

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ**  
**ENSTİTÜSÜ**

**METAL KOMPLEKSİ KÖPRÜLÜ DİMERİK**  
**FTALOSİYANİNLER**

**Tuba TABAKOĞLU**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2011**



T.C.  
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL KOMPLEKSİ KÖPRÜLÜ DİMERİK  
FTALOSİYANİNLER

Tuba TABAKOĞLU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI  
Doç. Dr. Fatma YÜKSEL

GEBZE  
2011



## YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.01.2011 tarih ve 2011/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16.02.2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Tuba TABAKOĞLU'nun tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Fatma YÜKSEL

ÜYE

: Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU

ÜYE

: Doç. Dr. Devrim ATILLA

### ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...21.../...02.../2011 tarih ve ...2011.../...09... sayılı kararı.



## ÖZET

**TEZİN BAŞLIĞI : METAL KOMPLEKSİ KÖPRÜLÜ DİMERİK FTALOSİYANİNLER**

**YAZAR ADI : TUBA TABAKOĞLU**

Ftalosiyanınlar dört iminoizindolin biriminden oluşan ve  $18\pi$  elektron delokalizasyonuna sahip aromatik bileşiklerdir.

Ftalosiyanınlar pek çok metal iyonu ile katalitik aktivite gösteren kompleksler oluşturabilmektedir. Oluşan bu komplekslerin sıcaklığa dayanıklı olmaları, kimyasal süstituentlerin katılabileceği fenil grupları taşımaları nedeniyle bileşiklerin elektron çekici veya elektron verici özellikler gösterebilmeleri, ftalosiyanın komplekslerinin organik çözücülerde çözünebilmeleri ve metal iyonlarının fiziksel özelliklerinin yüzey ortamında da çözelti ortamında olduğu gibi tayin edilebilmesi katalizör olarak kullanımlarında pek çok avantaj sağlamaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, metal kompleksi köprülü dimerik ftalosiyanın bileşiğinin sentezlenmesi ve yapısının aydınlatılması amaçlanmıştır. Öncelikle dimerik ftalosiyanın bileşiğinin sentezinde kullanılan asimetrik ftalosiyanın bileşiğinin başlangıç maddeleri olan ftalonitril bileşikler sentezlenmiştir. Bu amaçla 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**3**), 4,5-dihekzilftalonitril (**6**) bileşikler sentezlendi. Elde edilen iki farklı ftalonitril bileşiklerinden hekzil (**A**) ve *p*-toluensulfonilamido (**B**) grupları ile süstitüe asimetrik (**A<sub>3</sub>B**) kobalt ftalosiyanın türevi sentezlendi ve yapısı aydınlatıldı.

Metal kompleksi köprülü dimerik ftalosiyanın sentezi için gerekli olan 2,3-bis(amino)- 9,10,16,17,23,24-hekza(hekzil) ftalosiyanınato kobalt(II) (**10**) bileşiğinin sentezi ve yapı aydınlatılmasında zorluklarla karşılaşmıştır. Bu nedenle 4-*t*-butilftalonitril (**7**) ve 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**3**) bileşiklerinden yola çıkılarak, asimetrik 2,3-bis(tosilamido)-tri(*t*-butil) ftalosiyanınato kobalt(II) (**11**) bileşiği sentezlenmiştir. Elde edilen asimetrik ftalosiyanın halkasındaki benzene bağlı tosil grupları, sülfürik asit (%90) ile muamele edilerek kesildi. Elde edilen 2,3-bis(amino)-tri(*t*-butil) ftalosiyanınato kobalt(II) (**12**) numaralı asimetrik ftalosiyanın

bileşiminin, ftaldialdehit veya glioksal reaksiyonu ile metal kompleksi köprülü dimerik ftalosiyanın (**13**, **14**) denemeleri yapıldı.

Sentezlenen bileşiklerin yapısı; elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis. spektroskopisi, NMR ve kütle spektrumu incelemelerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

## SUMMARY

**TITLE OF THESIS : METAL COMPLEX BRIDGED DIMERIC  
PHTHALOCYANINES**

**AUTHOR : TUBA TABAKOĞLU**

Phthalocyanines may coordinate with many metal ion to show the catalytic activity. The properties of these complexes are the heat stability, demonstrate electron-accepting or electron-donating, bearing with chemical substituents *via* benzyl groups, and determination of physical properties on surface as well as in the solution offer many advantages to use as catalysts of Pcs.

The aim of this thesis are synthesizes and characterizing of bridge dimeric phthalocyanine compounds which synthesis and characterization are target for using as catalyst in fuel cells. Phthalonitrile derivatives 4,5-dicyano-N,N'-ditosyl-*o*-phenylenediamine (**3**), and 4,5-dihexylphthalonitrile (**6**) which are starting materials of unsymmetrical phthalocyanine 2,3- bis(tosylamido)-9,10,16,17,23,24- hekza(hekzyl) phthalocyaninato cobalt(II) (**10**), have been synthesized. Unfortunately, we encountered difficulties on syntesis and caracterization of this compound. Therefore, the unsymmetrical Pc 2,3-bis(tosylamido)-tri(*t*-butyl) phthalocyaninato cobalt(II) (**11**) has been synthesised with commercially from the reaction of *t*-butyl-phthalonitrile(**7**) and 4,5-dicyano-N,N'-ditosylamido-*o*-phenylenediamine(**3**). Obtained unsymmetrical Pc compound 2,3-bis(tosylamido)-tri(*t*-butyl) phthalocyaninato cobalt(II) (**11**) has been treated with sulfuric acid (90%) to remove tosil groups and 2,3-bis(amino)-tri(*t*-butyl) phthalocyaninato cobalt (II) (**12**) has been obtained. The reaction of 2,3-bis(amino)-tri(*t*-butyl) phthalocyaninato cobalt (II) (**12**) with 1,2-phthaldialdehyde or glyoxal in the presence of CoCl<sub>2</sub> gave metal complex bridged dimeric phthalocyanine (**13**, **14**).

Synthesized compounds have been characterized by elemental analysis, IR and UV-Vis spectroscopy, NMR and mass spectra.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında, bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, gerekli olan her türlü imkânı sağlayan, tez danışmanım, değerli hocam Sayın Doç. Dr. Fatma YÜKSEL’e teşekkür ederim.

Çalışmalarında deneyim ve düşüncelerini sunmaktan kaçınmayan, her türlü imkânı benden esirgemeyen, proje hocam, Sayın Doç. Dr. Devrim ATILLA’ya teşekkür ederim.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki gerektiği her anda deneyim ve düşüncelerini sunan değerli hocam Prof. Dr. Vefa AHSEN’e ve Prof. Dr. Ayşe Gül Gürek’e teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen Anorganik Kimya Bölümü Başkanı Prof. Dr. Adem KILIÇ’a, tüm hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Akademik kariyerimin her aşamasında, her zaman yanımda olan başta sevgili babam Müslüm AKKIZLAR’a, anneme, kardeşlerime ve eşime en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Bu çalışmayı **108T063** no’lu ve “*Yakıt Hücreleri İçin Çok Çekirdekli Ftalosiyanimler*” isimli proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve Temel Bilimler Araştırma Grubu çalışanlara teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

|                                                                      |      |
|----------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET                                                                 | iv   |
| SUMMARY                                                              | vi   |
| TEŞEKKÜR                                                             | vii  |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ                                                   | viii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR                                              | xi   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ                                                      | xii  |
| SPEKTRUMLAR DİZİNİ                                                   | xiv  |
| TABLOLAR DİZİNİ                                                      | xvi  |
| 1. GİRİŞ                                                             | 1    |
| 2. KURAMSAL TEMELLER                                                 | 3    |
| 2.1. Ftalosiyantinler                                                | 3    |
| 2.1.1. Ftalosiyantinlerin Tanımı                                     | 3    |
| 2.1.2. Ftalosiyantinlerin Genel Sentez Metotları                     | 4    |
| 2.1.2.1. Metalsiz Ftalosiyantinler (H <sub>2</sub> Pc)               | 4    |
| 2.1.2.2. Metalli Ftalosiyantinler (MPc)                              | 5    |
| 2.2. Ftalosiyantinlerin Özellikleri                                  | 6    |
| 2.2.1. Ftalosiyantinlerin Kimyasal Özellikleri                       | 6    |
| 2.2.2. Ftalosiyantinlerin Yapısı ve Fiziksel Özellikleri             | 7    |
| 2.2.3. Benzo-Süstitüe Ftalosiyantinler                               | 9    |
| 2.2.4. Asimetrik Ftalosiyantinler                                    | 10   |
| 2.2.5. Ftalosiyantinlerin Spektral Özellikleri                       | 11   |
| 2.2.5.1. Ftalosiyantinlerin İnfrared Spektroskopisi                  | 11   |
| 2.2.5.2. Ftalosiyantinlerin Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi | 12   |
| 2.3. Ftalosiyantinlerin Kullanım Alanları                            | 14   |
| 2.3.1. Ftalosiyantinlerin Boya ve Pigment Endüstrisinde Kullanımı    | 15   |
| 2.3.2. Ftalosiyantinlerin Katalizör Olarak Kullanımı                 | 15   |
| 2.3.3. Ftalosiyantinlerin Gaz sensörü olarak Kullanımı               | 16   |
| 2.3.4. Ftalosiyantinlerin Fotodinamik Terapide Kullanımı             | 17   |
| 2.3.5. Ftalosiyantinlerin Yakıt Hücrelerinde Kullanımı               | 18   |
| 3. TEZ ÇALIŞMASININ LİTERATÜRDEKİ YERİ                               | 20   |

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4. ÇALIŞMANIN AMACI ve KAPSAMI                                                                                          | 24 |
| 5. KULLANILAN MADDE ve CİHAZLAR                                                                                         | 25 |
| 6. DENEYSEL KISIM                                                                                                       | 28 |
| 6.1. Başlangıç Maddeleri (3,6) ve Ftalosiyanın Bileşiklerinin (8,9,10,11,12,13) Sentezi                                 | 28 |
| 6.1.1. N,N'-Ditosil- <i>o</i> -fenilendiamin (1) Sentezi                                                                | 28 |
| 6.1.2. 4,5-Dibromo-N,N'-di(toluen- <i>p</i> -sulfonil)- <i>o</i> -fenilendiamin (2) Sentezi                             | 29 |
| 6.1.3. 4,5-Disiyano-N,N'-di(toluen- <i>p</i> -sulfonil)- <i>o</i> -fenilendiamin (3) Sentezi                            | 30 |
| 6.1.4. 1,2- Dihekzilbenzen (4) Sentezi                                                                                  | 31 |
| 6.1.5. 1,2-Dibromo-4,5- dihekzilbenzen (5) Sentezi                                                                      | 32 |
| 6.1.6. 1,2-Disiyano-4,5-dihekzilbenzen (6) sentezi                                                                      | 33 |
| 6.1.7. Okta-Tosilamido Ftalosiyanınato Kobalt (II) (8) Sentezi                                                          | 34 |
| 6.1.8. Okta-(hekzil) Ftalosiyanınato Kobalt(II) (9) Sentezi                                                             | 35 |
| 6.1.9. 2,3-Bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24 hekza (hekzil) Ftalosiyanınato Kobalt(II) (10) Sentezi                      | 36 |
| 6.1.10. 2,3- Bis(tosilamido)- tri( <i>t</i> -butil) Ftalosiyanınato Kobalt(II) (11) Sentezi                             | 37 |
| 6.1.11. 2,3-Bis(amino)-tri( <i>t</i> -butil) Ftalosiyanınato Kobalt (II) (12) Sentezi                                   | 38 |
| 6.1.12. 2,3,2',3'- Bis-μ-(ftaldiimino)–Bis[tri( <i>t</i> -butil) Ftalosiyanınato Kobalt(II)] Kobalt(II) (13) Sentezi    | 39 |
| 6.1.13. 2,3,2',3'- Bis-μ-(etildiimino) – Bis[tri( <i>t</i> -butil) Ftalosiyanınato Kobalt (II)] Kobalt(II) (14) Sentezi | 40 |
| 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA                                                                                                 | 41 |
| 7.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması                                                                | 42 |
| 7.1.1. N,N'-Ditosil- <i>o</i> -fenilendiamin (1) Bileşiği                                                               | 42 |
| 7.1.2. 4,5-Dibromo-N,N'-ditosil- <i>o</i> -fenilendiamin (2) Bileşiği                                                   | 44 |
| 7.1.3. 4,5-disiyano-N,N'-ditosil- <i>o</i> -fenilendiamin (3) Bileşiği                                                  | 46 |
| 7.1.4. 1,2-Dihekzil-benzen (4) Bileşiği                                                                                 | 51 |
| 7.1.5. 4,5-Dibromo-1,2-dihekzilbenzen (5) Bileşiği                                                                      | 53 |
| 7.1.6. 4,5-Dihekzilftalonitril (6) Bileşiği                                                                             | 56 |
| 7.1.7. Okta-Tosilamido Ftalosiyanınato Kobalt (II) (8) Bileşiği                                                         | 59 |
| 7.1.8. Okta-(hekzil) Ftalosiyanınato Kobalt (II) (9) Bileşiği                                                           | 64 |
| 7.1.9. 2,3- bis(tosilamido)- 9,10,16,17,23,24- hekza(hkekzil) Ftalosiyanınato Kobalt(II) (10) Bileşiği                  | 67 |
| 7.1.10. 2,3-Bis(Tosilamido)-tri( <i>t</i> -butil) Ftalosiyanınato Kobalt(II) (11) Bileşiği                              | 71 |

|                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.1.11. 2,3-Bis(amino)- tri( <i>t</i> -butil) Ftalosiyanimato Kobalt (II) ( <b>12</b> ) Bileşigi                                      | 74 |
| 7.1.12. 2,3,2',3'-Bis-μ-(ftaldiimino)–bis[tri( <i>t</i> -butil) Ftalosiyanimato Kobalt(II)]<br>Kobalt(II) ( <b>13</b> ) Bileşigi      | 77 |
| 7.1.13. 2,3,2',3'- Bis-μ-(etildiimino) – bis[tri ( <i>t</i> -butil) Ftalosiyanimato Kobalt<br>(II)] Kobalt(II) ( <b>14</b> ) Bileşigi | 79 |
| 7.2. SONUÇ                                                                                                                            | 81 |
| KAYNAKLAR                                                                                                                             | 84 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                                                                              | 88 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                   |                                             |
|-------------------|---------------------------------------------|
| Pc                | Ftalosiyanin                                |
| H <sub>2</sub> Pc | Metalsiz Ftalosiyanin                       |
| MPc               | Metalli Ftalosiyanin                        |
| Nc                | Naftaloftalosiyanin                         |
| Anc               | Antrasenftalosiyanin                        |
| Phc               | Fenantroftalosiyaninler                     |
| SubPc             | Subftalosiyanin                             |
| SuperPc           | Superftalosiyanin                           |
| Pn                | Ftalonitril                                 |
| Di                | Diiminoizoindolin                           |
| Pan               | Ftalik anhidrid                             |
| Pa                | Ftalik asit                                 |
| Pi                | Ftalimid                                    |
| Br                | 1,2-Dibromobenzen                           |
| Cb                | 2-Siyanobenzamid                            |
| DMAE              | Dimetilaminoetanol                          |
| DBU               | 1,8-Diazabisiklo([5.4.0]undec-7-ene(1,5,5)) |
| UV-Vis.           | Ultraviyole - Visible                       |
| FT-IR             | Fouirer Transform Infrared                  |
| EI                | Electron Impact                             |
| ES                | Electron Spray                              |
| NMR               | Nükleer Magnetik Rezonans                   |
| TLC               | Thin Layer Chromatography                   |
| DMF               | Dimetilformamit                             |
| DMSO              | Dimetilsülfoksit                            |
| DCM               | Diklorometan                                |
| THF               | Tetrahidrofuran                             |
| PS                | Fotosensitizer                              |
| PF                | Porfirin                                    |
| PDT               | Fotodinamik Terapi                          |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <b><u>Sekil</u></b> |                                                                                                    | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 2.1                 | Metalsiz ve metalli Ftalosiyaninler.                                                               | 3                   |
| 2.2                 | H <sub>2</sub> Pc'nin sentez şeması.                                                               | 4                   |
| 2.3                 | Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez metotları.                                                  | 5                   |
| 2.4                 | Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi.                                    | 7                   |
| 2.5                 | 1,4- ve 2,3-oktasüstitüe Ftalosiyaninler.                                                          | 8                   |
| 2.6                 | Pc'nin süstitüsyon yapılabilen karbonlarının numaralandırılması.                                   | 9                   |
| 2.7                 | İki farklı ftalonitril karışımının siklotetramerizasyonu ile oluşabilecek ftalosi-yanin türevleri. | 10                  |
| 2.8                 | Metalsiz(i) ve Metalli(ii) Ftalosiyaninlerin UV-Vis. Spektrumları. (Q ve B bandları)               | 14                  |
| 2.9                 | Katalizör olarak kullanılan Ftalosiyaninler.                                                       | 15                  |
| 2.10                | Gaz sensörü olarak kullanılan Ftalosiyaninler.                                                     | 16                  |
| 2.11                | Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi.                                                    | 17                  |
| 2.12                | Fotodinamik terapide kullanılabilecek Ftalosiyaninler.                                             | 18                  |
| 2.13                | Yakıt hücresinin şematik gösterimi.                                                                | 19                  |
| 3.1                 | Simetrik okta (n-alkil) süstitüe Platin (II) ve Palladyum (II) Ftalosiyanin sentez şeması.         | 20                  |
| 3.2                 | Asimetrik Nikel Ftalosiyanin sentez şeması.                                                        | 21                  |
| 3.3                 | Okta-amino ve Okta-amido Ftalosiyanin sentez şeması.                                               | 22                  |
| 3.4                 | Dimerik Ftalosiyanin sentez şeması.                                                                | 23                  |
| 6.1                 | N,N'-Ditosil-o-fenilendiamin (1) sentez şeması.                                                    | 28                  |
| 6.2                 | 4,5-Dibromo-N,N'-ditosil-o-fenilendiamin (2) sentez şeması.                                        | 29                  |
| 6.3                 | 4,5-Disiyano-N,N'-ditosil-o-fenilendiamin (3) sentez şeması.                                       | 30                  |
| 6.4                 | 1,2-Dihekzilbenzen (4) sentez şeması.                                                              | 31                  |
| 6.5                 | 1,2-Dibromo-4,5-dihekzilbenzen (5) sentez şeması.                                                  | 32                  |

|      |                                                                                                                              |    |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.6  | 1,2-Disiyano-4,5-dihekzilbenzen (6) sentez şeması.                                                                           | 33 |
| 6.7  | Okta-tosilamido ftalosiyanimato kobalt (II) (8) sentez şeması.                                                               | 34 |
| 6.8  | <i>Okta</i> -(hekzil) ftalosiyanimato kobalt (II) (9) sentez şeması.                                                         | 35 |
| 6.9  | 2,3-Bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24 hekza(hekzil) ftalosiyanimato kobalt(II) (10) sentez şeması.                            | 36 |
| 6.10 | 2,3-Bis(tosilamido)-tri( <i>t</i> -butil) ftalosiyanimato kobalt(II) (11) sentez şeması.                                     | 37 |
| 6.11 | Bis(amino)- tri ( <i>t</i> -butil) Ftalosiyanimato Kobalt (II) (12) sentez şeması.                                           | 38 |
| 6.12 | 2,3,2',3' - Bis- $\mu$ -(ftaldiimino)–bis[tri ( <i>t</i> -butil) ftalosiyanimato kobalt(II)] kobalt (II) (13) sentez şeması. | 39 |
| 6.13 | 2,3,2',3' - Bis- $\mu$ -(etildiimino) – bis[tri( <i>t</i> -butil) ftalosiyanimato kobalt(II)] kobalt(II) (14) sentez şeması. | 40 |

## SPEKTRUMLAR DİZİNİ

| <u>Spektrum</u> | <u>Sayfa</u>                                                                                                                           |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 7.1             | N,N'-Ditosil- <i>o</i> -fenilendiamin (1) bileşiğinin FT-IR spektrumu. 43                                                              |
| 7.2             | 4,5-Dibromo-N,N'-ditosil- <i>o</i> -fenilendiamin (2) bileşiğinin FT-IR spektrumu. 45                                                  |
| 7.3             | 4,5-disiyano-N,N'-ditosil- <i>o</i> -fenilendiamin (3) bileşiğinin FT-IR spektrumu. 47                                                 |
| 7.4             | 4,5-disiyano-N,N'-ditosil- <i>o</i> -fenilendiamin (3) bileşiğine ait kütle spektrumu. 48                                              |
| 7.5             | 4,5-disiyano-N,N'-ditosil- <i>o</i> -fenilendiamin (3) bileşiğinin DMSO-d <sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. 49  |
| 7.6             | 4,5-disiyano-N,N'-ditosil- <i>o</i> -fenilendiamin (3) bileşiğinin CDCl <sub>3</sub> -d içinde alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. 50 |
| 7.7             | 1,2-Dihekzil-benzen (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu. 51                                                                                |
| 7.8             | 1,2-Dihekzil-benzen (4) bileşiğinin kütle spektrumu. 52                                                                                |
| 7.9             | 4,5-Dibromo-1,2-dihekzilbenzen (5) bileşiğinin FT-IR spektrumu. 53                                                                     |
| 7.10            | 4,5-Dibromo-1,2-dihekzilbenzen (5) bileşiğinin kütle spektrumu. 54                                                                     |
| 7.11            | 4,5-Dihekzilftalonitril (6) bileşiğinin FT-IR spektrumu. 56                                                                            |
| 7.12            | 4,5-Dihekzilftalonitril (6) bileşiğinin kütle spektrumu. 57                                                                            |
| 7.13            | 4,5-Dihekzilftalonitril (6) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. 58                                                               |
| 7.14            | <i>Okta</i> -Tosilamido ftalosiyanimato kobalt (II) (8) bileşiğinin FT-IR spektrumu. 60                                                |
| 7.15            | <i>Okta</i> -tosilamido ftalosiyanimato kobalt (II) (8) bileşiğinin 1.10 <sup>-5</sup> M konsantrasyonda alınan UV-Vis. spektrumu. 61  |
| 7.16            | <i>Okta</i> -tosilamido ftalosiyanimato kobalt (II) (8) bileşiğinin farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis. spektrumu. 62             |
| 7.17            | <i>Okta</i> -tosilamido ftalosiyanimato kobalt (II) (8) bileşiğinin kütle spektrumu. 63                                                |
| 7.18            | <i>Okta</i> -(hekzil) ftalosiyanimato kobalt (II) (9) bileşiğinin FT-IR spektrumu. 65                                                  |

|      |                                                                                                                                                  |    |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.19 | <i>Ohta</i> -(hekzil) ftalosiyanimato kobalt (II) ( <b>9</b> ) bileşiğinin kütle spektrumu.                                                      | 66 |
| 7.20 | 2,3- Bis(tosilamido)- 9,10,16,17,23,24- hekza(hekzil) ftalosiyanimato kobalt(II) ( <b>10</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu.                      | 68 |
| 7.21 | 2,3-bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekzil) ftalosiyanimato kobalt(II) ( <b>10</b> ) UV-Vis. spektrumu.                                   | 69 |
| 7.22 | 2,3- bis(tosilamido)- 9,10,16,17,23,24- hekza(hekzil) ftalosiyanimato kobalt(II) ( <b>10</b> ) bileşiğinin kütle spektrumu.                      | 70 |
| 7.23 | 2,3-Bis(tosilamido)-tri( <i>t</i> -butil) ftalosiyanimato kobalt(II) ( <b>11</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu.                                  | 72 |
| 7.24 | 2,3-Bis(tosilamido)-tri( <i>t</i> -butil) ftalosiyanimato kobalt(II) ( <b>11</b> ) bileşiğinin kütle spektrumu.                                  | 73 |
| 7.25 | 2,3-Bis(tosilamido)-tri( <i>t</i> -butil) ftalosiyanimato kobalt(II) ( <b>11</b> ) bileşiğinin UV-Vis. spektrumu.                                | 73 |
| 7.26 | 2,3-Bis(amino)- tri( <i>t</i> -butil) ftalosiyanimato kobalt (II) ( <b>12</b> ) bileşiğinin FT-IR spektrumu.                                     | 74 |
| 7.27 | 2,3-Bis(amino)- tri( <i>t</i> -butil) ftalosiyanimato kobalt (II) ( <b>12</b> ) bileşiğinin kütle spektrumu.                                     | 75 |
| 7.28 | 2,3-Bis(amino)- tri( <i>t</i> -butil) ftalosiyanimato kobalt (II) ( <b>12</b> ) bileşiğinin UV-Vis. spektrumu.                                   | 76 |
| 7.29 | 2,3,2',3'-Bis- $\mu$ -(ftaldiimino)–bis[tri( <i>t</i> -butil)ftalosiyanimato kobalt(II)] kobalt(II) ( <b>13</b> ) bileşiğinin kütle spektrumu.   | 78 |
| 7.30 | 2,3,2',3'-Bis- $\mu$ -(ftaldiimino)–bis[tri( <i>t</i> -butil)ftalosiyanimato kobalt(II)] kobalt(II) ( <b>13</b> ) bileşiğinin UV-Vis. spektrumu. | 78 |
| 7.31 | 2,3,2',3'- Bis- $\mu$ -(etildiimino) – bis[tri ( <i>t</i> -butil) ftalosiyanimato kobalt (II)] kobalt(II) ( <b>14</b> ) kütle spektrumu.         | 80 |

## TABLOLAR DİZİNİ

| <b><u>Tablo</u></b> |                                                                                                                                           | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 5.1                 | Sentez, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler                                                                   | 25                  |
| 5.2                 | Yapı Aydınlatma ve Sentez Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar                                                                              | 27                  |
| 7.1                 | <b>1</b> Bileşiği ( $C_{20}H_{20}N_2O_4S_2$ ) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri                                       | 42                  |
| 7.2                 | <b>2</b> Bileşiği ( $C_{20}H_{18}Br_2N_2O_4S_2$ ) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.                                  | 44                  |
| 7.3                 | <b>3</b> Bileşiği ( $C_{22}H_{18}N_4O_4S_2$ ) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri                                       | 46                  |
| 7.4                 | <b>5</b> Numaralı Bileşiğin Tek Kristal X-ışını Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler.                                                  | 55                  |
| 7.5                 | <b>8</b> Numaralı Bileşiğe ait UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ( $\lambda_{max}$ ) ve Ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ). | 62                  |

# 1. GİRİŞ

Tetrapirel türevleri olarak gruplandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyanimler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinlerin hem temel bilim hem de ileri teknoloji ürünlerinde kullanımı üzerinde son yıllarda önemle durulmaktadır.

Ftalosiyanimin ilk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asetik anhidritten *o*-siyano benzamid sentezlenmesi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir [Broun and Tcherniac 1907]. Fakat metalli ve metalsiz ftalosiyanimlerin yapısı tam olarak Linstead ve grubu tarafından 1934 yılında aydınlatılmıştır[Purcell and Kotz 1977]. Bundan sonra periyodik cetvelin hemen hemen tüm metal iyonlarını kullanarak çok sayıda metalli ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Renkleri maviden kahverengiye kadar değişebilen ftalosiyanimler (**Pc**) dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridirler ve 18  $\pi$  elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşurlar.

Ftalosiyanimler, yazıcı mürekkebi, boya, plastik ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyanimlerin elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerin tespit edilmesi ftalosiyanimlere yeni uygulama alanları açmıştır. Malzeme bilminde de uygulamaları bulunan ftalosiyanimler [Hanack et al., 1995; Davies et al., 1996] örneğin, ftalosiyanimlerin sahip oldukları üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı, non lineer optik malzeme olarak [Nalwa et al., 1996; Simon et al., 1989], sıvı kristal olarak [Van der Pol et al., 1989; Engel et al., 1993], moleküler yarı iletken olarak [Simon et al., 1985], elektrofotografide [Gregory et al., 1991], optik veri depolamada [Kuder et al., 1998], yakıt hücrelerinde [Wöhrle et al., 1993], fotoelektrokimyasal hücrelerde [Lever et al., 1986], fotovoltaiik hücrelerde [Schlettwein et al., 1991; Wöhrle et al., 1991], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [Takano et al., 1984], elektrokromik madde olarak [Law et al., 1993] ve fotodinamik terapide fotosensitizer olarak [Battenberg et al., 1996] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Özellikle ftalosiyanim halkasının doğasından kaynaklanan delokalize elektron sistemi bu uygulamalar için oldukça önemlidir. Endüstriyel talepler, temel araştırmacıların çalışmalarına yön vermektedir. Böylece farklı merkez atomu ve/veya süstitüe gruplar içeren ftalosiyanimler sentezlenmekte ve özellikleri incelenmektedir.

Yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elemanlardır. Yakıt pili, fosil yakıtlarının yakılması yerine, yakıt ile oksijenin elektro-kimyasal reaksiyonu sonucunda enerji üreten bir tür bataryadır. Yakıt pillerinde, yarım kilogramı 10 bin dolar olan platin yerine alternatif katalizör olarak ftalosiyanin, porfirin ve tetrazaanulinler gibi geçiş metalleri içeren makrosiklik koordinasyon bileşiklerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

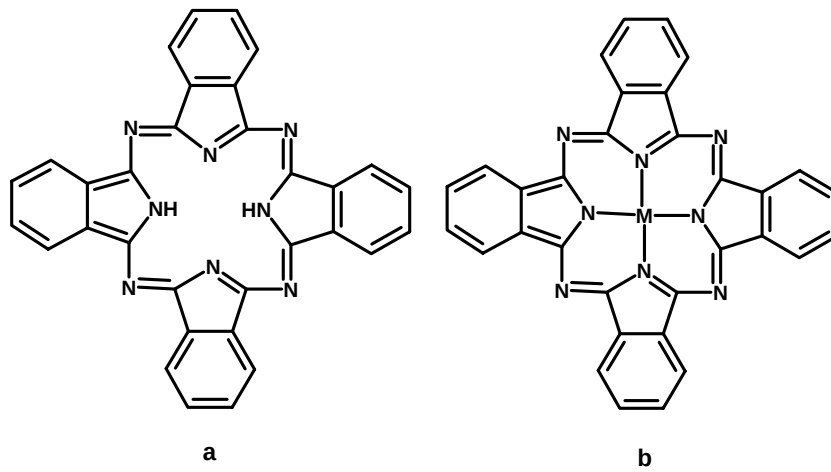
Bu çalışmadaki bileşikler, **108T063** no'lu ve “*Yakıt Hücreleri İçin Çok Çekirdekli Ftalosiyaninler*” isimli Tübitak Projesi kapsamında sentezlenmiştir. Bileşiklerin yakıt hücrelerinde kullanılma potansiyelleri araştırılmaktadır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Ftalosiyaninler

#### 2.1.1. Ftalosiyaninlerin Tanımı

Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da bilinen ftalosiyaninler (Pc), 18  $\pi$ -elektron sistemli düzlemsel makro halkalardır ve dört iminoizindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelirler (Şekil 2.1).



**Şekil 2.1** Metalsiz ve metalli Ftalosiyaninler.

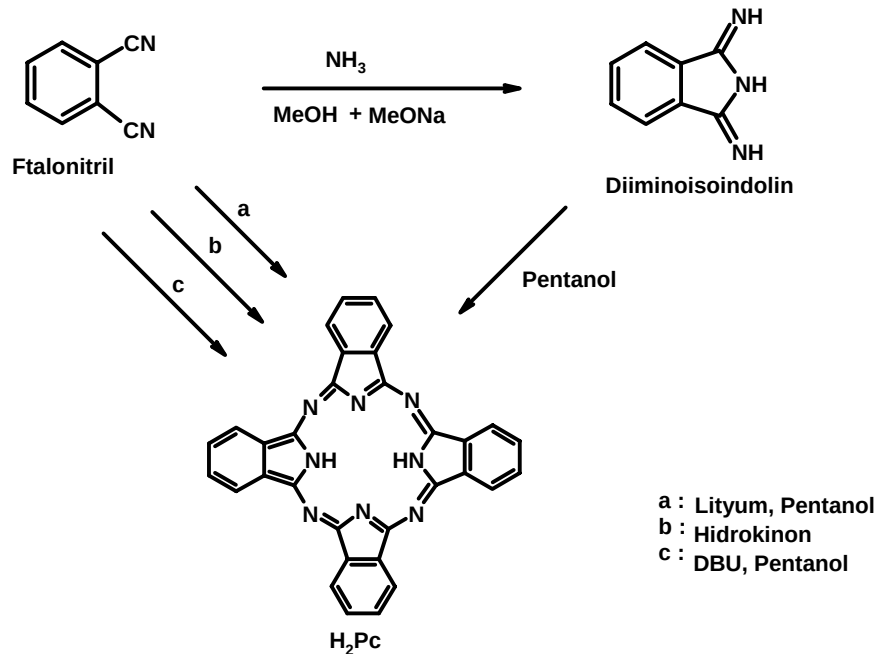
Ftalosiyanin ligandı periyodik çizelgedeki metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Kare düzlem ftalosiyanin halkasının koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyaninlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, su ya da piridin gibi ligandlarla eksensel olarak koordine olur. Lantanit ve aktinitlerle beraber iki ftalosiyanin halkası ile sandviç yapı kompleksi ve sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu oluşur [Turek et al. 1987; Ahsen et al. 2001; Andre et al. 1985]. Diğer sıra dışı ftalosiyanin halkaları, merkezde bor ile oluşmuş üç izoindolin birimli subftalosiyaninler (SubPc) [Kietabl 1974; Geyer et al. 1996] ve merkezde uranyum bulunan beş izoindolin birimli süperftalosiyanindir (SuperPc)[Day et al. 1975; Marks and Stojakovic 1978].

Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş  $\pi$ -sistemleri içeren bazı naftalenPc, antrasen (2,3-Anc) ve fenantren (9,10-Phc) Pc türevleri de ftalosiyanin ailesinin önemli üyelerindendir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftolasiyanin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyanin (2,3-Nc) bilinmektedir.

## 2.1.2. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metotları

### 2.1.2.1. Metalsiz Ftalosiyaninler ( $H_2Pc$ )

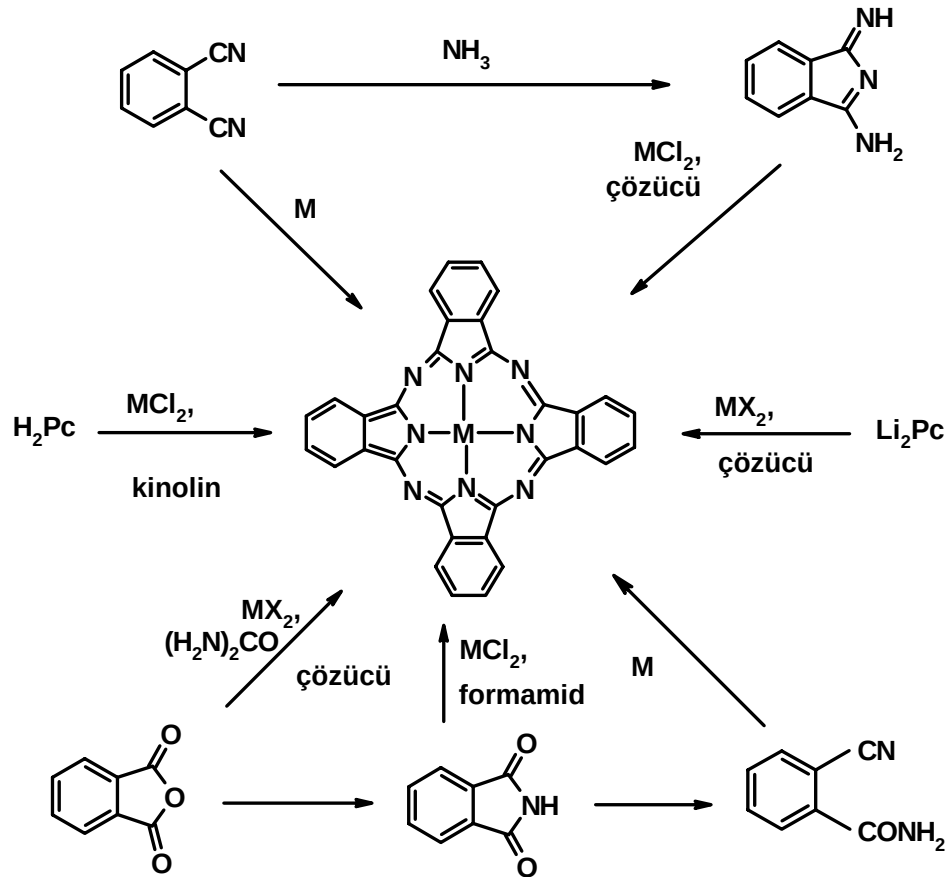
Metalsiz ftalosiyanin sentezinde, başlangıç maddesi olarak ftalonitril kullanılır. Ftalonitrilden  $PcH_2$  oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır [Moser and Thomas 1983]. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoisindolin,  $PcH_2$ 'yi oluşturur [Leznoff and Hall 1982]. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile de  $PcH_2$  hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile  $PcM$  safsızlığı oluşur [Thompson et al. 1993]. 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir [Wöhrle et al. 1993]. Diğer bir yöntemde,  $Li_2Pc$ 'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sonucu  $H_2Pc$  hazırlanmasıdır (Şekil 2.2) [McKeown et al 1990].



Şekil 2.2  $H_2Pc$ 'nin sentez şeması.

### 2.1.2.2. Metalli Ftalosiyeninler (MPc)

Metalli ftalosiyenin, en basit şekilde metal tuzu varlığında ftalonitril ya da diiminoisoindolin siklotetramerizasyonu ile sentezlenebilir (Şekil 2.3). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu ve üre (azot kaynağı) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak,  $H_2Pc$  ya da  $Li_2Pc$  ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da MPc oluşturur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Metalli ftalosiyeninlerin genel sentez metotları.

## 2.2. Ftalosiyeninlerin Özellikleri

### 2.2.1. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşan ftalosiyenin molekülü oldukça gergin bir yapıdadır. Metal içeren ftalosiyeninlerin elde edilmesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyeninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyenlere kıyasla daha düşüktür. Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan, izoiminoindolin hidrojen atomları metal iyonuyla kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyenin oluşumunu sağlar. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri büyük oranda merkez atomuna ve süstitüentlerine bağlıdır [Leznoff and Lever 1989].

Metalli ftalosiyeninlerin genel olarak, elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tipi vardır. *Elektrovalent* ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu metalden ayrılır ve metalsiz ftalosiyeninler elde edilir.

*Kovalent* ftalosiyenin kompleksleri, elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlılırlar. Organik çözücülerde çözünebilirler. Bazı türleri vakumda 200 ° C'nin üstündeki sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi metal ile ftalosiyenin arasındaki bağın sağlam olmasıdır. Ftalosiyeninlerin kararlılığı ortamdaki oyuk çapıyla metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır.

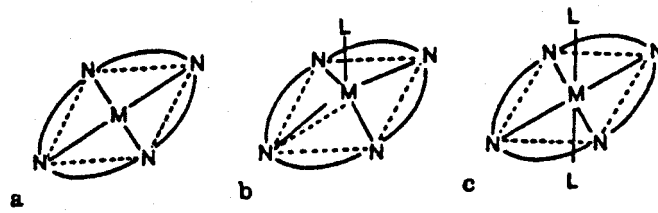
Ftalosiyeninler porfirinlerle karşılaştırıldığında daha kolay yükseltgenir veya indirgenebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi ftalosiyenin halkasında da şartlara bağlı olarak tersinir veya tersinmez olabilir. Bütün ftalosiyeninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile ftalimide yükseltgenir.

### 2.2.2. Ftalosiyenin Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

Fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık ftalosiyenin iki önemli özelliğidir. Ftalosiyenin renkleri süstitüe grup ve merkezdeki metal atomuna bağlı olarak maviden kahverengiye kadar çeşitlilik gösterir.

Ftalosiyenin üretim şekline göre birçok kristal yapısı gözlenmiştir [Robertson 1935]. En önemli kristal yapıları  $\alpha$ -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan  $\beta$ -formudur.  $\beta$ -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir.  $\alpha$ -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyenin moleküllerinden oluşmaktadır. 200 ° C' nin üzerinde ısıtma ile  $\alpha$ -formu, daha kararlı olan  $\beta$ -formuna dönüşür. Metalsiz ve düzlemsel metaloftalosiyenlerde görülen diğer bir kristal yapısı da x-formudur.  $\alpha$ -formunun öğütülmesiyle elde edilen  $H_2Pc$ 'nin x-formu, optoelektronik uygulamaların fotoduyarlılığını çoğaltmasından ve infrared bölgesinde kuvvetli absorpsiyonu olmasından dolayı ilginç bulunmuştur [Sharp and Lardon 1968].

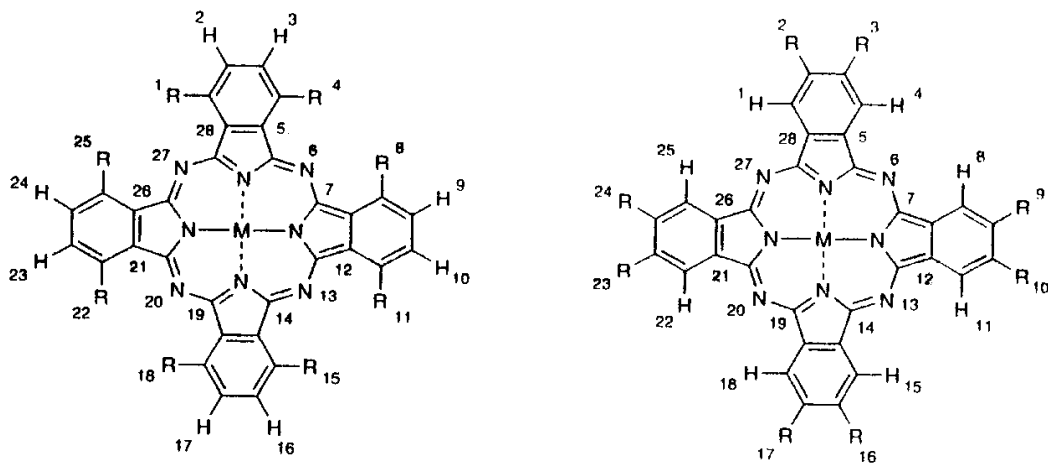
Pc Bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma 0.3 A° dur. Metalli ftalosiyenin molekülün simetrisi  $D_{4h}$ , metalsiz ftalosiyenin molekülünün simetrisi de  $D_{2h}$  simetrisine uymaktadır. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi metal atomuna bağlı olarak 4 koordinasyon sistemli kare düzlemsel ve çeşitli moleküllerin aksiyal olarak metale bağlanmasıyla 5 koordinasyon sistemli kare düzlemsel piramidal ve 6 koordinasyon sistemli tetragonal simetri oluşur [McKeown 1998].



a) Kare Düzlemsel, Dört Koordinasyonlu; b) Kare Tabanlı Piramit, Beş Koordinasyonlu; c) Tetragonal, Altı Koordinasyonlu

**Şekil 2.4** Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi.

Ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferik pozisyonda uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplarla süstitüsüyonu veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenmesiyle artırılabilir [ Kalz et al. 1984]. Süstitüentlerin 2,3,9,10,16,17,23,24 veya 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına yerleşmelerinden dolayı tetra- ve okta- süstitüe ftalosiyeninler 2,3- (*periferik*) ve 1,4- (*nonperiferik*) süstitüe olarak adlandırılırlar (Şekil 2.5). Bunlar sırasıyla 4-, 4,5- ve 3-, 3,6-süstitüe ftalonitrillerden hazırlanırlar. Ayrıca bunlardan tetra- ve okta-süstitüe ftalosiyeninler, 1,3,8,10,15,17,22,24-okta süstitüe ve 1,2,3,4,8,9,10,11,15,17,18,22,23,-24,25-hekzadeka süstitüe ftalosiyeninler hazırlanırlar [Kepeler and Hanack 1986].



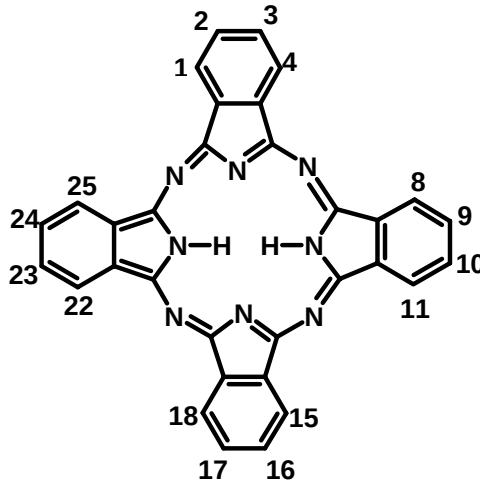
Şekil 2.5 1,4- ve 2,3-oktasüstitüe Ftalosiyeninler.

Bu süstitüentler makrosiklik yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve onların çözünmelerini sağlar. Genelde tetra- ve okta-süstitüe ftalosiyeninler araştırıldığında tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin okta-süstitüe analoglarına göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür. Bu davranışın başlıca nedeni tetra-süstitüe ftalosiyeninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri ve simetrik okta-süstitüe ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır. Aynı zamanda, daha düşük simetrikli izomerler makrosiklikliğin periferik süstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment sahiptirler. Bu yapı izomerleri karışımının, ayrılması mümkündür [Sommerauer et al. 1996].

### 2.2.3. Benzo-Süstitüe Ftalosiyaninler

Benzen üzerinde süstitüenti olmayan  $H_2Pc$  ve  $MPc$  genellikle pek çok organik çözücünde çözünmez (bazı  $Li_2Pc$ ,  $MgPc$  ve aksiyal olarak süstitüe olmuş ftalosiyaninler dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya 1-kloronaftelen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücünde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ftalosiyanin halkasındaki periferel ( $p=2,3,9,10,16,17,23,24$ ) ve periferel olmayan ( $np=1,4,8,11,15,18,22,25$ ) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 2.6) süstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Süstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırır. Halkanın uygun süstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaninin elektronik özellikleri değiştirilebilir.

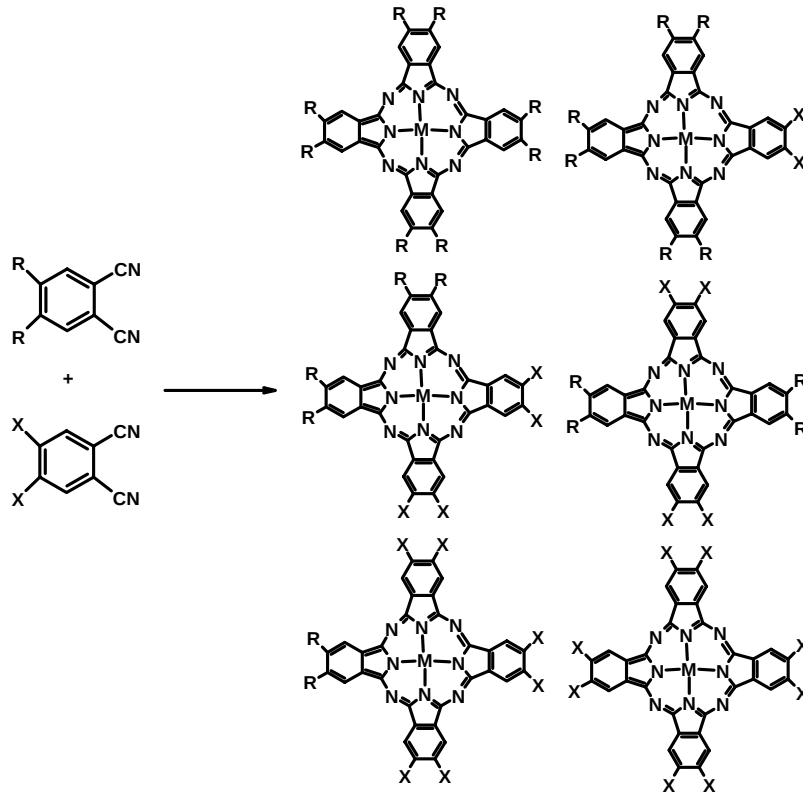
Birçok durumda, süstitüe ftalosiyaninler istenen süstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir.



Şekil 2.6 Pc'nin süstitüsyon yapılabilen karbonlarının numaralandırılması.

### 2.2.4. Asimetrik Ftalosiyeninler

Düzensiz olarak süstitüe olmuş ftalosiyeninlerin, oligomer ve polimer sentezlerinde ve Langmuir-Blodgett (LB) film eldesinde uygulamaları vardır. Asimetrik ftalosiyenin sentezinde kullanılan en yaygın yol farklı ftalonitril veya diiminoizindolin türevlerinin siklotetramerizasyonudur [Dulog and Gittinger 1993]. Teorik olarak iki farklı ftalonitril'den altı farklı ftalosiyenin oluşur (Şekil 2.7) [Pawlowski and Hannack 1980]. Başlangıç maddelerinin miktarları kontrol edilerek istenen asimetrik ftalosiyenin verimi artırılabilir. Bununla birlikte pratikte ftalonitril karışımının reaksiyonu önemli miktarlarda en az iki ftalosiyenin verir. İstenen ftalosiyenin bunların arasından kromatografik yöntemle ayrılır. Böylece, iki farklı tip süstitüent (X ve R, Şekil 2.7), içeren ftalosiyeninler arasından farklı kromatografik özellik gösteren çözünür ftalosiyeninlerin seçilmesi gerekmektedir.



**Şekil 2.7** İki farklı ftalonitril karışımının siklotetramerizasyonu ile oluşabilecek ftalosiyenin türevleri.

## 2.2.5. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

### 2.2.5.1. Ftalosiyaninlerin İnfrared Spektroskopisi

Ftalosiyanin bileşiklerinin çözünürlüklerinin iyi olmamasından dolayı infrared spektrumlarından alınan bilgiler oldukça önemlidir. Unsüstitüe M(II)Pc'ler  $D_{4h}$  simetri grubuna aittir ve titreşim altbölümleri  $14_{a1g} + 16_{a1u} + 13_{a2g} + 8_{a2u} + 14_{b1g} + 7_{b1u} + 14_{b2g} + 7_{b2u} + 13_{e2g} + 28_{e2u}$ 'dur. Bunlardan infrared aktif olanlar ise  $8_{a2u}$  ve  $28_{e2u}$ 'dur. PbPc ve SnPc gibi metaloftalosiyaninlerde, metal atomunun halka düzleminin dışında olmasından dolayı simetri  $C_{4v}$ 'dir ve bu yüzden tahmin edilen aktif titreşim bantlarının sayısı artar. Metalloftalosiyaninlere göre daha düşük simetri grubuna ( $D_{2h}$ ) sahip metalsiz ftalosiyaninlerde de aktif infrared band sayısı daha fazladır.

$H_2Pc$ 'lerin infrared spektrumlarında yaklaşık  $3300\text{ cm}^{-1}$ 'lerde görülen N-H gerilme bandı ( $\nu N-H$ ),  $D_2O$  ile yer değiştirme sonunda kaybolmuştur. Aynı şekilde  $1540\text{ cm}^{-1}$  civarındaki N-H eğilme bandı ( $\beta N-H$ ) yok olmuş ve aynı band  $1144\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmıştır. Bütün Ftalosiyaninler için  $1650\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görülen diğer bandlar ise ftalosiyanin halkasının C-C ve C-N titreşimlerine aittir (Şekil 2.16) [Cook 1993].

### 2.2.5.2. Ftalosiyeninlerin Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Süstitüe olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin organik çözücüler içindeki çözünürlükleri iyi olmadığı için bu bileşiklerin karakterizasyonunda NMR spektroskopisinden etkin bir şekilde faydalanılamamaktadır. Ancak ftalosiyeninlerin süstitüe gruplar sayesinde çözünürlüklerinin artması ile bu yöntem kullanışlı hale gelmiştir. Yine de bakır gibi paramanyetik metal içeren ftalosiyeninlerin NMR spektrumları alınamamaktadır.

Ftalosiyeninlerin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları genellikle makrosiklik  $\pi$ -sisteminden dolayı geniş diyamanyetik halka akımı kayması gösterir. Bilindiği gibi yapısında aromatik halka bulunan bileşikler bir manyetik alan içerisine getirildiğinde aromatik halkada bulunan  $\pi$ -elektronları, dış manyetik alanın etkisi ile bir halka akımı oluşturur. Bu halka akımı, ikinci bir manyetik alan meydana getirir. Oluşan ikinci manyetik alanın yönü, halka içinde dış manyetik alan ile zıt, halka dışında ise paralel yöndedir. Aromatik halkanın meydana getirdiği halka akımına *diyamanyetik halka akımı (manyetik anizotropi)* denir.

Bunun sonucu olarak, aromatik halkanın dışında kalan bölgede dış manyetik alanın şiddeti artarken, halka içinde ve üstünde kalan bölgelerde dış manyetik alanın şiddeti azalır. Böylece, aromatik halka çevresinde *manyetik anizotropi* oluşur. Halka dışında bulunan protonlar, dış manyetik alana oranla daha şiddetli bir manyetik alanın etkisinde kalarak anti-perdelemeye uğrar ve rezonansları düşük alana kayar. Diğer taraftan, halka içinde ve halka üzerinde bulunan protonlar, kuvvetli perdeleme bölgesinde bulunduklarından, rezonansları yüksek alana kayar [Balcı 2000]

Bu yüzden ftalosiyeninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda gözlenir. Metalsiz ftalosiyeninlerde merkezde bulunan NH protonları manyetik anizotropiden dolayı TMS'den daha kuvvetli alanda sinyal verir. Aksiyal bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların makrosiklikliğe uzaklığı ve relatif pozisyonlarına bağlıdır.

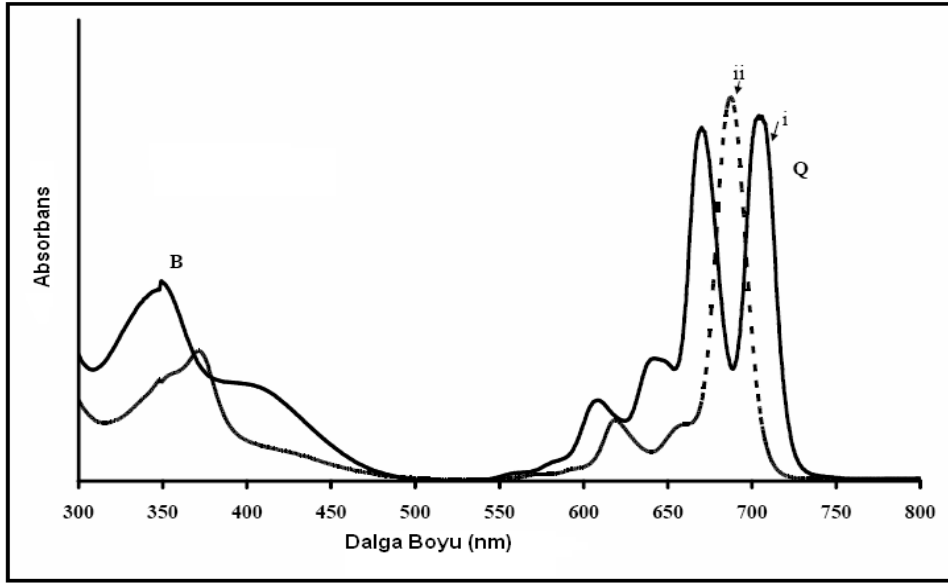
Ayrıca, son zamanlarda yapılan çalışmalara göre düzlemsel ftalosiyeninlerin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda, agregasyondan dolayı farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkez halka protonlarının sinyallerinde genişleme (broadlaşma)

gözlenir. Eğer agregasyon ilave aksiyal ligandlarla veya 1,4-pozisyonundaki uzun yan zincirlerle önlenirse, bu etki azaltılabilir.

### 2.2.5.3. Ftalosiyanın Elektronik Absorpsiyon Spektroskopisi:

Ftalosiyanın  $\pi$ -elektronca zengin olmaları nedeniyle ultraviyole ve görünür bölgede  $\pi \rightarrow \pi^*$  veya  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Çözelti halinde Pc'lerin absorpsiyon spektrumları Soret bandı (B bandı) ve Q bandı olmak üzere iki ana bant içerir.  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen ve 650- 750 nm'de görülen Q bantları ftalosiyanın metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyanın eşit çift bant verirken, metallo ftalosiyanın tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Çünkü metalli ftalosiyanın bileşiklerinde ftalosiyanın halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyanın bileşikleri  $D_{4h}$  simetrisine sahiptirler ve HOMO  $\rightarrow$  LUMO geçişine tekabül eden tek bir Q bandı verir. Metalsiz ftalosiyanın ise ftalosiyanın halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün simetrisi  $D_{2h}$  olur. Meydana gelen bu simetri değişiminden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve birisinin şiddetinin diğerinkinden biraz az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir.

Ftalosiyanın UV-Vis. spektrumlarında önemli karakteristik bantlardan birisi de 350-400 nm civarında görülen Soret (B bandı) bandıdır.



**Şekil 2.8** Metalsız(i) ve Metalli(ii) Ftalosiyanınların UV-Vis. Spektrumları. (Q ve B bandları)

### 2.3. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları

Suprasüpermoleküller sınıfından sayılan ftalosiyanınlar koyu yeşil ve mavi renkleri, her türlü kimyasal ve fiziksel dış etkenlere karşı sağlamlığı ile pigment ve boyar madde olarak kullanılmaları yanı sıra yüksek teknolojide tıptan elektronik sanayine kadar çok geniş bir alanda kullanım imkânı oluşturmaktadır. Son zamanlarda, tükenmez kalemelerin mürekkeplerinde, fotokopi cihazlarında, fotoğrafçılıkta, bilgisayarlarda veri depolamada, deri kanserinin tedavisinde ve tekstilde kullanılmaktadır.

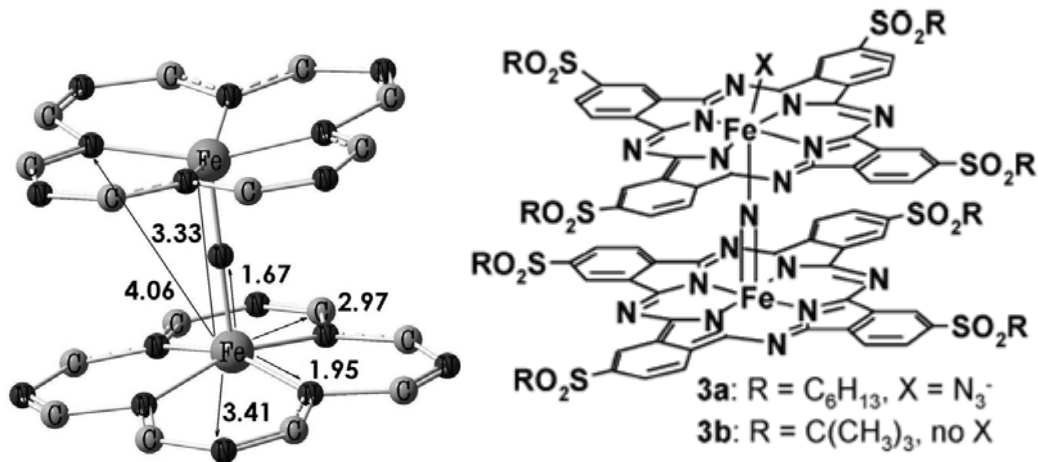
Ftalosiyanınlar, kullanılan metale ve süstitüe gruba bağlı olarak farklı özellikler göstermektedir. Kimya araştırmacılarının yanı sıra biyoloji, fizik ve malzeme bilimcilerinin de ilgilendikleri bu bileşiklere; katalizör, nonlineer optik, sıvı kristal, fotodinamik terapi ve gaz algılayıcı (sensör) özellikleri gibi çeşitli özellikler kazandırıcı grupların takılması ve sentez yöntemlerinin belirlenmesi çalışmaları, tüm dünyada çok önemlidir. Yüksek teknoloji malzemeleri olan ftalosiyanın, oksim ve çeşitli makrosiklik bileşikler çok değişik alanlarda kullanılır. Bu alanlar boyamadan, tepkime katalizlemeye, analize, kromatografik ayırma, nükleer kimyaya, fotodinamik terapiye, optik veri depolamaya kadar geniş bir yelpaze sunar [ İnce M., 2006].

### 2.3.1. Ftalosiyeninlerin Boya ve Pigment Endüstrisinde Kullanımı

Ftalosiyeninler günümüzde 50.000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biri haline gelmiştir. Suda çözünen ilk ftalosiyenin boyası ftalosiyeninlerin polisülfonat türevleridir. Diğer türevleri, piridil ftalosiyenin türevlerinin amonyum tuzları ve sülfonil klorürlü olanlarıdır. Şu anda, ftalosiyeninler yazıcı mürekkebi, plastik ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde bakır ftalosiyenin kullanımı oldukça önemli yer tutar. Yeşilimsi mavi renk tonuna sahip bakır ftalosiyenin renkli yazıcılar için uygundur. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı oldukları için plastiklerde ve yağlı boyalarda mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu türevleri yeşil organik boyar madde olarak çok önemlidir [Ulmann, 1992].

### 2.3.2. Ftalosiyeninlerin Katalizör Olarak Kullanımı

Ftalosiyeninler birçok fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal yollar ile organik maddelerin oksidasyona veya redüksiyona uğrayarak sentezlenmesinde pozitif katalizörler olarak görev yaparlar. Ftalosiyeninler reaksiyonlarda fotokatalizör [Marais R et al. 2007] ve elektrokatalizör [Koca A. et al.,2006] olarak kullanılabilirler.

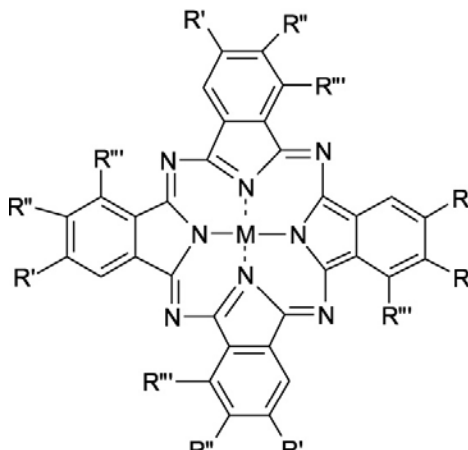


Şekil 2.9 Katalizör olarak kullanılan Ftalosiyeninler.

Şekil 2.9’da görülen N-köprülü diiron bileşiklerinin yükseltgen katalizör gibi çok yönlü özelliklerinin olduğu literatürde belirtilmiştir [İşçi Ü., 2009].

### 2.3.3. Ftalosiyaninlerin Gaz sensörü olarak Kullanımı

Gaz sensörlerinde ftalosiyaninler, ortamda bulunan ve algılanmak istenen kimyasal maddeyle etkileşerek gerekli sinyalin oluşmasına neden olan "*kimyasal arayüzey*" algılama birimi olarak kullanılmaktadır.

|                                                                                    | Code | Substituents                                                   | Substitution pattern | M  |
|------------------------------------------------------------------------------------|------|----------------------------------------------------------------|----------------------|----|
|  | 1a   | R'''=O-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H       | tetra, np            | Zn |
|                                                                                    | 1b   | R''=O-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H        | tetra, p             | Zn |
|                                                                                    | 1c   | R'=R''=O-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H     | octa                 | Zn |
|                                                                                    | 1d   | R'=Cl, R''=O-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H | tetra                | Zn |
|                                                                                    | 2a   | R'''=O-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H       | tetra, np            | Ni |
|                                                                                    | 2b   | R''=O-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H        | tetra, p             | Ni |
|                                                                                    | 2c   | R'=R''=O-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H     | octa                 | Ni |
|                                                                                    | 2d   | R'=Cl, R''=O-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H | tetra                | Ni |
|                                                                                    | 3a   | R'''=O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>         | tetra, np            | Zn |
|                                                                                    | 3b   | R''=O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>          | tetra, p             | Zn |
|                                                                                    | 3c   | R'=R''=O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>       | octa                 | Zn |
|                                                                                    | 4c   | R'=R''=O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>       | octa                 | Ni |
|                                                                                    | 5d   | R'=Cl, R''= O-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                    | tetra                | Zn |
|                                                                                    | 6d   | R'=Cl, R''= O-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                    | tetra                | Ni |

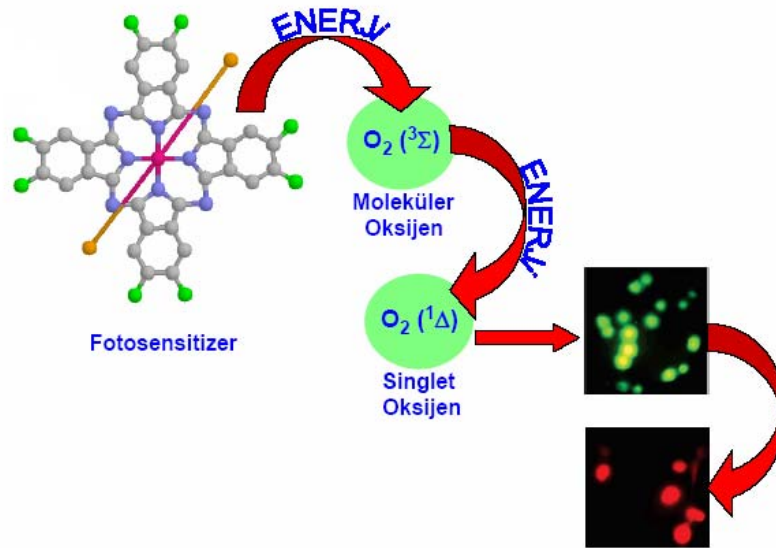
**Şekil 2.10** Gaz sensörü olarak kullanılan Ftalosiyaninler.

Şekil 2.10'da görülen ftalosiyanin türevlerinin gaz sensör özellikleri 'quartz crystal microbalance sensors' (QCM) kullanılarak incelenmiştir [Harbeck M., et al., 2010].

### 2.3.4. Ftalosiyaninlerin Fotodinamik Terapide Kullanımı

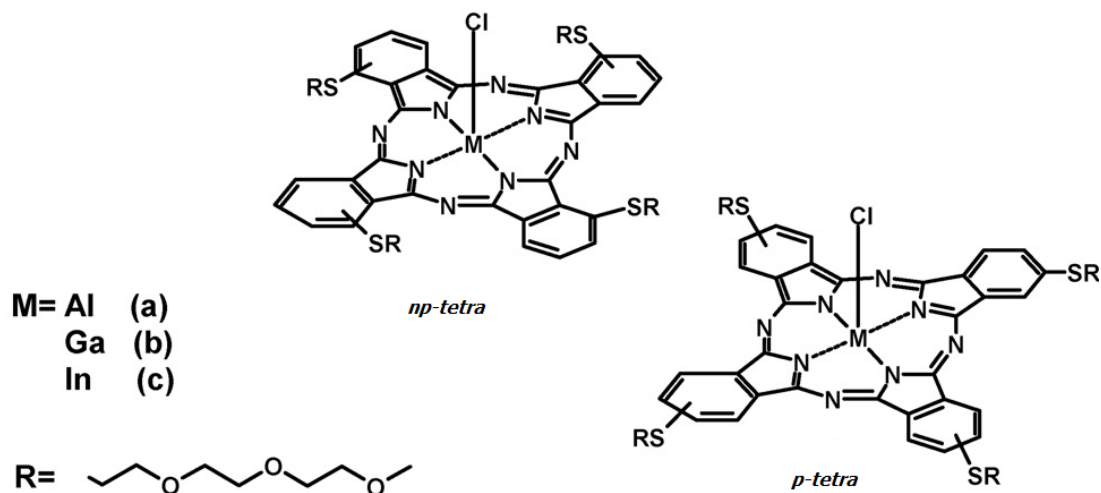
Mor ötesi (UV), görünür ya da yakın infrared bölgedeki ışığın tedavi edici olarak kullanıldığı tüm uygulamalar fototerapi olarak adlandırılır. Işığa duyarlı bir fotokemoterapotik ajanın kullanıldığı fototerapi uygulamaları için fotokemoterapi terimi kullanılmaktadır. Fotodinamik terapi (PDT) ise fotokemoterapinin bir alt dalıdır [Bonnett et al., 2000].

Günümüzde neoplastik ve neoplastik olmayan hastalıkların tedavisinde kullanılan PDT, genel bir tanımlamayla seçici olarak hedef hücrede biriken ışığa duyarlı maddenin (Fotosensitizer -PS) görünür ışığa maruz bırakılmasıyla, oksijen varlığında hedeflenen dokunun tahribatı prensibine dayanır.



**Şekil 2.11** Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi.

PDT yaşa bağlı makular dejenerasyondan, pre-malign dermatolojik bir hastalık olan aktinik keratozisin tedavisine kadar farklı hastalıklar için kabul görmüş bir tedavi şekli olmakla birlikte deneysel çalışmalar, PDT'nin kanser tedavisinde kullanımı üzerine odaklanmıştır (Şekil 2.11)[Moor, 2003- Luksiene, 2003].

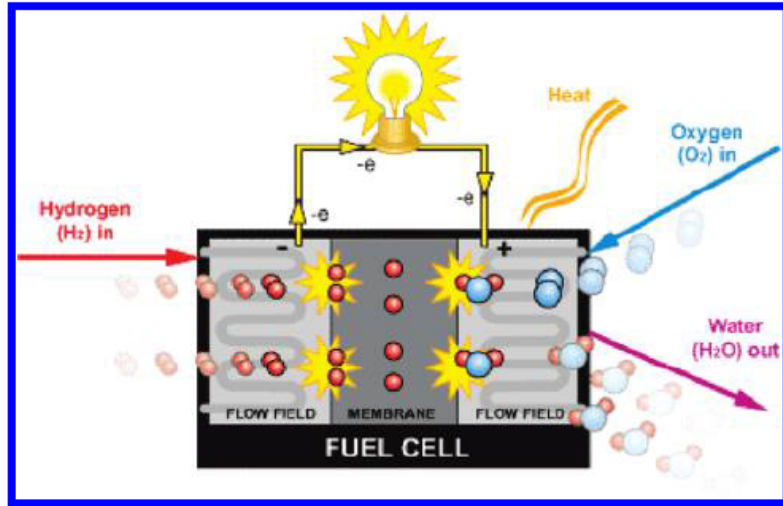


**Sekil 2.12** Fotodinamik terapide kullanılabilecek Ftalosiyaninler.

Şekil 2.12’de ftalosiyanin türevlerinin fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerlerinden yola çıkılarak, fotodinamik terapide kullanılabilecek fotosensitizerler arasında yer alabileceği sonucuna varılmıştır [Yanık H., 2009].

### 2.3.5. Ftalosiyeninlerin Yakıt Hücrelerinde Kullanımı

Ftalosiyaninler pek çok metal iyonuyla katalitik özellik gösteren kompleksler oluşturabilirler. Kimyasal sübstitüentlerin katılabileceği fenil gruplarının bulunması nedeniyle bileşik elektron çekici veya elektron verici özellikler gösterebilir. Ftalosiyaninler bu özellikleri nedeniyle, yakıt hücrelerinde oksijen indirgeme katalizörü [Jasinski et al., 1964] ve membran [Dieter Meissner, 2005] olarak kullanma çalışmaları yapılmaktadır [Lever et al., 1986].



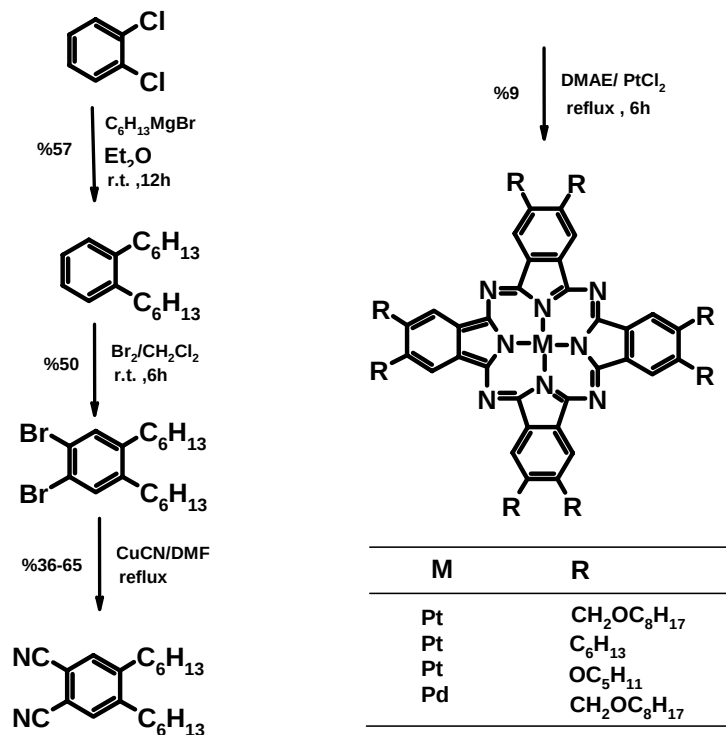
**Şekil 2.13** Yakıt hücresinin şematik gösterimi.

Şekil 2.13'te yakıt hücresinin çalışma şekli şematik olarak gösterilmektedir. Hidrojen anotta yükseltgenir ve protonlar membrandan geçip oksijeni suya indirgemektedir. Ftalosiyanınlar yakıt hücrelerinde anot ve katotta katalizör olarak kullanıma potansiyeline sahiptirler [Dresselhaus et al., 2003].

### 3. TEZ ÇALIŞMASININ LİTERATÜRDEKİ YERİ

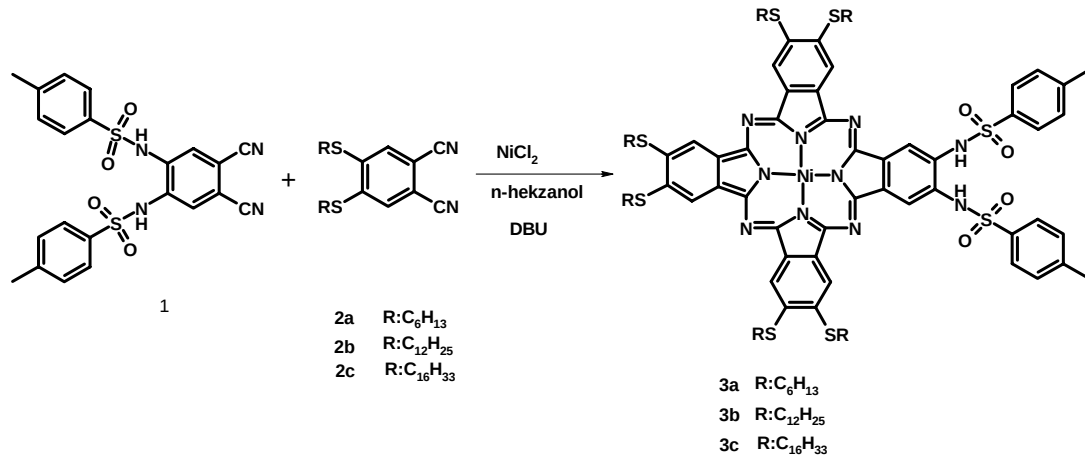
Tezin çalışma konusuyla ilgili benzerlik içeren çalışmaların, literatür özeti aşağıda verilmiştir.

Hanack ve arkadaşları tarafından, yeni *n*-alkil, alkoksi ve alkoksimetil süstitüe platin ve palladyum ftalosiyeninler sentezlenmiştir [Hanack et al. 1993]. Bu sentez için Mg metalinin, *alkil*bromür ile tepkimesinden Grignard reaktifi hazırlanmıştır. Grignard reaktifi ve 1,2-diklorobenzene ile tepkimesi sonucu 1,2-di(*n-alkil*)benzen sentezlenmiştir. Sırasıyla bromlama ve DMF/CuCN ile tepkimesi sonucunda 1,2-(*n-alkil*)ftalonitril bileşiği sentezlenmiştir. Bu ftalonitriller DMAE ve metal tuzu varlığında reaksiyona sokularak, simetrik okta (*n-alkil*) süstitüe Platin (II) ve Palladyum (II) ftalosiyenin sentezlenmiştir. Bu reaksiyon şeması Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Bu ftalosiyenin türevlerinin yapısı IR, UV-Vis., <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.



Şekil 3.1 Simetrik okta (*n*-alkil) süstitüe Platin (II) ve Palladyum (II) Fatlosiyenin sentez şeması.

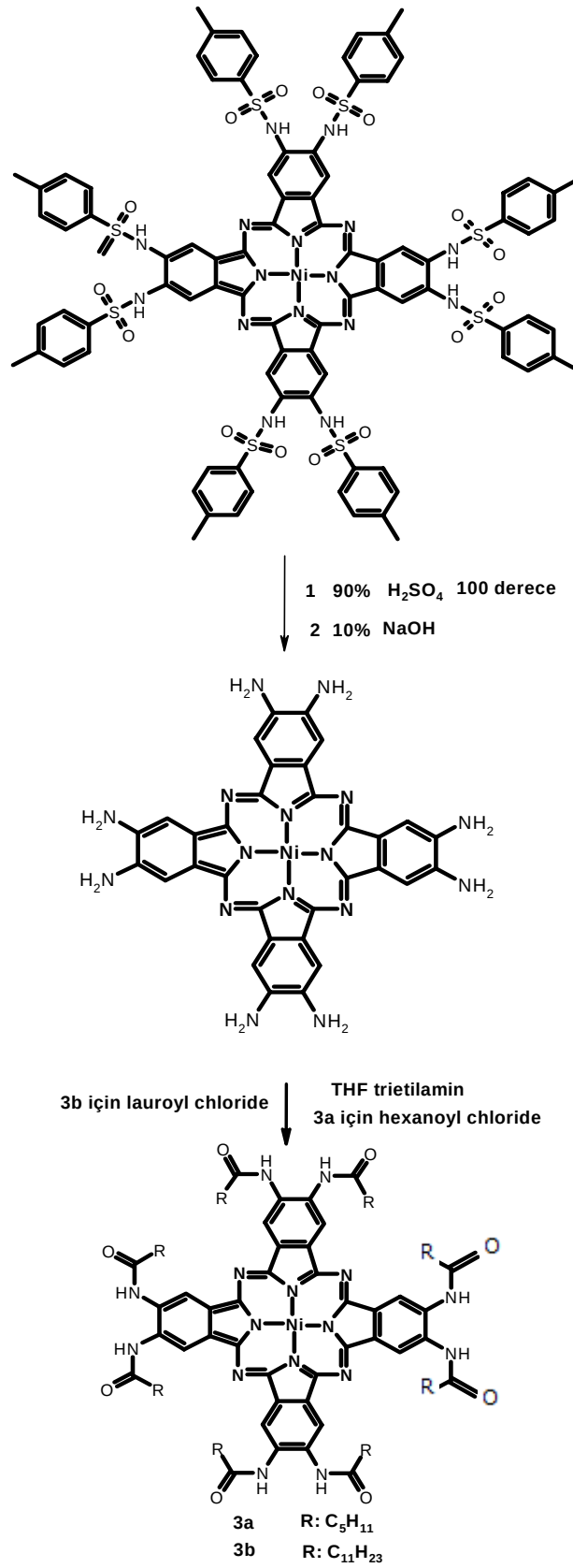
Diğer bir çalışmada, 2005 yılında Fatma Yüksel doktora çalışması kapsamında tosilamido ftalosiyenin sentezini gerçekleştirmiş ve bu bileşiğin spektroskopik özellikleri ile çözücü etkilerini incelemiştir [Yüksel 2005]. Bu çalışma, 2005 yılında *New Journal of Chemistry* Dergisinde yayınlanmıştır [Yüksel et al. 2005].



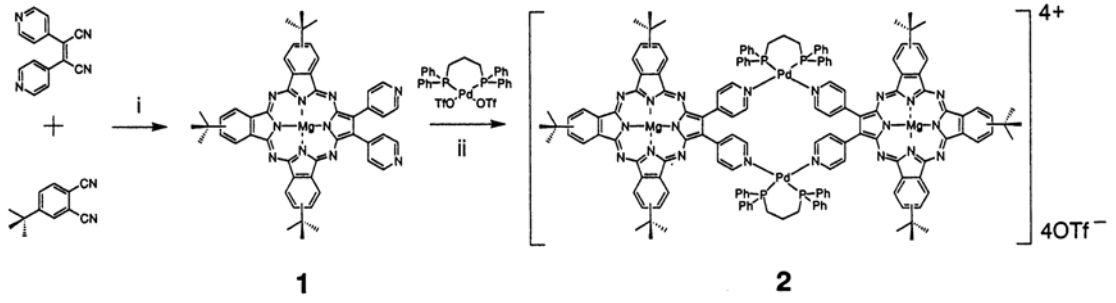
**Şekil 3.2** Asimetrik Nikel Ftalosiyenin sentez şeması.

2007 yılında yayınlanan bir diğer çalışmada ise 1,2-di(alkiltiyo)-4,5-disiyanobenzen ve 4,5-disiyan-N,N'-ditosil-o-fenilendiamin, susuz metal tuzu, çözücü ve güçlü baz varlığında reaksiyona konulmuş ve asimetrik süstitüe ftalosiyenin elde edilmiştir. Bu reaksiyon şeması Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Bu yeni bileşiklerin yapısı UV-Vis., FT-IR, NMR, elemental analiz ve kütle spektrumu ile aydınlatılmıştır. Bu yeni ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellikleri polarize mikroskop ve DSC ile incelenmiştir. [Yüksel F. et al. 2007].

Şekil 3.3' deki çalışma kapsamında ise o-tosilamido ftalosiyeninato Nikel(II) sentezlenmiş ve % 90'lık sülfürik asitle detosilasyon yapılmış o-tosilamido ftalosiyeninato Nikel(II) sentezlenmiştir. Bu bileşik hekzanoil klorür ve lauril klorür ile trietilamin varlığında reaksiyona girerek yeni ftalosiyenin bileşikleri elde edilmiştir. Bu yeni bileşiklerin yapısı UV-Vis., elemental analiz, NMR, FT-IR ve kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır [Yüksel F. et al. 2008 ].



Şekil 3.3 Okta-amino ve Okta-amido Ftalosiyanın sentez şeması.



**Şekil 3.4** Dimerik Ftalosiyanin sentez şeması.

Şekil 3.4’ de Kobayashi ve arkadaşları tarafından sentezlenen, Pridin-Pd-Piridin köprülü dimerik ftalosiyanin bileşiği görülmektedir. Sentezlenen dimerin yapısı, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P NMR’ı ve kütle spektrumları ile aydınlatılmıştır. Elektronik absorpsiyonuna (MCD-magnetic circular dichromism) bakılarak yapı desteklenmiştir [Kobayashi N., et al,2001].

## 4. ÇALIŞMANIN AMACI ve KAPSAMI

Ftalosiyanimler, gelişen teknolojiye paralel olarak her geçen gün artan kullanım alanlarıyla koordinasyon kimyasının ilgi çeken konularının arasında yer almaktadırlar. Uygulama alanlarının geniş bir yelpazeye yayılması, bu konuda çok sayıda bilimsel çalışmanın yapılmasını da beraberinde getirmiştir.

Teknolojik ürünler arasında yer alan ftalosiyanimler pek çok metal iyonu ile katalitik aktivite gösteren kompleksler oluşturabilmektedir. Oluşan bu komplekslerin sıcaklığa dayanıklı olmaları, kimyasal sübstituentlerin katılabileceği fenil grupları taşımaları nedeniyle bileşiklerin elektron çekici veya elektron verici özellikler gösterebilmeleri, ftalosiyanim komplekslerinin organik çözücülerde çözünabilmeleri ve metal iyonlarının fiziksel özelliklerinin yüzey ortamında tıpkı çözeltide olduğu gibi tayin edilebilmesi gibi pek çok avantaja sahiptir.

Ftalosiyanimlerin endüstriyel kullanılabilirliği, gösterdikleri üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Özellikle sıvı kristal, katalizör, kimyasal sensör, yakıt pili, non-lineer optik özellikleri ve fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanmaya uygunlukları son yıllarda bu konuda oldukça fazla çalışılmanın yapılmasına neden olmuştur. Ftalosiyanim halkasının doğasından kaynaklanan delokalize elektron sistemi bu uygulamalar için oldukça önemlidir.

Endüstriyel talepler, temel araştırmacıların çalışmalarına yön vermektedir. Farklı merkez metal atomu ve/veya sübstitüe gruplar içeren ftalosiyanimler sentezlenmekte ve özellikleri incelenmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, metal kompleksi köprülü dimerik ftalosiyanim sentezlenmesi ve yapısının aydınlatılması amaçlanmıştır. Bu nedenle *t*-butilftalonitril (**7**) ve 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**3**) yola çıkılarak, asimetrik 2,3-bis(tosilamido)-tri(*t*-butil) ftalosiyanimato kobalt(II) (**11**) bileşiği sentezlenmiştir. Elde edilen asimetrik ftalosiyanim halkasındaki tosil grupları, sülfürik asit (%90) ile muamele edilerek kesildi. Elde edilen 2,3-bis(amino)-tri(*t*-butil) ftalosiyanimato kobalt(II) (**12**) asimetrik bileşiğinin, ftaldialdehit, glioksal ve CoCl<sub>2</sub> reaksiyonu ile Metal Kompleksi Köprülü Dimerik Ftalosiyanim (**13,14**) sentez denemeleri yapılmıştır.

## 5. KULLANILAN MADDE ve CİHAZLAR

**Tablo 5.1** Sentez, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

| Adı                                        | Üretici Firma  | Katalog No | Özelliği                   |
|--------------------------------------------|----------------|------------|----------------------------|
| 1,2-diaminobenzen                          | Merck          | 814538     | Sentez için                |
| <i>p</i> -Toluensülfonil klorür            | Merck          | 808326     | Saf                        |
| Brom                                       | Aldrich        | 207888     | Saf                        |
| Sodyum Asetat                              | Merck          | 106268     | Saf                        |
| 1,8-Diazabisiklo [5,4,0] undec-7-ene (DBU) | Fluka          | 33481      | Saf                        |
| Bakır (I) Siyanür                          | Merck          | 841811     | Saf                        |
| CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O       | Fluka          | 60820      | Saf                        |
| %26'lık Amonyum Hidroksit                  | JT BAKER       | 5378       | Saf                        |
| Asetik Asit                                | Riedel-de Haen | 27225      | Saf                        |
| Hidroklorik Asit                           | Merck          | 1.00317    | Saf                        |
| 1,2-diklorobenzen                          | Merck          | 8.03238    | Saf                        |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>            | Riedel-de Haen | 13464      | Susuz, saf                 |
| NaOH                                       | Riedel-de Haen | 06203      | Saf pellet                 |
| Silikajel 60                               | Merck          | 7713       | Kolon için, 0.063-0.200 mm |
| n-Hekzanol                                 | Merck          | 8.04393    | Sentez için                |
| Etanol                                     | Teknik         |            |                            |
| Aseton                                     | Teknik         |            |                            |
| Diklorometan                               | Teknik         |            |                            |
| Dimetil formamit                           | SİGMA          | 15440      | Saf                        |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>             | JT BAKER       | 5374       | %95- 97                    |

|                                 |                |             |             |
|---------------------------------|----------------|-------------|-------------|
| Piridin                         | Riedel-de Haen | 16037       | Saf         |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Fluka          |             | Saf         |
| 1-Bromohekzan                   | Merck          | 8.01603     | Sentez için |
| 4- <i>t</i> -butilftalonitril   | Abcrab         | 135113      | Saf         |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | JT BAKER       | 0204        | Susuz       |
| di-sodyumhidrojenfosfat         | Merck          | 1.06585     | Sentez için |
| Sodyumtiyosülfat                | Riedel-de Haen | 13479       | Saf         |
| Sodyumhidrojen karbonat         | Merck          | 1.06329     | Saf         |
| Sodyumtiyosülfat                | Riedel-de Haen | 13479       | Saf         |
| Sodyum asetat(susuz)            | Merck          | 106268      | Saf         |
| 1-Methyl-2-pyrolidone (NMP)     | Merck          | 8.06072     | Saf         |
| Triton x-100                    | Aldrich        | 9002-93-1   | Saf         |
| Magnezyum metali                | Merck          | 850K1115641 | Saf         |

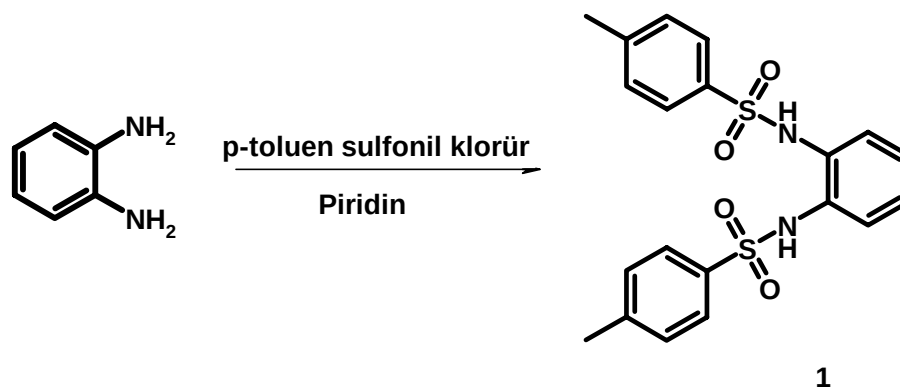
**Tablo 5.2** Yapı Aydınlatma ve Sentez Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

| <b>Adı</b>                      | <b>Modeli</b>                      | <b>Bulunduğu Yer</b>             |
|---------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Erime Noktası Tayin Cihazı      | Büchi 535                          | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
| T-Infrared Spektrofotometresi   | Bio-Rad FTS 175C                   | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
| FT-Infrared Spektrofotometresi  | Perkin Elmer Spectrum 100          | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
| Kütle Spektrometresi            | Bruker MicrOTOF, ESI-TOF           | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
| Kütle Spektrometresi            | Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS   | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
| UV-Visible Spektrofotometresi   | Schimadzu 2001 UVPc                | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
| NMR Spektrofotometresi          | Varian 500 MHz                     | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
| Mikrodalga Hızlı Sentez Sistemi | Milestone Start S model 220V/50Hz. | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |
| X-ışını Difraktometresi         | Bruker Smart Apex II Quazar        | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü |

## 6. DENEYSEL KISIM

### 6.1. Başlangıç Maddeleri (3,6) ve Ftalosiyenin Bileşiklerinin (8,9,10,11,12,13) Sentezi

#### 6.1.1. N,N'-Ditosil-o-fenilendiamin (1) Sentezi

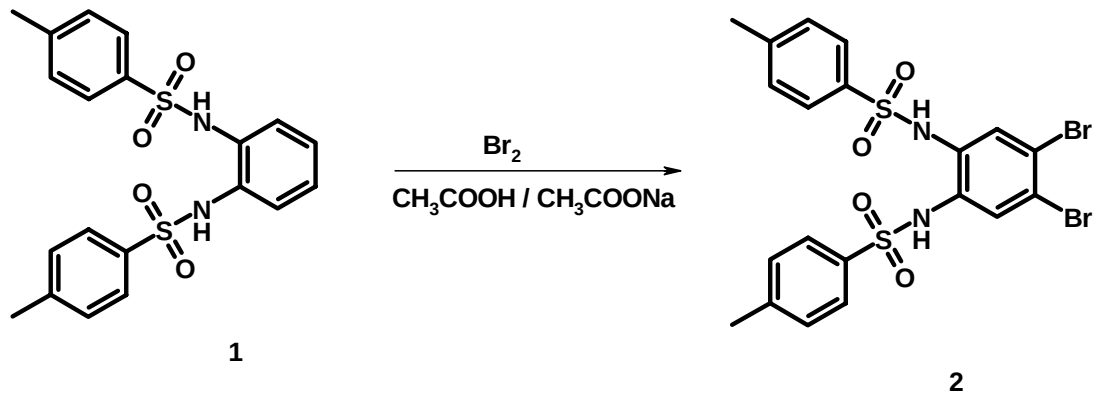


Şekil 6.1 N,N'-Ditosil-o-fenilendiamin (1) sentez şeması.

1 numaralı bileşik literatüre göre [Yüksel et al. 2005] sentezlenmiştir. 20 g (0.185 mol) *o*-fenilendiamin 50 ml piridin içinde çözüldü ve buz banyosunda soğutuldu. 110 ml piridin içinde çözünen 78 g (0.409 mol) tosilklorür, bir damlatma hunisi yardımıyla *o*-fenilendiamin çözeltisine iç sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş eklendi. Damlatma işlemi bittikten sonra 1,5 saat buz banyosunda manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı ve 500 g buzun üzerine yavaşça ve karıştırılarak döküldü. Buzlar eriyince karıştırma işlemine son verildi ve reaksiyon karışımı filtreden süzüldü. Elde edilen katılar 500 ml soğuk suyla yıkandı. Kırmızı renkli katı ürün 400 ml sıcak etanol içinde çözüldü, aktif kömür ile kaynatılıp mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzüldü ve soğutularak kristallendirildi. Elde edilen beyaz kristal ürün 68.553 g olup, ulaşılan verim %89.13'dür. Kapalı formülü C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> olan bileşiğin, E.N'sı literatürle uyumlu olarak, 202-204 °C bulundu.

### 6.1.2. 4,5-Dibromo-N,N'-di(toluen-*p*-sulfonil)-*o*-fenilendiamin (2)

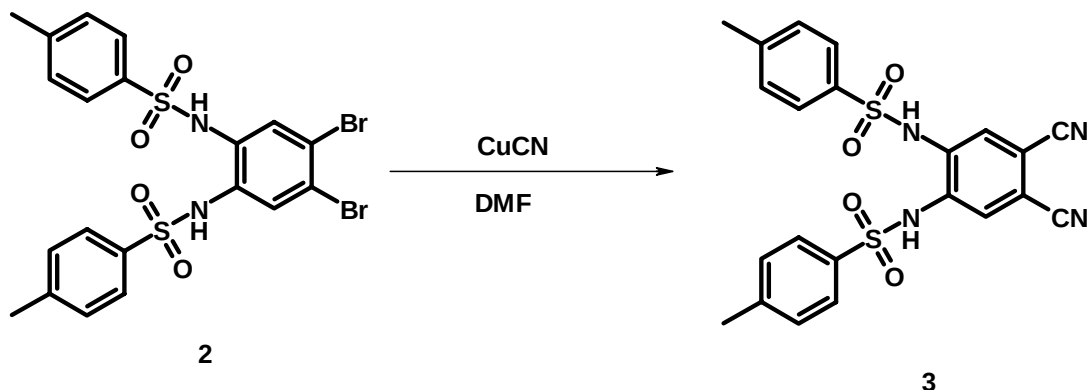
#### Sentezi



Şekil 6.2 4,5-Dibromo-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (2) sentez şeması.

2 numaralı bileşik literatüre [Cheseeman GWH, 1962, Yüksel F. et al.2005] göre sentezlenmiştir. 250 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine 25g (0.06 mol) N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (1), 10 g (0.12 mol) susuz sodyum asetat ve 100 ml asetik asit alındı. Hazırlanan bu süspansiyon buz banyosunda soğutuldu ve üzerine 6.15 ml (0.12 mol) brom damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra balona geri soğutucu takıldı ve 100 °C'de 3 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra üzerine 250 ml saf su eklendi ve 10 dakika kadar karıştırıldıktan sonra ürün filtreden süzüldü. 200 ml kadar su ile yıkandı ve vakumda kurutulduktan sonra asetik asit içinde kristallendirildi. Elde edilen beyaz renkli ürün 28.4 g olup, ulaşılan verim %82.52'dir. Kapalı formülü  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$  olan bileşiğin, E.N'sı literatürle uyumlu olarak, 219- 221 °C bulundu.

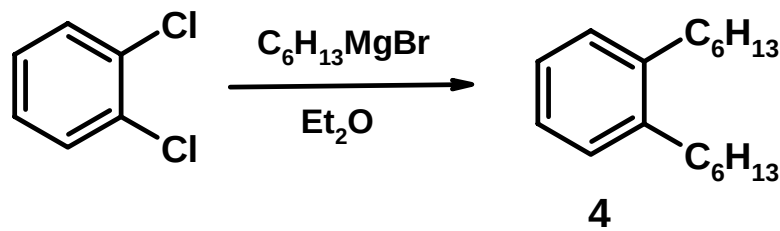
### 6.1.3. 4,5-Disiyano-N,N'-di(toluen-*p*-sulfonil)-*o*-fenilendiamin (3) Sentezi



**Şekil 6.3** 4,5-Disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (3) sentez şeması.

3 numaralı bileşik literatüre [Yüksel F. et al.2005] göre sentezlenmiştir. Üç boyunlu 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna argon atmosferinde 10.3 g (0.0179 mol) kurutma tabancasında  $P_2O_5$  üzerinden kurutulmuş 4,5-dibromo-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (2), 5 g (0.0558 mol) CuCN ve 80 ml susuz DMF konuldu. 140 °C'de 20 saat argon atmosferinde manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 300 ml %25'lik  $NH_4OH_{(aq)}$  çözeltisi içine alındı ve 14 saat hava geçirildi. Kahverengi katı madde süzüldü ve bidistile su ile nötralleşene kadar yıkandı. Katı ürün kurutulduktan sonra sıcak etanolde çözülür ve çözünmeyen kısım süzülerek uzaklaştırıldı. Etanolde çözülen madde beyaz çökelekler görününceye kadar asetik asit ilave edilirdi ve bu karışım 2000 ml saf suda çöktürüldü. Çöken krem rengi katılar süzüldü ve nötralleşene kadar saf suyla yıkandı. Katı ürün vakum etüvünde kurutulduktan sonra etanolde kristallendirildi. Elde edilen beyaz renkli tüyümsü ürün 2.76 g olup, ulaşılan verim %33.5'dir. Kapalı formülü  $C_{22}H_{18}N_4O_4S_2$  olan bileşiğin, E.N'sı literatürle uyumlu olarak, >300 °C bulundu.

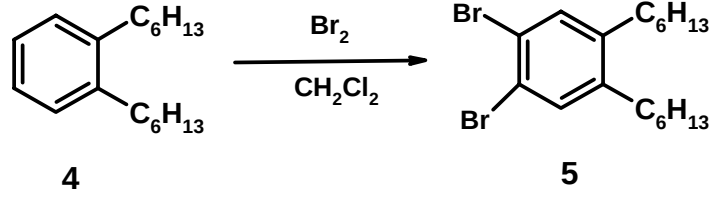
#### 6.1.4. 1,2- Dihekzilbenzen (4) Sentezi



Şekil 6.4 1,2-Dihekzilbenzen (4) sentez şeması.

4 numaralı bileşik literatüre göre sentezlenmiştir [Hanack M. et al. 1993b]. Argon atmosferinde 2.43 g (0.1 mol) Mg ve 14.1 ml (0.3 mol) hekzilbromür ile hazırlanan Grignard belirteci 50 ml dietileter içerisine alınarak buz banyosunda önceden soğutulan 50 ml dietileter, 5.6 g (0.03 mol) *o*-diklorobenzen ve katalitik miktarda (0.05 g) dikloro[1,3-bis(difenilfosfin)propan]nikel(II) karışımına damla damla ilave edildi ve karıştırıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra karışım ısıtıldı ve 18 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. 18 saat sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve 2N HCl ile hidrolizlendi. Organik faz önce su sonra  $\text{NaHCO}_3$  ve en sonra tekrar su ile ekstrakte edildi ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu. Karışımındaki çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan sıvı madde vakum distilasyonuna tabi tutuldu ve ürün  $100^\circ\text{C}$ 'de 1.5mbar vakumda izole edildi. Vakum ve sıcaklık literatürdeki değer ile uyumludur. Elde edilen açık sarı renkli sıvı madde miktarı 3.6 g olup, erişilen verim %38.7'dir. Bileşiğin kapalı formülü  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ 'dur.

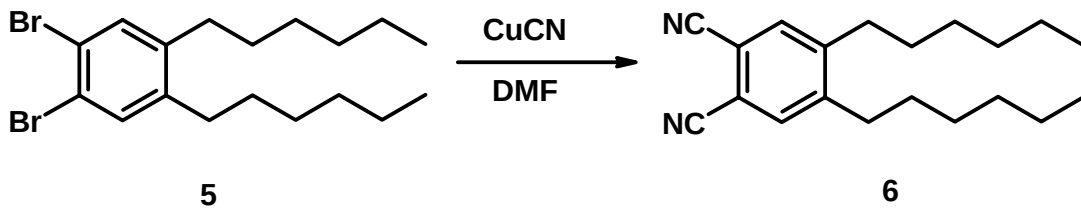
### 6.1.5. 1,2-Dibromo-4,5- dihekzilbenzen (5) Sentezi



Şekil 6.5 1,2-Dibromo-4,5-dihexzilbenzen (5) sentez şeması.

5 numaralı bileşik literatüre [Hanack M. Et al. 1993b] göre sentezlenmiştir. Üç boyunlu reaksiyon balonuna 24.66 g (100 mmol) 1,2-dihexzilbenzen, 20 ml kuru  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  koyularak içerisine katalitik miktarda demir tozu ve bir iki tane iyot kristali ilave edildi. Karışım buz banyosu ile 0 °C'ye soğutulurak üzerine damla damla 200 mmol ilave edildi ve 2 gün süreyle 0 °C'de karıştırıldı. İkinci günün sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve üzerine %5'lik  $\text{NaOH}/\text{NaHSO}_3$  çözeltisi ilave edildi. Organik faz izole edildi su ile ekstrakte edildi ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Oda sıcaklığında sıvı olan ürün n-hexan içerisinde (sıvı azot varlığında) -30 °C'de kristallendirildi. Elde edilen beyaz renkli sıvı madde miktarı 14.6 g olup, erişilen verim %36.26'dır. Bileşiğin kapalı formülü  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Br}_2$ 'dir.

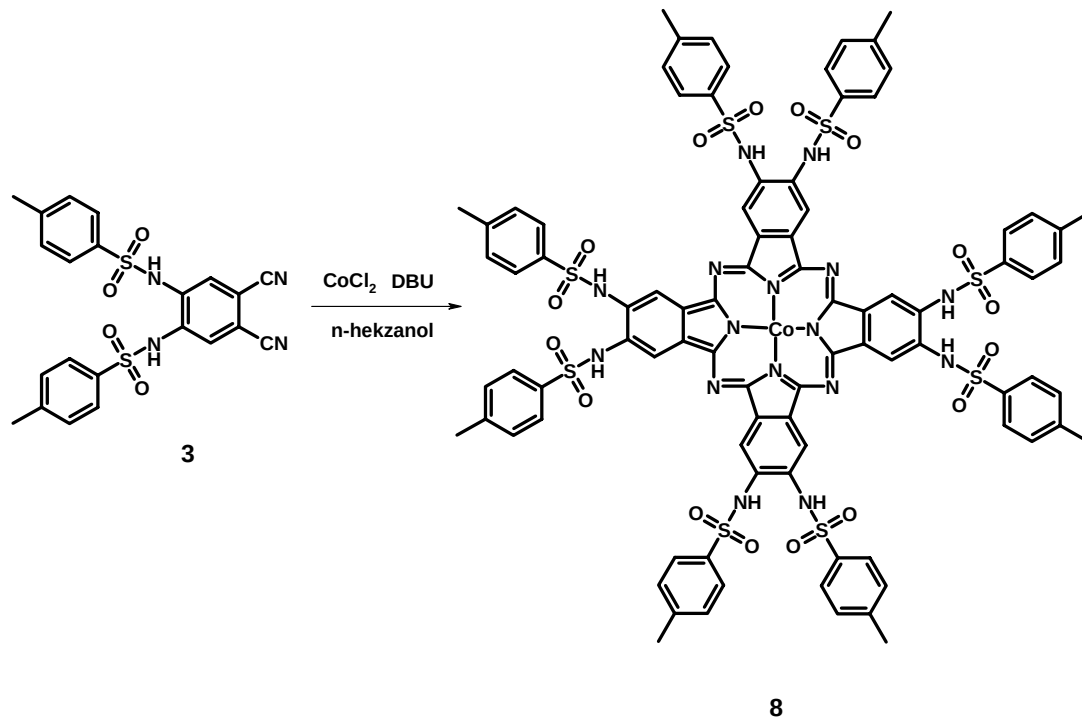
### 6.1.6 1,2-Disiyano-4,5-dihekszilbenzen (6) sentezi



Şekil 6.6 1,2-Disiyano-4,5-dihekszilbenzen (6) sentez şeması.

6 numaralı bileşik literatüre [Hanack M. Et al. 1993b] göre sentezlenmiştir. Argon atmosferinde, üç boyunlu reaksiyon balonuna 6.06 g (15 mmol) 1,2-dibromo-4,5-dihekszilbenzen, 50 ml kuru DMF ve 4.03 g (45 mmol) CuCN koyularak 12 saat süreyle geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak kaynatıldı. 12 saatin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve bir mezür içerisindeki 200 ml %25'lik  $\text{NH}_4\text{OH}$  çözeltisi içerisine döküldü. Bu karışım içerisinden bir cam boru yardımıyla 12 saat süreyle hava geçirildi. Daha sonra karışım süzüldü. Süzüntü dietileter ile ekstrakte edildi. Organik faz susuz sodyumsülfat ile kurutulup süzüldükten sonra dietileter döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Geriye koyu kahverengi yağimsı bir madde kaldı. Dolgu maddesi olarak silika-gel ve yürütücü çözücü sistemi olarak 10:1 n-hekzan: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  'nin kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği kullanılarak ham ürün karışımı içerisinden ürünümüz saf olarak elde edildi. Elde edilen açık sarı renkli sıvı (yoğun) madde miktarı 1.21 g olup, erişilen verim %27,3' dür. Bileşiğin kapalı formülü  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_2$  ' dir. 6 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$ , ES-MS ve FT-IR spektrumları alınarak yapısı aydınlatıldı. Elde edilen veriler literatürle uyum içerisinde.

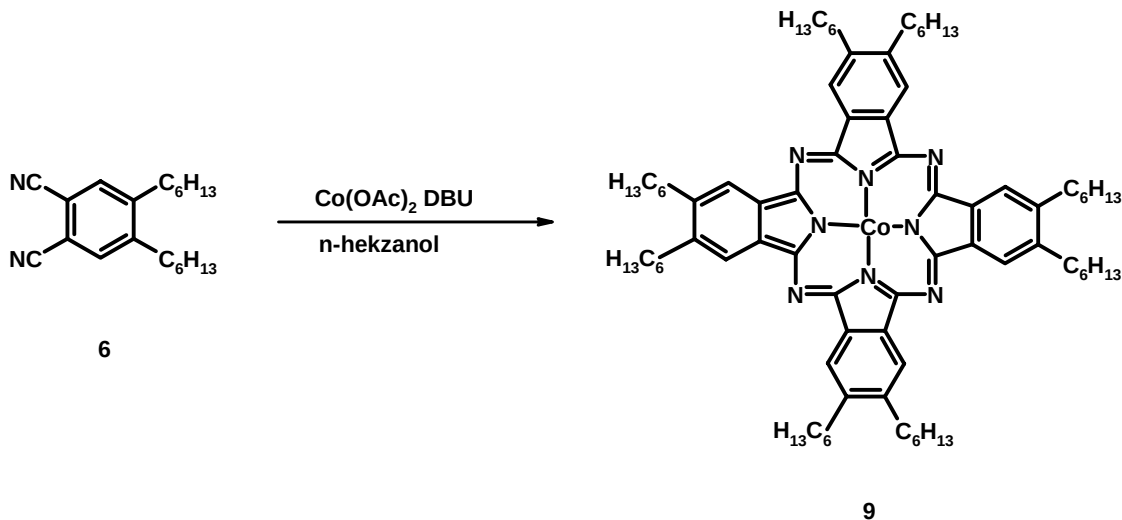
### 6.1.7. Okta-Tosilamido Ftalosiyeninato Kobalt (II) (8) Sentezi



**Şekil 6.7** Okta-tosilamido ftalosiyeninato kobalt (II) (**8**) sentez şeması.

0.5 g (1,07 mmol) 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-o-fenilendiamin (**3**) bileşiği kurutma tabancasında  $\text{P}_2\text{O}_5$  üzerinden kurutularak 25ml' lik reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine 3 ml kuru n-hekzanol ilave edildi ve hafifçe ısıtılarak çözüldü. Üzerine taze kurutulmuş 0.138 g (1,07 mmol)  $\text{CoCl}_2$  ilave edildi. Reaksiyon karışımından argon geçirilerek 10 dakika karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Daha sonra karışım üzerine 0.45 ml (3 mmol) DBU ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda soğutulan reaksiyon karışımı, hekzan ve etil alkol ile birkaç kez yıkandıktan sonra 70 ml asetik asit: diklorometan (1:5, v/v) karışımında çözüldü ve bidistile su (4x100 ml) ile ekstrakte edildi. Organik kısım susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Konsantrasyonu arttırıldıktan sonra silikajel dolgu maddesi kullanılan kolondan geçirilerek saflaştırıldı (Yürütücü faz: 7/1;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ ). Kapalı formülü  $\text{C}_{88}\text{H}_{72}\text{N}_{16}\text{CoO}_{16}\text{S}_8$  olan yeşil renkli madde, %15.5 verimle elde edilmiştir.

### 6.1.8. *Okta*-(hekzil) Ftalosiyanimato Kobalt(II) (9) Sentezi

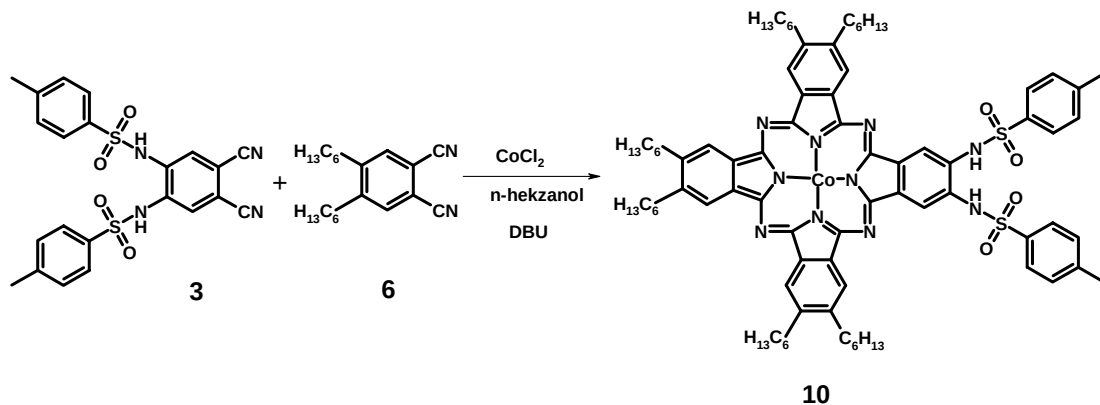


**Şekil 6.8** *Okta*-(hekzil) ftalosiyanimato kobalt (II) (9) sentez şeması.

9 numaralı bileşik literatüre [Hanack M. et al. 1993b] göre sentezlenmiştir. Argon atmosferinde, 25 ml'lik reaksiyon balonuna 0.32 g (1,07 mmol) 4,5-disiyano-N,N'-dihexilbenzen (6), 0.09 g (1,07 mmol) kobalt (II) asetat ve 4 ml n-hekzanol koyularak 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma 0.16 g (1.06 mmol) DBU ilave edildi ve geri soğutucu altında reaksiyon karışımı 24 saat süreyle kaynatıldı. 24 saat sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve karışıma etanol ilave edildirek çöktürme işlemi yapıldı. Santrifüjleme işlemi ile katılar ayrıldı. Katılar, sıcak CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ve sıcak kloroform ile yıkandı. Çözücü fazına geçen ürün, çözücü uzaklaştırılarak elde edildi. Kapalı formülü C<sub>80</sub>H<sub>112</sub>CoN<sub>8</sub> ve erişilen verim %9 olan mavi renkli ürün elde edildi.

### 6.1.9. 2,3-Bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24 hekza (hekzil)

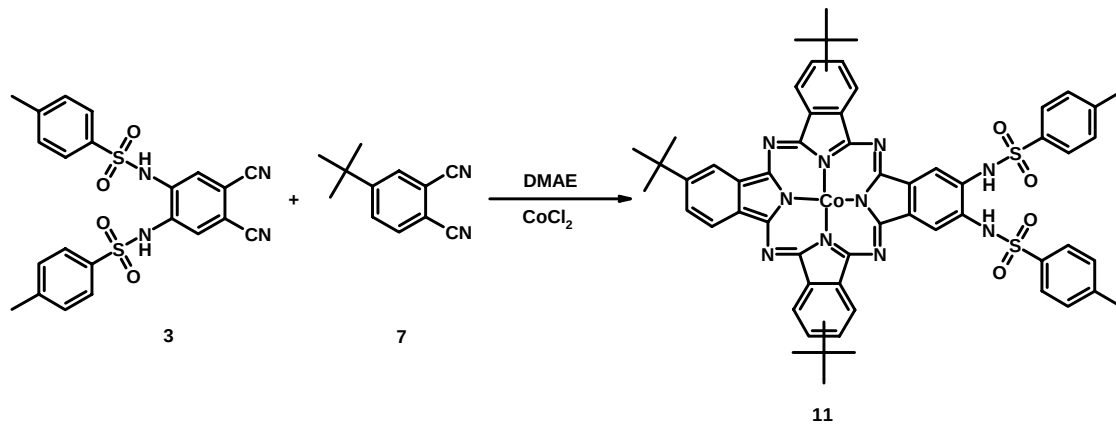
#### Ftalosiyanimato Kobalt(II) (10) Sentezi



**Şekil 6.9** 2,3-Bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24 hekza(hekzil) ftalosiyanimato kobalt(II) (10) sentez şeması.

0,78 g (1,67 mmol) 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (3) ile 0.74 g (2,5 mmol) 4,5-dihekzilftalonitril (6) bileşik 25 ml' lik reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine 5 ml kuru n-hekzanol ilave edildi ve hafifçe ısıtılarak çözüldü. Üzerine taze kurutulmuş 0,161 g (1,25 mmol)  $\text{CoCl}_2$  ilave edildi. Reaksiyon karışımından argon geçirilerek 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra karışım üzerine 0,5 ml DBU ilave edilerek geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımındaki n-hekzanol destilasyon ile uzaklaştırıldı. Karışım  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'a alındıktan sonra ince tabaka kromatografisi ile temizlendi (Yürütücü faz: 10/1; $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /metanol). Kapalı formülü  $\text{C}_{82}\text{H}_{102}\text{CoN}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$  olan mavi renkli ürün % 4 verimle elde edildi.

### 6.1.10. 2,3- Bis(tosilamido)- tri(*t*-butil) Ftalosiyanimato Kobalt(II) (11) Sentezi

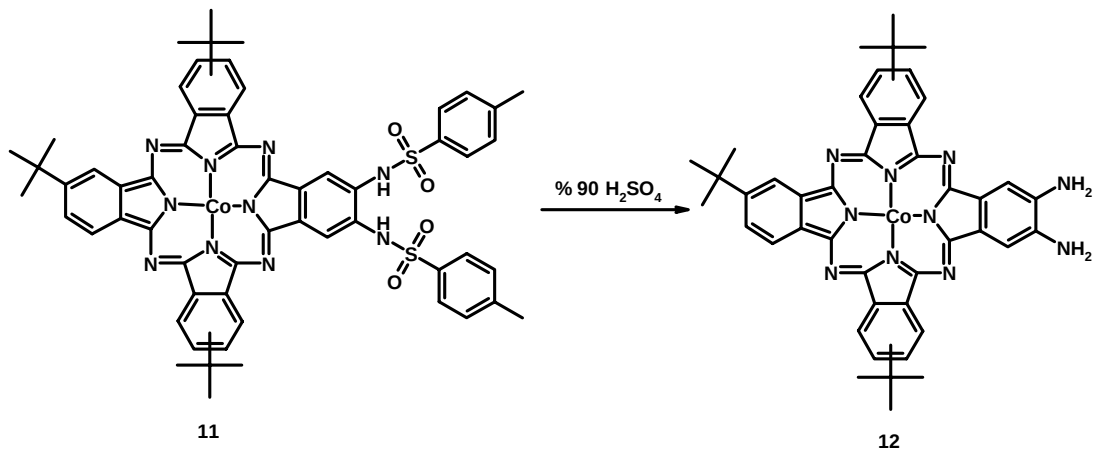


**Şekil 6.10** 2,3-Bis(tosilamido)-tri(*t*-butil) ftalosiyanimato kobalt(II) (11) sentez şeması.

Argon atmosferinde 25 ml'lik reaksiyon balonunda 1 g (2.3 mmol) 2-(*t*-butil)-4,5-disiyanobenzen, 0.715 g (1.53 mmol) 3 numaralı dinitril bileşiği ve 7 ml DMAE ile kaynama sıcaklığında karıştırıldıktan sonra ortama CoCl<sub>2</sub> tuzu koyularak 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. 24 saatin sonunda reaksiyon karışımı ince tabaka kromatografî yöntemi ile kontrol edildiğinde dipte yürümeyen, ortada ve önde üç farklı madde olduğu ve başlangıç maddelerinin reaksiyon ortamında kalmadığı gözlemlendi. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu. DMAE fazlası vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan ham ürün karışımında CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'de çözünmeyen katılar vardı, bu katıların tosilamido gruplarından kaynaklanan kompleksler olduğu düşünülerek, ham ürün karışımına asetik asit ilave edildi. Asitli ham ürün karışımı distile su/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edilerek istenen ürünü içeren organik faz, sodyum sülfat ile kurutulup süzüldü. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan mavi renkli ham ürün, dolgu maddesi olarak silika jel, çözücü sistemi olarak 70/1:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /etillkol'ün kullanıldığı kolona tatbik edildi. Kolondan saf olarak istenen asimetrik ürün elde edildi. Kapalı formülü C<sub>58</sub>H<sub>54</sub>CoN<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> olan mavi renkli ürün %16 verimle elde edildi.

### 6.1.11 2,3-Bis(amino)-tri(*t*-butil) Ftalosiyanimato Kobalt (II) (12)

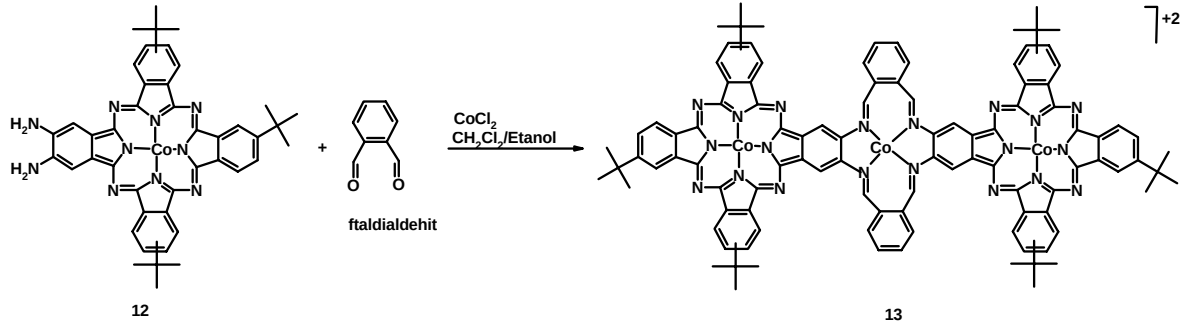
#### Sentezi



**Şekil 6.11** Bis(amino)- tri (*t*-butil) Ftalosiyanimato Kobalt (II) (12) sentez şeması.

0.08 g (0.074 mmol) asimetrik ftalosiyanın (**11**) 50 ml lik bir armudi balona alınarak üzerine 6 ml %90'lık sülfürik asit çözeltisi ilave edilerek 90 °C'de 5 saat süreyle karıştırıldı. 5 saat sonunda reaksiyon karışımı soğutuldu ve su-buz karışımına dökülerek istenen ürün çöktürüldü. Buzlar tamamen eridikten sonra ortama doygün NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ilave edilerek reaksiyon karışımı nötralleştirildi. Nötralleştirme işleminden sonra katılar santirfüjlenerek çöktürüldü. Katılar 3 kez distile su ile yıkandı ve CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /su ile ekstrakte edilerek ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazına alındı. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı sodyum sülfat ile kurutulup süzüldükten sonra organik faz döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan koyu mavi renkli katı ürün vakum etüvünde kurutuldu. Kapalı formülü C<sub>44</sub>H<sub>42</sub>CoN<sub>10</sub> olan koyu mavi renkli ürün %79 verimle elde edildi.

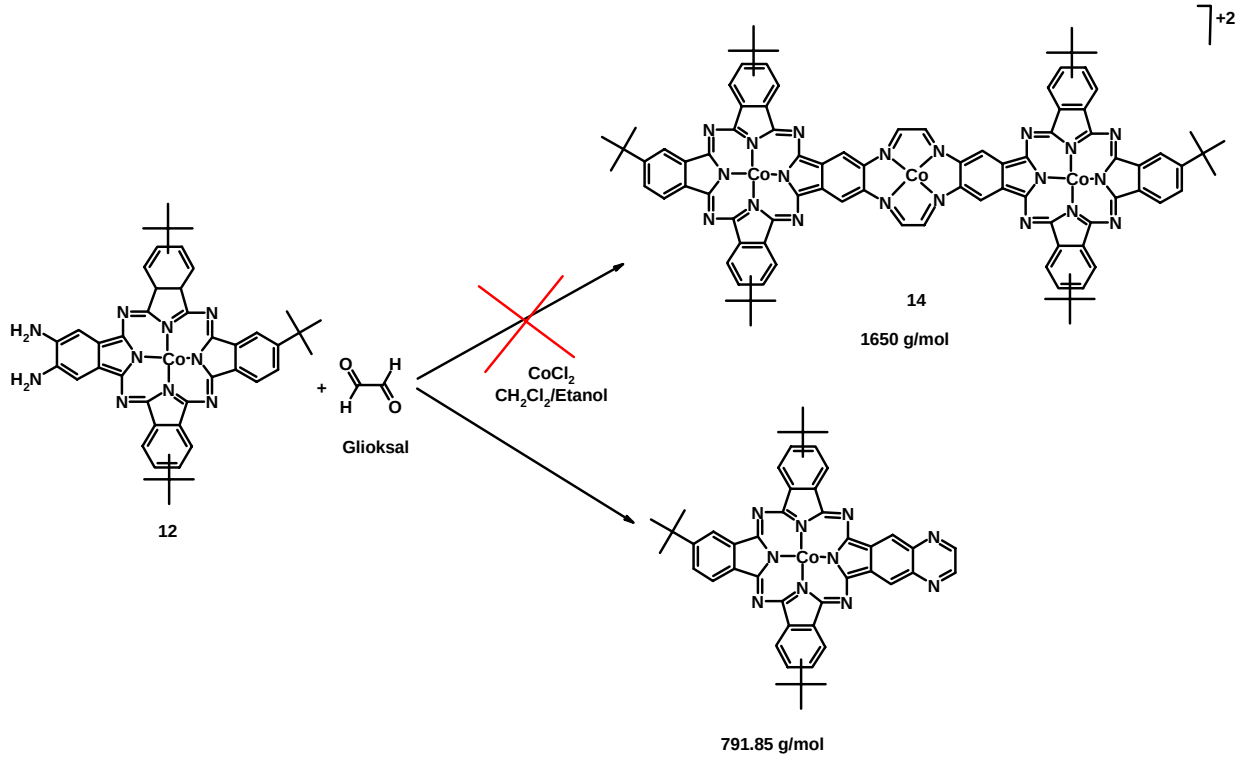
### 6.1.12. 2,3,2',3'- Bis-μ-(ftaldiimino)–Bis[tri(*t*-butil) Ftalosiyaninato Kobalt(II)] Kobalt(II) (13) Sentezi



**Şekil 6.12** 2,3,2',3'- Bis-μ-(ftaldiimino)–bis[tri (*t*-butil) ftalosiyaninato kobalt(II)] kobalt (II) (13) sentez şeması.

25 ml'lik reaksiyon balonuna 0.004 g (0.052 mmol) Bis(amino)-tri(*t*-butil) ftalosiyaninato kobalt (II) (12),  $7.10^{-3}$  g (0.052 mmol) ftaldialdehit,  $3.5.10^{-3}$  g (0.026 mmol) CoCl<sub>2</sub> koyuldu. Üzerine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Etanol (10:1) karışımından 11 ml ilave edildi. 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımında oluşan katılar santrifüjlenerak ayrıldı. Kapalı formülü C<sub>104</sub>H<sub>88</sub>Co<sub>3</sub>N<sub>20</sub> ve erişilen verimi %15 olan koyu mavi renkli madde elde edilmiştir.

### 6.1.13. 2,3,2',3'- Bis-μ-(etildiimino) – Bis[tri(*t*-butil) Ftalosiyaninato Kobalt (II)] Kobalt(II) (14) Sentezi



**Şekil 6.13** 2,3,2',3'- Bis-μ-(etildiimino) – bis[tri(*t*-butil) ftalosiyaninato kobalt(II)] kobalt(II) (14) sentez şeması.

25 ml'lik reaksiyon balonuna 0.004 g (0.052 mmol) 2,3-bis(amino)- tri (*t*-butil) ftalosiyaninato kobalt(II) (12),  $6 \cdot 10^{-3}$  g (0.052 mmol) %40'lık glioksal,  $6,75 \cdot 10^{-3}$  g (0.026 mmol)  $\text{CoCl}_2$  koyuldu. Üzerine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Etanol}$  (10:1) karışımından 11 ml ilave edildi. 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımında oluşan katılar santrifüjlenerek ayrıldı. Ürün etanolde çözüldü ve hekzan ilave edilerek çöktürüldü. Kapalı formülü  $\text{C}_{92}\text{H}_{88}\text{Co}_3\text{N}_{20}$  veya  $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{CoN}_{10}$  olan ve erişilen verimi %15 olan koyu mavi renkli madde elde edilmiştir.

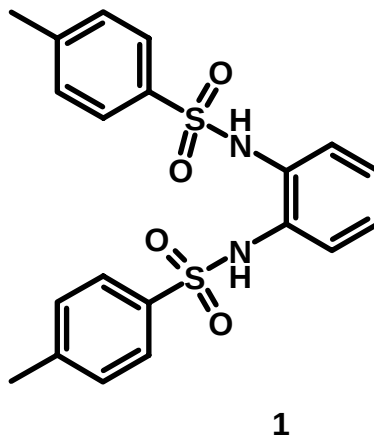
## 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, ticari olarak temin edilen 1,2-diaminobenzenden yola çıkılarak sırasıyla, N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**1**), 4,5-dibromo-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**2**) ve 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**3**) ve ticari olarak temin edilen diklorobenzen'den yola çıkarak sırasıyla 1,2-dihekzilbenzen (**4**), 1,2-dibromo-4,5-dihekzilbenzen (**5**), 4,5-dihekzilftalonitril (**6**) başlangıç maddeleri sentezlenmiştir. Diğer bir başlangıç maddesi olan 4-*t*-butilftalonitril (**7**) ise ticari olarak temin edilmiştir. Nitril bileşikleri (**3**, **6** ve **7**) kullanılarak simetrik ftalosiyanın türevleri *okta*-tosilamido ftalosiyaninato kobalt(II) (**8**) ve *okta*-(hekzil) ftalosiyaninato kobalt(II) (**9**), asimetrik ftalosiyanın türevleri 2,3-bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekzil) ftalosiyaninato kobalt(II) (**10**), 2,3-tosilamido-tri(*t*-butil) ftalosiyaninato kobalt(II) (**11**) ve 2,3-bis(amino)-tri(*t*-butil) ftalosiyaninato kobalt(II) (**12**) sentezlenmiştir. Metal köprülü dimerik ftalosiyanın türevleri 2,3,2',3'- $\mu$ (ftaldiimino)-*bis*[tri(*t*-butil) ftalosiyaninato kobalt(II)] kobalt(II) (**13**) ve 2,3,2',3'- $\mu$ -(etildiimino)-*bis*[tri(*t*-butil) ftalosiyaninato kobalt(II)] kobalt(II) (**14**) bileşiklerinin sentez denemeleri yapılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin yapısı elementel analiz, FT-IR, UV-Vis., NMR, kütle spektrometresi ve x-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bileşiklerin sentez ve yapı aydınlatma çalışmaları ile ilgili veriler aşağıda tartışılmıştır.

## 7.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

### 7.1.1. N,N'-Ditosil-*o*-fenilendiamin (1) Bileşiği

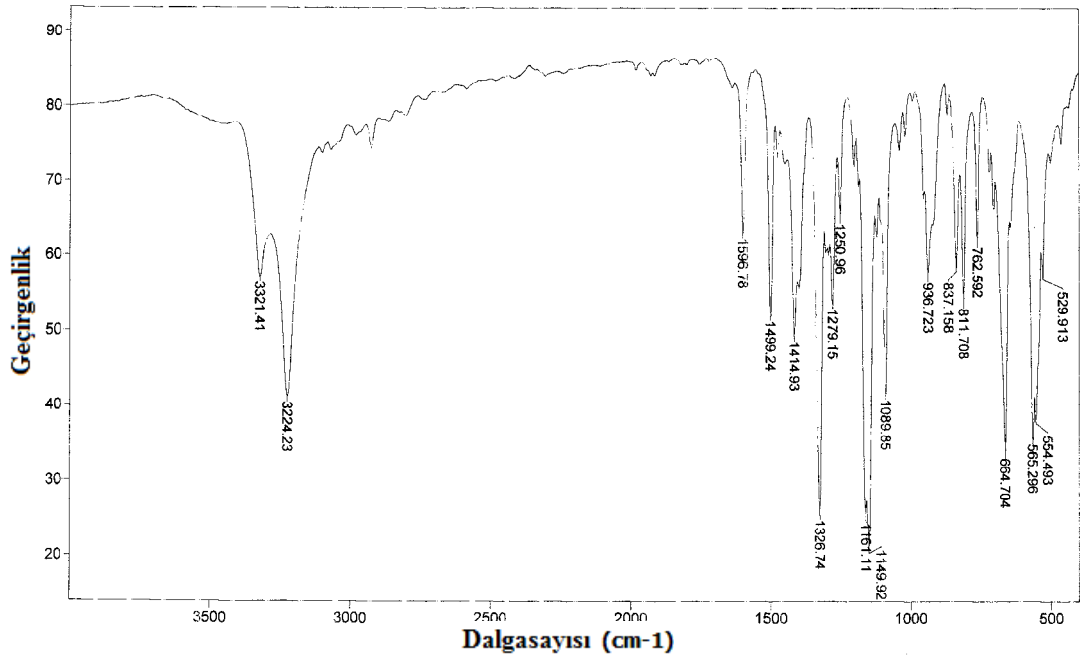


Literatürde bulunan N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (1) bileşiğinin erime noktası 202–204 °C olup literatür [Cheeseman 1962] ile uyumludur. Buna ek olarak bileşiğin elementel analiz ve FT-IR verileri de değerlendirilmiştir.

**Tablo 7.1** Bileşiği (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

| Element    | %C    | %H   | %N   |
|------------|-------|------|------|
| Bulunan    | 57.45 | 4.59 | 6.46 |
| Hesaplanan | 57.67 | 4.84 | 6.73 |

Bu bileşik (1) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 7.1).

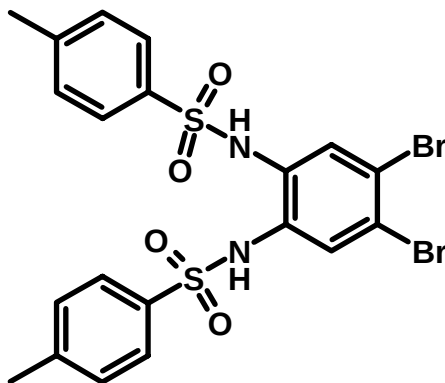


**Spektrum 7.1** N,N'-Ditosil-*o*-fenilendiamin (**1**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

**FT-IR Spektrumu** :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), KBr tablet: 3321 ve 3224 (NH simetrik gerilmesi), 1326 ve 1161 (SO<sub>2</sub> asimetrik gerilmesi) piklerinin bulunması düşünülen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 7.1).

Elde edilen bu veriler **1** bileşiğinin yapısı ile uyumludur.

### 7.1.2. 4,5-Dibromo-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (2) Bileşiği



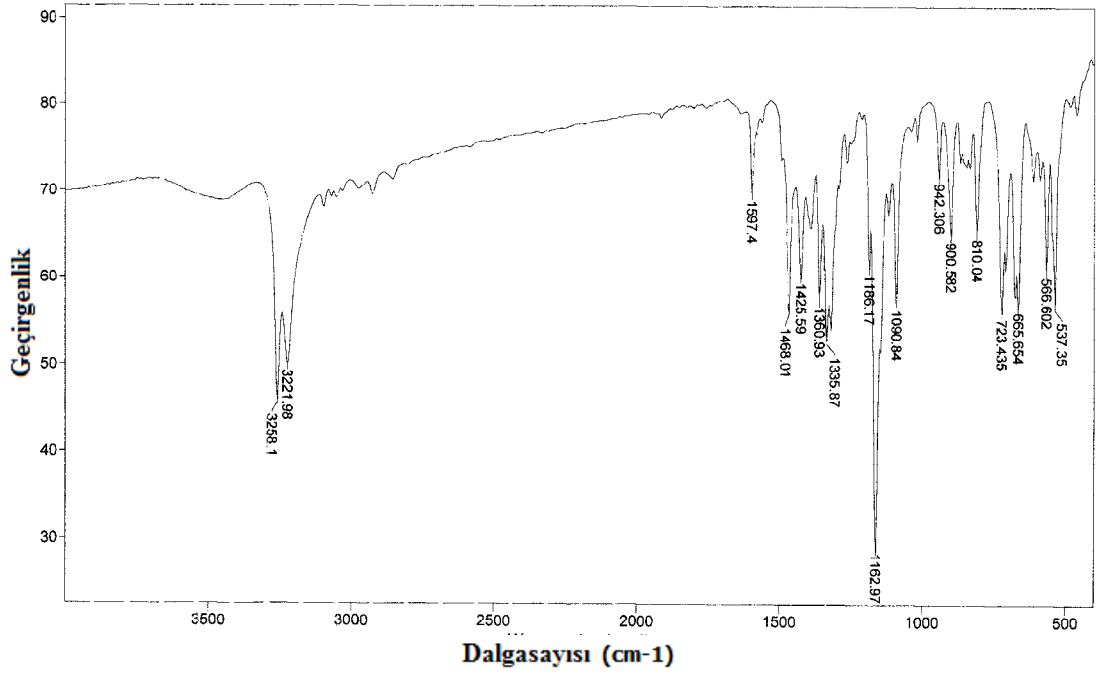
2

Literatürde bulunan 4,5-dibromo-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (2) bileşiğinin erime noktası 219–221 °C olup literatür [ Cheeseman 1962] ile uyumludur. Buna ek olarak 2 bileşiğinin elementel analiz, FT-IR spektrofotometresinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

**Tablo 7.2** 2 Bileşiği (C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

| Element    | %C    | %H   | %N   |
|------------|-------|------|------|
| Bulunan    | 41.92 | 3.32 | 4.59 |
| Hesaplanan | 41.83 | 3.16 | 4.88 |

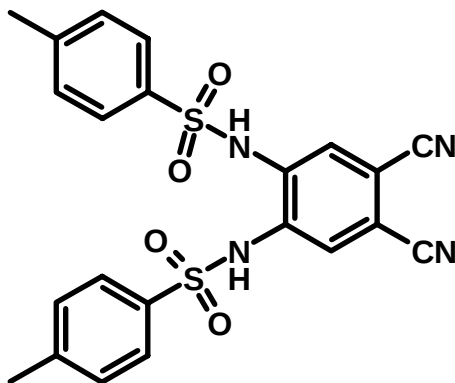
Bu bileşik (2) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 7.2).



**Spektrum 7.2** 4,5-Dibromo-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**2**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

**FT-IR Spektrumu**:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), KBr tablet: 3258, 3221 (NH simetrik gerilmesi), 1335 ve 1163 (SO<sub>2</sub> asimetrik gerilmesi) piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 7.2).

### 7.1.3. 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (3) Bileşiği



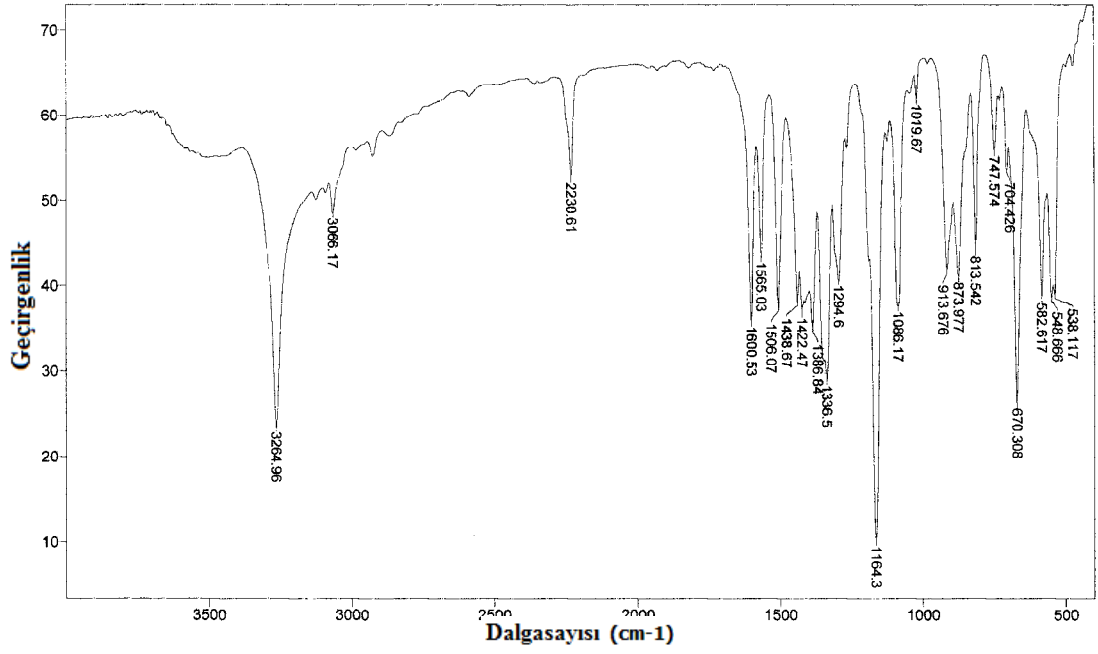
**3**

4,5-disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (3) bileşiğinin erime noktası >300 °C' dir. Bu bileşiğin elementel analiz, FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi ve <sup>1</sup>H NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

**Tablo 7.3** 3 Bileşiği (C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

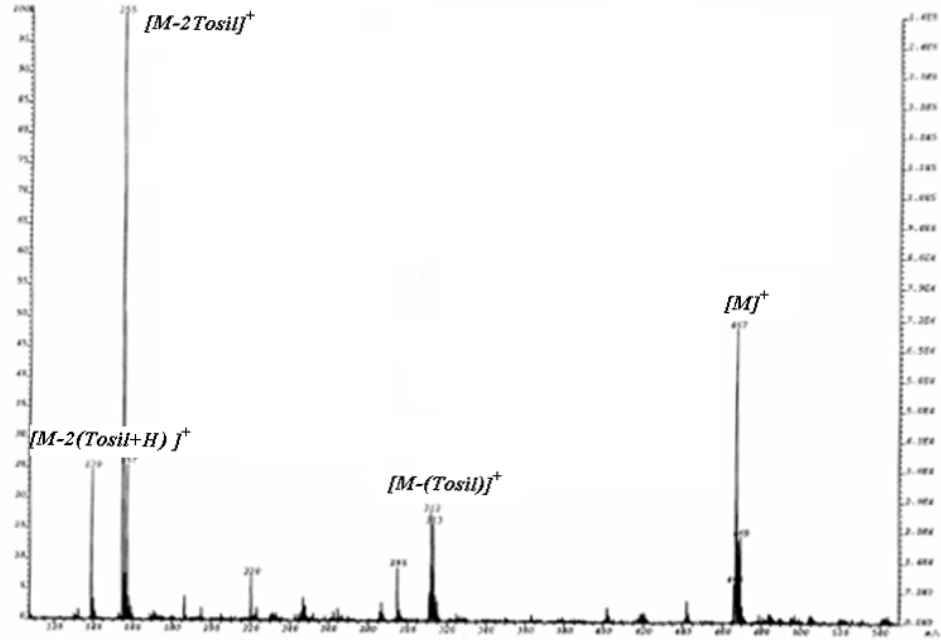
| Element    | %C    | %H   | %N    |
|------------|-------|------|-------|
| Bulunan    | 56.36 | 3.52 | 11.91 |
| Hesaplanan | 56.64 | 3.89 | 12.01 |

3 bileşiği için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 7.3).



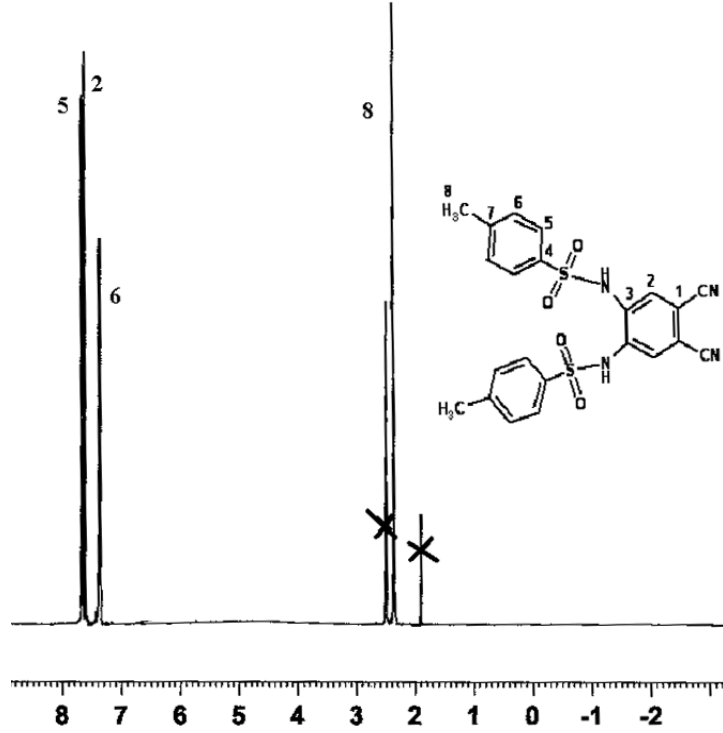
**Spektrum 7.3** 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-o-fenilendiamin (**3**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

**FT-IR Spektrumu:**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), KBr tablet: 3264 (NH simetrik gerilmesi), 3065 (aromatik CH gerilmesi), 2232 (C≡N gerilmesi), 1333 (SO<sub>2</sub> asimetrik gerilmesi), 1164 (SO<sub>2</sub> asimetrik gerilmesi) piklerinin bulunması düşünülen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 7.3).



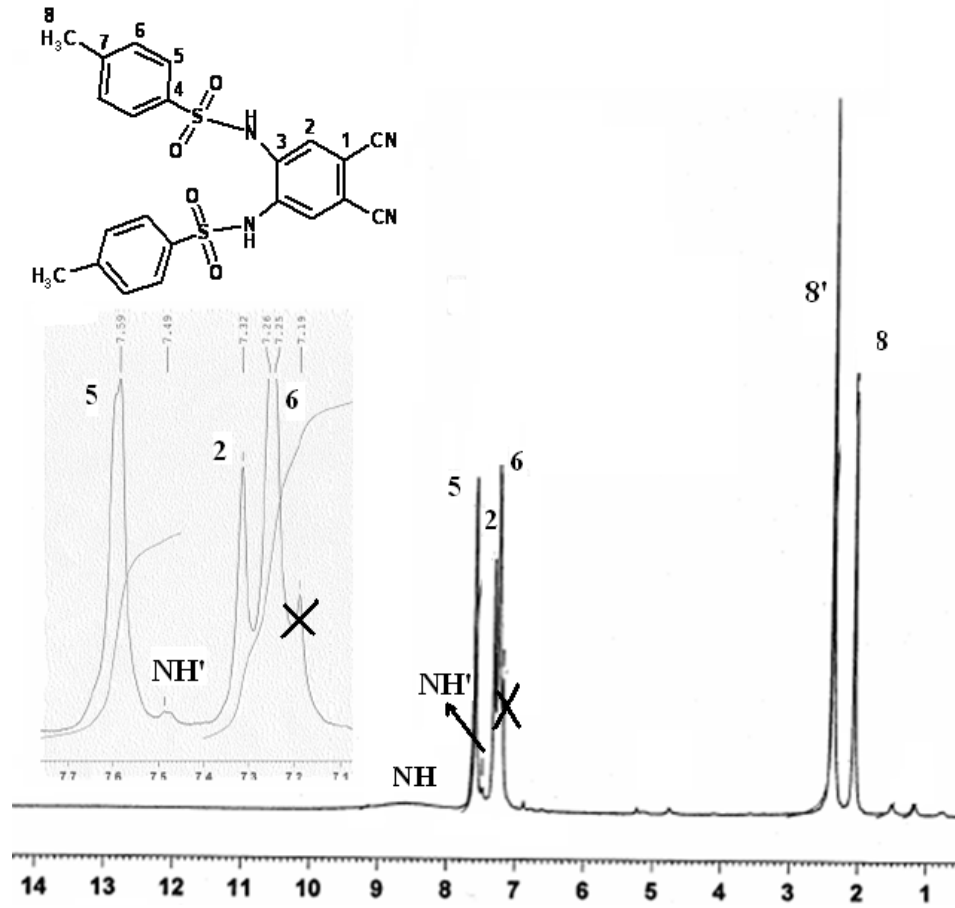
**Spektrum 7.4** 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**3**) bileşiğine ait kütle spektrumu.

**KÜTLE Spektrumu (EI) m/z (%):** 467'de  $[M]^+$  molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. Molekülden tosil gruplarının kopması ile ilgili pikler spektrum üzerinde verilmiştir (Spektrum 7.4) [Yüksel F. 2005a, Yüksel et al.,2005b].



**Spektrum 7.5** 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**3**) bileşiğinin DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

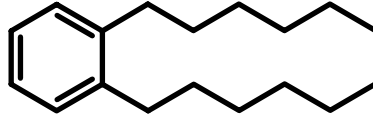
**$^1\text{H}$ -NMR Spektrumu:**  $\delta(\text{ppm})$ : Spektrum 7.5'de **3** bileşiğinin DMSO- $d_6$  içinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunu görülmektedir. 2.40 ppm'de bulunan tekli pik metil protonlarına aittir. Aromatik bölgede tosil gruplarının 5 ve 6 numaralı CH protonlarına ait iki tane ikili pik 7.40 ve 7.70 ppm'de görülmektedir. Teorik olarak; 5 numaralı protonun elektron çekici  $\text{SO}_2$  birimine yakın, 6 numaralı protonun ise elektron verici metil grubuna yakın olmasından dolayı 5'in 6'ya göre daha düşük alanda rezonansa gelmesi beklenir. Bu yüzden 7.40 ppm'de görülen sinyalin 6 numaralı protona, 7.70 ppm'deki sinyalin ise 5 numaralı protona ait olduğu söylenebilir. 7.55 ppm'deki diğer aromatik CH sinyali ise 2 numaralı protona aittir. NH protonuna ait sinyal gözlenmemiştir. Piklerin integral değerleri proton sayısı ile orantılıdır.



**Spektrum 7.6** 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (3) bileşiğinin CDCl<sub>3</sub>-d içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

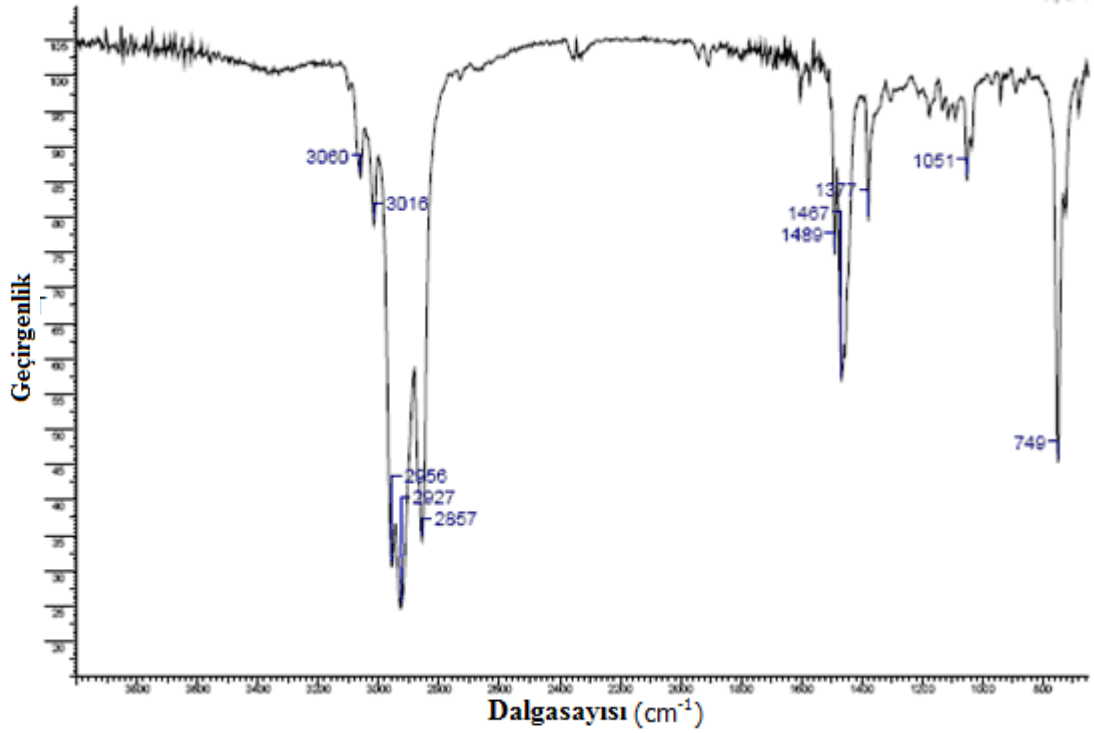
Bu bileşiğin CDCl<sub>3</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda ise (Spektrum 7.6) CH<sub>3</sub> protonlarına ait 2.06 ve 2.37 ppm'de iki adet pik görülmektedir. Ayrıca, 7.5 ve 8.5 ppm'de iki tekli pik ise NH protonuna aittir. İki NH sinyalinin çıkması bileşiğin kloroform içinde bir NH üzerinden molekül içi hidrojen bağı yapması olarak tahmin edilmiştir. Hidrojen bağı yapan NH, serbest NH' a göre daha düşük alanda çıkmıştır. Molekül içi hidrojen bağı yapılabilmesi için en uygun duruş iki tosil grubundan birisinin disiyanobenzen halkasıyla aynı düzlemde iken diğerinin açıyla durması sonucu elde edilmektedir. Bu durumda ise iki tosil grubuna ait metil protonları benzen halkasının manyetik anizotropisinden farklı olarak etkilendikleri için iki ayrı sinyal olarak rezonansa gelmektedirler. Aromatik bölgede ise 2 numaralı protona ait tekli pik 7.32 ppm'de 5 ve 6 numaralı protonlara ait ikili pikler ise sırasıyla 7.60 ve 7.25 ppm'de görülmektedir [Yüksel F. 2005a].

#### 7.1.4. 1,2-Dihekzil-benzen (4) Bileşiği



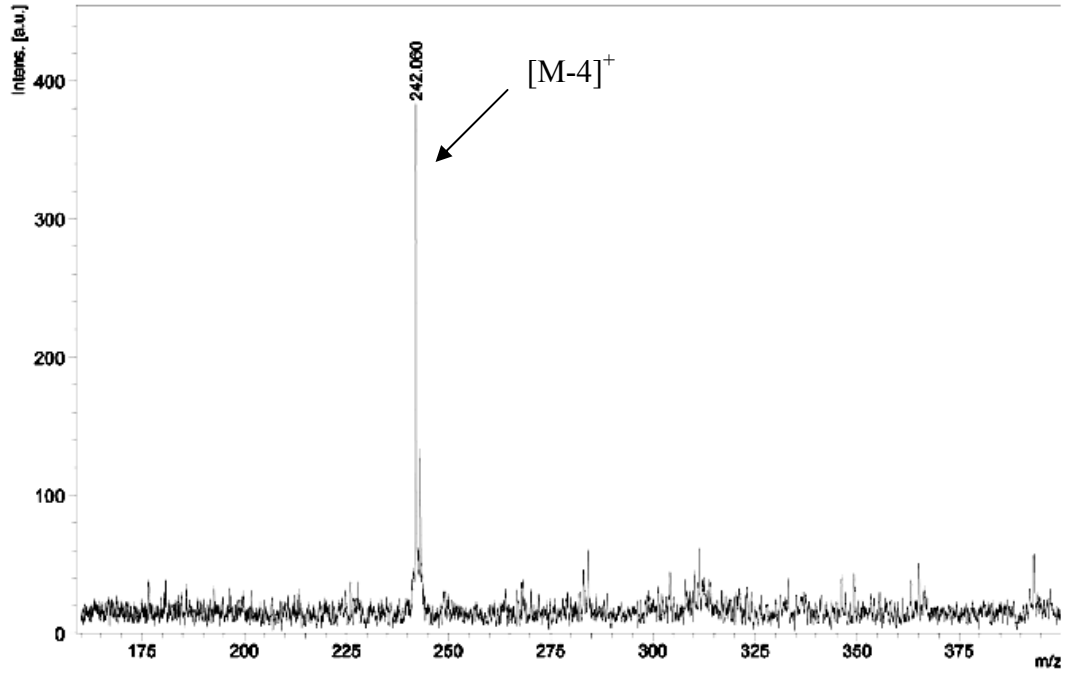
4

1,2-Dihekzil-benzen (4) bileşiğinin kaynama noktası 95-100 °C (1.5 mbar)'dır. Bu bileşiğin, FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



**Spektrum 7.7** 1,2-Dihekzil-benzen (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

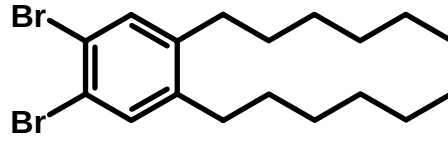
**FT-IR Spektrumu**:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 3060, 3016 (aromatik CH gerilmesi), 2956, 2927, 2857 (alifatik CH gerilmesi), 1467 (C=C gerilmesi), piklerinin bulunması düşünölen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 7.7).



**Spektrum 7.8** 1,2-Diethylbenzen (4) bileşığının kütle spektrumu.

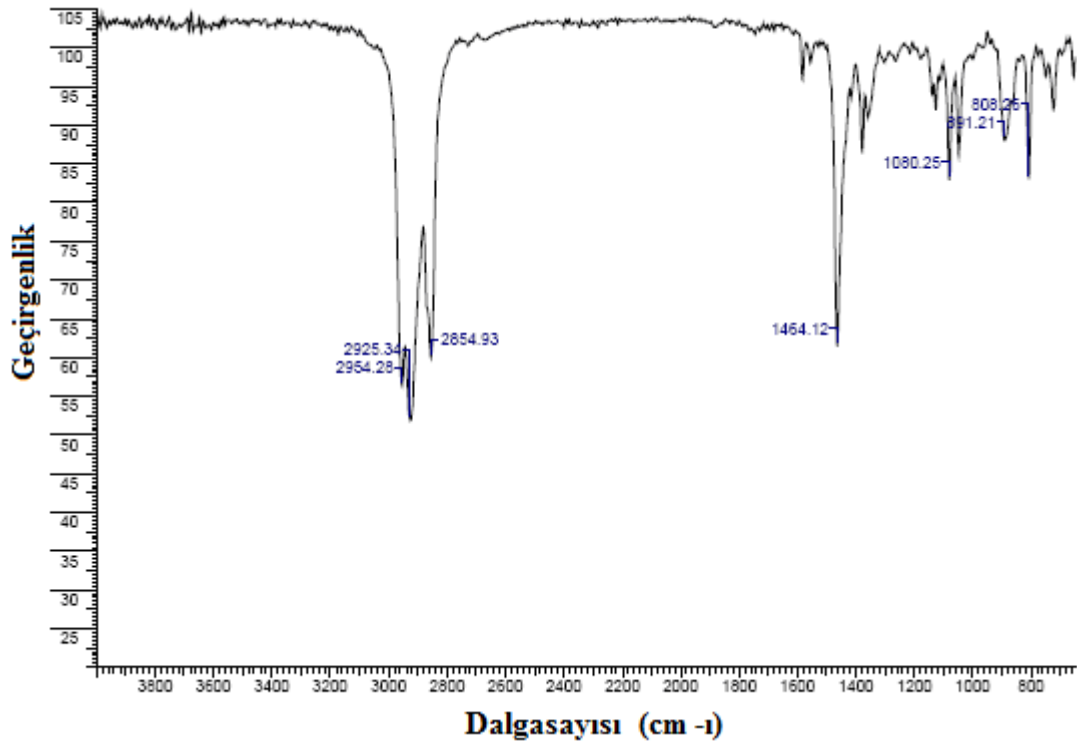
**KÜTLE Spektrumu (MALDI) m/z (%):** 242'de  $[M-4]^+$  iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Spektrum 7.8).

### 7.1.5. 4,5-Dibromo-1,2-dihekzilbenzen (5) Bileşiği



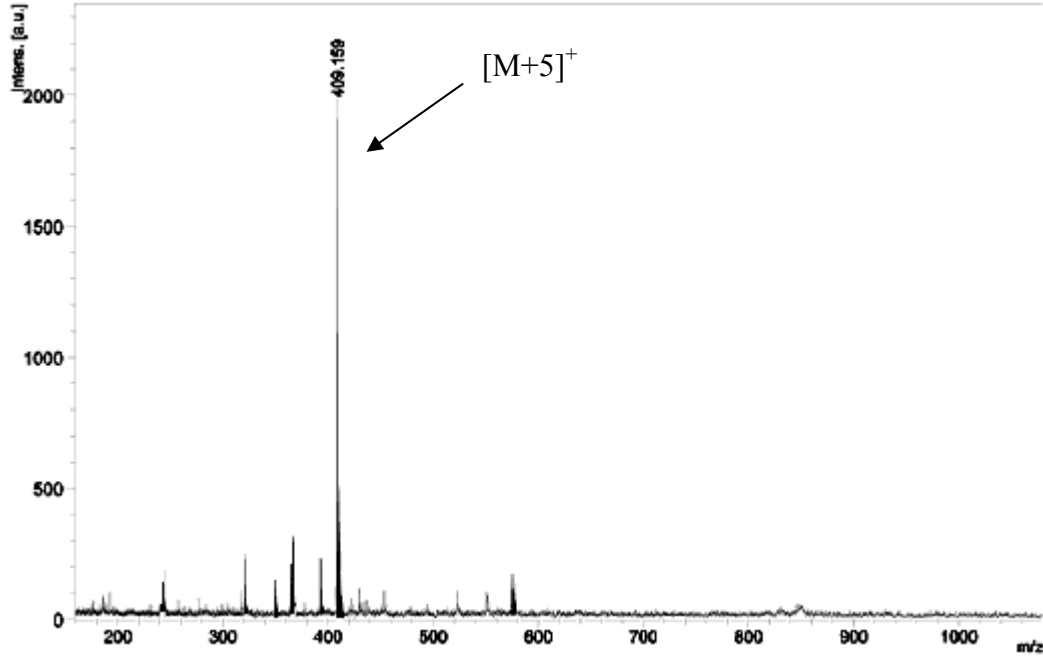
5

4,5-Dibromo-1,2-dihekzilbenzen (5) bileşiğinin erime noktası -30 °C'dir. Bu bileşiğin, FT-IR Spektrofotometresi, Kütle spektrometresi ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aŗađıda verilmiŗtir.



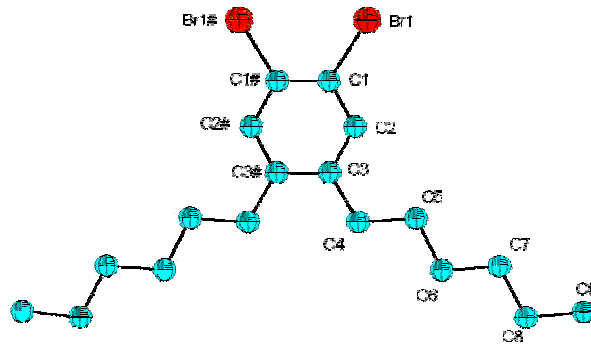
**Spektrum 7.9** 4,5-Dibromo-1,2-dihekzilbenzen (5) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

**FT-IR Spektrumu** :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>); 2954, 2925, 2854 (alifatik CH gerilmesi), 1464, 1378, 1127, 891, 723 piklerinin bulunması d ŗ  n  len yapıyı desteklemektedir (Spektrum 7.9).



**Spektrum 7.10** 4,5-Dibromo-1,2-diheksilbenzen (**5**) bileşiğinin kütle spektrumu.

**KÜTLE Spektrumu (MALDI) m/z (%):** 409'da  $[M+5]^+$  molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Spektrum 7.10).

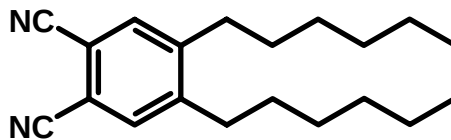


**X-Işını Kırınımı Ölçümü:** Analizden elde edilen veriler öngörülen yapıyı desteklemektedir.

**Tablo 7.4** 5 Nuralı Bileşimin Tek Kristal X-ışını Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler.

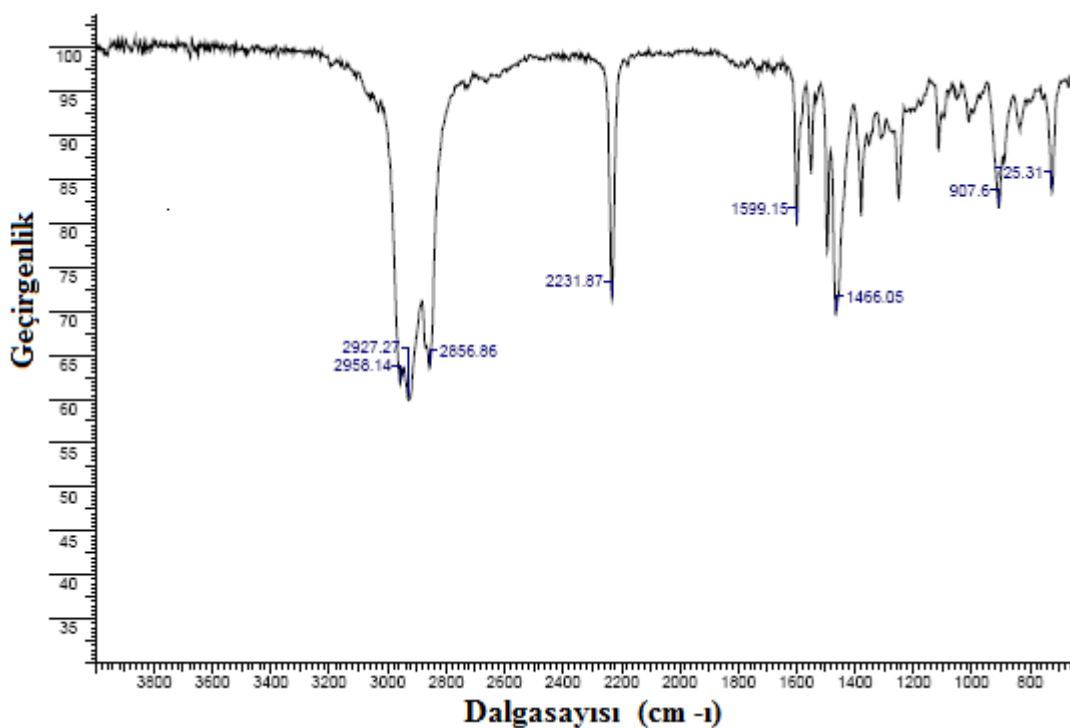
|                                               |                    |
|-----------------------------------------------|--------------------|
| <b>Kapalı formülü</b>                         | $C_{18}H_{28}Br_2$ |
| <b>Fw</b>                                     | 404.22             |
| <b>T (K)</b>                                  | 120(2)             |
| <b>Kristal Sistemi</b>                        | Monoklinik         |
| <b>Uzay Grubu</b>                             | $C2/c$             |
| <b>a (Å)</b>                                  | 10.15650(10)       |
| <b>b (Å)</b>                                  | 9.48860(10)        |
| <b>c (Å)</b>                                  | 18.7689(2)         |
| <b>Reflection unique</b>                      | 1596               |
| <b>Parametre</b>                              | 92                 |
| <b>R<sub>int</sub> (merging R value)</b>      | 0.0177             |
| <b><math>\theta_{max}</math>(°)</b>           | 25.12              |
| <b><math>T_{min}/T_{max}</math></b>           | 0.4770/0.7163      |
| <b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>    | 1.067              |
| <b>R [<math>F^2 &gt; 2\sigma(F^2)</math>]</b> | 0.0140             |
| <b>wR</b>                                     | 0.0379             |

### 7.1.6. 4,5-Dihekzilftalonitril (6) Bileşiği



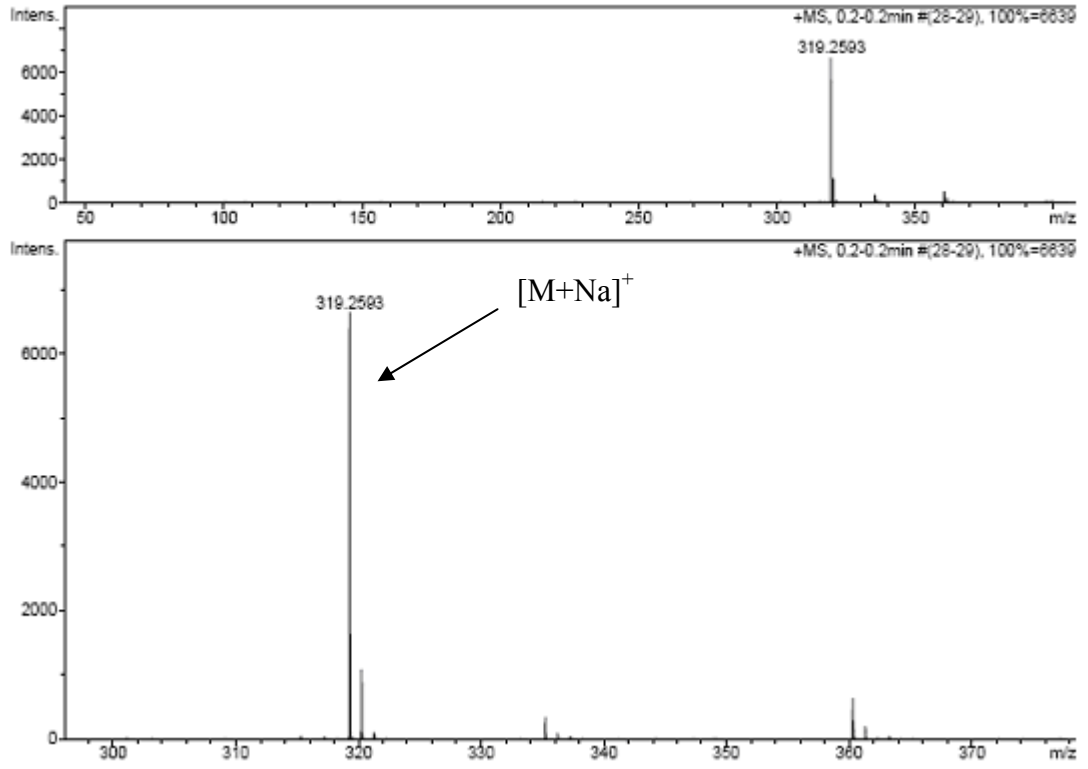
6

4,5-Dihekzilftalonitril (6) bileşiğinin kapalı formülü  $C_{20}H_{28}N_2$ ’ dir. Bu bileşiğin, FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi ve  $^1H$  NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değeriendirilmesi aşığıda verilmiştir.



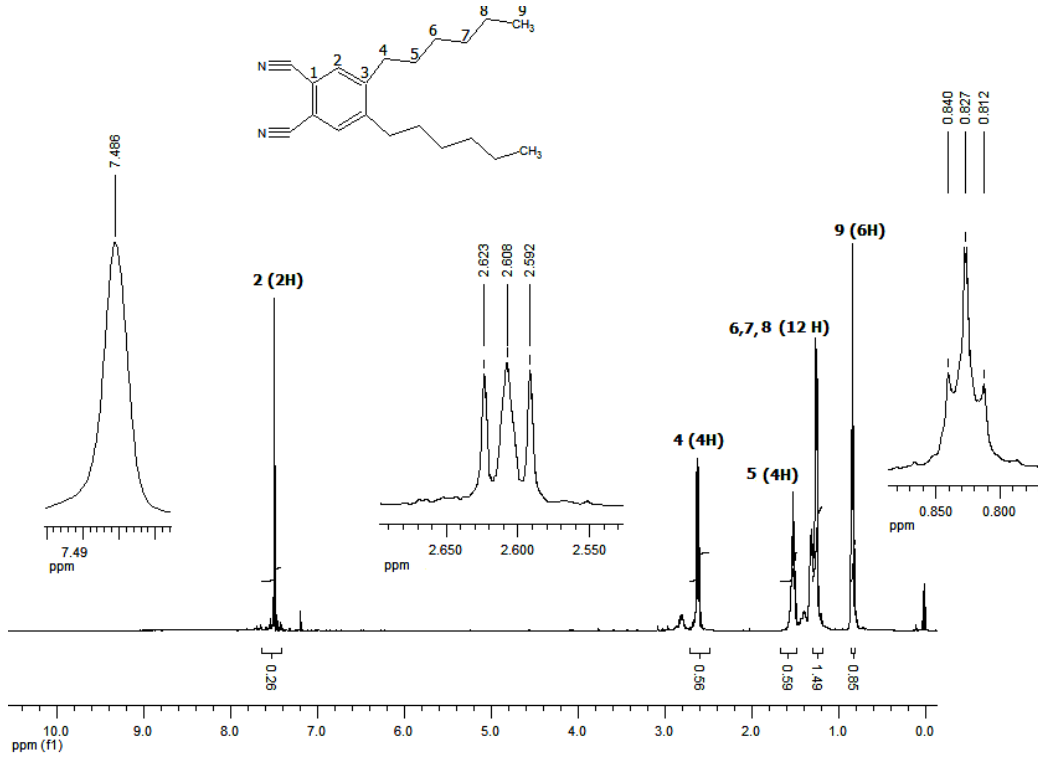
**Spektrum 7.11** 4,5-Dihekzilftalonitril (6) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

**FT-IR Spektrumu** :  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ), 2956, 2927, 2856 (alifatik CH gerilmesi), 2231 ( $C\equiv N$  gerilmesi), 1599 ( $C=C$  gerilmesi) piklerinin bulunması düşünölen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 7.11).



**Spektrum 7.12** 4,5-Dihekzilftalonitril (**6**) bileşığının kütle spektrumu.

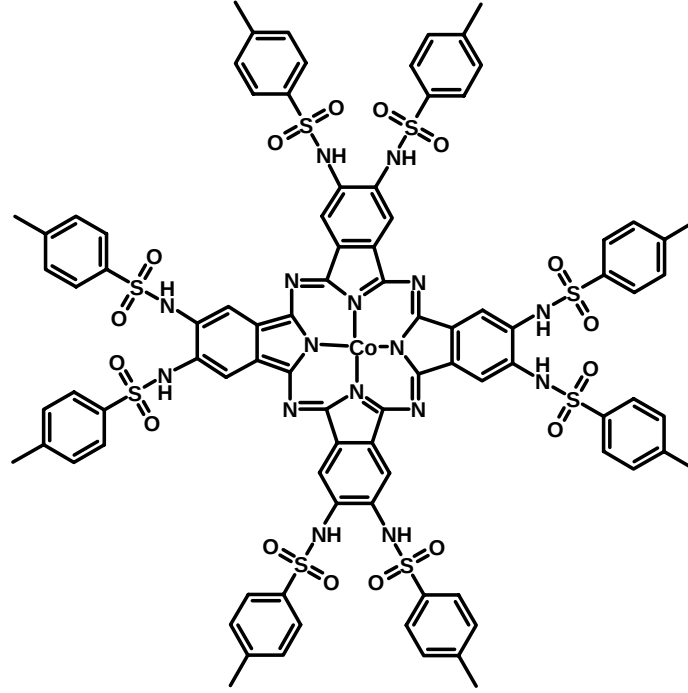
**KÜTLE Spektrumu (ES/ MS)  $m/z$  (%):** 319'da  $[M+Na]^+$  molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Spektrum 7.12).



**Spektrum 7.13** 4,5-Dihekzilftalonitril (**6**) bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

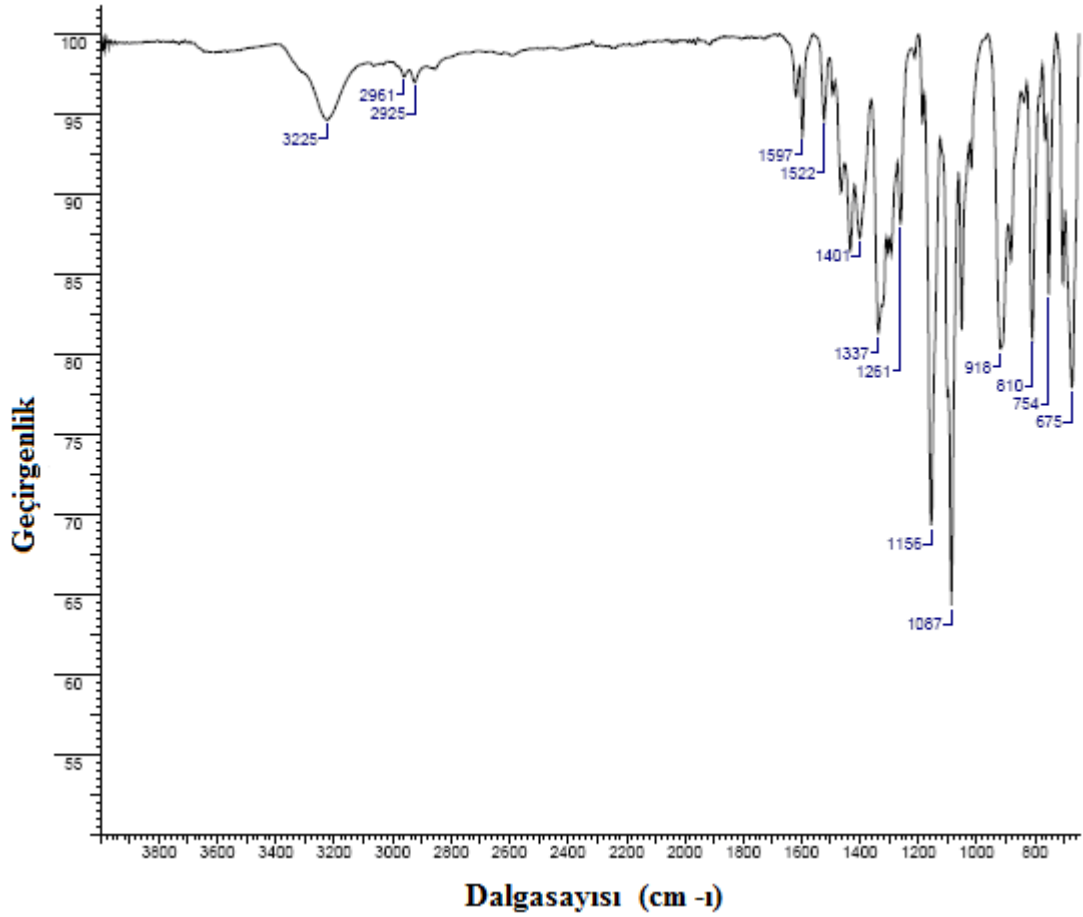
**$^1\text{H}$ -NMR Spektrumu:**  $\delta(\text{ppm})$ : Spektrum 7.13’de **6** bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$  içinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunu görülmektedir. 0.84, 0.82 ve 0.81 ppm’de bulunan üçlü pik metil (9) protonlarına aittir. 7.4 ppm’de bulunan tekli pik 2 numaralı aromatik CH protonuna aittir. 1.24, 1.25 ve 1.26 ppm’de bulunan üçlü pik 6,7,8 numaralı  $\text{CH}_2$  protonlarına aittir. 1.5 ppm’de bulunan çoklu pik 5 numaralı  $\text{CH}_2$  protonlarına aittir. 2.59, 2.60 ve 2.62 de bulunan üçlü pik 4 numaralı  $\text{CH}_2$  protonlarına aittir. Piklerin integral değerleri proton sayısı ile orantılıdır.

### 7.1.7. *Okta*-Tosilamido Ftalosiyaninato Kobalt (II) (**8**) Bileşiği



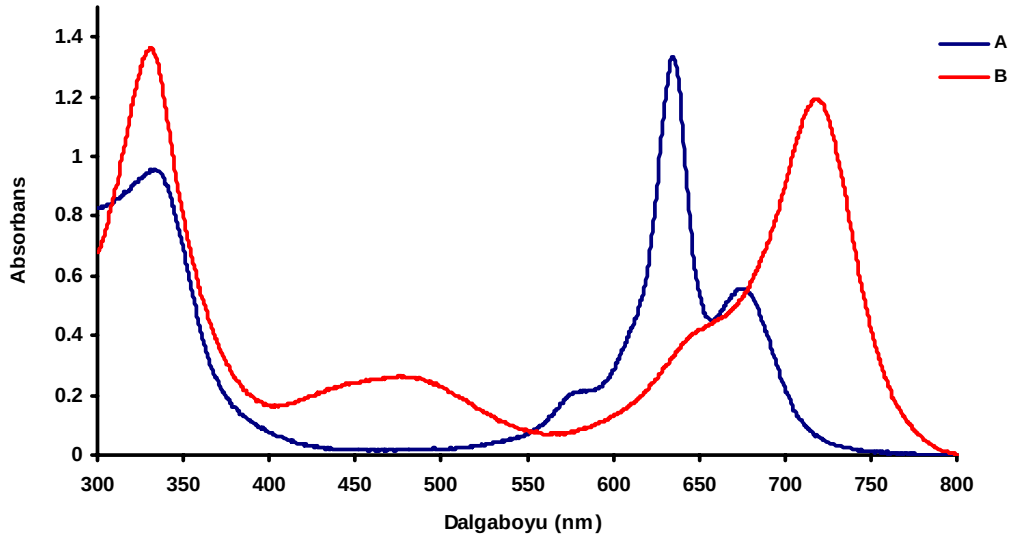
**8**

$\text{CoCl}_2$  ve kuvvetli baz varlığında dinitril bileşiğinin (**3**) kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenen **8** bileşiğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



**Spektrum 7.14** *Okta*-Tosilamido ftalosiyanimato kobalt (II) (**8**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

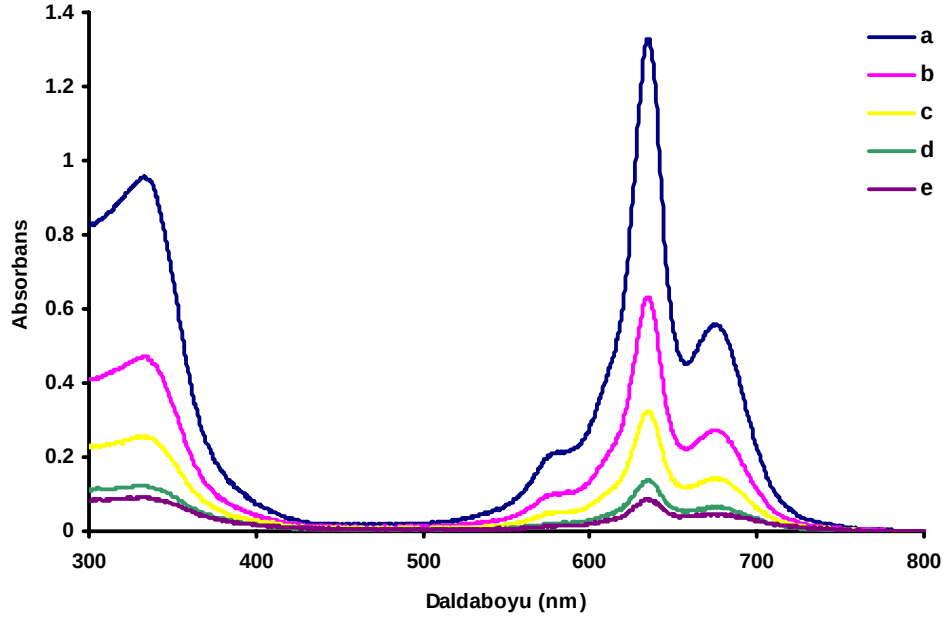
**FT-IR Spektrumu** :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), KBr tablet: 3225 (NH gerilmesi), 2961, 2925 (alifatik CH gerilmesi), 1337 (SO<sub>2</sub> asimetrik gerilmesi), 1156 (SO<sub>2</sub> asimetrik gerilmesi) piklerinin bulunması düşünülen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 7.14).



**Spektrum 7.15** Okta-tosilamido ftalosiyanimato kobalt (II) (**8**) bileşiğinin  $1.10^{-5}$ M konsantrasyonda alınan UV-Vis. spektrumu. (A: Kloroform, B: Kloroform+Triton x-100)

**UV-Vis. Spektrumu:  $\lambda_{max}/nm$ :** Okta-tosilamido ftalosiyanimato kobalt (II) (**8**) bileşiğinin kloroform içinde  $6 \times 10^{-6}$ M farklı konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis. spektrumunda Q bandı 672 ve 634 nm’de B bandı ise 330 nm’de gözlenmiştir. 672 nm’deki Q bandının monomere, 634 nm’de ki Q bandının ise agregasyona ait olduğu düşünülmüştür (Spektrum 7.15-A). **8** bileşiğinin kloroform çözeltisine kromofor maddenin (Triton x-100) eklenmesi ile agregasyonun yok olması ve metalli ftalosiyanimatlara özgü UV. Vis. spektrumunun elde edilmesi ile bu düşünce doğrulanmıştır (Spektrum 7. 15-B)

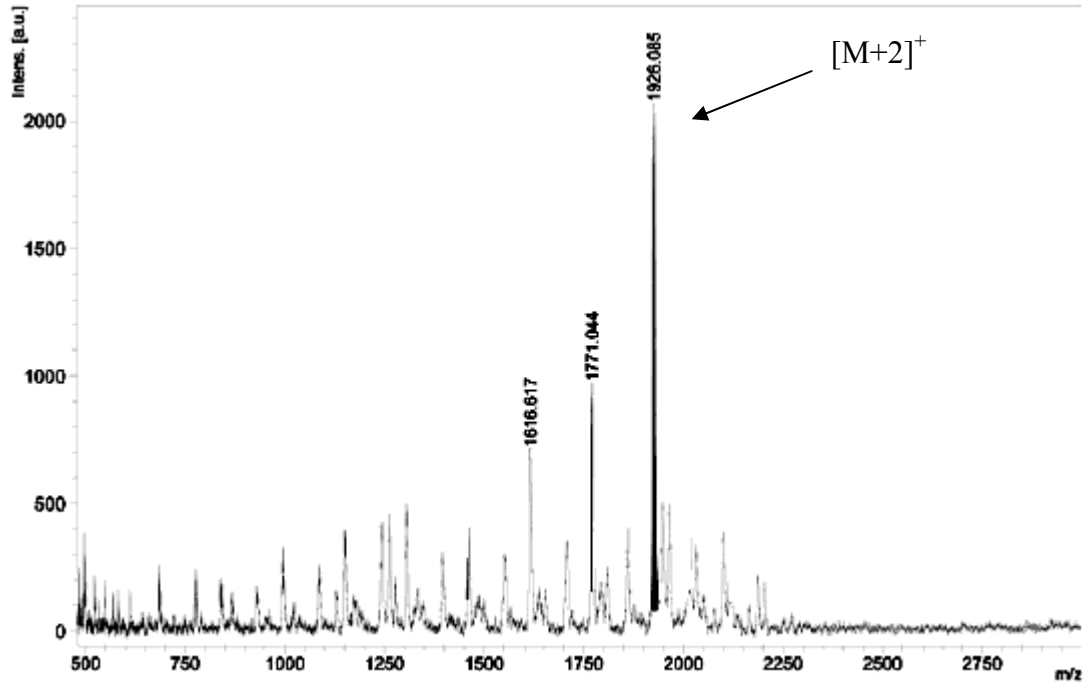
Bileşiğin kloroform içinde agregasyonun konsantrasyonla ilişkisini incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlardaki kloroform çözeltilerinin UV. Vis spektrumları alınmıştır. Şekil 7.16’da da görüldüğü gibi konsantrasyonun düşmesi ile monomere ve agregasyona ait iki Q bandının da şiddeti orantılı olarak düşmektedir. Bu durum agregasyonun konsantrasyona bağlı olmadığını göstermektedir. Farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis. ölçümlerinde gözlenen dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ve ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) Tablo 7.5.’te verilmiştir.



**Spektrum 7.16** *Okta*-tosilamido ftalosiyeninato kobalt (II) (**8**) bileşiğinin farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis. spektrumu. (a:  $1 \times 10^{-5} \text{M}$ , b:  $5 \times 10^{-6} \text{M}$ , c:  $2.5 \times 10^{-6} \text{M}$ , d:  $1 \times 10^{-6} \text{M}$ , e:  $5 \times 10^{-7} \text{M}$ )

**Tablo 7.5** **8** Numaralı Bileşiğe ait UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ve Ekstinksiyon katsayıları ( $\epsilon$ ).

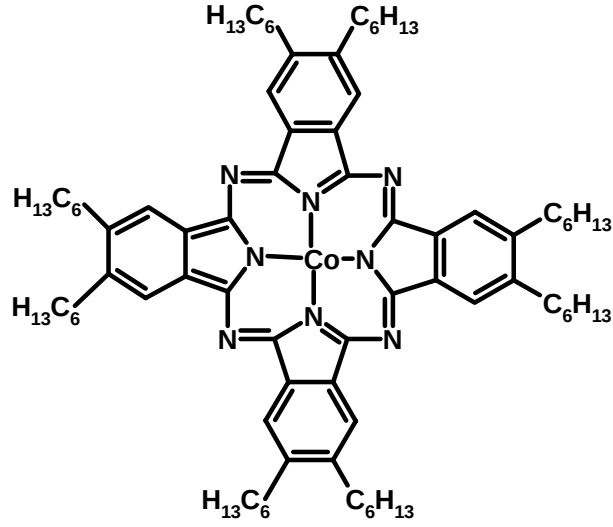
| Konsantrasyon                                         | $\lambda_{\text{max}}$ (nm) | $\epsilon$ ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). $10^5$ |
|-------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------|
| $1 \times 10^{-5} \text{M}$                           | 634                         | 1.3242                                                     |
|                                                       | 672                         | 0.5466                                                     |
|                                                       | 330                         | 0.9497                                                     |
| $5 \times 10^{-6} \text{M}$                           | 633                         | 1.2366                                                     |
|                                                       | 672                         | 0.5384                                                     |
|                                                       | 329                         | 0.9294                                                     |
| $2.5 \times 10^{-6} \text{M}$                         | 632                         | 1.2300                                                     |
|                                                       | 673                         | 0.5716                                                     |
|                                                       | 331                         | 1.0232                                                     |
| $1 \times 10^{-6} \text{M}$                           | 631                         | 1.2440                                                     |
|                                                       | 674                         | 0.6440                                                     |
|                                                       | 328                         | 1.2360                                                     |
| $5 \times 10^{-7} \text{M}$                           | 631                         | 1.6100                                                     |
|                                                       | 672                         | 0.8600                                                     |
|                                                       | 329                         | 1.7900                                                     |
| $(1 \times 10^{-5} \text{M}) + (\text{Triton x-100})$ | 716                         | 1.1814                                                     |
|                                                       | 647                         | 0.4047                                                     |
|                                                       | 328                         | 1.3496                                                     |



**Spektrum 7.17** *Okta-tosilamido ftalosiyanimato kobalt (II) (8)* bileşığının kütle spektrumu.

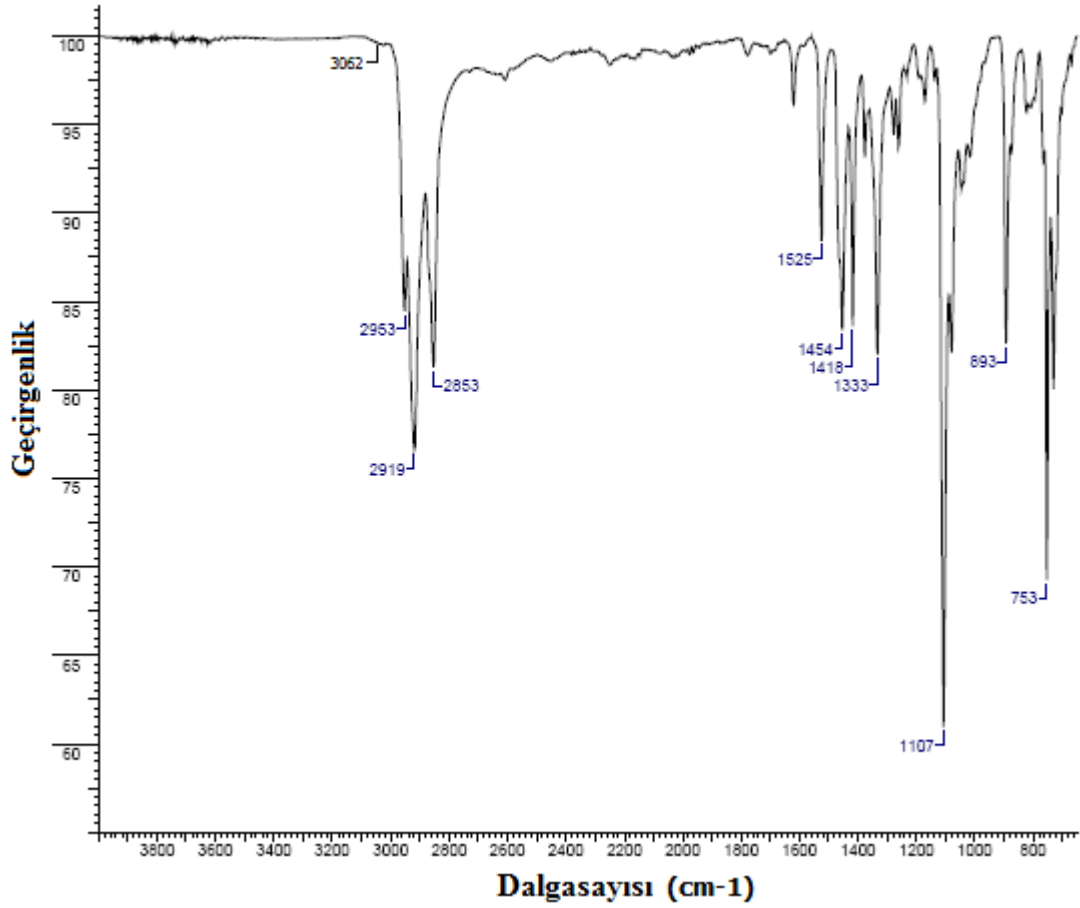
**KÜTLE Spektrumu (MALDI) m/z (%):** 1926'da  $[M+2]^+$  molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenilen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Spektrum 7.17).

### 7.1.8. *Okta*-(hekzil) Ftalosiyanimato Kobalt (II) (9) Bileşiğı



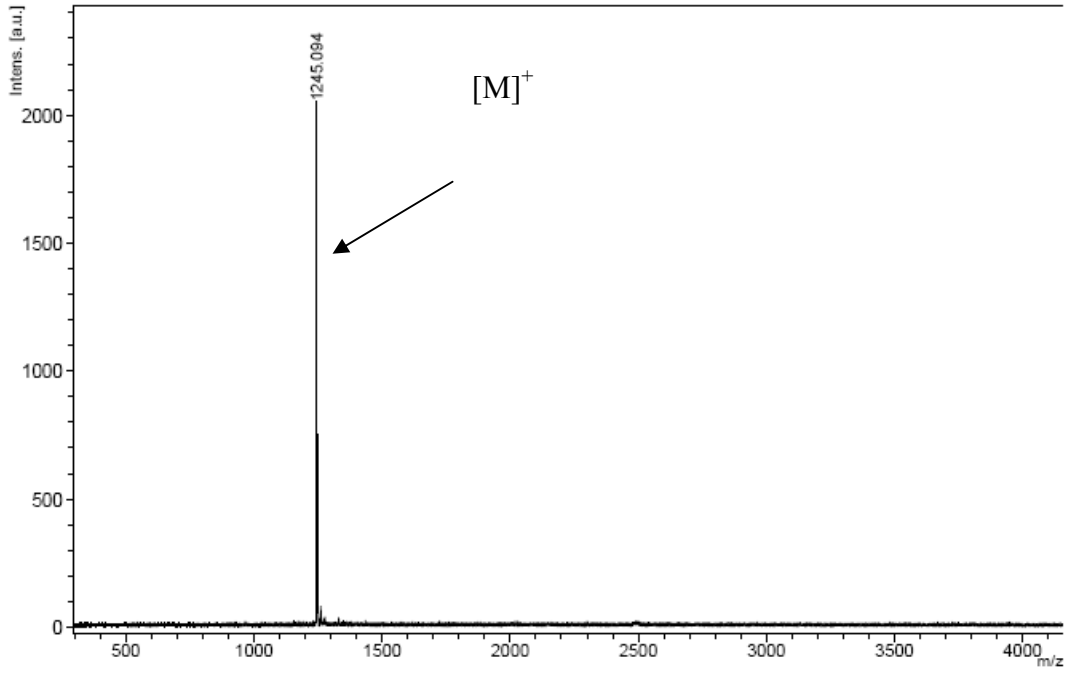
9

$\text{CoCl}_2$  ve kuvvetli baz varlığında dinitril bileşiğinin (6) kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenen 9 bileşiğinin FT-IR spektrofotometresi ve kütle spektrofotometresi ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



**Spektrum 7.18** *Okta*-(hekzil) ftalosiyanimato kobalt (II) (**9**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

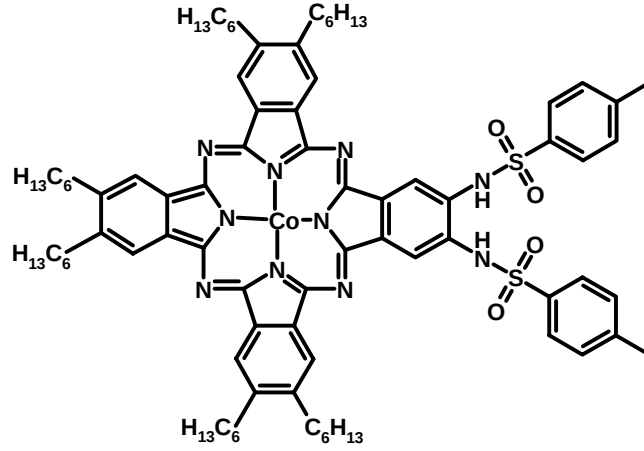
***FT-IR Spektrumu*** :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), KBr tablet: 3062 (aromatik CH gerilmesi), 2953, 2919, 2853 (alifatik CH gerilmesi), 1454, 1418, 1333 piklerinin bulunması düşünülen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 7.18).



**Spektrum 7.19** *Okta*-(hekzil) ftalosiyaninato kobalt (II) (**9**) bileşığının kütle spektrumu.

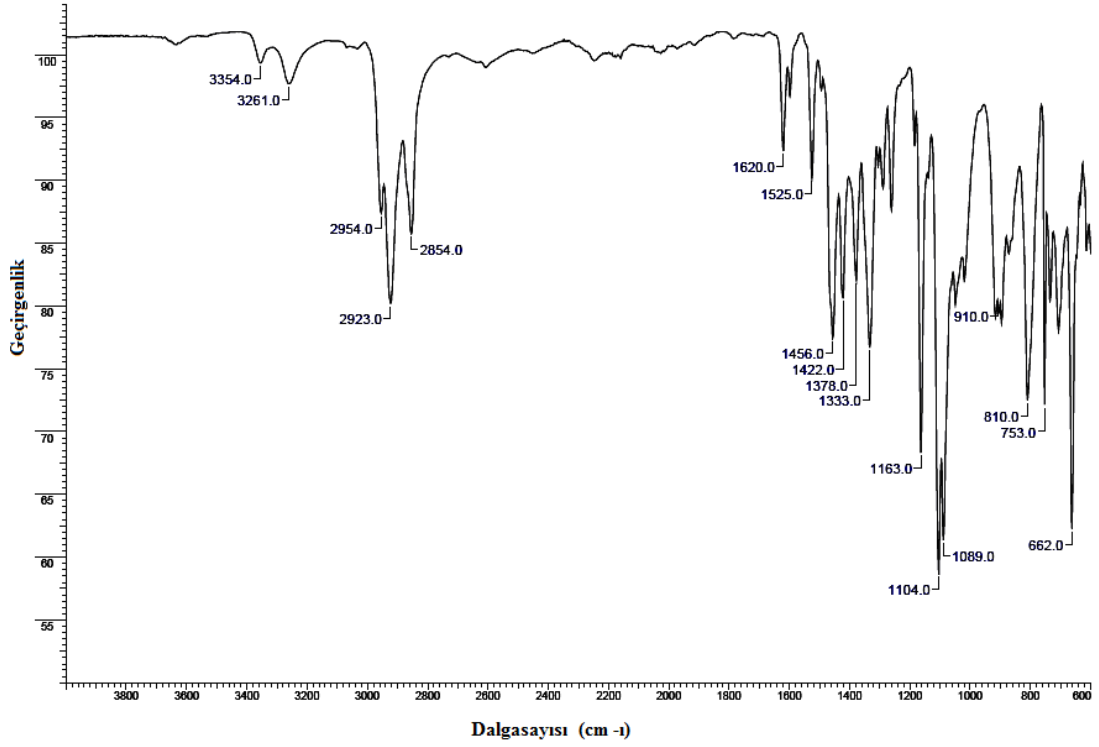
**KÜTLE Spektrumu (MALDI) m/z (%):** 1245'da  $[M]^+$  molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Spektrum 7.19).

**7.1.9. 2,3- bis(tosilamido)- 9,10,16,17,23,24- hekza(hekzil) Ftalosiyanimato Kobalt(II) (10) Bileşiği**



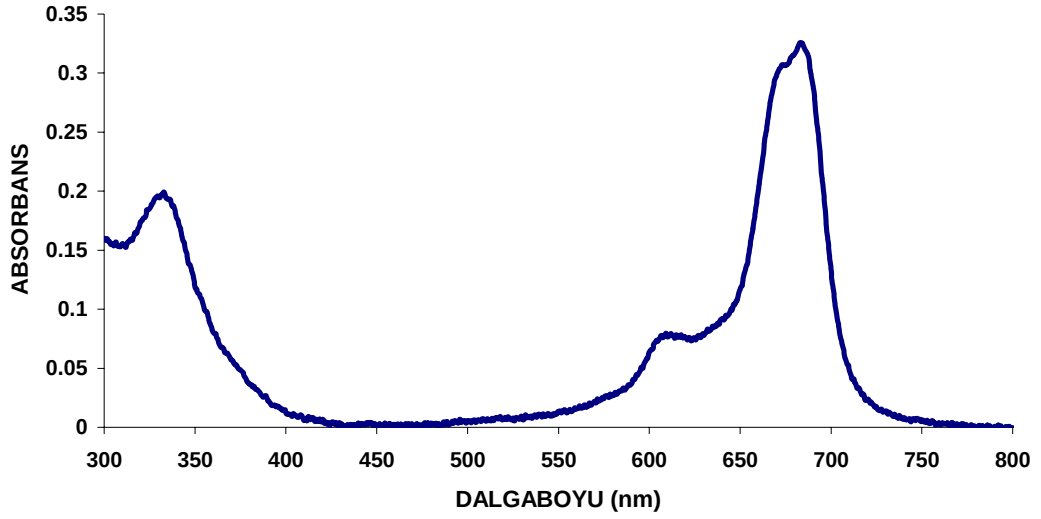
**10**

$\text{CoCl}_2$  ve kuvvetli baz varlığında dinitril bileşikleri (**3**, **6**) kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenen **10** bileşiğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi ve UV-Vis. spektrofotometresi ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



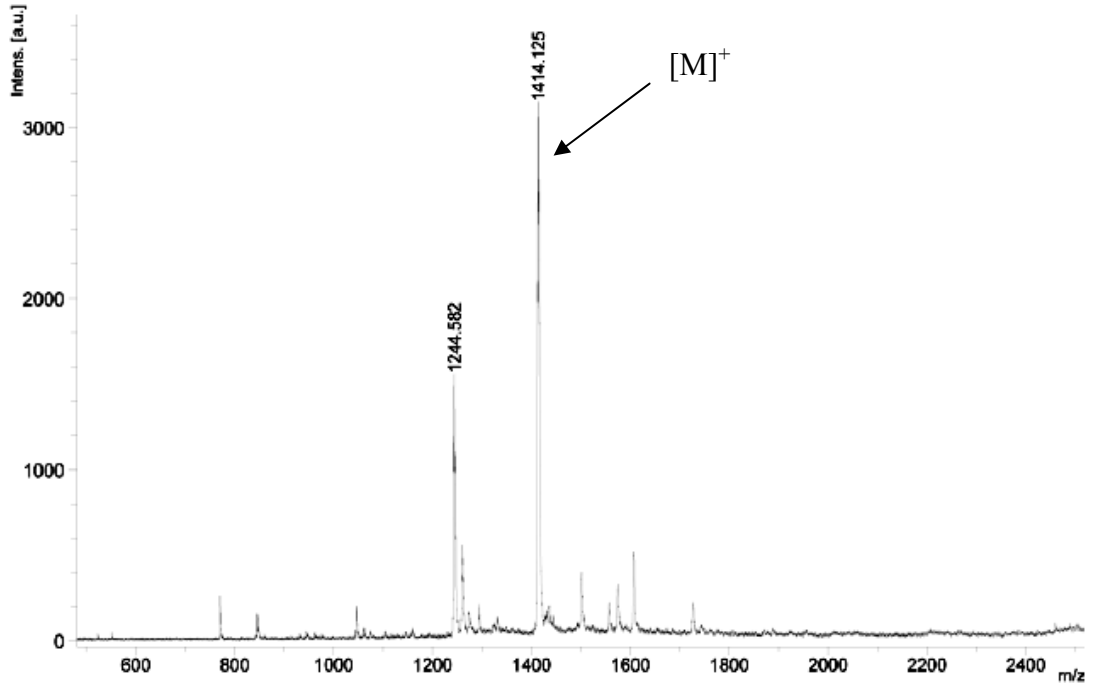
**Spektrum 7.20** 2,3- Bis(tosilamido)- 9,10,16,17,23,24- hekza(hekzil) ftalosiyanimato kobalt(II) (**10**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

**FT-IR Spektrumu** :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), KBr tablet: 3354, 3261 (NH gerilmesi), 2954, 2923, 2854 (alifatik CH gerilmesi), 1333 ve 1163 ( $\text{SO}_2$  asimetrik gerilmesi piklerinin bulunması önerilen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 7.20).



**Spektrum 7.21** 2,3-bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24-hekza(hekzil) ftalosiyanimato kobalt(II) (**10**) UV-Vis. spektrumu.

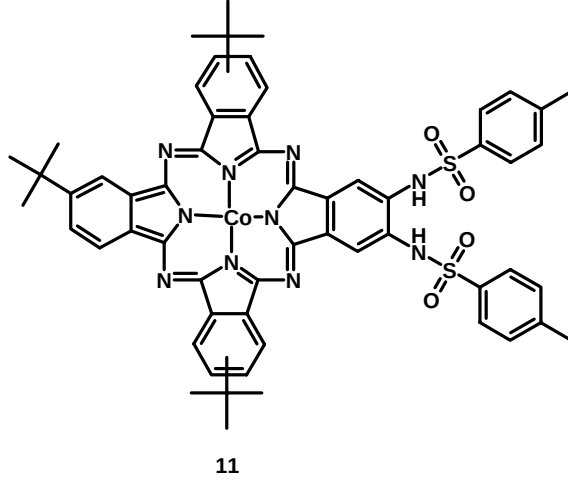
**UV-Vis. Spektrumu:  $\lambda_{max}/nm$ :** **10** bileşiği için kloroform içerisinde  $6 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis. spektrumunda (spektrum 7.21) gözlenen dalga boyu değeri ( $\lambda_{max}$ ) 683 nm'dir. Q bandında 672 nm'de gözlenen omuzun ise **10** bileşiğinin saf olmamasından ve içinde bir miktar da **9** no'lu simetrik ftalosiyanın bileşiğinden bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



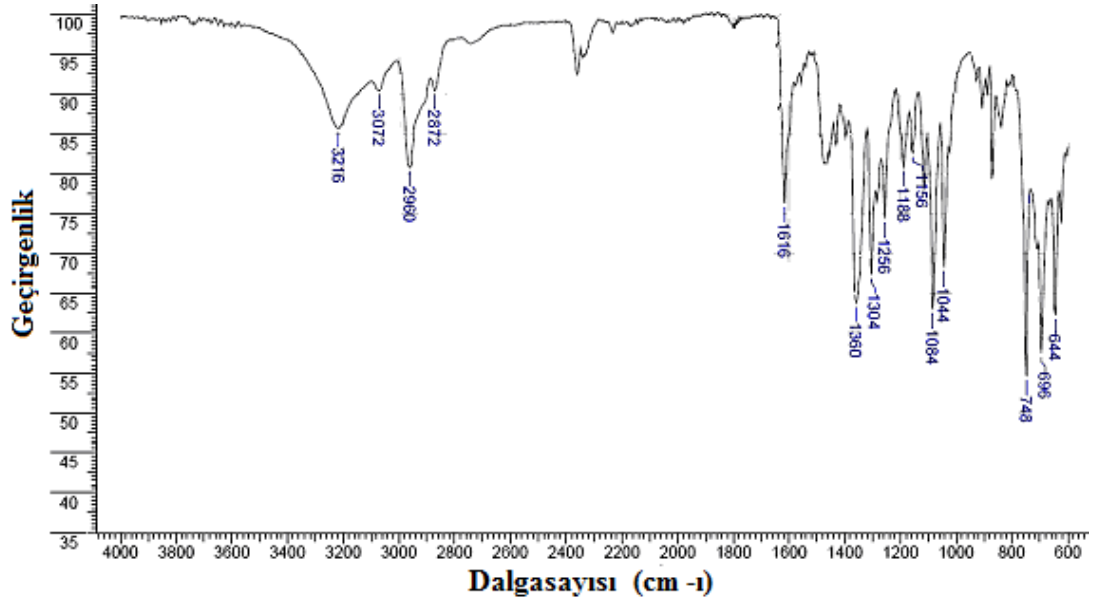
**Spektrum 7.22** 2,3- bis(tosilamido)- 9,10,16,17,23,24- hekza(hekzil) ftalosiyanimato kobalt(II) (**10**) bileşığının kütle spektrumu.

**KÜTLE Spektrumu (MALDI) m/z (%):** **10** bileşığıne ait kütle spektrumunda 1414'de [M]<sup>+</sup> molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen A<sub>3</sub>B tipi asimetrik ftalosiyaninin oluştuğunu göstermektedir (Spektrum 7.22). Fakat 1244'te görülen **9** no'lu simetrik ftalosiyanin bileşığıne ait molekül iyon pikinin gözlenmesi **10** bileşığının saf olmadığını göstermektedir.

**7.1.10. 2,3-Bis(Tosilamido)-tri(*t*-butil) Ftalosiyaninato Kobalt(II)  
(11) Bileşiği**

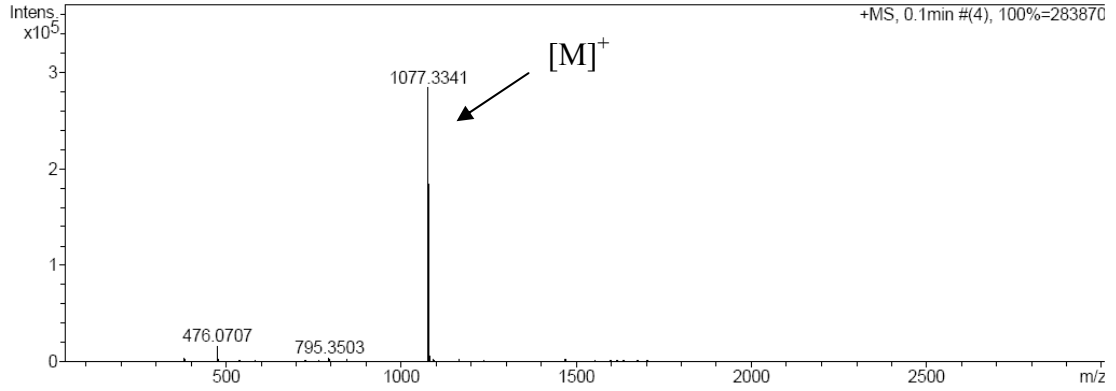


CoCl<sub>2</sub> ve kuvvetli baz varlığında dinitril bileşiklerinin (**3** ve **7**) kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenen **11** bileşiğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi ve UV-Vis. spektrofotometresi ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



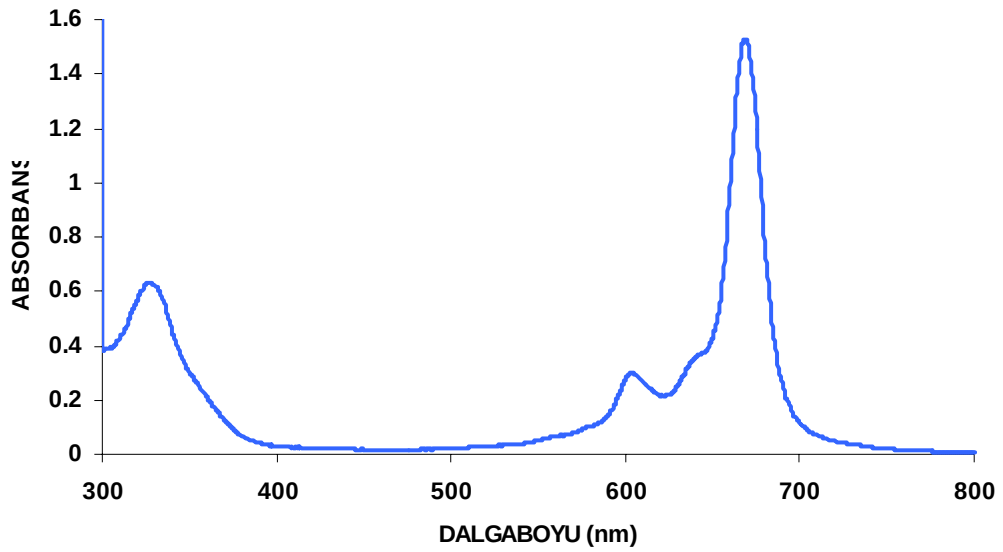
**Spektrum 7.23** 2,3-Bis(tosilamido)-tri(*t*-butil) ftalosiyanimato kobalt(II) (11) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

**FT-IR Spektrumu** :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3216 (NH gerilmesi), 3072 (aromatik CH gerilmesi), 2960, 2872 (alifatik CH gerilmesi), 1616 (C=N gerilmesi), 1084 ( $\text{SO}_2$  gerilmesi), 1360 ( $\text{SO}_2$  eğilmesi) piklerinin bulunması düşünülen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 7.23).



**Spektrum 7.24** 2,3-Bis(tosilamido)-tri(*t*-butil) ftalosiyanimato kobalt(II) (**11**) bileşığının kütle spektrumu.

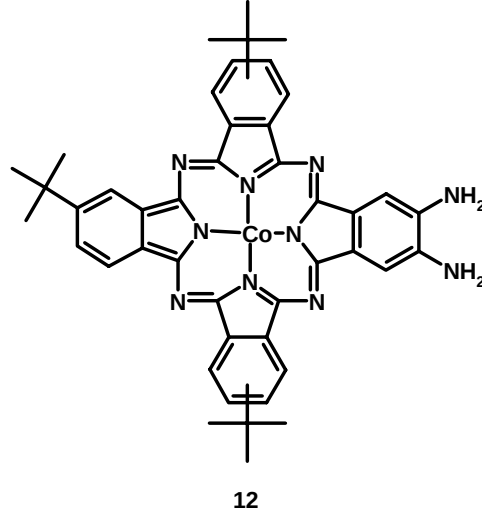
**KÜTLE Spektrumu (ES-MS) m/z (%):** 1077 'de [M]<sup>+</sup> molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Spektrum 7.24)



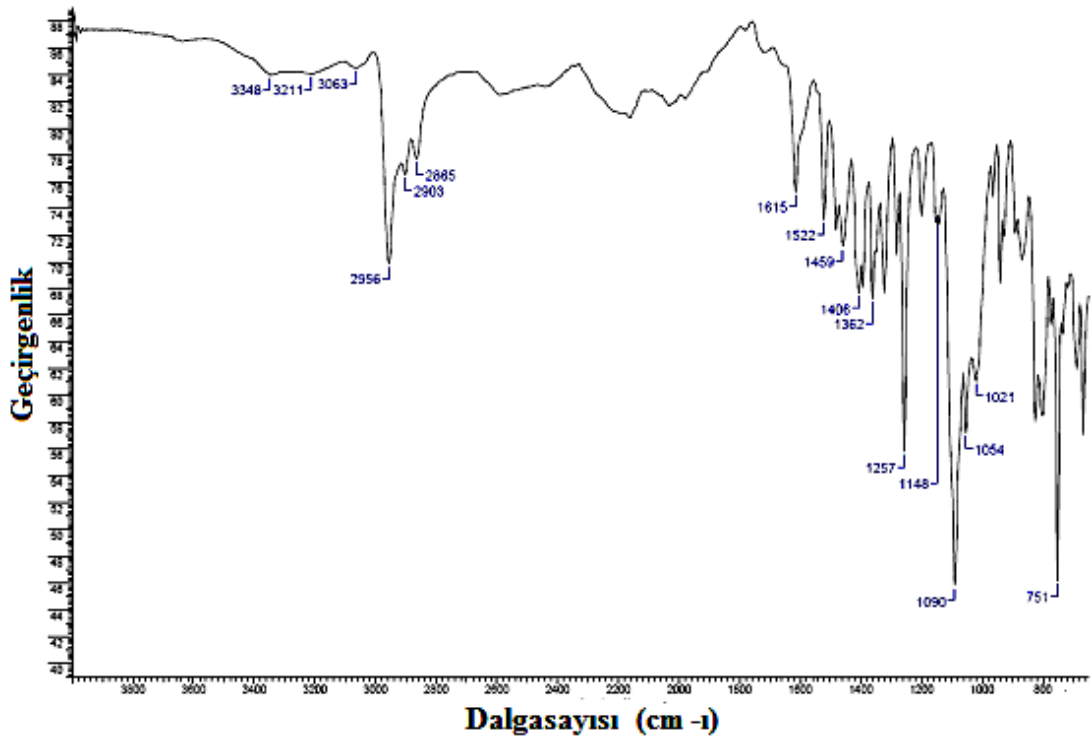
**Spektrum 7.25** 2,3-Bis(tosilamido)-tri(*t*-butil) ftalosiyanimato kobalt(II) (**11**) bileşığının UV-Vis. spektrumu.

**UV-Vis. Spektrumu:  $\lambda_{max}/nm$ :** **11** bileşığı için kloroform içerisinde  $6 \times 10^{-6}$  M Konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis. spektrumunda (Spektrum 7.25) gözlenen maksimum dalga boyu değeri ( $\lambda_{max}$ ) 674 nm'dir.

### 7.1.11. 2,3-Bis(amino)- tri(*t*-butil) Ftalosiyanimato Kobalt (II) (12) Bileşiği

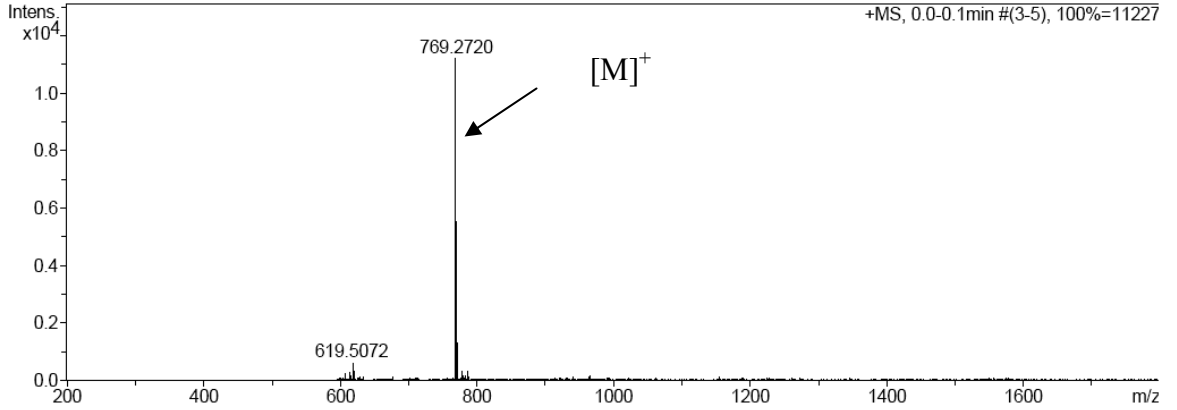


2,3- Bis(tosilamido)- tri(*t*-butil) ftalosiyanimato kobalt(II) (**11**) bileşiğinin kuvvetli asit (% 90 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) varlığında yapılan detosilasyon işleminden sonra alınan FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi ve UV-Vis. ölçümlerinden elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



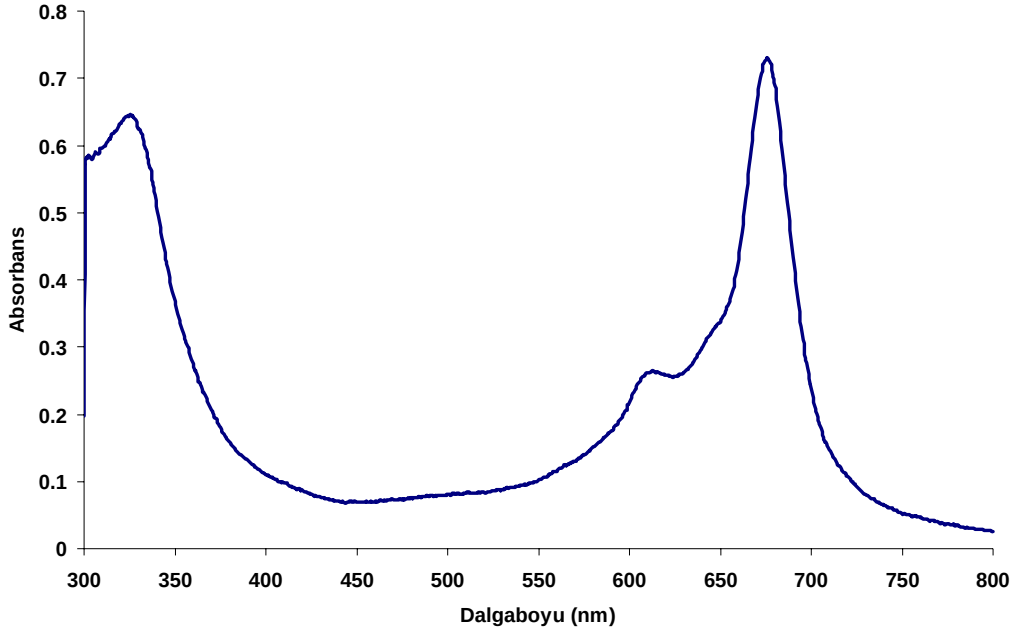
**Spektrum 7.26** 2,3-Bis(amino)- tri(*t*-butil) ftalosiyanimato kobalt (II) (**12**) bileşiğinin FT-IR spektrumu.

**FT-IR Spektrumu** :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3348,3211 (NH gerilmesi), 3063 (aromatik CH gerilmesi), 2956, 2903, 2885 (alifatik CH gerilmesi), 1615 ( $\text{C}=\text{N}$ ), piklerinin bulunması düşünülen yapıyı desteklemektedir. Ayrıca, tosil piklerine ait spesifik 1160 ve 1330 piklerinin spektrumda yer almaması, tosil kesme işleminin gerçekleştiğini doğrulamaktadır (Spektrum 7.26).



**Spektrum 7.27** 2,3-Bis(amino)- tri(*t*-butil) ftalosiyanimato kobalt (II) (**12**) bileşiğinin kütle spektrumu.

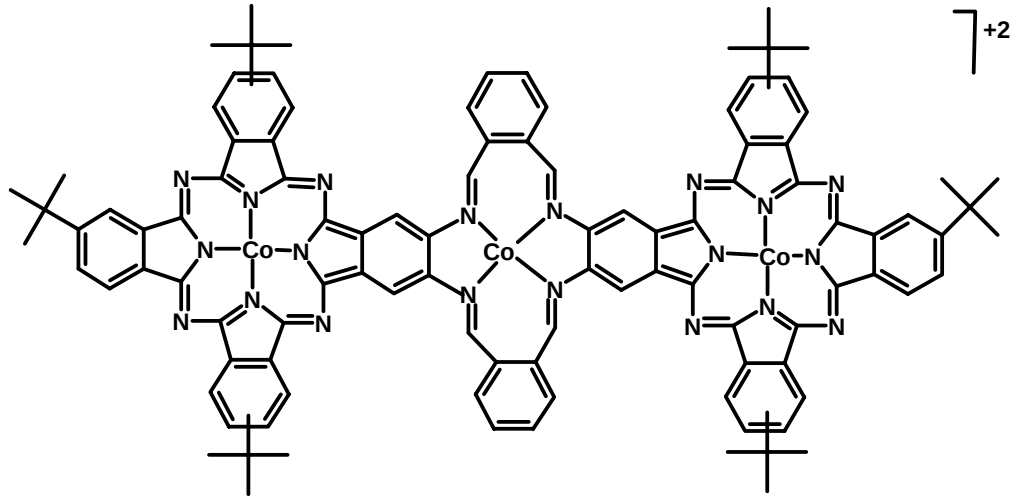
**KÜTLE Spektrumu (ES-MS)  $m/z$  (%)**: 769 'da  $[\text{M}]^+$  molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Spektrum 7.27)



**Spektrum 7.28** 2,3-Bis(amino)- tri(*t*-butil) ftalosiyanimato kobalt (II) (**12**) bileşiğinin UV-Vis. spektrumu.

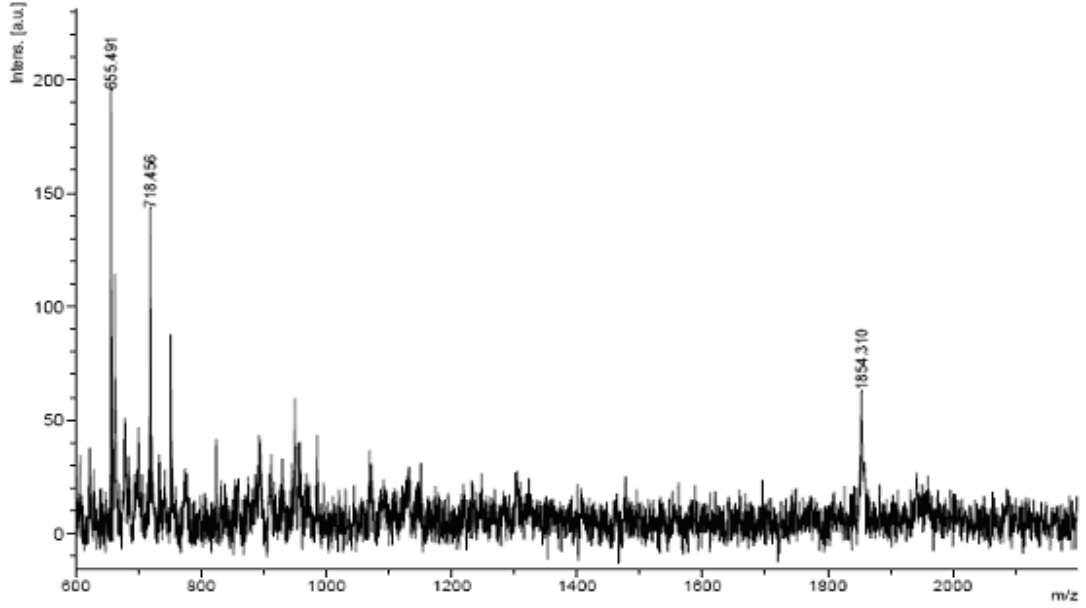
**UV-Vis. Spektrumu:  $\lambda_{max}/nm$ :** **12** bileşiği için kloroform içerisinde  $6 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-Vis. spektrumunda (spektrum 7.28) gözlenen maksimum dalga boyu değeri ( $\lambda_{max}$ ) 675 nm'dir.

**7.1.12. 2,3,2',3'-Bis- $\mu$ -(ftaldiimino)-bis[tri(*t*-butil) Ftalosiyaninato Kobalt(II)] Kobalt(II) (13) Bileşiğı**



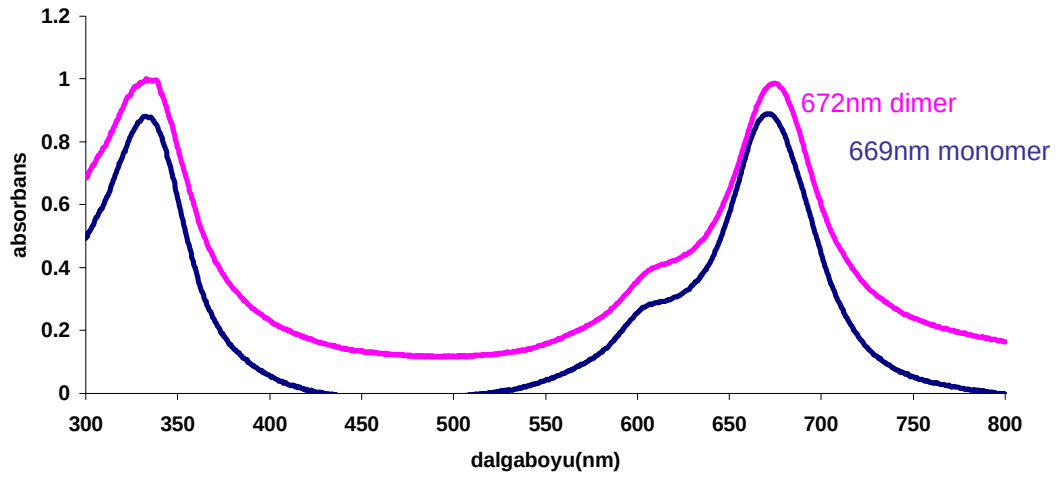
**13**

2,3-Bis(amino)-tri(*t*-butil) ftalosiyaninato kobalt(II) (**12**) bileşiğinin  $\text{CoCl}_2$  ve ftaldialdehit ile reaksiyona koyulmasıyla oluşan **13** bileşiğinin UV-Vis. ve kütle spektrometresi ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirmesi aşağıda verilmiştir.



**Spektrum 7.29** 2,3,2',3'-Bis- $\mu$ -(ftaldiimino)-bis[tri(*t*-butil)ftalosiyaniato kobalt(II)] kobalt(II) (**13**) bileşığının kütle spektrumu.

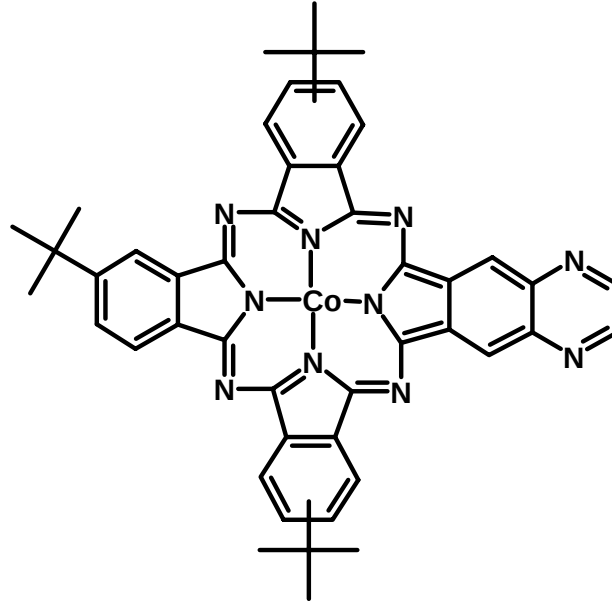
**KÜTLE Spektrumu (MALDI)  $m/z$  (%)**: Alınan spektrumda beklenen ürüne ait iyon piki gözlenememiştir. (Spektrum 7.29)



**Spektrum 7.30** 2,3,2',3'-Bis- $\mu$ -(ftaldiimino)-bis[tri(*t*-butil)ftalosiyaniato kobalt(II)] kobalt(II) (**13**) bileşığının UV-Vis. spektrumu.

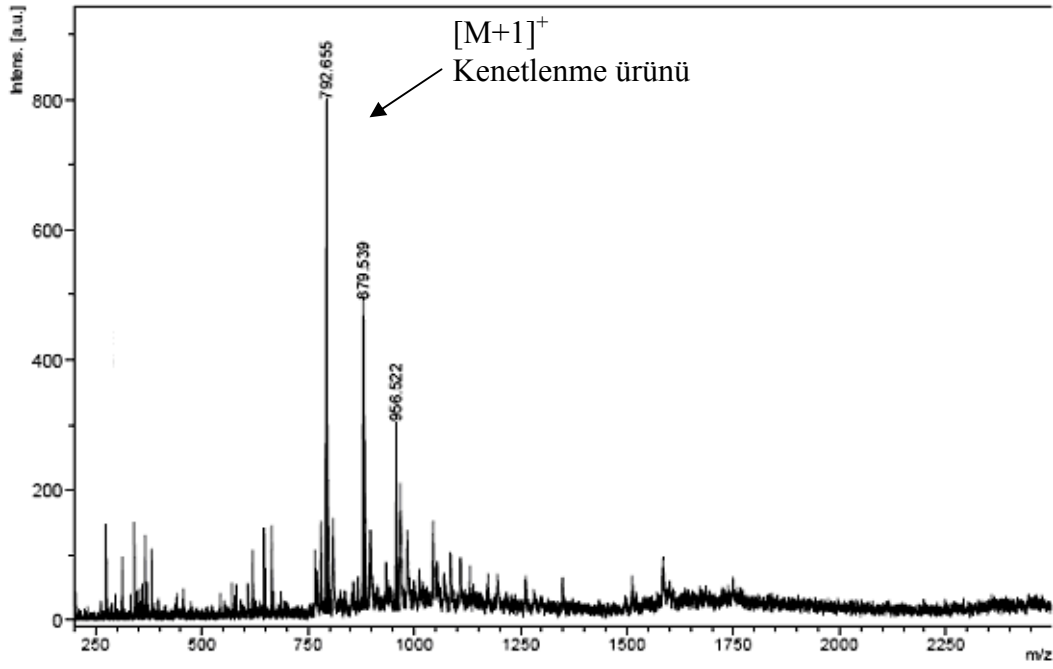
**UV-Vis. Spektrumu:  $\lambda_{max}/nm$** : DMSO içinde alınan UV-Vis. Spektrumuna bakıldığında, kompleksin (**13**) ve monomer olarak kullanılan molekülün (**12**), benzer absorbsiyon yaptığı görülmüştür (spektrum 7.30).

**7.1.13. 2,3,2',3'- Bis- $\mu$ -(etildiimino) – bis[tri (*t*-butil) Ftalosiyanimato Kobalt (II)] Kobalt(II) (14) Bileşiğı**



**14**

2,3-Bis(amino)-tri(*t*-butil) ftalosiyanimato kobalt(II) (**12**) bileşiğinin  $\text{CoCl}_2$  ve ftaldialdehit ile reaksiyona koyulmasıyla oluşan **14** bileşiğinin kütle spektrometresi ölçümlerinden elde edilen verilerin değeriendirilmesi aşağıda verilmiştir.



**Spektrum 7.31** 2,3,2',3' - Bis- $\mu$ -(etildiimino) – bis[tri (*t*-butil) ftalosiyanimato kobalt (II)] kobalt(II) (**14**) kütle spektrumu.

**KÜTLE Spektrumu (MALDI-TOFF) m/z (%):** 792 'de  $[M+1]^+$  iyon pikinin gözlenmesi, kenetlenme ürünün oluştuğunu göstermektedir (Spektrum 7.31)

## 7.2. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, yakıt pillerinde katalizör olarak kullanılma potansiyelleri bulunan metal kompleksi köprülü dimerik ftalosiyanin sentezlenmesi ve yapısının aydınlatılması amaçlanmıştır. Dimerik ftalosiyaninlerin, istatistiksel yöntemle sentezlenen asimetric ftalosiyanin türevleri ve dialdehitlerin schiff bazı reaksiyonu ile elde edilmesi planlanmıştır.

Öncelikle, başlangıç maddeleri olarak kullanılmak üzere 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**3**) ve 4,5-dihekzilftalonitril (**6**) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalonitril bileşiklerinin kobalt(II) metali varlığında ftalosiyanin oluşturma eğilimlerinin anlaşılması istatistiksel (farklı nitril türevlerinin kondenzasyonu) yöntemle asimetric ftalosiyanin sentezinde büyük bir öneme sahiptir. Bu sebeple iki ftalonitril türevinin (**3**, **6**) kobalt(II) metali varlığında kondenzasyon reaksiyonları yapılarak literatürde bulunmayan iki simetric ftalosiyanin türevi *okta*-tosilamido ftalosiyaninato kobalt(II) (**8**) ve *okta*-(hekzil) ftalosiyaninato kobalt(II) (**9**) bileşikleri sentezlenmiştir.

**8** ve **9** no'lu bileşiklerin sentezinde yapılan gözlemler göstermiştir ki 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**3**) bileşiğinin ftalosiyanin oluşturma eğilimi 4,5-dihekzilftalonitril (**6**) bileşiğine göre daha düşüktür. Bu gözlem sonucunda, iki farklı ftalonitrilin kondenzasyonu ile asimetric ftalosiyanin sentezi reaksiyonunda ftalonitril türevlerinin olması gereken 3:1 oranı yerine 3:2 oranında karışımları kullanılmıştır. Reaksiyon sonucunda oluşması muhtemel 6 farklı ftalosiyanin türevi içinden kolon ve ince tabaka kromatografisi kullanılarak 2,3-bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24-*hekza*-(hekzil) ftalosiyaninato kobalt(II) (**10**) bileşiği elde edilmeye çalışılmıştır. **10** no'lu bileşik ince tabaka kromatografisinde tek spot olarak görülmüştür. Ancak bileşiğe ait kütle spektrumunda molekül iyon pikinin yanı sıra *okta*-(hekzil) ftalosiyaninato kobalt(II) (**9**) bileşiğinin molekül iyon pikinin de görülmesi bileşiğin saf olmadığını simetric ve asimetric ftalosiyanin bileşiklerinin karışımı olduğunu göstermiştir. Kolon ve ince tabaka kromatografisinde farklı sabit fazlar (silikajel, alümina, biobeads) ve farklı yürütücü fazlar denenmesine rağmen **10** no'lu bileşiği saf halde elde edilmesi mümkün olamamıştır.

Simetrik ve asimetrik ftalosiyenin türevlerinin  $R_f$  değerlerinin farklılaştırılarak kolon kromatografinde ayrılmaları için alkil gruplarının değiştirilmesine karar verilmiştir. Bu nedenle 4,5-dihekzilftalonitril (**6**) bileşiği yerine ticari olarak temin edilen *t*-butilftalonitril (**7**) kullanılması uygun görülmüştür. 4,5-disiyano- $N,N'$ -ditosil-*o*-fenilendiamin (**3**) ve 4-*t*-butilftalonitril (**7**) bileşiklerinin kondenzasyonu sonucunda asimetrik 2,3-bis(tosilamido)-tri(*t*-butil) ftalosiyaninato kobalt(II) (**11**) bileşiği sentezlenmiş ve saf olarak elde edilebilmiştir. Daha sonra **11** no'lu bileşik %90'luk sülfürik asit muamele edilerek tosil grupları kesilmiş ve 2,3-bis(amino)-tri(*t*-butil) ftalosiyaninato kobalt(II) (**12**) asimetrik bileşiği elde edilmiştir.

**12** no'lu asimetrik ftalosiyenin bileşiğinin, ftaldialdehit ve  $\text{CoCl}_2$  reaksiyonu ile metal kompleksi köprülü dimerik ftalosiyenin türevi 2,3,2',3'- $\mu$ (ftaldiimino)-bis[tri(*t*-butil) ftalosiyaninato kobalt (II)] kobalt(II) (**13**) bileşiğinin sentez denemesi yapılmıştır. Reaksiyon sonucunda organik çözücülerde çözünmeyen mavi katı madde elde edilmiştir. Elde edilen bu katı madde piridin ve DMSO içinde kaynatıldığında hafifçe mavi renk vermektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda  $[\text{M}+\text{Co}]^+$  olduğu düşünülen  $m/z$ : 1854 piki gözlenmiştir. Ancak DMSO içinde alınan UV-Vis. spektrumunun **12** no'lu bileşiğe ait UV-Vis. spektrumu ile birebir aynı olduğu görülmüştür.

Ftaldialdehit yerine glioksal kullanılarak elde edilen dimerik ftalosiyenin bileşiğinin çözünürlüğünün artırılması planlanmıştır. Bu amaçla, **12** no'lu asimetrik ftalosiyenin bileşiğinin, glioksal ve  $\text{CoCl}_2$  reaksiyonu ile metal kompleksi köprülü dimerik ftalosiyenin türevi 2,3,2',3'-bis- $\mu$ (etildiimino)-bis[tri(*t*-butil) ftalosiyaninato kobalt(II)] kobalt(II) (**14**) bileşiğinin sentez denemesi yapılmıştır. Ancak bu bileşiğe ait kütle spektrumu göstermiştir ki, glioksal oldukça küçük bir bileşik olduğu için kenetlenme ürünü tercihlidir ve dimerik ftalosiyenin türevi oluşturmamaktadır.

Sonuç olarak, bu tez çalışması sonucunda metal kompleksi köprülü dimerik ftalosiyenin bileşiklerinin sentezinde sonraki çalışmalara ışık tutacak önemli ipuçları elde edilmiştir. Ayrıca, tez kapsamında sentezlenen simetrik ftalosiyenin (**8**, **9**) ve asimetrik ftalosiyenin (**11**, **12**) türevleri yeni moleküllerdir ve yakıt hücrelerinde kullanılma potansiyelleri bulunmaktadır. Bu tez çalışması **108T063** no'lu ve "Yakıt Hücreleri İçin Çok Çekirdekli Ftalosiyeninler" isimli Tübitak Projesi ile

desteklenmiştir ve bileşiklerin yakıt hücrelerinde kullanılma potansiyelleri incelenmektedir.

## KAYNAKLAR

- **Ahsen V., Gürek A.G., Luneau D. ve Pecaut J.** *Inorg. Chem.*, 40: 18, 4793, **2001**.
- **Andre J., Holczer K., Petit P., Riou M.T., Clarisse C., Even R., Fourmigue M. ve Simon J.**, *J. Chem. Phys. Lett.*, 115: 463, **1985**.
- **Gewirth A.A. and Thorum M.S.** *Inorg. Chem.*, 49, 3557–3566, **2010**.
- **Balcı M.**, *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*, Metu Pres, Ankara, **2000**.
- **Battenberg A., Breidt V.F. ve Vahrenkamp H.**, *Sensors and Actuators B*, 30: 29, **1996**.
- **Bonnett R.**, *Chemical aspects of photodynamic therapy*, Gordon and Breach Science Publishers, Germany, **2000**.
- **Broun A. ve Tcherniac J.**, *Ber. D. Chem. Ges.*, 40, 2709, **1907**.
- **Cheeseman G. W. H.**, *J. Chem. Soc.*, 1170-1176, **1962**.
- **Cook M. J.**, *Spectroscopy of New Materials*, vol. 22, Ed: Clark R. J. M., Hester R. E., John Wiley&Sons., England, **1993**.
- **Davies J.E.D., MacNicol D.D., Vögtle F.**, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Atwood, Vol.9., Pergamon: Oxford, 283, **1996**.
- **Day V.W., Marks T.J. ve Wachter W.A.**, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4519, **1975**.
- **Dieter M.**, *Membrane For Fuel Cells* US Patent 6896983-B2, 24 May **2005**.
- **Dresselhaus M., Crabtree G., Buchanan M.**, *Basic Research Needs for the Hydrogen Economy*, U.S. Department of Energy:Washington, DC, **2003**.
- **Dulog L. ve Gittinger A.**, *Macromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistry*, 194, 394, **1993**.
- **Engel M.K., Bassoul P., Bosio L., Lehmann H., Hanack M., Simon J.**, *Liq. Crys.*, 15, 709, **1993**.
- **Geyer M., Plenzig F., Rauschnabel J., Hanack M., del Rey B, Sastre A ve Torres T.**, *Synthesis*, 1139, **1996**.

- **Gregory P.**, *High Technology Applications of Organic Colorants*, Plenum, Chapter 7, New York, 59, **1991**.
- **Hanack M., Haisch P., Lehmann H., Subramanian L.R.**, *Synthesis*, 387-390, **1993b**.
- **Hanack M., Lang M.**, *Chemtracts*, 8, 131, **1995**.
- **Hanack M., Meng D., Beck A., Sommerauer M., Subramanian L.R.**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 58, **1993a**.
- **Hanack M., Renz G., Strahle J., Schmid S.**, *Chem. Ber.*, 121, 1479, **1988**.
- **Harbeck M., Taşaltın C., Gürol İ., Musluoğlu E., Ahsen V., Öztürk Z.Z.**, *Sensors and Actuators*, B 150 , 616–624, **2010**.
- **İnce M.**, *Sulu Ortamda Fotokatalizör Olarak Kullanılabilecek Bir Ftalosiyanın Türevinin Sentezlenmesi ve Fotokatalizör Olarak Uygulanması*, yüksek lisans tezi, Ege Üni., **2006**.
- **İşçi Ü., Afanasiev P., Millet J.M.M., Kudrik E.V., Ahsen V., Sorokin A.B.**, *Dalton Trans.*, 7410–7420, **2009**.
- **Jasinski R.**, *A New Fuel Cell Cathode Catalyst*, *Catalysis Research, Research Division*, Allis-Chalmers Manufacturing Co., Milwaukee, Wisconsin. *Nature* 201, 1212 – 1213, **1964**.
- **Kalz W., Homborg H., Küppers H., Kennedy B.J ve Murray M.S.**, *Naturforsch., Teil B*, 39, 1478, **1984**.
- **Keppeler U., Hanack M.**, *Chem Ber*, 119, 3363, **1986**.
- **Kietaibl H.**, *Monatsh. Chem.*, 105, 405, **1974**.
- **Kobayashi N., Muranaka A., Nemykin V.N.**, *Tetrahedron Letters*, 42 , 913–915, **2001**.
- **Kobayashi N., Nakajima S. ve Osa T.**, *Inorganica Chimica Acta*, 210, 131, **1993**.
- **Koca M. K., Şener M.B., Koçak A. Gül**, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 2211-2216, **2006**.
- **Kuder J.E.**, *Journal of Imaging Science*, 32; 51, **1998**.
- **Law K.Y.**, *Chem. Rev.*, 93: 449, **1993**.
- **Lever A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A. ve Seymour P.**, *Pure Appl. Chem.*, 58: 1467, **1986**.
- **Leznoff C.C., Hall T.W.**, *Tetrahedron Lett.*, 23: 3023, **1982**.

- **Leznoff C.C., Lever, A.B.P.,** *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York, **1989**.
- **Luksiene Z., (2003)** *Photodynamic therapy: mechanism of action and ways to improve the efficiency of treatment*. MEDICINA, 39 tomas, Nr. 12.
- **Marais R. Klein E. Antunes, T. Nyokong,** *Journal of Molecular catalysis A: Chemical* 261, 36-42, **2007**.
- **Marks T.J. ve Stojakovic D.R.,** *J. Am. Chem. Soc.*, 100: 1695, **1978**.
- **McKeown N. B.,** *Phthalocyanines Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge Un. Pres., Cambridge, **1998**.
- **McKeown N.B., Chambrier I., Cook M.J.,** *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1169, **1990**.
- **Moor A.C.E., Ortel B., and Hasan T.,** *Mechanism of Photodynamic Therapy. Photodynamic Therapy Patrice T., Ed.*, Sun Fung Offset Binding Co. Ltd., Hong Kong, **2003**.
- **Moser F.H., Thomas A.L.,** *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida, **1983**.
- **Nalwa H.S., Shirk J.S.,** *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Leznoff C.C., Lever A.B.P., Eds.; VCH: New York, Vol. 4, 79, **1996**.
- **Pawlowski G. ve Hannack M.,** *Synthesis*, 287, **1980**.
- **Purcell, K.F., Kotz, J.C.,** *Inorganic Chemistry W.B. Saunders Co. Philadelphia* , **1977**.
- **Robertson J. M.,** *J. Chem. Soc.*, 615, **1935** .
- **Schlettwein D., Kaneko M., Yamada A., Wöhrle D. ve Jaeger N.I.,** *J. Phys. Chem.*, 95: 1745, **1991**.
- **Sharp J. H., Lardon M., J.,** *Phys. Chem.*, 72: 3230, **1968**.
- **Simon J. ve Andre J.,** *Molecular Semiconductors*; Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds.; Chapter 3, Springer: Berlin, 73, **1985**.
- **Simon J., Bassoul P., Norvez S.,** *New J. Chem.*, 13; 13, **1989**.
- **Sommerauer M., Rager C., Hannack M.,** *J. Am. Chem. Soc.* 118; 10085, **1996**.
- **Takano S., Enokida T. ve Kambata A.** *Chem. Lett.*, 2037, **1984**.
- **Thompson J.A., Murata K., Miller D.C., Stanton J.L., Broderick W.E., Hoffman B.M. ve Ibers J.A.,** *Inorg. Chem.*,; 32, 3546, **1993**.

- Turek P., Petit P., Simon J., Even R., Boudjema B., Gillaud G. ve Maitrot M., *J. Am. Chem. Soc.*, 109: 5119, 1987.
- Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.A 20 *Phthalocyanines*, 213, 1992.
- Van der Pol J.F., Neeleman E., Zwikker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W., Aerts J., Visser R., Picken S.J., *Liq. Crys.*, 6, 577, 1989.
- Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K., Yamada A., *Synthesis*, 194, 1993.
- Wöhrle D. ve Meissner D. *Adv. Mater.*, 3: 129, 1991.
- Yanık H., Aydın D., Durmus M., Ahsen V., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 206, 18–26, 2009.
- Yüksel F., Atilla D., Ahsen V., *Polyhedron*, 26, 4551- 4556, 2007.
- Yüksel F., Gürek A. A., Lebrun C., Ahsen V., *New J. Chem.*, 29, 726-732, 2005b.
- Yüksel F., *Tosilamido Ftalosiyenin Sentezi, Spektroskopik Özellikleri ve Çözücü Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi*, GYTE, 2005a.
- Yüksel F., Tuncel S., Ahsen V., *J.Porphyrins Phthalocyanines* , 12; 123-130, 2008.

## ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Üsküdar’da doğan Tuba TABAKOĞLU, ilk, orta ve lise eğitimini Kocaeli’de tamamlamıştır. 2007 yılında Balıkesir Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden mezun olmuştur. 2008 Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.