

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROPOLİMERİZE OLABİLECEK GRUPLAR İÇEREN
İZOİNDOLİN ESASLI LİGANDLARIN VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Özge GÖKTUĞ

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Muhammet Kasım ŞENER

Ocak, 2020

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROPOLİMERİZE OLABİLECEK GRUPLAR İÇEREN
İZOİNDOLİN ESASLI LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ**

Özge GÖKTUĞ tarafından hazırlanan tez çalışması 06.01.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Muhammet Kasım ŞENER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

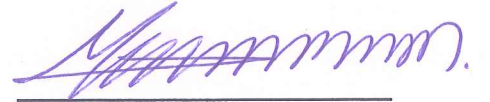
Prof. Dr. Muhammet Kasım ŞENER, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ali ERDOĞMUŞ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. İbrahim ERDEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi



Danışmanım Prof. Dr. Muhammet Kasım ŞENER sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Elektropolimerize Olabilecek Gruplar İçeren İzindolin Esaslı Ligandların ve Metal Komplekslerinin Sentezi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Özge GÖKTUĞ

İmza

Bu alışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'nın 115Z555 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında, bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, gerekli olan her türlü imkânı sağlayan, değerli tez danışman hocam Sayın Prof. Dr. Muhammet Kasım ŞENER'e bana ayırdığı zaman ve ilgi için sonsuz teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince birlikte çalıştığım laboratuvar arkadaşım Arş. Gör. Dr. Sibel EKEN KORKUT ve Burak YILDIZ'a dostlukları, yardımları ve anlayışları için teşekkür ederim.

Tez çalışmamın sensör uygulamalarında katkıda bulunan Prof. Dr. Metin AK, Prof. Dr. Atıf KOCA, Dr. Duygu AKYÜZ ve Dr. Tuğba SOĞANCI'ya teşekkür ederim.

Akademik kariyerimin her aşamasında maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemde emeği olan annem Gülcan GÖKTUĞ, babam Adnan GÖKTUĞ, kardeşim Aleyna GÖKTUĞ ve her an yanımda olan bana destek veren dostlarıma tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına verdiği maddi destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na (Proje No: 115Z555) teşekkür ederim.

Özge GÖKTUĞ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	X
KISALTMA LİSTESİ	XIV
ŞEKİL LİSTESİ	XVII
TABLO LİSTESİ	XXIII
ÖZET	XXV
ABSTRACT	XXVII
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	11
1.3 Hipotez	13
2 KURAMSAL TEMELLER	15
2.1 Ftalosiyaninler	15
2.1.1 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri.....	17
2.1.2 Asimetrik Ftalosiyaninler	21
2.1.3 Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları.....	32
2.2 1,3-bis(2-arilimino)izoindolinler.....	33
2.2.1 1,3-bis(2-arilimino)izoindolinlerin Kullanım Alanları.....	37
2.3 Politiyofen Esaslı Metallopolimerler	41
2.3.1 Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)	42
2.3.2 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	45
3 DENEYSEL BÖLÜM	50
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	50
3.2 Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	53
3.2.1 4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) Ftalonitril (EDOT-Pht)'in Sentezi	53

3.2.2	3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-diiminoizoindolin (EDOT-DII)'in Sentezi	54
3.3	EDOT Grubu İçeren 1,3-bis(2-arilimino)izoindolinlerin Sentezi	55
3.3.1	3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(5-metil-2-tiyazolimino)izoindolin (EDOT-BTI1)'in Sentezi.....	55
3.3.2	3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(2-tiyazolimino)izoindolin (EDOT-BTI2)'in Sentezi.....	56
3.4	EDOT Grubu İçeren 1,3-bis(2-arilimino)izoindolin Ligandlarının Palladyum(II) ve Platin(II) Komplekslerinin Sentezi	57
3.4.1	3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(5-metil-2-tiyazolimino)izoindolinin Palladyum Kompleksi (EDOT-PdBTI1)'in Sentezi	57
3.4.2	3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(5-metil-2-tiyazolimino)izoindolinin Platin Kompleksi (EDOT-PtBTI1)'in Sentezi	58
3.4.3	3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(2-tiyazolimino)izoindolinin Palladyum Kompleksi (EDOT-PdBTI2)'in Sentezi	59
3.4.4	3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(2-tiyazolimino)izoindolinin Platin Kompleksi (EDOT-PtBTI2)'in Sentezi	60
3.5	EDOT Grubu İçeren AB ₃ Tipi Asimetrik Ftalosiyanınların Sentezi	61
3.5.1	EDOT Grubu İçeren AB ₃ Tipi Asimetrik Çinko Ftalosiyanın (EDOT-ZnPc2)'in Sentezi.....	61
3.5.2	EDOT Grubu İçeren AB ₃ Tipi Asimetrik Kobalt Ftalosiyanın (EDOT-CoPc)'in Sentezi	63
3.6	AB ₃ Tipi Asimetrik Ftalosiyanın Bileşiğinin Elektropolimerizasyon Tekniği ile Elektrot Modifikasyonu ve Modifiye Elektrotların Uygulamaları.....	64
3.6.1	Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	64
3.6.2	İletken Polimerin Elektrokromik Özellikleri.....	67
3.6.3	Enzim Elektrodunun Hazırlanması.....	68
3.6.4	Elektrodun Analitik Performans Çalışmaları	71
3.7	1,3-bis(2-arilimino)izoindolin ve Pd(II) Kompleks Bileşiğinin Elektropolimerizasyon Tekniği ile Elektrot Modifikasyonu ve Modifiye Elektrotların Elektroanalitik Uygulamaları.....	72

3.7.1 Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	72
3.7.2 Potansiyometrik P(EDOT-PdBTI1) H ₂ O ₂ Sensörün Hazırlanması.....	73
4 BULGU VE TARTIŞMA.....	74
4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması.....	74
4.1.1 4-((2,3-dihidrothieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) Ftalonitril (EDOT-Pht) Bileşiği	74
4.1.2 Başlangıç Maddesi Olan 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-diiminoizindolin (EDOT-DII) Bileşiği.....	78
4.1.3 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(5-metil-2-tiyazolimino)izindolin (EDOT-BTI1) Bileşiği.....	81
4.1.4 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(2-tiyazolimino)izindolin (EDOT-BTI2) Bileşiği.....	87
4.1.5 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(5-metil-2-tiyazolimino)izindolinin Palladyum Kompleksi (EDOT-PdBTI1) Bileşiği	91
4.1.6 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(5-metil-2-tiyazolimino)izindolinin Platin Kompleksi (EDOT-PtBTI1) Bileşiği..	97
4.1.7 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(2-tiyazolimino)izindolinin Palladyum Kompleksi (EDOT-PdBTI2) Bileşiği	101
4.1.8 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(2-tiyazolimino)izindolinin Platin Kompleksi (EDOT-PtBTI2) Bileşiği.....	107
4.1.9 EDOT Grubu İçeren B ₄ Tipi Asimetrik Çinko Ftalosiyanın (ZnPc1) Bileşiği	112
4.1.10 EDOT Grubu İçeren AB ₃ Tipi Asimetrik Çinko Ftalosiyanın (EDOT-ZnPc2) Bileşiği	114
4.1.11 EDOT Grubu İçeren A ₂ B ₂ Tipi Asimetrik Çinko Ftalosiyanın (EDOT-ZnPc3) Bileşiği	118
4.1.12 EDOT Grubu İçeren A ₃ B Tipi Asimetrik Çinko Ftalosiyanın (EDOT-ZnPc4) Bileşiği	122
4.1.13 EDOT Grubu İçeren AB ₃ Tipi Asimetrik Kobalt Ftalosiyanın (EDOT-CoPc) Bileşiği	125
4.2 AB ₃ Tipi Asimetrik Ftalosiyanınin Biyosensör Çalışmaları.....	129

4.2.1	P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)'nin Elektrokimyasal Polimerizasyonu ve Elektrokimyasal Özellikleri	129
4.2.2	P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)'nin Elektrokromik Özellikleri.....	131
4.2.3	Hazırlanan P(ZnPc2-co-HKCN)/GOx Enzim Sensörünün Karakterizasyonu	134
4.2.4	Elektrodun Analitik Performans Çalışmaları	137
4.3	1,3-bis(2-arilimino)izoidolin ve Metal Kompleksinin Hidrojen Peroksit Sensör Çalışmaları	143
4.3.1	EDOT-BTI1 ve P(EDOT-BTI1)'nin Elektrokimyasal Polimerizasyonu ve Elektrokimyasal Özellikleri	143
4.3.2	Potansiyometrik P(EDOT-PdBTI1) H ₂ O ₂ Elektro-Sensörün Kullanımı	146
5	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	148
5.1	AB ₃ Tipi Asimetrik Ftalosiyanın ile ilgili Sonuçlar	148
5.2	1,3-bis(2-arilimino)izoidolin Esaslı Metal Kompleksleri ile İlgili Sonuçlar	151
	KAYNAKÇA	152
	TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR.....	161

SİMGE LİSTESİ

I	Akım
Au	Altın
NH ₃	Amonyak
Sb	Antimon
N	Azot
Cu	Bakır
CuPc	Bakır Ftalosiyanin
CuCN	Bakır(I) Siyanür
[Pd(PhCN) ₂ Cl ₂]	Bis(benzonitril)palladyum(II) Klorür
BX ₃	Bor Halojenürleri
Zn	Çinko
Zn(OAc) ₂	Çinko Asetat
ZnPc	Çinko Ftalosiyanin
ZnCl ₂	Çinko Klorür
$\lambda_{\max}$	Dalga Boyu
$\nu_{\max}$	Dalga Sayısı
Fe	Demir
FePc	Demir Ftalosiyanin
[(COD)PtCl ₂]	Dikloro(1,5-siklooktadien)platin(II)
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
Li ₂ Pc	Dilityum Ftalosiyanin
CDCl ₃	Dötoro Kloroform
e ⁻	Elektron

Eu	Evropyum
F ⁻	Flor İyonu
P	Fosfor
g	Gram
Ag	Gümüş
AgCl	Gümüş Klorür
H	Hidrojen
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
pH	Hidrojenin Gücü
Δ	Isı
Ir	İridyum
CaCl ₂	Kalsiyum Klorür
δ	Kimyasal Kayma Değeri
Cl	Klor
CHCl ₃	Kloroform
Co	Kobalt
Co(OAc) ₂	Kobalt(II) Asetat
m/z	Kütle - Yük Oranı
Li	Lityum
Lu	Lutesyum
LuPc ₂	Lutesyum(III)bisftalosiyanın
Mg	Magnezyum
MgCO ₃	Magnezyum Karbonat
MgO	Magnezyum Oksit
Mn	Mangan

MHz	Megahertz
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyenin
μA	Mikroamper
μL	Mikrolitre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
mM	Milimolar
ppm	Milyonda bir
ε	Molar Absorplama Katsayısı
M	Molarite
O ₂	Moleküler Oksijen
nm	Nanometre
Ni	Nikel
O	Oksijen
Pd	Palladyum
π	Pi
Pt	Platin
K ₂ CO ₃	Potasyum Karbonat
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
S	Kükürt
s	Saniye
sa	Saat
°C	Santigrat Derece
cm	Santimetre

σ	Sigma
Na	Sodyum
NaOCH ₃	Sodyum Metoksit
H ₂ O	Su
Sub-Pc	Subftalosiyanin
O ²⁻	Süperoksit
TBAPF ₆	Tetrabütilamonyum Hekzaflorofosfat
Et ₃ N	Trietilamin
V	Volt

KISALTMA LİSTESİ

3AAF	3-asetamidofenol		
BII	Bis(R-imino)izoindolin		
BPI	1,3-bis(2-piridilimino)izoindolin		
CV	Döngülü Voltametri		
cv	Varyasyon Katsayısı		
DBN	1,8-diazobisiklo(4,3,0)on-5-en		
DBU	1,8-diazabisikloundek-7-en		
DCM	Diklorometan		
DII	Diiminoizoindolin		
DMAE	Dimetil Amino Etanol		
DMF	Dimetil Formamid		
DMSO	Dimetil Sülfoksit		
DMSO-d ₆	Dötoro Dimetil Sülfoksit		
EDOT	3,4-etilendioksitiyofen		
EDOT-BTI1	3,4-etilendioksitiyofen	Süstitüe	1,3-bis(5-metil-2-tiyazolimino)izoindolin
EDOT-BTI2	3,4-etilendioksitiyofen	Süstitüe	1,3-bis(2-tiyazolimino)izoindolin
EDOT-PdBPI	3,4-etilendioksitiyofen	Süstitüe	1,3-bis(2-piridilimino)izoindolin Palladyum Kompleksi
EDOT-PdBTI1	3,4-etilendioksitiyofen	Süstitüe	1,3-bis(5-metil-2-tiyazolimino)izoindolin Palladyum Kompleksi
EDOT-PtBTI1	3,4-etilendioksitiyofen	Süstitüe	1,3-bis(5-metil-2-tiyazolimino)izoindolin Platin Kompleksi

EDOT-PdBTI2	3,4-etilendioksitiyofen Sübstitüe 1,3-bis(2-tiyazolimino)izoindolin Palladyum Kompleksi
EDOT-PtBTI2	3,4-etilendioksitiyofen Sübstitüe 1,3-bis(2-tiyazolimino)izoindolin Platin Kompleksi
EDOT-Pht	4-((2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) Ftalonitril
EDOT-DII	3,4-etilendioksitiyofen Sübstitüe 1,3-diiminoizoindolin
ESI-MS	Elektrosprey İyonizasyon - Kütle Spektrometresi
EtOH	Etanol
FAD	Flavin Adenin Dinükleotid
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometresi
GA	Glutaraldehit
GCE	Camsı Karbon Elektrot
Glu	Glukoz
GOx	Glukoz Oksidaz
HKCN	4-amino-N-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)benzamid
ITO	İndiyum Kalay Oksit
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi - Kütle Spektrometresi
MALDI-TOF-MS	Matris - Destekli Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon - Uçuş Zamanlı - Kütle Spektrometresi
MeOH	Metanol
MPc	Metalli Ftalosiyanin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
MS	Kütle Spektrometresi
MTAPc	Tetraaminoftalosiyanimatometal(II)
Pc	Ftalosiyanin

PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
Pht	Ftalonitril
ROS	Reaktif Oksijen Türleri
SD	Standart Sapma
SOD	Süperoksit Dismutaz
SWV	Kare Dalga Voltametrisi
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
THF	Tetrahidrofuran
UV	Morötesi Işık
UV-Vis	Morötesi ve Görünür Işık
XRD	X-ışını Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	MTAPc Modifiye Elektrotlar ve Elektrokatalitik Uygulamaları.....	2
Şekil 1.2	Kinolin Sübstitüe Kobalt Ftalosiyaninin Döngülü Voltamogramı ve Renklilik Diyagramı.....	3
Şekil 1.3	Dietil Amino Fenoksi Sübstitüe Kobalt Ftalosiyanin ve Renklilik Diyagramı.....	4
Şekil 1.4	SNS Tipi Monomer Sübstitüe Ftalosiyaninler ve Spektroelektrokimyasal Datası.....	4
Şekil 1.5	Pirol Grubu İçeren Ftalosiyaninler.....	5
Şekil 1.6	EDOT Sübstitüe Yarı-simetrik Ni(II) Ftalosiyanin.....	6
Şekil 1.7	EDOT Sübstitüe Simetrik Zn(II) ve Co(II) Ftalosiyaninler	7
Şekil 1.8	EDOT-LuPc ₂ ve Döngülü Voltamogramı.....	8
Şekil 1.9	EDOT-ZnPc, Oluşan Polimerin İdeal Yapısı ve Hazırlanan ITO/P(EDOT-ZnPc)/Elektrolit/ITO Cihazındaki Renk Değişimi.....	9
Şekil 1.10	Çeşitli Homo- ve Kopolimerler ve Amperometrik Biyosensör Cevapları	10
Şekil 1.11	Glukozun GOx Katalizörlüğündeki Reaksiyonu.....	11
Şekil 2.1	Ftalosiyaninlerin 18- π Elektronunun Gösterimi	15
Şekil 2.2	Ftalosiyaninler; ((a) Metalli ftalosiyanin (MPc) ve (b) Metalsiz ftalosiyanin (H ₂ Pc)).....	16
Şekil 2.3	Ftalosiyanin Molekülünde Modifiye Edilebilir Konumlar	17
Şekil 2.4	Metalli Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri	18
Şekil 2.5	Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri	19
Şekil 2.6	Asimetrik Ftalosiyaninlerin Tipleri ve Gösterimleri	22
Şekil 2.7	Polimer Destek Yöntemi ile A ₃ B Tipi Asimetrik Ftalosiyaninin Sentez Şeması.....	24
Şekil 2.8	Polimer Destek Yöntemi ile Sentezlenen A ₃ B Tipi Asimetrik Ftalosiyanin Sentezinin Örneği.....	25
Şekil 2.9	Subftalosiyaninin Genişlemesi Yöntemi ile Metalsiz AB ₃ Tipi Asimetrik Ftalosiyanin Sentezinin Örneği.....	26
Şekil 2.10	ABAB Tipi Asimetrik Ftalosiyanin Sentezinin Örneği.....	27
Şekil 2.11	ABAC Tipi Asimetrik Ftalosiyanin Sentezinin Örneği	28

Şekil 2.12	İstatistiksel Kondenzasyon Metodu ile Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi	29
Şekil 2.13	Sterik Engel Yönlendirmesi Etkisi ile Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi..	31
Şekil 2.14	Boya Duyarlı Güneş Pilleri için Asimetrik Çinko Ftalosiyanınlar	33
Şekil 2.15	Bis(R-imino)izoindolinlerin Sentez Yöntemi	34
Şekil 2.16	1,3-bis(2-piridilimino)izoindolinin Sentez Yöntemleri.....	35
Şekil 2.17	1,3-bis(2-piridilimino)izoindolinde Tautomerik Formlar	36
Şekil 2.18	1,3-bis(2-piridilimino)izoindolinin Platin ve Demir Kompleksinin Yapısı.....	36
Şekil 2.19	Katalaz Aktivite Gösteren 1,3-bis(2-arilimino)izoindolinin Mn(II) Komplekslerinin Yapısı.....	37
Şekil 2.20	Hidrojen Peroksit'in Disproporsiyonlaşma Reaksiyonu için Önerilen Mekanizma.....	38
Şekil 2.21	Süperoksit Dismutaz Enzimlerinin (SOD) Süperoksit Radikalini Peroksit ve Moleküler Oksijene Dönüştürmesi ile İlgili Katalitik Çevrim	39
Şekil 2.22	Akrilat Sübstitüe BPI ve Sistein Arasındaki Tepkime İçin Önerilen Mekanizma.....	40
Şekil 2.23	Çift Kırınım Özelliğine Sahip BPI Türevleri.....	41
Şekil 2.24	İletken Metallopolymerlerde Yaygın Olarak Kullanılan Tiyofen Türevleri	42
Şekil 2.25	İletken Polimer Olan PEDOT ve Monomeri EDOT'un Yapısı	42
Şekil 2.26	PEDOT'un Oluşum Mekanizması.....	45
Şekil 2.27	Kaliks[4]pirol Sübstitüe Monomerinin Yapısı	46
Şekil 2.28	Oligo(oksietilen) Köprülü Monomerin Yapısı.....	47
Şekil 2.29	Biyotin Sübstitüe EDOT	47
Şekil 2.30	EDOT Esaslı İletken Metallopolymer	48
Şekil 2.31	Ferrosen sübstitüe iletken kopolymer.....	49
Şekil 3.1	EDOT-Pht Bileşiğinin Sentezi	53
Şekil 3.2	EDOT-DII Bileşiğinin Sentezi	54
Şekil 3.3	EDOT-BTI1 Bileşiğinin Sentezi	55
Şekil 3.4	EDOT-BTI2 Bileşiğinin Sentezi	56
Şekil 3.5	EDOT-PdBTI1 Bileşiğinin Sentezi	57
Şekil 3.6	EDOT-PtBTI1 Bileşiğinin Sentezi	58

Şekil 3.7	EDOT-PdBTI2 Bileşiğinin Sentezi	59
Şekil 3.8	EDOT-PtBTI2 Bileşiğinin Sentezi	60
Şekil 3.9	EDOT-ZnPc2 Bileşiğinin ve Diğer Ürünlerin Sentezi.....	61
Şekil 3.10	EDOT-CoPc Bileşiğinin Sentezi	63
Şekil 3.11	Üçlü Elektrot Sistemi ve Döngülü Bir Voltamogramın Temsili Gösterimi	65
Şekil 3.12	EDOT-ZnPc2 Bileşiğinin Homopolimerizasyonu ve HKCN Monomeri ile Kopolimerizasyonu	66
Şekil 3.13	Elektropolimerizasyon ve Sentezlenen Polimerlerin Optik ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi İçin Kullanılacak Deney Düzenegi	67
Şekil 3.14	Enzim Elektrodu Tasarım Şeması.....	69
Şekil 3.15	Elektropolimerizasyon ve Sentezlenen Kopolimerin Amperometrik Glukoz Biyosensörünün Tasarım Şeması.....	69
Şekil 3.16	EDOT-PdBTI1 Bileşiğinin Homopolimerizasyonu	73
Şekil 4.1	EDOT-Pht Bileşiğinin Yapısı.....	74
Şekil 4.2	EDOT-Pht Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu.....	75
Şekil 4.3	EDOT-Pht Bileşiğine Ait ¹ H-NMR Spektrumu	76
Şekil 4.4	EDOT-Pht Bileşiğine Ait ESI+ Spektrumu.....	77
Şekil 4.5	EDOT-DII Bileşiğinin Yapısı	78
Şekil 4.6	EDOT-DII Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu	78
Şekil 4.7	EDOT-DII Bileşiğine Ait ¹ H-NMR Spektrumu	79
Şekil 4.8	EDOT-DII Bileşiğine Ait LC-MS Spektrumu.....	80
Şekil 4.9	EDOT-BTI1 Bileşiğinin Yapısı.....	81
Şekil 4.10	EDOT-BTI1 Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu.....	82
Şekil 4.11	EDOT-BTI1 Bileşiğine Ait ¹ H-NMR Spektrumu	83
Şekil 4.12	EDOT-BTI1 Bileşiğine Ait ¹³ C-NMR Spektrumu	84
Şekil 4.13	EDOT-BTI1 Bileşiğine Ait LC-MS Spektrumu	85
Şekil 4.14	EDOT-BTI1 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu	85
Şekil 4.15	EDOT-BTI2 Bileşiğinin Yapısı.....	87
Şekil 4.16	EDOT-BTI2 Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu.....	87
Şekil 4.17	EDOT-BTI2 Bileşiğine Ait ¹ H-NMR Spektrumu	88
Şekil 4.18	EDOT-BTI2 Bileşiğine Ait MALDI-TOF-MS Spektrumu	89

Şekil 4.19	EDOT-BTI2 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu	89
Şekil 4.20	EDOT-PdBTI1 Bileşiğinin Yapısı	91
Şekil 4.21	EDOT-PdBTI1 Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu	91
Şekil 4.22	EDOT-BTI1 ve EDOT-PdBTI1 Bileşiklerine Ait FT-IR Spektrumunda Ortaya Çıkan Farklılık.....	92
Şekil 4.23	EDOT-PdBTI1 Bileşiğine Ait ¹ H-NMR Spektrumu	93
Şekil 4.24	EDOT-BTI1 ve EDOT-PdBTI1 Bileşiklerine Ait ¹ H-NMR Spektrumunda Ortaya Çıkan Farklılık.....	94
Şekil 4.25	EDOT-PdBTI1 Bileşiğine Ait MALDI-TOF-MS Spektrumu.....	94
Şekil 4.26	EDOT-PdBTI1 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu.....	95
Şekil 4.27	EDOT-BTI1 ve EDOT-PdBTI1 Bileşiklerine Ait UV-Vis Spektrumunda Ortaya Çıkan Farklılık.....	96
Şekil 4.28	EDOT-PtBTI1 Bileşiğinin Yapısı	97
Şekil 4.29	EDOT-PtBTI1 Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu	97
Şekil 4.30	EDOT-BTI1 ve EDOT-PtBTI1 Bileşiklerine Ait FT-IR Spektrumunda Ortaya Çıkan Farklılık.....	98
Şekil 4.31	EDOT-PtBTI1 Bileşiğine Ait MALDI-TOF-MS Spektrumu.....	99
Şekil 4.32	EDOT-PtBTI1 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu	99
Şekil 4.33	EDOT-BTI1 ve EDOT-PtBTI1 Bileşiklerine Ait UV-Vis Spektrumunda Ortaya Çıkan Farklılık.....	100
Şekil 4.34	EDOT-PdBTI2 Bileşiğinin Yapısı	101
Şekil 4.35	EDOT-PdBTI2 Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu	102
Şekil 4.36	EDOT-BTI2 ve EDOT-PdBTI2 Bileşiklerine Ait FT-IR Spektrumunda Ortaya Çıkan Farklılık.....	102
Şekil 4.37	EDOT-PdBTI2 Bileşiğine Ait ¹ H-NMR Spektrumu	103
Şekil 4.38	EDOT-BTI2 ve EDOT-PdBTI2 Bileşiklerine Ait ¹ H-NMR Spektrumunda Ortaya Çıkan Farklılık.....	104
Şekil 4.39	EDOT-PdBTI2 Bileşiğine Ait MALDI-TOF-MS Spektrumu.....	104
Şekil 4.40	EDOT-PdBTI2 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu.....	105
Şekil 4.41	EDOT-BTI2 ve EDOT-PdBTI2 Bileşiklerine Ait UV-Vis Spektrumunda Ortaya Çıkan Farklılık.....	106
Şekil 4.42	EDOT-PtBTI2 Bileşiğinin Yapısı	107
Şekil 4.43	EDOT-PtBTI2 Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu	107
Şekil 4.44	EDOT-BTI2 ve EDOT-PtBTI2 Bileşiklerine Ait FT-IR Spektrumunda Ortaya Çıkan Farklılık.....	108

Şekil 4.45	EDOT-PtBTI2 Bileşiğine Ait ^1H -NMR Spektrumu	108
Şekil 4.46	EDOT-BTI2 ve EDOT-PtBTI2 Bileşiklerine Ait ^1H -NMR Spektrumunda Ortaya Çıkan Farklılık.....	109
Şekil 4.47	EDOT-PtBTI2 Bileşiğine Ait MALDI-TOF-MS Spektrumu.....	110
Şekil 4.48	EDOT-PtBTI2 Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu	110
Şekil 4.49	EDOT-BTI2 ve EDOT-PtBTI2 Bileşiklerine Ait UV-Vis Spektrumunda Ortaya Çıkan Farklılık.....	111
Şekil 4.50	ZnPc1 Bileşiğinin Yapısı	112
Şekil 4.51	ZnPc1 Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu	113
Şekil 4.52	ZnPc1 Bileşiğine Ait MALDI-TOF-MS Spektrumu.....	113
Şekil 4.53	EDOT-ZnPc2 Bileşiğinin Yapısı.....	114
Şekil 4.54	EDOT-ZnPc2 Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu	115
Şekil 4.55	EDOT-ZnPc2 Bileşiğine Ait ^1H -NMR Spektrumu.....	115
Şekil 4.56	EDOT-ZnPc2 Bileşiğine Ait MALDI-TOF-MS Spektrumu	116
Şekil 4.57	EDOT-ZnPc2 Bileşiğine Ait Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları	117
Şekil 4.58	EDOT-ZnPc3 Bileşiğinin Yapısı.....	118
Şekil 4.59	EDOT-ZnPc3 Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu	119
Şekil 4.60	EDOT-ZnPc3 Bileşiğine Ait MALDI-TOF-MS Spektrumu	119
Şekil 4.61	EDOT-ZnPc3 Bileşiğine Ait Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları	120
Şekil 4.62	EDOT-ZnPc4 Bileşiğinin Yapısı.....	122
Şekil 4.63	EDOT-ZnPc4 Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu	122
Şekil 4.64	EDOT-ZnPc4 Bileşiğine Ait MALDI-TOF-MS Spektrumu	123
Şekil 4.65	EDOT-ZnPc4 Bileşiğine Ait Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-Vis Spektrumları	124
Şekil 4.66	EDOT-CoPc Bileşiğinin Yapısı.....	125
Şekil 4.67	EDOT-CoPc Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu.....	126
Şekil 4.68	EDOT-CoPc Bileşiğine Ait MALDI-TOF-MS Spektrumu	127
Şekil 4.69	EDOT-CoPc Bileşiğine Ait UV-Vis Spektrumu	128
Şekil 4.70	P(EDOT-ZnPc2) ve P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN) Bileşiklerinin Yapıları	129
Şekil 4.71	100 mV s ⁻¹ Tarama Hızındaki 0,1 M TBAPF ₆ /DCM Çözeltisi İçerisindeki (a) 10 ⁻² M EDOT-ZnPc2, (b) 10 ⁻² M HKCN, (c) 10 ⁻² M EDOT-ZnPc2 ve 10 ⁻² M EDOT-ZnPc2-co-HKCN Çözeltisi İçerisindeki UV-Vis Spektrumları	130

	² M HKCN (1:1; v:v) Karışımı ve (d) P(EDOT-ZnPc ₂), P(HKCN) ve P(EDOT-ZnPc ₂ -co-HKCN)'nin Döngülü Voltamogramları	130
Şekil 4.72	0,1 M TBAPF ₆ /DCM İçerisinde Farklı Potansiyel Uygulanarak Elde Edilen P(EDOT-ZnPc ₂ -co-HKCN)'ye Ait Spektroelektrokimya Grafiği ve EDOT-ZnPc ₂ Monomerinin UV-Vis Absorpsiyon Grafiği	131
Şekil 4.73	P(EDOT-ZnPc ₂ -co-HKCN)'ye Ait 471 nm'de Zamana Karşı Optik Geçirgenlik Grafiği	133
Şekil 4.74	100 mV s ⁻¹ Tarama Hızındaki 0,1 M TBAPF ₆ /DCM Çözeltisi İçerisinde Grafit Elektrot Üzerine Elektropolimerizasyon Yapılmış (a) 10 ⁻² M EDOT-ZnPc ₂ , (b) 10 ⁻² M HKCN ve (c) 10 ⁻² M EDOT-ZnPc ₂ -co-HKCN (1:1; v:v)'nin Döngülü Voltamogramları.....	134
Şekil 4.75	P(EDOT-ZnPc ₂ -co-HKCN) ve P(EDOT-ZnPc ₂ -co-HKCN)/GOx'un CV ile Karakterizasyonu	135
Şekil 4.76	P(EDOT-ZnPc ₂ -co-HKCN) ve P(EDOT-ZnPc ₂ -co-HKCN)/GOx'un DPV ile Karakterizasyonu	136
Şekil 4.77	P(EDOT-ZnPc ₂ -co-HKCN)/GOx Enzim Sensörüne pH'ın Etkisi (0,1 M Na-asetat Tamponunda (pH 3,0 – 5,0) ve 0.1 M Na-fosfat Tamponunda (pH 6,0 – 7,0), -0,7 V, [Glu]: 2,5 mM)	137
Şekil 4.78	(EDOT-ZnPc ₂ -co-HKCN)/GOx Enzim Elektrodunun Kalibrasyon Eğrisi (pH 4,0 Na-fosfat Tampon Çözeltisi İçerisinde, -0,7 V'da)	138
Şekil 4.79	(EDOT-ZnPc ₂ -co-HKCN)/GOx Enzim Sensörünün Stabilitesi	140
Şekil 4.80	Etanol ve 3-asetamidofenol (3AAF) Bileşiklerinin P(EDOT-ZnPc ₂ -co-HKCN)/GOx'e Ait Enzim Sensör Cevabına Etkisi (pH 4.0 Na-fosfat Tampon Çözeltisi İçerisinde).....	142
Şekil 4.81	P(EDOT-PdBTI1) Bileşiğinin Yapısı	143
Şekil 4.82	Farklı Tarama Hızlarındaki 0.1 M TBAPF ₆ /DCM Çözeltisi İçerisindeki (a) EDOT-BTI1 ve (b) EDOT-PdBTI1'nin Döngülü ve Kare Dalga Voltamogramları.....	144
Şekil 4.83	100 mV s ⁻¹ Tarama Hızındaki 0,1 M TBAPF ₆ /DCM Çözeltisi İçerisindeki (a) EDOT-BTI1 ve (b) EDOT-PdBTI1'nin Döngülü Voltamogramları.. ..	145
Şekil 4.84	(a) GCE/PEDOT-PdBTI1'in Na-fosfat Tampon Çözeltisi İçerisindeki (pH 7,0) H ₂ O ₂ ile Titrasyonu ve Kare Dalga Voltamogramındaki Değişim ve (b) Kalibrasyon Eğrisi (Ep - [H ₂ O ₂]).....	147

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Kimyasal ve Elektrokimyasal Polimerizasyon Tekniklerinin Avantaj ve Dezavantajları.....	44
Tablo 3.1	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler	50
Tablo 3.2	Tez Çalışmasında Kullanılan Cihazlar	52
Tablo 4.1	EDOT-Pht Bileşiği ($C_{15}H_{10}N_2O_3S$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	77
Tablo 4.2	EDOT-DII Bileşiği ($C_{15}H_{13}N_3O_3S$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	80
Tablo 4.3	EDOT-BTI1 Bileşiği için UV-Vis Ölçümünde Gözlenen Dalga Boyu Değerleri (λ_{max}) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).....	86
Tablo 4.4	EDOT-BTI1 Bileşiği ($C_{23}H_{19}N_5O_3S_3$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.....	86
Tablo 4.5	EDOT-BTI2 Bileşiği için UV-Vis Ölçümünde Gözlenen Dalga Boyu Değerleri (λ_{max}) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).....	90
Tablo 4.6	EDOT-BTI2 Bileşiği ($C_{21}H_{15}N_5O_3S_3$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.....	90
Tablo 4.7	EDOT-PdBTI1 Bileşiği için UV-Vis Ölçümünde Gözlenen Dalga Boyu Değerleri (λ_{max}) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).....	95
Tablo 4.8	EDOT-PdBTI1 Bileşiği ($C_{23}H_{18}N_5O_3S_3PdCl$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.....	96
Tablo 4.9	EDOT-PtBTI1 Bileşiği için UV-Vis Ölçümünde Gözlenen Dalga Boyu Değerleri (λ_{max}) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).....	100
Tablo 4.10	EDOT-PtBTI1 Bileşiği ($C_{23}H_{18}N_5O_3S_3PtCl$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.....	101
Tablo 4.11	EDOT-PdBTI2 Bileşiği için UV-Vis Ölçümünde Gözlenen Dalga Boyu Değerleri (λ_{max}) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).....	105
Tablo 4.12	EDOT-PdBTI2 Bileşiği ($C_{21}H_{14}N_5O_3S_3PdCl$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.....	106
Tablo 4.13	EDOT-PtBTI2 Bileşiği için UV-Vis Ölçümünde Gözlenen Dalga Boyu Değerleri (λ_{max}) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).....	111
Tablo 4.14	EDOT-PtBTI2 Bileşiği ($C_{21}H_{14}N_5O_3S_3PtCl$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.....	112

Tablo 4.15	EDOT-ZnPc2 Bileşigi için 1×10^{-5} M Konsantrasyonundaki UV-Vis Ölçümünde Gözlenen Dalga Boyu Değerleri ($\lambda_{\max}$) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).....	117
Tablo 4.16	EDOT-ZnPc2 Bileşigi ($C_{51}H_{46}N_8O_3SZn$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.....	118
Tablo 4.17	EDOT-ZnPc3 Bileşigi için 1×10^{-5} M Konsantrasyonundaki UV-Vis Ölçümünde Gözlenen Dalga Boyu Değerleri ($\lambda_{\max}$) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).....	121
Tablo 4.18	EDOT-ZnPc3 Bileşigi ($C_{54}H_{44}N_8O_6S_2Zn$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.....	121
Tablo 4.19	EDOT-ZnPc4 Bileşigi için 1×10^{-5} M Konsantrasyonundaki UV-Vis Ölçümünde Gözlenen Dalga Boyu Değerleri ($\lambda_{\max}$) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).....	124
Tablo 4.20	EDOT-ZnPc4 Bileşigi ($C_{57}H_{42}N_8O_9S_3Zn$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.....	125
Tablo 4.21	EDOT-CoPc Bileşigi için 1×10^{-5} M Konsantrasyonundaki UV-Vis Ölçümünde Gözlenen Dalga Boyu Değerleri ($\lambda_{\max}$) ve Molar Absorplama Katsayıları (ϵ).....	128
Tablo 4.22	EDOT-CoPc Bileşigi ($C_{51}H_{46}N_8O_3SCo$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.....	129
Tablo 4.23	CIE Standartlarına Göre P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)'nin Renk Ölçümleri	132
Tablo 4.24	P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx'in Analitik Parametreleri.....	140
Tablo 4.25	P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx Enzim Sensörü ve Spektrofotometrik Yöntem Kullanılarak İki Farklı Örnekte Glukoz Analizi	141
Tablo 4.26	GCE/P(EDOT-BT11)'in Analitik Parametreleri	147
Tablo 5.1	Elektropolimer/GOx Modifiye Elektrotların Analitik Performanslarının Karşılaştırılması.....	150

Elektropolimerize Olabilecek Gruplar İçeren İzindolin Esaslı Ligandların ve Metal Komplekslerinin Sentezi

Özge GÖKTUĞ

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Muhammet Kasım ŞENER

Metal içeren polimerler veya metallopolimerler sentetik olarak metal merkezlerini organik polimerlere dahil eden, böylece geleneksel anorganik ve organik malzemelerin faydalı özelliklerinden yararlanan eşsiz bir hibrit malzeme sınıfıdır. Metallopolimerler, geçiş metallerini (Zn, Co, Fe, Ir, Pd, Pt gibi) metal merkezleri olarak içerebilirler. Metal içeren polimerler, güneş pili, kimyasal sensör, katalizör, ışık yayan cihazlar gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadırlar. Eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı iletken polimerler son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Politiyofen ve türevleri (poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) gibi) kararlı, iletken ve kolay elektropolimerize oldukları için özellikle ilgi çekicidirler. Metallerin bu sistemlere dahil edilmesi potansiyel uygulamaların daha da genişletilmesini sağlar. Bu tez çalışmasında ilk olarak, kolaylıkla elektropolimerize olan EDOT grubunu içeren izindolin esaslı makrosiklik ve kısaç tipi ligandlar ve metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu amaçla, EDOT süstitüe ftalonitril türevi **EDOT-Pht** ile 4-*tert*-bütil ftalonitril bileşikler istatistiksel kondenzasyon yöntemi ile kaynama noktası yüksek olan bir çözücü içerisinde metal tuzu varlığında reaksiyona sokularak AB₃ tipi asimetrik ftalosiyanın **EDOT-ZnPc2** sentezlenmiştir.

Elde edilen ham ürün karışım olduğundan hedef bileşiğimiz **EDOT-ZnPc2** kolon kromatografisi yöntemiyle izole edilmiştir. Ayrıca karışımı meydana getiren diğer ürünler **ZnPc1**, **EDOT-ZnPc3** ve **EDOT-ZnPc4** kolon kromatografisi ile ayrılarak karakterize edilmiştir. Diğer taraftan kısaç tipi EDOT sübstitüe 1,3-bis(2-arilimino)izoindolin türevleri **EDOT-BTI1**, **EDOT-BTI2** iki basamaklı bir yöntem olan Linstead metoduna göre hazırlanmıştır. Birinci basamakta **EDOT-Pht**'nin diiminoizoindolin türevine (**EDOT-DII**) geçilmiş, bir sonraki basamakta hedef ligandlar elde edilmiştir. **EDOT-DII** bileşiğinin sentezi, sodyum metoksit ve NH₃ gazı varlığında metanol içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu ligandların kare düzlem metal kompleksleri (**EDOT-PdBTI1**, **EDOT-PtBTI1**, **EDOT-PdBTI2** ve **EDOT-PtBTI2**) kuru çözücü içerisinde, ilgili metal tuzu ve trietilamin varlığında sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm yeni bileşiklerin yapıları ¹H-NMR, FT-IR, kütle spektroskopisi, UV-Vis ve elementel analiz yöntemiyle aydınlatılmıştır.

Tezin ikinci aşamasında, lineer bir polimer verebilecek **EDOT-ZnPc2** ve **EDOT-PdBTI1** elektrot modifikasyonunda kullanılmıştır. Komplekslerin elektrot yüzeyine sabitlenmesi için elektropolimerizasyon tekniğinden yararlanılmış olup elde edilen modifiye elektrotların hidrojen peroksit ve glukoz gibi analitlere karşı sensör özellikleri incelenmiştir. Sensör ölçümleri **PEDOT-BTI1** ve **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** modifiye elektrotların sırasıyla hidrojen peroksit ve glukoz ile etkileşebildiğini göstermiştir. Ayrıca, **EDOT-ZnPc2** ve **HKCN** monomerlerinden elektropolimerizasyon yöntemi elde edilen kopolimer **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)**'nin elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Spektroelektrokimyasal çalışmalar, **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** kopolimerinin film halinde, indirgenmiş durumda yeşilimsi sarı renk ve yükseltgenmiş halde koyu mavi bir renk gösterdiğini göstermiştir. Hızlı tepki süresi (2,5 s) ile 471 nm'de % 44'lük bir optik kontrast elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektropolimerizasyon, EDOT, sensör, asimetrik ftalosiyanın, 1,3-bis(2-arilimino)izoindolin

Synthesis of Isoindoline Based Ligands and Metal Complexes Containing Electropolymerizable Groups

Özge GÖKTUĞ

Department of Chemistry

Doctor of Philosophy Thesis

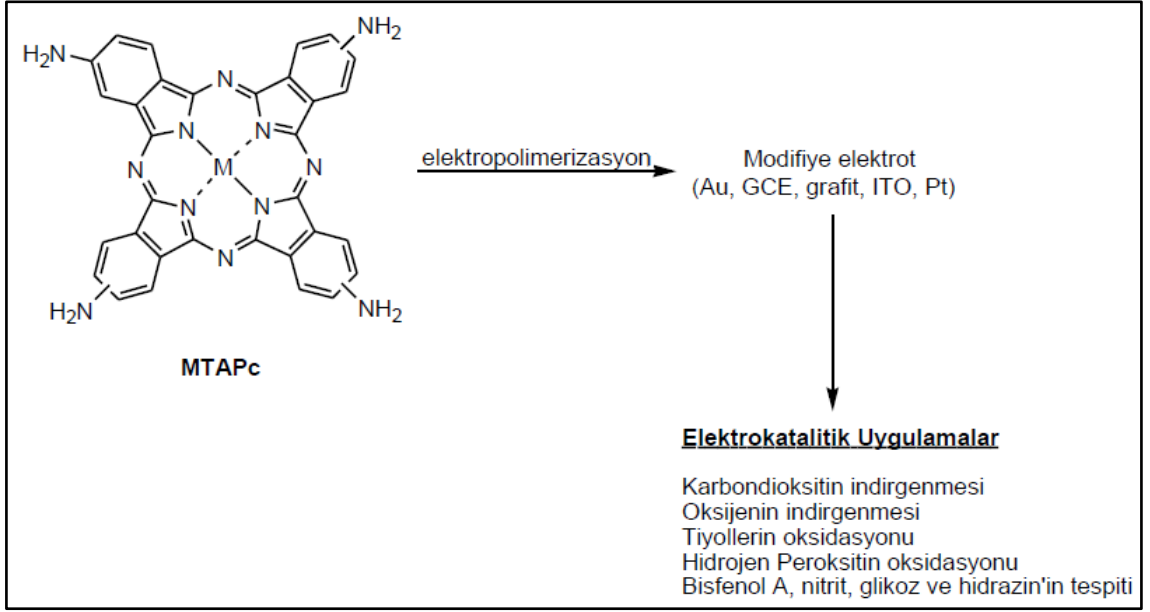
Advisor: Prof. Dr. Muhammet Kasım ŞENER

Metal-containing polymers or metallopolymers are a unique class of hybrid materials that synthetically incorporate metal centers into organic polymers, thereby benefiting from the advantageous properties of conventional inorganic and organic materials. Metallopolymers can contain transition metals such as Zn, Co, Fe, Ir, Pd, and Pt. Polymers containing metals are used in many applications such as solar cell, chemical sensor, catalyst, light emitting devices. Due to its unique electronic properties, conductive polymers have gained great importance in recent years. Polythiophene and its derivatives (such as poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)) are particularly interesting because they are stable, conductive and easily electropolymerized. The inclusion of metals in these systems allows further expansion of potential applications. In this thesis, firstly, isoindoline-based macrocyclic and pincer-type ligands and metal complexes containing EDOT group which are easily electropolymerized were synthesized. For this purpose, EDOT-substituted phthalonitrile derivative **EDOT-Pht** and 4-*tert*-butyl phthalonitrile compounds were reacted by statistical condensation method in the presence of metal salt in high boiling solvent and AB₃ type asymmetric phthalocyanine **EDOT-**

ZnPc2 was synthesized. Since the crude product obtained was a mixture, our target compound **EDOT-ZnPc2** was isolated by column chromatography. In addition, the other products (**ZnPc1**, **EDOT-ZnPc3**, **EDOT-ZnPc4**) forming the mixture were separated by column chromatography and characterized. On the other hand, the EDOT-substituted 1,3-bis(2-arylimino)isoindoline derivatives of the pincer-type **EDOT-BTI1** and **EDOT-BTI2** were prepared according to the two-step Linstead's method. In the first step, **EDOT-Pht** was converted to diiminoisoindoline derivative **EDOT-DII**, and in the next step the target ligands were obtained. The synthesis of the **EDOT-DII** was carried out in methanol in the presence of sodium methoxide and NH₃ gas. The square plane metal complexes of these ligands (**EDOT-PdBTI1**, **EDOT-PtBTI1**, **EDOT-PdBTI2** and **EDOT-PtBTI2**) were obtained in the presence of the corresponding metal salt and triethylamine in the dry solvent. All of the new compounds were characterized by ¹H-NMR, FT-IR, mass spectroscopy, UV-Vis and elemental analysis.

In the second step of the thesis, **EDOT-ZnPc2** which can yield a linear polymer and **EDOT-PdBTI1** were used in electrode modification. Electropolymerization technique was used to immobilize the complexes on the surface of the electrode and the sensor properties of the modified electrodes against analytes such as hydrogen peroxide and glucose were investigated. Sensor measurements have suggested that **PEDOT-BTI1** and **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** modified electrodes can interact with hydrogen peroxide and glucose, respectively. As an end, electrochromic properties of copolymer **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** obtained by electropolymerization method from **EDOT-ZnPc2** and **HKCN** monomers were examined. Based on spectroelectrochemical studies, the **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** copolymer showed a greenish yellow color in the reduced state and a dark blue color in the oxidized state as a film. An optical contrast ratio of 44 % at 471 nm was achieved with a fast switching time (2,5 s).

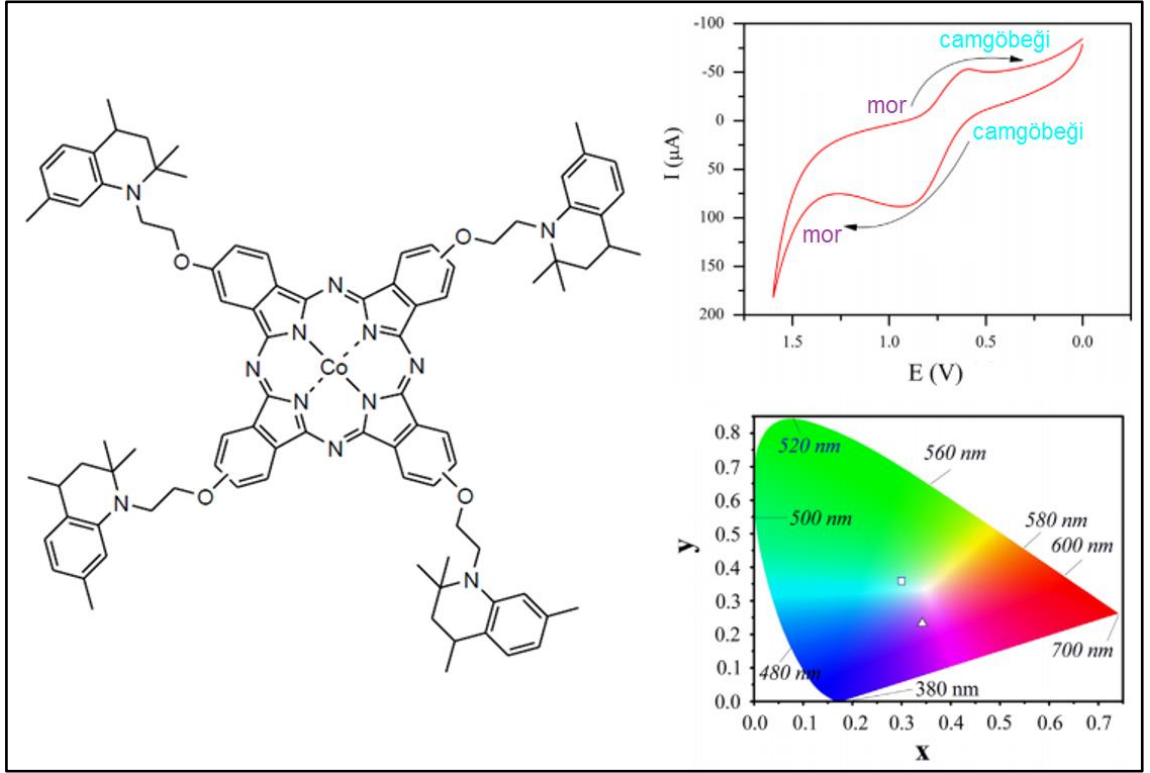
Keywords: Electropolymerization, EDOT, sensor, asymmetric phthalocyanine, 1,3-bis(2-arylimino)isoindoline



Şekil 1.1 MTAPc modifiye elektrotlar ve elektrokatalitik uygulamaları

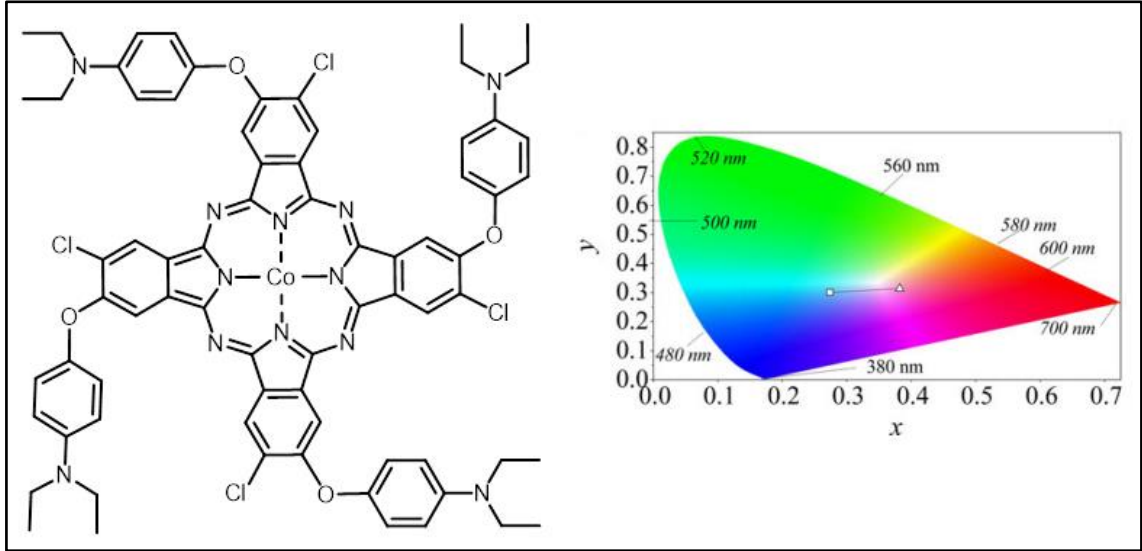
Elektropolimerize edilmiş ftalosiyanınlar elektrokatalitik uygulamalarının yanında elektrokromik malzeme olarak da kullanılmaktadır [12]. Elektrokromizm, elektrokromik özellik gösteren bir malzemeye elektriksel alan uygulandığında malzemenin renginin farklılaştığı çift yönlü işlemlerdir. Elektromizm ile elektrokromik özellikteki malzemenin rengi değiştirilebilmektedir. Bu renk değişimi, malzemenin sadece fiziksel olarak yapısında değişim yaratmaz. Aynı zamanda emilimi, ışık geçirgenliği ve ışık yansıtması gibi optik özellikleri de kimyasal olarak değişime uğramaktadır. Elektrokromik bileşikler cam teknolojilerinde, görüntü panolarında, televizyonlarda ve akıllı malzeme yapımında kullanılmaktadırlar.

D. Arıcan ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada kinolin süstitüe kobalt ftalosiyanın sentezlenmiş ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. ITO cam üzerindeki polimerik filmin renginin camgöbeği ve mor arasında değiştiği ve yüksek kontrast, kısa renk değiştirme süresi gibi özelliklere sahip olduğu rapor edilmiştir (Şekil 1.2) [13].



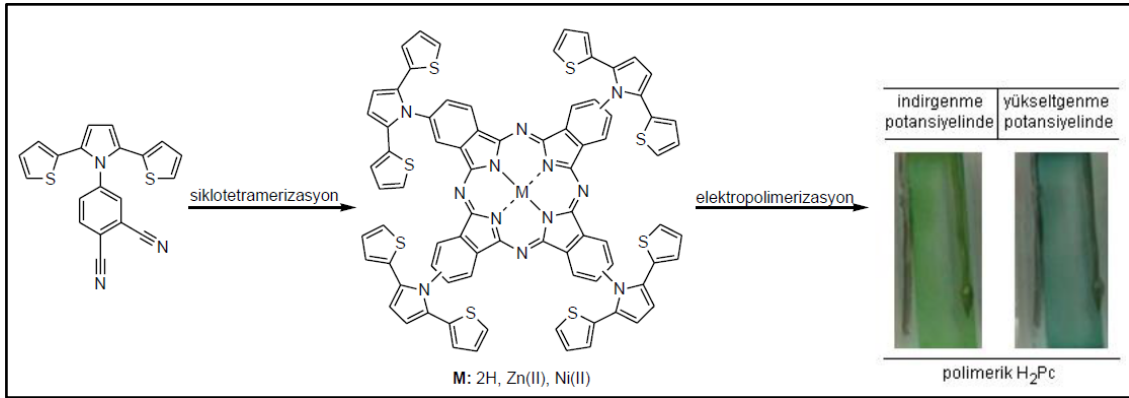
Şekil 1.2 Kinolin süstitüe kobalt ftalosiyanınin döngülü voltamogramı ve renklilik diyagramı

R. Z. U. Kobak ve arkadaşları tarafından 2016 yılında gerçekleştirilmiş olan çalışmada dietilaminofenoksi ve kloro süstitüe kobalt ftalosiyanın sentezlenmiş ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. ITO cam üzerindeki polimerik filmin renginin mavi ve kırmızı arasında değiştiği ve yüksek optik kontrast, kısa renk değiştirme süresi gibi özelliklere sahip olduğu rapor edilmiştir (Şekil 1.3) [14].



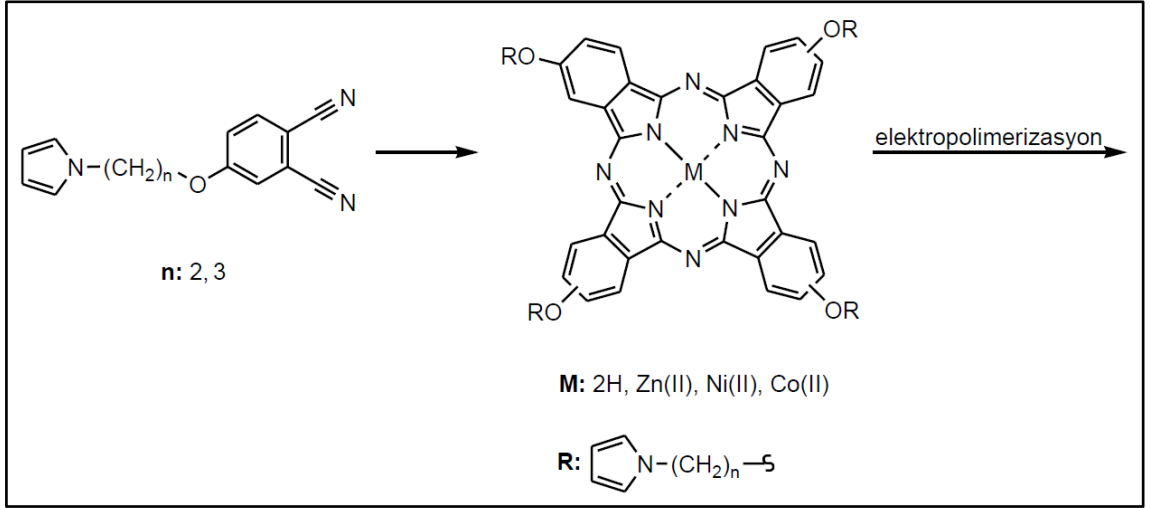
Şekil 1.3 Dietil amino fenoksi sübtitüe kobalt ftalosiyanın ve renklilik diyagramı

A. Yavuz ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda SNS tipi monomer sübtitüe ftalosiyanınlar sentezlenmiş ve elektropolimerizasyon tekniği ile ITO cam üzerinde oluşturulmuş polimerik filmlerinin elektrokromik özellikleri incelenmiştir (Şekil 1.4) [15-16].



Şekil 1.4 SNS tipi monomer sübtitüe ftalosiyanın ve spektroeletrokimyasal datası

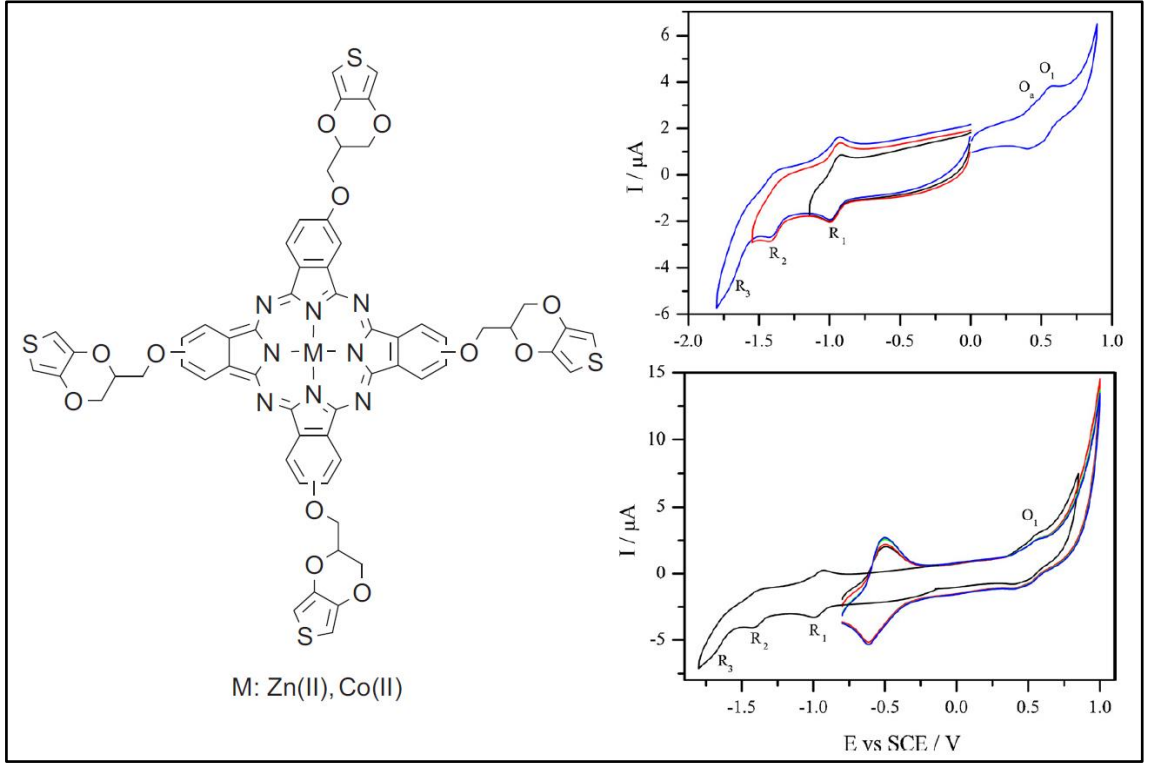
N. Trombach ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada elektropolimerize olabilir pirol grupları içeren ftalosiyanınlar sentezlenmiş ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir (Şekil 1.5) [17].



Şekil 1.5 Pirel grubu içeren ftalosiyeninler

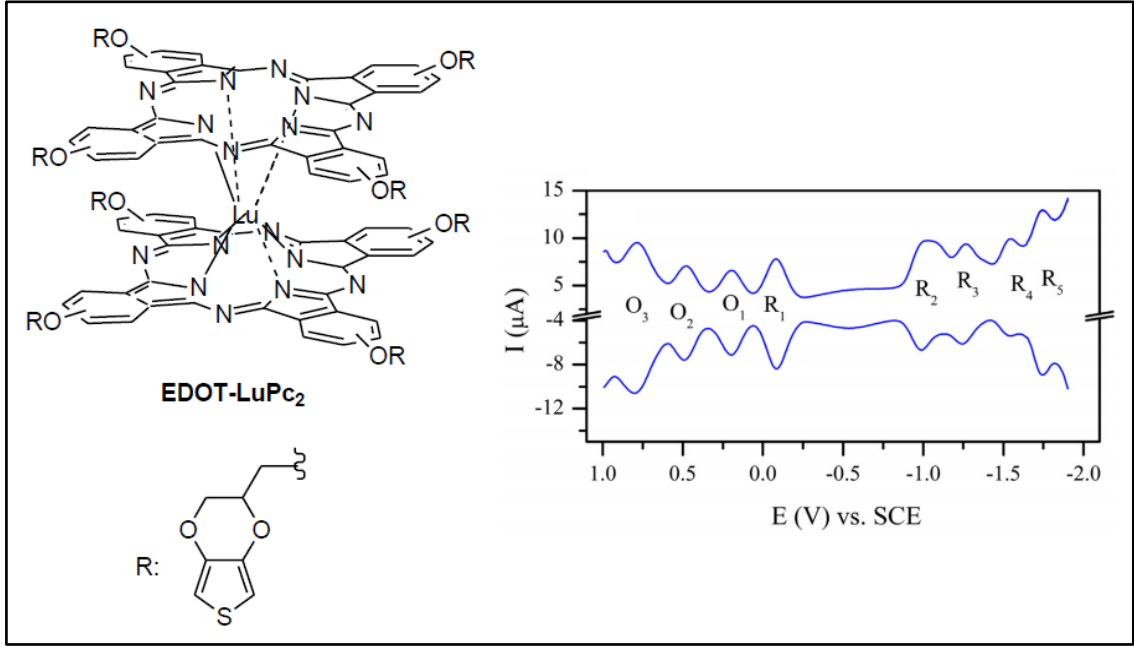
Son yıllarda elektropolimerize edilebilir gruplar içeren ftalosiyeninlerin eldesi, elektrokromik ve elektrokatalitik özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmaların artmasına karşın EDOT süstitüe ftalosiyeninler ve bunların elektropolimerizasyonu üzerine çalışmalar sınırlı sayıdadır [14, 18-27].

R. P. Kingsborough ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada EDOT süstitüe yarı-simetrik Ni(II) ftalosiyenin türevi sentezlenmiş ve elektropolimerizasyon tekniği ile polimeri elde edilmiştir. Elde edilen polimerik filmin en yüksek iletkenliği $\sigma_{\max}=30$ S/cm olarak bulunmuştur (Şekil 1.6) [18].



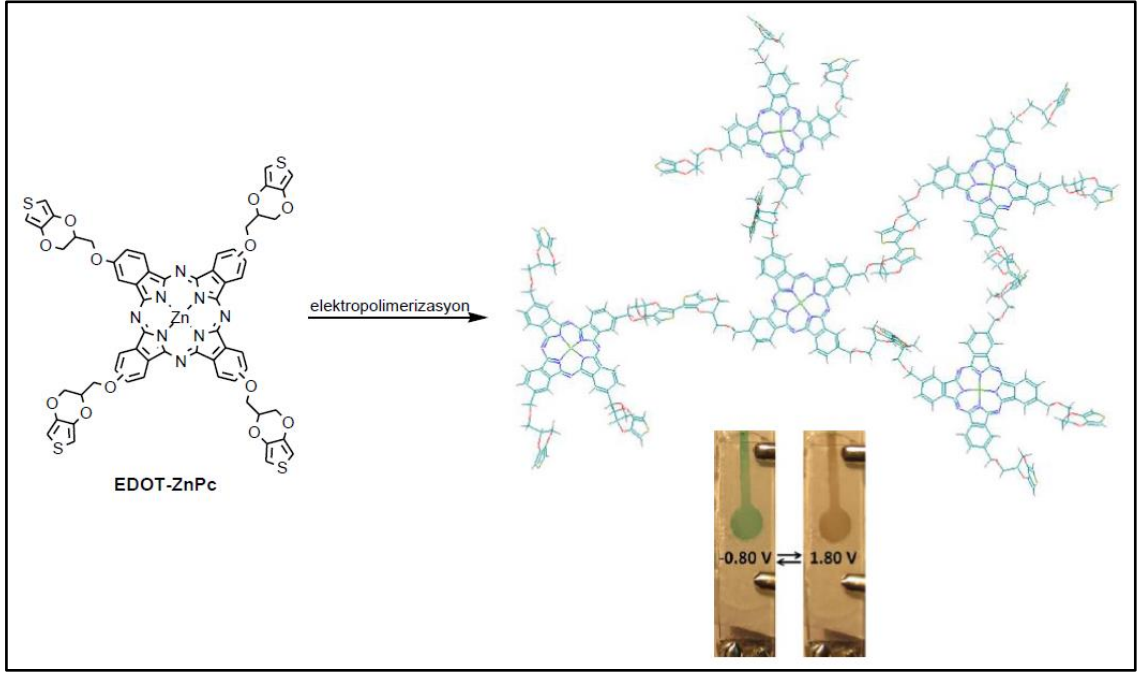
Şekil 1.7 EDOT sübstitüe simetrik Zn(II) ve Co(II) ftalosiyeninler

S. Karadağ ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olan çalışmada, önemli elektrokromik bileşikler arasında yer alan lutesyum(III) bisftalosiyenin (LuPc_2) ile yine önemli bir elektrokromik polimer olan PEDOT kovalent olarak bir araya getirilmiş ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca EDOT sübstitüe lutesyum(III) bisftalosiyenin elektrokimyasal çalışmalarında ilk defa ftalosiyenin esaslı beş indirgenme ve üç yükseltgenme redoks çifti diklormetan içerisinde deneysel olarak gözlenmiştir (Şekil 1.8) [21].



Şekil 1.8 EDOT-LuPc₂ ve döngülü voltamogramı

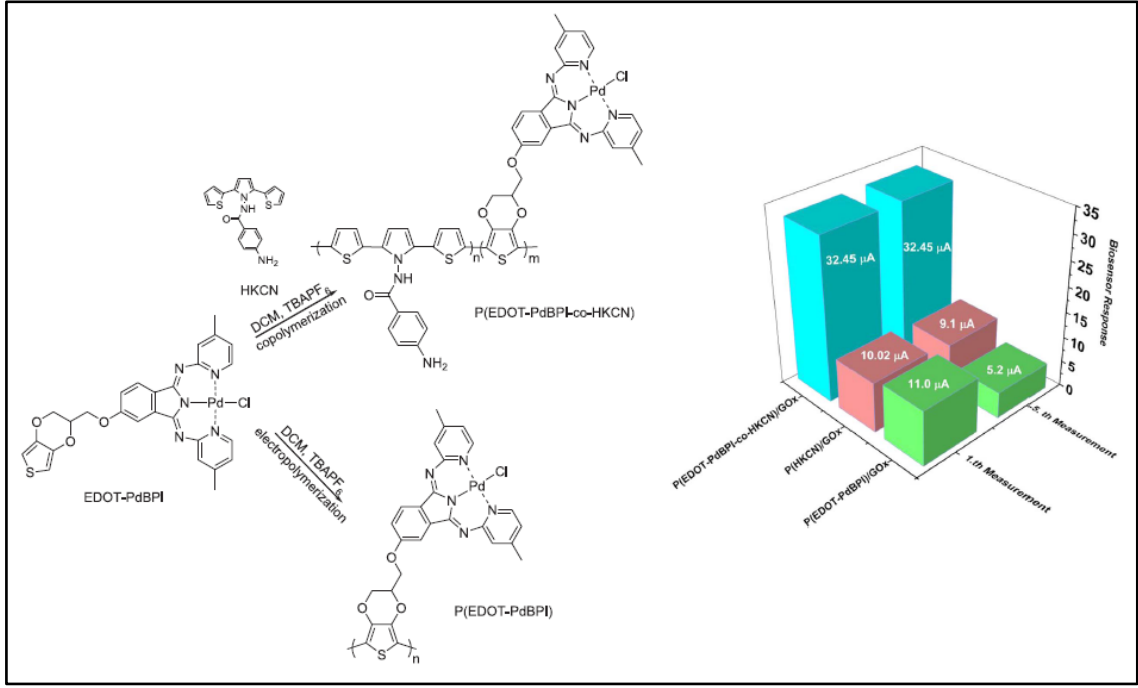
C. Solis ve arkadaşları 2016 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada daha önce M. K. Şener ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş olan simetrik EDOT süstitüe çinko ftalosiyanınin elektropolimerizasyonu sonucu akıllı pencerelerde kullanılabilme potansiyeline sahip elektrokromik malzemeler üretilebileceğini göstermişlerdir (Şekil 1.9) [27].



Şekil 1.9 EDOT-ZnPc, oluşan polimerin ideal yapısı ve hazırlanan ITO/P(EDOT-ZnPc)/elektrolit/ITO cihazındaki renk değişimi

1,3-bis(2-arilimino)izoindolinato metal komplekslerinin elektrokimyasal sensör olarak kullanımı ile ilgili literatürde sadece bir çalışma yer almaktadır.

T. Y. Tekbaşıoğlu ve arkadaşları 2017 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada EDOT sübstitüe 1,3-bis(2-piridilimino)izoindolinin palladyum kompleksi monomeri (EDOT-PdBPI) ile homo- ve kopolimer modifiye elektrotlar hazırlamış ve bu elektrotların biyosensör özelliklerini incelemiştir. Bunun sonucunda kopolimer modifiye elektrodun biyosensör özelliğinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 1.10) [28].



Şekil 1.10 Çeşitli homo- ve kopolimerler ve amperometrik biyosensör cevapları

Literatür incelemesinde görülmüştür ki;

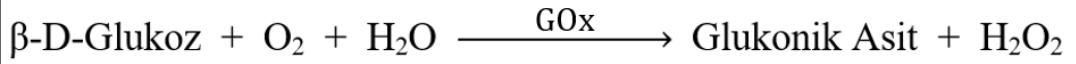
Elektropolimerize olabilecek gruplar içeren ftalosiyanimler farklı elektrotların modifikasyonunda kullanılabilir. Elektropolimerizasyon tekniği ile elde edilen modifiye elektrotlar, birçok analitin elektrokimyasal tespitinde işlev görmüştür. Ayrıca oluşan polimerik filmlerin elektrokromik özellik sergileyebileceği görülmektedir. Bununla birlikte, önemli bir monomer olan EDOT süstitüe ftalosiyanimler ile ilgili çalışmalar sınırlı sayıdadır ve AB₃ tipinde tek bir EDOT grubu içeren asimetrik ftalosiyanimlerin sentezi, elektropolimerizasyonu ve uygulamaları ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Ayrıca, 1,3-bis(2-arilimino)izoindolato-metal komplekslerinin katalaz ve süperoksit dismutaz aktivitesi üzerine birçok çalışmanın yer alması bu özelliğini önemli kılmakta ve H₂O₂ ile etkileştiği sonucuna ulaştırmaktadır [29]. Elektropolimerize olabilir bir grup olan EDOT'u içeren yeni 1,3-bis(2-arilimino)izoindolato-metal kompleksleri elektrot modifikasyonunda ve sonrasında ilk defa hidrojen peroksit sensör (elektro-sensör) olarak kullanılacaktır.

1.2 Tezin Amacı

Hidrojen peroksit (H_2O_2) basit bir molekül olmasına karşın, ilaç, klinik, çevre, madencilik, tekstil ve gıda gibi birçok alanda büyük bir öneme sahiptir. Yaşayan organizmalarda çok iyi bilinen sitotoksik etkilerine rağmen, hidrojen peroksit çeşitli biyolojik süreçlerde önemli rol oynar [30].

Ayrıca, hidrojen peroksit glukoz oksidaz, alkol oksidaz gibi enzimlerin katalizlediği bazı klasik biyokimyasal tepkimelerde yan ürün olarak meydana gelmektedir. Bu tepkime sırasında kofaktör flavin adenin dinükleotid (FAD) elektron alıcısı olarak davranarak glukozu yükseltir. Daha sonra moleküler oksijeni (O_2) indirgeyerek hidrojen peroksit (H_2O_2) dönüştürür ve kendisi de tekrar okside formuna geri döner (Şekil 1.11) [31].



Şekil 1.11 Glukozun GOx katalizörlüğündeki reaksiyonu

Enzimatik glukoz biyosensörler ile glukoz konsantrasyonunun belirlenmesi, genellikle glukoz oksidaz enziminin glukozun yükseltgenme reaksiyonunu katalizlemesi sonucu oluşan hidrojen peroksit'in tayini ile gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle, akademik ve endüstriyel amaçlarla hidrojen peroksitin belirlenmesi üzerine gerçekleştirilen çalışmalar pratik bir öneme sahiptir. Hidrojen peroksitin belirlenmesinde kullanılan klasik yöntemler (kemilüminesans, floresans, spektrofotometri gibi) kompleks, pahalı ve zaman alıcıdır. Buna karşılık, hidrojen peroksitin elektroaktif olmasından dolayı, elektrokimya hidrojen peroksitin belirlenmesinde basit, hızlı, hassas ve düşük maliyetli bir araç olabilir. Bu amaçla, redoks proteinler, boyalar, geçiş metalleri, metal oksitler, metalloftalosiyeninler, metalloporfirinler, redoks polimerler, karbon nanotüpler elektrot modifikasyonu ile hidrojen peroksitin elektrokatalitik olarak belirlenmesinde kullanılmaktadır [30].

Bu çalışmada önemli bir iletken polimer olan PEDOT'un monomerini içeren EDOT süstitüe yeni izoindolin türevleri ve metal komplekslerinin sentezi amaçlanmıştır.

Literatürde EDOT süstitüe ftalosiyaninler ve bunların elektropolimerizasyonu ile ilgili çalışmalar sınırlı sayıdadır. Bildiğimiz kadarıyla AB₃ tipinde tek bir EDOT grubu içeren asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi ve elektropolimerizasyonu ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. AB₃ tipi asimetrik ftalosiyanin sentezi ile literatüre ftalosiyanin içeren yeni monomerler kazandırılacaktır. Ayrıca, tez kapsamında tek bir EDOT grubu bulunduran asimetrik ftalosiyanin türevlerinin elektropolimerizasyonu ile lineer homo ve kopolimerler elde edilecektir. Literatürde ftalosiyaninler ve iletken polimerler önemli iki elektrokromik malzeme sınıfını oluşturmaktadır. Tez kapsamında elde edilmesi planlanan homo- ve kopolimerler her iki malzeme sınıfını içereceğinden bu polimerlerin elektrokromik özellikleri incelenecektir. Ek olarak, elektropolimerizasyon tekniği ile grafit elektrot yüzeyinde film halinde elde edilecek olan kopolimerlerin glukoz sensör özellikleri incelenecektir. Metalli ftalosiyaninler elektrot modifikasyonu ve glukozun elektrokimyasal olarak saptanmasında elektrokatalizör olarak kullanılmaktadır. Benzer şekilde iletken polimerler enzimatik glukoz biyosensörlerde enzimin immobilizasyonunda kullanılmaktadır. Tez kapsamında amin grubu içeren SNS tipi monomerler ile ftalosiyanin makrohalkasını bulunduran EDOT'un kopolimerleri hazırlanacaktır. Kopolimer üzerindeki amin grupları GOD'un bir çapraz bağlayıcı reaktif yardımıyla elektrot yüzeyine immobilizasyonunda rol oynayacaktır. Diğer taraftan ftalosiyanin birimlerinin mediyatör grup olarak işlev görmesi beklenmektedir.

Diğer taraftan, literatürde 1,3-bis(2-arilimino)izoindolino-metal kompleksleri daha önce elektrokimyasal hidrojen peroksit sensör olarak kullanılmamıştır. Konu ile ilgili olarak gerçekleştirilen literatür araştırmasında 1,3-bis(2-arilimino)izoindolino-metal kompleksleri homojen katalizör olarak rol oynamaktadır. Tez kapsamında ilk olarak bu tip komplekslerin heterojen elektrokatalitik aktiviteleri gerçekleştirilecektir. Hidrojen peroksit sensör olarak kullanmak istememizin nedeni 1,3-bis(2-arilimino)izoindolinlerin platin ve palladyum komplekslerinin yukarıda söz ettiğimiz gibi peroksitler ile etkileşebilmesidir. Ayrıca tez çalışmasında sentezlenecek olan metal komplekslerinin elektropolimerizasyon tekniği ile elektrot modifikasyonunda kullanılması çalışmayı özgün kılan diğer bir husustur.

Hazırlanan bu elektrotların seçicilik, yüksek hassasiyet ve kararlılık, tekrar kullanılabilirlik ve tekrarlanabilirlik gibi özelliklere sahip olmaları hedeflenmektedir.

1.3 Hipotez

Geçiş metali/politiyofen hibrit malzemeleri, kovalent olarak bağlı geçiş metali kompleksleri içeren konjuge polimerleri de kapsayan önemli bir malzeme grubudur. Bu malzemeler, metal komplekslerinin elektronik, optik ve katalitik özelliklerinin, elektropolimerizasyon tekniği ile elektrot yüzeyinde kolaylıkla oluşturulabilecek bir polimerik film içerisine dahil edilmesine imkan verdikleri için özellikle ilgi çekicidirler. Geçiş metali kompleksleri içeren polimer modifiye elektrotlar, sensör, elektrokataliz ve elektrokromizm gibi farklı amaçlar için kullanılabilir. PEDOT kimyasal ve termal olarak kararlı bir politiyofen türevidir. PEDOT ve türevleri genellikle standart oksidatif kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri kullanılarak EDOT esaslı monomerlerden hazırlanır. Hidroksimetil-EDOT, en yaygın kullanılan EDOT türevidir. Farklı fonksiyonel gruplara sahip çok çeşitli EDOT monomerlerini sentezlemek için temel reaktif olarak kullanılmaktadır. Hidroksimetil-EDOT kullanılarak fonksiyonel EDOT monomerleri elde etmek için başlıca iki yöntem uygulanmaktadır. Biri, bir alkil bromür türevi ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile hidroksil grubunun eterifikasyonunu içerir. Diğer yöntem ise karboksilik asit türevleriyle hidroksimetil-EDOT'un esterleşme reaksiyonudur. Bu tez çalışmasında üzerinde elektropolimerize olabilecek EDOT grubu bulunduran izoindolin esaslı makrosiklik ve kısaç tipinde ligandlar ile geçiş metali kompleksleri tasarlanmıştır. Geçiş metali kompleksleri olarak metalloftalosiyanın ve 1,3-bis(2-tiyazolimino)izoindolino-metal(II)'yi seçmemizin nedeni;

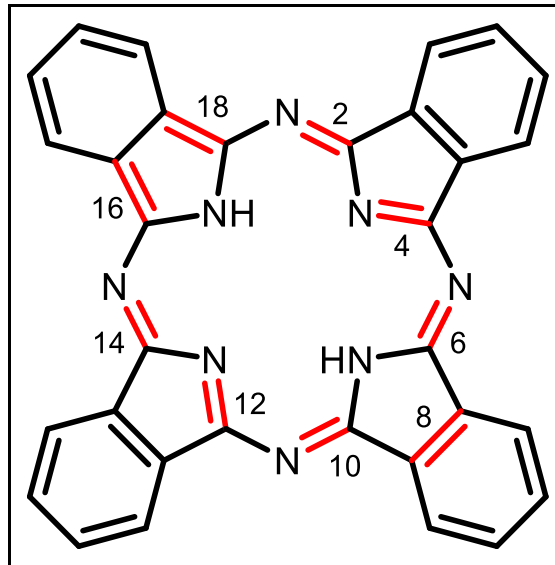
1. 1,3-bis(2-arilimino)izoindolato-metal komplekslerinin en ilginç özelliği katalaz ve süperoksit dismutaz aktiviteye sahip olmalarıdır. Katalaz enzimi, hidrojen peroksitin su ve moleküler oksijene dönüşmesini sağlayarak organizmanın reaktif oksijen türlerinin zararlı etkilerinden korunmasında rol oynar. Bu özellik, 1,3-bis(2-arilimino)izoindolato-metal komplekslerinin hidrojen peroksit veya

glukoz gibi türlerle etkileşebileceğini ve bir elektrot yüzeyine immobilize edildiklerinde H_2O_2 ve glukoz'un elektrokimyasal olarak belirlenmesine olanak sağlayacağını göstermektedir.

2. Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler arasında sınıflandırılan bu tip maddelerin en iyi bilineni nadir toprak metallerinin (lantanidler) bisftalosiyanın bileşikleridir. Bu nedenle elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak elde edilecek önemli bir iletken ve elektrokromik polimer olan PEDOT ile yine malzeme biliminde önemli bir makrosiklik bileşik olan ve elektrokromik özellik gösterebilme potansiyeline sahip olan ftalosiyanın kombinasyonu neticesinde oluşan ftalosiyanın süstitüe homo- ve kopolimerlerin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi planlanmıştır. Ayrıca metalloftalosiyaninler hidrojen peroksit ve glukoz'un elektrokimyasal olarak tespitinde kullanılmaktadır. Elde edilen metalloftalosiyanın süstitüe polimerik matriksin analitle etkileşebileceği, enzimatik bir sensörde enzim immobilizasyonunda kullanılabileceği ve aynı zamanda mediyatör olarak kullanılabilirliği gösterilmeye çalışılmıştır.

2.1 Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler, doğada bulunmayan tamamen sentetik yollar ile sentezi gerçekleştirilen makrosiklik yapılardır. Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılan ftalosiyanin bileşiği ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından, asetik anhidrit ve ftalimidden o-siyanobenzamid sentezi sırasında çözünmeyen koyu renkli yapısını bilmedikleri bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiğin yapısı 27 yıl sonra Linstead ve Robertson'un yürüttüğü çalışmayla, X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile süstitüe olmamış demir ftalosiyanin (FePc) olarak aydınlatılabilmektedir [32].

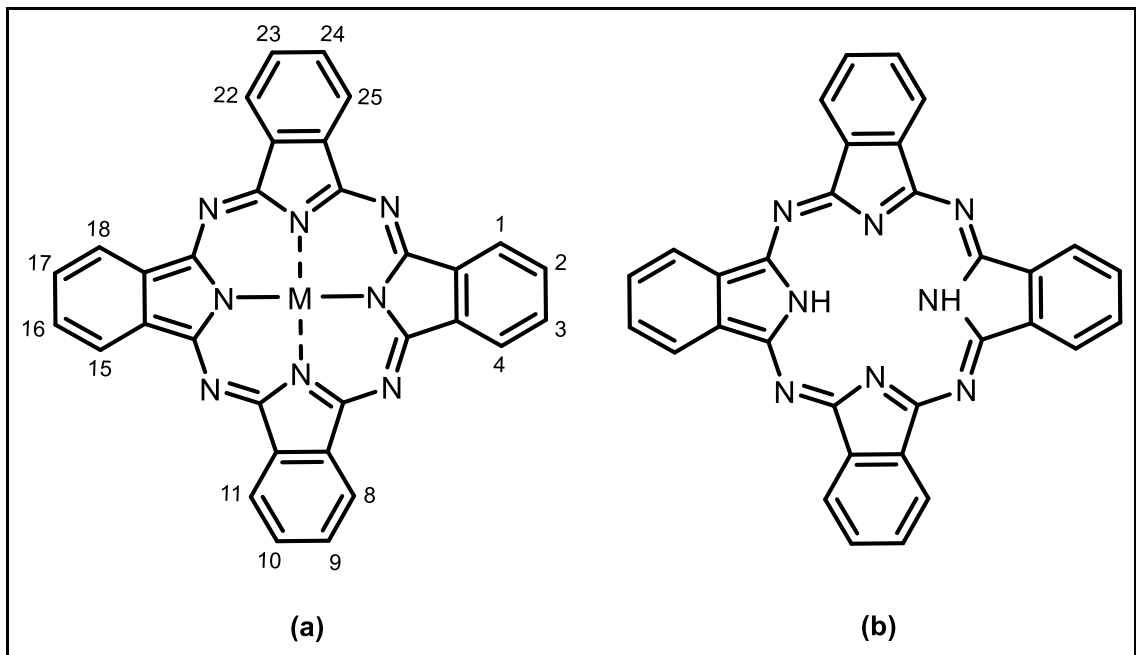


Şekil 2.1 Ftalosiyaninlerin 18- π elektronunun gösterimi

Ftalosiyanin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Prof. Reginald Patrick Linstead tarafından metalli ftalosiyaninler, metalsiz ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır. Ftalosiyaninler, yüksek konjugasyona sahip 18- π elektronlu, 16 üyeli (8 karbon ve 8 azot), iki boyutlu ve çok

sağlam yapılı renkli aromatik bileşiklerdir (Şekil 2.1) [33]. Merkezde iki adet hidrojen atomu olduğu zaman metallsiz ftalosiyenin (H_2Pc) adını alırken, merkezdeki hidrojenlerin yerine metal atomu geçince metalli ftalosiyenin (MPc) adını alır (Şekil 2.2). Metalli ftalosiyenlerde merkezde bulunan metal atomu yapıdaki halkanın iki azotu ile kovalent bağlıdır ve aynı halkanın diğer iki azotu ile de koordine kovalent bağlıdır [32].

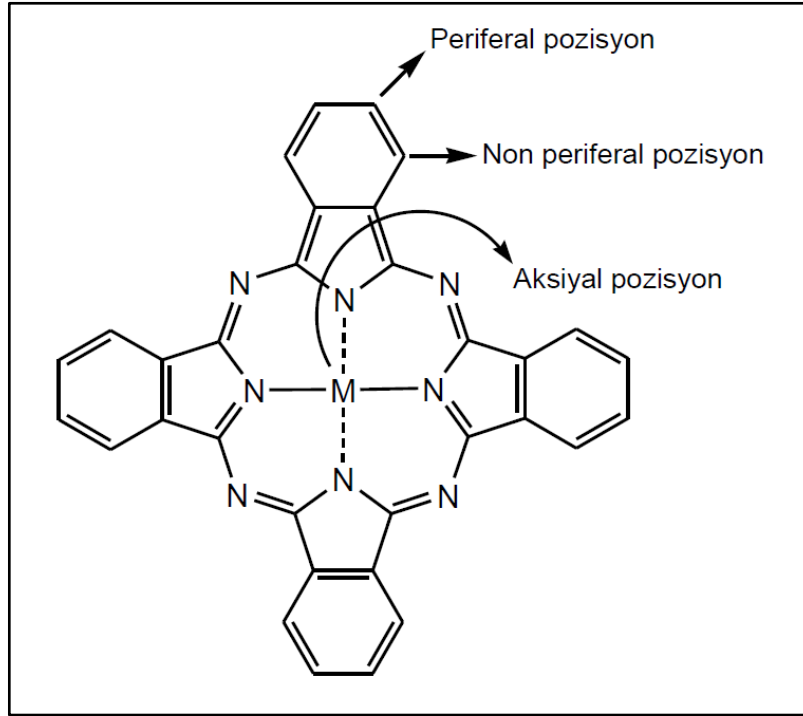
Ftalosiyenin halkasının kararlılığı onun aromatik doğasının bir özelliğidir. Ftalosiyenler, termodinamik ve kimyasal kararlılığa sahip olan yapılardır.



Şekil 2.2 Ftalosiyenler; **(a)** Metalli ftalosiyenin (MPc) ve **(b)** Metallsiz ftalosiyenin (H_2Pc)

Bu bileşiklerin parlak yeşil ve mavi renklere sahip olmaları, ışığa, ısıya ve yükseltgen olmayan asitlere ve bazlara karşı dayanıklı olmaları araştırmacıları bu konuda çalışmaya itmiştir. Ftalosiyenin yapısı polar (azot atomları) ve apolar bölgelerden (hidrojen atomları) oluşur. Kristal yapıdaki yığılma düzeninden dolayı ftalosiyenin molekülü apolar özellik gösterir ve suda çözünmezler. Çözünürlüğünü artırmak ve bu sayede de fiziksel, kimyasal ve diğer özelliklerini inceleyebilmek için farklı sübstitüent içeren ftalosiyenler (merkez atomuna bağlı aksiyal pozisyon,

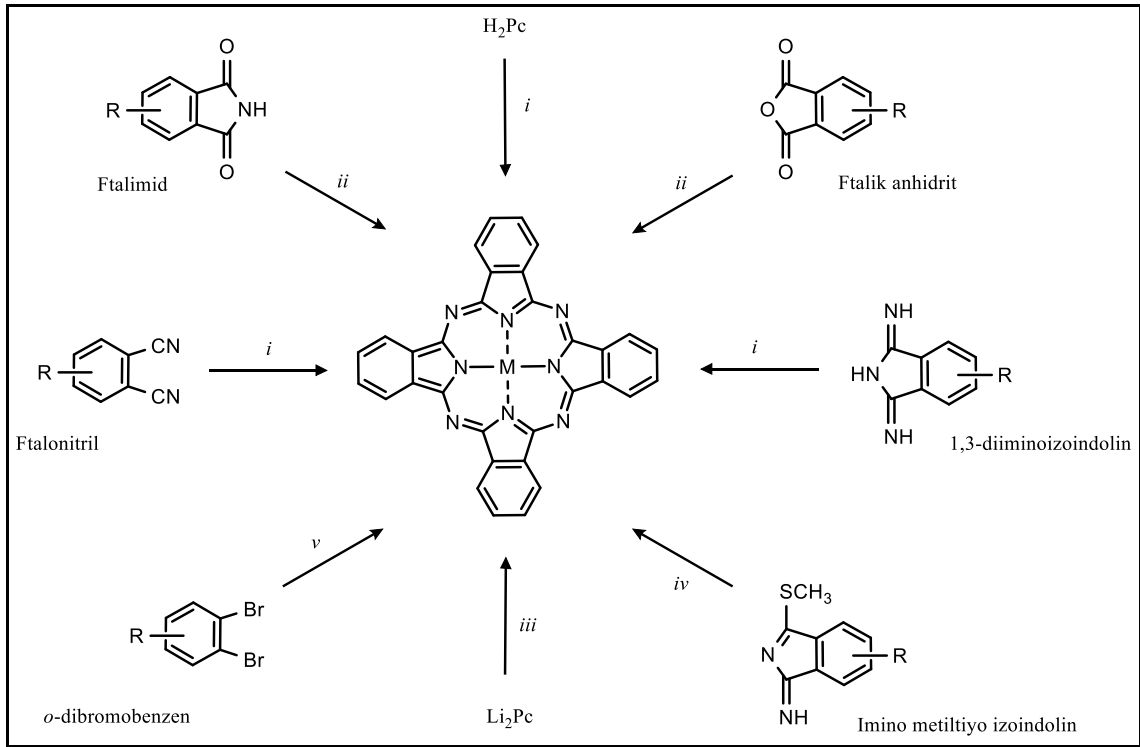
periferal-nonperiferal tetra- veya okta- sübtitüent, asimetrik-simetrik ve polimerik yapılar gibi) sentezlemek gerekir (Şekil 2.3). Bu sayede ftalosiyaninlerin çözünürlük problemi çözülmekte ve yeni uygulama alanları için gerekli özelliklere sahip malzemelerin üretimi sağlanmaktadır.



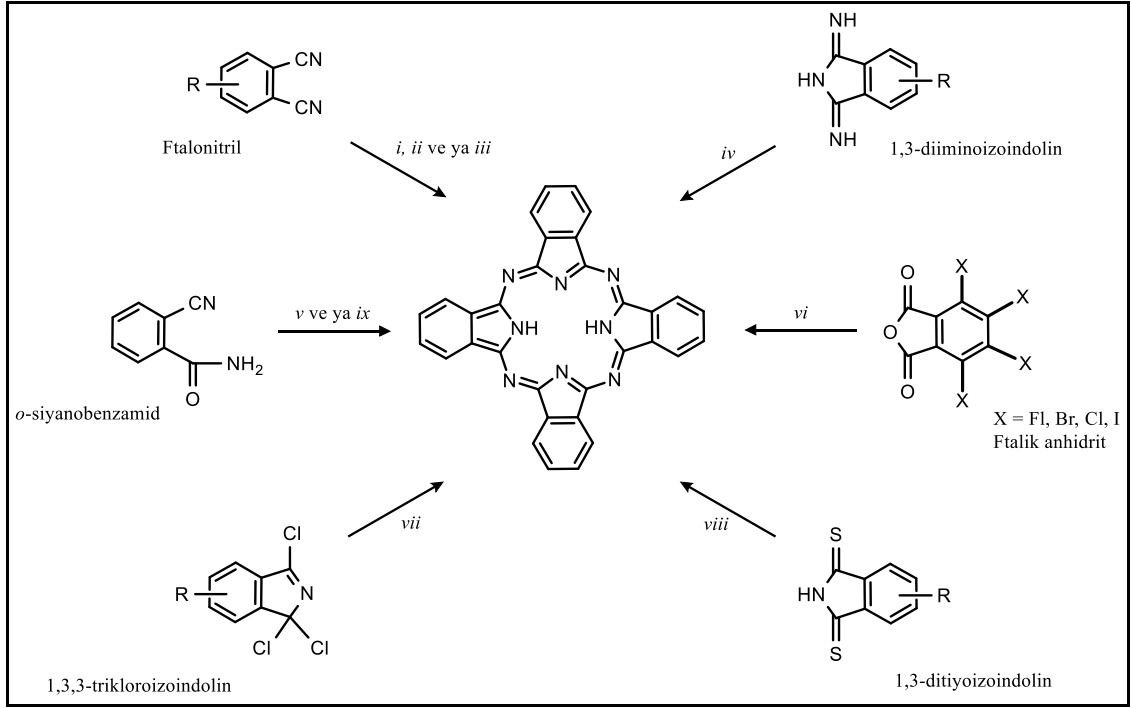
Şekil 2.3 Ftalosiyanin molekülünde modifiye edilebilir konumlar

2.1.1 Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanin halkasının periferal ve non-periferal sübtitüsyonu iki temel yöntem kullanılarak gerçekleştirilebilir. İlk yöntem, ftalosiyanin halkasının aromatik elektrofilik sübtitüsyon kullanılarak modifikasyonudur. İkinci yöntem ise, istenilen sübtitüentleri içeren başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonudur. İkinci yöntem için uygun olan başlangıç maddeleri anhidridler, sübtitüe imidler, amidler ve nitriller gibi orto-ftalik asit türevleridir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninler Şekil 2.4 ve Şekil 2.5’de de görüldüğü gibi benzer başlangıç maddeleri ile siklotetramerizasyon ve metalin yönlendirici etkisi ile kolaylıkla sentezlenebilir. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninler için genel sentez yöntemleri aşağıdaki gibidir [34].



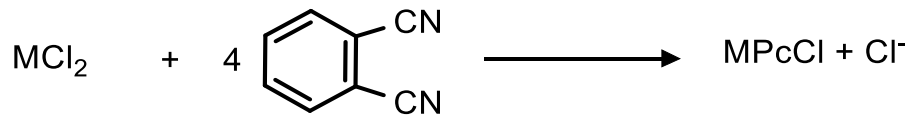
Şekil 2.4 Metalli ftalosiyeninlerin genel sentez metotları; **(i)** Çözücü (DMAE, etilen glikol, kinolin) ve metal tuzu ile geri soğutucu altında kaynatma, **(ii)** Metal tuzu, üre, nitrobenzen veya triklorobenzen ile geri soğutucu altında kaynatma, **(iii)** Etanol ve metal tuzu ile geri soğutucu altında kaynatma, **(iv)** DMF, (-15, -20 °C) ve $Zn(OAc)_2$, **(v)** $CuCN$, DMF veya piridin ile geri soğutucu altında kaynatma (sadece $CuPc$ oluşur))



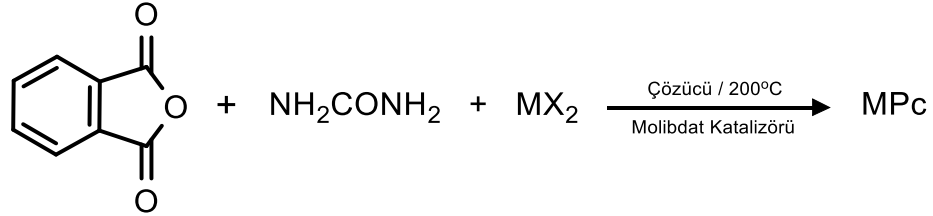
Şekil 2.5 Metallsız ftalosiyeninlerin genel sentez metotları; **(i)** Li(k) yada Na(k), pentanol ile 135-140 °C'de geri soğutucu altında kaynatma **(ii)** Hidrokinon yada tetrahidropiridin ile ısıtma, **(iii)** 1,8-diazobisiklo(4,3,0)on-5-en (DBN) yada 1,8-diazabisikloundek-7-en (DBU)'de geri soğutucu altında kaynatma veya pentanol ile geri soğutucu altında kaynatma, **(iv)** Pentanol veya DMAE ile geri soğutucu altında kaynatma, **(v)** etanol ile ısıtma, **(vi)** 1-kloronaftalin, Co ve üre, 263 °C'de geri soğutucu altında kaynatma veya nitrobenzen, ZnCl₂ ve üre karışımında ısıtma, **(vii)** Aynı miktarda 1,3-diiminoizindol ile DMF, trietanolamin ve hidrokinon ile geri soğutucu altında kaynatma, **(viii)** Aynı miktarda diiminoizindol ile DMAE, 80-90 °C'de ısıtma, **(ix)** Mg, MgO veya MgCO₃ ile 240 °C'de geri soğutucu altında kaynatma)

Metalli ftalosiyeninlerin sentezinde genel olarak kullanılan dört metot vardır [35];

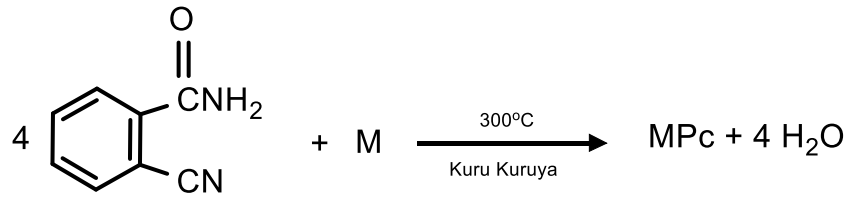
1. Ftalonitril bileşiğinin metal klorür tuzu (4:1 oranında) varlığında, kinolin veya kinolin:triklorobenzen karışımı içerisinde 2 saat boyunca 180-190 °C'de geri soğutucu altında kaynatılmasıyla gerçekleşir. Kobalt, nikel, krom, demir, vanadil, kloroalüminyum, kurşun ve titanyum ftalosiyeninler bu yöntemi ile sentezlenebilir.



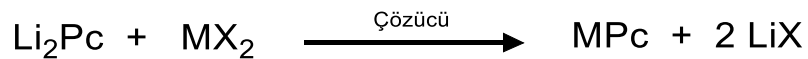
2. Ftalik anhidrit bileşiğinin metal tuzu, üre ve katalizör varlığında nitrobenzen veya klorobenzen gibi bir çözücü içerisinde 4 saat boyunca 170-200 °C'de geri soğutucu altında kaynatılmasıyla gerçekleşir. Bakır, kobalt, nikel, demir ve kalay ftalosiyanınlar bu yöntemi ile sentezlenebilir.



3. o-siyanobenzamid bileşiğinin metal yada metal tuzu ile 4-6 saat boyunca ısıtılır. Demir, nikel, kobalt, magnezyum ve bakır ftalosiyanın bu yöntemi ile sentezlenebilir.



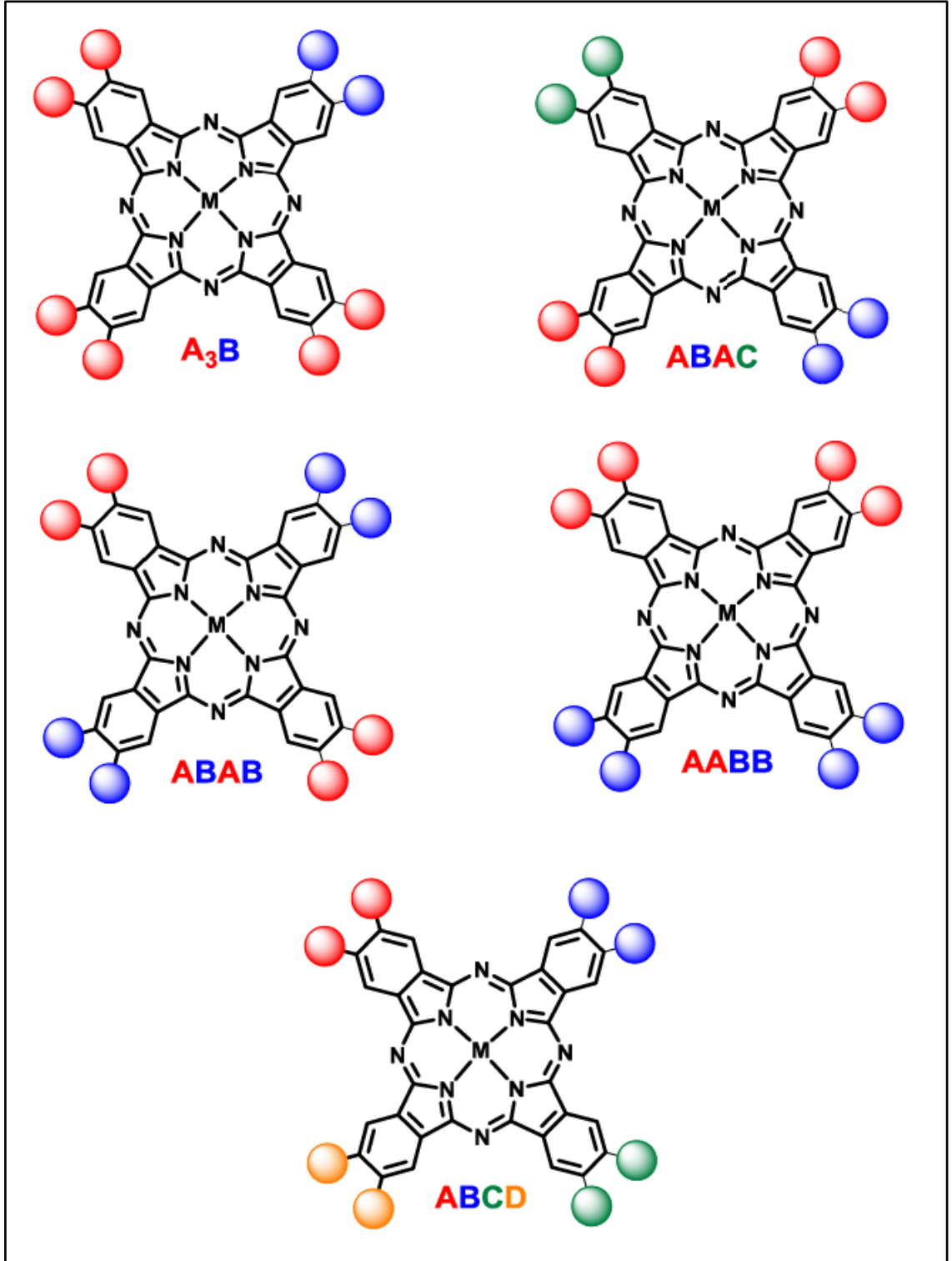
4. Li₂Pc bileşiğinin, bir metal ile kinolin veya benzofenon içerisinde geri soğutucu altında kaynatılmasıyla daha kararlı olan bir metalli ftalosiyanın yapısı sentezlenebilir. Bu yöntem özellikle uranyum, kurşun, toryum, lantan, neodimyum, gadolinyum, disprosyum, samaryum, holmiyum, erbiyum, lutesyum ftalosiyanınların sentezi için uygundur.



Yukarıdaki sentez yöntemlerinin hepsinde de reaksiyonlar birden fazla basamakta yürümektedir ve genel olarak kaynama noktası yüksek olan çözücüler kullanıldığı için reaksiyonlar yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

2.1.2 Asimetrik Ftalosiyaninler

Asimetrik ya da düşük simetrikli ftalosiyaninler (Şekil 2.6) [36], periferik pozisyonlarında farklı süstitüentleri bulundurmasından dolayı bu isimle adlandırılırlar. Asimetrik ftalosiyaninler, iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevinin kondenzasyonu ile elde edilirler. Fakat, reaksiyon sonunda izomer karışımı olarak sentezlenebilirler. Ftalosiyaninin karışım olarak elde edilmesi, bu izomerlerin birbirinden ayrılmasını ya da istenilen hedef ürünün ayrı olarak saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu tür ftalosiyaninler ile ilgili ilk çalışma Linstead ve arkadaşları tarafından 1955'de yapılmıştır [37]. 1979 yılında ise Luk'yanets ve arkadaşları çalışmışlardır. Bu iki çalışmadan sonra asimetrik ftalosiyaninler ve analogları 1982'den sonra her geçen gün daha da artmıştır. Asimetrik ftalosiyaninlerin gelişimi genel olarak yavaş olmasına karşın son 15 yılda hızla gelişmiştir.

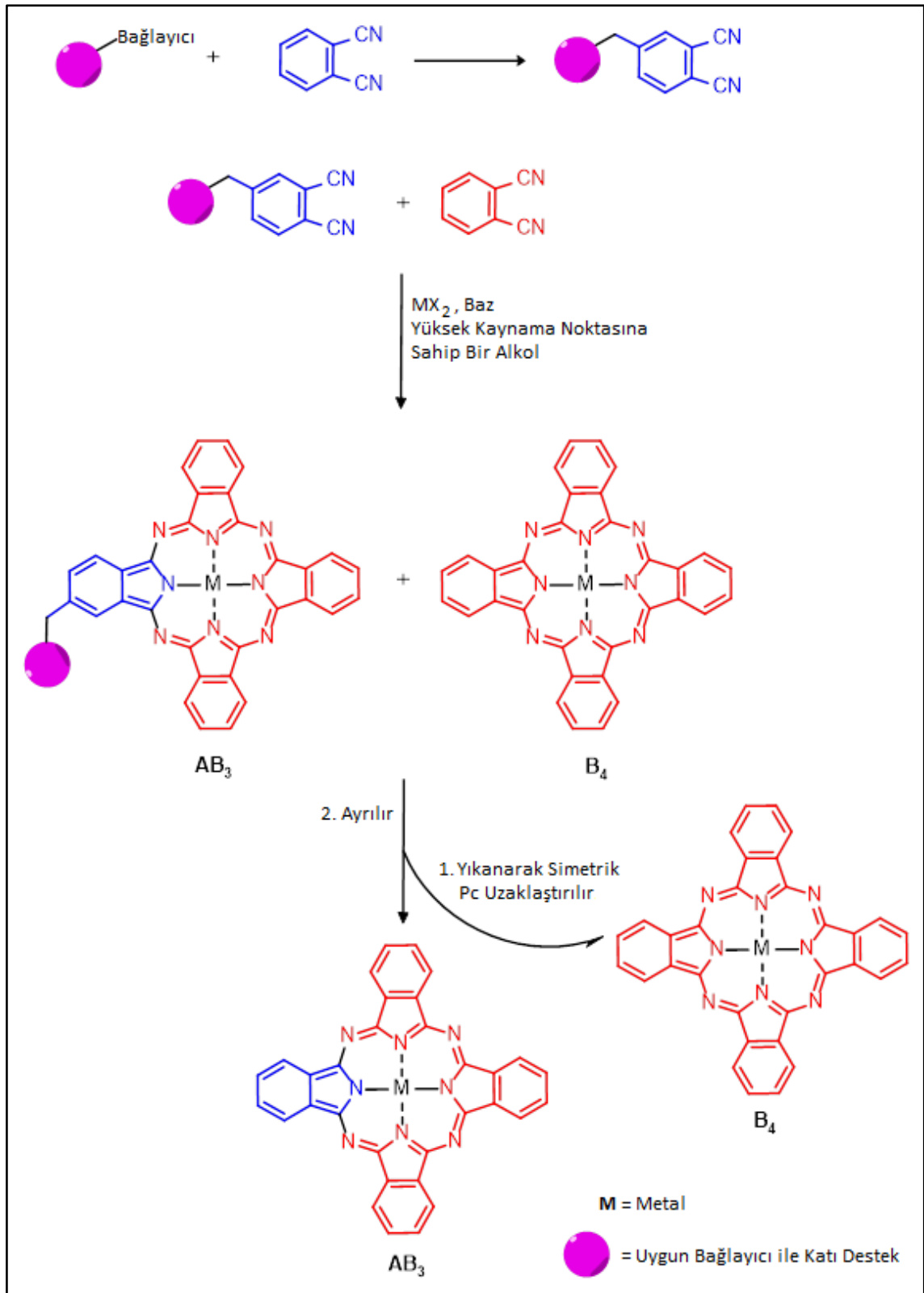


Şekil 2.6 Asimetrik ftalosiyeninlerin tipleri ve gösterimleri [36]

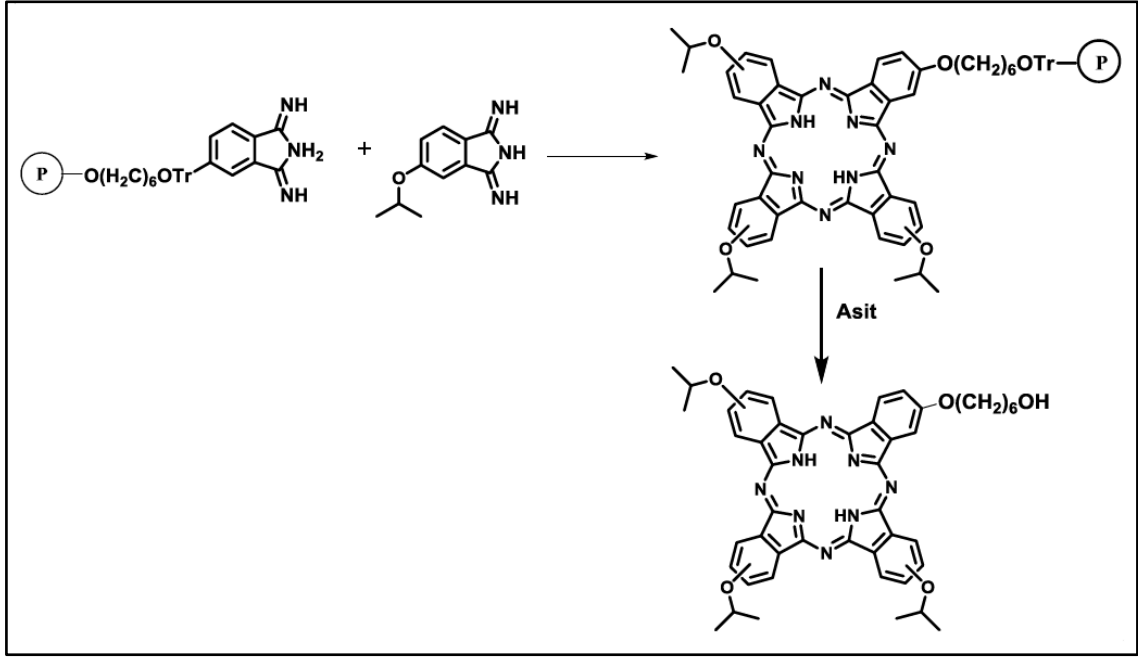
Asimetrik ftalosiyeninlerin genel olarak dört farklı sentez yöntemi kullanılmaktadır. İlk yöntem olan istatistiksel kondenzasyon yöntemi en çok tercih edilen yöntemdir.

İki farklı süstitüe grup içeren ftalonitril veya iminoizoindolin bileşğinin farklı oranlarda muamele edilerek istatistiksel reaksiyonun gerçekleştirilmesi esasına dayanmaktadır. Detaylı olarak Bölüm 2.1.2.1’de anlatılmıştır.

Polimer destek yöntemi olan ikinci yöntemde asimetrik ftalosiyeninler (Şekil 2.7), fonksiyonel grup içeren bir çözünmeyen polimer zinciri üzerine bağlanan bir ftalonitril ile farklı bir fonksiyonel grup içeren diğer bir ftalonitrilin kondenzasyonu ile oluşur. 1982’de Leznoff ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntem sadece A₃B tipi asimetrik ftalosiyeninlerin hazırlanması için kullanılmıştır. Bu reaksiyon sonucu iki ana ürün (A₄ ve A₃B) oluşur. Reaksiyon karışımı organik çözücülerle yıkandığında A₄ tipi simetrik ftalosiyenin çözünürken, çözünmeden kalan kısım A₃B tipi asimetrik ftalosiyeninine bağlı olduğu polimerdir. Bu polimer üzerine süstitüe edilmiş A₃B tipi asimetrik ftalosiyenin asit ile reaksiyona sokulduğunda polimerik kısım kopar ve A₃B tipi asimetrik ftalosiyenin çözünürken, polimerik kısım çözünmeden kalır. Oluşan ftalosiyeninler bu şekilde serbest hale getirilebildiği gibi istenirse polimer zincir üzerinde de kalabilir (Şekil 2.8) [38].

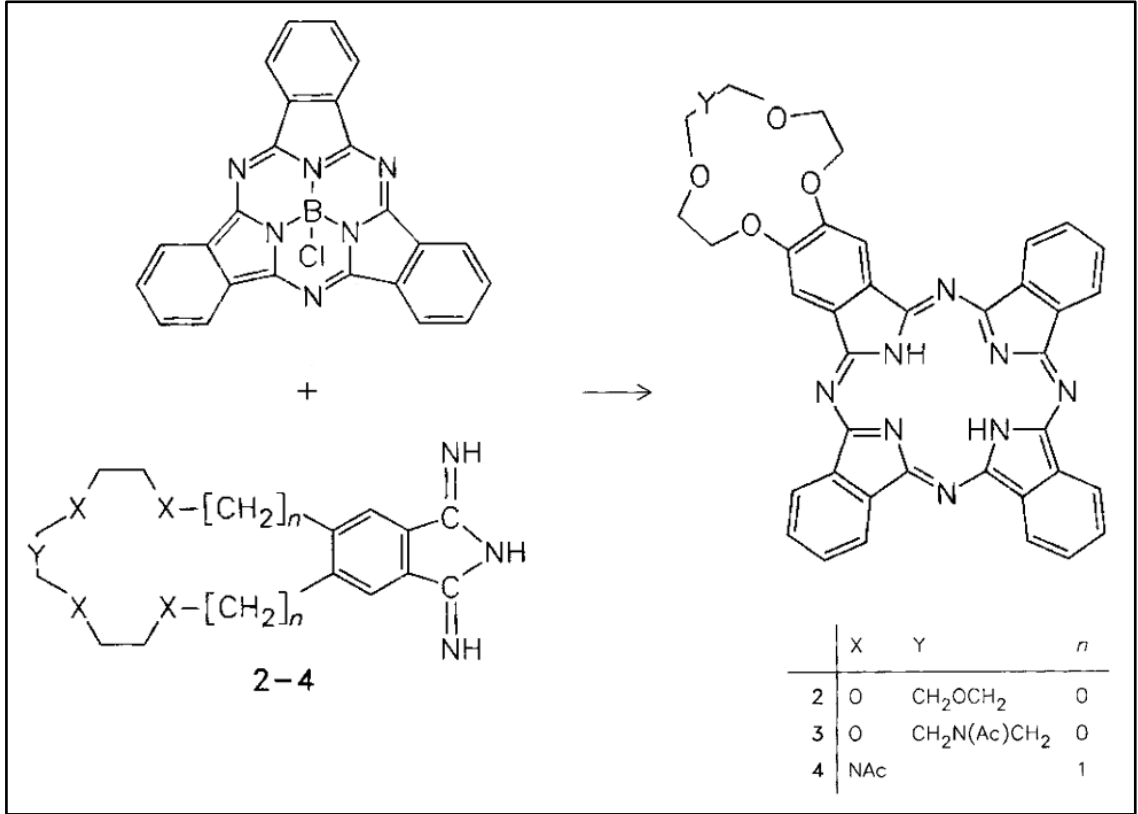


Şekil 2.7 Polimer destek yöntemiyle A₃B tipi asimetrik ftalosiyanınin sentez şeması [39]



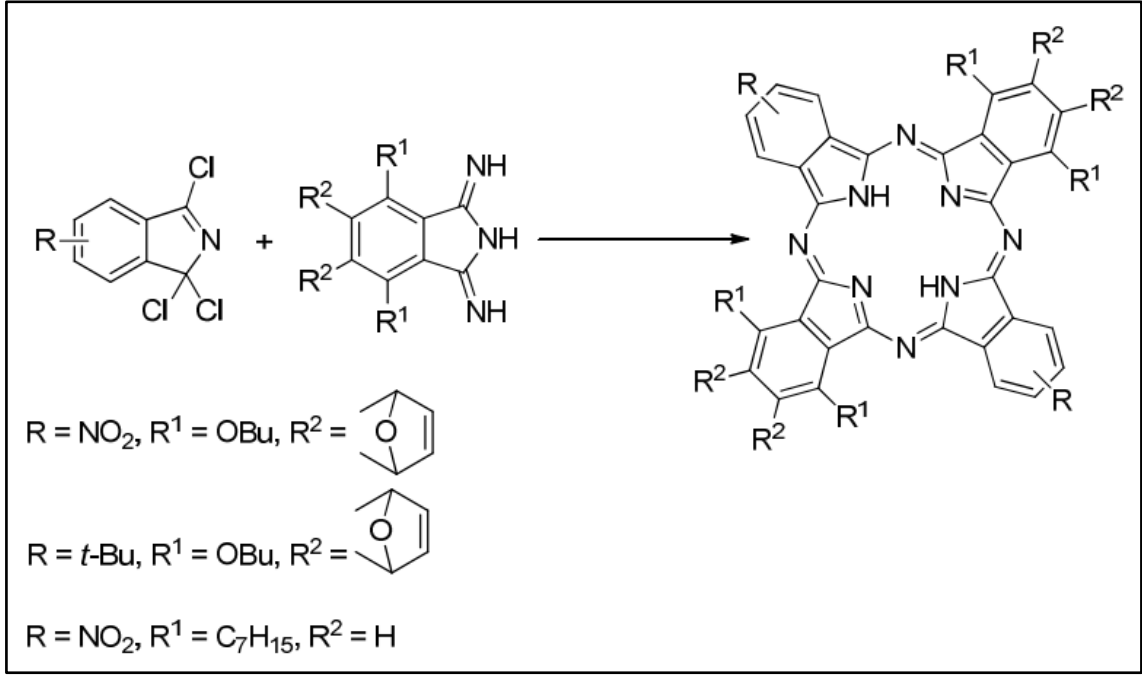
Şekil 2.8 Polimer destek yöntemiyle sentezlenen A₃B tipi asimetrik ftalosiyanın sentezinin örneği

Asimetrik ftalosiyanınların yukarıda bahsedilen sentez yöntemlerine alternatif olan üçüncü yöntemde, ftalonitril bileşiğinin bor halojenürleri (BX₃) ile kondenzasyonu sonucu elde edilen makrosiklik molekül olan subftalosiyanın (Sub-Pc) bileşiği kullanılır. Subftalosiyanınlar, en küçük ftalosiyanın analoglarıdır. Subftalosiyanınin, farklı süstitüe grup içeren bir iminoisoindolinin fazlasıyla (yaklaşık yedi katı), dimetilsülfoksit:1-kloronaftalen (2:1) çözücü karışımında, diklorobenzen ya da DMAE içerisinde 80-90 °C'de karıştırılması sonucu AB₃-tipi asimetrik ftalosiyanınlar oluşur. AB₃ tipi asimetrik ftalosiyanınlar Sub-Pc'nin halka genişlemesi reaksiyonu ile hazırlanabilirler (Şekil 2.9) [40-41].



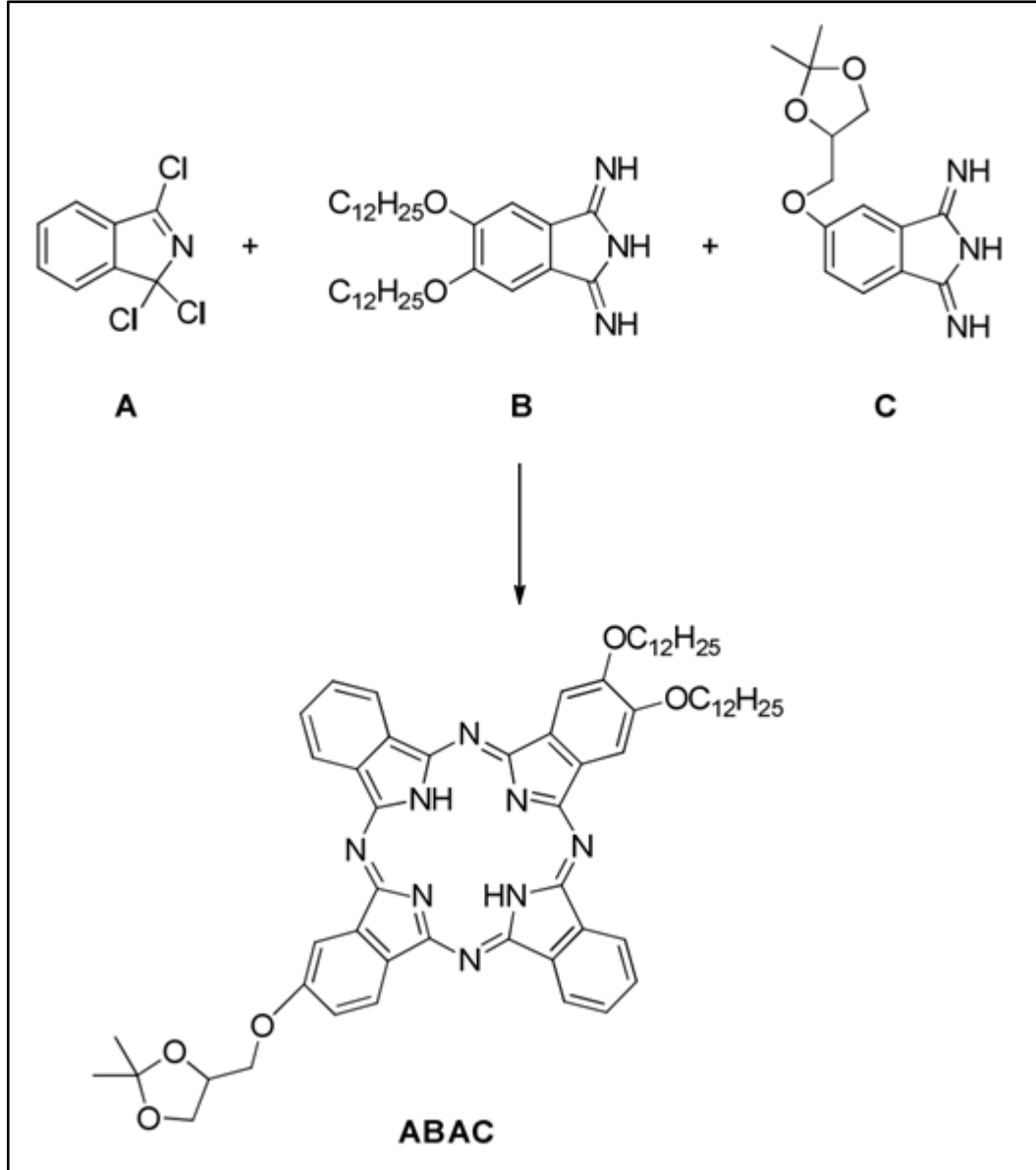
Şekil 2.9 Subftalosiyenin genişlemesi yöntemi ile metalsız AB₃ tipi asimetrik ftalosiyenin sentezinin örneği [41]

Asimetrik ftalosiyaninlerin sentez yöntemlerinden dördüncüsünde ise, 1,3-diiminoizoindolin türevi ile 1,3,3-trikloro-1H-izoindolin bileşiğinin (1:1 oranında) oda sıcaklığında reaksiyonu sonucunda A₂B₂ tipi (yarı simetrik) asimetrik ftalosiyanin sentezi gerçekleştirilir (Şekil 2.10) [42].



Şekil 2.10 ABAB tipi asimetrik ftalosiyanın sentezinin örneği

Bu sentez yöntemlerine ek olarak diğer bir tip olan ABAC tip asimetrik ftalosiyanınların sentezi için ise; 1,1,3-trikloro-1H-izoindol (A), iki farklı 4,5- (B) ve 4- (C) süstitüe 1,3-diiminozoidolinin çapraz kondenzasyonu ile ilk defa 2009 yılında sentezlenmiştir. A, B, C sırasıyla 6:1:2 oranları ile reaksiyona konulduğunda ABAC tipi asimetrik ftalosiyanın (Şekil 2.11) ve ACAC tipi (yarı simetrik) asimetrik ftalosiyanın ürünleri oluşmuştur. Reaksiyon sonunda saflaştırma için kolon kromatografi kullanılarak kolaylıkla % 9.0 verimle ABAC ürünü elde edilmiştir [43].

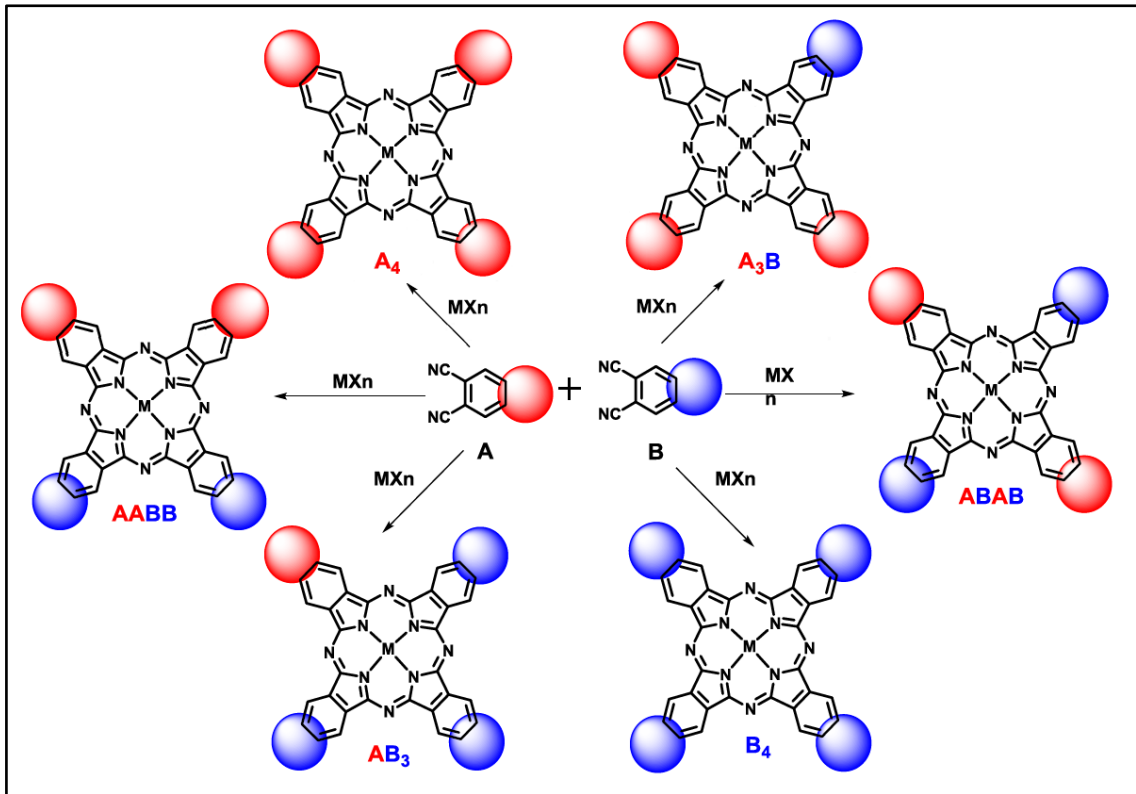


Şekil 2.11 ABAC tipi asimetrik ftalosiyanın sentezinin örneği

2.1.2.1 İstatistiksel Kondenzasyon Metodu ile Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi

Asimetrik ftalosiyanın elde edilmesinde en eski ve en çok kullanılan yol diiminoizoindolin veya ftalonitril karışımının siklotetramerizasyonudur. Teorik olarak iki farklı ftalonitril kullanıldığında 6 farklı ürün elde edilir. Bunlar simetrik (A_4 veya B_4), asimetrik (A_3B , B_3A) ve asimetrik ($AABB$, $ABAB$) ftalosiyanın bileşikleridir (Şekil 2.12) [44]. Farklı sübstitüent grubu içeren iki tane başlangıç maddesinin (A ve B) birbirine göre oranları kontrol edilerek hedeflenen asimetrik ftalosiyanın daha iyi verimle üretilebilir. Bu tip reaksiyonlarda stokiyometri çok

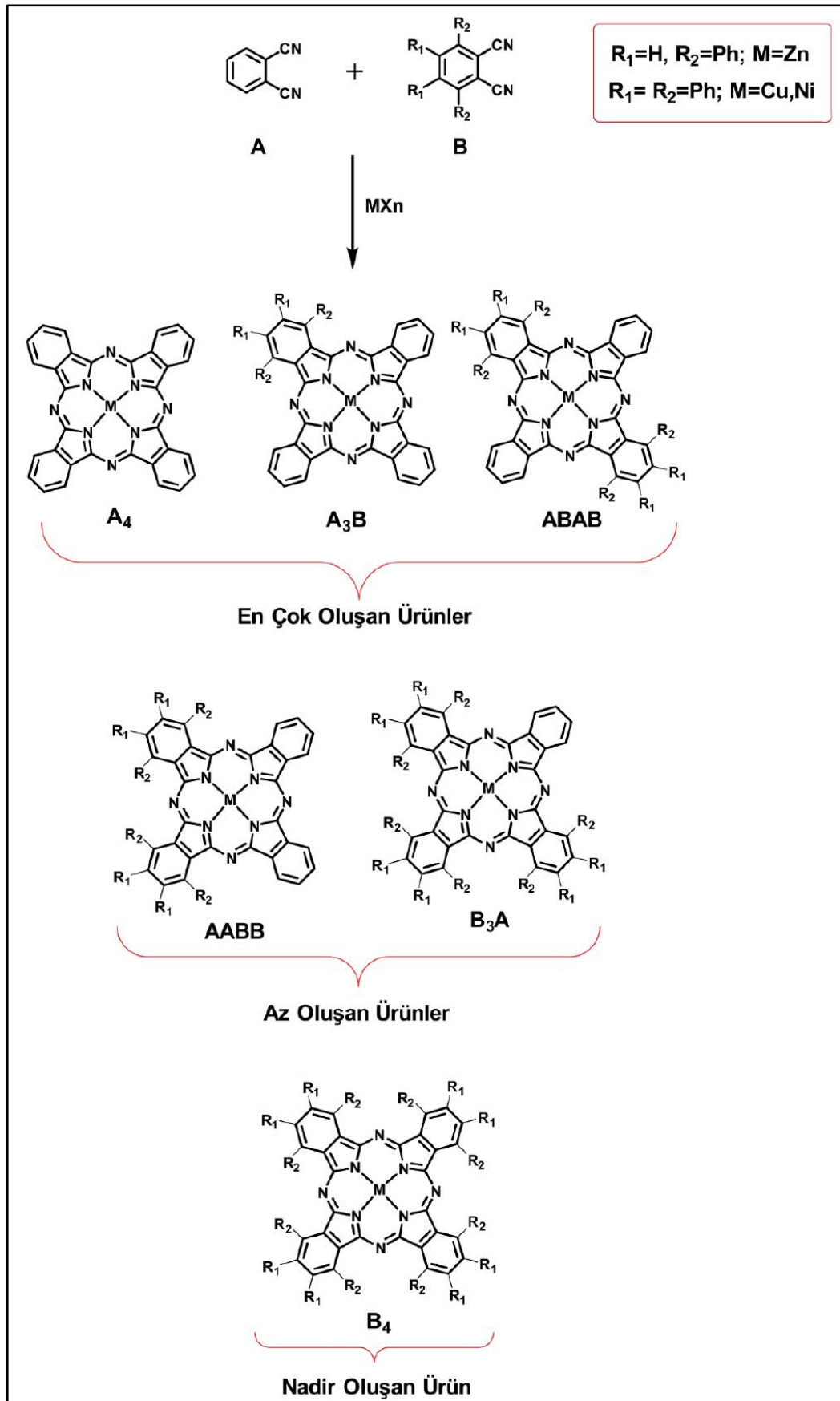
önemlidir ve genellikle 3:1 molar oranlarda bir reaktanın aşırısı kullanılır. Böylece, reaktanın fazlalığından dolayı büyük miktarda ftalosiyanin oluşmasına rağmen istenilen A_3B tipi asimetrik ftalosiyanin sentezlenmiş olur. Unutulmamalıdır ki, bir A_3B tipi asimetrik ftalosiyanin bileşiği hedeflendiğinde, başlangıç maddelerinin (ftalonitril veya 1,3-diiminoizoidolin) stokiyometrisinin ve reaktivitesinin dikkate alınması gerekir. Elde edilmek istenen asimetrik ftalosiyanin bileşiği bu karışımın arasından uygun kromatografik yöntemlerle reaksiyon karışımından ayrılabilir. Bu nedenle, asimetrik ftalosiyanin sentezinde elde edilen ftalosiyaninler arasında kromatografik özelliklerinin farklı olması gerekir.



Şekil 2.12 İstatistiksel kondenzasyon metodu ile asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi [36]

İstatistiksel kondenzasyon yönteminin geliştirilmesiyle oluşturulan sterik engel yönlendirmesi etkisi ile farklı çalışmalarda bu yöntem uygulanmıştır. Bu çalışmalar sonunda görülmüştür ki, iki farklı ftalonitril veya 1,3-diiminoizoidolinden (B) bir tanesinin 3,6- pozisyonlarına rijit özelliği olan bir sübstitüent takılmalıdır. Bu

durumda, A ve B 1:1 oranında reaksiyona sokulduğunda 3,6 pozisyonlardaki (B) rijit sübstitüentlerin sterik engeli nedeniyle B₄, AB₃ ve AABB bileşiklerinin oluşumu azalırken, A₄, A₃B ve ABAB bileşiklerinin oluşumu artar (Şekil 2.13) [45].



Şekil 2.13 Sterik engel yönlendirmesi etkisi ile asimetric ftalosiyanın sentezi [36]

Bu yöntemin önemli avantajı, 3 ve 6 pozisyonlarındaki hacimli rijit sübstitüentli hedef bileşiklerinin basit kromatografik yöntemlerle kolayca saflaştırılabiliyor olmasıdır.

Eğer 3,6 pozisyonları için sübstitüent olarak n-alkil grupları kullanılırsa, bu gruplar AB₃, B₄ ve AABB tipi ftalosiyeninlerin oluşumunu engelleyecek gruplar değildir.

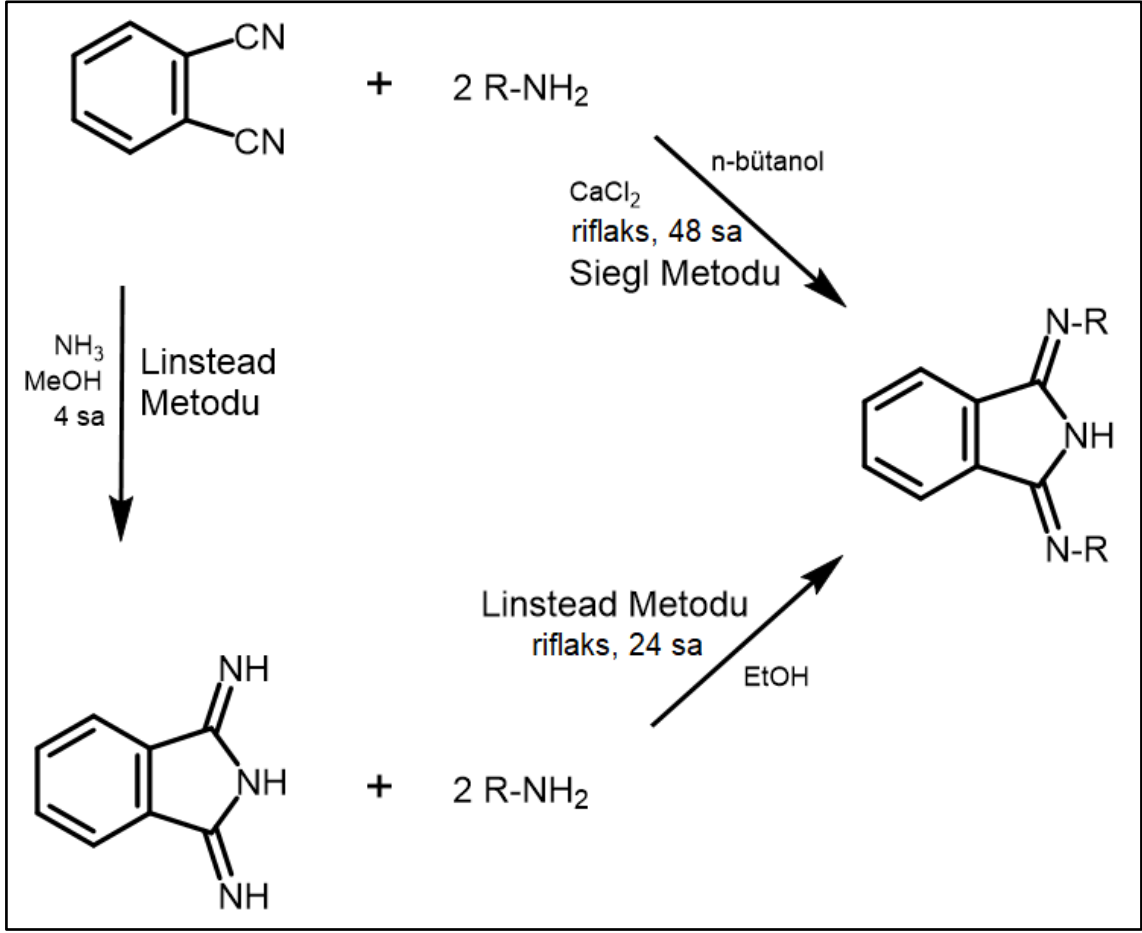
2.1.3 Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyeninler, yapısının aydınlatılmasından bu yana mükemmel mavi-yeşil rengi, yüksek boyama gücü, ışığa karşı dayanıklı olması, kimyasal kararlılığı ve pek çok çözücüde çözünmesi nedeniyle endüstriyel renklendirici olarak pigment ve boyar madde, baskı, mürekkep, tekstil ve kağıt sanayisinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Ftalosiyenin bileşiklerinden biri olan ve Manastır Mavisi (Monastral Blue) adıyla ticari olarak satılan bakır ftalosiyenin (CuPc) bileşiği 1935 yılında ilk kez endüstriyel olarak üretilmiştir [46]. Ftalosiyenin üretiminin % 95'i renk verici madde olarak kullanılmaktadır [47].

Ftalosiyenin bileşikleri birçok metal ile koordinasyon yapabildiği için kullanılan metallerin özelliklerine göre katalizör etkisi gösterebilir. Özellikle redoks aktif metalleri içeren ftalosiyeninler birçok önemli kimyasal reaksiyonda katalizör olarak görev almaktadır. Bu özelliğine ek olarak, makrohalkanın koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle ve yapıya farklı sübstitüentlerin bağlanmasıyla elektrokromik, elektriksel iletkenlik, fotoiletkenlik, fotovoltaiik, foto uyarıcı ve ışık absorpsiyonu gibi özelliklerini endüstri alanına taşımak mümkündür [32, 48-49].

Başta lantanid bisftalosiyeninler olmak üzere ftalosiyeninler ve metal kompleksleri, yarı optik, iletkenlik, elektriksel ve redoks özellikleri nedeniyle sensör uygulamalarında kullanımı yaygındır [50].

Günümüzde bahsedilen bu kullanım alanlarına ek olarak özellikle asimetrik ftalosiyeninlerin non-lineer optik, fotodinamik terapi, boya duyarlı güneş pilleri (Şekil 2.14) gibi alanlarda kullanımı, bu tip ftalosiyeninlerin son yıllarda önem kazanmasına ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılmasına neden olmuştur [51-52].



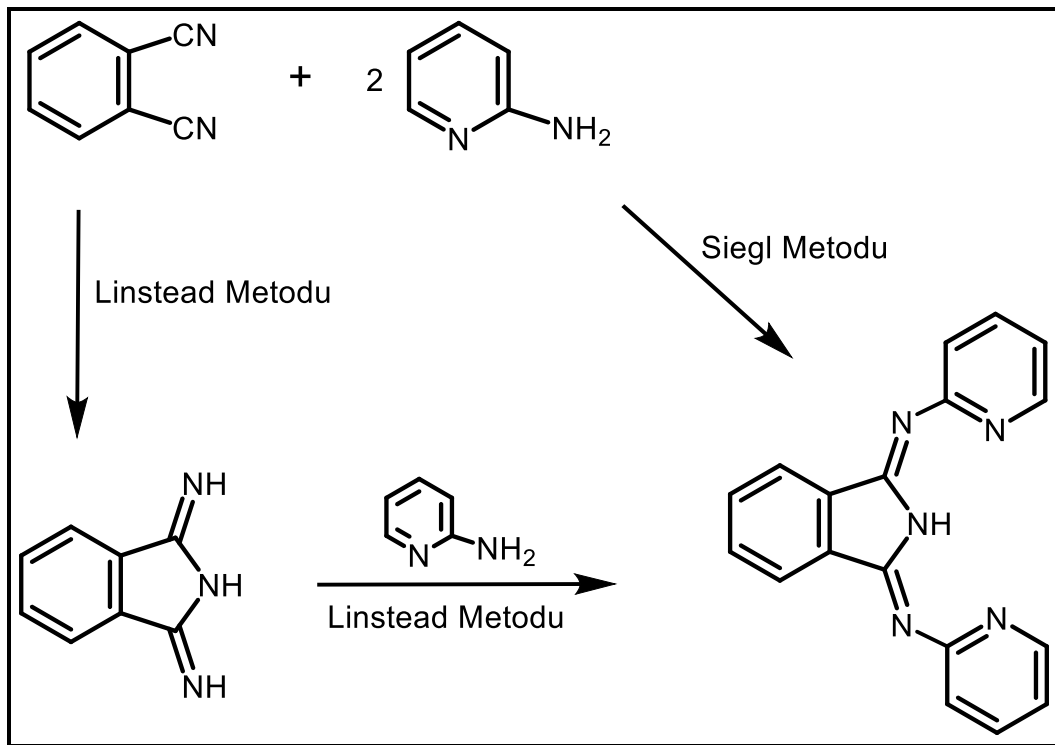
Şekil 2.15 Bis(R-imino)izoindolinlerin sentez yöntemi

Tek basamaklı Siegl metoduna göre, ftalonitril ile amin türevleri CaCl_2 katalizörü varlığında n -bütanol gibi kaynama noktası yüksek olan bir çözücü içerisinde 48 saat boyunca kaynatılarak gerçekleştirilir. Lewis asidi olarak CaCl_2 'ün kullanılmasının nedeni metal merkez ile ftalonitrilin azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin etkileşmesi sonucu $\text{C}\equiv\text{N}$ bağının R grubunun nükleofilik saldırısına karşı daha aktif hale gelmesidir.

Linstead'in iki basamaklı yöntemine göre ise, ftalonitril bileşiği birinci basamakta çözücü olarak metanol ve katalitik etki olarak sodyum metoksit varlığında içerisinden amonyak gazı geçirilerek kaynama sıcaklığında kaynatılarak 1,3-diiminoizoindolin (DII) bileşiğine dönüştürülmek zorundadır. İkinci basamakta, oluşan DII ile çeşitli amin türevleri 24 saat boyunca etanol içerisinde kaynatılmaktadır.

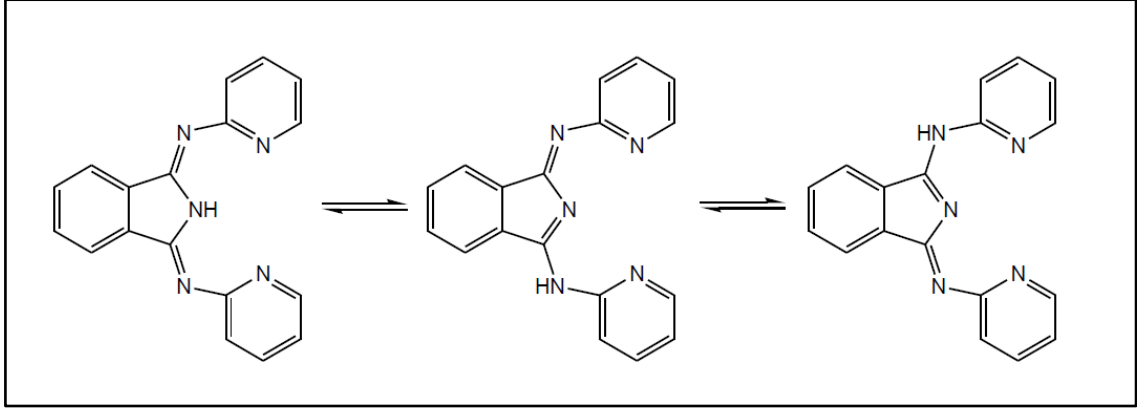
Bis(R-imino)izoindolinlerin sentezinde kullanılan diğ er bir yöntem ise, kuru reaksiyon yöntemi olan füzyon reaksiyonudur. Kuru kuruya reaksiyon yöntemi çok az tercih edilmektedir. Bu yöntem ile ftalonitril bileşiği 180-190  C gibi yüksek bir sıcaklıkta amin türevleri ile füzyon reaksiyonu gerçekleştirilir. Görüldüğü gibi, Siegl yönteminin bir modifikasyonudur. Ancak, bu yöntem solvent gerektirmemesi, reaksiyon süresi daha kısa olması (ortalama 18 saat) ve verimin % 80'nin üzerinde olması gibi avantajlara sahiptir [59-60].

 nemli bir 1,3-bis(2-arilimino)izoindolin türevi olan 1,3-bis(2-piridilimino)izoindolin (BPI) bileşiği ilk olarak 1952 yılında Elvidge ve Linstead tarafından iki basamaklı bir yöntemle sentezlenmiştir. Birinci basamakta amonyakla ftalonitril paslanmaz çelikten yapılmış otoklav içerisinde ısıtılarak 1,3-diminoizoindolin elde edilmiştir. İkinci basamakta 2-aminopiridin ile 1,3-diminoizoindolinin reaksiyonu sonucu BPI sentezlenmiştir. Daha sonra 1976 yılında Siegl, 1,3-bis(2-piridilimino)izoindolini ftalonitril ve 2-aminopiridin'in (1:2 mol oranında) n-bütanol içerisinde tek basamaklı kondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde etmeyi başarmıştır (şekil 2.16) [61-63].



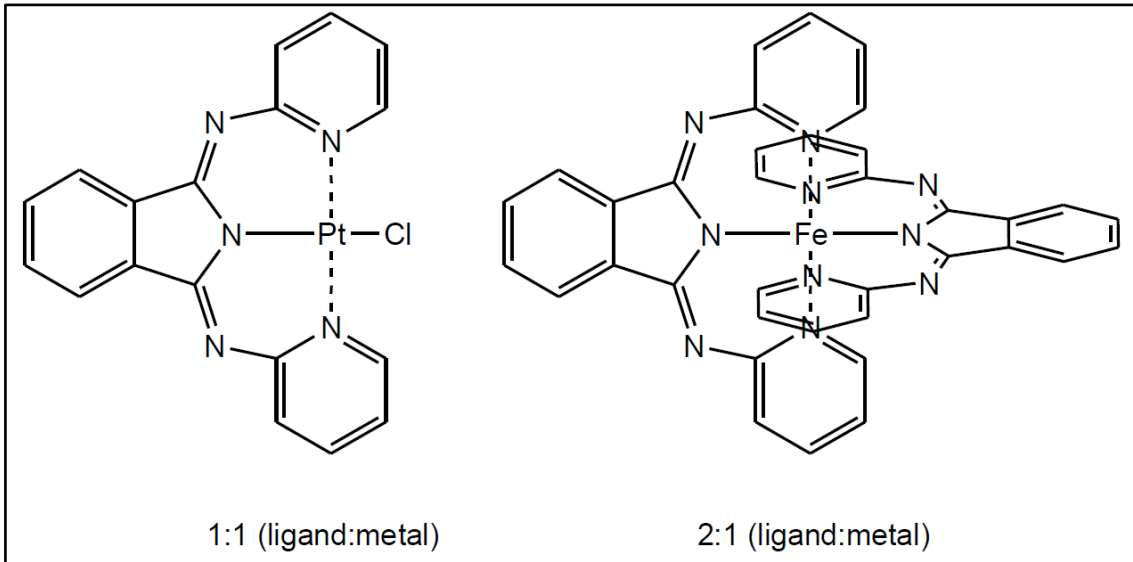
şekil 2.16 1,3-bis(2-piridilimino)izoindolinin sentez yöntemleri

1,3-bis(2-piridilimino)izoindolinler, N-H grubundaki hidrojen atomunun imin azotları üzerine kayması sonucu üç farklı tautomere sahiptir (Şekil 2.17) [62].



Şekil 2.17 1,3-bis(2-piridilimino)izoindolinde tautomerik formlar

1,3-bis(2-arilimino)izoindolinler, üç dişli bir ligand olarak birçok metal iyonuyla, metal iyonunun koordinasyon sayısı ve geometrisine bağlı olarak 1:1 veya 2:1 (ligand:metal) oranında kompleksler oluşturmaktadır (Şekil 2.18) [64-66].



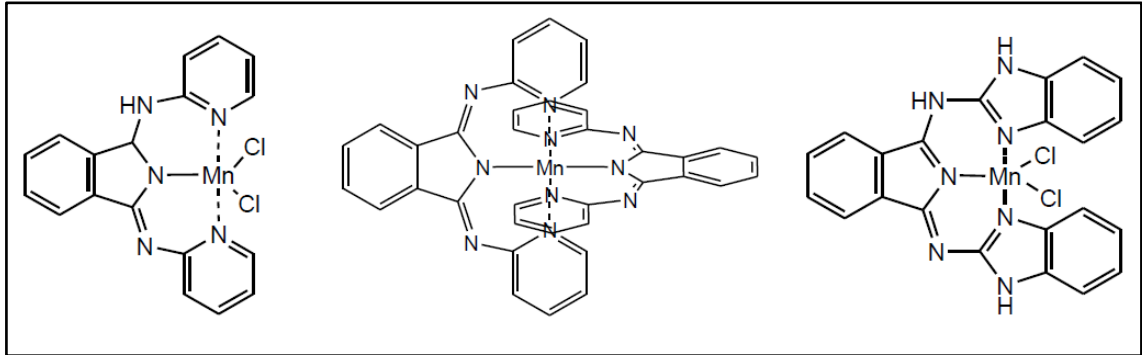
Şekil 2.18 1,3-bis(2-piridilimino)izoindolinin platin ve demir kompleksinin yapısı

2.2.1 1,3-bis(2-arilimino)izoindolinlerin Kullanım Alanları

1,3-bis(2-arilimino)izoindolinler ve onların metal kompleksleri, sentez ve modifikasyonunun kolaylığı ve termal kararlılıklarından dolayı birçok uygulama alanında kullanılabilme potansiyeline sahiptirler [67-71]. Bununla birlikte, literatür incelendiğinde 1,3-bis(2-arilimino)izoindolato-metal komplekslerinin katalitik özelliklerinin ağırlıklı olarak incelendiği görülecektir [72-74].

1,3-bis(2-arilimino)izoindolato-metal komplekslerinin ilginç bir özelliği katalaz ve süperoksit dismutaz aktiviteye sahip olmalarıdır. Vücudun serbest radikallere karşı savunma olarak ürettiği antioksidanlar; katalaz, süperoksit dismutaz (SOD) gibi enzimlerdir. Süperoksit dismutaz enzimi toksik süperoksit ($O_2^{\cdot-}$) radikalının moleküler oksijen veya hidrojen perokside dismutasyonunu sağlarken, katalaz enzimi hidrojen peroksidin su ve oksijene ayrılmasını sağlayarak hücrelerin reaktif oksijen türlerinin (ROS) zararlı etkilerinden korunmasını sağlar [29,53].

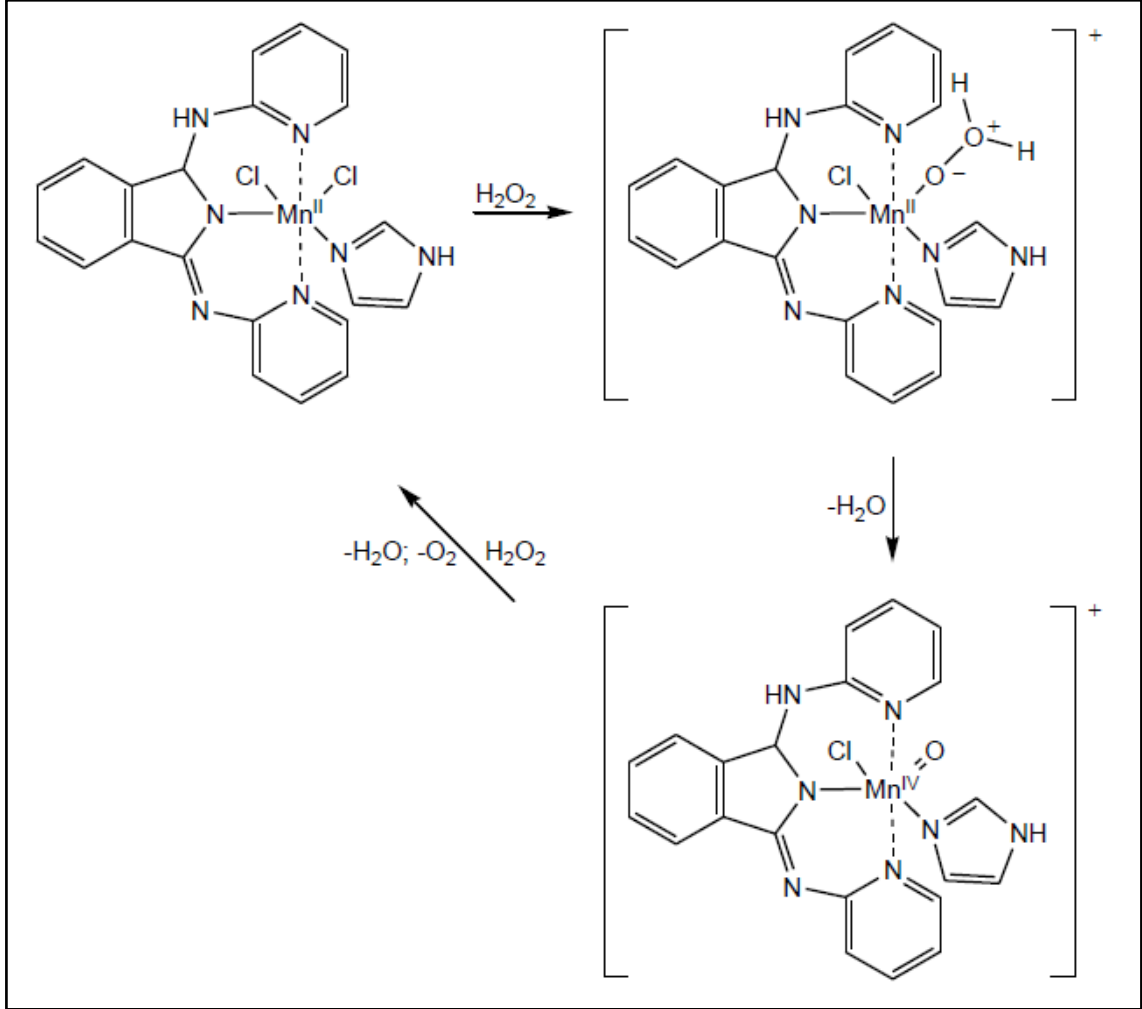
G. Speier ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda 1,3-bis(2-arilimino)izoindolin Mn(II) komplekslerinin yapay katalaz enzimi olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Şekil 2.19) [75-78].



Şekil 2.19 Katalaz aktivite gösteren 1,3-bis(2-arilimino)izoindolinin Mn(II) komplekslerinin yapısı

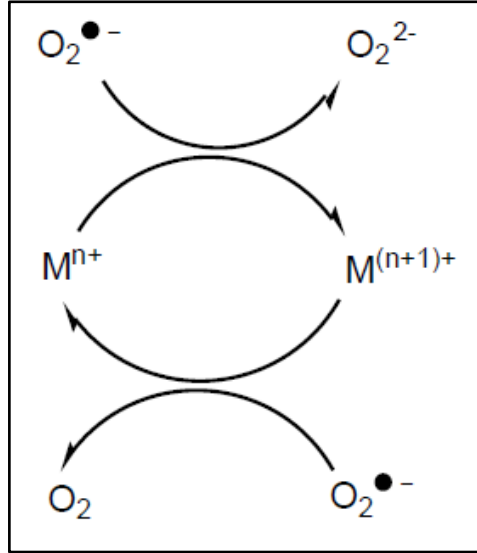
1,3-bis(2-piridilimino)izoindolinin Mn(II) kompleksinin katalaz aktivitesi, su ve asetonitril içerisinde ve N-donör bir baz varlığında (imidazol, 1-metil imidazol veya piridin gibi) gerçekleştirilmiştir. Mn(II) kompleksinin katalaz aktivitesinin asetonitril içerisinde düşük olduğu, N-donör baz ilavesi ile arttığı gözlemlenmiştir

(Şekil 2.20). Ayrıca gerçekleştirilen kinetik çalışmaları hidrojen peroksitin su ve moleküler oksijene ayrışma hızının N-donör bazı ve katalizör konsantrasyonundaki artış ile doğru orantılı olduğunu göstermiştir. Son olarak katalitik aktivitenin çözeltinin pH'ına bağlı olarak da değiştiği rapor edilmiştir [77].



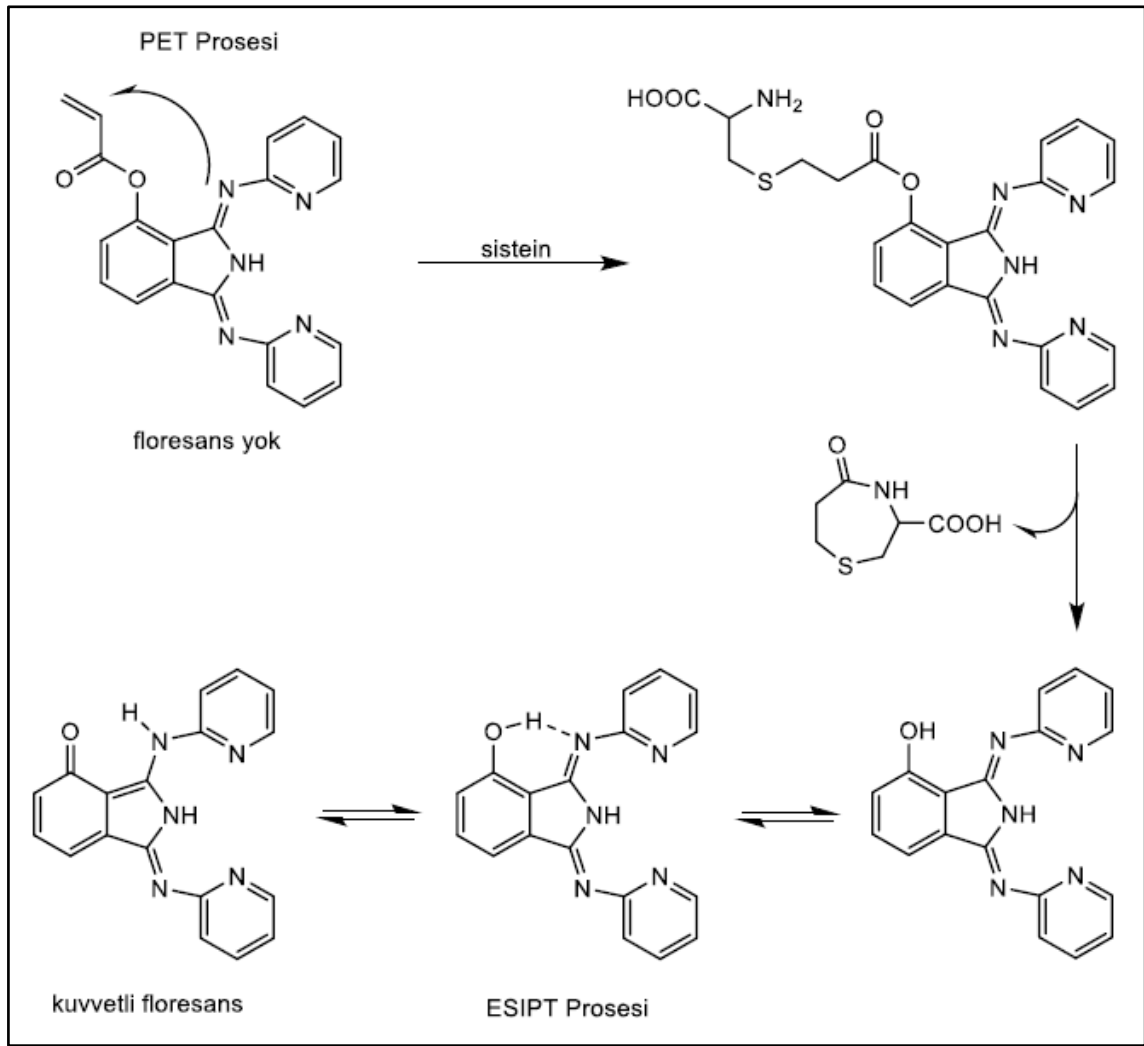
Şekil 2.20 Hidrojen peroksit'in disproporsiyonlaşma reaksiyonu için önerilen mekanizma

Aynı grup tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda Cu(II), Fe(II) Mn(II) ve Ni(II) metal iyonlarını içeren 1,3-bis(2-arilimino)izindolinlerin süperoksit dismutaz aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir [59, 79-80]. Süperoksit dismutaz (SOD) enzimlerinin süperoksit radikalini peroksit ve moleküler oksijene dönüştürmesi ile ilgili katalitik çevrim Şekil 2.21'de gösterilmiştir.



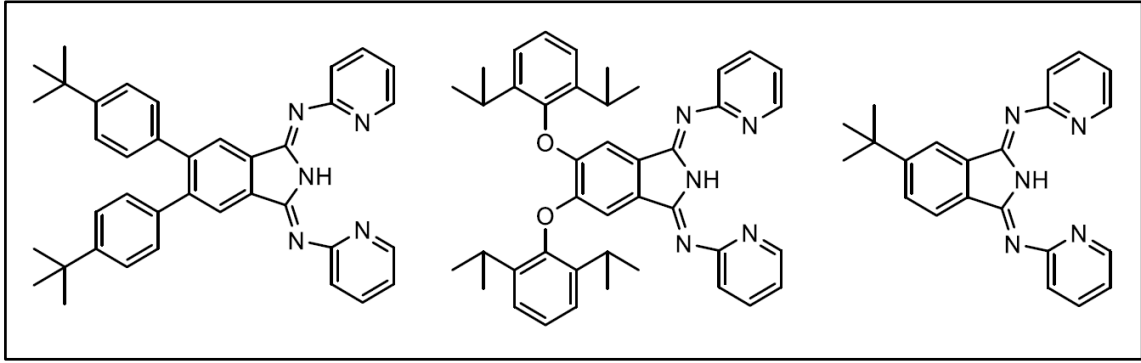
Şekil 2.21 Süperoksit dismutaz (SOD) enzimlerinin süperoksit radikalini peroksit ve moleküler oksijene dönüştürmesi ile ilgili katalitik çevrim [79]

Bu kullanım alanlarının haricinde de, Liu ve arkadaşları gerçekleştirdikleri bir çalışmada biyolojik tiyollerin (sistein, homosistein gibi) tespit edilmesinde 1,3-bis(2-piridilimino)izoindolin bileşiklerini floresan sensör olarak kullanmışlardır (Şekil 2.22) [81].



Şekil 2.22 Akrilat süstitüe BPI ve sistein arasındaki tepkime için önerilen mekanizma

1,3-bis(2-piridilimino)izoindolinler ile ilgili gerçekleştirilen başka bir çalışmada bu bileşiklerin kristallerinin çift kırınım özelliği gösterilmiştir (Şekil 2.23) [82].



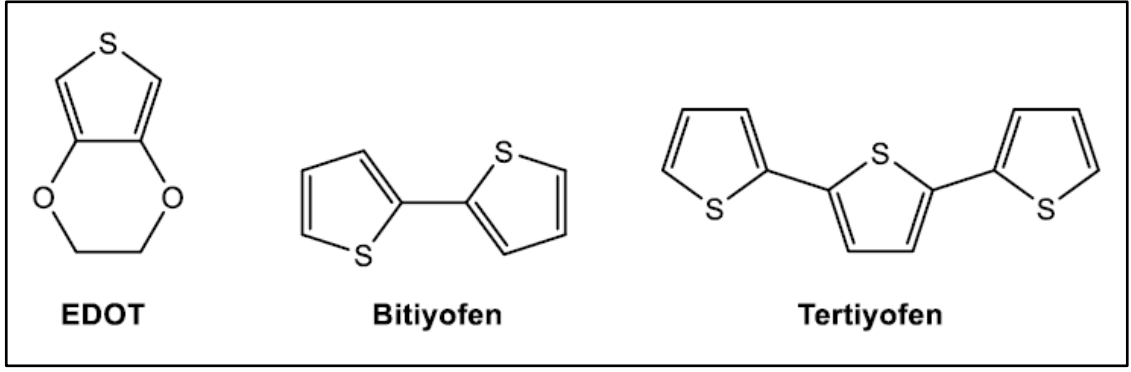
Şekil 2.23 Çift kırınım özelliğine sahip BPI türevleri

2.3 Politiyofen Esaslı Metallopolimerler

Metal içeren polimerler veya metallopolimerler sentetik olarak metal merkezlerini organik polimerlere dahil eden, böylece geleneksel anorganik ve organik malzemelerin faydalı özelliklerinden yararlanan eşsiz bir hibrit malzeme sınıfıdır. Metallopolimerler, Sn ve Pb gibi baş grup metalleri, geçiş metalleri (Fe, Ir, Pt gibi) veya lantanidleri (Eu gibi) metal merkezleri olarak içerebilirler. Metaller ya polimer ana zincirinde ya da yan grup yapısında bulunabilir. Metal içeren polimerler, güneş pili, kimyasal sensör, katalizör, ışık yayan cihazlar gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadırlar [83].

Geçiş metali içeren politiyofen türevleri, kovalent olarak bağlı geçiş metali kompleksleri içeren iletken polimerleri de kapsayan önemli bir malzeme grubudur. Bu malzemeler, metal komplekslerinin elektronik, optik ve katalitik özelliklerinin, elektropolimerizasyon tekniği ile elektrot yüzeyinde oluşturulabilecek bir polimerik film içerisine dahil edilmesine imkan verdikleri için özellikle ilgi çekicidirler. Geçiş metali kompleksleri içeren polimer modifiye elektrotlar, sensör, elektrokataliz ve elektrokromizm gibi farklı amaçlar için kullanılabilir.

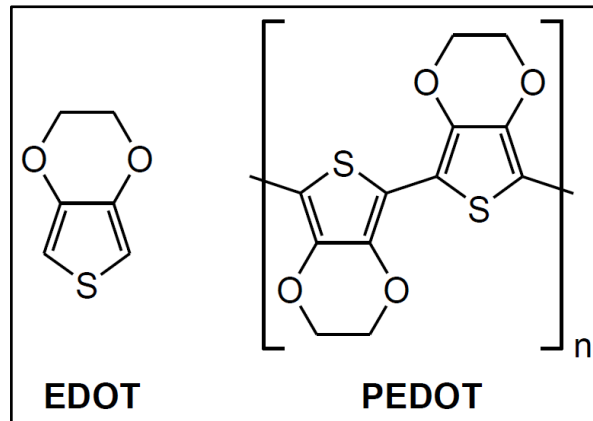
Eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı iletken polimerler son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Tiyofen ve türevleri (3,4-etilendioksitiyofen (EDOT), bitiyofen, tertiyofen) kararlı, iletken ve kolay elektropolimerize oldukları için özellikle ilgi çekicidirler (Şekil 1.1). Metallerin bu sistemlere dahil edilmesi potansiyel uygulamaların daha da genişletilmesini sağlar. İletken metallopolimerlerde yaygın olarak kullanılan tiyofen türevleri aşağıda verilmiştir (Şekil 2.24) [84].



Şekil 2.24 İletken metallopolymerlerde yaygın olarak kullanılan tiyofen türevleri

2.3.1 Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)

PEDOT en iyi bilinen π -konjuge iletken polimerlerden biridir. PEDOT yüksek iletkenliği ve mükemmel kararlılığı nedeniyle son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaya başlanmıştır. 1980 yıllarında, Almanya’da bulunan Bayer AG araştırma laboratuvarındaki bilim insanları tarafından Şekil 2.25’de gösterilen poli-tiyofen türevi olan poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) polimerini sentezlemişlerdir. PEDOT katmanları 300 S/cm yüksek iletkenliğe ulaştığı gibi oksitlenen halinin doplanmasında da olağanüstü kararlılık göstermiştir. PEDOT'un ince kaplandığı zaman yükseltgenmiş hali neredeyse şeffaftır [85].



Şekil 2.25 İletken polimer olan PEDOT ve monomeri EDOT’un yapısı

İletken polimerler arasında yer alan, elektrokromik malzeme yapımında kullanılan ve saydam-mavi arasında çalışan poli(3,4-etilendioksitiyofen) literatürde çok

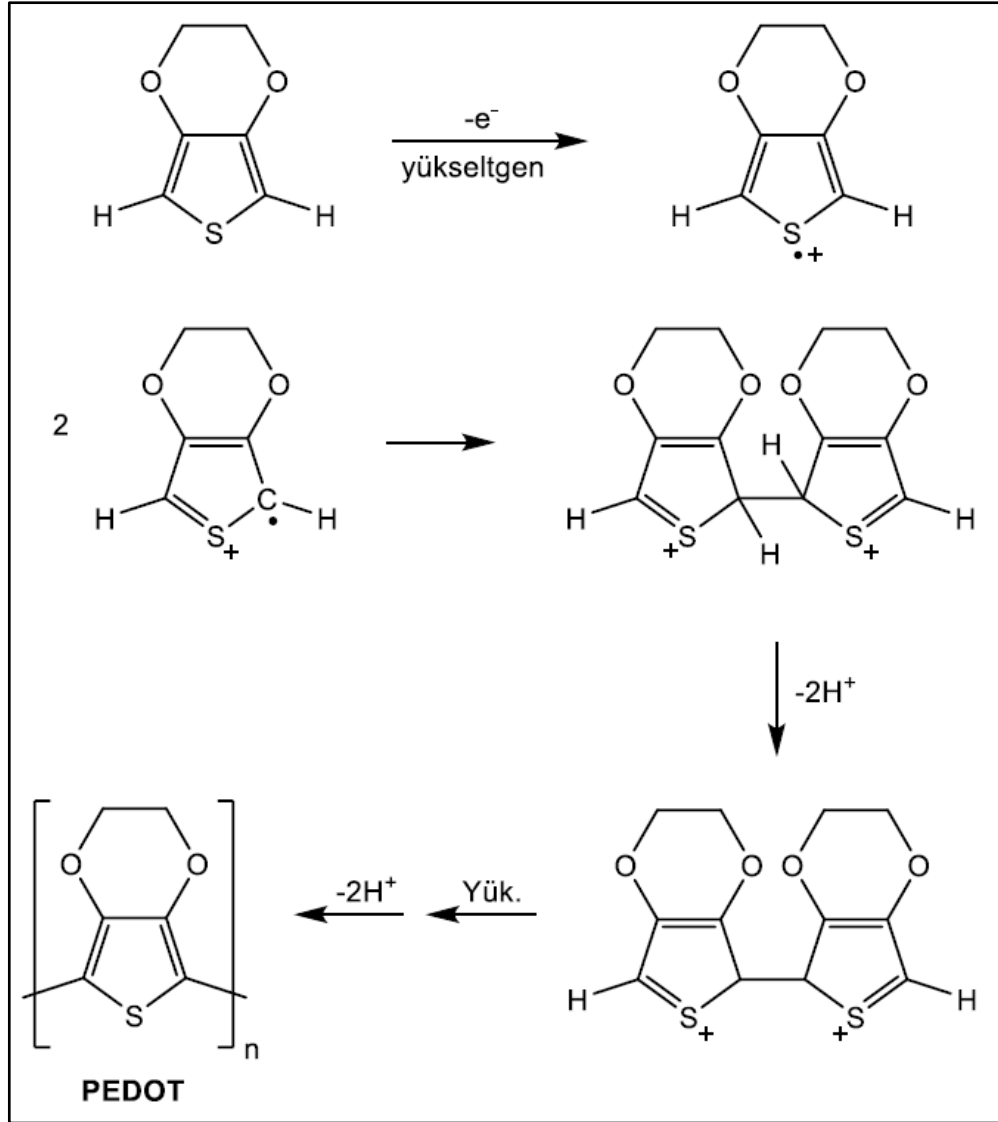
önemli bir yer tutar. İletkenlik özelliğinin yanında, poli(3,4-etilendioksitiyofen)'in diğer önemli özelliği de yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmasıdır. Bu polimerin sentezinde, başlangıç monomeri olarak 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) kullanılmaktadır. EDOT'un etilendioksi grubu üzerinden süstitüsüyonu ile PEDOT'a ilave özelliklerin kazandırılması, elektrokromik malzeme olarak kullanılmasının yanında, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzemelerin sentezini sağlamaktadır [85].

PEDOT ve türevleri, kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyon tekniklerinden herhangi biri kullanılarak elde edilebilir. Bununla birlikte, film kalınlığı ve kalitesinin daha iyi kontrol edilebilmesi nedeniyle elektropolimerizasyon yöntemi çok tercih edilir. Her iki yöntem, Tablo 2.1'de özetlendiğı gibi avantaj ve dezavantajlara sahiptir [86].

Tablo 2.1 Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon tekniklerinin avantaj ve dezavantajları

Polimerizasyon Tekniği	Kimyasal Polimerizasyon	Elektrokimyasal Polimerizasyon
Avantajları	• Büyük ölçekli üretim • İletken polimer omurgasını değiştirmek için daha fazla seçenek • İletken polimer kovalent olarak modifiye edilebilir	• İnce film olarak sentezi mümkün • Kolay sentez • İletken polimerde moleküllerin hapsedilebilmesi • Eř zamanlı katkılama • Kontrol edilebilir film kalınlığı • Yüksek saflık
Dezavantajları	• İnce film halinde elde edememek • Yükseltgen maddenin kullanılması aşırı oksidasyon ve bozunmaya sebep olabilmekte • Safsızlık içermesi • Daha karmaşık sentez	• Polimerik filmi elektrot yüzeyinden çıkarmak zor • Az miktarda üretim • İletken polimerin kovalent olarak modifiye edilebilmesi güçtür

PEDOT'un kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunun mekanizması Şekil 2.26'da verilmiştir [86].



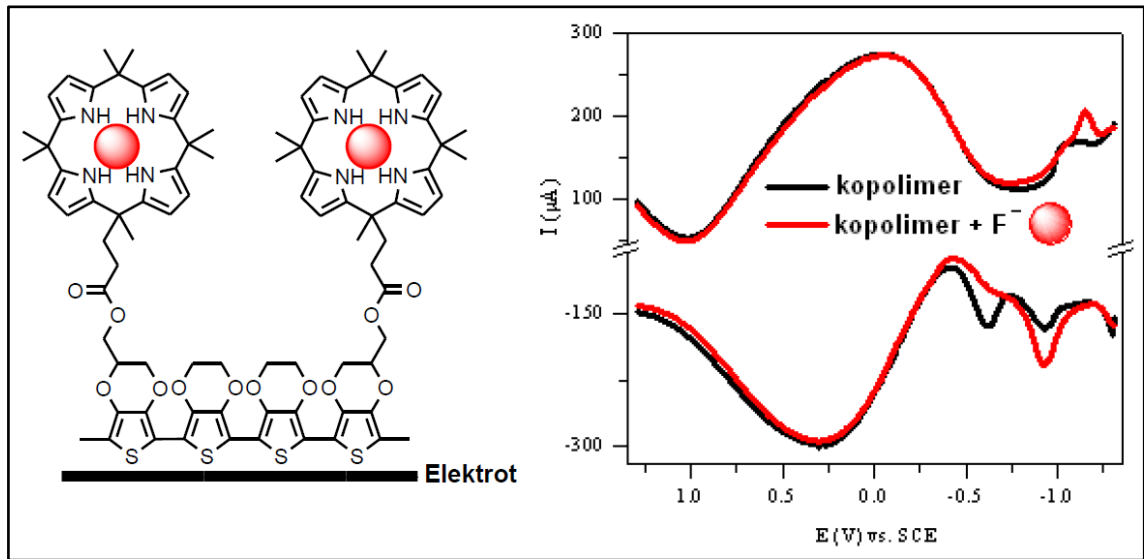
Şekil 2.26 PEDOT'un oluşum mekanizması

2.3.2 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerler son yıllarda biyolojik açıdan öneme sahip moleküller, anyonlar ve katyonların tespitine yönelik kimyasal sensörlerin yapımında kullanılmaktadırlar. Polimerler çoğunlukla sensör cihazlarda stabilite sağlamak için pasif destek veya yapısal malzeme olarak kullanılırlar. Bununla birlikte, iletken polimerler analitin varlığına işaret eden yanıtlara aracılık eden veya ileten etkin

bileşenler olarak rol oynar. Kimyasal sensörler, elektrokimyasal sensörler, gaz sensörler, gravimetrik sensörler ve biyosensörler olarak gruplandırılırken elektrokimyasal sensörler ölçüm biçimlerine göre potansiyometrik, amperometrik ve kondüktometrik olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır. Son yıllarda, PEDOT esaslı yeni elektrokimyasal sensörler ve elektrokimyasal temelli biyosensörler üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmektedir. Tespit edilmek istenen analite bağlı olarak farklı EDOT türevleri sentezlenmiş ve elektropolimerizasyon/kopolimerizasyon tekniğiyle yeni enzimatik olmayan elektrokimyasal sensörler geliştirilmiştir.

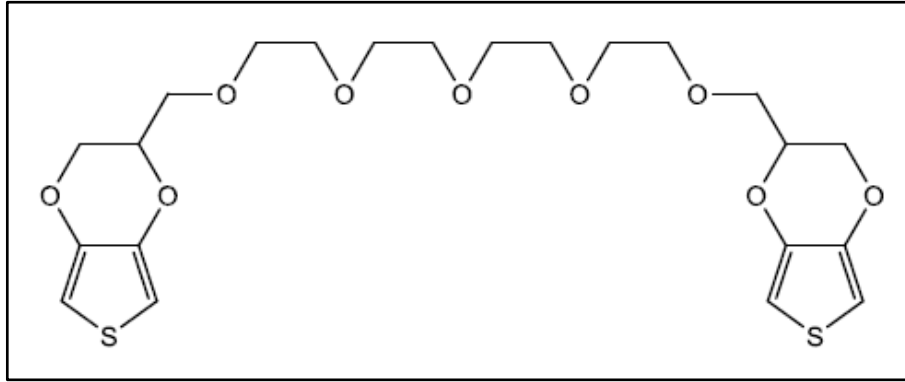
M. K. Şener ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada PEDOT'un önemli makrohalkalı tetraپیroller ile modifikasyonu ve elektrokromizm, sensör gibi uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, önemli bir anyon reseptör olan kaliks[4]pirol sübstitüe EDOT monomer olarak sentezlenmiş ve elektropolimerizasyon tekniği ile homo ve kopolimerleri hazırlanmıştır. İnce film olarak elde edilen polimerlerin suda florür iyonuna karşı düşük konsantrasyonda elektrokimyasal olarak sensör özelliği gösterilmiştir (Şekil 2.27) [87].



Şekil 2.27 Kaliks[4]pirol sübstitüe monomerinin yapısı

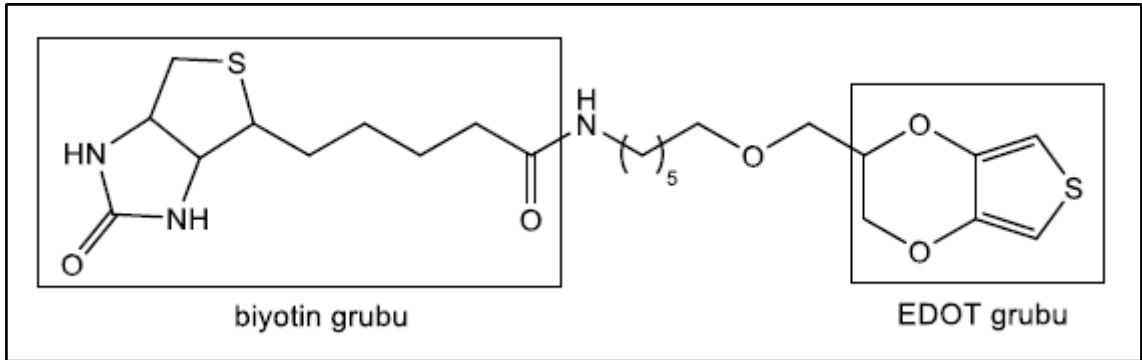
J. Roncali ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada birbirine oligo(oksietilen) köprü grubu ile bağlı iki EDOT birimi içeren monomerler ve

elektropolimerleri sentezlenmiş, alkali ve toprak alkali metallerine karşı elektrokimyasal sensör özelliği gösterebileceği ifade edilmiştir (Şekil 2.28) [88].



Şekil 2.28 Oligo(oksietilen) köprülü monomerin yapısı

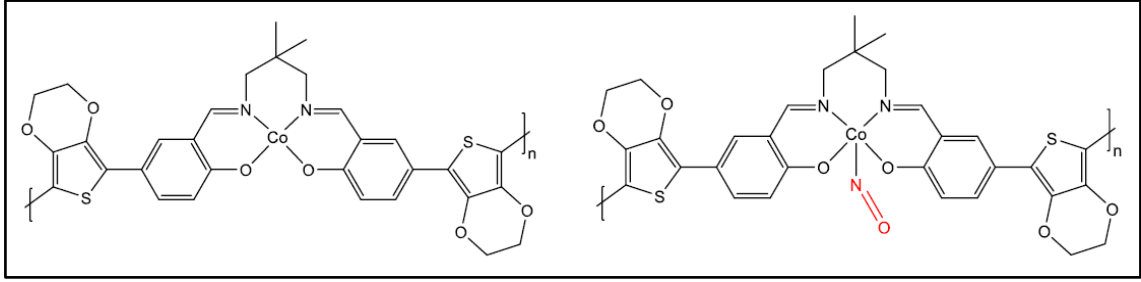
S. J. Higgins ve arkadaşları Şekil 2.29'da kimyasal yapısı verilmiş monomerden hazırlamış olduğu polimerik film kaplı modifiye elektrodu, avidin-biyotin etkileşiminden yararlanarak avidinin elektrokimyasal tespitinde kullanmıştır [89].



Şekil 2.29 Biyotin süstitüe EDOT

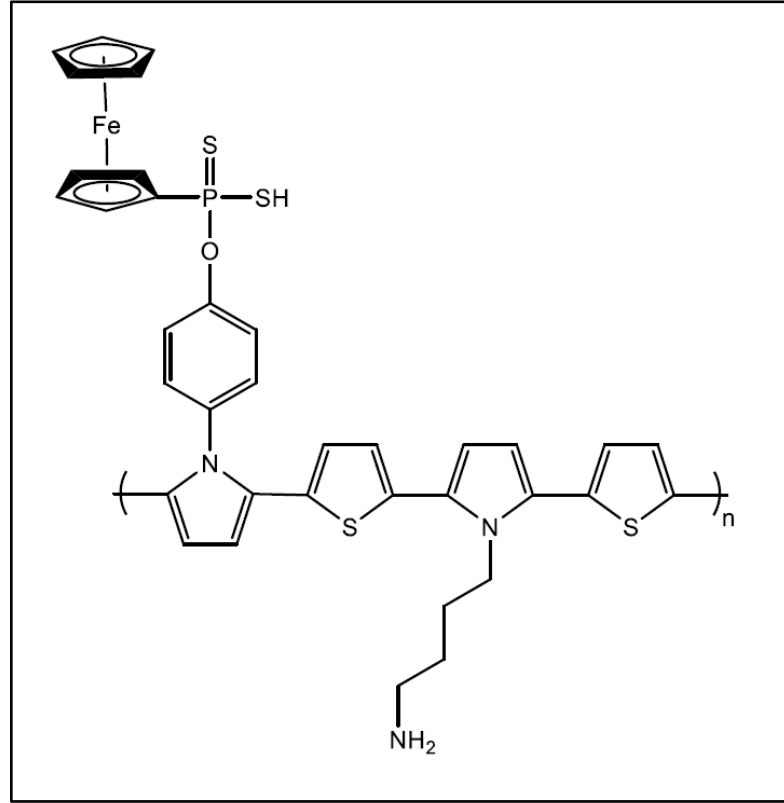
Geçiş metalleri, karbon atomundan farklı olarak koordinasyon sayısını veya oksidasyon basamağını kolayca değiştirebilir. Metaller iletken polimerlere dahil edildiğinde bu işlemler sistemin iletkenliğinde göreceli değişikliklere neden olabilir. İletkenlikteki bu değişiklik bu tür metallopolimerlerin sensör malzeme olarak kullanılmasına imkan sağlar. Örneğin, Swager ve arkadaşları öz direnç değişiklikleri ile belirli analitleri algılayabilen iletken EDOT esaslı metallopolimerler geliştirmiştir

(Şekil 2.30). Elektropolimerizasyon tekniği ile hazırlanan metallopolymerdeki Co atomuna azot monoksitinin koordinasyonu dirençte önemli azalmaya neden olmuştur ve bu değişim 1 ppm kadar düşük gaz konsantrasyonlarında tespit edilebilmektedir. Ayrıca, cihaz oksijen, karbon monoksit ve karbondioksit'e maruz kaldığında herhangi bir tepki gözlenmemektedir [90].



Şekil 2.30 EDOT esaslı iletken metallopolymer

İletken metallopolymerler elektrot medyatörleri olarak da işlev görmektedirler. Elektrot medyatörleri yokluğunda, redoks enzimleri ve elektrotlar arasındaki elektron transferi son derece yavaştır. Ak ve arkadaşları ferrosen grubu içeren iletken kopolymeri medyatör olarak biyosensör üretiminde kullanmışlardır (Şekil 2.31) [91].



Şekil 2.31 Ferrosen süstitüe iletken kopolimer

Son yıllarda, PEDOT esaslı yeni elektrokimyasal sensörler ve elektrokimyasal temelli biyosensörler üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmektedir. PEDOT, elektrokimyasal polimerizasyon ile kolayca elde edilebilir ve glikoz oksidaz enzimi (GOx) gibi elektrokatalizörlerin immobilizasyonu amacıyla kullanılabilir (Şekil 1.10). Elektropolimerizasyon tekniği ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki polimerik filme immobilize edilmiş GOx'un etkisiyle, glikoz oksijen varlığında glikonik asit ve hidrojen peroksida dönüşmektedir. Pek çok iletken polimer biyosensörü ile glikoz derişiminin belirlenmesi, enzimatik reaksiyon sırasında tüketilen oksijenin indirgenme akımının veya açığa çıkan hidrojen peroksitin yükseltgenme akımının izlenmesiyle gerçekleştirilmektedir [28].

3

DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Kullanılan Maddeler ve Cihazlar

Başlangıç maddesinin ve yeni maddelerin sentezi, ayırma ve saflaştırma işlemleri, çözelti ortamında elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışların belirlenmesi, söz konusu bileşiklerin elektrokimyasal olarak polimerizasyonları ve sensör özelliklerinin tespit edilmesi sırasında kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar sırasıyla Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de verilmiştir.

Bu çalışmalarda gerçekleştirilen deneysel ölçümler sırasında yüksek saflıkta kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Adı	Firma	Katalog No	Özelliği
2-aminotiyazol	Sigma Aldrich	123129	Sentez
2-amino-5-metil tiyazol	Sigma Aldrich	380563	Sentez
2-(dimetilamino)etanol	Sigma Aldrich	471453	Çözücü
4-nitroftalonitril	Sigma Aldrich	73757	Sentez
4-(tert-bütil)ftalonitril	TCI	B1334	Sentez
Benzen	Sigma Aldrich	401765	Çözücü
CDCl ₃	Sigma Aldrich	151858	Karakterizasyon
CHCl ₃	Merck	102445	Çözücü

Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler (devamı)

Adı	Firma	Katalog No	Özelliği
Co(OAc) ₂	Sigma Aldrich	399973	Sentez
[(COD)PtCl ₂]	Sigma Aldrich	244937	Sentez
DCM	Merck	106454	Çözücü
DMF	Merck	103034	Çözücü
DMSO	Merck	102952	Çözücü
DMSO-d ₆	Merck	M103562	Karakterizasyon
Etanol	Merck	159010	Çözücü
Hidroksimetil-EDOT	Sigma Aldrich	483028	Sentez
K ₂ CO ₃	Merck	104928	Sentez
Metanol	Merck	113351	Çözücü
n-hekzan	Merck	107023	Çözücü
NaOCH ₃	Sigma Aldrich	164992	Sentez
[Pd(PhCN) ₂ Cl ₂]	Sigma Aldrich	223689	Sentez
Silikajel 60, 0.063-0.200 mm	Merck	107734	Saflaştırma
TBAPF ₆	Sigma Aldrich	281026	Elektropolimerizasyon
THF	Merck	107025	Çözücü
Trietilamin	Sigma Aldrich	808352	Sentez
Zn(OAc) ₂	Sigma Aldrich	383317	Sentez

Tablo 3.2 Tez çalışmasında kullanılan cihazlar

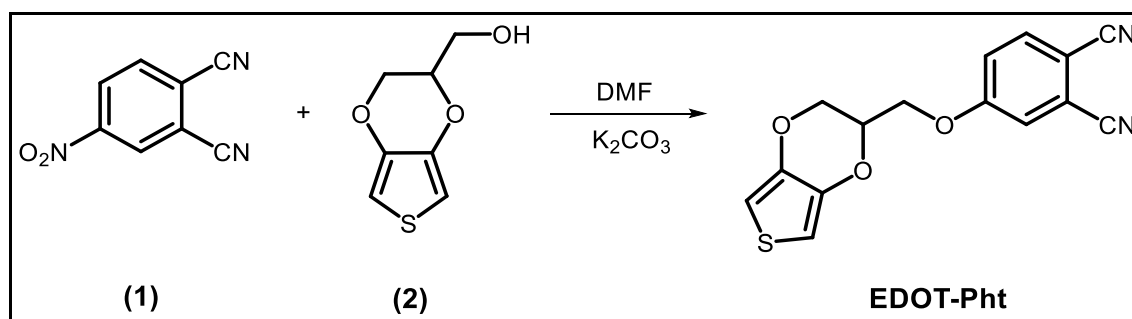
Adı	Model	Bulunduğu Yer
FT-Infrared Spektrometresi	Bruker Tensor FT-IR	Yıldız Teknik Üniversitesi
	Perkin Elmer Spectrum 100	Gebze Teknik Üniversitesi
UV-Visible Spektrometresi	Agilent 8453 UV-Vis	Yıldız Teknik Üniversitesi
	Shimadzu UV-2450 UV-Vis	Yıldız Teknik Üniversitesi
Kütle Spektroskopisi	Agilent 6460 LC-MS/MS	Yıldız Teknik Üniversitesi
	Bruker Microflex LT MALDI-TOF-MS	Gebze Teknik Üniversitesi
	Micro TOF ESI-MS	Yıldız Teknik Üniversitesi
Erime Noktası Tayini	Electrothermal Gallenkamp	Yıldız Teknik Üniversitesi
Potentiostat/Galvanostat Sistemi	Gamry Reference 600	Marmara Üniversitesi
	Ivium Compactstat Potansiyostat	Pamukkale Üniversitesi
NMR Spektrometresi	Bruker Ultra Shield Plus 500 MHz	Yıldız Teknik Üniversitesi
	Varian 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
	Agilent VNMRs 500 MHz	İstanbul Teknik Üniversitesi
	Bruker Ultra Shield Plus 400 MHz	Yıldız Teknik Üniversitesi

Tablo 3.2 Tez çalışmasında kullanılan cihazlar (devamı)

Adı	Model	Bulunduğu Yer
Elementel Analiz	Thermo Flash EA 1112	Yıldız Teknik Üniversitesi

3.2 Başlangıç Maddelerinin Sentezi

3.2.1 4-((2,3-dihidrothieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalonitril (EDOT-Pht)'in Sentezi

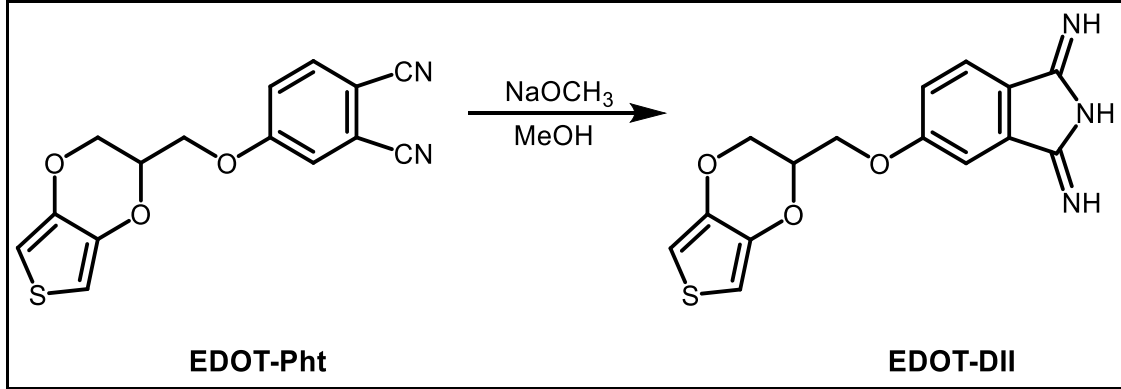


Şekil 3.1 EDOT-Pht bileşiğinin sentezi

0,5 g 4-nitroftalonitril **(1)** (2,888 mmol) ve 0,5 g hidroksimetil-EDOT **(2)** (2,903 mmol) bileşikleri argon atmosferinde 75 mL kuru dimetilformamid içerisinde çözülür. Karışım 10 dakika karıştırıldıktan sonra üzerine kurutulmuş 1,200 g K_2CO_3 (8,682 mmol) argon atmosferinde yavaş yavaş 2 saat içerisinde porsiyonlar halinde yavaş yavaş ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 96 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı buzlu suya dökülür. Çöken beyaz katı ürün G3 filtreden süzülür. pH'ı nötral olana kadar bol su ile yıkanır. Kapalı formülü $C_{15}H_{10}N_2O_3S$ olan bileşiğin erime noktası 105 °C olup literatürde verilen değer ile uyumludur [20]. Verim % 52'dir (Şekil 3.1).

- FT-IR: ν_{max} 3114-3048 (aromatik-CH), 2981 (alifatik-CH), 2225 ($C\equiv N$) cm^{-1} .
- 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7,67 (d, aromatik-H, H), 7,20 (s, aromatik-H, H), 7,17 (d, aromatik-H, H), 6,32 (s, tiyofen-H, 2H), 4,53-4,08 (m, CH ve CH_2 , 5H) ppm.
- MS (ESI+): m/z $[M+H]^+$ 299,04 (teorik m/z değeri: 298,32).

3.2.2 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Süstitüe 1,3-diiminoizoindolin (EDOT-DII)'in Sentezi



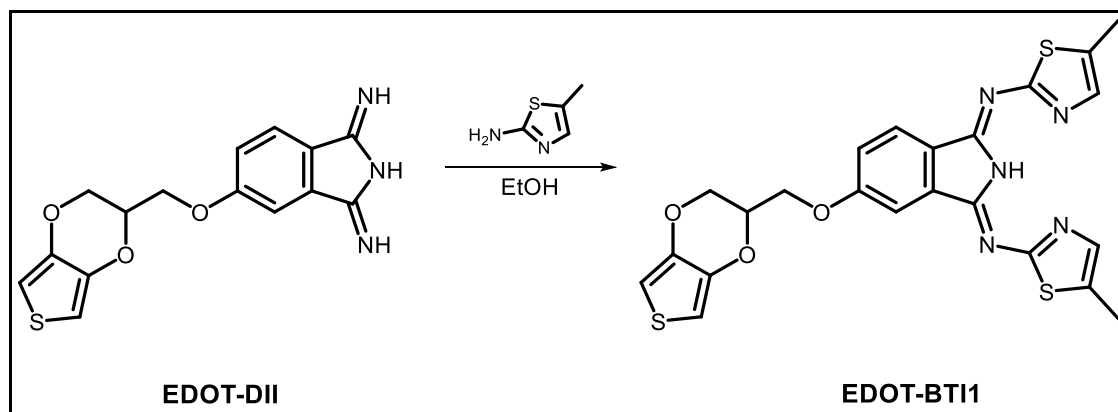
Şekil 3.2 EDOT-DII bileşiğinin sentezi

0,5 g **EDOT-Pht** (1,67 mmol) ve 0,045 g NaOCH₃ (0,84 mmol) 6 mL kuru metanol içerisinde çözülür. NH₃ gazı, oda sıcaklığında çözeltinin içerisinde geçirilerek çözelti 1 saat karıştırılır. Daha sonra kaynama sıcaklığında 2 gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Geri soğutucu altında kaynatma işleminin sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutulurken NH₃ gazı durdurulur ve karıştırılmaya devam edilir. Çözücü süzülerek uzaklaştırılır. Kalan katı kısım bol su ile yıkanır ve sarımsı-beyaz ürün vakum etüvünde kurulur [92]. Kapalı formülü C₁₅H₁₃N₃O₃S olan bileşiğin erime noktası 209 °C'dir. Verim % 87'dir (Şekil 3.2).

- FT-IR: $\nu_{\max}$ 3270 (NH), 3191-3108 (aromatik-CH), 2921 (alifatik-CH) cm⁻¹.
- ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ 8,55 (s, NH, H), 7,74 (s, NH, 2H), 7,15-6,63 (m, aromatik-H, 5H), 4,61-4,15 (m, CH ve CH₂, 5H) ppm.
- MS (LC-MS): m/z [M+H]⁺ 316,0 (teorik m/z değeri: 315,35).

3.3 EDOT Grubu İçeren 1,3-bis(2-arilimino)izoindolinlerin Sentezi

3.3.1 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Süstitüe 1,3-bis(5-metil-2-tiyazolimino)izoindolin (EDOT-BTI1)'in Sentezi



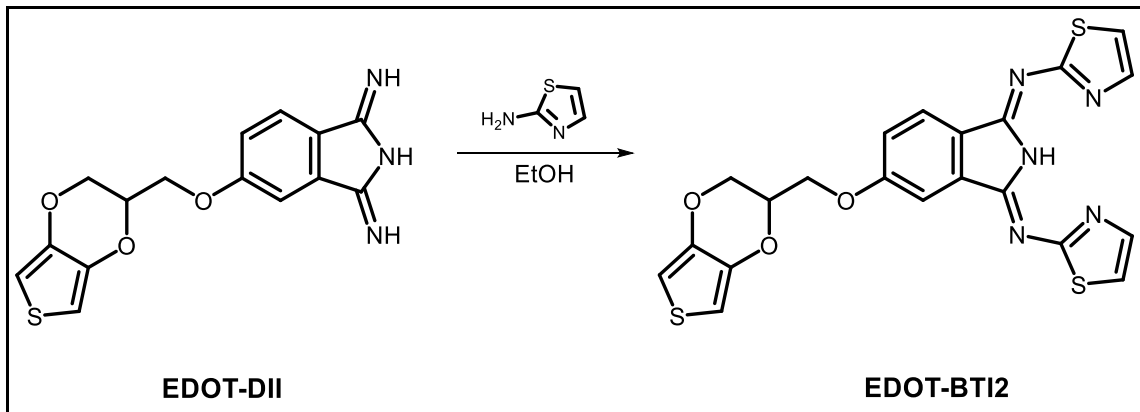
Şekil 3.3 EDOT-BTI1 bileşiğinin sentezi

0,1 g **EDOT-DII** (0,317 mmol) ve 0,09 g 2-amino-5-metil tiyazol (0,792 mmol) bileşiği 15 mL kuru etanol içerisinde argon atmosferinde kaynama sıcaklığında 5 gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografi (TLC) yöntemi ile takip edilerek **EDOT-DII** başlangıç bileşiğinin bittiği görülünce reaksiyon sonlandırılır. Tüm reaksiyon karışımı solventinden uzaklaştırılır. Turuncu-sarı renkli ürün silika jel ile doldurulmuş olan kolon içerisinde, yürütücü olarak CH₂Cl₂:EtOH (20:1) kullanılarak saf olarak elde edilir. Kapalı formülü C₂₃H₁₉N₅O₃S₃ olan bileşiğin erime noktası 123 °C'dir. Verim % 27'dir (Şekil 3.3).

- FT-IR: $\nu_{\max}$ 3182 (NH), 3081 (aromatik-CH), 2917-2869 (alifatik-CH) cm⁻¹.
- ¹H-NMR (CDCl₃): δ 13,19 (s, NH, H), 7,88 (d, J = 8,4 Hz, aromatik-H, H), 7,45 (d, J = 2,3 Hz, aromatik-H, H), 7,40 (dd, J = 10,9, 1,2 Hz, aromatik-H, 2H), 7,15 (dd, J = 8,4, 2,3 Hz, aromatik-H, H), 6,39 (q, J = 3,6 Hz, tiyofen-H, 2H), 4,58-4,22 (m, CH ve CH₂, 5H), 2,48 (dd, J = 3,7, 1,0 Hz, CH₃, 6H) ppm.
- ¹³C-NMR (APT, CDCl₃): δ 170,08, 169,79, 161,56, 151,77, 151,73, 141,27, 140,91, 138,71, 138,52, 137,25, 132,45, 132,09, 128,04, 124,30, 120,73, 120,02, 106,90, 106,68, 100,21, 100,14, 71,64, 66,79, 65,61, 12,53 ppm.
- MS (LC-MS): m/z [M]⁺ 509,9 (teorik m/z değeri: 509,62).

- UV-Vis (DMSO, 1×10^{-4} M): $\lambda_{\max}$ (log ϵ): 295 (4,15), 387 (4,27), 409 (4,26), 436 (4,25), 466 (4,01) nm.

3.3.2 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Süstitüe 1,3-bis(2-tiyazolimino)izoindolin (EDOT-BTI2)'in Sentezi



Şekil 3.4 EDOT-BTI2 bileşiğinin sentezi

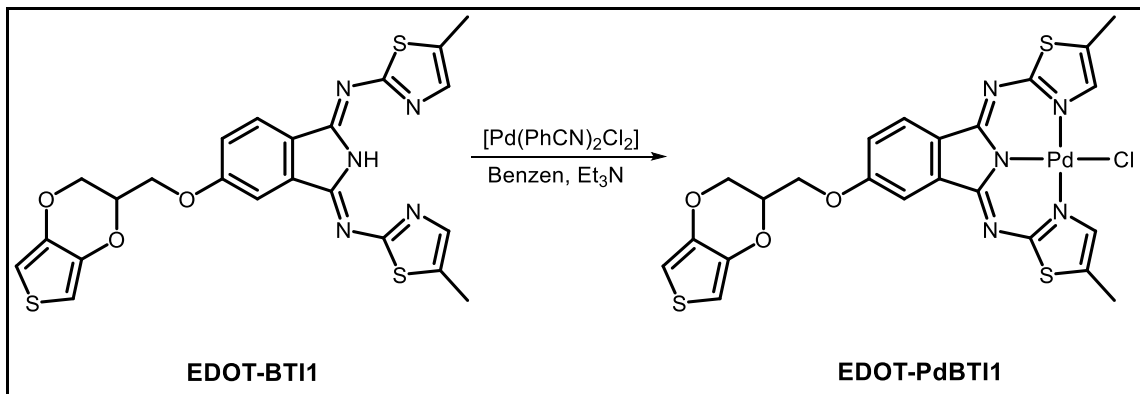
0,1 g **EDOT-DII** (0,317 mmol) ve 0,079 g 2-aminotiyazol (0,792 mmol) bileşiği 15 mL kuru etanol içerisinde argon atmosferinde kaynama sıcaklığında 3 gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografi (TLC) yöntemi ile takip edilerek **EDOT-DII** başlangıç bileşiğinin bittiği görülünce reaksiyon sonlandırılır. Çözücü buharlaştırıldıktan sonra, turuncu-sarı renkli ürün kloroform içerisinde çözülür ve silika jel ile doldurulmuş olan kolon içerisinde, yürütücü olarak $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOH}$ (20:1) karışımı kullanılarak saf olarak elde edilir. Kapalı formülü $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_3$ olan bileşiğin erime noktası 137°C 'dir. Verim % 11'dir (Şekil 3.4).

- FT-IR: $\nu_{\max}$ 3271 (NH), 3110 (aromatik-CH), 2923-2874 (alifatik-CH) cm^{-1} .
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 13,34 (s, NH, H), 7,90 (dd, $J = 15,7, 8,4$ Hz, aromatik-H, 2H), 7,77 (dd, $J = 10,6, 3,6$ Hz, aromatik-H, 2H), 7,64 (dd, $J = 9,4, 3,6$ Hz, aromatik-H, H), 7,50 (d, $J = 2,3$ Hz, aromatik-H, H), 7,36 (d, $J = 2,4$ Hz, aromatik-H, H), 6,39 (s, tiyofen-H, 2H), 4,60-4,25 (m, CH ve CH_2 , 5H) ppm.
- MS (MALDI-TOF-MS, matriks: ditranol): m/z $[\text{M}]^+$ 481,596 (teorik m/z değeri: 481,56).

- UV-Vis (DMSO, 1×10^{-4} M): $\lambda_{\max}$ (log ϵ): 290 (4,13), 374 (4,27), 421 (4,11), 450 (3,86) nm.

3.4 EDOT Grubu İçeren 1,3-bis(2-arilimino)izoindolin Ligandlarının Palladyum(II) ve Platin(II) Komplekslerinin Sentezi

3.4.1 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(5-metil-2-tiyazolimino)izoindolinin Palladyum Kompleksi (EDOT-PdBTI1)'in Sentezi



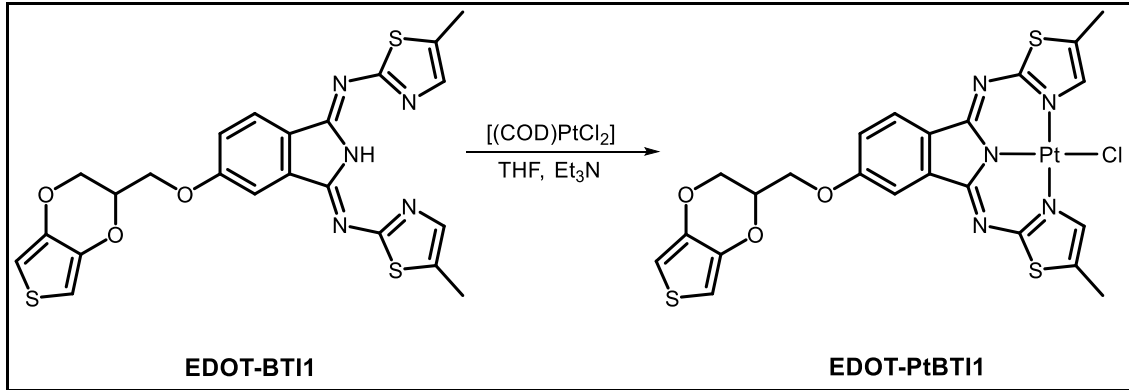
Şekil 3.5 EDOT-PdBTI1 bileşiğinin sentezi

50 mg **EDOT-BTI1** (0,098 mmol) ve 41,4 mg $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ (0,108 mmol) bileşikleri 3 mL kuru benzen içerisinde karıştırılır. Bu çözeltiye 23 μL trietilamin (0,108 mmol) ilave edildikten sonra oda sıcaklığında karıştırmaya 48 saat daha devam edilir. Oluşan sarı renkli palladyum kompleksi süzülüp bol su ile yıkandıktan sonra $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hekzan}$ karışımından kristallendirilir. Kapalı formülü $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_3\text{PdCl}$ olan bileşiğin erime noktası 175°C 'dir. Verim % 47'dir (Şekil 3.5).

- FT-IR: $\nu_{\max}$ 3106 (aromatik-CH), 2919-2850 (alifatik-CH) cm^{-1} .
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 8,53 (d, $J = 9,3$ Hz, aromatik-H, 2H), 7,83 (d, $J = 7,8$ Hz, aromatik-H, H), 7,45 (s, aromatik-H, H), 7,09 (d, $J = 7,5$ Hz, aromatik-H, H), 6,40 (s, tiyofen-H, 2H), 4,60-4,25 (m, CH ve CH_2 , 5H), 2,45 (s, CH_3 , 6H) ppm.
- MS (MALDI-TOF-MS, matris: ditranol): m/z 614,49 $[\text{M-Cl}]^+$ ve 651,17 $[\text{M+H}]^+$ (teorik m/z değeri: 650,48).

- UV-Vis (DMSO, 1×10^{-4} M): $\lambda_{\max}$ (log ϵ): 300 (4,21), 388 (4,23), 428 (4,20), 461 (4,23), 495 (4,18) nm.

3.4.2 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Süstitüe 1,3-bis(5-metil-2-tiyazolimino)izoindolinin Platin Kompleksi (EDOT-PtBTI1)'in Sentezi

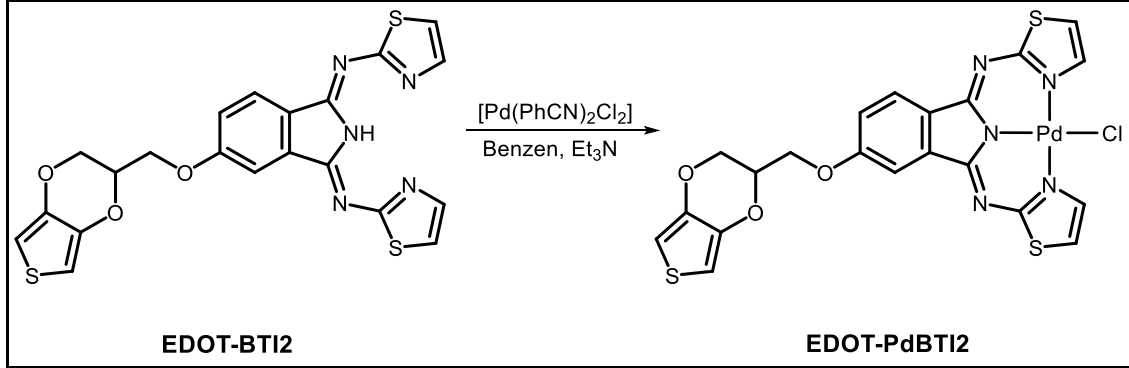


Şekil 3.6 EDOT-PtBTI1 bileşiğinin sentezi

50 mg **EDOT-BTI1** (0,098 mmol) ve 40 mg $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ (0.108 mmol) bileşikleri 5 mL kuru THF içerisinde karıştırılır. Bu çözeltiye 15 μL trietilamin (0,108 mmol) ilave edildikten sonra oda sıcaklığında karıştırmaya 24 saat daha devam edilir. Oluşan turuncu renkli platin kompleksi süzülüp bol su ile yıkandıktan sonra CH_2Cl_2 /n-hekzan karışımından kristallendirilir. Kapalı formülü $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_3\text{PtCl}$ olan bileşiğin erime noktası 255°C 'dir. Verim % 56'dır (Şekil 3.6).

- FT-IR: $\nu_{\max}$ 3134 (aromatik-CH), 2919-2849 (alifatik-CH) cm^{-1} .
- MS (MALDI-TOF-MS, matriks: ditranol): m/z 739,78 $[\text{M}]^+$ (teorik m/z değeri: 739,14).
- UV-Vis (DMSO, 1×10^{-4} M): $\lambda_{\max}$ (log ϵ): 409 (3,89), 490 (3,67) nm.

3.4.3 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Süstitüe 1,3-bis(2-tiyazolimino)izoindolinin Palladyum Kompleksi (EDOT-PdBTI2)'in Sentezi

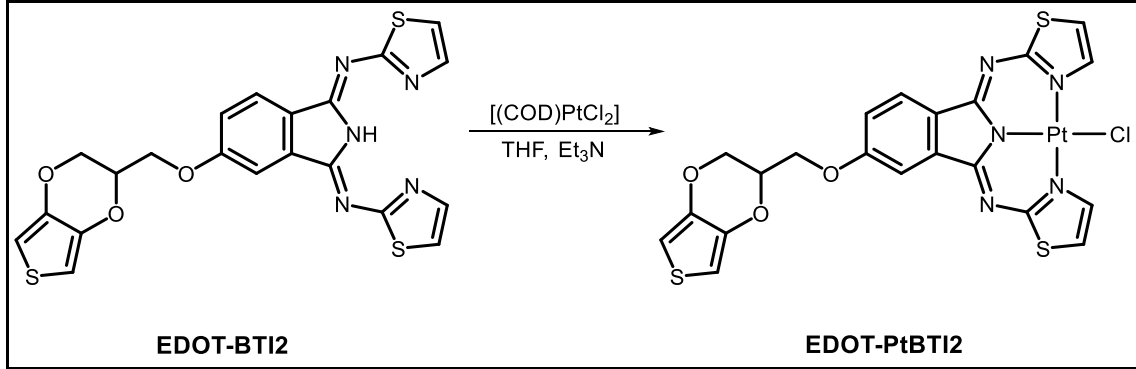


Şekil 3.7 EDOT-PdBTI2 bileşiğinin sentezi

50 mg **EDOT-BTI2** (0,103 mmol) ve 43 mg $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ (0,114 mmol) bileşikleri 3 mL kuru benzen içerisinde karıştırılır. Bu çözeltiye 16 μL trietilamin (0,114 mmol) ilave edildikten sonra oda sıcaklığında karıştırmaya 24 saat daha devam edilir. Oluşan sarı renkli palladyum kompleksi süzülüp bol su ile yıkandıktan sonra CH_2Cl_2 /n-hekzan karışımından kristallendirilir. Kapalı formülü $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_3\text{PdCl}$ olan bileşiğin erime noktası $163\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Verim % 23'dür (Şekil 3.7).

- FT-IR: ν_{max} 3108 (aromatik-CH), 2923-2854 (alifatik-CH) cm^{-1} .
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 8,87 (d, $J = 9,7$ Hz, aromatik-H, 2H), 7,83 (d, $J = 6,6$ Hz, aromatik-H, H), 7,45 (s, aromatik-H, H), 7,09 (br, aromatik-H, 3H), 6,41 (s, tiyofen-H, 2H), 4,62-4,30 (m, CH ve CH_2 , 5H) ppm.
- MS (MALDI-TOF-MS, matris: ditranol): m/z 587,19 $[\text{M-Cl}+\text{H}]^+$, 623,73 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ve 727,68 $[\text{M}+6\text{H}_2\text{O}]^+$ (teorik m/z değeri: 622,42).
- UV-Vis (DMSO, 1×10^{-4} M): λ_{max} (log ϵ): 293 (4,03), 380 (4,01), 418 (3,98), 450 (3,95), 483 (3,91) nm.

3.4.4 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(2-tiyazolimino)izoindolinin Platin Kompleksi (EDOT-PtBTI2)'in Sentezi



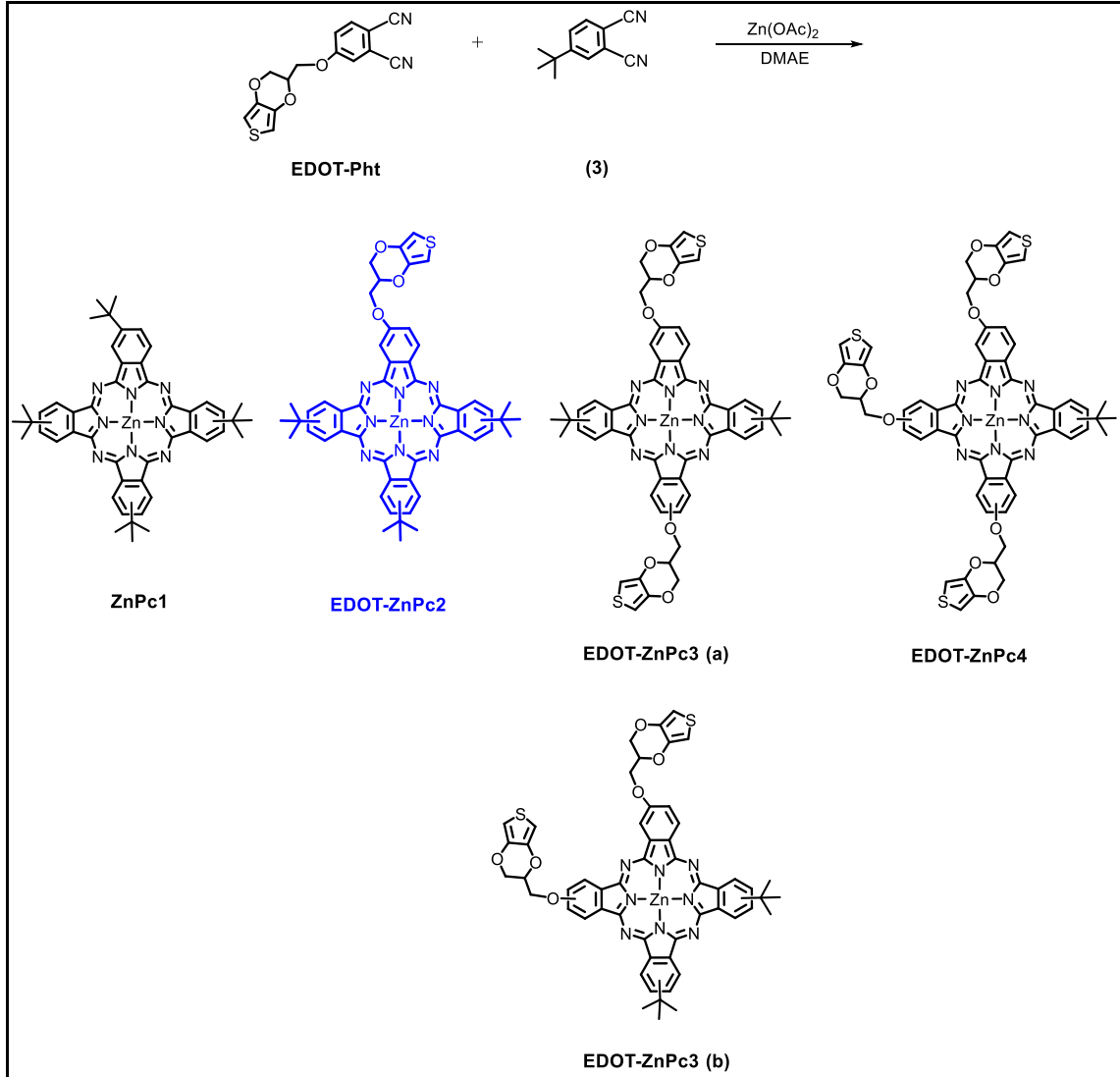
Şekil 3.8 EDOT-PtBTI2 bileşiğinin sentezi

77 mg **EDOT-BTI2** (0,16 mmol) ve 66 mg [(COD)PtCl₂] (0,176 mmol) bileşikleri 4 mL kuru metanol içerisinde karıştırılır. Bu çözeltiye 25 µL trietilamin (0,176 mmol) ilave edildikten sonra oda sıcaklığında karıştırmaya 24 saat daha devam edilir. Oluşan turuncu renkli platin kompleksi süzülüp bol su ile yıkandıktan sonra CH₂Cl₂/n-hekzan karışımından kristallendirilir. Turuncu renkli saf ürün silika jel ile doldurulmuş olan kolon içerisinde, yürütücü olarak CH₂Cl₂ kullanılarak elde edilir. Kapalı formülü C₂₁H₁₄N₅O₃S₃PtCl olan bileşiğin erime noktası 159 °C'dir. Verim % 29'dur (Şekil 3.8).

- FT-IR: $\nu_{\max}$ 3141-3095 (aromatik-CH), 2922-2872 (alifatik-CH) cm⁻¹.
- ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ 8,87 (t, J = 4,5 Hz, aromatik-H, 2H), 7,71 (d, J = 8,3 Hz, aromatik-H, H), 7,54 (dd, J = 4,3, 3,1 Hz, aromatik-H, 2H), 7,32 (d, J = 2,1 Hz, aromatik-H, H), 7,13 (dd, J = 8,3, 2,2 Hz, aromatik-H, H), 6,67 (dd, J = 9,7, 3,6 Hz, tiyofen-H, 2H), 4,66-4,34 (m, CH ve CH₂, 5H) ppm.
- MS (MALDI-TOF-MS, matriks: ditranol): m/z 675,58 [M-Cl]⁺, 698,288 [M-Cl+Na]⁺, 711,75 [M]⁺ ve 1016,85 [M+DIT+2K]⁺ (teorik m/z değeri: 711,09).
- UV-Vis (DMSO, 1×10⁻⁴ M): $\lambda_{\max}$ (log ϵ): 404 (4,31), 479 (3,99) nm.

3.5 EDOT Grubu İçeren AB₃ Tipi Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi

3.5.1 EDOT Grubu İçeren AB₃ Tipi Asimetrik Çinko Ftalosiyanın (EDOT-ZnPc2)'in Sentezi



Şekil 3.9 EDOT-ZnPc2 bileşiğinin ve diğer ürünlerin sentezi

92,6 mg 4-(tert-bütil)ftalonitril (**3**) (0,502 mmol), 50 mg **EDOT-Pht** (0,167 mmol) bileşiği ve 30,8 mg Zn(OAc)₂ (0.167 mmol) 3 mL 2-(dimetilaminoetanol) içerisinde argon atmosferinde kaynama sıcaklığında 24 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografi (TLC) yöntemi ile takip edilerek başlangıç bileşiklerinin bittiği görülünce reaksiyon durdurulur ve oda sıcaklığına

soğutulur. Tüm reaksiyon karışımı su ile çöktürülür, süzülür ve kurutulur. Ham mavi renkli ürün silika jel ile doldurulmuş olan kolon içerisinde, yürütücü olarak n-hekzan:THF (4:1) solvent sistemi kullanılarak simetrik B₄ tipi ftalosiyanın (**ZnPc1**) ve asimetrik AB₃ tipi ftalosiyanın (**EDOT-ZnPc2**) bileşikleri sırasıyla kolondan alınır. Daha sonra, kolon yürütücü olarak n-hekzan:THF (2:1) sistemiyle asimetrik A₂B₂ tipi ftalosiyanın (**EDOT-ZnPc3**) bileşiği elde edilir. Son olarak, yürütücü sistemini n-hekzan:THF (1:1) solvent karışımı olarak ayarlayarak asimetrik A₃B tipi ftalosiyanın (**EDOT-ZnPc4**) bileşiği alınır (Şekil 3.9).

ZnPc1: Bileşiğin kapalı formülü C₄₈H₄₈N₈Zn şeklindedir. Verim % 28'dir [93].

- FT-IR: $\nu_{\max}$ 3111 (aromatik-CH), 2983-2889 (alifatik-CH) cm⁻¹.
- MS (MALDI-TOF-MS, matriks: 2,5-hidroksibenzoik asit): m/z 801,55 [M+H]⁺ (teorik m/z değeri: 800,33).

EDOT-ZnPc2: Bileşiğin kapalı formülü C₅₁H₄₆N₈O₃SZn şeklindedir. Verim % 55'dir.

- FT-IR: $\nu_{\max}$ 3116-3076 (aromatik-CH), 2953-2856 (alifatik-CH) cm⁻¹.
- ¹H-NMR (CDCl₃): δ 9,45-8,19 (m, aromatik-H, 12H), 6,44 (dd, tiyofen-H, 2H), 4,79-4,39 (m, CH ve CH₂, 5H), 1,74 (s, CH₃, 27H) ppm.
- MS (MALDI-TOF-MS, matriks: ditranol): m/z 916,14 [M]⁺ (teorik m/z değeri: 916,42).
- UV-Vis (THF, 1×10⁻⁵ M): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 672 (4,99), 607 (4,21), 350 (4,53) nm.

EDOT-ZnPc3 (a ve b): Bileşiğin kapalı formülü C₅₄H₄₄N₈O₆S₂Zn şeklindedir. Verim % 20'dir.

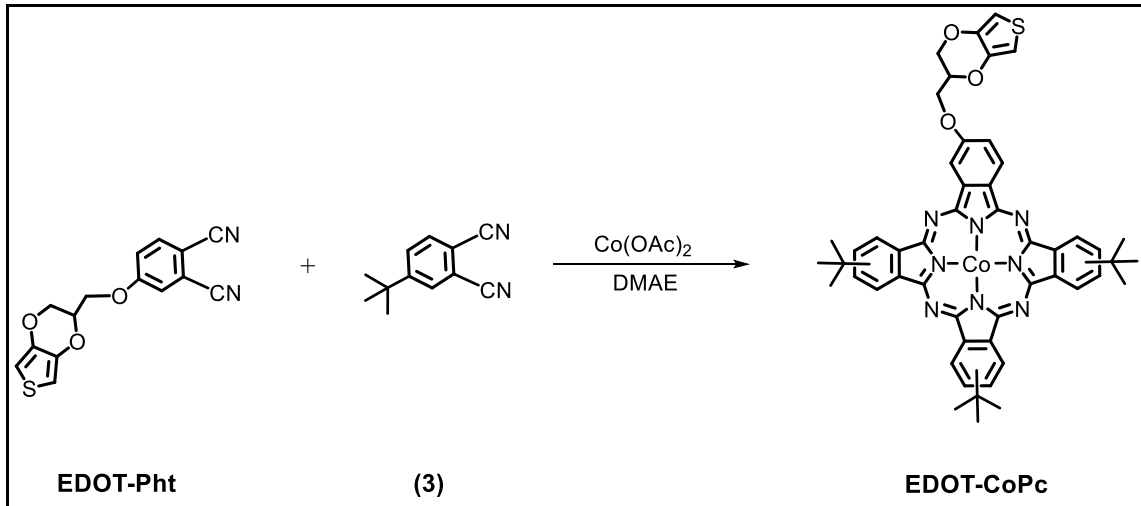
- FT-IR: $\nu_{\max}$ 3115 (aromatik-CH), 2955-2872 (alifatik-CH) cm⁻¹.
- MS (MALDI-TOF-MS, matriks: ditranol): m/z 1030,49 [M]⁺ (teorik m/z değeri: 1030,50).
- UV-Vis (THF, 1×10⁻⁵ M): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 673 (4,85), 607 (4,17), 350 (4,50) nm.

EDOT-ZnPc4: Bileşiğin kapalı formülü C₅₇H₄₂N₈O₉S₃Zn şeklindedir. Verim % 5'dir.

- FT-IR: $\nu_{\max}$ 3111 (aromatik-CH), 2923-2853 (alifatik-CH) cm⁻¹.

- MS (MALDI-TOF-MS, matriks: ditranol): m/z 1145,30 $[M+H]^+$ (teorik m/z değeri: 1144,57).
- UV-Vis (THF, 1×10^{-5} M): $\lambda_{\max}$ (log ϵ): 673 (4,96), 608 (4,25), 352 (4,60) nm.

3.5.2 EDOT Grubu İçeren AB₃ Tipi Asimetrik Kobalt Ftalosiyanin (EDOT-CoPc)'in Sentezi



Şekil 3.10 EDOT-CoPc bileşiğinin sentezi

92,6 mg 4-(tert-bütü)ftalonitril (**3**) (0,503 mmol), 50 mg **EDOT-Pht** (0,167 mmol) bileşiği ve 41,7 mg Co(OAc)_2 (0,167 mmol) 3 mL 2-(dimetilaminoetanol) içerisinde argon atmosferinde 24 saat kaynama sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografi (TLC) yöntemi ile takip edilerek başlangıç bileşiklerinin bittiği görülünce reaksiyon durdurulur ve oda sıcaklığına soğutulur. Tüm reaksiyon karışımı su ile çöktürülür, süzülür ve kurutulur. Ham mavi renkli ürün silika jel ile doldurulmuş olan kolon içerisinde, yürütücü olarak n-hekzan:THF (5:1) solvent sistemi kullanılarak hedef asimetrik AB₃ tipi ftalosiyanin elde edilir. Bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_3\text{SCo}$ şeklindedir. Verim % 14'dür (Şekil 3.10).

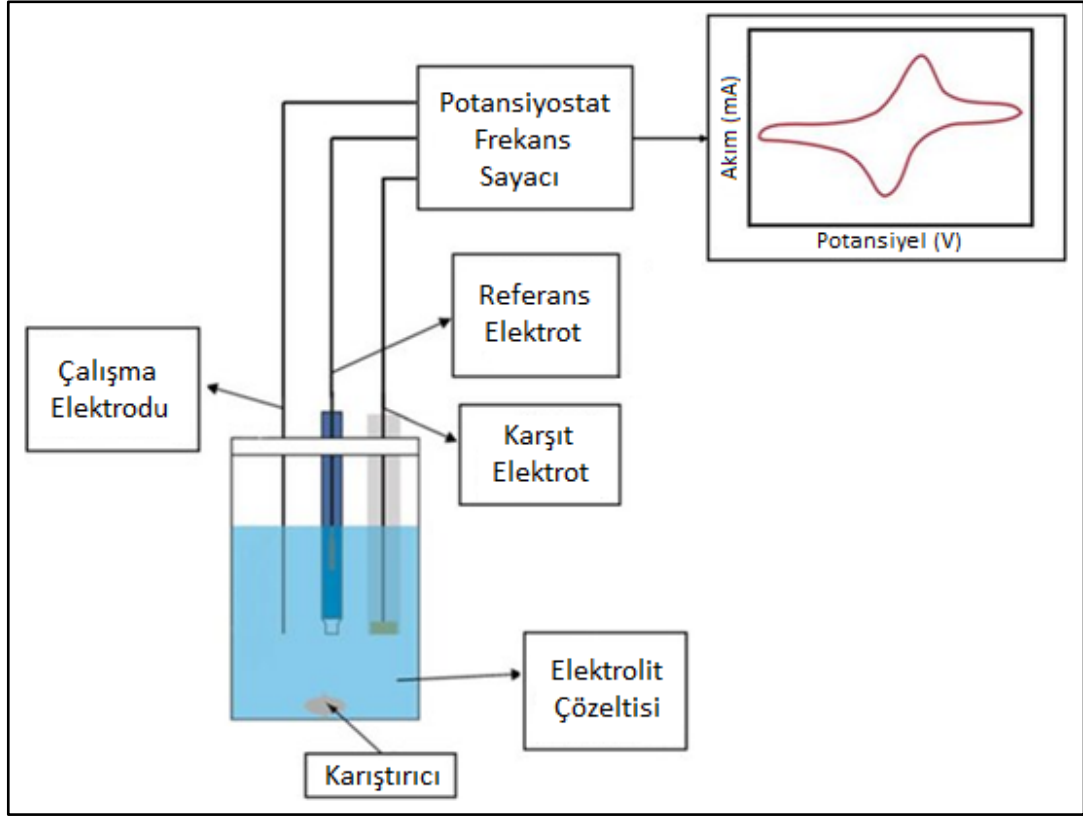
- FT-IR: $\nu_{\max}$ 3064 (aromatik-CH), 2953-2865 (alifatik-CH) cm^{-1} .
- MS (MALDI-TOF-MS, matriks: ditranol): m/z 909,303 $[M]^+$ (teorik m/z değeri: 909,27).
- UV-Vis (THF, 1×10^{-5} M): $\lambda_{\max}$ (log ϵ): 662 (4,99), 599 (4,35), 328 (4,76) nm.

3.6 AB₃ Tipi Asimetrik Ftalosiyanin Bileşiğinin Elektropolimerizasyon Tekniğı ile Elektrot Modifikasyonu ve Modifiye Elektrotların Uygulamaları

3.6.1 Elektrokimyasal Polimerizasyonu

EDOT-ZnPc2 monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu döngülü voltametri yöntemi ile yapılmıştır. Elektrokimyasal polimerizasyon için kullanılan düzenek elektrokimyasal potansiyostat-galvanostat cihazına bağlı hücre ve üçlü elektrot sisteminden oluşmaktadır. Çalışma elektrodu olarak ITO cam, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak ise Pt tel kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon işlemi için elektrolit-çözücü sistemi olan DCM içerisinde tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆) destek elektroliti kullanılmıştır. Polimerleştirme işlemi, döngülü voltametri (CV) ile farklı potansiyeller arasında, farklı tarama hızlarında yapılmış ve renk değişimleri kaydedilmiştir.

Elektrokimyasal olarak polimer/kopolimer sentezi için kullanılan deney düzeneğı Şekil 3.11’de gösterilmiştir.

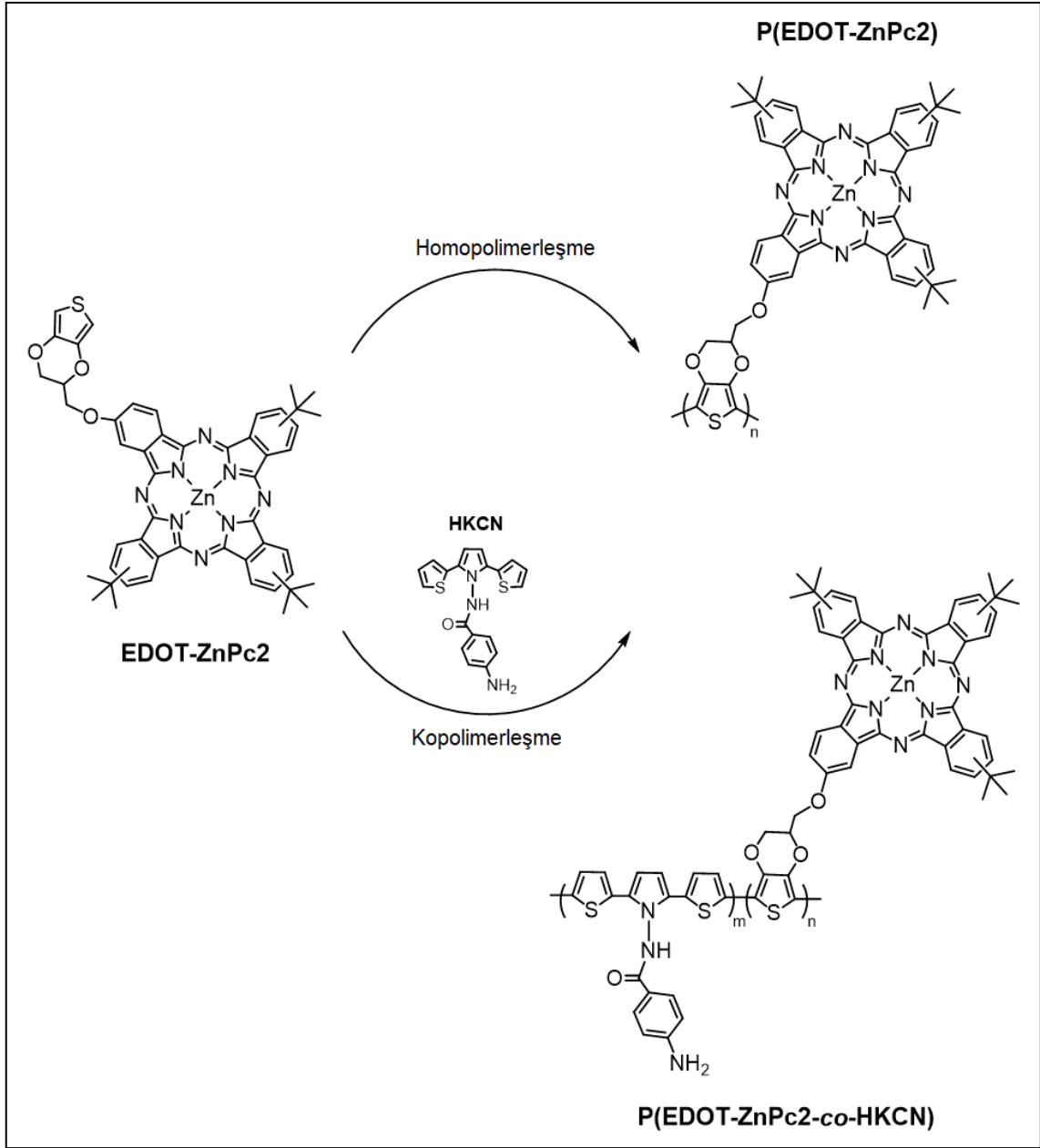


Şekil 3.11 Üçlü elektrot sistemi ve döngülü bir voltamogramın temsili gösterimi [94]

Burada amacımız makrosiklik yapıdaki AB_3 tipi asimetrik ftalosiyanın bileşiğinin yeni lineer elektropolimerini sentezlemek ve elde edilen bu yeni elektropolimerin elektrokromik ve biyosensör özelliklerini incelemektir. Sentez sırasında oluşan diğer asimetrik ftalosiyaninler olan **EDOT-ZnPc3** ve **EDOT-ZnPc4** bileşikleri doğrusal polimerler vermeyeceğinden, bu makrosiklik yapıdaki bileşikler üzerinde elektrokimyasal çalışmalar yapılmamıştır. **P(EDOT-ZnPc2)** ve **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** için sentez şeması Şekil 3.12'de verilmiştir.

Kopolimerizasyon, oda koşullarında ve döngülü voltametri yöntemi kullanılarak 10^{-2} M **EDOT-ZnPc2** ve 10^{-2} M **HKCN** ve 0,1 M TBAPF₆/DCM içeren üç elektrotlu sistem olan çalışma hücresinde yapılmıştır. **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** kopolimerini oluşturmak için -1,5 ile +1,6 V potansiyel aralığında çalışma elektrodu yüzeyine kaplama yapıp elektrokimyasal çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal kopolimerizasyon işleminde kullanılan amin sübstitüe SNS tipi monomer **HKCN** literatüre göre sentezlenmiştir [95].

Bunun yanında, stok çözeltileri 10^{-2} M **EDOT-ZnPc2** ve 10^{-2} M **HKCN** olan monomerlerden belirli oranda alınarak 0,1 M TBAPF₆/DCM içeren çalışma hücresi içerisinde +1,6 V sabit potansiyelde 30 saniye boyunca kaplama yapıp monomer içermeyen 0,1 M TBAPF₆/DCM içerisinde spektroeletrokimyasal çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

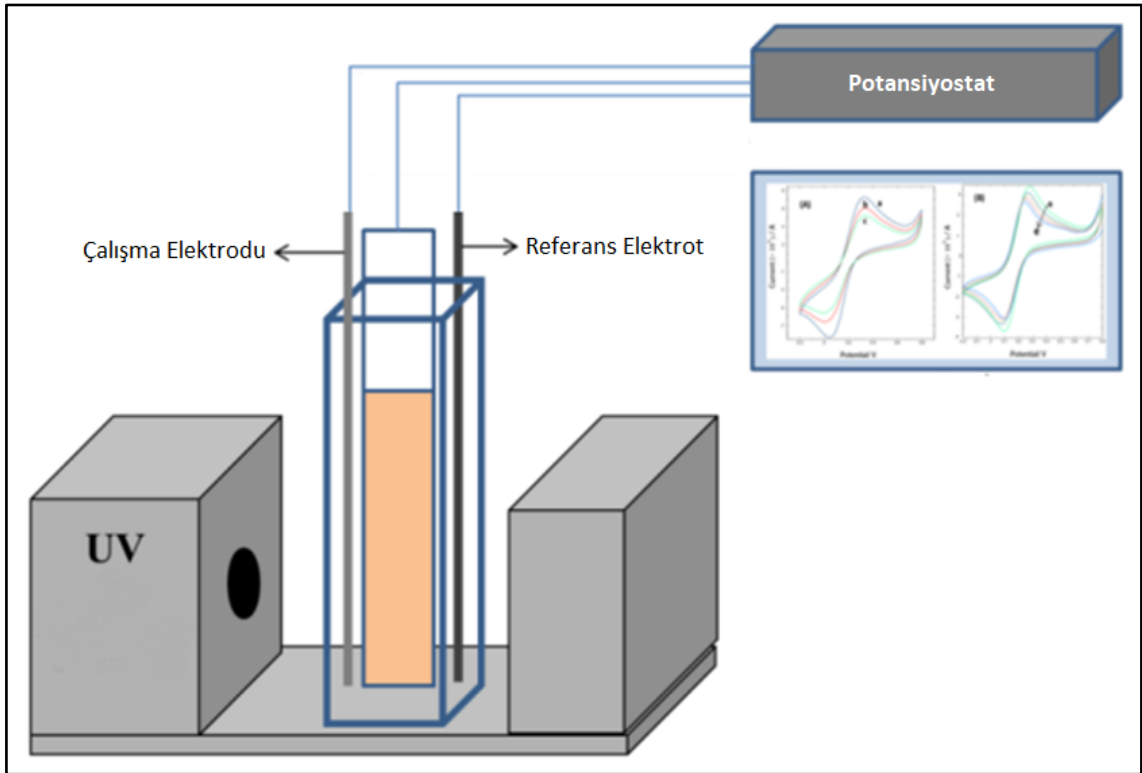


Şekil 3.12 EDOT-ZnPc2 bileşiğinin homopolimerizasyonu ve **HKCN** monomeri ile kopolimerizasyonu

3.6.2 İletken Polimerin Elektrokromik Özellikleri

3.6.2.1 Spektroelektrokimya

Potansiyel değışikliği ile iletken polimerlerin optik özelliklerindeki değışimi incelemenin en iyi yolu spektroeletrokimya çalışmalarıdır. Spektroeletrokimya, aynı anda çalışılabilen elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerin bir arada kullanılmasıdır. Spektroeletrokimya çalışmalarının deney düzeneği elektropolimerizasyon çalışmalarında kullanılan düzenek gibi üçlü elektrot (çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot) sisteminden oluşmaktadır ve bu çalışmalarda spektrofotometre potansiyostat cihazı ile birlikte kullanılmaktadır (Şekil 3.13). Spektroeletrokimya çalışmaları yaygın olan tekniklerle karşılaştırıldığında, bir elektrokimyasal reaksiyonun karakteristik optik özellikleriyle birlikte, elektrokimyasal cevabı hakkında bilgi edinilmesini de sağlamaktadır.



Şekil 3.13 Elektropolimerizasyon ve sentezlenen polimerlerin optik ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için kullanılacak deney düzeneği

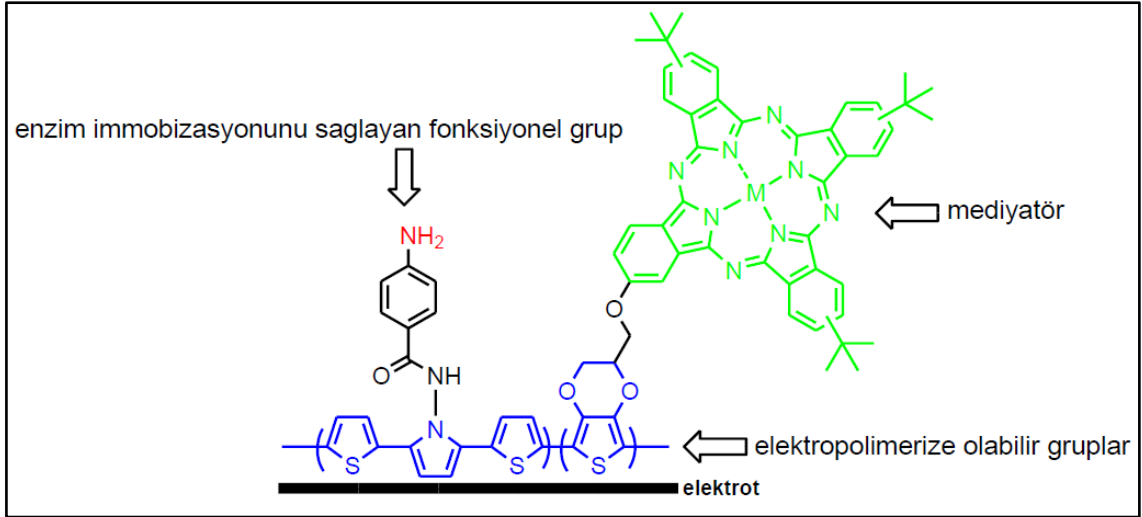
3.6.2.2 Kinetik Çalışmalar

Spektroelektrokimya çalışmaları ile ortak yürütülen diğer bir çalışma ise kinetik çalışmalarıdır. Kinetik çalışmalar, belli bir uygulamayı gerçekleştirmek için elektrokromik polimerlerin durumu hakkında değerli bilgiler sağlar. Bu yöntem sayesinde, optik spektroskopiyile absorbans değişikliklerinin izlenmesiyle bir malzemenin uzun süreli absorbans değişiklikleri, tepki süresi ve kararlılığı belirlenebilir. Kinetik çalışmalarda, maksimum potansiyel ile minimum potansiyel arasındaki absorpsiyon değişikliklerinin izlenmesi ile yüzde geçirgenlikteki değişim ($\% \Delta T$) olan optik kontrast ve bu potansiyel değişikliğine bağlı olarak absorbans değişikliğinin gerçekleşme süresi olan tepki süresi belirlenebilmektedir. Bu amaçla, sentezlenen özgün malzemelerin elektrokimyasal olarak çalışma elektroduna polimerleri kaplanacak ve bu polimerlerin standart UV spektrumları alınarak $\lambda_{\max}$ değerleri belirlenecektir. Bu verilerden yararlanılarak bant aralıkları hesaplanacaktır. Uygulanan gerilime bağlı olarak $\lambda_{\max}$ bandındaki intensite değişikliği ve aynı zamanda polaron, bipolaron bantlarının oluşumu gözlemlenecektir. Maksimum kontrastın görüldüğü dalga boyunda yapılacak kinetik çalışma ile üretilen malzemenin kare dalga potansiyel değişimi ile $\% T$ değişimi ve kararlılığı incelenecektir.

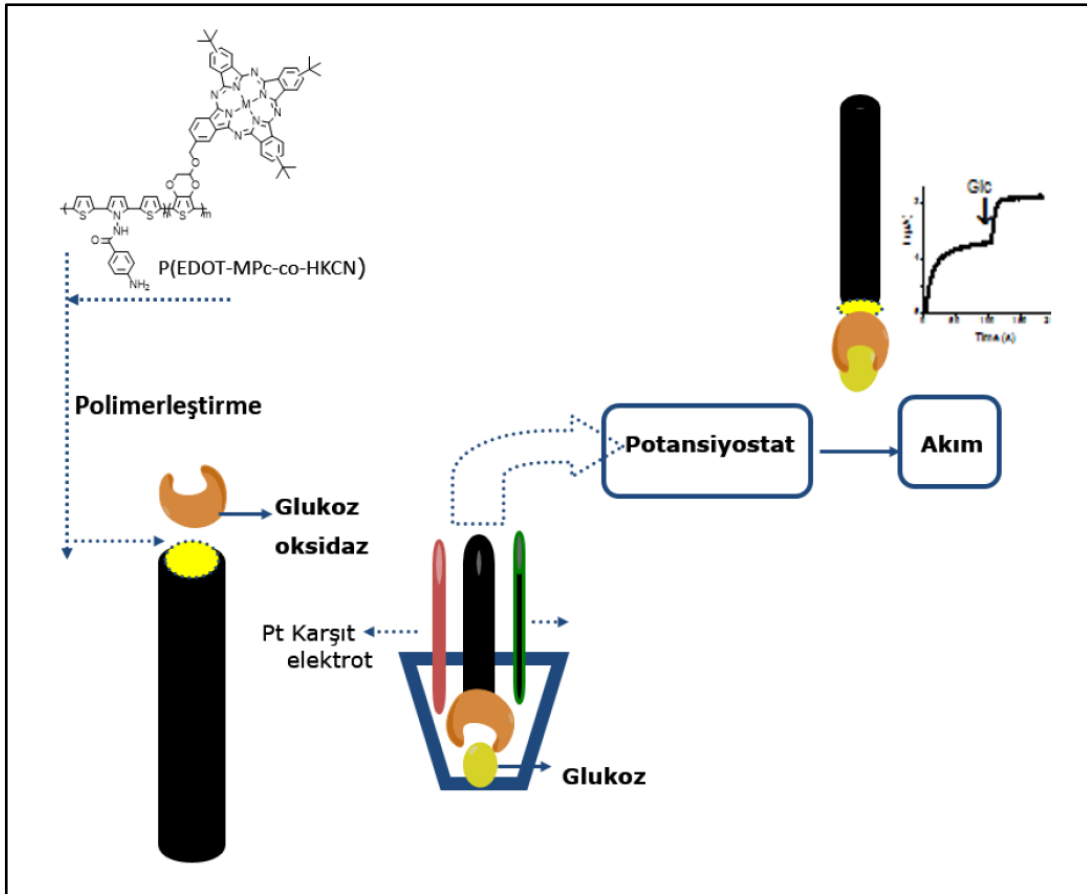
3.6.3 Enzim Elektrodunun Tasarımı

Bu çalışmada, enzim biyosensörlerinin ana bileşeni olarak GOx enzimini içeren, mediyatörlü glukoz enzim sensörü tasarımı gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.14). Enzim elektrodu tasarımı, elektrot malzemesinin enzim immobilizasyonu için iletken polimer ve mediyatör ile modifiye edilebilir olması, elektriksel olarak sert ve iletken yapıda olması istenen özelliklerdir. Literatür araştırmalarına dayanarak, ilk olarak **EDOT-ZnPc2** ve **HKCN** monomerlerinin döngülü voltametri yöntemi ile kopolimeri oluşturularak, grafit elektrotlarının yüzeyi modifiye edilmiştir. Daha sonra GOx, çapraz bağlayıcı olan GA (glutaraldehit) vasıtasıyla modifiye elektrot yüzeyine immobilize edilmiştir. Hazırlanan **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx** glukoz enzim sensörünün performansını etkileyen önemli parametrelerin optimizasyonu

sonrasında, analitik karakterizasyonu yapılmıştır. Yaptığımız çalışmaya ait modifiye enzim elektrodu şematik olarak Şekil 3.15’de gösterilmiştir.



Şekil 3.14 Enzim elektrodu tasarım şeması



Şekil 3.15 Elektropolimerizasyon ve sentezlenen kopolimerin amperometrik glukoz biyosensörünün şematik olarak gösterimi

3.6.3.1 Amperometrik EDOT-ZnPc2-co-HKCN/GOx Glukoz Sensörün Hazırlanması

Enzim immobilizasyonu için fonksiyonel grup oluşturmak amacıyla, elektrot yüzeylerinin modifiye edilmesinde iletken kopolimerlerin oluşumu için elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi literatür örnek alınarak uygulanmıştır [28].

Glukoz Oksidaz (GOx) tabanlı enzim elektrodu hazırlanmasında izlenen yol şöyledir; Öncelikle elektropolimerizasyon çalışmalarına başlamadan önce çalışma elektrodu olarak kullanılan grafit (karbon) elektrot yüzeyi ıslak zımpara kağıdı ile cilalanmış ve saf su ile yıkanarak temizlenmiştir [98]. Daha sonra 0,1 M TBAPF₆, 1/4 oranında **HKCN** ve **EDOT-ZnPc2**, 0,1 M TBAPF₆/DCM çözeltisi içinde hazırlandıktan sonra, döngülü voltametri tekniğiyle -1,5 ile +1,6 V arasında 100 mV s⁻¹ tarama hızında elektropolimerizasyon işlemi uygulanarak elektrot yüzeyi modifiye edilmiştir. Kopolimerizasyon tamamlandıktan sonra, oluşan kopolimer filmi safsızlıklardan temizlemek amacıyla saf su ile yıkanmıştır. Temizlenen kopolimer kaplı elektrot yüzeyine 0,5 mg GOx enziminin 10 µL pH 7,5 olan 50 mM sodyum fosfat tamponundaki çözeltisinden 10 µL damlatılmıştır ve üzerine 10 µL % 1'lik glutaraldehit (GA) çözeltisi eklenmiştir. Elektrot yüzeyinin kuruması için 2 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Deney boyunca substrat olarak kullanılan glukoz çözeltisi 1,0 M olacak şekilde hazırlanmıştır. Fakat kullanılan glukoz çözeltisinin 24 saat öncesinden hazırlanmış olması istenmektedir, Çünkü kullanılan GOx, β-D-Glukoza seçimli olduğu için glukozun mutorotasyonun gerçekleşmiş olması gerekmektedir. Elektrot, kullanılmadığında ise 4 °C'de buzdolabında saklanmıştır. Kopolimer kaplı elektrotlar kullanmadan önce, bağlanmamış enzim moleküllerini uzaklaştırmak için saf su ile yıkanmıştır. Böylece, iletken bir kopolimerle modifiye edilmiş biyosensör olan enzim platformu başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

Elektrot yüzeyi modifiye edildikten sonra, elektrodun bazı analitik performans parametreleri çalışılmıştır.

3.6.4 Elektrodun Analitik Performans Çalışmaları

3.6.4.1 pH Optimizasyonu

pH, geliştirilen **P(ZnPc2-co-HKCN)/GOx** enzim sensörünün elektrokatalitik aktivitesini belirlemek için önemli bir faktördür. **EDOT-ZnPc** ve **HKCN**'nin kopolimerizasyonu ile oluşturulan matrikse GOx immobilizasyonu sonrasında elde edilen **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx** enzim elektrotlarının azot gazı geçirilmiş 0,1 M Na-asetat (pH 3,0 – pH 5,0) ve Na-fosfat (pH 6,0 – pH 7,0) tampon çözeltileri kullanılarak pH 3,0 – pH 7,0 aralığındaki performansları incelenmiştir. Bu amaçla, -0,7 V'da 100 mV s⁻¹ tarama hızında elektropolimerizasyon işlemi gerçekleştirilerek, GOx ve GA eklenmesiyle, elektrot yüzeyi modifiye edilmiştir. 2,5 mM glukoz kullanılarak elde edilen akım değerlerinden bağıl değerlere geçilerek, pH - % biyosensör cevabı grafikleri elde çizilmiştir. Bu grafiklere göre, pH'ın akım yoğunluğuna etkisi incelenmiş ve hangi pH değeri ile en iyi biyosensör cevabının alındığı belirlenmiştir.

3.6.4.2 Doğrusal Tayin Aralığı

Geliştirilen enzim sensörlerinin çalışma koşullarının optimizasyonu sonrasında karakterizasyonu amacıyla standart grafikler çizilerek glukoz ölçüm aralığı belirlenmiştir. Hazırlanan enzim elektrotlarında, substrat konsantrasyonunun akım yoğunluğuna etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, enzim elektrotlarının 1 - 500 µL arasında glukoz eklenmesiyle elde edilen çözeltilerinde, glukoz konsantrasyonu-akım grafikleri elde edilmiş ve kalibrasyon grafikleri çıkarılmıştır.

3.6.4.3 Tekrarlanabilirlik ve Yeniden Üretilirlik

Optimize edilmiş çalışma koşullarında hazırlanan **P(ZnPc2-co-HKCN)/GOx** biyosensörü ile doğrusal tayin aralığına giren bir glukoz konsantrasyonu seçilerek tekrarlı 15 adet ölçüm alınmıştır. Kalibrasyon grafikleri çizilerek konsantrasyon değerleri saptanmış, standart sapma (SD) ve varyasyon katsayıları (cv) hesaplanmıştır.

3.6.4.4 Örnek Uygulama

Tasarlanan biyosensörün uygulanabilirliğini test etmek amacıyla iki farklı ticari örnekteki (meyve suyu ve kola) glukoz miktarları belirlenmiş ve bulunan sonuçlar spektrofotometrik glukoz tayin yöntemleriyle kıyaslanmıştır.

3.6.4.5 Girişimci Testi

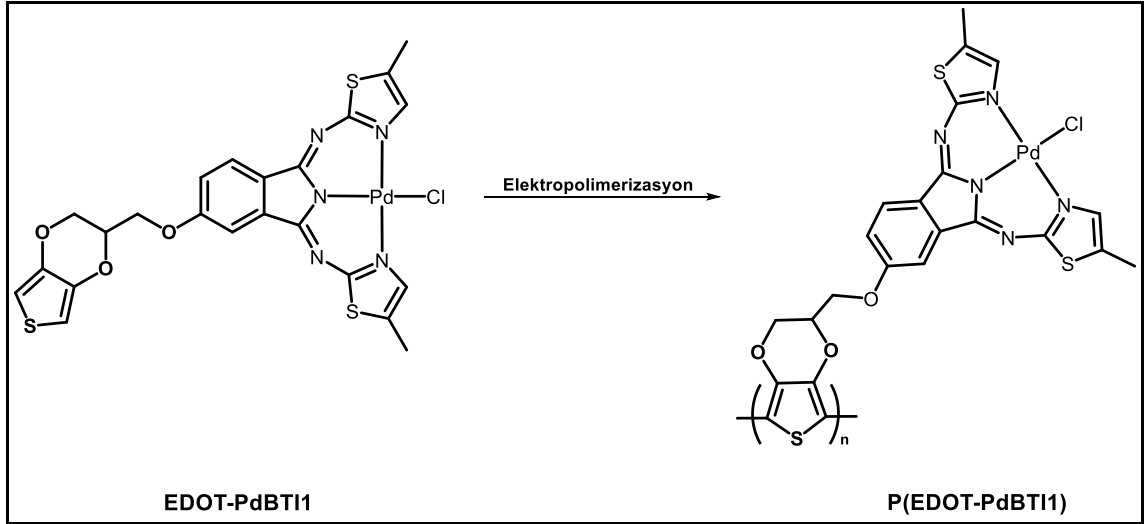
Biyosensör cevabına çeşitli bileşiklerin etkisinin incelenmesi amacıyla, 3-asetamidofenol (3AAF) (0,1 mM) ve etanolün (0,1 mM) girişim etkisi test edilmiştir. Bu amaçla, ilk olarak standart glukoz çözeltisi (0,5 mM) reaksiyon ortamına eklenerek biyosensör cevabı not edilmiş ve daha sonra girişim yapabilecek olan bileşikler ve glukoz aynı anda reaksiyon ortamına eklenerek, biyosensör cevapları ölçülmüştür.

3.7 1,3-bis(2-arilimino)izoindolin ve Pd(II) Kompleks Bileşiğinin Elektropolimerizasyon Tekniği ile Elektrot Modifikasyonu ve Modifiye Elektrotların Elektroanalitik Uygulamaları

3.7.1 Elektrokimyasal Polimerizasyonu

EDOT-PdBTI1 bileşiğinin elektrokimyasal davranışı ve elektropolimerizasyonunda döngülü voltametri ve kronoamperometri yöntemi kullanılmıştır. Elektrokimyasal polimerizasyon için kullanılan düzenek üçlü elektrot sisteminden oluşmaktadır. Çalışma elektrodu olarak camı karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak ise Pt tel kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon işlemi için fonksiyonel grup oluşturmak amacıyla destek elektrolit-çözücü sistemi olan DCM içerisinde tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆) destek elektroliti kullanılmıştır.

EDOT-BTI1 ve **EDOT-PdBTI1**'in elektropolimerizasyonu sırasıyla -0,5 ile +1,8 V, -0,5 ile +1,75 V potansiyel aralığında ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. **P(EDOT-PdBTI1)** için sentez şeması Şekil 3.16'da verilmiştir.



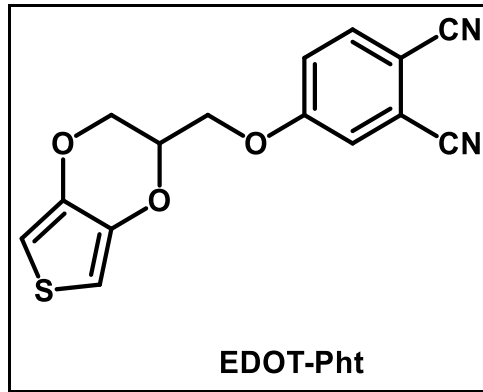
Şekil 3.16 EDOT-PdBTI1 bileşiğinin elektropolimerizasyonu

3.7.2 Potansiyometrik H₂O₂ Sensörün Hazırlanması

GCE/P(EDOT-BTI1) ve **GCE/P(EDOT-PdBTI1)** modifiye elektrotları, artan H₂O₂ konsantrasyonuna ilişkin SWV yanıtlarını takip ederek olası elektrokimyasal H₂O₂ sensörü olarak test edilmiştir.

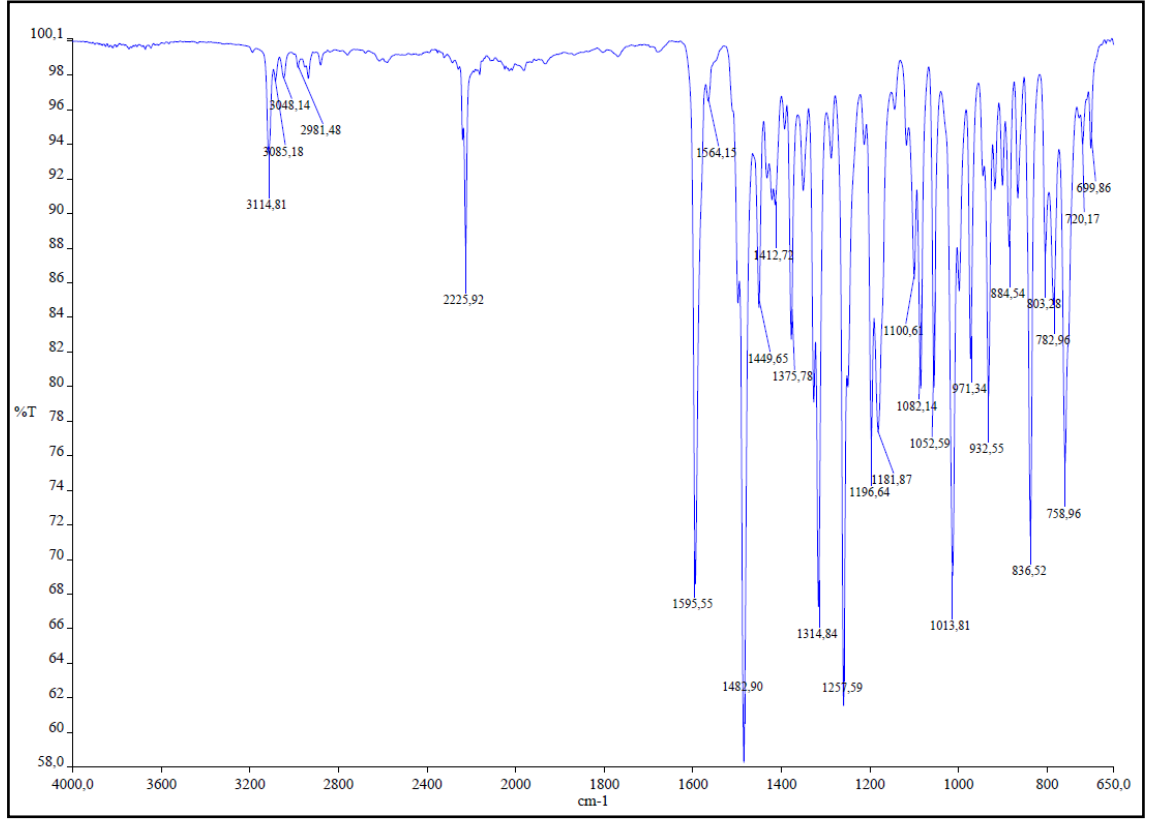
4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

4.1.1 4-((2,3-dihidrothieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-il)metoksi) ftalonitril (EDOT-Pht) Bileşiği



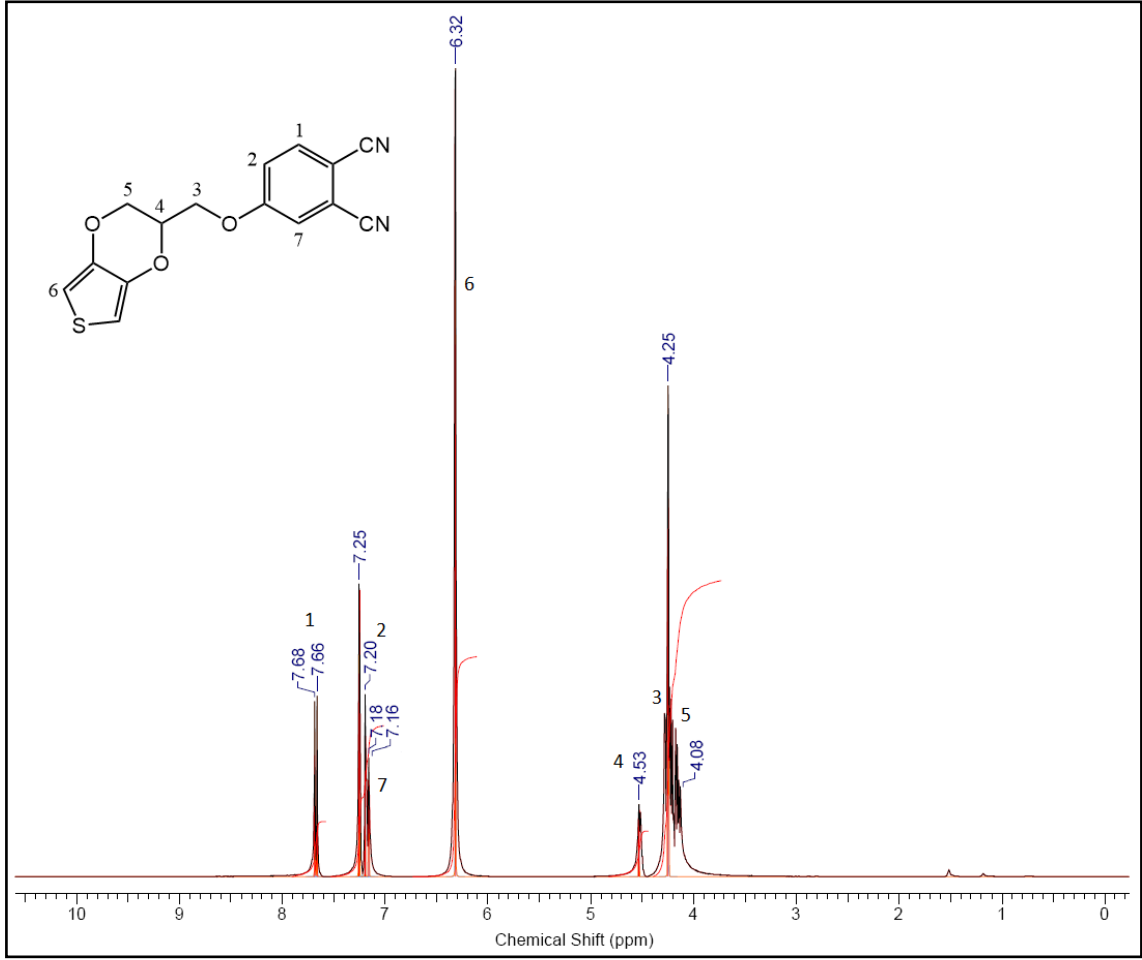
Şekil 4.1 EDOT-Pht bileşiğinin yapısı

EDOT-Pht (Şekil 4.1) bileşiğine ait FT-IR spektrofotometresi, ^1H -NMR spektrometresi, kütle spektrometresi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen veriler aşağıda değerlendirilmiştir.



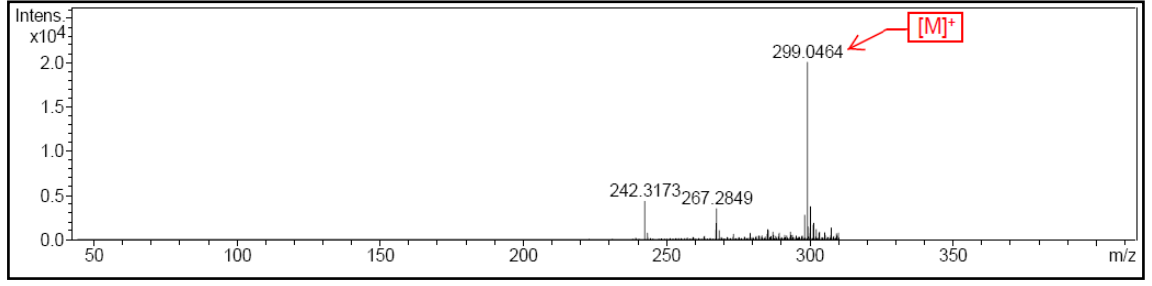
Şekil 4.2 EDOT-Pht bileşiğine ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu, (ν_{max}): 3114-3048 cm^{-1} (aromatik-CH gerilmesi), 2981 cm^{-1} (alifatik-CH gerilmesi) ve 2225 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.3 EDOT-Pht bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumu, 400 MHz, (CDCl_3), (δ): teorik hesaplamalar dikkate alınarak yorumlanmıştır. 1, 2 ve 7 numaralı aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 7,68-7,16 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 3 protona karşılık gelecek şekilde gözlenmiştir. Tiyofen halkasındaki 6 numaralı protonlara ait kimyasal kayma değeri 6,32 ppm'de 2 protona karşılık gelmektedir. 3, 4 ve 5 numaralı alifatik protonlarına ($-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$) ait kimyasal kayma değerleri ise 4,53-4,08 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 5 protona karşılık gelecek şekilde multipler pikler olarak gözlenmiştir. **EDOT-Pht** bileşiği için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 4.3).



Şekil 4.4 EDOT-Pht bileşiğine ait ESI+ spektrumu

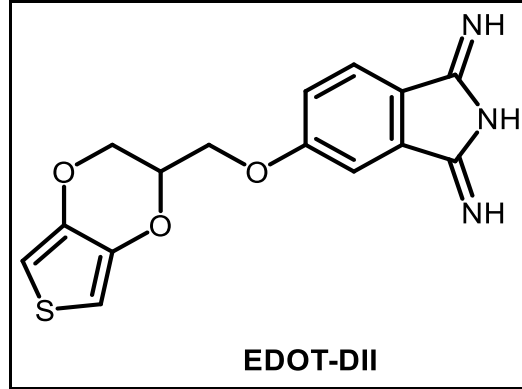
Kütle spektrumu, (ESI+), (m/z): 299,04'de $[M]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.4).

EDOT-Pht bileşiği için bulunan elementel analiz değerleri hesaplanan değerler ile uyumludur (Tablo 4.1).

Tablo 4.1 EDOT-Pht bileşiği ($C_{15}H_{10}N_2O_3S$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

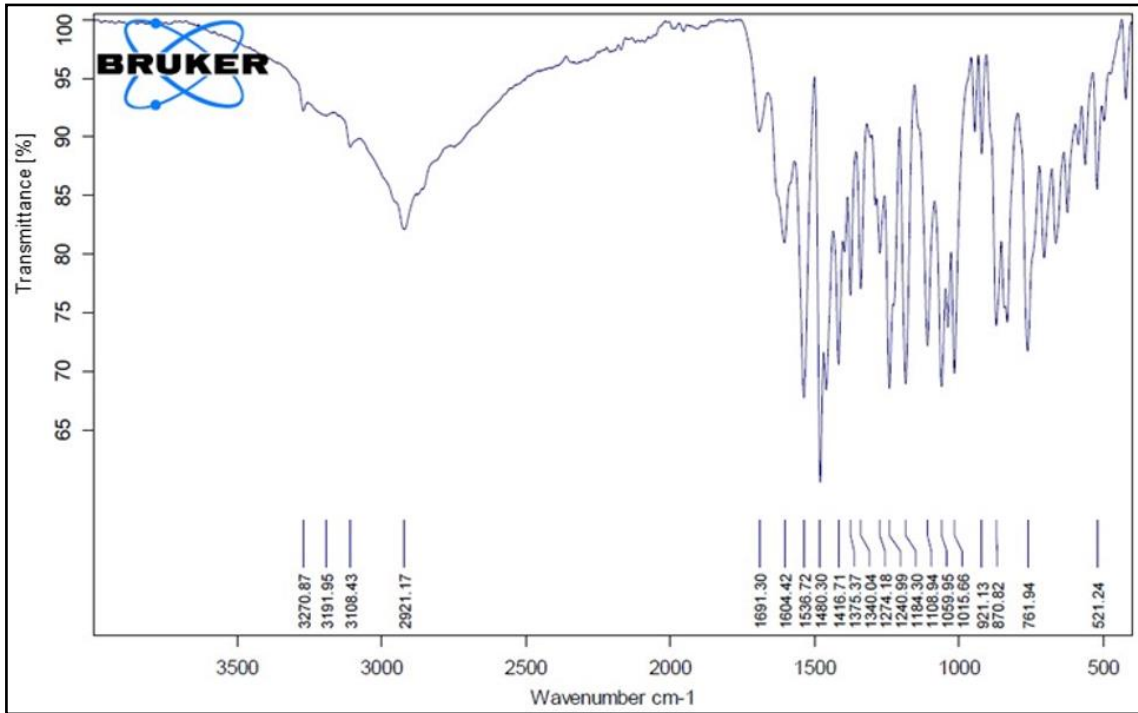
Element	% C	% H	% N
Bulunan	60,42	3,39	9,37
Hesaplanan	60,39	3,38	9,39

4.1.2 Başlangıç Maddesi Olan 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-diiminoizindolin (EDOT-DII) Bileşiğı



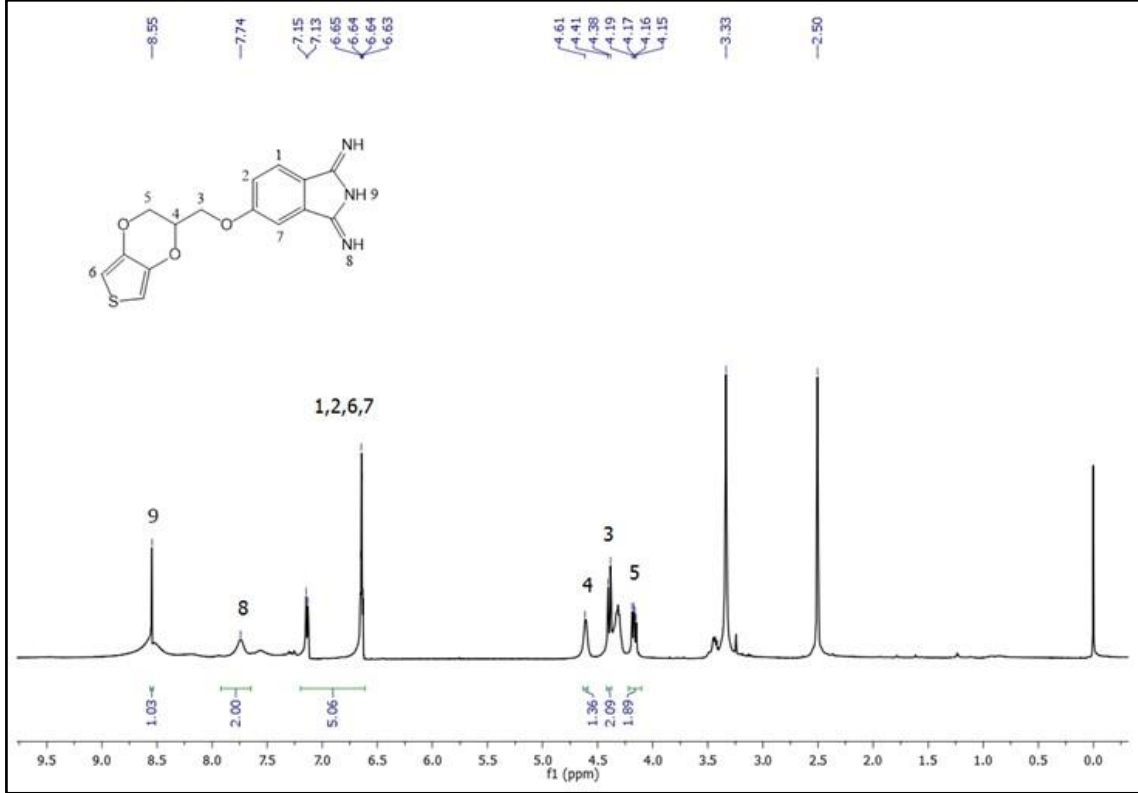
Şekil 4.5 EDOT-DII bileşiğinin yapısı

EDOT-DII (Şekil 4.5) bileşiğine ait FT-IR spektrofotometresi, ^1H -NMR spektrometresi, kütle spektrometresi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen veriler aşağıda değerlendirilmiştir.



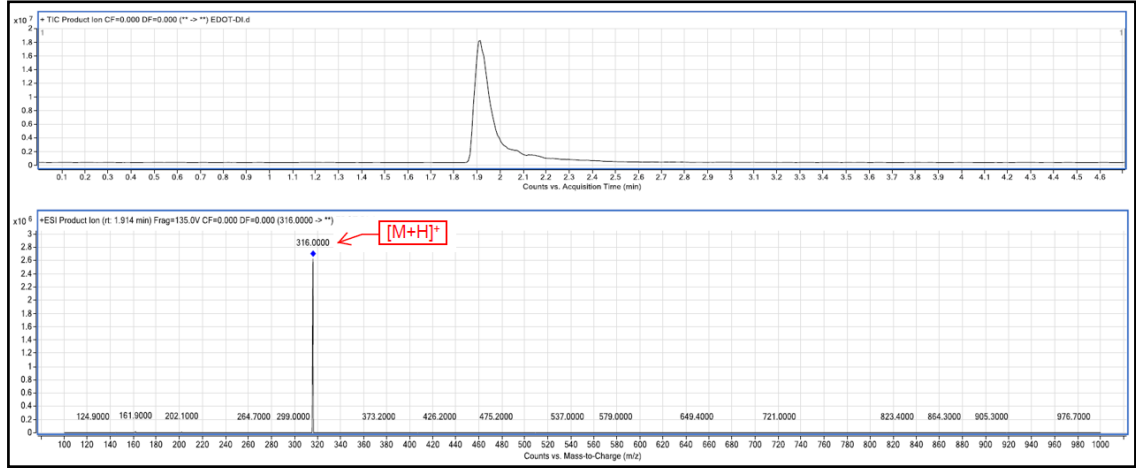
Şekil 4.6 EDOT-DII bileşiğine ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu, ($\nu_{\max}$): 3270 cm^{-1} (N-H gerilmesi), 3191-3108 cm^{-1} (aromatik-CH gerilmesi), 2921 cm^{-1} (alifatik-CH gerilmesi) piklerinin bulunması ve 2225 cm^{-1} 'deki $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin yok olması beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.6).



Şekil 4.7 EDOT-DII bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumu, 500 MHz, ($\text{DMSO}-d_6$), (δ): teorik hesaplamalar dikkate alınarak yorumlanmıştır. 8 ve 9 numaralı N-H protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 8,55 ve 7,74 ppm'de integrali toplam 3 protona karşılık gelecek şekilde single pikler olarak gözlenmiştir. 1, 2, 6 ve 7 numaralı aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 7,15-6,63 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 5 protona karşılık gelecek şekilde gözlenmiştir. 3, 4 ve 5 numaralı alifatik protonlarına (-CH ve -CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise 4,61-4,15 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 5 protona karşılık gelecek şekilde multiplet pikler olarak gözlenmiştir. **EDOT-DII** bileşiği için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 4.7).



Şekil 4.8 EDOT-DII bileşiğine ait LC-MS spektrumu

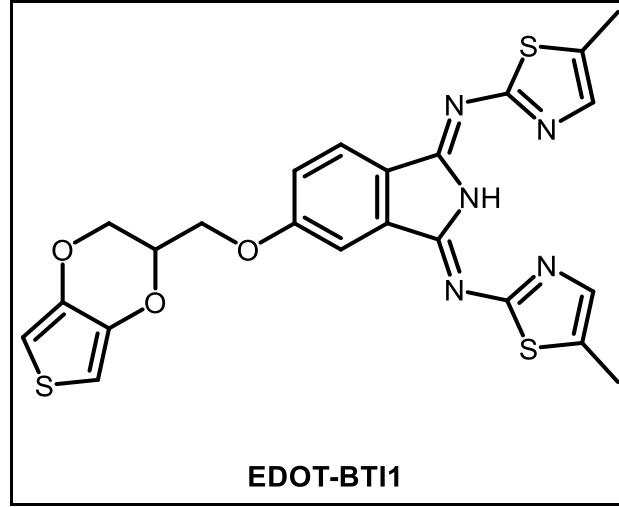
Kütle spektrumu, (LC-MS), (m/z): 316,0'da $[M+H]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.8).

EDOT-DII bileşiği için bulunan elementel analiz değerleri hesaplanan değerler ile uyumludur (Tablo 4.2).

Tablo 4.2 EDOT-DII bileşiği ($C_{15}H_{13}N_3O_3S$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

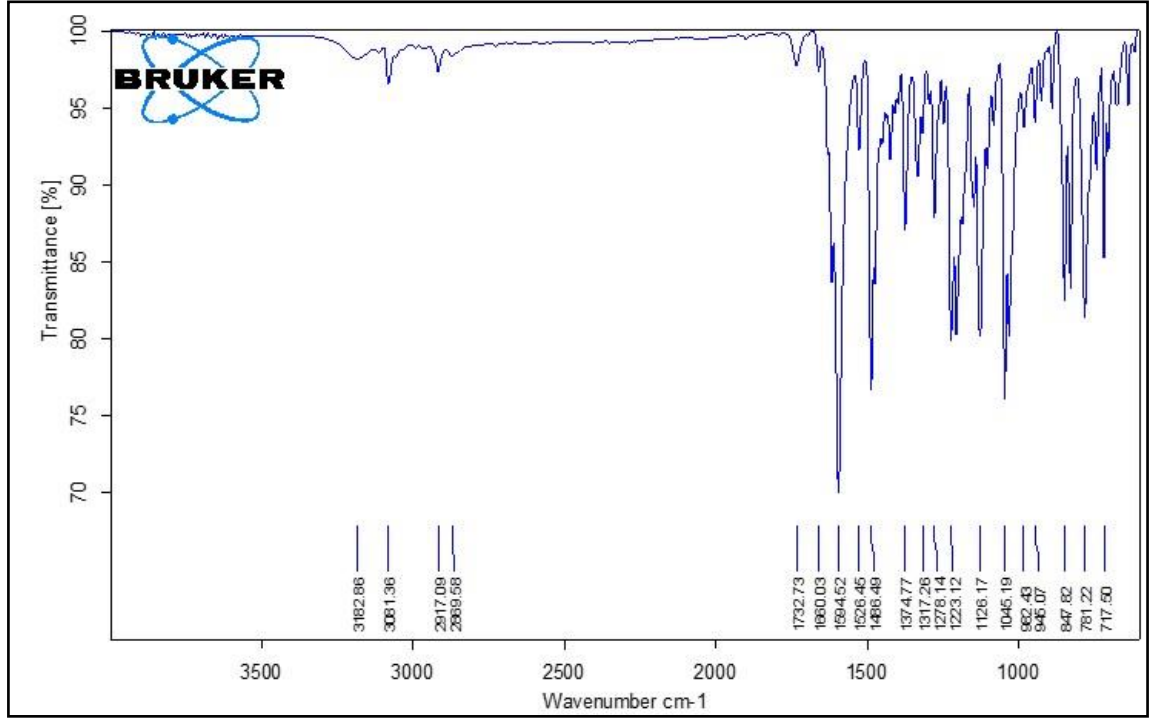
Element	% C	% H	% N
Bulunan	57,09	4,19	13,31
Hesaplanan	57,13	4,16	13,33

4.1.3 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Süstitüe 1,3-bis(5-metil-2-tiyazolimino)izoindolin (EDOT-BTI1) Bileşiğı



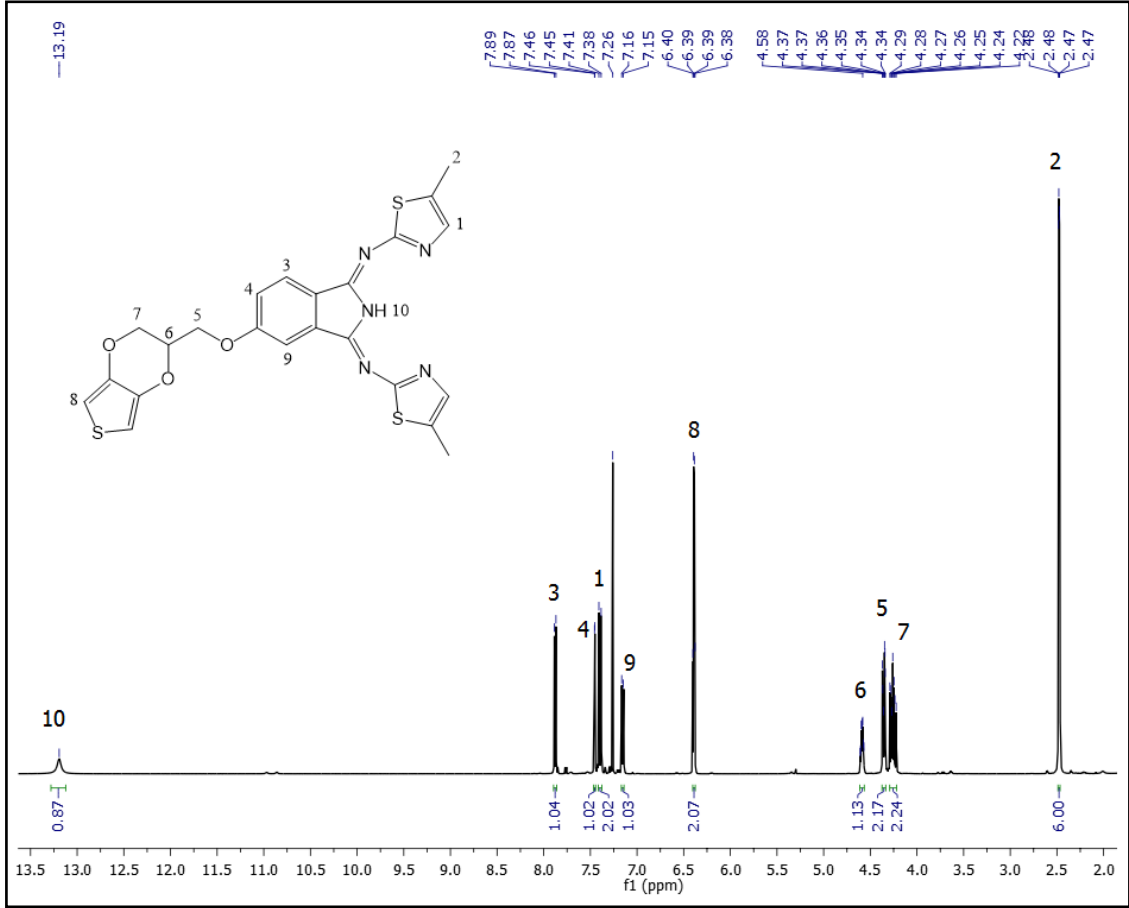
Şekil 4.9 EDOT-BTI1 bileşiğinin yapısı

EDOT-BTI1 (Şekil 4.9) bileşiğine ait FT-IR spektrofotometresi, ^1H -NMR spektrometresi, ^{13}C -NMR spektrometresi, kütle spektrometresi, UV-Vis spektrofotometresi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen veriler aşağıda değerlendirilmiştir.



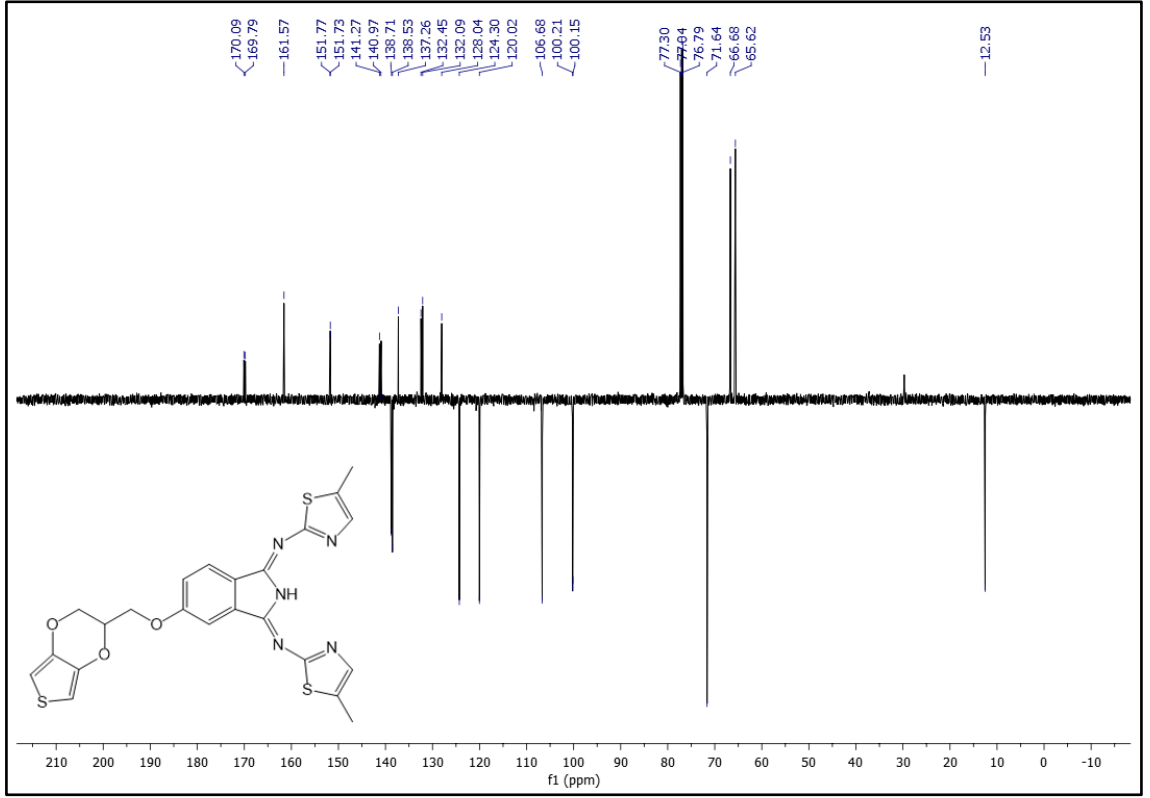
Şekil 4.10 EDOT-BTI1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu, ($\nu_{\max}$): 3182 cm^{-1} (N-H gerilmesi), 3081 cm^{-1} (aromatik-CH gerilmesi) ve 2917-2869 cm^{-1} (alifatik-CH gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.10).



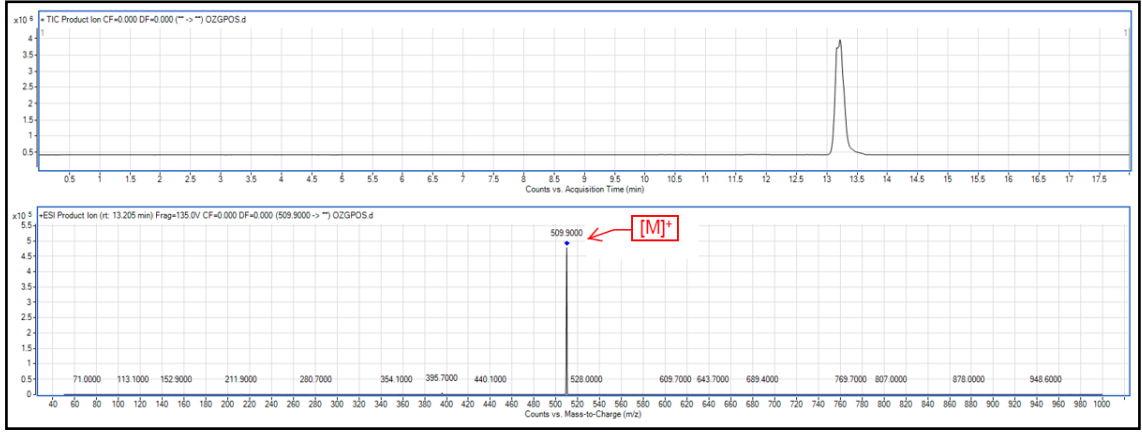
Şekil 4.11 EDOT-BTI1 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumu, 500 MHz (CDCl_3), (δ): teorik hesaplamalar dikkate alınarak yorumlanmıştır. N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri 13,39 ppm'de integrali 1 protona karşılık gelecek şekilde singlet pik olarak gözlenmiştir. 1, 3, 4 ve 9 numaralı aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 7,89-7,15 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 5 protona karşılık gelmektedir. Tiyofen halkasındaki 8 numaralı protonlara ait kimyasal kayma değeri 6,39 ppm'de 2 protona karşılık gelmektedir. 5, 6 ve 7 numaralı alifatik protonlarına (-CH ve -CH₂) ait kimyasal kayma değerleri 4,58-4,22 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 5 protona karşılık gelecek şekilde multipler pikler olarak gözlenmiştir. 2 numaralı alifatik protonlarına ait (-CH₃) protonlarına ait kimyasal kayma değeri ise 2,48 ppm'de 6 protona karşılık gelecek şekilde gözlenmiştir. **EDOT-BTI1** bileşiği için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 4.11).



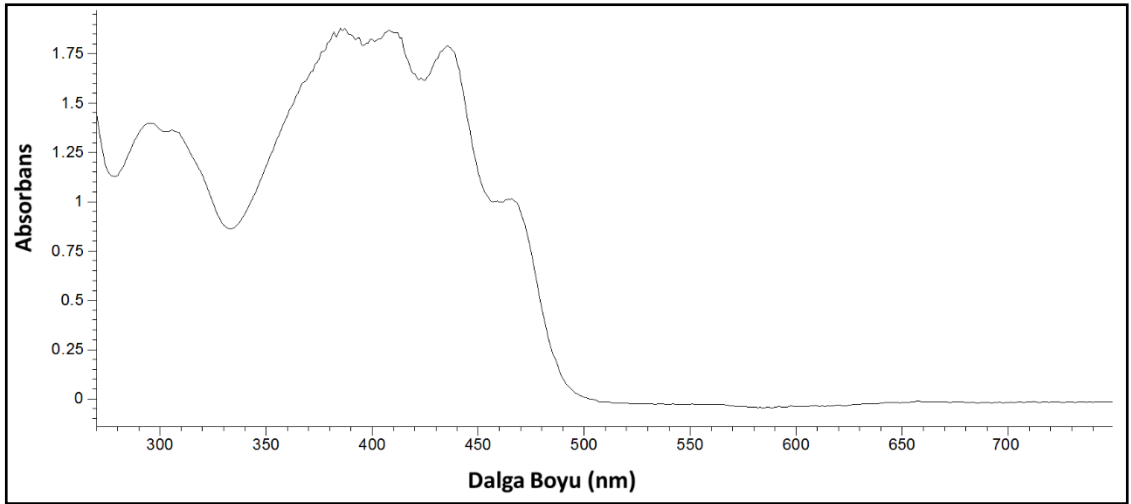
Şekil 4.12 EDOT-BT11 bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumu, 500 MHz (APT, CDCl₃), (δ): teorik hesaplamalar dikkate alınarak yorumlanmıştır. 170,09-100,15 ppm aralığında gelen sinyaller aromatik halkaların karbonlarına aittir. 71,64 ppm'de gelen sinyaller -CH alifatik karbonuna, 66,68 ppm ve 65,62 ppm'de gelen sinyaller -CH₂ alifatik karbonlarına ve 12,53 ppm'de gelen sinyaller ise -CH₃ alifatik karbonuna aittir. **EDOT-BT11** bileşiği için elde edilen bu pikler önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 4.12).



Şekil 4.13 EDOT-BTI1 bileşiğine ait LC-MS spektrumu

Kütle spektrumu, (LC-MS), (m/z): 509,9'da [M]⁺ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.13).



Şekil 4.14 EDOT-BTI1 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

UV-Vis spektrumu, (DMSO içerisinde 1×10^{-4} M): 295 ile 466 nm arasında π - π^* geçişlerinden kaynaklanan soğurma bantları gözlenmiştir (Şekil 4.14). **EDOT-BTI1** bileşiği için UV-Vis spektrumunda gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3 EDOT-BTI1 bileşiği için UV-Vis ölçümünde gözlenen dalga boyu değeri (λ_{max}) ve molar absorplama katsayıları (ε)

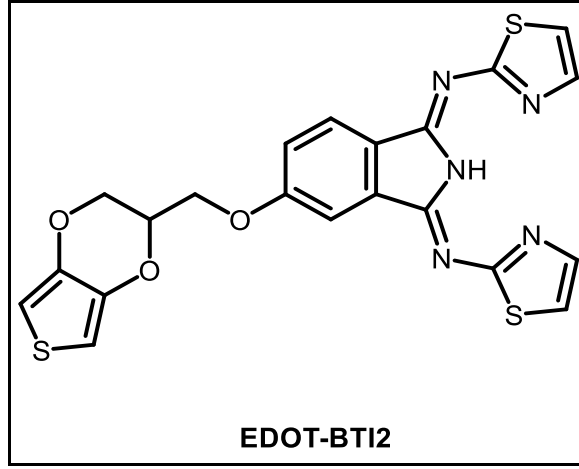
Bileşik	λ _{max} (nm)	log ε
EDOT-BTI1	295	4,15
	387	4,27
	409	4,26
	436	4,25
	466	4,01

EDOT-BTI1 bileşiği için bulunan elementel analiz değeri hesaplanan değeri ile uyumludur (Tablo 4.4).

Tablo 4.4 EDOT-BTI1 bileşiği (C₂₃H₁₉N₅O₃S₃) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değeri

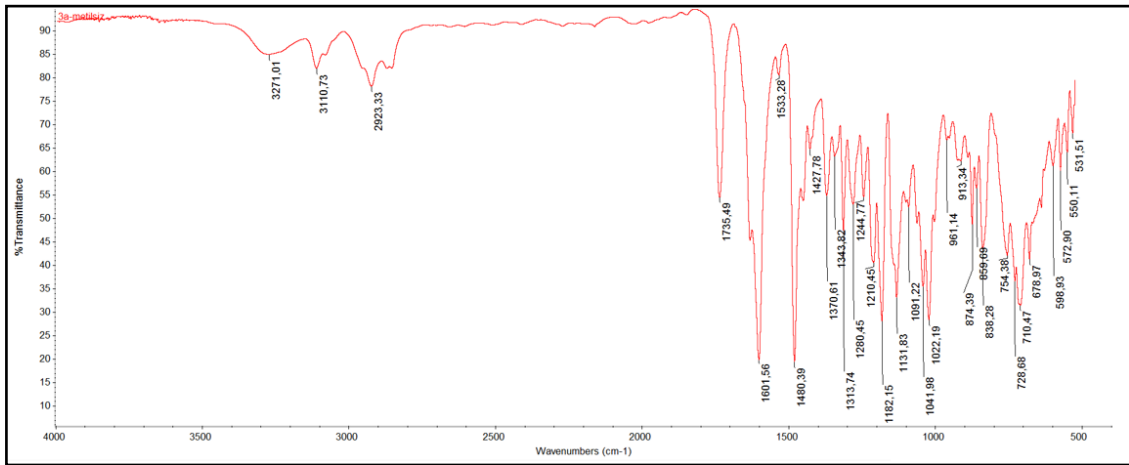
Element	% C	% H	% N
Bulunan	54,23	3,75	13,71
Hesaplanan	54,21	3,76	13,74

4.1.4 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Süstitüe 1,3-bis(2-tiyazolimino)izoindolin (EDOT-BTI2) Bileşiğı



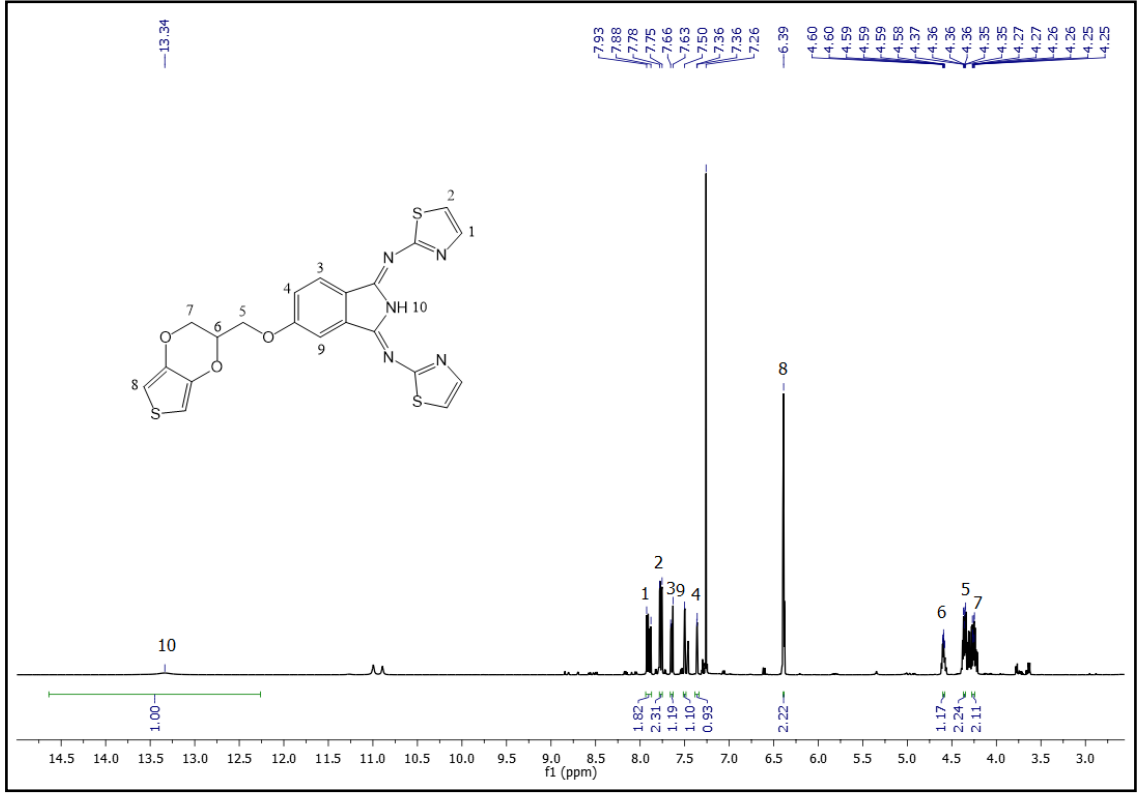
Şekil 4.15 EDOT-BTI2 bileşiğinin yapısı

EDOT-BTI2 (Şekil 4.15) bileşiğine ait FT-IR spektrofotometresi, ¹H-NMR spektrometresi, kütle spektrometresi, UV-Vis spektrofotometresi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen veriler aşağıda değerlendirilmiştir.



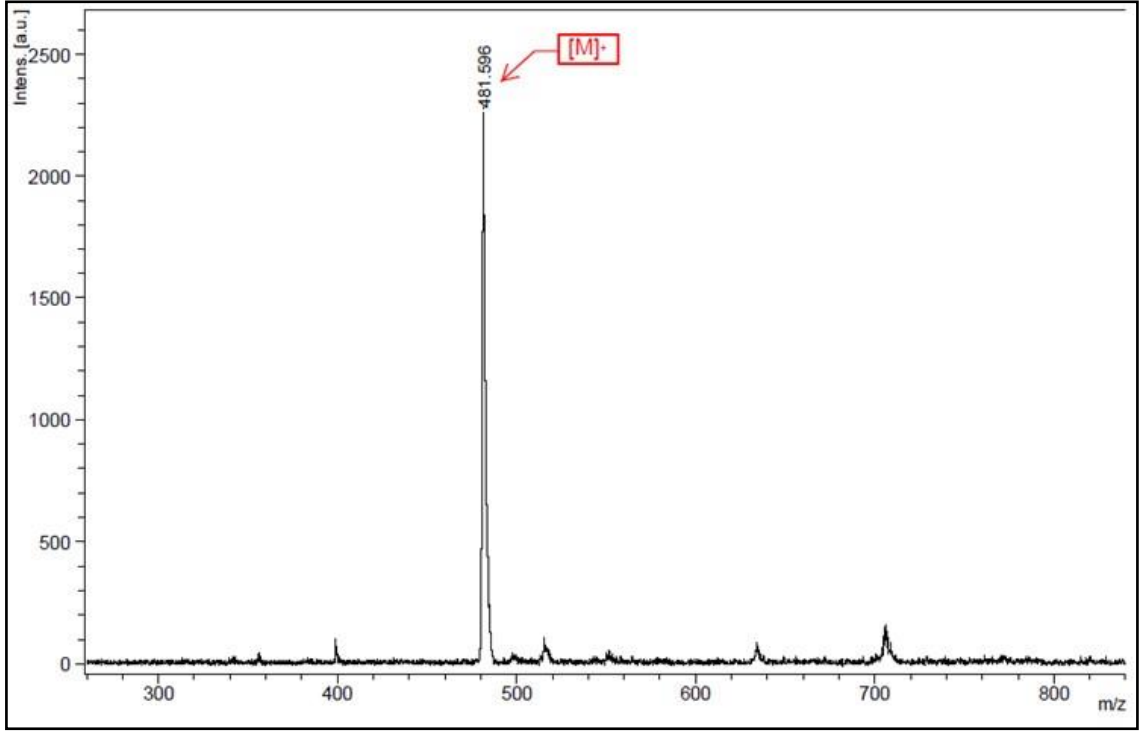
Şekil 4.16 EDOT-BTI2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu, ($\nu_{\max}$): 3271 cm^{-1} (N-H gerilmesi), 3110 cm^{-1} (aromatik-CH gerilmesi) ve 2923-2874 cm^{-1} (alifatik-CH gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.16).



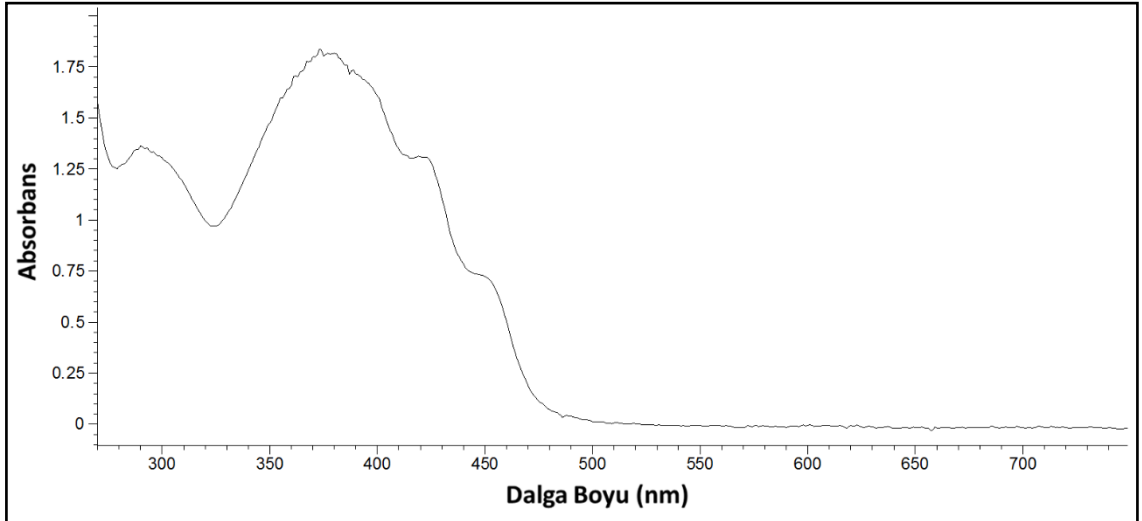
Şekil 4.17 EDOT-BTI2 bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR spektrumu, 500 MHz, (CDCl₃), (δ): teorik hesaplamalar dikkate alınarak yorumlanmıştır. N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri 13,34 ppm'de integrali 1 protona karşılık gelecek şekilde yayvan bir pik olarak gözlenmiştir. 1, 2, 3, 4 ve 9 numaralı aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 7,93-7,36 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 7 protona karşılık gelmektedir. Tiyofen halkasındaki 8 numaralı protonlara ait kimyasal kayma değeri 6,39 ppm'de 2 protona karşılık gelecek şekilde singlet pik olarak gözlenmiştir. 5, 6 ve 7 numaralı alifatik protonlarına (-CH ve -CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise 4,60-4,25 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 5 protona karşılık gelecek şekilde multipler pikler olarak gözlenmiştir. **EDOT-BTI2** bileşiği için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 4.17).



Şekil 4.18 EDOT-BT12 bileşiğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu

Kütle spektrumu, (MALDI-TOF-MS, matriks: ditranol), (m/z): 481,596'da $[M]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.18).



Şekil 4.19 EDOT-BT12 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

UV-Vis spektrumu, (DMSO içerisinde 1×10^{-4} M): 290 ile 450 nm arasında π - π^* geçişlerinden kaynaklanan soğurma bantları gözlenmiştir **EDOT-BTI2** bileşiği için UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.19) gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5 EDOT-BTI2 bileşiği için UV-Vis ölçümünde gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve molar absorplama katsayıları (ϵ)

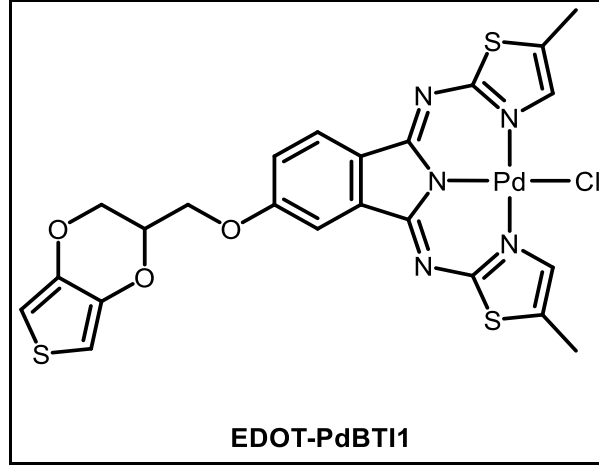
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	log ϵ
EDOT-BTI2	290	4,13
	374	4,27
	421	4,11
	450	3,86

EDOT-BTI2 bileşiği için bulunan elementel analiz değerleri hesaplanan değerler ile uyumludur (Tablo 4.6).

Tablo 4.6 EDOT-BTI2 bileşiği ($C_{21}H_{15}N_5O_3S_3$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

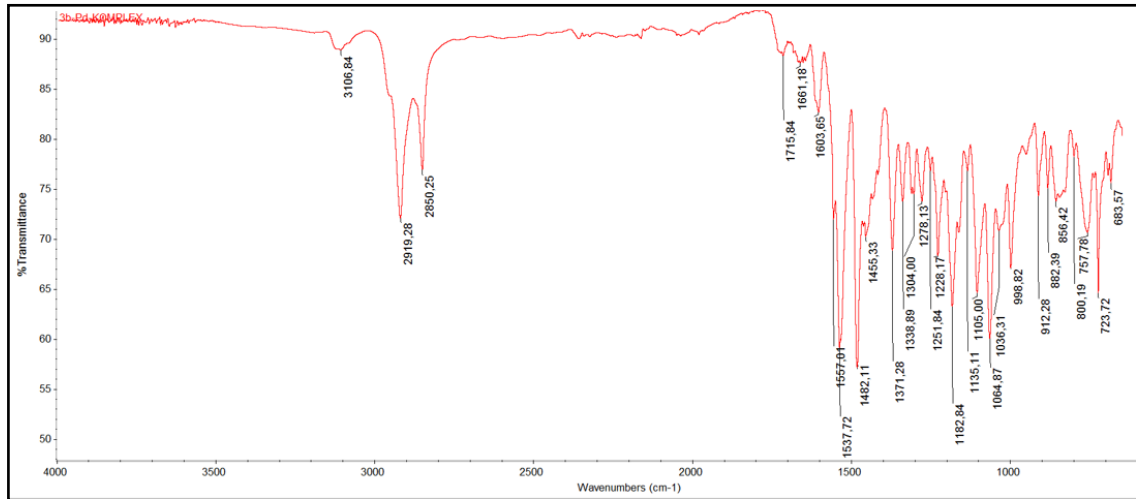
Element	% C	% H	% N
Bulunan	52,35	3,12	14,55
Hesaplanan	52,38	3,14	14,54

4.1.5 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(5-metil-2-tiyazolimino)izoindolinin Palladyum Kompleksi (EDOT-PdBTI1) Bileşiğı

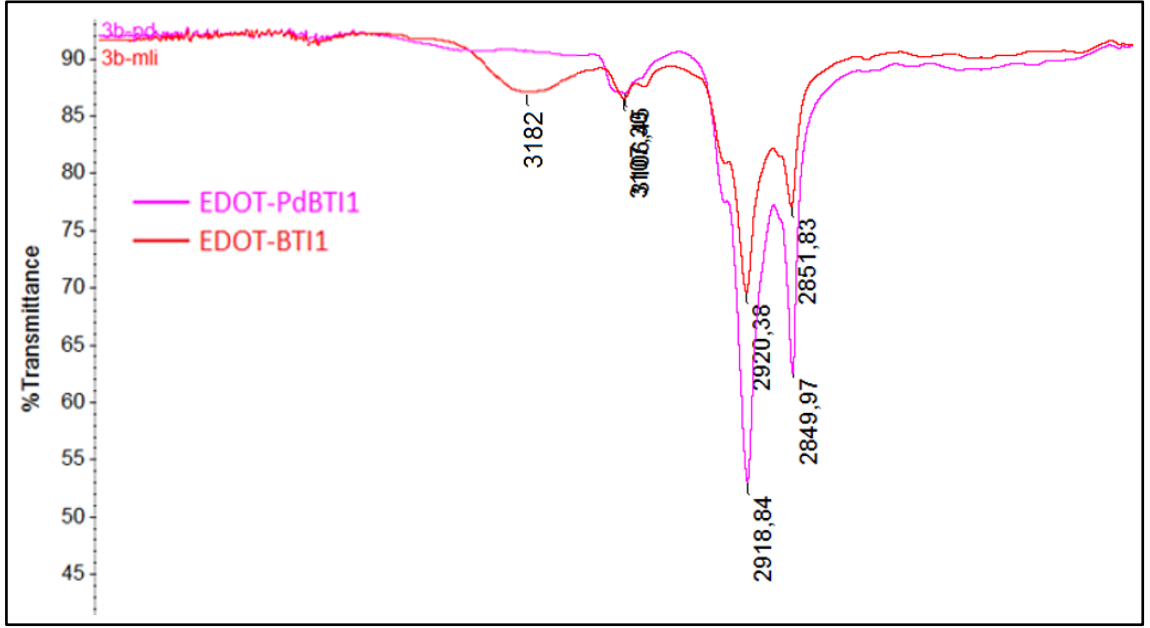


Şekil 4.20 EDOT-PdBTI1 bileşiğinin yapısı

EDOT-PdBTI1 (Şekil 4.20) bileşiğine ait FT-IR spektrofotometresi, ¹H-NMR spektrometresi, kütle spektrometresi, UV-Vis spektrofotometresi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen veriler aşağıda değerlendirilmiştir.

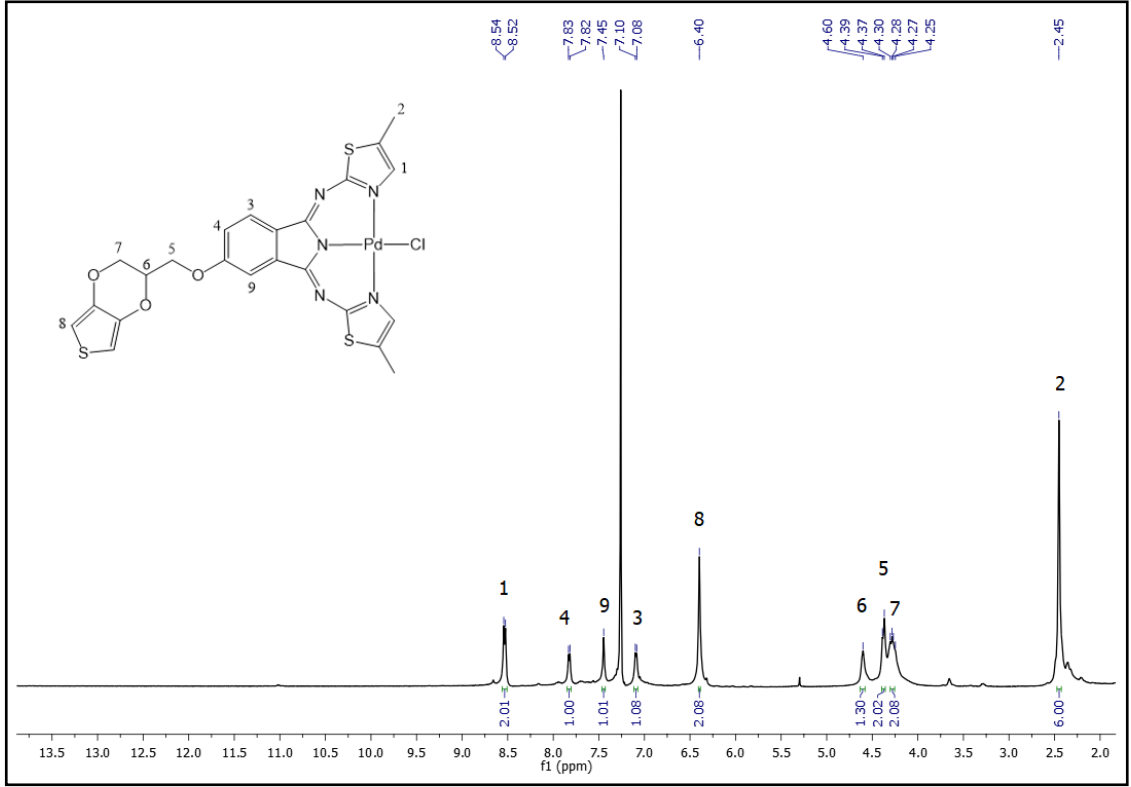


Şekil 4.21 EDOT-PdBTI1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu



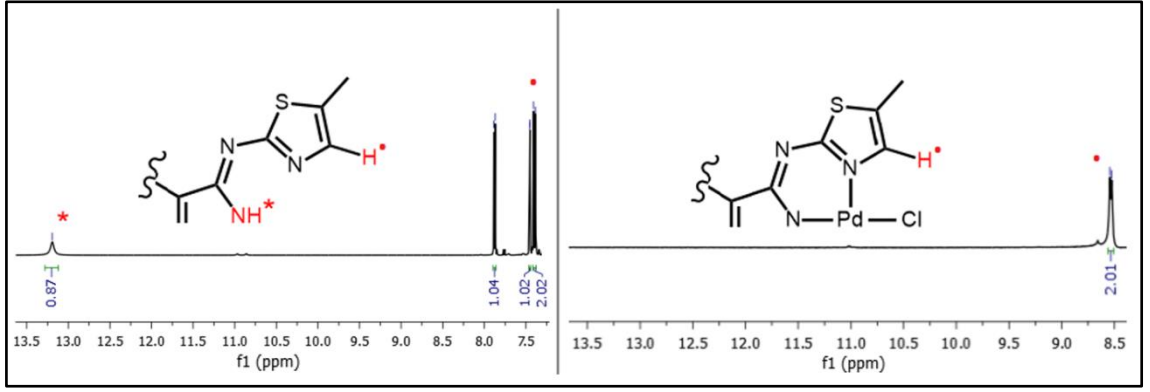
Şekil 4.22 EDOT-BTI1 ve EDOT-PdBTI1 bileşiklerine ait FT-IR spektrumunda ortaya çıkan farklılık

FT-IR spektrumu, ($\nu_{\max}$): 3106 cm^{-1} (aromatik-CH gerilmesi), 2919-2850 cm^{-1} (alifatik-CH gerilmesi) piklerinin bulunması (Şekil 4.21) ve 3182 cm^{-1} 'deki N-H gerilmesine ait pikin yok olması (Şekil 4.22) beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



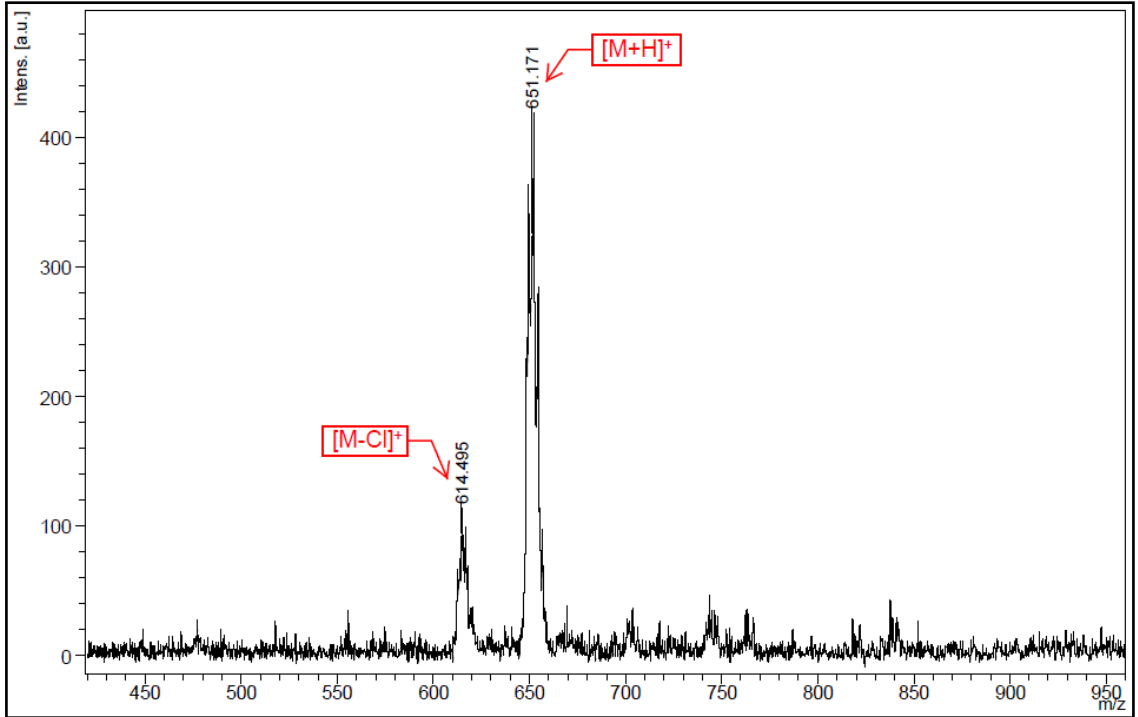
Şekil 4.23 EDOT-PdBTI1 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumu, 500 MHz, (CDCl_3), (δ): teorik hesaplamalar dikkate alınarak yorumlanmıştır. 1, 3, 4 ve 9 numaralı aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 8,54-7,08 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 5 protona karşılık gelmektedir. Tiyofen halkasındaki 8 numaralı protonlara ait kimyasal kayma değeri 6,40 ppm'de 2 protona karşılık gelecek şekilde singlet pik olarak gözlenmiştir. 5, 6 ve 7 numaralı alifatik protonlarına ($-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$) ait kimyasal kayma değerleri 4,60-4,25 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 5 protona karşılık gelecek şekilde multipler pikler olarak gözlenmiştir. 2 numaralı alifatik protonlarına ait ($-\text{CH}_3$) protonlarına ait kimyasal kayma değeri ise 2,45 ppm'de 6 protona karşılık gelecek şekilde singlet pik olarak gözlenmiştir. **EDOT-PdBTI1** bileşiği için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 4.23).



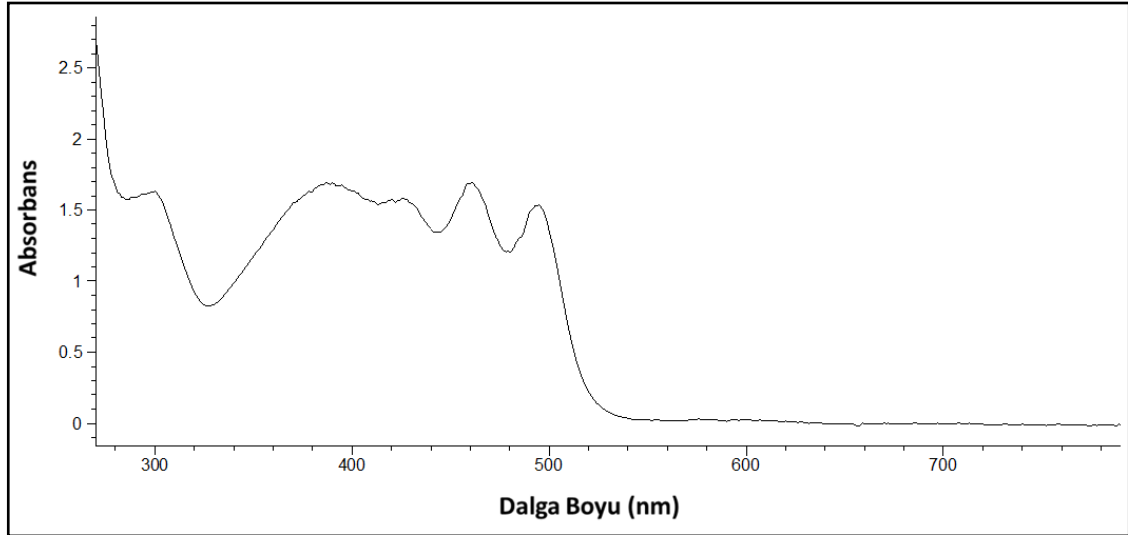
Şekil 4.24 EDOT-BTI1 ve EDOT-PdBTI1 bileşiklerine ait ¹H-NMR spektrumunda ortaya çıkan farklılık

EDOT-BTI1 ligandının ¹H-NMR spektrumundaki en karakteristik değişikliği yaklaşık 7,4 ppm'de gözlenen 4-tiyazol protonuna ait pikin, metal iyonunun koordinasyonu ile 8,5 ppm'e kaydığı ve 13,19 ppm'de gözlenen N-H protonlarına ait pikinin kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil 4.24) [96].



Şekil 4.25 EDOT-PdBTI1 bileşiğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu

Kütle spektrumu, (MALDI-TOF-MS, matriks: ditranol), (m/z): 614,495’de [M-Cl]⁺ ve 651,171’de [M+H]⁺ piklerinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.25).

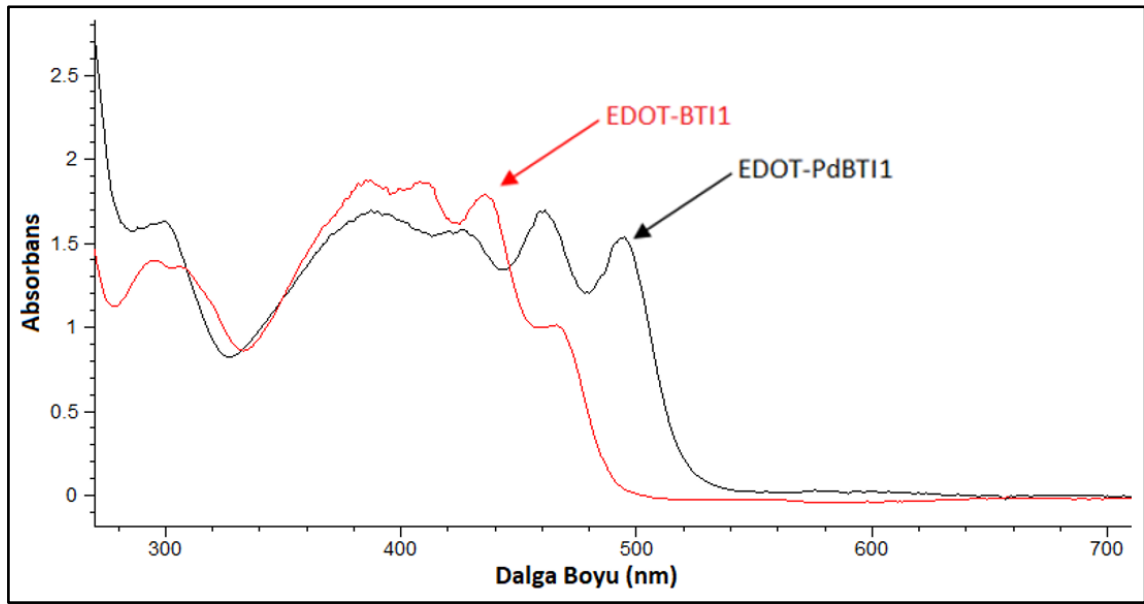


Şekil 4.26 EDOT-PdBTI1 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

UV-Vis spektrumu, (DMSO içerisinde 1×10^{-4} M): **EDOT-PdBTI1** bileşiği için UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.26) gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.7 EDOT-PdBTI1 bileşiği için UV-Vis ölçümünde gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve molar absorplama katsayıları (ϵ)

Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$
EDOT-PdBTI1	300	4,21
	388	4,23
	428	4,20
	461	4,23
	495	4,18



Şekil 4.27 EDOT-BTI1 ve EDOT-PdBTI1 bileşiklerine ait UV-Vis spektrumunda ortaya çıkan farklılık

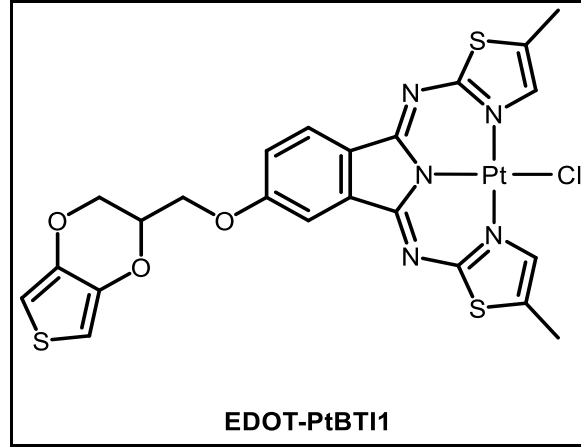
EDOT-PdBTI1 bileşiğinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 495 nm’de liganddan metale yük transfer geçişinden kaynaklanan ilave bir bant gözlenmiştir (Şekil 4.27).

EDOT-PdBTI1 bileşiği için bulunan elementel analiz değerleri hesaplanan değerler ile uyumludur (Tablo 4.8).

Tablo 4.8 EDOT-PdBTI1 bileşiği ($C_{23}H_{18}N_5O_3S_3PdCl$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

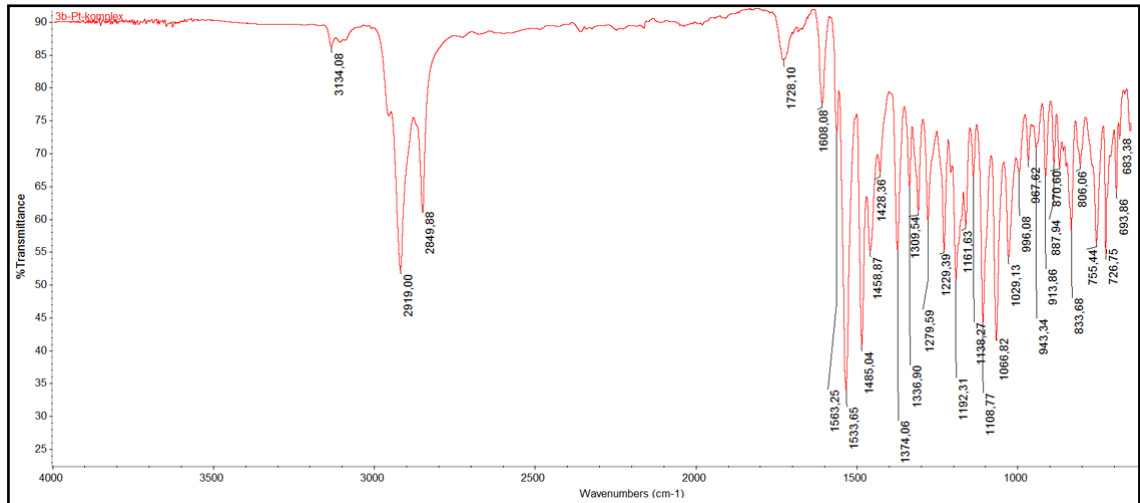
Element	% C	% H	% N
Bulunan	42,49	2,75	10,79
Hesaplanan	42,47	2,79	10,77

4.1.6 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(5-metil-2-tiyazolimino)izoindolinin Platin Kompleksi (EDOT-PtBTI1) Bileşiğı

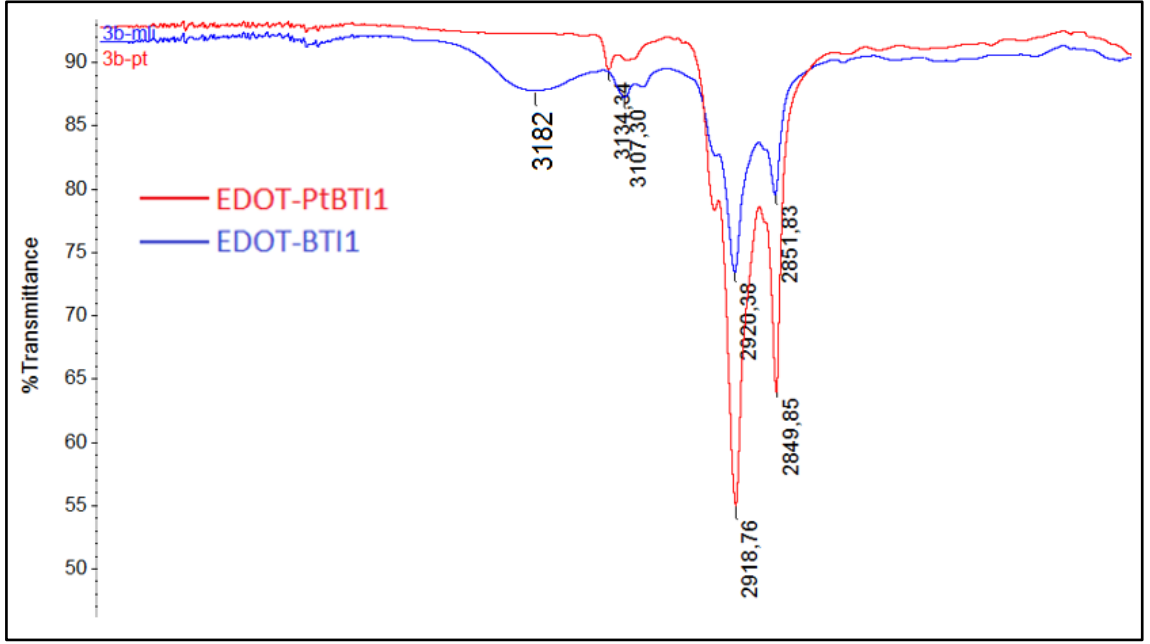


Şekil 4.28 EDOT-PtBTI1 bileşiğinin yapısı

EDOT-PtBTI1 (Şekil 4.28) bileşiğine ait FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, UV-Vis spektrofotometresi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen veriler aşağıda değerlendirilmiştir.

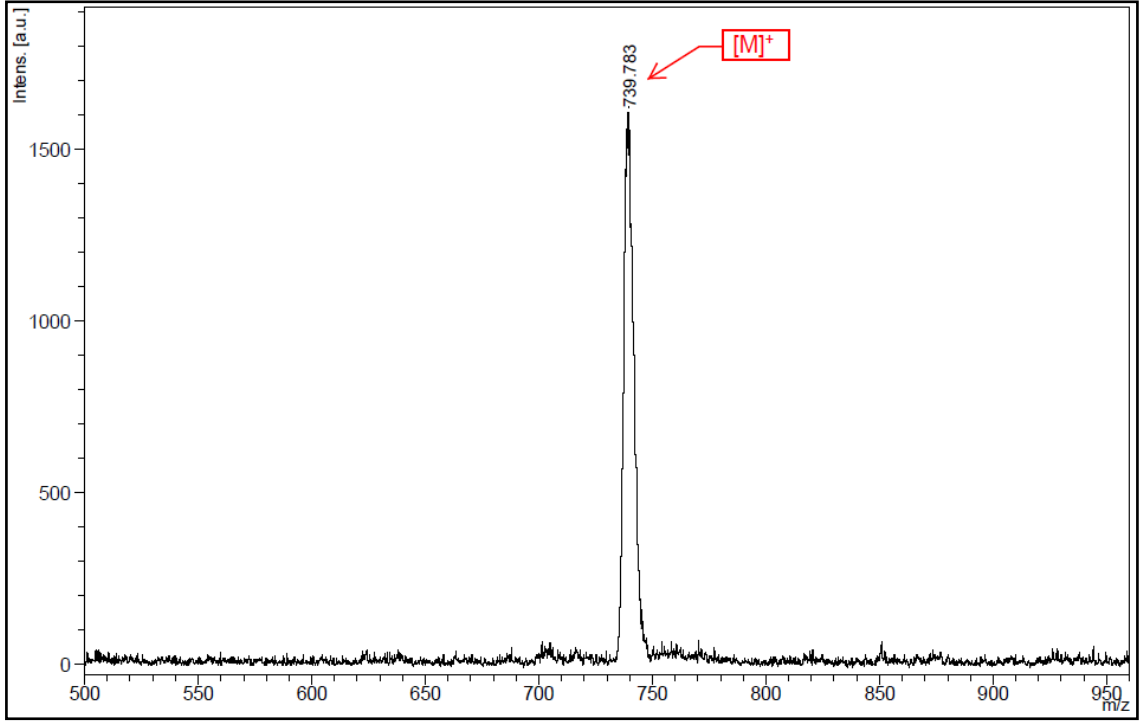


Şekil 4.29 EDOT-PtBTI1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu



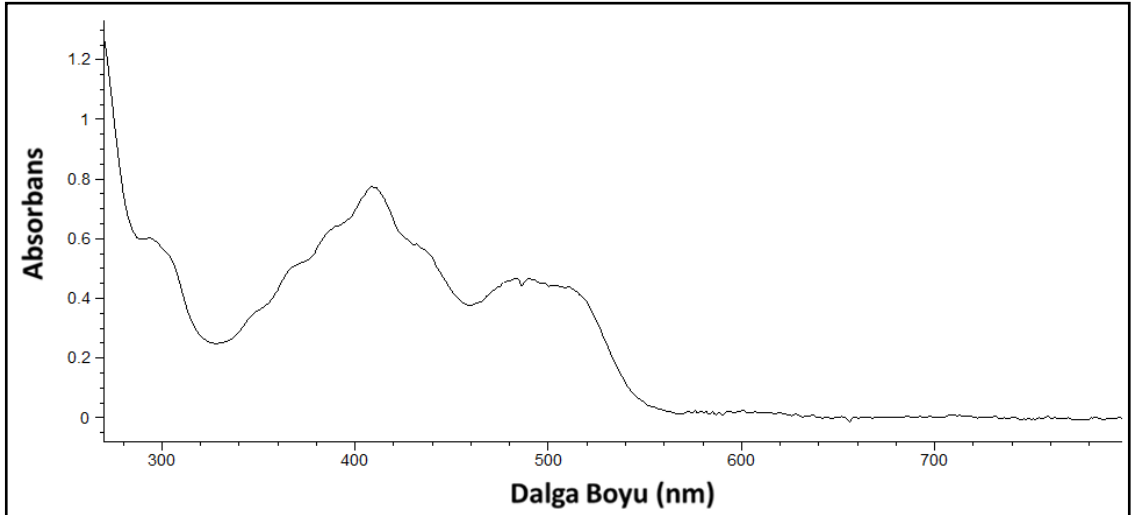
Şekil 4.30 EDOT-BTI1 ve EDOT-PtBTI1 bileşiklerine ait FT-IR spektrumunda ortaya çıkan farklılık

FT-IR spektrumu, ($\nu_{\max}$): 3134 cm^{-1} (aromatik-CH gerilmesi), 2919-2849 cm^{-1} (alifatik-CH gerilmesi) piklerinin bulunması (Şekil 4.29) ve 3182 cm^{-1} 'deki N-H gerilmesine ait pikin yok olması (Şekil 4.30) beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.31 EDOT-PtBTI1 bileşiğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu

Kütle spektrumu, (MALDI-TOF-MS, matriks: ditranol), (m/z): 739,783'de $[M]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.31).

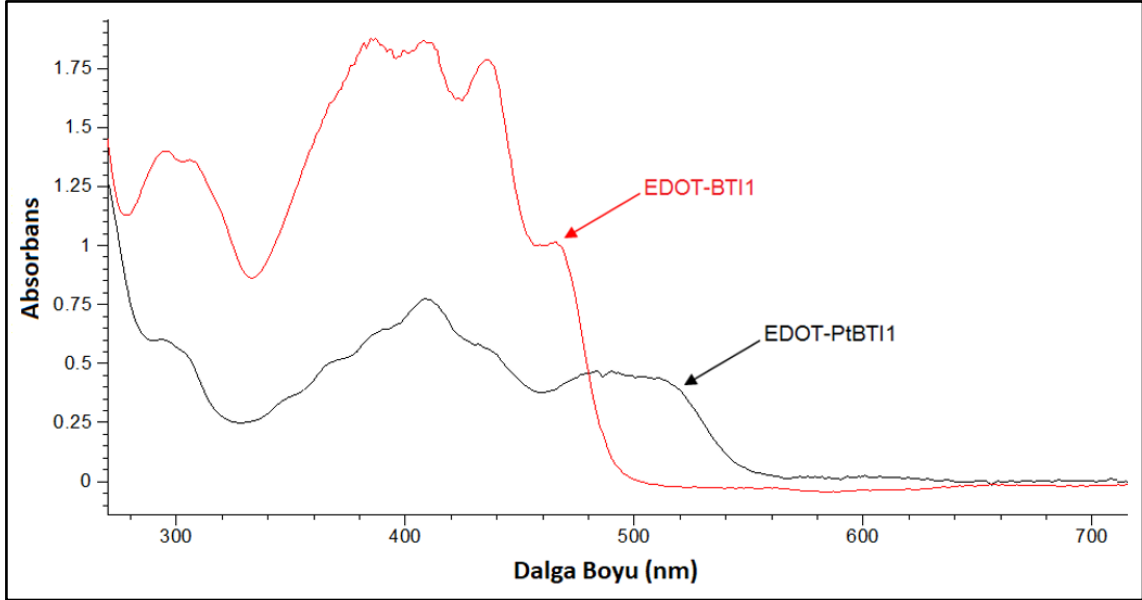


Şekil 4.32 EDOT-PtBTI1 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

UV-Vis spektrumu, (DMSO içerisinde 1×10^{-4} M): **EDOT-PtBTI1** bileşiği için UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.32) gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9 **EDOT-PtBTI1** bileşiği için UV-Vis ölçümünde gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve molar absorplama katsayıları (ϵ)

Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$
EDOT-PtBTI1	409	3,89
	490	3,67



Şekil 4.33 **EDOT-BTI1** ve **EDOT-PtBTI1** bileşiklerine ait UV-Vis spektrumunda ortaya çıkan farklılık

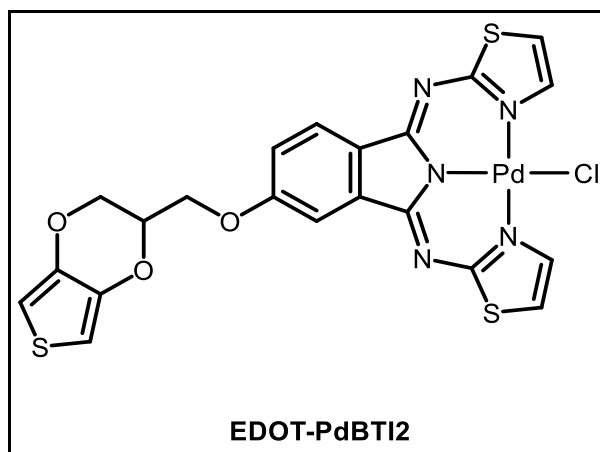
EDOT-PtBTI1 bileşiğinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 490 nm'de ligandan metale yük transfer geçişinden kaynaklanan ilave bir bant gözlenmiştir (Şekil 4.33).

EDOT-PtBTI1 bileşiği için bulunan elementel analiz değerleri hesaplanan değerler ile uyumludur (Tablo 4.10).

Tablo 4.10 EDOT-PtBTI1 bileşiği ($C_{23}H_{18}N_5O_3S_3PtCl$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

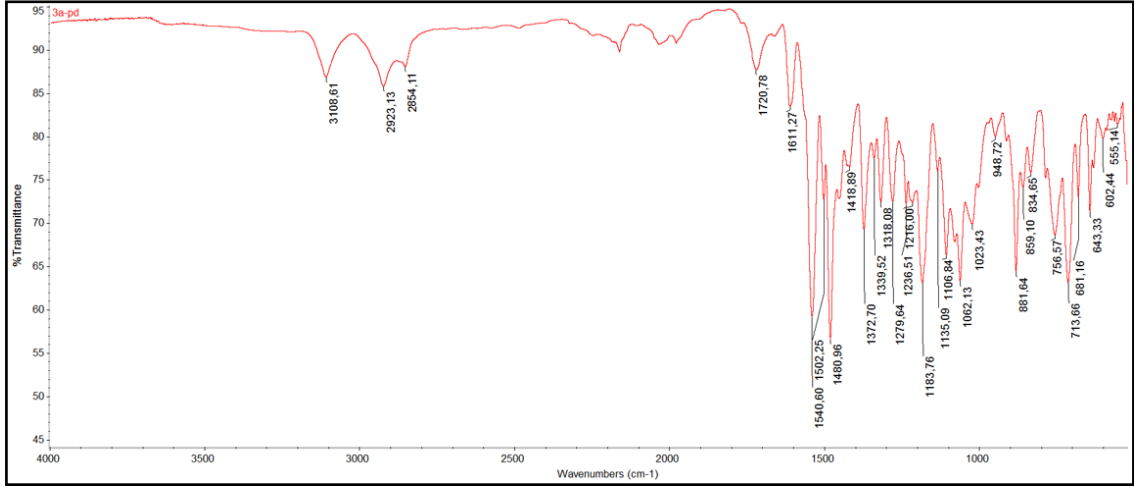
Element	% C	% H	% N
Bulunan	39,01	2,61	7,57
Hesaplanan	39,05	2,59	7,59

4.1.7 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Süstitüe 1,3-bis(2-tiyazolimino)izoindolinin Palladyum Kompleksi (EDOT-PdBTI2) Bileşiği

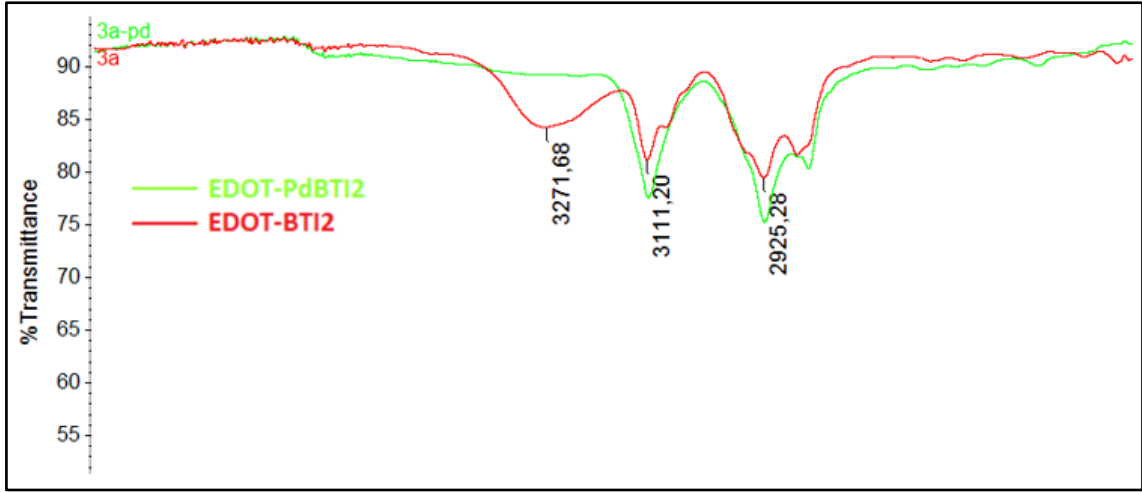


Şekil 4.34 EDOT-PdBTI2 bileşiğinin yapısı

EDOT-PdBTI2 (Şekil 4.34) bileşiğine ait FT-IR spektrofotometresi, 1H -NMR spektrometresi, kütle spektrometresi, UV-Vis spektrofotometresi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen veriler aşağıda değerlendirilmiştir.

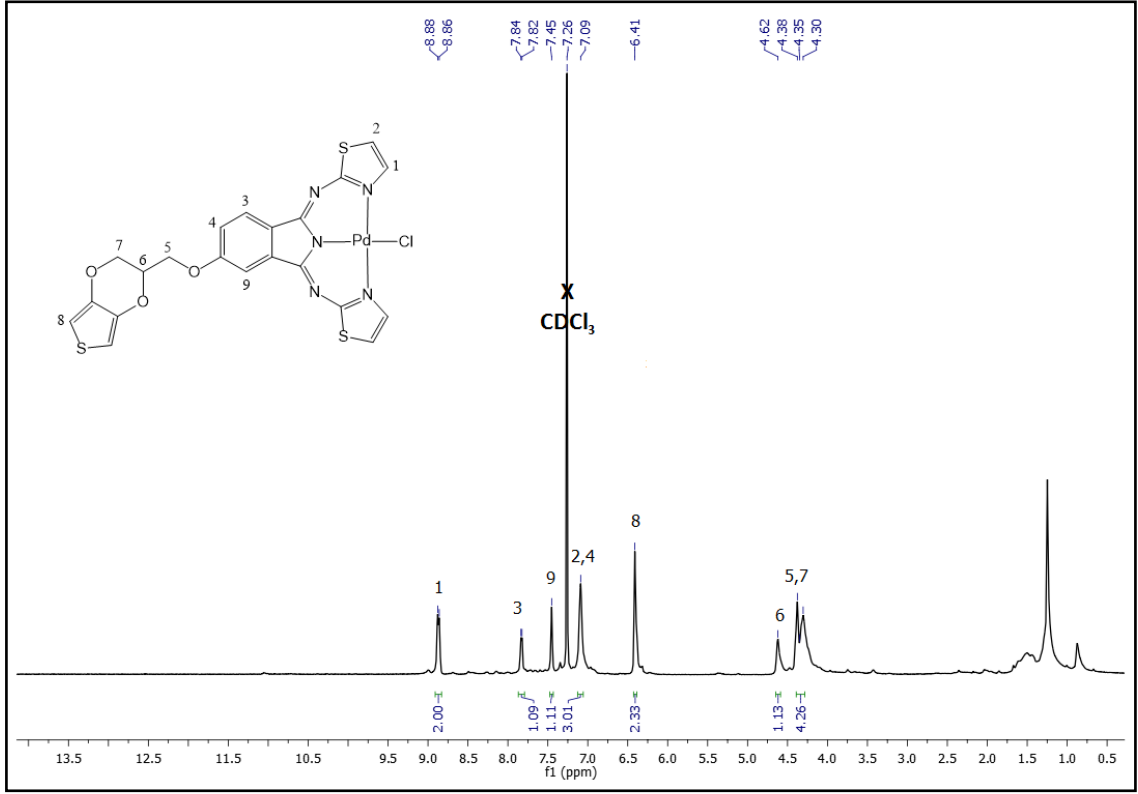


Şekil 4.35 EDOT-PdBTI2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu



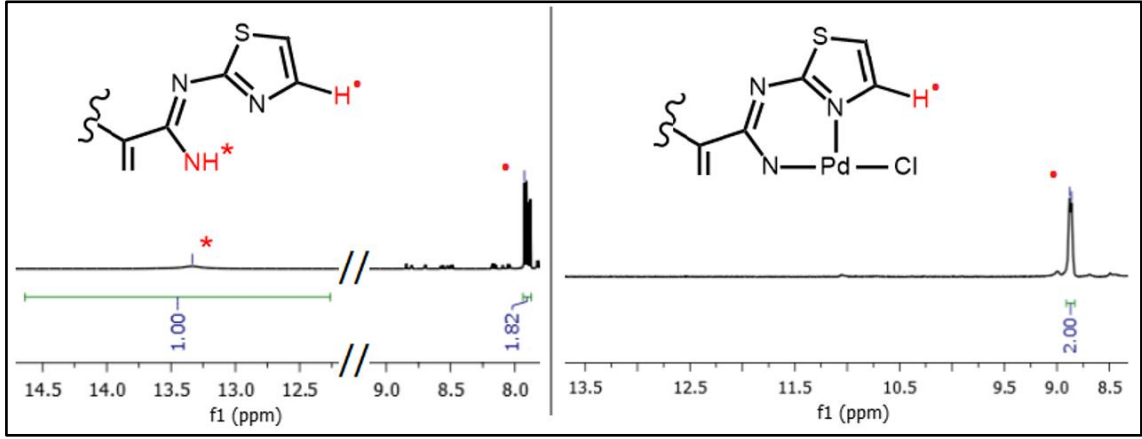
Şekil 4.36 EDOT-BTI2 ve EDOT-PdBTI2 bileşiklerine ait FT-IR spektrumunda ortaya çıkan farklılık

FT-IR spektrumu, ($\nu_{\max}$): 3108 cm^{-1} (aromatik-CH gerilmesi), 2923-2854 cm^{-1} (alifatik-CH gerilmesi) piklerinin bulunması (Şekil 4.35) ve 3271 cm^{-1} 'deki N-H gerilmesine ait pikin yok olması (Şekil 4.36) beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



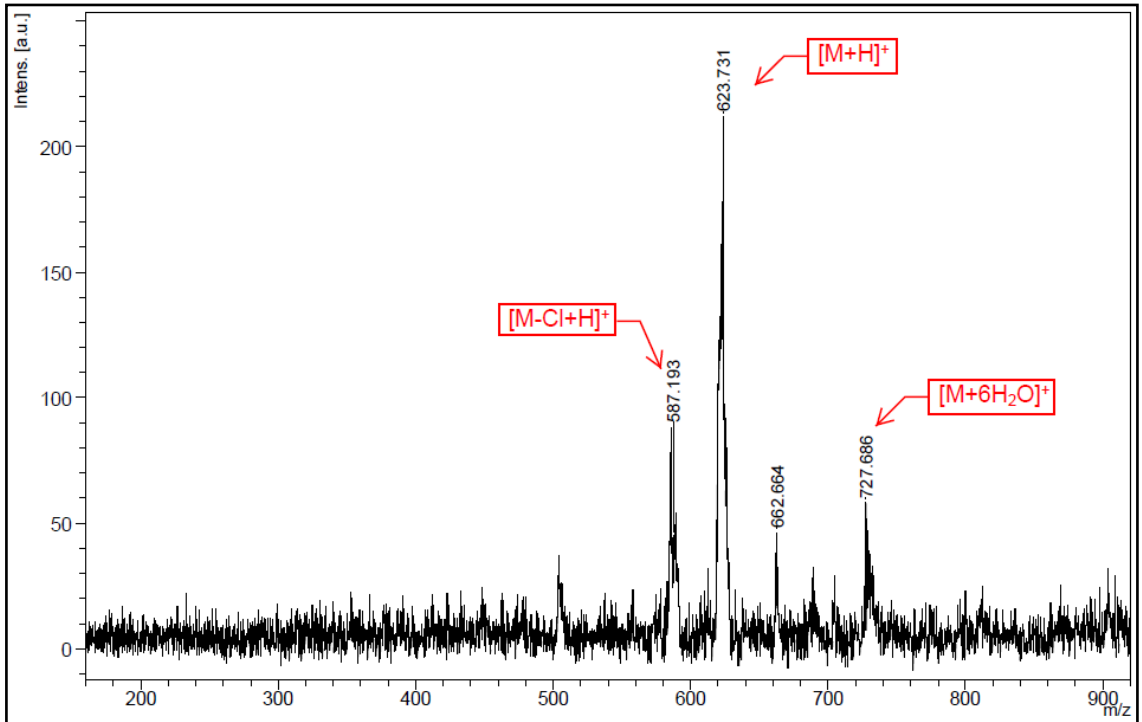
Şekil 4.37 EDOT-PdBTI2 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumu, 500 MHz, (CDCl_3), (δ): teorik hesaplamalar dikkate alınarak yorumlanmıştır. 1, 2, 3, 4 ve 9 numaralı aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 8,88-7,09 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 7 protona karşılık gelmektedir. Tiyofen halkasındaki 8 numaralı protonlara ait kimyasal kayma değeri 6,41 ppm'de 2 protona karşılık gelecek şekilde singlet pik olarak gözlenmiştir. 5, 6 ve 7 numaralı alifatik protonlarına ($-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$) ait kimyasal kayma değerleri ise 4,62-4,30 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 5 protona karşılık gelecek şekilde multipler pikler olarak gözlenmiştir. **EDOT-PdBTI2** bileşiği için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 4.37).



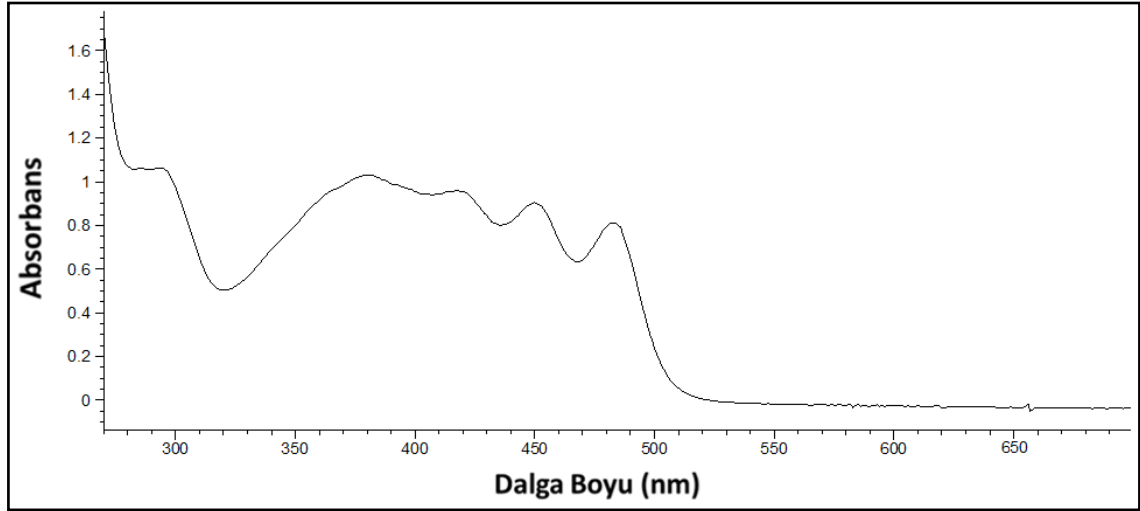
Şekil 4.38 EDOT-BTI2 ve EDOT-PdBTI2 bileşiklerine ait ^1H -NMR spektrumunda ortaya çıkan farklılık

EDOT-BTI1 ligandının ^1H -NMR spektrumundaki en karakteristik değişikliği yaklaşık 7,9 ppm'de gözlenen 4-tiyazol protonuna ait pikin, metal iyonunun koordinasyonu ile 8,9 ppm'e kaydığı ve 13,34 ppm'de gözlenen N-H protonlarına ait pikinin kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil 4.38) [96].



Şekil 4.39 EDOT-PdBTI2 bileşiğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu

Kütle spektrumu, (MALDI-TOF-MS, matris: ditranol), (m/z): 587,193'de $[M-Cl+H]^+$, 623,731'de $[M+H]^+$ ve 727,686'da $[M+6H_2O]^+$ piklerinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.39).

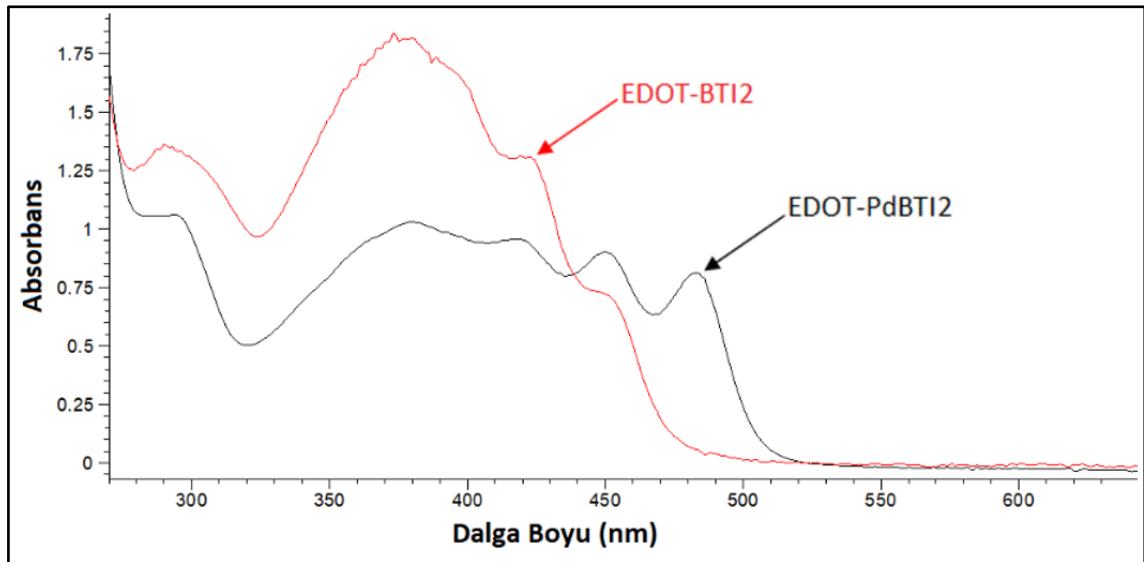


Şekil 4.40 EDOT-PdBTI2 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

UV-Vis spektrumu, (DMSO içerisinde 1×10^{-4} M): **EDOT-PdBTI2** bileşiği için UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.40) gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.11 EDOT-PdBTI2 bileşiği için UV-Vis ölçümünde gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve molar absorplama katsayıları (ϵ)

Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$
EDOT-PdBTI2	293	4,03
	380	4,01
	418	3,98
	450	3,95
	483	3,91



Şekil 4.41 EDOT-BTI2 ve EDOT-PdBTI2 bileşiklerine ait UV-Vis spektrumunda ortaya çıkan farklılık

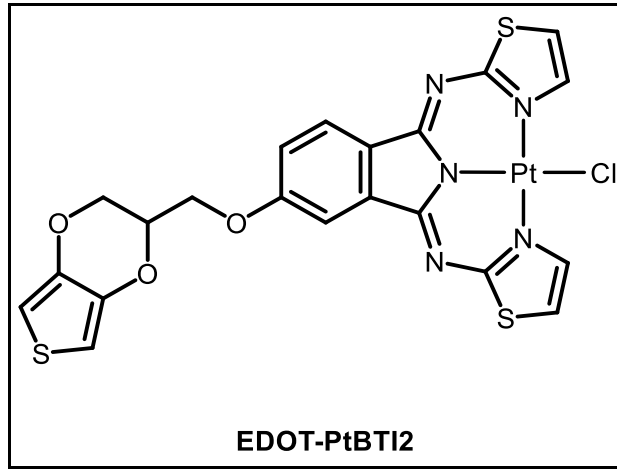
EDOT-PdBTI2 bileşiğinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 483 nm’de ligandan metale yük transfer geçişinden kaynaklanan ilave bir bant gözlenmiştir (Şekil 4.41).

EDOT-PdBTI2 bileşiği için bulunan elementel analiz değerleri hesaplanan değerler ile uyumludur (Tablo 4.12).

Tablo 4.12 EDOT-PdBTI2 bileşiği ($C_{21}H_{14}N_5O_3S_3PdCl$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

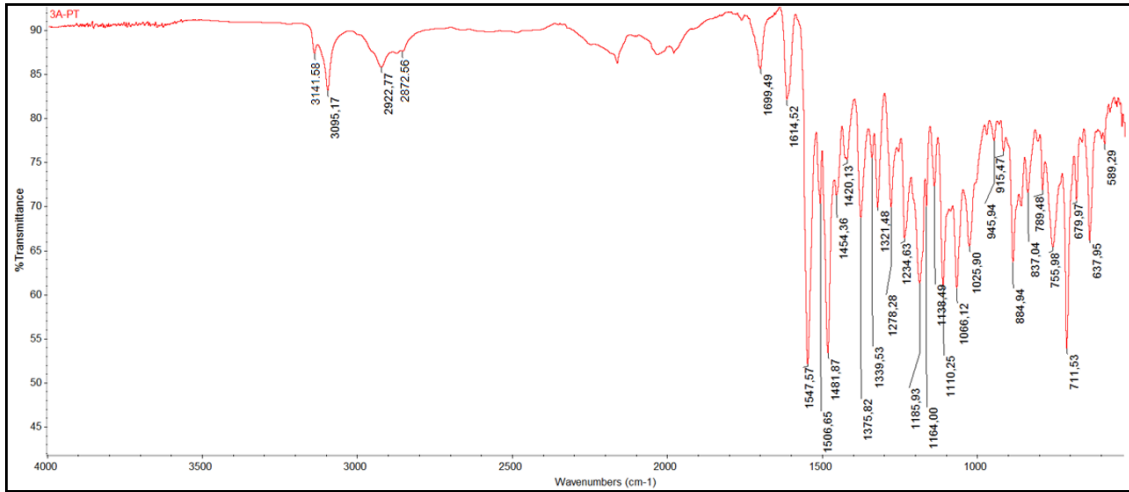
Element	% C	% H	% N
Bulunan	40,55	2,28	11,23
Hesaplanan	40,52	2,27	11,25

4.1.8 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) Sübstitüe 1,3-bis(2-tiyazolimino)izoindolinin Platin Kompleksi (EDOT-PtBTI2) Bileşiğı

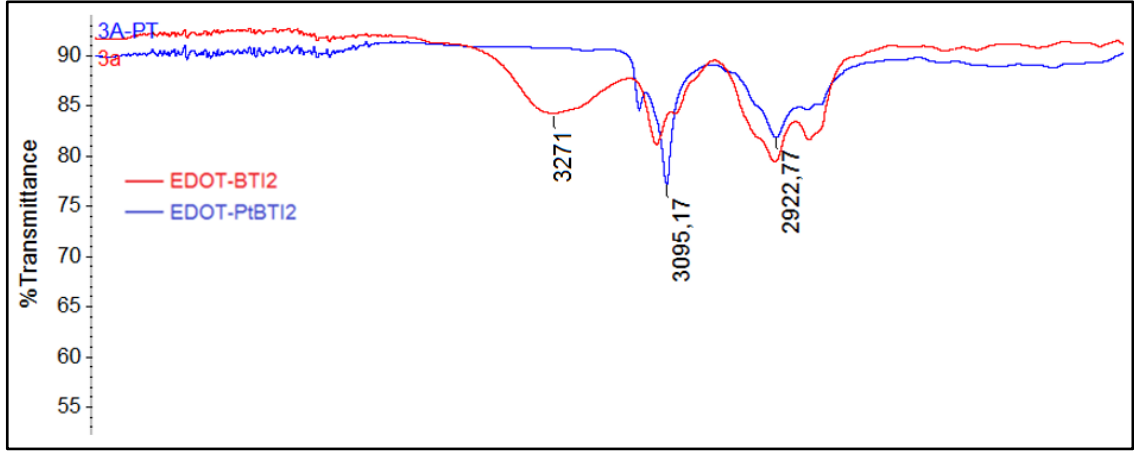


Şekil 4.42 EDOT-PdBTI2 bileşiğinin yapısı

EDOT-PtBTI2 (Şekil 4.42) bileşiğine ait FT-IR spektrofotometresi, ¹H-NMR spektrometresi, kütle spektrometresi, UV-Vis spektrofotometresi ve elemental analiz ölçümlerinden elde edilen veriler aşağıda değerlendirilmiştir.

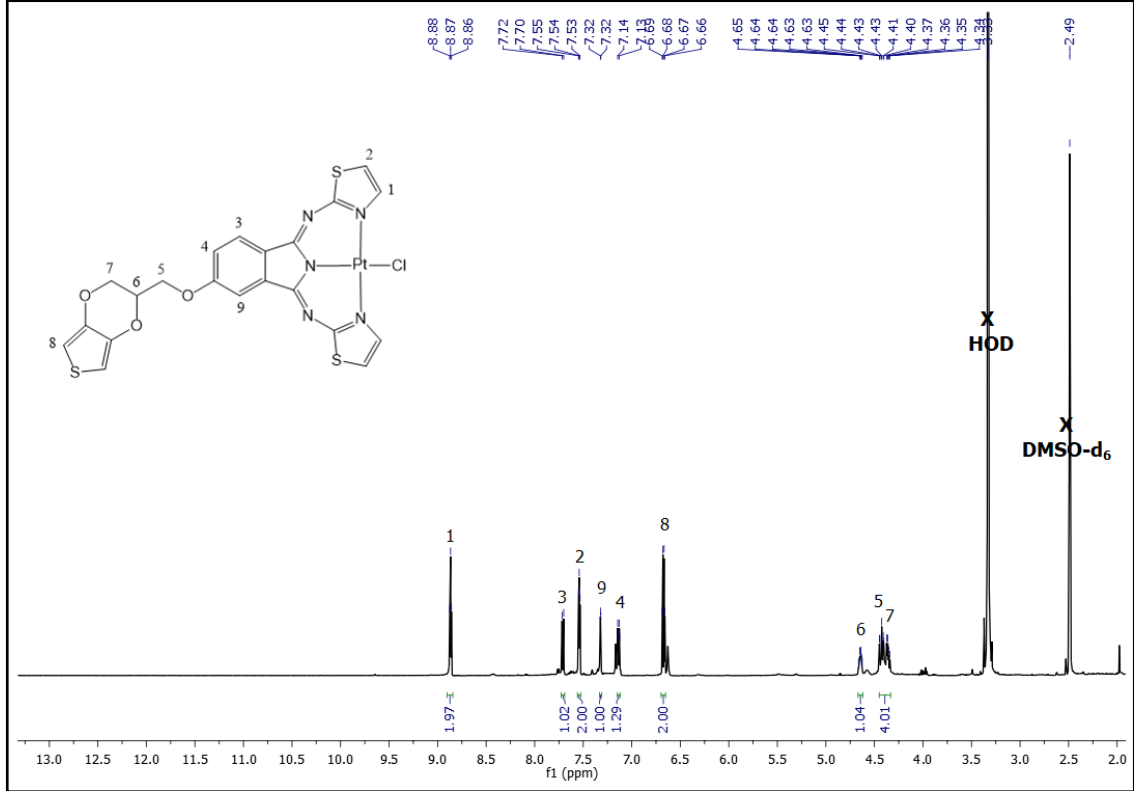


Şekil 4.43 EDOT-PtBTI2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu



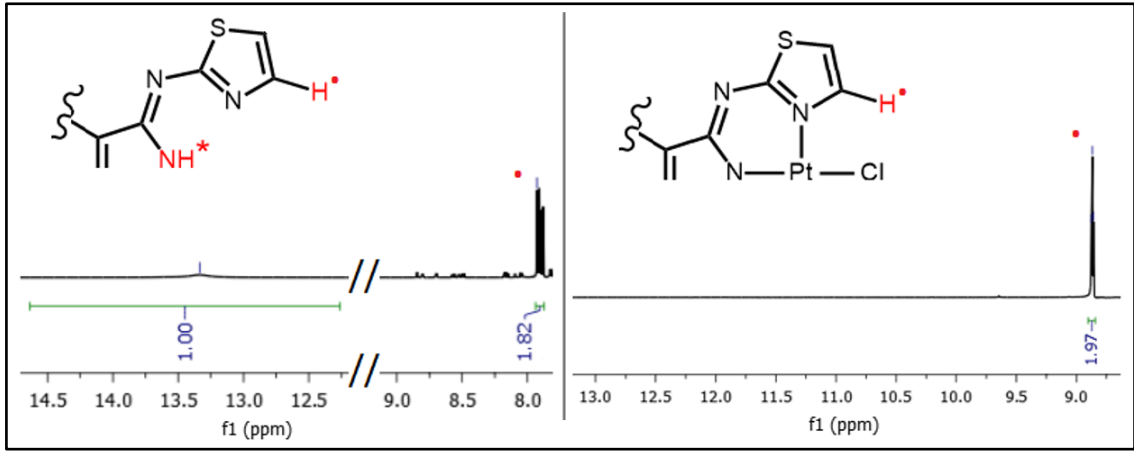
Şekil 4.44 EDOT-BTI2 ve EDOT-PtBTI2 bileşiklerine ait FT-IR spektrumunda ortaya çıkan farklılık

FT-IR spektrumu ($\nu_{\max}$): 3141-3095 cm^{-1} (aromatik-CH gerilmesi), 2922-2872 cm^{-1} (alifatik-CH gerilmesi) piklerinin bulunması (Şekil 4.43) ve 3271 cm^{-1} 'deki N-H gerilmesine ait pikin yok olması (Şekil 4.44) beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.



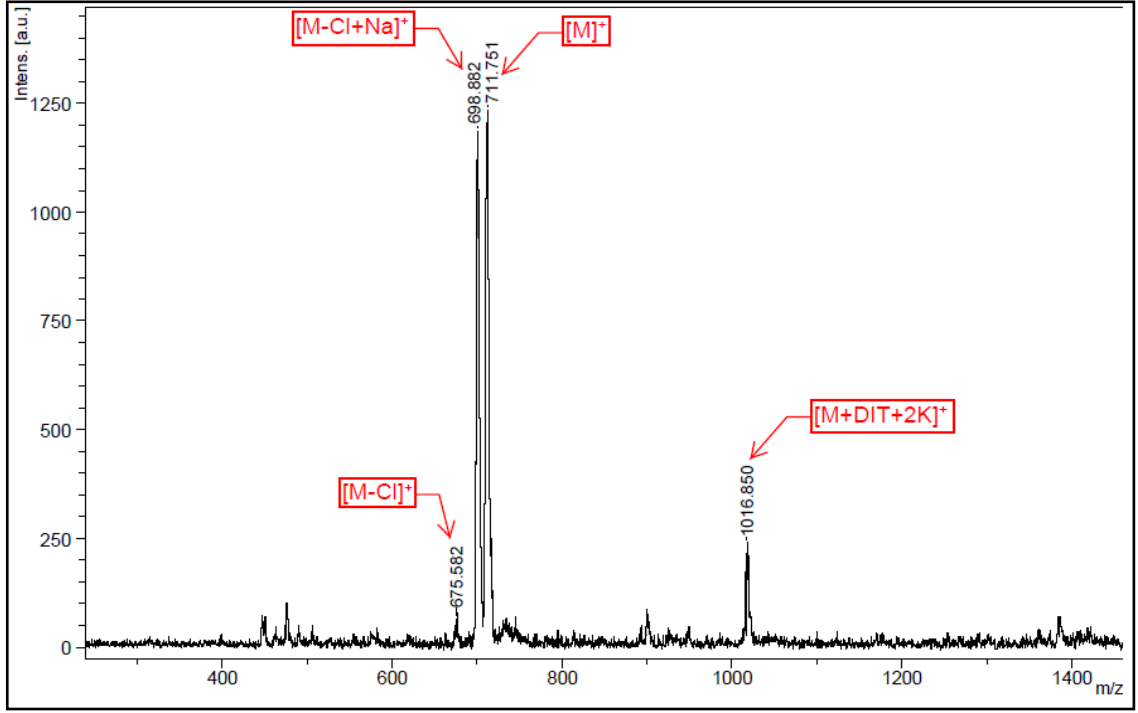
Şekil 4.45 EDOT-PtBTI2 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumu, 500 MHz, (DMSO-d_6), (δ): teorik hesaplamalar dikkate alınarak yorumlanmıştır. 1, 2, 3, 4 ve 9 numaralı aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 8,88-7,12 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 7 protona karşılık gelmektedir. Tiyofen halkasındaki 8 numaralı protonlara ait kimyasal kayma değeri 6,67 ppm'de 2 protona karşılık gelecek şekilde gözlenmiştir. 5, 6 ve 7 numaralı alifatik protonlarına ($-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$) ait kimyasal kayma değerleri ise 4,66-4,34 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 5 protona karşılık gelecek şekilde multipler pikler olarak gözlenmiştir. **EDOT-PtBTI2** bileşiği için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 4.45).



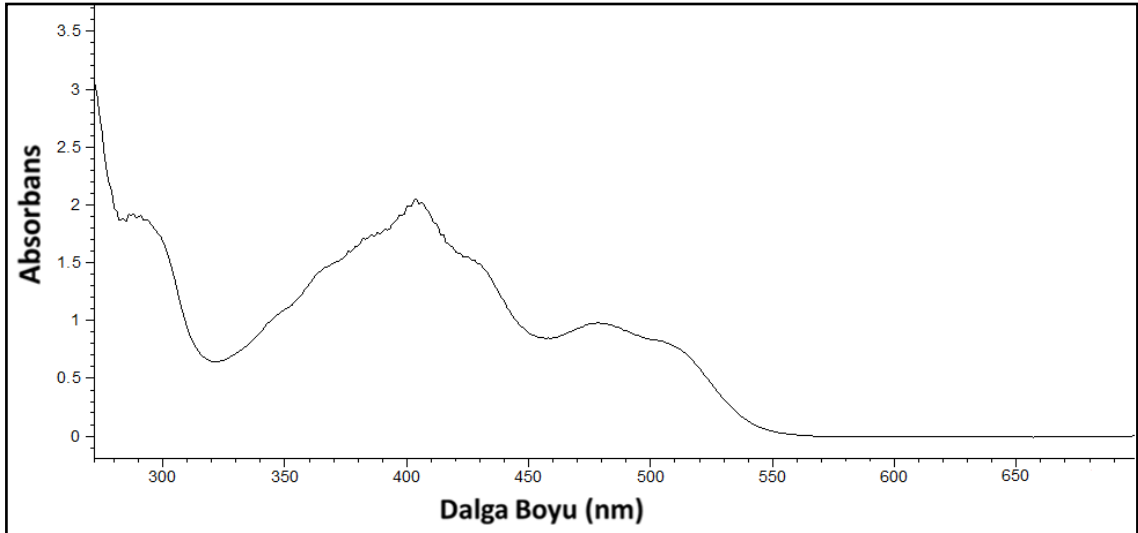
Şekil 4.46 EDOT-BTI2 ve EDOT-PdBTI2 bileşiklerine ait ^1H -NMR spektrumunda ortaya çıkan farklılık

EDOT-BTI1 ligandının ^1H -NMR spektrumundaki en karakteristik değişikliği yaklaşık 7,9 ppm'de gözlenen 4-tiyazol protonuna ait pikin, metal iyonunun koordinasyonu ile 8,9 ppm'e kaydığı ve 13,34 ppm'de gözlenen N-H protonlarına ait pikinin kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil 4.46) [96].



Şekil 4.47 EDOT-PtBTI2 bileşiğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu

Kütle spektrumu, (MALDI-TOF-MS, matriks: ditranol), (m/z): 675,582'de $[M-Cl]^+$, 698,882'de $[M-Cl+Na]^+$, 711,751'de $[M]^+$ ve 1016,850'de $[M+DIT+2K]^+$ piklerinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.47).

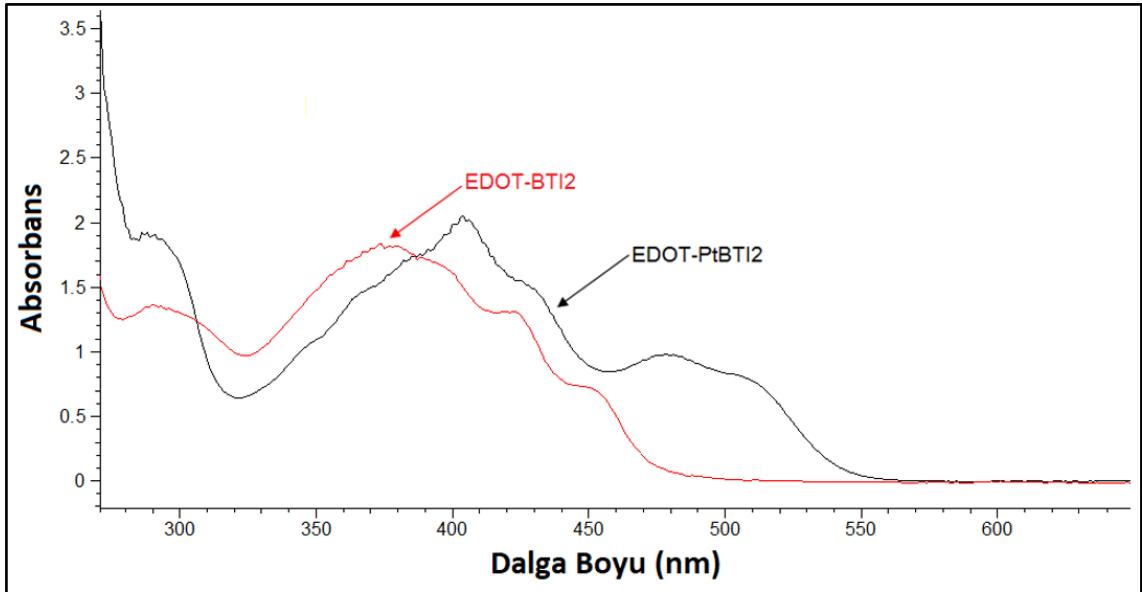


Şekil 4.48 EDOT-PtBTI2 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

UV-Vis spektrumu (DMSO içerisinde, 1×10^{-4} M): **EDOT-PtBTI2** bileşiği için UV-Vis spektrumunda (Şekil 4.48) gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.13’de verilmiştir.

Tablo 4.13 **EDOT-PtBTI2** bileşiği için UV-Vis ölçümünde gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve molar absorplama katsayıları (ϵ)

Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$
EDOT-PtBTI2	404	4,31
	479	3,99



Şekil 4.49 **EDOT-BTI2** ve **EDOT-PtBTI2** bileşiklerine ait UV-Vis spektrumunda ortaya çıkan farklılık

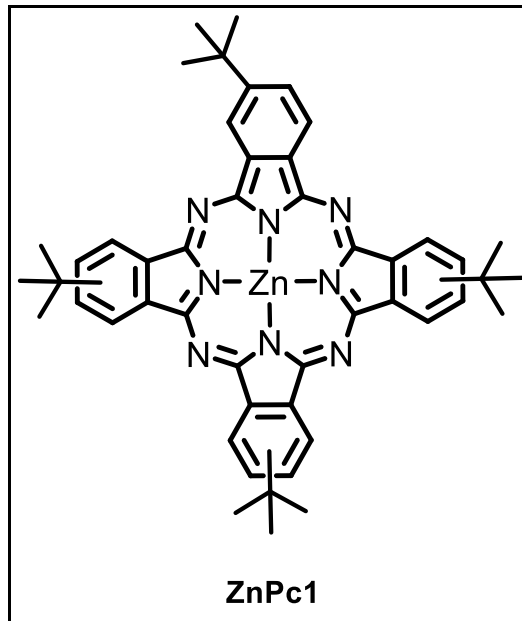
EDOT-PtBTI2 bileşiğinin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda 479 nm’de ligandan metale yük transfer geçişinden kaynaklanan ilave bir bant gözlenmiştir (Şekil 4.49).

EDOT-PtBTI2 bileşiği için bulunan elementel analiz değerleri hesaplanan değerler ile uyumludur (Tablo 4.14).

Tablo 4.14 EDOT-PtBTI2 bileşiği (C₂₁H₁₄N₅O₃S₃PtCl) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

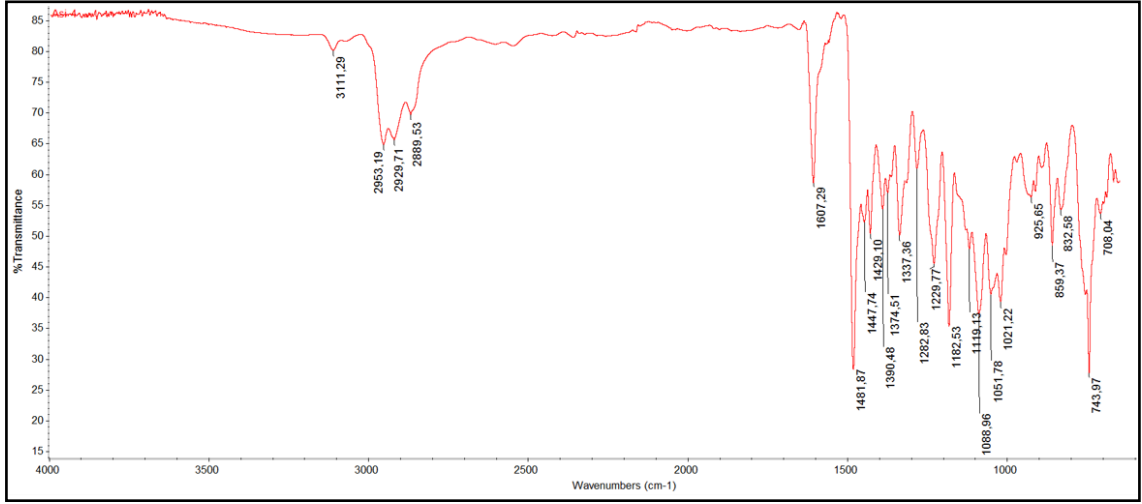
Element	% C	% H	% N
Bulunan	35,45	2,01	9,86
Hesaplanan	35,47	1,98	9,85

4.1.9 EDOT Grubu İçeren B₄ Tipi Asimetrik inko Ftalosiyanin (ZnPc1) Bileşiği



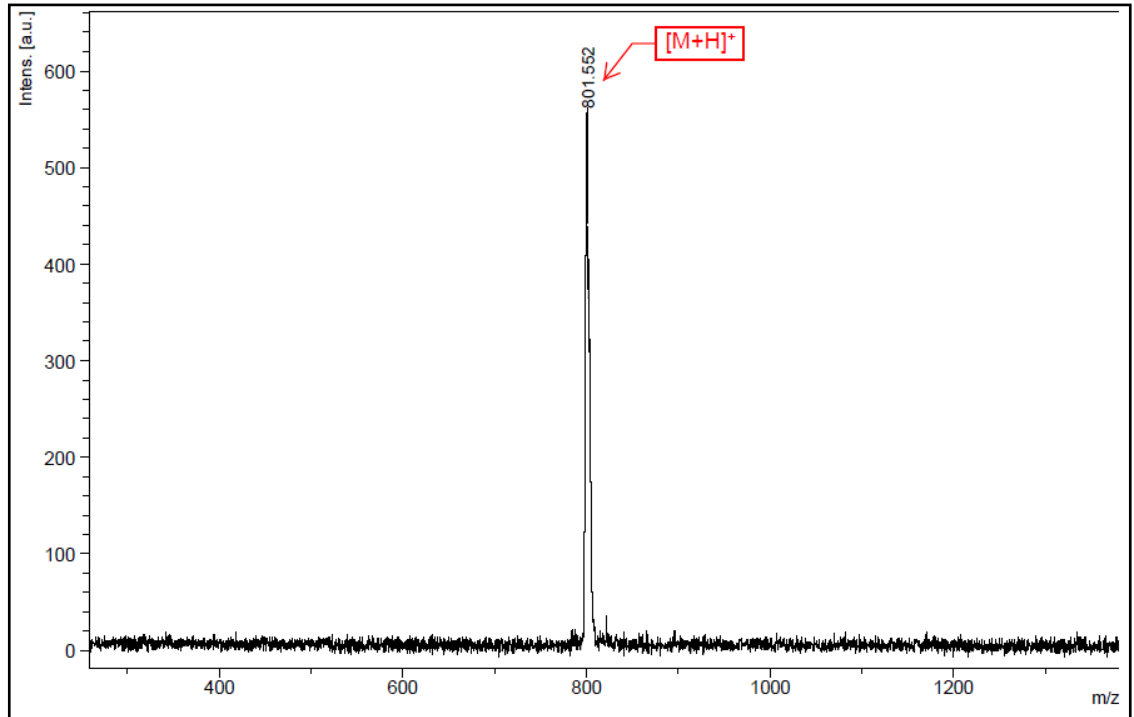
Şekil 4.50 ZnPc1 bileşiğinin yapısı

ZnPc1 (Şekil 4.50) bileşiğine ait FT-IR spektrofotometresi ve kütle spektrometresi ölçümlerinden elde edilen veriler aşağıda değerlendirilmiştir.



Şekil 4.51 ZnPc1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu

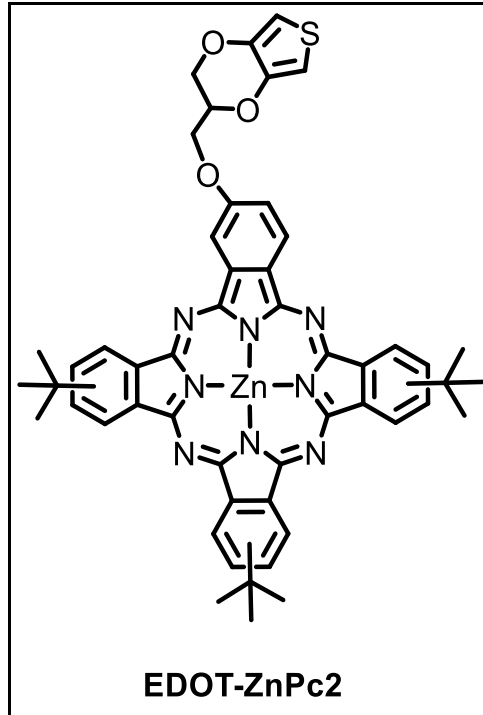
FT-IR spektrumu, ($\nu_{\max}$): 3111 cm^{-1} (aromatik-CH gerilmesi), 2983-2889 cm^{-1} (alifatik-CH gerilmesi) piklerinin bulunması ve 2225 cm^{-1} 'deki $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin yok olması beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.51).



Şekil 4.52 ZnPc1 bileşiğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu

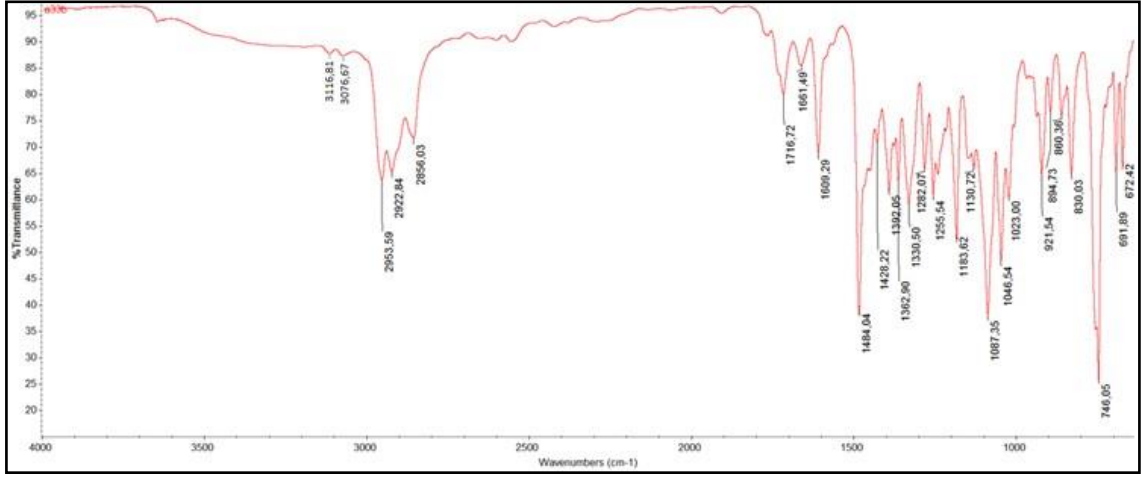
Kütle spektrumu, (MALDI-TOF-MS, matriks: 2,5-dihidroksibenzoik asit), (m/z): 801,552'de $[M+H]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.52).

4.1.10 EDOT Grubu İçeren AB₃ Tipi Asimetrik Çinko Ftalosiyanın (EDOT-ZnPc2) Bileşiği



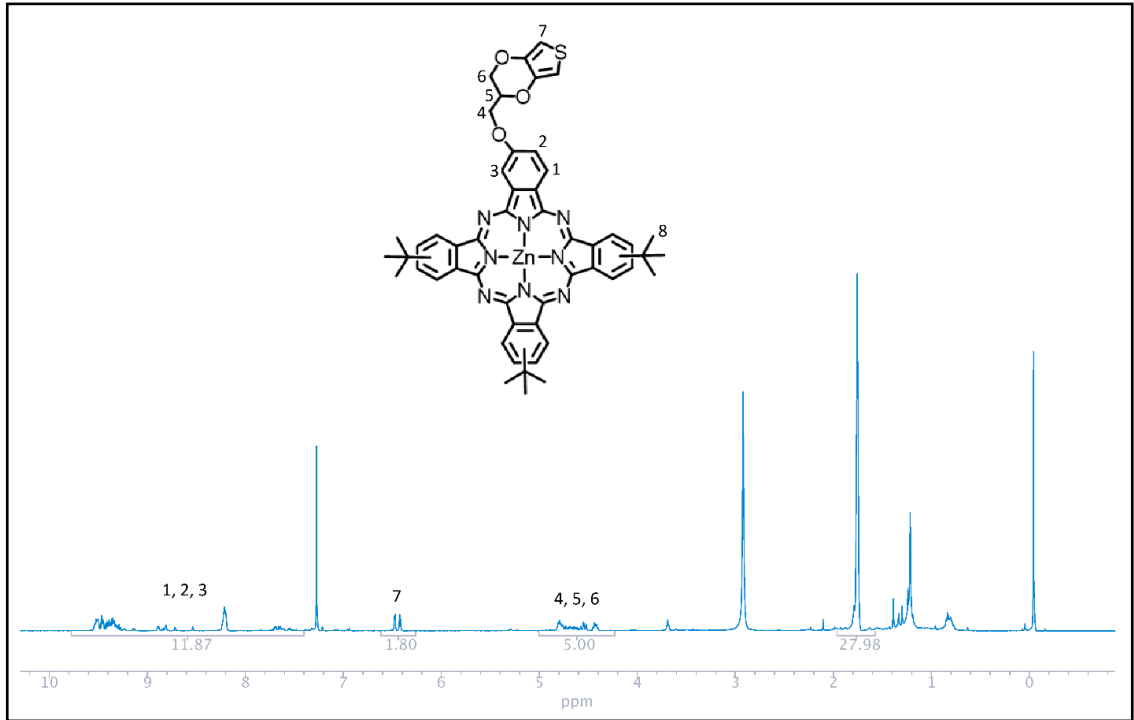
Şekil 4.53 EDOT-ZnPc2 bileşiğinin yapısı

EDOT-ZnPc2 (Şekil 4.53) bileşiğine ait FT-IR spektrofotometresi, ¹H-NMR spektrometresi, kütle spektrometresi, UV-Vis spektrofotometresi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen veriler aşağıda değerlendirilmiştir.



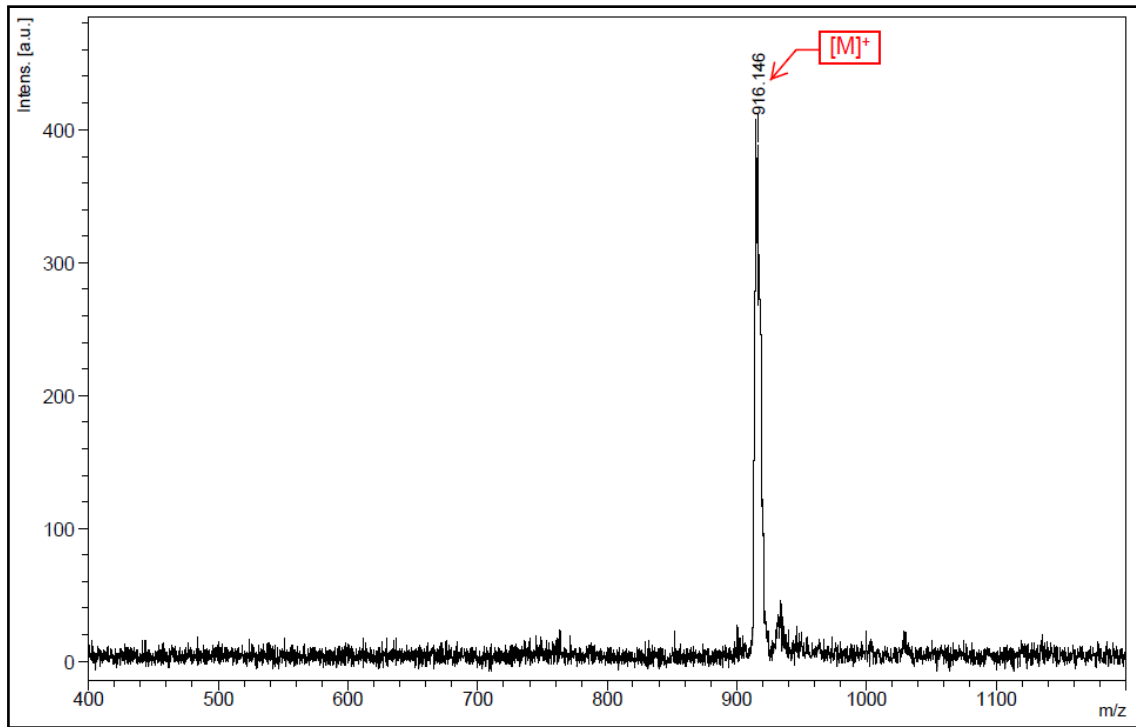
Şekil 4.54 EDOT-ZnPc2 bileşiğine ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu, ($\nu_{\max}$): 3116-3076 cm^{-1} (aromatik-CH gerilmesi), 2953-2856 cm^{-1} (alifatik-CH gerilmesi) piklerinin bulunması ve 2225 cm^{-1} 'deki $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin yok olması beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.54).



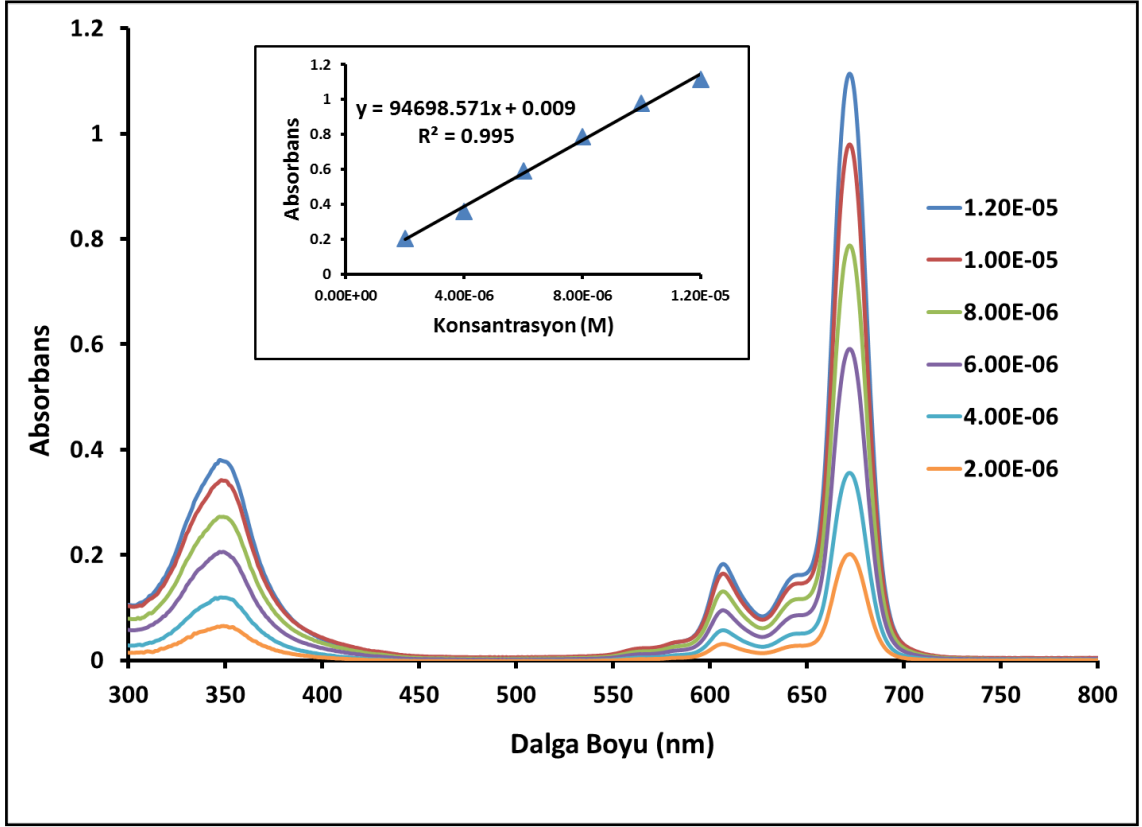
Şekil 4.55 EDOT-ZnPc2 bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumu, 500 MHz, (CDCl_3 , 2 damla piridin ilave edilmiştir), (δ): teorik hesaplamalar dikkate alınarak yorumlanmıştır. Ftalosiyanın halkasına ait 1, 2 ve 3 numaralı aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 9,60-7,25 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 12 protona karşılık gelecek şekilde multipler pikler olarak gözlenmiştir. Tiyofen halkasındaki 7 numaralı protonlara ait kimyasal kayma değeri 6,41 ppm'de 2 protona karşılık gelecek şekilde gözlenmiştir. 4, 5 ve 6 numaralı alifatik protonlarına ($-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$) ait kimyasal kayma değerleri ise 4,79-4,60 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali toplam 5 protona karşılık gelecek şekilde multipler pikler olarak gözlenmiştir. 8 numaralı alifatik protonlarına ait ($-\text{CH}_3$) protonlarına ait kimyasal kayma değeri ise 1,74 ppm'de 27 protona karşılık gelecek şekilde singlet pik olarak gözlenmiştir. **EDOT-ZnPc2** bileşiği için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 4.55).



Şekil 4.56 EDOT-ZnPc2 bileşiğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu

Kütle spektrumu, (MALDI-TOF-MS, matriks: ditranol), (m/z): 916,42'de $[\text{M}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.56).



Şekil 4.57 EDOT-ZnPc2 bileşiğine ait farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-Vis spektrumları

UV-Vis spektrumu, (THF, farklı konsantrasyonlarda): **EDOT-ZnPc2** bileşiği için UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.57) gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.15’de verilmiştir.

Tablo 4.15 EDOT-ZnPc2 bileşiği için (THF içerisindeki 1×10^{-5} M) UV-Vis ölçümünde gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve molar absorplama katsayıları (ϵ)

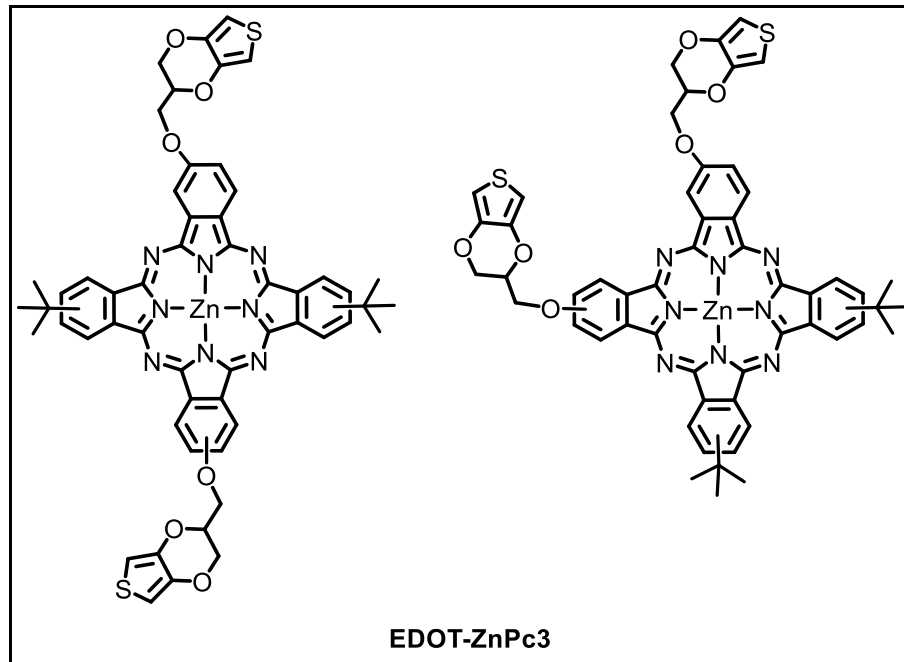
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$
EDOT-ZnPc2	672	4,99
	607	4,21
	350	4,53

EDOT-ZnPc2 bileşiği için bulunan elementel analiz değerleri hesaplanan değerler ile uyumludur (Tablo 4.16).

Tablo 4.16 EDOT-ZnPc2 bileşiği ($C_{51}H_{46}N_8O_3SZn$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

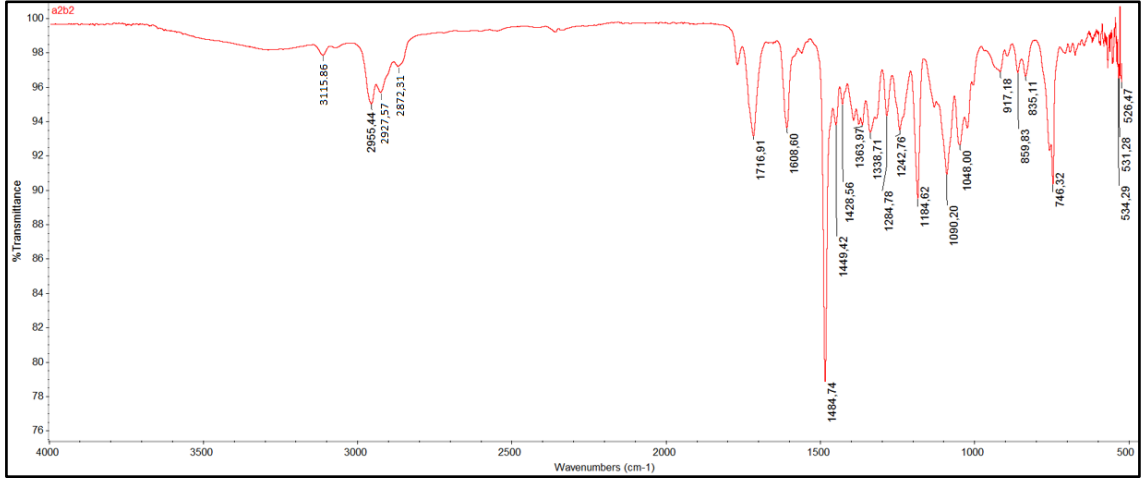
Element	% C	% H	% N
Bulunan	66,79	5,01	12,31
Hesaplanan	66,84	5,06	12,23

4.1.11 EDOT Grubu İçeren A_2B_2 Tipi Asimetrik inko Ftalosiyanın (EDOT-ZnPc3) Bileşiği



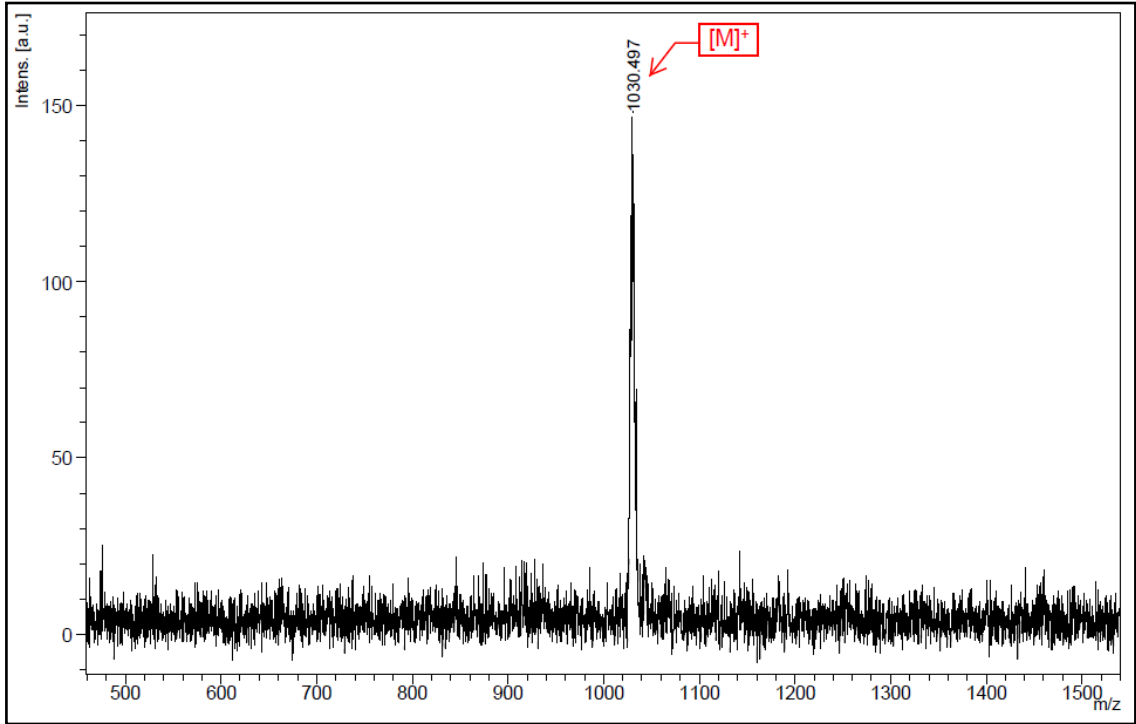
Şekil 4.58 EDOT-ZnPc3 bileşiğinin yapısı

EDOT-ZnPc3 (Şekil 4.58) bileşiğine ait FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, UV-Vis spektrofotometresi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen veriler aşağıda değerlendirilmiştir.



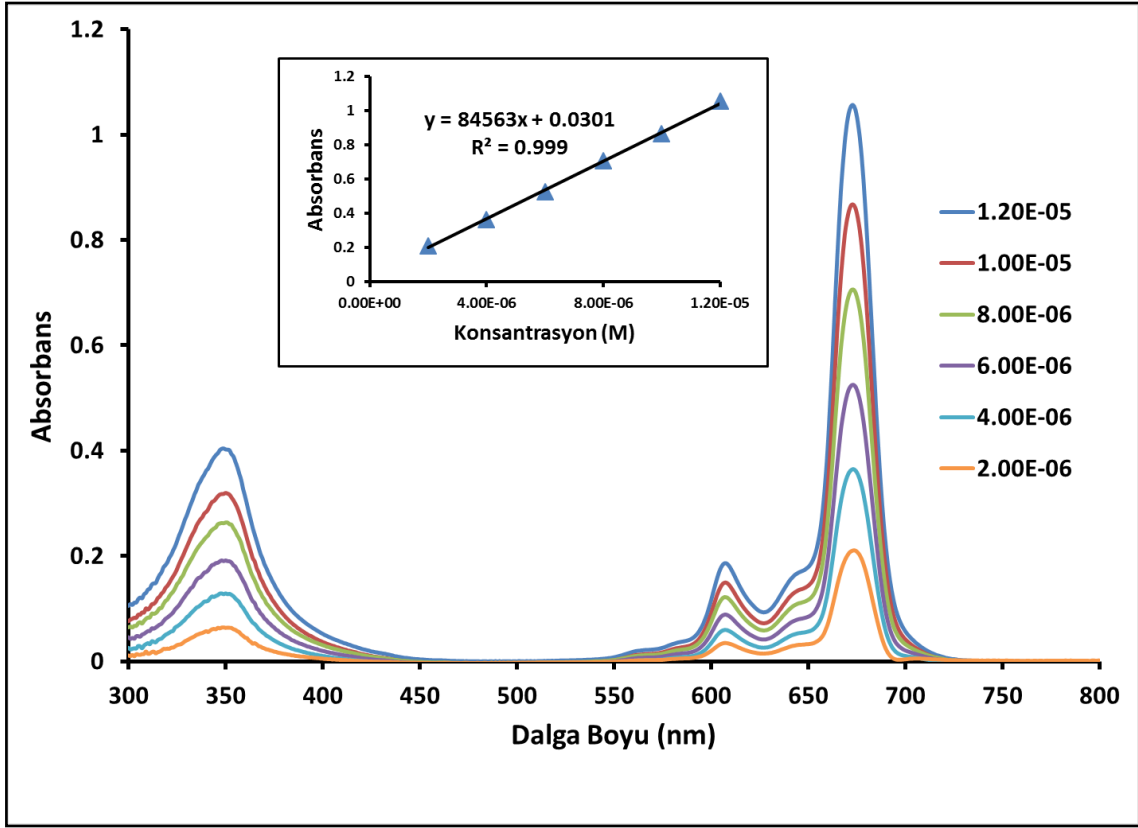
Şekil 4.59 EDOT-ZnPc3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu, ($\nu_{\max}$): 3115 cm^{-1} (aromatik-CH gerilmesi), 2955-2872 cm^{-1} (alifatik-CH gerilmesi) piklerinin bulunması ve 2225 cm^{-1} 'deki $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin yok olması beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.59).



Şekil 4.60 EDOT-ZnPc3 bileşiğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu

Kütle spektrumu, (MALDI-TOF-MS, matriks: ditranol), (m/z): 1030,497'de [M]⁺ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.60).



Şekil 4.61 EDOT-ZnPc3 bileşiğine ait farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-Vis spektrumları

UV-Vis spektrumu, (THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda): **EDOT-ZnPc3** bileşiği için hazırlanan çözeltilerin UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.61) gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.17 EDOT-ZnPc3 bileşiği için (THF içerisindeki 1×10^{-5} M) UV-Vis ölçümünde gözlenen dalga boyu değeri ($\lambda_{\max}$) ve molar absorplama katsayıları (ϵ)

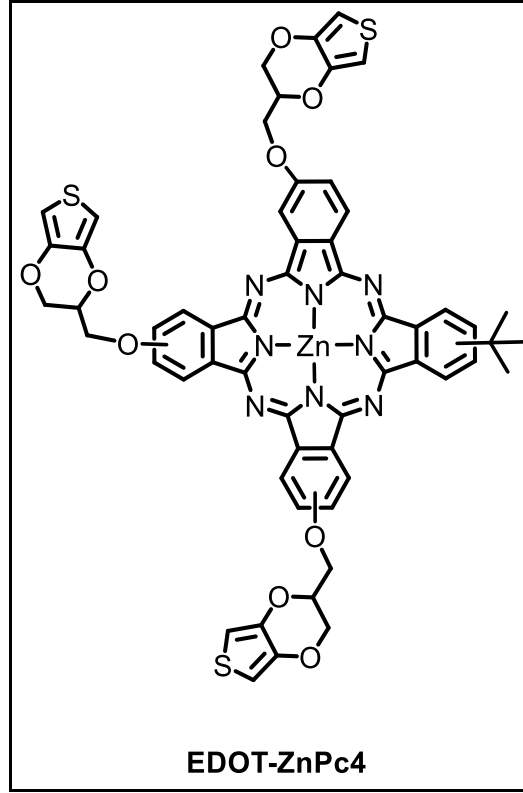
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	log ϵ
EDOT-ZnPc3	673	4,85
	607	4,17
	350	4,50

EDOT-ZnPc3 bileşiği için bulunan elementel analiz değeri hesaplanan değeri ile uyumludur (Tablo 4.18).

Tablo 4.18 EDOT-ZnPc3 bileşiği ($C_{54}H_{44}N_8O_6S_2Zn$) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değeri

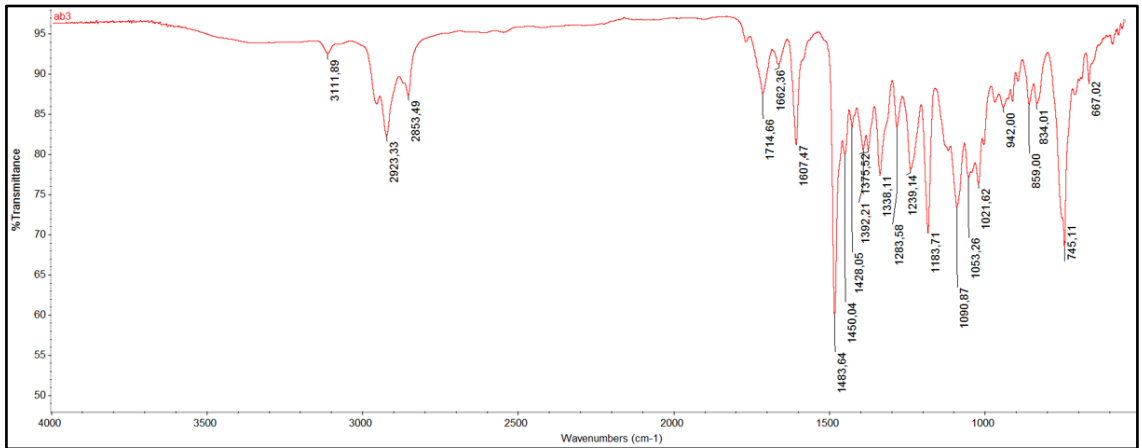
Element	% C	% H	% N
Bulunan	62,81	4,25	10,92
Hesaplanan	62,94	4,30	10,87

4.1.12 EDOT Grubu İçeren A₃B Tipi Asimetrik Çinko Ftalosiyanın (EDOT-ZnPc4) Bileşiği



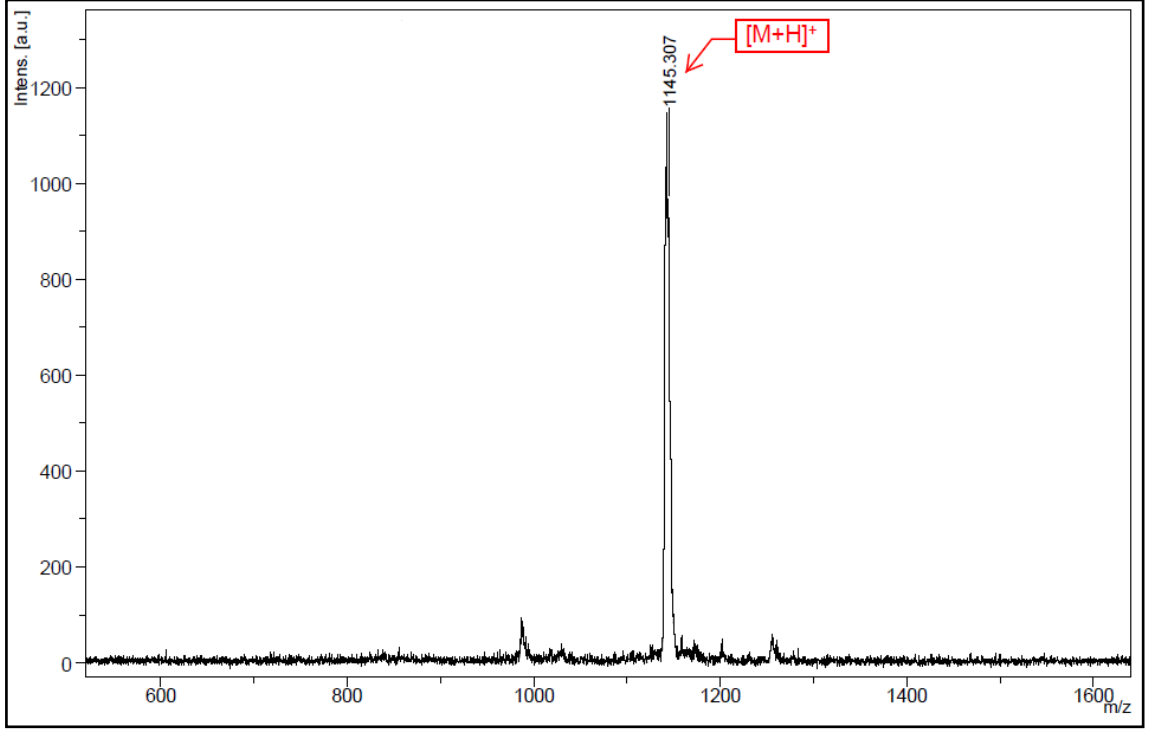
Şekil 4.62 EDOT-ZnPc4 bileşiğinin yapısı

EDOT-ZnPc4 (Şekil 4.62) bileşiğine ait FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, UV-Vis spektrofotometresi ve elementel analiz ölçümlerinden elde edilen veriler aşağıda değerlendirilmiştir.



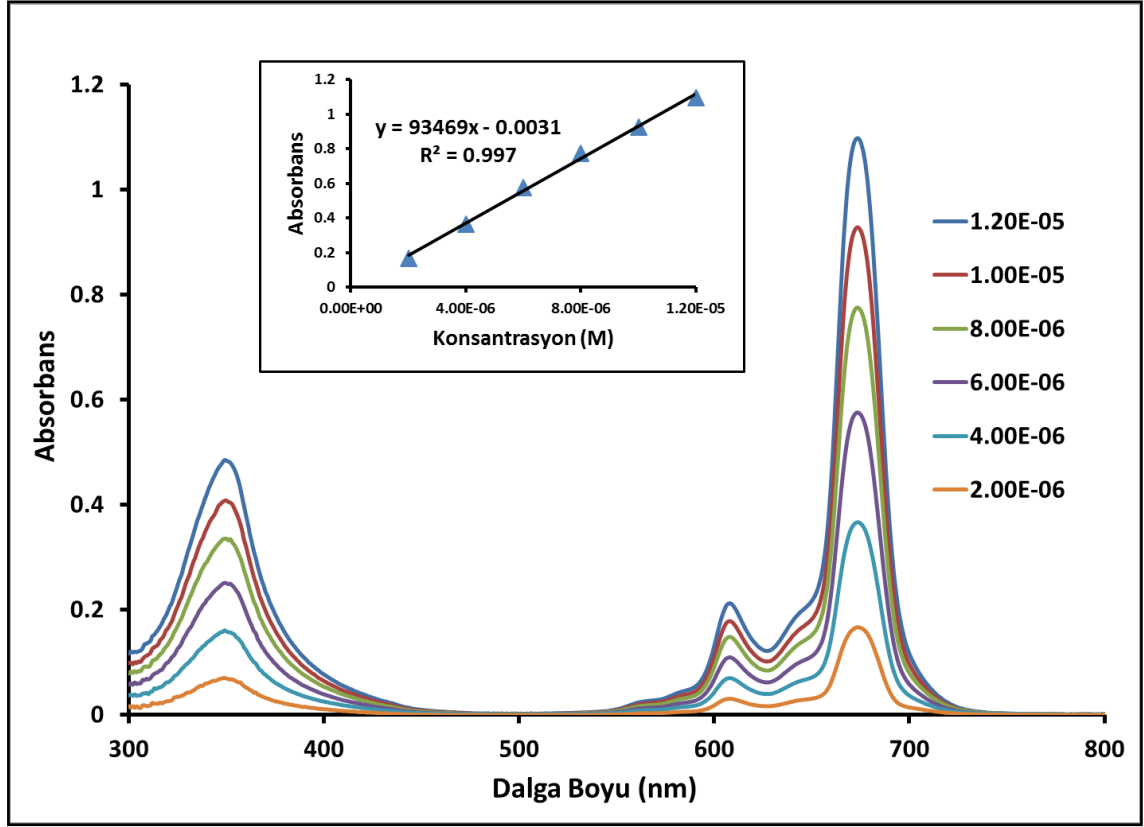
Şekil 4.63 EDOT-ZnPc4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu ($\nu_{\max}$): 3115 cm^{-1} (aromatik-CH gerilmesi), 2955-2872 cm^{-1} (alifatik-CH gerilmesi) piklerinin bulunması ve 2225 cm^{-1} 'deki $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin yok olması beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.63).



Şekil 4.64 EDOT-ZnPc4 bileşiğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu

Kütle spektrumu, (MALDI-TOF-MS, matriks: ditranol), (m/z): 1145,307'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.64).



Şekil 4.65 EDOT-ZnPc4 bileşiğine ait farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-Vis spektrumları

UV-Vis spektrumu, (THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda): **EDOT-ZnPc4** bileşiği için UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.65) gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.19’da verilmiştir.

Tablo 4.19 EDOT-ZnPc4 bileşiği için (THF içerisindeki 1×10^{-5} M) UV-Vis ölçümünde gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve molar absorplama katsayıları (ϵ)

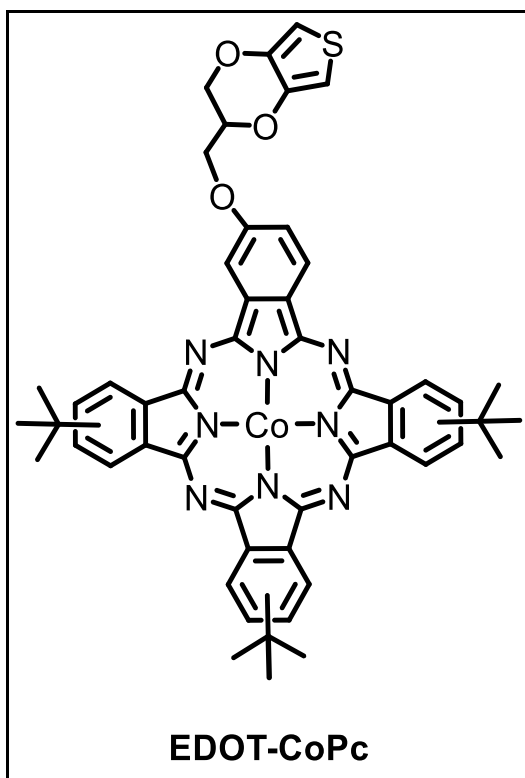
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$
EDOT-ZnPc4	673	4,96
	608	4,25
	352	4,60

EDOT-ZnPc4 bileşiği için bulunan elementel analiz değerleri hesaplanan değerler ile uyumludur (Tablo 4.20).

Tablo 4.20 EDOT-ZnPc4 bileşiği (C₅₇H₄₂N₈O₉S₃Zn) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

Element	% C	% H	% N
Bulunan	59,69	3,62	9,83
Hesaplanan	59,82	3,70	9,79

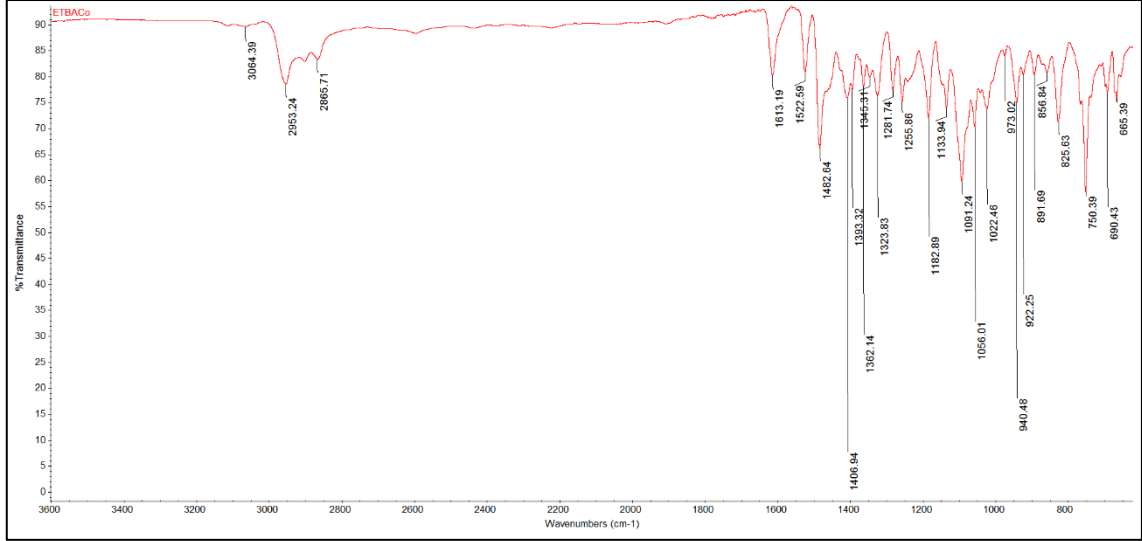
4.1.13 EDOT Grubu İçeren AB₃ Tipi Asimetrik Kobalt Ftalosiyanın (EDOT-CoPc) Bileşiği



Şekil 4.66 EDOT-CoPc bileşiğinin yapısı

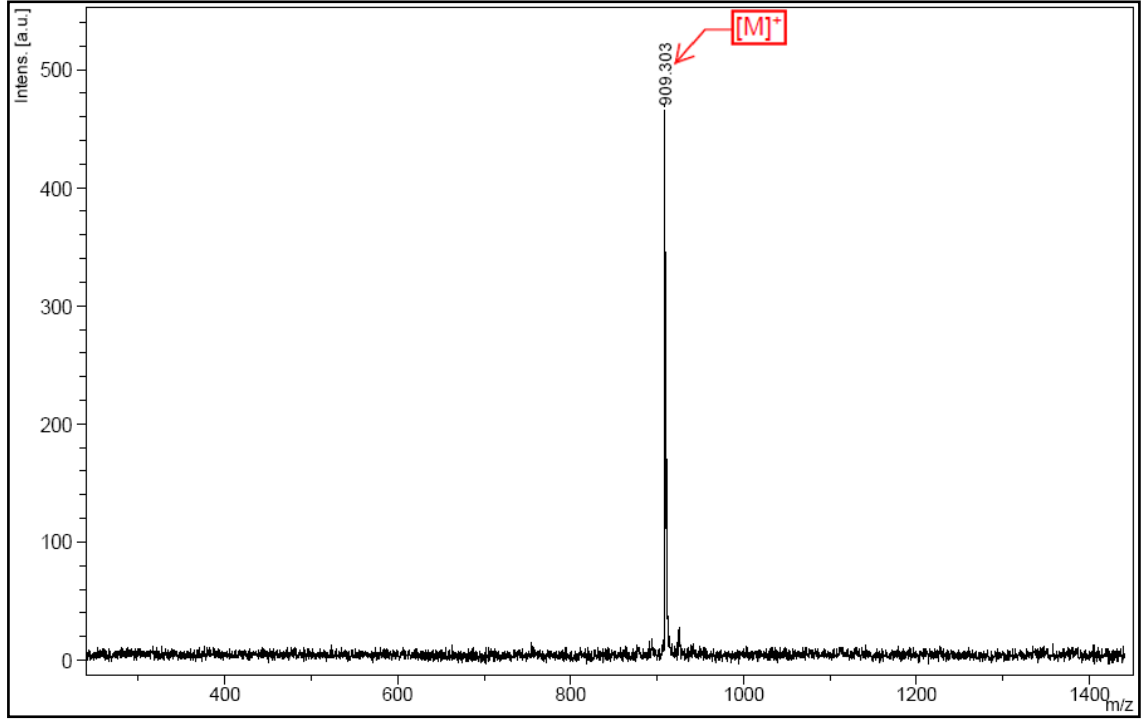
EDOT-CoPc (Şekil 4.66) bileşiğine ait FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, UV-Vis spektrofotometresi ve elementel analiz ölçümlerinden elde

edilen veriler aşağıda değerlendirilmiştir. Bileşiğin paramanyetik özellik göstermesi nedeniyle ^1H -NMR spektrumu alınamamıştır.



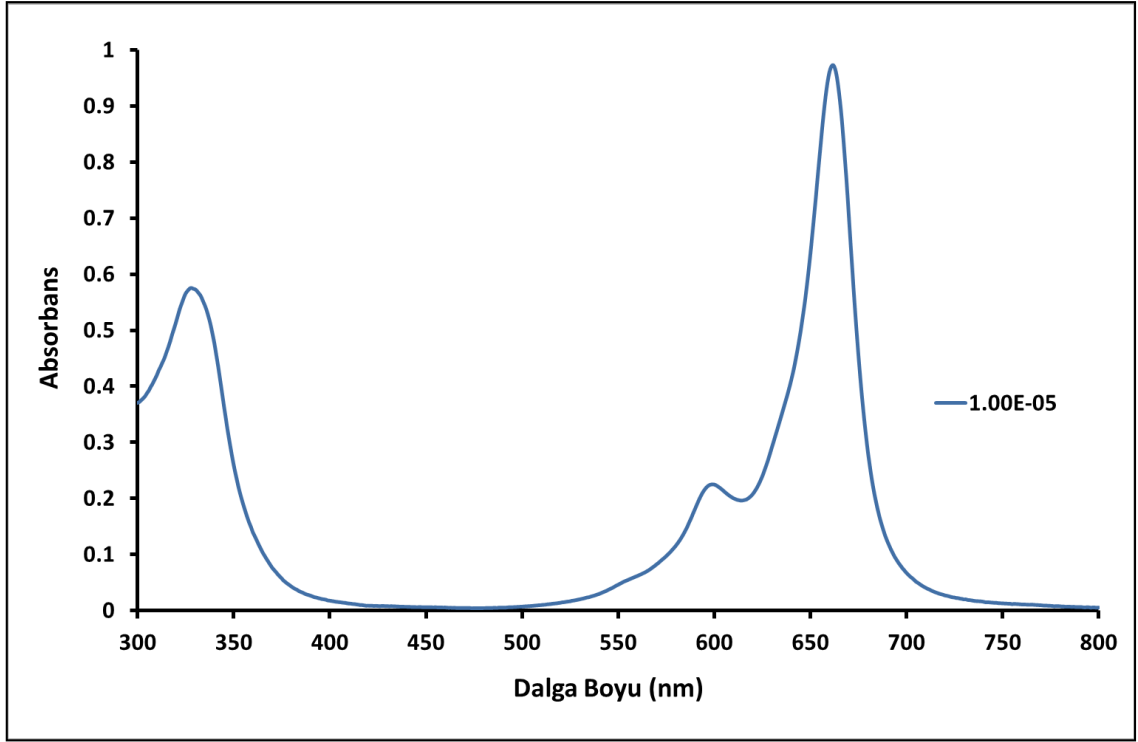
Şekil 4.67 EDOT-CoPc bileşiğine ait FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu, (ν_{max}): 3064 cm^{-1} (aromatik-CH gerilmesi), 2953-2865 cm^{-1} (alifatik-CH gerilmesi) piklerinin bulunması ve 2225 cm^{-1} 'deki $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin yok olması beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.67).



Şekil 4.68 EDOT-CoPc bileşiğine ait MALDI-TOF-MS spektrumu

Kütle spektrumu, (MALDI-TOF-MS, matriks: ditranol), (m/z): 909,303'de $[M]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.68).



Şekil 4.69 EDOT-CoPc bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

UV-Vis spektrumu, (THF içerisinde 1×10^{-5} M): **EDOT-CoPc** bileşiği için UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.69) gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve bu değerlere karşılık gelen molar absorplama katsayıları (ϵ) Tablo 4.21’de verilmiştir.

Tablo 4.21 EDOT-CoPc bileşiği için UV-Vis ölçümünde gözlenen dalga boyu değerleri ($\lambda_{\max}$) ve molar absorplama katsayıları (ϵ)

Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$
EDOT-CoPc	662	4,99
	599	4,35
	328	4,76

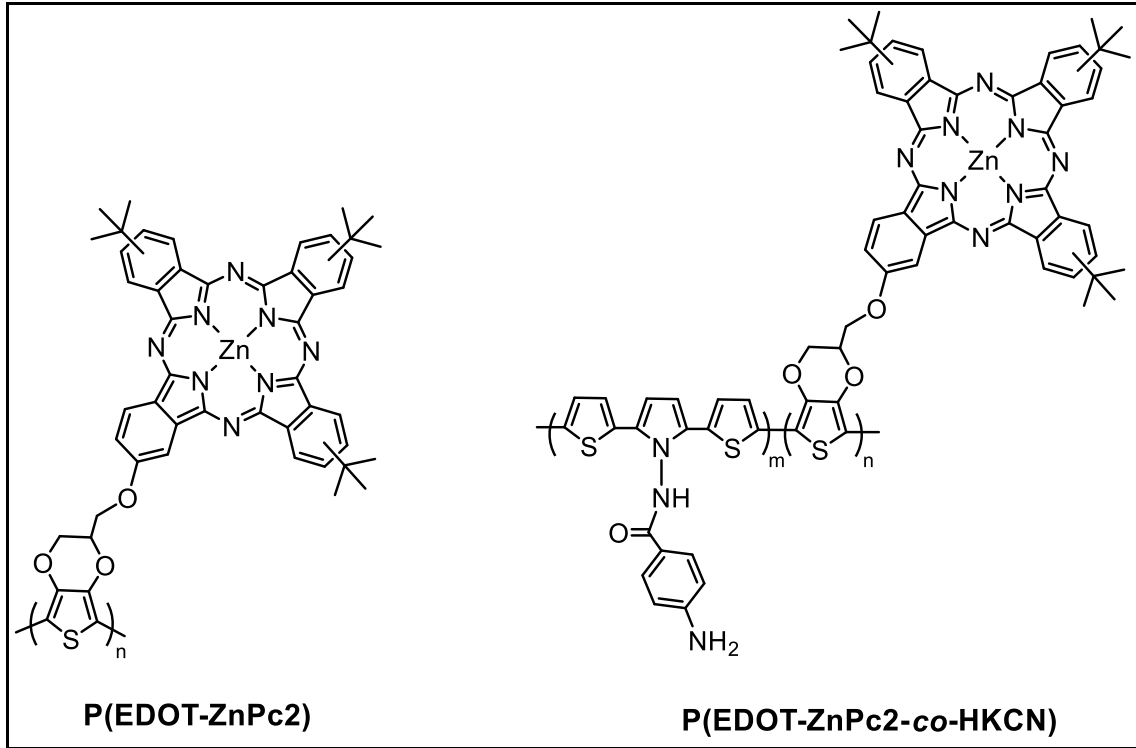
EDOT-CoPc bileşiği için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 4.22).

Tablo 4.22 EDOT-CoPc bileşiği (C₅₁H₄₆N₈O₃SCo) için hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri

Element	% C	% H	% N
Bulunan	67,30	5,14	12,33
Hesaplanan	67,32	5,10	12,31

4.2 AB₃ Tipi Asimetrik Ftalosiyanınin Biyosensör Çalışmaları

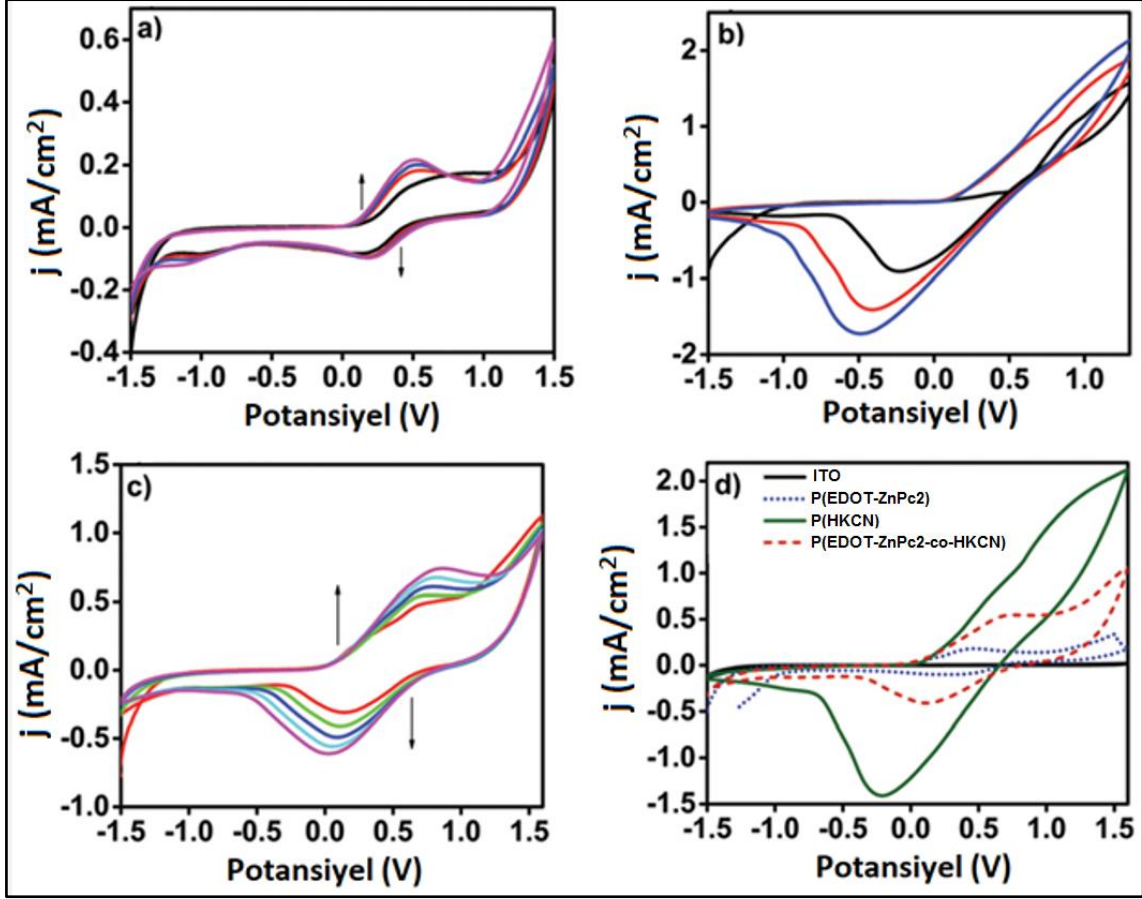
4.2.1 P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)'nin Elektrokimyasal Polimerizasyonu ve Elektrokimyasal Özellikleri



Şekil 4.70 P(EDOT-ZnPc2) ve P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN) bileşiklerinin yapıları

Kopolimerleşmenin (Şekil 4.70) gerçekleştiğini kanıtlamak için döngülü voltametri (CV) yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.51’de **EDOT-ZnPc2**, **HKCN** ve bu iki monomer karışımının 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve çalışma elektrodu olarakta ITO

kullanılarak 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM çözücüsü içerisinde döngülü voltamogramları verilmiştir.



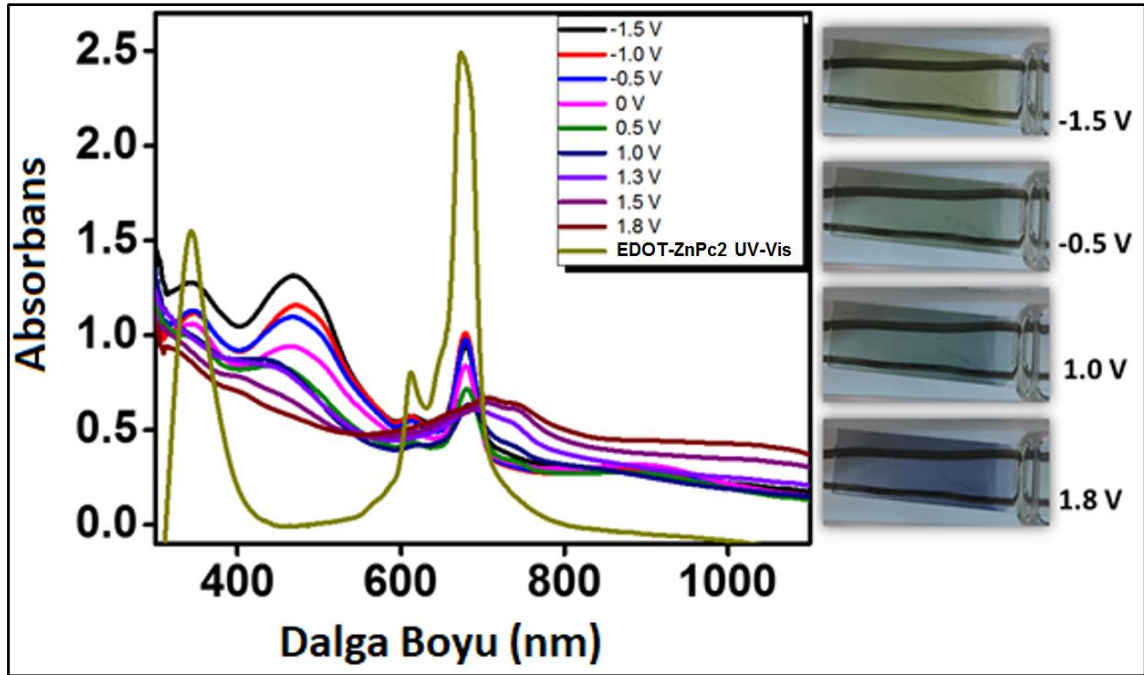
Şekil 4.71 100 mV s⁻¹ tarama hızındaki 0,1 M TBAPF₆/DCM çözeltisi içerisindeki (a) 10⁻² M EDOT-ZnPc2, (b) 10⁻² M HKCN, (c) 10⁻² M EDOT-ZnPc2 ve 10⁻² M HKCN (1:1; v:v) karışımı ve (d) P(EDOT-ZnPc2), P(HKCN) ve P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)'nin döngülü voltamogramları (2. döngüye ait veriler kullanılmıştır.)

Şekil 4.71 (a)'da, **EDOT-ZnPc2** monomerinin tersinir olmayan oksidasyon prosesi ilk döngüde görülmektedir. Ayrıca her üç sistem için tekrarlı dönüşümlü voltamogram monomerlerin ince polimer bir film olarak elektrot yüzeyine kaplandığını göstermektedir.

4.2.2 P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)'nin Elektrokromik Özellikleri

4.2.2.1 Spektroelektrokimyasal Özellikler

Spektroelektrokimyasal özellikler Bölüm 3.6.2'de bahsedilen yöntem ile incelenmiştir. Bunun için önce 0,1 M TBAPF₆/DCM içeren çalışma hücresi içerisinde 30 saniye boyunca +1,6 V'luk sabit potansiyel uygulanmış ve **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** ITO kaplı cam elektrot üzerinde kopolimerleştirilmiştir. Elde edilen ITO cam üzerindeki kopolimer, DCM ile muamele edilerek kalıntı monomer ve oligomerler uzaklaştırılmıştır. Spektroelektrokimya denemeleri için, içerisinde destek elektrolit ve DCM bulunan UV küveti içerisine kopolimer kaplanmış ITO cam konularak, değişen potansiyel değerleri için UV-Vis spektrumları alınmıştır. -1,5 (nötreal hal) ile +1,8 V (oksitlenmiş hal) arasında potansiyel değişimleri ile alınan UV-Vis spektrumları ile oluşturulan grafik Şekil 4.52'de gösterilmiştir.



Şekil 4.72 0,1 M TBAPF₆/DCM içerisinde farklı potansiyel uygulanarak elde edilen **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)**'ye ait spektroelektrokimyasal değişim grafiği ve **EDOT-ZnPc2** monomerinin UV-Vis absorpsiyon grafiği

Şekil 4.72'deki UV-Vis spektrumunda karşılaştırma amacıyla **EDOT-ZnPc2** monomeri ile potansiyele bağlı olarak kopolimerde gözlenen absorbans

değişiklikleri karşılaştırılmıştır. Buna göre, kopolimere uygulanan potansiyele bağlı olarak 344, 612, 674 nm'de gözlenen pikler monomerin absorbasından kaynaklanmaktadır. Potansiyel artışına bağlı olarak azalan absorbansın gözleendiği 471 nm **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** kopolimerine ait π - π^* geçişlerinin gözleendiği dalga boyudur. Literatür incelendiğinde [95], **HKCN**'ye ait π - π^* geçişlerinin gözleendiği dalga boyu 445 nm olarak saptanmıştır. **EDOT-ZnPc2** monomerine ait π - π^* geçişlerinin gözleendiği dalga boyu ise 674 nm olduğu yapılan çalışma sonucunda belirlenmiştir. Bu verilere dayanarak, 471 nm'de kopolimerin π - π^* geçişlerinin gözlelenmesi kopolimerizasyonun başarıyla gerçekleştirildiğinin bir göstergesidir.

P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN) için, nötral halde π - π^* geçişlerinin gözleendiği dalga boyu kullanılarak hesaplanan bant boşluğu değeri (E_g değeri) 1,98 eV olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında, indirgendiğinde ve yükseltgendiğinde **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** için renkler sırasıyla, açık yeşil, grimsi, açık mavi, koyu mavi olarak belirlenmiş ve CIE standartlarına göre belirlenen L, a, b değerleri Tablo 4.23'de verilmiştir.

Tablo 4.23 CIE standartlarına göre **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)**'nin renk ölçümleri

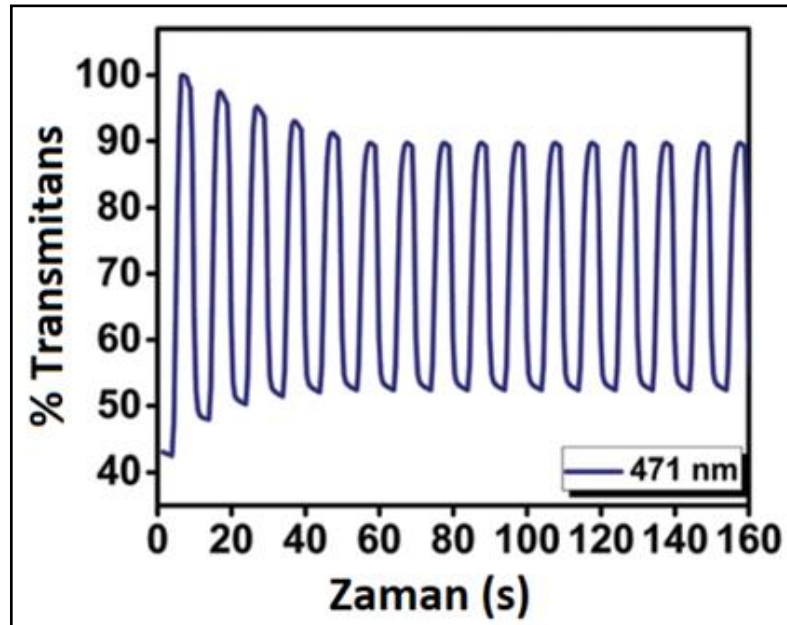
Polimer	Potansiyel (V)	Parlaklık (L)	Renk Tonu (a)	Doygunluk (b)
P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)	-1,5	56	-17	-30
	-0,5	58	-13	6
	1,0	60	-19	-12
	1,8	37	3	-43

4.2.2.2 Kinetik Çalışmalar

Spektroelektrokimya grafiğinden elde edilen maksimum absorbans farklılığının gözlemlendiği dalga boyu ve potansiyel aralığında kopolimer için kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yanıt süresi ve sabit bir dalga boyunda optik kontrast yüzdesi ($\% \Delta T$) gibi çeşitli parametreler de hesaplanmıştır.

Optik kontrast, elektrokromik malzemeler için çok önemli bir parametredir. Optik kontrast, belirlenen dalga boyu aralığında renk değiştiren iki redoks davranışı arasındaki fark anlamına gelmektedir. Polimerin iki renk arasındaki dönüşüm süresi, tepki zamanı (switching time) olarak adlandırılır. Tepki zamanı; elektrodun iyon iletkenliğine, uygulanan potansiyele, polimer filminin kalınlığına ve morfolojisine bağlı olarak değişir.

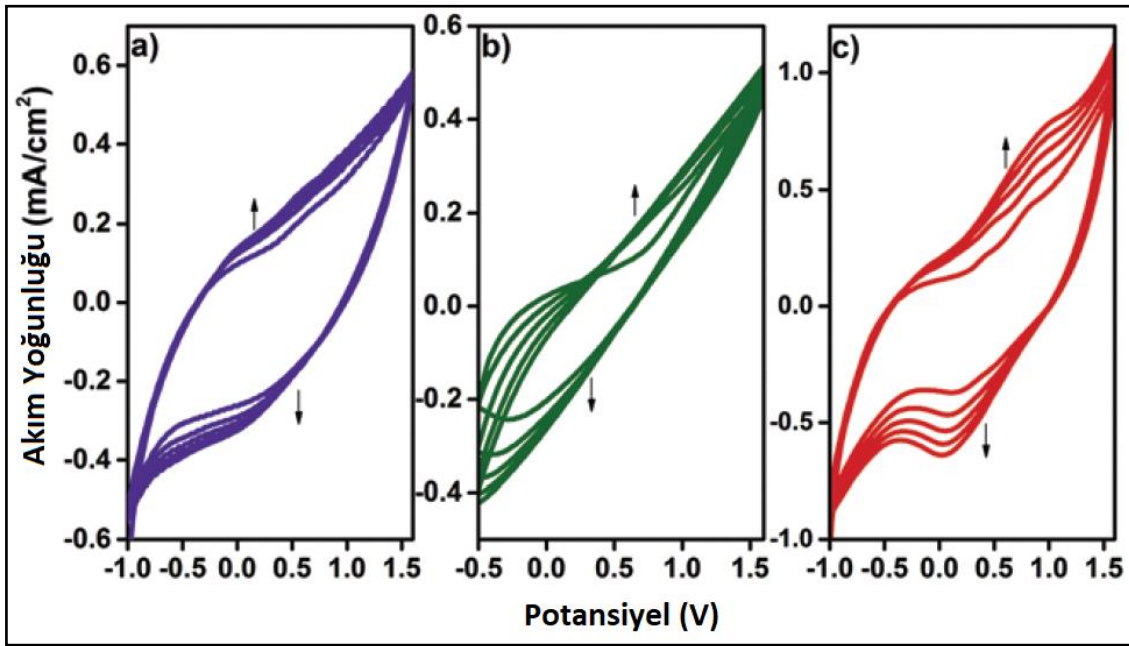
Bu çalışma için +1,6 V'da **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)**, ITO yüzeyine kaplanıp monomer içermeyen ortamda, 471 nm'de -1,5 V ile +1,8 V arasında 5 saniyede bir potansiyel uygulanmış ve kinetik çalışma tamamlanmıştır (Şekil 4.73). Bu çalışmanın sonucuna göre, **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)**'ya ait optik kontrast değeri % 44 olarak belirlenmiştir ve yanıt süresi de 2,5 s olarak bulunmuştur.



Şekil 4.73 **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)**'ye ait 471 nm'de zaman karşı optik geçirgenlik grafiği

4.2.3 Hazırlanan P(ZnPc2-co-HKCN)/GOx Enzim Sensörünün Karakterizasyonu

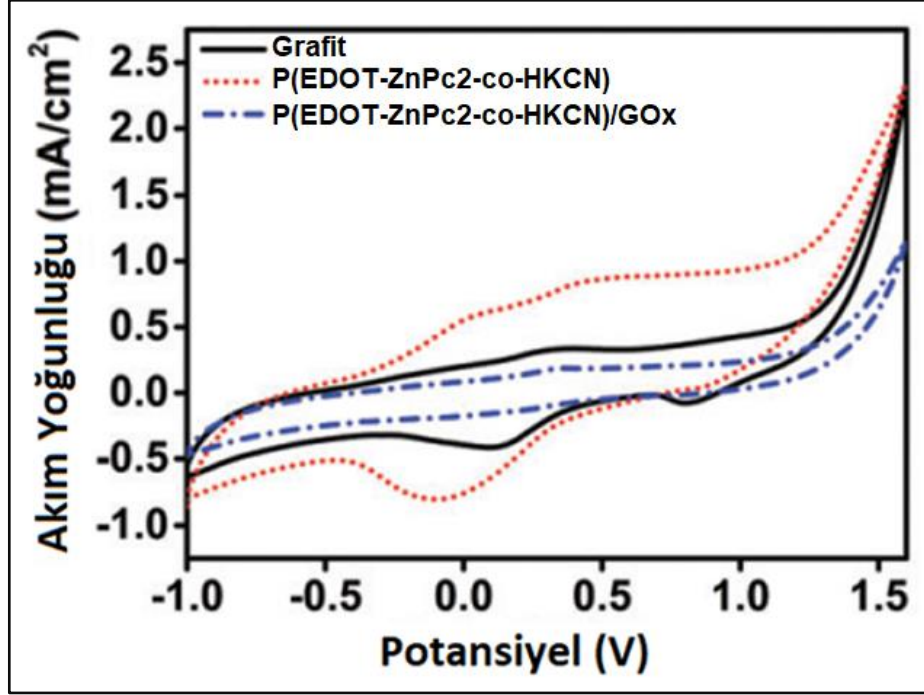
Kopolimerleşmenin gerçekleştiğini kanıtlamak için döngülü voltametri yönteminden yararlanılmıştır. Şekil 4.74'de **EDOT-ZnPc2**, **HKCN** ve **ZnPc2-co-HKCN**'nin 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve çalışma elektrodu olarak grafit elektrot kullanılarak 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM çözücüsü içerisinde döngülü voltametri grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.74 100 mV s⁻¹ tarama hızındaki 0,1 M TBAPF₆/DCM çözeltisi içerisindeki grafit elektrot üzerine elektropolimerizasyon yapılmış **(a)** 10⁻² M **EDOT-ZnPc2**, **(b)** 10⁻² M **HKCN** ve **(c)** 10⁻² M **EDOT-ZnPc2-co-HKCN** (1:1; v:v)'nin döngülü voltamogramları

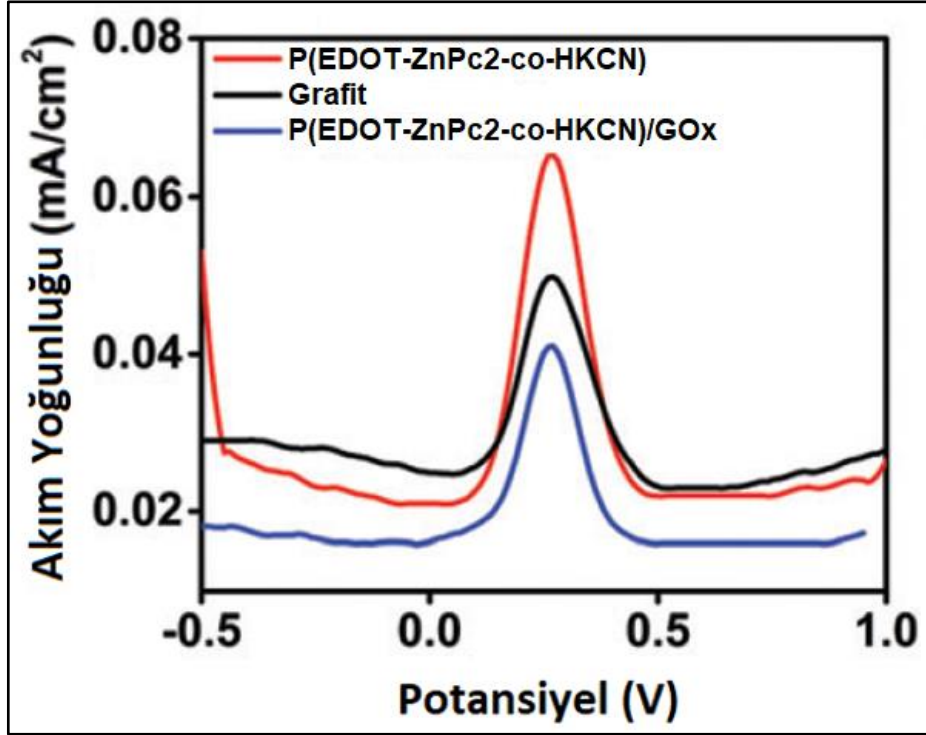
Voltamogramlar incelendiğinde, **EDOT-ZnPc2** (Şekil 4.74 (a)) ve **HKCN** (Şekil 4.74 (b)) için başlangıç potansiyelleri sırasıyla +0,34 V ve +0,71 V'da gözlenirken, **EDOT-ZnPc2-co-HKCN** (Şekil 4.74 (c)) için +0,40 V'da gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre, polimerik filmlerin başlangıç potansiyel değerleri ve redoks potansiyel değerlerindeki farklılıklar, kopolimerizasyonun başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.

GOx ile modifiye edilmiş sensör platformu **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx**'un elektrokimyasal özellikleri, suda çözünür olan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$ redoks prob varlığında döngülü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) yöntemleri ile karakterize edilmiştir [114].



Şekil 4.75 **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** ve **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx**'un CV ile karakterizasyonu

Şekil 4.75; Grafit, **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** ve **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx** modifiye elektrotların 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$ içeren 0,1 M KCl (pH 7,0) çözeltisi içerisindeki döngülü voltamogramlarını göstermektedir. **EDOT-ZnPc2**'nin **HKCN** ile kopolimerizasyonundan sonra grafit elektrodun polimer kaplanması ile akım yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Kaplanmış kopolimer yüzeyi grafit yüzeyinden daha iletken olduğu için, döngülü voltametri grafiğindeki akım yoğunluğu daha yüksektir. GOx, **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** yüzeyine immobilize edildikten sonra akım yoğunluğu, GOx enzim kaplamasının elektron transferinin gerçekleştiği yüzeydeki aktif bölgeleri kapaması nedeniyle belirgin şekilde azalmıştır.



Şekil 4.76 Grafit, **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** ve **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx**'un DPV ile karakterizasyonu

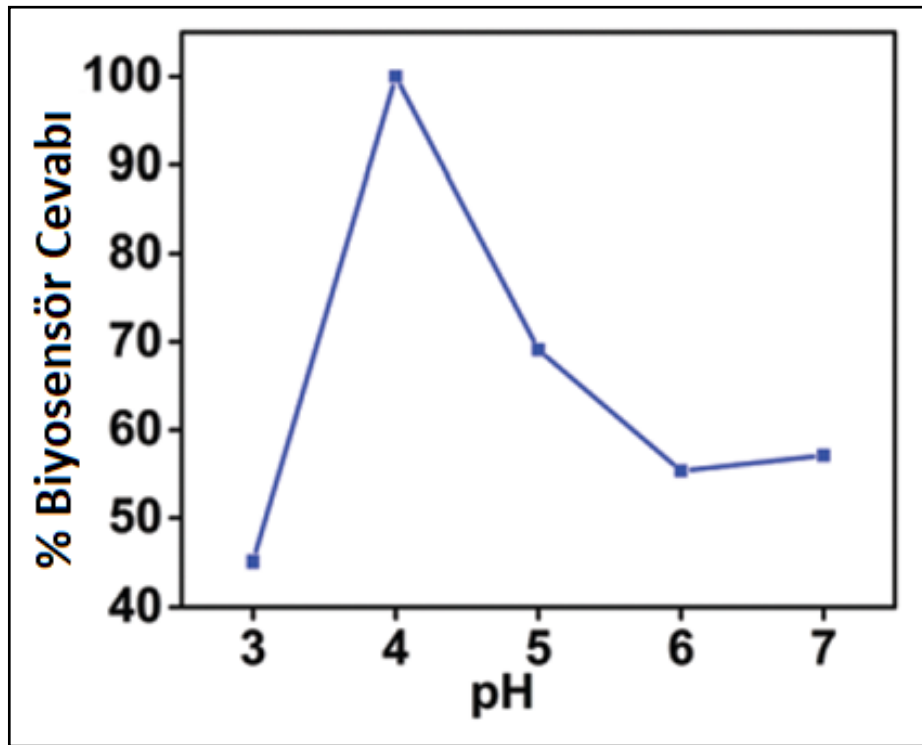
Şekil 4.76; Grafit, **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** ve **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx** modifiye elektrotların 0,1 M KCl (pH 7,0) çözeltisi içerisindeki 5,0 mM $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4}$ redoks probunun elektrokimyasal oksidasyonunun diferansiyel puls voltamogramlarını göstermektedir. Grafit elektrodunun Fe^{2+} oksidasyon piki 0,27 V'da gözlenmiştir. **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** elektrodunun Fe^{2+} oksidasyon akımının grafit elektrodun oksidasyon akımından daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Çünkü kaplanmış kopolimer yüzeyi grafit yüzeyinden daha iletken ve **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** elektrodunun oksidasyon piki de 0,27 V'da gözlenmiştir. **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx** filminin oksidasyon akımı en düşüktür. Bunun sebebini, GOx'in **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** üzerine immobilize edildikten sonra elektroaktif yüzeydeki difüzyon tabakaları nedeniyle doğrudan elektron transferini azaltması olarak açıklayabiliriz. **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx** filminin ise oksidasyon piki 0,26 V'da gözlenmiştir.

Elektrot yüzeyi modifiye edildikten sonra, elektrodun bazı analitik performans parametreleri çalışılmıştır.

4.2.4 Elektrodun Analitik Performans Çalışmaları

4.2.4.1 pH Optimizasyonu

Elektrokimyasal polimerizasyon sonrasında, enzimin kovalent immobilizasyonu yöntemlerine göre hazırlanan **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN/GOx)** enzim sensörü ile yapılan deneyler sonunda -0,7 V'da elde edilen amperometrik cevapların bağıl değerleri, pH'ya karşı grafiğe geçirilerek elde edilen pH grafiği Şekil 4.77'de verilmiştir.



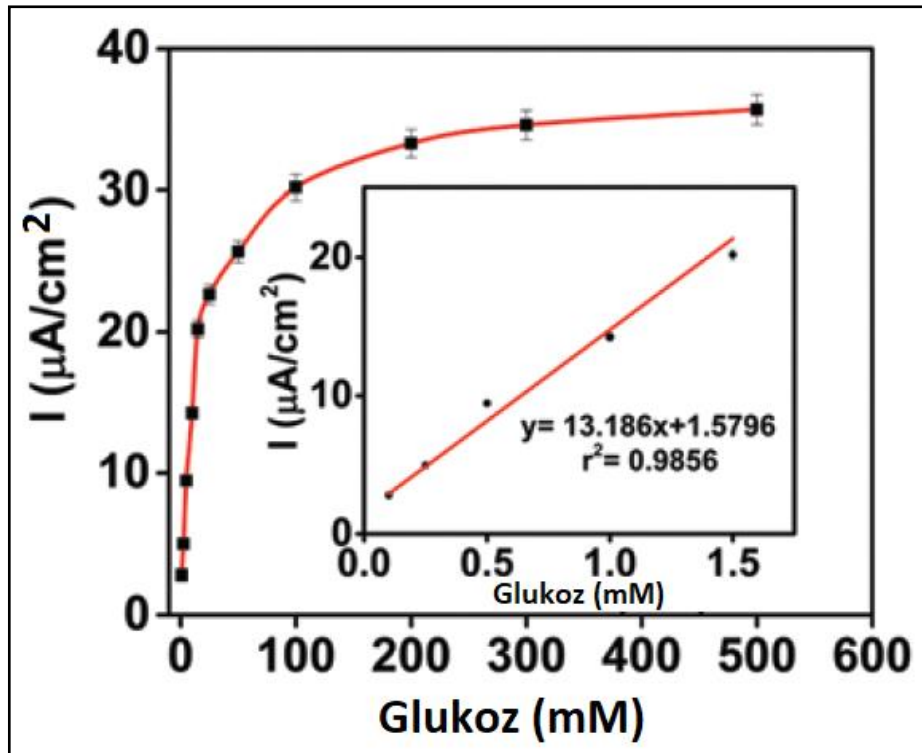
Şekil 4.77 P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx enzim sensörüne pH'ın etkisi (0,1 M Na-asetat tamponunda (pH 3,0 – 5,0) ve 0.1 M Na-fosfat tamponunda (pH 6,0 – 7,0), -0,7 V, [Glu]: 2,5 mM)

Şekil 4.77 incelendiğinde maksimum biyosensör cevabı pH 4,0'da gözlenmiştir. Enzim ve substrat moleküllerinde asidik ve bazik grupların iyonlaşma durumu, enzim-substrat (E-S) aktifleşmiş kompleksinin oluşum hızını belirlemektedir. E-S kompleks oluşumunun maksimum olduğu koşuldaki iyonlaşma durumunun sağlandığı pH 4,0 değeri çalışma pH değeri olarak seçilmiştir. Bu koşul dışındaki

iyonlaşma seviyelerinde (E-S) kompleksinin oluşumu zorlaşacak ve tepkime hızı düşeceği için akımlardaki meydana gelen azalma beklenen bir durumdur.

4.2.4.2 Doğrusal Tayin Aralığı

pH optimizasyonundan sonra **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx** ile hazırlanan enzim elektrodu için substrat konsantrasyonunun akım yoğunluğuna etkisi incelenerek kalibrasyon eğrileri çıkarılmıştır. Bu amaçla Şekil 4.78’de hazırlanan enzim elektrotlarının amperometrik cevapları kronoamperometri yönteminde -0,7 V’da ölçülerek grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.78 (EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx enzim elektrodunun kalibrasyon eğrisi (pH 4,0 Na-fosfat tampon çözeltisi içerisinde, -0,7 V’da)

Şekil 4.78 incelendiğinde, akım yoğunluğunun 0,1-50 mM glukoz derişimi aralığında doğrusal olarak arttığı, 100 mM glukoz derişiminden sonra ise sabit kaldığı görülmüştür. 2,5 mM analiz sonuçlarının tekrarlanabilirliği için kullanılmıştır.

P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx için doğrusal ilişki 0,1-1,5 mM glukoz konsantrasyonu arasında $y = 13,186x + 1,5796$ ve $R^2 = 0.985$ denklemi ile gözlenmiştir.

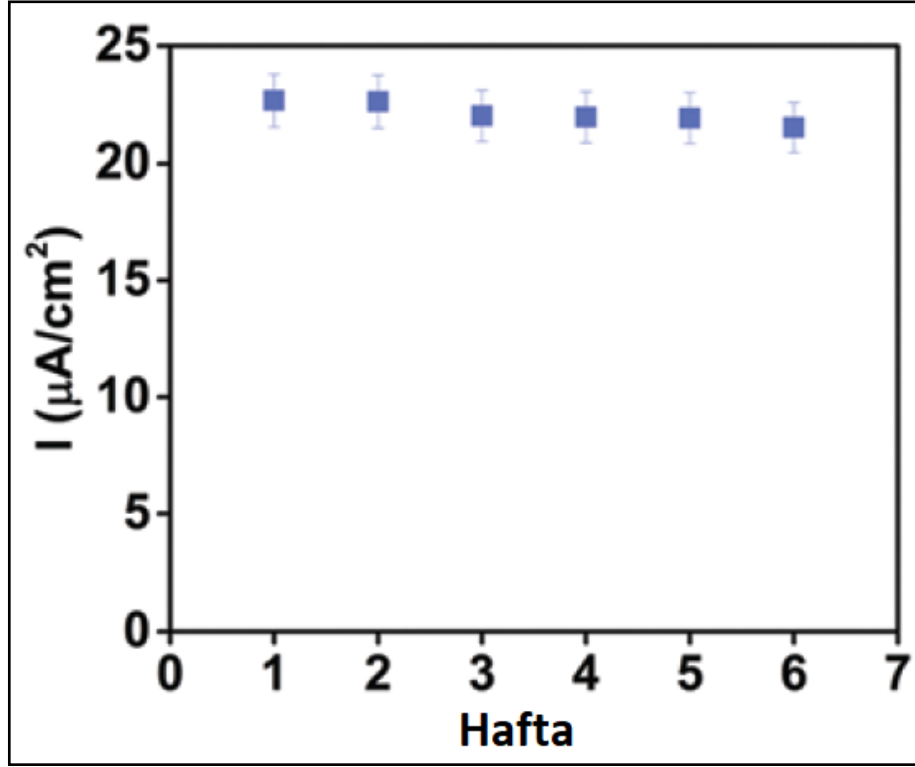
4.2.4.3 Tekrarlanabilirlik ve Yeniden Üretilebilirlik

Optimize edilmiş çalışma koşullarında hazırlanan **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx** enzim sensörü için, doğrusal tayin aralığına giren bir glukoz konsantrasyonu (2,5 mM) kullanılarak 15 adet ölçüm alınmıştır. Alınan değerlere bağlı çizilen kalibrasyon grafikleri yardımıyla, standart sapma (SD) $\pm 0,038$ mM (n=15) ve varyasyon katsayısı (cv) % 0,19 (n=15) olarak hesaplanmıştır.

Bunun yanı sıra, modifiye edilmiş elektrot altı hafta sonra bile akım cevabının % 94,9'unu koruyarak stabilitesini kanıtlamıştır (Şekil 4.79).

Tüm bu sonuçlar, enzim sensörümüzün özelliklerinin (tekrarlanabilirlik, depolama stabilitesi ve yüksek hassasiyet) iyi olduğunu göstermektedir.

P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx enzim sensörünün analitik parametreleri Tablo 4.24'de özetlenmiştir.



Şekil 4.79 (EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx enzim sensörünün stabilitesi

Tablo 4.24 P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx'in analitik parametreleri

P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx Enzim Elektrodu	
Lineer Aralık (mM)	0,1-1,5
Hassasiyet (μA mM ⁻¹ cm ⁻²)	29,78
LOD (mM)	0,049
LOQ (mM)	0,149
ΔI _{max} (μA)	35,7
Stabilite	6 Haftadan daha fazla

4.2.4.4 Örnek Uygulama

Hazırlanan **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx** enzim sensörü kullanılarak iki farklı ticari örnekte glukoz analizi gerçekleştirilmiştir. GOx bazlı enzim sensörleri için, ticari örnekler ön hazırlama işlemi uygulanması gerekli olmadığından, örnek substrat olarak kullanılmak üzere direkt olarak içerisinde azot gazı geçirilmiş 50 mM (pH 4,0) sodyum fosfat tampon çözeltisi içeren hücre içerisinde uygulanmıştır. Tablo 4.25’de GOx enzim sensörü ve spektrofotometrik yöntem kullanılarak ticari olarak satılan kola ve meyve suyu örneklerindeki glukoz analizine ait veriler gösterilmektedir.

Tablo 2.25’de görüldüğü gibi, sonuçlar **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx** enzim sensörümüzün güvenilir bir doğruluk ve hassasiyet ile pratik numune testi için uygun olduğunu gösteren ürün etiket değerlerine çok yakın değerler bulunmuştur.

Tablo 4.25 P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx enzim sensörü ve spektrofotometrik yöntem kullanılarak iki farklı örnekte glukoz analizi

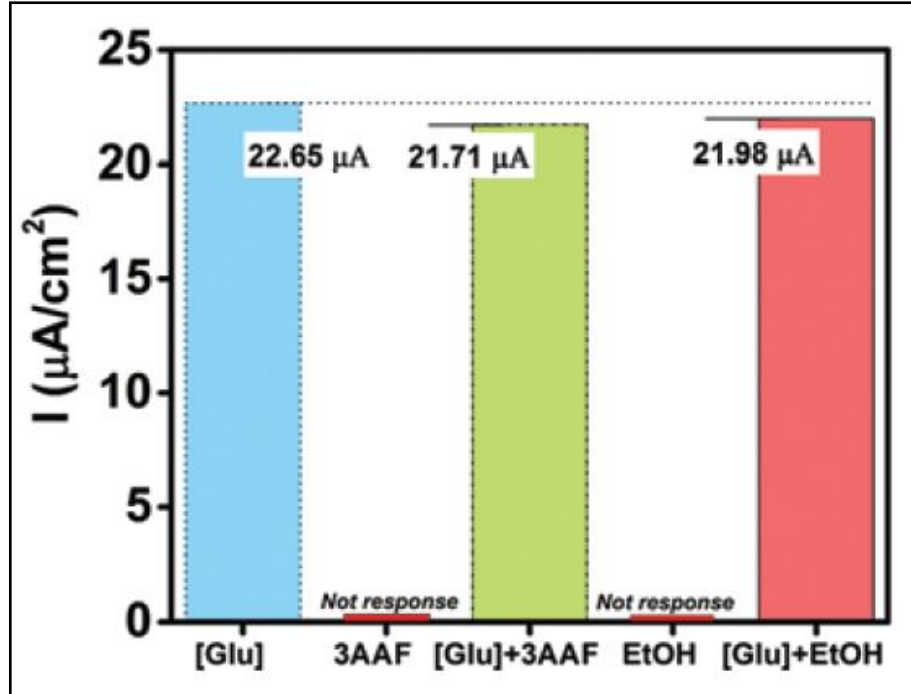
Örnek	Glukoz (g L ⁻¹)*		
	Spektrofotometrik Yöntem	P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx	% Geri Kazanım
Kola	0,468 ± 0,002	0,474 ± 0,02	% 98,56
Meyve Suyu	0,320 ± 0,003	0,331 ± 0,01	% 96,66

*Sonuçlar ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir (n=3).

4.2.4.5 Girişimci Testi

Enzim sensörlerinin farklı örneklerde uygulanabilirliği kısıtlayan en önemli etkenlerden bir tanesi de girişim yapabilecek bileşiklerin ortamda varlığıdır. Alkollü içeceklerde glukoz tayini için etanol ve meyve sularında glukoz tayini için fenolikler potansiyel girişimci bileşiklerdir. **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx** enzim

sensörünün çeşitli örneklerdeki uygulanabilirliğini test etmeden önce etanol ve fenolik bir bileşiğin biyosensör cevabına etkisi test edilmiştir.

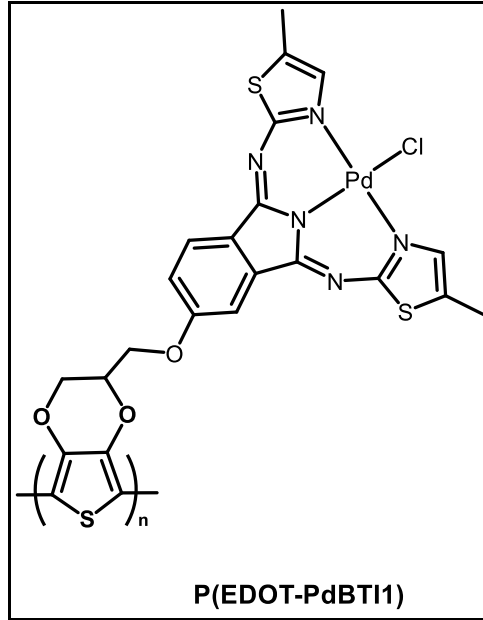


Şekil 4.80 Etanol ve 3-asetamidofenol (3AAF) bileşiklerinin **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx**'e ait enzim sensör cevabına etkisi (pH 4,0 Na-fosfat tampon çözeltisi içerisinde)

Şekil 4.80'de görüldüğü gibi glukoz tayininde potansiyel girişimci olabilecek etanol ve 3-asetamidofenol bileşiklerinin **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx** enzim sensörüne herhangi bir girişim etkisi görülmemiştir. Bu da sensörümüzün yüksek seçiciliğe sahip olduğunun göstergesidir.

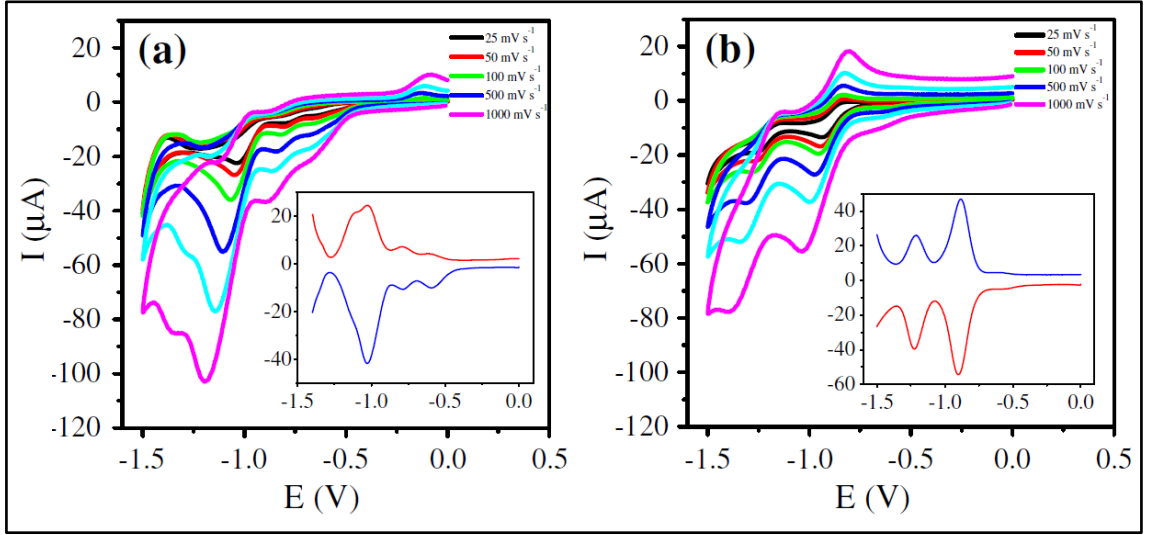
4.3 1,3-bis(2-arilimino)izoindolin ve Metal Kompleksinin Hidrojen Peroksit Sensör Çalışmaları

4.3.1 EDOT-BTI1 ve P(EDOT-BTI1)'nin Elektrokimyasal Polimerizasyonu ve Elektrokimyasal Özellikleri



Şekil 4.81 P(EDOT-PdBTI1) bileşiğinin yapısı

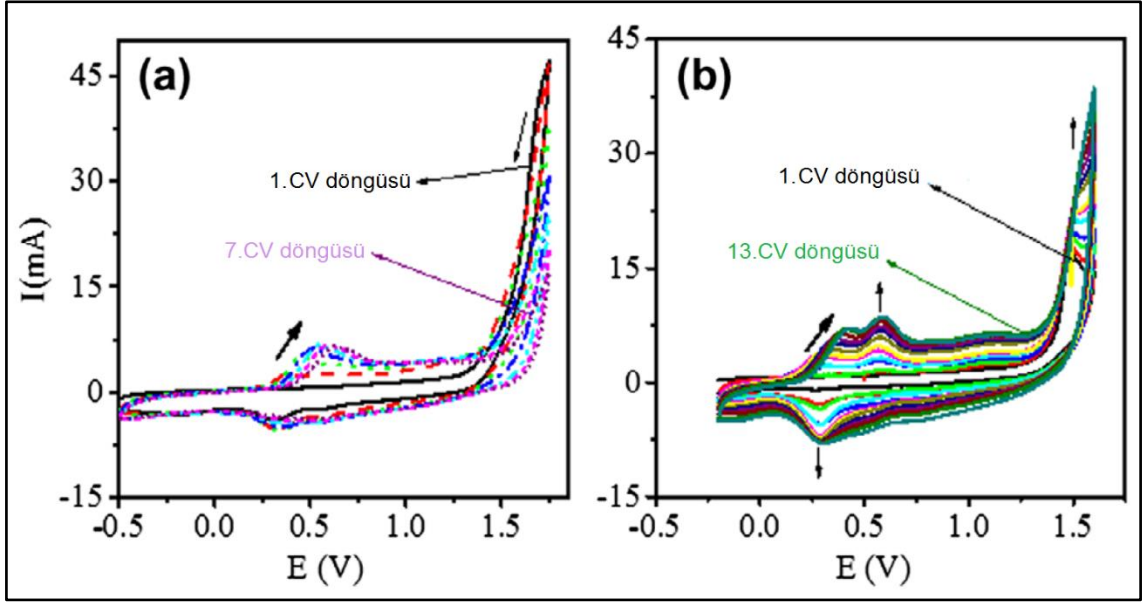
Polimerleşmenin (Şekil 4.81) gerçekleştiğini kanıtlamak için döngülü voltametri (CV) yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.82’de **EDOT-BTI1** ve **EDOT-PdBTI1** bileşiklerinin farklı tarama hızlarında ve çalışma elektrodu olarak GCE kullanılarak 0,1 M TBAPF₆ içeren DCM çözücüsü içerisinde döngülü voltametri grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.82 Farklı tarama hızlarındaki 0,1 M TBAPF₆/DCM çözeltisi içerisindeki **(a) EDOT-BTI1** ve **(b) EDOT-PdBTI1**'nin döngülü ve kare dalga voltamogramları

Şekil 4.82'deki CV (döngülü voltametri) ve SWV (kare dalga voltametri) yöntemleri ile farklı tarama hızlarında alınmış voltamogramlarda görüldüğü gibi, **EDOT-BTI1** bileşiğinin palladyum(II) ile kompleksleştirilmesi **EDOT-PdBTI1** bileşiğinin elektrokimyasal ve elektropolimerizasyon özelliklerini büyük ölçüde değiştirmiştir. **EDOT-BTI** -1,03 V'da yarı-tersinir indirgenme piki verirken (Şekil 4.82 (a)), **EDOT-PdBTI** için -0,89 V ve -1,22 V'da iki tane tersinir indirgenme prosesi gözlenmiştir (Şekil 4.82 (b)). **EDOT-BTI** kimyasal olarak tersinir olmayan bir redoks piki sergilemiştir. Elektrokimyasal reaksiyonu izleyen kimyasal reaksiyonlar nedeniyle, -0,58 V ve -0,79 V'da küçük redoks pikleri gözlenmiştir. Ancak, Pd(II) ile kompleksleştirilmesinden sonra, bu küçük pikler kaybolmuş ve Şekil 4.82 (b)'de görüldüğü gibi tersinir redoks çifti gözlenmiştir.

Her iki bileşiğin elektropolimerizasyon tekniği ile GCE üzerinde polimerik filmleri hazırlanmıştır (Şekil 4.83).



Şekil 4.83 100 mV s^{-1} tarama hızındaki $0,1 \text{ M TBAPF}_6/\text{DCM}$ çözeltisi içerisindeki **(a) EDOT-BTI1** ve **(b) EDOT-PdBTI1**'nin döngülü voltamogramları

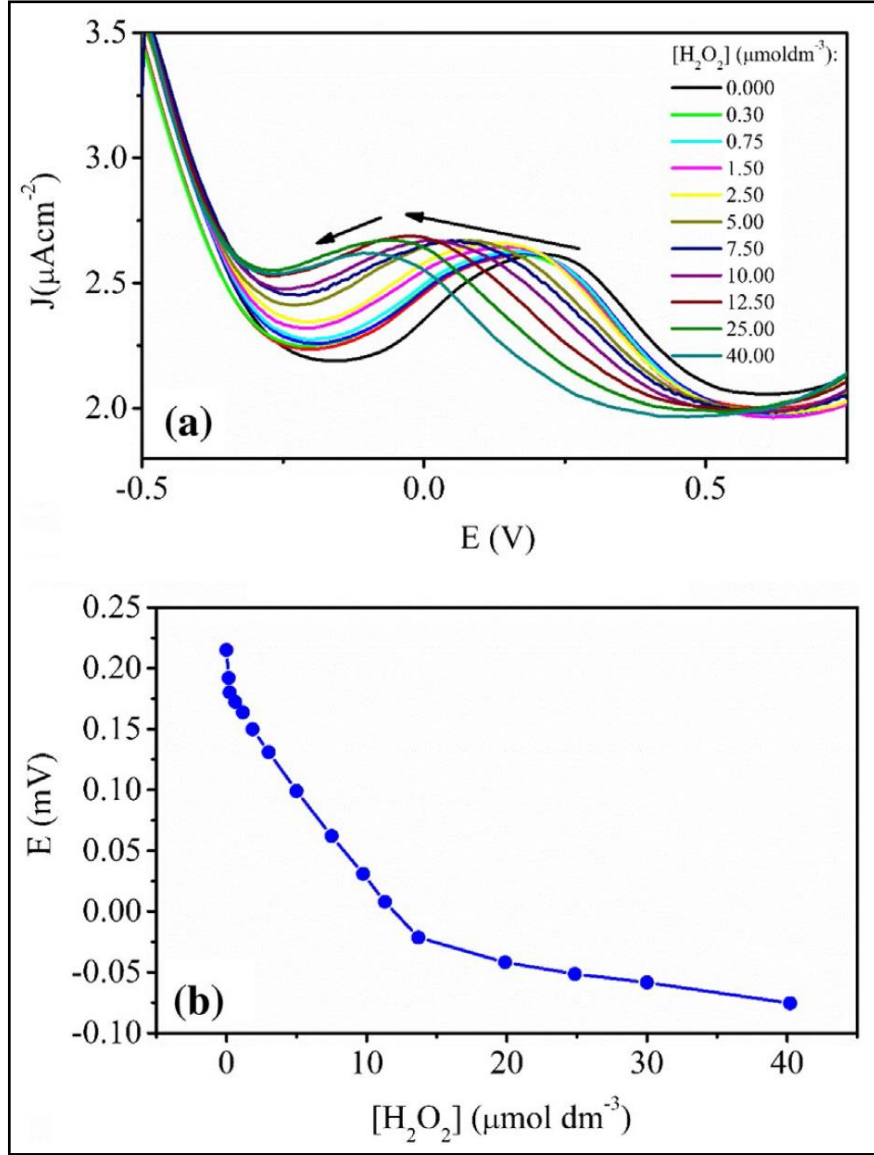
Şekil 4.83 (a)'daki **EDOT-BTI1** bileşiğinin elektropolimerizasyonu sırasında, elektropolimerizasyonun 7. CV döngüsüne kadar devam ettiği görülmektedir. GCE elektrodundaki elektropolimerize film için $0,55 \text{ V}$ civarında tersinir olmayan bir redoks piki gözlenmiştir. Şekil 4.83 (b)'deki **EDOT-PdBTI1** bileşiğinin elektropolimerizasyonu sırasında ise, 13. CV döngüsüne kadar $0,37 \text{ V}$ 'da tersinir bir redoks çifti gözlenmiştir ve $0,58 \text{ V}$ 'da tersinir olmayan redoks piki gözlenmiştir. Bu durum literatürle uyum içerisinde olup EDOT bazlı polimerize filmlerin $0,0$ ile $+1,0 \text{ V}$ arasında redoks prosesi verdiği bilinmektedir [99-100].

EDOT-PdBTI1'nin elektropolimerizasyonu için $0,0$ ile $+1,0 \text{ V}$ arasında iki redoks prosesinin gözlemlenmesinin sebebi, muhtemelen EDOT grubuna ek olarak tiyazol grubunda elektropolimerizasyonu olabilir. Tiyazol taşıyan bileşiklerin elektropolimerizasyon çalışmaları literatürler de bilinmektedir [101-102].

4.3.2 Potansiyometrik P(EDOT-PdBTI1) H₂O₂ Elektro-sensörün Kullanımı

EDOT-PdBTI1 ve **EDOT-PdBTI1** modifiye camı karbon elektrotun H₂O₂ sensör özellikleri incelenmiştir. **GCE/PEDOT-BTI1** elektrotunun SWV tepkileri, H₂O₂ eklenmesi ile önemli ölçüde değişmemiş olsa da, H₂O₂'nin **GCE/PEDOT-PdBTI1** elektrotu ile etkileşimi Şekil 4.84'de gösterildiği gibi elektrotun SWV tepkilerini önemli ölçüde değiştirmiştir. H₂O₂ ilavesi olmadan, **GCE/PEDOT-PdBTI1** elektrodu 0,215 V'ta bir pik göstermiştir. **GCE/PEDOT-PdBTI1**'e ait 0,215 V'da gözlenen pik, artan hidrojen peroksit konsantrasyonu ile -0,075 V'a kadar kaymıştır. Bu sonuç, modifiye elektrodumuzun olası bir potansiyometrik H₂O₂ sensör olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

GCE/P(EDOT-BTI1) hidrojen peroksit sensörünün analitik parametreleri ise Tablo 4.26'da gösterilmektedir.



Şekil 4.84 (a) GCE/PEDOT-PdBTI1'in Na-fosfat tampon çözeltisi içerisindeki (pH 7,0) H_2O_2 ile titrasyonu ve kare dalga voltamogramındaki değişim ve **(b)** kalibrasyon eğrisi (E_p - $[\text{H}_2\text{O}_2]$)

Tablo 4.26 GCE/P(EDOT-BTI1)'in analitik parametreleri

GCE/P(EDOT-BTI1) H_2O_2 Elektrodu	
Lineer Aralık ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)	0,72-13,6
Hassasiyet ($\text{mV } \mu\text{mol}^{-1} \text{ dm}^{-3}$)	0,0153
LOD ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)	0,21

5.1 AB₃ Tipi Asimetrik Ftalosiyanın ile ilgili Sonuçlar

Gerçekleştirilen bu çalışmada önemli bir iletken polimer olan PEDOT'un monomerini içeren AB₃ tipi asimetrik ftalosiyanın sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiğin yapısı FT-IR, ¹H-NMR, UV-Vis ve kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Ayrıca, tez kapsamında sentezlenen **EDOT-ZnPc2**'nin homo- ve **HKCN** ile kopolimeri (**P(EDOT-ZnPc2)** ve **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)**) DCM içerisinde elektrokimyasal olarak elde edilmiş ve polimerlerin elektrokimyasal davranışları döngülü voltametri ile incelenmiştir. Her iki polimerin döngülü voltamogramlarındaki şekilsel ve potansiyel değerleri farklılıkları **P(EDOT-ZnPc2)** ve **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** oluştuğunu doğrulamaktadır. **P(EDOT-ZnPc2)**'in sabit potansiyelde filmleri hazırlanarak farklı tarama hızlarında döngülü voltamogramları alınmıştır. Alınan akım değerlerinin tarama hızlarıyla doğru orantılı olması polimer filmlerin elektroaktif olduğunu ve elektroda iyi bağlandığını göstermektedir. ITO cam üzerinde oluşturulmuş **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** filminin farklı potansiyellerdeki elektronik spektrumu incelenmiştir. Polimerik filme ait spektrumda 445 ve 471 nm'de iki absorpsiyon piki gözlenmiştir. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda ise, **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** kopolimerinin film halinde, indirgenmiş durumda yeşilimsi sarı renk ve yükseltgenmiş halde koyu mavi bir renk gösterdiğini göstermiştir. 2,5 sn ile hızlı tepki süresi ve 471 nm'de % 44'lük bir optik kontrast elde edilmiştir.

Biyosensör uygulamaları için, glukoz oksidaz (GOx) bazlı enzim elektrodu oluşturulması amaçlanmıştır. **EDOT-ZnPc2** monomerinin katalitik redoks özelliği gösteren bir mediyatör içeriyor olması biyosensör uygulaması için avantaj teşkil etmiş olsa da, biyoreseptörün elektrot yüzeyine kovalent olarak immobilizasyonu için fonksiyonel grup içermiyor olması dezavantaj oluşturmuştur. Bu nedenle, kararlı bir enzim immobilizasyonu sağlayan serbest amino grupları içeren **HKCN**

monomeriyle, grafit elektrot yüzeyinde kopolimerizasyon gerçekleştirilmiş ve bu dezavantaj ortadan kaldırılmıştır. **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)** kopolimeri ile modifiye edilen yüzeye glukoz oksidaz (GOx) enzimi immobilize edilerek **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx** enzimatik sensör hazırlanmıştır. Biyosensör sisteminin hazırlanması ve çalışma koşulları optimize edilerek analitik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.1’de elektropolimer/GOx modifiye elektrotlar ile tez kapsamında hazırlanan **P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)/GOx** enzim elektrotunun analitik performansları karşılaştırılmıştır.

Sonuç olarak, literatürde özellikle hidrojen peroksit ve glukozun tespiti ile ilgili birçok çalışma yer almasına rağmen EDOT süstitüe ftalosiyeninler ile ilgili çalışmalar sınırlı sayıdadır ve AB₃ tipinde tek bir EDOT grubu içeren asimetrik ftalosiyeninlerin sentezi, elektropolimerizasyonu ve uygulamaları ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Tablo 5.1 Elektropolimer/GOx modifiye elektrotların analitik performanslarının karşılaştırılması

İmmobilizasyon Matrisi	Biyo-Reseptör	Lineer Aralık (mM)	LOD (mM)	Duyarlılık ($\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	Stabilite	Referans
SNS-NH ₂	GOx	1,0 - 10	0,903	6,30	Raporlanmamıştır.	[103]
GR-CoPc/GOx	GOx	0,01 – 14,8	1,6	5,09	Raporlanmamıştır.	[104]
GCE-CoPc-(CoTPP) ₄	GOx	11,0 mM' a kadar	0,01	24,20	2 haftadan daha fazla	[105]
Poli/MWCNT/ZnPc/GOx	GOx	0,025 – 1,0	0,018	82,18	4 haftadan daha fazla	[106]
GOD/Nafion/(LbL) _{3.5} /ABS	GOx	0,1 – 8,0	0,05	17,50	4 haftadan daha fazla	[107]
P(EDOT-ZnPc2-co-HKCN)	GOx	0,1 – 1,5	0,049	29,78	6 haftadan daha fazla	Bu Tez Çalışması [108]

5.2 1,3-bis(2-arilimino)izoindolin Esaslı Metal Kompleksleri ile ilgili Sonuçlar

Gerçekleştirilen diğer çalışmada aynı iletken polimerin monomerini içeren kısaç tipi 1,3-bis(2-arilimino)izoindolin ligandları ve metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis ve kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Tez kapsamında sentezlemiş olduğumuz **EDOT-PdBTI1** bileşiğinin elektrokimyasal davranışı, elektropolimerizasyon tekniği ile elektrot modifikasyonunda kullanılabilirliği ve modifiye elektrotun H₂O₂ sensör özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan modifiye elektrot **GCE/P(EDOT-PdBTI1)**'e ait 0,215 V'da gözlenen pik, artan hidrojen peroksit konsantrasyonu ile -0,075 V'a kadar kayarken algılama sınırı (LOD değeri) 0,21 µmol dm⁻³, hassasiyet 0,0153 mV µmol⁻¹ dm⁻³, uygulanabilir konsantrasyon aralığı da 0,72-13,6 µmol dm⁻³ olarak bulunmuştur.

Bu veriler, **GCE/P(EDOT-PdBTI1)**'in enzimatik olmayan potansiyometrik hidrojen peroksit sensörü olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bildiğimiz kadarıyla, çok sayıda enzimatik amperometrik H₂O₂ sensörü rapor edilmesine karşın, tez kapsamında geliştirilen enzimatik olmayan potansiyometrik H₂O₂ sensörü literatürdeki ilk çalışmalardan biri olmuştur.

Sonuç olarak, izoindolin esaslı bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak ftalonitril türevleri kullanılmaktadır. Ftalonitril 1,3-bis(2-arilimino)izoindolinlerin ve aynı zamanda ftalosiyanınların eldesinde kullanılan en önemli başlangıç maddesidir. Ftalosiyanın kimyası ülkemizde başlıca araştırma konularından biridir. Bu bakımdan ülkemizdeki ftalosiyanın kimyası konusundaki birikim 1,3-bis(2-arilimino)izoindolin esaslı bileşiklerin yeni potansiyel kullanım alanlarının ortaya konulmasında kullanılabilir.

- [1] T. V. Magdesieva, I. V. Zhukov, D. N. Kravchuk, O. Semenikhin, L. G. Tomilova, K. P. Butin, "Electrocatalytic CO₂ reduction in methanol catalyzed by mono-, di-, and electropolymerized phthalocyanine complexes", *Russ. Chem. Bull.*, 51, 805–812, 2002.
- [2] S. Griveau, M. Gulppi, J. Pavez, J. H. Zagal, F. Bedioui, "Cobalt phthalocyanine-based molecular materials for the electrocatalysis and electroanalysis of 2-mercaptoethanol, 2-mercaptoethanesulfonic acid, reduced glutathione and L-cysteine", *Electroanalysis*, 15, 779–785, 2003.
- [3] Z. H. Wen, T. F. Kang, "Determination of nitrite using sensors based on nickel phthalocyanine polymer modified electrodes", *Talanta* 62, 351–355, 2004.
- [4] K. L. Brown, J. S. Pinter, K. L. Ewing, T. R. Ruch, M. Ambrose, I. Hesslesweet, "Amperometric Detection of Glucose Involving Electropolymerized Tetraaminophthalocyanine and Ferrocene Films", *Anal. Lett.*, 38, 769-780, 2005.
- [5] J. Pavez, M. Páez, A. Ringuedé, F. Bedioui, J. H. Zagal, "Effect of film thickness on the electro-reduction of molecular oxygen on electropolymerized cobalt tetra-aminophthalocyanine films", *J. Solid State Electrochem.*, 9, 21-29, 2005.
- [6] P. Tau, T. Nyokong, "Electrocatalytic oxidation of nitrite by tetra-substituted oxotitanium(IV) phthalocyanines adsorbed or polymerised on glassy carbon electrode", *J. Electroanal. Chem.*, 611, 10-18, 2007.
- [7] V. Chauke, F. Matemadombo, T. Nyokong, "Remarkable sensitivity for detection of bisphenol A on a gold electrode modified with nickel tetraamino phthalocyanine containing Ni–O–Ni bridges", *J. Hazard. Mater.*, 178, 180-186, 2010.
- [8] J. H. Zagal, S. Griveau, J. F. Silva, T. Nyokong, F. Bedioui, "Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions", *Coord. Chem. Rev.*, 254, 2755-2791, 2010.
- [9] V. Mani, S. T. Huang, R. Devasenathipathy, T. C. K. Yang, "Electropolymerization of cobalt tetraamino-phthalocyanine at reduced graphene oxide for electrochemical determination of cysteine and hydrazine", *RSC Adv.*, 6, 38463-38469, 2016.
- [10] P. Mashazi, C. Togo, J. Limson, T. Nyokong, T., "Applications of polymerized metal tetra-amino phthalocyanines towards hydrogen peroxide detection", *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 14, 252-263, 2010.
- [11] P. N. Mashazi, N. Nombona, M. Muchindu, S. Vilakazi, "Metallophthalocyanines and metalloporphyrins as electrocatalysts: a case of hydrogen peroxide and glucose detection", *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 16, 741-753, 2012.
- [12] P. R. Somani, S. Radhakrishnan, "Electrochromic materials and devices: Present and future", *Mater. Chem. Phys.*, 77, 117-133, 2003.

- [13] D. Arıcan, A. Aktaş, H. Kantekin, A. Koca, "Electrochromism of electropolymerized cobaltphthalocyanine–quinoline hybrid", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132, 289-295, 2015.
- [14] R. Z. U. Kobak, D. Akyüz, A. Koca, "Substituent effects to the electrochromic behaviors of electropolymerized metallophthalocyanine thin films" *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20(5), 1311-1321, 2016.
- [15] A. Yavuz, B. Bezgin, L. Aras, A. M. Önal, "Synthesis and electropolymerization of the phthalocyanines with 4-(2,5-di-2-thiophen-2-yl-pyrrol-1-yl) substituents", *J. Electroanal. Chem.*, 639, 116-122, 2010.
- [16] A. Yavuz, B. B. Carbas, L. Aras, A. M. Önal, "Electropolymerization of a new 4-(2,5-di-2-thiophen-2-yl-pyrrol-1-yl)-tetra substituted nickel phthalocyanine derivative", *J. Appl. Polymer Sci.*, 122, 1293-1299, 2011.
- [17] N. Trombach, O. Hild, D. Schlettwein, D. Wöhrle, "Synthesis and electropolymerisation of pyrrol-1-yl substituted phthalocyanines", *J. Mater. Chem.*, 12, 879-885, 2002.
- [18] R. P. Kingsborough, T. M. Swager, "A highly conductive macrocycle-linked metallophthalocyanine polymer", *Angew. Chemie-Int. Ed.*, 39, 2897-2900, 2000.
- [19] D. Çakır, T. Arslan, Z. Biyiklioglu, "Effect of substituent position and metal type on the electropolymerization properties of chalcone substituted metallophthalocyanines", *Dalt. Trans.*, 4, 1166-1169, 2010.
- [20] H. K. Yıldız, S. E. Korkut, A. Koca, M. K. Şener, M. "3,4-Ethylenedioxythiophene substituted phthalocyanines", *Synthetic Metals*, 161(17-18), 1946-1952, 2011.
- [21] S. Karadağ, C. Bozoglu, M. K. Şener, A. Koca, "Synthesis and electrochemical properties of a double-decker lutetium(III) phthalocyanine bearing electropolymerizable substituents on non-peripheral positions", *Dye. Pigment*, 100, 168-176, 2014.
- [22] M. Aydemir, H. R. P. Karaoglu, M. B. Koçak, A. Koca, "Electropolymerization of octakis diethylamino substituted metallophthalocyanines and their electrochromic characterization", *J. Electrochem. Soc.*, 162, 170-178, 2015.
- [23] M. Aydemir, D. Akyüz, B. Agopcan, M. K. Şener, F. K. Albayrak, C. Sarıoğlu, A. Koca, "Photocatalytic-electrocatalytic dual hydrogen production system", *Int. J. Hydrogen Energy* 41, 8209-8220, 2016.
- [24] Z. Biyiklioglu, H. Alp, "Axially diethylaminophenoxypropanoxy substituted new subphthalocyanines: synthesis and electropolymerization properties", *Dalt. Trans.*, 45, 3838-3843, 2016.
- [25] Z. Biyiklioglu, H. Alp, "Synthesis, characterization, electropolymerization and aggregation properties of axially diethyl-dimethylaminophenoxypropanoxy substituted silicon phthalocyanines and their water soluble derivatives", *Dye. Pigment*, 132, 213-222, 2016.

- [26] Ü. E. Özen, T. Keleş, Z. Bıyıklıoğlu, A. Koca, A. R. Özkaya, "Electropolymerization and electrochemical pesticide sensor application of metallophthalocyanines bearing polymerizable morpholin groups", *J. Electrochem. Soc.*, 163, B673–B682, 2016.
- [27] C. Solis, E. Baigorria, M. E. Milanesio, G. Morales, E. N. Durantini, L. Otero, M. Gervaldo, "Electrochemical polymerization of {EDOT} modified phthalocyanines and their applications as electrochromic materials with green coloration, and strong absorption in the Near-IR", *Electrochim. Acta*, 213, 594–605, 2016.
- [28] T. Y. Tekbaşoğlu, T. Soganci, M. Ak, A. Koca, M. K. Şener, "Enhancing biosensor properties of conducting polymers via copolymerization: Synthesis of EDOT-substituted bis(2-pyridylimino)isoindolato-palladium complex and electrochemical sensing of glucose by its copolymerized film", *Biosensors and Bioelectronics*, 87, 81–88, 2017.
- [29] J. L. Chavez, "The synthesis and characterization of 1,3-Bis(arylimino)isoindolines using phthalonitrile or diiminoisoindoline as starting material", *Yüksek Lisans Tezi*, The University of Akron, 2011.
- [30] W. Chen, S. Cai, Q. Q. Ren, W. Wen, Y. D. Zhao, "Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: a review", *Analyst*, 137, 49–58, 2012.
- [31] D. R. Milton, F. Giroud, A. E. Thumser, D. S. Minter, R. C. I. Slade, "Hydrogen peroxide produced by glucose oxidase affects the performance of laccase cathodes in glucose/oxygen fuel cells: FAD-dependent glucose dehydrogenase as a replacement", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 19371–19379, 2013.
- [32] N. B. McKeown, "Phthalocyanine materials: synthesis, structure, and function", Cambridge University Press, United Kingdom. 193p, 1998.
- [33] T. Furuyama, T. Sato, N. Kobayashi, "A Bottom-up Synthesis of Antiaromatic Expanded Phthalocyanines: Pentabenzotriazasmaragdyrins, i.e. Norcorroles of Superphthalocyanines", *Journal of American Chemical Society*, 137, 13788–13791, 2015.
- [34] M. Namlı, "Bazı İzokinolin İçeren Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotosensitizer Özelliklerinin İncelenmesi", *Yüksek Lisans Tezi*, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, 2013.
- [35] P. S. Harikumar, "Electrochemical Studies on Metal Phthalocyanines", *Doktora Tezi*, Cochin University of Science and Technology, 1990.
- [36] V. N. Nemykin, S. V. Dudkin, F. Dumoulin, C. Hirel, A. Gürek, V. Ahsen, "Synthetic approaches to asymmetric phthalocyanines and their analogues", *ARKIVOC: archive for organic chemistry*, 142–204, 2014.
- [37] G. De la Torre, M. V. Martínez-Díaz, P. R. Ashton, T. Torres, "Novel Homo- and Hetero dimetallic Heterobinuclear Phthalocyaninato-Triazolehemiporphyrizinate Complexes", *The Journal of Organic Chemistry*, 63, 8888–8893, 1998.

- [38] C. C. Leznoff, C. T. W. Hall, "The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support", *Tetrahedron Letters*, 23(30), 3023–3026, 1982.
- [39] S. S. Erdem, I. V. Nesterova, S. A. Soper, R. P. Hammer, "Solid-Phase Synthesis of Asymmetrically Substituted "AB₃-Type" Phthalocyanines", *J. Org. Chem.*, 4, 73(13), 5003–5007, 2008.
- [40] N. Kobayashi, R. Kondo, S. I. Nakajima, T. Osa, "New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogues by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines", *Journal of American Chemical Society*, 112, 9640–9641, 1990.
- [41] E. Musluoglu, A. Gurek, V. Ahsen, A. Gül, Ö. Bekaroğlu, "Unsymmetrical phthalocyanines with a single macrocyclic substituent", *Chem. Ber.*, 125, 2337–2339, 1992.
- [42] P. Stihler, B. Hauschel, M. Hanack, "Synthesis of a Bisdienophilic Phthalocyanine and of Precursors for Repetitive Diels-Alder Reactions Based on Hemiporphyrazines and Phthalocyanines" *Chemische Berichte*, 130(6), 801–806, 1997.
- [43] F. Dumoulin, Y. Zorlu, M. M. Ayhan, C. Hirel, U. Isci, V. Ahsen, "A First ABAC Phthalocyanine" *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13, 161–165, 2009.
- [44] L. Dulog, A. Gittinger, "Synthesis and characterization of poly[2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(Dodecyloxycarbonyl) phthalocyaninato germoxane]", *Macromolecular Chemistry*, 194(2), 394–396, 1993.
- [45] G. Pawlowski, M. Hannack, "A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines", *Synthesis*, 4, 287–289, 1980.
- [46] I. M. Keen, "The platinum metal phthalocyanines: The preparation and characteristics of the pure compounds", *Platinum Metals Review*, 8(4), 143–144, 1964.
- [47] D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, S. G. Makarov, A. Kazarin, O. N. Suvorova, "Practical Applications of Phthalocyanines—from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices", *Macroheterocycles*, 5(3), 191–202, 2012.
- [48] K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura, "Syntheses and functional properties of phthalocyanines", *Materials*, 2, 1127–1179, 2009.
- [49] I. Hiroaki, "Optical Spectra of Phthalocyanines and Related Compounds, A Guide for Beginners", Japan, Springer Tokyo, 2015.
- [50] N. Kobayashi, A. B. P. Lever, "Cation or Solvent-induced Supramolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines", *J. Am. Chem. Soc.*, 109(24), 7433–7441, 1987.
- [51] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, "The Porphyrin Handbook: Applications of Phthalocyanines" Vol. 19, California, USA, Academic Press, Elsevier, 2003.

- [52] B. Yıldız, E. Güzel, D. Akyüz, B. S. Arslan, A. Koca, M. K. Şener, "Unsymmetrically pyrazole-3-carboxylic acid substituted phthalocyaninebased photoanodes for use in water splitting photoelectrochemical and dyesensitized solar cells", *Solar Energy*, 191, 654-662, 2019.
- [53] R. Csonka, G. Speier, J. Kaizer, "Isoindoline-derived ligands and applications", *RSC Adv.*, 5, 18401-18419, 2015.
- [54] I. S. Tamgho, J. T. Engle, C. J. Ziegler, "The syntheses and structures of bis(alkylimino)isoindolines", *Tetrahedron Letters*, 54(45), 6114-6117, 2013.
- [55] J. S. Pap, V. Banyai, D. S. Szilvasi, J. Kaizer, G. Speier, M. Giorgi, "Influence of meridional N3-ligands on supramolecular assembling and redox behavior of carboxylato copper(II) complexes", *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 1767-1772, 2011.
- [56] C. Kleeberg, M. Bröring, "Palladium complexes of unsymmetrical 1,3-bis(arylimino)isoindoline (BAI) ligands: A novel class of complexes exhibiting unusual structural features", *Polyhedron*, 29, 507-513, 2010.
- [57] M. B. Meder, L. H. Gade, "Coordination chemistry of 1,3-Bis(2-pyridylimino)- and 1,3-Bis-(2-thiazolylimino)isoindole copper complexes: Investigation of their catalytic behavior in oxidation reactions", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2716-2722, 2004.
- [58] J. Kaizer, T. Csay, G. Speier, M. Giorgi, "Dual activation process in a copper(II)oxoisoindoline-catalyzed catechol oxidation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 329(1-2), 71-76, 2010.
- [59] B. Kripli, G. Barath, E. Balogh-Hergovich, M. Giorgi, A. J. Simaan, L. Parkanyi, J. S. Pap, J. Kaizer, G. Speier, "Correlation between the SOD-like activity of hexacoordinate iron(II) complexes and their $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox potentials", *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 205-209, 2011.
- [60] R. Csonka, M. I. Szávuly, M. Giorgi, G. Speier, J. Kaizer, Molbank, "1,3-Bis(51-methyl-41-phenyl-21-thiazolylimino)isoindoline", 2016(1), M882, 2016.
- [61] J. A. Elvidge, R. P. Linstead, "Heterocyclic Imines. Part I. Imino-Derivatives of Isoindoline and Their Reaction with Primary Bases", *Journal of the Chemical Society*, 5000-5007, 1952.
- [62] P. F. Clark, J. A. Elvidge, R. P. Linstead, "Heterocyclic Imines and Amines. Part II*. Derivatives of Isoindoline and Isoindolenine", *Journal of the Chemical Society*, 3593-3601, 1953.
- [63] W. O. Siegl, "Metal Ion Activation of Nitriles. Syntheses of 1,3-Bis(Arylimino) Isoindolines", *The Journal of Organic Chemistry*, 42, 1872-1878, 1977.
- [64] J. S. Pap, B. Kripli, M. Giorgi, J. Kaizer, G. Speier, "Redox properties of cobalt(II) complexes with isoindoline-based ligands", *Transition Metal Chemistry*, 36, 481-487, 2011.
- [65] M. B. Meder, C. H. Galka, L. H. Gade, "Bis(2-pyridylimino)isoindole (BPI) ligands with novel linker units: Synthesis and characterization of their

- palladium and platinum complexes", *Monatshefte für Chemie*, 136, 1693-1706, 2005.
- [66] E. Balogh-Hergovich, G. Speier, M. Reglier, M. Giorgi, E. Kuzmann, A. Vertes, "Synthesis, structure and spectral properties of a novel stable homoleptic iron(II) complex of 1,3-bis(2'-pyridylimino)isoindoline, Fe(ind)₂", *Inorganic Chemistry Communications*, 8, 457-459, 2005.
- [67] B. Kim, C. Yalaz, D. Pan, "Synthesis and characterization of membrane stable bis(arylimino)isoindole dyes and their potential application in nanobiotechnology", *Tetrahedron Letters*, 53, 4134-4137, 2012.
- [68] P. T. Selvi, H. Stoeckli-Evans, M. Palaniandavar, "Synthesis, structure and DNA interaction of cobalt(III) bis-complexes of 1,3-bis(2-pyridylimino)isoindoline and 1,4,7-triazacyclononane", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 2110-2118, 2005.
- [69] B. L. Tran, M. Driess, J. F. Hartwig, "Copper-catalyzed oxidative dehydrogenative carboxylation of unactivated alkanes to allylic esters via alkenes", *Journal of The American Chemical Society*, 136, 17292-17301, 2014.
- [70] K. Hanson, N. Patel, M. T. Whited, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, "Substituted 1,3-Bis(imino)isoindole diols: A new class of proton transfer dyes", *Organic Letters*, 13, 1598-1601, 2011.
- [71] H. M. Wen, Y. H. Wu, L. J. Xu, L. Y. Zhang, C. N. Chen, Z. N. Chen, "Luminescent square-planar platinum(II) complexes with tridentate 3-bis(2-pyridylimino)isoindoline and monodentate N-heterocyclic ligands", *Dalton Transactions*, 40, 6929-6938, 2011.
- [72] K. Bakthavachalam, N. D. Reddy, "Synthesis of aluminum complexes of triaza framework ligands and their catalytic activity toward polymerization of ϵ -caprolactone", *Organometallics*, 32, 3174-3184, 2013.
- [73] E. Balogh-Hergovich, G. Speier, "Catalytic oxidation of alcohols to carbonyl compounds with hydrogen peroxide using dinuclear iron complexes", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 230, 79-83 2005.
- [74] P. Zhang, H. Liao, H. Wang, X. Li, F. Yang, S. Zhang, "Cis-1,4-polymerization of isoprene catalyzed by 1,3-bis(2-pyridylimino)isoindoline-ligated rare-earth-metal dialkyl complexes", *Organometallics*, 36, 2446-2451, 2017.
- [75] T. Csay, J. Kaizer, G. Speier, "TEMPO-activated manganese-based catalase mimics", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 96, 35-41, 2009.
- [76] J. Kaizer, B. Kripli, G. Speier, L. Parkanyi, "Synthesis, structure, and catalase-like activity of a novel manganese(II) complex: Dichloro[1,3-bis(2'-benzimidazolylimino)isoindoline]manganese(II)", *Polyhedron*, 28, 933-936, 2009.
- [77] J. Kaizer, T. Csay, P. Kovari, G. Speier, L. Parkanyi, "Catalase mimics of a manganese(II) complex: The effect of axial ligands and pH", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 280, 203-209, 2008.

- [78] J. Kaizer, G. Barath, G. Speier, M. Reglier, M. Giorgi, "Synthesis, structure and catalase mimics of novel homoleptic manganese(II) complexes of 1,3-bis(2'-pyridylimino)isoindoline, $Mn(4R-ind)^2$ ($R = H, Me$)", *Inorganic Chemistry Communications*, 10, 292-294, 2007.
- [79] J. S. Pap, B. Kripli, T. Varadi, M. Giorgi, J. Kaizer, G. Speier, G. "Comparison of the SOD-like activity of hexacoordinate Mn(II), Fe(II) and Ni(II) complexes having isoindoline-based ligands", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 105, 911-918, 2011.
- [80] J. S. Pap, B. Kripli, V. Banyai, M. Giorgi, L. Korecz, T. Gajda, D. Aruz, J. Kaizer, G. Speier, "Tetra-, penta- and hexacoordinate copper(II) complexes with N_3 donor isoindoline-based ligands: Characterization and SOD-like activity", *Inorganica Chimica Acta*, 376, 158-169, 2011.
- [81] X. Liu, H. Tian, L. Yang, Y. Su, M. Guo, X. Song, "An ESIPT-based fluorescent probe for sensitive and selective detection of Cys/Hcy over GSH with a red emission and a large Stokes shift", *Tetrahedron Letters*, 58, 3209-3213, 2017.
- [82] E. W. Y. Wong, J. S. Ovens, D. B. Leznoff, "From low to very high birefringence in bis(2-pyridylimino)isoindolines: Synthesis and structure-property analysis", *Chemistry-A European Journal*, 18, 6781-6787, 2012.
- [83] J. C. Eloi, L. Chabanne, G. R. Whittell, I. Manners, "Metallopolymers with emerging applications", *Materials Today*, 11, 28-36, 2008.
- [84] J. M. Stanley, B. J. Holliday, "Luminescent lanthanide-containing metallopolymers", *Coordination Chemistry Reviews*, 256, 1520-1530, 2012.
- [85] L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, "Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present and Future", *Advanced Materials*, 12, 481-49, 2000.
- [86] Y. Sulaiman, "Characterization of PEDOT and its derivatives in electrochemical sensing applications", *Doktora Tezi*, University of Durham, 2012.
- [87] A. Aydoğar, A. Koca, M. K. Şener, J. L. Sesler, "EDOT-Functionalized Calix[4]Pyrrole for the Electrochemical Sensing of Fluoride in Water", *Organic Letters*, 16, 3764-3767, 2014.
- [88] I. F. Perepichka, M. Besbes, E. Levillain, M. Salle, J. Roncali, "Hydrophilic oligo(oxyethylene)-derivatized poly(3,4-ethylenedioxythiophenes): Cation-responsive optoelectrochemical properties and solid-state chromism", *Chemistry of Materials*, 14, 449-457, 2002.
- [89] F. Mouffouk, S. J. Higgins, "A biotin-functionalised poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-coated microelectrode which responds electrochemically to avidin binding", *Electrochemistry Communications*, 8, 15-20, 2006.
- [90] B. J. Holliday, T. B. Stanford, T. M. Swager, "Chemoresistive gas-phase nitric oxide sensing with cobalt-containing conducting metallopolymers", *Chemistry of Materials*, 18, 5649-5651, 2006.

- [91] T. Soganci, D. O. Demirkol, M. Ak, S. Timur, "A novel organic-inorganic hybrid conducting copolymer for mediated biosensor applications". *RSC Adv.*, 4(86), 46357-46362, 2014.
- [92] M. K. Lowery, A. J. Starshak, J. N. Esposito, P. C. Krueger, M. E. Kenney, "Dichloro(phthalocyanino)silicon", *Inorg. Chem.*, 4, 1, 128, 1965.
- [93] S. A. Mikhalenko, S. V. Barkanova, O. L. Lebedev, E. A. Lukyanets, "Synthesis and electronic absorption spectra of tetra-4-tert-butyl phthalocyanines", *Zh. Obshch. Khim.*, 41, 2735-2739, 1971.
- [94] M. Khalil, S. Wang, J. Yu, R. L. Lee, N. Liu, "Electrodeposition of Iridium Oxide Nanoparticles for pH Sensing Electrodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 163(9), B485-B490, 2016.
- [95] H. C. Söyleyici, M. Ak, Y. Şahin, D. O. Demikol, S. Timur, "New class of 2,5-di(2-thienyl)pyrrole compounds and novel optical properties of its conducting polymer", *Materials Chemistry and Physics*, 142(1), 303-310, 2013.
- [96] B. Siggelkow, M. B. Meder, C. H. Galka, L. H. Gade, "Synthesis, Structures and Catalytic Properties of Bis(2-pyridylimino)-isoindolatopalladium Complexes" *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004(17), 3424-3435, 2004.
- [97] T. Soğancı, "Ferrosenil Ditiyofosfonat İçeren İletken Polimerlerin Sentezi ve Biyosensör Uygulamaları" Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, 2014.
- [98] K. J. Huang, D. J. Niu, W. Z. Xie, W. Wang, "A disposable electrochemical immunosensor for carcinoembryonic antigen based on nano-Au/multi-walled carbon nanotubes-chitosans nanocomposite film modified glassy carbon electrode", *Anal. Chim. Acta*, 659, 102-108, 2010.
- [99] F. Piron, P. Leriche, G. Mabon, I. Grosu, J. Roncali, "Electropolymerization of three-dimensional π -conjugated system based on 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)", *Electrochemistry Communications*, 10(10), 1427-1430., 2008.
- [100] C. Li, T. Imae, "Electrochemical and Optical Properties of the Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Film Electropolymerized in an Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate and Lithium Tetrafluoroborate Medium", *Macromolecules*, 37(7), 2411-2416, 2004.
- [101] H. Y. Yenilmez, Ö. Akdağ, A. M. Sevim, A. Koca, Z. A. Bayır, "Electrochemical, spectroelectrochemical characterization and electropolymerization of 2-(4-methyl-1,3-thiazol-5-yl)ethoxy-substituted manganese and indium phthalocyanines", *Polyhedron*, 99, 244-251, 2015.
- [102] H. Z. Uzunmehmetoğlu, H. Y. Yenilmez, K. Kaya, A. Koca, A. Altındal, Z. A. Bayır, "Electrochemical, spectroelectrochemical, and dielectric properties of metallophthalocyanines bearing redox active cobalt and manganese metal centres", *Inorganica Chimica Acta*, 459, 51-62, 2017.
- [103] R. Ayranci, T. Soganci, M. Guzel, O. Demirkol, M. Ak, S. Timur, "Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives." *RSC Advances*, 5, 52543-52549, 2015.

- [104] V. Mani, R. Devasenathipathy, S. M. Chen, S. T. Huang, V. S. Vasantha, "Immobilization of glucose oxidase on graphene and cobalt phthalocyanine composite and its application for the determination of glucose", *Enzyme Microb. Technol.*, 2014, 66, 60–66.
- [105] K. I. Ozoemena and T. Nyokong, "Novel amperometric glucose biosensor based on an ether-linked cobalt(II) phthalocyanine–cobalt(II) tetraphenylporphyrin pentamer as a redox mediator", *Electrochim. Acta*, 51, 5131–5136, 2006.
- [106] E. Buber, A. Yuzer, S. Soylemez, M. Kesik, M. Ince, L. Toppare, "Construction and amperometric biosensing performance of a novel platform containing carbon nanotubes-zinc phthalocyanine and a conducting polymer", *Int. J. Biol. Macromol.*, 96, 61–69, 2017.
- [107] Y. Q. Zhang, Y. J. Fan, L. Cheng, L. L. Fan, Z. Y. Wang, J. P. Zhong, L. N. Wu, X. C. Shen, Z. J. Shi, "A novel glucose biosensor based on the immobilization of glucose oxidase on layer-by-layer assembly film of copper phthalocyanine functionalized graphene", *Electrochim. Acta*, 104, 178–184, 2013.
- [108] Ö. Göktuğ, T. Soganci, M. Ak, M. K. Sener, "Efficient synthesis of EDOT modified ABBB-type unsymmetrical zinc phthalocyanine: optoelectrochromic and glucose sensing properties of its copolymerized film" *New Journal of Chemistry*, 41, 14080-14087, 2017.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

İletişim Bilgisi: ozgegoktug90@gmail.com

Makaleler

1. Ö. Göktuğ, D. Akyüz, A. Koca, M. K. Şener, "Synthesis and electropolymerization of EDOT modified 1,3-Bis(5-methyl-2-thiazolylimino)isoindolinato palladium(II) complex for electrochemical detection of hydrogen peroxide", Journal of Coordination Chemistry, 70, 2052-2060, 2017.
2. Ö. Göktuğ, T. Soganci, M. Ak, M. K. Şener, "Efficient synthesis of EDOT modified ABBB-type unsymmetrical zinc phthalocyanine: optoelectrochromic and glucose sensing properties of its copolymerized film", New Journal of Chemistry, 41, 14080-14087, 2017.
3. Ö. Göktuğ, S. Eken Korkut, B. N. Gökçe, T. Yazıcı Tekbaşoğlu, M. K. Şener, "Syntheses of 1,3-bis(2-arylimino)isondoline type ligands and some metal complexes containing EDOT moiety", Main Group Chemistry, 17, 293-299, 2018.

Konferans Bildirileri

1. Ö. Göktuğ, M. K. Şener, "Yeni 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT) Süstitüe 1,3-Bis(5-metil-2-tiyazolimino)izoindolin Ligantının Sentezi ve Metal Komplekslerinin Hazırlanması", III. Ulusal Organik Kimya Kongresi, 05 Eylül – 08 Eylül 2016, Trabzon, TÜRKİYE.
2. M. K. Şener, Ö. Göktuğ, D. Akyüz, A. Koca, "Synthesis and Electrochemical Characterization of 1,3-Bis(5-methyl-2-thiazolylimino)isoindolinatopalladium(II) Complex Containing Electropolymerizable Substituent", 19. JCF-Frühjahrssymposium, 29 Mart – 1 Nisan, 2017, Mainz, ALMANYA.
3. M. K. Şener, Ö. Göktuğ, T. Soğancı, M. Ak, "Efficient Synthesis of EDOT Modified ABBB-type unsymmetrical Zinc Phthalocyanine", 20. JCF-Frühjahrssymposium, 21 Mart – 24 Mart, 2018, Konstanz, ALMANYA.

Projeler

1. 3,4-etilendioksitiyofen Süstitüe 1,3-bis(2-arilimino)izoindolinler ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Hidrojen Peroksit Sensör Olarak Kullanımı, TÜBİTAK, 115Z555, (Mart 2016 - Ekim 2017), Araştırmacı.