi baz ilave edilerek ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir yöntem sağlar [68] (Şekil 2.31).



Şekil 2.31 : Baz kullanımı ile metalli ftalosiyanin sentezi.

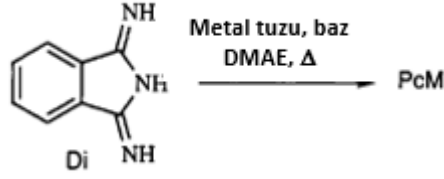
Yöntem VIII: Ftalimid, ftalik anhidrit veya ftalik asitten metalli ftalosiyanin sentezi

Metalli ftalosiyaninlerin sentezi için ftalimid, ftalik anhidrit veya ftalik asit, (Wyler yöntemi) türevleri kullanılır [69]. Çoğu ticari işlem, daha pahalı olan ftalonitrilden ziyade başlangıç materyali olarak bu bileşiklere, özellikle ftalik anhidride dayanmaktadır.

Nitro benzen gibi çözücüler de kullanılarak bu tip reaksiyonlar genellikle eriyik içerisinde gerçekleştirilir. Belirli reaksiyon şartlarında ftalik asit ftalik anhidrit yoluyla ftalimite dönüşümü her iki ara madde de reaksiyondan izole edilmesiyle anlaşılmıştır. Ayrıca sübstitüe ftalosiyaninlerin bu yöntem ile sentezi başarılı olmuştur [70].

Yöntem IX: Diiminoizoindolinden metalli ftalosiyanin sentezi

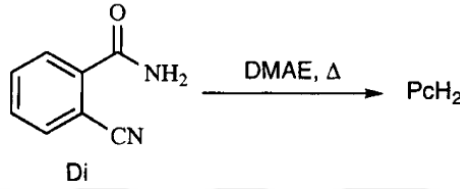
Diminoizoindolinin siklotetramerizasyon reaksiyonuna metal tuzu ilave edilerek metalli ftalosiyaninler sentezlenir [71] (Şekil 2.32).



Şekil 2.32 : Diiminoizoidindolinden metalli ftalosiyanin sentezi.

Yöntem X: 2-Siyanobenzamiddenden metalli ftalosiyanin sentezi

2-Siyanobenzamidin metal tuzu ile bulk reaksiyonu ya da çözelti içerisinde siklotetramerizasyonu ile süstitüe grup içermeyen metalli ftalosiyaninlerin hazırlanmasında başarıyla kullanılmıştır (Şekil 2.33). Bu yöntem normal olarak süstitüe edilmiş türevlerin sentezinde uygulanmaz [72].



Şekil 2.33 : 2-Siyanobenzamiddenden metalli ftalosiyanin sentezi.

Yöntem XI: Metalsiz ftalosiyaninden metalli ftalosiyanin sentezi

Metalsiz ftalosiyaninlerin metal iyonu ile kompleksleştirilerek MPc elde edilmesi temiz ve yüksek verimli bir reaksiyondur.

Süstitüe grup içermeyen MPc'lerin hazırlanması için, genellikle yüksek kaynama noktasına sahip 1-kloronaftalen veya kinolin gibi aromatik çözücülerin kullanılması gerekir [73].

Yöntem XII: Metal yer değişimi ile metalli ftalosiyanin sentezi

Kararsız iyonların, özellikle Li^+ ve Na^+ 'nın, ftalosiyanin makrosiklik yapısında daha sağlam tutulan metaller ile değişimi süstitüe grup içermeyen metal ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan bir diğer yöntemdir.

PcLi_2 ve PcNa_2 'nin susuz EtOH veya aseton gibi polar çözücülerde çözünürlüğünün iyi olmasından faydalanılır. Genellikle, hedeflenen ftalosiyanin, reaksiyon karışımından hızlı bir şekilde çöktürülerek nispeten saf bir formda elde edilir [74].

2.5.3 Tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

Periferal ve nonperiferal sübstitüe ftalonitrillerden veya diğer ftalil türevlerinin kondenzasyonu ile tetra sübstitüe ftalosiyaninler elde edilir. Bunlar dört yapısal izomerin sırasıyla D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} , C_{2s} simetrileri ile karışımı olarak sentezlenir (Şekil 2.34).

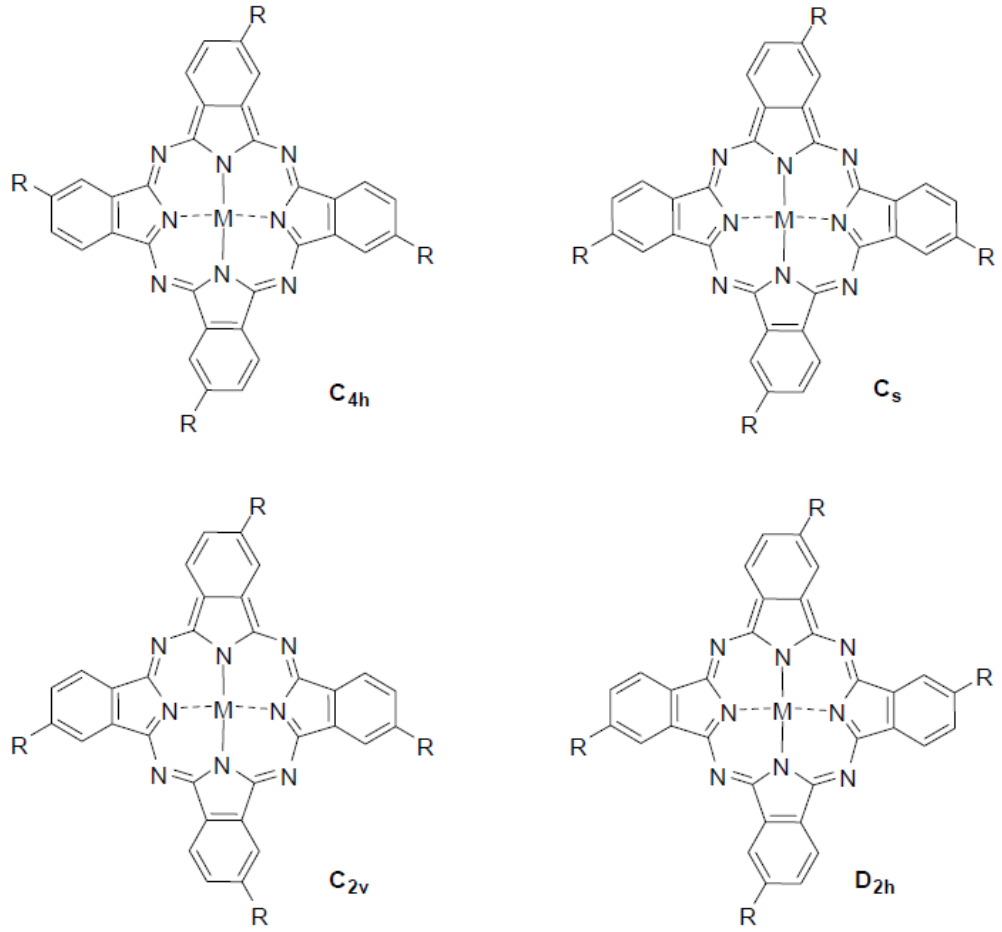
Ftalosiyaninlerin dört izomerinden sadece hedeflenen türün seçimli sentezi için istatistiksel ve direk yaklaşım yöntemi kullanılır. İstatistiksel yöntemde başlangıç maddesinin farklı varyasyonları kullanılarak veya reaksiyon şartları farklılaştırarak seçicilik artırılır.

Bu dört izomerin varlığından kaynaklı katı fazdaki düşük düzenli yapı ve sübstitüe grupların simetrik olmayan düzenlemelerinden ortaya çıkan yüksek dipol momente sahip organik çözücülerde yüksek oranda çözünür özellikte olmalarını sağlar. Fakat tetrasübstitüe Pc'lerin sentezinde oluşan izomerlerin ayrılması, Pc'lerin çözeltide agregasyon eğilimi kuvvetli olduğu için zor bir işlemdir, ancak kromatografik tekniklerle ayrılması mümkün olmuştur.

Hanack, dört tetrakis izomerinin (2-etilheksiloksi) ftalosiyaninatonikel (II) 'nin HPLC ile ayrıldığını ve karakterizasyonunu bildirmiştir [75]. D_{2h} izomerinin, diğer üç izomer ile karşılaştırıldığında, muhtemelen ilgili komşu alkoksi gruplarının sterik engelinden dolayı oldukça düşük bir oran bulunmuştur. Daha sonra, diğer 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24) tetrasübstitüe edilmiş Pc'lerin yapısal izomerlerini kromatografik (HPLC) metotlarla ayırmayı başarmışlardır.

Saflaştırma işleminde sübstitüentlerin yapısı ve pozisyonu, reaksiyon koşulları, merkezdeki metalin tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin izomer dağılımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bazı durumlarda, ftalonitrilin 3-konumunda hacimli sübstitüe grupların kullanılması, C_{4h} izomerinin oluşumunu veya izolasyonunu sağlamıştır [76].

Uygulanabilirliği çok geniş gibi görünmese de, tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin rejioselektif bir sentezi, Leznoff tarafından da geliştirilmiştir [77]. Nonperiferal sübstitüe ftalonitrillerden başlayarak, reaksiyon 1-oktanol içinde lityum oktanolat varlığında 20 °C'de birleştirildiğinde saf tekil izomerler olarak ftalosiyaninleri elde etmişlerdir.



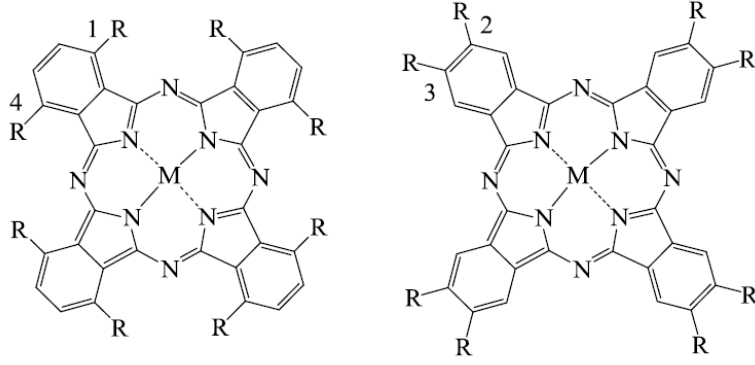
Şekil 2.34 : Tetra sübstütüe ftalosiyaninlerin dört yapısal izomeri.

2.5.4 Okta sübstütüe ftalosiyaninlerin sentezi

Periferal (2,3,9,10,16,17,23,24) veya nonperiferal (1,4,8,11,15,18,22) pozisyonlarında sübstütüentler içeren ftalosiyaninler okta sübstütüe ftalosiyaninler olarak tanımlanır (Şekil 2.35). Bunların çoğu, izoindol birimlerinde iki sübstütüe grup içeren simetrik yapıda elde edilir.

Okta sübstütüe edilmiş türevler genel olarak organik çözücülerde tetrasübstütüe edilmiş Pc'lerden daha az çözünür, ancak bazıları geniş bir sıcaklık aralığında sıvı kristal halde bulunmaları gibi önemli bir özelliğe sahiptir.

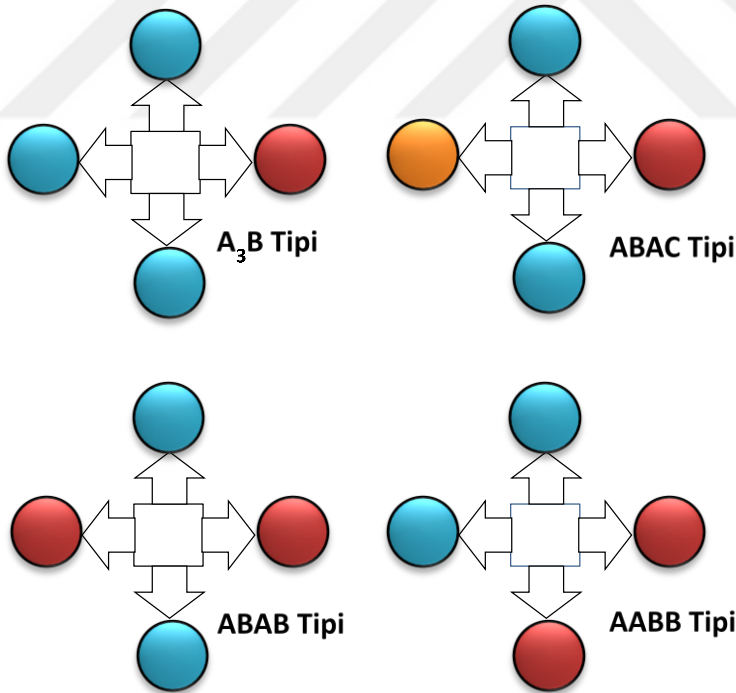
Sterik olarak zorlayıcı pozisyonlarda okta sübstütüentli ftalosiyaninler, hacimli sübstütüentlerle bile oluşturulabilir, ancak verim, diğer sübstütüe Pc'ler ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür [78]. Bazı koşullarda bu hacimli gruplardan kaynaklı sterik engel, siklotetramerizasyon reaksiyonunun gerçekleşmesini engeller.



Şekil 2.35 : 1,4- ve 2,3- oktasüstitüe ftalosiyaninler.

2.5.5 Asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi

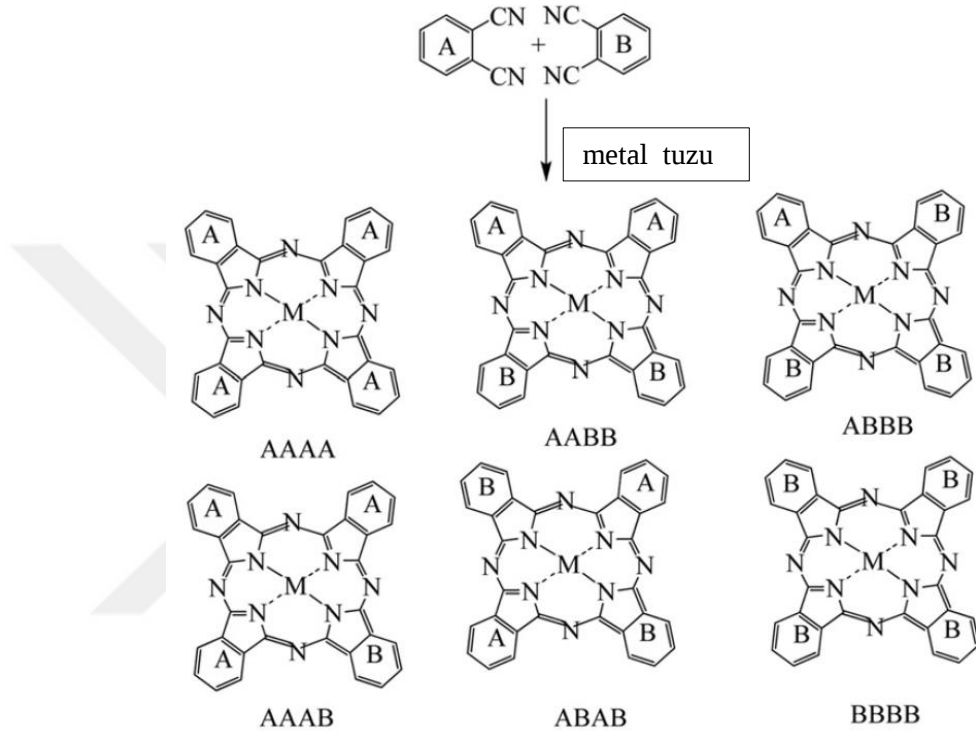
Bugüne kadar dört tip asimetrik (A₃B tipi, ABAC tipi, ABAB tipi ve AABB tipi) ftalosiyaninler bildirilmiştir (Şekil 2.36). Amaçlanan ürünün yapısına göre (A₃B veya A₂B₂) farklı spesifik uygulamalardan faydalanılmaktadır. A₃B tipi asimetrik ftalosiyanin eldesi için istatistiksel kondenzasyon yöntemi, subftalosiyanin yaklaşımı ve polimer destekli sentez olarak üç farklı yöntem bulunmaktadır.



Şekil 2.36 : Asimetrik ftalosiyaninlerin sınıflandırılması.

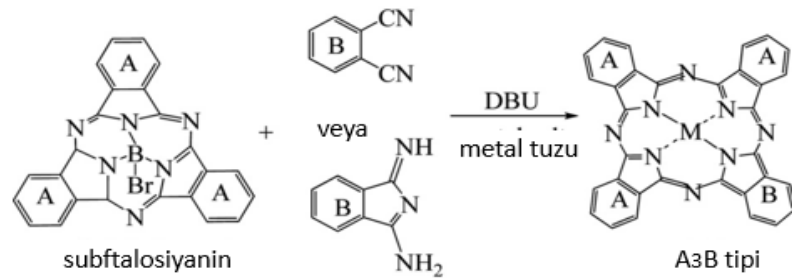
İstatistiksel kondenzasyon, üç aynı (A) ve bir farklı (B) izoindol alt biriminden oluşan A₃B tipi ftalosiyaninleri hazırlamak için kullanılan en yaygın yöntemdir ve genellikle altı bileşiğin karışımını verir (Şekil 2.37). Genel olarak, simetrik olmayan

ftalosiyeninlerin oluşumunu destekleyen A ve B arasında 3: 1 ila 9: 1 oranlar kullanılır, ancak bazen süstitüe grupların farklı etkileri nedeniyle 10: 1 ve hatta daha yüksek oranlar da (40: 1) kullanılabilir. Hedeflenen asimetrik bileşik daha sonra standart kromatografik tekniklerle ayrılmalıdır [79]. Bu yöntem, A₃B tipi ftalosiyeninlerin sentezi için yaygın olarak kullanılmasına rağmen, benzer kimyasal yapıların ayrılmasındaki zorluk nedeniyle, genellikle zahmetlidir [80].



Şekil 2.37 : İki farklı başlangıç maddesinden asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi.

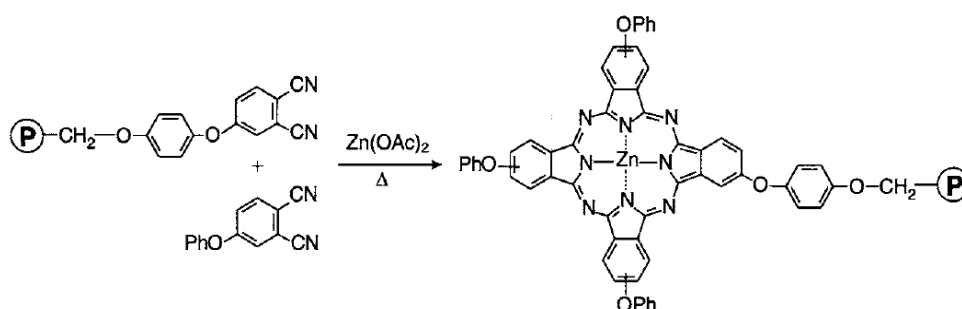
Subftalosiyeninler (SubPc), 14 π elektronlu ve trigonal geometrili, düzlemsel olmayan koni biçimli aromatik moleküllerdir. SubPc'nin önemli uygulamalarından biri, süstitüe ftalonitriller veya diiminoizoidindolinleri kullanarak halka genişlemesi ile asimetrik olarak süstitüe gruplar içeren ftalosiyenin oluşturmaktır (Şekil 2. 38) [81].



Şekil 2.38 : Subftalosiyenin yaklaşımı ile asimetrik ftalosiyenin sentezi.

1982'de, Leznoff ve arkadaşları A₃B tipi Pc'nin seçici hazırlanması için bir polimerizasyon stratejisi yaklaşımı (katı faz sentezi) geliştirmiştir [82].

Bu stratejide reaksiyon, süstitüe gruplar içeren ftalonitril veya diiminoizindolinin çözünmeyen bir polimere bağlanmasını içerir ve daha sonra bu başlangıç polimeri, polimerden serbest bırakılmasından sonra istenen asimetrik A₃B tipi Pc'yi veren başka bir farklı süstitüe ftalonitril veya diiminoizindolin ile reaksiyona girer. (Şekil 2.39). Bu yaklaşım, polimer ile kolayca reaksiyona girebilen ftalonitriller veya diiminoizindolinlerle süstitüe edilebilir. Bununla birlikte, bu yöntem yaygın bir uygulama görmemiştir ve bugüne kadar sadece birkaç örnek rapor edilmiştir [83].

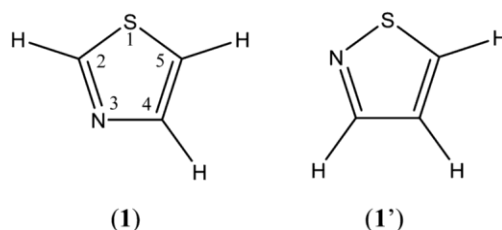


Şekil 2.39 : Polimer destek yöntemiyle asimetrik süstitüe ftalosiyanın sentezi.

2.6 Tiyazol Süstitüenti İçeren Ftalosiyaninler

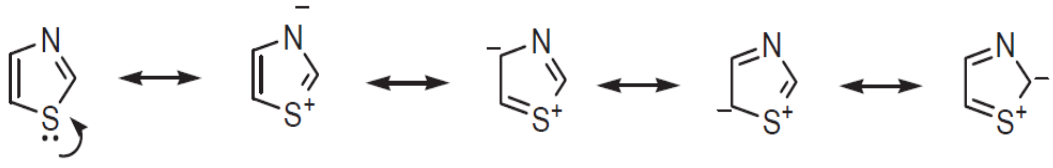
2.6.1 Tiyazol

Tiyazol; kükürt ve azot içeren beş üyeli heterosiklik bir yapıdır. Beşli halkalı yapıda kükürt ve azot atomları 1,3 konumunda tiyazol, 1,2 konumunda ise isotiyazol olarak adlandırılır (Şekil 2.40). Tiyazol 116-118 °C kaynama noktasına sahip açık sarı renkli bir sıvıdır. Suda az miktarda çözünür, daha çok alkol ve eter içerisinde çözünür [84].



Şekil 2.40 : (1)Tiyazol ve (1') isotiyazol.

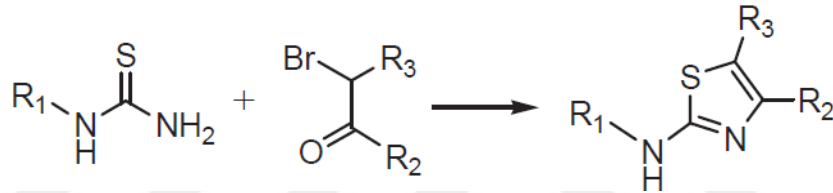
Tiyazol kükürt atomu üzerindeki bir çift elektronun delokalizasyonu ile oluşan aromatik halkadır ve farklı rezonans formları bulunur (Şekil 2.41) [85].



Şekil 2.41 : Tiyazol halkasının rezonans yapısı.

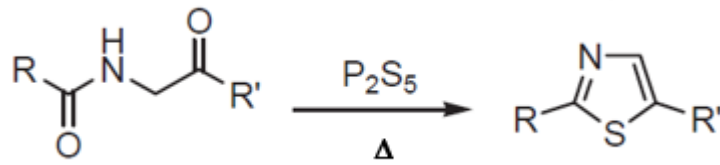
Tiyazol halkasının elde edilmesi için çeşitli sentetik yöntemler mevcuttur. En yaygın ve en eskisi, α -haloketonlar ve tiyoamidler arasındaki reaksiyon olan Hantzsch tiyazol sentezidir.

Aminotiyazoller Hantzsch tiyazol sentezi ile yüksek verimle sentezlenebilir. Çok sayıda ticari olarak temin edilebilen α -bromoketon, tiyazol halkasının R2 ve R3 pozisyonlarında çeşitlilik katmak için kolaylık sağlar (Şekil 2.42) [86].



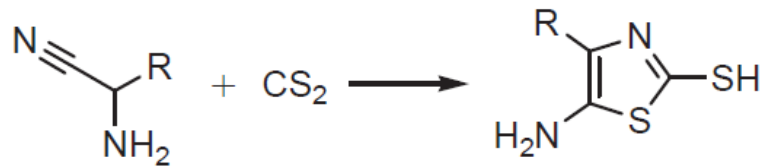
Şekil 2.42 : Hantzsch tiyazol sentez yöntemi.

Gabriel sentezi, tiyazol halkası kapanmasının bir başka yöntemidir. Bir açilamino-keetonun fosfor pentasülfür ile reaksiyonu sonucu 2,5-disüstitüe edilmiş tiyazol elde edilir (Şekil 2.43) [87].



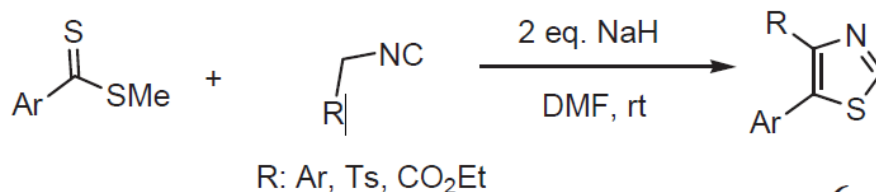
Şekil 2.43: Gabriel tiyazol sentez yöntemi.

CookeHeilbron tiyazol sentezi, α -aminonitril ve karbon disülfür reaksiyonu ile elde edilen 5-amino-2-merkaptotiazol türevlerinin reaksiyonunu açıklar (Şekil 2.44) [88].



Şekil 2.44 : CookeHeilbron tiyazol sentez yöntemi.

Bir baz olarak NaH varlığında aktif metilen içeren izosiyanürler ile metil karboditiyoatların tepkimesi ile 4,5-disüstitüe tiyazol elde edilir (Şekil 2.45). Bu yöntem basit, hızlı ve verimi yüksektir [89].



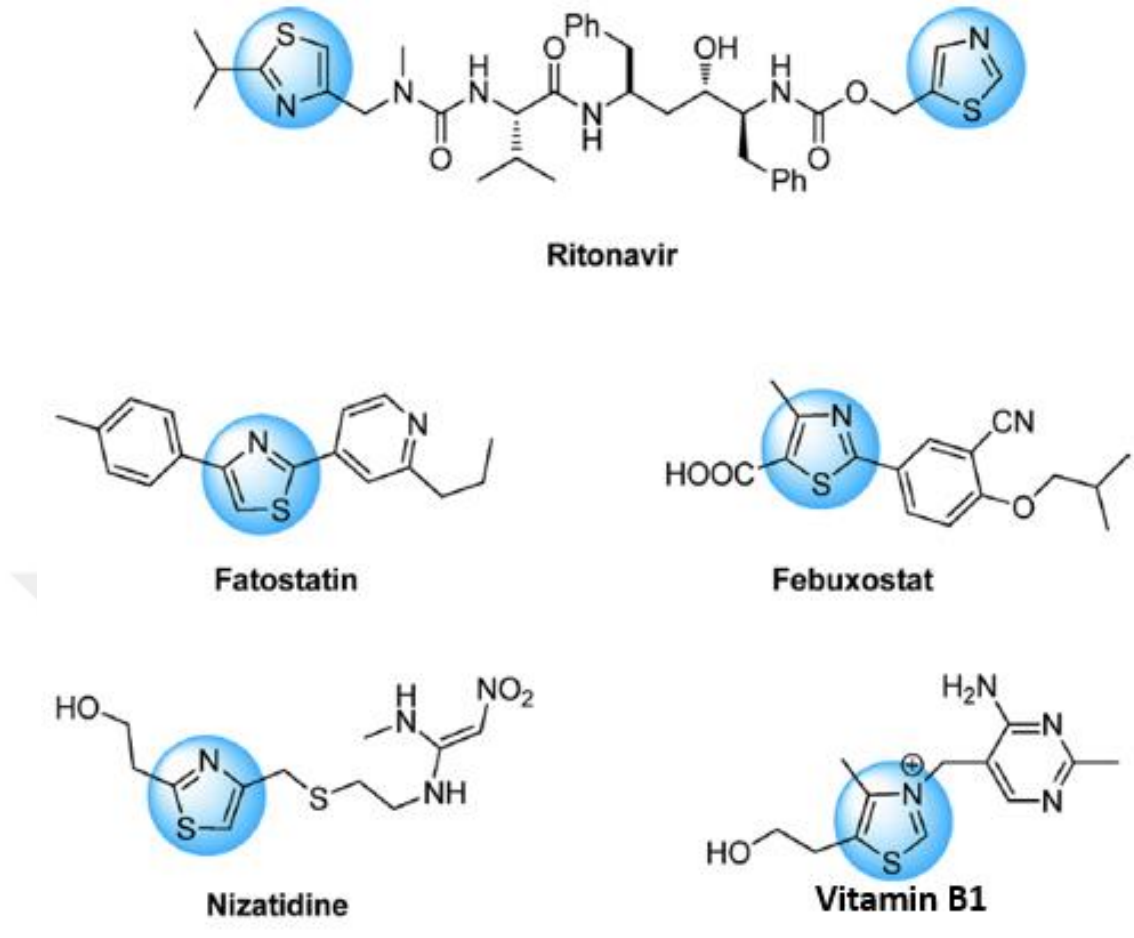
Şekil 2.45 : 4,5-disüstitüe tiyazol sentez yöntemi.

Bazlık veya asitlik kuvvetindeki değişiklikler, tiyazol halkasındaki farklı pozisyonlarda yer alan süstitüentlerden kaynaklanır. Örneğin metil gibi elektron verici bir grubun C-2, C-4 veya C-5 pozisyonlarında bulunduğu zaman molekülün bazikliğini ve nükleofilikliğini artırır. Metil grubu, tiyazol molekülünün protonasyon merkezine yakınına ve iki heteroatom arasında bulunan C-2 pozisyonuna bağlandığı zaman süstitüe etkisi çok fazla gözlemlenir. Tiyazol halkasına nitro grubu gibi güçlü bir elektron çekici grup yerleştirildiğinde ise, molekülün bazlığı ve nükleofilitesi azalır [90].

Tiyazoller doğada önemli bir rol oynarlar. Bunlardan bir tanesi biyolojik açıdan önemli bir yapı olan tiyamin olarak da bilinen B₁ vitaminidir. B₁ (VB₁) vitamininde bulunan tiyazolyum halkası, bir elektron havuzu olarak işlev görür ve koenzim formu -keto asitlerin dekarboksilasyonu için önemlidir. VB₁ türevleri ve VB₁'e bağımlı enzimler, insan vücudunun tüm hücrelerinde önemli rol oynar. Tiyazoller, antimikrobiyal, antiviral, antikanser ve antienflamatuar aktiviteler gibi, farklı farmakolojik özelliklere sahip doğal ve sentetik ürünlerde bulunur [91].

Tiyazoller ve türevleri, doğal ürünlerde, biyolojik olarak aktif alkaloidlerde ve bazı farmasötiklerde bol miktarda bulunur. Çoğunlukla aril veya heteroaril gruplarına bağlı olan trisüstitüe ve disüstitüe edilmiş 1,3-tiyazoller, farklı uygulama alanlarına sahiptir; sıvı kristaller, sensörler, kozmetik endüstrisi (güneş koruyucuları) hazırlanmasında malzeme bilimi gibi farklı alanlarda ve tıbbi kimyasal alanda kullanımları bulunur.

Bazı di- ve trisüstitüe edilmiş 1,3-tiyazol türevleri farmakolojik özellikleri şekil 2.46'da gösterilmiştir (Şekil 2.46).



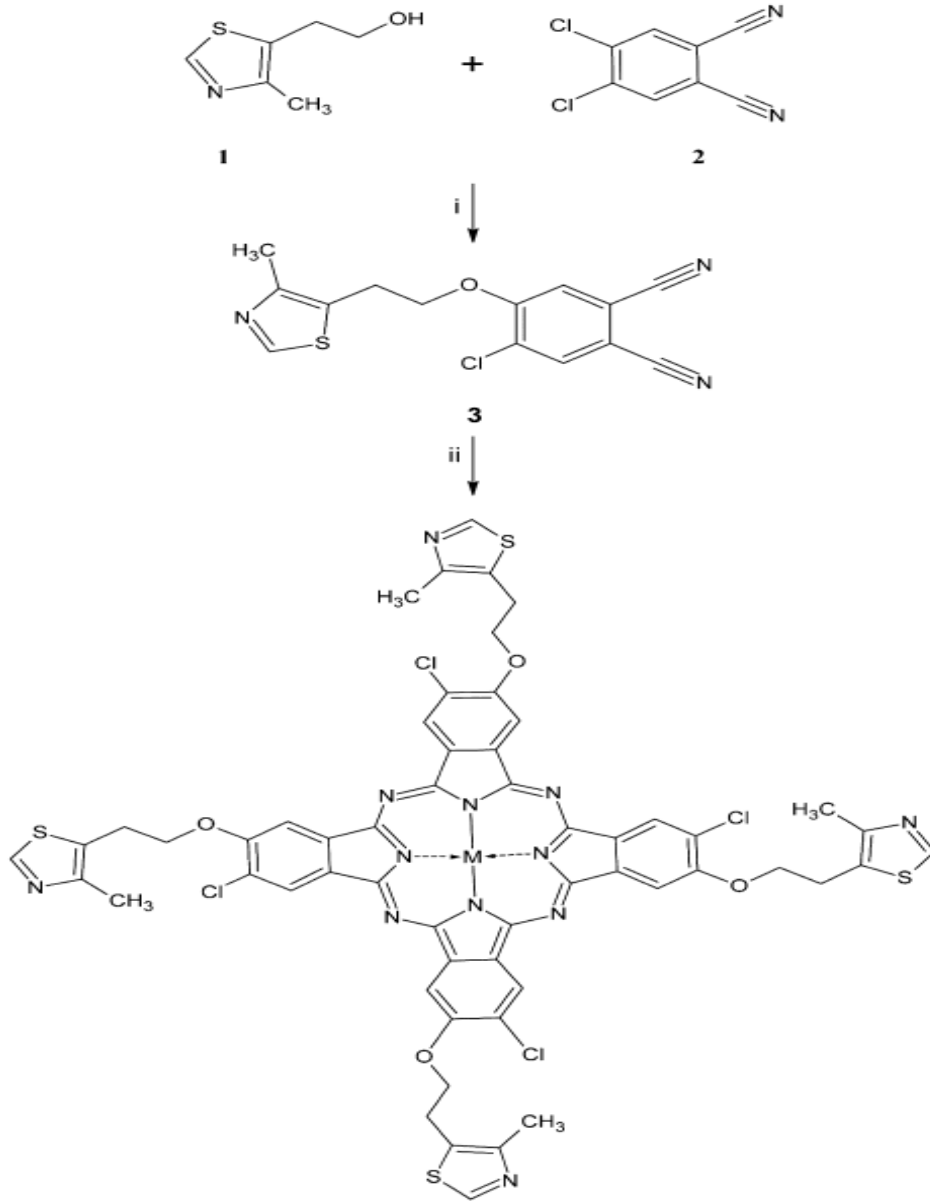
Şekil 2.46 : Biyoaktif süstitüe 1,3-tiyazol örnekleri.

2.6.2 Tiyazol grubu içeren ftalosiyanın örnekleri

Metalliftalosiyanınlerin (MPC) fonksiyonel süstitüentlerle modifikasyonları, elektrokatalitik, elektrosensor ve elektrokromik uygulamalar gibi farklı alanlarda elektrokimyasal redoks zenginliğini ve çok yönlülüğünü artırır. Tiyazol grubu içeren ftalosiyanınlerde de bunlara örnek çalışmalar mevcuttur.

Bayır vd. [92] tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada periferel 2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi ve kloro süstitüe kobalt, çinko ve magnezyum ftalosiyanın türevleri sentezlenmiş olup UV-vis, FT-IR, ^1H NMR and MS spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu yapılmıştır (Şekil 2.47). Farklı voltametrik teknikler ve spektro elektrokimyasal ölçümler ile süstitüe grupların ve merkezde yer alan redoks aktif metallerin etkileri ölçülmüştür. Yapılan elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal ölçümler sonucu merkezde yer alan Co(II) ve Mn(III) metallerin yapıdaki redoks aktifliği arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu özellikteki

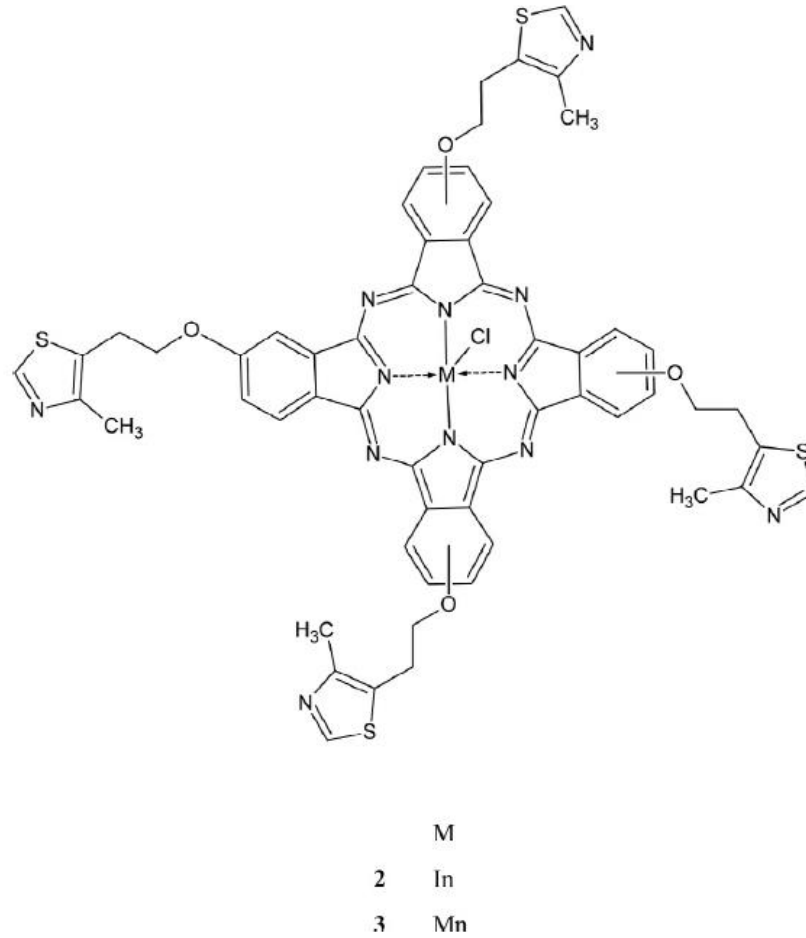
metalli ftalosiyannler elektrosensör, elektrokromik ve elektrokataliz gibi farklı elektrokimyasal uygulama alanlarında kullanım açısından değerlidir.



Şekil 2.47 : Ftalonitril ve metalli ftalosiyanın sentezi (M: Co,Zn,Mn(Cl)). (i) K_2CO_3 , DMF, oda sıcaklığı. (ii) Metal tuzları ($CoCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, $MnCl_2$), 1-hexanol, DBU, $155\text{ }^\circ\text{C}$, 24 saat N_2 altında.

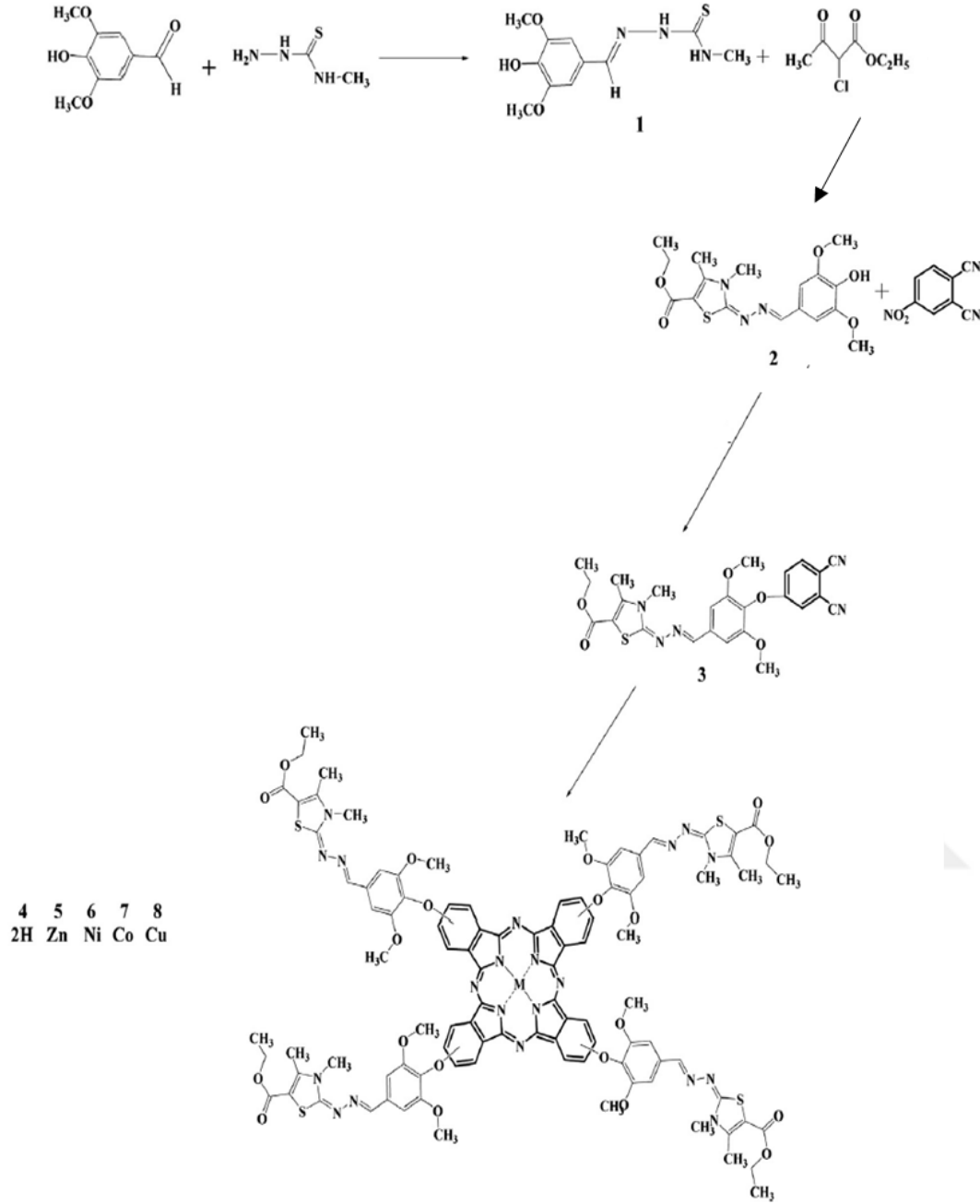
Bayır vd. [93] tarafından 2015 yılında redoks aktif ve polimerleştirilebilir sübstituentler içeren metalli ftalosiyannlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ve uygulamaları konusunda farklı bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada periferik konumda 2-(4-metil-1, 3-tiyazol-5-il) etoksi birimini taşıyan yeni, simetrik, tetrasübstitüe metalliftalosiyannin (MPC; M: mangan, indiyum) sentezi rapor edilmiştir (Şekil 2.48). Redoks aktif ve polimerleştirilebilir tiyazol grupları içeren

metalliftalosiyeninlerin (MPc) elektrokimyası ve spektroeletrokimyası ve elektropolimerizasyon özellikleri döngüsel voltammetri ile incelenmiştir. Katodik potansiyel taramalar için metal bazlı ve Pc bazlı redoks işlemlerinde In(III)ClPc, sadece Pc halka bazlı indirgenmenin olduğu, Mn(III)ClPc de ise metal bazlı indirgenme–yükseltgenmenin de olduğu gözlenmiştir.



Şekil 2.48 : Metalli ftalosiyenin sentezi.

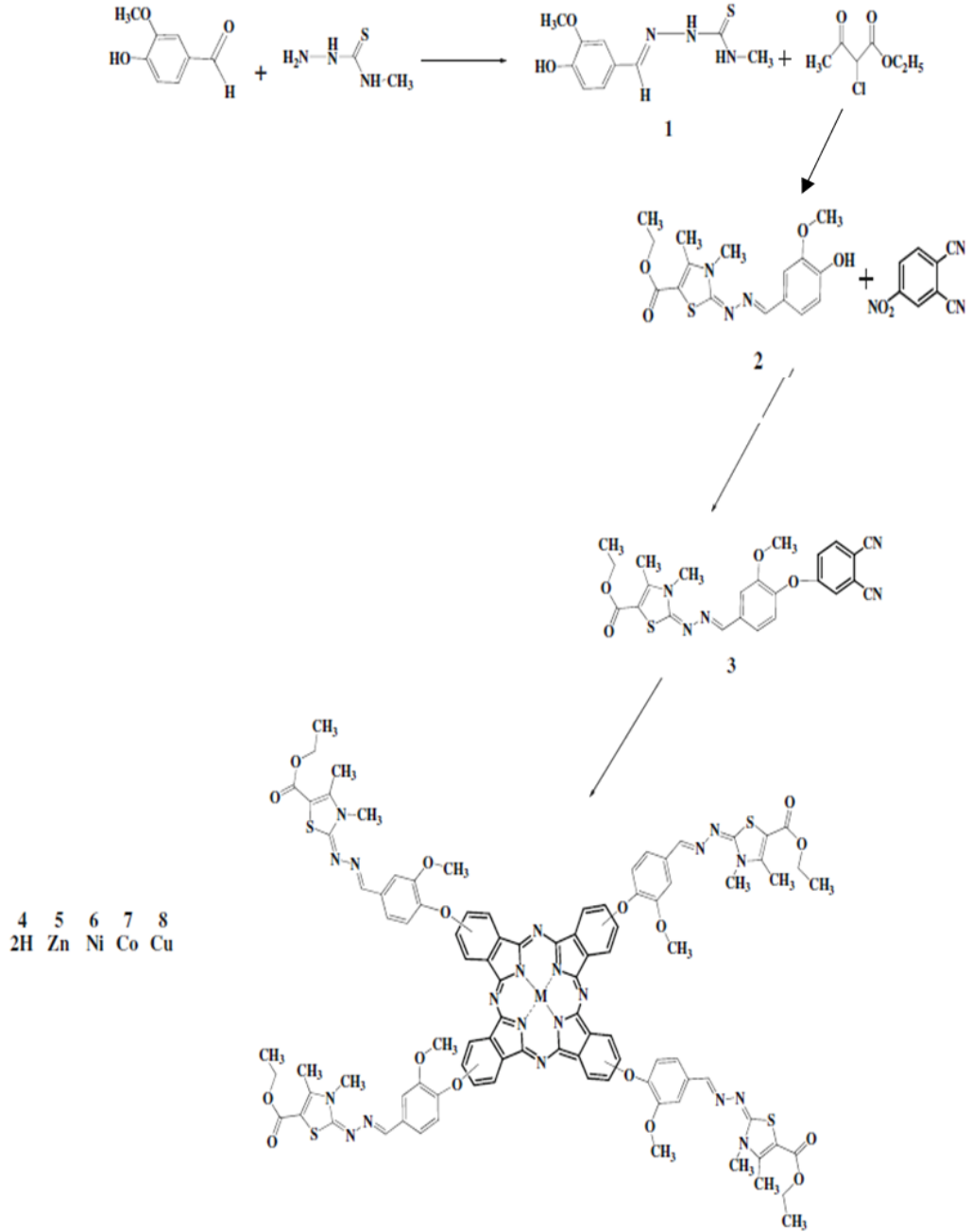
Değirmencioğlu ve grubu [94] tarafından periferik konumda azin ve tiyazol sübstitüe metalsız ve metalli (Zn (II), Ni (II), Co (II) ve Cu (II)) yeni ftalosiyenin türevleri sentezlenerek, spektroskopik karakterizasyonları yapılmıştır (Şekil 2.49). Ftalosiyeninlerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiş bileşiklerin ligand ve / veya metal bazlı bir elektron indirgeme ve yükseltgenme işlemlerinin gerçekleştiğini gözlenmiştir.



Şekil 2.49 : Metalli ve metalsız ftalosiyanın sentezi.

Değirmencioğlu vd. [95] tarafından yapılan başka bir çalışmada da Schiff bazı ile periferel süstitüe karbotiyomid ve tiyazol içeren metalsız ve metallifthalosiyanınlar (Zn (II), Ni (II), Co (II) ve Cu (II)) ile yeni ftalonitril bileşiği sentezi ve karakterizasyonu rapor edilmiştir (Şekil 2.50). Bileşikler, metal ve / veya ftalosiyanın halka bazlı, genellikle tersinir veya yarı-tersinir indirgeme ve oksidasyon işlemlerini göstermiştir. In situ UV-spektral ve in situ elektrokolorimetrik ölçümleri metalsız Pc

(4), CoPc (7) ve CuPc (8)'in yeşil veya açık maviden maviye ve maviden mora olmak üzere renk değişimleri göstermiştir.

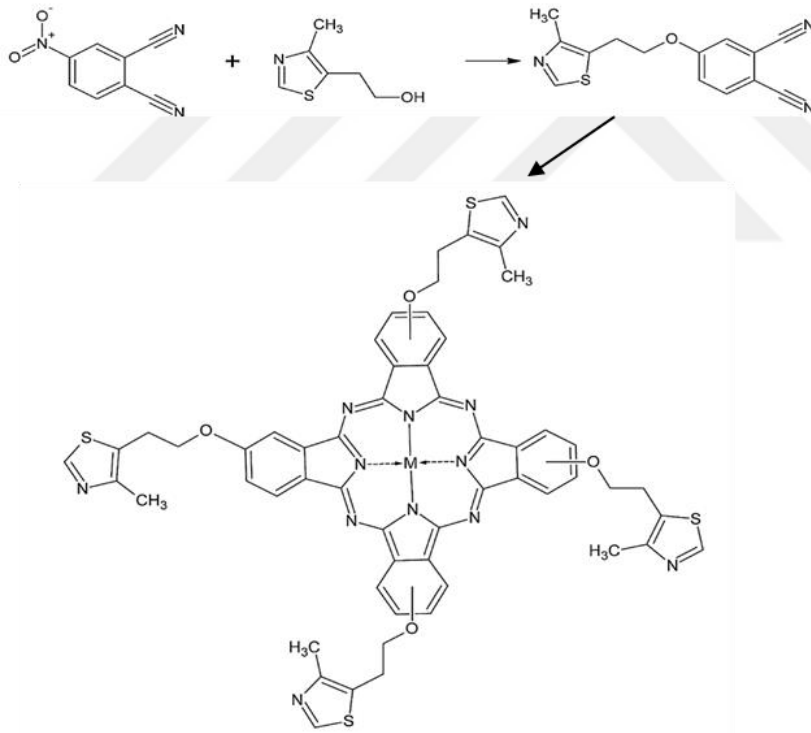


Şekil 2.50 : Metalli ve metallsız ftalosiyanın sentezi.

Elektrokimyasal uygulama alanının yanı sıra tiyazol biyolojik olarak aktif bir yapı olmasından dolayı biomedikal alandaki kullanım açısından değerli bir heterosiklik yapıdır. Birçok ilaç yapısında önemli bir role sahiptir.

2013 yılında Bayır vd. [96] mikrodalga yönteminden faydalanılarak ftalosiyanın sentezi gerçekleştirmiştir. Çalışmada 2-(4-metil-1,3-tiyazol-5-il)etoksi grup içeren

Co(II), Zn(II) ve Cu(II) ftalosiyeninler sentezlenmiş olup daha sonra agregasyon çalışması yapılmıştır (Şekil 2.51). Ayrıca sönmölendirici olarak kullanılan benzokinon DMF çözeltisinde kullanılarak çinko ftalosiyenin floresans çalışması yapılmıştır. Sentezlenen ZnPc türevinin farklı konsantrasyonlarda DMF içerisinde floresans sönmölü araştırılmıştır. Benzokinon (BQ) varlığında, florofor (uyarılmış Zn (II) ftalosiyenin) ve söndürölü arasında enerji aktarımı gerçekleşir. BQ konsantrasyonu arttıkça, ZnPc'nin floresansını yoğunluğunda progresif bir azalma gözlemlenmiştir. DMF içerisindeki benzokinon (BQ) ile çinkoftalosiyenin floresans sönmölü işleminin difüzyon kontrollölü bimoleköler reaksiyonlarla tutarlı olan Stern-Volmer kinetiğine uyduğöl bulunmuştur. Sonuç olarak sentezlenen ftalosiyenin türevlerinde tiyazol grubu içermesi, tiyazol molekülünün biyolojik sistemlerde önemli olması açısından ilerleyen çalışmalarda biyolojik aktivitelerin üzerinde çalışma açısından olanak sağlamıştır.

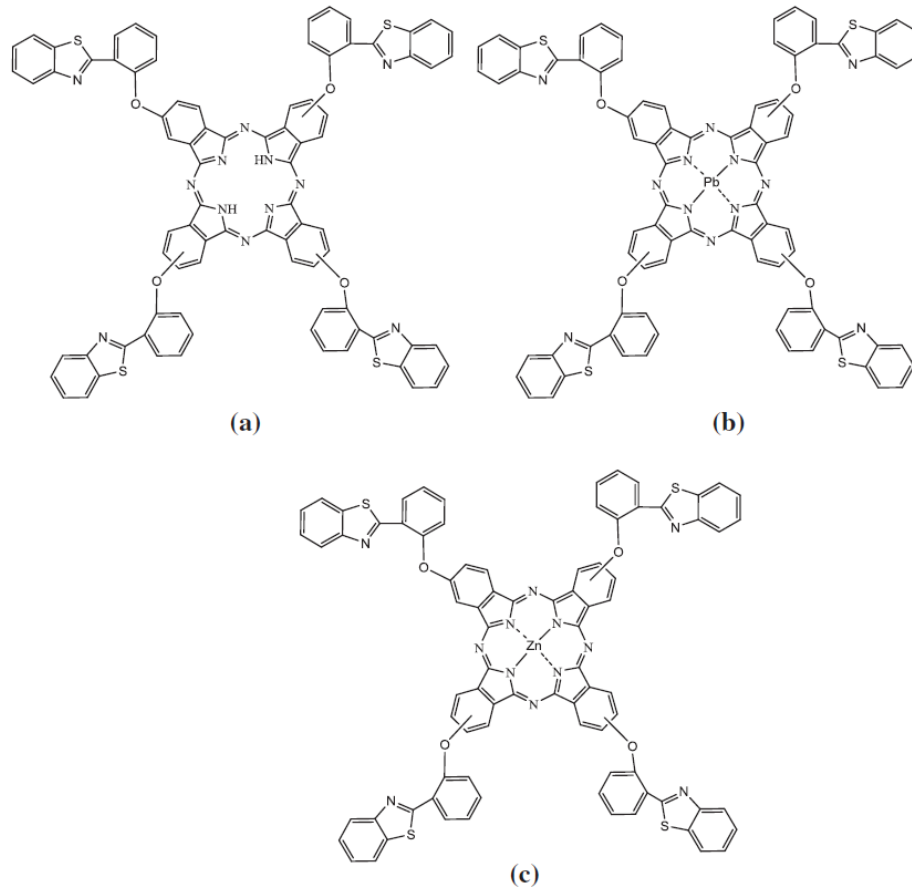


Şekil 2.51 : Ftalonitril ve metalli ftalosiyenin sentezi (M:Co, Zn ve Cu).

Ftalosiyeninlerin fotodinamik terapide (PDT) fotoalgılayıcı olarak genellikle deri hastalıklarında ve cilt kanserinde kanserli hücrelerin tedavisinde kullanımlarıdır. Ftalosiyeninlerin fotodinamik terapide fotoalgılayıcı olarak kullanılabilmeleri için UV/vis spektrumun kırmızı bölgesinde uzun dalga boyu absorpsiyonu özelliğöl

olması, singlet oksijen kuatum veriminin yüksek olması, yüksek fotodinamik etkiye sahip olması ve çözünür özellik göstermeleri gerekmektedir.

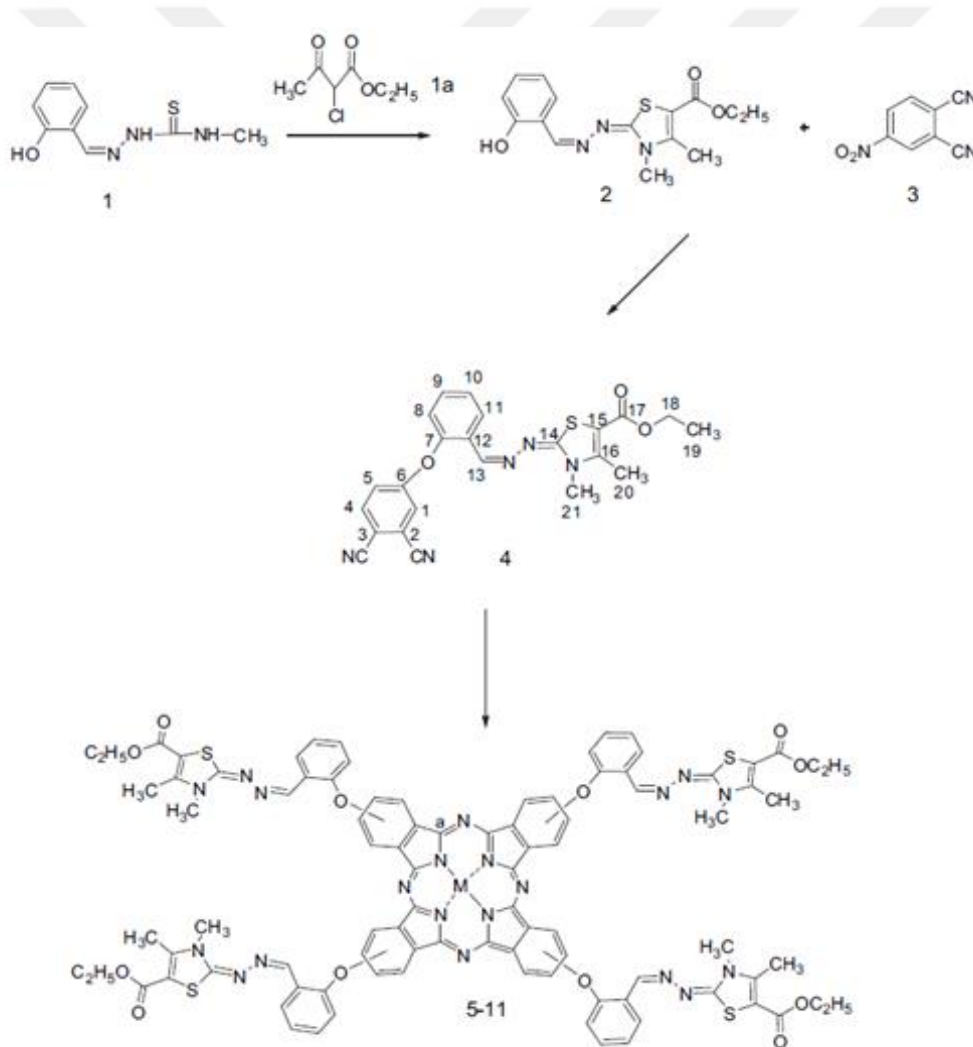
2015 yılında Kantekin vd. [97] tarafından yapılan çalışmada tetra benzotiyazol süstitüe metalsiz ftalosiyanın, PbPc ve ZnPc ftalosiyanın türevlerinin fotofiziksel özellikleri açısından floresans kuantum verimi ve ömrü, fotokimyasal özellikleri açısından singlet oksijen kuantum verimi ve fotodegragasyonu incelenmiştir (Şekil 2.52). Ayrıca merkezde yer alan metallerin bu özellikler üzerindeki etkisi karşılaştırılmıştır. Bu incelemelerin sonucu olarak sentezlenen ftalosiyanın türevlerinin fotodinamik terapide uygulama açısından değerlendirilmiştir. Sentezlenen ftalosiyanınların floresans kuantum verimi hesaplanmış olup ZnPc'in floresans kuantum verimi ve ömrü diğerlerine oranla daha yüksek çıkmıştır. Farklı konsantrasyondaki benzokinin (BQ) ile sentezlenen ftalosiyanın floresans sönümünü Stern-Volmer kinetiğine uyduğu bulunmuştur. Elde edilen ZnPc türevi H₂Pc ve PbPc'ye oranla daha yüksek singlet oksijen kuantum verimi göstermiştir.



Şekil 2.52 : (a)H₂Pc, (b)PbPc ve (c)ZnPc ftalosiyanınların kimyasal yapısı.

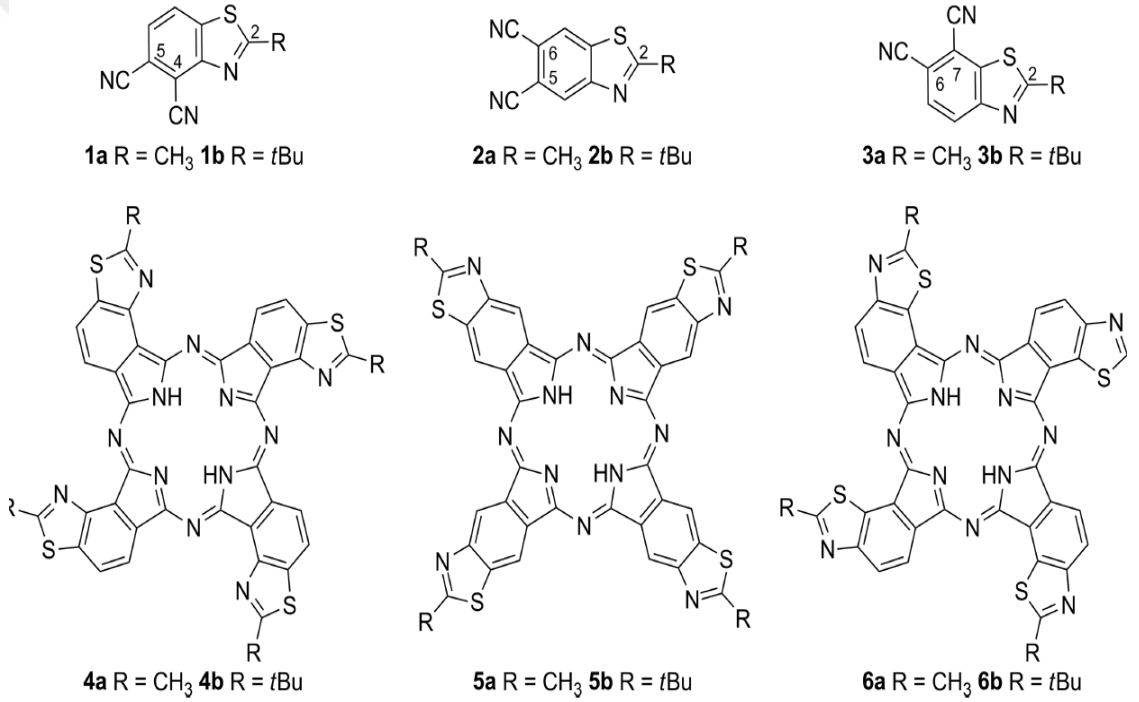
Moleküler özellikleri ayarlamanın bir başka yolu ise, π elektron sisteminin, aromatik veya heteroaromatik bir halka ile periferik birleştirme yoluyla uzatılmasıdır. Özellikle heteroannelasyon, Pc'nin elektronik özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilir. Bu şekilde, yapıların elektronik ve fotonik temelli işbirliğini incelemek ve böylece uygulama alanlarını genişletmek mümkündür.

2010 yılında Değirmencioglu vd. [98] mikrodalga yöntemi ile tiyazol grubu içeren metallsiz ve farklı metaller içeren yeni bir ftalosiyanın türevi sentezlenerek spektroskopik ve termal karakterizasyonu yapmıştır (Şekil 2.53). Metallsiz, Cu, Co, Ni, Zn ve Mn ftalosiyanınlarının Pb ftalosiyanine göre daha iyi termal stabilite özellik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 2.53 : Metalli (Cu, Co, Ni, Zn, Pb ve Mn) ve metallsiz ftalosiyanın türevlerinin sentezi.

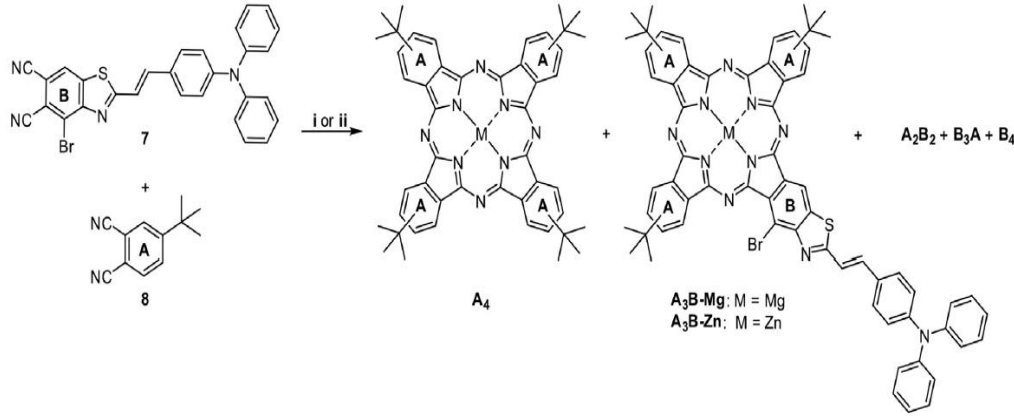
2015 yılında Fülöpova vd. [99] Pc'lerin çözünürlüğünü arttırmak veya hedef moleküllerin daha fazla türevlendirilmesini sağlamak amacıyla tiyazol halkalı ftalosiyanimler sentezlenmiştir (Şekil 2.54). Ftalosiyanim iskeletine bağlı eklenmiş tiyazol halkalarının konumunun optik ve elektronik özellikler üzerine etkisi incelendiğinde hazırlanan ftalosiyanimlerin karakteristik elektronik absorpsiyon spektrumları, ana ftalosiyanimine göre yüksek delokalizasyondan dolayı Q-bandında 20 ila 40 nm arasında batokromik kayma göstermiştir. Tüm izomerik tiyazol eklenmiş makrosiklikler, süstitüe edilmemiş ftalosiyanim ile karşılaştırıldığında daha düşük floresans kuantum verimleri sergiler. Çalışılan bileşiklerin elektrokimyasal davranışı, yüksek konjugasyon seviyelerini kanıtlamıştır. Elektrokimyasal verilerin DFT hesaplamalarının sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 2.54 : Benzotiyazolkarbonitril türevinden ftalosiyanim sentezi.

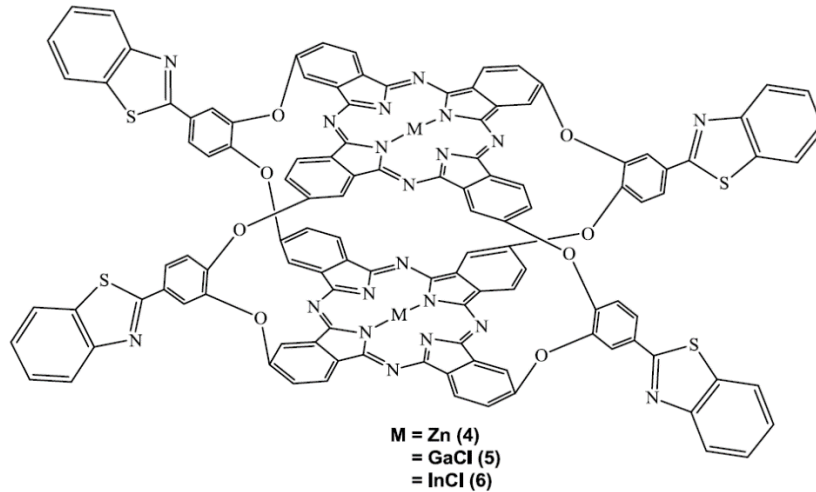
2017 yılında bu yöntem ile etilen köprüsü ile trifenilamin kısmına bağlı tiyazol halkalı A₃B tipi asimetrik magnezyum ve çinko ftalosiyanim türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.55) [100]. A₃B- Zn ve A₃B- Mg UV / Vis spektroskopik ölçümleri yapılmış olup, daha ayrıntılı bir görünümü kuantum-kimyasal yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile yapılmıştır. Floresans ve singlet oksijen kuantum verimlerinin analizi, merkezi metaldeki ağır atom etkisini ortaya çıkarmıştır. Bu etkiyle tutarlı olarak, singlet oksijen kuantum verimi değeri A₃B- Zn için karşılık gelen magnezyum türevinden daha yüksektir, floresans kuantum verimi ise A₃B-Mg için daha

yüksektir. Floresans veya singlet oksijen üretimini söndürücü olarak bilinen ICT, singlet uyarılmış durumunun gevşeme sürecini etkilemez.



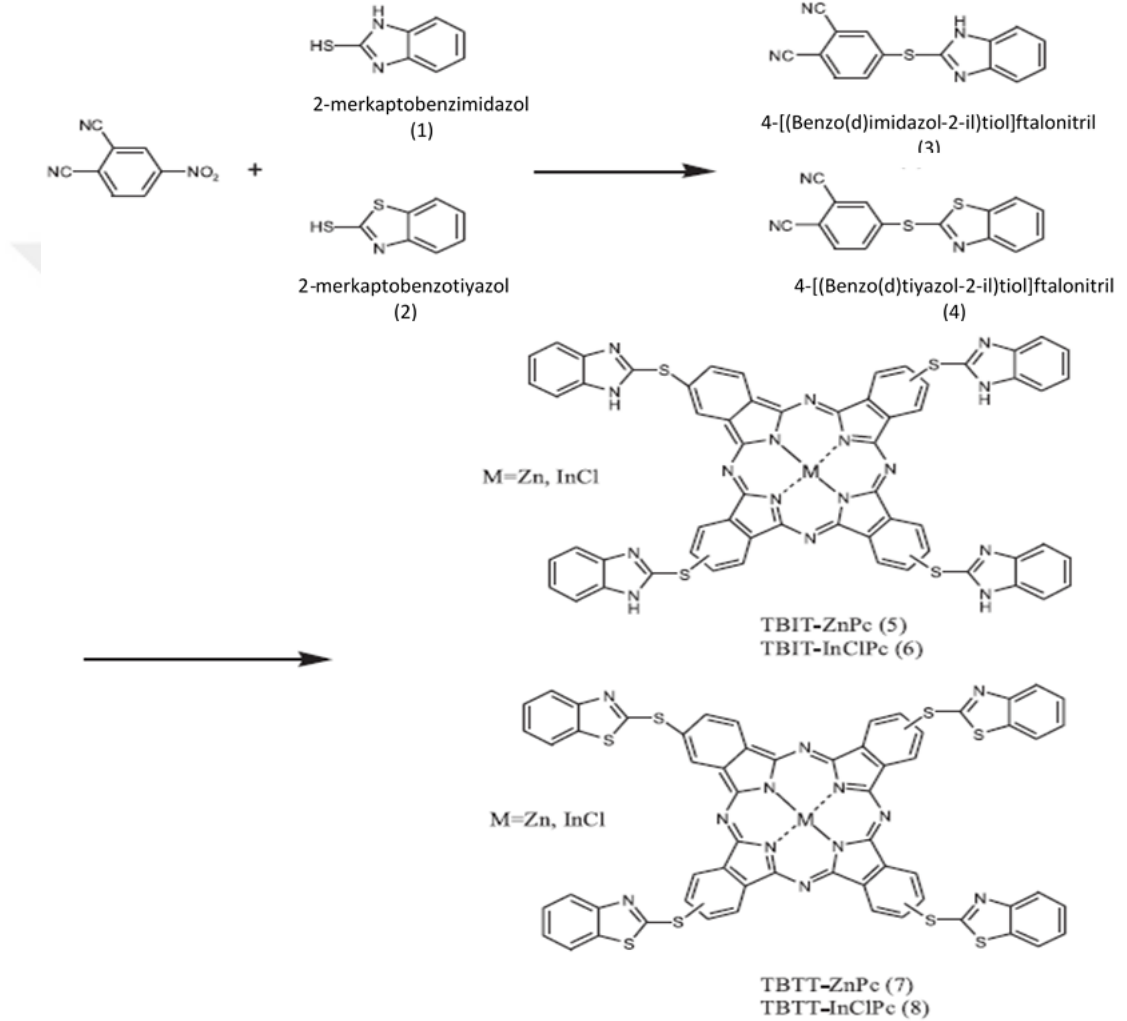
Şekil 2.55 : A3B tipi magnezyum ve çinko ftalosiyanınların sentezi.

Ftalosiyanınların uygulama alanlarından biri de non lineer optik cihazlarda kullanımıdır. Kolaylıkla polarize edilebilme ve delokolize π -elektronlar sisteminin varlığı sebebiyle Pc'ler NLO özelliklerine sahiptir ve non lineer optik cihazlarda, kimyasal sensörlerde ve optik depolama aletlerinde kullanımı gibi çeşitli uygulama alanları mevcuttur. Metalik nanopartiküllerin varlığında ftalosiyanınların fotofiziksel özelliklerinin arttırmasıyla ilgili çalışma 2018 yılında Nyokong vd. tarafında yapılmıştır. Bu çalışmada benzotiyazol süstitüe çinko-çinko, galyum-galyum ve indiyum-indiyum top-tipi ftalosiyanınların metalik altın ve gümüş nanoparçacıkların yüzeylerine bağlandığında fotofiziksel ve non lineer optik özellikleri rapor edilmiştir (Şekil 2.56) [101]. Tekli ftalosiyanınlara kıyasla triplet kuantum verimlerinde artış görülmüştür.



Şekil 2.56 : NLO özellik gösteren top tipi ftalosiyanın.

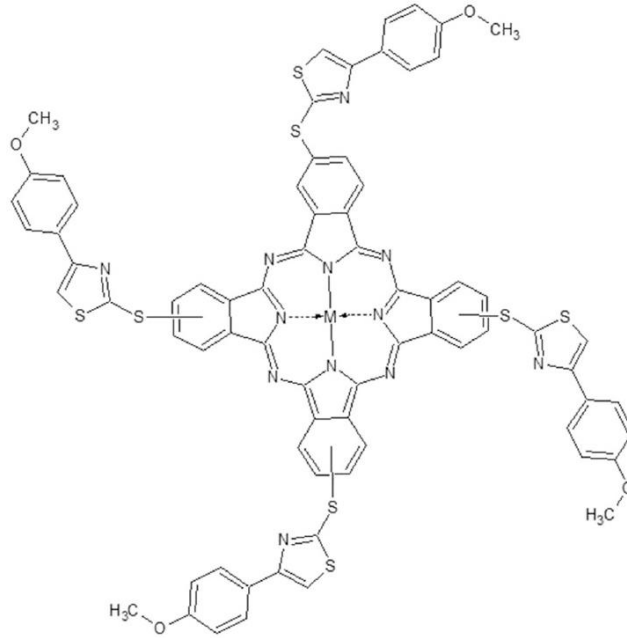
2018 yılında Jia vd. [102] 2-merkaptobenzimidazol ve 2-merkaptobenzotiyazol içeren tetra süstitüe Zn ve In ftalosiyenin türevleri sentezlemiş ve NLO özellikleri incelemiştir (Şekil 2.57). Çalışmada benzoimidazole ve benzotiyazol türevleri içeren ftalosiyenin türevleri sentezlenmesinin amacı daha geniş π konjuge sistem içermesi, organik çözücülerde çözünürlüğün daha fazla olması ve üçüncü dereceden NLO absorpsiyon etkisi sağlamasıdır.



Şekil 2.57 : Ftalonitril ve tetra süstitüe metalli ftalosiyeninlerin sentezi (M:Zn, InCl).

2019 yılında Bayır vd. [103] ise tiyazol grubu içeren metalli ftalosiyeninlerin biyosensör olarak kullanımını incelemiştir. Dopamin, ürik asit ve askorbik asit biyomolekülleri insan sağlığı için hayati öneme sahip olduklarından, bunların eşzamanlı olarak belirlenmesi, yeni hassas ve seçici yöntemlerle büyük önem taşımaktadır. Bununla ilgili yapılan çalışmada periferik konumda dört 4 -

metoksifeniltiyazol - 2- tiyo grubu içeren üç yeni metalli ftalosiyenin türevinin (M = Co, Zn, MnCl) sentezi rapor edilmiştir (Şekil 2.58). Bu yeni metalli Pc'lerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal ölçümleri, sentezlenmiş elektron transfer mekanizmalarının ve redoks özelliklerinin sensör kullanımına katkısını açıklamıştır. Voltammetrik analizler, GCE / CoPc elektrodunun dopaminiyi seçici olarak iyi bir şekilde tespit ettiğini, GCE / Mn(Cl)Pc ve GCE / ZnPc'nin yalnızca dopamin ve ürik asit tespit ettiğini göstermiştir. Bu çalışma, elektrot modifikasyonu seçici ve hassas askorbik asit, dopamin ve ürik asit tespitlerine basit ve kolay bir yaklaşım sağlamıştır. Daha iyi seçicilik, yüksek hassasiyet ve bu elektrotların küçük LOD değerleri pratik uygulamalarda kullanılabilirliklerini göstermektedir.



Şekil 2.58 : Metalli ftalosiyenler (M = Co, Zn, MnCl).

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Tetrapirel türevi olan ftalosiyanimler; kararlı yapısı, yüksek verimdeki elektron transferi ve modifiye edilebilen spektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir.

Uygun süstitüe grupların eklenmesi ya da farklı metallerin kullanılması kullanım alanlarındaki en önemli sorun olan çözünürlük probleminin giderilmesini ve hedeflenen özelliklere sahip ftalosiyanim elde edilmesini sağlar.

Ftalosiyanimlerin, zengin redoks davranışları, merkezi kavitede metal iyonlarını koordine edebilme, halkayı süstitüe ederek kolay modifikasyonları, farklı kaplama teknikleri ile farklı yüzeylere kaplanabilme özellikleri nedeniyle ftalosiyanimlerin elektrokatalizör olarak kullanımlarıyla ilgili olarak araştırmalar yapılmaktadır.

Bu tezde süstitüe tiyazol grupları içeren yeni tip simetrik ftalosiyanimlerin sentezi ve karakterizasyonları yapılarak modifiye elektrotlar hazırlanmış ve elektrotların suyun elektrolizi ile elektrokatalitik hidrojen üretimi için kullanımı araştırılmıştır.

Tez çalışmasının ilk bölümünde, 4-nitro-ftalonitril ve 4-feniltiyazol-2-tiol K_2CO_3 varlığında kuru DMF içersinde 6 gün süren nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu ile 4-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofthalonitril (**1**) bileşiği sentezlenmiştir. Elde edilen ftalonitrilin (**1**) uygun metal tuzları ($Zn(CH_3COO)_2$, $CoCl_2$ ve $MnCl_2$) ile DMAE varlığında reaksiyonu gerçekleştirilerek hedeflenen **CoPc1a**, **ZnPc1b** ve **Mn(Cl)Pc1c** elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında, 4-feniltiyazol-2-tiol ve 3-nitro-ftalonitrilin K_2CO_3 varlığında kuru DMF ile reaksiyonu sonucu 3-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofthalonitril (**2**) sentezlenmiştir. Daha sonra hedeflenen metalli ftalosiyanimler (**CoPc2a**, **ZnPc2b** ve **Mn(Cl)Pc2c**), **2** bileşiğinin uygun metal tuzları ($CoCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$ ve $MnCl_2$) ile 2-(dimetilamino) etanol içersindeki reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir.

Çalışmanın üçüncü kısmında, 4-feniltiyazol-2-tiol ve 4,5-dikloro ftalonitril K_2CO_3 varlığında kuru DMF ile 6 gün süren reaksiyonu sonucu 4,5-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyo ftalonitril (**3**) sentezlenmiştir. Daha sonra hedeflenen **ZnPc3a** ve **Mn(Cl)Pc3b**, **3**

bileşiminin $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve MnCl_2 ile 2-(dimetilamino) etanol içerisindeki reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir.

Tez çalışması sonucunda oluşan yeni tip ligandlar ve ftalosiyanimler IR, ^1H -NMR, ve UV-Vis spektroskopik ölçümler ile karakterize edilmiş olup elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Elektrokimyasal çalışma kapsamında ftalosiyanimlerin elektrokimyasal ve in-situ spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiş, elektropolimerizasyonla iletken redoks aktif modifiye elektrot hazırlanmış ve modifiye elektrotla suyun bozunum reaksiyonu incelenmiştir.



4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometre	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Visible Spektrometresi	: Scinco UV/ Vis spektrofotometre
¹ H NMR Spektrometresi	: Bruker- Spectrospin 250 MHz, Inova 50
Kütle Spektrometresi	: Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS

4.2 Kullanılan Maddeler

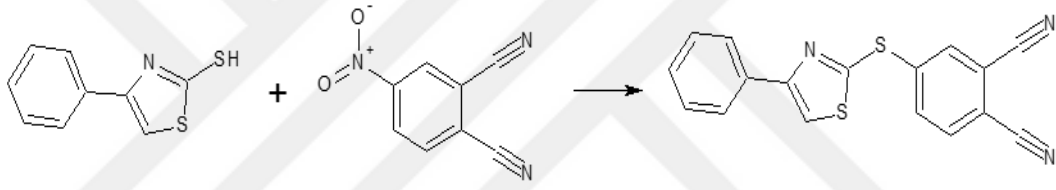
4-nitroftalonitril, 3-nitroftalonitril, 4,5-dikloroftalonitril, 4-feniltiyazol-2tiol, potasyum karbonat (K₂CO₃), kobalt klorür (CoCl₂), çinko asetat (Zn(CH₃COO)₂), mangan klorür (MnCl₂), metanol, dimetil formamid (DMF), dimetilaminoetanol(DMAE), tetrahidrofuran (THF), eter, hekzan.



5. DENEYSEL KISIM

5.1 4-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyoftalonitril Sentezi

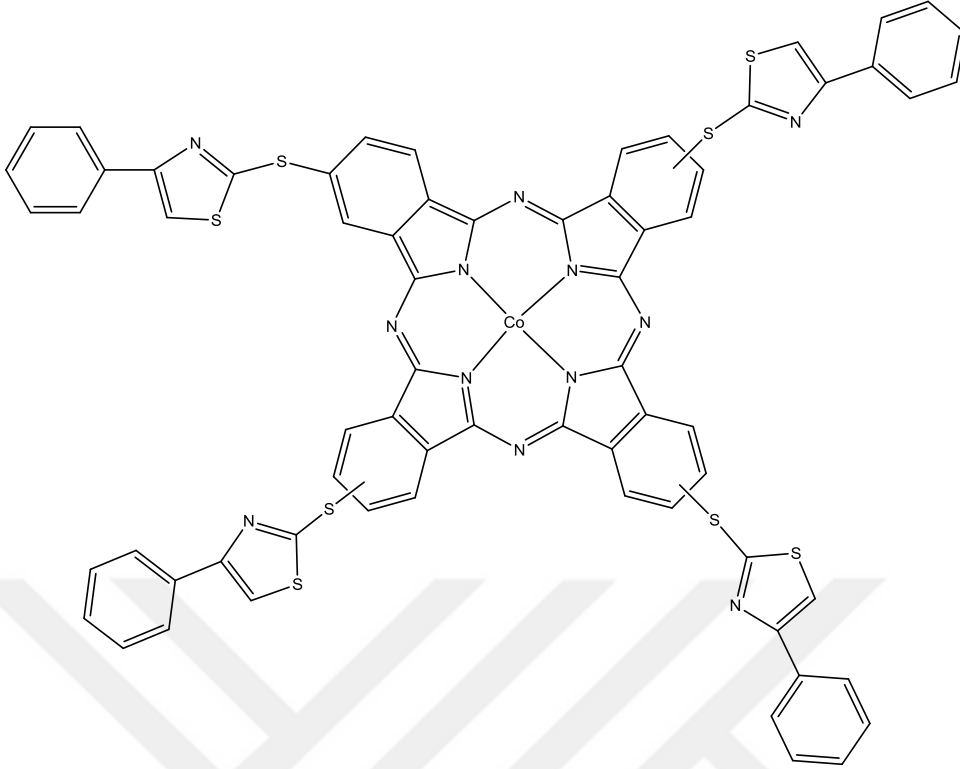
4-nitroftalonitril (0,519 g, 3,00 mmol) ve 4-feniltiyazol-2-tiol (0,87 g, 4,5 mmol) üç boyunlu balona alınır ve azot atmosferi altında 15 mL kuru DMF ile çözülür. Reaksiyon karışımına K_2CO_3 (2,75 g, 19,8 mmol) ilave edilir. Reaksiyon 45 °C’de 6 gün karıştırılır. Reaksiyon süresince TLC ile kontrol edilir. Oluşan kahverengi karışım 250 mL buzlu suya dökülür ve süzülür. Çökelti etanolden kristallendirilir ve 100 °C’ de vakumda kurutulur. Kahverengi renkli ürün saf halde elde edilir. Verim: 0,79 gr (%82), E.N. 152 °C. Kloroform, THF, DMF, DMSO de çözünmektedir.



Şekil 5.1 : 4-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyoftalonitril sentezi (1).

5.2 2,9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil]tiyo]ftalosiyonato kobalt (II) Sentezi

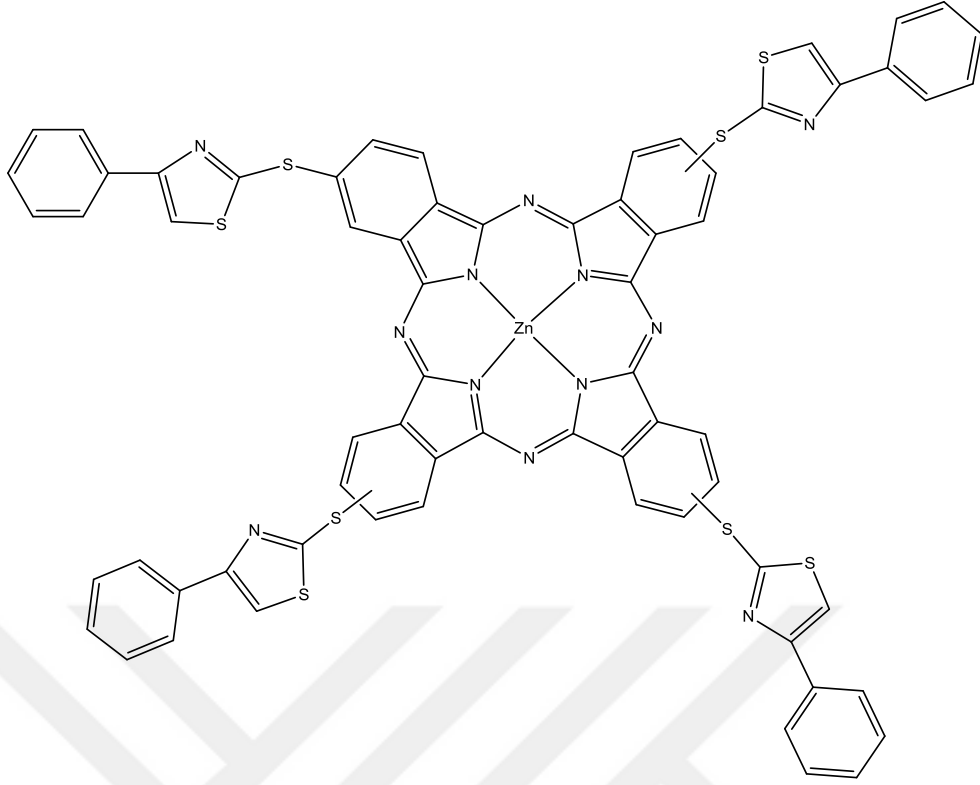
1 (0,10 g, 0,313 mmol) ve $CoCl_2$ (0,015 g, 0,12 mmol) 2-(dimetilamino)etanol (5 mL) içerisinde 145 °C’de N_2 gazı altında kapalı tüp içerisinde 24 saat karıştırılarak reaksiyon tamamlanır. Oda sıcaklığına soğutularak elde edilen karışıma 3:1 metanol:su karışımı eklenir ve ürün çöktürülme işlemi yapılır. Çökelti metanol ve eterle yıkanır. Elde edilen ftalosiyanın 1:1 THF:hegzan karışımı kullanılarak silika jel kolondan saflaştırılır. $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF, DMF, DMSO de çözünmektedir. Verim 0,023 g (%23,2).



Şekil 5.2 : 2,9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyonato kobalt (II) bileşiği (CoPc1a).

5.3 2,9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyonato çinko(II) Sentezi

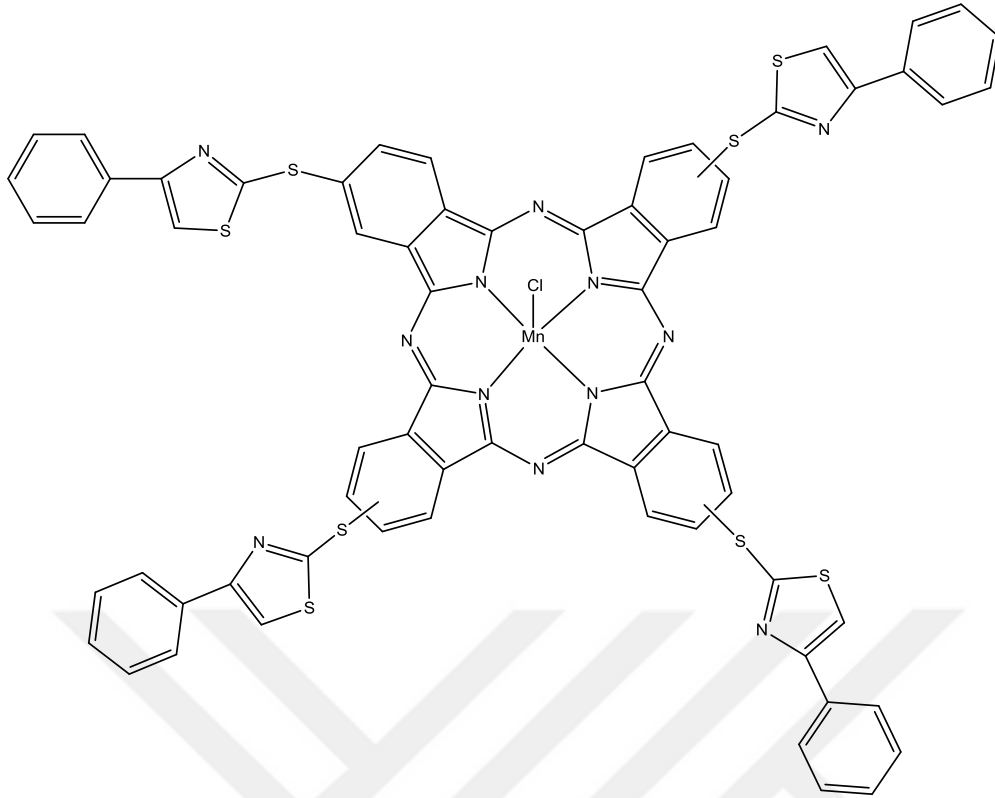
4-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofalonnitril (0,10 g, 0,313 mmol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,014 g, 0,076 mmol) 2-(dimetilamino)etanol (5 mL) içerisinde 145°C 'de N_2 gazı altında kapalı tüp içerisinde karıştırılarak 24 saat süren reaksiyon sonlandırılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra karışıma 3:1 metanol:su karışımı eklenerek ürün çöktürme yapılır. Çökelti sıcak metanol ve dietileter ile santrifüjlenerek yıkanır. Elde edilen ftalosiyanın 1:1 THF:hegzan karışımı kullanılarak silika jel dolgu maddesi ile kolondan saflaştırılır. Kloroform, THF, DMF, DMSO de çözünmektedir. Verim 0,038 g (%37,7).



Şekil 5.3 : 2,9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyonato çinko(II) bileşiği (**ZnPc1b**).

5.4 2,9(10), 16(17), 23(24)-Tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyonato(kloro) mangan (III) Sentezi

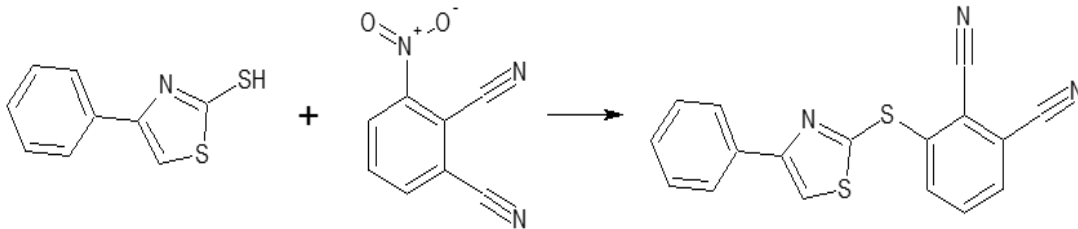
1 (0,10 g, 0,313 mmol) ve MnCl_2 (0,010 g, 0,079 mmol), 2-(dimetilamino)etanol (5 mL) içerisinde 145°C 'de N_2 gazı altında kapalı tüp içerisinde 24 saat karıştırılarak işlem sonlandırılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra karışıma 3:1 metanol:su karışımı ilave edilerek ürün çöktürülür. Çöken ürün metanol ve dietileter ile santrifüjlenerak yıkanır. Elde edilen ftalosiyanın 1:1 THF:hegzan karışımı kullanılarak silika jel dolgu maddesi ile kolondan saflaştırılır. Kloroform, THF, DMF, DMSO de çözünmektedir. Verim 0,041 g (%40).



Şekil 5.4 : 2,9(10), 16(17), 23(24)-tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil]tiyo]ftalosiyano(kloro) mangan(III) bileşiği (**Mn(Cl)Pc1c**).

5.5 3-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyoftalonitril Sentezi

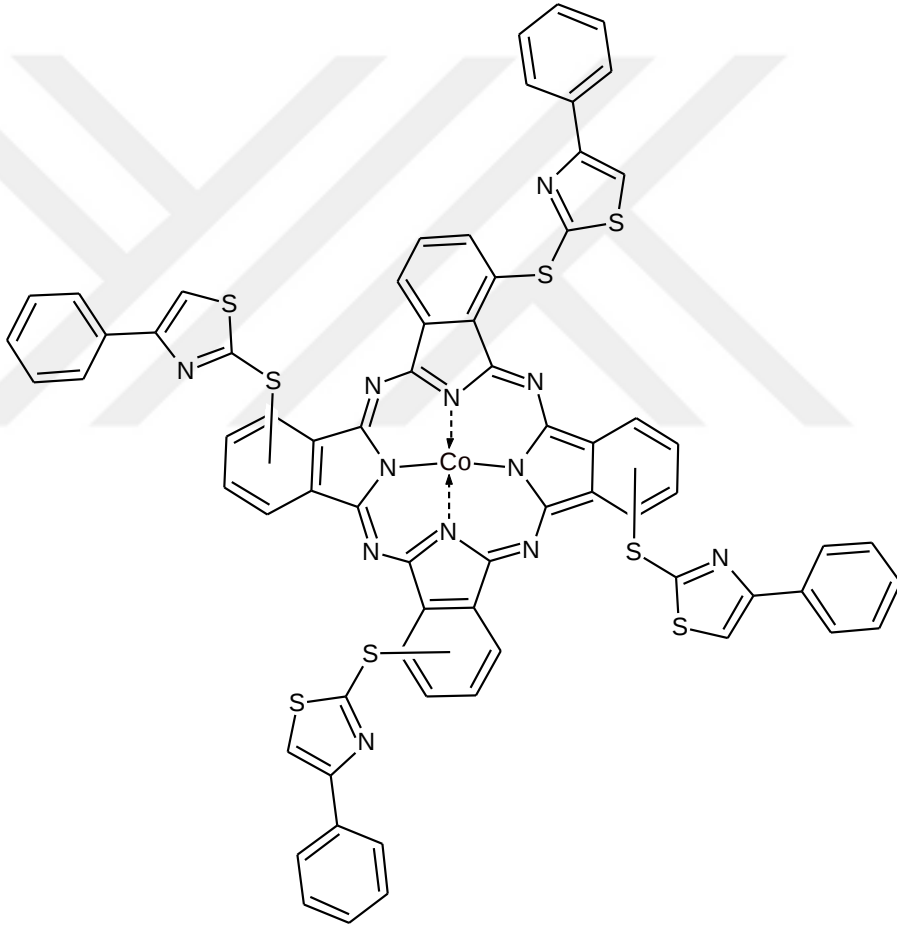
3-nitro-ftalonitril (0,519 g, 3,00 mmol) ve 4-feniltiyazol-2tiol (0,87 g, 4,5 mmol) üç boyunlu balona alınır ve azot atmosferi altında 15 mL kuru DMF ile çözülür. Reaksiyon karışımına K_2CO_3 (2,75 g, 19,8 mmol) ilave edilir. Reaksiyon 45 °C’de 6 gün karıştırılır. Reaksiyon süresince TLC ile kontrol edilir. Oluşan kahverengi karışım 250 mL buzlu suya dökülür ve süzülür. Çökelti etanolden kristallendirilir ve 100 °C’ de vakumda kurutulur. Kahverengi renkli katı saf halde elde edilir. Verim: 0,82 gr (%84), E.N. 162 °C. THF, DMF, DMSO da çözünmektedir.



Şekil 5.5 : 3-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyoftalonitril sentezi (**2**).

5.6 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil]tiyo]ftalosiyanoato kobalt (II) Sentezi

3-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyoftalonitril (2) (0,10 g, 0,313 mmol) ve CoCl_2 (0,015 g, 0,12 mmol) 2-(dimetilamino) etanol (5 mL) içerisinde 145°C 'de N_2 gazı altında kapalı tüp içerisinde 24 saat karıştırma işlemi yapılır. Soğutulması bekletilerek oda sıcaklığına gelen karışıma 3:1 metanol:su karışımı ilave edilerek ürün çöktürülür. Çökelti metanol ve hekzan ile santrifüjlenerek yıkanır. Elde edilen ftalosiyanın 1:1 THF:hekzan karışımı kullanılarak silika jel kolondan saflaştırılır. Kloroform, toluen, THF, DMF, DMSO da çözünmektedir. Verim 0,021 g (%20).

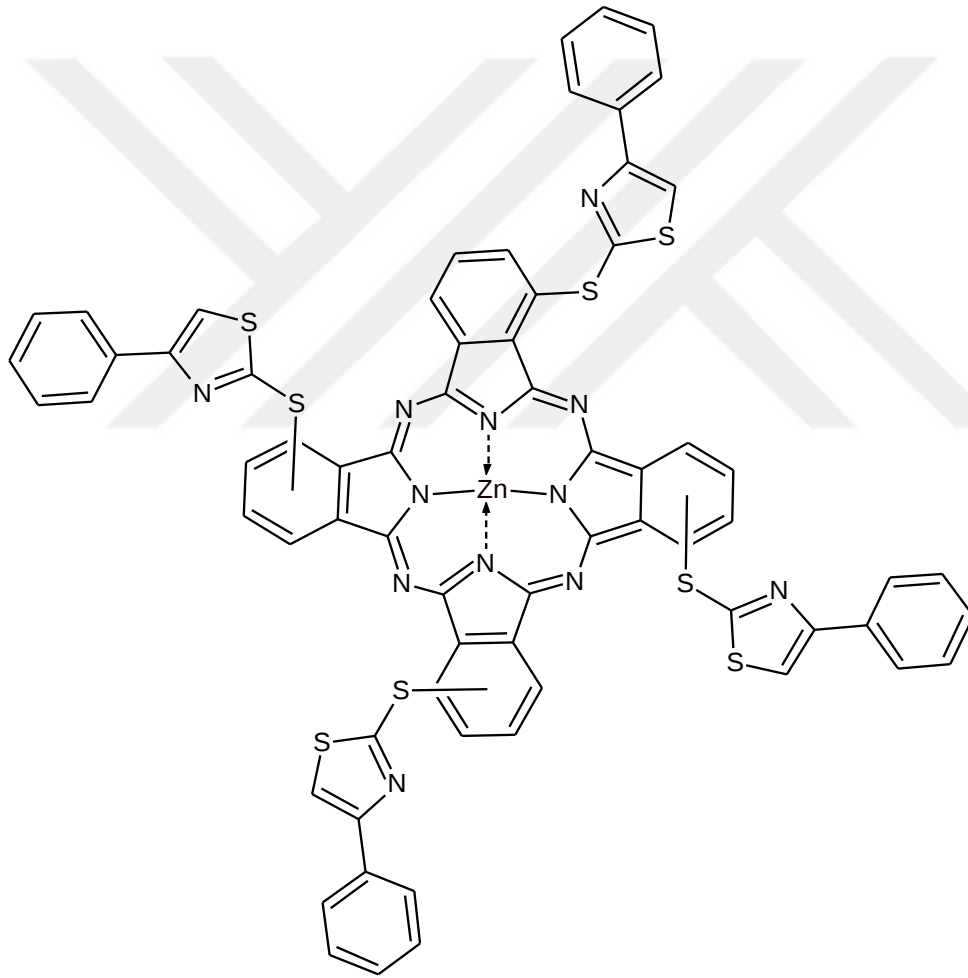


Şekil 5.6 : 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil]tiyo]ftalosiyanoato kobalt (II) bileşiği (**CoPc2a**).

5.7 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil]tiyo]ftalosiyanoato çinko (II)

Sentezi

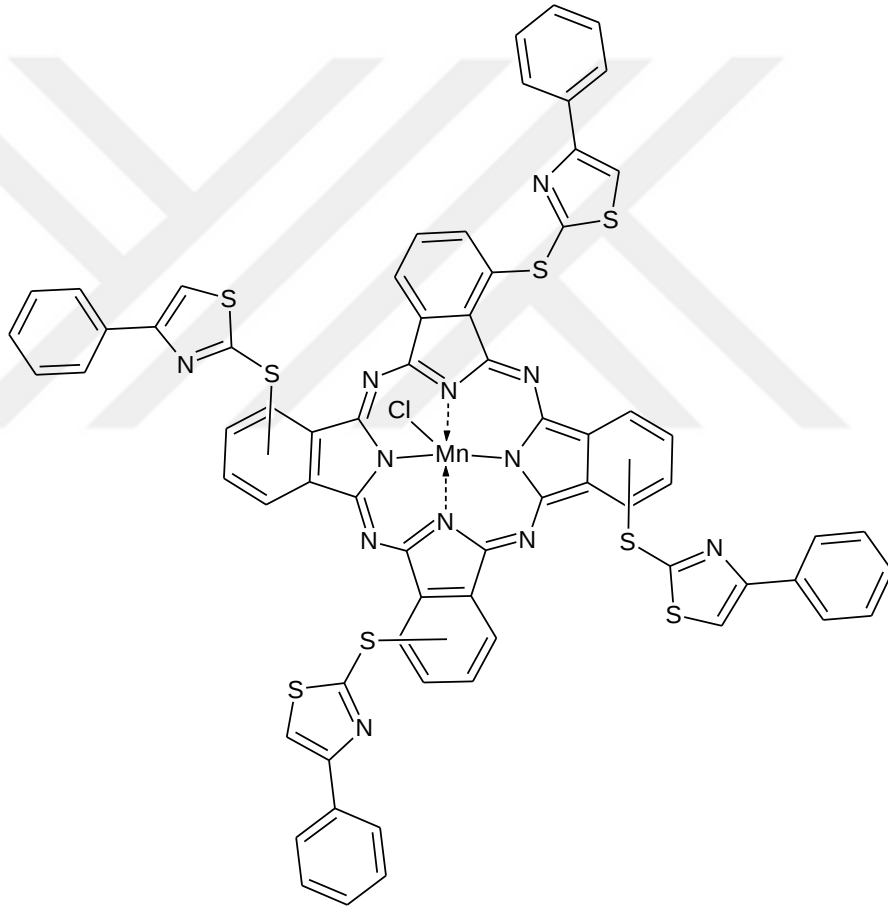
3-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyoftalonitril (2) (0,10 g, 0,313 mmol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,014 g, 0,076 mmol) 2-(dimetilamino) etanol (5 mL) içerisinde 145°C 'de N_2 gazı altında kapalı tüp içerisinde 24 saat karıştırılma işlemi yapılır. Reaksiyon sonunda, oda sıcaklığına soğumasından sonra karışıma 3:1 metanol:su karışımı ekleme yapılarak ürün çöktürülür. Ürün metanol ve hegzan ile yıkanır. Elde edilen ftalosiyanın 1:1 THF:hegzan karışımı kullanılarak silika jel dolgu maddesi ile kolondan saflaştırılır. Kloroform, toluen, THF, DMF, DMSO da çözünmektedir. Verim 0,034 g (%33).



Şekil 5.7 : 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil]tiyo]ftalosiyanoato çinko (II) (ZnPc2b).

5.8 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil]tiyo]ftalosiyano (kloro) mangan (III) Sentezi

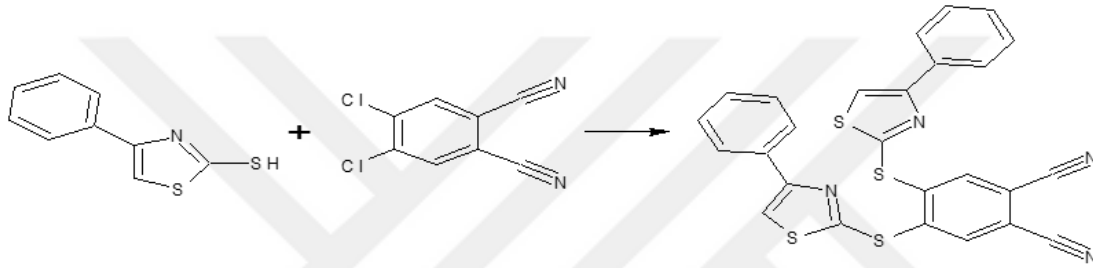
3-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyoftalonitril (0,10 g, 0,313 mmol) ve MnCl_2 (0,010 g, 0,079 mmol) 2-(dimetilamino)etanol (5 mL) içerisinde 145°C 'de N_2 gazı altında kapalı tüp içerisinde 24 saat karıştırılarak reaksiyon tamamlanır. Oda sıcaklığına ulaşan karışıma 3:1 metanol:su karışımı eklenerek ürün çöktürülür, metanol ve dietileter ile yıkanır. Elde edilen ftalosiyanın 1:1 THF:hegzan karışımı kullanılarak silika jel dolgu maddesi ile kolondan saflaştırılır. Kloroform, toluen, THF, DMF, DMSO de çözünmektedir. Verim 0,035 g (%33).



Şekil 5.8 : 1,8(11),15(18),22(25)-tetrakis [4-fenil-2-tiyazolil]tiyo]ftalosiyano (kloro) mangan(III) bileşiği (**Mn(Cl)Pc2c**).

5.9 4,5-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofthalonitril Sentezi

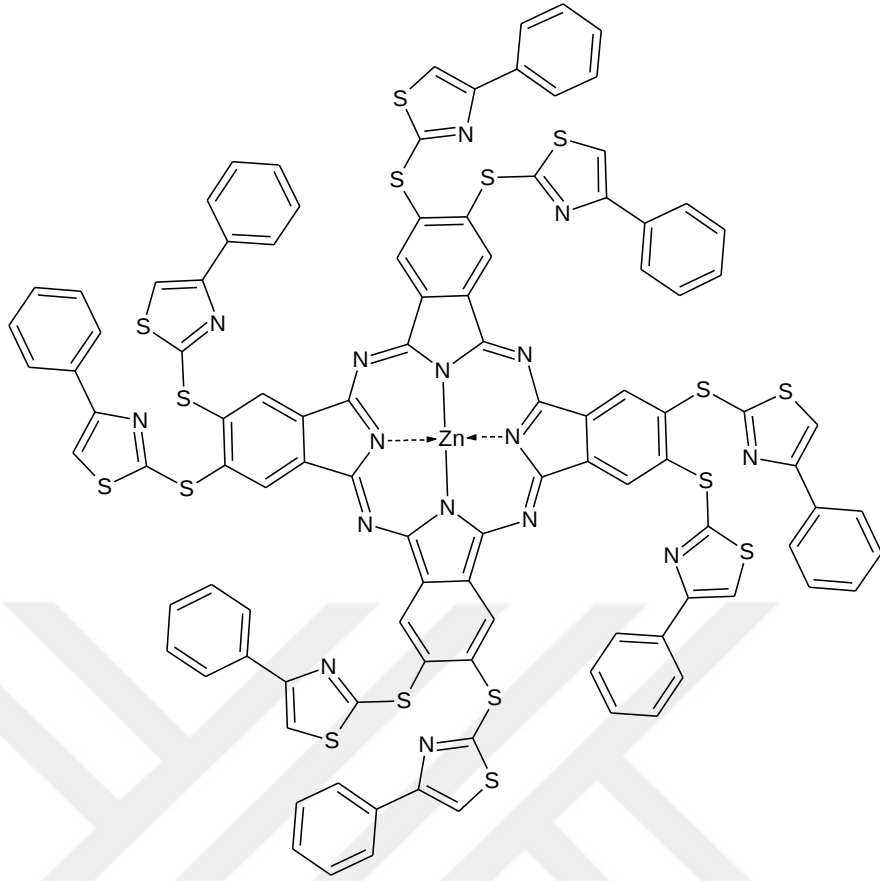
4,5-dikloroftalonitril (0,300 g, 1,5 mmol) ve 4-feniltiyazol-2-tiol (0,618g, 3,2 mmol) üç boyunlu balona alınır ve azot atmosferi altında 15 mL kuru DMF ile çözülür. Reaksiyon karışımına K_2CO_3 (2,0 g, 14,4 mmol) ilave edilir. Reaksiyon 45 °C’de 6 gün azot atmosferi altında karıştırılır. Reaksiyon süresince TLC ile kontrol edilir. Oluşan kahverengi karışım 250 mL buzlu suya dökülür ve süzülür. Çökelti etanolden kristallendirilir ve 100 °C’ de vakumda kurutulur. Açık kahve renkli ürün saf halde elde edilir. Verim: 0,61 gr (%78). E.N. 168 °C. THF, DMF, DMSO de çözünmektedir.



Şekil 5.9 : 4,5-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofthalonitril sentezi (3).

5.10 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis [(4-fenil-2-tiyazolil)tiyo] ftalosiyanoato çinko(II) Sentezi

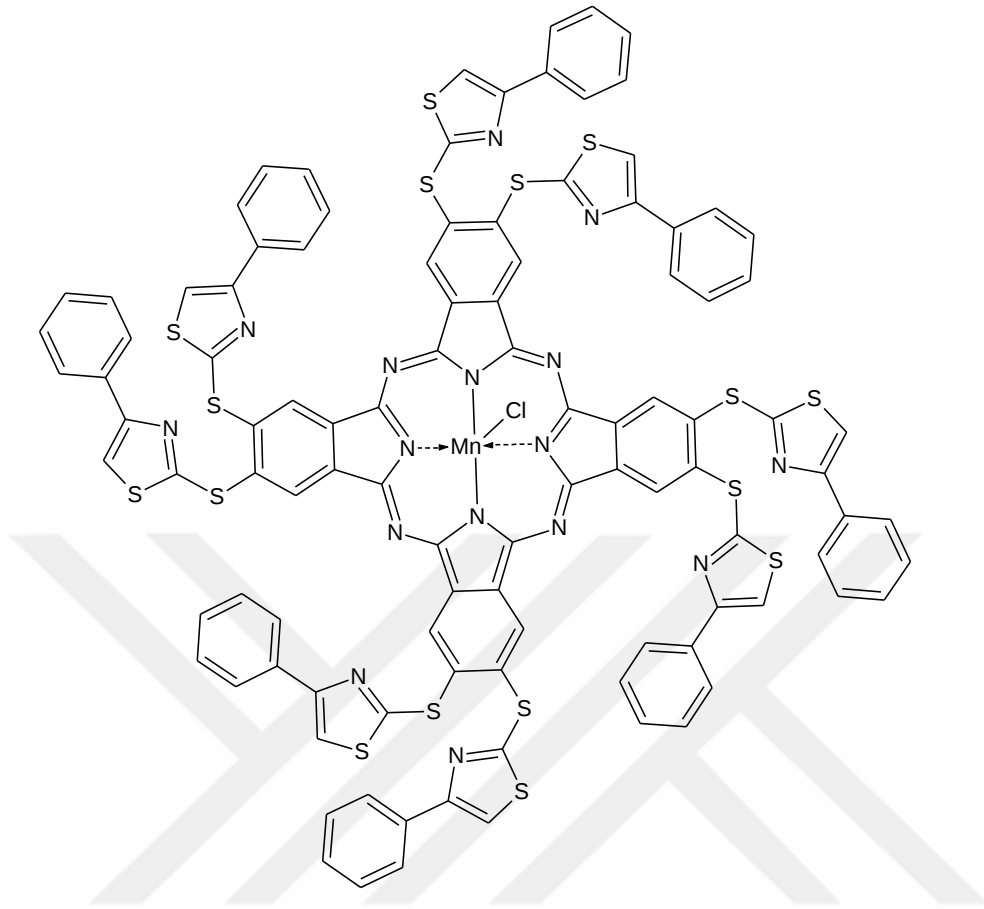
3 (0,10 g, 0,195 mmol) ve $Zn(CH_3COO)_2$ (0,010 g, 0,048 mmol) 2-(dimetilamino)etanol (5 mL) içerisinde 145 °C’de N_2 gazı altında kapalı tüp içerisinde karıştırılarak 24 saat sonra reaksiyon sonlandırılır. Oda sıcaklığına ulaşan karışıma 3:1 metanol:su karışımı eklenerek ürün çöktürülür. Ürün sıcak metanol ve dietileter ile santrifüjlenerek yıkanır. Elde edilen ftalosiyanın 1:1 THF:hegzan karışımı kullanılarak silika jel dolgu maddesi ile kolondan saflaştırılır. Verim 0,005 g (%5).



Şekil 5.10 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis [(4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyanoato çinko(II) (**ZnPc3a**).

5.11 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis[(4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyanoato (kloro) mangan (III) Sentezi

3 (0,10 g, 0,195 mmol) ve MnCl_2 (0,010 g, 0,077 mmol) 2-(dimetilamino)etanol (5 mL) içerisinde 145°C 'de N_2 gazı altında kapalı tüp içerisinde 24 saat süren reaksiyon sonlandırılır. Daha sonra oda sıcaklığına ulaşan karışıma 3:1 metanol:su karışımı eklenerek ürün çöktürülür. Çöken ürün metanol ve dietileter ile santrifüjlenerek yıkanır. Elde edilen ftalosiyanın 1:1 THF:hegzan karışımı kullanılarak silika jel dolgu maddesi ile kolondan saflaştırılır. Verim 0,014 g (%13,4).

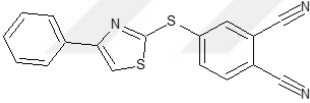
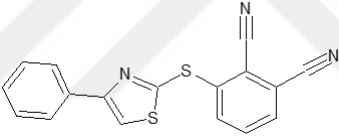
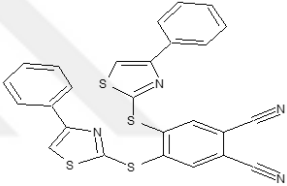


Şekil 5.11 : 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis [(4-fenil-2-tiyazolil)tiyo]ftalosiyonato (kloro) mangan (III) bileşiği (**Mn(Cl)Pc3b**).

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, periferel ve nonperiferel konumda 4-feniltiyazol-2-tiol grubu içeren tetra ve okta süstitüe metalli ftalosiyeninlerin (Çizelge 6.1) sentezi ve sentezlenen maddelerin spektroskopik olarak karakterizasyonu yapılmıştır.

Çizelge 6.3 : Sentezlenen dinitril ve Pc'lerin numaralandırılması.

Periferel Tetra Süstitüe	Nonperiferel Tetra Süstitüe	Okta Süstitüe
CoPc (1a)	CoPc (2a)	-
ZnPc (1b)	ZnPc (2b)	ZnPc (3a)
Mn(Cl)Pc(1c)	Mn(Cl)Pc (2c)	Mn(Cl)Pc (3b)
		
4-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofthalonitril (1)	3-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofthalonitril (2)	4,5-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofthalonitril (3)

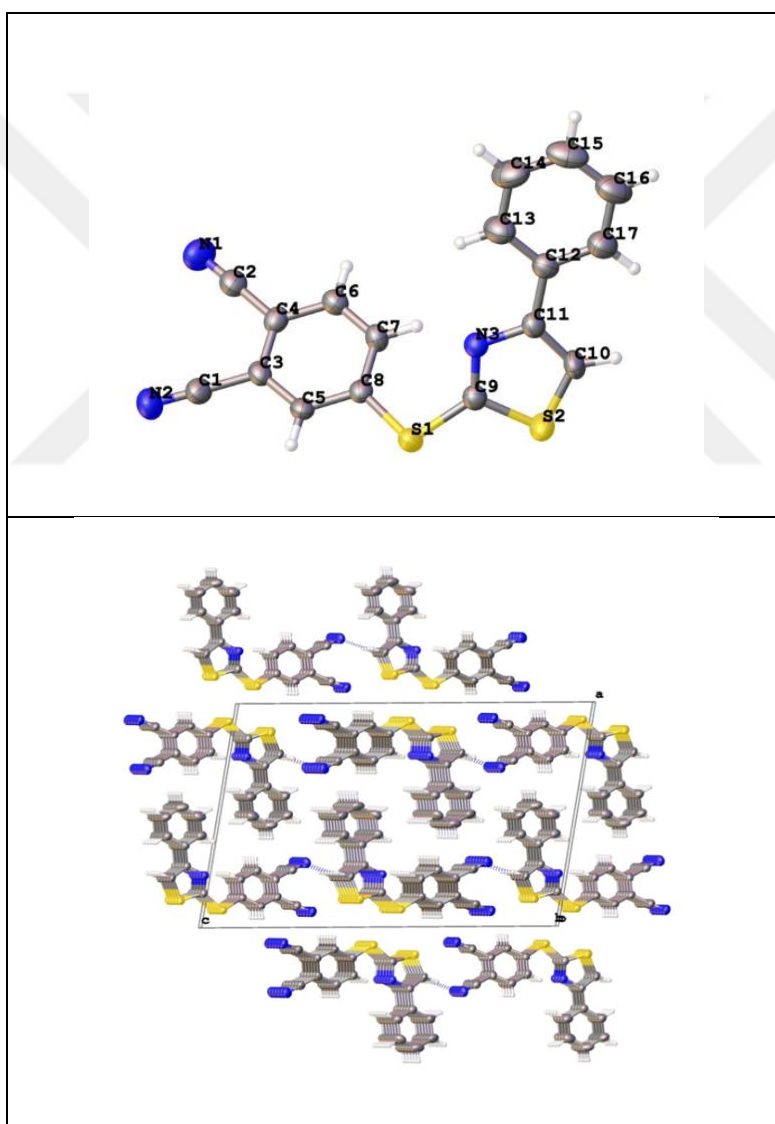
6.1 Ftalosiyeninlerin ve Öncüllerin Karakterizasyonu

4-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofthalonitril (**1**), 4-nitroftalonitril ve 4-feniltiyazol-2 tiolün azot atmosferi altında kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında 45 °C'de nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Hazırlanan yeni ftalonitril ligandından tetra süstitüe **CoPc1a**, **ZnPc1b** ve **Mn(Cl)Pc1c** ftalosiyeninler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu FT-IR, 1H NMR, UV-vis ve MALDI-TOF kütle yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

FT-IR spektrumunda, başlangıç maddesi olan ftalonitrile **1** ait 2233 cm^{-1} 'de $-C\equiv N$ gruplarına ait gerilme titreşimlerin oluşması hedeflenen yapının oluşumunu

desteklemektedir. Ayrıca 3121 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme titreşimleri ve 1479 cm^{-1} 'de -C=C- grupları gözlemlenmiştir (Şekil A.1).

1 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde ölçülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde ftalonitrildeki aromatik CH protonlar 7.85 (s), 7.78-7.73 (d) ppm'de, tiyazol grubuna ait aromatik protonlar 7.69 (s)'da, tiyazole komşu fenil grubuna ait protonlar ise 7.91-7.90 (d), 7.49-7.46 (t), 7.42-7.39 (t) ppm'de olarak gözlemlenmiştir (Şekil A.2). Bileşiğin kütle spektrumunda $m/z=319$ 'da moleküler iyon piki de yapının oluşumunu desteklemektedir (Şekil A.3). Elde edilen ftalonitrilin yapısı tek kristal X ışını kırınımı ile de aydınlatılmıştır (Şekil 6.1).



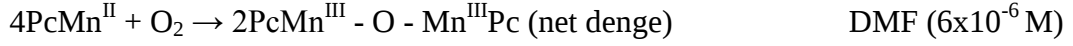
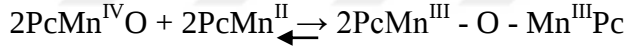
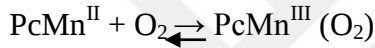
Şekil 6.1 : 4-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyoftalonitril (**1**) kristal yapısı.

Ftalosiyanin türevine dönüştürdüklerinde periferale tetra süstitüe **CoPc1a**, **ZnPc1b**, **Mn(Cl)Pc1c** bileşiklerinin IR spektrumunda, $3061\text{-}3094\text{ cm}^{-1}$ arasında

aromatik C-H gerilme bantlarına ait titreşimler görülmüştür (Şekil A.4, Şekil A.8, Şekil A.13). **ZnPc1b**'nin DMSO-d₆ içerisinde ¹H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 9.21-9.03 (4H), 9.93-8.71 (4H), 8.41-8.27 (4H), 8.20-8.07 (12H) ve 7.44-7.29 (12H) ppm'de gözlemlenmiştir (Şekil A.9). MALDI-TOF kütle spektroskopisinde görülen **CoPc1a** 1337.70 [M+1]⁺ ve **Mn(Cl)Pc1c** 1369.31 [M+1]⁺ ile karakterizasyon tamamlanmıştır (Şekil A.5, Şekil A.14).

Elde edilen **CoPc1a** ve **ZnPc1b** ftalosiyanınların THF içerisinde UV-vis spektrumunda B ve Q bantları sırasıyla 331, 348 nm ve 666, 680 nm'de gözlemlenmiştir (Şekil A.6, Şekil A.10).

Mangan ftalosiyanınin (**Mn(Cl)Pc1c**) UV-vis spektrumu sentezlenen diğer metalli ftalosiyanınlerden farklı olduğu gözlemlenmiştir. DMF içerisinde ve O₂ varlığında mangan ftalosiyanın serilerinin, aşağıda gösterilen şekilde ilerlediği belirtilmektedir [104].



Eşitliklerde gösterildiği gibi mangan ftalosiyanınlerde, DMF çözeltisinde ve O₂ ortamında çoklu Q bandı görünmektedir.

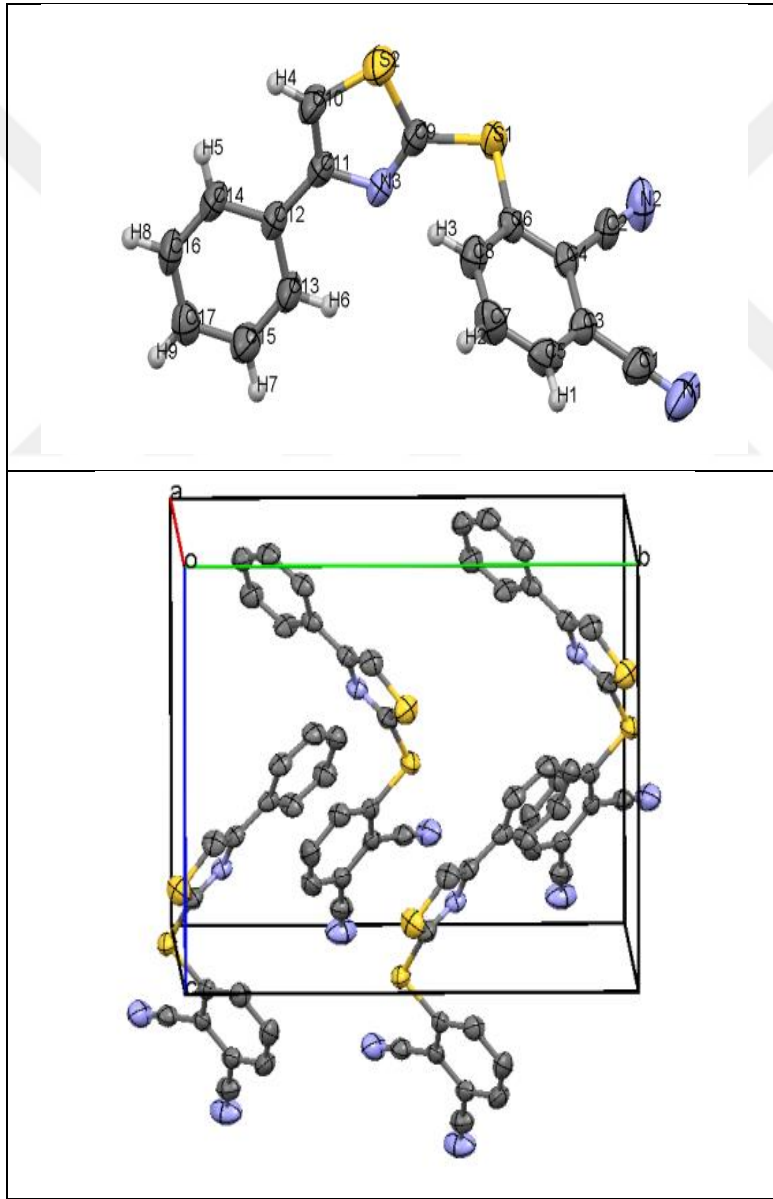
Sentez için MnCl₂'nin kullanılmasına rağmen, Q-bantlarının pozisyonları MnIIPc ve μ -okso MnPc türlerinin varlığını gösterir.

MnIIPc⁻² türü havaya karşı çok duyarlıdır bu nedenle, μ -okso MnPc türler sentez ve saflaştırma sırasında oluşmuştur. μ -okso MnPc komplekslerinin spektrumları iyi bilinmektedir ve karakterize edilmiştir. DMF içerisinde alınan UV spektrumunda μ -okso-MnPc türleri 630 nm civarında görülmektedir.

Çalışmada DMF içerisinde O₂ varlığında ortamda ftalosiyanın bileşiği ve μ -okso-MnPc türleri bulunur, μ -okso-MnPc bileşiğinin 730 nm'de absorpsiyon bandı gösterirken, MnIIPc türüne ait absorpsiyon bandı 690 nm'de gözlemlenmiştir (Şekil A.16).

CoPc1a ve ZnPc1b ftalosiyeninlerinin THF içerisindeki agregasyon davranışları da araştırılmıştır. $2-14 \times 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığında sentezlenen ftalosiyenin bileşikleri Beer-Lambert yasasına uyum göstermektedir (Şekil A.7, Şekil A.12).

Çalışmanın ikinci kısmında non periferal ftalonitril türevi sentezlenmiştir. 3-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofталonitril (**2**), 3-nitro ftalonitrilin 45 °C’ de azot atmosferi altında kuru DMF içerisinde 4-feniltiyazol-2-tiol ile susuz K_2CO_3 varlığında nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Elde edilen ftalonitril türevinden **CoPc2a**, **ZnPc2b** ve **Mn(Cl)Pc2c** elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen ftalonitrilin yapısı tek kristal X ışını kırınımı ile de aydınlatılmıştır (Şekil 6.2).



Şekil 6.2 : 3-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofталonitril (2) kristal yapısı.

3-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofthalonitril (**2**), FT-IR spektrumunda, aromatik C-H gerilme titreşimleri 3094 cm^{-1} , $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarının gerilme titreşimleri 2235 cm^{-1} 'de ve $\text{C}=\text{C}$ -gruplarının gerilme titreşimleri ise 1472 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir (Şekil A.17). **2** bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde ölçülen ^1H -NMR spektrumunda fenil grubuna ait protonlar 7.89-7.90 (d), 7.43-7.46 (t), 7.35-7.38 (d) olarak, tiyazol grubuna ait aromatik protonlar ise 8.28'de singlet olarak, ftalonitrildeki aromatik CH protonlar ise 8.20-8.21 (d), 8.08-8.09 (d), 7.94-7.97 (t) ppm'de yapıyı destekleyecek şekilde gözlenmiştir (Şekil A.18). Bileşiğin kütle spektrumunda ise $m/z=319$ 'da moleküler iyon piki yapının oluşumunu desteklemektedir (Şekil A.19).

ZnPc2b bileşiğinin DMSO- d_6 içinde ölçülen ^1H -NMR spektrumuna göre aromatik protonlar 9.03-8.87 (4H), 8.23-7.81 (20H), 7.49-7.46 (4H), and 7.37-7.28 (8H) ppm'de gözlemlenmiştir (Şekil A.24). **CoPc2a** bileşiğinin moleküler iyon piki 1337.55 $[\text{M}+1]^+$, **Mn(Cl)Pc2c** bileşiğinin ise 1331.38 $[\text{M}-\text{Cl}+1]^+$ dir (Şekil A.21, Şekil A.28). **CoPc2a**, **ZnPc2b** ve **Mn(Cl)Pc2c** ftalosiyeninlerinin THF'te alınan UV-vis spektrumlarında Q bantları sırasıyla 678, 695 ve 629 nm'de, B bantları 328, 336, 317 nm'dedir (Şekil A.22, Şekil A.25, Şekil A.27).

Çalışmanın üçüncü kısmında okta-süstitüe ftalosiyeninlerin başlangıç maddesi olarak seçilen 4,5-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyofthalonitril **3**, 4,5 dikloroftalonitril ve 4-feniltiyazol-2-tiolün reaksiyonundan elde edilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen 4,5-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyo-ftalonitrilden **3**, 2-(dimetilamino)etanol ortamında metal tuzları ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2) varlığında ftalosiyenin türevlerine geçilmiştir.

3 bileşiğinin IR spektrumunda $\text{C}\equiv\text{N}$ grununa ait gerilme titreşimleri 2230 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gruplarına ait gerilme titreşimleri 3104 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir (Şekil A.29). **3** bileşiğinin DMSO- d_6 içinde alınan ^1H NMR spektrumunda fenil protanları 7,94-7,92 (4H), 7,47-7,44 (4H), 7,39-7,36 (2H) ppm'de çıkmıştır. Tiyazol halkasına ait protonlar 8,30 ppm'de görülürken dinitril türevindeki aromatik protonlar 8,35 ppm de gözlenmiştir (Şekil A.30).

ZnPc3a ^1H -NMR spektrumuna göre aromatik protonların pikleri 8,31-7,36 ppm arasında gözlemlenmektedir (Şekil A.32). **Mn(Cl)Pc3b** kütle spektrumundaki 2096,40 $[\text{M}-\text{Cl}+1]^+$ yapının oluştuğunu desteklemektedir (Şekil A.34). THF içinde alınan UV-Vis spektrum sonucuna göre **ZnPc3a** B bandı 363 nm ve Q bandı 703

nm’de gözlenirken **Mn(Cl)Pc3b**’nin B ve Q bandları sırasıyla 330 ve 655 nm’de gözlemlenmektedir (Şekil A.33, Şekil A.35).

6.2 CoPc1a, Mn(Cl)Pc1c, CoPc2a, ZnPc2b, Mn(Cl)Pc2c Bileşiklerinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen **CoPc1a, Mn(Cl)Pc1c, CoPc2a, ZnPc2b, Mn(Cl)Pc2c** ftalosiyanınların elektrokimyasal ve in-situ spektroelettrokimyasal özellikleri çalışılmış, elektropolimerizasyonla iletken redoks aktif modifiye elektrot hazırlanmış ve modifiye elektrotla suyun bozunum reaksiyonu incelenmiştir.

6.2.1 Elektrokimyasal ve in situ spektroelettrokimyasal ölçüm yöntemi

Dönüşümlü voltammetri (CV) ve kare dalga voltammetri (SWV) ölçümleri Gamry Reference 600 potansiyostat/galvanostat kullanılarak, 25 °C’de üç elektrotlu konfigürasyona sahip elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu camısı karbon elektrot (GCE) olup yüzey alanı 0,071 cm² dir. Pt tel karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Doymuş kalomel elektrot (SCE) referans elektrot olarak kullanılmış olup çözeltiden çift köprü ile ayrılmıştır. Elektrokimyasal saflıktaki tetrabutylamonyum perklorat (TBAP) dimetilsülfoksit (DMSO) veya diklorometan (DCM) içinde çözülerek destek elektrolit olarak kullanılmış olup konsantrasyonu 0,10 mol dm⁻³’tür.

UV-vis spektrumları ve renklilik diyagramları OceanOptics QE65000 spektrofotometresi ile elde edilmiştir. *In situ* spektroelettrokimyasal ölçümler ince tabaka kuvars spektroelettrokimyasal hücre sistemi içinde 25 °C’de alınmıştır. Çalışma elektrodu Pt tül elektrottur. Cam köprüyle çözeltiden ayrılmış bir Pt tel karşıt elektrot ve SCE referans elektrodu (çözeltiden çift köprüyle ayrılmış) ile üç elektrotlu sistem tamamlanmıştır.

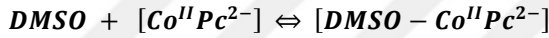
MPc’leri elektrokimyasal olarak polimerleşme çalışmaları TBAP/DCM elektrolit sisteminin potansiyel penceresi içinde dönüşümlü CV tekniği ile gerçekleştirilmiştir. MPc filmleri ile modifiye edilmiş olan GCE elektrodu DCM ile yıkandıktan sonra en son su ile muamele edilmiştir. Modifiye elektrot GCE/**MPc-tdea-tCl** olarak isimlendirilmiştir. Modifiye elektrotlar sudan oksijen oluşum reaksiyonu (OER) için elektrokatalizör olarak denenmiştir. Elektrokatalitik ölçümler LSV tekniği ile gerçekleştirilmiştir.

Elektrokatalitik ölçümler sırasında, OER çıplak GCE elektrodunda ve modifiye GCE/MPc elektrodunda ölçülmüştür. Sulu fosfat tampon çözeltisi (0,1 mol/dm³ LiClO₄, üçlü destile su içinde hazırlanmıştır) destek elektrolit çözeltisi olarak kullanılmıştır.

6.2.2 CoPc1a ve Mn(Cl)Pc1c türevlerinin voltammetrik ve in situ spektroelektrokimyasal ölçümleri

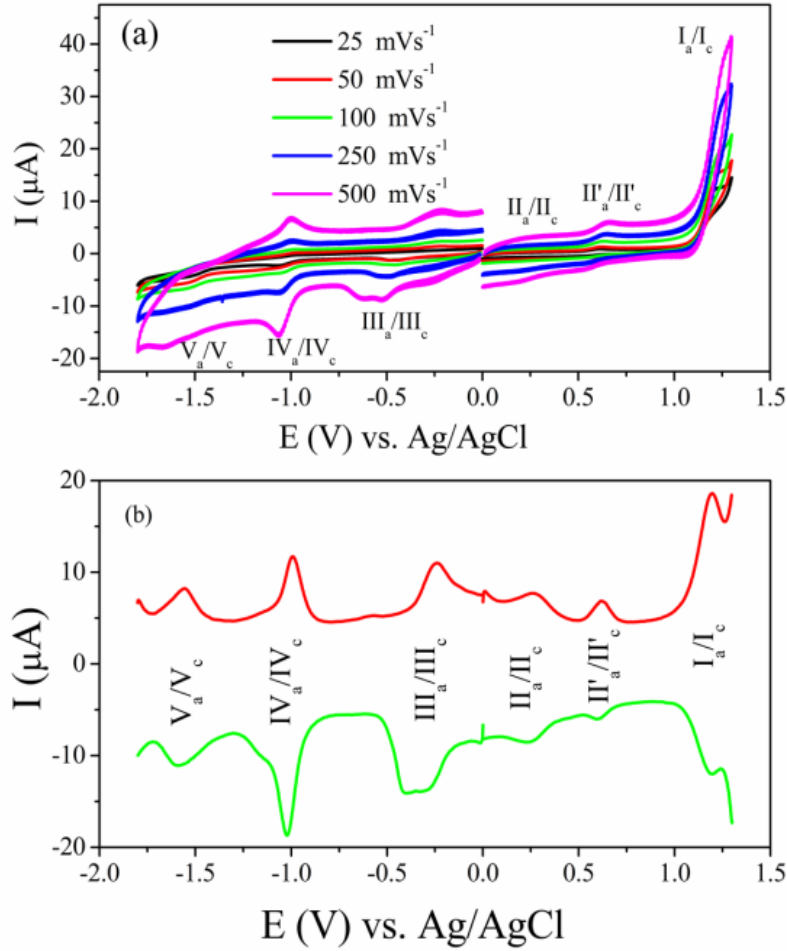
CoPc1a ve **Mn(Cl)Pc1c** komplekslerinin elektrokimyasal ölçümleri DMSO/TBAP elektroliti içinde ve GCE üzerinde CV ve SWV teknikleriyle yapılmıştır. **CoPc1a**'nın CV ve SWV diyagramları Şekil 6.3'de görülmektedir. **CoPc1a** (koordine ve koordine olmayan **CoPc1a** türlerinin arasındaki denge nedeniyle) karmaşık redoks tepkiler vermektedir. Yapılan çalışmalar DMSO gibi koordine olabilen çözücülerin CoPc gibi MPc'lerin metal merkezine bağlanabildiğini göstermiştir [105].

DMSO'nun **CoPc1a**'nın Co^{II} merkezine koordinasyonu sebebiyle aşağıdaki denge kurulmaktadır:



$[Co^{II}Pc^{2-}]$ ve $[DMSO - Co^{II}Pc^{2-}]$ türleri farklı potansiyellerde elektron transfer reaksiyonları vermektedir. Bu sebeple, **CoPc1a**'nın metal merkezli elektron transfer prosesleri özellikle Şekil 6.3'deki gibi iki dalgaya ayrılmaktadır. III_a/III_c çifti -0,27 V'de görülmekte olup $[Co^{II}Pc^{2-}]$ indirgenmesi olarak yorumlanmıştır ve -0,40 V'deki III'_c dalgası da $[DMSO - Co^{II}Pc^{2-}]$ türlerinin indirgenmesi olarak düşünülmektedir. Metal merkezli indirgenme proseslerine ilave olarak, **CoPc1a** iki Pc merkezli indirgenme göstermektedir; IV_a/IV_c çifti -1,03 V'de ve V_a/V_c çifti de -1,59 V'de katodik potansiyel taraması sırasında gözlemlenen Pc merkezli indirgenme reaksiyonlarıdır. ΔE_p , $I_{p,a}/I_{p,c}$, ve $[I_p \text{ vs. } \nu^{1/2}]$ verileri dikkate alındığında yarıtersinir davranış gösterdikleri görülmüştür. Benzer şekilde, **CoPc1a**'nın metal merkezli yükseltgenme reaksiyonları da DMSO'nun yükseltgenmiş $[Co^{III}Pc^{2-}]^{1+}$ türlerine koordinasyonu ve $[DMSO - Co^{III}Pc^{2-}]^{1+}$ türlerinin oluşması sebebiyle iki pike ayrılmıştır. DMSO'nun koordinasyonu $[DMSO - Co^{III}Pc^{2-}]^{1+}$ türlerini daha kararlı hale getirmektedir. Pikler analiz edildiğinde $[Co^{III}Pc^{2-}]^{1+}$ ve $[DMSO - Co^{III}Pc^{2-}]^{1+}$ türlerinin sırasıyla 0,26 V (II'_a/II'_c) ve 0,62 V'de (II_a/II_c) gözlenen yarı tersinir redoks çiftleri verdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca Pc-merkezli bir

yükseltgenme reaksiyonu da (I_a/I_c) 1,20 V'de gözlenmiştir. Bu çalışmada incelenen **CoPc1a** bileşiğinin genel davranışı literatürde bildirilen benzer komplekslerle uyum içindedir ve redoks tepkimeler kompleksin önerilen yapısını desteklemektedir [106].

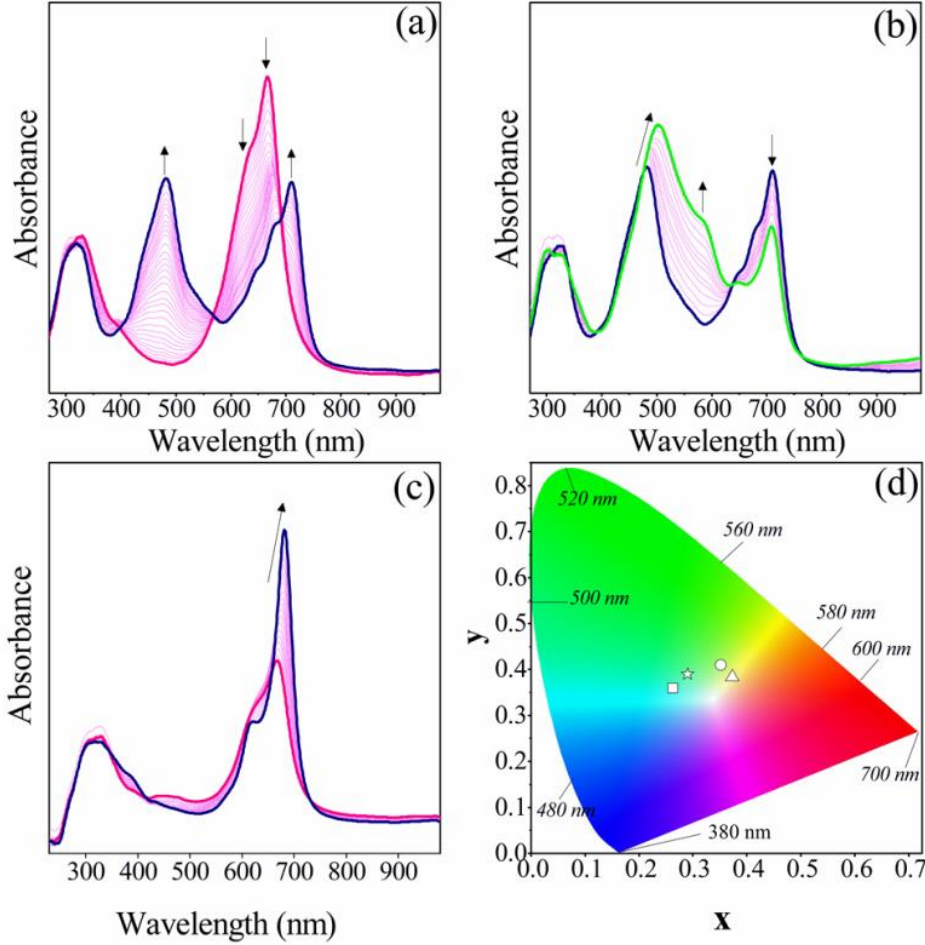


Şekil 6.3 : 5.0×10^{-4} mol.dm⁻³ **CoPc1a** içeren DMSO /TBAP ortamında GCE elektrodu üzerinde değişik tarama hızlarında CV ve SWV.

CoPc1a'nın redoks reaksiyonlarının kaynağını belirlemek ve görüntüleme teknolojilerinde olası kullanım alanlarına karar vermek ve ayrıca elektrokimyasal olarak oluşturulmuş türlerin optik davranışlarını belirlemek amacıyla *in situ* spektroelektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

Açık devre potansiyeli altında, **CoPc1a** karakteristik B bandını 320 nm'de ve Q bandını ise 665 nm'de vermektedir. 630 nm'deki Q bandının büyük bir omuz şeklinde ek bir band vermesi, koordine **CoPc1a** türlerinin varlığını işaret etmektedir. Çalışma elektrodu -0,50 V ile yüklendiğinde, **CoPc1a**'nın Q bandı 710 nm'ye kaymakta ve 480 nm'de yeni bir band oluşmaktadır (Şekil 6.4a). Bu spektral değişimler III ve III'_c süreçlerinin metal merkezli olduğunu ve Co^{II}'dan Co^I'ya

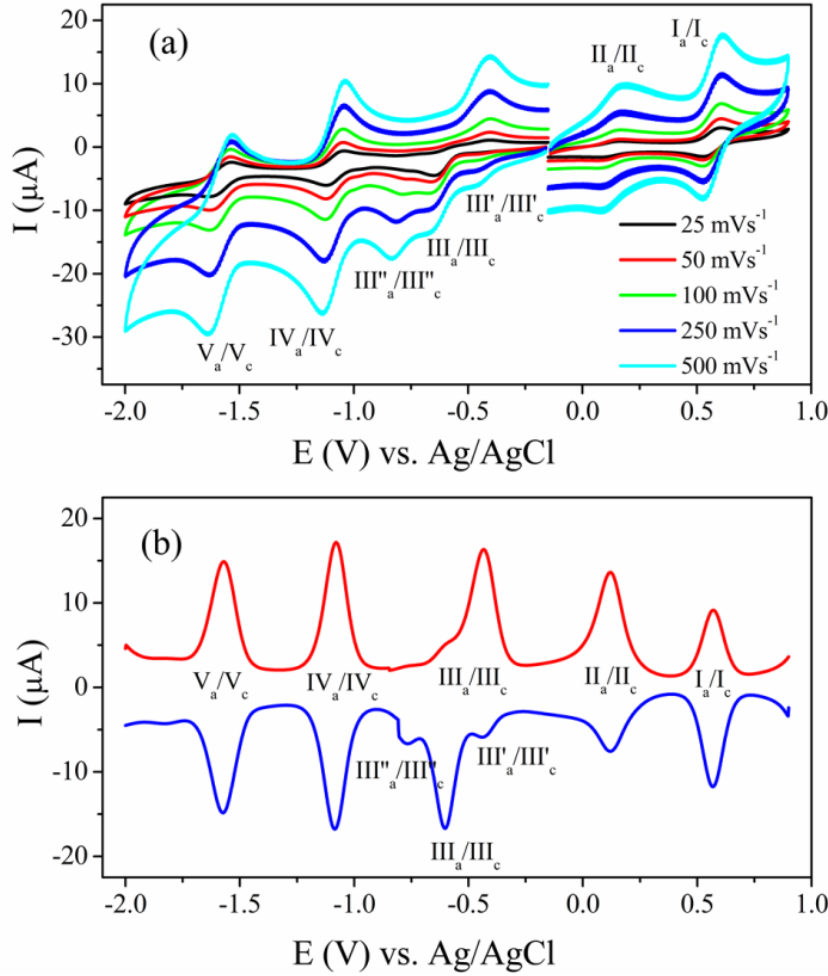
indirgenmenin oluştuğunu göstermektedir. Net izosbestik noktaların (396, 567, 690 nm) var olması, indirgenme sonucunda tek bir türün oluştuğunu göstermiştir. Bu spektroskopik veriler -0,50 V potansiyel altında koordine olmuş ve olmamış **CoPc1a** türlerinin koordine olmamış monoanyonik $[Co^I Pc^{2-}]^{1-}$ türlerine indirgendiğini göstermektedir. -1,20 V sabit potansiyel uygulaması altında, $[Co^I Pc^{2-}]^{1-}$ türleri $[Co^I Pc^{3-}]^{2-}$ türlerine indirgenmiştir. Q bandının kayma göstermeksizin küçülmesi ve 590 nm’de yeni ve geniş bir bandın gözlenmesi bu yorumu doğrulamaktadır (Şekil 6.4a). 0,70 V potansiyel uygulandığında, Q bandının şiddetinin artması ve 665 nm’den 681 nm’ye kayması $[Co^{II} Pc^{2-}]$ türlerinin $[Co^{III} Pc^{2-}]^{1+}$ türlerine dönüşmesini göstermiştir (Şekil 6.4c). $[Co^{II} Pc^{2-}]$ türlerinin rengi, Şekil 6.4d’deki renklilik diyagramında gösterildiği üzere elektron transfer reaksiyonları sırasında oldukça değişmiştir. Bu durum bu kompleksin farklı görüntüleme teknolojilerinde elektrokromik malzeme olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.



Şekil 6.4 : CoPc1a DMSO / TBAP ortamında elde edilen in situ UV-vis spektrumlarının değişimi. a) $E_{app} = -0,50$ V), b) $E_{app} = -1,20$ V, c) $E_{app} = 0,70$ V, d) renklilik diagramı.

Literatürde, $MnCl_2$ tuzunun ftalonitriller ile siklotetramerizasyonu genel olarak $[ClMn^{III}Pc^{2-}]$ türü kompleksler vermektedir. Ancak, oksijen varlığında genel olarak $[Cl-Mn^{III}Pc^{2-}]$, $[Mn^{II}Pc^{2-}]$, ve $[Pc^{2-}Mn^{III}-O-Mn^{II}Pc^{2-}]$ türlerinin bir karışımı oluşmaktadır [107,108]. Bu çalışmada yapılan spektroskopik ve elektrokimyasal analizler, ortamdaki çözünmüş olan oksijen uzaklaştırılmış olmasına karşın, uzaklaştırılamamış olan eser miktardaki oksijen μ -okso MnPc türlerinin ($[Pc^{2-}Mn^{III}-O-Mn^{III}Pc^{2-}]$) ve yan ürünler olarak $[Cl-Mn^{III}Pc^{2-}]$ ve $[Mn^{II}Pc^{2-}]$ türlerinin oluştuğunu göstermektedir. Kompleksin UV-Vis spektrumları bu üç türün de varlığını ortaya koymaktadır. 632 nm'deki bant $[Pc^{2-}Mn^{III}-O-Mn^{III}Pc^{2-}]$ türlerini karakterize etmektedir. 680 nm ve 740 nm'deki küçük bantlar ise $[Cl-Mn^{III}Pc^{2-}]$ ve $[Mn^{II}Pc^{2-}]$ türlerine aittir (Şekil 6.6). Üç farklı türün var olması, CV ve SWV tepkilerini de etkilemektedir (Şekil 6.5). Bu nedenle birinci indirgenme reaksiyonu üç pike yarılmıştır. Bunlar -0,43 V'de III_a / III_c , -0,60 V'de III'_a / III'_c ve -0,76 V'de $III''_a /$

III''_c olarak gösterilen ve sırası ile $[Cl-Mn^{III}Pc^{2-}]$, $[Pc^{2-}Mn^{III}-O-Mn^{III}Pc^{2-}]$, ve $[Mn^{II}Pc^{2-}]$ türlerinin indirgenmesine karşılık geldiği düşünülen piklerdir. $[Cl-Mn^{III}Pc^{2-}]$ ve $[Mn^{II}Pc^{2-}]$ türlerinin indirgenmesine ait olan pik, pik şiddeti bakımından küçük iken, $[Pc^{2-}Mn^{III}-O-Mn^{III}Pc^{2-}]$ türünü temsil eden pik diğerlerine göre daha büyüktür. Literatüre göre MPc'lerin Pc-merkezli indirgenme tepkimesinin DMSO ortamında -0,70 V'dan (Ag/AgCl e karşı) daha negatife potansiyellerde gözlemlenebildiği bilindiği III_a / III_c , III'_a / III'_c ve III''_a / III''_c reaksiyonlarının metal merkezli indirgenme tepkimelerine işaret ettiği anlaşılmaktadır [109]. IV_a / IV_c ve V_a / V_c indirgenme prosesleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak tersinir karaktere sahiptir, buna karşılık metal merkezli olan pikler yarıtersinir davranış göstermiştir. İlk indirgenme reaksiyonu üç dalgaya ayrılmışken, ikinci ve üçüncü indirgenme süreçleri ise ayrılmamış çiftler verir. Bu voltammetrik veriler, çözeltideki birinci indirgenme tepkimesinden sonra, bir indirgenmiş türün oluştuğunu ve bu türün -1,08 V'de (IV_a / IV_c) ve -1,60 V'de (V_a / V_c) türlerine indirgendiğini göstermektedir. Bu piklerin konumları, IV_a / IV_c reaksiyonu sırasında Mn(II)'nin Mn(I)'e indirgendiği ve bunun ardından V_a / V_c pikine ait elektron transfer reaksiyonu sırasında ise Pc halkasının indirgendiğine işaret etmektedir.

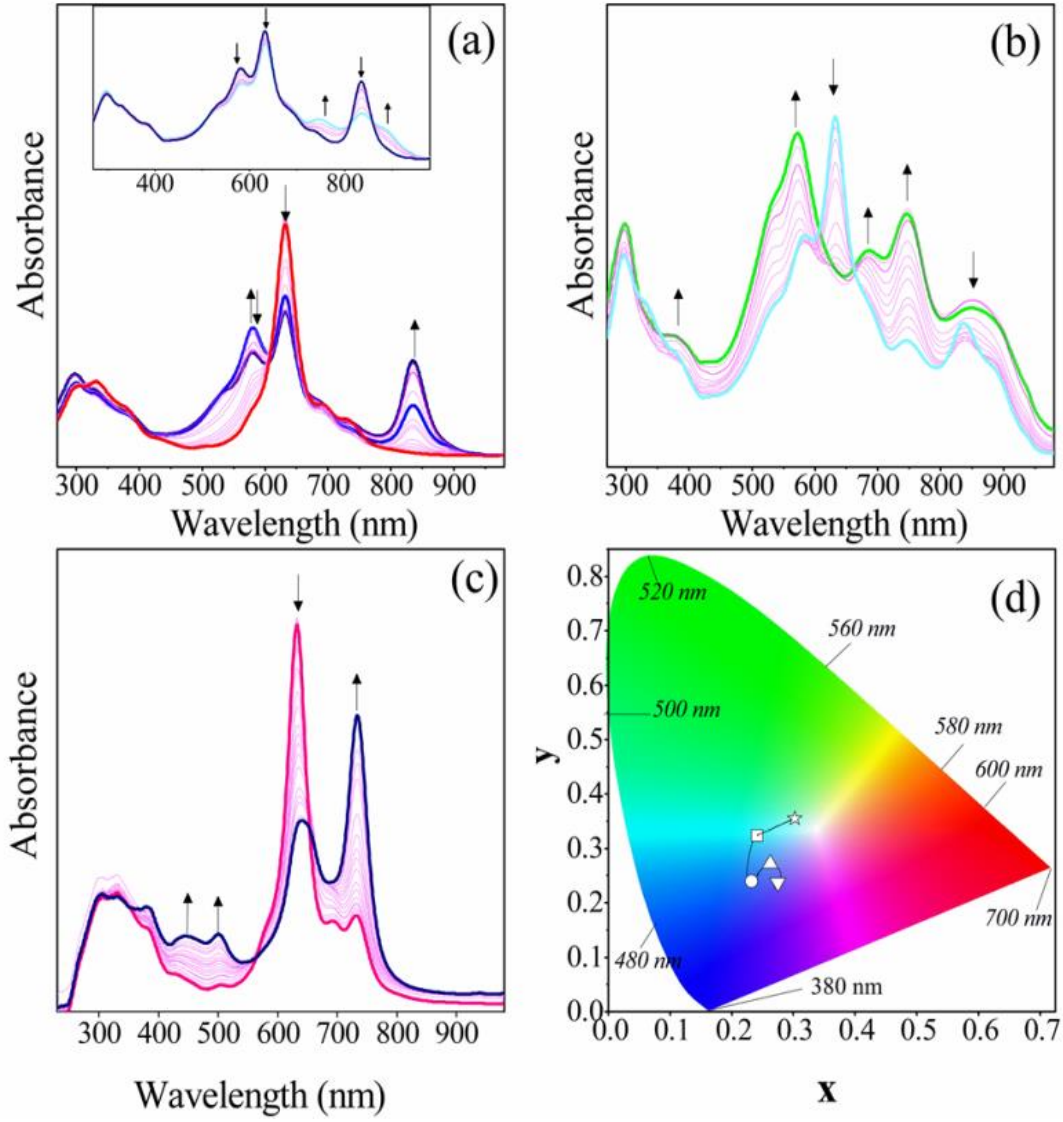


Şekil 6.5 : $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ **Mn(III)Pc1c**'nin DMSO/TBAP ortamında değişik tarama hızlarında elde edilen. (a) CV (b) at 0,100 Vs⁻¹ tarama hızındaki SWVs.

Mn(III)Pc1c'nin redoks reaksiyonlarının kaynağını belirlemek ve görüntüleme teknolojilerinde olası kullanım alanlarına karar vermek ve ayrıca elektrokimyasal olarak oluşturulmuş türlerin optik davranışlarını belirlemek amacıyla *in situ* spektroeletrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

Şekil 6.6, μ -okso **Mn(III)Pc1c** türlerinin elektron transfer tepkimesi sırasında gözlenen spektral değişimleri göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, kompleksin spektrumu $[\text{X-Mn}^{\text{III}}\text{Pc}^{2-}]$ türü komplekslere ait spektral davranışlardan oldukça farklıdır. Açık devre potansiyelinde, Q bantları 631, 695 ve 732 nm'de görülmektedir. Bu bantlar $[\text{Pc}^{2-}\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}\text{Pc}^{2-}]$, $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]$, ve $[\text{Cl-Mn}^{\text{III}}\text{Pc}^{2-}]$ türlerine ait absorpsiyon bantları olarak yorumlanmıştır [110]. 433 ve 732 nm'deki bantlar kompleksteki metal iyonunun Mn(III) halini karakterize etmektedir [111]. 631 nm'deki Q bandı, $[\text{Pc}^{2-}\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}\text{Pc}^{2-}]$ türüne ait olup 695 ve 732 nm'deki bantlardan çok daha büyüktür, dolayısı ile $[\text{Pc}^{2-}\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}\text{Pc}^{2-}]$ türünün

karışımındaki temel tür olduğu anlaşılmaktadır. Çalışma elektroduna -0,60 V uygulandığında, 631 nm'deki bandın şiddeti düşerken 581 ve 835 nm'de yeni iki bant ortaya çıkmıştır. Ayrıca, $[Cl-Mn^{III}Pc^{2-}]$ türünü karakterize eden bant kaybolmuştur (Şekil 6.6a). Bu spektral değişimler Mn(III) türünün Mn(II) türüne indirgenmesine işaret etmektedir [112]. Liganddan metale yük iletimine (LMCT) ait band 835 nm'de gözlenmiş olup Mn(II) türlerinin oluşmasına karşılık gelmektedir. Aynı potansiyel altında reaksiyon devam ettiğinde, (Şekil 6.6a iç resim) başka bir spektral değişim de gerçekleşmiştir. 835 nm'deki band küçülürken 748 ve 892 nm'de iki yeni bant oluşmuştur. Bu spektral değişimler, -0,60 V'deki değişimin CV ve SWV ile gözlemlenen üç farklı metal merkezli pikin gözlenmesini açıklamaktadır. 607, 664 ve 765 nm civarındaki izosbestik noktaların sürekli değişiklik göstermesi birden fazla indirgenmiş türün oluştuğunu göstermektedir. İkinci indirgenme reaksiyonu olan IV_a / IV_c reaksiyonu sırasında, karakteristik bir Mn(I) bandı 571 nm'de oluşmakta ve 631 nm'deki bant tamamen kaybolmaktadır. Bunun dışında, 748 nm'deki bandın şiddeti artmaktadır (Şekil 6.6b). Bu spektral değişimler Mn(II) türlerinin Mn(I) türlerine metal merkezli bir indirgenme ile dönüştüğünü açıklamaktadır [113] (Şekil 6.6c). Elektrokimyasal olarak oluşturulmuş MnPc türlerinin hepsinin farklı renkleri vardır. Nötral türlerin rengi mavi ($\square$: $x = 0.2417$ ve $y = 0.3238$) iken birinci indirgenme sonunda koyu mavi ($\bigcirc$: $x = 0.2317$ vey = 0.2400) ve mavimsi mor renkler ($\triangle$: $x = 0.2627$ ve $y = 0.2724$) elde edilmektedir. İkinci indirgenme sonunda, çözeltinin rengi mora dönmektedir (∇ : $x = 0.2748$ ve $y = 0.2371$). Yükseltgenme yeşilimsi sarı rengin oluşmasına yol açmıştır ($\star$: $x = 0.3028$ ve $y = 0.3549$). Elektrokimyasal olarak oluşturulmuş türlerin farklı renkleri, kompleksin görüntü teknolojilerinde elektrokromik malzemeler olarak kullanılması olasılığını ortaya koymaktadır.



Şekil 6.6 : **Mn(Cl)Pc1c**'nin DMSO / TBAP ortamında elde edilen in situ UV-vis spektrumlarının değişimi a) $E_{app} = -0,60$ V uygulandığındaki ilk değişimler (iç şekil: son değişimler), b) $E_{app} = -1,30$ V, c) $E_{app} = 0,70$ V, d) renklilik diagramı.

6.2.3 CoPc2a, ZnPc2b ve Mn(Cl)Pc2c türevlerinin voltammetrik ölçümleri

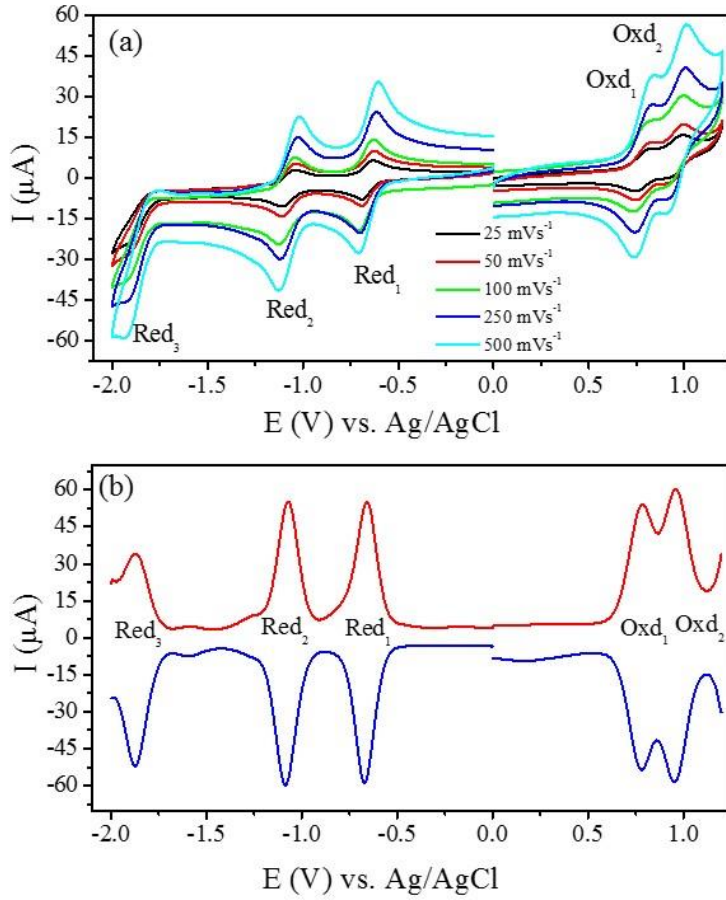
CoPc2a ve **Mn(Cl)Pc2c** komplekslerinin CV ve SWV ile elektrokimyasal ölçümleri yapılmış ve belirlenen elektrokimyasal parametreler Çizelge 6.2'de sunulmuştur. Komplekslerle yapılan ölçümlerin sonuçlarının literatürdeki diğer komplekslerle uyumlu olduğu görülmüştür [114].

Çizelge 6.4 : Komplekslerin voltammetrik verileri.

Kompleksler	Redoks süreçleri	^a $E_{1/2}$ (V)	^b ΔE_p	^c $I_{p,a}/I_{p,c}$	^d $\Delta E_{1/2}$
ZnPc2b (DMSO'da)	$[Zn^{II}Pc^{1-}]^{1+} / [Zn^{II}Pc^{0}]^{2+}$	0.97	73	0.90	1.46
	$[Zn^{II}Pc^{2-}] / [Zn^{II}Pc^{1-}]^{1+}$	0.78	70	0.87	
	$[Zn^{II}Pc^{2-}] / [Zn^{II}Pc^{3-}]^{1-}$	-0.68	63	0.97	
	$[Zn^{II}Pc^{3-}]^{1-} / [Zn^{II}Pc^{4-}]^{2-}$	-1.09	67	0.98	
	$[Zn^{II}Pc^{4-}]^{2-} / [Zn^{II}Pc^{5-}]^{3-}$	-1.88	71	0.65	
CoPc2a (DMSO'da)	$[Co^{III}Pc^{2-}]^{1+} / [Co^{III}Pc^{1-}]^{2+}$	1.52	76	0.42	0.88
	$[Co^{II}Pc^{2-}] / [Co^{III}Pc^{2-}]^{1+}$	0.63	97	0.34	
	$[Co^{II}Pc^{2-}] / [Co^IPc^{2-}]^{1-}$	-0.25	67	1.23	
	$[Co^IPc^{2-}]^{1-} / [Co^IPc^{3-}]^{2-}$	-1.32	61	0.95	
	$[Co^IPc^{3-}]^{2-} / [Co^IPc^{4-}]^{3-}$		77	0.65	
	$[Co^IPc^{3-}]^{2-} / [Co^IPc^{4-}]^{3-}$	-1.78	125	0.45	
Cl-Mn(Cl)Pc2c (DMSO'da)	$[Cl-Mn^{III}Pc^{2-}]^{1+} / [Cl-Mn^{III}Pc^{1-}]^{2+}$	0.44	74	0.91	0.65
	$[Cl-Mn^{II}Pc^{2-}] / [Cl-Mn^{III}Pc^{2-}]^{1+}$	0.09	90	0.88	
	$[Cl-Mn^{II}Pc^{2-}] / [Cl-Mn^IPc^{2-}]^{1-}$	-0.56 (-0.80) ^e	71	1.23	
	$[Cl-Mn^IPc^{2-}]^{1-} / [Cl-Mn^IPc^{3-}]^{2-}$	-1.25	90	0.90	
	$[Cl-Mn^IPc^{3-}]^{2-} / [Cl-Mn^IPc^{4-}]^{3-}$		77	0.65	
	$[Cl-Mn^IPc^{3-}]^{2-} / [Cl-Mn^IPc^{4-}]^{3-}$	-1.83	136	0.39	

(Bütün değerler Ag/AgCl'ye göre verilmiştir.^a: $E_{1/2}$ değerleri $(E_{pa} + E_{pc})/2$ ile bulunmuştur ve 0,100 Vs⁻¹ tarama hızında kaydedilmiştir. ^b: $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$. ^c: $I_{p,a}/I_{p,c}$ indirgenme için, $I_{p,c}/I_{p,a}$ da yükseltgenme için hesaplanmıştır. ^d: $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}$ (ilk yükseltgenme)- $E_{1/2}$ (ilk indirgenme). ^e: Koordine olmuş türlerin E_{pc} değerleri 0,100 Vs⁻¹ tarama hızında kaydedilmiştir.)

Şekil 6.7’de **ZnPc2b**’nin DMSO/TBAP elektroliti içinde GCE elektrodunda kaydedilmiş CV ve SWV voltamogramlarını göstermektedir. **ZnPc2b**’nin redoks inaktif bir Zn(II) merkezi vardır, dolayısıyla sadece Pc merkezli elektron transfer tepkimeleri gösterir. DMSO/TBAP elektrolitinin potansiyel aralığı içinde üç indirgenme ve iki yükseltgenme reaksiyonu gözlenmektedir. İlk iki indirgenme süreci elektrokimyasal ve kimyasal olarak tersinir olmakla birlikte, üçüncü indirgenme reaksiyonu ve yükseltgenme süreçleri ΔE_p , $I_{p,a}/I_{p,c}$, ve $[I_p \text{ vs. } \nu^{1/2}]$ verilerine göre kısmi olarak tersinir karakter göstermektedir.

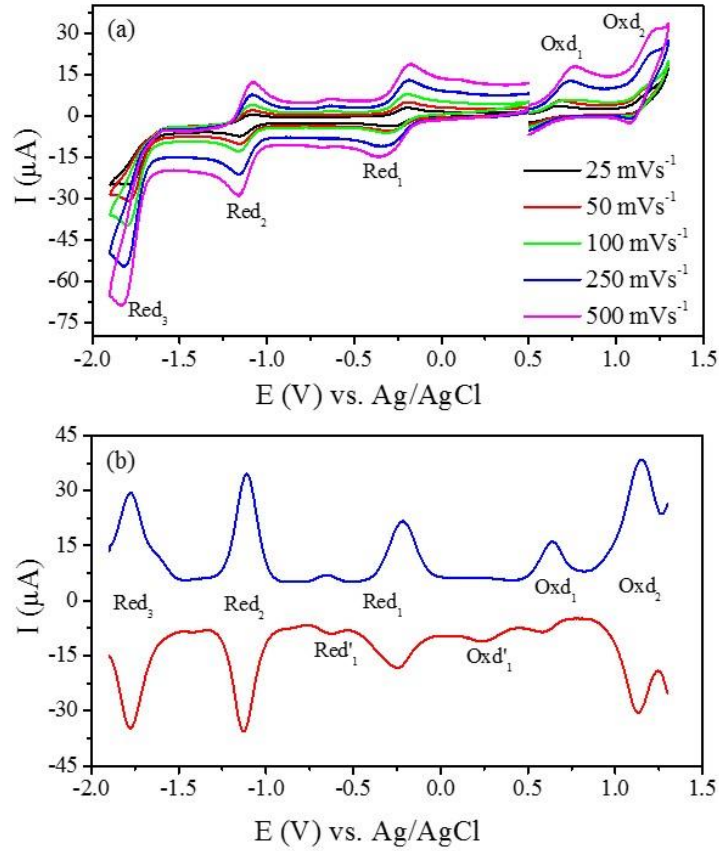


Şekil 6.7 : **ZnPc2b**’nin CV ve SWV diyagramları ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$), DMSO/TBAP’ta GCE çalışma elektrodu üzerinde çeşitli tarama hızlarında kaydedilmiştir.

Şekil 6.8 **CoPc2a**’nın DMSO/TBAP elektrolitinde ve GCE elektrodundaki CV ve SWV voltammogramlarını göstermektedir. Co(II) merkezi redoks aktif olduğundan küçük potansiyellerde redoks süreçleri gözlenmektedir. Birinci indirgenme ve birinci yükseltgenme süreçleri metal merkezli elektron transfer tepkimeleri olarak önerilmiş olsa da, diğer reaksiyonları halka merkezlidir. Ayrılmış redoks pikleri, Şekil 6.8’de olduğu gibi, metal merkezli süreçler için gözlenmiştir. **CoPc2a**’daki

Co(II) merkezine DMSO'nun koordine olabildiği literatürde bilinmektedir ve koordine olmuş ve olmamış CoPc türleri arasında bir denge kurulabilmektedir [115]. Koordine olmuş ve olmamış CoPc türleri farklı potansiyellerde elektron transfer tepkimelerine uğramaktadır. Dolayısı ile, özellikle **CoPc2a**'nın metal merkezli elektron transfer süreçleri iki dalgaya ayrılmaktadır.

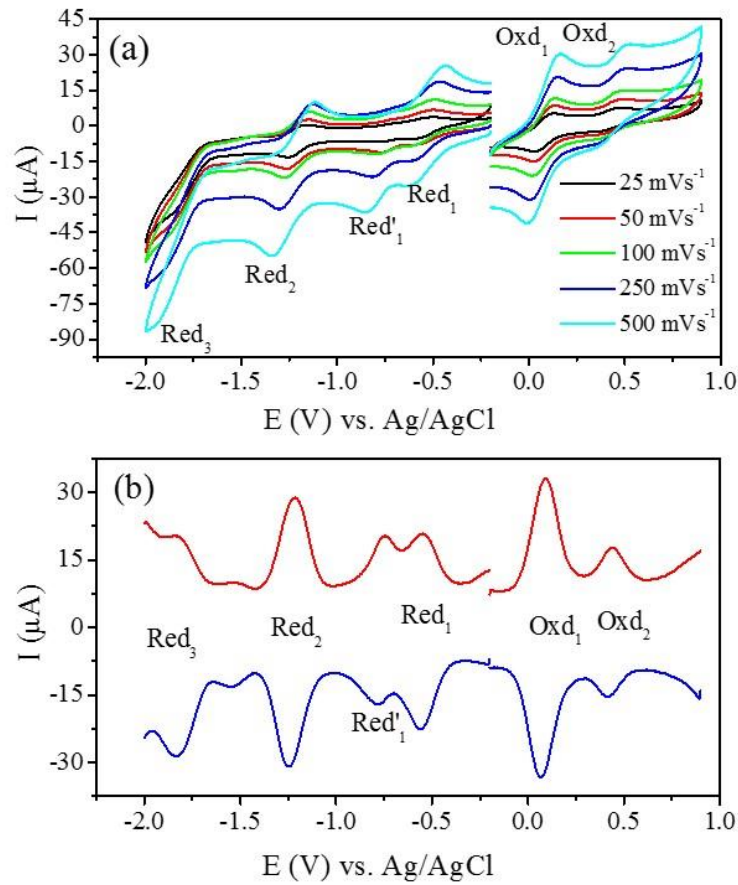
Sonuç olarak, Red_1 çifti (-0,25 V) [$Co^{II}Pc^{2-}$], ve Red'_1 çifti de (-0,62 V) [DMSO- $Co^{II}Pc^{2-}$] türü olarak belirlenmiştir. Yükseltgenmiş CoPc ($[Co^{III}Pc^{2-}]^+$) DMSO ile kolaylıkla koordinasyona girebilir ve $[DMSO-Co^{III}Pc^{2-}]^+$ türleri oluşturabilir. Birinci yükseltgenme reaksiyonu için iki katodik pik gözlenmiş olması bu iki türün ($[Co^{III}Pc^{2-}]^+$ ve $[DMSO-Co^{III}Pc^{2-}]^+$) varlığını ortaya koymaktadır. 0,60 V'deki katodik pik kolaylıkla $[Co^{III}Pc^{2-}]^+$ olarak tanımlanmaktadır. Benzer şekilde, 0,24 V'deki katodik pik (Oxd'_1) $[DMSO-Co^{III}Pc^{2-}]^+$ türünün indirgenmesinden oluşmaktadır. Şekil 6.8'de, metal merkezli redoks proseslerinden sonra iki indirgenme ve bir yükseltgenme yarı tersinir redoks süreçleri gözlenmekte olup bunlar Pc merkezli elektron transfer tepkimelerinden ileri gelmektedir.



Şekil 6.8 : CoPc2a (5.0×10^{-4} mol.dm⁻³) DMSO/TBAP elektroliti içinde GCE çalışma elektrodu üzerinde çeşitli tarama hızlarında kaydedilmesi.

Mn(Cl)Pc2c'de Mn^{III} merkezi CoPc'de olduğu gibi redoks aktif olduğu için CoPc'ye benzer redoks cevapları verir. ClMnPc bileşiği Red_1 (-0,56 V) ve Red_2 (-1,25 V) ve Red_3 (-1,83 V) olmak üzere üç adet indirgenme süreci ve 0,09 V (Oxd_1) ile 0,44 V'de (Oxd_2) olmak üzere iki yükseltgenme süreci göstermektedir. Kullanılan elektrolit sistemi yine DMSO/TBAP ve elektrot ise GCE'dir (Şekil 6.9). MnPc türü komplekslerin Pc merkezli reaksiyonlarından daha önce metal merkezli reaksiyonların gerçekleştiği iyi bilinmektedir [116]. Dolayısı ile MnPc'nin ilk indirgenme reaksiyonu Mn^{III} merkezinin Mn^{II} 'ye indirgenmesi olarak kolaylıkla tanımlanmaktadır. **Mn(Cl)Pc2c**'nin DMSO ile koordinasyonundan dolayı ilk indirgenme piki iki dalgaya ayrılmaktadır. Bunlar Şekil 6.9'da gösterildiği gibi -0,55 V'de Red_1 ve -0,78 V'de Red'_1 olarak görülmektedir. Birinci indirgenme süreci olan Red_1 kimyasal olarak tersinmez olmasına rağmen, ikinci indirgenme süreci olan Red_2 kimyasal ve elektrokimyasal olarak tersinirdir. Birinci indirgenme sürecinin metal merkezli bir indirgenme olduğu konusunda bütün literatür örnekleri hemfikir olsa da, MnPc'nin ikinci indirgenme sürecinin ne olduğu henüz netlik kazanmamıştır [117]. Bu süreç Pc merkezli bir proses olarak bazı çalışmalarda verilmiştir, ancak pek çok yayında bunun metal merkezli bir indirgenme olduğu belirtilmiştir [118]. Önceki vurguladığımız gibi, birinci ve ikinci indirgenme reaksiyonu arasındaki farkın 0,80 Volttan düşük olması bu sürecin metal merkezli olduğunu düşündürmektedir [119]. Bu değer **Mn(Cl)Pc2c**'de 0,69 V olarak verilmiştir; dolayısıyla Red_2 çok muhtemelen metal merkezli bir indirgenme reaksiyonuna işaret etmektedir.

Aşağıda görüleceği gibi, daha kesin sonuçlara SEC ölçümleriyle varmak mümkündür. Anodik potansiyel taramalarında, iki yükseltgenme çifti olan Oxd_1 ve Oxd_2 gözlenmiştir. Şekil 6.9'da gösterildiği gibi, CPC ile her bir sürecin tek elektronlu transfer süreci olduğu bulunmuşsa da, ikinci sürecin pik akımlarının birinciye nazaran daha küçük olduğu bulunmuştur. Buda büyük olasılıkla monoatomik türlerin derişimini azaltacak bir kimyasal tepkimeden ileri gelmektedir. MPc kompleksleri için Pc esaslı bir süreç 0,0 V'de bildirilmemiştir, bu sebeple Oxd_1 muhtemelen bir metal merkezli reaksiyona işaret etmektedir.

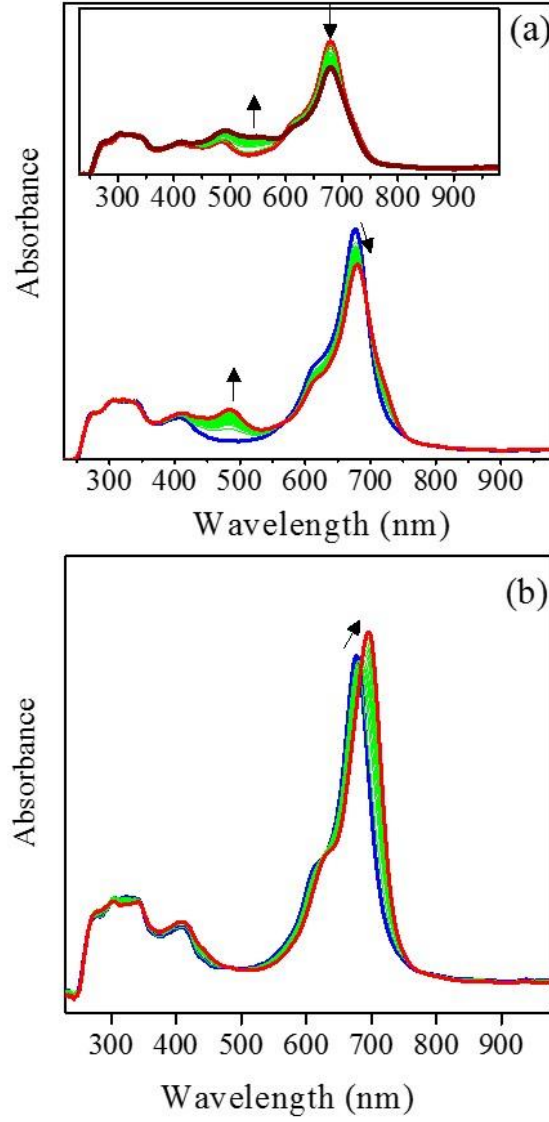


Şekil 6.9 : (a) **Mn(Cl)Pc2c**'nin ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) farklı tarama hızlarında kaydedilmiş CV diyagramları (b) DMSO/TBAP elektroliti içinde, GCE çalışma elektrodunda $0,100 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızıyla **Mn(Cl)Pc2c**'nin SWV diyagramının kaydedilmesi.

Cv ve SWV ile belirlenen redoks mekanizmalarının desteklenmesi için *in situ* SEC ölçümleri yürütülmüştür. Metal merkezli ve Pc bazlı redoks reaksiyonları, UV-Vis bölgede karakteristik spektral değişimlere neden olmaktadır. Bu sebeple, komplekslerin UV-Vis spektral değişimleri redoks reaksiyonlarının pik potansiyelleri altında belirlenmiştir. **ZnPc2b** redoks inaktif bir metal merkezidir, bu sebeple yalnızca Q bandının şiddeti düşmüş ve daha yüksek enerji bölgesinde yeni ve küçük bantlar vermiştir. Bu sebeple *in situ* SEC ve elektrokolorimetrik (EC) ölçümler sırasında belirgin spektral ve renk değişimleri gözlenmemiştir.

Spektral ölçümler **CoPc2a**'nın redoks aktif Co^{II} merkezinin $\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}$ ve $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}$ türlerine indirgenmesi (bkz. Şekil 6.10) ile ilgili değişimleri gösterilmiştir. Q bandının kayması ve 487 nm 'de yeni bir bant oluşması $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]$ redoks değişiminden oluşan Red_1 ile karakterizedir (Şekil 6.10a) [172,173]. 546 nm civarında yayvan bir bandın gözlenmesi $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{3-}]^{2-}$ türünün varlığı için

karakteristiktir (Şekil 6.10a küçük resim). Q bandının 678 nm'den 695 nm'ye şiddette küçük bir artışla kayması, 0,75 V potansiyeli altında $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}^{2-}]^+$ türüne işaret etmektedir (Şekil 6.10b).

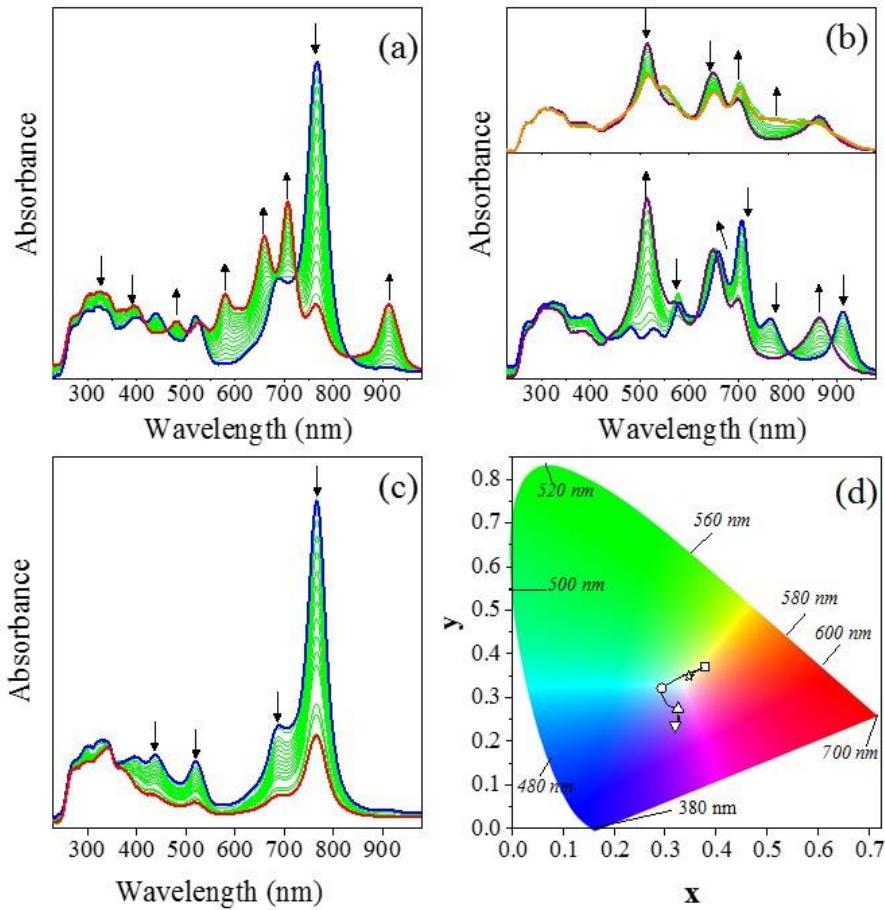


Şekil 6.10 : **CoPc2a**'nın DMSO/TBAP'taki *in situ* UV-Vis spektral değişimleri. A) $E_{\text{app}} = -0,60$ V (küçük resim: $E_{\text{app}} = -1,40$ V), b) $E_{\text{app}} = 0,75$ V.

Şekil 6.11'de gösterildiği gibi, iki metal merkezli elektron transfer tepkimesinden dolayı **Mn(Cl)Pc2c** kompleksi *in situ* SEC ve elektrokolorimetrik (EC) ölçümler sırasında **ZnPc2b** ve **CoPc2a**'ya nazaran çok belirgin renk değişimleri göstermektedir. **Mn(Cl)Pc2c**'nin nötr ve elektrokimyasal olarak oluşturulmuş türlerinin spektrumları diğer komplekslerden tamamen farklıdır. **Mn(Cl)Pc2c**'nin merkezi metal iyonunun +3 yükseltgenme basamağında olmasından dolayı, Q bandı (766 nm) daha uzun dalgalınlara kaymakta ve 520 nm'deki karakteristik bant

oluşmaktadır. Birinci indirgenme tepkimesinde Q bandı 707 nm'ye kaymışsa da, $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]$ türlerine ait oluşum pikleri 580 ve 910 nm'de gözlemlenmiştir (Şekil 6.11a). Özellikle maviye kaymış Q bandı ve 910 nm'deki ligand-metal yük iletimi (LMCT) bandı Mn^{II} türlerinin oluşumunu karakterize etmektedir. Klorür ve DMSO'nun koordine olmasına ilişkin CV ve SWV pikleri mevcutsa da, -0,80 V'deki ilk indirgenmeyi takiben ortamda yalnızca bir tek indirgenmiş türün bulunduğu görülmektedir. Belirgin ve keskin tanımlanmış izosbestik noktalar (415, 460, 505, 528, 721 ve 833 nm) yine tek tür indirgenmiş hal olduğunu doğrulamaktadır. Şekil 6.11b'de verilmiş spektral değişimler $[\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]$ türlerinin oluşumu için karakteristik değişimleri vurgulamaktadır.

Özellikle, 514 nm'deki bant ve 910 nm'deki bandın 865 nm'ye kayması $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]$ sürecine işaret etmektedir. 435, 580, 616, 653, 803 ve 892 nm'deki izosbestik noktalar tek indirgenmiş türlerin varlığını doğrulamaktadır. Şekil 6.11b küçük resimde verilen spektral değişimler $[\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Mn}^{\text{I}}\text{Pc}^{3-}]^{2-}$ sürecindeki indirgenme reaksiyonuna işaret etmektedir. 770 nm'deki yayvan bant ve 650 nm'deki bandın kayma göstermeksizin şiddetinin azalması Pc merkezli redoks reaksiyonunda karakteristik değişimlere işaret etmektedir. 0,30 V'deki yükseltgenme süreci sırasında, bütün bantların şiddetleri azalmıştır, bunun sebebi olarak, uygulanan pozitif potansiyel altında, yükseltgenmiş türlerin bozunması gösterilmiştir (Şekil 6.11c). Şekil 6.11d'de gösterilen redoks tepkimeleri sırasında, farklı spektral değişimler belirgin renk değişimleri ortaya koymaktadır. Nötral ClMnPc 'nin turuncu rengi sırasıyla camgöbeği, mor ve koyu mor renkli indirgenmiş türlere değişmiştir. Yükseltgenme sırasında kompleksin bozunması nedeniyle, çözeltinin rengi kaybolmaktadır.

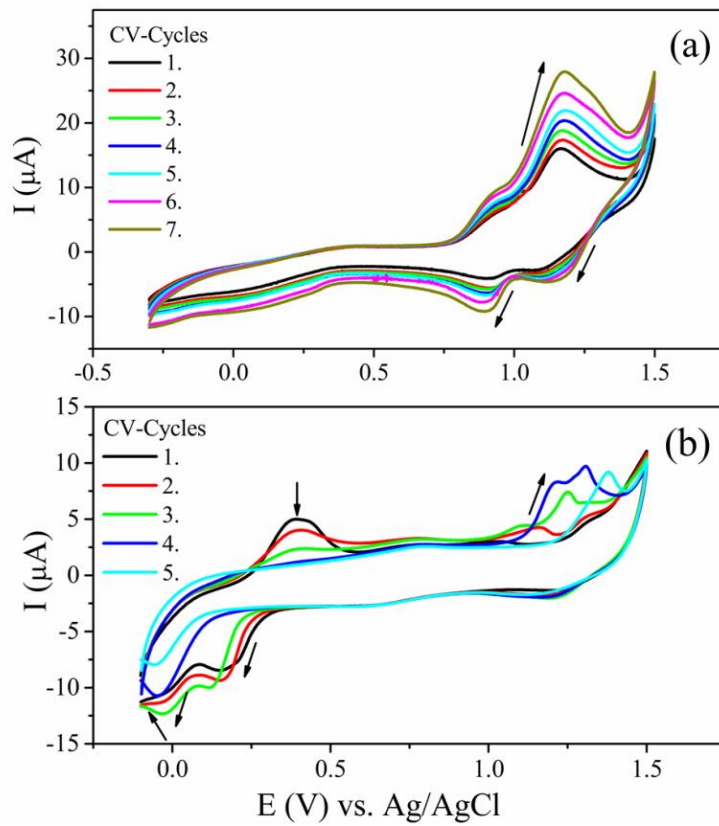


Şekil 6.11 : Mn(Cl)Pc2c'nin DMSO/TBAP'taki in situ UV-Vis spektral değişimleri.
 A) $E_{app} = -0,60$ V, b) $E_{app} = -1,30$ V (küçük resim: $E_{app} = -2,30$ V), c) $E_{app} = 0,70$ V, d) renklilik diyagramı.

6.3 Ftalosiyanınların Elektropolimerleşmesi

CoPc1a, **Mn(Cl)Pc1c**, **CoPc2a**, **ZnPc2b**, **Mn(Cl)Pc2c** kompleksleri elektropolimerleşme potansiyeline sahip sübstitüentler içermektedirler. Bu nedenle bu komplekslerin elektropolimerizasyon ile farklı elektrotlar üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmaları mümkündür. Bu nedenle değişik teknolojilerde kullanılabilmesi için söz konusu kompleksler CV ile çalışma elektrotu üzerine kaplanarak potansiyel kullanılabilirliklerinin belirlenmesi için karakterize edilmişlerdir. DMSO'nun dar pozitif potansiyel penceresi yüzünden, elektropolimerleşmeler DMSO/TBAP yerine DCM/TBAP içinde yürütülmüştür. Şekil 6.12'de **CoPc1a** ve **Mn(Cl)Pc1c** komplekslerinin DCM/TBAP elektroliti içindeki CV davranışları gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, yeni piklerin meydana gelmesi pik akımlarının tekrarlayan CV taramaları ile artması GCE üzerinde komplekslerin polimerleştiği anlamına gelmektedir. Elektropolimerleşmiş filme ait piklerin kayması elektrot yüzeyinde

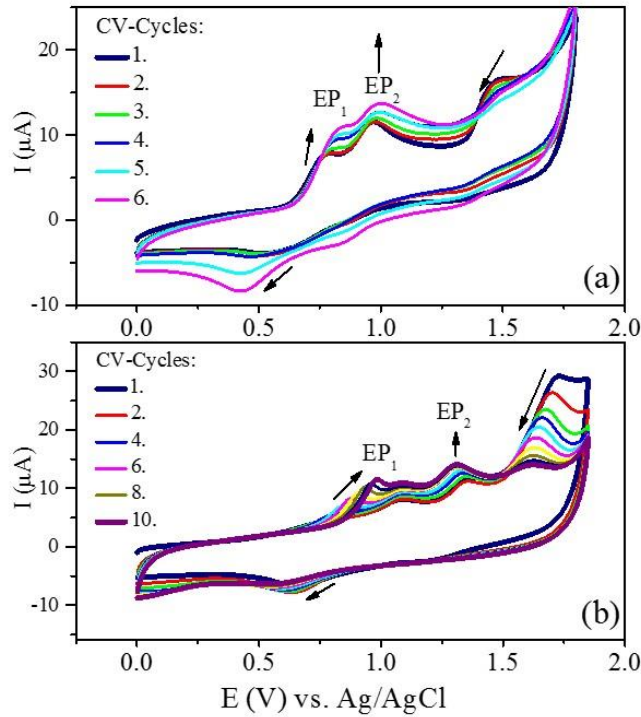
artan film kalınlığı ile elektrodun iletkenliğinin azalması ile açıklanabilir. **CoPc1a** ve **Mn(Cl)Pc1c** Şekil 6.12’de gösterildiği gibi farklı elektropolimerleşme davranışı göstermektedir. Polimerleşme **CoPc1a** için 7. CV çevrimine kadar devam ederken, polimerleşme pikleri **Mn(Cl)Pc1c** için 4. çevrimde son bulmuştur. Ancak, MnPc’nin elektropolimerleşmiş filmleri CoPc’ye göre daha fazla redoks piklerine sahiptir. **Mn(Cl)Pc1c**’nin elektropolimerleşmiş filminde -0,01, 0,16, 1,20 ve 1,30 V’de pikler mevcut iken (Şekil 6.12b), **CoPc1a**’da 0,94 ve 1,16 V’de iki pik görülmektedir (Şekil 6.12a). Bu voltammetrik veriler **Mn(Cl)Pc1c**’nin redoks aktivitesinin **CoPc1a**’dakinden daha fazla olabileceğini ortaya koymaktadır.



Şekil 6.12 : GCE elektrot üzerinde DCM/TBAP ortamında (a) $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ **CoPc1a**’nın (b) $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ **Mn(Cl)Pc1c**’nin $0,100 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında elde edilen ardışık CV leri.

CoPc2a, **ZnPc2b**, **Mn(Cl)Pc2c** kompleksleri aynı elektropolimerleşebilir grubun varlığı nedeniyle benzer elektropolimerizasyonlar göstermiştir. Ancak, redoks aktivitesi ve filmlerin geçirgenliği, komplekslerde farklı metal merkezi bulunduğundan dolayı belirgin farklılıklara sahiptir. Şekil 6.13a’da gösterildiği gibi, **ZnPc2b** kompleksi 0,75 ve 0,96 V’de iki yükseltgenme süreci göstermiştir. ZnPc’deki yan grupların yükseltgenmesi 1,47 Voltta gerçekleşmiştir. Bu pik

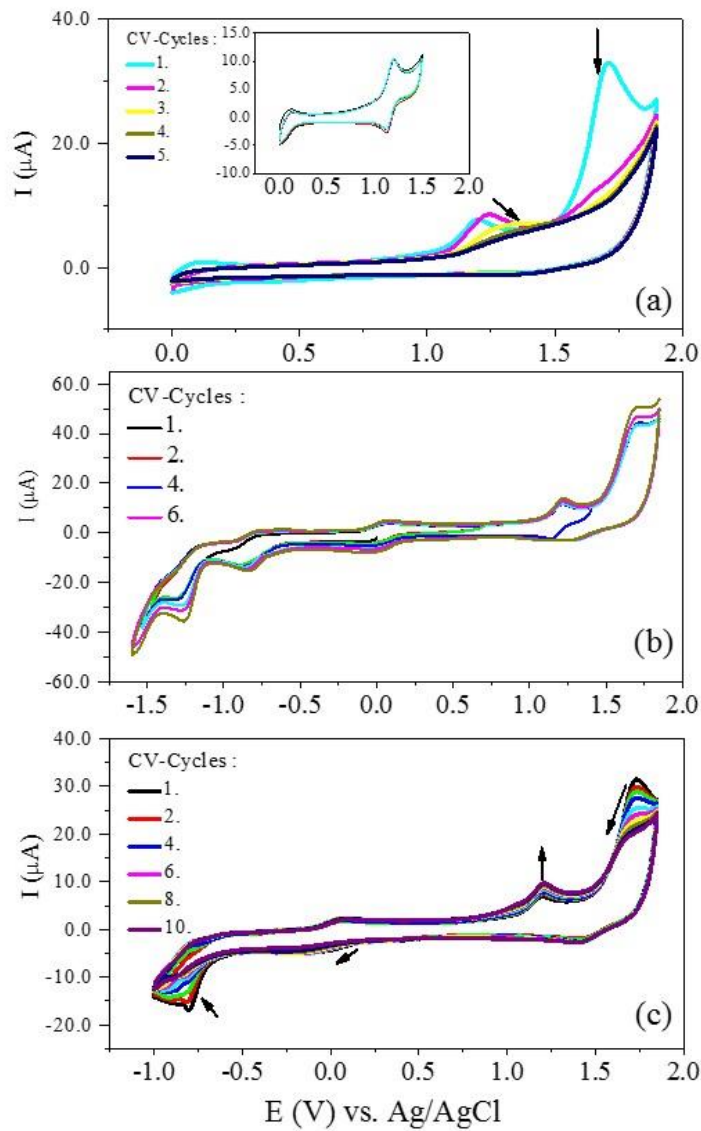
polimerleşme tepkimesini tetikleme özelliğine sahiptir ve altıncı CV çevrimine kadar polimerleşme başlamış olmaktadır. EP₁ ve EP₂ olarak gösterilmiş piklerin akımlarının artması, pozitif potansiyele kayma ile birlikte, elektropolimerleşme ile kompleksin çalışma elektrodunu kapladığı anlamına gelmektedir. Pik potansiyeli altıncı CV çevriminde azalmaya başlamaktadır, bunun sebebi elektrot üzerindeki filmin iletkenliğinin azalmasıdır. Şekil 6.13b’de **CoPc2a**’nın tekrarlamalı CV cevabı görülmektedir. Yan grupların yükseltgenmesi 1,71 V’de gerçekleşmektedir ve elektropolimerizasyon tetiklenmektedir. **CoPc2a**’nın elektropolimerizasyonu on birinci CV çevrimine kadar sürmektedir. Bu da bize **CoPc2a**’nın filminin ZnPc’nin filmine oranla daha iletken olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.13 : (a) **ZnPc2b** ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) ve (b) **CoPc2a**’nın ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) $0,100 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında, GCE üzerinde ve DCM/TBAP elektrolitinde gözlenen tekrarlamalı CV’leri.

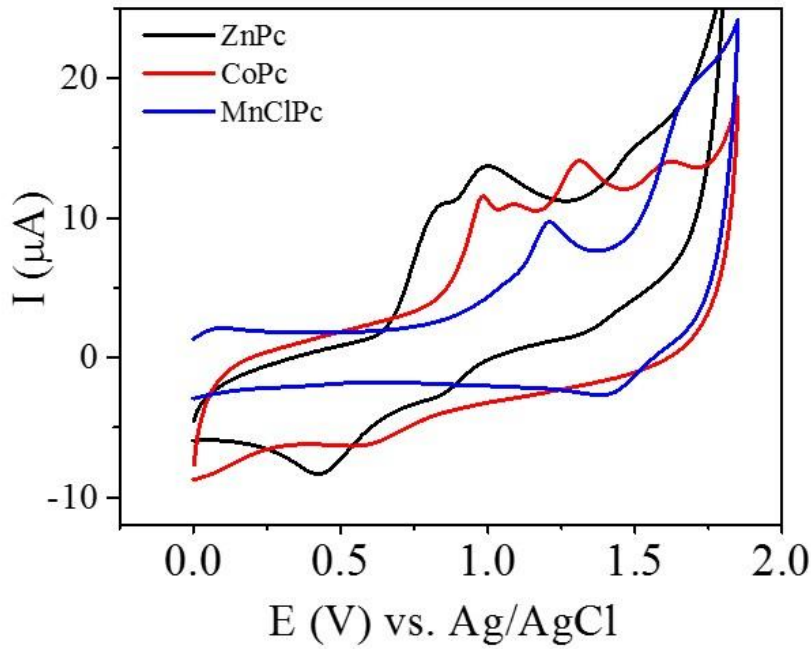
Şekil 6.14’de, **Mn(Cl)Pc2c**’nin **ZnPc2b** ve **CoPc2a**’ya oranla daha farklı yükseltgenme özelliği gösterdiği anlaşılmaktadır. **ZnPc2b** ve **CoPc2a** kompleksleri 0,0 ve 1,80 V potansiyel aralığında elektropolimerleşirken, **Mn(Cl)Pc2c** aynı potansiyel penceresi içinde elektropolimerleşmeye uğramamaktadır (Şekil 6.14a küçük resim). Ancak tarama potansiyeli 1,80 V’ye geldiğinde elektropolimerleşme olmaktadır, ancak polimerleşme üçüncü CV çevrimine kadar sürmektedir. Tarama potansiyeli sınırları 0,0 V-1,5 V aralığında, Şekil 6.14b’de de görüldüğü gibi,

elektropolimerizasyon gözlenmemektedir. Şekil 6.14c, söz konusu kompleksin elektropolimerizasyonu için potansiyel taramasının -1,00 ve 1,80 V arasında olması gerektiğini göstermektedir. Bu veriler **Mn(Cl)Pc2c**'nin indirgenmesi ile elektropolimerizasyonun etkilendiğini ortaya koymaktadır. Büyük olasılıkla, Mn(III) iyonunda ekselel konumdaki kloro ligandı, elektropolimerizasyonu engellemektedir. Ancak, potansiyel -1,0 V'ye alındığında Mn(III)'den Mn(II)'ye indirgenmekte ve ekselel konumdaki kloro ligandı ayrılmaktadır. Bunun sonucunda, $[\text{Cl-Mn}^{\text{III}}\text{Pc}^{2-}]$ ve $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]$ türleri oluşmaktadır ve Şekil 6.14c'de görüldüğü üzere daha kolay elektropolimerleşmeye uğramaktadır.



Şekil 6.14 : **Mn(Cl)Pc2c**'nin ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) 0.100 Vs^{-1} tarama hızında, DCM/TBAP elektrolitinde ve GCE elektrodundaki, farklı dönüm potansiyelleri de incelenmek kaydıyla tekrarlamalı CV diyagramları. (a) $E_i = 0 \text{ V}$, $E_f = 1.80 \text{ V}$; (b) $E_i = -1.60 \text{ V}$, $E_f = 1.80 \text{ V}$; (c) $E_i = -1.00 \text{ V}$, $E_f = 1.80 \text{ V}$.

Modifiye elektrotların üzerindeki filmlerin redoks aktivitelerinin incelenmesi için, GCE/MPc'nin CV cevapları ölçülmüş ve birbirleri ile kıyaslanmıştır. Şekil 6.15'de görüldüğü gibi, GCE/MnPc filminin 1,20 V'de sadece bir redoks süreci varken, GCE/ZnPc filminde 0,82 ve 0,98 V'de iki redoks piki ve GCE/CoPc filminde ise 0,97, 1,09 ve 1,31 V'da olmak üzere üç adet redoks piki bulunmaktadır. Filmlerin iletkenlikleri ve redoks aktiviteleri, elektrokimyasal sensörler ve elektrokatalitik uygulamalar gibi çeşitli elektrokimyasal teknolojilerde kullanım alanı vaat etmektedir.

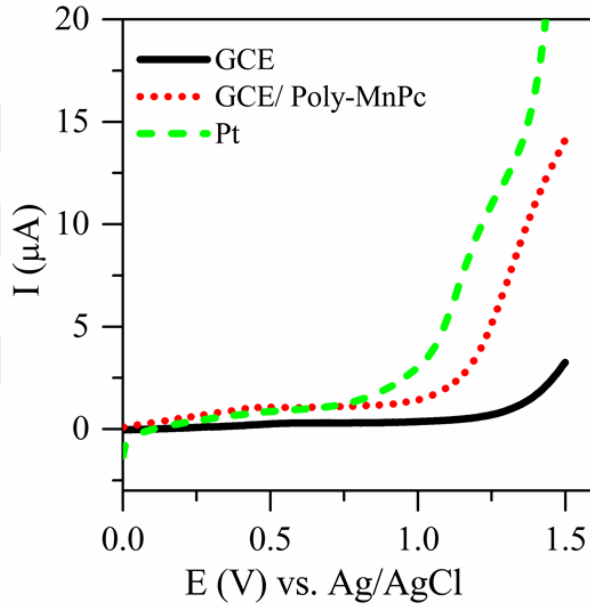


Şekil 6.15 : CoPc2a, ZnPc2b, Mn(Cl)Pc2c DCM/TBAP içinde 0,100 Vs⁻¹ tarama hızında GCE/MPc filmlerinin CV diyagramları.

6.3.1 Elektropolimerleşmiş ftalosiyanınlar üzerinde elektrokatalitik OER

Suyun bozunması reaksiyonunda MPc komplekslerinin elektrokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla **CoPc1a** ve **Mn(Cl)Pc1c**'nin elektropolimerleşmiş filmleri kullanılmıştır. Bu çalışmalar, komplekslerin OER için gösterdikleri elektrokatalitik aktiviteler modifiye edilmemiş boş GCE ve modifiye GCE elektrotların LSV analizleri ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.16). LSV çalışmaları, GCE/**CoPc1a** elektrodunun ciddi bir elektrokatalitik etki göstermediğini ortaya çıkarırken, GCE/**Mn(Cl)Pc1c** elektrodunun, GCE elektrodun OER na ait aşırı gerilim ciddi derecede düşürdüğü ve akım yoğunluğunu artırdığı belirlenmiştir (Şekil 6.16).

OER'reaksiyonuna ait aşırı gerilim GCE/**Mn(Cl)Pc1c** elektrodunda, çıplak GCE'ye göre 310 mV azalmıştır. Ayrıca Şekil 6.16'da görüldüğü gibi *OER*'nin GCE/**Mn(Cl)Pc1c** elektrodunda gözlemlenen **onset potansiyeli** platin elektroda oldukça yaklaşmıştır. Bu veriler kompleksin sulu ortamda *OER* için elektrokatalizör olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Elde ettiğimiz sonuçlar literatürdeki benzerleri ile uyum içindedir ve literatürde ilk kez bir mangan ftalosiyaninin *OER* için elektrokatalizör olarak rapor edilmiştir. *OER* için aşırı gerilimin, GCE/**Mn(Cl)Pc1c** elektrodu üzerinde 310 mV civarında azalması Lityum pillerinde ve suyun elektrolizinde bu kompleksin elektrokatalizör olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 6.16 : 3.0 mol dm⁻³ KOH sulu çözeltisi içinde 1600 rpm dönme hızında, 0,010 Vs⁻¹ tarama hızında Pt, çıplak GCE ve GCE/ **Mn(Cl)Pc1c**' nin LSV.

7. SONUÇLAR

Tez çalışmasında başlangıç maddesi olan 4-feniltiyazol-2-tiol'ün, 3-nitroftalonitril, 4 nitroftalonitril ve 4,5 dikloro-ftalonitrille reaksiyonundan dinitril türevleri 4-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyoftalonitril (**1**), 3-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyoftalonitril (**2**) ve 4,5-(4-fenil-2-tiyazolil)tiyoftalonitril (**3**) türevleri elde edilmiştir.

Elde edilen bu dinitril türevlerinden tetra ve okta süstitüe **CoPc1a**, **ZnPc1b**, **Mn(Cl)Pc1c**, **CoPc2a**, **ZnPc2b**, **Mn(Cl)Pc2c**, **ZnPc3a** ve **Mn(Cl)Pc3b** ftalosiyanınların sentezlenmiş ve bu yeni bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR ve kütle spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Elde edilen sonuçlar istenilen yapılara ulaşıldığını teyit etmektedir.

Komplekslerin agregasyon davranışları THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda incelenmiştir. Sentezlenen yapıların $2-14 \times 10^{-6}$ M derişim aralığında agregasyon göstermediği ve Beer-Lambert yasasına uyum sağladığı görülmüştür.

Tez çalışması kapsamında sentezlenen ftalosiyanınlerden **CoPc1a**, **Mn(Cl)Pc1c**, **CoPc2a**, **ZnPc2b** ve **Mn(Cl)Pc2c**'nin elektrokimyasal özellikleri, redoks davranışları, farklı voltametrik teknikler ve in situ spektroeletrokimyasal hesaplamalarla yapılmıştır.

Periferal süstitüe tiyazol grubu içeren komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal sonuçları, **CoPc1a** ve **Mn(Cl)Pc1c** yapıların Co(II) ve Mn (III) metal merkezlerinin, Pc bazlı elektron transfer reaksiyonlarına ek olarak ekstra metal bazlı redoks işlemler verdiğini göstermiştir.

Periferal tiyazol grubu süstitüe ftalosiyanınlerden elektropolimerizasyonla iletken redoks aktif modifiye elektrotlar hazırlanmış ve modifiye elektrotlarla suyun elektroliz reaksiyonu incelenmiştir. Ölçümü yapılan ftalosiyanınlerden MnPc-bazlı (**Mn(Cl)Pc1c**) modifiye elektrotun suyun elektrolizi sırasında oksijen oluşumunu katalizlediği ve OER için oldukça yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Elektrotun aşırı potansiyeli, GCE / **Mn(Cl)Pc1c** modifiye edilmiş elektrotta 310 mV'e kadar düşmüştür.

Non periferel sübstitüe tiyazol grubu içeren komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal sonuçlarına bakıldığında özellikle **CoPc2a** ve **Mn(Cl)Pc2c** merkezi metallerin elektron transfer reaksiyonları nedeniyle zengin redoks özelliklerine sahip olduğu görölmüştür. Sentezlenen tüm non periferel kompleksler çalışma elektrodu üzerinde tiyazol sübstitüentlerin oksidatif elektropolimerizasyonu ile kaplanmıştır. Komplekslerin metal merkez farklılıkları, elektropolimerizasyon mekanizmalarını ve elektropolimerize edilmiş filmlerin redoks aktivitelerini değiştirir. **CoPc2a**, **ZnPc2b**, **Mn(Cl)Pc2c** kompleksleri aynı elektropolimerleşebilir grubun varlığı nedeniyle benzer elektropolimerizasyonlar göstermiştir. Redoks aktivitesi ve filmlerin iletkenliği, komplekslerde farklı metal merkezi bulunduğundan dolayı belirgin farklılıklara sahiptir.

KAYNAKLAR

- [1] **Braun, A. & Tcherniac, J.** (1907). Über die Produce der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 40, 2709.
- [2] **De Diesbach, H. & Von der Weid, E.** (1927). Quelques Sels Complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886-888.
- [3] **Linstead, R.P.** (1934). Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *Journal of the Chemical Society*, 28, 1016-1017.
- [4] **Linstead, R.P. & Lowe, A.R.** (1934). Phthalocyanines V. The Molecular Weight of Magnesium Phthalocyanine, *Journal of the Chemical Society*, 28, 1031-1033.
- [5] **McKEOWN, N.B.** (2003). The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines, In *The Porphyrin Handbook Phthalocyanines: Synthesis*, 61-124.
- [6] **Robertson, J.M.** (1935). An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *Journal of the Chemical Society*, 29, 615-621.
- [7] **Leznoff, C.C. & Lever, A.B.P.** (1992). *Phthalocyanines-Properties and Applications*, Vol. 1-4, First Edition, VCH Publishers, New York.
- [8] **Shirai, H. & Kobayashi, N.** (1997). In *Phthalocyanines - Chemistry and Functions*, IPC, 63.
- [9] **Kadish, K.M., Smith, K.M. & Guillard, R.** (2003). *Porphyrin Handbook*, Academic Press, 62, 15-20.
- [10] **Kobayashi, N., Muranaka, A.** (2000). A Mutually Perpendicular Phthalocyanine Pentamer Obtained by a One-Step Reaction. *Chemical Communications*, 19, 1855-1856.
- [11] **Leznoff, C.C. & Lever, A.B.P.** (1993). *Phthalocyanines Properties and Applications*, 2, VCH Publishers, New York.
- [12] **Leznoff, C.C. & Lever, A.B.P.** (1996). *Phthalocyanines Properties and Applications*, 4, VCH Publishers, New York.
- [13] **Jurow, M., Schuckman, A. E., Batteas, J. D., Drain, C. M.** (2010). Porphyrins as molecular electronic components of functional devices, *Coordination Chemistry Reviews*, 254, (19-20), 2297-2310.
- [14] **Leznoff, C.C., & Lever, A.B.P.** (1993). *Phthalocyanines Properties and Applications*, 3, VCH Publishers, New York.
- [15] **Gottfried, J., M.** (2015). Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines, *Surface Science Reports*, 70, 259-379.

- [16] Çakıcı, H., Esenpınar, A.A., Bulut, M. (2008). Synthesis and characterization of novel phthalocyanines bearing quaternizable coumarin. *Polyhedron*, 27, 3625-3630.
- [17] Ali, H. & Van Lier, J.E. (1999). Metal Complexes as Photo and Radio sensitizers. *Chem. Rev.*, 99, 2379-2450.
- [18] Bekaroğlu, Ö. (1996). Phthalocyanines Containing Macrocycles. *Review, Appl. Organometallic Chem.*, 10, 605-622.
- [19] Dini, D., & Hanack, M. (2003). Physical Properties of Phthalocyanine-based Materials, *The Porphyrin Handbook Phthalocyanines: Properties and Materials*, 13, 1-36.
- [20] Kadish, K., Guillard, R., Smith, K. (2003). *The Porphyrin Handbook Phthalocyanines: Properties and Materials*, 13, 1-36.
- [21] Young, J. G. & Onyebugu, W. (1990). Synthesis and characterization of substituted phthalocyanines, *Journal of Organic Chemistry*, 55, 7, 2155-2159.
- [22] Arıcı, M., Bozoğlu, C., Erdoğan, A., Uğur, A.L., Koca, A. (2013). Electrochemical and spectroelectrochemical properties of novel lutetium(III) mono- and bis-phthalocyanines, *Electrochimica Acta*, 113, 668-678.
- [23] Tau, P. & Nyokong, T. (2006). Synthesis, Electrochemical and Photophysical Properties of Phthalocyaninato Oxotitanium(IV) Complexes Tetra-Substituted at the A and B Positions with Arylthio Groups, *Dalton Trans.*, 37, 4482-4490.
- [24] Stillman, M.J. & Nyokong, T. (1989). Phthalocyanines: Properties and Applications, 1.
- [25] Keizer, S.P., Mack, J., Bench, B.A., Gorun, S.M., Stillman, M.J. (2003). Spectroscopy and electronic structure of electron deficient zinc phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 125(23), 7067-7085.
- [26] Tolbin, A.Y., Pushkarev, V.E., Sedova, M.V., Maklakov, S.S., Tomilova, L.G. (2018). Aggregation of slipped-cofacial phthalocyanine J-type dimers: Spectroscopic and AFM study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 205, 335-340.
- [27] Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., (2003). *Porphyrin Handbook*, Vol.15. 125-155.
- [28] Erk, P. & Henselberg, H. (2003). The Porphyrin Handbook. In K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard, (Eds), (Vol. 19, pp.105-110).
- [29] Linstead, R. P. (1933), Br. Assoc. Adv. Sci. Rep. 465.
- [30] Dolmans, D.E., Fukumura, D., Jain, R.K. (2003). Photodynamic Therapy for Cancer. *Nature Reviews Cancer* 3, 380-387.
- [31] Josefsen, L.B., & Boyle, R.W. (2008). Photodynamic Therapy and the Development of Metal-Based Photosensitisers. *Metal-Based Drugs*, 154, 1-23.

- [32] **Roeder, B., Naether, D., Lewald, T., Braune, M., Nowak, C., Freyer, W.,** (1990). Photophysical properties and photodynamic activity in vivo of some tetrapyrroles. *Biophysical Chemistry*, 35, 303-312.
- [33] **Chan, W.S., West, C.M., Moore, J.V., Hart, I.R.** (1991). Photocytotoxic efficacy of sulphonated species of aluminium phthalocyanine against cell monolayers, multicellular spheroids and in vivo tumours. *British Journal of Cancer*, 64, 827–832.
- [34] **Ikeuchi, T., Mack, J., Nyokong, T., Kobayashi, N., Kimura, M.** (2016). Aggregation Control of Robust Water-Soluble Zinc(II) Phthalocyanine-Based Photosensitizers, *Langmuir*, 32, 11980–11985.
- [35] **Gümüş, M.K., Sesalan, B.S., Atukeren, P., Yavuz, B., Gül, A.** (2010). The photodegradation of a zinc phthalocyanine. *Journal of Coordination Chemistry*, 63, 4319-4331.
- [36] **Venkatram, N., Rao, D.N., Giribabu, L., Rao V.S.** (2008). Femtosecond nonlinear optical properties of alkoxy phthalocyanines at 800 nm studied using Z-Scan technique, *Chemical Physics Letters*, 464, 211–215.
- [37] **Makinde, Z.O., Louzada, M.S., Britton, J., Nyokong, T., Khene, S.** (2019). Spectroscopic and nonlinear optical properties of alkyl thio substituted binuclear phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 162, 249–256.
- [38] **Barbera, J.** (1996). in: J.L. Serrano (Ed.), *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications*.
- [39] **Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, A., Guillon, D., Weber, P.** (1982). *Journal of the Chemical Society*, 104, 5245–5247.
- [40] **Ohta, K., Nguyen-Tran, H.-D., Tauchi, L., Kanai, Y., Megumi, T., Takagi, Y.** (2011). in: K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (Eds.), *Handbook of Porphyrin Science*, 12, 1–120.
- [41] **Ford, W.T., Sumner, L., Zhu, W., Chang, Y.H., Choi, K.H., Heiney, P.A., Maliszewskyj, N.C.** (1994). *New J. Chem.* 18 495–505.
- [42] **McKeown, N.B.** (1998). Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, 60–80.
- [43] **Basova, T. Hassan, A., Durmuş, M., Gürek, A.G., Ahsen, V.** (2016). Liquid crystalline metal phthalocyanines: Structural organization on the substrate surface, *Coordination Chemistry Reviews*, 310, 131–153.
- [44] **Urbani, M., Ragoussi, M.E., Nazeeruddin, M. K., Torres, T.** (2018). Phthalocyanine for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 381, 1-64.
- [45] **Pamukçu, M., Yenilmez, H., Y., Koca, A., Altındal A., Bayır, Z.** (2018). Metallophthalocyanines bearing four 3-(pyrrol-1-yl)phenoxy units as photosensitizer for dye-sensitized solar cells, *Dyes and Pigments*, 156, 267-275.
- [46] **Mori, S., Nagata, M., Nakahata, Y., Yasuta, K., Goto, R., Kimura, M., Taya, M.** (2010). Enhancement of incident photon-to-current conversion efficiency for phthalocyanine-sensitized solar cells by 3D

molecular structuralization. *Journal of American Chemistry Society*, 132, 4054–4055.

- [47] **Kimura, M., Nomoto, H., Masaki, N., Mori, S.** (2012). Dye Molecules for Simple Co-Sensitization Process: Fabrication of Mixed-Dye-Sensitized Solar Cells, *Angewandte Chemie*, 51, 4371–4374.
- [48] **Bouvet, M., Xiong, H., Parra, V.** (2010). Molecular semiconductor-doped (MSDI) heterojunctions: oligothiophene/bisphthalocyanine (LuPc2) and perylene/ bisphthalocyanine as new structures for gas sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145, 501-506.
- [49] **Bouvet, M. & Pauly, A.** (2006). Molecular semiconductor-based gas sensors, *The Encyclopedia of Sensors*, 227–270.
- [50] **Bohrer, F.I., Colesniuc, C.N., Park, J., Schuller, I.K., Kummel, A.C., Trogler, W.C.** (2008) Selective detection of vapor phase hydrogen peroxide with phthalocyanine chemiresistors. *J Am Chem Soc*, 130, 3712–3713.
- [51] **Rakow, N.A., Sen, A., Janzen, M.C., Ponder, JB, Suslick K.S.** (2005). Molecular recognition and discrimination of amines with a colorimetric array, *Angew Chemie Int Ed*, 44,4528–4532.
- [52] **Harbeck, S., Gocmen, S., Emirik, O.F., Ozturk, Z.Z., Ahsen, V., Gurek, A.G.** (2016). Synthesis of branched alkoxy side chains containing phthalocyanine derivates and their application in mass sensitive QCM sensors, *Sens Actuator B-Chem*, 233, 55–62.
- [53] **Sizun, T., Bouvet, M., Chen, Y., Suisse, J.M., Barochi, G., Rossigno, J.** (2011). Differential study of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines for gas sensor applications, *Sensors and Actuators B*, 159, 163– 170.
- [54] **Duruk, E.G, Yenilmez, H.Y, Altındal, A, Bayır, Z.** (2015). Microwave-assisted synthesis of novel non-peripherally substituted metallophthalocyanines and their sensing behaviour for abroad range of Lewis bases, *Dalton Transactions*, 44(21),10060–10068.
- [55] **Comeaux, R. & Novotny, P.** (2009). Biosensors: Properties, Materials and Applications
- [56] **Prado, T.,M., Foguel, M.,V.,Gonçalves, L.,M., Sotomayor, M., P., T.** (2015). β -Lactamase-based biosensor for the electrochemical determination of benzylpenicillin in milk, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 210, 254-258.
- [57] **Li, C.W. & Kanan, M.W.** (2012). CO₂ reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu₂O films, *Journal of American Chemical Society* 134, 7231–7234.
- [58] **Sonkar, P. K., Ganesan, V., Gupta, R., Yadav, D.K.** (2018). Nickel phthalocyanine integrated graphene architecture as bifunctional electrocatalyst for CO₂ and O₂ reductions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 826, 1–9.
- [59] **Zhao, F., Zhang, J., Wohrle, D., Kaneko, M.** (1999). Electrocatalytic proton reduction by phthalocyanine cobalt derivatives incorporated in poly(4-

vinylpyridine-co-styrene) film, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 145, 245-256.

- [60] **Koca, A.** (2009). Copper phthalocyanine complex as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochemistry Communications* 11, 838-841
- [61] **de la Torre, G., Nicolau, M., Torres, T.** (2001). Phthalocyanines: Synthesis, Supramolecular Organization and Physical Properties, Photosensitive and Electroactive Materials, 1-111.
- [62] **Tomoda, A., Saito, S., Ogawa, S., Shiraishi, S.** (1980), *Chem. Lett.* 1277.
- [63] **Mikhaleenko, S. A., Derkacheva, V. M., Luk'yanets, E. A.** (1981). *Zh. Obshch. Khim.*, 51, 1650; *Journal of General Chemistry. USSR (Engl. Transl.)*, 51, 1405.
- [64] **Snow, A. W.; Jarvis, N. L.** (1984). *Journal of the American Chemical Society*, 106, 4706.
- [65] **Sommerauer, M.; Rager, C.; Hanack, M.** (1996). *Journal of the American Chemical Society*, 118, 10085.
- [66] **Tomilova, L. G., Chernykh, E. V., Ioffe, T. T., Luk'yanets, E. A.** (1983) *Zh. Obshch. Khim.* 53, 2594; *Journal of General Chemistry. USSR (Engl. Transl.)*, 53, 2339.
- [67] **Gurol, I., Ahsen, V., Bekaroglu, O.** (1994). *Journal of Chemical Society, Dalton Trans.*, 497.
- [68] **Poon, K.W., Yan, Y., Li, X. Y., Ng, D. K. P.** (1999) *Organometallics*, 18, 3528.
- [69] **Kempa, A. & Dobrowolski, J.** (1988). *Canadian Journal of Chemistry*, 66, 2553.
- [70] **Mikhaleenko, S. A., Luk'yanets, E. A. Zh. Obshch. Khim.** (1969). 39, 2129; *Journal of General Chemistry. USSR (Engl. Transl.)*, 39, 2081.
- [71] **Kobayashi, N., Higashi, R., Tomura, T.** (1997). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 2693.
- [72] **Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R.** (2003). *Porphyrin Handbook*, 15, 61-116.
- [73] **Dent, C. E. & Linstead, R. P.** (1934). *Journal of Chemical Society*, 1027.
- [74] **Barrett, P. A., Frye, D. A., Linstead, R. P.** (1938). *Journal of Chemical Society*, 1157.
- [75] **Hanack, M., Schmid, G., Sommerauer, M.** (1993). Chromatographic separation of the 4 possible structural isomers of a tetrasubstituted phthalocyanine –tetrakis(2- ethylhexyloxy)phthalocyaninatonicel(II), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 1442.
- [76] **Brewis, M., Clarkson, G. J., Humberstone, P., Makhshed, S., McKeown, N. B.** (1998). *Chem. Eur. J.* 4, 1633.
- [77] **Leznoff, C. C., Hu, M., Nolan, K. J.M.** (1996). *Chem. Commun.* 1245.

- [78] **Haisch, P., Knecht, S., Schlick, U. L. R.** (1995). Subramanian, and M. Hanack, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 270, 7.
- [79] **McKeown, N.B., Chambrier, L., Cook, M.J.** (1990). *Chem. Soc. Perkin. Trans. I* 1169.
- [80] **Wang, A., Long, L., Zhang, C.** (2012). Synthesis of unsymmetrical phthalocyanines: a brief overview *Tetrahedron*, 68, 2433-2451
- [81] **Claessens, C. G., Gonzalez-Rodríguez, D., Torres, T.** (2002). *Chem. Rev.*, 102, 835-853.
- [82] **Leznoff, C. C. & Hall, T. W.** (1982). *Tetrahedron Lett.*, 23, 3023-3026.
- [83] **Wohrle, D. & Krawczyk, G.** (1986). *Polym. Bull.* 15, 193.
- [84] **Ayati, A., Emami, S., Asadipour, A., Shafiee, A., Foroumadi, A.** (2015). Recent applications of 1,3-thiazole core structure in the identification of new lead compounds and drug discovery, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 97, 699-718.
- [85] **Abele, E., Abele, R., Lukevics, E.** (2007). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Springer, New York.
- [86] **Deau, E., Dubouilh-Benard, C., Levacher V., Besson, T.** (2014). *Tetrahedron* 70, 5532-5540.
- [87] **Gabriel, S.** (1910). Synthese von Oxazolen and Thiazolen II, *Berichte*, 43, 1283.
- [88] **Cook, A.H., Heilbron, I., MacDonald, S.F., Mahadevan, A.P.** (1949). Studies in the azole series. Part XII. Some thiazolopyrimidines, *J. Chem. Soc.*, 1064-1068.
- [89] **Lingaraju, G.S., Swaroop, T.R., Vinayaka, A.C., Kumar, K.S.S., Sadashiva, M.P., Ragappa, K.S.** (2012). An Easy Access to 4,5-Disubstituted Thiazoles via Base-Induced Click Reaction of Active Methylene Isocyanides with Methyl Dithiocarboxylates, *Synthesis*, 44, 1373-1379.
- [90] **Castagnolo, D., Pagano, M., Bernardini, M., Botta, M.** (2009). Domino Alkylation-Cyclization Reaction of Propargyl Bromides with Thioureas/Thiopyrimidinones: A New Facile Synthesis of 2-Aminothiazoles and 5H-Thiazolo[3,2-a]pyrimidin-5-ones, *Synlett*, 2093-2096.
- [91] **Frija, L.M.T., Pombeiro, A.J.L., Kopylovich, M.N.** (2016). Coordination chemistry of thiazoles, isothiazoles and thiadiazoles, *Coordination Chemistry Reviews*, 308, 32–55.
- [92] **Duruk, E.G., Yenilmez, H.Y., Koca, A., Bayır, Z.A.** (2015). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of thiazole-substituted phthalocyanines, *Synthetic Metals*, 209, 361–368.
- [93] **Yenilmez, H. Y. Akdağ, Ö, Sevim, A.M.** (2015). Electrochemical, spectroelectrochemical characterization and electropolymerization of 2-(4-methyl-1,3-thiazol-5-yl) ethoxy-substituted manganese and indium phthalocyanines, *Polyhedron*, 99, 244-251.

- [94] 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.
- [95] Değirmencioğlu, İ., Er, M., Bayrak, R. (2017). Redox-Switchable New Phthalocyanines Containing Hydrazono-Thiazole-Carboxylate Fragments: Synthesis, Electrochemical, Spectroelectrochemical and Electrocolorimetric Investigation, *Journal of Fluorescence*, 27, 869-881.
- [96] Yenilmez, H. Y., Sevim, A. M., Bayır, Z. A. (2013). Synthesis and photophysics of new metallo phthalocyanine complexes with thiazole groups and their fluorescence quenching studies with benzoquinone, *Synthetic Metals*, 176, 11-17.
- [97] Nas, A., Dilber, G., Durmuş, M., Kantekin, H. (2015). The influence of the various central metals on photophysical and photochemical properties of benzothiazole-substituted phthalocyanines, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 55-62.
- [98] Değirmencioğlu, İ., Atalay, E., Er, M., Koysal, Y., Işık, İ., Serbest, K. (2010). Novel phthalocyanines containing substituted salicyclic hydrazone-1, 3-thiazole moieties: Microwave-assisted synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and thermal characterization, *Dyes and Pigments*, 84, 69-78.
- [99] Necedova, M.; Magdolen, P.; Novakova, V., Cigan M., Vlckova S., Zahrandnik P., Fülöpova A. (2015). Synthesis and Photophysical, Electrochemical and Theoretical Study of Thiazole-Annulated Phthalocyanines, *European Journal of Organic Chemistry*, 32, 7053-7068.
- [100] Necedova, M.M., Martinicka, A., Magdolen, P. (2017). Phthalocyanine-triphenylamine dyads: Synthesis, electrochemical, spectral and DFT study, *Dyes and Pigments*, 141, 448-456.
- [101] Nwaji, N., Mack, J., Nyokong, T. (2018). Enhanced nonlinear optical response of benzothiazole substituted ball-type phthalocyanines in the presence of metallic nanoparticles, *Optical Materials*, 82, 93-103.
- [102] Jia, N., He, C., Wang, S., Song, W., Chen, Z., Zu, Y., Gao, Y., Dong, Y. (2018). Effect of central metals and peripheral substituents on the third-order nonlinear optical properties of tetra-benzimidazole and benzothiazole substituted phthalocyanines, *Optical Materials*, 76, 81-89.
- [103] Demir, F., Yenilmez, H.Y., Koca, A., Bayır, Z.A. (2019). Metallo-phthalocyanines containing thiazole moieties: Synthesis, characterization, electrochemical and spectroelectrochemical properties and sensor applications, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 832, 254-265.
- [104] Booysen, I., Matemadombo, F., Durmuş, M., Nyokonga, T. (2011). Syntheses and electrochemical characterization of new water soluble

octaarylthiosubstituted manganese phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 89, 111-119.

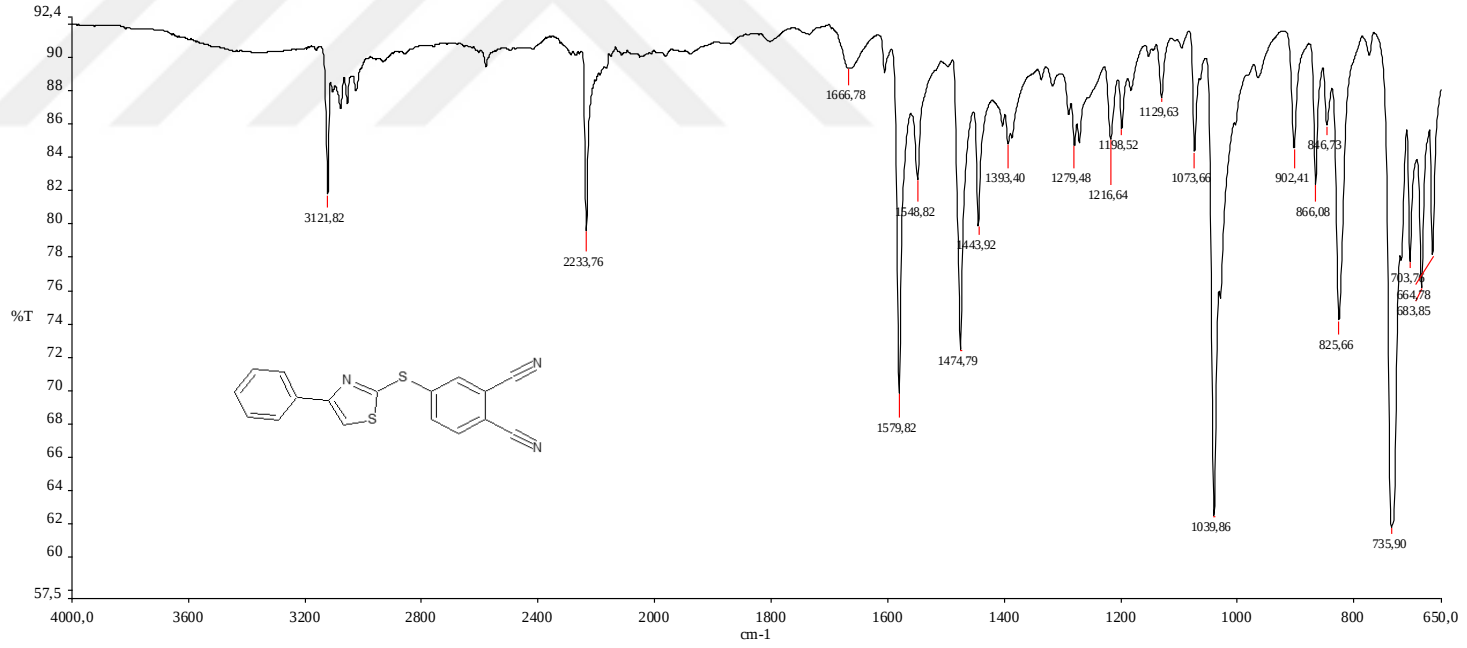
- [105] **Özkaya, A., Hamuryudan, E., Bayır, Z., Bekaroğlu, Ö.** (2000). Electrochemical properties of octakis (hydroxyethylthio)-substituted phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4, 689-697.
- [106] **Arıcı, M., Arıcan, D., Uğur, A.L., Erdoğan, A., Koca, A.** (2013). Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of newly synthesized manganese, cobalt, iron and copper phthalocyanines, *Electrochimica Acta*, 87, 554-556.
- [106] **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.
- [107] **Sehlotho, N., Durmuş, M., Ahsen, V., Nyokong, T.** (2008). The synthesis and electrochemical behaviour of water soluble manganese phthalocyanines: anion radical versus Mn (I) species, *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 479-483.
- [108] **Lever, A., Minor, P., Wilshire, J.** (1981). Electrochemistry of manganese phthalocyanine in nonaqueous media, *Inorganic Chemistry*, 20, 2550-2553.
- [109] **Tasso, T. T., Furuyama, T., Kobayashi, N.** (2013). Absorption and electrochemical properties of cobalt and iron phthalocyanines and their quaternized derivatives: aggregation equilibrium and oxygen reduction electrocatalysis, *Inorganic chemistry*, 52, 9206-9215.
- [110] **Blakemore, J. D., Hull, J. F., Crabtree, R. H., Brudvig, G. W.** (2012). Aqueous speciation and electrochemical properties of a water-soluble manganese phthalocyanine complex, *Dalton Transactions*, 41, 7681-7688.
- [111] **Kandaz, M., Koca, A.** (2009). Synthesis, in situ spectroelectrochemical, in situ electrocolorimetric and electrocatalytic investigation of brown-manganese phthalocyanines, *Polyhedron*, 28, 2933-2942.
- [112] **Özçesmeci, İ., Koca, A., Gül, A.** (2011). Synthesis and electrochemical and in situ spectroelectrochemical characterization of manganese, vanadyl, and cobalt phthalocyanines with 2-naphthoxy substituents, *Electrochimica Acta*, 56, 5102-5114.
- [113] **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.
- [114] **Gouloumis, A., Liu, S. G., Sastre, Á., Vázquez, P., Echegoyen, L., Torres, T.** (2000). Synthesis and electrochemical properties of phthalocyanine–fullerene hybrids, *Chemistry - A European Journal*, 6, 3600-3607.

- [115] **Leznoff, C. C., Lever, A. B. P.** (1989). "Phthalocyanines: properties and applications", VCH New York.
- [116] **Ozoemena, K. I., Nyokong, T.**, (2006). Comparative electrochemistry and electrocatalytic activities of cobalt, iron and manganese phthalocyanine complexes axially co-ordinated to mercaptopyridine self-assembled monolayer at gold electrodes, *Electrochimica acta*, 51, 2669-2677.
- [117] **Nombona, N., Tau, P., Sehlotho, N., Nyokong, T.** (2008). Electrochemical and electrocatalytic properties of α -substituted manganese and titanium phthalocyanines, *Electrochimica Acta*, 53, 3139-3148.
- [118] **Lever, A. B. P., Wilshire, J. P.** (1976). Redox potentials of metal phthalocyanines in non-aqueous media, *Canadian Journal of Chemistry*, 54, 2514-2516.
- [119] **Erdoğan, A., Akinbulu, I. A., Nyokong, T.** (2010). Synthesis and electrochemical properties of new cobalt and manganese phthalocyanine complexes tetra-substituted with 3,4-(methylenedioxy)-phenoxy, *Polyhedron*, 29, 2352-2363.

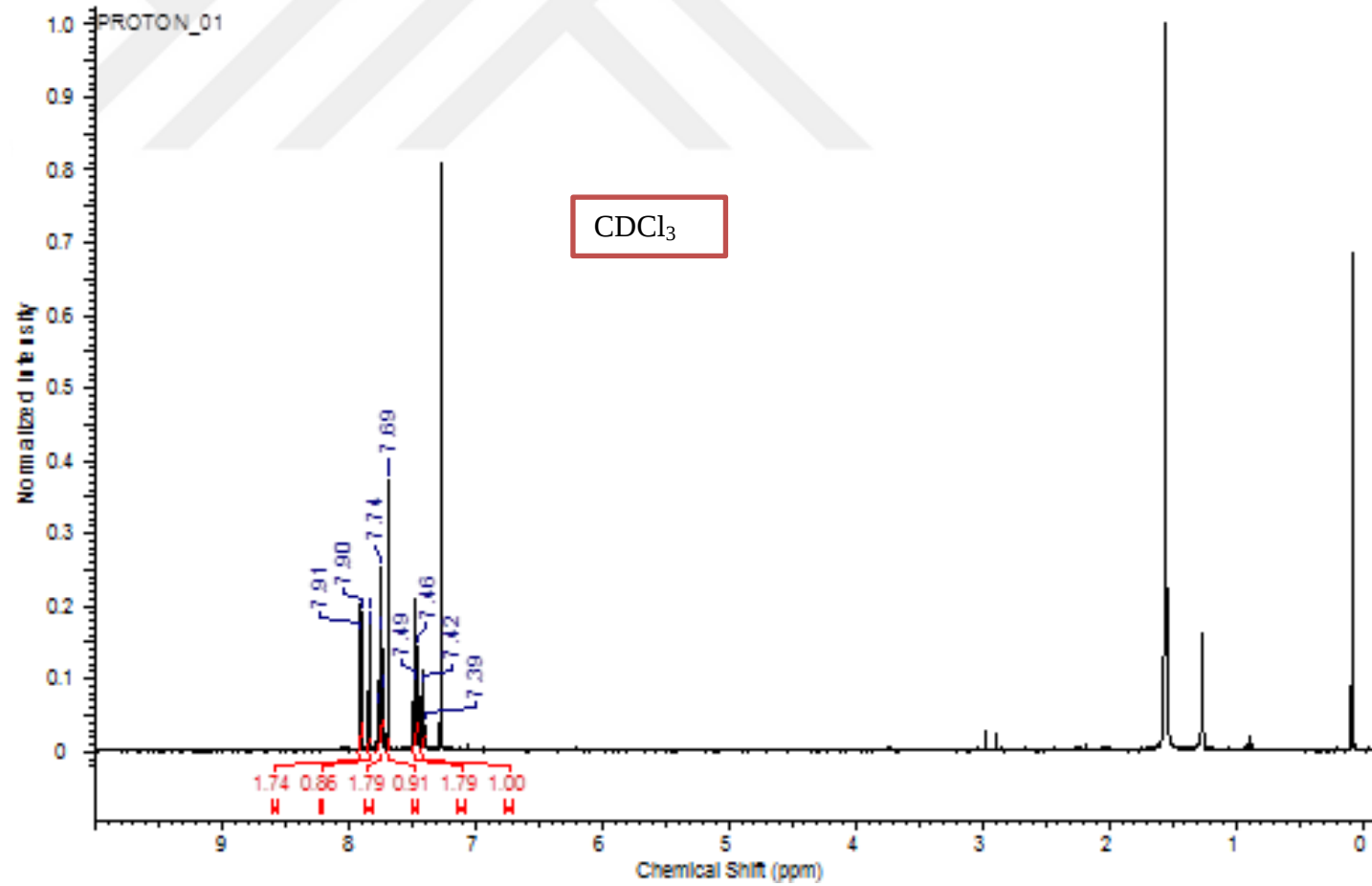
EKLER

EK A: Spektrumlar

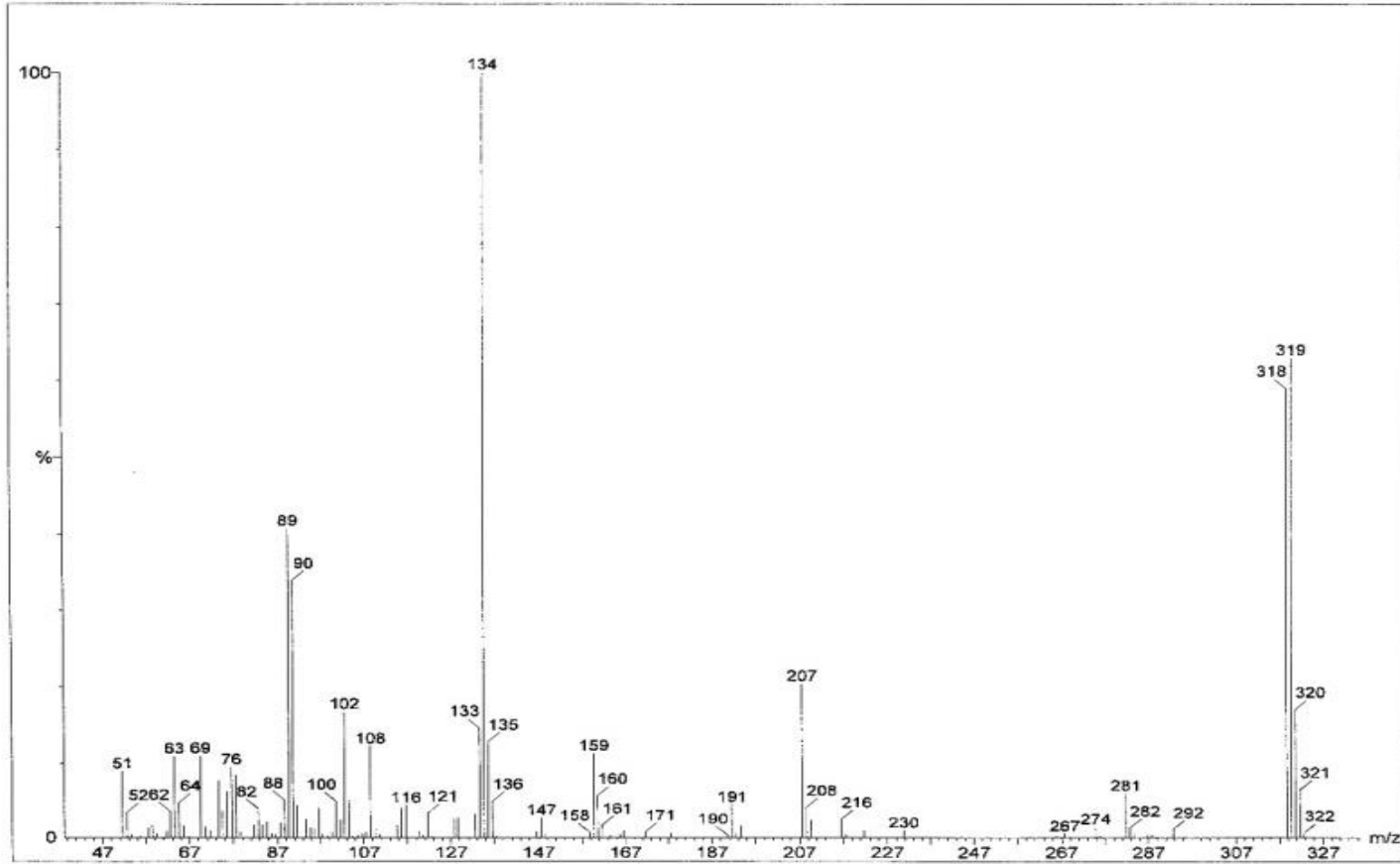




Şekil A.1 : 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



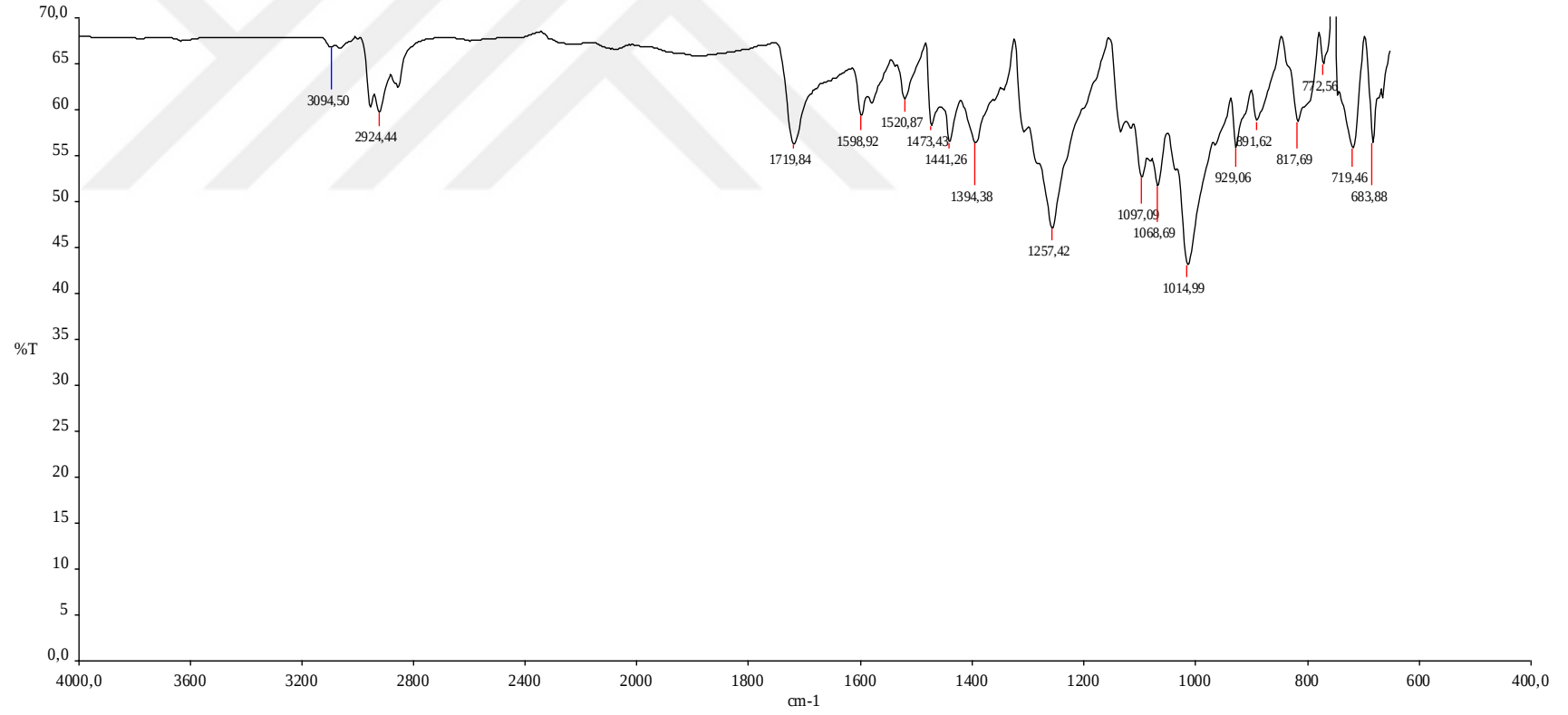
Şekil A.2 : ^1H NMR spektrumu.



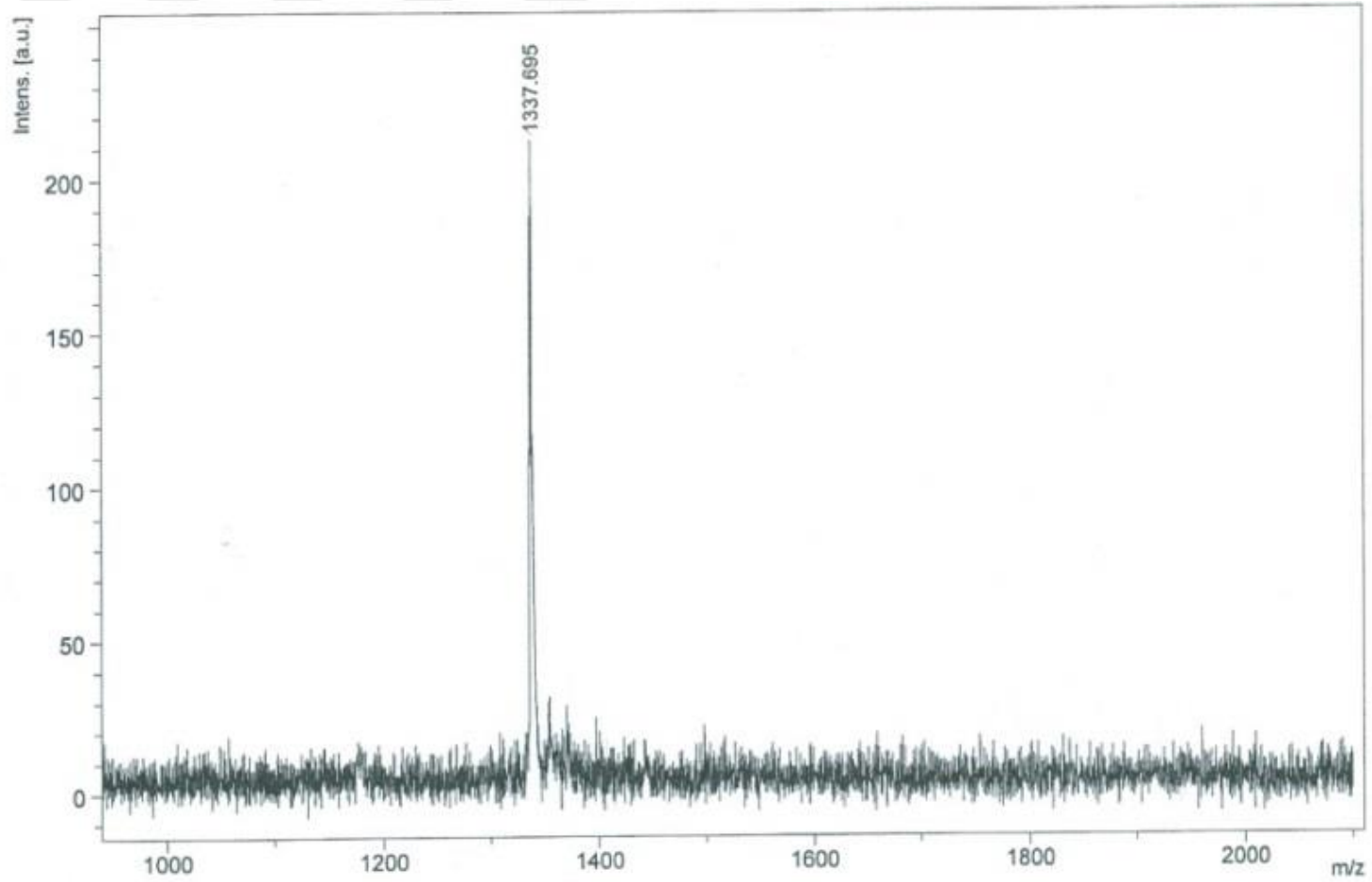
Şekil A.3 : 1 bileşiğinin kütle spektrumu.

Çizelge A.1 : 1 bileşiminin kristal dataları.

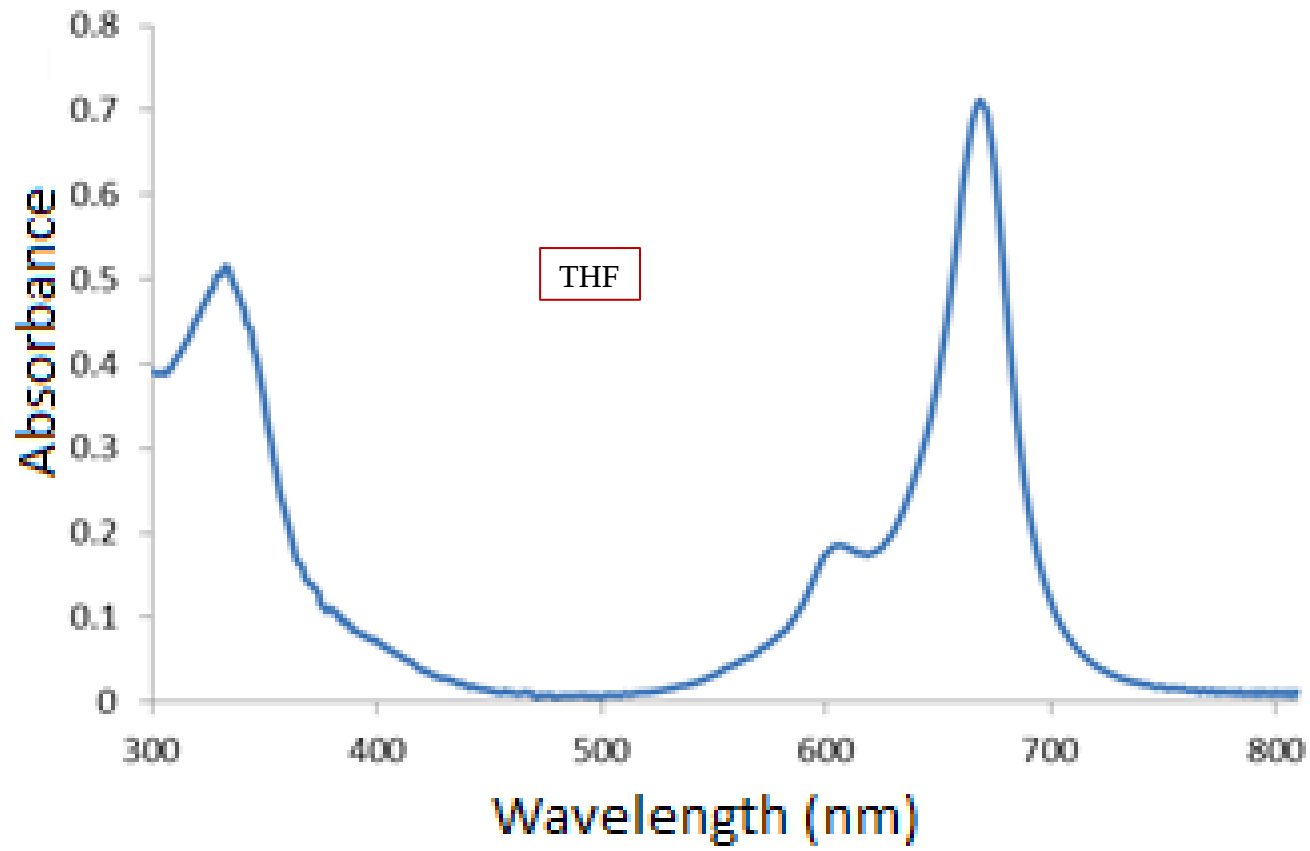
Crystal Data and Structure Refinement Parameters for 1.	
	1
Empirical formula	C ₁₇ H ₉ N ₃ S ₂
Formula weight	319.39
T(K)	304(0)
$\lambda(\text{\AA})$	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 1 21/c 1
Unit cell dimensions: ($\text{\AA}$, °)	
a	15.4168(19)
b	3.9767(4)
c	24.185(3)
$V(\text{\AA}^3)$	1461.4(3)
α	90
β	99.734(3)
γ	90
z	4
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.362
D _{calc} (g/ cm ³)	1.452
F(000)	656
Crystal size (mm)	0.02x0.02x0.40
θ range for data collection (°)	2.34 -24.93
Index ranges	-18≤h≤18 -4≤k≤4 -28≤l≤28
Reflections collected	19501
Independent reflections	2550
Coverage of independent reflections (%)	99.6
Data/parameters	2550 / 199
Max. and min. transmission	0.9930/0.9860
Final R indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0604 wR2 = 0.1041
R indices (all data)	R1 = 0.1383 wR2 = 0.1316
Goodness-of-fit on F^2	1.040
Largest difference in peak and hole (e $\text{\AA}^{-3}$)	0.325/ -0.380



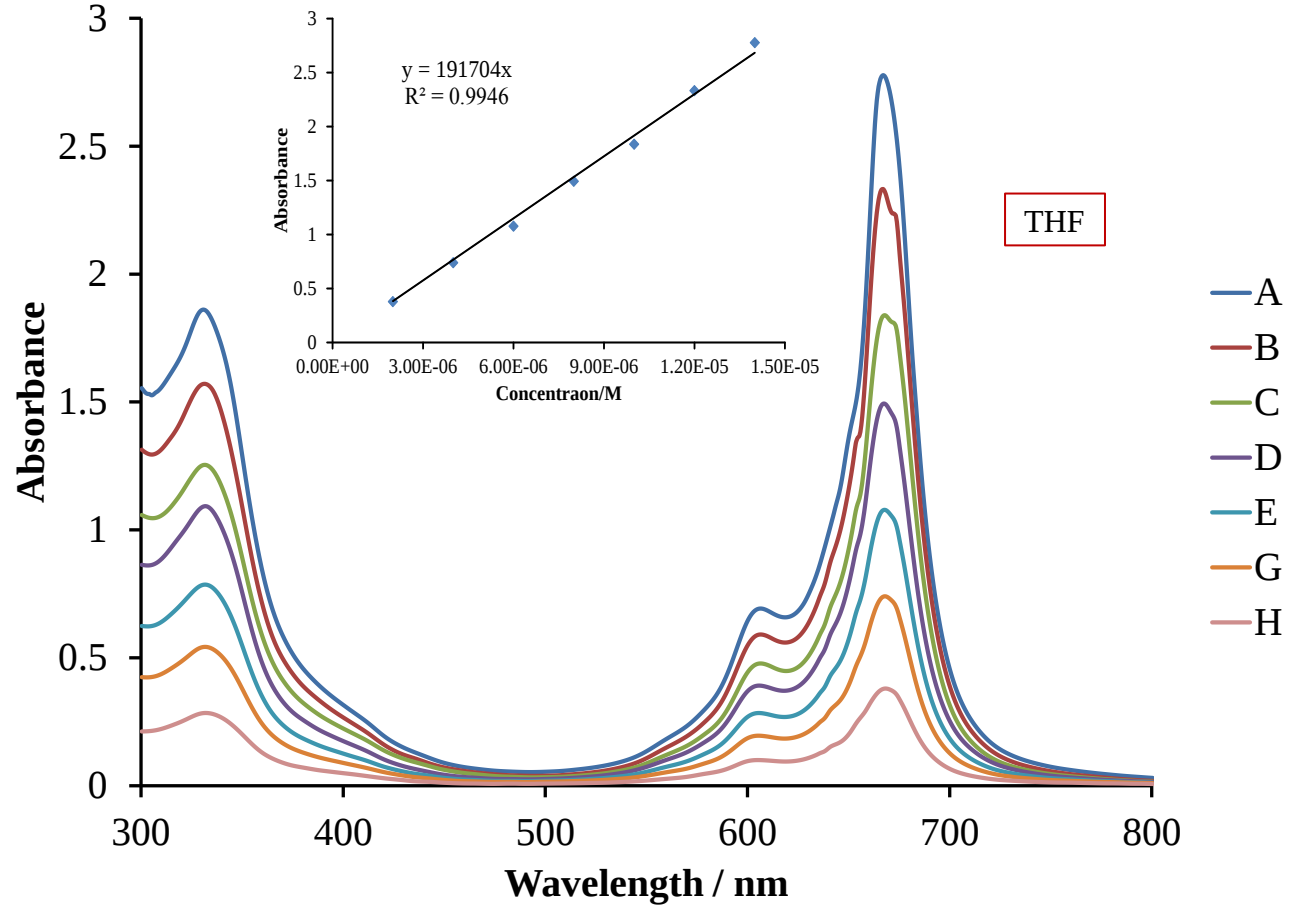
Şekil A.4 : CoPc1a bileşiğinin FT-IR spektrumu.



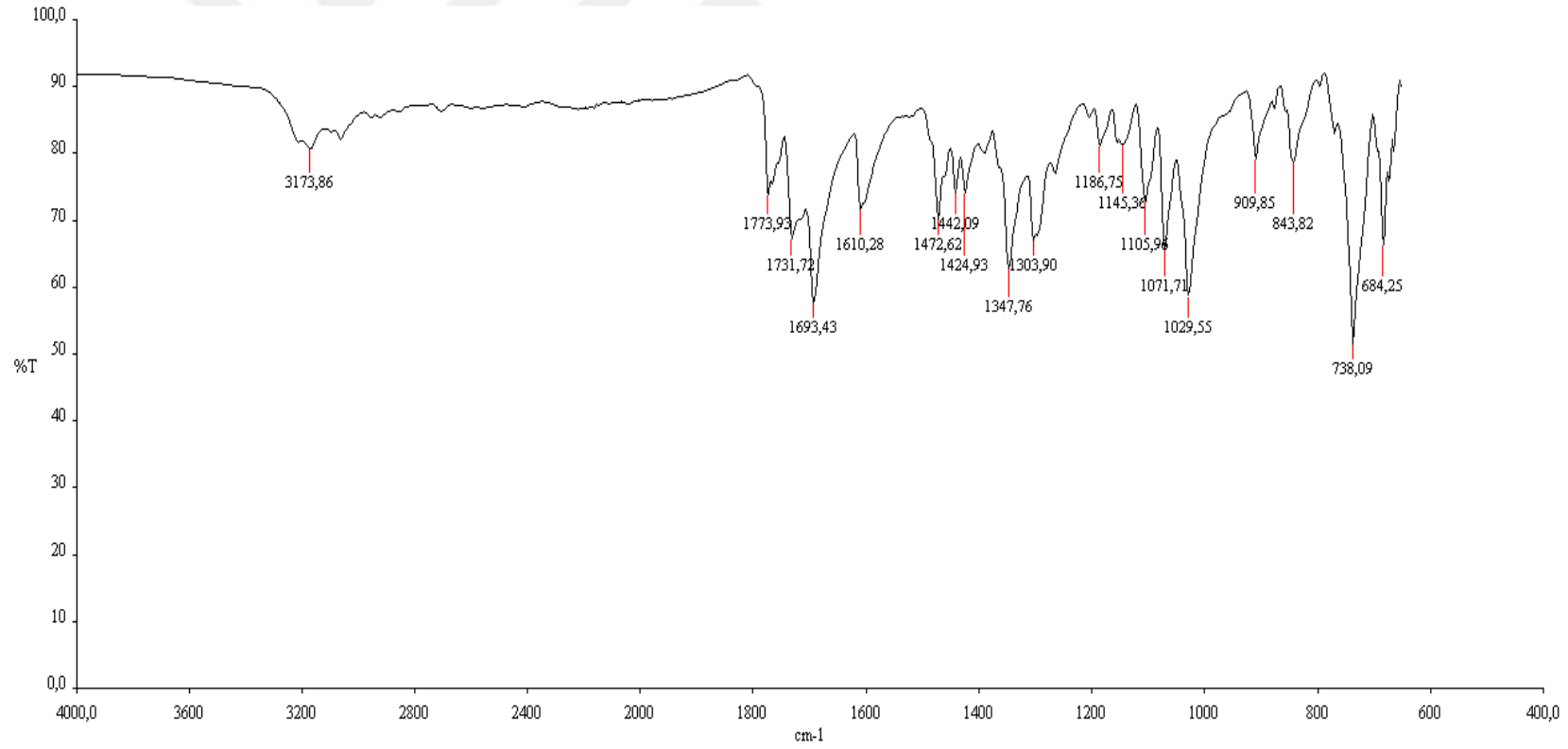
Şekil A.5 : CoPc1a bileşiğinin kütle spektrumu.



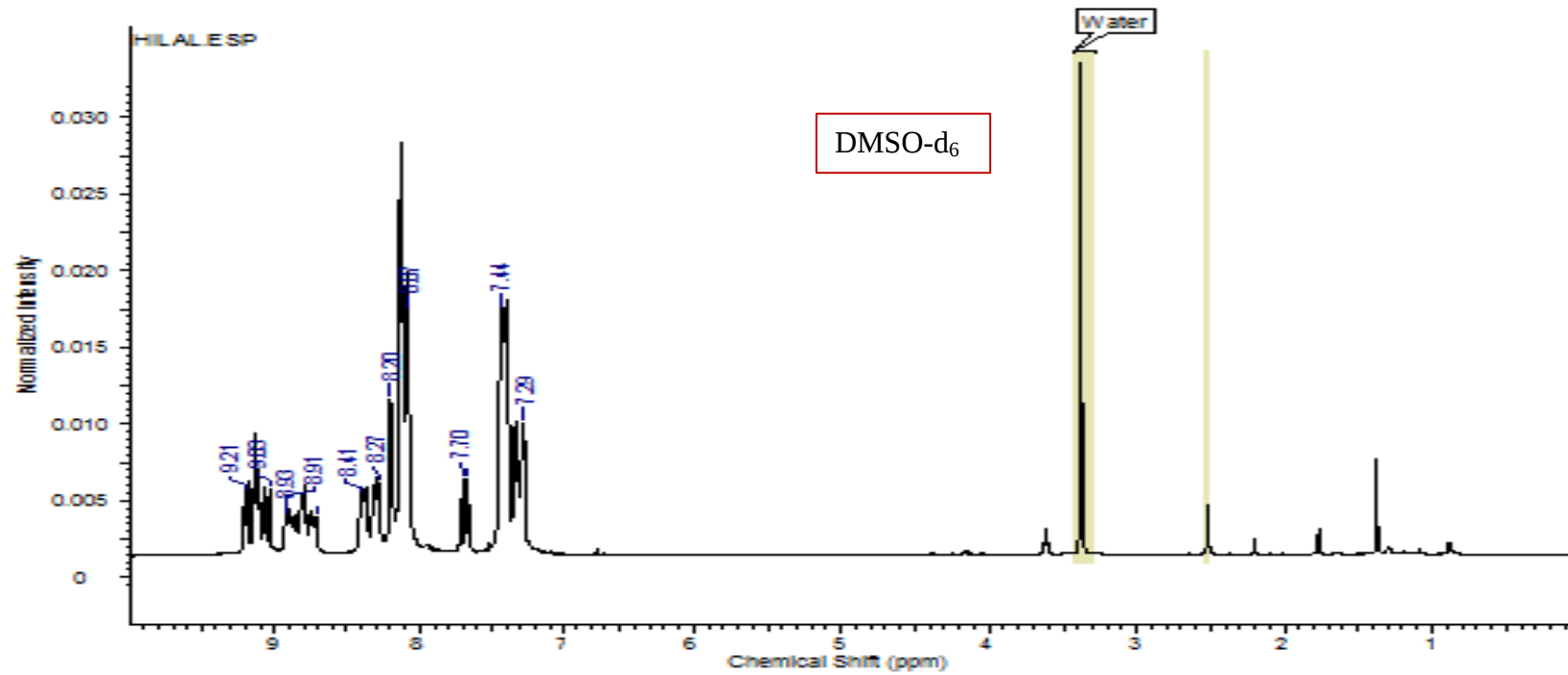
Şekil A.6 : CoPc1a bileşiğinin UV-vis spektrumu.



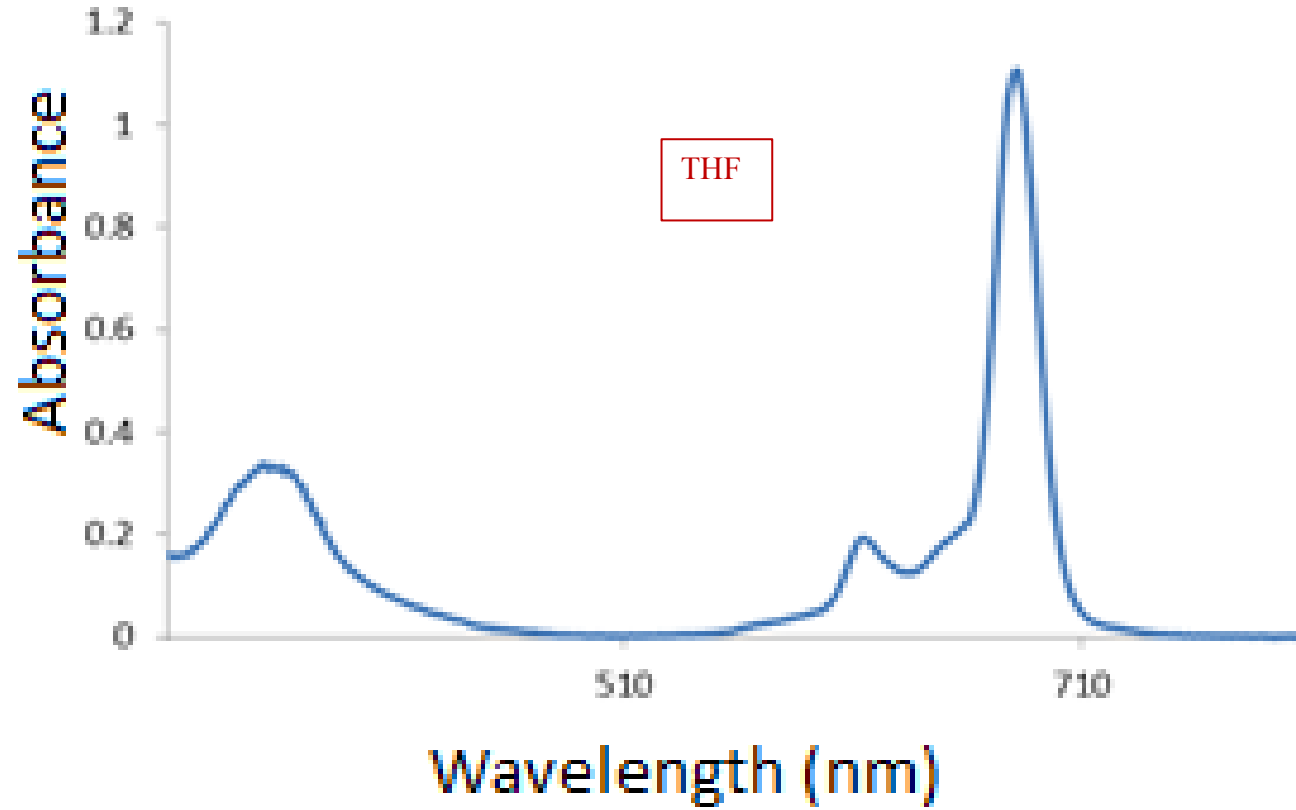
Şekil A.7 : CoPc1a bileşiğinin değişik konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumu: 14×10^{-6} M (A), 12×10^{-6} M (B), 10×10^{-6} M (C), 8×10^{-6} M (D), 6×10^{-6} M (E), 4×10^{-6} M (G), 2×10^{-6} M (H).



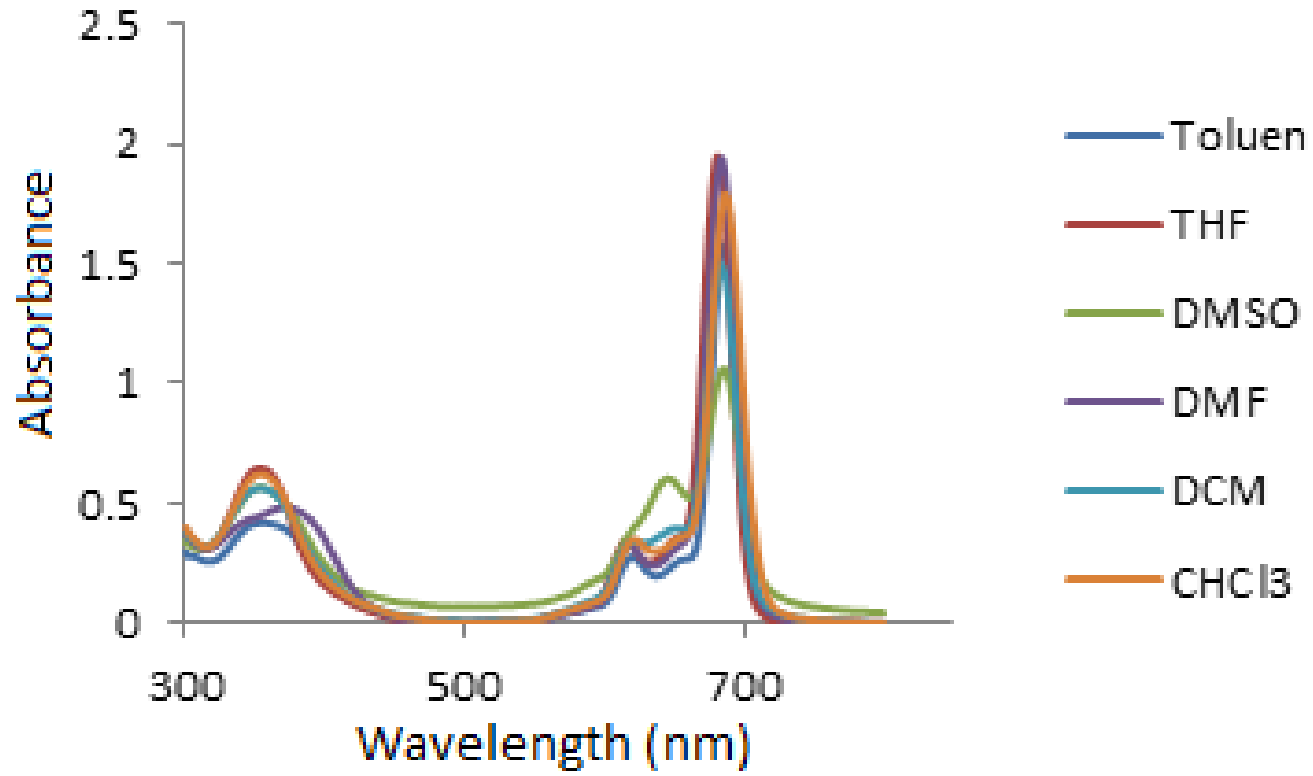
Şekil A.8 : ZnPc1b bileşiğinin FT-IR spektrumu



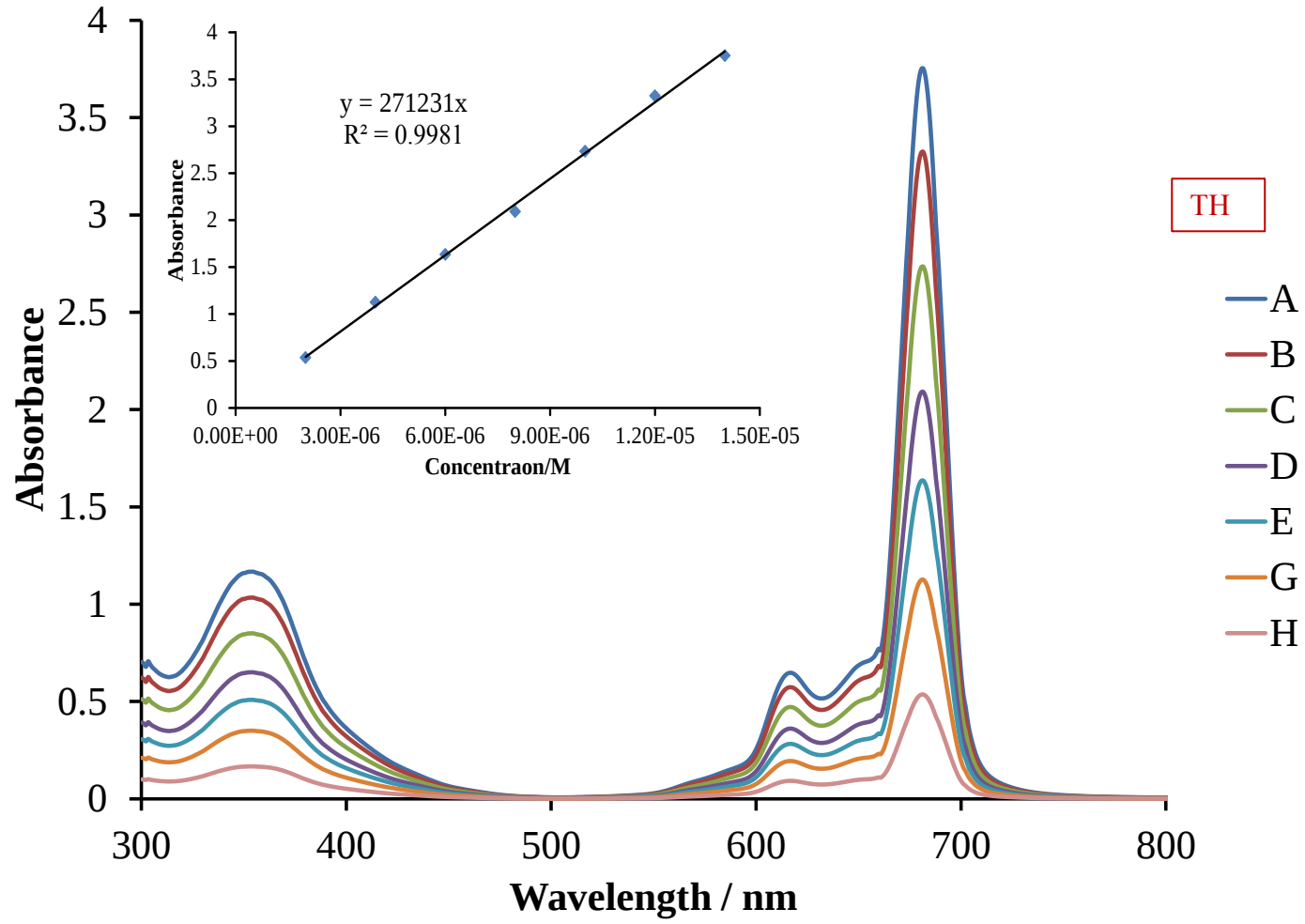
Şekil A.9 : ZnPc1b ^1H NMR spektrumu



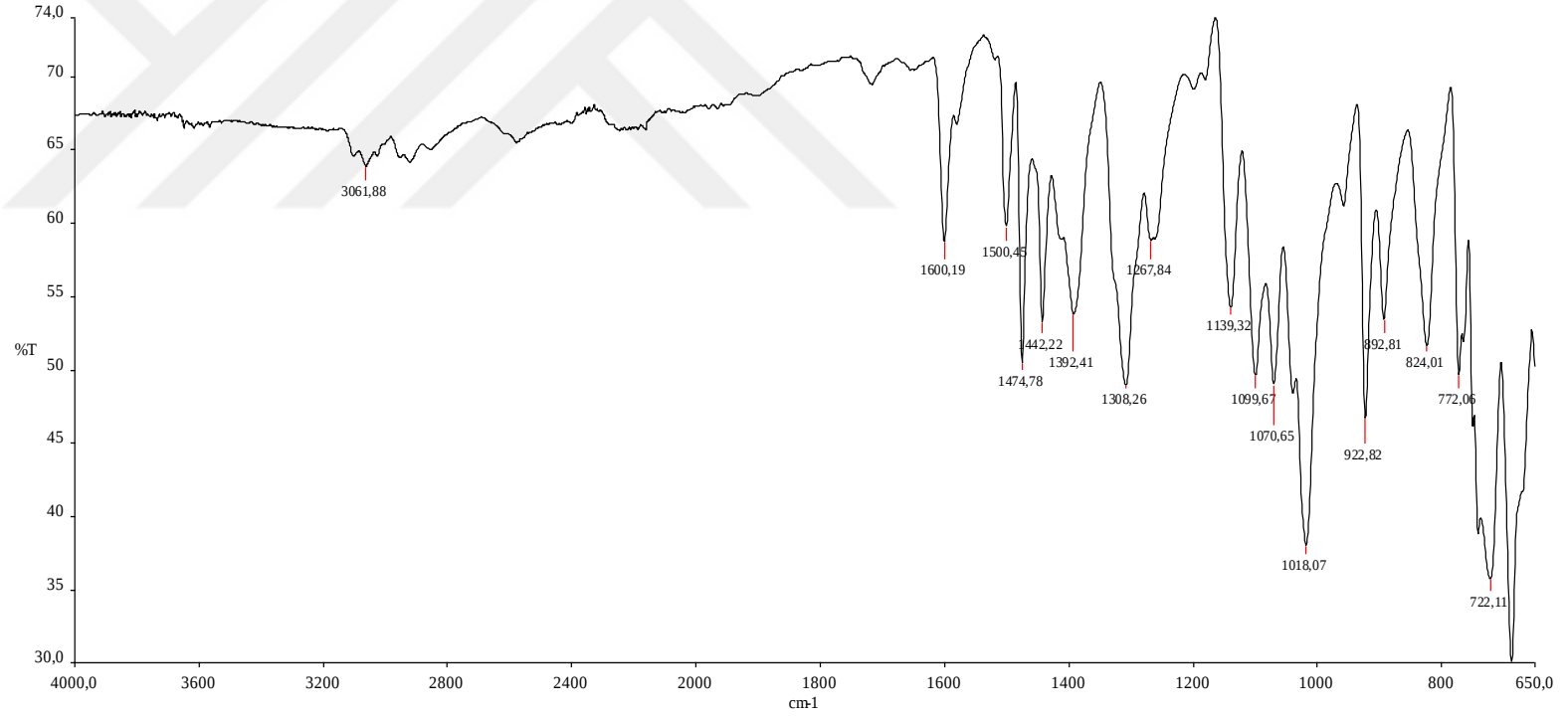
Şekil A.10 : ZnPc1b bileşiğinin UV-vis spektrumu.



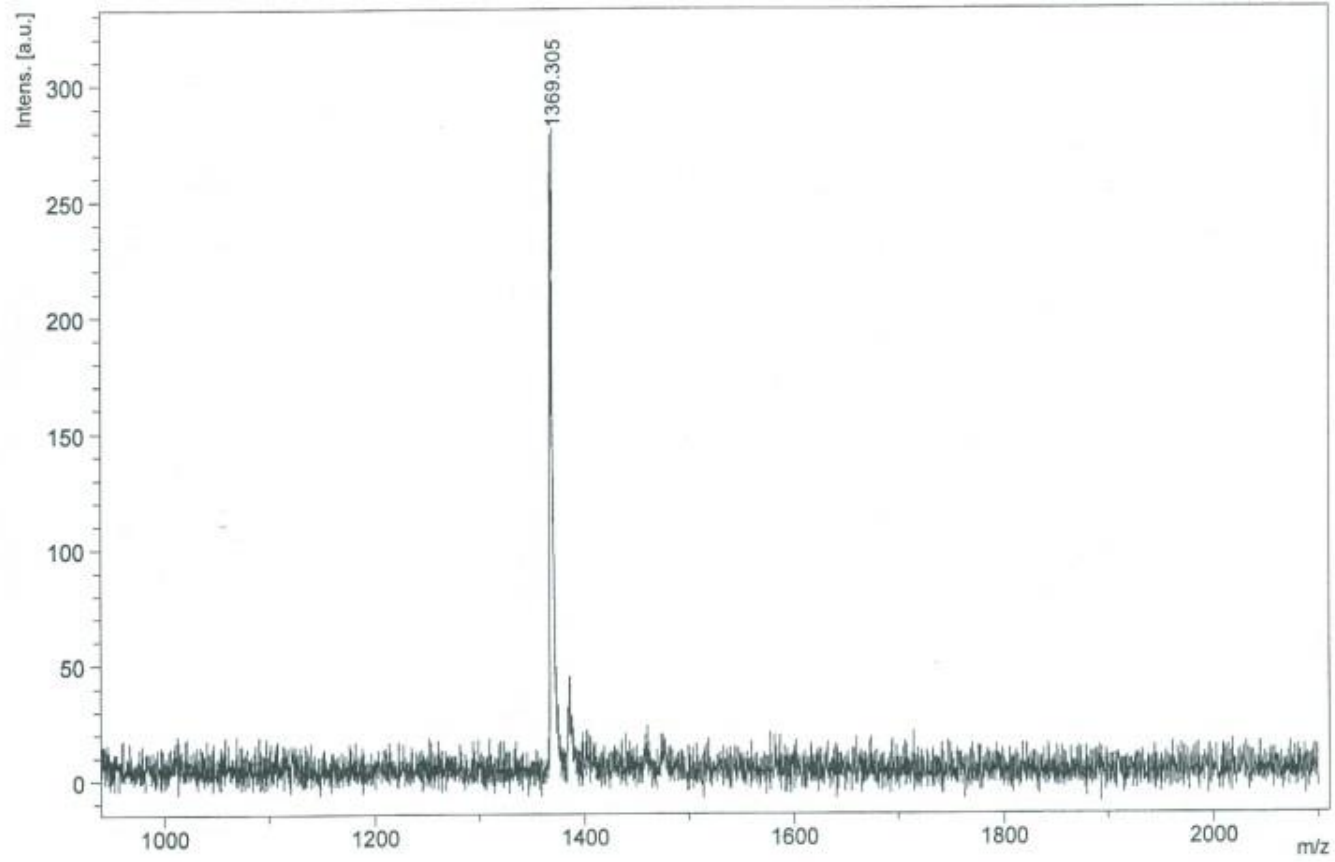
Şekil A.11 : ZnPc1b bileşiğinin farklı çözücülerde UV-vis spektrumu.



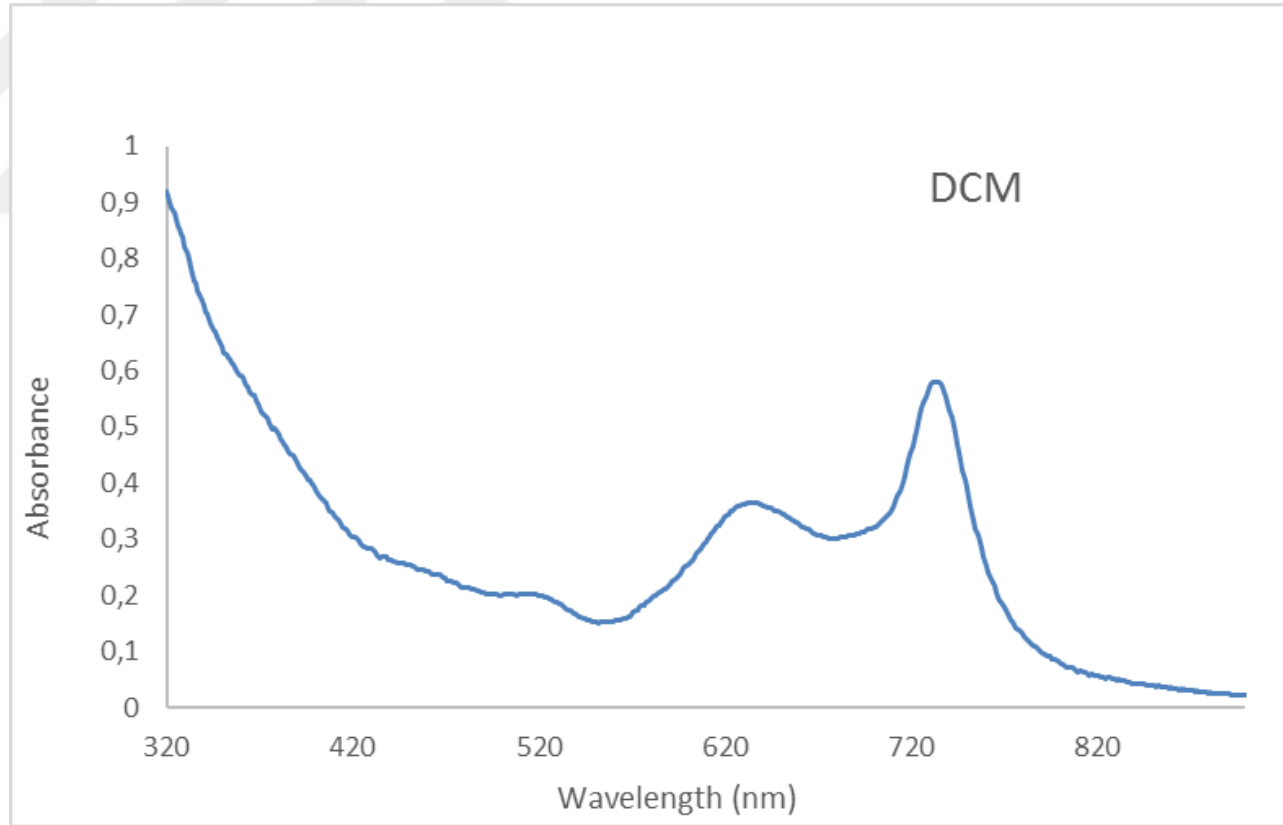
Şekil A.12 : ZnPc1b bileşiğinin değişik konsantrasyonlardaki UV-vis spektrumu: 14×10^{-6} M (A), 12×10^{-6} M (B), 10×10^{-6} M (C), 8×10^{-6} M (D), 6×10^{-6} M (E), 4×10^{-6} M (G), 2×10^{-6} M (H).



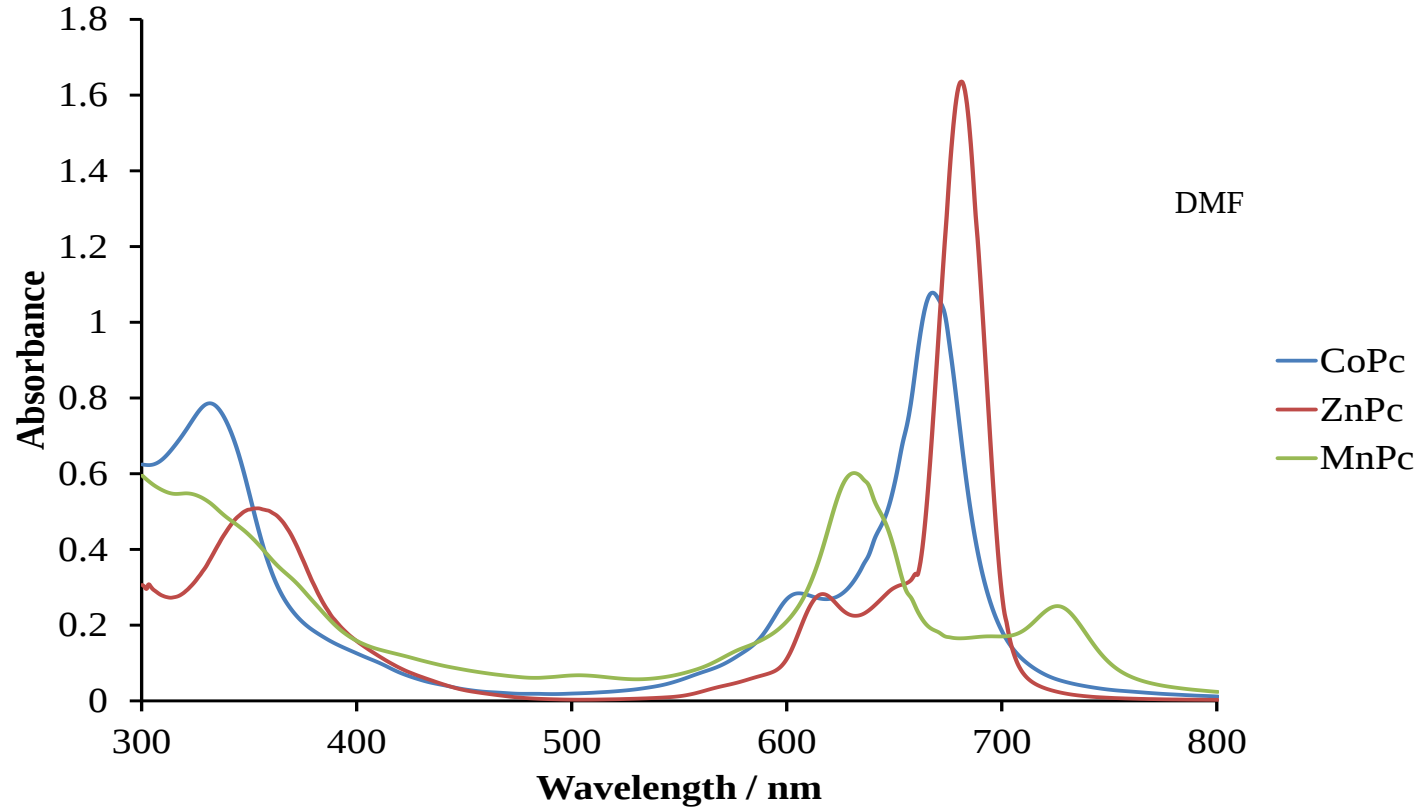
Şekil A.13 : Mn(Cl)Pc1c bileşiğinin FT-IR spektrumu.



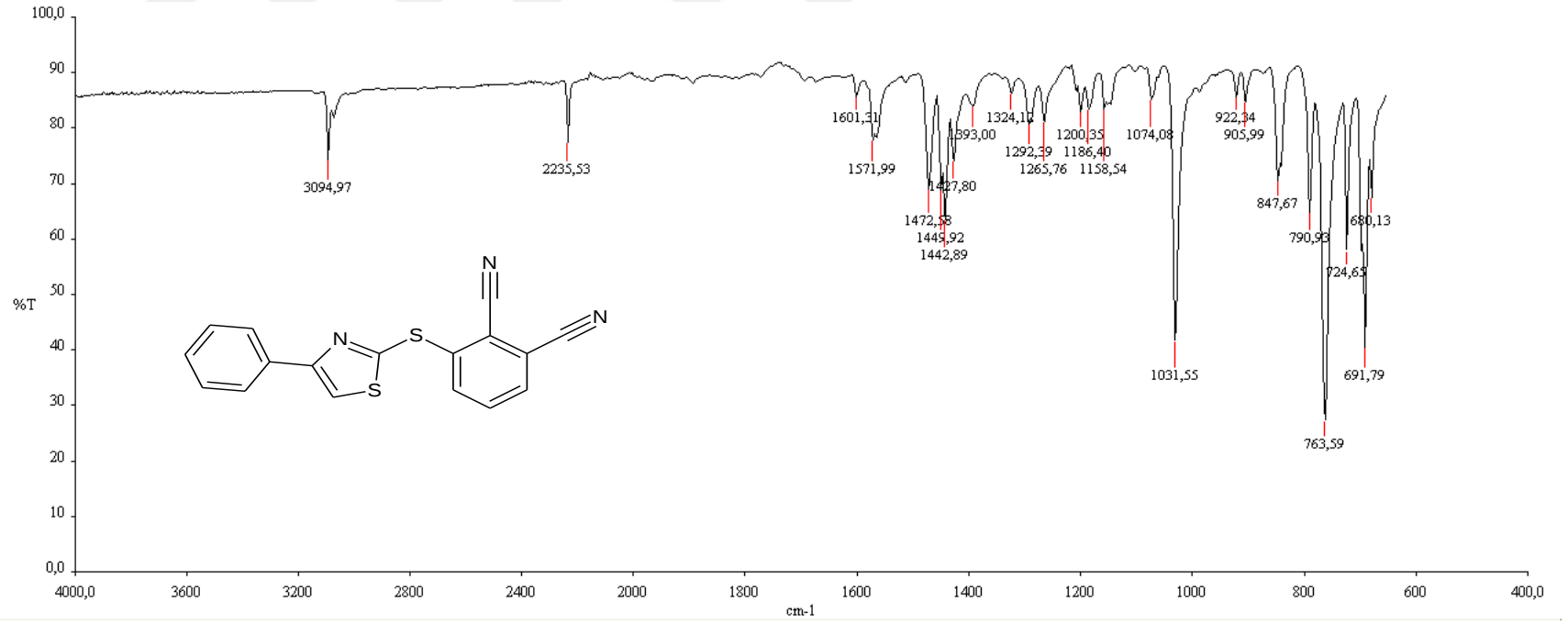
Şekil A.14 : Mn(Cl)Pc1c bileşiğinin kütle spektrumu.



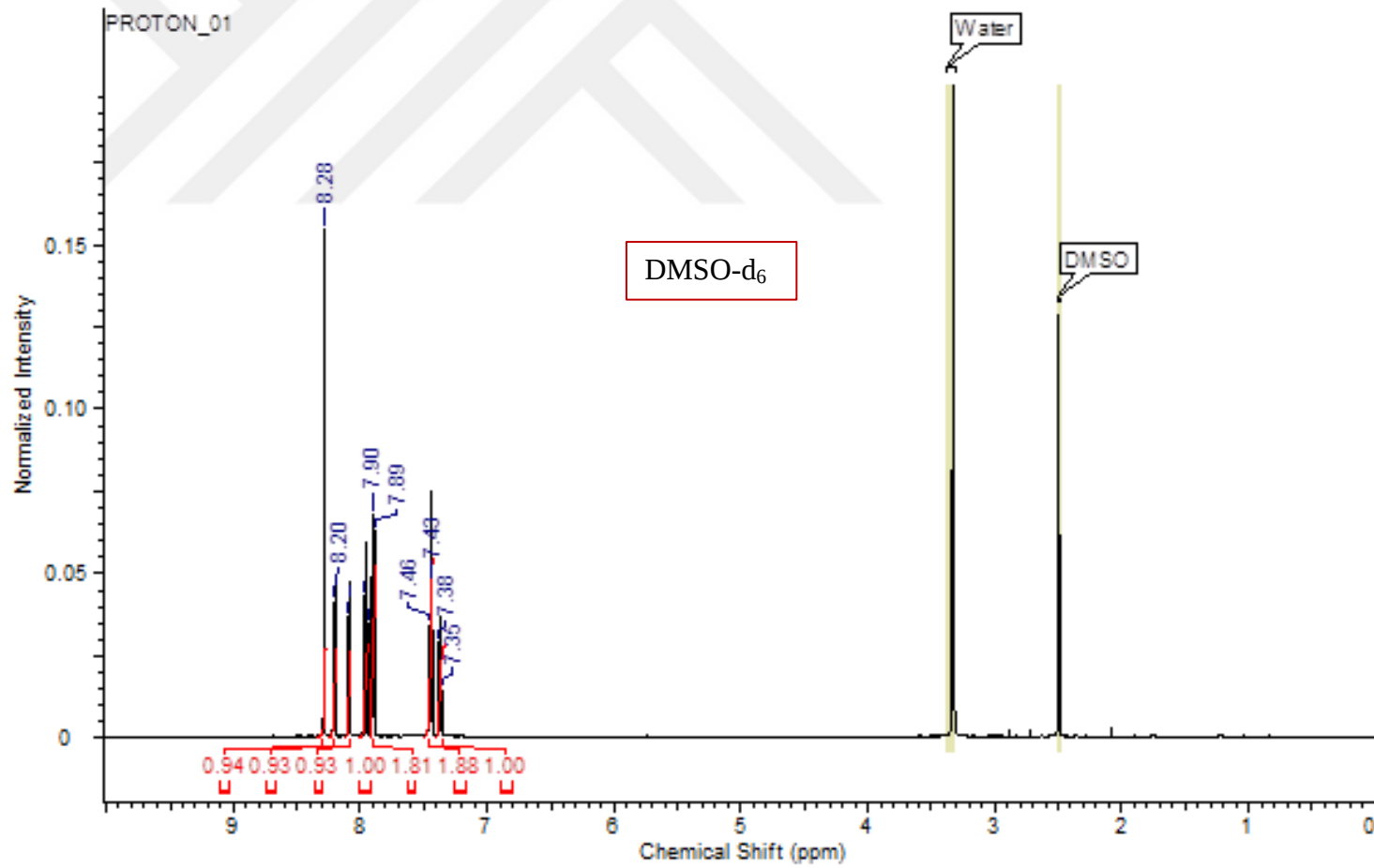
Şekil A.15 : $\text{Mn}(\text{Cl})\text{Pc1c}$ bileşiğinin UV-vis spektrumu.



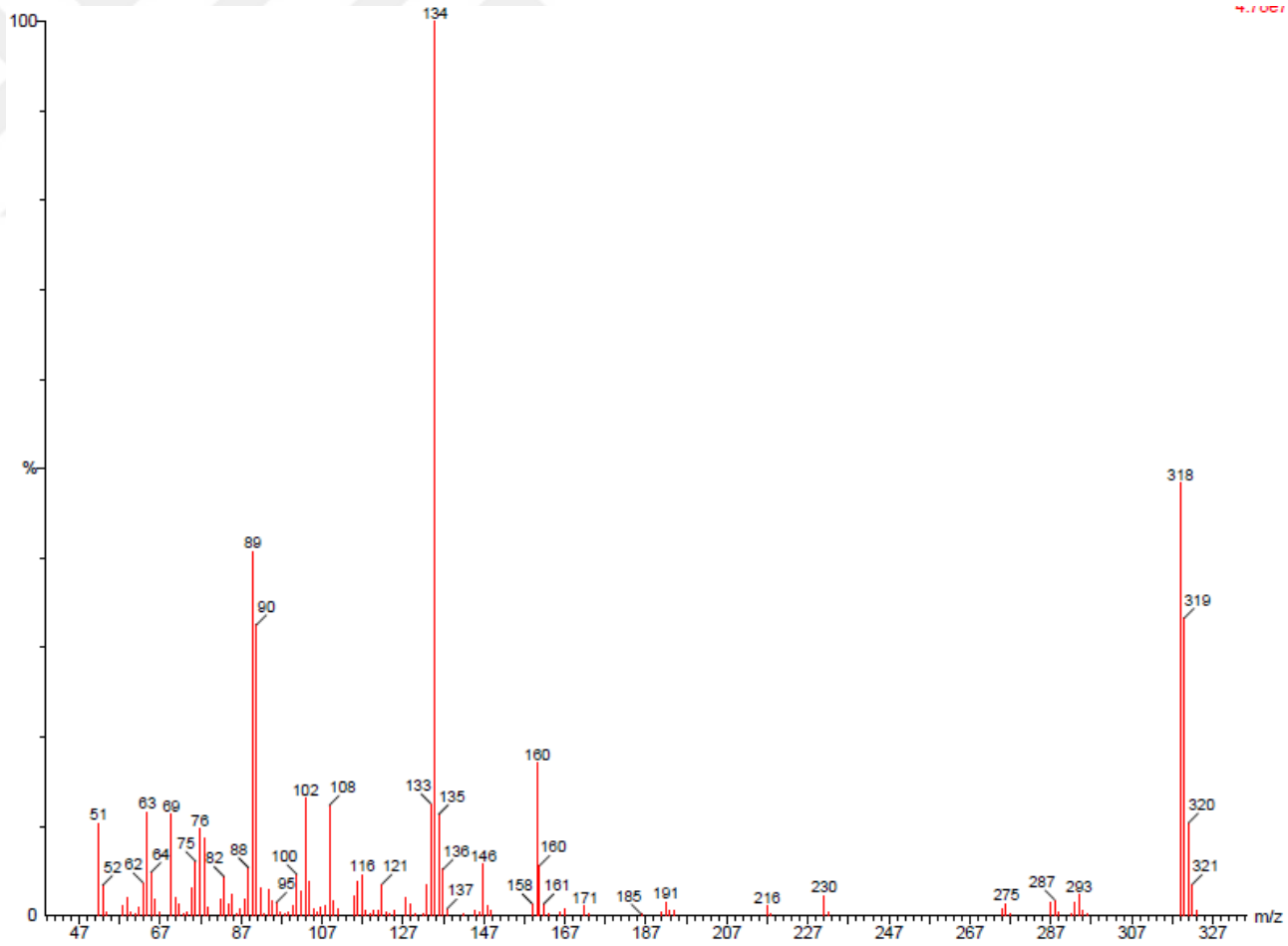
Şekil A.16 : CoPc1a, ZnPc1b ve Mn(Cl)Pc1c bileşiklerinin DMF (6×10^{-6} M) içerisindeki UV-vis spektrumu.



Şekil A.17 : 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



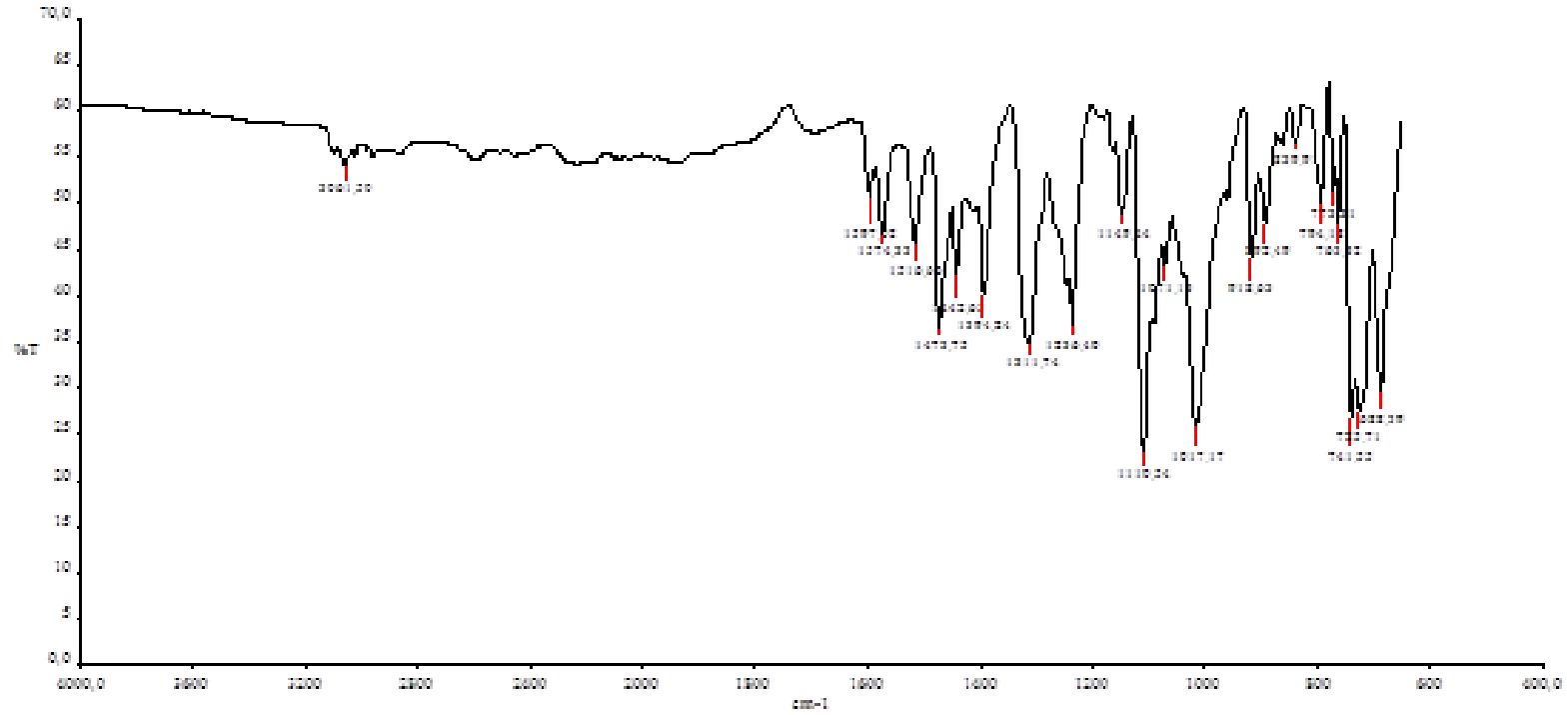
Şekil A.18 : 2 bileşiminin ^1H NMR spektrumu.



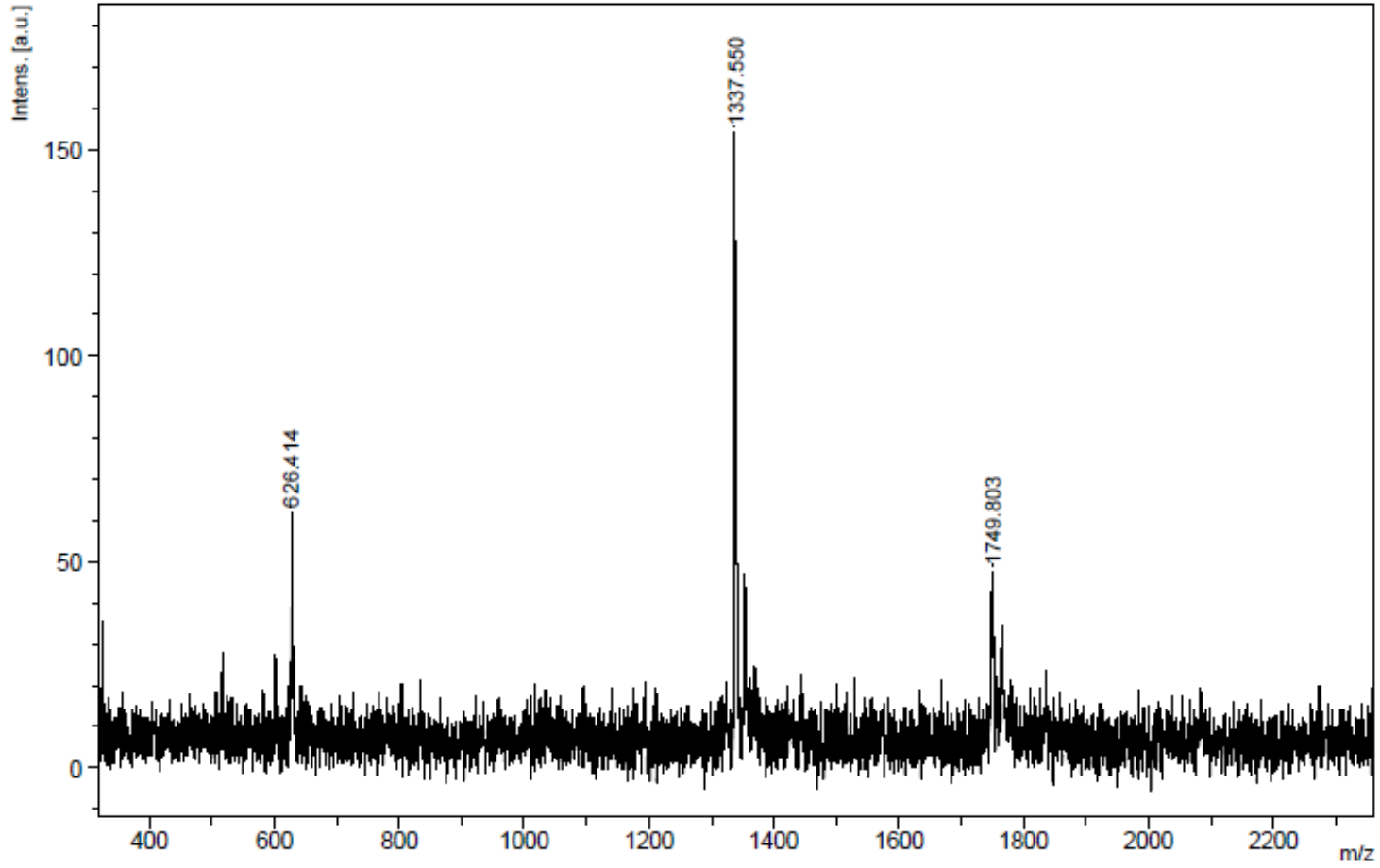
Şekil A.19 : 2 bileşiğinin kütle spektrumu.

Çizelge A.2 : 2 bileşiminin kristal dataları.

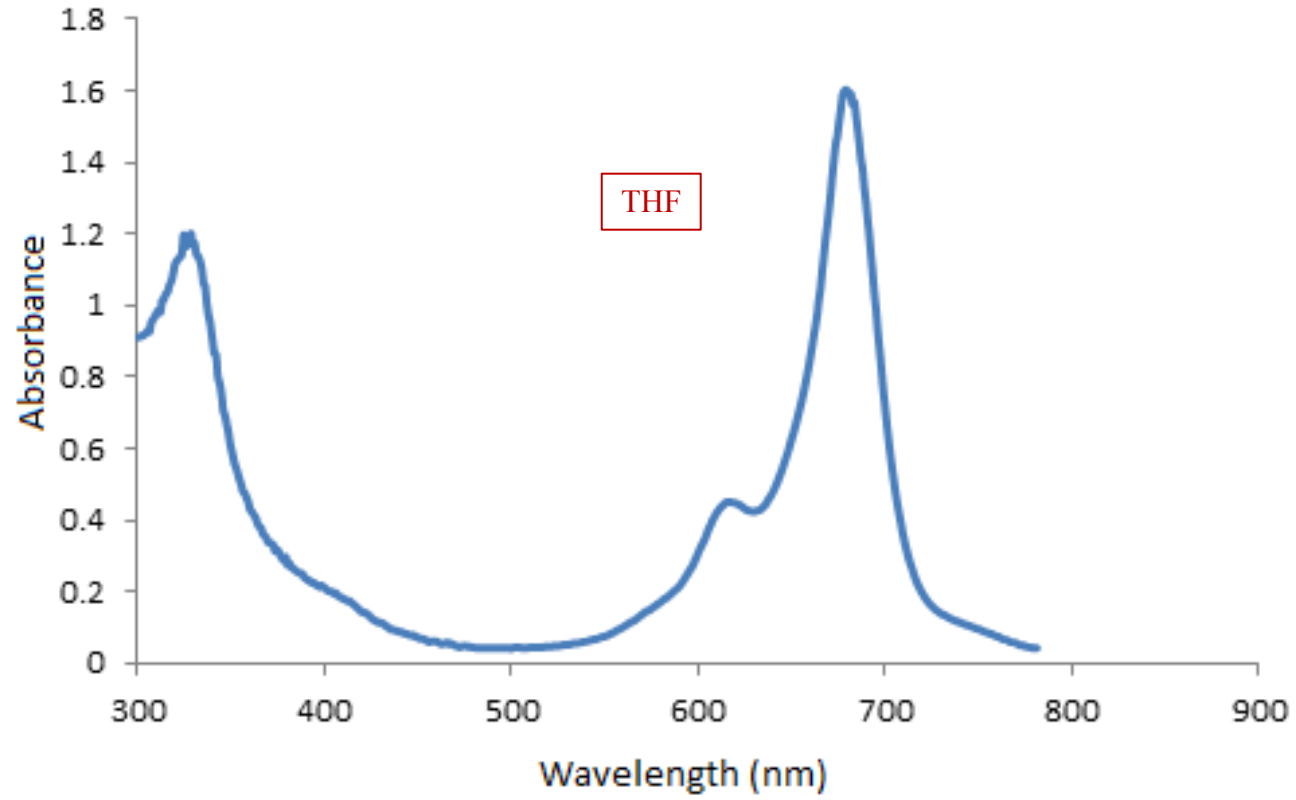
	Phthalonitrile (2)
Empirical formula	C ₁₇ H ₉ N ₃ S ₂
Formula weight(g/mol)	319.39 g/mol
T(K)	302(2) K
λ (Å)	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 1 c 1
Unit cell dimensions: (Å,°)	
A	9.0833(6)
B	14.6800(6)
C	11.3005(5)
A	90°
β	98.853(3)°
Γ	90°
V(Å ³)	1488.89(13)
Z	4
μ (mm ⁻¹)	0.356
ρ (g cm ⁻³)	1.425
F(000)	656
θ range (°)	2.66 to 28.32°
Index ranges	-12≤h≤12 -19≤k≤19 -15≤l≤15
Reflections collected	34234
Unique reflections Completeness to 2 theta(%)	3679 [R(int)= 0.0488] 99.5
Data/restraints/parameters	3679 / 2 / 199
GooF	1.037
R1, wR2 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0345 0.0664
R1, wR2 (all data)	0.0530 0.0723
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.248/-0.157



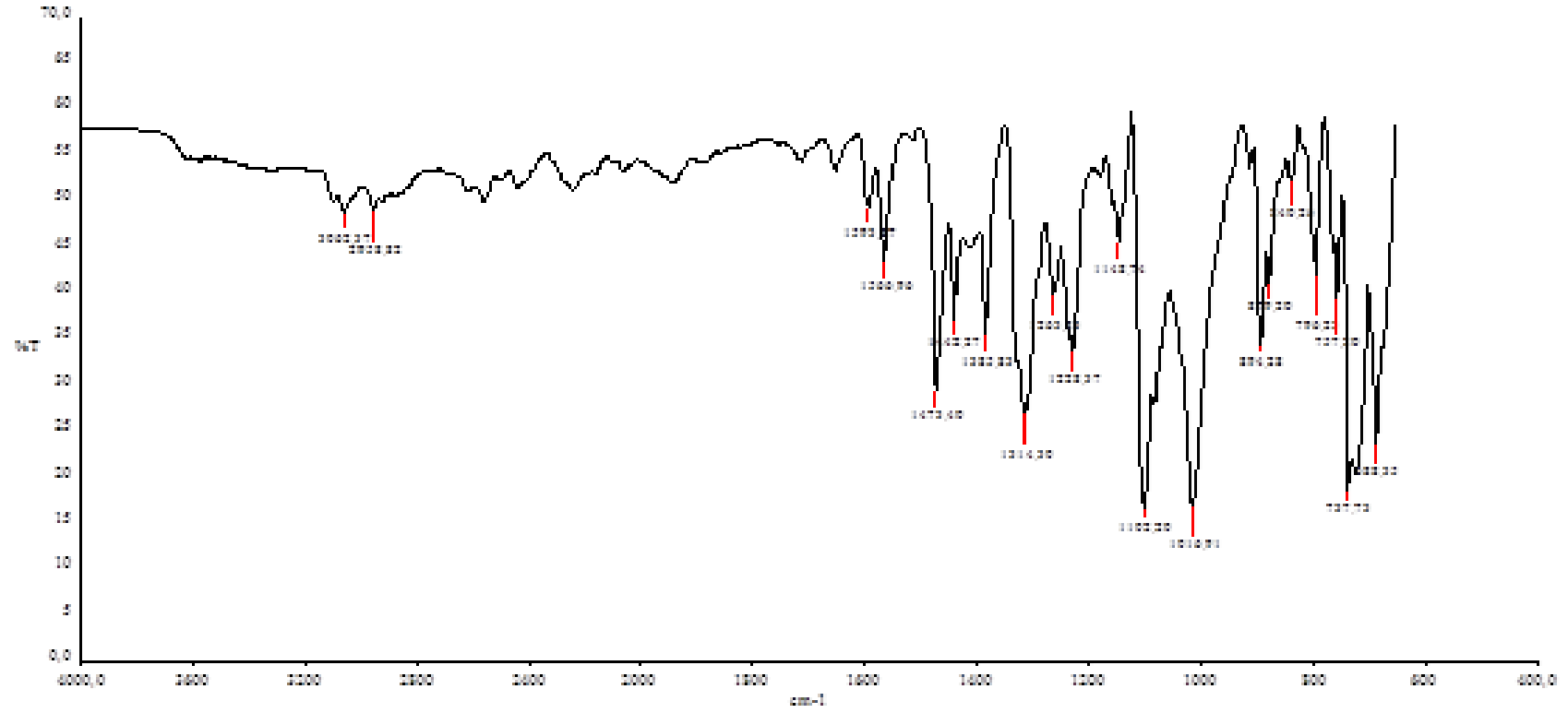
Şekil A.20 : CoPc2a bileşiğinin FT-IR spektrumu.



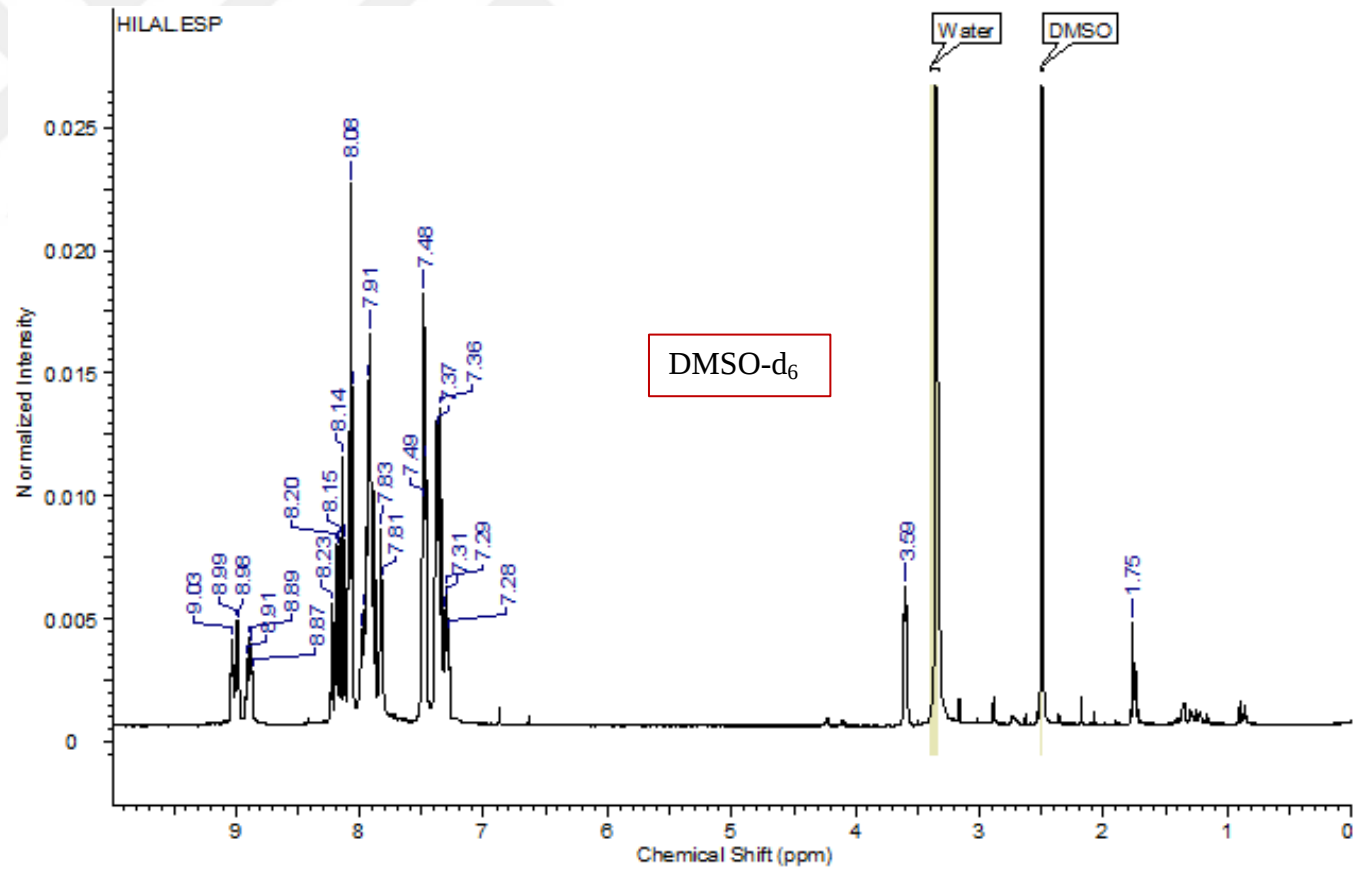
Şekil A.21 : CoPc2a bileşiğinin kütle spektrumu.



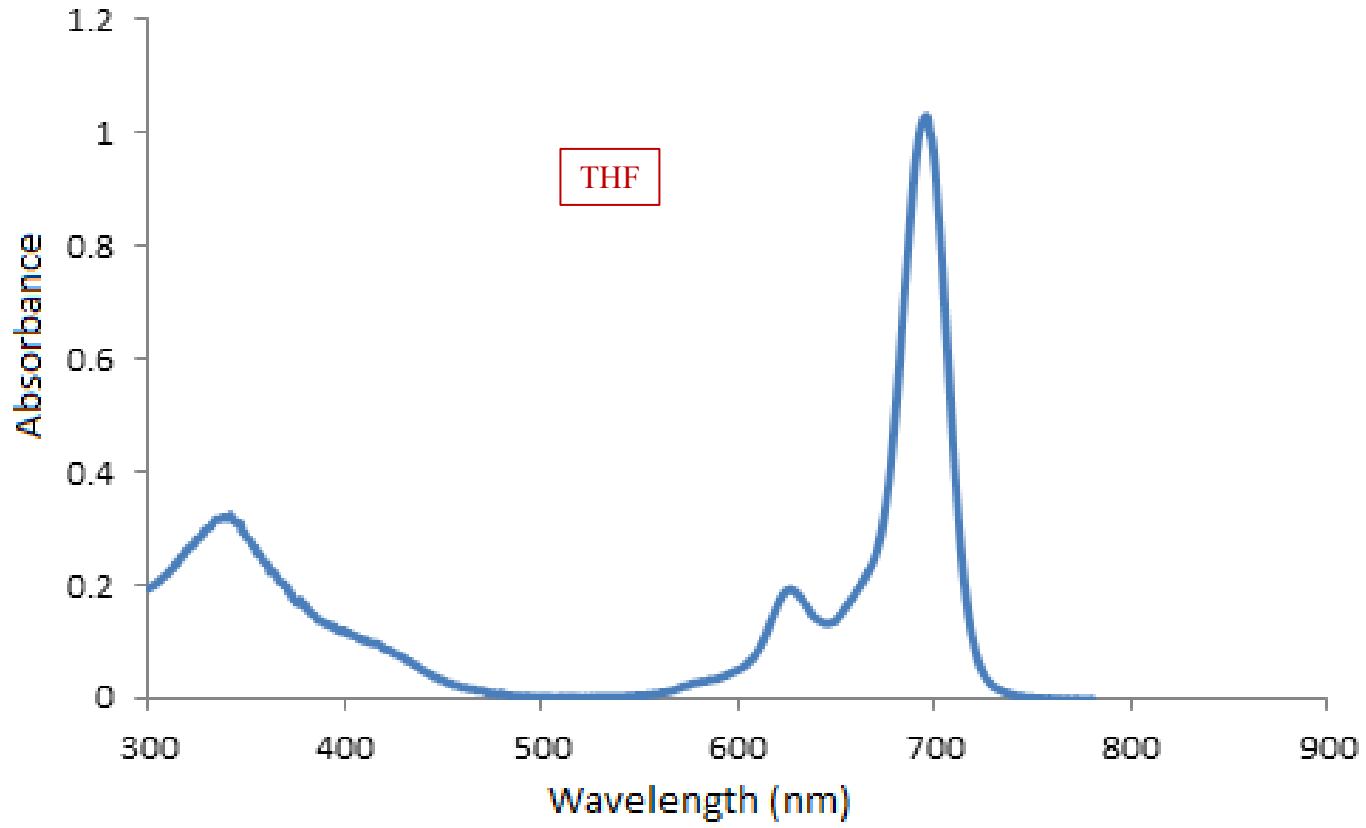
Şekil A.22 : CoPc2a bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



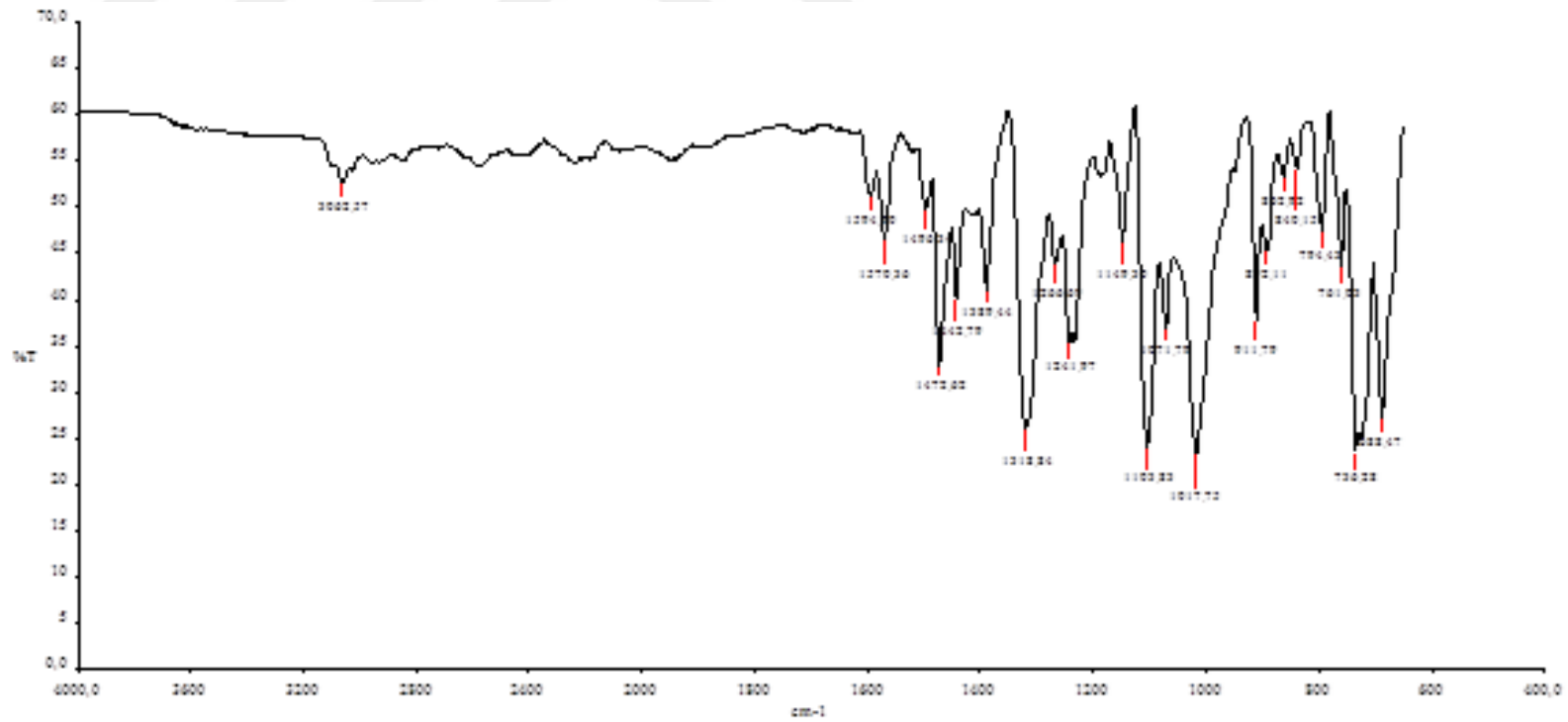
Şekil A.23 : ZnPc2b bileşiğinin FT-IR spektrumu.



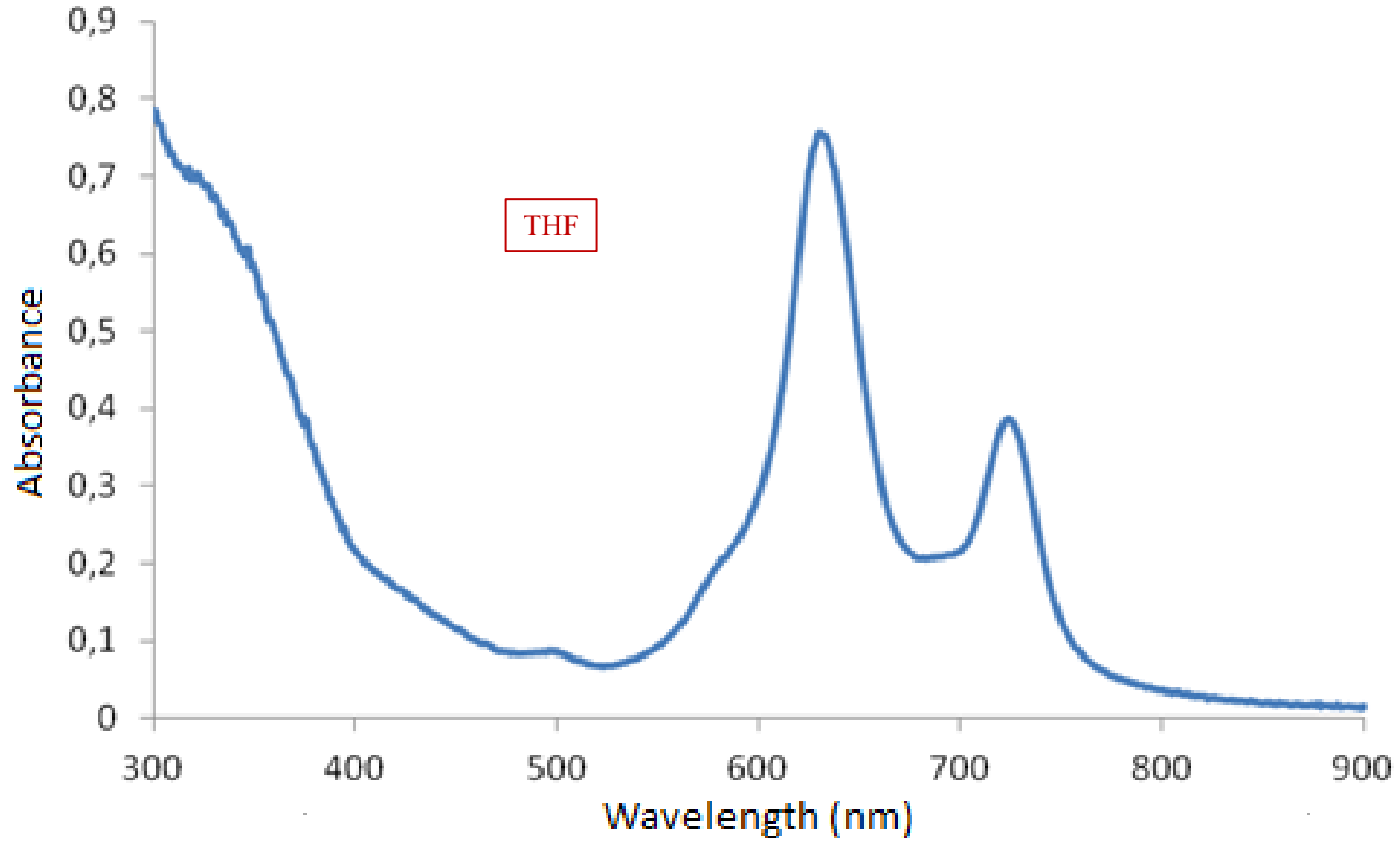
Şekil A.24 : ZnPc2b ¹H NMR spektrumu.



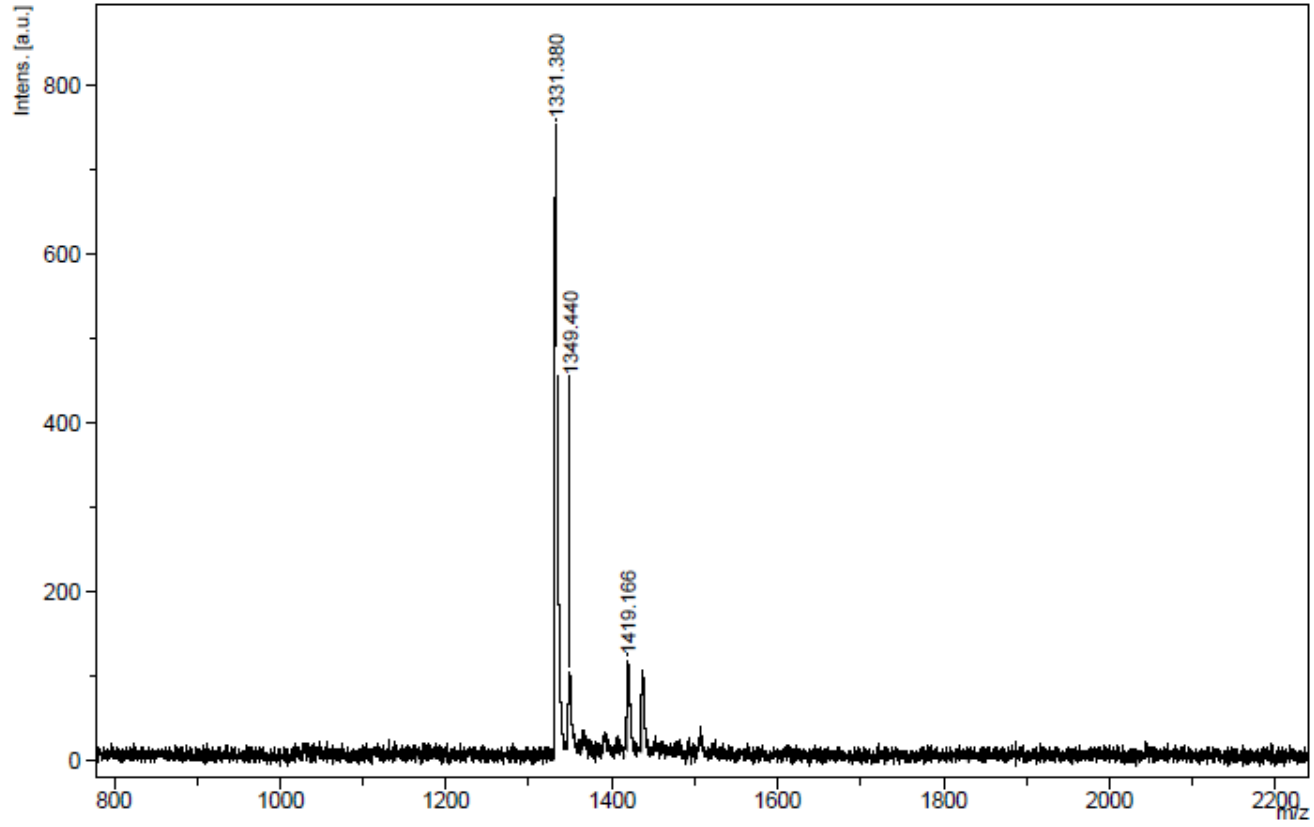
Şekil A.25 : ZnPc2b bileşiğinin UV-Vis spektrumu.



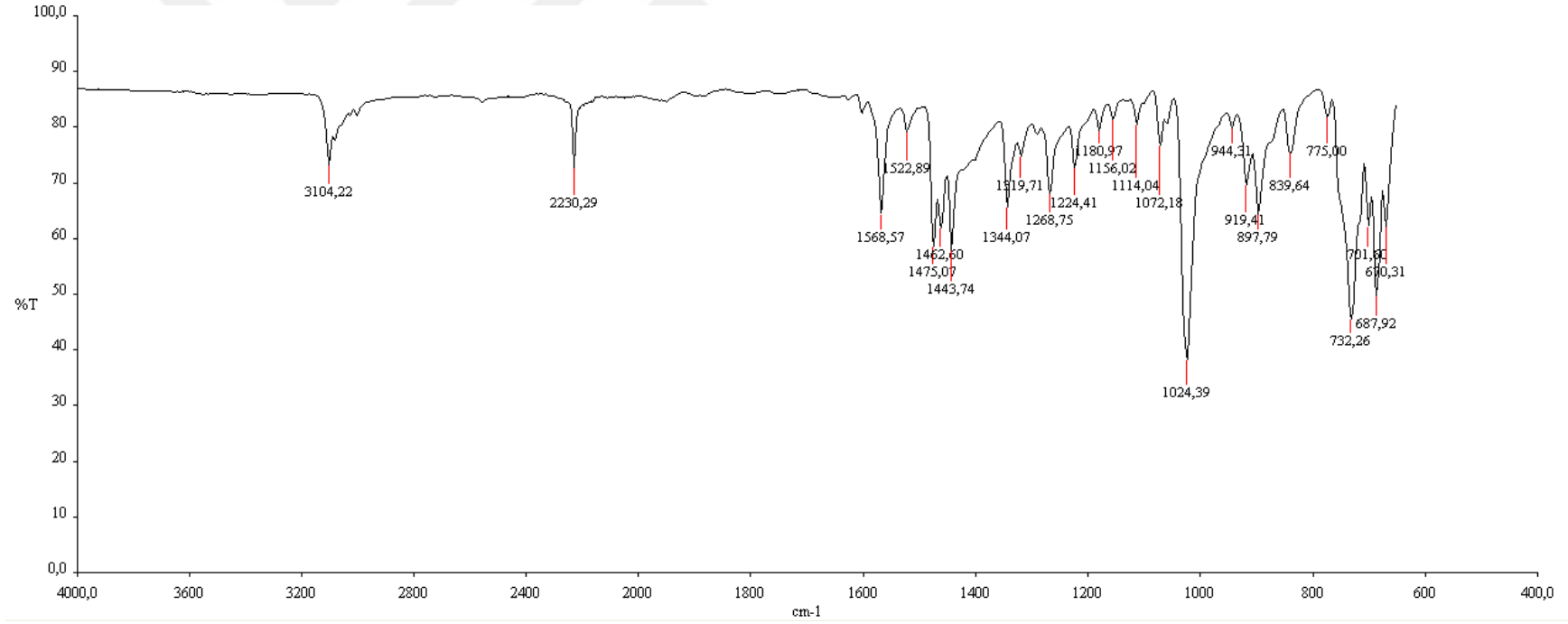
Şekil A.26 : $\text{Mn}(\text{Cl})\text{Pc2c}$ bileşiğinin FT-IR spektrumu.



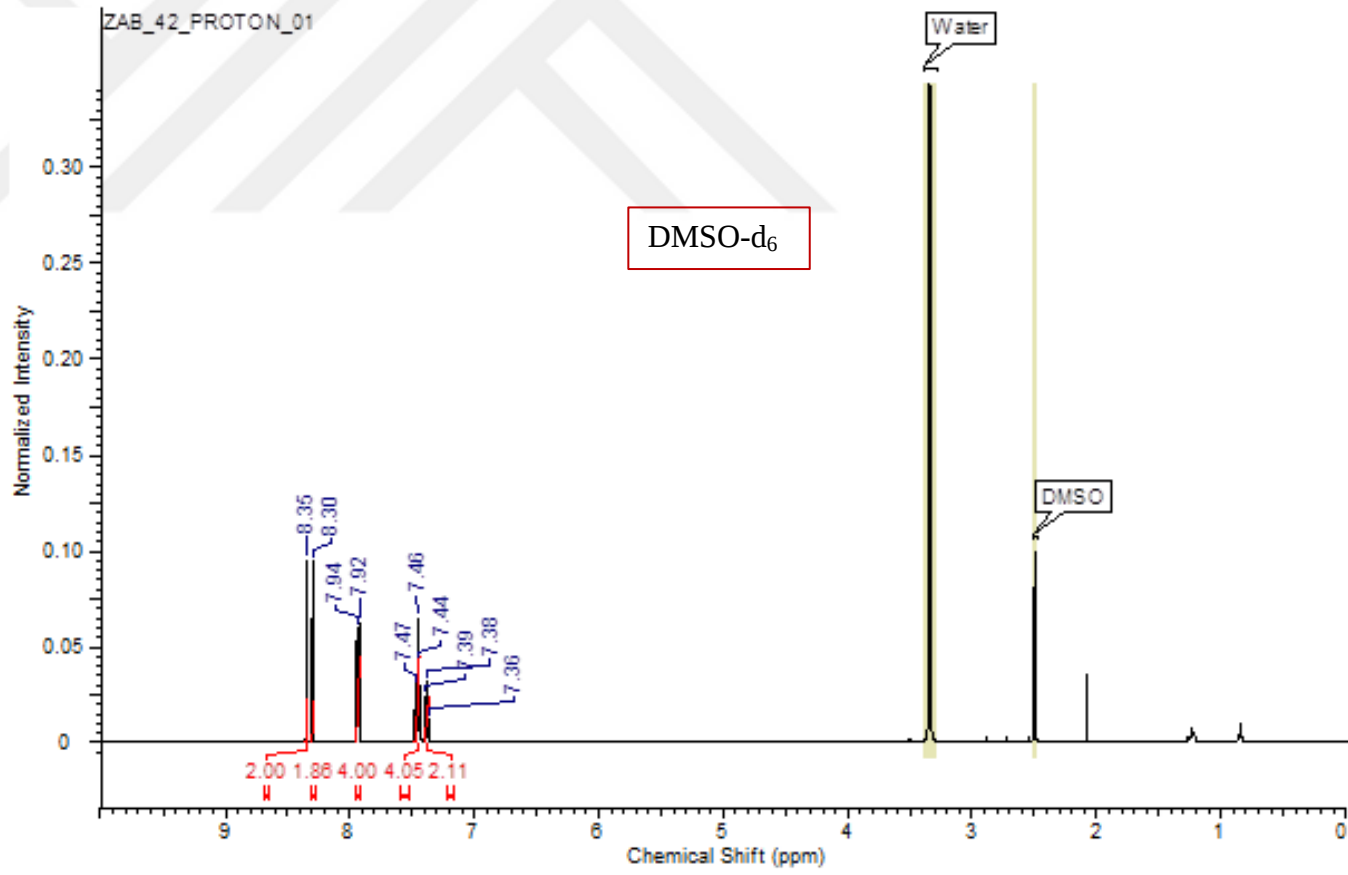
Şekil A.27 : $\text{Mn}(\text{Cl})\text{Pc2c}$ bileşiğinin UV-vis spektrumu.



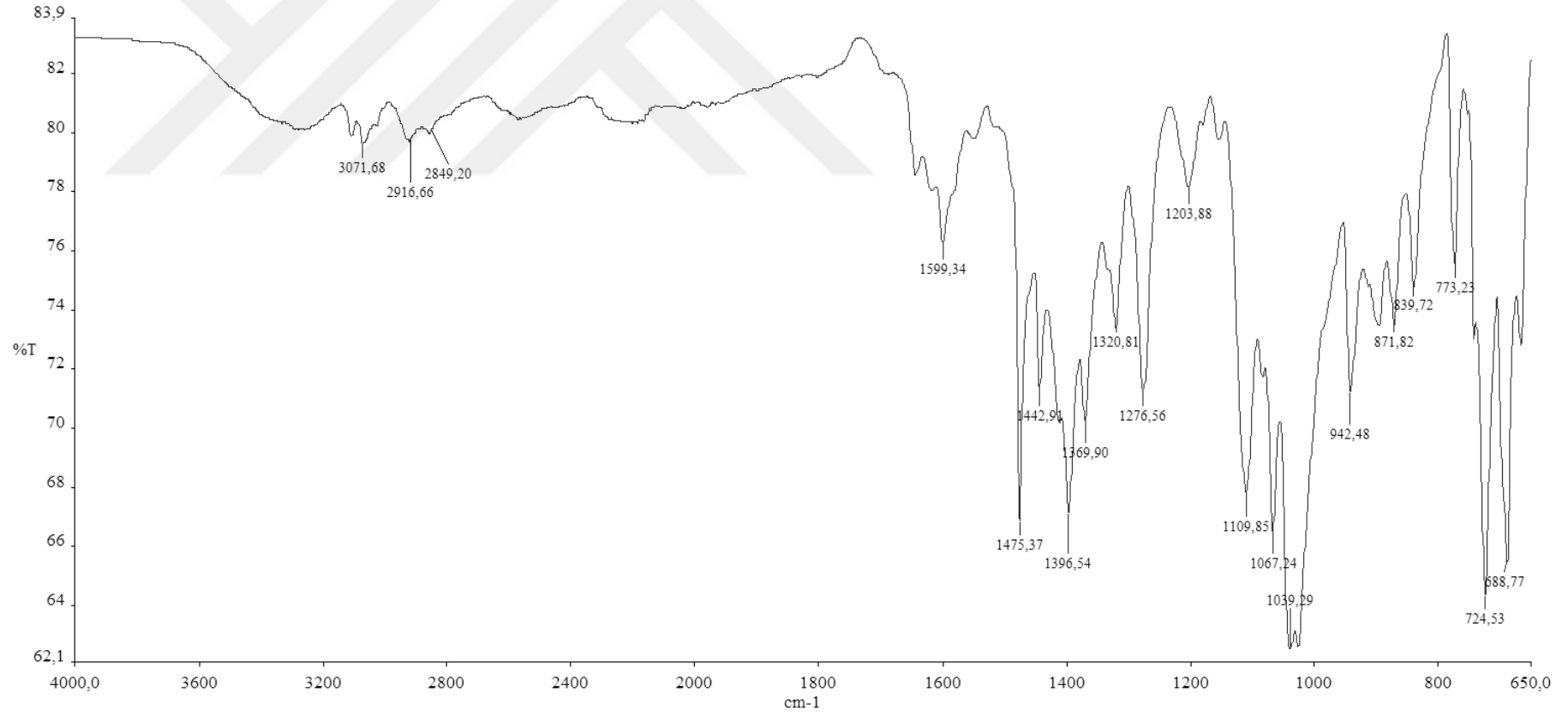
Şekil A.28 : Mn(Cl)Pc2c bileşiğinin kütle spektrumu.



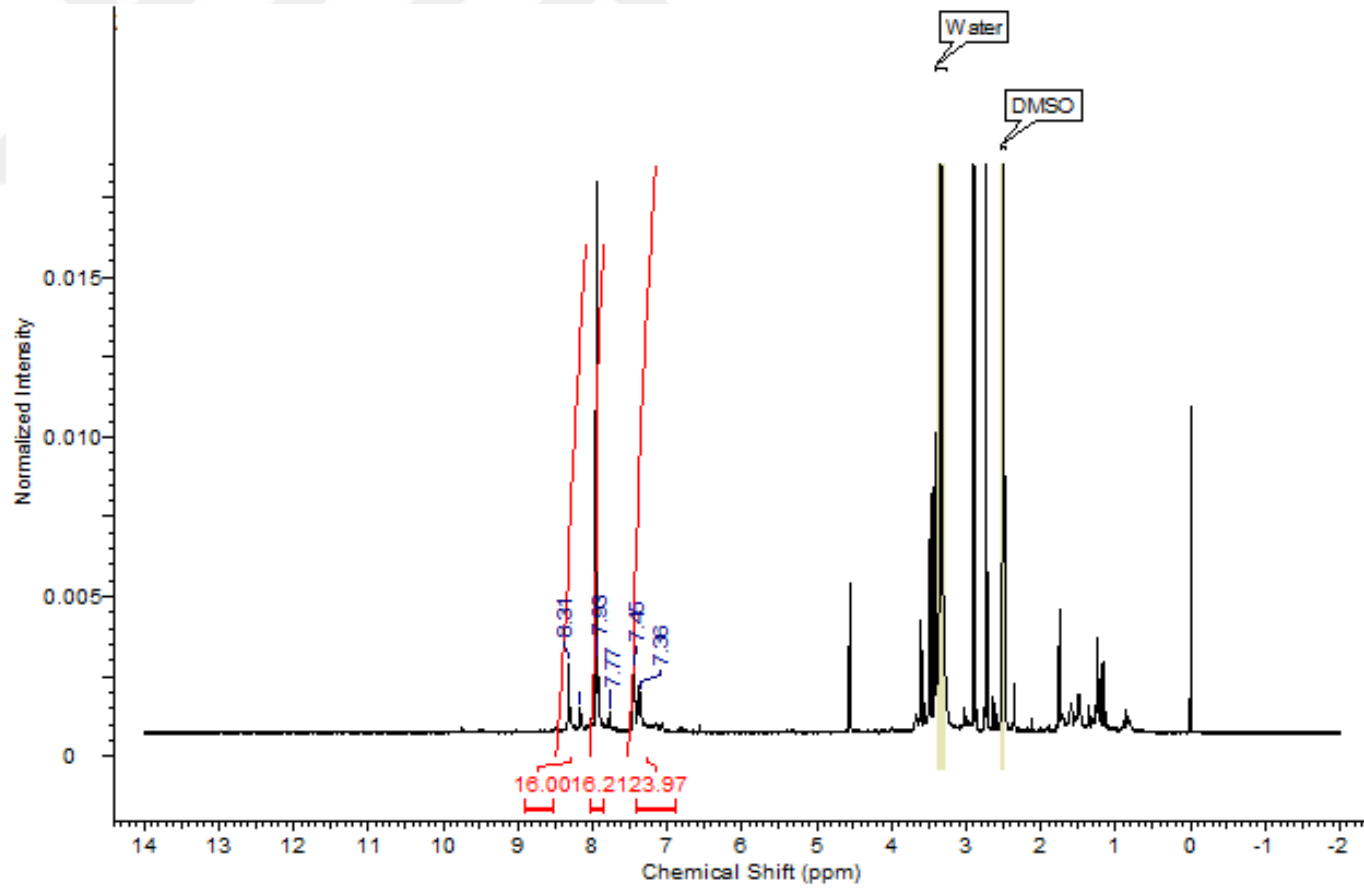
Şekil A.29 : 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



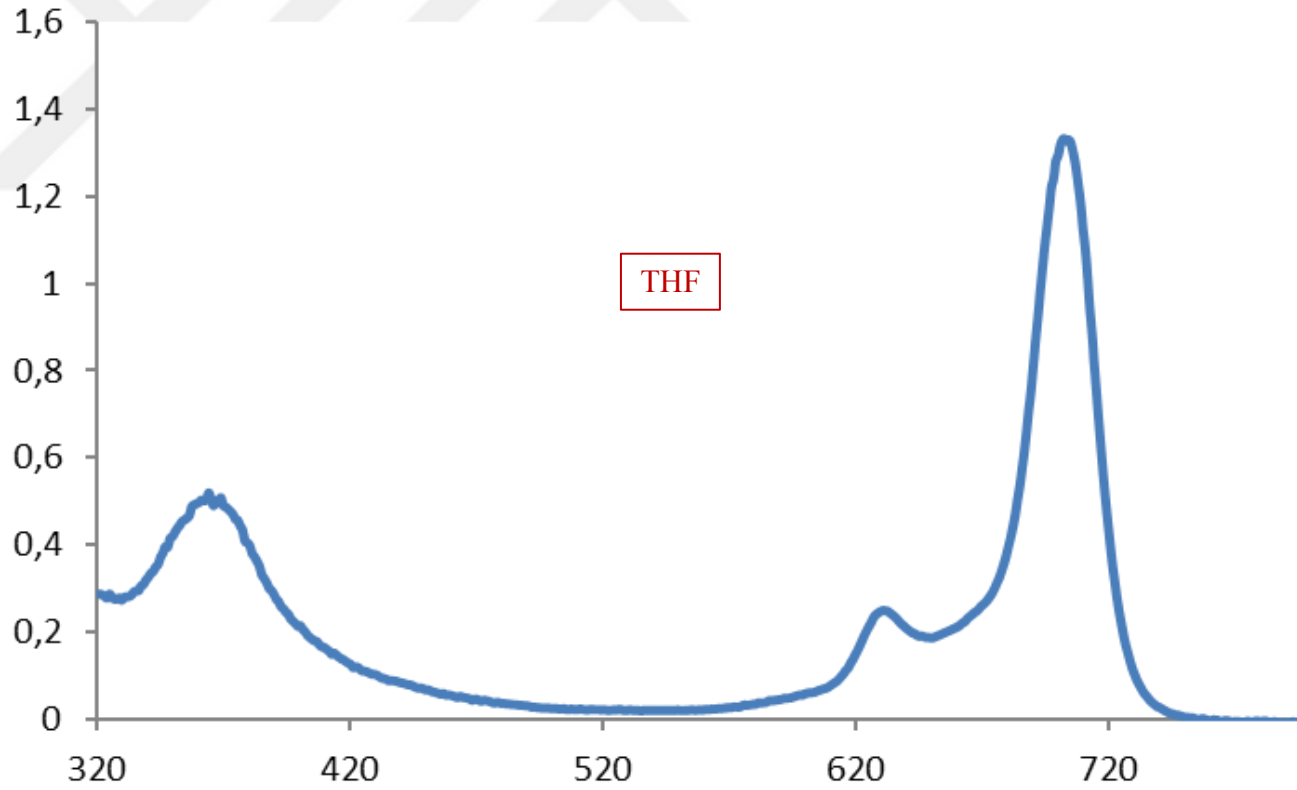
Şekil A.30 : 3 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



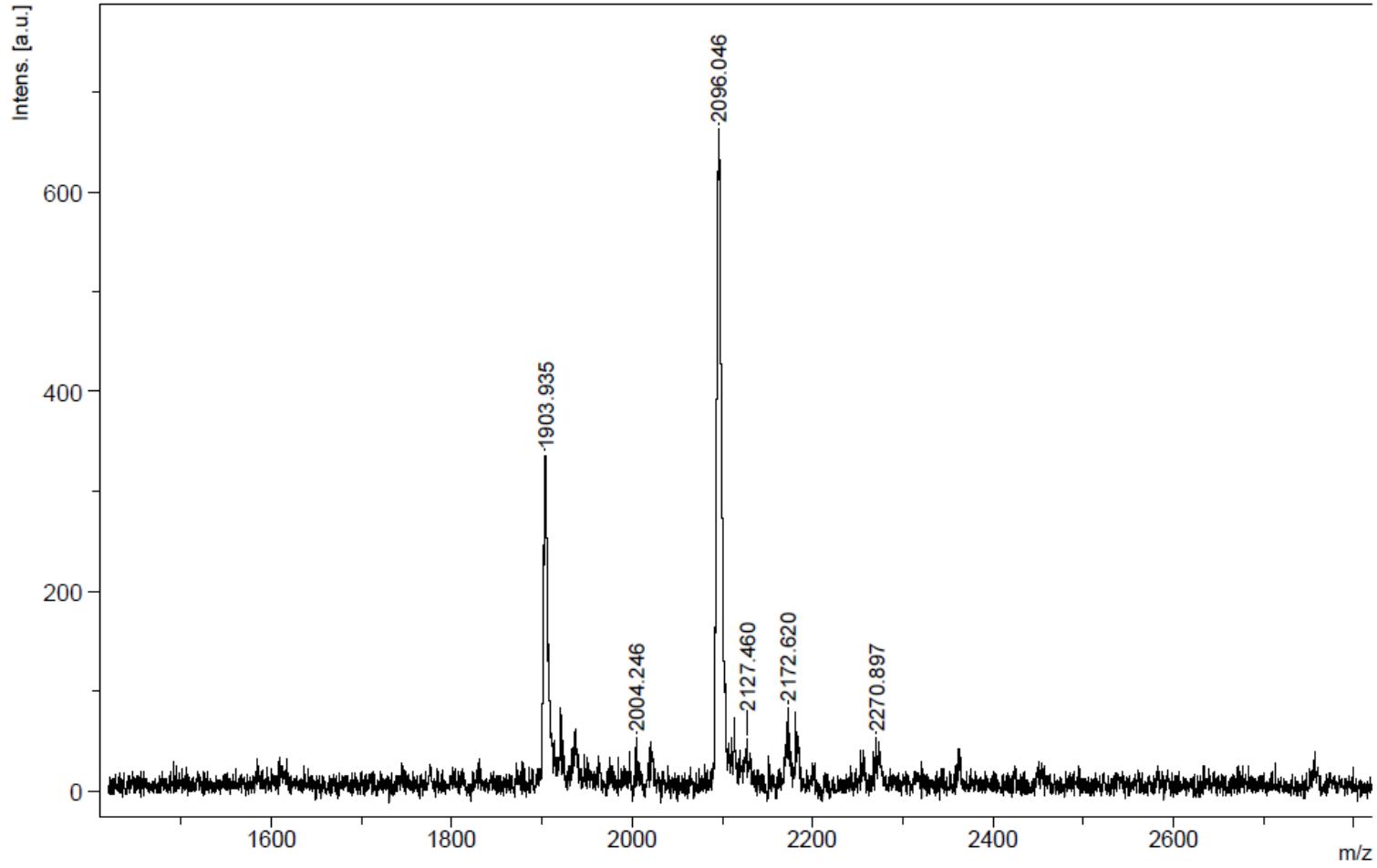
Şekil A.31 : ZnPc3a bileşiğinin FT-IR spektrumu.



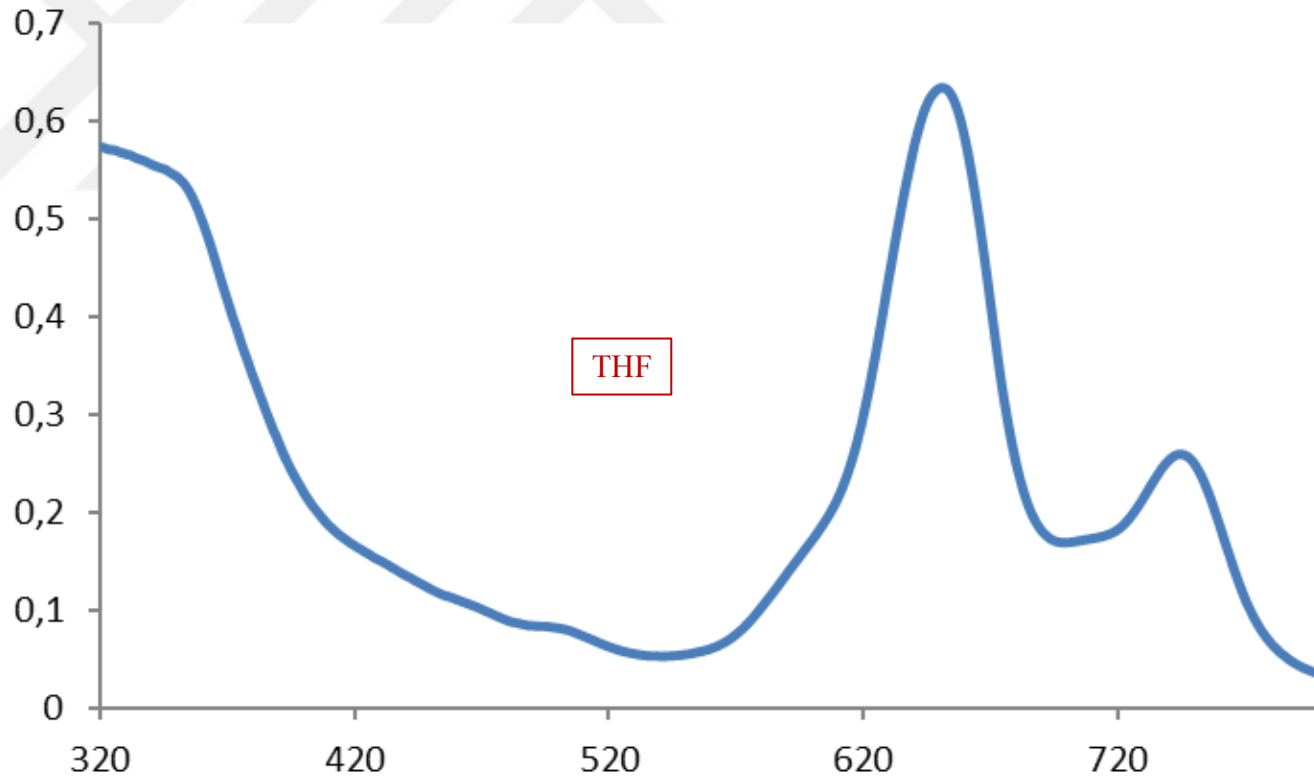
Şekil A.32 : ZnPc3a bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



Şekil A.33 : ZnPc3a bileşiğinin UV-vis spektrumu.



Şekil A.34 : Mn(Cl)Pc3b bileşiğinin kütle spektrumu.



Şekil A.34 : Mn(Cl)Pc3b bileşiğinin UV-vis spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Hilal ZENGİN UZUNMEHMETOĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 22.04.1986 İstanbul
E-posta : hilalzboun@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2011, Boğaziçi Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği
- **Yüksek Lisans** : 2013, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Uzunmehmetoğlu, H.Z.**, Kaya, K., Koca, A., Altındal, A., Bayır, Z.A., Electrochemical, spectroelectrochemical, and dielectric properties of metallophthalocyanines bearing redox active cobalt and manganese, *Inorganica Chimica Acta*, 459; 51–62, 2017.
- Bayır, Z.A., **Zengin, H.**, Yenilmez, H.Y., Koca, Metallophthalocyanines Non-peripherally Substituted with 4-Phenylthiazole-2-thiol. *International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry*, 10-14 Temmuz, 2016, Seul, Kore.
- Yenilmez, H.Y., **Zengin, H.**, Koca, A. Bayır, Z.A., Non-peripheral metallophthalocyanines containing thiazole moieties: Synthesis, electrochemical properties. *20. Frühjahrssymposium JungChemikerForum*, 21-24 Mart, 2018, Konstanz, Almanya.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Zengin, H., Yenilmez, H.Y., Burat, A.K., Bayır, Z.A.** 2014. Microwave Assisted Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines. *IUPAC 2013 - 44th World Chemistry Congress*, 2014, Istanbul, Turkey.
- **Zengin, H., Yenilmez, H.Y., Burat, A.K., Bayır, Z.A.** 2014. Synthesis and characterization of novel 2-{{2-(dimethylamino)ethyl}(methyl)amino} ethoxy-substituted metallophthalocyanines, *Turkish Journal of Chemistry*, 38, 1094 – 1101.

