

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİMETRİK VE PUSH PULL TİPİ ASİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE NONLİNEER OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EDA KORKMAZ

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

ARALIK 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİMETRİK VE PUSH PULL TİPİ ASİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE NONLİNEER OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Eda KORKMAZ
(509181281)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK

ARALIK 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509181281 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, Eda KORKMAZ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SİMETRİK VE PUSH PULL TİPİ ASİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE NONLİNEER OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Gönül ERYÜREK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kasım ŞENER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 15 Kasım 2019
Savunma Tarihi : 10 Aralık 2019





Canım aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans hayatım boyunca bana rehberlik eden, bilgi ve deneyimlerini benimle cömertçe paylaşan, her konuda desteğini esirgemeyen ve bu çalışma boyunca motivasyonumu sağlamama yardımcı olan değerli hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Makbule BURKUT KOÇAK'a,

Anoganik katındaki tüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan, bana her konuda destek olan değerli hocam Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan hocalarım Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a, Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR'a, Doç. Dr. Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Doç. Dr. H. Yasemin YENİLMEZ, Doç. Dr. Altuğ Mert SEVİM, Uzman Dr. Barbaros AKKURT, Dr., Öğr. Gör. Dr. Armağan ATSAY ve Dr. Ilgın NAR'a,

Bu süreçte benden bilgisini, desteğini ve zamanını esirgemeyen Dr. Hande PEKBELGİN KARAOĞLU'na, çalışmalarım sırasında bana destek olan Dr. Öğr. Üyesi Özgül SAĞLAM ve Nazlı FARAJZADEH'ye,

Çalışmamda elde edilen maddelerin NLO özelliklerini ölçüp yorumlayarak çalışmama katkıda bulunan Prof. Dr. Gönül Özen ve Doç. Dr. Murat Erdem'e,

Sabır ve desteğiyle yanımda olan Utku Mete TÜRKOĞLU'na,

Bu süreçte her zaman yanımda olan, manevi desteklerini her zaman hissettiğim değerli arkadaşlarım Almıla BOZ, Büşra AKIN, Gizem BALKIZ, Gizem TEKİN ve Selin YILDIRIM'a,

Eğitim hayatım boyunca benden bilgisini ve desteğini esirgemeyen, her konuda danışabileceğim değerli ablam, arkadaşım ve rehberim Evrim KORKMAZ ÖZAY'a,

Son olarak, hayatımın tüm aşamalarında yanımda yer alan, bana büyük emek veren, sabrı, sevgisi ve desteğiyle yolumu aydınlatan değerli annem Seher AL ve bütün aile bireylerime sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu çalışma TÜBİTAK 115R030 no'lu proje tarafından desteklenmiştir.

Aralık 2019

Eda KORKMAZ
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ VE GENEL BİLGİLER	1
1.1 Ftalosiyanınların Keşfi ve Tarihçesi	1
1.2 Ftalosiyanınların Genel Özellikleri	3
1.2.1 Ftalosiyanınların yapısal özellikleri	3
1.2.2 Ftalosiyanınların fiziksel özellikleri.....	6
1.2.3 Ftalosiyanınların kimyasal özellikleri	7
1.2.4 Ftalosiyanınların elektronik ve spektral özellikleri.....	8
1.3 Ftalosiyanınların Sentez Yöntemleri	9
1.3.1 Sübstitüye olmamış fthalosiyanınların sentezi.....	9
1.3.1.1 Metalsiz fthalosiyanınların sentezi (H ₂ Pc).....	10
1.3.1.2 Metalli fthalosiyanınların sentezi (MPc).....	10
1.3.2 Sübstitüye olmuş fthalosiyanınların sentezi.....	11
1.4 Ftalosiyanınların Saflaştırma Yöntemleri	17
1.4.1 Ftalosiyanınların IR spektrumları	18
1.4.2 Ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları.....	18
1.4.3 Ftalosiyanınların NMR spektrumları	19
1.5 Ftalosiyanınların Uygulama Alanları	20
1.5.1 Boyama	20
1.5.2 Kimyasal sensör yapımı	21
1.5.3 Fotodinamik terapi	21
1.5.4 Nonlineer optik	22
1.5.4.1 İkinci derece NLO özellik	24
1.5.4.2 Üçüncü derece NLO özellik.....	25
1.5.4.3 Optik sınırlama davranışı	26
1.5.4.4 Nonlineer optik uygulamaları	27
2. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	31
2.1 Kullanılan Cihazlar	31
2.2 Kullanılan Maddeler.....	31
3. DENEYSEL KISIM.....	33
3.1 4-Nitroftalimid Sentezi.....	33
3.2 4-Nitroftalamid Sentezi	33
3.3 4-Nitroftalonitril Sentezi	34

3.4 4-Aminoftalonitril Sentezi	34
3.5 4-İyodoftalonitril	35
3.6 4-(3,5-bis(triflorometil)fenoksi) ftalonitril (1)	35
3.7 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(3,5 bis(triflorometil)fenoksi) ftalosiyanimato çinko (II) (3)	37
3.8 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(3,5 bis(triflorometil)fenoksi) ftalosiyanimatoindiyum (III) klorür (4)	40
3.9 Trimetil((4-nitrofenil)etiril)silan.....	42
3.10 1-etiril-4-nitrobenzen	44
3.11 4-((4-nitrofenil)etiril)ftalonitril (2)	45
3.12 2-(4-nitrofeniletiril)- (9 (10), 16 (17), 23 (24) -Tris-[4-(3,5- bis (triflorometil)fenoksi) ftalosiyanimato } çinko (II) (5)	46
3.13 Ftalosiyanın Bileşiklerinin Nonlineer Optik Özelliklerinin İncelenmesi	49
3.13.1 Üçüncü derece parametrelerinin incelenmesi	49
3.13.2 Optik sınırlayıcı (OL) özelliklerinin incelenmesi	51
4. SONUÇ.....	53
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	63

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyanin
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
MPc	: Metalli Ftalosiyanin
DMAE	: 2-(dimetilamino) etanol
FT-IR	: Fourier Transform Infra Red
¹H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
¹³C NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
MALDI-TOF	: Matris Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu
GC-MS	: Gas chromatography–Mass spectrometry
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür
DBN	: 1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undes-7-en
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: Dimetilformamid
Li₂Pc	: Lityum Ftalosiyanin
HOMO	: En Yüksek Dolu Molekül Orbital
LUMO	: En Düşük Boş Molekül Orbital
PDT	: Fotodinamik Terapi
NLO	: Non-lineer optik
NTE	: Nadir Toprak Elementleri
SubPc	: Subftalosiyaninler
SüperPc	: Süperftalosiyaninler



SEMBOLLER

E	: Elektrik alan
χ_l	: Lineer yatkınlık sabiti
P	: Dielektirik polarizasyon
α,	: Doğrusal kutuplanabilirlik
β	: İkinci dereceden kutuplanabilirlik
γ	: Üçüncü dereceden kutuplanabilirlik
$\chi^{(3)}$	: Üçüncü dereceden elektrik duygunluk



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

- Çizelge 3.1 :** 3 no.lu ftalosiyanin malzemesinde ikinci mertebeden soğurma katsayısı (β) ve üçüncü dereceden optik duygunluğun sanal terimine ($\chi_I^{(3)}$) konsantrasyon etkisi..... **51**
- Çizelge 3.2 :** 5 no.lu ftalosiyanin malzemesinde ikinci mertebeden soğurma katsayısı (β) ve üçüncü dereceden optik duygunluğun sanal terimine ($\chi_I^{(3)}$) konsantrasyon etkisi..... **51**



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Ftalosiyanın ilk sentezlenme reaksiyonu	2
Şekil 1.2 : Ftalosiyandeki dört izoindol ünitesi.	3
Şekil 1.3 : Ftalosiyanın porfirinler ile olan ilişkileri.	4
Şekil 1.4 : Ftalosiyanın halka sisteminde periferik ve non periferalsüstitüe edilebilir konumlarının numaralandırması.	4
Şekil 1.5 : Metallsiz ftalosiyanın (sol) ve metalli ftalosiyanın (sağ).	5
Şekil 1.6 : Ftalosiyanın molekülünün yaygın olarak bulunan geometrik yapıları (a) kare düzlem yapı, (b) kare piramit yapı, (c) oktahedral yapı.....	5
Şekil 1.7 : Double-decker veya triple-decker komplekslerin yapısı.....	5
Şekil 1.8 : Subftalosiyanın (SubPc) ve Süperftalosiyanın (SuperPc) yapıları.....	6
Şekil 1.9 : α -ve β - kristal formlarına ait CuPc örnekleri.	7
Şekil 1.10 : Ftalosiyanın merkez atomu olarak kullanılabilen elementler.....	8
Şekil 1.11 : Ftalosiyanın UV/Vis Spektrumları.	9
Şekil 1.12 : Ftalosiyanın sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri.....	9
Şekil 1.13 : Metallsiz ftalosiyanın sentezi.	10
Şekil 1.14 : Metalli ftalosiyanın sentez şeması.....	11
Şekil 1.15 : 3-ve 4-substitüe ftalonitrilden başlanarak tetra substitüe Pc sentezi.....	12
Şekil 1.16 : Tetrasüstitüe ftalosiyanın yapısal izomerleri.....	13
Şekil 1.17 : Non-periferik chta-süstitüe ftalosiyanın sentezi ($H_2Pc-onp-Cn$). .	14
Şekil 1.18 : o-ksilen bileşiginden gerekli ftalonitril türevinin sentezi.....	14
Şekil 1.19 : 4,5-disüstitüe ftalonitril sentezi sentezi.	15
Şekil 1.20 : Farklı gruplar taşıyan okta süstitüe ftalosiyanınlar.	15
Şekil 1.21 : İstatiksel karışım yöntemi ile asimetrik ftalosiyanın sentezi.....	16
Şekil 1.22 : Subftalosiyanın üzerinden asimetrik ftalosiyanın sentezi.	17
Şekil 1.23 : Polimer destek yöntemiyle asimetrik ftalosiyanın sentezi.	17
Şekil 1.24 : Metallsiz ve metalli ftalosiyanın UV absorpsiyon pikleri.....	19
Şekil 1.25 : Bakır ftalosiyanın bileşigi.	20
Şekil 1.26 : Fotodinamik terapi tedavisi için prosedür.	22
Şekil 1.27 : 2.dereceden nonlineer enerji diagramı.	25

Şekil 1.28 : (a) Optik anahtarlama sistemi (b) Optik anahtarlama işleminde yapıcı ve yıkıcı girişim.	26
Şekil 1.29 : Optik sınırlıyıcının ideal davranışı.	27
Şekil 1.30 : NO ₂ grubu içeren ftalosiyanın molekülü.	28
Şekil 1.31 : 4-nitrofeniletinil grubu içeren ftalosiyanın molekülü.....	28
Şekil 1.32 : t-Bu ₄ PcTiO'in molekül yapısı.....	29
Şekil 1.33 : [CuPc(QnSO ₃ H) ₄] sentezi.....	29
Şekil 3.1 : 4-nitroftalimid sentezi.	33
Şekil 3.2 : 4-nitroftalamid sentezi.....	33
Şekil 3.3 : 4-nitroftalonitril sentezi.	34
Şekil 3.4 : 4-aminoftalonitril sentezi.....	34
Şekil 3.5 : 4-iyodoftalonitril sentezi.	35
Şekil 3.6 : 4-(3,5-bis(triflorometil)fenoksi) ftalonitril (1) sentezi.	35
Şekil 3.7 : 1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 3.8 : 1 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	36
Şekil 3.9 : 1 bileşiğine ait GC- MS spektrumu.	37
Şekil 3.10 : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(3,5bis(triflorometil)fenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (3) sentezi.	37
Şekil 3.11 : 3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	38
Şekil 3.12 : 3 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu.	38
Şekil 3.13 : 3 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	39
Şekil 3.14 : 3 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu.....	39
Şekil 3.15 : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(3,5bis(triflorometil)fenoksi) ftalosiyaninatoindiyum (III) klorür) (4) sentezi.	40
Şekil 3.16 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 3.17 : 4 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu.	41
Şekil 3.18 : 4 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	42
Şekil 3.19 : 4 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu.....	42
Şekil 3.20 : Trimetil[(4-nitrofenil)etinil]silan sentezi.....	43
Şekil 3.21 : Trimetil((4-nitrofenil)etinil)silan bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	43
Şekil 3.22 : Trimetil((4-nitrofenil)etinil)silan bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	44
Şekil 3.23 : 1-etinil-4-nitrobenzen.	44
Şekil 3.24 : 1-etinil-4-nitrobenzen bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	45
Şekil 3.25 : 1-etinil-4-nitrobenzen bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	45
Şekil 3.26 : 4-((4-nitrofenil)etinil)ftalonitril sentezi.....	46
Şekil 3.27 : 4-((4-nitrofenil)etinil)ftalonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	46

Şekil 3.28 : 2-(4-nitrofeniletinil)- (9 (10), 16 (17), 23 (24) -Tris-[4-(3,5- bis (triflorometil) fenoksi)ftalosiyaninato} çinko (II) (5).....	47
Şekil 3.29 : 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	47
Şekil 3.30 : 5 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu.	48
Şekil 3.31 : 5 bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.	48
Şekil 3.32 : 5 bileşiğine ait MALDİ-TOF spektrumu.....	49
Şekil 3.33 : 3 no.lu çözeltinin açık yarıklı Z-tarama eğrisine çözelti konsantrasyonunun etkisi ((o): Deneysel veri, (□): Teorik model).....	50
Şekil 3.34 : 5 no.lu çözeltinin açık yarıklı Z-tarama eğrisine çözelti konsantrasyonunun etkisi ((o): Deneysel veri, (□): Teorik model).....	50
Şekil 3.36 : 13*10 ⁻⁴ Molar için 3 no.lu. çözeltinin OL davranışı ((o): Deneysel veri, (□): deneysel verideki değişimi kolay takip edebilme amacı taşımaktadır).	52
Şekil 3.37 : 13*10 ⁻⁴ Molar için 5 no.lu çözeltinin OL davranışı ((o): Deneysel veri, (□): deneysel verideki değişimi kolay takip edebilme amacı taşımaktadır).	52



SİMETRİK VE PUSH PULL TİPİ ASİMETRİK FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE NONLİNEER OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Ftalosiyaninler (Pc) kimyasal direnç, ısı kararlılık, elektriksel ve optik özellikleri sayesinde birçok uygulamada kullanılan mavi-yeşil renkli makrosiklik yapılardır. Bu yapılar gaz sensörleri, fotovoltaiik hücreler, elektrokromik görüntüleme cihazları, yarı iletkenler, optik diskler, nonlinear optik ve fotodinamik terapi gibi uygulama alanlarında büyük ilgi görmektedir.

Süstitute olmamış ftalosiyanın bileşiklerinin hem çözeltide hemde katı haldeki moleküler kümeleşmesinden dolayı polar ve apolar çözücülerdeki düşük çözünürlüğü, bu bileşiklerin optik özelliklerinde ciddi bir zayıflamaya neden olmakta ve kullanımlarını kısıtlamaktadır. Periferel, nonperiferel ve eksenel konumlara çeşitli gruplar ilave edilerek moleküller arası mesafesi artan ftalosiyanın bileşiklerinin, apolar çözücülerde, polar çözücülerde ve suda çözünmeleri sağlanmakta ve kümeleşmeleri engellenmektedir. İlave edilen gruplar ftalosiyanın bileşiklerinin sadece çözünürlüğünü arttırmaz elektronik yapısını da değiştirir böylece uygulama alanları da genişlemiş olur.

Bu tez çalışmasında ilk olarak, literatürde yer alan gerekli başlangıç maddeleri için 4-(3,5-bis(triflorometil)fenoksi) ftalonitril (**1**) bileşiğı 4-dikloroftalonitril ve 3,5-bis(triflorometil)fenoksi bileşiklerinin 45 °C’ de kuru N₂ atmosferinde DMF ile reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Elde edilen bu ftalonitril bileşiğinden InCl₃ ve Zn(CH₃COO)₂ varlığında sırasıyla pentanol ve 2-(dimetilamino) etanol (DMAE) içerisinde 150°C ve 135°C’lerde 24 saat süren siklotetramerizasyonu sırasıyla çinko ftalosiyanın (**3**) ve indiyum ftalosiyanın (**4**) bileşikleri sentezlenmiştir.

İkinci olarak, 4-((4-nitrofenil)etiril) ftalonitril (**2**) bileşiğı literatüre göre sentezlenmiştir. Bu ftalonitril türevi ve 4-(3,5-bis(triflorometil)fenoksi) ftalonitril kullanılarak Zn(CH₃COO)₂ varlığında DMAE içerisinde 135 °C’de azot atmosferindeki reaksiyonu sonucunda asimetrik çinko ftalosiyanın (**5**) bileşiğı elde edilmiştir.

Çalışmanın üçüncü kısmında, elde edilen bileşikler THF çözeltisi içerisinde çözünmüş ve açık Z-tarama yöntemiyle üçüncü derece NLO özellikleri incelenmiştir. Daha sonra çözeltilerin bir konsantrasyon değeri için Optik Sınırlayıcı özellikleri (optical Limiting) ölçülmüştür.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında yeni bir ftalonitril türevinden simetrik çinko ve indiyum ftalosiyanın ve asimetrik çinko ftalosiyanınlar sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin IR, UV-Vis, NMR, GC-MS ve MALDI-TOF teknikleriyle karakterizasyonları yapılmıştır. Simetrik ve asimetrik çinko ftalosiyanınların üçüncü dereceden NLO özellikleri ve optik limit özellikleri incelenmiştir.



SYNTHESIS OF SYNTHETIC AND PUSH PULL TYPE ASYMMETRIC PHTHALOCYANINES AND INVESTIGATION OF NONLINEAR OPTIC PROPERTIES

SUMMARY

Phthalocyanines (Pc) are blue-green colored macrocyclic structures used in many applications due to their chemical resistance, thermal stability, electrical and optical properties. These structures are of great interest in applications such as gas sensors, photovoltaic cells, electrochromic imaging devices, semiconductors, optical discs, nonlinear optics and photodynamic therapy.

Phthalocyanines are aromatic and planar compounds having a conjugated 18 π -electron system consisting of four isoindole units connected by aza bridges in the 1,3 position.

Although phthalocyanines are structurally similar to porphyrins, they are not naturally found, such as vitamin B₁₂, hemoglobin and chlorophyll A, and are completely synthetic products. The most important common feature of phthalocyanine and porphyrin macro rings is that they both contain four pyrrole units. In porphyrine pyrrole groups are connected to each other by text bridges while phthalocyanine is connected to each other by aza bridges.

Metallic phthalocyanine compounds (MPc) have D_{4h} symmetry, while metal-free (H₂Pc) phthalocyanines have D_{2h} symmetry. There are many different crystal structures with different properties such as solubility, color and thermodynamic stability according to synthesis shape.

Metallic phthalocyanines are divided into two groups as electrovalent and covalent. Electrovalent phthalocyanines. Contains ions of certain alkali and alkaline earth metals. Dilute inorganic acids are readily separated from the metal ion which reacts with aqueous alcohol and water to form metal-free phthalocyanine compounds. Unlike rechargeable electrovalent phthalocyanines, lithium phthalocyanines contain alcohol, which can dissolve in the room and react with other metal salts. Covalent phthalocyanine complexes are more stable than electrovalent ones. Such phthalocyanines are difficult to remove ring-containing metal by treating with acids.

Phthalocyanines are resistant to strong acids and bases. They are not only resistant to strong oxidizing reagents (HNO₃ and KMnO₄) and decompose to phthalimide, the oxidation product.

The low solubility of unsubstituted phthalocyanine compounds in polar and apolar solvents due to molecular agglomeration of both the solution and the solid state leads to a significant weakening of the optical properties of these compounds and restricts their use. Various groups are added to the peripheral, nonperipheral and axial positions to ensure that the intermolecular distance of the phthalocyanine compounds is dissolved in apolar solvents, polar solvents, and water and aggregation is prevented. The added groups not only increase the solubility of the phthalocyanine compounds,

but also change the electronic structure, thereby extending the application range.

In general, phthalocyanines are obtained from ortho dicarboxylic acid derivatives such as phthalonitriles, phthalic anhydrides, phthalic acids, diiminoisoindolines, o-cyanobenzamides and phthalimides by a high boiling solvent or direct heating.

Optics is a branch of physics that studies the interaction of light with substances, the construction of materials that are affected by light or use it as part of light. It is possible to make optical materials by using the refraction, scattering and dispersion properties of light. After the discovery of laser by Mainman in 1960, nonlinear optics (NLO), a branch of optics and used in fields such as photonics, photoelectronics, has recently become a prominent field.

Nonlinear optics (NLO) can be defined as a result of changing the optical properties of materials in the presence of light. In other words, dielectric polarization (P) is the non-linear response of light to the electric field (E). NLO activity was first discovered with inorganic crystals such as LiNbO₃ (Lithium Niobate). However, the variety of such materials is very limited. Furthermore, the disadvantage is that most of the inorganic materials have low NLO response and have to be processed as thin films in order to be used in microelectronic devices. In 1970, Davydov first demonstrated the second order harmonic production (SHG) in organic molecules containing rotating and acceptor groups, increasing interest in organic materials for NLO applications. Organic materials with a strong and rapid NLO response have many advantages, such as economic and easy processing for the preparation of films, combined with very small optical devices.

The strong nonlinearity of organic materials generally results from highly delocalized π systems. Phthalocyanines with dense 2-dimensional 18 π -electron systems meet these needs and gain much interest in the study of NLO materials.

The NLO behavior of a molecule depends on the order of electronic energy levels. Phthalocyanines also have strong Q and B bands in the linear optical spectra resulting from the transition π - π^* , which are around 670 nm and 340 nm respectively. These bands determine the NLO characteristics of the Pcs. In addition, the stability of phthalocyanines, their ability to bind with various metal atoms and the addition of substituents to various positions allows their chemical structure and NLO behavior to be regulated.

In this thesis, 4- (3,5-bis (trifluoromethyl) phenoxy) phthalonitrile compound was first synthesized by reaction of 4-dichlorophthalonitrile and 3,5-bis (trifluoromethyl) phenoxy compounds with DMF at 45 °C in dry N₂ atmosphere. Potassium carbonate was chosen as the base for this reaction. Symmetrical indium and zinc phthalocyanines were obtained by cyclotetramerization of this phthalitrile derivative in the presence of InCl₃ and Zn (CH₃COO)₂ in pentanol and 2- (dimethylamino) ethanol (DMAE) at 150 °C and 135 °C for 24 hours.

Secondly, 4 - ((4-nitrophenyl) ethynyl) phthalonitrile was synthesized according to the literature. Using this phthalonitrile derivative and 4- (3,5-bis (trifluoromethyl) phenoxy) phthalonitrile, asymmetric zinc phthalocyanine was obtained in the presence of Zn(CH₃COO)₂ in DMAE at 135 °C in a nitrogen atmosphere.

Thirdly, as a result of open slit experiments of solutions prepared at different concentrations of phthalocyanine compounds dissolved in THF; NLO properties were investigated.

As a result, symmetric zinc and indium phthalocyanines and asymmetric zinc phthalocyanines were synthesized from a new phthalonitrile derivative. The synthesized compounds were characterized by IR, UV-Vis, NMR, GC-MS and MALDI-TOF techniques. Third degree NLO properties and optical limit properties of symmetric and asymmetric zinc phthalocyanines were investigated. According to the values of the second-order absorption coefficient and the virtual term of the third-order NLO-sensitivity; As the concentration of symmetric and asymmetric phthalocyanines increased, the second-order absorption coefficient and the virtual term values of the third-order NLO-sensitivity increased, and the NLO properties of symmetric and asymmetric phthalocyanines were similar.





1. GİRİŞ VE GENEL BİLGİLER

70 yılı aşkın bir süredir birçok araştırmaya konu olan ftalosiyaninler, yapısal olarak hemoglobin, klorofil ve B₁₂ vitamini gibi doğal olarak bulunan porfirine benzeyen sentetik makrosiklik yapılardır [2]. Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılan ftalosiyaninler, dört izoindol biriminden oluşur. Ftalosiyaninlerin keşfinden ve yapısının aydınlatılmasından bu yana, yoğun mavi-yeşil renklerinden dolayı, boya, baskı, tekstil ve kağıt endüstrisinde boya ve pigment olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Artan stabiliteleri, gelişmiş spektroskopik özellikleri, çeşitli koordinasyon özellikleri ve yapısal esneklikleri sayesinde ftalosiyaninler birçok uygulamada porfirinleri aşmışlardır [3, 4].

Bu uygulama alanlarına örnek olarak, elektrokromik görüntüleme cihazları, fotovoltaiik ve güneş pilleri, gaz sensörleri, sentetik metaller, sıvı kristaller, optik diskler, kanserin fotodinamik tedavisi, elektrofotografi ve non-lineer optik malzemeler, Langmuir-Blodgett filmler alanlarındaki kullanımları verilebilir [5, 6].

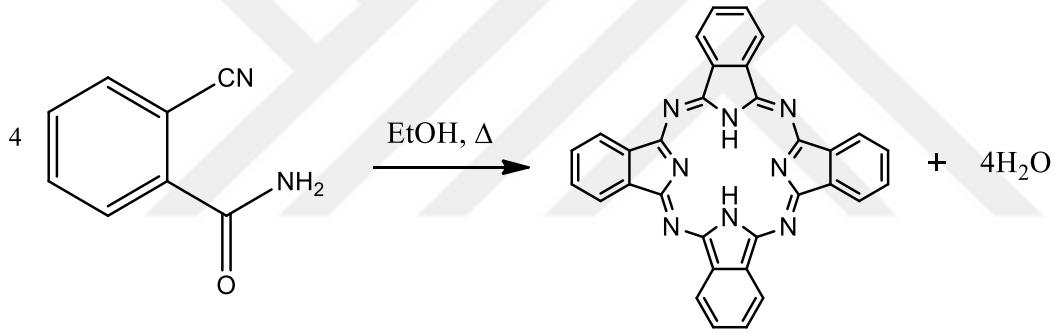
70 farklı metal ve ametal iyonu alabilecek büyüklükte bir merkezi boşluğa ve 18 π -elektron sistemine sahip olan ftalosiyaninlerin [7], süstitüe olmamış hallerinin organik çözücülerde çözünlüğüün olmaması kullanım alanlarını daraltmaktadır. Bu nedenle periferel, nonperiferel veya eksenel konumlarına çeşitli süstitüentler eklenerek çözünlür ftalosiyaninler elde etmek için çok sayıda çalışma yapılmaktadır [8, 9].

1.1 Ftalosiyaninlerin Keşfi ve Tarihçesi

İlk kez 1907'de Londra'da bulunan South Metropolitan Gas Company şirketinin çalışanları olan Braun ve Tcherniac tarafından o-siyanobenzamidin hazırlanması sırasında mavi-yeşil renkli bir yan ürün olarak metalsiz ftalosiyanin (H₂Pc) tesadüfen elde edilmiştir (Şekil 1.1). Fakat oluşan bu yan ürün, veriminin az olması nedeniyle uzun süre dikkat çekmemiştir [10].

Bu keşifin ardından 1927 yılında, Fribourg Üniversitesi'nde görevli E.von der Wied ve H. De Diesbach'ın renksiz dinitril bileşimini elde etmek için bakır siyanür (CuCN), o-dibromobenzen ve pridini kullandıkları reaksiyon sonucunda mavi renkli bakır ftalosiyanin %23 verim ile sentezlenmiştir [11, 12].

Ftalosiyaninlerin endüstriyel olarak keşfi ise Scottish Dyes Ltd. Şirketi'nde 1928 yılında, bir reaktörde amonyak ve ftalik anhidrit bileşiklerinden ftalimid sentezlenirken gerçekleşmiştir. Şirketin ticari çıkarları için Drescher ve Dunsworth isimli çalışanlar oluşan bu safsızlığın bulunması için görevlendirilmiştir. Bu çalışanların araştırmaları sonucunda; safsızlığın reaktörden sızan demir metali ile reaksiyonu sonucunda oluşan bir ftalosiyanin bileşiği olduğu ispatlanmıştır [13, 14]. Böylece 16 Mayıs 1928 tarihinde, British Patent'e başvurulmuş ve ftalosiyanin maddesinin ilk patenti GB 322169 numarasıyla 1929 yılında kayıt altına alınmıştır [15].



Şekil 1.1 : Ftalosiyaninin ilk sentezlenme reaksiyonu.

1930-1934 yılları arasında Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından sentetik yöntemler geliştirilerek, metalli ve metallsiz ftalosiyaninler elde edilmiş ve rapor edilmiştir [16]. 1933 yılında R.P. Linstead, bu kompleks için Yunanca naptha (mineral yağ) ve cyanine (koyu mavi) karşılıkları olan sözcükleri kullanarak ‘‘ftalosiyanin’’ kavramını ilk kez kullanmıştır [17].

1930-1950 yılları arasında, ftalosiyaninlerin başta absorpsiyon ve X-ışını çalışmaları olmak üzere magnetik, polimorfizm, indirgenme ve yükseltgenme, katalitik, yarı iletkenlik, çözünürlük, fotoiletkenlik gibi özellikleri ile beraber fotokimyası üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır [18].

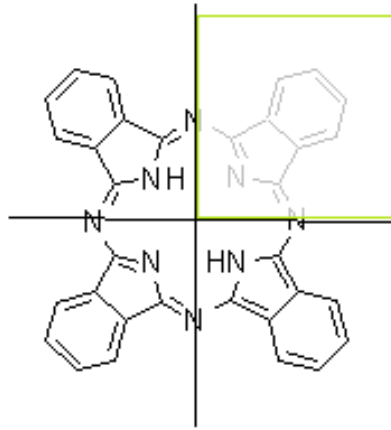
1963' den başlayarak 1975 yılına kadar, ftalosiyanimler üzerine yaklaşık 3500 kadar makale ve patent başvurusunda bulunulmuştur ve günden güne bu komplekse olan ilgi artmaktadır.

1.2 Ftalosiyanimlerin Genel Özellikleri

Ftalosiyanimlerin yapısal, fiziksel, kimyasal, elektronik ve spectral özellikleri, ftalosiyanimlerin genel özelliklerini oluşturmaktadır.

1.2.1 Ftalosiyanimlerin yapısal özellikleri

Ftalosiyanimler 1,3 konumunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan konjuge 18 π -elektron sistemine sahip aromatik ve düzlemsel bileşiklerdir. (Şekil 1.2) [19].

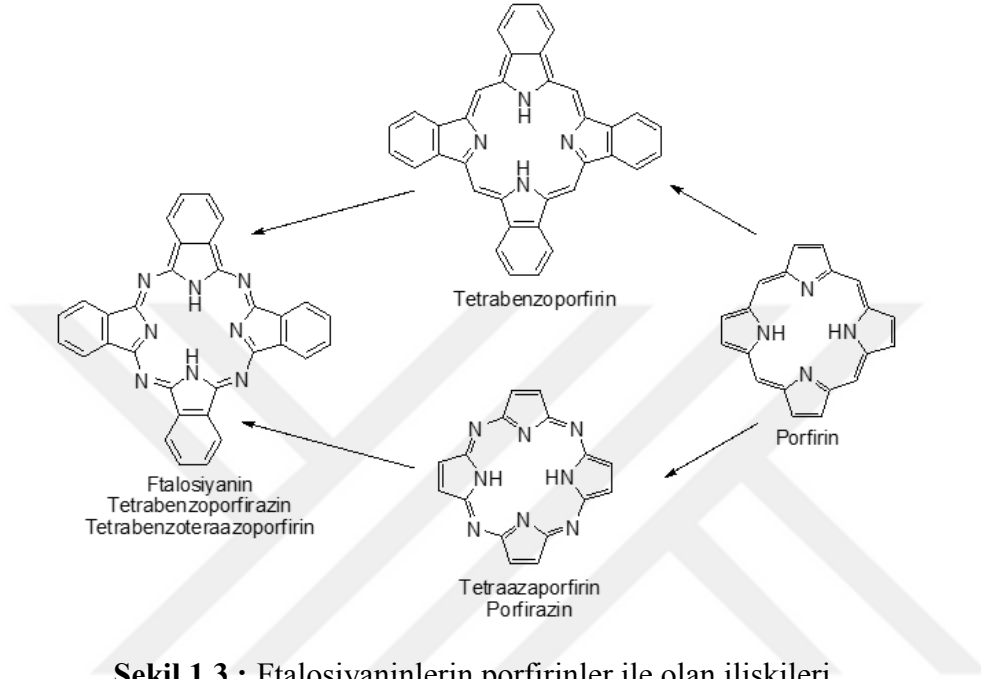


Şekil 1.2 : Ftalosiyanimdeki dört izoindol ünitesi.

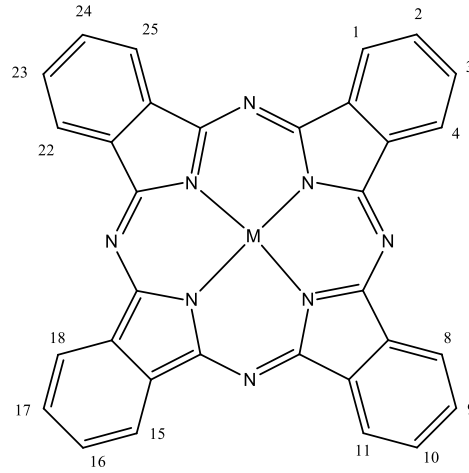
Ftalosiyanimler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen vitamin B₁₂, hemoglobin ve klorofil A gibi doğal olarak bulunmazlar, tamamen sentetik ürünlerdir. Ftalosiyanim ve porfirin makrohalkalarının en önemli ortak özelliği her ikisinin de dört pirol ünitesi içeriyor olmasıdır. Porfirinde pirol grupları metin köprüleriyle birbirine bağlanırken ftalosiyanimde aza köprüleri ile birbirine bağlanmaktadır. Ftalosiyanimlerin porfirinler ile olan ilişkisi Şekil 1.3'de gösterilmiştir [20].

Ftalosiyanimlerin halka sistemlerinde 8 periferal ve 8 nonperiferal olmak üzere süstitüe edilebilir toplam 16 konum vardır. 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı konumlar non-periferal (α) konumları, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı konumlar ise periferal (β) konumları göstermektedir (Şekil 1.4) [21].

Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablodaki hemen hemen tüm metal ve yarı metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu metalli ftalosiyanin (MPc) türevleri sentezlenebilir (Şekil 1.5). Şimdiye kadar yapılan çalışmalara bakıldığında ftalosiyaninlerin 70' e yakın metal ve yarı metalle kompleks oluşturabilme özelliğine sahip olduğu görülmüştür [20, 21].



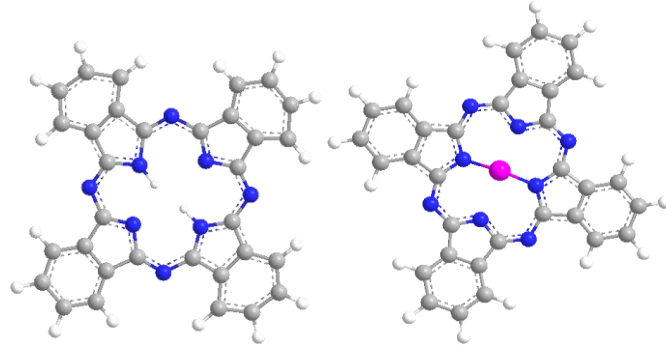
Şekil 1.3 : Ftalosiyaninlerin porfirinler ile olan ilişkileri.



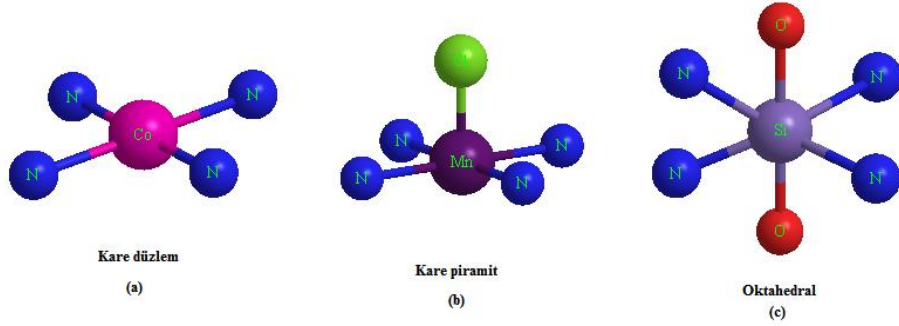
Şekil 1.4 : Ftalosiyanin halka sisteminde periferel ve non periferelsüstitüe edilebilir konumlarının numaralandırması.

Metalli ftalosiyaninler (Zn, Ni, Pt, Co; vs) çoğunlukla düzlemsel yapıda ve D_{4h} simetrisinde ve koordinasyon sayısı dördttür. Merkez atomu olarak yükseltgeme basamağı +2 den büyük olan metalleri (Al, Si, Sn, Ti, V gibi) içeren ftalosiyaninler bir

ya da iki ekstenel ligand (klor, su ya da piridin vs.) ile koordine edilebilir. Böylece kare piramit ya da oktahedral yapılar oluşur (Şekil 1.6) [22].

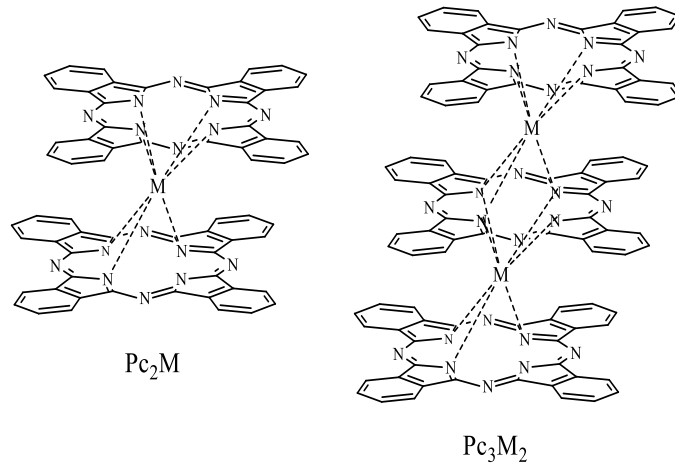


Şekil 1.5 : Metalsiz ftalosiyanin (sol) ve metalli ftalosiyanin (sağ).



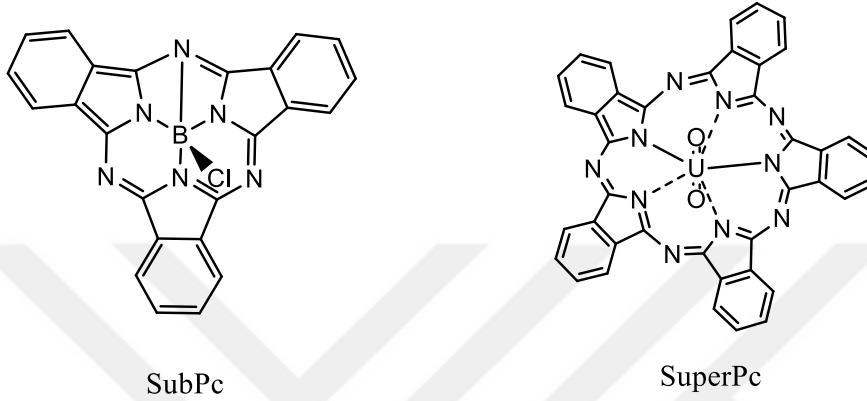
Şekil 1.6 : Ftalosiyanin molekülünün yaygın olarak bulunan geometrik yapıları (a) kare düzlem yapı, (b) kare piramit yapı, (c) oktahedral yapı.

Ftalosiyanin bileşikler nadir toprak elementleri (NTE) ile yüksek koordinasyonlu sandviç türü double-decker veya triple-decker kompleksler de verebilmektedir (Şekil 1.7). Bu tip kompleks oluşumlarında iki ftalosiyanin halkası bir nadir NTE iyonu ile veya üç ftalosiyanin halkası iki NTE iyonu ile etkileşmektedir [23].



Şekil 1.7 : Double-decker veya triple-decker komplekslerin yapısı.

Ayrıca merkezde bor iyonunun bulunduğu üç izoindolin biriminden oluşmuş subftalosiyeninler (SubPc) ve merkezde uranyum iyonunun bulunduğu beş izoindol ünitesinden oluşan ftalosiyeninler süperftalosiyeninler (SüperPc) olarak adlandırılır. 18 π -elektron sistemine sahip ftalosiyeninlerden farklı olarak, subftalosiyeninler 14 π -elektron sistemine sahipken süper ftalosiyeninler 22 π -elektron sistemine sahiptirler (Şekil 1.8).



Şekil 1.8 : Subftalosiyenin (SubPc) ve Süperftalosiyenin (SuperPc) yapıları.

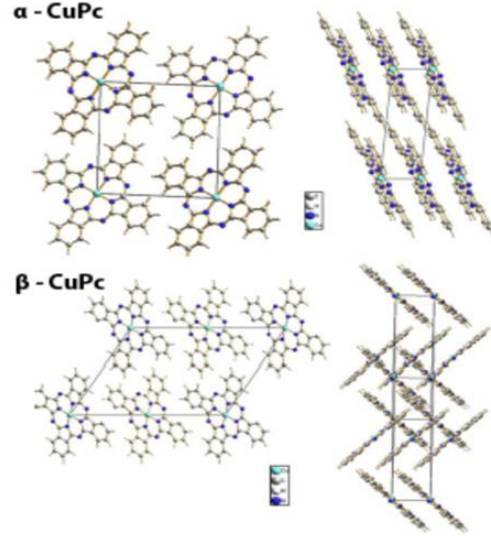
1.2.2 Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri

Termodinamik kararlılığı ve keskin renkleri ftalosiyeninlerin en önemli fiziksel özellikleridir. Renklerinin şiddetli olması ftalosiyeninler molar absorplama katsayılarının (ϵ) çok yüksek olmasından kaynaklanmaktadır [24]. Kristal ve kimyasal yapılarına göre renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişkenlik gösterir [25]. Erime noktaları genel olarak çok yüksek olan ftalosiyeninler, yüksek vakum altında 400-500 °C ‘nin üzerinde bozunmadan süblimleşirler ve bazıları 900 °C’de dahi stabildir [26].

Süstitüent içermeyen ftalosiyeninler düzlemsel makrohalkalar olmaları nedeniyle organik çözücülerde çözünürlükleri çok düşüktür [27]. Ancak derişik H_2SO_4 içerisinde mezo konumlarındaki azotların protonlanması sonucu çözünmektedirler, bu durumda da bileşiğin kimyasal yapısı değişmektedir [28].

Metalli ftalosiyenin bileşikler (MPc) D_{4h} simetrisine sahipken, metalsiz (H_2Pc) ftalosiyeninler D_{2h} simetrisine sahiptirler. Sentez şekline göre çözünürlük, renk ve termodinamik kararlılık gibi farklı özelliklere sahip birçok farklı kristal yapısı bulunmaktadır [29]. Moser ve Thomas tarafından bu kristal yapıları α -, β -, γ -, δ -, ϵ -, π -, X- ve R- harfleriyle tanımlanmıştır [13]. Bu kristal yapılardan en önemlileri α -ve β -formudur. İki komşu moleküllerin azotları metal atomu olmak üzere oktahedral

yapıya sahip olan β -formunun, α -formuna göre termodinamik kararlılığı yüksektir. Ftalosiyenin sentezi sırasında organik çözücüler kullanılmasıyla β -yapısı oluşmaktadır. Polar çözücüler kullanılarak elde edilen ve en çok karşılaşılan α -yapısında olan ftalosiyenin molekülleri ise daha sık olarak üst üste dizilmiştir (Şekil 1.9) [30].

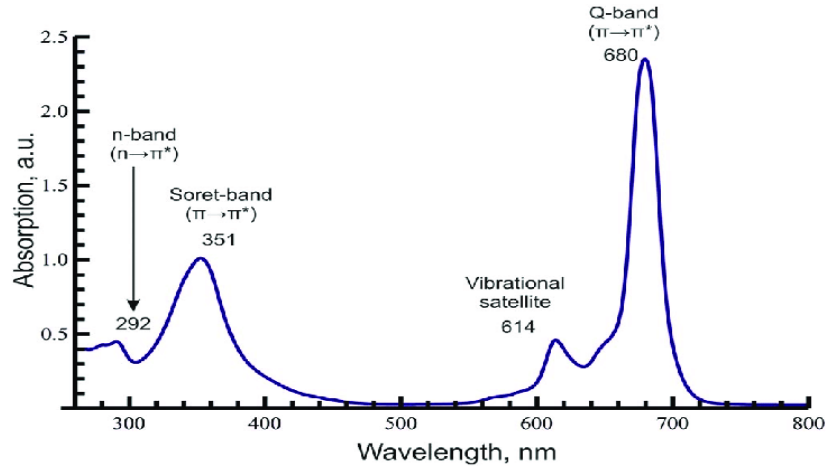


Şekil 1.9 : α -ve β - kristal formlarına ait CuPc örnekleri.

1.2.3 Ftalosiyenin kimyasal özellikleri

Ftalosiyen halkasının merkezine metaller ve yarı metaller (K, Ti, Fe, Co, Pb, Sn, Sb) bağlanabilmektedir. Ftalosiyenin kimyasal özelliklerinde merkez atomu etkisi çok önemlidir. (Şekil 1.10). Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı ftalosiyenin boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal iyonları ftalosiyenlerden kolaylıkla ayrılır. Yarıçapı uygun, yükseltgenme basamağı +2 olan geçiş metalleri ftalosiyen molekülünün ortasındaki kaviteye oturabilirler. Pb^{2+} iyonu gibi metalin iyonik yarıçapı büyükse metal makrosiklik düzleminin dışına çıkar [21, 31-33].

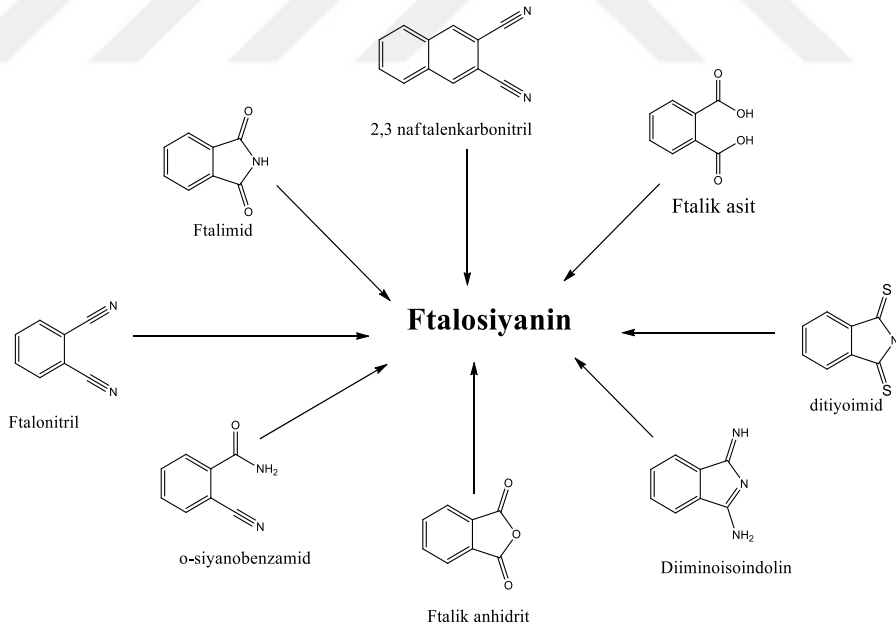
Metalli ftalosiyenler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Elektrovalent ftalosiyenler genellikle alkali ve toprak alkali metallerinin iyonlarını içerir. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu kolaylıkla ayrılarak metalsiz ftalosiyen bileşiklerine dönüşürler. Lityum ftalosiyen diğer elektrovalent ftalosiyenlerden farklı olarak alkol içerisinde oda sıcaklığında çözünüp diğer metal tuzları ile reaksiyona sokulduğunda, lityum ile diğer metal tuzunun katyonu yer değiştirerek yeni bir metalli ftalosiyen elde edilir [34].



Şekil 1.11 : Ftalosiyanın UV/Vis Spektrumları.

1.3 Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

Genel olarak ftalosiyanın yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü ya da doğrudan ısıtma ile ftalonitriller, ftalik anhidritler, ftalik asitler, diiminoisindolinler, o-siyanobenzamidler ve ftalimidler gibi orto dikarboksilik asit türevlerinden elde edilirler (Şekil 1.12) [36].



Şekil 1.12 : Ftalosiyanın sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri.

1.3.1 Sübstitüe olmamış ftalosiyanın sentezi

Sübstitüe olmamış ftalosiyanınler metallsiz ve metalli ftalosiyanınler olmak üzere ikiye ayrılır.

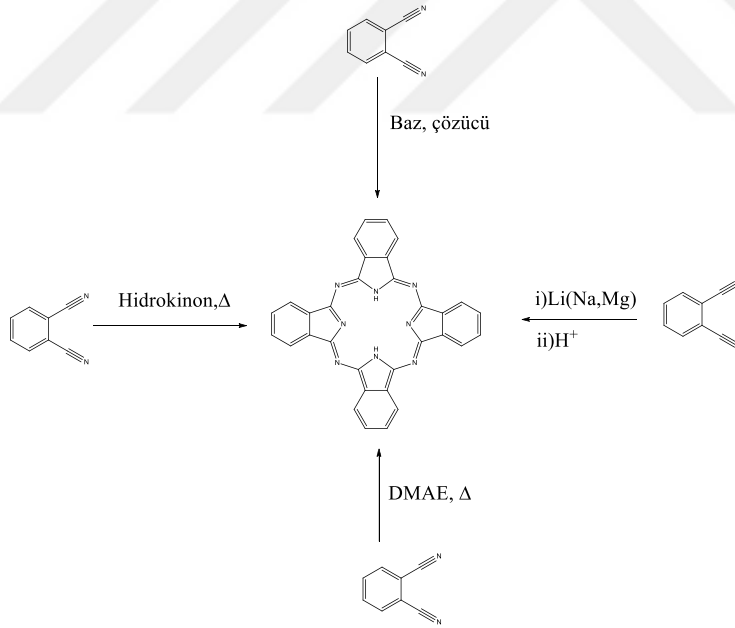
1.3.1.1 Metallsiz ftalosiyaninlerin sentezi (H₂Pc)

Metallsiz ftalosiyanin (H₂Pc) sentezlemek için birçok farklı yöntem vardır (Şekil 1.13). Çeşitli başlangıç maddesi kullanılabilen ftalosiyanin sentezinde, ftalonitril bileşiğinin veriminin yüksek olması yaygın olarak kullanılmasını sağlar.

Ftalonitril'den (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyanin sentezi için gerekli olan 2 proton ve 2 elektron kaynağı indirgen olan hidrokinon varlığında siklotetramerizasyonu ile veya bazik özellik gösteren N,N-dimetiletanolamin (DMAE) gibi çözücü içerisinde 1,3-diiminoizindolin kullanılarak H₂Pc elde edilebilir [37, 38].

Buna benzer şekilde n-pentanol gibi bir çözücü ile 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ve 8-diazabisiklo(4,3,0)non-5-en (DBN) gibi güçlü bir baz ile ısıtılmasıyla da elde edilebilirler [39, 40].

Ayrıca asitlere karşı hassas olan ve asit ile muamele edildiğinde asit protonuyla yer değiştiren alkali ve toprak alkali metalleri, metalli ftalosiyanin(MPc) molekülünden kolayca ayrılarak da H₂Pc oluşabilir [41].



Şekil 1.13 : Metallsiz ftalosiyanin sentezi.

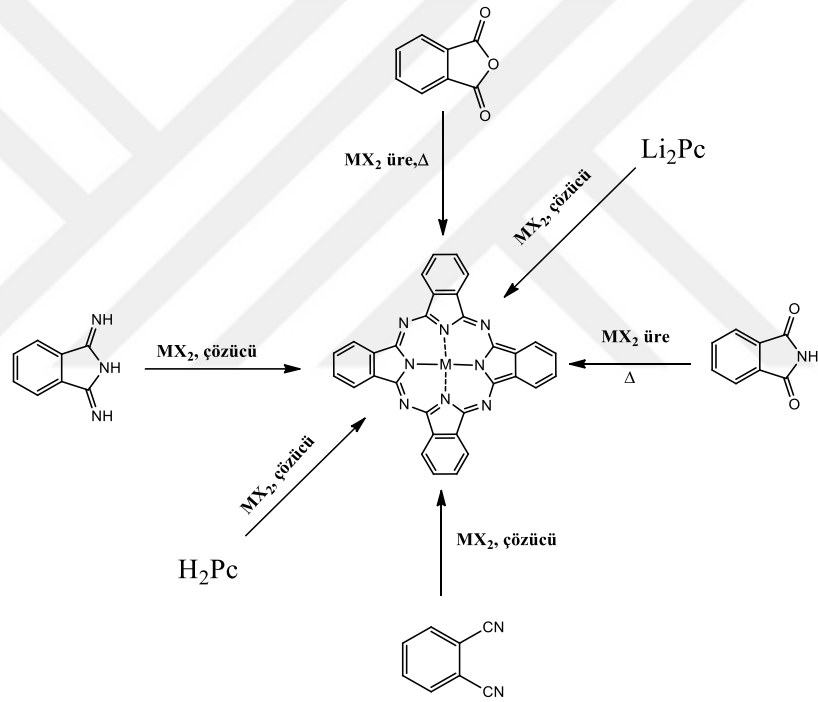
1.3.1.2 Metalli ftalosiyanin sentezi (MPc)

Konjuge π elektronları olan metalli-ftalosiyaninlerin (MPc) sentezlenmesi üç temel yöntem ile gerçekleşir (Şekil 1.14).

Yöntem I: Ftalonitril ya da diiminoisoindolin bileşiklerinin siklotetramerizasyon için kalıp etkisi özelliği gösteren metal iyonları kullanılarak sentezlenebilir.

Yöntem II: H_2Pc ya da Li_2Pc 'nin metal tuzu ile kinolin veya klornaftelen gibi kaynama noktası yüksek olan aromatik çözücülerde gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu metalli-ftalosiyeninler (MPc) sentezlenir. Li_2Pc etenol ve asetonda çözünebilir ve çözünmeyen MPc ile ürün metal değişim reaksiyonunun tamamlanmasıyla kolayca ayrılır. Bu nedenle Li_2Pc 'nin başlangıç ürünü olarak kullanılması daha uygundur [22].

Yöntem III: Nikel (II) klorür ya da bakır (II) asetat gibi metal tuzu ve ftalimid veya ftalik anhidrit kullanılarak bir azot kaynağı (üre) varlığında tetramerizasyon reaksiyonu sonucu MPc sentezlenebilir [23].



Şekil 1.14 : Metalli ftalosiyenin sentez şeması.

1.3.2 Sübstitüye olmuş ftalosiyeninlerin sentezi

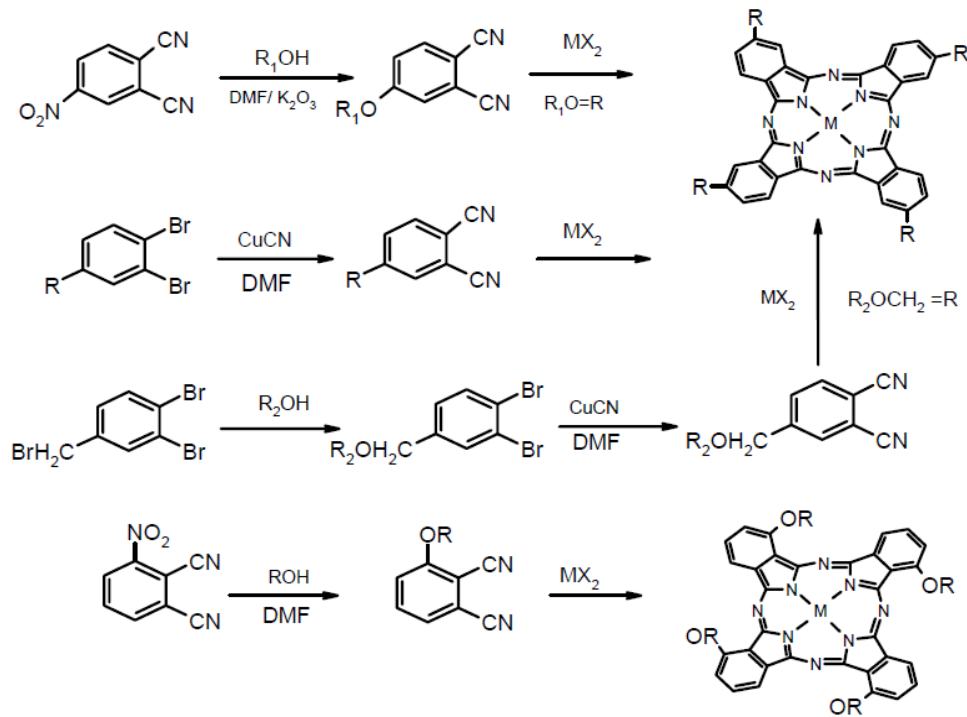
Sübstitüye olmuş ftalosiyeninler tetrasübstitüye ve oktasübstitüye olmak üzere incelenir.

1.3.2.1 Tetrasübstitüye ftalosiyeninlerin sentezi

Ftalosiyenin halkası etrafındaki herbir benzo ünitesine birer tane sübstitüent içeren ftalosiyeninler tetra sübstitüe ftalosiyeninler olarak adlandırılırlar. Bu ftalosiyeninler

makrosiklik yapıdaki sübstituentlerin konumlanmasına göre periferel ve non-periferel olarak ikiye ayrılırlar [42].

Periferel tetra sübstitüe ftalosiyenin elde etmek için 4-sübstitüe, nonperiferel sübstitüe ftalosiyenin elde etmek için 3- sübstitüe ftalonitril türevleri başlangıç maddesi olarak kullanılır (Şekil 1.15). İstenilen ftalosiyenin bileşiğine göre bu ftalonitril türevleri ile bağlanacak madde arasında nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu gerçekleştirilir. Genellikle baz olarak K_2CO_3 , çözücü olarak ise DMSO veya DMF gibi çözücüler kullanılır. Elde edilen ftalonitril türevinin siklotetramerizasyonu ile istenilen ftalosiyenin bileşiği elde edilir.

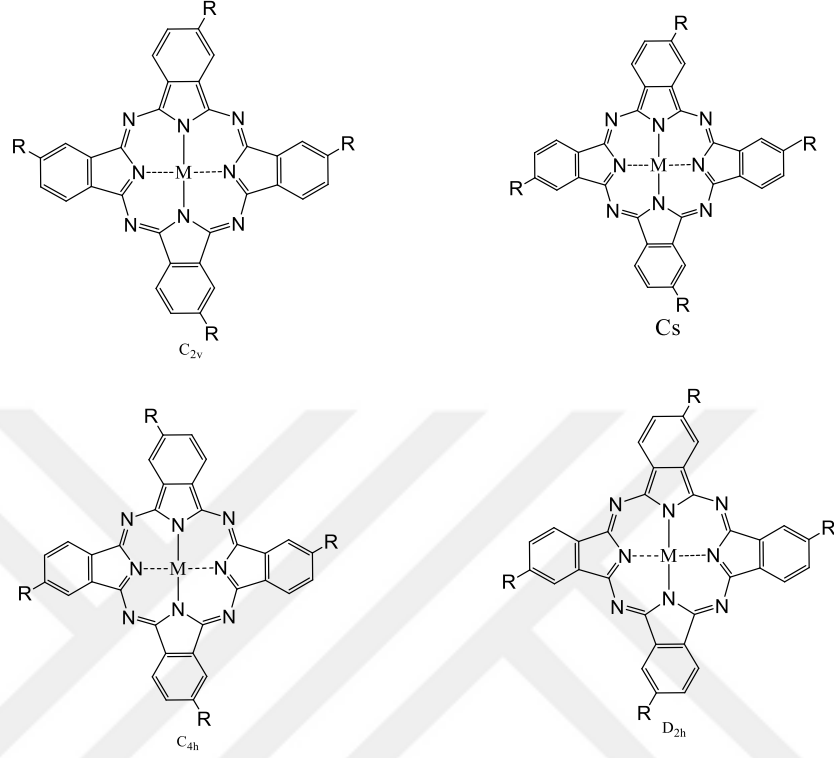


Şekil 1.15 : 3-ve 4-sübstitüe ftalonitrilden başlanarak tetra sübstitüe Pc sentezi.

Tetrasübstitüe ftalosiyenin C_s , C_{2v} , C_{4h} ve D_{2h} simetrilerinde olan dört izomer karışımı şeklinde 1:1:2:4 istatistik oranında elde edilirler (Şekil 1.16). Bu dört izomerin ayrılması, bu amaç için geliştirilmiş özel kolonlar kullanılarak HPLC metotlarıyla mümkün olmuştur. Ancak izomerlerin fiziksel özellikleri birbirine çok benzediği için bu izomerleri birbirinden ayırmak oldukça zordur ve izomerlerin ayrıldığı çok az örnek vardır [38, 43-45].

Literatürde aynı grubu taşıyan tetra- ve okta-sübstitüe ftalosiyeninler karşılaştırıldığında tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin okta-sübstitüe analoglarına göre daha yüksek oranda çözündükleri görülmüştür Bunun en önemli nedeni tetrasübstitüe

ftalosiyaninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri, sübstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmelerinden kaynaklanan yüksek dipol momente sahip olmalarıdır [46-48].



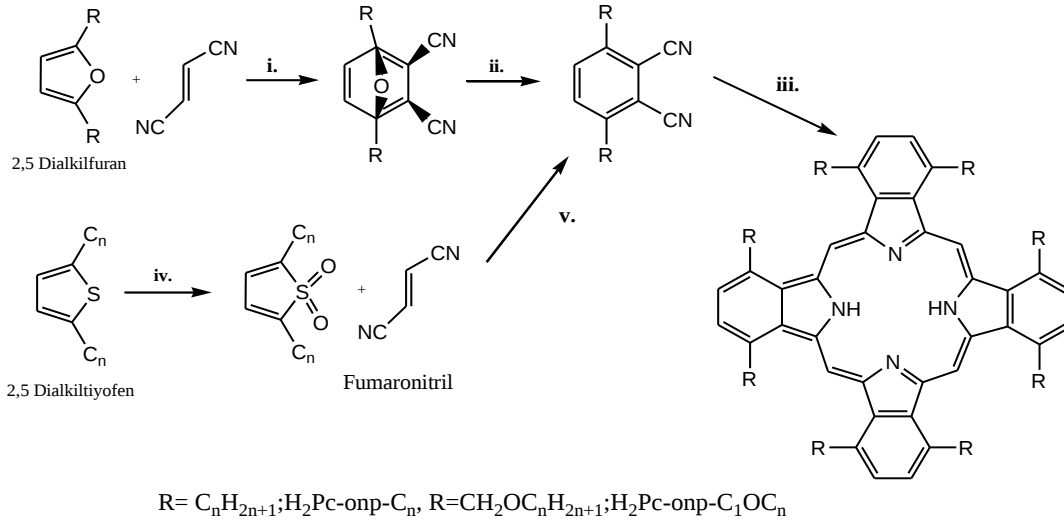
Şekil 1.16 : Tetrasübstitüe ftalosiyaninin yapısal izomerleri.

1.3.2.2 Oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

Nonperiferal oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi için 3,6-dialkilftalonitril bileşikleri periferal oktasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi için ise 4,5-dikloroftalonitril en çok tercih edilen başlangıç maddeleridir.

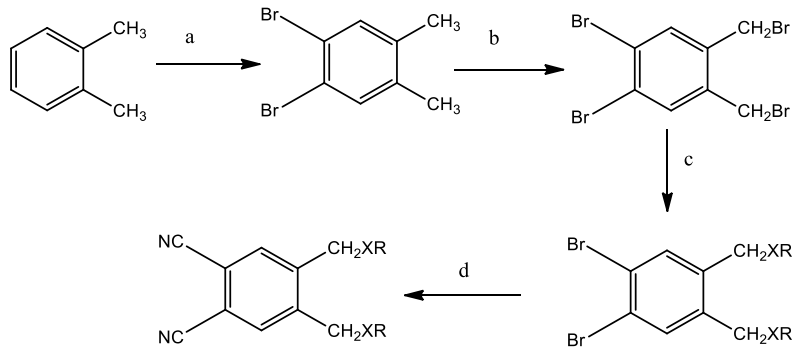
Nonperiferal okta-alkil-sübstitüe ftalosiyanin (MPc-onp-Cn) sentezi için Cook ve grubu iki yeni yöntem geliştirmişlerdir. Nonperiferal okta-alkil-sübstitüe ftalosiyaninlerin elde edilmeleri kullanılacak olan 3,6-dialkilftalonitriller, uygun 2,5-dialkil furan ya da tiyofenden sentezlenir (Şekil 1.17). Fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu sonucunda uygun dinitril türevleri sentezlenir. Daha sonra bu ftalonitril türevlerinin siklotetramerizasyonu ile nonperiferal okta-alkil-sübstitüe ftalosiyaninler sentezlenir.

Periferal pozisyonda sekiz adet sübstitüent bulunduran ftalosiyaninler genellikle iki yöntemle elde edilebilmektedir [49].



Şekil 1.17 : Non-periferel okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi ($H_2Pc-onp-C_n$)

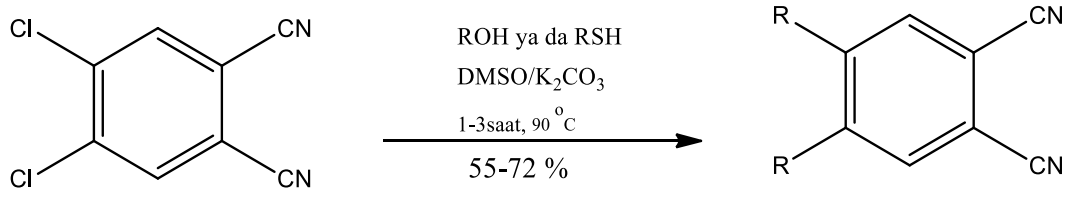
Birinci yöntemde o-ksilen bileşiğinin bromlanmasıyla 4,5-dibromo-o-ksilen elde edilmekte ve bu bileşiğin N-bromosüksinimid ile reaksiyonu sonucunda 1,2-bromometil-4,5-dibromobenzen bileşiği elde edilmektedir. Primer alkil grupları ile uygun nükleofiller reaksiyona sokularak sübtitüe edilmekte, Rosenmund-Von Braun sentezi ile benzen halkasına bağlı bromo grupları nitrile dönüştürülmektedir. Sonuç olarak bileşiğin siklotetramerizasyon reaksiyonuyla istenilen gruplara sahip ftalosiyanin bileşiği Şekil 1.18 de görüldüğü gibi elde edilir (a) Fe, Br₂, I₂; b) CCl₄, NBS, radikal zincir başlatıcısı; c) istenilen nükleofil ile sübtitüsyon reaksiyonu; d) DMF, CuCN ; (X = O veya S)) [25].



Şekil 1.18 : o-ksilen bileşiğinden gerekli ftalonitril türevinin sentezi.

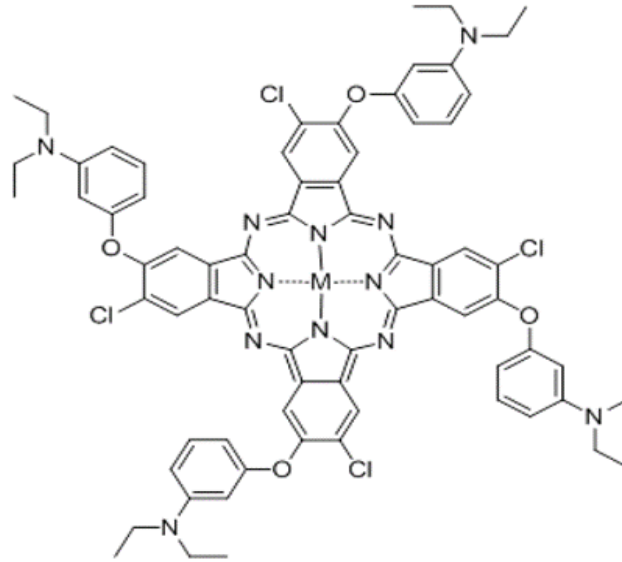
İkinci yöntem daha yüksek reaksiyon verimine sahip olduğu için daha çok kullanılmaktadır. Bu yöntemde periferel okta(op)-sübstitüe ftalosiyaninleri sentezlemek için 4,5- disübstitüe ftalonitriller kullanılmaktadır. Amaçlanan 4,5- disübstitüe ftalonitriller, 4,5-dikloroftalonitrilin nükleofilik sübtitüsyon reaksiyonları ile sentezlenmektedir (Şekil 1.19). Daha sonra bu ftalonitril bileşiklerinin

siklotetramerizasyonu ile istenilen grupları içeren ftalosiyanın bileşiklerine ulaşılmaktadır.



Şekil 1.19 : 4,5-disübstitüe ftalonitril sentezi sentezi.

Herbir benzen ünitesinde iki farklı grup taşıyan oktasübstitüe Pc türevleri de sentezlenmiştir (Şekil 1.20) [50]. Bunun için baz olarak Na_2CO_3 kullanılmış ve 4,5-dikloroftalonitril bileşiğinin sadece bir klorunun 3-dietilamino-fenol bileşiği ile yer değiştirilmesi sağlanmıştır.



Şekil 1.20 : Farklı gruplar taşıyan okta sübstitüe ftalosiyeninler.

1.3.2.3 Asimetrik ftalosiyanınların sentezi

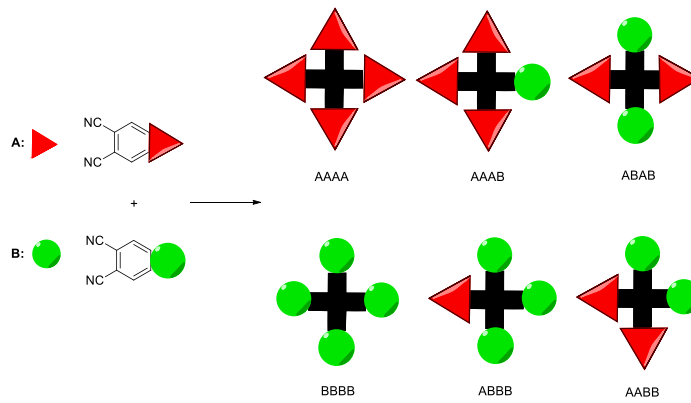
Farklı gruplara sahip iki farklı başlangıç maddesinin reaksiyonu sonucunda elde edilen ftalosiyaninlere asimetrik ftalosiyanın denir. Karışım olarak elde edilen asimetrik ftalosiyanınleri birbirinden ayırmak oldukça zordur [51].

Asimetrik ftalosiyanın sentezlemek için üç ana metot kullanılmaktadır.

Metot I: İstatiksel karışım metodu

İstatiksel karışım metodu asimetrik ftalosiyanin sentezlemek için en çok kullanılan yöntemdir. Birbirinden farklı süstitüe olan diiminoizindolin ya da ftalonitril karışımı siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucunda asimetrik ftalosiyaninler elde edilir. Stokiyometri bu metot için çok önemlidir. Genel olarak 3:1 oranda karıştırılarak iyi bir verimle A₃B formülasyonundaki istenilen asimetrik ftalosiyaninler sentezlenebilir. Teorik olarak bu metotla iki farklı ftalonitril bileşiği kullanıldığında altı farklı ürün elde edilmesi mümkündür.

Standart ayırma teknikleriyle istenilen ftalosiyanin karışımdan ayrılabilir. Elde edilmek istenilen bileşiğin karışımdan ayrılmasını kolaylaştırmak adına reaktiviteleri ve çözünürlük özellikleri birbirlerinden farklı başlangıç maddeleri kullanılmaktadır. Hidrokarbon zinciri ya da tert-butil gibi grupları taşıyan başlangıç maddeleri hem agregasyonu azaltarak kompleksin çözünürlüğünü artırır hem de A₃B ürününün saflaştırılmasını kolaylaştırır [52]. Bu metotla istenilen ürünün oranını, elektronik karakter veya süstitüentlerin pozisyonu belirler [53]. Bu yöntem, seçilmiş bir ürüne ulaşmaktan çok hedeflenen ürünün verimliliğini artırmada kullanılır. Genel olarak AB₃ veya A₃B tipi ftalosiyaninlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Reaktiviteleri benzerlik gösteren iki farklı ftalonitril türevinin 3:1 (A:B) oranında reaksiyona sokulmasıyla A₄ % 33, A₃B % 44 verimle elde edilirken, kalan çapraz kondenzasyon ürünleri de % 23 oranda elde edilir (Şekil 1.21) [54].

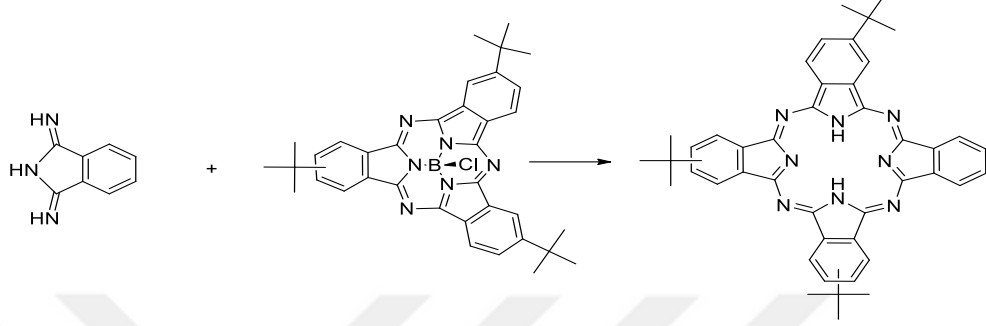


Şekil 1.21 : İstatiksel karışım yöntemi ile asimetrik ftalosiyanin sentezi.

Metot II: Subftalosiyanin metodu

İlk defa 1972 yılında elde edilen ve Kobayashi tarafından geliştirilen subftalosiyanin metodundaki 14 π elektron sistemine sahip olan subftalosiyaninler, asimetrik süstitüe ftalosiyanin elde etmek için kullanılan önemli başlangıç maddeleridir [55].

Subftalosiyeninlerin çekirdeği, uygun bir diiminoisoindolin (ya da süksinimid) bileşiği ile tepkimeye girince hızlı olarak açılır ve A₃B formülasyonlu asimetrik ftalosiyanın oluşturmak için diiminoisoindolinle halka genişlemesi tepkimesi verir (Şekil 1.22). Birçok durumda etkili ve seçici olan bu reaksiyon ayrıca önceden sentezlenemeyen ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlenmesine imkan sağlamıştır [56].

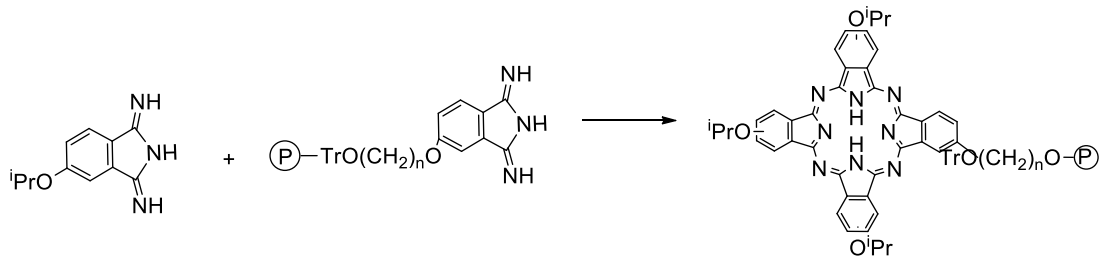


Şekil 1.22 : Subftalosiyanın üzerinden asimetrik ftalosiyanın sentezi.

Metot III: Polimer destekli sentez metodu

Leznoff ve Hall tarafından geliştirilen polimer destekli sentez yöntemi, ftalonitrilin ya da 1,3-diiminoizoindolinin çözünmeyen bir polimere bağlanmasından sonra çözünür özellik gösteren farklı bir diiminoizoindolin aşırıyla reaksiyona girmesine dayanır. Ardından simetrik ftalosiyanın kopmasıyla istenilen asimetrik A₃B ftalosiyanın elde edilmiş olur (Şekil 1.23) [57].

Bu metot yaygın olarak kullanılırsa da verimi ortalama % 20 civarındadır [58].



Şekil 1.23 : Polimer destek yöntemiyle asimetrik ftalosiyanın sentezi.

1.4 Ftalosiyanınların Safılaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmamış ftalosiyanın bileşiklerinin çözünürlüklerinin az olması nedeniyle kromatografik ve kristallendirme metotları kısıtlanmaktadır. Süstitüe gruba sahip

olmayan metalli ve metalsiz ftalosiyeninler, süblimasyon yöntemiyle ya da derişik sülfürik asitte çözüp buzlu suya damlatarak çöktürme yoluyla saflaştırılabilir.

Çözünür olmayan ftalosiyeninler, çeşitli çözücülerle yıkanarak saflaştırabilirler fakat maddeyle birlikte çözünür olmayan safsızlıklar da kalacaktır.

Organik molekül özelliğı gösterdiği için ekstrem koşullara karşı dayanıklıkları az olan süstitüe edilmiş ftalosiyeninlerin, molekül ağırlığında artış olmasıyla süstitüe gruplar arasındaki dipol etkileşimleri artar. Bu nedenle bu tür ftalosiyenin bileşiklerin süblimasyon metodu ile saflaştırılması mümkün değildir [59].

Çözünebilen ftalosiyeninlerin saflaştırılması için kullanılabilecek en uygun yöntem, silikajelin ya da alüminanın absorban olduğu kolon kromatografisidir [60].

Agregasyon özelliğine sahip olan ftalosiyeninlerin saflaştırılması için ise kullanılan kromatografik metodların uygulaması oldukça güçtür. Agregasyon özellikle kolonlarda ve TLC’de bantların birbirine karışmasında ve maddelerin ilerlemesinde zorluklar çıkarmaktadır [55].

1.4.1 Ftalosiyeninlerin IR spektrumları

Öncelikle ftalonitrilin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı ftalosiyenin sentezinde, ftalonitrilin karakteristik piki olan $2210-2280\text{ cm}^{-1}$ civarında $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesinin yok olması ftalosiyenin molekülünün oluştuğunun kanıtıdır. Ftalosiyeninlerin sahip oldukları makrohalkalı yapının büyüklüğüne bağılı olarak infrared spektrumları karmaşık olmakta ve yeterli bilgi içermemektedir. Ancak fonksiyenel gruplara bağılı olarak oluşan değışiklikler konusunda fikir verdiği için de oldukça önemlidir [61].

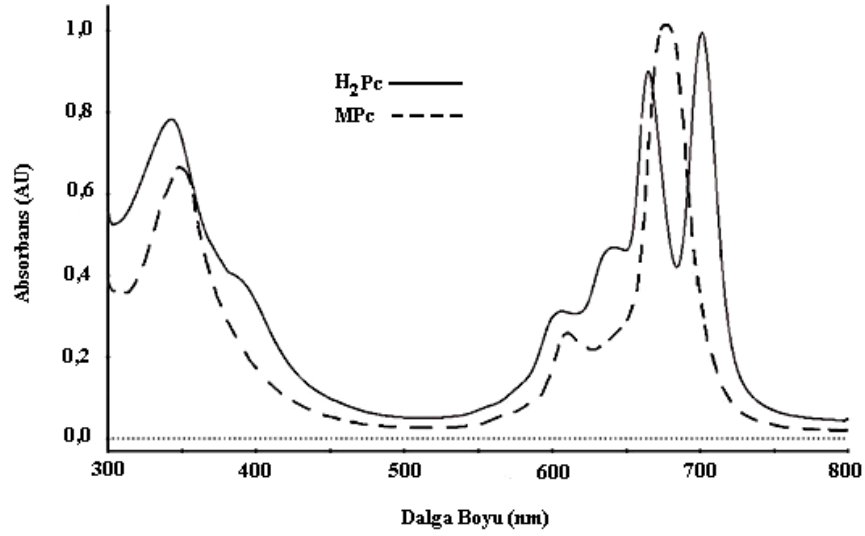
Aromatik C-H gerilmesinin $3010-3100\text{ cm}^{-1}$ ve aromatik C=C gerilmesinin $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ civarında görüldüğü ftalosiyeninlerin, metal içermeyen ftalosiyeninlerin çekirdeğindeki $-\text{NH}$ fonsiyenel grubunun titreşim hareketi nedeniyle 3298 cm^{-1} civarında pik oluşumu gözlenir. Böylece ftalosiyenin komplekslerinin metal içerip içermediğı anlaşılmış olunur [57].

1.4.2 Ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları

Ftalosiyeninler π -elektron sistemlerinden dolayı ultraviole ve görünür bölgede Q ve B (soret) olarak adlandırılan karakteristik iki farklı bant gösterirler. π - π^* geçişine bağılı

olarak Q bantları 600-750 nm arasında şiddetli, B (soret) bantları ise 300-400 nm arasında daha az şiddetli bantlar halinde gözlemlenirler.

Ayrıca, Q bandının şeklini ftalosiyanin molekülünün simetrisi belirler. D_{4h} simetrisine sahip olan metalli ftalosiyaninler şiddetli ve tek Q bandı göstermektedir. Metal içermeyen ve D_{2h} simetrisine sahip olan ftalosiyaninler ise ikiye yarılmış Q bandı göstermektedir (Şekil 1.24) [62].



Şekil 1.24 : Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin UV absorpsiyon pikleri.

1.4.3 Ftalosiyaninlerin NMR spektrumları

Metalsiz ftalosiyaninlerde çekirdeğindeki –NH protonları içeren halkanın sahip olduğu 18 π -elektron sistemi tarafından oluşturulan manyetik anizotropi sonucu karakteristik bir pik oluşur. TMS'den daha kuvvetli alana kayan bu –NH protonlarının metalsiz ftalosiyaninlerde daha geniş ve yayvan bir pik olması dışında, metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumları aynıdır [58, 63, 64].

Periferal ve non-periferal pozisyonlarda bulunan hidrojenler süstitüe edilmemiş ftalosiyaninlerde eşit şiddette sinyaller verirler. İzomer karışımı olarak oluşan tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin sinyalleri oktasüstitüe ftalosiyaninlerin sinyallerine göre daha geniştir. Ftalosiyaninlerin eksenel pozisyonunda bulunan ligantlarla ve eklenen süstitüenlerle NMR spektrumları karmaşıklaşır ve sinyaller yüksek ya da düşük alana doğru kayabilirler. Elektron donör grubu içeren ftalosiyanin moleküllerinin sinyalleri düşük alanda yer alırken, elektron akseptör grubu içeren ftalosiyanin moleküllerinin sinyalleri kuvvetli alanda yer alır. Ayrıca, nonperiferal

pozisyonda elektron donör içeren ftalosiyenin sinyallerinin peripheral pozisyondaki sinyallere göre daha düşük alana kaydığı görölmüştür [65].

1.5 Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

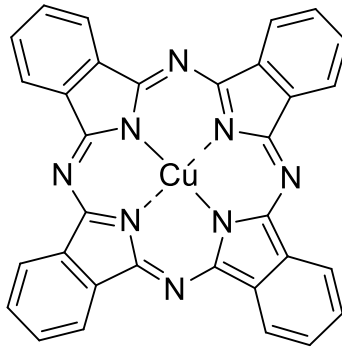
Ftalosiyeninlerin boyama, kimyasal sensör yapımı, fotodinamik terapi ve nonlineer optik gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır.

1.5.1 Boyama

Ftalosiyeninlerin temel özellikleri kimyasala, ışığa karşı kararlılıkları ve kendilerine özgü mavi-yeşik renkte olmalarıdır. Bu özellikleri sayesinde keşfinden beri boyar madde olarak kullanılmaktadır. Bu özelliklerin hepsinin bir arada bulunması, hem diğer renklendiricilere göre üstünlük sağlamakta hem de geniş kullanım alanı yaratmaktadır [66].

Kullanım alanı günden güne artan ftalosiyeninler mavi ve yeşil boyar madde olarak; boya malzemelerinde, metal ve plastik yüzeylerinin renklendirilmesinde, tekstilde, baskı mürekkeplerinde ve kaplama materyallerinde kullanılmaktadır [67].

Ayrıca en yaygın kullanılan bakır ftalosiyeninler (CuPc) tamamen mavi pigmentlerdir. CuPc'lerin özellikle ekolojik, ekonomik ve kolay renk verme özelliklerine sahip olması diğer metalli ftalosiyeninlere göre daha çok kullanılmasını sağlamaktadır. (Şekil 1.25). CuPc'lerin kıvıl mavi yarı kararlı olan α -formu genel olarak yağlı boyamada kullanılırken, yeşilimsi mavi olan kararlı β -formu yazıcı mürekkeplerinde kullanılır [68, 69].



Şekil 1.25 : Bakır ftalosiyenin bileşiğı.

1.5.2 Kimyasal sensör yapımı

Bağlanılan metale ve sübstitüyente göre ftalosiyanınların iletkenlik özelliği farklılaşmaktadır. Ayrıca yükseltgen ve indirgen gazlara maruz bırakıldığında bu iletkenlik özellikleri de değişmektedir. Oksijen (O_2), azot oksit (NO) ve azot dioksit (NO_2) gibi akseptör özelliğine sahip gazlar ftalosiyanınların iletkenliğini artırır. Amonyak (NH_3) gibi donör özelliğine sahip olan gazlarsa genel olarak ftalosiyanınların iletkenliğini azaltır. Elektriksel, yarı iletkenlik, optik ve redoks özellikleri sayesinde ftalosiyanınlar katı hal iyonik ve kapasitans sensörleri, yüzey akustik-dalgalı (SAW) sensörleri ve kütle-duyarlı sensörlerde kullanıldığı gibi birçok sensörde kullanılmaktadırlar [70].

Özellikle p-tipi sensörler ftalosiyanın yarı iletken sensörler içinde en çok bilinenidir. Bu sensörler daha çok Cl_2 ve NO_2 gibi elektrofil özellik gösteren gazlar için fazlaca duyarlıdırlar [71].

1.5.3 Fotodinamik terapi

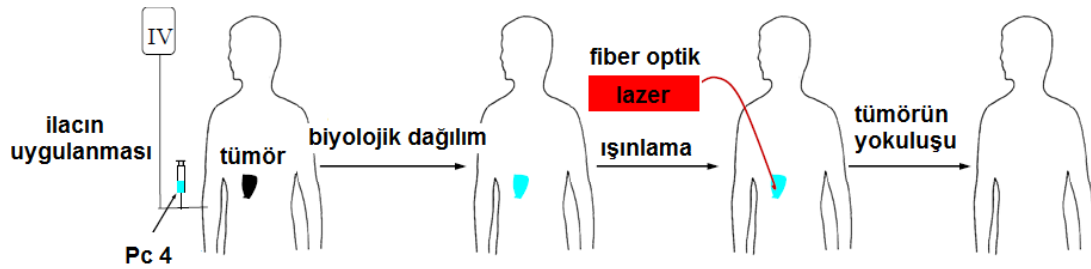
Günümüzün yaygın hastalığı olan kanserin tedavisi yaygın olarak radyoterapi, ameliyat ve kemoterapi ile yapılmaktadır. Bu tedavilerde en önemli problemlerden biri tümörlü hücreler yok edilirken sağlıklı hücrelerin de tedavi sürecinden fazlasıyla etkilenmesidir. Sağlıklı hücrelerin etkilenmesini azaltmak için alternatif tedavi yöntemleri araştırmaları yapılmaktadır. Fotodinamik terapi (PDT) de bu tedavilerden biridir [72].

Oksijen, ışık ve ışığa duyarlı madde bileşenlerinden oluşan PDT, ışığa hassas ilacın (fotoalgılayıcı) damar yolu ile ya da topikal uygulanarak hasta dokuda birikmesinden sonra, belli bir dalga boyuna sahip ışıkla uyarılıp hasta dokunun yok edilmesi temeline dayanır [73]. Fotohissedicinin sentezlenebilmesi kolay olmalı, toksik etkiyi ışık varlığında göstermeli, seçiciliği daha çok tümörlü dokularda göstermeli ve kolayca sağlıklı hücrelerden temizlenmelidir. PDT’de kullanılan ilaç yüksek fotostabilite ve fotodinamik etkiye sahip olmalıdır [74]. Tümörlü hücrelerin yok edilmesi, uyarılma ile oluşan toksik ve reaktif olan singlet oksijen (1O_2) sayesinde gerçekleşir. 1O_2 ’nin hücrede ömrünün kısa olması çevredeki sağlıklı hücrelere zarar vermemesini sağlar. Singlet oksijen verimleri yüksek olan, aromatik kararlılığı olan ve hücreye daha derin etki eden kırmızı bölgede absorpsiyon yapan ftalosiyanın bileşikleri PDT için kullanılan ve umut vadeden malzemelerdir [75, 76].

Fotoalgılayıcıların vücutta taşınımını kolaylaştırmak için suda çözünebilir olmaları gerekmektedir. Ayrıca fotoalgılayıcıların uyarılmış hal süresini azaltmasıyla singlet oksijen kuantum verimini de azalttığı için, kullanılacak fotoalgılayıcıların agregasyon özelliği göstermemeleri gerekir. Bu yüzden agregasyon özelliği göstermeyen ve suda çözünebilir ftalosiyanınler fotodinamik terapide kullanılır [77-79].

Bu koşul Pc'lerde, Zn ya da Al gibi bir diamagnetik atomun Pc makromolekülüne dahil edilmesiyle sağlanır. Metalsiz bileşikler ve paramagnetik Pc'ler yapılarına katılan pek çok metalle oldukça kararlı yapılar meydana getirebilirler. Katılan bir merkezi metal iyonu ayrıca Pc'nin fotofiziksel özelliklerini de değiştirir. Metal içermeyen Pc'ler ile Cu, Co ve Fe gibi paramagnetik metaller içeren Pc'lerin üçlü haldeki ömürleri çok kısadır ve düşük düzeyde fototoksisite oluştururlar. Pc'ler genellikle hidrofobik yapıdadırlar ancak suda çözünebilirleri de sentezlenmiştir. Suda çözünebilir Pc'ler yapıya sülfonik asit, karboksilik asit ve amino grubu gibi yapıların eklenmesiyle mümkün olabilir.

Ftalosiyanınlerin fotofiziksel özellikleri merkezinde bulunan metal atomuna bağlı olarak değişmektedir. Metalsiz ftalosiyanınlerle bakır (Cu), demir (Fe) ve kobalt (Co) gibi paramagnetik metallere sahip ftalosiyanınler fotobiyolojik olarak aktif değildir. Alüminyum (Al) ve çinko (Zn) gibi diamanyetik özelliği gösteren metallere sahip ftalosiyanınler ise genel olarak fotobiyolojik olarak aktiftir (Şekil 1.26) [80].



Şekil 1.26 : Fotodinamik terapi tedavisi için prosedür.

1.5.4 Nonlineer optik

Işığın maddeler ile etkileşimini, ışıktan etkilenen ya da ışığı bir parçası olarak kullanan malzemelerin yapımını inceleyen optik, fiziğin bir dalıdır. Işığın kırılma, saçılma ve dispersiyon özelliklerinden yararlanılarak optik malzemelerin yapımı mümkün olmaktadır. 1960 yılında Mainman tarafından lazerin keşfedilmesinden sonra, optiğin

bir dalı olan ve fotonik, fotoelektronik gibi alanlarda kullanılan nonlinear optik (NLO) son zamanlarda dikkat çeken bir alan olmuştur [60].

Nonlinear optik (NLO), ışık varlığında malzemelerin optik özelliklerinin değişimi sonucunda ortaya çıkan bir kavram olarak tanımlanabilir. Bir diğer tanımıyla, dielektrik polarizasyonunun (P) ışığın elektrik alanı (E) 'na lineer olmayacak şekilde verdiği tepkidir [61]. NLO aktiflik ilk defa LiNbO₃ (Lityum Niyobat) gibi inorganik kristallerle keşfedildi. Ancak bu tip malzemelerin çeşidi oldukça sınırlıdır. Ayrıca inorganik malzemelerin çoğunun düşük NLO tepkiye sahip olması ve mikroelektronik cihazlarda kullanılabilmesi için ince film olarak işleme zorunluluğu dezavantaj olarak görülmüştür. 1970 yılında Davydov'un donör ve akseptör grupları içeren organik moleküllerdeki moleküllerdeki ikinci derece harmonik üretimi (SHG) ilk defa göstermesiyle NLO uygulamalar için organik malzemelere olan ilgi artmıştır [81, 82]. Güçlü ve hızlı NLO tepkiye sahip olan organik malzemeler, filimlerin hazırlanması için ekonomik ve kolay işlenebilirlik, çok küçük optik cihazlar ile birleştirilmeleri gibi çok sayıda avantaja sahiptirler [83].

Organik malzemelerin güçlü nonlinearlikleri genellikle fazlaca delokalize olmuş π sistemlerinden kaynaklanmaktadır. Yoğun 2 boyutlu 18 π -elektron sistemlerine sahip olan ftalosiyeninler bu ihtiyaçları karşılayarak NLO malzemeler çalışmalarında fazlaca ilgi görmektedir [84]. Bir molekülün NLO davranışı elektronik enerji seviyelerinin düzenine bağlıdır. Ftalosiyeninler de lineer optiksel spektrumlarında π - π^* geçişinden kaynaklanan ve sırasıyla 670 nm ve 340 nm civarında bulunan şiddetli Q ve B bantlarına sahiptirler. Pcs' lerin NLO özelliklerini bu bantlar belirler. Ayrıca, ftalosiyeninlerin kararlılığı, çeşitli metal atomlarıyla bağlanabilmeleri ve çeşitli pozisyonlara substitüentlerin eklenebilmeleri onların kimyasal yapılarının ve NLO davranışlarının ayarlanmasını sağlamaktadır [85-87].

Malzeme üzerindeki ışık dalgasının etkisi malzemenin elektrik kutuplanması (P) ile tanımlanabilir. Elektrik alan şiddetine (E) lineer olarak bağlı olan indüklenmiş elektrik kutuplanması denklem 1.1'de görüldüğü gibidir. $\chi^{(1)}$ ise lineer yatkınlık sabitidir.

$$P = \chi^{(1)} \cdot E \quad (1.1)$$

Eğer malzeme lazer ışını kadar yoğun ışık altındaysa; kutuplanma artık elektrik alanın doğrusal bir fonksiyonu olmaz. Doğrusal olmayan optikte, doğrusal olmayan tepki denklem 1.2'de görüldüğü gibidir. Denklem 1.2'de yer alan ortamın özelliklerini

belirleyen ve ortamın moleküler ve elektronik yapısına bağlı olan $\chi^{(2)}$ ve $\chi^{(3)}$ ifadeleri sırasıyla ikinci ve üçüncü dereceden lineer olmayan optiksel yatkınlık sabitleridir.

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot EE + \chi^{(3)} \cdot EEE \quad (1.2)$$

Mikroskopik düzeyde moleküler kutuplanma için aynı eşitlik denklem 1.3'de yazılabilir. Sırasıyla doğrusal kutuplanabilirlik, ikinci dereceden ve üçüncü dereceden kutuplanabilirlikler olan α , β ve γ değerlerini belirlemek nonlineer optik çalışmaların temelini oluşturmaktadır.

$$P = \alpha \cdot E + \beta \cdot EE + \gamma \cdot EEE \quad (1.3)$$

Lineerlikten sapmalar, genellikle ikinci ve üçüncü derece nonlineer özellikler olarak ikiye ayrılır.

1.5.4.1 İkinci derece NLO özellik

İkinci derece nonlineer özellik, farklı özelliklere sahip grupları yapısında bulunduran organik moleküllerin polarize edilebilir π konjuge sistemine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Donör ve akseptör grupları bir arada bulunduran push-pull sistemler ikinci derece nonlineer özellik gösteren sistemlere örnek verilebilir. Ftalosiyanın komplekslerinin ikinci derece NLO özellik gösterebilmeleri için merkezi simetriye sahip olmaması gerekir. Fakat simetri merkezi bulunmayan ftalosiyanınların sentezinin oldukça zor olmasından dolayı SHG özellikleri daha az incelenmiştir [88].

Asimetrik ftalosiyanın elde etmek için en çok tercih edilen yöntem olan istatistiksel kondenzasyon yönteminde, reaksiyon tamamlandığında A_3B , B_3A ve A_2B_2 ürünleri istatistiksel karışım olarak elde edilir. Bu ürünler ikinci dereceden NLO özellik gösteren malzemelerdir. İkinci dereceden NLO malzemeler için en çok A_3B tipi ftalosiyanınlar tercih edilmektedir [89].

Optiksel ikinci harmonik üretim (SHG) prensibinde çalışan malzemeler üç foton esasına dayanmaktadır. Bu prensip ω frekansa sahip iki fotonun, enerji ve momentum korunum ilkelerine uygun olarak 2ω frekansına sahip bir fotona doğrusal olmayan dönüşümüdür. Bu olayın oluşması için merkezi-simetrik olmayan ortam gerekir (Şekil 1.27) [90].

İkinci derece NLO özelliğindeki malzemeler frekans dönüştürücü, frekans katlayıcı ve elektroptik modülatör gibi bir çok uygulamanın gelimine katkı sağlar. Ayrıca, günümüzde tıpta, bilimsel araştırmada, haberleşmede, askeri alanda ve endüstride

geniş uygulama alanı olan ve yüksek güçte lazerlerin SHG oluşumuna dayanan Optik Parametrik Salıngaç (OPO) ve Optik Parametrik Yükseltici (OPA) uygulamalarında kullanılmaktadır [91, 92].



Şekil 1.27 : 2.dereceden nonlinear enerji diagramı.

1.5.4.2 Üçüncü derece NLO özellik

Üçüncü dereceden nonlinear optik özellik, dört foton karışım temeline dayanmaktadır. Frekansları birbirinden farklı üç dalga üçüncü dereceden doğrusal olmayan bir ortamda harmanlanarak dördüncü bir foton üretmektedir.

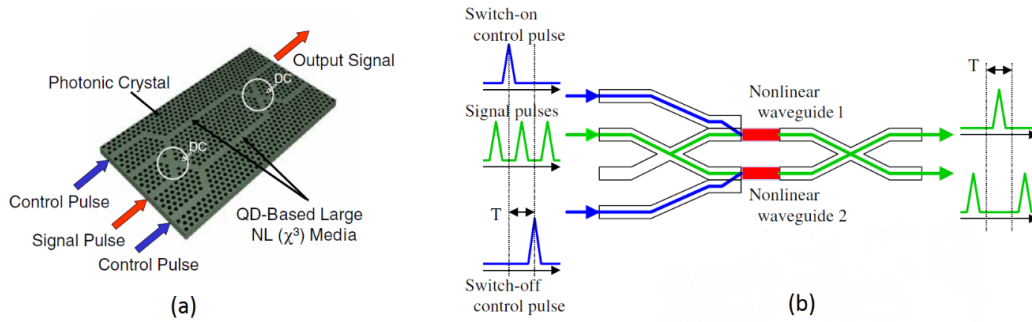
Ftalosiyeninler merkezi simetriye ve geniş delokalize π sistemine sahip olmalarıyla NLO çalışmalarında daha çok üçüncü derecede uygulamalarda kullanılmıştır [93]. Ftalosiyeninlerin üçüncü derece NLO özelliklerinin yer aldığı pek çok çalışmada, ftalosiyeninlerin hem ince film halleri hem de çözeltideki halleri kullanılmıştır. Deneysel verilerin ikinci derece NLO özelliklerine göre daha karmaşık bir teorik analize sahip oldukları görülmüştür [94].

Merkezdeki metal atomunun rolünün araştırıldığı bazı çalışmalarda, yapıda geçiş metal kompleksinin olmasının $\chi^{(3)}$ (üçüncü dereceden elektrik duyguluk) büyüklüğünü artırdığı kanıtlanmıştır. Makrosiklik yapıdaki bazı elektronik seviyesini değiştirdiği bilinen donör ve akseptör grupların yapıya periferel olarak eklenmesinin de üçüncü dereceden NLO tepkiyi değiştirdiği gözlenmiştir [95].

Ultrahızlı optik iletişimde ve optik sinyal proseslerinde çokça kullanılan bu materyaller optik anahtarlama sistemlerinde kullanımlarıyla da dikkat çekmektedir [96]. Optik-elektrik-optik (O-E-O) dönüşüm süreçlerine dayanan optik anahtarlama, doğrusal olmayan dalga yönlendiricilerin yer aldığı iki bağlantı noktası ve iki kol

bulunmaktadır. Bağlantı noktalarının bulunduğu kontrol ışıkları doğrusal olmayan dalga yönlendiricilerde doğrusal olmayan refraktif indeks değişime neden olur. Kontrol ışığının birinci kola verilmesiyle doğrusal olmayan refraktif indeks değişimi oluşur ve bu değişim sinyalin çıkış portuna yönelmesine neden olur (switch-on). Eğer kısa bir zamanın ardından kontrol ışığı diğer kolu uyarırsa ilk kolda oluşan doğrusal olmayan refraktif indeks değişiminin ikinci koldaki nedeniyle sönmüldüğü gözlenir (switch off) (Şekil 1.28). Bu sistemde hızlı optik sinyal üretimin elektrik sinyaline dönüştürüldüğünde yavaşlaması bir dezavantajdır [97].

Z-scan, THG ve DFWM (degenerate four-way wave mixing) teknikleri ile üçüncü dereceden NLO özelliklerini belirlemek mümkündür. Bu yöntemlerin farklı hassaslıkları ölçmesiyle sonuçlarını kıyaslanması zor olabilmektedir.



Şekil 1.28 : (a) Optik anahtarlama sistemi (b) Optik anahtarlama işleminde yapıcı ve yıkıcı girişim.

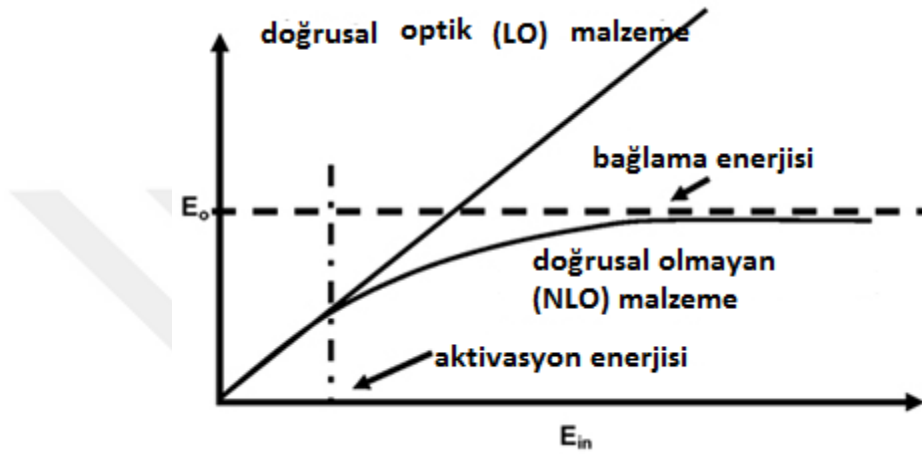
1.5.4.3 Optik sınırlama davranışı

İnsan gözünü, bazı optiksel elemanları ve algılayıcıları geliştirilen güçlü lazer ışık şiddetinden korumak için, şiddetli ışığın geçirgenliğini azaltarak belli sınırlarda karşı tarafa geçiren optik sınırlama yapan malzemeler için çalışmalar yoğunlaşmıştır [98].

Optik sınırlama yapan cihazlara gelen ışık şiddeti ne kadar şiddetli olursa olsun, eşik sınırın üzerindeki ışığı karşıya geçirmezler (Şekil 1.29).

Enerji yayıcı türde ve nonlineer soğurma olan enerji soğurucu türde optik sınırlayıcılar olmak üzere iki tür optik sınırlama mekanizması vardır. Doğrusal olmayan optik (NLO) özelliklerine sahip malzemelerde doğrusal olmayan kırılma veya doğrusal olmayan soğurma gözlemlenebilir. Enerji yayıcı türde optik sınırlayıcılar da doğrusal olmayan kırılma gösteren malzemelerde kullanılabilir fakat yarık kullanmak gerektiği için tercih edilmez. Doğrusal olmayan soğurmaya bağlı optik sınırlama cihazlarında

ise yarık kullanılmamaktadır. Bu türdeki malzemelerde yüksek şiddette iken malzemenin soğurması artar ve geçirgenlik azalır, düşük şiddette ise saydamsı özellik kazanır [99]. İyi optik sınırlama özelliklerinin yanı sıra uygun malzemeler, optik stabiliteye ve iyi işlenebilirliğe sahip olmalıdır. OL özelliklerinin değerlendirilmesinde malzemenin sınırlayıcı eşiği önemli bir terimdir. Bu terim geçirgenliğin lineer geçirgenliğin % 50'si olduğu girdi akıcılığı (veya enerji) olarak tanımlanır. Optik sınır eşiği ne kadar düşük olursa OL malzemesi o kadar iyidir [100].



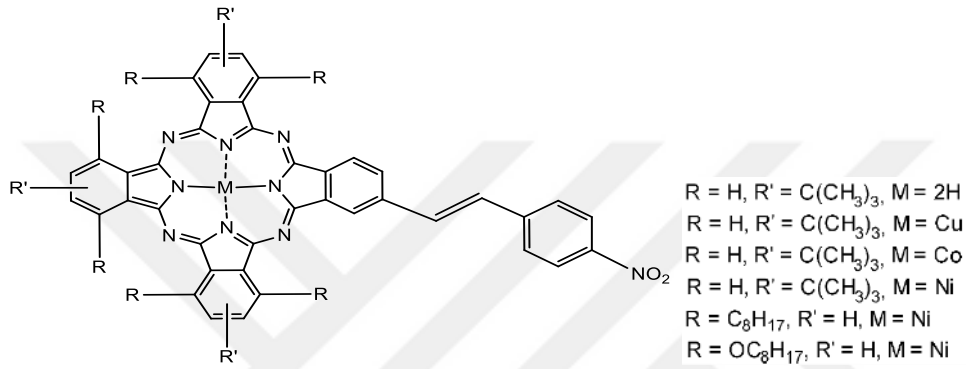
Şekil 1.29 : Optik sınırlayıcının ideal davranışı.

Karbon içeren malzemeler (fullerenler, karbon nanotüpler), fotonik kristaller, ftalosiyeninler ve yarı-iletken nanokristaller gibi birçok malzemede optik sınırlama özelliği gözlenebilir. NLO özelliklerine sahip, konjuge organik bileşik olan ftalosiyeninler (Pc), kararlı yapılarıyla optik sınırlama alanında en çok kullanılan malzemelerdir. Sübstitüe edilebilmeleri ve merkez metalinin değiştirilmesiyle optik sınırlama davranışlarını büyük ölçüde değiştirebilmektedir [101].

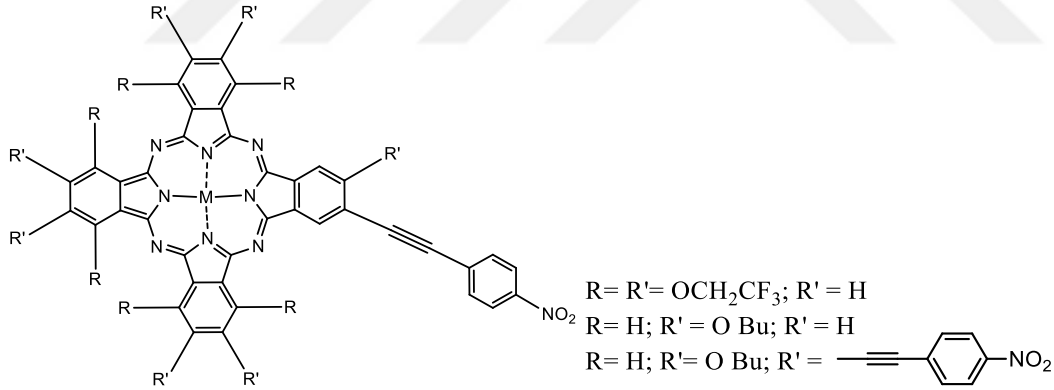
1.5.4.4 Nonlineer optik uygulamaları

Doğrusal sistemlerde donör ve akseptör grupların arasındaki ikili veya üçlü bağların sayısının artmasıyla nonlinear tepkinin arttığı bilinmektedir. Bu bilgiden yola çıkılarak π -konjugasyon uzunluğunu arttıracak sübstitüentler içeren ftalosiyeninler sentezlenmiştir [73]. Hem merkez metal atomunun hem de sahip oldukları sübstitüentlerin pozisyonu ve elektronik karakterlerinin ikinci dereceden NLO özellikler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla bir dizi yüksek konjugasyonlu Pc sentezlenmiştir (Şekil 1.30). Elektron çekici grup olan NO_2 ile konjugasyonun arttırılmasının ikinci derece NLO tepkiyi kesinlikle arttırdığı gözlenmiştir.

Yapılan çalışmada π -konjügasyon uzunluğunun artırılmasının etkileri incelenmiş, halka dışı π -elektronlarına sahip nitro grupları takılı ftalosiyeninler üzerinde yapılan deneylerde paralel sonuçlar bulunmuştur. Halka dışı π elektronlarına sahip nitro grupları takılı ftalosiyeninler ile hazırlanan filmlerin halkaya doğrudan bağlı nitro grubu içeren ftalosiyeninler ile hazırlanan filmlere göre daha kuvvetli ikinci harmonik (SH) sinyaller verdiklerini görülmüştür. Bir veya iki adet elektron çekici 4-nitrofeniletinil grubu taşıyan ftalosiyenin çözeltileri ile yapılan NLO parametrelerinin şaşırtıcı derecede yüksek bulunduğu belirtilmiştir (Şekil 1.31) [102].



Şekil 1.30 : NO₂ grubu içeren ftalosiyenin molekülü.

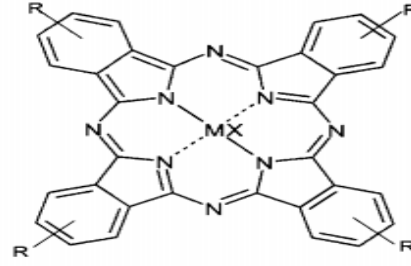


Şekil 1.31 : 4-nitrofeniletinil grubu içeren ftalosiyenin molekülü.

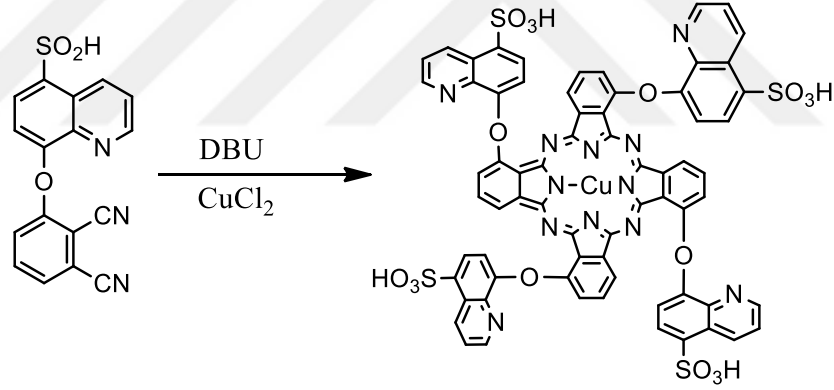
Yapılan çalışmalar sonucunda ftalosiyeninlere farklı yan grupların sübstütie edilmesinin doğrusal olmayan optik özelliklerini ayarlayabildiği gözlenmiştir. Buna örnek olarak yapılan bir çalışmada, donör özellikteki tert-bütıl grubundan (Şekil 1.32) akseptör özellikteki flor yan grubuna geçiş ile optik sınırlama özelliklerinin artırılması verilebilir [103].

Katı film halinde olan ftalosiyenin kompleksleri yüksek ölçüde üçüncü derecede NLO özellik göstermektedir. Bu nedenle yüksek konjuge π sistemi bulunan 1,8,15,22-

tetrakis (8-kinolinoksi-5-sülfonik asid) kompleksiyle süstitüe olmuş bakır ftalosiyanın $[\text{CuPc}(\text{QnSO}_3\text{H})_4]$ sentezlenmiştir. Daha sonra bu kompleksin PDDA (Polidialdimetildialilmonyum) filmi oluşturulmuştur (Şekil 1.33). Üçüncü derece NLO özellikleri incelenendiği çalışmada film halinde olan Pc'nin NLO özelliklerinin daha üstün olduğu gözlenmiştir [104].



Şekil 1.32 : t-Bu₄PcTiO'in molekül yapısı.



Şekil 1.33 : $[\text{CuPc}(\text{QnSO}_3\text{H})_4]$ sentezi.



2. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

2.1 Kullanılan Cihazlar

Ultraviyole-Vis. Spektrofotometresi	: Scinco UV/ Vis spektrofotometre
Kütle Spektrometresi	: Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS
¹ H NMR Spektrometresi	: NMR (500 MHz-Agilent)
Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi	: Perkin Elmer Clarus

2.2 Kullanılan Maddeler

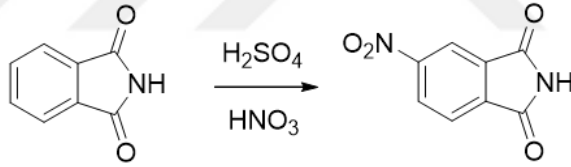
4-nitroftalamid, 3,5-bis(triflorometil)fenoksi, 4-(3,5bis(triflorometil)fenoksi)ftalonitril, 4-((4-nitrofenil)etinil) ftalonitril, 1-etinil-4-nitrobenzen, 1-iyodoftalonitril, 1-iyodo-4-nitrobenzen, 4-dikloroftalonitril, Trimetil((4-nitrofenil)etinil)silan, 4-aminoftalonitril, 4-nitroftalonitril, 4-iyodoftalonitril, 4-nitroftalimid, sülfürik asit (H₂SO₄), nitrik asit, ftalimid, amonyak, tetrahydrofuran (THF), etil alkol, dimetil formamid, tiyonil klorür (SOCl₂), azot gazı, kalsiyum klorür (CaCl₂), sodyum bikarbonat, dimetil formamid (DMF), potasyum karbonat (K₂CO₃), dimetil amino etanol (DMAE), çinko klorür (ZnCl₂), diklorometan (CH₂Cl₂), methanol (MeOH), indiyum klorür (InCl₃), DBU, hekzan, etilasetat, dimetil sülfoksit (DMSO), çinko asetat (Zn(CH₃COO)₂), kloroform (CHCl₃), aseton, trietilamin, CuI, Pd(PPh₃)₂Cl₂, tetraklorür, sodium sülfat (Na₂SO₄), toluene, DCM, diisopropilamin, trimetilasetilasetilen, amonyum tetraklorür, NaNO₂, potasyum iyodür (KI), sodyum tiyosülfat (Na₂S₂O₃), Fe tozu, hidroklorik asit (HCl), silikajel.



3. DENEYSEL KISIM

3.1 4-Nitroftalimid Sentezi

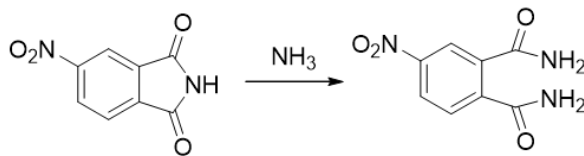
200 mL sülfürik asit ve 50 mL dumanlı nitrik asit karışımı buz banyosunda soğutularak 40 g (272 mmol) ftalimid porsiyonlar halinde iç sıcaklık 10-15 °C' yi geçmeyecek şekilde 1-1,5 saat içerisinde eklenir ve karıştırılır. 1/2 saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35 °C' ye yükseltilir. Bu arada sarı tanecikler çözünür. 1 saat süresince de bu sıcaklıkta karıştırılıp karışım 0 °C' ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkli 4-nitro ftalimid çöker, süzülür, çökelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır ve yaklaşık 850-900 mL etil alkolden kristallendirilir. Parlak sarı renkli kristaller süzülür, soğuk etil alkolle yıkanır ve vakum etüvünde 80-90 °C' de kurutulur. C₈H₄N₂O₄ Verim: 36,5 g (% 70) E.N. 195 °C (Şekil 3.1) [105].



Şekil 3.1 : 4-nitroftalimid sentezi.

3.2 4-Nitroftalamid Sentezi

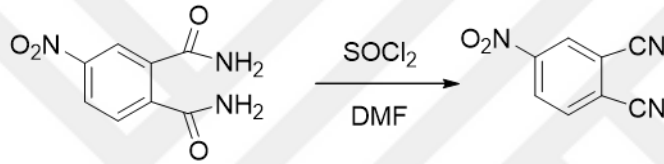
30 g 4-nitroftalimid 168 mL %32 lik amonyak içerisinde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaksiyon süresince 4-nitro ftalimidin rengi sarı iken 4-nitro ftalamid oluşukça renk beyazlaşır. Karıştırma işleminden sonra amonyaklı çözelti süzülür, nötralleşinceye kadar soğuk saf su ve THF ile yıkanır C₈H₇N₂O₃ Verim: 24 g (% 73) E.N. 197 °C (Şekil 3.2) [105].



Şekil 3.2 : 4-nitroftalamid sentezi.

3.3 4-Nitroftalonitril Sentezi

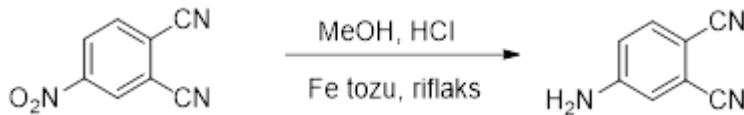
70 mL kuru dimetil formamid üç boyunlu bir balonda azot gazı verilerek buz banyosunda 0 °C' ye soğutulur ve 7,3 mL tiyonil klorür iç sıcaklık 5 °C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edilir ve azot gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyum klorür borusu takılır. Bu sırada renk sararır. Daha sonra 10 g (48 mmol) 4-nitro ftalamid porsiyonlar halinde 0-5 °C arasında bu karışıma katılır. Buz banyosundaki karıştırmaya 1 saat daha devam edilir. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırılıp yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Çöken beyaz ürün süzildükten sonra, önce suyla sonra 250 mL %5 lik sodyum bikarbonat çözeltisiyle, son olarak yine suyla yıkanır ve 110-120 °C' deki vakum etüvünde kurutulur. $C_8H_3N_3O_2$ Verim: 7,4 g (% 90) E.N. 141 °C (Şekil 3.3) [105].



Şekil 3.3 : 4-nitroftalonitril sentezi.

3.4 4-Aminoftalonitril Sentezi

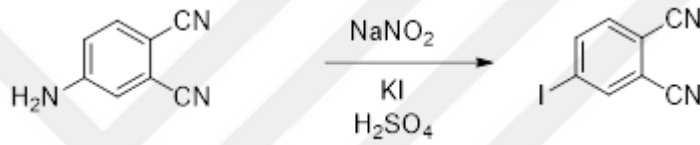
2,5 g 4-nitroftalonitril (14,5 mmol), derişik HCl (9,6 mL) ve MeOH (45 mL) çözeltisi içerisinde karıştırılır. Kaynama sıcaklığına kadar çözelti ısıtıldıktan ve 4-nitroftalonitrilin hepsinin çözünmesinin ardından 2,21 gr Fe tozu (39,2 mmol) porsiyonlar halinde çözeltiye eklenir. Çözelti geri soğutucu altında 1 saat daha kaynatılır ve sonra oda sıcaklığına soğutulur. Çözelti 60 mL buzlu suya dökülerek 20 dakika karıştırıldıktan sonar sarımsı yeşil renge sahip ham ürün süzülür ve süzüntü nötral olana kadar suyla yıkanır. Daha sonra vakum etüvünde kurutulur (Şekil 3.4) [106].



Şekil 3.4 : 4-aminoftalonitril sentezi.

3.5 4-İyodoftalonitril

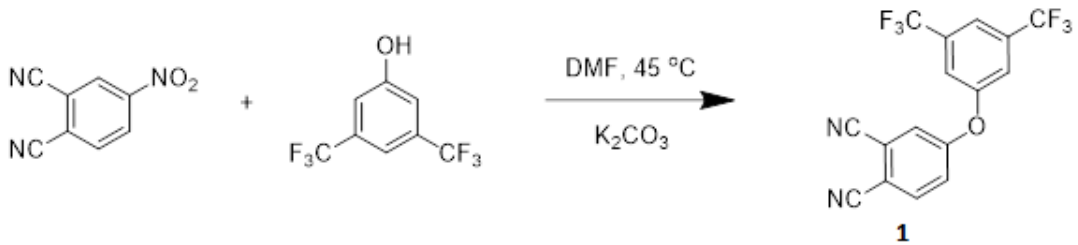
1,6 g 4-aminoftalonitril (11,18 mmol) 2,5 M H₂SO₄ (22,4 mL) içerisinde çözülür ve çözelti 0 °C'ye kadar soğutulur. 0,9 g NaNO₂'nin (13,41 mmol) 3,2 mL sudaki çözeltisi çözeltiye damla damla ilave edilir. 30 dakika karıştırılmasının ardından 2,04 g KI'ün (12,3 mmol) 12,8 mL sudaki çözeltisi çözeltiye eklenir. 45 dakika daha oda sıcaklığında karışım karıştırılır (Şekil 3.6). Oluşan kahverengi katı ürün süzülür ve CHCl₃ ile çözünmesinin ardından doymuş Na₂S₂O₃ çözeltisi ile ekstraksiyon yapılır. Organik fazın Na₂SO₄ ile kurutulmasının ardından çözücü uçurulur ve sarı renkli sonuç ürün elde edilir. Madde diklormetan çözücüsü kullanılarak silikajel kolon üzerinden saflaştırılır. Verim: 1,16 gr (%41) (Şekil 3.5) [106].



Şekil 3.5 : 4-iyodoftalonitril sentezi.

3.6 4-(3,5-bis(triflorometil)fenoksi) ftalonitril (1)

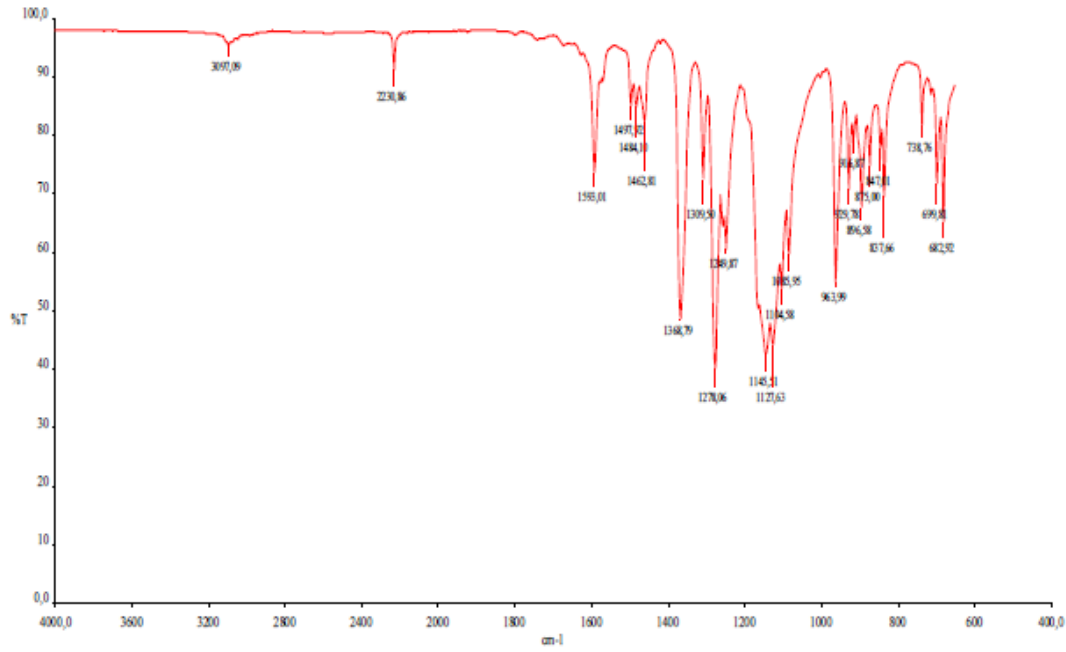
4-dikloroftalonitril (1,00 g, 5,78 mmol) ve 3,5-bis(triflorometil)fenoksi (1,66 g, 7,22 mmol) üç boyunlu balona alınır ve azot atmosferi altında 40 mL kuru DMF ile çözülür. Reaksiyon karışımı K₂CO₃ (7,98 g, 57,8 mmol) ilavesiyle 45 °C' de 2 gün karıştırılır. Reaksiyon süresince TLC ile kontrol edilir. Karışım 400 mL buzlu suya dökülür ve süzülür süzüntü nötral olana kadar suyla yıkanır. Etanolden kristallendirilir. Verim: 1,3 gr (% 14), E.N. 97 °C (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 : 4-(3,5-bis(triflorometil)fenoksi) ftalonitril (1) sentezi.

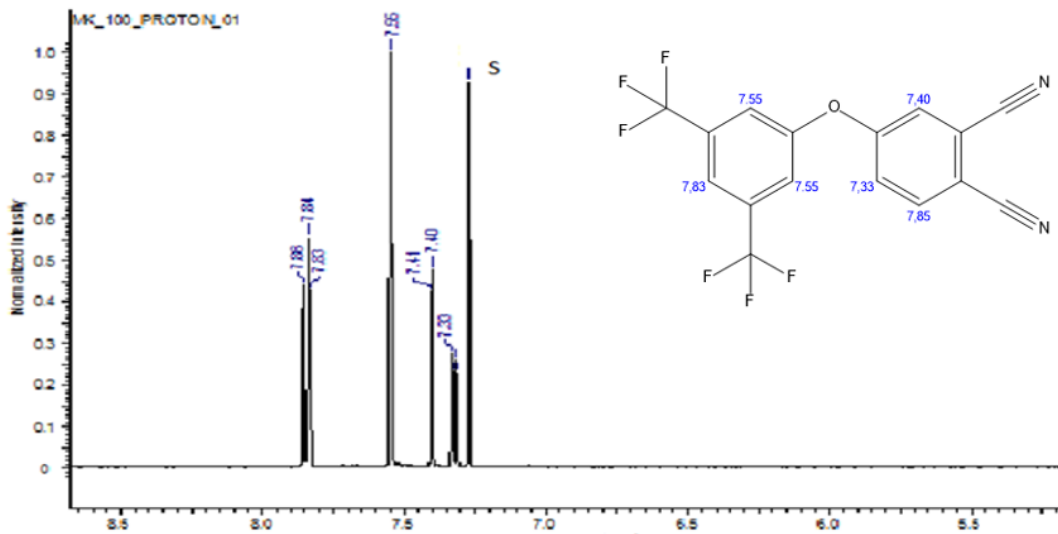
1 Bileşiğinin FT-IR spektrumunda, 4-nitro ftalonitril bileşiğinde bulunan 1550 cm⁻¹ karakteristik NO₂ pikinin kaybolduğu ve karakteristik C≡N gerilmesi 2231 cm⁻¹

oluştugu gözlenmiştir. Aromatik C-H gerilmesi 3097 cm^{-1} de, aromatik C=C gerilmesi 1593 cm^{-1} de, Ar-O-Ar gerilmesi 1127 cm^{-1} de gözlenmiştir (Şekil 3.7).



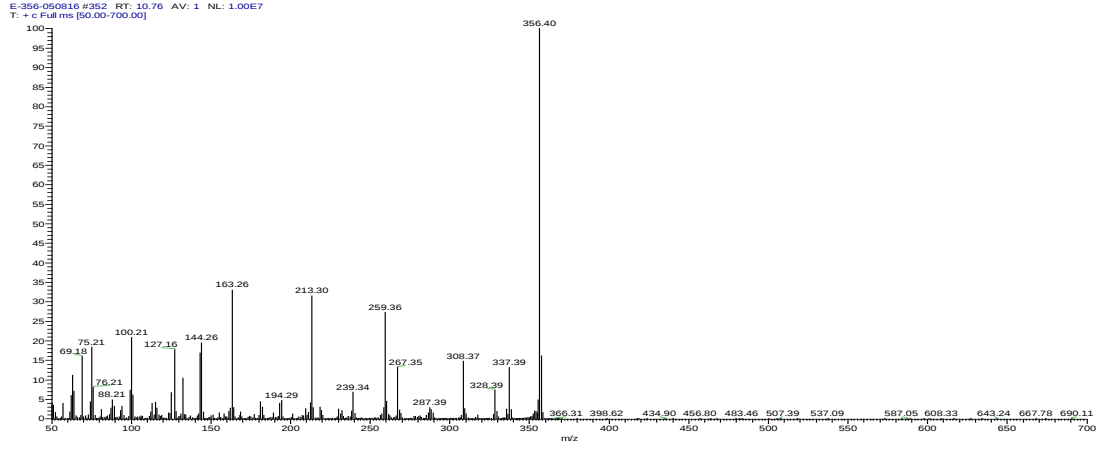
Şekil 3.7 : 1 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

1 bileşiğinde altı adet aromatik hidrojen bulunmaktadır. ^1H NMR spektrumu CDCl_3 içerisinde alınmış ve aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7,85 (d, 1H), 7,83 (s, 1H), 7,55 (s, 2H), 7,40 (d, 1H), 7,33 (dd, 1H) ppm olarak gözlenmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 : 1 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

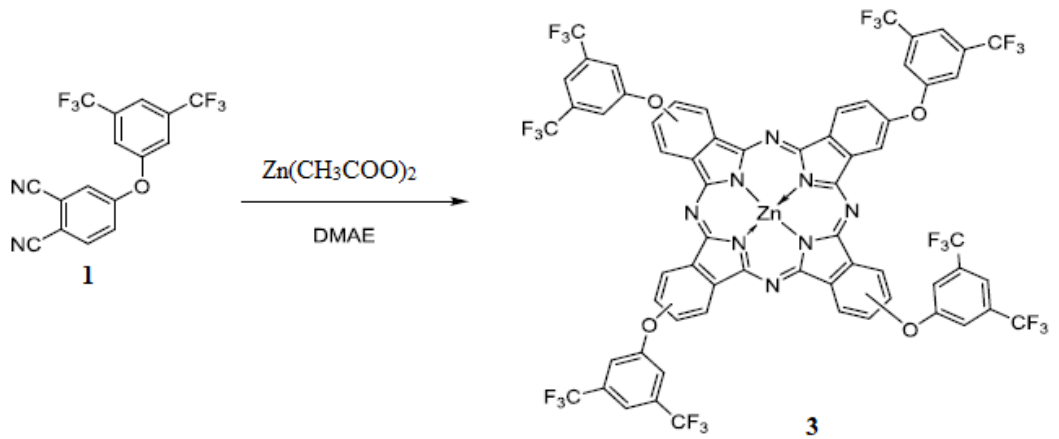
1 bileşiğinin GC-Mass yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda moleküler iyon $[M]^+$ piki 356 de gözlenmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 : 1 bileşiğine ait GC- MS spektrumu.

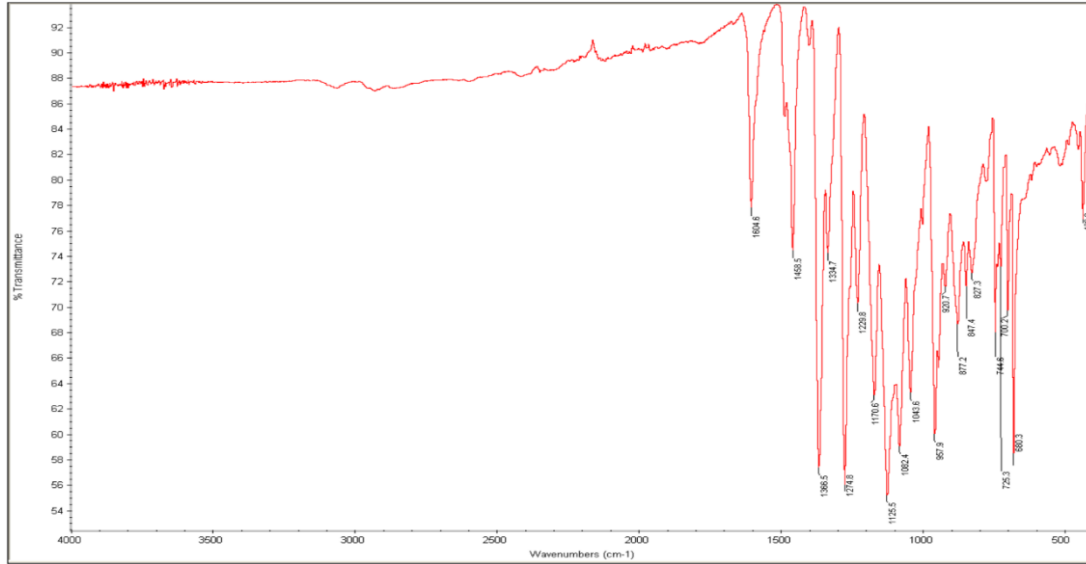
3.7 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(3,5 bis(triflorometil)fenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (3)

4-(3,5-bis(triflorometil)fenoksi) ftalonitril (0,100 g, 0,17 mmol) 2 mL DMAE’de çözülür. $Zn(CH_3COO)_2$ (10 mg, 0,055 mmol) reaksiyon ortamına eklenir ve azot atmosferinde $135^\circ C$ ye ısıtılır. Bu şekilde 24 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur, buz-su karışımına dökülerek çöktürülür ve süzülür suyla yıkanır kurutulur. Koyu mavi renkli ham ürün silikajel kolonda 30:1 diklorometan:metanol karışımı ile yürütülerek saf madde izomer karışımı olarak elde edilir. $C_{64}H_{24}F_{24}N_8O_4Zn$ verim: 12 mg (%11), E.N.> $200^\circ C$ (Şekil 3.10).



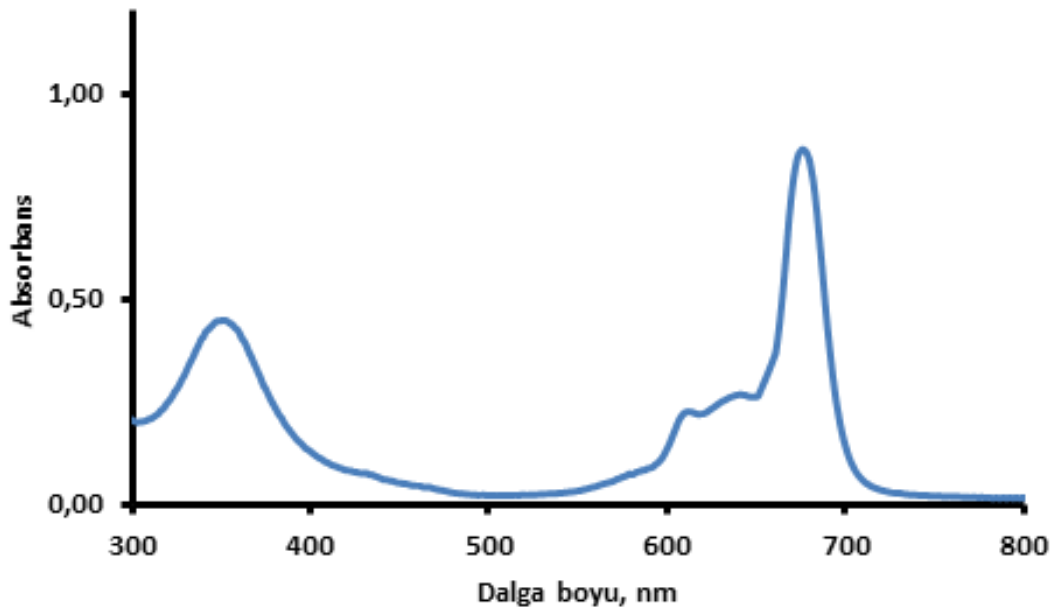
Şekil 3.10 : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(3,5bis(triflorometil)fenoksi) ftalosiyaninato çinko (II) (3) sentezi.

3 Bileşiğinin FT-IR spektrumunda aromatik C-H gerilmesi 3016 cm^{-1} de, Ar-O-Ar gerilmesi 1125 cm^{-1} de ve C-F gerilmesi 1366 cm^{-1} de gözlenmiştir. Ligandın karakteristik olan 2231 cm^{-1} de görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi ortadan kalkmış ve siklotetramerizasyon tamamlanmıştır (Şekil 3.11).



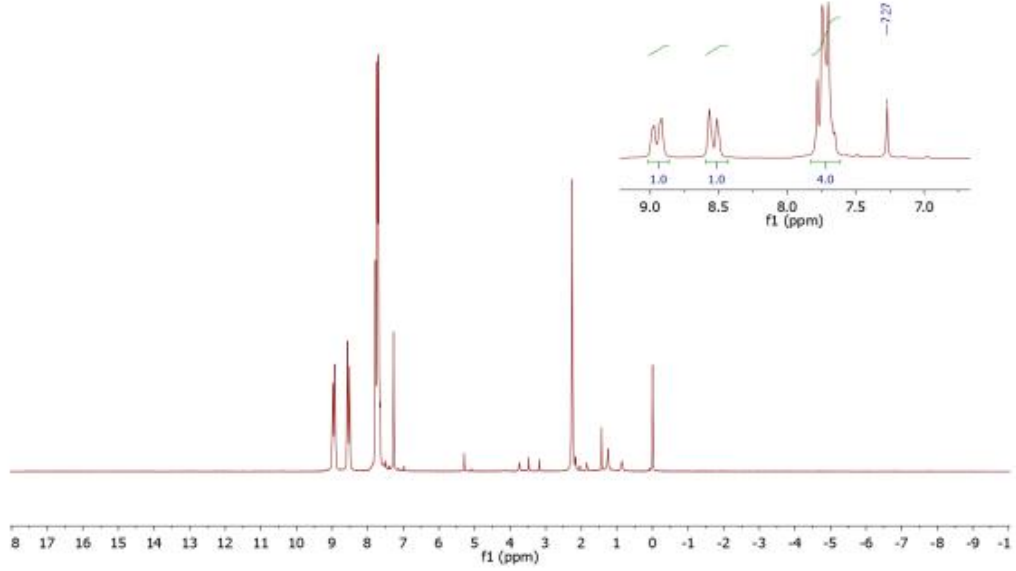
Şekil 3.11 : 3 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

3 bileşiğinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda B bandı 348 nm 'de, Q bandı ise 675 nm 'de gözlenmiştir (Şekil 3.12).



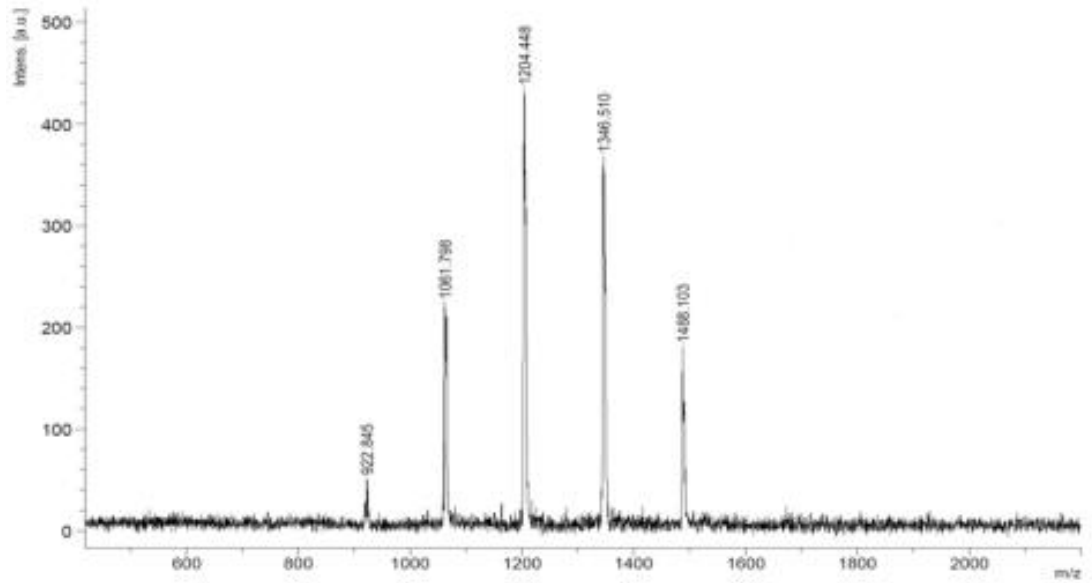
Şekil 3.12 : 3 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu.

3 bileşiğinde yirmi dört adet aromatik hidrojen bulunmaktadır. ^1H NMR spektrumu CDCl_3 ve piridin- d_5 karışımında alınmış ve aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 9,0 (d, 4H), 8,5 (d, 4H), 7,7-7,3 (m, 16H) ppm olarak gözlenmiştir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 : 3 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

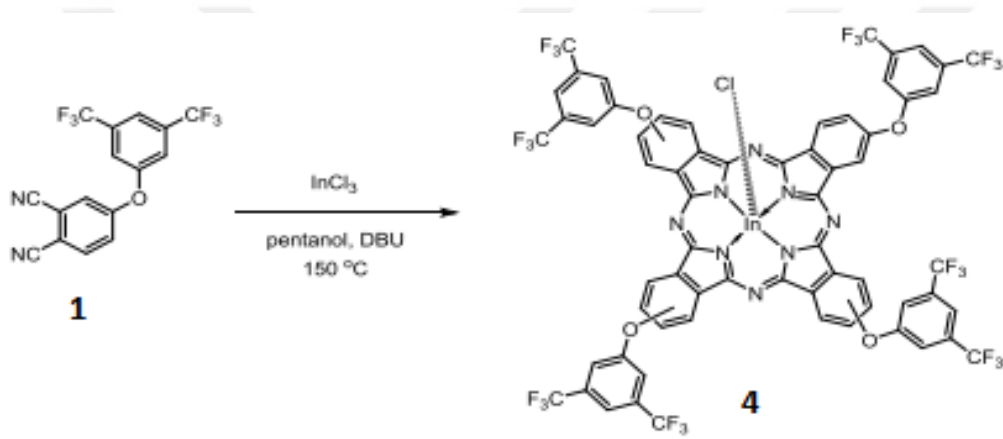
3 bileşiğinin MALDI-TOF yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda moleküler iyon $[\text{M}]^+$ piki 1488 da gözlenmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 : 3 bileşiğine ait MALDI-TOF spektrumu.

3.8 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(3,5 bis(triflorometil)fenoksi) ftalosiyaniatoindiyum (III) klorür (4)

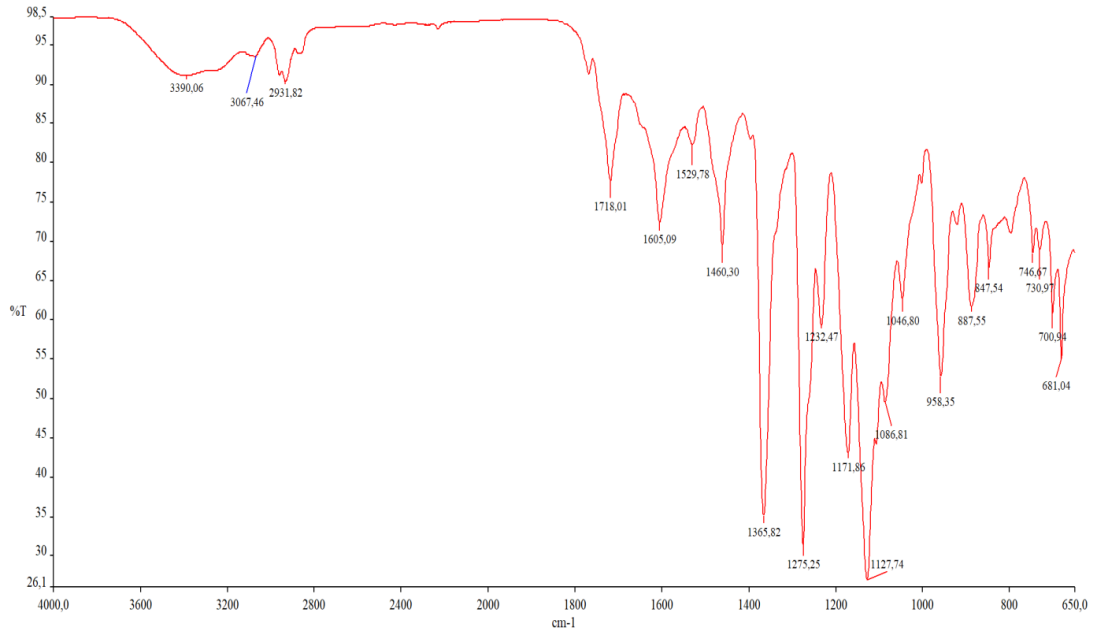
4-(3,5-bis(triflorometil)fenoksi) ftalonitril (0,200 g, 0,17 mmol) ve InCl_3 (0,031 g, 0,14 mmol), kapalı tüpte 2,0 mL pentanol içinde DBU eklenerek azot atmosferinde 150°C 'de ısıtılır. Reaksiyona 24 saat devam edilir. Reaksiyon karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu su ile muamele edilerek çöktürülür, organik safsızlıkları uzaklaştırmak için sıcak hekzanla yıkanır ve kurutulur. Mavimsi yeşil ham ürün silikajel kolonda etilasetat ile yürütülerek yeşil renkli saf madde izomer karışımı olarak elde edilir (Şekil 3.15). İndiyum ftalosiyanın THF, etilasetatta çok DMF ve DMSO de az çözünmektedir. $\text{C}_{64}\text{H}_{24}\text{F}_{24}\text{N}_8\text{O}_4\text{InCl}$ verim: 15 mg (%7).



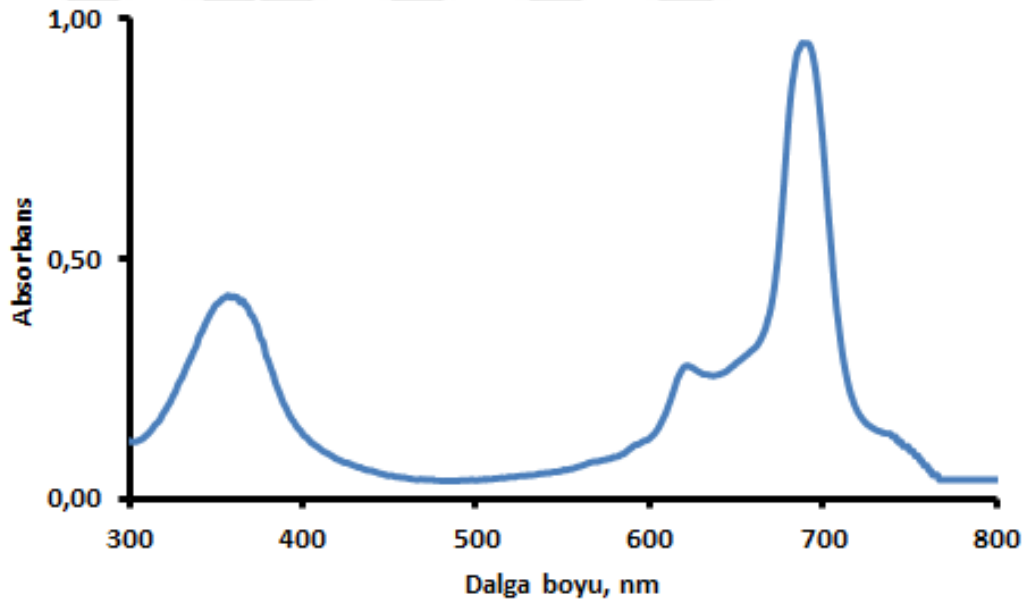
Şekil 3.15 : 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(3,5bis(triflorometil)fenoksi) ftalosiyaniatoindiyum (III) klorür) (4) sentezi.

4 Bileşiğinin FT-IR spektrumunda aromatik C-H gerilmesi 3067 cm^{-1} de, Ar-O-Ar gerilmesi 1127 cm^{-1} de ve C-F gerilmesi 1365 cm^{-1} de gözlenmiştir. Ligandın karakteristik olan 2231 cm^{-1} de görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi ortadan kalkmış ve siklotetramerizasyon tamamlanmıştır (Şekil 3.16).

4 bileşiğinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda B bandı 354 nm 'de, Q bandı ise 690 nm 'de gözlenmiştir (Şekil 3.17).



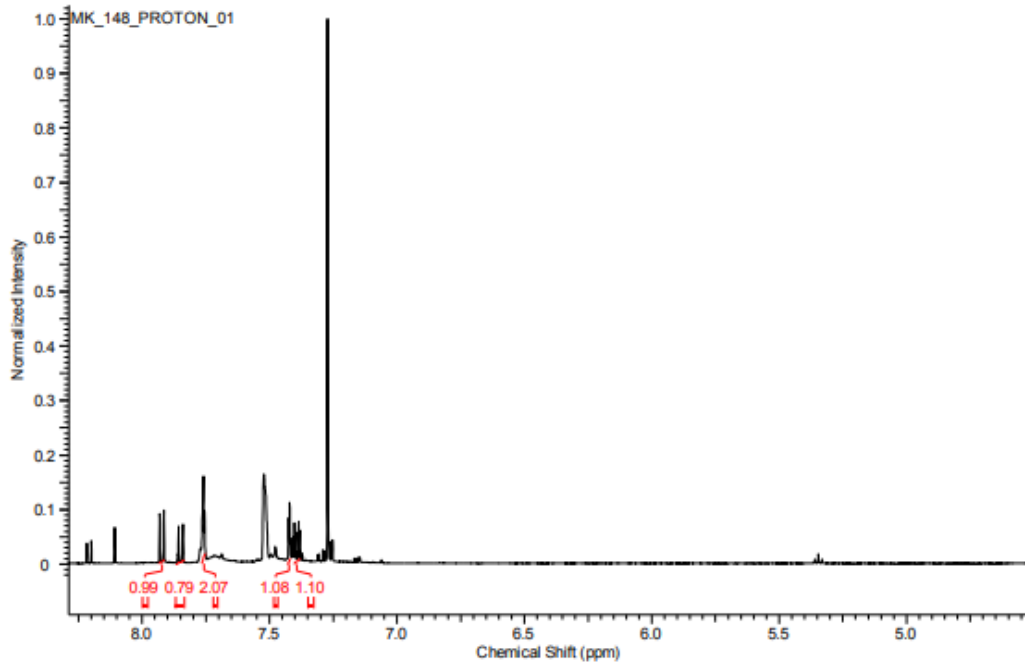
Şekil 3.16 : 4 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



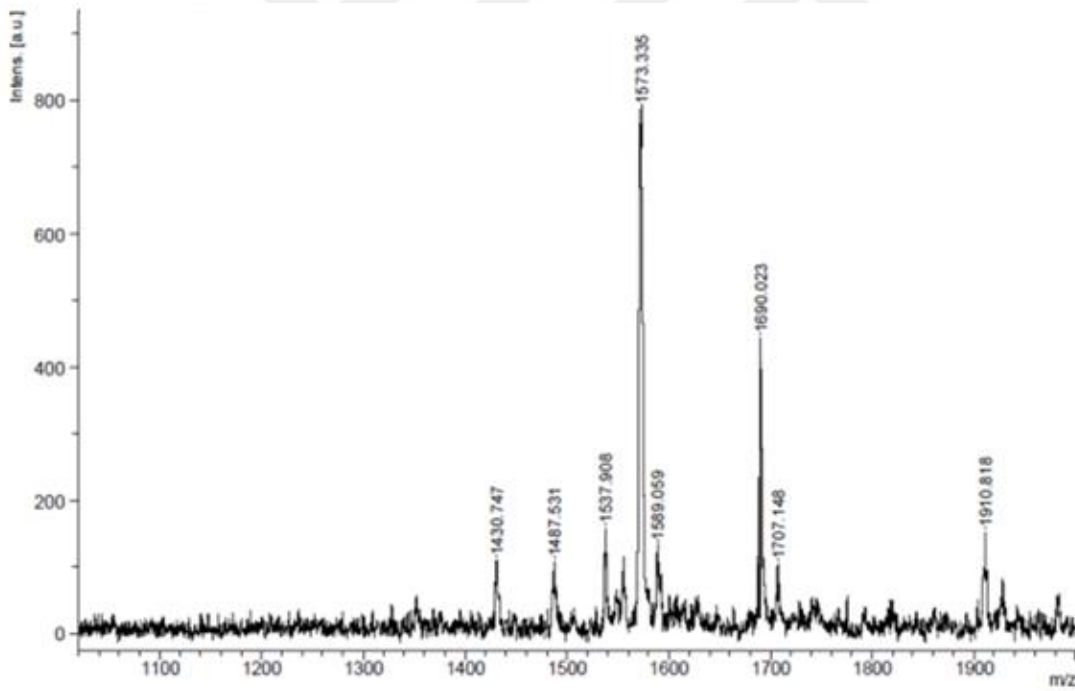
Şekil 3.17 : 4 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu.

4 bileşiğinde yirmi dört adet aromatik hidrojen bulunmaktadır. ^1H NMR spektrumu CDCl_3 ve piridin- d_5 karışımında alınmış ve aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7,93 (d, 4H), 7,85 (d, 4H), 7,76 (d, 8H), 7,42 (d, 4H), 7,37-7,40 (d, 4H) ppm olarak gözlenmiştir (Şekil 3.18).

4 bileşiğinin MALDI-TOF yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda moleküler iyon $[\text{M}]^+$ piki 1573 da gözlenmiştir (Şekil 3.19).



Şekil 3.18 : 4 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

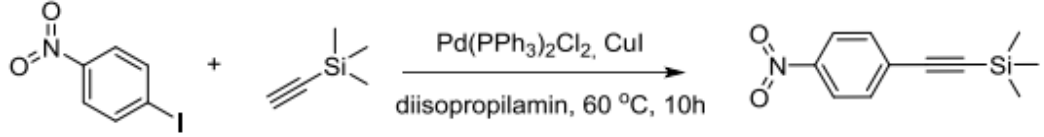


Şekil 3.19 : 4 bileşiğine ait MALDI-TOF spektrumu.

3.9 Trimetil((4-nitrofenil)etnil)silan

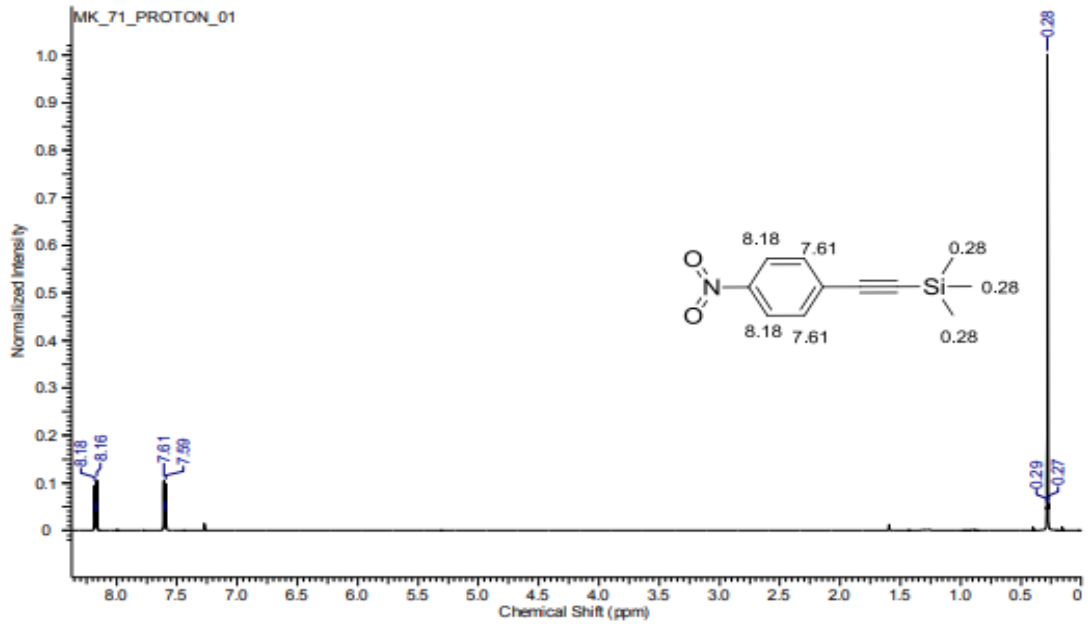
1-iyodo-4-nitro benzen (5,00 g, 20 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0,282g, 401,6 μmol) ve CuI (0,191 g, 1 mmol) yaklaşık 75 mL diisopropilamin içerisinde çözülür ve çözeltiden azot geçirilir. Daha sonra trimetilasetilasetilen (2,56 g, 26,1 mmol) çözeltiye ilave

edilir. Reaksiyon 60 °C’ de 10 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı diklormetanda çözülür ve amonyum tetraklorür ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutulur. Ham ürün silikajel kolonda hekzan ile yürütülerek saf olarak elde edilir (Şekil 3.20) [107].



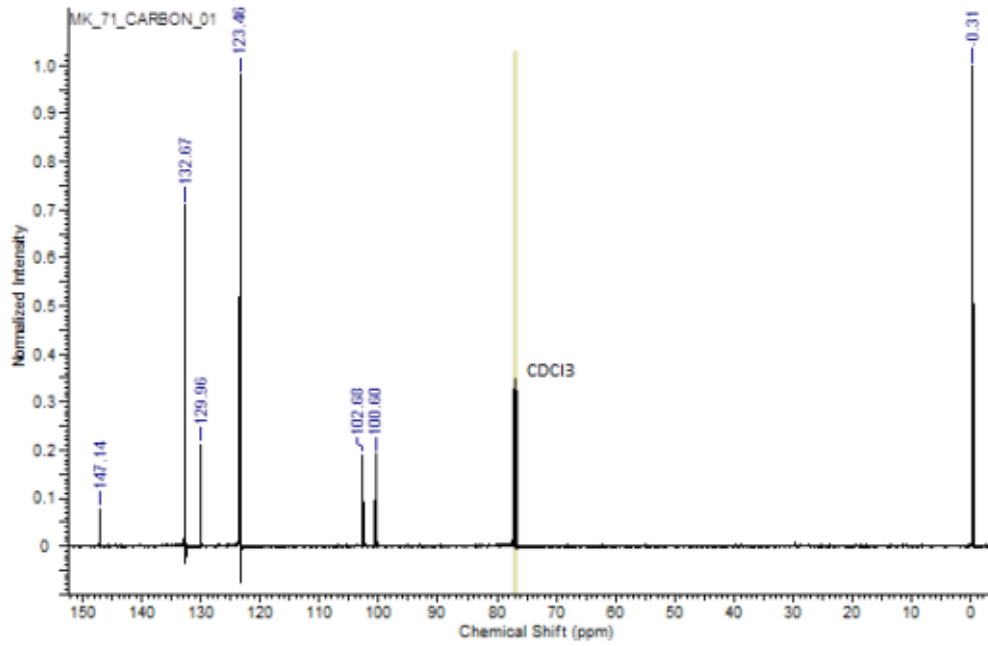
Şekil 3.20 : Trimetil[(4-nitrofenil)etinin]silan sentezi.

Trimetil[(4-nitrofenil)etinin]silan bileşiğinde on üç adet hidrojen bulunmaktadır. ¹H NMR spektrumu CDCl₃ ve piridin-d₅ karışımında alınmış ve aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 8,18-8,16 (d, 2H), 7,61-7,59 (d, 2H) ppm olarak gözlenirken alifatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 0,28 (s, 9H) ppm olarak gözlenmiştir (Şekil 3.21).



Şekil 3.21 : Trimetil[(4-nitrofenil)etinin]silan bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.

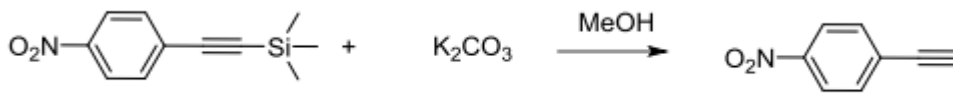
Trimetil[(4-nitrofenil)etinin]silan bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu CDCl₃ ve piridin-d₅ karışımında alınmış protonlara ait kimyasal kayma değerleri 147,14 (aromatik C), 132,67 (aromatik C), 129,96 (aromatik C), 102,68 (CN), 100,60 (CN), 0,31 (alifatik C) ppm olarak gözlenmiştir (Şekil 3.22).



Şekil 3.22 : Trimetil((4-nitrofenil)etinin)silan bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

3.10 1-etinil-4-nitrobenzen

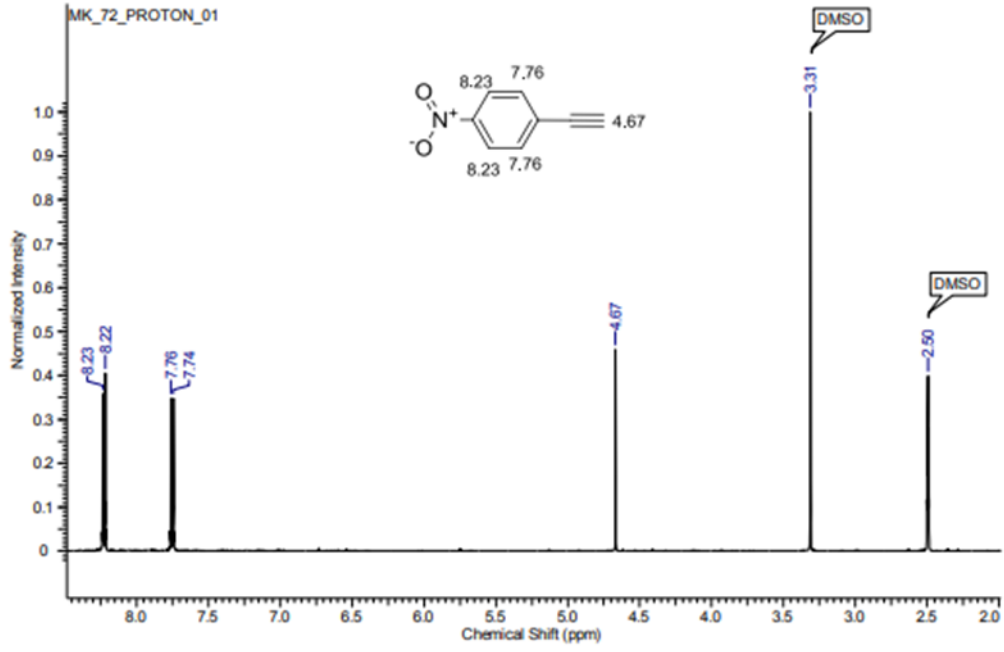
Trimetil((4-nitrofenil)etinin)silan (3g, 13,68 mmol) ve K_2CO_3 (9,45 g, 68,39 mmol) 250 ml metanol içerisinde 12 saat oda sıcaklığında karıştırılır. 12 saat sonra çözelti uçurulur. Katı madde DCM-su karışımında ekstraksiyon yapılır. DCM fazı uçurulur. Silikajel üzerinden DCM ile kolon yapılarak saflaştırılır (Şekil 3.23) [107].



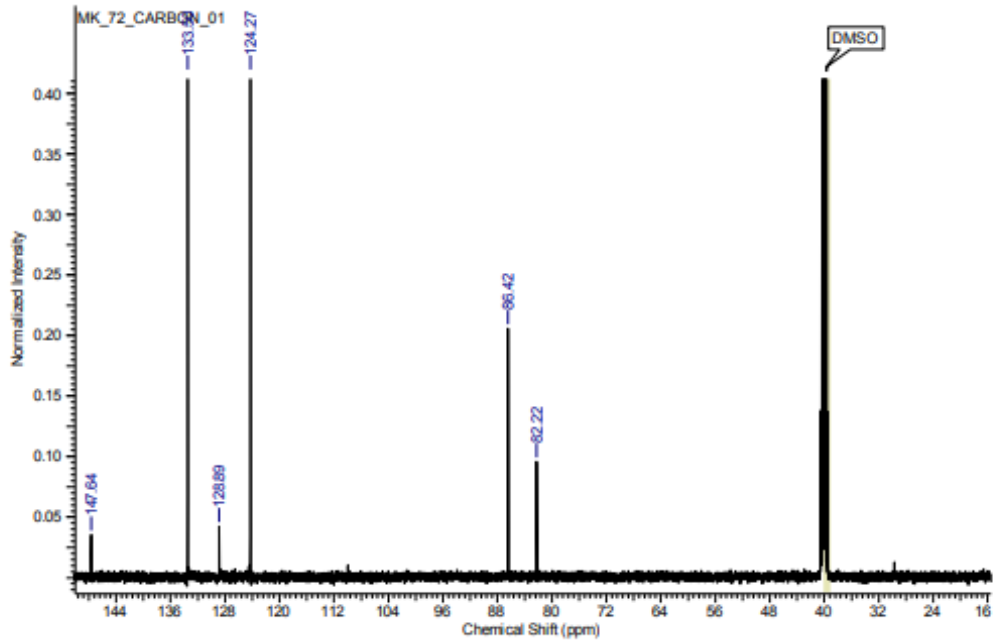
Şekil 3.23 : 1-etinil-4-nitrobenzen.

1-etinil-4-nitrobenzen bileşiğinde beş adet hidrojen bulunmaktadır. ^1H NMR spektrumu DMSO- d_6 karışımında alınmış ve aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 8,23-8,22 (d, aromatik 2H), 7,76-7,74 (d, aromatik 2H), 4,67 (s, alifatik 1H) ppm olarak gözlenmiştir (Şekil 3.24).

1-etinil-4-nitrobenzen bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu DMSO- d_6 karışımında alınmış protonlara ait kimyasal kayma değerleri 147,64 (aromatik C), 133,50 (aromatik C), 128,89 (aromatik C), 124,27 (aromatik C), 86,42 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 82,22 ($\text{C}\equiv\text{C}$) ppm olarak gözlenmiştir (Şekil 3.25).



Şekil 3.24 : 1-etinil-4-nitrobenzen bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.

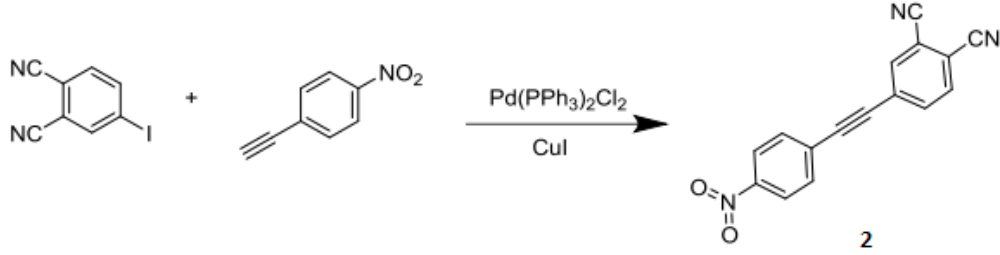


Şekil 3.25 : 1-etinil-4-nitrobenzen bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.

3.11 4-((4-nitrofenil)etinil)ftalonitril (2)

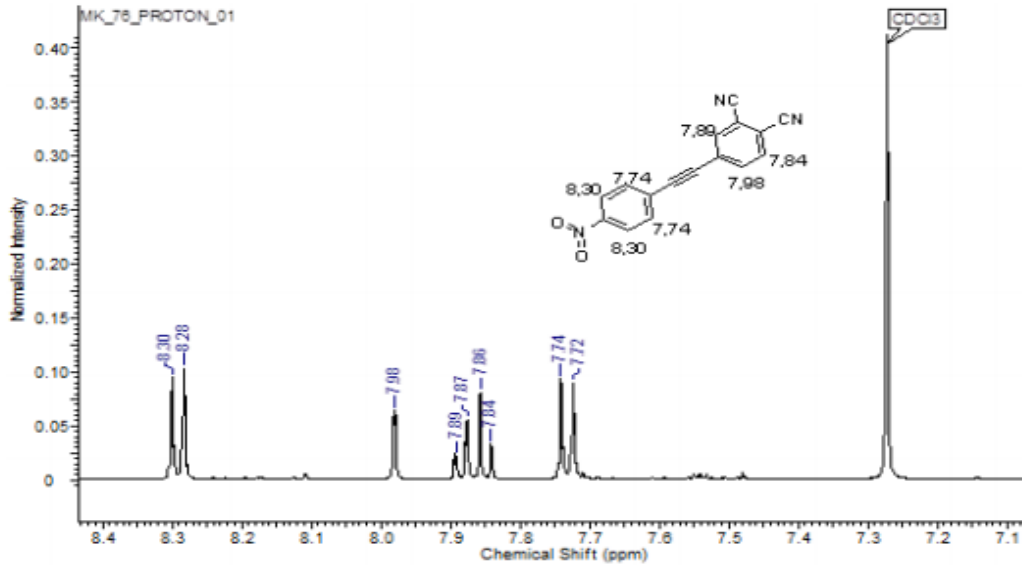
1-iyodoftalonitril (0,667 g, 2,63 mmol) ve 1- etinil-4-nitrobenzen (0,424 g, 2,89 mmol) yaklaşık 60 ml trietilamin içerisinde çözülür. Çözeltiden azot geçirilir. Pd(PPh₃)₂C₁₂ (36,86 mg, 52,51 µmol) ve CuI (25,00 mg, 138,28 µmol) ilave edilir. Reaksiyon 60 °C’ de 18 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı diklormetanda çözülür ve amonyum

tetraklorür ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutulur. Ham ürün silikajel kolondan 3:1 toluen:hekzan karışımı kullanılarak saf olarak ele edilir (Şekil 3.26) [107].



Şekil 3.26 : 4-((4-nitrofenil)etininl)ftalonitril sentezi.

2 bileşiğinde yedi adet hidrojen bulunmaktadır. ^1H NMR spektrumu CDCl_3 ve piridin- d_5 karışımında alınmış protonlara ait kimyasal kayma değerleri 8,30-8,28 (d, aromatik 2H), 7,98 (d, aromatik 1H), 7,89-7,84 (m, aromatik 2H), 7,74-7,72 (d, aromatik 2H) ppm olarak gözlenmiştir (Şekil 3.27).

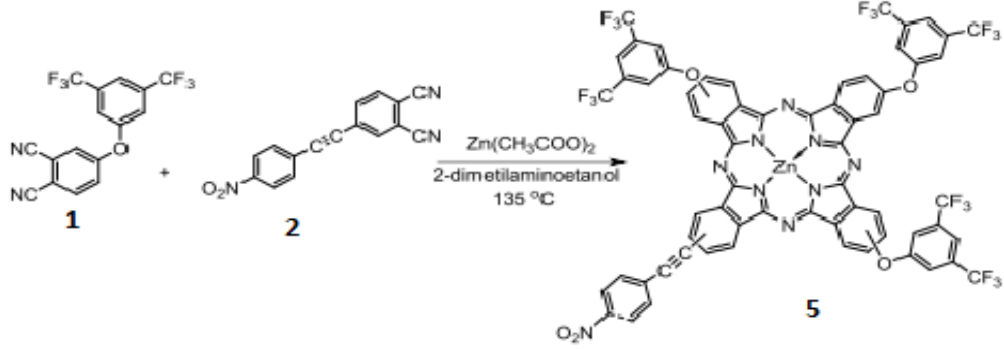


Şekil 3.27 : 4-((4-nitrofenil)etininl)ftalonitril bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

3.12 2-(4-nitrofeniletinil)- (9 (10), 16 (17), 23 (24) -Tris-[4-(3,5- bis (triflorometil)fenoksi) ftalosiyanimato} çinko (II) (5)

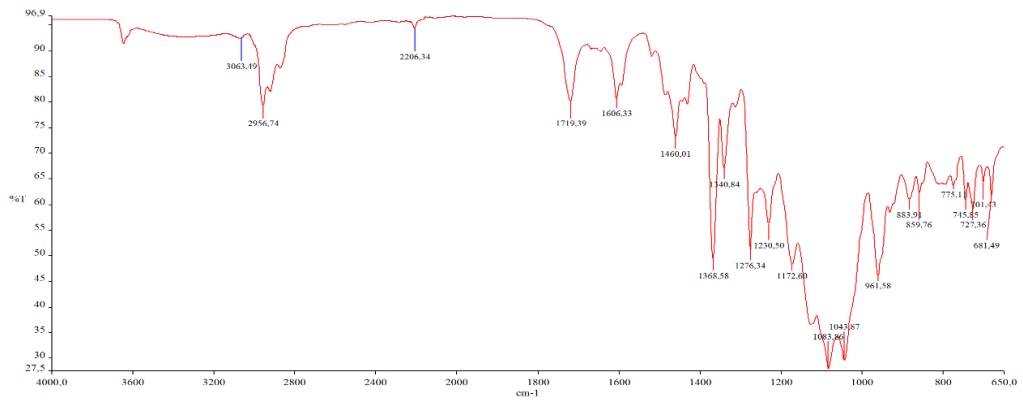
0,25 g 4-(3,5-bis(triflorometil)fenoksi) ftalonitril (0,7 mmol), 4-((4-nitrofenil)etininl) ftalonitril (0,032 g, 0,12 mmol) ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,042 g, 0,22 mmol), kapalı tüpte 1,5 mL 2- (dimetilamino) etanol içinde ve azot atmosferinde 135 $^\circ\text{C}$ 'de ısıtılır.

Reaksiyona 24 saat devam edilir. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra buzlu su ile muamele edilerek çöktürülür ve süzülür. Yeşil ürün safsızlıkları uzaklaştırmak için sıcak heksanla yıkanır ve kurutulur. Ham ürün Heksan:THF(10:3) karışımı kullanılarak silikajel kolondan saflaştırılarak yeşil renkli saf ürün elde edilir. Çinko ftalosiyanın kloroform, aseton, THF, etilasetat, DMF ve DMSO da çözünmektedir. $C_{64}H_{25}F_{18}N_9O_5Zn$ Verim 0,015g (%6). E.N.> 200 °C (Şekil 3.28).



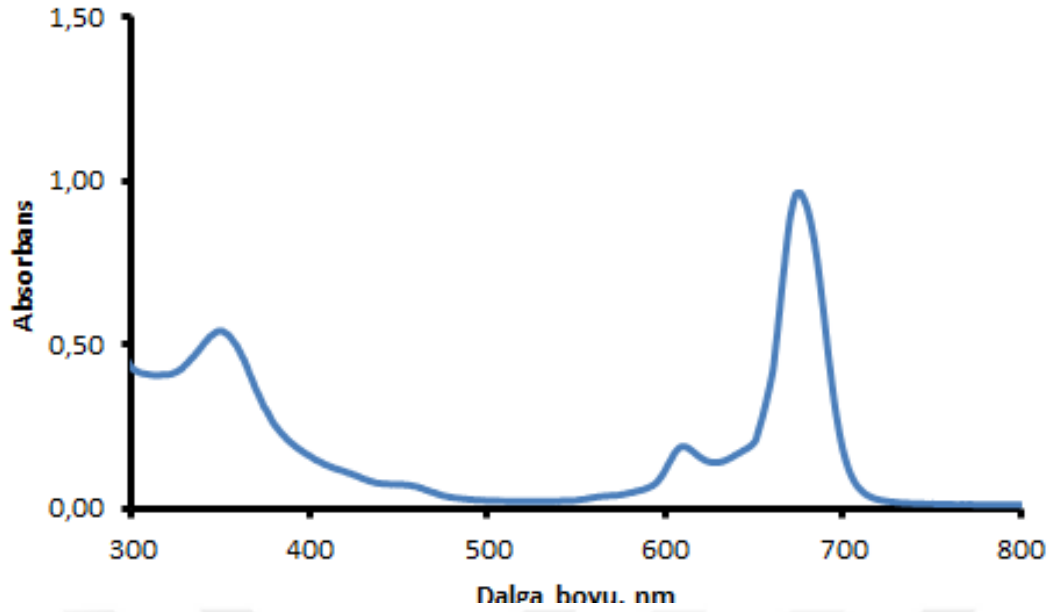
Şekil 3.28 : 2-(4-nitrofeniletinil)- (9 (10), 16 (17), 23 (24) -Tris-[4-(3,5- bis (triflorometil) fenoksi)ftalosiyaninato} çinko (II) (5).

5 Bileşiğinin FT-IR spektrumunda cm^{-1} de, C-O-C gerilmesi $1083\ cm^{-1}$ de, C-F gerilmesi $1340\ cm^{-1}$ de, aromatik C-H gerilmesi $3067\ cm^{-1}$ de ve N-O gerilmesi $1368\ cm^{-1}$ de gözlenmiştir. 5 Bileşiğinin FT-IR spektrumunda 2 nolu bileşikteki NO_2 grubuna ait 1459 ve $1368\ cm^{-1}$ 'deki piklerin varlığı asimetrik ftalosiyanın oluşumunu desteklemektedir (Şekil 3.29).



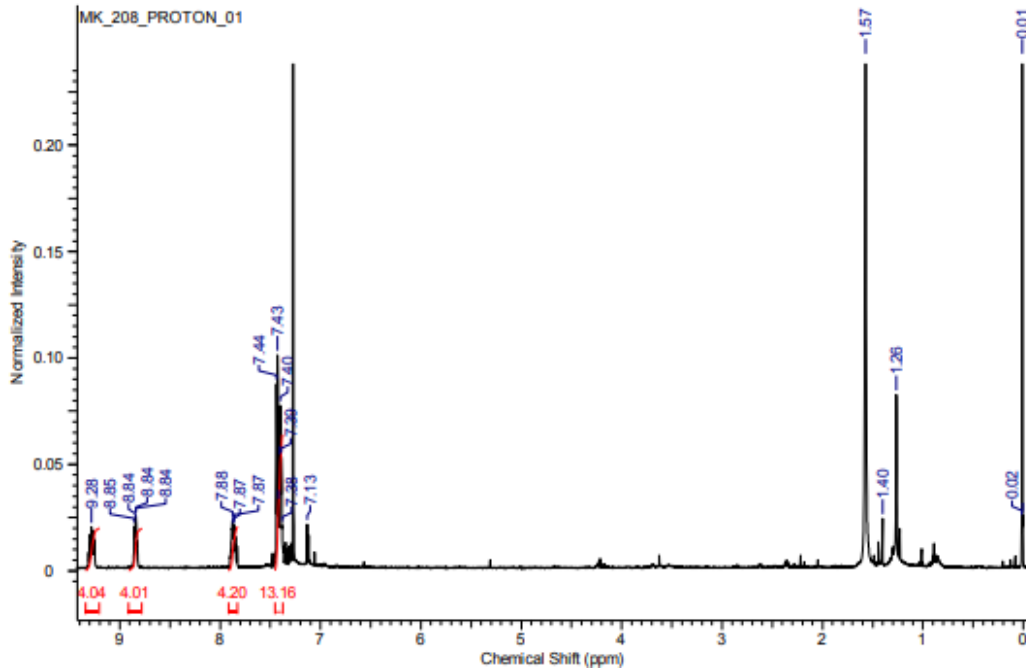
Şekil 3.29 : 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

5 bileşiğinin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda B bandı $347\ nm$ 'de, Q bandı ise $676\ nm$ 'de gözlenmiştir (Şekil 3.30).



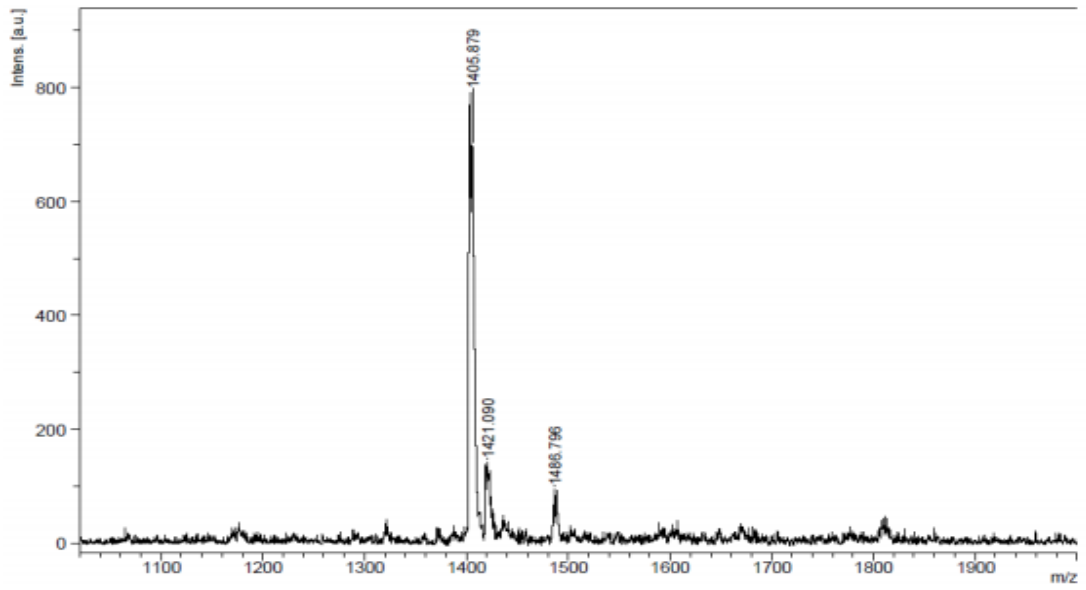
Şekil 3.30 : 5 bileşiğine ait UV-Vis spektrumu.

5 bileşiğinde yirmi beş adet hidrojen bulunmaktadır. ^1H NMR spektrumu CDCl_3 ve piridin- d_5 karışımında alınmış ve aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 8,28 (m, 4H), 8,84 (m, 4H), 7,87 (m, 4H), 7,44-7,38 (m, 13H) ppm olarak gözlenmiştir (Şekil 3.31).



Şekil 3.31 : 5 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

5 bileşiğinin MALDI-TOF yöntemi ile elde edilen kütle spektrumunda moleküler iyon $[\text{M}]^+$ piki 1405 de gözlenmiştir (Şekil 3.32).



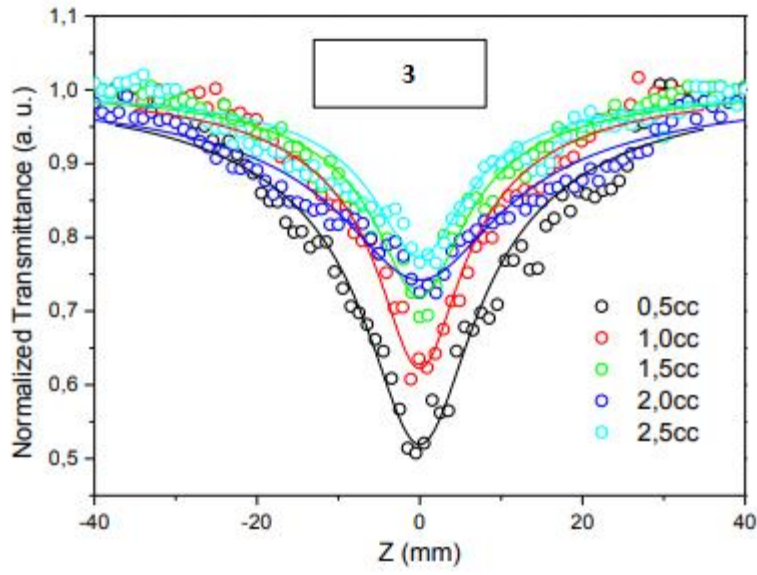
Şekil 3.32 : 5 bileşiğine ait MALDI-TOF spektrumu.

3.13 Ftalosiyanin Bileşiklerinin Nonlineer Optik Özelliklerinin İncelenmesi

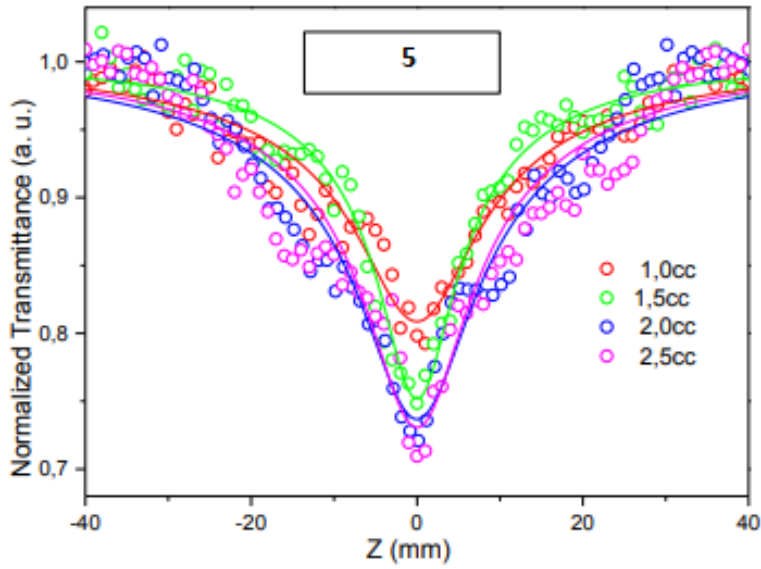
3.13.1 Üçüncü derece parametrelerinin incelenmesi

NLO özelliklerinin incelenmesi için önce simetrik ve asimetrik çinko ftalosiyanin bileşiklerinin THF içerisinde 0,0003-0,0013 molar çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden açık yarık deneylerinde çözeltiden geçen lazer ışık şiddeti, çözelti konumunun fonksiyonu olarak ölçüldüğünde elde edilen veriler kullanılarak simetrik ve asimetrik çinko ftalosiyaninlerin üçüncü derece NLO özellikleri incelenmiştir. Aşağıdaki grafikler, çözeltilerin 532 nm dalgaboyuna sahip nanosaniye darbeli lazer ışığı kullanılarak ölçülen açık yarık Z-tarama eğrilerine konsantrasyon etkisini ve teorik model kullanılarak oluşturulan fit eğrilerini göstermektedir (Şekil 3.33- 3.34).

Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2 yardımıyla simetrik ve asimetrik çinko ftalosiyaninlerin konsantrasyonunun ikinci mertebeden soğurma katsayısı β , ve üçüncü mertebeden NLO-duygunluğunun sanal terimi, $\chi^{(3)}$ değerlerine etkisi incelenmiştir.



Şekil 3.33 : 3 no.lu çözeltinin açık yarık Z-tarama eğrisine çözelti konsantrasyonunun etkisi ((o): Deneysel veri, (□): Teorik model).



Şekil 3.34 : 5 no.lu çözeltinin açık yarık Z-tarama eğrisine çözelti konsantrasyonunun etkisi ((o): Deneysel veri, (□): Teorik model).

Çizelge 3.1 : 3 no.lu ftalosiyenin malzemesinde ikinci mertebeden soğurma katsayısı (β) ve üçüncü dereceden optik duygunluğun sanal terimine ($\chi_I^{(3)}$) konsantrasyon etkisi.

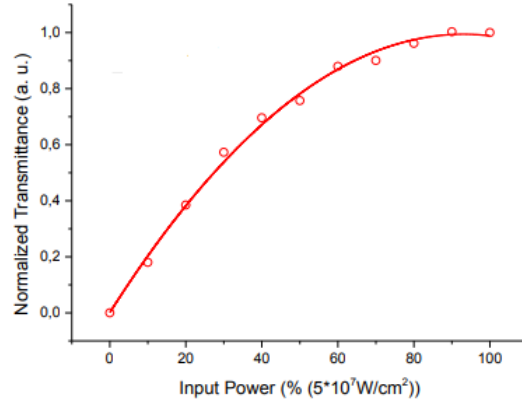
Çözelti No	Madde Konsantrasyonu (*10 ⁻⁴ Molar)	İkinci mertebeden soğurma katsayısı (β)	$\chi_I^{(3)}$
3	3	1,41	7,94
	5	1,65	9,33
	7	1,90	10,23
	9	2,04	11,22
	11	2,18	11,74
	13	2,34	12,30

Çizelge 3.2 : 5 no.lu ftalosiyenin malzemesinde ikinci mertebeden soğurma katsayısı (β) ve üçüncü dereceden optik duygunluğun sanal terimine ($\chi_I^{(3)}$) konsantrasyon etkisi.

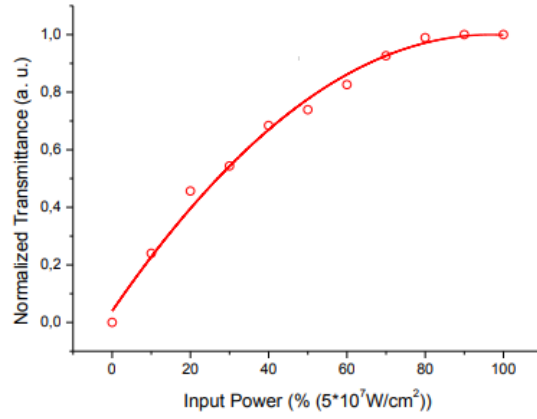
Çözelti No	Madde Konsantrasyonu (*10 ⁻⁴ Molar)	İkinci mertebeden soğurma katsayısı (β)	$\chi_I^{(3)}$
5	3	1,04	5,62
	5	1,32	7,40
	7	1,58	8,91
	9	1,73	10,0
	11	1,95	10,96
	13	2,09	12,02

3.13.2 Optik sınırlayıcı (OL) özelliklerinin incelenmesi

THF içerisinde hazırlanan 0,0013 molar ftalosiyenin çözeltisinde gerçekleştirilen açık yarık Z-tarama deneyleriyle ölçülen ve bir değerine normalize edilen geçen ışık şiddetleri gönderilen ışık şiddetlerinin fonksiyonu olarak çizilmiştir (Şekil 3.35-3.36). Çözeltiden geçen 532 nm dalgaboyuna sahip nanosaniye darbeli lazer ışığının malzemeye gönderilen ışığın güç yoğunluğuyla değişimi esas alınmıştır. Böylece hazırlanan ftalosiyenin OL-davranışları incelenmiştir. OL grafiğinin lineer değil eğrisel artması ftaosiyenin bileşiğinin NLO özellikte olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 3.36 : $13 \cdot 10^{-4}$ Molar için 3 no.lu. çözeltinin OL davranışı ((o): Deneysel veri, (□): deneysel verideki değişimi kolay takip edebilme amacı taşımaktadır).



Şekil 3.37 : $13 \cdot 10^{-4}$ Molar için 5 no.lu çözeltinin OL davranışı ((o): Deneysel veri, (□): deneysel verideki değişimi kolay takip edebilme amacı taşımaktadır).

4. SONUÇ

Ftalosiyaninler (Pcs) konjuge 18 π elektron sistemine sahip olan, dört izoindol birimi içeren aromatik makrosiklik yapıdaki bileşiklerdir. Eşsiz özellikleri sayesinde birçok farklı alanda kullanılan bu bileşiklere günden güne ilgi artmaktadır. Bu alanlardan biri de nonlinear optik alanıdır. Bu çalışmada yeralan ftalosiyaninler nonlinear optik özelliklere sahip olmaları amacıyla sentezlenmişlerdir.

Bu çalışmada ilk olarak 4-(3,5-bis(triflorometil)fenoksi) ftalonitril (1) bileşiği 4-dikloroftalonitril ve 3,5-bis(triflorometil)fenoksi bileşiklerinin 45 °C’ de kuru N₂ atmosferinde DMF ile reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bu reaksiyon için potasyum karbonat baz olarak seçilmiştir. Bu ftalonitril türevinin InCl₃ ve ZnCl₂ varlığında sırasıyla pentanol ve 2-(dimetilamino) etanol (DMAE) içerisinde 150 °C ve 135 °C’lerde 24 saat süren siklotetramerizasyonu ile simetrik çinko ftalosiyanin (3) ve indiyum ftalosiyanin (4) elde edilmiştir.

İkinci olarak 4-((4-nitrofenil)etil) ftalonitril (2) bileşiği literatüre göre sentezlenmiştir. Bu ftalonitril türevi ve 4-(3,5-bis(triflorometil)fenoksi) ftalonitril kullanılarak ZnCl₂ varlığında DMAE içerisinde 135 °C’de azot atmosferindeki reaksiyonu sonucunda asimetrik çinko ftalosiyanin (5) elde edilmiştir.

Üçüncü olarak simetrik ve asimetrik çinko ftalosiyanin bileşiklerinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu çözeltilerin açık yarı deneylerinde çözeltiden geçen lazer ışık şiddeti, çözelti konumunun fonksiyonu olarak ölçüldüğünde elde edilen veriler kullanılarak simetrik ve asimetrik çinko ftalosiyaninlerin üçüncü derece NLO özellikleri incelenmiştir. İkinci mertebeden soğurma katsayısı, β , ve üçüncü mertebeden NLO-duygunluğunun sanal terimi, $\chi^{(3)}$ değerlerine göre; simetrik ve asimetrik ftalosiyaninlerin konsantrasyonunun arttıkça ikinci mertebeden soğurma katsayısı ve üçüncü mertebeden NLO-duygunluğunun sanal terimi değerlerinin arttığı gözlenmiş ve simetrik ve asimetrik ftalosiyaninlerin NLO özelliklerinin benzer olduğu gözlenmiştir.

Daha sonra OL-özelliklerini araştırmak amacıyla, THF içerisinde hazırlanan aynı ftalosiyanın çözeltisinde gerçekleştirilen açık yarık Z-tarama deneyleriyle ölülen ve bir değerine normalize edilen geçen ışık şiddetleri gönderilen ışık şiddetlerinin fonksiyonu olarak çizilmiştir. Böylece hazırlanan ftalosiyanın OL-davranışları incelenmiştir. OL-grafiğinin doğrusal değil eğrisel artması ftaosiyanın bileşiğinin NLO özellikte olduğunu doğrulamaktadır. İncelenen ftalosiyanın iyi bir optik sınırlayıcı olduğu gözlenmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] **Kamiloglu, A. A., Saka, E. T., & Acar, I.** (2019). Substituted Co (II) and Cu (II) metallophthalocyanines from new Schiff base containing pyrrole units: Synthesis, characterization and investigation of photocatalytic activity on 2, 3-dichlorophenol oxidation, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 1-11.
- [2] **Ongarora, B. G.** (2012). Syntheses and characterization of water-soluble phythalocyanines for diagnosis and treatment of cancer.
- [3] **Kaya, E. C., DURMUŞ, M., Yanmaz, E. and Kantekin, H.** (2014). Synthesis and spectral and thermal characterization of new metal-free and metallophthalocyanines: investigation of their photophysical, photochemical, and thin film properties, *Turkish Journal of Chemistry*, 38(6), 1118-1134.
- [4] **Diebach, H., and E. Von Der Weid.** (1927). Derivatives of cumidinic and pyromellitic acids. *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886-888.
- [5] **Kopranenkov, V. N., & Luk'yanets, E. A.** (1995). Porphyrazines: synthesis, properties, application, *Russian chemical bulletin*, 44(12), 2216-2232.
- [6] **Lever, A. B. P., Milaeva, E. R., & Speier, G.** (1993). In Leznoff CC and Lever ABP (Eds) Phthalocyanines: Properties and Applications Vol. 3.
- [7] **Kim, S.-J., Matsumoto, M., & Shigehara, K.** (1999). Synthesis and electrical properties of poly (μ -1, 4-diisocyanobenzene) octacyanophthalocyaninatoiron (II). *Synthetic metals*, 107(1), 27-33.
- [8] **Nemykin, V. N. & Lukyanets, E. A.** (2010). Synthesis of substituted phthalocyanines. *Arkivoc*, 1, 136-208.
- [9] **D'Ascanio, A. M.** (1999). A study of solvent and metal effects on the formation of phthalocyanines at room temperature (Master's thesis, York University).
- [10] **Braun, A. V. & Tcherniac, J.** (1907). Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40(2), 2709-2714.
- [11] **Thomas, A. L.** (1990). Phthalocyanine research and applications. CRC Press.
- [12] **Zhang, W.-G., Weng, M., Pang, S.-Z., Zhang, M.-H., et al.** (1998). A novel photosensitizer, 2-butylamino-2-demethoxy-hypocrellin A (2-BA-2-DMHA) 1. Synthesis of 2-BA-2-DMHA and its phototoxicity to MGC803 cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 44(1), 21-28.
- [13] **Moser, F. H., & Thomas, A. L.** (1983). Properties. *The phthalocyanines*, 1.
- [14] **De Diesbach, H., & Von der Weid, E.** (1927). Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. *Helvetica Chimica Acta*, 10(1), 886-888.

- [15] **Dandridge, A. G., Drescher, H. A. E., & Thomas, J.** (1929). Improvements in and relating to the manufacture and use of colouring matters. *British Patent GB322169*.
- [16] **Linstead, R. P.** (1934). 212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1016-1017.
- [17] **Sauer, T., Caseri, W., & Wegner, G.** (1990). Novel phthalocyanine polymers for applications in optical devices. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 183(1), 387-402.
- [18] **Hunger, K. (Ed.).** (2007). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons.
- [19] **Kobayashi, N., Konami, H., Leznoff, C. C., & Lever, A. B. P., et al.** (1996). Phthalocyanines: Properties and Applications, by CC Leznoff and ABP Lever, VCH, New York, 4.
- [20] **Lever, A. B. P. & Leznoff, C. C.** (1996). *Phthalocyanines: properties and applications*. New York: VCH, 1989-c1996.
- [21] **McKeown, N. B.** (1998). *Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function* (No. 6). Cambridge University Press.
- [22] **Guilard, R., Kadish, K. M., Smith, K. M., & Guilard, R.** (2003). *The porphyrin handbook* (Vol. 18, pp. 303- 349). New York Academic Press.
- [23] **Li, R., Ma, P., Dong, S., Zhang, X., et al.** (2007). Synthesis, characterization, and OFET properties of amphiphilic heteroleptic tris (phthalocyaninato) europium (III) complexes with hydrophilic poly (oxyethylene) substituents. *Inorganic chemistry*, 46(26), 11397-11404.
- [24] **Wainwright, M.** (2009). *Photosensitisers in biomedicine*. John Wiley & Sons.
- [25] **Kadish, K. M., Smith, K. M., & Guilard, R.** (2003). *The Porphyrin Handbook* Academic Press.
- [26] **Lawton, E. A.** (1958). The thermal stability of copper phthalocyanine. *The Journal of Physical Chemistry*, 62(3), 384-384.
- [27] **Ghani, F., Kristen, J., & Riegler, H.** (2012). Solubility properties of unsubstituted metal phthalocyanines in different types of solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(2), 439-449.
- [28] **Kadish, K., Smith, K. M., & Guilard, R. (Eds.).** (2000). *The Porphyrin Handbook: Bioinorganic and Bioorganic Chemistry* (Vol. 11). Academic Press.
- [29] **Inokuma, Y., Yoon, Z. S., Kim, D., & Osuka, A.** (2007). meso-aryl-substituted subporphyrins: Synthesis, structures, and large substituent effects on their electronic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 129(15), 4747-4761.
- [30] **Marks, T. J., & Stojakovic, D. R.** (1978). Large metal ion-centered template reactions. Chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine" dioxocyclopentakis (1-iminoisoindolinato) uranium (VI) and its derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 100(6), 1695-1705.

- [31] Schmid, G., Leznoff, C. C., & Lever, A. B. P. (1996). Phthalocyanines: Properties and Applications. VCH, New York, 4, 1.
- [32] Gürek, A. G. (1996). *Tetratiya makrohalkaları içeren yeni tip ftalosiyanimler* (Doctoral dissertation).
- [33] Dinçer, H. A., Çerlek, H., Gül, A., & Koçak, M. B. (2005). Synthesis and spectral properties of tetra- and octa-substituted lead phthalocyanines. *Main Group Chemistry*, 4(3), 209-215.
- [34] Birsöz, B. (2014). *Tıbbi Uygulamalar İçin Bor İçeren Ftalosiyanimler* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [35] Yenilmez, H. Y., Okur, A. İ., & Gül, A. (2007). Peripherally tetra-palladated phthalocyanines. *Journal of organometallic chemistry*, 692(5), 940-945.
- [36] McKeown, N. B. (2003). The Porphyrin Handbook; Phthalocyanines: Synthesis. *The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines*, 15(98), 61-124.
- [37] Snow, A. W., & Jarvis, N. L. (1984). Molecular association and monolayer formation of soluble phthalocyanine compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 106(17), 4706-4711.
- [38] Sommerauer, M., Rager, C., & Hanack, M. (1996). Separation of 2 (3), 9 (10), 16 (17), 23 (24)-tetrasubstituted phthalocyanines with newly developed HPLC phases. *Journal of the American Chemical Society*, 118(42), 10085-10093.
- [39] Yabaş, E., Sülü, M., Bekaroğlu, Ö. 2005. *Sandviç Ftalosiyanim İçeren Dendrimerlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, Türkiye.
- [40] Tomoda, H., Saito, S., & Shiraishi, S. (1983). Synthesis of metallophthalocyanines from phthalonitrile with strong organic bases. *Chemistry Letters*, 12(3), 313-316.
- [41] Koçak, M., Cihan, A., Okur, A. I., Gül, A., et al. (2000). Novel crown ether-substituted phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 45(1), 9-14.
- [42] Berezin, B. 1981. Coordination compounds of Porphyrins and Phthalocyanines, translation by Vopian, VG.
- [43] Yağcı, Ç., & Bilgin, A. (2013). Synthesis and characterization of novel tetrakis (3-hydroxypropylmercapto)-substituted phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 17(06n07), 573-586.
- [44] Sharman, W. M., & Van Ijser, I. E. (2000). Synthesis of Phthalocyanine 97. *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Synthesis*, 15, 1.
- [45] Durmuş, M., Yeşilot, S., & Ahsen, V. (2006). Separation and mesogenic properties of tetraalkoxy-substituted phthalocyanine isomers. *New Journal of Chemistry*, 30(5), 675-678.
- [46] Eberhardt, W., & Hanack, M. (1997). Synthesis of hexadecaalkoxy-substituted nickel and iron phthalocyanines. *Synthesis*, 1997(01), 95-100.
- [47] Beck, A., Mangold, K. M., & Hanack, M. (1991). Lösliche (Tetraethylphthalocyaninato) eisen (II)-und-cobalt (II)-Verbindungen. *Chemische Berichte*, 124(10), 2315-2321.

- [48] **Farajzadeh, N., Karaoğlu, H. P., Akin, M., Saki, N., et al.** (2019). Synthesis, Photophysical and Biological Properties of New Phthalocyanines Bearing Peripherally 4-(Trifluoromethoxy) phenoxy Groups. *ChemistrySelect*, 4(31), 8998-9005.
- [49] **Bryant, G. C., Cook, M. J., Ryan, T. G., & Thorne, A. J.** (1996). Synthesis and characterisation of some mesogenic mononuclear and multinuclear phthalocyanines. *Tetrahedron*, 52(3), 809-824.
- [50] **Karaoğlu, H. P., Koca, A., Koçak, M. B.** (2012). Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical characterization of novel soluble phthalocyanines bearing chloro and quaternizable bulky substituents on peripheral positions. *Dyes and Pigments*, 92(3), 1005-1017.
- [51] **Kulaç, D.** 2006. *4-Nitrokatekol'den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metallsiz Ftalosiyanınların Sentez ve Özelliklerinin Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [52] **Aoudia, M., Cheng, G., Kennedy, V. O., Kenney, M. E., et al.** (1997). Synthesis of a series of octabutoxy-and octabutoxybenzophthalocyanines and photophysical properties of two members of the series. *Journal of the American Chemical Society*, 119(26), 6029-6039.
- [53] **Clarkson, G. J., Cook, A., McKeown, N. B., Treacher, K. E., et al.** (1996). Synthesis and characterization of mesogenic phthalocyanines containing a single poly (oxyethylene) side chain: an example of steric disturbance of the hexagonal columnar mesophase. *Macromolecules*, 29(3), 913-917.
- [54] **Uchida, H., Yoshiyama, H., Reddy, P. Y., Nakamura, S., et al.** (2003). Novel synthesis of metal-free phthalocyanines from phthalimides and phthalic anhydrides with hexamethyldisilazane. *Synlett*, 2003(13), 2083-2085.
- [55] **Stillman, M. J., Nyokong, T., Leznoff, C. C., & Lever, A. B. P.** (1989). Phthalocyanines: properties and applications. by CC Leznoff and ABP Lever, VCH, New York, 1, 133
- [56] **Kobayashi, N., Kondo, R., Nakajima, S., & Osa, T.** (1990). New route to unsymmetrical phthalocyanine analogs by the use of structurally distorted subphthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 112(26), 9640-9641.
- [57] **Mandelis, A., & Christofides, C.** (1993). *Physics, chemistry and technology of solid state gas sensor devices* (Vol. 174). John Wiley & Sons.
- [58] **Çamur, M., Bulut, M., Kandaz, M., & Güney, O.** (2009). Synthesis, characterization and fluorescence behavior of new fluorescent probe phthalocyanines bearing coumarin substituents. *Polyhedron*, 28(2), 233-238.
- [59] **Tau, P., & Nyokong, T.** (2006). Synthesis, electrochemical and photophysical properties of phthalocyaninato oxotitanium (IV) complexes tetra-substituted at the α and β positions with arylthio groups. *Dalton Transactions*, (37), 4482-4490.
- [60] **Arslanoğlu, Y.** 2004. *Yeni tip çözünür titanyum ftalosiyanınların sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [61] **Dur, E.,** 2009. *Etil 7-oksokumarin-3-karboksilat türevi bazı ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu*, Marmara Üniversitesi, İstanbul.

- [62] **Orti, E., Bredas, J. L., & Clarisse, C.** (1990). Electronic structure of phthalocyanines: theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals. *The Journal of chemical physics*, 92(2), 1228-1235.
- [63] **Hacıvelioğlu, F., Durmuş, M., Yeşilot, S., Gürek, A. G., et al.** (2008). The synthesis, spectroscopic and thermal properties of phenoxycyclotriphosphazeny-substituted phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 79(1), 14-23.
- [64] **Hamuryudan, E., Meray, S., & Bayir, Z. A.** (2003). Synthesis of phthalocyanines with tridentate branched bulky and alkylthio groups. *Dyes and Pigments*, 59(3), 263-268.
- [65] **Kalkan, A.** 2003. *Yeni bir Ftalosiyenin Porfirazin Hibrit Bileşiğinin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [66] **Day, V. W., Marks, T. J., & Wachter, W. A.** (1975). Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis (2-iminoisoindoline), 97(16). *Journal of the American Chemical Society*, 4519-4527.
- [67] **McKeown, N.B.** (2003). 98 - The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines. In: Kadish, K., Guillard, R. & Smith, K.M. (eds.). *The Porphyrin Handbook*. Academic Press.
- [68] **Gregory, P.** (1991). *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum.Ed., Vol. 59, Chapter 7, New York.
- [69] **Hanack, M., Renz, G., Straehle, J., & Schmid, S.** (1991). Synthesis and characterization of substituted (1, 2-naphthalocyaninato) iron compounds and bisaxially coordinated isocyanide complexes. *The Journal of Organic Chemistry*, 56(11), 3501-3509.
- [70] **Bott, B., Jones, T. A.** (1984). A highly sensitive NO₂ sensor based on electrical conductivity changes in phthalocyanine films. *Sensors and Actuators*, 5(1), 43-53.
- [71] **Jones, T., & Bott, B.** (1986). Gas-induced electrical conductivity changes in metal phthalocyanines. *Sensors and Actuators*, 9(1), 27-37.
- [72] **Kobayashi, N., & Lever, A. B. P.** (1987). Cation or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines. *Journal of the American Chemical Society*, 109(24), 7433-7441.
- [73] **De La Torre, G. E. M. A., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., & Torres, T.** (1998). Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications. *Journal of Materials Chemistry*, 8(8), 1671-1683.
- [74] **Bonnett, R.** (1995). Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chemical Society Reviews*, 24(1), 19-33.
- [75] **Patterson, M. S., Madsen, S. J., & Wilson, B. C.** (1990). Experimental tests of the feasibility of singlet oxygen luminescence monitoring in vivo during photodynamic therapy. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 5(1), 69-84.

- [76] **Atilla, D., Saydan, N., Durmuş, M., Gürek, A. G., et al.** (2007). Synthesis and photodynamic potential of tetra-and octa-triethylenesulfonated zinc phthalocyanines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186(2-3), 298-307.
- [77] **Phillips, D.** (1995). The photochemistry of sensitizers for photodynamic therapy. *Pure and applied chemistry*, 67(1), 117-126.
- [78] **Nyokong, T.** (2007). Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(13-14), 1707-1722.
- [79] **Sessler, J. L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Pantos, G. D., et al.** (2006). Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative. *Tetrahedron*, 62(9), 2123-2131.
- [80] **Moan, J., & Peng, Q.** (2003). An outline of the history of PDT, Photodynamic Therapy. *Comprehensive series in Photochem. Photobiol. Sci.* Ed. T. Patrice.
- [81] **Prasad, P. N., & Williams, D. J.** (1991). *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers* (Vol. 1). New York etc.: Wiley.
- [82] **Marks, T. J. & Ratner, M. A.** (1995). Design, synthesis, and properties of molecule-based assemblies with large second-order optical nonlinearities. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(2), 155-173.
- [83] **Eaton, D. F.** (1991). Nonlinear optical materials. *Science*, 253(5017), 281-287.
- [84] **de la Torre, G., Torres, T., & Agulló-López, F.** (1997). The phthalocyanine approach to second harmonic generation. *Advanced Materials*, 9(3), 265-269.
- [85] **Hanack, M., Schneider, T., Barthel, M., Shirk, J. S., et al.** (2001). Indium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting. *Coordination Chemistry Reviews*, 219, 235-258.
- [86] **Bekaroğlu, Ö.** (2010). Functional phthalocyanine molecular materials (Vol. 135). Springer Science & Business Media.
- [87] **Beyhan, A.** (2007). Effects of planting density on yield and quality characteristics of hazelnut (cv. Palaz) in a hedgerow training system. *Canadian journal of plant science*, 87(3), 595-597.
- [88] **Berezin, B. D.** (2003). New aspects of porphyrin coordination chemistry in Russia and former Soviet Union countries. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7(11), 715-718.
- [89] **de la Torre, G., Blau, W., & Torres, T.** (2003). A survey on the functionalization of single-walled nanotubes. The chemical attachment of phthalocyanine moieties. *Nanotechnology*, 14(7), 765.
- [90] **Thomas, G. F.** (2014). Hunter's molecular envelopes. *Advances in Quantum Systems Research; Ezziane, Z., Ed.; NOVA Science Publishers, Inc.: Hauppauge, NY*, 169-224.
- [91] **Minovich, A. E., Miroshnichenko, A. E., Bykov, A. Y., Murzina, T. V., et al.** (2015). Functional and nonlinear optical metasurfaces. *Laser & Photonics Reviews*, 9(2), 195-213.

- [92] **Han, M., Giese, G., & Bille, J. F.** (2005). Second harmonic generation imaging of collagen fibrils in cornea and sclera. *Optics express*, 13(15), 5791-5797.
- [93] **Yamada, T., Hoshi, H., Manaka, T., Ishikawa, K., et al.** (1996). Resonant enhancement of second-harmonic generation of electric quadrupole origin in phthalocyanine films. *Physical Review B*, 53(20), R13314.
- [94] **Cheng, Z., Buell, C. R., Wing, R. A., Gu, M., et al.** (2001). Toward a cytological characterization of the rice genome, *Genome research*, 11(12), 2133-2141.
- [95] **Sastre, A., Díaz-García, M. A., Del Rey, B., Dhenaut, C., et al.** (1997). Push–Pull Phthalocyanines: A Hammett Correlation between the Cubic Hyperpolarizability and the Donor– Acceptor Character of the Substituents. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(50), 9773-9777.
- [96] **De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., & Torres, T.** (2004). Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds. *Chemical Reviews*, 104(9), 3723-3750.
- [97] **Wada, O.** (2004). Femtosecond all-optical devices for ultrafast communication and signal processing. *New Journal of Physics*, 6(1), 183.
- [98] **Lehmann, R. G., & Harter, r. D.** (1984). Assessment of Copper-Soil Bond Strength by Desorption Kinetics 1. *Soil Science Society of America Journal*, 48(4), 769-772.
- [99] **Wood, M. A.** (1995). Theoretical white dwarf luminosity functions: DA models. In *White Dwarfs* (pp. 41-45). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [100] **Calvete, M., Yang, G. Y., & Hanack, M.** (2004). Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting. *Synthetic Metals*, 141(3), 231-243.
- [101] **Perry, M. D. & Mourou, G.** (1994). Terawatt to petawatt subpicosecond lasers, 264(5161). *Science*, 917-924.
- [102] **Paustian, K. A. O. J. H., Andréén, O., Janzen, H. H., Lal, R., et al.** (1997). Agricultural soils as a sink to mitigate CO₂ emissions. *Soil use and management*, 13, 230-244.
- [103] **Dini, A., Rocchi, S., & Poli, G.** (2003). Hidden granitoids from boreholes and seamounts. *Miocene to Recent Plutonism and Volcanism in the Tuscan Magmatic Province (Central Italy)*, Per. Mineral, 72, 133-138.
- [104] **He, C., Fan, J., Li, Z., Gao, Y., et al.** (2014). Self-assembled multilayer films containing 1, 8, 15, 22-tetrakis (8-quinolineoxy-5-sulfonic acid)-phthalocyanine copper: Preparation, and third order nonlinear optical properties. *Optical Materials*, 36(4), 746-752.
- [105] **Young, J. G., & Onyebuagu, W.** (1990). Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, 55(7), 2155-2159.
- [106] **Marcuccio, S. M., Svirskaya, P. I., Greenberg, S., Lever, A. B. P., et al.** (1985). Binuclear phthalocyanines covalently linked through two-and four-atom bridges. *Canadian journal of chemistry*, 63(11), 3057-3069.

- [107] **Maya, E. M., Haisch, P., Vázquez, P., & Torres, T.** (1998). Synthesis and characterization of tetraethynylphthalocyanines. *Tetrahedron*, 54(17), 4397-4404.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Eda KORKMAZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 21.06.1992/ İstanbul
E-posta : korkmazed@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (İngilizce)

MESLEKİ DENEYİM:

- Nisan 2018-Devam, BETA Kimya A.Ş., R&D Uzman Yardımcısı

