

**İŐIK SOĞURAN MAKRO HALKALI
YAPILARIN SENTEZİ, FARKLI YÜZEYLER
VE ÇÖZELTİ ORTAMLARINDAKİ
KENDİLİĞİNDEN ORGANİZASYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

SÜLEYMAN GÖKHAN ÇOLAK

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERSİN

KASIM - 2015

**İŐIK SOĞURAN MAKRO HALKALI
YAPILARIN SENTEZİ, FARKLI YÜZEYLER
VE ÇÖZELTİ ORTAMLARINDAKİ
KENDİLİĞİNDEN ORGANİZASYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

SÜLEYMAN GÖKHAN ÇOLAK

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALAZEMELER
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU**

**MERSİN
KASIM – 2015**

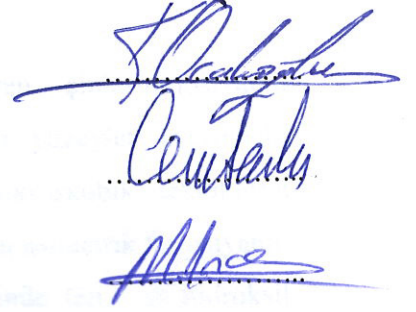
Süleyman Gökhan Çolak tarafından Yrd. Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU danışmanlığında “ Işık Soğuran Makro Halkalı Yapıların Sentezi, Farklı Yüzeyler Ve Çözelti Ortamlarındaki Kendiliğinden Organizasyon Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

İmza

Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU

Yrd. Doç. Dr. Cem TOZLU

Yrd. Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28/02/2014 tarih ve 2014-4/188 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

IŞIK SOĞURAN MAKRO HALKALI YAPILARIN SENTEZİ, FARKLI YÜZEYLER VE ÇÖZELTİ ORTAMLARINDAKİ KENDİLİĞİNDEN ORGANİZASYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Süleyman Gökhan ÇOLAK

ÖZ

Bu çalışmada, farklı fonksiyonel gruplar içeren çinko-ftalosiyanın moleküllerinin sentezlenmesi, çözelti ortamında ve farklı yüzeyler üzerindeki organizasyon özelliklerinin AFM ve STM gibi ileri mikroskopik tekniklerle incelenmesi amaçlanmaktadır. Özellikle hidroksil grubu içeren asimetrik ftalosiyanın bileşikleri ile bu moleküllerin supramoleküler etkileşimlerinde terminal hidroksil gruplarının etkisinin araştırılması planlanmıştır. Bu amaç için öncelikle Çinko(II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktakis(dodeksiloksi)ftalosiyanın (M-14 simetrik) ve Çinko(II) 9, 10, 16, 17, 23, 24-hekzadodeksiloksi 2-[2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil)etinin]ftalosiyanın (M-14 asimetrik) molekülleri sentezlenmiştir. Ftalosiyanine bağlanan grupların moleküllerin yüzey organizasyonuna etkisini araştırmak ve karşılaştırma yapmak için ayrıca Çinko(II) 2, 9, 16, 23-tetra(oktiltiyo)ftalosiyanın (M-20 simetrik) ve Çinko(II) 9, 16, 23 -trioktiltiyo- 2- [2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil)etinin]ftalosiyanın (M-20 asimetrik) çinko ftalosiyanın molekülleri sentezlenmiştir. Elde edilen bütün bileşiklerin kimyasal yapıları H-NMR, IR ve UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi teknikleri ile aydınlatılmıştır. Çok düzenli pirolitik grafit (HOPG) üzerine döndürerek-kaplama tekniği ile hazırlanan ftalosiyanın (Pc) filmlerin supramoleküler organizasyonu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ile incelenmiştir. AFM ve STM çalışmaları, terminal hidroksi grupları içeren asimetrik ftalosiyanın türevlerinin HOPG yüzeyinde farklı uzunluklarda tel benzeri yapıları oluşturduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: ftalosiyaninler, nano yapılar, moleküler tel, supramoleküler elektronikler,

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mine İnce OCAKOĞLU, Mersin Üniversitesi, İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi

SYNTHESIS OF MACRO RING STRUCTURE LIGHT-ABSORBING, INVESTIGATION OF SELF-ORGANIZATION PROPERTIES DIFFERENT SURFACES AND SOLUTION ENVIRONMENT

Suleyman Gokhan COLAK

ABSTRACT

In this work, two novel unsymmetrically substituted hydroxy-functionalized M-14 asymmetric Pc and M-20 asymmetric Pc bearing long aliphatic chains, namely, octylthio and dodecyloxy units, respectively, have been designed and synthesized to investigate the influence of the terminal hydroxyl groups on the formation of self-assembled nanostructures. The symmetric derivatives, octadodecyloxy-M-14 symmetric and tetraoctylthio-M-20 symmetric were also synthesized and used as reference compounds for comparison purposes. Supramolecular organization of the phthalocyanines (Pcs) films, prepared by spin-coating, on highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) were investigated by atomic force microscopy (AFM) and scanning tunnelling microscopy (STM). AFM and STM studies showed that unsymmetrically substituted hydroxy-functionalized M-14 asymmetric and M-20 asymmetric exhibit the formation of wire-like structures in different lengths from nanometer to micrometer scales, whereas symmetrical M-14 symmetric and M-20 symmetric were found to be less pronounced on the formation of the wires on HOPG.

KeyWords: phthalocyanines, self-assembly nanostructures, molecular wires, supramolecular electronics.

Advisor: Assoc. Prof. Mine INCE OCAKOGLU, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, University of Mersin

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunmuş olduğum bu çalışma Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi (Proje no: BAP-FBE ESMB (SGÇ) 2014-2) tarafından desteklenen araştırma projesi olup Yrd. Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir. Finansal katkılarından dolayı TÜRKİYE BİLİMSEL ve TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU (TÜBİTAK)'a (Proje No:112T565) teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım ve tez çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen, bilgisi ve tecrübesiyle beni her konuda yönlendiren tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Mine İNCE OCAKOĞLU'na

AFM ve STM çalışmalarında elde edilen görüntüleri analiz etmemde değerli görüş ve önerilerini paylaşan Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler ABD Başkanı Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU'na

Karakterizasyon çalışmalarının daha hızlı ilerlemesinde bana yardımcı olan MEİTAM (Mersin İleri Teknoloji Araştırma Merkezi) çalışanlarından Bilim Uzmanı Tuncay İNCE ve Bilim Uzmanı Defne Fadile Yıldız'a

AFM ve STM görüntülerini almamda yardımcı olan Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler ABD'da görevli Arş. Gör. Ersan HARPUTLU, laboratuvar arkadaşlarım Arş. Gör. Fatma Aslıhan SARI, A.Celil YÜZER ve Saadet YILDIRIMCAN'a

Teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamım boyunca beni maddi ve manevi olarak hep destekleyen hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve ilgilerini eksik etmeyen çok değerli aileme teşekkür ederim. Aynı zamanda bu tez çalışmamı merhum babam M. Nuri ÇOLAK'a atfediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
EKLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. FTALOSİYANİNLERİN KEŞFİ VE ÖZELLİKLERİ	3
2.2. FTALOSİYANİNLERİN ADLANDIRILMASI VE SENTEZ METOTLARI.....	5
2.2.1. Adlandırma	5
2.2.2. Ftalosiyanın Sentezi ve Oluşum Mekanizması	6
2.2.3. Ftalosiyanın UV spektrum özellikleri	9
2.2.4. Ftalosiyanın Fotofiziksel Özellikleri	11
2.2.5. Ftalosiyanın Agregasyon (Kümeleşme).....	12
2.2.6. Ftalosiyanın AFM Çalışmaları.....	15
2.2.7. Tezin Amacı.....	17
2.2.8. Tezin Önemi	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. MATERYAL	19
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	19
3.1.2. Kullanılan Substratlar	19
3.1.1. KULLANILAN CİHAZLAR.....	20
3.1.1.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	20
3.1.1.2. Temaslı Mod (Contact Mod) AFM	21
3.1.1.3. Temassız Mod (Non-Contact Mod) AFM.....	22
3.1.1.4. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM).....	22
3.1.1.5. UV-Vis Spektrofotometre	25
4. YÖNTEM	29
4.1. SİMETRİK VE ASİMETRİK ÇİNKO FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ... 29	
4.1.1. Çinko(II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktakis(dodeksiloksi)ftalosiyanın (M-14 sym) ve Çinko(II) 9, 10, 16, 17, 23, 24-hekzadodeksiloksi 2-[2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil)etnil]ftalosiyanın (M-14 asym) Başlangıç Maddelerinin Sentezi 30	

4.1.1.1.	1,2-bis(dodeksiloksi)benzene (1)	30
4.1.1.2.	1,2-dibromo-4,5-bis(dodeksiloksi)benzen (2)	30
4.1.1.3.	4,5-bis(dodeksiloksi)benzen-1,2-dinitril (3).....	31
4.1.1.4	4-(2-(4-(hidroksimetil)fenil)etinin] ftalonitril (5)	31
4.1.2.	Çinko(II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktakis(dodeksiloksi)ftalosiyanın (M-14 sym) ve Çinko(II) 9, 10, 16, 17, 23, 24-hekzadodeksiloksi 2-[2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil) etinin] ftalosiyanın (M-14 asym) sentezi.....	32
4.1.3	Çinko(II) 2, 9, 16, 23-oktakis(oktiltiyo)ftalosiyanın (M-20 Simetrik)/ Çinko(II) 9, 16, 23- hekzaoktiltiyo-2- [2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil) etinin] ftalosiyanın (M-20 Asimetrik) ftalosiyanın Sentezinde Kullanılan Başlangıç Maddelerinin Sentezi	37
4.1.2.1	4-(oktiltiyo) benzen-1,2- dinitrile (7)	37
4.1.4	Çinko(II) 2, 9, 16, 23-oktakis (oktiltiyo) ftalosiyanın (M-20 simetrik) ve Çinko(II) 9, 16, 23- hekzaoktiltiyo-2- [2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil) etinin] ftalosiyanın (M-20 asimetrik) Sentezi	37
5	AFM ÇALIŞMALARI	42
5.1	M-14 SİMETRİK FTALOSİYANİN UV VE AFM ÇALIŞMALARI	42
5.2	M-14 ASİMETRİK FTALOSİYANİN MOLEKÜLÜNÜN UV VE AFM ÇALIŞMALARI.....	44
5.3	M-20 SİMETRİK FTALOSİYANİN MOLEKÜLÜNÜN UV VE AFM ÇALIŞMALARI	46
5.4	M-20 ASİMETRİK FTALOSİYANİN MOLEKÜLÜNÜN UV VE AFM ÇALIŞMALARI	48
6	STM ÇALIŞMALARI.....	51
6.1	M-14 SİMETRİK ÇİNKO FTALOSİYANİN STM ÇALIŞMASI	51
6.2	M-14 ASİMETRİK ÇİNKO FTALOSİYANİN STM ÇALIŞMASI.....	53
6.3	M-20 SİMETRİK ÇİNKO FTALOSİYANİN STM ÇALIŞMASI.....	54
6.4	M-20 ASİMETRİK ÇİNKO FTALOSİYANİN STM ÇALIŞMASI.....	56
7	SONUÇ VE ÖNERİLER	57
	KAYNAKLAR.....	62
	ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER.....	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Porfirin ve Ftalosiyanın molekül yapılarının gösterimi.....	2
Şekil 2.1. (a) Metalsiz porfirin ile (b) Metalsiz ftalosiyanın geometrik yapısı.....	4
Şekil 2.2. Bir ftalosiyanın yapısındaki periferel ve non-periferel konumların gösterimi.....	4
Şekil 2.3. Metal ve Metalsiz ftalosiyanınlarde numaralandırılma.....	5
Şekil 2.4. Bir ftalosiyanın sentezinde kullanılan başlangıç molekülleri.....	6
Şekil 2.5. Pc sentezinde kullanılan organik bazlı yapılar.....	7
Şekil 2.6. Alkoksit anyonu ile başlatılan metal CuPc'nin oluşum mekanizması.....	7
Şekil 2.7. Mono-süstitüe ftalonitrillerin varlığıyla elde edilen Pc'lere ait farklı simetri yapıları [38].....	8
Şekil 2.8. Pc sentezi sırasında oluşması muhtemel 6 farklı süstitüe ftalosiyanın molekülleri [38].....	8
Şekil 2.9. ZnPc molekülünün UV-Vis spektrumu.....	10
Şekil 2.10. a) Metalsiz Pc, b) Metal içeren Pc'ye ait UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu.....	11
Şekil 2.11. Temel hal ile Uyarılmış hal arasında moleküllerin elektron geçişlerinin gösteren Jablonski diyagramı.....	12
Şekil 2.12. Bir çinko-ftalosiyanın molekülünde J agregasyonunun oluşumu.....	14
Şekil 2.13. H-J agregasyonun a) Enerji bant aralığında oluşma diyagramı b) UV-Vis spektrumu grafiği [45].....	14
Şekil 2.14. Çinko ftalosiyainde J- tipi Agregat oluşumu [46].....	15
Şekil 2.15. a) Çapı ~2.8 nm olan SWCNT bağlı ZnPc, b) Çapı ~ 2.3 nm olan aldehit bağlı ZnPc [47].....	16
Şekil 2.16. ZnPc-C ₆₀ 'a ait topografik AFM görüntüsü a) HOPG yüzey, b) Silikon oksit yüzey, c) Pc-C ₆₀ 'nin silikon oksit yüzeyde oluşum mekanizması [48].....	16
Şekil 2.17. Aldehit bağlı ftalosiyainin HOPG yüzeydeki AFM görüntüsü.....	17
Şekil 2.18. Cu ftalosiyainin HOPG yüzeydeki STM görüntüsü [48].....	17
Şekil 3.1. AFM çalışmalarında kullanılan yüzeyler.....	19
Şekil 3.2. AFM cihazı çalışma prensibi.....	21
Şekil 3.3. a) C-AFM mekanizması genel gösterimi [50], b) Temassız AFM ve temaslı AFM yüzeyde ölçüm şeması [51].....	22
Şekil 3.4. Tünelleme olayının klasik teori ile kuantum teorisi arasındaki farkın şematik gösterimi [53].....	23
Şekil 3.5. Taramalı tünelleme mikroskobu çalışma mekanizması [52].....	24
Şekil 3.6. Çalışmamızda kullanılan Analytik Jena Specord 210 Plus model UV-Vis Absorbsiyon Spektrofotometresi.....	25
Şekil 3.7. Görünür Bölge Spektrumu.....	26
Şekil 3.8. Çift yollu spektrofotometrenin şematik gösterimi.....	27

Şekil 4.1. Sentezlenen simetrik ve asimetric ftalosiyanınlerin moleköl yapıları.....	29
Şekil 4.2. Çinko(II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktakis(dodeksiloksi)ftalosiyanın (4) sentezi.....	32
Şekil 4.3. M-14 simetrik/asimetric ftalosiyanın moleküllerine ait TLC (Toluen/Hekzan, 13:1).	33
Şekil 4.4. Çinko(II) 9, 10, 16, 17, 23, 24-hekzadodeksiloksi 2-[2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil)etiril]ftalosiyanın (M-14 asimetric) (6) sentez şeması.	34
Şekil 4.5. M-14 simetrik ftalosiyanın molekölünün ¹ H-NMR spektrumu (<i>d</i> ₈ -THF).	35
Şekil 4.6. M-14 asimetric ftalosiyanın molekölünün ¹ H-NMR spektrumu (<i>d</i> ₈ -THF).	35
Şekil 4.7. M-14 simetrik ftalosiyanın molekölünün MALDI-TOF spektrumu.	36
Şekil 4.8. M-14 asimetric ftalosiyanın molekölünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu.....	36
Şekil 4.9. M-20 simetrik ftalosiyanın molekölünün sentez şeması.....	38
Şekil 4.10. M-20 asimetric ftalosiyanın sentez şeması, M-20 simetrik ve asimetric ftalosiyanınlere ait TLC (Toluen/THF, 12:2)....	359
Şekil 4.11. M-20 simetrik ftalosiyanın molekölünün ¹ H-NMR spektrumu (<i>d</i> ₈ -THF).	40
Şekil 4.12. M-20 asimetric ftalosiyanın molekölünün ¹ H-NMR spektrumu (<i>d</i> ₈ -THF).	40
Şekil 4.13. M-20 simetrik ftalosiyanın molekölünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu.....	41
Şekil 4.14. M-20 asimetric ftalosiyanın molekölünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu.....	41
Şekil 5.1. M-14 simetrik molekölünün UV-Vis absorpsiyon spektrumu.	42
Şekil 5.2. M-14 simetrik ftalosiyanınin molekölünün HOPG yüzey üzerinde alınan AFM görüntüsü.	43
Şekil 5.3. M-14 Simetrik ftalosiyanın molekölünün Temassız -AFM modda HOPG üzerinde alınmış topografik görüntüsü.....	43
Şekil 5.4. M-14 asimetric ftalosiyanın molekölünün UV-Vis spektrumu.	44
Şekil 5.5. M-14 asimetric ftalosiyanın molekölünün Temassız -AFM modda HOPG üzerinde alınmış olan görüntüsü.	45
Şekil 5.6. M-14 Asimetric ftalosiyanın molekölünün Temassız -AFM modda HOPG üzerinde alınmış topografik görüntüsü.....	46
Şekil 5.7. M-20 simetrik molekölünün UV-Vis absorpsiyon spektrumu.	46
Şekil 5.8. M-20 simetrik ftalosiyanın molekölünün Temassız -AFM modda HOPG üzerinde alınmış olan görüntüsü.	47
Şekil 5.9. M-20 simetrik ftalosiyanın molekölünün Temassız -AFM modda HOPG üzerinde alınmış olan görüntüsü.	48
Şekil 5.10. M-20 Asimetric molekölünün Uv-Vis spektrumu.....	48
Şekil 5.11. M-20 asimetric ftalosiyanın molekölünün Temassız -AFM modda HOPG üzerinde alınmış olan görüntüsü.....	49
Şekil 5.12. M-20 asimetric ftalosiyanın molekölünün Temassız -AFM modunda HOPG yüzey üzerinde alınmış topografik görüntüsü.	49
Şekil 6.1. M-14 simetrik ftalosiyanın HOPG yüzeyde alınan STM görüntüsü.	51

Şekil 6.2. a) M-14 simetrik Pc'nin 250 nm ² 'lik alandaki STM görüntüsü, b) M-14 simetrik molekülün atomlar arasındaki mesafeyi gösteren şema.....	52
Şekil 6.3. M-14 asimetrik ftalosiyanın STM görüntüsü ve atomlar arası mesafe şeması.....	53
Şekil 6.4. a) M-20 simetrik ftalosiyanın molekülünün 200 nm ² 'lik alanda alınmış STM görüntüsü, b) a'da verilen topografik görüntünün büyütülmüş hali.	54
Şekil 6.5. a) M-20 simetrik ftalosiyanın molekülün topografik görüntüsü b) Molekülün teorik olarak hesaplanmış atomlar arası mesafesi.	55
Şekil 6.6. M-20 Asimetrik Çinko ftalosiyanın molekülünün STM görüntüsü ve moleküller arası mesafe şeması.....	56



EKLER DİZİNİ

	Sayfa
3.1. Molar Absorbsiyon katsayısı	26
3.2. Absorbans Formülü	28



SİMGELER ve KISALTMALAR

SYM: Simetrik

ASYM: Asimetrik

DCM: Diklorometan

CH₂Cl₂: Diklorometan

DMF: N-Dimetilformamid

K₂CO₃: Potasyum Karbonat

CHCl₃: Kloroform

THF: Tetrahidrofuran

DMSO: Dimetilsülfoksit

AFM: Atomik Kuvvet Mikroskobu

HOPG: Çok düzenli pirolitik grafit

HOMO: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital

LUMO: En Düşük Boş Moleküler Orbital

SWCNT: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp

STM: Taramalı Tünelleme Mikroskobu

TLC: İnce Tabaka Kromatografisi

MPc: Metal bağlı Ftalosiyenin

ZnPc: Çinko bağlı Ftalosiyenin

CuPc: Bakır bağlı Ftalosiyenin

KI: Potasyum İyodür

1.GİRİŞ

Dünyada her geçen gün nüfusun artması, ilaç, elektronik, enerji, nanoteknoloji, mühendislik ve malzemeye dayalı alanlarda teknolojilerin gelişmesi bu alanlarda ciddi ekonomik harcamaların yapılması insanoğlunu bu teknolojiyi maddi olarak daha da kullanışlı ve geliştirme arayışı içerisine sokmuştur.

Son yıllarda bu teknolojiler arasında en çok dikkat çeken çalışmalar enerji ve malzeme alanında yapılan nanoteknoloji çalışmalarıdır. Nanoteknolojinin fizik, kimya, biyoloji ve malzeme mühendisliği dallarını bünyesinde bulundurması ve ilaç, elektronik, biyomalzeme ve enerji gibi birçok alandaki geniş uygulama yelpazesi bilim insanlarının bu teknolojiye olan ilgilerini daha da arttırmıştır.

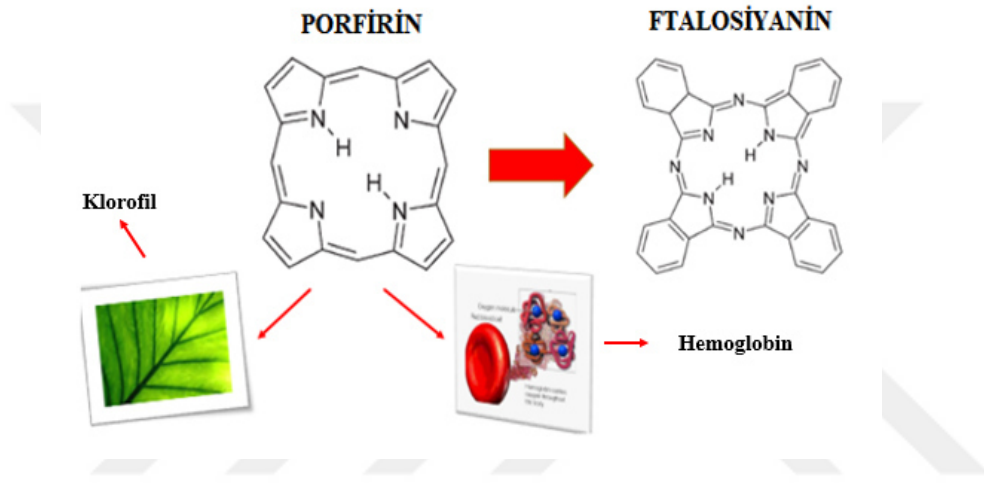
Elektrik enerjisini ışık enerjisine (elektron→foton) veya ışık enerjisini elektrik enerjisine (foton→elektron) dönüştürme prensibine dayanan optoelektronik teknoloji son yılların, en heyecan verici ve dinamik endüstrilerinden biridir. Organik alan etkili transistörler (OFET), organik güneş pilleri (OPV) ve yarı iletken cihazların optoelektronik uygulamalardaki başarısı büyük oranda kullanılan moleküllerin supramoleküler etkileşimlerine ve moleküllerin yüzey üzerindeki organizasyonuna bağlıdır. Supramoleküler etkileşim yolu ile moleküllerin organizasyonu, aynı moleküllerden oluşan yeni fakat farklı özelliklere sahip türlerin elde edilmesi için kullanılan önemli tekniklerden biridir.

Doğal porfirinlerin sentetik analogları olan ftalosiyanimler, eşsiz elektriksel, redoks ve foto fiziksel özelliklerinden dolayı kendine bu teknolojik çalışmalarda kullanım alanı bulmuştur. Ftalosiyanimlerin düzlemsel, rijit makro yapılar olmaları ve konjuge π -bağları içermesi bu moleküllerin kendiliğinden düzenlenme eğilimlerini arttır ki bu durum ftalosiyanimlerin elektronik uygulamalar için kullanımlarında avantaj sağlamaktadır. Ftalosiyanimlerin supramoleküler düzenlenmesi bu moleküllerin kendi aralarında veya diğer moleküller ile π - π etkileşimi, hidrojen bağı, metal-ligant etkileşimi ve donör-akseptör gibi kovalent olmayan etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Moleküllerin supramoleküler etkileşimler sonucu yüzey üzerinde kendiliğinden organizasyonları moleküler kablolar veya düzenli moleküler ağlar gibi

yapıların elde edilmesini mümkün kılar. Bu araştırmalar, moleküler fotonik ve elektronik çalışmalarda kullanılabilecek farklı özelliklerdeki moleküllerin hazırlanması için yeni bir alan yaratmıştır.

Doğada ağaçların yapraklarında bulunan klorofil pigmenti ile kan hücresinde bulunan hemoglobinin sentetik formu olan ftalosiyanın molekül yapısı **Şekil 1.1**'deki gibidir.



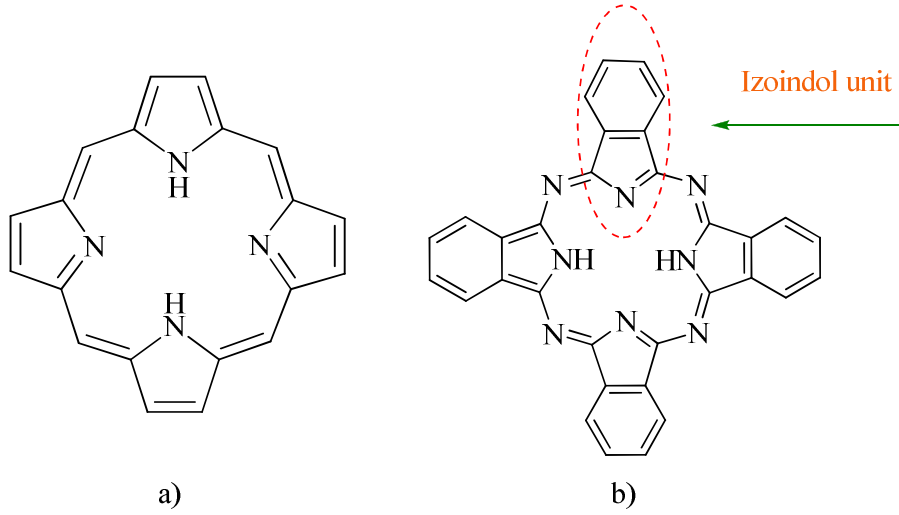
Şekil 1.1. Porfirin ve Ftalosiyanın molekül yapılarının gösterimi.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Ftalosiyanın Keşfi ve Özellikleri

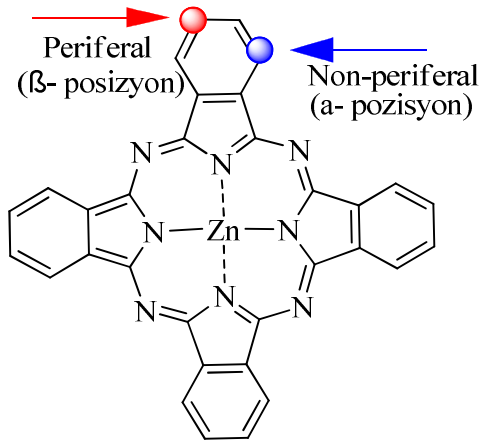
Sentetik bir makro halka bileşik olan ftalosiyanın kompleksi Londra'daki South Metropolitan Gas Company şirketinde çalışan Braun ve Tcherniac tarafından ftalimit ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyano benzamid üretimi sırasında koyu mavi renkli bir yan ürün olarak 1907 yılında ortaya çıkmış fakat ilk olarak molekül yapısının doğru bir şekilde literatüre kazandırılması 1934 yılında İngiltere Imperial College mezunu Patrick Linstead tarafından yapılmıştır [1-3]. Ftalosiyanın, 4 izoindol ünitesinin birbirine azot atomları ile mezo pozisyonundan bağlandığı makro hetero halkalı aromatik bileşikler ve 18 π -elektronunun delokalize olduğu düzlemsel moleküllerdir.

Nanoteknoloji, fotodinamik terapi, elektro fotoğraf, yazıcı tonerleri fotovoltajik aletler, gaz sensörü, bilgisayar diski yazdırma, organik kataliz, elektro kataliz, yakıt pili, lityum bataryaları gibi birçok uygulama alanında bu makro halkalı bileşikler kendine yer bulmuştur [4-29]. Ayrıca ftalosiyanın delokalize olmuş düzlemsel yapıya sahip olması ve azot atomları ile çevrili olmaları termal kararlılığı sağlamaktadır [30]. Periferik benzen halkası nedeniyle genişletilmiş π konjuge sistemi ftalosiyanın kararlılığını artırır. Bu yüzden ftalosiyanın porfirinler den farklı olarak izoindol ünitesine bir benzen halkasının bağlanması ile daha geniş π konjugasyonuna sahip olmaktadır (**Şekil.2.1**).



Şekil 2.1. (a) Metalsiz porfirin ile (b) Metalsiz ftalosiyanın geometrik yapısı.

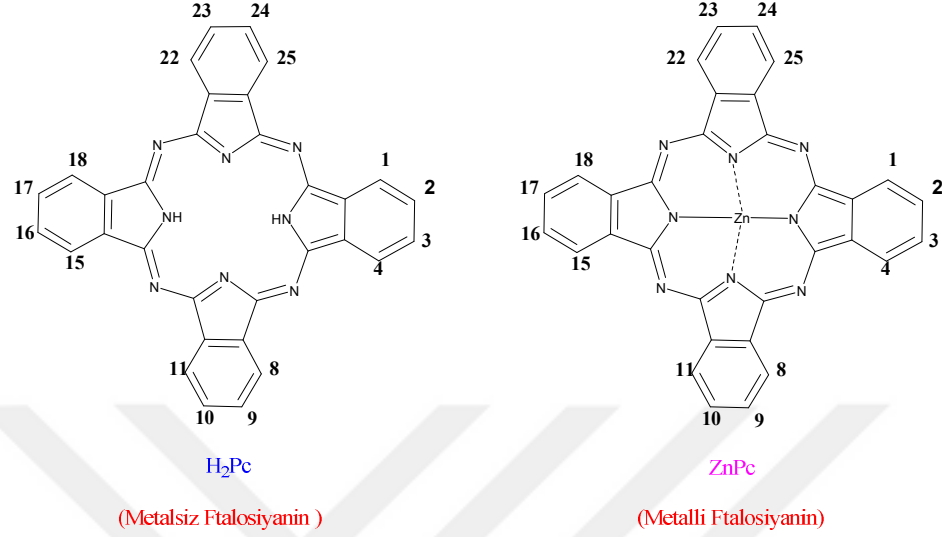
Ftalosiyaninlere bağlanan süstitüentler ya periferal (β) ya da non-periferal (α) konumlarına bağlanabilir. Bağlanan grupların özellikleri ve halka üzerindeki bağlanma konumları ftalosiyaninlerin farklı fotofiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasını sağlar. Örneğin α pozisyonuna bağlanan süstitüe gruplar ile ftalosiyaninlerin absorpsiyonu yakın infrared bölgeye kaydırılabilir (Şekil 2.2) [31-32].



Şekil 2.2. Bir ftalosiyanın yapısındaki periferal ve non-periferal konumların gösterimi.

2.2. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması Ve Sentez Metotları

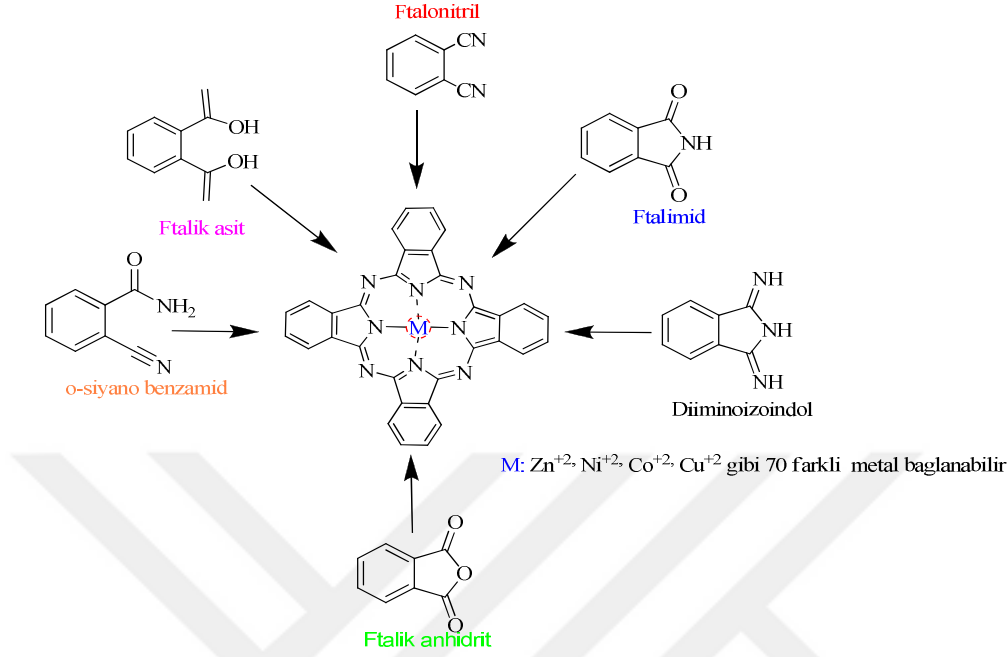
2.2.1. Adlandırma



Şekil 2.3. Metal ve Metalsiz ftalosiyaninlerde numaralandırılma.

Metalsiz ftalosiyaninler ‘serbest baz ftalosiyanin’, ‘dihidrojen ftalosiyanin’ (H₂Pc) ya da yalnız ‘ftalosiyanin’ (Pc) olarak adlandırılırlar. Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır (‘ZnPc’ gibi). **Şekil 2.3**’de ftalosiyanin halkasının kabul edilen numaralandırma sistemi gösterilmiştir. Dört benzol ünitesi üzerinde makrosiklik süstitüsyon için 16 konum bulunmaktadır. Periferel konumlar 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları ile non-periferel konumlar 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları ile adlandırılırlar [33].

2.2.2. Ftalosiyanın Sentezi ve Oluşum Mekanizması



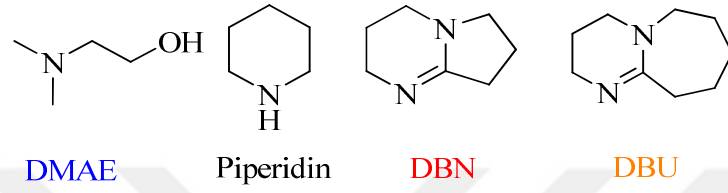
Şekil 2.4. Bir ftalosiyanın sentezinde kullanılan başlangıç molekülleri.

Şu ana kadar yapılan çalışmalarda 70'den fazla farklı metali (Cu, Zn, Ni, vs.) ftalosiyanın türevi sentezlenmiştir. *Ftalonitril*, *ftalik anhidrit*, *diiminoizoindol*, *o-siyano benzamid*, *ftalik asit*, *ftalimid* gibi başlangıç maddelerinin kullanıldığı ftalosiyanın oluşumu Şekil 2.4'de gösterilmektedir. Metalli ftalosiyanın sentezi uygun bir ftalonitrilin metal tuzu varlığında yüksek sıcaklıktaki siklotrimerizasyonu ile gerçekleştirilir (Şekil 2.6). Metalsiz ftalosiyanda ise süstitüe olmamış H₂Pc lityum, magnezyum ya da sodyum gibi metaller Linstead metodu ile alkoloksi solüsyonlarının soğutucu özelliklerinden faydalanarak hazırlanabilir [34].

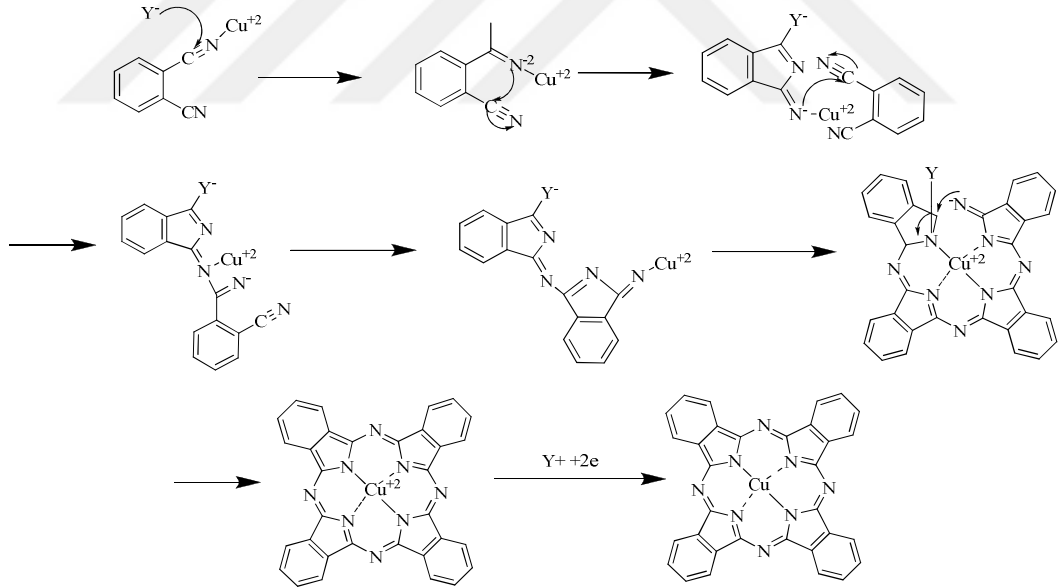
Ftalosiyanın sentez yöntemlerinden biri de Tomoda yöntemidir. Tomoda yöntemi DBU (1,8-Diazabicycloundec-7-ene) ya da DBN (1,5-Diazabicyclo [4.3.0]non-5-ene) katalitik bir miktarı ile ftalonitrilin ısıtılmasıyla ftalosiyanın sentezi için basit bir yoldur. Bu yöntem 1980 yılında rapor edilmiştir [35-36]. Ayrıca bu metotla metalsiz Pc'lerde % 70 verim elde edilirken metalli Pc'lerde % 80 verim elde

edilir. Örneğin trietilamin (TEA) ve piridin gibi zayıf olanlarda Pc oluşumu zayıf iken DBU ve DBN gibi daha kuvvetli organik bazlar Pc oluşumu daha yüksek verimlerde oluşmasını sağlamaktadır.

Bu bazların kullanılması reaksiyon, alkoksit iyonu oluşumunu teşvik ederek, daha yumuşak koşullar altında devam etmesine izin verir (**Şekil 2.5**).

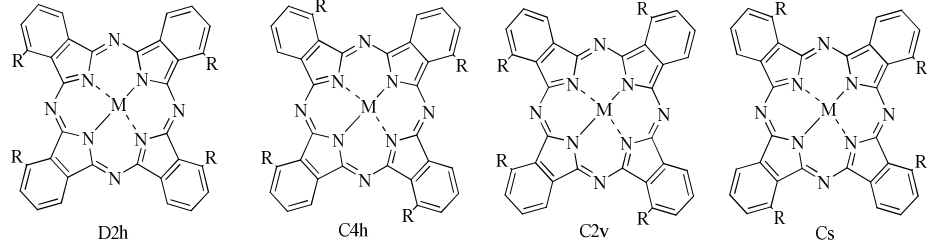


Şekil 2.5. Pc sentezinde kullanılan organik bazlı yapılar.



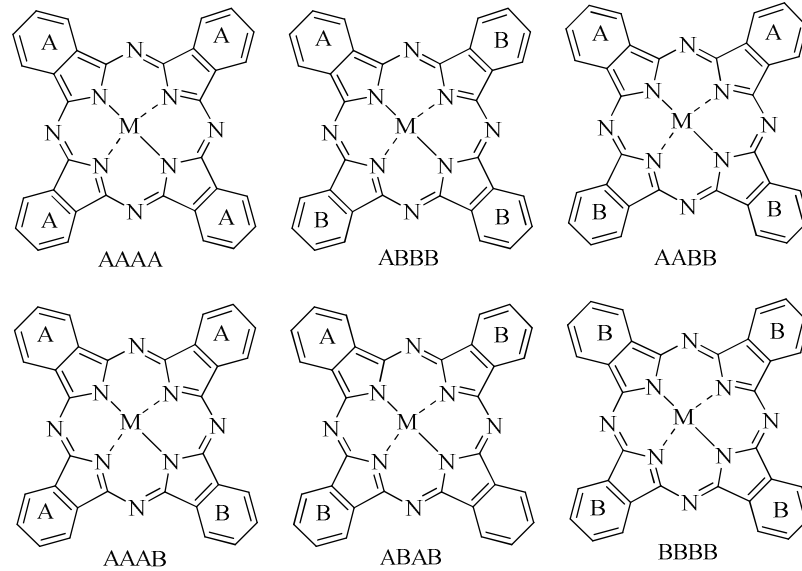
Şekil 2.6. Alkoksit anyonu ile başlatılan metal CuPc'nin oluşum mekanizması.

Sübstitüentlerin sterik etkisiyle oluşan ftalosiyanın oluşum mekanizması **Şekil 2.6'**da gösterilmiştir. Mono-sübstitüe ftalonitril siklotetramerizasyonu ile C_{4h} , C_{2v} , C_s ve D_{2h} simetrisine sahip 4 farklı ftalosiyanın izomer karışımı olarak elde edilir [37].



Şekil 2.7. Mono-sübstitüe ftalonitrillerin varlığıyla elde edilen Pc'lere ait farklı simetri yapıları [38].

Bir ftalosiyanın molekülünün sentezi iki ve daha fazla ftalonitrilin belli oranlarda reaksiyona sokulur ve sonra silika kolon kromatografisi ile saflandırılarak elde edilir. Bu reaksiyon sonucunda AAAA, ABBB, AABB, AAAB, ABAB, BBBB muhtemel altı farklı sübstitüe ftalosiyanın molekül yapıları oluşur (**Şekil 2.8**).



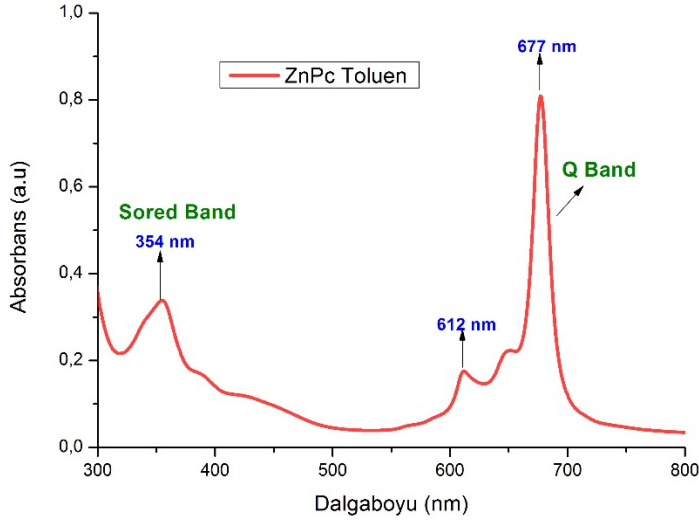
Şekil 2.8. Pc sentezi sırasında oluşması muhtemel 6 farklı sübstitüe ftalosiyanın molekülleri [38].

Ftalosiyanın makrosiklik halkası 16 atomu ve 18 π -elektron sistemiyle Huckel kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır. İki değerlikli metalli ftalosiyaninler, örneğin Cu, Ni, Pt vs. düzlemsel yapıdadırlar. Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanın kompleksleri metal iyonunun aksenal süstitüsyonları nedeniyle düzlemsel olmayıp metal iyonunun koordinasyon durumuna göre farklı geometrik yapılar oluştururlar. Kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metal içeren ftalosiyaninlerin kararlılığı ise, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyanınin oyuk çapına uygun olmasıyla gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanın molekülünün oyuk çapı olan 1.35 Å'dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyaninlerden kolayca ayrılabilir.

Ftalosiyaninler kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500 °C'ye kadar önemli bir bozulmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'den önce bozulmazlar [43]. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat, seryum tuzları ve HNO₃) etkisiyle makro halkadaki ftalik asit ve ftalimit parçalanmasıyla bozulma görülür.

2.2.3. Ftalosiyaninlerin UV spektrum özellikleri

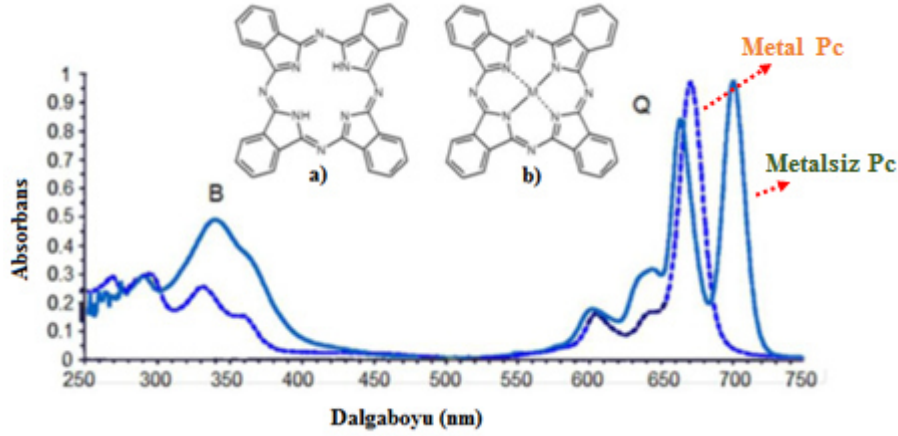
Tüm H₂Pc (metalsiz) ve MPc (metalli)'ler görünür bölgede karakteristik UV-Vis absorpsiyon spektrumu sergilemektedir. Soret bandı yaklaşık 350 nm civarında absorpsiyon piki verirken infrared bölgeye yakın Q bandı ise yaklaşık 670-750 nm yaklaşık 670-750 nm civarında önemli soğurma piki vermektedir (**Şekil 2.9**).



Şekil 2.9. ZnPc molekülünün UV-Vis spektrumu.

α -pozisyonuna dört süstitüe bağılı ftalosiyanın genelde absorpsiyon pikini batokromik bölgeye kaydırır [40]. Aynı pozisyonda mono süstitüe bağılı ftalosiyanınle karşılaştırıldığında Soret bandında yaklaşık 15 nm, Q bandında 20 nm civarında kırmızı bölgeye kayma sergiler. Aynı durum β pozisyonuna dört süstitüe ve mono süstitüe bağılı ftalosiyanınle kıyaslandığında Soret bandında 3 nm'lik bir kırmızı bölgeye kayma Q bandı ise 3 nm hipsokromik bir kayma sergiler.

Bu makrosiklik yapılarına bağılanan süstitüentler ve bağılanma konumu (α ya da β) absorpsiyon spektrumları üzerinde etkidir. Bunun dışında 18 π elektrona sahip olan Pc'lerin kuvvetli π - π etkileşimleri Soret ve Q bandının batokromik ya da hipsokromik bölgeye kaymasında etkilidir.



Şekil 2.10. a) Metalsiz Pc, b) Metal içeren Pc'ye ait UV-Vis Absorbsiyon Spektrumu.

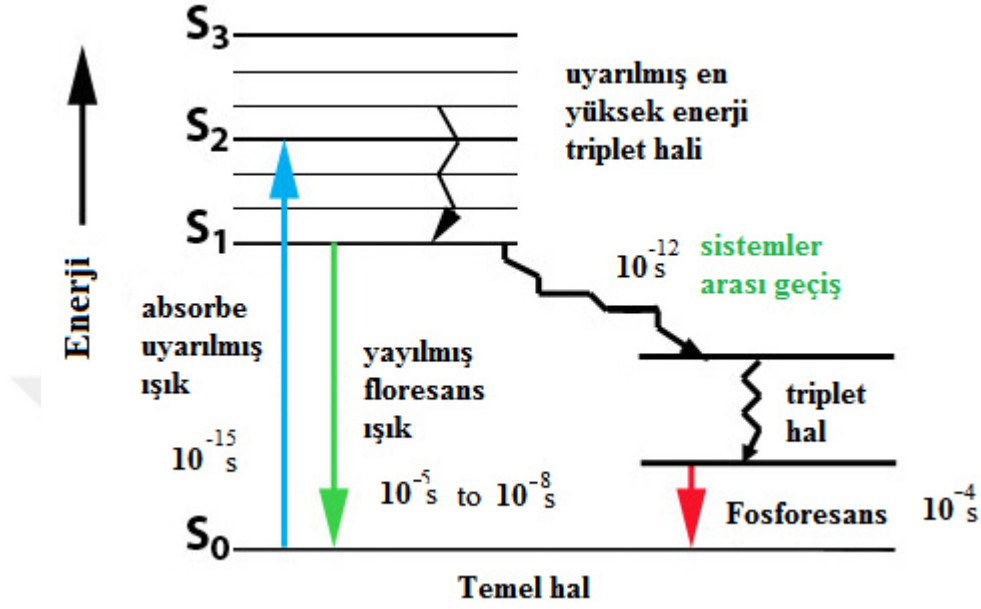
Şekil 2.10'da metalsiz ftalosiyanınin UV spektrumunda iki tane belirgin pik görülmektedir. Bunun nedeni metalli ftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninlere geçerken simetrisinin ($D_{4h} \rightarrow D_{2h}$) azalmasından ve LUMO (En düşük boş moleküler orbital)'da yörünge değişimi olmasından kaynaklanmaktadır.

Ftalosiyaninlerde ideal bir absorbsiyon spektrumu elde etmek için çözeltinin konsantrasyonu genelde 10^{-4} M ile 10^{-6} M arasında olmalıdır [41].

2.2.4. Ftalosiyaninlerin Fotofiziksel Özellikleri

Fotofiziksel süreçler, bir molekülün elektronik hallerindeki değişikliklerdir ve molekülün kimyasal doğasına da etki edebilir. Bu yüzden belirli bir dalga boyundaki ışık absorbe edilirken oluşan enerji transfer işlemi, çeşitli fiziksel değişikliklere neden olabilir, ancak molekülün kimyasal bütünlüğü muhafaza edilir. Absorbe edilen ışık düşük kuantum durumunda (temel hal) yüksek moleküler kuantum durumuna (uyarılmış hal) geçerken bir elektron uyarılır. Şekil 2.11 basitleştirilmiş *Jablonski diyagramı* ile temel hale dönerken enerji kaybeden elektronun izlediği yolu gösterilmektedir [42-44]. Absorbsiyon, elektronun S_0 singlet temel halinden S_1 titreşimsel singlet uyarılmış seviyesine geçişi sırasında olur ya da ikinci bir elektronun uyarılma durumunda da meydana gelir. S_2 enerji seviyesindeki uyarılmış elektronlar

ile S_1 enerji seviyesindeki elektronlar ilk titreşim düzeyine floresans, fosforesans ışık veya ısı yayarak geri döner.



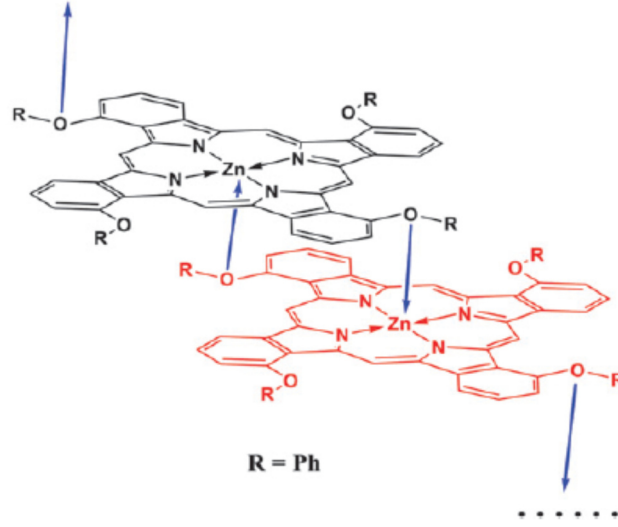
Şekil 2.11. Temel hal ile Uyarılmış hal arasında moleküllerin elektron geçişlerinin gösteren *Jablonski* diyagramı.

2.2.5. Ftalosiyanimlerde Agregasyon (Kümeleşme)

Ftalosiyanimlerin düzlemsel, rijit makro yapılar olmaları ve konjuge π -bağları içermesi bu moleküllerin kendiliğinden düzenlenme eğilimlerini artırır ki bu özellik de ftalosiyanimlerin başlıca elektronik uygulamalar için kullanımlarında avantaj sağlamaktadır. Ftalosiyanimlerin supramoleküler düzenlenmesi bu moleküllerin kendi aralarında veya diğer moleküller ile π - π^* etkileşimi, hidrojen bağı, metal-ligant etkileşimi ve donör-akseptör gibi kovalent olmayan etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Özellikle güçlü π - π^* etkileşiminde dolayı birçok alkil zincir içeren ftalosiyanim türevleri sıvı kristal özellik göstermektedir. Sıvı kristal moleküllerde π - π^* orbitallerinin örtüşmesi sonucu moleküller kendiliğinden organize olarak kolon yapıları oluşturur ve böylece molekülde yük taşıma ve yük aktarım kapasitesi amorf

yapılara göre artar. Bu durum güneş pilleri, ışık yayıcı diyotlar, transistörler gibi opto-elektronik uygulamalarda büyük avantajlar sağlamaktadır.

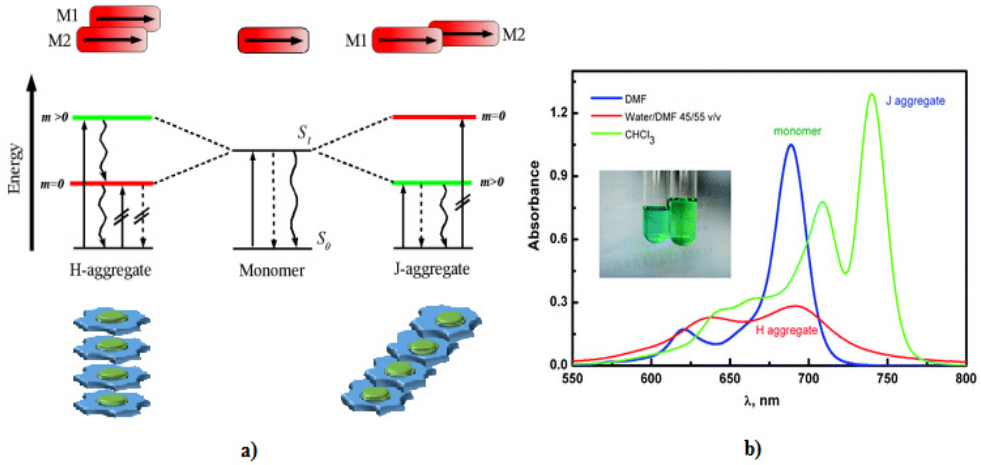
Supramoleküler etkileşimler vasıtası ile moleküllerin kendiliğinden organizasyonu ve nano-ölçekte bu yapılanmanın kontrol edilebilmesi biyolojik uygulamalardan opto-elektronik uygulamalara kadar birçok avantaj sağlamaktadır. Sıra dışı fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren aromatik ve π -konjuge sistemler supramoleküler kimya ve nano-teknolojik uygulamalarda daha çok ön plana çıkmaktadır. Aromatik moleküller içerisinde ftalosiyanimler sahip oldukları eşsiz kimyasal özelliklerinden dolayı son yıllarda supramoleküler temelli nano-teknolojik uygulamaların aranılan aktif bileşenleri olmuştur. Ftalosiyanimler kendiliğinden organizasyon kapasiteleri sayesinde düzenli agregatlar oluştururlar. Bu durum özellikle son yıllardaki nanoteknolojik araştırmalarda ftalosiyanimlerin dikkat çekici moleküller olmalarını sağlamıştır. Ftalosiyanimlerin düzenli agregatlar oluşturmasını sağlayan temel sebepler arasında, π - π^* etkileşimi, metal-ligand, donör-akseptör ve hidrojen bağı gibi supramoleküler etkileşimlerin, düzlemsel, aromatik ve metal iyonu içeren ftalosiyanim moleküllerinde kolaylıkla gerçekleşiyor olmasıdır. Bu supramoleküler etkileşimler vasıtası ile ftalosiyanimler H veya J agregasyonu olmak üzere iki tür agregasyon oluşturma eğilimindedirler. H agregasyonu sonucu molekülün absorpsiyonunda hipsokromik kayma görülürken J agregasyonuna ait absorpsiyonda batokromik kayma görülür. Bir absorpsiyon spektrumunda absorpsiyon maksimumunun daha uzun dalgaboyuna kaymasına batokromik kayma, daha kısa dalgaboyuna kaymasına hipsokromik kayma denir. Ftalosiyanim moleküllerinin yüz-yüze yani moleküllerin birbirine paralel olduğu organizasyonu sonucu H tipi agregasyon oluşurken, moleküllerin baş-kuyruk şeklindeki kendiliğinden düzenlenmeleri sonucu J tipi agregasyon oluşur (**Şekil 2.12**).



Şekil 2.12. Bir çinko ftalosiyanın molekülünde *J* agregasyonun oluşumu.

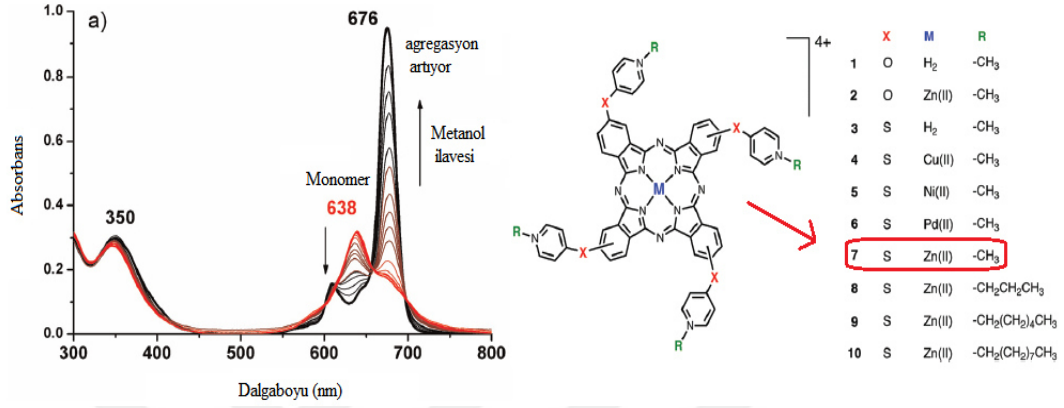
H agregasyonunda molekülün absorpsiyonu daha kısa dalgaboyuna kayar ve molekül foto-aktif özellik göstermezken, *J* tipi agregasyonda absorpsiyon uzun dalga boyuna kayarak fluoresans özellik gösterir.

$M1+M2 = m$ (geçiş momenti) nin geçiş izinin olması için $m > 0$ olmalıdır



Şekil 2.12. H-J agregasyonunun a) Enerji bant aralığında oluşma diyagramı b) UV-Vis spektrumu grafiği [45].

Şekil 2.13’de bir ftalosiyanın moleküllerinde görülen H ve J tipi agregasyon modellerinin enerji bant aralığında oluşum şeması gösterilmiştir ve monomer yapıyla J agregasyonu olmuş ftalosiyanın molekülünün UV-Vis absorpsiyon spektrumları verilmiştir.

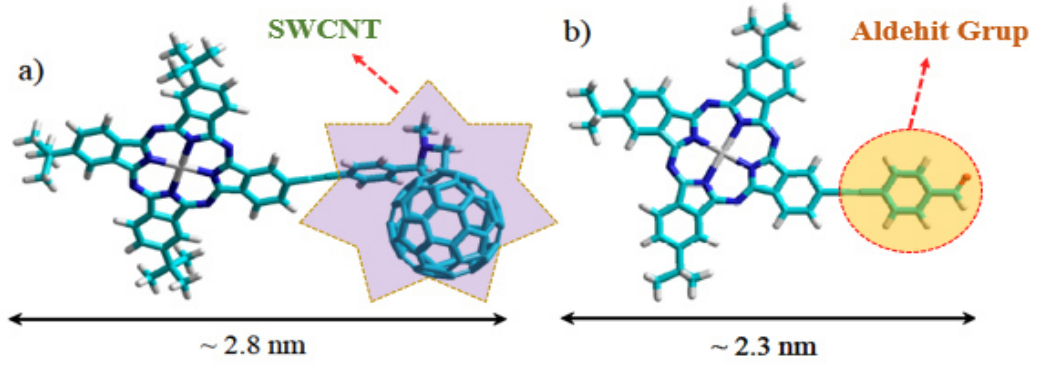


Şekil 2.14. Çinko ftalosiyanın J tipi Agregat oluşumu [46].

Şekil 2.14’de Çinko Pc’nin 638 nm de monomer pikinin metanol ilavesi sonucunda azalarak 676 nm de artan bir pik oluşumu başlamıştır. Buda J-tipi agregasyon modelinin UV-Vis spektroskopisi grafiğinde hangi spektrum aralıklarında nasıl oluştuğunu gösterir.

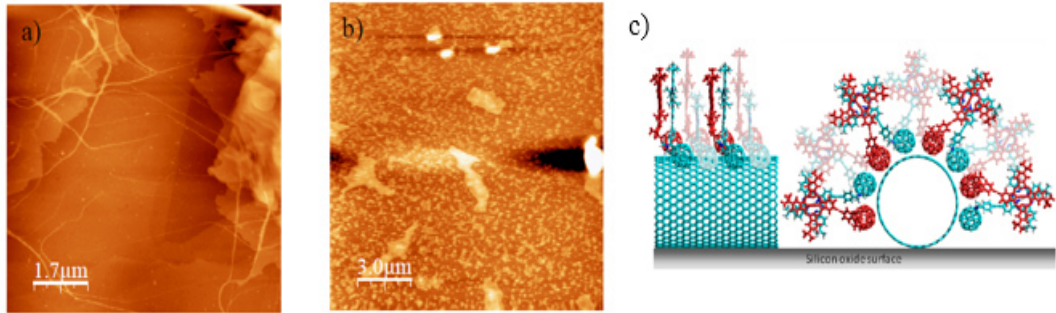
2.2.6. Ftalosiyanınlarla Yapılan AFM Çalışmaları

Literatürde daha çok çinko ve bakır ftalosiyanınlarla AFM çalışmaları yapılmıştır. Örneğin ZnPc ile yapılan bir çalışmada ftalosiyanine tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve aldehit grubu bağlanarak yüzey morfolojisi HOPG ve Silikon oksit yüzeylerde incelenmiştir (Şekil 2.15).



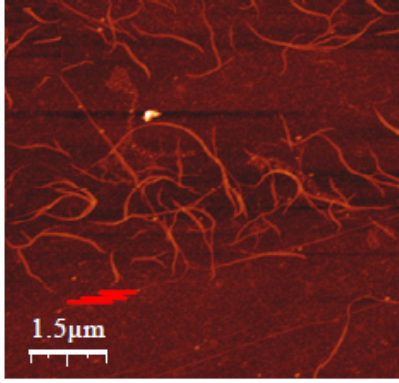
Şekil 2.15. a) Çapı ~ 2.8 nm olan SWCNT bağlı ZnPc, b) Çapı ~ 2.3 nm olan aldehit bağlı ZnPc [47].

Toluen içerisinde 10^{-5} M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltinin HOPG ve Silikon oksit yüzeylere damlatılmasıyla örnekler hazırlanmıştır.



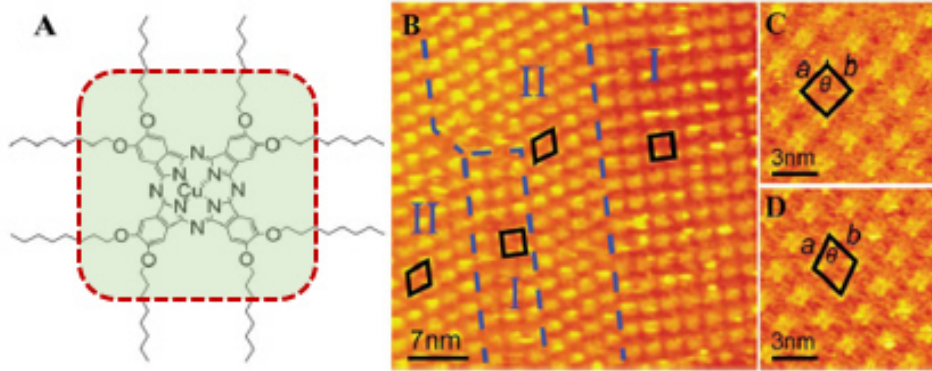
Şekil 2.16. ZnPc-C₆₀'a ait topografik AFM görüntüsü a) HOPG yüzey, b) Silikon oksit yüzey, c) Pc-C₆₀'nin silikon oksit yüzeyde oluşum mekanizması [48].

HOPG yüzeyde fulleren bağlı ftalosiyanınin uzun kablo yapılarının olduğu görülmektedir. Silikon yüzeyde ise hazırlanan solüsyonun yüzeye homojen dağıldığı fakat kablo yapılarının oluşmadığı görülmektedir. Şekil 2.16c'de Pc-C₆₀'ın silikon oksit yüzeyde nasıl organize olduğu gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Aldehit bağlı ftalosiyanınin HOPG yüzeydeki AFM görüntüsü.

Aldehit bağlı ftalosiyanınin HOPG yüzeyde alınan AFM görüntüsünde ise yüzeye dağılmış kablo yapılarının olduğu görülmektedir (**Şekil 2.17**) [47]. Başka bir çalışmada da taramalı tünelleme mikroskobu (STM) kullanılarak CuPc'nin HOPG yüzey üzerinde dağılımı 3 nm ve 7 nm'lik skalasında alanlar taranarak incelenmiştir (**Şekil 2.18**) [48].



Şekil 2.18. Cu ftalosiyanın HOPG yüzeydeki STM görüntüsü [48].

2.2.7. Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında farklı fonksiyonel gruplar içeren çinko-ftalosiyanın moleküllerinin sentezlenmesi, çözelti ortamında ve farklı yüzeyler üzerindeki

organizasyon özelliklerinin AFM ve STM gibi ileri mikroskopik tekniklerle incelenmesi amaçlanmıştır.

2.2.8. Tezin Önemi

Ftalosiyanimler özellikle fotovoltaiik gibi opto-elektronik sistemlerde kullanılan ideal foto aktif bileşenlerdir. Bu tür sistemlerde ftalosiyanimlerin iki önemli rolü vardır;

- i. Güneş spektrumunda görünür bölgede güçlü absorpsiyon yapmalarından dolayı ışık toplayıcı anten görevi görürler.
- ii. Güneş ışığını absorbladıktan sonra uyarılmış duruma geçerek elektron donör görevi görürler.

Ftalosiyanimler gibi organik aromatik ışık toplayıcı moleküllerin kullanıldığı sistemlerin başarısı büyük oranda çözeltide veya moleküllerin yüzeydeki organizasyonun kontrol edilmesine bağlıdır. Zira moleküllerin ileri derecede düzenlenmesi ve istenilen organizasyonu oluşturması sistemlerin performansını arttıran önemli bir etmendir. Bundan dolayı biyolojik, elektronik ve nanoteknolojik uygulamalarda kullanılan organik moleküllerin çözelti ortamında *J* tipi agregasyon ile ışık absorblama kapasitelerinin artırılması ve farklı yüzeyler üzerinde kendiliğinden supramoleküler etkileşimler sonucu organize olması, yüksek düzene sahip supramoleküler yapıların hazırlanması, uygulama sonuçlarının iyileştirilmesi ve moleküler yapıların uygulama amacına göre modifiye edilmesi açısından son derece büyük bir öneme sahip olup nanoteknolojik çalışmaların anahtar ve kilit konularından bir tanesidir. Işık absorblayıcı olarak kullanılan π -konjuge aromatik organik moleküllerin yüzey üzerindeki farklı formasyonlardaki organizasyonları özellikle yük transferine dayalı fotovoltaiik ve elektronik sistemlerin başarısını etkileyen önemli parametrelerden biridir. Zira bu tür moleküler sistemlere dayalı yeni teknolojik uygulamalarda oluşan, istenmeyen veya kontrol edilemeyen moleküler organizasyonlar hedeflenen yük transferlerini olumsuz etkileyerek sistemin/cihazın verimini düşürmektedir. Bu bağlamda, kendiliğinden organize olmuş ışık absorblayıcı organik yapıların sentezi, çözelti ve farklı yüzeyler üzerindeki organizasyon

davranışlarının incelenmesi bilimsel araştırmaların uygulama aşamasının başarısı için çok büyük önem arz etmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Bütün kimyasallar Sigma-Aldrich'den satın alınmış ve ek bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. Silika kolon kromatografisinde Merck-60 marka (230-400 mesh, 60 A°) silika jel, TLC içinde alüminyum kâğıt üzerine kaplanmış silika jel 60 F254 (E.Merck) kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Substratlar

Mika, HOPG ve oksit silikon (p-tipi) türündeki yüzeyler moleküler tel formlarının yüzey davranışlarının incelenmesi için kullanılır (**Şekil 3.1**).



Şekil 3.1. AFM çalışmalarında kullanılan yüzeyler.

Bu yüzeylerin en belirgin farklılıkları hidrofobik veya hidrofilik özelliklere sahip olmasıdır. Bu durum yüzeyde oluşan tel yapılarının davranışlarını da büyük ölçüde etkilemektedir. Bu tez çalışmasında iletken ve daha çok pürüzsüz yüzeye sahip olan HOPG yüzeyde çalışılmıştır.

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

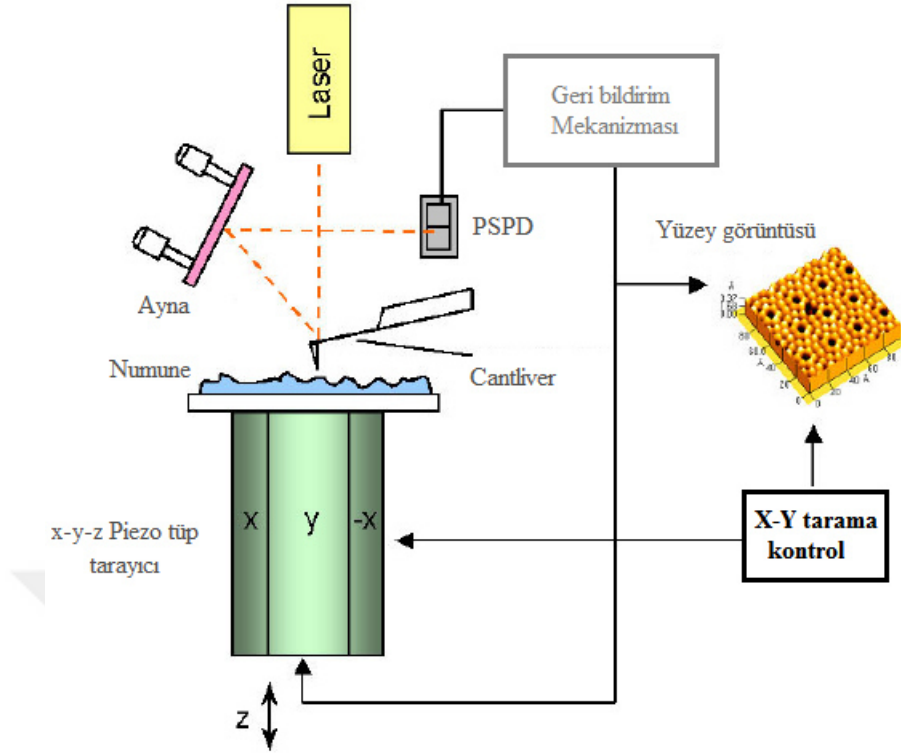
3.1.1.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Nanoteknolojik çalışmaların vazgeçilmezi olan atomik kuvvet mikroskobu çözünürlük kalitesi yüksek olması 3-boyutlu görüntü almasından dolayı birçok çalışmada kendine yer bulmuştur.

Bu tez çalışmasında sentezlenmiş olan Çinko ftalosiyanın türevlerinin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla Park sistem marka XE-100E modeli AFM cihazı kullanılmıştır ve bu yüzey görüntülerin hepsi temassız modda alınmıştır. Bu moleküllerin yüzeydeki dağılımı taramalı tünelleme mikroskobu (STM) daha detaylı incelenmiştir.

Cihaz esnek bir kol ve manivelaya (çapa) bağlı bir sivri uçtan oluşmaktadır. Manivelaya bağlı bu uç, film ile yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince uç ile film yüzeyi arasında oluşan etkileşim kuvvetleri HOOKE kanunu uyarınca kol ve ona bağlı ucun hareketine yol açar. Genellikle koldaki hareketlilik kolun bir ucundan detektöre yansıtılan bir lazer ışını sayesinde ölçülmektedir. Bu sayede istenen molekülün yüzey taraması yapılmış olur. Yüzey taraması Temassız, Temaslı ve Tapping mod olmak üzere üç modda gerçekleşmektedir. Bu modların birisi kullanılarak taranan yüzeyin topografik görüntüsü elde edilir [52].

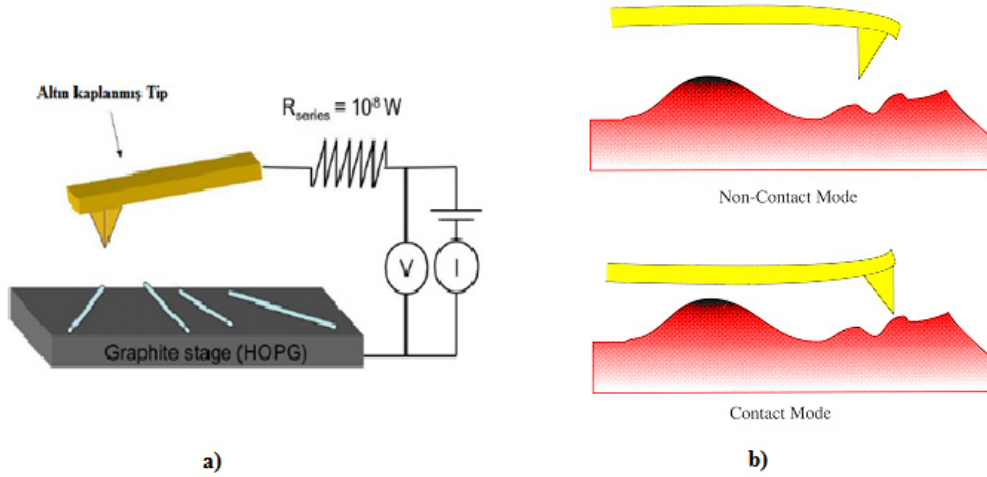
Eğer uç sabit bir yükseklikte tarama yaparsa, yüzeye çarpıp hasar oluşturma riski doğar. Bu nedenle genellikle uç ile yüzey arasındaki kuvveti sabit tutmak ve mesafeyi ayarlamak amacıyla bir negatif geri besleme mekanizması kullanılır. Tipik olarak numune, “z” yönünde hareket edip yüksekliği ayarlayan, “x” ve “y” yönünde taramayı sağlayan bir dizi piezoelektrik düzenek aracılığıyla taranır. Buna alternatif olarak, her biri x,y,z yönlerine karşılık gelen üç piezokristalin üçayaklı düzeneği sayesinde tarama yapılabilir. Bu düzenek tüp tarayıcılarda görülen bozulmaları da ortadan kaldırır. Daha yeni düzeneklerde, tarama ucu dikey piezo tarayıcıya monte edilirken, incelenen örnek başka bir piezo grubu kullanarak ‘x’, ‘y’ doğrultusunda taranır. Açığa çıkan $z=f(x,y)$ haritası yüzeyin topoğrafyasını temsil eder (**Şekil 3.2**) [49-50].



Şekil 3.2. AFM cihazı çalışma prensibi. [52]

3.1.1.2. Temas Mod (Contact Mod) AFM

Yüzey görüntüsü normal atomik kuvvet mikroskobu ile hemen hemen aynı olan temas modda genellikle altın kaplı bir tip kullanılır. Bunun nedeni altının çok iyi bir iletken olmasından dolayı tip tarama yapılan yüzeye bir akım uygulanır. Yüzeyden geçen akım ve tarama bölgesinin iletken kısmının iletkenliği ile ilgili yeni bir yüzey görüntüsü oluşur. Bu metod sayesinde yüzey üzerinde oluşan birbirinden bağımsız oluşan moleküllerin iletken AFM tip arasındaki elektriksel geçişler hakkında bize bilgi verir.



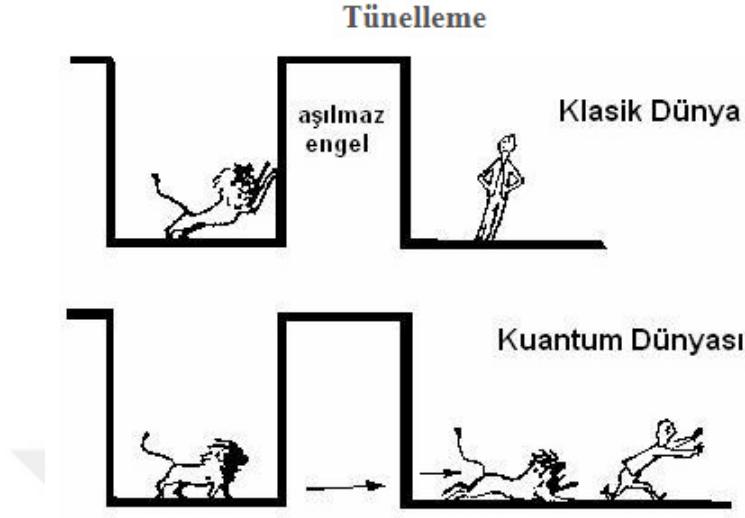
Şekil 3.3. a) C-AFM mekanizması genel gösterimi [50], b) Non-Contact AFM ve Contact AFM yüzeyde ölçüm şeması [51].

3.1.1.3. Temassız Mod (Non-Contact Mod) AFM

Bu metotla alınan yüzey görüntülerinde yüzeyin iletken olmasına gerek yoktur. Önemli olan yüzeyin düz ve pürüzsüz olmasıdır. Bu modu temaslı moddan ayıran özellik, temaslı modda iğne ile hareket eden eğilip bükülmeyen manivelanın yüzey ile iğne arasında frekans farkından yüzey görüntüsü oluşur. temassız modda ise manivelanın eğilip bükülmesinden kaynaklanan frekans farklılığı sonucunda yüzey görüntüsü alınır.

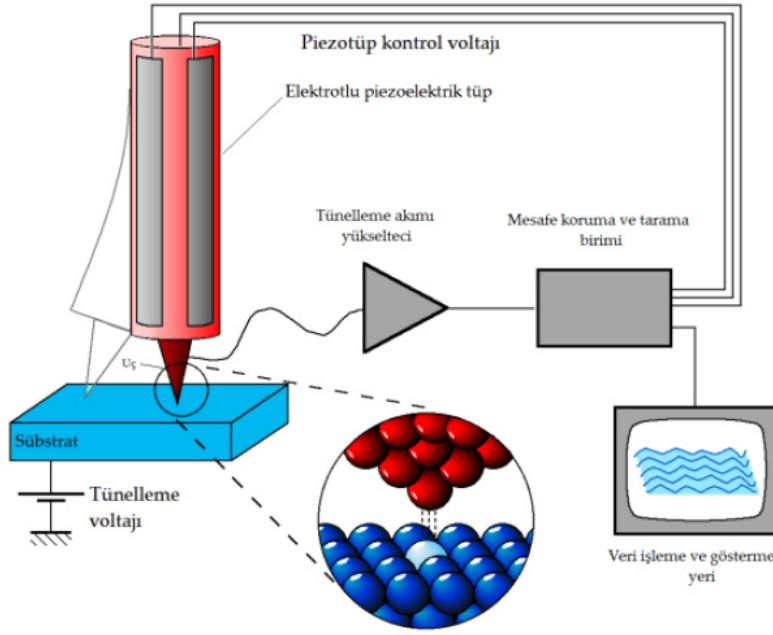
3.1.1.4. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)

Klasik fiziğe göre, bir parçacığın herhangi bir enerji engelini aşabilmesi için o engelin potansiyelinden daha fazla enerjiye sahip olması gerekmektedir. Daha az enerjiye sahip olduğu bir durumda engeli aşması, engelin öteki tarafında bulunması imkânsız olmaktadır. Oysa kuantum kuramına göre, dalga denklemi sonuçlarına baktığınızda böyle bir durumda dahi parçacığın engelin öteki tarafında bulunma olasılığı vardır ve yapılan sayısız deney de böyle bir durumda parçacığın engelin öteki tarafında bulunabildiğini göstermiştir (**Şekil 3.4**).



Şekil 3.4. Tünelleme olayının klasik teori ile kuantum teorisi arasındaki farkın şematik gösterimi [53].

İki iletken birbirine çok yakın bir şekilde konumlandırılırsa aralarında bir akım geçişi olur. Yani sivri uç ve yüzey arasında bir akım geçişini bu özellik sayesinde gözlenebilir. Sivri uç platin-iridyum alaşımı olan bir malzemedir. Sivri bir tünelleme etkisinin gözlemlendiği mesafeye kadar indirilir ve tünelleme sağlanınca sivri uçla yüzey taranır.



Şekil 3.5. Taramalı tünelleme mikroskobu çalışma mekanizması [52].

Ucun yüzeye olan uzaklığının, konuma göre fonksiyonu çizilirse topografik (morfolojik) bir görüntü elde edilir. Uç ile yüzey arası mesafe, aralarına voltaj uygulandığı zaman oluşan elektrik tünelleme akımı sayesinde ölçülür. Sabit akımda uç ile yüzey arası mesafe sabittir. Bu ise geri bildirim sistemi sayesinde sağlanır. Sabit yükseklikte ise geri bildirim mekanizması yoktur. Sivri uç ilk başta belirlenen yükseklikte bütün yüzeyi tarar ve tünelleme akımını ölçer. Akımdaki değişime göre yüzeyin topografik görüntüsü çıkarılır. Akımın azalması durumunda uç ile yüzey arasındaki mesafe artmıştır ve bu durumda yüzeyin bu kısmının çukur olduğu anlaşılır. Benzer şekilde, akımın arttığı yerde de yükseltiler olduğu kolaylıkla anlaşılabilir. Sabit yükseklikte ise sivri uç'un yüksek bir bölgeye gelmesi durumunda yüzeyin zedelenmesi gibi bir risk doğabilir. Fakat sabit yükseklikte elde edilen görüntülerin çözünürlüğü yüksektir ve daha hızlıdır. Bu nedenle yüzey öncelikle sabit akım modunda tarandıktan sonra bir de sabit mesafe modunda taranırsa daha güzel görüntüler elde edilebilir. Öncelikle sabit akımla taranmasının nedeni sivri ucun yüzeye zarar vermesini engellemektir. Sabit akımla tarandıktan sonra uç ile yüzey arasındaki mesafe yüzeye zarar vermeyecek şekilde ayarlanabilir [52].

3.1.1.5. UV-Vis Spektrofotometre

Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisinde, çözelti içindeki madde miktarını çözeltilerden geçen veya çözeltilerin tuttuğu ışık miktarından faydalanarak ölçme işlemine *fotometri*, bu tip ölçümde kullanılan cihazlara da *fotometre* denir. Fotometrik ölçümde, renksiz çözeltilerin konsantrasyonu da ölçülebilir. Analiz edilen örnek üzerine ışık demetinin bir kısmını filtreler kullanarak ayıran ve gönderen aletler kolorimetre veya fotometre olarak adlandırılırken, yarıklar ya da prizmalar aracılığı ile bu seçiciliği yapan aletler spektrofotometre olarak adlandırılırlar (**Şekil 3.6**).

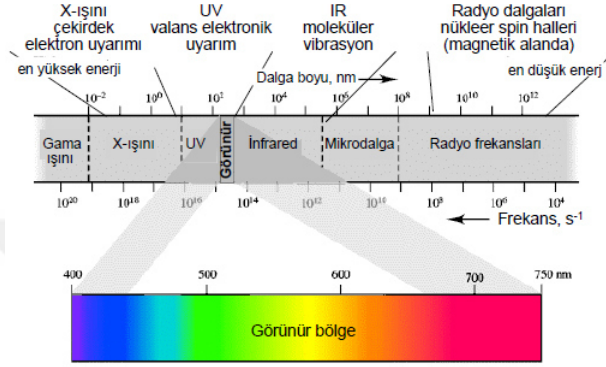


Şekil 3.6. Çalışmamızda kullanılan Analytik Jena Specord 210 Plus model UV-Vis Absorbsiyon Spektrofotometresi.

Ultraviyole ve görünür bölge absorpsiyon spektroskopisinde (**Şekil 3.7**) molar absorpsiyon katsayısı $0-10^5$ aralığında değişir. Herhangi bir pikin ϵ (molar absorpsiyon katsayısı) değerinin büyüklüğü, taneciklerin yakalama kesitine ve bir enerji absorpsiyon geçişi olasılığına dayanır. ' ϵ ' ve bu parametreler arasındaki bağıntı aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\epsilon = 8.7 \times 10^{19} PA \quad (3.1)$$

P geçiş olasılığını, A kesit hedef alanını (cm^2 olarak) gösterir. Tipik organik moleküller için alan elektron difraksiyonu ve X-ışını çalışmaları ile yaklaşık olarak bulunabilir ve değeri 10^{-15}cm^2 dolayındadır. Geçiş olasılığı değeri ise sıfırdan bire kadar değişir. Kuantum mekaniğinin izin verdiği geçişler için P değeri 0.1-1 arasındadır ve kuvvetli absorpsiyon bantları elde edilir.



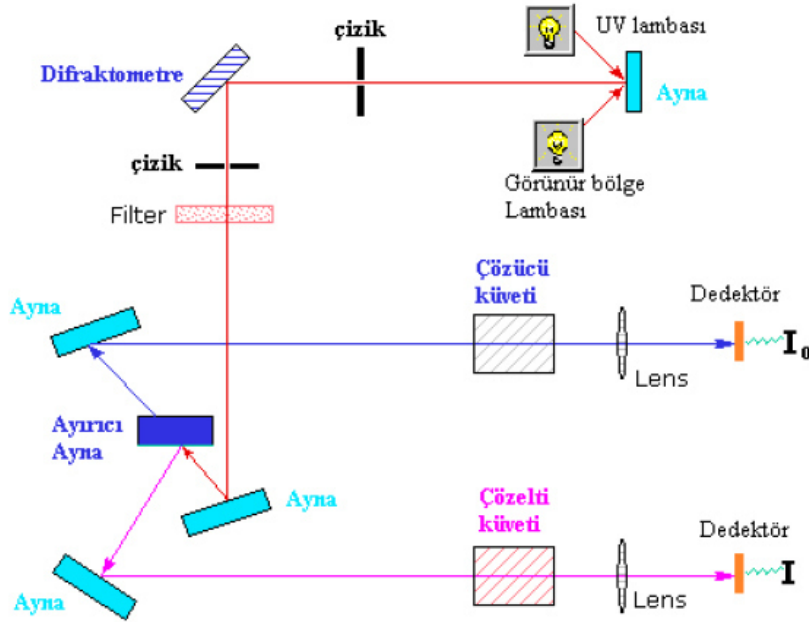
Şekil 3.7. Görünür Bölge Spektrumu.

Molar absorpsiyon katsayısı 10^3 'den küçük olan pikler düşük şiddetli pikler olarak sınıflandırılır. Bunlar, oluşum olasılıkları 0.01'den daha küçük olan yasaklanmış geçişlerden meydana gelir.

Bir spektrofotometre düzeneği, başlıca ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi (monokromatör) ve dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür. Ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrede ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri, giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek, kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına (küvet) konularak ışık yoluna yerleştirilir. UV-görünür bölgede D_2 , W, H_2 , Xe, civa buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Dalga boyu seçicileri (monokromatörler), ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneklerdir. Örnek üzerine gönderilen ışığın daha monokromatik

olmasını sağlamak için bazı spektrofotometrede de çift monokromatör kullanılır. Spektrofotometrede de dedektör, maddenin ışığı absorblayıp absorblamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan düzendir.

UV-görünür bölgede üç tür dedektör kullanılır, bunlar fotovoltaiik dedektörler, fototüp ve fotoçoğaltıcı tüplerdir. UV-Vis Spektrofotometreler tek veya çift ışık yoluna sahip olabilirler. Çift ışık yollu spektrofotometreler, monokromatörden çıkan ışık, eşit şiddette iki demete bölünerek biri örneğe diğeri sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilir. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur. Burada iki dedektörün tam uyumlu olması, yani eşit şiddetteki ışık ile aynı sinyali oluşturması gerekir. Çift ışık yollu spektrofotometrelerde (Şekil 3.8) tek dedektör kullanılarak da ölçüm yapmak mümkündür.



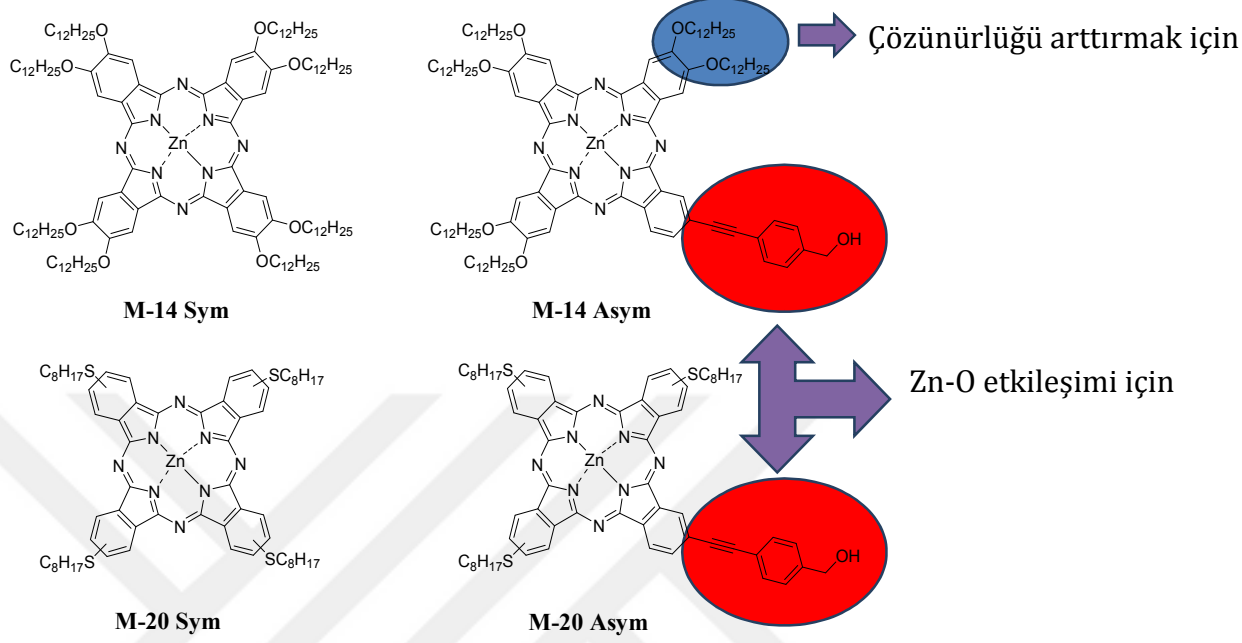
Şekil 3.8. Çift yollu spektrofotometrenin şematik gösterimi.

Örnekten ve çözücüden geçen ışık demetleri dedektör üzerine art arda gelir ve alternatif türden sinyal oluşturur. Işık şiddetleri eşit ise dedektörde herhangi bir sinyal oluşmaz. Örnek bölmesinden gelen ışığın şiddeti absorpsiyon nedeniyle azaldığı zaman dedektöre gelen sinyal alternatif sinyal olarak algılanır. Spektrofotometre ile bir maddenin nicel analizinin yapılacağı dalga boyunu kararlaştırmak için, örneğin absorpsiyon spektrumunu bilmek gerekir. Bunun için, maddenin 1 M çözeltisinin çeşitli dalga boylarındaki absorbans değerleri ölçülür. Çözücünün ve çözeltide bulunan başka türlerin ışığı absorblamadığı, Lambert-Beer eşitliğine uyulduğu ve nicel analizin en duyarlı bir biçimde yapılabileceği dalga boyu değeri saptandıktan sonra analizi yapılacak maddeyi içeren ve derişimleri bilinen bir dizi standart çözelti ile bu dalga boyundaki absorbans (A) değerleri ölçülür. Molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) değerinin bilindiği durumlarda, Lambert-Beer eşitliğinin analizde doğrudan kullanılması da mümkündür [52].

$$\text{Absorbans}(A) = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (3.2)$$

4. YÖNTEM

4.1. Simetrik ve Asimetrik Çinko Ftalosiyanin Türevlerinin Sentezi

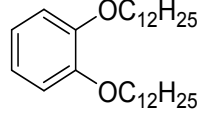


Şekil 4.1. Sentezlenen simetrik ve asimetrik ftalosiyaninlerin molekül yapıları.

Bu tez çalışmasında öncelikle simetrik Çinko(II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktakis(dodeksiloksi) ftalosiyanin (M-14 simetrik) ve asimetrik Çinko(II) 9, 10, 16, 17, 23, 24-hekzadodeksiloksi 2-[2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil)etininl]ftalosiyanin (M-14 asimetrik) molekülleri sentezlendi. Ftalosiyanine bağlanan grupların moleküllerin yüzey organizasyonuna etkisini araştırmak ve karşılaştırma yapmak için ayrıca simetrik Çinko(II) 2, 9, 16, 23-tetra(oktiltiyo)ftalosiyanin (M-20 simetrik) ve asimetrik Çinko(II) 9, 16, 23-trioktiltiyo-2-[2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil)etininl] ftalosiyanin (M-20 asimetrik) molekülleri sentezlendi.

4.1.1. Çinko(II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktakis(dodeksiloksi)ftalosiyanın (M-14 sym) ve Çinko(II) 9, 10, 16, 17, 23, 24-hekzadodeksiloksi 2-[2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil)etinin]ftalosiyanın (M-14 asym) Başlangıç Maddelerinin Sentezi

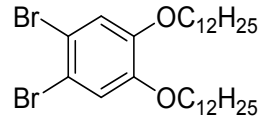
4.1.1.1. 1,2-bis(dodeksiloksi)benzene (**1**)



Pirokatekol (2 g, 0.018 mmol), kuru DMF (30 ml), 1-bromododekan (15 ml), K₂CO₃ (40 g, 0.29 mmol, 5 parça halinde eklenerek) ve KI (eser miktarda) argon atmosferi ve geri soğutucu altında 24 saat süre ile 140-150 °C sıcaklıkta reaksiyona sokuldu. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına kadar düşen madde su ile yıkanarak filtrelendi. CH₂Cl₂ / H₂O ile ekstrakte edilerek fazla su Na₂SO₄ ile giderildi, rotary evaporatörde çözgen uzaklaştırıldı. Beyaz renkli 1,2-bis(dodeksiloksi)benzen (**1**) elde edildi. (6.75 g, 0.015 mmol, % 84)

¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm)=3.63-3.60 (t, 4H, J=6.4Hz, Ar); 1.47-1.40 (p, 4H, J=7.2Hz); 0.91 (m, 46H).

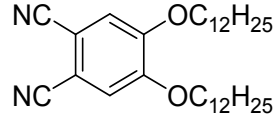
4.1.1.2. 1,2-dibromo-4,5-bis(dodeksiloksi)benzen (**2**)



1,2-bis(dodeksiloksi)benzen (10 g, 22 mmol) ve DCM (50 ml) 0 °C sıcaklıkta bir süre karışmaya bırakıldı. Daha sonra damlatma hunisi reaksiyon balonuna takılarak içerisine DCM (30-50 ml) ve Br₂ (eser miktarda) eklendi. Bu karışım 2 saat içerisinde azar azar reaksiyon karışımına ilave edildi. 2 saatin sonunda NaOH çözeltisi (20 g/200 ml) ve DCM ile ekstrakte edildi Hekzan/DCM (10:1) çözgen karışımı kullanılarak silika jel kolon kromatografisi ile saflandırıldı. 1,2-dibromo-4,5-bis (dodeksiloksi) benzen (**2**) % 71 verimle (9.4 g, 15.6 mmol) elde edildi.

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3, 400\text{MHz}): \delta(\text{ppm}) = 7.06(\text{s}, 2\text{H}, \text{Ar}); 3.95-3.92(\text{t}, 4\text{H}, J=8\text{Hz}); 1.26(\text{m}, 46\text{H}).$

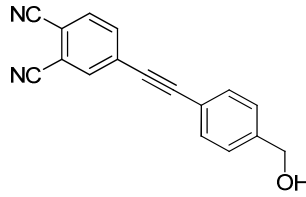
4.1.1.3. 4,5-bis(dodeksiloksi)benzen-1,2-dinitril (**3**)



1,2-dibromo-4,5-bis(dodeksiloksi)benzen (604 mg, 1 mmol), CuCN (356 mg, 4 mmol) ve kuru DMF (10 ml) geri soğutucu ve azot atmosferi altında 150-160 °C sıcaklıkta 4-5 saat süreyle karışmaya bırakıldı. Oda sıcaklığına inmesi beklendikten sonra %5 HCl / H₂O + FeCl₃ (405 mg, 2.5 mmol) solüsyonu reaksiyon karışımına ilave edilerek 1 saat bu şekilde karışmaya bırakıldı. Bu sürenin sonunda madde filtrelendi ve Hekzan/DCM (4:3) silika jel kolon kromatografisi ile saflandırıldı. 4,5-bis(dodeksiloksi)benzen-1,2-dinitril (**3**) elde edildi. (362 mg, 0,6 mmol, % 60)

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3, 400\text{MHz}): \delta(\text{ppm}) = 7.03(\text{s}, 2\text{H}, \text{Ar}); 4.00(\text{t}, 2\text{H}, J=8\text{Hz}); 3.96(\text{t}, 2\text{H}, J=8\text{Hz}); 1.86-1.77(\text{m}, 4\text{H}); 1.26(\text{m}, 42\text{H}). 4$

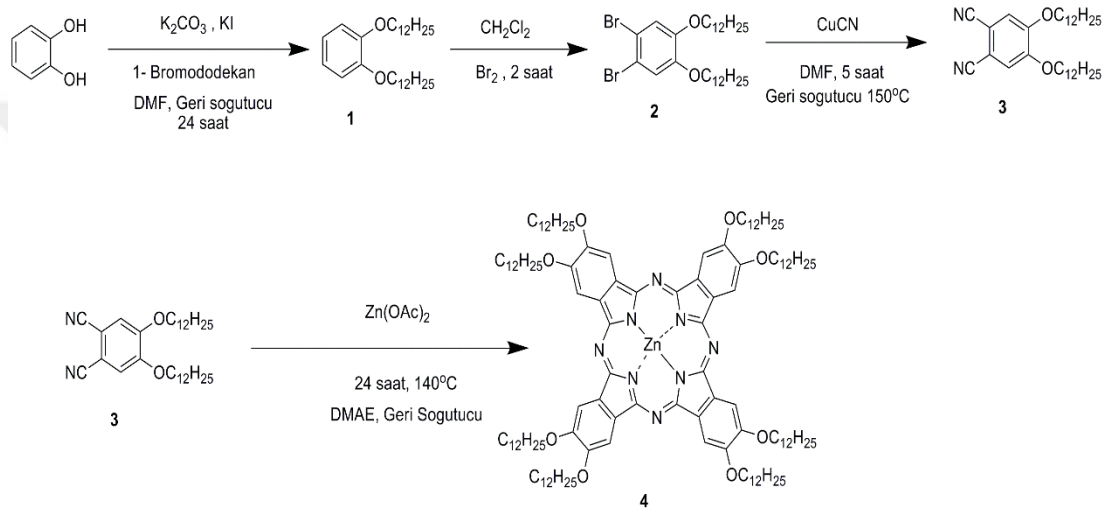
4.1.1.4 4-(2-(4-(hidroksimetil)fenil)etinil) fitalonitril (**5**)



4-etinilbenzil alkol (0.27 mg, 2.05 mmol) ve 4-iodofitalonitril (0.5 mg, 1.96 mmol) karışımı distile edilmiş TEA (10 ml) çözüldü. Sonra [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (0.02 mmol, 0.14 mg) ve CuI (0.02 mmol, 3.84 mg) ilave edildi. Reaksiyon argon altında 70 °C'de 24 saat karıştırıldı. Karışım evapore edildi ve ürün silika jel kolon kromatografisi (CH₂Cl₂/EtOAc, 9:1), ile saflandırıldı (**5**) maddesi beyaz katı olarak elde edildi. (230 mg, 0.9 mmol, Verim % 45)

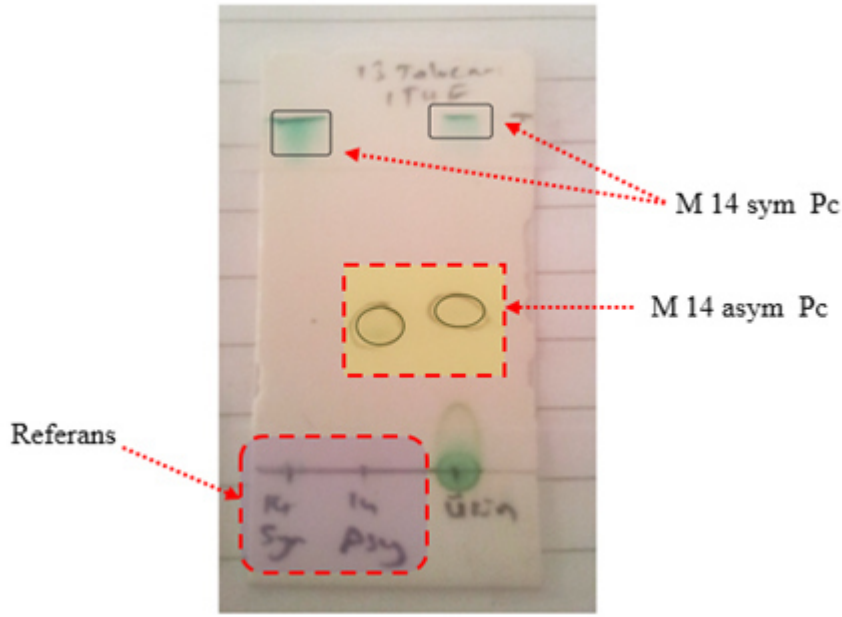
^1H NMR (δ_{H} , ppm, 400 MHz, CDCl_3) (**5**): 7.8 (d, $J=1,2$ Hz, 1H, Ar), 7.75 (dd, $J=8.2$, $J=1.2$ Hz, 1H; Ar), 7.7 (d, $J=8.2$ Hz, 1H; Ar), 7.5 (d, $J=8.2$, 2H; Ar), 7.4 (d, $J=8.2$, 2H; Ar), 4.8 (s, 2H), 1.83 (s, 1H).

4.1.2.Çinko(II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktakis(dodeksiloksi)ftalosiyanın (M-14 sym) ve Çinko(II) 9, 10, 16, 17, 23, 24-hekzadodeksiloksi 2-[2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil)etinil]ftalosiyanın (M-14 asym) sentezi



Şekil 4.2. Çinko(II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktakis(dodeksiloksi)ftalosiyanın (**4**) sentezi.

4,5-bis(dodeksiloksi)benzen-1,2-dinitril (**3**) (150 mg, 0.30 mmol) maddesi 4-(2-(4-(hidroksimetil)fenil)etinil)benzen-1,2-dinitril (**5**) (19.5 mg, 0.075 mmol) çift boyunlu balon içerisine konuldu. Azot altında 2-dimetilaminoetanol (DMAE) (5 ml) çözücü eklendi. En son olarak da $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (22 mg, 0.12 mmol) maddesi balona eklendi. Isıtıcı sıcaklığı 135°C dereceye ayarlanıp geri soğutucuda bir gün reaksiyon bekletildi. Asimetrik ve simetrik ftalosiyanınların oluşumu ince tabaka kromatografisinde Toluen/THF (13:1) takip edildi (**Şekil 4.3**). Çözgen vakumda uzaklaştırıldı, ham ürün silika jel kolon kromatografisinde (Toluen/THF, 13:1) saflandırıldı. % 32 verimle (210 mg, 0.11 mmol) M-14 asimetrik Pc, % 27 verimle (155 mg, 0.08 mmol) M-14 simetrik Pc elde edildi.



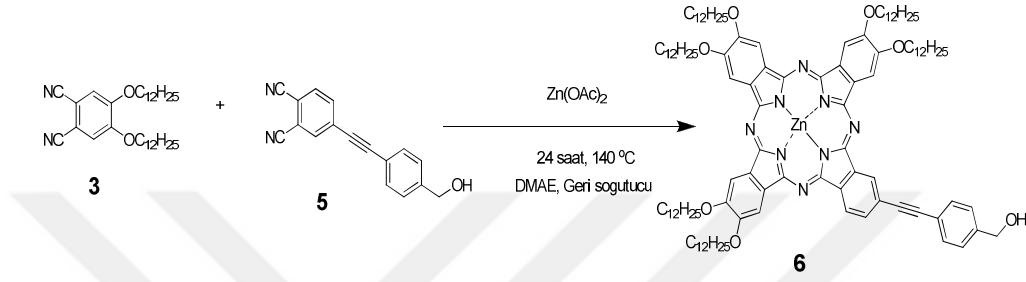
Şekil 4.3. M-14 simetrik/asimetrik ftalosiyanin moleküllerine ait TLC (Toluen/Hekzan, 13:1).

Çinko(II) 9, 10, 16, 17, 23, 24-hekzadodeksiloksi 2-[2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil)etinil]ftalosiyanin (M-14 asimetrik) (6)

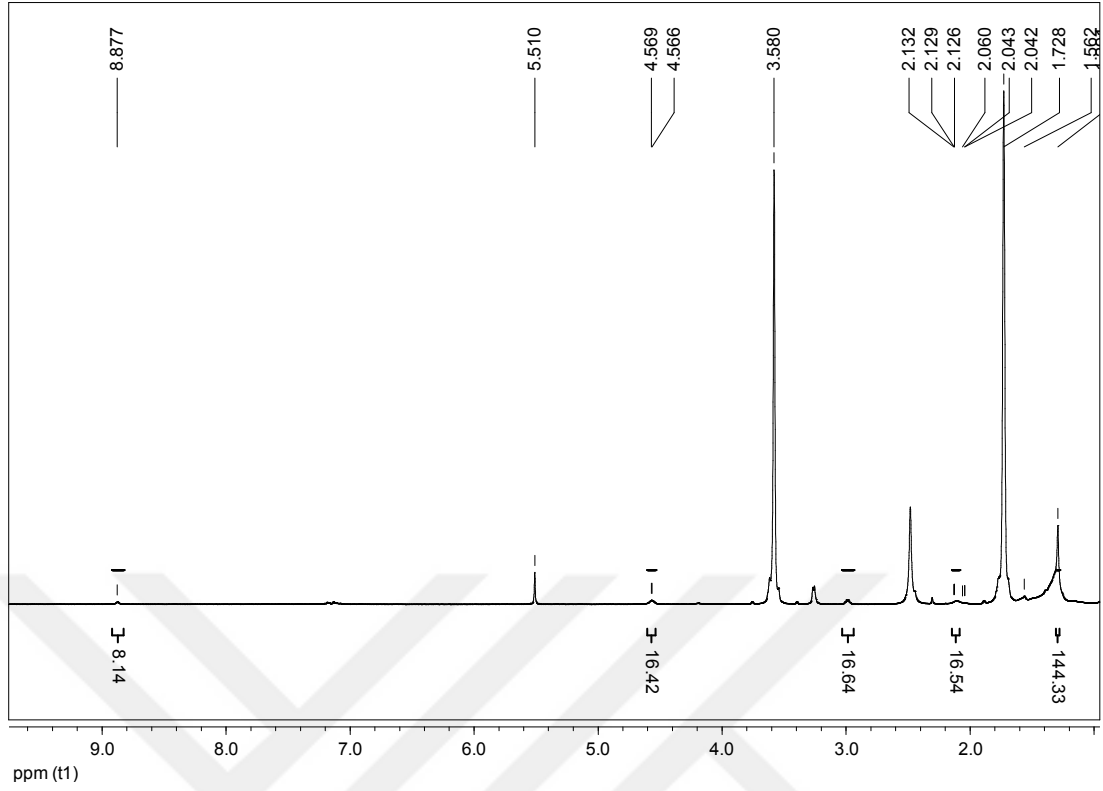
$^1\text{HNMR}$ (d_8 -THF, 400 MHz): δ (ppm)(6)= 9.7 (s, 2H; Ar-H), 9.3 (s, 1H; Ar-H), 9.06 (d, $J=8$, 1H, Ar-H), 8.6 (s, 1H; Ar-H), 8.5 (s, 1H; Ar-H), 8.5-8.4 (m, 2H; Ar-H), 8.1 (d, $J=8$, 1H, Ar-H), 7.82 (d, $J=8$, 2H, Ar-H), 7.54 (d, $J=8$, 2H, Ar-H), 4.73 (d, $J=4$, 2H, Ar-H), 4.6-4.4 (m, 12H; Alkyl-H), 2.2-2.1 (m, 12H; Alkyl-H), 1.9-1.7 (m, 12H; Alkyl-H), 1.3-1.2 (m, 96 H, Alkyl-H) 0.9-0.8 (m, 18H; Alkyl-H). IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2955, 2853, 1763, 1712, 1602, 1485, 1384, 1281, 1045, 881, 744. UV/Vis (THF): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 689 (4.96), 672 (4.91), 611 (4.3), 356 (4.76). MS (MALDI, dithranol): m/z : 1813.2 [M^+].

Çinko(II) 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktakis(dodeksiloksi)ftalosiyanin (M-14 simetrik) (4)

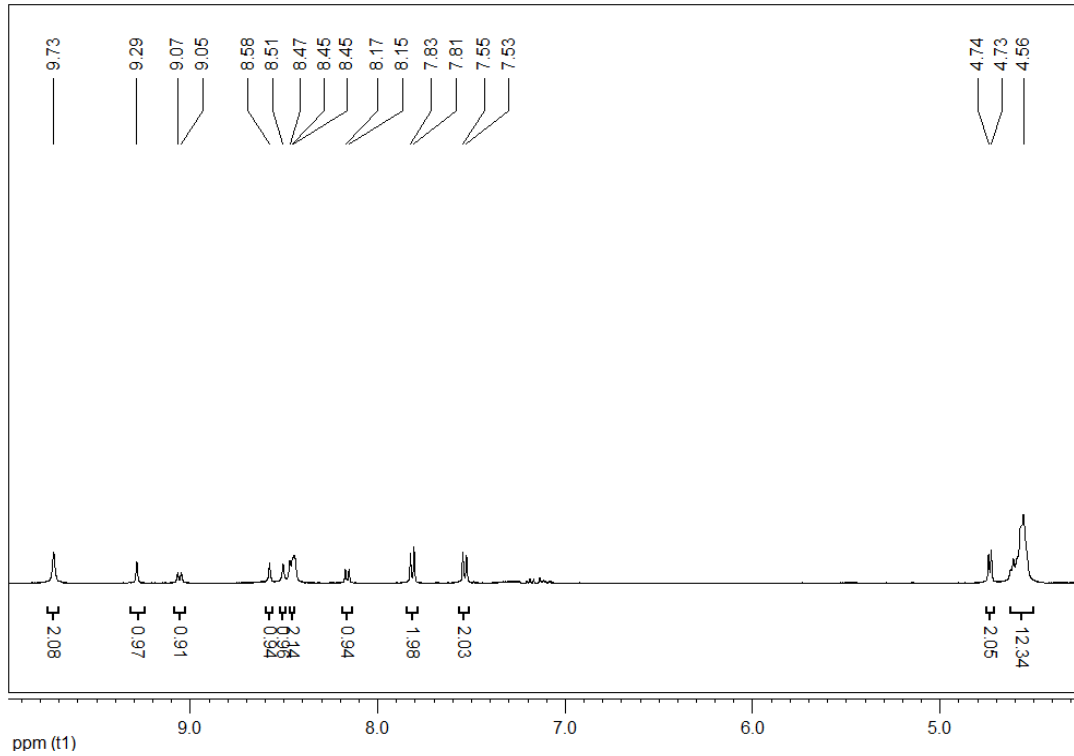
$^1\text{HNMR}$ ($d_8\text{-THF}$, 400 MHz): δ (ppm)(4) = 8.8 (s, 8H; Ar-H), 4.6-4.5 (m, 16H; Alkyl-H), 2.1-2.0 (m, 16H; Alkyl-H), 1.4-1.2 (m, 144H; Alkyl-H), 0.9-0.8 (m, 24H; Alkyl-H). IR (film): ν (cm^{-1}) = 2934, 2853, 2650, 1705, 1597, 1489, 1313, 1138, 908, 841. UV/Vis (THF): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 672 (5.05), 646(4.31), 607 (4.30), 355 (4.68). MS (MALDI, dithranol): m/z : 2052.4[M⁺].



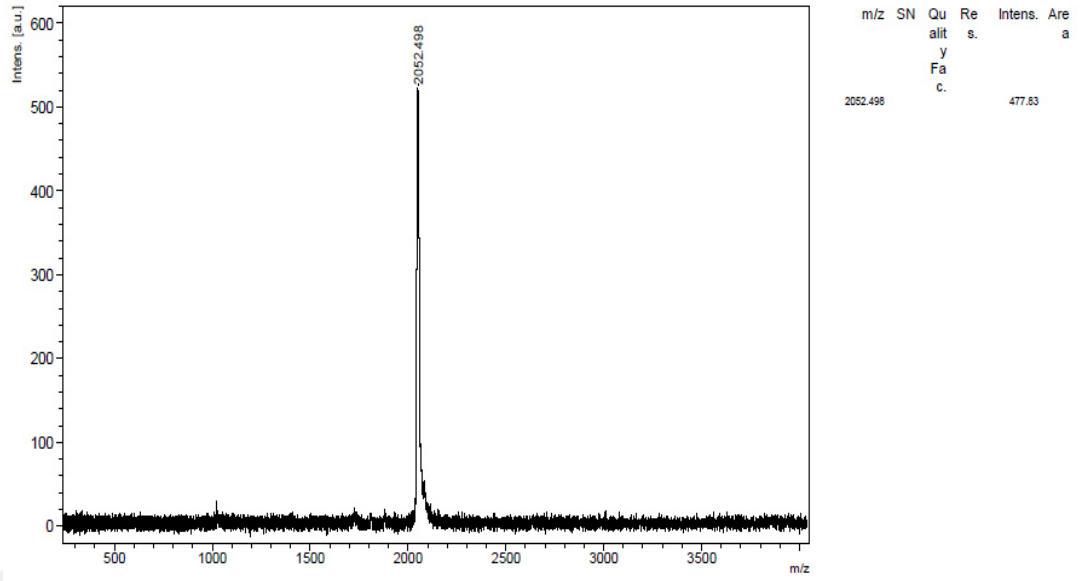
Şekil 4.4. Çinko(II) 9, 10, 16, 17, 23, 24-hekzadodeksiloksi 2-[2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil)etinin]ftalosiyanin (M-14 asimetrik) (6) sentez şeması.



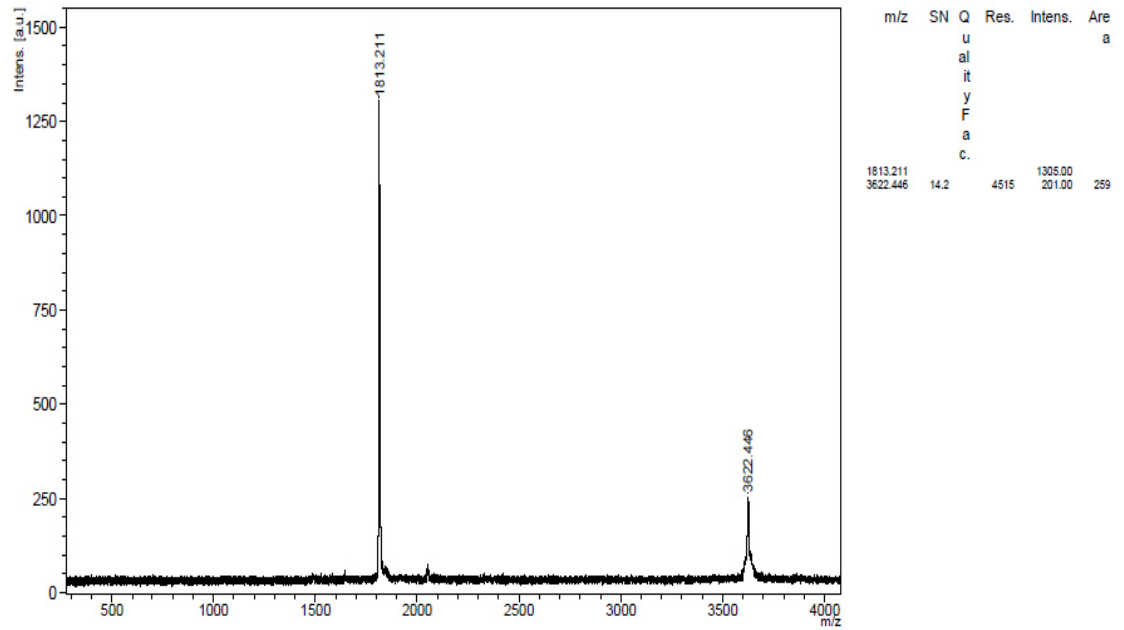
Şekil 4.5. M-14 simetrik ftalosiyanın molekülünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (d_8 -THF).



Şekil 4.6. M-14 asimetrik ftalosiyanın molekülünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (d_8 -THF).



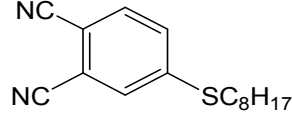
Şekil 4.7. M-14 simetrik ftalosiyenin molekülünün MALDI-TOF spektrumu.



Şekil 4.8. M-14 asimetrik ftalosiyenin molekülünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu.

4.1.3 Çinko(II) 2, 9, 16, 23-oktakis(oktiltiyo)ftalosiyenin (M-20 Simetrik)/ Çinko(II) 9, 16, 23-hekzaoktiltiyo-2-[2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil)etininl]ftalosiyenin (M-20 Asimetrik) ftalosiyenin Sentezinde Kullanılan Başlangıç Maddelerinin Sentezi

4.1.2.1 4-(oktiltiyo) benzen-1,2- dinitrile (7)



4-nitroftalonitril (3 g, 17.3 mmol) ve 1-oktantiyol (3.6 ml, 20.8 mmol), DMSO (10 ml) içerisinde 10 dakika boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımına K₂CO₃ (2.8 g, 20.8 mmol, 3 saat içerisinde parça parça) eklenerek oda sıcaklığında 24 saat karışmaya bırakıldı. CH₂Cl₂/ H₂O ile ekstrakte edilerek % 5 K₂CO₃ solüsyonu ile yıkandı. Fazla çözügen rotary evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen madde silika jel kolon kromatografisi ile (CH₂Cl₂/Hekzan, 2:1) saflandırılarak % 64 verimle beyaz-sarı renkli saf katı madde (3.02 g, 0.011 mmol) elde edildi.

4.1.4 Çinko(II) 2, 9, 16, 23-oktakis (oktiltiyo) ftalosiyenin (M-20 simetrik) ve Çinko(II) 9, 16, 23- hekzaoktiltiyo-2- [2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil) etininl] ftalosiyenin (M-20 asimetrik) Sentezi

4,5-bis (oktiltiyo) benzen-1,2-dinitril (300 mg, 1.1 mmol), 4- (2- (4-(hidroksimetil) fenil) etininl) benzen-1,2-dinitril (94.8 mg, 0.36 mmol) ve DMAE (5 ml) argon atmosferi ve geri soğutucuya altında 140 °C de 24 saat süre ile reaksiyona sokuldu. Fazla çözügen rotary evaporatörde uçuruldu. Elde edilen ürün silika jel kolon kromatografisi (Toluen/THF, 12:2) ile saflandırılarak % 41 verimle saf M-20 simetrik ftalosiyenin (152 mg, 0,13 mmol), % 26 verimle saf M-20 asimetrik ftalosiyenin (97 mg, 0.08 mmol) elde edildi.

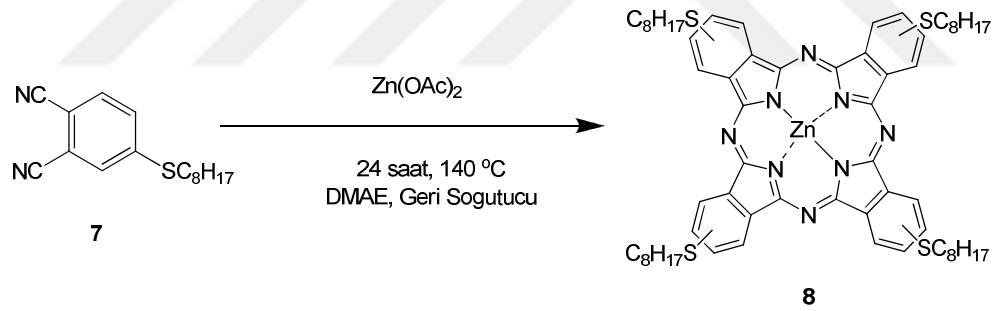
Çinko(II) 2, 9, 16, 23-oktakis(oktiltiyo)ftalosiyenin (M-20 simetrik) (8)

¹HNMR (d₈-THF, 400 MHz): δ (ppm) (8) = 9.0-8.7 (m, 8H; Ar-H), 8.0-7.9 (m, 4H; Ar-H), 2.1-2.0 (m, 8H; Alkyl-H), 1.8-1.7 (m, 16H; Alkyl-H), 1.5-1.4 (m, 32H; Alkyl-H),

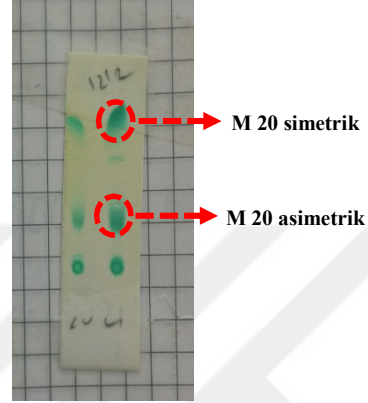
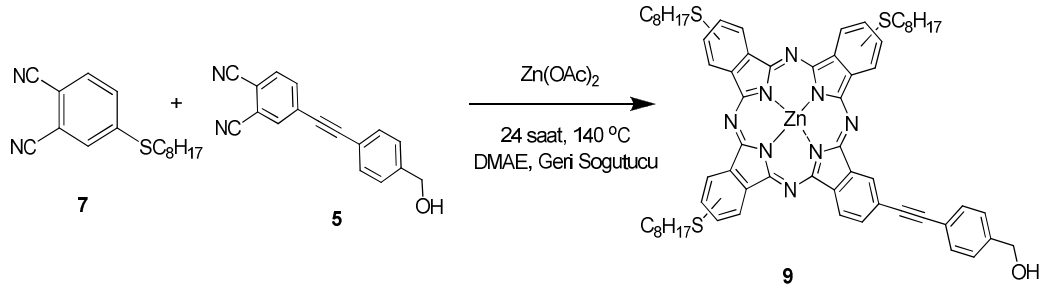
0.9-0.8 (m, 12H; Alkyl-H). IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2953, 2919, 2850, 1598, 1482, 1435, 1381, 1301, 1141, 1092, 908, 813, 738. UV/Vis (THF): λ_{max} (log ϵ) = 687 (5.2), 622 (4.47), 358 (4.76). MS (MALDI, dithranol): m/z: 1155.6 [M⁺].

Çinko(II) 9, 16, 23-hekzaoktiltiyo-2-[2'-(4'-(hidroksimetil)-fenil)etinin]ftalosiyanın (M-20 asimetrik) (9)

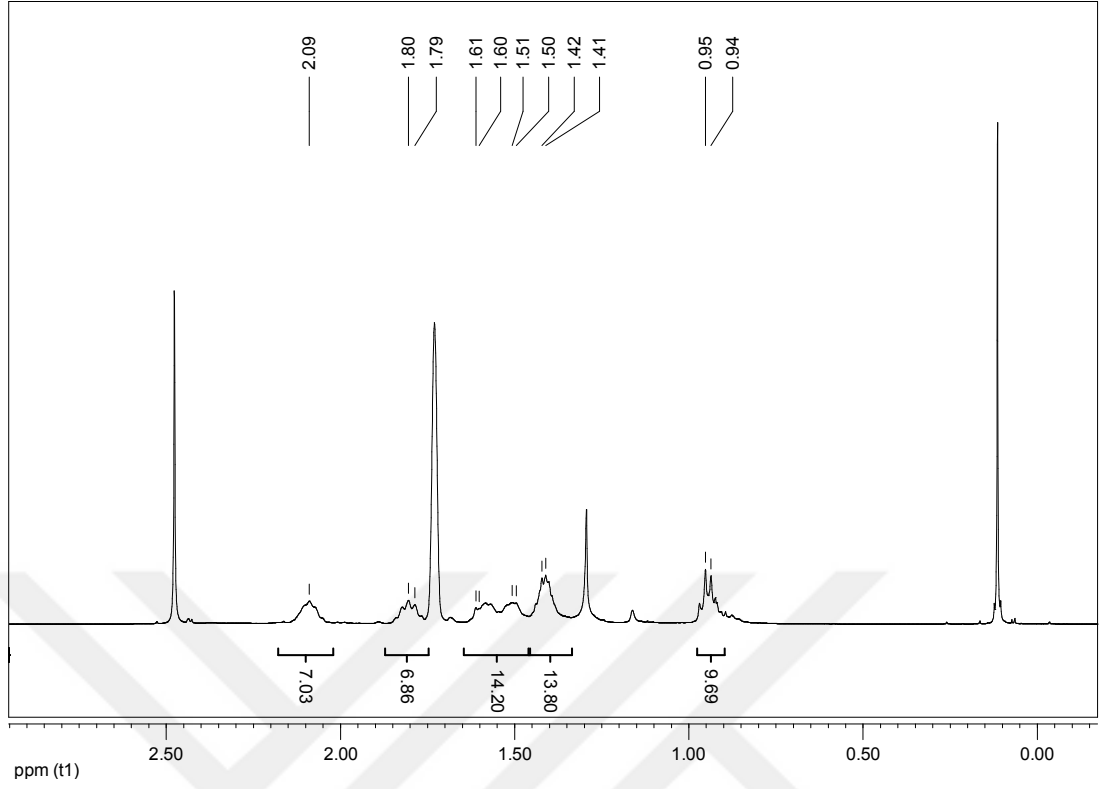
¹HNMR (d₈-THF, 400 MHz): δ (ppm)(9) = 9.1-8.6 (m, 8H; Ar-H), 8.2-8.1 (m, 1H; Ar-H), 8.0-7.8 (m, 4H, Ar-H), 7.57 (d, J=8, 2H, Ar-H), 4.75 (d, J=4, 2H, Ar-H), 2.1-1.9 (m, 6H; Alkyl-H), 1.8-1.7 (m, 6H; Alkyl-H), 1.6-1.3 (m, 30H; Alkyl-H), 0.9-0.8 (m, 9H; Alkyl-H). IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2952, 2918, 2849, 1598, 1484, 1384, 1145, 1080, 909, 815, 740. UV/Vis (THF): λ_{max} (log ϵ) = 689 (5.17), 621 (4.48), 359 (4.78). MS (MALDI, dithranol): m/z: 1141.2 [M+H⁺].



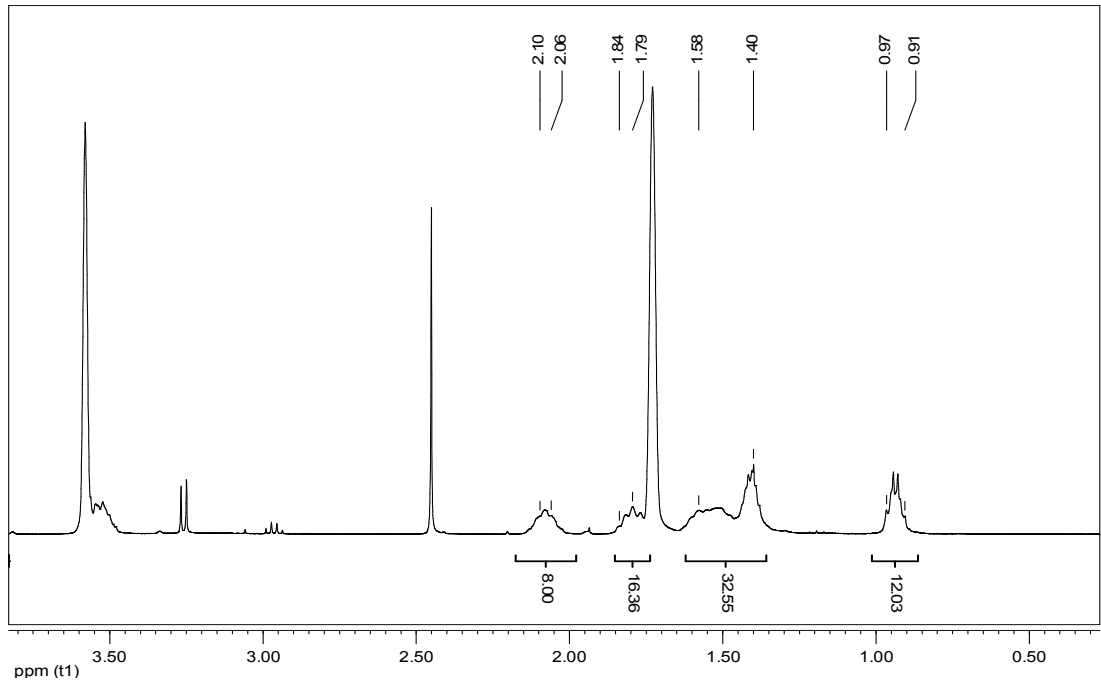
Şekil 4.9. M-20 simetrik ftalosiyanın molekülünün sentez şeması.



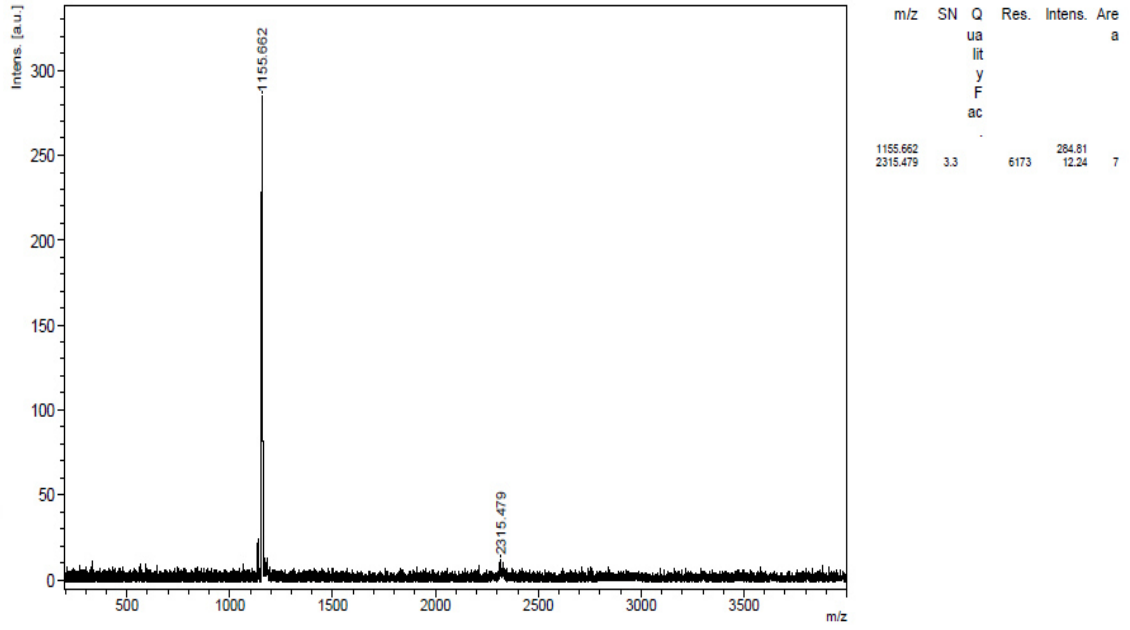
Şekil 4.10. M-20 asimetric ftalosiyanın sentez şeması, M-20 simetrik ve asimetric ftalosiyaninlere ait TLC (Toluen/THF, 12:2).



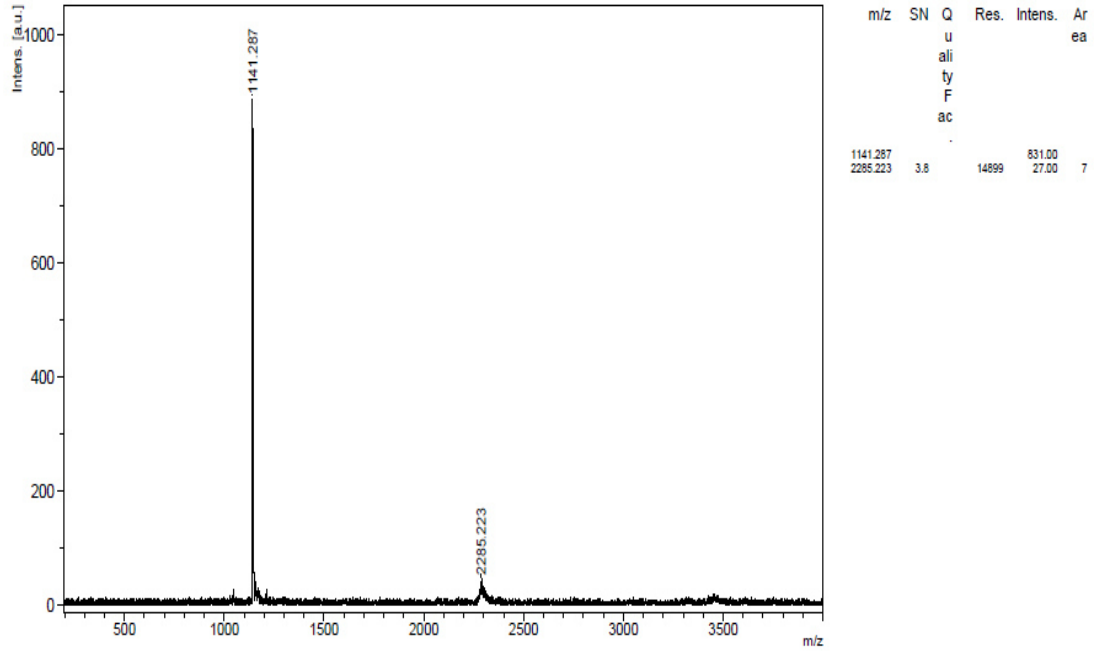
Şekil 4.11. M-20 simetrik ftalosiyenin molekülünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (d_8 -THF).



Şekil 4.12. M-20 asimetrik ftalosiyenin molekülünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (d_8 -THF).



Şekil 4.13. M-20 simetrik ftalosiyanın molekülünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu.

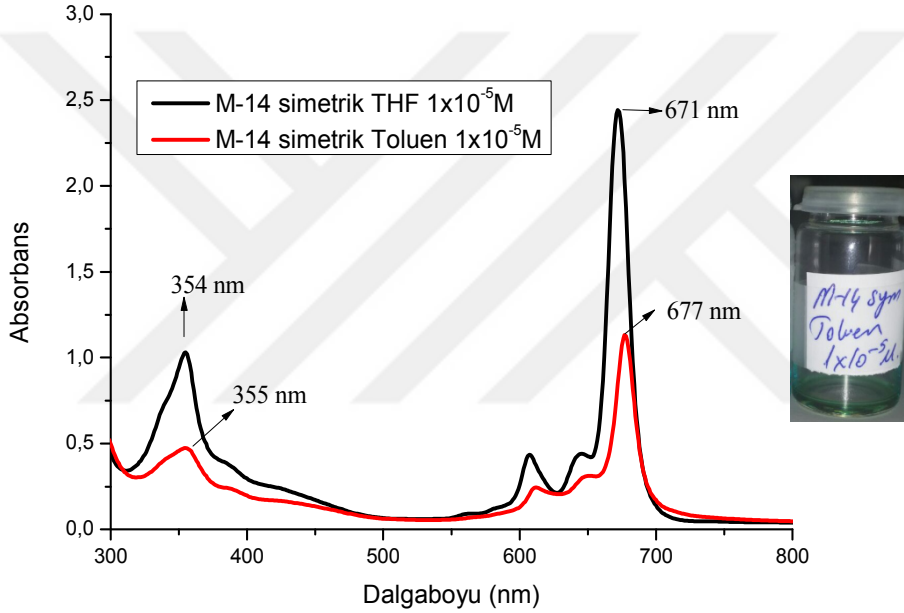


Şekil 4.14. M-20 asimetrik ftalosiyanın molekülünün MALDI-TOF kütle analiz spektrumu.

5 AFM ÇALIŞMALARI

Sentezlenen M-14 ve M-20 simetrik/asimetrik moleküllerinin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla, tüm moleküllerin Toluen ve THF içerisindeki çözeltileri hazırlandı. UV-Vis absorpsiyon ölçümleri (1×10^{-5} M konsantrasyonda) yapıldı (Şekil 5.1) ve HOPG yüzeyde temassız modda AFM görüntüleri alındı.

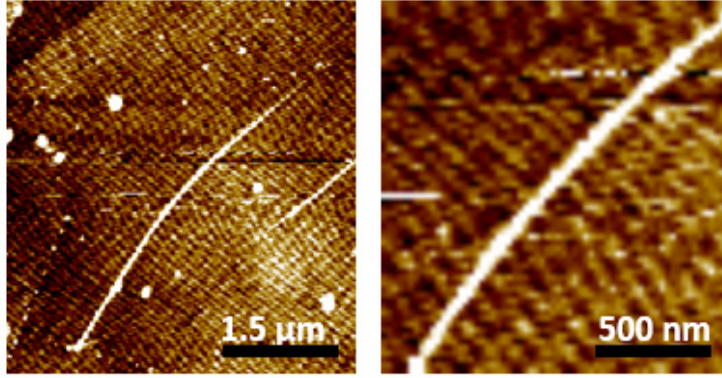
5.1 M-14 Simetrik Ftalosiyanın UV ve AFM Çalışmaları



Şekil 5.1. M-14 simetrik molekülünün UV-Vis absorpsiyon spektrumu.

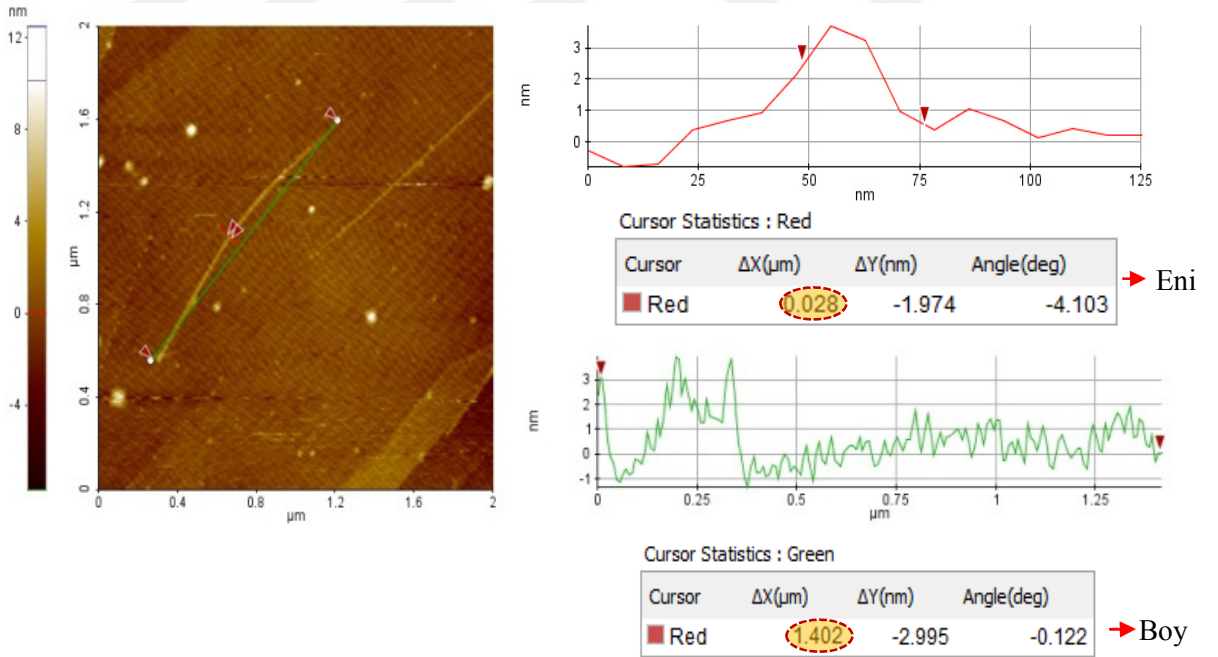
M-14 simetrik ftalosiyanın molekülünün Toluen içerisinde 677 nm’de, THF de ise 671 nm’de absorpsiyon yaptığı UV-Vis spektrumundan görülmektedir.(Şekil 5.1)

M-14 simetrik Pc molekülü 1×10^{-5} M konsantrasyonda toluen içerisinde (20 μ l) hazırlandı. Solüsyon HOPG iletken yüzey üzerine döndürerek-kaplama tekniği ile kaplandı ve temassız modda AFM görüntüleri alındı (Şekil 5.2).



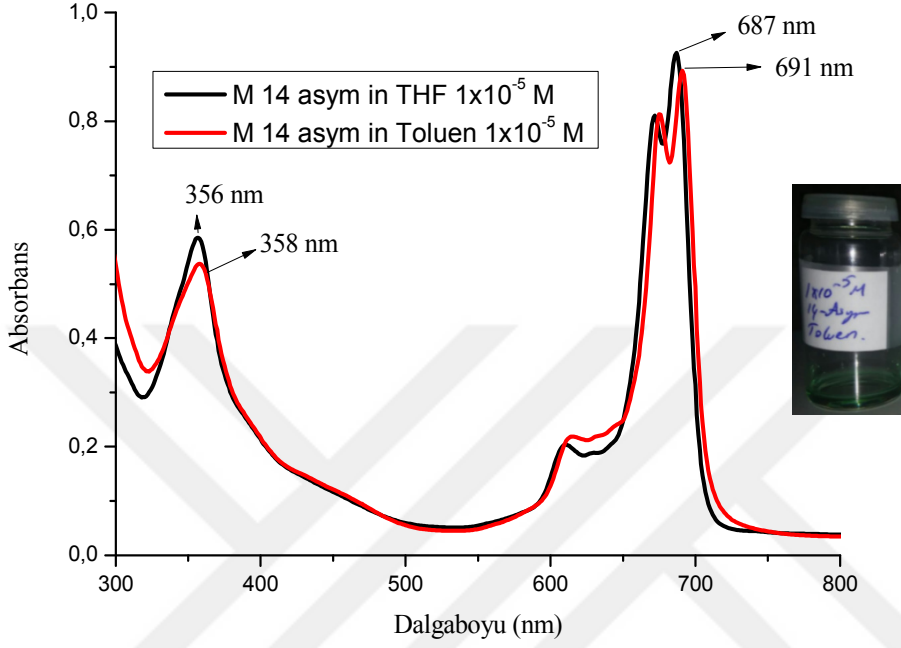
Şekil 5.2. M-14 simetrik ftalosiyanınin molekülünün HOPG yüzey üzerinde alınan AFM görüntüsü.

Yüzey üzerine homojen dağılmış olan M-14 simetrik ftalosiyanınin molekülü, 1.5 µm ve 500 nm'lik skalada taranan bölgelerde moleküler tel yapıları oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.2).



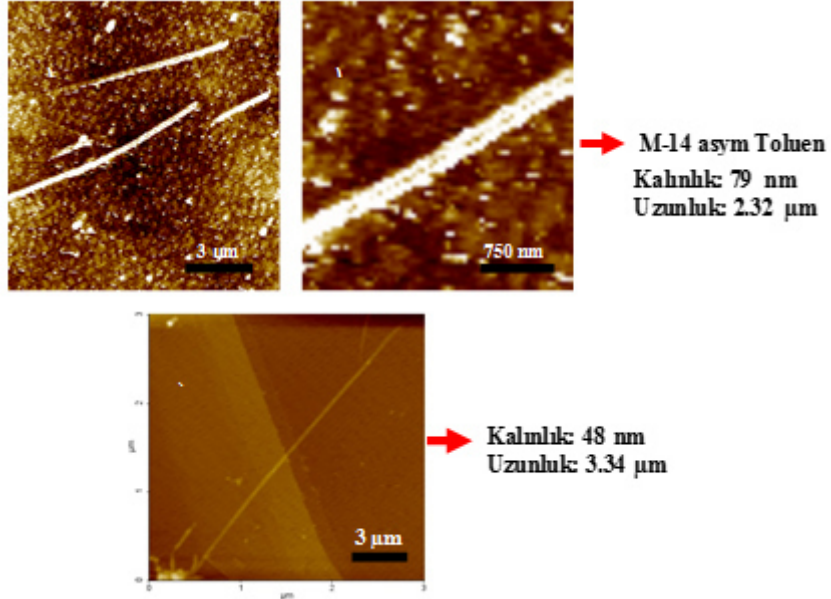
Şekil 5.3. M-14 Simetrik ftalosiyanınin molekülünün Temassız-AFM modda HOPG üzerinde alınmış topografik görüntüsü.

5.2 M-14 Asimetrik Ftalosiyanın Molekülünün UV ve AFM Çalışmaları



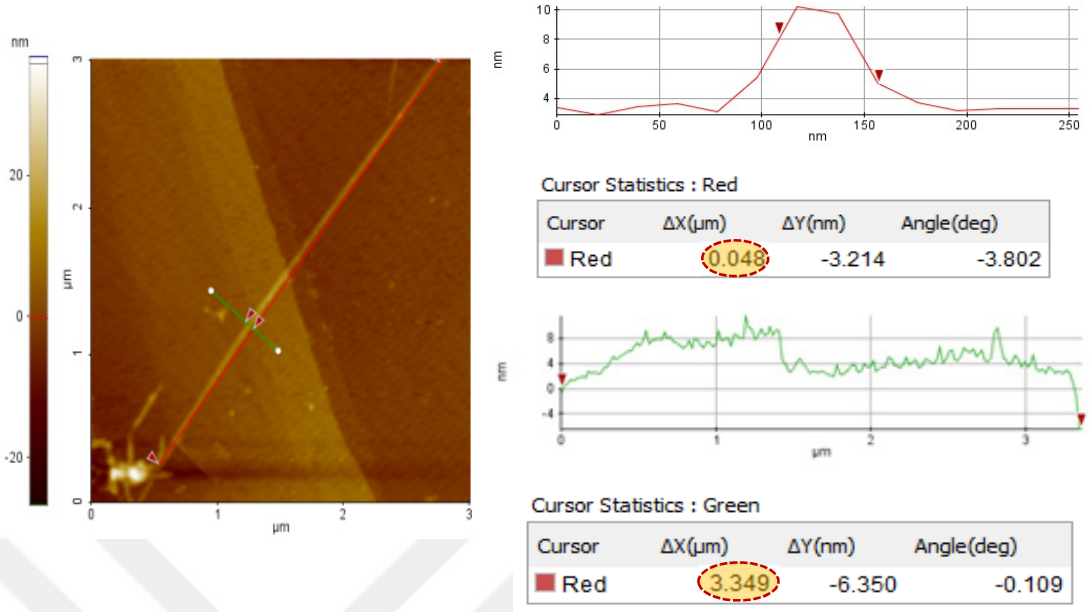
Şekil 5.4. M-14 asimetrik ftalosiyanın molekülünün UV-Vis spektrumu.

M-14 asimetrik ftalosiyanın molekülü THF içerisinde 687 nm’de, toluen içerisinde ise 691 nm’de absorpsiyon göstermiştir. Toluene içerisinde alınan absorpsiyon spektrumunda 4 nm’lik infrared bölgeye doğru bir kayma görülmüştür. AFM çalışmalarında bu molekülün HOPG yüzeye homojen olarak dağıldığı görüldü ve yüzey üzerinde moleküler tel yapılarına rastlanıldı (Şekil 5.5).



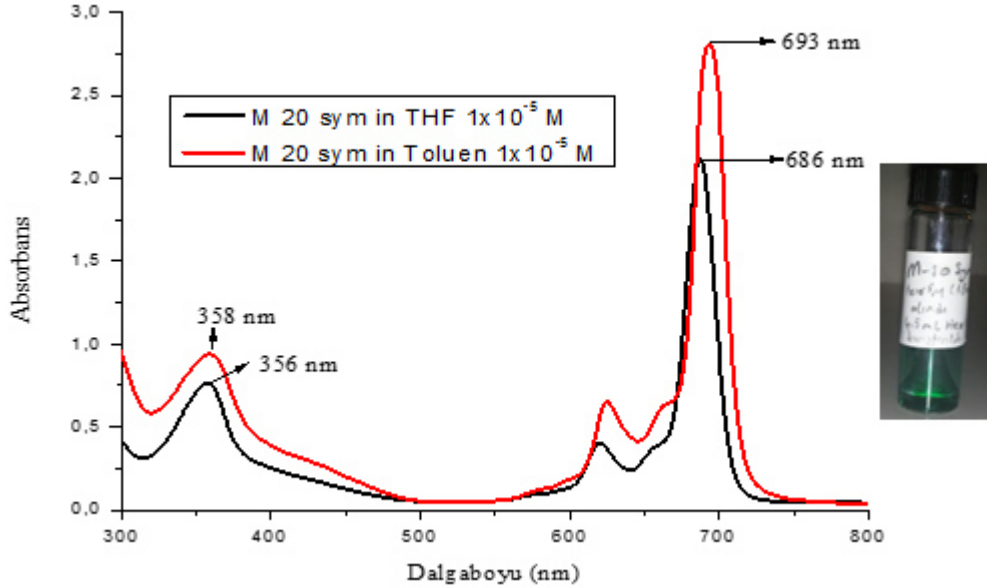
Şekil 5.5. M-14 asimetrik ftalosiyanin molekülünün Temassız -AFM modda HOPG üzerinde alınmış olan görüntüsü.

Hidroksil grubu bağlı olan M-14 asimetrik Pc molekülü AFM görüntülerinde M-14 simetrik molekülünde olduğu gibi HOPG iletken yüzeye homojen dağılım olmuş ve yine moleküler tel yapılarına rastlanmıştır. Yaklaşık olarak 48 nm kalınlığında 3.34 µm uzunluğunda olan moleküler tel yapılarının oluşma nedeni simetrik Pc'de olduğu gibi moleküller arası π - π etkileşiminden kaynaklı olabilir. **Şekil 5.6'** da bu tel yapıları daha detaylı incelenmiştir. STM çalışmalarında bu yüzey morfolojisi daha detaylı anlatılacaktır.



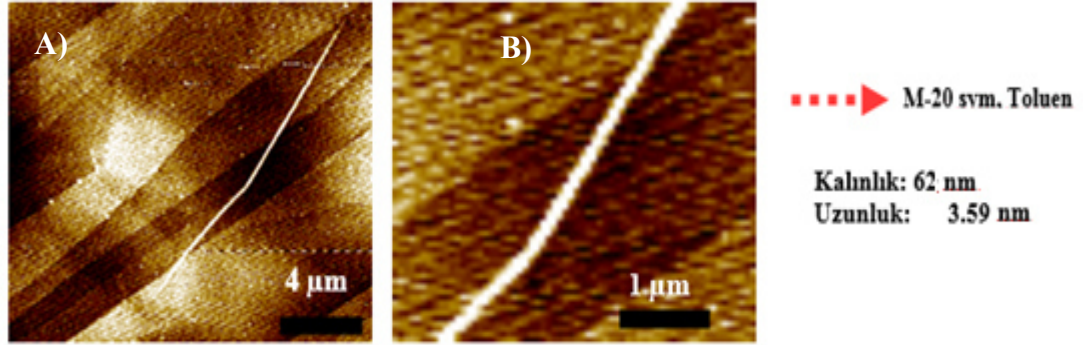
Şekil 5.6. M-14 Asimetrik ftalosiyanın molekülünün Temassız -AFM modda HOPG üzerinde alınmış topografik görüntüsü.

5.3 M-20 Simetrik Ftalosiyanın Molekülünün UV ve AFM Çalışmaları



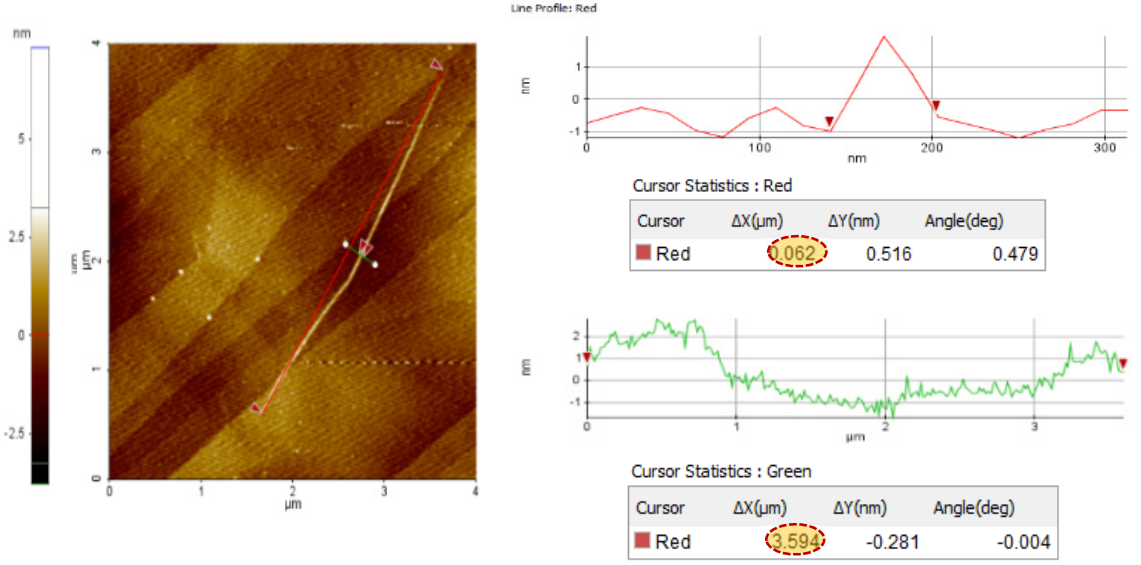
Şekil 5.7. M-20 simetrik molekülünün UV-Vis absorpsiyon spektrumu.

M-20 simetrik ftalosiyanın molekülü THF içerisinde 686 nm’de, toluen içerisinde ise 693 nm’de absorpsiyon göstermiştir. Diğer iki molekülde de olduğu gibi bu molekülün UV-Vis absorpsiyon spektrumunda çok az bir infrared bölgeye kayma görülmüştür. Solüsyon HOPG yüzeye homojen bir şekilde dağılmıştır. İletken yüzeyde 4 μm ve 1 μm ’lik alanlar taranarak elde edilen AFM topografik görüntülerde moleküler tel yapılarına rastlanmıştır (**Şekil 5.8**).



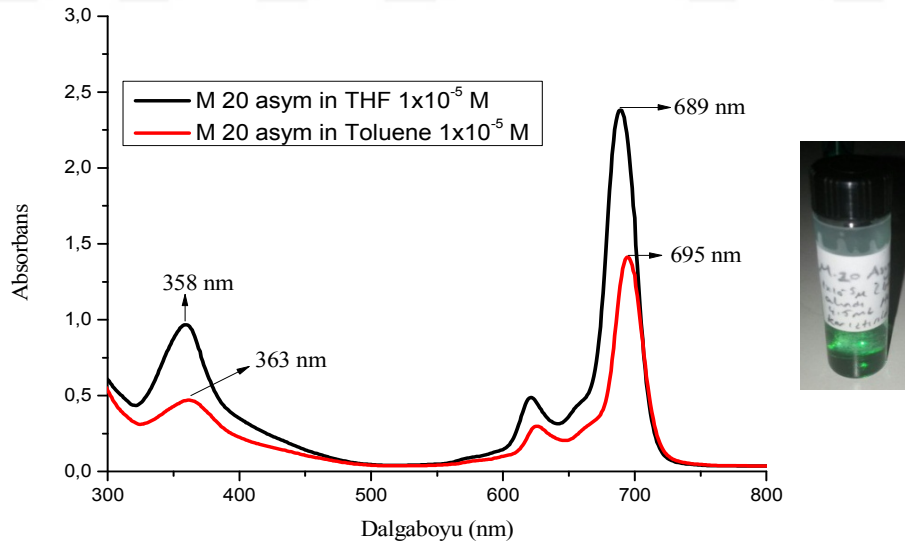
Şekil 5.8. M-20 simetrik ftalosiyanın molekülünün Temassız-AFM modda HOPG üzerinde alınmış olan görüntüsü.

XEI programı kullanılarak yapılan detaylı inceleme sonucu moleküler tel boyunun 3.59 μm , kalınlığının ise yaklaşık 63 nm civarında olduğu görülmüştür. (**Şekil 5.9**) Ayrıca molekülün HOPG yüzey üzerine dağıldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.9. M-20 simetrik ftalosiyenin molekülünün Temassız-AFM modda HOPG üzerinde alınmış olan görüntüsü.

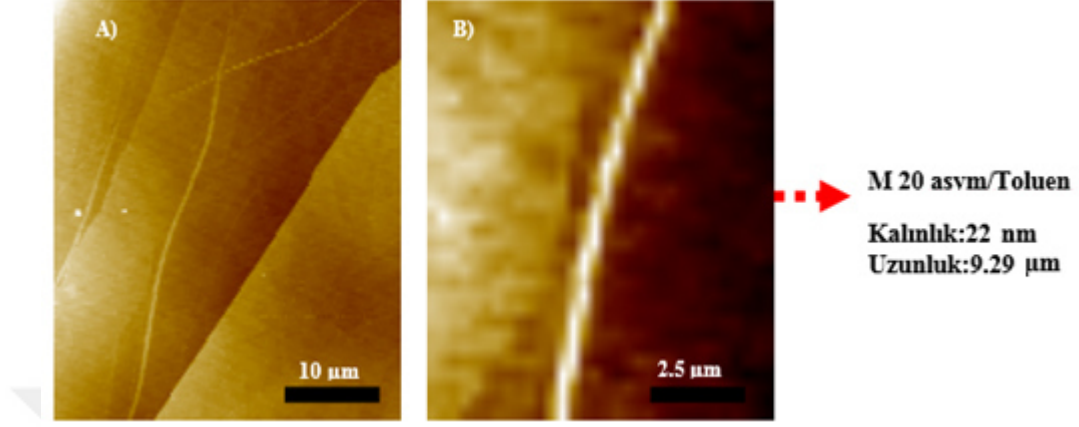
5.4 M-20 Asimetrik Ftalosiyenin Molekülünün UV ve AFM Çalışmaları



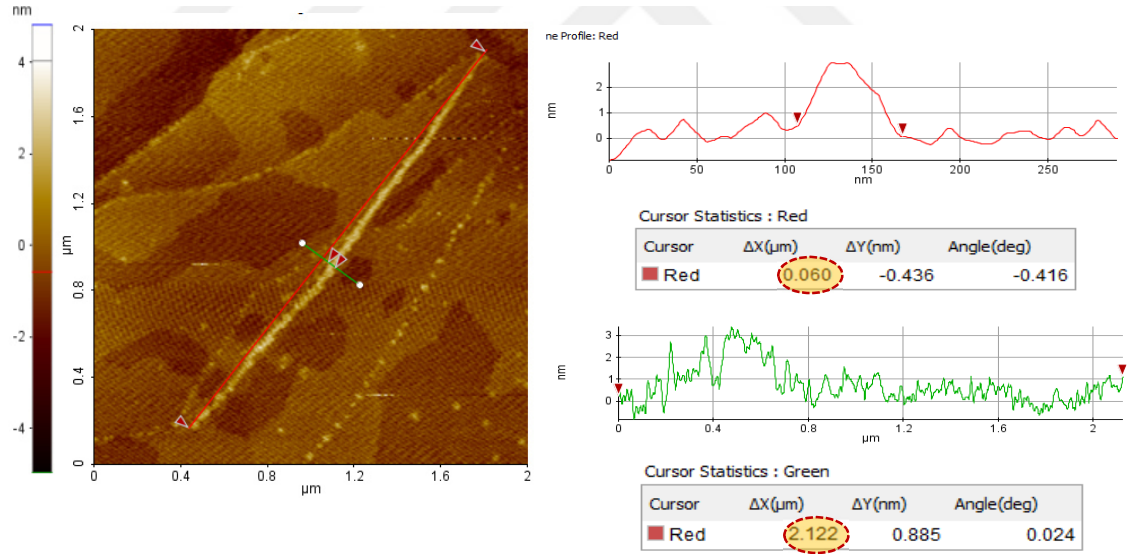
Şekil 5.10. M-20 Asimetrik molekülünün Uv-Vis spektrumu.

M-20 asimetrik ftalosiyenin molekülü Toluene içerisinde 689 nm'de, THF içerisinde 695 nm'de absorpsiyon göstermiştir. AFM cihazıyla 2.5 μm 'lik skalasında

yapılan taramada HOPG yüzey üzerinde 22 nm kalınlığında moleküler tel yapısına rastlanmıştır (Şekil 5.11).



Şekil 5.11. M-20 asimetrik ftalosiyanın molekülünün Temassız -AFM modda HOPG üzerinde alınmış olan görüntüsü.



Şekil 5.12. M-20 asimetrik ftalosiyanın molekülünün Temassız-AFM modunda HOPG yüzey üzerinde alınmış topografik görüntüsü.

AFM görüntüsü daha detaylı olarak analiz edildiğinde Şekil 5.12'deki moleküler tel yapısının 50 nm kalınlığında 2.12 µm uzunluğunda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca diğer moleküllerde olduğu gibi bu molekülünde HOPG yüzeye

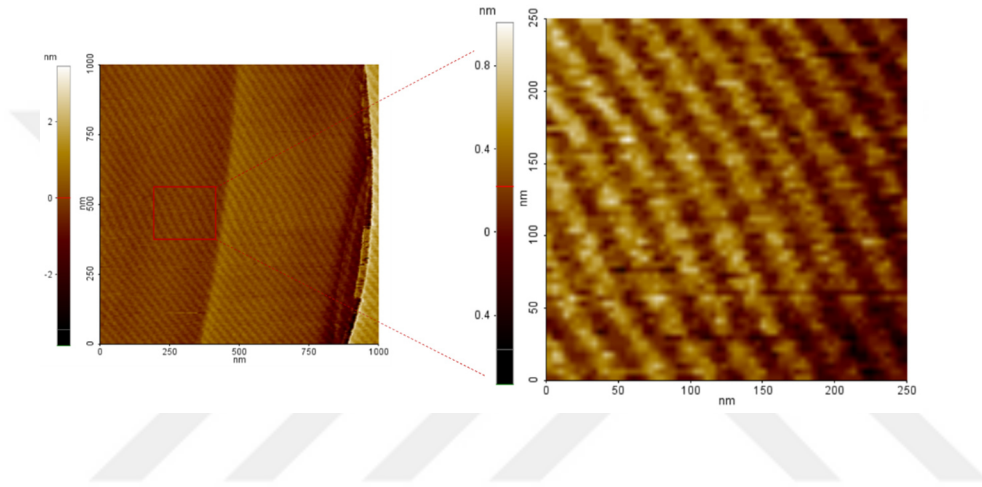
homojen olarak dağıldığı gözlemlenmiştir. STM çalışmalarında yüzeyde nasıl organize olduğu daha detaylı anlatılmıştır.



6 STM ÇALIŞMALARI

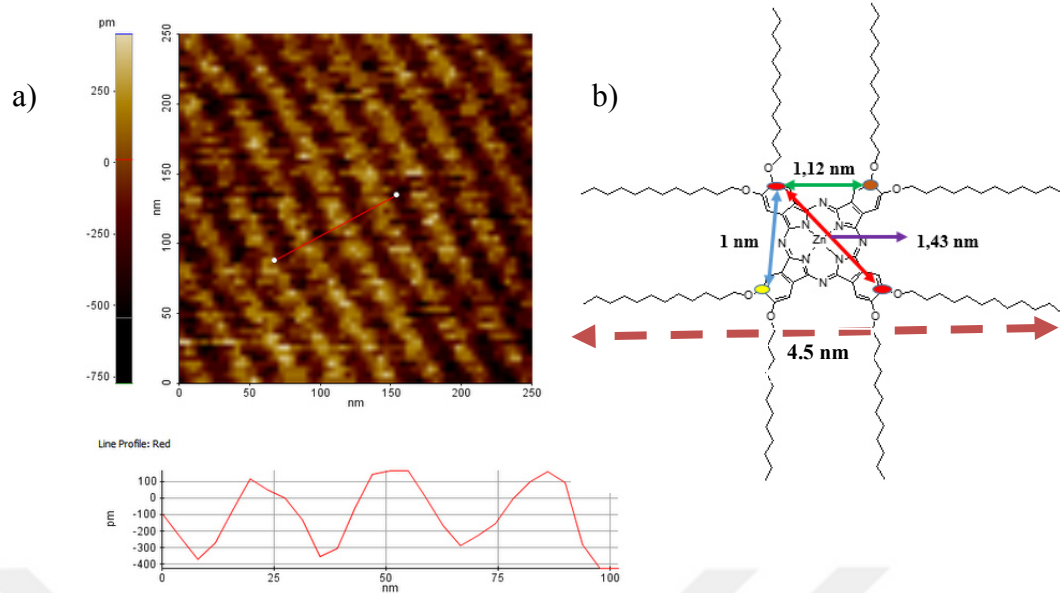
Bu bölümde sentezlenen dört farklı çinko ftalosiyanın molekülünün iletken HOPG yüzey üzerinde nasıl organize olduğu, çözünürlüğü yüksek ve daha hassas ölçüm alabilen Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) cihazı ile incelenmiştir.

6.1 M-14 simetrik Çinko Ftalosiyanın STM Çalışması



Şekil 6.1. M-14 simetrik ftalosiyanın HOPG yüzeyde alınan STM görüntüsü.

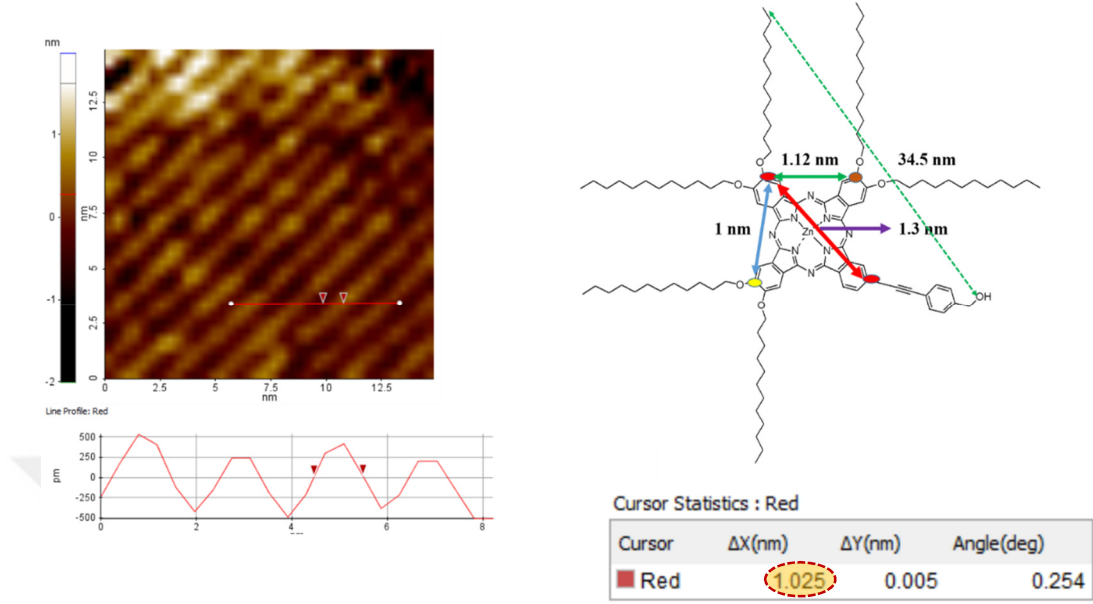
M-14 simetrik çinko ftalosiyanın molekülünün STM cihazındaki topografik görüntüsü **Şekil 6.1**'de gösterildiği gibi HOPG yüzeyde 1 μm 'lik alanda taramasıyla analiz edilmiştir. Bu alanda görülen birbirine paralel olan düzen, M-14 simetrik Pc'nin iletken yüzeye kaplandığını göstermiştir. Daha detaylı inceleme yapmak için molekülün tarama alanı 250 nm'lik alana kadar inilmiştir. Bu molekülün HOPG yüzey üzerinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür.



Şekil 6.2. a) M-14 simetrik Pc'nin 250 nm'lik alandaki STM görüntüsü, b) M-14 simetrik molekülün atomlar arasındaki mesafeyi gösteren şema.

Şekil 6.2b'de molekülün merkezindeki atomlar arasındaki mesafelerin 1-1.4 nm arasında değiştiğini, alifatik zincirlerin uzunluğunun da yaklaşık olarak 4.5 nm civarında olduğu görülmektedir.

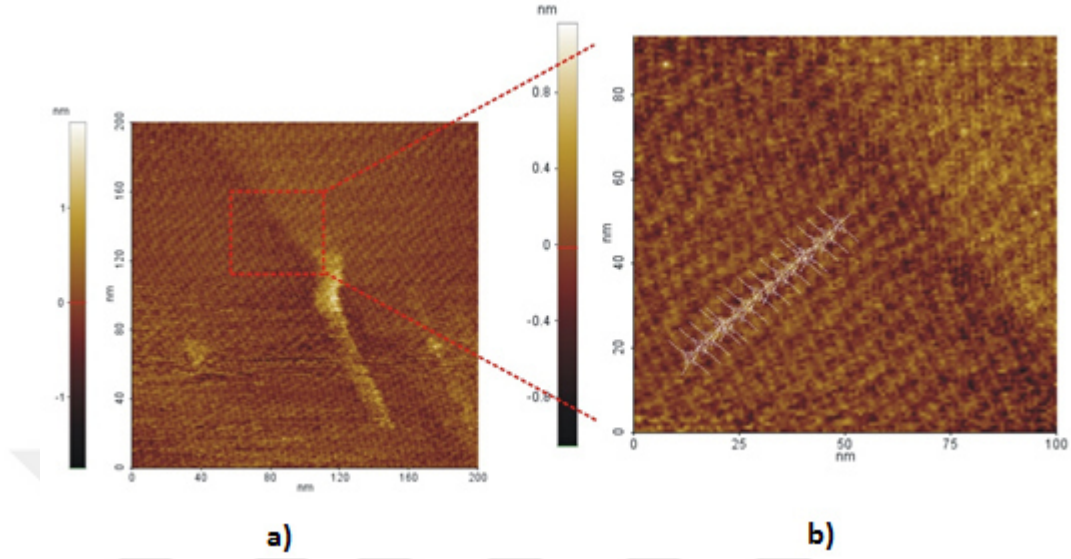
6.2 M-14 asimetrik Çinko Ftalosiyanın STM Çalışması



Şekil 6.3. M-14 asimetrik ftalosiyanın STM görüntüsü ve atomlar arası mesafe şeması.

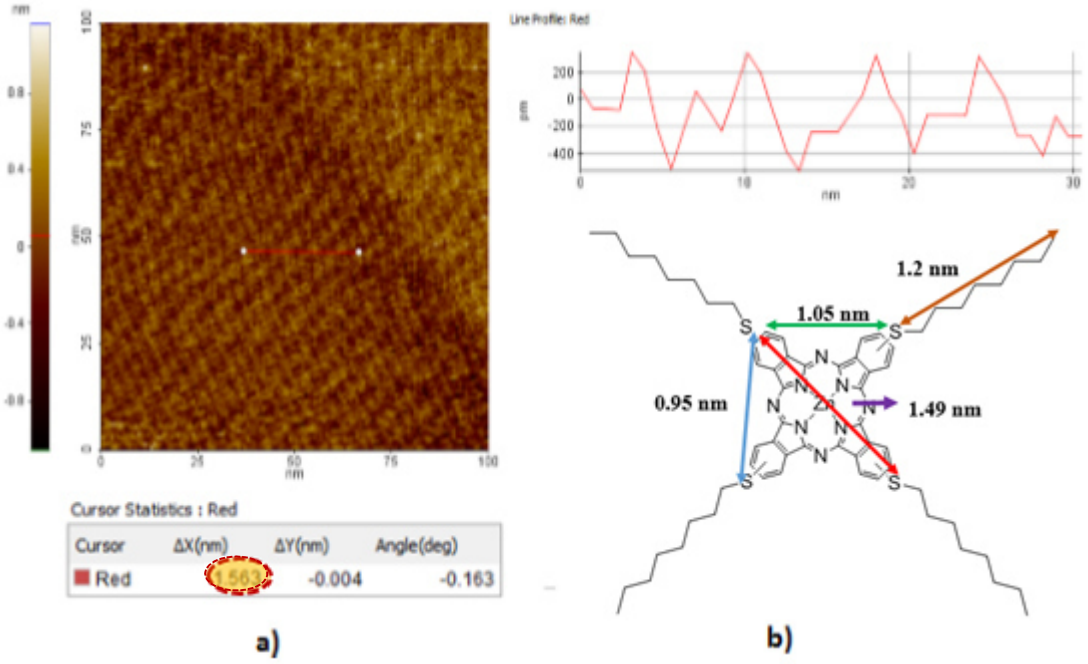
M-14 asimetrik çinko ftalosiyanın molekülünün yüzeyde organizasyonu merkezde bağlı Zn elementi ile süstitüe OH grubu ile etkileşir. Şekil 6.3’de molekülün yüzeyde oluşma şeması gösterilmiştir.

6.3 M-20 simetrik Çinko Ftalosiyanın STM Çalışması



Şekil 6.4. a) M-20 simetrik ftalosiyanın molekülünün 200 nm’lik alanda alınmış STM görüntüsü, b) a’da verilen topografik görüntünün büyütülmüş hali.

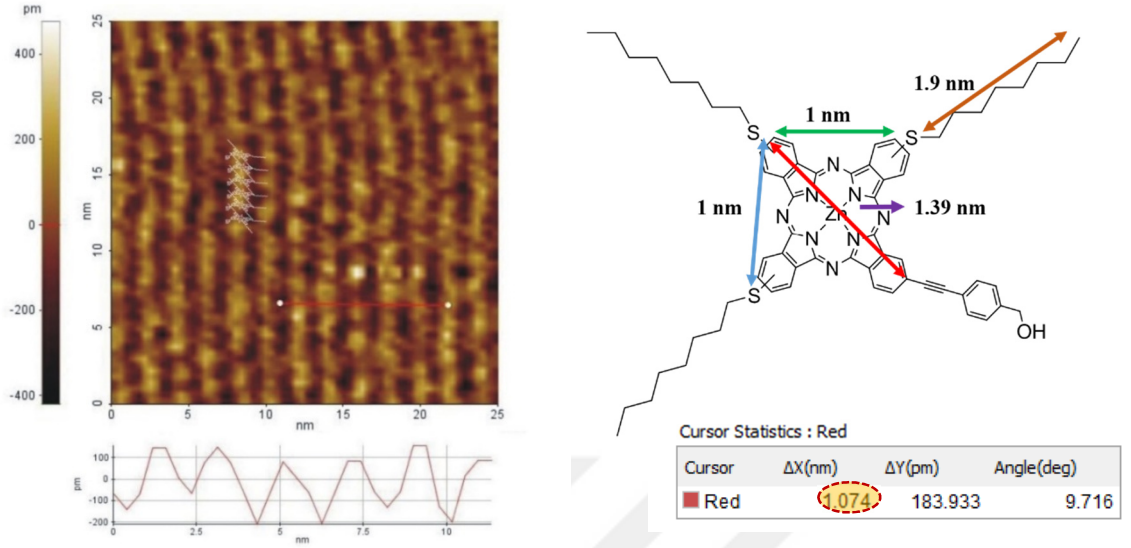
M-20 simetrik ftalosiyanın molekülünün, iletken HOPG yüzeyde taraması yapıldı. Molekülün diğer yapılarda olduğu gibi yüzeyi kapladığı görülmüştür. Daha detaylı inceleme yapmak için tarama alanı 100 nm’ye kadar düşürüldü. **Şekil 6.4**’deki STM görüntüsüne bakıldığında birbirine paralel düzende bir organizasyon oluşumu belirlenmiştir.



Şekil 6.5. a) M-20 simetrik ftalosiyanın molekülün topografik görüntüsü b) Molekülün teorik olarak hesaplanmış atomlar arası mesafesi.

Yapılan hesaplamalarda M-20 simetrik molekülüne bağlı alifatik zincirlerin uzunluğu yaklaşık olarak 1.2 nm, molekülün izoindol birimler arası atom mesafelerinin 1-1.5 nm arasında değiştiği analiz edilmiştir. 100 nm'lik alanda yapılan tarama ile elde edilen topografik görüntüde, birbirine paralel düzende yapılar gözlemlenmiştir. Bu düzen arası mesafeler 1.56 nm civarında olduğu belirlenmiştir.

6.4 M-20 asimetrik Çinko Ftalosiyanın STM Çalışması



Şekil 6.6. M-20 Asimetrik Çinko ftalosiyanın molekülünün STM görüntüsü ve moleküller arası mesafe şeması.

25 nm'lik alan taramasında molekülün diğer moleküllerde olduğu gibi yüzeyi kapladığı ve birbirine paralel düzenlemelerin olduğu **Şekil 6.6**'da görülmüştür. Alifatik zincirlerin uzunluğu yaklaşık 1.9 nm civarında, izoindol birimler arası mesafede 1-1.4 nm arasında olduğu teorik hesaplamalar yapılarak (Chemsketch programı) belirlenmiştir.

7 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında farklı süstitüe gruplar içeren çinko ftalosiyanın molekülünün simetrik ve asimetrik dört farklı ftalosiyanın türevi moleküller hedeflenmiştir. Belirli konsantrasyonda hazırlanan moleküller çözelti içerisinde *J-tipi agregasyon* oluşturulması amaçlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler döndürerek-kaplama tekniği ile HOPG yüzeye homojen bir şekilde dağılması sağlanmıştır. Ftalosiyanın moleküllerinin HOPG yüzey üzerinde organizasyonunun anlaşılması için AFM ve STM cihazından faydalanılmıştır. Literatürde *J-tipi agregasyon* gösteren ftalosiyanın moleküllerinin UV-Vis absorpsiyon spektrofotometresinde Q bandı bölgesinde absorpsiyon piki verdiği belirtilmiştir. Bu bölgede monomer pikinin zamanla azaldığı, *J-tipi agregasyon* pikinin infrared bölgeye yakın alanda absorpsiyonun arttığı görülmüştür. Ancak sentezlenen bütün moleküllerin toluen içerisinde hazırlanan çözeltilerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumlarında Q bandı bölgesinde herhangi bir agregasyon pikinin oluşmadığı gözlemlenmiştir. Ancak ftalosiyanın moleküllerinin HOPG yüzeyde AFM ölçümleri alındığında yüzeyde moleküler tel yapılarına rastlanmıştır. Simetrik moleküllerin HOPG yüzeyde bulunan moleküler tel yapıları, asimetrik moleküllere kıyasla yüzey üzerinde daha az rastlanmıştır. STM cihazıyla da yüzeyde oluşan moleküler tellerin topografik görüntüleri daha yüksek çözünürlükte görüntülenmiştir.

UV-Vis absorpsiyon spektrumunda agregasyon göstergesi olan çok büyük bir değişim gözlenmemiş olmasına rağmen, hidrofobik özellik gösteren HOPG yüzeyinin moleküller arası etkileşimleri (π - π etkileşimleri gibi) ön plana çıkardığı ve bu sayede moleküler tel yapılarının yüzeyde gözlenmesinde önemli katkılar sağladığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Gregory P., ‘Steamrollers, Sports Cars and Security: Phthalocyanine Progress Through the Ages’ J. Porphyrins Phthalocyanines, 3: 468-476, (1999)
- [2] Sekkat, H. Tebello, N. and Narbert, L. ‘Like a Bolt from the blue: Phthalocyanines in Biomedical Optics Molecules’ 17: 98-144, (2012)
- [3] Braun, A. ve Tcherniac, J., ‘Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid’, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40: 2709-2714, (1907).
- [4] Gregory, P. ‘Industrial applications of phthalocyanines’ J. Porphyrins Phthalocyanines 4: 432, (2000).
- [5] Bedioui, F. Griveau, S. Nyokong, T. Apple, A. J. Caro, C. A. M. Gulppi, Ochoa, G. Zagal, J. H. ‘Tuning the redox properties of metalloporphyrin- and metallophthalocyanine-based molecular electrodes for the highest electrolytic activity in the oxidation of thiols’ Phys. Chem. Chem. Phys. 9: 3383, (2007)
- [6] Reddy, K. R. V. Keshavayya, J. ‘Synthesis of symmetrically substituted octabromophthalocyanine pigments and their characterisation’ Dyes Pigments 5: 187, (2002).
- [7] La Torre, G. Torres, T. ‘Synthesis and characterization of highly conjugated unsymmetrically substituted phthalocyanines’ J. Porphyrins Phthalocyanines’ 1: 221, (1997).
- [8] Von Braun, R. Tcherniac, J. ‘Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid’ J. Chem. Ber. Dtsch. Ges. 40: 2709, (1907).

- [9] De Diesbach, H. Weid, Von der 'Quel quessels complexesdes o-dinitrilesavec le cuivre et la pyridine' Helv. Chim. Acta 10: 886, (1927).
- [10] Linstead, R. P. 'Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters' J. Chem. Soc. 1016, (1934).
- [11] Byrne, G. T. Linstead, R.P. Lowe, A. R. 'Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide' J. Chem. Soc. 1017, (1934).
- [12] Linstead, R. P. Lowe, A. R. 'Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile ' J. Chem. Soc. 1022, (1934).
- [13] Dent, C. E. Linstead, R.P. 'Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines' J. Chem. Soc. 1027, (1934).
- [14] Linstead, R. P. Lowe, A. R. ' Phthalocyanines. Part V. The molecular weight of magnesium phthalocyanine' J.Chem. Soc. 1031, (1934).
- [15] Dent, C. E. Linstead, R.P. Lowe, A. R. 'Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines' J. Chem. Soc. 1034, (1934).
- [16] Robertson, J. M. 'An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds' J. Chem. Soc. 615,(1935).
- [17] Robertson, J. M. 'An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound' J. Chem. Soc. 1195,(1936).
- [18] Linstead, R. P. Robertson, J. M. 'The stereo chemistry of metallic phthalocyanines' J. Chem. Soc. 1736,(1936).

[19] Robertson, J. M. Woodward, I. ‘An X-ray study of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine’ J. Chem. Soc. 219,(1937).

[20] Robertson, J. M. Woodward, I. ‘An X-ray study of the phthalocyanines. Part IV. Direct quantitative analysis of the platinum compound’ J. Chem. Soc. 36,(1940).

[21] Great Britain Patent 322169, ICI, 1928.

[22] Gregory, P. ‘Steamrollers, Sports Cars and Security: Phthalocyanine Progress Through the Ages’ J. Porphyrins Phthalocyanines, 3: 468-476,(1999)

[23] Zabkowska-Waclawek, M. Ziembik, Z. ‘On the possibilities of these of phthalocyanines in photovoltaic conversion’ J. Mater. Scie. 40: 1465, (2005).

[24] Lever, A. B. P. ‘The phthalocyanines—molecules of enduring value a two dimensional analysis of redox potentials’ J. Porphyrins Phthalocyanines 3: 488, (1999).

[25] Kimura, M. Yamaguchi, Y. Koyama, T. Hanabusa, K. Shirai, H. ‘Catalytic oxidation of 2-mercaptoethanol by cationic water-soluble phthalocyanine to cobalt (II) complexes’ J. Porphyrins Phthalocyanines, 1: 309, (1997).

[26] Lever, A. B. P. Hempstead, M. R. Leznoff, C. C. Liu, W. Melnik, M. Nevin, W. A. Seymour, P. ‘Recent studies in phthalocyanine chemistry’ Pure App. Chem., 58: 1467, (1986).

[27] Chebotareva, N. Nyokong, T. ‘First-row transition metal phthalocyanines as catalysts for water electrolysis: a comparative study’ Electrochim. Acta., 42: 3519, (1997).

[28] Zagal, J. H. ‘Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions’ *Coord. Chem. Rev.* 119: 89, (1992).

[29] Nicolau, M. Del Rey, B. Torres, T. Mingotaud, C. Delhaes, P. Cook, M. J. Thorpe, S. C. ‘Gas sensing in spin-coated films of substituted sulfur containing phthalocyanines’ *Synth. Met.* 102:1462, (1999).

[30] Torres, T. ‘Perspectives in the selective synthesis of phthalocyanines and related compounds’ *J. Porphyrins Phthalocyanines* 4: 325-330, (2000).

[31] Nyokong, T. Isago, H. ‘The renaissance in optical spectroscopy of phthalocyanines and other tetraazaporphyrins’ *J. Porphyrins Phthalocyanines* 8: 1083-1090, (2004).

[32] Bıyıklıoğlu, Z. Acar, I. ‘Peripheral and non-peripheral long-chain tetrasubstituted phthalocyanines: Synthesis, spectroscopic characterization and aggregation properties’ *Synthetic Metals* 162: 1156– 1163, (2012).

[33] McKeown. N. B. “Phthalocyanine Materials Synthesis”, *Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge. (1998)

[34] Minnock, A. Vernon, D. I. Schofield, J. Griffiths, J. Parish, J. H. Brown, S. B. ‘Photo inactivation of bacteria. Use of a cationic water-soluble zincphthalocyanine to photo inactivate both Gram-negative and Gram-positive bacteria’ *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 32: 159-164, (1996).

[35] Mantareva, V. Kussovski, V. Angelov, I. Wöhrle, D. Dimitrov, R. Popova, E. Dimitrov, S. ‘Non-aggregated Ga(III)-phthalocyanines in the photodynamic inactivation of planktonic and biofilm cultures of pathogenic microorganisms’ *Photochem. Photobiol. Sci.*, 10: 91-102, (2011).

- [36] Tempesti, T. C. Alvarez, M. G. Durantini, E. N. ‘Synthesis and photodynamic properties of amphiphilic A₃B-phthalocyanine derivatives bearing N-heterocycles as potential cationic photo the rapeuticagents’ *Dyes and Pigments*, 91: 6-12, (2011).
- [37] Leznoff, C. C. Hu, M. G. Nolan, K. J. M. ‘The synthesis of phthalocyanines at room temperature’ *Chem. Commun.* 1245-1246, (1996)
- [38] Sharmam, W. M. Van Lier, J. E. *The Porphyrin Handbook* (Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Eds.), Academic Press: Boston, 15: 1-60, (2003).
- [39] Lawton E.A. ‘The Thermal Stability of Copper Phthalocyanine ’*J. Phys. Chem.* 62: 384, (1958)
- [40] Li, Y. Pritchett, T. M. Huang, J. Ke, M. Shao, P. Sun, W. ‘Photophysics and Nonlinear Absorption of Peripheral-Substituted ZincPhthalocyanines’ *J. Phys. Chem. A.*, 112 (31): 7200-7207, (2008).
- [41] Stillman, M. J.;Nyokong, T. *The Porphyrin Handbook* (Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., Eds.) VCH: New York, 1: 139-247, (1989)
- [42] Jablonski, A. *Z. Phys. (Zeitschriftfür Physik A Hadronsand Nuclei)*, 94 (1): 38-48, (1935).
- [43]. Atkins, P. W. *Physical Chemistry* (Atkins, P. W., 6th Eds) Oxford: Oxford University Press, 17,(1998).
- [44]. Ishii, K. Kobayashi, N. *The Porphyrin Handbook* (Guillard, R.; Smith, K. M.,Eds.) New York: Elsevier Science, 16: 102, (2003).

[45] Zhang,X. Qian,X.Zhao. J. ‘Fluorescent and triplet state photoactive J-type phthalocyanine nano assemblies: controlled formation and photosensitizing properties’ J. Mater. Chem., 20: 6726-6733, (2010)

[46] Tasso, T. T.Yamasaki, Y. Furuyamaa, T. Kobayashi, N. ‘An exemplary relationship between the extent of cofacial aggregation and fluorescence quantum yield as exhibited by quaternize dampiphili phthalocyanines’ Dalton Trans. 43: 5886, (2014).

[47] Bottari,G. Olea, D. López, V. Gomez-Navarro, C. Zamora, F. Gómez-Herrero, J. Torres, T. ‘Ordering phthalocyanine–C₆₀ fullerene conjugates on individual carbon nanotubes’ Chem. Commun. 46: 4692-4694, (2010)

[48] Wang, Y. Xu, H.Wang, H. H. Li, S. Gan, W. Yuan, Q. ‘Temperature dependent 2D self-assembled motif transition of copper–Phthalocyanine derivates at air/HOPG interface: an STM study’ RSC. Adv. , 4: 20256, (2014)

[49] Binnig, G. Quate, C.F. Gerber, C. “Atomic force microscope”, Physical Review Letters, 56: 930–933, (1986).

[50] ED informatics, Education for the information age, http://www.edinformatics.com/nanotechnology/atomic_force_microscope.htm

[51] <http://elchem.kaist.ac.kr/jhkwak/topometrixweb/afmodes1.htm>

[52] Harputlu E. ‘Supramoleküler Elektronik ve Yapay Fotosenteze Yönelik Moleküler Kabloların Hazırlanması ve Fiziksel Özelliklerinin incelenmesi’, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 15 s. (2013)

[53] <http://onarimcilar.blogcu.com/>



ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Süleyman Gökhan Çolak

Doğum Tarihi: 09/11/1986

Öğrenim Durumu: Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen Bilimleri	Mersin Atatürk Lisesi	2000-2003
Lisans	Fen Fakültesi /Fizik	Dokuz Eylül Üniversitesi	2006-2011
Yüksek Lisans	Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler	Mersin Üniversitesi	2012-2015

(Varsa) Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
		XXX-XXX

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

MAKALELER

1. Ince, M. Er, O. Ocakoglu, K. Yurt Lambrecht, F. Colak, S. G. Hale Melis Soylu, Cagla Kayabasi and Cumhur Gunduz, ‘Investigation of *In vitro* PDT Activities and *In vivo* Biopotential of Zinc Phthalocyanines Using ¹³¹I Radioisotope’ Chem. Bio. & Drug Design, 9 August 2015
2. Colak S. G. and Ince, M. ‘Self assembled Phthalocyanine derivatives on highlyorderedpyrolyticgraphite’ J. Porohyrinand Phthalocyanine 18, 771-777, (2014).
3. Erten-Ela, S. Colak, S. G. Ocakoglu, K. ‘The first application of water-soluble ruthenium phenanthroline complex for dye sensitized solar cells from aqueous solution using PEDOT:PSS counter electrode versus platinum counter electrode’ Inorganica Chimica Acta, 405, 252-257, (2013)

BİLDİRİLER

1. Colak, S. G. Ince, M. Ocakoglu. K. ‘Self-assembled phthalocyanine derivatives on highly ordered pyrolytic graphite.’ 5th Inorganic Chemistry Congress. April 22-25,2015, Mersin, TURKEY.
2. Colak, S. G. Senzeybek, F. A. Harputlu, E. Yildirimcan, S. Yuzer, A. Ince, M. Ocakoglu, K. ‘Novel Unsymmetrical Zn Phthalocyanines;Synthesis,Characterization and Surface Organization for Optoelectronic Applications.’ INTERNATIONAL WORKSHOP ON FLEXIBLE BIO- AND ORGANIC PRINTED ELECTRONICS May 1-3, 2014 Konya / TURKEY.
3. Harputlu, E. Ince, M. Colak, S. G. Senzeybek, F. A. Ocakoglu. K. ‘Investigation of SurfaceBehaviors of Chlorosomal Rod Self-Aggregates.’ Eighth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-8) June 22-27, 2014,Istanbul, TURKEY.
4. Ocakoglu, K. Colak, S. G. Er, O. Yurt Lambrecht, F. Gunduz, C. Kayabası, C. ‘Evaluation of Biological Potential of ¹³¹I-Zn-Chlorophyll Derivative Photosensitizer.’ International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-8) June 22-27, 2014,Istanbul, TURKEY.

5. Ocakoglu, K. Harputlu, E. Tarnowska, A. Yildirimcan, S. Colak, S. G. Joya, Khurram S. and T. Gryko Daniel 'Biomimetic Light-Harvesting System Develop From Metallochlorins Nano-Aggregates Inside Alkyl-Functionalized Nano-Channels Materials,' International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-8) June 22-27, 2014, Istanbul, TURKEY
6. Ocakoglu, K. Harputlu, E. Yildirimcan, S. Colak, S. G. 'Strategies for Responsive Matrix Design: Biomolecule Immobilization on Electrode Surfaces.' Esf EuroSolarfuels Network Meeting April '12-15, 2014, Passau, GERMANY

