

**PERİLEN DİİMİT ESASLI FTALOSİYANİN METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Fatih PEKDEMİR

**Bülent Ecevit Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

ZONGULDAK

Temmuz 2013

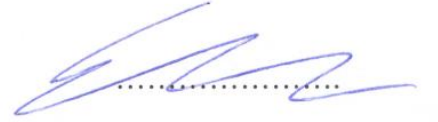
KABUL:

Fatih PEKDEMİR tarafından hazırlanan "PERİLEN DİİMİT ESASLI FTALOSİYANİN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir.
04/07/2013

Başkan: Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL (BEÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Emre HANHAN (BEÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Meral ERYÜREK (BEÜ)



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. .../.../2013



Prof. Dr. Özden ÖZEL GÜVEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Fatih PEKDEMİR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PERİLEN DİİMİT ESASLI FTALOSİYANİN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatih PEKDEMİR

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL

Temmuz 2013, 79 sayfa

Bu çalışmada, perilen diimit esaslı konjuge ftalosiyanın metal komplekslerinin sentezi çalışılmıştır. N,N-dibutil-perilen diimit türevli kobalt(II), bakır(II) ve çinko(II) metali içeren ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir. Ayrıca Gaussian 09 programı kullanılarak sentezlenen çinko(II) ftalosiyanın kompleksine ait teorik HOMO ve LUMO enerji düzeyleri hesaplanmıştır.

Ligand ve komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında; FT-IR, MALDI-TOF-MS, LC-MS, NMR ve UV-Vis metodları kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Perilen Diimit, Ftalosiyanın, Metal Kompleks, Kobalt, Bakır, Çinko

Bilim Kodu: 405.01.01

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PERYLENE DIIMIDE BASED METALLO-PHTHALOCYANINE COMPLEXES

Fatih PEKDEMİR

**Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Thesis Advisor: Prof. Abdurrahman ŞENGÜL

July 2013, 79 Pages

In this study, synthesis of conjugated phthalocyanine metal complexes based perylene diimide have been carried out. N,N-dibutyl-perylene diimide based Cobalt(II), copper(II) and zinc(II) metallo-phthalocyanine complexes have been synthesized. Additionally, HOMO and LUMO energy level of zinc (II) phthalocyanine complex was calculated theoretically by using Gaussian 09.

The ligands and complexes have been fully characterized by using FT-IR, MALDI-TOF-MS, LC-MS, NMR and UV-Vis analysis methods.

Keywords: Perylene diimide, Phthalocyanine, Metal complex, Cobalt, Copper, Zinc

Science Code: 405.01.01

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden yararlanma imkanı tanıyan, her konuda yardım ve desteğini benden esirgemeyen çok değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarına sağladığı maddi destekten dolayı YÖK-ÖYP Birimine teşekkür ederim.

Teorik hesaplamaları yapan BEÜ Fizik Bölümü Öğretim Elemanı Arş. Gör. Dr. Sertan KURNALI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ders alma ve çalışmalarım süresince yardım ve desteklerinden dolayı Kimya Bölümü Hocalarına, Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarındaki tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca bana ışık tutan, bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, bana her konuda sonsuz destek veren çok değerli babam ve anneme, çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve fedakarlığı göstererek yanımda olan sevgili eşime teşekkürü borç bilir, sevgi ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xix
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	1
1.2 ÇALIŞMANIN ÖNEMİ.....	1
BÖLÜM 2 KURAMSAL TEMELLER	3
2.1 PERİLENLER	3
2.1.1 Perilen Türevleri	4
2.1.1.1 Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik Asit Dianhidritler (PTCDA)	4
2.1.1.2 Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik Asit Dianhidritlerin Kullanım Alanları	4
2.1.1.3 Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik Asit Diimitler (PTCDI)	5
2.1.1.4 Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik Asit Diimitlerin Kullanım Alanları	7
2.1.1.5 Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik Asit Diimitlerin Optik Özellikleri	8
2.1.1.6 Diğer Perilen Türevlerinin Sentezi ve Kullanım Alanları	10
2.2 FTALOSİYANİNLER	11
2.2.1 Ftalosiyanınların Adlandırılması	13

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.2.2 Ftalosiyanın Fiziksel Özellikleri.....	14
2.2.3 Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri.....	15
2.2.4 Ftalosiyanın Spektral Özellikleri.....	16
2.2.5 Ftalosiyanın Kullanım Alanları.....	17
2.2.5.1 Boya ve Pigment.....	18
2.2.5.2 Sensör Yapımı.....	18
2.2.5.3 Optik Veri Depolama.....	18
2.2.5.4 Katalizör.....	19
2.2.5.5 Fotodinamik Terapi.....	19
2.2.5.6 Elektrokromik Görüntüleme.....	20
2.2.5.7 Diğer Alanlar.....	21
2.2.6 Başlıca Ftalosiyanın Türleri ve Genel Sentez Yöntemleri.....	21
2.2.6.1 Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi (H ₂ Pc).....	22
2.2.6.2 Metalli Ftalosiyanın Sentezi (MPc).....	23
2.2.6.3 Sandviç Ftalosiyanın Sentezi (MPc ₂).....	24
2.2.6.4 Top Tipi Ftalosiyanın Sentezi.....	24
2.3 FTALOSİYANİN-PERİLEN DİİMİT KONJUGE SİSTEMLERİ.....	25
BÖLÜM 3 MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	29
3.2 KULLANILAN CİHAZLAR.....	29
3.2.1 İnfrared Spektrofotometresi.....	29
3.2.2 ¹ H-NMR Spektrofotometresi.....	29
3.2.3 UV-Vis Spektrofotometresi.....	29
3.2.4 MALDI-TOF-MS.....	30
3.2.5 LC/MS-API-ES.....	30
3.2.6 Erime Noktası Tayini.....	30
BÖLÜM 4 DENEYSEL KISIM.....	31

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.1 LİGANGLARIN SENTEZİ	31
4.1.1 <i>N,N'</i> -dibutil-1,6,7,12-tetrakloroperilen-3,4,9,10- tetrakarboksilik asit diimit Sentezi (PDI-1).....	31
4.1.2 <i>N,N'</i> -dibutil-1,6,7,12-tetra(4-metoksifenoksi) perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit diimit Sentezi (PDI-2).....	34
4.1.3 <i>N,N'</i> -dibutil-1,6,7,12-tetra(4-hidroksifenoksi) perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit diimit Sentezi (PDI-3).....	39
4.1.4 <i>N,N'</i> - dibutil - 1,6,7,12- tetra(4-(3,4-dinitril-benzoksi)fenoksi) perilen-3,4,9, 10-tetrakarboksilik asit diimit Sentezi (FPDI)	42
4.2 KOMPLEKSLERİN SENTEZİ.....	48
4.2.1 FPDI Ligandının Co (II) Ftalosiyanın Kompleksinin (Co-FPDI) Sentezi	48
4.2.2 FPDI Ligandının Cu (II) Ftalosiyanın Kompleksinin (Cu-FPDI) Sentezi	52
4.2.3 FPDI Ligandının Zn (II) Ftalosiyanın Kompleksinin (Zn-FPDI) Sentezi	56
BÖLÜM 5 DEĞERLENDİRME VE SONUÇ.....	61
5.1 LİGANGLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	61
5.2 KOMPLEKSLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	63
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Perilen, PTCDA ve PTCDI molekül yapıları.....	3
2.2	PTCDA'in sentezi.....	4
2.3	Simetrik PTCDI sentezi.....	5
2.4	Asimetrik PTCDI sentezinde kullanılan yöntemler.....	6
2.5	Sıvı kristal perilen diimitler.....	8
2.6	Perilen Diimit örneğinin UV-Vis Spektrumu (toluen'de).....	8
2.7	Farklı konsantrasyonlardaki perilen diimit örneğinin UV ışığı altındaki görüntüsü....	10
2.8	Bazı perilen türevleri.....	11
2.9	Metaloftalosiyenin (MPc) ve metalsiz ftalosiyenin (H ₂ Pc).....	12
2.10	Subftalosiyenin ve süperftalosiyenin.....	13
2.11	Ftalosiyeninlerin adlandırılması.....	14
2.12	Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları (Q ve B bandları).....	17
2.13	Fotodinamik terapinin uygulanışı.....	20
2.14	Okta ve tetra lutesyum bisftalosiyenin kompleksleri.....	21
2.15	Ftalosiyenin sentezinde kullanılan temel başlangıç maddeleri.....	22
2.16	Metalsiz ftalosiyenin sentez şeması.....	23
2.17	Metalli ftalosiyenin sentez şeması.....	23
2.18	Lutesyum sandviç ftalosiyenin.....	24
2.19	Top tipi ftalosiyenin.....	25
2.20	Perilen süstitüe di-rutenyum ftalosiyenin [PDI(RuPc) ₂] kompleksi.....	25
2.21	Perilen süstitüe tetra-rutenyum ftalosiyenin [PDI(RuPc) ₄] kompleksi.....	26
2.22	Çinko ftalosiyenin ile bay pozisyonunda süstitüe olmuş perilen diimit molekülü....	27
2.23	Perilen-bisporfirin-ftalosiyenin molekülü.....	27
4.1	PDI-1'in sentez reaksiyonu.....	31
4.2	PDI-1'in FT-IR spektrumu.....	32
4.3	PDI-1'in MALDI-TOF-MS spektrumu.....	33
4.4	PDI-2'nin sentez reaksiyonu.....	34

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
4.5	PDI-2'nin FT-IR spektrumu.....	35
4.6	PDI-2'nin MALDI-TOF-MS spektrumu	36
4.7	PDI-2'nin protonlarının etiketlenmesi	37
4.8	PDI-2'nin ¹ H-NMR spektrumu.	38
4.9	PDI-3'ün sentez reaksiyonu	39
4.10	PDI-3'ün FT-IR spektrumu.....	40
4.11	PDI-3'ün LC-MS spektrumu	41
4.12	FPDI'nın sentez reaksiyonu	42
4.13	FPDI'nın FT-IR spektrumu.....	43
4.14	FPDI'nın LC-MS spektrumu	44
4.15	FPDI'nın protonlarının etiketlenmesi	45
4.16	FPDI'nın ¹ H-NMR spektrumu	46
4.17	FPDI'nın UV-Vis spektrumu	47
4.18	Co-FPDI'nın sentez reaksiyonu	48
4.19	Co-FPDI'nın FT-IR spektrumu.....	49
4.20	Co-FPDI'nın MALDI-TOF-MS spektrumu.....	50
4.21	Co-FPDI'nın UV-Vis spektrumu	51
4.22	Cu-FPDI'nın sentez reaksiyonu	52
4.23	Cu-FPDI'nın FT-IR spektrumu.....	53
4.24	Cu-FPDI'nın MALDI-TOF-MS spektrumu.....	54
4.25	Cu-FPDI'nın UV-Vis spektrumu	55
4.26	Zn-FPDI'nın sentez reaksiyonu	56
4.27	Zn-FPDI'nın FT-IR spektrumu	57
4.28	Zn-FPDI'nın MALDI-TOF-MS spektrumu.....	58
4.29	Zn-FPDI'nın UV-Vis spektrumu	59
5.1	Ligand ve komplekslerin DMSO'daki çözeltileri.....	64
5.2	Zn-FPDI molekülüne ait HOMO.....	66
5.3	Zn-FPDI molekülüne ait LUMO	66
A.1	Co-FPDI'nın üç boyutlu molekül yapılarının çizimi	75
A.2	Cu-FPDI'nın üç boyutlu molekül yapılarının çizimi	76
A.3	Zn-FPDI'nın üç boyutlu molekül yapılarının çizimi	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Bazı perilen diimit türevlerinin optik özellikleri	9

EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
EK A Komplekslere ait optimize edilmiş üç boyutlu molekül yapılarının çizimleri.....	73

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Santigrat derece
g	: Gram
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
M	: Molarite
π	: Pi bağı
σ	: Sigma bağı
R	: Alkil veya aril grubu
nm	: Nanometre
λ	: Dalga boyu
Å	: Angstrom
%T	: Geçirgenlik
ν	: Frekans
δ	: Kimyasal kayma
MHz	: Mega hertz
s	: Singlet
d	: Duplet
t	: Triplet
m	: Multiplet
Abs	: Absorbans
Δ	: Isı

KISALTMALAR

PTCDA	: Perilen Tetra Karboksilik Asit Dianhidrit
PTCDI	: Perilen Tetra Karboksilik Asit Diimit
PDI	: Perilen Diimit
Pc	: Ftalosiyenin

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undeke-7-en
DBN	: 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
NMP	: N-metil-2-pirolidon
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DCM	: Diklorometan
FT-IR	: Fourier Transform-İnfrared Spektrometresi
MALDI-MS	: Matriks Destekli Laser İyonizasyon-Kütle Spektrometresi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
LC-MS	: Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünürbölge Spektrofotometresi
ar.	: Aromatik
al.	: Alifatik
R	: Alkil ya da Aril Grubu
LED	: Işık Yayan Diyot
OLED	: Organik Işık Yayan Diyot
LCD	: Sıvı Kristal Ekran
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Bu çalışmanın amacı, kovalent bağlı perilen diimit (PDI) esaslı konjuge ftalosiyanın (Pc) kompleksler sentezlemek ve yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatmaktır. Bu amaçla, perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit dianhidrit den yola çıkılarak dört aşamada perilen diimit türevli ftalonitril ligandı elde edilmiş ve bu ligand ile Co(II), Cu(II) ve Zn(II) tuzları kullanarak siklotetramerizasyon sonucu perilen dimit-metaloftalosiyanın konjuge molekülleri sentezlenerek karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca Zn(II) ftalosiyaninine ait HOMO LUMO enerji düzeyleri teorik olarak Gaussian 05 programı kullanılarak hesaplanmıştır.

1.2 ÇALIŞMANIN ÖNEMİ

Perilen türevleri, yüksek termal, kimyasal ve foto kararlılıkları, güçlü flüoresans emisyonları ve kolay indirgenebilmeleri nedeniyle oldukça ilgi çekici moleküllerdir. Sahip oldukları bu özellikler sayesinde boya endüstrisi, fotodinamik terapi, güneş pilleri, organik temelli görüntüleme sistemleri, çeşitli optik ve elektronik sistemlerde kullanılmaktadır. Bu moleküller üzerine yapılan araştırmalar gün geçtikçe artmakta ve bunun sonucunda kullanım alanları genişlemektedir.

Benzer şekilde ftalosiyanın türevleri de sahip oldukları ilginç fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri sayesinde üzerinde çokça araştırma yapılan moleküllerdir. Boya endüstrisinden, malzeme bilimine, elektronik uygulamalardan, tıbbi uygulamalara ve daha pek çok alanda kullanılmaktadır. Kimyasal yapıları farklı olan bu iki molekül benzer karakteristik özellikler (her ikisinin de düzlemsel ve aromatik olması, çözelti fazında agregasyon özelliğine sahip olmaları, görünür bölgede güçlü absorpsiyon yapmaları gibi) gösterirler.

Literatür araştırmaları sonucunda bu iki molekül sisteminin birbirleriyle ilişkilendirildiği birçok çalışmanın olduğu görülmüştür. Bu çalışmalarda ftalosiyanin halkasının periferel konumlarına, sübtitüe olmuş perilen moleküllerinin bağlandığı farklı özelliklere sahip çeşitli ftalosiyanin metal komplekslerinin sentezlendiği ve yapılarının aydınlatıldığı görülmüştür. Sentezlenen bu perilen diimit esaslı ftalosiyanin moleküllerinin oldukça ilgi çekici optik, elektronik ve fotokimyasal özellikler sergilediği kanıtlanmıştır. Bu hibrit moleküllerin güneş pili, foto-optik, katalitik ve sensör yapımı gibi alanlardaki uygulamalarda etkin role sahip olabilecekleri ortaya konmuştur. Özellikle güneş pili materyallerinde kullanılan yarı iletken malzemenin verimlilik ve etkinliğini artırmak için kullanılan boya esaslı moleküllerin sahip olduğu özellikleri sergileyen bu hibrit moleküllerin önemi her geçen gün artmaktadır.

Yapılan literatür araştırmaları sonrasında benzer özelliklere sahip yeni hibrit moleküllerin sentezlenerek hem bu alanlardaki etkinliklerinin geliştirilebileceği hem de uygulama alanlarının artırılabilirliği kanısına varılmıştır. Bu düşünceyle yeni hibrit moleküller sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılarak literatüre kazandırılmıştır.

Sentezi yapılan yeni konjuge moleküller daha önce sentezlenmiş moleküllerden farklı ve orjinaldir. şimdiye kadar literatüre kazandırılmış moleküllerde, perilen halkasının 1, 6, 7, 12 (“bay” pozisyonları) pozisyonlarına veya perilen diimit yapısındaki azot atomuna ftalosiyanin halkasının bağlandığı düzlemsel yapılı moleküller bulunmaktadır. Bu çalışmadaki moleküller ise perilen halkası ile ftalosiyanin halkası üst üste gelecek şekilde birbirine bağlandığı halkasal yapılı top tipi moleküllerdir. Bu iki halka sistemi arasındaki bağlantı benzen molekülleri kullanılarak sağlanmıştır. Benzen moleküllerinin kullanılmasındaki amaç halka sistemleri arasındaki konjugasyonu sağlamaktır.

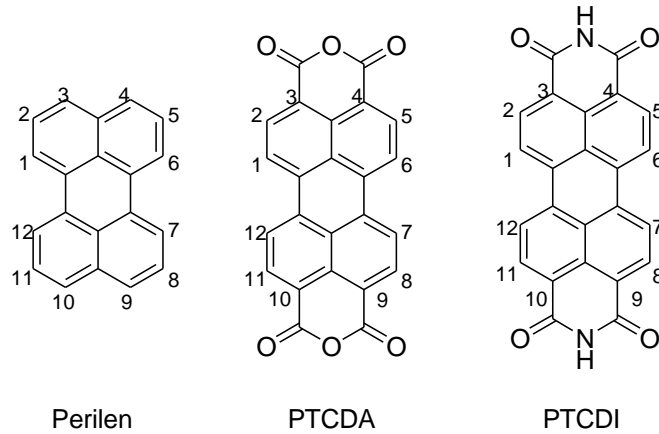
BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

2.1 PERİLENLER

Perilen, $C_{20}H_{12}$ molekül formülüne sahip polisiklik aromatik düzlemsel bir hidrokarbondur. Perilenler, 1913 yılında ilk defa Kardos tarafından sentezlenmiş olup boyar özellikleri ve yüksek derece foto-karalılıkları nedeniyle varil boyası olarak kullanılmaktadır (Lee et al. 1999). Perilen türevleri kırmızıdan mora, turuncudan kahverengi ve siyaha geniş bir renk yelpazesine sahip olup yüksek derecede renk verme özelliğine sahiptir. Özellikle perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit dianhidrit (PTCDA) ve perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit diimit (PTCDI) türevleri, boya ve pigment olarak endüstride büyük ölçekte üretilmektedir. Şekil 2.1 de görüldüğü gibi perilen halkasının uç pozisyonlarına (1, 6, 7, 12- pozisyonları) ya da imit yapısındaki N-H hidrojeninin yerine çeşitli gruplar bağlandığında farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip perilen türevleri elde edilebilmektedir (Huang et al. 2011).

Perilen türevlerinin boyar özelliklerinin yanı sıra sahip oldukları optik, elektronik ve fotokimyasal özellikleri sayesinde organik fotovoltajik hücreler, elektro-fotografik aygıtlar, boya lazerleri, güneş pilleri gibi çeşitli uygulama alanlarına sahiptir (Huang et al. 2011).

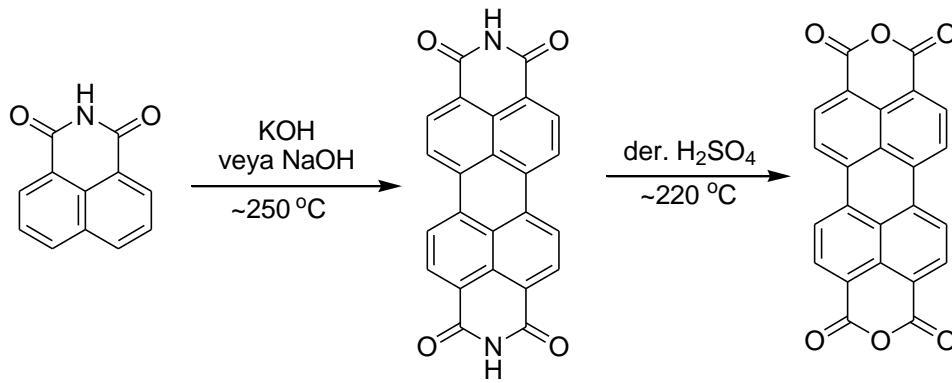


Şekil 2.1 Perilen, PTCDA ve PTCDI molekül yapıları.

2.1.1 Perilen Türevleri

2.1.1.1. Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik Asit Dianhidritler (PTCDA)

PTCDA molekülü perilen molekülünün 3, 4- ve 9, 10- pozisyonlarına anhidrit grubunun bağlanmasıyla elde edilir. PTCDA molekülünün sentezinde 1,8-naftalimit kullanılmaktadır. 1,8-naftalimitin KOH veya NaOH gibi güçlü bazlarla 250 °C de eritilmesiyle önce perilen diimit türevi oluşur, devamında derişik H₂SO₄ ile hidroliz edilerek dianhidrit türevi sentezlenir (Şekil 2.2) (Herbst et al. 2005).



Şekil 2.2 PTCDA'in sentezi.

2.1.1.2 Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik Asit Dianhidritlerin Kullanım Alanları

PTCDA molekülü, iyi bir organik yarı iletken özellik göstermekte olup yarı iletken esaslı elektronik sistemlerin (LED, transistör ve güneş pilleri gibi) üretiminde önemli bir yapı taşıdır. Molekülün yarıiletken özelliği üzerinde etkili olan bazı faktörler vardır. Öncelikle molekülün düzlemsel yapısı onun üst üste istiflenerek kristal yapı oluşturmasını sağlar. Bu sayede komşu moleküllerin π sistemleri örtüşür. Bu örtüşme sisteme güçlü bir yük delokalizasyonu kazandırır. Sistemin yük transferinde, elektriksel iletkenliğinde ve optik özelliklerinde delokalizasyonun etkisi son derece büyüktür. Ayrıca PTCDA molekülü elektron ve foton bombardımanına karşı da kararludur (Tautz 2007).

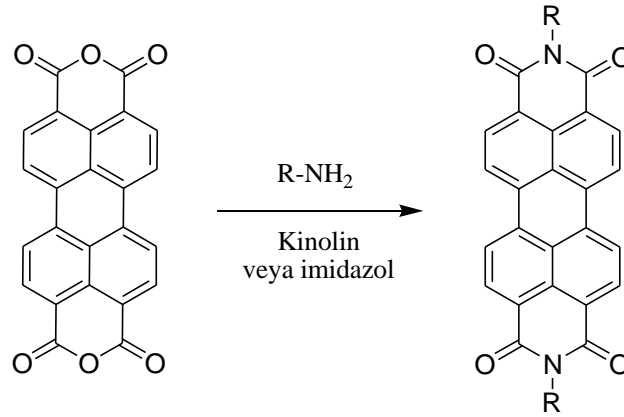
PTCDA molekülleriyle yapılan foto emisyon çalışmaları sonucu, bu moleküllerin reaktif metal yüzeyine ve yarı iletken yüzeylere kuvvetlice bağlandığı görülmüştür. Moleküller, yüksek aktivitelelerinden dolayı anhidrit grubu üzerinden adsorplanırlar. Au, Ag ve Cu gibi soy

metaller ile son derece düzenli istiflenme yaparlar. Çünkü bu yüzeyde moleküller yüksek hareketliliğe sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde PTCDA molekülleri yüzey bilimi çalışmalarında da kullanılmaktadır (Tautz 2007).

Kendisi de bir ticari pigment olan (P.R.224 koduyla bilinir) sübstitüe olmamış PTCDA, diğer ticari perilen pigmentlerinin sentezlenmesinde, özellikle de simetrik ve asimetrik perilen diimitlerin sentezinde kullanılan temel başlangıç maddesidir.

2.1.1.3 Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik Asit Diimitler (PTCDI)

PTCDI molekülü perilen molekülünün 3, 4- ve 9, 10- pozisyonlarına imit gruplarının bağlanmasıyla elde edilir. Perilen diimit türevleri genel olarak perilen dianhidrit molekülünden sentezlenir. Şekil 2.3 de görüldüğü gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücü içerisinde (imidazol, kinolin gibi) PTCDA molekülü ile alkil ya da aril amin arasındaki kondenzasyon sonucu simetrik perilen diimit molekülü sentezlenebilmektedir (Huang et al. 2011).



Şekil 2.3 Simetrik PTCDI sentezi.

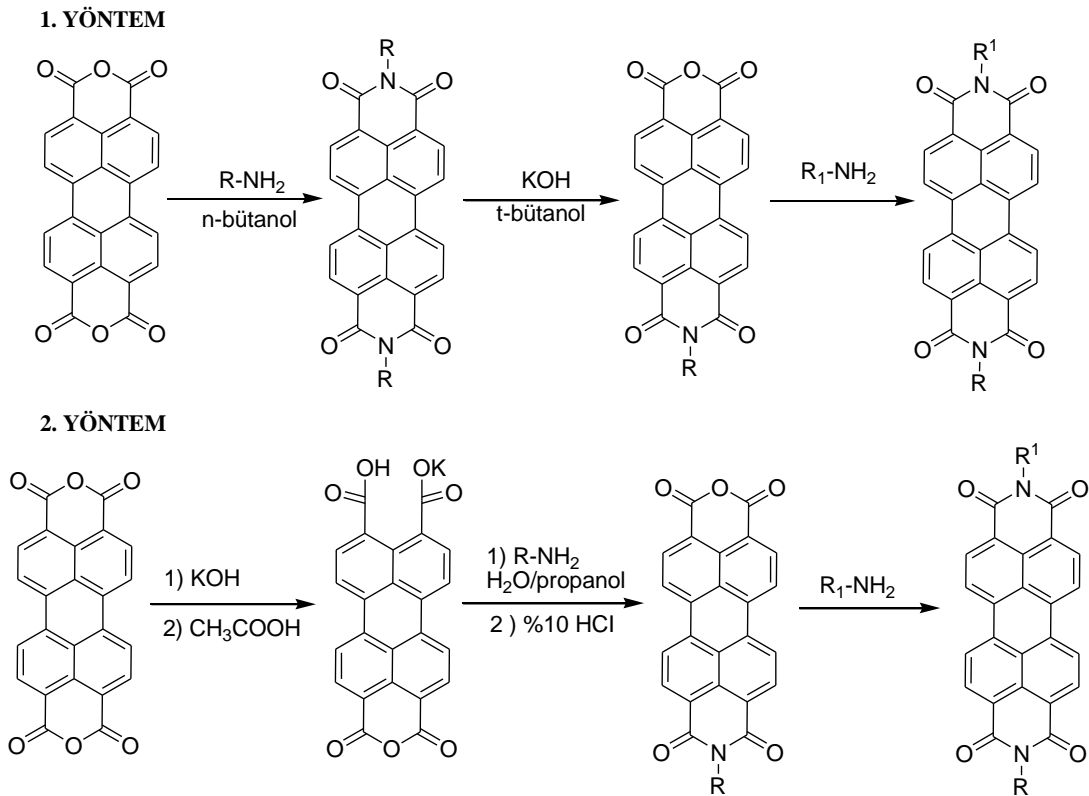
Simetrik perilen diimit türevleri genellikle çok düşük çözünürlüğe sahip olmakla beraber bu moleküllerin çözünürlükleri, dallanmış ve uzun zincirli R grupları kullanılarak artırılabilir. Benzer şekilde 1, 2, 5, 6, 7, 8, 11 ve 12 numaralı halka pozisyonlarına çeşitli R grupları takılarak da çözünürlükleri artırılabilir (Langhals et al. 2005).

İki farklı amin türevi kullanılarak asimetrik PDI türevleri sentezlenebilmektedir. Ancak reaksiyon verimleri çok düşük olmaktadır. Çünkü baskın tür olarak simetrik diimit türevi

oluşmaktadır. Bu yüzden asimetrik diimide türevi sentezinde iki farklı yöntem kullanılmaktadır (Şekil 2.4).

Birinci yöntemde; ilk olarak simetrik perilen türevi sentezlenir daha sonra ise kısmi hidroliz yoluyla monoimide monoanhidrit türevine dönüştürülür (yaklaşık %50 verimle), devamında ise istenilen diğer amin türeviyle reaksiyona sokularak arzu edilen asimetrik perilen diimide sentezlenir (Nagao 1997).

İkinci yöntemde ise, perilen dianhidrit molekülü hidroliz edilerek monoanhidrit potasyum tuzu sentezlenir, devamında amin türeviyle reaksiyona sokulur ve ortam asitlendirilerek monoimide monoanhidrit türevi sentezlenir. Son basamakta ise diğer amin türeviyle reaksiyona sokularak arzu edilen asimetrik perilen diimide türevi elde edilir (Nagao 1997, Iverson and Tam-Chang 1999).



Şekil 2.4 Asimetrik PTCDI sentezinde kullanılan yöntemler.

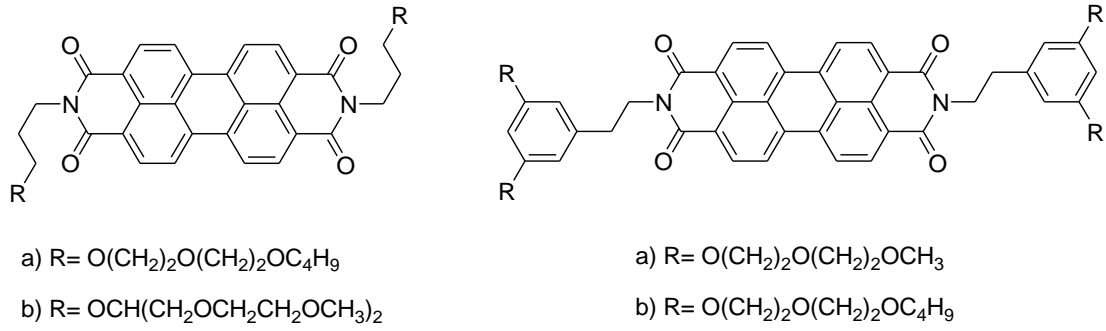
2.1.1.4 Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik Asit Diimitlerin (PTCDI) Kullanım Alanları

Yüksek termal, kimyasal ve foto-kararlılıkları, yüksek soğurma kabiliyetleri ve yüksek fluoresans kuantum verimleri nedeniyle oldukça ilgi çekici moleküllerdir. Düşük potansiyelerde indirgenebilmeleri, bu moleküllerin n-tipi yarı iletken olarak değişik organik elektronik sistemlerde kullanılabilir hale getirmiştir. PTCDI'ler uzun yıllar endüstriyel pigment olarak kullanılmış ve PTCDI'lerin değişik türevlerinin sentezlenmesi ile uygulama alanları artmıştır. Alan etkili transistörler, fluoresans güneş toplayıcılar, elektro-fotografik cihazlar, lazer boyaarı, foto-voltaik güneş pilleri ve organik temelli diyot (OLED) lambalar gibi birçok organik temelli elektronik malzemelerde kullanım alanı bulmuştur (Sadrai and Bird 1984, Seybold and Wagenblast 1989, Gregg and Cormier 1998, Jones et al. 2004).

Çözünür perilen türevleri çözeltilerde ve bazı türevleri katı durumda bile çok şiddetli fluoresans özellik gösterir. Bunların kloroformdaki fluoresans kuantum verimleri, oksijen atmosferinde bile %100'e yakındır. Bu yüksek emisyonları nedeniyle bu boyalar, fluoresans spektrofotometreleri için standart olarak da kullanılabilir (Langhals et al. 2005).

Perilen diimitler elektronik alanların yanı sıra biyolojik açıdan da oldukça fazla öneme sahiptir. Suda çözünebilir asimetrik perilen diimit türevleri fotodinamik terapi alanında kullanılan önemli moleküllerdir. Fotodinamik terapide, perilen diimitlerin görünür ışık radyasyonu altında oluşturdukları aktif oksijen radikalleri ile kanserli hücrelerin oksidasyonu sağlanmaktadır (Yukruk et al. 2005, Dincalp et al. 2007).

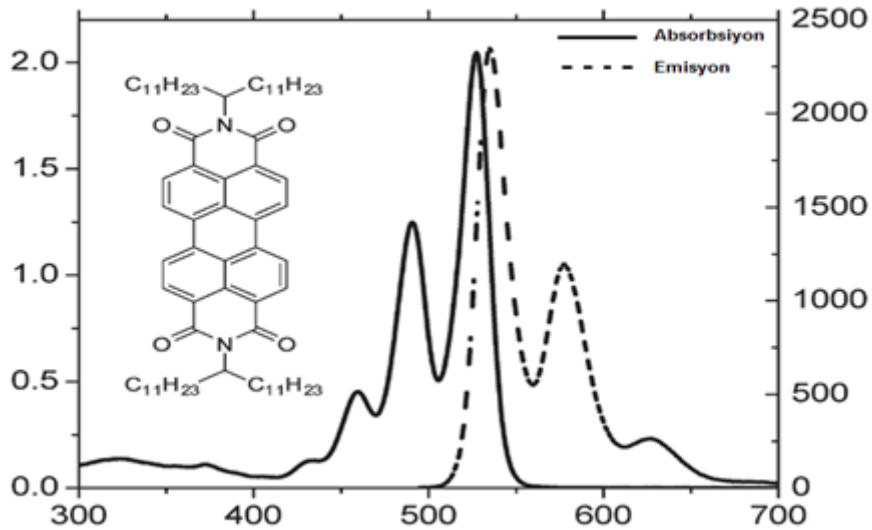
Düz alifatik zincir içeren perilen diimitler sıvı kristal özellik gösterirler. Düşük sıcaklıklarda sıvı kristal özellik gösteren perilen diimitler ilk kez Cormier ve Gregg. tarafından 1997 yılında sentezlenmiştir. Perilen polieter türevleri eterik zincirin uzunluğuna göre oda sıcaklığı veya daha düşük sıcaklıklarda sıvı kristal fazda bulunur. Sıvı kristal özellik gösteren bazı perilen-polieter türevlerinin moleküler yapıları şekil 2.5'te gösterilmiştir (Cormier and Gregg 1997).



Şekil 2.5 Sıvı kristal perilen diimitler (Cormier and Gregg 1997).

2.1.1.5 Perilen-3,4,9,10-tetrakarboxilik Asit Diimitlerin Optik Özellikleri

Çoğu perilen diimit türevi yüksek erime noktasına sahip olup genellikle kırmızı renklidir. Fakat turuncudan kahverengiye mordan siyaha farklı renk tonlarına sahip diimit türevleri de mevcuttur. Çözeltideki UV-Vis spektrumları oldukça karakteristik olup 400-600 nm arasındaki görünür bölgede güçlü absorpsiyon yaparlar (Şekil 2.6). Fakat çözücü içerisindeki moleküler agregasyondan dolayı absorpsiyon ve emisyon dalga boyu (5-10 nm arasında) azalabilir (Dini and Hanack 2003, Huang et al. 2011).



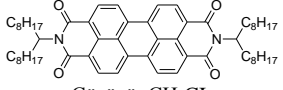
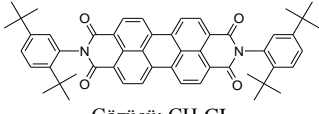
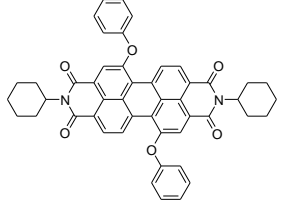
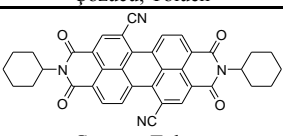
Şekil 2.6 Perilen diimit örneğinin UV-Vis spektrumu (toluen'de) (Huang et al. 2011).

Perilen diimitlerin farklı bölgelerine bağlanan R gruplarına göre maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyunda kaymalar meydana gelebilir. İmit pozisyonundaki R gruplarının

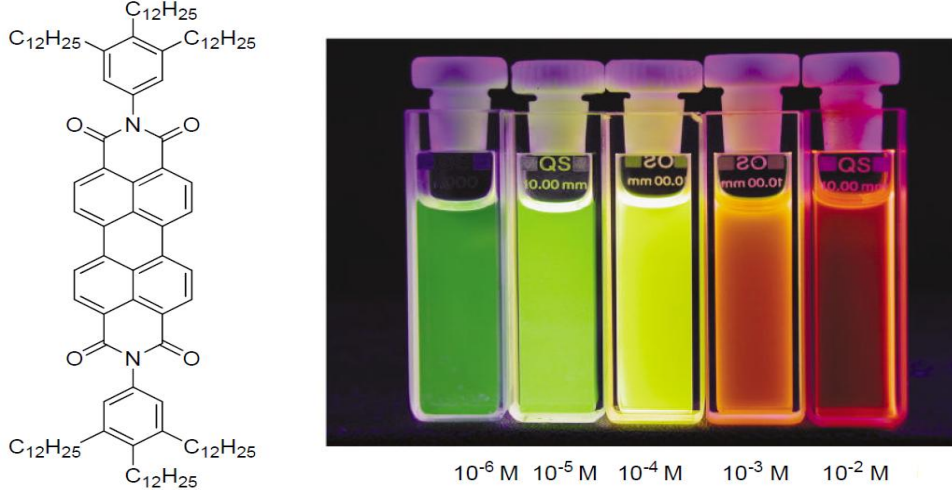
değişimine bağlı olarak absorpsiyon ve emisyon da 5 nm civarında kaymalar olurken, perilen çekirdeğinin 1, 6, 7 ve 12 numaralı pozisyonlarına farklı R gruplarının bağlanmasıyla kaymalar 20-40 nm'lere kadar çıkabilmektedir (Çizelge 2.1). Bunun nedeni perilen çekirdeğine bağlanan moleküllerin halkanın π konjugasyonu ile etkileşime girmesidir (Huang et al. 2011).

Perilen iskeletinin düzlemsel yapısı ve π - π etkileşimlerinin neden olduğu moleküler agregasyon (çözücü içinde moleküllerin üst üste toplanarak yığınlar oluşturması), absorpsiyon spektrumu üzerinde etkilidir. Bu etki λ maksimum değerinin uzun dalga boyuna (kırmızıya kayma; batokromik kayma) kayması ve daha geniş bir absorpsiyon aralığının oluşması şeklinde gözlenir. Agregasyon, konsantrasyona ve çözücü polaritesine bağlı olarak değiştiği için perilen diimittlerin de optik özellikleri bu etkenlere bağlıdır. Örneğin sikloheksan gibi düşük polariteli çözücülerde 10^{-5} ile 10^{-7} molar aralığında moleküler agregasyon ve bunun neden olduğu uzun dalga boyuna kayma belirgin bir şekilde görülürken, benzer kayma kloroform gibi polar çözücülerde 10^{-5} molar'dan daha konsantre çözeltilerde görülür (Wurthner 2004, Franceschin et al. 2007).

Çizelge 2.1 Bazı perilen diimitt türevlerinin optik özellikleri (Huang et al. 2011).

Moleküller	$\lambda_{\text{mak.}}^{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{mak.}}^{\text{emis.}}$ (nm)	Kuantum verimi
 Çözücü; CH ₂ Cl ₂	526	533	% 100
 Çözücü; CH ₂ Cl ₂	526	537	% 100
 Çözücü; Toluen	549	578	% 100
 Çözücü; Toluen	530	545	% 100

Benzer şekilde perilen diimitlerin çözücü içerisindeki emisyonları da konsantrasyona bağlı olarak değişir. Artan konsantrasyona bağlı olarak emisyon değerleri de uzun dalga boyuna kayar (Şekil 2.7).

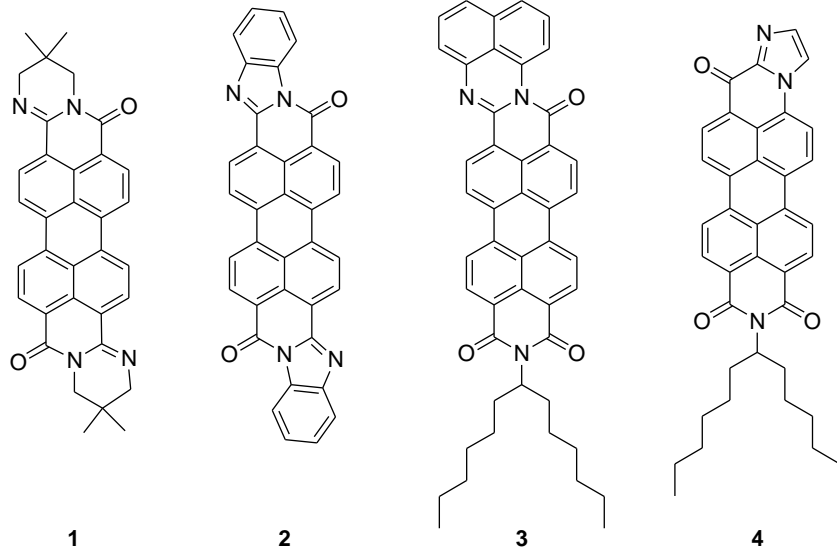


Şekil 2.7 Farklı konsantrasyonlardaki perilen diimit örneğinin UV ışığı altındaki görüntüsü (Huang et al. 2011).

Şekil 2.7 de açık yapısı verilen bir perilen diimit molekülünün toluen içerisindeki çözeltisinin UV ışığı altındaki görüntüsü verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi çözeltinin konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak (10⁻⁶ dan 10⁻² Molar'a doğru) emisyon rengi de kırmızıya doğru kaymaktadır (Wurthner et al. 2001).

2.1.1.6 Diğer Perilen Türevlerinin Sentezi ve Kullanım Alanları

Perilen diimitlerin karbonil gruplarında yapılacak değişikliklerle farklı perilen türevleri sentezlenebilir (Şekil 2.8). İmin grupları karbonil grupları ile yer değiştirerek şekil 2.8 de görülen yapıları oluşturmaktadır. Diamino grubu içeren uygun reaktifler (1,2-diamino benzen, 1,8-diaminonaftalin gibi) kullanılarak yapılan kondenzasyon sonucunda iminli yapılar oluşmaktadır. Bu tür iminli türevlerin hidroliz olma kararlılıkları diimitlere göre daha azdır. Ancak imin grupları, altı üyeli halkalarla birlikte takılırsa kararlılık biraz artar. Ayrıca kararlılığa **1** yapısındaki gibi geminal metil gruplarının bulunmasıyla da ulaşılabilir. Perilenlerin karbonil grupları üzerinde yapılan bu tür modifikasyonlar absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında kaymalara neden olur (Langhals et al. 2005).

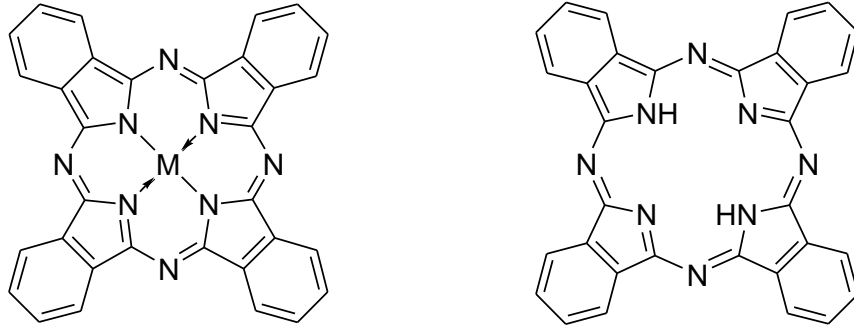


Şekil 2.8 Bazı perilen türevleri.

Bu tür perilen türevlerinin de flüoresans kuantum verimleri %100'e yakın olup boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sahip oldukları düşük indirgenme potansiyelleri sayesinde organik güneş pillerinde elektron alıcı tabaka olarak kullanılmaktadır (Wurthner et al. 2001).

2.2 FTALOSİYANİNLER

Ftalosiyanimler (Pc), 4-izoindol biriminin 1,3 pozisyonlarında azo köprüsüyle birbirlerine bağlandığı makrosiklik bileşiklerdir (Şekil 2.9). Ftalosiyanimler, 18 π -elektron sistemine sahip olup düzlemsel yapılı, aromatik bileşiklerdir. Yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen porfirinler gibi doğal olarak bulunmazlar sentetik olarak üretilirler (Ali and van Lier 1999). Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen ftalosiyanimler, makrosiklik halkanın merkezinde metal iyonunun bulunup bulunmamasına göre metalli (MPc) ve metallsiz (H₂Pc) ftalosiyanimler olarak adlandırılırlar (Şekil 2.9). MPc'lerde metal iyonu Pc halkasıyla 2 kovalent ve 2 koordine kovalent bağ yaparak sıkı bir şekilde bağlanır.

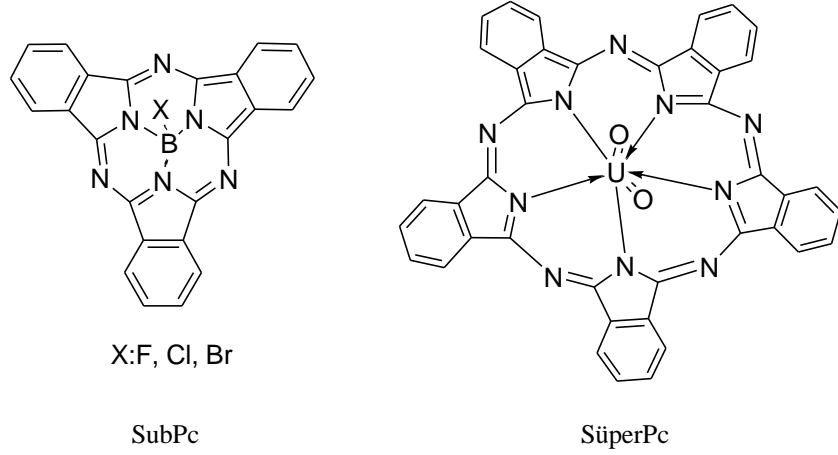


Şekil 2.9 Metalofталosiyanın (MPc) ve metalsiz ftalosiyanın (H₂Pc).

Pc ilk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından yüksek sıcaklıkta ftalimit ve asetik anhidritten *o*-siyano benzamit sentezlenmesi sırasında koyu renkli yan ürün olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde De Diesbach ve Von der Weid (1927) tarafından *o*-dibromobenzen'in bakır(I)siyanür ile piridin içerisinde 200 °C ye ısıtılması sırasında mavi renkli bir yan ürün elde edilmiştir. Bu koyu renkli süstitüe olmamış MPc yapısı o zamanlar aydınlatılamamıştır (Braun and Tcherniac 1907, de Diesbach and von der Weid 1927).

H₂Pc ve MPc yapısı tam olarak Linstead ve çalışma grubu tarafından 1929-1933 yılları arasında yapılan çalışmalar sonucunda aydınlatılmıştır. Linstead ftalosiyanınler üzerine yaptığı çeşitli fiziko-kimyasal ölçümlerle (oksidatif degradasyon ve ebülyoskopik moleküler kütle saptama gibi) yapılarını doğrulamış, X-ışını veya elektron mikroskobu gibi metotlarla da ftalosiyanınlerin düzlemselliği tespit edilmiştir. Linstead ve grubu çeşitli metal iyonlarını kullanarak çok sayıda MPc sentezi yapmıştır (Linstead 1934, Linstead and Lowe 1934).

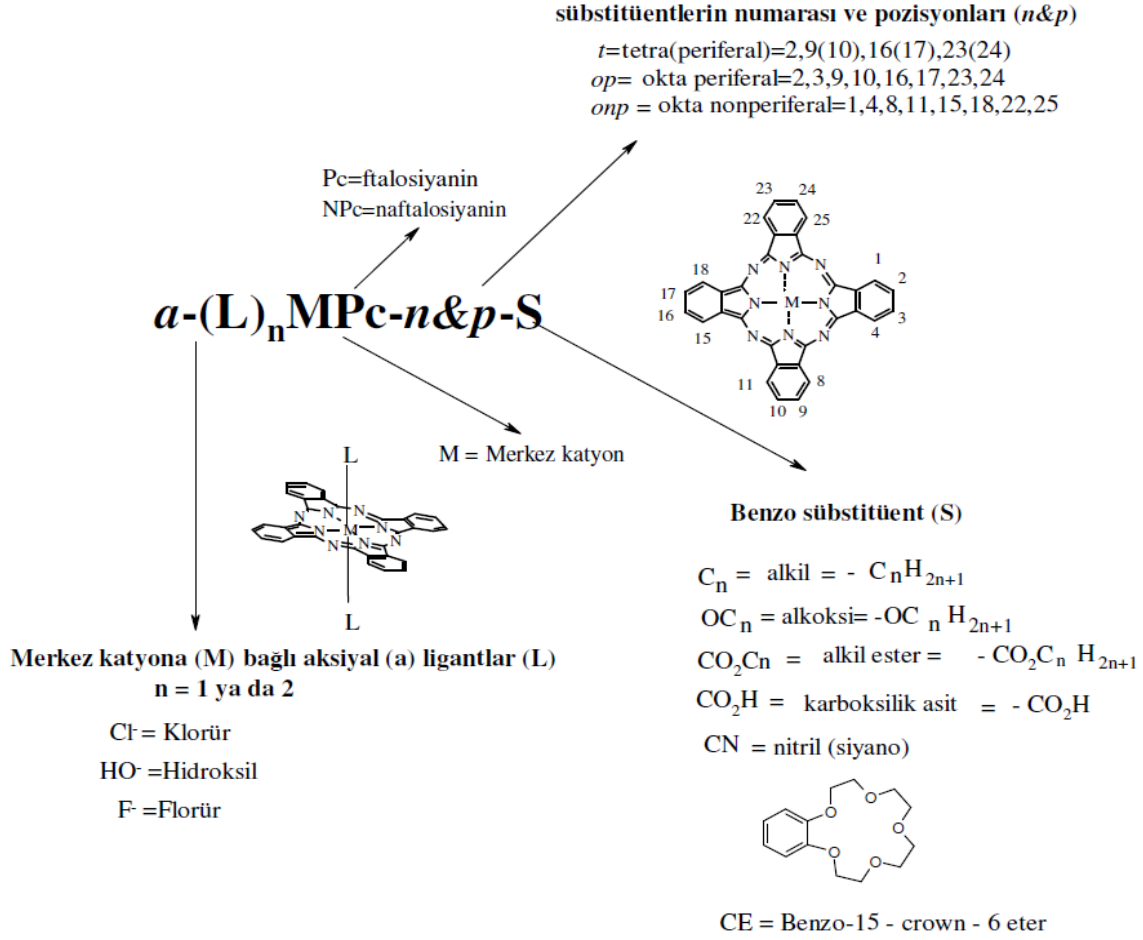
Günümüzde 70 den fazla metal elementi kullanılarak çok sayıda MPc sentezlenmiş ve sentezlenmektedir. Bunun yanında, sıra dışı ftalosiyanın halkaları da mevcuttur. Bunlara örnek olarak, Şekil 2.10 da, merkezde bor atomuyla 3 izoindolin birimli subftalosiyanınler (subPc) (Sastre et al. 1996) ve merkezde uranyum bulunan 5 izoindolin birimli süperftalosiyanınler (SuperPc) verilebilir (Day et al. 1975, Marks and Stojakovic 1978).



Şekil 2.10 Subftalosiyenin ve süperftalosiyenin.

2.2.1 Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Şekil 2.11 de Pc halka sisteminin kabul edilen numaralandırılması gösterilmektedir. Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferel ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdir. “t” kısaltması genellikle dört izomerden oluşan periferel olarak tetra-süstitüte bir Pc’yi ifade eder. Örneğin metallsiz tetra-tersiyer-butil Pc, H₂Pc-t-tb olarak kısaltılır. Makro halkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Bir başka örnek verecek olursak, 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-oktaheksilftalosiyeninato-Nikel(II), NiPc-onp-C₆ olarak kısaltılır ve C₆ her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil süstitüentini gösterir (örneğin heksil-C₆H₁₃) (Bayar 2009).



Şekil 2.11 Ftalosiyeninlerin adlandırılması (Bayar 2009).

2.2.2 Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Pc halkası dört iminoizindol halkasının birleşmesiyle oluşan gergin yapılı düzlemsel bir moleküldür. Metal iyonlarıyla 4 koordinasyonlu kare düzlem kompleksler oluşturur. Bununla birlikte dörtten daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerin merkez atomu olması halinde aksiyal konumlara F, Cl, su ve piridin gibi ligandların bağlanmasıyla 5 koordinasyonlu kare-piramit veya 6 koordinasyonlu oktahedral yapıli kompleksler de oluşabilir (Templeton et al. 1971, Mooney et al. 1975).

Ftalosiyeninlerin en önemli iki özelliği yüksek termal kimyasal kararlılığa ve keskin renge sahip olmalarıdır. Ftalosiyeninlerin çoğunun rengi bağı olan grubun özelliğine, materyalin kimyasal ve kristal yapısına bağı olarak koyu maviden bronz yeşile kadar çok çeşitlilik göstermektedir. İlk sentezlenen bakır ftalosiyenin mavi renk olmasına karşın merkez halkaya

süstitüe olmuş klor atomlarının sayısının artması ile oluşan ftalosiyanın rengi yeşile doğru değişebilmektedir. Ftalosiyanınların çoğunun erime noktası yoktur. Ftalosiyanınlar 500 °C'nin üstünde ve yüksek vakum altında buharlaşır ve süblimleşir. Fakat bazı ftalosiyanınlar vakum altında 900 °C'de dahi kararlıdır (Bıyıklıoğlu 2009).

Ftalosiyanınlar sahip oldukları 18 π -elektronları sayesinde UV-Vis bölgede karakteristik pikler verirler. Elektronların $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sayesinde oluşan bu pikler molekülün yapısı hakkında pek çok bilgi verir. Örneğın metal atomu içerip içermediğı, halkanın periferal veya nonperiferal konumlarındaki süstitüsyonu ve molekülün geometrisi hakkında bilgi edinilebilir.

Ftalosiyanın molekülleri düzlemsel yapılı olduklarından kolaylıkla üst üste istiflenerek (agregasyon) yığınlar oluştururlar. Bu nedenle, ftalosiyanınların su ve organik çözücülerdeki çözünlüğü genellikle düşüktür. Bu moleküllerin çözünlüğünü Pc halkasının periferal konumlarına çeşitli süstitüentler takılması veya merkez atomun aksiyal konumlarına çeşitli ligandların bağlanmasıyla artırılabilir (Sakamoto and Ohno 1998, Jiang 2010). Örneğın, halkanın periferal konumlarına hacimli veya uzun alkil zincirlerinin bağlanmasıyla agregasyon eğilimi azalacağından organik çözücülerdeki çözünlüğü artar (Matsuzawa et al. 1997). Sudaki çözünlüğü ise periferal konumlara hidroksil, sülfonil veya karboksil gibi grupların bağlanmasıyla veya merkez atomun aksiyal konumlarına iyonik yapılı ligandların bağlanmasıyla artırılabilir (Sakamoto and Ohno 1998, Dumoulin et al. 2010).

2.2.3 Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanınların fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde merkez atomunun etkisi büyüktür. Ftalosiyanının boşluk çapı 1.35 Å olup metal iyonun çapının bu boşluğa uygunluğu molekülün kararlılığını etkiler. Metalin iyon çapı 1.35 Å den çok büyük ya da küçük ise metal atomları Pc'den kolaylıkla ayrılır.

MPC'ler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki çeşittir. Elektrovalent ftalosiyanınlar genellikle merkez atom olarak alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünlür. Seyreltik inorganik asitler, su ve sulu alkol ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanın elde edilir. Kovalent ftalosiyanın kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha karardır. Vakumda 400-500 °C de bozunmadan

süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanın halkası arasında çok kuvvetli bağın oluşması ve bütün molekülün aromatik karakter kazanması nedeniyle HNO₃ dışında inorganik asitlerle reaksiyonlarında molekül yapıları bozunmaz. Ftalosiyanınların hepsi KMnO₄ ve HNO₃ gibi kuvvetli yükseltgeyici reaktiflerle muamele edildiklerinde, yükseltgenme ürünü olan ftalimitlere dönüşürler.

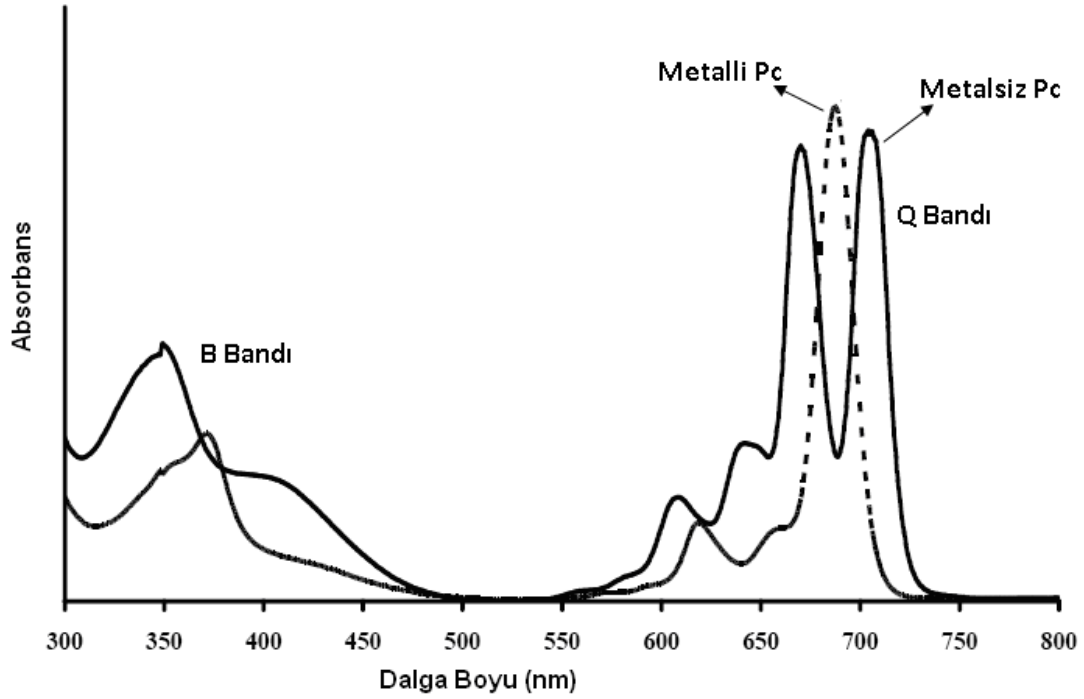
MPC'lerin eldesinde metal iyonunun template etkisi ürün verimini arttırdığından, MPC'lerin eldesinde ürün verimi serbest (metalsiz) ftalosiyaninlere göre daha yüksek olmaktadır (Marks and Stojakovic 1978).

MPC'ler yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak görev yaparlar. Alkanlar, olefinler ve aromatikler, alkoller, aldehitler, alkil aromatikler, fenoller, aminler, demir, bakır veya kobalt ftalosiyanın ortamında moleküler oksijen ile yükseltgenirler. Ayrıca, hidrojenasyon, dehidrojenasyon, polimerizasyon, izomerizasyon, hidrojenatif termal kraking (kırma), otooksidasyon, epoksidasyon, dekarboksilasyon ve ftalosiyanınlar tarafından katalizlenen reaksiyonlar arasındadır (Thomas and Moser 1990).

2.2.4 Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri

Ftalosiyanınlar, konjuge π -elektron sistemi içeren makrosiklik bileşiklerdir. Bu özellikleri ile ftalosiyanınlar, UV-Vis spektroskopisinde karakteristik özellikler sergilerler. Ftalosiyanınların ultraviyole ve görünür bölgede çözelti içinde alınan absorpsiyon spektrumlarında görülen en önemli bant 650-750 nm'de $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandıdır (Şekil 2.12). Bu bölgede metalsiz ftalosiyanınlarda çift Q bantları, metalli ftalosiyanınlarda ise tek ve daha şiddetli bir Q bandı görülür. Bunun sebebi metalli ftalosiyanın bileşiklerinde ftalosiyanın halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyanın bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler ve HOMO → LUMO geçişine tekabül eden tek bir Q bandı verir. Metalsiz ftalosiyanınlarda ise ftalosiyanın halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi hidrojen bağlı (NH) azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelir ve molekülün simetrisi D_{2h} olur. Meydana gelen bu simetri azalmasından dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve birisinin şiddetinin diğerinkinden biraz az olan iki adet Q absorpsiyon bandı gözlenir (Şekil 2.12). Q bandının yeri ve şiddeti kullanılan çözücüye, konsantrasyona, merkezdeki metale aksiyal konumda bağlanan liganda, merkez atomun yüküne ve periferik konumdaki

sübstitüentlere göre değişir. Örneğin çözelti konsantrasyonu yüksek olursa agregasyon artacağından Q bandının şiddeti düşer ve solunda bir omuz oluşur. Benzer şekilde halkanın geometrisi de band şiddeti üzerinde etkilidir. 4 koordinasyonlu komplekslerde agregasyon daha çok görülürken 6 koordinasyonlu komplekslerde sterik engelden dolayı agregasyon görülmez. Bağlı olan sübstitüent türüne göre de bandın yerinde kaymalar olabilir. Mesela periferel konumlara π konjugasyonunu genişleten sübstitüentler bağlandığında Q bandı kırmızıya (uzun dalga boyuna) kayar. Aynı şekilde periferel olmayan konumlara elektron verici grupların bağlanması da bandın kırmızıya kaymasına neden olur (Orti et al. 1990, McKeown 1998, Dini and Hanack 2003).



Şekil 2.12 Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları (Q ve B bandları).

Moleküldeki diğer geçişlere ait pikler çok daha zayıf ve görünür bölgede mavinin başlangıcı olan 320-420 nm civarında gözlenirler. B bantları olarak isimlendirilen bu pikler, $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanır ve de ftalosiyeninler için karakteristiktir.

2.2.5 Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

Ftalosiyeninler ilk keşfedildiklerinde renklerinden dolayı boya ve pigment olarak kullanılmaktaydı. Günümüzde ise sanayiden tıba, malzeme biliminden elektronik

uygulamalara kadar geniş bir skalada kullanılmaktadır. Kullanım alanlarının bu kadar çok olmasının nedeni ftalosiyanınların ışığa karşı dayanıklılıkları, kimyasal ve termal olarak kararlı olmaları, olağanüstü optik ve elektronik davranışlar göstermeleridir. Ftalosiyanınların başlıca uygulama alanlarını şöyle sıralayabiliriz.

2.2.5.1 Boya ve Pigment

Ftalosiyanınlar maviden yeşile sahip oldukları mükemmel renkleri sayesinde boya ve pigment endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Süstitüe olmamış bakır ftalosiyanını manastır mavisi adıyla ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Suda çözünebilir ftalosiyanınlar sentezlendikçe bu alandaki kullanımı da artmıştır (McKeown 1998). Günümüzde tekstil, plastik, kağıt, mürekkep ve polimer endüstrisinde boyar madde olarak kullanılmaktadır.

2.2.5.2 Sensör Yapımı

Ftalosiyanınlar belirli çevre koşullarına uygun olarak modifiye edilebilen elektriksel, optik ve redoks özellikleri sayesinde sensör uygulamaları için kullanılabilir (Álvarez et al. 1998). Özellikle elektrokimyasal ve optik sensörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyanınların ısıya ve kimyasallara dayanıklı olmaları, mikroelektronik aletlere uyumlu ince filmler ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturabilmeleri sensör uygulamalarında kullanılmasını sağlar (Mukhopadhyay and Hogarth 1994). Ftalosiyanınlar ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında, azot oksitler (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlar (Moussavi et al. 1988).

2.2.5.3 Optik Veri Depolama

Optik veri depolama, optik teknikler kullanılarak bilginin depolanması ve geri çağırılmasıdır. Bilgiler manyetik olarak hem disketlerde, hem de bantlarda depolanmaktadır. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için uygunluklarıyla ftalosiyanınlar, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında kullanılabilen önemli malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanın malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma ile noktasal olarak süblimleştirilir. Bu şekilde ortaya

çıkan delik de optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma işi gerçekleştirilir (Moussavi et al. 1988, Emmelius et al. 1989).

2.2.5.4 Katalizör

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyanimler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Birçok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanim katalizörün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerdir. Bununla birlikte, metalli ftalosiyanimin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizörün geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça kullanışlıdır.

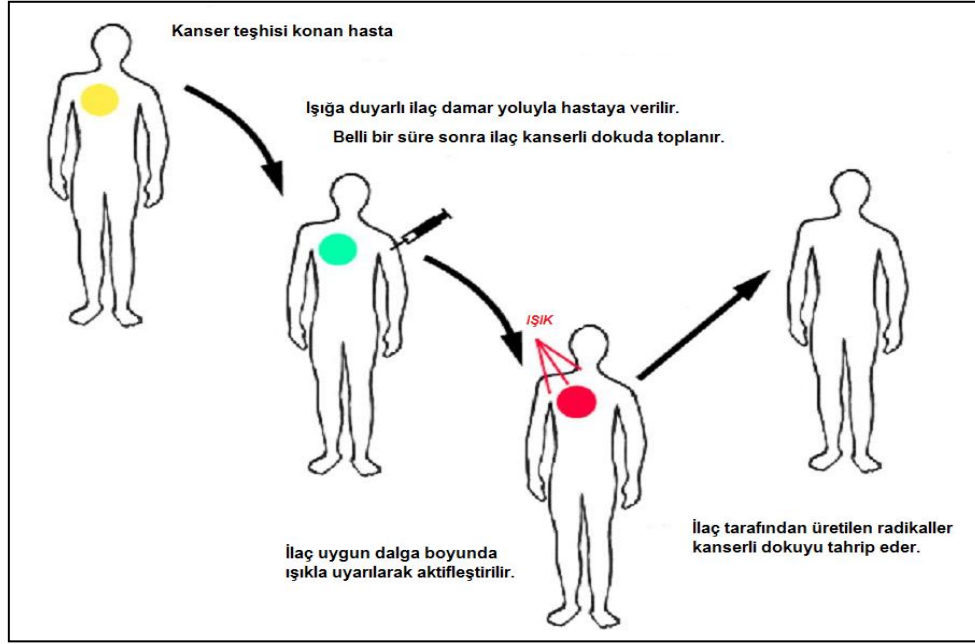
Üzerinde çok çalışılan katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Thomas ve Moser (1990) tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanim ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır (Thomas and Moser 1990).

Ftalosiyanim bileşikleri birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun seçilmiş metallere ftalosiyanim oluşturulduğunda oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyebilen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal demir ya da kobalt ftalosiyanimler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır. Bu işlem Merox işlemi olarak bilinir ve bu işlemin daha da iyileştirilmesinde çözünmeyen bir polimere metalli ftalosiyanim bağlanır ve silikajelden oluşan kolloidal tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir (Thomas and Moser 1990).

2.2.5.5 Fotodinamik Terapi

Fotodinamik terapi kanser teşhis ve tedavisinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde diğer dokulara zarar vermeden kanserli doku seçimli olarak yok edilir. Bu yöntemde süstitüe olmuş ftalosiyanim kompleksleri foto algılayıcı olarak kullanılır. Foto-algılayıcı lazer ışınıyla aktif hale getirilerek oksijenli ortamda singlet oksijen oluşturur. Foto-algılayıcı madde ışının enerjisini moleküler oksijene aktararak kimyasal olarak aktif singlet oksijen oluşturur. Oluşan singlet oksijen kısa ömürlü olup yüksek enerjilidir ve tümörlü hücreyi yok eder (Şekil 2.13) (Dougherty et al. 1998, Allen et al. 2001, Brancalion and Moseley 2002).

Uzun dalga boyunda (yaklaşık 650-700 nm civarında) absorpsiyon yapmaları, toksisitesinin olmaması, tümöre olan seçiciliği ve etkili bir şekilde singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri nedeniyle ftalosiyanın bileşikleri fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılabilecek uygun moleküllerdir (Kessel 2004).



Şekil 2.13 Fotodinamik terapinin uygulanışı.

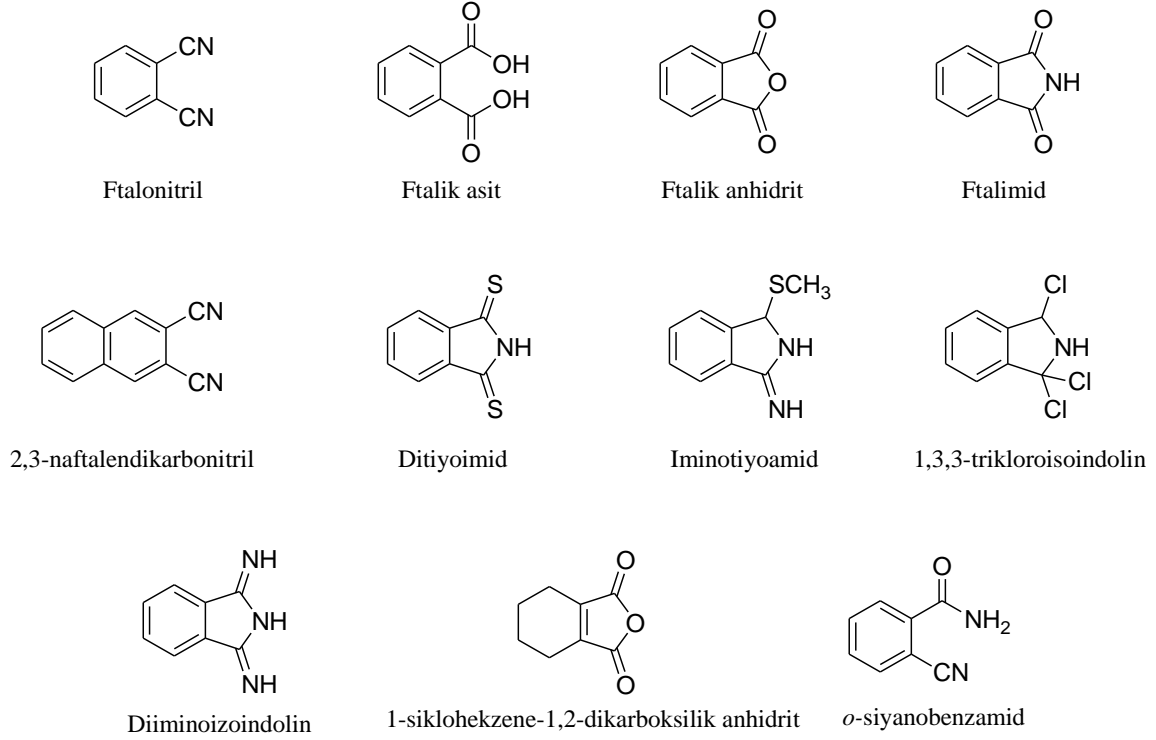
Foto-algılayıcı, damar yoluyla vücuda doğrudan verildiği için suda çözünebilir olması daha avantajlıdır. Dolayısıyla ftalosiyanın halkasının periferel veya nonperiferel konumlarına sülfonat, fosfat, kuarternize amino gruplarının bağlanmasıyla suda çözünebilir foto-algılayıcılar sentezlenmiştir (Kahl and Li 1996, Ogunsipe and Nyokong 2005).

2.2.5.6 Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm, dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginde meydana gelen çift yönlü bir değişimdir (Avni et al. 2004). Elektrokromik malzemeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme üretiminde kullanılmaktadır.

Ftalosiyanın molekülleri sahip oldukları ilginç redoks özellikleri sayesinde elektrokromik özellik gösterirler. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanınlar nadir toprak metallerinin (Lantanitler) bisftalosiyanın bileşikleridir. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel

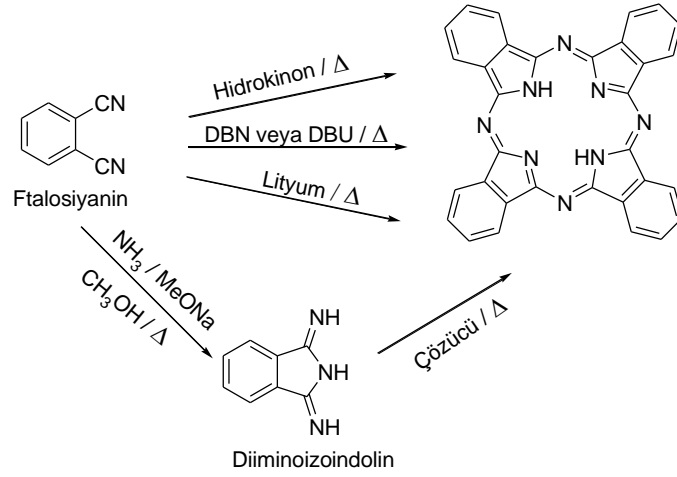
kullanılan temel başlangıç maddeleridir (Yiru et al. 2004). Bu başlangıç maddelerinin süstitüe olmuş türevleri kullanıldığında tetra veya okta süstitüe ftalosiyanın molekülleri elde edilebilir.



Şekil 2.15 Ftalosiyanın sentezinde kullanılan temel başlangıç maddeleri.

2.2.6.1 Metallsız Ftalosiyanın Sentezi (H₂Pc)

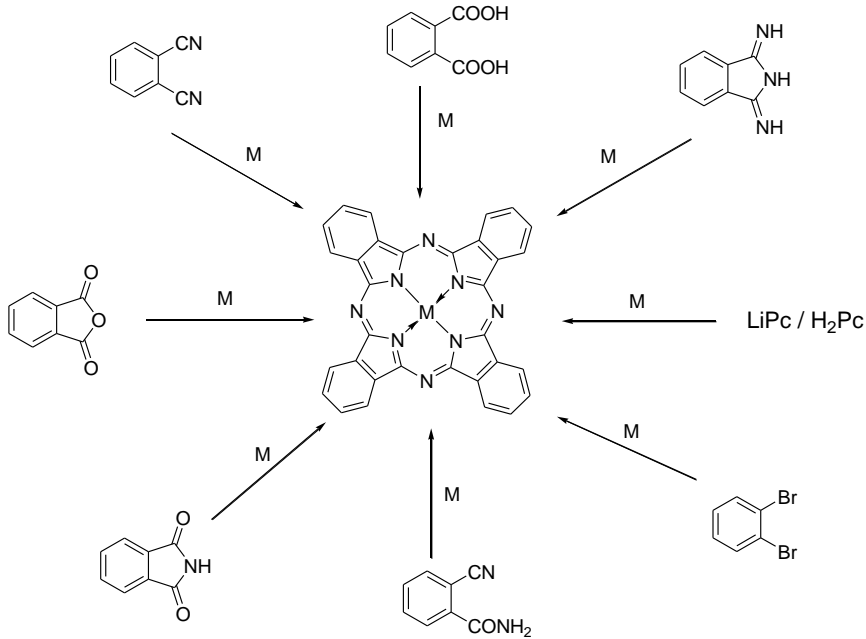
H₂Pc sentezinde kullanılan yöntem ftalonitrilin siklotetramerizasyonudur (Thomas 1990). Çeşitli siklotetramerizasyon metodu olmakla birlikte bunlardan dört tanesi aşağıda şekil 2.16 da gösterilmiştir. Birinci metod da indirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H₂Pc hazırlanabilir. Fakat ortamda çok az metal iyonu varlığında bile metalli ftalosiyanın oluşabilir (Thompson et al. 1993). İkinci metod da 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) veya 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir bazın pentanol içerisindeki çözeltisi kullanılmaktadır (Wohrle et al. 1993). Üçüncü metod da Lityum metalinin pentanol içerisindeki çözeltisine ftalonitril eklenip geri soğutucu altında kaynatılır. Bu işlem sonunda LiPc elde edilir. Daha sonra sulu asit çözeltisi kullanılarak Li metali uzaklaştırılır ve H₂Pc elde edilir (McKeown et al. 1990). Bir diğer metod da ise, ftalonitrilin amonyak ile reaksiyonunda elde edilen diiminoizoindol kullanılarak H₂Pc sentezlenir (Leznoff and Hall 1982).



Şekil 2.16 Metallsiz ftalosiyanin sentez şeması.

2.2.6.2 Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi (MPc)

Ftalosiyaninler periyodik tablodaki hemen hemen tüm metallerle kompleks yapabilmektedir. MPc'ler, bir önceki bölümde belirtilen temel başlangıç maddeleri kullanılarak metal ya da metal tuzları (örneğin $Zn(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$ gibi) varlığında sentezlenebilirler (Şekil 2.17). Ayrıca LiPc veya H_2Pc 'lerin metal tuzları ile reaksiyonuyla da sentezlenebilirler (Leznoff and Hall 1982, Leznoff and McKeown 1990, McKeown et al. 1990).

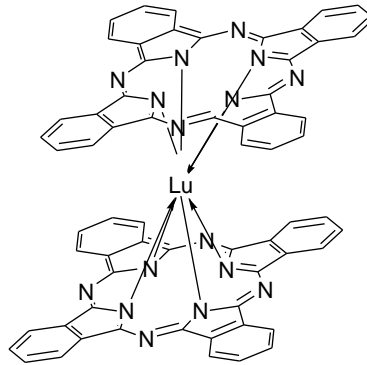


Şekil 2.17 Metalli ftalosiyanin sentez şeması.

Genelde çözücü olarak pentanol, hekzanol gibi kaynama noktası yüksek çözücüler tercih edilir. Ortamda bulunan metal iyonlarının varlığı tamamlayıcı/kalıplaştırıcı etki (template effect) göstererek siklotetramerizasyonu kolaylaştırır. Dolayısıyla metalli ftalosiyanın eldeinde metal iyonunun template etkisi ürün verimini arttırdığından, metalli ftalosiyanın eldeinde ürün verimi metalsiz ftalosiyanlere göre daha yüksek olmaktadır (Day et al. 1975, Marks and Stojakovic 1978).

2.2.6.3 Sandviç Ftalosiyanın Sentezi (MPC₂)

Sandviç türü ftalosiyanın molekülünün sentezinde merkez atomu olarak itriyum, zirkonyum, hafniyum, indiyum, titanyum, gibi yüksek koordinasyon sayısına ulaşılacak metaller kullanılır. Literatürde lantanit ve aktinit türü (lutesyum, europyum gibi) metaller ağırlıklı olarak çalışılmıştır (Şekil 2.18). Bu tür ftalosiyanlar ftalonitril türevlerinin metal tuzu varlığında 280-290 °C ye kadar ısıtılmasıyla sentezlenmektedir (Ishikawa and Kaizu 2002, Kobayashi 2002).

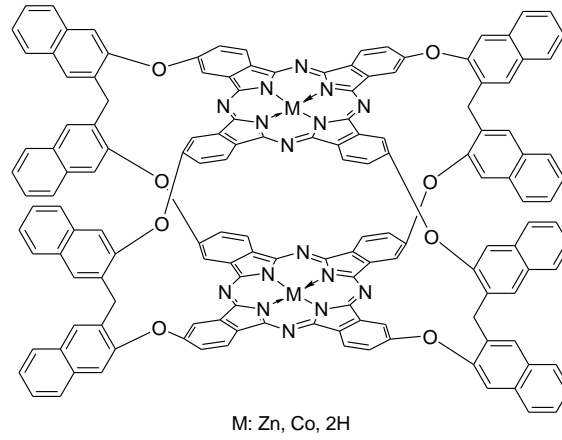


Şekil 2.18 Lutesyum sandviç ftalosiyanın.

2.2.6.4 Top Tipi Ftalosiyanın Sentezi

Top tipi ftalosiyanın sentezinde çözücü içinde ve katı fazda olmak üzere iki yöntem kullanılır. Çözücü fazındaki sentezler kaynama noktası yüksek (triklorobenzen, pentanol gibi) çözücülerde inert atmosferde DBU kullanılarak metal tuzu varlığında gerçekleştirilir. Katı faz sentezlerinde ise metal tuzu ftalonitril türevi karıştırılıp inert atmosferde 250-300°C ye kadar ısıtılarak elde edilir (Tolbin et al. 2002, Tolbin et al. 2003). Şekil 2.19 da Odabaş ve grubu (2007) tarafından sentezlenmiş top tipi ftalosiyanın örneği verilmiştir. Metalsiz ftalosiyanın

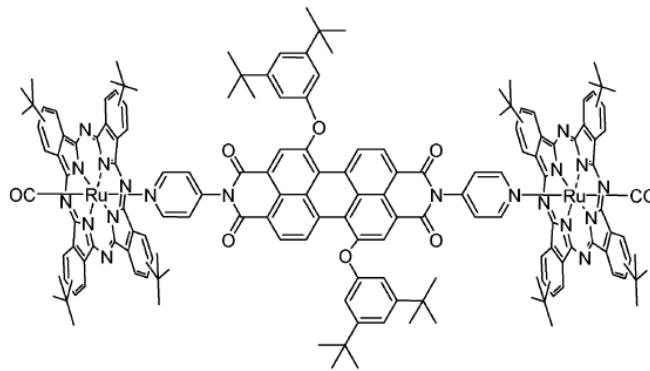
çözücü fazı kullanılarak metalli ftalosiyanın örnekleri ise kuru fazda sentezlenmiştir (Ceyhan et al. 2007, Odabas et al. 2007).



Şekil 2.19 Top tipi ftalosiyanın (Odabas et al. 2007).

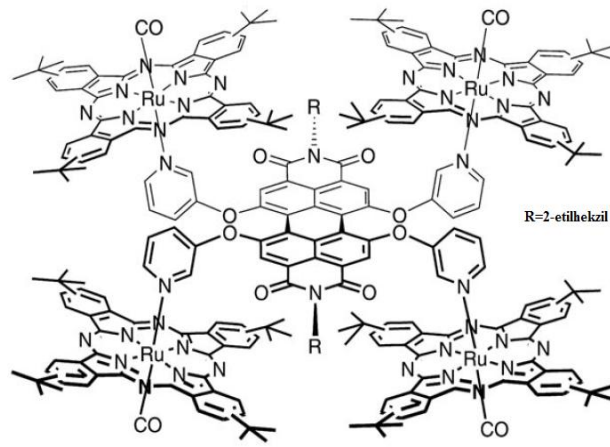
2.3 FTALOSİYANİN-PERİLEN DİİMİT KONJUGE SİSTEMLERİ

Rodriguez et al. (2006) tarafından yapılan çalışmada substitüe rutenyum ftalosiyanın (RuPc) kompleksine aksiyal konumlarda piridin esaslı perilendiimit ligandı bağlanarak hibrit bir molekül sentezlenmiştir. Açık yapısı şekil 2.20 de verilen bu molekülün elektronik ve fotofiziksel özellikleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmada yüksek konjugasyona sahip bu hibrit molekülün elektron donör- akseptör özelliğe sahip olduğu, foto-uyarılma sayesinde molekül içinde hızlı bir yük ayrımı oluşarak uzun ömürlü radikalik türler oluşturabileceği belirlenmiştir. Yapılan fotokimyasal çalışmalar sonucunda molekülün RuPc kısmının donör, perilen kısmının da akseptör özellik sergileyerek molekülün RuPc bölgesinden perilen bölgesine elektron göçü olduğu tespit edilmiştir (Rodriguez et al. 2006).



Şekil 2.20 Perilen sübtitüe di-rutenyum ftalosiyanın [PDI(RuPc)₂] kompleksi (Rodriguez et al. 2006).

Jimenez et al. (2011) tarafından yapılan bir başka çalışmada 1,6,7 ve 12- pozisyonlarında (bay pozisyonları) piridinle süstitüe olmuş perilen diimitin RuPc ile koordinasyonu sonucu şekil 2.21 de gösterilen yapı elde edilmiştir. Bu molekülün hem temel halde hemde uyarılmış halde (fotonla) güçlü elektronik geçişler sergileyerek molekül içerisinde hızlı yük transferlerinin gerçekleştiği (özellikle RuPc'den Perilen molekülüne) tespit edilmiştir. Yapılan elektrokimyasal çalışmalar sonucunda uzun ömürlü (nanosaniyeler seviyesinde ömüre sahip) radikalik türlerin oluştuğu ve bu radikalik türlerin polar çözücülerde (CH₂Cl₂ gibi) daha kararlı olduğu bulunmuştur (Jimenez et al. 2011).

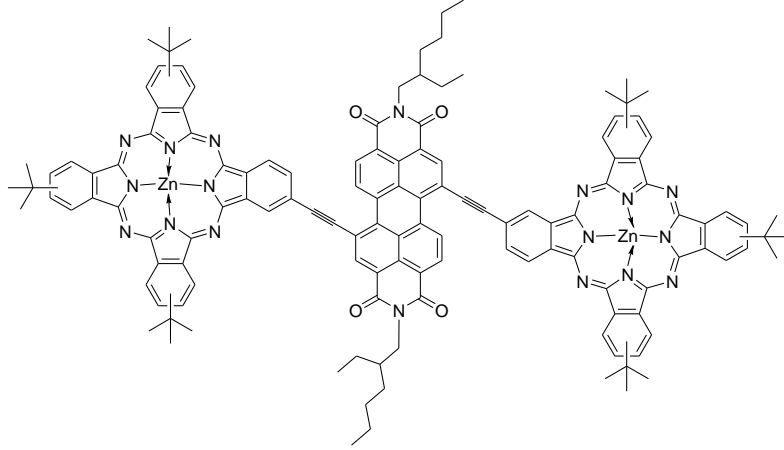


Şekil 2.21 Perilen süstitüe tetra-rutenyum ftalosiyenin [PDI(RuPc)₄] kompleksi (Jimenez et al. 2011).

Benzer bir çalışmada Gao et al. (2007) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada merkez atomu olarak çinkonun kullanıldığı süstitüe ftalosiyenin kompleksine yine aksiyal konumlarda perilen diimit ligandının bağlanmasıyla yeni moleküller sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca NMR, UV-Vis ve flüoresans spektroskopisi kullanılarak molekülün koordinasyon özellikleri incelenmiştir (Gao et al. 2007).

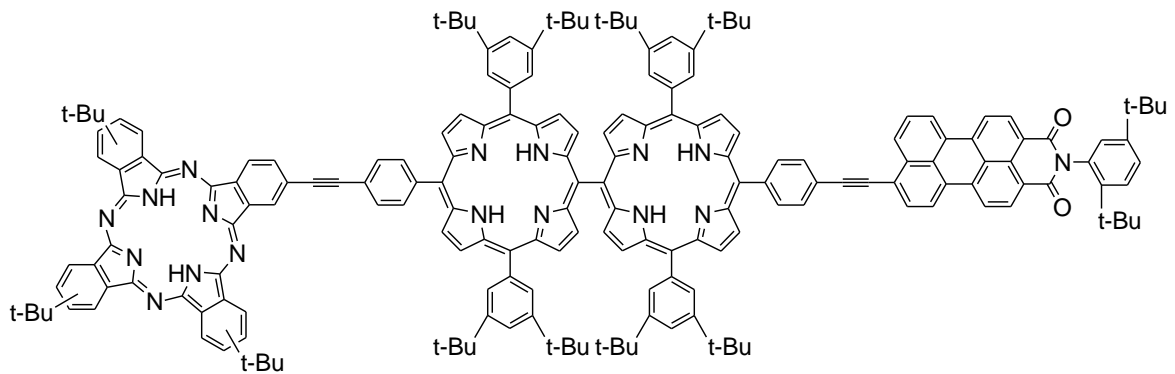
Jimenez et al. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada ise 6 ve 12 pozisyonlarında çinko ftalosiyeninle süstitüe olmuş perilen diimit molekülü sentezlenmiştir. Yüksek derece konjugasyona sahip bu sistemin radikal oluşum mekanizması ve redoks özellikleri incelenmiştir. Molekülün farklı çözücülerdeki (koloroform, THF gibi) UV-Vis spektrumundaki değişimler incelenmiştir. Ayrıca PDI, ZnPc ve sentezlenen hibrit molekülün (Şekil 2.22) ayrı ayrı UV-vis spektrumları çekilerek karşılaştırılmış ve sentezlenen molekülün

absorpsiyonunun uzun dalga boyuna kaydığı belirlenmiştir. Benzer şekilde yine bu üç molekülün foto-uyarılma ile oluşturdukları radikalik türlerin yaşam süreleri kıyaslanmıştır. Kıyaslama sonucu, hibrit molekülün oluşturduğı radikalik türün diğer iki molekülün oluşturduğı radikalik türden daha uzun ömürlü olduğı tespit edilmiştir (Jimenez et al. 2007).



Şekil 2.22 Çinko ftalosiyanın ile bay pozisyonunda süstitüe olmuş perilen diimit molekülü (Jimenez et al. 2007).

Miller et al. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, perilen, ftalosiyanın ve porfirin moleküllerinin kombinasyonu sonucu yeni konjuge moleküller (şekil 2.23) sentezlenmiştir. Bu yeni moleküllerin fotovoltaiik çalışmalarda kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda özellikle perilen-bisporfirin-ftalosiyanın molekülünün (şekil 2.23) görünür bölgede güçlü absorpsiyon yaptığı ve ışık etkisiyle uyarılan perilen molekülünün enerjisini hızlı bir şekilde porfirin ve ftalosiyanın molekülüne aktardığı belirlenmiştir. Bu özelliğı sayesinde güneş pillerinde ışık toplayan madde olarak kullanılabilceğı bulunmuştur (Miller et al. 2000).



Şekil 2.23 Perilen-bisporfirin-ftalosiyanın molekülü (Miller et al. 2000).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Bu çalışmada kullanılan, 1,6,7,12-tetrakloroperilen tetrakarboksilik asit dianhidrit, 4-metoksi fenol (%98), N-metil 2-pirrolidon (%99), CuCl₂, CoCl₂, n-butilamin, ABCR firmasından, bor tribromür (BBr₃) (%99,9), 4-nitroftalonitril (%98), 1,8-diazabisiklo[5.4.0] unde-7-en (DBU), Sigma-Aldrich, firmasından propiyonik asit, NaHCO₃, K₂CO₃, metanol, etanol, dietil eter, asetik asit, Merck firmasından, Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, diklorometan, dimetil formamit, Carlo Erba, firmasından tedarik edilmiştir.

3.2 KULLANILAN CİHAZLAR

3.2.1. Infrared Spektrofotometresi:

Moleküllerin IR spektrumları PERKIN-ELMER-FT-IR-Spectra-100E cihazında alınmıştır. Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü ZONGULDAK.

3.2.2. ¹H-NMR Spektrofotometresi:

Moleküllerin ¹H-NMR spektrumları Bruker Ultrashield Plus 400MHz cihazında alınmıştır. Fatih Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü İSTANBUL.

3.2.3 UV-Vis Spektrofotometresi:

Moleküllerin UV-Vis spektrumları Carry 100 Bio UV-Visible Spectrophotometer cihazında alınmıştır. Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü ZONGULDAK.

3.2.4 MALDI-TOF-MS:

Moleküllerin MALDI-TOF-MS spektrumları MALDI-TOF Mass Spectrometer The Applied Biosystem Voyager-DE cihazında alınmıştır. Kimya Bölümü Hacettepe Üniversitesi ANKARA.

3.2.5. LC/MS-API-ES:

Moleküllerin LC/MS spektrumları Applied Biosystem SCIEX 4000 QTRAP LC-MS/MS cihazında alınmıştır. Bülent Ecevit Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı ZONGULDAK.

3.2.6. Erime Noktası Tayini:

Moleküllerin erime noktalarının tayini Büchi Melting Point B-540 cihazında yapılmıştır. Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü ZONGULDAK.

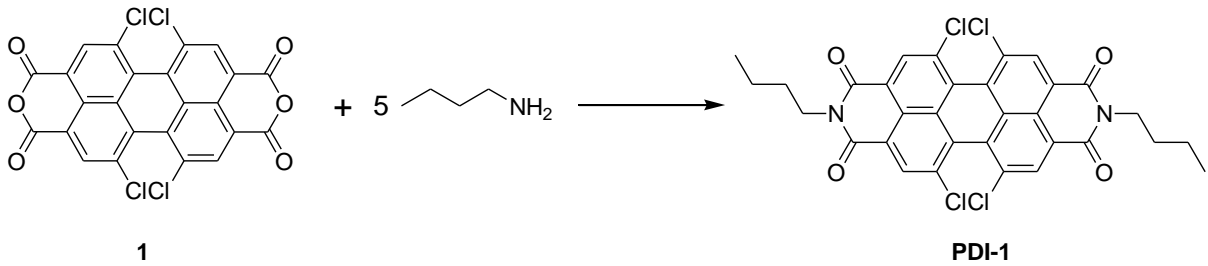
BÖLÜM 4

DENEYSEL KISIM

4.1 LİGANDLARIN SENTEZİ

4.1.1 *N,N'*-dibutil-1,6,7,12-tetrakloroperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit diimit Sentezi (PDI-1)

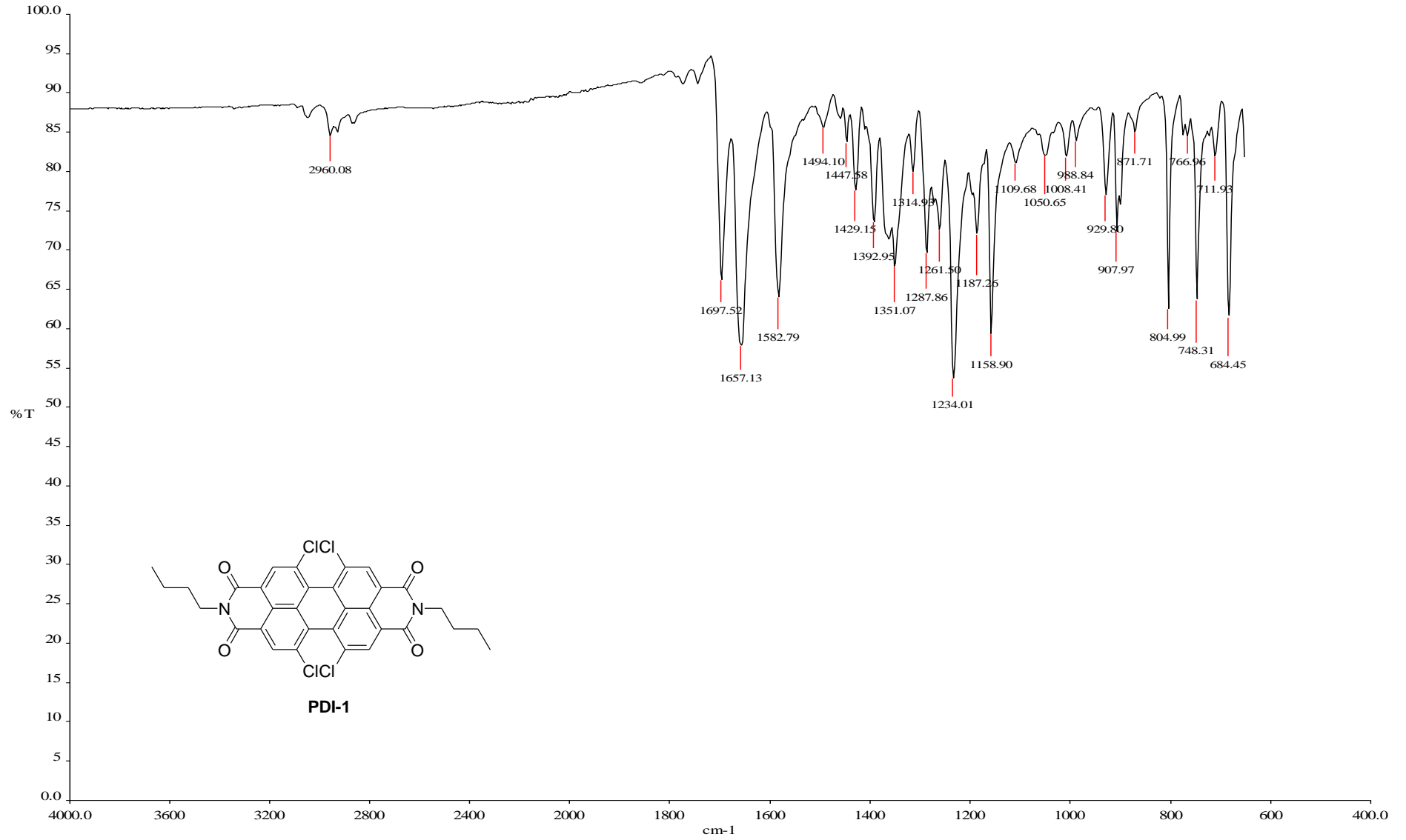
8,85 g (16,7mmol) 1,6,7,12-tetrakloroperilen tetrakarboksilik asit dianhidrit (**1**) ve 6,7 ml (67mmol) n-butil amin karışımı 100 ml propiyonik asit içerisinde yağ banyosunda 140 - 145°C de 8 saat geri soğutucu altında kaynatıldı (Şekil 4.1). Süre sonunda çözelti oda sıcaklığına soğutuldu ve süzülerek çökelek alındı. Elde edilen kiremit kırmızısı renkteki çökelek doygun NaHCO₃ çözeltisi ve bol suyla yıkandı ve kurutuldu. Çökelek tekrar sırasıyla metanol ve dietil eter ile yıkayıp vakum etüvünde 65°C de kurutuldu (Wurthner et al. 2002) (Erime noktası: 386-387 °C, Verim: %87).



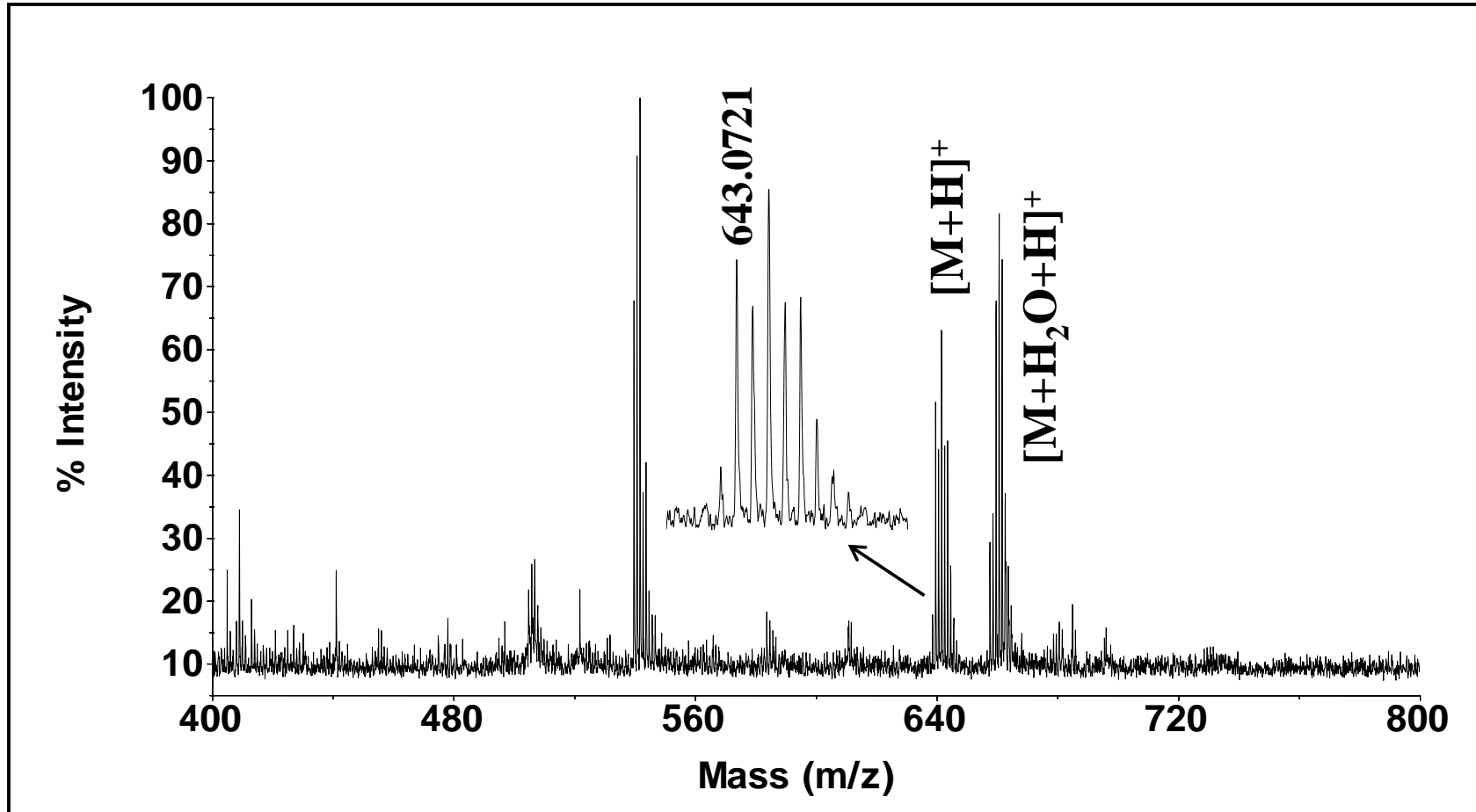
Şekil 4.1 **PDI-1**'in sentez reaksiyonu.

FT-IR (ν , cm⁻¹) : 2960 (C-H_{al}), 1697 ve 1657 (C=O), 1582 ve 1494 (C=C_{ar}), 1429, 1392 ve 1351 (C-N), 1158 (C-Cl), 804 ve 748 (C-H) (Şekil 4.2).

MALDI-TOF-MS (m/z) : 643.07 [M+H]⁺ (Şekil 4.3).



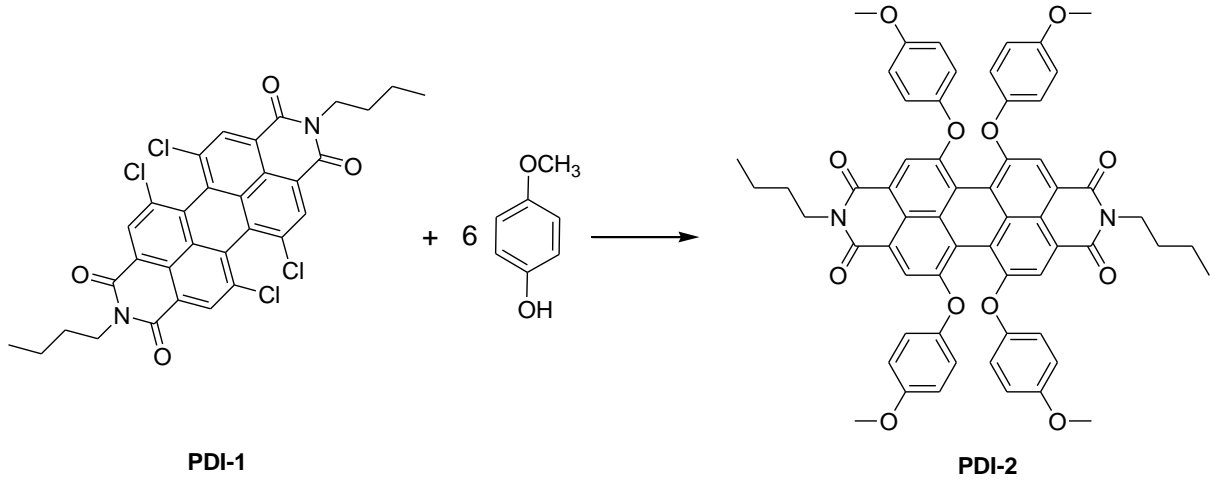
Şekil 4.2 PDI-1'in FT-IR spektrumu.



Şekil 4.3 PDI-1'in MALDI-TOF-MS spektrumu.

4.1.2 *N,N'*-dibutil-1,6,7,12-tetra(4-metoksifenoksi) perilen-3,4,9,10-tetrakarboxilik asit diimit Sentezi (PDI-2)

PDI-1 den 2g (3,1 mmol), 4-metoksifenol'den 2,6 g (18,6 mmol), K_2CO_3 dan 1,9 g (13,7 mmol) alınarak bir balonda karıştırıldı. Üzerine 30 ml N-metil-2-pirolidon (NMP) eklendi ve 18 saat geri soğutucu altında kaynatıldı (Şekil 4.4). Süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan çözeltinin üzerine 150 ml metanol konup katı madde süzülerek alındı. Elde edilen katı madde diklorometan da çözündürülüp süzüldü. Süzüntü alınıp çözücüsü vakumda çekilerek koyu mor renkli çökelek alındı. Çökelek dietil eter ve birkaç defa metanol ile yıkanıp vakumda kurutuldu (Kaiser et al. 2009) (Erime noktası: 347 °C, Verim: %79).

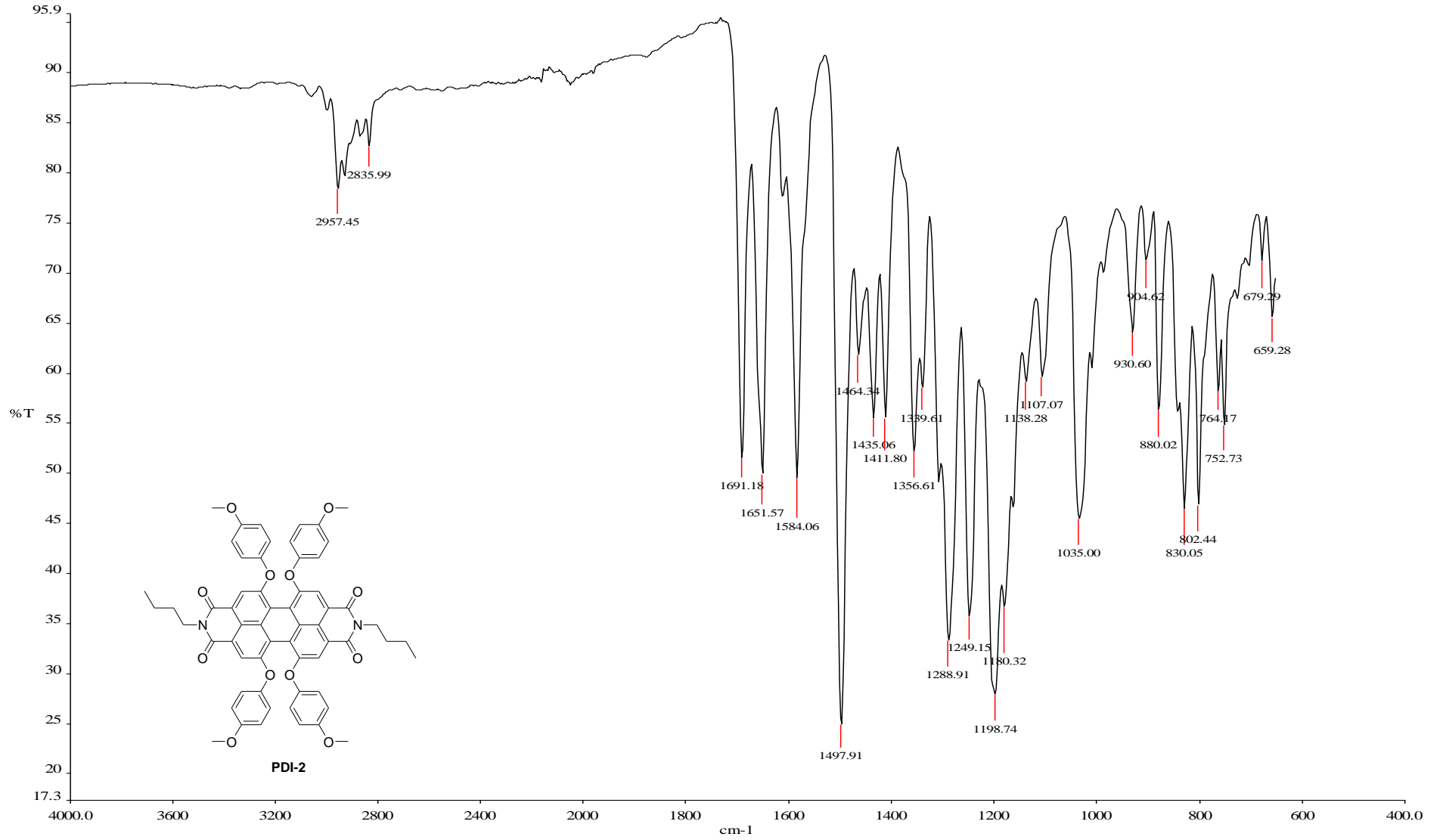


Şekil 4.4 **PDI-2**'nin sentez reaksiyonu.

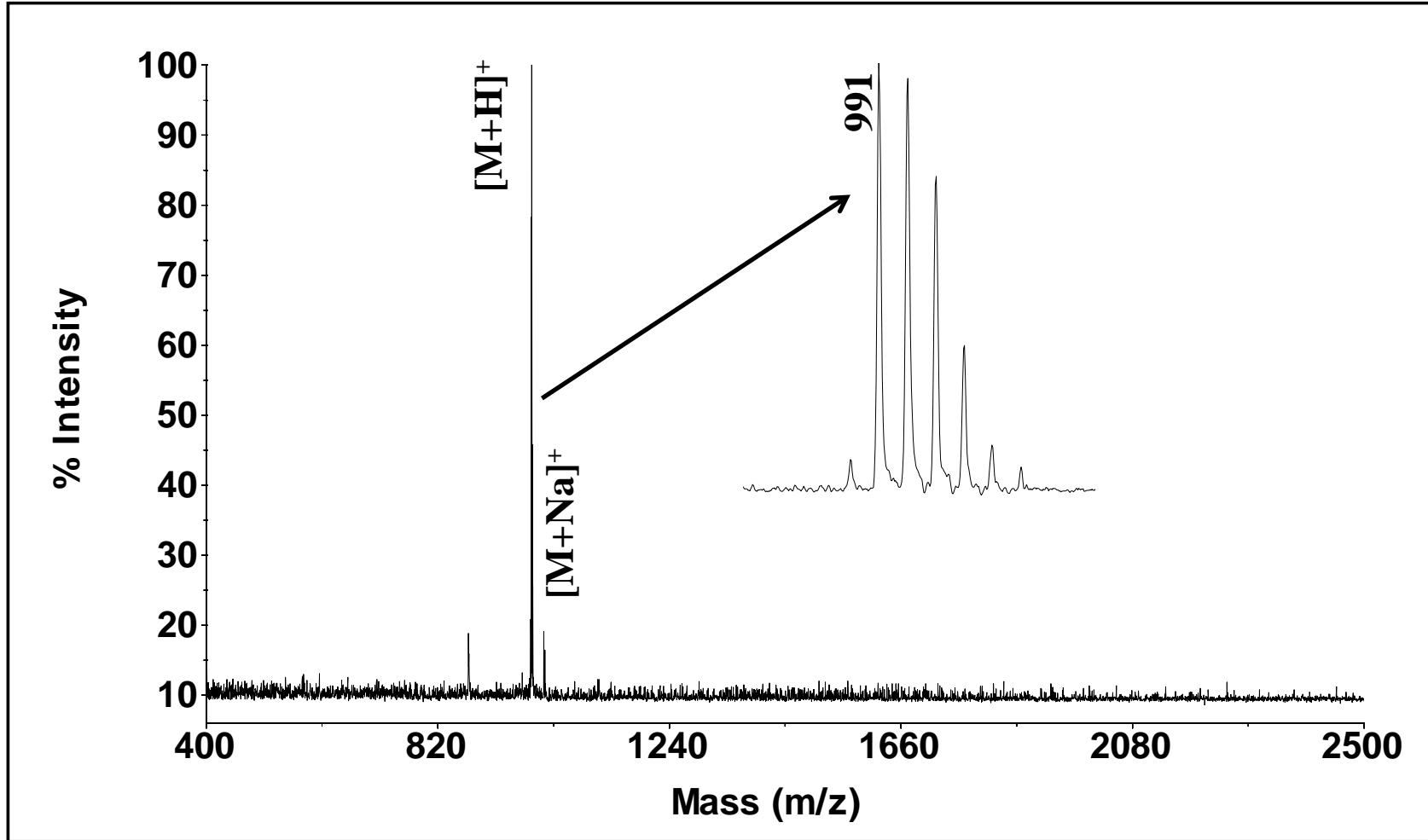
FT-IR (ν , cm^{-1}) : 2957 ve 2835 ($C-H_{al}$), 1691 ve 1651 ($C=O$), 1584 ve 1497 ($C=C_{ar}$), 1288 ($C-N$), 1198 ve 1035 ($C-O$) (Şekil 4.5).

MALDI-TOF-MS (m/z) : 991 $[M+H]^+$ (Şekil 4.6).

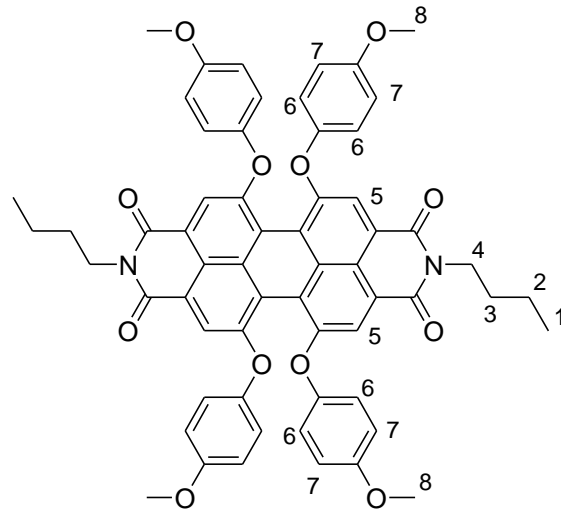
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, - δ 7,25 ppm) : δ 8.12 (s, 4H), 6.95 (m, 8H), 6.86 (m, 8H), 4.13 (t, 4H), 3.83 (s, 12H), 1.69–1.63 (m, 4H), 1.44–1.38 (m, 4H), 0.95 ppm (t, 6H) (Şekil 4.7 ve 4.8).



Şekil 4.5 PDI-2'nin FT-IR spektrumu.

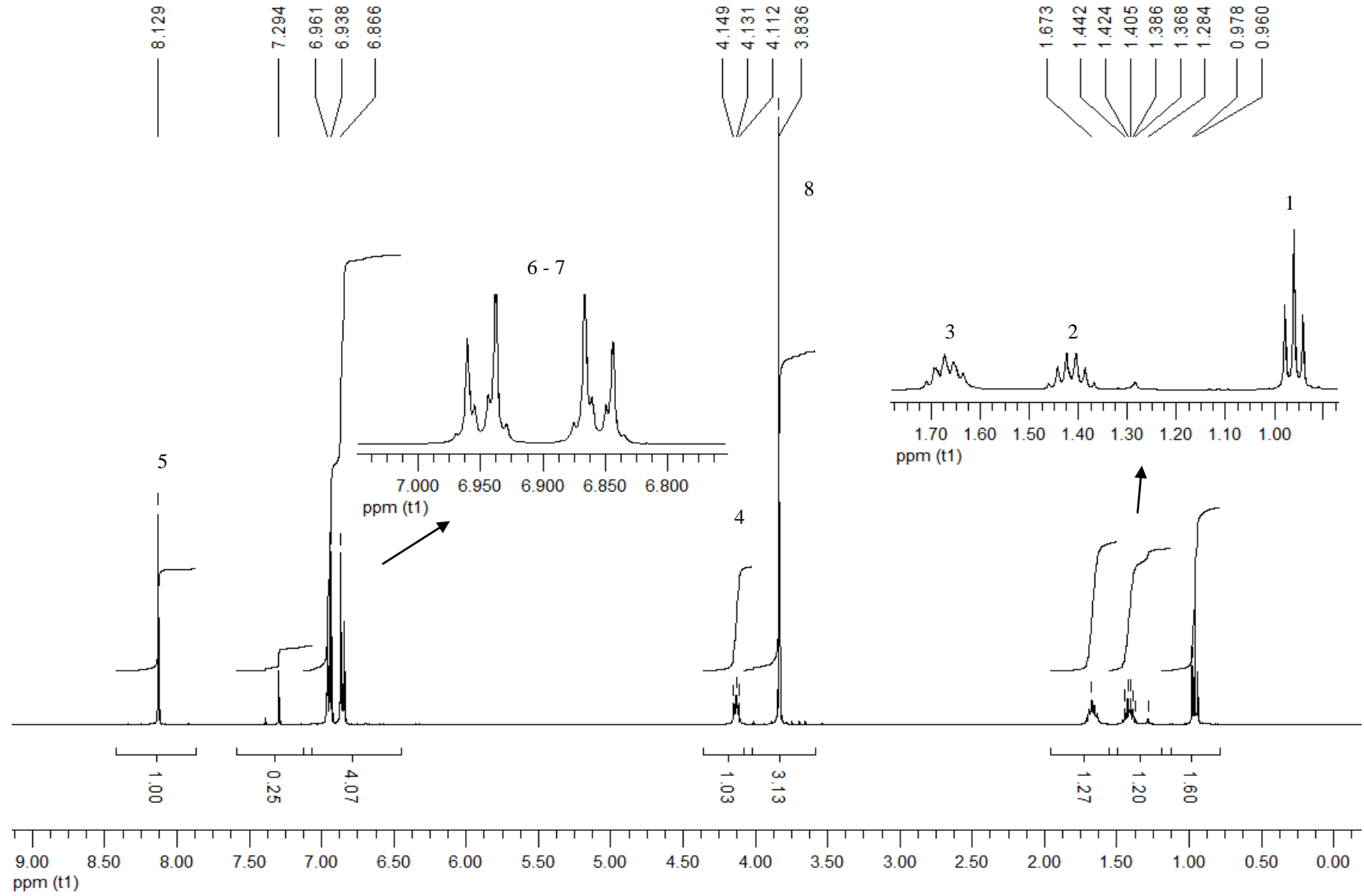


Şekil 4.6 PDI-2'nin MALDI-TOF-MS spektrumu.



PDI-2

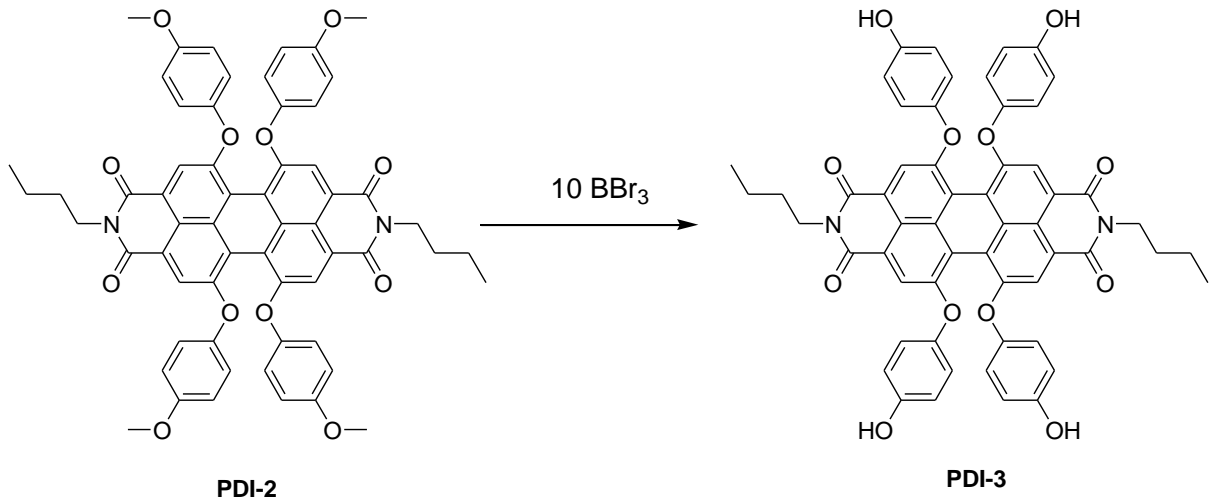
Şekil 4.7 **PDI-2**'nin protonlarının etiketlenmesi.



Şekil 4.8 PDI-2'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4.1.3 *N,N'*-dibutil-1,6,7,12-tetra(4-hidroksifenoksi)perilen-3,4,9,10-tetra karboksilik asit diimit Sentezi (PDI-3)

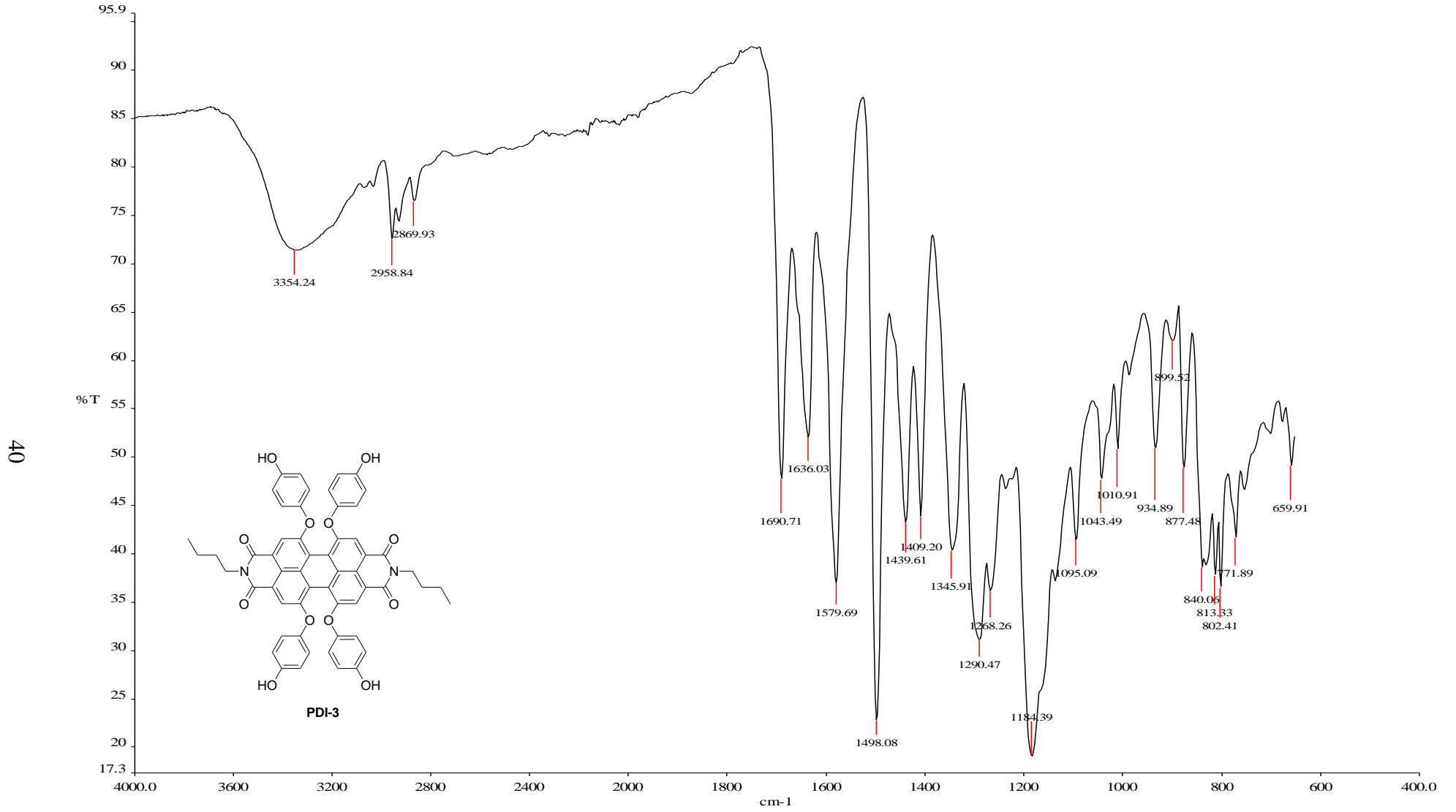
Çift boyunlu bir balondaki 0,62 g (0,6 mmol) **PDI-2**'nin 15 ml kuru CH₂Cl₂ içerisindeki çözeltisine 0,6 ml (6 mmol) BBr₃ ün 30 ml CH₂Cl₂ deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla Ar gazı altında 30 dakika boyunca damla damla eklendi (Şekil 4.9). Bu esnada tuz-buz banyosu kullanılarak reaksiyon ortamının sıcaklığı 0 °C' nin altında tutuldu. Damlatma işlemi bittikten sonra çözelti 3 saat kadar daha bu sıcaklıkta karıştırıldı ve daha sonra buz banyosu uzaklaştırılarak çözelti oda sıcaklığında 12 saat döndürüldü. Deney sonunda çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen koyu mor renkli katının üzerine 150 ml metanol + su (1:1) karışımı eklendi ve sonik banyoda 1 saat kadar tutularak süzüldü. Ele geçen çökelek birkaç defa CH₂Cl₂ ile yıkandı ve vakum altında (85°C de) kurutuldu (Kaiser et al. 2009) (Erime Noktası: 352-354 °C, Verim:% 95).



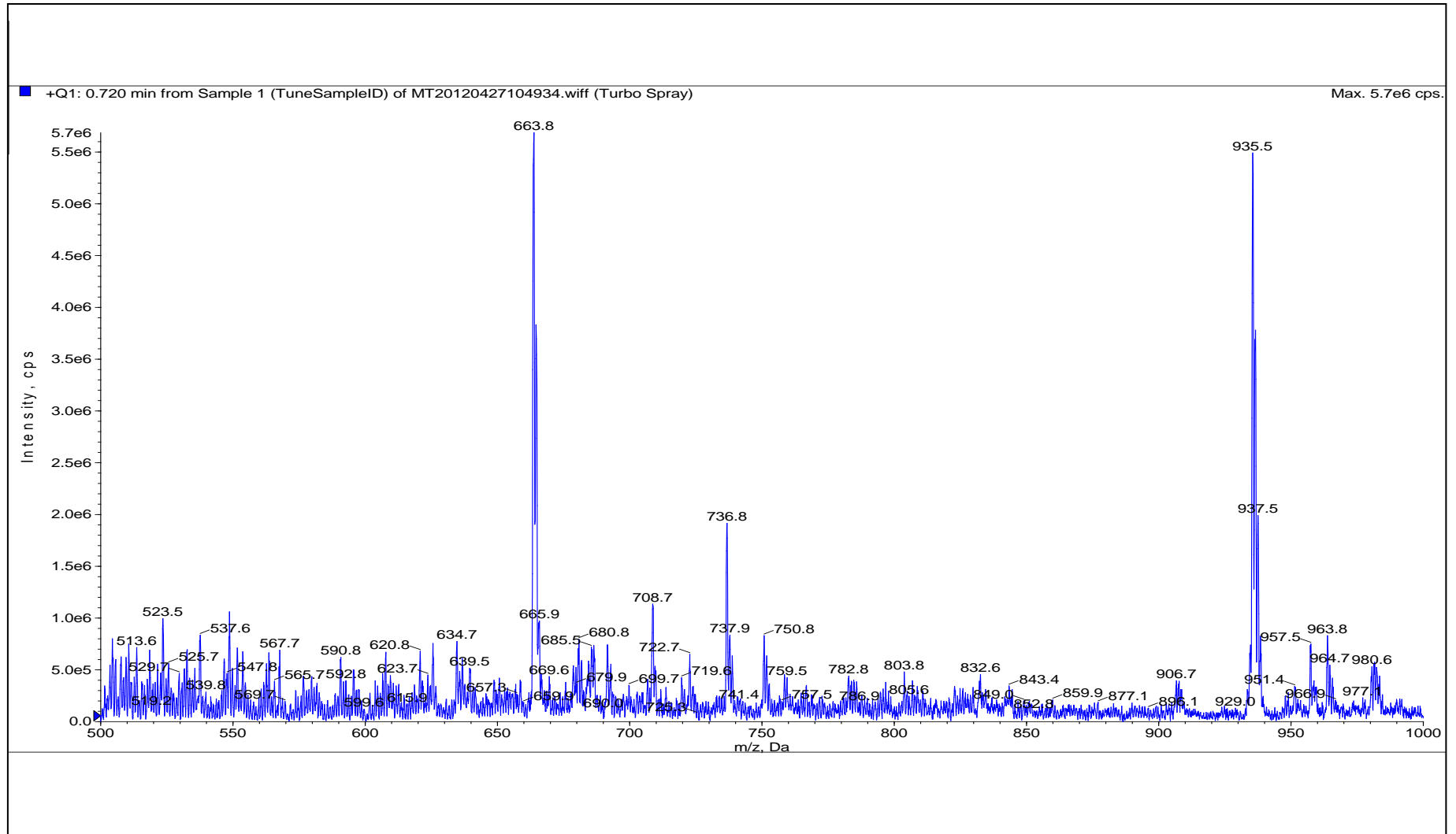
Şekil 4.9 **PDI-3**'ün sentez reaksiyonu.

FT-IR (ν , cm⁻¹) : 3354 (O-H) 2958 ve 2869 (C-H_{al}), 1690 ve 1636 (C=O), 1579 ve 1498 (C=C_{ar}), 1290 (C-N), 1184 ve 1095 (C-O) (Şekil 4.10).

LC-MS (m/z) : 935.5 [M]⁺ (Şekil 4.11).



Şekil 4.10 PDI-3'ün FT-IR spektrumu.

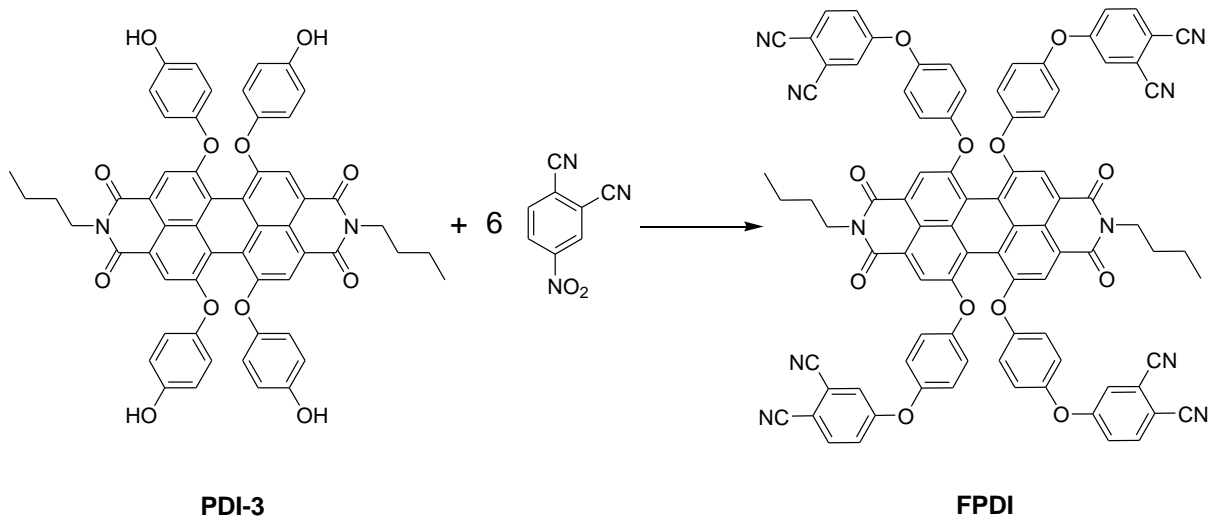


Şekil 4.11 PDI-3'ün LC-MS spektrumu.

4.1.4 *N,N'* - dibutil - 1,6,7,12-tetra(4-(3,4-dinitril-benzoksi)fenoksi)perilen-3,4,9,10-tetra karboksilik asit diümit Sentezi (FPDI)

0,2 g **PDI-3**'ün (0,21 mmol) 30 ml kuru DMF deki çözeltisine 0,22g 4-nitroftalonitril (1,2 mmol) ve 0,24g K₂CO₃ (1,7 mmol) katısı eklendi. Karışım Ar gazı altında 3 gün oda sıcaklığında karıştırıldı (Şekil 4.12).

Deney sonunda elde edilen karışımın çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı. Ele geçen katı üzerine 50 ml su eklenip bir müddet sonik banyoda tutuldu ve vakumla süzüldü. Elde edilen koyu kahverengi çökelek bol suyla yıkanıp kurutuldu. Başlangıç maddesini uzaklaştırmak için çökelek diklorometan da çözündürülüp süzüldü ve süzüntü vakumda deriştirilerek mor-siyahımsı ürün elde edildi. Ürün etanol ile yıkanıp vakumda (85°C de) kurutuldu (Erime noktası: 326-330 °C, Verim: % 83).



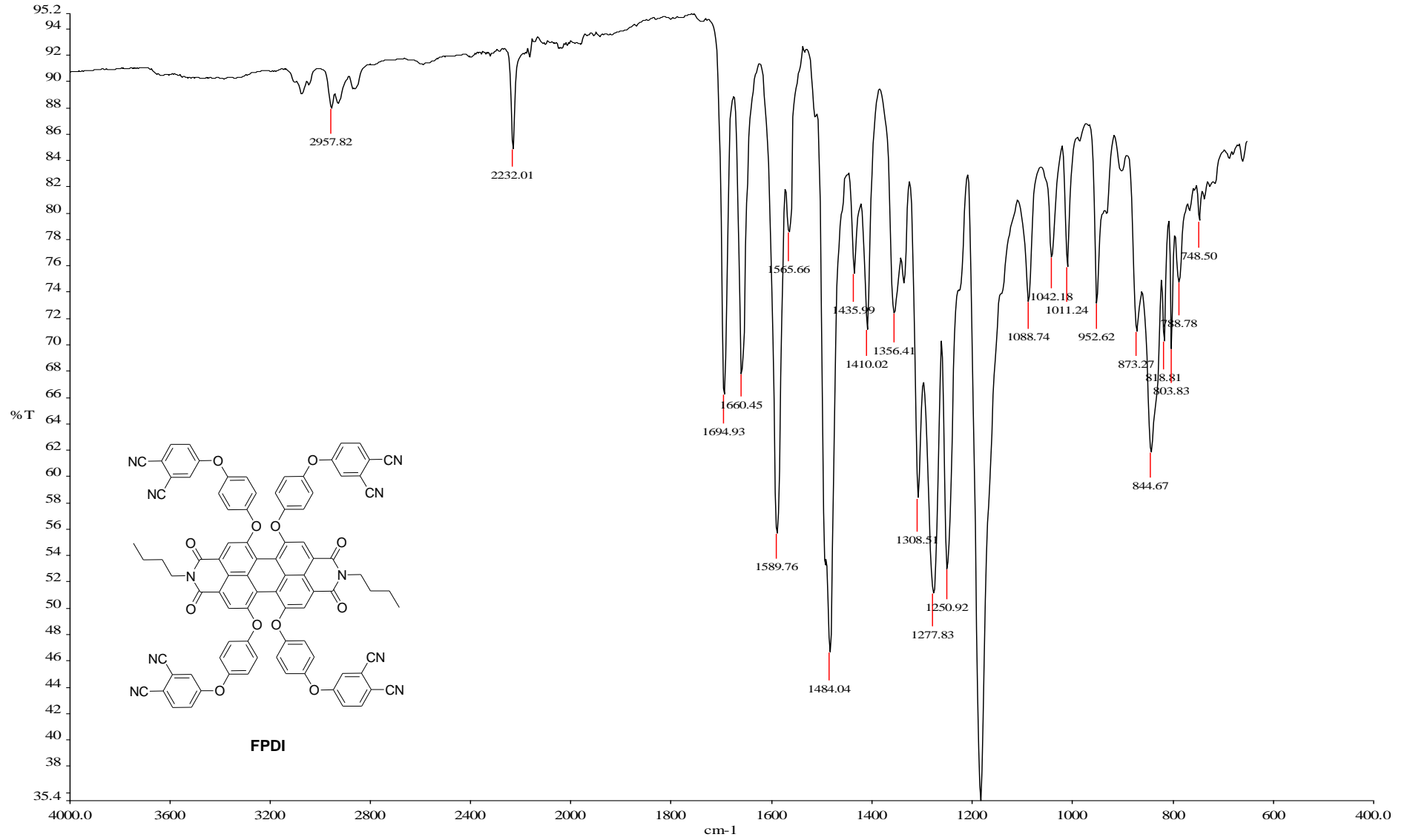
Şekil 4.12 **FPDI**'nin sentez reaksiyonu.

FT-IR (ν , cm⁻¹) : 2957 (C-H_{al}), 2232 (C≡N) 1694 ve 1660(C=O), 1589 ve 1484 (C=C_{ar}), 1308,1277 (C-N), 1190,1088 (C-O) (Şekil 4.13).

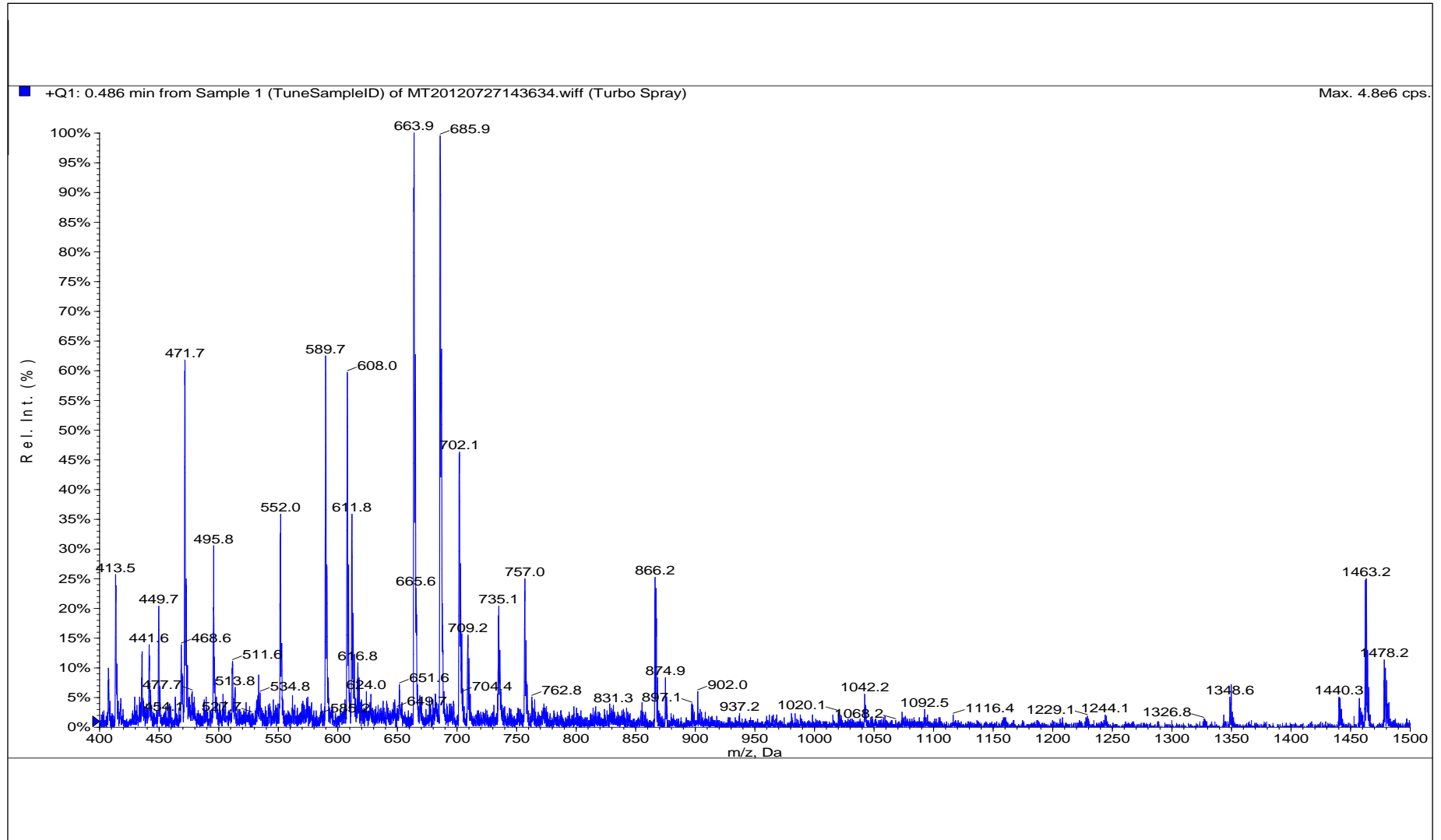
LC-MS (m/z) : 1463'de [M+Na]⁺ (Şekil 4.14).

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, - δ 7,25 ppm): δ 8.21 (s, 4H), 6.95 (m, 8H), 6.86 (m, 8H), 4.13 (t, 4H), 3.83 (s, 12H), 1.69–1.63 (m, 4H), 1.44–1.38 (m, 4H), 0.95 ppm (t, 6H) (Şekil 4.15 ve 4.16).

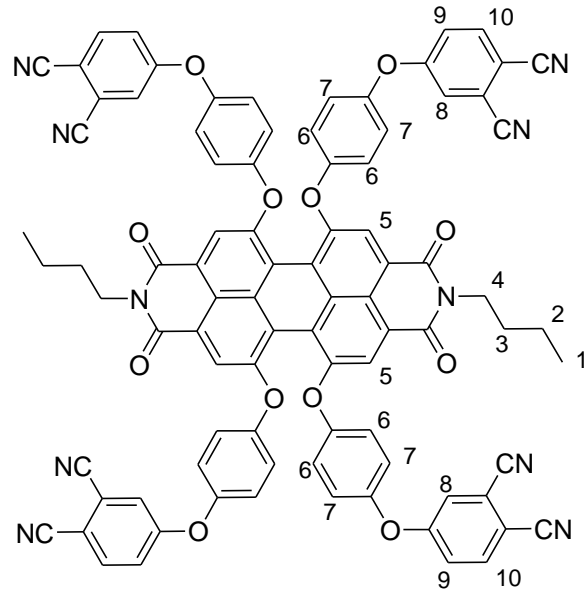
UV-Vis (λ , nm, DMSO) : 444 ve 569 nm (Şekil 4.17).



Şekil 4.13 **FPDI**'nin FT-IR spektrumu.

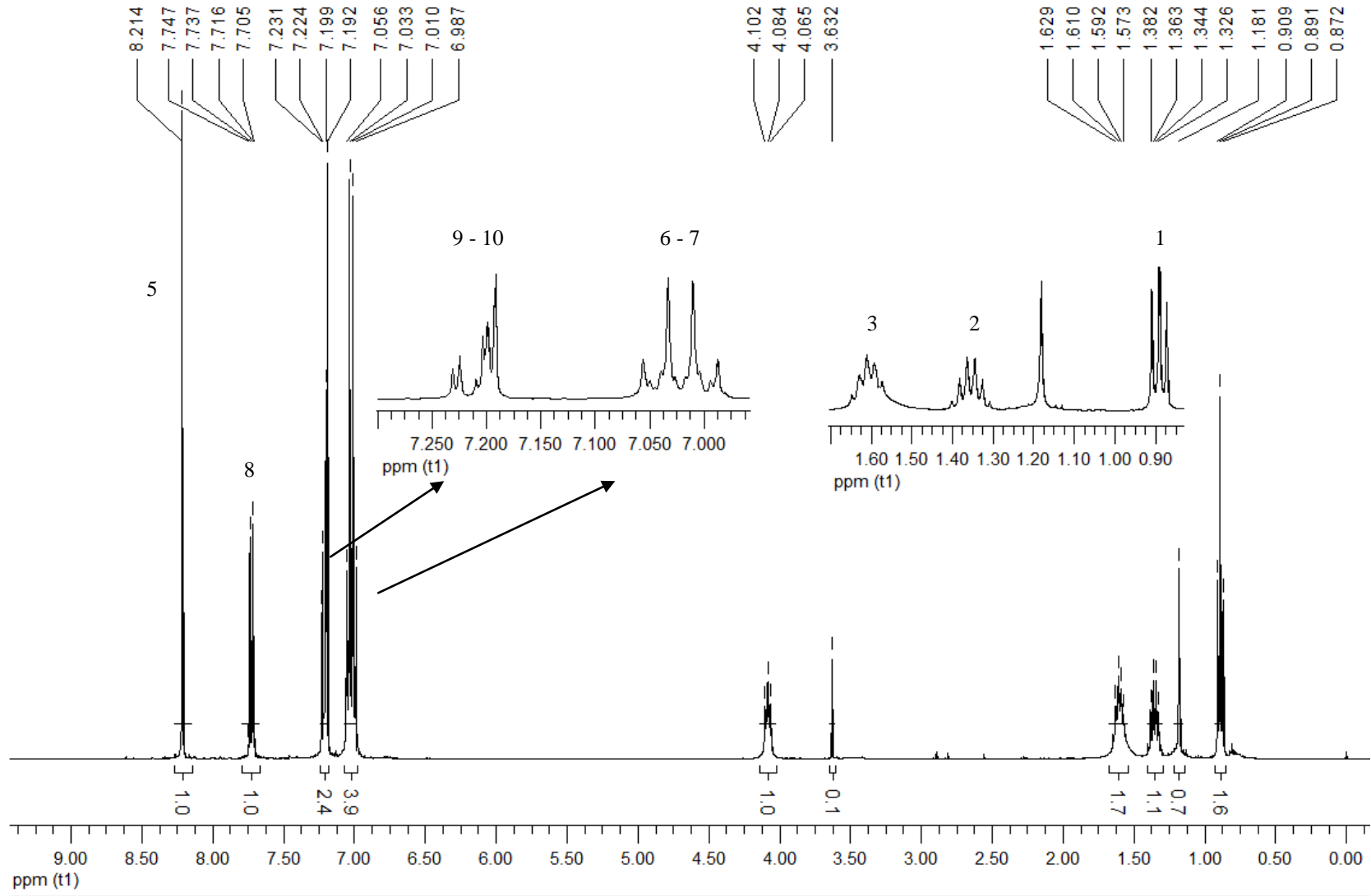


Şekil 4.14 FPD1'nin LC-MS spektrumu.

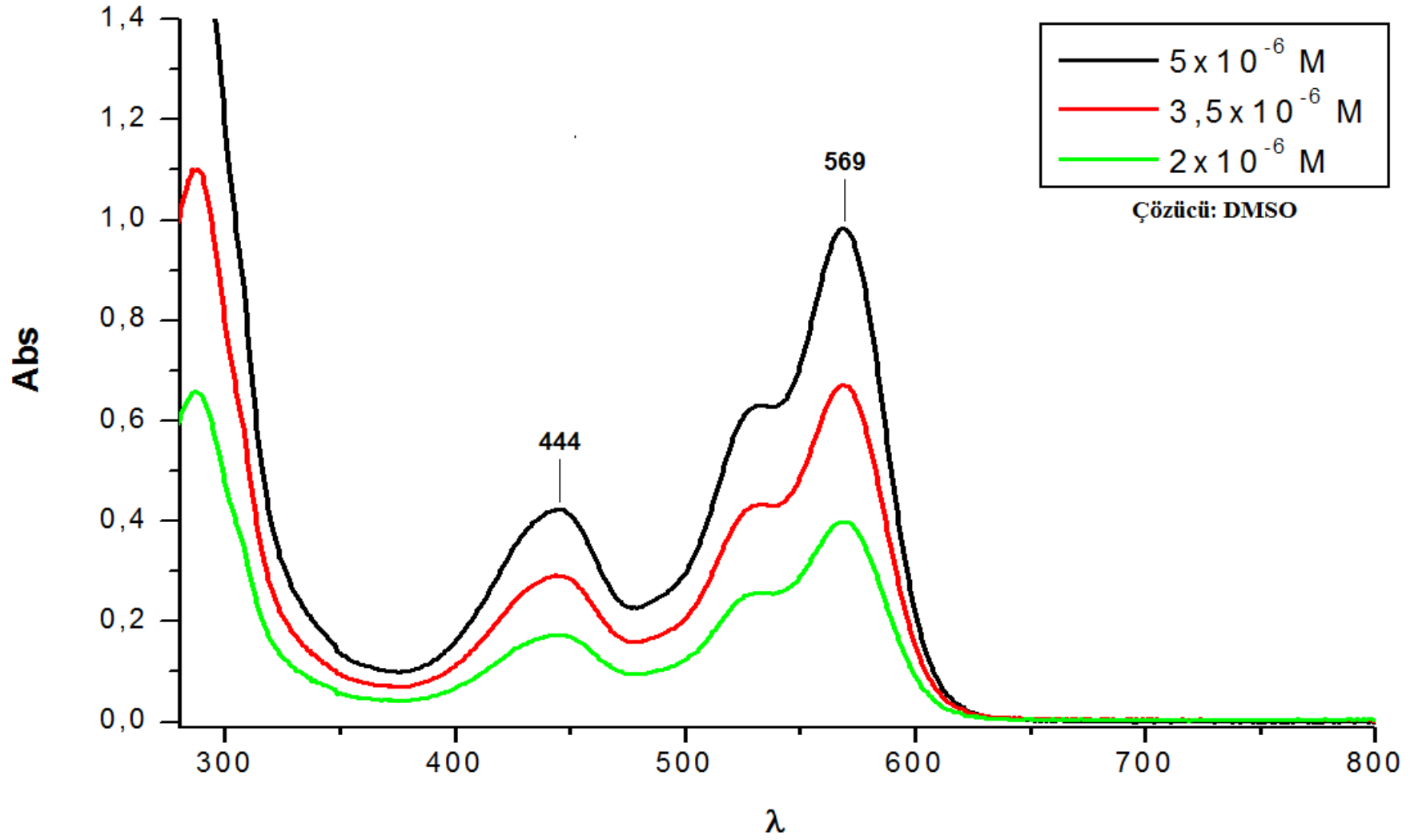


FPDI

Şekil 4.15 **FPDI**'nin protonlarının etiketlenmesi.



Şekil 4.16 FPDI'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

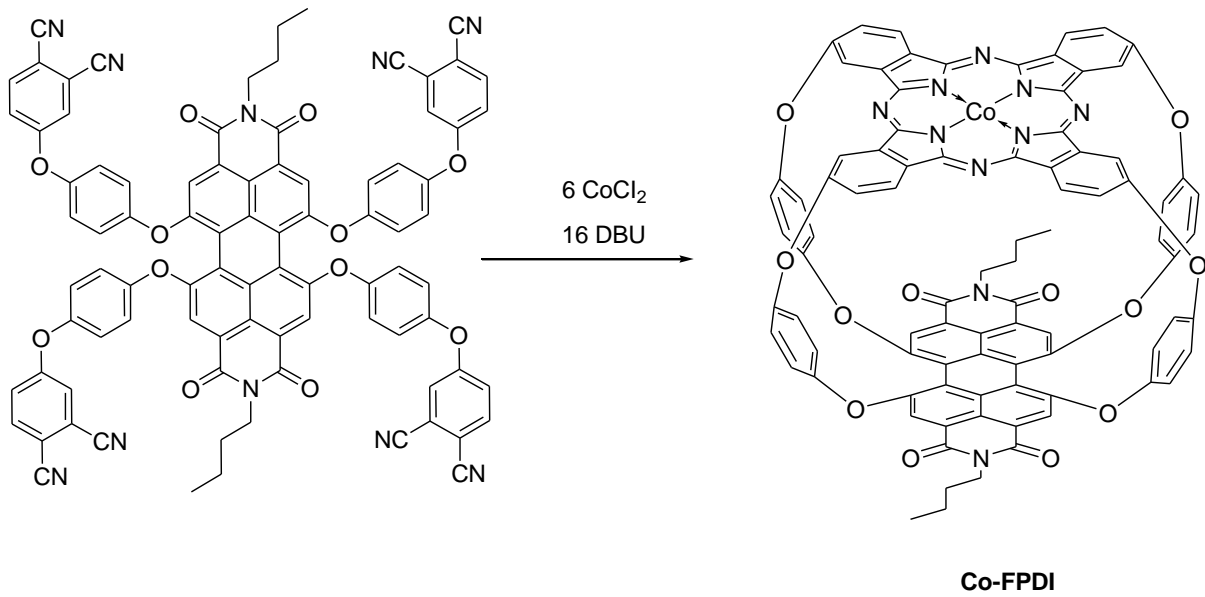


Şekil 4.17 **FPDI**'nin UV-Vis spektrumu.

4.2 KOMPLEKSLERİN SENTEZİ

4.2.1 FPDI Ligandının Co(II) Ftalosiyanın Kompleksinin Sentezi (Co-FPDI)

0,055 g (0,04 mmol) **FPDI** ve 0,030 g (0,23 mmol) CoCl_2 tuzu havanda karıştırılarak dövüldü. Bu karışım bir schlenk tüpüne alınıp üzerine 3 mL n-pentanol eklendi ve çözeltinin içerisinde Ar gazı geçirildi. Daha sonra karışıma 0,25 mL DBU eklenip tüpün kapağı kapatıldı. Tüp ısı tabancasıyla 300 °C sıcaklıkta 45 dakika ısıtıldı (Şekil 4.18). Süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan çözelti 20 mL heksana döküldü. Biraz bekletildikten sonra çöken katı süzülerek alındı. Alınan katı maddenin üzerine 100 mL su eklenip kaynatıldı ve sıcak suyla yıkandı. Elde edilen siyahımsı katı vakumda (85 °C de) kurutuldu (Erime noktası: 400 °C den yüksek, Verim: %35).

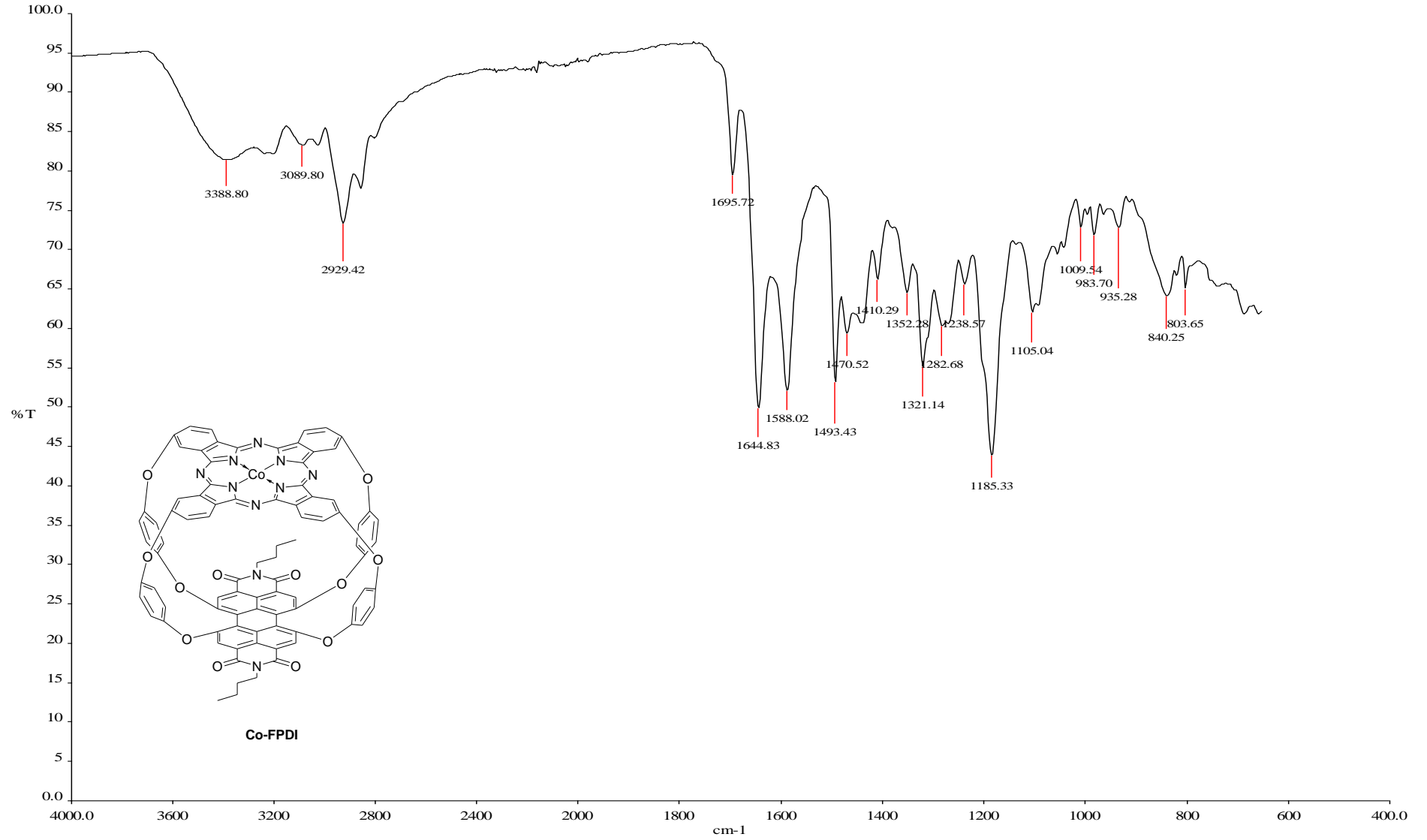


Şekil 4.18 **Co-FPDI**'nin sentez reaksiyonu.

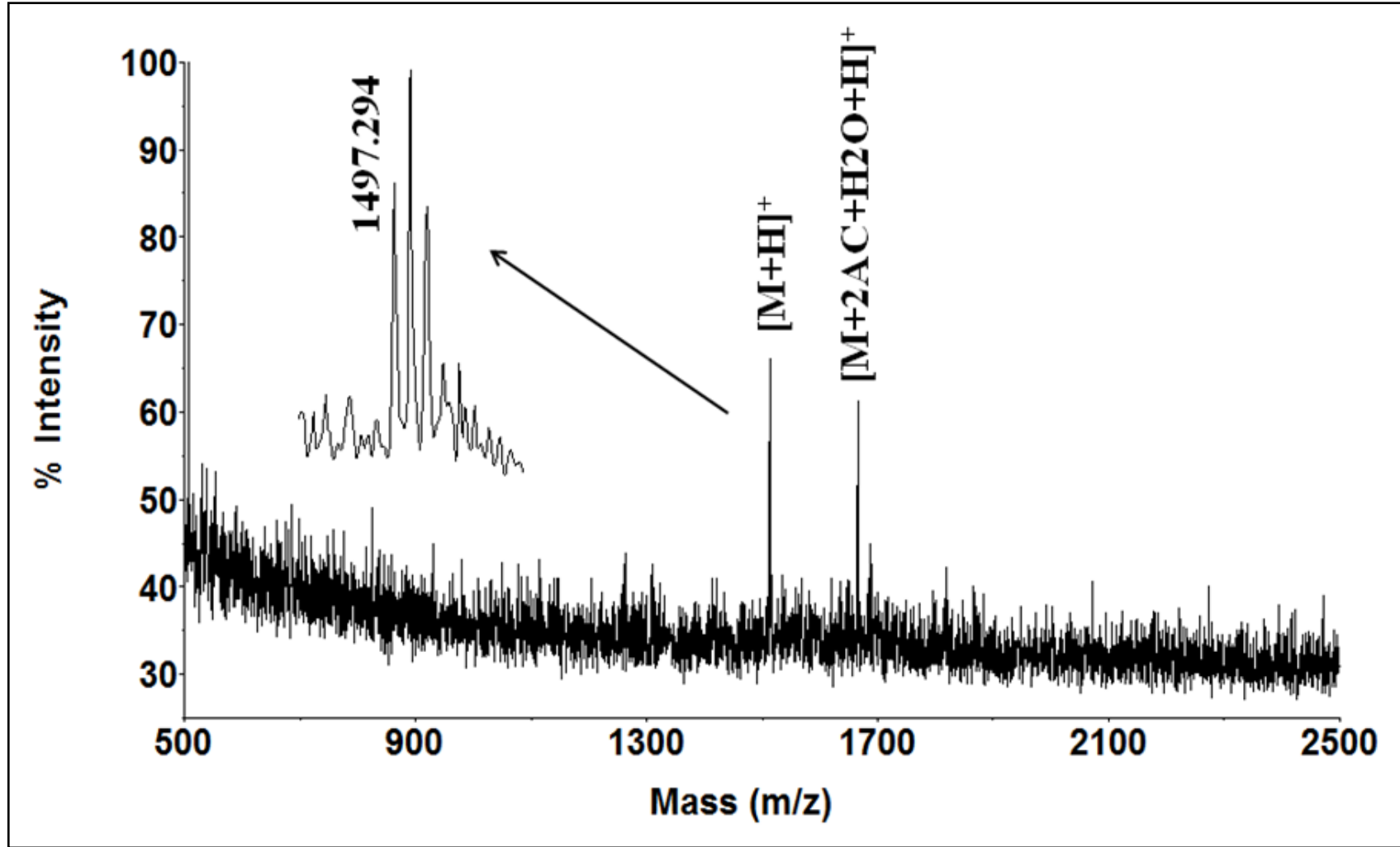
FT-IR (ν , cm^{-1}) : 2929 (C-H_{al}), 1644 (C=O), 1588 ve 1493 (C=C_{ar}), 1282 (C-N), 1185 (C-O) (Şekil 4.19).

MALDI-TOF-MS (m/z) : 1497,29 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (Şekil 4.20).

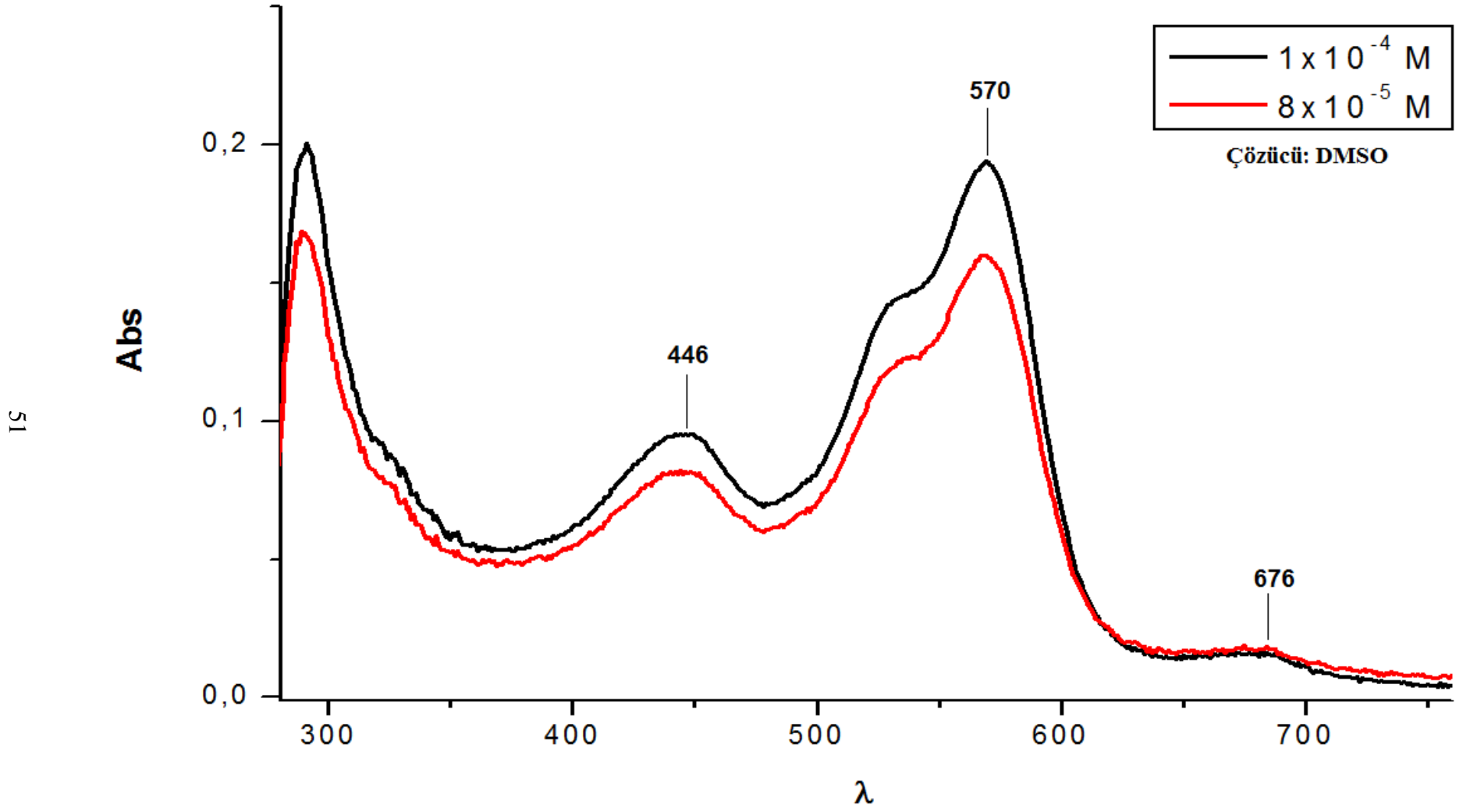
UV-Vis (λ , nm, DMSO) : 446, 570 ve 676 nm (Şekil 4.21).



Şekil 4.19 Co-FPDI'nın FT-IR spektrumu.



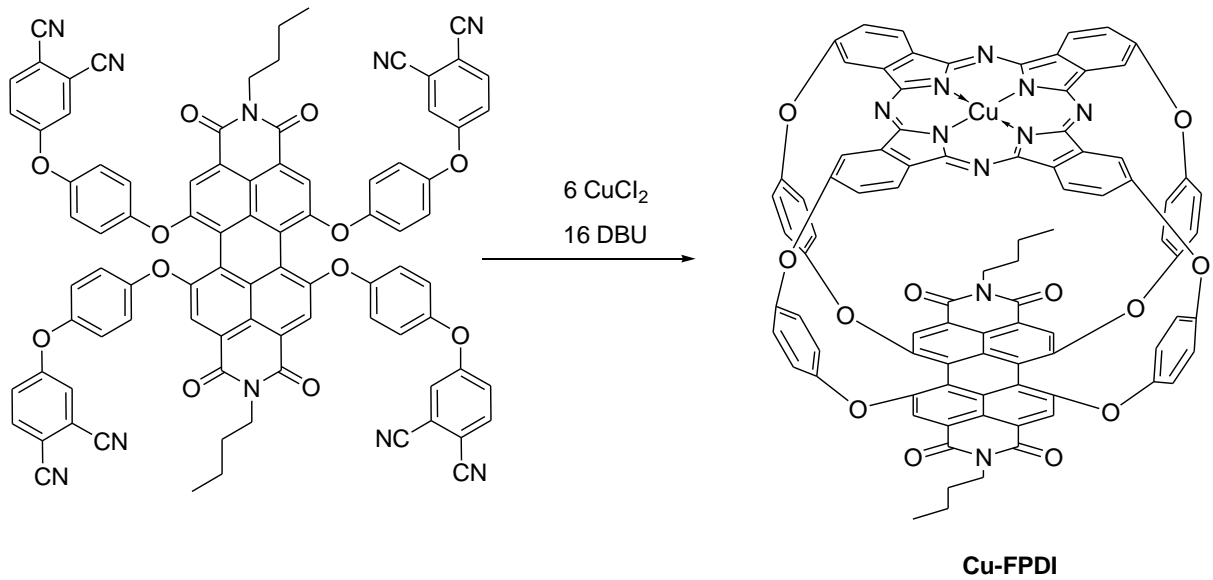
Şekil 4.20 Co-FPDI'nin MALDI-TOF-MS spektrumu.



Şekil 4.21 Co-FPDI'nın UV-Vis spektrumu.

4.2.2 FPDI Ligandının Cu(II) Ftalosiyanın Kompleksinin Sentezi (Cu-FPDI)

0,055 g (0,04 mmol) **FPDI** ve 0,030 g (0,24 mmol) CuCl_2 tuzu havanda karıştırılarak dövüldü. Bu karışım bir schlenk tüpüne alınıp üzerine 3 mL n-pentanol eklendi ve çözeltinin içerisinde Ar gazı geçirildi. Daha sonra karışıma 0,25 mL DBU eklenip tüpün kapağı kapatıldı. Tüp ısı tabancasıyla 300 °C sıcaklıkta 45 dakika ısıtıldı (Şekil 4.22). Süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan çözelti 20 mL hekzana döküldü. Biraz bekletildikten sonra çöken katı süzülerek alındı. Alınan katı maddenin üzerine 100 mL su eklenip kaynatıldı ve sıcak suyla yıkandı. Elde edilen siyahımsı katı vakumda (85 °C de) kurutuldu (Erime noktası: 400 °C'den yüksek, Verim %32).

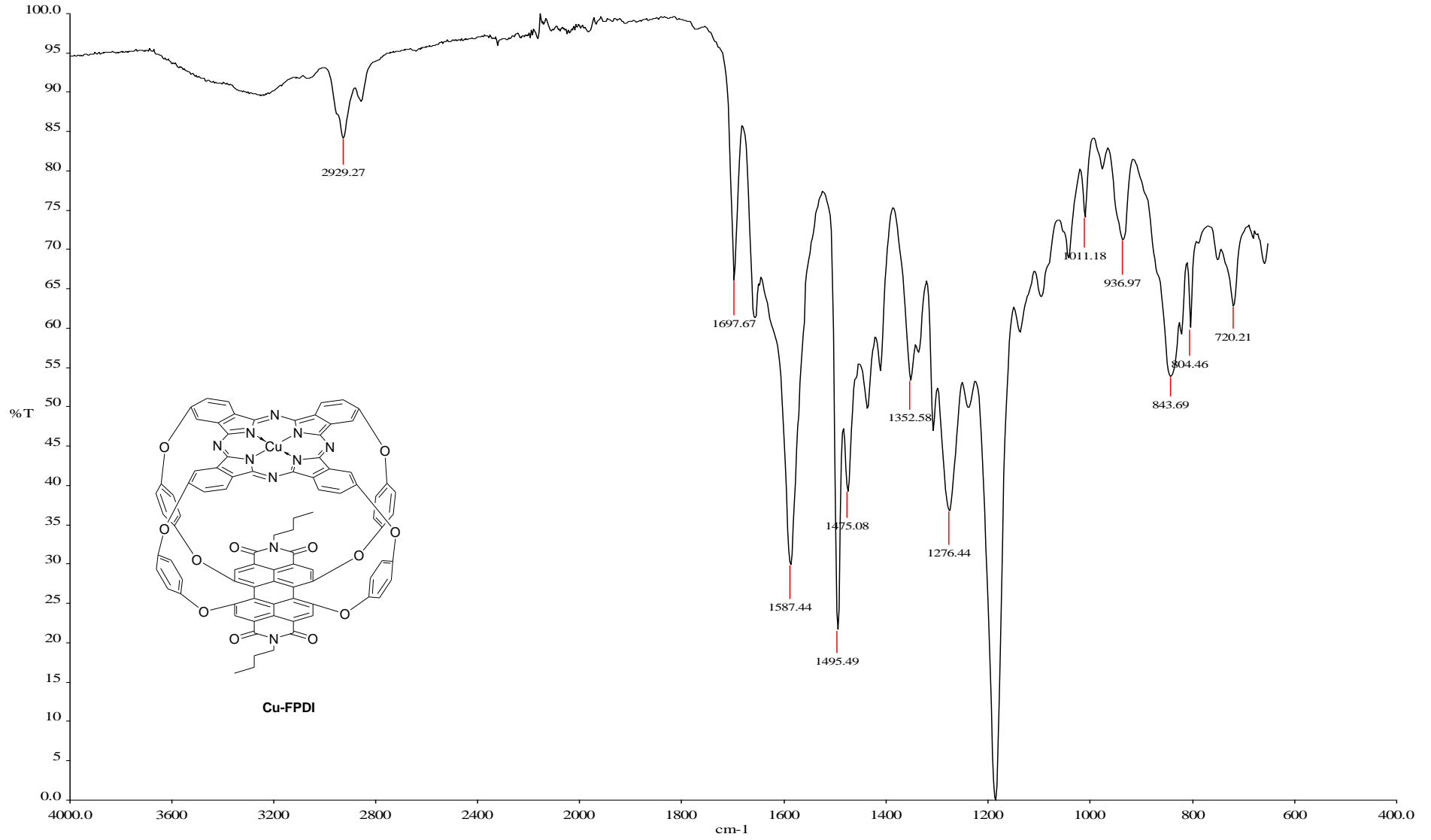


Şekil 4.22 **Cu-FPDI**'nin sentez reaksiyonu.

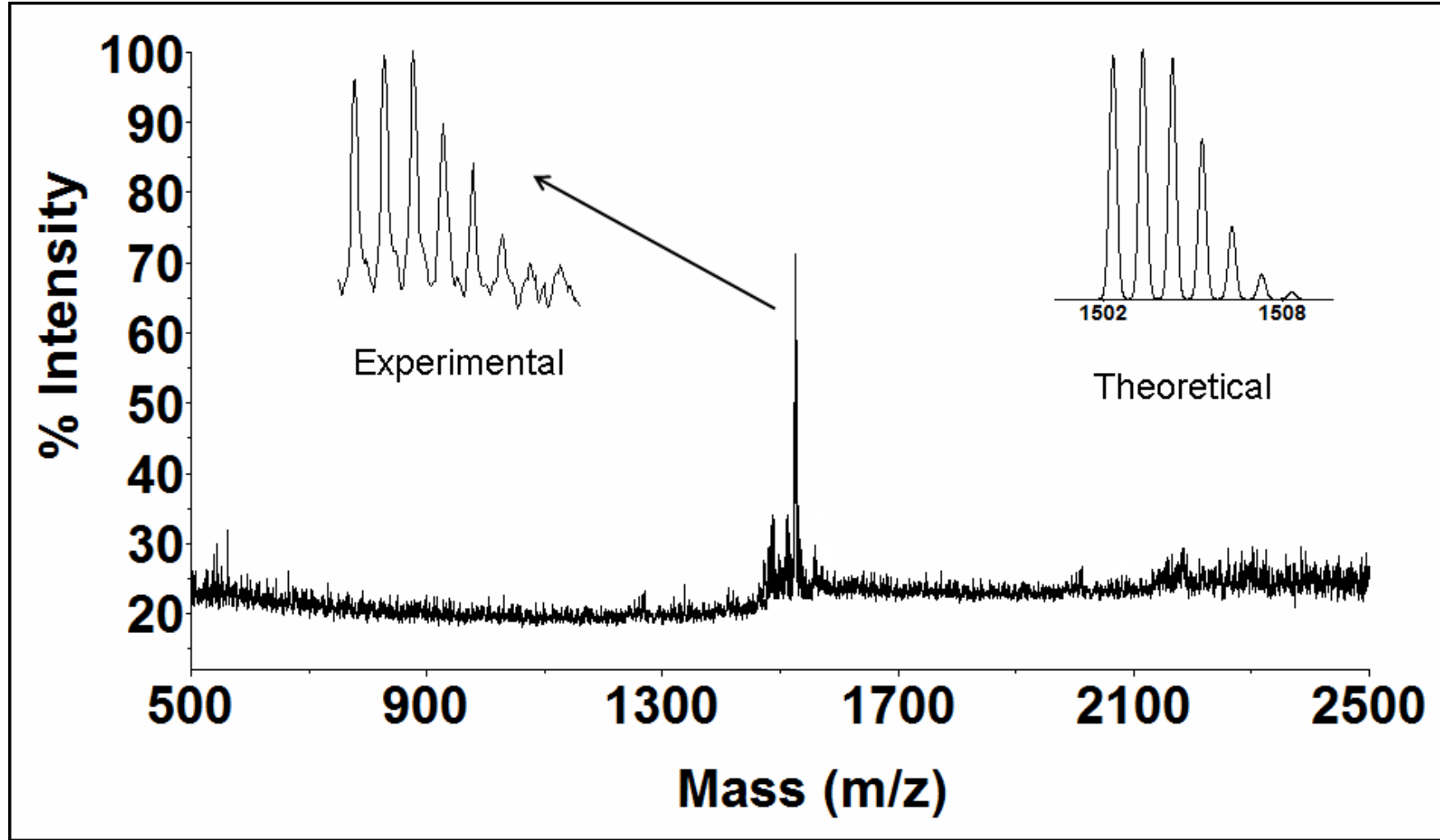
FT-IR (ν , cm^{-1}): 2929 (C-H_{al}), 1697 (C=O), 1587 ve 1495 (C=C_{ar}), 1276 (C-N), 1184 (C-O) (Şekil 4.23).

MALDI-TOF-MS (m/z) : 1502 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (Şekil 4.24).

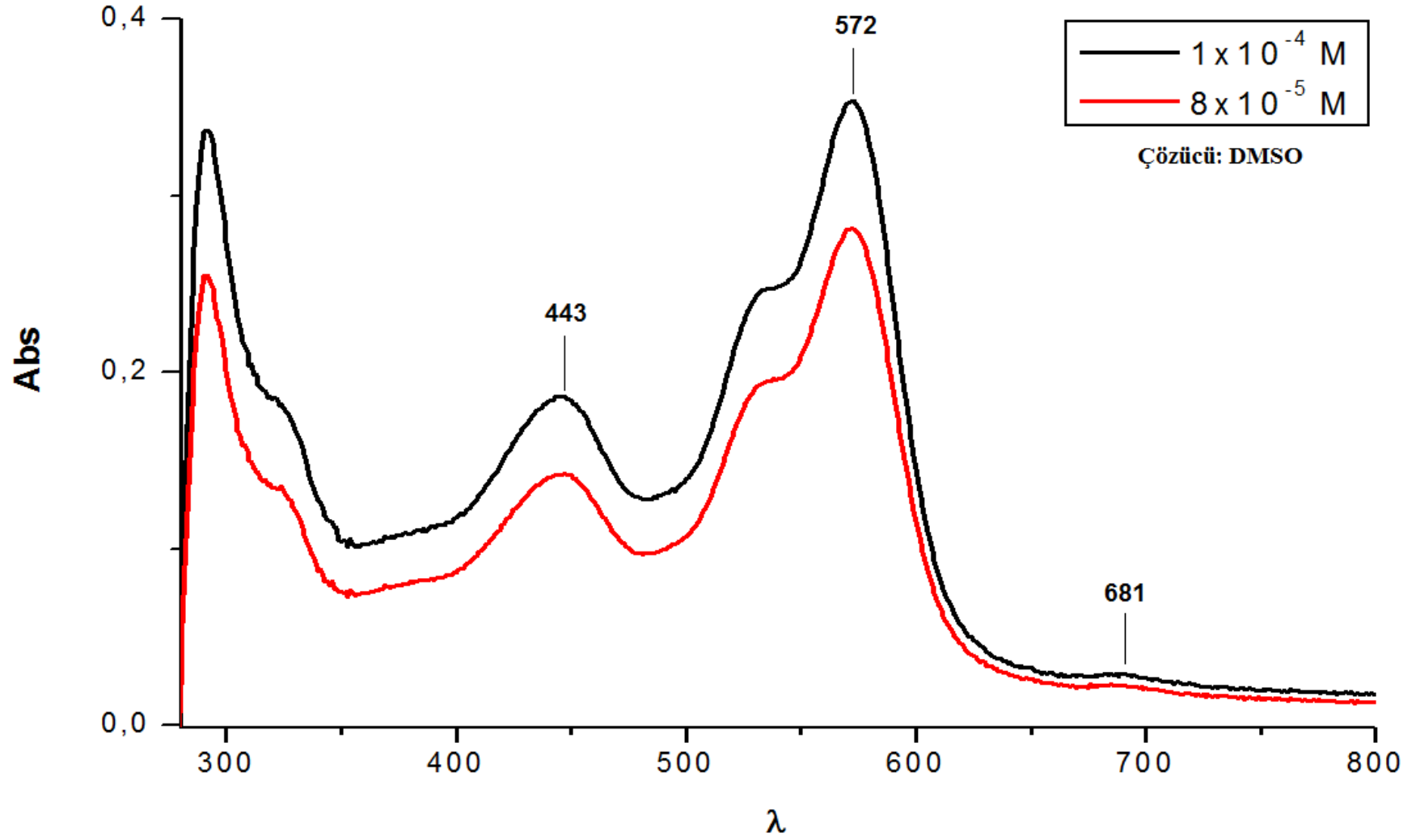
UV-Vis (λ , nm, DMSO) : 443, 572 ve 681 nm (Şekil 4.25).



Şekil 4.23 Cu-FPDI'nın FT-IR spektrumu.



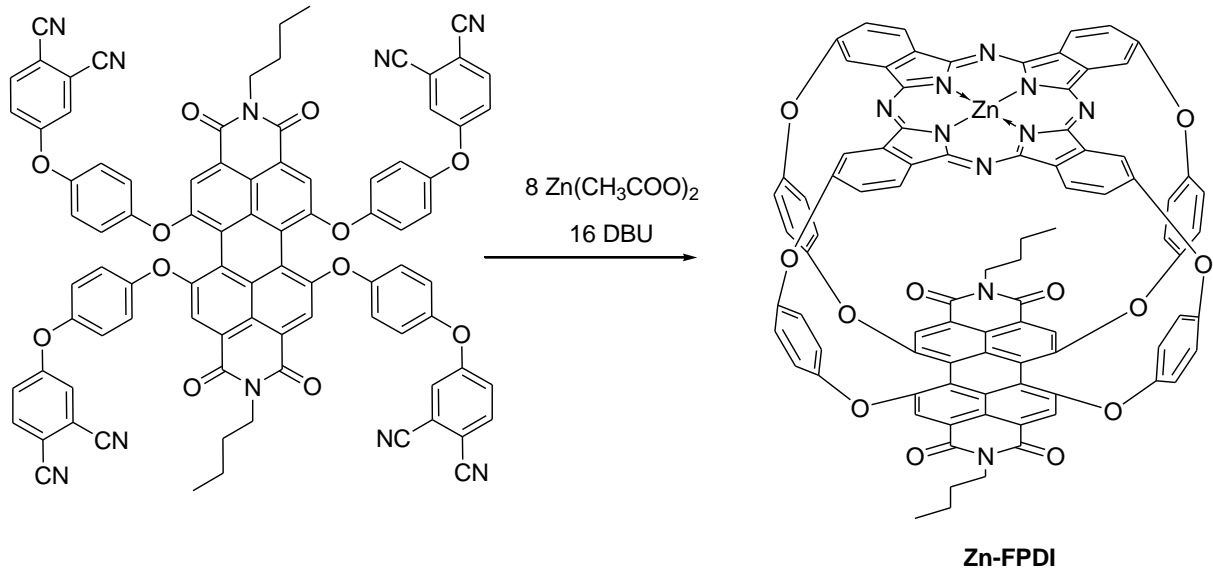
Şekil 4.24 Cu-FPDI'nin MALDI-TOF-MS spektrumu.



Şekil 4.25 Cu-FPDI'nın UV-Vis spektrumu.

4.2.3 FPDI Ligandının Zn(II) Ftalosiyanın Kompleksinin Sentezi (Zn-FPDI)

0,115 g (0,08 mmol) **FPDI**'nin 50 ml n-pentanoldeki çözeltisine 0,14 g (0,064 mmol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ eklenip Argon gazı altında 10 dakika ısıtıldı. Üzerine 0,350 mL DBU eklendi Ar altında 250 °C de 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı (Şekil 4.26). Süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan çözelti 100 mL hekzana döküldü. Çöken (koyu-mor- siyah) katı süzülerek alınıp bol suyla ve eterle yıkandı. Daha sonra katı 25 mL asetik asitte kaynatılıp sıcakken süzüldü. Süzüntü alındı ve biraz deriştirildikten sonra buzlu suya döküldü. Bir gece bekletildikten sonra dibe çöken katı (siyah renkli) süzülerek alındı ve sıcak suyla yıkayıp vakumda (85 °C de) kurutuldu (Erime noktası: 400°C den yüksek, Verim: %40).

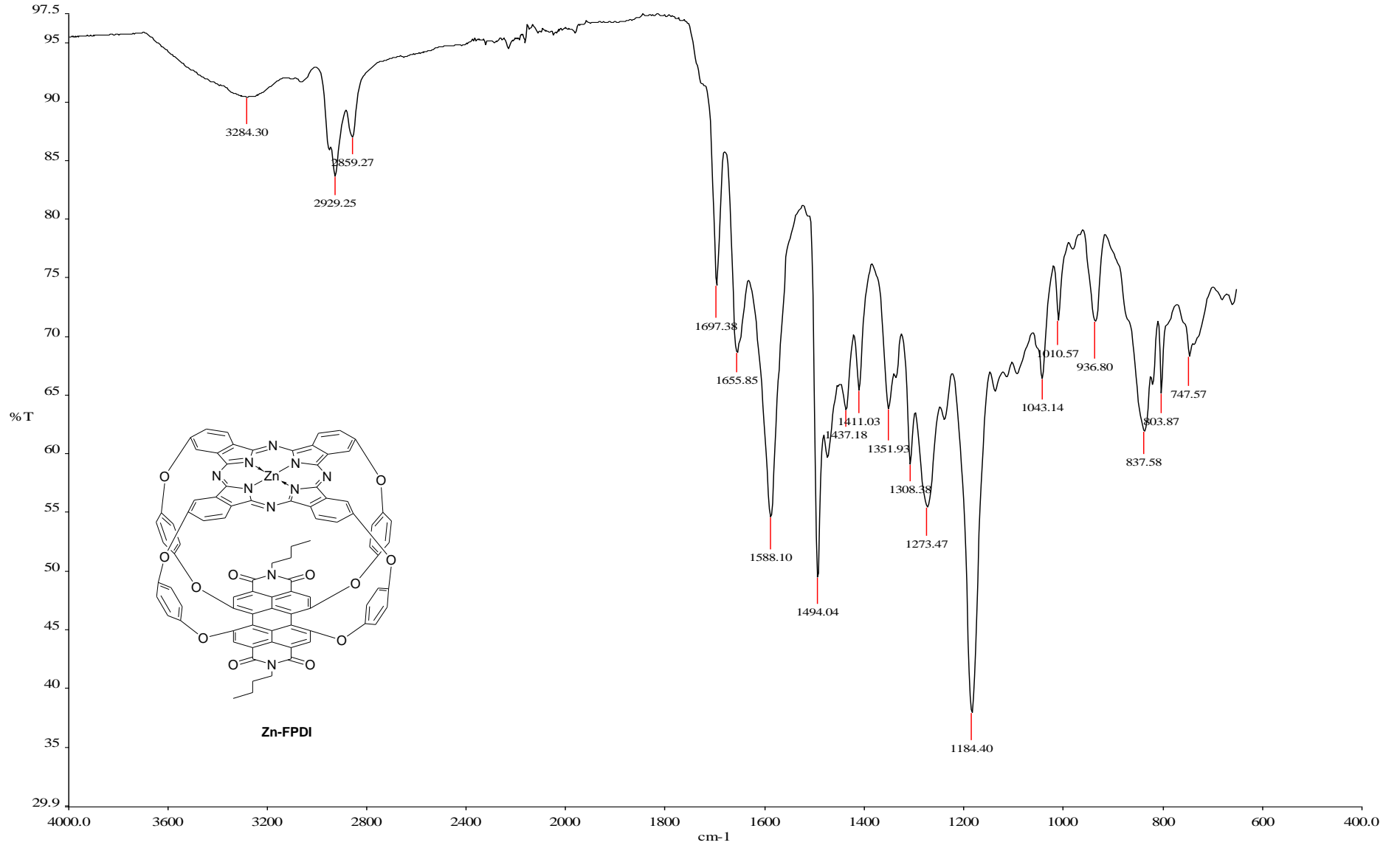


Şekil 4.26 **Zn-FPDI**'nin sentez reaksiyonu.

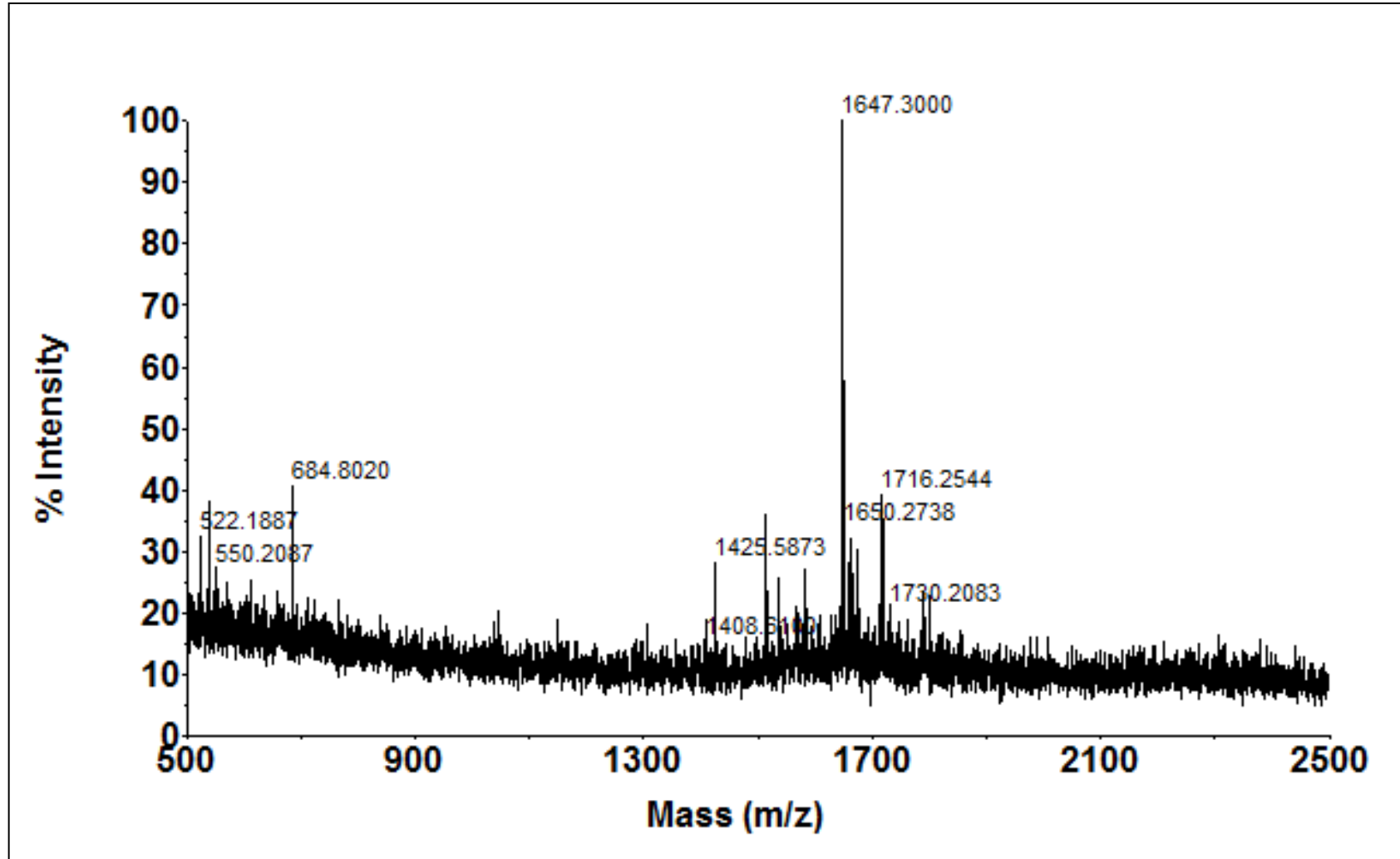
FT-IR (ν , cm^{-1}) : 2929 ($C-H_{al}$), 1697 ve 1655($C=O$), 1588 ve 1494 ($C=C_{ar}$), 1308,1273 ($C-N$), 1184 ($C-O$) (Şekil 4.27).

MALDI-TOF-MS (m/z) : 1647.3 [$M+H$]⁺ (Şekil 4.28).

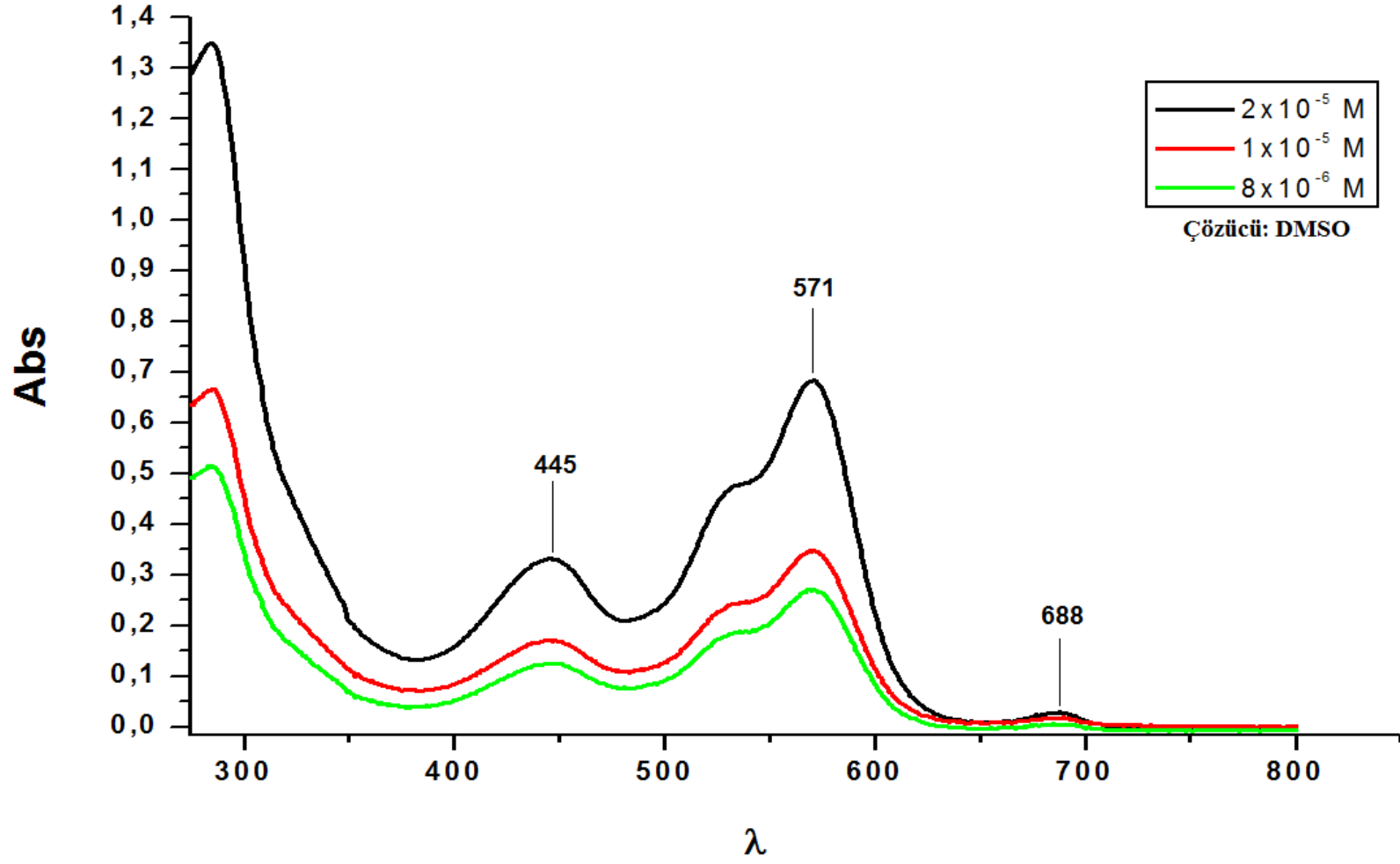
UV-Vis (λ , nm, DMSO) : 445, 571 ve 688 nm (Şekil 4.29).



Şekil 4.27 Zn-FPDI'nın FT-IR spektrumu.



Şekil 4.28 Zn-FPDI'nin MALDI-TOF-MS spektrumu.



Şekil 4.29 **Zn-FPDI**'nin UV-Vis spektrumu.

BÖLÜM 5

DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Bu çalışmada perilen diimit türevli ligandlar ve bu ligandların bazı geçiş metalleri ile oluşturdukları ftalosiyanin komplekslerinin sentezi üzerine çalışılmıştır. N-butil perilen diimit türevli tetraftalonitril ligandı sentezlenip bu ligandın Co(II), Cu(II) ve Zn(II) ftalosiyanin komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve karakterize edilerek literatüre kazandırılmıştır. Ayrıca Zn(II) ftalosiyanin kompleksine ait teorik HOMO ve LUMO enerji düzeyleri Gaussian 05 programı kullanılarak hesaplanmıştır. Yapı aydınlatmasında FT-IR, LC-MS, MALDI-TOF, ¹H-NMR, UV-Vis gibi metodlar kullanılmıştır.

Sentezlenen moleküller daha ileri çalışmalarda kullanılabilir. Sahip oldukları foto-elektronik özellikleri sayesinde güneş pili çalışmalarında kullanılabilir. Benzer şekilde termal ve kimyasal kararlılıkları ve redoks özellikleri sayesinde malzeme bilimi ve kataliz çalışmalarında kullanılabilir.

5.1 LİGANDLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapıların sentez metotları, molekül şekilleri, analiz sonuçları ve IR, kütle, NMR ve UV-Vis spektrumları Bölüm 4'te verilmiştir.

Bu çalışma kapsamında ilk olarak 1,6,7,12-tetrakloro perilen tetrakarboksilik asit dianhidrit'den (**1**) yola çıkarak **PDI-1** molekülü sentezlenmiştir. **1** bileşiği ile n-butil amin bileşiği arasındaki kondenzasyon sonucu elde edilen **PDI-1** kiremit kırmızısı renginde olup erime noktası 386-387 °C olarak bulunmuştur (Şekil 4.1). Bu değer literatürde belirtilen değerle aynıdır. Bu molekülün FT-IR (ν , cm⁻¹) spektrumu incelendiğinde 2960 da alifatik C-H gerilme bandı ve 1392, 1351 deki C-N gerilme bandı pikleri gözlenmektedir, bu da istenen bileşiğin oluştuğuna dair bilgi vermektedir (Şekil 4.2). Ayrıca kütle spektrumundaki MALDI-

TOF-MS (m/z) : 643.07 [M+H]⁺ (Teorik:641.3) moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır (Şekil 4.3).

PDI-1 molekülü ile 4-metoksifenol bileşiği arasındaki yer değiştirme reaksiyonu sonucunda **PDI-2** molekülü sentezlenmiştir (Şekil 4.4). **PDI-2** mor renkli olup erime noktası 347 °C'dir ve bu değer literatürde belirtilen değerle uyumludur. Bu molekülün FT-IR (ν , cm⁻¹) spektrumu incelendiğinde molekül yapısıyla uyumlu, özellikle 1198 ve 1035 de eterik C-O gerilme bandı pikleri gözlenmektedir (Şekil 4.5). Kütle spektrumu incelendiğinde MALDI-TOF-MS (m/z) : 991 [M+H]⁺ (Teorik:991.05) moleküler iyon pikinin gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır (Şekil 4.6). Ayrıca ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde butil guruplarına ait alifatik protonlar (1, 2, 3, 4 numaralı) sırasıyla 0,9 ppm triplet, 1,4 ppm multipler, 1,66 ppm multipler ve 4,13 ppm triplet şeklinde görülmektedir. Perilen iskeleti üzerindeki (5 numaralı) proton ise aromatik bölgede 8,13 ppm de singlet olarak gözükmektedir. Benzen halkası üzerindeki protonlar ise (6 ve 7 numaralı) sırasıyla 6,85 ve 6,95 ppm de dupletin-tripleti halinde görülmekte olup, benzen'e bağlı metoksit grubunun protonları ise (8 numaralı) 3,84 ppm de singlet olarak gözlenmektedir (Şekil 4.8). Piklerin sayısı, proton yarılımları ve ppm değerleri yapıya uygun olup yapıyı doğrulamaktadır.

PDI-3 molekülü **PDI-2** molekülünün BBr₃ ile demetilasyon reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir (Şekil 4.9). Bu molekülün erime noktası 352-354 °C olup bu değer literatürde belirtilen değerle uyumludur. FT-IR (ν , cm⁻¹) spektrumu incelendiğinde yapıdaki O-H grubuna ait karakteristik yayvan gerilme band pikinin 3354 de çıktığı görülmüştür (Şekil 4.10). Kütle spektrumu incelendiğinde ise LC-MS (m/z): 935.5'de [M]⁺ (Teorik:934.9) moleküler iyon pikinin gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır. Ayrıca spektrumda gözlenen 736.8 ve 663.8 deki piklerin molekülün parçalanma ürünlerine ait pikler olduğu saptanmıştır (Şekil 4.11).

FPDI molekülü **PDI-3** molekülünün 4-nitroftalonitril ile reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir (Şekil 4.12). Bu molekülün erime noktası 326-330 °C civarındadır. FT-IR (ν , cm⁻¹) spektrumu incelendiğinde de 2232 de görülen keskin pik moleküle ait -C≡N gerilme pikine karşılık geldiği saptanmıştır. Ayrıca 3354 deki yayvan -OH pikinin kaybolması da yapıyı desteklemektedir (Şekil 4.13). Kütle spektrumu incelendiğinde ise LC-MS (m/z): 1463.2 de [M+Na]⁺ (Teorik:1462.4) moleküler iyon piki gözlenmektedir ve spektrumdaki diğer pikler muhtemel parçalanma ürünlerine ait pikler olup yapı ile uyumludur (Şekil 4.14).

Ayrıca $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, butil guruplarına ait alifatik protonlar (1, 2, 3, 4 numaralı) sırasıyla 0,89 ppm triplet, 1,35 ppm multipler, 1,60 ppm multipler ve 4,08 ppm triplet şeklinde görülmektedir. Perilen iskeleti üzerindeki (5 numaralı) proton ise aromatik bölgede 8,21 ppm de singlet olarak gözükmeştir. Benzen halkası üzerindeki protonlar ise (6 ve 7 numaralı) sırasıyla 7,00 ve 7,04 ppm de dupletin-tripleti halinde görülmektedir. 7,72 ppm de dupletin dupleti şeklinde görülen 8 numaralı protona ait olup, 7,20 ppm deki multipler 9 ve 10 numaralı protonlara aittir. Pik sayısı ve değerleri yapıya uygundur (Şekil 4.16). **FPDI** molekülünün DMSO çözücüsündeki UV-Vis spektrumları incelendiğinde 444 ve 569 nm'de iki absorpsiyon pikinin varlığı dikkat çekmektedir (Şekil 4.17). Molekülün görünür bölgede güçlü absorpsiyon yaptığının göstergesi olan bu pikler düzlemsel halkadaki konjuge π elektronik geçişlerinden kaynaklanmaktadır

5.2 KOMPLEKSLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapıların sentez metotları, molekül şekilleri, analiz sonuçları, IR, kütle, NMR ve UV-Vis spektrumları Bölüm 4'te verilmiştir. Komplekslerin üç boyutlu çizimleri EK A'da kapsamlı olarak verilmiştir.

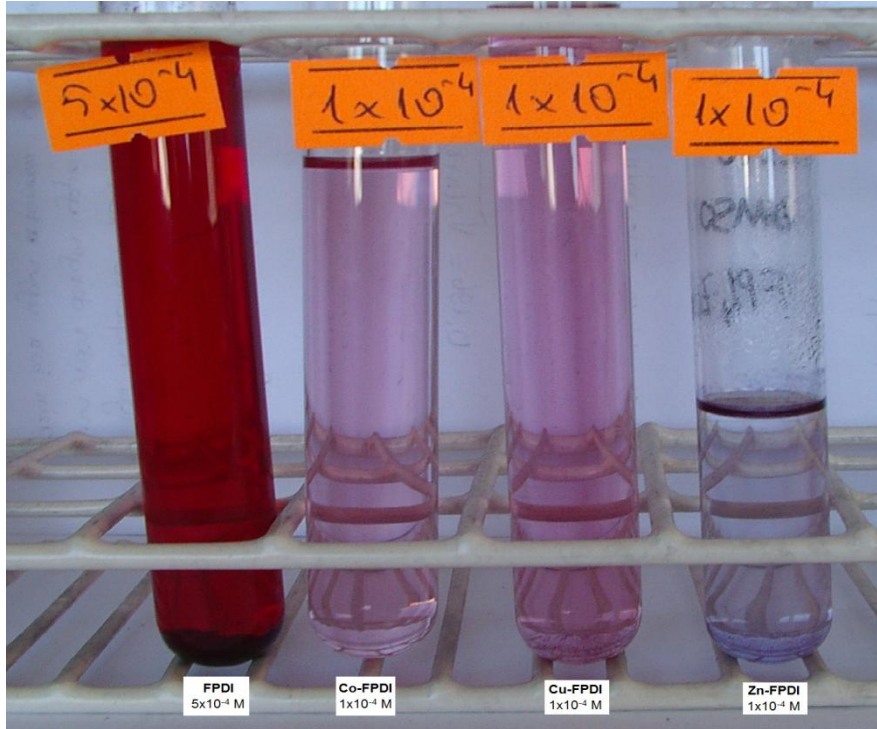
Co-FPDI ftalosiyanın kompleksi **FPDI** molekülünün CoCl_2 tuzu ile siklotetramerizasyonu sonucunda sentezlenmiştir (Şekil 4.18). Erime noktası $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'den yüksektir. Moleküle ait FT-IR (ν , cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde 2232 de görülen $-\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (Şekil 4.19). Kütle spektrumundaki MALDI-TOF-MS (m/z) : 1497.29 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (Teorik:1498.33) moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır (Şekil 4.20). Kompleksin DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu (Şekil B.2) incelendiğinde 446, 570 ve 676 nm'deki piklerin varlığı görülmektedir (Şekil 4.21). İlk iki pik liganda ait karakteristik absorpsiyon pikleri olup 676 nm'de gözlenen zayıf pikin ftalosiyanın halkasına ait karakteristik Q bandına karşılık gelen pik olduğu düşünülmektedir.

Cu-FPDI ftalosiyanın kompleksi **FPDI** molekülünün CuCl_2 tuzu ile siklotetramerizasyonu sonucunda sentezlenmiştir (Şekil 4.22). Erime noktası $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'den yüksektir. Moleküle ait FT-IR (ν , cm^{-1}) spektrumu incelenirse 2232 de görülen $-\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (Şekil 4.23). Kütle spektrumundaki MALDI-TOF-MS (m/z) : 1503 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (Teorik:1502.9) moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır (Şekil 4.24). UV-Vis spektrumu incelendiğinde 443, 572 ve 681 nm'deki piklerin varlığı görülmektedir (Şekil

4.25). 681 nm’de gözlenen pik çok çok zayıf fakat varlığı gözlenebilmekte olup, ftalosiyanın halkasına ait karakteristik Q bandına karşılık gelen pik olduğu düşünülmektedir.

Zn-FPDI ftalosiyanın kompleksi **FPDI** molekülünün $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ tuzu ile siklotetramerizasyonu sonucunda sentezlenmiştir (Şekil 4.26). Erime noktası 400 °C’den yüksektir. Moleküle ait FT-IR (ν , cm^{-1}) spektrumu incelenirse 2232 de görülen $-C \equiv N$ pikinin kaybolması yapının doğruluğunu desteklemektedir (Şekil 4.27). Kütle spektrumu incelendiğinde MALDI-TOF-MS (m/z) : 1647.3 deki (Teorik:1508.8) moleküler iyon piki $[Zn-FPDI + 2CH_3COOH + H_2O]^+$ (Teorik:1646,94) yapısına karşılık geldiği görülmektedir (Şekil 4.28). Kompleksin DMSO içerisindeki UV-Vis spektrumu incelendiğinde 445, 571 ve 688 nm’deki piklerin varlığı görülmektedir (Şekil 4.29). Bu piklerden ilk ikisi **FPDI** ligandına ait karakteristik piklerdir. 688 nm’deki zayıf pik ise ftalosiyanın halkasına ait karakteristik Q bandına karşılık gelen piktir.

Literatürde, sentezlenmiş Pc kompleksleri dikkate alındığında katı halde çoğunlukla mavi-yeşil renklere sahip olduğu ve çözelti fazında da bu renklerin baskın olduğu görülmektedir. Fakat bu çalışmada sentezlenen komplekslerin katı haldeki renkleri koyu mor-siyah arasında, ve DMSO’daki çözeltilerin renkleri de açık kırmızı renkte gözlendi (Şekil 5.1).

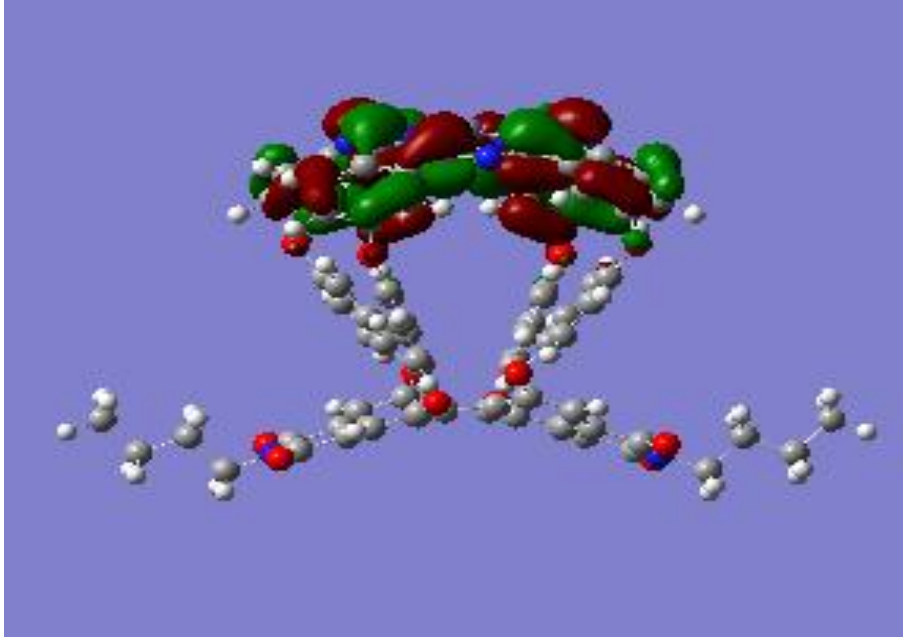


Şekil 5.1 Ligand ve komplekslerin DMSO’daki çözeltileri.

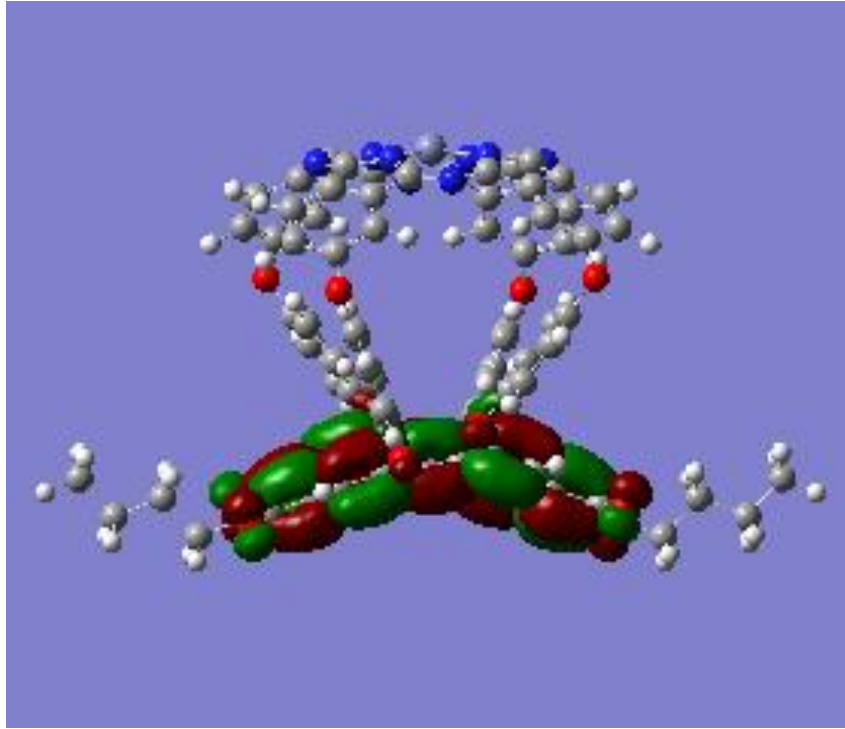
Komplekslere ait UV-Vis spektrumları incelendiğinde ftalosiyanimlere özgü 650-750 nm de $\pi-\pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı absorpsiyon pikinin şiddetinin düşük çıktığı görülmektedir. Bunun nedeni moleküllere ait HOMO ve LUMO enerji düzeyleri arasındaki farka dayandırılarak açıklanabilir. Bu amaçla **Zn-FPDI** kompleksine ait teorik HOMO ve LUMO enerji düzeyleri, Gaussian 09 programı yardımıyla, DFT hesaplama yöntemiyle 6-31G(d) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. **Zn-FPDI** kompleksine ait teorik olarak hesaplanan HOMO ve LUMO (Şekil 5.2 ve 5.3) enerji düzeyleri göz önüne alındığında ftalosiyanim halkasının HOMO'su ile perilen halkasının LUMO'sunun enerji düzeylerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Enerji düzeyleri arasındaki bu yakınlık nedeniyle temel halde bile ftalosiyanimin HOMO'sundan perilenin LUMO'suna elektron geçişi olabilir. Bu elektron geçişi ftalosiyanimin molekülünün HOMO'sundaki elektron popülasyonunu azaltır. Elektron popülasyonundaki bu azalma sonucunda elektronların $\pi-\pi^*$ geçişlerinin sayısı da azalacaktır, dolayısıyla $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait absorpsiyon olasılığı düşecektir. Bunun sonucunda da Q bandı absorpsiyon pikinin şiddeti zayıflayacaktır. Bu nedenle her üç komplekse ait UV-Vis spektrumda Q bandı pikleri zayıf olarak görülmektedir.

Komplekslerin UV-Vis spektrumları göz önüne alındığında hepsinin görünür bölgede 400 ile 700 nm arasında güçlü absorpsiyon yaptıkları görülmektedir. Ayrıca HOMO ve LUMO enerji düzeyleri arasındaki yakınlık moleküle yüksek derecede konjugasyon sağlar. Bunun sonucunda ise molekül içinde hızlı bir yük ayrımı ve enerji aktarımı meydana gelebilir. Sentezlenen komplekslerin bu özelliklere sahip olması güneş pili çalışmalarında kullanılmasına olanak sağlayabilir. Özellikle boya esaslı güneş pillerinde boya bileşeni yerine kullanılabilir. Bu tür güneş pillerinde boya olarak bilinen bileşenin iki temel özelliğe sahip olması istenir. Birincisi, görünür bölgede güçlü absorpsiyon yapması ikincisi, absorpsiyon sonrası fotonlardan aldığı enerjiyi molekül içerisinde hızlı bir şekilde aktararak yarı iletken malzemeye iletmesidir. Sentezlenen komplekslerin görünür bölgede güçlü absorpsiyon yaptığı UV-Vis spektrumlarından anlaşılmaktadır. Bunun yanısıra çinko(II) kompleksine ait teorik olarak hesaplanan HOMO ve LUMO (Şekil 5.2 ve 5.3) değerlerinden molekülün yüksek derece konjugasyona sahip olabileceği görülmektedir. Ayrıca daha önce de belirtildiği gibi komplekslere ait UV-Vis spektrumlarındaki Q bandının şiddetinin zayıf olması da molekül içi yüksek konjugasyonun olduğuna dair kanıt sunmaktadır. Komplekslerin sahip olduğu bu özellikler dikkate alındığında güneş pili uygulamalarında kullanılabileceği düşünülebilir.

İleriki araştırmalarda kompleksler için daha kapsamlı çalışmalar yapılarak güneş pili materyali olarak kullanımlarının uygun olup olmadığı belirlenebilir.



şekil 5.2 Zn-FPDI molekülüne ait HOMO (-5.249 eV).



şekil 5.3 Zn-FPDI molekülüne ait LUMO (-3.318 eV).

KAYNAKLAR

- Ali H and van Lier J E** (1999) Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers. *Chem. Rev.*, 99 (9): 2379-2450.
- Allen C M, Sharman W M and Van Lier J E** (2001) Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer. *J. Porphyr. Phthalocya.*, 5 (2): 161-169.
- Álvarez J, Souto J, Rodríguez-Méndez M L and de Saja J A** (1998) Response of a sensor based on ytterbium bisphthalocyanine Langmuir–Blodgett films to selected herbicides. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 48 (1–3): 339-343.
- Avni A, Argun P-H A, Barry C, Thompson, Irina Schwendeman C L G, Jungseek Hwang, Nicholas J Pinto, and David B Tanner A G M, and John R Reynolds** (2004) Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. *Chem. Mater.*, 16: 4401-4412.
- Bayar Ş** (2009) Hacimli aromatik gruplar içeren ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul 7-8.
- Bıyıkhoğlu Z** (2009) Makrosiklik grup ihtiva eden yeniçözünür ftalosyaninlerin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, Trabzon, 8-10.
- Brancaleon L and Moseley H** (2002) Laser and non-laser light sources for photodynamic therapy. *Lasers Med. Sci.*, 17 (3): 173-186.
- Braun A and Tcherniac J** (1907) Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. *Ber.Dtsch.Chem. Ges.*, 40 (2): 2709-2714.
- Ceyhan T, Altindal A, Ozkaya A R, Celikbicak O, Salih B, Erbil M K and Bekaroglu O** (2007) Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel metal free and zinc(II) phthalocyanines of ball and clamshell types. *Polyhedron*, 26 (15): 4239-4249.
- Cormier R A and Gregg B A** (1997) Self-organization in thin films of liquid crystalline perylene diimides. *J. Phys. Chem. B.*, 101 (51): 11004-11006.
- Day V W, Marks T J and Wachter W A** (1975) Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis(2-iminoisindoline). *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (16): 4519-4527.
- de Diesbach H and von der Weid E** (1927) Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. *Helv. Chim. Acta.*, 10 (1): 886-888.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Dincalp H, Avcıbası N and Icli S** (2007) Spectral properties and G-quadruplex DNA binding selectivities of a series of unsymmetrical perylene diimides. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 185 (1): 1-12.
- Dougherty T J, Gomer C J, Henderson B W, Jori G, Kessel D, Korbelik M, Moan J and Peng Q** (1998) Photodynamic therapy. *J. Natl. Cancer Inst.*, 90 (12): 889-905.
- Dumoulin F, Durmuş M, Ahsen V and Nyokong T** (2010) Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs. *Coord. Chem. Rev.*, 254 (23–24): 2792-2847.
- Emmelius M, Pawlowski G and Vollmann H W** (1989) Materials for optical-data storage. *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, 28 (11): 1445-1471.
- Franceschin M, Alvino A, Casagrande V, Mauriello C, Pascucci E, Savino M, Ortaggi G and Bianco A** (2007) Specific interactions with intra- and intermolecular G-quadruplex DNA structures by hydrosoluble coronene derivatives: A new class of telomerase inhibitors. *Bioorg. & Med. Chem.*, 15 (4): 1848-1858.
- Gao B, Li Y, Su J and Tian H** (2007) Self-assembly of perylene bisimide bridging ligands to zinc phthalocyanine in solution. *Supramol. Chem.*, 19 (3): 207-210.
- Gregg B A and Cormier R A** (1998) Liquid crystal perylene diimide films characterized by electrochemical, spectroelectrochemical, and conductivity versus potential measurements. *J. Phys. Chem. B.*, 102 (49): 9952-9957.
- Huang C, Barlow S and Marder S R** (2011) Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics. *J. Org. Chem.*, 76 (8): 2386-2407.
- Ishikawa N and Kaizu Y** (2002) Synthetic, spectroscopic and theoretical study of novel supramolecular structures composed of lanthanide phthalocyanine double-decker complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 226 (1-2): 93-101.
- Iverson I K and Tam-Chang S-W** (1999) Cascade of Molecular Order by Sequential Self-Organization, Induced Orientation, and Order Transfer Processes. *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (24): 5801-5802.
- Jiang J** (2010) Phthalocyanine-containing supramolecular arrays, *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, Hiedelberg, 182-186.
- Jimenez A J, Grimm B, Gunderson V L, Vagnini M T, Calderon S K, Rodriguez-Morgade M S, Wasielewski M R, Guldi D M and Torres T** (2011) Synthesis, characterization, and photoinduced energy and electron transfer in a supramolecular tetrakis (Ruthenium(II) Phthalocyanine) perylenediimide pentad. *Eur. J. Chem.*, 17 (18): 5024-5032.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Jimenez A J, Spanig F, Rodriguez-Morgade M S, Ohkubo K, Fukuzumi S, Guldi D M and Torres T** (2007) A tightly coupled bis(zinc(II) phthalocyanine)-perylene diimide ensemble to yield long-lived radical ion pair states. *Org. Lett.*, 9 (13): 2481-2484.
- Jones B A, Ahrens M J, Yoon M-H, Facchetti A, Marks T J and Wasielewski M R** (2004) High-mobility air-stable n-type semiconductors with processing versatility: dicyanoperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximides). *Angew. Chem.*, 116 (46): 6523-6526.
- Kahl S B and Li J** (1996) Synthesis and characterization of a boronated metallophthalocyanine for boron neutron capture therapy. *Inorg. Chem.*, 35 (13): 3878-3880.
- Kaiser T E, Stepanenko V and Wurthner F** (2009) Fluorescent J-Aggregates of core-substituted perylene bisimides: studies on structure-property relationship, nucleation-elongation mechanism, and sergeants-and-soldiers principle. *J. Am. Chem. Soc.*, 131: 6719-6732.
- Kessel D** (2004) Photodynamic therapy: from the beginning. *Photodiagn. Photodyn. Ther.*, 1 (1): 3-7.
- Kobayashi N** (2002) Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 227 (2) 129-152.
- Langhals H, Jaschke H, Bastani-Oskoui H and Speckbacher M** (2005) Perylene dyes with high resistance to alkali. *Eur. J. Org. Chem.*, (20): 4313-4321.
- Lee S K, Zu Y B, Herrmann A, Geerts Y, Mullen K and Bard A J** (1999) Electrochemistry, spectroscopy and electrogenerated chemiluminescence of perylene, terylene, and quaterylene diimides in aprotic solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (14): 3513-3520.
- Leznoff C C and Hall T W** (1982) The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. *Tetrahedron Lett.*, 23 (30): 3023-3026.
- Leznoff C C and McKeown N B** (1990) Preparation of substituted tetrabenzotriazaporphyrins and a tetranaphthotriazaporphyrin - a route to mono-meso-substituted phthalocyanine analogs. *J. Org. Chem.*, 55 (7): 2186-2190.
- Linstead R P** (1934) Phthalocyanines; A new type of synthetic colouring matters. *J. Chem. Soc.*, 22 (1): 1016-1017.
- Linstead R P and Lowe A R** (1934) Phthalocyanines; Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile. *J. Chem. Soc.*, 23 (3) 1022-1027.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Marks T J and 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. *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (6): 1695-1705.
- Matsuzawa Y, Seki T and Ichimura K** (1997) Spontaneous aggregation of octaalkoxyphthalocyanine metal complexes at an air-water interface. *Thin Solid Films*, 301 (1-2): 162-168.
- McKeown N B** (1998) Synthesis, structure and function, *Phthalocyanine Materials*, Cambridge, 1-10
- McKeown N B, Chambrier I and Cook M J** (1990) Synthesis and characterization of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans.*, 1 (4): 1169-1177.
- Miller M A, Lammi R K, Prathapan S, Holten D and Lindsey J S** (2000) A tightly coupled linear array of perylene, bis(porphyrin), and phthalocyanine units that functions as a photoinduced energy-transfer cascade. *J. Org. Chem.*, 65 (20): 6634-6649.
- Mooney J R, Choy C K, Knox K and Kenney M** (1975) Determination of the SiPc-O-SiMe bond angle common to the shift reagent compounds $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{PcSiO})_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (X = 1-5) by an induced shift technique and determination of the structure of $\text{PcSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ by x-ray crystallography. *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (11): 3033-3038.
- Moussavi M, De Cian A, Fischer J and Weiss R** (1988) Synthesis, structure and spectroscopic properties of the reduced and reduced protonated forms of lutetium diphtalocyanine. *Inorg. Chem.*, 27 (7): 1287-1291.
- Mukhopadhyay S and Hogarth C A** (1994) Gas sensing properties of phthalocyanine langmuir-blodgett films. *Adv. Mater.*, 6 (2): 162-164.
- Nagao Y** (1997) Synthesis and properties of perylene pigments. *Prog. Org. Coat.*, 31 (1-2): 43-49.
- Odabas Z, Altindal A, Ozkaya A R, Bulut M, Salih B and Bekaroglu O** (2007) Synthesis, characterization, and electrochemical, spectroelectrochemical and electrical measurements of novel ball-type four 1,1'-methylenedipthalen-2-ol bridged metal-free, zinc(II) and cobalt(II), and metal-free clamshell phthalocyanines. *Polyhedron*, 26 (3): 695-707.
- Ogunsipe A and Nyokong T** (2005) Photophysical and photochemical studies of sulphonated non-transition metal phthalocyanines in aqueous and non-aqueous media. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 173 (2): 211-220.

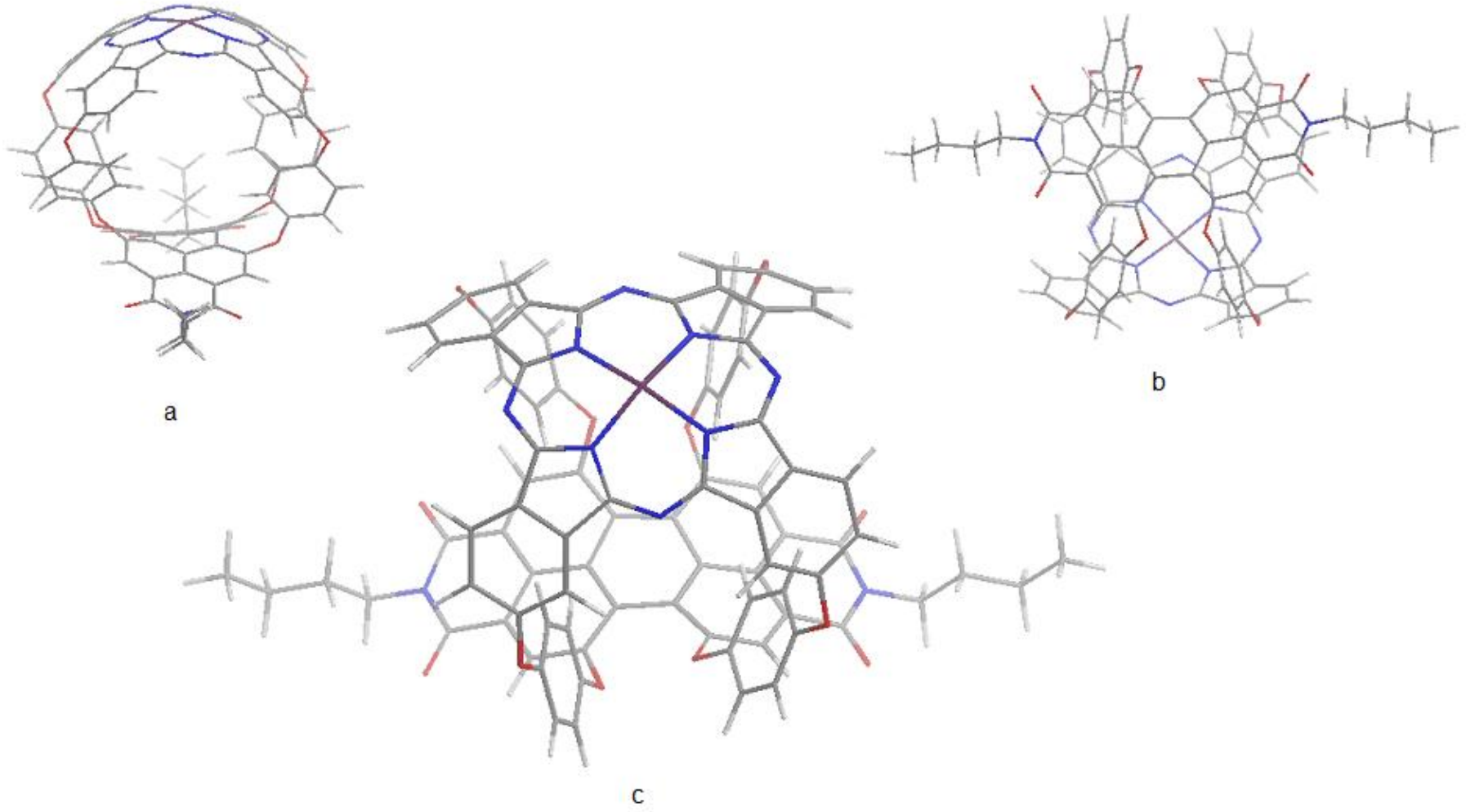
KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Orti E, Bredas J L and Clarisse C** (1990) Electronic-structure of phthalocyanines - theoretical investigation of the optical-properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals. *J. Chem. Phys.*, 92 (2): 1228-1235.
- Rodríguez-Morgade M S, Torres T, Atienza-Castellanos C and Guldi D M** (2006) Supramolecular Bis(rutheniumphthalocyanine)–Perylenediimide ensembles: simple complexation as a powerful tool toward long-lived radical ion pair states. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (47): 15145-15154.
- Sadrai M and Bird G R** (1984) A new laser-dye with potential for high-stability and a broad-band of lasing action-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid-bis-n,n'(2',6'xylyl)diimide. *Opt. Commun.*, 51 (1): 62-64.
- Sakamoto K and Ohno E** (1998) Electrochemical characterization of soluble cobalt phthalocyanine derivatives. *Dyes Pigments.*, 37 (4): 291-306.
- Sastre A, Torres T, Díaz-García M A, Agulló López F, Dhenaut C, Brasselet S, Ledoux I and Zyss J** (1996) Subphthalocyanines: novel targets for remarkable second-order optical nonlinearities. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (11): 2746-2747.
- Seybold G and Wagenblast G** (1989) New perylene and violanthrone dyestuffs for fluorescent collectors. *Dyes Pigments.*, 11 (4): 303-317.
- Tautz F S** (2007) Structure and bonding of large aromatic molecules on noble metal surfaces: The example of PTCDA. *Prog. Surf. Sci.*, 82 (9-12): 479-520.
- Templeton D H, Fischer M S, Zalkin A and Calvin M** (1971) Structure and chemistry of the porphyrins. Crystal and molecular structure of the monohydrated dipyrindinated magnesium phthalocyanine complex. *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (11): 2622-2628.
- Thomas A L, Moser F.H.** (1990) Applications of Catalyst, *Phthalocyanine Research and Applications*, Florida, 122-128.
- Thompson J A, Murata K, Miller D C, Stanton J L, Broderick W E, Hoffman B M and Ibers J A** (1993) Synthesis of high-purity phthalocyanines (pc) - high intrinsic conductivities in the molecular conductors H₂(pc)I and Ni(pc)I. *Inorg. Chem.*, 32 (16): 3546-3553.
- Tolbin A Y, Ivanov A V, Tomilova L G and Zefirov N S** (2002) Preparation of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it. *Mendeleev Commun.*, 3: 96-97.
- Tolbin A Y, Ivanov A V, Tomilova L G and Zefirov N S** (2003) Synthesis of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and binuclear zinc phthalocyanines of clamshell and ball types. *J. Porphyr. Phthalocya.*, 7 (3): 162-166.

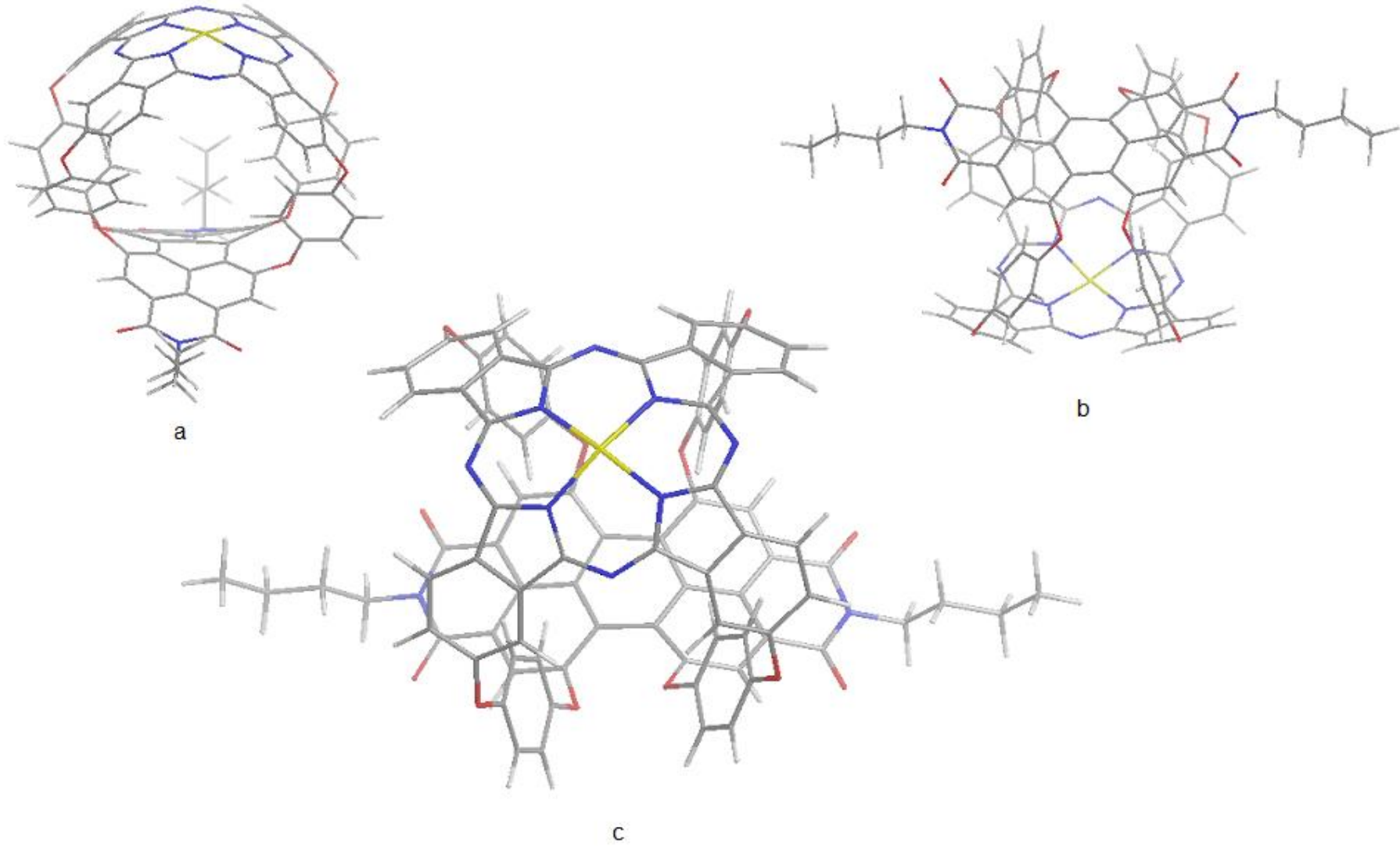
KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Wohrle D, Eskes M, Shigehara K and Yamada A** (1993) A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines. *Synth. Commun.*, 2: 194-196.
- Wurthner F, Thalacker C, Diele S and Tschierske C** (2001) Fluorescent J-type aggregates and thermotropic columnar mesophases of perylene bisimide dyes. *Chem. Eur. J.*, 7 (10): 2245-2253.
- Wurthner F, Sautter A and Schilling J** (2002) Synthesis of Diazadibenzoperylenes and Characterization of Their Structural, Optical, Redox, and Coordination Properties, *J. Org. Chem.*, 67: 3037-3044
- Wurthner F** (2004) Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures. *Chem. Commun.*, 14: 1564-1579.
- Yiru P, Fenghua H, Zhipeng L, Naisheng C and Jinling H** (2004) Synthesis and characterization of an unsymmetrical diimide-disulfonato phthalocyaninatozinc dipotassium salt. *Inorg. Chem. Commun.*, 7 (8): 967-970.
- Yukruk F, Dogan A L, Canpinar H, Guc D and Akkaya E U** (2005) Water-soluble green perylenediimide (PDI) dyes as potential sensitizers for photodynamic therapy. *Org. Lett.*, 7 (14): 2885-2887.

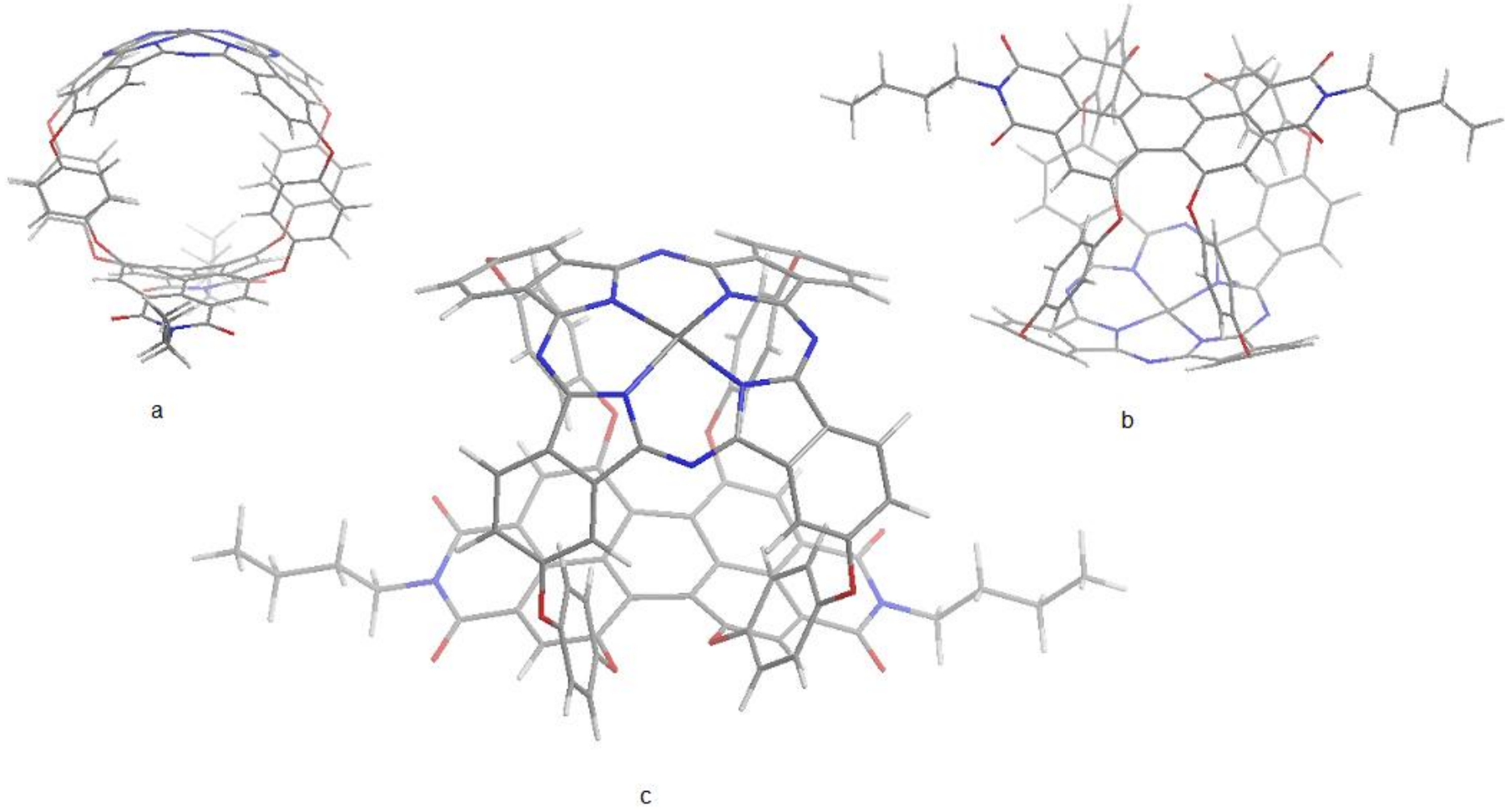
EK A
KOMPLEKSLERE AİT OPTİMİZE EDİLMİŞ ÜÇ BOYUTLU
MOLEKÜL YAPILARININ ÇİZİMLERİ



Şekil A.1 Co-FPDI'nın üç boyutlu molekül yapılarının çizimi (a: yandan, b: perilen halkası üzerinden, c: Pc halkası üzerinden).



Şekil A.2 Cu-FPDI'nın üç boyutlu molekül yapılarının çizimi (a: yandan, b: perilen halkası üzerinden, c: Pc halkası üzerinden).



Şekil A.3 **Zn-FPDI**'nin üç boyutlu molekül yapılarının çizimi (a: yandan, b: perilen halkası üzerinden, c: Pc halkası üzerinden).

ÖZGEÇMİŞ

Fatih PEKDEMİR 1983 yılında Malatya’da doğdu. İlk ve Orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. Lisans eğitimi için 2003 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesine girdi. 2008 yılında KTÜ Kimya Öğretmenliği, Tezsiz Yüksek Lisans Programından “üçüncülük” derecesiyle mezun oldu. Aynı yıl KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. 2011 yılında KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı’nda Araştırma Görevlisi olarak atandı. Aynı yıl ÖYP Programıyla Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalını kazanarak Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen aynı anabilim dalında yüksek lisans programını sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Bahçelievler Mah.

Lale sokak No:21 D:5

67100 ZONGULDAK

Tel : (0372) 2574010 / 1664

e-posta : fthpekdemir@gmail.com