

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SUDA ÇÖZÜNEBİLİR PORFİRAZİNİN SIKLIK
VOLTAMETRE İLE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager GAMZE KANAT

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KARACA

Haziran 2009

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUDA ÇÖZÜNEBİLİR PORFİRAZİNİN SIKLIK
VOLTAMETRE İLE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ


Kimyager GAMZE KANAT

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 16 / 06 /2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Murat TEKER
Jüri Başkanı


Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KARACA
Üye


Yrd. Doç. Dr. Ali ÇORUH
Üye

Bu tez “Suda çözülebilir porfirazin, siklik voltametre ile katalitik özelliklerinin incelenmesi” araştırma projesi tarafından 2007-50-01-064 referans numarasıyla desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarım sırasında bana her türlü desteği veren, beni yönlendirip ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KARACA' ya,

Yüksek tecrübe ve fikirlerinden yararlandığım Prof. Dr. Murat TEKER' e, Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ali Osman Aydın ve Öğretim üyeleri ile araştırma görevlilerine,

Ayrıca beni her konuda destekleyen, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen çok değerli annem, babam, kardeşim ve eşime içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Siklik (Dönüşümlü) Voltametri	3
2.1.1. Bir sistemin tersinirliği.....	6
2.1.2. Bir sistemin tersinmezliği.....	13
2.2. Tetrafirol Türevi Makrohalkalı Bileşiklerin Genel Tanıtımı.....	16
2.2.1. Benzo ve aza sübtütüsyonun etkisi	20
2.2.2. Ftalosiyanınların kimyasal özellikleri ve kararlılık durumları...	21
2.2.3. Ftalosiyanınların fiziksel özellikleri	22
2.2.4. Tetrafirol türevi makrohalkalı bileşiklerin doğadaki türevleri.....	23
2.2.5. Porfirazinlerin spektral özellikleri.....	24
2.2.6. Porfirazinlerin asit-baz özelliği.....	27
2.2.7. Porfirazinlerin yükseltgenme-indirgenme özellikleri	28

BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
3.1. Kullanılan Metotlar.....	30
3.2. Kullanılan Cihaz ve Düzenekler	30
3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler.....	31
3.3.1. Çözeltilerin hazırlanması.....	31
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL KISIM.....	32
4.1. DeneYlerin Yapılışı.....	32
4.1.1. DMSO içindeki CV ölçümleri.....	32
4.1.2. ACN içindeki CV ölçümleri.....	35
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	38
5.1. DMSO İçinde Alınan CV Ölçümlerinden Elde Edilen Sonuçlar.....	38
5.2. ACN İçinde Alınan CV Ölçümlerinden Elde Edilen Sonuçlar.....	38
5.3. Katalitik Etkinin Değerlendirilmesi.....	40
KAYNAKLAR.....	42
ÖZGEÇMİŞ.....	45

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

C	: Analit derişimi, (mol/cm^3)
$E_{1/2}$: Yarım dalga potansiyeli, (V)
E	: Uygulanan potansiyel, (V)
E_i	: Başlangıç potansiyeli, (V)
E^o	: Standart pik potansiyeli (V)
v	: Tarama hızı, (mV/s)
t	: Zaman, (s)
E_{pc}	: Katodik pik potansiyeli, (V)
E_{pa}	: Anodik pik potansiyeli, (V)
ΔE_p	: Pik potansiyel farkı
E_p	: Pik potansiyeli, (V)
$E_{p/2}$: Yarı pik potansiyeli, (V)
E_C	: C noktasındaki potansiyel (V)
E_A	: A noktasındaki potansiyel (V)
i_{pc}	: Katodik pik akımı, (A)
i_{pa}	: Anodik pik akımı, (A)
I_{pa}/I_{pc}	: Pik akımları oranı
C_o	: Yükseltgenmiş türün konsantrasyonu ($\text{mol}\cdot\text{cm}^3$)
C_R	: İndirgenmiş türün konsantrasyonu ($\text{mol}\cdot\text{cm}^3$)
R	: İdeal gaz sabiti, (J/Kmol)
T	: Sıcaklık, (K)
F	: Faraday sabiti (96485 ceq^{-1})
I	: Pik akımı, (A)
n	: Aktarılan elektron sayısı, (eg/mol)

D	: Difüzyon katsayısı, (cm ² /s)
D _o	: Yükseltgenmiş türlerin difüzyon katsayısı, (cm ² /s)
D _R	: İndirgenmiş türlerin difüzyon katsayısı, (cm ² /s)
I _p	: Akım yoğunluğu (A.cm ²)
k _c	: Kimyasal reaksiyonun hız sabiti (cm.s ⁻¹)
α _C	: elektron transfer katsayısı
n _α	: transfer olan toplam elektron sayısı
k _s	: elektron transfer hız sabiti
F	: Faraday sabiti, (C/eg)
α	: Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
E ^o	: Standart potansiyel, (V)
CV	: Dönüşümlü voltametri
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMF	: Dimetil formamid
IUPAC	: International unit of pure applied chemistry
TBAP	: Tetrabütülamonyumperklorat
E	: Reversibil elektron transfer reaksiyonu
CE	: Reversibil bir kimyasal reaksiyonu takip eden reversibil bir elektron transfer reaksiyon mekanizması
EC	: Reversibil bir elektron transfer reaksiyonunu takip eden irreversible bir kimyasal reaksiyon mekanizması
EE	: Elektron transferinin takip eden ikinci elektron transfer mekanizması

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1	Trimetil amonyum katyonik gruplarla kuartinize edilmiş çözünebilir [Oktasis(2-trimetilamonyumetiltilyo)-porfirazinato cobalt(II)] oktaiyodür (QCoPz)	1
Şekil 2.1	İkizkenar üçgen dalgası şeklinde uygulanan potansiyel	4
Şekil 2.2	Üçgen dalga uygulandığında elde edilen voltamogram	5
Şekil 2.3	Dönüşümlü Voltametri de Akımın Tarama Hızıyla Değişimi.....	7
Şekil 2.4	Elektrot Yüzeyinde Konsantrasyonun Zaman ve Uzaklığa Göre Değişimi.	8
Şekil 2.5	I_{pa}/I_{pc} Oranının Tarama Hızının Fonksiyonu Olarak Farklı Tersinir Elektrot Prosesleri İçin Değişimi	10
Şekil 2.6	Değişik Tarama Hızlarında; R Z; EC mekanizması için	12
Şekil 2.7	(A) Elektrokimyasal tersinmezlik gösteren bir voltamograma elektron transfer hız sabitinin (k_s) etkisi; $k_s=1$ (çizgi), $k_s=0.01$ (kesik çizgi), $k_s=0.001$ (nokta), $v=1.0 \text{ V.s}^{-1}$.(B) ΔE_p ' nin k_s ve $v^{1/2}$, ye bağlı olarak değişimi	14
Şekil 2.8	Tetrapirrol Türevi Makrohalkalı bileşikler	16
Şekil 2.9	Porfirin ve Azaporfirinlerde A:Pirol ve B:Pirolenin Türü Halkalar ..	18
Şekil 2.10	Metalsiz ve metalli porfirazinler	19
Şekil 2.11	Sol tarafta tetrabenzo süstitüsyonun etkisi (Porfirin= Δ ve Porfirazinler= δ 'lerde), sağ tarafta ise tetraaza süstitüsyonun (Porfirin= Δ ve Tetrabenzoporfirinler= δ 'de) etkisi ile CN iskeletinin geometrisinde meydana gelen değişikliklerin gösterimi	20
Şekil 2.12	Klorofil-a	23
Şekil 2.13	Hemin	23
Şekil 4.1	Dr. Bob's Cell Kit elektrokimyasal hücresi	32

Şekil 4.2	QCoPz'ye ($4,29 \times 10^{-5}$ mol/L) ait CV'ler, Başlama: -0,8 V, Dönüş: +0,8 bitiş: -0,8 V (DMSO/TBAP'de Pt elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında	33
Şekil 4.3	QCoPz'ye ($4,29 \times 10^{-5}$ mol/L) ait CV'ler, Başlama: +0,8 V, Dönüş: -0,8 bitiş: -0,8 V (DMSO/TBAP'de Pt elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında	33
Şekil 4.4	QCoPz'ye ($4,29 \times 10^{-5}$ mol/L) ait CV'ler, Başlama: 0 V, Dönüş: -0,8 ve +0,8 bitiş: 0 V (DMSO/TBAP'de Pt elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında	34
Şekil 4.5	QCoPz'ye ($4,29 \times 10^{-5}$ mol/L) ait CV'ler, Başlama: 0 V, Dönüş: +0,8 ve -0,8 V bitiş: 0 V (DMSO/TBAP'de Pt elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında	34
Şekil 4.6	QCoPz' ye ait art arda çekilmiş 2 CV, Başlama: 0 V, Dönüş: +1V ve -1V bitiş: 0 V (ACN/TBAP, Pt elektrot, 100 mVs^{-1})	35
Şekil 4.7	QCoPz' ye ait çözeltilerden kuvvetli bir şekilde azot gazı geçirildikten sonra art arda çekilmiş 2 CV, Başlama: 0 V, Dönüş: -1 V ve +1 V bitiş: 0 V (ACN/TBAP, Pt elektrot, 100 mVs^{-1}).....	35
Şekil 4.8	QCoPz' ye ait üst üste çakıştırılmış 3 CV, (ACN/TBAP, Pt elektrot, 100 mVs^{-1})	36
Şekil 4.9	QCoPz'ye ait çözeltilere 2,5 V'a kadar potansiyel uygulanarak çekilen CV. Başlama:0 V, Dönüş:+2,5 V, bitiş:0 V (ACN/TBAP, Pt elektrot, 100 mVs^{-1})	36
Şekil 4.10	QCoPz' ye ait çözeltilere 2,5 V' a kadar potansiyel uygulanarak art arda çekilen 2 CV. Başlama: 0 V, Dönüş: +2,5 V, bitiş: 0 V (ACN/TBAP, Pt elektrot, 100 mVs^{-1})	37
Şekil 4.11	QCoPz' ye ait çözeltilere 0 V ve 1 V arasındaki Diferansiyel Pulse Voltametri (DPV) ölçümü (ACN/TBAP, Pt elektrot, 100 mVs^{-1})	37
Şekil 5.1	Kimura ve diğerlerinin kullandığı ftalosiyanimler	40

TABLO LİSTESİ

Tablo 5.1	Şekil 5.1'deki ftalosiyanimler için elde edilen turnover sayıları....	40
-----------	---	----

ÖZET

Anahtar kelimeler: Porfirazinler, ftalosiyenin, dönüşümlü voltametri

Porfirazinlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Bunun nedeni; bu komplekslerin fotovoltajik enerji dönüşüm sistemlerinde, yarı iletken sistemlerinde ve birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanım alanına sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Özellikle periferik pozisyonlarda fonksiyonel süstitüentler içeren porfirazinler yüksek aktiviteye sahip olmalarından dolayı ilgi çekmektedirler. Porfirazin ve türevlerinin teknolojide kullanımı 18π elektron sistemlerine bağlı olarak yüksek elektron transfer aktivitelerine bağlıdır. Ayrıca kuvvetli oksitleyiciliğe sahip olmaları da olumlu özelliklerindedir.

Bu çalışmada periferik konumlarındaki trimetil amonyum katyonik gruplarla kuartize edilmiş ve bu şekilde çözünebilir olan [Oktakis(2-trimetilamonyumetil)yo)-porfirazinato kobalt(II)] oktaiyodür' ün (QCoPz) elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelenmiştir. Dönüşümlü voltametrik ölçümler ile kompleks için DMSO / TBAP çözücü ortamında; pozitif ve negatif yönlerdeki ön taramalarla QCoPz için -0,8 V ve +0,8 V aralığında yükseltgenme ve indirgenmelerin meydana geldiği tespit edildi.

Her çalışmadan önce çözeltiden 30 dakika N_2 gazı geçirilerek çözülmüş oksijen gazı uzaklaştırılmıştır. Böylece; çözeltide azot atmosferi oluşturularak döngüsel voltamogramlar (CV) alınmıştır. Bundan sonra -0,8 V'tan +0,8 V'a, +0,8 V'tan -0,8 V'a değişik hızlarda (10, 25, 50, 100, 150, 200, 250 ve 500 mVs^{-1}) taramalar yapılarak yükseltgenme indirgenme pikleri tespit edilmiştir.

ANALYZING CATALYTIC PROPERTIES OF WATER-SOLUBLE PORFIRAZINE WITH CYCLIC VOLTAMETER

SUMMARY

Key words: porphyrazines, ftalociyanines, cyclic voltammetry

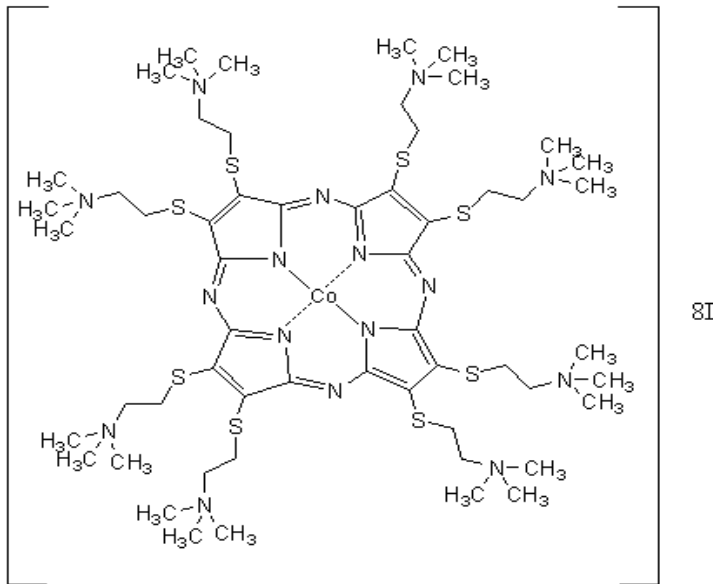
In recent years, considerable interest in the physical and chemical properties of porphyrazines has developed. This stems in part of from possible applications in areas such as photovoltaic energy conversion, semiconductors and various reactions. Porphyrazines and their derivatives exhibit high elektron transfer abilities; almost all reaktions and applications of porphyrazine derivatives are based on elektron transfer reactions of their conjugated π - elektron ring system.

In this study, the elektrochemical properties [Octakis(2-trimetilamonyumetiltiyo)-porfirazinato cobalt(II)] oktaiyodür (QCoPz) was investigated by using cyclic voltametry. Cyclic voltametry measurements showed that all compounds exhibits reversible and irreversible waves between -0.8 V ve +0.8 V in DMSO/TBAP solution system.

Before each studies by passing N_2 gas for 30 minutes from solution dissolved oxygen was removed. So cyclic voltamogram (CV) taken in the nitrogen atmosphere. Henceforth from -0,8 V to +0,8 V, from +0,8 V to -0,8 by scanning with varied velocities (10, 25, 50, 100, 150, 200, 250 ve 500 mVs^{-1}) oxidation-reduction peaks ascertained.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde ileri teknoloji uygulamalarına cevap verecek yeni malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu uygulamalardan bazıları optiksel bilgisayar disklerindeki ve ilgili bilgi depolama sistemlerindeki uygulamalar, kanserin fotodinamik terapisi ve diğer tıbbi uygulamalar ve iletken polimerler şeklinde sayılabilir. Koordinasyon kimyasında sentezlenen bileşikler, yapılarında bulunan metal iyonundan dolayı molekülün elektrik, optik ve magnetik özellikleri açısından organik bileşiklere göre daha ayrıcalıklıdır. Canlılarda meydana gelen biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi enzimlerin katalizörlüğü ile sağlanır. Enzimlerin büyük bölümü ya metal-organik bileşikler grubuna girmektedir ya da katalitik etki yaparak reaksiyonda aktif rol oynayan kısmı bu gruba girmektedir. Bu açıdan bakıldığında zaman koordinasyon bileşiklerinin katalitik açıdan taşıdığı önem daha iyi anlaşılmaktadır.



Şekil 1.1 Trimetil amonyum katyonik gruplarla kuartinize edilmiş çözünebilir [Oktasis(2-trimetilamonyumetiltilyo)-porfirazinato cobalt(II)] oktaiyodür (QCoPz)

Katalizör dizaynında makromolekül türlerinin ve özellikle porfirin türevlerinden ftalosiyanın kullanımında yaygınlaşma vardır. Ftalosiyaninler ve özellikle metaloftalosiyaninlerin zengin redoks davranışlarına sahip olması, bu bileşikler kataliz uygulamalarında önemli kılar. Merkez metalinin kolayca değiştirilebilmesi, ya da bir ametal bağlanabilmesi ve halkaya farklı gruplar (periferal ya da non-periferal konumlarda) bağlanabilmesi sayesinde çok geniş bir aralıkta değişik elektrokimyasal özellikler gösterebilmektedir. Periferal konumlarındaki trimetil amonyum katyonik gruplarla çevrilmiş ve bu şekilde çözünebilir olan [Oktasis(2-trimetilamonyumetiltiliyo)-porfirazinato cobalt(II)] oktaiyodür'ün (QCoPz) (Şekil 1.) elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak DMSO ve ACN içinde ölçümler yapılmak suretiyle QCoPz'in elektrokimyasal redoks özellikleri incelenmiştir.

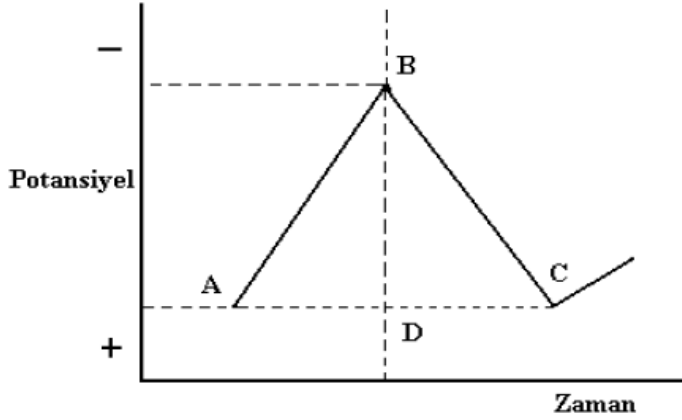
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Siklik (Dönüşümlü) Voltametri

Dönüşümlü voltametri son yıllarda elektrokimyasal yöntemler içerisinde en çok kullanılan tekniktir. Biyosentetik reaksiyonların incelenmesinde, serbest radikaller ile ilgili çalışmalarda, çeşitli komplekslerde ve organometalik bileşiklerde, ligandın veya metal iyonun redoks özelliklerini incelemeye kullanılmaktadır.

Dönüşümlü voltametri redoks sistemlerin mekanizmasının incelenmesinde kullanılan en etkili ve çok yönlü elektro analitik bir tekniktir. Redüksiyon ve oksidasyon olaylarının geniş potansiyel aralığında ve çok hızlı olarak incelenebilmesi dönüşümlü voltametri tekniğinin üstünlüğüdür. Bu yöntemle elde edilen akım-voltaj eğrisi dönüşümlü voltamogram olarak adlandırılır. Dönüşümlü voltamogramlarda ki pik potansiyelleri, pik akımları ve bunların tarama hızıyla, elektroaktif türlerin konsantrasyonuyla ve çözücü sistemiyle değişimlerinden redoks çiftlerinin karakteri belirlenir [1].

Dönüşümlü voltametrde (CV), karıştırılmayan bir çözeltide küçük durgun bir elektrodun akım cevabı bir üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılır.



Şekil 2.1. İkizkenar üçgen dalgası şeklinde uygulanan potansiyel

$$E_C = E_A$$

$$E = E_i + vt$$

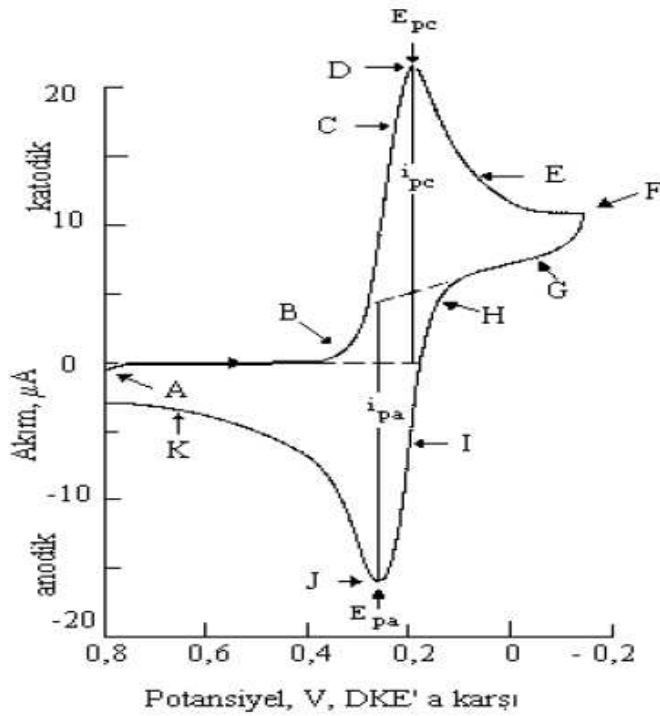
$E \rightarrow$ potansiyel (t zamanında)

$E_i \rightarrow$ başlangıç potansiyeli

$v \rightarrow$ potansiyel tarama hızı

Dönüşümlü voltametrde belli bir potansiyel aralığında doğrusal olarak tarama yapılır, sonra tarama yönü ters çevrilir ve potansiyel orijinal değerine getirilir. Her iki yöndeki tarama hızı aynıdır. Bu uyarma çevrimi birkaç kez tekrarlanır. Ters yöndeki potansiyellere döndürme potansiyelleri denir. Döndürme potansiyellerin aralığı, bir veya daha fazla analitin difüzyon kontrollü bir yükseltgenme veya indirgenmenin meydana geldiği potansiyeldir. Başlangıç taramasının yönü negatif ya da pozitif olabilir. Bu da numunenin bileşimine bağlıdır. Daha negatif potansiyeller yönündeki tarama ileri tarama, zıt yöndeki tarama ters tarama olarak adlandırılır [3].

Üçgen dalga uygulandığında Şekil 2.1'deki gibi bir voltamogram elde edilir.



Şekil 2.2. Üçgen dalga uygulandığında elde edilen voltamogram

Bu eğri şu şekilde yorumlanır; gittikçe artan bir katodik akım gözlenir (B noktası). B'den D'ye kadar olan bölgede indirgenebilen maddenin yüzey derişimi gittikçe küçülürken, akımda hızlı bir artış olur. Pik akımı iki bileşenden meydana gelir. Birincisi, analitin yüzey derişimini Nernst eşitliği ile verilen denge derişimine eşitlemek için gerekli kapasitif akım artışıdır. İkincisi ise; normal difüzyon kontrollü akımdır. Sonra ilk akım, difüzyon tabakası elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça hızla azalır (D noktasından F noktasına). F'de uygulanan katodik gerilim azalmaya başlar. FH bölgesinde indirgenebilen maddenin indirgenmesi devam eder. Ancak indirgenmiş madde konsantrasyonu azalmış olduğundan akım da azdır. Potansiyel yeteri kadar pozitif olduğunda indirgenme daha fazla devam etmez, akım sıfıra gider ve anodik olur. Anodik akım, ileri yöndeki tarama sırasında yüzey yakınlarında biriken indirgenmiş maddenin yeniden yükseltgenmesi sonucu oluşur. Bu anodik akım pik yapar ve sonra biriken indirgenmiş maddenin anodik reaksiyon yoluyla kullanılmasıyla azalır [5].

Dönüşümlü voltametri ile ilgili önemli parametreler:

E_{pc} → katodik pik potansiyeli

E_{pa} → anodik pik potansiyeli

i_{pc} → katodik pik akımı

i_{pa} → anodik pik akımı

Bu parametrelerin nasıl bulunacağı Şekil 2.2’de gösterilmektedir [5].

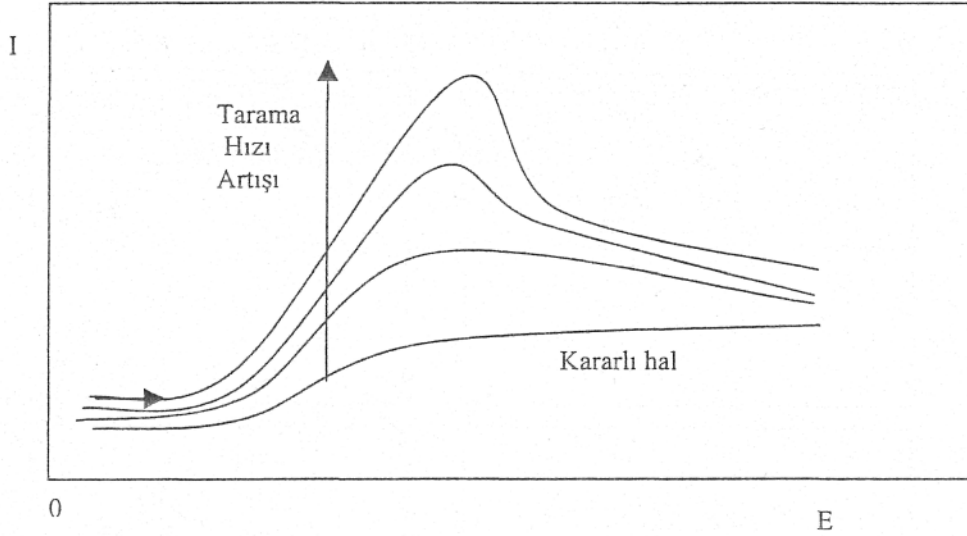
2.1.1. Bir sistemin tersinirliği

Bir redoks çiftinde indirgenmiş ve yükseltgenmiş her iki türde çalışma elektrotuyla hızlı bir elektron alış verişi gerçekleştiriyorsa böyle bir redoks çifti elektrokimyasal olarak tersinir bir redoks çiftidir.

Elektrot reaksiyonunun;



şeklinde tersinir bir reaksiyon olduğunu ve başlangıçta çözeltide sadece O türünün bulunduğunu kabul edelim. Potansiyel tarama hızının çok yavaş olduğu durumda $I-E$ grafiği kararlı hal şeklinde davranır. Yani belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşılır ve akım potansiyelden bağımsız hale geçer. Tarama hızı artırılınca $I-E$ grafiği pik şeklinde gözlenir ve Şekil 2.3’ de görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça pik yüksekliği de artar[3].



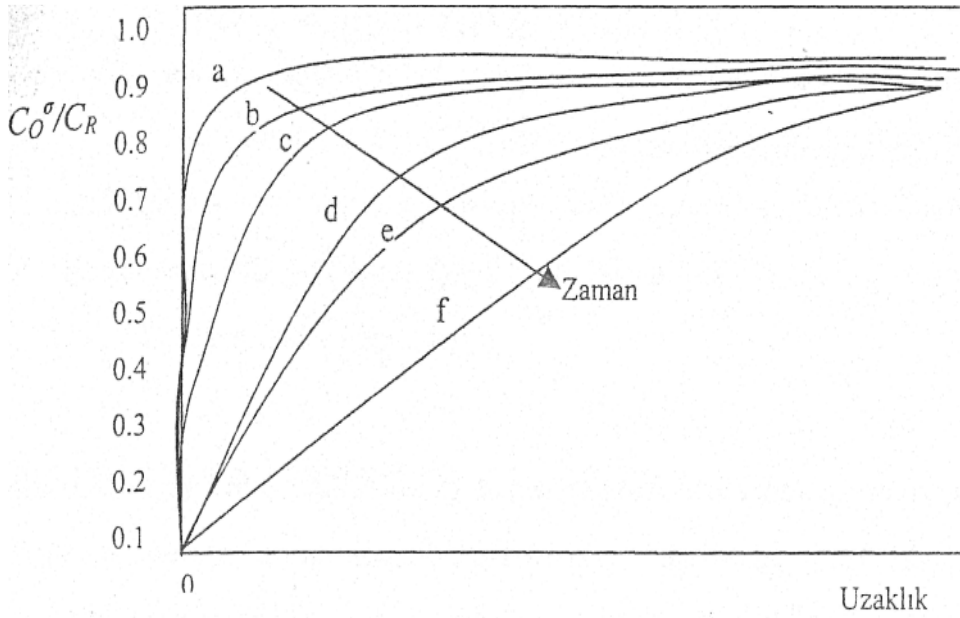
Şekil 2.3. Dönüşümlü Voltametri'de Akımın Tarama Hızıyla Değişimi

Kararlı hal durumunda tarama hızı yavaş ise herhangi bir potansiyelde elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki elektroaktif tür konsantrasyonu sabittir. Diğer taraftan Nerst difüzyon tabakasında konsantrasyon gradienti doğrusaldır. Bu tabakada; tersinir bir reaksiyon için C_o^σ/C_R^σ oranı Nerst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel negatifleştikçe reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu (C_o^σ) azalır. Yani konsantrasyon gradienti artarken buna bağlı olarak akımda artar. Bu durum Nerst Eşitliği ile ifade edilmiştir.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^\sigma}{C_o^\sigma} \quad (2.2)$$

Bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon gradienti değişmez ve buna bağlı olarak akımda sabit kalır. Tarama hızı yüksek ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Dolayısıyla konsantrasyon profili doğru olmaz ve E ile C_o^σ/C_R^σ ilişkisi Nerst eşitliği ile ifade edilemez. O' nun indirgeneceği potansiyele ulaşıldığı zaman yüzey konsantrasyonu çözelti konsantrasyonuna eşittir. O indirgenmeye başladığı potansiyelde elektrot yüzeyi ile çözelti içindeki O' nun konsantrasyonu arasında bir fark oluşacaktır. Bu fark sebebiyle elektrot yüzeyi ile çözelti içi arasında bir konsantrasyon gradienti oluşur. Bu konsantrasyon gradientinin etkisi ile elektroaktif madde elektrot yüzeyine difüzenir ve böylelikle difüzyon akımına sebep olur [2]. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi potansiyel negatifleştikçe

elektroaktif türün elektrot yüzeyi ile bulk çözeltideki konsantrasyonları arasındaki fark büyüyecek ve belli bir potansiyelde O nun elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olacaktır. Hızlı taramalarda herhangi bir potansiyeldeki elektroaktif türün konsantrasyon gradienti kararlı hal gradientinden daha büyüktür. Bu nedenle akım da kararlı hal akımından daha fazladır. Elektrot yüzeyinde O konsantrasyonu sıfır olunca konsantrasyon gradienti azalacak ve akım da buna bağlı olarak azalacaktır. Bütün bu etkilerin sonucunda $I-E$ grafiği pik şeklinde olacaktır. Tarama hızı arttıkça pik yüksekliği artacaktır. Potansiyelin geri taranmasında da bütün bu kriterler geçerlidir. Böylelikle tam bir döngü sonucunda Şekil 2.2'deki gibi bir voltamogram elde edilir



Şekil 2.4. Elektrot Yüzeyinde Konsantrasyonun Zaman ve Uzaklığa Göre Değişimi.

a) $E^o + 90$ mV, b) $E^o + 50$ mV, c) E^o , d) $E^o - 50$ mV, e) $E^o - 90$ mV, f) $E^o - 250$ mV.

Pik akımının değeri (I_p) için sınır durumları ve tarama hızı kullanılarak ve $D_O = D_R = D$ kabul edilerek Fick' in ikinci kanunundan [5] şu eşitlik çıkarılmıştır:

$$I_p = -0.4463nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_0^\infty D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.2)$$

Bu eşitlik Randle-Sevcik eşitliği olarak bilinir. 25°C’de Randle-Sevcik [24] eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür.

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte;

I_p : Akım yoğunluğu ($A \cdot cm^{-2}$)

D : Difüzyon katsayısı ($cm \cdot s^{-1}$)

C_0 : O nun bulk konsantrasyonu ($mol \cdot cm^{-3}$)

v : Tarama hızı ($V \cdot s^{-1}$) dir.

Eşitlik 2.3’de görüldüğü gibi pik akımı elektroaktif türün konsantrasyonu ve tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır.

CV verileri ile redoks çiftinin tersinirliği anodik ve katodik pik potansiyellerinin ayırımından yararlanılarak test edilebilir.

$$25 \text{ } ^\circ\text{C}' \text{ de } \Delta E_p = E_{pc} - E_{pa} = 0,059/n \text{ volt} \quad (2.4)$$

n : transfer edilen elektron sayısı

E_{pc} : katodik pik potansiyeli

E_{pa} : anodik pik potansiyeli

Tersinir bir sistem için tarama hızıyla ΔE_p ’nin 0,059/n değeri değişmez. Tarama potansiyeli ve döngü sayısıyla çok az değişebilir. Bu redoks çiftinin yarım dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) redoks çiftinin formal indirgenme veya yükseltgenme potansiyelidir. Eşitlik 2.5’de gösterildiği gibi hesaplanır [24].

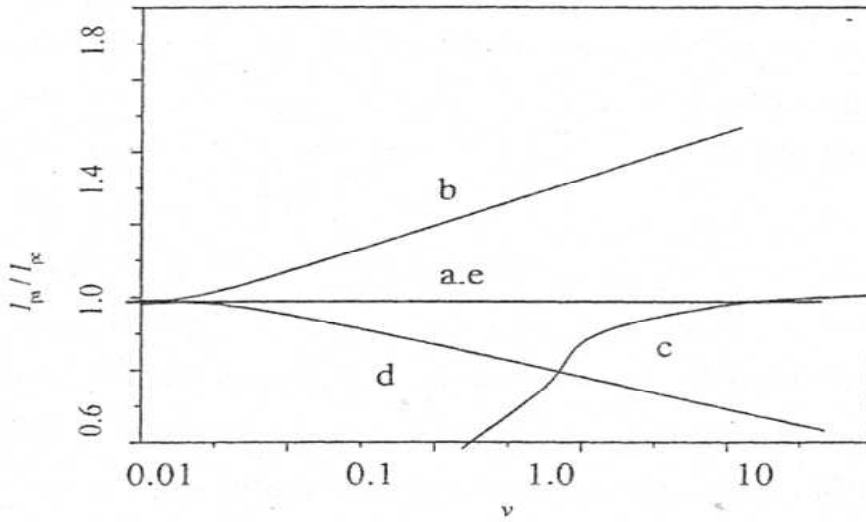
$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (2.5)$$

Ayrıca tersinir bir elektron transfer reaksiyonunda tarama hızı arttığında katodik ve anodik pik akımları (I_{pc} ve I_{pa}) tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile doğru orantılı olarak artar.

Kimyasal reaksiyonların gerçekleşmediği tersinir sistemlerde Eşitlik 2.6'da geçerlidir.

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.6'da verilen I_{pa}/I_{pc} oranı elektrot prosesine eşlik eden kimyasal reaksiyonlar tarafından önemli ölçüde etkilenir. Şekil 2.6'da I_{pa}/I_{pc} oranının tarama hızının fonksiyonuyla farklı sistemler için nasıl değiştiği verilmiştir [24].



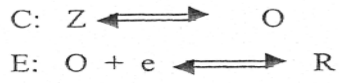
Şekil 2.5. I_{pa}/I_{pc} Oranının Tarama Hızının Fonksiyonu Olarak Farklı Tersinir Elektrot Prosesleri İçin Değişimi

Şekil 2.5'de;

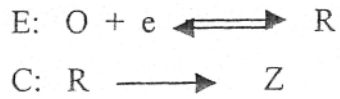
a. E mekanizması: Tersinir elektron transfer reaksiyonu,



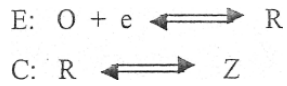
b. CE mekanizması: Tersinir bir kimyasal reaksiyonu takip eden tersinir bir elektron transfer reaksiyonu



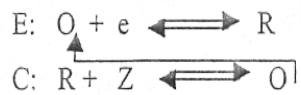
c. C mekanizması: Tersinir bir elektron transfer reaksiyonu takip eden tersinmez bir kimyasal reaksiyonu,



d. EC mekanizması: Tersinir bir elektron transfer reaksiyonu takip eden tersinir bir kimyasal reaksiyonu,



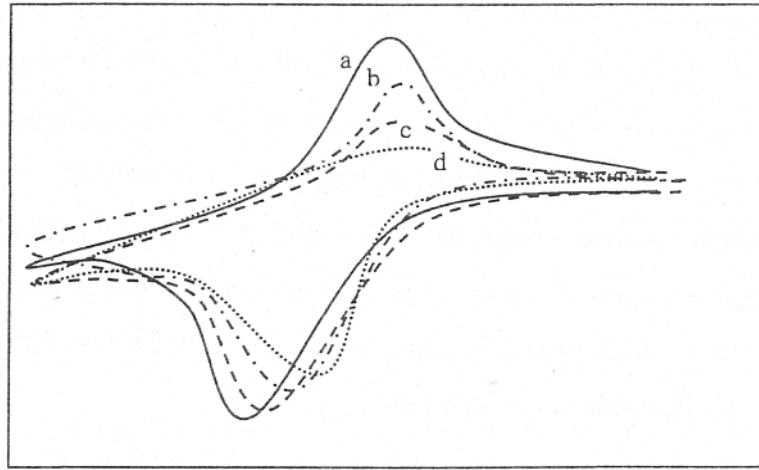
e. Katalitik dönüşüm,



mekanizmalarını ifade etmektedir [1-5].

Şekil 2.5’de verilen pik akımları oranının karakteristik değişimi voltamogram elektrot reaksiyonlarının mekanizmasının incelenmesinde kullanımını sağlamaktadır. Şekil 2.6’da örnek bir sistem için elektrokimyasal reaksiyona eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun, sistemin voltamogramı nasıl değiştirdiği verilmiştir [3].

I (amper)



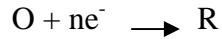
E(volt)

Şekil 2.6. Değişik Tarama Hızlarında; $R + e \rightleftharpoons O \xrightarrow{k_c} Z$; EC Mekanizması; İçin Örnek CV ler. a) $k_c = 0.01$, b) $k_c = 0.1$, c) $k_c = 1.0$, d) $k_c = 10.0$, Tarama Hızı = $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

Şekil 2.6’da farklı homojen hız sabitlerine sahip kimyasal reaksiyonlar içeren sistemler için çizilmiş örnek voltamogramlar görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi kimyasal reaksiyonun hızının (k_c) çok küçük olduğu a durumunda kimyasal reaksiyon tamamen durmuş ve geri tarama sırasında eşit büyüklükte akıma sahip dönüş piki kaydedilmiştir. Fakat kimyasal reaksiyonun hız sabiti arttıkça elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan R ürünü kimyasal reaksiyon tarafında elektroaktif olmayan Z haline dönüştüğü için katodik pik kaybolmaya başlamıştır (b) ve çok büyük hız sabitlerinde dönüş piki tamamen kaybolmuştur (d) [2].

2.1.2. Bir sistemin tersinmezliği

Tersinmez sistemlerde elektron transfer hızı yeteri kadar büyük olmadığından, redoks türlerinin çalışma elektrotuyla yavaş elektron alış-verişi elektrokimyasal irreversibilite meydana getirir. Bu durumda Nerst eşitliği geçerli değildir.



25 °C' de II. Fick Kanunu [1] aşağıda belirtildiği şekilde ifade edilir:

$$I_p = -(2.99 \times 10^5) n (\alpha_c n_a)^{1/2} C_o^\infty D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (2.7)$$

n_a : transfer olan toplam elektron sayısı

α_c : elektron transfer katsayısı

Tersinir sistemlerde olduğu gibi pik akımı konsantrasyonunun ve tarama hızının kareköküyle doğru orantılıdır. Farklı tersinmez sistemlerde pik akımı elektron transfer katsayısının da kareköküyle doğru orantılıdır.

Tersinmez bir sistemin en önemli belirtisi dönüş pikinin gözlenmemesidir. Ancak dönüş pikinin gözlenmesi ile sistemin tersinir olması her zaman doğru değildir. Çünkü elektron transfer reaksiyonunu takip eden kimyasal reaksiyonlar sistemin tersinebilirliğinin tespitini zorlaştırırlar.

Tersinir durumda E_p^c , tarama hızının bir fonksiyonu değilken, tersinmez sistemlerde, E_p^c tarama hızıyla Eşitlik 2.8'e bağlı olarak değişir [1].

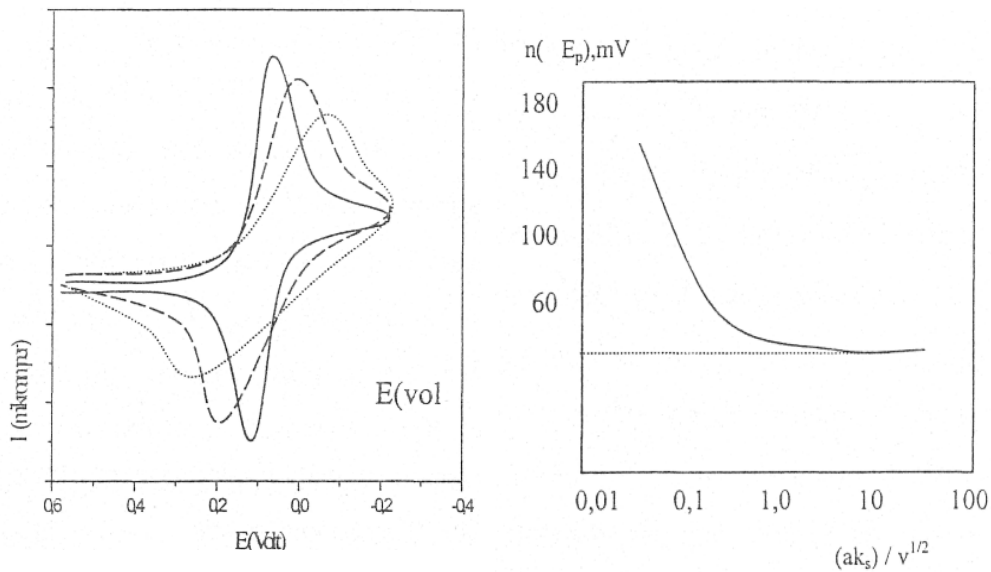
$$E_p^c = K - \frac{2.3RT}{2\alpha_c n_a F} \log v \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte;

$$K = E^{\circ} - \frac{RT}{2\alpha_c n_{\alpha} F} \left(0,78 - \frac{2,3}{2} \log \frac{\alpha_c n_{\alpha} F D}{k_s^2 RT} \right) \quad (2.9)$$

Yani tersinmez bir elektron transfer reaksiyonunun pik potansiyeli tarama hızıyla değişir. Bu değişme miktarı tarama hızındaki her 10 katlık artışa karşı 25 °C'de $30/\alpha_c n_{\alpha}$ mV'tur.

Elektrokimyasal tersinmezlik en kolay şekilde ΔE_p 'nin $0,059/n$ değerinden büyük olması ve tarama hızından önemli miktarda etkilenmesiyle tespit edilir. Elektrokimyasal tersinmezlik ve reaksiyon hızının tersinirliğe etkisi Şekil 2.7A'da verilmiştir. ΔE_p değerinin tarama hızından ve elektrokimyasal reaksiyonun hız sabitinden ne şekilde etkilendiği ise Şekil 2.7B'de verilmiştir [2].

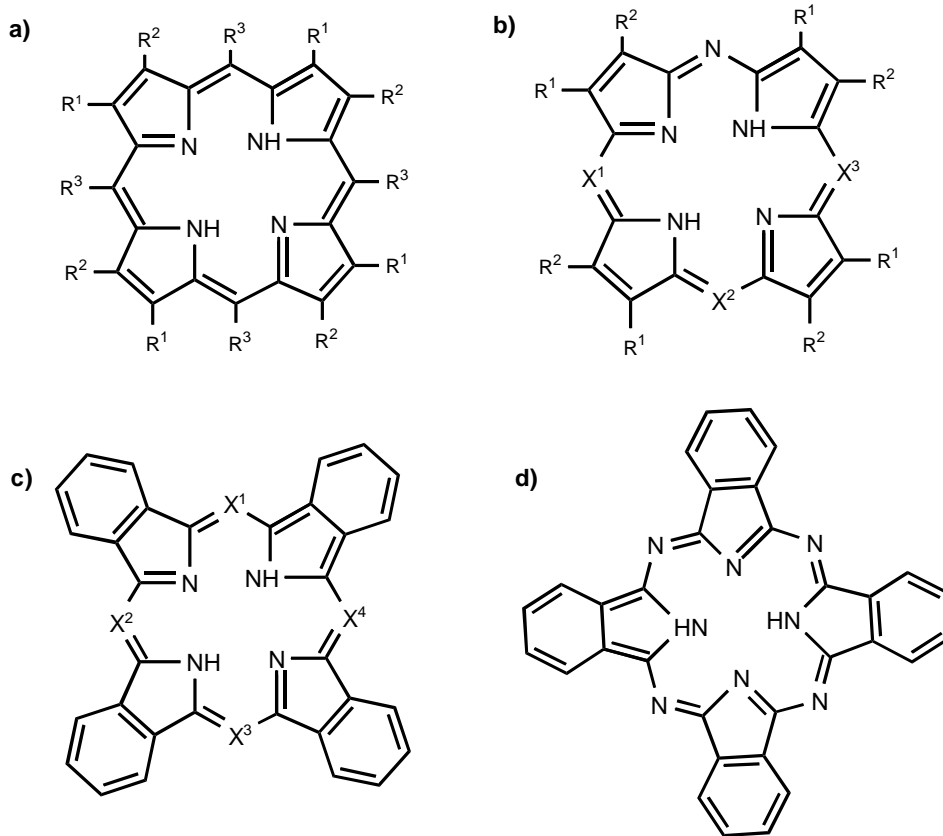


Şekil 2.7. (A) Elektrokimyasal tersinmezlik gösteren bir voltamograma elektron transfer hız sabitinin (k_s) etkisi; $k_s=1$ (çizgi), $k_s=0.01$ (kesik çizgi), $k_s=0.001$ (nokta), $v=1.0 \text{ V.s}^{-1}$.(B) ΔE_p ' nin k_s ve $v^{1/2}$, ye bağlı olarak değişimi

Şekil 2.7A'daki voltamogramlarda görüldüğü gibi, verilen bir tarama hızında sistemin heterojen hız sabiti azaldıkça ΔE_p artmaktadır. Sabit bir k_s için ΔE_p , tarama hızındaki artışla bağlantılı olarak artar. Elektrokimyasal tersinmezlik pik akımlarının oranını da etkiler. Daha çok tersinmez sistemlerde dönüş piki daha küçük olur. ΔE_p 'nin ve elektrokimyasal reaksiyona eşlik eden elektron sayısının (n) bilinmesi durumunda heterojen hız sabitinin değeri Şekil 2.7B grafiğinden hesaplanabilir. Şekilde görülmektedir ki, verilen bir tarama hızında sistem tersinirken daha büyük tarama hızında tersinmez olabilir. Bu durum bazen çok küçük k_s 'ye sahip reaksiyonlarda da meydana gelebilir. Bu tür reaksiyonlarda geri taramada pik potansiyeline (E_p) ulaşana kadar R ürününün elektrot yüzeyinden difüzyon sonucu meydana gelir. Bu gibi karmaşık durumlarda pik oranlarının değerinden sistemin tersinebilirliğine karar vermek hatalı olabilir [1-5].

2.2. Tetrapireol Türevi Makrohalkalı Bileşiklerin Genel Tanıtımı

Doğada biyokimyasal reaksiyonlarda katalitik olarak yer aldığı bilinen porfirin türevi pek çok bileşik vardır. Porfirin temel yapısına sahip klorofil, hemoglobin, sitokrom, miyogloblin v.s. gibi bileşiklerin doğada fotosentez, kanda oksijen taşınması, elektron transferi gibi hayati öneme sahip işlevleri bulunmaktadır. Ayrıca sentetik olarak elde edilen porfirazin, tetrabenzoporfirin ve ftalosiyanın makrosiklik tetrapireol türevleri de bulunmaktadır (Şekil 2.8). 1930'lu yıllardan sonra bu bileşikler üzerinde yapılan çalışmalarla yapıları aydınlatılmıştır.



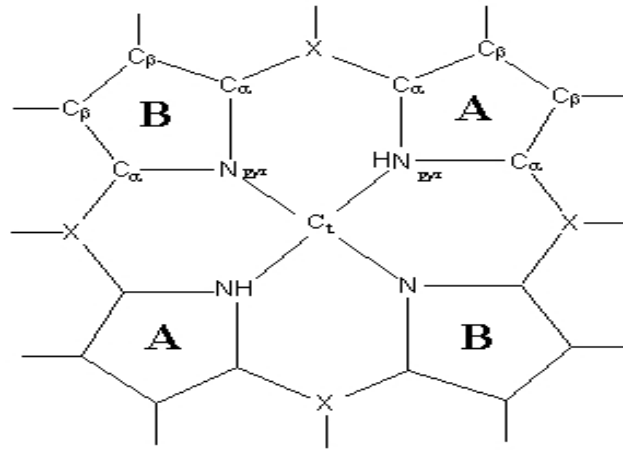
Şekil 2.8. Tetrapireol Türevi Makrohalkalı bileşikler

a) Porfirin b) Porfirazin c)Tetrabenzoporfirin d)Ftalosiyanın

Porfirazinlerin özel bir türevi olan ftalosiyanınlerin (Pc) pratikte kullanım alanı oldukça yaygındır ve ftalosiyanınler üzerine yapılan araştırmalar diğerlerine göre daha fazladır. Porfirazinlerle ilk çalışmalar İngiltere’de Linstead grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyanınlerle de yapılan çalışmalarda öncülüğü bu grup yapmıştır [6,7].

Düzlemsel geometriye sahip bu moleküllerin aromatik halkalarının hem verici (donör), hem de alıcı (akseptör) olması çok değişik reaksiyonları katalizleme yeteneğini ortaya çıkarmıştır [13]. Porfirazinlerin (PA) ve ftalosiyaninlerin (Pc) önemli özelliklerinden birisi de kuvvetli oksitleyici özellik taşımasıdır. Ftalosiyanin katalizörlüğünde meydana gelen oksidasyonu ve ftalosiyaninlerin elektrokatalizörlüğünü konu alan çeşitli çalışmalar yapılmıştır [14,15,16]. Fakat ftalosiyaninler kadar çok araştırılmış olmayan porfirazinler hakkında da son yıllarda pek çok çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bunların çoğu porfirazinlerin sentezi ve karakterizasyonunu ele alan çalışmalardır.

Porfirin ligandlarında C ve N atomlarının ana düzlemden sapması en fazla 0.006 nm'dir. Bu yüzden porfirin ligandlarının iskeleti düzlemsel olarak kabul edilebilmektedir. Porfirinlerin simetrisi genel olarak D_{2h} nokta grubuna sahiptir. Monoklinik metalsiz porfirin (H_2P) ve tetragonal metalsiz tetrafenilporfirin (H_2TPP) için, bir D_{4h} simetrisi de söz konusudur [10-12]. Porfirin ligandlarındaki D_{2h} simetrisi makrosiklik yapıdaki 4 adet 5-üyelî halkanın yapılarının farklılığından dolayı meydana gelmektedir. Birbirleriyle trans konumunda bulunan iki pirol tipi halkadaki (A) C_{α} - C_{β} bağları yaklaşık 0.002-0.003 nm daha kısa, C_{β} - C_{β} bağları yaklaşık 0.002 nm daha uzun ve azot atomunun oluşturduğu iç açısı $2.5 - 4^{\circ}$ derece daha büyüktür. Bu iki tür halkada bulunan C_{α} atomları ve iç azot atomları arasındaki bağ uzunluğu önemli bir farklılık göstermez ve C_{α} atomu ile C_{meso} atomu arasındaki bağlardan 0.002 - 0.003 nm daha kısadır. Meso veya β -pozisyonlarına simetrik alkil ve aril sübstitüsyonunun etkisi çok küçüktür; bağ uzunluklarındaki değişme 0.002 nm'yi açılarındaki değişme ise 2° 'yi aşmaz. Merkez koordinasyon oyuğunun büyüklüğü 0.204 - 0.206 nm arasındadır. Porfirinin konjuge π -sistemindeki bir C atomunun bir heteroatom ile yer değiştirmesi, yani meso- konumunun aza- sübstitüsyonu sonucunda reaksiyon merkezinin geometrisinde büyük değişmeler meydana gelir [13].

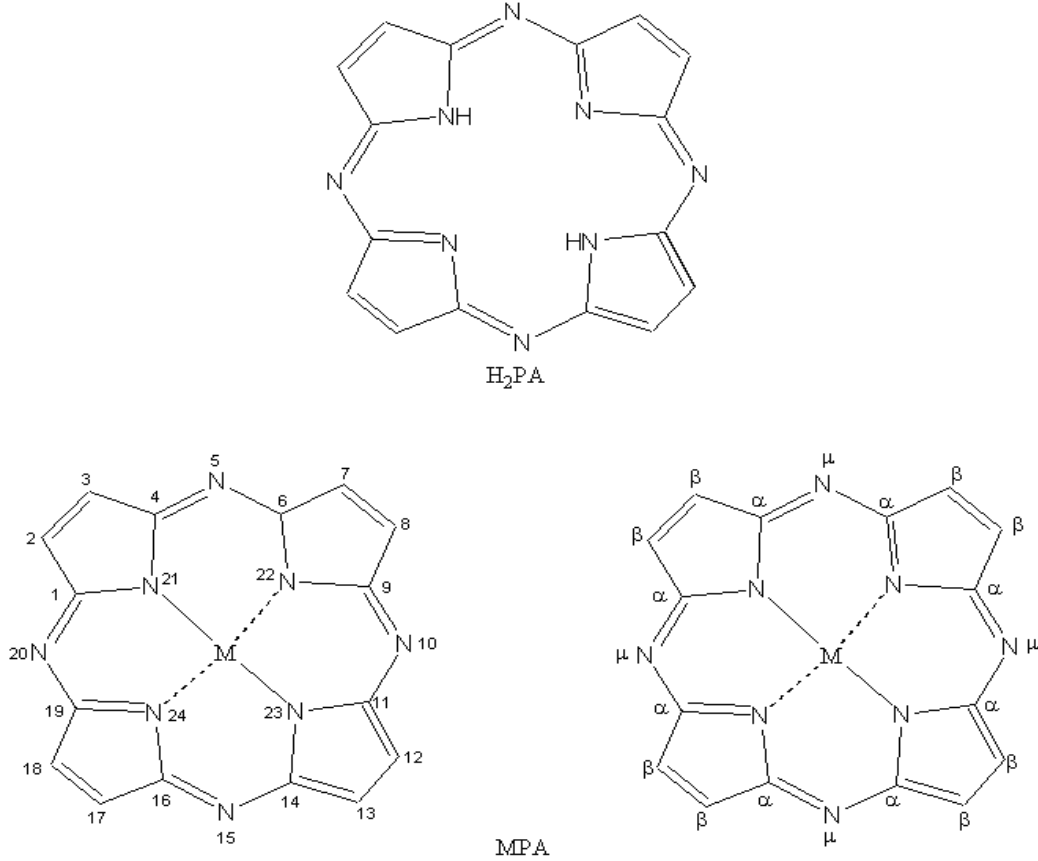


Şekil 2.9. Porphirin ve Azaporphirinlerde A: Piyrol ve B: Piyrolenin Türü Halkalar

Porfirazinler ve tetrapiyrol çekirdeğine sahip makroheterosiklik yapıya sahip bileşiklerin türevleri hemoglobin, miyoglobin, sitokrom, klorofil v.b. gibi doğal maddelerin ana fonksiyonel kısımlarını oluşturmaktadırlar. Tabiatta fotosentez, hücreleri oksijen (O₂) ile besleme, elektron transferi gibi temel işlevleri yerine getirdiklerinden insan hayatında çok önemli bir yere sahiptirler [10].

Porfirazinlerin bazı türevlerinin mesela ftalosiyanın (Pc) pratikte kullanım alanı oldukça geniştir. Ftalosiyanın kaliteli boya ve pigment yapımında kullanılırlar. Son yıllarda lazerteknolojisinde renkli boya maddesi olarak elektrokromik ve elektrofotografik malzeme olarak, katalizör olarak, virüs ve tümörlere karşı fotodinamik tedavilerde yeni uygulama alanları bulmaktadır. Otomobil egzozlarından çıkan CO₂ gazının, fabrika bacalarından atmosfere bırakılan azot oksitlerin zararlarını önlenmesinde ve doğal gazın kükürttan temizlenmesinde önemli görevler üstlenirler. Teknolojinin önemli problemlerinden biri de hidrokarbonların yavaş yavaş oksitlenmesidir. Bunun için çok kararlı ve uzun süreli katalizörler lazımdır. Porfirazinlerin ve ftalosiyanın olumlu özelliklerinden biri de kuvvetli oksitleyiciliğidir. Porfirazinler ftalosiyanın gibi çok araştırılmış bir madde grubu değildir. Ancak son yıllarda porfirazinler üzerinde araştırmalar çoğalmıştır [8-10,17]. Günümüzde dünyanın pekçok yerinde porfirazinler üzerinde araştırmalar yapıp yeni sentez yolları bulunmakta ve sentezlenen bu porfirazinlerin pratikteki kullanım alanları araştırılmaktadır. H₂PA ya da tetraazaporphirinin IUPAC adlandırması 2,7,12,17,22,23,24 – oktaazopentasilko [16,2,1,1^{3,6},1^{23,26}] tetrakozaundekan'dır [18]. Tetrapiyrol makrosiklik bileşikler olan porfirin ve ftalosiyanın arasında özellikler

taşıır. H₂PA molekülünün yerleşme sistemi karşılıklı olarak çok simetrikdir. Onun iç kromoforunun 18 π -elektronu (8 ikili bağ ve azot atomuna bağlı olan iç 2 p -elektron) vardır [18] (Şekil 2.10).



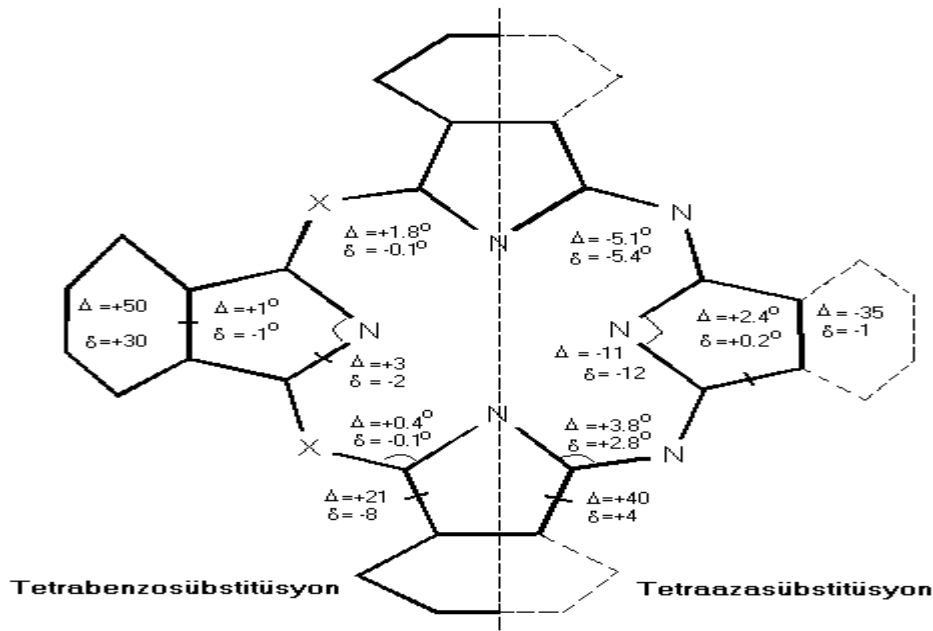
Şekil 2.10. Metallsız ve metalli porfirazinler

Metallsız porfirazin (H₂PA) geometrisi, metallsız porfirinlerin kine (H₂P) benzerdir. Aynı H₂P'deki gibi tüm C _{α} -C _{β} bağları (1,30-1,31 Å) aralıkları aynıdır. C _{α} -C _{β} bağları (1,44-1,47 Å) tipik aromatik bağlar C – C (1,39 Å) ile kıyaslanabilecek uzunluktadır. C _{α} - N- C _{β} açısı protonlu azot atomunda (106,9°), protonlu azot atomu (111,7°)'na göre daha fazladır. H₂PA'nın H₂P'den önemli farkı, C _{α} - N _{μ} bağının H₂PA'da (1,31 Å) olup, H₂P'den (1,38 Å) az kısa olmasıdır. Neticede H₂PA'nın reaksiyon merkezi noktasının H₂P'den küçük olmasıdır. Ölçüsü belli olan diagonale karşılıklı yerleşen merkezi protonlu azot atomunun arası H₂PA ve H₂P için 3,99 ve 4,18 Å, protonlu azot atomlarının arası 3,86 ve 4,04 Å olup bu maddelerin [18] reaksiyon yatkınlığının ve koordinasyon kimyasının temel özelliğinden biridir. PA

halkasının amfoter özelliği vardır. Asit ortamda baz özelliği göstermesinin sebebi dört tane μ -azotuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği göstermesi de imino grubunun iyonlaşmasına dayanır. H_2PA doğadaki değişik metallere ile kompleks yapabilmektedir [18].

2.2.1. Benzo ve aza sübstitüsyonun etkisi

Aza sübstitüsyonu meso- atom tarafından oluşturulan açığı daraltarak ve 16 üyeli iç halkayı oluşturan bağları kısaltmaktadır. Metalli kompleksler karşılaştırıldığında aza sübstitüsyonun benzo sübstitüsyona göre molekülün geometrisinde daha büyük değişimlere yol açtığı, bu değişimin de porfirinlerde (ve alkil ve aril türevlerinde) tetrabenzoporfirinlere göre daha fazla olduğu görülmüştür. İç azot atomlarının sıkı bir şekilde bağlanmasını sağlayan merkezi metal iyonunun eksikliğinden dolayı, metalsiz ligandlarda aza sübstitüsyonunun etkisinin daha da büyük olacağı tahmin edilebilir [10,14-16].



Şekil 2.11. Sol tarafta tetrabenzo sübstitüsyonun etkisi (Porfirin= Δ ve Porfirazinler= δ lerde), sağ tarafta ise tetraaza sübstitüsyonun (Porfirin= Δ ve Tetrabenzoporfirinler= δ de) etkisi ile CN iskeletinin geometrisinde meydana gelen değişikliklerin gösterimi [13]

2.2.2. Ftalosiyanın kimyasal özellikleri ve kararlılık durumları

Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan izoindolinin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanın oluşumunu sağlar. Metal içeren ftalosiyanın çoğu, siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu kullanılarak ftalonitril veya diimino izoindolinden elde edilir. Genel olarak iki bölümde toplanabilir; elektro kovalent ve kovalent. Elektrokovalent ftalosiyanınlar genellikle alkali ve çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta ısı ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metallsiz ftalosiyanın elde edilir. Lityum ftalosiyanın diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu lityum ile yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanın oluşur [25].

Kovalent ftalosiyanın kompleksleri elektro kovalent olanlara kıyasla daha karardır. Bazı türleri inert ortamda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer organik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyanın arasındaki bağı oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır. Ancak berilyum, kalay, kurşun, mangan ve magnezyum metallerini içeren ftalosiyanınlar kararlı değildirler. Bu komplekslerin kararlılığı, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyanın ortasındaki oyuk çapına uygun olması ile gerçekleşir. Örneğin ftalosiyanın molekülünün oyuk çapı 1.35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1.75 Å, magnezyumun çapı ise 1.18 Å'dur [26].

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının da Pc komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metal (-2) değerlikli Pc ile iki bağ yapar; geriye kalan bağlar ise ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur. Örneğin; Fe(III) klorür ile ftalonitril reaksiyona sokulduğunda klorademir-Pc elde edilir.

Ftalosiyanınlar genel olarak suda çözünmezler. Elektrokovalent ftalosiyanınların organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık kovalent türde olanlar 1-klornaftalen gibi bazı çözücülerde çözünürler [10,19]. Buna karşılık ftalosiyanınlar çözünürlükleri artırılabilir. Bütün ftalosiyanınlar nitrik asit ve potasyum permanganat

gibi kuvvetli reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler. Bakır ftalosiyanınin seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir. Bu özellik bakır ftalosiyanıninlerin kantitatif analizlerinde kullanılır.

Metal ftalosiyanıninlerin özellikle demir ftalosiyanınin ilginç bir özelliği oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapmasıdır. Böylece ftalosiyanınin varlığında benzaldehit hava ile benzoik aside oksitlenebilir.

Ftalosiyanıninlerin kristal yapısı, bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu v.s. metallerle doldurulabilir. Metalin dört valansı koplanar olmalıdır. 4 koordinatlı Be, Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler. CoCl_2 'deki kobaltın ve berilyum ftalosiyanıninlerin düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyanınin kafesinin yapısal kararlılığını gösterir [19].

Bakır ve kobaltı ftalosiyanıninlerden uzaklaştırmak için % 25-65 H_2SO_4 ve 25-70 °C de yapılan muamele sonucunda çözeltilerde metal konfigürasyonları $0.6-92 \times 10^{-5} \text{M}$ olarak (5-100 saatlik bekletilmekten sonra) bulunmuştur. Ftalosiyanıninlerin bozulması, artan H_2SO_4 konsantrasyonu ile artar. Maksimum %80 H_2SO_4 çözeltilisinde ftalosiyanınin yarılanma zamanı 0 °C'de 1.1 saat ve 50 °C'de 0.0042 saattir. Asit konsantrasyonun daha fazla artırılıyorsa bozunma hızı hızla azalır. Örneğin; %98 H_2SO_4 'te 50 °C'de yarılanma zamanı 140 saattir [10].

2.2.3. Ftalosiyanıninlerin fiziksel özellikleri

Substitue olmamış ftalosiyanıninlerin ticari yönden önemli olan iki tip kristal yapısı vardır; α -yapısı ve β -yapısı. Bu ikisi arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık farkı vardır. β -yapısı, α -yapısına kıyasla daha kararlıdır. Bu yapılar x-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilir. Meta stabil α -yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözünmüş ftalosiyanıninlerin hızla seyreltilmesi ile α -yapısının çökmesi bu olaya örnek olarak verilebilir. Daha kararlı olan β -yapısı ise sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur [20]. Ayrıca, α -yapısı 200 °C ve daha yüksek sıcaklıklara

Şekil 2.12’de görülen klorofil-a çekirdeğinin merkezinde bir magnezyum atomu vardır. Yeşil renkli olan klorofil doğa için gerekli bir maddedir. Heminin bizzat proteinle kombinasyonu hemoglobindir. Şekil 2.13, memelilerde kana rengini veren maddedir ve çekirdek merkezinde demir atomu taşır [10,27].

2.2.5. Porfirazinlerin spektral özellikleri

PA’lerin elektron absorpsiyon spektrumu PA’in pratik kullanımındaki en önemli faktördür. PA molekülünün tetraazakondenzasyonunda π -elektronların sayısı değişmez, yani porfirin veya porfirazinin moleküler sistemi izoelektroniktir. P’nin 450-650 nm arasındaki dörtlü spektrumu PA’ne geçişinde ikili spektruma dönüşür [21].

H₂PA nin elektron absorpsiyon spektrumu uzun dalga boyunda klorbenzende 617 ve 547 nm bandını verir. Bu bantlar Q bandıdır. PA molekülüne ters-butil grubunun ya da dibenzobarrel fragmentinin girmesi absorpsiyon spektrumunda büyük bir değişime yol açmaz, ama çözünürlüğünü yükselttiğinden bunu geniş çapta öğrenebiliriz. Mesela H₂PA nin heksandaki çözeltisinin Q bandı kolayca izlenebilmektedir. PA in metal komplekslerinde bu bantlar iki banttan tek banda geçer yani molekül simetrisi yükselir (D_{2h}’tan D_{4h}’a). PA in bu bandı Pc in Q bandından 100 nm farklı yerde görülmektedir, 530-550 nm arasında düşük bantlar gelebilir. Bunlar Q bantlarının uydu absorpsiyonları olabilir. Q bandının yeri PA de merkez atomdaki metale bağlıdır yani Co^{II}PA^t de 570 nm den Pb^{II}PA^t de 620 nm ye değişiyor. MgPA^t de molar absorplama katsayısı piridinde $4,8 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ’ye eşittir. Ultraviyole alanda (330 nm) şiddetli B bandı ve zayıf N ve L bantları görünür. B bandının durumu reaksiyon merkezinde bulunan metal atomuna bağlıdır. Bu bandın bazen desintegrasyona uğramasının sebebi de $d_n \rightarrow \pi^*$ geçişidir [24].

Dibenzobarrel PA in elektronik absorpsiyonu, çözeltide ve kristal yüzeyde büyük benzerlikler göstermektedir. Sebebi sterik engellere göre kristal şeklindeki maddelerin molekül ara bağlarının zayıflamasıdır. PA molekülünün ve metal komplekslerinin kuantum kimyasal hesapları yapılmış, bu hesaplamada, moleküldeki

elektronların hepsini içeren bir ab initio metodu kullanılmıştır [23]. PA de Pc deki gibi B bandı geniştir, yani $\sigma \rightarrow \pi^*$. Altta serbest moleküler orbital eg molekülün hepsini kavramaktadır. İç molekülde 16 atomdan oluşan bir halkaya sahiptir. Porfirin molekülünün mezo-azosüstitüsyonunun spektral etkisi, MO üst yüzeyindeki etkisine göre açıklanabilir [23].

PA^t çözünürlüğünün artması (metailmetakrilatta) agregasyon olayına yol açmaktadır. Stark-spektroskopik yöntemi ile araştırıldığında 600-650 nm de bir bant elde edilmiştir. PA molekülüne 4 ya da 8 metil grubunun girmesi Q bandının biraz değiştirir. Oktafenil-PA de fenil halkasının makro halkanın π -sistemine katılması söz konusudur. Spektral araştırmalarda okta (n-tera-butylfenil)PA kullanılmaktadır. Çünkü çözünürlüğü oktafenil-PA den daha iyidir. PA molekülüne (ters-butylamino, dietilamino, allilamino), alkoksi- (ters-butoksi, amiloks,) ya da alkiltiyu gruplar (metiltiyu, ters-amiltiyu) bağlandığı zaman Q bantlarında biraz kayma olur. Q bandının büyüklüğü alkil amino türevlerden 130 nm farklılık gösterir. Bu tür olaylar ortaklanmamış elektron çiftlerinin makrohalkanın π sistemine katılması sonucunda olur [23].

Tetra'dan oktasüstitü PA ne geçerken mesela ters - amiltiyu süstitü MgPA'da Q bandı 2 nm batkrom değişme göstermekte okta (ters-butylamino) süstitü MgPA de hipsokrom değişme olmakta, yani 87 nm kayma ortaya çıkmaktadır. Bunların sebebi sterik engellemedir. Yani bu grupların PA makrohalkasıyla birleşmesini zorlaştırır. Oktametiltiyu ve ditiyosiklohekzen süstitü PA de sterik etki fazla kuvvetli değildir, tetralikiltiyu süstitü analogu ile kıyaslandığında Q bandı batokrom kayma yapar. Yakında oktakis (dialkilamino) süstitü PA nin sentezi verilmiştir. Bu PA, propanolda Mg propilatın bis (dialkilamino) maleonitrilin tetramerizasyonu yoluyla elde edilir. Oktakis (dibenzilamino)-PA diklormetanda maksimum Q bandı 707 nm'dir [22-21].

PA makrohalkasında aşağıdaki gibi elektroakseptör süstitüenlerin fazla miktarda olması (siyano-, karboksi-, karbetoksi-, nitrogruplar ve klor, brom atomları) porfirazinde batokrom kaymaya yol açar ve Q bandı 30 nm B bandı 20 nm kadar değişir. ZnPA(NO₂)₃ spektrumunda Q bandı iki komponente disintegre olur.

Bunlarda birbirinden 540 cm^{-1} farklıdır. Bu sonuçlar nitro grupları taşıyan ve taşımayan pirol halkalarının ekivalent olmadığını ispat etmektedir. H_2PA in nitrotürevlerinin elektron absorpsiyon spektrumunda Q_1 - Q_2 bantların disintegrasyonunun azalıp, süstitüentsiz H_2PA^t B bandının büyüdüğü açıklanmıştır. Tetra(ters-butil) tetraşiyano PA vanadyumun kromatografisinde iki fraksiyon oluşuyor. Bunun sebebi de molekülün simetri derecesinin değişik olmasıdır. Monosiyano-Cu PA elektron absorpsiyon spektrumunda Q bandı, molekülün simetrisinin azalmasında, tetraşiyanosüstitüentler ile kıyaslandığında dublet şeklinde olmasıdır (602 nm ve 574 nm benzende). Q bantları disiyanosüstitüe CuPA de makrohalkada siyano gruplarının yerleşimine göredir, teklide 598 nm ve dublet 627 nm de, izomerlerinde 563 nm'dir. Oktabenzoil-CuPA^t spektrumunda Q ve B bantlarını hipsokrom karışımın 564 ve 300 nm aralarında olduğunu gösteriyor. PA molekülüne flor içeren süstitüent bağlandığında Q bandı aynı hipsokrom karışımı gibi olmaktadır. Yani tetrafeniltetraşiyano-MgPA nin Q bandı 666 nm, aynı maddenin pentaflorfenil analogu da 634 nm (CHCl_3) yerleşmektedir [22].

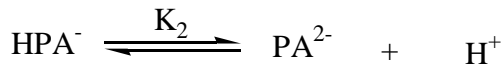
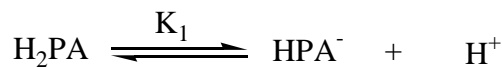
PA molekülünde aynı anda dört elektrodonör ve dört elektroakseptör süstitüentler olduğunda elektron absorpsiyon spektrumunda değişme izlenebilir. Halkaya siyano gruplar, ters-butilamino ya da n-dialkilaminofenil grupların girmesi Q bandının 300 nm kadar genişlemesine sebep olur. Yani kromofor sistemin kayması görülmektedir. Bunlar merosiyanin boyalarda izlenebilir [21].

Porfirin molekülü mezo-azosüstitüe bağlandığında pirole ait C-H fragmentinin IR spektrumunda değişmeler olmaktadır. Mesela IR spektrumunda porfirinde 772 cm^{-1} H_2PA de 800 cm^{-1} 'de görünmektedir. Porfirinlere ait deformasyon bandı ($\delta \text{ CH}$) H_2PA de 900 - 1200 cm^{-1} alanında, C-N titreşimi 1350 - 1550 cm^{-1} , N-H bağının simetrik gerilme titreşimi 3305 cm^{-1} olup iyonizasyonundaki kuvvetli olduğunu ve H_2PA 'nin porfirinlerden daha asidik olduğunu göstermektedir [10-21].

2.2.6. Porfirazinlerin asit-baz özelliği

PA makro halkasının serbest sistem halinde, proton teorik olarak pirol halkasındaki (merkez) azot atomuna veya mezo-konumdaki azot atomuna birleşir. Pc makro halkasının protonlanma derecesi, protonun lokalleşme karakteri ve yeri tartışmalı bir konudur. İlk bilgilere göre PA ve komplekslerinin asidik ortamda nasıl olduğu belli değildi ve protonlanma derecesine ve bireysel protonlanma sabitinin spektral tanınmasına katkıda bulunmaz durumdadır. Protonlama durumunu süper asit olan $H[AlBr_4]$ katılmasında alüminyum bromürün nitrobenzendeki çözeltisinde H_2PA ve birkaç kompleksi araştırıldı. Alüminyum bromürün konsantrasyon aralığı 10^{-4} - 10^{-1} mol.L⁻¹ ise burada CuPc için dört protonlanma sabiti bulunmuştur. $Cu^{II}PA^t$ protonlanmasında sadece ikisi elde edilir. Ondan fazla olduğunda PA molekülünün bazik oranının düşmesi olmaktadır. Burada üçüncü ile kıyasladığımızda pozitif iyonun delokalizasyon imkânının az olduğunu görüyoruz, azotun mezo-atomunda elektron yoğunluğu değişmez (Mesela H_2PA den H_2Pc geçişi).

Tetrametilamonyum hidroksitin DMSO teki çözeltisinde yapılmış olan spektrofotometrik titrasyon metoduyla H_2PA^t nin asidik iyonizasyonu araştırılmış ve bu iyonizasyonun iki kademedede oluştuğu öğrenilmiştir [28].



2.2.7. Porfirazinlerin yükseltgenme-indirgenme özellikleri

PA nin yükseltgenme, indirgenme özelliklerini araştırmak, canlı organizmadaki biyolojik bileşikleri (gen, sitokrom, kataliz, peroksidaz v.b.) öğretmekte ve reaksiyonlarda katalizör fonksiyonlarını araştırmakta çok gereklidir.

H₂PA nin ve PA nin süstitüentsiz, tetrametil, oktametil ve tetrasiklohekzil türevlerinin metal kompleksleri katalitik hidrojenlenme sonucunda stabil olmayan bileşikler oluşmakta ve süksinamide kadar bozunma görölmektedir [29].

Mg komplekslerinin kontrollü hidrojenlenmesinde katalizör olarak platin teli kullanmıştır. İki mol hidrojen absorpsiyonunda daha uzun dalga boyunda absorpsiyon (batokromik) görülür ve elektron absorpsiyon spektrumunda 30 nm kayma olur. Elde edilen mavi pigment hava hızla başlangıç PA yükseltgenmekte ve tam karakterize edilemeyen renkli bir madde oluşmaktadır. Oda sıcaklığında sülfat asidinde krom anhidriti ile oktametil- H₂PA yükseltgendiğinde dimetilmaleimid %80 verimle elde edilir.

PA de yükseltgenme ve indirgenme dönüşümü de fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda gerçekleşebilir H₂S ya da askorbik aside potasyumbromür katılarak fotoindirgenme yapılmıştır. IR spektrumuna göre molekülün pirol parçalanma ürünü olduğu belirlenmiştir. Fotoyükseltgenme Mg komplekslerinde mesela; tetrametil ve tetrasiklohekzenil-PA, güneş ışığı etkisiyle piridinde gerçekleşir ve en son imide kadar götürür [28].

PA in reaksiyon aktifliğini ve yapısal bağlarını öğrenmek elektrokimyasal metotlarla sağlanır. İlk olarak PA de elektrokimyasal indirgenme tetrapropilamonyumperklorat ile DMSO içinde oktafenil-MgPA de araştırıldı. Burada tetrapropilamonyumperklorat porifirm kompleksleriyle kıyasladığımızda elektrofil olarak davranır. Araştırılan tüm PA bileşikleri indirgendiğinde dört tek elektronlu dalganın olduğunu göstermiştir. Diğer porfirinler ile kıyasladığımızda oktafenil-PA Mg kompleksinin indirgenme potansiyeli anodik alana kaymaktadır (MgOPPA).

Yani $E_{1/2}$ MgOPPA da $-0,68$, $-1,11$, $-1,81$ ve $-2,18$ V, ZnTPP de $-1,32$, $-1,73$, $-2,45$ ve $-2,67$ V'tur. Oktametilyo- H_2PA ve komplekslerinin piridindeki çözeltilisinin platin elektrotunda elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiştir. Metalsiz PA durumunda ligand üç tek elektronlu işlem göstermiştir: $-0,396$, $-0,735$ ve $-1,73$ V Mg, Ni(II), Cu(II) ve Zn kompleksleri analogik durumdadırlar. Komplekslerin içinde Co(II) değişiktir. Yani reaksiyonun ilk kademesinde kobalt atomunun indirgenme ürünleri oluşmaktadır. $Co^{II}PA$ ($E_{1/2}$ $-0,385$, $-1,085$, $-1,750$ V) sonraki elektrooksidasyonda metalin merkez atomunda Co(3) kompleksi meydana gelmektedir. Co^I ve Co^{III} komplekslerinin oluşması porfirinlerden ve CoPc de elektrokimyasal redoks reaksiyonlarında izlenebilir. $Co^{II}PA$ 'nin diklorbenzende, Au-elektrotta elektro yükseltgenmesinde potansiyodinamik eğri üç anodik dalgadan oluşmaktadır. İlk iki tek elektronlu halka ($1,15$ ve $1,25$ V) AgCl/Ag), üçüncüsü dış elektrolitte yükseltgenme başladığı zaman ortaya çıkmaktadır. İlk iki dalga potansiyelinin yakın olması bireysel ürünü oluşturmaktadır. Bunu elektron absorpsiyon spektrumunda [Q bandı 614 nm den 593 ve 560 nm ye kaymakta (o-diklorobenzende)] Co^{III} kompleksi katyon radikalinin oluştuğu bellidir. Koordinasyona giren baz miktarını redoks potansiyeline etkisi optik elektrotta yükseltgenmenin araştırılması PA makro halkasından birinci elektronun kopmasıyla gerçekleşir [10].

PA molekülünün kuantum kimyasal hesaplarına göre makro halkaya herhangi bir elektron akseptör grubunu girmesi en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) enerjinin fazla olması yükseltgenme potansiyelinin değişmesine neden olur. Yani dört nitro gruplu H_2PA iyonizasyon potansiyelini yükseltir ($6,53$ eV tan $8,5$ eV a kadar). Sekiz siyano grubu için 9 eV kadardır. Bu araştırmaya göre PA türevlerinin değişik yükseltgenme prosesleri için stabil katalizörler bulunur [29].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Metotlar

Bu çalışmada dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak trimetil amonyum katyonik gruplarla molekülün çevresi pozitif yüklü hale getirilmiş suda çözülebilir [Oktakis(2-trimetilamonyumetiltilyo)-porfirazinato cobalt(II)] oktaiyodür (QCoPz) ün elektrokimyasal incelemeleri yapıldı. Ayrıca; diferansiyel pulse voltametri yöntemi tespit edilen piklerin doğruluğunu desteklemek amacıyla kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihaz ve Düzenekler

Bu çalışmada Referans 300 Potansiyostat kullanılmıştır. Potansiyostat ile birlikte kullanılan aletler şunlardır:

1. Güç kaynağı
2. Üç elektrotlu hücre sistemi
3. LG bilgisayar

Referans 300 Potansiyostat, bilgisayar kontrollü olup farklı elektrokimyasal teknikler çalışılabilir. çalışılabilir.

Elektrokimyasal analiz teknikte, üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde çalışma elektrodu olarak Pt elektrodu, karşı elektrot olarak Pt tel elektrot ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

Bu çalışmada elektroaktif madde olarak [Oktasis(2-trimetilamonyumetiltilyo)-porfirazinato cobalt(II)] oktaiyodür (QCoPz) kullanılmıştır. Taşıyıcı elektrolit olarak elektrokimyasal saflıkta Merck tetrabütülamonyumperklorat (TBAP) kullanılmıştır. Çözücü olarak % 99,5 saflıkta Merck dimetilsülfoksit (DMSO) ve % 99,8 saflıkta asetonitril ($\text{CH}_3\text{CN} = \text{ACN}$) kullanılmıştır.

3.3.1. Çözeltilerin hazırlanması

Bu çalışmada 0,01 g QCoPz ve 3.4192 g TBAP ($M_A=341,92$ g/mol), 100 ml DMSO'da ve aynı miktarlarda asetonitrilde çözülerek çözelti sistemi oluşturulmuştur. Elektrokimyasal incelemesi yapılacak olan kompleksin çözeltisi kullanılarak CV ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca diferansiyel pulse voltametri yöntemi uygulanarak CV'de tespit edilen yükseltgenme ve indirgenme dalgalarının varlığı ispatlanmıştır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

4.1. DeneYlerin Yapılışı

4.1.1. DMSO içindeki CV ölçümleri

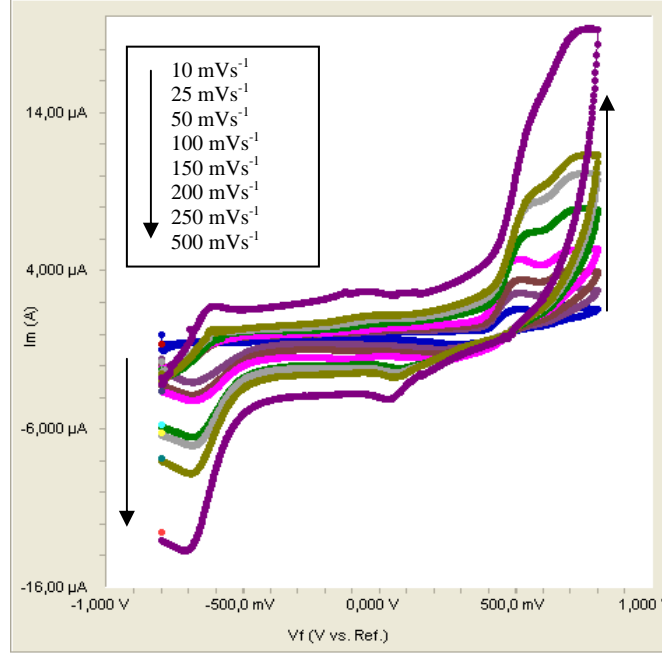
Şekil 1.1’de gösterilen kuvarternerize kobalt porfirazin (QCoPz) 0,01 g tartıldı. DMSO içinde çözülerek 100 mL çözelti hazırlandı. Bu çözelti hazırlanırken 3,4192 g TBAP ($m_A=341,92$ g/mol) tartılarak çözeltide iletkenlik için 0,1 M TBAP çözeltisi oluşturuldu. Tartılan QCoPz’nin konsantrasyonu $4,29 \times 10^{-5}$ M olarak hesaplandı. Hazırlanan bu çözelti CV ölçümlerinin alınması için üçlü elektrot sisteminin yerleştirildiği Şekil 4.1’deki Dr. Bob’s Cell Kit elektrokimyasal hücre sine aktarıldı.



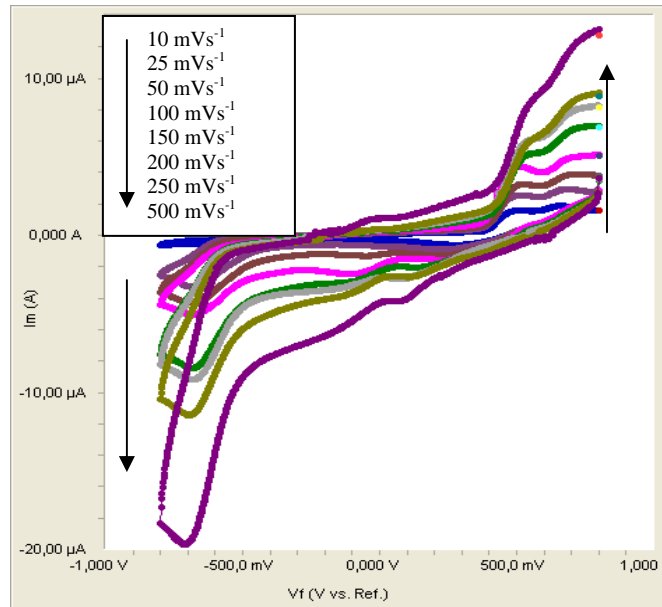
Şekil 4.1. Dr. Bob’s Cell Kit elektrokimyasal hücre si

Pozitif ve negatif yönlerdeki ön taramalarla QCoPz için -0,8 V ve +0,8 V aralığında yükseltgenme ve indirgenmelerin meydana geldiği tespit edildi. Her çalışmadan önce çözeltiden 30 dakika N_2 gazı geçirilerek çözünmüş oksijen gazı uzaklaştırılarak ve azot atmosferi oluşturularak azot atmosferinde döngüsel voltamogramlar (CV) alındı. Bundan sonra -0,8 V’tan +0,8 V’a, +0,8 V’tan -0,8 V’a değişik hızlarda (10, 25, 50,

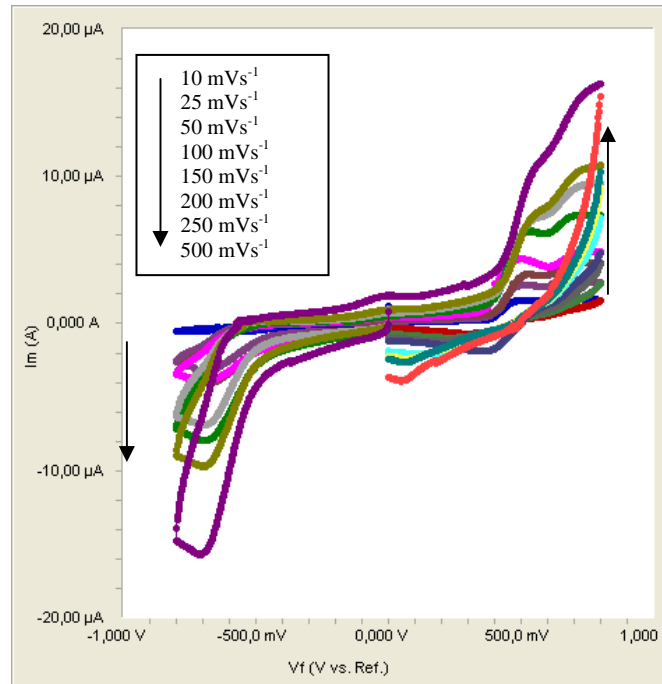
100, 150, 200, 250 ve 500 mVs^{-1}) taramalar yapıldı ve yükseltgenme indirgenme pikleri tespit edildi. Ayrıca 0 V 'tan $-0,8 \text{ V}$ ve $+0,8 \text{ V}$ yönlerinde de taramalar yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4,2'den 4,5'e kadar gösterilmektedir.



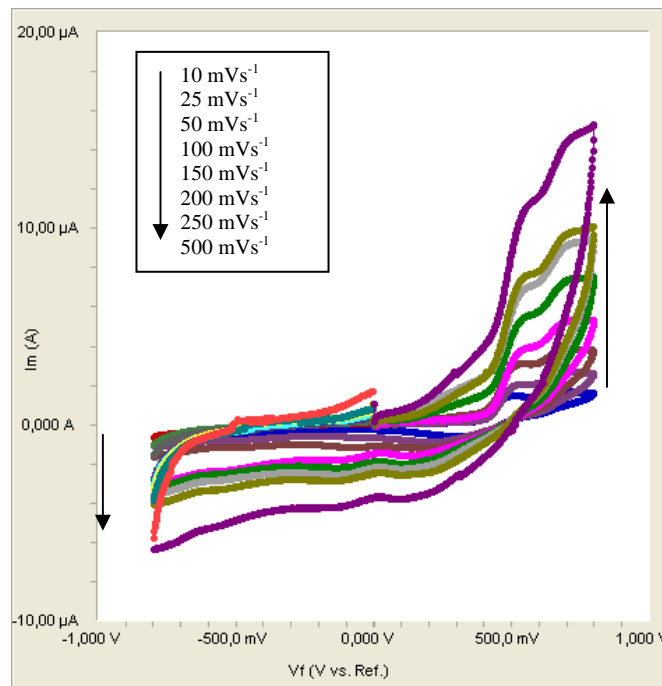
Şekil 4.2. QCoPz'ye ($4,29 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) ait CV'ler, Başlama: $-0,8 \text{ V}$, Dönüş: $+0,8 \text{ V}$ bitiş: $-0,8 \text{ V}$ (DMSO/TBAP' de Pt elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında)



Şekil 4.3. QCoPz'ye ($4,29 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) ait CV'ler, Başlama: $+0,8 \text{ V}$, Dönüş: $-0,8 \text{ V}$ bitiş: $-0,8 \text{ V}$ (DMSO/TBAP' de Pt elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında)

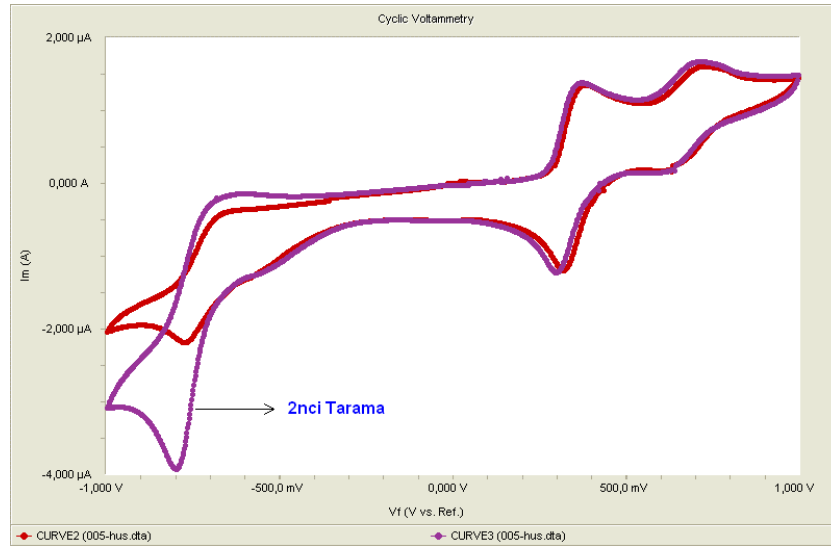


Şekil 4.4. QCoPz'ye ($4,29 \times 10^{-5}$ mol/L) ait CV'ler, Başlama: 0 V, Dönüş: -0,8 V ve +0,8 V bitiş: 0 V (DMSO/TBAP'de Pt elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında)

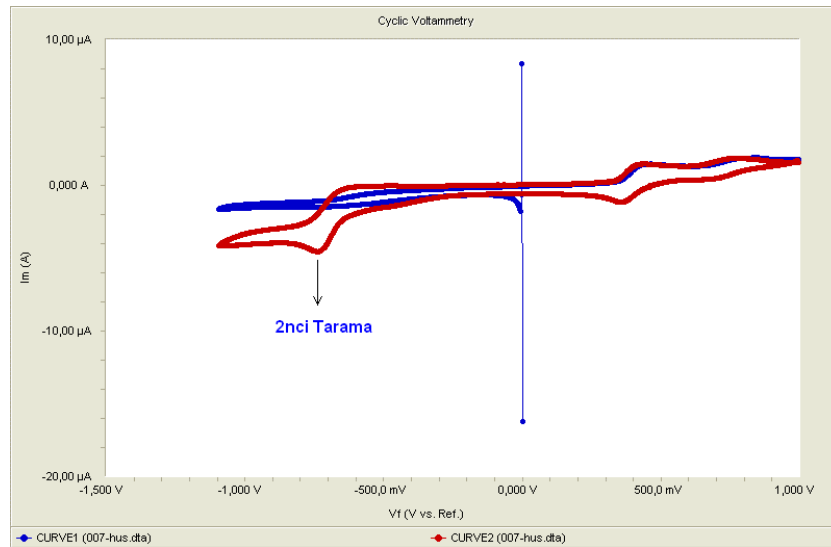


Şekil 4.5. QCoPz'ye ($4,29 \times 10^{-5}$ mol/L) ait CV'ler, Başlama: 0 V, Dönüş: +0,8 V ve -0,8 V bitiş: 0 V (DMSO/TBAP'de Pt elektrot üzerinde farklı tarama hızlarında)

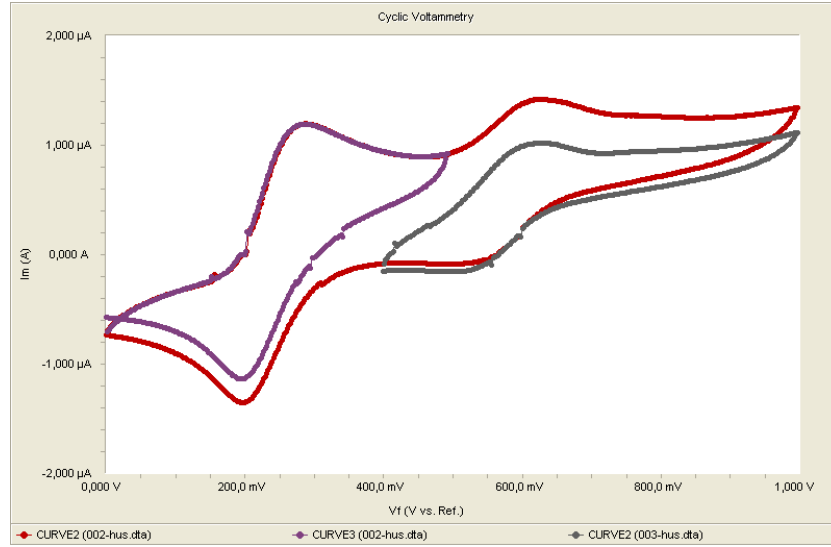
4.1.2. ACN içindeki cv ölçümleri



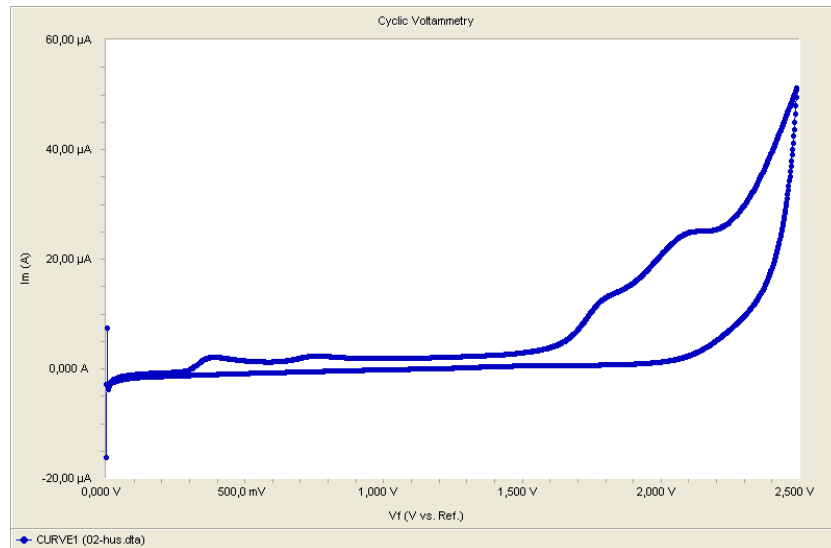
Şekil 4.6. QCoPz'ye ait art arda çekilmiş 2 CV, Başlama: 0 V, Dönüş: +1V ve -1V bitiş: 0 V (ACN/TBAP, Pt elektrot, 100 mVs^{-1})



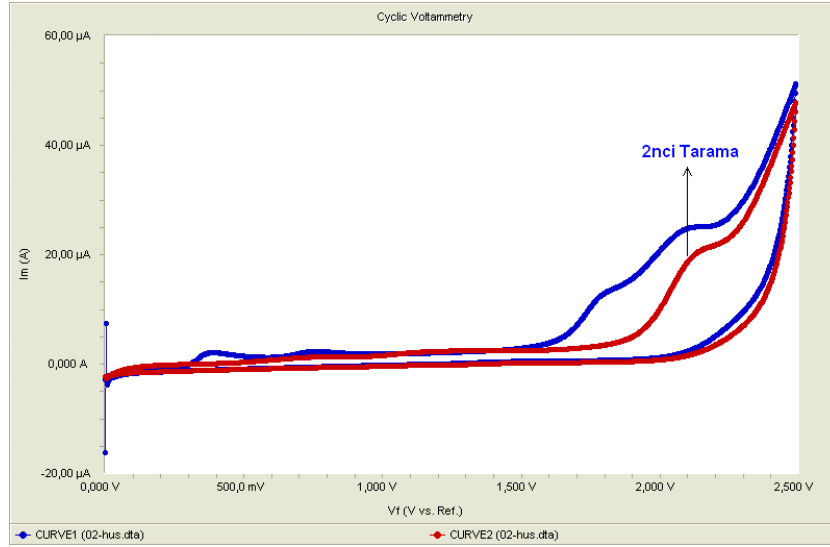
Şekil 4.7. QCoPz' ye ait çözeltiden kuvvetli bir şekilde azot gazı geçirildikten sonra art arda çekilmiş 2 CV, Başlama: 0 V, Dönüş: -1 V ve +1 V bitiş: 0 V (ACN/TBAP, Pt elektrot, 100 mVs^{-1})



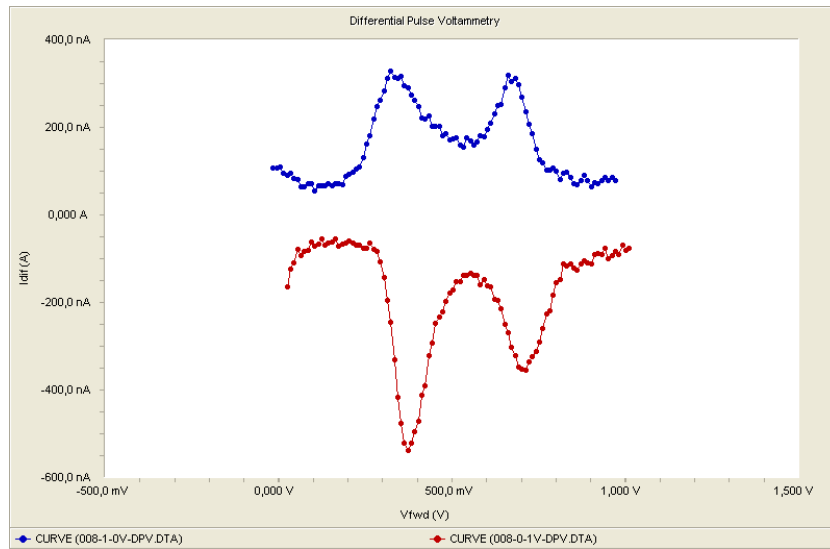
Şekil 4.8. QCoPz'ye ait üst üste çakıştırılmış 3 CV, (ACN/TBAP, Pt elektrot, 100 mVs^{-1})



Şekil 4.9. QCoPz'ye ait çözeltiliye 2,5 V'a kadar potansiyel uygulanarak çekilen CV. Başlama: 0 V, Dönüş: +2,5 V, bitiş: 0 V (ACN/TBAP, Pt elektrot, 100 mVs^{-1})



Şekil 4.10. QCoPz'ye ait çözeltiye 2,5 V'a kadar potansiyel uygulanarak art arda çekilen 2 CV. Başlama: 0 V, Dönüş: +2,5 V, bitiş: 0 V (ACN/TBAP, Pt elektrot, 100 mVs^{-1})



Şekil 4.11. QCoPz'ye ait çözeltiye 0 V ve 1 V arasındaki Diferansiyel Pulse Voltametri (DPV) ölçümü (ACN/TBAP, Pt elektrot, 100 mVs^{-1})

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. DMSO İçinde Alınan CV Ölçümlerinden Elde Edilen Sonuçlar

DMSO içindeki Şekil 4.2'den 4.5'e kadar olan taramalardan, -0,5 V ve +1 V arasında yükseltgenme pikleri görülmektedir. Bu piklerin indirgenme kısımları net bir şekilde gözlenmemektedir. 0 V ile +0,5 V arasında negatif yönde küçük bir pik gözlenmekte fakat bu pike ait yükseltgenme yönünde herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. -0,8 V'a doğru giderken negatif yöndeki pikin tarama hızı arttıkça belirginliği de artmaktadır. Sonuçta DMSO içinde 3 tane pikten 0,650 V civarındaki yükseltgenme ve -0,8 V civarındaki indirgenme piklerinden başka net bir şekilde gözlenen pik bulunmamaktadır. Ayrıca -0,8 V ve +0,8 V aralığı dışındaki potansiyellerde ise; çözücü olarak kullanılan DMSO'nun çalışmaya müsaade etmediği aralığın dışına doğru gidildikçe ölçülen akımın büyümeye başlamasından anlaşılmaktadır (Şekil 4.4-4.5). Buna sebep olarak DMSO'nun hızla havadaki nemi ve oksijeni kapması sebep olabilir. Havadaki oksijeni hızla kaptığı sonucuna, ACN içindeki QCoPz' nin CV'ları (Şekil 4.6-4.7) alındıktan sonra ulaşılmıştır.

5.2. ACN İçinde Alınan CV Ölçümlerinden Elde Edilen Sonuçlar

ACN içinde CV ölçümleri alınabilmesi için tıpkı DMSO'da olduğu gibi destek elektrolit olarak tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) kullanılmıştır. ACN içindeki QCoPz çözeltisinin CV'ları daha net ve gözlenebilen sonuçlar vermiştir. ACN DMSO'ya göre daha kararlı olduğundan, daha geniş bir potansiyel aralığında tarama fırsatı vermiştir. Ayrıca DMSO'ya göre suyu daha az sevmektedir. Bu da havadaki nemi daha az kapmasını ve reaksiyonun daha uzun süre kuru ortamda gerçekleştirilmesini sağlamaktadır. Ayrıca kuru kalan çözücünden azot gazı geçirildiğinde ortamdaki çözünmüş oksijen de kolayca giderilebilmektedir.

Şekil 4.6'da -1 V ve +1 V aralığında art arda 2 kere çekilmiş CV'lar görülmektedir. Burada görülen 3 pikin Bölüm 5.1'de bahsi geçen DMSO içindeki piklerle örtüştüğü anlaşılmaktadır. Bu şekilden sonra gelen taramalarda bu piklerin varlığı ispatlanmaya çalışılmıştır.

Çözültiden kuvvetli bir şekilde azot gazı geçirilerek, azot gazı kesildiği anda CV taraması yapılarak Şekil 4.7 elde edilmiştir. Burada negatif yöndeki ilk taramada herhangi bir pik gözlenmezken ikinci taramada -0,8 V civarında oksijene ait pik ortaya çıkmaktadır. Buradan anlaşıldığı üzere, QCoPz'ya ait indirgenme piki bulunmamaktadır.

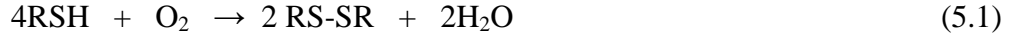
Şekil 4.8'de 0 V ve +1 V arasında iki adet pik görülmektedir. Bu pikler 0 V ile +0,5 V arasındaki, ayrıca +0,4 ve +1 V arasında yapılan taramalarla bu piklerin varlığı doğrulanmaktadır. Bunun yanında negatif yönde görülen piklerin bu yükseltgenme piklerine ait indirgenmeler olduğu ispatlanmaktadır.

Şekil 4.9 ve 4.10'da tarama aralığı 0 V' tan +2,5 V'a kadar genişletilmiştir. Bunun amacı 0 V ile +1 V aralığı dışında bir yükseltgenmenin olup olmadığını tespit etmektir. +2 V civarında görülen pikler molekülün yükseltgenmesine ait olmayıp molekülün bozunduğu tahmin edilmektedir. Bu sonuca +2,5 V'tan 0 V'a dönülürken 0 V ve +1 V arasındaki iki pikin indirgenmesi görülmemektedir. Eğer molekül bozunmasaydı bahsi geçen iki pike ait indirgenmelerin gözlenmesi gerekirdi (Şekil 4.9). Şekil 4.10'da ise aynı aralıkta art arda iki tarama görülmektedir. İlk taramada az önce bahsedildiği gibi dönüş piklerinin kaybolmasına ilaveten ikinci taramada yükseltgenme piki de kaybolmaktadır. Bu da ilk taramada molekülün bozunduğuna [22] dair tahminin doğruluğunu kuvvetlendirmektedir.

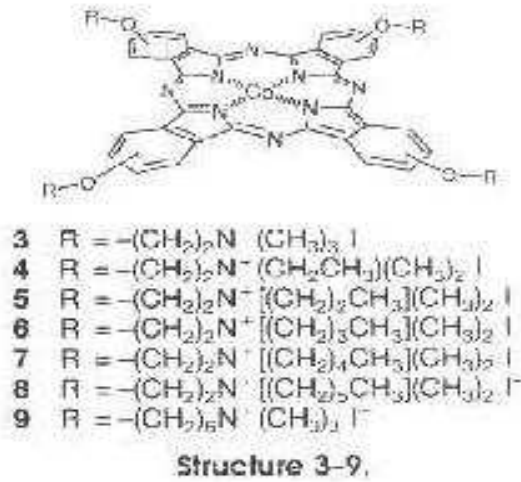
Şekil 4.11'de 0 V ile +1 V arasında DPV taraması görülmektedir. 0 V ve +1 V arasındaki iki adet yükseltgenme pikinin varlığı DPV tekniği ile de gözlenmektedir. Ayrıca bu teknikte elde edilen voltamogramlardan da bahsi geçen iki pikin tersinir olduğu anlaşılmaktadır.

5.3. Katalitik Etkinin Değerlendirilmesi

Karaca [10] tarafından bu tezde kullanılan [Oktakis(2-trimetilamonyumetiltilyo) porfirazinatocobalt(II)]oktaiyodür (Şekil 1.1)



reaksiyonunda katalizör olarak kullanılarak olup Kimura ve diğerleri [24] tarafından kullanılan ftalosiyanimlerle (Şekil 5.1) karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.1 Kimura ve diğerlerinin kullandığı ftalosiyanimler

Kimura ve diğerlerinin çalışmasında kullanılan bu ftalosiyanimler için elde edilen turnover sayıları Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Şekil 5.1’deki ftalosiyanimler için elde edilen turnover sayıları

Ftalosiyanim No	Turnover sayısı
3	414
4	346
5	274
6	261
7	171
8	125
9	85

Karaca'nın çalışmasında bu tezde kullanılan moleküle ait turnover sayısı 60 olarak bulunmuştur. Yani elde edilen değer Kimura ve diğerlerinin elde ettiği değerlerden biraz küçüktür. Kimura'nın deneylerinde ftalosiyanın türevleri kullanılmasına karşılık porfirazin molekülü ile kıyaslanılmıştır. Fakat bu tez çalışmasında (Bölüm 5.2'de) görüldüğü gibi kullanılan porfirazin halkasına ait bir indirgenme piki yoktur. Bu da, bu halkanın kendisinin indirgenmemesinden dolayı yükseltgen olarak bir etkisinin olmadığı anlamına gelmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] KOCA, A., Bazı Porfirazin Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008
- [2] SEÇKEN, N., Benzo (c) cinnolin ve Bazı Türevlerinin polarografik ve Voltametik Metotlarla Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 34-73, 1996
- [3] KISSINGER P.T., Heineman W.R; Laboratory Techniques in Elektroanalytical Chemistry , 2. Eds., Marcel Dekker Inc., 1998
- [4] THIRSK, H.R., Harrison, J.A.; A Guide to the Study of Elektrode Kinetics, Academic Pres, 1972
- [5] KALE, C., On Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,15-19, 2004
- [6] LINSTED, R.P., and WHALLEY, M., Tetrazaporphin and its Metallic Derivatives, Conjugated Macrocycles – Part XXII, J.Chem.Soc., 4839-4846 (1952).
- [7] FICKEN, G.E., and LINSTED, R.P., Tetracyclohexeno-tetrazaporphin, Conjugated Macrocycles, Part XXIII, J.Chem.Soc., 4846-4854 (1952).
- [8] POLAT, M., GÜL, A., Synthesis of New Porphyrazines With Tertiary or Quartenerized Aminoethyl Substituents, Dyes and Pigments 195-199 (2000).
- [9] NOSTRUM, C.F.V., and NOLTE, R.J.M., Functional Supramolecular Materials : Self-Assembly of Phthalocynines and Porphyrazines, Chem. Commun., 2385-2392 (1996).
- [10] KARACA, H., Tetrapireol Türevlerinin katalitik etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 3-22, 2004
- [11] LAUHER, J.W., and CHANDHURI, B., Structure of Octaethylporphyrin. Comparison with Other Free Base Porphyrins, J.Am.Chem.Soc., 5148-5152 (1973).

- [12] HAMOR, M.J., HAMOR, T.A., and HOARD, J.L., The Structure of Crystalline Tetraphenylporphine. The Stereo-Chemical Nature of The Porphine Skeleton. *J.Am.Chem.Soc.*, 1938-1942 (1964).
- [13] HASANOV, B., Çözünür Yeni Kobalt ve Demir Porfirazin Türevlerinin Sentezi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 3, (1997).
- [14] KHELEVINA, O.G., BEREZIN, B.D., PETROV, O.A., and GLAZUNOV, A.V., Azaporphyrins and Features of Their Coordination of 3d Metal Salts in Pyridine, *Koord. Khim.i* 16, 1047-1051, (1990).
- [15] STUZHIN, P.A., KHELEVINA, O.G., and BEREZIN. B.D., Kinetics of the Mechanism of the Coordination of Magnesium Salts with Tetraazaporphyrin in Pyridine, *Zh.Fiz.Khim.*, 61, 82-87, (1987).
- [16] STUZHIN, P.A., KHELEVINA, O.G., METEL'KOVA, S.S., and BEREZIN, B.D., Kinetics of the Reaction of Tetraazaporphyrin With Manganese (2+), Copper (2+), Zinc and Cadmium Acetates in Ethanol, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, 29(5), 19-23, (1986).
- [17] SESALAN, B.Ş., KOCA, A., GÜL, A., Synthesis and Electrochemical Properties of Porphyrazines with Annulated 1,4-dithiaheterocycles, *Polyhedron*, 22, 3083-3090, (2003).
- [18] KOPRANENKOV, V.N. and LUKYANETS E.A., Porphyrazines, Synthesis, Properties, Applications. *Izv.Akad. Nauk. Ser. Khim.*, Vol 12, 2320-2336 (1995).
- [19] THOMPSON, J.A., MURATA, K., MILLER, D.C., STANTON, J.L., BRODERICK, W.E., HOFFMAN, B.M., and IBERS, J., Synthesis of High Purity Phthalocyanines Conductors H₂(Pc)I and Ni(Pc)I., *Inorganic Chemistry*, 32, 3546-3553, (1993).
- [20] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, Vol. 2, VCH Weinheim, (1993).
- [21] BAERENDS, E.J., RICCIARDI G., ROSA A., VAN GISBERGEN S.J.A., A DFT/TDDFT interpretation of the ground and excited states of porphyrin and porphyrazine complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 230, 5-27, (2002).
- [22] NOMBONA, N., NYOKONG, T., "The synthesis, cyclic voltametry and spektroelektrochemical syudies of Co (II) phthalocyanines tetra-substituted at the α and β positions with phenylthio groups" *Dyes and Pigments*, 80, 130-135, 2009.
- [23] ARSLAN, S., YILMAZ, İ., Preparation, elektrochemical, and spektroelektrochemical characterization of a new water-souble copper phthalocyanine" *Polyhedron* 26, 2387-2394, 2007.

- [24] DELEHAY, P., 'New Instrumental Methods in Electrochemistry', Chap. 6, Interscience Publishers Inc., New York (1996)
- [25] MSKEOWN, N.B., CHAMBIER I. and COOK M.J., Synthesis and Characterization of Some 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkoxyphthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-hexaalkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines, *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions*, 1, 1169-1177, (1990).
- [26] THOMPSON, J.A., MURATA K., MILLER D.C., STANTON J.L., BRODERICK W.E., HOFFMAN B.M. and IBERS J., Synthesis of High Purity Phthalocyanines Conductors $H_2(Pc)I$ and $Ni(Pc)I$, *Inorganic Chemistry*, 32, 3546-3553, (1993).
- [27] STUZHIN, P.A., and KHELEVINA O.G.: Azaporphyrins: Structure of the Reaction Centre and Reactions of Complex Formations, *Coord. Chem. Rev.*, 147, 41-86 (1996).
- [28] KHELEVINA, O.G., CHIZOVA N.V., and BEREZIN B.D., Complexation of 3d Metals with Bromo Derivatives of Tetraazaporphyrins, *Kood.Khim.*, 17, 400-404 (1991).
- [29] YILDIZ, G., Akkuş, H. ve Gül, A., (2001). Voltametric study of some porphyrines, *Monatshefte für Chemie*, 132, 659-667.

ÖZGEÇMİŞ

Gamze KANAT, 21.04.1984'de İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Maltepe'de tamamladı. 2002 yılında Maltepe Süper Lisesi, Fen-Matematik Bölümü'nden mezun oldu. 2002 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi, Kimya bölümünü 2006 yılında bitirdi. 2006 yılında Sakarya Üniversitesi, Kimya Bölümü'nde yüksek lisansa başladı. Şu anda Tüpyap Alüminyum Tüp San. Tic. Ltd. Şti.'de Kalite Güvence Sorumlusu olarak görev yapmaktadır.