

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

YENİ ASİMETRİK FTALOSİYANİNLER

Bilge PÜR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

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

YENİ ASİMETRİK FTALOSİYANİNLER

Bilge PÜR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Fatma YÜKSEL

GEBZE
2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16.12.2011 tarih ve 2011/41.... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 19/12/2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Bilge Pür'ün tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :Doç. Dr. Fatma YÜKSEL

ÜYE

:Prof. Dr. Vefa AHSEN

ÜYE

: Doç. Dr. Şaziye ABDULRAHMANOĞLU

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: YENİ ASİMETRİK FTALOSİYANİNLER

YAZAR ADI: BİLGE PÜR

Ftalosiyaninler, dört iminoizindolin biriminden oluşan $18-\pi$ elektron delokalizasyonuna sahip makrosiklik aromatiklerdir. Bu bileşiklerin, sahip oldukları ilginç elektronik yapıları, kararlılıkları, fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle çok sayıda teknolojik alanda uygulama potansiyelleri bulunmaktadır. Bu sebeple birçok çalışma grubu tarafından ftalosiyanin türevlerinin sentezi ve özelliklerini inceleme çalışmaları her geçen gün artmaktadır. Ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri merkez metalinin ve süstitüe gruplarının doğası, konumu ve sayısına bağlıdır. Örneğin, ftalosiyaninlerin aminlerle süstitüsyonu ftalosiyaninlere ilginç özellikler katabilir. Çünkü aromatik diaminler düşük baziklik, protonasyon-deprotonasyon gibi özelliklerinden dolayı ftalosiyanin molekülüne farklı uygulama alanlarında avantaj kazandırabilirler.

Bu çalışmada, tosil amido grubunun ftalosiyaninlerin spektroskopik özellikleri, asit-baz etkileşimleri, termal kararlılık ve sıvı kristal faz değişimleri üzerine olan etkisini incelemek amacıyla altı alkoksi grubu içeren (7) ve altı alkoksi ile iki tosil amido grubu içeren (8) iki farklı asimetrik ftalosiyanin bileşiği tasarlandı ve sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapısı, IR, kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ile tamamen aydınlatılmıştır. Bileşiklerin THF içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı, floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri hesaplanarak birbirleriyle kıyaslandı. Bileşiklerin bazik ortamlardaki absorpsiyon ve emisyon spektrum değişimleri gözlemlendi; termal kararlılıkları TGA (termal gravimetrik analiz) ile belirlendi. Ayrıca sıvı kristal faz geçiş sıcaklıkları polarize mikroskop ve DSC (diferansiyel tarama kalorimetresi) ölçümleriyle incelendi. Böylece tosil amido (NHTs) gruplarının ftalosiyanin moleküllerinin fotofiziksel ve sıvı kristal özellikleri üzerindeki etkileri araştırıldı.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: NOVEL ASYMMETRICAL PHTHALOCYANINES

AUTHOR: BILGE PUR

Phthalocyanines are aromatic macrocycles having $18-\pi$ electron delocalization that are made of four iminoisoindoline units. These compounds have application potentials in many technological areas because of their interesting electronic structures, stabilities, physical and chemical properties. Therefore, many phthalocyanine derivatives are being developed in most of the laboratories. Structures of substituents in phthalocyanine compounds are effective in forming hydrogen bonds in solution and solute-solvent interaction such as acid-base interaction. Substitution of phthalocyanines with amines may add interesting properties to them. Because aromatic diamines' low basicity and property of protonation-deprotonation may bring advantages to phthalocyanines in different application areas.

In this study, two different asymmetric substituted phthalocyanines, one bearing six alkoxy moieties (**7**), one bearing six alkoxy facing two tosyl amido moieties (**8**) were designed and synthesized in order to investigate the effect of tosyl amido group on phthalocyanine's spectroscopic properties, acid-base interactions, thermal stability and mesogenic properties. Structures of these novel compounds were fully characterized by IR, mass spectra, ^1H and ^{13}C NMR. Absorption and emission based spectral characterizations were done in THF. Fluorescence quantum yield and fluorescence lifetime were calculated and compared with each other. The base sensitivity of both compounds was examined with absorbance and emission spectrophotometer. The thermal stabilities of the phthalocyanine compounds were determined by thermogravimetric analysis (TGA). The mesogenic properties of these new materials were studied by differential scanning calorimeter (DSC) and optical microscopy. By this way tosyl amido groups' effects are investigated on phthalocyanine molecules' photophysical and mesogenic properties.

TEŞEKKÜR

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

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Vefa AHSEN'e, Kimya Bölümü Başkanı Prof. Dr. Adem KILIÇ'a ve Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e teşekkür ederim.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki değerli hocalarıma ve çalışmalarım süresince deneyimlerinden ve bilgilerinden yararlandığım tüm çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Akademik kariyerimin her aşamasında maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan sevgili aileme ve müstakbel eşim Emrehan Kutluğ ŞAHİN'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 108M500 numaralı proje (Çok Fonksiyonlu Ftalosiyanın-Salen Kompleksleri: Sentezi, Yapı Tayini, Optik ve Manyetik Özellikleri) kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve Mühendislik Araştırma Grubu (MAG) çalışanlara teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Ftalosiyeninler	3
2.1.1. Ftalosiyeninlerin Tanımı	3
2.1.2. Ftalosiyeninlerin Süstitüsüyonu	4
2.1.3. Asimetrik Ftalosiyeninler	6
2.1.4. Ftalosiyeninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	7
2.1.5. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri	8
2.1.6. Ftalosiyeninlerin Fotofiziksel Özellikleri	9
2.1.7. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri	11
2.2. Sıvı Kristal	13
2.2.1. Sıvı Kristal Tanımı	13
2.2.2. Sıvı Kristallerin Önemi	13
2.2.2.2. Sıvı Kristallerin Anizotropik Önemi	14
2.2.3. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	16
2.2.3.1. Termotropik Sıvı Kristaller	17

2.2.3.1.1. Kalamitik Sıvı Kristaller	18
2.2.3.1.2. Diskotik Sıvı Kristaller	20
2.2.3.2. Liyotropik Sıvı Kristaller	21
2.2.4. Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu	22
2.2.4.1. Optik Polarize Mikroskop	22
2.2.4.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC)	23
2.2.4.3. X-Işını Kırınımı	24
2.3. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri	24
3. ÇALIŞMANIN AMACI ve KAPSAMI	28
4. KULLANILAN MADDE ve CİHAZLAR	29
5. DENEYSEL KISIM	31
5.1. Başlangıç Maddeleri (1-6) ve Ftalosiyanın Bileşiklerinin (7, 8) Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması	31
5.1.1. N,N'-Ditosil-o-fenilendiamin (1) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması	31
5.1.2. 4, 5-Dibromo-N,N'-ditosil-o-fenilendiamin (2) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması	32
5.1.3. 4,5-Disiyano-N,N'-ditosil-o-fenilendiamin (3) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması	34
5.1.4. 1,2-Bis(dodesiloksi)-benzen (4) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması	38
5.1.5. 1,2-Bis(dodesiloksi)-4,5-dibromobenzen (5) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması	40
5.1.6. 4,5-Bisdodesiloksiftalonitril (6) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması	41
5.1.7. 2,3,9,10,16,17-Hekza(dodesiloksi) Ftalosiyaninato Çinko(II) (7) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması	45
5.1.8. 2,3-Bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24-hekza(dodesiloksi) Ftalosiyaninato Çinko(II) (8) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması	50
5.2. Sentezlenen Çinko Ftalosiyanın Bileşiklerinin Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi	55

5.2.1. Bileşiklerin Elektronik Absorpsiyon Spektrumları	55
5.2.2. Bileşiklerin Agregasyon ve Çözünürlük Özellikleri	56
5.2.3. Fotofiziksel Ölçümler	59
5.2.3.1. Floresans Kuantum Verimleri ve Ömürleri	59
5.2.3.2. Verilerin Değerlendirilmesi	60
5.2.3.3. Fotofiziksel Ölçüm Sonuçları	61
5.2.4. Ftalosiyanın Bileşiklerinin Bazik ve Asidik Ortamlarda UV-Vis. ve Floresans Spektrumlarının İncelenmesi	62
5.2.4.1. 7 ve 8 Numaralı Ftalosiyanın Bileşiklerinin Baza Karşı Duyarlılıklarının İncelenmesi	62
5.2.4.2. 7 ve 8 Numaralı Ftalosiyanın Bileşiklerinin Aside Karşı Duyarlılıklarının İncelenmesi	66
5.2.5. Ftalosiyanın Bileşiklerinin Termal Kararlılıklarının ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi	69
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	75
KAYNAKLAR DİZİNİ	78
ÖZGEÇMİŞ	85

SİMGELER VE KISALTMALAR

Pc	Ftalosiyanin
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyanin
MPc	Metalli Ftalosiyanin
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
UV/ Vis.	Ultraviyole / Görünür Bölge
FT-IR	Fouirer Transform Infrared
ESI	Elektron Sprey İyonlaşma
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetresi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DMF	Dimetilformamit
EtOH (C ₂ H ₅ OH)	Etanol
DMSO	Dimetilsülfoksit
CDCl ₃	Dötero Kloroform
DCM (CH ₂ Cl ₂)	Diklorometan
THF	Tetrahidrofur
THF-d ₈	Dötero Tetrahidrofur
Tosil- (Ts)	p-Toluensülfonil-
Zn(OAc) ₂	Çinko Asetat
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene(1,5,5)
KOH	Potasyum Hidroksit
HCl	Hidroklorikasit
CuCN	Bakır Siyanür
NH ₄ OH	Amonyum Hidroksit
NaHCO ₃	Sodyum Bikarbonat
Na ₂ SO ₄	Sodyum Sülfat
COOH	Karboksilik Asit
NMP	N- Methyl-2-Pyrrolidone
ΦF	Floresans Kuantum Verimi
τF	Floresans Ömrü (lifetime)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Metalli ftalosiyanin bileşiğinin genel yapısı.	3
2.2. Pc'nin süstitüsyon yapılabilen karbonlarının numaralandırılması.	4
2.3. Tetra süstitüe ftalosiyaninlerin periferel ve nonperiferel şekilde düzenlenmeleri. (a) 2,(3) Tetra süstitüe ftalosiyanin, (b) 1,(4) Tetra süstitüe ftalosiyanin.	5
2.4. Okta süstitüe ftalosiyaninlerin periferel ve nonperiferel şekilde düzenlenmeleri. (a) 2,(3) Okta süstitüe ftalosiyanin, (b) 1,(4) Okta süstitüe ftalosiyanin.	5
2.5. Ftalonitril karışımının siklotetramerizasyonu ile asimetrik ftalosiyaninlerin sentezi.	7
2.6. Metalsiz ve Metalli ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları.(Q ve B bandları).	9
2.7. Jablonski Diyagramı.	10
2.8. Ftalosiyaninlerde olası agregasyon tipleri.	11
2.9. Sıvı kristal faz geçiş göstergesi.	13
2.10. Katı kristal, sıvı kristal ve sıvı fazda moleküllerin düzenlenmeleri.	14
2.11. (a) Işığın sıvı kristal tabakalar içinde ilerlemesi, (b) Sıvı kristal moleküllerin elektriksel alan yönünde yönelmeleri.	15
2.12. Sıvı kristal ortamdaki polarize ışığın davranışı.	16
2.13. Sıvı kristallerin sınıflandırılması.	16
2.14. Termotropik sıvı kristal molekülünün genel yapısı.	18
2.15. Simektik sıvı kristallerde moleküllerin yönelimi ve polarize mikroskop kullanılarak çekilmiş fotoğrafları.	18
2.16. Nematik fazda moleküllerin yönelimi ve nematik sıvı kristalin polarize mikroskop altında çekilmiş fotoğrafı.	19

2.17. Kolesterik sıvı kristallerde moleküllerin tabakalar içinde helezonik olarak yönelmesi ve kolesterik sıvı kristalin polarize mikroskop kullanılarak çekilmiş fotoğrafı.	19
2.18. Diskotik sıvı kristal faz çeşitleri.	21
2.19. (a) Amfifilik sabun molekülünün yapısı, (b) liyotropik sıvı kristallerin canlı organizmalardaki dizilişleri.	21
2.20. Optik polarize mikroskop.	22
2.21. DSC cihazı.	23
2.22. Metalsiz, Ni(II) ve Zn(II) okta süstitüe ftalosiyanınların sentezi.	24
2.23. 2,3-Bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24-hekza(alkiltiya) ftalosiyanimato Nikel(II) sentezi.	26
2.24. 2,3-Bis(tosilamido)- 9,10,16,17,23,24-hekza(dodesiloksi) ftalosiyanimato Nikel(II) bileşiğinin sentezi.	27
5.1. N,N'-Ditosil-o-fenilendiamin (1) sentezi.	31
5.2. 4,5-Dibromo-N,N'-ditosil-o-fenilendiamin (2) sentezi.	32
5.3. 4,5-Disiyano-N,N'-ditosil-o-fenilendiamin (3) sentezi.	34
5.4. 1,2-Bis(dodesiloksi)-benzen (4) sentezi.	38
5.5. 1,2-Bis(dodesiloksi)-4,5-dibromobenzen (5) sentezi.	40
5.6. 4,5-Bisdodesiloksiftalonitril (6) sentezi.	41
5.7. 2,3,9,10,16,17-Hekza(dodesiloksi) ftalosiyanimato çinko(II) (7) Sentezi.	45
5.8. 2,3-Bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24-hekza(dodesiloksi)ftalosiyanimato çinko(II) (8) sentezi.	50
5.9. N,N'-disüstitüe o-fenilendiaminin deprotonasyonu.	66
5.10. 7 Bileşiğinin 100 °C' deki polarize mikroskop altındaki görüntüsü.	71
5.11. 8 Bileşiğinin 200 °C'deki polarize mikroskop altındaki görüntüsü.	73
6.1. Tez çalışması sırasında sentezlenen ftalosiyanın bileşikleri (7 ve 8) .	75

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Tez çalışması sırasında bileşiklerin sentez, saflaştırma ve yapılarının aydınlatılması aşamalarında kullanılan kimyasal maddeler.	29
4.2. Tez çalışmaları sırasında bileşiklerin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması aşamalarında kullanılan cihazlar.	30
5.1. 7 ve 8 Bileşiklerin farklı çözücüler içerisindeki çözünürlük değişimleri.	58
5.2. 7 ve 8 Bileşiklerinin THF içerisinde fotofiziksel ölçüm değerleri.	62
5.3. 7 ve 8 Bileşiklerinin DSC ve polarize mikroskop ile elde edilen faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri.	74

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. 1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	32
5.2. 2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	33
5.3. 3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	35
5.4. 3 Bileşiğinin kütle spektrumu.	36
5.5. 3 Bileşiğinin CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.	36
5.6. 3 Bileşiğinin CDCl ₃ içinde, D ₂ O eklendikten sonra alınan ¹ H-NMR spektrumu.	37
5.7. 3 Bileşiğinin CDCl ₃ içinde alınan ¹³ C- NMR spektrumu.	38
5.8. 4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	39
5.9. 5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	41
5.10. 6 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	43
5.11. 6 Bileşiğinin kütle spektrumu.	43
5.12. 6 Bileşiğinin CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.	44
5.13. 6 Bileşiğinin CDCl ₃ içinde alınan ¹³ C-NMR spektrumu.	45
5.14. 7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	47
5.15. 7 Bileşiğinin kütle spektrumu.	47
5.16. 7 Bileşiğinin THF-d ₈ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.	48
5.17. 7 Bileşiğinin THF-d ₈ içinde alınan ¹³ C-NMR spektrumu.	49
5.18. 8 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	51
5.19. 8 Bileşiğinin kütle spektrumu.	52
5.20. 8 Bileşiğinin THF-d ₈ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.	53
5.21. 8 Bileşiğinin THF-d ₈ içinde alınan ¹³ C-NMR spektrumu.	54
5.22. 7 ve 8 Bileşiklerinin THF içindeki 1x10 ⁻⁵ M konsantrasyonundaki çözeltilerin absorpsiyon spektrumları.	55
5.23. 7 Bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-Vis spektrumları.	57

- 5.24. 8** Bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-Vis spektrumları. 58
- 5.25. 7** (1×10^{-6} M) Bileşiğinin absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları. 59
- 5.26. 8** (1×10^{-6} M) Bileşiğinin absorpsiyon, eksitasyon ve emisyon spektrumları. 60
- 5.27. 7** Numaralı bileşiğin THF çözeltisinin baz ile etkileşimlerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumundaki izlenimi **A)** 2.25×10^{-8} mol **7** bileşiğinin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda KOH eklendikten sonra alınan absorpsiyon spektrumları. **B)** 2.25×10^{-8} mol **7** bileşiğinin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda KOH eklendikten sonra alınan floresans spektrumları. 63
- 5.28. 8** Numaralı bileşiğin THF çözeltisinin baz ile etkileşimlerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumundaki izlenimi **A)** 2.25×10^{-8} mol **8** bileşiğinin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda KOH eklendikten sonra alınan absorpsiyon spektrumları. **B)** 2.25×10^{-8} mol **8** bileşiğinin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda KOH eklendikten sonra alınan floresans spektrumları. 65
- 5.29. 7** Numaralı bileşiğin THF çözeltisinin asit ile etkileşimlerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumundaki izlenimi **A)** 2.25×10^{-8} mol **7** bileşiğinin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda HCl eklendikten sonra alınan absorpsiyon spektrumları. **B)** 2.25×10^{-8} mol **7** bileşiğinin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda HCl eklendikten sonra alınan emisyon spektrumları. 67
- 5.30. 8** Numaralı bileşiğin THF çözeltisinin asit ile etkileşimlerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumundaki izlenimi **A)** 2.25×10^{-8} mol **8** bileşiğinin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda HCl eklendikten sonra alınan absorpsiyon spektrumları. **B)** 2.25×10^{-8} mol **8** bileşiğinin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda HCl eklendikten sonra alınan emisyon spektrumları. 68
- 5.31. 7** Bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü. 70
- 5.32. 8** Bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü. 70
- 5.33. 7** Bileşiğinin DSC ölçümü. 72
- 5.34. 8** Bileşiğinin DSC ölçümü. 74

1. GİRİŞ

Ftalosiyanın yapısı ilk kez 1929-1933 yılları arasında Linstead ve gurubunun yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle aydınlatılmıştır [Linstead et al., 1934; Linstead, 1934]. X-ışını veya elektron mikroskop gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir. Daha sonraki yıllarda ftalosiyanın fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin araştırılması ile bu maddeler teknolojik alanda kendine geniş bir yer edinmiştir.

Renkleri kahverengiden sarıya kadar geniş renk yelpazesinde olabilen ftalosiyanınlar; yazıcı mürekkebi, plastik ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyanınlar birçok fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal ve organik maddelerin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarında fotokatalizör [Antunes et al., 2007] veya elektrokatalizör [Koca et al., 2006] olarak etki edebilirler. Ortamda bulunan ve algılanmak istenen kimyasal maddeyle etkileşen ftalosiyanın bileşikleri gerekli sinyalin oluşturarak gaz sensörü özellik gösterebilirler.

Ftalosiyanınlar elektron çekici ve verici özellikleri, bu bileşiklerin yakıt hücrelerinde oksijen indirgeme katalizörü [Jasinski et al., 1964] olarak kullanımlarına olanak sağlarlar. Ayrıca elektron transferi yapabilme özellikleri, nonlineer optik malzeme [Leznoff et al., 1996; Simon et al., 1989], fotovoltaiik hücre [Schlettwein et al., 1991; Wöhrle et al., 1991], elektrokromik madde [Law, 1993] optik bilgi depolayıcı cihazlar [Kuder et al., 1998] gibi daha pek çok ileri teknolojik alanlarda kullanımları için olanak sağlar.

Yüksek dalga boyunda (yakın IR) absorpsiyon yapmaları, yüksek triplet kuantum verimi vermeleri, uzun süre triplet halde kalabilmeleri ve etkili bir şekilde singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri nedeniyle ftalosiyanın bileşikleri, fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılabilecek hedef moleküllerdir [Rousseau et al., 1990].

Özellikle uzun karbon zincirleri ile süstitüe edilmiş ftalosiyanimler, sıvı kristal faz oluşturabilirler [Van der Pol et al., 1989; Engel, 1993]. Sıvı kristal faza geçerek anizotropik özellik göstermesi, ftalosiyanim bileşiklerinin görüntü amaçlı cihazlarda kullanılmalarna olanak sağlar.

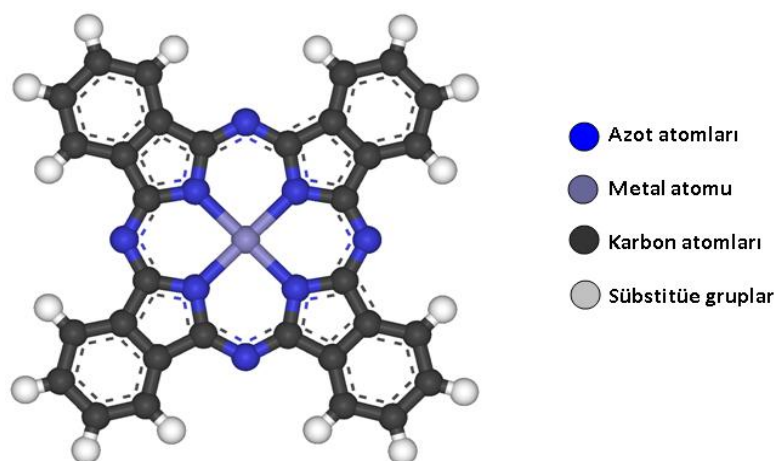
Tüm uygulama alanları için ftalosiyanim bileşiminin en iyi verimle çalışabilmesi, bileşimin kavitesindeki metale ve süstitüe gruplara bağlıdır. Bu nedenle ftalosiyanim bileşikleri üzerine yapılan çalışmalarda, hedeflenen uygulama alanına yönelik tasarlanan ftalosiyanim bileşimi, sentezlendikten sonra fotofiziksel, fotokimyasal, elektrokimyasal ve mesojenik özelliklerin incelenmesi ve birbirleriyle kıyaslanması büyük önem arz etmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ftalosiyaninler

2.1.1. Ftalosiyaninlerin Tanımı

Ftalosiyaninler, dört iminoizoindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelen, 18 π -elektron sistemli düzlemsel makro halkalardır (Şekil 2.1). Ftalosiyanin molekülü, dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşan oldukça gergin bir yapıdadır.



Şekil 2.1. Metalli ftalosiyanin bileşiğinin genel yapısı.

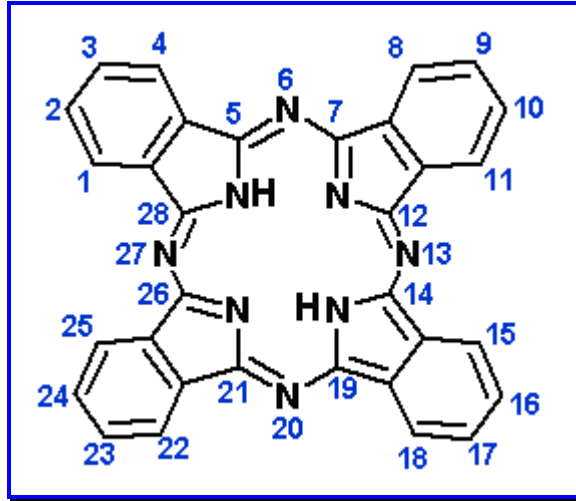
Metalsiz ftalosiyanin sentezinde, genelde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır [Moser and Thomas, 1983]. Ftalosiyaninler genelde ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, izoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinin yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilirler.

Metal içeren ftalosiyaninlerin sentezi sırasında ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan, izoiminoindolin hidrojen atomları, metal iyonuyla kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanin oluşumunu sağlar. Ortamda bulunan metal

iyonu template etki yaparak ürün veriminin yükselmesini sağlar. Ftalosiyanın ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir [Lever, 1965].

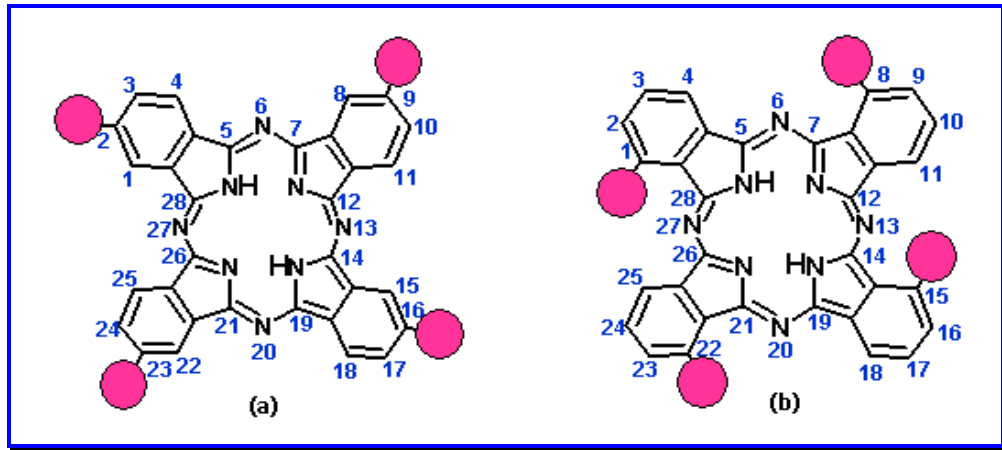
2.1.2. Ftalosiyanın Sbstitsyonu

Benzen üzerinde sübstitüenti olmayan H₂Pc (ekil 2.2) ve MPc genellikle pek çok organik çözücüde çözünmez (bazı Li₂Pc, MgPc ve aksiyal olarak sübstitüe olmuş ftalosiyanınlar dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya 1-kloronaftelen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücüde ısıtılarak znrlr.



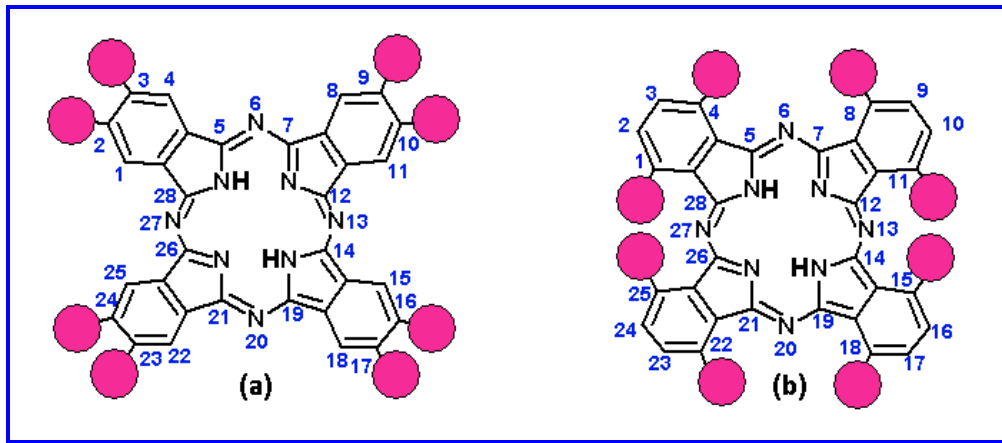
Şekil 2.2. Pc'nin sübstitüsyon yapılabilen karbonlarının numaralandırılması.

Ftalosiyanınların znrlğ, ftalosiyanın halkasındaki periferel (p=2,3,9,10,16,17,23,24) ve periferel olmayan (np=1,4,8,11,15,18,22,25) konumdaki benzen kısımlarına sübstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artar (ekil 2.3). Sübstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğü artırır. Halkanın uygun sübstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyanınin elektronik özellikleri değiştirilebilir.



Şekil 2.3. Tetra süstitüe ftalosiyanınların periferal ve nonperiferal şekilde düzenlenmeleri. **(a)** 2,(3) Tetra süstitüe ftalosiyanın, **(b)** 1,(4) Tetra süstitüe ftalosiyanın.

Okta süstitüe ftalosiyanınları periferal ve nonperiferal süstitüe olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Periferal ve nonperiferal okta süstitüe ftalosiyanınları (Şekil 2.4) tek izomerlidir ve 4,5-disüstitüe veya 3,6-disüstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir. Birçok durumda, süstitüe ftalosiyanınları istenen süstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir.



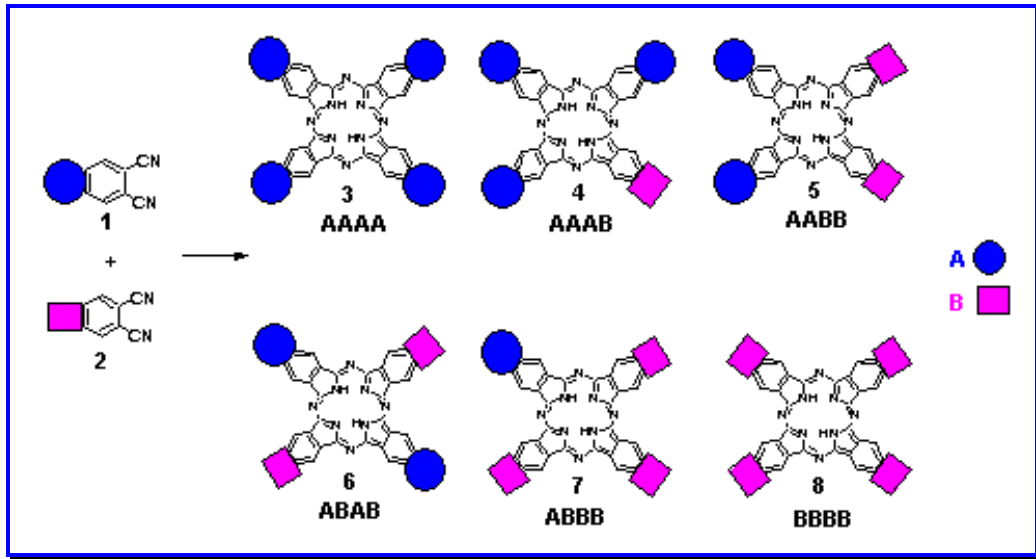
Şekil 2.4. Okta süstitüe ftalosiyanınların periferal ve nonperiferal şekilde düzenlenmeleri. **(a)** 2,(3) Okta süstitüe ftalosiyanın, **(b)** 1,(4) Okta süstitüe ftalosiyanın.

Bu süstitüentler makrosiklik yığınlar arasındaki uzaklığı artırarak bileşğin çözünmesini sağlar. Genelde tetra- ve okta- süstitüe ftalosiyeninler araştırıldığında tetra-süstitüe ftalosiyeninlerin okta-süstitüe analoglarına göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür. Bu davranışın başlıca nedeni tetra-süstitüe ftalosiyeninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri ve simetrik okta-süstitüe ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır. Aynı zamanda, daha düşük simetrikli izomerler makrosikliğin periferel süstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler. Bu yapı izomer karışımlarının, ayrılması mümkündür [Sommerauer et al., 1996].

2.1.3. Asimetrik Ftalosiyeninler

Ftalosiyenin halkasındaki dört iminoizoindolin biriminden birisinde diğere üç birimden farklı süstitüe grupların bulunduğu yapılar asimetrik ftalosiyenin olarak adlandırılır. Asimetrik ftalosiyeninler periferel olduğu gibi non-periferel de olabilirler.

Asimetrik ftalosiyenin sentezinde kullanılan en yaygın yol ftalonitril veya diiminoizoindolin karışımının siklotetramerizasyonudur [Dulog and Gittinger, 1993]. Teorik olarak iki farklı ftalonitrilden altı farklı ftalosiyenin oluşur (Şekil 2.5) [Pawlowski and Hannack, 1980]. Başlangıç maddelerinin miktarları kontrol edilerek istenen asimetrik ftalosiyenin verimi artırılabilir. Bununla birlikte pratikte ftalonitril karışımının reaksiyonu önemli miktarlarda en az iki ftalosiyenin verir. İstenen ftalosiyenin bunların arasından kromatografik yöntemle ayrılır.



Şekil 2.5. Ftalonitril karışımının siklotetramerizasyonu ile asimetrik ftalosiyanınların sentezi.

2.1.4. Ftalosiyanınların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Metalli ftalosiyanınların kararlılığı moleküldeki oyuk çapıyla metal iyonunun çapının uygun olmasına bağlıdır. Metallerin çapı Pc halkasının oyuk çapı değerinden önemli ölçüde büyük veya küçük olduğunda, metal iyonu ftalosiyandan ayrılabilir. Unsübstitüe ftalosiyanınların kavitesinde Na, Li, K, Ca, Mg ve Ba gibi alkali ve toprak alkali metallerini içeriyorlarsa, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu metalden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanınlar elde edilir. Bu ftalosiyanınlara “*Elektrovalent Ftalosiyanınlar*” denir.

Kovalent ftalosiyanın kompleksleri, elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Bu ftalosiyanınlar sübstitüe olmamışlarsa dahi kloronaftalen ve kinolin gibi çözücülerde ısıtılarak çözünebilirler. Bazı türleri vakumda 200 °C’nin üstündeki sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi metal ile ftalosiyanın arasındaki bağın sağlam olmasıdır.

Ftalosiyeninlerin çözünürlüğü, fiziksel ve kimyasal özellikleri periferel pozisyondaki süstitüentlerle değiştirilebilmektedir. Süstitüe grup içermeyen ftalosiyeninlerin suda ve genel organik çözücülerdeki çözünürlükleri azdır. COOH, CONHR, Cl gibi özel gruplar içeren ftalosiyeninler suda çözünebilirler. Ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın çevresel pozisyonlarına uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplar süstitüe ederek veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenerek arttırılabilir. Bu süstitüentler makrosiklik yığımlar arasındaki uzaklığı artırır ve ftalosiyeninlerin çözünmelerini sağlar.

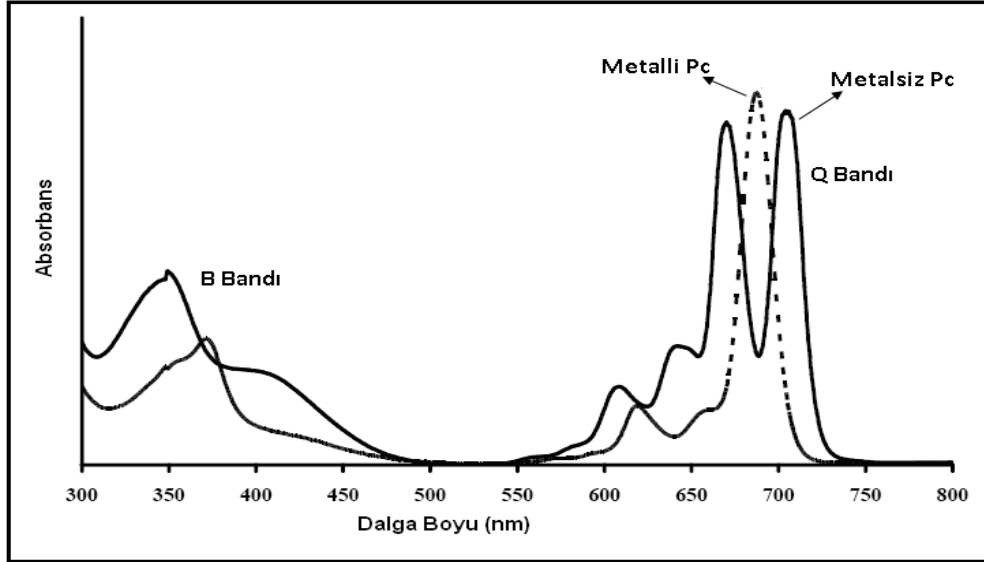
Ftalosiyeninler kolayca yükseltgenir veya indirgenebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi şartlara bağlı olarak ftalosiyenin halkasında da tersinir veya tersinmez olabilir. Bütün ftalosiyeninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile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

Fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık ftalosiyeninlerin iki önemli özelliğidir. Ftalosiyeninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak kahverengiden sarıya kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyenininin süstitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

2.1.5. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

Ftalosiyeninlerin ultraviyole ve görünür bölgede çözelti içinde alınan absorpsiyon spektrumlarında görülen en önemli bant 650-750 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandıdır. Bu bölgede metalsiz ftalosiyeninlerde eşit çift Q bantları, metalli ftalosiyeninlerde ise tek ve daha şiddetli bir bant şekilde olan Q bandı görülür. Bunun sebebi metalli ftalosiyenin bileşiklerinde ftalosiyenin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyenin bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler ve HOMO \rightarrow LUMO geçişine tekabül eden tek bir Q bandı verir. Metalsiz ftalosiyeninlerde ise ftalosiyenin halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün simetrisi D_{2h} olur. Meydana gelen bu simetri azalmasından dolayı

molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve birisinin şiddetinin diğerininkinden biraz az olan iki adet Q absorpsiyon bandı gözlenir (Şekil 2.6).

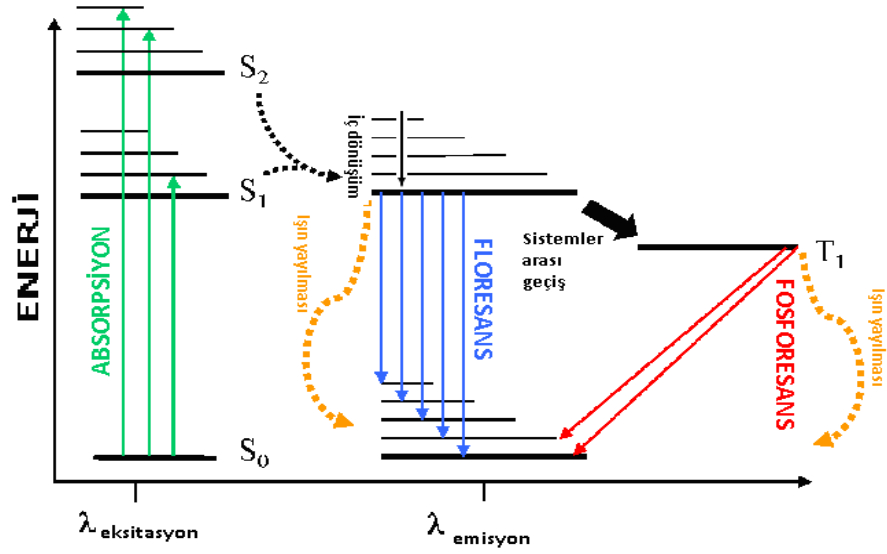


Şekil 2.6. Metalsiz ve Metalli ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları.(Q ve B bandları).

Ftalosiyanınların UV-Vis. spektrumlarında önemli karakteristik bantlardan birisi de Soret (B bandı) bandıdır. 300 nm civarında görülen bu bant da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir (Şekil 2.6) [Mack and Stillman, 2003].

2.1.6. Ftalosiyanınların Fotofiziksel Özellikleri

Maddenin ışık ile etkileşimi sırasında ortaya çıkan fiziksel olaylar fotofizik olarak adlandırılır. Moleküllerin ışıkla etkileşimleri sonucunda uyarılmaları ve bu uyarılmanın hangi yolla sonlandığı en açık şekilde Jablonski diyagramı (Şekil 2.7) kullanılarak açıklanabilir.



Şekil 2.7. Jablonski Diyagramı.

Jablonski diyagramı, bir molekülün elektronik enerji seviyelerinin bağlı konumlarının basitleştirilmiş bir portresidir. Temel enerji seviyesindeki (S_0) bir molekül ışığı absorpladığında, elektron spin yönü değiştirmeden uyarılmış singlet hale (S_1) geçer. Bu durumda molekül kararlı değildir. Uyarılan molekül etrafını saran moleküllerle çarpışmalara maruz kalır ve enerjisini ışın yaymadan verirken, titreşim seviyelerini basamak basamak inerek elektronik olarak uyarılan halin en düşük titreşim seviyelerine düşer. Fakat molekül temel enerji seviyesine gelmek için vermesi gereken daha büyük enerjiyi çevredeki moleküllere veremeyebilir. Bu nedenle elektronik uyarılmış molekül yeterli ömür kazanarak kalan fazla enerjisini kendiliğinden ışın olarak yayabilir. Bu olaya *floresans* denir.

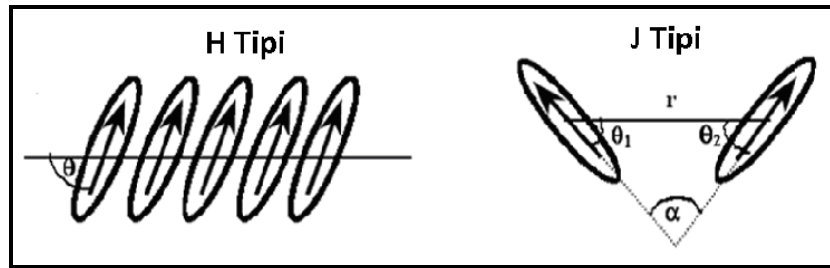
Singlet (S_1) ve triplet (T_1) uyarılmış haller potansiyel enerji eğrilerinin kesiştiği noktada ortak bir geometri paylaşırlar. Bu yüzden, iki elektronun spin eşlenmesini bozmak için bir mekanizma varsa, yani S_1 iken T_1 'ye dönüşümü mümkünse, molekül sistemler arası geçişe uğrayarak triplet hale (T_1) geçebilir. Triplet hale uyarılmış bir elektronun spini ters döner bu durumda temel haldeki elektronun spini ile uyarılmış elektronun spini eşleşmemiş (paralel) durumdadır. Molekül paramanyetik hale gelerek, multiplisitesinde bir değişim olur. Triplet enerji düzeyindeyken molekül ışınla enerji kaybederek temel hale dönebilir. Bu olaya *fosforesans* denir.

Absorplanan ışık kimyasal olaylar yanında floresans ve fosforesans gibi fotofiziksel olaylara, moleküller arası enerji aktarımına ve benzeri çok sayıda olaya neden olmaktadır. Basit olarak, birlikte yürüyen bu olaylardan birinde yayınlanan ışık şiddetinin absorplanan ışık şiddetine oranı o olay için kuantum verimi olarak tanımlanmıştır. Fotokimyasal tepkimeler için kuantum verimi tepkime hızının absorplanan ışık şiddetine oranı olarak bilinir ve genellikle 1'den küçüktür. Bir molekülün uyarılmış halde kalabilme süresi, lifetime (τ) olarak isimlendirilir.

2.1.7. Ftalosiyanınların Agregasyon Özellikleri

Agregasyon, aynı tip atomların veya moleküllerin bir sıvı içerisinde moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı bir araya gelip kümelenmeleridir. Bu kümelere agregat adı verilir.

İki veya daha fazla ftalosiyanın halkası moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı yüz yüze (H tipi) veya yan yana (J tipi) istiflenerek (şekil 2.8) agregat oluşturabilirler ve böylece moleküller dimer ya da poligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler [Snow, 2003; Köç, 2011].



Şekil 2.8. Ftalosiyanınların agregasyon tipleri.

Agregasyon ftalosiyanınların uygulama alanlarında çeşitli engeller yaratabilir. Ayrıca agregasyon yapı analizleri için problem teşkil etmektedir. Agregasyon UV-Vis. spektrumlarında absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kaymasına (maviye kayma) ve genişlemesine yol açar. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında ise agregasyon sonucu daha yayvan pikler meydana gelir ve eşleşmeler gözlenemez.

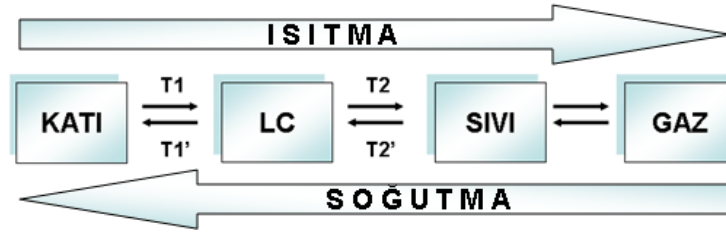
Ftalosiyanimlerde agregasyona neden olan başlıca sebepler:

- **Süstitüent Etkisi:** Hidrofobik gruplarla süstitüe olmuş ftalosiyanimlerde hidrofobik iskeletin sulu ortamla temas etmekten kaçınma eğilimi, su içerisinde dimer oluşmasına sebep olabilir. Bu nedenle ftalosiyanimler genellikle su içerisinde çözüldüklerinde agregasyon yapmaktadırlar. Süstitüe gruplar nonperiferal konumlarda yerleştiklerinde, birbirlerinden uzaklaşarak istiflenme eğilimi azalacağı için agregasyonun azalması beklenir [Snow, 2003].
- **Metal Etkisi:** Ftalosiyanimlerin merkezinde bulunan metal iyonu (Co, Zn, H₂, Bi, Mg, vb.), süstitüentlerin ve çözücünün de etkisiyle dimer molekül oluşturmaya elverişli ise agregasyona sebep olabilir. Ftalosiyanim molekülünde dimerleşmeyi önleyebilmek amacıyla, aksiyel ligant yerleştirme yoluna gidilebilir [Snow, 2003].
- **Çözücü Etkisi:** Kullanılan çözücünün polar karakteri (solvasyon gücü) arttıkça ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-Vis. spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanimlerin Q bandlarının şiddeti azalır ve maviye kayma olur [Snow, 2003].
- **Konsantrasyon Etkisi:** Molekülün çözelti içindeki konsantrasyonunun artmasıyla, moleküller birbirine yaklaşacağı için agregasyon artabilir. [Ulmann's Encyclopedia, 1992; Snow, 2003].
- **Sıcaklık Etkisi:** Sıcaklık arttıkça moleküller birbirinden uzaklaşacağı için agregasyon azalır [Snow, 2003].

2.2. Sıvı Kristal

2.2.1. Sıvı Kristal Tanımı

Sıvı kristal faz, maddenin katı faz ile izotropik sıvı faz arasında özellik gösteren faz türüdür. Madde sıvı kristal fazda iken moleküller katı kristalde olduğu gibi düzenli olmasına rağmen, sıvı fazda olduğu gibi hareketlidir. Sıvı kristal faza mesofaz, sıvı kristal fazı oluşturan molekül ise mesogen olarak adlandırılır. Şekil 2.9'da sıvı kristal özellik gösteren bir bileşiğin sıcaklığa bağlı olarak fazlar arası geçişi görülmektedir. Şekilde T_1 , T_1' : Erime noktaları (MP=Melting Point); T_2 , T_2' : Berraklaşma noktası (CP= Clearing Point)'dır.



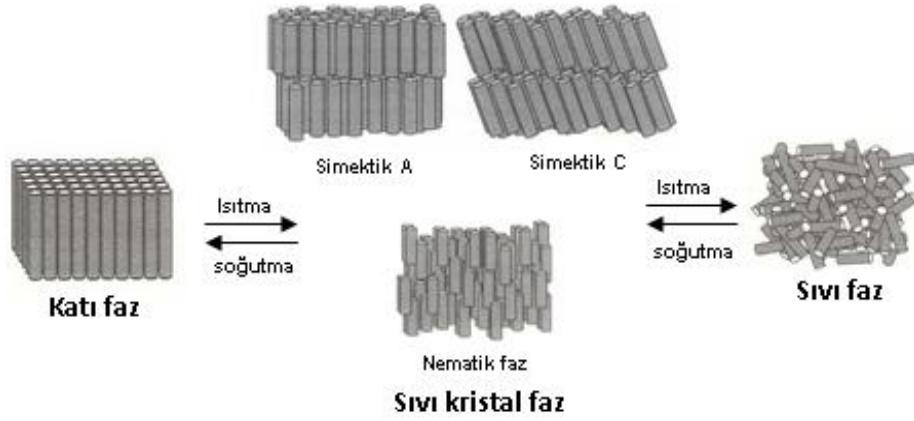
Şekil 2.9. Sıvı kristal faz geçiş göstergesi.

2.2.2. Sıvı Kristallerin Önemi

2.2.2.1. Sıvı Kristallerin Fiziksel Önemi

Madde kristal yapıda iken moleküller üç boyutlu örgü düzeninde bulunurlar, yani moleküller belli bir düzen ve duruş intizamı içinde sıralanırlar ve hareketsizdirler. Sıvı halde ise moleküller belli bir yerleşim düzeni göstermezler, yani moleküllerin duruşları, yönelmeleri gelişigüze'dir ve moleküller hareketlidir. Bazı maddeler bu iki faz arasındaki sıcaklık aralığında, dördüncü bir hal olan sıvı kristal fazı oluşturabilirler. Sıvı kristal fazda moleküller hem katı (kristal) hem de sıvı faza özgü özellikleri bir arada gösterebilirler. Sıvı kristal halde moleküller, kristal yapıda olduğu gibi ortak doğrultu boyunca yönelerek üç boyutta ve uzun aralıklı periyodik düzen sergilerlerken aynı zamanda sıvı fazda olduğu gibi hareket

edebilirler. Sıvı kristal faz oluşturabilen maddeler genellikle esnek (flexible) uçlara ve eğilmez (rijit) bir merkez bölgeye sahiptirler. Sıvı kristal halde moleküller, yönelmelerine göre [Gray et al., 1984] simektik ve nematik faz olarak adlandırılan mezofaz düzenlenmeleri gösterebilirler (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Katı kristal, sıvı kristal ve sıvı fazda moleküllerin düzenlenmeleri.

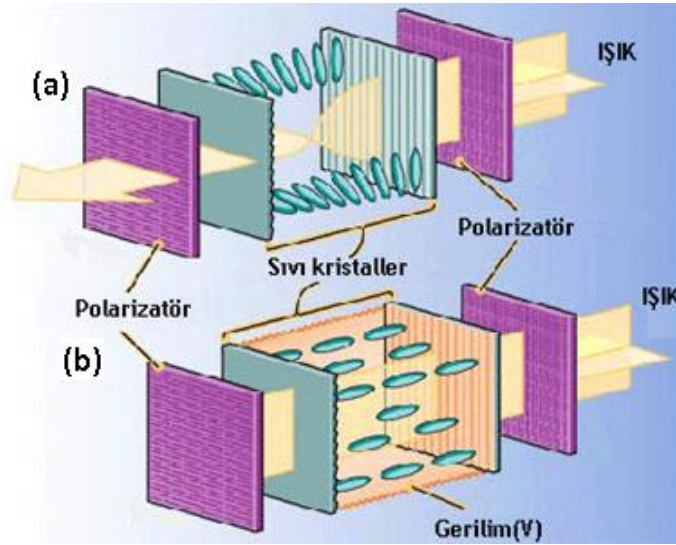
2.2.2.2. Sıvı Kristallerin Anizotropik Önemi

Sıvı kristal moleküller, periyodik bir düzen içinde olmalarına rağmen hareketlidir. Bu nedenle moleküller, dışarıdan uygulanan kuvvetin etkisiyle bir doğrultu boyunca yönelme eğilimi gösterebilirler. Bu eğilim *anizotropi* olarak adlandırılan, fiziksel özelliklerinin yöne bağlı olarak değişmesi durumuna yol açar ve maddeye büyük avantajlar kazandırır. Bu avantajlardan en önemlilerini şöyle sıralayabiliriz:

- **Işık geçirgenliği:** Işık, sıvı kristal moleküllerin yayılma ve doğrultu vektörünün polarizasyon yönüyle aynı yönde ilerleyerek moleküllerin arasından geçebilir. Moleküller 90° dönebilme, kırılma özelliğine sahip olduğu için ışık sıvı kristal tabakalardan geçerken moleküllerle aynı dönüş hareketini sergiler.

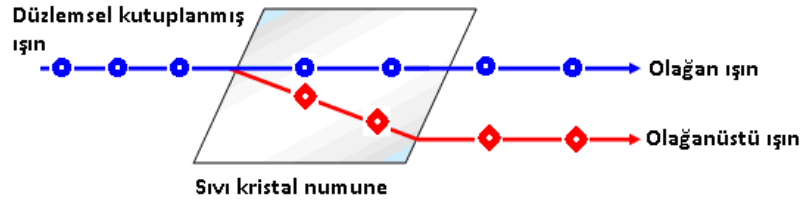
- **Elektriksel alan yönünde yönelme:** Katılarda, moleküller arası bağlar oldukça kuvvetlidir. Sıvılarda ise moleküller yüksek kinetik enerjiye sahiptir. Bu nedenle katı ve sıvılarda elektriksel alan uygulamak, büyük bir etki yaratmaz. Sıvı kristal moleküllerine elektrik alan uygulandığında, moleküller doğrultu vektörlerini uygulanan elektriksel alanla aynı yöne getirebilirler. Bu demektir ki bir elektrik alan uygulanarak, sıvı kristal moleküller elektriksel alanla aynı yönde yönlendirilebilirler (Şekil 2.11). Bu durum anizotropiden kaynaklanır. Sıvı kristal moleküllerin elektriksel alan yönünde yönlendirilebilmeleri için, sahip olduğu dipol momentin yönüne ve kuvvetine bağlı olarak, gerekli olan elektriksel alan kuvveti büyük ya da küçük olabilir. Alan kuvvetine karşı birim kristal hacmi başına elektriksel dipol oranına *Elektriksel duyarlılık* adı verilir. Bu değer bir maddeyi polarize edebilmenin ne derece kolay olduğunun bir ölçüsüdür.

Sıvı kristaller akışkan özelliklerinden dolayı elektrik, manyetik ve optik özellikleriyle anizotropi göstermeleri, görüntü amaçlı cihazlarda kullanımını uygun kılar. Sıvı kristal ekranlar (LCD) elektrikle kutuplanan sıvının, ışığı geçirmesi ve önüne eklenen bir filtre ile gözle görülebilmesi ilkesine dayanır.



Şekil 2.11. (a) Işığın sıvı kristal tabakalar içinde ilerlemesi, (b) Sıvı kristal moleküllerin elektriksel alan yönünde yönelmeleri.

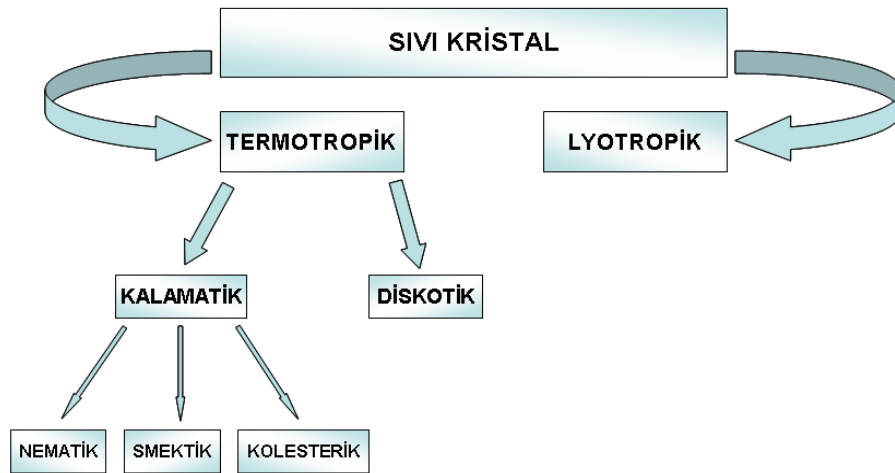
- **Çift kırıcı özellik:** Sıvı kristaller polarize ışıkta çift kırıcı özelliklere sahiptirler, doğrultu ve buna dik yönde ölçülen kırılma indisleri arasında belirgin bir fark ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.12). Bu sayede sıvı kristal moleküller, optik polarize mikroskop ile gözlenebilirler.



Şekil 2.12. Sıvı kristal ortamdaki polarize ışığın davranışı.

2.2.3. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristallerin sınıflandırılmasına ilişkin ilk bilgiler, maddenin mikroskop altında incelenmesi ile elde edilmiştir. Sıvı kristaller polarize mikroskop altında göstermiş oldukları desenlere ve oluşum şartlarına bağlı olarak adlandırılıp, sınıflandırılmıştır. Sıvı kristaller genel olarak; Termotropikler ve Lyotropikler olarak iki ana gruba ayrılırlar (Şekil 2.13). Termotropik sıvı kristaller kendi aralarında farklı alt gruplara ayrılırlar. Lyotropik sıvı kristaller ise amfifilik niteliktedir ve canlı sistemlerdeki rolü oldukça önemlidir [SAN, 2002].



Şekil 2.13. Sıvı kristallerin sınıflandırılması.

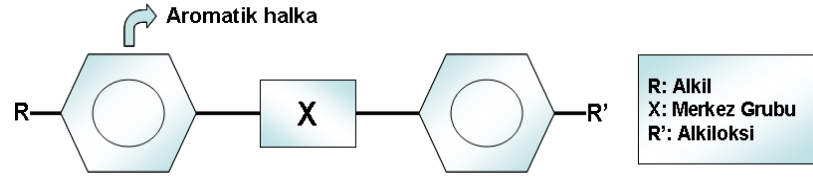
2.2.3.1. Termotropik Sıvı Kristaller

Organik veya anorganik bir bileşik, ısıtıldığında sıcaklığın ve basıncın etkisiyle, katı kristal halden izotropik sıvı hale doğrudan geçmek yerine, bu iki faz arasında bir sıvı kristal faz oluşturabilir. Bu şekilde sıcaklığa bağlı olarak oluşan ara fazlara *termotropik sıvı kristal faz* denir [Colling and Hird, 1997]. Bu sıcaklık aralığında, moleküller hareketlilik kazandığı için konumsal düzen ortadan kalmıştır, fakat moleküllerin ortak bir eksen boyunca yönelimleri mevcuttur. İşte bu nedenle akışkan nitelikteki sıvı kristaller anizotropik özellikler taşımaktadır. Termotropik sıvı kristaller, kuvvetli çift kırıcı özelliğe sahiptirler bu nedenle polarize mikroskopla incelendiğinde ilginç desenler görülür. Sıcaklık arttırılmaya devam edildiğinde, sıvı kristal faz ortadan kalkarak, berrak görünümlü izotropik sıvı faza geçiş olur. Sıvı kristal fazdan sıvı faza geçiş sıcaklığına durulanma sıcaklığı (clearing point) denir. Sıvı fazda moleküllerin simetrisi, eksensel yönelimleri ve anizotropik davranışları tamamen ortadan kalmıştır. Termotropik sıvı kristal sistemlerin meydana gelmesini sağlayan kuvvetler; dipol-dipol etkileşimleri, iyon-dipol etkileşimleri ve indirgemeli dipol etkileşimleri etkin olan faktörlerdir [De Gennes and Prost, 1998]. Bileşiklerin termotropik sıvı kristal oluşturabilmesi için bazı niteliklere sahip olması gerekir.

Bunlardan en önemlileri:

- Bileşiği oluşturan moleküllerde rijit bir yapı sağlayan aromatik halkaların ve yapıya esneklik kazandıran uzun yan zincirlerin bulunması (Şekil 2.14).
- Moleküllerin merkezlerinde yüksek dipol moment, kenar bölgelerinde ise daha düşük dipol momente sahip olması. Molekülün ekseni boyunca yer alan dipoller arasındaki çekici kuvvetler hidrojen bağları ve dispersiyon kuvvetleriyle birlikte moleküllerin birbirine yakın ve paralel olarak düzenlenmesini sağlayarak, sıvı kristal yapısını oluşturması.

Termotropik sıvı kristaller genel olarak *kalamitik* ve *diskotik* olmak üzere iki ana gruba ayrılır.



Şekil 2.14. Termotropik sıvı kristal molekülünün genel yapısı.

2.2.3.1.1. Kalamitik Sıvı Kristaller

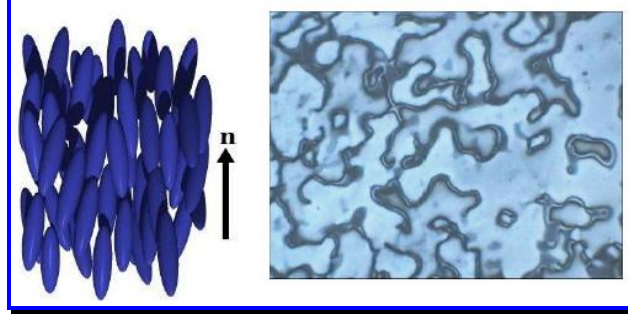
Sıvı kristal tipleri içerisinde en yaygın olanı kalamitik sıvı kristallerdir. Bunlar nematik, simektik ve kolesterik olarak üçe ayrılır. Sıvı kristal molekülleri tabakalı bir yerleşim düzeni içinde sıralanmışlarsa, *simektik sıvı kristal* olarak adlandırılırlar. Tabaka içindeki yönelimlerine göre simektik sıvı kristalleri, moleküler tabaka düzlemine dik yönelen simektik A veya paralel yönelen simektik C olarak ayırabiliriz (Şekil 2.15). Simektik mezofazlar, tamamen viskozdur. Moleküller kendi katmanları arasında hareket edebilirler fakat katmanlar arası hareket edemezler.



Şekil 2.15. Simektik sıvı kristallerde moleküllerin yönelimi ve polarize mikroskop kullanılarak çekilmiş fotoğrafları [Dierking, 2003].

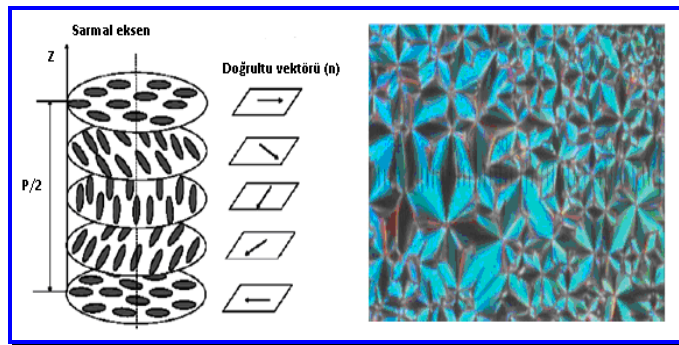
Sıvı kristal moleküller, uzun eksenleri birbirine paralel olacak şekilde dağılmalarına rağmen, tabakalara ayrılmamışlar ise bu tip sıvı kristallere *nematik sıvı kristaller* denir (Şekil 2.16). Nematik sıvı kristaller, simektik sıvı kristaller kadar düzenli değildirler, onlardan daha akıcıdır [Refioğlu, 1992] Nematik sıvı kristal moleküller, merkezi eksen etrafında dönebilmelerine ve birbirleriyle serbest rölatif hareketler yapabilmelerine rağmen, ortak bir eksen boyunca yönelmeleri anizotropi

göstermelerini sağlar. Bu anlamda teknolojik alanda görüntüleme amaçlı cihazların yapımında en çok kullanılan sıvı kristal türüdür.



Şekil 2.16. Nematik fazda moleküllerin yönelimi ve nematik sıvı kristalin polarize mikroskop altında çekilmiş fotoğrafı [Dierking, 2003].

Sıvı kristal faz, her biri nematik yapıya sahip tabakalardan oluşuyorsa bu tip sıvı kristallere *kolesterik sıvı kristaller* denir. Kolesterik sıvı kristali oluşturan nematik tabakalardaki moleküllerin yönelimleri farklıdır. Her tabakada moleküllerin uzun eksenleri bir önceki tabakaya göre yaklaşık 15° 'lik bir sapma gösterir (Şekil 2.17). Böylece moleküller heliksel bir dönüş hareketi sergilerler ve moleküllerin tabakalar arasındaki geçişleri mümkündür [Epik, 1995]. Meydana gelen heliks adımı ortamdaki sıcaklık ve basınç değişimlerine, dışarıdan etkiyen elektrik ve manyetik alanlara son derece duyarlıdır.



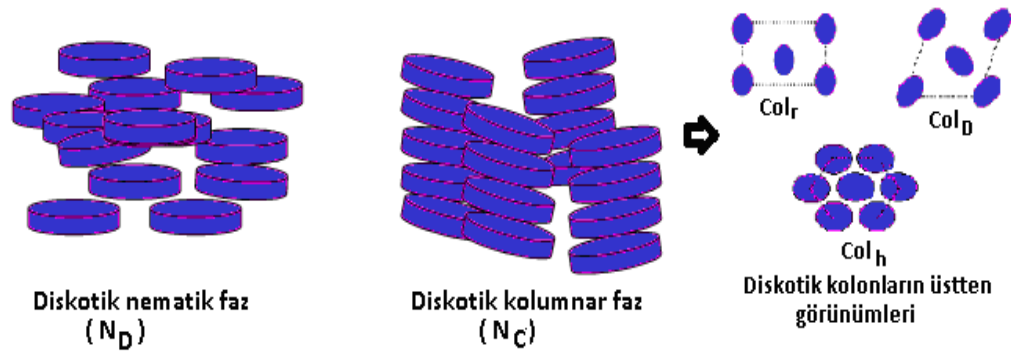
Şekil 2.17. Kolesterik sıvı kristallerde moleküllerin tabakalar içinde helikonik olarak yönelmesi ve kolesterik sıvı kristalin polarize mikroskop kullanılarak çekilmiş fotoğrafı [Dierking, 2003].

2.2.3.1.2. Diskotik Sıvı Kristaller

Diskotik sıvı kristal faz oluşturabilen bileşiklerin merkezinde disk şeklindeki benzen, trifenil ve ftalosiyanın gibi poliaromatik yapılar yer alırken yan zincirler olarak en az altı tane alkil zinciri içerirler. Diskotik sıvı kristal faz oluşturan moleküllerin genellikle bir eksenini diğer eksenlerine göre daha kısadır ve bu eksenin pozisyonuna göre anizotropi sağlanır. Sıvı kristalin kararlılığı sert çekirdeğin çapına, esnek yan zincirlerin niteliğine ve uzunluğuna bağlıdır. Diskotik sıvı kristallere ilk defa hekzaesterler üzerine yapılar çalışmalarda rastlanmıştır [Chandrasekhar et al., 1977]. Diskotik sıvı kristaller de dizilimlerine ve yönlenmelerine göre nematik diskotik (N_D) ve sütunumsu diskotik (kolumnar) (N_C) olarak iki gruba ayrılırlar [Klysubun, 2002] (Şekil 2.18).

Diskotik nematik faz, disk şeklindeki moleküllerden ve genellikle yüksek sıcaklıklarda oluşan en az düzenli mezofazdır. Kalamatik nematik fazda olduğu gibi daha az düzenli ve çok akışkandır, yönelimsel düzen içermesi, optiksel özellikleri yönünden birbirine benzerler fakat diskotik nematik fazda moleküller konumsal düzene sahip değildir ve kısa eksenler boyunca yönelirler [Donnino et al., 2003].

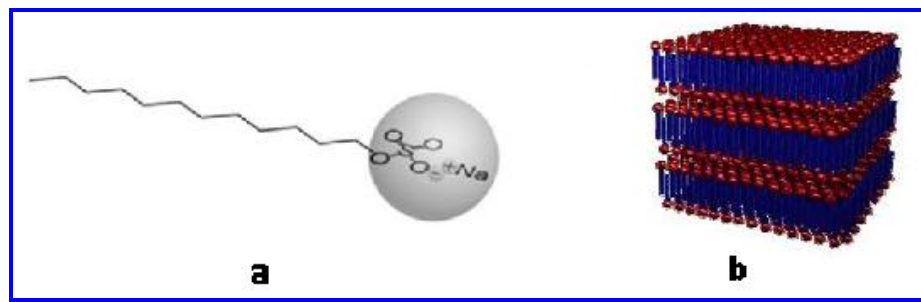
Sütunumsu diskotik sıvı kristalde disk şeklindeki moleküller üst üste kısa kolonları oluşturacak şekilde dizilmişlerdir. Kolonlar uzun çubuksu şekilde karakterize edilirler. Diskotik fazların en yaygın hali moleküllerin kolonlar halinde üst üste yığılmasıdır [Tschierske, 2002]. Moleküller, kolonların örgü sisteminde farklı simetride yerleştikleri için altıgen (hexagonal, Col_h), dikdörtgen (rectangular, Col_r), kare (tetragonal, Col_{tet}) ve eğik (oblique, Col_D) yapılar şeklinde farklı geometriler ortaya çıkar [Donnino et al., 2003].



Şekil 2.18. Diskotik sıvı kristal faz çeşitleri.

2.2.3.2. Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristaller, belli konsantrasyonlarda bir maddenin uygun çözücülerde çözünmesiyle oluşan yapılardır [Khoo, 1995]. Liyotropik sıvı kristalleri oluşturmak için yaygın şekilde sabun, deterjan ve yağlar gibi amfifilik moleküller (şekil 2.19a) ve sudan oluşan sistemler kullanılır. Sıcaklık bu tip için önemli bir parametre değildir. Canlı hücrelerde özellikle hücre zarındaki lipidler liyotropik yapıda olduğu için (Şekil 2.19b) biyolojik açıdan büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca liyotropik sıvı kristaller, yüzey aktif madde (surfactant) ve emülsiyon çalışmaları için de oldukça önemlidir.



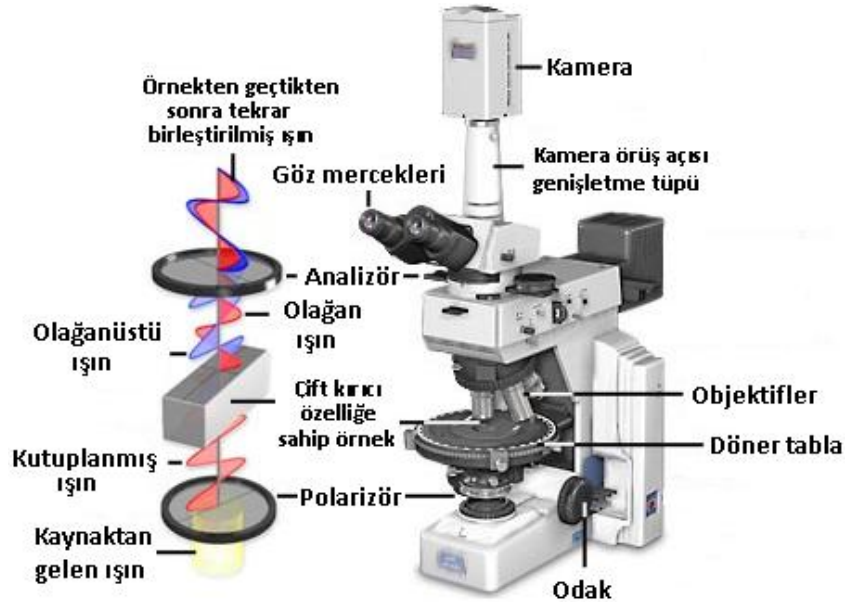
Şekil 2.19. (a) Amfifilik sabun molekülünün yapısı, (b) liyotropik sıvı kristallerin canlı organizmalardaki dizilişleri.

2.2.4. Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu

Sıvı kristal faz tipinin kesin olarak belirlenmesinde, optik polarize mikroskop, Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ve X-ışını analizi olmak üzere üç farklı yöntem kullanılır.

2.2.4.1. Optik Polarize Mikroskop

Optik polarize mikroskop, mikroskop camlarının arasına ince bir şekilde yerleştirilen mezojenik örneğin büyütülerek görünmesini sağlar. Sıvı kristal moleküller çift kırılma indisli oldukları için üzerlerine polarize ışık gönderildiğinde mikroskop ile gözlenebilir ve mikroskobun diğer tüm alanları karanlık görünür. Bu yöntemde örnek madde polarize mikroskoba bağlı ısıtma sistemiyle ısıtılır ve katı halden sıvı kristal hale, sıvı kristal halden sıvı hale geçiş olup olmadığı tespit edilir. Sıcaklık kontrolü yaklaşık olarak $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında kademe kademe artırılıp azaltılarak yapılır. Faz geçişleri varsa bu geçiş sıcaklıkları operatör tarafından kaydedilir (Şekil 2.20).

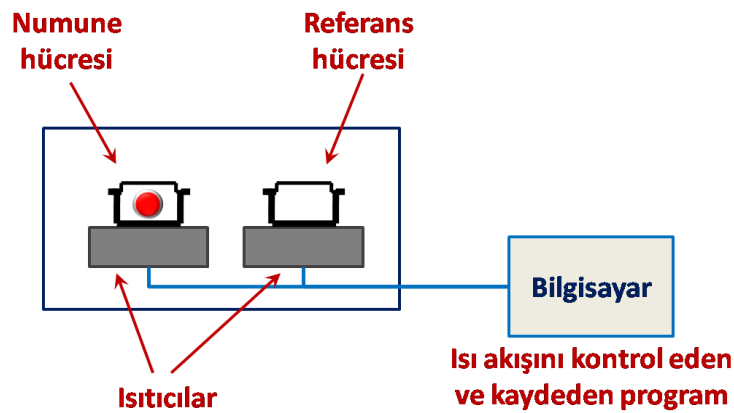


Şekil 2.20. Optik polarize mikroskop.

2.2.4.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC)

Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC), mezofaz tipinin belirlenmesinde optik polarize mikroskop ile bağlantılı kullanılır ve faz geçişinde görülen entalpi değişimiyle sıvı kristal faz ve mezofazların varlığını gösterir. DSC, biri referans (genellikle altın) diğeri ise numunenin bulunduğu iki ısıtıcıdan, bu sistemi ısı kaybı olmadan tutan bir hücreden ve ısı akışını kontrol eden bilgisayardan oluşur (Şekil 2.21).

DSC testine tabi tutulan numune faz değiştirme gibi fiziksel bir dönüşüme gidiyorsa referansla aynı sıcaklıkta tutabilmek için numuneden daha az veya daha çok ısı akışı olacaktır. Daha az veya daha çok ısı akışı işlemin endotermik (numunenin ısı alması) veya ekzotermik (numunenin ısı vermesi) olmasına göre değişir. Örneğin katı bir numune eriyip sıvı hale geçiyorsa referansla aynı oranda sıcaklık artışına sahip olması için numune ısıtılmalı ve numuneden daha fazla ısı akışı gerçekleştirilmelidir. Belirli sıcaklıkta tutmak için gerekli olan bu enerji bir pik olarak cihazla ölçülür ve kaydedilir. DSC deneylerinden ısı akışının zamana veya sıcaklığa göre çizilen eğrisi elde edilir. Katıdan sıvıya geçiş şiddetli bir faz geçişidir. Bu olay yüksek enerjiyle sağlanmaktadır ve entalpi değişimi çok yüksektir. Sıvı kristal-sıvı kristal ve sıvı kristal-izotropik sıvı geçişleri ise çok küçük entalpi değişimleriyle karakterize edilir [Collings and Hird, 1997].



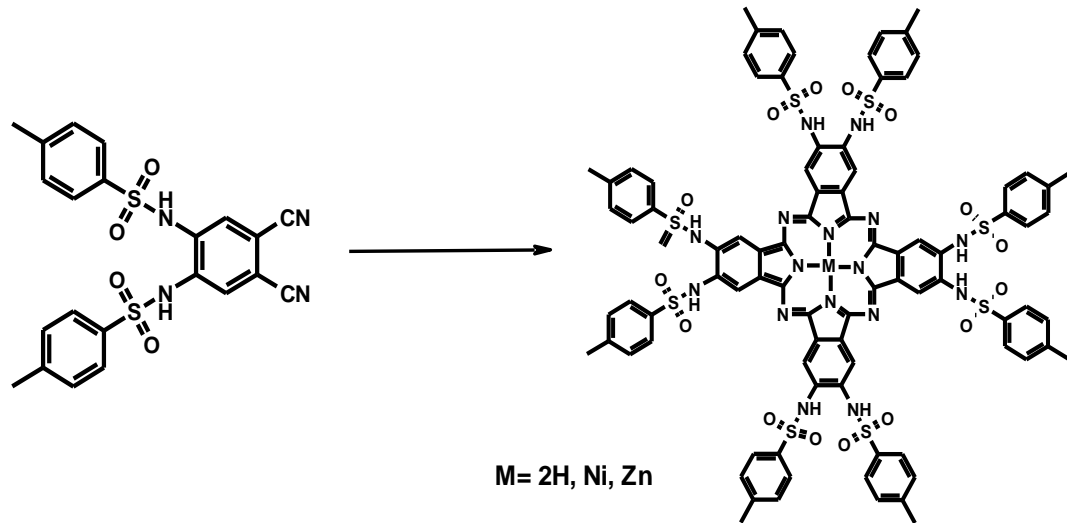
Şekil 2.21. DSC cihazı.

2.2.4.3. X-Işını Kırınımı

Mezofazların tanımlanması ve sınıflandırılması için en son teknik X-ışını kırınımı analizidir. X-ışını Kırınım yöntemi, her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibidir ve moleküllerin pozisyonları bu şekilde tespit edilebilir.

2.3. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri

2005 yılında Fatma Yüksel'in doktora çalışması kapsamında Metalsiz, Ni (II) ve Zn(II) okta-tosilamido sübtitüe ftalosiyeninler sentezlenmiş (Şekil 2.23) ve farklı çözücü ve pH değerlerinde UV-Vis. ve NMR spektrumdaki değişimler incelenmiştir.



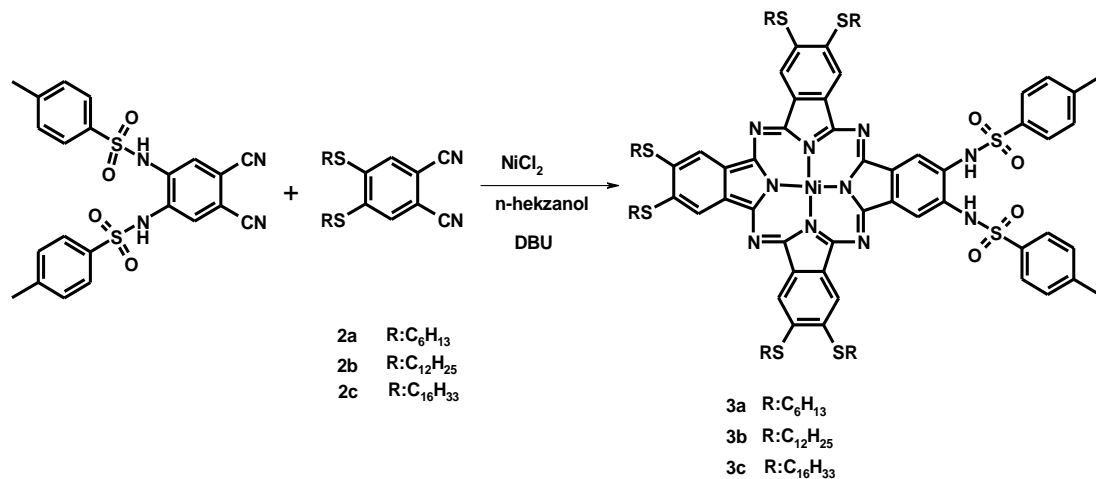
Şekil 2.22. Metalsiz, Ni(II) ve Zn(II) okta(tosilamido) sübtitüe ftalosiyeninlerin sentezi [Yüksel, 2005].

Yapılan incelemeler sonunda spektrumlarda görülen değişimlerin, bu bileşiklerin yapılarında bulunan asidik NHTs protonundan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Asidik NHTs protonunu kloroform içerisinde molekül içi H-bağı yapmakta ve sekiz NHTs grubunun kimyasal çevreleri farklı olan dörtlü iki gruba

ayrılmaktadır. Bu sebeple bu bileşiklerin $CDCl_3$ içinde alınan NMR spektrumlarında bütün hidrojen ve karbon iki farklı alanda sinyal vermektedir. Ancak THF ve DMSO gibi H-bağı yapmaya müsait çözücüler içinde molekül içi H-bağı oluşmadığı için bütün hidrojen ve karbon atomları beklendiği gibi tek sinyal vermektedir. Yine asidik NHTs protonunun H-bağı yapabilme kabiliyeti ve bir baz muamele edildiğinde deprotone olabilmesi bu bileşiklerin farklı çözücüler içinde Q absorpsiyon bantlarının kaymasına (solvatokromizm) aynı zamanda bazik ortamda 450-550 nm'de yeni bir bant oluşmasına neden olmaktadır [Yüksel, 2005].

2009 yılında sentezlenen tosilamido metalli ve metalsiz asimetrik ftalosiyanın bileşiklerinin (Şekil 2.23), farklı çözücüler ve iki farklı matriks ile hazırlanan filmlerde asit ve baz etkileşimleri floresans spektrumları üzerinden incelenerek birbirleriyle kıyaslanmıştır [Topal et al., 2009]. Bu çalışma sonucunda her iki maddenin de film fazında pH: 2.0–8.0 aralığında optik pH sensörü olarak kullanılabileceği görülmüştür.

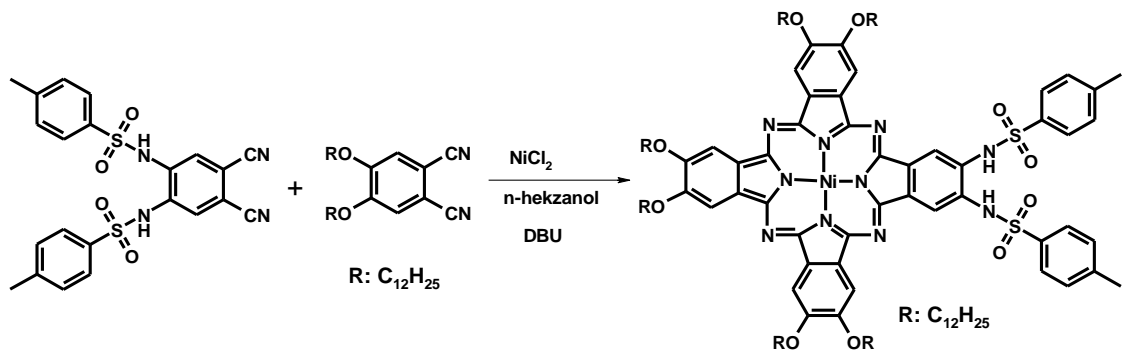
Başka bir çalışmada sentezlenen Zn(II) okta-tosilamido süstitüe ftalosiyanın bileşiğinin pentaklorofenol duyarlılığı incelendiğinde, çalışılan 0.1-20 $\mu\text{g/l}$ konsantrasyon aralığında, bileşiğin minimum 0.7 $\mu\text{g/l}$ pentaklorofenol konsantrasyonunu algılayabildiği görülmüştür. Ayrıca moleküle pentaklorofenol bileşiğinin bağlanması, absorpsiyon spektrumunda Q bandının önemli ölçüde düşük dalga boyuna (maviye) kaymasına sebep olmuştur [Basova et al., 2010].



Şekil 2.23. 2,3-Bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24-hekza(alkiltiya) ftalosiyanimato Nikel(II) sentezi [Yüksel et al. 2007].

2007 yılında 1,2-di(alkiltiya)- 4,5-disiyanobenzen ve 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-o-fenilendiamin, susuz metal tuzu, çözücü ve güçlü baz varlığında reaksiyona sokularak asimetrik sübstitüe ftalosiyanın elde edilmiştir (Şekil 2.24). Bu yeni bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, NMR, kütle spektroskopisi ve elemental analiz ile aydınlatılmıştır. Bu yeni ftalosiyanimlerin sıvı kristal özellikleri polarize mikroskop ve DSC ile incelenmiştir. [Yüksel et al., 2007]. Bu çalışma sonucunda asimetrik ftalosiyanimin bileşiklerinin simetrik türevlerine kıyasla, katıdan sıvı kristale geçiş sıcaklıklarının daha yüksek, sıvı kristalden sıvıya geçiş sıcaklıklarının ise daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Gülçin Ekineker yüksek lisans tez çalışmasında N,N'-ditosil-o-fenilendiamin ve 4,5-bisdodesiloksiftalonitrilin susuz metal tuzu, çözücü ve güçlü baz varlığında reaksiyonu sonucunda asimetrik sübstitüe ftalosiyanimin elde etmiştir (Şekil 2.26) [Ekineker, 2010].



Şekil 2.24. 2,3-Bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24-hekza(dodesiloksi) ftalosiyanimato Nikel(II) bileşiğinin sentezi [Ekineker, 2010].

3. ÇALIŞMANIN AMACI ve KAPSAMI

Ftalosiyenin halkasının 18 π -elektron sistemine sahip olması ve etkili bir şekilde elektron delokalizasyonu sağlayabilmesi teknolojik uygulamalar için ilgi uyandırır. Ftalosiyenin molekülünün uygulama alanında en iyi verimle çalışabilmesi uygun merkez metal atomunun ve süstitüe gruplarının seçilmesine bağlıdır. Örneğin ftalosiyenin bileşiklerinin uygulanabilirliği için çözünürlük çok önemli bir etkidir. Süstitüe olmamış ftalosiyenin bileşikleri organik çözücüler içinde çözünmezken çeşitli süstitüentlerle molekülün çevrelenmesi ile bileşiğin çözünürlüğü artırılabilir ve agregasyon problemi çözülebilir.

Ftalosiyenin molekülü tasarlanırken süstitüe grupların uygulama alanında istenilen özelliğe göre seçilmesi önemlidir. Örneğin fotodinamik terapide fotosensitizer olarak kullanılmaya yönelik bir molekül sentezlenmek istendiğinde, ftalosiyenin molekülünün elektron verici gruplarla süstitüe edilmesi halkanın sahip olduğu elektron delokalizasyonu artırılarak ftalosiyeninlerin daha yüksek dalga boylarındaki ışığı absorplamaları sağlanabilir. Böylece etkili fotosensitizer moleküller sentezlenebilir. Sıvı kristal özellik gösterebilecek bir ftalosiyenin molekülü sentezlenmek istendiğinde ise molekül uzun karbon zincirleriyle süstitüe edilerek faz geçiş sıcaklıkları düşürülebilir.

Süstitüe gruplarının ftalosiyenin molekülünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde etkin olarak araştırılması bu bileşiklerin kullanım alanlarının belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır.

Bu tez çalışmasında yalnızca alkoksi grupları içeren asimetric ftalosiyenin bileşiği (7) ile alkoksi gruplarına ek olarak tosilamido süstitüe grubu içeren asimetric ftalosiyenin bileşiği (8) sentezlenerek yapıları IR, Kütle, NMR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Yeni ftalosiyenin bileşiklerinin, fotofiziksel ve sıvı kristal özellikleri incelenmiştir. İki bileşiğin özellikleri kıyaslanarak NHTs grubunun bu özellikler üzerindeki etkileri tartışılmıştır.

4. KULLANILAN MADDE ve CİHAZLAR

Tablo 4.1. Tez çalışması sırasında bileşiklerin sentez, saflaştırma ve yapılarının aydınlatılması aşamalarında kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
1,2-diaminobenzen	Merck	814538	Sentez için
p-toluensülfonil klorür	Merck	808326	Saf
Brom	Aldrich	207888	Saf
Sodyum Asetat (Susuz)	Merck	106268	Saf
1,8-diazabisiklo [5,4,0] undec-7-ene (DBU)	Fluka	33481	Saf
Bakır (I) Siyanür	Merck	841811	Saf
Zn(OAc) ₂	Fluka	1.08800	Ekstra saf
%26'lık Amonyum Hidroksit	JT BAKER	5378	Saf
Asetik Asit	Riedel-de Haen	27225	Saf
Hidroklorik Asit	Merck	1.00317	Saf
Fosfor pentaoksit	Merck	8.22321	Sentez için
Na ₂ SO ₄	Riedel-de Haen	13464	Susuz, saf
Silikajel 60	Merck	7713	Kolon için, 0.063-0.200 mm
n-hekzanol	Merck	8.04393	Sentez için
Etanol	Teknik		
Aseton	Teknik		
Diklorometan	Teknik		
Dimetil formamit	SİGMA	15440	Saf
H ₂ SO ₄	JT BAKER	5374	%95-97
Piridin	Riedel-de Haen	16037	Saf
Na ₂ CO ₃	Fluka		Saf
1-bromododekan	Fluka	16970	Sentez için
n-Pentanol	Merck	8.04393	Sentez için
K ₂ CO ₃	JT BAKER	0204	Susuz
Ftalonitril	Merck	800593	Sentez için
Sodyumtiyosülfat	Riedel-de Haen	13479	Saf
Sodyumhidrojen karbonat	Merck	1.06329	Saf
Aktif kömür	Strem Chemicals	78-1610	Saf
Bio-beats	Bio-Rad	152-2151	Kolon için
1-methyl-2-pyrolidone (NMP)	Merck	8.06072	Saf
katekol	Merck	822261	Saf

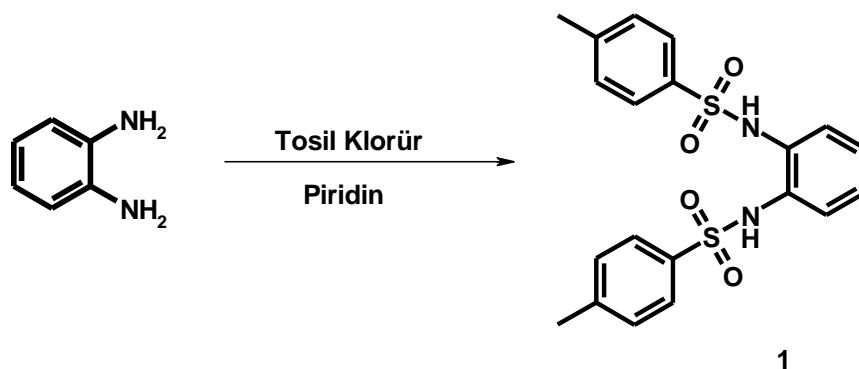
Tablo 4.2. Tez çalışmaları sırasında bileşiklerin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması aşamalarında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
FT-Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü
FT-Infrared Spektrofotometresi	Perkin Emler Spectrum 100	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kütle Spektrometresi	Bruker MicrOTOF ESI-TOF	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü
Mikrodalga Hızlı Sentez Sistemi	Milestone Start S model 220V/50Hz.	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
TGA	Mettler Toledo Star ^e Thermal Analysis System/TGA	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
DSC	Mettler Toledo Star ^e Thermal Analysis System/DSC 822 ^e	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Polarize Mikroskop	Leitz Wetzler Orthoplan-pol Isıtma Ünitesi: Linkam TMS 93 Soğutma Ünitesi: Linkam LNP	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Başlangıç Maddeleri (1-6) ve Ftalosiyanın Bileşiklerinin (7, 8) Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması

5.1.1. N,N'-Ditosil-o-fenilendiamin (1) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması

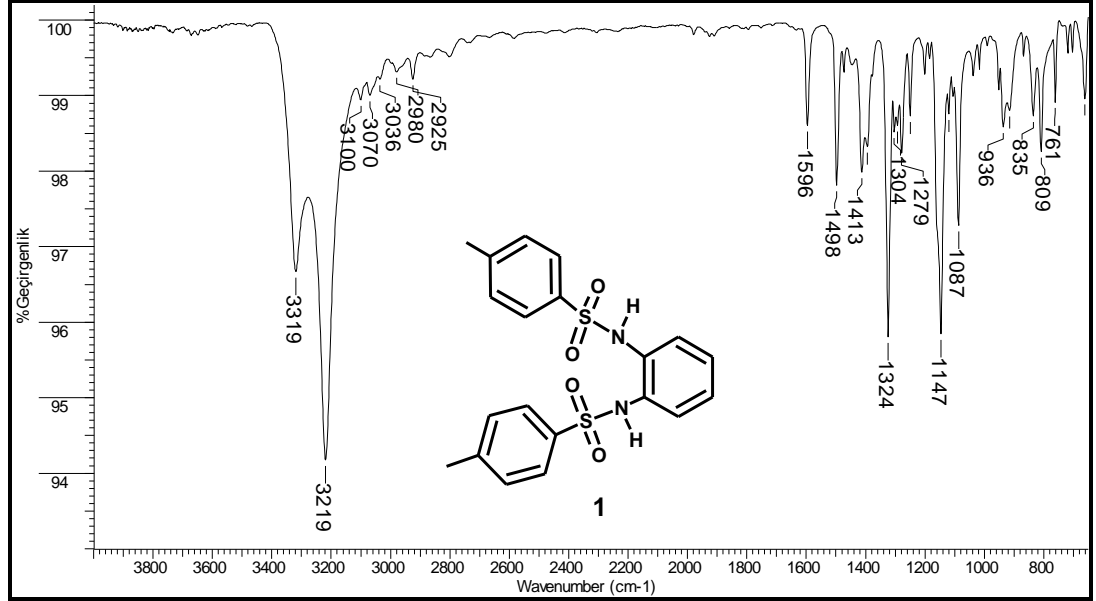


Şekil 5.1. N,N'-Ditosil-o-fenilendiamin (1) sentezi.

1 numaralı bileşik literatüre göre [Yüksel et al. 2005] sentezlenmiştir. 20 g (0.185 mol) o-fenilendiamin 50 ml piridin içinde çözüldü ve buz banyosunda soğutuldu. 110 ml piridin içinde çözünen 78 g (0.409 mol) tosilklorür o-fenilendiamin çözeltisine iç sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra 1,5 saat buz banyosunda manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı 500 g buzun üzerine yavaşça ve karıştırılarak döküldü. Buzlar eriyince karıştırma işlemine son verildi ve reaksiyon karışımı filtreden süzüldü. Elde edilen katı madde 500 ml soğuk suyla yıkandı. Kırmızı renkli katı ürün 400 ml sıcak etanol içinde çözüldü, aktif kömür ile kaynatılıp mavi bantlı süzgeç kâğıdından süzüldü ve soğutulularak kristallendirildi. %85 verimle beyaz kristal ürün elde edildi. Temiz olarak elde edilen ürün erime noktası tayini literatür [Yüksel et al. 2005] ile uyumludur. FT-IR spektrumlarında elde edilen veriler de **1** bileşiğin yapısıyla uyumludur.

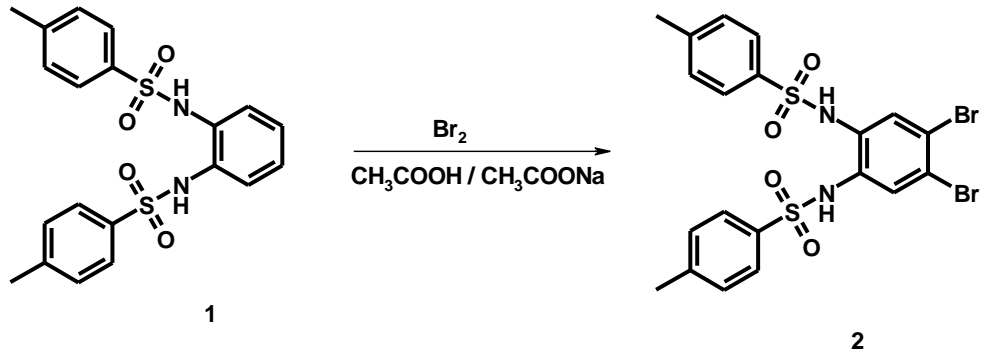
Erime Noktası: 205-207 °C

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3319 ve 3219 (NH simetrik gerilmesi), 3100, 3070, 3036 (aromatik CH gerilmesi), 2980, 2925 (alifatik CH gerilmesi), 1596 (NH eğilmesi), 1324 (SO_2 asimetrik gerilmesi), 1147 (SO_2 simetrik gerilmesi) (Spektrum 5.1).



Spektrum 5.1. 1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

5.1.2. 4, 5-Dibromo-N,N'-ditosil-o-fenilendiamin (2) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması

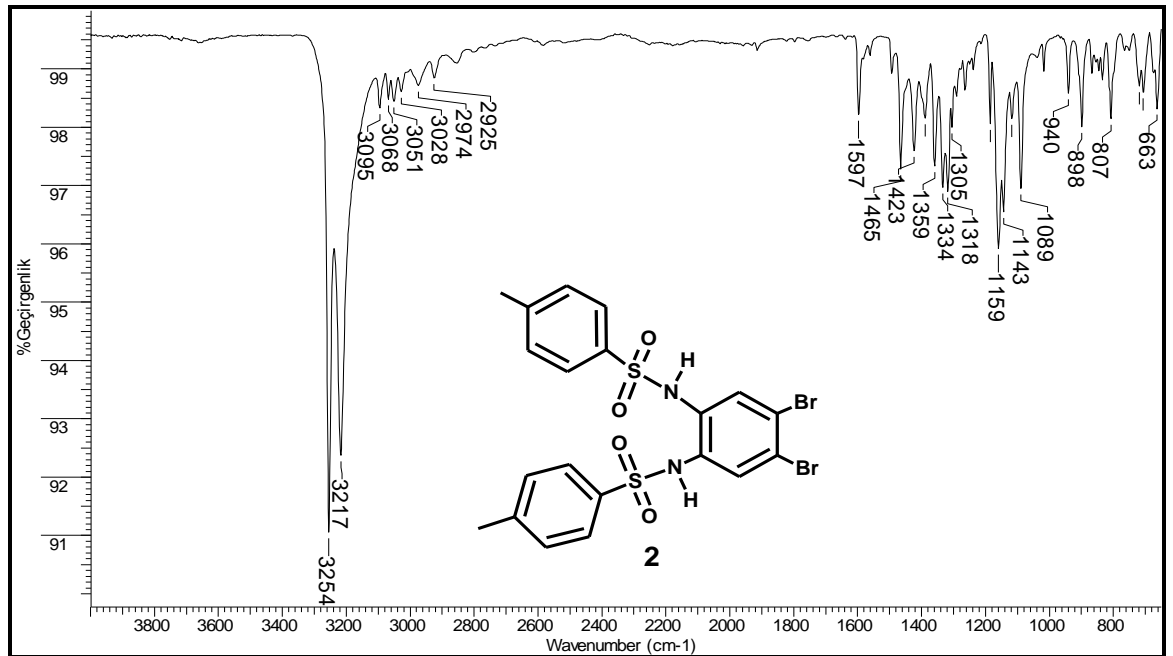


Şekil 5.2. 4,5-Dibromo-N,N'-ditosil-o-fenilendiamin (2) sentezi.

2 numaralı bileşik literatüre [Yüksel et al. 2005] göre sentezlenmiştir. 250 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balona 25g (0.06 mol) N,N'-ditosil-o-fenilendiamin (**1**), 10 g (0.12 mol) susuz sodyum asetat ve 100 ml asetik asit alındı. Hazırlanan bu süspansiyon buz banyosunda soğutuldu ve üzerine 6.7 ml (0.12 mol) brom damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra balona geri soğutucu takıldı ve 100°C'de 3 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine 250 ml saf su eklendi ve 10 dakika kadar karıştırıldıktan sonra ürün filtreden süzüldü. 200 ml su ile yıkandı ve vakumda kurutulduktan sonra asetik asit içinde kristallendirildi. %81 verimle beyaz kristal ürün elde edildi. Yapılan erime noktası tayini literatür [Yüksel et al. 2005] ile uyumludur. FT-IR spektrumlarında elde edilen veriler de **2** bileşiğin yapısıyla uyumludur.

Erime Noktası: 221-223 °C

FT-IR Spektrumu: ν (cm⁻¹), 3254, 3217 (NH simetrik gerilmesi), 3095, 3068 (aromatik CH gerilmesi), 2974, 2925 (alifatik CH gerilmesi), 1597 (NH eğilmesi), 1334 (SO₂ asimetrik gerilmesi) ve 1159 (SO₂ simetrik gerilmesi) (Spektrum 5.2).



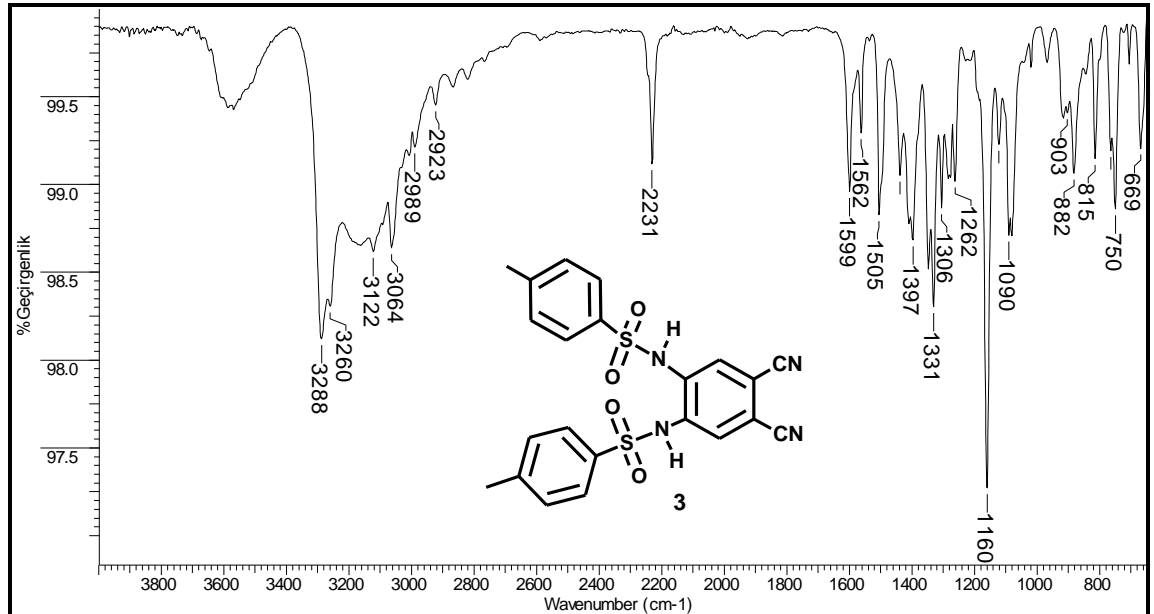
Spektrum 5.2. **2** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3288, 3260 (NH simetrik gerilmesi), 3122, 3064 (aromatik CH gerilmesi), 2989, 2923 (alifatik CH gerilmesi), 2231 (CN gerilmesi), 1599 (NH eğilmesi), 1331 (SO_2 asimetrik gerilmesi), 1160 (SO_2 simetrik eğilmesi) (Spektrum 5.3).

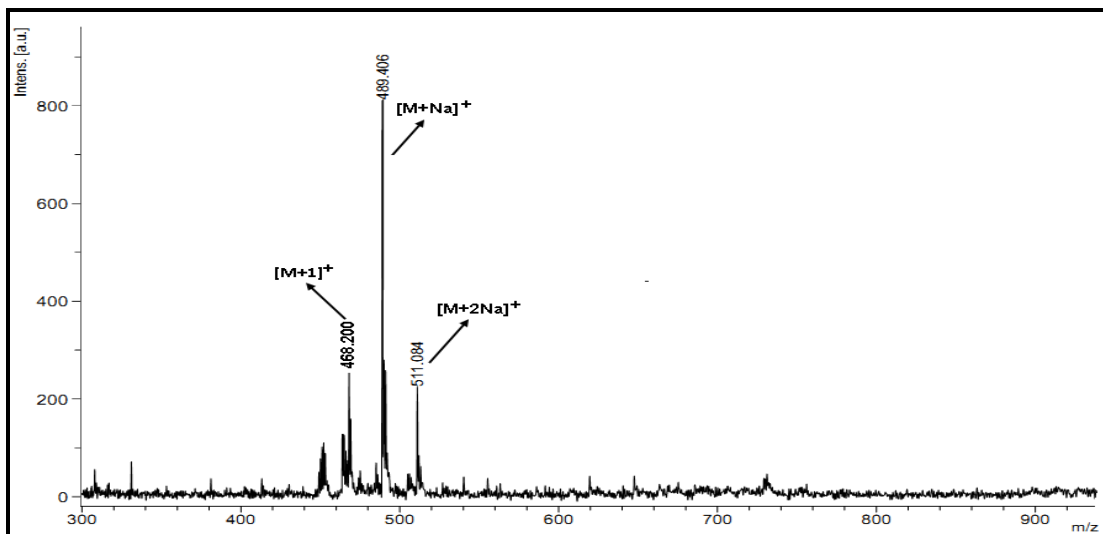
Kütle Spektrumu: (ESI) m/z (%), 511 $[\text{M}+2\text{Na}]^+$, 489 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 468 $[\text{M}+1]^+$, (Spektrum 5.4)

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: (500MHz, δ (ppm), CDCl_3), 2.45 (s, 6H, J: 3.0 Hz, CH_3), 7.32 (d, 4H, J: 2.0 Hz $\text{CH}_{\text{ar}}(\text{tosil})$), 7.36 (s, 2H, J: 1.0 Hz, CH_{ar}), 7.68 (d, 4H, J: 2.0 Hz, $\text{CH}_{\text{ar}}(\text{tosil})$), 7.79 (s, 2H, J: 1.0 Hz, NH) (Spektrum 5.5) 7.79 ppm' de görülen pik D_2O eklendikten sonra yapılan $^1\text{H-NMR}$ analizde kaybolmuştur. Bu durum 7.79 ppm'deki pikin NH protonuna ait olduğunu doğrulamaktadır (Spektrum 5.6).

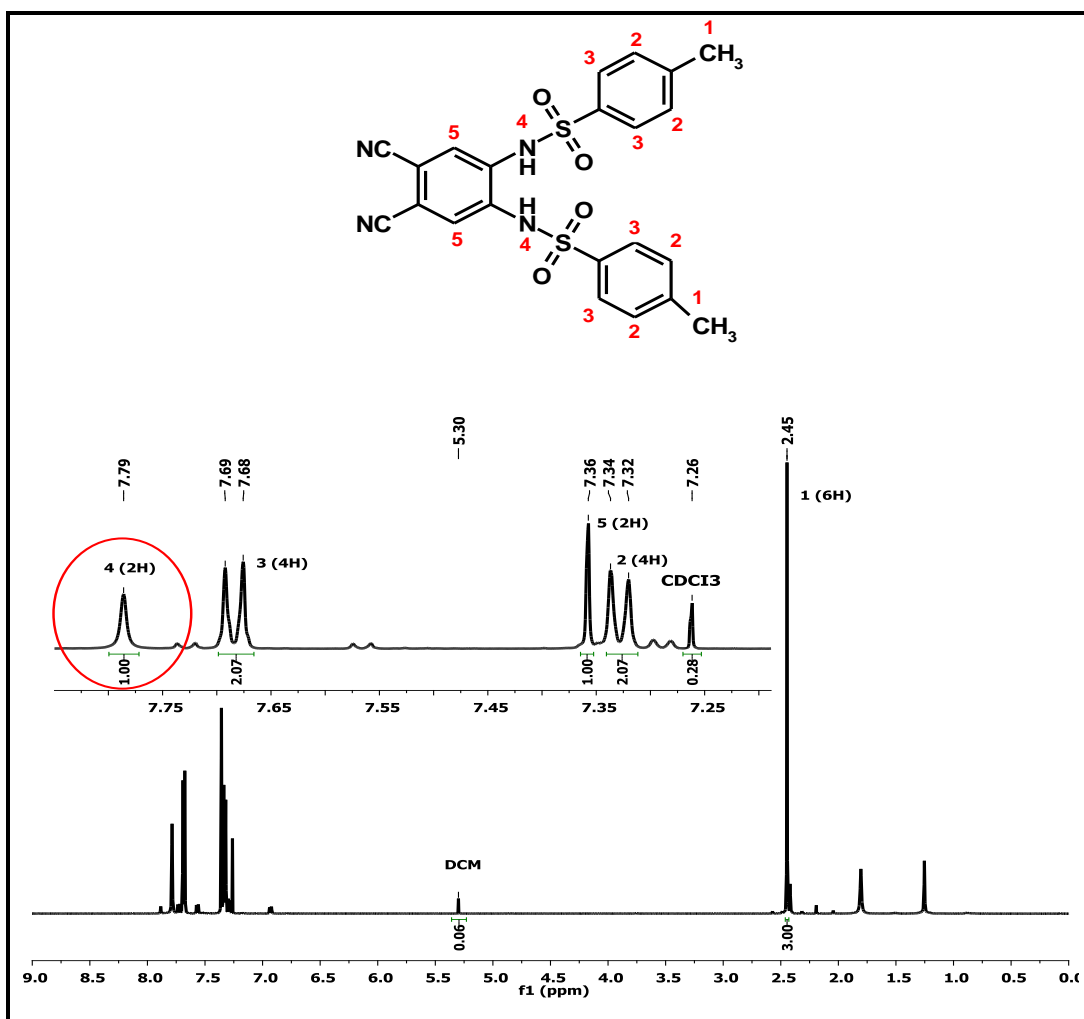
$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu: (125 MHz δ (ppm), CDCl_3), 21.70 (CH_3), 112.87 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{CN}$), 114.38 ($-\text{CN}$), 127.52 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 127.68 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{tosil}}$), 130.31 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{tosil}}$), 134.12 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{NH}$), 134,21 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{SO}_2$), 145,80 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_3$) (Spektrum 5.7)



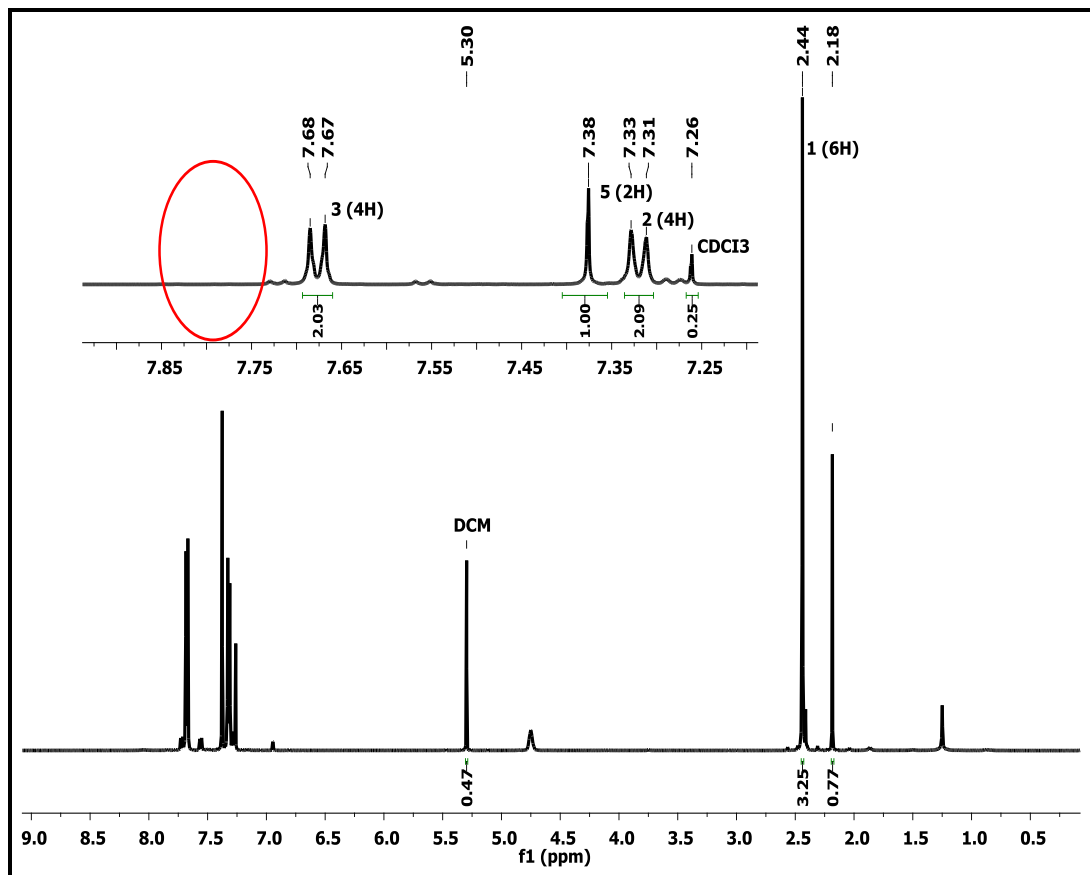
Spektrum 5.3. 3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



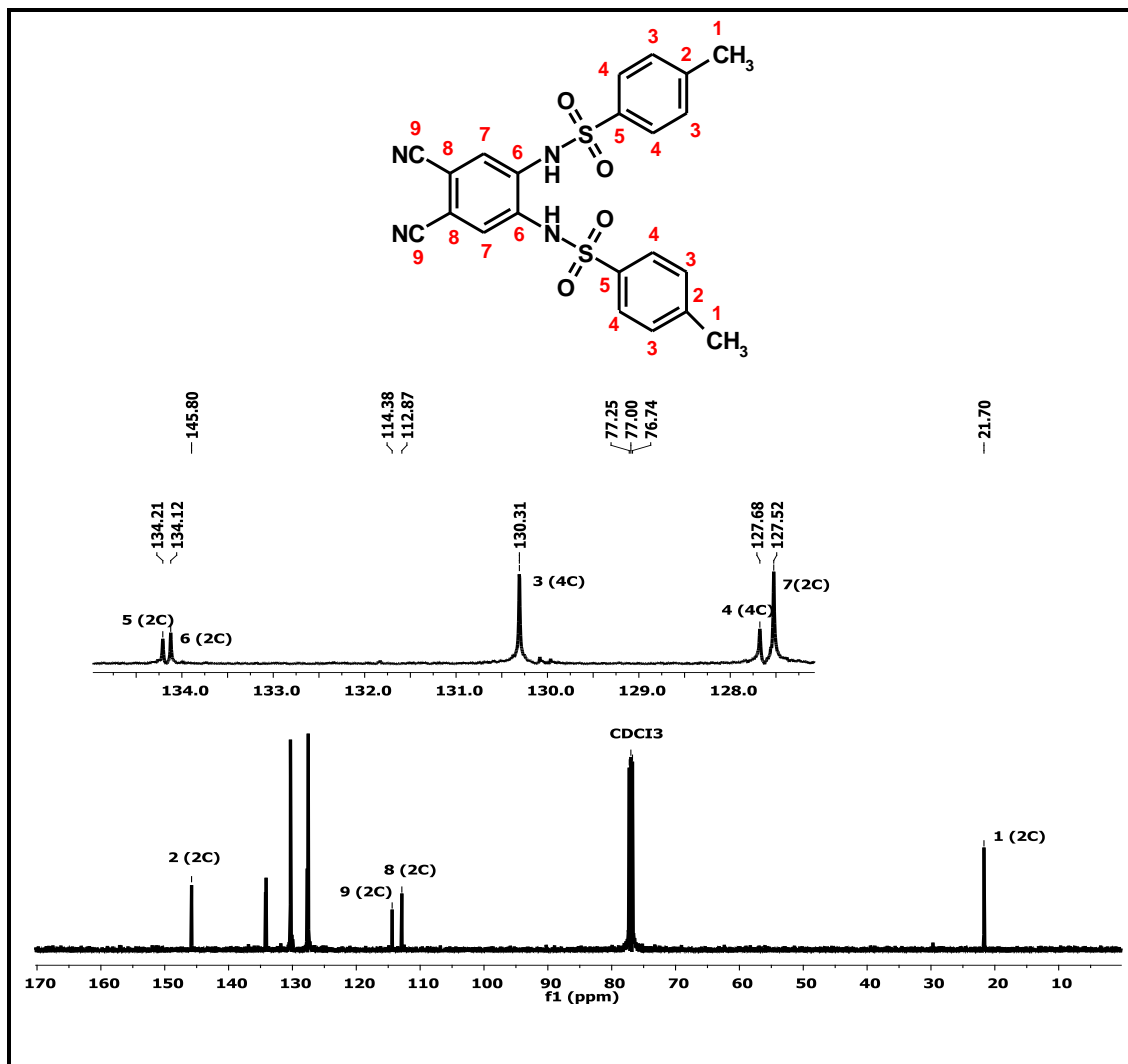
Spektrum 5.4. 3 Bileşğinin kütle spektrumu.



Spektrum 5.5. 3 Bileşğinin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

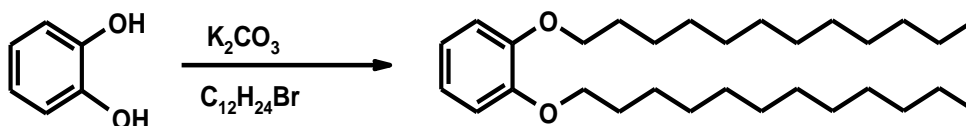


Spektrum 5.6. 3 Bileşiminin CDCl₃ içinde ve D₂O eklendikten sonra alınan ¹H-NMR spektrumu.



Spektrum 5.7. 3 Bileşiminin CDCl_3 içinde alınan ^{13}C - NMR spektrumu.

5.1.4. 1,2-Bis(dodesiloksi)-benzen (4) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması



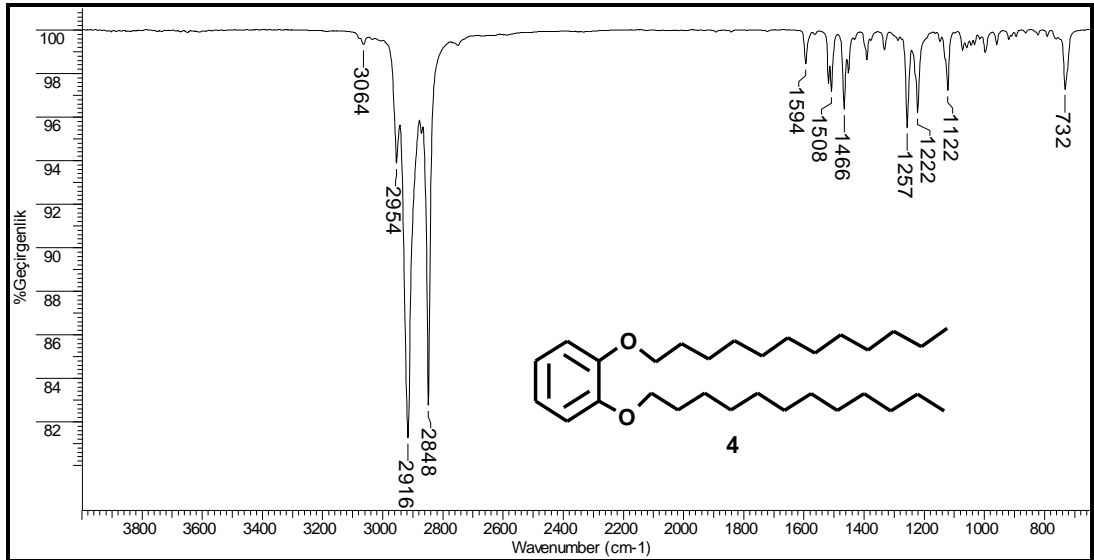
4

Şekil 5.4. 1,2-Bis(dodesiloksi)-benzen (4) sentezi.

4 numaralı bileşik literatüre [Ohta et al., 1988] göre sentezlenmiştir. 250 ml'lik reaksiyon balonuna 9 g (82 mmol) katekol alındı ve üzerine 90 ml taze damıtılmış DMF eklendi. Argon atmosferinde tam çözünme sağlandıktan sonra 45 g (0.32 mol) K_2CO_3 kısım kısım ilave edildi. Daha sonra 38,5 ml (39.9 g, 160 mmol) 1-Bromododekan ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. 5:3 Hekzan: CH_2Cl_2 yürütücü sisteminde ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi ve 3 gün sonra reaksiyon tamamlandığı gözlemlendi. Reaksiyon karışımı buzlu su üzerine döküldü ve oluşan beyaz çökelek süzüldü. Elde edilen ürün etil alkolden kristallendirildi. Verim: %76 olan beyaz kristal ürün elde edildi. Yapılan erime noktası tayini literatür [Ohta et al., 1988] ile uyumludur. FT-IR, Kütle (EI) spektrumlarında elde edilen veriler **4** bileşiğin yapısıyla uyumludur.

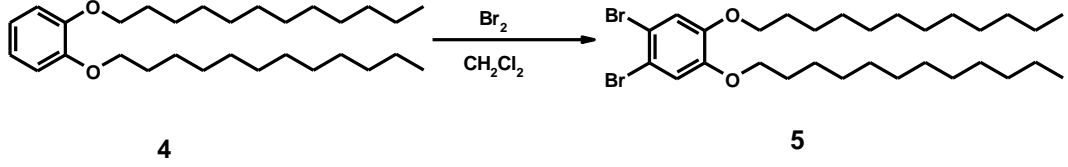
Erime Noktası: 48-49 °C

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3064 (aromatik CH gerilmesi), 2916, 2848 (alifatik CH gerilmesi), 1594 (C=C gerilmesi), 1257 (C_{ar} -O-C gerilmesi), 1122 (C-O-C gerilmesi) (Spektrum 5.8).



Spektrum 5.8. **4** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

5.1.5. 1,2-Bis(dodesiloksi)-4,5-dibromobenzen (5) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması

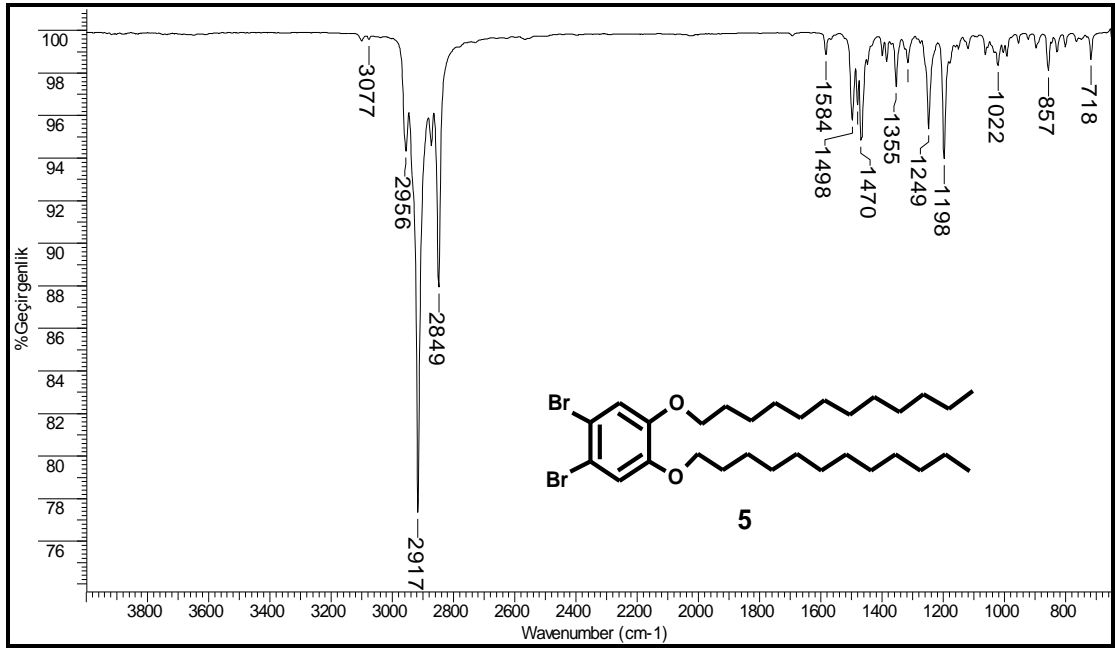


Şekil 5.5. 1,2-Bis(dodesiloksi)-4,5-dibromobenzen (5) sentezi.

5 numaralı bileşik literatüre [Ohta et al., 1988] göre sentezlenmiştir. 1000 ml'lik reaksiyon balonuna 25 g (0.056 mol) 1,2-bis(dodesiloksi)-benzen (4) alındı ve 500 ml CH_2Cl_2 'de çözüldü. Bu karışım tuz-buz banyosunda $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu ve üzerine 100 ml'de çözülmüş 6 ml Br_2 (18g, 0.112 mol) sıcaklık $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde damlatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 20 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon rengi beyazlaşınca kadar sodyum tiyosülfat çözeltisi eklenerek brom fazlası nötrleştirildi. Organik faz önce su ile daha sonra da derişik NaHCO_3 çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen sarı yağimsı madde asetondan kristallendirildi. Verim: %87 olan madde elde edildi. Yapılan erime noktası tayini literatür [Ohta et al., 1988] ile uyumludur. FT-IR, Kütle (EI) spektrumlarında elde edilen veriler 5 bileşiğin yapısıyla uyumludur.

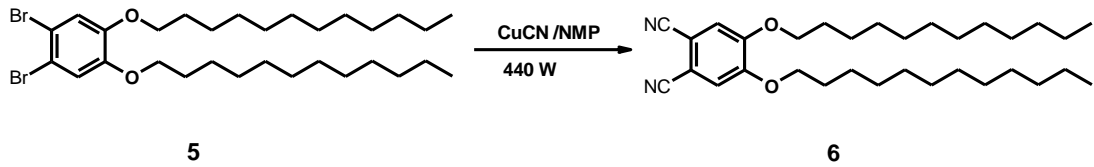
Erime Noktası: $65\text{ }^\circ\text{C}$

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3077 (aromatik CH gerilmesi), 2917, 2849 (alifatik CH gerilmesi), 1584 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi), 1249 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi), 1198 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması düşünülen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.9).



Spektrum 5.9. 5 Bileşiminin FT-IR spektrumu.

5.1.6. 4,5-Bisdodesiloksiftalonitril (6) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması



Şekil 5.6. 4,5-Bisdodesiloksiftalonitril (6) sentezi.

6 numaralı bileşik literatüre [Ohta et al. 1988] göre sentezlenmiştir. 500 ml'lik bir reaksiyon balonuna 27 g (0.0446 mol) 1,2-bis(dodesiloksi)-4,5-dibromobenzen (5) bileşiği ve 24.6 g (0.267 mol) CuCN ile 170 ml NMP eklendi ve mikrodalga fırın içindeki geri soğutucu sistemine takıldı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 200 °C'de 500 W mikrodalga ışınına maruz bırakıldı. CH₂Cl₂ çözücüsünün yürütücü olarak kullanıldığı ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi ve 40 dk sonra başlangıç maddesi kalmadığı gözlemlendi. Reaksiyon karışımı %25'lik 350 ml amonyak çözeltisi içine döküldü ve 1 gün boyunca içinden hava geçirildi. Daha sonra

süzüldü ve bol su ile nötralleşinceye kadar yıkandı. Çökelek CH_2Cl_2 içinde çözündü ve çözünmeyen kirlilikler süzülerek ayrıldı. Elde edilen ürünü saflaştırmak için silika ile doldurulmuş kolon ile saflaştırıldı (Yürütücü: CH_2Cl_2) Verim: %55 beyaz kristal ürün elde edildi. Yapılan erime noktası tayini literatür [Ohta et al. 1988] ile uyumludur. FT-IR, Kütle (ESI), ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrumlarında elde edilen veriler **6** bileşiğin yapısıyla uyumludur.

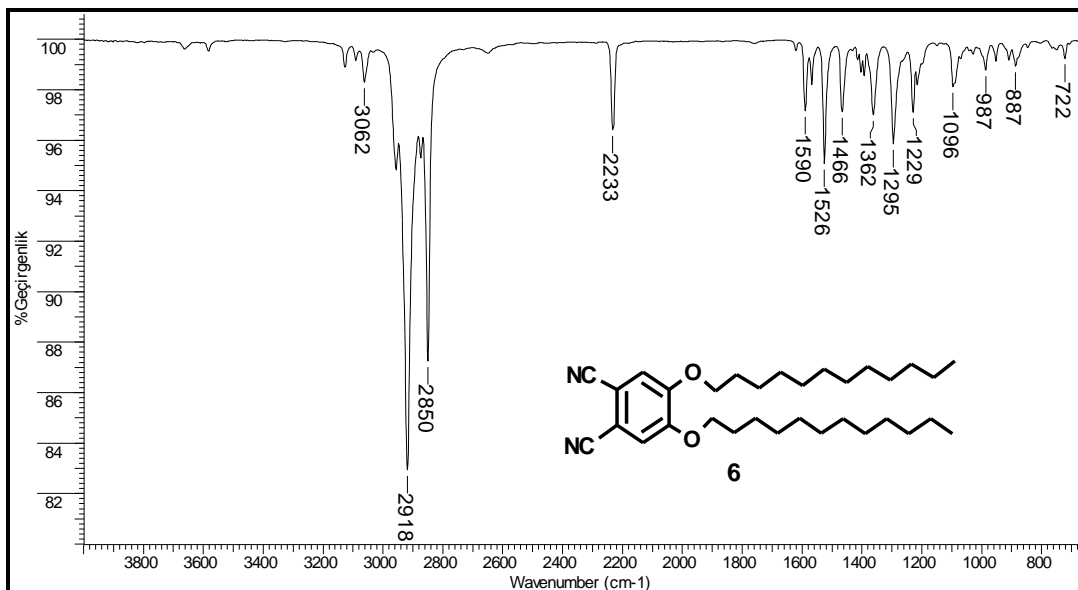
Erime Noktası: 104-106 °C

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3062 (aromatik CH gerilmesi), 2919, 2850 (alifatik CH gerilmesi), 2233 (CN gerilmesi), 1590 (C=C gerilmesi), 1295 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}$ gerilmesi), 1096 (C-O-C gerilmesi) (Spektrum 5.10).

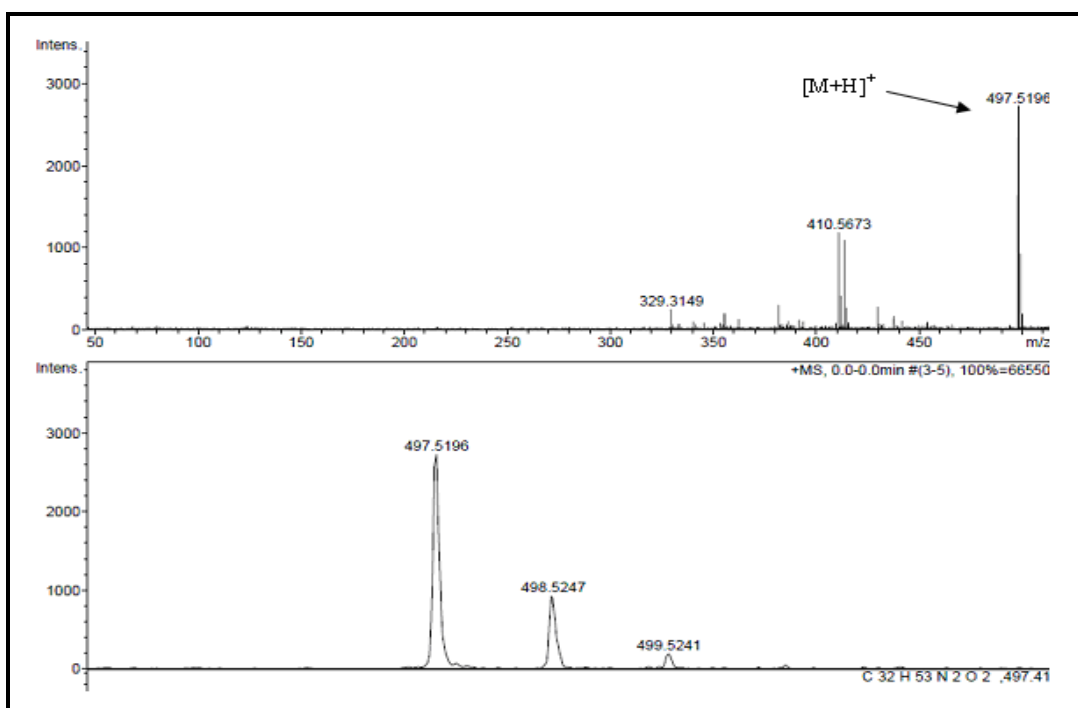
Kütle Spektrumu: (ESI) m/z (%), 497 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (Spektrum 5.11).

^1H -NMR Spektrumu: (500 MHz δ (ppm), CDCl_3), 0.87 (t, 6H, J:1 Hz, CH_3), 1.26-1.88 (m, 40H, J: 7.6 Hz, CH_2), 4.03 (t, 4H, J:0.7 Hz, O- CH_2), 7.11 (s, 2H, J:0.33 Hz, CH_{ar}) (Spektrum 5.12)

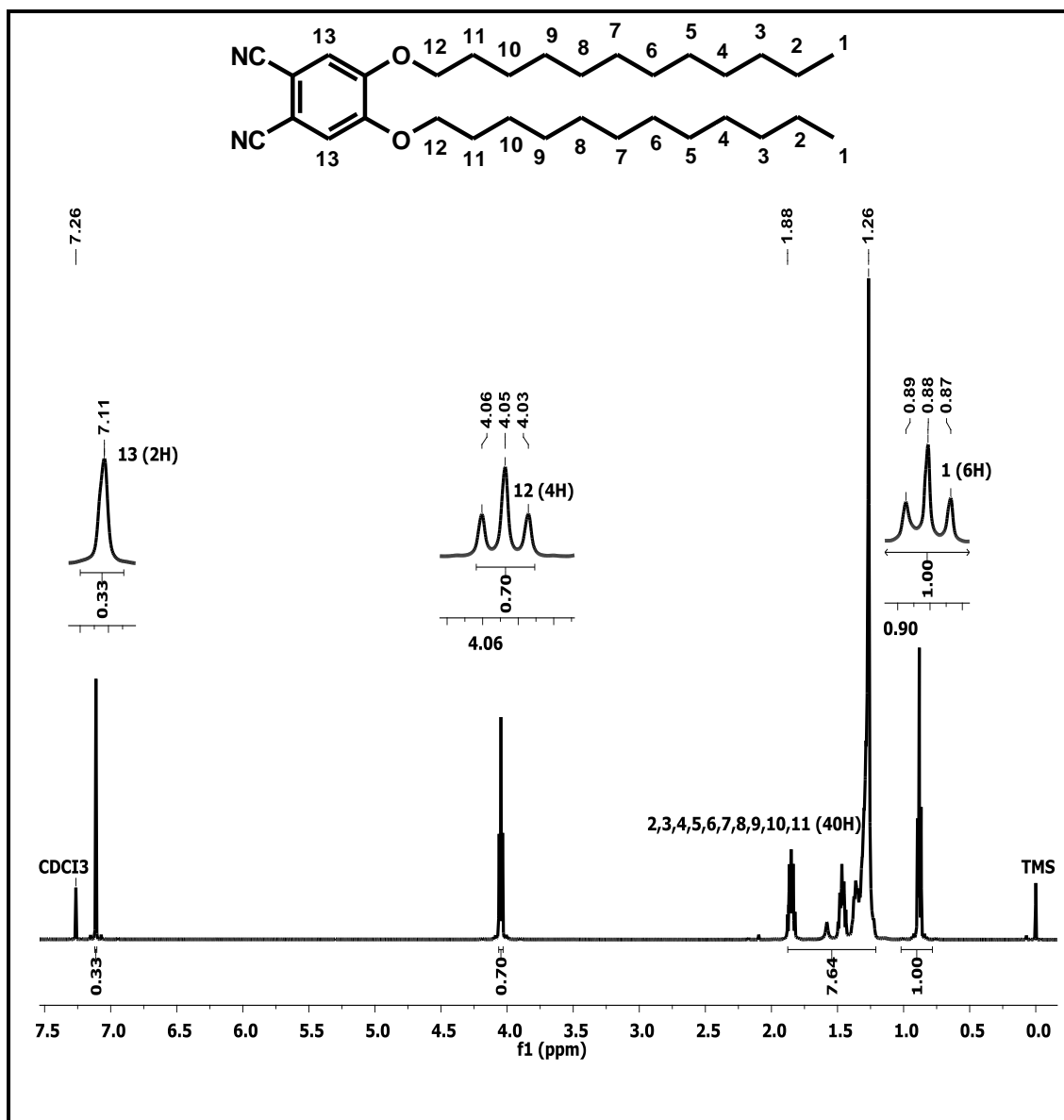
^{13}C -NMR Spektrumu: (125 MHz, δ (ppm), CDCl_3), 14.11 (CH_3), 22.69 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 25.84, 28.73, 29.26, 29.36, 29.55, 29.58, 29.65, 29.68, 31.93 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 69.75 (O- CH_2), 108.42 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-CN}$), 115.84 (CN), 115.95 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$), 152.50 (O- C_{ar}) (Spektrum 5.13)



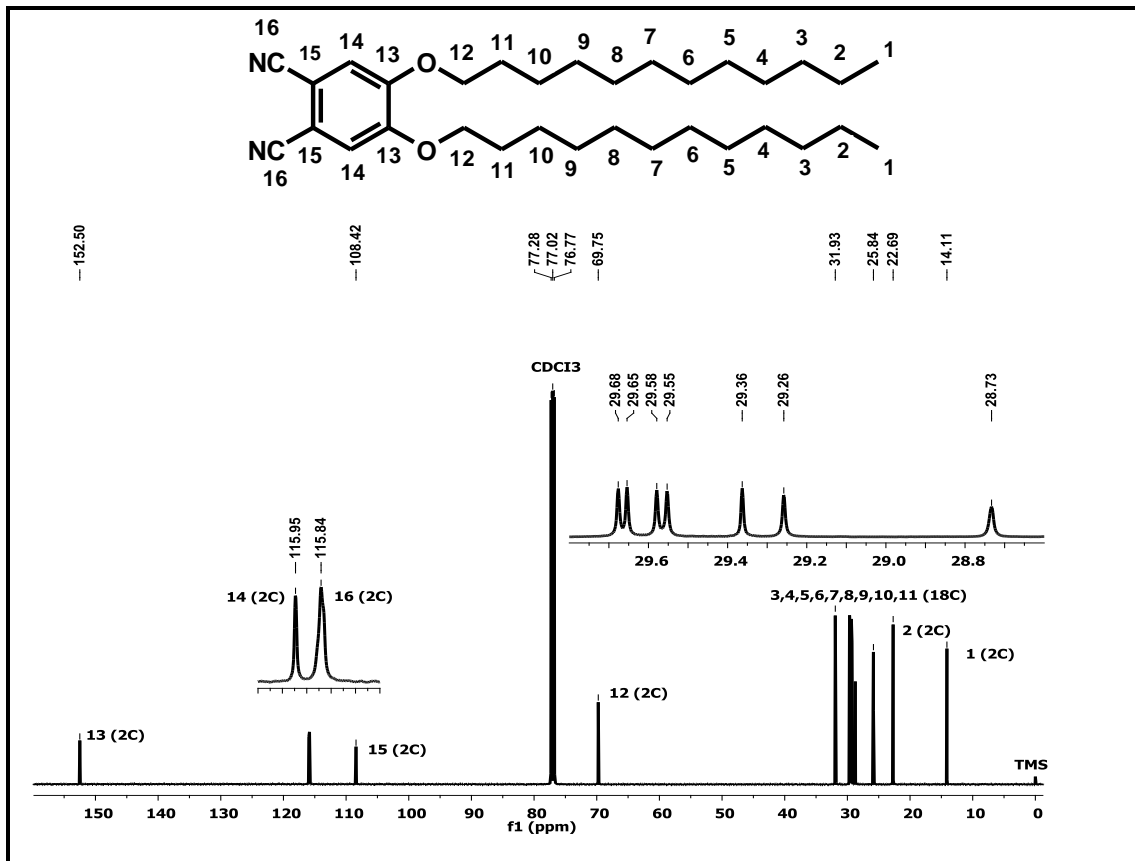
Spektrum 5.10. 6 Bileşğinin FT-IR spektrumu.



Spektrum 5.11. 6 Bileşğinin kütle spektrumu.

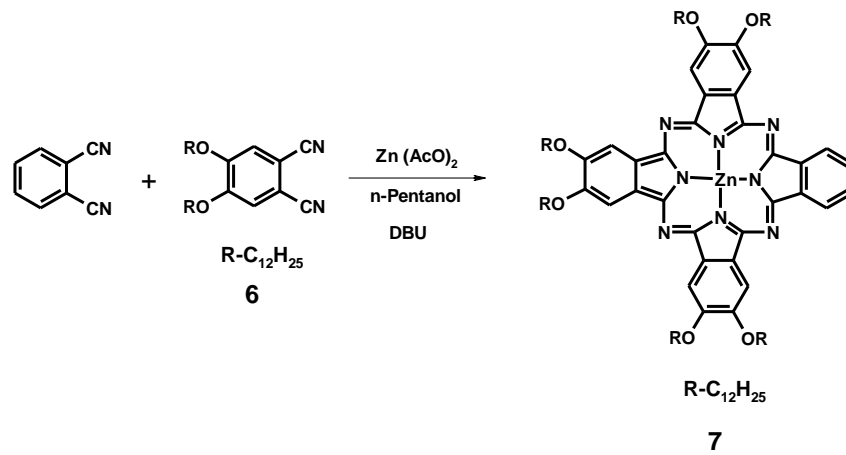


Spektrum 5.12. 6 Bileşğinin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Spektrum 5.13. 6 Bileşinin CDCl_3 içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu.

5.1.7. 2,3,9,10,16,17-Hekza(dodesiloksi) Ftalosiyaninato Çinko(II) (7) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması



Şekil 5.7. 2,3,9,10,16,17-Hekza(dodesiloksi) ftalosiyaninato çinko(II) (7) Sentezi.

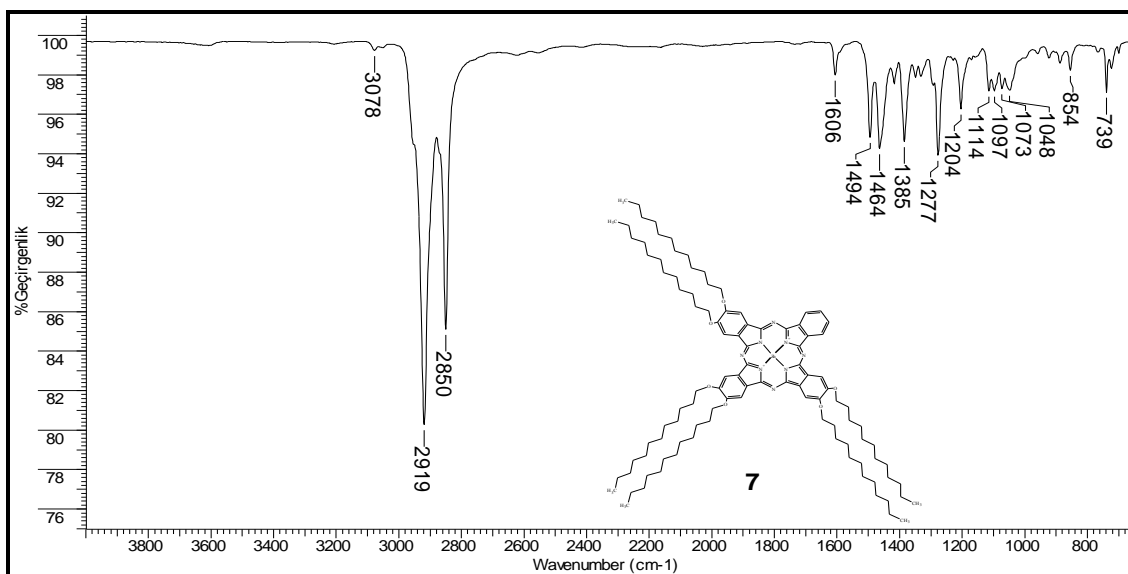
7 bileşiğinin sentezinde öncelikle, 0,2 g (1,56 mmol) ftalonitril ile 3,88 g. (7,8 mmol) 4,5-didodesiloksiftalonitril (**6**) bileşiği ve 0,85 gr (4,6 mmol) Zn(AcO)₂ tuzu 25 ml'lik reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine 5 ml kuru n-pentanol ilave edilerek argon atmosferinde 1ml (6,68 mmol) DBU eklendi. Reaksiyon karışımı 12 saat boyunca argon atmosferinde ve geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak etil alkol içerisinde çöktürüldü, süzülde ve pentanol'ün uzaklaştırılması için etanol ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen ürün ince tabaka kromatografisi (yürütücü faz: 50/1: CH₂Cl₂/C₂H₅OH) ve biobeats kolon kullanılarak saflaştırıldı (yürütücü faz: DCM). Kapalı formülü C₁₀₄H₁₆₀N₈O₆Zn olan yeşil renkli bileşik için erişilen verim % 6.5' dir. FT-IR, Kütle (MALDI), ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumlarından elde edilen veriler **7** bileşiğin yapısıyla uyumludur.

FT-IR Spektrumu: ν (cm⁻¹), 3078 (aromatik CH gerilmesi), 2919-2850 (alifatik CH gerilmesi), 1606 (C=C gerilmesi), 1494, 1464, 1385, 1277, 1204, 1114, 1097, 1073, 1048, 854, 739 (Spektrum 5.14)

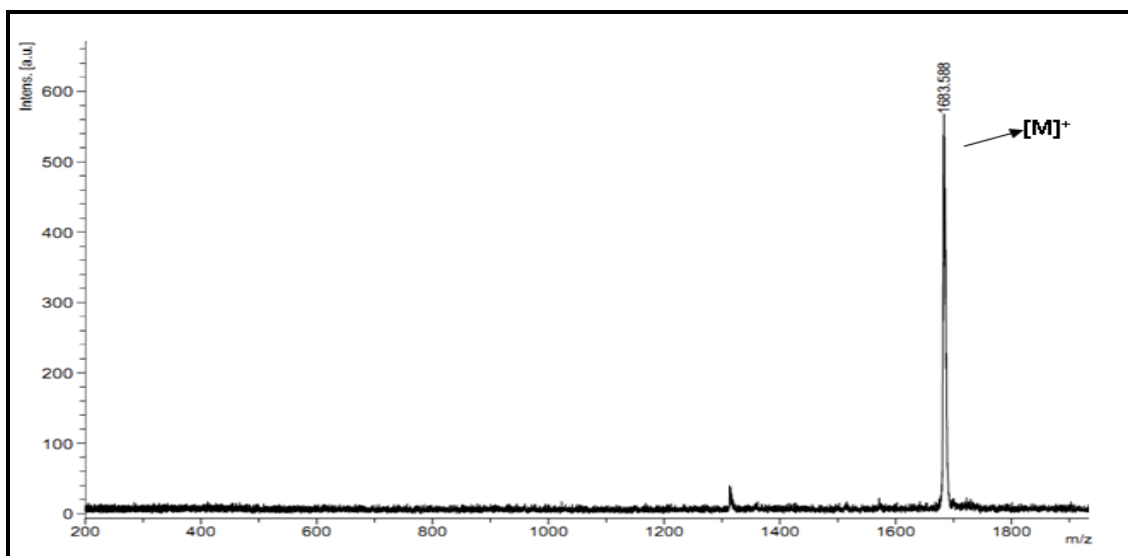
Kütle Spektrumu: (MALDI) m/z (%), 1683 [M]⁺ (Spektrum 5.15)

¹H-NMR Spektrumu: (500 MHz δ (ppm), THF-d₈), 0.8 (t, 18H, J:1.0Hz, CH₃), 1.23-1.42 (m, 84H, J:4.6Hz, CH₂), 1.47 (m, 12H, J:0.6 Hz, CH₂), 1.68(m, 12H, J:0.6Hz, CH₂), 4.38 (t, 12H, J:0.6Hz, O-CH₂), 7.92 (s, 2H, J:0.1, CH_{ar}), 8,32, 8,41 ve 8.46 (s, 6H, J:0.3 CH_{ar}), 9.07 (s, 2H, J:0.1, CH_{ar}) (Spektrum 5.16)

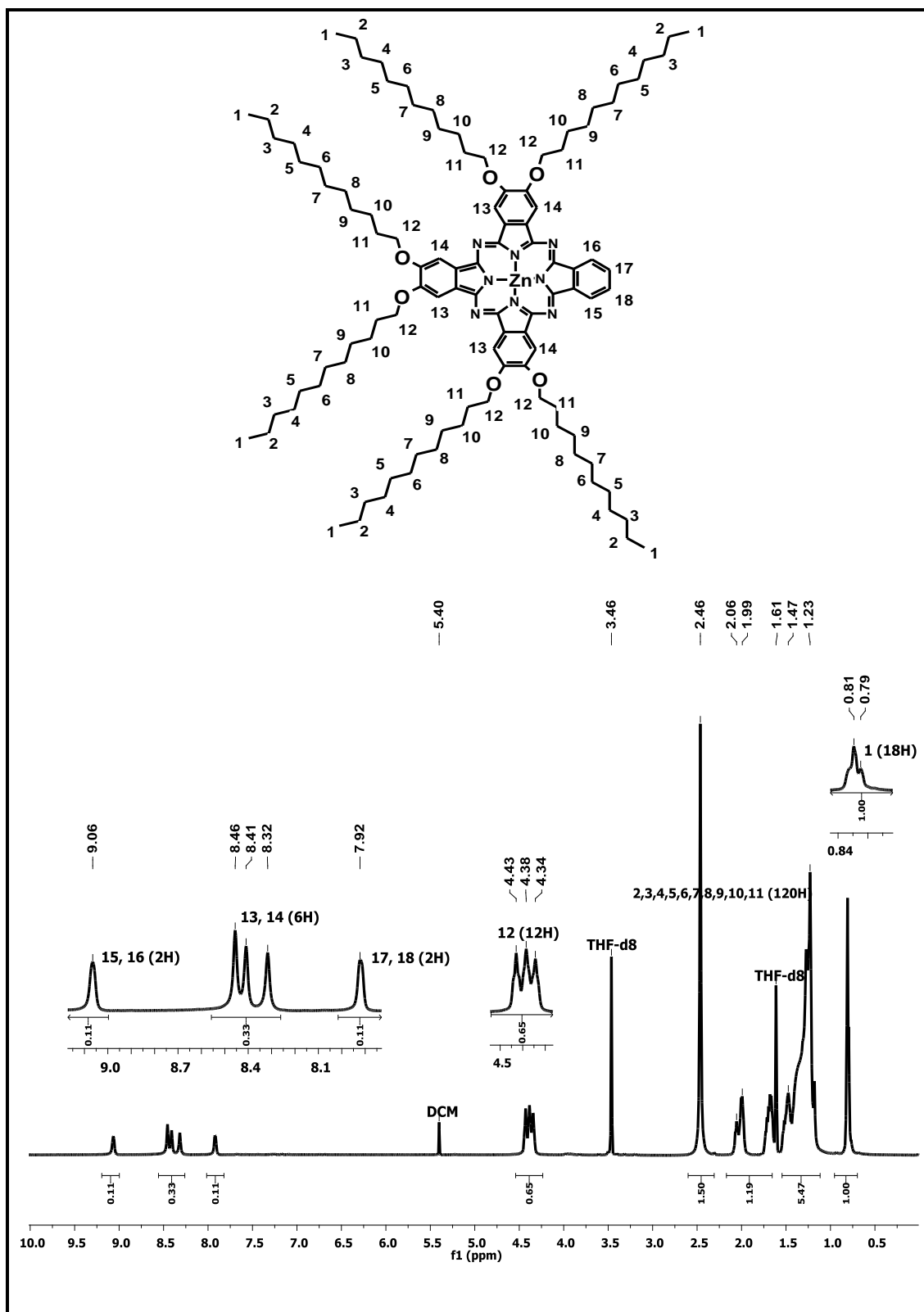
¹³C-NMR Spektrumu: (125 MHz, δ (ppm), THF-d₈), 13.50 (CH₃), 22.63 (CH₂-CH₃), 26.50 (CH₂), 26.53 (CH₂), 29.45(CH₂), 29.78 (CH₂), 29.80 (CH₂), 29.87 (CH₂), 29.94 (CH₂), 29.95 (CH₂), 31.97 (O-CH₂), 105.45 (C_{ar}H), 122.08 (C_{ar}H), 127.77 (C_{ar}H), 131.94 (Car), 132.29 (C_{ar}), 138.20 (Car-O), 151.38 (NC_{ar}N), 152.46 (NC_{ar}N) (Spektrum 5.17)



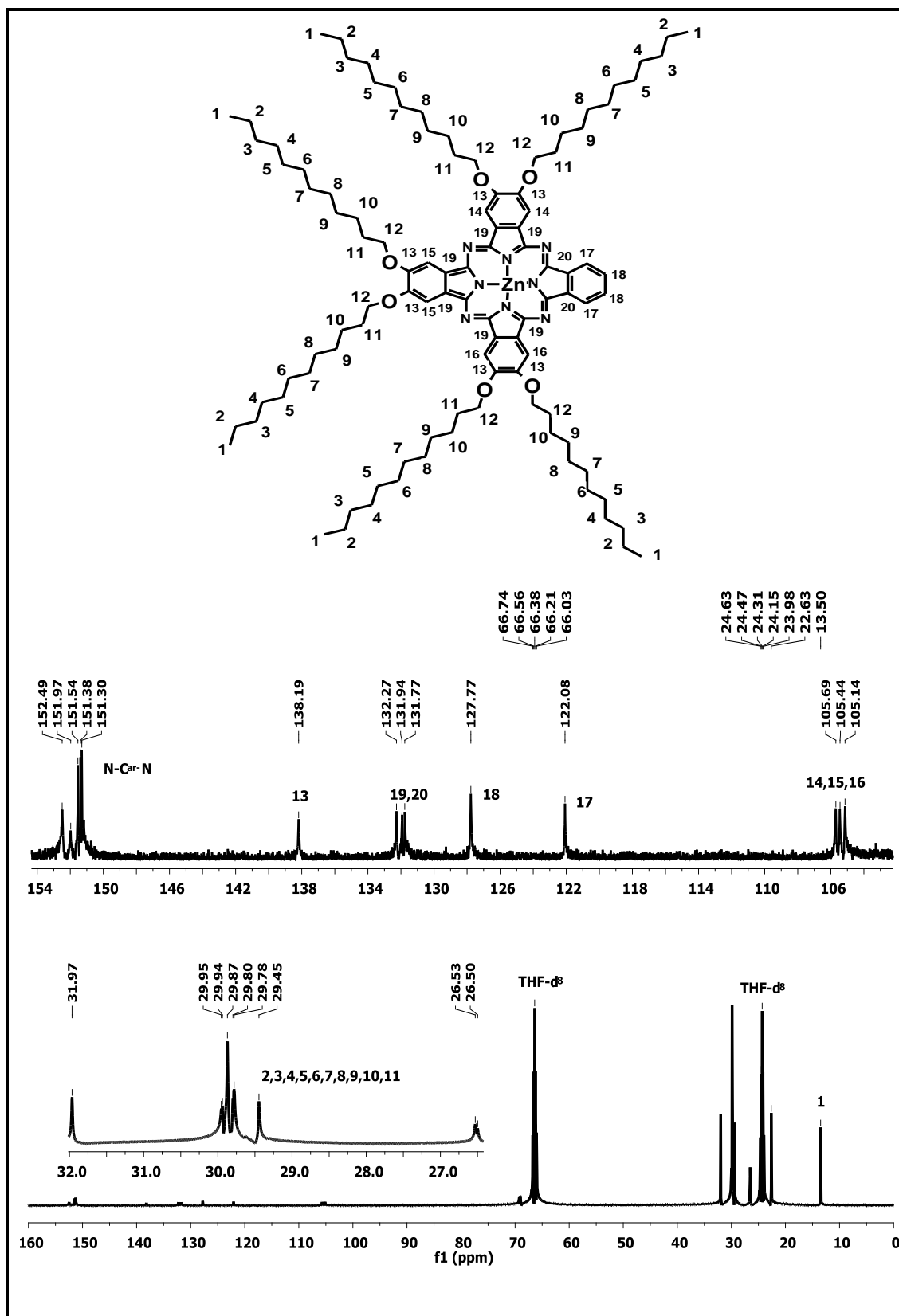
Spektrum 5.14. 7 Bileşığının FT-IR spektrumu.



Spektrum 5.15. 7 Bileşığının kütle spektrumu.

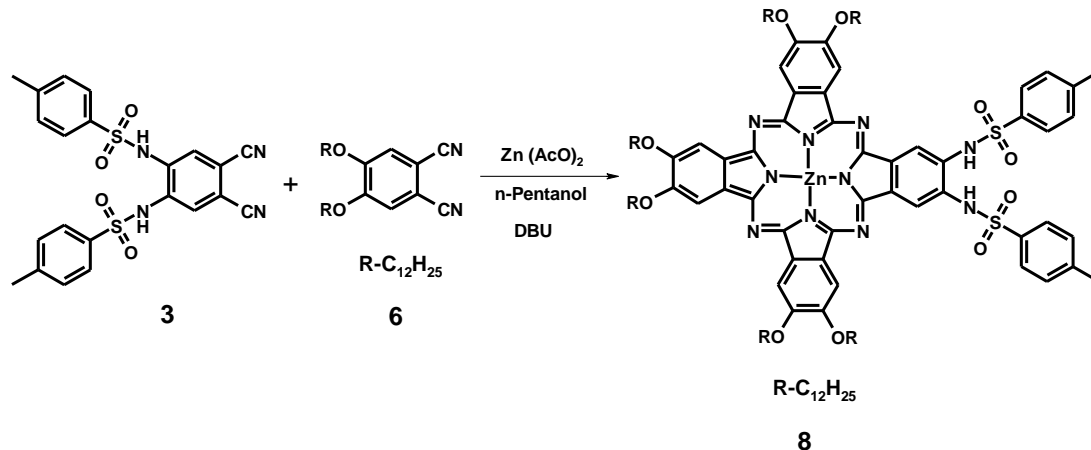


Spektrum 5.16.7 Bileşğinin THF-d_8 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Spektrum 5.17. 7 Bileşiğinin THF-d $_8$ içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu.

5.1.8. 2,3-Bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24-hekza(dodesiloksi) Ftalosiyanimato Çinko(II) (8) Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması



Şekil 5.8. 2,3-Bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24-hekza(dodesiloksi) ftalosiyanimato çinko(II) (8) sentezi.

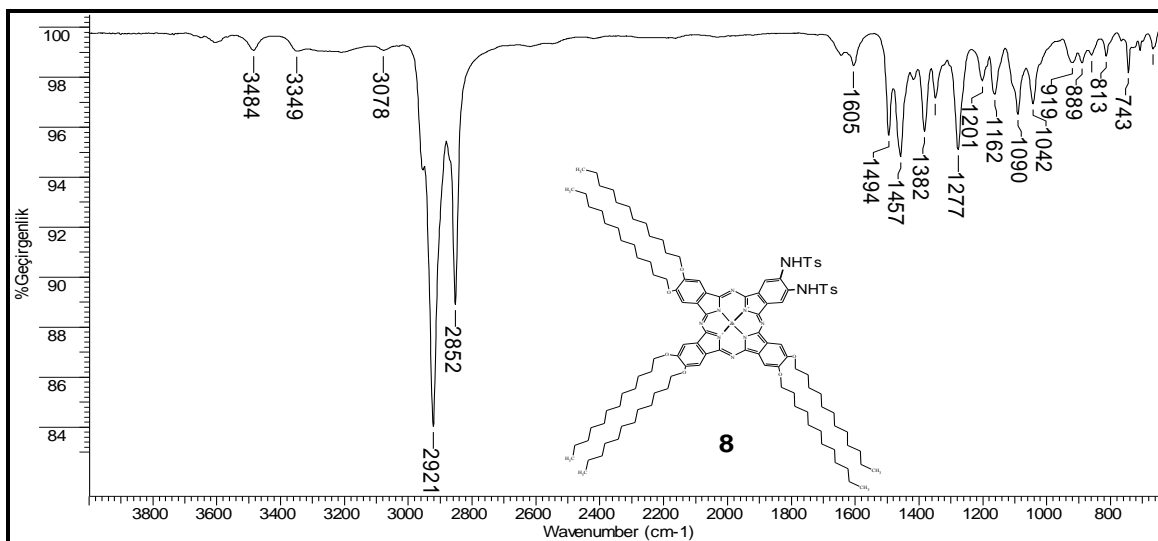
8 bileşiğinin sentezinde öncelikle, 0,2 g (0,43 mmol) 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**3**) ile 0,42g (0,86mmol) 4,5-didodesiloksiftalonitril (**6**) bileşiği ve 0.11 g (0,64 mmol) Zn(AcO)₂ tuzu 25 ml' lik reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine 5 ml kuru n-pentanol ilave edilerek argon atmosferinde 1 ml (6.68 mmol) DBU eklendi. Reaksiyon karışımı 12 saat boyunca argon atmosferinde, geri soğutucu altında, kaynama noktası sıcaklığında (138 °C) kaynatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş olarak etanolde çöktürüldü ve pentanol'ün uzaklaştırılması için etanol ile birkaç kez yıkandı. Daha sonra elde edilen ürün 70 ml asetik asit: diklorometan (1:5, v/v) karışımında çözüldü ve distile su (4x100 ml) ile ekstrakte edildi. Organik kısım toplanarak susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Elde edilen ürün ince tabaka kromatografisi (Yürütücü faz: 50 / 1: CH₂Cl₂ / C₂H₅OH) ve biobeats kolon (yürütücü faz: DCM). Kapalı formülü C₁₁₈H₁₇₄N₁₀O₁₀S₂Zn olan yeşil renkli bileşik için erişilen verim %13.8' dir. FT-IR, Kütle (MALDI), ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumlarından elde edilen veriler **8** bileşiğin yapısıyla uyumludur.

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), 3349 (NH gerilmesi), 3078 (Aromatik CH gerilmesi), 2921-2852 (Alifatik CH gerilmesi), 1605 (C=C gerilmesi), 1347-1166 (SO_2 gerilmesi), 1494, 1457, 1382, 1277, 1201, 1090, 1042, 919-813, 743 (Spektrum 5.18)

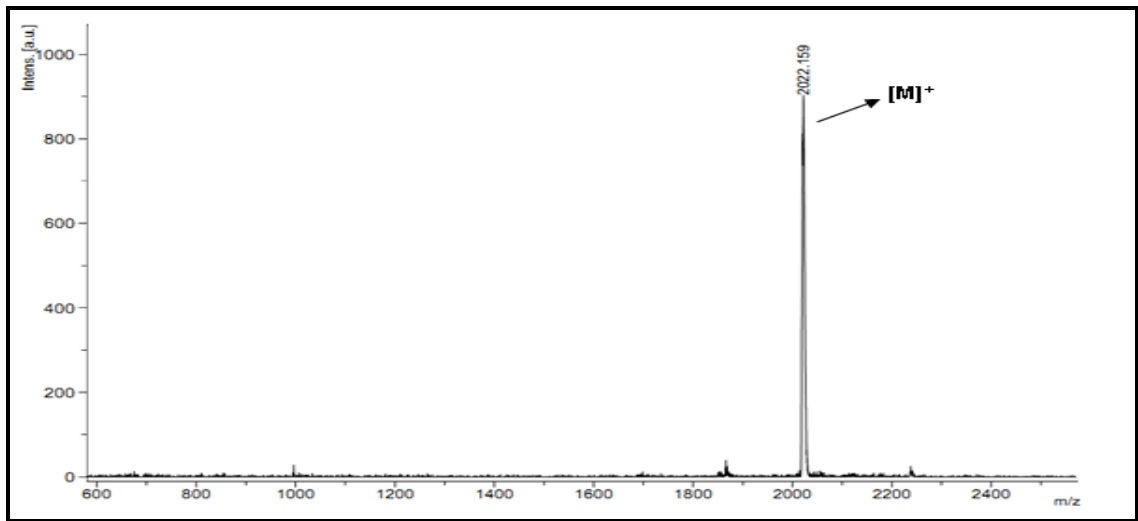
Kütle Spektrumu: (MALDI) m/z (%), 2022 $[\text{M}]^+$ (Spektrum 5.19)

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: (500 MHz δ (ppm), THF- d_8), 0.79 (t, 18H, J:1.0 Hz, CH_3), 2.21 (s, 6H, J:0.33 Hz, $\text{CH}_3(\text{tosil})$), 4.39 ve 4.47 (t, 12H, J:0.66 Hz, O- CH_2), 7.71 (d, 4H, J:0.22 Hz, $\text{CH}_{\text{ar}}(\text{tosil})$), 7.79 (d, 4H, J:0.22 Hz, $\text{CH}_{\text{ar}}(\text{tosil})$), 8.66 (s, 2H, CH_{ar}), 8.70 ve 8.71 (s, 6H, J:0.22 Hz CH_{ar}), 8.96 (s, 2H, J:0.11 Hz, NH) (Spektrum 5.20)

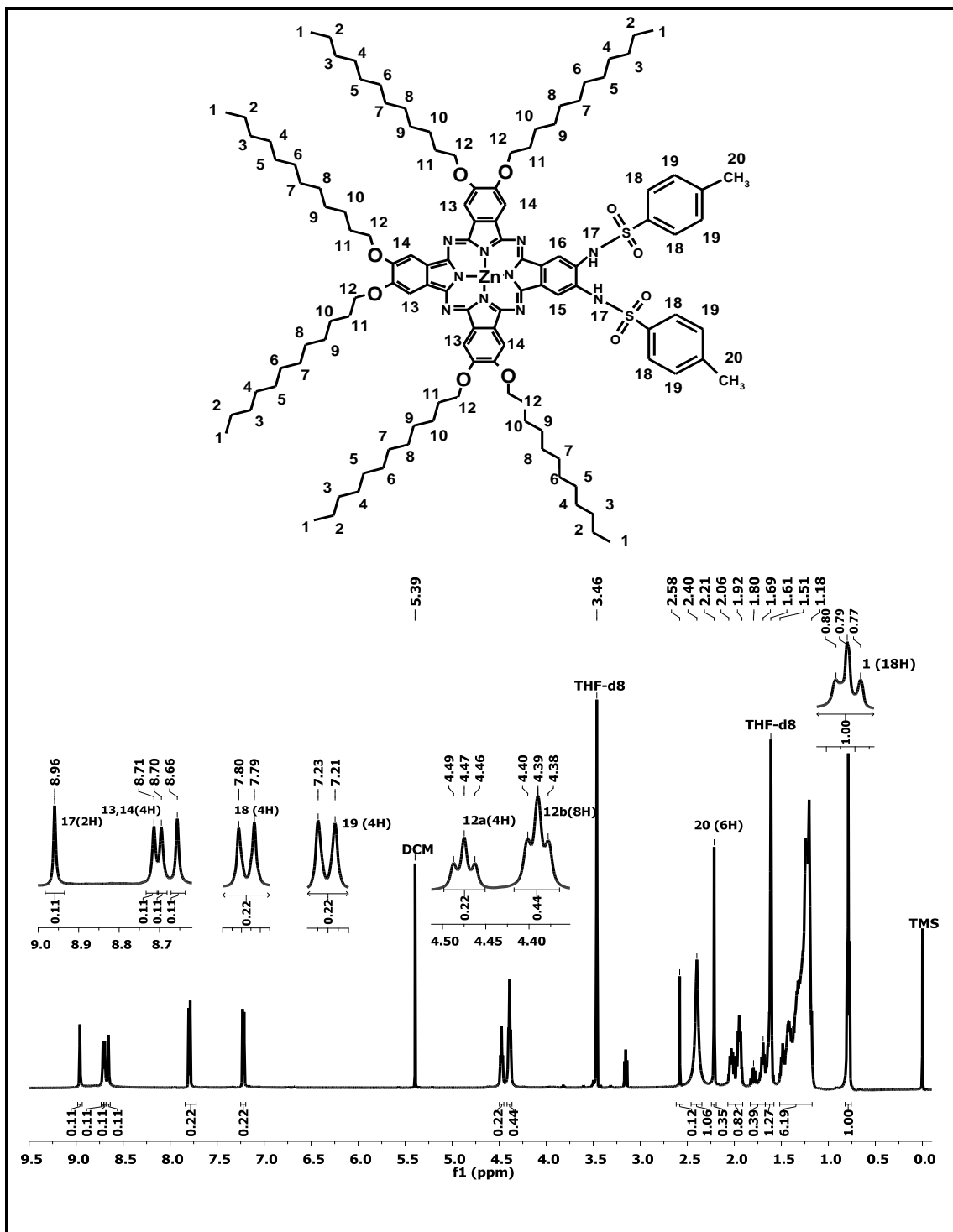
$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu: (125 MHz, δ (ppm), THF- d_8), 13.47 (CH_3), 20.55 ($\text{CH}_3(\text{tosil})$), 22.59 (CH_2), 26.39 (CH_2), 26.47 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.61 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.82 (CH_2), 29.84 (CH_2), 29.87 (CH_2), 31.93 (OCH_2), 105.99 (C_{arH}), 118.39 (C_{arH}), 127.66 ($\text{C}_{\text{arH}}(\text{tosil})$), 129.40 ($\text{C}_{\text{arH}}(\text{tosil})$), 132.21 (C_{ar}), 132.46 (C_{ar}), 132.53 (C_{ar}), 135.78 (C_{arO}), 137.37 ($\text{C}_{\text{ar}}(\text{tosil})\text{-SO}_2$), 143.40 ($\text{C}_{\text{ar}}(\text{tosil})\text{-CH}_3$), 152.66 (NC_{arN}), 153.67 (NC_{arN}). (Spektrum 5.21)



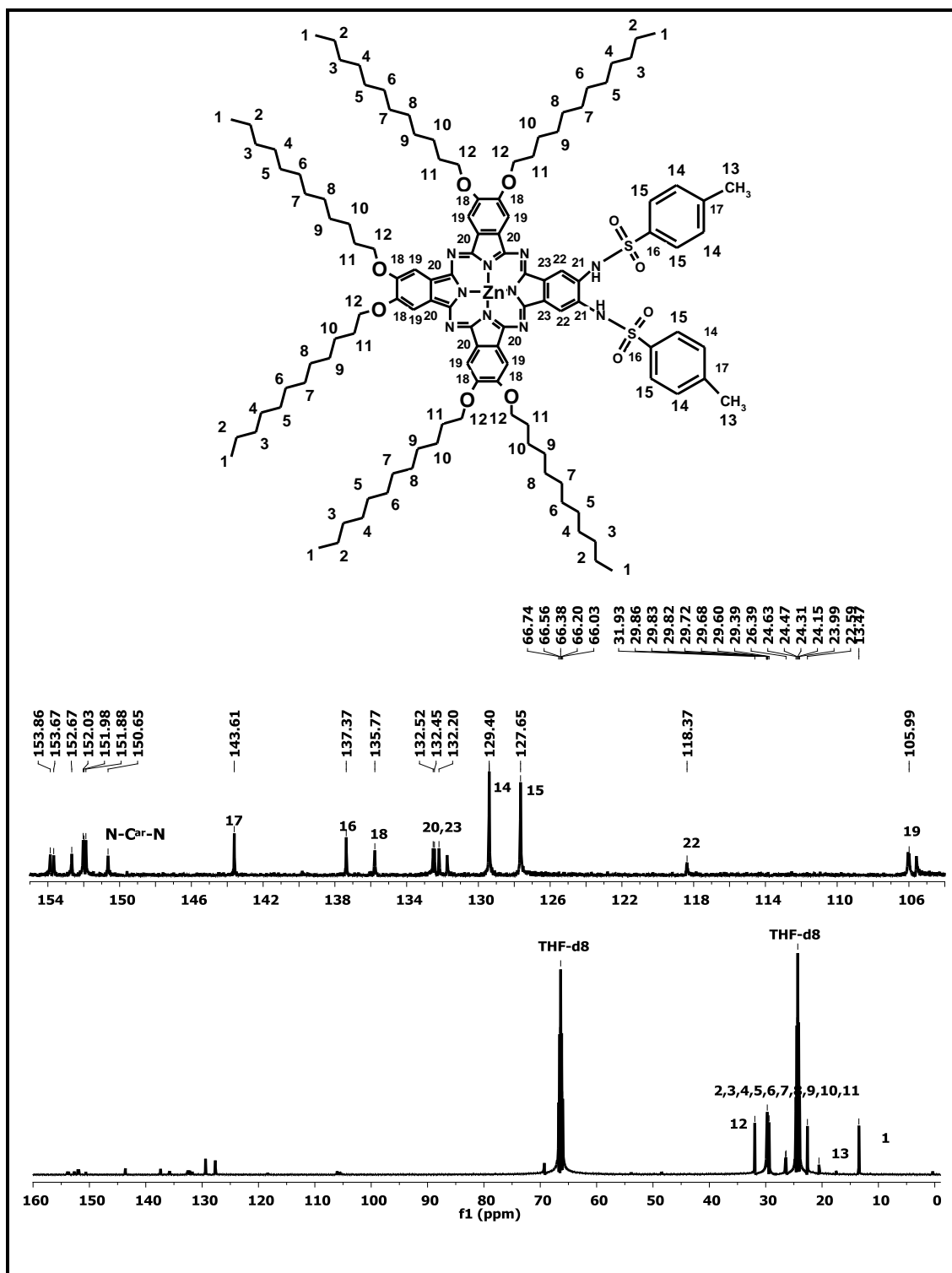
Spektrum 5.18. 8 Bileşığının FT-IR spektrumu.



Spektrum 5.19. 8 Bileşğinin kütle spektrumu.



Spektrum 5.20. 8 Bileşiminin THF- d_8 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

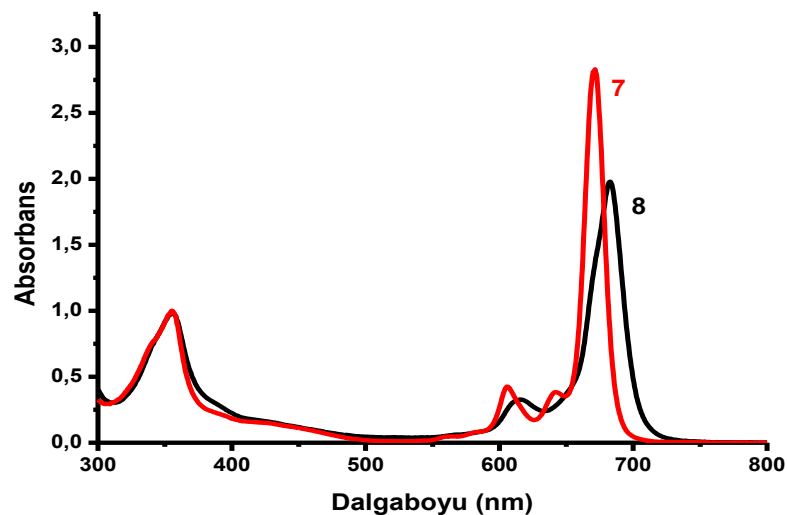


Spektrum 5.21. 8 Bileşinin THF-d₈ içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu.

5.2. Sentezlenen Çinko Ftalosiyanın Bileşiklerinin Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

5.2.1. Bileşiklerin Elektronik Absorpsiyon Spektrumları

2,3,9,10,16,17-hekza(dodesiloksi) Ftalosiyaninato Çinko(II) (**7**) ve 2,3-bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24-hekza(dodesiloksi) Ftalosiyaninato Çinko(II) (**8**) bileşiklerinin 1×10^{-5} M konsantrasyonda THF içinde alınan UV/Vis. spektrumları Spektrum 5.22'de görülmektedir.



Spektrum 5.22. **7** ve **8** Bileşiklerinin THF içindeki 1×10^{-5} M konsantrasyonundaki çözeltilerin absorpsiyon spektrumları.

Her iki bileşiğin absorpsiyon spektrumunda da ftalosiyaninlere özgü iki ana band olan Q ve Soret (B) bantları gözlenmiştir. Q bandı 690 nm yakınlarında ve B bandı 350 nm yakınlarında bulunmaktadır. Q bandına neden olan HOMO-LUMO geçişi, ftalosiyanın bileşiğinin pirol karbon iskeletinden molekülün diğer atomlarına yük transferini göstermektedir [Lee et al., 1982; Kobayashi et al., 1995; Kobayashi et al., 1996; Kobayashi et al., 2003; Shaposhnikov et al., 2007; Seelan et. al., 2001]. Bileşiklerde, konjuge elektron sistemi [Kobayashi et al., 1996], merkez atom

[Shaposhnikov et al., 2007], süstitüe grupların niteliği ve pozisyonları [Kobayashi et al., 1995; Kobayashi et al., 2003; Shaposhnikov et al., 2007; Seelan et. al., 2001] HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığını dolayısıyla absorpsiyon spektrumunu belirleyen faktörlerdir. İki bileşiğin spektrumlarını karşılaştırdığımızda **8** bileşiğinde tosilamido grupları absorpsiyon spektrumunda Q bandının kırmızıya kaymasına ve absorpsiyon şiddetinin düşmesine sebep olmuştur (Spektrum 5.22).

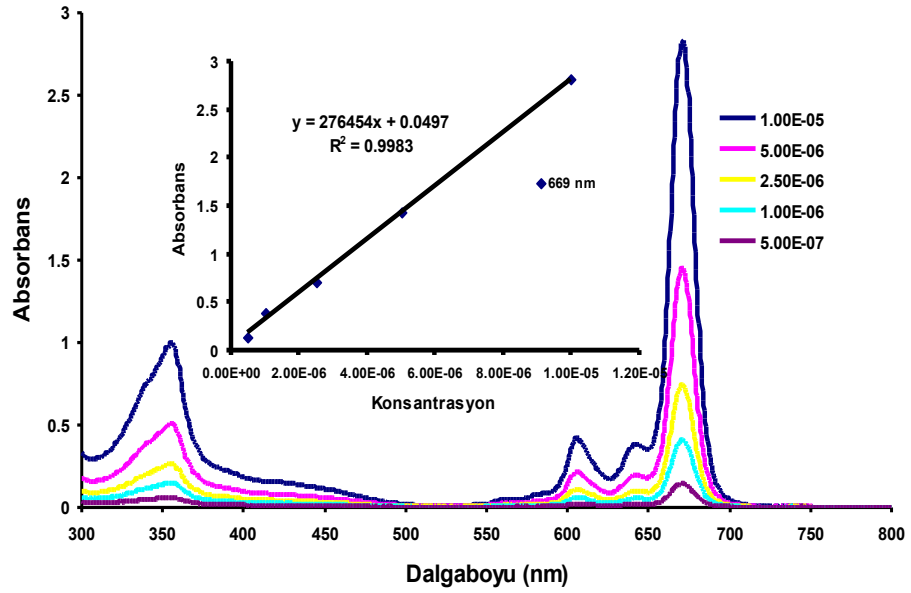
Genelde ftalosiyanın bileşiklerinin içerdii elektron verici gruplar Q ve B bandlarının kırmızıya kaymasına sebep olurken, halojenler dışındaki elektron çekici gruplar Q ve B bandlarının maviye kaymasına sebep olur [Kobayashi et al., 2003; Seelan et. al., 2001]. Bizim çalışmamızda **8** bileşiğinin absorpsiyon spektrumuna bakıldığında NHTs gruplarının Q bandını kırmızıya kaydırarak şiddetini düşürdüğü görülmektedir. Bu durum, **8** bileşiğinin elektron çekici nitelikteki tosil grupları içermesine rağmen, NHTs gruplarının ftalosiyanın halkasından elektron çekici bir grup olarak davranmadığını gösterebilir. Bununla beraber, Q bandındaki kaymanın sebebini araştırırken molekülün geometrisinden kaynaklanan etkileri göz önünde bulundurmak gerekebilir [Shaposhnikov et al., 2007].

5.2.2. Bileşiklerin Agregasyon ve Çözünürlük Özellikleri

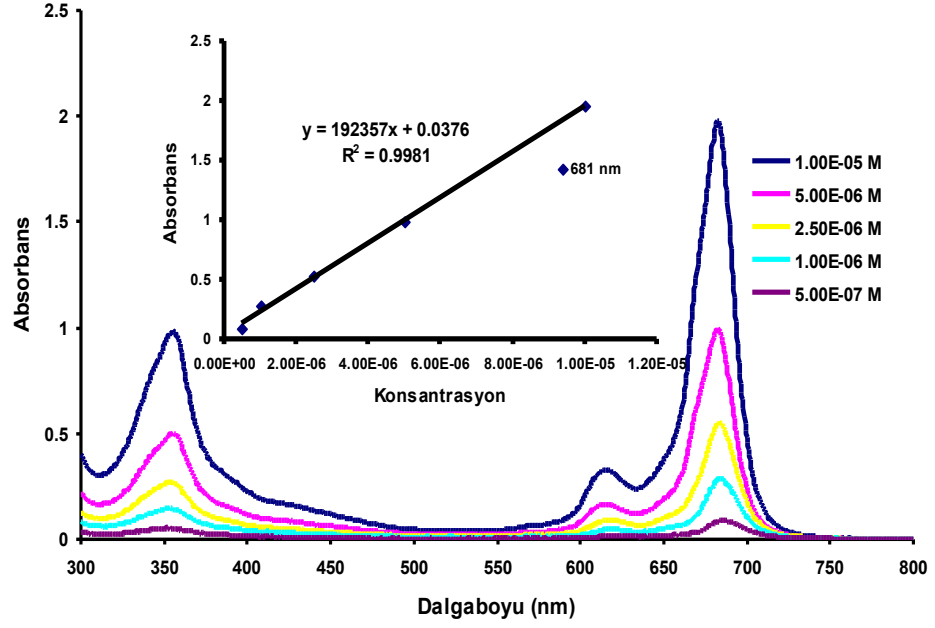
Ftalosiyanın bileşikleri, çözelti içinde birleşme eğilimindedirler. Bu birleşme Pc-Pc molekülleri arasındaki moleküller arası etkileşimlerden ve monomer oluşumunu destekleyen Pc-çözücü etkileşimlerinden kaynaklanabilir. Agregasyon ftalosiyanınlerin uygulama alanlarında pek çok problemin ortaya çıkmasına yol açar. Agregasyon varlığı, spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin çözeltinin konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak daha düşük dalga boyuna kayması (hipsokromizm) ve absorpsiyon şiddetinin azalmasına sebep olur [Ulmann's Encyclopedia, 1992, Tabata et al., 2000; Dominquez et al., 2001].

Bu tez kapsamında sentezlenen 2,3,9,10,16,17-hekza(dodesiloksi) Ftalosiyanimato Çinko(II) (**7**) ve 2,3-bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24-hekza (dodesiloksi) Ftalosiyanimato Çinko(II) (**8**) bileşiklerinin konsantrasyona bağlı agregasyon yapıp yapmadıklarını incelemek amacıyla, THF içerisinde değişik

konsantrasyondaki absorpsiyonları alındı (Spektrum 5.23 ve Spektrum 5.24). Elde edilen ftalosiyanin bileşiklerinin UV-Vis spektrumları THF’de 5×10^{-6} - 1×10^{-5} M konsantrasyon aralığında incelendiğinde konsantrasyonun artması ile maviye kayma gözlenmemiştir. Ayrıca konsantrasyona karşılık Q bandının şiddetinin grafiği çizildiğinde konsantrasyonla absorpsiyon arasındaki oranın Lambert-Beer yasasına uygun olarak değiştiği görülmüştür. Bu nedenle, **7** ve **8** bileşiklerinin THF içerisinde 5×10^{-6} - 1×10^{-5} M konsantrasyon aralığında agregasyon yapmadıkları sonucuna varılmıştır.



Spektrum 5.23. 7 Bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-Vis spektrumları.



Spektrum 5.24. 8 Bileşiminin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda gözlenen UV-Vis spektrumları.

Bileşiklerin çözücüler içerisinde çözünürlüğünün iyi olması uygulanabilirliği açısından çok önemlidir. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin farklı çözücüler içerisindeki çözünürlükleri kıyaslandığında ise NHTs gruplarının pozitif etki yaratarak çözünürlüğü arttırdığı görülmektedir (Tablo 5.1).

Tablo 5.1. 7 ve 8 Bileşiklerin farklı çözücüler içerisindeki çözünürlük değişimleri.

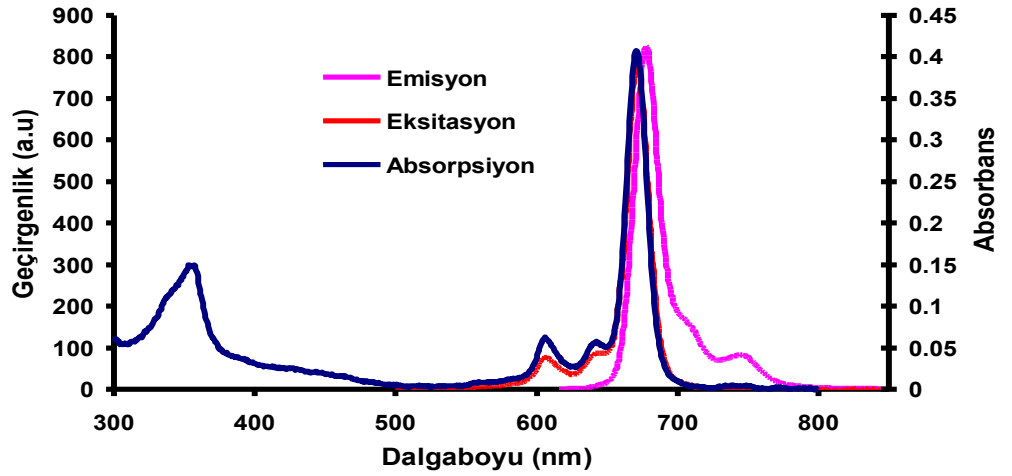
	DCM	KLOROFORM	DMF	DMSO	ETER	HEKZAN	ETİL ASETAT	ETOH.	METOH.	THF
7	++	++	-	-	-	++	-	-	-	++
8	++	++	+	+	++	++	+	-	-	++

++: oda sıcaklığında çözünüyor
+ : ısıtıldığında çözünüyor
- : hiçbir koşulda çözünmüyor

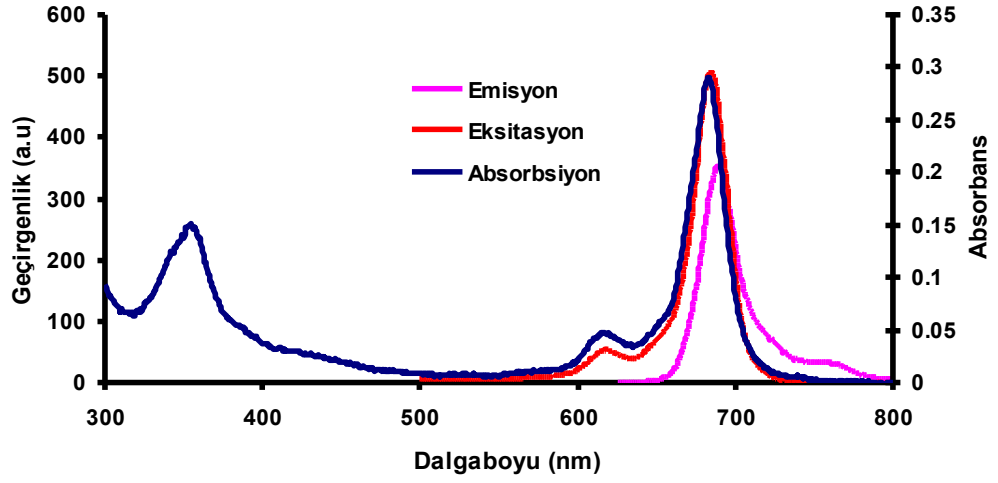
5.2.3. Fotofiziksel Ölçümler

5.2.3.1. Floresans Kuantum Verimleri ve Ömürleri

Fotofiziksel ölçümler için ftalosiyanın bileşiklerinin UV-Vis ve floresans spektrumları alındı. Elde edilen spektrumlar kullanılarak sentezlenen bileşiklerin floresans kuantum verimleri ve ömürleri tespit edildi. **7** ve **8** numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları (Spektrum 5.25 ve 5.26) verilmiştir. Spektrum 5.25 ve 5.26'de görüldüğü gibi **7** ve **8** numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin eksitasyon dalga boyunda, Q bandına göre herhangi bir kayma gözlenmemiştir. Bu eksitasyon sırasında uyarılan ftalosiyanın bileşiğinin nükleer konfigürasyonlarında bir değişikliğin meydana gelmediğini gösterir.



Spektrum 5.25. **7** (1x10⁻⁶ M) Bileşiğinin absorpsans, eksitasyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{EX}=645$ nm).



Spektrum 5.26. 8 (1×10^{-6} M) Bileşiminin absorbans, eksitasyon ve emisyon spektrumları ($\lambda_{EX}=654$ nm).

5.2.3.2. Verilerin Değerlendirilmesi

Floresans Kuantum Verimi (Φ_F) Hesaplamaları: Floresans kuantum verimleri aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\Phi_F = \Phi_F(\text{Std}) \frac{F \cdot A_{\text{Std}} \cdot \eta^2}{F_{\text{Std}} \cdot A \cdot \eta_{\text{Std}}^2}$$

Bu formülde;

Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimi.

$\Phi_{F(\text{std})}$: Standart bileşiğin floresans kuantum verimi

(Standart olarak süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiği kullanılacaktır)

F: Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.

F_{Std} : Standart bileşiğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.

A: Numunenin absorbansı.

A_{Std} : Standart bileşiğin absorbansı.

η : Numunenin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi

η_{Std} : Standart bileşiğin çözüldüğü çözücünün refraktif indisi

Floresans Ömür (lifetime, τ_F) Hesaplamaları: Floresans ömürleri (lifetimes) aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar için PhotochemCAD programı kullanılmıştır.

$$\Phi_F = \frac{\tau_F}{\tau_o}$$

Bu formülde:

Φ_F : Numunenin floresans kuantum verimi.

τ_F : Floresans ömürleri (lifetime)

τ_o : Numunenin doğal radiatif ömürleri(Natural radiative lifetime).

5.2.3.3. Fotofiziksel Ölçüm Sonuçları:

Bu çalışma sonucunda sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin yukarıda belirtilen ölçümler yardımıyla floresans kuantum verimleri ve ömürleri hesaplanmıştır (Tablo 5.2). Standart olarak süstitüe olmamış çinko ftalosiyanın bileşiği kullanılmıştır. Yapılan UV-Vis ve floresan ölçümlerinden elde edilen verilerle yapılan hesaplamalara göre NHTs grupları floresans kuantum verimini ve buna bağlı olarak da floresans ömrünü düşürmektedir. **7** bileşiğinde floresans kuantum verimi ve ömrünün daha yüksek olması yük aktarımının daha uzun sürede olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.2. 7 ve 8 Bileşiklerinin THF içerisinde fotofiziksel ölçüm değerleri.

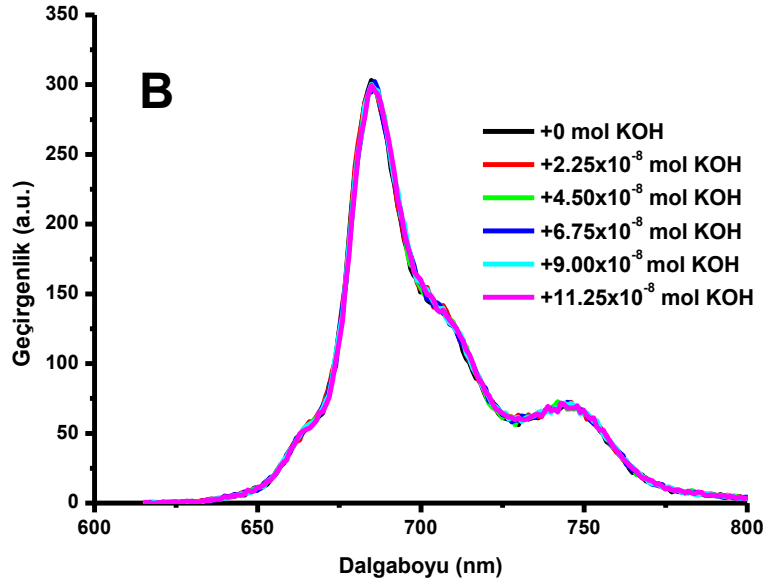
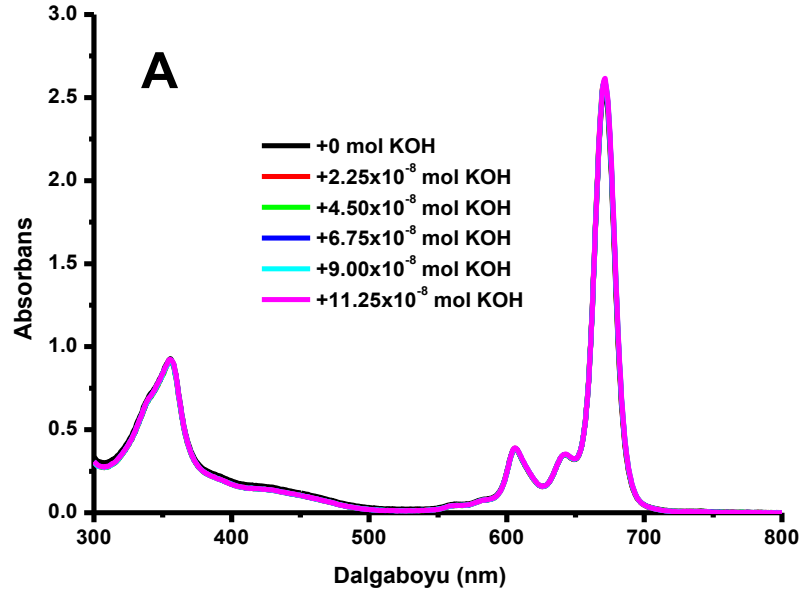
Bileşik	λ_{abs}^1	$\epsilon_{max} \times 10^4$	λ_{abs}^2	$\epsilon_{max} \times 10^4$	λ_{max}^{ex}	λ_{max}^{em}	$\Delta\lambda_{ST}$	Q_F	τ_F
7	669	28.67	352	9.81	671	686	17	0.237	1.474
8	681	19.70	353	9.72	684	696	15	0.195	1.161
λ_{max}^{em} : Maksimum Emisyon Dalga Boyu (nm); λ_{max}^{ex} : Maksimum Eksitasyon Dalga Boyu (nm); $\Delta\lambda_{ST}$: Stokes kayması (nm), ϕ_F : Kuantum Verimi τ_F : Floresans Ömrü.									

5.2.4. Ftalosiyanın Bileşiklerinin Bazik ve Asidik Ortamlarda UV-Vis. ve Floresans Spektrumlarının İncelenmesi

7 ve 8 numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin asidik ve bazik ortamlarda gösterdiği geri dönüşümlü absorpsiyon ve floresans değişimlerini incelemek amacıyla bileşiklerin THF içerisindeki çözeltileri önce KOH ve HCl ile titre edildi.

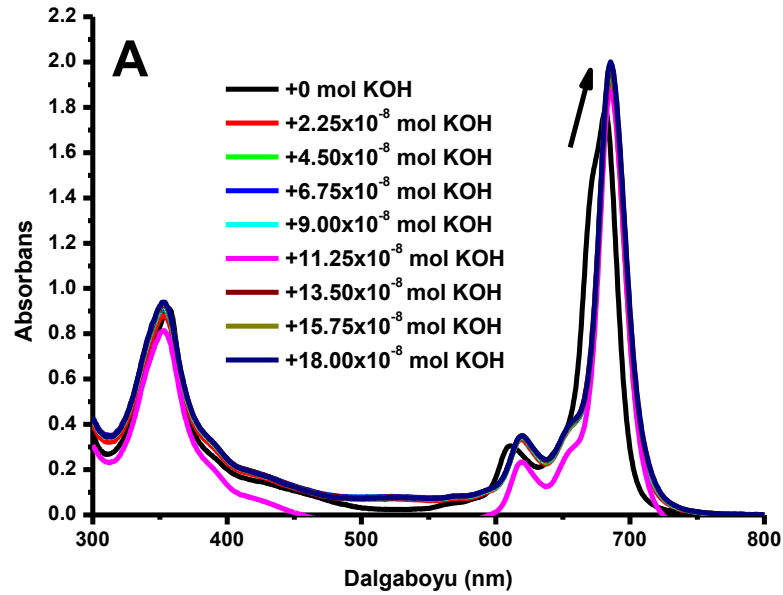
5.2.4.1. 7 ve 8 Numaralı Ftalosiyanın Bileşiklerinin Baza Karşı Duyarlılıklarının İncelenmesi

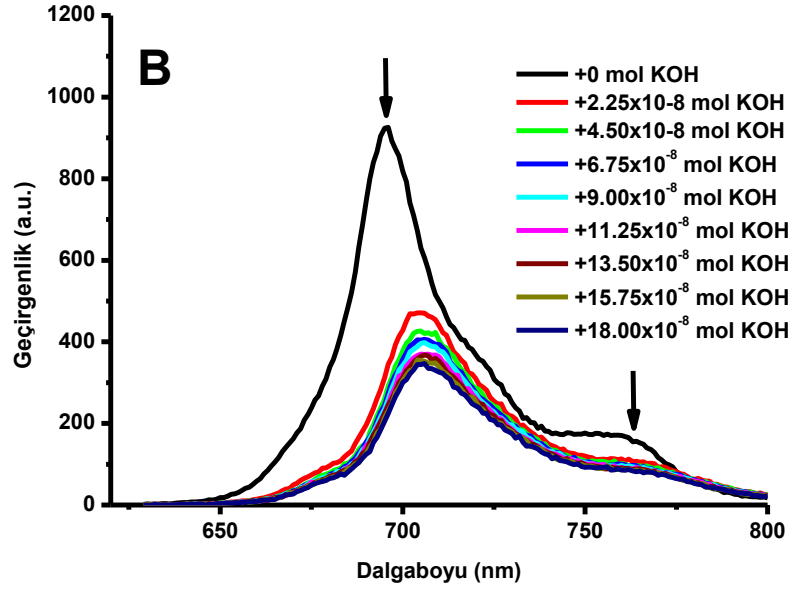
7 bileşiğinin THF’de hazırlanan 7.5×10^{-6} M yeşil renkli çözeltisinden 3 ml (2.25×10^{-8} mol) UV hücresine alınarak üzerine her bir eklemede bir eşdeğer mol (2.25×10^{-8} mol) olacak şekilde (10 μ l, 2.25×10^{-3} M) KOH’in etanoldeki çözeltisinden beş kez eklendi ve her ekleme sonunda absorpsiyon ve emisyon spektrumu alındı. (Spektrum 5.27). KOH’in konsantrasyonunun artmasının absorpsiyon ve emisyon spektrumunda hiçbir değişikliğe neden olmadığı görüldü.



Spektrum 5.27. 7 Numaralı bileşiğin THF çözeltisinin baz ile etkileşimlerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumundaki izlenimi **A)** 2.25×10^{-8} mol 7 bileşiğinin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda KOH eklendikten sonra alınan absorpsiyon spektrumları. **B)** 2.25×10^{-8} mol 7 bileşiğinin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda KOH eklendikten sonra alınan floresans spektrumları.

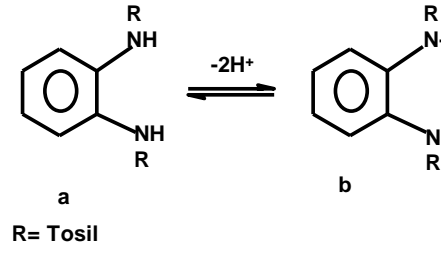
Aynı şekilde **8** bileşiğinin THF’de hazırlanan 7.5×10^{-6} M çözeltisinden 3 ml (2.25×10^{-8} mol) UV hücre sine alınarak üzerine her bir eklemede bir eşdeğer mol (2.25×10^{-8} mol) olacak şekilde ($10 \mu\text{l}$, 2.25×10^{-3} M) KOH’in metanoldeki çözeltisinden sekiz kez eklendi ve her ekleme sonunda absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı (Spektrum 5.28). İlk eklemede Q bandının şiddetinin artarak kırmızıya (daha yüksek dalga boyuna) kaydığı görüldü. İkinci eklemeden sonra KOH’in konsantrasyonunun artması absorpsiyon spektrumunda bir değişikliğe neden olmadı. Bu değişikliğin geri dönüşümünü gözlemek için sekizinci eklemeden sonra aynı çözelti HCl’in metanoldeki çözeltisi (2.25×10^{-3} M, toplam: $80 \mu\text{l}$) ile titre edildiğinde yine aynı basamaklardan geçerek orijinal spektrum elde edildi. Floresans spektrumunda ise emisyon bandının şiddetinin azalarak kırmızıya (daha yüksek dalga boyuna) kaydığı gözlenmiştir.





Spektrum 5.28. 8 Numaralı bileşiğin THF çözeltisinin baz ile etkileşimlerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumundaki izlenimi **A)** 2.25×10^{-8} mol **8** bileşiğinin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda KOH eklendikten sonra alınan absorpsiyon spektrumları. **B)** 2.25×10^{-8} mol **8** bileşiğinin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda KOH eklendikten sonra alınan floresans spektrumları.

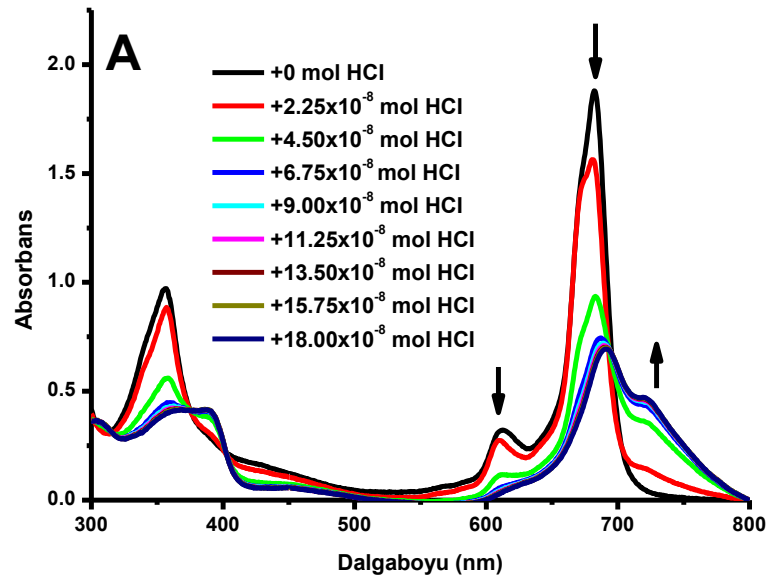
7 bileşiğinde baz bir fonksiyonel grup bulunmadığı için absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında bir değişim gözlenmemiştir. **8** bileşiğinde ise baz eklendiğinde absorpsiyon spektrumunda Q bandının kırmızıya kaydığı gözlenmiştir. **8** bileşiğinde iki adet amid (NH_2) protonu vardır. Elektron çekici tosil grupları nedeniyle bu protonların koparılması oldukça kolaydır. Çözeltiye baz eklendiğinde bu protonlar koparılır. Oluşan anyonik yapıda azot atomları üzerinde bulunan elektronlar ftalosiyanın halkasının elektron delokalizasyonunu genişletmektedir. Bu olay; aromatik $\text{N,N}'$ -ditosil süstitüe o-fenilendiaminde de görülmektedir (Şekil 5.9) [Mederos et. al., 1999, Cheng et. al., 1990]. Bu etki okta Tosilamido süstitüeli ZnPc molekülüne göre daha azdır. Bunun sebebi Tosilamido gruplarının sayısının daha az olmasından kaynaklanmaktadır [Yuksel et al., 2005; Topal et al., 2009].

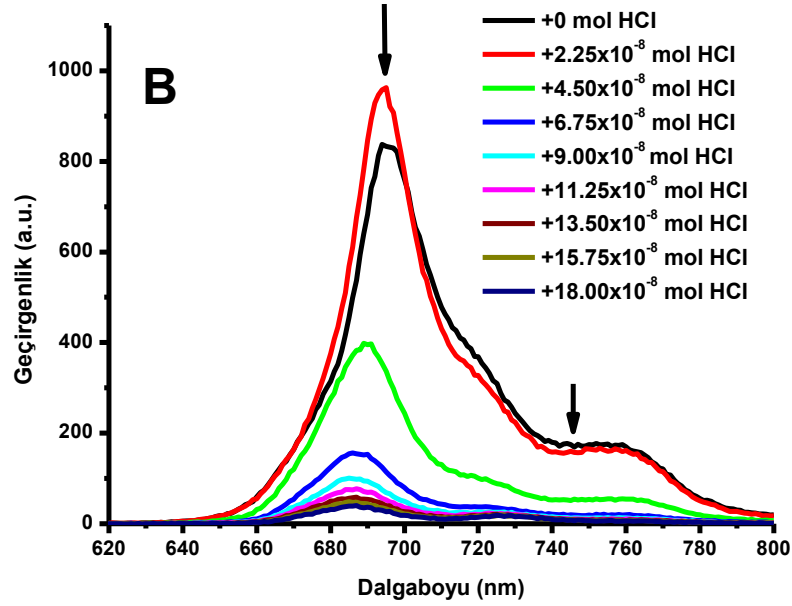


Şekil 5.9. N,N'-disübstitüe o-fenilendiaminin deprotonasyonu.

5.2.4.2. 7 ve 8 Numaralı Ftalosiyanın Bileşiklerinin Aside Karşı Duyarlılıklarının İncelenmesi

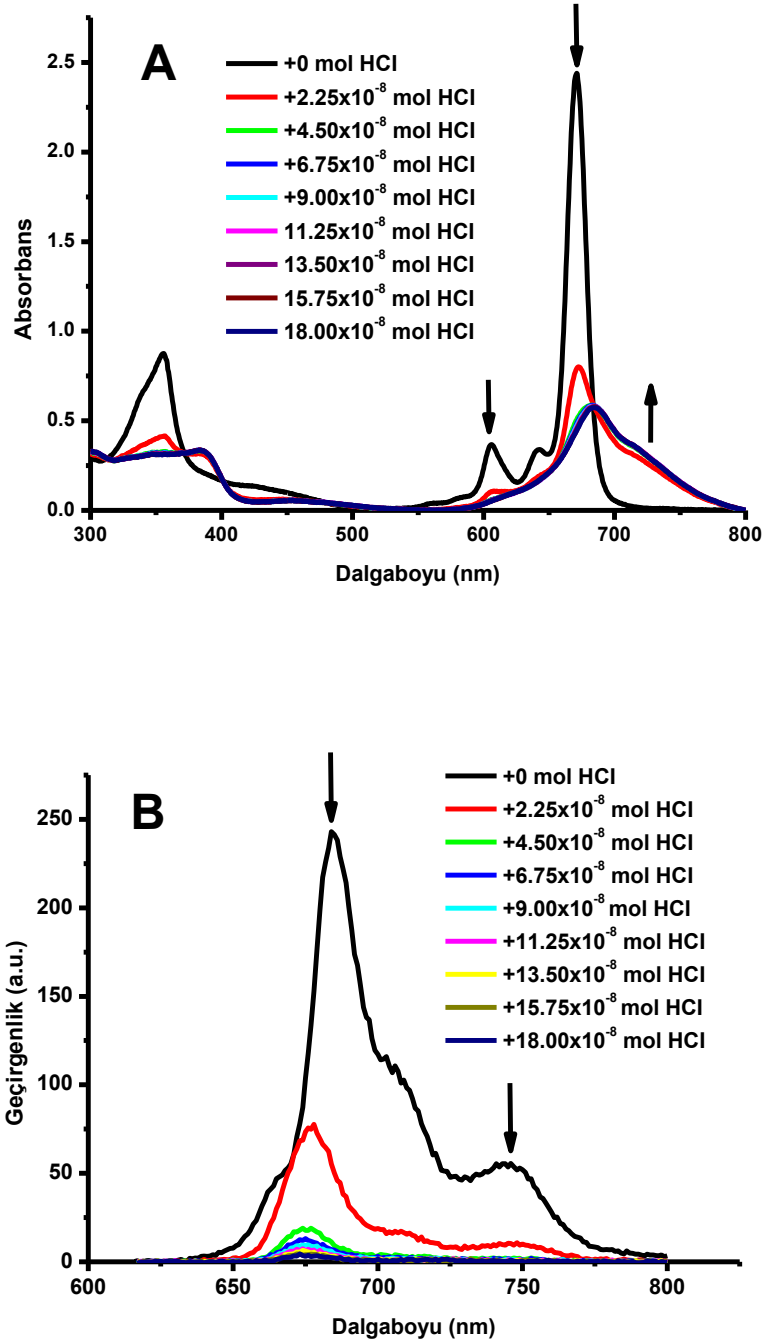
7 bileşiğinin THF içindeki 3ml (2.25×10^{-8} mol) çözeltisi UV hücresine alınarak üzerine her bir eklemede eşdeğer mol (2.25×10^{-8} mol) olacak şekilde ($10 \mu\text{l}$, 2.25×10^{-3} M) HCl'in etanoldeki çözeltisinden sekiz kez eklendi ve her ekleme sonunda absorpsiyon ve emisyon spektrumu alındı (Spektrum 5.29). HCl'in konsantrasyonunun artmasıyla İlk eklemede Q bandının şiddetinde azalma daha sonraki eklemlerde ise Q bandının kırmızıya (daha yüksek dalga boyuna) kaydığı gözlemlendi. Ayrıca 710 nm'de düşük şiddetli yeni bir bant oluştu. Emisyon bandının ise şiddetinin azalarak maviye (düşük dalga boyuna) kaydığı gözlemlendi.





Spektrum 5.29. 7 Numaralı bileşiğin THF çözeltisinin asit ile etkileşimlerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumundaki izlenimi **A)** 2.25×10^{-8} mol 7 bileşiğinin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda HCl eklendikten sonra alınan absorpsiyon spektrumları. **B)** 2.25×10^{-8} mol 7 bileşiğinin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda HCl eklendikten sonra alınan emisyon spektrumları.

Aynı şekilde 8 bileşiğinin THF içindeki 3ml (2.25×10^{-8} mol) çözeltisi UV hücrelerine alınarak üzerine her bir eklemede eşdeğer mol (2.25×10^{-8} mol) olacak şekilde ($10 \mu\text{l}$, 2.25×10^{-3} M) HCl'in etanoldeki çözeltisinden sekiz kez eklendi ve her ekleme sonunda absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı (Spektrum 5.30). HCl'in konsantrasyonunun artmasıyla ilk eklemede Q bandının hafifçe kırmızıya (daha yüksek dalga boyuna) kayarak şiddetinin azaldığı ve 717 nm dalga boyunda düşük şiddetli yeni bir band oluştuğu gözlemlendi. Emisyon bandının ise şiddetinin azalarak maviye (düşük dalga boyuna) kaydığı gözlemlendi.



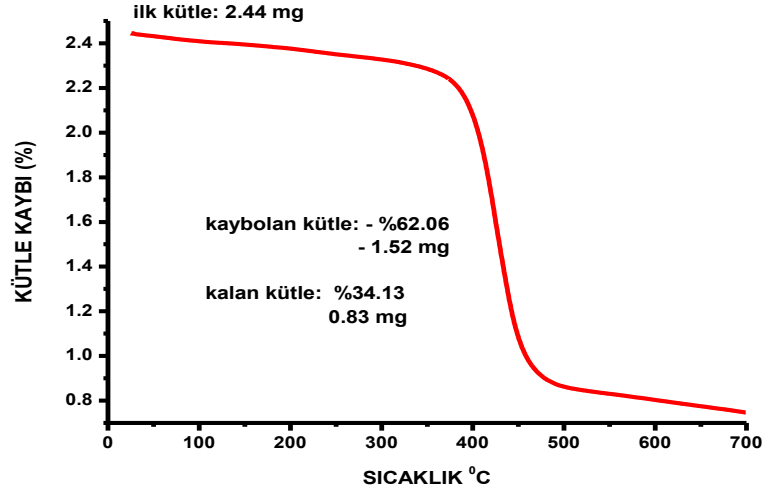
Spektrum 5.30. 8 Numaralı bileşimin THF çözeltisinin asit ile etkileşimlerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumundaki izlenimi **A)** 2.25×10^{-8} mol **8** bileşiminin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda HCl eklendikten sonra alınan absorpsiyon spektrumları. **B)** 2.25×10^{-8} mol **8** bileşiminin THF çözeltisinin üzerine artan miktarlarda HCl eklendikten sonra alınan emisyon spektrumları.

7 ve 8 numaralı bileşiklerin asit ile etkileşimleri sonucunda aynı davranışlar gözlenmiştir. Bu durum spektrumlarda asit eklenmesiyle olan değişimlerin NHTs grubundan kaynaklanmadığını göstermektedir. Ftalosiyanın bileşiklerinde bulunan dört adet meso nitrojen atomları proton bağlayabilir. Bu sayede çözeltilere asit eklendiğinde, moleküler içindeki asit etkileşiminden kaynaklanan bu değişiklikler absorpsiyon ve emisyon bandlarında değişikliklere neden olabilir. Bu değişimler literatürde de birçok ZnPc'lerde görülmüştür [Yüksel et al., 2005; Stuzhin, 1999; Topal et al., 2011].

5.2.5. Ftalosiyanın Bileşiklerinin Termal Kararlılıklarının ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi

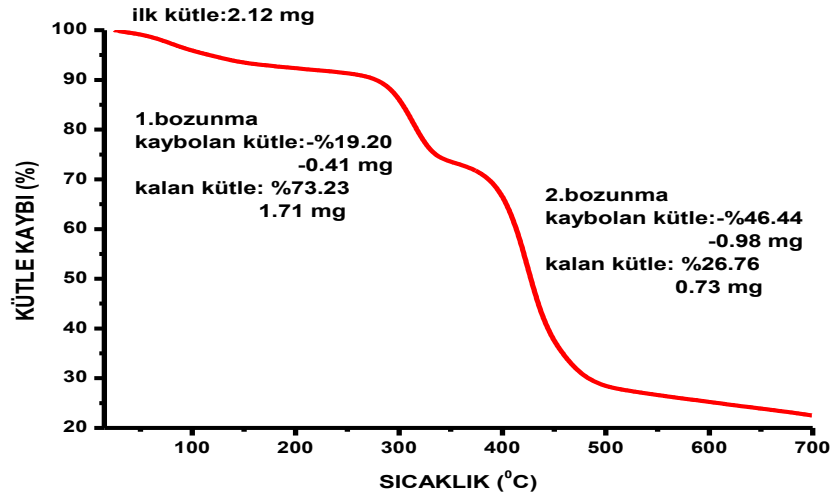
Sentezlenen ftalosiyanın bileşikleri (7 ve 8) uzun hidrokarbon zincirlerine ve sabit bir merkezi yapıya sahip olduğu için sıvı kristal faz oluşturmaya aday moleküllerdir. Bu çalışmada tosil gruplarının termal kararlılık ve sıvı kristal faz oluşturabilme davranışları üzerindeki etkileri araştırıldı. Bunun için sentezlenen bileşiklerin bozulmadan kalabildikleri en yüksek sıcaklıklar (termal kararlılık) ve faz değişim sıcaklıkları belirlenerek birbirleriyle kıyaslandı.

Bileşiklerin termal kararlılıkları Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile incelendi. 7 bileşiği 10 °C/min aralıklarla sıcaklık artırılarak TGA ile analiz edildiğinde 390 °C' de bileşiğin %62 oranla bozulduğu görülmektedir (Spektrum 5.31). Bozulmada kaybedilen oran alkil zincirlerinin kopmasına denk gelmektedir.



Spektrum 5.31. 7 Bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü.

8 bileşiği 10 °C/min aralıklarla sıcaklık arttırılarak TGA ile analiz edildiğinde maddenin iki aşamalı madde kaybına uğradığı görülmektedir (Spektrum 5.32). İlk aşamada 295 °C' de % 19'luk oranın, ikinci aşamada ise 390 °C'de % 46'luk oranın bozulduğu görülmektedir. İlk aşamadaki madde kaybı tosil gruplarının, ikinci aşamadaki madde kaybı ise alkil gruplarının kopmasına denk gelmektedir.



Spektrum 5.32. 8 Bileşiğinin TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ölçümü.

Bileşiklerin faz geçiş sıcaklıklarını belirleyebilmek için 10 °C/dak. ısıtma ve soğutma hızı ile öncelikle polarize mikroskop altında faz geçişleri ve sıcaklıkları gözlemlendi. Daha sonra ise DSC (differansiyel scanning calorimetri) ile yapılan analizler ile bu gözlemler doğrulandı ve entalpi değişimleri hesaplandı. Polarize mikroskop gözlemleri ve DSC sonuçları aşağıda verilmiştir.

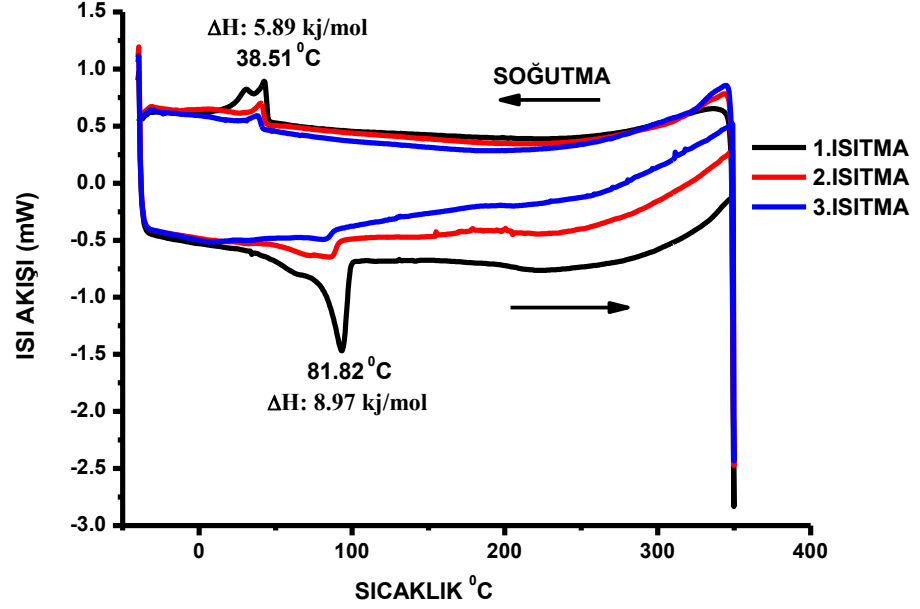


Şekil 5.10. 7 Bileşiğinin 100 °C’ deki polarize mikroskop altındaki görüntüsü.

7 bileşiğinin polarize mikroskop ile yapılan çalışmalarında yalnızca bir mezofaz (sıvı kristal faz) görülmektedir ve bu faz bozunma sıcaklığına kadar muhafaza edilmektedir. **7** Bileşiğine ait optik görüntülerinden elde edilen tekstür görüntüsü şekil 5.10’da görülmektedir. Bu görüntü bileşiğin diskotik hegzagonal kolomnar (Col_h) şeklinde sıvı kristal faz oluşturduğunu göstermektedir [Eichorn et al., 1997; Lux et al., 1999; Ban et al., 2000; Yuksel et al., 2007; Basova et al., 2008; Atilla et al., 2009; Yuksel et al., 2011].

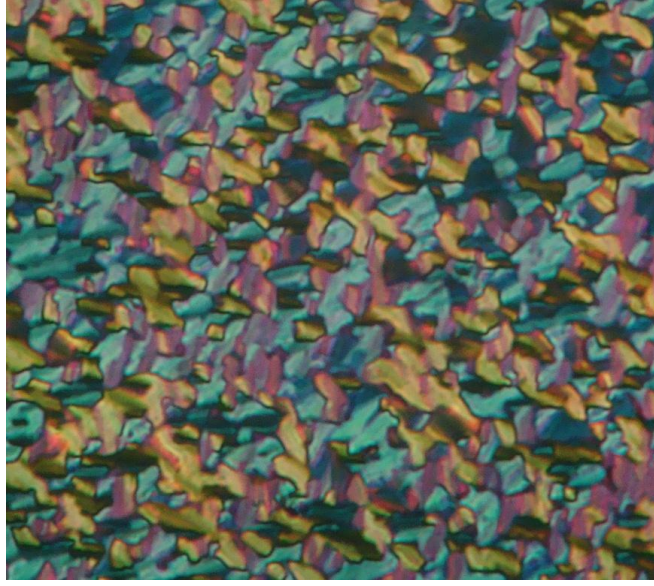
DSC ile yapılan çalışmalar, **7** bileşiğinin kararlı kalabildiği (0-350 °C) aralıkta yürütülmüştür. 2.40 mg bileşik DSC fırını içerisinde ısıtıldığında 81.82 °C’de katı halden sıvı kristal hale geçmektedir. Isıtılmaya devam edildiğinde ise bozunma sıcaklığına (350 °C) kadar sıvı kristal halini koruduğu görülmüştür. Soğutma sırasında 38.51°C’de sıvı kristal halden kristal hale geçmektedir (Spektrum 5.33).

Spektrumda görülen bu endotermik ve ekzotermik iki pik sırasıyla kristalden sıvı kristale ve sıvı kristal-kristale faz geçişleri olarak değerlendirilmektedir.



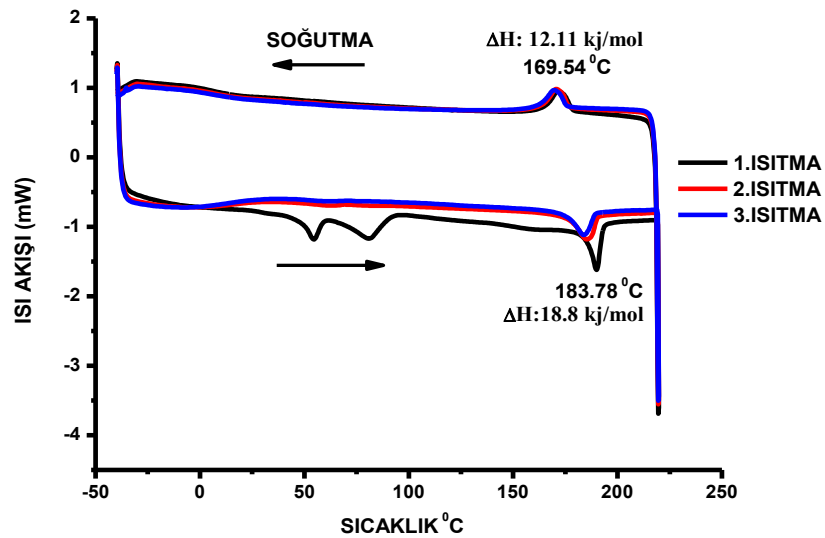
Spektrum 5.33. 7 Bileşiğinin DSC ölçümü.

8 bileşiğinin polarize mikroskop ile yapılan çalışmalarında yalnızca bir mezofaz (sıvı kristal faz) görülmektedir ve bu faz bozunma sıcaklığına kadar muhafaza edilmektedir. **8** Bileşiğine ait optik görüntülerinden elde edilen tekstür görüntüsü şekil 5.11'da görülmektedir. Bu görüntü bileşiğin diskotik hegzagonal kolomnar (Col_h) şeklinde sıvı kristal faz oluşturduğunu göstermektedir [Eichorn et al., 1997; Lux et al., 1999; Ban et al., 2000; Yuksel et al., 2007; Basova et al., 2008; Atilla et al., 2009; Yuksel et al., 2011].



Şekil 5.11. 8 Bileşiğinin 200 °C'deki polarize mikroskop altındaki görüntüsü.

DSC ile yapılan çalışmalar, 8 bileşiğinin kararlı kalabildiği (0-220 °C) aralıkta yürütülmüştür. 2.49 mg bileşik DSC fırını içerisinde ısıtıldığında 183.78 °C'de katı halden sıvı kristal hale geçmektedir. Isıtılmaya devam edildiğinde ise bozunma sıcaklığına (220 °C) kadar sıvı kristal halini koruduğu görülmüştür. Soğutma sırasında 169.54 °C'de sıvı kristal halden kristal hale geçmektedir (Spektrum 5.34). Spektrumda görülen bu endotermik ve ekzotermik iki pik sırasıyla kristalden sıvı kristale ve sıvı kristal-kristale faz geçişleri olarak değerlendirilmektedir.



Spektrum 5.34. 8 Bileşiğinin DSC ölçümü.

Tablo 5.3’de 7 ve 8 bileşiklerinin DSC ve polarize mikroskop ile elde edilen faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri görülmektedir. Bu sonuçlar NHTs gruplarının katı fazdan sıvı kristal faza geçiş sıcaklığını (clearing point) yükselttiği, molekülün bozunmasına bağlı olan sıvı kristal fazdan sıvı faza geçiş sıcaklığını (melting point) ise düşürdüğünü göstermektedir.

Tablo 5.3. 7 ve 8 Bileşiklerinin DSC ve polarize mikroskop ile elde edilen faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri (kJ/mol).

Örnek	Isıtma		Soğutma	
	C → LC	LC → I	I → LC	LC → C
7	82 (8.97)	390 (mik.; bozunma)	-----	38 (5.89)
8	183 (18.80)	295 (mik.; bozunma)	-----	169 (12.11)

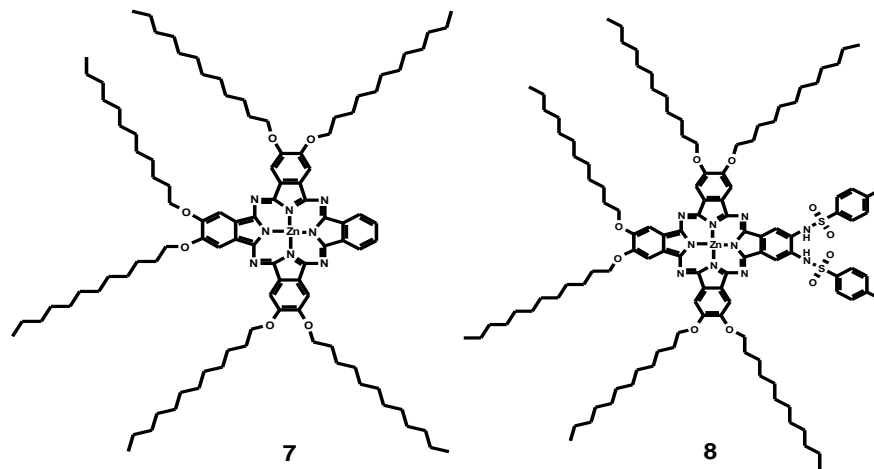
Isıtma ve soğutma aralıkları: 10°C, ısıtma aralıkları: 7 için 0-350 °C ; 8 için 0-220 °C.

^aPhase nomenclature: Col_h = diskotik hegzagonal kolonmar faz,

I = izotropik sıvı faz.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, ticari olarak temin edilen 1,2-diaminobenzenden yola çıkılarak sırasıyla, N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**1**), 4,5-dibromo-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**2**) ve 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**3**) başlangıç maddeleri ve katekol den yola çıkılarak sırasıyla 1,2-Bis(dodesiloksi)-benzen (**4**), 1,2-bis(dodesiloksi)-4,5-dibromobenzen (**5**) ve 4,5-bisdodesiloksiftalonitril (**6**) başlangıç maddeleri sentezlendi. Ticari olarak temin edilen ftalonitril ve 4,5-bisdodesiloksiftalonitril (**6**) bileşikleri kullanılarak 2,3,9,10,16,17-hekza (dodesiloksi) ftalosiyanimato çinko(II) (**7**) bileşiğinin ve 4,5-disiyano-N,N'-ditosil-*o*-fenilendiamin (**3**) ile 4,5-bisdodesiloksiftalonitril (**6**) bileşikleri kullanılarak 2,3bis(tosilamido)-9,10,16,17,23,24 hekza(dodesiloksi) ftalosiyanimato çinko(II) (**8**) bileşiğinin sentezi, metal tuzu [Zn(OAc)₂] ve kuvvetli baz olarak 8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) varlığında n-pentanol içinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.1. Tez çalışması sırasında sentezlenen ftalosiyanim bileşikleri (**7** ve **8**).

Sentezlenen başlangıç maddeleri ve ftalosiyanim bileşiklerinin yapıları, FT-IR, Kütle, UV-Vis ve NMR (¹H, ¹³C) spektrometrelerinden elde edilen bilgiler ışığında aydınlatıldı.

Sentezlenen bu iki ftalosiyenin bileşiğinin termal kararlılıkları, sıvı kristal faz özellikleri, fotofiziksel özellikleri ve asit baz duyarlılıkları incelenerek kıyaslandı. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ve yapılan yorumlar şu şekildedir;

- Bileşiklerin fotofiziksel özellikleri incelendiğinde absorpsiyon spektrumunda NHTs gruplarının Q bandını kırmızıya kaydırıldığı, floresans kuantum verimini ve buna bağlı olarak da floresans ömrünü düşürdüğü görülmüştür. Bu sonuç **8** bileşiğinde π - π^* geçişlerinin daha düşük enerji ile gerçekleştiğini göstermektedir.
- Elde edilen ftalosiyenin bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları THF’de 5×10^{-6} - 1×10^{-5} M konsantrasyon aralığında incelendiğinde konsantrasyon arttıkça; dalga boylarında maviye kayma gözlenmemiştir. Ayrıca konsantrasyona karşılık Q bandının şiddetinin grafiği çizildiğinde konsantrasyonla absorpsiyon arasındaki oranın Lambert-Beer yasasına uygun olarak değiştiği görülmüştür. Bu nedenle, **7** ve **8** bileşiklerinin THF içerisinde 5×10^{-6} - 1×10^{-5} M konsantrasyon aralığında agregasyon yapmadıkları düşünülmüştür.
- **7** ve **8** numaralı ftalosiyenin bileşiklerinin aside karşı duyarlılıkları absorpsiyon ve floresans spektrumları ile incelendiğinde iki bileşiğinde aside karşı duyarlı olduğu görülmüştür. Bu durum birçok ZnPc’de gözlenmektedir ve NHTs gruplarından değil, ftalosiyenin halkasının meso azot atomlarının protonasyonundan kaynaklanmaktadır.
- **7** ve **8** numaralı ftalosiyenin bileşiklerinin baza karşı duyarlılıkları absorpsiyon ve floresans spektrumları ile incelendiğinde sadece **8** bileşiği baza karşı duyarlı olduğu görülmüştür. Bunun sebebi **8** bileşiğinde bulunan asidik NHTs gruplarının deprotone olmasından kaynaklanmaktadır.

- Bileşiklerin termogravimetrik analizleri, iki bileşiğinde 390 °C’ de alkil zincirlerinin kopması ile bozunduğunu, ancak **8** bileşiğinin ise 295 °C’ de tosil gruplarının kopması ile bozunmaya başladığını göstermiştir. Sonuç olarak **8** bileşiğinde NHTs gruplarının varlığı termal kararlılığı düşürdüğü görülmüştür.
- Bileşiklerin sıvı kristal özellikleri polarize mikroskop ve DSC ile incelendiğinde ısıtma sırasında **7** bileşiğinin 82-390 °C aralığında sıvı kristal fazda bulunduğu, **8** bileşiğinin ise 183-295 °C aralığında sıvı kristal fazda bulunduğu görülmüştür. NHTs gruplarının katı fazdan sıvı kristal faza geçiş sıcaklığını (clearing point) yükselttiği, molekülün bozunmasına bağlı olan sıvı kristal fazdan sıvı faza geçiş sıcaklığını (melting point) ise düşürdüğü görülmüştür.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında literatürde bulunmayan yalnızca alkoksi gruplarıyla **7** bileşiği ve alkoksi gruplarına ek olarak yapısında tosilamido sübstitüe grupları da barındıran **8** bileşiği sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır. Bu ftalosiyanın bileşiklerinin kararlılıkları ve fotofiziksel ve sıvı kristal özellikleri incelenmiştir. İki bileşiğin özellikleri kıyaslanarak NHTs grubunun bu özellikler üzerindeki etkileri tartışılmıştır. Tez kapsamında elde edilen bütün bulgular makale haline getirilmiş ve uluslararası hakemli saygın bir dergi olan “*Dyes and Pigments*” de basılmıştır. Bu tez çalışması 108M500 no’lu ve “*Çok Fonksiyonlu Ftalosiyanın-Salen Kompleksleri: Sentezi, Yapı Tayini, Optik ve Manyetik Özellikleri*” isimli Tübitak projesi ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. **Antunes E., Marais E., Klein R., Nyokong T.,** *Journal of Molecular catalysis A: Chemical*, 261: 36-42, **2007.**
2. **Atilla D., Kılınç N., Yuksel F., Gürek A. G., Öztürk Z. Z., Ahsen V.,** Synthesis, characterization, mesomorphic and electrical properties of tetrakis(alkylthio)substituted lutetium(III) bisphthalocyanines. *Synth. Met.*, 159:13-21, **2009.**
3. **Ban K., Nishizawa K., Ohta K., Shirai H.,** Discotic liquid crystals of transitionmetal complexes 27: supramolecular structure of liquid crystalline octakis-alkylthiophthalocyanines and their copper complexes. *J Mater Chem.*, 10:1083-90, **2000.**
4. **Basova T., Kol'tsov E., Gürek A. G., Atilla D., Ahsen V., Hassan A. K.,** Investigation of liquid-crystalline behaviour of copper octakisalkylthiophthalocyanine and its film properties. *Mater Sci. Eng. C* 28:303-8, **2008.**
5. **Basova T., Hassan A., Yuksel F., Gürek A. G., Ahsen V.,** Optical detection of pentachlorophenol in water using thin of octa-tosylamido substituted zinc phthalocyanine, *Sensör and actuators B*, 150: 523-528, **2010.**
6. **Chandrasekhar S., Sadashiva B. K., Suresh K. A.,** Liquid Crystals of disc-like Molecules ., *Panama*, 7: 471-480, **1977.**
7. **Cheeseman G. W. H.,** *J. Chem. Soc. ,* 1170-1176, **1962.**
8. **Cheng P.-H., Cheng H.-Y., Cheng-Chen L., Peng S.-M.,** *Inorg. Chim. Acta*, 169: 19, **1990.**

9. **Colling P. J. and Hird M.**, *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*, Taylor & Francis Ltd., **1997**.
10. **De Gennes P.G. and Prost J.**, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, **1998**.
11. **Dierking L. D., Falk J. H., Rennie L., Anderson D., & Ellenbogen K.**, Policy statement of the "Informal Science Education" Ad Hoc Committee. *Journal of Research in Science Teaching*, 40(2): 108-111, **2003**.
12. **Dulog L. and Gittinger A.**, Macromolekulare Chemie, *Macromolecular Chemistry*, 194: 394, **1993**.
13. **Dominquez D. D., Snow A. W., Shirk J. S. and Pong R. G. S.**, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 5: 582, **2001**.
14. **Donnino B., Guillon D., Deschenaux R., Bruce D. W.**, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, (Eds McCleverty J. A., Meyer J.A.) permagen, Oxford, **2003**
15. **Eichorn H., Wöhrle D., Pressner D.**, Glasses of new 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines forming thermotropic and lyotropic discotic mesophases. *Liq. Cryst.*, 5:643-53, **1997**.
16. **Ekineker G.**, Köprülü Dimerik Ftalosiyaninler, *Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, **2010**
17. **Engel M. K., Bassoul P., Bosio L., Lehmann H., Hanack M., Simon J.**, *Liq. Cryst.*, 15: 709, **1993**.
18. **Epik H.**, Nematik ve Simektik Fazlarda Işık Transmisyonu, *Ege Üniversitesi Y. Lisans Tezi*, **1995**

19. (a)**Gray G. W.**, 'Critical Reports on Applied Chemistry 22 ' , *Wiley Chichester*, **1987** b)**Gray G. W., Goodby J. W. G. (eds)**, 'Smectic Liquid Crystals-Textures and Structures' ,Leonhard Hill, Glasgow, **1984**
20. **Jasinski R.**, A New Fuel Cell Cathode Catalyst, Catalysis Research, Research Division, Allis-Chalmers Manufacturing Co., Milwaukee, Wisconsin. *Nature* 201: 1212 – 1213, **1964**.
21. **Khoo I. C.**, *Liquid Crystals; Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena.* , New York, **1995**.
22. **Klysubun P.**, nonlinear optical studies of liquid crystals, world scientific, New Jersey; P.90, **2002**.
23. **Kobayashi N., Sasaki N., Higashi Y., Osa T.**, Regiospecific and nonlinear substituents effects on the electronic and fluorescence spectra of phthalocyanines. *Inorg Chem*, 34:1636-7, **1995**.
24. **Kobayashi N., Konami H.**, Molecular orbitals and electronic spectra of phthalocyanine analogues. In: Leznoff C. C., Lever A. B. P., editors. *Phthalocyanines Properties and Applications*, vol. 4. New York: VCHp. 349-404, **1996**.
25. **Kobayashi N., Ogata H., Nonaka N., Luk'yanets E. A.**, Effect of peripheral substitution on the electronic absorption and fluorescence spectra of metal-free and zinc phthalocyanines. *Chem. Eur. J* 9:5123-34, **2003**.
26. **Koca M. K. , Şener M. B., Koçak A. G.**, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31: 2211-2216, **2006**.
27. **Köç M.**, Asimetrik Amfifilik Çinko Ftalosiyeninler, *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, **2011**.

28. **Kuder J. E.**, *Journal of Imaging Science*, 32: 51, **1998**.
29. **Law K. Y.**, *Chem. Rev.*, 93: 449, **1993**.
30. **Lee L. K., Sabelli N. H., LeBreton P. R.**, Theoretical characterization of phthalocyanine, tetraazaporphyrin, tetrabenzoporphyrin, and porphyrin electronic spectra. *J Phys Chem*, 86:3926-31, **1982**.
31. **Lever A. B. P.**, *Adv. Inorg. Radiochem*, 7, **1965**.
32. **Leznoff, C. C., Lever, A. B. P.**, Eds.; VCH: New York, Vol. 4: 79, **1996**.
33. **Linstead R. P., Lowe A. R.**, *J. Chem. Soc.*, 1031, **1934**.
34. **Linstead R. P.**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1016, **1934**.
35. **Lux A., Rosenberg G. G., Petritsch K., Moratti S. C., Holmes A. B., Friend R. H. A.**, series of novel liquid crystalline octakis(alkylthio)-substituted phthalocyanines. *Synth. Met.*, 102:1527-8, **1999**.
36. **Mack J., Stillman M. J.**, *The Porphyrin Handbook, phthalocyanines: spectroscopic and electrochemical characterization*, (Eds. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R.) vol 16, pp 43, *Academic press, USA*, **2003**.
37. **Mederos A., Dominguez S., Molina R., Sanchiz J., Brit F.**, *Coord. Chem. Rev.*, 193-195: 913, **1999**.
38. **Moser F. H., Thomas A. L.**, *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, *CRC*. Vol. II, Boca Raton: Florida, **1983**.
39. **Ohta K., Jacquemin L., Sirlin C., Simon J.**, *New Journal of Chemistry* Vol.12, **1988**.
40. **Pawlowski G. and Hannack M.**, *Synthesis*, 287, **1980**.

41. **Refioğlu İ. H.**, *Bilim ve Teknik* , Eylül (11-15), **1992**
42. **Rousseau J., Langlois R., Ali H., Van Lier J. E. J.**, *Photochem. Photobiol., B: Biol.* 6: 121,**1990**.
43. **SAN S. E.**, Boya Katkılı Nematik Sıvı Kristallerde Optik Nonlinearitenin Kırınım Ağı Difraksiyonu Yöntemi ile İncelenmesi, *GYTE Doktora Tezi*, **2002**
44. **Seelan S., Agashe M. S., Srinivas D., Sivasanker S.**, Effect of pberipheral substitution on spectral and catalytic properties of copper phthalocyanine complexes. *J Mol Catal A Chem* 168:61-8, **2001**.
45. **Schlettwein D., Kaneko M., Yamada A., Wöhrle D. and Jaeger N. I. J.**, *Phys. Chem.*, 95: 1745, **1991**.
46. **Shaposhnikov G. P., Maizlish V. E., Kulinich V. P.**, Bifunctional octasubstituted phthalocyanines. Synthesis and properties. *Russ J Gen Chem.* 77/1:138-46, **2007**.
47. **Snow A. W.**, *The Porphyrin Handbook, phthalocyanines: Properties and Materials*, (Eds. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R.) vol 17, pp 129, Academic press, USA, **2003**.
48. **Sommerauer M., Rager C., Hannack M.**, *J. Am. Chem. Soc.* 118; 10085, **1996**.
49. **Stuzhin P. A.**, Azaporphyrins and phthalocyanines as multicentre conjugated ampholites., *J.Porphyrins Phthalocyanines*, 3: 500-513, **1999**.
50. **Simon J., Bassoul P., Norvez S.**, *New J. Chem.*, 13: 13, **1989**.

51. **Tabata K., Fukushima K., Oda K. and Okura I. J.,** *Porphyrins Phthalocyanines*, 4: 278, **2000.**
52. **Topal S. Z., Yuksel F., Gürek A. G., Ertekin K., Yenigül B., Ahsen V.,** Spectroscopic probing of acid–base properties and photocharacterization of phthalocyanines in organic solvents and polymer matrices, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 202: 205-213, **2009.**
53. **Topal S. Z., Ertekin K., Gürek A. G., Yenigül B., Ahsen V.,** Tuning pH sensitivities of zinc phthalocyanines in ionic liquid modified matrices. *Sensors and Actuators B* 156: 236-244, **2011.**
54. **Tschierske C.,** Liq.Crystalline Materials With Complex Mesophase Morphologies, *Curr. Opin Colloid Interface Sci.* , 7: 69-80, **2002.**
55. **Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Vol.A 20 Phthalocyanines, 213, **1992.**
56. **Van der Pol J. F., Neeleman E., Zwikker J. W., Nolte R. J. M., Drenth W., Aerts J., Visser R., Picken S.J.,** *Liq. Crys.*, 6: 577, **1989.**
57. **Wöhrle D. and Meissner D.,** *Adv. Mater.*, 3: 129, **1991.**
58. **Yuksel F.,** Tosilamido Ftalosiyenin Sentezi, Spektroskopik Özellikleri ve Çözücü Etkisinin İncelenmesi, *Doktora Tezi, GYTE*, **2005.**
59. **Yuksel F., Gürek A. G., Lebrun C., Ahsen V.,** Synthesis and solvent effects on the spectroscopic properties of octatosylamido phthalocyanines, *New Journal of Chemistry*, 29: 726-732, **2005.**
60. **Yuksel F., Atilla D., Ahsen V.,** Synthesis and characterization of liquid crystallineunsymmetrically substituted phthalocyanines, *Polyhedron*, 26: 4551-6, **2007.**

61. **Yuksel F., Durmus M., Ahsen V.**, Photophysical, photochemical and liquid crystalline properties of novel gallium(III) phthalocyanines. *Dyes Pigm.*, 90:191-200, **2011**.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında doğan Bilge PÜR, ilk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamlamıştır. 2007 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun olmuştur. 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.