



**5,6-DİAMİNOPİRİMİDİN SÜBSTİTÜE
TOP-TİPİ METALLİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fadime MOLLA

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşegül YAZICI

AĞUSTOS- 2018

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

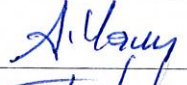
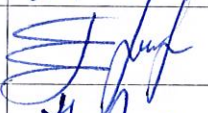
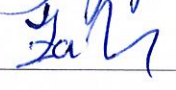
**5,6-DİAMİNOPİRİMİDİN SÜBSTİTÜE TOP-TİPİ METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fadime MOLLA

151117104

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 11 Temmuz 2018
Tezin Savunulduğu Tarih : 08 Ağustos 2018

Danışman	Prof. Dr. Ayşegül YAZICI	
Jüri Üyeleri	Prof.Dr. Erdal CANPOLAT (F.Ü.)	
	Doç.Dr. Zafer ŞERBETÇİ (B.Ü.)	

AĞUSTOS-2018

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarına başladığım andan itibaren karşılaştığım her güçlükte yardımını, sabrını esirgemeyen, her türlü imkânı sağlayan, engin bilgilerinden ve tecrübelerinden yararlandığım, değerli önerileriyle bana yol gösteren çok değerli hocam, tez yöneticim, Sayın Prof. Dr. Ayşegül YAZICI'ya;

Tüm çalışmalarım boyunca hiçbir konuda benden yardımlarını, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen hocalarım; Prof. Dr. Hülya TUNCER, Dr Öğretim Üyesi. Fatih COŞKUN, Arş. Gör. Dr. Demet COŞKUN, Arş. Gör. Fatih BİRYAN, Öğt. Gör. Kenan KORAN, Arş. Gör. Ersin PEKDEMİR, Arş. Gör. Dr. Hakan ŞAHAL, Şef Mehmet ORHAN, ve Teknisyen Abdurrahman ÖKSÜZ'e teşekkür ederim.

Beni yetiştiren ve her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek çok büyük emek sarf eden, tez çalışmam süresince büyük özveri gösteren çok değerli eşime ve çok değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Fadime MOLLA
Elazığ- 2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLolar LİSTESİ	VIII
EKLER	IX
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Ftalosiyanin nedir ve ne zaman bulundu.....	1
1.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı	2
1.3. Ftalosiyaninlerin konumu ve adlandırılması	3
1.4. Ftalosiyaninlerin Sentezi	4
1.4.1. Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentez yöntemi	4
1.4.2. Metalli Ftalosiyaninlerin Sentez yöntemi	5
1.4.3. Sandviç Türü Ftalosiyaninler.....	5
1.4.4. Eksenel Süstitüe bağlı Ftalosiyaninler	6
1.4.5. Top-Tipi Ftalosiyaninlerin Sentezi	7
1.5. Ftalosiyaninlerin Özellikleri	7
1.5.1. Fiziksel Özellikleri	7
1.5.2. Kimyasal Özellikleri	8
1.5.3. Agregasyon Özellikleri.....	9
1.6. Ftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri	10
1.6.1. İnfrared Spektroskopisi	10
1.6.2. Ultraviyole Spektroskopisi.....	10
1.6.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi.....	11
1.7. Ftalosiyaninleri Saflaştırma Yöntemleri	11
1.8. Geçiş Metalleri	12
1.9. Literatürde Ftalosiyaninler İle Yapılan Bazı Çalışmalar	13
1.10. Çalışmanın Amacı.....	14
2. MATERYAL VE METOD	15
2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	15
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	15
2.3. Deneysel Bölüm	15
2.3.1. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin bileşiğinin (1) sentezi	15
2.3.2. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}} diftalosiyanindikobalt (II) bileşiğinin (2) sentezi.....	16
2.3.3. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}} diftalosiyanindiçinko (II) bileşiğinin (3) sentezi.....	17
2.3.4. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}} diftalosiyanindinikel (II) bileşiğinin (4) sentezi.....	18
2.3.5. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}} diftalosiyanindibakır (II) bileşiğinin (5) sentezi	19
2.3.6 [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}} diftalosiyanindilutesyum (II) bileşiğinin (6) sentezi	20
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	21

3.1.	[4,4' - (5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyo)]diflalonitrilin (1) karakterizasyonu	21
3.2.	[2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyo)}}] diflalosiyandinikobalt(II) bileşiminin (2) karakterizasyonu	24
3.3.	[2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyo)}}] diflalosiyandinikobalt(II) bileşiminin (3) karakterizasyonu.....	26
3.4.	[2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyo)}}] diflalosiyandininikel(II) bileşiminin (4) karakterizasyonu	30
3.5.	[2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyo)}}] diflalosiyandinibakır(II) bileşiminin (5) karakterizasyonu	33
3.6.	[2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyo)}}] diflalosiyandinilutesyum(III) bileşiminin (6) karakterizasyonu.....	35
4.	SONUÇ	39
5.	KAYNAKLAR	41
6.	EKLER.....	44
	ÖZGEÇMİŞ	51



ÖZET

İlk basamakta [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis-(tiyo)]diftalonitrilin **1**'in sentezi; 5,6-diaminopirimidin-2,4-ditiyol ve 4 ftalonitril (1:2) oranında potasyum karbonat varlığında, DMF' de, 70 °C' de, argon atmosferi altında nükleofilik aromatik süstitüsyon tepkimesiyle gerçekleştirildi.

İkinci basamakta sentezlenen bu diftalonitril bileşiğinin, siklotetramerizasyonu sonucunda top tipi metallo ftalosiyeninler [2', 10', 16', 24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyoy)}] diftalosiyandikobalt(II) **2**, [2', 10', 16', 24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyoy)}] diftalosiyandikobalt(II) **3**, [2', 10', 16', 24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyoy)}] diftalosiyandinikel(II) **4**, [2', 10', 16', 24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyoy)}] diftalosiyandibakır(II) **5**, DMF' de elde edilirken, [2', 10', 16', 24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyoy)}] diftalosiyandinlutesyum(III) **6** ise hekzanol' da elde edildi. Sentezlenen top tipi ftalosiyeninler **2**, **3**, **4**, **5** ve **6** DMF ve DMSO da çözünür.

Son basamakta sentezlenen bileşikler FT-IR, ¹H-NMR, UV-VİS ve MALDI-TOF-MS spektral verileriyle karakterize edildi.

Anahtar kelimeler : Top tipi ftalosiyeninler

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 5,6-DIAMINOPYRIMIDINE SUBSTITUED BALL-TYPE METALLO PHTHALOCYANINES

In the first step; the synthesis of [4,4'-(5,6-diamino pyrimidine-2,4-diyl)-bis(tiyo)] diphtalonitrile **1** was performed by the method of nucleophilic aromatic substitution based on the reaction of 5,6-diaminopyrimidine-2,4-dithiol and 4-nitrophthalonitrile (1:2) in ratio in DMF in the presence of anhydrous K_2CO_3 as the base, at 70 °C temperature, under argon atmosphere.

In the second step; As a result of cyclotetramerization of the synthesized diphtalonitrile compound **1** were obtained the ball-type metallophthalocyanines [2', 10', 16', 24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopyrimidin-2,4-diyl)bis(tiyo)}] diphtalocyaninedicobalt(II) **2**, [2', 10', 16', 24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopyrimidin-2,4-diyl)bis(tiyo)}] diphtalocyaninedizinc(II) **3**, [2', 10', 16', 24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopyrimidin-2,4-diyl)bis(tiyo)}] diphtalocyaninedicopper(II) **4**, and [2', 10', 16', 24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopyrimidin-2,4-diyl)bis(tiyo)}] diphtalocyaninedinickel(II) **5** in DMF while was obtained the [2', 10', 16', 24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopyrimidin-2,4-diyl)bis(tiyo)}] diphtalocyaninelutetium(III) **6** in hexanol. The synthesized ball-type phthalocyanines **2**, **3**, **4**, **5**, and **6** are dissolved in DMF and DMSO.

In the last step; the synthesized compounds have been characterized by FT-IR, 1H NMR, UV-vis and MALDI-TOF MS spectral data.

Keywords: Ball-type phthalocyanines;

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. o-Siyanobenzamid sentezi.....	1
Şekil 1.2. 1,2-Dibromobenzen bileşiğinden CuPc sentezi.....	1
Şekil 1.3. Porfirin makrohalkaları ile ftalosiyanin arasındaki ilişki.....	2
Şekil 1.4. Hemoglobin (a) ve klorofilin (b) yapıları.....	3
Şekil 1.5. Ftalosiyaninlerin periferel ve non-periferel konumları	3
Şekil 1.6. Metalsiz ftalosiyaninlerin sentezi.....	4
Şekil 1.7. Metalli ftalosiyaninlerin sentezi	5
Şekil 1.8. Sandviç türü kompleks	6
Şekil 1.9. Eksenel ligant bağlı ftalosiyanin	6
Şekil 1.10. Top- tipi ftalosiyanin	7
Şekil 1.11. Kristal yapıların gösterimi.....	8
Şekil 1.12. Ftalosiyaninlerin geometrik gösterimi a) Kare düzlemsel b) Kare piramit c) Tetragonal	8
Şekil 1.13. (a) Agregasyona uğramamış ftalosiyanin (b) Agregasyona uğramış ftalosiyanin .	9
Şekil 1.14. Ftalosiyanin FT-IR spektrumu	10
Şekil 1.15. Metalsiz ve Metalli ftalosiyaninlerin UV bandları.....	11
Şekil 3.1. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin (1).....	21
Şekil 3.2. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin IR spektrumu	21
Şekil 3.3. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin ¹ H-NMR spektrumu	22
Şekil 3.4. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin ¹ H-NMR spektrumu D ₂ O ilave hali	23
Şekil 3.5. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin MALDİ kütle spektrumu	23
Şekil 3.6. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandikobalt (II) bileşiği (2)	24
Şekil 3.7. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandikobalt (II) bileşiğinin (2) IRspekturumu	24
Şekil 3.8. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandikobalt (II) bileşiğinin (2) UV spekturumu	25
Şekil 3.9. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandikobalt (II) bileşiğinin (2) MALDİ kütle spekturumu.....	26
Şekil 3.10. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandiçinko(II) bileşiği (3)	26
Şekil 3.11. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandiçinko(II) bileşiğinin (3) IR spekturumu	27
Şekil 3.12. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandiçinko(II) bileşiğinin (3) ¹ H-NMR spekturumu.....	28
Şekil 3.13. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandiçinko(II) bileşiğinin (3) UV spekturumu	28
Şekil 3.14. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandiçinko(II) bileşiğinin (3) MALDİ kütle spekturumu	29
Şekil 3.15. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandinikel(II) bileşiği (4)	30
Şekil 3.16. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandinikel(II) bileşiğinin (4) IR spekturumu	30

Şekil 3.17.	[2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]	
	dihtalosiyandininikel(II) bileşiginin (4) ¹ H-NMR spekturumu	31
Şekil 3.18.	[2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]	
	dihtalosiyandininikel(II) bileşiginin (4) UV spekturumu	32
Şekil 3.19.	[2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]	
	dihtalosiyandininikel(II) bileşiginin (4) MALDI kütespekturumu.....	32
Şekil 3.20.	[2',10',16',24'-tetrakis {4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]	
	dihtalosiyandinibakır(II) bileşigi (5).....	33
Şekil 3.21.	[2',10',16',24'-tetrakis {4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]	
	dihtalosiyandinibakır(II) bileşiginin (5) IR spekturumu.....	33
Şekil 3.22.	[2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]	
	dihtalosiyandinibakır(II) bileşiginin (5) UV spekturumu	34
Şekil 3.23.	[2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]	
	dihtalosiyandinibakır(II) bileşiginin (5) MALDI kütle spekturumu.....	35
Şekil 3.24.	[2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil-bis(tiyu))}]	
	dihtalosiyandinilutesyum(III) bileşigi (6)	35
Şekil 3.25.	[2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]	
	dihtalosiyandinilutesyum(III) bileşiginin (6) IR spekturumu	36
Şekil 3.26.	[2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]	
	dihtalosiyandinilutesyum(III) bileşiginin (6) ¹ H-NMR spekturumu	37
Şekil 3.27.	[2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]	
	dihtalosiyandinilutesyum(III) bileşiginin (6) UV spekturumu	37
Şekil 3.28.	[2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]	
	dihtalosiyandin lutesyum(III) bileşiginin (6) MALDI kütle spekturumu	38

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1.	[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin karakteristik IR spektrum verileri	22
Tablo 3.2.	[2', 10',16',24'-tetrakis {4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindikobalt (II) bileşiğinin (2) karakteristik IR spekturum verileri ..	25
Tablo 3.3.	[2',10',16',24'-tetrakis {4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindikobalt (II) bileşiğinin (2) UVspekturum değerdendirmesi	25
Tablo 3.4.	[2',10',16',24'-tetrakis {4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindiçinko(II) bileşiğinin (3) karakteristik IR spekturum verileri.....	27
Tablo 3.5.	[2',10',16',24'-tetrakis {4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindiçinko(II) bileşiğinin (3) UV spekturum verileri	29
Tablo 3.6.	[2',10',16',24'-tetrakis {4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindinikel(II) bileşiğinin (4) karakteristik IR spekturum verileri	31
Tablo 3.7.	[2',10',16',24'-tetrakis {4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindinikel(II) bileşiğinin (4) UV spekturum verileri.....	32
Tablo 3.8.	[2',10',16',24'-tetrakis {4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindibakır(II) bileşiğinin (5) karakteristik IR spekturum verileri	34
Tablo 3.9.	[2',10',16',24'-tetrakis {4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindibakır(II) bileşiğinin (5) UV spekturum verileri	34
Tablo 3.10.	[2',10',16',24'-tetrakis {4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanin lutesyum(III) bileşiğinin (6) karakteristik IR spekturum verileri	36
Tablo 3.11.	[2',10',16',24'-tetrakis {4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanin lutesyum(III) bileşiğinin (6) UV spekturum verileri.....	38

EKLER

	<u>Sayfa No</u>
Ek 1. Sentezlenen maddelerin farklı çözücülerdeki çözünürlük testleri	44
Ek 2. ¹ H-NMR spektrumu almada kullanılan DMSO-d ₆ çözücüsünün ¹ H-NMR spektrumu.....	45
Ek 3. [2'10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(tiyo)}] diftalosiyanindiçinko(II) bileşiğinin döteryum ilavesin de ¹ H-NMR spektrumu	45
Ek 4. 5,6-diaminopirimidin-2,4ditiyol bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	46
Ek 5. 4- nitroftalonitril bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	46
Ek 6. 5,6-diaminopirimidin-2,4ditiyol bileşiğinin IR spektrumu.....	47
Ek 7. 4- nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumu	47
Ek 8. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4diil)-bis(tiyo)]diftalonitrilin IR spektrumu	48
Ek 9. [2'10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(tiyo)}] diftalosiyanindikobalt(II) bileşiğinin IR spektrumu.....	48
Ek 10. [2'10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(tiyo)}] diftalosiyanindiçinko(II) bileşiğinin IR spektrumu.....	49
Ek 11. [2'10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(tiyo)}] diftalosiyanindinikel(II) bileşiğinin IR spektrumu.....	49
Ek 12. [2'10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(tiyo)}] diftalosiyanindibakır(II) bileşiğinin IR spektrumu	50
Ek 13. [2'10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(tiyo)}] diftalosiyanin lutesyum(III) bileşiğinin IR spektrumu.....	50

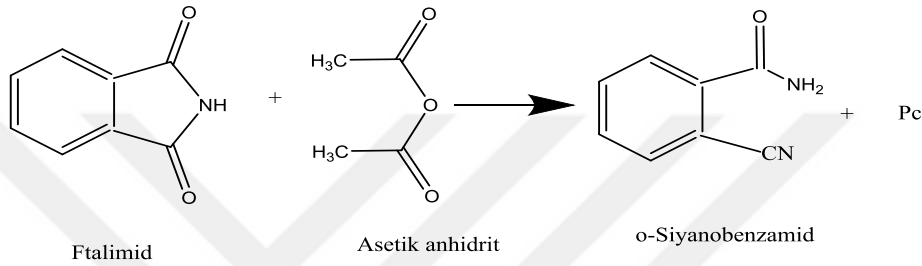
KISALTMALAR

Å	: Angstrom
CoPc	: Kobalt Ftalosiyanin
CuPc	: Bakır Ftalosiyanin
NiPc	: Nikel Ftalosiyanin
ZnPc	: Çinko Ftalosiyanin
LuPc₂	: Lutesyum Ftalosiyanin
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
DBN	: 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
IR	: Kızılötesi (Infrared)
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyanin (Metallo Phthalocyanine)
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
Pc	: Ftalosiyanin (Phthalocyanine)
UV-VIS	: Morötesi-Görünür bölge
p	: Çevresel Süstitüsyon (Peripheral substitution)

1. GENEL BİLGİLER

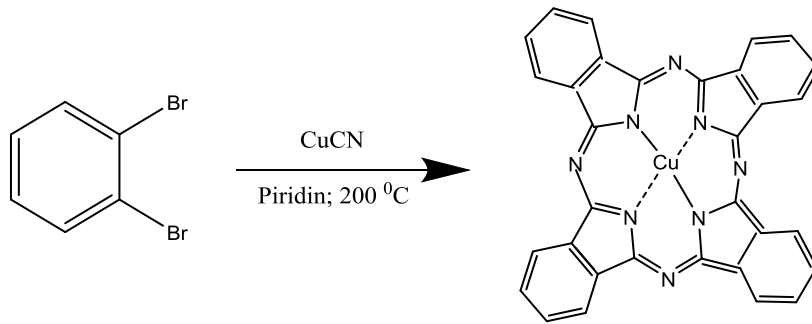
1.1. Ftalosiyanin nedir ve ne zaman bulundu

18- π elektron sistemine uyan, farklı metal iyonlarının uygun şekilde bağlanabildiği ve 4-iminoizindolin ünitesinde olduğu makrosiklik halkaya sahip, simetrik yapılardır [1]. Kataliz ve malzeme alanlarında, 1907' lerde Braun ve Tcherniac bilim adamları, ftalimid ve asetikanhidrit reaksiyonu sonucu o-siyanobenzamid yapısı oluşmuştur. Bu reaksiyon sırasında yeşil mavi renkli yapılar gözlemlenmiştir [2].



Şekil 1.1. o-Siyanobenzamid sentezi

Diesbach ve *von der Weid* tarafından da 1927'de, o-dibromoksilen ve dibromobenzeni bakır siyanürle (CuCN) ısıtılması sonucu koyu mavi bir bileşik elde edilmiş. Scottish Dyes Ltd. Şirketi Grangemouth tesisinde 1928 yılında emaye kaplama reaktörde, amonyaktan ftalimid ve ftalik anhidrit sentezi yapılırken reaktördeki sızıntıdan kaynaklanan ve demir metali ile tepkimeye girerek yeşil-mavi renkli olan bir kompleks görülmüştür. İncelenen yapı Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır [3].



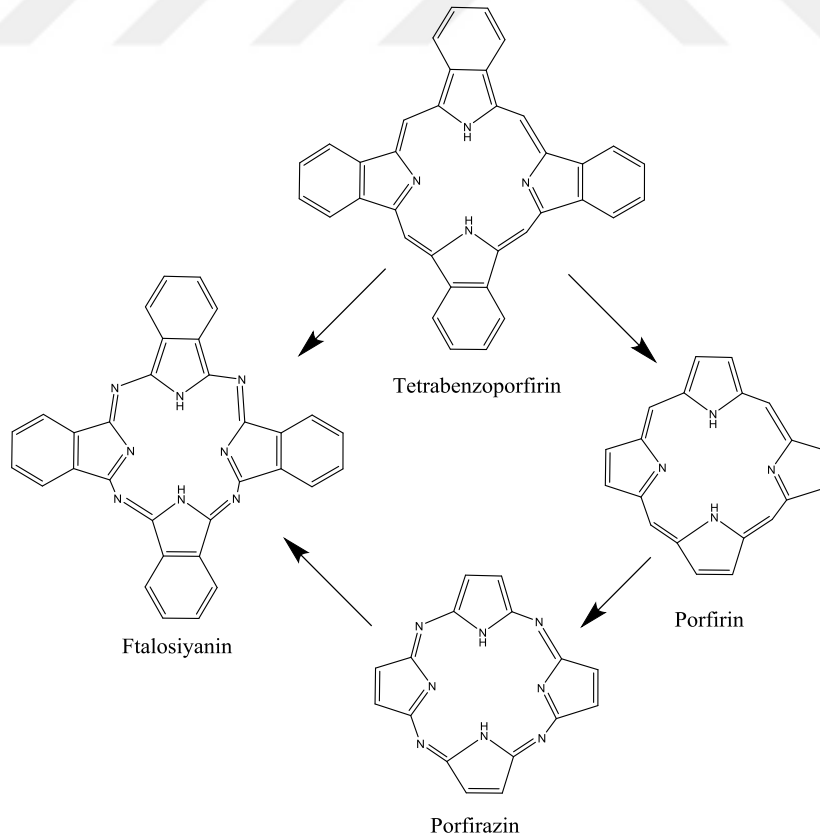
Şekil 1.2. 1,2-Dibromobenzen bileşiğinden CuPc sentezi

1933 yılında, Profesör Reginald P. Linstead tarafından ilk olarak metalli, metalsiz ftalosiyaninler ve bunlardan meydana gelen organik bileşikler sınıfını oluşturmak için çalışmıştır [4]. X-ışını kırınım (difraksiyon) analizleri ile ftalosiyanin yapısının asıl aydınlatılması, Robertson tarafından gerçekleştirilmiştir [5].

1.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı

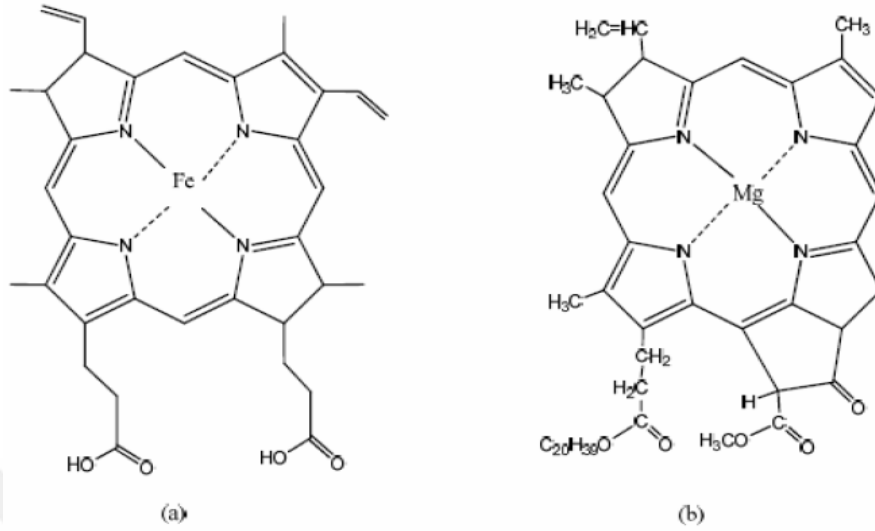
Ftalosiyaninler, dört iminoizindolin ünitesinde bulunduğu, 18 π -elektron düzeninine uyan ve metal iyonunu alabilecek merkeze sahip makro halkadır. Rastgele sonucu olarak bulunan ftalosiyaninler, organik işlevsel maddelerin ve makrosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturur ve doğal olarak meydana gelen porfirin halkası ile aynı işlevsel özelliklere sahip olması, her iki yapının da 18 π -elektron sistemine uymasından kaynaklanmaktadır [6].

Ftalosiyanin, azo azotları ile yapısında bulunan dört izindolin grubunun bir arada tutunması ile oluşur. Ftalosiyanin, pofirin yapısına benzemektedir. Fakat görülen farklılıklarda vardır. Mezo-azot atomları arasındaki açılar farklı olmasıdır..Bu nedenle ftalosiyaninde halkayı oluşturan mezo-azot bağları porfirinden kısadır. Bağ açılarının küçülmesi ve bağ uzunluklarındaki azalmalar merkezdeki koordinasyon küçülmesine neden olmaktadır [7]. Metalsiz ftalosiyanin üzerinde çalışan Robertson, ftalosiyanin molekülünün D_{2h} simetrisinde ve düzlemsel olduğunu ortaya koymuştur. Pofirinlerden farklı olarak simetride ortaya çıkan bu farklılaşmanın nedeni komşu mezo-azot pozisyonunda bulunan azot atomlarının arasındaki açılardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.3. Pofirin makrohalkaları ile ftalosiyanin arasındaki ilişki

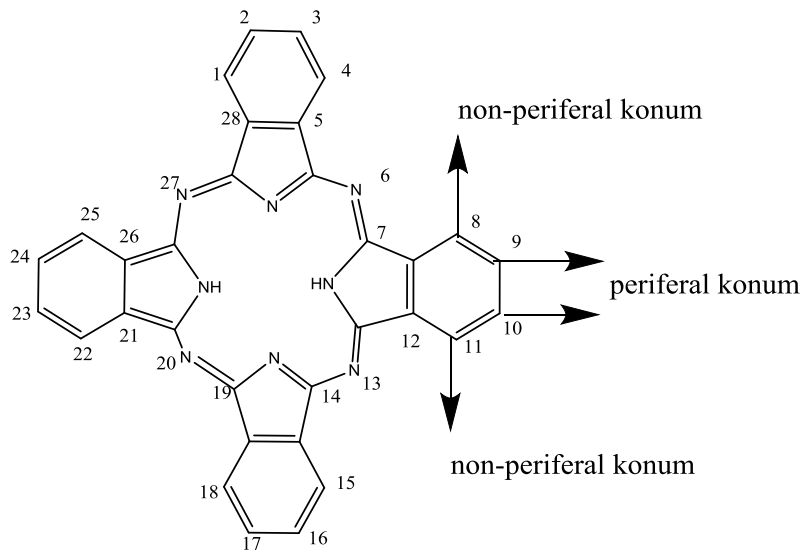
Doğa ortamında yapısal olarak mevcut olmayan laboratuvar koşullarında çalışılan ftalosiyeninler doğada ve canlı yapısında bulunan, klorofil ve hemoglobin gibi yapılarla benzerlik gösterir.



Şekil 1.4. Hemoglobin (a) ve klorofilin (b) yapıları

1.3. Ftalosiyeninlerin konumu ve adlandırılması

Merkezinde metal atomu olmayan “dihidrojen ftalosiyenin” (H_2Pc) ya da yalnız “ftalosiyenin” (Pc) şeklinde adlandırılır. Metalli ftalosiyeninlerde “ MPc ” olarak formüllendirilir ve metal önce okunarak adlandırılırlar (örneğin; $NiPc$). Son yıllarda sentezlenen top-tipi ftalosiyeninlerde ise adlandırma M_2Pc_2 veya MPc_2 (örneğin; Co_2Pc_2 veya $LuPc_2$ gibi) şeklindedir. Ftalosiyeninler, kabul edilmiş numaralandırma sistemi ile yapılır.



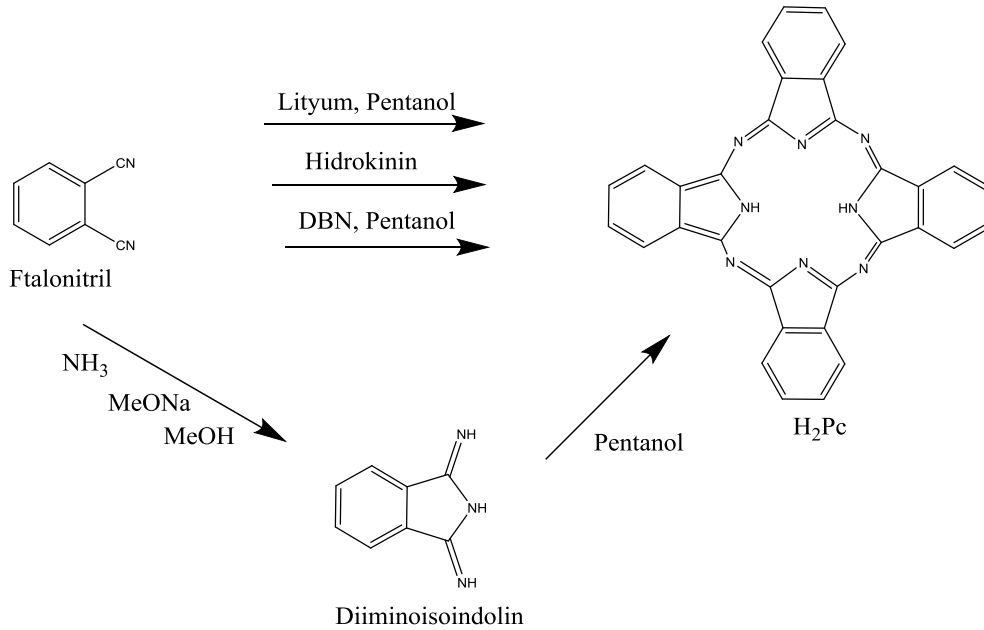
Şekil 1.5. Ftalosiyeninlerin periferel ve non-periferel konumları

Ftalosiyanimler numaralandırılırken makrosiklik süstitüsyon için dört benzen ünitesi üzerinde 16 uygun konum bulunur. Bu uygun konumda 8 tanesi, 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel “p” (periferal) konumunda ve diğer 8 tanesi ise 1,4,8,11,15,18,22,25 nolu karbon atomları “np” (non-periferal) konumlar olarak adlandırılır [8].

1.4. Ftalosiyanimlerin Sentezi

1.4.1. Metalsiz Ftalosiyanimlerin Sentez yöntemi

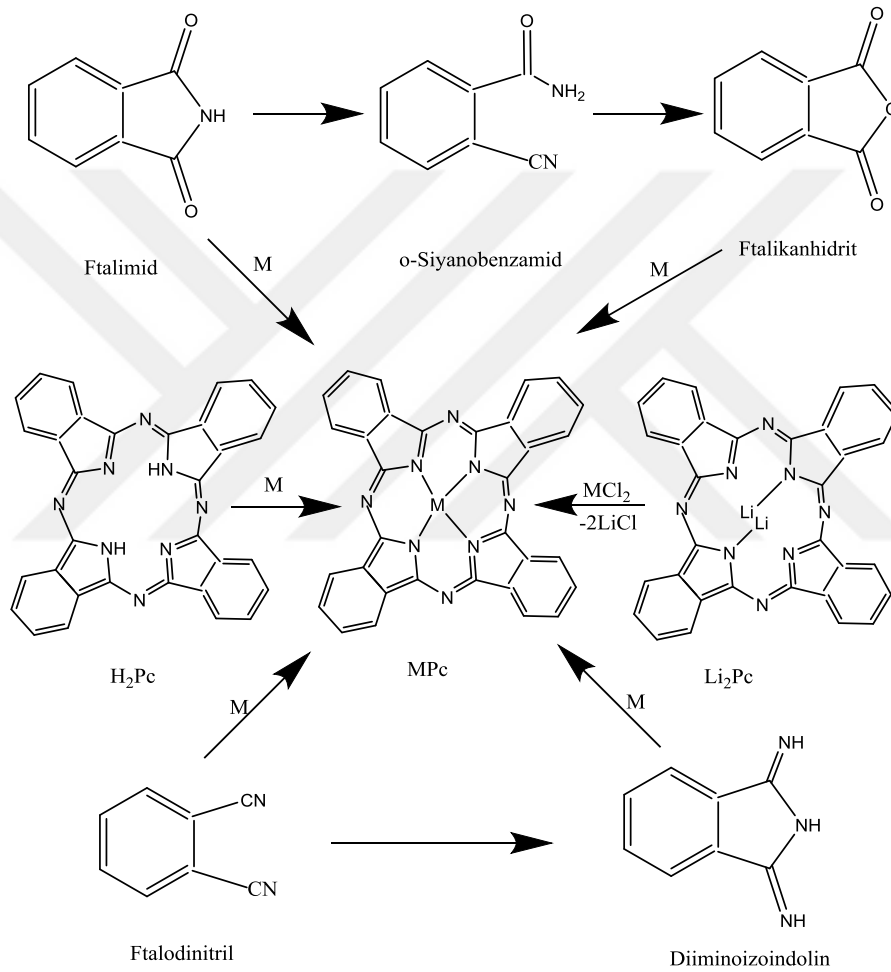
Merkezinde metal atomu içermeyen H_2Pc oluşturmak için farklı ftalonitril türevlerinin halkalaşma metotları kullanılır. Ftalonitril ve amonyağın tepkimesinden, ilk olarak oluşan diiminoisindolin sentezlenip uygun koşullarda H_2Pc yapısına dönüştürülür. Ftalonitril türevinin, hidrokinon (4:1) varlığında indirgeyici olarak yapılan siklotetramerizasyon tepkimesi ile metalsiz ftalosiyanim (H_2Pc) hazırlanır. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonunda baz olarak 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) veya 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN)’nin kullanılması da etkilidir. Buna ek olarak ftalonitril geri soğutucu altında, H_2Pc , pentanol varlığında çözünmüş ve lityum çözeltisi ile reaksiyona sokularak, istenilen şekilde oluşan Li_2Pc ’in seyreltik asit çözeltisiyle oluşur. Alkali ve toprak alkali metaller kullanılarak metalsiz ftalosiyanimler elde edilir. Asitlere karşı hassas olan alkali ve toprak alkali ftalosiyanimler asitle işleme sokulunca, metal iyonu asit protonuyla kolaylıkla yer değiştirir [9].



Şekil 1.6. Metalsiz ftalosiyanimlerin sentezi

1.4.2. Metalli Ftalosiyaninlerin Sentez yöntemi

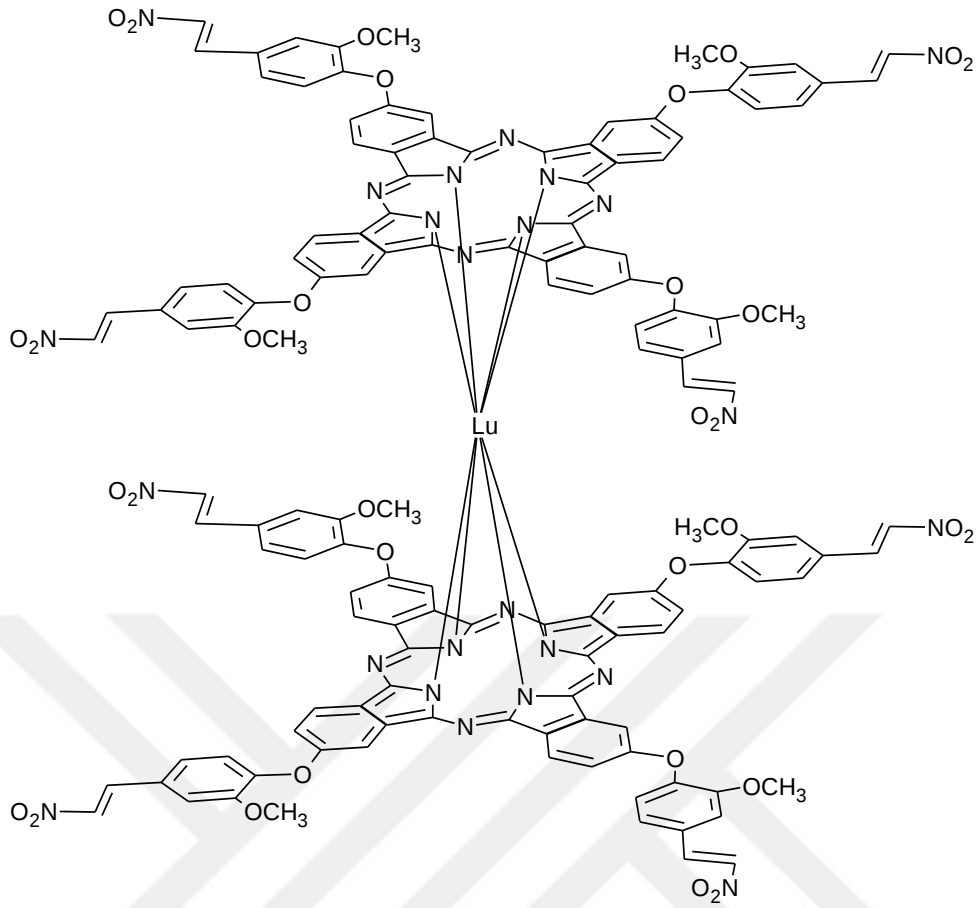
Merkezinde metal atomu olan ftalosiyaninler (MPc), ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden halkalaşma reaksiyonunun tamamlayıcı olması için etkili metal iyonu tercih edilir. Geçiş metali olduğunda metal, sülfürik asit ile muamele sonucu ortamda kalır. Metalli ftalosiyaninlerin, metal tuzu ve üre ortamında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. H₂Pc ya da Li₂Pc ile metal tuzunun reaksiyonundan MPc meydana gelir [10].



Şekil 1.7. Metalli ftalosiyaninlerin sentezi

1.4.3. Sandviç Türü Ftalosiyaninler

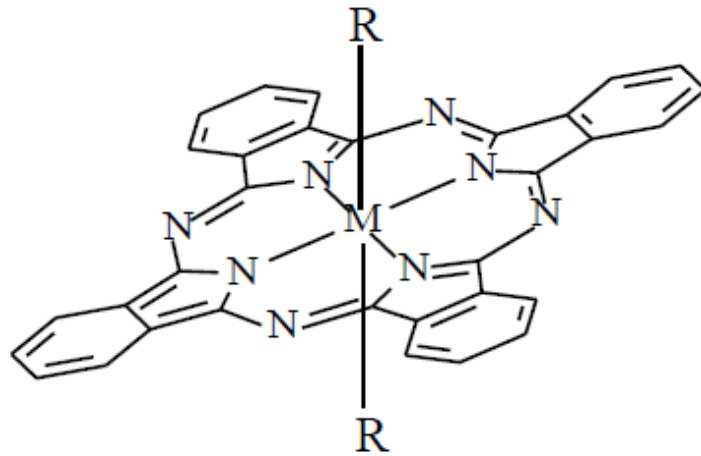
II orbitallerinin karakteristik örtüşmeleri sonucu nadir toprak diftalosiyanin bileşiklerine ait ligand iki ftalosiyanin halkası arasında elektrostatik etkileşim oluşturur. Lu³⁺ ya da lantanit metal iyonları aynı iyonu iki ftalosiyaninin bağlanmasıyla kompleksler oluşturur. Sandviç kompleks diye ifade edilir [11].



Şekil 1.8. Sandviç türü kompleks

1.4.4. Eksenel Süstitüe bağı Ftalosiyanınlar

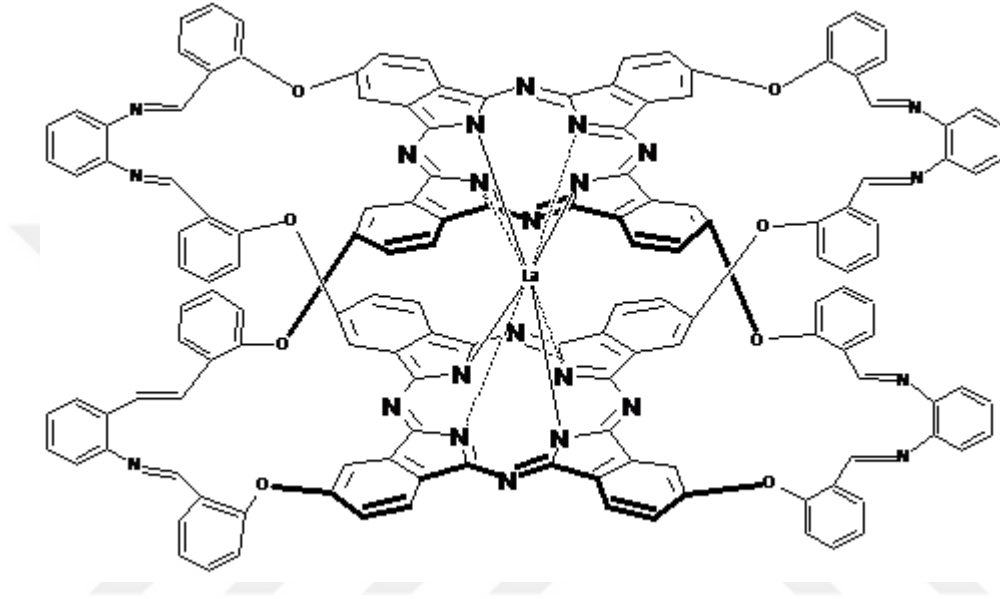
Metal içeren ftalosiyanimlere, eksenel süstitüentler bağlanabilir. Bu durumda eksenel ligantların çözünürlüğü artar ve moleküller arası etkileşim azalır. Optik ve optoelektronik özellikleri sahip çeşitli ürünler ortaya çıkar [12].



Şekil 1.9. Eksenel ligant bağı ftalosiyanın

1.4.5. Top-Tipi Ftalosiyanın Sentezi

Top-tipi ftalosiyanınlar; bir dinitril bileşiği ve uygun metal tuzuyla birlikte DBU veya DBN varlığında ayrıca çözücülü ya da çözücüsüz ortamda ve inert atmosferde yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak sentezlenmektedir. Bu yeni bileşiklerde yüz yüze iki ftalosiyanın molekülü her bir molekülün benzen halkasının periferik pozisyonlarına bağlı dört köprü süstitüsü ile bir birine bağlanmışlardır [13-14].



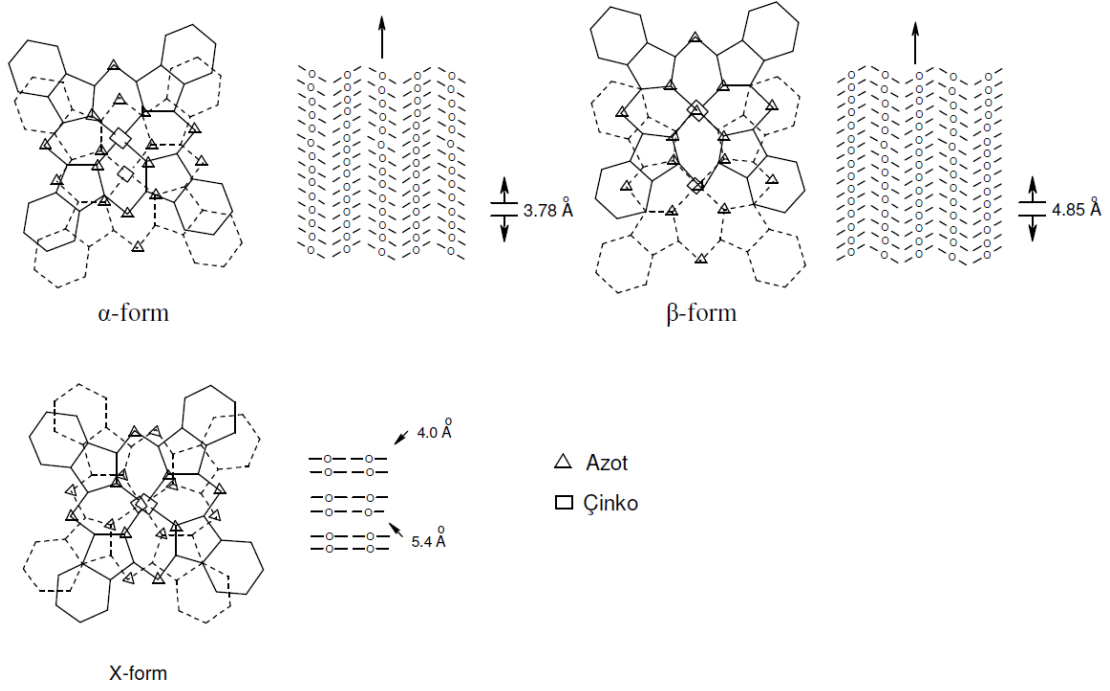
Şekil 1.10. Top- tipi ftalosiyanın

1.5. Ftalosiyanın Özellikleri

1.5.1. Fiziksel Özellikleri

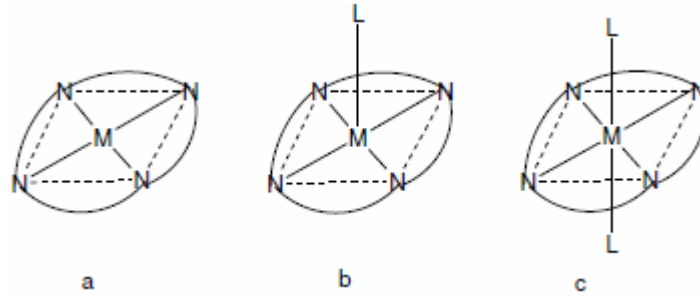
Süstitüe olmamış ftalosiyanınların önemli kristal yapıları β -formu ve α -formudur. Bu kristal yapılar arasında termodinamik, çözünlük ve renk gibi farklılıklar ortaya çıkar. β -yapısı, α -yapısına göre termodinamik olarak daha karardır. X-ışını kırınım analiz ile bu yapılar ayrılabilirler. β -formunun yanında üçüncü bir yapı olan X-formu da vardır [15].

α -formu, sentez sırasında polar çözücülerle oluşur. Örnek verirse, derişik sülfat asidi içinde çözünen ftalosiyanın, hızlı şekilde seyreltilmesi ile α -formu çöker. A-Formu ısıtılarak veya organik çözücülerle etkileştirilirse β -yapısı oluşur. Üçüncü yapı olan X-formunda gözlemlenir. X-formu ise α -formunun ezilmesi ile elde edilir [16].



Şekil 1.11. Kristal yapıların gösterimi

Merkez atoma ekstenel olarak metallerin ya da ligantların bağlanmasıyla dört koordinasyonlu kare düzlemsel, beş koordinasyonlu piramidal veya altı koordinasyonlu molekül yapıları oluşur [17].



Şekil 1.12. Ftalosiyenin geometrik gösterimi a) Kare düzlemsel b) Kare piramit c) Tetragonal

1.5.2. Kimyasal Özellikleri

Metalli ftalosiyenler elektrovalent ve kovalent diye ikiye ayrılır. Elektrovalent ftalosiyenler organik çözücülerde çözünmezler ve alkali ve toprak alkali metaller ile kompleks oluşturur. Kovalent ftalosiyenler, elektrovalent bulunan komplekslere göre daha karardır. Bazıları oksijen bulunmayan ortamda 500 °C civarlarında bozulmazlar ve süblimleşirler. Nitrik asit dışındaki anorganik asitlere maruz kaldığında yapılarında değişiklik

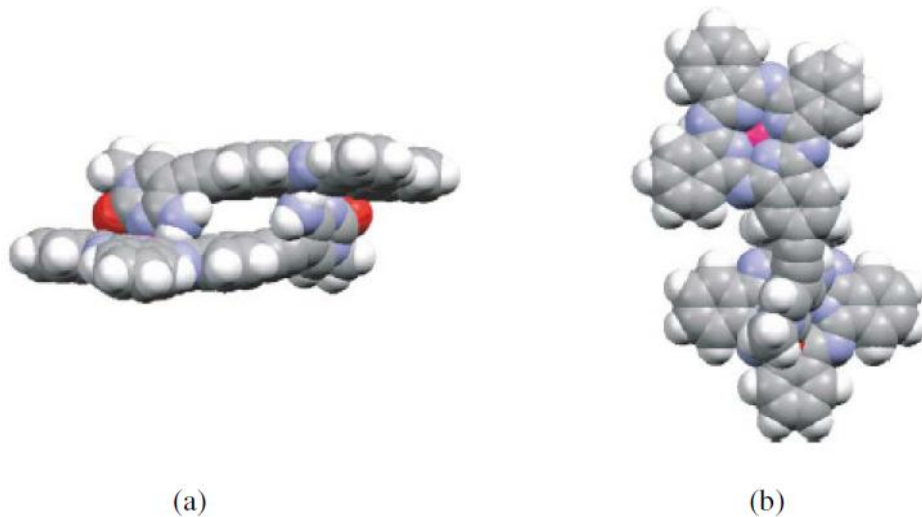
olmaması; metal atomuyla ftalosiyanin molekülü arasındaki bağın kuvveti ve bütün yapının yalancı aromatik karakter taşımasındandır [18].

Suda çözünmen ftalosiyaninler, periferel konumlarında bulunan süstitüeler sayesinde, karbonik asit gruplarıyla suda çözünürler. Sudaki çözünürlüğü arttığında ftalosiyaninlerin, izomer karışımları oluşmakta ve izomerden ayrılmalari mümkün değildir. İzomer karışımından etkilenmemek için, periferel konumlarında grup içermeyen, fakat suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren ve metal üzerinde aksiyal koordine olmuş ftalosiyaninler sentezlenir [19].

1.5.3. Agregasyon Özellikleri

Agregasyon, iki veya daha fazla halkalı yapının moleküller arası etkileşimleri sayesinde üst üste istiflenerek yığın oluşturmastır. Agregasyonun oluşmasına sebep olan bazı etkenler vardır. Bunlar: Çözücü, konsantrasyon etkileri, faz halleri (katı, sıvı, gaz), merkez iyonuna, sıcaklık, merkez iyonun aksiyal konumlarına ligandların bağlanması gibi [20].

Ftalosiyaninlerde agregasyona sebep olan başlıca nedenlerden biri; ftalosiyaninlerin periferel ya da nonperiferel konumlara bağlanan süstitüentlerin etkisidir. Ftalosiyaninlerin hidrofobik gruplarla süstitüe olması, su içerisinde dimerleşmeye sebep oluşturabilir. Bundan dolayı ftalosiyaninler genellikle suda çözüldüklerinde agregasyon oluşturur. Periferel olmayan konumlara süstitüe gruplar yerleştirildiğinde, kompleksler birbirlerinden uzaklaşır. Yapıda istiflenme eğilimini azaldığı için agregasyonda da azalma gözlenir [21-22].

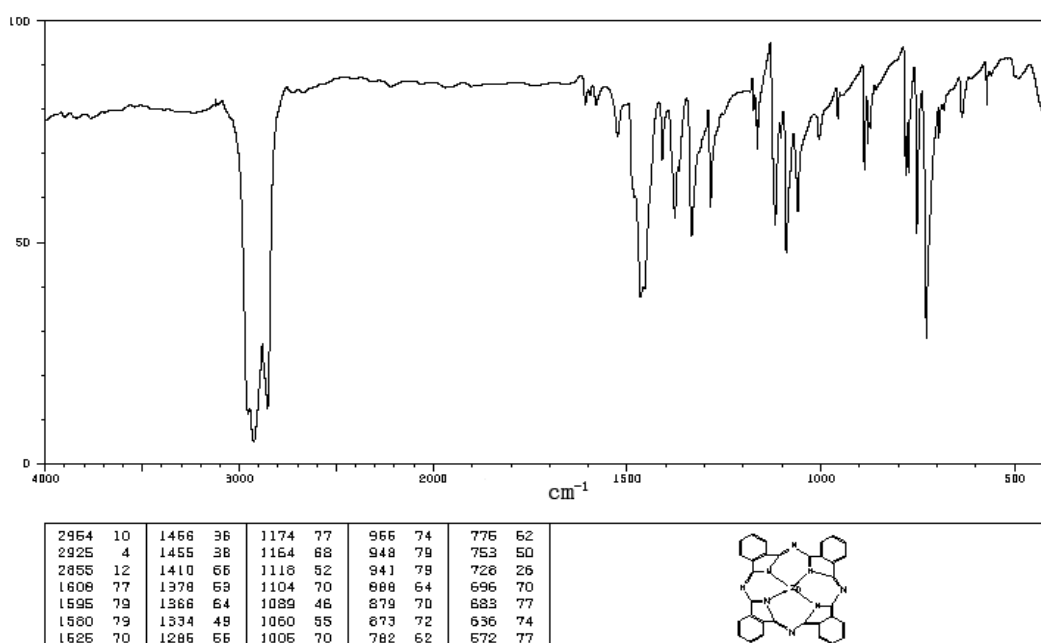


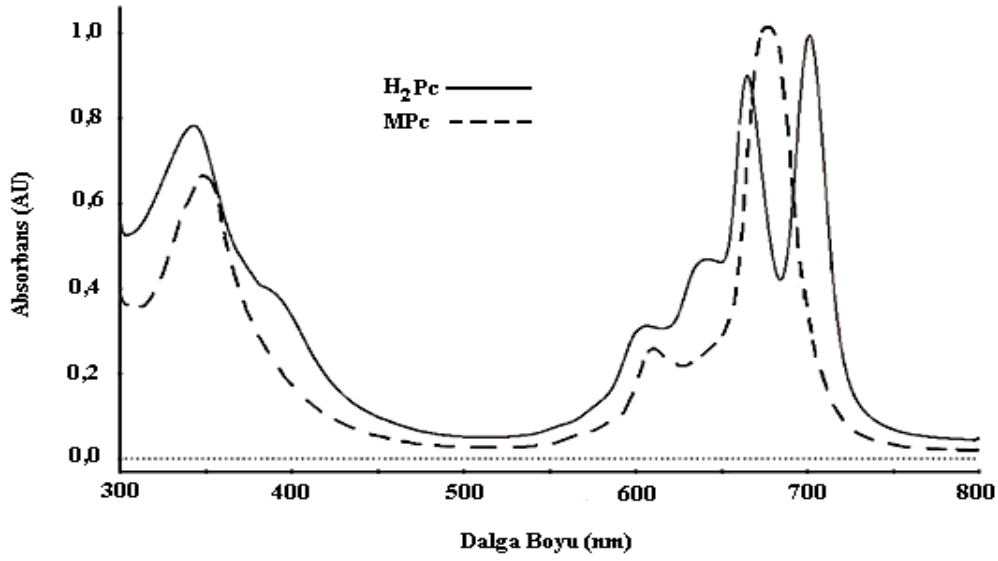
Şekil 1.13. (a) Agregasyona uğramamış ftalosiyanin (b) Agregasyona uğramış ftalosiyanin

1.6. Ftalosiyeninlerin Spektroskopik Özellikleri

1.6.1 İnfrared Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin ana çekirdeğine ait IR spektrumlarında , 3030 cm^{-1} ' deki aromatik C-H gerilme pikleri, 420 ve 700 cm^{-1} ' deki aromatik halka ait C=C düzlem dışı eğilme pikleri, düzlem dışı C-H gerilme pikleri 675-900 cm^{-1} arasında gözlemlenir. Bu pikler aromatik halkaya aittir. Merkezinde metal iyonu bulunmayan ftalosiyeninlerde, 3298 cm^{-1} ' deki halka içi N-H piklerinin varlığı merkezinde metal iyonu içeren ftalosiyeninlerden ayırabiliriz [23-24].





Şekil 1.15. Metallsiz ve Metalli ftalosiyeninler UV bandları

1.6.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Çözünen ftalosiyeninler NMR spektroskopisinde ölçüm yapılabilir. ^1H -NMR spektrumu alınan metallsiz ftalosiyeninlerin ilginç özelliği, düzlemsel yapıdaki $18-\pi$ elektronları etkisiyle, ftalosiyenindeki NH protonlarının TMS' den kuvvetli alana kaymasıdır.

Ftalosiyeninlerin aromatik protonları düşük alanda görülür. Aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru kayma gösterir. Bu kayma makrosiklik protonların konumlarıyla ilgilidir.

Agregasyondan dolayı, düzlemsel ftalosiyeninlerin aromatik ve merkezdeki protonları, farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda, geniş kayma gösterir [27-28].

1.7. Ftalosiyeninleri Saflaştırma Yöntemleri

Piyasadaki ftalosiyeninler istenilen saflıkta olamamaktadır. Bundan dolayı uygun yöntemlere başvurulur. Sübstitüye olmayan metalli ve metallsiz ftalosiyeninler kuvvetli asitlere ve çok yüksek sıcaklıklara kadar dayanıklı olduklarından konsantre sülfürik asit içinde süblimasyon metoduyla çözülüp buzlu suda çöktürmekle saflaştırılabilirler. Saflaştırma için absorban olarak silikajelin kullanıldığı kolon kromatografisi yöntemi uygulanabilir. Sübstitüye olmayan ftalosiyeninlerin çözünmemesinden dolayı genel kristallendirme ve

kromatografi yöntemleri ile saflaştırılamamaktadır. Çözünen ftalosiyanınların saflaştırılmasında en iyi metod ekstraksiyondur.

Ftalosiyanınların saflaştırılmasında öngörülen bazı saflaştırma yöntemleri ve metotları:

- ✓ Amino grulu ftalosiyanınlar, derişik HCl' de çözelti haline getirilerek, ekstraksiyon sonunda konsantresi az olan bazda çöktürölmesi
- ✓ Süblimasyon yöntemi
- ✓ Kolon kromatografisi metodu
- ✓ Çözücülerle yıkanarak ortamdaki safsızlıkların uzaklaştırılması metodu (Düşük çözünürlükler)
- ✓ Farklı çözücülerle karıştırılması sonucu çözünmeyen safsızlıkların süzerek uzaklaştırılması yöntemi (Yüksek çözünürlükler)
- ✓ Jel permasyon kromatografi (GPC) metodu
- ✓ HPLC (Yüksek performans sıvı kromatografi) metodu

1.8. Geçiş Metalleri

Periyodik cetvelin d bloku olarak adlandırılırlar ve kısmen dolu d orbitalleri vardır. Geçiş metalleri, bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden aşağıdaki özellikleriyle ayrılır:

1. Geçiş metalleri genel olarak birden fazla değerlikte olabilir.
2. Genelde renklidirler.
3. Genel olarak bileşikleri paramanyetiktir.
4. Geçiş metalleri uygun molekül veya iyonlarla birleşerek yine bileşikler veya iyonlar oluşturabilirler.
5. Geçiş metalleri veya bileşikleri genellikle katalitik etki gösterir.

Değerliklerin farklı olması d orbitallerindeki elektronları verebilmelerinden kaynaklanır. Periyodik cetveldeki sırası incelendiğinde, orta bölgedeki metallerinin çok fazla sayıda farklı değerlikler alabildiği görölmektedir.

Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonları renkli, d^0 ve d^{10} yapısındaki iyonları renksizdir ve d orbitalindeki elektron geçişleri metal bileşiklerinin renkli olmasının sebebidir. Bileşiklerin renkli olması, elektron geçişlerindeki enerjinin, ışıık spektrumunun görünür bölgesine (400-750 nm) denk gelmesidir. Örnek olarak gök mavisi $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, soluk pembe

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, yeşil $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ ve soluk mavisi $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ verilebilir. Elektron dizilişinde çinkonun d orbitalleri tamamen dolu olduğu için $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ renksizdir.

Paramanyetik, orbitallerinde ortaklanmamış elektronlardan ileri gelir. Bütün elektronlar ortaklanmış ise bu maddeler diyamanyetik özellik gösterir. Paramanyetik atomların eşlenmemiş elektronları paralel olarak yönelirse, manyetik moment vektörlerinin bileşkesinden kuvvetli manyetik alan oluşur. Bu manyetik alanı gösteren maddelere ferromanyetik madde denir [29-30].

1.9. Literatürde Ftalosiyanınlar İle Yapılan Bazı Çalışmalar

2010 yılında yayımlanan “Top-Tipi ftalosiyanınların sentez ve özellikleri” başlıklı çalışma Özer Bekaroğlu tarafından hazırlanmıştır. Bu literatür Bekaroğlu ve grubunun bazı çalışmalarını özetleyen bir çalışmadır [31].

Njemuwa Nwaji ve arkadaşları tarafından 2017’ de yayımlanan “Glutasyon kaplı nonopartiküllere bağlı top-tipi indium(III) ftalosiyanın gelişmiş nonlinear optik davranışları” isimli çalışmalarında ise indium(III) top-tipi ftalosiyanın sentezlenmiş ve nonlinear özellikleri” araştırılmıştır [32].

Şeyma Altın ve arkadaşları, 2015’ de yayımlanan “ksilen adsorpsiyon kinetiğinde nemin top-tipi hekzonükleer metalloftalosiyanın ince filmi üzerine etkisini” çalışmışlar [33].

Abdurrahman Şengül ve arkadaşları, 2012 yılında yayımlanan “Yeni top-tipi ftalosiyanınların sentezi, elektrokimyasal ve elektrokatalitik özellikleri” isimli çalışmada (Au/Co₂Pc₂/p-Si), kombinasyonun yüksek dielektrik sabiti ve metal-oksijen-yarı iletken cihazlar için uygun olduğunu gözlemlemişlerdir [34].

Ümit Salan ve arkadaşları, 2000 yılında yayımlanan “4- dikumarol köprülü yeni top-tipi ftalosiyanınları, fotovoltaiik ve elektrokatalitik özellikleri” isimli çalışmada top-tipi metalli-bis ftalosiyanınlar [Co(II) ve Zn(II)] komplekslerinin fotovoltaiik dönüşüm verimliliğini ve oksijen indirgemeye karşı yüksek katalitik aktivite gösterdiklerini rapor etmişlerdir [35].

Ayşegül Yazıcı ve arkadaşlarının 2015 yılında yayımlanan “N,N’-bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin süstitüeli mono ve top-tipi metalli ftalosiyanınların sentezleri ve karakterizasyonu, elektriksel ve gaz sensör özellikleri” isimli çalışmada bileşiklerin elektriksel tepkileri araştırılmış ve çeşitli konsantrasyonlarda SO₂ gazına maruz bırakılmıştır. Sonuçta tersinir sensör sinyalleri alınmıştır [36].

Esra Kaki ve arkadaşları, 2015’ de yayımlanan “Yeni homo ve hetero dinükleer top-tipi ftalosiyanınların sentezleri, karakterizasyonu ve gaz sensör özellikleri” isimli çalışmada top-tipi homo dinükleer Co(II)-Co(II) ftalosiyanın ve top-tipi hetero dinükleer Co(II)-Fe(II) ftalosiyanın bileşiklerini sentezlemiş ve bunların gaz sensör özelliklerini araştırmışlardır [37].

“Yeni dimerik ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu, Ofet ve elektrokimyasal özellikleri” isimli makale 2013 yılında Lale Meyancı Özer ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmada Top-tipi diçinko ve dikobalt ftalosiyanınlar sentezlenmiş ve bunların Ofet ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır [38].

Ayşegül Yazıcı ve arkadaşlarının, 2018 yılında yayımlanan “dört diamino urasil köprülü yeni top-tipi ftalosiyanınların sentezi, karakterizasyonu ve Ofet özellikleri” isimli çalışmada Co₂Pc₂ ve Zn₂Pc₂ sentezlenmiş ve bunların Ofet özellikleri incelenmiştir [39].

M.M Necedova ve arkadaşlarının, 2017 yılında yayımlanan “ftalosiyanatipenenilamin sentezi, elektrokimyasal, spektral ve DFT özellikleri” isimli çalışmada tiyazol halkalı A₃B tipi Mg ve Zn ftalosiyanınlar sentezlenmiş. Bunların elektrokimyasal ve fotofiziksel özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca deneysel DFT hesaplamaları ile elde edilen teorik veriler karşılaştırılmıştır [40].

1.10. Çalışmanın Amacı

Top-tipi ftalosiyanın türevleri fonksiyonel materyaller olarak bilinen makrosiklik bileşiklerdir. Bilimsel, endüstriyel ve teknolojik alanda büyük öneme sahip olan ftalosiyanınlar son yıllarda oldukça fazla sentezlenmekte ve uygulamaya yönelik yeni özellikleri de araştırılmaktadır. Ftalosiyanınlar, tıptan endüstriye kadar birçok alanda kullanılmaları nedeniyle bunlarla ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Yine bu çalışmada sentezlenecek olan yeni top tipi ftalosiyanınların bu amaç ışığında katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

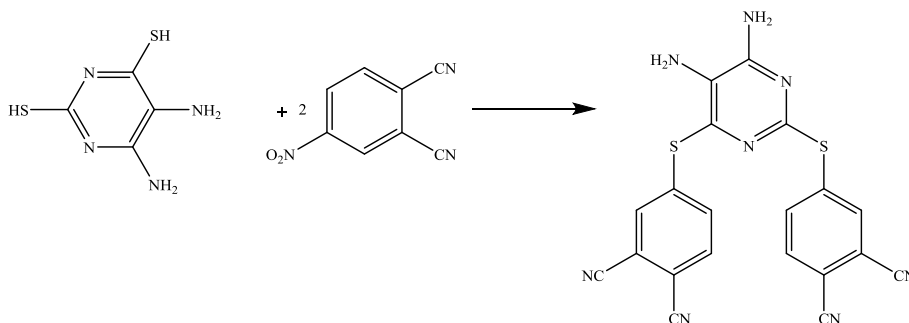
- ✓ Cam malzemesi olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, huniler ve beherler, 100 ve 300°C' lik termometreler
- ✓ Manyetik ve mekanik karıştırıcılar ve tartı
- Spektroskopik Aletler:
- ✓ Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR Infrared Spektrometresi
- ✓ Bruker Marka 400MHz'lik NMR Spektrometresi
- ✓ PERKIN ELMER LS 55 UV\VIS spektrometresi cihazlarından faydalanılmıştır.

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

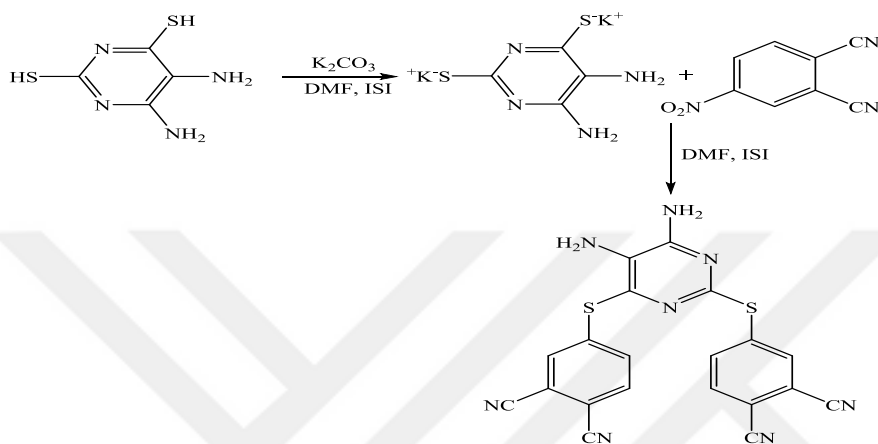
- ✓ 4-Nitroftalonitril
- ✓ Potasyum karbonat
- ✓ Argon gazı
- ✓ Kobalt(II)asetat
- ✓ Çinko(II)asetat
- ✓ Nikel(II)asetat
- ✓ Bakır(II)asetat
- ✓ Lutesyum(III)asetat
- ✓ 5,6-diaminopirimidin-2,4-ditiyol
- ✓ DBU-DBN
- ✓ **Çözücü olarak;** DMF, DMSO, etilendiamin metil alkol, etil alkol, kloroform etilasetat, metilasetat, hegzan, aseton, 1-hegzanol ve THF kullanıldı.

2.3. Deneysel Bölüm

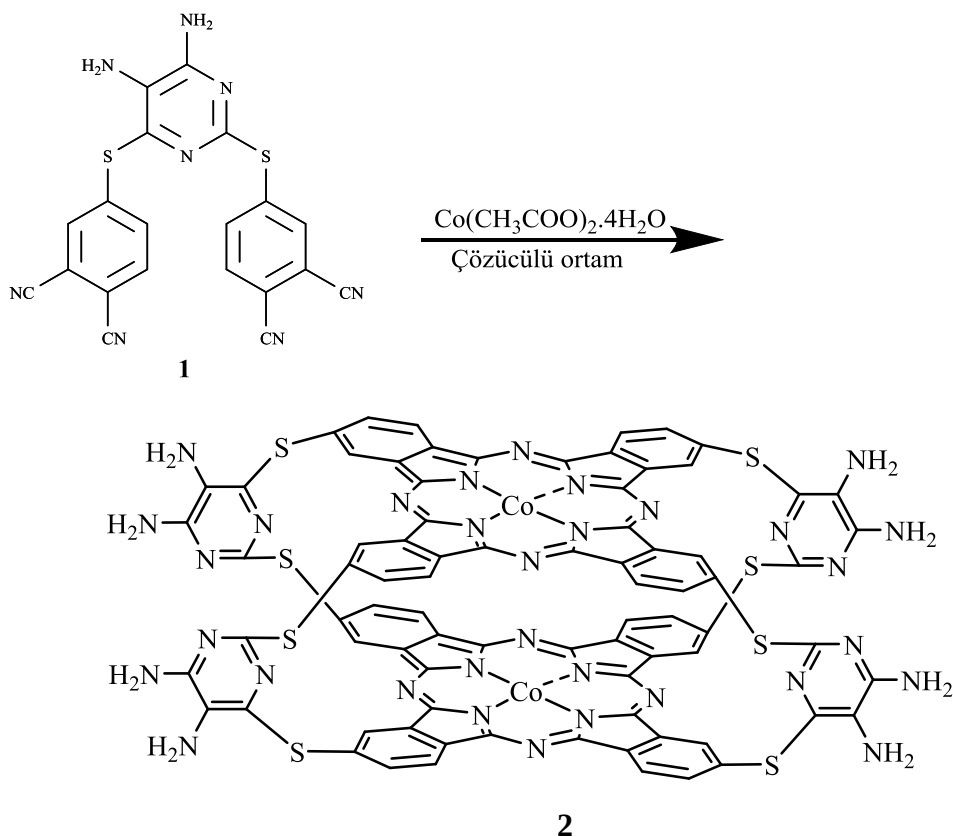
2.3.1. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyo)]diftalonitrilin bileşiğinin (1) sentezi



5,6-diaminopirimidin-2,4-ditiyol'den 0,871 gr (0,005 mmol) alındı. Sonra 4-nitro ftalonitrilden 1,731 gr (0,01 mmol) alınıp iyice karıştırıldı. Bu karışıma 10ml DMF ilave edildi. Argon gazı altında, 70 °C'de 2 gr potasyum karbonat (K_2CO_3) 15 dakikalık sürelerde ve eşit miktarla ilave edildi. Reaksiyona geri akış altında 7 gün devam edildi. Reaksiyon sonlandırılıp oda şartlarına soğutuldu. 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Önce açık kahverengi olan ürün süzülerek saf su ve kloroformla yıkandı. Daha sonra açık sarı renkli ürün oda sıcaklığında kurutuldu.

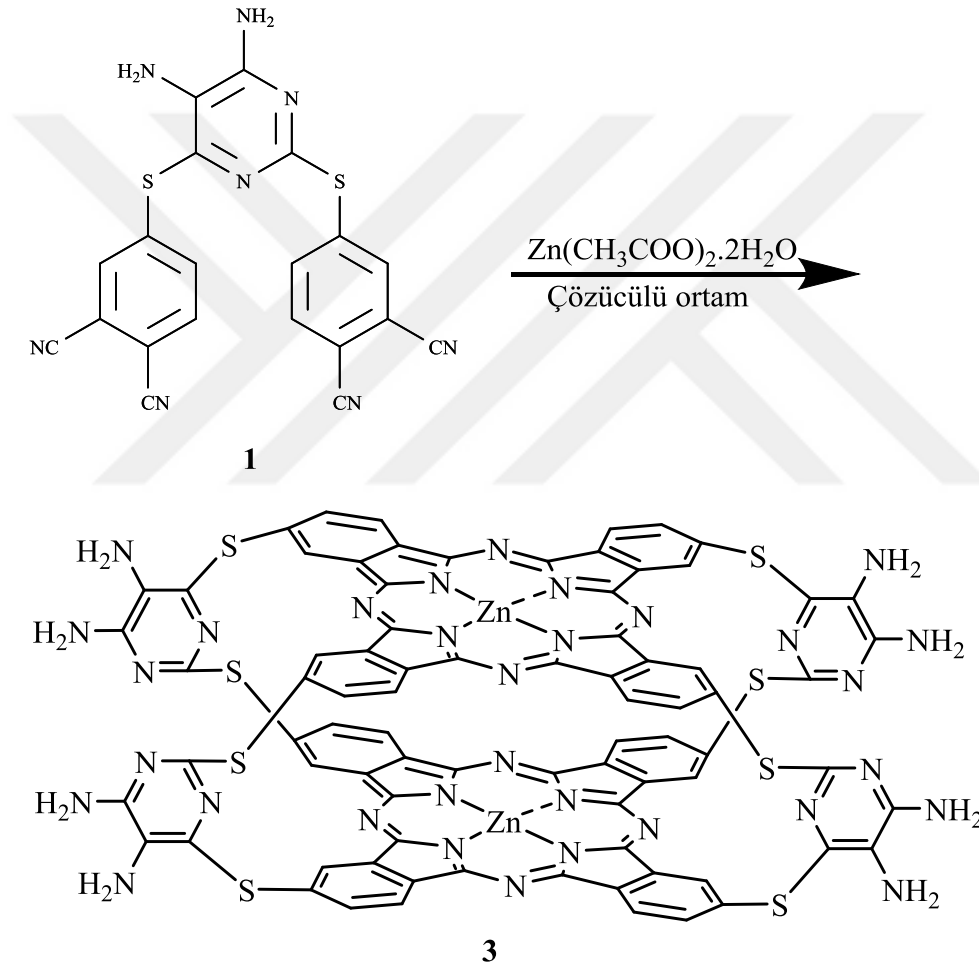


2.3.2. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindikobalt (II) bileşiğinin (2) sentezi



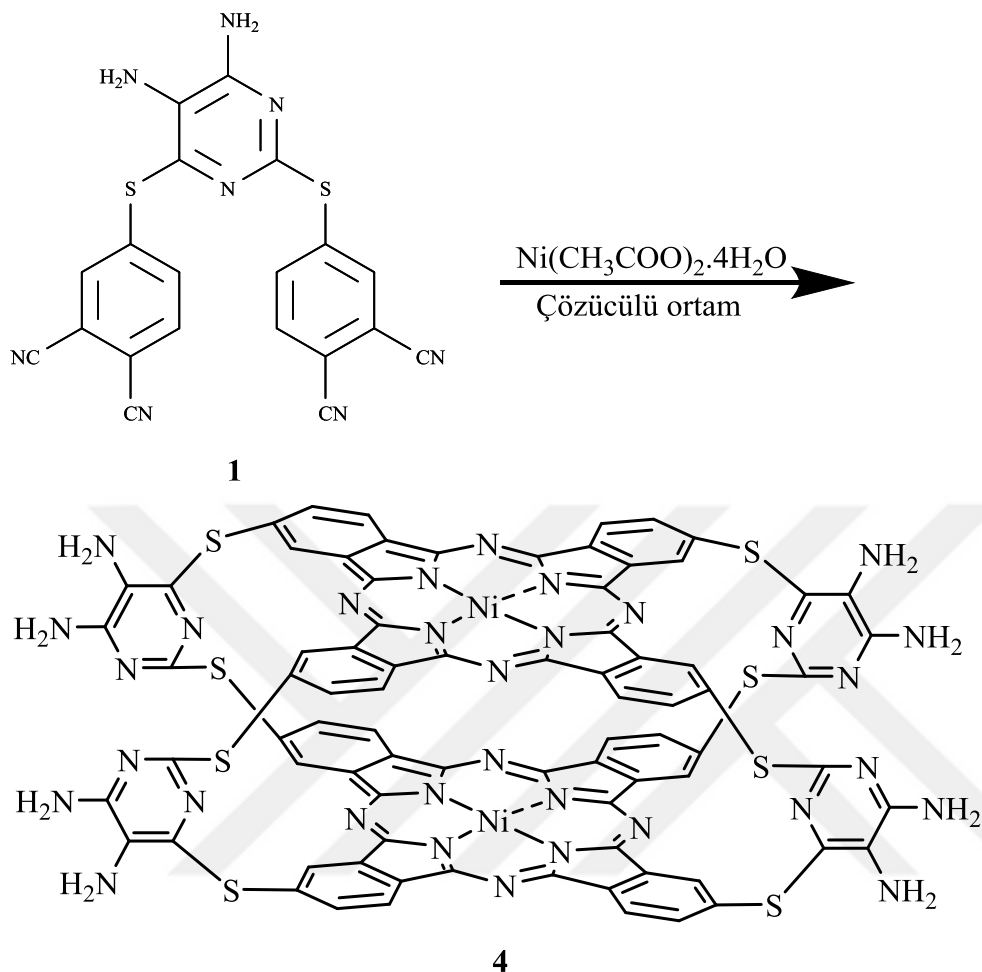
[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin' den 0.055 gr (0.13mmol) alındı. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ' dan 0.016 gr (0.065 mmol) iyice ezilerek ilave edildi. Reaksiyon karışımına 8 ml DMF eklenip, 170 °C kadar ısıtıldı. Reaksiyona argon atmosferinde, geri akış altında, 18 saat devam edildi. Reaksiyon karışımı 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli ürün süzüldü. Oda sıcaklığında kurutulan ürün metil asetat, etil asetat ile birkaç kez yıkandı.

2.3.3. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]diftalosiyanindiçinko (II) bileşiğinin (3) sentezi



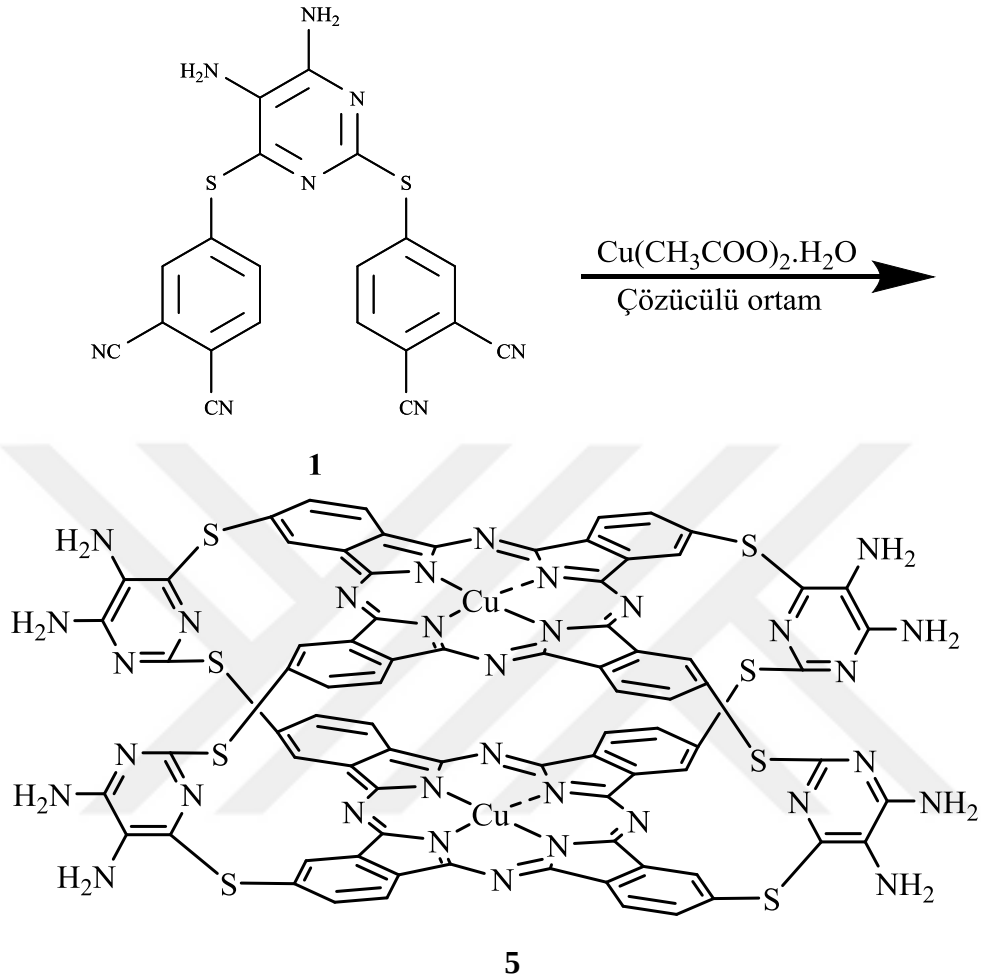
[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin' den 0.055 gr (0.13mmol) alındı. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ' dan 0.014 gr (0.033 mmol) ezilerek ilave edildi. Bu karışımına 8 ml DMF eklenip, 170 °C kadar ısıtılıp, argon atmosferinde, geri akış altında, 18 saat reaksiyona devam edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli ürün süzüldü. Oda sıcaklığında kurutulan ürün metil asetat, etil asetat ile birkaç kez yıkandı.

2.3.4. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]diftalosiyanindinikel (II) bileşığının (4) sentezi



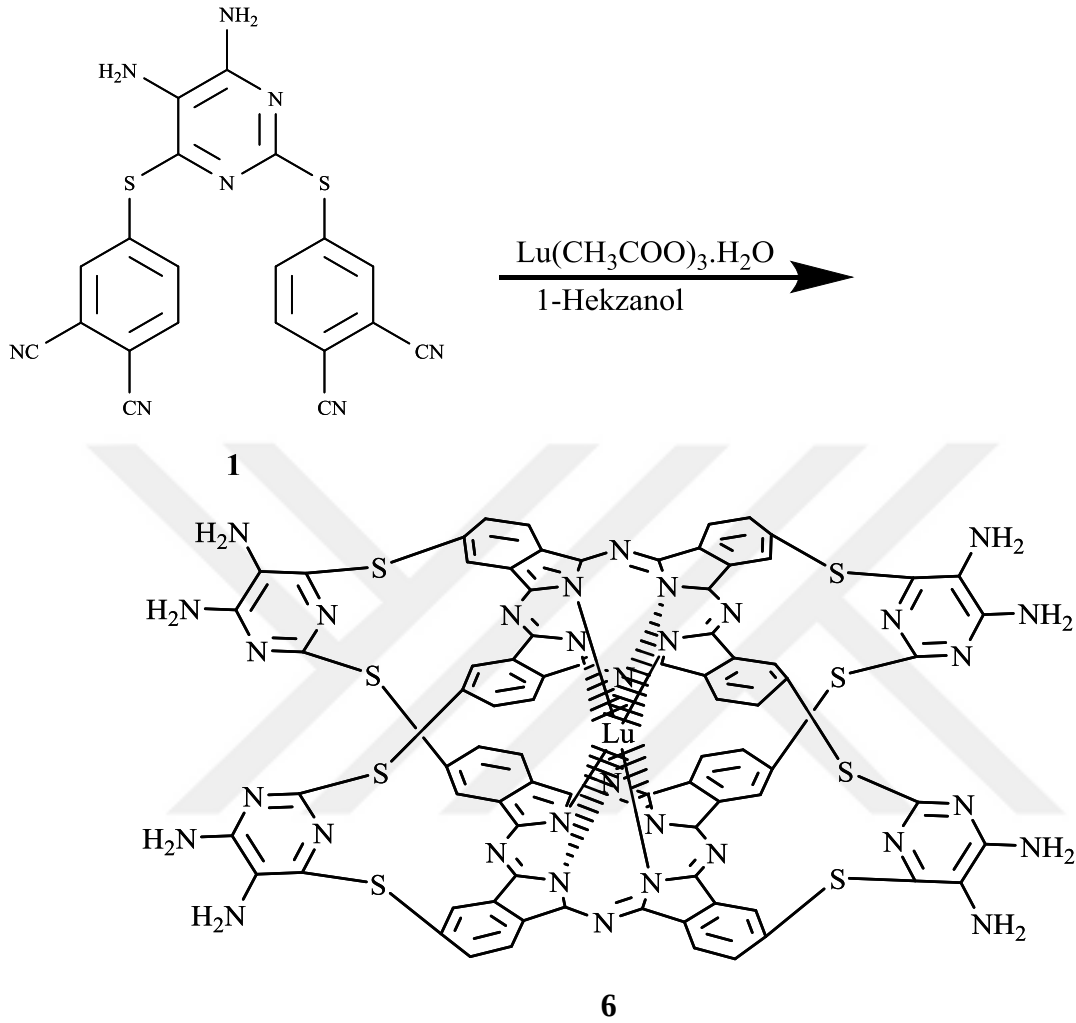
[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin' den 0.055 gr (0.13 mmol) alındı. 0.016 gr (0.065 mmol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzu argon atmosferi altında ilave edildi. Daha sonra bu karışıma 8 ml DMF eklenip, 170 °C' de geri soğutucu altında, 18 saat reaksiyona devam edildi. Oluşan ürün 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü ve süzüldü. Koyu yeşil renkli ürün metil asetat, etil asetat ile birkaç kez yıkandı.

2.3.5. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]diftalosiyanindibakır (II) bileşiğinin (5) sentezi



[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin' den 0.055 gr (0.13 mmol) alındı. 0.016 gr (0.065 mmol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzu argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımına 8 ml DMF eklenip, 170 °C' de geri soğutucu altında, 18 saat devam edildi. Oda sıcaklığına soğutulup 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü ve koyu yeşil renkli ürün süzüldü. Kurutulan ürün metil asetat, etil asetat ile birkaç kez yıkandı.

2.3.6. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]diftalosiyandilutesyum (II) bileřiřinin (6) sentezi

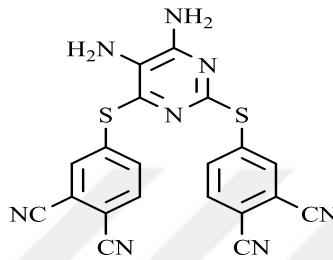


[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin' den 0.055 gr (0.13 mmol) ve 0.011 gr (0.0325 mmol) $\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek; argon atmosferinde, 170 °C' de, 10 ml hegzanol ve 2 damla DBN eklenerek karıştırıldı. Reaksiyona bu şartlarda 18 saat devam edildi. Ham ürün oda sıcaklığına soğutulup, 100 ml hekszanda çöktürüldü. Koyu yeşil ürün süzölüp su ve kloroform ile yıkandı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin (1) karakterizasyonu

Bu bileşik ticari olarak temin edilen 5,6-diaminopirimidin-2,4-ditiyol ve 4-nitroftalonitrilden çıkılarak sentezlendi.



Şekil 3.1. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin (1)

Reaksiyon verimi: %44

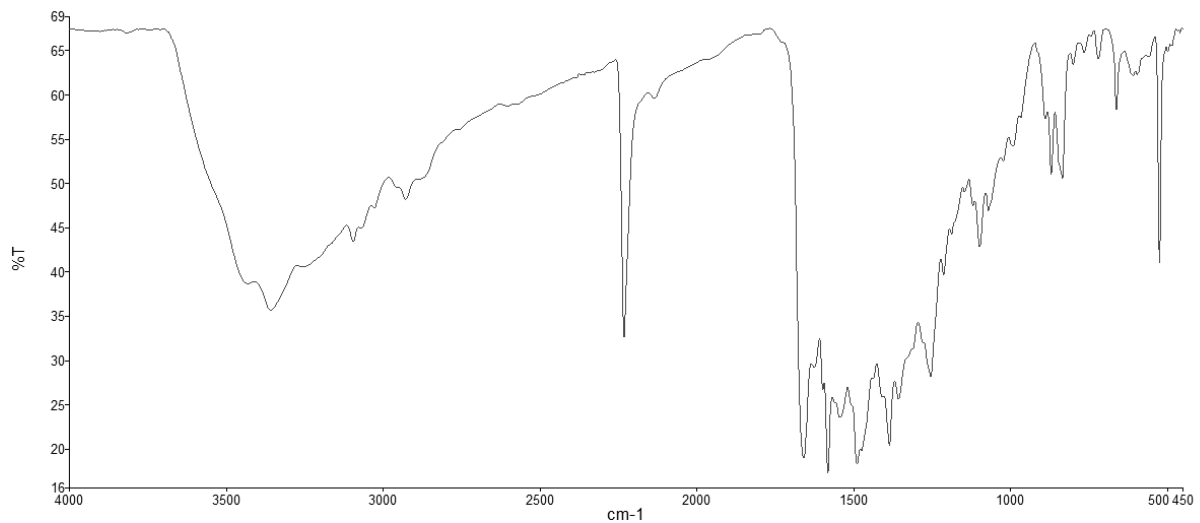
Kapalı formül: C₂₀H₁₀N₈S₂

M_A: 426.39gr/mol

Renk: Sarı

Erime noktası: 172°C

Çözünürlük: DMF, DMSO, etilendiamin, aseton(kısmen) ve THF(kısmen)

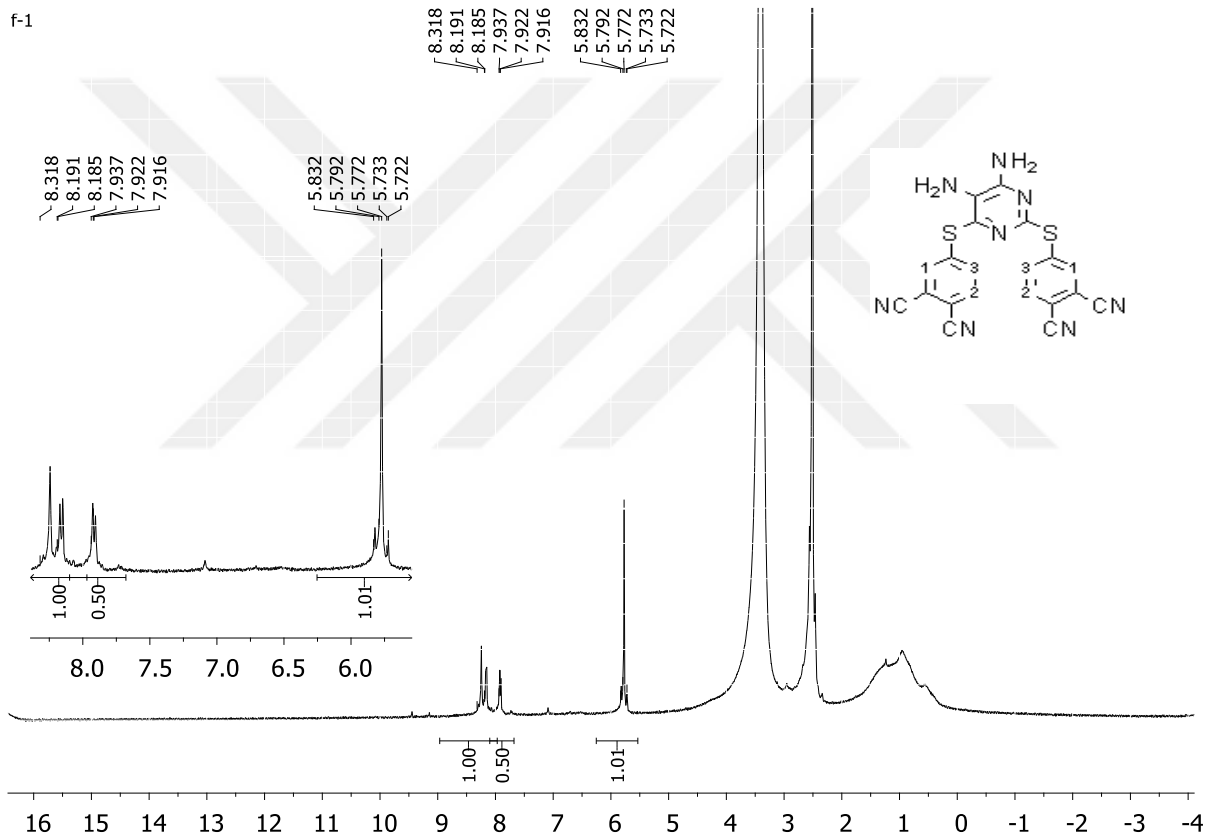


Şekil 3.2. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin IR spektrumu

Tablo 3.1. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diflalonitrilin karakteristik IR spektrum verileri

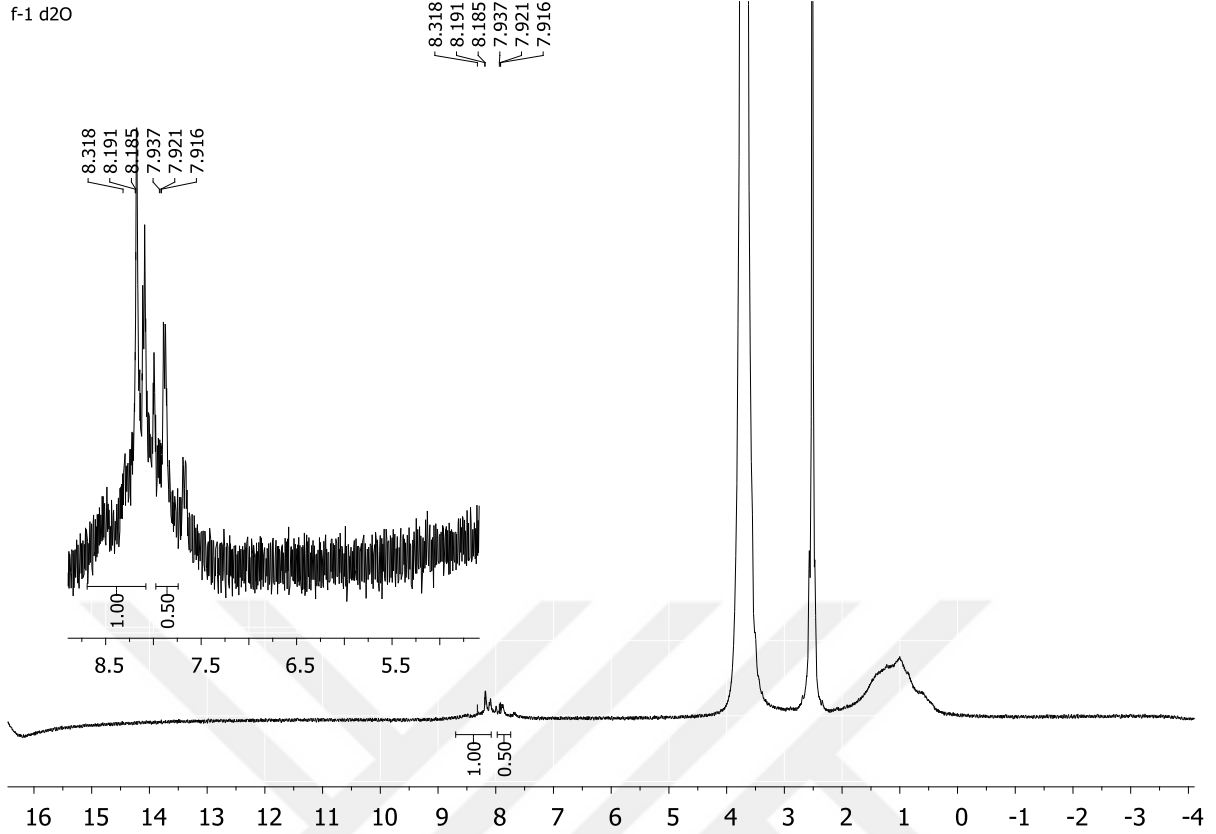
Titreşim türü	Dalga sayısı(cm^{-1})
N-H gerilme	3440-3359
Aromatik C-H	3095
$\text{C}\equiv\text{N}$	2233
Ar-C=C	1657-1579
C-S gerilmesi(Ar-S-Ar)	835,720

Bu spektrumda 4-nitroftalonitrilden gelen ve 1530 ve 1350 cm^{-1} de gözlenen NO_2 gerilme titreşimlerinin kaybolup 2233 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin gözlenmesi yapı için karakteristiktir.

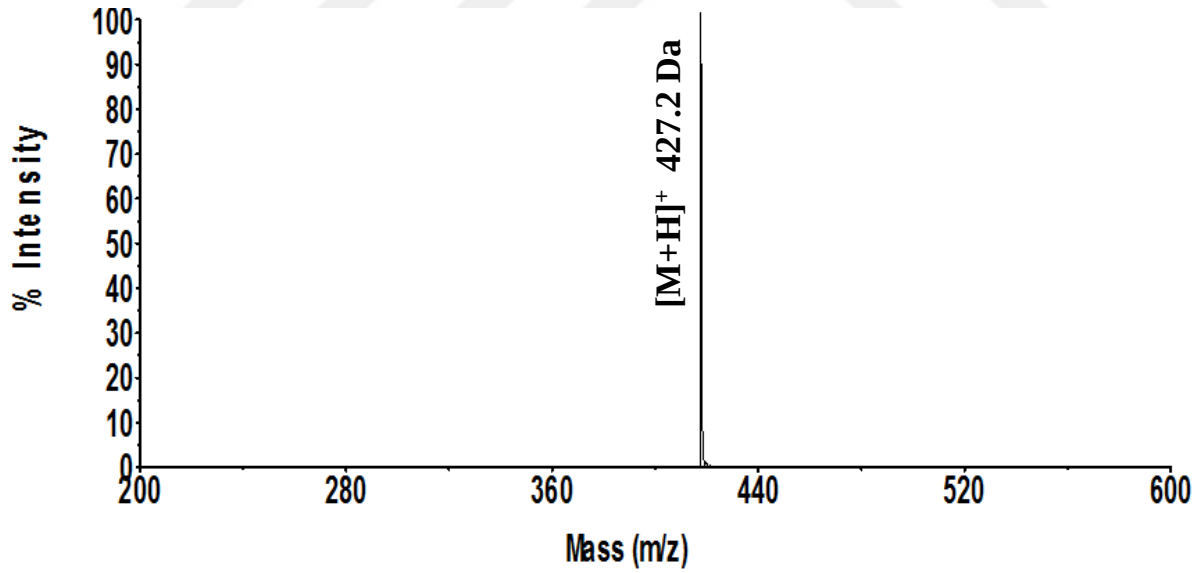


Şekil 3.3. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diflalonitrilin ^1H -NMR spektrumu

1 bileşiğinin, DMSO-d_6 da alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, 8.31 ppm ' deki 2 protona karşılık gelen singlet yapıdaki H^1 , 8.19 ppm ' deki 2 protonluk dublet yapıdaki H^2 ve 7.92 ppm ' deki 2 protona karşılık gelen dublet yapıdaki H^3 protonlarına aittir. Ayrıca **1** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda yapıdaki NH_2 protonları kimyasal çevreleri farklı olduğundan 5.77 ppm ve 5.73 ppm ' de çakışık iki singlet olarak gözlemlendi. Bu singletler ortama D_2O ilave edildiğinde kayboldu. 2.50 ppm ve 3.35 ppm 'deki singletler DMSO-d_6 ve suyunu aittir. Bu spektrum **1** bileşiğinin yapısında bulunan 10 protonu doğrulamaktadır.



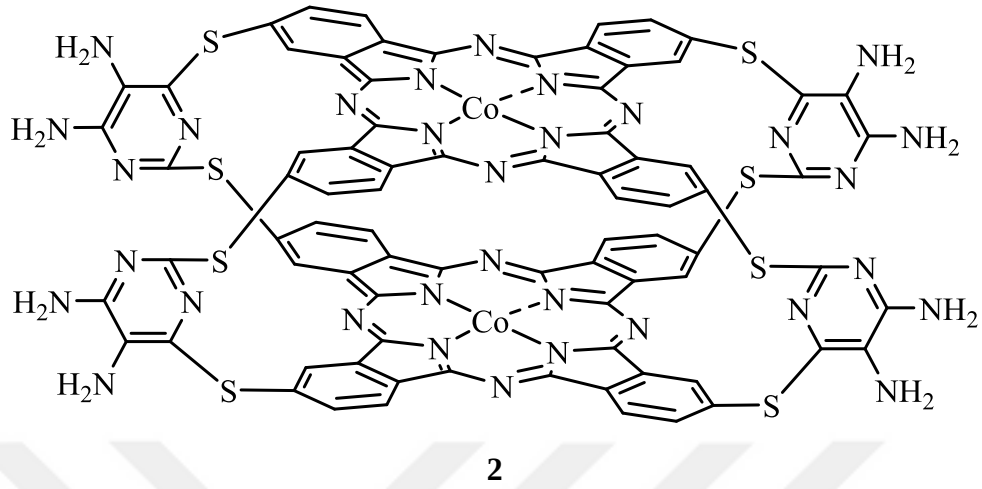
Şekil 3.4. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin ^1H -NMR spektrumu D_2O ilave hali



Şekil 3.5. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)]diftalonitrilin MALDI kütle spektrumu

1 bileşiğinin pozitif iyon ve lineer modda alınan MALDI kütle spektrumu incelendiğinde sadece moleküler iyon piki gözlenmektedir. Spektrumunda sadece protonlanmış moleküler iyon pikinin gözlenmesi bileşiğin saf olduğunu kanıtlar. Bu bileşiğin molekül ağırlığı 426.39gr/mol iken, $[\text{M}+\text{H}]^+$ iyon piki 427.2' de gözlemlendi.

3.2. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}} diftalosiyandikobalt(II) bileşğinin (2) karakterizasyonu



Şekil 3.6. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}} diftalosiyandikobalt(II) bileşğii (2)

Reaksiyon verimi: %14

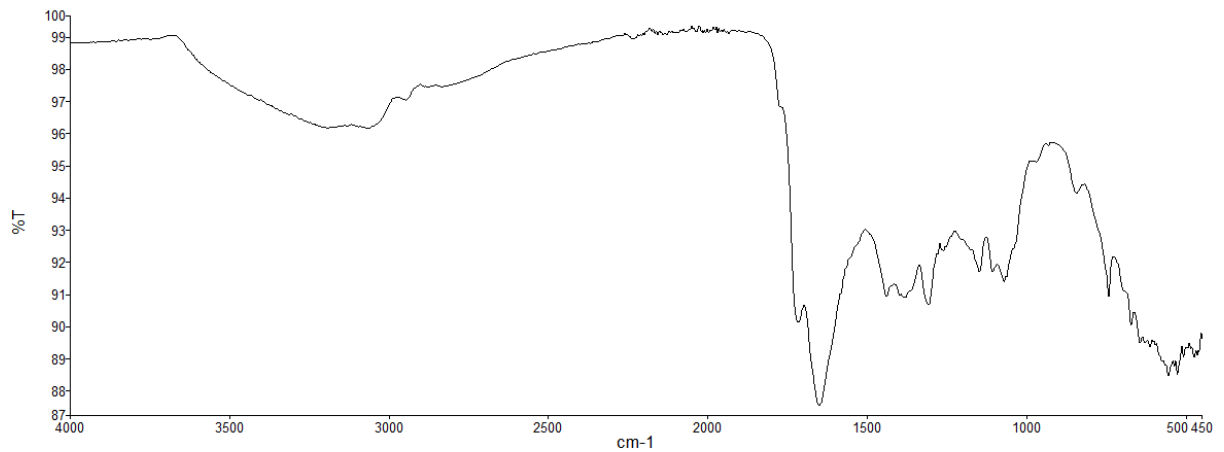
Kapalı formül: C₈₀H₄₀N₃₂S₈Co₂

M_A: 1823.4gr/mol

Renk: Yeşil

Erime noktası: >300

Çözünürlük: DMF, DMSO

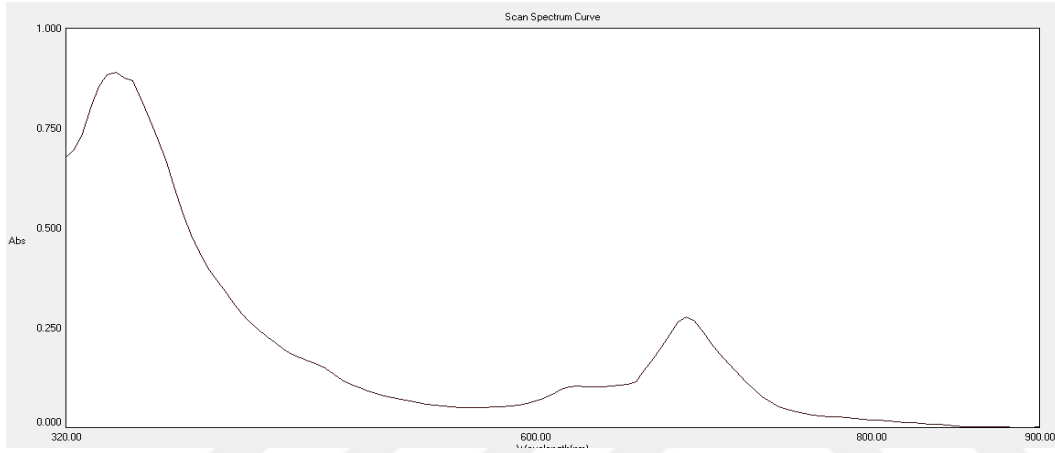


Şekil 3.7. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}} diftalosiyandikobalt(II) bileşğinin (2) IRspekturumu

Tablo 3.2. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandinikobalt(II) bileşiminin (2) karakteristik IR spekturum verileri

Titreşim türü	Dalga sayısı(cm^{-1})
N-H gerilme	3310-3181
Aromatik C-H	3061
Ar-C=C	1651
C-S gerilmesi(Ar-S-Ar)	841, 748

2 bileşiminin IR spekturumundaki en önemli değişiklik başlangıç maddesinde 2233 cm^{-1} de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin bu spekturumda kaybolmasıdır.



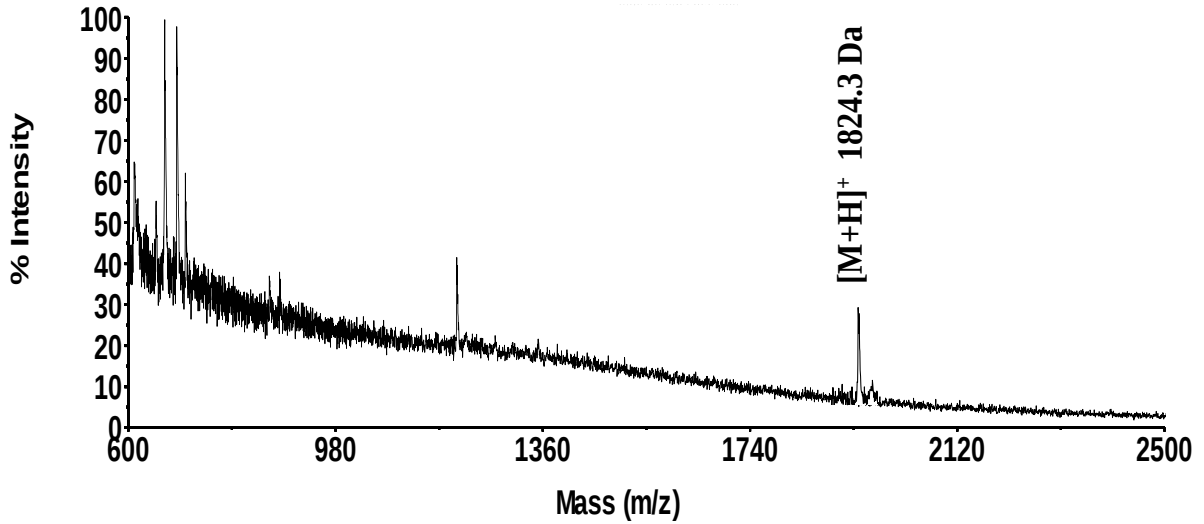
Şekil 3.8. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandinikobalt(II) bileşiminin (2) UV spekturumu

Ftalosiyanın bileşiklerinin elektronik spektrumlarında biri UV bölgesinde ve 300-350 nm' de (B-bandı veya soret) diğeri görünür bölgede 600-700 nm' de (Q-bandı) olmak üzere iki önemli absorpsiyon bölgesi vardır. Bu karakteristik absorpsiyonlar, yapıdaki konjuge 18 π elektron sistemlerinden kaynaklanmaktadır.

Bu bilgiler ışığında 2 bileşiminin, DMF içinde ve $2,74 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ konsantrasyonunda alınan UV spekturumunda bu iki önemli geçiş ve bir omuz gözlemlendi. Bu spekturumda 690 nm' deki $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklı Q-bandı ve UV bölgesinde 345 nm' de $n-\pi^*$ geçişli B-bandı gözlemlendi. 619 nm' de gözlenen omuz agregasyona aittir.

Tablo 3.3. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandinikobalt(II) bileşiminin (2) UVspekturum değerlendirmesi

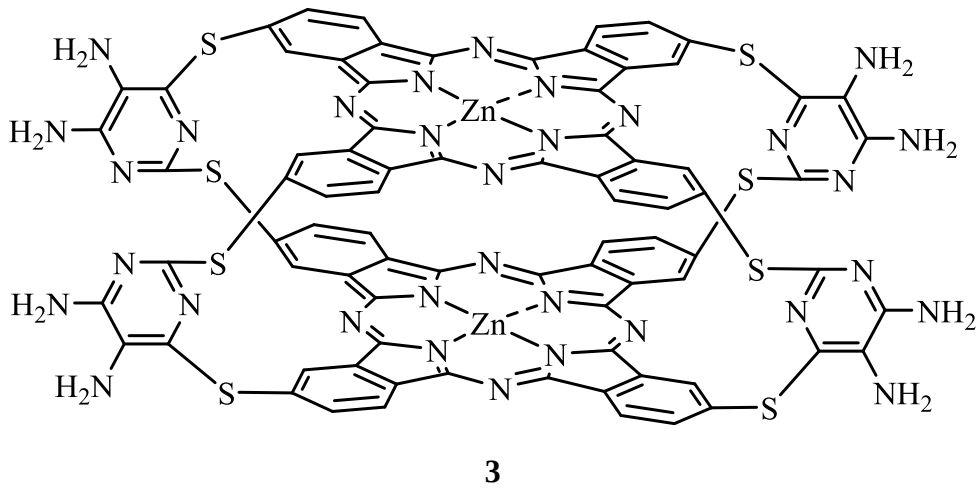
	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	$\log \epsilon$
Q Bandı	690	0.277	4.00
Agregasyon	619	0.104	3.58
B Bandı	345	0.885	4.51



Şekil 3.9. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyo)}} diftalosiyandinikobalt(II) bileşiğinin (2) MALDI kütle spekturumu

2 bileşiğinin pozitif iyon ve lineer modda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M+H]^+$ gözlemlendi. Bu bileşiğin molekül ağırlığı 1823.4gr/mol iken, moleküler iyon piki de 1824.3' de gözlemlendi.

3.3. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyo)}} diftalosiyandinidçinko(II) bileşiğinin (3) karakterizasyonu



Şekil 3.10. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyo)}} diftalosiyandinidçinko(II) bileşiği (3)

Reaksiyon verimi: %13

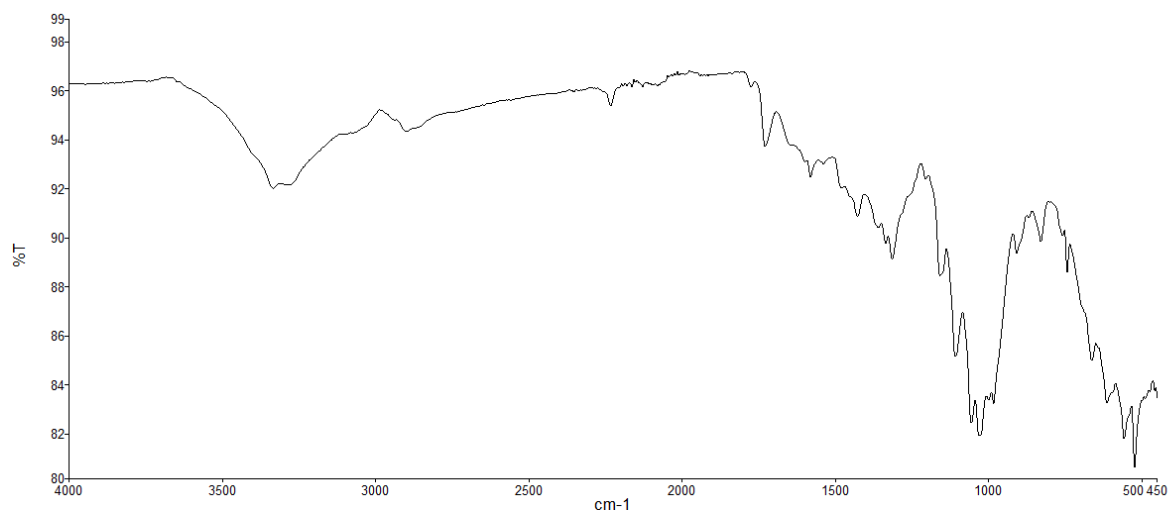
Kapalı formül: C₈₀H₄₀N₃₂S₈Zn₂

M_A: 1836gr/mol

Renk: Yeşil

Erime noktası: >300

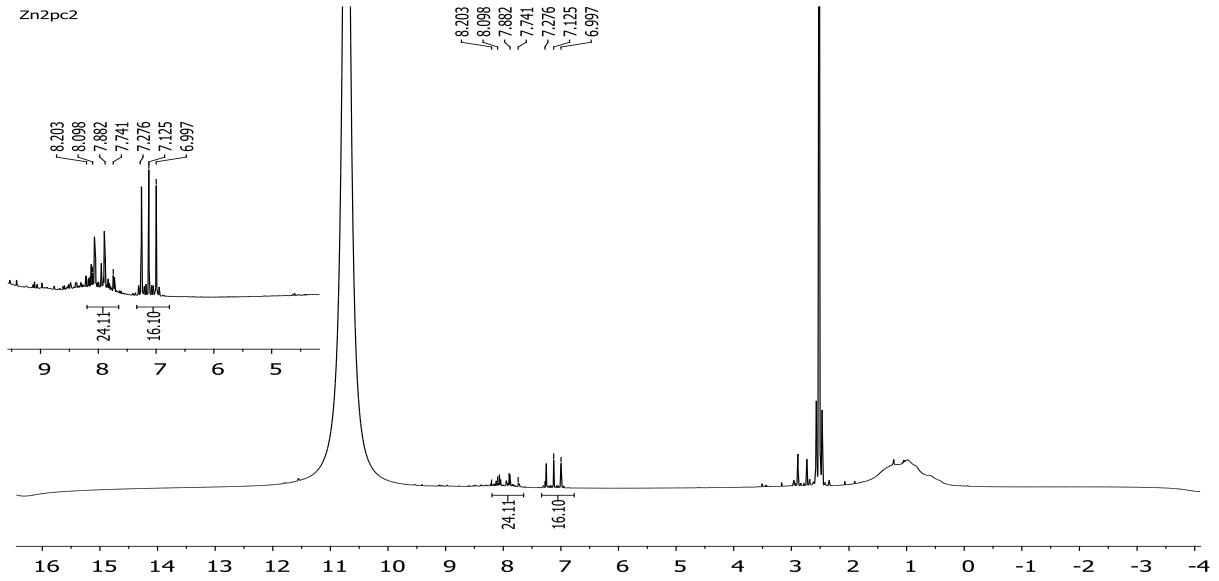
Çözünürlük: DMF, DMSO



Şekil 3.11. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindiçinko(II) bileşiğinin **(3)** IR spekturumu

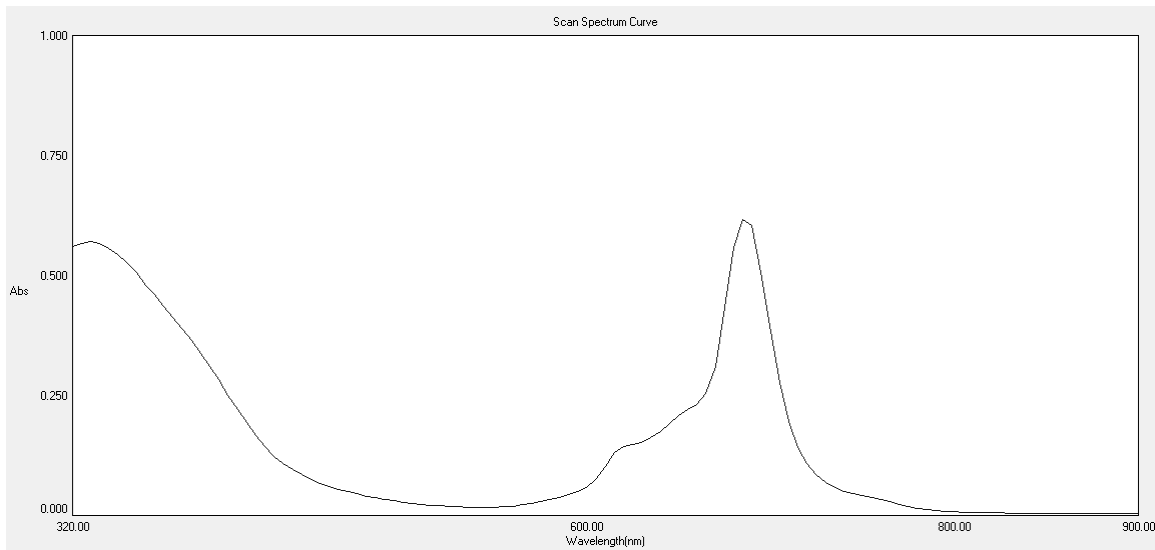
Tablo 3.4. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindiçinko(II) bileşiğinin **(3)** karakteristik IR spekturum verileri

Titreşim türü	Dalga sayısı(cm ⁻¹)
N-H gerilme	3334-3272
Aromatik C-H	3042
Aromatik-C=C	1592
C-S gerilmesi(Ar-S-Ar)	831, 742



Şekil 3.12. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindiçinko(II) bileşiğinin (3) ¹H-NMR spekturumu

3 bileşiğinin DMSO-d₆ da alınan ¹H-NMR spekturumunda 8.20-7.77 ppm arasındaki multiplet yapıdaki 24 aromatik protona aittir. Yine bu spekturumda 7.27-7.00 ppm arasındaki sinyaller ise yapıdaki 16 tane NH₂ protonunu doğrular. Spekturmdaki 7.27-6.99 ppm arasındaki NH₂ pikleri ortama D₂O ilave edildiğinde kaybolmaktadır. Çözünürlüğü artırmak amacıyla ortama 1-2 damla trifloroasetik asit ilave edildi. Spekturmda 11 civarında gözlenen pik asit protonuna aittir. Yine 2.50 ve 3.55'teki pikler DMSO-d₆ ve suyuna aittir.

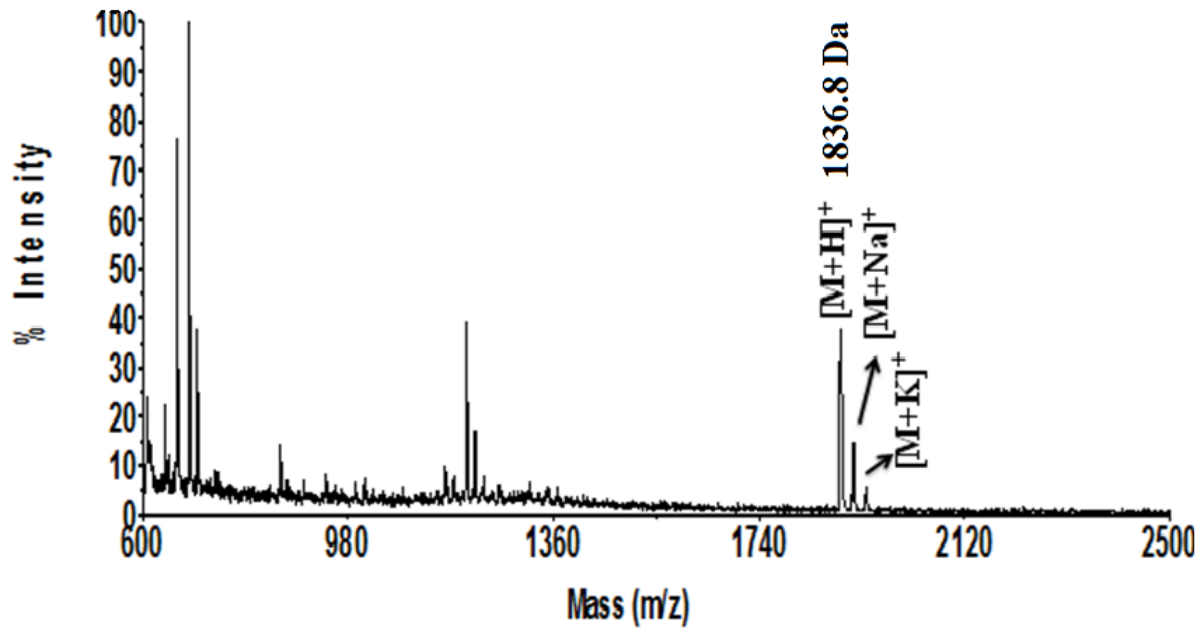


Şekil 3.13. [2',10',16',24'-tetrakis(4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindiçinko(II) bileşiğinin (3) UV spekturumu

3 bileşiğinin DMF de ve $1,63 \cdot 10^{-5}$ M çözeltisinde alınan UV spektrumunda Q-absorpsiyon bandı 685 nm’ de gözlenirken, 330 nm ise B-bandı gözlemlendi. Yine 617 nm’ deki omuz agregasyona aittir.

Tablo 3.5. [2',10',16',24'-tetrakis {4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindiçinko(II) bileşiğinin (**3**) UV spekturum verileri

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	logε
Q Bandı	685	0.617	4.58
Agregasyon	617	0.137	3.92
B Bandı	330	0.567	4.55

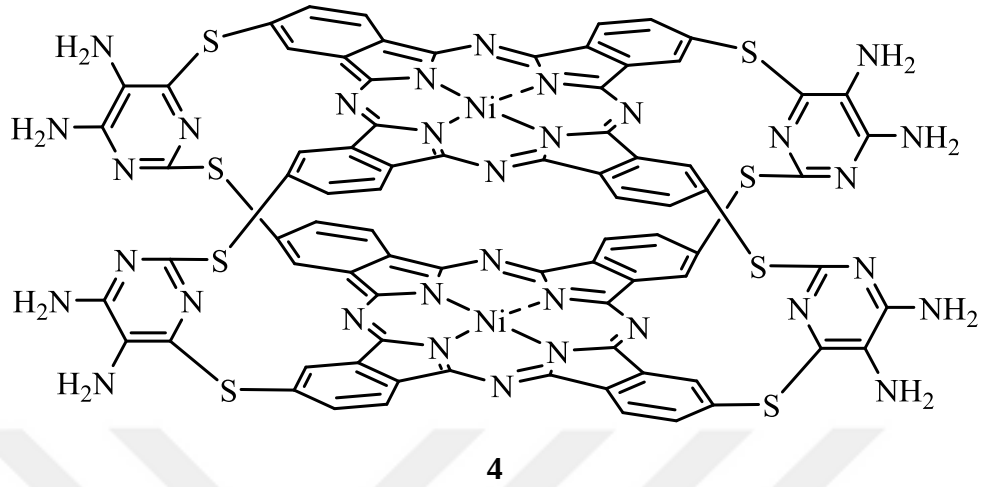


Şekil 3.14. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindiçinko(II) bileşiğinin (**3**) MALDİ kütle spekturumu

3 bileşiğinin pozitif iyon ve lineer modda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki 1836.8’ de gözlemlendi. Bu bileşiğin molekül ağırlığı 1836gr/mol’ dür.

3.4. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}]

dihtalosiyandininikel(II) bileşiginin (4) karakterizasyonu



Şekil 3.15. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] dihtalosiyandininikel(II) bileşigi (4)

Reaksiyon verimi: %15

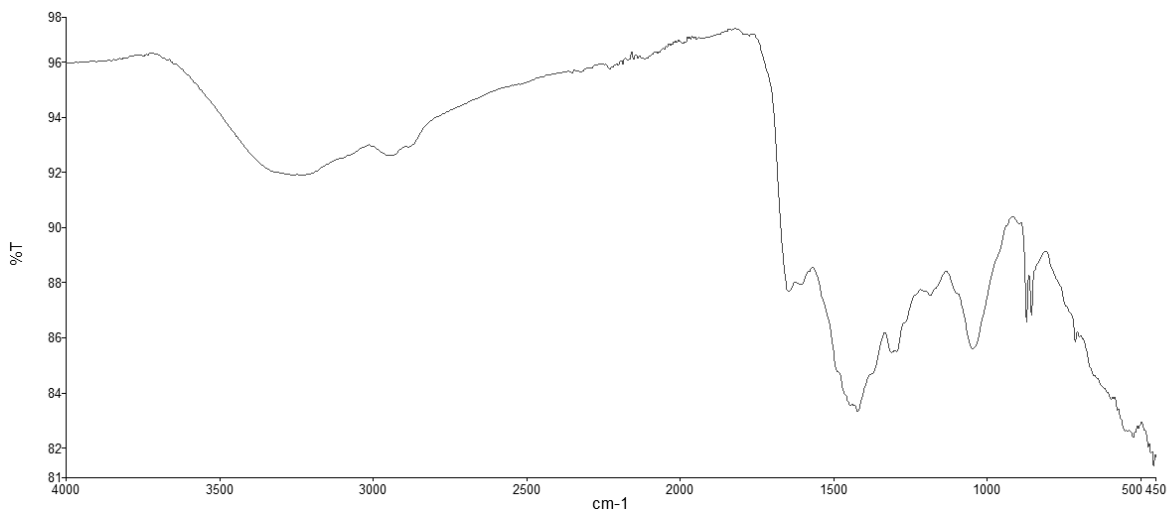
Kapalı formül: $C_{80}H_{40}N_{32}S_8Ni_2$

M_A : 1822.9gr/mol

Renk: Yeşil

Erime noktası: >300

Çözünürlük: DMF, DMSO

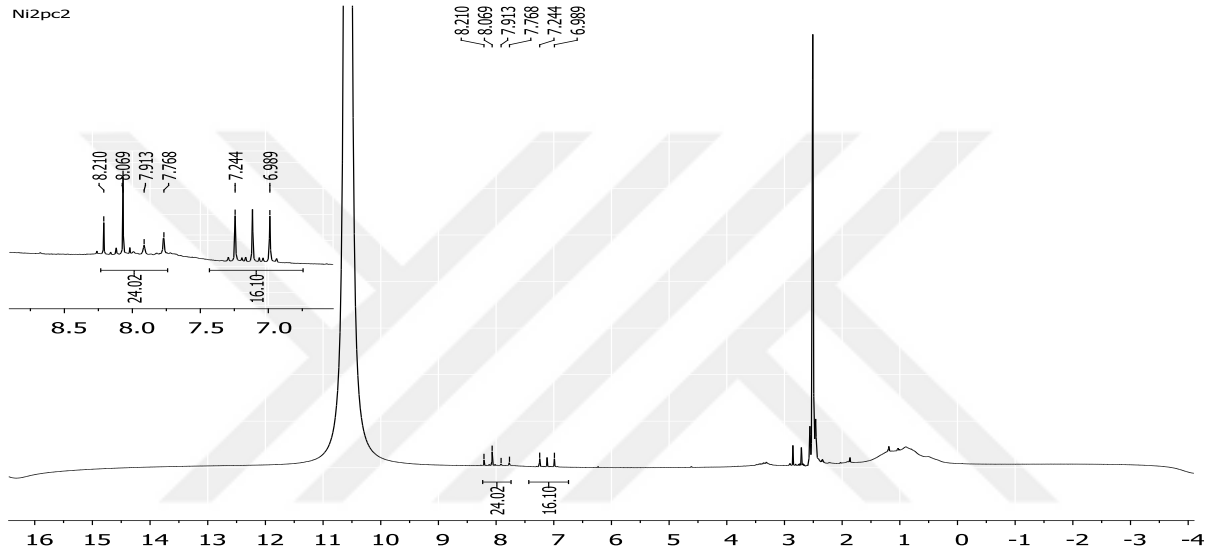


Şekil 3.16. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] dihtalosiyandininikel(II) bileşiginin (4) IR spekturumu

Tablo 3.6. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandininikel(II) bileşiminin (4) karakteristik IR spekturum verileri

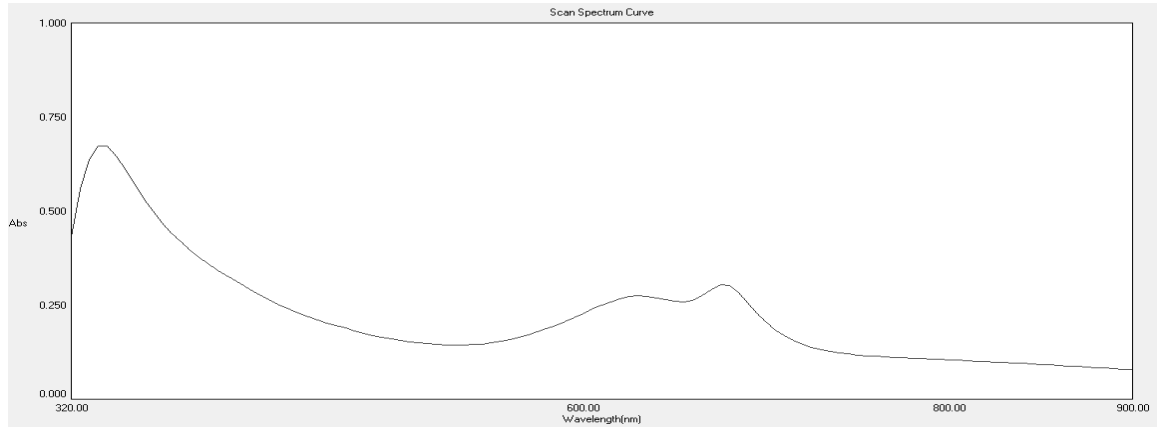
Titreşim türü	Dalga sayısı(cm ⁻¹)
N-H gerilme	3266
Aromatik C=C	1602
C-S gerilmesi(Ar-S-Ar)	871, 746

4 bileşiminin IR spekturumundaki en önemli değişiklik başlangıç maddesinde 2233 cm⁻¹'de gözlenen C≡N pikinin bu spekturumda kaybolmasıdır.



Şekil 3.17. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandininikel(II) bileşiminin (4) ¹H-NMR spekturumu

4 bileşiminin DMSO-d₆ da alınan ¹H-NMR spekturumunun yapıdaki 40 protonun doğruladığı gözlemlendi. Bu protonlardan 24 aromatik halka protonu 8.21-7.76 ppm aralığında multipler olarak gözlenirken, 16 tane NH₂ protonu ise 7.24-6.98 ppm aralığında gözlemlendi. Çözünürlüğü artırmak amacıyla ortama ilave edilen trifloroasetik asit protonu spekturumda 11 civarında görülmektedir.

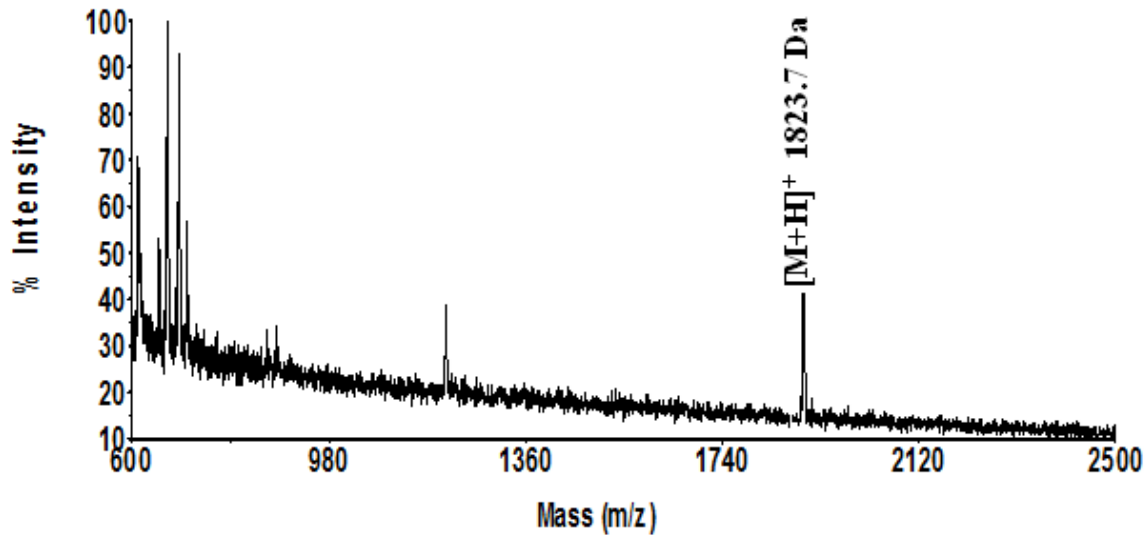


Şekil 3.18. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiy)}] diftalosiyandininikel(II) bileşiğinin (**4**) UV spekturumu

4 bileşiğinin DMF' de $4,39 \cdot 10^{-5}$ M konsantrasyonundaki çözeltisinin UV spektrumu incelendiğinde 675nm' de Q –bandı ve 335 nm ise B-bandı görülmektedir. 626 nm'deki omuz agregasyona aittir.

Tablo 3.7. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiy)}] diftalosiyandininikel(II) bileşiğinin (**4**) UV spekturum verileri

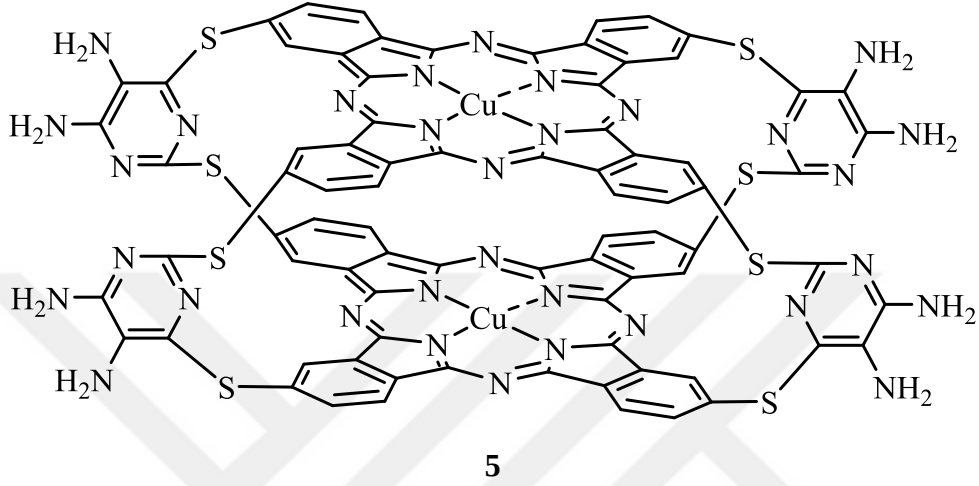
	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	log ϵ
Q Bandı	675	0.345	3.90
Agregasyon	626	0.315	3.86
B Bandı	335	0.835	4.28



Şekil 3.19. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiy)}] diftalosiyandininikel(II) bileşiğinin (**4**) MALDI kütle spekturumu

4 bileşiğinin pozitif iyon ve lineer modda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M+H]^+$ gözlemlendi. Bu bileşiğinin molekül ağırlığı 1822.9gr/mol iken, moleküler iyon piki 1823.7' de gözlemlendi.

3.5. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindibakır(II) bileşiğinin (5) karakterizasyonu



Şekil 3.20. [2',10',16',24'-tetrakis {4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindibakır(II) bileşiği (5)

Reaksiyon verimi: %12

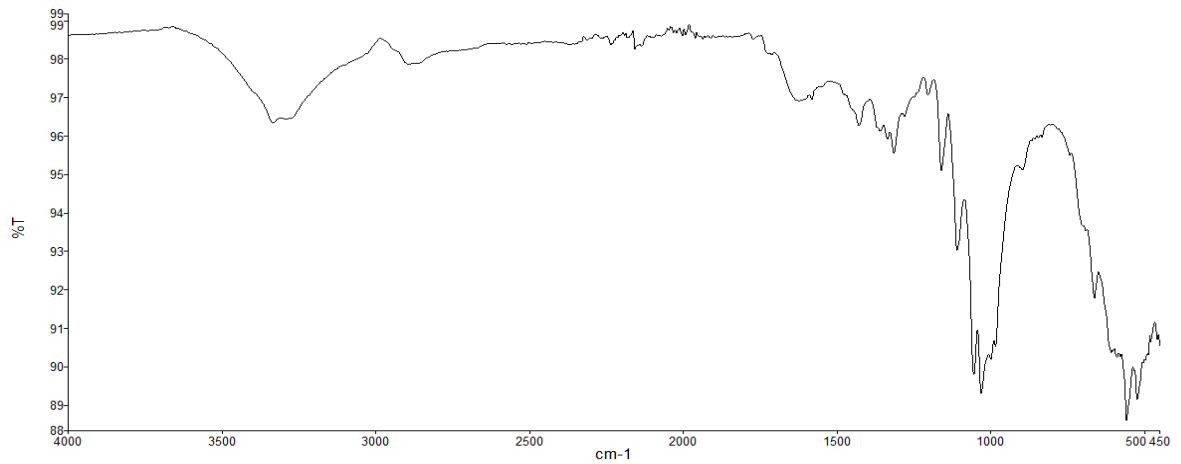
Kapalı formül: $C_{80}H_{40}N_{32}S_8Cu_2$

M_A : 1832.6gr/mol

Renk: Yeşil

Erime noktası: >300

Çözünürlük: DMF, DMSO

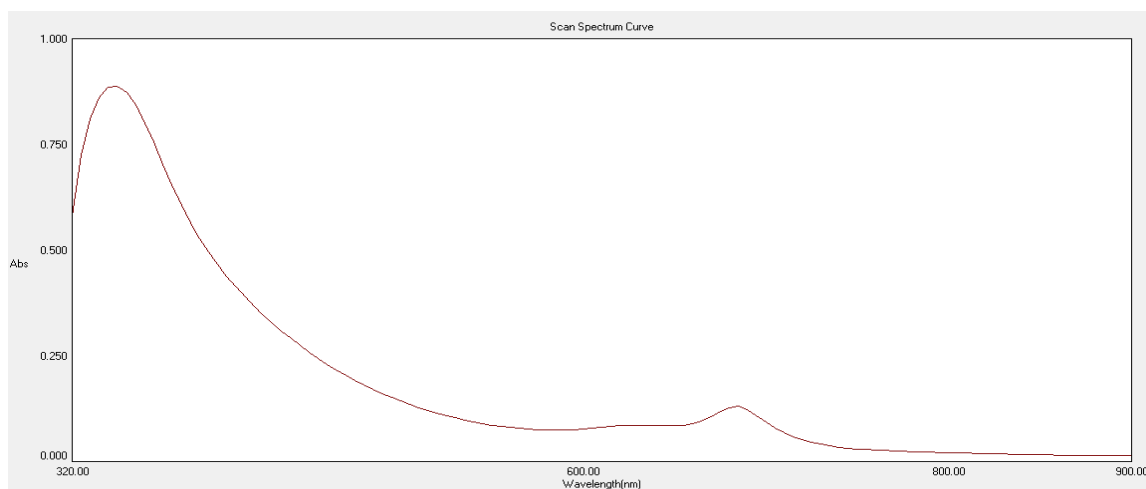


Şekil 3.21. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanindibakır(II) bileşiğinin (5) IR spektrumu

Tablo 3.8. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandinibakır(II) bileşiğinin (5) karakteristik IR spekturum verileri

Titreşim türü	Dalga sayısı(cm^{-1})
N-H gerilme	3332-3268
Aromatik C=C	1611
C-S gerilmesi(Ar-S-Ar)	895, 743

5 bileşiğinin IR spekturumundaki en önemli değişiklik başlangıç maddesinde 2233 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin bu spekturumda kaybolmasıdır.

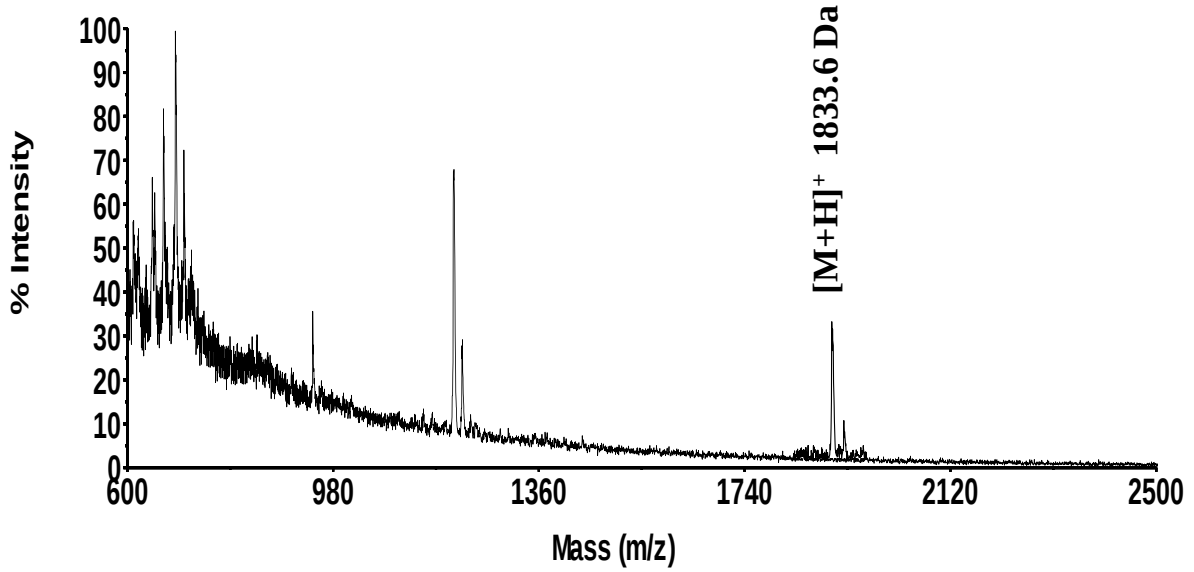


Şekil 3.22. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandinibakır(II) bileşiğinin (5) UV spekturumu

5 bileşiğinin $4,37 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ konsantrasyonunda ve DMF' de alınan UV spekturumunda Q-bandı 685 nm ' de gözlenirken, B-bandı 340 nm ' de gözlemlendi. Ayrıca spekturumda 615 nm ' de agregasyon sonucu oluşan bir omuz vardır.

Tablo 3.9. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyandinibakır(II) bileşiğinin (5) UV spekturum verileri

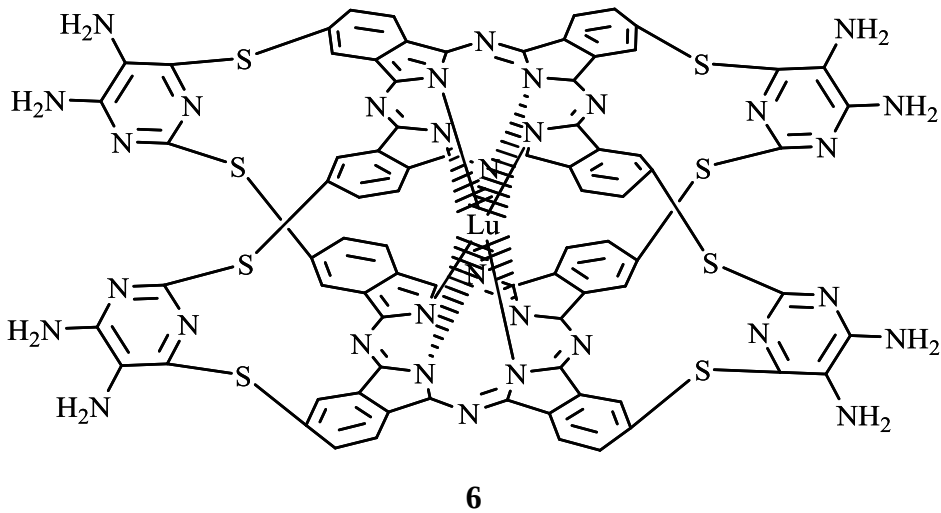
	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	$\log \epsilon$
Q Bandı	685	0.130	3.47
Agregasyon	615	0.083	3.28
B Bandı	340	0.883	4.31



Şekil 3.23. $[2',10',16',24'$ -tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiy)}] diftalosiyanindibakır(II) bileşiğinin (5) MALDI kütle spekturumu

5 bileşiğinin pozitif iyon ve lineer modda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M+H]^+$ gözlemlendi. Bu bileşiğinin molekül ağırlığı 1832.6gr/mol iken, moleküler iyon piki ise 1833.6' de gözlemlendi.

3.6. $[2',10',16',24'$ -tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiy)}] diftalosiyaninlutesyum(III) bileşiğinin (6) karakterizasyonu



Şekil 3.24. $[2',10',16',24'$ -tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiy)}] diftalosiyaninlutesyum(III) bileşiği (6)

Reaksiyon verimi: %14

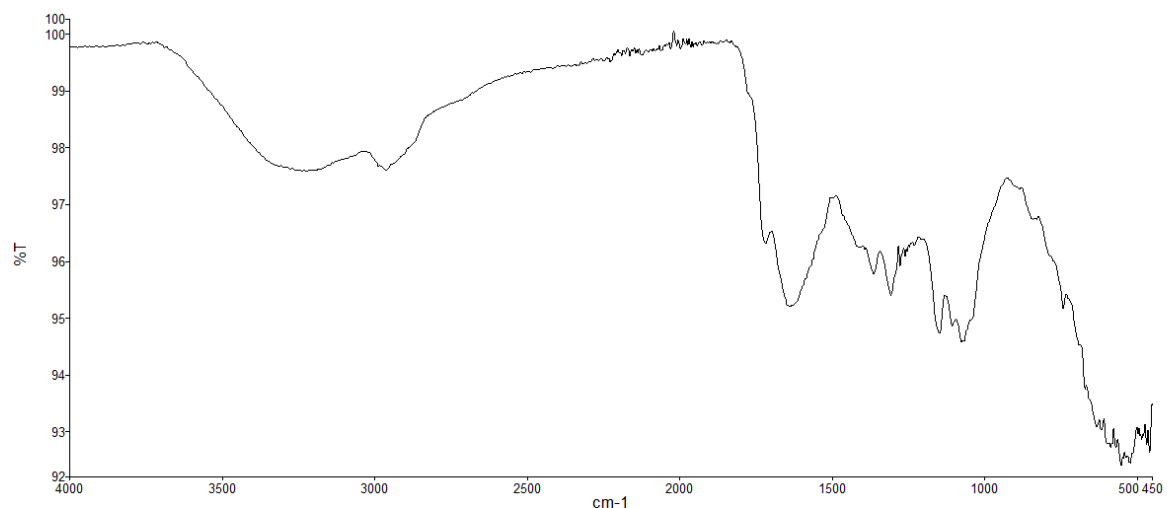
Kapalı formül: C₈₀H₄₄N₃₂S₈Lu

M_A: 1880.46

Renk: Koyu yeşil

Erime noktası: >300

Çözünürlük: DMF, DMSO

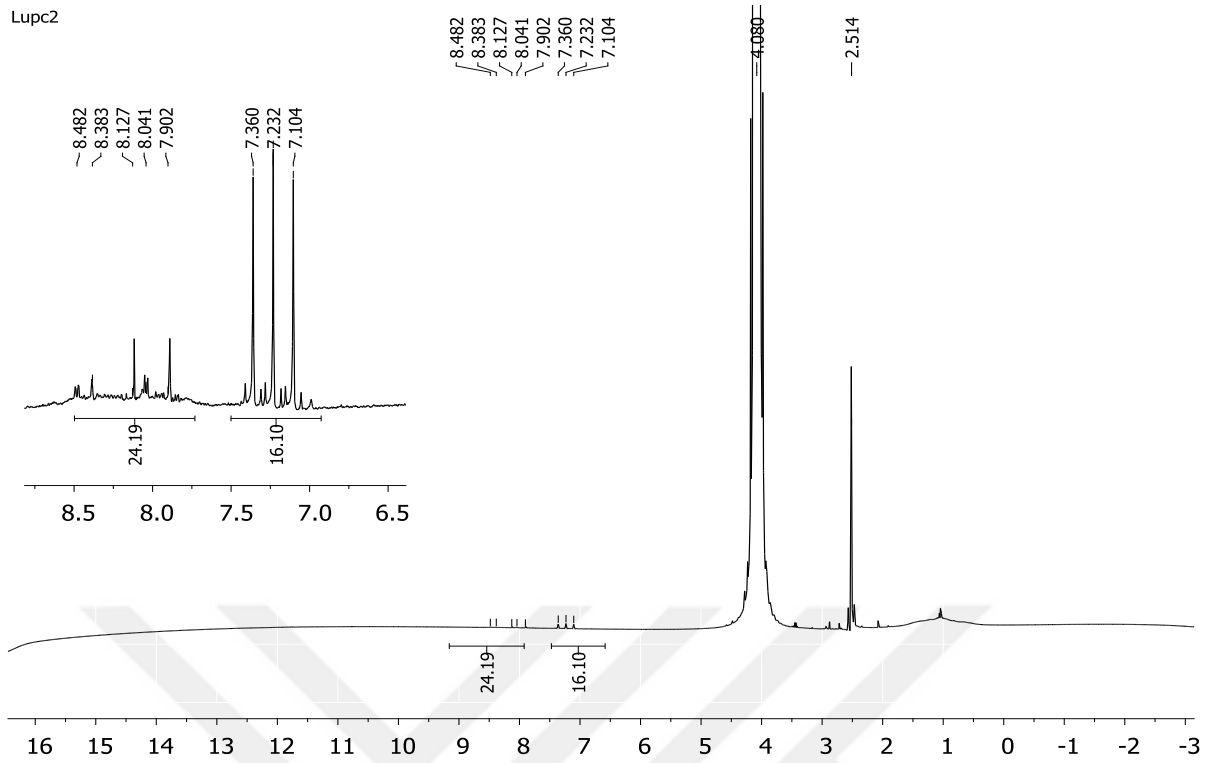


Şekil 3.25. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyaninlutesyum(III) (6) IR spekturumu

Tablo 3.10. [2',10',16',24'-tetrakis {4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyaninlutesyum(III) bileşiğinin (6) karakteristik IR spekturum verileri

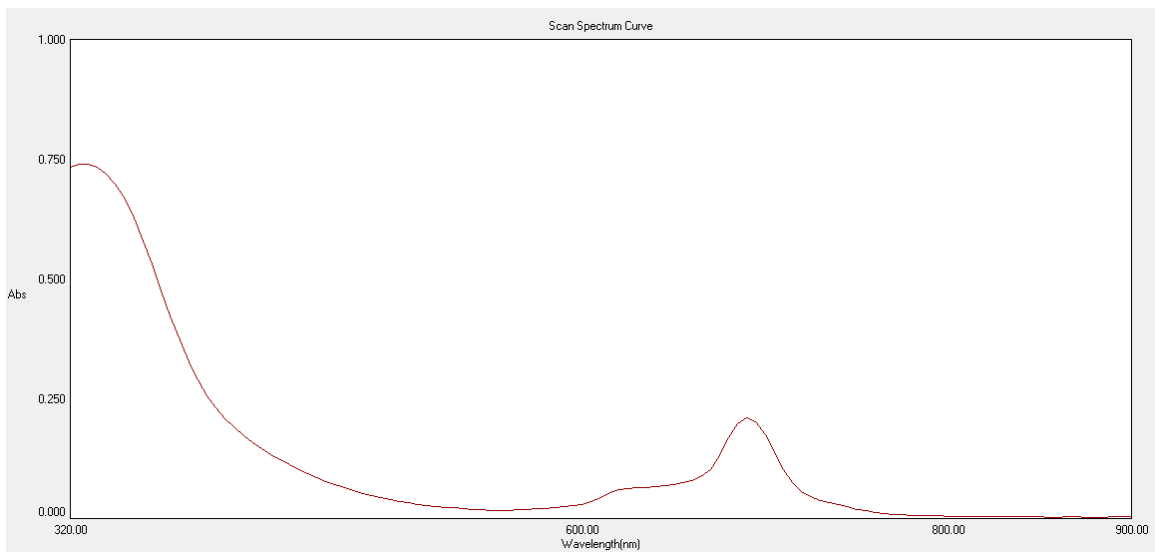
Titreşim türü	Dalga sayısı(cm ⁻¹)
N-H gerilme	3359-3100
Aromatik C=C	1638
C-S gerilmesi(Ar-S-Ar)	842, 742

6 bileşiğinin IR spektrumundaki en önemli değişiklik başlangıç maddesinde 2233 cm⁻¹ de gözlenen C≡N pikinin bu spektrumda kaybolmasıdır.



Şekil 3.26. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiy)}] diftalosiyaninlutesyum(III) (6) ¹H-NMR spekturumu

6 bileşiğinin DMSO-d₆ da alınan ¹H-NMR spektrumunda 8.48-7.90 ppm' deki geniş multiplet yapıdaki aromatik protonlara aittir. Bu bölgedeki geniş multipletin integral yükseklikleri yapıdaki 24 protonu doğrulamaktadır. Yine 7.36-7.10 ppm aralığındaki sinyaller yapıdaki 16 NH₂ protonlarına aittir.

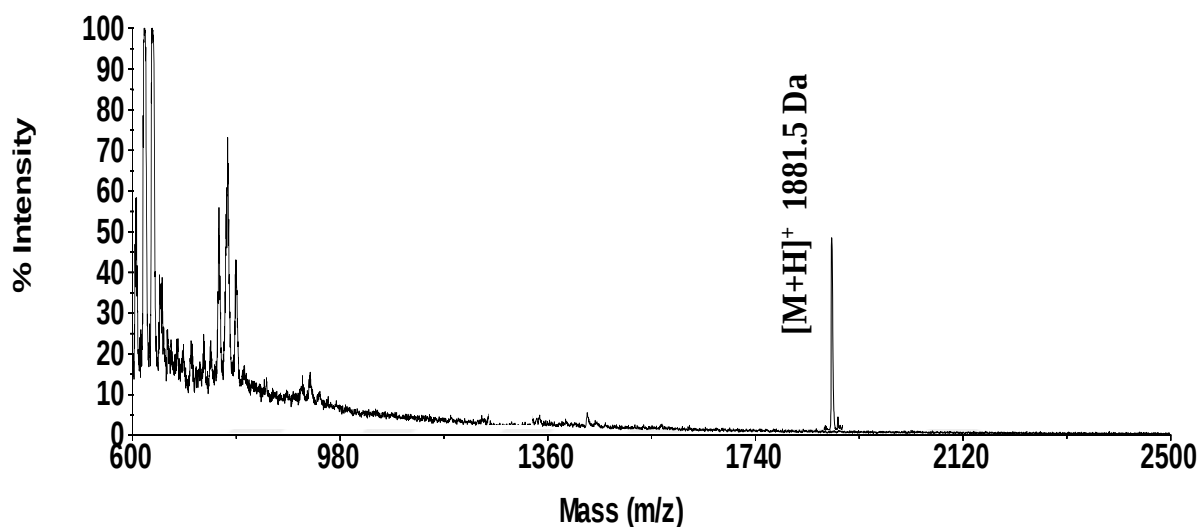


Şekil 3.27. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiy)}] diftalosiyaninlutesyum(III) (6) UV spekturumu

6 bileşiğinin $6,37 \cdot 10^{-5}$ M konsantrasyonunda ve DMF’ de alınan UV spektrumunda yine karakteristik Q ve B absorpsiyon bandları gözlemlendi. Bunlar 690 nm’ de Q-bandı ve 330 nm’ de B-bandıdır. Ayrıca 621 nm’ deki omuz agregasyona aittir.

Tablo 3.11. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanınlutesyum(III) bileşiğinin (**6**) UV spekturum verileri

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	log ϵ
Q Bandı	690	0.209	3.52
Agregasyon	621	0.060	2.97
B Bandı	330	0.740	4.07



Şekil 3.28. [2',10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyu)}] diftalosiyanınlutesyum(III) bileşiğinin (**6**) MALDI kütle spekturumu

6 bileşiğinin pozitif iyon ve lineer modda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M+H]^+$ 1881.5’ de gözlemlendi. Bu bileşiğinin molekül ağırlığı ise 1880.46gr/mol’ dür.

4. SONUÇ

Başlangıç maddesi, [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis-(tiyo)]difthalonitril; **1** ticari olarak temin edilen 5,6-diaminopirimidin-2,4-ditiyol ve 4-nitroftalonitril nükleofilik yer değiştirme tepkimesiyle sentezlendi. Daha sonra uygun metal tuzları ile bu dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu ile top tipi ftalosiyanimler Co_2Pc_2 **2**, Zn_2Pc_2 **3**, Ni_2Pc_2 **4**, Cu_2Pc_2 **5** ve LuPc_2 **6** elde edildi. Sentezler çözünürlü ortamda ve inert atmosferde literatüre göre gerçekleştirildi [37-39].

Sentezlenen bu başlangıç maddesi **1** ve 5,6 diaminopirimidin süstitüeli top tipi ftalosiyanimlerin karakterizasyonu FT-IR, ^1H -NMR, UV-VİS ve MALDI kütle spektral verilerinin kombinasyonu ile yapıldı.

Elde edilen ftalosiyanimlerin erime noktaları $300\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üstünde iken başlangıç maddesinin erime noktası $172\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçüldü.

Başlangıç maddesi **1** aseton(kısmen) THF(kısmen) etilendiamin, DMF ve DMSO' da çözülürken top-tipi ftalosiyanimler **2**, **3**, **4**, **5** ve **6** DMF ve DMSO gibi güçlü çözücülerde çözülebilmektedir. Sentezlenen maddelerin saflaştırılması çeşitli çözümlerle yıkanarak yapıldı.

Yapı değerlendirmesinde kullanılan IR spektrumlarında başlangıç maddesinde 2233 cm^{-1} de gözlenen nitril pikinin ($\text{C}\equiv\text{N}$), top tipi ftalosiyanimlerin spektrumlarında gözlenmemesi önerilen yapıların oluştuğunu gösterir.

Sentezlenen bileşiklerden **1**, **3**, **4**, ve **6** DMSO- d_6 da alınan ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde **1** bileşiğindeki 4 tane NH_2 protonları ve top tipi ftalosiyanimlerdeki **3**, **4**, ve **6** 16 tane NH_2 protonları yaklaşık $7.00\text{--}7.40\text{ ppm}$ arasında gözlenirken, yapıdaki diğer aromatik protonlar ise yaklaşık $7.80\text{--}8.50\text{ ppm}$ aralığında multipler olarak gözlemlendi. Yine bileşik **2** ve **5**' in ^1H -NMR spektrumları paramanyetik olmaları nedeniyle alınmadı. Sonuç literatürle uyum içindedir [39].

Biri UV bölgesinde ve diğeri görünür bölgede iki güçlü absorpsiyon bölgesi olan ftalosiyanim bileşiklerinin **2**, **3**, **4**, **5** ve **6** UV spektrumlarında beklenen bu bantlar (B ve Q-bantları) gözlemlendi. Q-bantları sentezlenen bileşikler **2**, **3**, **4**, **5** ve **6** için sırasıyla 690, 685, 675, 685 ve 690 nm' de gözlenirken B-bantları sırasıyla 345, 330, 335, 340 ve 330 nm' de gözlemlendi. Yine 619, 617, 626, 615 ve 621 nm' de gözlenen omuzlar bu bileşiklerdeki kuvvetli agregasyona aittir. Bu sonuçları literatürde desteklemektedir [36-41-42]. Genel olarak B-bantlarının Q-bantlarından daha şiddetli olması ftalosiyanimlerin bu bölgedeki yük transfer bantlarıyla B-bantlarının çakışmasıyla ilgilidir.

Başlangıç maddesi **1** ve top-tipi ftalosiyenin **2, 3, 4, 5** ve **6** için pozitif iyon ve lineer modda alınan MALDI kütle spektrumları incelendiğinde sentezlenen bütün bileşiklerin moleküler iyon pikleri, $[M+H]^+$ spektrumlarında gözlemlendi.

Karakterizasyonda kullanılan spektral tekniklerden elde edilen spektrum verilerinin kombinasyonları önerilen yapıları doğrulamaktadır.

Sonuçta bu çalışmada bir dinitril bileşiği **1** ve bu dinitrilden çıkılarak 5,6-diaminopirimidin süstitüeli top-tipi ftalosiyenin **2, 3, 4, 5** ve **6** sentezi gerçekleştirildi.



5. KAYNAKLAR

- [1] **Braun, A. and Tcherniac, J.**, 1907. Über die produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **40**: 2709–2714.
- [2] **De Diesbach, H., Von der Weid, E.**, 1927. Quelques sels complexes des onitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helv. Chim. Acta.* **10**(1), 886-888.
- [3] **Dandridge, A.G., Drescher, H.A.E.**, 1928. Scottish Dyes Ltd, Improvements in and relating to the manufacture and use of colouring materials. *GB Patent*, No: 322169.
- [4] **Thomas, A. L.**, 1990. **Phthalocyanine Research and Applications**, CRC Press, Florida.
- [5] **Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P.**, 1996. **Phthalocyanines: Properties and Applications**, 4, VCH, New York.
- [6] **Sessler, J.L. and Tomat, E.**, 2007. Transition Metal Complexes of Expanded Porphyrins, *Acc Chem. Res.* **40**: 371-379.
- [7] **McKeown, N.B.**, 1998. **Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function**, Cambridge University Press, Cambridge.
- [8] **Sesalan, F.U. and Okur, A.İ.**, 1999. Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines with four 17-Membered Diazadithiamonooxa Macrocycles, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry.* **29**: 1525.
- [9] **Lee, C.H., Ng, D.K.P.**, 2002. Cerium-promoted formation of metal-free phthalocyanines, *Tetrahedron Lett.* **43**: 4211-4214.
- [10] **Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö.**, 2000. Novel Crown Ether-Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments.* **45**: 9-14.
- [11] **Ng, D.K.P. and Jiang, J.**, 1997. Sandwich-type heteroleptic phthalocyaninato and porphyrinato metal complexes, *Chemical Society Reviews.* **26**: 433-442.
- [12] **Tolbin, A.Y., Ivanov, A.V., Tomilova, L.G., Zefirov, N.S.**, 2002. Preparation of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it, *Mendeleev Communications.* **3**: 96-97.
- [13] **Tolbin, A.Y., Ivanov, A.V., Tomilova, L.G., Zefirov, N.S.**, 2003. Synthesis of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and binuclear zinc phthalocyanines of clamshell and ball types, *J. Porphyrins and Phthalocyanines.* **3**: 162-166.
- [14] **Suito, E. and Uyeda, N.**, 1963. Transformation and growth of a copper phthalocyanine crystal in organic suspensions , *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere.* **193**: 97–111.
- [15] **Moser, F.H. and Thomas, A.L.**, 1983. **The Phthalocyanines: Manufacture and Applications**, 2, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [16] **Ukei, K.**, 1973. Lead Phthalocyanine, *Acta. Cryst.* **29**: 2290-2292.
- [17] **Yecnika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, L. and Kuroda, H.**, 1982. Structure of Lead Phthalocyanine (Triclinic Form), *Acta Cryst.* **38**: 776 – 770.

- [18] **Matias, T.A., Azellini, G.C., Angnes, L., Araki, K.,** 2016. **Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes:** Jose H. Zagal, Fethi Bedioui (Eds.) Supramolecular Hybrids Organic/Inorganic Nanomaterials Based on Metalloporphyrins and Phthalocyanines. **2:** 1-10.
- [19] **Ertem, B.,** 2007. Karışık donörlü makrosiklik grup taşıyan yeni ftalosiyanınların sentezine karakterizasyonu, Doktora Tezi, F.Ü., *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.
- [20] **Lawton, E.A.,** 1958. Thermal stability of copper phthalocyanine, *J. Phys. Chem.* **62:** 384.
- [21] **Moser, F.H. and Thomas, A.L.,** 1964. Phthalocyanine Compounds, *Journal of Chemical Education.* **41:** 245-249.
- [22] **Sielcken, O.E., van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W. and Nolte, R.J.M.,** 1987. Sythesis and aggregation behavior of hot containing phthalocyanine and crown ether subunits, *J. Am. Chem. Soc.* **109:** 4261-4265.
- [23] **Wang, T., Zhang, X.F.,** 2015. Metal-free phthalocyanine aggregation and binding with amines: Specific and general solvent effects on absorption and fluorescence properties, *Journal of Molecular Structure.* **1084:** 319-325.
- [24] **Van der Pol, J.F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J.C., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M. and Drenth, W** 1990. A polymer with the mesomorphic order of liquid crystalline phthalocyanine, *Macromolecules.* **23:** 155-162.
- [25] **Can, G.,** 2016. 4-(4'-fenoksi-3-klorokalkon) ftalonitril'den çıkılarak yeni ftalosiyanınların eldesi, Yüksek Lisans Tezi, F.Ü., *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- [26] **Pekdemir, F., Kurnah, S., Sengul, A., Altındal, A., Ozkaya, AR., Salih, B., Bekaroglu, Ö.,** 2015. A conformationally stressed novel ball-type perylenediimide appended zinc(II) phthalocyanine hybrid: spektroelektrokimyasal, elektrokrometrik ve fotovoltaik özellikler. *Dalton Transactions.* **44:** 158-166.
- [27] **Orti, E., Bredas, J.L., Clarisse, C.,** 1990. Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, *J. Chem. Phys.* **92:** 1228.
- [28] **Koçyiğit, N., Özen, ÜE., Özer, M., Salih, B., Ozkaya, AR., Bekaroglu, Ö.,** 2017. Electrocatalytic activity of novel ball-type metallophthalocyanines with trifluoro methyl linkages in oxygen reduction reaction and application as Zn-Air battery cathode catalyst. *Electrochimica Acta.* **233:** 237-248.
- [29] **Lever, A.B.P.,** 1965. Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. **7:** 27-114.
- [30] **Ceyhan, T.,** 1997. Süstitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyanınların Sentezi (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, Türkiye
- [31] **Bekaroğlu, Ö.,** 2010. Ball-type phthalocyanines: Synthesis and properties. *Struct. Bond.* **135:** 105–136.
- [32] **Nwaji, N., Oluwale, N.O., Mack, J., Louzade, M., Khene, S., Britton, J., Nyokong, T.,** 2017. Improved nonlinear optical behaviour of ball type indium(III)phthalocyanine linked to glutathione capped nanoparticles, *Dyes and Pigments.* **140:** 417-430.
- [33] **Altın, Ş., Dumludağ, F., Oruç, Ç., Altındal, A.,** 2015. Influence of humidity on kinetics of xylene adsorption onto ball-type hexanuclear metallophthalocyanine thin film. *Microelectronic Engineering.* **134:** 7-13.

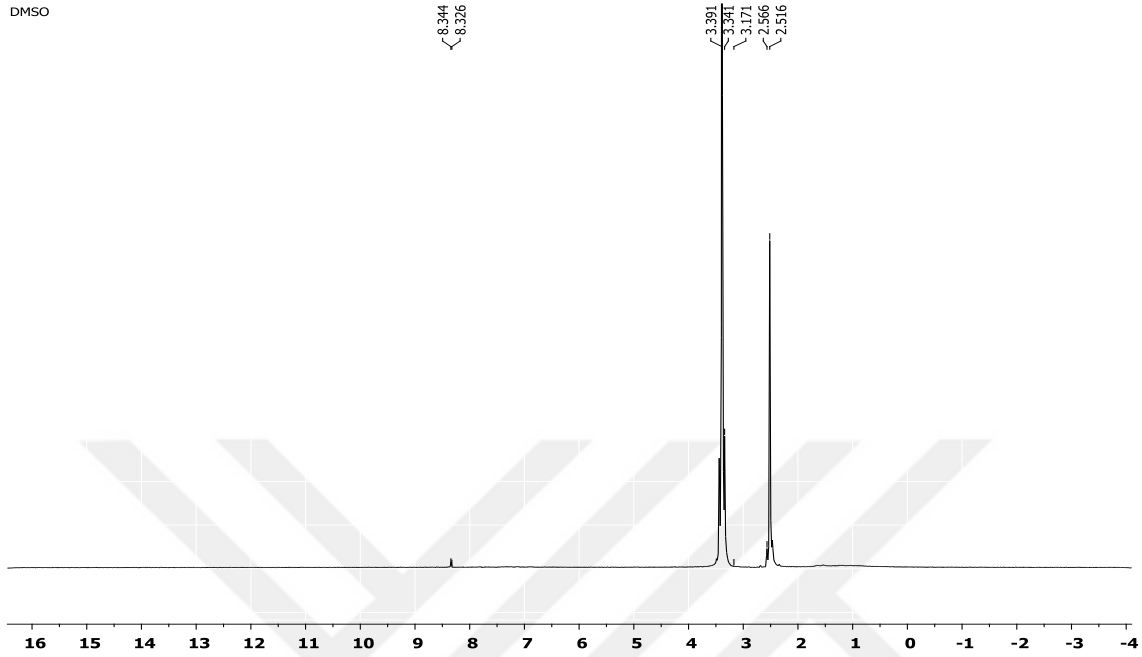
- [34] Şengül, A., Doğan, H.Z., Altındal, A., Özkaya, A.R., Salih, B. and Bekaroğlu, Ö., 2012. Synthesis, interface (Au/M2Pc2/p-Si), elektrochemical and elektrocatalytic properties of novel ball-type phthaloyanines. *Dalton Transactions*, **41**: 7559-7572
- [35] Salan, Ü., Altındal, A., Özkaya, A.R., Salih, B. and Bekaroğlu, Ö., 2000. Photovoltaic and elektrocatalytic properties of novel ball-type phthalocyanines bridged with four dicumarol. *Dalton Transactions*, **41**: 5177-5187.
- [36] Yazıcı, A., Sarı çiçek, B., Altındal, A, Salih, B. and Bekaroğlu, Ö., 2015. Synthesis and characterization, electrical and gas sensing properties of N,N'-bis(salicylidene)-1-2-phenylendiamine substituted novel mono and ball-type metallo phthalocyanines. *Inorganica Chimica Acta*, **428**: 83-92.
- [37] Kaki, E., Altındal, A., Salih, B., and Bekaroğlu, Ö., 2015. Synthesis, characterization and gas sensing properties of novel homo and hetero dinuclear ball-type phthalocyanines. *Dalton Transactions*, **44**: 8293-8299.
- [38] Özer, LM., ÖZER, M., Altındal, A., Özkaya, A.R., Salih, B., and Bekaroğlu, Ö., Synthesis, characterization, OFET and electrochemical properties of novel dimeric metallophthalocyanines. *Dalton Transactions*, **42**: 6633-6644.
- [39] Yazıcı, A., Avcı, A., Altındal, A., Salih, B., and Bekaroğlu, Ö., 2018. Synthesis, characterization and OFET property of four diaminouracil bridged novel ball-type phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **22**: 149-156
- [40] Necedova, M.M., Martinicka, A., Magdolen, P., Novakova, V., Zahradnik, P., 2017. Phthalocyaninetriphenylamine dyads: Synthesis, electrochemical, spectral and DFT study. *Dyes and Pigments*, **141**: 448-456.
- [41] Yabaş, E., Sülü, M., Saydam, S., Dumludağ, F., Salih, B., and Bekaroğlu, Ö., 2011. Synthesis, characterization and investigation of electrical and electrochemical properties of imidazole substituted phthalocyanines. *Inorganica Chimica Acta*, **365**: 340-348.
- [42] Kaki, E., Özkaya, A.R., Altındal, A., Salih, B., and Bekaroğlu, Ö., 2013. Synthesis, characterization, electrochemistry and VOC sensing properties of novel metallophthalocyanines with four cyclohexly-phenoxyphthalonitrile groups. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **188**: 1033-1042.

6. EKLER

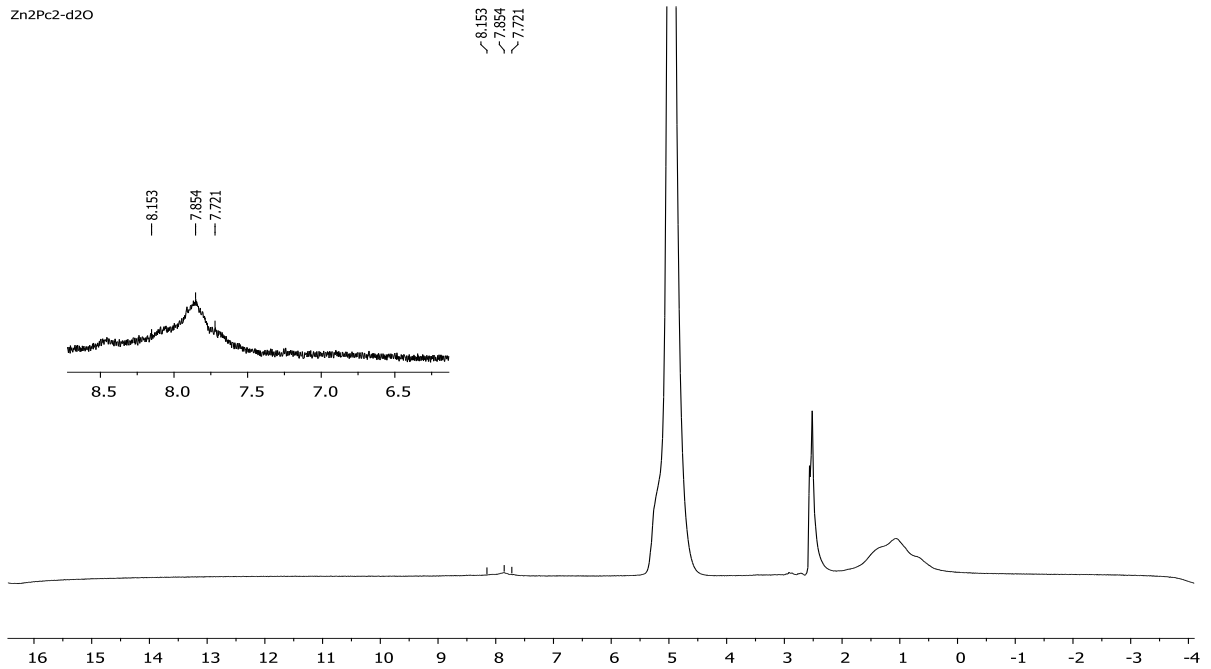
Ek 1. Sentezlenen maddelerin farklı çözücülerdeki çözünürlük testleri

ÇÖZÜCÜLER	[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis-(tiyo)]diftalonitril (1)		Co ₂ Pc ₂ (2)		Zn ₂ Pc ₂ (3)		Ni ₂ Pc ₂ (4)		Cu ₂ Pc ₂ (5)		LuPc ₂ (6)	
	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Metil Alkol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etil Alkol	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eter	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kloroform	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aseton	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Asetik Asit	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMSO	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMF	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
THF	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etilendiamin	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Karbon tetraklorür	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Formamid	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Diklormetan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

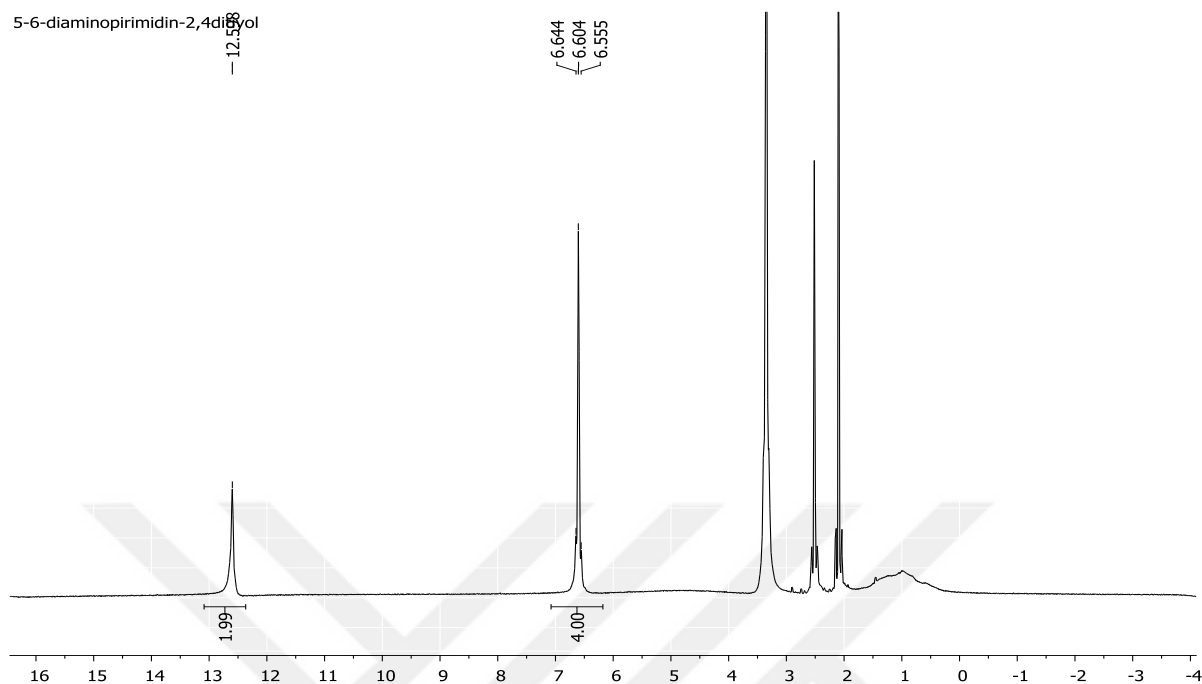
Ek 2. ^1H -NMR spektrumu almada kullanılan DMSO- d_6 çözücüsünün ^1H -NMR spektrumu



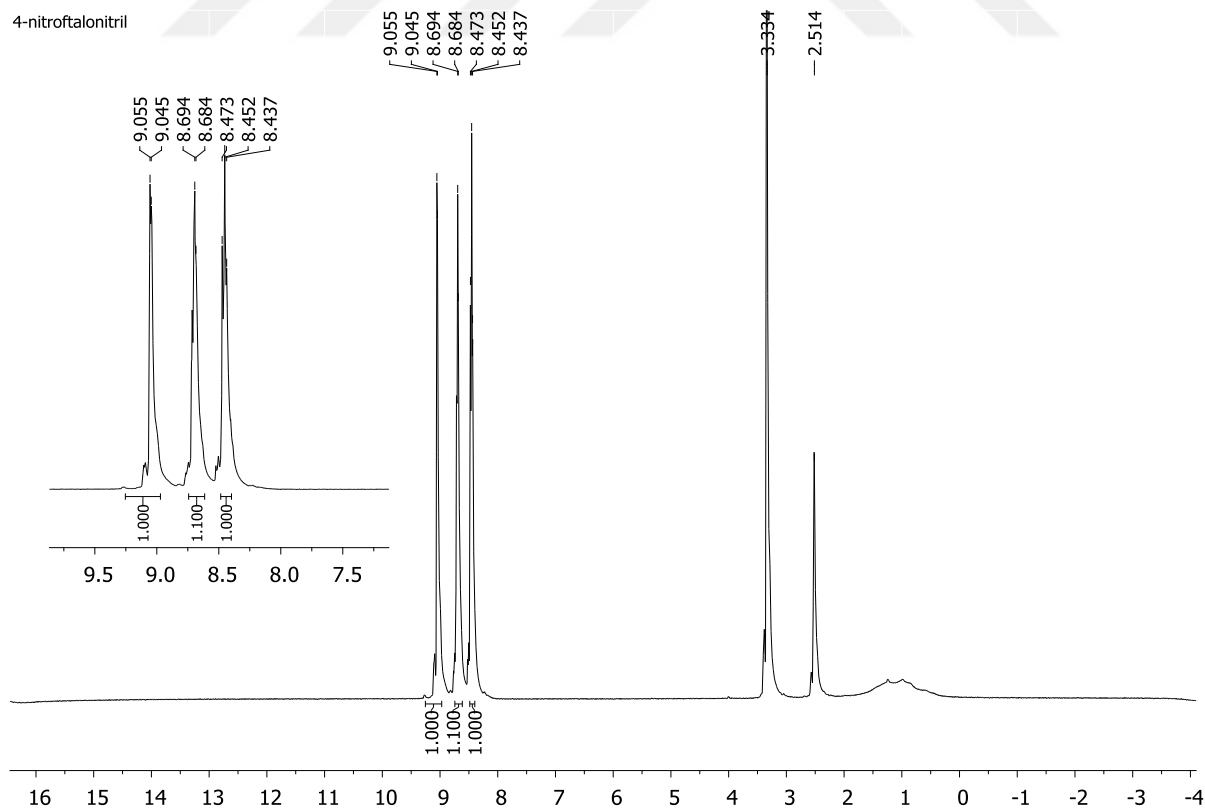
Ek 3. [2'10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(tiyu)}] diftalosiyanindiçinko(II) bileşiğinin döteryum ilavesin de ^1H -NMR spekturumu



Ek 4. 5,6-diaminopirimidin-2,4ditiyol bileşiğinin ^1H -NMR spekturumu



Ek 5. 4- nitroftalonitril bileşiğinin ^1H -NMR spekturumu

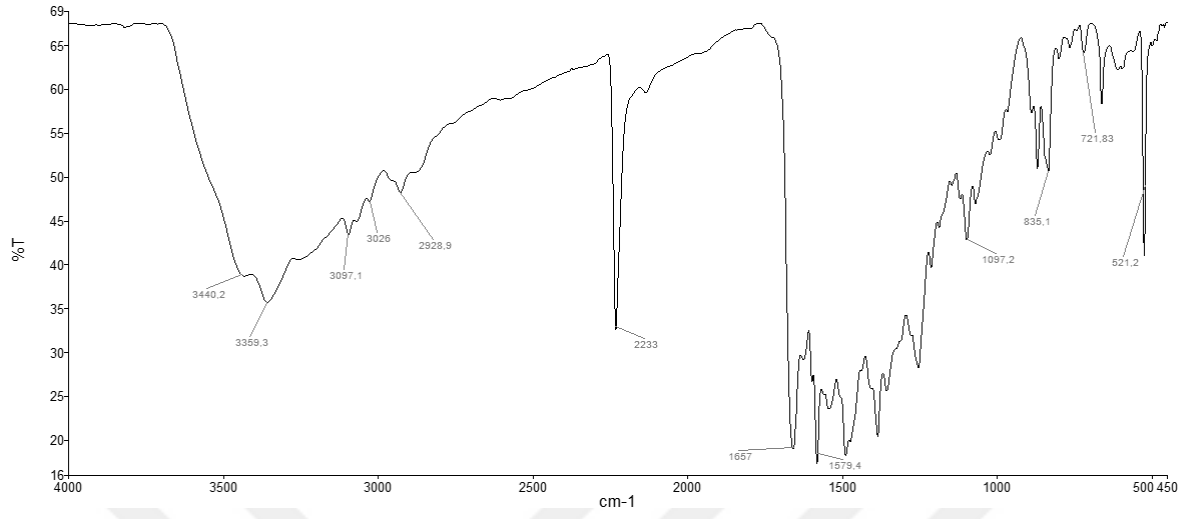


FTIR spectrum of the polymer film showing transmittance (%T) versus wavenumber (cm⁻¹). The spectrum displays characteristic absorption bands for the polymer, with peaks labeled at 3367.73, 3306.33, 3196.98, 2920.84, 2344.69, 1630.21, 1556.08, 1519.27, 1384.23, 1337.60, 1309.94, 1233.15, 1129.63, 888.67, 837.28, and 752.15 cm⁻¹.

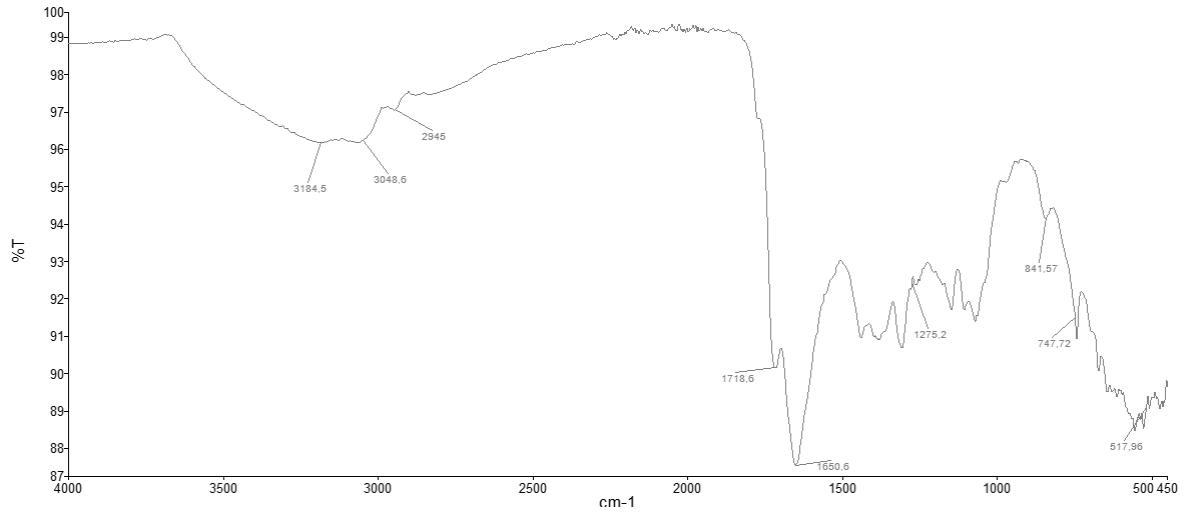
FTIR spectrum of the polyimide film. The x-axis represents the wavenumber in cm^{-1} , ranging from 4000 to 450. The y-axis represents the transmittance in %T, ranging from 1 to 70. The spectrum shows characteristic absorption bands for the polyimide structure, including imide carbonyl stretches around 1710-1780 cm^{-1} , aromatic C-H stretches above 3000 cm^{-1} , and various fingerprint region peaks.

Wavenumber (cm^{-1})	Transmittance (%T)
3455.60	56.88
2989.23	58.82
2980.80	54.81
2746.68	62.25
2698.50	62.36
2481.57	63.51
2344.96	62.51
1832.00	61.50
1712.87	68.96
1633.00	60.63
1586.30	58.25
1490.25	57.60
1410.39	59.55
1355.55	2.45
1311.57	36.90
1298.02	20.53
1264.22	45.27
1224.93	43.36
1177.00	50.65
1126.77	46.49
1075.99	28.66
1000.00	61.57
930.86	20.84
855.57	16.82
802.00	64.49
744.93	15.27
716.48	39.86
697.33	56.17
559.99	45.66
525.62	15.38
490.51	50.26
410.39	59.55
3111.46	35.86
3086.01	36.78
3069.89	46.12
3050.54	44.88
3098.29	35.96
2241.41	27.29

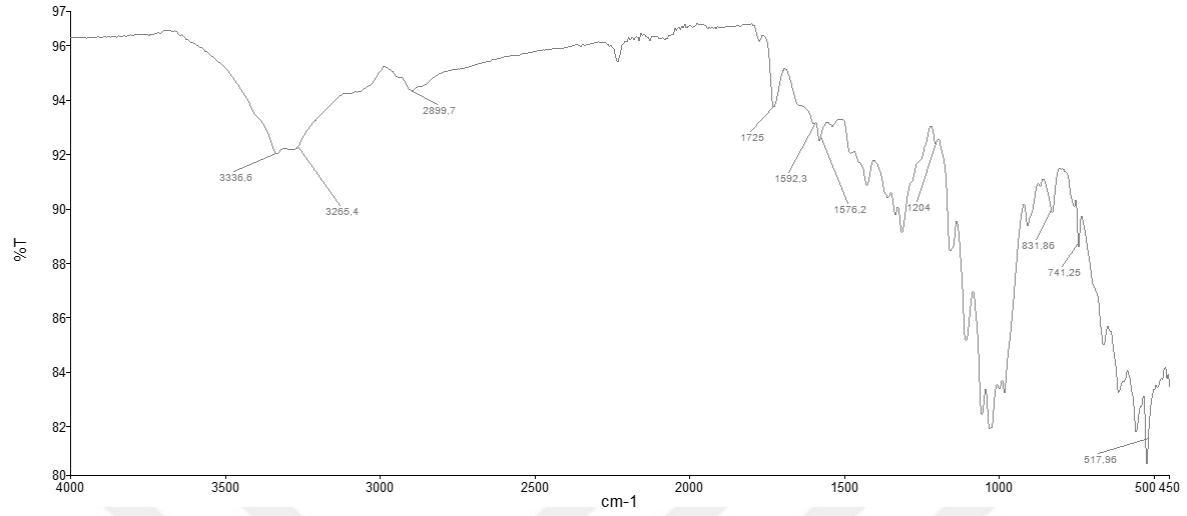
Ek 8. [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)-bis(tiyo)]diftalonitrilin IR spekturumu



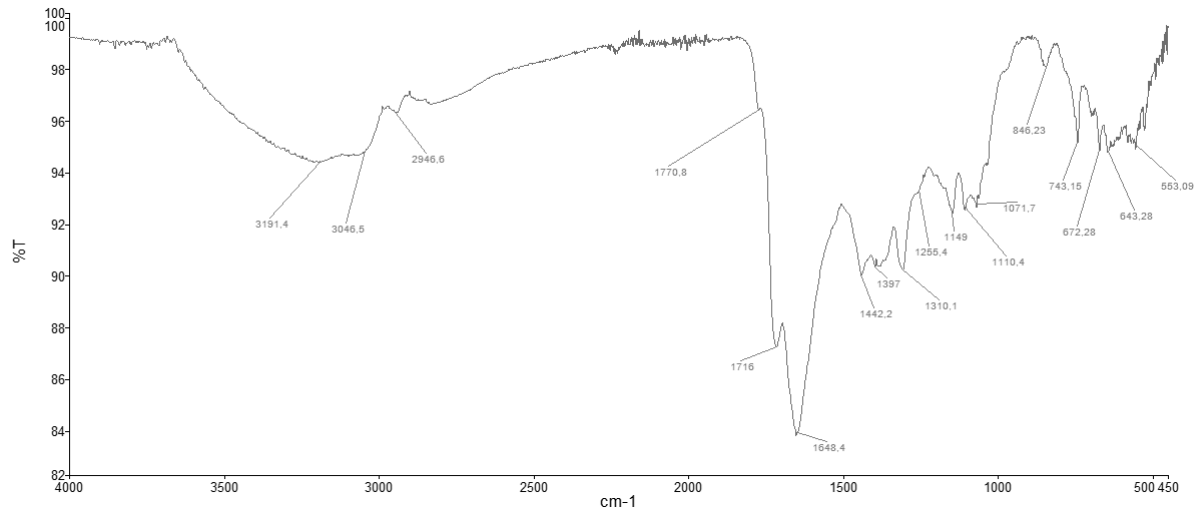
Ek 9. [2'10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(tiyo)}]diftalosiyandikobalt(II) bileşiginin IR spekturumu



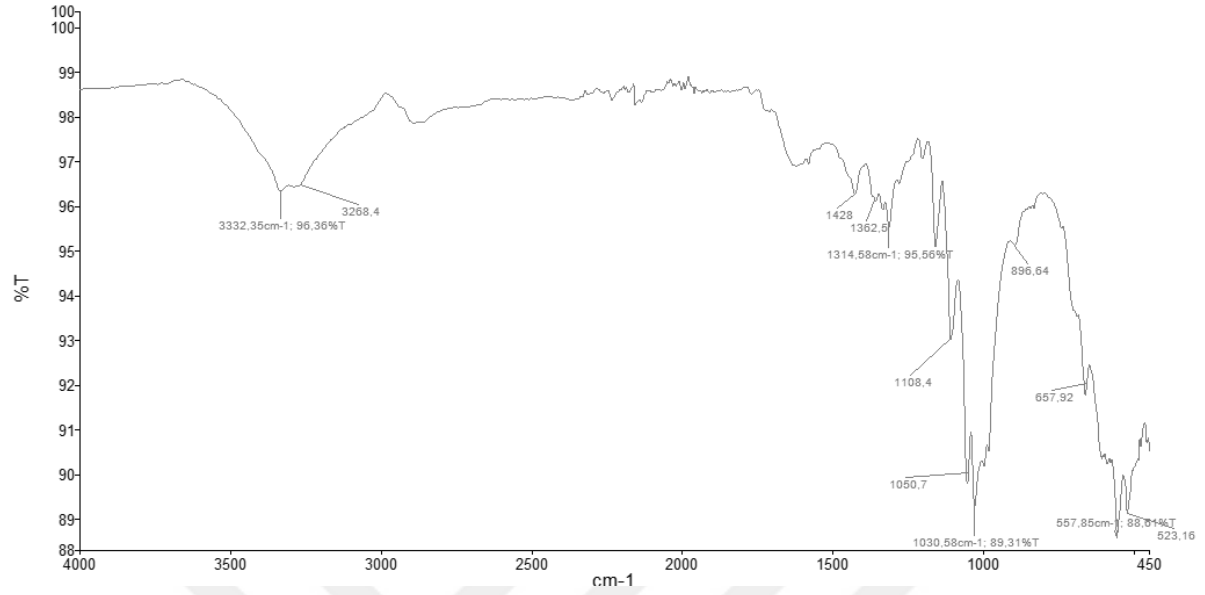
**Ek 10. [2'10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(tiyu)}]
diftalosiyanindiçinko(II) bileşiğinin IR spekturumu**



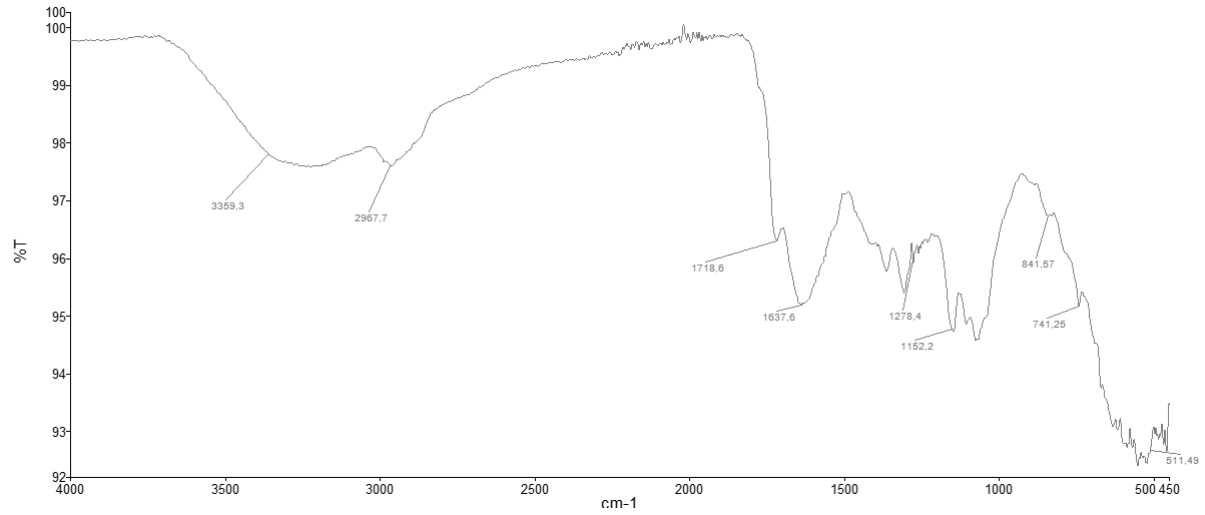
**Ek 11. [2'10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(tiyu)}]
difthalosyaninidinkel(II) bileşiğinin IR spekturumu**



Ek 12. [2'10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(tiyu)}] diftalosiyanindibakır(II) bileşiğinin IR spekturumu



Ek 13. [2'10',16',24'-tetrakis{4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(tiyu)}] diftalosiyanin lutesyum(III) bileşiğinin IR spekturumu



ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Kütahya’ da doğdum. İlköğretim ve lise öğrenimimi Kütahya’da tamamladım. 2011 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümüne girerek 2015 yılında lisans eğitimimi bitirdim. 2015 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında tezli yüksek lisans öğrenimime başladım.

Fadime Molla

