

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOBALT FTALOSİYANİN VE KOBALTOKSİM KOMPLEKSLERİNİN
FOTOKİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYKUT DEMİR

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOBALT FTALOSİYANİN VE KOBALTOKSİM KOMPLEKSLERİNİN
FOTOKİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AYKUT DEMİR
(509121060)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜL

HAZİRAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509121060 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Aykut DEMİR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ KOBALT FTALOSİYANİN VE KOBALTOKSİM KOMPLEKSLERİNİN FOTOKİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL İNCELENMESİ ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ahmet GÜL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Makbule B. KOÇAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tülay BAL DEMİRCİ
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : 02 Mayıs 2016
Savunma Tarihi : 06 Haziran 2016





ÖNSÖZ

Çalışmamın başından itibaren bana her türlü yardım ve desteği sağlayıp yol gösteren değerli hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e;

Çalışmam süresince her an yanımda bulunup değerli zamanını benim için harcayıp ilgi ve alakasını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ ve Araş. Gör. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ'ye;

Çalışmam için gerekli olan laboratuvar dahil tüm teknik imkanları sağlayan İTÜ Anorganik Kimya Bölümü'ndeki tüm hocalarıma;

Tezimin içeriğinde yer alan spektroeletrokimyasal ölçümlerin incelemesini yapan Sayın Prof. Dr. Atıf KOCA'ya;

Tez sürecim boyunca yardımlarını benden esirgemeyen değerli meslektaşım Erdem TEZCAN'a ve çalışmalarımda emeği geçen arkadaşlarıma;

Ellerimi her zaman aynı sıcaklıkta tutan aileme; teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2016

Aykut DEMİR
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Makrosiklik Bileşiklere Giriş	3
2.2. Makrosiklik Bileşik Olarak Tetrapirel Türevleri	3
2.3 Ftalosiyanınlar'ın Tarihsel Gelişimi	4
2.4 Ftalosiyanınlar'ın Yapısı	4
2.5 Ftalosiyanınların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.6. Ftalosiyanınların Genel Sentez Metotları ve Saflaştırılmalar	6
2.6.1. Genel sentez metotları	6
2.6.2. Ftalosiyanınların saflaştırılması	8
2.7. Ftalosiyanınların Elektronik Spektrumları	8
2.7.1. Ftalosiyanınların UV/VIS spektrumları	8
2.7.2. Ftalosiyanınları IR spektrumları	10
2.7.3. ¹ H NMR spektrumları	10
2.8 Ftalosiyanınların Başlıca Uygulama Alanları	11
2.8.1. Boyar madde ve pigment	11
2.8.2. Sensör yapımı	11
2.8.3. Nonlineer optik cihazlar (NLO)	11
2.8.4. Optik veri depolama	12
2.8.5. Katalizör	12
2.8.6. Fotodinamik terapi (PDT)	13
2.9. Oksimler	13
2.9.1. Oksimlerin genel özellikleri	13
2.9.2. Oksimlerin eldesi	15
2.9.3. Oksimlerin reaksiyonları	15
2.9.3.1. Isı etkisi	15
2.9.3.2. Asitlerle reaksiyonu	16
2.9.3.3. Grignard reaktifleri ile reaksiyonu	16
2.9.3.4. Fosfin bileşikleriyle reaksiyonu	16
2.9.3.5. Açılme reaktifleri ile reaksiyonu	16
2.9.3.6. Halojenlenme reaksiyonu	16
2.9.3.7. İndirgenme reaksiyonları	16
2.9.4. Oksimlerin kompleksleri	17
2.10 Hidrojen Üretiminde Kullanılan Tetrapirel ve Oksim Bileşikleri	18
2.10.1 Çift çekirdekli kobalt kompleksleri kullanılarak fotokatalitik hidrojen üretimi	18
2.10.2 Bir oksim katalizörlüğü ve suda çözünen bir porfirin türevi bileşik ile metallsiz bir sistem eşliğinde fotokatalitik hidrojen üretimi	18

2.10.3 Kimyasal kuantum hesaplamalarıyla birlikte porfirin-kobaltoksim komplekslerinin hidrojen üretimi için fotokimyasal ve elektrokimyasal çalışması.....	19
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	21
4. KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR	23
4.1. Kullanılan Maddeler.....	23
4.2 Kullanılan Cihazlar.....	23
5. DENEYSEL KISIM	25
5.1. 4-Nitroftalimid [41]	25
5.2. 4-Nitroftalamid [41]	25
5.3 4-Nitroftalonitril [41].....	26
5.4. 4-[4-piridiloksi]-ftalonitril (1) Sentezi	26
5.5. Tetrakis[4-piridiloksi]ftalosiyanimatokobalt(II) (2) Eldesi	27
5.6. Tetrakis[4-piridiloksi]ftalosiyanimatokobalt (II) (3) Eldesi	27
5.7. Kloropiridildimetilgliksimatokobalt (II) [CoDMG] (4) [42]	28
5.8. Pentanüklear supramoleküler kobalt(II)ftalosiyanim (CoPc(CoDMG) ₄) (5)...	29
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	31
6.1. Sentez ve Karakterizasyon	31
6.2. Spektroelektrokimyasal Sonuçlar	35
6.2.1 Elektrot düzenlemesi / incelemesi.....	35
6.2.2. Elektrokimyasal ölçümler	35
6.2.3 CoPc- (CoDMG) ₄ ‘nin spektroelektrokimyasal olarak incelenmesi	36
6.2.4 CoPc-(Co-DMG) ₄ bileşiğinin hücre içi spektroelektrokimyasının incelenmesi.....	37
6.2.5 GCE/CoPc-(Co-DMG) ₄ elektrotta elektrokatalitik hidrojen üretim incelenmesi.....	40
KAYNAKÇA	45
EKLER	49
ÖZGEÇMİŞ.....	65

KISALTMALAR

P	:	Porfirin
Pc	:	Ftalosiyanin
Pcs	:	Ftalosiyaninler
MPc	:	Metalli ftalosiyanin
H₂Pc	:	Metalsiz ftalosiyanin
Li₂Pc	:	Lityum ftalosiyanin
NPc	:	Naftalosiyanin
DBU	:	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMF	:	N,N-Dimetilformamid
HOMO	:	En yüksek dolu molekül orbital
LUMO	:	En düşük boş molekül orbital
FT-IR	:	Fourier Transform infra-red
¹H NMR	:	Hidrojen Nükleer manyetik rezonans
UV-Vis	:	Ultraviyole-Görünür
PDT	:	Foto Dinamik Terapi
THF	:	Tetrahidrafuran
CoPc	:	Kobalt ftalosiyanin
GCE	:	Camsı Karbon Elektrot
O	:	Yükseltgenme
R	:	İndirgenme
HOR	:	Hidrojen Oluşum Reaksiyonu



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Porfirin ve Türevleri.....	3
Şekil 2.2 : Siyanobenzamid Sentezi Sırasında Ftalosiyanin Eldesi.....	4
Şekil 2.3 : Ftalosiyaninlerde merkez atomu olarak kullanılabilen elementlerin gösterimi.....	5
Şekil 2.4 : Ftalosiyanin Sentezinde Kullanılan Temel Başlangıç Maddeleri	6
Şekil 2.5 : Ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri.....	7
Şekil 2.6 : Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezleri	7
Şekil 2.7 : Metalli Ftalosiyaninlerin Enerji Diyagramı	9
Şekil 2.8 : Metalli ve Metalsiz Ftalosiyaninlerin UV Absorpsiyon Pikleri.....	9
Şekil 2.9 : Dimetil glioksimin hidroklorür tuzu	14
Şekil 2.10 : Oksimlerin hidrojen bağı yapmış hali	14
Şekil 2.11 : Oksimlerin metal kompleksi [Co ^{III} (dmgH) ₂ (py)Cl].....	17
Şekil 2.12 : İki yeni çift çekirdekli kobalt kompleksleri	18
Şekil 2.13 : Fotosensör 1, [ZnTMPyP] ⁴⁺ (Cl) ₄ , ve katalizör 2, [Co ^{III} (dmgH) ₂ (py)Cl] (dmgH = dimetilglioksimat ve py = piridin gösterimi	19
Şekil 2.14 : İki porfirin ve kobaltoksim kompleks gösterimi	20
Şekil 5.1 : 4-Nitroftalimid sentezi	25
Şekil 5.2 : 4-Nitro ftalamid sentezi.....	25
Şekil 5.3 : 4-Nitroftalonitril sentezi.....	26
Şekil 5.4 : 4-(4-piridiloksi)-ftalonitril (1) eldesi.....	26
Şekil 5.5 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyaninato çinko(II) (2) sentezi.....	27
Şekil 5.6 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyaninato kobalt (II) (3) sentez gösterimi...	28
Şekil 5.7 : Kloropiridodimetilglioksimatokobalt (II) [CoDMG] (4) bileşiğinin sentez gösterimi.....	29
Şekil 5.8 : Pentanükleer supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanin (CoPc-(CoDMG) ₄) (5) Supramoleküler yapının gösterimi	29
Şekil 6.1 : 4- [4-piridiloksi]-ftalonitril (1).....	31
Şekil 6.2 : Sentezlenen metalli ftalosiyaninlerin (M=Zn (2) ve Co (3) eldesi.....	32
Şekil 6.3 : 2 ve 3 bileşiklerine ait UV-vis spektrumları.	33
Şekil 6.4 : (CoPc-(CoDMG) ₄) (5) bileşiğinin yapısı	34
Şekil 6.5 : (CoPc-(CoDMG) ₄) (5) bileşiğine ait FT-IR spektrumları.....	35
Şekil 6.6 : CoPc-(CoDMG) ₄ (5.0 × 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³) bileşiğinin çeşitli aralıklarda DMSO/TBAP elektrolit çözeltisi içerisinde GCE’de (a) CV ve (b) SWV ölçüm değerleri gösterimi.....	36
Şekil 6.7 : (a) DMSO /TBAP elektrolit çözeltisinde (CoDMG) ₄ -CoPc bileşiğinin UV-vis değişimi (E _{app} = -0.50 V)	37
Şekil 6.8 : (b) Redoks değişim değerleri E _{app} = -1.25 V (ek E _{app} = -1.80 V) .	38
Şekil 6.9 : (c) [(Co ^{II} -DMG) ₄ -Co ^{II} Pc ²⁻] / [(Co ^{II} -DMG) ₄ -Co ^{III} Pc ²⁻] ¹⁺ yükseltgenme gösterimi (E _{app} = 0.80 V.)	39
Şekil 6.10 : (d) Kromatisite diyagram ölçümleri.....	39

Şekil 6.11 : Pt, GCE ve GCE/CoPc-(CoDMG) ₄ elektrotlarına ait 10 mV s ⁻¹ tarama oranında LSVs ölçüm değerleri.....	41
Şekil 6.12 : Pt, GCE ve GCE/CoPc-(CoDMG) ₄ elektrotlarına ait 10 mV s ⁻¹ tarama oranında tafel ölçümleri.....	41
Şekil A.1 : 4 – [4-piridiloksi] ftalonitril (1) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	49
Şekil A.2 : 4 – [4-piridiloksi] ftalonitril (1) bileşiğine ait H-NMR spektrumu	50
Şekil A.3 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyanimato çinko (II) (2) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	51
Şekil A.4 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyanimato çinko (II) (2) bileşiğine ait H-NMR spektrumu.	52
Şekil A.5 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyanimato çinko (II) (2) bileşiğine ait UV-vis spektrumu. (5 x 10 ⁻⁵ M ; DMF içerisinde).	53
Şekil A.6 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyanimato kobalt (II) (3) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	54
Şekil A.7 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyanimato kobalt (II) (3) bileşiğine ait UV-vis spektrumu. (5 x 10 ⁻⁵ M ; DMF içerisinde).....	55
Şekil A.8 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyanimato kobalt (II) (3) bileşiğine ait kütle spektrumu.	56
Şekil A.9 : Kloropiridodimetilglioksimatokobalt (II) (4) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	57
Şekil A.10 : Kloropiridodimetilglioksimatokobalt (II) (4) bileşiğine ait UV-vis spektrumu. (2,5 x 10 ⁻⁴ M ; DMF içerisinde).	58
Şekil A.11 : Pentanüklear supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanın (CoPc(CoDMG) ₄) (5) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	59
Şekil A.12 : Pentanüklear supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanın (CoPc(CoDMG) ₄) (5) bileşiğine ait UV-vis spektrumu. (5 x 10 ⁻⁵ M ; DMF içerisinde)...	60
Şekil A.13 : Pentanüklear supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanın (CoPc(CoDMG) ₄) (5) bileşiğine ait kütle spektrumu.....	61
Şekil A.14 : Pentanüklear supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanın (CoPc-(CoDMG) ₄) (5) bileşiğine ait CV (a) and SWV (b) diyagramları.....	62
Şekil A.15 : Pentanüklear supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanın (CoPc-(CoDMG) ₄) (5) bileşiğinin belirli potansiyele karşı UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler ve kromatisite diyagramı.....	63
Şekil A.16 : Pentanüklear supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanın (CoPc(CoDMG) ₄) (5) bileşiğine ait LSVs ve platine karşı Tafel plots diyagramları.	64

KOBALT FTALOSİYANİN – KOBALTOKSİM KOMPLEKSLERİNİN FOTOKİMYASAL VE ELEKTROKİMYASAL İNCELENMESİ

ÖZET

Supramoleküler kimya, moleküler tanıma, kataliz, ışık hasatı ve enerji taşınımı gibi alanlarda kullanılmak üzere moleküler aletlerin, esnek ya da sert olacak şekilde sentetik yapımı üzerine odaklanmıştır. Bu amaçla ftalosiyanın gibi makrosiklik bileşiklerin kullanımı ile moleküler akseptör ve ışık hasatı gibi özelliklere sahip yapının geometrisinin daha iyi kontrolü sağlanmıştır.

Sentetik bir tetrapirrol türevi olan ftalosiyanın dört izoindol biriminin 1,3-konumlarından aza köprüleriyle birbirine bağlanmasıyla oluşan 18 π elektronlu düzlemsel aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyanın zengin koordinasyon kimyası araştırmacıların yüksek teknoloji malzemesi olarak uygulamaları için istenilen özellikleri verecek özel ürünler tasarlayıp sentezlemelerine olanak sağlamaktadır. Bu sebepten dolayı malzeme biliminde geniş uygulama alanı bulmaktadırlar. Bunlara örnek olarak katalizörler, kanser tedavisinde foto dinamik eleman, optik bilgi depolama sistemleri, kimyasal sensörler, sıvı kristal malzemeler, non-lineer optik malzemeler, Langmuir-Blodgett filmleri gibi uygulama alanları verilebilir.

Oksimler ve metal kompleksleri, tıp alanında ve biyoorganik sistemlerde, katalizlerde, elektrokimyasal ve elektrooptik sensörlerde mevcut uygulamaları, geniş fizikokimyasal, reaktivite özellikleri açısından büyük ilgi görmelerine rağmen, literatürde tetrapirrol / kobaltdimetilglioksim sistemleri ile H_2 üretimi üzerine çok az çalışma bulunmaktadır. Bir porfirin bileşiği ile kobaltdimetilglioksimden oluşan ışık absorplayıcı/fotokatalizör sistemleri fotokatalitik yöntemle hidrojen üretimi için denenmiş ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Ftalosiyanın ve porfirin yapıları arasındaki çok yakın benzeşme ve ftalosiyanın daha yüksek termal ve optik kararlılığını göz önüne alarak benzer çalışmaları ftalosiyanın türevleri ile gerçekleştirme bu çalışmanın ana amacı olmuştur. Bu nedenle bu çalışmada, öncelikle Co(II)ftalosiyanın ve kobaltdimetilglioksim bileşiklerinin sentezi amaçlanmıştır.

İlk olarak, 4-hidroksipridin ve 4-nitroftalonitrilin DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat (K_2CO_3) varlığında 25 °C’de nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu sonucunda 4-(4-piridiloksi)-ftalonitril (1) bileşiği sentezlenmiştir ve karakterizasyonu yapılmıştır. Diğer adımda tetramerizasyon reaksiyonu sonucu, 2-dimetilamino etanol içerisinde 4-(4-piridiloksi)-ftalonitril (1) bileşiği ile çinko astetat bileşiği $Zn(CH_3COO)_2$ 24 saat boyunca 140 °C’de muamele edilerek tetrakis (4-piridiloksi) ftalosiyanınato çinko (II) (2) bileşiği sentezlenmiştir. Aynı reaksiyon şartları merkez metali $CoCl_2$ olacak şekilde tekrarlandığında tetrakis (4-piridiloksi) ftalosiyanınato kobalt (II) (3) bileşiği sentezlenmiştir ve sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları yapılmıştır.

Reaksiyonda katalizör olarak kullanılan Kloropiridodimetilglioksimatokobalt(II)[CoDMG] bileşiği (4) , Kobalt(II) klorürheksahidrat ve DMG bileşiklerinin etanol içerisinde 2 saat boyunca parçalı reaksiyonları sonucunda sentezlenmiştir. İkinci aşamada ise tetrakis (4-piridiloksi) ftalosiyanimato kobalt (II) ve Kloropiridodimetilglioksimatokobalt(II) [CoDMG] (4) bileşiklerinin beraber içeren supramoleküler yapının sentezi gerçekleştirilmiştir. Son olarak sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu yapılmış ve supramoleküler yapının hidrojen üretimi açısından etkinliği incelenmiştir.

Metalli Ftalosiyanimler (MPc), zengin indirgenme yükseltgenme etkileri sebebiyle farklı elektrokimyasal olaylarda fonksiyonlu materyaller olarak kullanılırlar. Ftalosiyanim boşluğunun redoksça aktif metal iyonları tarafından doldurulması ve/veya redoks aktif (parçalar) ile yer değiştirmesi MPc'nin redoks aktivitesini artırabilir. Metallik ftalosiyanim'lerin sahip olduğu metal bazlı elektron transfer reaksiyonu, genellikle aktif türler gibi davranır. Bu nedenle, CoPc-(Co-DMG)₄ maddesi, ftalosiyanim halkası içerisinde Co^{II} iyonları taşır.

Ayrıca bu çalışmanın deneysel bölümünde, elektrokataliz olarak kullanımını Hidrojen oluşum reaksiyonu (HOR) içerisinde görmek için, 4 tane redoksça aktif Co-DMG ve bir Co(II)ftalosiyanim çekirdeği içeren supramoleküler yapı (5) sentezlendi. Camımsı Karbon elektrod (GCE) ile yapılan deneyler (5) ile kaplanan elektrodun hidrojen oluşum reaksiyonunda potansiyeli 360 mV düşürdüğü tespit edilmiş olup HOR da katalizör olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

PHOTOCHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF COBALT PHTALOCYANINE – COBALTOXIMES COMPLEXES

SUMMARY

Supramolecular chemistry has relied on more or less rigidly organized, synthetically built up molecular receptors for effecting molecular recognition, catalysis, light harvesting, transport processes and for setting up molecular devices. The use of macrocyclic structures like phthalocyanines was dictated by the need to achieve better control over the geometry and rigidity of molecular receptors.

Phthalocyanines have been prepared in the laboratory from phthalonitriles, phthalimides, phthalic anhydrides, diiminoisoindolines, and phthalic acids as the starting material. The center of the phthalocyanine system may consist of two hydrogen atoms or a metal center. On the phthalocyanine macrocycle, there are sixteen hydrogen atoms on the four benzene rings; each hydrogen atom may be replaced by another substituent. To date, more than seventy different elements, have been used as central atoms in Pcs.

Pc ligand can be coordinated to nearly all of the metals. The coordinated number of square planar Pc ring is four. The phthalocyanines coordinated to the metals which prefer higher coordination number have square pyramidal or octahedral structures.

The phthalocyanines which are heteroatomic systems due to their thermal and chemical stability, electrical, optical or liquid-crystal properties have considerable importance not only in theoretical field, but also in many different area of application.

On the basis that phthalocyanines have complementary absorptions in the visible region and exhibit distinct redox and photophysical properties, hetero-arrays of these macrocycles would be of particular interest. Apart from the potential use as novel optoelectronic materials, these systems can also serve as models for the study of energy and electron-transfer processes in artificial photosynthetic systems. In addition, both classes of these tetrapyrrole derivatives are efficient photosensitizers for photodynamic therapy.

Phthalocyanines are synthetic tetrapyrrolic rings consisting of a planar macrocycle with an 18 π -electron system and comprising four isoindole units linked together through their 1,3-positions by aza bridges. Rich coordination chemistry of phthalocyanines allows researchers to use them as high technology materials. For these reasons, they find wide application in materials science as catalysts, as photosensitizers in cancer therapy, in optical-data storage systems, in chemical sensors, as liquid crystals, in nonlinear optics and in Langmuir-Blodgett films.

Hydrogen has a clean alternative energy carrier for the future because of its high calorific value and since it only produces water upon combustion. It is believed that hydrogen will substitute fossil fuels as one of the next generations of clean energy sources. However, the major challenge for using hydrogen energy as a storable fuel is its unavailability in nature. The development of renewable and cost-effective approaches for H₂ generation will address both the environmental needs and the energy

independence. Photo-catalytic H₂ generation utilizing solar energy has attracted considerable attention because of its potential applications in clean energy production, recycling of a renewable resource, reducing the consumption of fossil fuels and the environmental protection.

Despite the great interest in terms of reactivity and physicochemical characteristics of oximes and their metal complexes in the medical field, bio-organic systems, catalysis, electrochemical sensors, electrooptic and current practices in large, there are very few studies with tetrapyrrole/ cobaltdioxime combined systems on the production of H₂ in the literature. In those relatively few papers, photocatalyst/ light absorber systems containing a porphyrin ring and cobalt oximes are tested for photocatalytic H₂ generation and very good results were obtained.

The main aim of this study is to make use of the very close similarity between phthalocyanine and porphyrin structures with higher thermal and optical stability of the phthalocyanines, to carry out similar hydrogen evolution studies with cobalt oximes/ phthalocyanine couples. Therefore, in this study, number of Co(II)phthalocyanine ve cobaltdimethylglyoxime compounds have been synthesized.

Firstly, the phthalocyanine precursor 4-(4-pyridyloxy)-phthalonitrile was synthesized by substitution reaction of 4-hydroxypyridine and 4- nitrophthalonitrile in the DMF at 25 °C in the presence anhydrous potassium carbonate (K₂CO₃). The next step was the cyclotetramerization of this precursor with zinc acetate Zn(CH₃COO)₂ in 2-dimethylaminoethanol. When the same reaction conditions were applied with CoCl₂ as the metal salt, tetrakis (4-pyridyloxy)phthalocyaninatocobalt(II) (**3**) was synthesized. As the second component in this catalysis system, the vic-dioxime complex, chloro (pyridyl)bis(dimethylglyoximato)cobalt(III)[CoDMG] (**4**), was synthesized from cobalt (II) chloride hexahydrate and dimethylglyoxime by bubbling air through the reaction mixture in the presence of pyridine and 2-dimethylaminoethanol for 2 hours.

In the last stage of this study, the supramolecular structure (**5**) with phthalocyanine in the inner core and for Co(III) oxime complexes attached through pyridyl substituents was synthesised through the reaction of phthalocyanine (**3**), cobalt (II) chloride hexahydrate and dimethylglyoxime by bubbling air through the reaction mixture in the presence of pyridine and 2-dimethylaminoethanol for 2 hours. All these new compounds have been characterized by spectroscopic methods.

Cobalt phthalocyanine bearing redox active tetra Co-DMG substituents ((Co-DMG)₄-CoPc) was electrochemically characterized in order to determine its functionalities for practical usages as effective electrocatalysts. (Co-DMG)₄-CoPc went two oxidation and three reduction reactions in solution. Both of the oxidation reactions and two of the reduction reactions were determined as metal based electron transfer reactions. Tetra Co-DMG groups of the complex showed a four-electron reduction process at -1.12 V due to reduction of Co^{II} center of Co-DMG to Co^I. Multi-electron and metal and/or ring based redox processes showed worthy of the complex for using as an electrocatalyst. Shifting of the proton reduction reaction toward the positive potentials indicated electrocatalytic activities of the complex for the hydrogen evolution reaction (HER).

Metallophthalocyanines (MPcs) were used as functional materials in different electrochemical technologies due to their rich redox activities. Redox activities of MPcs can be enhanced by incorporating redox active metal ions into the cavity of the Pc ring and/or by substituting with redox active moieties. MPcs having metal based electron transfer reaction generally behave as active species, thus CoPc-(Co-DMG)₄

(**5**) bearing redox active Co^{II} ions in the Pc ring and tetra redox active Co-DMG was synthesized and tested as possible electrocatalyst for hydrogen evolution reaction (*HER*). When glassy carbon electrode (GCE) is coated with $\text{CoPc}-(\text{Co-DMG})_4$ (**5**), potential for HER has been reduced by 360 mV which indicates that $\text{CoPc}-(\text{Co-DMG})_4$ (**5**) is a promising catalyst for hydrogen evolution reaction.





1. GİRİŞ

Porfirinlerin sentetik analogu olan ftalosiyeninler, dört izoindol ünitesi ile delokalize $18-\pi$ elektronuna sahip düzlemsel aromatik makro halkalardır [1]. Kendilerine özgü koyu yeşil-mavi renklerinden dolayı endüstride kullanılmaya başlayan ftalosiyeninlerin absorpsiyon spektrumları, görünür bölgede genellikle 620-700 nm civarında şiddetli Q-bandları göstermektedir. Moleküler akseptör ve ışık hasatı gibi özelliklere sahip son derece parlak mavi ve yeşil renkli olan ftalosiyeninler bu yüzden tekstilde, matbaa mürekkeplerinde, plastiğin, alüminyumun ve sentetik elyafın renklendirilmesinde, duvar boyacılığında yaygın olarak kullanılmaktadır [2].

Ftalosiyeninlerin elektronik, optik, yapısal ve koordinasyon özellikleri ve bu özelliklerin amaca göre modifiye edilebilmesi onlara klasik kullanımlarının dışında oldukça farklı uygulama alanları yaratmıştır. Bu uygulama alanlarına, bilgi teknolojisi, yarı iletkenler, foto algılayıcılar, elektrokromik araçlar, gaz sensörler, likit kristal malzemeler, moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemeler, Langmuir-Blodgett filmler ve pek çok katalitik proses örnek olarak verilebilir [3-11]. Ancak ftalosiyeninlerin son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanı, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) foto algılayıcı olarak kullanılmalarıdır [12].

Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonunda oluşan, yapısında karbon-azot çifte bağı taşıyan bileşiklerdir. Oksim ismi, oksi-iminin kısaltmasıdır ve eğer aldehitlerden elde edilmişlerse aldoksim, ketondan elde edilmişlerse ketoksim olarak isimlendirilirler [13]. Oksim bileşikleri şelat oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma özelliklerinin yanı sıra biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki farklı etkinlikleriyle tanınmaktadır.

Son yıllarda oksimler boyar maddeler için ara ürünler, yakıtlarda oktan sayısının artırılmasında, manyetik teyp bantlarının yapısında, değerli metallerin geri kazandırılmasında, tatlandırıcılarda, parfümlerde ve kozmetik nemlendiricilerde kullanılmaktadır.

Oksimler genellikle renksiz, orta derece sıcaklıklarda eriyen organik maddelerdir.

Çözünürlüğü suda çok azdır. Molekül kütlesi düşük olan oksimler uçucudurlar. Amfoterik karakterde olan oksimler taşıdıkları hidroksil protonundan dolayı asidik özellik gösterirken, azot atomu nedeniyle de zayıf bazik özelliğe sahiptirler; çok kuvvetli asit ve bazlarla tuz oluştururlar [14].



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Makrosiklik Bileşiklere Giriş

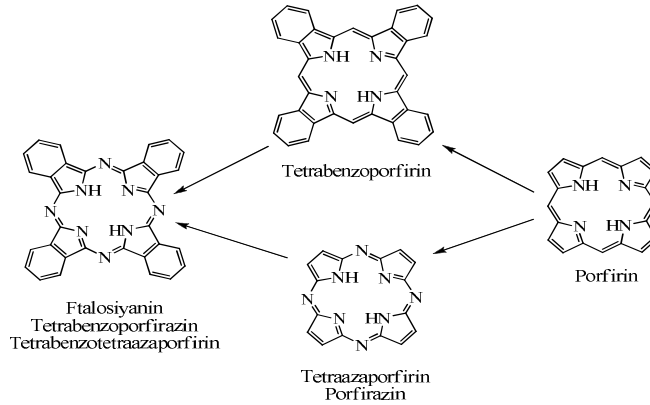
Makrosiklik (makrohalkalı) olarak adlandırılan bileşikler en az dokuz üyeli ve en az üç heteroatomlu halkalı bileşiklerdir. Bu bileşiklerde heteroatom olarak karbon dışındaki azot (N), oksijen (O) ve kükürt (S) atomları incelenilmektedir. 1967 yılında C. J. Pedersen'in taç eterlerle ilgili yaptığı çalışma, makrosiklik bileşiklerle ilgili en büyük atılım olarak bilinmektedir. Pedersen bu çalışmasıyla 1987'de Nobel Kimya ödülünü almıştır.

Makrosiklik bileşikler günümüzde birçok örneğe sahiptir. Örnek olarak Taç eterler, kriptandlar, ketananlar, kaliksarenler ve tetrapirel türevleri verilebilir. Tüm bu makrosiklik bileşikler çeşitli alanlarda yaygın kullanımlara sahiptirler.

2.2. Makrosiklik Bileşik Olarak Tetrapirel Türevleri

Tetrapirel türevlerinden porfirinler doğal yapıda bulunurlar. Bunlara yapıca çok benzeyen porfirazin ve ftalosiyeninler ise sentetik yapıda makrohalkalı bileşiklerdir.

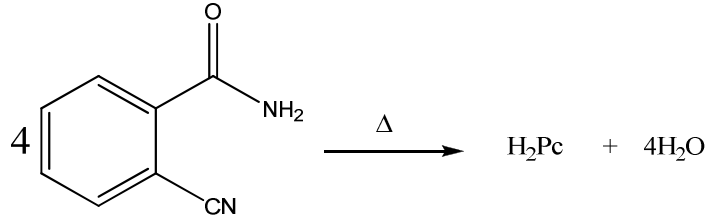
Ftalosiyenin yapısı doğal olarak bulunan porfirin halka sistemine oldukça benzerdir; farklılıklar 4-benzo alt üniteleri ve mezo pozisyonunda bulunan dört azot atomudur. Bu yüzden ftalosiyenin genellikle tetrabenzotetraaza porfirin olarak adlandırılır.



Şekil 2.1 : Porphirin ve Türevleri

2.3 Ftalosiyeninler'in Tarihsel Gelişimi

Ftalosiyeninler bileşikler, ilk olarak 1907 yılında 2-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli, çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir [15].



Şekil 2.2 : Siyanobenzamid Sentezi Sırasında Ftalosiyenin Eldesi

O dönemlerde ne olduğu pek anlaşılamayan bu sentezden sonra, 1927’de Diesbach ve von der Weid benzenin dinitril türevlerini hazırlamaya çalışırken mavi renkli bakır ftalosiyenin 1,2-dibromobenzen ile bakır siyanür’ün piridin içerisindeki reaksiyonundan %23 saflıkla elde edilmiş fakat yapısı aydınlatılamamıştır [16]. Bundan yaklaşık bir yıl sonra Scottish Dyes Ltd’ de ftalikanhidrid ve amonyaktan ftalimid üretimi sırasında tesadüfen demir ftalosiyenin elde edilmiş ve dayanıklı bir pigment olarak potansiyeli fark edilmiştir [17]. 1935’ den itibaren de endüstriyel ölçekte üretimine devam edilmektedir.

2.4 Ftalosiyeninler'in Yapısı

Linstead ve ekibinin 1930’lu yıllarda yaptığı çalışmalar sonucunda ftalosiyeninlerin dört izoindol biriminden oluşan simetrik ve oldukça konjuge makrosiklik bileşikler olduğu öne sürülmüş ayrıca metalli ve metalsiz birçok türevinin sentezi raporlanmıştır. [18]. Bu yapı kısa bir süre sonra Robertson ve ekibi tarafından nikel, bakır ve plütonyum ftalosiyeninlerin X-ray kristal yapılarının açıklanmasıyla doğrulandı [19].

Ftalosiyeninler sistematik olarak prorfirinlere olan benzerliklerinden dolayı tetraazatetrabenzporfirinler (TABP) olarak da bilinirler. Ftalosiyeninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmazlar, laboratuvar ortamında elde edilen tamamen sentetik maddelerdir.

Ftalosiyenin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

2.5 Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Düzlemsellikten sapma değeri 0.3 Å'dur. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3.4 Å'dur. Molekülün simetrisi D4h simetrisine uymaktadır. Ftalosiyanin molekülü dört iminoizindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır. Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun olursa molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır. Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Kovalent ftalosiyanin

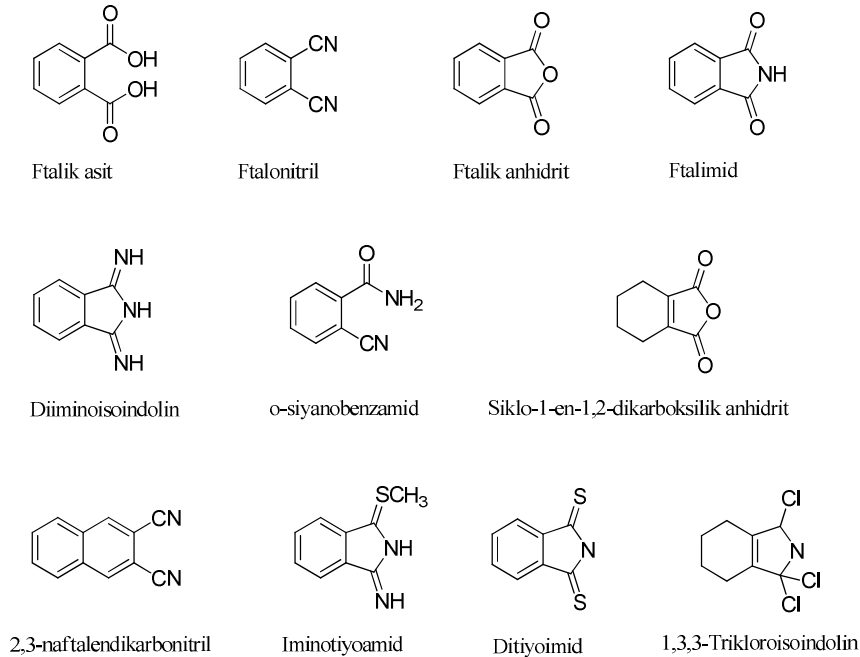
kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha karardır. Vakumda 400- 500 °C de bozunmadan süblimleşirler. HNO₃ dışında anorganik asitlerle reaksiyonlarında bozunmazlar.

Metalli ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak görev yaparlar. Alkanlar, olefinler ve aromatikler, alkoller, aldehytler, alkil aromatikler, fenoller, aminler, kümenler, polimerler ve şekerler, demir, bakır veya kobalt ftalosiyanin ortamında moleküler oksijen ile yükseltgenirler. Ayrıca, hidrojenasyon, dehidrojenasyon, polimerizasyon, izomerizasyon, redüktif dehalojenasyon, hidrojenatif termal kraking (kırma), otooksidasyon, epoksidasyon, dekarboksilasyon ve Fischer-Tropsch sentezi, ftalosiyaninler tarafından katalizlenen reaksiyonlara örnek olarak verilebilir.

2.6. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metotları ve Saflaştırılmalar

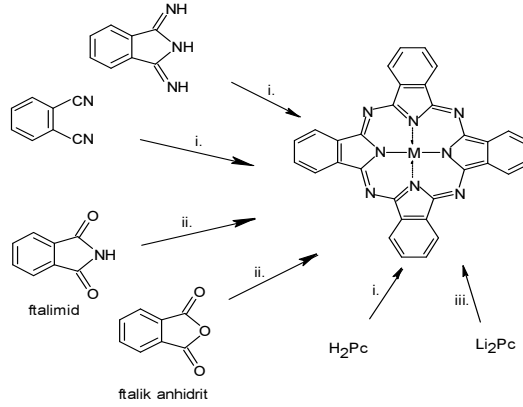
2.6.1. Genel sentez metotları

Ftalosiyaninlerin sentezleri istenilen ürün çeşidine göre farklı metotlar uygulanarak gerçekleştirilebilir. Bu amaçla ftalonitril, ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoizindol, o-siyanobenzamid gibi çeşitli başlatıcılar geliştirilmiştir (Şekil 2.4). Bunların içinde ftalonitril yüksek verimle birlikte kolay ve temiz bir uygulama süreci gösterir [22].



Şekil 2.4 : Ftalosiyanin Sentezinde Kullanılan Temel Başlangıç Maddeleri

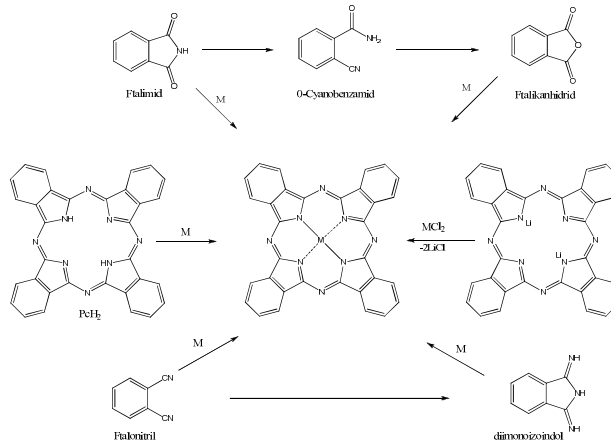
Ftalik anhidrit kullanımı ucuz bir metottur ancak reaksiyon verimi kısmen düşüktür. Ayrıca azot kaynağı olarak üre kullanılırsa, amonyum molibdat ya da borik asit gibi bir kataliz kullanımına da ihtiyaç duyulur.



Şekil 2.5 : Ftalosiyanın sentez yöntemleri

i.yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde (kinolin gibi) metal tuzları ile birlikte kaynatma ii. yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde üre ve metal tuzları ile kaynatma iii. metal tuzlarıyla etanolde kaynatma.

Metalli ftalosiyanınler ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalik asit, ftalimid ve türevlerinin metal veya metal tuzu varlığında DMF, DMSO, kinolin, hidrokinon gibi yüksek kaynama noktasına sahip inert çözücüler içerisinde kimi zaman DBU gibi bir baz kaynağı da kullanılarak kaynatılmasıyla elde edilir. Alternatif olarak metalsiz ftalosiyanınler metal veya metal tuzu varlığında 1-kloronaftalen, kinolin gibi aromatik çözücüler kullanılarak ısıtılarak metallendirilebilir veya lityum gibi (Li_2Pc) metal içeren ftalosiyanınlerin uygun şartlarda metalinin başka bir metalle yer değiştirmesinden metalli ftalosiyanınler elde edilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 : Metalli Ftalosiyanın Sentezleri

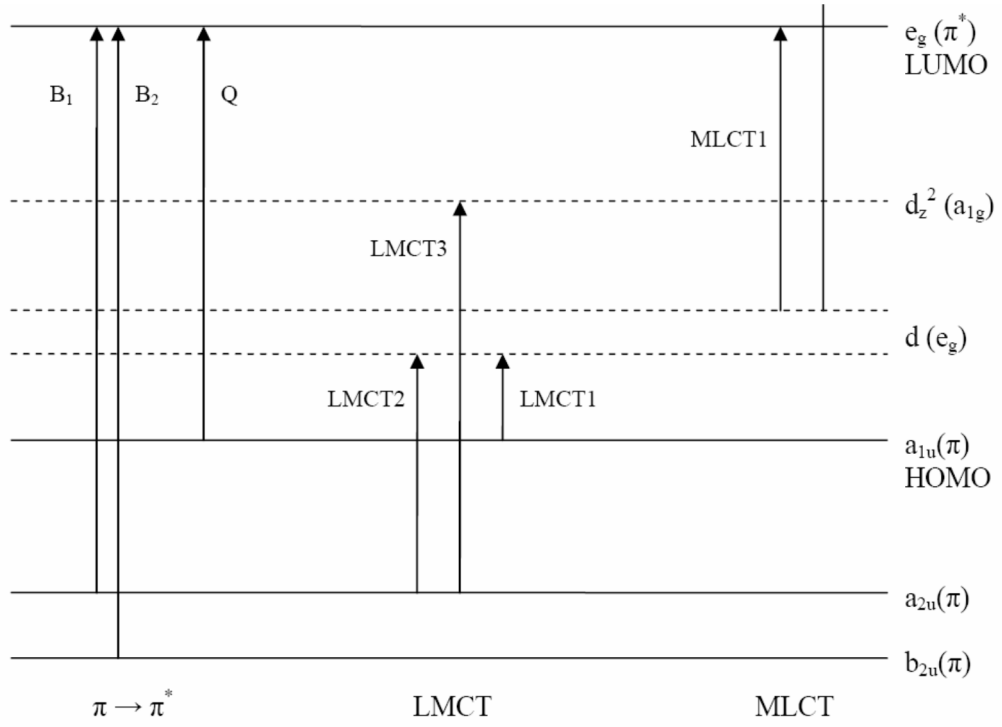
2.6.2. Ftalosiyaninlerin saflaştırılması

Süstitüe olmamış metallsiz ve metalli ftalosiyaninler süblimasyon metoduyla veya derişik sülfürük asit içinde çözölüp, buzlu suda tekrar çöktürölmesiyle saflaştırılabilmektedirler. Bu klasik saflaştırma yöntemleri organik bileşiklerin saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır ve ftalosiyanin bileşikleri yüksek sıcaklığa (550°C üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından bu bileşiklere uygulanabilir yöntemler arasındadır. Süstitüe ftalosiyaninler için, süstitüe gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Çözünmeyen metalli ftalosiyaninler için kristallendirme ve kromatografik yöntemler uygulanamazken, bazı çözünebilen metalli ftalosiyaninler ekstraksiyon ve kristallendirme yoluyla saflaştırılabilir. Çözünürlüğü çok az olan ftalosiyaninlere ise süblimasyon ve sülfat asidinde çözöp çöktürme işlemleri uygulanamadığından çeşitli organik solventlerle ve suyla yıkayarak temizleme işlemi uygulanabilir.

2.7. Ftalosiyaninlerin Elektronik Spektrumları

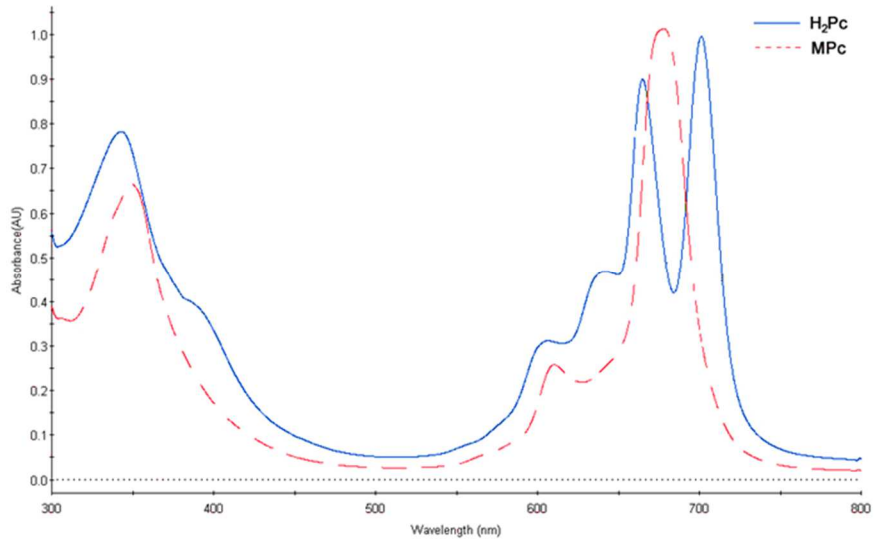
2.7.1. Ftalosiyaninlerin UV/VIS spektrumları

Ftalosiyanin bileşikleri UV/VIS bölgede karakteristik pikler gösterirler. 650-720 nm arasında şiddetli Q bandı, 300-400 nm arasında genellikle daha düşük şiddette B (SORET) bandı görülür. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanır. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır (Şekil 2.7). Spektrumda görülen diğer pikler Metal-ligant (MLCT), Ligant-Metal (LCMT) yük transfer geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilir [23].



Şekil 2.7 : Metalli Ftalosiyaninlerin Enerji Diyagramı

Q bandının şekli molekülün simetrisiyle yakından ilgilidir. D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyaninlerde tek bir absorpsiyon piki görünürken, indirgenmiş D_{2h} moleküler simetriye sahip metallsiz ftalosiyaninlerde Q bandı x ve y yönünde polarize olduğundan ikiye yarılr [24] (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : Metalli ve Metallsiz Ftalosiyaninlerin UV Absorpsiyon Pikleri

Q bandının yeri ve şiddeti kullanılan çözücüye, konsantrasyona, merkezdeki metale ve periferolmayan konumdaki sübstitüentlere göre değişebilir. Daha polar çözücüler

kullanıldığında yada konsantrasyon yüksek tutulduğunda agregasyon (yumaklaşma) arttığından Q bandının solunda bir omuz oluşur dolayısıyla şiddetinde belirgin bir azalma görülür. Benzer şekilde halkanın geometrisi de bandın şiddetini değiştirebilir. 4 koordinasyonlu sistemlerde agregasyon sıklıkla görülürken 6 koordinasyonlu komplekslerde sterik engelden dolayı agregasyon görülmez. Sübstitüentler ise bandın şiddetinden çok yerini değiştirir. Periferal olmayan konumdaki sübstitüentler'in elektron verici gurupları Q bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur. Periferal konumdaki sübstitüentler eğer NPc' lerde olduğu gibi π konjugasyonunu genişletmiyorsa Q bandının konumunu pek etkilemez, bilindiği gibi ftalosiyanimlerde π konjugasyonunun artması Q bandının kırmızıya kaymasına neden olur.

2.7.2. Ftalosiyanimleri IR spektrumları

Metalsiz ftalosiyanimler 3298 cm^{-1} civarında görülen N-H gerilme titreşim bandı ile metalli türevlerinden ayrılır. Metalli ftalosiyanimlerin IR spektrumları benzer olmakla birlikte kısmen karmaşıktır. Her iki türde de aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı 3000-3050 cm^{-1} civarında, C-C gerilme titreşim bandı 1450-1600 cm^{-1} civarında ve düzlem dışı C-H eğilme bantları 750-800 cm^{-1} arasında gözlenmektedir. Ftalosiyanimlerin kükürt içeren türevlerinde baskın olan gerilme titreşim bandı 715-670 cm^{-1} arasında gözlenmektedir.

2.7.3. ^1H NMR spektrumları

Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyanimin periferal ve non-periferal pozisyonundaki H atomlarının sinyalleri eşit şiddettedir. Okta sübstitüe ftalosiyanimler düzgün spektrumlar verirken tetra sübstitüe ftalosiyanimlerin sinyalleri genellikle yayvan olarak gözlenmektedir. Bunun nedeni okta sübstitüe ftalosiyanimler tek bir izomerden oluşmuşken tetra sübstitüe ftalosiyanimlerin izomer karışımı halinde bulunmalarıdır.

Halkaya eklenen sübstitüentler ve aksiyel konumdaki ligantlar metalli ftalosiyanimlerin ^1H -NMR spektrumunu daha da karmaşık hale sokar. Sübstitüentlerin yapısına ve yerine göre manyetik alan sinyalleri düşük alana ya da yüksek alana kayabilir. Genel olarak elektron sunan gruplar sinyalleri düşük alana kaydırırken, elektron çekici gruplar tersi etki yapar. Bir diğer durum ise, elektron verici non-periferal sübstitüentler içeren metalli ftalosiyanim bileşiklerinin ^1H -NMR spektrumları

incelendiğinde aynı grupları içeren periferel süstitüe analoglarına göre genellikle daha düşük alana kayması gözlenir.

2.8 Ftalosiyenin Başlıca Uygulama Alanları

2.8.1. Boyar madde ve pigment

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyeninler tekstil dışında inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyarmadde olarak yılda binlerce ton ftalosiyenin üretilmektedir.

2.8.2. Sensör yapımı

Ftalosiyeninler elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli çevre koşullarında düzenlenebilir olması göz önüne alındığında sensör uygulamaları için oldukça ilginç malzemeler olarak incelenirler. İndirgen veya yükseltgen gazların varlığında iletkenlik özellikleri değiştirilen kimyasallara karşı dirençli ftalosiyeninler en çok çalışılan sensörlerdir. Bu tür değişimlerin oda sıcaklığında yapılabilmesi ise ftalosiyeninlerin en büyük avantajıdır. Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyeninlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleri de sensör uygulamalarında kullanılmalarını sağlayan diğer özellikleridir.

2.8.3. Nonlineer optik cihazlar (NLO)

Nonlineer optik (NLO) dalı, son yıllarda fotoelektronikler ve fotoniklerin hareket ettikleri bölgede yapılan önemli uygulamalarla umut verici bir alan olarak gelişme göstermektedir. NLO malzemeleri, iletişim sistemlerinde veya diğer optik sinyal yöntemli uygulamalarda optik sinyallerin yönetilmesi için kullanılabilir. NLO aktivitesi ilk olarak LiNbO_3 gibi inorganik kristaller içerisinde bulunmuştur, fakat bu malzemelerin uygulanabilirliği oldukça sınırlıdır. Ayrıca, bunların çoğu NLO tepkilerine (örn. yarıiletkenler) düşük yanıt vermekle birlikte ince filmlerin içinde işlem görememek ve mikro-optoelektronik aletlere dahil edilememek gibi önemli dezavantajlara sahiptirler. Optik nonlineeritesi delokalize edilmiş π elektronlarına dayanan organik malzemelerin cevaplama süresi nonlineeritesi kafes elektronlarına

dayanan inorganik malzemelerden daha iyidir. Özellikle porfirin ve ftalosiyeninler, birtakım yapısal değişimlerle NLO özelliklerin değiştirilebildiği, hızlı cevaplama süreleri, absorpsiyon kayıplarının az olması, dielektrik sabitlerinin düşük olması, ısıya ve çevre koşullarına dayanıklı olmaları nedeniyle çok daha kullanışlıdır.

2.8.4. Optik veri depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorptör boyalar geliştirmeye odaklanmıştır [25]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunlukları ile ftalosiyeninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyenin malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir.

2.8.5. Katalizör

Özellikle redoks aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyeninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyenin katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemler olarak bilinir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyenin katı fazda olduğu heterojen sistemler katalizörün geri kazanımının kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt pillerinin geliştirilmesi amacı ile oksijenin indirgenmesidir. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrotları yerine metalli ftalosiyenin ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Ftalosiyenin bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallerle ftalosiyenin oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyeninler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılırlar. Bu işlem MeroX işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyenin bağlanır ve

silikajelden oluşan kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içerisine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir.

2.8.6. Fotodinamik terapi (PDT)

Foto dinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırııcı bir yöntemdir. Bu yöntemde süstitüe olmuş ftalosiyanim kompleksleri foto algılayıcı olarak kullanılır. Foto algılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur. Porfirin ve ftalosiyanimlerin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vücuda verilen foto algılayıcı maddenin vücutta yayılmasını önlemek için isotiyosiyanat grupları bulunduran yeni foto algılayıcı maddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücresine uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanmakta ve böylece foto algılayıcı antikorla birleştirilmektedir. Foto algılayıcı bağlanmış antikor vücuda verildiğinde bütün vücuda yayılmadan tümör hücrelerinde toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen, kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış olsa bile diğer hücrelerde bir hasar olmaz.

2.9. Oksimler

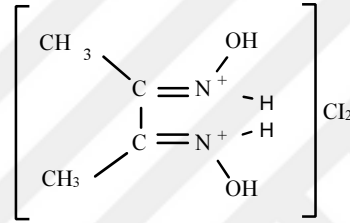
Aldehit ve ketonların, hidroksil amin (NH_2OH) ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan bileşiklere **oksim** denir[26]. Oksim ismini oksi ve imin kelimelerinin kısaltılmasından almıştır. Sentezlenen bileşiğin özeliğine göre eğer H, OH grupları $\text{C}=\text{N}$ ile aynı düzlemde bulunuyorlarsa bu yapı syn oksim, karşı tarafında bulunuyor ise bu yapıya da anti oksim adı verilmektedir.

2.9.1. Oksimlerin genel özellikleri

Oksimler biyolojik, analitik, anorganik ve endüstriyel kimya alanlarında geniş yer bulmaktadır. Oksimleri koordinasyon kimyası içerisinde ilk defa Werner tarafından tanımlanmış olsa da konuya ilişkin ilk çalışma 1890 yılında Hantzsch'ın doktora

çalışmasında “On the Spatial Arrangement of Atoms in Nitrogen-Containing Molecules” olarak tanımlanmıştır. Oksimler, özellikle 1905 yılında Chugaev’in vicdioksimleri tanımlamasıyla ve Tschugaev’in Nikel’in gravimetrik analizinde dimetil glioksimi kullanmasından sonra koordinasyon kimyası içerisinde aktif hale gelmiştir [27].

Oksimler fiziksel özelliklerinden dolayı genellikle renksiz olup, yapılarındaki gruplara bağlı olarak suda belirli ölçüde çözünebilen maddelerdir [28]. Yapılarındaki C=N çift bağlarından dolayı bazik özellikleri çok azdır ayrıca mineral asit içerisinde çözünürler. Mineral asit içerisindeki çözeltileri seyreltiğinde ise hidroklorür tuzu halinde çökerler (Şekil 2.9). Oksimlerin değişik pH ortamlarındaki ısıyla muamelesi sonucu konformasyonlarında da değişiklik meydana gelebilmektedir [29].

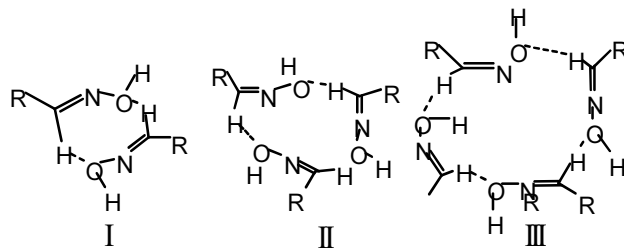


Şekil 2.9 : Dimetil glioksimin hidroklorür tuzu

Oksimler spesifik olarak IR spektrumlarında 3600 cm⁻¹'de –OH gerilimi, 1600-1665cm⁻¹'de C=N gerilme absorpsiyonu, 940-885 cm⁻¹'de N-O gerilme absorpsiyonu vermektedirler [30].

Oksimler yapılarındaki hidroksil grubu (–OH) varlığından ve azot atomundan dolayı hem hidrojen bağı alıcısı hem de hidrojen donörü olarak davranabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı yeni supramoleküllerin dizaynında kullanılmaktadırlar [31].

Oksimler yapılarındaki N ve O atomlarından dolayı iyi hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahiptirler. Bu özelliğinden dolayı dimer, trimer yada tetramer olarak bulunabilirler (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 : Oksimlerin hidrojen bağı yapmış hali

2.9.2. Oksimlerin eldesi

Oksimler genel olarak aldehit yada ketonların uygun koşullarda hidroksil amin hidroklorür ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda yada uygun mikrodalga şartları altında gerçekleştirilir.

Oksim bileşiklerinin eldesi aşağıdaki reaksiyonlarla gerçekleşebilir :

- a) Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan
- b) Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonlarından
- c). Nitrosolama Metoduyla
- d). Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden
- e). Olefinlere NOCI Katılmasıyla
- f). Fumarik Asit ile Friedel-Crafts Tipi Reaksiyonlardan Oksim Sentezi
- g). Primer Aminlerin Yükseltgenmesi ile Oksim Sentezi
- h) Disiyan-di-N-oksit Katılmasıyla

2.9.3. Oksimlerin reaksiyonları

Oksimler yapılarında bulunan aktif atomlar sebebiyle reaksiyona kolayca giren ve ortam şartlarından (ısı, pH) etkilenen bileşiklerdir. Oksim üzerinde bulunan C=N bağında nükleofilik ataklar karbon atomuna, elektrofilik ataklar ise N atomuna doğru olmaktadır

2.9.3.1. Isı etkisi

Oksimler yapılarında bulunan aktif atomlar (N,O) sebebiyle çabuk bozulabilme özelliğine sahiptirler. Isı ve ışık etkisine maruz kalmasalar dahi bozunup ana karbonil bileşiği ve azotlu inorganik maddelerin karışımı haline gelmektedirler. α hidrojenine sahip olmayan oksimler bozunduklarında amonyak, azot, yapıdaki uygun keton, ve imine ayrışırlar, fakat yapısında α hidrojeni taşıyan oksim türlerinin bozunma ürünleri alkol ve nitril olmaktadır [32].

2.9.3.2. Asitlerle reaksiyonu

Mineral asitler, oksimleri tuzlarına çevirmektedir. Oksimler, tuzları haline geldiklerinde ise ortamdan kolayca izole edilebilmektedir. Oksim tuzları ısıtıldıklarında imidoil klorürleri meydana getirirler.

2.9.3.3. Grignard reaktifleri ile reaksiyonu

Grignard bileşikleriyle reaksiyona giren oksimler aziridin magnezyum bileşiklerini oluştururlar.

2.9.3.4. Fosfin bileşikleriyle reaksiyonu

Oksimlerin indirgenmesi daha zorlu şartlar altında gerçekleşmektedir ama uygun indirgeme ajanları varlığında (trifenil fosfin fenil disülfid) reaksiyon gerçekleşerek imin oluşmaktadır [33]

2.9.3.5. Açılme reaktifleri ile reaksiyonu

Açılme reaktifleri oksimler ile reaksiyona girerek mono açıl türevleri elde edilmektedir. Mono açıl türevleri genellikle kolay elde edilebilen maddelerdir. Ancak açılleyiciler kuvvetli asit karakteri taşıdıklarında bu reaksiyonun daha zor olduğu bilinmektedir. Oksimlerin açillerle verdiği bileşiklerin tümü o- açıl yapısındadır.

Bu yapısının dışında halka kapanmasının gerçekleştiği okzalen oluşum reaksiyonları ve halka kapanması ile sonuçlanan reaksiyonlarda bulunmaktadır [34].

2.9.3.6. Halojenlenme reaksiyonu

Oksimlerin reaksiyonları genellikle O ve N atomu üzerinden gerçekleşmesine rağmen halojenlenme reaksiyonları oksim karbonu üzerinden gerçekleşmektedir. Bazı siklik yapılarda halojenlenme halkası bir hidrojen üzerinden de gerçekleşebilmektedir

2.9.3.7. İndirgenme reaksiyonları

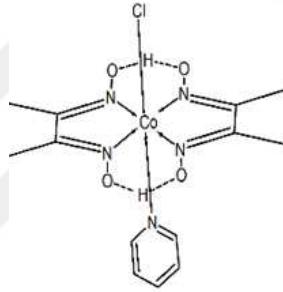
Oksimlerin indirgenmesiyle primer aminler meydana gelmektedir. İndirgeme materyali olarak, Ni, Pd, ZnCl₂, LiAlH₄ gibi metaller kullanılmaktadır [35].

2.9.3.8 Oksitleme reaksiyonları

Mono oksimlerin kolayca oksitlenmemesine rağmen α -dioksimler kolayca oksitlenebilmektedirler. α -dioksimlerin oksitlenmesi sonucu furoksanlar elde edilmektedir. Uygun yükseltgeyici ve yükseltgen seçilerek amin içeren organik yapıları imin grubuna veya nitro alkanlara çevrilebilmektedir .

2.9.4. Oksimlerin kompleksleri

Oksimlerin kompleksleriyle ilgili yapılan ilk çalışmalar Hantzsch tarafından yapılmış olup, L. Tschugaeft tarafından 1905 yıllarında yapılan çalışmalardan sonra Ni metalinin dimetil glioksim ile verdiği kompleksin yapısı aydınlatılmış ve daha sonra günümüze kadar değişik oksim ve geçiş metalleri arasında meydana gelen komplekslerin yapıları araştırılmıştır. Metal kompleksleri oluşturacağı zaman dioksimler, azot atomu üzerinden bağlanabildikleri gibi oksijen atomu üzerinden de bağlanabilmektedir. Monoksimler de benzer şekilde metale N ve O atomu üzerinden bağlanıp yada her ikisi üzerinden bağlanarak metal kompleksleri oluşmaktadır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 : Oksimlerin metal kompleksi [Co^{III}(dmgH)₂(py)Cl]

Kobalt metali ile dimetil glioksim veya diamino glioksim arasında oluşan kompleksin üç boyutlu yapısı, magnetik özelliği ve kararlılığı önemli ölçüde fark göstermektedir. Dimetil glioksim ile CoCl₂ arasında kare piramidal veya oktahedral kompleks olduğu gözlenirken, diaminoglioksim ile oktahedral bir kompleks oluşmaktadır. Oluşan Co kompleksleri için diaminoglioksim fazla kararlı yapıda olmazken, dimetil glioksim kompleksi ise kompleks içerisinde bulunan kobaltın +2 değerliğinden +1 değerliğe indirgenmesinde dahi bozulmamaktadır.

Bu özelliğinden dolayı dimetil glioksim, vitamin B₁₂ ve koenzimlerin kimyasal yapılarının aydınlatılmasında örnek model olarak kullanılmıştır [36].

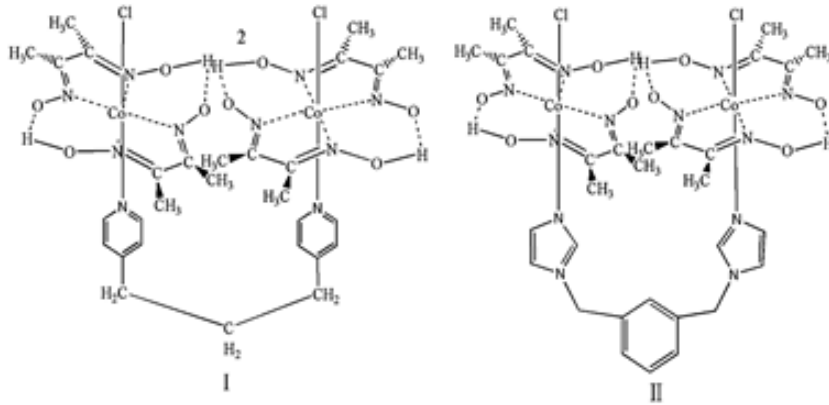
Oksimler ve onların metal kompleksleri, sahip oldukları zengin spektroeletrokimyasal özellikleri nedeniyle önemli kimyasal işlevlerde, sağlık alanlarında, biyoorganik sistemler gibi birçok uygulama alanında tercih edilmektedir [37].

2.10 Hidrojen Üretiminde Kullanılan Tetrapirel ve Oksim Bileşikleri

2.10.1 Çift çekirdekli kobalt kompleksleri kullanılarak fotokatalitik hidrojen üretimi

Wang ve grubunun makalesinde [38] iki yeni çift çekirdekli kobalt kompleksi olan $\{[Co(dmgh)(dmgh_2)]_2L1\}$ (I) ve $\{[Co(dmgh)(dmgh_2)]_2L2\}$ (II) ($dmgh =$ dimetilglioksimat monoanyon (Şekil 2.12) bileşikleri sentezlenmiştir.

$dmgh_2 =$ dimetilglioksim, $L1 = 1,3$ -bis(4-piridil)propan), $L2 = 1,3$ -bis(imidazol-1-metil)benzen)



Şekil 2.12 : İki yeni çift çekirdekli kobalt kompleksleri

Etkili bir fotokatalitik sistem, bir kobalt kompleksi katalizörlüğünde oluşturulmuştur. Fotosensör olarak Eosin Y boyası (EY^{2-}), kurban elektron donor olarak trietanolamin (TEOA) kullanılarak, görünür ışık altında (dalga boyu, 420 nm'den büyük olacak şekilde) ışınlama ile etkili bir hidrojen üretim şeması hazırlanmıştır.

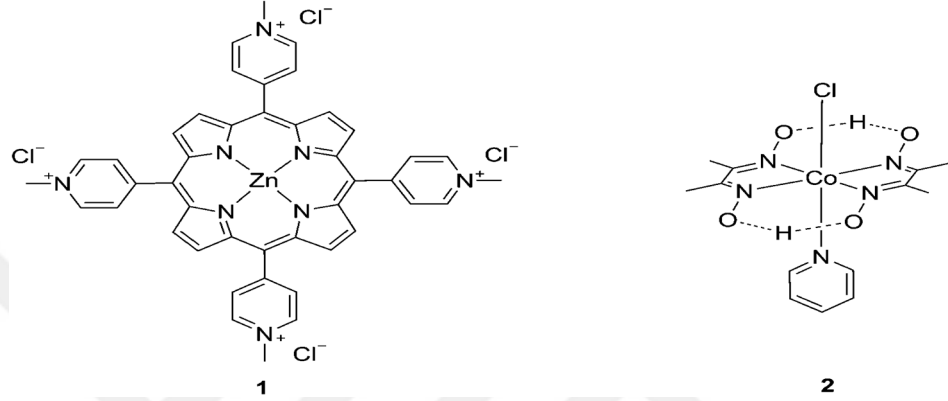
Hidrojen üretimi I nolu kompleks için, 1013 TON ve II nolu kompleks için 1134 TON değerleri ölçülmüştür. Sistem şartları; 2 saat ışınlama süresi, pH : 8,0, 5% TEOA (v/v), $EY^{2-} 4,0 \times 10^{-4} M$ ve bir katalizör konsantrasyonu $4,0 \times 10^{-4} M$ karışık çözücü sistemi içerisinde CH_3CN-H_2O (3 :1, v/v) olarak verilmiştir.

Sonuçları pH etkisi, kurbanlık reaktif etkisi, fotosensör, solvent verimi olarak tartışılmıştır.

2.10.2 Bir oksim katalizörlüğü ve suda çözünen bir porfirin türevi bileşiklerle metallsiz bir sistem eşliğinde fotokatalitik hidrojen üretimi

Kobalt bazlı bileşenler hidrojen üretimi için çok kullanışlı katalizörlerdir. Ama bu bileşikler, bir fotosensör olarak enerjilerini güneş ışığından karşılar.

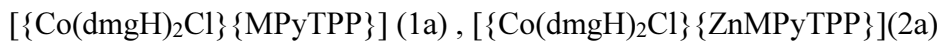
Lazarides ve diğ. [39] tarafından yapılan bir çalışmada, 280 TONs görünür ışık altında fotokimyasal olarak hidrojen üretim sistemi oluşturulmuştur. Bunu için, metalsiz bir sistem içeriğinde, suda çözünen bir porfirin fotosensörü çinko mezo-tetrakis(1-metilpiridinyum-4-)porfirin klorür $[ZnTMPyP^{4+}]Cl^{-}$ ve katalizör olarak $[Co^{III}(dmgH)_2(py)Cl]$ kobaltoksim kompleksi bileşiği kullanılmıştır (Şekil 2.13). Bu çalışma, suda çözünebilen porfirin etkisinde kobaltoksim katalizli hidrojen üretim sistemi için ilk örneklerden birisidir.



Şekil 2.13 : Fotosensör 1, $[ZnTMPyP]^{4+}(Cl^{-})_4$, ve katalizör 2, $[Co^{III}(dmgH)_2(py)Cl]$ (dmgH = dimetilglioksimat ve py = piridin gösterimi)

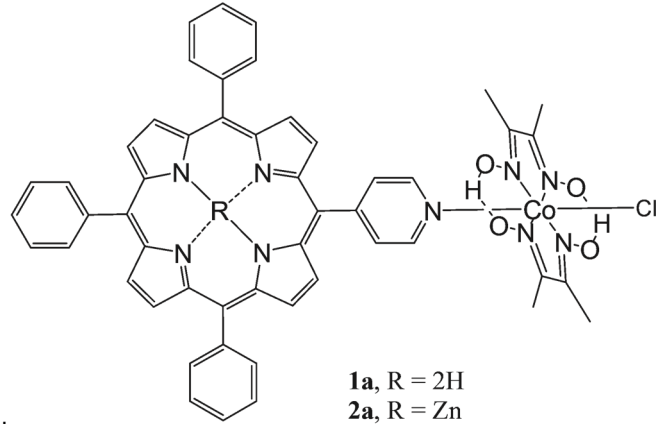
2.10.3 Kimyasal kuantum hesaplamalarıyla birlikte porfirin-kobaltoksim komplekslerinin hidrojen üretimi için fotokimyasal ve elektrokimyasal çalışması

Manton ve diğ. [40] tarafından yapılan bir çalışmada , iki porfirin – kobaltoksim kompleks bileşikleri, sudan hidrojen üretim modellemesine göre sentezlenmiştir.



(dmgH = dimetilglioksim, MPyTPP = 5-(4-piridil)-10,15,20trifenil porfirin)] .

Hidrojen üretiminde her iki komplekste elektrokimyasal şartlar altında moleküler olarak verim sağlayacaktır. Bu yayında hidrojen üretiminde turnover sayıları incelenmiştir. Turnover sayıları, 1 nolu kompleks için $1,8 \times 10^3$ ve 2 nolu kompleks için $5,1 \times 10^3$ ve potansiyel $-1,2 \text{ V}$ 'da ölçülmüş. Kobaltoksim tek başına üretildiğinde Turnover sayısı $8,0 \times 10^3$ ölçülmüştür. Ayrıca belirtilen komplekslerin fotofiziksel durumları da incelenmiştir. Bu sonuçlar, kuantum kimyasal hesaplamaları ile birleştiğinde, porfirin bileşiklerinin bu sistemlerde ışıkla etkileşmesi az görülmüştür. Bu düşük enerji porfirin içerikliden ziyade kobaltoksim içeriği kullanmayı öngörmüştür (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 : İki porfirin ve kobaltoksim kompleks gösterimi

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyanimler, halka boşluklarına 70’den fazla metal ve ametal katyonunu bağlama yeteneğine sahiptirler. Ayrıca sistemin elektronik yapısını değiştiren geniş bir süstitüent karışımını makrosiklinin yapısına bağlamak mümkündür. Bu gruplar hacimli veya uzun zincirli hidrofobik yapıda ise ftalosiyanimlerin organik çözücülerde çözünlürlüğünün artmasını sağlamaktadırlar. Ftalosiyanimlerin elektronik, optik, yapısal ve koordinasyon özellikleri ve bu özelliklerin amaca göre modifiye edilebilmesi onlara klasik kullanımlarının dışında oldukça farklı uygulama alanları yaratmıştır. Bu uygulama alanlarına, bilgi teknolojisi, yarı iletkenler, foto hissediciler, elektrokromik araçlar, gazsensörler, likit kristal malzemeler, moleküler materyaller ve non-lineer optik malzemeler, Langmuir-Blodgett filmler ve pek çok katalitik proses örnek olarak verilebilir . Ancak ftalosiyanimlerin son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanı, fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) foto hissedici olarak kullanılmalarıdır.

Bu tez çalışması kapsamında piridin türevlerinden ve 4-nitroftalonitrilden yola çıkarak periferik konumlarda piridin grubu içeren yeni bir dinitril türevi ve bu dinitril türevinden tetra süstitue metalli ftalosiyanimlerin elde edilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle, 4-(4-piridiloksi)ftalonitril, 4-nitroftalonitril ile 4-hidroksipiridin’in baz katalizörlüğünde aromatik nitro yerdeğiştirme reaksiyonuna göre sentezlenmiştir. Elde edilen ftalonitril türevinin 2-dimetilaminoetanol içerisinde uygun metal tuzları çinko asetat $Zn(CH_3COOH)_2$ ve kobalt (II) klorür ($CoCl_2$) ile azot atmosferinde yaklaşık $140^\circ C$ sıcaklığında ve 24 saat boyunca reaksiyonundan hedeflenen tetrakis[4-piridiloksi]ftalosiyanimatoçinko(II) (**2**) ve tetrakis[4-piridiloksi]ftalosiyanimatokobalt(II) (**3**) bileşikleri elde edilmiştir.

Kloropiridodimetilgliksimatokobalt(II) [$CoDMG$] (**4**) bileşiğinin sentezi ise, kobalt(II)klorür, dimetilgliksim ve piridin’in aseton içerisinde hava varlığında bir saat oda sıcaklığında karıştırılmaları ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları UV-vis, FT-IR, 1H NMR ve kütle spektroskopisi gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentez kısmının son aşamasında ise sentezlenen

supramoleküler yapıya sahip pentanüklear supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanın [CoPc-(CoDMG)₄] (**5**) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın son kısmında ise sentezlenen supramoleküler yapının sudan hidrojen üretimi için elektrokatalitik özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle supramoleküler yapıya ait elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal özellikleri ve GCE/CoPc-(Co-DMG)₄ elektrodun platin elektroda karşı etkinliği hidrojen üretim aşaması için incelenmiştir.



4. KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR

4.1. Kullanılan Maddeler

4-hidroksipiridin, sülfirik asit (H_2SO_4), ftalimid, % 32'lik amonyak, tianil klorür (SOCl_2), sodyum bikarbonat (NaHCO_3), potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum sülfat (Na_2SO_4), petrol eteri, dietileter, etanol, metanol, dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), piridin, hidroklorik asit (HCl), hekzan, kloroform (CHCl_3), çinko asetat $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, kobalt(II) klorür CoCl_2 .

4.2 Kullanılan Cihazlar

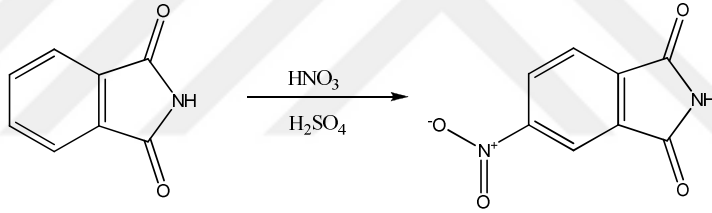
Infrared spektrometre	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR.
Ultraviolet-visible spektrofotometre	: Scinco Neosys-2000 double-beam UV
	: Ocean Optics QE65000 spektrofotometre
^1H -NMR spektrometre	: Agilent VNMRS 500 MHz.



5. DENEYSEL KISIM

5.1. 4-Nitroftalimid [41]

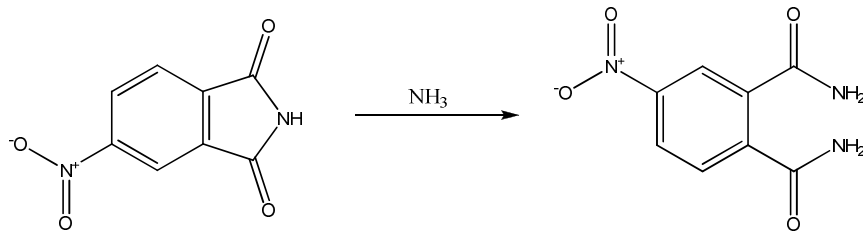
200 ml sülfirik asit ve 50 ml dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (0,272 mol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C' yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içerisinde katılır ve karıştırılır. ½ saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C' ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat bu sıcaklıkta karıştırılan reaksiyon karışımı 0 °C' ye soğutulur ve buzlu suya dökülür. Sarı renkte çöken 4-nitroftalimid, önce süzülür asitliği gidip nötralleşinceye kadar saf su ile yıkanır ve yaklaşık 850-900 ml etanolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkol ile yıkanır ve vakumda 80-90 °C' de kurutulur. Verim: 36,5 g (% 70), E.N. 195 °C, C₈H₄N₂O₄.



Şekil 5.1 : 4-Nitroftalimid sentezi

5.2. 4-Nitroftalamid [41]

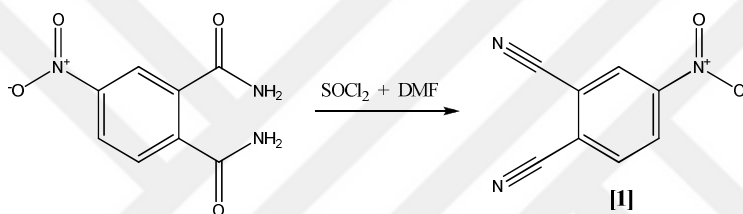
30 g 4-nitro ftalimid 168 ml % 32' lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda süzülür, soğuk saf su ve THF ile yıkanır (Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitro ftalamid oluşukça beyazlaşır. Buradan reaksiyonun gerçekleştiği anlaşılır). Verim: 24 g (% 73), E.N. 197 °C, C₈H₇N₃O₄



Şekil 5.2 : 4-Nitro ftalamid sentezi

5.3 4-Nitroftalonitril [41]

70 ml kuru dimetil formamid (DMF) üç boyunlu bir balonda azot atmosferinde buz banyosunda 0 °C' ye soğutulur ve 7,3 ml tıyonil klorür (SOCl₂) iç sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir. Ekleme bittikten sonra azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür (CaCl₂) borusu takılır. Bu sırada renk sararır. 10 g (0,048 mol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında reaksiyon karışımına eklenir ve 1 saat süreyle buz banyosunda karıştırmaya devam edilir. Reaksiyon 2 saat süreyle de oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra yaklaşık 500 ml buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün filtreden süzülür, önce saf suyla daha sonra 250 ml % 5' lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkanır ve 110-120 °C' de vakumda kurutulur. Verim: 7,4 g (% 90), E.N,141°C, C₈H₃ N₃O₂.

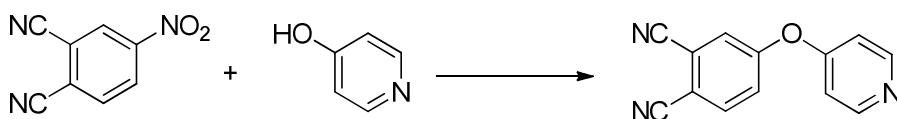


Şekil 5.3 : 4-Nitroftalonitril sentezi

5.4. 4-[4-piridiloksi]-ftalonitril (1) Sentezi

100 ml'lik üç boyunlu bir balona oda sıc.da 20 ml DMF ilave edildikten sonra, ortama azot atmosferi altında 4-nitroftalonitril (1 gr, 5,78 mmol) ve 4-hidroksipiridin (604 mg , 6,36 mmol) ilave edilir. Daha sonra K₂CO₃ (3 gr , 22 mmol) porsiyonlar halinde oda sıcaklığında, 1 saat boyunca reaksiyona eklenir.

Reaksiyon oda sıcaklığında, azot atmosferi içerisinde gece boyunca devam ettirilir. 24 saat sonra reaksiyon durdurulur ve reaksiyon karışımı yaklaşık olarak 150 ml buzlu suya dökülerek çöktürülür. Elde edilen ürün, safsızlıkları giderilmek amacıyla bol suyla ve eterle yıkanılır ve vakum etüvünde bir gece kurutulur. Ürüne ait Infrared sp. ve ¹H-NMR spektrumları ektedir (Verim : % 62. E.N>230 °C).

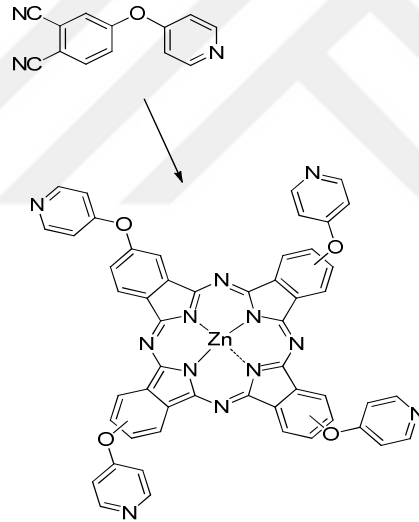


Şekil 5.4 : 4-(4-piridiloksi)-ftalonitril (1) eldesi

5.5. Tetrakis[4-piridiloksi]ftalosiyanimatoçinko(II) (2) Eldesi

2 ml 2-(dimetilamino)-etanol azot atm altında şilifli bir tüpe konulur. Bu çözücü içerisinde (200 mg, 0,9 mmol) 4-[4-piridiloksi]-ftalonitril ve (55 mg, 0,25 mmol) çinko asetat $Zn(CH_3COO)_2$ ilave edilir. Bu işlemler sırasında reaksiyondan azot gazı geçirilir ve yağ banyosunda ısıtılma işlemine tabi tutulur. Reaksiyon ortam sıcaklığı 140 – 150 °C ‘ye ulaşınca azot gazı kesilerek, tüpün ağzı kapatılır. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 160 °C’ de tutularak reaksiyona 24 saat boyunca devam edilir. Çözeltinin rengi sıcaklığın artması etkisiyle koyu yeşil-mavi bir renk alır. 24 saat sonra reaksiyon sonlandırılır ve elde edilen ürün buzlu suda çöktürülür. Bu çözelti süzülür. Ürünü saflaştırmak için madde aseton, kloroform, n-hegzan, dietileter ile çözeltinin rengi saydam bir hal alana kadar bolca yıkanır. Daha sonra elde edilen ürün kurutulur. Ürüne ait IR , 1H -NMR , UV ve floresans ölçümleri ektedir.

$C_{52}H_{28}N_{12}O_4Zn$; 950,24 gr /mol. Verim : 65,3 mg (% 63)



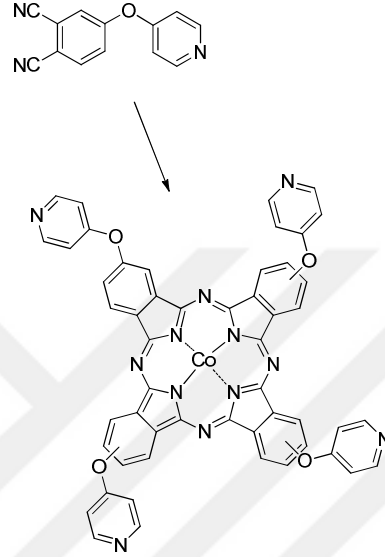
Şekil 5.5 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyanimato çinko(II) (2) sentezi

5.6. Tetrakis[4-piridiloksi]ftalosiyanimatokobalt (II) (3) Eldesi

2 ml 2-(dimetilamino)-etanol azot atm altında şilifli bir tüpe konulur. Bu çözücü içerisinde (200 mg, 0,9 mmol) 4-[4-piridiloksi]-ftalonitril ve 0,56 gr, $4,3 \times 10^{-3}$ mol kobalt(II)klorür $CoCl_2$ ilave edilir. Bu işlemler sırasında sistemden azot gazı geçirilir ve yağ banyosunda ısıtmaya başlanır. Ortamın sıcaklığı 120 – 130 °C ‘ye ulaşınca azot gazı kesilerek tüpün ağzı kapatılır. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 150 °C’de sabit tutularak, reaksiyona 24 saat boyunca devam edilir.

Çözeltinin rengi sıcaklık artışına bağlı olarak koyu yeşil-mavi bir renk alır. 24 saat sonra reaksiyona son verilir ve yaklaşık 100 ml buzlu su içerisinde reaksiyon karışımı çöktürülür. Elde edilen bu çözelti süzülür ve saflaştırma işlemi için aseton, kloroform, n-hekzan, dietil eter ile süzütünün rengi saydam bir alana kadar yıkanır. Bileşiğe ait IR spektrumu, UV-görünür bölge spektrumu ve kütle sp.ları ekteedir.

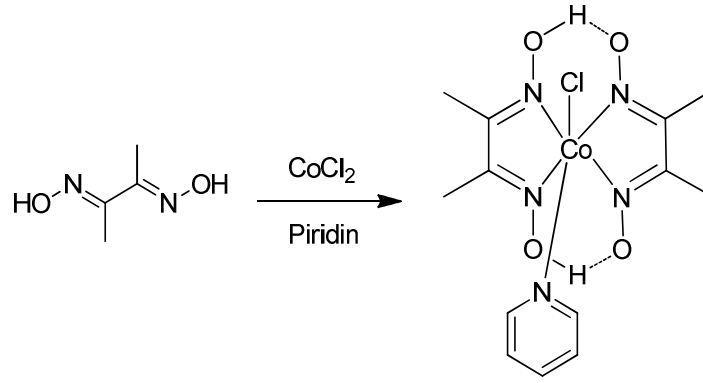
$C_{52}H_{28}CoN_{12}O_4$: 943,17 gr/mol. Verim : % 35,6



Şekil 5.6 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyanimato kobalt (II) (**3**) sentez gösterimi

5.7. Kloropiridildimetilgliksimatokobalt (II) [CoDMG] (**4**) [42]

Kobalt (II) klorürheksahidrat (5,0 gr , 0.021 mol) ve DMG (5,5 gr , 0,047 mol) katıları, 200 ml etanol (%95) içerisine eklenir. 10 dakika sonra karışıma 1 ml piridin ilave edildi. Karışım 30 dk karıştırılır. Daha sonra sıcaklık 20 °C ‘ye düşürülür ve 30 dk boyunca reaksiyondan hava O₂ geçirilir. Sonra reaksiyon 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Reaksiyon sonucunda kahverengi kristaller gözlenir. Kahverengi kristaller süzülür ve safsızlıkları gidermek amacıyla sırası ile su, n-hekzan ve dietileter ile yıkanılır ve kurutulur. IR ve H-NMR ölçümleri alınır. $C_{13}H_{19}ClCoN_5O_4$: 403,05 gr/mol , Verim : % 85,3

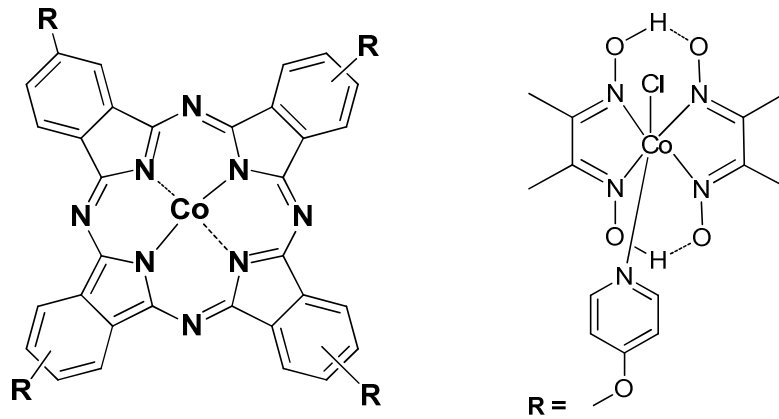


Şekil 5.7 : Kloropiridodimetilglioksimatokobalt (II) [CoDMG] (4) bileşiğinin sentez gösterimi

5.8. Pentanükleer supramoleküler kobalt(II)ftalosiyanın (CoPc(CoDMG)₄) (5)

Kobalt(II)klorürheksahidrat($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (200mg) ve DMG (1200mg) katıları 15 ml etanol içerisinde çözülür. Daha sonra bu çözeltiye tetrakis[4-piridiloksi]ftalosiyaninato kobalt (II) (3) (100 mg) eklenir ve manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında hava O_2 ortamında karıştırılır. Havanın etkisiyle kobalt yükseltgenir. Reaksiyon bitince santrifüj yapılır. Bu kalıntı, oluşabilecek safsızlıkları gidermek amacıyla n-hekzan ve kloroform ile yıkanır ve ürün elde edilir. IR, Mass ve UV-vis ölçümleri ekte dir.

$\text{C}_{84}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{Co}_5\text{N}_{28}\text{O}_{20}$:2239,18 gr/mol , Verim : %35,6



Şekil 5.8 : Pentanükleer supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanın (CoPc-(CoDMG)₄) (5) Supramoleküler yapının gösterimi

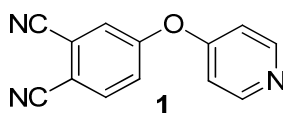


6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1. Sentez ve Karakterizasyon

Bu tez çalışması kapsamında ilk olarak, piridin türevlerinden ve 4-nitroftalonitrilden yola çıkarak periferik konumlarda piridin grubu içeren dinitril türevi ve bu dinitril türevinden tetra sübstitüe metalli (Zn ve Co) ftalosiyanınların elde edilmesi planlanmıştır.

Tetra sübstitüe ftalosiyanın sentezindeki genel prosedüre uygun şekilde önce sübstitüe ftalonitril türevi hazırlanmıştır. Sentezlenmiş olan iki yeni ftalonitril türevinden birincisini elde etmek için, literatürde m-sübstitüe ürün için verilen yönteme benzer şekilde, 4-nitroftalonitril ile 4-hidroksi-piridin kuru DMF içerisinde K_2CO_3 varlığında 25 °C’ de, 24 saat boyunca reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon sırasında 4-nitroftalonitril bileşiğindeki nitro grubu ile 4-hidroksi-piridin bileşiğindeki hidroksi grubunun yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşmiş ve 4-(4-piridiloksi)-ftalonitril [1] bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşik suda çöktürölüp, % 62 verim ile elde edilmiştir. ($E.n>230^\circ C$)

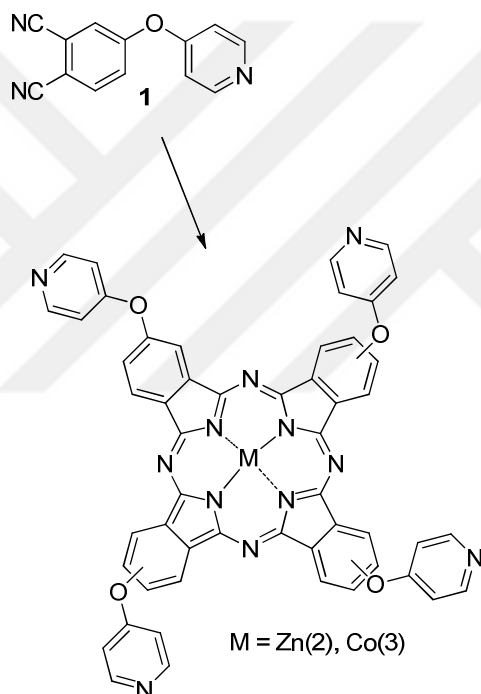


Şekil 6.1 : 4- [4-piridiloksi]-ftalonitril (1)

Bu bileşiğin yapısı IR ve 1H -NMR verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen (1) bileşiğinin IR spektrumunda, 4-nitroftalonitril bileşiğinin 1548 cm^{-1} ’deki $-NO_2$ titreşimine ait bandın kaybolması ve bu bileşiğe ait aromatik C-O-C piklerinin 1217 cm^{-1} ve 1114 cm^{-1} ’de ortaya çıkması eter bağının oluşumunu desteklemektedir (Şekil 6.2). Yine piridin halkasına ait C=N piki 1651 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. (1) bileşiğinin IR spektrumunda karakteristik $C\equiv N$ gerilme titreşimleri 2238 cm^{-1} ’de tek pik halinde çıkarken, aromatik C=C gerilme titreşimleri 1600 cm^{-1} ve 1497 cm^{-1} ’de ve aromatik C-H piki 3106 cm^{-1} ’de çıkmıştır.

[1] bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda beklendiği şekilde aromatik protonlara ait kimyasal kaymalar 8,06-8,40 ppm aralığında gözlenmiştir.

Tetrakis[4-piridiloksi]ftalosiyaninatoçinko(II) (2) ve tetrakis[4-piridiloksi]ftalosiyaninatokobalt(II) (3) türevleri, kapalı bir tüpte azot atmosferi altında çinko asetat $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ veya CoCl_2 ile çözücü olarak dimetilaminoetanol varlığında 24 saat 140°C 'de elde edildi. Elde edilen çözelti suda çöktürüldü. Maddenin çözünürlüğü iyi olmadığından saflaştırma işlemi için madde etanol, THF, aseton, kloroform, etilasetat, diklormetan, dietileter ve karbontetraklorür ile süzütünün rengi saydam bir renge dönünceye kadar defalarca geri soğutucu altında kaynatılarak süzölmüştür.



Şekil 6.2 : Sentezlenen metalli ftalosiyaninlerin (M=Zn (2) ve Co (3) eldesi

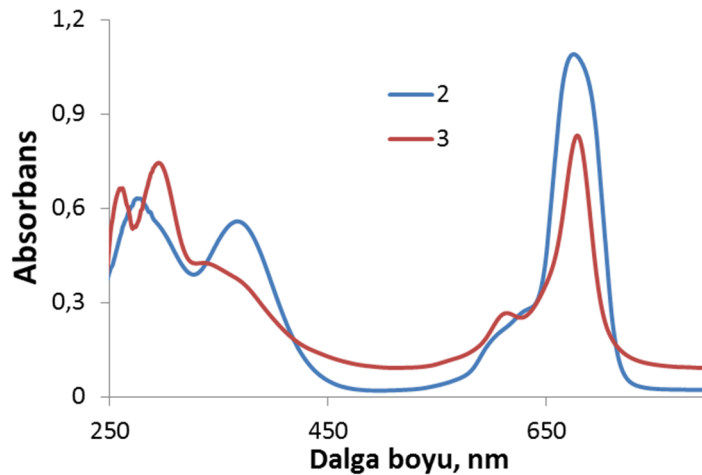
ZnPc ve CoPc bileşiklerine ait IR spektrumlarında, dinitrilin siklotetramerizasyonu ile 2238 cm^{-1} deki $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimlerinin ait keskin pikler kaybolmuştur ve bu durum ftalosiyanin oluşumunu desteklemektedir. Aromatik halkalara ait C-H gerilme titreşimleri 3060 cm^{-1} ve aromatik C=C gerilme titreşimleri 1630 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} civarı çıkmıştır. Yine bu bileşiklere ait aromatik C-O-C pikleri 1250 cm^{-1} ve 1180 cm^{-1} civarında gözlenmiştir.

Aromatik yapıda $18-\pi$ elektrona sahip ftalosiyaninler, UV ve görünür bölgede gösterdikleri tipik elektronik geçişler yardımıyla etkin bir şekilde incelenebilmektedir.

Başka bileşiklerin yapı analizinde çok az katkı sağladığı bilinen UV- Görünür Bölge spektrumları, ftalosiyanin analizinde en önemli araçlardan biri olmuştur. Ftalosiyaninlerde 300-400 nm bölgesinde görülen B bandı ve 600-700 nm arasında ortaya çıkan Q bandı bu bileşiklerin oluşumunun en önemli kanıtıdır. Molekölün simetrisine bağlı olarak D_{4h} yapısındaki metalli-ftalosiyaninler görünür bölgede tek bir kuvvetli absorpsiyon piki gösterirlerken, D_{2h} simetrisindeki metallsiz ftalosiyaninler yine bu aralıkta eşit şiddette iki pike yarılmaktadır. Ftalosiyaninlerdeki absorpsiyon şiddeti için molar absorplama katsayısı ϵ 'nin 10^4 - 10^5 mertebesinde olduğunu belirtirsek aynı bölgede geçiş metali komplekslerinde görülen $d \rightarrow d$ geçişlerinden ne kadar farklı olduğu kolayca anlaşılabilir.

2 ve **3** bileşiklerinin UV- görünür bölge spektrumları incelendiğinde, ftalosiyanin yapıları için karakterislik olan B ve Q bandları gözlenmektedir. Ayrıca D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyaninlere has bir özellik olarak Q bandının tek pik halinde olması **2** ve **3** bileşiklerinin UV-görünür bölge spektrumlarında diğer bir beklenen olaydır (şekil 6.4). Bu **2** bileşiğin DMF’de alınan UV – spektrumunda B bandı 366 nm’de ($\log \epsilon = 4,15$), Q bandı da 676 nm’de ($\log \epsilon = 4,30$), gözlenmiştir. Benzer şekilde, **3** bileşiğin DMF’de alınan UV – spektrumunda B bandı 350 nm’de ($\log \epsilon = 4,11$), Q bandı da 678 nm’de ($\log \epsilon = 4,26$) gözlenmiştir. Çözünürlüğü çok az olduğu için **2** bileşiğin ve paramanyetik özellik gösterdiğinden dolayı **3** bileşiğinin 1H -NMR spektrumları alınamamıştır.

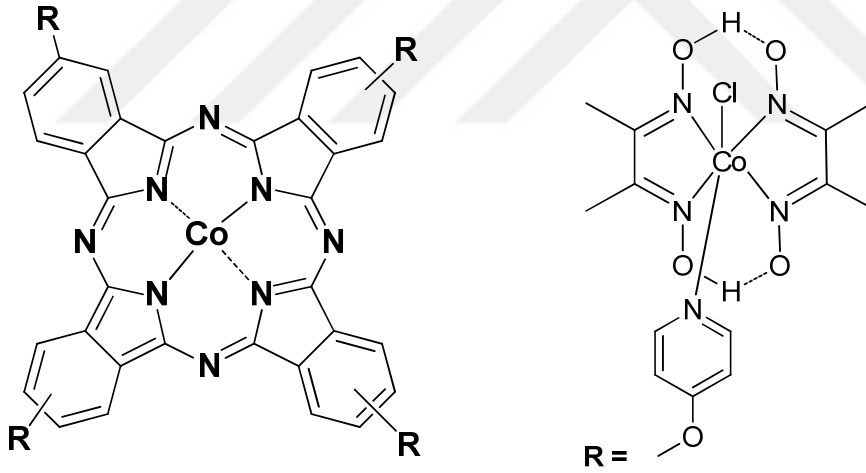
Tetrakis[4-piridiloksi]ftalosiyaninato kobalt (II) (**3**) bileşiğinin maldi-toff yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda ise moleküler iyon $[M+1]^+$ piki 944,84’de gözlenmiştir.



Şekil 6.3 : 2 ve 3 bileşiklerine ait UV-vis spektrumları.

Çalışmanın sonraki aşamasında, karşılaştırma amaçlı kullanılmak üzere Kloropiridodimetilgliksimatokobalt (II) (4) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu sentez, kobalt (II) klorür hekza hidrat, piridin ve dimetilgliksim, etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılarak gerçekleştirilmiştir. (4) bileşikliğine ait IR spektrumunda, 3066, 2918, 1232, 1088 ve 1062 cm^{-1} ' de gözlenen pikler dioksim kompleksinin oluşumunu desteklemektedir. Ayrıca, (4) bileşiğin DMF'de alınan UV –Vis spektrumunda 297 nm'de ($\log \varepsilon = 4,18$) maksimumuna sahip geniş bir absorpsiyon piki gözlenmiştir.

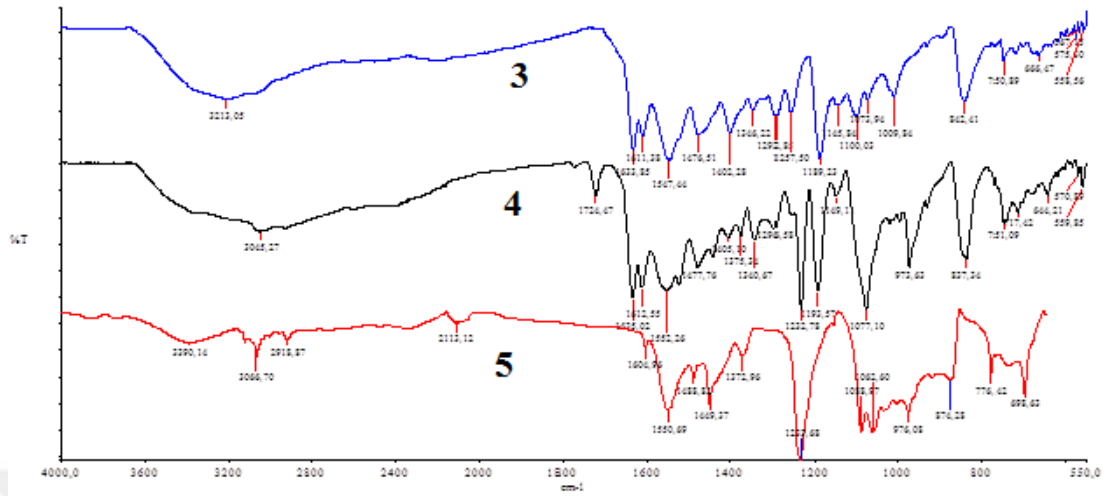
Bu çalışmanın son sentez kısmında periferel pozisyonda piridin ünitesi içeren yeni kobalt (II) ftalosiyanin bileşiğinden yola çıkarak, supramolekuler yapıya sahip Co(II)Pc ve CoDMG gruplarını beraber içeren beş çekirdekli supromoleküler yapıya sahip yeni bir ftalosiyanin bileşiği (CoPc-(CoDMG)₄) (5) elde edilmiştir. Burada CoDMG (4) bileşiğinin sentezine benzer bir yol izlenmiştir. Temel fark reaksiyon sırasında piridin yerine piridin uçlu kobalt(II)ftalosiyanin kullanılmış ve dimetilgliksim miktarı sekiz kat alınmıştır.



Şekil 6.4 : (CoPc-(CoDMG)₄) (5) bileşiğinin yapısı

(CoPc-(CoDMG)₄) (5) bileşikliğine ait IR spektrumunda, 3045, 1552, 1232, 1077 ve 1037 cm^{-1} ' de gözlemlenen pikler supromoleküler yapıya sahip ftalosiyanin bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir. Ayrıca, (CoPc-(CoDMG)₄) (5) bileşiğin DMF'de alınan UV – spektrumunda B bandı bölgesinde 293 nm'de ($\log \varepsilon = 4,40$) belirgin bir pik gözlenmiştir. Yine bu bileşiğinin Q bandı da 675 nm'de ($\log \varepsilon = 4,18$) gözlenmiştir. (CoPc-(CoDMG)₄) (5) bileşiğinin maldi-toff yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda ise moleküler iyon $[M+1]^+$ piki 2242,31'de gözlenmiştir. Ayrıca

her bir ve iki oksim grubunun ayrılması ile elde edilen fragmantan pikleri, 1898,39 ve 1595,84 gözlenmiştir.



Şekil 6.5 : (CoPc-(CoDMG)₄) (5) bileşiğine ait FT-IR spektrumları.

6.2. Spektroelektrokimyasal Sonuçlar

6.2.1 Elektrot düzenlemesi / incelemesi

Camsı karbon elektrotlar (GCE) , cast film kaplama tekniği kullanılarak CoPc-(Co-DMG)₄ ile kaplanmıştır. Bu işlem sırasında, 100 µL of 5,0x10⁻⁵ mol.dm⁻³ CoPc-(Co-DMG)₄ bileşiği DMSO’da çözüldü ve GCE’nin aktif yüzeyine damlatılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. İşlem sonunda düzenlenmiş olan elektrot (GCE/(CoPc-Co-DMG)₄) suyla yıkandı ve HOR için hazır hale getirildi ve çalışan elektrot olarak fosfatlı tampon çözeltisi içerisinde kullanılmıştır.

6.2.2. Elektrokimyasal ölçümler

Elektrokimyasal inceleme alanı olarak CV, LSV, SWV, CPC, CA, CC ölçümleri için, çalışma elektrodu GCE/CoPc-(Co-DMG)₄ ‘nin 0,071 cm²’lik bir yüzey alanıyla düzenlendi.

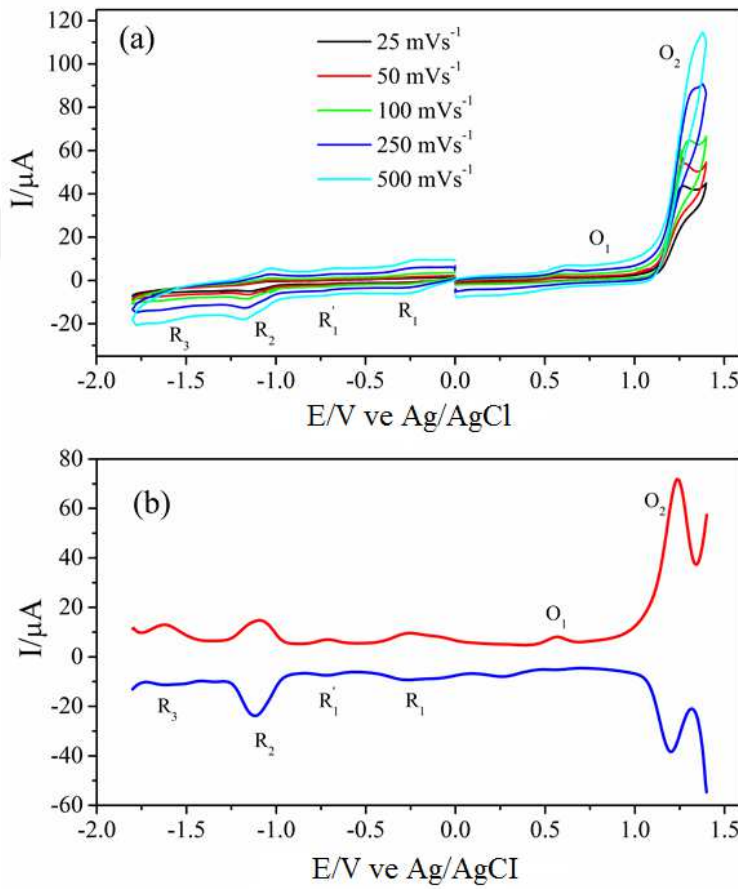
Karşı elektrot olarak bir Pt tel kullanıldı. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanıldı.

Reaksiyon sırasında kullanılan azot atmosferini stabil kılmak ve çözünen oksijeni yok etmek için yüksek saflıktaki N₂ kullanıldı.

Elektrotların UV-vis absorpsiyon spektrumları, bir Ocean Optics QE65000 diode array spektrometre ile ölçüldü.

6.2.3 CoPc- (CoDMG)₄ 'nin spektroeletrokimyasal olarak incelenmesi

Bir materyalin kullanımının olası olup olmadığına karar vermek için onun redoks davranışları hakkında detaylı bir bilgi sahibi olunmalıdır [43-46]. Bu yüzden CoPc-(Co-DMG)₄ 'in elektrokimyasal davranışları CV, SWV and hücre içi spektroeletrokimyasal ölçümleri ile belirlendi. Şekil 6.6, DMSO/TBAP elektrolit sistem içerisinde CoPc-(Co-DMG)₄ 'nin CV ve SWV ölçümlerindeki sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 6.6 : CoPc-(CoDMG)₄ ($5,0 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³) bileşiğinin çeşitli aralıklarda DMSO/TBAP elektrolit çözeltisi içerisinde GCE'de (a) CV ve (b) SWV ölçüm değerleri gösterimi

CoPc-(Co-DMG)₄ kompleks bileşiği, 2 yükseltgenme ve 3 indirgenme prosesini içerir. Maddemiz, literatürdeki benzer kompleksler ile karşılaştırıldığında görülür ki, elimizdeki kompleksin 1. Oksidasyon (O₁) ve 1. Indirgenme (R₁) prosesleri, metal bazlı proses olmalıdır. Metalli Ftalosiyanınlar Co^{II}, Mn^{III}, Fe^{III} vb. metallere sahip olduğundan dolayı, metal bazlı indirgenme gösterirler. Ayrıca yükseltgenme reaksiyonları, ftalosiyanın halkasının HOMO ve LUMO orbital arasındaki d orbital pozisyonları sebebiyle polar koordineli solventlerde gerçekleşir [47,48].

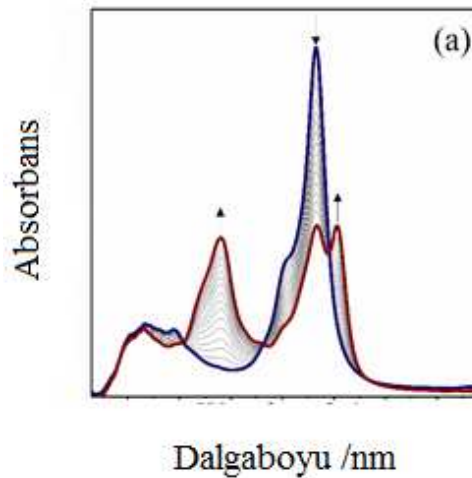
Ayrıca $\text{CoPc}-(\text{Co-DMG})_4$ 'nin pik belirlemeleri, aşağıda hücre içi spektroeletrokimyasal ölçümler kısmında tartışıldı. Şekil 6.6'da, O_1 ve R_1 proseslerinde görüldüğü durum, koordineli DMSO solvent ve $\text{CoPc}-(\text{Co-DMG})_4$ bileşiği arasında bir denge oluşumundan dolayı kimyasal geri dönüşümü olmayan durumu ifade eder. Koordineli DMSO ve koordinesiz $\text{CoPc}-(\text{Co-DMG})_4$ kompleksimiz, $-0,27\text{V}$ 'da R'_1 ve $-0,70\text{ V}$ 'da R_1 prosesleri olmak üzere 2 farklı indirgenme piki verir.

$\text{CoPc}-(\text{Co-DMG})_4$ bileşiğinin okside olması için DMSO içerisinde özellikle O_1 prosesinin katodik dalga durumunu incelemek gerekir.

O_1 prosesi sırasıyla $0,27\text{ V}$ ve $0,57\text{ V}$ 'da koordineli ve koordinesiz $\text{CoPc}-(\text{Co-DMG})_4$ için 2 katodik dalga hareketini inceler. $\text{CoPc}-(\text{Co-DMG})_4$ kompleksi, $-1,15\text{ V}$ 'da R_2 ve $1,23\text{ V}$ 'da O_2 olmak üzere 2 kere görülmemiş proses verir. Belirtilen bu dalgalar O_1 ve R_1 dalga sonuçlarından yaklaşık olarak 4 kat daha fazladır. CPC analizleri, O_1 ve R_1 prosesleri 1 elektron transfer çalışması iken, R_2 ve O_2 prosesleri 4 elektron transfer durumunu göstermektedir. Proseslerin pozisyonu ve transfer edilmiş elektron sayılarına uyularak, bu prosesler $\text{CoPc}-(\text{Co-DMG})_4$ 'nin 4 adet Co-DMG 'nin elektron transfer reaksiyonları için belirlenebilir.

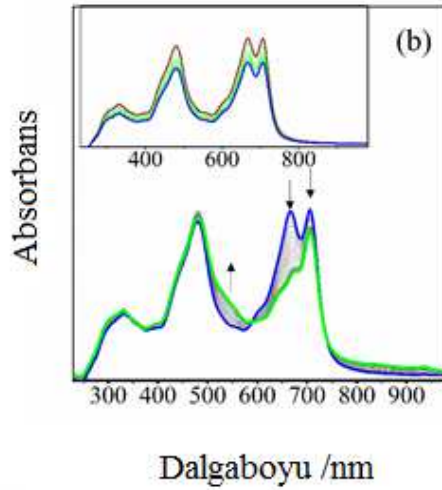
6.2.4 $\text{CoPc}-(\text{Co-DMG})_4$ bileşiğinin hücre içi spektroeletrokimyasının incelenmesi

Redoks ölçümlerinin bir çeşidi de hücre içi spektroeletrokimyasal ölçümlerdir. Bu sonuç aşaması, DMSO/TBAP elektrolit çözeltisi içerisinde $\text{CoPc}-(\text{CoDMG})_4$ bileşiğinin UV-Vis spektral değişimlerini (a,b,c,d) incelemektedir.



Şekil 6.7 : (a) DMSO /TBAP elektrolit çözeltisinde $(\text{CoDMG})_4\text{-CoPc}$ bileşiğinin UV-vis değişimi ($E_{\text{app}} = -0,50\text{ V}$)

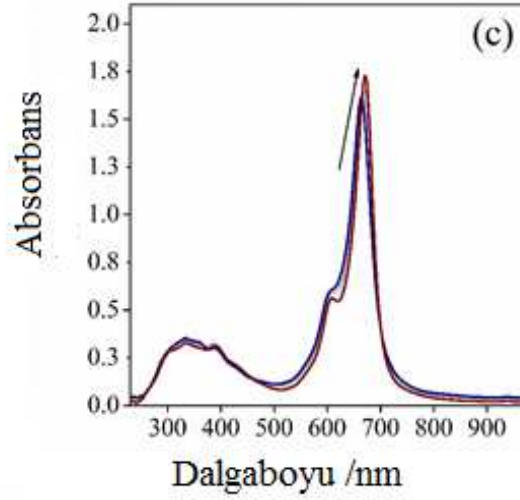
Şekil 6.7 'da görüldüğü üzere, CoPc-(Co-DMG)₄ bileşiği 390 nm'de karakteristik B bandı ve 664 nm'de Q bandı göstermektedir. Kompleksteki Co-DMG grupları için UV-Vis spektrumunda bazı karakteristik bantlar incelenmiştir. Birinci indirgenme reaksiyonu boyunca, yoğunlukta Q bandı azalırken, 705 nm'de yeni bir Q bandı farkedildi. Ayrıca 480 nm'de yeni bir bant olarak indirgenme bant türü gözlenmiştir. Q bandındaki 680 nm den 705 nm'e olan değişim ve 480 nm'de yeni bir bantın oluşumunun gözlemlenmesi $[(Co^{II}-DMG)_4-Co^{II}Pc^{2-}]/[(Co^{II}-DMG)_4-Co^IPc^{2-}]^{1-}$ bileşiğinin prosesine özel spesifik değişimleri göstermektedir [49-52]. -1,25 V uygulanan potansiyel altında kompleksin spektrasında komplekse özel bir değişiklik yoktur. Ancak, CV ve SWV ölçümlerinde -1,15V 'da büyük bir indirgenme piki gözlenmiştir.



Şekil 6.8 : (b) Redoks değişim değerleri $E_{app} = -1.25$ V (ek $E_{app} = -1.80$ V) .

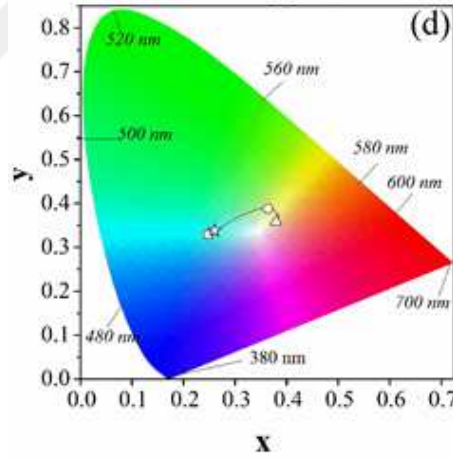
Bütün bantlarda Şekil 6.8'de azalma gözlenmiştir. Bu spektral sonuç gösterir ki kompleksin R₂ indirgenme piki , ftalosiyanın halka ve metal merkezinden sonuçlar vermeyebilir. Çünkü bu sürecin nedeni karakteristik spektral değişimlerdir. Sonuç olarak, kompleksin R₂ piki $[(Co^{II}-DMG)_4-Co^IPc^{2-}]$ ve $[(Co^I-DMG)_4-Co^IPc^{2-}]^{5-}$ türleri için indirgenme değerleri ölçülebilir. Şekil 6.8 'e göre, 3. indirgenme reaksiyonu sırasında spektral değişimler belirlenmiştir. Azalan Q bandı ve 548 nm'de geniş bir bant gözlenmesi metalli ftalosiyanın kompleks reaksiyonlarının, ftalosiyanın halkası için karakteristik değişmedir. Ayrıca, bu proses $[(Co^I-DMG)_4-Co^IPc^{2-}]^{5-} / [(Co^I-DMG)_4-Co^IPc^{1-}]^{6-}$ prosesine göre kolayca ölçülür. İndirgenme proseslerinin geri döndürülemez olması için, daha negatif iyon yüküne sahip türler en olası nedendir. Daha negatif yük türleri ortamda stabil olarak tercih edilmez.

1.yükseltgenme reaksiyonu boyunca, Q bant hafif bir değişimle 664 nm'den 705 nm'ye artmıştır (Şekil 6.9).



Şekil 6.9 : (c) $[(Co^{II}-DMG)_4-Co^{II}Pc^{2-}] / [(Co^{II}-DMG)_4-Co^{III}Pc^{2-}]^{1+}$ yükseltgenme gösterimi ($E_{app} = 0,80$ V.)

Bazı spektral değişimler 2. yükseltgenme prosesi sırasında gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, komplekste Co-DMG gruplarının oksidasyonunu gösterebilir.



Şekil 6.10 : (d) Kromatisity diyagram ölçümleri

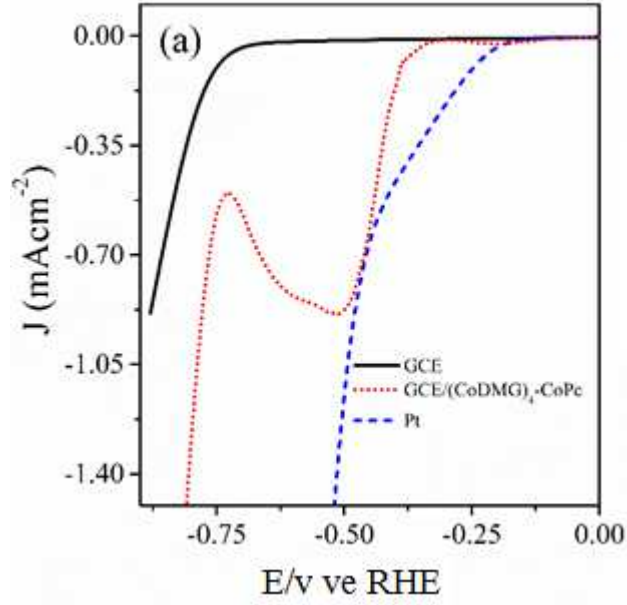
Kromatisity diyagram ölçümleri de, redoks reaksiyonları boyunca kendine özgün renk değişimleri gösterir (Şekil 6.10). Cyan rengi ($x=0,2482$ and $y=0,3291$) sarıya dönüyor ($x=0,364$ and $y=0,388$). Daha sonra reaksiyon boyunca turuncu ($x=0,3793$ ve $y=0,3584$) ve açık mavi bir renk ($x=0,2604$ and $y=0,3385$) indirgenme reaksiyonları yaptığı sırada monokatyonik türler için incelenilmiştir.

6.2.5 GCE/CoPc-(Co-DMG)₄ elektrotta elektrokatalitik hidrojen üretim incelenmesi

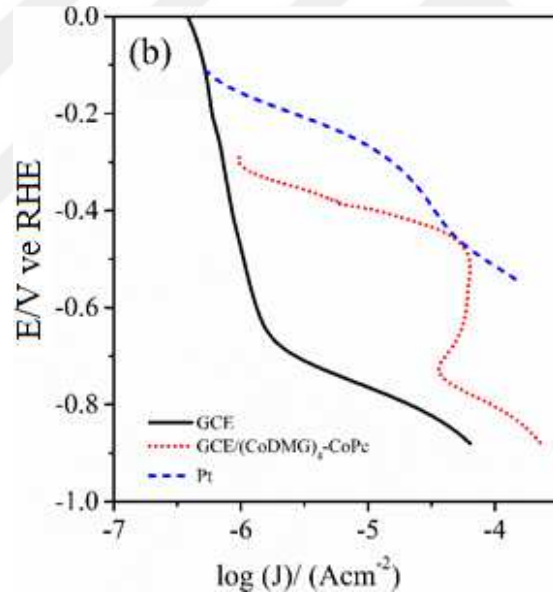
Pratik uygulamalar için, bir elektrotta bir elektrokatalizör kaplı olmalıdır ve bu katalizör HOR için homojen olmayan aktif katalizör olarak davranmalıdır [53,54].

GCE/(Co-DMG)₄-CoPc elektrodu cast film kaplama tekniği ile birlikte HOR için elektrokataliz olarak kullanılmıştır. Farklı LSV tekniğiyle elektrodun elektrokatalitik aktiviteleri test edilmiştir. LSV ölçümünde, elektrotların katalitik aktivitelerini karşılaştırmak için yalın Pt ve GCE ayrıca GCE/CoPc-(Co-DMG)₄ elektrodu düzenlenmiştir (Şekil 6.11). GCE elektrotta gözlenen -0,72 V'luk potansiyel değeri, Pt elektrotta -0,21 V olarak kayma değeri göstermiştir. Eğer potansiyel, Pt elektrot değerine yakınsa HOR için katalizör olarak kullanılma olasılığı incelenebilir. Şekil 6.11 'de, HOR 'in potansiyelinin GCE/ CoPc-(Co-DMG)₄ elektrotta -0,36V 'a kaymasından dolayı CoPc-(Co-DMG)₄ daha iyi katalitik özellik gösterir. HOR 'in potansiyelinin GCE/CoPc-(Co-DMG)₄ elektrotta Pt elektroda yakın olması sebebiyle, suyun elektrolizinde Pt yerine GCE/CoPc-(Co-DMG)₄ elektrotta kullanılabilir.

Şekil 6.12'de görüldüğü gibi, GCE/CoPc-(Co-DMG)₄ ve Pt -0,50 V potansiyel altında benzer akım özellikleri gösterirler. -0,50 V potansiyel altında, GCE/CoPc-(Co-DMG)₄ elektrodunun yüzeyinde hidrojen gaz oluşumu çıplak gözlerle görülebilir. Elektrodlarda meydana gelen küçük potansiyel artışı, HOR 'in akım yoğunluğunun yaklaşık 88 kat artışına neden olur. Bu artış elektrodun üstün katalitik aktivitesinin varlığını göstermektedir.



Şekil 6.11 : Pt, GCE ve GCE/CoPc-(CoDMG)₄ elektrotlarına ait 10 mV s⁻¹ tarama oranında LSVs ölçüm değerleri



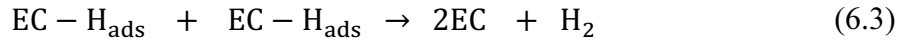
Şekil 6.12 : Pt, GCE ve GCE/CoPc-(CoDMG)₄ elektrotlarına ait 10 mV s⁻¹ tarama oranında tafel ölçümleri

Tafel grafikleri, katalitik reaksiyonun mekanizmasını tanımlamaktadır [55].

Asidik ortamdaki HOR boyunca, birinci adım çözeltideki bir protonun indirgenmesini Volmer reaksiyonuna (6.1) bağlı olarak adsorbsiyon değerini H_{ads} olarak gösterir.



Yaklaşık olarak 120 mV dec^{-1} olarak ölçülen Tafel eğimi, bu reaksiyonun birinci adımı ile ilgilidir. Heyrovsky (6.2) ve Tafel (6.3) reaksiyonları, H_2 'nin çıkışı ile ilgilidir.



Sonraki reaksiyon 30 mV dec^{-1} değerinde bir Tafel eğimine sahiptir. GCE/CoPc-(Co-DMG)₄ elektrodunun Tafel eğimi, iki tane doğrusal aralık gösterir. Küçük aşırı potansiyelde, Tafel eğimi yaklaşık olarak 79 mVdec^{-1} değerini ve büyük aşırı potansiyellerde ise 137 mVdec^{-1} değerini göstermektedir. Bu bilgiler doğrultusunda, küçük ve yüksek aşırı potansiyellerdeki farklı verimlerle birlikte Volmer-Heyrovsky eşitliği HOR oluşumunu gerçekleştirir.

Bir önceki durumda yalnızca bir tane doğrusal aralık olmasına rağmen, GCE/ CoPc-(Co-DMG)₄ elektrodunun LSV and Tafel eğimleri, birden farklıdır.

Bu farklılık, CoPc-(Co-DMG)₄ komplekslerinde Co-DMG gruplarının redoks aktif varlığından kaynaklanıyordur denilebilir. En büyük olasılık, CoPc-(Co-DMG)₄ kompleksinde bulunan Co metali ftalosiyanın halkalarının ve Co-DMG gruplarının varlığındandır. Co-DMG gruplarının protonlanması küçük aşırı potansiyellerde (-0,36 ve -0,50 V arasında) HOR'i katalizler. Elektrodun potansiyel karşılığı sabit bir noktaya ulaştıktan sonra, -0,70V 'da tekrar artmaya başlar. Bu durumun nedeni yüksek potansiyellerde (-0,70V'dan sonra) Co^{II} metal merkezli ftalosiyanın halkasının katalizörlüğünden dolayıdır.

CoPc-(Co-DMG)₄ kompleks bileşiğinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal karakterizasyonu, CoPc-(Co-DMG)₄ 'nin Pc halkasındaki Co merkez atomu ve Co-DMG gruplarının varlığının redoksça aktif olduğunu göstermektedir.

Kompleksin çoklu elektron transfer reaksiyonlarının verileri, bu kompleksin HOR reaksiyonları için elektrokatalizör olarak kullanılabileceğini açıklamaktadır.

GCE/CoPc-(Co-DMG)₄ elektrot kaplanması, yalnız GCE kullanımına göre 360 mV 'a kadar potansiyeli azaltmıştır. GCE/CoPc-(Co-DMG)₄ elektrodunda HOR'in potansiyel başlangıç durumu Pt'e çok yakındır ve GCE/CoPc-(Co-DMG)₄ elektrodunda akım yoğunluğu artmıştır. Bu durum suyu parçalama reaksiyonları için bu kompleksin aktif elektrokataliz olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, başlangıç maddelerimizin belirtilen reaksiyonlarından [4-piridiloksi]-ftalonitril **(1)** bileşiği, tetrakis[4-piridiloksi]ftalosiyaninatoçinko(II) **(2)** sentezi, tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyaninato kobalt(II) **(3)** sentezi, katalizör olarak kullanılacak oksim türevlerinden kloropiridodimetilglioksimatokobalt (II) [CoDMG] **(4)** ve supramoleküler yapıdaki pentanüklear supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanin (CoPc(CoDMG)₄) **(5)** bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Kobalt içeren bileşiklerin spektroeletrokimyasal etkileşimleri incelenmiştir.





KAYNAKÇA

- [1] **Sharman W.M., Van Lier J.E.**, 2003. The Porphyrin Handbook Volume 15, Phthalocyanines: Synthesis of Phthalocyanine Precursors, Eds. Kadish K., Smith K., Guillard R.
- [2] **Leznoff C.C., Lever A.B.P.**, Phthalocyanines Properties and Applications, VCH, Weinheim, 1989-1996, *Vol.* 1-4.
- [3] **Hannack M., Lang M.**, 1994. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related- Compounds, *Adv. Mater.*, 6, 819-833.
- [4] **Kudrevich S., Brasseur N., LaMadeleine C., Gilbert S., Van Lier J.E.**, 1997. Synthesis and Photodynamic Activities of Novel Trisulfonated Zinc Phthalocyanine Derivatives, *J. Med. Chem.*, 40, 3897-3904.
- [5] **Ali H., Van Lier J.E.**, 1999. Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers, *Chem. Rev.*, 99, 2379-2450.
- [6] **Liu W., Jensen T.J., Fronczek F.R., Hammer R.P., Smith K.M., Vicente M.G.H.**, 2005. Synthesis and Cellular Studies of Nonaggregated Water-Soluble Phthalocyanines, *J. Med. Chem.*, 48, 1033-1041.
- [7] **Schlettwein D., Wöhrle D., Jaeger N.I.**, 1989. Reversible Reduction and Reoxidation of Thin-Films of Tetrapyrazinotetraazaporphyrins, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 2882-2886.
- [8] **Dogo S., Germain J.P., Maleysson C., Pauly A.**, 1992. Interaction of NO₂ with Copper Phthalocyanine Thin-Films .2. Application to Gas Sensing, *Thin Solid Films*, 219, 251-256.
- [9] **Simon J., Sirlin C.**, 1989. Mesomorphic Molecular Materials for Electronics, Optoelectronics, Iono-Electronics - Octaalkyl-Phthalocyanine Derivatives, *Pure Apply Chem.*, 61, 1625-1629.
- [10] **Torre de la G., Vazquez P., Agullo-Lopez F., Torres T.**, 1998. Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications, *J. Mater. Chem.*, 8, 1671-1683.
- [11] **Cook M.J., McKeown N.B., Simmons J.M., Thomson A.J., Daniel M.F., Harrison K.J.**, et al, 1991. Spectroscopic and X-Ray-Diffraction Study of Langmuir-Blodgett-Films of Some 1,4,8,11,15,18-Hexaalkyl-22,25-Bis(Carboxypropyl)-Phthalocyanines, *J. Mater. Chem.*, 1, 121-127.
- [12] **Lever A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A.**, et. al, 1986. Recent Studies in Phthalocyanine Chemistry, *Pure Apply Chem.*, 58, 1467-1476.
- [13] **Boyle R.W., Leznoff C.C., Van Lier J.E.**, 1993. Biological-Activities of Phthalocyanines. Tetrahydroxy- and Tetraalkylhydroxy Zinc

Phthalocyanines - Effect of Alkyl Chain-Length on Invitro and Invivo Photodynamic Activities, *Br. J. Cancer*, 67, 1177-1181.

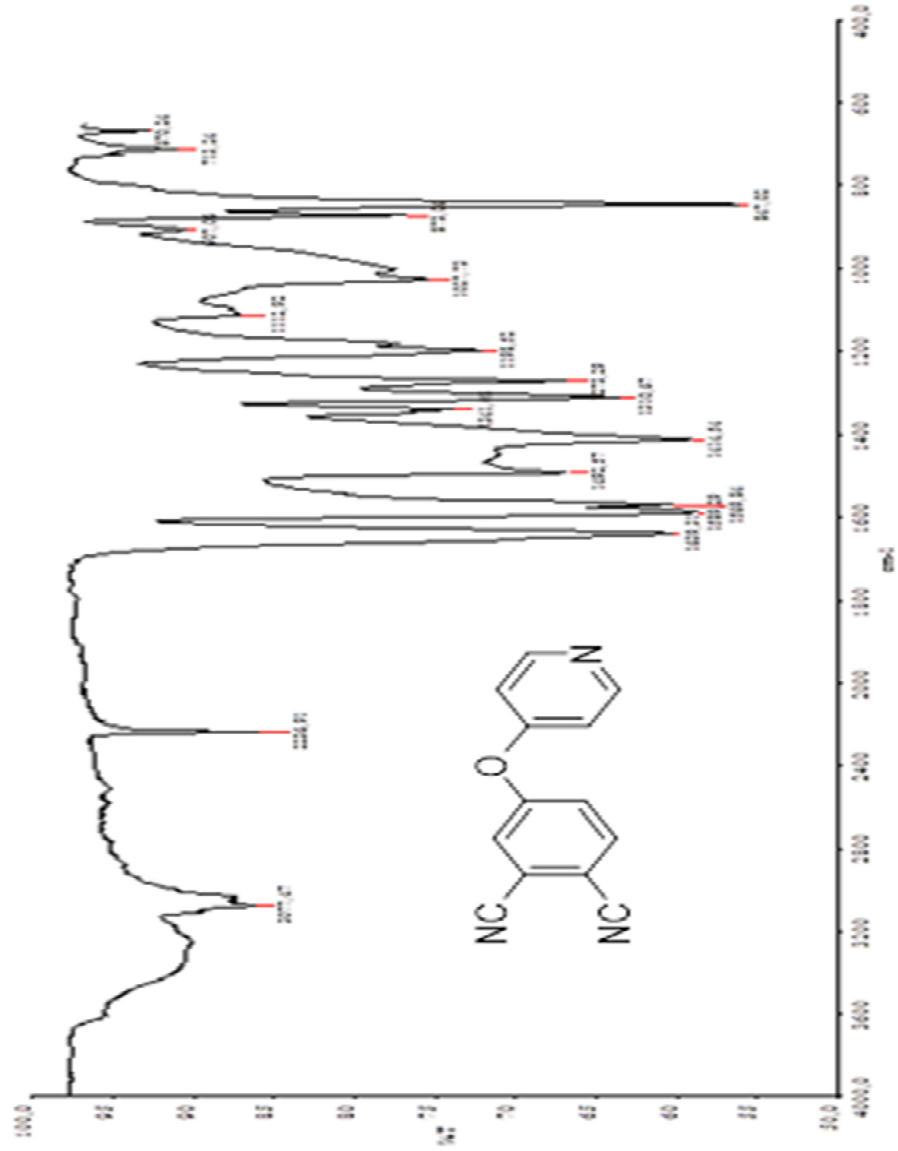
- [14] **Migrdichian, V.** 1957. Organic Synthesis, Open-Chain Saturated Compounds. Reinhold Pub. Corp. NewYork.
- [15] **Singh, R.B., Garg, B. S., Singh, R. P.** 1979. Oximes as Spectrophotometric Reagents-A Review. *Tetrahedron*, 26, 425-44
- [16] **Braun, A. And Tcherniac, J.**, 1907. Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40, 2709-2714.
- [17] **De Deisbach, H. and Von der Weid, E.**, 1927. Quelques Sels Complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886-888.
- [18] **Soppok, R.**, 1979. Ullmans Enzyklöpedia der Technischen Chemie, *Urban&Schwarzenberg, München, Bd.*, 18, 501.
- [19] **Linstead, R.P.**, 1934. Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters, *J. Chem. Soc.*, 28, 1016-1017.
- [20] **Robertson, J.M.**, 1935. An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. I. Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Compounds, *J. Chem. Soc.*, 29, 615-621.
- [21] **Templeton, D.H., Fischer, M.S., Zalkin, A. and Calvin, M.**, 1971. Structure and chemistry of the porphyrins. The crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex, *J. Am.Chem. Soc.*, 93(11), 2622-2628.
- [22] **Mooney, J.R., Choy, C.K., Knox, K. and Kenney, M.**, 1975. Determination of the SiPc-O-SiMe bond angle common to the shift reagent compounds (CH₃)₃SiO(PcSiO)_xSi(CH₃)₃ (X = 1-5) by an induced shift technique and determination of the structure of PcSi[OSi(CH₃)₃]₂ by x-ray crystallography, *J. Am. Chem. Soc.*, 97(11), 3033-3038.
- [23] **Leznoff C. C., Lever A. B. P.**, *Phthalocyanines Properties and Applications Vol. 3.*, VCH Publishers, New York, 1993
- [24] **P. Yiru, H. Fenghua, L. Zhipeng, C. Naisheng and H. Jinling.**, 2004. Synthesis and characterization of an unsymmetrical diimide-disulfonato phthalocyaninatozinc dipotassium salt, *Inorg. Chem. Commun*, 7, 967.
- [25] **E. Orti, J. L. Bredas, C. Clarisse**, 1990. Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, *J. Chem. Phys.*, 92, 1228
- [26] **Sarıbıyık O. Y.**, 2008, Oksim İçeren Tiyoüre Bileşiklerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Master Tezi, ÇÜ, Adana
- [27] **Prushan, M. J.**, 2001. Thioether-oxime Complexes of Nickel(II) and Copper(II), Drexel University
- [28] **Çolak, T., A.**, 1999. Schiff Bazı Sentezinde Template Etki, Master Tezi, KSÜ, Maraş

- [29] Wipf, P., Fletcher, J. M., Scarone, L., 2005. Microwave promoted oxazolesynthesis: cyclocondensationcascade of oximes and acyl chlorides, *Tetrahedron Letters*, **46** :5 463–5466.
- [30] Jones, R. M., 2004. Uniting experiment and theory: the development and application of theoretical molecular models to nickel(II) tris(oxime)amine complexes Division of Research and Advanced Studies of the University of Cincinnati, The Ohio State University, Phd Thesis
- [31] Kukushkin, V. Y., Nishioka, T., Tudela, D., Isobe, K., Kinoshita, I., 1997. Hydrogen-Bonding Patterns in Oxime/Oximate Platinum(II) Species Providing the Formation of One-Dimensional Chains, Two-Dimensional Networks, and Cages, *Inorg. Chem.*, **36**: 6157-6165.
- [32] Purtaş, F., 2006. Suda Çözünabilir Yeni vic-Dioksim Ligandı Ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Master Tezi, KSÜ, Maraş.
- [33] Lukin A. K., Narayanan, B. A., 2001. Reaction of oximes with tributylphosphine -phenyldisulfide: mechanistic insight and new synthetic possibilities, *Tetrahedron*, **58**: 215-219.
- [34] Albrecht, U., Gerwien, K., Langer, P., 2005. Synthesis of 6- hydroxymethyl-5,6-dihydro-4H-1,2-oxazines by one-pot-cyclization of dilithiated oximes with epibromohydrin, *Tetrahedron Letters*, **46** :1017– 1019.
- [35] Celik, H., Ludvik, J., Zumana, P., 2006. Less common patterns of reduction of some oximes, *Electrochimica Acta*, **52** :1990–2000.
- [36] H. Kantekin, H.Z. Şahinbaş, Ü. Ocak and Y. Gök, “ The Synthesis and Characterization of a Novel Macrocyclic (E,E)-Dioxime and its Mono and Heterotrinnuclear Complexes Containing 18-Membered Dioxadithiadiazia Macrocycle”, *J. Coord. Chem.*, **3**, 56, 193-202 (2003)
- [37] Kurtoğlu M., Serin S. , Oksimler; Sentezi, Reaksiyonları ve Metal Kompleksleri , KSU. Journal of Science and Engineering 9(2), 2006
- [38] Zhi-Yuan Wang, Heng Rao, Ming-Fei Deng, Yao-Ting Fan* and Hong-Wei Hou , Photocatalytic H₂ generation based on noble-metal free binuclear cobalt complexes using visible-light Cite this: *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 16665
- [39] Theodore Lazarides, Milan Delor, Igor V. Sazanovich, Theresa M. McCormick, Irene Georgakaki, a Georgios Charalambidis, Julia A. Weinstein and Athanassios G. Coutsolelos , Photocatalytic hydrogen production from a noble metal free system based on a water soluble porphyrin derivative and a cobaloxime catalyst : *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 521
- [40] Jennifer C. Manton, Conor Long, Johannes G. Vos and Mary T. Pryce Porphyrin–cobaloxime complexes for hydrogen production, a photo- and electrochemical study, coupled with quantum chemical calculations : *Dalton Trans.*, 2014, 43, 3576
- [41] Young, J., Onyebuagu, W., 1990. Synthesis and Characterization of Di-Substituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*, **55**, 2155-2159.

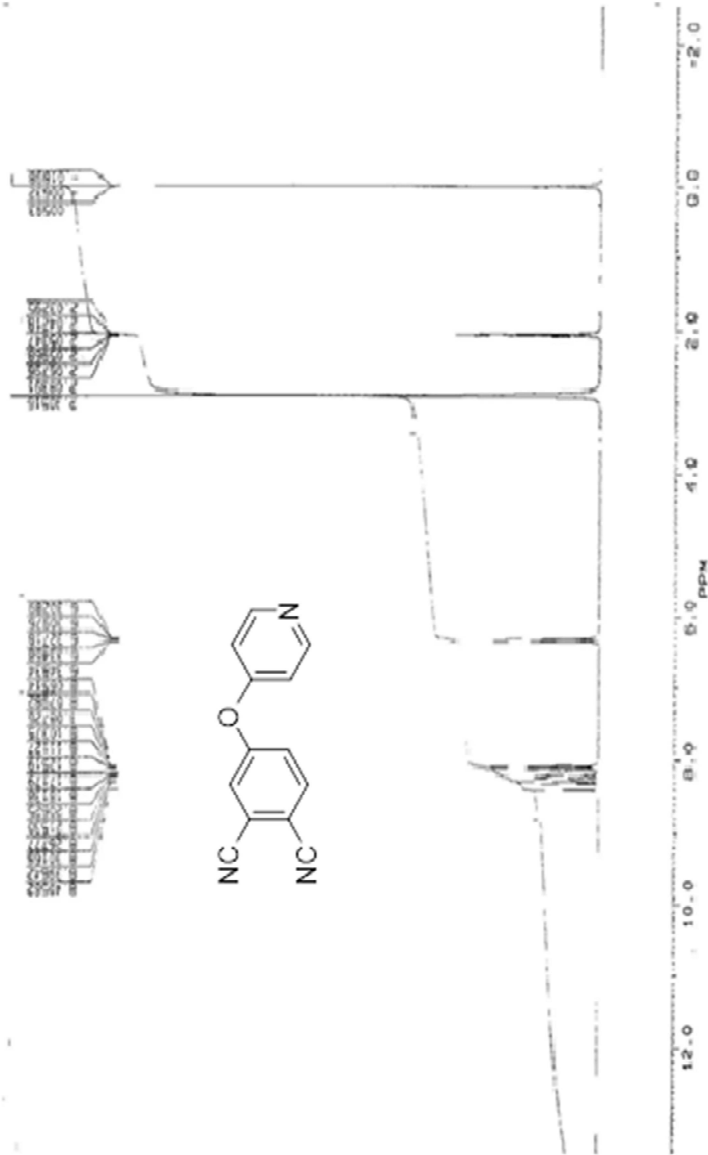
- [42] Jameson D. L.; Grzybowski, J. J.; Hammels, D. E.; Castellano, R. K; Hoke, M. E.; Freed, K.; Basquill, S.; Mendel, A.; Shoemaker, W. J. J. Synthesis of a Cobaltoxime Derivatives *Chem. Ed.* **1998**, 75, 447-450.
- [43] Lalande G, Cote R, Tamizhmani G, Guay D, Dodelet J, Dignard-Bailey L, et al. Physical, chemical and electrochemical characterization of heat-treated tetracarboxylic cobalt phthalocyanine adsorbed on carbon black as electrocatalyst for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*. 1995;40:2635-46.
- [44] Sadakane M, Steckhan E. Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts. *Chemical Reviews*. 1998;98:219-38.
- [45] Guerrini E, Trasatti S. Electrocatalysis in water electrolysis. *Catalysis for Sustainable Energy Production*. 2009:235-69.
- [46] Gileadi E. Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques and Applications. 2011.
- [47] Bedioui F, Griveau S, Nyokong T, Appleby AJ, Caro CA, Gulppi M, et al. Tuning the redox properties of metalloporphyrin-and metallophthalocyanine-based molecular electrodes for the highest electrocatalytic activity in the oxidation of thiols. *Phys Chem Chem Phys*. 2007;9:3383-96.
- [48] Leznoff CC, Lever ABP. Phthalocyanines: properties and applications: VCH New York; 1989.
- [49] Nevin WA, Hempstead MR, Liu W, Leznoff CC, Lever A. Electrochemistry and spectroelectrochemistry of mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanines. *Inorganic Chemistry*. 1987;26:570-7.
- [50] Nevin W, Liu W, Melnik M, Lever A. Spectro-electrochemistry of cobalt and iron tetrasulphonated phthalocyanines. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. 1986;213:217-34.
- [51] Karaoğlu GK, Gümrükçü G, Koca A, Gül A, Avcıata U. Synthesis and characterization of novel soluble phthalocyanines with fused conjugated unsaturated groups. *Dyes and Pigments*. 2011;90:11-20.
- [52] Karaoğlu HP, Koca A, Koçak MB. Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical characterization of novel soluble phthalocyanines bearing chloro and quaternizable bulky substituents on peripheral positions. *Dyes and Pigments*. 2012;92:1005-17.
- [53] Croissant M, Napporn T, Léger J-M, Lamy C. Electrocatalytic oxidation of hydrogen at platinum-modified polyaniline electrodes. *Electrochimica Acta*. 1998;43:2447-57.
- [54] Hu X, Brunschwig BS, Peters JC. Electrocatalytic hydrogen evolution at low overpotentials by cobalt macrocyclic glyoxime and tetraimine complexes. *J Am Chem Soc*. 2007;129:8988-98.
- [55] Chen L, Lasia A. Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 1991;138:3321-8.

EKLER

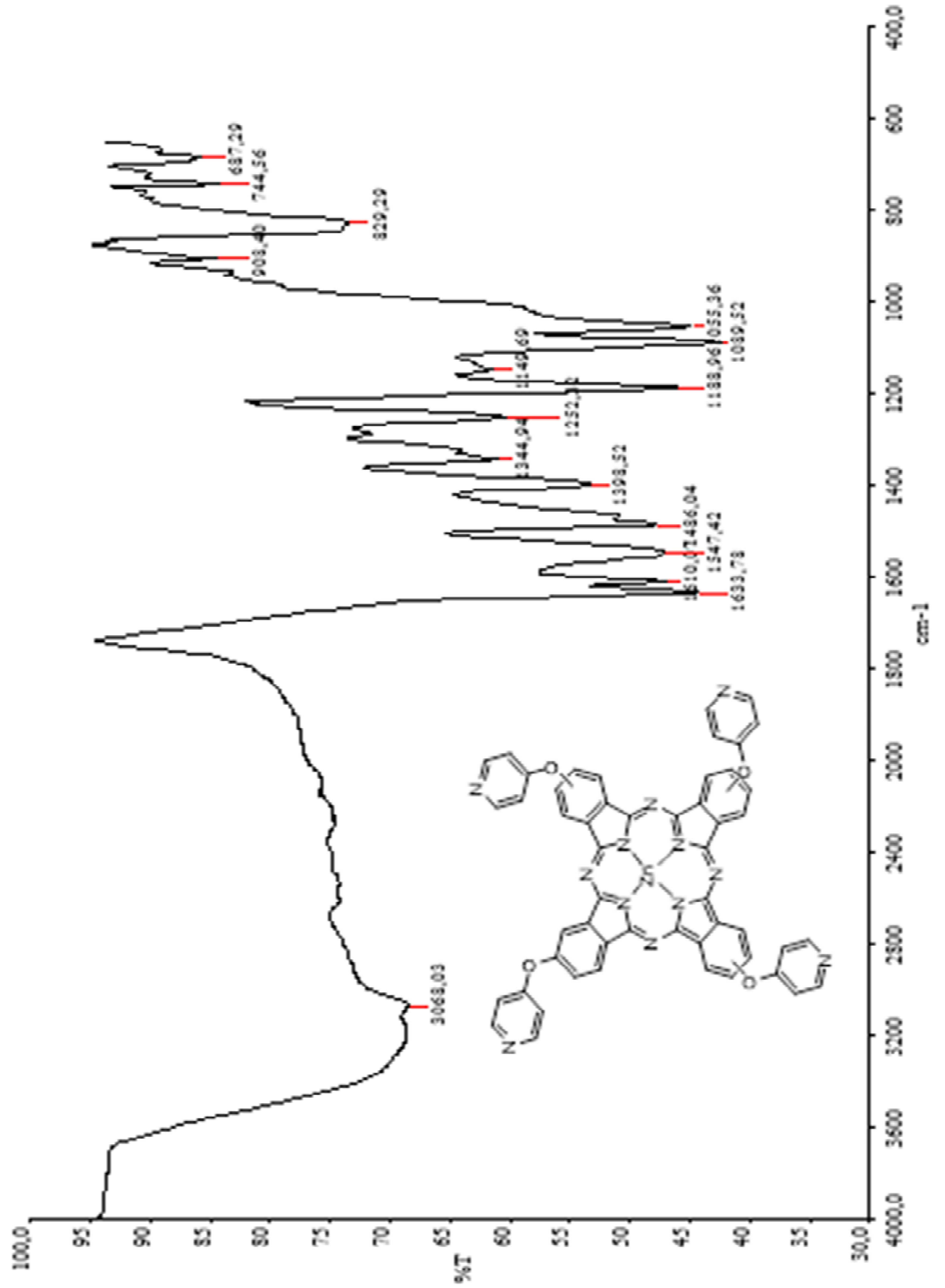
EK A: EKLER



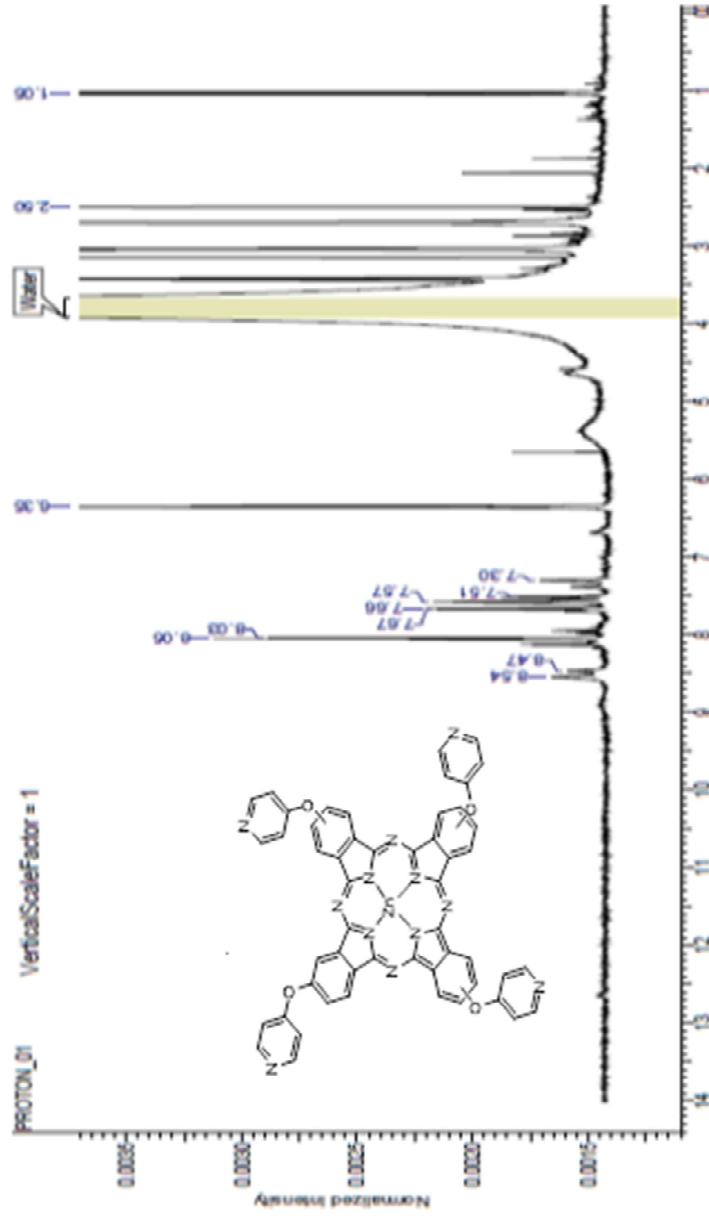
Şekil A.1 : 4 – [4-piridiloksi] ftalonitril (1) bileşiğine ait FT-IR spektrumu



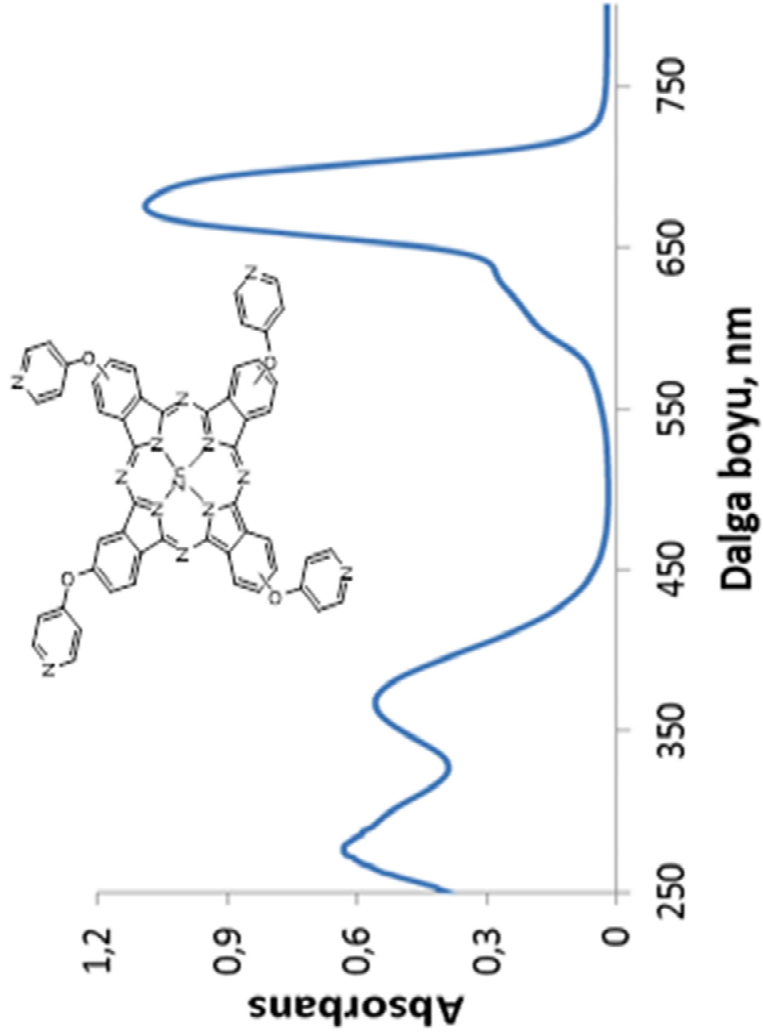
Şekil A.2 : 4 – [4-piridiloksi] ftalonitril (1) bileşiğine ait H-NMR spektrumu



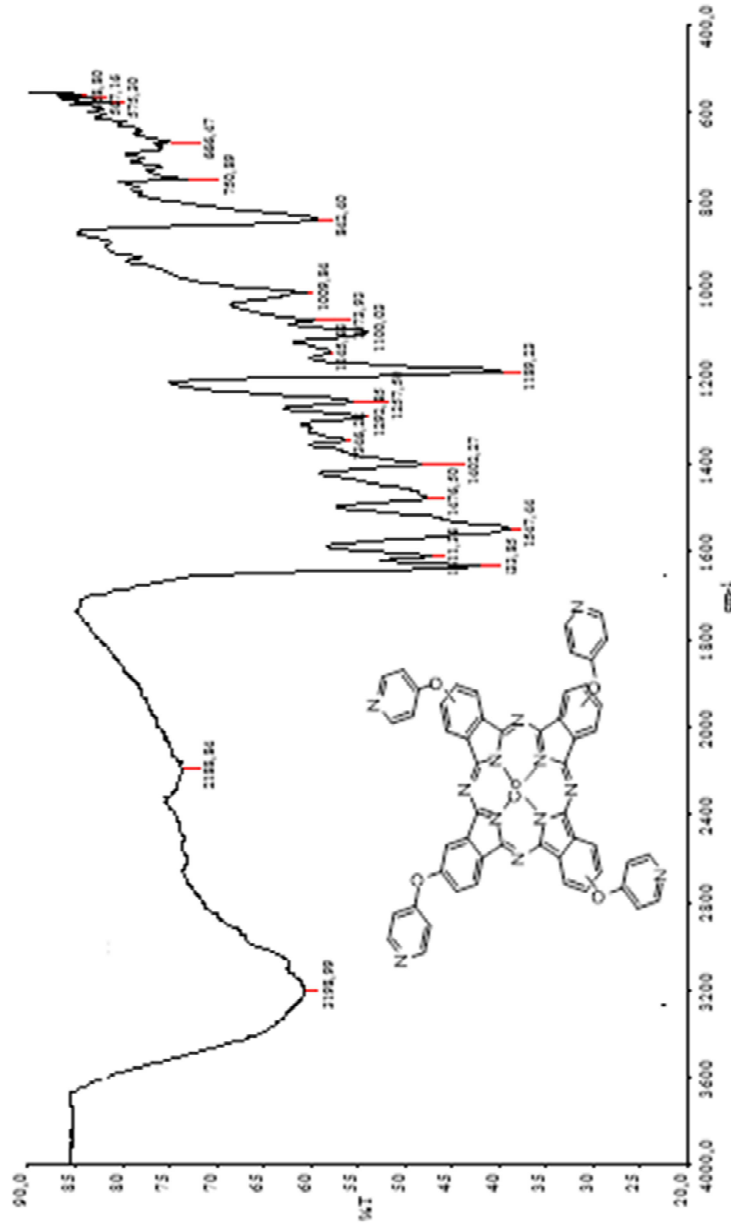
Şekil A.3 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyaninato çinko (II) (2) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



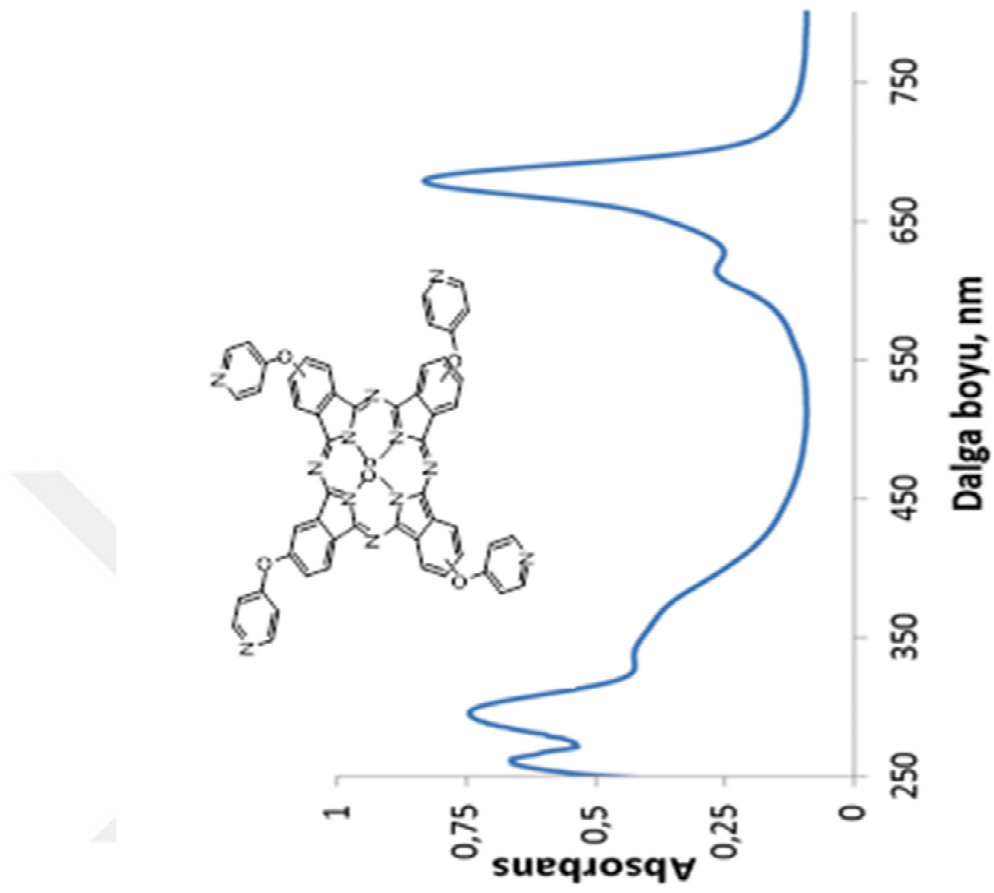
Şekil A.4 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyaninato çinko (II) (2) bileşiğine ait H-NMR spektrumu.



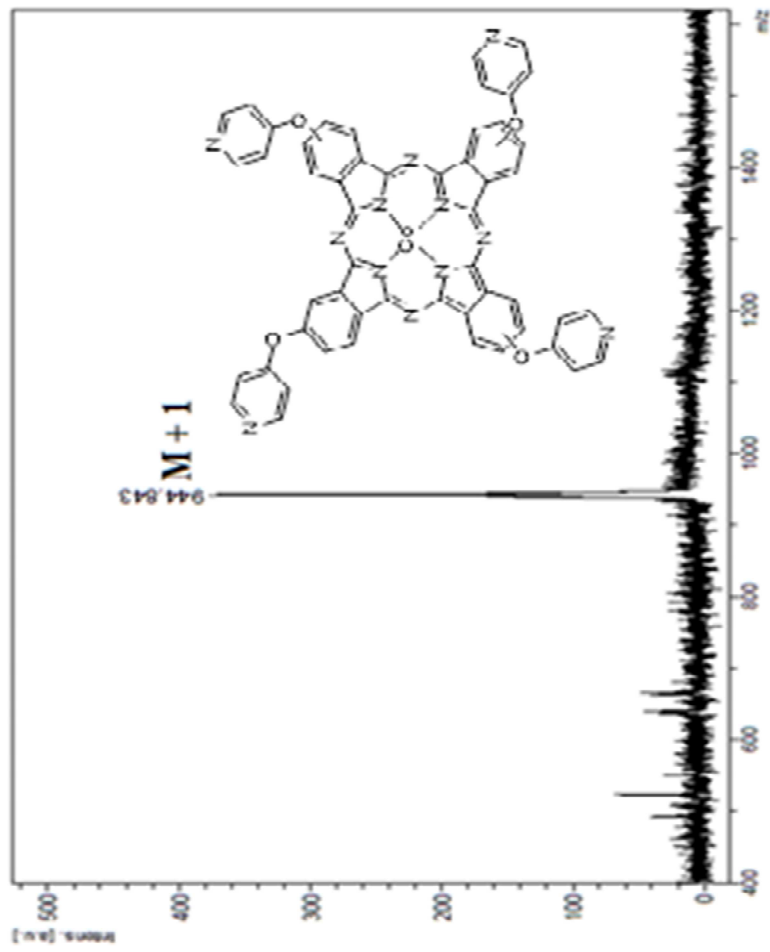
Şekil A.5 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyaninato çinko (II) (**2**) bileşiğine ait UV-vis spektrumu. (5×10^{-5} M ; DMF içerisinde).



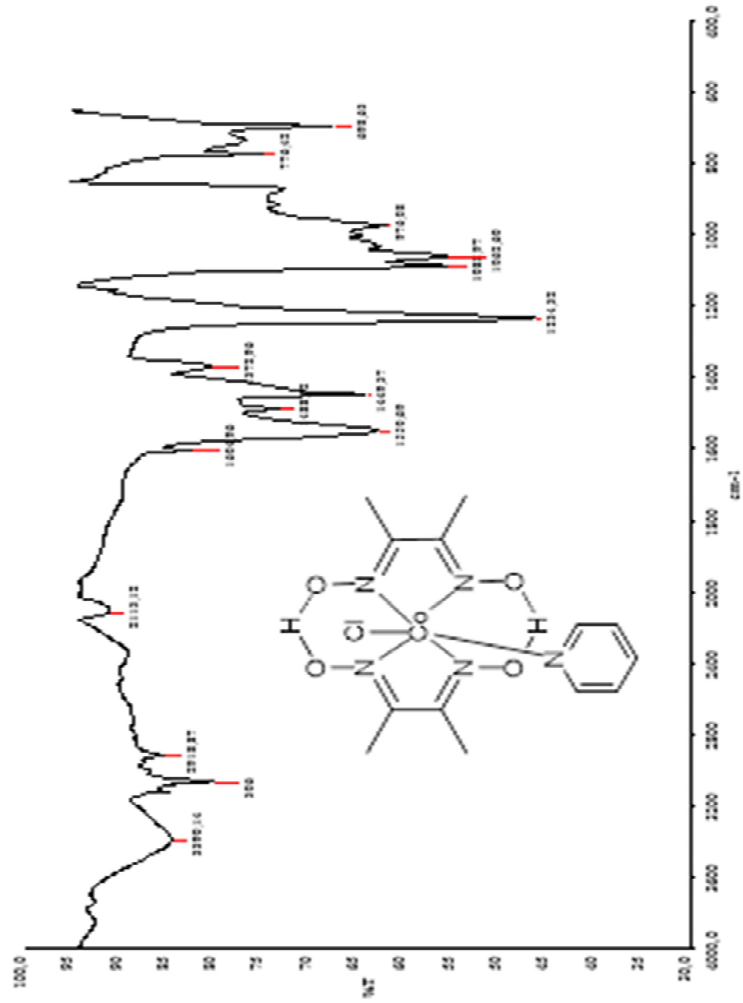
Şekil A.6 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyanimato kobalt (II) (**3**) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



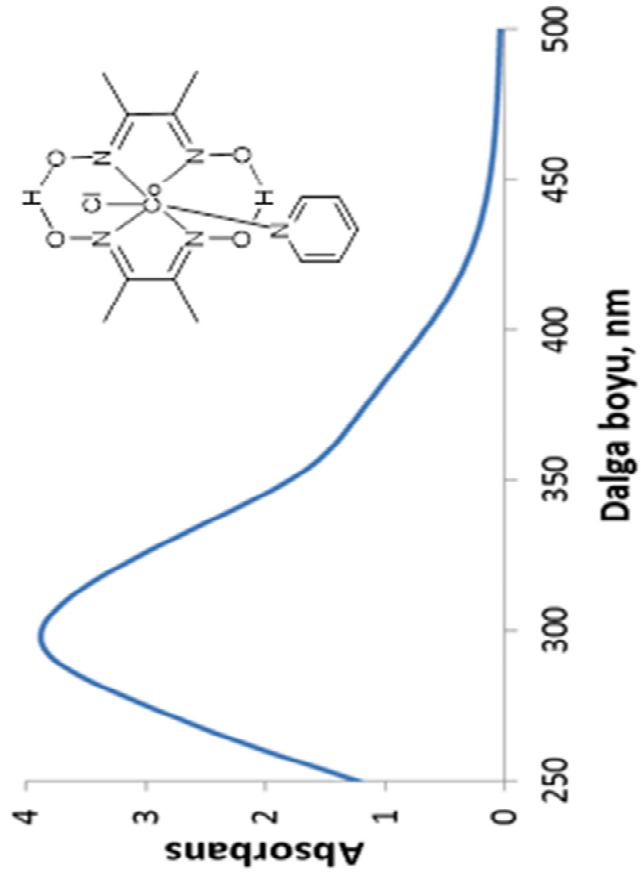
Şekil A.7 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyanimato kobalt (II) (**3**) bileşiğine ait UV-vis spektrumu. (5×10^{-5} M ; DMF içerisinde).



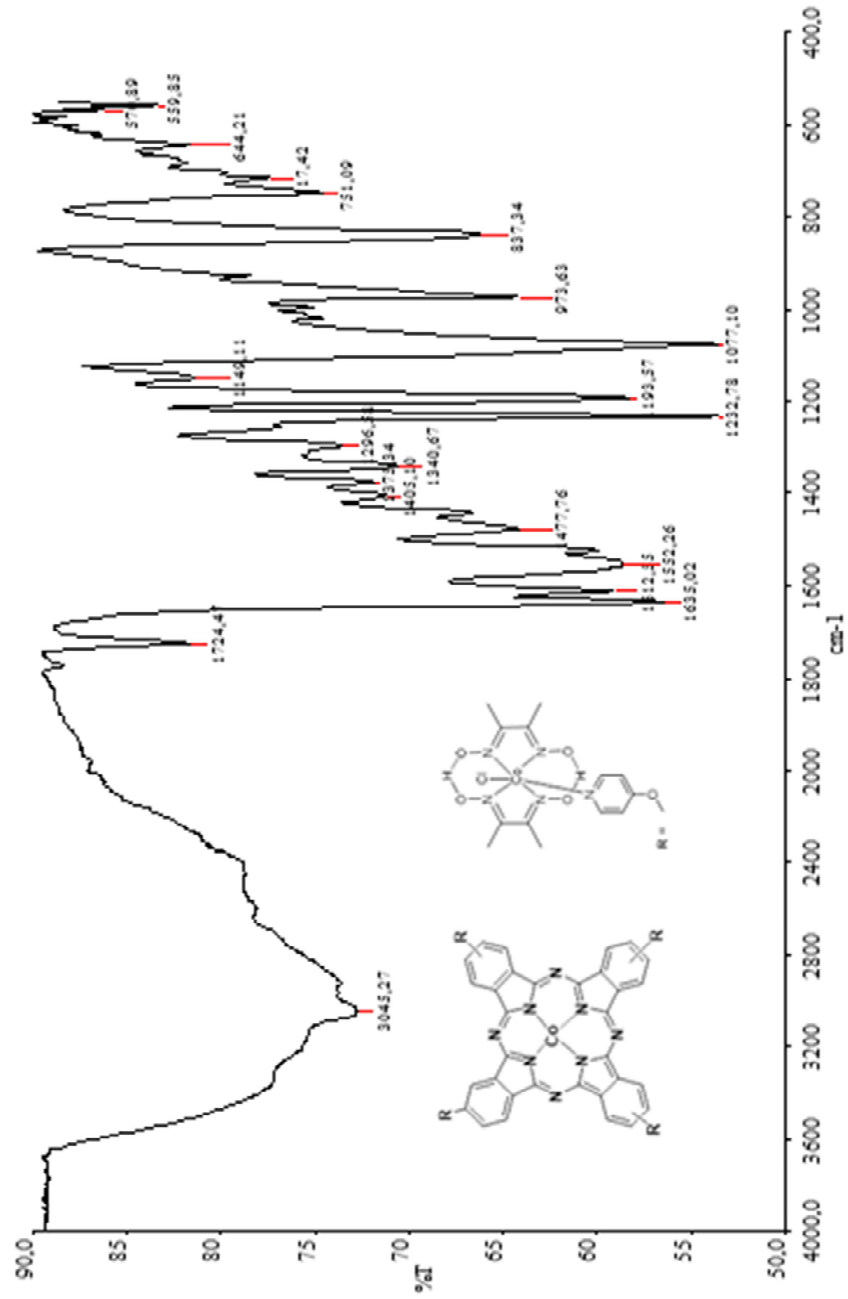
Şekil A.8 : Tetrakis [4-piridiloksi] ftalosiyaninato kobalt (II) (**3**) bileşiğine ait Kütle spektrumu.



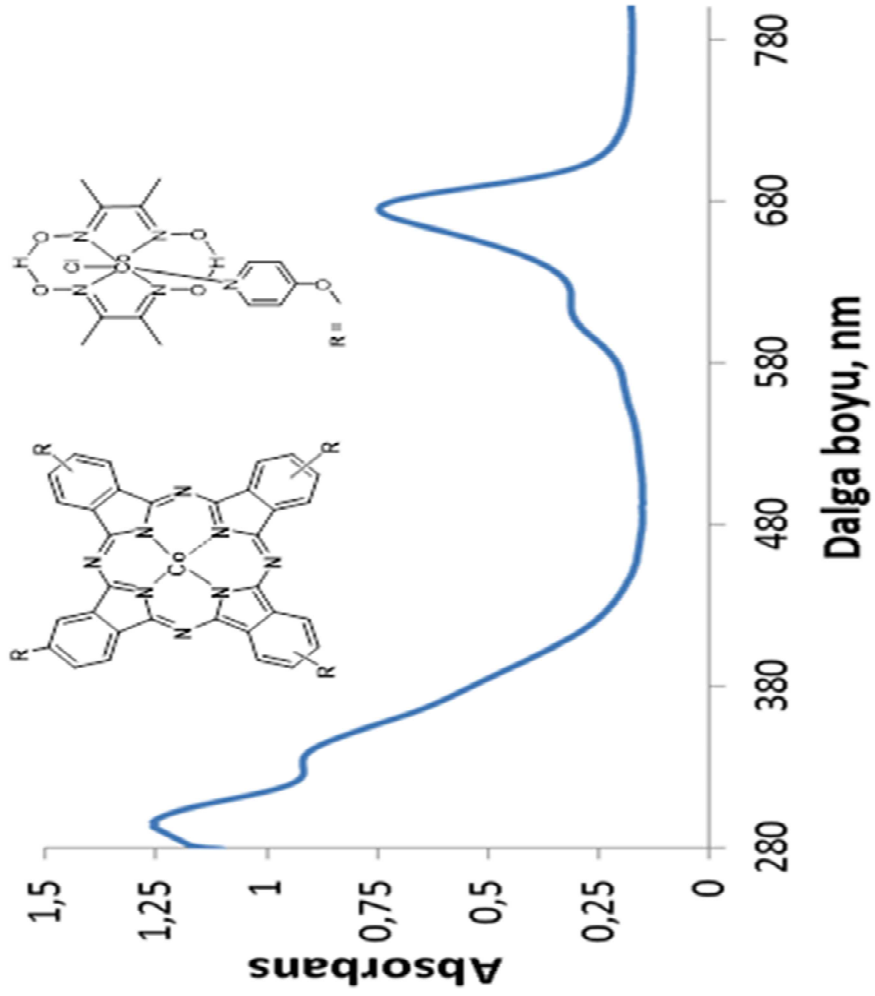
Şekil A.9 : Kloropiridodimetilgliksimatokobalt (II) (4) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



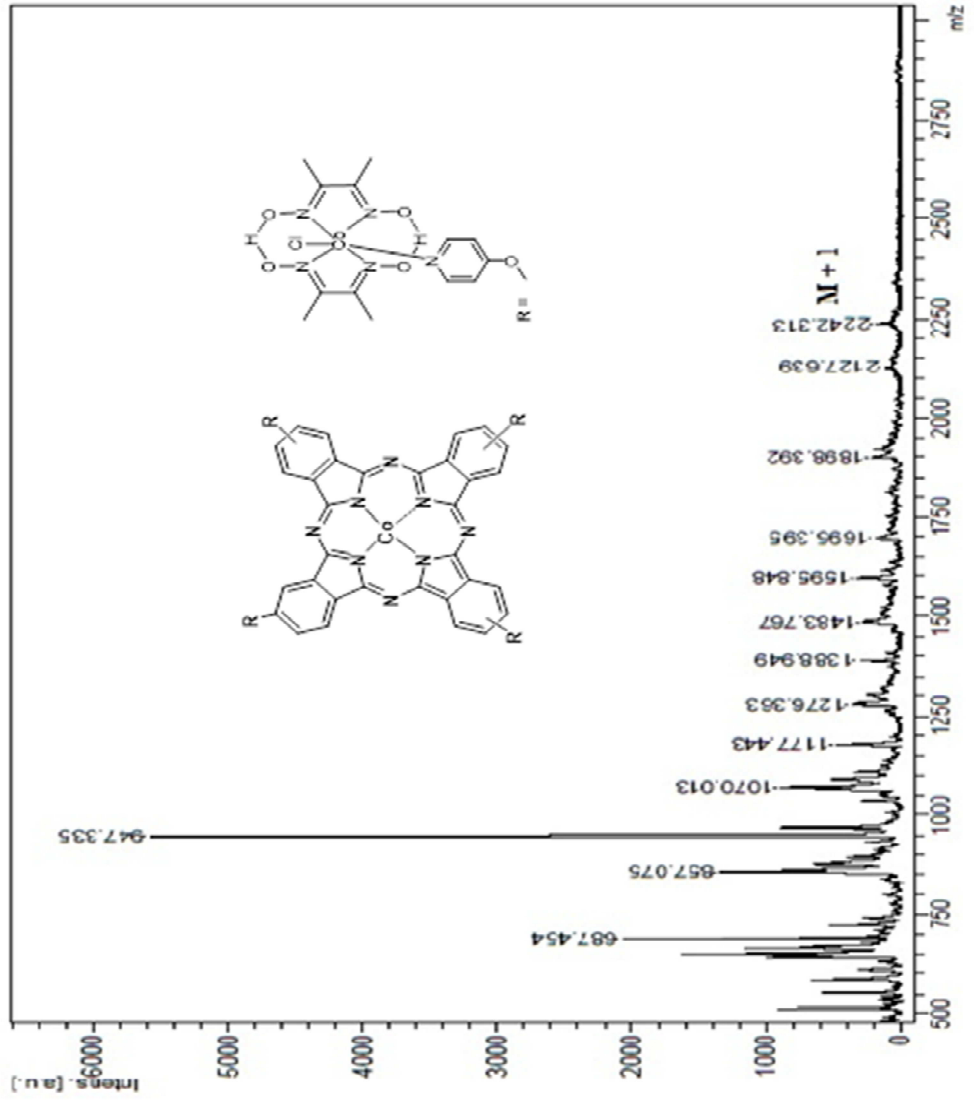
Şekil A.10 : Kloropiridodimetilglioksimatokobalt (II) (4) bileşiğine ait UV-vis spektrumu. ($2,5 \times 10^{-4}$ M ; DMF içerisinde).



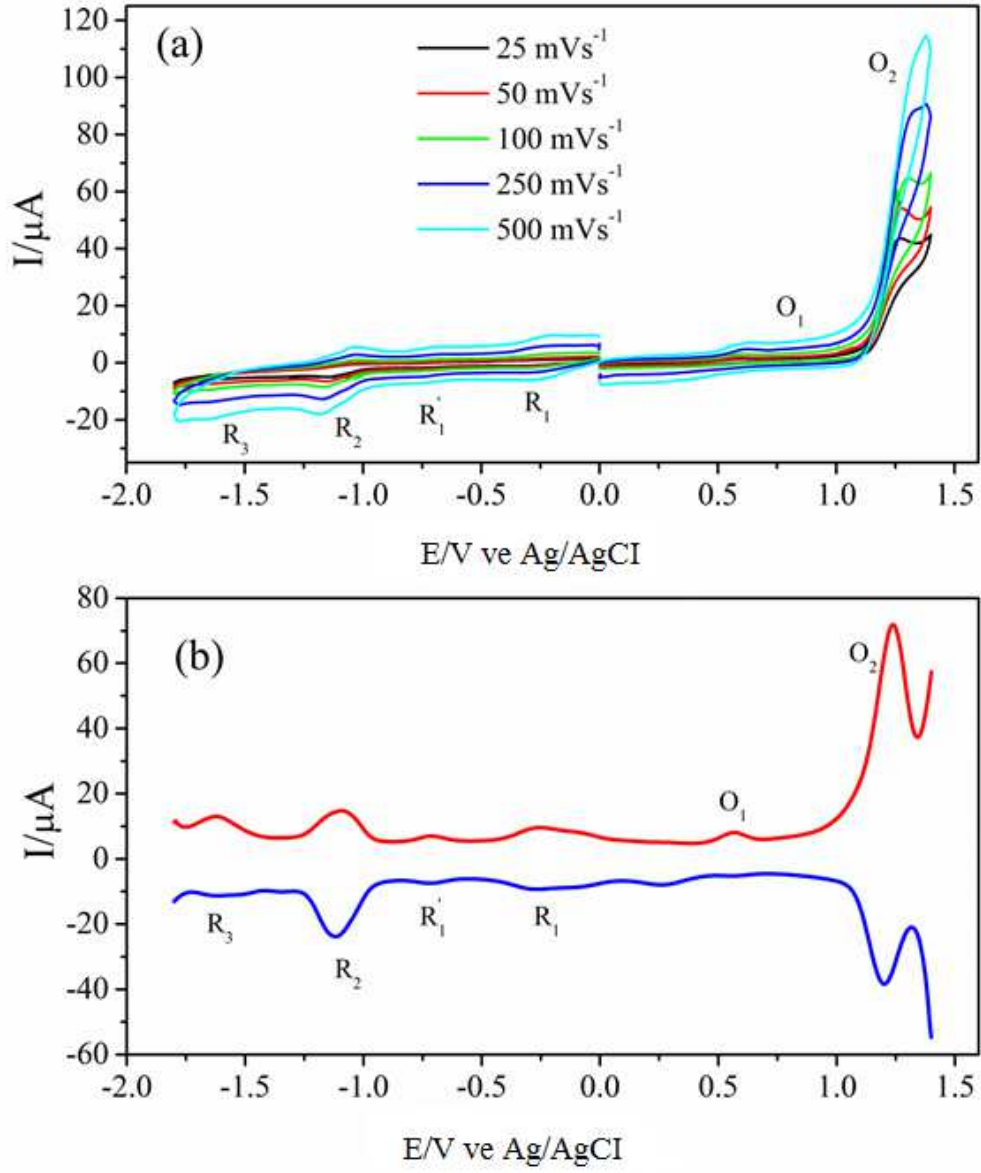
Şekil A.11 : Pentanüklear supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanın (CoPc(CoDMG)₄) (**5**) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



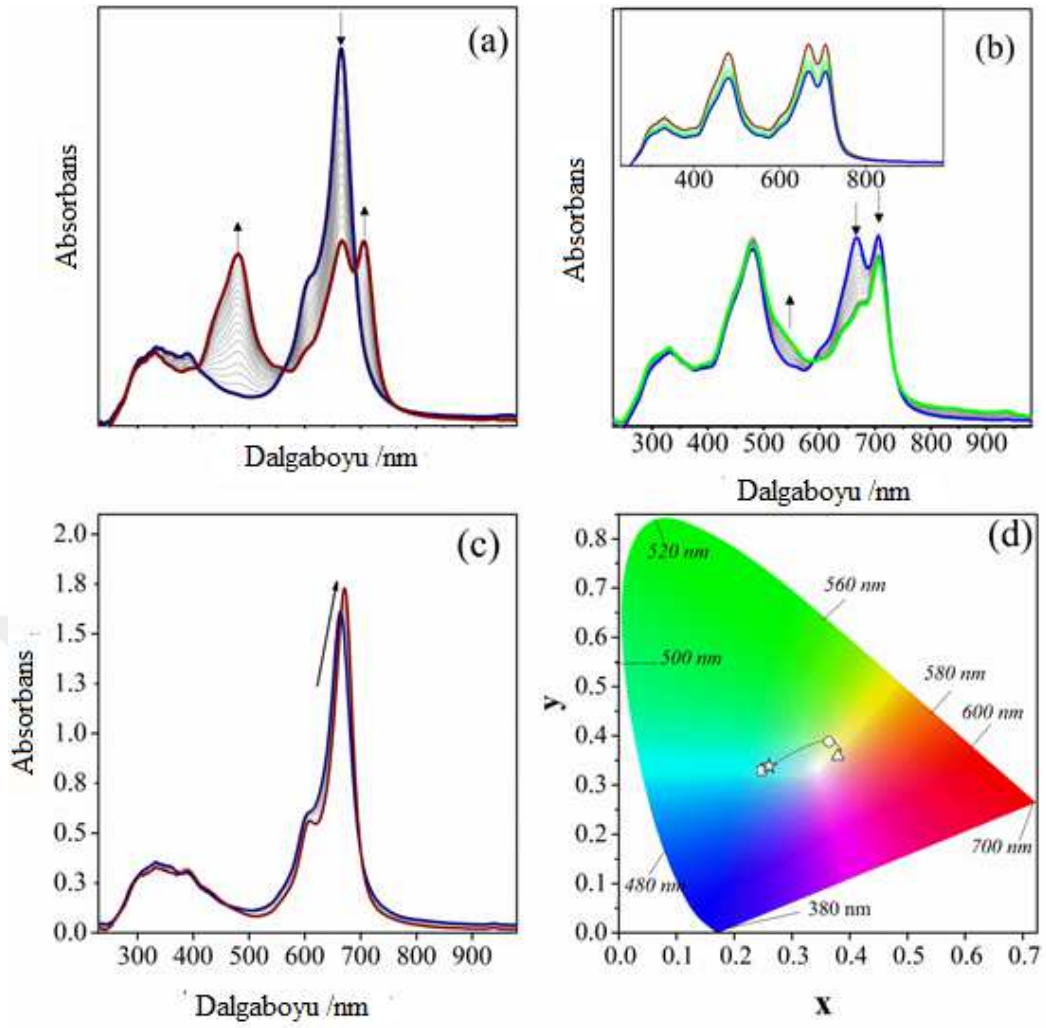
Şekil A.12 : Pentanüklear supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanın (CoPc(CoDMG)₄) (**5**) bileşiğine ait UV-vis spektrumu. (5×10^{-5} M ; DMF içerisinde).



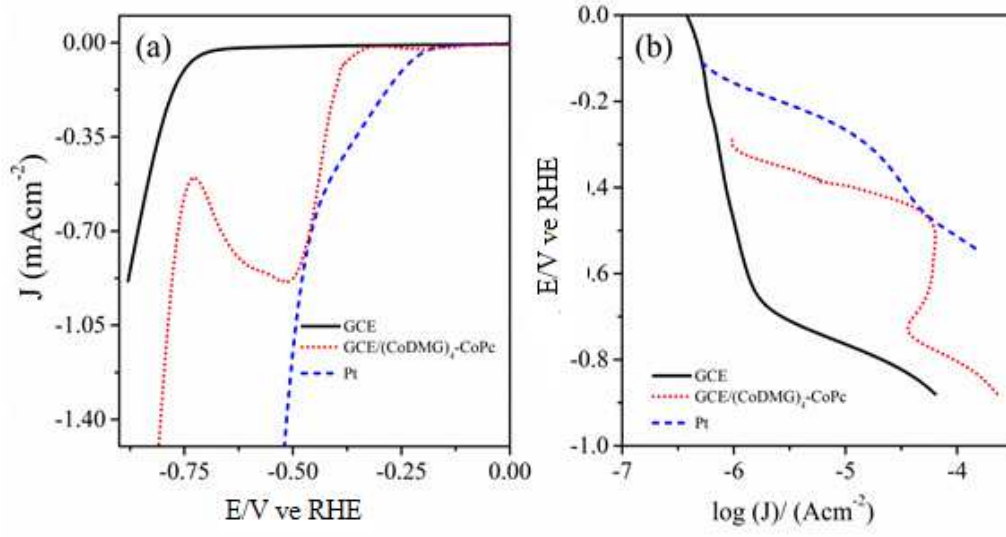
Şekil A.13 : Pentanükleer supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanin (CoPc(CoDMG)₄) (**5**) bileşiğine ait kütle spektrumu.



Şekil A.14 : Pentanükleer supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanın (CoPc-(CoDMG)₄) (**5**) bileşiğine ait CV (a) and SWV (b) diyagramları.



Şekil A.15 : Pentanüklear supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanın (CoPc-(CoDMG)₄) (5) bileşiğinin belirli potansiyele karşı UV-vis spektrumunda meydana gelen değişiklikler ve kromatisity diyagramı.



Şekil A.16 : Pentanükleer supramoleküler kobalt (II) ftalosiyanın (CoPc(CoDMG)₄) (**5**) bileşiğine ait LSVs ve platine karşı Tafel plots diyagramları.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Aykut DEMİR
Doğum Tarihi ve Yeri : 29.11.1990 - Kadıköy
E-posta : aykutdemir90@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Yüksek Lisans** : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- **Proje Asistanlığı** : 2015 (Eylül) - 2016 (Şubat) Universidad de Alcalá (İspanya)