



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**DİNÜKLEER KAPAKLI TİPTE BİR ÇİNKO
FTALOSİYANİN KOMPLEKSİNİN
ELEKTROKİMYASAL,
SPEKTROELEKTROKİMYASAL,
FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DİCLE ATILMIŞ

520717006

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

EŞ-DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Efe Baturhan ORMAN

İSTANBUL, 2021



MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES
IN PURE AND APPLIED SCIENCES



**INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL,
SPECTROELECTROCHEMICAL,
PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL
PROPERTIES OF THE COMPLEX OF
DINUCLEAR CLAMSHELL TYPE ZINC
PHTHALOCYANINE**

DİCLE ATILMIŞ

520717006

MASTER THESIS

Department of Chemistry

Physical Chemistry Programme

CONSULTANT

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

CO-CONSULTANT

Dr. Öğr. Üyesi Efe Baturhan ORMAN

İSTANBUL, 2021

TEŞEKKÜR

Dinükleer kapaklı tipte bir çinko ftalosiyanın kompleksinin elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelendiği bu tez Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAPKO) FEN-C-YLP-080519-0166 proje desteği ile desteklenmiştir. Çalışmada yer alan deneysel ölçümler Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Elektrokimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

Çok değerli danışmanım Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA ve eş danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Efe Baturhan ORMAN'a;

Araştırmalarım sırasında laboratuvarında yardımları ve güler yüzleriyle bana destek olan araştırma grubumuz üyeleri ve okul arkadaşlarım; Tarifa KANİZ, Berfin HURAIİBAT, Arş. Gör. Mücahit ÖZDEMİR, Özgün AKDAĞ'a;

Çalışmalarım sırasında yardımları geçen değerli hocalarım Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ, Prof. Dr. Zafer Odabaş, Dr. Öğr. Üyesi Baybars KÖKSOY, Arş. Gör. Dr. Vedat SARIBOĞA 'ya;

Çalışmalarımda kullandığım yeni ftalosiyanın türevlerinin sentezinde emeği geçen değerli hocalarım Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL, Arş. Gör. Dr. Sebile Işık BÜYÜKEKŞİ 'ye

Her zaman destek olan Aileme;

Teşekkür ederim.

Ağustos 2021

Dicle ATILMIŞ

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	iii
ÖZET	v
SUMMARY	vii
SEMBOLLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
TABLO LİSTESİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ftalosiyaninler	2
1.1.1. Ftalosiyaninlerin Yapısal Özellikleri	3
1.1.2. Ftalosiyaninlerin Çeşitleri	5
1.1.3. Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	9
1.1.4. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri	11
1.2. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları	12
1.2.1. Ftalosiyaninlerin Elektrokimyasal Özellikleri ve Uygulamaları	13
1.2.2. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri ve Uygulamaları	17
1.2.3. Ftalosiyaninlerin Fotofiziksel Özellikleri ve Uygulamaları	22
1.2.4. Ftalosiyaninlerin Fotokimyasal Özellikleri ve Uygulamaları.....	26
1.2.5. Ftalosiyaninlerin Fotodinamik Terapi Alanındaki Uygulamaları.....	29
1.2.6. Ftalosiyaninlerin Elektrokromik Özellikleri ve Uygulamaları	33
2. MATERYAL ve YÖNTEM	37
2.1. Materyal.....	37
2.1.1. Kimyasal maddeler ve reaktifler	37
2.1.2. Kullanılan elektrotlar ve malzemeler.....	38
2.1.3. Kullanılan cihazlar	40
2.2. Yöntem	42
2.2.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler.....	42
2.2.2. Çözelti ortamında gerçekleşen elektrokimyasal ve eş zamanlı spektroelettrokimyasal ölçümler.....	43
2.2.2.1. Elektrokimyasal ölçümler	43
2.2.2.2. Eş Zamanlı Spektroelettrokimyasal ölçümler	43
2.2.3. ITO film ile gerçekleştirilen ölçümler	44
2.2.3.1. ITO film elektrotunun sprej film tekniği ile ince filmlerinin hazırlanması	44

2.2.3.2. ITO film üzerinde gerçekleşen Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümü ve TGA Ölçümü.....	44
2.2.3.3. ITO film üzerinde gerçekleşen elektrokimyasal ölçümler.....	44
2.2.4. Fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümler.....	45
2.2.4.1. Fotofiziksel ölçümler	45
2.2.4.2. Fotokimyasal ölçümler.....	45
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
3.1. Kapaklı Tipte Dinükleer Çinko Ftalosiyanın Kompleksi ile Yapılan Çalışmalar	47
3.1.1. Çözelti ortamında kapaklı tipte dinükleer çinko ftalosiyanın kompleksinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışlarının incelenmesi	48
3.1.2. Katı ortamda kapaklı tipte dinükleer çinko ftalosiyanın kompleksinin yüzey morfolojisinin incelenmesi.....	58
3.1.3. Çözelti ortamında kapaklı tipte dinükleer çinko ftalosiyanın kompleksinin fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlarının incelenmesi	59
3.1.4. Katı ortamda kapaklı tipte dinükleer çinko ftalosiyanın termo gravimetrik analizi.....	65
4. SONUÇLAR.....	67
KAYNAKLAR.....	69
EKLER	85

ÖZET

DİNÜKLEER KAPAKLI TİPTE BİR ÇİNKO FTALOSİYANİN KOMPLEKSİNİN ELEKTROKİMYASAL, SPEKTROELEKTROKİMYASAL, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ftalosiyanimler, çoklu ve tersinir elektron transfer özellikleri gösteren 18π -elektron düzenine sahip, aromatik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin sentezinin teknolojik uygulamalardaki işlevselliği önemini korumaktadır. Bu hedeflere yönelik değişik metaller ve substitüe gruplar içeren ftalosiyanimler araştırmacılar tarafından tasarlanmaktadır. Bu modifikasyonların bileşiğe katmış oldukları özelliklerin anlaşılması sentezlenen bileşiklerin teknolojik uygulamalardaki yerini belirlemektedir.

Özellikle sahip oldukları zengin redoks kimyaları ve spektral değişimleri ile bu bileşikler, elektrokatalitik ve elektrokromik çalışmalarda yer alırlar. Ayrıca ftalosiyanimlerin görünür ışığın düşük enerjili bölgesinde sergilemiş oldukları zengin elektronik ve optik özellikleri ve bu özelliklerin amaca göre modifiye edilebilmesi, son dönemde klasik boyar madde olarak kullanımlarının dışında, fotodinamik kanser tedavisinde fotoduyarlaştırıcı olarak yer almalarına sebep olmuştur.

Ftalosiyanim türevlerinin teknolojik uygulamalarda etkin olarak kullanılma potansiyellerini anlamak adına, bu tez çalışması gerçekleştirilmiştir. Öncelikle kapaklı tipte dinükleer çinko ftalosiyanim kompleksinin termal kararlılıklarının tayini termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizi gerçekleştirilen ftalosiyanim kompleksinin; voltametrik, eş zamanlı spektroeletrokimyasal ve eş zamanlı elektrokolorimetrik özellikleri ile elektrokimyasal karakterizasyonu tamamlanmıştır. Bu tez çalışmasında kullanılan kapaklı tipte dinükleer çinko ftalosiyanim kompleksinin sahip oldukları zengin redoks özellikleri ve bu eş zamanlı ölçümler sırasında sergilemiş oldukları net spektral değişimleri ile elektro-optik geçişlere oldukça uygun makro yapılar oldukları anlaşılmıştır. Teknolojik uygulamalar için gerekli olan bu özelliklerin belirlenmesi, bu komplekslerin tercih edilme potansiyellerinin belirlenmesi adına oldukça önemli olduğu açıktır. Bunun için hem çözelti ortamında hem de katı ITO (indiyum kalay oksit) film elektrot yüzeyinde bazı uygulamalar gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk basamağında çözelti ortamında gerçekleştirilen elektrokimyasal karakterizasyonlara ek olarak fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiş ve

fotodinamik kanser tedavisinde fotoduyarlaştırıcı (ışığa hassas kimyasal ajan) olarak kullanılabilir potansiyele sahip olup olmadığı tespit edilmiştir.

Çalışmanın ikinci basamağında bu çinko kompleksinin sulu çalışma ortamında katı ITO film üzerinde dökme (sprey) filmleri elde edilmiştir. Bu ince filmlerin yüzey karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılmıştır. Elektrokromik malzeme olarak kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla, redoks süreçlerine eşlik eden spektral değişimleri ve renk geçişleri araştırılmıştır. Bu nedenle, sentezlenmiş kompleksin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi, bir takım teknolojik alanlardaki kullanılabilirliklerinin belirlenmesi açısından çok önemlidir.

Ağustos 2021

Dicle ATILMIŞ

SUMMARY

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL, SPECTROELECTROCHEMICAL, PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF THE COMPLEX OF DINUCLEAR CLAMSHELL TYPE ZINC PHTHALOCYANINE

Phthalocyanines are aromatic compounds with an 18 π -electron arrangement that exhibit multiple and reversible electron transfer properties. The functionality of the synthesis of these compounds in technological applications maintains its importance. Phthalocyanines containing different metals and substituted groups are designed by researchers for these goals. Understanding the properties that these modifications add to the compound determines the place of the synthesized compounds in technological applications.

These compounds, especially with their rich redox chemistry and spectral changes, take part in electrocatalytic and electrochromic studies. In addition, the rich electronic and optical properties of phthalocyanines in the low-energy region of visible light and the ability to modify these properties according to the purpose have recently caused them to be included as photo-sensitizers in photodynamic cancer treatment, apart from their use as classical dyestuffs.

This thesis study has been carried out in order to understand the potential of phthalocyanine derivatives to be used effectively in technological applications. First of all, the determination of the thermal stability of the capped type dinuclear zinc phthalocyanine complex was performed by thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis. This analysis of the phthalocyanine complex; electrochemical characterization with its voltammetric, in-situ spectroelectrochemical and in-situ electrocolorimetric properties has been elucidated. As a result of these measurements, it has been understood that the binuclear clamshell-type zinc phthalocyanine complex used in this thesis is macrostructures that are very suitable for electro-optical transitions due to its rich redox properties and the clear spectral changes they exhibited during these measurements.

It is clear that determining these features required for technological applications is very important in determining the preference potential of these complexes. For this, some

applications have been carried out both in solution medium and on the ITO solid film electrode surface.

Firstly, in addition to the electrochemical characterizations carried out in solution medium, its photophysical and photochemical properties were examined and it was determined whether it has the potential to be used as a photosensitizer (photosensitive chemical agent) in photodynamic cancer treatment.

Secondly; Cast (spray) ITO films of this zinc complex on solid film in aqueous working environment were obtained. Scanning electron microscopy (SEM) was used for the surface characterization of these thin films. In order to evaluate its usability as an electrochromic material, spectral changes and color transitions accompanying redox processes were investigated. Therefore, determining the electrochemical properties of the synthesized complex is very important in determining its usability in these different technological fields.

Ağustos 2021

Dicle ATILMIŞ

SEMBOLLER

e^-	: Elektron
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
π	: Pi
σ	: Sigma
mV	: Milivolt
J_L	: Akım yoğunluğu
E_p	: Pik potansiyelleri
$E_{1/2}$: Yarı pik potansiyeli
ΔE_p	: Pik potansiyel ayrımları
I_{pk}	: Katodik pik akımı
I_{pa}	: Anodik pik akımı
V	: Tarama hızı
I_{pa}/I_{pk}	: Pik akımları oranı
λ	: Dalga boyu
D	: Difüzyon katsayısı
n	: Aktarılan elektron sayısı
E_o	: Başlama potansiyeli
\sim	: Yaklaşık
M	: Molarite
$\%T$: Yüzde ışık geçirgenliği
Abs	: Absorbans
$\%Ref$: Yüzde yansıtması
Δ	: Delta
ϵ	: Epsilon
Φ	: Fi
I_{abs}	: Absorbans akımı
s	: singlet
Hz	: Hertz
α	: Alfa
nm	: Nanometre

KISALTMALAR

I	: Akım
M	: Metal
Pc	: Ftalosiyenin
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
MPc	: Metal Ftalosiyenin
Zn₂Pc₂	: Dinükleer Kapaklı Tipte Çinko Ftalosiyenin
CV	: Dönüşümlü Voltometri
SWV	: Kare dalga voltametrisi
BQ	: p-benzokinon
CC	: Krono Kulometri
DCE	: Doymuş Kalomel Elektrot
DSCA	: İki basamaklı kronoamperometri
CA	: Kronoamperometri
MultiCA	: Çok adımlı kronoamperometri
RCA	: Tekrarlayan adımlı kronoamperometri
SCA	: Spektrokronoamperometrik
PDT	: Fotodinamik Terapi
PS	: Fotouyarıcı
ITO	: İndiyum kalay oksit
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
MLCT	: Metalden liganda yük transferi
DKE	: Doymuş kalomel elektrot
TBAP	: Tetrabütülamonyumperklorat
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DCM	: Diklorometan
DMF	: N,N-dimetilformamid
UV	: Morötesi/Ultraviole
UV-Vis	: Morötesi-görünür alan/Ultraviole-Visible
IR	: Kıızıl ötesi/Infrared
NIR	: Yakın kızıl ötesi
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskopu
TGA	:Termo gravimetrik analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Ftalonitril türevleri.	2
Şekil 1.2 Hemoglobın ve klorofil-A bileşiklerinin yapıları.....	3
Şekil 1.3 Pc'in A)metalsız, B)metalli Periferal''2,3,9,10,16.17.23.24'' Non-periferal''1,4,8,11,15,18,22,25'' konumlar.	4
Şekil 1.4 A ve B'de gösterilen bileşikler tetra-sübstitüe Pc'lere örnektir [24].....	5
Şekil 1.5 Okta-sübstitüe Pc'lere örnek.	6
Şekil 1.6 Pc bileşiklerinden, mononükleer ve dinükleer yapılarına örnek [30, 31].	7
Şekil 1.7 Dinükleer kapaklı tipte çinko ftalosiyanın [12].....	8
Şekil 1.8 Sandviç Pc komplekslerinin yapısının A ve B'deki örnekleri [33].....	8
Şekil 1.9 Pc'lerin adlandırılmasının şematik gösterimi [34].	9
Şekil 1.10 Pc bileşiğinin görüntüsü.	10
Şekil 1.11 Pc'in molekülünün A, B, C'deki geometrik yapısı.	10
Şekil 1.12 J tipi ve H tipi agregasyon piklerinin görünüşü [44].....	11
Şekil 1.13 Agregasyona uğramış Pc bileşiği (A), Agregasyona uğramamış Pc bileşiği (B) 3 boyutlu çizilmiş şekli.	12
Şekil 1.14 Pc'lerin kullanıldığı alanların şematik gösterimi.	13
Şekil 1.15 Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırıldığı şema.....	14
Şekil 1.16 Pc molekülünün örnek dönüşümlü voltamogramı.....	15
Şekil 1.17 Kare dalga voltametri örneği voltamogramı.....	16
Şekil 1.18 Metalli ve metalsız Pc'lerin UV-Vis adsorpsiyon pikleri.	17
Şekil 1.19 MPC'lerin basitleştirilmiş enerji diagramı.	18
Şekil 1.20 Tipik A) hipsokromik ve B) batokromik pikler için örnek UV-Vis grafiği..	19
Şekil 1.21 Spektrofotometrik Analiz Yöntemleri sınıflandırması.....	20
Şekil 1.22 Bir ışın demetinin absorblayıcı çözeltilerden geçerken zayıflaması [69].....	21
Şekil 1.23 Beer-Lambert denklemi.....	22
Şekil 1.24 Jalonski diyagramı.....	25
Şekil 1.25 Singlet oksijenin doğal süreci.	27
Şekil 1.26 PDT kanser tedavisi için nasıl uygulandığını gösteriyor.	29
Şekil 1.27 Fotoduyarlayıcısının Tip I ve Tip II tepkime mekanizmaları.....	32
Şekil 1.28 TGA kütle kaybı zaman/sıcaklık grafiği [96].....	34
Şekil 2.1 Dinükleer kapaklı tipte Zn ₂ Pc ₂	37
Şekil 2.2 Zn ₂ Pc ₂ 'nin elektrokimyasal analizi esnasında kalp tipi hücre görüntüsü.....	39
Şekil 2.3 Zn ₂ Pc ₂ 'nin spektroeletrokimyasal analizi esnasında hücre görüntüsü.....	39
Şekil 2.4 Gamry Referans 600 potansiyotat/galvanostat ve Ocean Optics HR2000+ model UV-Vis spektrofotometre cihazları.	40
Şekil 2.5 Shimadzu UV-2450 UV-Visible Spektrofotometre.	40
Şekil 2.6 Hitachi F-7000 Floresans Spektrofotometre.	41
Şekil 2.7 Quanta Feg 450.	41
Şekil 2.8 Seiko SII DTA/TG 6300.	41
Şekil 2.9 Işık ortamı.	45
Şekil 3.1 Katı Zn ₂ Pc ₂ 'nin DCM solventi ile oluşan karışımı.	47
Şekil 3.2 Zn ₂ Pc ₂ 'nin DCM/TBAP'de (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.	50
Şekil 3.3 Zn ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.0x10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamında.....	53
Şekil 3.4 Zn ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.	54

Şekil 3.5 Zn ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.	55
Şekil 3.6 Zn ₂ Pc ₂ 'nin (A) indirgenme prosesi sonunda, (B) yükseltgenme prosesi sonunda ve (C) elektroliz yapılmadan renk değişimleri.	57
Şekil 3.7 Zn ₂ Pc ₂ 'nin ITO elektrot üzerinde, LiClO ₄ -ACN sisteminde kaydedilen dönüşümlü voltamogramı.	57
Şekil 3.8 Zn ₂ Pc ₂ kaplı ITO'nun (A) 500 nm'deki yüzey SEM görüntüsü ve (B) 1µm'deki kalınlık SEM görüntüsü.	58
Şekil 3.9 Zn ₂ Pc ₂ bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-Vis spektrumları.	59
Şekil 3.10 Zn ₂ Pc ₂ bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Vis spektrum değişimi.	60
Şekil 3.11 Standart çinko singlet oksijen grafiği.	60
Şekil 3.12 Zn ₂ Pc ₂ 'nin bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ _{ex} : 631 nm = floresans).	61
Şekil 3.13 Zn ₂ Pc ₂ bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Vis spektrumu değişimi.	61
Şekil 3.14 Zn ₂ Pc ₂ bileşiğinin benzokinon sönmüleme spektrumu (Çözücü: DMF).	63
Şekil 3.15 Zn ₂ Pc ₂ bileşiğinin floresans ömrü.	64
Şekil 3.16 Zn ₂ Pc ₂ transmittans alfa.	64
Şekil 3.17 Zn ₂ Pc ₂ bileşiğinin hava atmosferinde TGA eğrisi.	65
Şekil 3.18 Zn ₂ Pc ₂ bileşiğinin hava atmosferinde 23 °C'den başlayan TGA eğrisi.	66

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Elektrokromik Malzeme Türleri ve Uygulama Alanları	33
Tablo 2.1 Çalışmalar için kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri.....	38
Tablo 3.1 Kompleks ftalosiyanınin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler (DKE'ye göre).	49
Tablo 3.2 Zn_2Pc_2 ve 1'e bileşiklerine ait ölçüm değerleri.....	62





1. GİRİŞ

Sentetik yollarla elde edilen tetrapireol türevi bir bileşik olan Pc'ler, araştırmacıların yüksek teknoloji malzemesi olarak istenilen özellikleri veren 18 π -elektronlu sistemli, aromatik makrosiklik moleküllerdir [1]. Yüksek simetri özelliği, düzlemsellik ve iki boyutlu π -elektron delokalizasyonuna sahip oldukları için üstün optik ve elektriksel davranış gösterirler. Kimyasal ve termal dayanıklılıkları yüksek bileşiklerdir. Donör oldukları gibi akseptör olma yetenekleri de katalitik özelliklerinin olduğunu gösterir [2].

Tüm bu özelliklerinden dolayı Pc bileşikleri malzeme biliminde kendisine geniş uygulama alanları bulmaktadır. Örneğin, fotodinamik terapi [3], optik bilgi depolama sistemleri [4], katalizörler [5], kimyasal sensörler [6], organik alan etkili transistörler [7], sıvı kristal malzemeler [8], non-lineer optik malzemeler [9], Langmuir-Blodgett filmleri [10] gibi birçok uygulama alanları vardır.

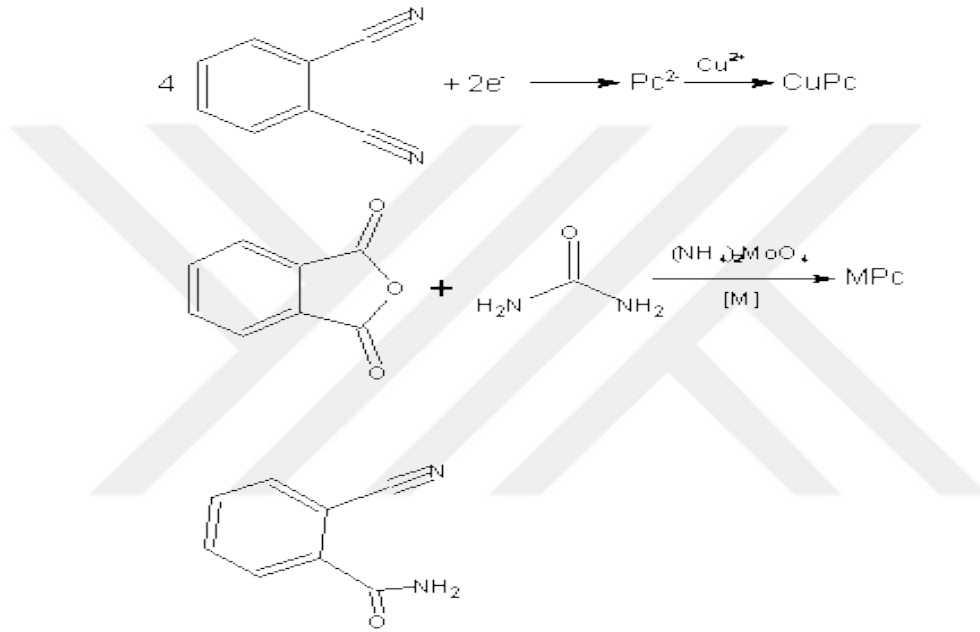
Pc'ler merkezlerinde bulunan boşluk ile periyodik cetveldeki hemen hemen tüm metal iyonları ile koordinasyon kompleksi oluşturabilmektedirler. Zengin koordinasyon kimyası sayesinde günümüze kadar yüzlerce çeşit metalli, metalsiz kompleksleri bulunmaktadır. Ayrıca, halka merkezinde yer alan metalin ve süstitüentlerin değiştirilmesi çoğu zaman Pc'lerin elektrokimyasal, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerini etkilemektedir [11].

Bu makromoleküler yapıların elektrokimyasal özelliklerinin anlaşılması, Pc'lerin teknolojik uygulamalarda kullanılmalarının artması açısından oldukça etkilidir. Bu nedenle, sentezi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilen Pc bileşiklerinin [12] elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve aydınlatılması büyük önem taşımaktadır [13].

Bu tez çalışmasında; Pc bileşiğinin spektroeletrokimyasal ölçümler ile desteklenen voltametrik ölçümleri, polar ve non-polar çözücü sistemlerinde gerçekleştirilmiş ve söz konusu Pc bileşiğinin, morfolojik, elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, fotofiziksel, fotokimyasal ve elektrokromik özellikleri araştırılmıştır.

1.1. Ftalosiyaninler

Keşfi 1907'lere dayanan Pc bileşiğinin oluşumu, Braun ve Tcherniac'ın yaptığı deneysel çalışmaların birinde Asetik Anhidrit ve Ftalimid'den o-siyanobenzamid sentezlenirken safsızlık sonrası kazara bulunmasıyla, mavi bir bileşik olarak bildirilmiştir. Pc maddesinin adı, Yunan dilinde kullanılan naphtha (mineral yağı) ve cyanine (koyu mavi) kelimeleri birleşiminden türemiştir [14].



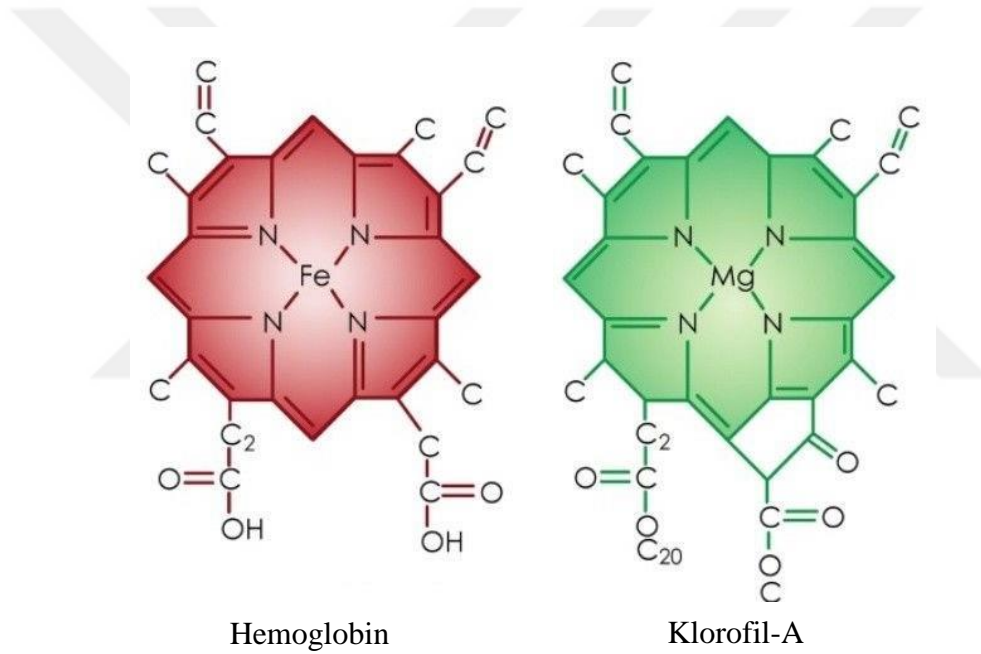
Şekil 1.1 Ftalonitril türevleri.

1920'lerin sonunda İsviçreli araştırmacılar, o-dibromobenzenin ftalonitrile dönüştürülmeye çalışılmasında, bakır ftalosiyanin, bakır naftalosiyanin ve bakır oktametilftalosiyanin'i keşfettiler. Aynı yıl, İskoçya'daki Grangemouth'ın İskoç Boyalar'ında (daha sonra ICI) demir ftalosiyanin tespit edildi. 1934 yılına kadar Sir Patrick Linstead, demir ftalosiyaninlerin kimyasal ve yapısal özelliklerini tanımladı. Günümüze kadar gelinen noktada ise Pc'lerin merkez boşluğuna periyodik tabloda yetmişten fazla element ile aromatik yapının periferal ve non-periferal konumlarına ise çeşitli sübstitüentler bağlanmasıyla farklı kombinasyonlarda kompleks oluşturulmuştur. Çok çeşitli grupların benzen halkasına periferal veya non-periferal konumlarına bağlanmasıyla oluşan Pc'lere katalitik, elektrokromik, elektriksel iletkenlik, fotovoltaiik, fotoiletkenlik, ışık absorpsiyonu, fotouyarıcı vb. fiziksel ve kimyasal özellikler

kazandırılabilir. Bu özellikler sayesinde oluşan kompleksler farklılıkları nedeniyle birçok alanda kullanılmış ve birçok alana fayda sağlamışlardır [15].

1.1.1. Ftalosiyaninlerin Yapısal Özellikleri

Makromoleküler maddeler sınıfında yer alan Pc'ler; B₁₂ vitamini, hemoglobin ve klorofil gibi doğal porfirinlere yapısal benzerlikleri nedeniyle ilgi çekmektedirler. Ancak doğada bulunmayıp laboratuvar ortamında sentetik yollarla elde edilirler [16]. Doğadaki benzerlerinden farklı olarak dört adet pirol yapısına eklenmiş benzen halkaları içerirler (Şekil 1.2).

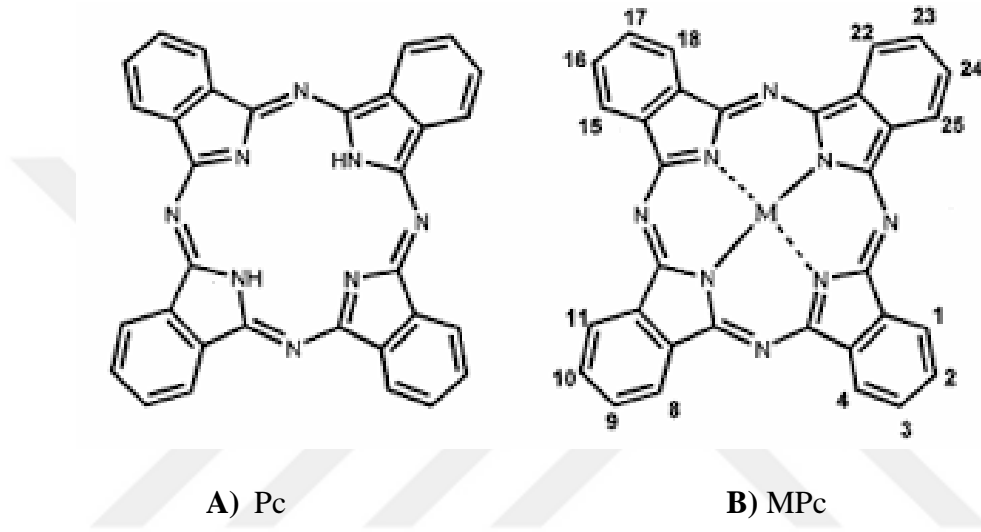


Şekil 1.2 Hemoglobin ve klorofil-A bileşiklerinin yapıları.

Pc'ler mezo konumlardaki azot atomlarıyla birbirlerine bağlanan 4 tane izoindol ünitesinden oluşan makroheterohalkalı bileşiklerdir.

Makrosiklik yapının indirgenme-yükseltgenme veya fotokimyasal özellikleri, Pc kompleksine bağlanmış metalin yapısına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır. Pc'ler, Ftalonitril, Ftalik Anhidrit, Ftalimid veya bunların türevleri ile metal tuzları arasındaki çeşitli reaksiyonlardan elde edilirler [17].

Aşağıdaki **Şekil 1.3**' de periferal ve non-periferal pozisyonlarda metalli ve metallsiz Pc kompleksleri görölmektedir. Pc halka yapısı üzerinde benzen üniteleri 16 farklı konumda bulunmaktadır. Benzo grubunun halkaya uzak konumları periferal konum (2,3,9,10,16,17,23,24,), yakın konumları ise non-periferal konum (1,4,8,11,15,18,22,25) olarak adlandırılmaktadır. Mezo konum ise izoiminoindolün ünitelerini bağlayan köprü azotlara denir.



Şekil 1.3 Pc'in A)metallsiz, B)metalli Periferal''2,3,9,10,16.17.23.24'' Non-periferal''1,4,8,11,15,18,22,25''konumlar.

Pc molekülünün merkezinde bulunan bileşik bir indol izomeri hidrojen atomları, ortamda bulunan metal iyonlarıyla yer değiştirme tepkimesi gerçekleştirir ve metalli Pc'leri oluştururlar. Ürün verimi açısından metalli ve metallsiz Pc'ler kıyaslandığında metalli Pc eldesi yüksek verimle gerçekleşmektedir.

1.1.2. Ftalosiyeninlerin Çeşitleri

Sağlam yapıdaki koyu mavi ve koyu yeşilin tonlarındaki Pc ilk sentezlerinden günümüze kadar;

◆Mononükleer

◆Dinükleer

◆Dinükleer clamshell

◆Sandviç

◆Trinükleer

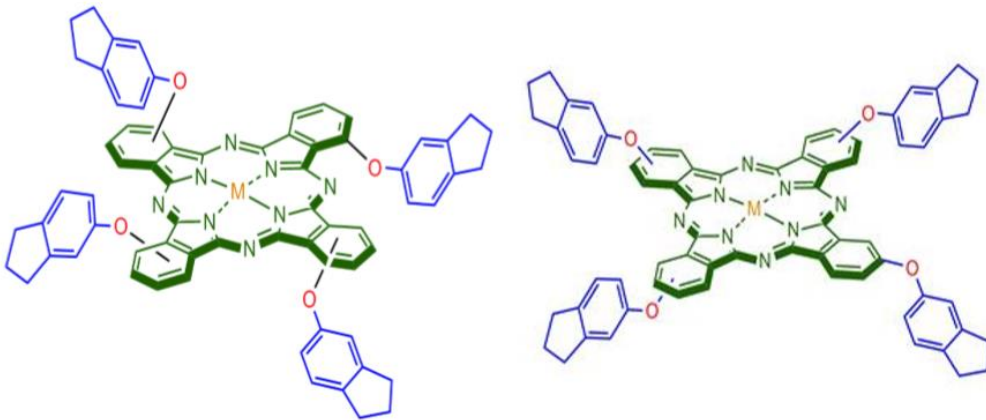
◆Tetranükleer

◆Pentanükleer

◆Oktanükleer Pc'ler gibi çeşitli yapıda birçok kompleks makromolekül sentezlenmiştir [18-22].

Mononükleer Ftalosiyeninler

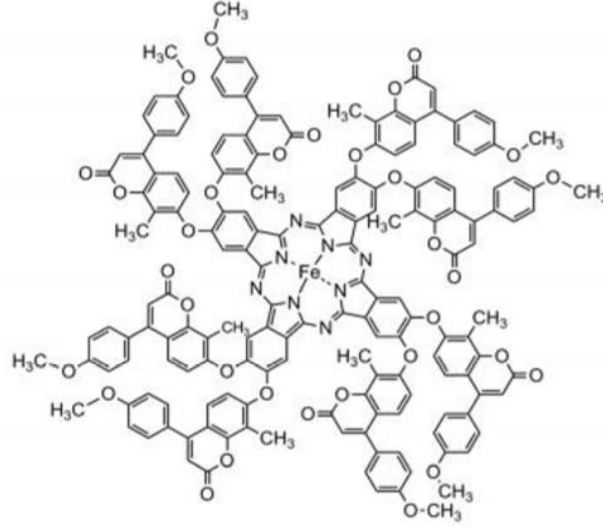
Mononükleer Pc'lere örnek olarak tetra ve okta Pc'ler verilebilir. Tetra süstitüe Pc'lerin sentezinin genel mantığında dört adet tetra ftalonitrilin tetramerizasyonu ile oluşmuş izomer karışımı (C_{4h} , C_s , C_{2v} ve D_{2h}) olan yapılar vardır. Bu yapılar süstitüe grubun bağlandığı pozisyona göre periferel ve non periferel olmak üzere 2'ye ayrılır [23].



A) 2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi beta-tetra B) 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi.

Şekil 1.4 A ve B'de gösterilen bileşikler tetra-süstitüe Pc'lere örnektir [24].

Şekil 1.4'de görülen örnek 2,3-dihidro-1H-inden-5-iloksi beta-tetra ve 2,3-dihidro-1h-inden-5-iloksi Pc'lerin en yaygın kullanılan türü tetra-substitüe tip mononükleer'lerdir [25]. Okta süstitüe Pc'lerin sentezi, disübstitüe ftalonitril bileşiklerinin her bir kola 2, toplamda 8 süstitüent kullanılarak gerçekleştirilir. Tetraya benzer şekilde hem periferel hemde periferel olmayan pozisyonundan türevleri mevcuttur [26].

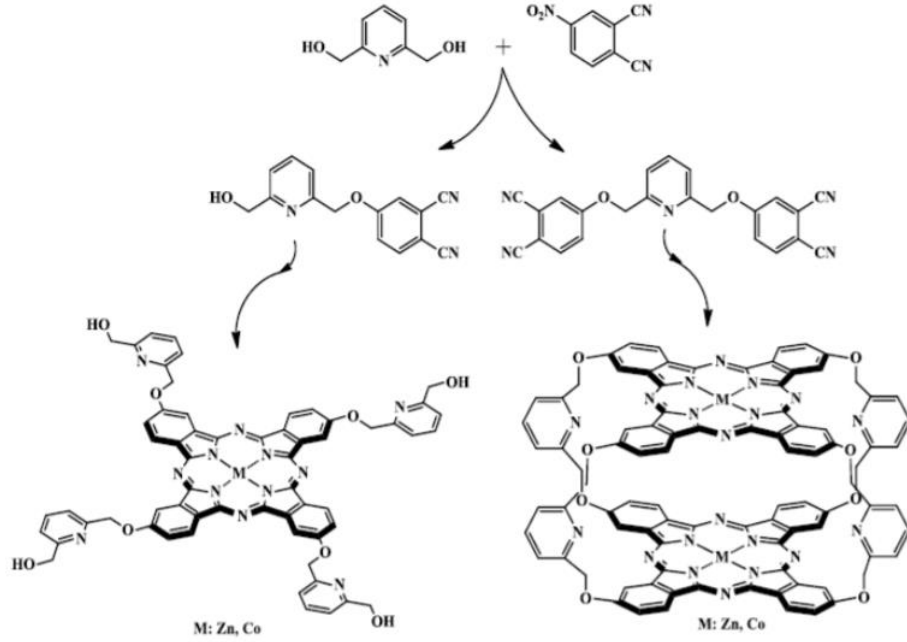


Şekil 1.5 Okta-sübstitüe Pc'lere örnek.

Şekil 1.5'de görülen örnek Prof. Dr. Zafer ODABAŞ ve çalışma grubuyla sentezlenmiş okta süstitüe Pc örneğidir [27]. Tetra-sübstitüe Pc'ler izomer karışımı olmalarına karşın okta-sübstitüe Pc'ler tek izomerdir bu özellikleri okta süstitüe Pc'lerin bazı alanlarda (elektrokimyasal ve PDT) tercih edilme sebebidir [18, 28] .

Dinükleer Ftalosiyeninler

Bağlanma şekilleri Pc halkalarının farklı özellikli olmasına neden olmaktadır. Mononükleer Pc'lerin alfa pozisyonunda sübtitiüsyon sayısı tetradan oktaya çıkarıldığında iki farklı Pc ürünü oluşabilir, fakat beta pozisyonunda bu durum gerçekleştiğinde kararlı dinükleer tip Pc bileşikleri oluşmaktadır [29].

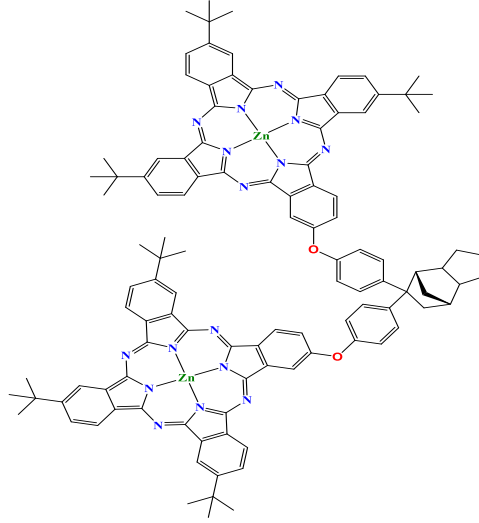


Şekil 1.6 Pc bileşiklerinden, mononükleer ve dinükleer yapılarına örnek [30, 31].

Dinükleer Clamshell Ftalosiyanınlar

Pc halkalarının birbirleri ile moleküllerarası π - π^* etkileşimleri elektrokimyasal davranışlarını etkilemektedir. Mono Pc'lerle karşılaştırıldığında göstermiş oldukları benzersiz elektrokimyasal özellikler nedeniyle olası teknolojik uygulamalar için modifikasyonlara açık olduklarını göstermektedir. Son yıllarda yapılan araştırmalar, özellikle dinükleer Pc bileşiklerinden sandviç tipi olanların görüntü sistemleri için aday, top tipi olanların ise sahip oldukları elektrokatalitik özellikler sonucu yakıt pili uygulamalarında katodik elektrot malzeme olarak kullanılabilir olduklarını göstermektedir.

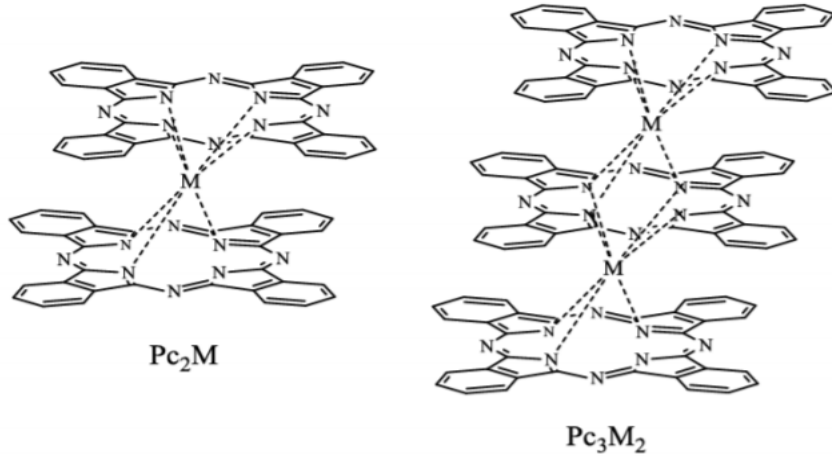
Şekil 1.7'deki Pc sentezini Prof. Dr. Abdurrahman Şengül ve ekibinin hazırladığı dinükleer kapaklı tipte ZnPc maddesi aynı zamanda bu tez konusunda karakterize edilen maddedir [12].



Şekil 1.7 Dinükleer kapaklı tipte çinko ftalosiyanın [12].

Sandviç ftalosiyanınlar

Sandviç tipi Pc'ler merkezi metal iyonu **Şekil 1.8**'deki gibi iki Pc halkası arasında bulunan çift katlı komplekslerdir. Sandviç tipi Pc kompleksleri uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitril türevlerinden elde edilmektedir [32].

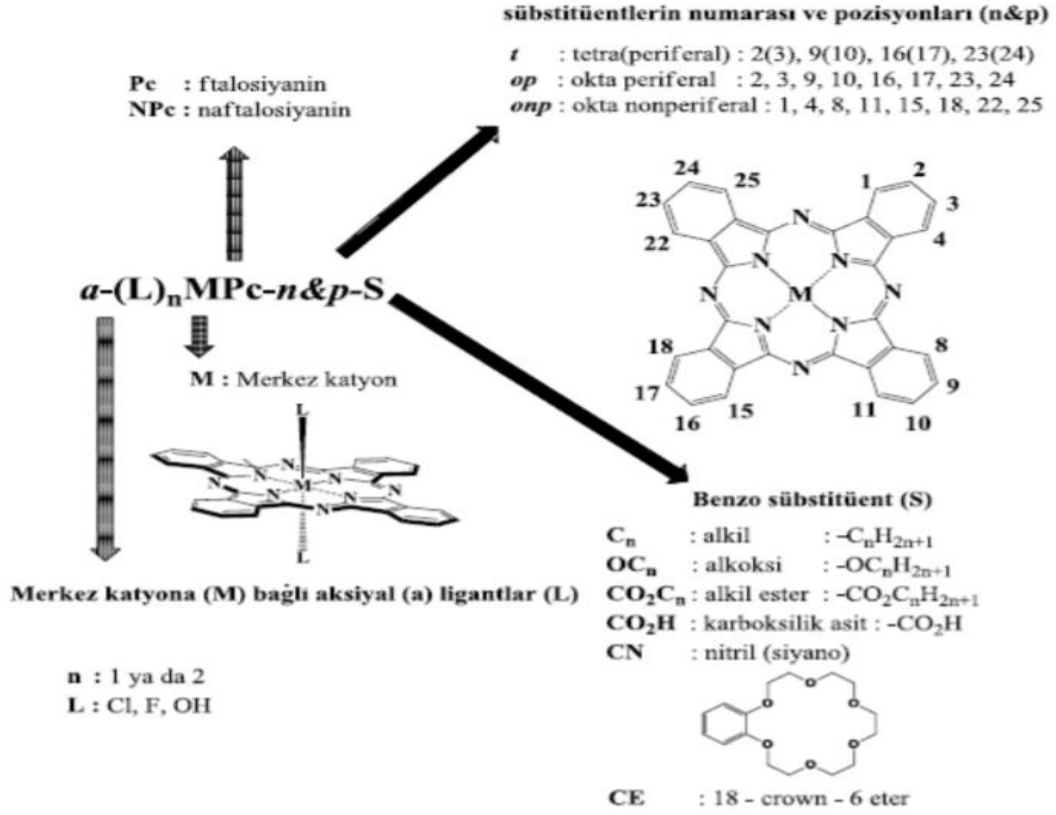


A) Dinükleer Pc

B) Trinükleer Pc

Şekil 1.8 Sandviç Pc komplekslerinin yapısının A ve B'deki örnekleri [33].

Polinükleer ftalosiyanimler



Şekil 1.9 Pc'lerin adlandırılmasının şematik gösterimi [34].

Pc'lerin birbirinden farklı onlarca çeşit tiplerinin olması, halka sistemine çok miktarda ve çeşitte sübstitüentlerin dahil edilebilirliğinden kaynaklanır. Önemli derecede etkiyi görmemizi, merkez metalin aksiyel pozisyonuna çeşitli sübstitüentlerin bağlanması ve Pc'leri farklılaştırması sağlar [35]. Bu sübstitüentler halkaya farklı kimyasal ve fiziksel özellikler kazandırır [36].

1.1.3. Ftalosiyanimlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

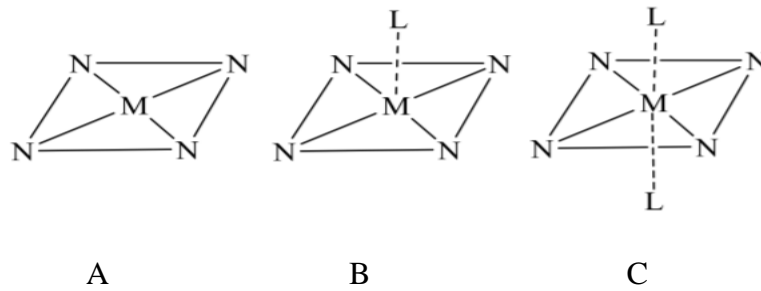
Pc'ler, renkleri yeşilden maviye doğru değişen katı, kararlı bileşiklerdir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri sübstitüentleri ve halka boşluklarındaki metal atomlarına bağlı değişiklikler gösterir fakat Pc'lerin genel olarak termal kararlılıkları çok yüksektir [37].



Şekil 1.10 Pc bileşiğinin görüntüsü.

Organik çözücülerde çözünürlükleri çok düşük olup, kuvvetli asit ve kuvvetli bazlara karşı dayanıklıdır. Ancak konstantre sülfürik asit, hidroflorik asit gibi asidik ortamlarda çözünürlükleri yüksektir. Bunun nedeni olarak köprü azot atomlarının asit tarafından protone olması gösterilebilir. Çözünürlük sorunu Pc moleküllerinin çeşitli gruplarla substitüe edilmesi ile aşılabilmektedir [38]. Özellikle periferik konumda substitüent içermeyen Pc'ler genelde organik çözücülerde çözünmezler ancak periferik pozisyonlara hacimli grupların eklenmesi ile organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırılabilir [39].

Metalli Pc'ler kare düzlemsel yapıda ve D_{4h} simetrisindedir **Şekil 1.11a**. Beş koordinasyonlu kare piramit yapı **Şekil 1.11b** metale çeşitli moleküllerin bağlanmasıyla olur. Moleküllerin metale bağlanmasının bir başka çeşidinden altı koordinasyonlu oktahedral yapı **Şekil 1.11c** da meydana gelir. Moleküllerin merkezine +2 değerlikli geçiş metalleri aynı düzlemde yerleşir. Yarıçapı daha büyük metaller halkanın dışına çıkar. Pc'lerin üçten daha büyük değerlikli metal iyonlarıyla da bir kompleks oluşturabilir. 0,3 Å'luk düzlemsellikten sapma olur. Pc bileşiğinin kalınlığı aşağı yukarı 3,4 Å civarındadır [40, 41].



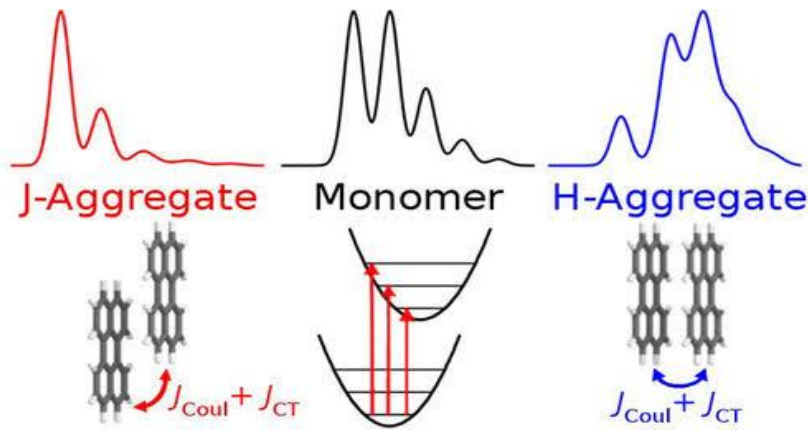
Şekil 1.11 Pc'in moleküllerinin A, B, C'deki geometrik yapısı.

Pc'lerin birçoğunun bir erime noktası yok denecek kadar azdır. Pc bileşikleri bu yapılarından dolayı havada 400-500 °C'ye kadar bozunmaya uğramazlar, 500 °C' civarında süblimleşme gösterirler. Vakumda ise metal kompleksleri 900 °C' den önce dekompoze olmazlar [42].

Pc molekülleri indirgenme ve yükseltgenmeye uğrayabilir ve bu tip reaksiyonlarda da katalizör olarak kullanılabilirler. Halka yapılarında sülfolanma gibi reaksiyonlar verebilirler.

1.1.4. Ftalosiyanıninlerin Agregasyon Özellikleri

Pc agregasyonu, iki veya daha fazla Pc molekülünün, bir çözelti içerisinde üst üste kümelenmesine denir. Bu makromoleküller üst üste istiflenerek kümeleniyorsa 'H tipi agregasyon' olarak adlandırılır ve bu tip agregasyonlar, Pc bileşiklerinin spektrumlarında maviye doğru bir kaymaya neden olur. Öte taraftan az da olsa Pc bileşikleri 'J tipi agregasyon' olarak isimlendirilen yan yana istiflenme şeklinde agregasyon gösterebilmektedir. Bu tür kümelenmeler spektrumda kırmızıya doğru bir kaymaya neden olur [43]. Moleküllerin üst üste aralarında 54,7° büyük açığa kümelenmesi J agregasyonu, küçük olması H agregasyonunu gösterir.



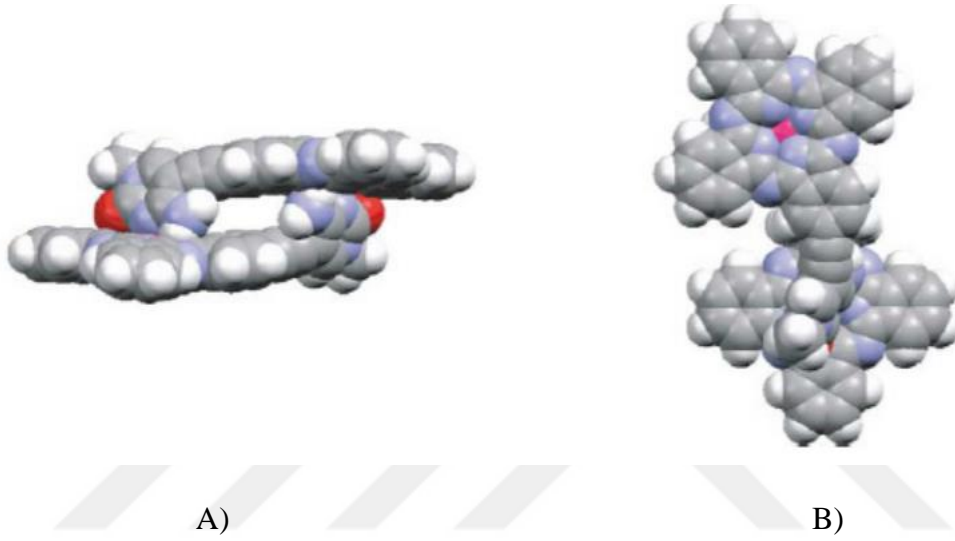
Şekil 1.12 J tipi ve H tipi agregasyon piklerinin görünüşü [44].

Agregasyon konsantrasyona, çözücünün doğasına, ikame edicilerin doğasına, karmaşık metal iyonlarına ve sıcaklığa bağlıdır.

Hem büyük hem de düzlemsel Pc'lerin konjüge π -elektron sistemine sahip olmaları kolay agregasyon eğilimi göstermesine sebep olur. Genellikle monomerdan dimere ve daha yüksek dereceli komplekslere doğru ilerleyen halkaların eş düzlemdeki ilişkisi olarak

agrega türler oluşturdukları bilinmektedir [45]. Bu agregasyon özelliğinin anlaşılması için çalışılan çözelti konsantrasyonu 10^{-5} M'dan daha yüksek değerlere çekilerek spektrumda Q bandı ve yanında göstermiş olduğu omuz bandının şiddeti incelenmektedir [46].

Pc'lerin agregasyonu moleküller arası etkileşimleri etkilemekte, fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedir. Aynı zamanda bu değişimler kolorimetrik, fotodinamik ve katalitik aktiviteyi etkiler. Agregasyona uğramış ve uğramamış bir Pc bileşiğinin 3 boyutlu çizilmiş şekli verilmiştir [47]. (Şekil 1.13)



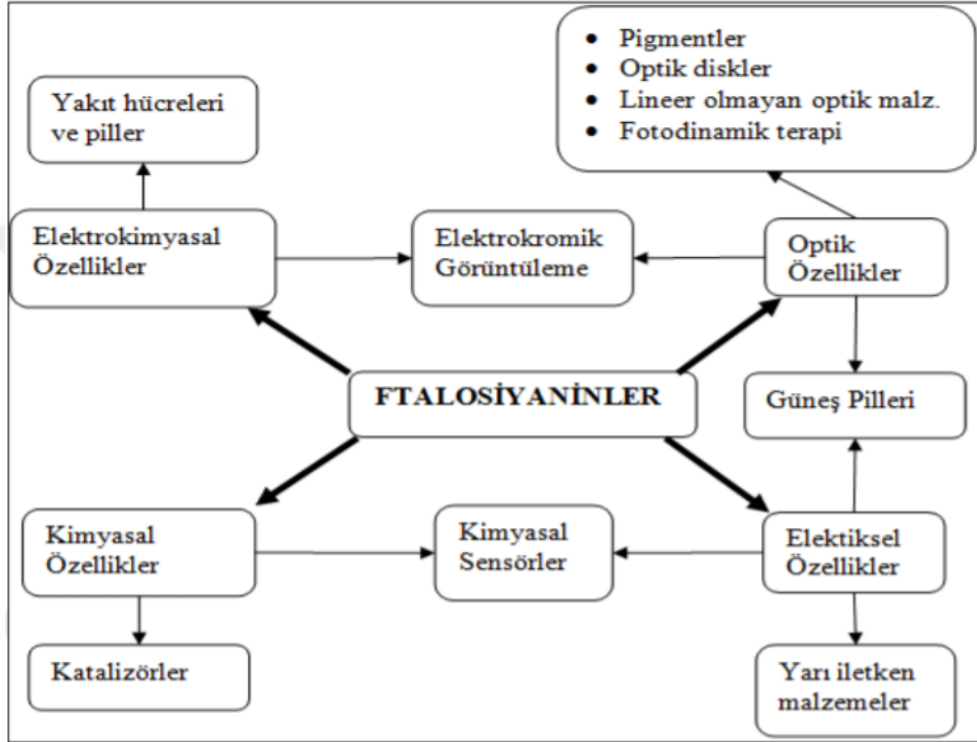
Şekil 1.13 Agregasyona uğramış Pc bileşiği (A), Agregasyona uğramamış Pc bileşiği (B) 3 boyutlu çizilmiş şekli.

1.2. Ftalosiyanın Uygulama Alanları

Her türlü kimyasal ve fiziksel dış etkenlere karşı sağlamlığı ile pigment ve boyar madde olarak kullanılmaları yanı sıra yüksek teknolojide tıptan elektronik sanayisine kadar çok geniş bir alanda kullanım imkanı oluşturmaktadır [48, 49].

Genişlemiş π -elektron sistemleri sayesinde molekülleri arasında kuvvetli bir etkileşim yapması onlara sıra dışı bir kararlılık kazandırmaktadır. Bu sayede boya, tekstil, plastik ve metal yüzeylerin kaplanmasında geniş ölçüde kullanılmaktadır. Elektronik özellikleri ile de çok önemli bileşikleridir. Bu özellikleri sayesinde sıvı kristal malzemelerde, elektronik aletlerde, gaz ve kimyasal sensörlerde, elektrokromik görüntüleme, lineer olmayan optik malzemelerde, optik veri depolayıcı olarak kaydedilebilir disklerde kullanılan en temel kimyasal maddelerden biridir [50].

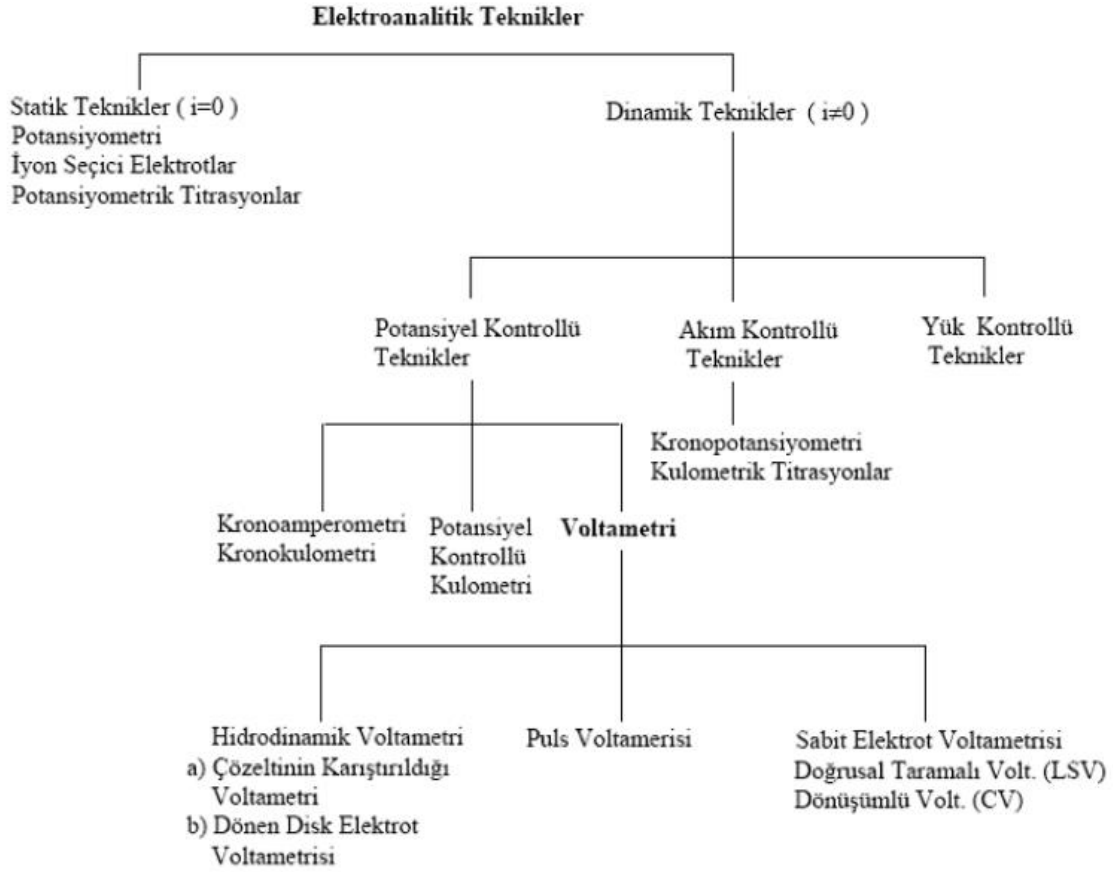
Makrosiklik bileşiklerin eşsiz bir sınıfını temsil eden Pc'ler, çeşitli uygulamalar için incelenmektedir. En önemli uygulamalarından biri de tıpta kanserin fotodinamik tedavisi için ışığa duyarlı madde olarak kullanılmasıdır. Kırmızı görünür bölgede yoğun emilim, yüksek verimlilikle reaktif oksijen türleri (örneğin singlet oksijeni) oluşturmak ve karanlıkta düşük toksisite etki göstermesi nedeniyle çeşitli kanser tedavilerinde kullanılmaktadır [51].



Şekil 1.14 Pc'lerin kullanıldığı alanların şematik gösterimi.

1.2.1. Ftalosiyanınların Elektrokimyasal Özellikleri ve Uygulamaları

Elektrokimyasal teknikler uygulanan akım, potansiyel ve zaman parametreleri ile belirlenir. Elektroanalitik tekniklerin büyük bir kısmında net akım sıfır olmaz, potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür. Bu metoda dinamik metot denir. Voltametri; potansiyel-akım arasındaki ilişkiyi ölçer ve dinamik bir metottur [52].

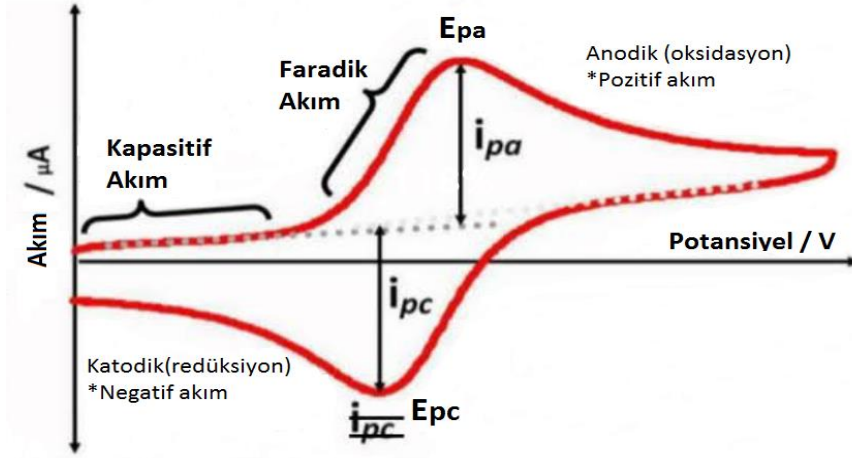


Şekil 1.15 Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırıldığı şema.

Dinamik tekniklerde potansiyel kontrollü tekniklerin en önemli basamağı voltametridir. Voltametrizde deneyler üçlü elektrot sistemiyle gerçekleştirilmektedir. Üç elektrottan birisi çalışma elektrodudur. İndikatör elektrot ya da çalışma elektrodu zamanla potansiyeli değiştirilerek ölçülür. Potansiyeli deney süresi bitene kadar sabit kalan ikinci elektrot ise referans elektrottur. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur [53].

Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri yöntemi elektrokimyasal teknikler içinde oldukça yaygın kullanılır. Bu yöntemde potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir.



Şekil 1.16 Pc molekülünün örnek dönüşümlü voltamogramı.

Şekil 1.16’da görüldüğü üzere E_{pc} katodik pik potansiyelini, i_{pc} katodik pik akımını, E_{pa} anodik pik potansiyeli ve i_{pa} ise anodik pik akımı gösterir. Tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon için anodik pik akımı ile katodik pik akımı zıt işaretli olup, mutlak değerce yaklaşık olarak birbirine eşittir ($i_{pa} = i_{pc}$).

Tersinir sistemde her zaman katodik pik potansiyeli ile anodik pik potansiyeli farkı Nerst eşitliğinden gelen $E_{pc} - E_{pa} = 0.059/n$ ‘dir ve bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür. $E_{pc} + E_{pa}/2$ değeri ise $0.028/n$ ’dir. Burada n , yarı- elektrokimyasal reaksiyondaki aktarılan elektron sayısıdır. Sadece yükseltgenen veya sadece indirgenen tersinmez durumlarda bu geçerli değildir.

Kare Dalga Voltametrisi

Kare dalga voltametrisi son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğü olan bir puls voltametri tekniğidir. Voltamogramın tamamı 10 ms’den daha kısa bir sürede elde edilir. Bu yüksek hassasiyet, ölçülen akıma karışmış olan elektriksel çift tabaka ve kapasitif yük kaynaklı akımın minimize edilmesi sonucunda gerçekleşmektedir.



Şekil 1.17 Kare dalga voltametri örneği voltamogramı.

Elektrokimyasal yöntemlerde Pc komplekslerinin karakterizasyonunda indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri hem metal hem de halka temelli olabilir ve genellikle tersinirdir. Metal katyonları çoğu zaman +2 yüklüdür (M^{2+}) ve Pc komplekslerine kovalent bağlandıklarında halka sistemi dianyon (Pc^{2-}) olarak bulunur [54]. Sistemin ardışık redoks reaksiyonları sonucu Pc'nin, HOMO'dan toplam 2 tane elektron transfer ederek katyonik radikal türlerine yükseltgenebilir. LUMO'dan ise toplam 4 tane elektron alarak anyonik radikal türlerine indirgenebilir [55].

Moleküler orbitallerde en düşük enerjili ve boş orbital olan LUMO, en yüksek enerjili ve dolu orbital olan HOMO enerjileri farkı, yarı pik potansiyelinin farkı olan $\Delta E_{1/2}$ değerinin, metalsiz ve redoks inaktif metal merkeze sahip Pc'lerin elektrokimyasal özellikleri ile ilgili değişkenlerden, ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme potansiyelleri arasındaki farka karşılık gelir ve bu değer 1.30-1.70 V arasındadır [56].

Pc halka sistemi ile redoks aktif metal komplekslerinin ($M = Fe, Mn$ ve Co gibi) elektrokimyasal davranışlarından, özellikle ilk yükseltgenme ve ilk indirgenme redoks çiftinin metalden mi yoksa Pc halkasından mı çıktığını tespit etmemiz gerekmektedir [57]. Söz konusu komplekslerin yarı pik potansiyeli farkı $\Delta E_{1/2}$ 'nin genellikle 1.0 V'dan aşağı olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, bu türden MPc'lerin yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları metalsiz Pc ve redoks aktif olmayan metal merkezine sahip MPc komplekslerinden daha kolay gerçekleştiği görülmektedir [58].

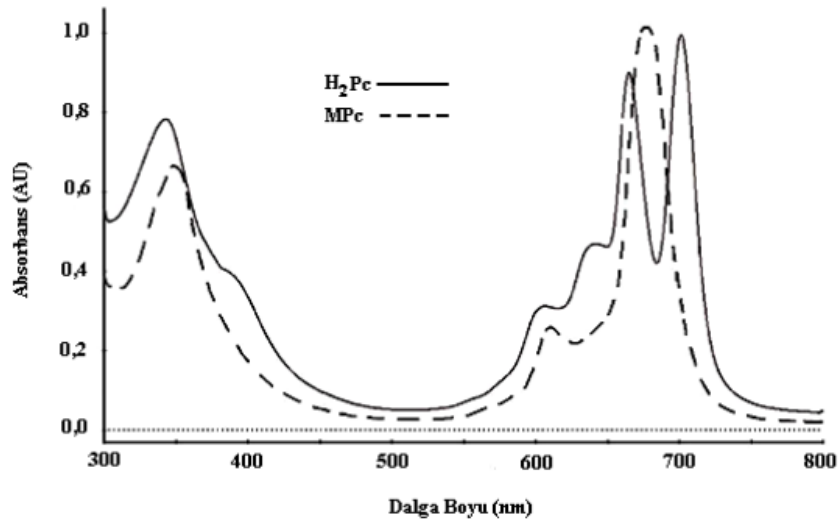
Pc'lerin bulunduğu çözücü ortamı ve çevresel şartlar da bazı türlerin elektrokimyasal davranışlarını değiştirebilir. Örneğin polar aprotik DMSO/TBAP çözeltisinde gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerde, redoks aktif metallerin ($M = Co, Fe$ ve Mn gibi) ilk elektron transfer olayları büyük olasılıkla metal merkezliken ikinci indirgenme

redoks prosesi halka merkezli gerçekleşiyor olmalıdır [59]. DCM/TBAP çözücü ortamında ise ilk indirgenme olayı metal merkezli iken ilk yükseltgenme olayı halka merkezli gerçekleşiyor olmalıdır. Yine de, bu tür olayları net olarak aydınlatmak amacıyla eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler gerçekleştirilir [60].

1.2.2. Ftalosiyanın Spektral Özellikleri ve Uygulamaları

Pc'ler görünür ve ultraviyole bölge aralığında sentezin yapısına göre kendisine has karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Pc'ler $18\pi(4n+2)$ elektron konjuge sistemine sahiptir [61]. Pc kompleksleri metal merkezli ya da ligand merkezli gerçekleşen olayların aydınlatılması, eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal ölçümlerin de kullanılmasıyla mümkün olmaktadır. Metalli Pc'lerde tek bir Q bandı görülür [62].

UV ölçümü esnasında görülen spektrumda 18 π -elektronu sisteminin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi nedeniyle 600-700 nm civarında Q bandı ve 300-350 nm civarında ise B bandı gösterirler [63].

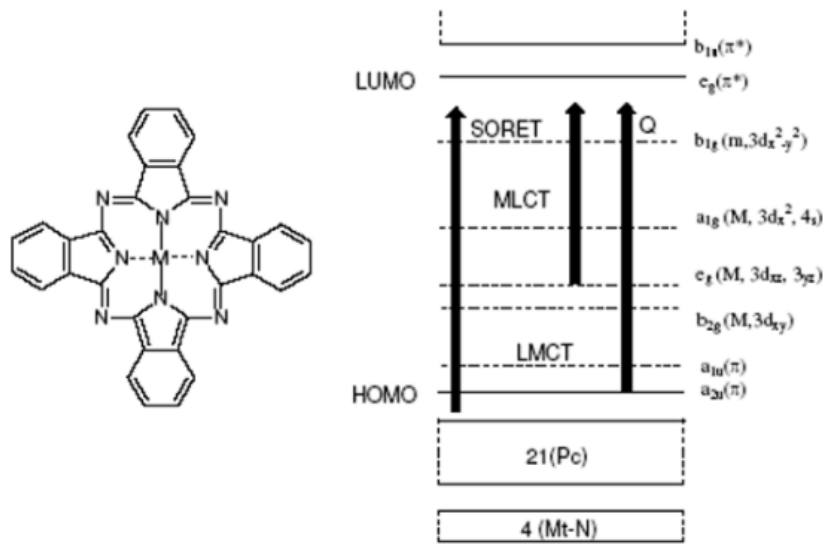


Şekil 1.18 Metalli ve metallsiz Pc'lerin UV-Vis adsorpsiyon pikleri.

Şekil 1.18'deki Pc'lerin karakteristik kabul edilen Q bandı bölgesindeki piklerin molekülün metalli mi ya da metallsiz mi olduğu hakkında bilgi verdiği bilinmektedir. D_{2h} simetrisinde dalga boyu Q bandı bölgesindeki pikler ikiye ayrılmış çift pik şeklinde görülen metallsiz Pc'ler iken, D_{4h} simetrisinde olan MPc'lerde tek pik görürüz. Pc'lerin Q ve görünür spektrumun mavi dalga bölgesinde bulunan soğut bandlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$

geçişleri çözücüye, substitüsyon tepkimelerine, metal iyonlarının büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyon dizilimine bağlıdır [64].

Aşağıda **Şekil 1.19**'da metalli Pc'lere bakılarak hesap edilmiş enerji diagramı gösterilmektedir. Şekildeki LCAO-MO modeli enerji şeması hakkında metal iyonunun 1s, üç adet p ve beş adet d (toplam 9 adet) orbitali, merkezdeki azot atomlarının 4 σ hibrit orbitali ve makrohalkanın 40 π orbitali görülmektedir. Azot atomlarının metal atomları ile arasında 4 kuvvetli bağ yapan σ - orbitali aynı zamanda da bağ yapan ve yapmayan toplam 21 adet π -orbitali vardır. HOMO ve LUMO enerji seviyesinde orbitallerin arasında 1.6 eV'luk bir enerji farkı mevcuttur [65]. Bizim için dikkate alınması gereken esas durum, metal iyonunun 3d-, 4s- kombinasyonunda HOMO seviyesinin altında olan 5 orbital daha olduğudur [66].



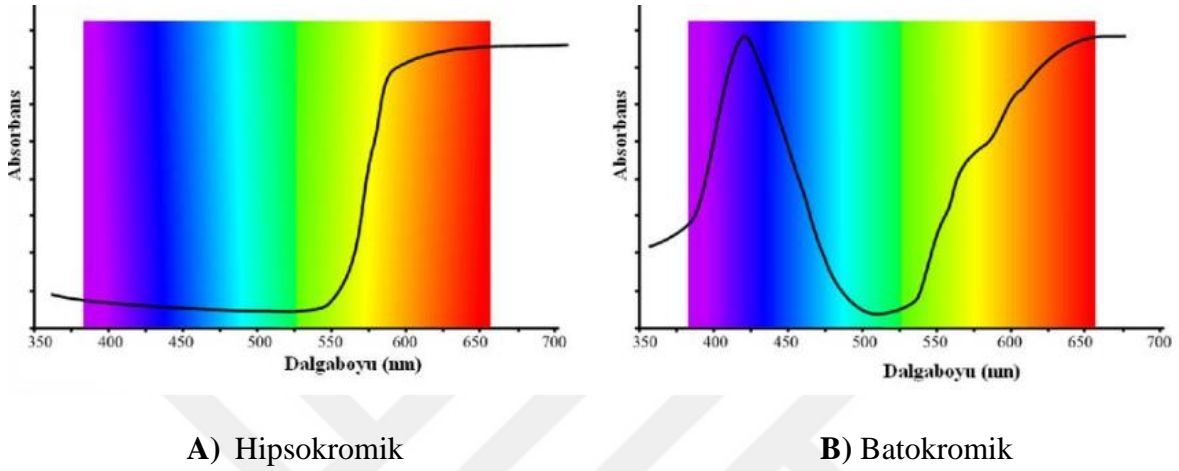
Şekil 1.19 MPC'lerin basitleştirilmiş enerji diagramı.

UV-Vis Spektrometresi

UV-Vis spektrometre solventin belirli dalga boylarında uyarılması ile elektronik geçişleri n veya π elektronlarının π^* uyarılmış duruma geçirilmesi temeline dayanır. Uygun spektral bölgede (200-700 nm) gerekli enerjiler absorpsiyon piklerinin çıkmasını sağlarlar [67].

$n \rightarrow \pi^*$ uyarılmasıyla oluşan piklerde molar söndürme katsayısı değeri 10-100 L/cm mol aralığındadır ve düşüktür. Absorpsiyon pikleri çözelti polaritesi sebebiyle oluşmaktadır.

Oysa $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişindeki değerler, normal olarak 1000-10000 aralığındadır. Çözeltinin polaritesi arttıkça $n \rightarrow \pi^*$ geçişiyle oluşan pikler çoğunlukla daha kısa dalga boylarına doğru kaymaktadır; buna "hipsokromik" veya "mavi kayma" denir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinde ise çoğunlukla bu durumun tersi bir durumla karşılaşılır; bu da "batokromik" veya "kırmızı kayma" olarak adlandırılır.



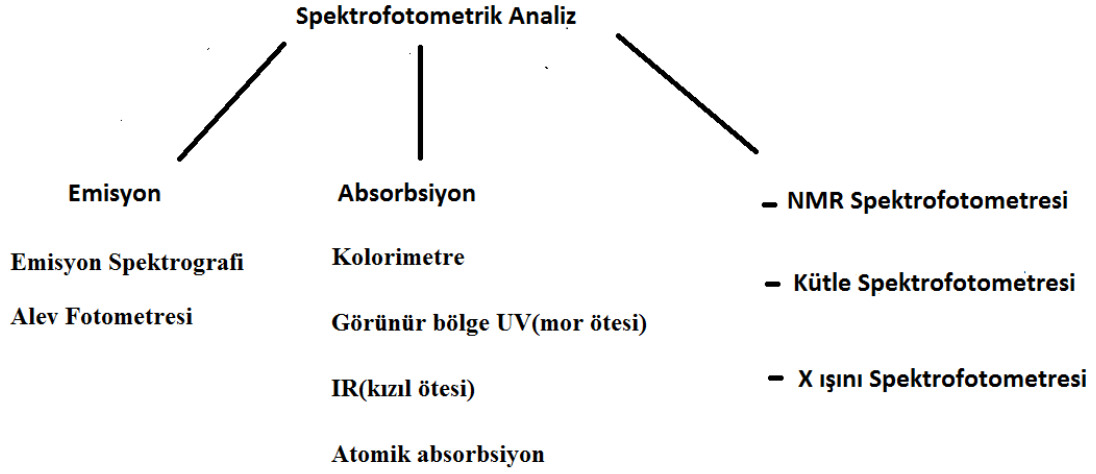
Şekil 1.20 Tipik A) hipsokromik ve B) batokromik pikler için örnek UV-Vis grafiği.

"Yük transferi absorpsiyonu" yapan maddelerin molar absorbtiviteyi çok yüksek olduğundan ($\epsilon_{maks.} > 10000$) maddenin tanımlanması ve tayini açısından bizlere kolaylık sağlamaktadır.

Elektron transferi eğilimi yük transferi sırasında ihtiyaç duyulan enerji gereksiniminden daha az olur. Bu sayede karakterize edilen madde daha büyük dalga boylarında absorpsiyon yapar.

Metal iyonunun bulunduğu Pc komplekslerinde yük transferi olaylarının çoğu e^- alıcı olarak işlevi metal yapar [68].

Spektrofotometre



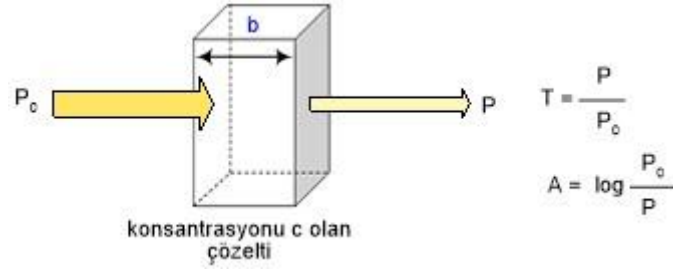
Şekil 1.21 Spektrofotometrik Analiz Yöntemleri sınıflandırması.

Emisyon

Emisyon spektrumu atom ya da moleküllerin yüksek enerji seviyesinden düşük enerji seviyesine geçişinden elde edilir ve bu elektromanyetik radyasyonun frekans spektrumu olarak bilinir. Fotonun yayılma enerjisi iki enerji düzeyi arasındaki fark alınarak hesaplanır. Atom için elektron geçişlerini spesifik enerji farklılıklarıyla anlayabiliriz. Bu farklı geçişlerin toplamını, farklı ışınlar halinde göndererek alınan dalga boylarını emisyon spektrumunda okuyup değerlendiririz. Bu sayede biliriz ki her elementin emisyon spektrumu özeldir.

Absorpsiyon

Absorbans, bir çözeltiliden geçen ışının geçtiği ortamın yol uzunluğuyla ve çözeltideki absorblayıcı taneciklerin konsantrasyonu ile orantılıdır. Absorpsiyon spektroskopisi ise, radyasyonun dalgaboyunun fonksiyonudur. Yani madde ortamdan enerji absorbe eder ve emilen enerjinin şiddeti de frekansın ve dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak ifade edilir.



Şekil 1.22 Bir ışın demetinin absorblayıcı çözeltilerden geçerken zayıflaması [69].

Çözeltinin konsantrasyonu mol/L, hücre (cell) kalınlığı ise cm olarak alındığında, hesaplanan absorbtiviteye "molar absorbtivite" denir. Molar absorbtivite ϵ harfi ile gösterilir. Işığın emilen molekül sayısı belirlenecek madde miktarının o denli azlığını gösterir. Absorbtivite ve molar absorbtivite eşitlikleri ($A = a b c$ ve $A = \epsilon b c$) ve "Beer kanununun" açıklamasıdır. (a 'nın büyüklüğü b ve c için kullanılan birimlere bağlıdır.)

Çözeltide gerçekleşen ölçümlerde, geçen ışın demeti nedeniyle oluşan saçılma olayının büyük moleküllere çarpmasıyla belirli oranda gücünü kaybetmektedir ve yansıma kayıplarının miktarı önemli olmaktadır; örneğin görünür ışın havadan cama veya camdan havaya dikey olarak geçerken oluşan yansıma kaybı % 4 dür [70].

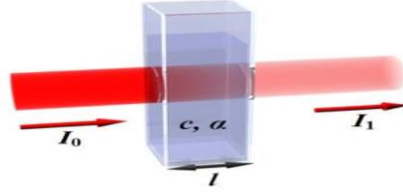
Kolorimetri

Kolorimetri adından da anlaşılacağı üzere renk ile alakalı analiz yöntemidir. Kolorimetri, spektrofotometrenin görünen alanda çalışan bölümüdür ve deneyde tutulan ışının giren ışına oranı olan absorpsiyonu veya çıkan ışından giren ışının oranı yani transmittans ölçerek yapılır. Oluşan renk ve şiddetine göre hücre sayısı reaksiyon sonrası olayları yansıtmaktadır.

İnsan gözü renk karşılaştırılmasında detektör olarak görev yapar. Spektrofotometre analizinde; hazırlanan cam gerekli reaktifleri ilave ettikten sonra numune konmuş küvete gelir. Uygulanan potansiyele göre açığa çıkan renk konsantrasyona göre spesifik dalga boyunda ölçülerek indirgenliği ve yükseltgenliği sıralarda değişen rengi kaydederek gerekli ölçüm gerçekleştirilmiş olur. Çeşitli yükseltgen ve indirgen maddelerin engelleyici rolü olduğu gibi yüksek tuz konsantrasyonu, bulanıklılık, askıda (koloidal) maddeler, serbest klor gibi renk standartlarında doğru sonuca ulaştırmayabilir [71].

Kolorimetrik yöntemi kullanarak kantitatif analiz yapmak için belirli karakteristik renkler oluşturan ve oluşan renk yoğunluğunun bu maddelerin konsantrasyonu ile doğrudan

orantılı olduğu bileşikler olmalıdır. Renkli çözeltilerde ışığın soğurulması ışığın içinden geçtiği malzemenin özelliklerine bağlıdır ki bu Beer-Lambert prensipleriyle rahatlıkla açıklanabilir [72].



$$I_1 = I_0 e^{-\mu l c}$$

1.1

Şekil 1.23 Beer-Lambert denklemi

Langmuir-Blodgett filmlerinin hazırlanabilmesi için Pc'lerin ITO üzerine kaplanabilmesi dolayısıyla çabuk buharlaşan çözücülerde çözünmesi gerekir (kloroform, diklorometan, aseton vs). Tetra dimetoksitiyofenol sübstitüenti içeren kobalt, demir ve mangan metalli Pc'lerin LB filmleri iyi sonuçlar vermiştir [73].

1.2.3. Ftalosiyanın Fotofiziksel Özellikleri ve Uygulamaları

Işığın madde ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan fiziksel süreçler “fotofizik” olarak adlandırılır. Fotofiziksel ölçümler moleküler lüminesans yöntemi olarak bilinen floresans, fosforesans ve kemilüminesans'dır. Bu yöntemle emisyon, absorpsiyon ve eksitasyonu saptayabiliriz.

Floresans

Uyarılmış singlet bir sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa floresans denir. Floresans basit veya karmaşık gaz, sıvı ve katı kimyasal sistemlerde meydana gelir.

Floresans kuantum verimi için;

$$\Phi_F = \Phi_{F^{ZnPc}} \cdot \frac{F}{F_{ZnPc}} \cdot \frac{A_{ZnPc}}{A} \cdot \frac{\eta_2}{\eta_{2ZnPc}} \quad 1.2$$

Φ_F : Örnek maddenin floresans kuantum verimi

$\Phi_{F^{ZnPc}}$: Sübstitüentsiz çinko ftalosiyanın floresans kuantum verimi

F : Örnek maddenin floresans emisyon eğrisinin altında kalan alan

F_{ZnPc} : Sübstitüentsiz çinko Pc'nin floresans emisyon eğrisinin altında kalan alan

A : Örnek maddenin eksitasyon dalgaboyunda göreceli absorpsiyonu

A_{ZnPc} : Sübstitüentsiz çinko ftalosiyanın eksitasyon dalgaboyunda göreceli absorpsiyonu

η^2 : Örnek madde için kullanılan çözücünün kırılma indisi

η^2_{ZnPc} : Sübstitüentsiz çinko ftalosiyanın için kullanılan çözücünün kırılma indisi

Pc bileşiklerinin floresans kuantum verimi ölçümlerinde, standart olarak sübstitüe olmamış (unsübstitüe) çinko ftalosiyanın bileşiği kullanılmaktadır.

Floresans Spektrometresi

Floresans, elektromanyetik ışınla uyarıldıklarında aynı veya daha uzun dalga boylarında ışın yaymasının ölçülebilir durumudur ve emisyon uyarma işleminin tersidir. Diyamanyetik (Zn) metal iyonu içeren Pc'ler çok hızlı ışınmasız deaktivasyon ve sistemler arası geçiş ve floresans gösterirler [60, 74]. Absorpsiyon ve floresans dalga boyu arasındaki fark ile Stokes kayması oluşmaktadır. Stokes kayması, aynı elektronik geçişin, emisyonundaki ve absorpsiyonundaki eğrilerinin maksimumlarının arasındaki dalga boyu ya da frekans farkı olarak tanımlanır. Yani yayılan fotonun soğurulan fotondan daha az enerjiye sahip olduğu durumda hesaplanan enerji farkı bize stokes kaymasını verir.

Yaşam Süresi (Life Time)

Floresan yaşam-süreli görüntüleme, görüntüyü oluşturan datalar, zaman (time domain) veya frekans ölçümleri (frequency domain) esas alınarak alınır ve işlenir.

S1 veya S2 düzeyleri olarak tanımlanan singlet durumlarda (singlet states) elektronun kendi ekseni çevresindeki dönüş yönü (spin) değişmez. Daha sonra elektron temel haline (ground state) geri dönerken (S0) dışarıya enerji verir. Dışarıya enerji verme iki şekilde olur. Floresan molekül ışın yapmadan ısı enerjisi yayabilir veya ışın yaparak floresan foton yayabilir. Floresan foton yayma durumunda floresan ışın gerçekleşmiş olur. Floresan yaşam süresi (birçok floresan protein ve floresan boya için 1 il 5 ns arasındaki bir süre), bir florofor molekülün uyarılmaya bağlı olarak elektronik uyarılma düzeyi olan S1'de ne kadar süreyle kaldığını ifade eder. Kimi durumlarda uyarılmaya bağlı olarak elektron, singlet durumdan triplet duruma (triplet state) geçer. Triplet duruma geçen

elektronun dönüş yönü değişir. Elektronun triplet durumdan temel duruma dönerken yaptığı ışımaya fosforesan (phosphorescence) ışımaya denir.

Uyarılmış halde yaşam süresi ve uyarma işlemine uygun absorpsiyon pikinin molar absorbtivitesi arasında basit ters bir ilişki bulunuyor. Uyarılmış halin molar absorbtiviteyi 10^3-10^5 aralığında olduğunda yaşam süresi $10^{-7}-10^{-9}$ sn olarak ölçülmektedir (ve emisyonla deaktive olur). Geçiş işlemi olasılığının az olduğu sistemlerde ise yaşam süresi $10^{-6}-10^{-5}$ saniye kadar daha uzun olur çünkü daha zayıf absorblarlar. Deaktivasyon işlemi floresans şiddetini azaltır.

Floresans ömürleri (τ_F) ölçümü elde edilen veriler Strickler–Berg denklemi kullanılarak hesaplanır.

$$\Phi_F = \tau_F \div \tau_0 \quad 1.3$$

Φ_F : Örnek maddenin floresans kuantum verimi

τ_F : Floresans ömrü

τ_0 : Doğal radyatif ömür

Absorplanan foton, kimyasal olayların yanı sıra floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylara sebep olur. Devam eden tepkimelerde de moleküller arası enerji aktarımı ve benzeri çok sayıda durumlar meydana gelir. Floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olayların uyarılan molekül oranının soğurulan fotona oranı olarak tanımlandığı kuantum verimi (Φ) genellikle 1'den küçüktür.

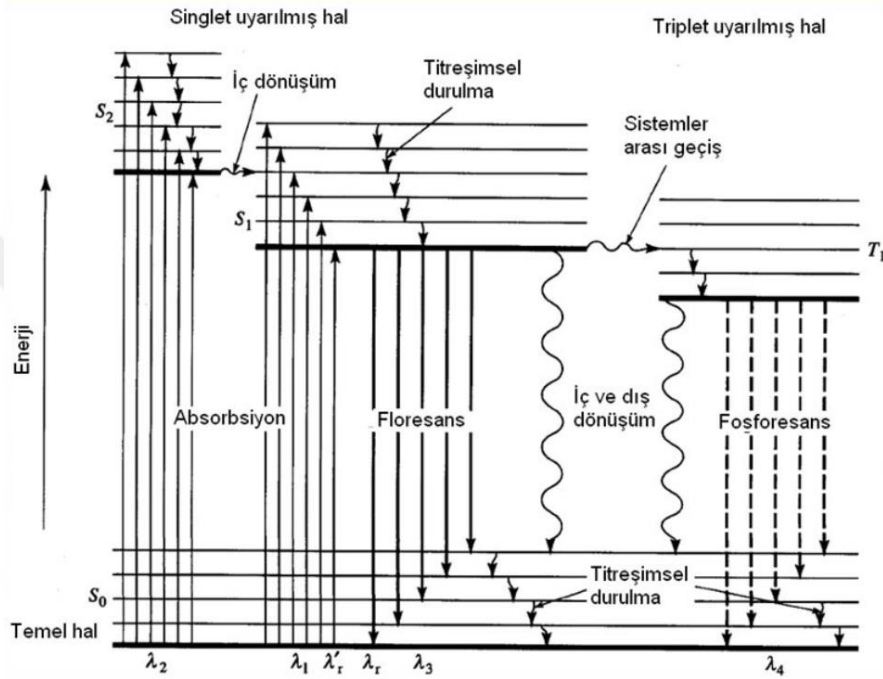
Fosforesans

Fosforesans, floresans ile ilişkilidir ve bir çeşit ışıldaama şeklidir. Floresanstan farklı olarak fosforesan özelliği gösteren maddeler soğurdukları enerjiyi hızlıca geri vermezler. Triplet durumdaki elektronlar eski dönüş yönünü kazandıktan sonra normal yörünge düzenindeki diğer elektronların yanına dönebilirler.

Bir temel hal molekülünün ışın etkisiyle bir üçüz hale uyarılması hızlı gerçekleşemez. Oluşan absorpsiyon piklerinin şiddeti, benzer tekli-tekli geçişten meydana gelen piklerin şiddetinden birkaç derece daha küçüktür. Uyarılmış bir üçlü hali, bazı moleküllerin "uyarılmış" bir tekli halinin bir arada toplanması da oluşturabilir. Bu işlemin sonucunda fosforesans davranış çıkar. Fosforesans davranış bir fotoluminesans olan deaktivasyon olayıdır. Bir üçlü-tekli geçiş olasılığı, bir tekli-tekli değişiminden daha azdır ve uyarılmış

üçlü halin ortalama yaşam süresi, emisyonla göre, 10^{-4} - 10^{-5} birkaç saniye aralıdır. Böyle bir geçişten oluşan emisyon, ışınlandırma kesildikten sonra bir süre daha devam eder. Bu durum oldukça düşük sıcaklıklarda ve aynı zamanda viskoz ortamlarda gözlenebilir.

Uyarılmış sistem $\tau \approx 10^{-5}$ - 10^{-8} sn gibi bir zamanda kendiliğinden taban durumuna döner. Uyarıcı ışık ortadan kalktığında ise, maddenin ışık yayması devam etmez.



Şekil 1.24 Jalonski diyagramı

Şekil 1.23' deki görüntüde bu molekülün uyarılması, iki foton bandının soğurulması ile gerçekleştirilmiştir. Bunlardan biri λ_2 ($S_0 \rightarrow S_1$) dalga boyu civarında, diğeri daha kısa olan λ_2 ($S_0 \rightarrow S_2$) civarındadır. Uyarılma sonunda molekül uyarılmış titreşim seviyelerinden birine geçer. Ancak üçüz hale uyarılma doğrudan üçüz hale uyarılma gerçekleşmez, çünkü bu işlem çoğunlukla bir değişiklik gerektirir [75].

Temel/singlet/triplet haldeki elektronlar ne demektir?

Elektronlar çeşitli atomik ve moleküler orbitallerde çiftler halindedirler. Pauli dışlama ilkesinden bilindiği üzere bir orbitaldeki iki elektronun spinleri birbirine zıttır. Spini çiftlenmiş olan bir net elektron spini yoktur ve de molekül diamanyetik özelliktedir. Tüm elektron spinlerinin çiftlendiği bir moleküler elektronik hale "tekli (singlet)" hal denir. Molekül, çekirdek spininin etkisi ihmal edilerek, bir manyetik alana tutulduğunda enerji

seviyesinde bölünme olmaz. Bir serbest radikal için temel hal bir "ikiz (doublet)" haldir. Tek elektron bir manyetik alanda iki düzende bulunabilir, bu durumda enerji seviyesi ikiye ayrılır.

Üçüz (triplet) veya tekli hal ise bir molekülün elektronlarından birinin daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılmasından oluşur. Uyarılmış tekli hale geçirilen elektronun spini temel haldeki elektronla çiftlenmiş durumdadır. Üçlü halde iki elektronun spinleri çiftlenmiş değil paralel durumdadır. Mesela molekül birinci durumda paramanyetik olduğu halde, ikinci durumda diamanyetiktir. Elektronik haldeki bir değişiklikle de ilgili olan bir tekli-üçlü geçişi olasılığı, tekli-tekli geçişten daha azdır.

Uyarılmış bir üçlü halin ortalama yaşam süresi bir saniye ya da bir saniyeden daha fazla gibi uzun bir zamandır. Bu süre uyarılmış bir tekli hal içinse 10^{-8} s kadardır.

1.2.4. Ftalosiyanın Fotokimyasal Özellikleri ve Uygulamaları

Işığın madde ile olan etkileşimini inceleyen bilim dalına "fotokimya" denir. Fotokimyasal ölçümlerde kimyasal çözeltiyle değişime uğramalarını gözlemlediğimiz fotobozunma kuantum verimi, singlet oksijen kuantum verimi ile farklı derişimlerde ölçümler hesaplanır.

Fotobozunma

Fotodegradasyon(fotobozunma) kuantum verimi, molekülün fotona karşı gösterdiği dayanıklılıktır. Maddenin fotonla bozunması sırasında soğurulan enerjinin absorpsiyon spektrumunda meydana gelmiş değişikliğine bakarak kalitatif ve kantitatif analiz yapılır. Pc'lerde Q bandlarında meydana gelen azalma ile fotobozunma gözlenir ve belirli zaman aralıklarında ölçülmüş referansların eğimleri kullanılarak kuantum verimleri hesaplanır.

$$\Phi_{pd} = \frac{\Delta A}{\Delta t} \cdot \frac{V}{\epsilon} \cdot \frac{1}{I_{abs}} \quad 1,4$$

ΔA : Fotobozunma süresince absorbansda meydana gelen değişim

Δt : Zamanda meydana gelen değişim

V : Kullanılan çözelti hacmi

ϵ : Fotobozunmaya uğrayan bileşiğin molar absorptivite katsayısı

I_{abs} : Numunenin absorblandığı ışık miktarı

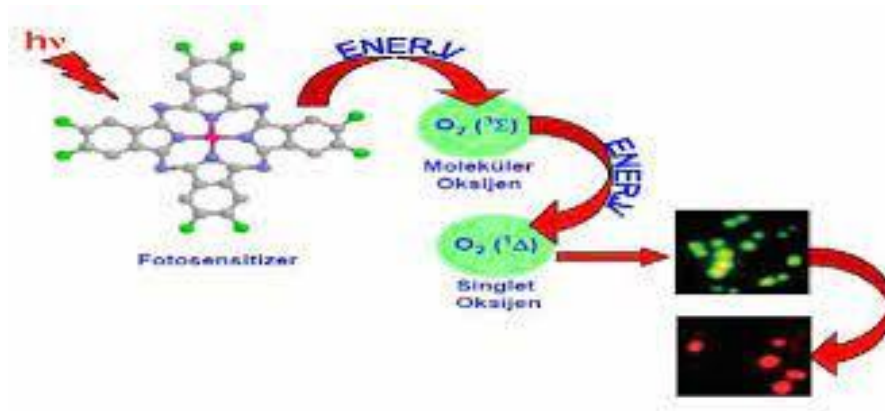
Singlet Oksijen

Serbest radikal tanımına göre moleküler oksijen, biradikal olarak adlandırılır. Oksijen molekülü 1 elektron indirgendiğinde süperoksit radikali (O_2^-), 2 elektron indirgendiğinde hidrojen peroksit (H_2O_2), 3 elektron indirgendiğinde ise hidroksil radikali oluşmaktadır. (OH^\cdot). Süperoksit elektromanyetik radyasyona maruz kaldığında moleküler oksijen ile birleşip singlet oksijeni (1O_2) oluşturmaktadır. Yani biradikal oksijen serbest radikallerle reaksiyona girerken elektronlarından birinin enerji olarak kendi spininin tersi yönünde bir başka orbitalle yer değiştirmesi ile singlet oksijenin oluşmasını sağlar.

Moleküler oksijen paralel spin durumlu iki eşlenmemiş elektrona sahiptir. Ancak Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , vb. geçiş metalleri ortaklanmamış elektrona sahip oldukları halde serbest radikal olarak kabul edilmezler, fakat serbest radikal oluşumunda önemli rol oynarlar.

MPC komplekslerinin de uygun dalga boyunda ışık varlığında moleküler oksijenden (3O_2), singlet oksijen üretme yetenekleri olduğu bilinmektedir. Aktif oksijen çok güçlü okside etme etkisine sahiptir vücuttaki bakteri ve benzeri mikroorganizmaları yok etme işlevi görmektedir [76].

Singlet oksijenin biyolojik ve kimyasal sistemlerde birçok foto-kaynaklı oksidatif süreçte önemli bir rol oynadığı bilindiğinden, bilim adamlarının ilgisi, ışığa duyarlılaştırıcıların singlet oksijen kuantum verimlerinin belirlenmesine odaklanmaktadır. Kanser tedavisinde (PDT) ilk ajan olduğuna inanılmaktadır ve birçok foto-oksidatif süreçte, sülfürün, tiyollerin, fenollerin ve diğer organik bileşiklerin foto-oksidasyonuna katılır [77].



Şekil 1.25 Singlet oksijenin doğal süreci.

Singlet oksijen, ışığa duyarlılaştırıcının uyarılmış üçlü durumundan yer durumu üçlü oksijen O₂'ye enerji transferi ile üretilir. O₂, üçlü zemin durumunun 0.98 eV üzerinde olduğundan, duyarlılaştırıcının T1 ve S0 arasındaki enerji farkı, singlet oksijen oluşumuna izin vermek için bu değer üzerinde olmalıdır [98, 99].

Bu tez çalışmasında dolaylı yoldan singlet oksijen verimi, standart maddenin absorptans değişimi ve absorbladığı ışık miktarıyla hesaplanır.

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta\text{std}} \cdot \frac{R \cdot I(\text{stdabs})}{R(\text{std}) \cdot I(\text{abs})} \quad 1,5$$

$\Phi_{\Delta\text{std}}$: Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi

R: DPBF bileşiğinin numune varlığındaki absorptans değişimi

R_(std): DPBF bileşiğinin standart varlığındaki absorptans değişimi

I_{abs} : Numunenin absorbladığı ışık miktarı

I_{stdabs}: Standart maddenin absorbladığı ışık miktarı

Benzokinon söndürme(quenching)

Işığın bir molekülün uyarılmış durumundan (floresan veya fosforesans) yayılması başka bir molekülle etkileşerek söndürülebilir. Bu tür işlemlerin durağan ve zamana bağlı olarak gözlemlenmesi, uyarılan molekülün deaktivasyon mekanizmalarına ilişkin bir içgörü ortaya çıkarmakta ve biyomoleküllerin farklı kısımları arasındaki mesafe ve oryantasyon değişikliklerini izlemek için kullanılabilir. Floresans ömürleri, bu verilerin Stern-Volmer analizinden elde edilir.

$$I_0/I = 1 + K_{sv} [BQ] \quad 1,6$$

$$k_q = K_{sv} / \tau_F$$

I₀/I : Benzokinon varlığında veya yokluğunda floresandaki değişim

K_{sv} : Stern-Volmer sabiti

τ_F : Floresans ömrü

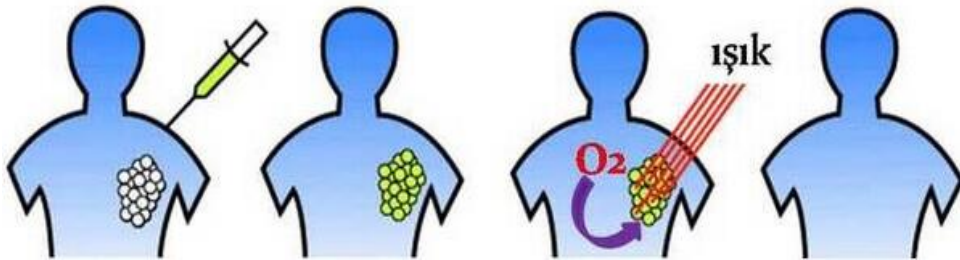
k_q: Bağlanma Sabiti

1.2.5. Ftalosiyanın Fotodinamik Terapi Alanındaki Uygulamaları

Fotodinamik terapi 1900 yılında Oskar Raab ve Hermann von Tappeiner tarafından keşfedilmiştir. Prof. Von Tappeiner'in doktora öğrencisi Oscar Raab, Akridin olarak bilinen bir boya ile Paramecium (terliksi hayvan) hücrelerini mikroskopi için renklendirmeye çalışırken pencere önünde, ışık alan cam kap içindeki hücrelerin bir süre sonra öldüğünü ancak laboratuvarın karanlık tarafındakilerinin canlılığını koruduğunu gözlemlemişlerdir. Bu gözlem üzerine yoğunlaşan çalışmalar, kısa bir süre içinde toksik (zehirleyici) etkinin ortaya çıkması için, ışıkla birlikte oksijene de ihtiyaç olduğunu gösterdi [78]. Von Tappeiner bir kaç yıl sonra adını koyduğu "Fotodinamik Etki"nin ilk terapötik uygulamasını da gerçekleştirmişti [79].

İlk olarak 1970'lerde porfirinlerin vücutta seçici olarak tümör hücrelerinin bölgesinde sınırlandırıldığı tespit edildikten sonra PDT kanser tedavisi için geliştirildi [80].

PDT, kötü huylu hücreye uygun dalga boyunda zararsız görünür ışıkla duyarlılaştırıcı adı verilen toksik olmayan, ışığa duyarlı bir boyanın uygulanmasıdır. Foton absorpsiyonundan sonra duyarlılaştırıcı maddenin ortamdaki oksijenle reaksiyona girebilmesi ve reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşması gerekmektedir [81]. PDT, duyarlılaştırıcı maddenin istenmeyen hücrelere veya dokuya hedeflenebildiği ve hücre ölümünü gerçekleştirdiği için seçici bir yöntemdir. Ancak PDT'nin boyar maddenin mikrobiyal hücrelere hızlı ve seçici bir şekilde bağlanmasından dolayı anti-enfektif yani enfeksiyonu önleyen bir tedavi olarak kullanılabilirliği önerildi; bu 1990'ların ortalarında bu öneri kabul edildi [82].



Şekil 1.26 PDT kanser tedavisi için nasıl uygulandığını gösteriyor.

1995 yılında ilk kez Amerika'da FDA (Food and Drug Administration) tarafından porfirin türevi boyaların bazı kanser türlerinin (özofagus ve akciğer) tedavisinde kullanımı onaylandı. Bu tarihten itibaren klinik uygulamalar yaygınlaştı [83].

İlk nesil hematoporfirin boyalar zaman içinde geliştirildi, yeni etkin bileşikler sentezlendi. Fotodinamik etkinin, kanser dışında da yararlı olduğu görüldü, örneğin Türkiye’de kanser tedavisinde kullanılması da “ıslak” tipli sarı nokta (maküler dejenerasyon) göz hastalığı tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [84]. Fotodinamik tedavi, halen kronik santral seröz retinopati (SSR) tedavisinde güncelliğini korumaktadır [85].

Fotoduyarlılaştırıcı Madde

Fotoduyarlı madde spesifik dalga boylu ışık ile aktive olan maddedir.

Fotoduyarlı maddelerin özellikleri;

- ✓ Maksimum absorpsiyon 600-800 nm arasında olmalıdır.
- ✓ 400-600 nm bölgesinde absorpsiyon minimum olmalıdır.
- ✓ $^1\text{O}_2$ 'nin yüksek kuantum verimi olmalıdır.
- ✓ Fotokararlı olmalıdır, ışığa duyarlı madde fotobozunmaya, $^1\text{O}_2$ tarafından yükseltgenmeye veya diğer reaktif türlerine karşı doku içinde dayanıklı olmalıdır.
- ✓ Toksik ve fototoksik olmamalıdır.
- ✓ Kötü huylu dokuyu seçebilmelidir.
- ✓ Saf madde olmalıdır.
- ✓ Floresans vermelidir. Fakat düşük olmalıdır.
- ✓ Çözünürlüğü yüksek olmalıdır.

Işığı emen bir molekülün ışığa bir reaksiyonu olan fotosensitizasyon, canlı hücreler veya dokulardaki reaksiyonları içerebilir veya saf kimyasal sistemlerde meydana gelebilir.

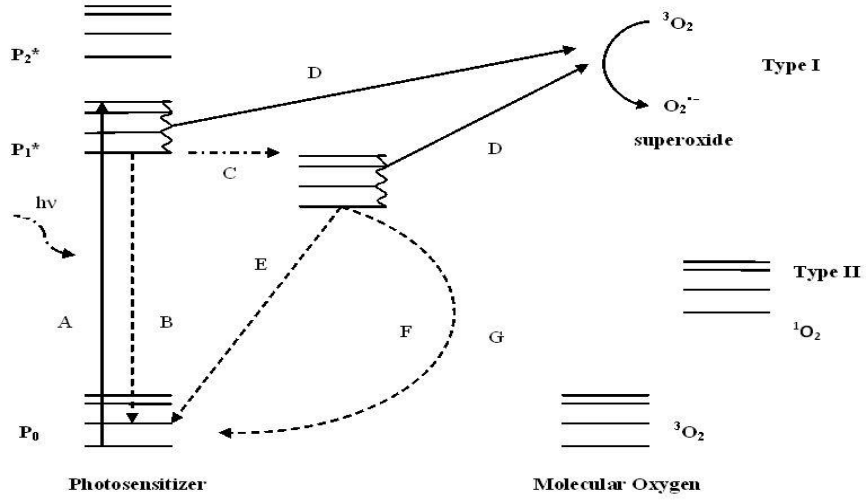
Birinci Fotokimya Yasasına göre, ışığın (fotonların) bir etkiye sahip olması için emilmesi gerekir. Bazı durumlarda, bir fotonu emen molekül kimyasal olarak değiştirilir, ancak sistemdeki başka herhangi bir molekülü değiştirmez. Diğer durumlarda, fotonu emen molekül, sonuçta sistemdeki başka bir molekülü değiştirir. Değiştirilen molekül, alıcı veya substrattır. Işığa duyarlılaştırma için hem ışığa duyarlılaştırıcı hem de ışık gerekir [86, 87].

Fotosensitizer fotodinamik terapide kullanılır. Sebebi ise serbest radikal oluşturmaktır. Serbest radikaller dış yörüngelerinde ortaklanmamış elektron bulundurduğu için kararsız bir yapı gösteren ancak etrafındaki moleküllerden elektron alıp kararlı bir yapıya

dönüşmeye çalışan kısa ömürlü, reaktif moleküllerdir. Etrafındaki hücrelerin elektronlarını alınca onlara zarar vermeye başlarlar [74, 88].

Pc'ler ikinci nesil fotosensitizerlardır. Özellikle çinko ve indiyum Pc'ler ürettikleri singlet oksijen miktarları ile aranılan hale gelmişlerdir. Pc'lerin PDT'de fotouyarıcı olması ışığa duyarlı, yüksek singlet oksijen üretebilme ve görünür bölgede yüksek soğurma özelliklerinden dolayıdır. Pc bileşiklerinin kanser tedavisinde kullanılabileceği mikrobiyal hücreleri öldürme yeteneğinin anlaşılmasıyla tespit edilmiştir. Literatürün ışığında aşağı yukarı 680 nm kadar absorpsiyon piki ve singlet oksijen üretiminin gözlenmesi bize bunu kanıtlamaktadır. Tıpta çok popüler hale gelen bazı Pc'lerle hem ışığa duyarlılaştırıcı hem de daha fazla ışınlama ile foto-ağartma gerçekleştirilebilir. Duyarlılaştırıcının foto-oksidasyonu, fotodinamik tedaviden sonra ışığa duyarlılık riskini azaltmada pozitif bir faktör olabilir. Ayrıca, görüntüleme cihazlarının cilt hassasiyet gibi birtakım etkilerini en aza indirmek için de kolayca parçalanabilen boyalar yani Pc'ler tercih edilmektedir [89].

İdeal fotosensitizerın triplet hal kuantum verimi ve triplet halde kalma süresinin çokluğu yüksek, saf sudaki çözünürlüğü yüksek, tekil oksijen üretimi yüksek, uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılmadıkça toksik olmayan bir madde özelliği taşıması gerekmektedir. Uzun dalga boyunda (örneğin, kızılötesi bölgede) ışık absorbe edip hücrenin apoptoza veya nekroza taşınmasına neden olacak ROS kan yoluyla kişinin vücuduna verilerek kanserli hücrelere ulaştırılmasını esas alan bir yöntemdir. PDT'de ortaya çıkan singlet oksijen, süperoksit, hidroksil ve diğer serbest radikaller, nükleik asitleri, enzimleri ve hücre zarlarını hedef alarak doku tahribatının oluşmasını sağlarlar.



Şekil 1.27 Fotoduyarlaştırıcının Tip I ve Tip II tepkime mekanizmaları.

Çoğunlukla Tip I ve Tip II tepkime mekanizmaları birlikte yürürken, doku tahribatı durumundan Tip II mekanizma daha fazla sorumludur. Her iki mekanizmanın da ortaya çıkabilmesi için hedef dokuda yeterli miktarda oksijen bulunması gerekmektedir. 1O_2 'in dokudaki ömrü çok kısa ve lokaldir. Böylece çevre dokuya zarar vermeden tümörlü bölgedeki hücrelerin ölmesini sağlar [90].

Kanserle ilgili bilimsel araştırmaların ve kansere karşı geliştirilen ilaçların sayısı artmasına rağmen farklı kanser türlerinin sebep olduğu milyonlarca ölüme şahitlik ediliyor. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 2018 yılında 18,1 milyon kişiye kanser teşhisi konulduğunu ve kanserden 9,6 milyon kişinin yaşamını kaybettiğini belirtmiş ve kanser vakalarının 2040 yılına kadar yüzde 81 oranında artış göstereceğini açıklamıştır. Bu rakamlara paralel olarak, ülkemizde de kanser vakaları ve kanserin sebep olduğu ölümler hızla artmaktadır. Sağlık Bakanlığı tarafından açıklanan rakamlara göre Türkiye'deki kanser görülme olasılığı 221.5/100000'dir. Kanser, bugün Türkiye'de ölüm oranlarında ikinci sırada yer alırken önümüzdeki senelerde nüfusun yaşlanması ile birlikte bu oran ilk sıraya çıkacağı öngörülmektedir [91]. Fotodinamik tedavi (PDT), çeşitli tümör tiplerinin tedavisi için umut verici bir strateji olarak kabul edilir. Pc'ler, PDT için iyi fotosensitizatörlerdir (PS'ler) çünkü birkaç hücre modelde hücre ölümüne neden olurlar. ZnPc (Zn (II) ftalosiyenin), farklı hücrelerde ve tümör modellerinde kapsamlı bir şekilde test edilen iyi bilinen bir Pc'dir.

1.2.6. Ftalosiyeninlerin Elektrokromik Özellikleri ve Uygulamaları

Elektrokromik malzeme voltaj uygulandığında elektrik yüklenir ya da elektrik yükü kaybeder. Bu uygulama ile renginde tersinir değişim meydana gelir. Elektrokromik özelliği yüksek olan malzemelerde gözlenen zengin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışlar elektrokromik cihazlarda kullanılabilme potansiyelini ortaya koymaktadır.

Elektrokimyasal olarak elektrokromik davranış gösteren türler, sadece herbir redoks olayında renkte gözlemlenen bir farklılıkla değil, aynı anda malzemenin elektrokimyasal türlerinin ışık geçirgenliği (% Transmittans), yansıtması (Reflectance) ve emilimi (Absorbance) gibi optik özelliklerinin değişimini de gösterir [92]. Pek çok organik ve inorganik bileşik elektrokromik özellik gösterir. Elektrokromik cihazlarda kullanılan organik ve inorganik kimyasalları genel olarak inorganik oksitler, prusya mavisi, metal Pc'ler, viologenler, polimerik materyaller ve diğer organik bileşikler olarak sınıflandırabiliriz [93]. **Tablo 1.1**'de elektrokromik malzeme türleri ve kullanıldıkları alanlar verilmiştir [94].

Tablo 1.1 Elektrokromik Malzeme Türleri ve Uygulama Alanları

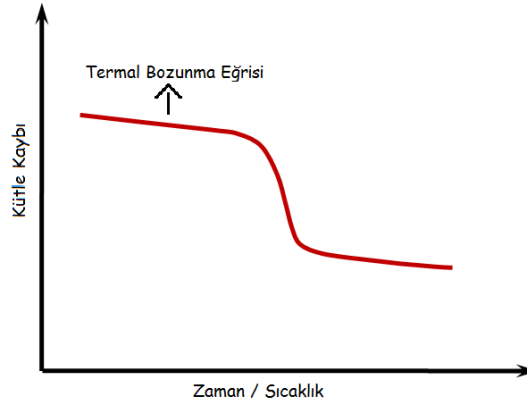
Elektrokromik Malzemelerin Türleri	Örnekler ve kullanım alanları
Geçiş metal-oksitleri	WO ₃ , MoO ₃ , V ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , Ir(OH) ₃ Akıllı pencereler, uyduların termal kontrolleri ve elektrokromik kağıtlar
Prusya mavisi sistemi	[Fe(III)Fe(II)(CN) ₆] ⁻ , Prusya mavisi; [Fe(III)Fe(III)(CN) ₆], Prusya kahverengisi; [Fe(III) ₃ [Fe(III)(CN) ₆] ₂ [Fe(II)(CN) ₆] ⁻ , Prusya yeşili ve [Fe(II)Fe(II)(CN) ₆] ²⁻ , Prusya beyazı. Görüntü teknolojileri
Violojenler	1,1'-Disubstitue-4,4'-bipiridinyum tuzları Araba dikiz aynaları ve görüntü teknolojileri
İletken polimerler	Polipirol, politiyofen, polianilin vb. Akıllı pencereler ve görüntü teknolojileri
Geçiş metalleri ve Lantanit türü koordine kompleksler ve metalli-polimerler	Değişebilir ayna camlar, NIR optik geçişleri
Dinükleer ftalosiyeninler	[Zn ₂ (Pc) ₂] Elektrokromik görüntü teknolojileri

Özellikle dinükleer tip lütesyum Pc'lerin elektrokromik görüntü teknolojilerinde kullanımları söz konusudur [95].

Dinükleer tip Pc'lerin oldukça düşük potansiyellerdeki tersinir redoks pikleri, radikalik karakteristikleri ve düşük HOMO-LUMO optik band boşluğu elektrokromik çalışmalar için istenen özelliklerdendir.

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir analizdir. Bu yöntem polimer, ilaç, killer ve mineraller, metaller alaşımlar gibi endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu analiz numune hakkında fiziksel bilgiden ziyade kimyasal bilgi vermektedir.



Şekil 1.28 TGA kütle kaybı zaman/sıcaklık grafiği [96].

Termal Bozunma Eğrisi (Termogram): Değişen sıcaklığa veya zamana karşı, kütle veya kütle yüzdesinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğridir.

Kontrollü bir atmosferde (programlı olarak sıcaklığın arttırıldığı bir ortamda) numune kütledeki değişikliğin, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelendiği yöntemdir [97].

ITO Film Yüzey Morfolojisi

Katı yüzeylerde gerçekleşen proseslerin anlaşılabilmesi için morfolojik özelliklerinin belirlenmesi bil hassa elektrokromik cihazlar ve uygulama alanları için

karakterizasyonunu topolojik ve morfolojik alanlardan izlemek gerekmektedir. Çözelti ortamında yapılan kimyasal karakterizasyon kadar önemli olan yüzey davranışını gözleme olayı, incelediğimiz maddenin katalitik aktivitesinden, optik özelliğine hatta biyo-uyumluluğuna kadar pek çok konuda bilgi edinmemize neden olmaktadır [98].

Yüzey özelliklerinin bilinmesi kullanım alanına göre malzemenin performansını anlamamız açısından yol haritası oluşturmaktadır. Bir yüzey analiz tekniği genellikle 1mm^2 'lik bölgeye uygulanabilir. Bu boyuttaki bir bölgenin 10 atomik tabakaya denk gelen kısmında yaklaşık 10^{14} ila 10^{10} mol atom olur. Bu işlemi gerçekleştiren IR, SEM, STE, AES gibi çeşitli ölçüm araçları vardır.

SEM yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanmasıyla elektron demetinden çıkan ışınların yani yansıyan elektronların uygun dedektörle sayılmasıyla elde edilen bir görüntüleme yöntemidir. Yüzey özelliklerini direk etkileyen ince detayları görmemizi sağlar ve malzemenin elektriksel, fiziksel, manyetik ve kimyasal özellikleri hakkında yorum yapmamızı sağlar.



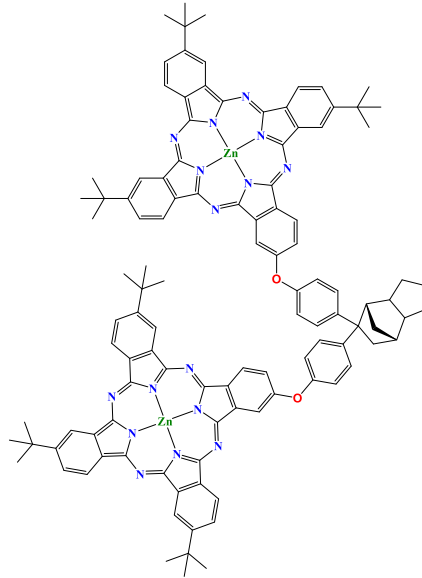
2. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez kapsamında, dinükleer kapaklı tipte çinko ftalosiyanın kompleksi incelenmiştir. İlk aşamada, çözelti ortamında elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri aydınlatılmıştır. Kompleksimizin çözeltisi (Zn_2Pc_2) 0.1 M konsatrasyonda, TBAP taşıyıcı elektrolit içeren yüksek saflıkta DMSO ve DCM çözücü sistemi içerisinde hazırlanmıştır. Elektrokimyasal redoks davranışları; dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametrisi (SWV) ve eş zamanlı (*in situ*) UV-Vis spektroeletrokimyasal ölçümleri ile karakterize edilmiştir. İkinci aşamada Zn_2Pc_2 farklı çözücülerdeki çözünürlük, farklı derişimlerdeki agregasyon, singlet oksijen kuantum verimi (Φ_{Δ}), fotobozunma kuantum verimi (Φ_d), floresans kuantum verimi (Φ_F), floresans ömürleri (τ_F) ve p-benzokinon söndürmesi (quenching) gibi fotofiziksel, fotokimyasal özellikleri ve oksijen indirgenmesinde floresanstaki aktiviteleri araştırılmıştır. Son olarak ince film şeklinde ITO elektrot üzerine kaplanarak elektrokromik özellikleri incelenmiştir.

2.1. Materyal

2.1.1. Kimyasal maddeler ve reaktifler

Bu tez çalışmasına konu olan Pc bileşğinin molekül yapısı **Şekil 2.1**'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Dinükleer kapaklı tipte Zn_2Pc_2 .

Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal çalışmalar için kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri **Tablo 2.1**'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Çalışmalar için kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri

Kullanılan Kimyasal Madde	Safılık Derecesi	Üretici Firma
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Analitik saflıkta çözücü	Merck
Diklorometan (DCM)	Analitik saflıkta çözücü	Merck
DMF	Analitik saflıkta çözücü	Merck
Tetrabutylamonyumperklorat (TBAP)	Elektrokimyasal ölçüm saflığında taşıyıcı elektrolit	Fluka
Sülfirik asit (H ₂ SO ₄)	≥ %98.0	Merck
Ultra destile su	18.2 megaohm-cm dirençte	Millipore
Metanol	Analitik saflıkta çözücü	Merck
Etanol	Analitik saflıkta çözücü	Merck
DPBF	Yüksek saflıkta	Merck
Standart Çinko	Yüksek saflıkta	Merck
Aseton	Analitik saflıkta çözücü	Merck

2.1.2. Kullanılan elektrotlar ve malzemeler

Elektrokimyasal ölçümler, üç farklı elektrot birbirine temas etmeden koordine olabilecek şekilde tasarlanmış olan kalp tipi (Bob's Cell) elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilmiştir (**Şekil 2.2**).



Şekil 2.2 Zn_2Pc_2 'nin elektrokimyasal analizi esnasında kalp tipi hücre görüntüsü.

Spektroelektrokimyasal ölçümler ise üç boyunlu özel kuvars spektroelektrokimyasal kuvvetlerde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Zn_2Pc_2 'nin spektroelektrokimyasal analizi esnasında hücre görüntüsü.

Tüm ölçümler için aynı yardımcı elektrot ve referans elektrot kullanılmıştır;

Yardımcı elektrot: Spiral platin tel

Referans elektrot: Doymuş kalomel elektrot (DKE)

Çalışma elektrodu ise yapılacak uygulamaya göre platin elektrod, ITO elektrot gibi farklılık göstermiştir;

Yapılan spektroelektroanalitik ölçümlerde çözelti ortamındaki O_2 'yi uzaklaştırmak için çözelti içinden gaz geçirme aparatı ile N_2 gazı geçirilmiştir.

ITO, hazırlanan sentez maddenin çözeltisi bir püskürtme düzeneği vasıtasıyla kaplanmıştır.

2.1.3. Kullanılan cihazlar

Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal ölçümler; Gamry Referans 600 potansiyotat/galvanostat potansiyostat ve Ocean Optics HR2000+ Model UV-Vis spektrofotometre cihazları ile Marmara Üniversitesi-Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Elektrokimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir (**Şekil 2.4**).



Şekil 2.4 Gamry Referans 600 potansiyotat/galvanostat ve Ocean Optics HR2000+ model UV-Vis spektrofotometre cihazları.

UV-Vis bölge spektrumları; Marmara Üniversitesi- Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Shimadzu UV-2450 UV-Visible Spektrofotometre cihazından alınmıştır (**Şekil 2.5**).



Şekil 2.5 Shimadzu UV-2450 UV-Visible Spektrofotometre.

Floresans spektrumları; Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Hitachi F-7000 Floresans Spektrofotometre cihazından alınmıştır (**Şekil 2.6**).



Şekil 2.6 Hitachi F-7000 Floresans Spektrofotometre.

SEM analizi; İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Quanta Feg 450 cihazından alınmıştır (**Şekil 2.7**).



Şekil 2.7 Quanta Feg 450.

TGA analizinde ise; İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Seiko SII DTA/TG 6300 cihazı kullanılmıştır (**Şekil 2.8**).



Şekil 2.8 Seiko SII DTA/TG 6300.

2.2. Yöntem

2.2.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler

Bu tezde uygulanan teknikler ara basamaklarıyla aşağıda verilmiştir.

- Voltametri
 - Dönüşümlü voltametri (CV)
 - Kare dalga voltametrisi (SWV)
 - Kronokulometri (CC)
- Spektroelektrokimya
 - Eş zamanlı (*in-situ*) spektrokronoamperometri
 - Eş zamanlı (*in-situ*) elektrokolorimetri
- Fotofiziksel ölçüm
 - Floresans emisyon-yayılım
 - Eksitasyon-uyarılma
 - Kuantum verimi ve ömrü
- Fotokimyasal ölçüm
 - Singlet oksijen kuantum verimi
 - Fotobozunma kuantum verimi
 - P-benzokinon söndürme
- ITO film ile gerçekleştirilen çalışmalar
 - ITO film elektrotunun spreysel film tekniği ile ince filmlerinin hazırlanması
 - ITO film ortamında gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümler
- Termogravimetrik Analiz (TGA)
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümü

2.2.2. Çözelti ortamında gerçekleşen elektrokimyasal ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler

2.2.2.1. Elektrokimyasal ölçümler

Zn₂Pc₂ kompleksinin redoks özelliklerinin belirlenmesi amacıyla hem DMSO hem de DCM çözelti sisteminde dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri ile analizi yapılmıştır. Bu voltametrik ölçümler, 0.1 M konsantrasyonda TBAP taşıyıcı elektrolit içeren yüksek saflıkta DMSO ve DCM çözücü sistemleri içerisinde gerçekleştirilmiştir. Özellikleri incelenmek için hazırlanan analit derişimi 5×10^{-4} M'dır. Ayrıca deney çözeltilerinden oksijeni uzaklaştırmak için 15 dakika boyunca çözeltinin içinden yüksek saflıkta azot gazı geçirilmiş ve ölçüm sırasında da inert gaz çözelti üzerinde tutularak azot atmosferi ortamı sağlanmıştır. Bu çalışma ortamında elde edilen voltamogramlar analiz edilerek komplekse ait pik potansiyelleri (E_p), pik potansiyel ayrımları (ΔE_p), yarı pik potansiyelleri ($E_{1/2}$), pik akımları oranı (I_{pa}/I_{pk}) ve ilk yükseltgenme ile ilk indirgenme yarı pik potansiyelleri arasındaki farkı ($\Delta E_{1/2}$) gibi temel elektrokimyasal parametreler bulunmuştur.

2.2.2.2. Eş Zamanlı Spektroeletrokimyasal ölçümler

Bu teknikte, elektrotların birbirleri ile temasını engelleyecek özel kuvars tipi spektroeletrokimyasal küvetlerde çalışılmıştır. Bu ölçümlerde tüm redoks proseslerinin daha net oluşabileceği, büyük yüzey alanına sahip platin perde çalışma elektrodu kullanılmıştır. Diğer kullanılan yardımcı ve referans elektrotlar değişmemiştir [99].

Ölçümler 0.25 M konsantrasyonda TBAP taşıyıcı elektrolit içeren yüksek saflıkta DMSO ve DCM çözücü sistemi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal redoks proseslerine ait ürünlerin UV-Vis spektrumunun özellikle görünür bölgesinde göstermiş oldukları optik değişimler, renk değişimlerine neden olur. Bu sayede eş zamanlı elektrokolorimetrik ölçümlerle kolorimetrik analiz yapılarak, bu renklilik iki boyutlu düzlemde gösterilmiştir. Böylece Pc halkası üzerinde yer alan metal merkez türünün etkisi ve bu redoks davranışlarına çözücü sisteminin etkisinin aydınlatılması amaçlanmıştır [46, 100].

2.2.3. ITO film ile gerçekleştirilen ölçümler

2.2.3.1. ITO film elektrotunun sprej film tekniği ile ince filmlerinin hazırlanması

ITO film kaplamalarının eldesi için bir yöntem olan sprej film tekniğinde kloroform gibi Pc bileşimini kolayca çözüp, sonrasında buharlaşabilen çözücüler seçilir. Bu yöntemde çözünen Pc'ler, ITO cam film elektrodun iletken tarafına direk olarak N₂ gazı ile püskürtülür. Elde edilen filmler morfolojik olarak birbirinden farklı kalınlıkta olmalarına rağmen bu teknik ucuz ve kullanımı basit bir tekniktir. Dinükleer tip çinko Pc kompleksinde de bu yöntemle ITO film kaplaması gerçekleştirilmiştir [94, 101].

2.2.3.2. ITO film üzerinde gerçekleşen Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümü ve TGA Ölçümü

SEM ölçümü katı numunenin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için yüksek enerjili elektronlardan oluşan odaklanmış bir giriş demeti kullanır. Elektron-numune etkileşimlerinden elde edilen sinyaller, dış morfoloji (doku), kimyasal bileşim ve numuneyi oluşturan kristal yapı ve oryantasyon da dahil olmak üzere numune hakkında bilgi verir. Örnek yüzeyin seçilen bir alanı üzerinden veriler toplanır ve bu özelliklerde mekansal varyasyonları gösteren iki boyutlu bir görüntü oluşturulur, aynı zamanda numune üzerindeki seçilen noktasal yerleri analiz etme yeteneğine sahiptir. Bu yaklaşım, kimyasal bileşimleri, kristal yapıyı ve kristal yönelimleri niteliksel veya yarı niceliksel olarak belirlemede özellikle yararlıdır [102].

TGA, bir numunenin kütlesinin, kontrollü bir atmosferde kontrollü bir sıcaklık programı altında sıcaklığa (termal) veya zamanın bir fonksiyonu olarak izlendiği (denge) bir tekniktir. TGA, hassas bir denge tarafından desteklenen bir numune kefesinden oluşur. Bu kefe bir fırında bulunur ve deney sırasında ısıtılır veya soğutulur. Numunenin kütlesi deney sırasında izlenir.

2.2.3.3. ITO film üzerinde gerçekleşen elektrokimyasal ölçümler

Çalışma elektrotu olarak ITO elektrotu, yardımcı elektrot olarak spiral platin tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrotların kullanımı ile katı film üzerinde çözelti ortamında yapılan ölçümler tekrarlanmıştır. Voltametrik üçlü elektrot

konfigürasyonu ile karakteristik dönüşümlü voltametri (CV) ve/veya kare dalga voltametri (SWV) gerçekleştirilmiştir. Bu voltametrik ölçümler çözelti ortamından farklı olarak 0.1 M konsantrasyonda LiClO₄ taşıyıcı elektrolit içeren ultra saf su çözücü sistemi içerisinde gerçekleştirilmiştir [103].

2.2.4. Fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümler

2.2.4.1. Fotofiziksel ölçümler

Kapaklı tipte çinko ftalosiyanın kompleksinin, floresans kuantum verimleri ve ömürleri DMF ortamında ölçülmüştür.

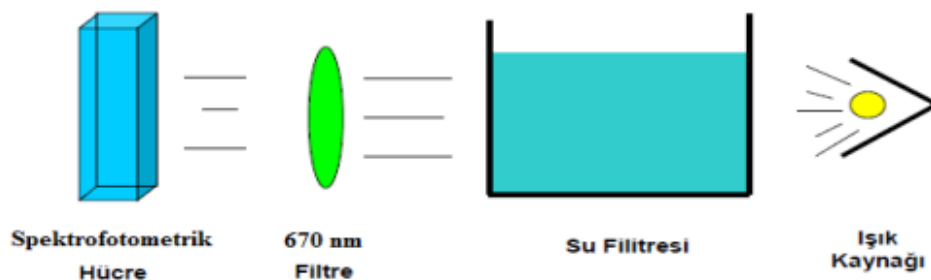
2.2.4.2. Fotokimyasal ölçümler

Fotobozunma kuantum verimi

Çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMF çözücüsü içerisindeki agregasyon davranışı çözeltinin konsantrasyonu değiştirilerek analiz edilmiştir.

Singlet oksijen kuantum verimi

Singlet oksijen kuantum verimi, teorik olarak oluşan singlet oksijenin mol sayısının soğurulan fotonun mol sayısına oranıdır. Hesaplaması ise uygun bir söndürücü tarafından söndürülen singlet oksijen miktarının tüketilmesi esnasındaki değişiminin incelenmesi ile yapılabilir. Bu çalışmada kimyasal söndürücülerden en sık kullanılanlardan biri olan 1.3-difenilisobenzofuran (DPBF) kullanılmıştır.



Şekil 2.9 Işık ortamı.

Singlet oksijen kuantum ve fotobozunma kuantum verilerini belirlemek amacı ile Şekil 2.9'deki düzenek kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak 30 Volt'luk Quartz lamb, Ultraviyole

ve infrared radyasyonları filtrelemek için 670 nm'lik bir filtre ve su filtresi kullanılmıştır [104].

Benzokinon söndürme (quenching)

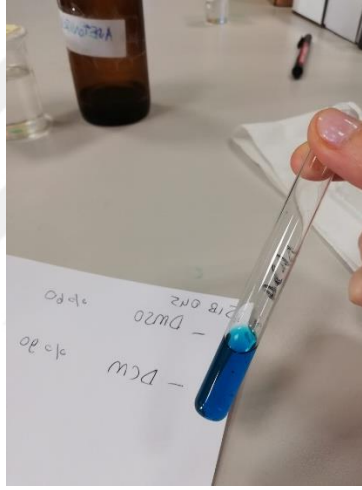
Fotodinamik terapi çalışmalarında floresans söndürme çalışmaları önemli basamaklardan biridir. Bu ölçümde organik çözücülerde (DMF, DMSO) çözünen Pc bileşiği için p-benzokinon kullanılır. Bu tez çalışmasında Zn_2Pc_2 'nin floresan spektrumlarını kaydedilmiş ve farklı konsantrasyonlarda söndürücü molekülleri ekledikten sonra floresan şiddeti ölçülmüştür. Floresans ömürleri, bu verilerin Stern-Volmer analizinden ve ölçüm cihazlarının grafiğinden analiz edilmiştir.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Kapaklı Tipte Dinükleer Çinko Ftalosiyanın Kompleksi ile Yapılan Çalışmalar

Şekil 3.1’de gösterilen kapaklı tipte dinükleer çinko ftalosiyanın kompleksinin uygun çözücü ortamlarındaki elektrokimyasal (dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametrisi (SWV)) ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal analizleri sonucunda elde edilen bulgular literatür ışığında sunulmuştur. Kompleksin spektral değişimleri eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal ve elektrokolorimetri teknikleri kullanılmasıyla belirlenmiştir. Bu elektrokimyasal teknikler kullanılarak, ftalosiyanın komplekslerinin elektron transferleri, elektrokromik davranışları ayrıntılı bir biçimde aydınlatılmıştır [105].



Şekil 3.1 Katı Zn_2Pc_2 'nin DCM solveni ile oluşan karışımı.

Literatürdeki verilere göre dinükleer yapıdaki ftalosiyanın iki adet ftalosiyanın halkası içermesi ve ayrıca bu ftalosiyanın yapılarında metal merkezin redoks aktif veya redoks inaktif metal merkez içermesiyle tek redoks aktif metal merkezi içeren mononükleer ftalosiyanın komplekslerine nazaran daha belirgin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikler gösterdikleri bilinmektedirler. Elde edilen bulgular ışığında Zn_2Pc_2 bileşiğinin mononükleer ftalosiyanın bileşiklerine kıyasla çok daha iyi elektrokromik özelliklere sahip olduğu ve elektrokromik aygıt uygulamalarında kullanılabileceği görülmüştür [106]. Çoğu zaman voltametrik teknikler kullanılarak elde edilen elektrokimyasal sonuçlar redoks olaylarının belirlenmesinde yeterli derecede aydınlatıcı olamamaktadır. Bu nedenle eş zamanlı olarak uygulanan

spektroelektrokimyasal analizler sonucunda ftalosiyenin komplekslerinin redoks özellikleri daha net olarak aydınlatılabilmektedir. Dolayısıyla Pc komplekslerinin eş zamanlı spektroelektrokimyasal, eş zamanlı elektrokolorimetrik ölçümleri redoks olaylarının tayini için ilave bir destek sağlamakta ve akıllı malzemelerde elektrokromik materyel olarak kullanılma şansını göstermektedir. Ayrıca bu bileşiklerin ışık etkileşimleri sonucu verdikleri yeni absorpsiyon bantları ile de fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin anlaşılması oldukça önemlidir.

Fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümlerle bu tez çalışmasında kullanılan maddenin ışığa duyarlılığı hem kimyasal hem de fiziksel açıdan değişim gösterip göstermediği izlenmiştir. DPBF çözeltisi kullanılarak kimyasal olarak değişimi, DMF’li Zn_2Pc_2 çözeltimizin absorbans ölçümleriyle de yalnızca ışığa karşı değişimi fiziksel özelliği açısından araştırılmıştır. Ayrıca yüzey morfolojisi ve termal gravimetrik analizleri ile maddenin yapısı ve dayanıklılığı tespit edilmiştir.

3.1.1. Çözelti ortamında kapaklı tipte dinükleer çinko ftalosiyenin kompleksinin elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal davranışlarının incelenmesi

Bu teze konu olan dinükleer kapaklı tipteki çinko merkezli ve ($C_{110}H_{100}N_{16}O_2Zn_2$ (Zn_2Pc_2)) kompleksinin, 0.1 M konsantrasyonda TBAP taşıyıcı elektrolit içeren susuz DCM ve DMSO solvent sistemi içerisinde 5×10^{-4} M derişimde susuz çözeltileri hazırlanmıştır. Pc kompleksinin sahip olduğu redoks özelliklerinin, DCM ve DMSO gibi farklı koordinatif özelliklere sahip çözücü ortamlarındaki davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır. DCM ve DMSO solvent sistemi içerisinde, Zn_2Pc_2 kompleksine ait çeşitli tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü ve kare dalga voltamogramları gösterilmiştir (**Şekil 3.2** ve **Şekil 3.3**).

Zn_2Pc_2 kompleksine ait pik potansiyelleri (E_p), yarı pik potansiyelleri ($E_{1/2}$), anodik ve katodik pik akımları oranı (I_{pa}/I_{pk}) ve ilk yükseltgenme ile ilk indirgenme yarı pik potansiyelleri arasındaki farkı ($\Delta E_{1/2}$) gibi voltametrik veriler elde edilmiştir. Bu veriler, **Tablo 3.1**’de toplu olarak özetlenmiştir. 100 mVs^{-1} tarama hızına ait kaydedilen voltamogram sonucunda, ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme arasındaki fark ile HOMO-LUMO bant arası genişliği hesaplanmış ve bu değer DCM çözücüsü içeren ortam için 1.36 ve DMSO çözücüsü için ise 1.38 mV bulunmuştur. $\Delta E_{1/2}$ değeri olarak bilinen HOMO-LUMO enerji düzeyleri arasındaki farkı gösteren bu değer redoks aktif

olmayan metal merkezli komplekslere ait olduğu bilinmektedir [48]. Genel olarak Pc bileşikleri için 1.20V'dan 1.65V'a değişim gösteren bu $\Delta E_{1/2}$ değerleri rapor edilen ftalosiyanın kompleksinin redoks olayları için bildirilmiş değerleri ile uyum içerisindedir [48]. Dolayısıyla bu teze konu olan çinko merkezli Pc kompleksinde gerçekleşen tüm indirgenme ve yükseltgenme prosesleri ftalosiyanın halkasına aittir.

Her iki çözücü sistemi içerisinde de Pc kompleksi zengin redoks davranışı sergilemiştir. Zn_2Pc_2 kompleksinin 100 mVs^{-1} tarama hızında elde edilmiş olan voltamogramından bulunan temel elektrokimyasal parametreler sonucu, redoks çiftlerinin anodik-katodik pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) yaklaşık olarak 60-80 mV civarında değişim göstermektedir ve bu durum, elektrokimyasal tersinir elektron transferini desteklemektedir. Ayrıca I_{pa}/I_{pk} oranının birim değere sahip olması ve I_{pk} değerinin tarama hızınının kareköküyle lineer değişimi difüzyon kontrollü elektron transfer mekanizmasını göstermektedir (**Tablo 3.1**).

Tablo 3.1 Kompleks ftalosiyanın elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler (DKE'ye göre).

^a Kompleks	Redoks olayı	^b $E_{1/2}$ (V)	^c ΔE_p (mV)	^d I_{pa}/I_{pk} (V)	^e $\Delta E_{1/2}$ (V)
DCM Zn_2Pc_2	^f O3(2e ⁻)	1.36	-	-	1.36
	^f O2(2e ⁻)	1.02	-	-	
	O1''(1e ⁻)	0.66	70	0.94	
	O1'(1e ⁻)	0.49	80	0.90	
	R1'(1e ⁻)	-0.92	60	0.96	
	R1''(1e ⁻)	-1.10	65	0.94	
	^f R2(2e ⁻)	-1.50	-	-	
^f R3(2e ⁻)	-1.79	-	-		
DMSO Zn_2Pc_2	O1''(1e ⁻)	0.72	50	0.95	1.38
	O1'(1e ⁻)	0.53	60	0.96	
	R1(2e ⁻)	-0.85	60	0.90	
	R2(2e ⁻)	-1.27	65	0.92	

^aKomplekslerin yapıları **Şekil 3.1** 'de gösterilmiştir.

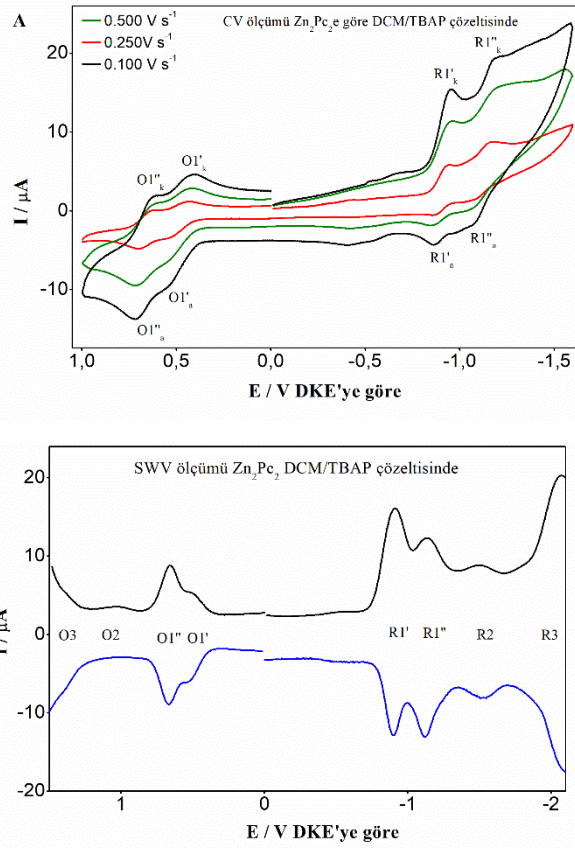
^b $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pk})/2$ (100 mV s^{-1} de).

^c $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk}$ (100 mV s^{-1} de).

^dİndirgenme için I_{pk}/I_{pa} , yükseltgenme için I_{pa}/I_{pk} , potansiyel tarama hızı 100 mV s^{-1} .

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

^fRedoks olayı kare dalga voltametri ile tespit edilmiştir.



Şekil 3.2 Zn_2Pc_2 'nin DCM/TBAP'de (A) CV ve (B) SWV voltamogramları.

Şekil 3.2 A'da gösterildiği gibi DCM/TBAP elektrolit sisteminde gerçekleşen tüm indirgenme ve yükseltgenme redoks sinyalleri yarılmıştır. Dolayısıyla bu basamakların, tek elektronlu indirgenme ve yükseltgenme redoks proseslerine ait olduğu düşünülmektedir. SWV tekniği ile tespit edilebilen ve yukarıda ifade edilen yarılımların gözlenmediği O2 ve O3 proseslerin de ise iki ftalosiyanın halkasının HOMO'sunun iki elektronu aynı anda alarak yükselttiği düşünülmektedir (**Şekil 3.2 B**). Ancak aynı durum koordinatif özelliği olan polar DMSO/TBAP sistemi kullanılmasıyla gerçekleştirilen elektrokimyasal analizlerde tespit edilememiştir (**Şekil 3.3**). DMSO/TBAP elektrolit sisteminde, sadece ilk yükseltgenme basamağı olan O1 prosesinde DCM çözücü sisteminde gözlenen, her bir Pc halkasına ait olan tek elektronlu benzer redoks pik yarılımları (O1' ve O1'') tespit edilebilmiştir. R1 ve R2 indirgenme proseslerinde ise bu yarılımlar söz konusu olmamış ve tek adımda iki elektronlu transfer gerçekleşmiştir. Polar DMSO çözücü sistemi içerisinde R1 ile R2 etiketli indirgenme olayları için; oksidasyon proseslerine nazaran daha yüksek pik akımı değerleri gözlenmiş ve pik potansiyel farkları arasında yaklaşık 300 mV'luk farklar elde edilmiştir.

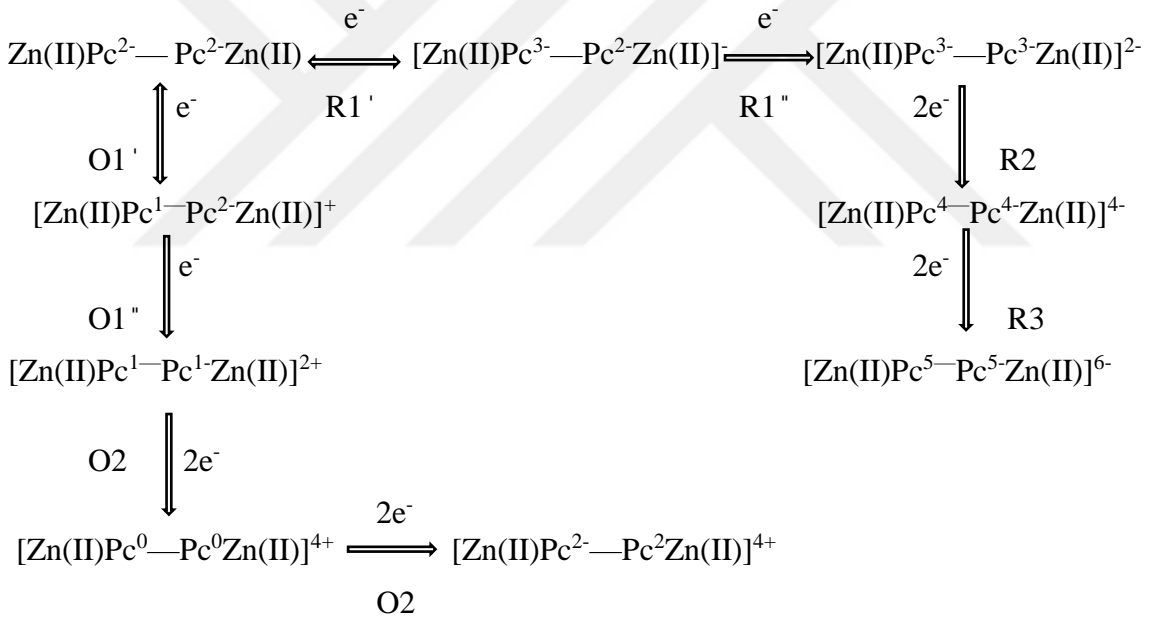
Detaylı elektrokimyasal analizi DCM/TBAP elektrolit sisteminde gerçekleştirilen çinko kompleksinin oksidasyon bölgesi için önerilen elektron transfer mekanizmasının şu şekilde olduğu düşünülmektedir: 0.49 V'da O1' redoks prosesi ($[\text{Zn(II)Pc(-2)}]_2 / [\text{Zn(II)Pc(-2).Zn(II)Pc(-1)}]^{1+}$) ve 0.66 V'da O1'' redoks prosesi ($[\text{Zn(II)Pc(-2).Zn(II)Pc(-1)}]^{1+} / [(\text{Zn(II)Pc(-1)})_2]^{2+}$) (**Şekil 3.2**). Her iki redoks olayında tek bir pik sivri-net pik yerine, yarılmış piklerin varlığı ve pik potansiyel farkları arasında yaklaşık 170 mV'luk farkın elde edilişi, bu proseslerin söz konusu çinko kompleksinin iki ayrı halkasında birlikte gerçekleşmesi sebebiyledir [107].

Elektrokimyasal analizlerin sürdürülmesi neticesinde oksidasyon bölgesinde yapılan puls voltametri tekniklerinden SWV ölçümleri sonucunda ise CV ile belirlenemeyen, tek adımda iki elektronun transfer edildiği prosesler kaydedilmiştir (**Şekil 3.2 B**). 1.02 V'da gerçekleşen O2 ve 1.36 V'da gerçekleşen O3 etiketli yarılmamış prosesler ile ilgili önerilen elektron transfer mekanizmaları sırasıyla şu şekildedir: O2 için $[(\text{Zn(II)Pc(-1)})_2]^{2+} / [(\text{Zn(II)Pc(0)})_2]^{4+}$ ve O3 etiketli proses için ise benzer şekilde $[(\text{Zn(II)Pc(0)})_2]^{4+} / [(\text{Zn(II)Pc(1+)})_2]^{6+}$. Bu son iki oksidasyon prosesleriyle ilgili sadece pik potansiyel değerleri SWV ile tespit edilebilmiş (**Şekil 3.2 B**) ve **Tablo 3.1**'de kaydedilmiştir. SWV ile diğer elektrokimyasal parametrelerin tayini oldukça güç olmuştur. Bu olaylara dinükleer yapısı gereği birden fazla türün eşlik ettiği ve bu davranışların da voltamogramlarının alınması istenilen kompleksin elektrokimyasal sinyallerini etkilediği sonucuna varılmıştır [106].

DCM/TBAP elektrolit sisteminde gerçekleşen indirgenme bölgesine ait elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları sonucunda yukarıda anlatılan yükseltgenme proseslerine benzer Voltaj-Akım davranışları elde edilmiştir. İki elektronun direkt işe dahil olduğu ya da her bir Pc halkasının ayrı ayrı tek elektron olarak LUMO'sunda meydana gelen elektron transferleri gerçekleşmiştir. Elde edilen elektrokimyasal analizlerde; -0.92 V'da gerçekleşen R1' prosesine karşılık gelen elektrokimyasal redoks olayı $[\text{Zn(II)Pc(-2)}]_2 / [\text{Zn(II)Pc(-2). Zn(II)Pc(-3)}]^{1-}$ prosesine karşılık gelmekte ve kapaklı tipteki dinükleer ftalosiyanın yapıdaki tek bir ftalosiyanın halkası üzerinde gerçekleşmektedir. -1.10 V'da gerçekleşen R1'' prosesi ise dinükleer yapıdaki diğer ftalosiyanın halkasının ilk indirgenmesine ait olan $[\text{Zn(II)Pc(-2).Zn(II)Pc(-3)}]^{1-} / [\text{Zn(II)Pc(-3)}]_2^{2-}$ prosesine karşılık gelir (**Şekil 3.2**). Her iki redoks olayında net tek bir pik yerine, yarılmış piklerin varlığı ve pik potansiyel farkları arasında yaklaşık 180 mV'luk farkın elde edilişi, bu proseslerin

söz konusu çinko kompleksinin iki ayrı halkasında farklı voltajlarda gerçekleşen tek elektronlu transfer reaksiyonu olduğunu göstermektedir [107].

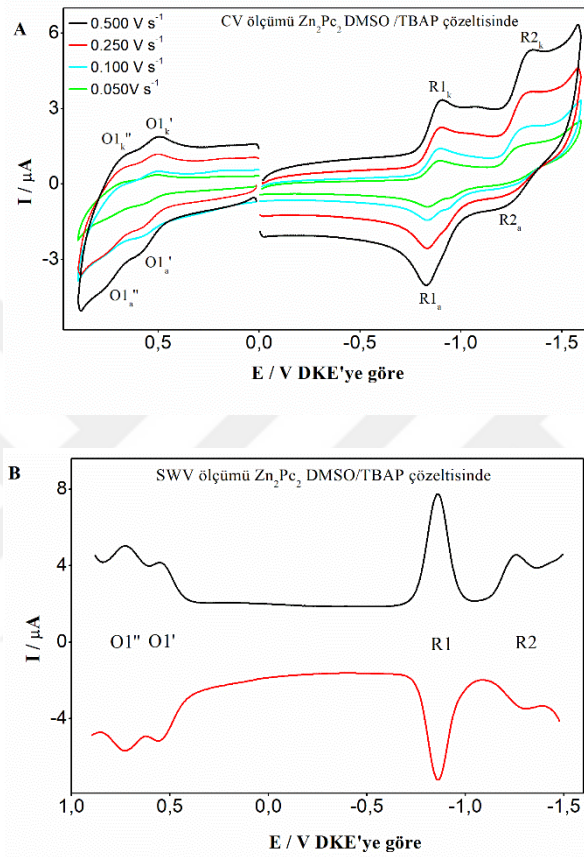
Dönüşümlü voltametrik ölçümlerde; -1.50 V'da gerçekleşen R2 etiketli redoks prosesine karşılık gelen ($[Zn(II)Pc(-3)]_2^{2-}/[Zn(II)Pc(-4)]_2^{4-}$) ile R3 etiketli -1.79 V'da gerçekleşen ($[Zn(II)Pc(-4).Zn(II)Pc(-3)]^{3-}/[Zn(II)Pc(-4)]_2^{4-}$) redoks çiftleri ile tayin edilememiştir (**Şekil 3.2 A**). Dolayısıyla elektrokimyasal parametreler bu transferler için söz konusu olamamış ve **Şekil 3.2 B**'de SWV metodu ile belirlenen $E_{1/2}$ değerleri **Tablo 3.1**'de gösterilmiştir. Tespit edilen redoks basamakları arasında 300 mV'a yakın potansiyel farklarda gerçekleşen redoks reaksiyonları olmaları ve yarılımlar yerine net pikler göstermeleri nedeniyle bu redoks proseslerinin iki ftalosiyanın halkasında aynı anda gerçekleşen iki elektronlu olaylar olduklarını ortaya koymaktadır. Tüm bu bulguların ışığında detaylı elektron transfer mekanizması aşağıda verildiği gibidir.



Şema 1; Zn_2Pc_2 kompleksinin DCM/TBAP sistemi içerisinde indirgenme ve yükseltgenme prosesleri için önerilen elektron transfer mekanizması.

Bu redoks proseslerinin farklı çözücü ortamlarında sistematik incelenmesi amaçlanmış ve bu amaçla DCM/TBAP elektrolit sistemine ek olarak DCM solventi yerine polaritesi oldukça yüksek olan DMSO/TBAP elektrolit sistemi de kullanılmıştır. Zn_2Pc_2 kompleksinin DMSO/TBAP elektrolit sisteminde elde edilen dönüşümlü voltamogramları ve kare dalga voltamogramı **Şekil 3.3**'te görülmektedir. Polar koordinatif DMSO solvent sisteminde gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümler sonucu;

değişen tarama hızlarında (50-500 mV) kaydedilen voltamogramlar ile bulunan ΔE_p ve I_{pk}/I_{pa} değerleri, elektrokimyasal tersinir elektron transfer mekanizmasını doğrular. Ayrıca tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak değişen hem katodik hem de anodik yöndeki pik akımları, bu elektron transfer olayının difüzyon kontrolü gerçekleştiğini gösterir [108].

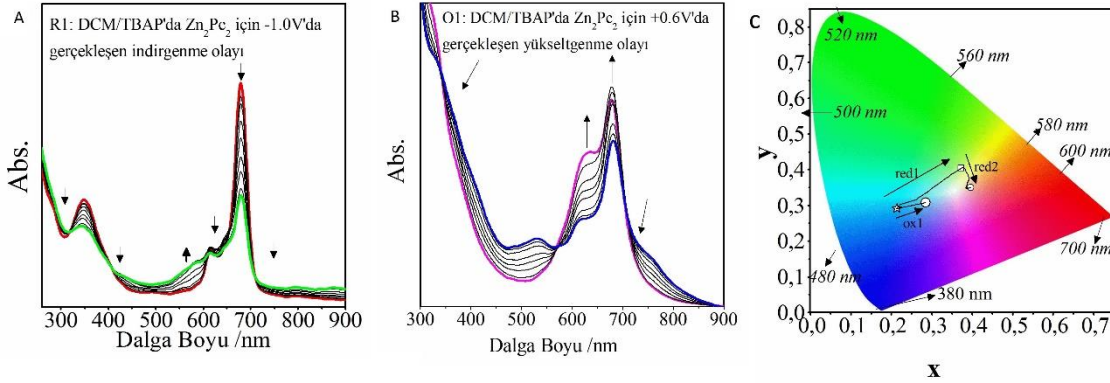


Şekil 3.3 Zn_2Pc_2 kompleksinin (5.0×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamında

(A) CV ve (B) SWV'si.

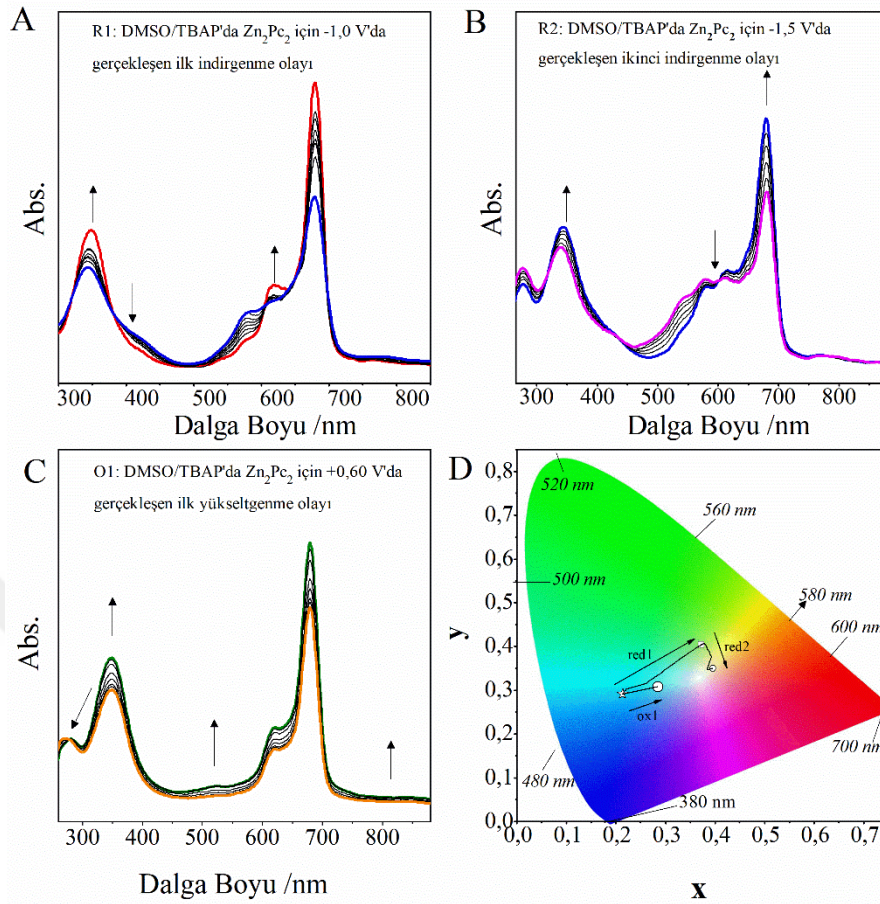
DMSO/TBAP elektrolit sisteminde yapılan dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri analizleri ile tespit edilen redoks prosesleri DCM/TBAP ortamında elde edilen reaksiyon proseslerine benzer olarak iki elektronun direkt işe dahil olduğu ya da her bir Pc halkasının HOMO'sunda ayrı ayrı tek elektron vererek meydana gelen elektron transferleri gerçekleşmiştir. DMSO/TBAP elektrolit sisteminde kapaklı yapıdaki dinükleer ftalosiyanın kompleksindeki ftalosiyaninlerden birine ait olarak -0.85 V'da tespit edilen elektrokimyasal ilk indirgenme R1 redoks prosesi iki elektronlu $[Zn(II)Pc(-2)]_2 / [Zn(II)Pc(-3)]_2^{2-}$ indirgenmesine karşılık gelmektedir. -1.27 V'da tespit edilen

indirgenme R2 redoks prosesi iki elektronlu $[\text{Zn(II)Pc(-3)}]^{2-}/[\text{Zn(II)Pc(-4)}]^{2-4}$ indirgenmesine karşılık gelmektedir. 0.53 V'da elde edilen O1' yükseltgenme prosesi yapıdaki ftalosiyanın halkalarından birine ait bir elektronlu birinci yükseltgenme $[\text{Zn(II)Pc(-2)}]_2/[\text{Zn(II)Pc(-2).Zn(II)Pc(-1)}]^+$ redoks olayını ifade eder. Ayrıca, 0.72 V'da gerçekleşen O1'' prosesi ise yapıdaki diğer ftalosiyanın halkasının birinci yükseltgenme redoks prosesi olan bir elektronlu $[\text{Zn(II)Pc(-2).Zn(II)Pc(-1)}]^+ / [\text{Zn(II)Pc(-1)}]^{2+}$ redoks yükseltgenmesi olayına karşılık gelir. Elektrokimyasal analizlerle elde edilen veriler redoks proseslerinin aydınlatılması için yeterli olmamakta ve bu nedenle eş zamanlı spektroelettrokimyasal ölçümler elektrokimyasal analizleri desteklemek amacıyla kullanılmaktadır. Komplekse uygun sabit potansiyeller uygulanarak bu sırada renkteki değişim UV-Vis spektrofotometre yardımı ile kaydedilmiştir. Bu yöntemle iki farklı çözücü sisteminde eş zamanlı (*in-situ*) spektroelettrokimyasal ölçümler kaydedilerek redoks davranışları üzerinde çözücülerin etkisi de anlaşılmasına çalışılmıştır [109].



Şekil 3.4 Zn_2Pc_2 kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

Şekil 3.4'te DCM ortamında Zn_2Pc_2 bileşiğinin belli potansiyellerdeki elektrolizi esnasındaki, *in-situ* spektroelettrokimyasal (UV-Vis) değişimleri gösterilmektedir. Elektroliz işlemine başlamadan alınan spektrumda (yeşil spektral ölçüm) 600-700 nm'de görülen bant ZnPc türleri için karakteristiktir. 0.6 V sabit potansiyel altında gerçekleşen yükseltgenme basamağında 578 nm dalga boylarında net izobestik nokta görülmektedir. İlk indirgenme prosesi sonrasında başlangıçtaki orijinal açık mavi renk spektrumunda gösterildiği gibi açık yeşil renge dönmüştür. Spektrokimyasal yükseltgenme prosesi sonrasında ise açık mavi açık turkuaz renk elde edilmiştir.



Şekil 3.5 Zn_2Pc_2 kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-Vis spektral ve elektrokolorimetrik değişimleri.

Gerçekleştirilen spektroeletrokimyasal ölçümler, elektrokimyasal analiz sonuçlarını desteklemekte ve doğrulamaktadır. Zn_2Pc_2 kompleksinin ve H_2Pc , $SnPc$ ve $CuPc$ gibi redoks aktif olmayan metal kompleksli Pc bileşiklerinin spektral davranışları DCM/TBAP ve DMSO/TBAP içeren elektrolit ortamında incelendiğinde oldukça benzer oldukları görülmüştür [108]. Genel olarak; Pc bileşiklerinin Q bandının absorbans değerinin kayma olmaksızın azalması ve 500-600 nm aralığında yeni bir bandın oluşumunun bu duruma eşlik etmesi, redoks olaylarının Pc halkasında gerçekleştiğinin bir belirtisidir. Bu karakteristik spektrum değişimleri, bu bileşiklerin voltametrik olarak tayin edilmiş ligand merkezli redoks işlemlerinin aydınlatılmasına yardımcı olur.

Spektrokimyasal analizler başlangıçtaki türün ve sabit potansiyel altında oluşan türlerin spektrokimyasal özelliklerini tespit ederek sürece eşlik eden kimyasal olaylar ile ilgili

bilgiler sağlamakta oluşan ara ürünlerin tespitini kolaylaştırmaktadır. **Şekil 3.5** DMSO/TBAP sistemi içerisinde gerçekleşen eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. DKE'ye göre sabit -1.0 V'da; 630 nm'deki Q bandının 657 nm'ye kayması ve 432 nm'de yeni bir band oluşumu sırasındaki spektral değişimler de net bir şekilde gözlenmiştir. Bu spektral özellikler olayın ftalosiyanın halkasına ait olduğunu göstermektedir. Ayrıca sabit izobestik noktalar gerçekleşen elektrokimyasal olayların tek bir tür üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir. Böylece elektrokimyasal analizlerle elde edilen yarımalar desteklenmiş, karışık valens türlerin olmadığı gerçekleşen olayların tek bir tür üzerinde olduğu, olayların bir elektronlu prosesler olduğu ve benzer indirgenme ile yükseltgenme reaksiyonlarının peşpeşe gerçekleştiği sabit izobestik noktaların varlığı yardımı ile söylenebilir. ZnPc türlerine ait Q bandındaki izobestik noktaların oluşumu ile gözlenen bu spektral değişiklikler, agregate olmamış halka temelli indirgenmeden kaynaklanmaktadır.

0.60 V sabit potansiyel altında gerçekleşen yükseltilme prosesi bantlarda kayma olmaksızın şiddetlerinin artması nedeniyle ftalosiyanın temelli redoks prosesine örnek olarak gösterilebilir. Yıldız simgesi ile gösterilen açık turkuaz açık mavi renk ilk indirgenme sonrasında açık yeşile doğru kaymıştır. İkinci indirgenme prosesi ile renk açık sarı açık turuncu renge dönmüştür. Yükseltgenme prosesi sonrasında ise renk açık turkuaz açık maviden açık turkuaz açık yeşile dönmüştür.

3.1.2.1 ITO İle Kapaklı Tipte Dinükleer Çinko Ftalosiyanın Kompleksinin Elektrokromizm Ölçümü

Dinükleer ftalosiyanınların eşsiz spektroskopik, elektrokimyasal ve elektriksel özellikleri nedeniyle ilgi çekmesinin ardından elektrokromik olarakta incelendiğinde akıllı malzemelerde kullanılabileceği düşünülmüştür [2].

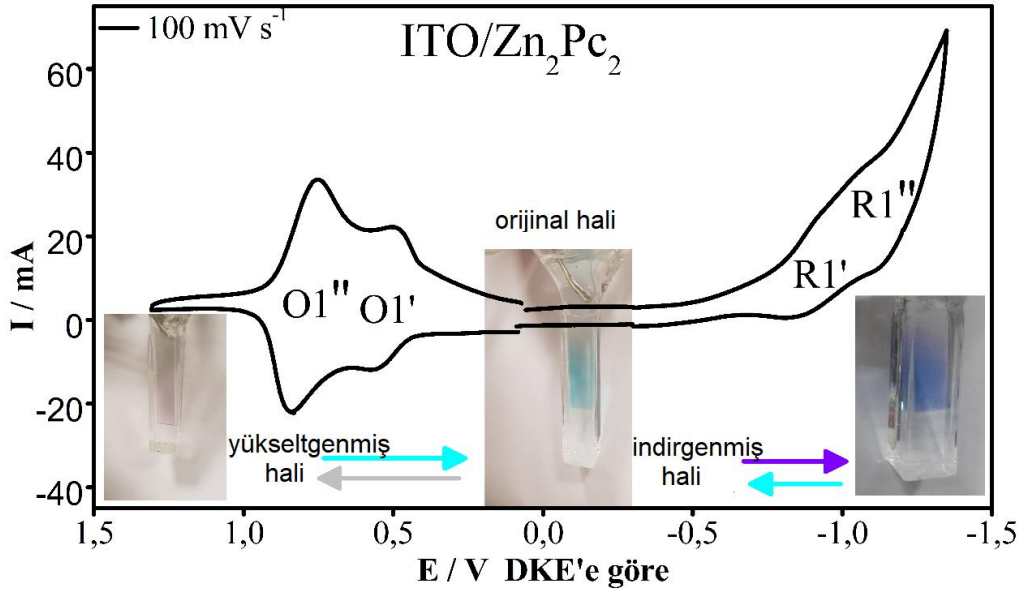
Uçları 2 mm ile 5 mm arasında değişen iğneleri olan püskürtme makinesi azot gazı ile ITO film üzerine püskürtülmüştür. Sonrasında elektrokromizm prosesi olan elektrik alanı uygulandığında **Şekil 3.7'**deki renk değişimleri görülmüştür.



(A)Mor (B) Saydam (C) Turkuaz.

Şekil 3.6 Zn_2Pc_2 'nin (A) indirgenme prosesi sonunda, (B) yükseltgenme prosesi sonunda ve (C) elektroliz yapılmadan renk değişimleri.

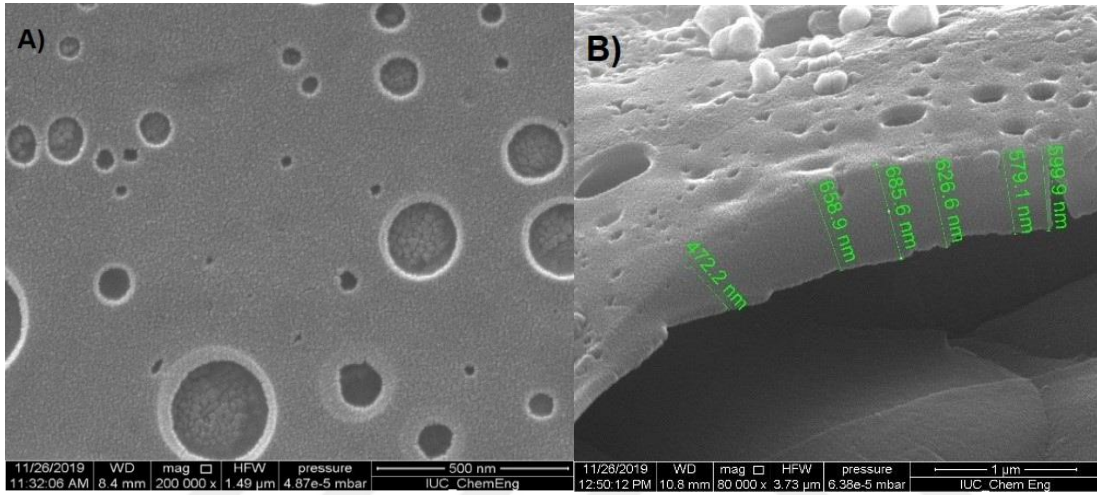
Yüksek termal kimyasal kararlılığı ve keskin bir renge sahip olması ftalosiyanin bileşiklerinin önemli özelliklerindendir. Ftalosiyaninlerin rengi kimyasal kristal yapısına göre farklılık gösterir. Orijinal turkuaz renkli kompleksimiz ile ITO'ya kaplanan Pc lityumperklorat ve asetonitril çözeltisi içeren sistemin indirgenme olayının sonunda mor renge döndüğü görülmüştür. Kompleksimiz tekrar indirgenme çiftinin anodik eşleneğine ulaşılması ile orijinal turkuaz rengi tekrardan elde edilmiştir. Yükseltgenme prosesi sonunda ise renksiz ITO filmleri elde edilmiş ve geriye doğru verteks potansiyeline taramalı voltametri ile dönüldüğünde orijinal rengi elde edilmiştir. Bu renk değişim prosesleri film ortamı korunduğu sürece devam etmiştir.



Şekil 3.7 Zn_2Pc_2 'nin ITO elektrot üzerinde, $LiClO_4$ -ACN sisteminde kaydedilen dönüşümlü voltamogramı.

Bu veriler elektrokimyasal proseslerin reversible ve difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Renk net geçişleri ve bu renklerin tekrarlanabilir oluşu, bu kompleksin renk değiştiren akıllı malzeme teknolojisinde uygulama alanına sahip bir potansiyeli olabileceğini göstermektedir.

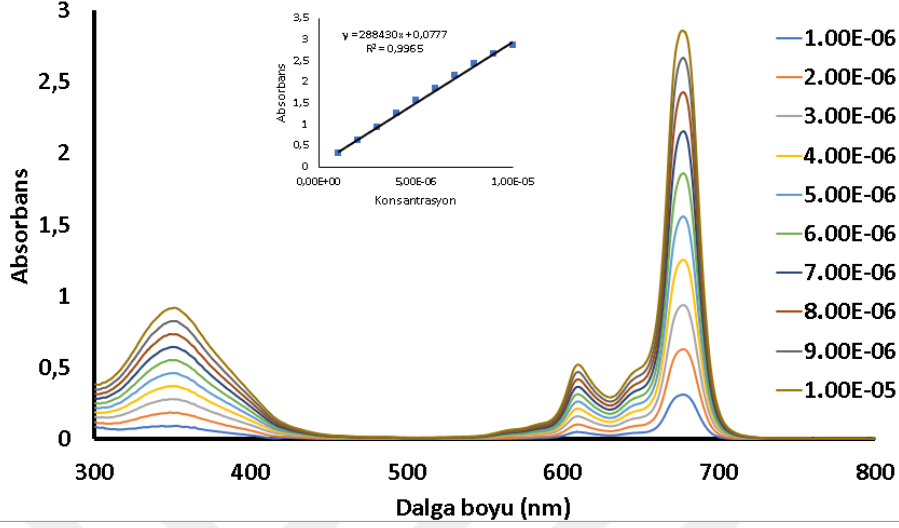
3.1.2. Katı ortamda kapaklı tipte dinükleer çinko ftalosiyanın kompleksinin yüzey morfolojisinin incelenmesi



Şekil 3.8 Zn₂Pc₂ kaplı ITO'nun (A) 500 nm'deki yüzey SEM görüntüsü ve (B) 1 µm'deki kalınlık SEM görüntüsü.

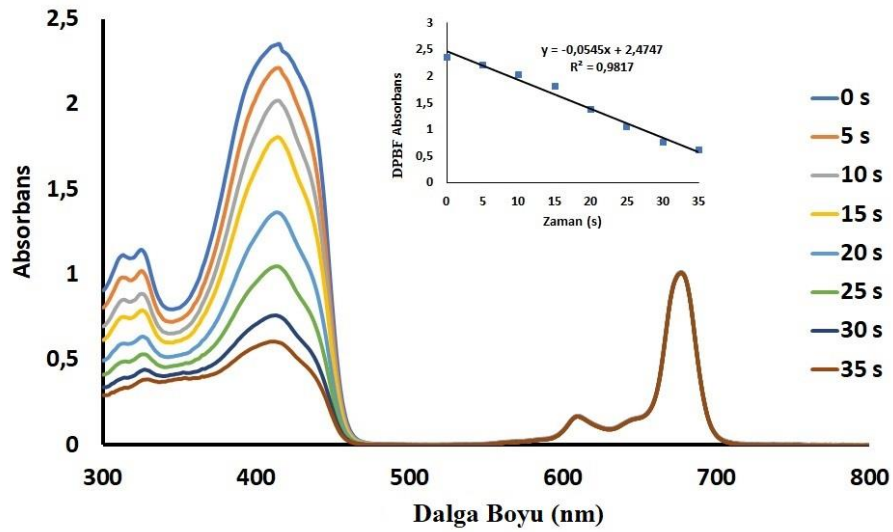
Yüzey morfolojileri ve döküm ITO film'lerin kalınlığını ölçmek amacıyla ölçülmüştür. Bu analizde farklı çözünürlükler için 30kV'de çalıştırılan bir alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edildi. Numunelerin yüzeyleri, altın ile püskürtülerek kaplanmış uygun bir numune hazırlanmasından sonra doğrudan elektron mikroskobunda görüntülendi. Ölçülen tabaka kalınlığı, literatürdeki benzer [102] komplekslerle ilgili raporlarla uyumludur.

3.1.3. Çözelti ortamında kapaklı tipte dinükleer çinko ftalosiyanın kompleksinin fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlarının incelenmesi



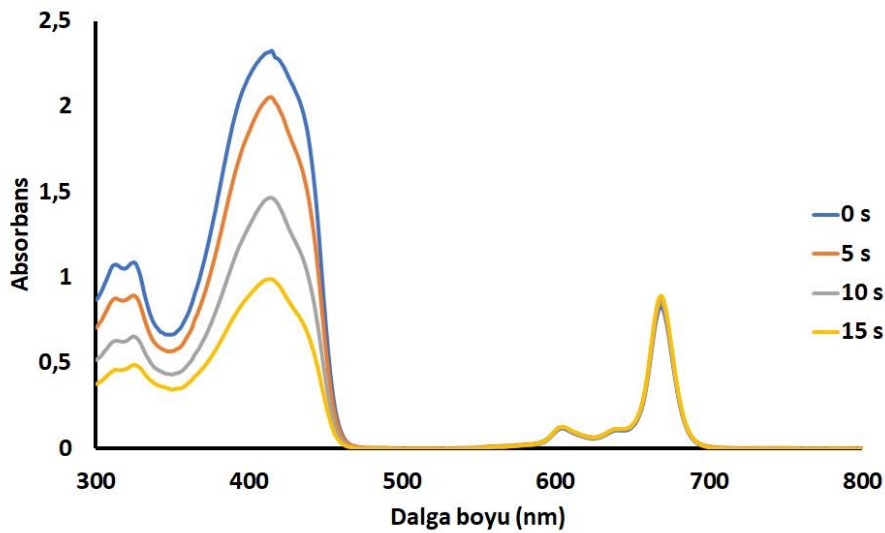
Şekil 3.9 Zn₂Pc₂ bileşiğinin DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-Vis spektrumları

Çinko ftalosiyanın bileşiğinin DMF çözücüsü içerisindeki agregasyon davranışları 10 farklı konsantrasyonda (1×10^{-5} - 1×10^{-6} M konsantrasyonlarda) ölçülmüştür. Şekil 3.9'deki Zn₂Pc₂ bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki elektronik absorpsiyon grafiğine göre konsantrasyon arttıkça veya azaldıkça Q bandı, B bandı ve omuzda lineer bir azalma dışında herhangi bir değişiklik görülmemiş yani H veya J agregasyona rastlanmamıştır. Grafiğin eğrisine bakılığında, farklı konsantrasyonlardaki ölçümler Lambert-Beer yasasına uygundur.



Şekil 3.10 Zn_2Pc_2 bileşiğinin singlet oksijen kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Vis spektrum değişimi.

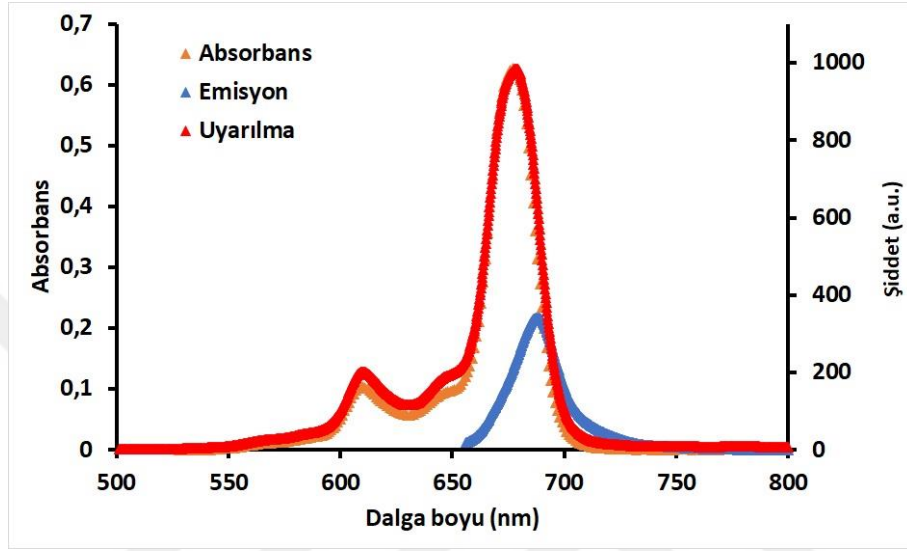
Fotouyarıcıların fotodinamik terapide kullanılabilirliklerinin araştırılması sürecinde en önemli noktalardan biri de UV-Görünür bölge ışımaya maruz kaldıktan sonraki singlet oksijen kuantum verimidir (Φ_Δ). Bu özelliği belirlemek amacıyla, kimyasal floresans söndürücü olarak 3×10^{-5} M DPBF kullanıldı, sentezlenen Pc türevlerinin her birinde oluşan bozunma oranları, aynı koşullar altında ölçülmüş 1×10^{-5} M standart çinko Pc ile karşılaştırıldı. 1.3-DPBF bileşiği singlet oksijen belirlenmesinde standart reaktif olarak kullanılır. Singlet oksijenin üretilmesiyle DPBF'in bozunmasını gözlemleriz. Sentez maddemiz Zn_2Pc_2 ftalosiyanin-DPBF karışımının (2:1 oranında ve DMF içerisinde) aynı şartlar altındaki bozunma oranları, ışığa karşı duyarlılık özelliklerinin bir göstergesi olarak kullanılabilir. Ölçümde grafiğin ters görüntüsü transmittans olarak alındı.



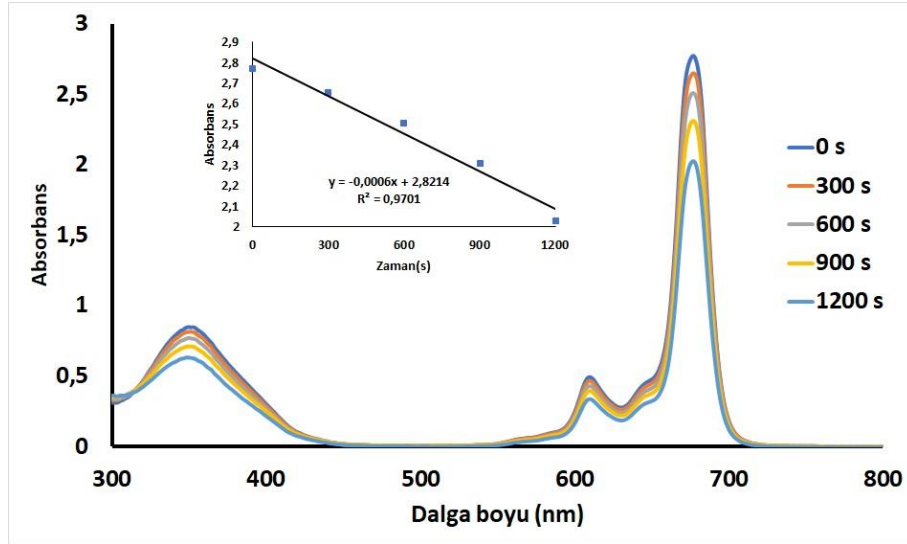
Şekil 3.11 Standart çinko singlet oksijen grafiği.

15 Volt ışık ışımaya altında her 5 saniyede bir DPBF absorbansı azalmış yani ortamda singlet oksijen oluşmuştur. Buradan yola çıkarak Zn_2Pc_2 bileşiği, 670-710 nm aralığındaki kırmızı ışık ile uyarılması sonucu enerjisini moleküler oksijene aktarmış ve toksik singlet oksijen üretmiştir. Ortamdaki toksik singlet oksijen DPBF'i bozmuştur. Absorbans-zaman eğrisine göre her 5 saniyede ortamda eşdeğer singlet oksijen oluşmuş ve eşdeğer DPBF bozulmuştur. DPBF azalışında Pc bileşiğinin bir miktar singlet oksijen ürettiğini kanıtlamaktadır.

Bu analiz için, her bir Pc karışımı 600-40-75 T-HBD ve 670-40-75 T-LWP fotodiyot filtre varlığında 300 W – 120 V optik halojen lamba ile 15 V’da sırasıyla ortalama 0, 5, 10, 15, 20, 25 saniye ışığa maruz bırakılmıştır. Zn₂Pc₂ (Q bandının 670 nm'deki absorpsiyonu ~ 1.07 ve DPBF'in 412 nm'deki absorpsiyonu ~ 0.5) için elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.



Şekil 3.12 Zn₂Pc₂'nin bileşiğinin emisyon, eksitasyon ve absorpsiyon spektrumları (λ_{ex} : 631 nm = floresans).



Şekil 3.13 Zn₂Pc₂ bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi ölçümleri sırasında UV-Vis spektrumu değişimi.

Fotobozunma ölçümü ile Pc bileşiğinin ışığa karşı duyarlılığı ölçülmektedir. Sentezlenen Pc bileşiği DMF içerisinde çözüldükten sonra belli zaman aralıklarında 7.05×10^{15} foton/(s.cm²) ışığa maruz bırakılıp UV-Vis spektrumları alınmış ve Q bandlarındaki değişimleri incelenmiştir.

Fotobozunma özelliği, bileşiklerin kararlılığı ile alakalıdır. Bir bileşik ne kadar kararlı ve sağlam yapıda ise o kadar geç bozunmaktadır. Fotobozunma değeri için geç ya da erken bozuluyor gibi bir değer verilmesi anlamsız olup bu kavram rölatifdir. Ancak fotoduyarlaştırıcıdan beklenen ne kanser hücresine ulaşmadan bozunmalı ne de gereğinden fazla vücutta kalıp toksik etki göstermelidir. Bu durum ışığında fotobozunma kuantum verimi 10^{-3} - 10^{-5} aralığı ideal bir değer olarak görülmektedir. Fotodinamik terapi uygulama alanında bileşiklerin vücut içerisinde uzun süre kalmayıp gerekli işlemi tamamladıktan sonra bozunması veya vücuttan uzaklaşması beklenmektedir. Zn₂Pc₂ bileşiğinin fotobozunma kuantum verimi, literatürdeki Pc türevi fotosensitizerlerin kuantum verimlerine benzerdir. Bozunma süresi incelenirse, 50 V altında başlangıçta daha az olan bozunma, ışığa maruziyet fazlaştıkça artmaktadır. Her 5 dakikada bir fotosensitizer, ortamdaki singlet oksijen tarafından bir miktar bozulmaktadır.

Tablo 3.2 Zn₂Pc₂ ve 1'e bileşiklerine ait ölçüm değerleri

Bileşikler	Q Bandı $\lambda_{\max}(\text{nm})$ (Log ϵ)	Eksitasyon Dalga Boyu λ_{ex} (nm)	Emisyon Dalga Boyu $\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	Φ_F	τ_F	Φ_{Δ}	Φ_d
Zn ₂ Pc ₂	670	631	688	0.067	0,40	0.3	(5.8×10^{-5})
ZnPc ¹	670	640	676	0.17	1.03	0.56	(2.3×10^{-5})

¹- Ref [110]

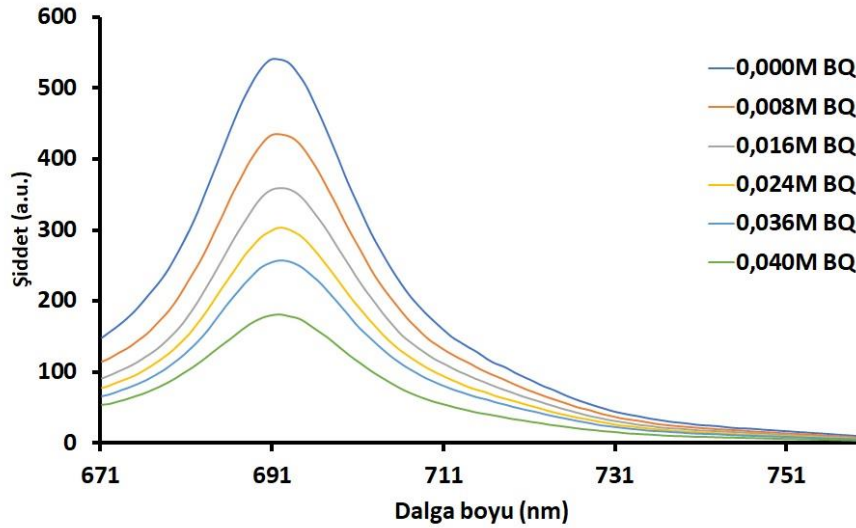
3.1.2.2. P-benzokinon ile floresans söndürme

Fotouyarıcılardaki enerji transferinin incelenmesi amacıyla floresans söndürme çalışmaları yapılmıştır. Floresans ışığı altında enerji alarak uyarılan fotouyarıcı moleküller enerjilerini söndürücü moleküllere aktarmaktadır. Fotodinamik terapi

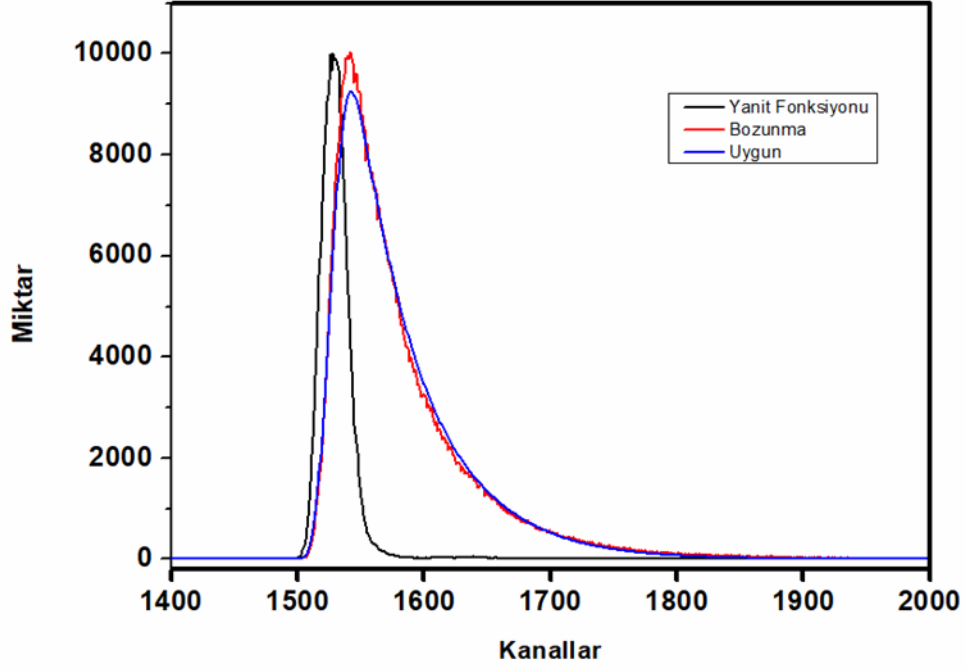
çalışmalarında floresans söndürme çalışmaları oldukça önemlidir. Bu ölçümde organik çözücülerde (DMF, DMSO) çözünen Pc bileşikleri için p-benzokinon kullanılmıştır.

Zn₂Pc₂ floresans söndürme ölçümü, farklı konsantrasyonlarda p-benzokinon çözeltisinin sabit konsantrasyondaki (1×10^{-6} M) örnek maddeye eklenmesiyle ölçülmüştür. Her bir p-benzokinon- Zn₂Pc₂ çözeltisinin floresans spektrumları alındıktan sonra floresans şiddetindeki değişimler Stern-Volmer eşitliğine göre hesaplandı. Farklı konsantrasyondaki benzokinon çözeltisi içerisinde emisyon değerini ölçerek kompleks madde ile benzokinon arasındaki bağlanma oranını (k_q) hesaplanır. Ölçümler DMF içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Benzokinon söndürücüsü, Pc bileşiği ile 5 farklı konsantrasyonda (0.00M, 0.008M, 0.016M, 0.024M, 0.032M, 0.040M) muamele edilmiş ve konsantrasyon arttıkça floresans azalmıştır. Ortamda hiç benzokinon olmadığında ise ftalosiyanın bileşiğinin floresans emisyonu maksimum düzeyde ölçülmüştür. Ksv sönme sabiti ve I₀/I hesaplandıktan sonra grafikler I₀/I ve [BQ] oranlarına göre çizilmiştir [111]. Floresan söndürme davranışının, difüzyon kontrollü bimoleküler reaksiyonlarla tutarlı olan Stern-Volmer kinetiğine uyduğu bulunmuştur.



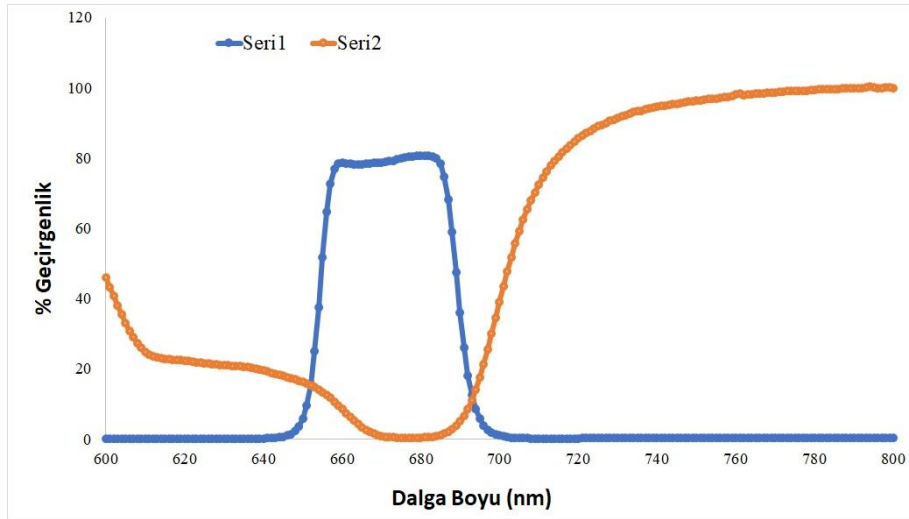
Şekil 3.14 Zn₂Pc₂ bileşiğinin benzokinon söndürme spektrumu (Çözücü: DMF).



Şekil 3.15 Zn₂Pc₂ bileşiğinin floresans ömrü.

Floresans ömrü değeri vardır 2.79 ns (nanosaniye) dir.

3.1.2.3. Transmittans alfa hesabı



Şekil 3.16 Zn₂Pc₂ transmittans alfa.

Yüzde transmittans (%T) maddeden geçen ışığın enerjisinin, gelen ışık enerjisine oranının 100 ile çarpımına eşittir. Gelen ışığın tamamının absorbe edildiği durumda %T=0, tamamının geçtiği durumda ise %T=100 değerine eşittir. Absorbansı ölçülecek maddeyi içermeyen çözücü (blank tüpünün içeriği) ışık yoluna yerleştirilir. Bu olay sonucunda küvete gelen ışık büyük oranda geçerek dedektöre ulaşır, kısmen de çözücü ve küvet tarafından absorbe edilir. Bu durumda cihazın göstergesi %100 T'a ayarlanır. Işığı absorplayan örneği içeren küvet ışık yoluna yerleştirilerek yeniden transmisyon ölçülür.

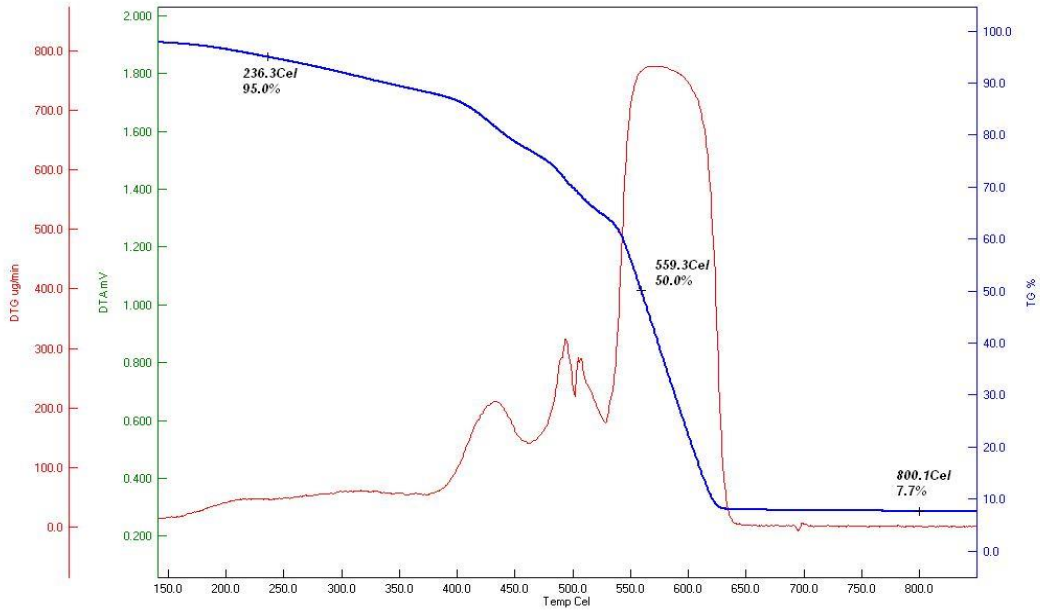
$$\%T = 100\% \times \text{sentez madde ölçümü} / \text{blank (boş ölçüm)}$$

$$A = 2 - \log_{10}(\%T)$$

Spektrofotometrelerde örnekten kaynaklanan transmisyon değerinin, blank tüpünün içeriğinin transmisyon değerine bölünmesiyle elde edilen değer %T değerini verir.

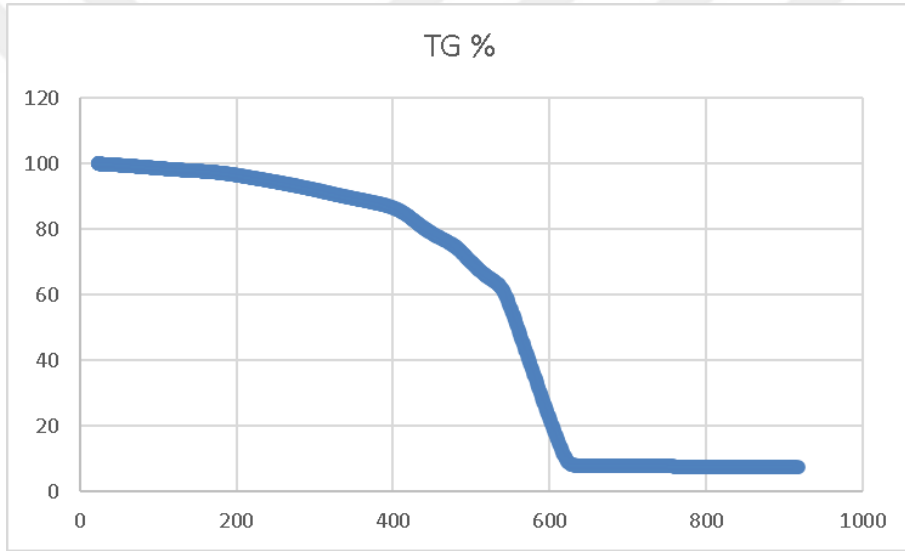
3.1.4. Katı ortamda kapaklı tipte dinükleer çinko ftalosiyanın termo gravimetrik analizi

Termogravimetrik analiz (TGA) malzemenin kimyasalını ölçmemize yarar. Sentez maddenin kütlesinde artan sıcaklık sonucu meydana gelen ağırlık değişimlerini kantitatif bir tekniktir.



Şekil 3.17 Zn₂Pc₂ bileşiğinin hava atmosferinde TGA eğrisi.

Dinökleer kapaklı tipte çinko Pc'nin termo-oksidatif kararlılığını belirlemek amacıyla Perkin-Elmer Termogravimetrik analizör STA6000 modeli kullanılarak Termal Gravimetrik Analiz (TGA) araştırıldı. Zn_2Pc_2 'nin TGA eğrisi, hava atmosferi altında $20\text{ }^\circ\text{C} / \text{dakikalık}$ ısıtma hızıyla 150 ile $850\text{ }^\circ\text{C}$ arasında gerçekleştirildi. Yüksek sıcaklıkta kararlılığına baktığımız maddemiz iki aşamalı olarak bozunmuştur. 380 ile $540\text{ }^\circ\text{C}$ arasında ilk aşama olarak değerlendirdiğimiz alan bozunmayla ilgili ani bir davranış göstermemekte ancak ikinci aşama olarak değerlendirdiğimiz 540 ve $620\text{ }^\circ\text{C}$ arasında doğrusal bir bozunma eğrisi gözlemlenmiştir. Malzememizden kalan % kül miktarımızda %7.7'dir. Ayrıca **Şekil 3.16**'da oda sıcaklığında da bozunmanın neredeyse hiç olmadığı görülmektedir.



Şekil 3.18 Zn_2Pc_2 bileşiğinin hava atmosferinde $23\text{ }^\circ\text{C}$ 'den başlayan TGA eğrisi.

4. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen bu araştırmada kapaklı (clamshell) tipte dinükleer çinko ftalosiyanın bileşiğinin iki çözelti ortamında redoks özellikleri, dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) teknikleri ile aydınlatılmış, söz konusu teknikler ile gerçekleştirilen elektrokimyasal prosesler eş zamanlı UV-Vis spektroeletrokimyasal ve elektrokolorimetrik ölçümleriyle de desteklenmiştir. Kompleksin moleküler yapısındaki dinükleer ftalosiyanın yapısı bu kompleksin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özelliklerin mononükleer yapı içeren komplekslere göre daha iyi olmasına neden olmaktadır. Yapılan analizler sonucunda dinükleer moleküler yapı nedeniyle bu kompleksin daha zengin redoks özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen bulgular ışığında tüm redoks olaylarının ligand yani ftalosiyanın halkası temelli olduğu görülmüştür. DCM/TBAP ve DMSO/TBAP elektrolit sistemlerinde tespit edilen indirgenme proseslerinde; $Pc(-2)/Pc(-3)$ ve $Pc(-3)/Pc(-4)$ ve yükseltgenme proseslerinde; $Pc(-2)/Pc(-1)$ ve $Pc(-1)/Pc(0)$ görüldüğü üzere ilgili redoks proseslerinin tamamı ftalosiyanın halkaları üzerinde gerçekleşmiştir. Literatüre benzer olarak çinko metalinin redoks inaktif bir metal olması nedeniyle elektrokimyasal ve spektrokimyasal olaylarda metal merkezli bir indirgenme ve yükseltgenme tespit edilmemiştir. Çinko metalinin redoks prosesleri üzerinde bir etkisinin olmadığını tespit edilmesi ve ayrıca elektrokimyasal ve spektrokimyasal analizlerle ortaya konulan sonuçlar ışığında redoks proseslerinde yarılmalara görülmesi moleküler yapının redoks inaktif metal merkezli dinükleer yapıda olduğunu doğrulamaktadır. Voltametrik davranışların spektroeletrokimyasal ölçümlerle desteklenerek doğrulanması amaçlanmış ve spektrokimyasal ölçümler elektrokimyasal analizleri desteklemiş ve doğrulamıştır. Spektral değişimler sırasında bantların şiddetlerindeki kayma olmaksızın azalma ve yükselmeler olayların halka temelli olduğunu göstermektedir. Bazı redoks proseslerinde izobestik noktaların hareketli ve net olmaması gerçekleşen redoks proseslerinde olayın iki ftalosiyanın halkasının etkisinde (valens türler) meydana geldiğini göstermektedir. Agregasyon davranışının olmaması ise moleküler yapının dinükleer yapıda olduğunu doğrulamaktadır. Net izobestik noktalar ise redoks proseslerine karışık valens türlerin eşlik etmediğini olayın tek bir tür üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca spektroeletrokimyasal prosesler sırasında gözlemlenen net spektral geçişlerin ışığında Zn_2Pc_2 kompleksinin ITO film üzerinde $LiClO_4$ içeren asetonitril-su karışımı ortamında

elektrokromik ölçümleri gerçekleştirildi. Oldukça kalıcı ve hızlı renk değişimi veren, üç rengin de elde edilebildiği bu dinükleer kompleks ile modifiye edilmiş ITO dökme filmlerin elektrokromik malzeme alanında kullanılabileceği bu tez çalışması ile öngörülmektedir.

PDT alanındaki kullanım potansiyelinin belirlenmesine yönelik, söz konusu bileşiğin fotofiziksel (floresans kuantum verimi ve floresans ömrü) ve fotokimyasal (singlet oksijen kuantum verimi ve söndürme) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Pc bileşiği DMF içerisinde çözüldükten sonra ölçülen ve hesaplanan fotobozunma kuantum verimi istenilen 10^{-3} ~ 10^{-5} değer aralığındadır (5.81×10^{-5}). Hazırlanan çözelti içerisine singlet oksijen sönmüleyici (quencher) olarak 1.3-DPBF ilave edilmiştir. Daha sonra bu karışım beşer saniye aralıklarla 2.115×10^{15} foton/(s.cm²) şiddetindeki ışığa maruz bırakılarak UV-Visible spektrumları alınmıştır. Standart olarak alınan süstitüye olmamış Pc'ye göre çinko ftalosiyanın daha düşük singlet oksijen verimi göstermiştir. (Standart çinko ftalosiyanın için 0.56, kapaklı tipte dinükleer bir çinko ftalosiyanın için 0.298).

Zn₂Pc₂ kompleksinin floresans spektrumu DMF çözeltisi içerisinde 1×10^{-6} M konsantrasyonda alınmıştır. Elde edilen spektrumlar kullanılarak sentezlenen bileşiğin floresans kuantum verimi ve ömrü tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar bu sentezlenen bileşiğin fotosensitizer olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Hücre çalışması yapılarak toksik özellikleri araştırılması gerekmektedir.

Ayrıca hem çözelti hem de katı film elektrot üzerinde net spektral değişimleri ve bu değişimlere eşlik eden renk geçişleri ile Zn₂Pc₂ kompleksi, elektrokromik malzeme olarak kullanım potansiyeline sahiptir.

KAYNAKLAR

- [1] E.B. Orman, S. Altun, Z. Odabaş, A. Altındal, A.R. Özkaya, Electrochemical, electrocatalytic dioxygen reducing and dielectric relaxation properties of non-peripheral tetra-2, 3-dihydro-1H-inden-5-yloxy substituted phthalocyanines, *J Electrochem Soc*, 162 (2015) H825-H840.
- [2] M. Canlıca, A. Altındal, A.R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, Synthesis, characterization, and electrochemical, and electrical measurements of novel 4,4'-isopropylidendioxydiphenyl bridged bis and cofacial bis-metallophthalocyanines (Zn,Co), *Polyhedron*, 27 (2008) 1883-1890.
- [3] B. Köksoy, Polar Gruplar İçeren Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 2015.
- [4] O.M. Bankole, T. Nyokong, Photophysical and nonlinear optical studies of tetraakynyl zincphthalocyanine and its "clicked" analogue, *Journal of Molecular Structure*, 1089 (2015) 107-115.
- [5] T. Ceyhan, A. Altındal, A.R. Ozkaya, B. Salih, O. Bekaroglu, Synthesis, characterization, and electrocatalytic and electrical properties of novel ball-type four cyclopentylidisilanoxy-POSS bridged metallophthalocyanines, *Dalton Trans*, (2009) 10318-10329.
- [6] K.I. Ozoemena, T. Nyokong, Electrocatalytic oxidation and detection of hydrazine at gold electrode modified with iron phthalocyanine complex linked to mercaptopyridine self-assembled monolayer, *Talanta*, 67 (2005) 162-168.
- [7] P. Mashazi, S. Vilakazi, T. Nyokong, Design and evaluation of an electrochemical immunosensor for measles serodiagnosis using measles-specific Immunoglobulin G antibodies, *Talanta*, 115 (2013) 694-701.

- [8] M. Idowu, T. Nyokong, Interaction of water-soluble CdTe quantum dots with octacarboxy metallophthalocyanines: A photophysical and photochemical study, *Journal of Luminescence*, 129 (2009) 356-362.
- [9] J. Britton, M. Durmus, V. Chauke, T. Nyokong, Poly methyl methacrylate films containing metallophthalocyanines in the presence of CdTe quantum dots: Non-linear optical behaviour and triplet state lifetimes, *Journal of Molecular Structure*, 1054 (2013) 209-214.
- [10] K.I. Ozoemena, T. Nyokong, Electrochemical behaviour of thiol-derivatised zinc (II) phthalocyanine complexes and their self-immobilised films at gold electrodes, *Microchemical Journal*, 75 (2003) 241-247.
- [11] Z.X. Zhao, T. Nyokong, M.D. Maree, Synthesis and photochemical characterization of a zinc phthalocyanine-zinc porphyrin heterotrimer and heterononamer, *Dalton T*, (2005) 3732-3737.
- [12] S.I. Buyukeksi, Altındal A. , Acar N. ,Sengul A., Structural, spectroscopic and passivation properties of a novel binuclear clamshell-type zinc(II) phthalocyanine as gate dielectric for OFET, *J Porphyr Phthalocya*, vol.22 (2018) pp.64-76.
- [13] E.B. Orman, A. Koca, A.R. Özkaya, İ. Gürol, M. Durmuş, V. Ahsen, Electrochemical, spectroelectrochemical, and electrochromic properties of lanthanide bis-phthalocyanines, *J Electrochem Soc*, 161 (2014) H422-H429.
- [14] M.B. Zorlu, Farklı Sübstütie Ftalonitril Ve Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2013.
- [15] A. ATSAY, Suda Çözünen Yeni Tetra-katyonic Ftalosiyanimler, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2009.

- [16] J. Garcia, A. Gonzalez, A. Gouloumis, E. Maya, M. Perez, P. Vazquez, T. Torres, Phthalocyanines and related compounds: subunits for the preparation of molecular materials, Turk J Chem, 22 (1998) 23-32.
- [17] E. Kırbaç, Yeni Çinko Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi Ve Fotofiziksel-Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi Yıldız Teknik Üniversitesi, 2018.
- [18] T. Ceyhan, A. Altındal, A.R. Özkaya, M.K. Erbil, B. Salih, O. Bekaroğlu, Synthesis, characterization, and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel ball-type four t-butylcalix[4]arene bridged binuclear zinc(II) phthalocyanine, Chem Commun (Camb), (2006) 320-322.
- [19] P. Şen, F. Dumludağ, B. Salih, A.R. Özkaya, Ö. Bekaroğlu, Synthesis and electrochemical, electrochromic and electrical properties of novel s-triazine bridged trinuclear Zn(II), Cu(II) and Lu(III) and a tris double-decker Lu(III) phthalocyanines, Synthetic Met, 161 (2011) 1245-1254.
- [20] T. Ceyhan, A. Altındal, A.R. Özkaya, Ö. Çeliklebiçak, B. Salih, M. Kemal Erbil, Ö. Bekaroğlu, Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel metal free and zinc(II) phthalocyanines of ball and clamshell types, Polyhedron, 26 (2007) 4239-4249.
- [21] M. Özer, A. Altındal, A.R. Özkaya, M. Bulut, Ö. Bekaroğlu, Synthesis, characterization and some properties of novel bis(pentafluorophenyl)methoxyl substituted metal free and metallophthalocyanines, Polyhedron, 25 (2006) 3593-3602.
- [22] A.M. Zhong, Y.X. Zhang, Y.Z. Bian, Structures and spectroscopic properties of nonperipherally and peripherally substituted metal-free phthalocyanines: A substitution effect study based on density functional theory calculations, J Mol Graph Model, 29 (2010) 470-480.

- [23] A.A. Esenpınar, A.R. Özkaya, M. Bulut, Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarin-4-thio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives, *Polyhedron*, 28 (2009) 33-42.
- [24] Z. Odabaş, A. Altındal, M. Bulut, Synthesis, characterization and electrical properties of novel metal-free, Co(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Sn(II) phthalocyanines peripherally tetra-substituted with 2,3-dihydro-1H-inden-5-yloxy moiety, *Synthetic Met*, 161 (2011) 1742-1752.
- [25] P.M. Gurel E, Altun S, Odabaş Z, Durmuş M, The novel mesityloxy substituted metallo-phthalocyanine dyes with long fluorescence lifetimes and high singlet oxygen quantum yields, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 315 (2016) 51.
- [26] İ. Koç, Değişik Metal Merkezli Ftalosiyenin Komplekslerinin Redoks Davranışlarının ve Oksijen İndirgenmesindeki Katalitik Aktivitelerinin Elektroanalitik Yöntemlerle İncelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 2012.
- [27] S. Altun, E.B. Orman, Z. Odabaş, A. Altındal, A. Rıza Özkaya, Gas sensing and electrochemical properties of tetra and octa 2H-chromen-2-one substituted iron(ii) phthalocyanines, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 4341-4354.
- [28] S. Abdurrahmanoglu, A.R. Ozkaya, M. Bulut, O. Bekaroglu, Synthesis, characterization, and electrochemical and electrochromic properties of sandwich dilutetium tetraphthalocyanine, *Dalton T*, (2004) 4022-4029.
- [29] M. Ozer, A. Altındal, A.R. Ozkaya, O. Bekaroglu, Ball-type supramolecular metallophthalocyanines with eight perfluorodecyl units: chemosensors for SO₂ and electrocatalysts for oxygen reduction, *Dalton Transactions*, (2009) 3175-3181.
- [30] S. Abdurrahmanoglu, A.R. Ozkaya, M. Bulut, O. Bekaroglu, Synthesis, characterization, and electrochemical and electrochromic properties of sandwich dilutetium tetraphthalocyanine, *Dalton Trans*, (2004) 4022-4029.

- [31] N. Kobayashi, Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds, *Coordination Chemistry Reviews*, 227 (2002) 157.
- [32] H. Yalcinkaya, *Tiyofen Grupları İçeren Ftalosiyanınların Sentezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2010.
- [33] D.O. Oluwole, A.V. Yagodin, N.C. Mkhize, K.E. Sekhosana, A.G. Martynov, Y.G. Gorbunova, A.Y. Tsivadze, T. Nyokong, First Example of Nonlinear Optical Materials Based on Nanoconjugates of Sandwich Phthalocyanines with Quantum Dots, *Chemistry-a European Journal*, 23 (2017) 2820-2830.
- [34] N. DALBUL, *Yeni Tip Metalli Ftalosiyanınların Sentezi Ve Karakterizasyonu*, Fen Bilimleri, Fırat Üniversitesi Enstitüsü, 2012.
- [35] S. G., *Kalkon Süstitüe Grup İçeren Metalsiz Ve Metalli Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu Ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*, Kimya, Karadeniz Teknik Üniversitesi, 2019.
- [36] V. Ahsen, E. Yilmazer, A. Gurek, A. Gul, O. Bekaroglu, Synthesis and Characterization of Crown-Ether-Containing Phthalocyanines with Group-Iv-a Elements, *Helv Chim Acta*, 71 (1988) 1616-1621.
- [37] I. Gurol, G. Gumus, D.K. Tarakci, O. Gungor, M. Durmus, V. Ahsen, Photophysical and photochemical properties of fluoroether-substituted zinc(II) and titanium(IV) phthalocyanines, *J Porphyr Phthalocya*, 22 (2018) 46-55.
- [38] P. Modisha, E. Antunes, T. Nyokong, Photophysical Properties of Zinc Tetracarboxy Phthalocyanines Conjugated to Magnetic Nanoparticles, *J Nanosci Nanotechnol*, 15 (2015) 3688-3696.
- [39] B. Köksoy, O. Soyer, E.B. Orman, A.R. Özkaya, M. Bulut, Synthesis, electrochemistry and In situ spectroelectrochemistry of novel tetra dimethyl 5-

oxyisophthalate substituted Co(II), Mn(III), and μ -oxo-dimer Fe(III) phthalocyanines, *Dyes Pigments*, 118 (2015) 166-175.

[40] V.W. Day, T.J. Marks, W.A. Wachter, Large Metal Ion-Centered Template Reactions - Crystal and Molecular-Structure of a Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-Iminoisoindoline) - Super Phthalocyanine, *Abstr Pap Am Chem S*, (1974) 68-68.

[41] O. Matsushita, A. Muranaka, Y. Kobayashi, N. Kobayashi, Electronic structures and molecular orbital calculations of oppositely dinaphthalo- and dianthraco-substituted D-2h type metal-free phthalocyanine congeners, *Heterocycles*, 74 (2007) 321-329.

[42] H. Kuruca, B. Koksoy, B. Karapinar, M. Durmus, M. Bulut, Zinc(II) and chloroindium(III) phthalocyanines bearing ethyl 7-oxy-6-chloro-4-methylcoumarin-3-propanoate groups: Synthesis, characterization and investigation of their photophysicochemical properties, *J Porphyr Phthalocya*, 22 (2018) 266-278.

[43] H. Isago, Spectral properties of a novel antimony (III)-phthalocyanine complex that behaves like J-aggregates in non-aqueous media, *Chem Commun*, (2003) 1864-1865.

[44] T.E. Kaiser, *J-Aggregates of Tetraphenoxy-Substituted Perylene Bisimide Dyes* Universität Würzburg 2009.

[45] R. Bayrak, H.T. Akcay, F.S. Beris, E. Sahin, H. Bayrak, U. Demirbas, Synthesis, aggregation and spectroscopic studies of novel water soluble metal free, zinc, copper and magnesium phthalocyanines and investigation of their anti-bacterial properties, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 133 (2014) 272-280.

[46] E.B. Orman, *Değişik Ftalosiyenin Komplekslerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Elektrokatalitik Ve Elektrokromik Uygulamaları*, Marmara Üniversitesi, 2017.

- [47] J.L. Sessler, J. Jayawickramarajah, A. Gouloumis, G.D. Pantos, T. Torres, D.M. Guldi, Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative, *Tetrahedron*, 62 (2006) 2123-2131.
- [48] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, P. Stuzhin, O. Khelevina, B. Berezin, *Phthalocyanines: properties and applications*, VCH publishers 1996.
- [49] Z. Biyiklioglu, H. Bas, H. Alp, Non-aggregated axially disubstituted silicon phthalocyanines bearing electropolymerizable ligands and their aggregation, electropolymerization and thermal properties, *Dalton Trans*, 44 (2015) 14054-14062.
- [50] R.C. George, J. Falgenhauer, C. Geis, T. Nyokong, D. Schlettwein, Characterization of porphyrin nanorods on fluorine doped tin oxide glass sheets, *J Porphyr Phthalocya*, 19 (2015) 1147-1158.
- [51] M.S. Agirtas, B. Cabir, S. Gumus, S. Ozdemir, A. Dundar, Synthesis and antioxidant, aggregation, and electronic properties of 6-tert-butyl-1,4-benzodioxine substituted phthalocyanines, *Turk J Chem*, 42 (2018) 100-111.
- [52] M. Kandaz, M.N.U. Yarasir, A. Koca, O. Bekaroglu, Synthesis, characterization and electrochemistry of novel differently octasubstituted phthalocyanines, *Polyhedron*, 21 (2002) 255-263.
- [53] E. Kaki, A.R. Ozkaya, A. Altindal, B. Salih, O. Bekaroglu, Synthesis, characterization, electrochemistry and VOC sensing properties of novel metallophthalocyanines with four cyclohexyl-phenoxyphthalonitrile groups, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 188 (2013) 1033-1042.
- [54] M. Ozer, A. Altindal, B. Salih, M. Bulut, O. Bekaroglu, Synthesis and characterization of novel cofacial bis-phthalocyanines containing 16-crown-5 ether groups, *Tetrahedron Lett*, 49 (2008) 896-900.

- [55] A.A. Esenpinar, A.R. Ozkaya, M. Bulut, Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarin-4-thio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives, *Polyhedron*, 28 (2009) 33-42.
- [56] T. Rawling, H. Xiao, S.T. Lee, S.B. Colbran, A.M. McDonagh, Optical and redox properties of ruthenium phthalocyanine complexes tuned with axial ligand substituents, *Inorg Chem*, 46 (2007) 2805-2813.
- [57] S. Altun, A. Altindal, A.R. Ozkaya, M. Bulut, O. Bekaroglu, Synthesis, characterization, electrochemical and CO₂ sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units, *Tetrahedron Letters*, 49 (2008) 4483-4486.
- [58] E.R. Milaeva, G. Speier, Cobalt Tetraphenol-Substituted Phthalocyanine - a Spectroscopic Study of Its Redox Properties in Solution, *Inorg Chim Acta*, 192 (1992) 117-121.
- [59] L. Lapok, M. Lener, O. Tsaryova, S. Nagel, C. Keil, R. Gerdes, D. Schlettwein, S.M. Gorun, Structures and Redox Characteristics of Electron-Deficient Vanadyl Phthalocyanines, *Inorg Chem*, 50 (2011) 4086-4091.
- [60] M. Özer, M. Kandaz, A. Rıza Özkaya, M. Bulut, O. Güney, Fluorescent vic-dioxime-type ligand and its mono- and dinuclear complexes: The preparation, spectroscopy, and electrochemistry of its various complexes, *Dyes Pigments*, 76 (2008) 125-132.
- [61] J. Garcia, A. Gonzalez, A. Gouloumis, E.M. Maya, M.D. Perez, B.D. Rey, P. Vazquez, T. Torres, Phthalocyanines and related compounds: Subunits for the preparation of molecular materials, *Turk J Chem*, 22 (1998) 23-31.
- [62] B. Akkurt, A. Koca, E. Hamuryudan, Synthesis, in situ spectroelectrochemistry and in situ electrocolorimetry of electrochromic octakis(chloroethylsulfanyl) phthalocyaninatomanganese(III) chloride, *New Journal of Chemistry*, 33 (2009) 2248-2254.

- [63] A. Koca, A.R. Ozkaya, M. Selcukoglu, E. Hamuryudan, Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of the phthalocyanines with pentafluorobenzyloxy substituents, *Electrochim Acta*, 52 (2007) 2683-2690.
- [64] T.H. Huang, K.E. Rieckhoff, E.M. Voigt, Shpolskii Effect and Vibronic Spectra of the Phthalocyanines, *J Chem Phys*, 77 (1982) 3424-3441.
- [65] A.R. Ozkaya, A.G. Gurek, A. Gul, O. Bekaroglu, Electrochemical and spectral properties of octakis(hexylthio)-substituted phthalocyanines, *Polyhedron*, 16 (1997) 1877-1883.
- [66] A.R. Ozkaya, E. Hamuryudan, Z.A. Bayir, O. Bekaroglu, Electrochemical properties of octakis(hydroxyethylthio)-substituted phthalocyanines, *J Porphyr Phthalocya*, 4 (2000) 689-697.
- [67] A.G. Gurek, V. Ahsen, D. Luneau, J. Pecaut, Synthesis, structure, spectroscopic properties, and magnetic properties of an octakis(alkylthio)-substituted lutetium(III) bisphthalocyanine, *Inorg Chem*, 40 (2001) 4793-4797.
- [68] Z. Odabaş, A. Altındal, A.R. Özkaya, M. Bulut, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, Synthesis, characterization, and electrochemical, spectroelectrochemical and electrical measurements of novel ball-type four 1,1'-methylenedipthalen-2-ol bridged metal-free, zinc(II) and cobalt(II), and metal-free clamshell phthalocyanines, *Polyhedron*, 26 (2007) 695-707.
- [69] S. Koyuncu, Absorbsiyon spektroskopisi, Enstrümantal Analiz, Ultraviyole ve Görünür (Visible) Spektrofotometre, June 10, 2016.
- [70] A. Erdogmus, A. Koca, A.L. Ugur, I. Erden, Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of highly soluble tetra substituted phthalocyanines with 4-(thiophen-3-yl)-phenoxy, *Synthetic Met*, 161 (2011) 1319-1329.

- [71] K.E. Sekhosana, T. Nyokong, The nonlinear absorption in new lanthanide double decker pyridine-based phthalocyanines in solution and thin films, *Optical Materials*, 47 (2015) 211-218.
- [72] N. Nwaji, O.M. Bankole, J. Britton, T. Nyokong, Photophysical and nonlinear optical study of benzothiazole substituted phthalocyanines in solution and thin films, *J Porphyr Phthalocya*, 21 (2017) 263-272.
- [73] M.L. Rodriguez-Mendez, J. Antonio de Saja, Nanostructured thin films based on phthalocyanines: electrochromic displays and sensors, *J Porphyr Phthalocya*, 13 (2009) 606-615.
- [74] I. Gurol, M. Durmus, V. Ahsena, T. Nyokong, Synthesis, photophysical and photochemical properties of substituted zinc phthalocyanines, *Dalton T*, (2007) 3782-3791.
- [75] D.A. Tekdas, M. Durmus, H. Yanik, V. Ahsen, Photodynamic therapy potential of thiol-stabilized CdTe quantum dot-group 3A phthalocyanine conjugates (QD-Pc), *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 93 (2012) 313-320.
- [76] L.P. Roguin, N. Chiarante, M.C. Garcia Vior, J. Marino, Zinc(II) phthalocyanines as photosensitizers for antitumor photodynamic therapy, *Int J Biochem Cell Biol*, 114 (2019) 105575.
- [77] M. Çamur, M. Durmuş, M. Bulut, Highly singlet oxygen generative water-soluble coumarin substituted zinc (II) phthalocyanine photosensitizers for photodynamic therapy, *Polyhedron*, 41 (2012) 92-103.
- [78] E. Ben-Hur, R.C. Hoeben, H. Van Ormondt, T.M. Dubbelman, J. Van Steveninck, Photodynamic inactivation of retroviruses by phthalocyanines: the effects of sulphonation, metal ligand and fluoride, *J Photochem Photobiol B*, 13 (1992) 145-152.

- [79] S.K. İ. Ş. Turan, A Bifunctional Photosensitizer for Enhanced Fractional Photodynamic Therapy: Singlet Oxygen Generation in the Presence and Absence of Light, *Angew. Chem.*, (2016) 55, 2875-2878.
- [80] E. Ben-Hur, I. Rosenthal, Photosensitization of Chinese hamster cells by water-soluble phthalocyanines, *Photochem Photobiol*, 43 (1986) 615-619.
- [81] E. Ben-Hur, I. Rosenthal, The phthalocyanines: a new class of mammalian cells photosensitizers with a potential for cancer phototherapy, *Int J Radiat Biol Relat Stud Phys Chem Med*, 47 (1985) 145-147.
- [82] N.W. Fu, R. Guo, L.X. Yan, L. Huang, H.J. Xu, Photodynamic Therapy of Zinc Sulfonated Phthalocyanine on Murine Transplanted Tumors, Its Tissue Distribution, and Damaging Effect on DNA of Cancer Cell, *Acta Pharm Sinic*, 12 (1991) 457-461.
- [83] J.E. Cruse-Sawyer, J. Griffiths, B. Dixon, S.B. Brown, The photodynamic response of two rodent tumour models to four zinc (II)-substituted phthalocyanines, *Br J Cancer*, 77 (1998) 965-972.
- [84] I. Baldea, R.M. Ion, D.E. Olteanu, I. Nenu, D. Tudor, A.G. Filip, Photodynamic therapy of melanoma using new, synthetic porphyrins and phthalocyanines as photosensitisers - a comparative study, *Clujul Med*, 88 (2015) 175-180.
- [85] T. Dai, B.B. Fuchs, J.J. Coleman, R.A. Prates, C. Astrakas, T.G. St Denis, M.S. Ribeiro, E. Mylonakis, M.R. Hamblin, G.P. Tegos, Concepts and principles of photodynamic therapy as an alternative antifungal discovery platform, *Front Microbiol*, 3 (2012) 120.
- [86] M. Durmuş, V. Ahsen, Water-soluble cationic gallium (III) and indium (III) phthalocyanines for photodynamic therapy, *Journal of inorganic biochemistry*, 104 (2010) 297-309.

[87] M. Durmus, T. Nyokong, Synthesis, photophysical and photochemical properties of tetra- and octa-substituted gallium and indium phthalocyanines, *Polyhedron*, 26 (2007) 3323-3335.

[88] O.L. Osifeko, M. Durmus, T. Nyokong, Physicochemical and photodynamic antimicrobial chemotherapy studies of mono- and tetra-pyridyloxy substituted indium(III) phthalocyanines, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 301 (2015) 47-54.

[89] C.Y. BOYAR, Yeni Tür Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Spektroskopik Özelliklerinin Araştırılması Kimya, Kırklareli Üniversitesi

[90] M.A. Idowu, Y. Arslanoglu, T. Nyokong, Spectral properties and photophysical behaviour of water soluble cationic Mg(II) and Al(III) phthalocyanines, *Central European Journal of Chemistry*, 12 (2014) 403-415.

[91] R.E.P. S. Sibel Erdem, Vildan Akgül Obeidin, Ubeydullah Şahin, Skov-3 Over Kanseri Hücre Hattında Fotodinamik Terapi Uygulaması, Haydarpaşa Numune Eğitim ve Araştırma Hastanesi Tıp Dergisi.

[92] E. Karabıyık, 3,4-Etilendioksitiyofen (Edot) İçeren Yeni Bir Donör Akseptör Polimer Sentezi ve Elektrokromik Uygulamaları, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, 2014.

[93] H.G.M. Bamfielt Peter, Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry, The royal of Society of Chemistry, 978 (2010) 868.

[94] N.M. Rowley, R.J. Mortimer, New electrochromic materials, *Science progress*, 85 (2002) 243-262.

[95] A. Alemdar, A.R. Özkaya, M. Bulut, Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and

corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines, *Polyhedron*, 28 (2009) 3788-3796.

[96] Karakeçili A, Termal Analizler-1, Mühendislik Üniversitesi, Ankara Üniversitesi 2017-2018.

[97] W.W.W. M.W. Nathans, The thermal decomposition of the rare-earth sulphates: Thermogravimetric and differential thermal analysis studies up to 1400°C., *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 24 (1962) 869-879.

[98] İ. TÜRHAN, Vanadyum oksit ve katkili vanadyum oksit ince filmlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, Fizik Mühendisliği, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2008.

[99] P.M. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons 2008.

[100] J.R. Platt, Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field, *The Journal of Chemical Physics*, 34 (1961) 862-863.

[101] C. Bergami, M.P. Donzello, F. Monacelli, C. Ercolani, K.M. Kadish, Tetra-2, 3-pyrazinoporphyrazines with Externally Appended Pyridine Rings. 4. UV- Visible Spectral and Electrochemical Evidence of the Remarkable Electron-Deficient Properties of the New Tetrakis-2, 3-[5, 6-di {2-(N-methyl) pyridiniumyl} pyrazino] porphyrazinatometal Octacations, [(2-Mepy) 8TPyzPzM] 8+(M= MgII (H₂O), CoII, CuII, ZnII), *Inorg Chem*, 44 (2005) 9862-9873.

[102] a.D.M.G.C.R. N. Venkatramaiah, a P. Srikanth, c Filipe A. Almeida Paz*^b, a.J.P.C.T. e, Synthesis and photophysical characterization of dimethylamine-derived Zn(II)phthalocyanines: exploring their potential as selective chemosensors for trinitrophenol, *journal of materials chemistry c*, (2015).

- [103] K. Nassau, Fundamentals of color science, Color for science, art and technology, 1 (1998) 1-30.
- [104] M. Çamur, M. Durmuş, A. Rıza Özkaya, M. Bulut, Synthesis, photophysical, photochemical and electrochemical properties of crown ether bearing coumarin substituted phthalocyanines, Inorg Chim Acta, 383 (2012) 287-299.
- [105] E.B. Orman, S. Altun, Z. Odabaş, A. Altındal, A.R. Özkaya, Electrochemical, Electrocatalytic Dioxygen Reducing and Dielectric Relaxation Properties of Non-Peripheral Tetra-2,3-dihydro-1H-inden-5-yloxy Substituted Phthalocyanines, J Electrochem Soc, 162 (2015) H825-H840.
- [106] E.B. Orman, Değişik Ftalosiyenin Komplekslerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Elektrokatalitik Ve Elektrokromik Uygulamaları, Kimya, Marmara Üniversitesi, 2017.
- [107] S. Işık Büyükekşi, Karatay, A., Orman, E. B., Selçuki, N. A., Ozkaya, A. R., Salih, B., Sengul, A, A novel AB₃-type trimeric zinc(ii)-phthalocyanine as an electrochromic and optical limiting material†, Dalton Trans, 10 (2020).
- [108] S.I. Buyukeksi, Karatay A. , Orman E. B. , Altındal A. , Salih B. , Ozkaya A. R. , Selcuki N. A. , Sengul A. ,Elmali A., A novel AB₃-type trimeric zinc(II)-phthalocyanine as an electrochromic and optical limiting material, Dalton T, 1039 (2020) 1-3.
- [109] A.K. Burat, Z.A. Bayir, A. Koca, Synthesis and Electrochemical and In Situ Spectroelectrochemical Characterization of Chloroindium(III) and Chloromanganese(III) Phthalocyanines Bearing 4-((4'-Trifluoromethyl)phenoxy)phenoxy Substituents, Electroanalysis, 24 (2012) 338-348.
- [110] M. Pişkin, Durmuş, M., Bulut, M., Highly soluble 7-oxy-3-(4-methoxyphenyl)coumarin bearing zinc phthalocyanines: Synthesis and investigation of

photophysical and photochemical properties, Journal of Photochemistry and Photobiology A:

Chemistry, 37-49 (2011).

[111] A. Günsel, Comparative Studies of Photophysicochemical Properties of Non-Peripherally Anisole/Thioanisole-Tetrasubstituted Gallium (III) Phthalocyanines Containing Oxygen/ Sulfur Bridge, journal of the Turkish Chemical Society Section; Chemistry, 5 (2018) 269-282.





EKLER





Tez Çıktıları

Proje

Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (BAPKO) FEN-C-YLP-080519-0166 nolu proje ile desteklenmiştir.

Kongre ve Seminer

1. Poster Sunumu; ‘‘Dinökleer Tipte Bir inko Ftalosiyanın Bileşğinin Elektrokimyasal, Spektroelektrokimyasal, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi’’ 2. Uluslararası Avrasya Biyolojik ve Kimyasal Bilimler Konferansı, Haziran 28-29, 2019 in Ankara, Türkiye