

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

150275

YENİ TİP PERİFERAL VE NON-
PERİFERAL ALKOKSİ SÜBSTİTÜE
FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

150275

Mahmut DURMUŞ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Prof.Dr.Vefa AHSEN

GEBZE

2004



MAHMUT DURMUŞ' un tez çalışması G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19 / 01 / 2004 tarih ve 2004 / 3 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE : Prof. Dr. Vefa AHSEN (Tez Danışmanı)

ÜYE : Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE : Prof. Dr. Ahmet GÜL

ÜYE : Doç. Dr. Ayşegül GÜREK

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.03.2004.....tarih ve 2004/17.....sayılı kararı.

İmza / Mühür
Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU
GYTE Mühendislik ve Fen Bil.
Enstitüsü Müdür Yardımcısı

ÖZET

Bu çalışmada, non-periferel ve periferel olarak süstitüe olmuş yeni tetra-(13,17-dioksanonakosan-15-hidroksi)ftalosiyenin bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, NMR, kütle spektroskopisi ve elektronik spektroskopi(Uv-vis) yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı. Bu bileşiklerin mezojenik özellikleri de diferansiyel taramalı kalorimetri, polarize mikroskop ve X-ışınları kırınımı çalışmaları ile aydınlatıldı. 13,17-dioksanonakosan-15-hidroksi grubunun ftalosiyenin halkası üzerine periferel ya da non-periferel süstitüsyonunun etkileri de incelendi. Bu incelemeler sonucunda non-periferel olarak süstitüe olmuş ftalosiyenin bileşikleri(10-12) oda sıcaklığında sıvı iken periferel olarak süstitüe olmuş ftalosiyenin bileşiklerinin(13-15) oda sıcaklığında sıvı kristal oldukları tespit edildi. Sentezlenen ftalosiyenin bileşikleri beklenildiği gibi izomer karışımı olarak elde edildi.

Ftalosiyenin türevleri aromatik dinitrillerden çeşitli reaksiyon şartlarında elde edilirler. Çeşitli süstitüentlerle süstitüe olmuş dinitrillerin 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene(DBU) veya 1,5-dazabisiklo[4.3.0]non-5-ene(DBN) gibi nükleofilik olmayan kuvvetli bir baz varlığında 1-hegzanol içerisinde reaksiyonundan ftalosiyenin türevleri elde edilir. Bu nedenle, tetra-süstitüe metallsiz ftalosiyenin türevleri 4a ve 7a, dinitril bileşikleri 3 ve 6'nın 2-(dimetilamino)etanol içerisinde geri soğutucu altında ısıtılmasıyla elde edildi. Ayrıca dinitril bileşikleri 3 ve 6'nın susuz NiCl₂ ve DBU varlığında 1-hegzanol içerisinde siklotetramerizasyonu ile nikel(II)ftalosiyenin bileşikleri 4b ve 7b elde edilirken susuz Zn(OAc)₂ ve DBU varlığında 1-hegzanol içerisinde tetra süstitüe çinko(II)ftalosiyenin bileşikleri 4c ve 7c elde edildi. Bu reaksiyonlar sonucunda olası olan dört izomer elde edildi.

1(4)-tetra-süstitüe(non-periferel) ftalosiyeninlerin reaksiyon verimlerinin sterik etkilerden dolayı 2(3)-tetra-süstitüe(periferel) ftalosiyeninlerin reaksiyon verimlerinden daha az olduğu bulundu.

İtalosiyenin halkası üzerine süstitüe olan grupların pozisyonları sentezlenen İtalosiyenin bileşiklerinin erime noktalarına da etki ettikleri tespit edildi. Bu nedenle, 1(4)-tetra-süstitüe 4a-c bileşikleri optik olarak şeffaf ve oda sıcaklığında viskoz sıvıdırlar. Genel olarak, non-periferel süstitüe olmuş İtalosiyeninler periferel süstitüe olmuş İtalosiyeninlere göre daha düşük erime noktalarına sahiptirler.

Tetra-süstitüe olmuş İtalosiyenin türevlerinin(4a-c ve 7a-c) elektronik spektrumlarında 700 nm civarında şiddetli Q absorpsiyon bandları gözlemlendi. Metalsiz İtalosiyenin bileşikleri(4a ve 7a) D_{2h} simetrisinin sonucu olarak çift Q bandı absorpsiyonu verdi. Nikel İtalosiyeninler(4b ve 7b) ve çinko İtalosiyeninler(4c ve 7c) 700 nm'de şiddetli Q bandı absorpsiyonu gösterdiler. Metalsiz(4a ve 7a), nikel(4b ve 7b) ve çinko(7c) İtalosiyenin bileşikleri İtalosiyeninlerin görünür bölgedeki tipik spektrumlarını verirken sadece non-periferel çinko kompleksi(4c) kloroform içerisinde 744 nm'de ilave yeni bir Q bandı verdi. Bu yeni absorpsiyon bandı diklorometan veya benzen içerisinde de omuz olarak görülürken etanol, aseton veya DMF gibi polar çözücüler içerisinde görülmemiştir.

İtalosiyeninlerin non-periferel pozisyonuna süstitüsyon Q bandında 20nm batokromik kaymaya neden olur. Non-periferel(4a-c) ve periferel(7a-c) süstitüe olmuş İtalosiyenin bileşiklerinin UV-Vis ölçümleri karşılaştırıldığında non-periferel süstitüe olmuş İtalosiyenin bileşiklerinin(4a-c) periferel süstitüe olmuş bileşiklerden(7a-c) yaklaşık 20 nm daha yüksek dalgaboyunda absorbans değerleri verdiği bulundu.

Aynı zamanda, (13,17-dioksanonacosane-15-hidroksi) grubunun İtalosiyenin halkasına periferel yada non-periferel olarak süstitüsyonunun etkileri de incelendi. Non-periferel süstitüe olmuş İtalosiyeninlerin(4a-c) oda sıcaklığında sıvı olduğu bulundu, oysa periferel süstitüe olmuş İtalosiyenin türevleri(7a-c) oda sıcaklığında düzenlenmiş diskotik hegzagonal kolonlar(Col_h) mesofaz özelliği gösterdiği bulundu.

SUMMARY

In this study we describe the synthesis of new sterically hindered non-peripheral[(1,8(11),15(18),22(25)-positions] and peripheral[(2,9(10),16(17),23(24)-positions]-tetra(13,17-dioxa nonacosane-15-hydroxy)-substituted phthalocyanines. The new compounds have been characterised by elemental analyses, IR, NMR, mass spectra and electronic spectroscopy. The mesogenic properties of these new materials were studied by differential scanning calorimetry(DSC), optical polarised microscopy and X-ray investigations. The effects of peripheral or non-peripheral substitution of (13,17-dioxa nonacosane-15-hydroxy) to the phthalocyanine ring are also investigated. It is found out that non-peripheral substituted phthalocyanine derivatives (10-12) are liquid at room temperature whereas, peripheral substituted phthalocyanine derivatives (13-15) exhibit liquid- crystalline properties at room temperature. Synthesized phthalocyanine compounds are obtained as isomer mixtures as expected.

The preparation of phthalocyanine derivatives from the aromatic dinitriles occur under different reaction conditions . For various substituted dinitriles, the reaction in the precence of strong non-nucleophilic bases either 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(DBU) or 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene(DBN) in 1-hexanol. Therefore, tetra-substituted metal-free phthalocyanine derivatives **4a** and **7a** were obtained directly from the reaction of dinitrile compound **3** and **6** in 2-(dimethylamino)ethanol at reflux temperature. Also, while cyclotetramerization of dinitril derivatives **3** and **6** in precence of anhydrous NiCl_2 and DBU in 1-hexanol gave the tetra-substituted nickel(II)phthalocyanine derivatives **4b** and **7b**, in precence of anhydrous $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ and DBU in 1-hexanol gave the tetra-substituted zinc(II)phthalocyanine derivatives **4c** and **7c**, respectively. The four possible isomers can be obtained.

It is found out that the reaction yields of 1(4)-tetra-substituted (non-peripheral) phthalocyanines are less than the reaction yields of 2(3)-tetra-substituted (peripheral) phthalocyanines due to the steric effect.

The positions of the substituents on phthalocyanine ring, also effected the melting points of the synthesized tetra-substituted phthalocyanine compounds. Therefore, 1(4)-tetra-substituted **4a-c** compounds are optically clear, relatively viscous liquids at room temperature. Generally, non-peripheral substituted phthalocyanines have lower melting point than peripheral substituted phthalocyanines.

In the electronic spectra of the tetrasubstituted phthalocyanine derivatives(**4a-c** and **7a-c**) intense Q absorption bands were observed around 700 nm. The metal-free phthalocyanines (**4a** and **7a**) give doublet Q band as a result of the D_{2h} symmetry. The nickel phthalocyanines (**4b** and **7b**) and zinc phthalocyanines (**4c** and **7c**) exhibit intense Q bands around 700 nm with a relatively sharp absorption peak. Although the metal-free(**4a** and **7a**), Ni(II) (**4b** and **7b**) and Zn(II)(**7c**) complexes have a typical spectral pattern in the visible region for the phthalocyanines only the Zn(II) complex(**4c**) showed a new absorption band in chloroform at 744 nm in addition to a Q band. This new absorption band also appeared in dichloromethane or in benzene as shoulder, but did not appear in polar solvents, such as ethanol, acetone or DMF.

Substitution of the phthalocyanine at non-peripheral positions are cause a 20nm bathochromic shift of the Q-band. When the results of the UV-Vis measurements of non-peripheral (**4a-c**) and peripheral (**7a-c**) tetra-substituted phthalocyanines are compared it is found out that non-peripheral substituted phthalocyanine compounds (**4a-c**) have approximately 20nm higher wavelength absorbance values than the corresponding peripheral substituted phthalocyanine compounds (**7a-c**).

The effects of peripheral or non-peripheral substitution of (13,17-dioxanonacosane-15-hydroxy) to the phthalocyanine ring are also investigated. It is found out that non-peripheral substituted phthalocyanine derivatives (**4a-c**) are liquid at room temperature whereas, peripheral substituted phthalocyanine derivatives (**7a-c**) exhibit ordered discotic hexagonal columnar mesophases(Col_h) at room temperature.

TEŞEKKÜR

Bana her türlü desteği sağlayan ve bu tez çalışmalarım esnasında önerileri ile yol gösteren tez danışmanım, kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Vefa AHSEN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bu çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki vefakar arkadaşlarıma ve TÜBİTAK-MAM Kimya Bölümü, Anorganik Kimya grubunun değerli çalışanlarına;

Ayrıca benden bir an bile olsun desteğini esirgemeyen değerli eşime, ve aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	SAYFA
ÖZET	IV
SUMMARY	VI
TESEKKÜR	VIII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
TABLolar DİZİNİ	XVI
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XVIII
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Ftalosiyanimler	4
2.1.1. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	7
2.1.2. Ftalosiyanimlerin Genel Sentez Metotları	8
2.1.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanimlerin Sentezi	9
2.1.2.2. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyanimlerin Sentezi	12
2.1.2.3. Benzo-Sübstitüe Ftalosiyanimlerin Sentezi	13
2.1.2.4. Ftalosiyanimlerin Yeni Sentez Yöntemleri	14
2.1.3. Tetra Sübstitüe Ftalosiyanimler	20
2.1.3.1. 2,(3)-Tetrasübstitüe Ftalosiyanimler	22
2.1.3.2. 1,(4)-Tetrasübstitüe Ftalosiyanimler	25
2.1.4. Okta Sübstitüe Ftalosiyanimler	26
2.1.4.1. Peripheral okta(<i>op</i>)-sübstitüe ftalosiyanimler	26
2.1.4.2. Non-peripheral okta(<i>onp</i>)-sübstitüe Ftalosiyanimler	29
2.1.5. Naftaloftalosiyanimler (NPcs)	30
2.1.6. Asimetrik Ftalosiyanimler	31
2.1.7. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları	34
2.1.7.1. Boya	34
2.1.7.2. Katalizör	35

2.1.7.3. Fotodinamik Terapi	36
2.1.7.4. Elektrokromik Görüntüleme	36
2.1.7.5. Optik Veri Depolama	39
2.1.7.6. Kimyasal Sensör Yapımı	39
2.1.7.7. Sıvı Kristal	39
3. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR	51
3.1. Non-Periferik Okta-Süstitüe Ftalosiyanimler	51
3.2. Non-Periferik Tetra-Süstitüe Ftalosiyanimler	55
4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	64
5. DENEYSEL KISIM	66
5.1. Başlangıç Maddelerinin (1-7) ve Yeni Maddelerin (8-15) Sentezi	66
5.1.1. 15-hidroksi-13,17-dioksa nonakosan sentezi (1)	66
5.1.2. 3-nitroftalimid sentezi (2)	67
5.1.3. 3-nitroftalamid sentezi (3)	67
5.1.4. 3-nitroftalonitril sentezi (4)	68
5.1.5. 4-nitroftalimid sentezi (5)	68
5.1.6. 4-nitroftalamid sentezi (6)	69
5.1.7. 4-nitroftalonitril sentezi (7)	69
5.1.8. 3-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril sentezi (8)	71
5.1.9. 4-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril Sentezi (9)	72
5.1.10. 1,8(11),15(18),22(25)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyanim Sentezi (10)	73
5.1.11. 1,8(11),15(18),22(25)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyanimato Nikel(II) Sentezi (11)	74
5.1.12. 1,8(11),15(18),22(25)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyanimato Çinko(II) Sentezi (12)	75
5.1.13. 2,9(10),16(17),23(24)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyanim Sentezi (13)	76
5.1.14. 2,9(10),16(17),23(24)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyanimato Nikel(II) Sentezi (14)	77
5.1.15. 2,9(10),16(17),23(24)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyanimato Çinko(II) Sentezi (15)	79
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	81

6.1. SONUÇLAR	81
6.1.1. 3-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril (8)	82
6.1.2. 4-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril (9)	87
6.1.3. 1,8(11),15(18),22(25)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyenin (10)	92
6.1.4. 1,8(11),15(18),22(25)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyeninato Nikel(II) (11)	98
6.1.5. 1,8(11),15(18),22(25)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyeninato Çinko(II) (12)	104
6.1.6. 2,9(10),16(17),23(24)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyenin (13)	110
6.1.7. 2,9(10),16(17),23(24)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyeninato Nikel(II) (14)	120
6.1.8. 2,9(10),16(17),23(24)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyeninato Çinko(II) (15)	130
6.2. TARTIŞMA	140
KAYNAKLAR	154
ÖZGEÇMİŞ	164

SİMGELER VE KISALTMALAR

Pc	Ftalosiyenin
Pc H ₂	Metalsiz Ftalosiyenin
MPc	Metalli Ftalosiyenin
DBN	1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene
DMF	Dimetilformamit
NPc	Naftaloftalosiyenin
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
UV/Vis	Ultra Viyole/ Visible
LCAO-MO	Linear Combination of Atomic Orbitals- Molecular Orbital
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene(1,5- 5)
FT-IR	Fourier Transform Infrared
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
ES	Electron Spray
FAB	Fast Atomic Bombardment
TLC	Thin Layer Chromatography
Å	Angstrom
ICI	International Chemical Imperial
PDT	Fotodinamik Terapi
APT	Attach Ptoon Test
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DSC	Differential Scanning Calorimetry
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
MW	Microwave
CE	Crown Ether

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
1.1. Metallsiz Ftalosiyenin (PcH ₂)	2
1.2. Metalli Ftalosiyenin (PcM)	2
2.1. Subftalosiyenin ve Süperftalosiyenin.	5
2.2. Naftaloftalosiyenin , Antrasenftalosiyenin ve Fenantroftalosiyeninler	6
2.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması	7
2.4. Dilyumlu Ftalosiyeninden MPc Sentezi	8
2.5. H ₂ Pc'nin Sentez Şeması	9
2.6. Metalli ftalosiyeninlerin genel sentez metodları	10
2.7. Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı	11
2.8. Eksenel Olarak Süstitüe Edilmiş SiPc'lerin Sentezi	13
2.9. Kabul Edilmiş Nosyonlar Kullanılarak Pc'nin Süstitüsyon Yapılabilen Benzen Kısımlarının Numaralandırılması	14
2.10. Mikrodalga(MW) Reaksiyonunu Şematik Gösterimi	15
2.11. Mikrodalga enerjisi ile Ftalik anhidritten ftalosiyenin sentezi	16
2.12. Silisyum ftalosiyenin aksiyal ligandlarının mikrodalga enerjisi yardımıyla süstitüsyonu	17
2.13. Ftalonitril ve ftalik anhidrit başlangıç maddelerinden mikrodalga enerjisi yardımıyla ftalosiyenin sentezi	18
2.14. Süstitüe ftalosiyenin türevi ve ara kademe ürününün sentezi	19
2.15. Oda sıcaklığında Ftalosiyenin sentezi	20
2.16. Tetra süstitüe ftalosiyeninler	20
2.17. Tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi	21
2.18. MPc- <i>t</i> -tb'nin Sentezi	22
2.19. Tetra Süstitüe Pc'nin (MPc- <i>t</i> -tb) Yapısal İzomerleri	23
2.20. Tetra Süstitüe Ftalosiyenin Sentezi	24
2.21. Tetra Süstitüe MPcs Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu	25
2.22. 1,4-tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri	25
2.23. [1,4-(2-Et-C ₆ H ₁₂ O) ₄ PcNi] bileşiğinin HPLC-kromatogramı	26
2.24. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi	27

2.25. 15-Crown-5-Sübstitüe Pc (MPc- <i>op</i> -CE)'nin Sentezi ve Yapısı	28
2.26. H ₂ Pc- <i>op</i> -CN ve Türevlerinin Sentezi	28
2.27. Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyenin sentezi (H ₂ Pc-onp-C _n)	29
2.28. Non-peripheral Okta-sübstitüe Ftalosiyeninlerin ve Naftaloftalosiyeninlerin Sentezi (H ₂ Pc-onp-C _n)	30
2.29. Naftaloftalosiyeninlerin Sentezi (NPc)	31
2.30. Ftalonitril Karışımının Siklotetramerizasyonu ile Asimetrik Ftalosiyeninlerin Sentezi	32
2.31. Asimetrik Sıvı Kristal Ftalosiyeninler	33
2.32. Yarı Simetrik Ftalosiyenin Sentezi	34
2.33. Ftalosiyeninlerin Elektrokromik Özellikleri	38
2.34. Taç eter sübstitüe ftalosiyenin bileşiği ve oluşan iyon kanalları	46
3.1. 1,4-dihidroksi sübstitüe ftalosiyenin yapısı	51
3.2. Periferal olmayan metoksi sübstitüe ftalosiyenin türevinin yapısı	52
3.3. Tetra ve okta sübstitüe ftalosiyeninler ve onların ftalonitril başlangıç maddeleri	53
3.4. Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi (H ₂ Pc-onp-C _n)	54
3.5. 1,4-tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri	55
3.6. 1,4-tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi	56
3.7. 3-sübstitüe ftalik asit ve anhidrit başlangıç maddelerinden tetrasübstitüe ftalosiyenin sentezi	58
3.8. 1,8,15,22-Tetranitroftalosiyenin bileşiğinin sentezi	58
3.9. 1-Tetrafenilftalosiyenin bileşiğinin sentezi	59
3.10. Sülfonik asit türevi tetrasübstitüe ftalosiyenin sentezi	62
3.11. Sülfonat türevi tetrasübstitüe ftalosiyenin sentezi	62
3.12. Trisübstitüesubftalosiyenin sentezi	63
3.13. Tetraoligoetilen sübstitüe olmuş non-periferal ftalosiyenin türevlerinin sentezi	63
6.1. Metalli Ftalosiyenin Bileşiğinin(MPc) MO Diyagramı	142
6.2. Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiğinin(H ₂ Pc) MO Diyagramı	143
6.3. Dimer ve Monomerin Absorpsiyon Bandlarının(A _d /A _m) Birbirlerine Oranlarının Konsantrasyon İle Değişimi	148
6.4. 13 Bileşiği İçin 25°C'de Polarize Mikroskop Altındaki Tekstürü	149

6.5. 14 Bileşigi İçin 25°C’de Polarize Mikroskop Altındaki Tekstürü	150
6.6. 15 Bileşigi İçin 25°C’de Polarize Mikroskop Altındaki Tekstürü	150
6.7. Hegzagonal Kolomnar Mezofazda Oluşan Disklerin İstiflenmesi	153



TABLÖLAR DİZİNİ

TABLO	SAYFA
2.1. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(dedesiloksimetil) Ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellikleri	41
2.2. Oktasüstitüe bis-(ftalosiyeninato) Lutesyum(IV) ve Lutesyum(V) komplekslerinin sıvı kristal özellikleri	42
2.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktaalkoksi Ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellikleri	43
2.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktaalkil Ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellikleri	44
2.5. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktasüstitüe ftalosiyeninato bakır(II) komplekslerinin sıvı kristal özellikleri	45
2.6. 1,4,8,11,15,18,22,25-oktasüstitüe Ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellikleri	47
2.7. 1,4,8,11,15,18,22,25-oktasüstitüe Ftalosiyenin dimerlerinin sıvı kristal özellikleri	48
2.8. 1,4,8,11,15,18,22,25-oktasüstitüe Ftalosiyenin trimerlerinin sıvı kristal özellikleri	49
2.9. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(4'-alkoksifenil)Ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellikleri	50
3.1. Sentezlenmiş olan non-periferel tetrasüstitüe ftalosiyeninler	56
3.2. Çözünür non-periferel tetrasüstitüe ftalosiyeninler	57
3.3. 5-Tetrasüstitüe ftalosiyenin bileşğinin sentezi	60
3.4. 1,8,15,22-Tetrasüstitüeftalosiyenin bileşğinin sentezi	61
4.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	64
4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	65
6.1. 8. Bileşğii ($C_{35}H_{58}N_2O_3$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	86
6.2. 9 Bileşğii ($C_{35}H_{58}N_2O_3$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	91
6.3. 10 Bileşğii İçin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ)	96

6.4. 10 Bileşiği ($C_{140}H_{234}N_8O_{12}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	97
6.5. 11 Bileşiği İçin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ)	103
6.6. 11 Bileşiği ($C_{140}H_{232}N_8O_{12}Ni$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	103
6.7. 12 Bileşiği İçin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ)	109
6.8. 12 Bileşiği ($C_{140}H_{232}N_8O_{12}Zn$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	109
6.9. 13 Bileşiği İçin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ)	115
6.10. 13 Bileşiği ($C_{140}H_{234}N_8O_{12}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	116
6.11. 13 Bileşiği İçin Faz Geçiş Sıcaklıkları($^{\circ}C$) ve Entalpi (ΔH) Değişimleri (kJ/mol)	117
6.12. 13 Bileşiği İçin $30^{\circ}C$'deki X-ışını Kırınımı Verileri	119
6.13. 14 Bileşiği İçin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ)	126
6.14. 14 Bileşiği ($C_{140}H_{232}N_8O_{12}Ni$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	126
6.15. 14 Bileşiği İçin Faz Geçiş Sıcaklıkları($^{\circ}C$) ve Entalpi (ΔH) Değişimleri (kJ/mol).	128
6.16. 14 Bileşiği İçin $30^{\circ}C$'deki X-ışını Kırınımı Verileri	129
6.17. 15 Bileşiği İçin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ)	135
6.18. 15 Bileşiği ($C_{140}H_{232}N_8O_{12}Zn$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	136
6.19. 15 Bileşiği İçin Faz Geçiş Sıcaklıkları($^{\circ}C$) ve Entalpi (ΔH) Değişimleri (kJ/mol)	137
6.20. 15 Bileşiği İçin $30^{\circ}C$'deki X-ışını Kırınımı Verileri	139
6.21. Periferel(p) ve Non-periferel(np) Sübstitüsyon Reaksiyonlarının Verimleri	140

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

SPEKTRUM	SAYFA
6.1. 8 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	82
6.2. 8 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	83
6.3. 8 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	84
6.4. 8 Bileşiğinin ¹³ C-APT NMR Spektrumu	85
6.5. 9 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	87
6.6. 9 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	88
6.7. 9 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	89
6.8. 9 Bileşiğinin ¹³ C-APT NMR Spektrumu	90
6.9. 10 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	92
6.10. 10 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	93
6.11. 10 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	94
6.12. 10 Bileşiğinin ¹³ C-APT NMR Spektrumu	95
6.13. 10 Bileşiğinin UV-vis Spektrumu	96
6.14. 11 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	98
6.15. 11 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	99
6.16. 11 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	100
6.17. 11 Bileşiğinin ¹³ C-APT NMR Spektrumu	101
6.18. 11 Bileşiğinin UV-vis Spektrumu	102
6.19. 12 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	104
6.20. 12 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	105
6.21. 12 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	106
6.22. 12 Bileşiğinin ¹³ C-DEPT NMR Spektrumu	107
6.23. 12 Bileşiğinin UV-vis Spektrumu	108
6.24. 13 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	111
6.25. 13 Bileşiğinin Kütle Spektrumu	112
6.26. 13 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	113
6.27. 13 Bileşiğinin ¹³ C-DEPT NMR Spektrumu	114
6.28. 13 Bileşiğinin UV-vis Spektrumu	115
6.29. 13 Bileşiğinin DSC Spektrumu	116
6.30. 13 Bileşiğinin X-ışını Kırınımı Spektrumu	118

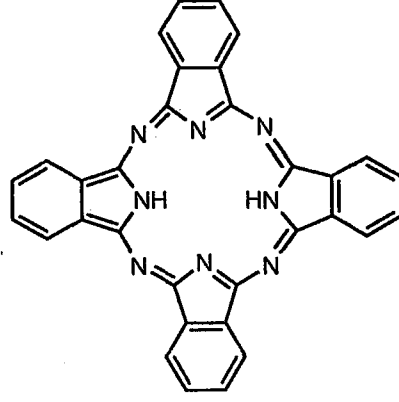
6.31. 14 Bileşiminin FT-IR Spektrumu	121
6.32. 14 Bileşiminin Kütle Spektrumu	122
6.33. 14 Bileşiminin ¹ H-NMR Spektrumu	123
6.34. 14 Bileşiminin ¹³ C-DEPT NMR Spektrumu	124
6.35. 14 Bileşiminin UV-vis Spektrumu	125
6.36. 14 Bileşiminin DSC Spektrumu	127
6.37. 14 Bileşiminin X-ışını Kırınımı Spektrumu	128
6.38. 15 Bileşiminin FT-IR Spektrumu	131
6.39. 15 Bileşiminin Kütle Spektrumu	132
6.40. 15 Bileşiminin ¹ H-NMR Spektrumu	133
6.41. 15 Bileşiminin ¹³ C-APT NMR Spektrumu	134
6.42. 15 Bileşiminin UV-vis Spektrumu	135
6.43. 15 Bileşiminin DSC Spektrumu	136
6.44. 15 Bileşiminin X-ışını Kırınımı Spektrumu	138
6.45. Metalli (15) ve Metalsiz (13) Ftalosiyenin Bileşiklerinin Uv-vis Spektrumu	141
6.46. 10-13, 11-14, 12-15 Bileşiklere Ait Uv-vis Spektrumları	144
6.47. 11 Bileşiminin Kloroform İçerisinde Değişik Konsantrasyonlardaki Agregasyon İncelemeleri	146
6.48. 12 Bileşiği İçin Değişik Çözücülerde Alınmış UV-vis Ölçümleri	147
6.49. 12 Bileşiminin Kloroform İçerisinde Değişik Konsantrasyonlardaki UV-vis Ölçümleri	148

1. GİRİŞ

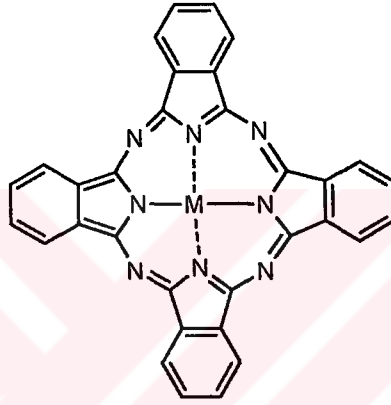
Ftalosiyanın(Pc) orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır ve renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilmektedir. Teknolojik ürünler sınıfına giren metallsiz ve metalli ftalosiyaninler (Şekil 1.1 ve 1.2) günümüzde çok önem kazanmıştır.

Ftalosiyaninler ilk kez 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gaz Company (Londra) 'da asetik asit ve ftalimit'den *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde de Diesbach ve von der Weid 1927'de Fribourg üniversitesinde *orto*-dibromobenzen'nin bakır siyanürle piridin içerisinde 200°C de ısıtılması esnasında mavi renkli bir ürün olarak %23 verimle ftalosiyanin elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır [1,2]. 1929'dan 1933'e kadar, Londra Üniversitesinde Linstead ve gurubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılmıştır. Yine bu grup 1930 ile 1940 yılları arasında çok sayıda metalli ftalosiyaninleri sentezlemişlerdir[3].

Linstead'in ftalosiyaninler üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapıları doğrulanmıştır [4,5]. X-ışını veya elektron mikroskop gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir. 1930 ile 1950 yılları arasında ftalosiyaninlerin polimorfizm, magnetik ve katalitik özellikleri, yükseltgenme ve indirgenme, iletkenlik özellikleri ve fotokimyası araştırılmıştır.



Şekil 1.1. Metalsiz Ftalosiyenin (H_2Pc)



Şekil 1.2. Metalli Ftalosiyenin (PcM)

Bakır ftalosiyenin ticari olarak 1935'te ICI (International Chemical Imperial) tarafından üretilmiştir. Üretimi bakır tuzları, üre ve ftalik anhidritten çıkılarak yapıldı. 1936'da Almanya'da I.G. Farbenindustrie'de ve 1937 yılında da ABD'de Du Pont'da bakır ftalosiyenin üretimine başladı. Günümüzde 50.000 tonun üzerinde üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biri haline gelmiştir. Suda çözünen ilk ftalosiyenin boyası ftalosiyenin polisulfonat türevleridir. Diğer türevleri, piridil ftalosiyenin türevlerinin amonyum tuzları ve sulfonil klorürlü olanlarıdır. Şu anda, ftalosiyenin yazıcı mürekkebi, boya, plastik ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde bakır ftalosiyenin kullanımı oldukça önemli yer tutar. Yeşilimsi mavi renk tonuna sahip bakır ftalosiyenin renkli yazıcılar için uygundur. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı olduklarından plastiklerde ve yağlı boyalarda mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Klorlu ve

bromlu türevleri yeşil organik boyar madde olarak çok önemlidir. Ayrıca yüksek kaliteli mürekkeplerin üretiminde (tükenmez kalemlerde, ink jetlerde v.b) ve tekstil boyası olarak kullanılmaktadırlar [6].

Son yıllarda elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerin tespit edilmesi ftalosiyaniinlere yeni uygulama alanları açmıştır. Ftalosiyaniin çekirdeğinin periferal ve non-periferal pozisyonlarına çeşitli substitüentlerin ilavesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimini sağlayacaktır. Süstitüe olmamış ftalosiyaniin bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden ftalosiyaniin kimyasındaki araştırmaların önemli bir amacı da çözünür ürünler elde etmektir.

Metalsiz ve metalli ftalosiyaniinlerin özellikle boyar madde özellikleri yıllardır incelenmektedir[1, 7-11] . Son zamanlarda malzeme biliminde de uygulamaları bulunan ftalosiyaniinler[12-15] örneğın, nonlinear optik malzeme olarak[16-18], sıvı kristal olarak[19-21], moleküler yarı iletken olarak[22], elektrofotografide[23], optik veri depolamada[24], yakıt hücrelerinde[25], fotoelektrokimyasal hücrelerde[26], fotovoltaiik hücrelerde[27,28], gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak [29], elektrokromik madde olarak[30] ve fotodinamik terapide fotosensitizer olarak[31] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu bakımdan yeni ftalosiyaniin türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Sentezlenmiş olan ftalosiyaniin türevleri incelendiğinde genellikle çalışmaların periferal pozisyonlarda süstitüe olmuş türevler üzerinde yoğunlaştığı non-periferal süstitüe olmuş türevler üzerine çalışmaların daha az olduğu görülür.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadırlar.

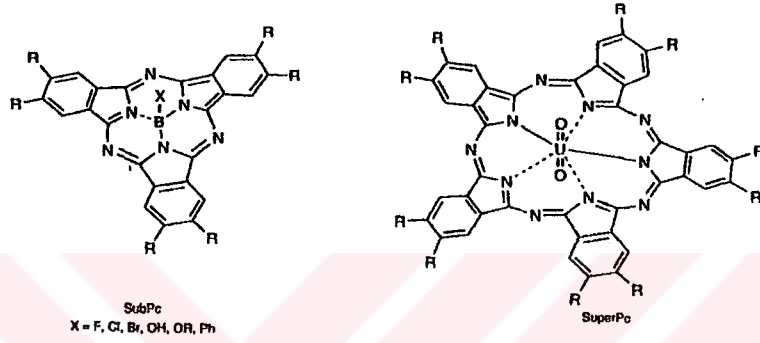
Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer yapıda olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmazlar. Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirinlerdir ve dört izoindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelirler.

H₂Pc ilk defa 1907'de 2-siyanobenzamit sentezi esnasında yan ürün olarak elde edildi [32]. 1927 de piridin varlığında 1,2-dibromobenzenin bakır(I)siyanür ile ısıtılması sonucu %23 verimle bakır ftalosiyanin elde edildi [2]. Ftalosiyanin terimi ilk olarak 1933 de Linstead tarafından kullanıldı [33]. 1929 dan 1933'e kadar Linstead ve arkadaşları ftalosiyaninlerin yapısını aydınlattılar ve çeşitli metal ftalosiyaninlerin sentez metotlarını geliştirdiler [34-36].

Bakır ftalosiyaninlerin endüstriyel üretimine 1935'de ICI tarafından başlandı, ICI ftalikanhidrid, üre ve metal tuzlarından bakır ftalosiyanin üretimini geliştirdi. Bu üretimi 1936'da I.G. Farbenindustrie ve 1937'de Du Pont takip etti. Ftalosiyaninlerin en önemli bileşiği olan bakır ftalosiyanin şimdi dünyada bütün ülkelerde üretiliyor. Işığa, kimyasallara ve ısıya direnç gibi iyi özelliklerinden dolayı mavi pigment olarak bakır ftalosiyanin endüstriyel olarak boyacılıkta, tekstil ve baskı boyalarında kullanılmaktadır.

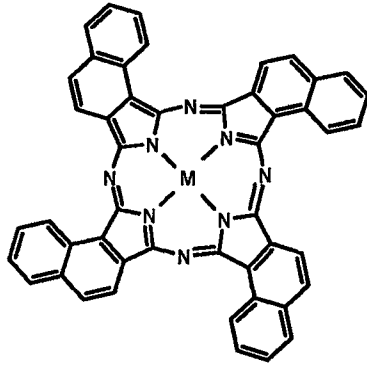
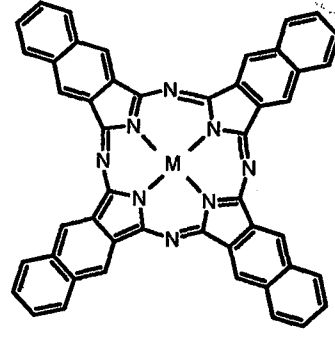
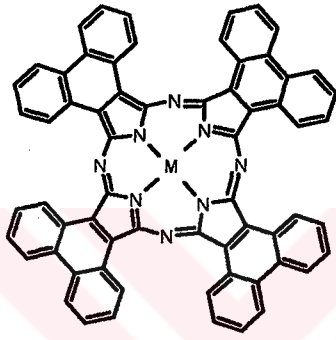
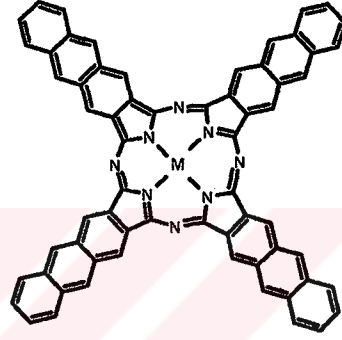
Bugüne kadar ftalosiyaninlerde merkez atom olarak 70'den fazla farklı element kullanılmıştır. Ftalosiyanin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Kare düzlem ftalosiyanin halkasının koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyaninlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle

birleşmesi kare piramit , tetrahedral ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, su ya da piridin gibi ligandlarla eksensel olarak koordine olur. Lantanit ve aktinitlerle beraber iki ftalosiyanin ile sandviç yapı kompleksi ve sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu oluşur[37-40]. Diğer sıra dışı ftalosiyanin halkaları, merkezde bor ile oluşmuş üç izoindolin birimli subftalosiyaninler(SubPc)[41,42] ve merkezde uranyum bulunan beş izoindolin birimli süperftalosiyanindir (SuperPc) [43,44] (Şekil. 2.1).



Şekil. 2.1. Subftalosiyanin ve Süperftalosiyanin.

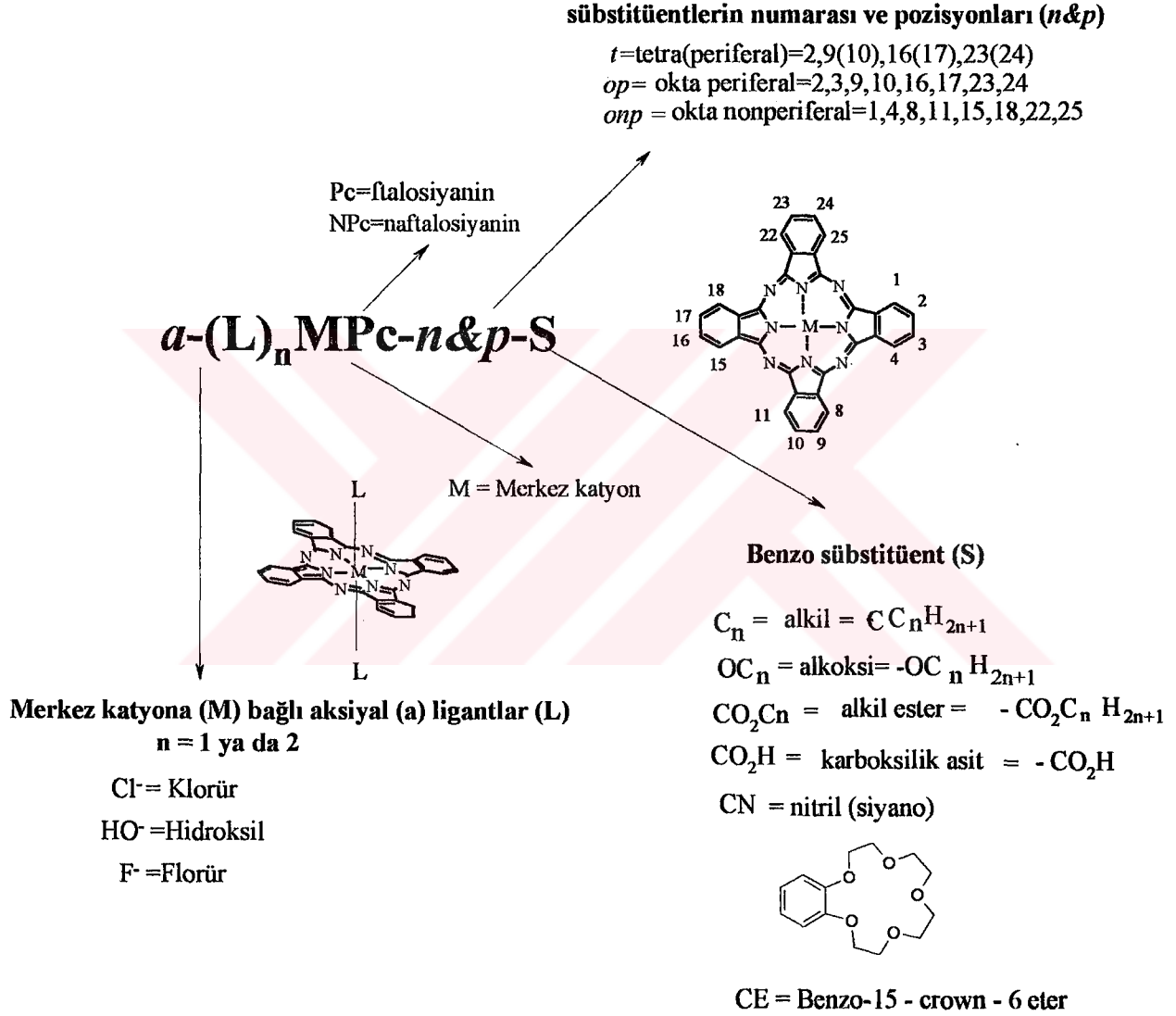
Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı naftalenPc, antrasen (2,3-Anc) ve fenantren(9,10-Phc) Pc türevleri de ftalosiyanin ailesinin önemli üyelerindedir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftolasiyanin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyanin (2,3-Nc) bilinmektedir (Şekil 2.2).

**1,2-NcM****2,3-NcM****PhcM****AncM**

Şekil.2.2. Naftaloftalosiyenin(Nc), Antrasenftalosiyenin(Anc) ve Fenantroftalosiyeninler(Phc)

2.1.1. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Ftalosiyanin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması Şekil 2.3'te verilmiştir.

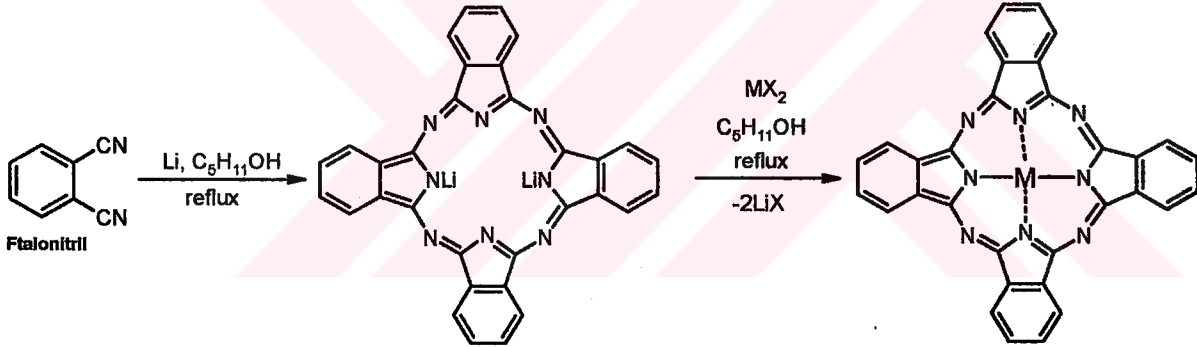


Şekil 2.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

2.1.2. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metotları

Ftalosiyeninlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir [45]. Örneğin ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, isoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyenin türevi elde edilir. [7-10].

Alkali-metal ftalosiyenlerden de metal değişimiyle metali ftalosiyenler (PcM) sentezlenebilir. Örneğin dilyum ftalosiyenin(Li₂Pc) değişik metal tuzlarıyla metali ftalosiyenin verir (Şekil 2.4). Bu sentez genellikle bir çözücü içerisinde gerçekleştirilir. Eğer alkali-metal ftalosiyenin çözeltisine hidroklorik asit, su veya metanol gibi proton vericiler eklenirse metalsiz ftalosiyenler (H₂Pc) oluşur.



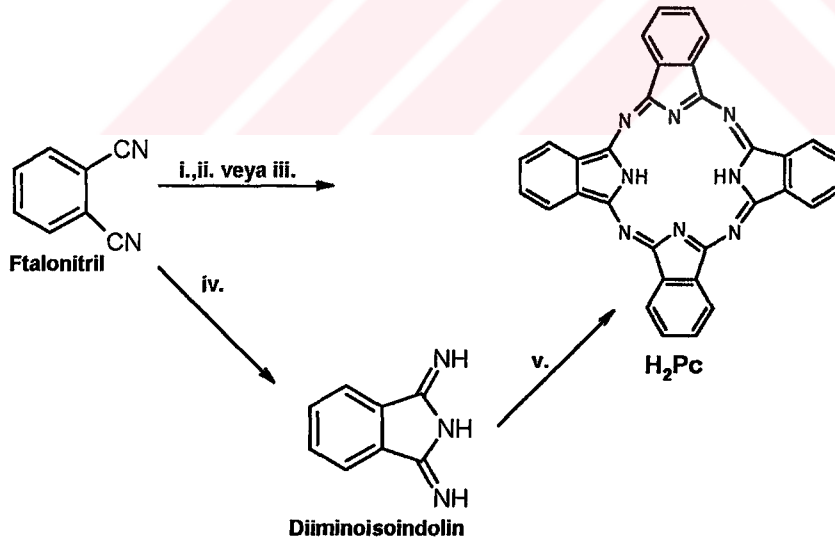
Şekil 2.4. Dilyumlu Ftalosiyeninden MPC Sentezi

Ftalosiyenin sentezinin önemli bir parçası da reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi ve yan ürünleri uzaklaştırmak ve dikkatli bir şekilde temizlemektir. İlave olarak eğer sentez süresince istemeyerek de olsa metal iyonu safsızlıkları da olursa, bu ftalosiyenin elektronik davranışını etkiler. Çeşitli ftalosiyenler hazırlamak için uygun metotlar aşağıda verilmiştir.

2.1.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyanın Sentezi

1. Metalsiz Ftalosiyanın (H_2Pc)

Pek çok laboratuarda ftalonitril'den (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyanın sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır [1] (Şekil 2.5). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. Diiminoisoindolin H_2Pc 'yi oluşturur [46]. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPC safsızlığı oluşur [47]. Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da kullanılabilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir [48]. Diğer bir yöntemde pentanolde çözünen lityum metalinin çözeltisine yani lityumpentanolat çözeltisine ftalonitril katılıp kaynatılmasıdır ve böylece Li_2Pc hazırlanabilir. Bu Li_2Pc 'nin sulu asit çözeltisi kullanılarak demetalizasyonu ile H_2Pc hazırlanabilir [49].

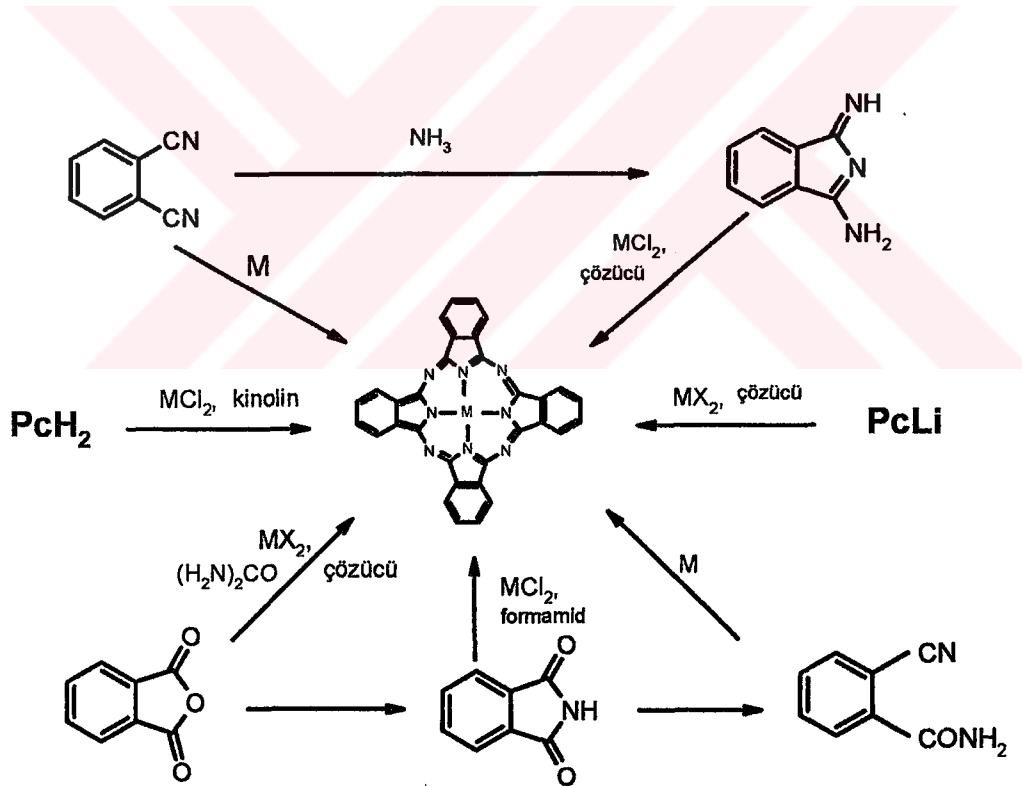


Şekil 2.5. H_2Pc 'nin sentez şeması; başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz. ii. Hidrokinonla eritme. iii. pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma. iv. Amonyak (NH_3), sodyum metoksid, metanolde geri soğutucu altında

kaynatma. v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma.

II. Metalofalosiyanin (MPc)

Çok basit bir şekilde metalli ftalosiyanin, ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 2.6). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da MPc oluşturur. Ancak bu yol, H_2Pc 'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.

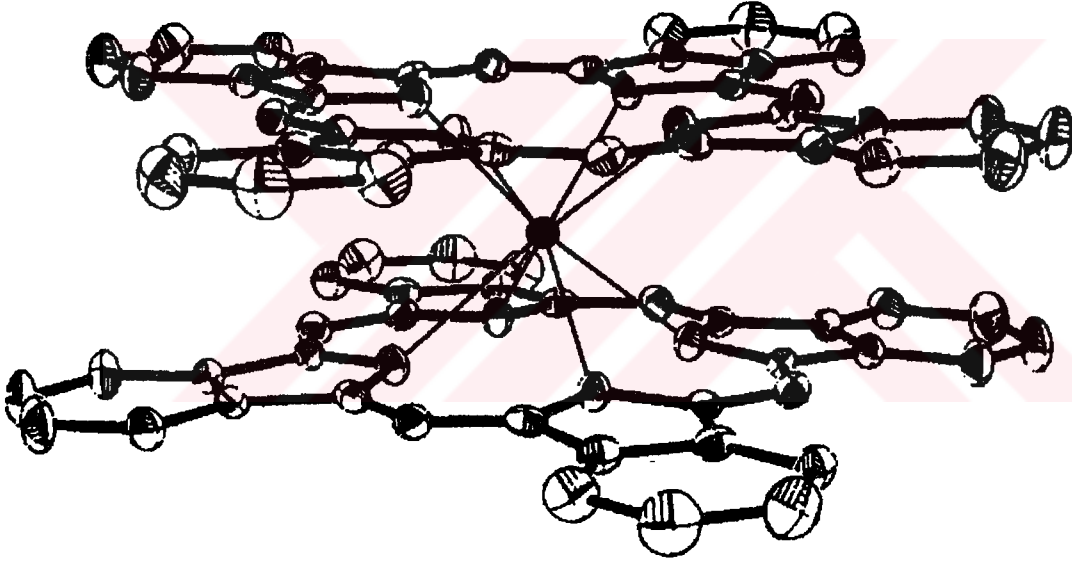


Şekil. 2.6. Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez metotları

III. Sandviç Ftalosiyenin (MPC_2)

Lantanit metal iyonları (lütelyum, Lu^{3+} gibi) iki ftalosiyenin halkalı kompleks oluşturur. Bunlar sandviç kompleksler olarak adlandırılır (Şekil 2.7) ve kararlı nötral radikal halleri ve kuvvetli bağlanmış Pc halkaları arasındaki güçlü elektronik etkileşimden dolayı ilginç elektronik özelliklere sahiptirler.

Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitril türevlerinden çözücüsüz ortamda ftalonitril türevlerinin eritilmesi ile sandviç kompleksler hazırlanabilir[38,50]. Ham ürün, MPC_2 , H_2Pc ve bir miktar üçlü ftalosiyenin kompleksi (M_2Pc_3) içerir.



Şekil 2.7. Bir Lantanit Sandviç Kompleksinin Yapısı

2.1.2.2. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyaninlerin Sentezi

Bir MPC'nin merkez metal atomuna eksenel ligand bağlanması mümkündür. Eksenel sübstitüsyon çözünürlüğü artırır ve moleküller arası etkileşimleri azaltır. Bu da molekülleri optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilginç yapar. Genellikle, kovalent olarak bağlanmış aksiyal ligandlar +3 ya da +4 oksidasyona sahip olan merkez metal iyonları gerektirir. SiPc, GePc ve SnPc'nin eksenel olarak sübstitüe edilmiş pek çok örneği bulunmaktadır. Bunlara ilave olarak, uygun ligandlar (piridin gibi) pek çok merkezi metal atomları ile koordinasyon bağları yapar [51]. Bu durum MPC'lerin piridin ve kinolin içerisinde çözünürlüğünün artmasının sebebini de açıklar.

I. Okso-Titanyum(IV) Pc ve İlgili Bileşikler

Ftalonitril veya diiminoisoindolin ile titanyum klorür arasında olan reaksiyon ile α -ClTiPc kompleksi hazırlanır ve bunu takiben α -ClTiPc kompleksinin hidrolizi ve kendiliğinden oksidasyonu ile *oxo*-titanyumPc (α -OTiPc) sentezlenir. *oxo*-TitanyumPc (α -OTiPc) foto iletken olarak ticari öneme sahip ve üzerinde çok çalışılmış olan bir maddedir [52]. Benzer bir metot α -OVPC kompleksi için de uygulanır. Üzerinde çok çalışılmış olan α -ClAlPc de alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır [53]. Bu bileşiğin sulu asit veya baz ile hidrolizlenmesi ile α -HOAlPc elde edilir.

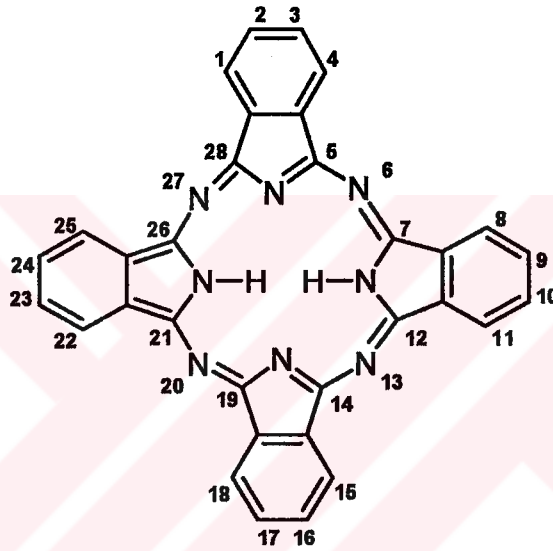
II. Eksenel olarak sübstitüe edilmiş SiPc, GePc ve SnPc

Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu ile α -Cl₂SiPc elde edilir [54]. α -Cl₂SiPc'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi α -(OH)₂SiPc'yi verir. α -(OH)₂SiPc, Pc-polisiloksan [α -OSiPc]_n oluşumu için başlangıç maddesidir. α -Cl₂SiPc'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur (α -R₂SiPc, Şekil 2.8) [55,56]. Bu kompleksler pek çok organik çözücüde çözünür. Eksenel sübstitüentleri farklı SiPc'ler de hazırlanabilir.



yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Sübstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırır. Halkanın uygun sübstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyanın elektronik özellikleri değiştirilebilir.

Bir çok durumda , sübstitüe ftalosiyanimler istenen sübstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir.

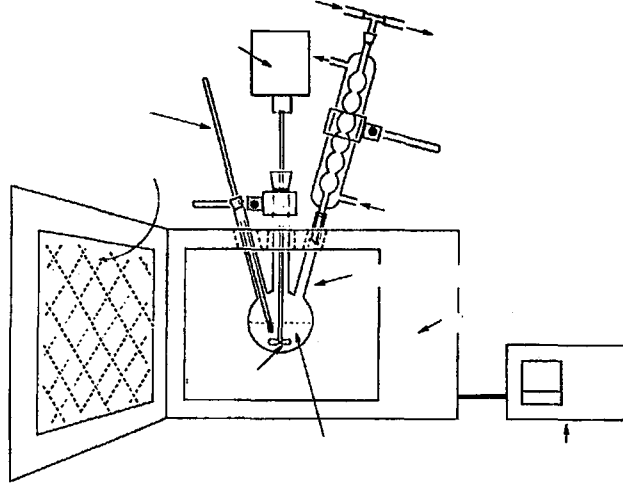


Şekil 2.9. Kabul Edilmiş Nosyonlar Kullanılarak Pc'nin Sübstitüsyon Yapılabilen Benzen Karbonlarının Numaralandırılması

2.1.2.4. Ftalosiyanimlerin Yeni Sentez Yöntemleri

Son yıllarda ftalosiyanim bileşiklerinin bilinen klasik sentez yöntemlerinin yanı sıra yeni sentez yöntemleri geliştirmek için yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır. Geliştirilen bu yeni yöntemlerle daha kolay, daha ekonomik, daha kısa sürede ve daha verimli reaksiyonlar geliştirmek amaçlanmaktadır. Geliştirilen bu yöntemlerin başında mikrodalga(MW) enerjisi kullanılarak yapılan reaksiyonlar gelmektedir. Mikrodalga enerjisi 1980'li yılların ortalarından itibaren kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaya başlanmıştır[59,60]. Mikrodalga enerjisi kullanılarak kimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede ve verimli olmaktadır. Ayrıca bu reaksiyonlar

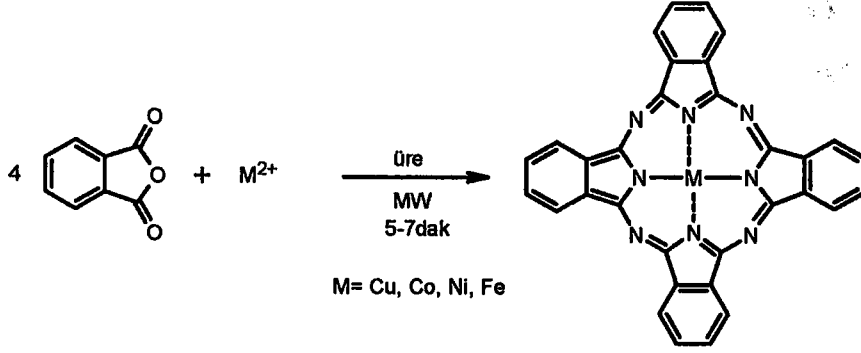
genellikle çözücüsüz ortamda gerçekleştiğinden daha temiz şartlar altında oluşmakta ve oluşan ürünler daha kolay saflaştırılabilmektedir. Bu nedenle bu tip reaksiyonlar temiz kimya(Green Chemistry) sınıfına girerler[61].



Şekil.2.10. Mikrodalga(MW) Reaksiyonunu Şematik Gösterimi

Mikrodalga enerjisi kullanılarak ftalosiyanın sentezi konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu konudaki çalışmalar özellikle son yıllarda sürat kazanmaktadır.

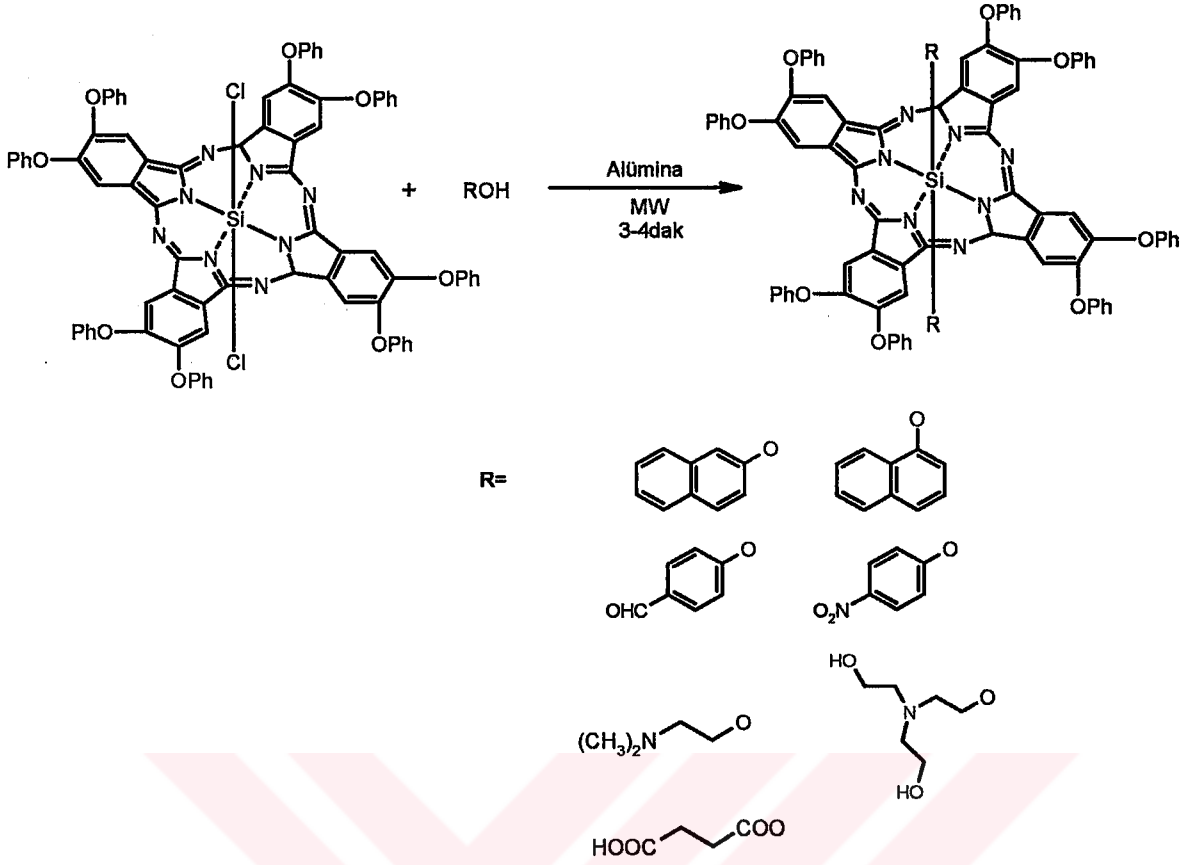
1998 yılında A.Shaabani tarafından yapılan çalışmada, ftalik anhidrit ile metal tuzlarının üre varlığında çözücü kullanmadan kuru şartlarda mikrodalga enerjisi uygulayarak reaksiyona sokularak klasik yöntemlere nazaran çok daha kısa bir sürede ve yüksek verimle ftalosiyanın sentezi yapılmıştır. Bu çalışmada süstitüe olmamış Cu, Co, Ni ve Fe ftalosiyanın türevlerinin sentezleri yapılmıştır(Şekil.2.11)[62].



Şekil.2.11. Mikrodalga enerjisi ile Ftalik anhidritten ftalosiyanın sentezi

2001 yılında J. Silver ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, diiminoisoindolen kinolin varlığında SiCl_4 ile mikrodalga enerjisi altında etkileştirilerek SiPcCl_2 bileşiği sentezlenmiştir. Klasik yöntemle %71 olan reaksiyon verimi bu reaksiyonda %91'dir. Ayrıca klasik yöntemde reaksiyon saatlerce kaynatılırken mikrodalga enerjisi yardımıyla reaksiyon 5 dakikada tamamlanmıştır[63].

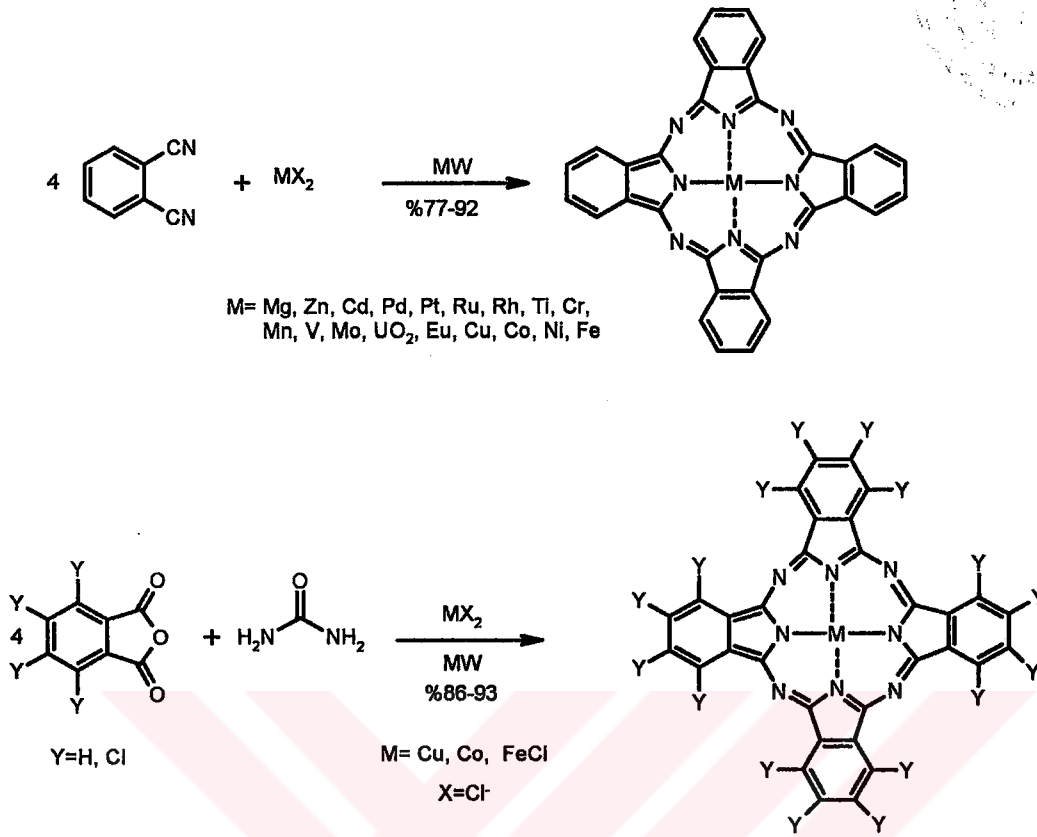
T. Nyokong ve çalışma arkadaşları sübstitüe ftalosiyanın bileşiğindeki aksiyal klor atomlarını çeşitli alkol gruplarıyla sübstitüsyon reaksiyonlarını mikrodalga enerjisi ile gerçekleştirmişlerdir(Şekil.2.12) [64].



Şekil.2.12. Silisyum ftalosiyanınin aksiyal ligandlarının mikrodalga enerjisi yardımıyla süstitüsüonu.

A.T. Hu ve arkadaşları metalsiz tetrasüstitüe ftalosiyanın bileşiği ile çeşitli metal tuzlarını mikrodalga fırın içerisinde reaksiyona sokarak metalli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlerini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, metalsiz tetrakis(*tert*-bütil)ftalosiyanın bileşiği ile $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$ tuzları mikrodalga enerjisi altında etkileştirilerek metalli ftalosiyanın türevleri elde edilmiştir. Ayrıca yine bu çalışmada lantanit tuzları kullanılarak bis-ftalosiyanın türevleri de sentezlenmiştir[65].

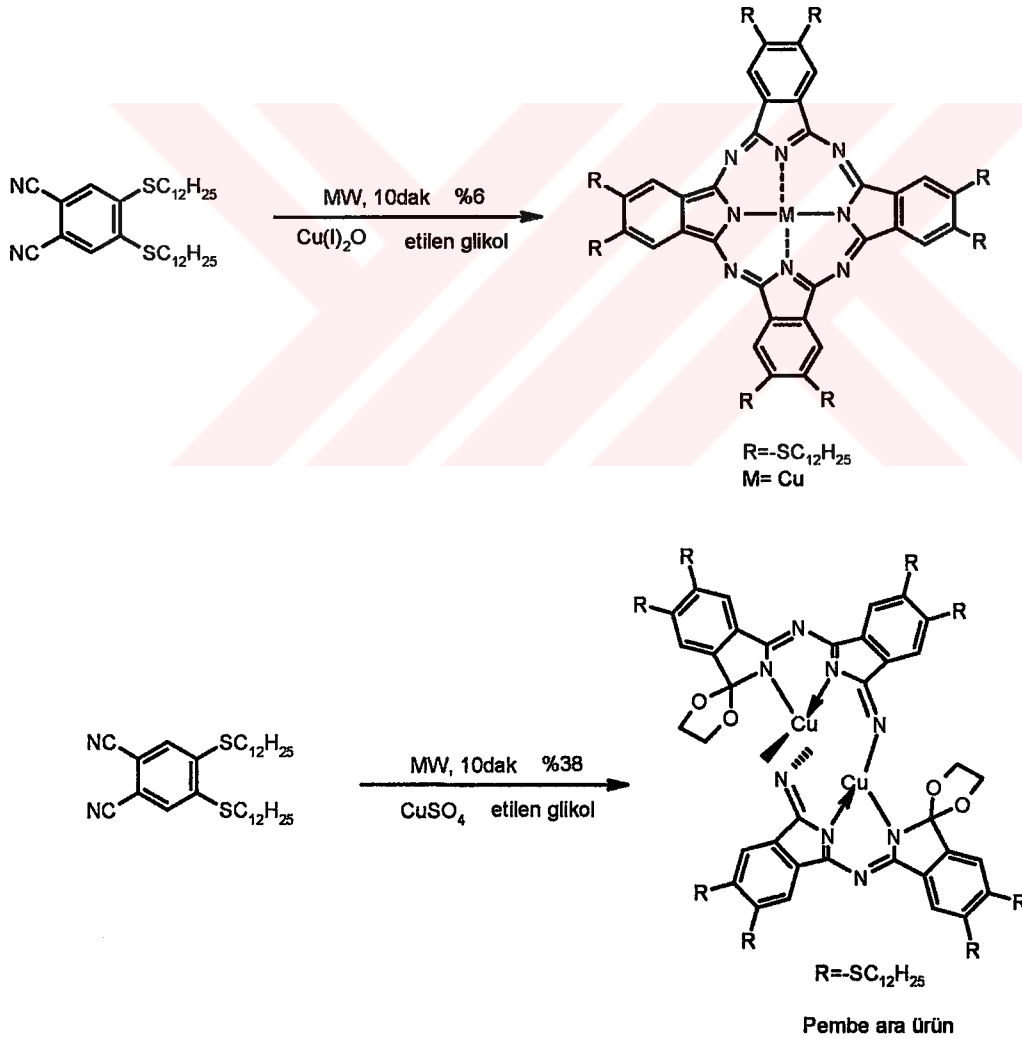
D.Villemin ve arkadaşlarının 2001 yılında yapmış oldukları çalışmada, ftalosiyanın başlangıç maddesi olarak ftalonitril bileşiği kullanılmıştır. Ftalonitril ile bir çok metal tuzu mikrodalga fırın içerisinde etkileştirilerek süstitüe olmamış metalli ftalosiyanın türevleri sentezlenmiştir(Şekil.2.13)[66].



Şekil.2.13. Ftalonitril ve ftalik anhidrit başlangıç maddelerinden mikrodalga enerjisi yardımıyla ftalosiyanın sentezi.

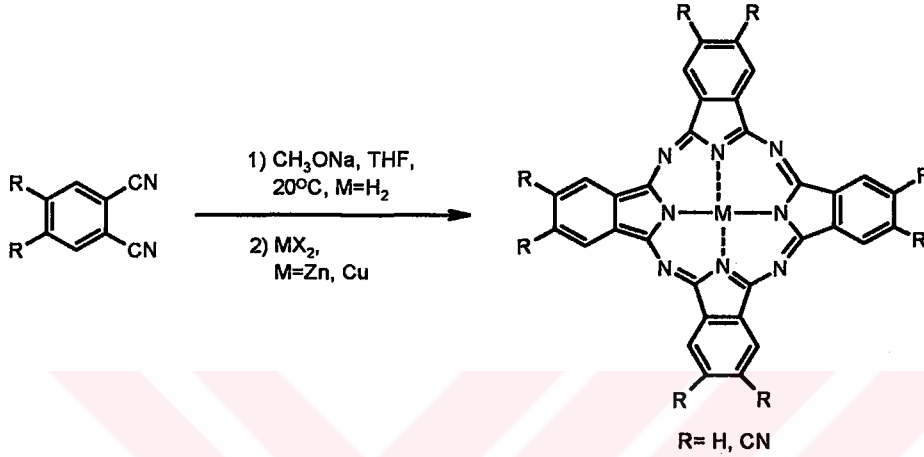
2003 yılında K.Ohta ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada mikrodalga enerjisi kullanılarak sübtitüe ftalonitril başlangıç maddelerinden ftalosiyanın türevlerinin sentezleri yapılmıştır. Bu çalışmada sıvı kristal uzun alkiltiyozincirleri ile sübtitüe edilmiş Cu(II) ftalosiyanın kompleksleri çözücü olarak çeşitli α -dioller kullanılarak hem klasik yöntemle hem de mikrodalga enerjisi ile sentezlenmiştir. Bu çalışma mikrodalga enerjisi yardımıyla sentezlenen sübtitüe ftalosiyaninlere ilk örnektir(Şekil.2.14). $(C_{12}S)_8PcCu$ bileşiği bilinen klasik yöntemle n-hegzanol içerisinde 24 saat geri soğutucu altında ısıtılarak sentezlenirken mikrodalga enerjisi ile 10 dakikada sentezlenmiştir. Ayrıca yine bu çalışmada metal kaynağı olarak $CuSO_4$ kullanıldığında beklenmedik bir şekilde reaksiyon sırasında pembe renkli bir ara ürünün oluştuğu gözlenmiştir ve izole edilmiştir. Önceleri pembe renkli bu ara ürünün mikrodalga etkisi ile oluştuğu zannedilmiş ancak klasik yöntemle de tekrarlandığında yine aynı ara ürünün elde edildiği görülmüştür. Ohta ve arkadaşları bu ara ürünün yapısını tespit etmek için $(C_4S)_8PcCu$ bileşiğinin sentezi sırasında

oluşan pembe renkli bu ilginç ara kademe ürününü saflaştırarak kristallendirmeyi başarmışlardır. Bu ara ürünün yapısını X-ışınları kırınımı yöntemi yardımıyla aydınlatmışlardır. Daha sonra bu ara ürünün metal kaynağı olarak CuSO_4 ve CuCl_2 tuzlarının kullanıldığı tüm reaksiyonlarda olduğu tespit edilmiştir. Metal kaynağı olarak NiCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuO , Cu_2O tuzları kullanıldığında ise pembe renkli ara ürün oluşmadan reaksiyonun direkt olarak ftalosiyanine gittiği gözlenmiştir. Buradan da pembe renkli ara ürünün kullanılan metal tuzuna bağlı olarak oluştuğu sonucuna varılmıştır ancak bunun nedeni henüz bilinmemektedir. Elde edilen bu ara ürün 230°C 'nin üzerinde ısıtıldığında yeşil renkli ftalosiyanın türevine dönüştüğü tespit edilmiştir.[67].



Şekil.2.14 Sübstitüe ftalosiyanın türevi ve ara kademe ürününün sentezi

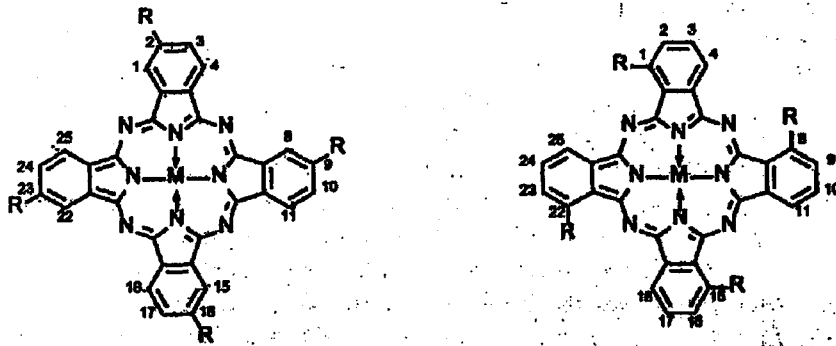
Oda sıcaklığında ftalosiyanın sentezini yapabilmek için az sayıda da olsa çalışmalar vardır. N. Kobayashi ve arkadaşları tarafından 2000 yılında yapılan çalışmada baz olarak sodyum metoksit kullanarak THF içerisinde 20°C'de metallsiz ftalosiyanın ve daha sonra da bu metallsiz ftalosiyanın içerisine Zn ve Cu tuzlarının ilavesiyle metalli ftalosiyanın türevleri sentezlenmiştir(Şekil.2.15)[68].



Şekil.2.15. Oda sıcaklığında Ftalosiyanın sentezi

2.1.3. Tetra Sübstitüe Ftalosiyanınlar

Tetra sübstitüe ftalosiyanınlar sübstitüentlerin makrosiklik halka üzerindeki pozisyonlarına göre genel olarak iki gruba ayrılır(Şekil 2.16).



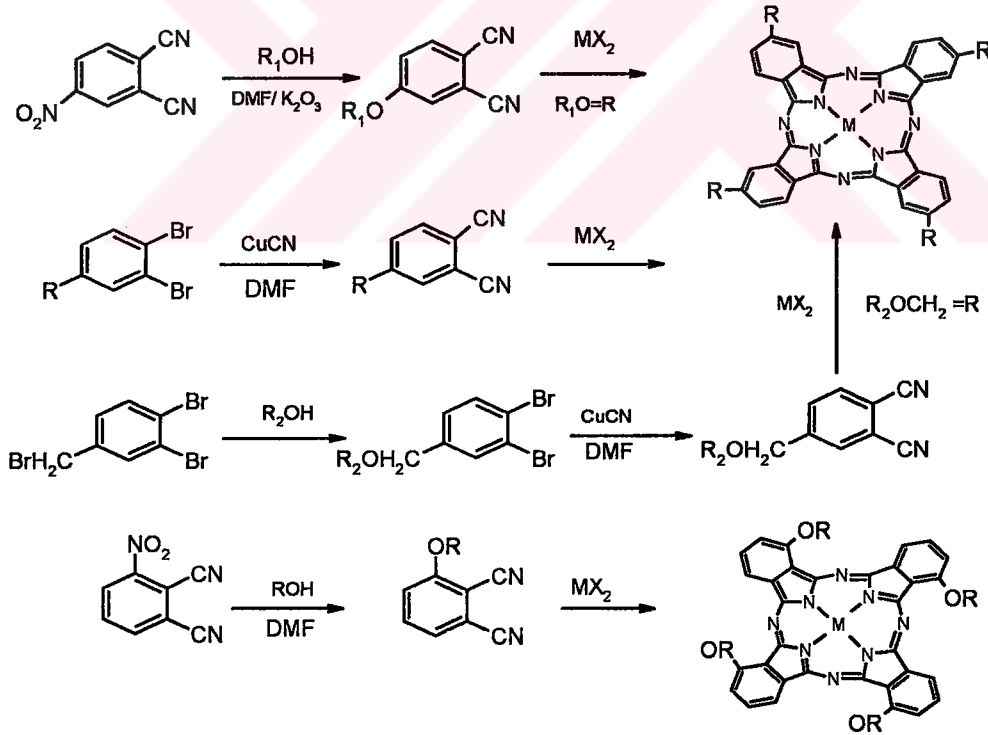
2,(3)-tetrasübstitüe ftalosiyanine
(İzomer Karışımı)

1,(4)-tetrasübstitüe ftalosiyanine
(İzomer Karışımı)

Şekil 2.16. Tetra sübstitüe ftalosiyanınlar

Okta süstitüe ftalosiyenin aksine tetra süstitüe ftalosiyenler dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler.

Tetra süstitüe ftalosiyenler makrosiklik halkadaki süstitüentlerin pozisyonlarına göre değişik fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metod vardır. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması[69-71], diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir[72]. 2,3-tetrasüstitüe ftalosiyenler 4-süstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken 1,4-tetrasüstitüe ftalosiyenlerde başlangıç maddesi olarak 3-süstitüe ftalonitril türevleri kullanılır(Şekil 2.17). Bu iki türev tetra süstitüe ftalosiyenlerin sentezleri esnasında dört yapısal izomere oluşan bir karışım ele geçer. 2,3-tetrasüstitüe bileşiklerde dört izomer ve oranları 12.5% C_{4h} , 25% C_{2v} , 50% C_s ve 12.5% D_{2h} iken 1,4-tetrasüstitüe ftalosiyenlerde bu oran merkez metal iyonuna ve periferik süstitüentlerin yapısına bağlıdır.

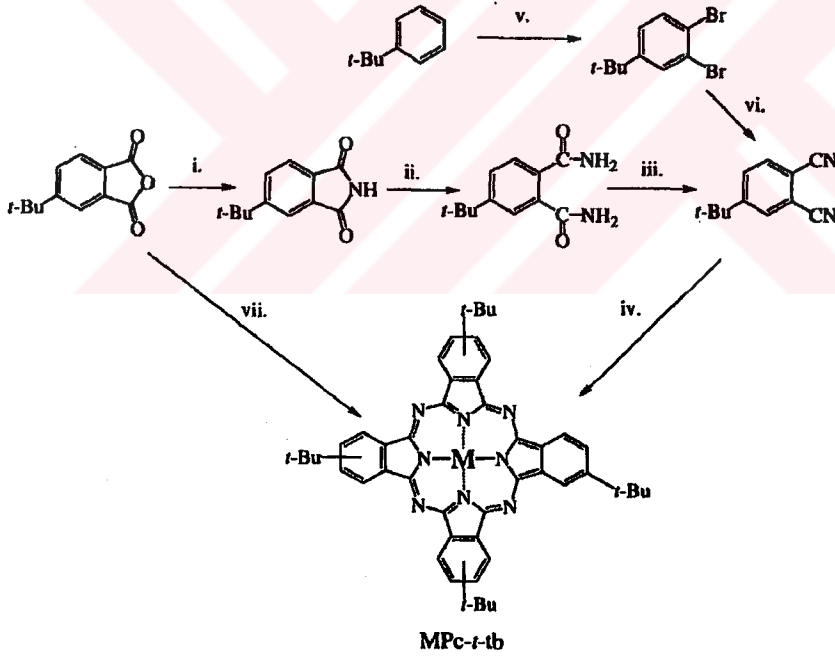


Şekil 2.17. Tetrasüstitüe ftalosiyenlerin sentezi.

Yapısal izomer ftalosiyenlerin kromatografik olarak ayrılan ilk örneği tetra-*tert*-butil süstitüe 1,2-naftalosiyenlerdir[69].

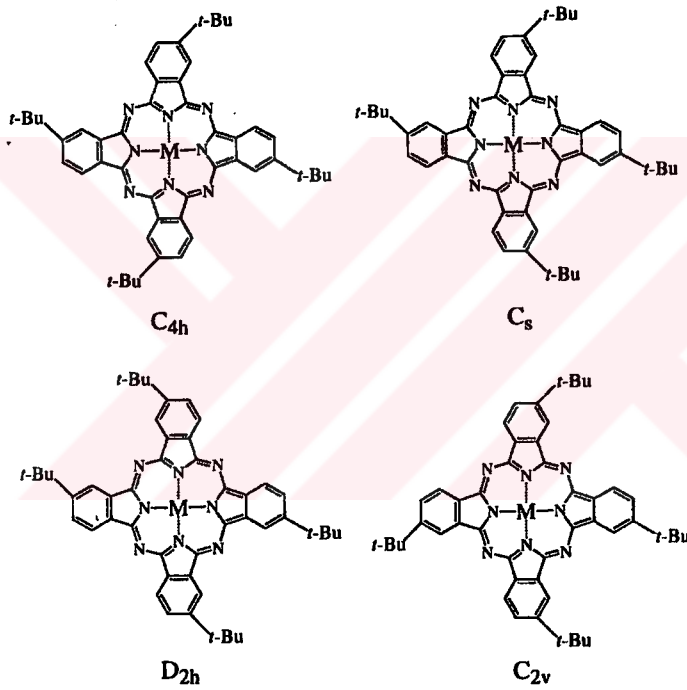
2.1.3.1. 2,(3)-Tetrasübstitüe Ftalosiyeninler

Tetra-*tersiyer*-bütil ftalosiyenin(MPc-*t*-tb) en yaygın çalışılan ftalosiyenin türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli süstitüentlerinden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünlüğe sahip olmalarıdır. İlave olarak, *tersiyer*-bütil grupları ftalosiyenin sisteminin moleküler davranışı üzerinde minimal elektronik etkiye sahiptir. İlk kez Şekil 2.18'de gösterilen sentez yolu kullanılarak Luk'yanets'in grubu tarafından sentezlenmiş [73] ve bu sentezlere ilaveler 1982'de Hanack ve arkadaşları tarafından da yapılmıştır [74]. Alternatif olarak daha kısa sentez yolu (Şekil 2.18 v ve vi) *tersiyer*-bütil-benzenden ftalonitril ve ftalonitrilden de ftalosiyenin sentezi şeklinde verilmiştir [75]. Ayrıca 4-*tersiyer*-bütilftalik anhidritten de MPc-*t*-tb'nin sentezi yapılmaktadır (Şekil 2.18 vii) [76]. 4-*tersiyer*-bütilftalonitril, H₂Pc-*t*-tb ve bazı metal türevleri ticari olarak da mevcuttur.



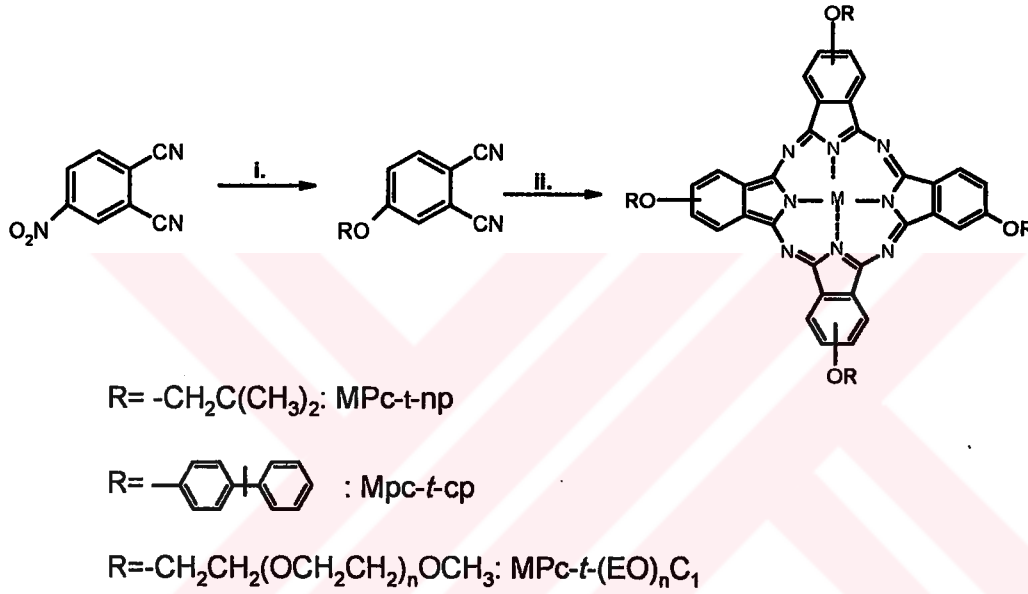
Şekil 2.18. MPc-*t*-tb'nin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Üre, ısı. ii. Amonyak. iii. Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidratasyon iv. Ftalonitril tetramerizasyonu [73]. v. Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama. vi. CuCN, DMF, kaynatma [75]. vii. Metal tuzu ve üreyle eritme[77]. MPc-*t*-tb'nin yapısı dört yapısal izomer karışımından oluşmaktadır.

Genellikle MPC-*t*-tb gibi tetra-sübstitüe ftalosiyeninler D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak sentezlenirler (Şekil 2.19). Bu izomerlerin ayrılması için kromatografi teknikleri kullanılarak az miktarlarda saf maddeler elde edilebilir [77]. İzomerlerin varlığı kristal düzeninin dağılımını pozitif yönde etkiler ve dolayısıyla çözünürlüğü artırır; bununla birlikte eğer çok düzenli hacimli malzeme ya da ince film isteniyorsa dezavantajı vardır. İzomerik karışımlar 4-*tersiyer*-bütilftalonitril gibi asimetrik başlangıç maddelerinin siklotetramerizasyonu esnasında oluşur, oysa simetrik 3,6- ve 4,5-disübstitüe ftalonitriller tek izomerden oluşan sübstitüe ftalosiyenin ürünleri verirler.



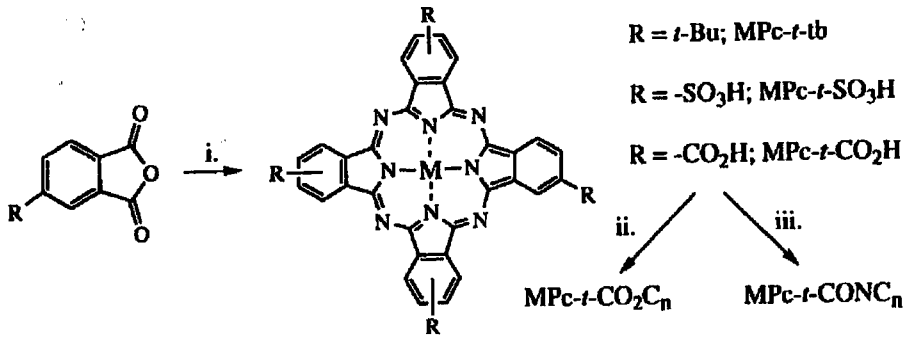
Şekil 2.19. Tetra Sübstitüe Pc'nin (MPC-*t*-tb) Yapısal İzomerleri. 4-*tersiyer*-bütil ftalonitrilin siklotetramerizasyonundan oluşan ürünlerin istatikselsel oranları $C_{4h} : D_{2h} : C_{2v} : C_s = 1:1:2:4$.

Tetra-sübstitüe ftalosiyenin sentezinde kullanılan yaygın diğer bir yol ise, ticari olarak mevcut 4-nitroftalonitrilin bir alkol ile yer değiştirme reaksiyonu (aromatik nükleofilik sübtitüsyon reaksiyonu) sonucu bir eter zinciri vasıtasıyla sübtitüe edilmiş ftalonitril hazırlanmasıdır (Şekil 2.20). Faydalı malzeme özelliklerine sahip pek çok tetra-sübstitüe ftalosiyeninler bu yolla hazırlanır [71]. Özellikle, tetra-kümilfenoksi ftalosiyeninler (MPC-t-cp) ve tetra-neopentoksi ftalosiyeninlerin (MPC-t-np) ileri teknoloji malzemeler alanında önemleri büyüktür.



Şekil 2.20. Tetra Sübtitüe Ftalosiyenin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetilformamit, 50⁰C. ii. Ftalonitril siklotramerizasyonu.

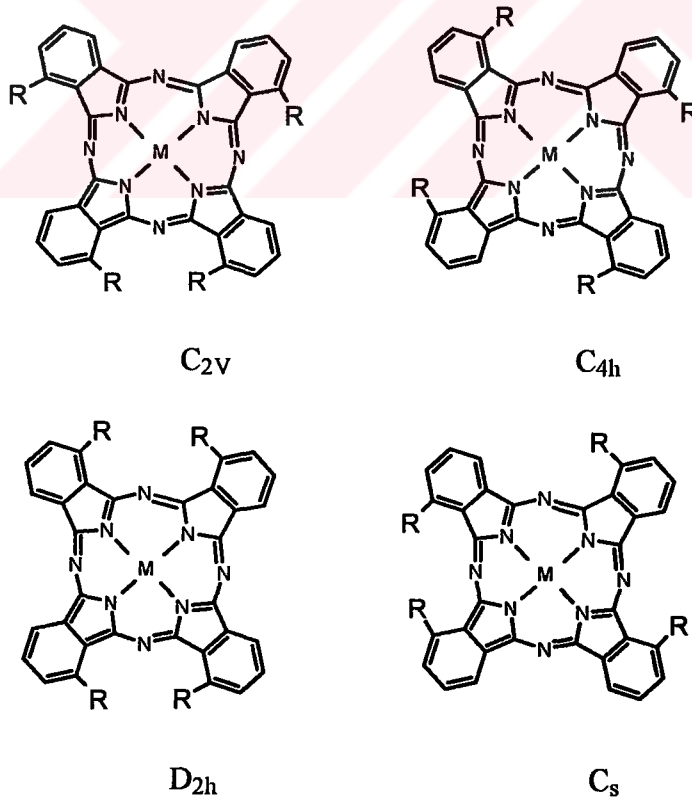
Suda çözünen MPC-t-SO₃H ve MPC-t-CO₂H türevleri gibi tetra-sübstitüe metal ftalosiyeninlerin (M=Cu, Ni, Fe, Zn, vb) sentezi için uygulanan bir başka yol ise sübtitüe edilmiş ftalik anhidritin template siklotetramerizasyonudur (Şekil 2.21) [78]. MPC-t-CO₂H uygun alkollerle esterleştirilebilir.



Şekil 2.21. Tetra Süstitüe MPcs Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu; başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Üre ve metal tuzu ile eritme ii. Asit klorür oluşturmak için tiyonül klorür bunu takiben uygun alkol ile reaksiyon. iii. asit klorür yapmak için tiyonül klorür, bunu takiben uygun alkil aminle reaksiyon.

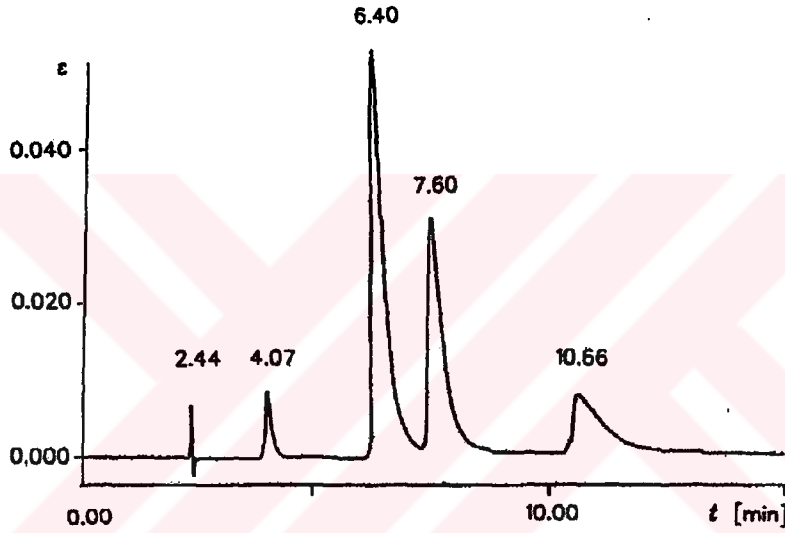
2.1.3.2. 1,(4)-Tetrasüstitüe Ftalosiyeninler

1,4-tetra-süstitüe ftalosiyeninler de dört yapısal izomer olarak elde edilirler.(Şekil 2.22).



Şekil 2.22. 1,4-tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri

1,4-tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin analitik olarak bütün izomerlerine tamamen ayrılması nitrofenil ile modifiye edilmiş silikajel kolon kullanarak Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi(HPLC) yardımıyla yapılmıştır[70]. Şekil 2.23'de [1,4-(2-Et-C₆H₁₂O)₄PcNi] bileşiğine ait HPLC kromatogramı görülmektedir. Bu kromatograma göre karışım 4% D_{2h}, 50% C_s, 31% C_{2v} ve 15% C_{4h} izomerlerinden oluşur. Bu bileşiğin metal içermeyen türevinde [1,4-(2-Et-C₆H₁₂O)₄PcH₂] ise C_{4h} izomeri 90% bolluğa ulaşırken C_{2h} izomeri gözlenmemiştir.



Şekil 2.23 [1,4-(2-Et-C₆H₁₂O)₄PcNi] bileşiğinin HPLC-kromatogramı

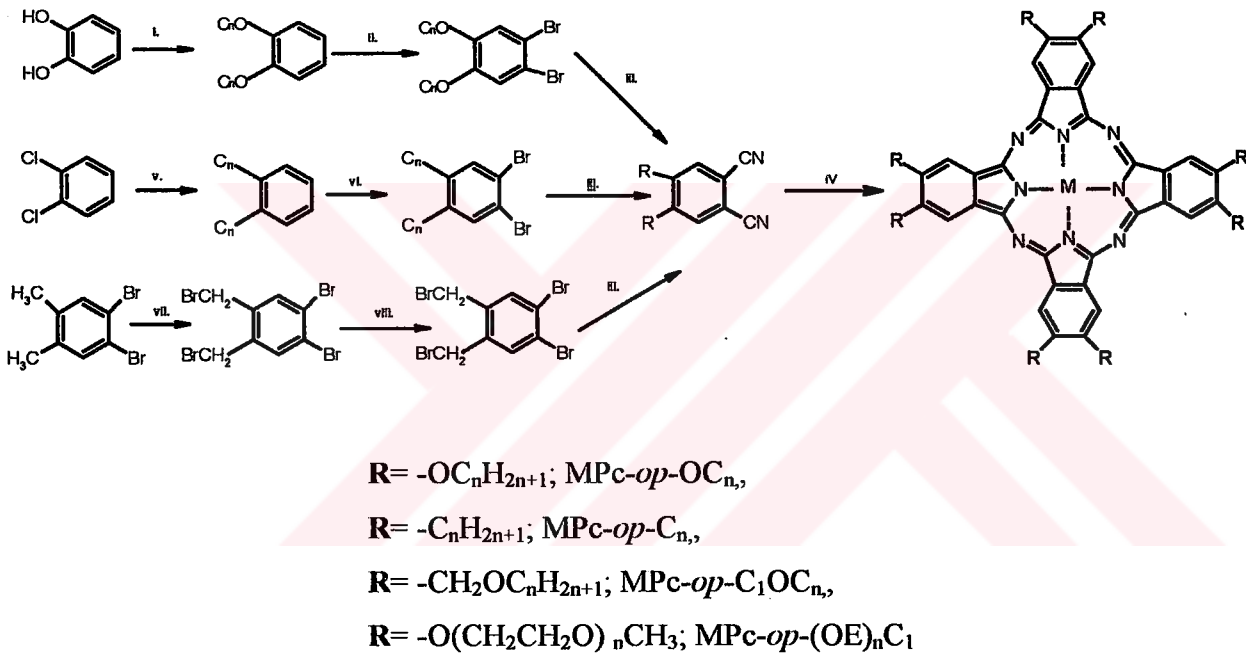
2.1.4. Okta Süstitüe Ftalosiyaninler

2.1.4.1. Periferal okta(*op*)-süstitüe ftalosiyaninler

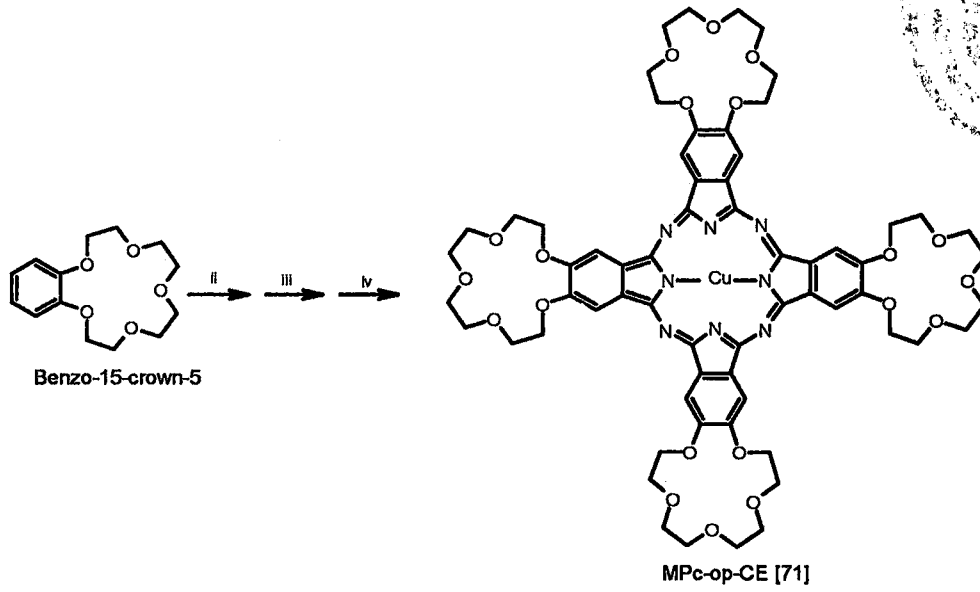
Bu tek-izomerli ftalosiyaninler 4,5-disüstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir [79]. Makul uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, -C₅H₁₁)alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücüde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-*op*-C_n), bir eter bağı

(MPc-*op*-C₁OC_n)ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-*op*-OC_n) olabilir. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.24).

Diğer ilginç bir Pc türevi de dört taç eterin periferal konumlarına bağlanmış ftalosiyanindir (MPc-*op*-CE). Başlangıç maddesi olarak 15-crown-5'nin kullanıldığı ii-iv reaksiyonlarından elde edilir (Şekil 2.25) [80]. Bu yol poli(etilenoksi)-süstitüe ftalosiyaninlerin [MPc-*op*-O(EO)_nC₁]sentezinde de kullanılır [77].

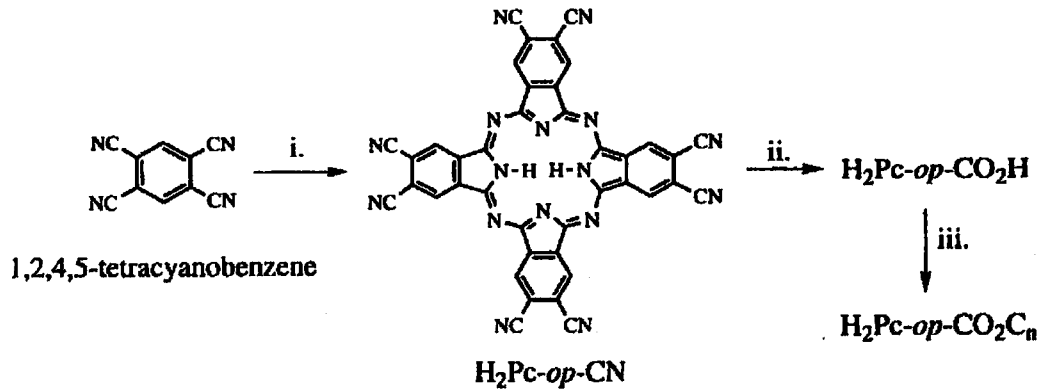


Şekil 2.24. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100⁰C. ii. Brom, diklormetan, 0⁰C. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma (150⁰C). iv. Ftalonitrilsiklotetramerizasyonu. v. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 h. vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 h. vii. N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. viii. Uygun alkol, baz katalizör



Şekil 2.25. 15-Crown-5-Süstitüe Pc (MPC-op-CE)'nin Sentezi ve Yapısı; ii. Brom, diklormetan, 0°C. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma (150°C). iv. Ftalonitrilsiklotetramerizasyonu.

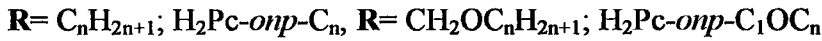
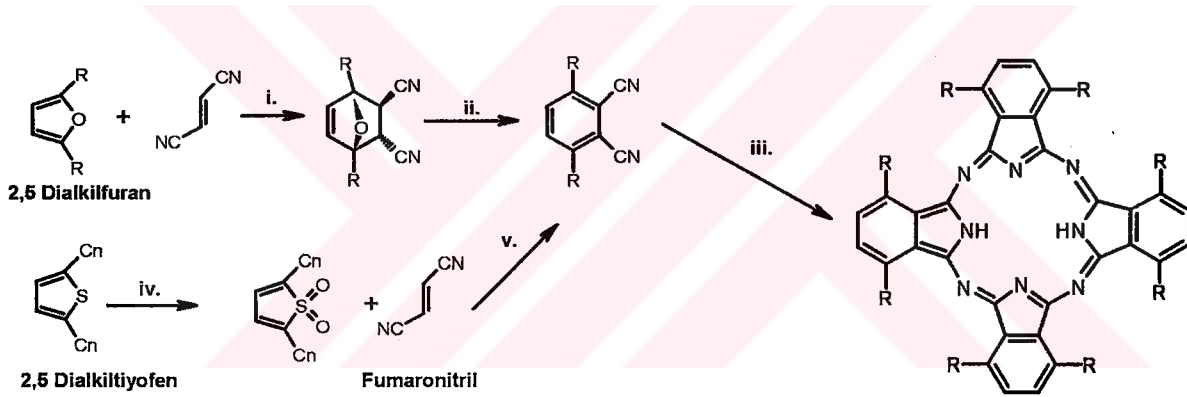
Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyanobenzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyanın ($H_2Pc-op-CN$) hazırlanabilir (Şekil 2.26) [81,82]. $H_2Pc-op-CN$ 'nin tam hidrolizi suda çözünen $H_2Pc-op-CO_2H$ 'ı verir. Bu da basit bir ester-oluşturma reaksiyonunda kullanarak sıvı kristal $H_2Pc-op-CO_2C_n$ sistemi hazırlanabilir (Şekil 2.26) [83].



Şekil 2.26. $H_2Pc-op-CN$ ve Türevlerinin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Lityum, propanol, kaynatma. ii. Sulu baz kullanılarak hidroliz. iii. Tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

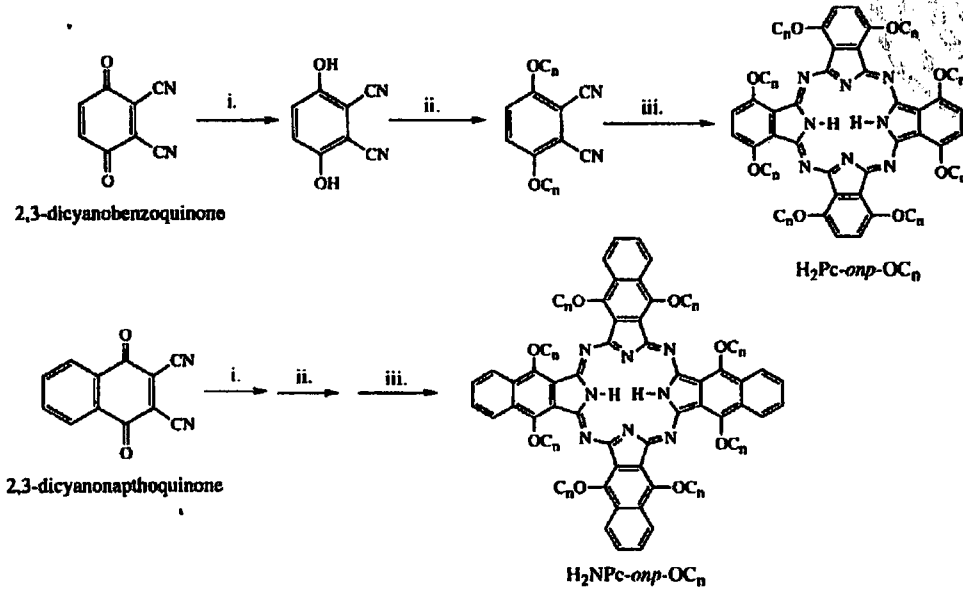
2.1.4.2. Non-periferal okta(*onp*)-süstitüe Ftalosiyeninler

Cook ve arkadaşları sıvı kristal özellik gösteren non-peripheral okta-alkil-süstitüe ftalosiyeninleri (MPc-*onp*-C_n) sentezlemek için iki yeni metot geliştirdiler [84]. Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller, uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen'den sentezlenir (Şekil 2.27). Anahtar reaksiyon fumaronitril ve beş üyeli heterohalka arasında Diels-Alder halka katılma reaksiyonu ile gerçekleşir. Tiyofen yolu basit MPc-*onp*-C_n'lerin sentezi için çok daha etkilidir ama furan yolu daha esnektir, fonksiyonel olarak uygun bir şekilde korunmuş karboksilik asit veya alkol içeren ftalonitrillerin hazırlanmasına izin verir. Asimetrik ftalosiyenin sentezinde de bu yol kullanılır. Furan yolu sıvı kristal MPc-*onp*-COC_n serisinin hazırlanmasında da kullanılır [49].



Şekil 2.27. Non-periferal okta-süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi (H₂Pc-*onp*-C_n); başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Aseton, 0°C ii. Lityum bis(trimetilsilil) amit, tetrahidrofuran, -78°C, sulu çalışma iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. Klorbenzoik asit, diklormetan v. 200°C

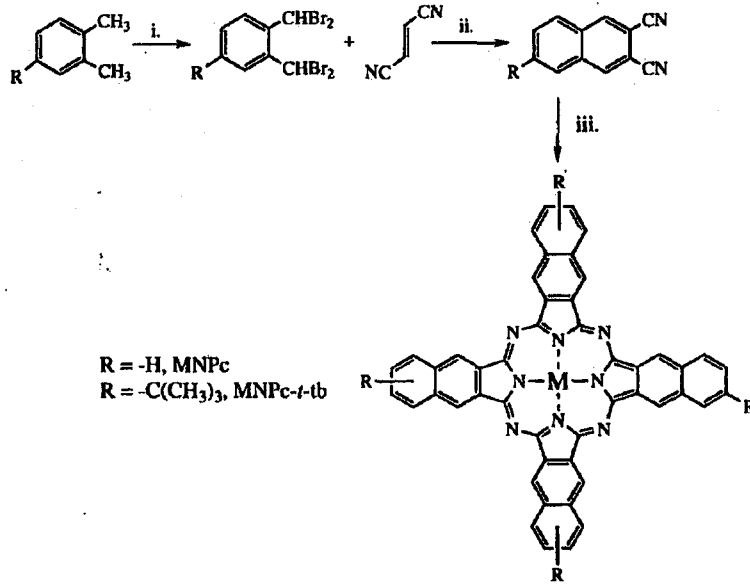
Aynı araştırma grubu MPc-*onp*-C_n serisinin sentezinde başlangıç maddesi olarak 2,3-disiyano-1,4-benzokinon'un kullanıldığı etkili bir yol bulmuştur [85] (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. Non-peripheral Okta-sübstitüe Ftalosiyeninlerin ve Naftaloftalosiyeninlerin Sentezi ($H_2Pc-onp-C_n$); Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Sulu çözeltide sodyum metabisülfitle indirgeme ii. Uygun alkil halojenür, asetonla geri soğutucu altında potasyum karbonat varlığında kaynatma iii. Lityum, pentanolle geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben suyla hidroliz.

2.1.5. Naftaloftalosiyeninler (NPCs)

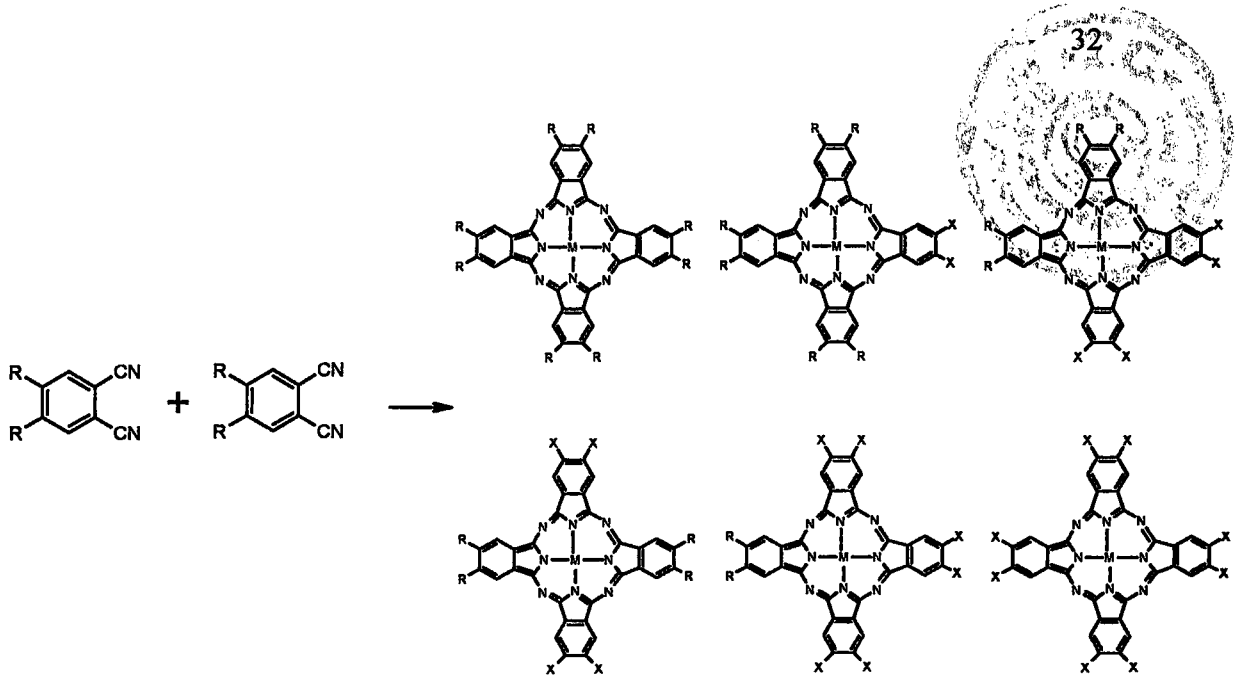
Naftaloftalosiyeninler yaygın konjüge bir yapı gösterir ve çözeltileri yakın IR' de bile (800 nm civarında) absorpsiyon yapar bu nedenle bunlar foto elektronik malzeme olarak ilginçtirler. NPC'in Şekil 2.29'da gösterilen en bilinen sentezi Luk'yanets ve arkadaşları tarafından orijinal olarak geliştirilmiştir [86]. Çözünürlüğü artırılmış çeşitli periferel sübstitüe naftalosiyenin türevleri ($MNPc-t-tb$)'de bu sentez şemasına uygun olarak elde edilmişlerdir. Bu yol, ileri derecede konjüge olmuş bir ftalosiyenin türevi olan antrasiyanin ve onun 2,3-dimetilnaftalen'den hazırlanan çözünen tetra-tersiyer-bütil türevi'nin hazırlanmasında bile kullanılabilir [86]. İlave olarak $MPC-onp-OC_n$ sentezi için kullanılan yöntem başlangıç maddesi olarak 2,3-disyano-1,4-naftalokinon kullanılarak sübstitüe NPC($MNPc-onp-OC_n$) sentezine de uygulanabilir [85].



Şekil 2.29. Naftaloftalosiyenin Sentezi (NPc). Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. N-Bromsüksinimid, ışık, benzoilperoksit, karbon tetraklorür (çözücü) ii. Susuz sodyum iyodür, dimetilformamit, 80⁰C iii. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu

2.1.6. Asimetrik Ftalosiyaninler

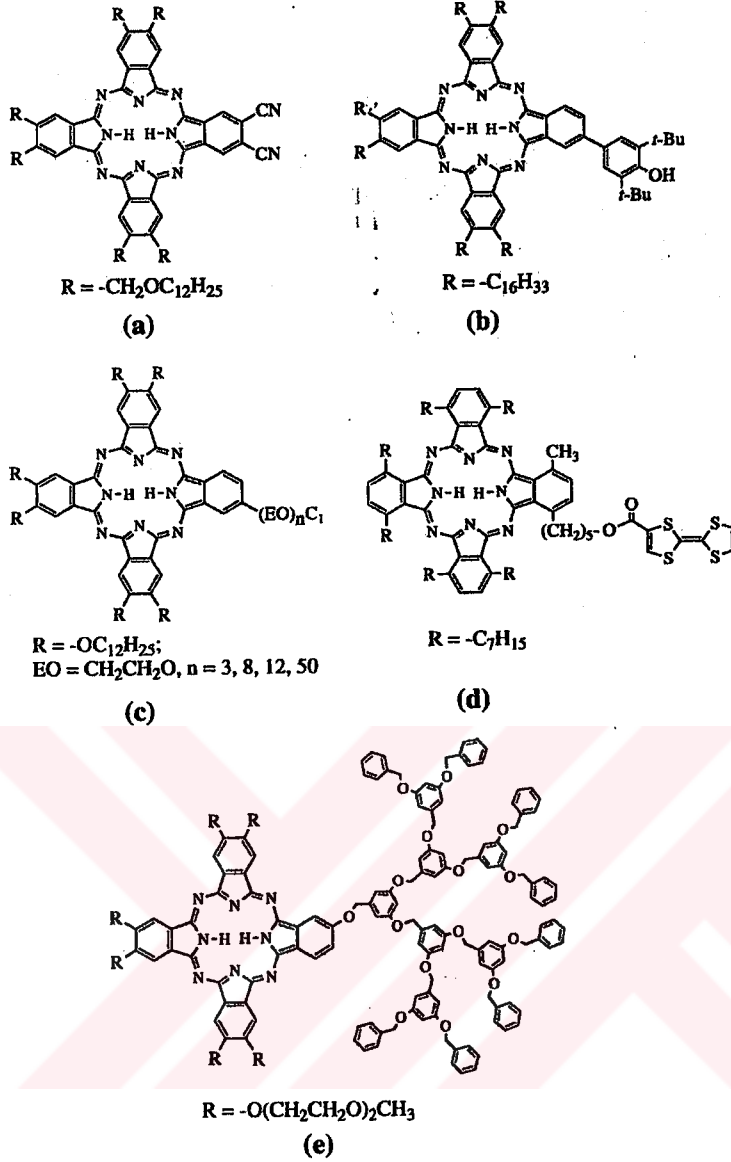
Düzensiz olarak süstitüe olmuş ftalosiyaninlerin, oligomer ve polimer sentezlerinde ve Langmuir-Blodgett(LB) film eldesinde uygulamaları vardır. Pek çoğu sıvı kristal davranış gösterir. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde kullanılan en yaygın yol ftalonitril veya diiminoizoindolin karışımının siklotetramerizasyonudur [84]. Teorik olarak iki farklı ftalonitril'den altı farklı ftalosiyanin oluşur (Şekil 2.30) [80]. Başlangıç maddelerinin miktarları kontrol edilerek istenen asimetrik ftalosiyanin verimi artırılabilir. Bununla birlikte pratikte ftalonitril karışımının reaksiyonu önemli miktarlarda en az iki ftalosiyanin verir. İstenen ftalosiyanin bunların arasından kromatografik yöntemle ayrılır. Böylece, iki farklı tip süstitüent (X ve R, Şekil 2.30), içeren ftalosiyaninler arasından farklı kromatografik özellik gösteren çözümlü ftalosiyaninlerin seçilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.30. Ftalonitril Karışımının Siklotetramerizasyonu ile Asimetrik Ftalosiyanınların Sentezi

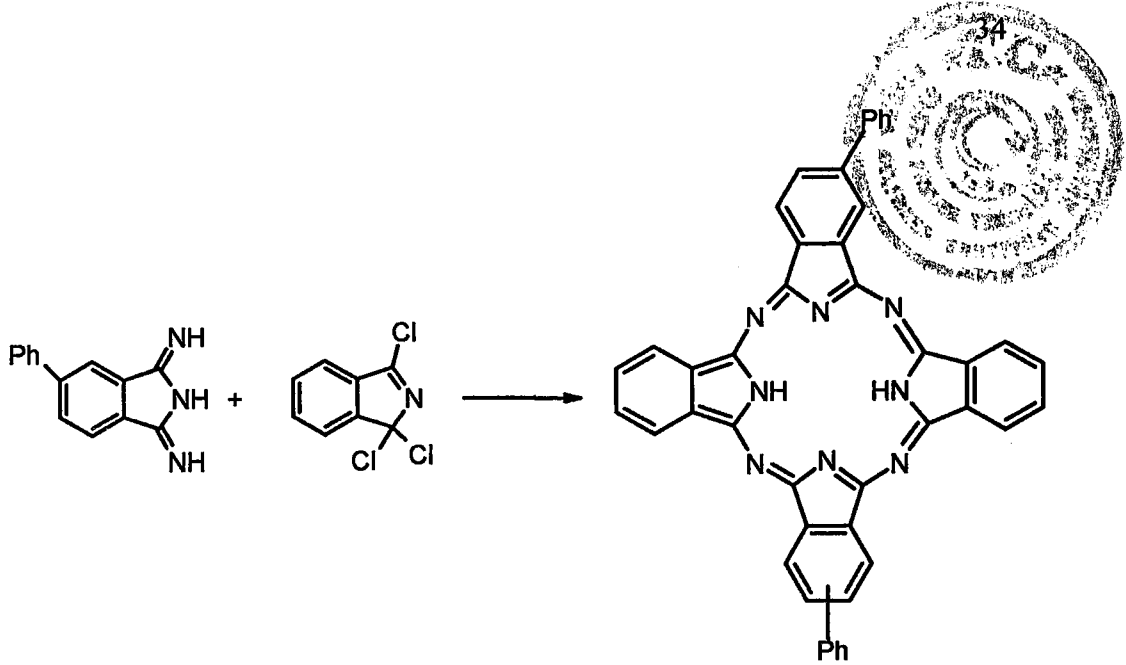
Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyanınlar, periferel pozisyonlardaki substitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar.

İlave olarak , düzensiz süstitüe ftalosiyanınlar dört benzo biriminin birisinde farklı substitüent içerirler ve sub-BPc'nin halka genişlemesi reaksiyonu ile hazırlanabilir [87]. Şekil 2.31 asimetrik ftalosiyanınlar için değişik örnekleri göstermektedir.



Şekil 2.31. Asimetrik Sıvı Kristal Ftalosiyanimler. (a) [88]. (b) [89]. (c) [90]. (d) [91]. (e) [92].

Bir diğer asimetrik ftalosiyanim sentez yöntemi ise, herhangi bir diiminoizoindolin ile 1,3,3-triklorizoindolinin kullanıldığı yarı simetrik ftalosiyanim sentezidir. Bunlar karşılıklı benzo birimlerinde benzer grupları içeren asimetrik disüstitüe türevleri, trikloroizoindolin ile diiminoizoindolin türevlerinin siklotetramerizasyonundan hazırlanır [93]. Örneğin, 5-fenil-1,3-diiminoizoindolinin, trietilamin varlığında, 1,3,3-triklorizoindolin ile oda sıcaklığında muamele edildiğinde yarı simetrik bir ftalosiyanim ele geçer (Şekil 2.32)[94].



Şekil 2.32. Yarı Simetrik Ftalosiyanın Sentezi

2.1.7. Ftalosiyanın Uygulama Alanları

Ftalosiyanın ticari alanda kaliteli bir ürün olmaları üç faktöre dayanır. Birincisi, güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları; ikincisi, olağanüstü kimyasal kararlılıklarıdır. Bakır ftalosiyanın 580°C de değişmeden süblimleşir ve konsantre sülfirik asitte bozunmadan çözünür. Ayrıca bu teknik ile saflaştırma da yapılır. Üçüncü faktör ise, ışığa karşı oldukça dayanıklı olmalarıdır. Ftalosiyanın bileşiklerinin başlıca uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

2.1.7.1. Boya

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyanın çok üstün pigment(boyar madde) özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue(Manastır Mavisi) ticari ismiyle bakır ftalosiyanın ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Sülfirik asitten yeniden çöktürmeyle α -tipi tanecikler üretilerek bakır ftalosiyanın pigmentinin parlaklığı artırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat β -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Kısa

süre sonra sülfolanmış ftalosiyanimler olarak suda çözünür boyalar, tekstil kullanımları için kalıcı boyalar bulunmuştur [95].

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanimler tekstil dışında inkjet dolma kalem mürekkeplerinde, plastiklerde ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanim üretilmektedir.

2.1.7.2. 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. Lever ve arkadaşları tarafından pahalı platin metal elektrodları yerine metalli ftalosiyanim ile kaplanmış pirolitik grafitin kullanılması üzerine araştırmalar yapılmıştır[95].

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 kolloid tanecikler kullanılır. Zeolit içine hapsedilmiş ftalosiyanimler özellikle yükseltgenme reaksiyonları için çok önemlidir[95].

Kobalt ftalosiyaniinli elektrodlar üzerinde yapılan karbondioksidin önce karbon monoksida daha sonra da karbonmonoksidin metanole elektrokimyasal indirgenmesi, Kalay ftalosiyaniin ile kükürtdioksidin yükseltgenmesi ve çevre sağlığı için önemli olan klorlu aromatiklerin suda çözünür FePc-*t*-SO₃H kullanılarak yok edilmesi önemli heterojen reaksiyonlardır[95].

2.1.7.3. Fotodinamik Terapi

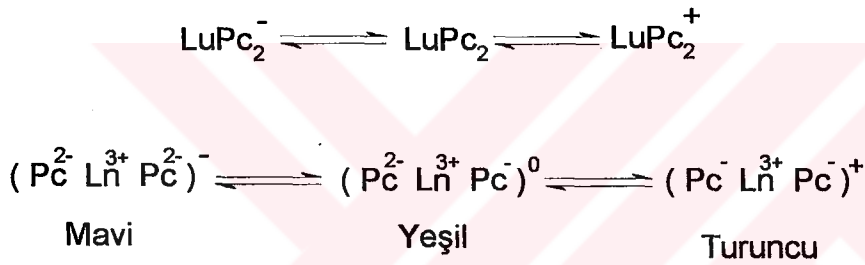
Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde süstitüe olmuş ftalosiyaniin kompleksleri fotoalgılayıcı olarak kullanılır. Fotoalgılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur.

Porfirin ve ftalosiyaniinlerin absorpladıkları ışınların görünür dalga boyu aralığında olması bazı sınırlamalar getirmektedir. Fototerapi uygulanan hastanın kendini uzun süre güneş ışınlarından koruması gerekmektedir. Vucuda verilen fotoalgılayıcı maddenin vucutta yayılmasını önlemek için isotiyosiyanat grupları bulunduran yeni fotoalgılayıcı meddeler sentezlenmiştir. Bu yeni tip maddeler kanser hücrelerine uygun olarak seçilen antikoron amin gruplarına bağlanmakta ve böylece fotoalgılayıcı antikora adreslenmektedir. Fotoalgılayıcı bağlanmış antikor vucuda verildiğinde bütün vucuda yayılmadan tümör hücrelerinde toplanmaktadır. Bu bölgeye uygun dalga boylarında lazer ışını uygulandığında oluşan singlet oksijen kanserli hücreleri yok eder. Böylece, hasta güneş ışığı almış olsa bile diğer hücrelerde bir hasar olmaz[96].

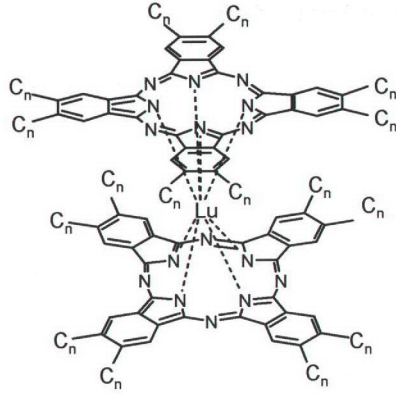
2.1.7.4. Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir.

Ftalosiyenin türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metallerinin(Lantanitler) bisftalosiyanin bileşikleridir. Bu komplekslerin direkt sentezleriyle genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil bir ürün ve genel formülü LnHPc_2 olan mavi bir ürün elde edilebilir. Bu nötral ürün LnPc_2 'nin elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]$ anyonudur. Dianyon şeklindeki yapısı lantanit bisftalosiyanine spektral, elektrokromik, elektrokimyasal, manyetik ve yapısal birçok özellik kazandırır. Bu özellikler molekülün sandviç yapısından ve her iki ftalosiyanin halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden ileri gelir. Bir LnPc_2 molekülünün elektrokromik dönüşümleri şu şekilde gösterilebilir[97]:



1994 yılında Ohta ve arkadaşlarının yaptığı bir uygulama lutesyum bisftalosiyanin türevlerinin elektrokromik özelliklerine çok güzel bir örnektir. Bu çalışmada, lutesyum bis(oktakisalkil)ftalosiyanin türevi diklorometan içerisindeki çözeltisi iki cam elektrod arasına yerleştirilmiş ve belirlenmiş alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyeli uygulanarak renkli bir gül şekli elde edilmiştir(Şekil 2.33)[98].



$$C_n = C_n H_{2n+1}$$

$$n = 8, 12, 18$$

(a)



(b)

Şekil 2.33. Ftalosiyanın Elektrokromik Özellikleri.

(a) Lutesyum Bis(oktakisalkil)ftalosiyanın kompleksi,

(b) Kompleksin Elektrokromik Görüntüsü.

2.1.7.5. Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, compact diskler(CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Bu alandaki araştırmalar, ucuz yarı iletken diod lazerlerinde kullanılmak üzere uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye odaklanmıştır[99]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyanimler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler(WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır. İnce film haline getirilen ftalosiyanim malzeme üzerine verilen noktasal lazer ısıtma bu malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik de optik olarak fark edilecek okuma yada yazma işi gerçekleştirilir[97].

2.1.7.6. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyanimler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitler(NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını algırlarlar[100].

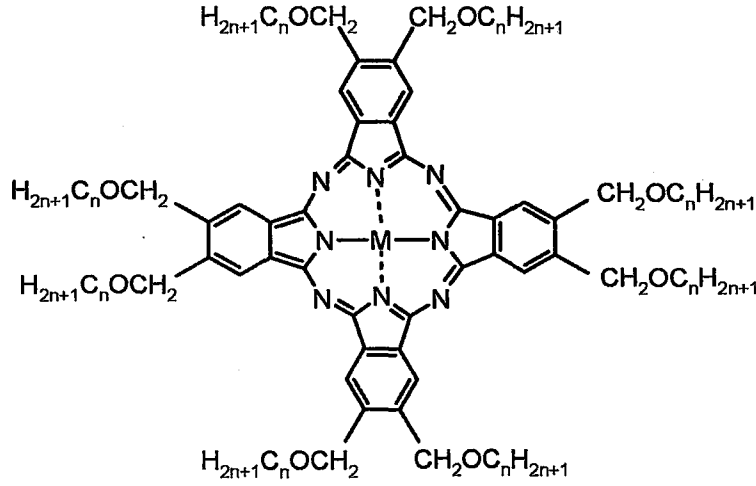
2.1.7.7. Sıvı Kristal

Ftalosiyanim metal kompleksleri diskotik metallomesogenler arasında en fazla çalışılmış konulardan birisidir. 4,4,4,4-tetrakarboksilik asid ftalosiyanim sodyum tuzunun liyotropik mesomorfizminin 1979 yılında [101] rapor edilmiş olmasına rağmen bu sınıfın ilk termotropik bileşiği Simon tarafından 1982 yılında sentezlenmiştir[102]. Sıvı kristal ftalosiyanimlere olan ilgi bu maddelerin tek boyutlu bir iletken olma potansiyellerinden kaynaklanmıştır.

Ftalosiyanimler çok çeşitli metal iyonlarıyla kararlı kompleks oluşturabilme özelliğine sahiptirler. Sekiz dodesiloksimetil yan zinciri ile süstitüe edilmiş, metal içeren veya metalsiz ftalosiyanim türevleri çok geniş sıcaklık aralıklarında mezofaz özellik gösterirler[102,103]. X-ışını kırınım verileri bu moleküllerde merkez atomundan bağımsız olarak 31\AA luk sabit tabaka parametrelili iki boyutlu bir hegzagonal yapıyı gösterir.

Pb(II) ve Sn(II) iyonları ftalosiyanın boşluklarına girmezler ve düzlemsel kompleksler oluştururlar[104-106]. Alkoksi metil ($\text{CH}_2\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$) gruplarıyla süstitüe edilmiş ftalosiyaninato kurşun(II) kompleksleri $n=8$ ve 12 olduğunda oda sıcaklığında kararlı olan bir hegzagonal kolonlar mezofaz oluştururlar. Bu nedenle kurşun iyonunun varlığı ciddi bir şekilde sıvı kristal ftalosiyaninlerin faz geçiş sıcaklıklarını düşürür[107]. X-ışını Kırınım verileri $n=12$ bileşiği için kolonlar arası mesafenin 31\AA olduğunu gösterir. Bu veriler aynı yan zincire sahip diğer ftalosiyanin komplekslerinde bulunmuş kolonlar arası mesafelerle tam bir uyum içindedir. Benzer Sn(II) kompleksleri kararlı değildir. Bu kompleksler havanın varlığında direkt olarak dihidroksi kalay(IV) bileşiğine dönüşürler(Tablo 2.1). Okside edilmiş bu bileşik saf olarak Sn(II) kompleksinin H_2O_2 ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir[108]. Bu bileşik rektangular(dikdörtgen) kolonlar mezofazı ve daha yüksek sıcaklıklarda büyük ihtimalle H_2O kaybına bağlanabilen başka bir faz gösterir. Son olarak polimerik sıvı kristal maddesi oluşturan izotropik sıvı polimerizasyonu meydana gelir. Değişik ftalosiyanin metal komplekslerinin geçiş sıcaklıkları karşılaştırılırken; erime noktaları(kristalden sıvı kristale geçiş) için, $\text{Pb} < \text{Mn} < \text{Cu} < \text{Sn}(\text{OH})_2 < \text{Zn} = 2\text{H}$ ve berraklaşma noktaları(sıvı kristalden sıvıya geçiş) için ise, $\text{Sn}(\text{OH})_2 < \text{Pb} < 2\text{H} < \text{Mn} < \text{Cu} = \text{Zn}$ sıraları tespit edilmiştir.

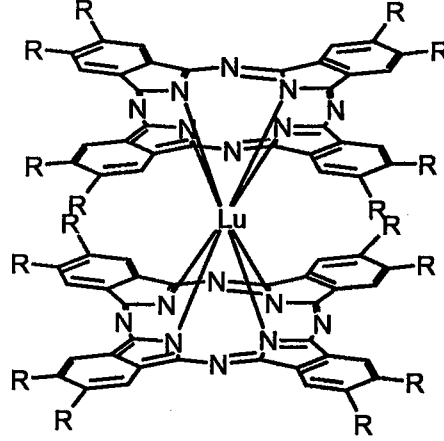
Tablo 2.1. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(dedesiloksimetil) Ftalosiyaninlerin sıvı kristal özellikleri.



M	n	Mezomorfik Özellikler(°C)
H ₂	12	K 79 D _{hd} ~ 260 I
Cu	12	K 53 D _{hd} > 300 I
Zn	12	K 78 D _{hd} > 300 I
Mn	12	K 44 D _{hd} 280 I
Pb	12	K -12 D _{hd} 125 I
Sn(OH) ₂	12	K 59 D _{rd} 95 (su kaybı) 114 (polimerizasyon)

Süstitüe olmamış bis(ftalosiyaninato)Lutesyum(IV), kendiliğinden moleküler yarı iletkenlik gösteren bilinen ilk örneklerden birisidir[37]. Simon ve arkadaşları, tek boyutlu yarı iletkenlik gösteren kolonlar sıvı kristal elde etmek amacıyla bu çeşit uzun alkil zincirler bulunduran sandviç kompleksleri sentezlemişlerdir[89]. [(C_nOCH₂)₈Pc]₂Lu şeklinde gösterilen alkoksümetil süstitüe edilmiş (n= 8, 12, 18) lutesyum türevleri ve bu türevlerin okside edilmiş hali olan [(C_nOCH₂)₈Pc]₂Lu⁺SbCl₆⁻ komplekslerini hazırlamışlardır(Tablo 2.2). Bu kompleksler düşük sıcaklıklarda sıvı kristal özellik gösterirler. Dodesiloksi süstitüe edilmiş bu bileşikler için kolonlar arası mesafe 34.6-34.9Å olarak bulunmuştur.

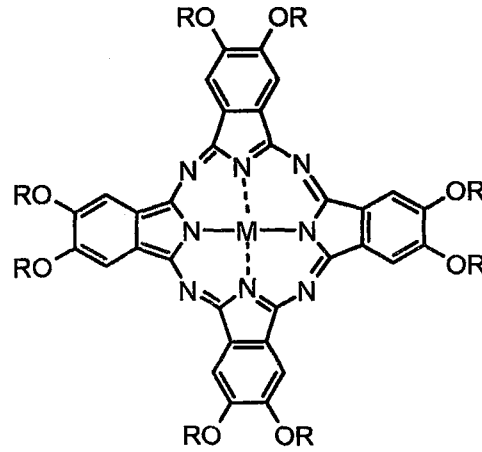
Tablo 2.2. Oktasübstitüe bis-(flalosiyanimato) Lutesyum(IV) ve Lutesyum(V) komplekslerinin sıvı kristal özellikleri.



Karşı İyon	R	Mezomorfik Özellikler(^o C)
-	C ₁₂ H ₂₅ OCH ₂	K 24 D _{hd} 30 I
SbCl ₆ ⁻		K 13 D _{hd} 118 I
C ₁₂ H ₂₅ OCH ₂		K 85 D _{ho} 189 I
-	C ₁₂ H ₂₅ O	K -3 D _{ho} 253 I
BF ₄ ⁻	C ₁₂ H ₂₅ O	

İki bağımsız araştırma grubu tarafından alkoksi sübstitüe edilmiş metalsiz ve bakır flalosiyanimato türevlerinin bir serisi hazırlanmıştır (Tablo 2.3) [19,109,110]. Elde edilen sonuçlar Simon ve arkadaşlarının alkoksi sübstitüe edilmiş flalosiyanimato için bulduğu sonuçlarla mantıklı bir uyum içindedir. Bu serideki bütün bileşikler düzenli hegzagonal kolomnar mesafaz (Col_{ho}) gösterirler.

Tablo 2.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktaalkoksi Ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellikleri.



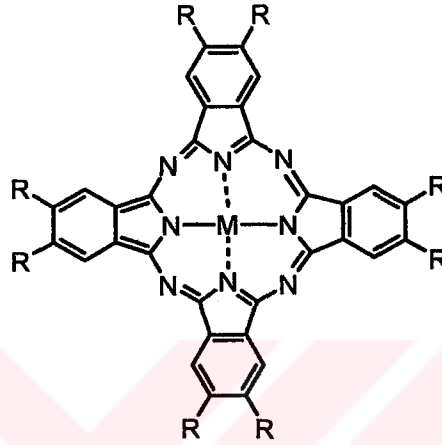
M	R	Mezomorfik Özellikler(°C)
H ₂	C ₈ H ₁₇	K 94 D _{ho} > 345 I
H ₂	C ₁₂ H ₂₅	K 83 D _{ho} 309 I
H ₂		K 170 D _{tet} 223 N _D 270 I
(C ₄ H ₉)(C ₂ H ₅)CHCH ₂		K 112 D _{ho} > 345 I
Cu	C ₈ H ₁₇	K 95 D _{ho} > 345 I
Cu	C ₁₂ H ₂₅	K 204 D _{tet} ^a 242 N _D 290 I
Cu		K 77 D _{ho} > 350 I
(C ₄ H ₉)(C ₂ H ₅)CHCH ₂		K -100 D _{ob} > 205 I
Pt	C ₁₂ H ₂₅	
Pt		
(C ₄ H ₉)(C ₂ H ₅)CHCH ₂		

^a Eğilmiş kare kolomnar mezofaz

Yan zincirlerin mezomorfik özellikler üzerine etkisini araştırmak için Simon ve arkadaşları alkil grupları ile süstitüe edilmiş bir seri ftalosiyenin türevi hazırladılar (Tablo 2.4) [21]. Bütün bu bileşikler için sıvı kristal fazları bulundu. Bakır ve nikel kompleksi için geçiş sıcaklıklarının metalsiz ftalosiyaninlerden daha yüksek olduğu gözlemlendi. Mezofaz yapısının X-ışını verileri ile kolomnar hegzagonal paketler halinde olduğu tespit edildi. Sadece bakır kompleksinin mezofazının n=5

olduğunda rectangular (dikdörtgen)(D_{rd}) şeklinde olduğu tespit edildi. Merkeze yakın zincirlerin dallanması mesomorfizmi önlemektedir. Böylece, metallsiz ftalosiyanın ve nikel kompleksi $R = C_4H_9(C_2H_5)CHCH_2$ olduğunda sıvı kristal özellik göstermez.

Tablo 2.4. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktaalkil Ftalosiyanınların sıvı kristal özellikleri.

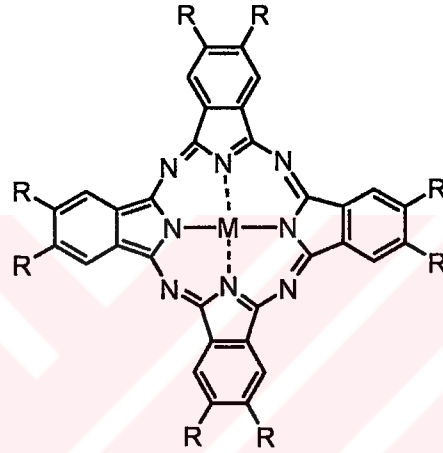


M	R	Mezomorfik Özellikler($^{\circ}C$)
H ₂	C ₅ H ₁₁	K 250 D _{hd} 323 I
H ₂	C ₈ H ₁₇	K 124 D _{hd} 186 I
H ₂		K 267 I
(C ₄ H ₉)(C ₂ H ₅)CHCH ₂		K 260 D _{rd} 342 I
Cu	C ₅ H ₁₁	K 81 D _{hd} 180 I
Cu	C ₈ H ₁₇	K 190 D _{hd} 373 I
Ni	C ₈ H ₁₇	K 293 I
Ni		
(C ₄ H ₉)(C ₂ H ₅)CHCH ₂		

Cho ve Lim süstitüentlerin mesomorfizm üzerine etkisini incelediler. Bu araştırmacılar, periferel süstitüentlerin çeşitli tiplerini kapsayan ftalosiyanınların mezomorfik özelliklerini karşılaştırdılar(Tablo 2.5) [111]. Bütün türevler sıvı kristal özellik gösterdiler. Dodesiltiyometil türevleri için dikdörtgen (rectangular) kolomnar, 4-dodesiltiyometil-2-oksabütül ve dodesiloksi türevleri için hegzagonal kolomnar mezofaz

özelliik gösterdiği tespit edildi. Zincir dallanması erime noktasının düşmesine neden olur. Böylece sıvı kristallik oda sıcaklığında elde edilebilir. Kiral yan zincir bulunduran metalsiz bileşiğin ($M=H_2$, $R=C_{12}H_{25}OC^*H(CH_3)CH_2OCH_2$) karakteristik bir kolesterik mezofaz gösterdiği gözlemlendi. Bu bileşik karakteristik kolesterik diskojen temelli ilk ftalosiyanindir. Bununla beraber, bakır analogunun mezofazı karakterize edilemedi. Bakır kompleksinin geçiş sıcaklıkları metalsizlerinkinden daha yüksektir.

Tablo 2.5. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktasübstitüe ftalosiyaninato bakır(II) komplekslerinin sıvı kristal özellikleri.

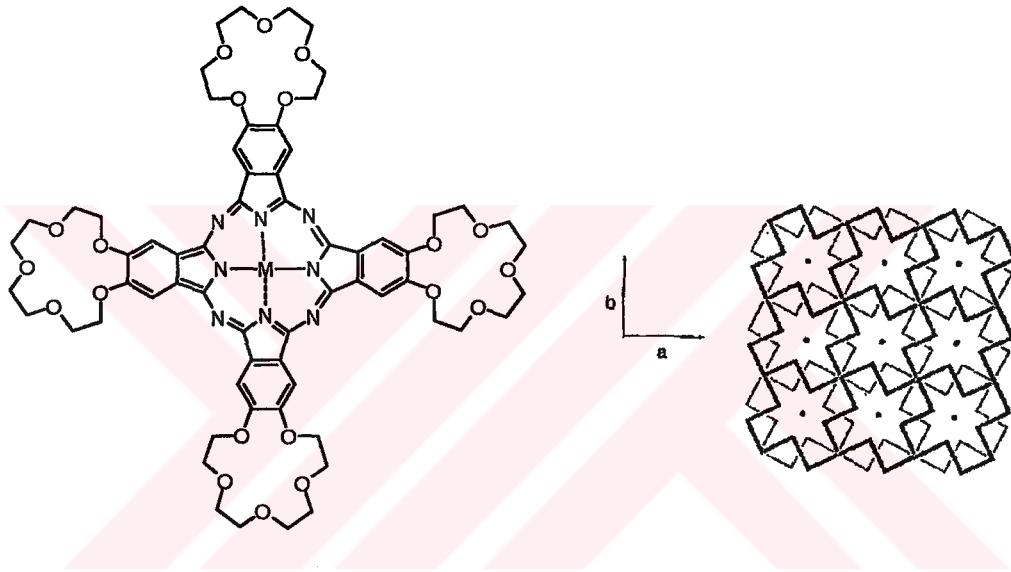


M	R	Mezomorfik Özellikler(^o C)
Cu	$C_{12}H_{25}OCH_2$	K 53 $D_{hd} > 300$ I
Cu	$C_{12}H_{25}O$	K 95 $D_{ho} > 345$ I
Cu	$C_{10}H_{21}$	K 132 D_{hd} 169 I
Cu	$C_{12}H_{25}SCH_2$	K 108 D_{rd} 304 I
Cu	$C_{12}H_{25}S(CH_2)_2OCH_2$	K 70 D_{ho} 255 I
Cu	$C_{12}H_{25}OCH(CH_3)CH_2OCH_2$	K 29 M^a 191 I

^a Tanımlanamamış mezofaz

Simon ve arkadaşları taç eter gruplarıyla süstitüe edilmiş metalsiz ve bakır ftalosiyaninin mezomorfik özelliklerini incelediler(Şekil 2.34)[112]. Moleküller, taç eterler arasındaki mesafe $8,2A^o$ olacak şekilde ve taç eterler iyon kanalları(eşit yerleşmiş iyonlar arası mesafe) oluştururacak şekilde dizilirler. Metalsiz türevi için

de benzer sonuçlar bulunmuştur. Bu bileşiklerde bulunan kare kolonlar yapı hidrokarbon zinciri süstitüe edilmiş ftalosiyanın türevlerinin çoğuyla çelişir. Bu durum son örnekteki parafinik zincirlerin merkez makrosiklik etrafında sıvıya benzer bir ortam oluşturduğu varsayılarak açıklanmıştır. Bu yüzden kolonlar neredeyse mükemmel bir şekilde silindriktir ve hegzagonal istiflenmeye izin verirler. Ama diğer taraftan taç eter parçaları boşlukları aynı şekilde dolduramazlar ve kare kolon istiflenmesi simetrisi daha olasıdır.



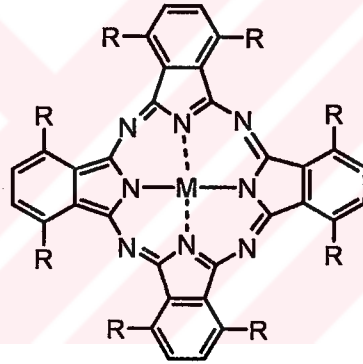
Şekil 2.34. Taç eter süstitüe ftalosiyanın bileşiği ve oluşan iyon kanalları.

Kobalt ve germanyum gibi metaller(veya yarı metaller) mesojenik ftalosiyanın ligandları ile kompleksleştirildi. Hanack ve arkadaşları sekiz oktiloksimetil grupları $(C_8OCH_2)_8PcCo$, $Na[(C_8OCH_2)_8PcCo(CN)_2]$, $(C_8OCH_2)_8PcNi$ ve $(C_8OCH_2)_8PcPb$, ile süstitüe edilmiş ftalosiyanimato kobalt(II), kobalt(III), nikel(II) ve kurşun(II) türevlerini hazırladılar[113]. Ancak bu moleküllerin oluşturdukları mezofazlar karakterize edilemedi. İyonik kobalt(III) kompleksi polikondensasyon ile bir mezomorfik polimer verdi.

Dulog ve Gittenger tarafından sekiz ester tipi periferel zincirlerle süstitüe edilmiş bir germanyum(IV) ftalosiyanın kompleksi, $(C_{12}OC)_8PcGe(OH)_2$, sentezlendi[114]. Bu bileşik, $-20^\circ C$ ile $171^\circ C$ arasında düzensiz hegzagonal kolonlar mezofaz özellik gösterdi.

Cook ve arkadaşları mezomorfik ftalosiyeninleri gözlemlemek için farklı bir yaklaşım kullandılar. Bu araştırmacılar parafinik zincirleri periferik olmayan 1,4,8,11,15,18,22 ve 25 pozisyonlarına süstitüe ettiler(Tablo 2.6) [115-117]. $M=H_2$, Cu, Ni için $n \geq 6$ ve $M=Zn$ için $n \geq 5$ kompleksleri hegzagonal kolomnar faz gösterdi. Bu serinin bazı üyeleri polimorfiktirler ve düşük sıcaklıklarda hegzagonal veya rectangular simetrisine ilaveten bir veya iki ilave mezofaz gösterirler. Geçiş sıcaklıkları; berraklaşma noktası için $Ni=H_2 < Cu < Zn$ sırasında, erime noktası için ise $Ni < H_2 < Cu < Zn$ sırasında değişir. Tablo 2.6 de görüldüğü gibi alkil grupları yerine alkoksi grupları süstitüe edildiğinde ftalosiyenin analogları sıvı kristal özellikleri göstermezler. Bununla beraber alkoksimetil grupları ile süstitüe edilmiş analoglar sıvı kristal özellik gösterdiler[118].

Tablo 2.6. 1,4,8,11,15,18,22,25-oktasüstitüe Ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellikleri.



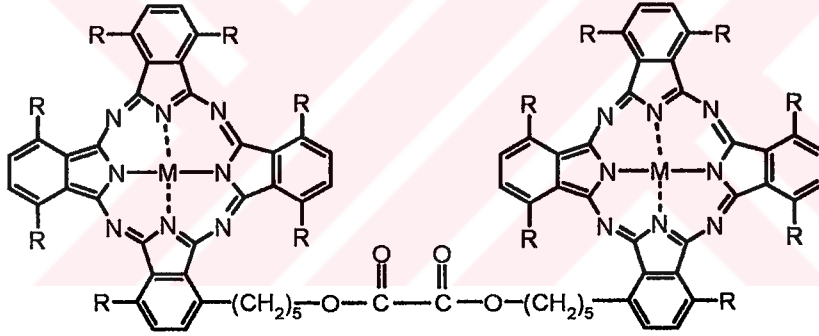
M	R	Mezomorfik Özellikler($^{\circ}C$)
H_2	C_8H_{17}	K 84.5 (D_{hd} 73.5) ^a D_{rd} 101 D_{hd} 152 I
Cu	C_8H_{17}	K 95.5 D_{hd} 156 D_{hd} 220 I
Zn	C_8H_{17}	K 105 D_{hd} 224 D_{hd} 258 I
Ni	C_8H_{17}	K 66 D_{hd} 153 I
H_2	$C_8H_{17}O$	Mezomorfik değil
H_2	$C_7H_{15}OCH_2$	K 79 $D_{rd} < 120$ $D_{hd} > 300$ bozunma
Cu	$C_7H_{15}OCH_2$	K 82 $M^b > 300$ bozunma
Zn	$C_7H_{15}OCH_2$	K 70 $M^b > 300$ bozunma

^a Monotropik geçiş

^b Tanımlanamamış mezofaz

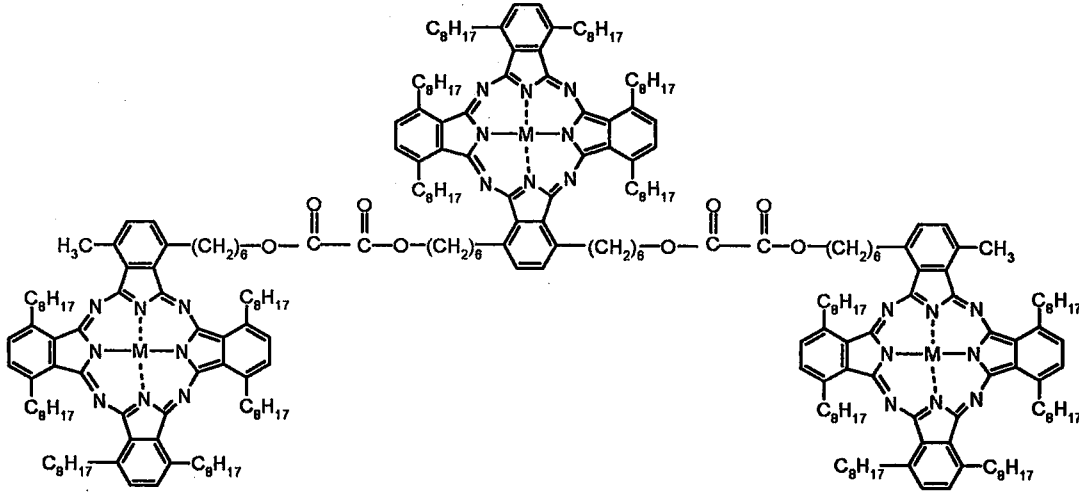
Sonraları Cook ve arkadaşları non-periferal 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarında alkil süstitüentler ile süstitüe edilmiş ve okzalat köprüleriyle birbirlerine bağlanmış olan metalsiz ve bakır içeren ftalosiyanın dimerlerini ve trimerlerini sentezlediler (Tablo 2.7 ve Tablo 2.8) [119]. Bir hegzagonal mezofaza ilaveten bu dimerler ve metalsiz trimer düşük sıcaklıklarda bir rektangular kolomnar faz sergilediler. Aynı pozisyonlarda alkil gruplarla süstitüe edilmiş dimerler ve trimerler, monomerik ftalosiyanınlarla karşılaştırıldığında daha düşük erime noktası ve daha yüksek berraklaşma noktasına sahiptirler [116]. Böylece ftalosiyanın makrosikliklerinin bağlanmasıyla mezofazın kararlılığı iyileşir ve sıvı kristal faz aralığı esas itibarıyla artmıştır.

Tablo 2.7. 1,4,8,11,15,18,22,25-oktasüstitüe Ftalosiyanın dimerlerinin sıvı kristal özellikleri.



M	Mezomorfik Özellikler(°C)
H ₂	D _r 135 D _{hd} 180 I
Cu	D _r 161 D _{hd} 254 I

Tablo 2.8. 1,4,8,11,15,18,22,25-oktasüstitüe Ftalosiyenin trimerlerinin sıvı kristal özellikleri.



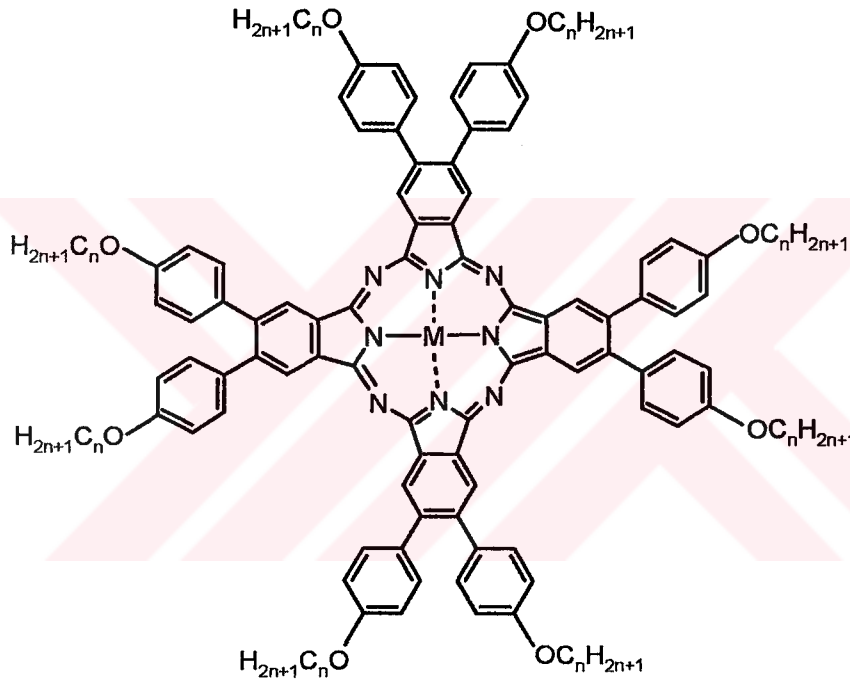
M	Mezomorfik Özellikler(°C)
H ₂	D _r < 80 D _{hd} 177 I
Cu	D _{hd} 252 I

Ohta ile Simon; Sekiz-p-alkoksifenil grubu ilave edilmiş ftalosiyenin makrosikliklerini çalıştılar(Tablo 2.9) [120]. Bu hacimli gruplar tarafından yapılan sterik etki benzen halkalarının planar düzenlenmesini engeller. M=H₂ olduğunda, hegzagonal kolonlar mesomorfizm ve M=Cu olduğunda rektangular kolonlar mezofaz gözlemlendi. Bakır kompleksinin rektangular mezofazında moleküller, kolon eksenleri yönünde 35.7 derecelik bir açı ile eğilirler ve bu eğilme diskleri 2.5 Å civarında değişmeye götürür. Bu olay bakır merkezinin aksiyal olarak koordine edilmiş ligandların değişmesine bağlıdır.

p-Oktadesiloksifenil gruplarıyla süstitüe edilmiş sandviç tipindeki bis(ftalosiyeninato)Lutesyum(IV) kompleksi oda sıcaklığında tetragonal kolonlar (D_{tet,d}) ve yüksek sıcaklıklarda hegzagonal kolonlar mezofaz gösterirler(Tablo 2.9) [121]. Sterik etkili taç ether ve dallanmış yan zincirli süstitüentler içeren ftalosiyenler ve tetrapirazinoporfirazinler kolonların iki boyutlu tetragonal düzenlenmesi ile bir değişim gösterirler[110,113,122,123]. Lutesyum(IV)

komplekslerinde tetragonal kolonlar mezofazdan hegzagonal kolonlar mezofaza geçiş; tetragonal mezofazın kare tabakalarında ftalosiyanın merkezinde bir dönme yoktur. Bu mezofaz ısıtıldığında, alkil zincirlerinin termal hareketliliği artar ve bu etki kolon paketlerini kaybeder ve ftalosiyanın ünitesi dönmeye başlar. Bu dönme sonucunda hegzagonal tabakaya dönüşüm olur.

Tablo 2.9. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(4'-alkoksifenil)Ftalosiyanınların sıvı kristal özellikleri.



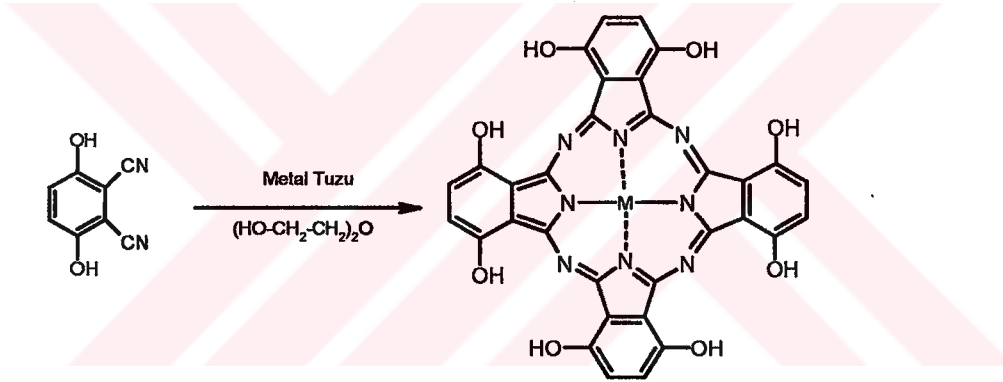
M	n	Mezomorfik Özellikler(°C)
H ₂	18	K 78 D _{hd} 253 bozunma
Cu	18	K 82 D _{rd} 220 bozunma
Lu	18	D _{tet.d} 47 D _{hd} 242 I

Ftalosiyanın bileşiklerinin sıvı kristal özellikleri hakkında yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde bu çalışmaların genellikle oktasübstitüe olmuş ftalosiyanın türevleri üzerine yoğunlaşmış olduğu görölmektedir. Gerçekten de tetrasübstitüe olmuş ftalosiyanın türevlerinin sıvı kristallikleri hakkında yapılan çalışmalar oldukça azdır [91,124-128].

3. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR

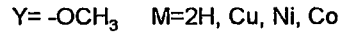
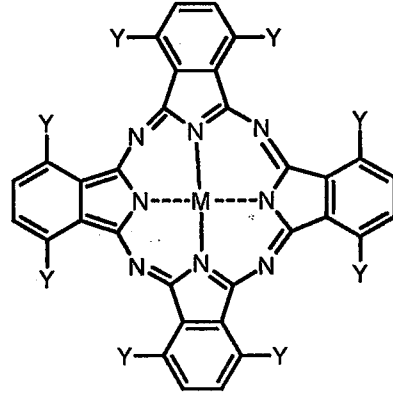
3.1. Non-Periferal Okta-Sübstitüe Ftalosiyanimler

1970'li yılların başında Z.Witkiewicz tarafından yapılan çalışmalarla 1,4-dihidroksi ftalosiyanim ve türevleri sentezlenmeye başlamıştır. Bu çalışmada 2,3-disiyano hidrokinon metal tuzlarıyla dietilen glikol içerisinde reaksiyona sokularak monomerik ve polimerik hidroksi sübstitüe ftalosiyanim türevleri sentezlenmiştir(Şekil 3.1)[129].



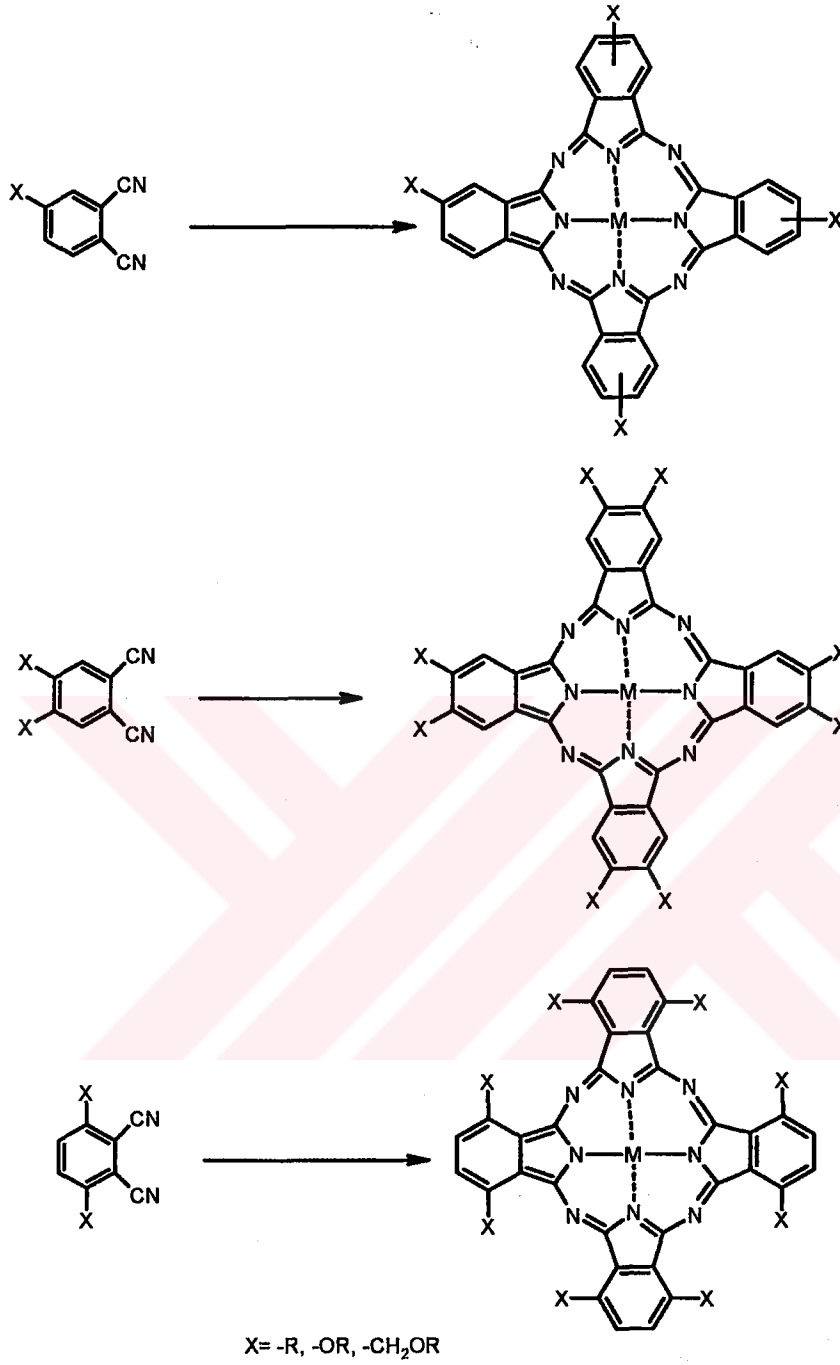
Şekil 3.1. 1,4-dihidroksi sübstitüe ftalosiyanimin yapısı.

1976 yılında R. Dabrowski ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada dietilen glikol içerisinde 1,4-dimetoksi-2,3-disiyano benzenin çeşitli metal tuzları ile reaksiyonunda 1,4-dimetoksi sübstitüe ftalosiyanimler(Şekil 3.2) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin yarı iletken özellikleri incelemiştir[130].



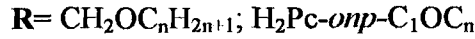
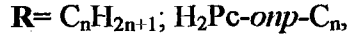
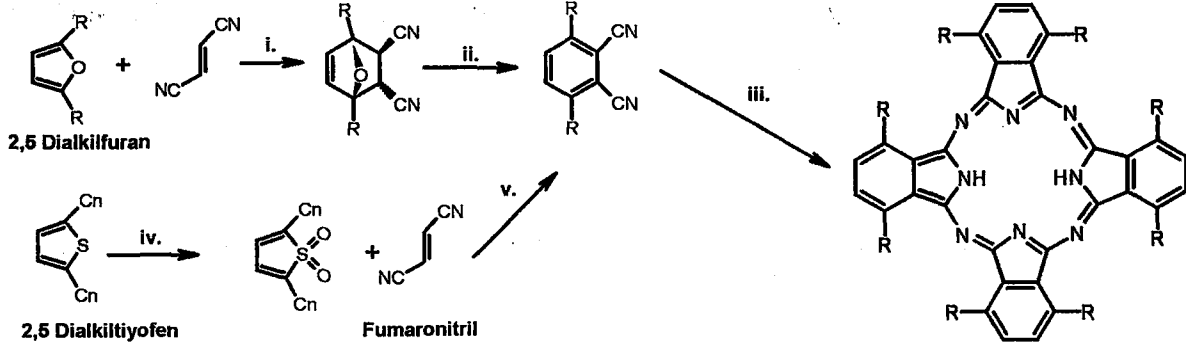
Şekil 3.2. Periferal olmayan metoksi sübtitüe ftalosiyanın türevinin yapısı

Uzun alifatik zincirli sübtitüentlerin hem periferal hem de non-periferal pozisyonlarda ftalosiyaninlere sübtitüsyonları 1980’li yıllardan itibaren giderek ilgi çekici hale gelmiştir. Bu uzun zincirli alkil grupları ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünlüğünü artırmasının yanı sıra sıvı kristal özellik de kazandırmaktadır. Ftalosiyaninlerin sıvı kristal özelliklerinin 1982 [102] yılında bulunmasından sonra diskotik sıvı kristal[131] özellik gösteren bu bileşiklere karşı olan ilgi daha da artmıştır. Simon ve Nolte’nin yönettiği gruplar periferal pozisyonda alkoksümetil, alkoksi ve alkil grupları ile sübtitüe edilmiş ftalosiyaninlerin sentezlerini ve mezofaz özelliklerini incelemiştir[109,132,133]. Aynı dönemde Cook ve arkadaşları non-periferal ftalosiyaninlerin sıvı kristal özellikleri ile ilgili ilk çalışmaları da yapmışlardır(Şekil 3.3). Non-periferal oktaalkil[115] ve oktaalkoksümetil[118] sübtitüe ftalosiyaninler mezofaz özellik gösterirken oktaalkoksi[85] türevler mezofaz özellik göstermezler.



Şekil 3.3. Tetra ve okta süstitüe ftalosiyeninler ve onların ftalonitril başlangıç maddeleri.

Sentezler için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitril başlangıç maddeleri uygun 2,5-dialkilfuran ya da tiyofen bileşiklerinden sentezlenir [49](Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Non-periferal okta-sübstitüe ftalosiyeninlerin sentezi ($H_2Pc-omp-C_n$); başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Aseton, $0^{\circ}C$ ii. Lityum bis(trimetilsilil) amit, tetrahidrofuran, $-78^{\circ}C$, sulu çalışma iii. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, bunu takiben sulu hidroliz iv. Klorbenzoik asit, diklormetan v. $200^{\circ}C$

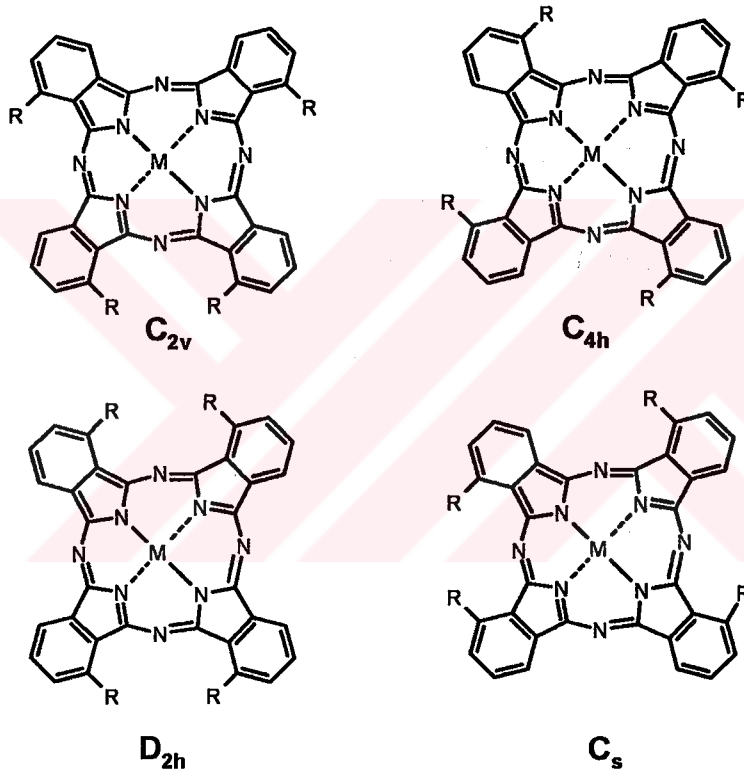
Cook ve arkadaşları tarafından Şekil 3.4' de görülen ftalosiyenin bileşiğinin karbon zincir uzunluğu C18' e kadar olan düz zincirli üyelerinin Cu, Co, Zn, Ni, Pd metalli ve metalsiz non-periferal okta sübstitüe ftalosiyeninler için sıvı kristal özellikleri incelenmiştir[115-117,134-136]. En fazla ilgi karbon zincir uzunluğu C5 den C10 kadar olan bileşikler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu serinin tümü benzer özellikler göstermektedir. Bu özelliklere polimorfizm de dahildir. Örnekler birden fazla hatta bazı durumlarda dörde kadar farklı faz gösterirler. Mezofazların oluşumu zincirli moleküllerde Zn ve Pd [135] serilerinde heksil ve pentil grubu gibi kısa zincirlerle gerçekleşir. Genel olarak, mezofazdan izotropik sıvı geçiş sıcaklığı zincir uzunluğu ile düzenli olarak düşerken, kristalden ilk mezofaza geçiş düzensiz olarak düşer.

Wright' ın grubu sıvı kristal faz içinde okta-oktil metalsiz ftalosiyanini incelemişler ve NO_2 ' ye karşı mükemmel kondüktometrik tepki verdiğini bulmuşlardır[137]. Bu sırada Petty ve arkadaşları metal oksit-yarıiletkenin(FET) geçiş elektroduna yerleştirilmiş spin-kaplanmış okta-heksil metalsiz ftalosiyaninden bir gaz sensörü geliştirmişlerdir[138].

Şekil 3.4' de görülen ftalosiyanınin çinko metalli bileşikleri fotodinamik terapi(PDT) için iyi bir potansiyele sahiptir. Bu serinin üyeleri yüksek bir verimle singlet oksijen oluşumunu sağlarlar[139,140].

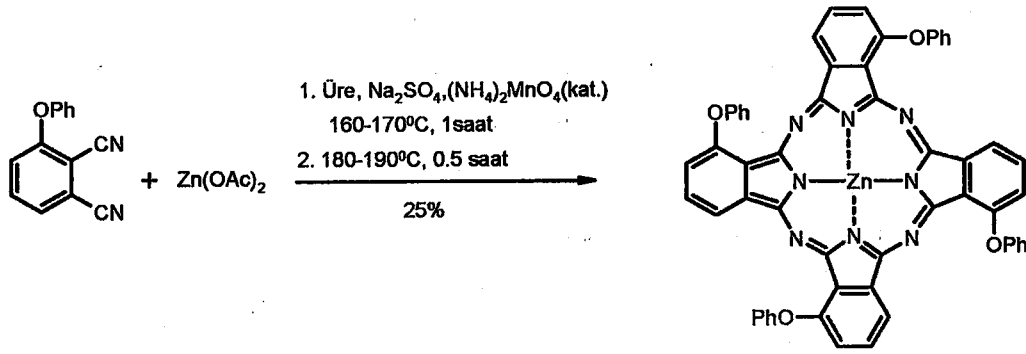
3.2. Non-Periferal Tetra-Süstitüe Ftalosiyanınler

Tetra-süstitüe ftalosiyanınler dört yapısal izomer olarak elde edilirler(Şekil 3.5).



Şekil 3.5. 1,4-tetrasüstitüe ftalosiyanınlerin yapısal izomerleri.

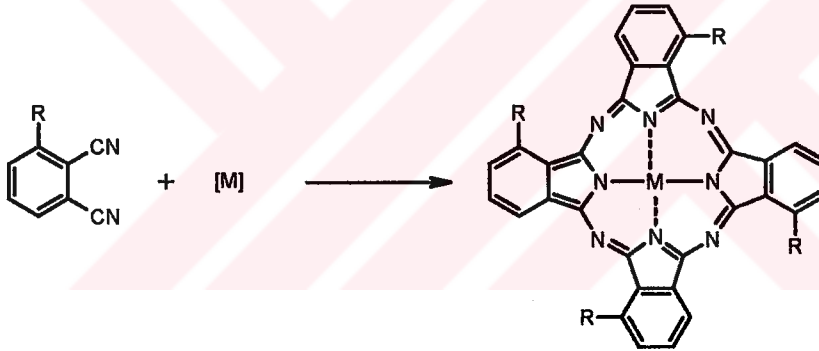
Non-periferal tetra-süstitüe ftalosiyanınlerde süstitüe olan gruplar 1,8,15,22- pozisyonlarına süstitüe olurlar. Bu nedenle, genellikle 1,(4)-tetrasüstitüe ftalosiyanın olarak adlandırılırlar. 1,(4)-tetrasüstitüe ftalosiyanınlerin hazırlanmasına örnek olarak Şekil 3.6'daki reaksiyon verilebilir[141].



Şekil 3.6. 1,4-tetrasübstitüe ftalosiyanın sentezi.

Tablo 3.1'de 3-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak hazırlanan 1,4-tetrasübstitüe ftalosiyaninlere örnekler verilmiştir[142-146].

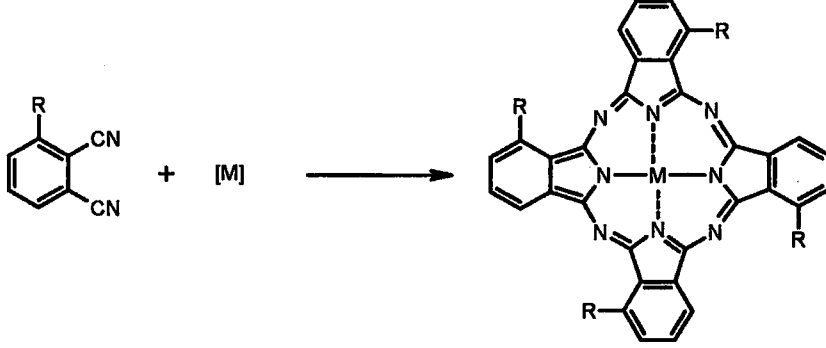
Tablo 3.1. Sentezlenmiş olan non-periferel tetrasübstitüe ftalosiyaninler.



R	[M]	Reaksiyon Şartları	M
-OC ₆ H ₄ -4- C(Ph)Me ₂	Hidrokinon	180°C, 21,5 saat	2H
Ph	VCl ₄	170-180°C, 1 saat	OV(IV)
NH ₂	VCl ₃	Üre, NH ₄ VO ₃ , Na ₂ SO ₄ , 205- 210°C, 4 saat	OV(IV)
OCH ₃	Cu(OAc) ₂	Üre, (NH ₄) ₂ MoO ₄ , Na ₂ SO ₄ , 190-200°C, 1,5 saat	Cu(II)
F	CuCl ₂	Üre, (NH ₄) ₂ MoO ₄ , 210°C, 1,5 saat	Cu(II)

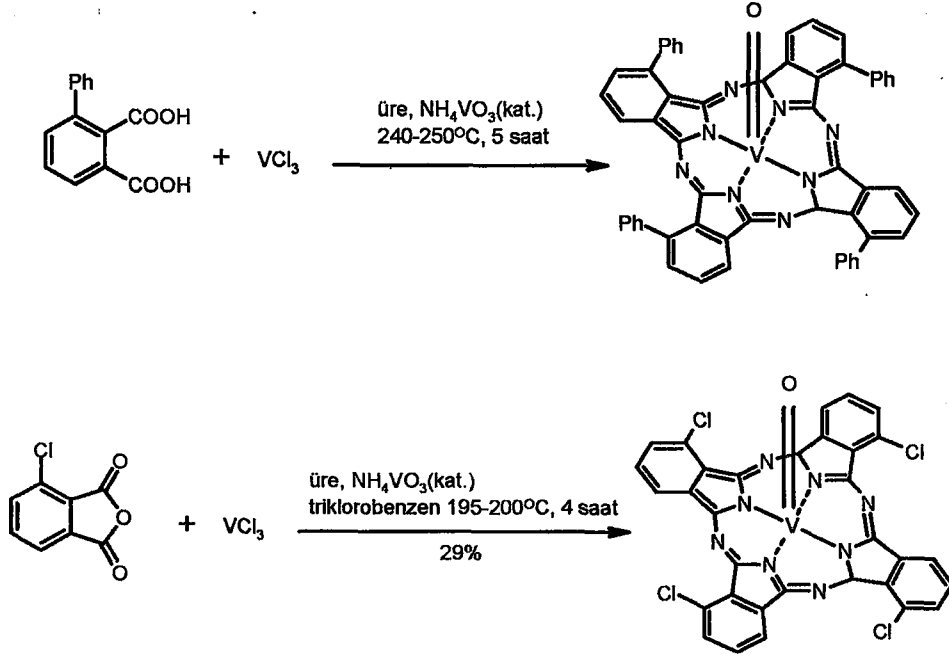
Tablo 3.2’de verilen çözümler flalosiyanın bileşikleri de genellikle bir çözücü içerisinde veya reaktanların süspansiyonu içerisinde hazırlanırlar[70,147-149].

Tablo 3.2. Çözümler non-periferel tetrasübstitüe flalosiyanınlar.



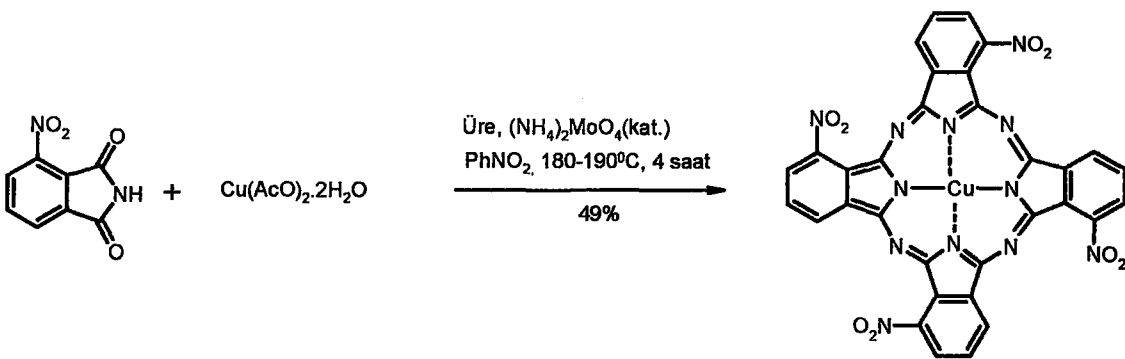
R	[M]	Reaksiyon Şartları	M
-N(CH ₃) ₂	VCl ₃	Kinolin, 190-210 ^o C	OV(IV)
-N(CH ₃) ₂	CuCl	Üre, (NH ₄) ₂ MoO ₄ , kinolin, 200-205 ^o C, 2saat	Cu(II)
-SCF ₃	CuCl	(NH ₄) ₂ MoO ₄ , PhNO ₂ , geri soğutucu altında ısıtma, 3saat	Cu(II)
-OCH ₂ CH(Et)Bu	NiCl ₂	(CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₂ OH	Ni(II)
C ₇ H ₁₅	Fe(Oac) ₂	1. C ₅ H ₁₁ OH, N ₂ , geri soğutucu altında ısıtma 2. <i>t</i> -BuNC	(<i>t</i> BuNC) ₂ Fe(II)

Verilen bu örneklerin yanı sıra 3-sübstitüe ftalik asit veya anhidrit başlangıç maddelerinden çıkılarak da non-periferel sübstitüe flalosiyanın türevleri de sentezlenir(Şekil 3.7)[150,151].



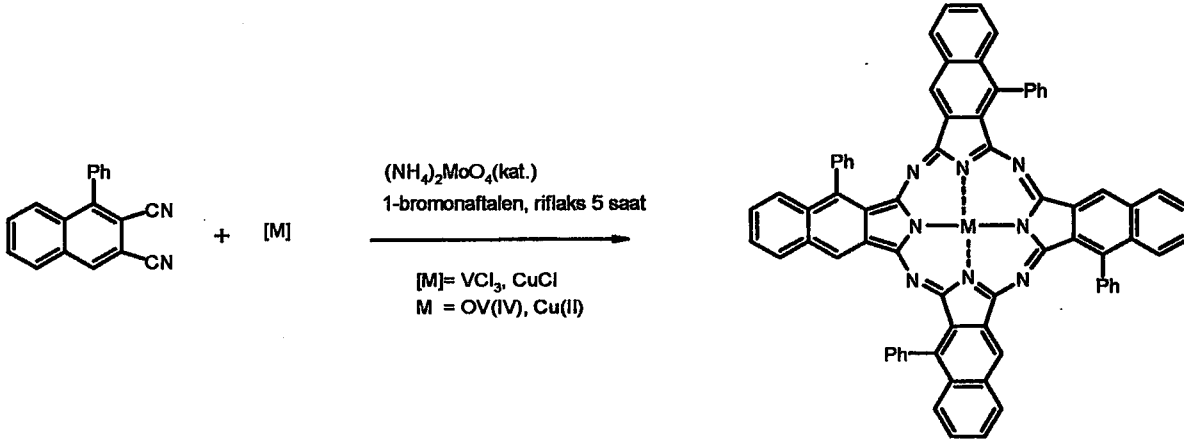
Şekil 3.7. 3-süstitüe ftalik asit ve anhidrit başlangıç maddelerinden tetrasüstitüe ftalosiyenin sentezi.

3-nitroftalimid bileşiğinden başlanarak dört yapısal izomerin karışımı olan 1,4-tetranitro ftalosiyenin bileşiği elde edilmiştir(Şekil 3.8)[152].

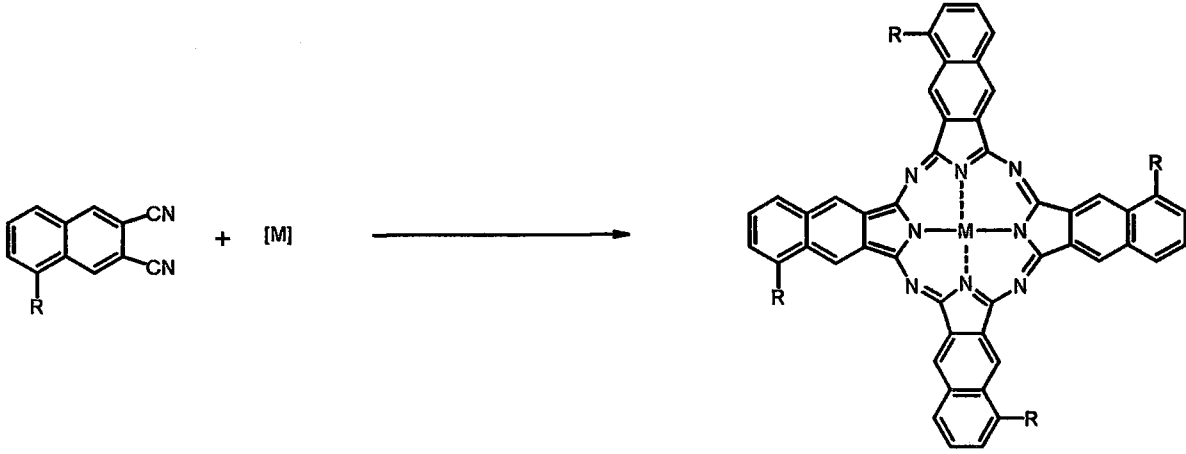


Şekil 3.8. 1,8,15,22-tetranitroftalosiyenin bileşiğinin sentezi.

Ayrıca, 1 veya 5 pozisyonu süstitüe edilmiş tetrasüstitüe naftalen-2,3-dikarbonitrillerden başlanarak 1-süstitüe(Şekil 3.9) veya 5-süstitüe(Tablo 3.3) non-periferel naftalosiyeninlerin sentezleri de yapılmıştır[153-155].

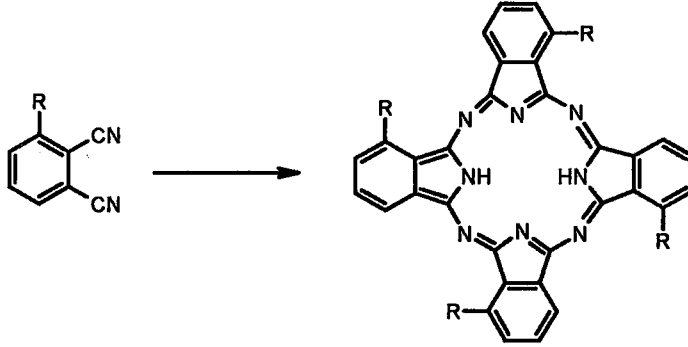


Şekil 3.9. 1-tetrafenilftalosiyenin bileşiğinin sentezi.

Tablo 3.3. 5-tetrasübstitüe ftalosiyenin bileşiminin sentezi.

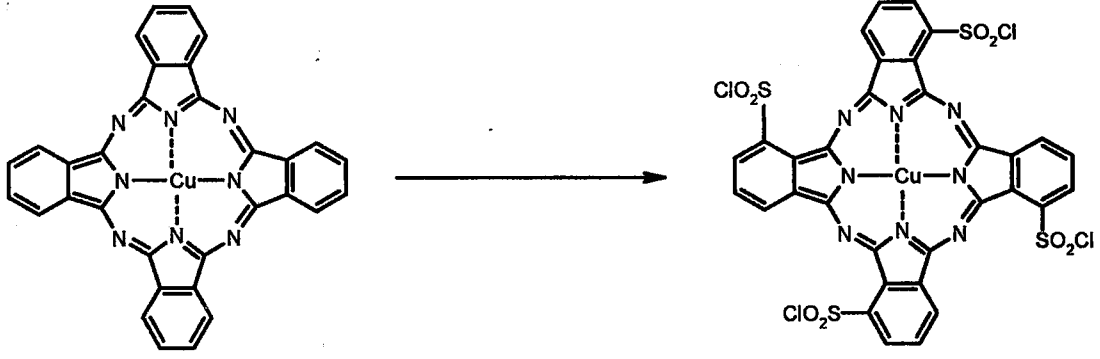
R	[M]	Reaksiyon Şartları	M
-NH ₂	VCl ₃	Üre, 210-220°C, 2saat	OV(IV)
-NHAc	VCl ₃	Üre, 210-220°C, 2saat	OV(IV)
-OC ₆ H ₁₃	Fe(OAc) ₂	1. DBU, hegzan-1-ol, geri soğutucu altında ısıtma, 1saat 2. <i>t</i> -BuNC, CHCl ₃ , 60°C, 24saat	(<i>t</i> -BuNC) ₂ Fe(II)
-NO ₂	Cu	(NH ₄) ₂ MoO ₄ , kinolin, geri soğutucu altında ısıtma, 5saat	Cu(II)

Non-periferal tetrasübstitüe ftalosiyaninlere bir diğer örnek de C.C. Leznoff ve arkadaşları tarafından sentezlenen ve Tablo 3.4'de görülen metallsiz ftalosiyenin türevleridir[156].

Tablo 3.4. 1,8,15,22-tetrasübstitüeftalosiyenin bileşiğinin sentezi.

R	Reaksiyon Şartları
-SCF ₃	1.3-metilbütan-1-ol, Li 2. kons.H ₂ SO ₄
-OCH ₂ C ₆ H ₄ -4-Bu	Oktan-1-ol, Li, 170 ^o C, 4saat
-OPh	1.NaO(CH ₂) ₂ -i-Pr, geri soğutucu altında ısıtma, 2saat 2.kons.HCl

Non-periferel tetrasübstitü e ftalosiyeninlerin sentezine ilginç bir yöntem de süstitü olmamış bakır(II)ftalosiyenin bileşiğinin oleum içerisinde ısıtılmasıdır. Bu reaksiyon sonucu olarak suda çözünen sülfonik asit süstitü ftalosiyenin bileşiği elde edilir(Şekil 3.10). Reaksiyon şartlarına bağı olarak birden dörde kadar hidrojen atomları süstitü olabilir.Herbir isoindolin ünitesine maksimum bir sülfö grubu girebilir. Daha sonra elde edilen bu bileşikten çıkılarak çeşitli ftalosiyenin türevleri elde edilebilir(Şekil 3.11)[157-160].



Şekil 3.10. Sülfonik asit türevi tetrasüstitüe ftalosiyenin sentezi.

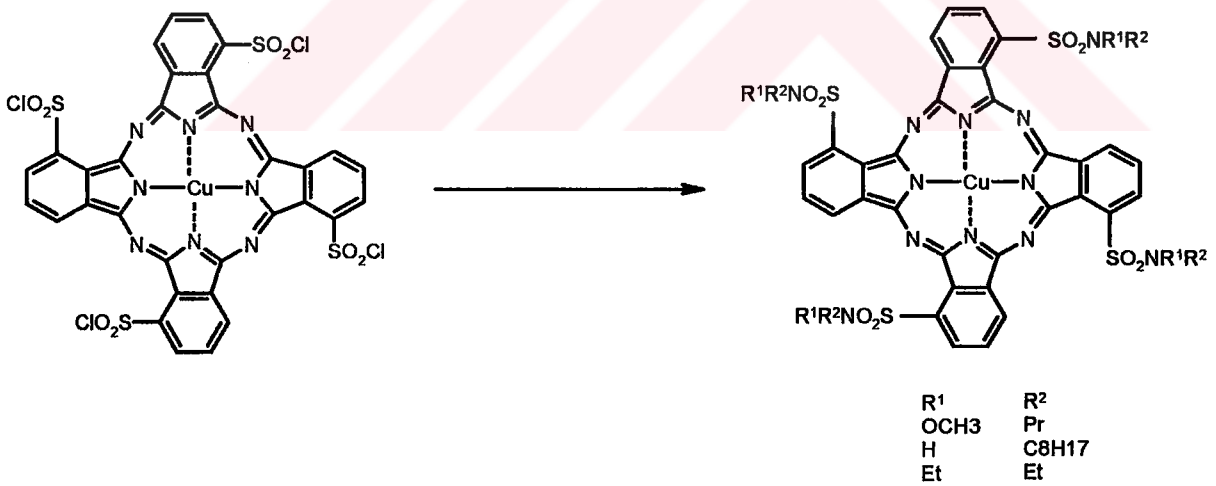
Metod A: 1. ClSO_3Cl , 1 saat;

2. $70-75^\circ\text{C}$, 1 saat; $130-135^\circ\text{C}$, 5.5 saat

3. SOCl_2 , 80°C , 1 saat

Metod B: 1. ClSO_3Cl , $138-140^\circ\text{C}$, 3 saat;

2. SOCl_2 , $80-85^\circ\text{C}$, 3 saat

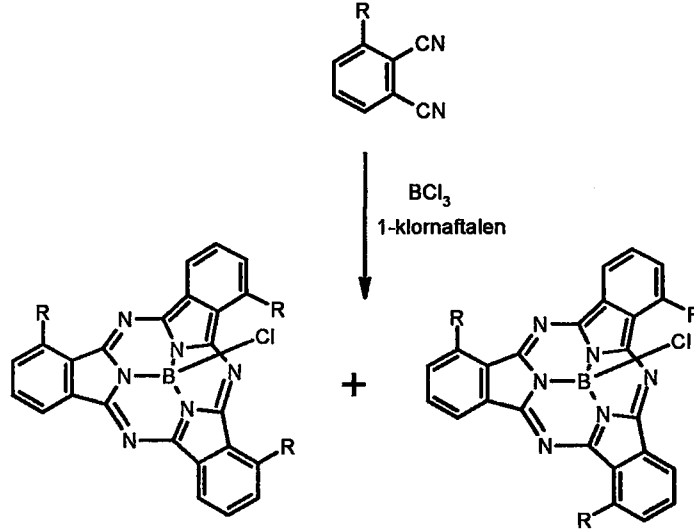


Şekil 3.11. Sülfonat türevi tetrasüstitüe ftalosiyenin sentezi.

Metod A: H_2O , $\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}$, NaHCO_3 , $35-40^\circ\text{C}$, 12 saat.

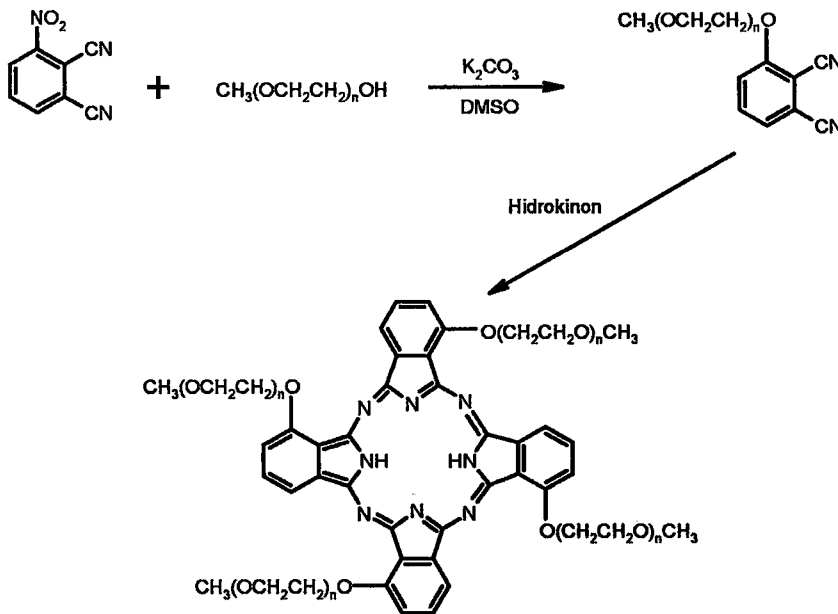
Metod B: Et_2NH , CHCl_3 , $25-30^\circ\text{C}$, 24 saat.

Torres ve arkadaşları ise 2000 yılında yaptıkları çalışmada trisübstitüe non-periferal subftalosiyanin türevlerinin sentezlemiştir(Şekil 3.12)[161].



Şekil 3.12. Trisübstitüesubftalosiyanin sentezi.

A.W.Snow ve arkadaşları 3-nitroftalonitrilden çıkarak tetraoligoetilen ile sübstitüe olmuş non-periferal ftalosiyanin türevlerini sentezlemiştir. Bu çalışmanın ilginç tarafı elde edilen ftalosiyanin türevlerinin sıvı ürünler olmasıdır(Şekil 3.13)[162].



Şekil 3.13. Tetraoligoetilen sübstitüe olmuş non-periferal ftalosiyanin türevlerinin sentezi.

4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

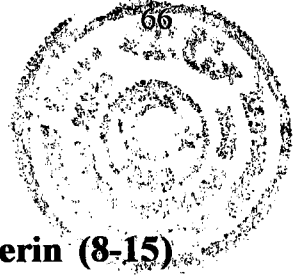
Tablo 4.1 Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
3-nitroftalik anhidrit	Fluka	73780	Sentez için
Formamid	Merck	1.04008	Ekstra saf
P ₂ O ₅	Merck	8.22321	Sentez için
%30'lik NH ₄ OH	Teknik		
DMF	Merck	1.03053	Saf
Tiyonil klorür	Fluka	88952	Saf
NaHCO ₃	Fluka	71630	Saf
Dodekanol	Merck	8.03462	Sentez için
NaOH	Merck	1.06462	Saf pallet
Epiklorohidrin	Fluka	45340	Saf
Na ₂ SO ₄	Merck	1.06645	Susuz, Ekstra saf
DMSO	Merck	8.02912	Sentez için
K ₂ CO ₃			Susuz
Silikajel 60	Merck	1.07734	Kolon için, 0.063-0.200mm
2-(dimethylamino)etanol	Merck	8.03237	Sentez için
NiCl ₂	Fluka	72247	Saf
1,8-diazabicyclo[5,4,0] jundec-7-ene(DBU)	Fluka	33481	Saf
%98'lik H ₂ SO ₄	Merck	1.00748	Sentez için
%65'lik HNO ₃	Merck	1.00443	Ekstra saf
Ftalimid	Fluka	79780	Saf
Etanol	Teknik		
THF	Merck	1.08114	Ekstra saf

n-hegzanol	Merck	8.04393	Sentez için
Zn(OAc) ₂	Merck	1.08800	Ekstra saf
Aseton	Teknik		
Diklorometan	Teknik		
n-hegzan	Teknik		

Tablo 4.2 Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
FT-Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrofotometresi	Bruker 500 MHz Bruker 200 MHz	TÜBİTAK-MAM CNRS-FRANSA
Kütle Spektrometresi	LCQ-ion trap (ThermoFinnigan, San Jose, CA, USA)	Laboratoire de Chimie Inorganique et Biologique Grenoble, France
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
DSC	Mettler Toledo Star ^o Thermal Analysis System/DSC 822 ^o	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
X-Işınları Difraktometresi	Rigaku KristallofleX diffractometer (D _{max} 2200)	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Polarize Mikroskop	Leitz Wetzler Orthoplan-pol Isıtma Ünites: Linkam TMS 93 Soğutma Ünitesi: Linkam LNP	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

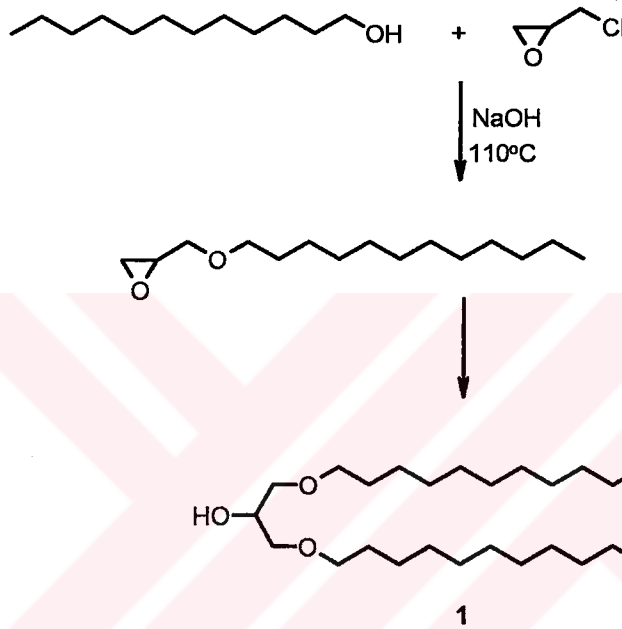


5. DENEYSEL KISIM

5.1. Başlangıç Maddelerinin (1-7) ve Yeni Maddelerin (8-15)

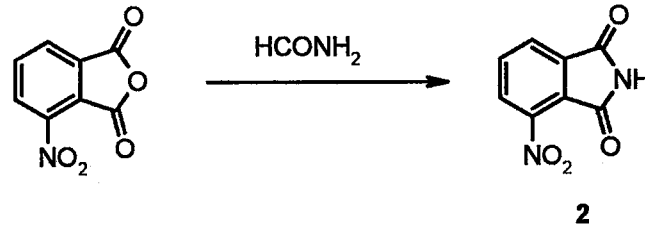
Sentezi

5.1.1. 15-hidroksi-13,17-dioksa nonakosan sentezi (1)



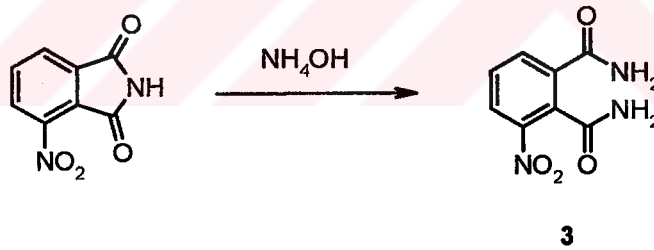
1 lt' lik üç boyunlu balona argon atmosferinde 300g (1.6 mol) dodekanol konuldu. Balon yağ banyosuna yerleştirildi, yağ banyosunun sıcaklığı 110°C' de sabit tutuldu. Bu sıcaklıkta dodekanol üzerine 20g NaOH ilave edildi ve tamamen çözününceye kadar bu sıcaklıkta karıştırıldı. 23g (0.25 mol) epiklorohidrin karışım üzerine damlatıldı. Epiklorohidrin ilavesiyle beyaz katılar oluşmaya başladı. Sıcaklık 110°C' de sabit tutularak iki gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve üzerine 200ml saf su ilave edildi. Diklorometan ile ekstraksiyon yapıldı(üç kez). Diklorometan fazı ayrılarak Na₂SO₄ ile kurutulup G4 filtreden süzülde ve döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan açık sarı renkli yağimsı madde içerisindeki dodekanol, vakum distilasyonu ile ayrıldı. Kalan madde n-heptana damlatılarak kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülde, oda sıcaklığında kurutuldu. Kapalı formülü C₂₇H₅₂O₃ olan bileşiğin(1) e.n. 41-43°C olup erişilebilen verim %78 dir. Erime noktası literatürde[163] verilen 40°C değeri ile uyumludur.

5.1.2. 3-nitroftalimid sentezi (2)



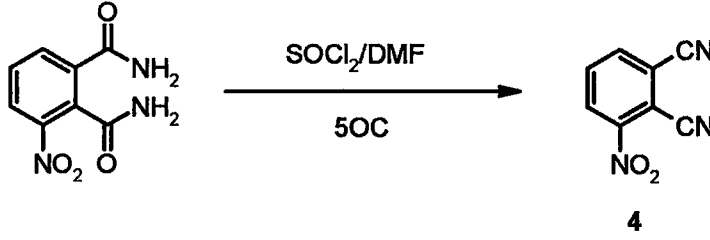
22.2g(0.115 mol) 3-nitroftalik anhidrit 35 ml formamid içerisinde geri soğutucu altında üç saat karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan çökelti G3 filtreden süzülür ve ele geçen katı madde saf suyla yıkanır. Elde edilen sarı renkli katı madde vakumda P_2O_5 üzerinde kurutulur. Kapalı formülü $C_8H_4O_4N_2$ olan bileşiğin(2) e.n. $203^\circ C$ olup literatür[142]'de verilen $203^\circ C$ değeri ile uyumludur.Erişilebilen verim %92 dir.

5.1.3. 3-nitroftalamid sentezi (3)



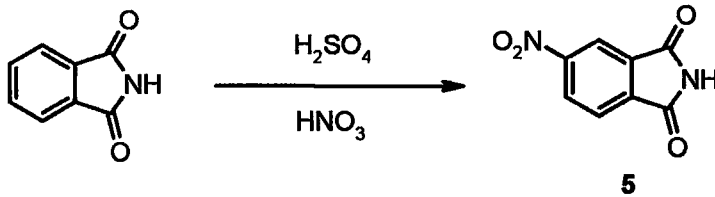
23.6g(0.123 mol) 3-nitroftalimid 60ml %25'lik NH_4OH çözeltisinde karıştırılarak ilave edildi. Sarı-kahverengi reaksiyon karışımı karıştırılarak yavaşça $45^\circ C$ ye ısıtıldı ve 5 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışım G3 filtreden süzüldü ve katı madde soğuk su ile yıkandı. Elde edilen beyaz renkli katı madde $110^\circ C$ 'de kurutuldu. Kapalı formülü $C_8H_7O_4N_3$ olan bileşiğin(3) e.n. $223^\circ C$ olup literatür[142]de verilen $219^\circ C$ değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %76 dir.

5.1.4. 3-nitroftalonitril sentezi (4)



250 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferinde 40 ml DMF konulur. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C ye soğutulur. Reaksiyon karışımı üzerine 25 ml tiyonil klorür reaksiyon karışımı sıcaklığı 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışım üzerine 7.01g (0.033 mol) 3-nitroftalamid sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 160g buz üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 filtreden süzülür. Ele geçen katı madde önce %5' lik NaHCO₃ çözeltisiyle, daha sonra bol soğuk su ile yıkanır. Elde edilen açık sarı renkli katı madde etüvde 65°C de kurutulur. Kapalı formülü C₈H₃O₂N₃ olan bileşiğin(4) e.n. 163°C olup literatür[142] de verilen 160°C değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %72 dir.

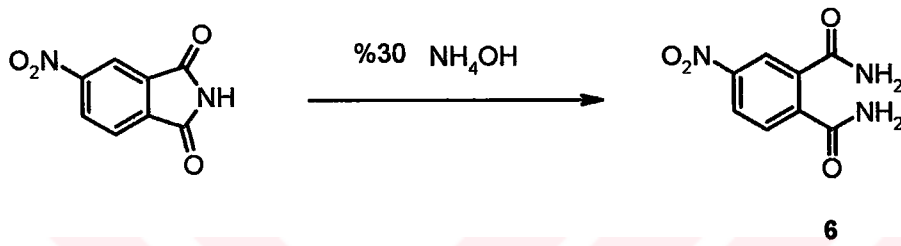
5.1.5. 4-nitroftalimid sentezi (5)



200 ml H₂SO₄ bir beher içerisine koyulur ve üzerine 50 ml %65'lik HNO₃ yavaş yavaş ilave edilir. Bu karışım 15°C' ye soğutulduktan sonra 40g (0.272 mol) ftalimid küçük porsiyonlar halinde ilave edilir. Karışım 35°C'de 1 saat karıştırıldıktan sonra

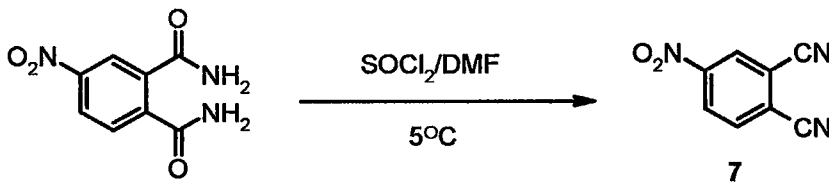
0°C'ye soğutulur. Daha sonra karışım 1kg buzun üzerine sıcaklık 15°C'nin üzerine çıkmayacak şekilde yavaş yavaş dökülür. Oluşan çökelti G3 filtreden süzülür ve soğuk saf suyla yıkanılır. Ele geçen katı madde 1.5 lt etanolde ısıtılarak çözülür ve kristallendirilir. Elde edilen beyaz renkli katı madde vakum etüvünde 110°C'de kurutulur. Kapalı formülü $C_8H_4O_4N_2$ olan bileşiğin(5) e.n. 197-199°C olup literatür[93] de verilen 194-195°C değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %45 dir.

5.1.6. 4-nitroftalamid sentezi (6)



5 g (0.026 mol) 4-nitroftalimid 35 ml %30'luk NH_4OH çözeltisine ilave edilir ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımı G3 filtreden süzülür ve soğuk saf suyla yıkanılır. Alınan beyaz çökelti 150 ml THF ile karıştırılır ve G3 filtreden süzülür. Elde edilen beyaz renkli katı madde vakum etüvünde, 110°C'de kurutulur. Kapalı formülü $C_8H_7O_4N_3$ olan bileşiğin(6) e.n. 198°C olup literatür[93] de verilen 197°C değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %84 dir.

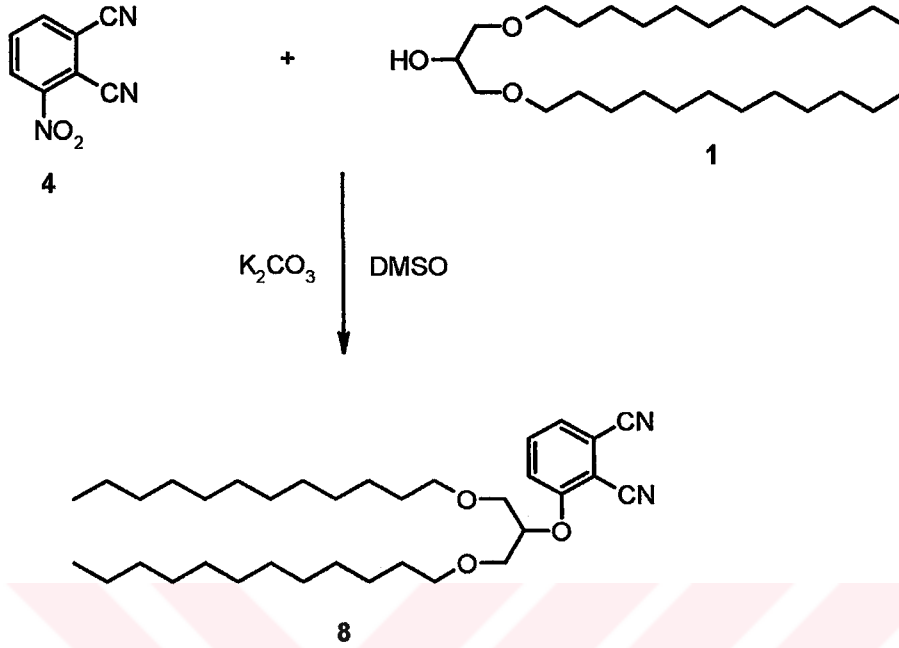
5.1.7. 4-nitroftalonitril sentezi (7)



250 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferinde 140 ml DMF konulur. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C ye

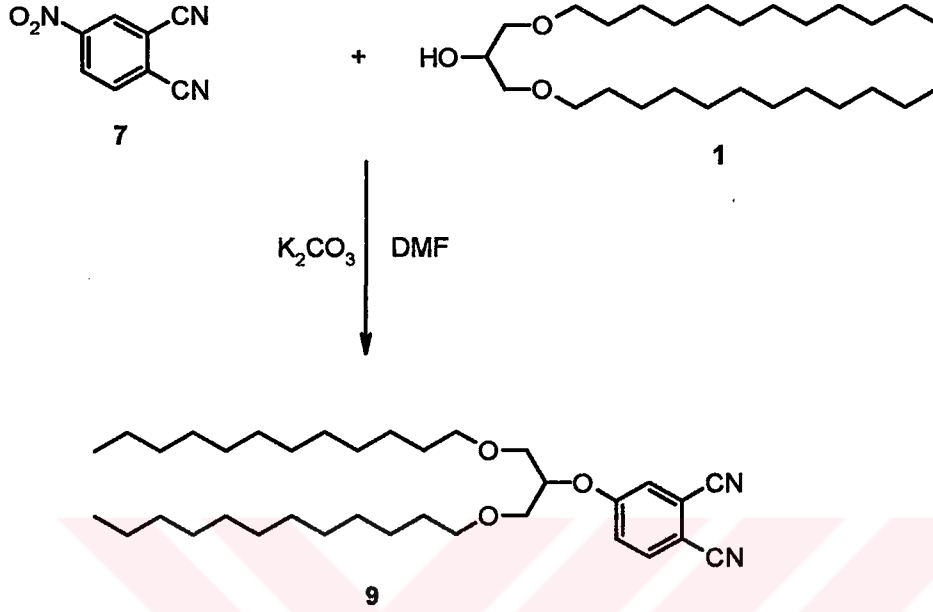
soğutulur. Reaksiyon karışımı üzerine 14.2 ml tiyonil klorür sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışım üzerine 16.9g (0.093 mol) 4-nitroftalamid sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 400g buz üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 filtreden süzülür. Ele geçen katı madde önce %5' lik NaHCO₃ çözeltisiyle daha sonra bol soğuk su ile yıkanır. Elde edilen açık sarı renkli katı madde etüvde 65°C de kurutulur. Kapalı formülü C₈H₃O₂N₃ olan bileşiğin(7) e.n. 139°C olup literatür[93] de verilen 141°C değeri ile uyumludur. Erişilebilen verim %81 dir.

5.1.8. 3-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril sentezi (8)



50 ml'lik reaksiyon balonu içerisinde 3.32g (7.75 mmol) 15-hidroksi-13,17-dioksa nonakosan (1) bileşiği argon atmosferinde 10ml kuru DMSO ile 50°C ye ısıtılarak çözülür. Karışım içerisine 1g (5.8 mmol) 3-nitroftalonitril (4) ilave edilir. Karışım yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine 1.38g (10 mmol) kurutulmuş K₂CO₃ argon atmosferinde yavaş yavaş 4 saat içerisinde ilave edilir. Karışım 50°C de 2 gün karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Daha sonra DMSO kontrollü olarak ısıtılarak ve vakum uygulanarak tamamen buharlaştırılır. Kalan katı madde kolon kromatografisi yöntemi (Silikajel, n-hegzan) kullanılarak saflaştırılır. Beyaz katı madde ele geçer. Kapalı formülü C₃₅H₅₈O₃N₂ olan bileşiğin(8) e.n. 46-47°C olup erişilebilen verim %48 dir. Bu bileşik literatürde bulunmamaktadır.

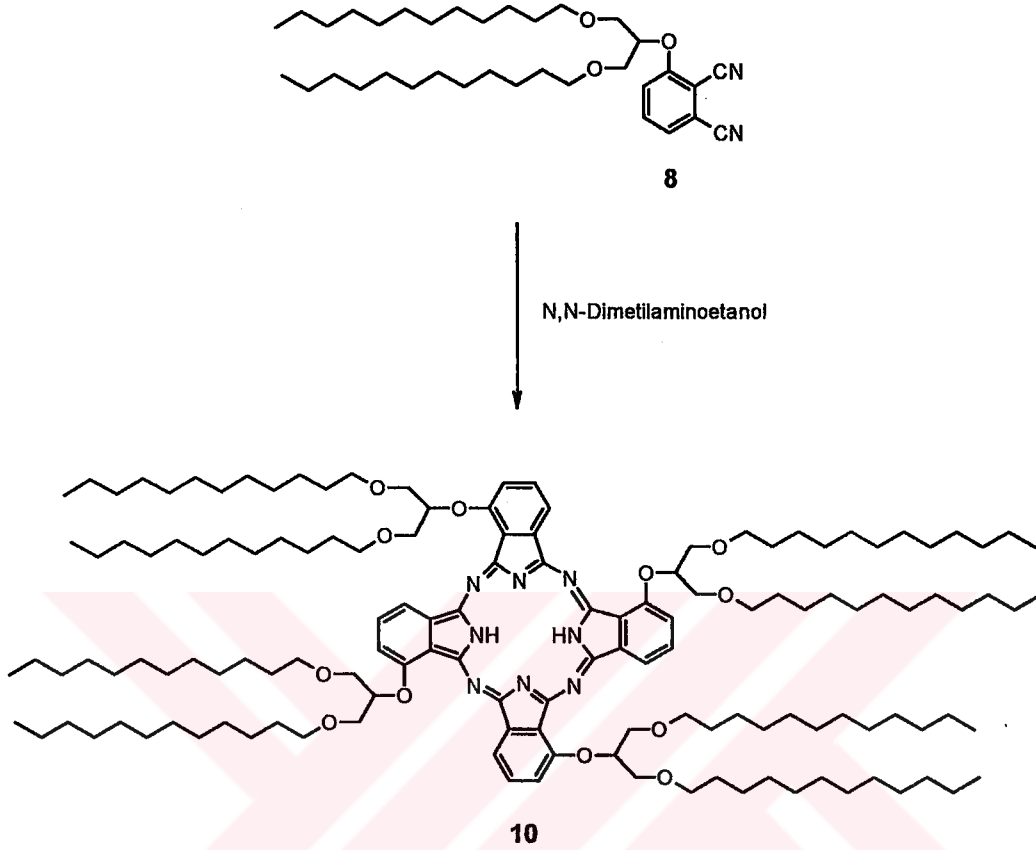
5.1.9. 4-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril Sentezi (9)



100 ml'lik reaksiyon balonunda 2.94g (6.87 mmol) 15-hidroksi-13,17-dioksanonakosan (1) bileşiği argon atmosferinde 12ml kuru DMF ile 60°C ye ısıtılarak çözülür. Karışım içerisine 1.14g (6.0 mmol) 4-nitroftalonitril (7) ilave edilir. Karışım yarım saat karıştırıldıktan sonra 30°C'ye soğutulur ve üzerine 1.38g (10 mmol) kurutulmuş K_2CO_3 argon atmosferinde yavaş yavaş 4 saat içerisinde ilave edilir. Karışım 60°C de 1 gece karıştırılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Daha sonra DMF kontrollü olarak ısıtılarak ve vakum uygulanarak tamamen buharlaştırılır. Kalan katı madde kolon kromatografisi yöntemi (Silikajel n-hegzan, 1:1) kullanılarak saflaştırılır. Beyaz katı madde ele geçer. Kapalı formülü $C_{35}H_{58}O_3N_2$ olan bileşiğin(9) e.n. 33°C olup erişilebilen verim %64 dür. Bu bileşik literatürde bulunmamaktadır.

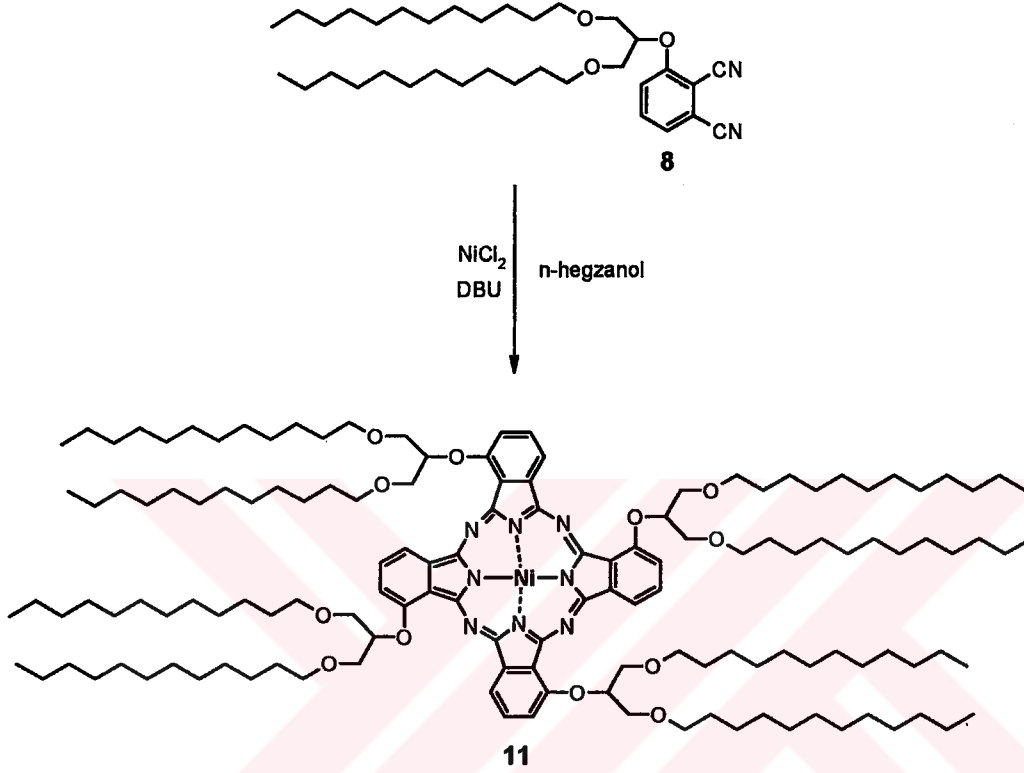
5.1.10. 1,8(11),15(18),22(25)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi]

Ftalosiyenin Sentezi (10)



0.5g (0.901mmol) 3-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril (**8**) bileşiği kurutma tabancasında P_2O_5 üzerinden kurutulurak 25ml' lik reaksiyon balonuna konulur. Daha sonra üzerine 1.65ml 2-(dimetilamino)etanol ilave edilerek karışım geri soğutucu altında bir gece ısıtılır. Reaksiyon karışımından alınan örnek TLC'de kontrol edildiğinde(Silikajel; 5:2 CH_2Cl_2/n -hegzan) başlangıç maddesinin bitmediği gözlemlendiğinden, bunun üzerine reaksiyon 5 saat daha devam ettirilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Daha sonra 2-(dimetilamino)etanol kontrollü olarak ısıtılarak ve vakum uygulanarak tamamen buharlaştırılır. Kalan yeşil yağimsı madde silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü çözücü olarak önce n-hegzan daha sonra CH_2Cl_2 kullanılarak kirliliklerden ayrılır. Ele geçen ham ürün preparatif ince tabaka kromatografisi (Silikajel; 5:2 CH_2Cl_2/n -hegzan) ile saflaştırılır. Yeşil renkli yağimsı madde ele geçer. Kapalı formülü $C_{140}H_{234}O_{12}N_8$ olan bu bileşik(**10**) için erişilebilen verim %12 dir.

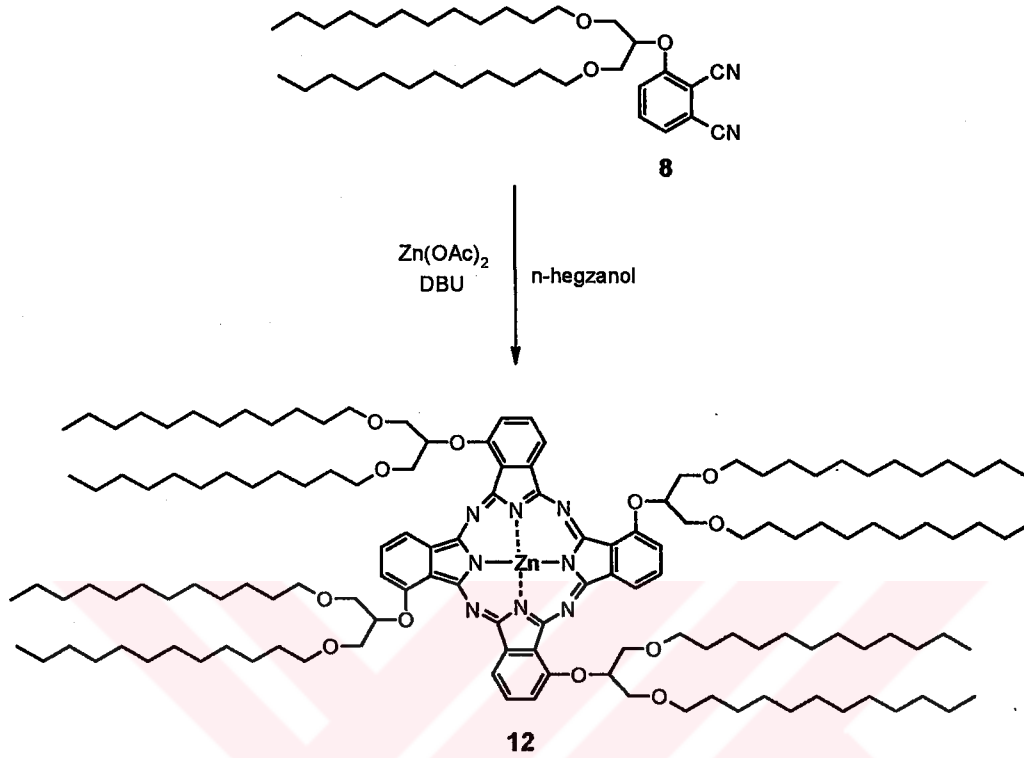
5.1.11. 1,8(11),15(18),22(25)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyanimato Nikel(II) Sentezi (11)



0.554g (1mmol) 3-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril (**8**) bileşiği kurutma tabancasında P_2O_5 üzerinden kurutularak 25ml' lik reaksiyon balonuna konulur. Üzerine 3ml n-hegzanol ilave edilir ve hafifçe ısıtılarak çözülür. Daha sonra üzerine 0.264g (0.25 mmol) kurutulmuş NiCl_2 ilave edilir. Reaksiyon karışımından argon geçirilerek 10 dakika karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulur. Daha sonra karışım üzerine 0.23ml (0.154 mmol) DBU ilave edilerek geri soğutucu altında bir gece ısıtılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Daha sonra n-hegzanol kontrollü olarak ısıtılarak ve vakum uygulanarak tamamen buharlaştırılır. Kalan yeşil yağimsı madde, silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü çözücü olarak önce n-hegzan daha sonra CH_2Cl_2 kullanılarak kirliliklerden ayrılır. Ele geçen ham ürün preparatif ince tabaka kromatografisi (Silikajel; 5:2 CH_2Cl_2 /n-hegzan) ile saflaştırılır. Yeşil renkli yağimsı madde ele geçer. Kapalı formülü $\text{C}_{140}\text{H}_{232}\text{O}_{12}\text{N}_8\text{Ni}$ olan bu bileşik(**11**) için erişilebilen verim %17.5 dir.

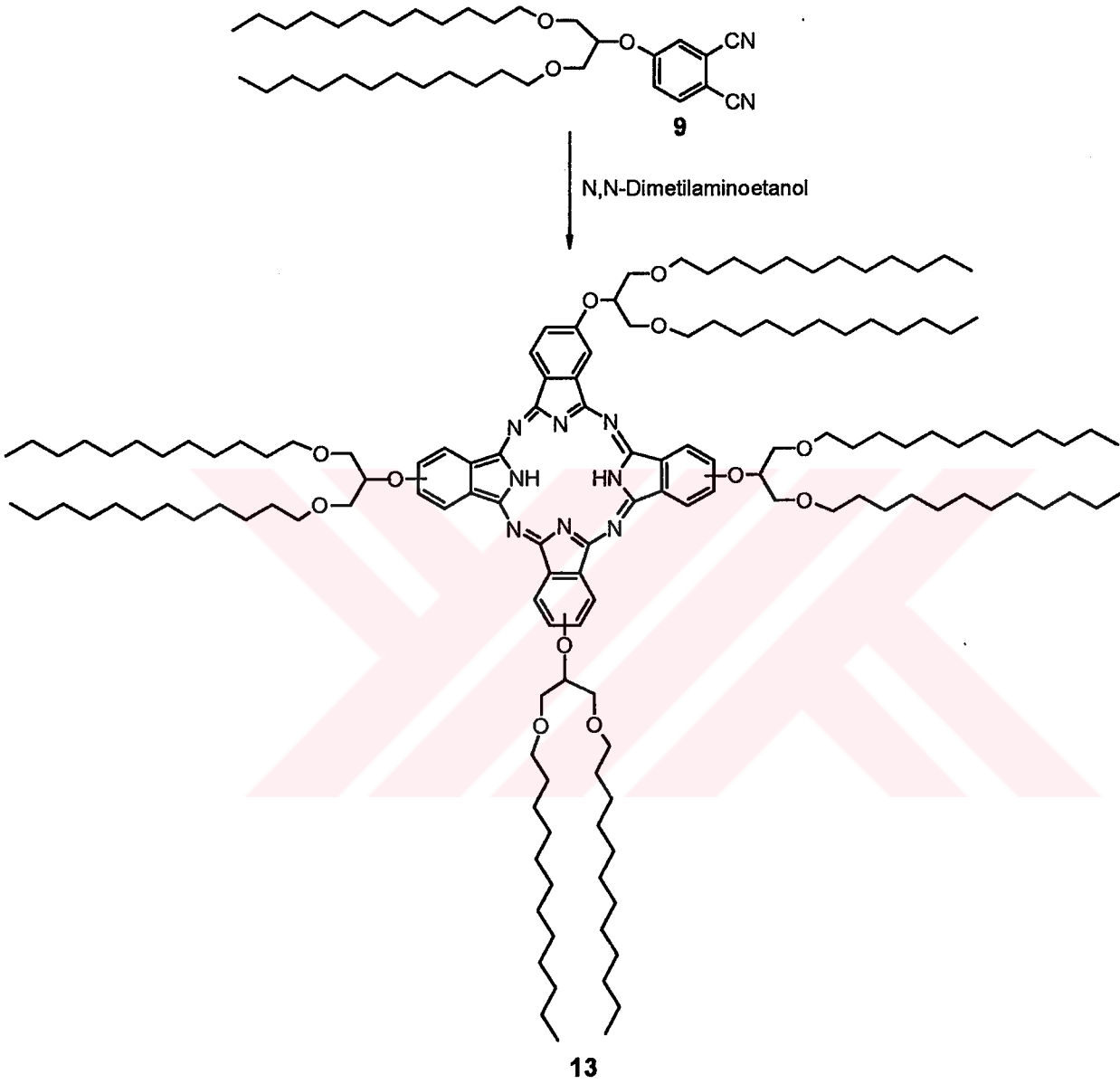
5.1.12. 1,8(11),15(18),22(25)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi]

Ftalosiyanimato Çinko(II) Sentezi (12)



0.554g (1mmol) 3-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril (**8**) bileşiği kurutma tabancasında P₂O₅ üzerinden kurutulurak 25ml' lik reaksiyon balonuna konulur. Üzerine 2ml n-hegzanol ilave edilir ve hafifçe ısıtılarak çözülür. Daha sonra üzerine 0.258g (2.0 mmol) taze kurutulmuş Zn(OAc)₂ ilave edilir. Reaksiyon karışımından argon geçirilerek 10 dakika karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulur. Daha sonra karışım üzerine 0.23 ml (1.55 mmol) DBU ilave edilerek geri soğutucu altında bir gece ısıtılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Daha sonra n-hegzanol kontrollü olarak ısıtılarak ve vakum uygulanarak tamamen buharlaştırılır. Kalan yeşil yağimsı madde, silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü çözücü olarak önce n-hegzan daha sonra CH₂Cl₂ kullanılarak kirliliklerden ayrılır. Ele geçen ham ürün preparatif ince tabaka kromatografisi (Silikajel; 5:2 CH₂Cl₂/n-hegzan) ile saflaştırılır. Yeşil renkli yağimsı madde ele geçer. Kapalı formülü C₁₄₀H₂₃₂O₁₂N₈Zn olan bu bileşik(12) için erişilebilen verim %15 dir.

5.1.13. 2,9(10),16(17),23(24)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi]
Ftalosiyenin Sentezi (13)

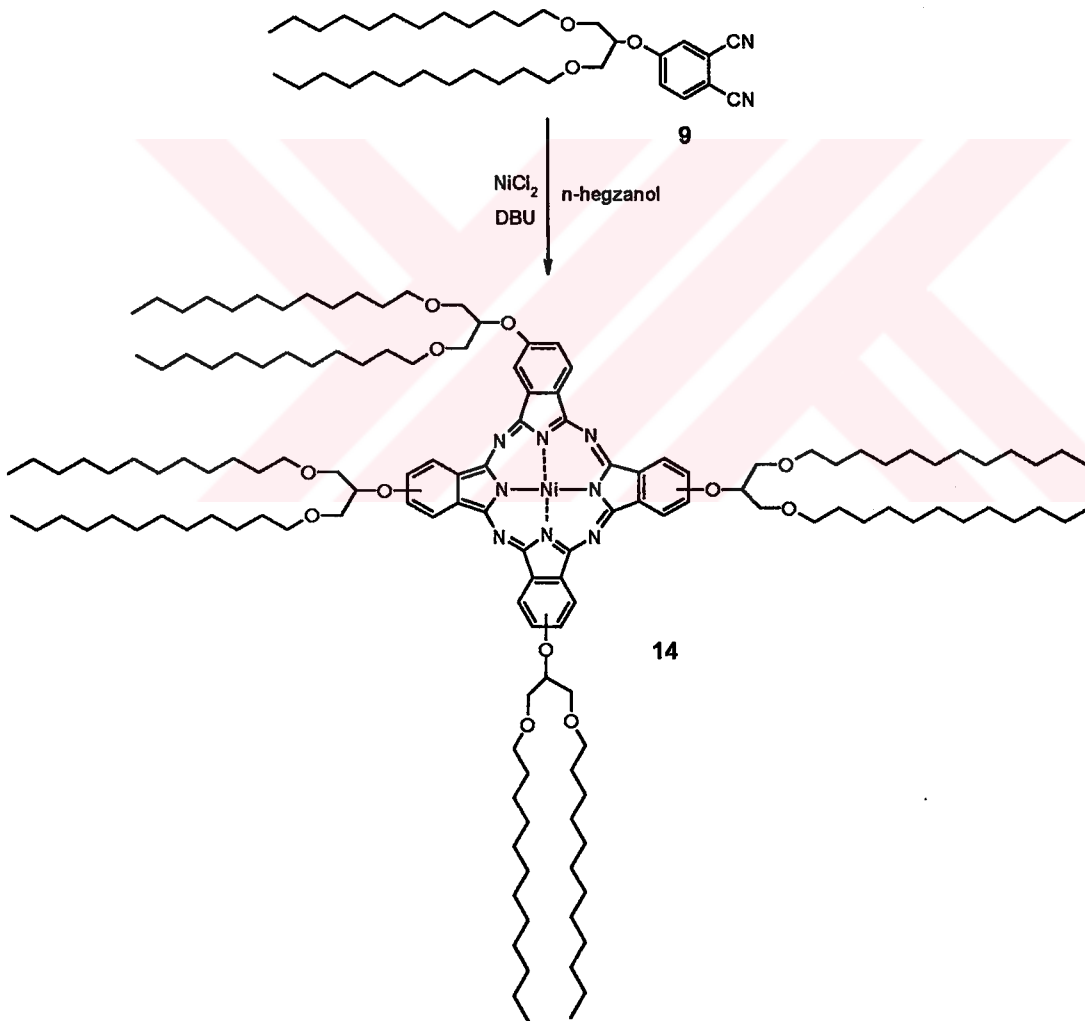


0.5g (0.901mmol) 4-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril (**9**) bileşiği kurutma tabancasında P_2O_5 üzerinden kurutulularak 25ml' lik reaksiyon balonuna konulur. Daha sonra üzerine 1.65 ml 2-(dimetilamino)etanol ilave edilerek karışım geri soğutucu altında bir gece ısıtılır. Reaksiyon karışımından alınan örnek TLC'de kontrol edildiğinde (Silikajel; 5:2 CH_2Cl_2/n -hegzan) başlangıç maddesinin bitmediği gözlemlendiğinden, bunun üzerine reaksiyon 5 saat daha devam ettirilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Daha sonra 2-

(dimetilamino)etanol kontrollü olarak ısıtılarak ve vakum uygulanarak tamamen buharlaştırılır. Kalan yeşil yağimsı madde silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü çözücü olarak önce n-hegzan daha sonra CH_2Cl_2 kullanılarak kirliliklerden ayrılır. Ele geçen ham ürün preparatif ince tabaka kromatografisi (Silikajel; 5:2 CH_2Cl_2 /n-hegzan) ile saflaştırılır. Kapalı formülü $\text{C}_{140}\text{H}_{234}\text{O}_{12}\text{N}_8$ olan bileşiğin(13) e.n. 56°C olup, erişilebilen verim %22 dir.

5.1.14. 2,9(10),16(17),23(24)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi]

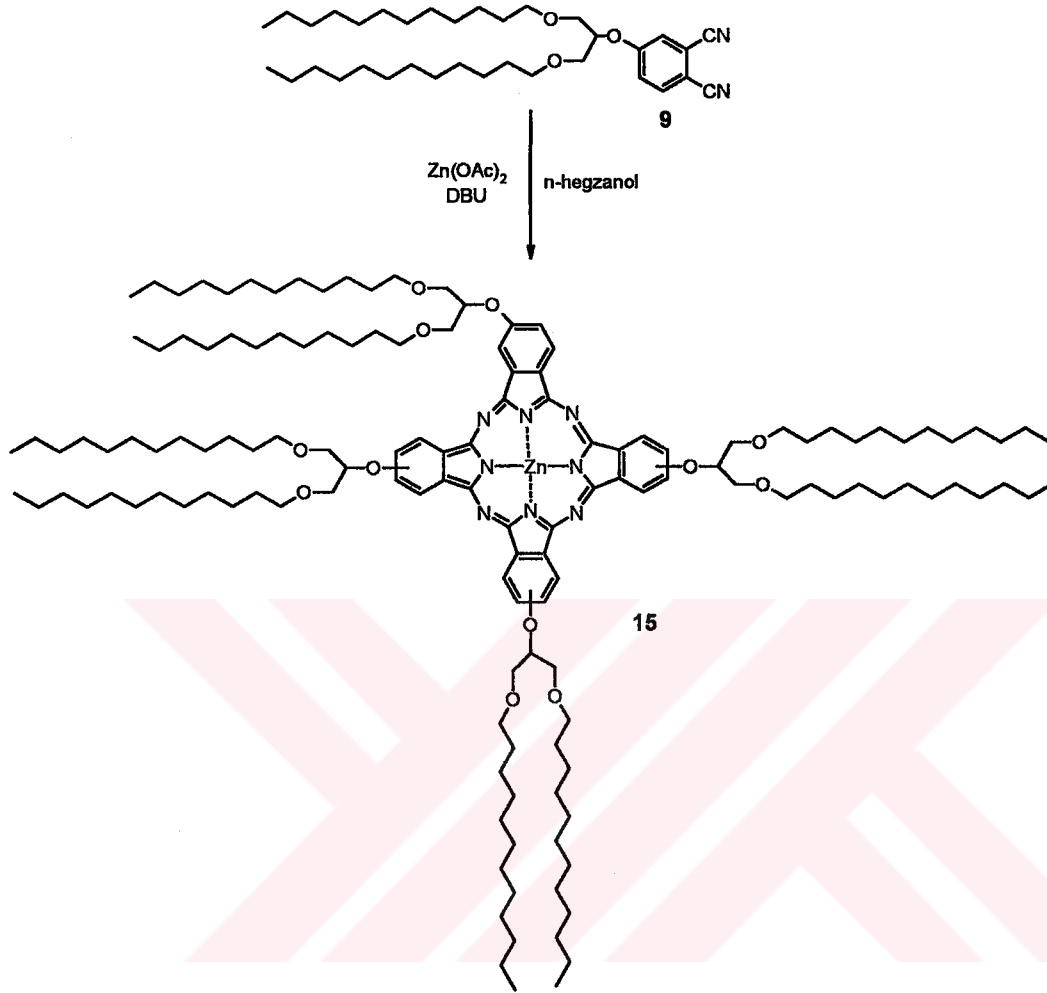
Ftalosiyaninato Nikel(II) Sentezi (14)



0.554g (1mmol) 4-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril (9) bileşigi kurutma tabancasında P_2O_5 üzerinden kurutulularak 25ml' lik reaksiyon balonuna konulur. Üzerine 3 ml n-hegzanol ilave edilir ve hafifçe ısıtılarak çözülür. Daha sonra üzerine 0.264g (0.25 mmol) kurutulmuş $NiCl_2$ ilave edilir. Reaksiyon karışımından argon geçirilerek 10 dakika karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulur. Daha sonra karışım üzerine 0.228ml (1.54 mmol) DBU ilave edilerek geri soğutucu altında bir gece ısıtılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Daha sonra n-hegzanol kontrollü olarak ısıtılarak ve vakum uygulanarak tamamen buharlaştırılır. Kalan yeşil yağimsı madde silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü çözücü olarak önce n-hegzan daha sonra CH_2Cl_2 kullanılarak kirliliklerden ayrılır. Ele geçen ham ürün preparatif ince tabaka kromatografisi (Silikajel; 5:2 CH_2Cl_2 /n-hegzan) ile saflaştırılır. Kapalı formülü $C_{140}H_{232}O_{12}N_8Ni$ olan bileşigin(14) e.n. $117^{\circ}C$ olup, erişilebilen verim %32 dir.

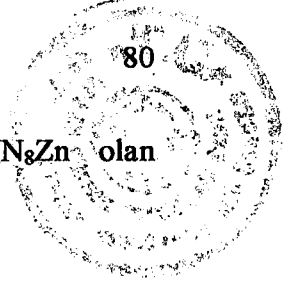
5.1.15. 2,9(10),16(17),23(24)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi]

Ftalosiyaniato Çinko(II) Sentezi (15)



0.554g (1mmol) 4-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril (9) bileşiği kurutma tabancasında P₂O₅ üzerinden kurutularak 25ml' lik reaksiyon balonuna konulur. Üzerine 3ml n-hegzanol ilave edilir ve hafifçe ısıtılarak çözülür. Daha sonra üzerine 0.258g (2.0 mmol) kurutulmuş Zn(OAc)₂ ilave edilir. Reaksiyon karışımından argon geçirilerek 10 dakika karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulur. Daha sonra karışım üzerine 0.23 ml (1.55 mmol) DBU ilave edilerek geri soğutucu altında bir gece ısıtılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulur. Daha sonra n-hegzanol kontrollü olarak ısıtılarak ve vakum uygulanarak tamamen buharlaştırılır. Kalan yeşil yağmsı madde silikajel ile doldurulmuş olan kolondan yürütücü çözücü olarak önce n-hegzan daha sonra CH₂Cl₂ kullanılarak kirliliklerden ayrılır. Ele geçen ham ürün preparatif ince tabaka kromatografisi (Silikajel; 5:2

CH₂Cl₂/n-hegzan) ile saflaştırılır. Kapalı formülü C₁₄₀H₂₃₂O₁₂N₈Zn olan bileşğin(15) e.n. 123⁰C olup, erişilebilen verim %25 dir.

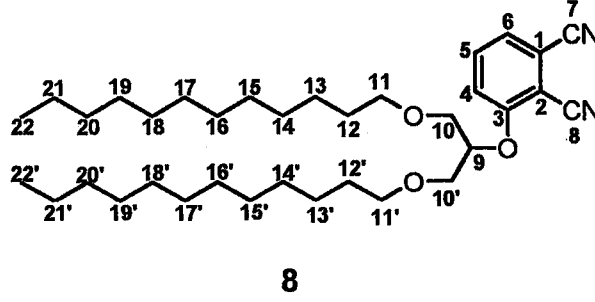


6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

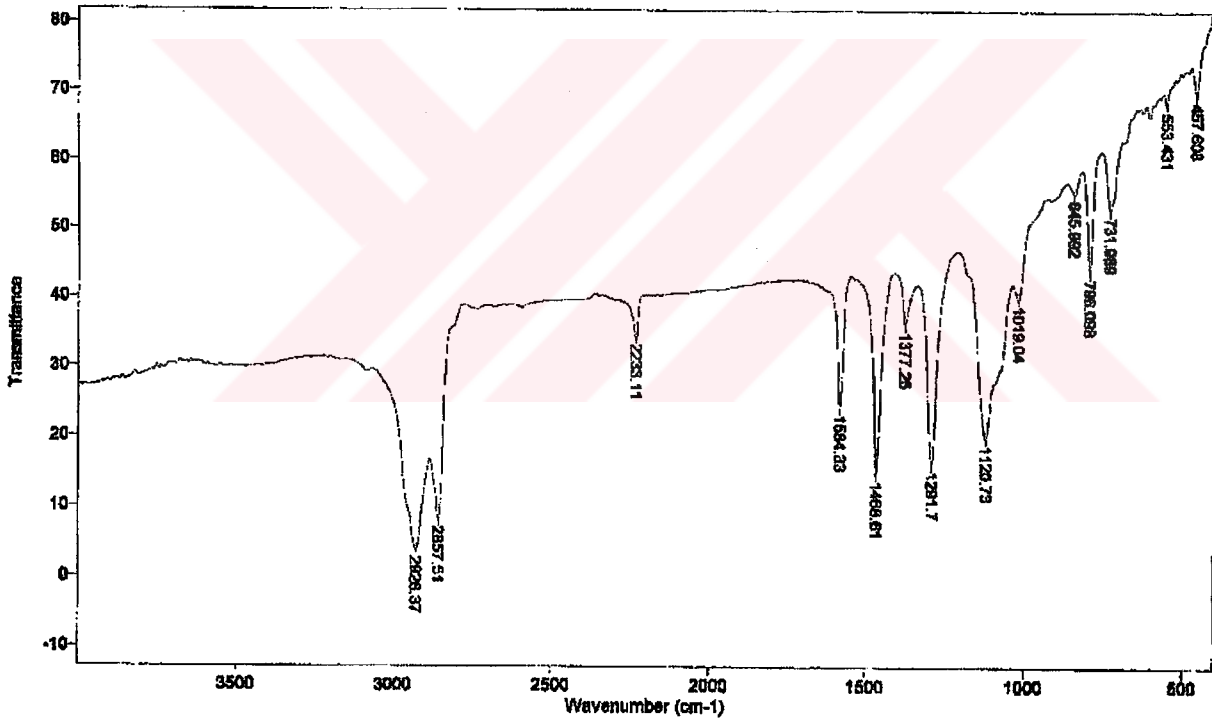
6.1. SONUÇLAR

Bu çalışmada, 15-hidroksi-13,17-dioksa nonakosan (1), 3-nitroftalimid (2), 3-nitroftalamid (3), 3-nitroftalonitril (4), 4-nitroftalimid (5), 4-nitroftalamid (6), 4-nitroftalonitril (7) başlangıç maddeleri ve bu başlangıç maddeleri kullanılarak 3-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril (8), 4-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril (9) türevleri sentezlenmiştir. Bu dinitril türevleri kullanılarak 2-(dimetilamino)etanol ile metallsiz ftalosiyanin türevleri 1,8(11),15(18),22(25)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyanin (10) ve 2,9(10),16(17),23(24)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyanin (13); n-hegzanol içerisinde NiCl_2 ile 1,8(11),15(18),22(25)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyaninato Nikel(II) (11) ve 2,9(10),16(17),23(24)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyaninato Nikel(II) (14); $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ile 1,8(11),15(18),22(25)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyaninato Çinko(II) (12) ve 2,9(10),16(17),23(24)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyaninato Çinko(II) (15) bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirildi. Bu bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi, Elementel Analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanin türevlerinin(13,14,15) mezojenik özellikleri Polarize Mikroskop, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri(DSC) ve X-Işınları Kırınım ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Bu bileşiklerin oda sıcaklığını da kapsayan geniş bir sıcaklık aralığında sıvı kristal özellik gösterdikleri tespit edildi.

6.1.1. 3-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril (8)

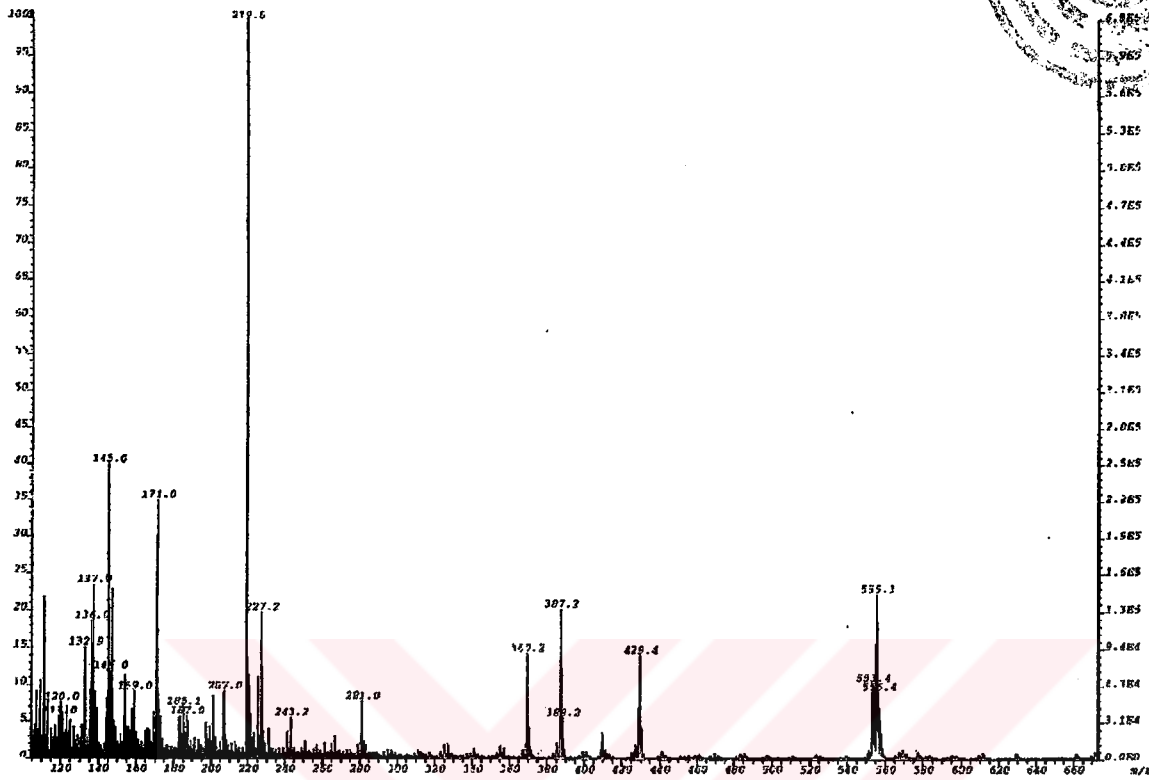


8 bileşğinin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



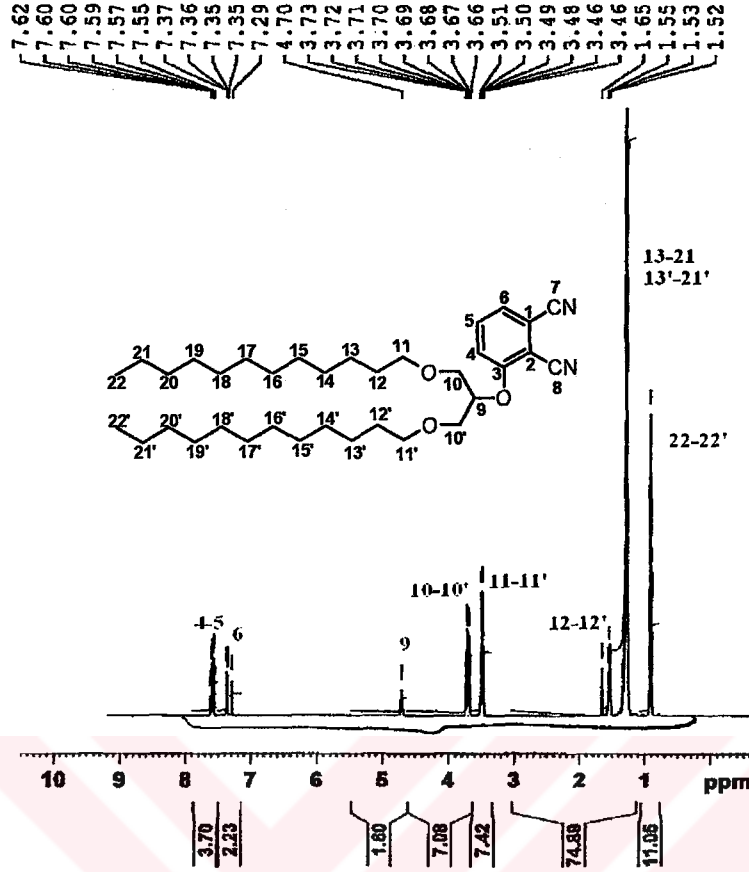
Spektrum 6.1. 8 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm $^{-1}$), KBr tablet: 3084 (ArCH gerilmesi); 2928, 2857 (CH $_2$, CH $_3$ gerilmesi); 2233 (C \equiv N gerilmesi); 1584 (C=C gerilmesi); 1291 (C $_{ar}$ -O-C gerilmesi); 1120 (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması, O-H gerilmesine ve NO $_2$ gerilmesine ait piklerin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.1).



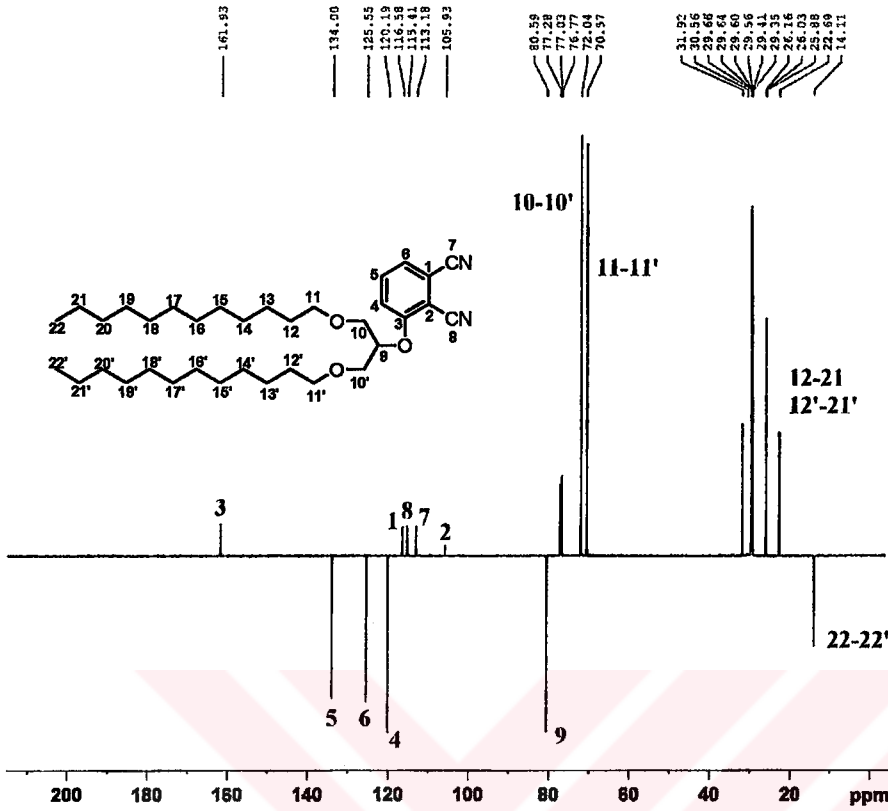
Spektrum 6.2. 8 Bileşğinin Kütle Spektrumu.

KÜTLE Spektrumu(FAB): 555.3 (25) $[M+1]^+$, 429.4 (18) $[M-C_9H_{19}]$, 387.2 (23) $[M-C_{12}H_{25}]$, 219.5 (100) $[M-2(C_{12}H_{25})]$, 171.0 (36) $[M-C_{25}H_{51}O_2]$, 145.0 (41) $[M-C_{27}H_{55}O_2]$, (Spektrum 6.2).



Spektrum 6.3. 8 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), CDCl_3 : Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Spektrum 6.3), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 0.90 ppm'de 22 ve 22' numaralı CH_3 protonuna ait üçlü bir pik, 1.26 ppm'de 13-21 ve 13'-21' numaralı CH_2 protonlarına ait çoklu bir pik, 1.53 ppm'de 12 ve 12' numaralı OC-CH_2 protonlarına ait çoklu pik, 3.48 ppm'de 11 ve 11' numaralı OCH_2 protonlarına ait üçlü pik, 3.69 ppm'de 10 ve 10' numaralı OCH_2 protonlarına ait ikili pik, 4.70 ppm'de 9 numaralı CH protonlarına ait beşli pik, 7.36 ppm'de 6 numaralı aromatik protonlara ait ikili pik, 7.59 ppm'de beşli bir pik çokluğu görülmektedir. Bu pik çokluğu 5 numaralı aromatik protonlara ait üçlü pik ile 4 numaralı aromatik protona ait ikili pikin ikisinin iç içe girmesi ile meydana gelmiştir. Elde edilen bu bulgular 3-nitroftalonitrilin 1 Bileşiği ile süstitüe olduğunu göstermektedir.



Spektrum 6.4. 8 Bileşiminin ^{13}C -APT NMR Spektrumu.

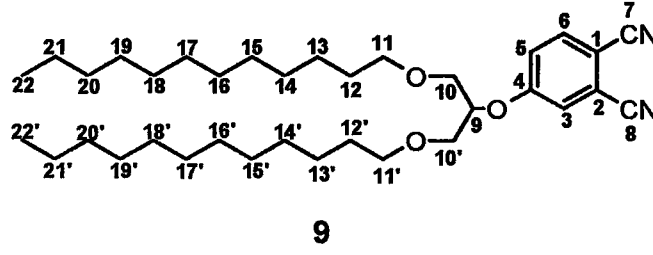
^{13}C -APT NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), CDCl_3 : ^{13}C -APT NMR spektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuaterner karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında verilmektedir. Bu bileşiğin ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.4), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.11 ppm'de 22 ve 22' numaralı CH_3 karbonuna ve 22.69-31.92 ppm'de 12-21 ve 12'-21' numaralı alkil zincirindeki CH_2 karbonlarına ait pikler, 70.57 ppm'de 11 ve 11' numaralı OCH_2 karbonuna ait pik, 72.04 ppm'de 10 ve 10' numaralı $\text{OCH}_2\text{-CHO}$ karbonuna ait pik, 80.59 ppm'de 9 numaralı CH karbonuna ait pik görülmektedir. Bu spektrumun aromatik bölgesini incelediğimizde; 105.93 ppm'de 2 numaralı karbon atomuna ait pik, 113.18 ppm'de 7 numaralı nitril karbon atomuna ait pik, 115.41 ppm'de 8 numaralı nitril karbon atomuna ait pik, 116.58 ppm'de 1 numaralı kuaterner karbon atomuna ait pik, 120.19, 125.55 ve 134.00 ppm'de sırasıyla 4, 6 ve 5 numaralı aromatik karbon atomlarına ait pikler ve 161.93 ppm'de de 3 numaralı kuaterner karbon atomuna ait pik görülmektedir. Elde edilen bu ^{13}C -APT NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında 3-nitroftalonitrilin 1 Bileşiği ile süstitüe olduğu görülmektedir.

Bu bileşik (8) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.1).

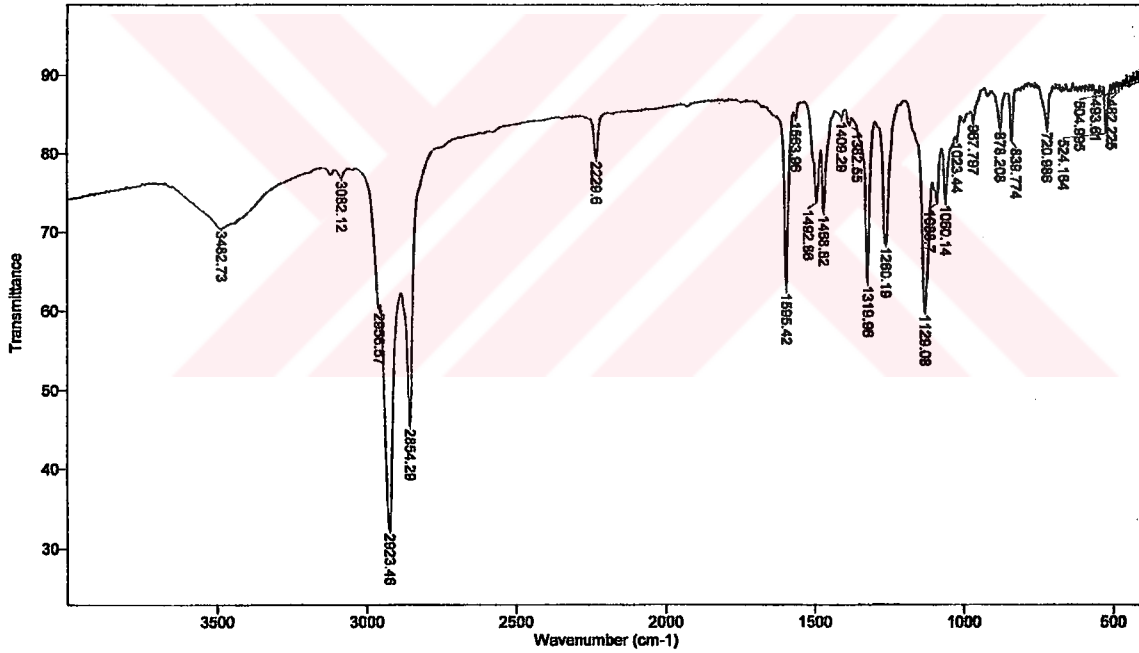
Tablo 6.1. 8 Bileşiği (C₃₅H₅₈N₂O₃) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	75.42	10.48	4.90
Hesaplanan	75.76	10.54	5.05

6.1.2. 4-(13,17-Dioksanonakosan-15-oksi) Ftalonitril (9)

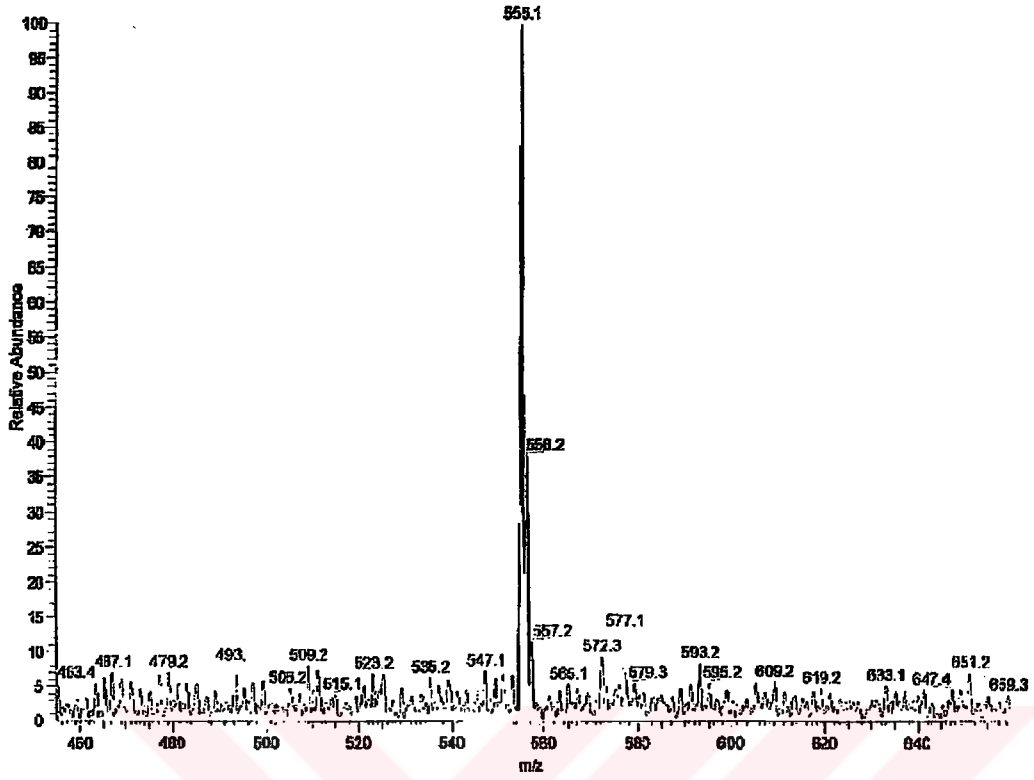


9 bileşiminin FT-IR spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



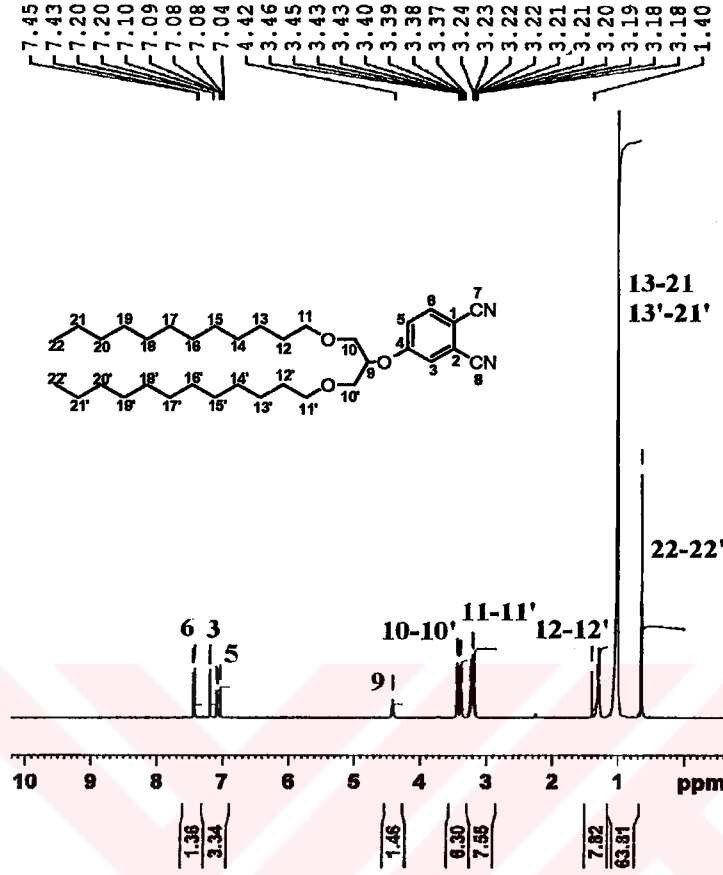
Spektrum 6.5. 9 Bileşiminin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3082 (ArCH gerilmesi); 2923, 2854 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 2229 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi); 1595 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi); 1260 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi); 1129 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması, O-H gerilmesine ve NO_2 gerilmesine ait piklerin bulunmayışı beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.5).



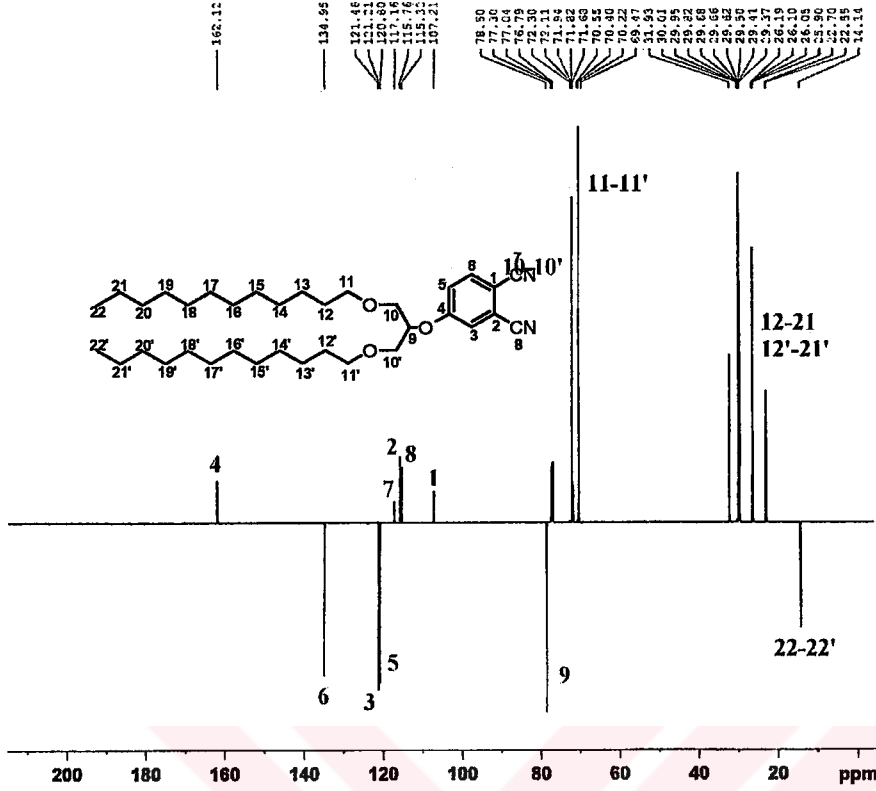
Spektrum 6.6. 9 Bileşğinin KütLe Spektrumu.

KÜTLE Spektrumu(ES): 555.1'de $[M+H]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. (Spektrum 6.6).



Spektrum 6.7. 9 Bileşığının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), CDCl_3 : Bu bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Spektrum 6.7), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 0.65 ppm'de 22 ve 22' numaralı CH_3 protonuna ait üçlü bir pik, 1.03 ppm'de 13-21 ve 13'-21' numaralı CH_2 protonlarına ait çoklu bir pik, 1.30 ppm'de 12 ve 12' numaralı OC-CH_2 protonlarına ait çoklu pik, 3.21 ppm'de 11 ve 11' numaralı OCH_2 protonlarına ait üçlü pik, 3.40 ppm'de 10 ve 10' numaralı OCH_2 protonlarına ait ikili pik, 4.42 ppm'de 9 numaralı CH protonlarına ait beşli pik, 7.08 ppm'de 5 numaralı aromatik protonlara ait pik önce 6 numaralı aromatik protondan dolayı ikiye daha sonra bu ikili pik 3 numaralı aromatik protondan dolayı meta eşleşmesi yaparak ikiye yarıp ikilinin ikilisi olarak, 7.20 ppm'de 3 numaralı aromatik protona ait ikili bir pik, 7.45 ppm'de 6 numaralı aromatik protona ait ikili bir pik görülmektedir. Elde edilen bu bulgular 4-nitroftalonitrilin 1 Bileşiği ile süstitüe olduğunu göstermektedir.



Spektrum 6.8 9 Bileşığının ^{13}C -APT NMR Spektrumu.

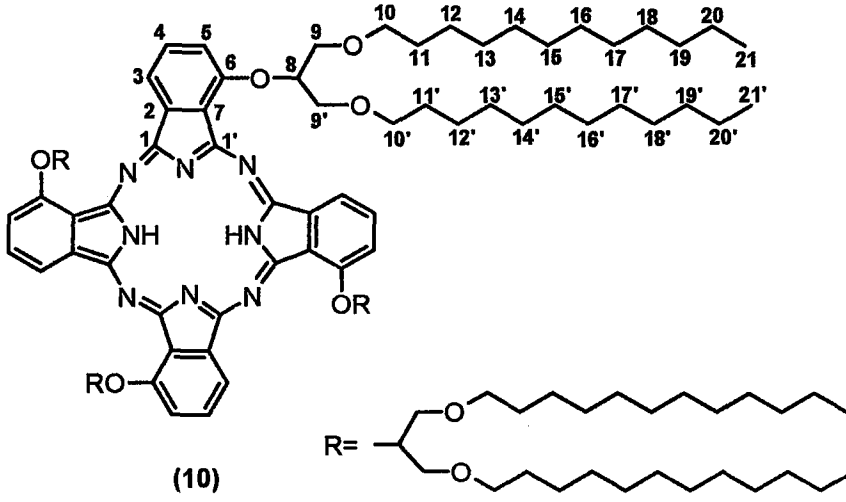
^{13}C -APT NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), CDCl_3 : ^{13}C -APT NMR spektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuaterner karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında verilmektedir. Bu bileşığın ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.8) teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.14 ppm'de 22 ve 22' numaralı CH_3 karbonuna ve 22.70-31.93 ppm'de 12-21 ve 12'-21' numaralı alkil zincirindeki CH_2 karbonlarına ait pikler, 70.40 ppm'de 11 ve 11' numaralı OCH_2 karbonuna ait pik, 72.94 ppm'de 10 ve 10' numaralı $\text{OCH}_2\text{-CHO}$ karbonuna ait pik, 78.50 ppm'de 9 numaralı CH karbonuna ait pik görülmektedir. Bu spektrumun aromatik bölgesini incelediğimizde; 107.21 ppm'de 1 numaralı karbon atomuna ait pik, 115.32 ppm'de 8 numaralı nitril karbon atomuna ait pik, 115.76 ppm'de 7 numaralı nitril karbon atomuna ait pik, 117.16 ppm'de 2 numaralı kuaterner karbon atomuna ait pik, 120.80, 121.46 ve 134.95 ppm'de sırasıyla 5, 3 ve 6 numaralı aromatik karbon atomlarına ait pikler ve 162.12 ppm'de de 4 numaralı kuaterner karbon atomuna ait pik görülmektedir. Elde edilen bu ^{13}C -APT NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında 4-nitroftalonitrilin 1 Bileşiği ile sübstitüe olduğu görülmektedir.

Bu bileşik (9) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.2).

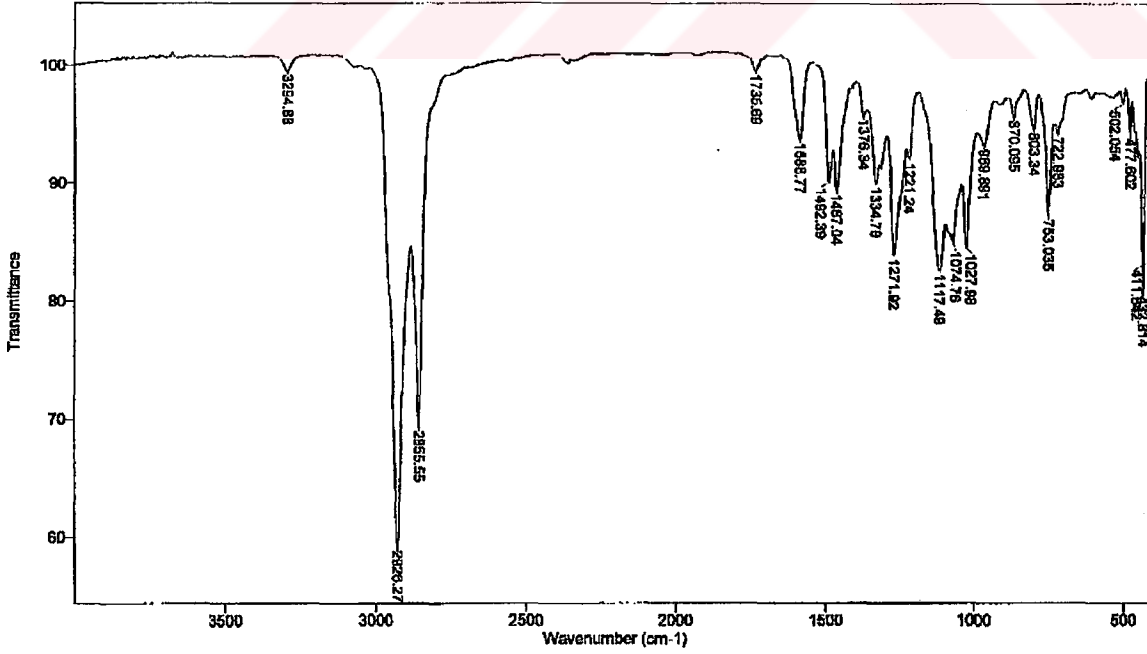
Tablo 6.2. 9 Bileşiği (C₃₅H₅₈N₂O₃) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

Element	%C	%H	%N
Bulunan	75.53	10.47	4.97
Hesaplanan	75.76	10.54	5.05

6.1.3. 1,8(11),15(18),22(25)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi]
Ftalosiyenin (10)

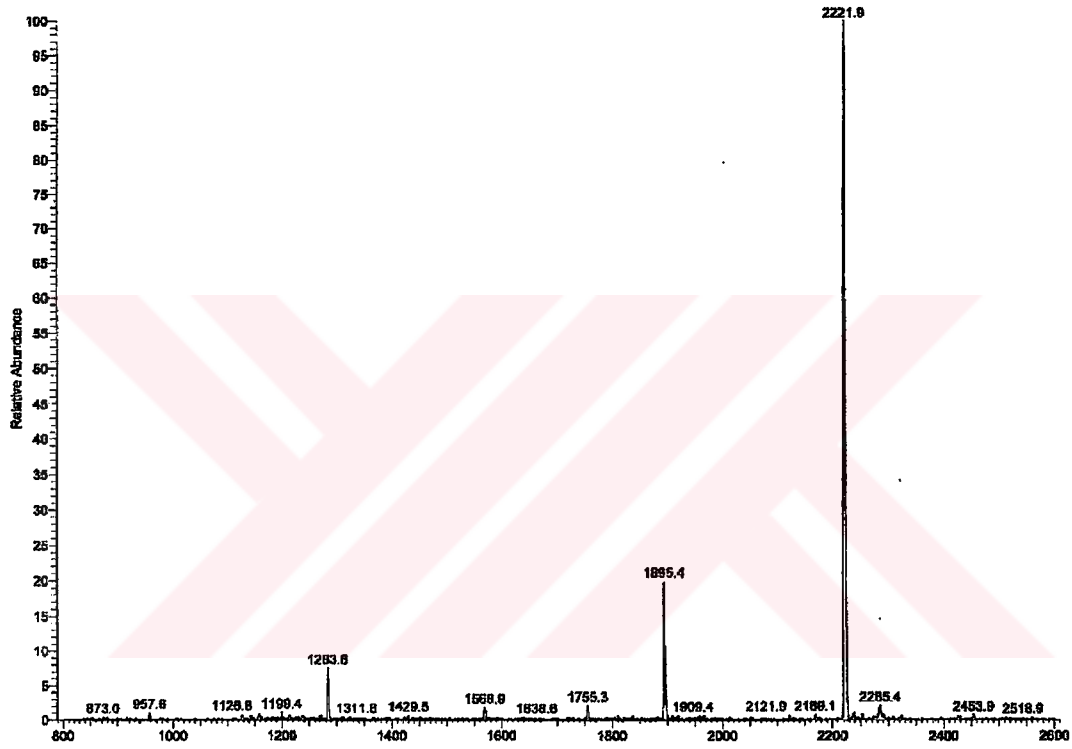


10 bileşiminin FT-IR spektrofotometresi, UV-vis spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



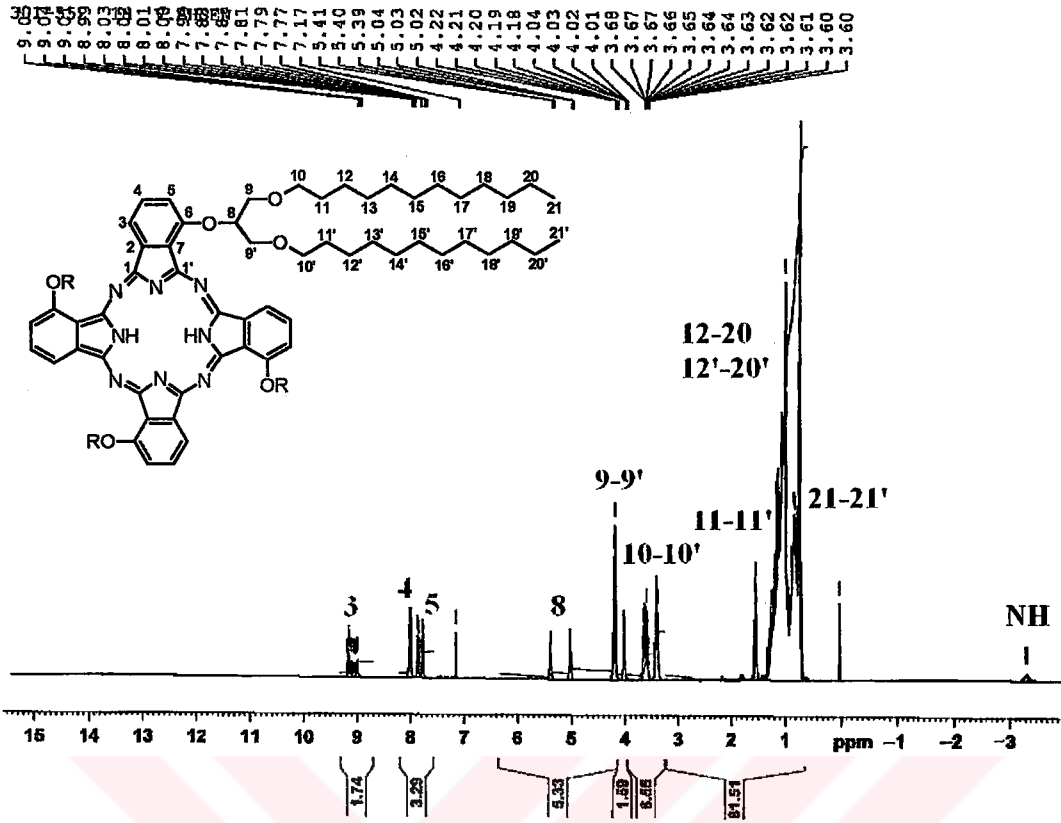
Spektrum 6.9. 10 Bileşiminin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), NaCl cell: 3294(NH gerilmesi); 3088 (ArCH gerilmesi); 2926, 2855 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1588 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi); 1271 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi); 1117 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması, $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.9).



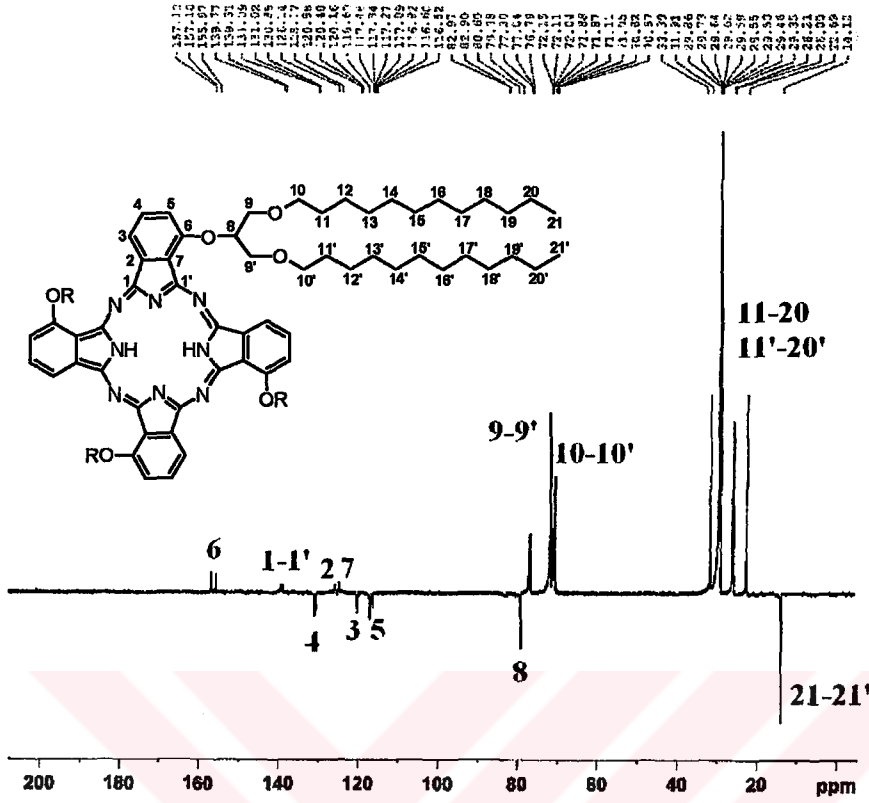
Spektrum 6.10. 10 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.

KÜTLE Spektrumu(ES): 2221.9'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. (Spektrum 6.10).



Spektrum 6.11. 10 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu.

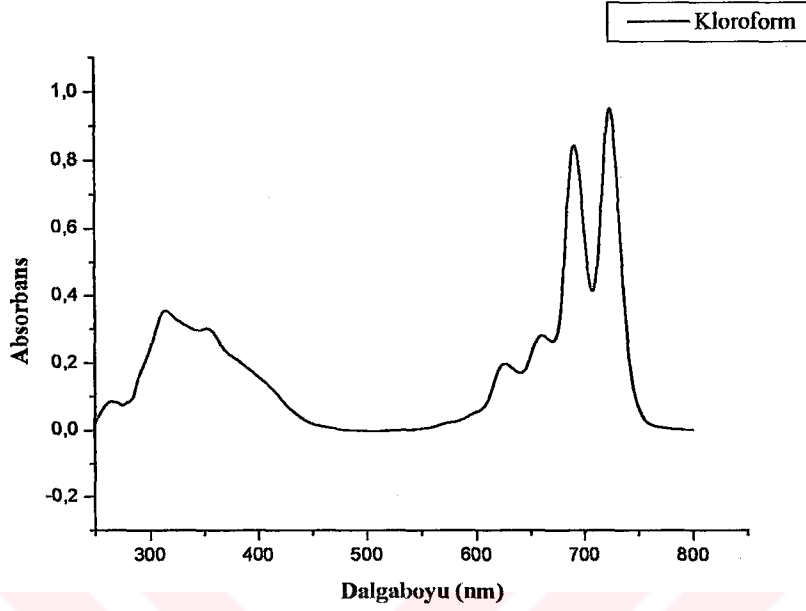
¹H-NMR Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), CDCl₃: Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (Spektrum 6.11), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen bu ftalosiyanın bileşiği (10) izomer karışımı olarak elde edildiğinden ¹H-NMR spektrumundaki pikler genellikle çoklu pikler olarak gözlenmiştir. -3.30 ppm'de NH protonuna ait pik, 0.75 ppm'de 21 ve 21' numaralı CH₃ protonuna ait üçlü bir pik, 1.02 ppm'de 12-20 ve 12'-20' numaralı CH₂ protonlarına ait çoklu bir pik, 1.55 ppm'de 11 ve 11' numaralı OC-CH₂ protonlarına ait çoklu pik, 3.40-3.60 ppm'de 10 ve 10' numaralı OCH₂ protonlarına ait çoklu pik, 4.03-4.19 ppm' de 9 ve 9' numaralı OCH₂ protonlarına ait çoklu pik, 5.03-5.40 ppm' de 8 numaralı CH protonlarına ait çoklu pik, 7.77-7.88 ppm'de 5 numaralı aromatik protonlara ait çoklu pik, 8.02 ppm'de 4 numaralı aromatik protona ait üçlü bir pik, 8.99-9.17 ppm'de 3 numaralı aromatik protona ait çoklu bir pik görülmektedir. Elde edilen bu bulgular 10 Bileşiği İçin oluşmuş olduğunu göstermektedir.



Spektrum 6.12. 10 Bileşiginin ^{13}C -APT NMR Spektrumu

^{13}C -APT NMR Spektrumu: (500MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : ^{13}C -APT NMR spektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuaterner karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında verilmektedir. Bu bileşigin ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.12) teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.12 ppm'de 21 ve 21' numaralı CH_3 karbonuna ve 22.69-33.99 ppm'de 11-20 ve 11'-20' numaralı alkil zincirindeki CH_2 karbonlarına ait pikler, 70.57 ppm'de 10 ve 10' numaralı OCH_2 karbonuna ait pik, 71.87 ppm'de 9 ve 9' numaralı $\text{OCH}_2\text{-CHO}$ karbonuna ait pik, 79.38 ppm'de 8 numaralı CH karbonuna ait pik görülmektedir. Bu spektrumun aromatik bölgesini incelediğimizde; 118.60 ppm'de 5 numaralı karbon atomuna ait pik, 120.40 ppm'de 3 numaralı karbon atomuna ait pik, 125.17 ppm'de 7 numaralı karbon atomuna ait pik, 126.14 ppm'de 2 numaralı karbon atomuna ait pik, 131.02 ppm'de 4 numaralı karbon atomuna ait pik, 139.77 ppm'de ftalosiyanın halkasındaki kuaterner karbon atomlarına ait pik, 155.97-157.12 ppm'de ise 6 numaralı karbon atomuna ait pik görülmektedir. Elde edilen bu ^{13}C -APT NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında; nitril karbon atomlarına ait piklerin kaybolmuş olması ve ftalosiyanın

halkasında bulunan kuaterner karbon atomlarına ait piklerin bulunması reaksiyon sonucu 10 Bileşiği İçin oluştuğunu ispat etmektedir.



Spektrum 6.13. 10 Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.

Uv-vis Spektrumu: λ_{\max} /nm: 10 Bileşiği İçin kloroform içerisinde $4.50 \cdot 10^{-6}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-vis spekturumunda (Spektrum 6.13) gözlenen dalga boyu değerleri(λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları(ϵ) Tablo 6.3'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 724-624 nm arasında, Soret bandları ise 351 nm civarında gözlenmiştir.

Tablo 6.3. 10 Bileşiği İçin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{\max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ).

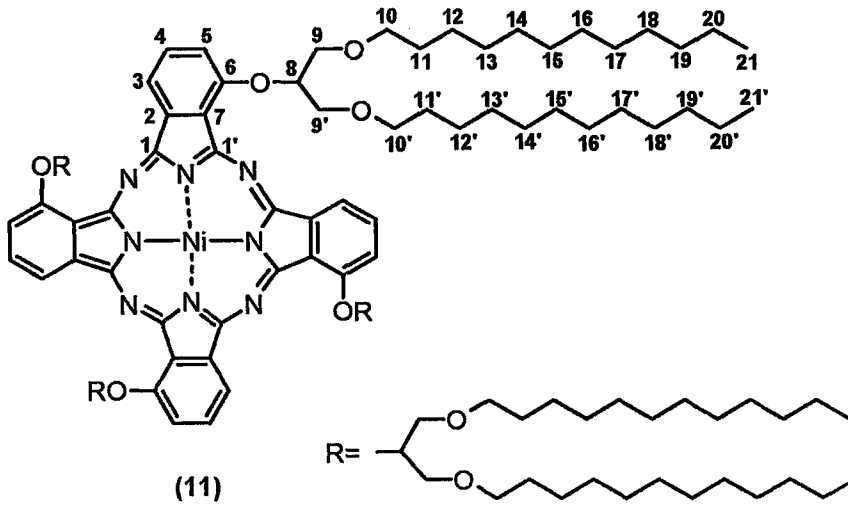
Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] $\times 10^4$
10	724	9.13
	692	8.11
	661	2.71
	626	1.88
	351	3.00

Bu bileşik (10) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.4).

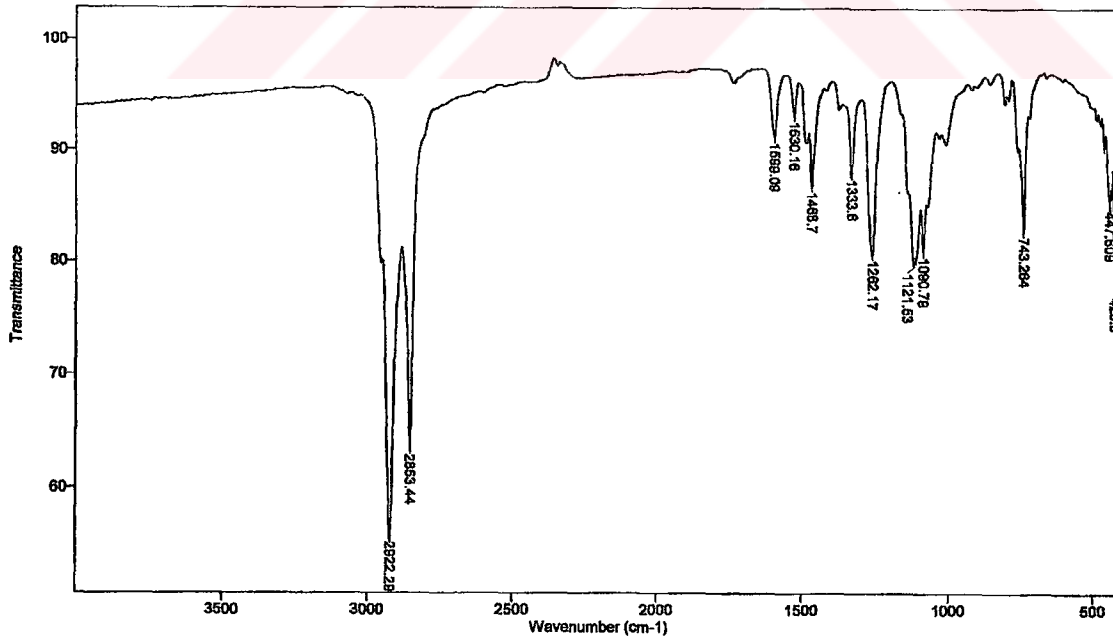
Tablo 6.4. 10 Bileşiği (C₁₄₀H₂₃₄N₈O₁₂) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

Element	%C	%H	%N
Bulunan	75.43	10.32	4.87
Hesaplanan	75.70	10.62	5.04

6.1.4. 1,8(11),15(18),22(25)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi]
Ftalosiyaninato Nikel(II) (11)

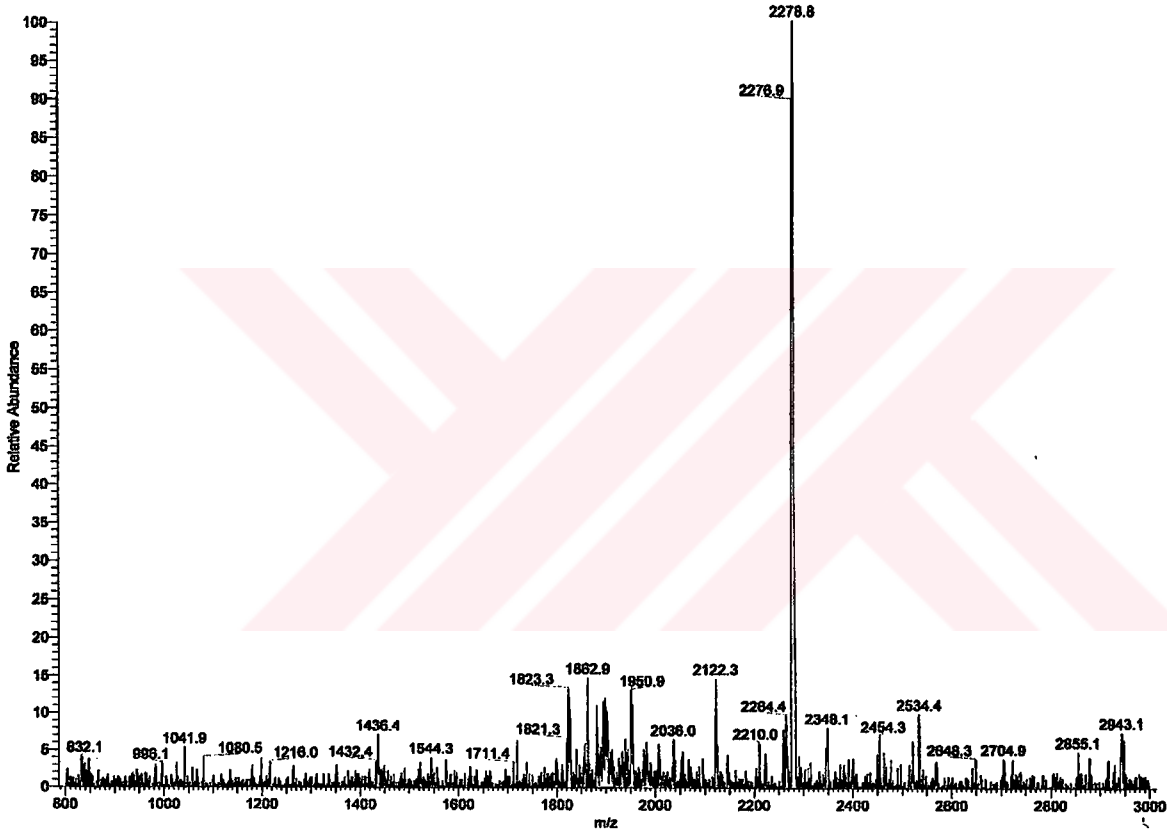


11 bileşğinin FT-IR spektrofotometresi, UV-vis spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elemental analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değeriendirilmesi aşığıda verilmiştir.



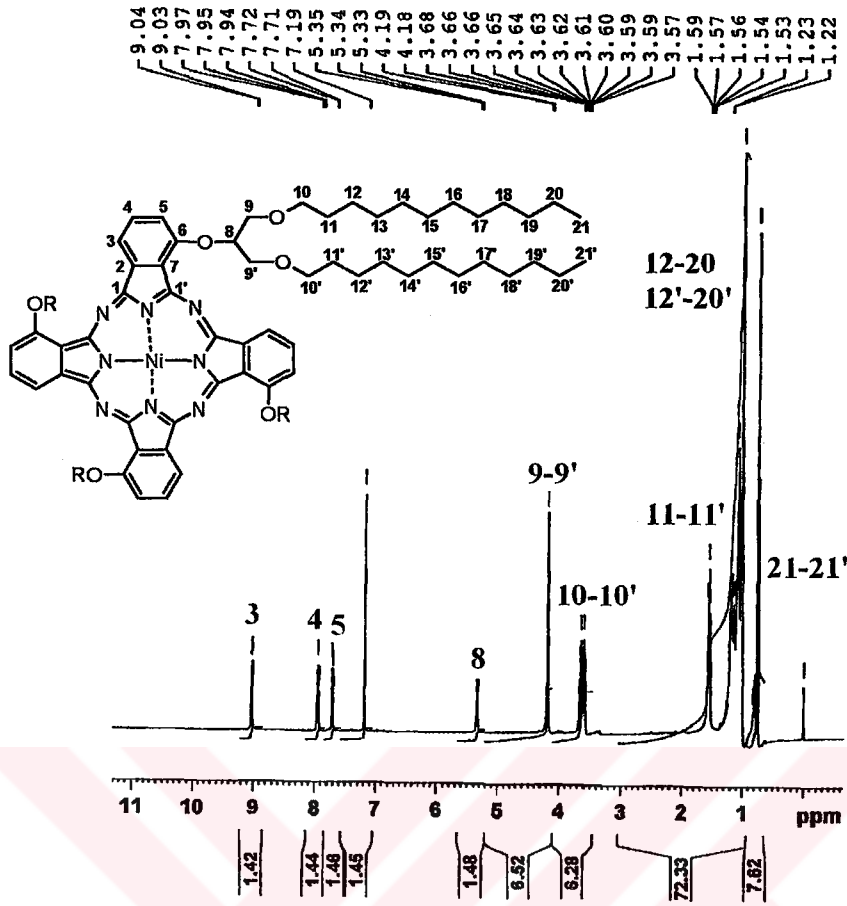
Spektrum 6.14. 11 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), NaCl cell: 3080 (ArCH gerilmesi); 2922, 2853 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1599 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi); 1262 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi); 1121 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması, $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapı ile uyumludur. (Spektrum 6.14).



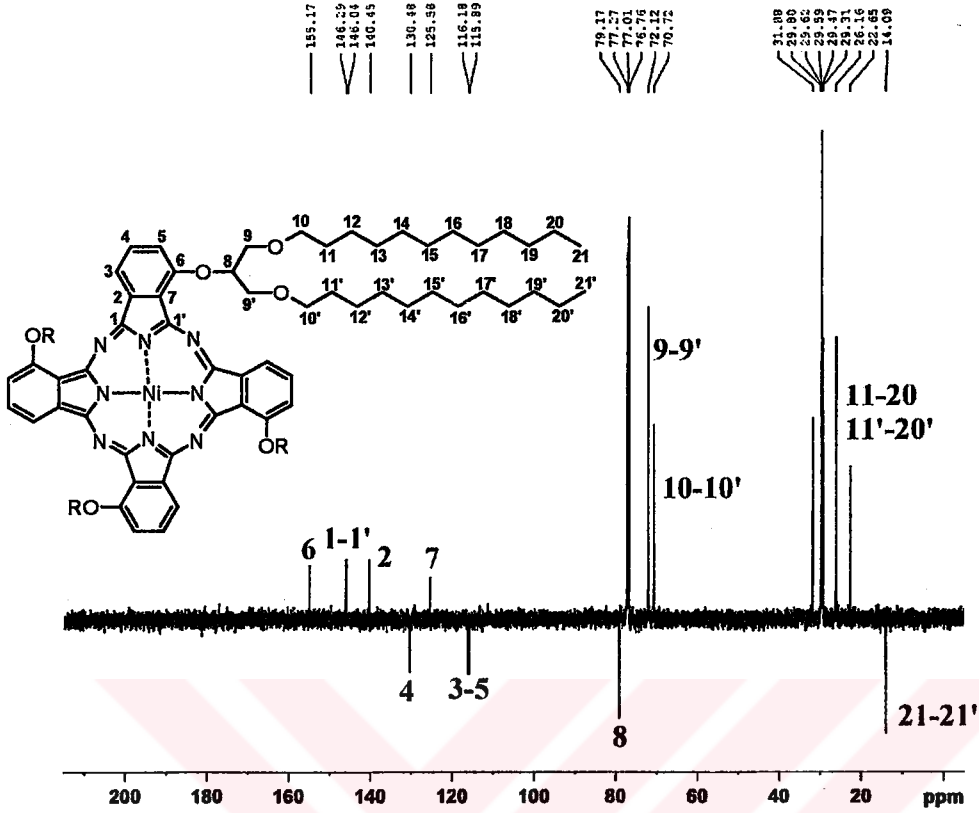
Spektrum 6.15. 11 Bileşiminin Kütle Spektrumu.

KÜTLE Spektrumu(ES): 2278.8'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. (Spektrum 6.15).



Spektrum 6.16. 11 Bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

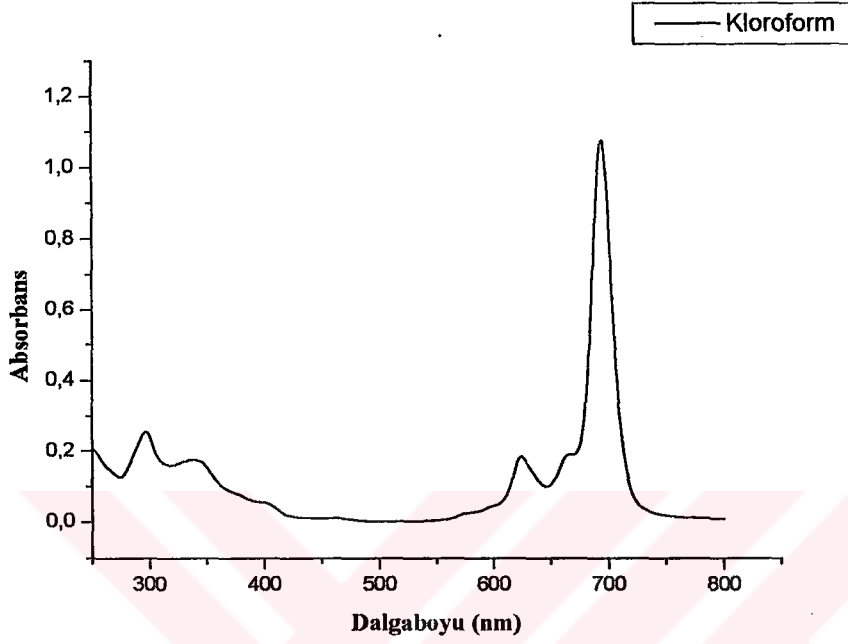
$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: (500MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Spektrum 6.16), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 0.76 ppm'de 21 ve 21' numaralı CH_3 protonuna ait üçlü bir pik, 1.02 ppm'de 12-20 ve 12'-20' numaralı CH_2 protonlarına ait çoklu bir pik, 1.56 ppm'de 11 ve 11' numaralı OC-CH_2 protonlarına ait beşli bir pik, 3.61 ppm'de 10 ve 10' numaralı OCH_2 protonlarına ait çoklu bir pik, 4.19 ppm'de 9 ve 9' numaralı OCH_2 protonlarına ait ikili bir pik, 5.34 ppm'de 8 numaralı CH protonlarına ait beşli bir pik, 7.72 ppm'de 5 numaralı aromatik protonlara ait ikili bir pik, 7.95 ppm'de 4 numaralı aromatik protona ait üçlü bir pik, 9.03 ppm'de 3 numaralı aromatik protona ait ikili bir pik görülmektedir. Elde edilen bu bulgular 11 Bileşğini İçin oluşmuş olduğunu göstermektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan elde edilen bu bilgiler reaksiyon sırasında oluşmuş olan izomerlerden birisinin kromatografik saflaştırma sırasında saf olarak elde edildiğini göstermektedir.



Spektrum 6.17. 11 Bileşğinin ^{13}C -APT NMR Spektrumu.

^{13}C -APT NMR Spektrumu: (500MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : ^{13}C -APT NMR spektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuaterner karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında verilmektedir. Bu bileşğinin ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 6.17) teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.09 ppm'de 21 ve 21' numaralı CH_3 karbonuna ve 22.65-31.88 ppm'de 11-20 ve 11'-20' numaralı alkil zincirindeki CH_2 karbonlarına ait pikler, 70.72 ppm'de 10 ve 10' numaralı OCH_2 karbonuna ait pik, 72.12 ppm'de 9 ve 9' numaralı $\text{OCH}_2\text{-CHO}$ karbonuna ait pik, 79.17 ppm'de 8 numaralı CH karbonuna ait pik görölmektedir. Bu spektrumun aromatik bölgesini incelediğimizde; 115.89 ppm'de 5 numaralı karbon atomuna ait pik, 116.18 ppm'de 3 numaralı karbon atomuna ait pik, 125.58 ppm'de 7 numaralı karbon atomuna ait pik, 130.48 ppm'de 4 numaralı karbon atomuna ait pik, 140.45 ppm'de 2 numaralı karbon atomuna ait pik, 146.29 ppm'de ftalosiyanın halkasındaki 1 ve 1' numaralı kuaterner karbon atomlarına ait pik, 155.17 ppm'de ise 6 numaralı karbon atomuna ait pik görölmektedir. Elde edilen bu ^{13}C -APT NMR spektrumu değerleri göz önüne

alındığında; nitril karbon atomlarına ait piklerin kaybolmuş olması ve ftalosiyanın halkasında bulunan kuaterner karbon atomlarına ait piklerin bulunması reaksiyon sonucu 10 bileşiği için oluştuğunu ispat etmektedir.



Spektrum 6.18. 11 Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.

Uv-vis Spektrumu: λ_{\max}/nm : 11 Bileşiği İçin kloroform içerisinde $4.39 \cdot 10^{-6}$

M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-vis spektrumunda (Spektrum 6.18) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Tablo 6.5'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 695-624 nm arasında, Soret bandları ise 335 nm civarında gözlenmiştir.

Tablo 6.5. 11 Bileşiği İçin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ).

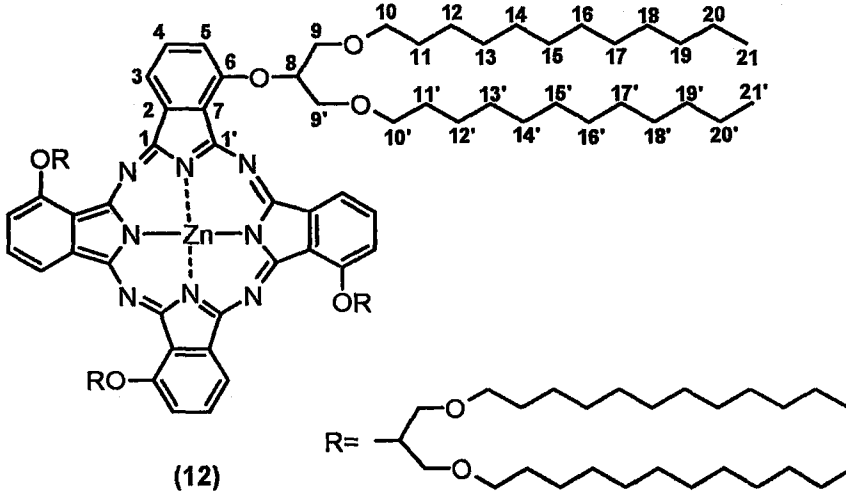
Bileşik	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon [l mol^{-1} cm^{-1}] \times 10^4$
11	695	21.73
	665	3.89
	624	3.76
	406	1.07
	335	3.80

Bu bileşik (11) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.6).

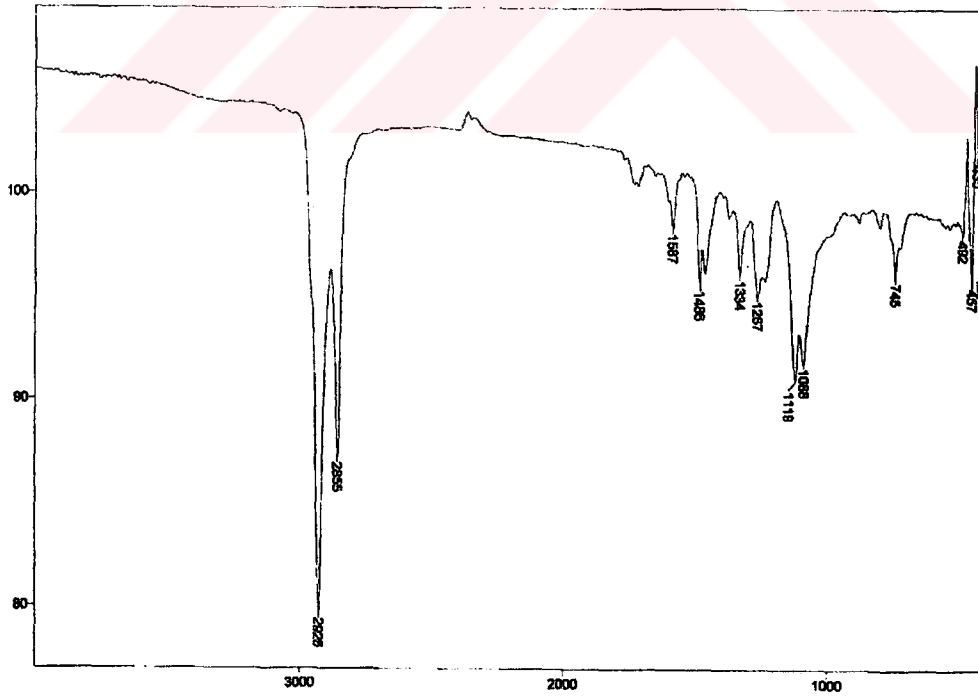
Tablo 6.6. 11 Bileşiği ($C_{140}H_{232}N_8O_{12}Ni$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

Element	%C	%H	%N
Bulunan	73.62	10.14	4.55
Hesaplanan	73.81	10.26	4.92

6.1.5. 1,8(11),15(18),22(25)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi] Ftalosiyanimato Çinko(II) (12)

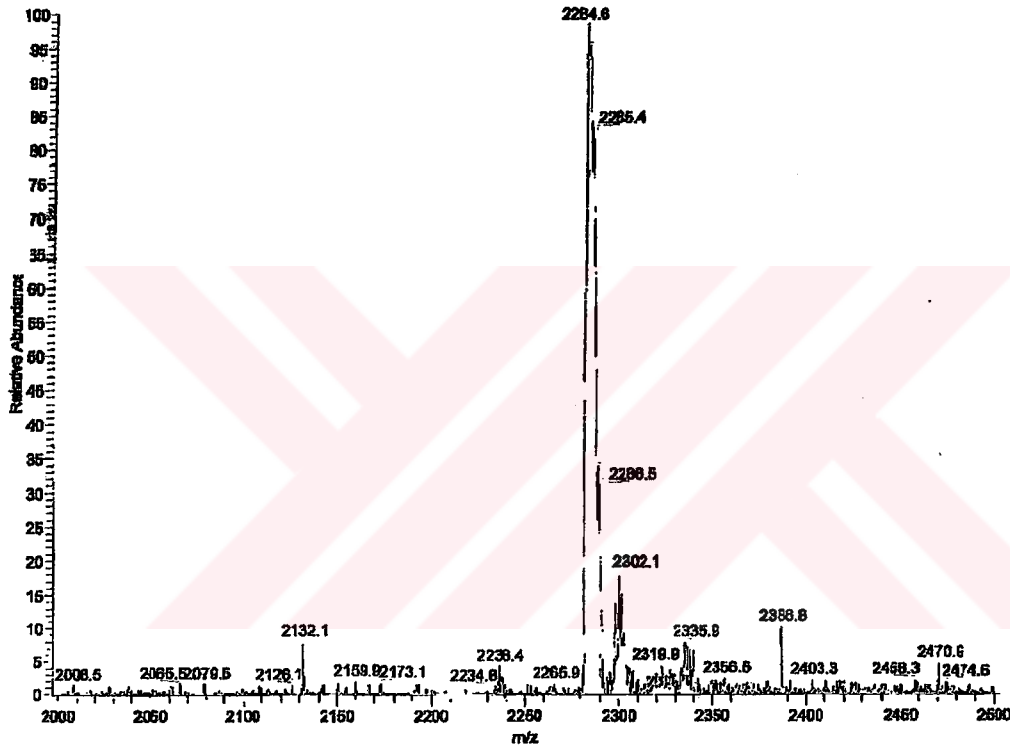


12 bileşinin FT-IR spektrofotometresi, UV-vis spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elemental analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



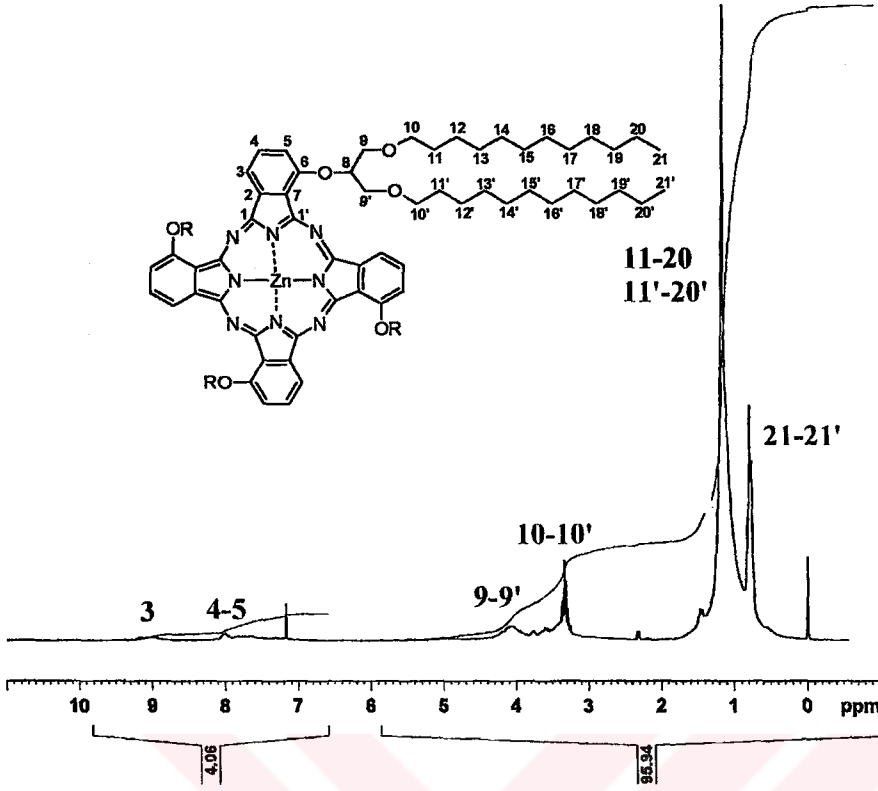
Spektrum 6.19. 12 Bileşinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), NaCl cell: 3085 (ArCH gerilmesi); 2926, 2855 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1587 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi); 1267 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi); 1119 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması, $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapı ile uyumludur(Spektrum 6.19).



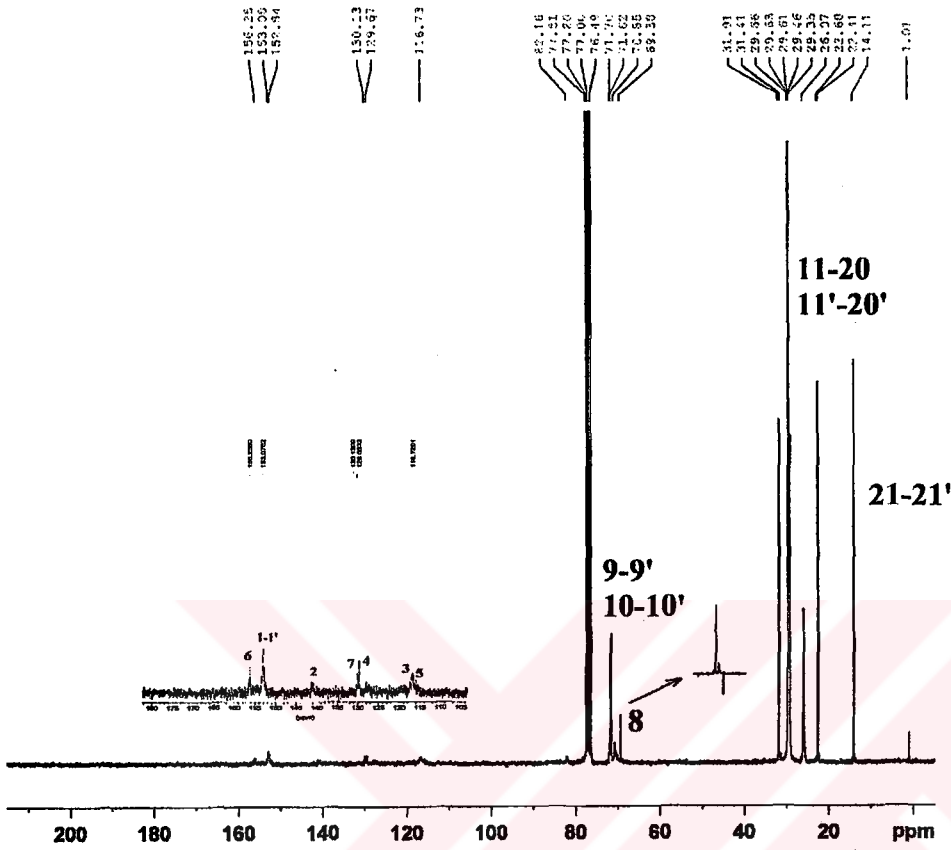
Spektrum 6.20. 12 Bileşiminin Kütle Spektrumu.

KÜTLE Spektrumu(ES): 2284.6'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. (Spektrum 6.20).



Spektrum 6.21. 12 Bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

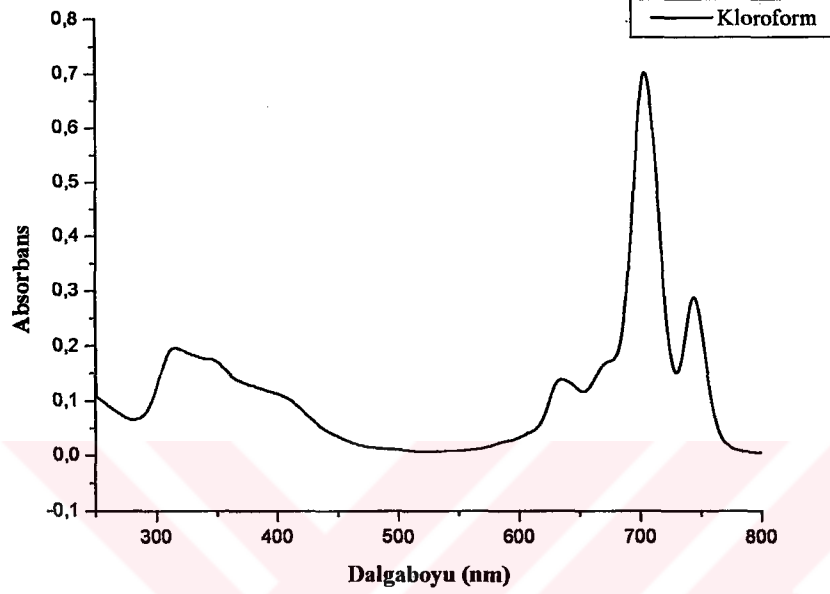
$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: (200MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Spektrum 6.21), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen bu ftalosiyanın bileşğinin (12) izomer karışımı olması ve bunun yanında kloroform içerisinde dimerleşme yapması $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki piklerin yayvan pikler olarak gözlenmesine neden olmuştur. 0.81 ppm'de 21 ve 21' numaralı CH_3 protonuna ait üçlü bir pik, 1.10-1.49 ppm arasında 11-20 ve 11'-20' numaralı CH_2 protonlarına ait çoklu bir pik, 3.42 ppm'de 10 ve 10' numaralı OCH_2 protonlarına ait yayvan bir pik, 4.10 ppm'de 9 ve 9' numaralı OCH_2 protonlarına ait yayvan bir pik, 7.82 ppm'de 5 numaralı aromatik protonlara ait yayvan bir pik, 8.07 ppm'de 4 numaralı aromatik protona ait yayvan bir pik, 9.11 ppm'de 3 numaralı aromatik protona ait yayvan bir pik görülmektedir. Elde edilen bu bulgular 12 Bileşği İçin oluşmuş olduğunu göstermektedir.



Spektrum 6.22. 12 Bileşiminin ^{13}C NMR Spektrumu.

^{13}C -APT NMR Spektrumu: (200MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşimin ^{13}C NMR spektrumu (Spektrum 6.22) teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 13.10 ppm'de 21 ve 21' numaralı CH_3 karbonuna ve 21.67-30.90 ppm'de 11-20 ve 11'-20' numaralı alkil zincirindeki CH_2 karbonlarına ait pikler, 68.37 ppm'de 8 numaralı CH karbonuna ait pik, 69.84-70.69 ppm'de 9-9' ve 10-10' numaralı CH_2 protonlarına ait pikler görülmektedir. Bu spektrumun aromatik bölgesini incelediğimizde; 116.72 ppm'de 5 numaralı karbon atomuna ait pik, 117.76 ppm'de 3 numaralı karbon atomuna ait pik, 129.66 ppm'de 4 numaralı karbon atomuna ait pik, 130.13 ppm'de 7 numaralı karbon atomuna ait pik, 140.12 ppm'de 2 numaralı karbon atomuna ait pik, 153.07 ppm'de ftalosiyenin halkasındaki 1 ve 1' numaralı kuarterner karbon atomlarına ait pik, 156.25 ppm'de ise 6 numaralı karbon atomuna ait pik görülmektedir. Elde edilen bu ^{13}C NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında;

nitril karbon atomlarına ait piklerin kaybolmuş olması ve ftalosiyanın halkasında bulunan kuarterner karbon atomlarına ait piklerin bulunması reaksiyon sonucu 12 Bileşiği İçin oluştuğunu ispat etmektedir.



Spektrum 6.23. 12 Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.

UV-vis Spektrumu: λ_{max}/nm : 12 Bileşiği İçin kloroform içerisinde $4.38 \cdot 10^{-6}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-vis spekturumunda (Spektrum 6.23) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Tablo 6.7'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 744-635 nm arasında, Soret bandları ise 350 nm civarında gözlenmiştir. 744 nm de gözlenen Q bandı absorpsiyonu iki ftalosiyanın molekülünün dimerleşmesi sonucu ortaya çıkmıştır.

Tablo 6.7. 12 Bileşiği İçin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ).

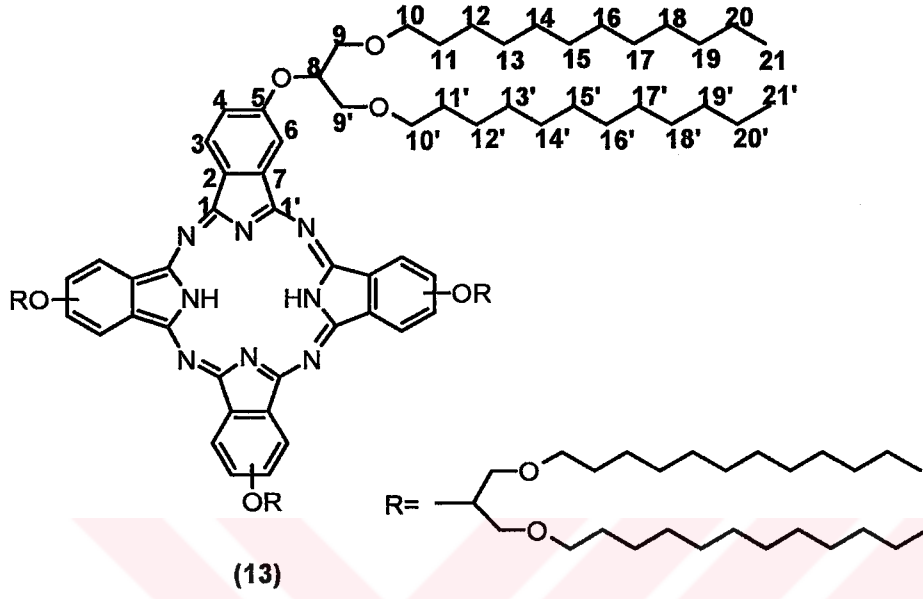
Bileşik	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon [l mol^{-1} cm^{-1}) \times 10^4]$
12	744	6.55
	704	16.00
	671	3.81
	635	3.15
	412	2.30
	350	3.90

Bu bileşik (12) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.8).

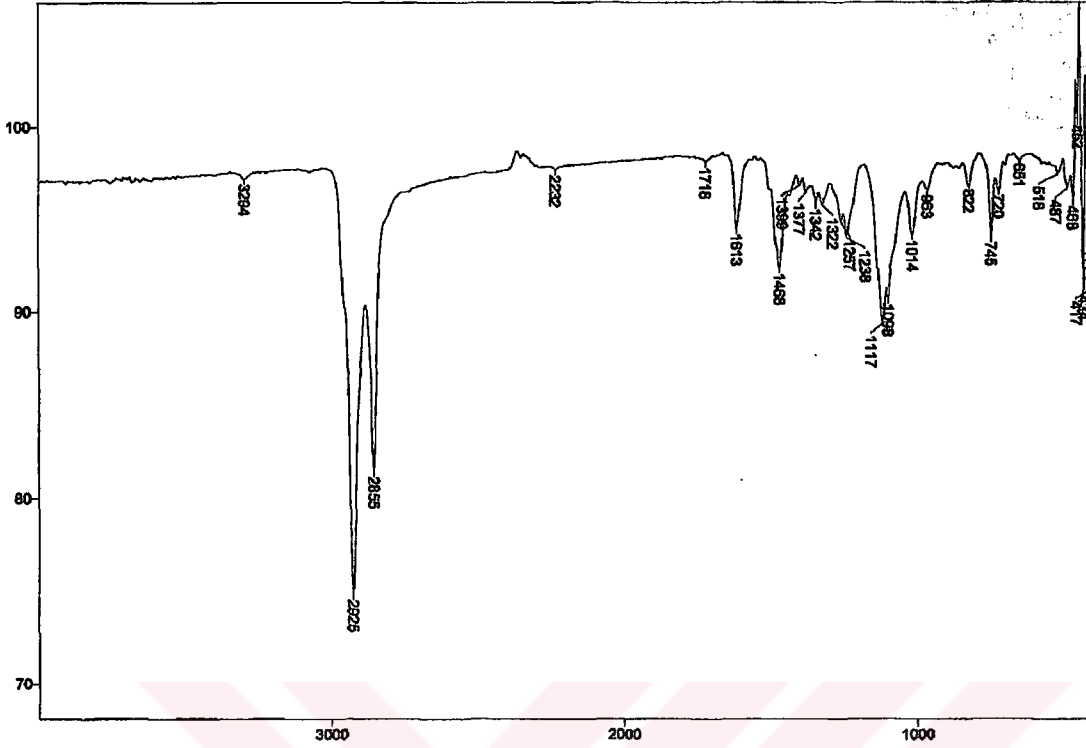
Tablo 6.8. 12 Bileşiği ($C_{140}H_{232}N_8O_{12}Zn$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	73.49	10.09	4.50
Hesaplanan	73.60	10.23	4.90

6.1.6. 2,9(10),16(17),23(24)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi]
Ftalosiyenin (13)

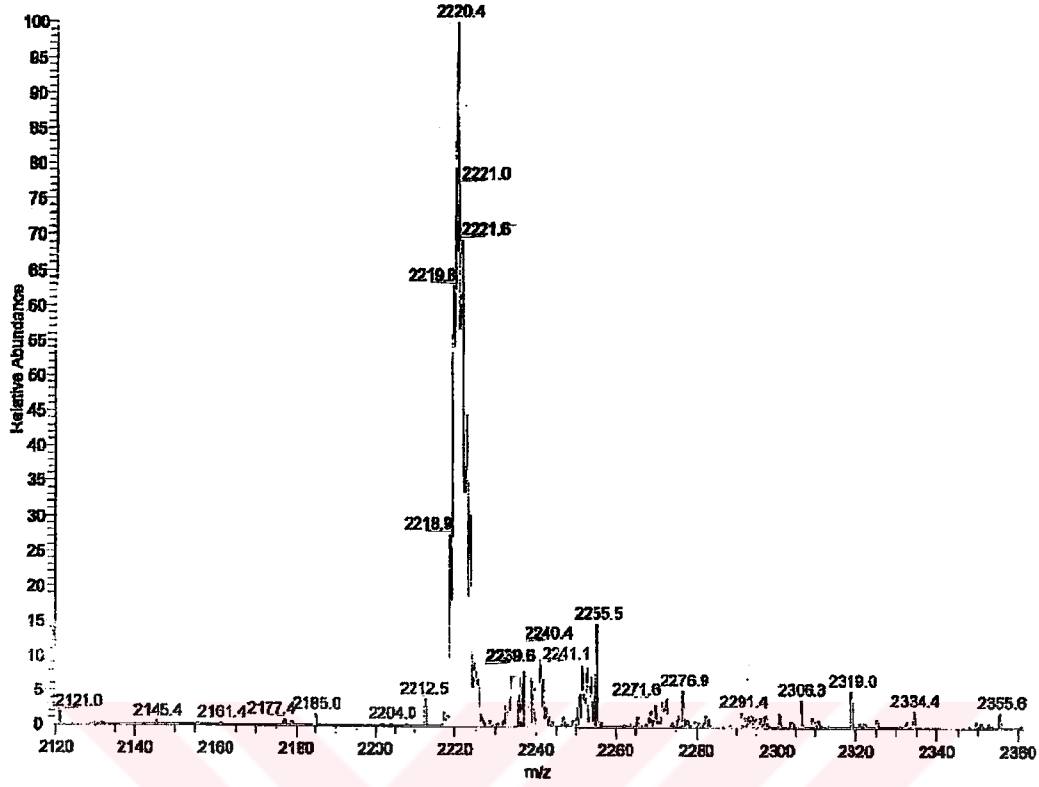


13 bileşğinin FT-IR spektrofotometresi, UV-vis spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H , ^{13}C NMR, DSC ve X-ışınları kırınımı ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



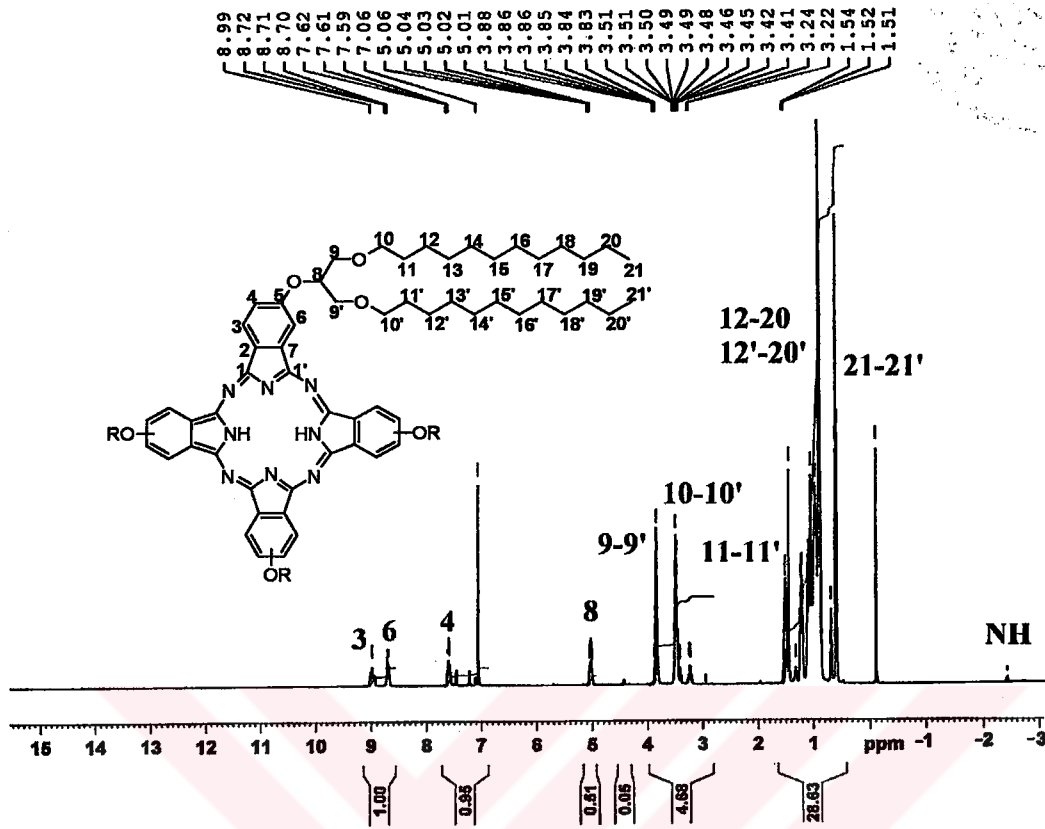
Spektrum 6.24. 13 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 3294(NH gerilmesi); 3088 (ArCH gerilmesi); 2925, 2855 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1613 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi); 1257 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi); 1117 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması, $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 6.24).



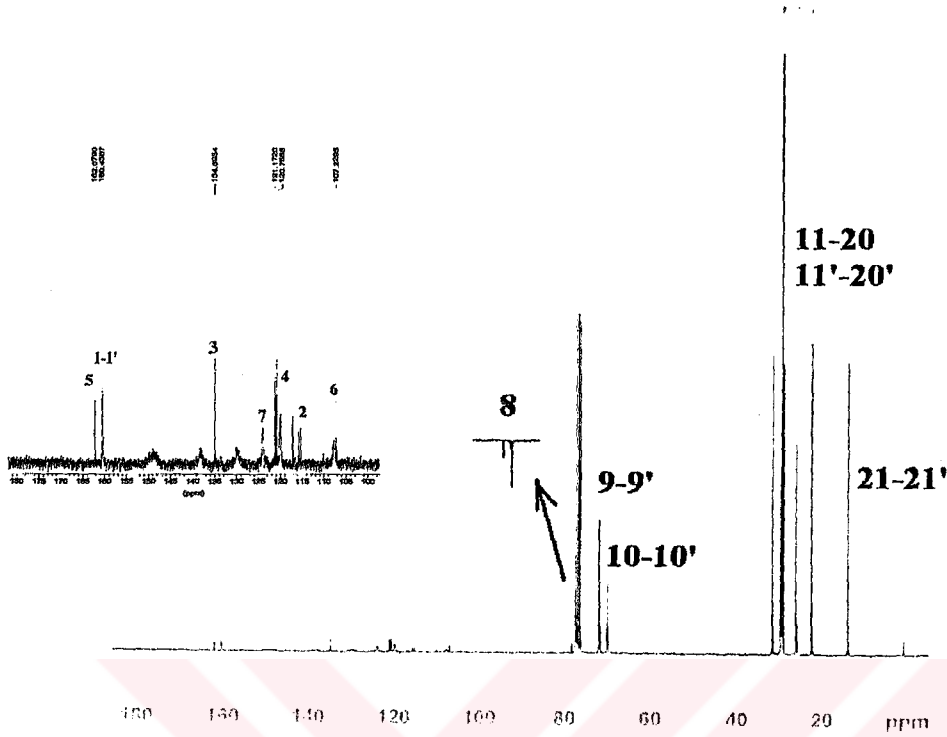
Spektrum 6.25. 13 Bileşğinin KütLe Spektrumu.

KÜTLE Spektrumu(ES): 2220.4'de $[M+H]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. (Spektrum 6.25).



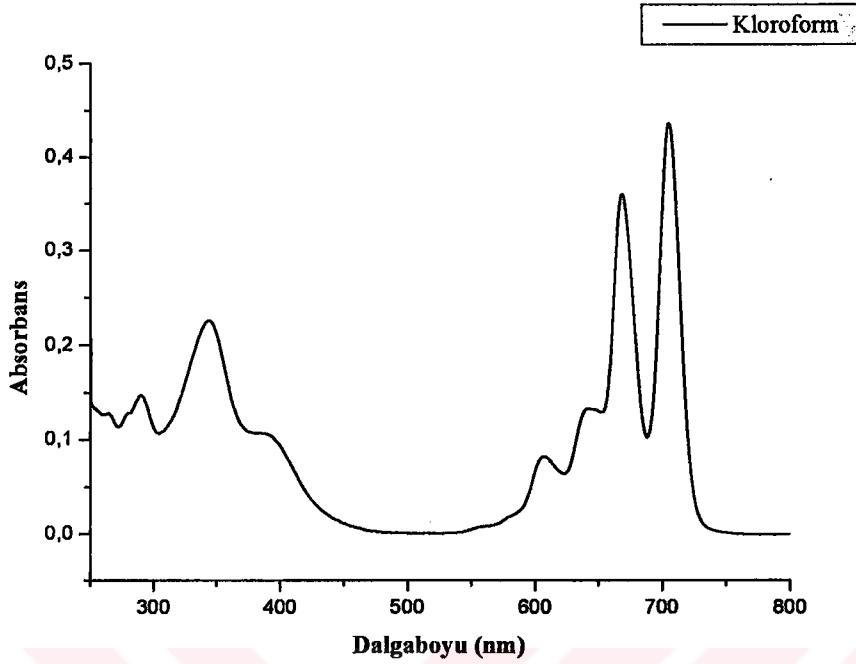
Spektrum 6.26. 13 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: (500MHz) δ (ppm), CDCl_3 : Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Spektrum 6.26), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen bu ftalosiyanın bileşiği (13) izomer karışımı olarak elde edildiğinden $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki pikler genellikle çoklu pikler olarak gözlenmiştir. -2.50 ppm'de NH protonuna ait pik, 0.60 ppm'de 21 ve 21' numaralı CH_3 protonuna ait üçlü bir pik, 0.9-1.33 ppm'de 12-20 ve 12'-20' numaralı CH_2 protonlarına ait çoklu bir pik, 1.52 ppm'de 11 ve 11' numaralı OC-CH_2 protonlarına ait çoklu pik, 3.49 ppm'de 10 ve 10' numaralı OCH_2 protonlarına ait çoklu pik, 3.84 ppm'de 9 ve 9' numaralı OCH_2 protonlarına ait çoklu pik, 5.03 ppm'de 8 numaralı CH protonlarına ait çoklu pik, 7.61 ppm'de 4 numaralı aromatik protonlara ait çoklu pik, 8.71 ppm'de 6 numaralı aromatik protona ait üçlü bir pik, 8.99 ppm'de 3 numaralı aromatik protona ait çoklu bir pik görülmektedir. Elde edilen bu bulgular 13 Bileşiği için oluşmuş olduğunu göstermektedir.



Spektrum 6.27. 13 Bileşiminin ^{13}C NMR Spektrumu.

^{13}C -APT NMR Spektrumu: (200MHz) δ (ppm), CDCl_3 : Bu bileşimin ^{13}C NMR spektrumu (Spektrum 6.27) teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.11 ppm'de 21 ve 21' numaralı CH_3 karbonuna ve 22.33-31.98 ppm'de 11-20 ve 11'-20' numaralı alkil zincirindeki CH_2 karbonlarına ait pikler, 70.20 ppm'de 10 ve 10' numaralı OCH_2 karbonuna ait pik, 72.09 ppm'de 9 ve 9' numaralı $\text{OCH}_2\text{-CHO}$ karbonuna ait pik, 78.49 ppm'de 8 numaralı CH karbonuna ait pik görülmektedir. Bu spektrumun aromatik bölgesini incelediğimizde; 107.20 ppm'de 6 numaralı karbon atomuna ait pik, 115.70 ppm'de 2 numaralı karbon atomuna ait pik, 120.75-121.17 ppm'de 4 numaralı karbon atomuna ait pik, 123.96 ppm'de 7 numaralı karbon atomuna ait pik, 134.89 ppm'de 3 numaralı karbon atomuna ait pik, 160.45 ppm'de ftalosiyanın halkasındaki kuarterner karbon atomlarına ait pik, 162.07 ppm'de ise 5 numaralı karbon atomuna ait pik görülmektedir. Elde edilen bu ^{13}C NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında; nitril karbon atomlarına ait piklerin kaybolmuş olması reaksiyon sonucu 13 Bileşiği için oluştuğunu ispat etmektedir.



Spektrum 6.28. 13 Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.

Uv-vis Spektrumu: λ_{\max} /nm: 13 Bileşiği İçin kloroform içerisinde $4.50 \cdot 10^{-6}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-vis spekturumunda (Spektrum 6.28) gözlenen dalga boyu değerleri(λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları(ϵ) Tablo 6.9'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 705-606 nm arasında, Soret bandları ise 343 nm civarında gözlenmiştir.

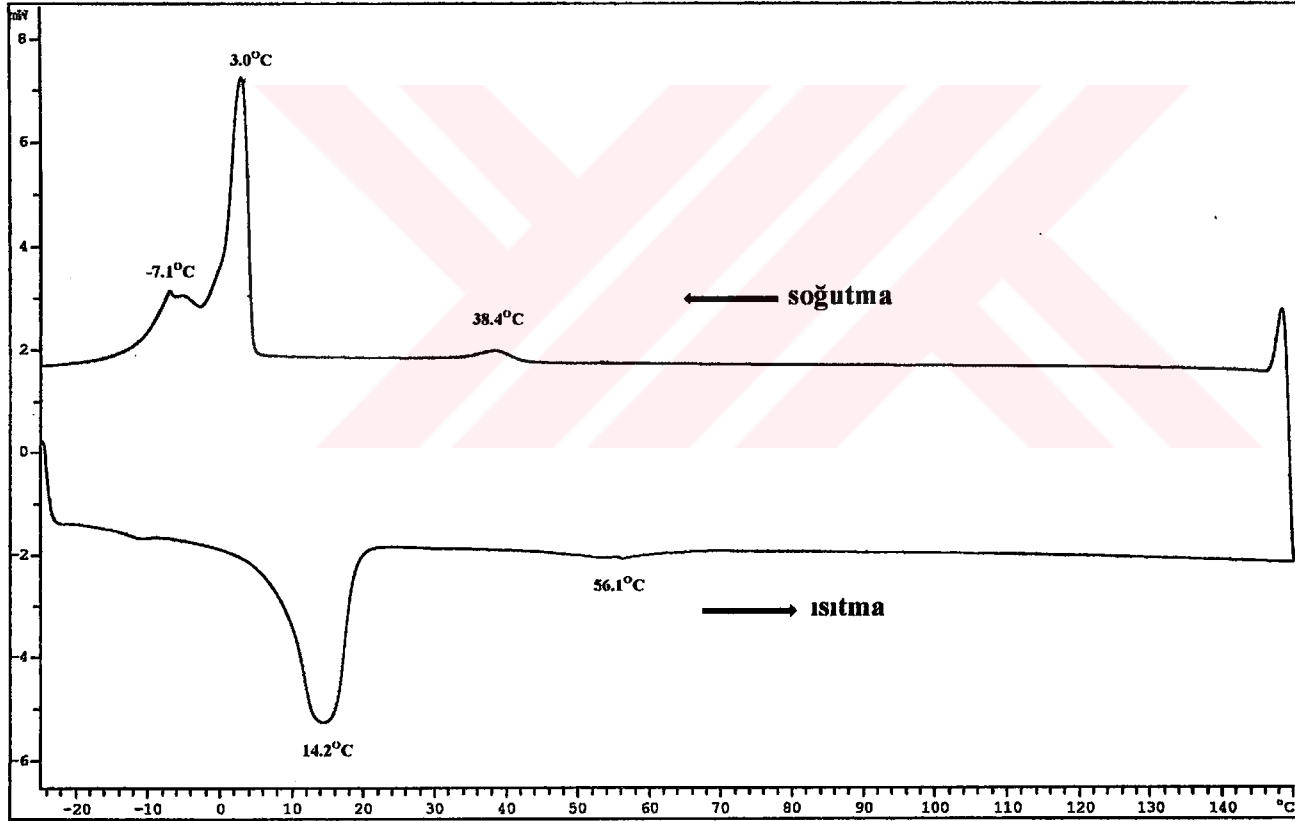
Tablo 6.9. 13 Bileşiği İçin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{\max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ).

Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] X 10 ⁴
13	705	9.66
	668	7.97
	642	2.93
	606	1.82
	392	2.31
	343	5.02

Bu bileşik (13) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.10).

Tablo 6.10. 13 Bileşiği (C₁₄₀H₂₃₄N₈O₁₂) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

Element	%C	%H	%N
Bulunan	75.63	10.54	4.96
Hesaplanan	75.70	10.62	5.04

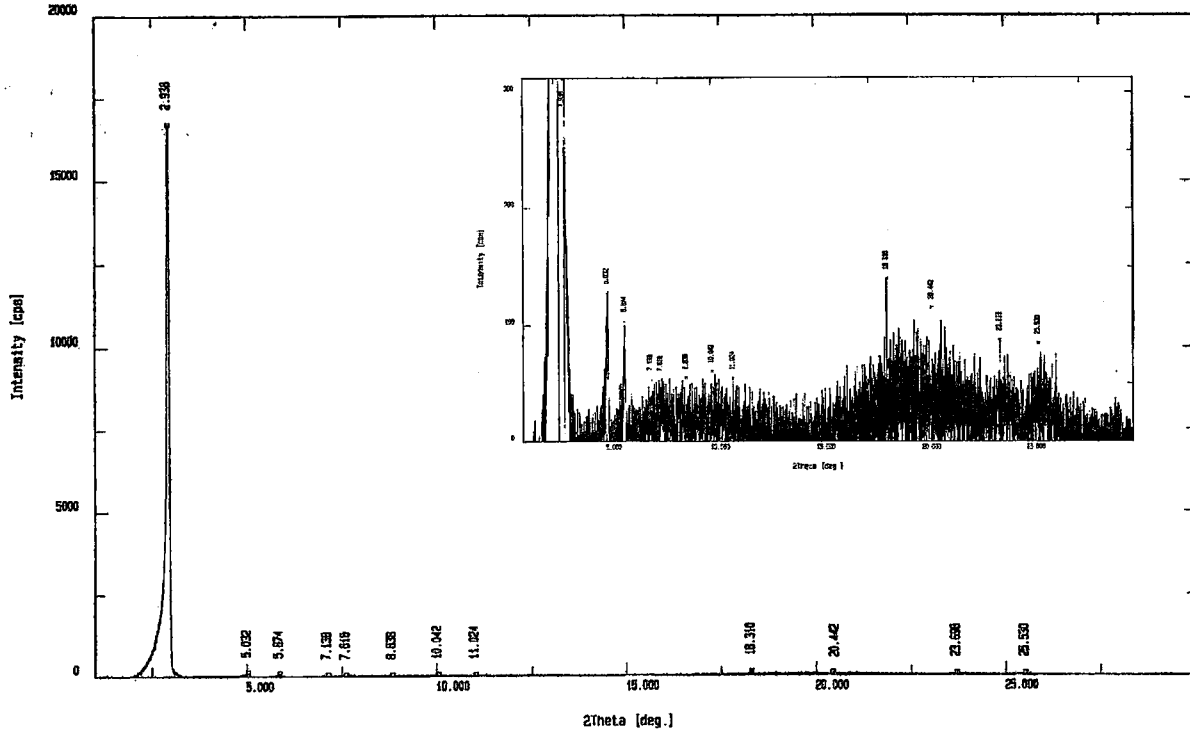


Spektrum 6.29. 13 Bileşiğinin DSC Spektrumu

DSC (Differential Scanning Calorimetry Spektrumu): 13 numaralı ftalosiyanın bileşiminin 4.20 mg miktarından 10°C/dak. ısıtma ve soğutma hızı ile elde edilen DSC spektrumu(Spektrum 6.29) incelendiğinde gözlenen sıcaklık geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen entalpi değişim ΔH (kJ/mol) değerleri Tablo 6.11'da verilmiştir. Bileşik DSC fırını içerisinde ısıtıldığında 14.2 °C'de katı halden sıvı kristal hale geçmektedir. Isıtılmaya devam edildiğinde 56.1 °C'de berraklaşarak izotropik sıvı haline geçmektedir. Soğutma sırasında 38.4 °C'de izotrop halden sıvı kristal hale geçerken soğutmaya devam edildiğinde 3.0 °C'de sıvı kristal halden katı hale geçmektedir. Bu bileşiğin termotropik geçişleri polarize mikroskop altında incelendiğinde yaklaşık olarak DSC de verilen geçiş sıcaklıklarında faz geçişleri verdiği gözlenmiştir.

Tablo 6.11. 13 Bileşiği İçin Faz Geçiş Sıcaklıkları(°C) ve Entalpi (ΔH) Değişimleri (kJ/mol).

	Katı $\xrightleftharpoons[\text{°C}]{} \text{SıvıKristal}$	ΔH (kJ/mol)	SıvıKristal $\xrightleftharpoons[\text{°C}]{} \text{Sıvı}$	ΔH (kJ/mol)
Isıtma	14.2	90.35	56.1	2.44
Soğutma	3.0	90.50	38.4	2.31



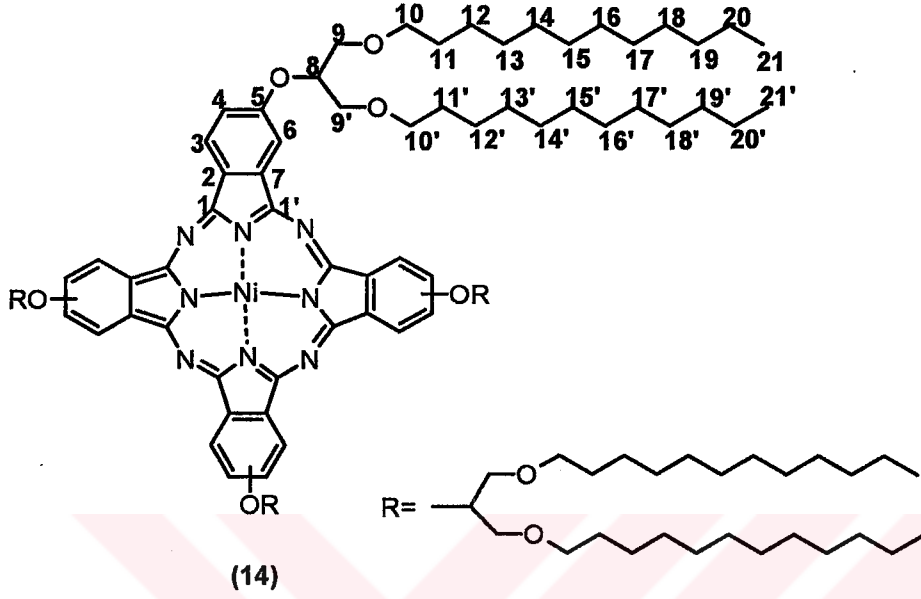
Spektrum 6.30. 13 Bileşiminin X-ışını Kırınım Spektrumu.

X-ışını Kırınım Spektrumu: 13 bileşiminin 30°C'de alınan X-ışınları kırınımı spektrumundan(Spektrum 6.30) elde edilen veriler Tablo 6.12'de verilmiştir. Tablo 6.12'de verilen değerlerin hesaplamaları Tartışmalar kısmında verilmiştir.

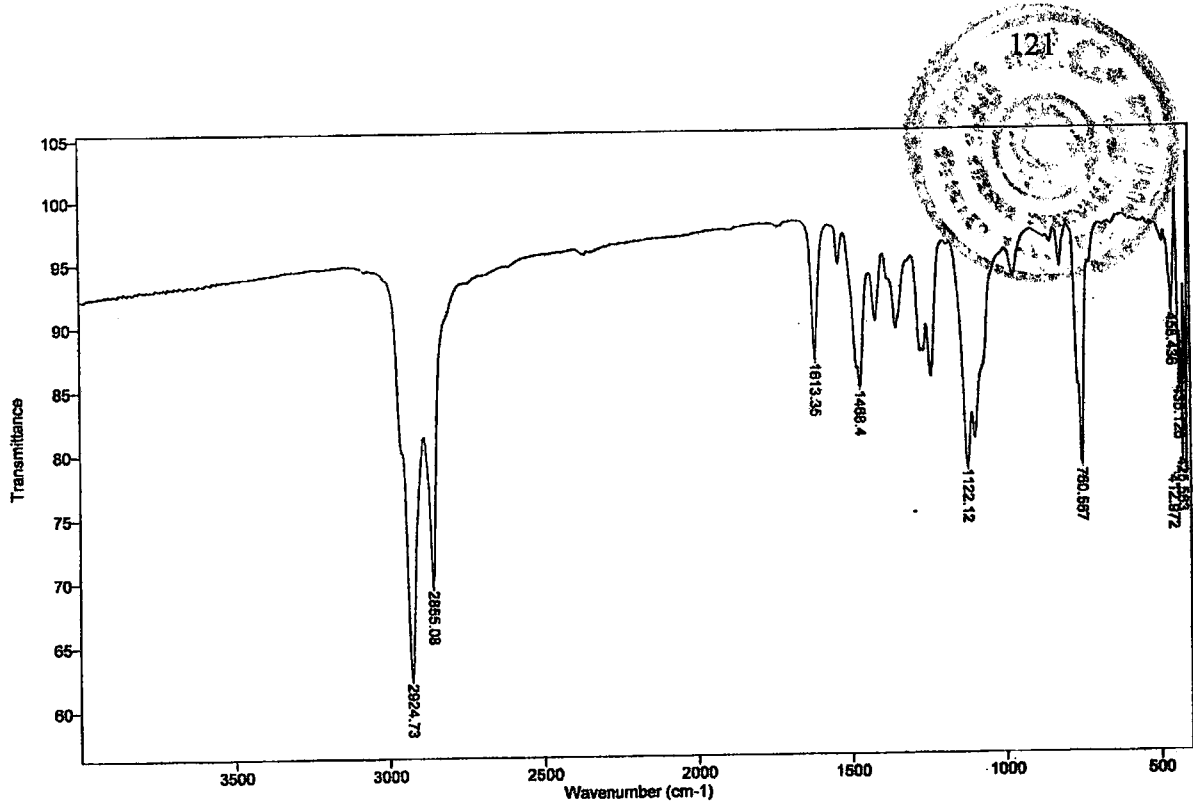
Tablo 6.12. 13 Bileşiği İçin 30°C'deki X-ışını Kırınım Verileri.

Bileşik	Diskler Arası Mesafe(d)		Oran	Miller İndisleri	Kolonlar Arası Mesafe(a)
	$d_{bulunan}$	$d_{hesaplanan}$			
	30.05	30.05	1	100	
	17.54	17.35	$\sqrt{3}$	110	
	15.03	15.02	$\sqrt{4}$	200	
13	11.59	11.35	$\sqrt{7}$	210	$a=34.69 \text{ \AA}$
	9.99	10.01	$\sqrt{9}$	300	
	8.80	8.68	$\sqrt{12}$	220	
	8.02	8.33	$\sqrt{13}$	310	
	4.84				
	3.75				

**6.1.7. 2,9(10),16(17),23(24)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi]
Ftalosiyanimato Nikel(II) (14)**

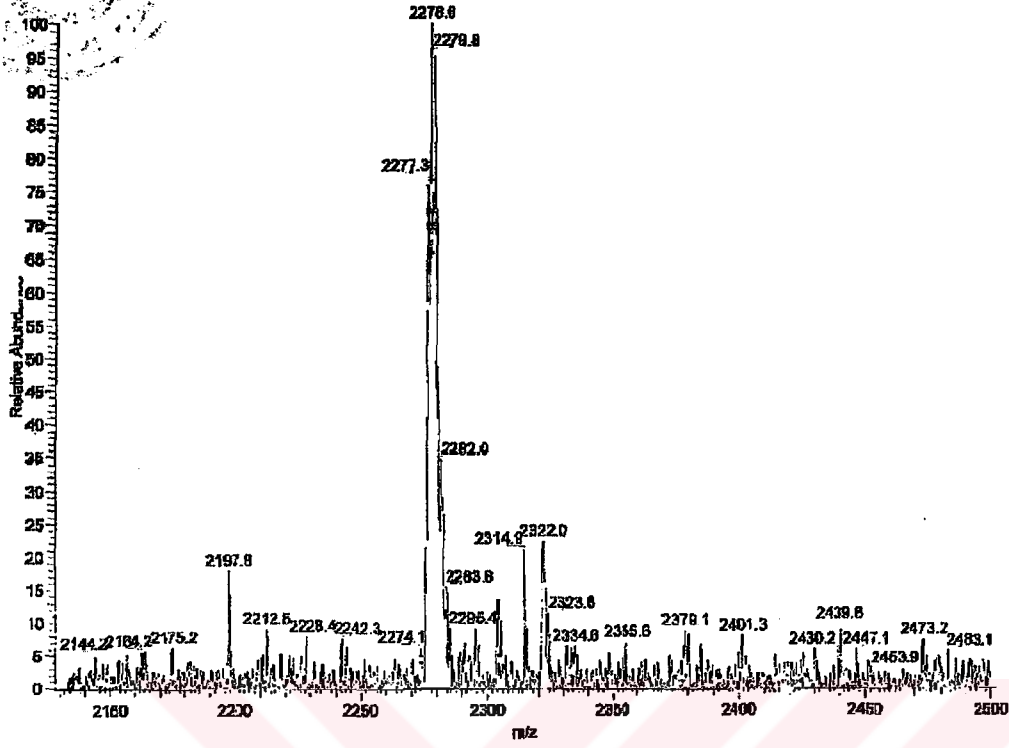


14 bileşğinin FT-IR spektrofotometresi, UV-vis spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H , ^{13}C NMR, DSC ve X-ışınları kırınımı ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



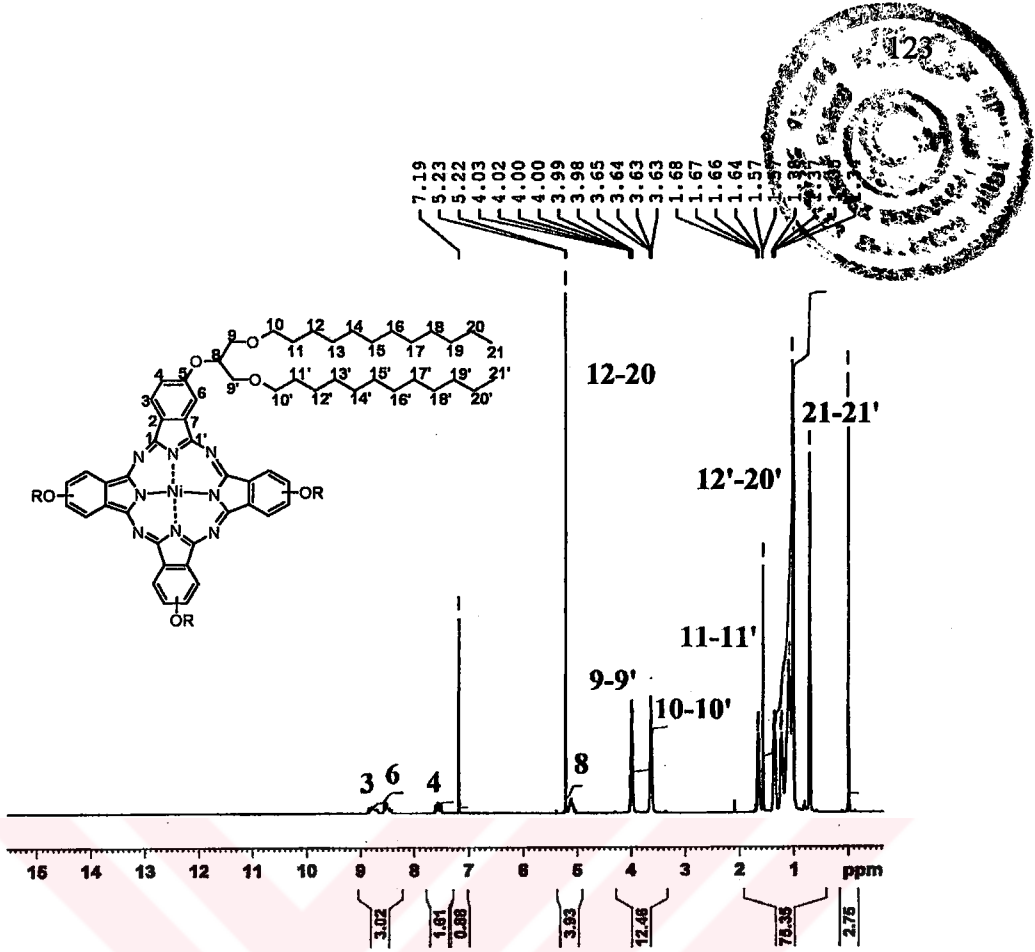
Spektrum 6.31. 14 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm⁻¹), KBr tablet: 3084 (ArCH gerilmesi); 2924, 2855 (CH₂, CH₃ gerilmesi); 1613 (C=C gerilmesi); 1264 (C_{ar}-O-C gerilmesi); 1122 (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması, C≡N gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapı ile uyumludur.(Spektrum 6.31).



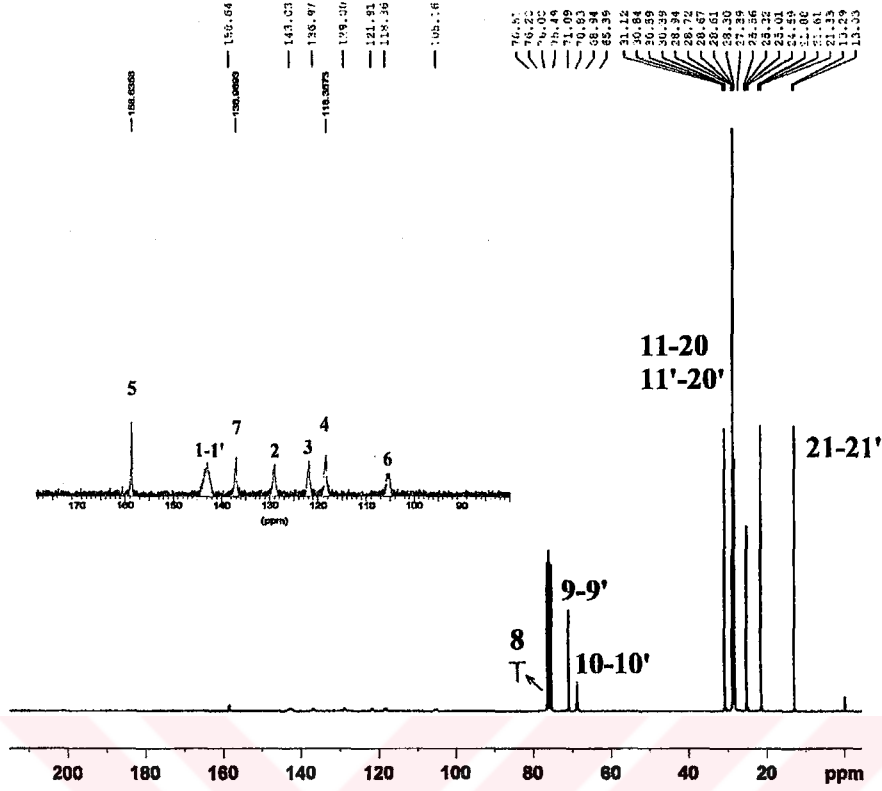
Spektrum 6.32. 14 Bileşğinin KütLe Spektrumu.

KÜTLE Spektrumu(ES): 2278.6'de $[M+H]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. (Spektrum 6.32).



Spektrum 6.33. 14 Bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

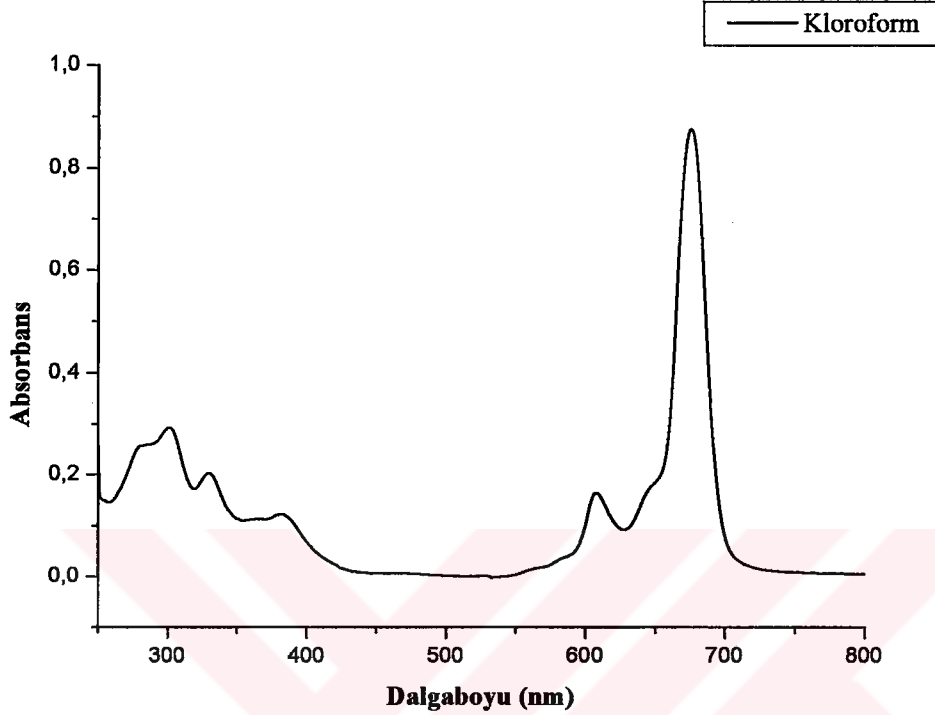
$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu: (200MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Spektrum 6.33), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 0.71 ppm'de 21 ve 21' numaralı CH_3 protonuna ait üçlü bir pik, 1.02-1.38 ppm'de 12-20 ve 12'-20' numaralı CH_2 protonlarına ait çoklu bir pik, 1.66 ppm'de 11 ve 11' numaralı OC-CH_2 protonlarına ait beşli bir pik, 3.63 ppm'de 10 ve 10' numaralı OCH_2 protonlarına ait çoklu bir pik, 4.00 ppm'de 9 ve 9' numaralı OCH_2 protonlarına ait çoklu bir pik, 5.25 ppm'de 8 numaralı CH protonlarına ait beşli bir pik, 7.59 ppm'de 4 numaralı aromatik protonlara ait çoklu bir pik, 8.50 ppm'de 6 numaralı aromatik protona ait çoklu bir pik, 8.79 ppm'de 3 numaralı aromatik protona ait çoklu bir pik görülmektedir. Elde edilen bu bulgular 14 bileşğii için oluşmuş olduğunu göstermektedir.



Spektrum 6.34. 14 Bileşiminin ^{13}C NMR Spektrumu.

^{13}C -APT NMR Spektrumu: (200MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Bu bileşimin ^{13}C NMR spektrumu (Spektrum 6.34) teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 13.30 ppm'de 21 ve 21' numaralı CH_3 karbonuna ve 21.61-33.84 ppm'de 11-20 ve 11'-20' numaralı alkil zincirindeki CH_2 karbonlarına ait pikler, 68.93 ppm'de 10 ve 10' numaralı OCH_2 karbonuna ait pik, 70.84 ppm'de 9 ve 9' numaralı $\text{OCH}_2\text{-CHO}$ karbonuna ait pik, 76.05 ppm'de 8 numaralı CH karbonuna ait pik görülmektedir. Bu spektrumun aromatik bölgesini incelediğimizde; 105.16 ppm'de 6 numaralı karbon atomuna ait pik, 118.35 ppm'de 4 numaralı karbon atomuna ait pik, 120.91 ppm'de 3 numaralı karbon atomuna ait pik, 129.00 ppm'de 2 numaralı karbon atomuna ait pik, 136.97 ppm'de 7 numaralı karbon atomuna ait pik, 143.03 ppm'de ftalosiyanın halkasındaki 1 ve 1' numaralı kuaterner karbon atomlarına ait pik, 158.64 ppm'de ise 5 numaralı karbon atomuna ait pik görülmektedir. Elde edilen bu ^{13}C NMR spektrumu değerleri göz önüne alındığında; nitril karbon atomlarına ait piklerin kaybolmuş olması ve ftalosiyanın halkasında bulunan kuaterner karbon

atomlarına ait piklerin bulunması reaksiyon sonucu 10 bileşiği için olduğunu ispat etmektedir.



Spektrum 6.35. 14 Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.

Uv-vis Spektrumu: λ_{\max}/nm : 14 Bileşiği İçin kloroform içerisinde $4.39 \cdot 10^{-6}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-vis spekturumunda (Spektrum 6.35) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Tablo 6.13'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 675-607 nm arasında, Soret bandları ise 329 nm civarında gözlenmiştir.

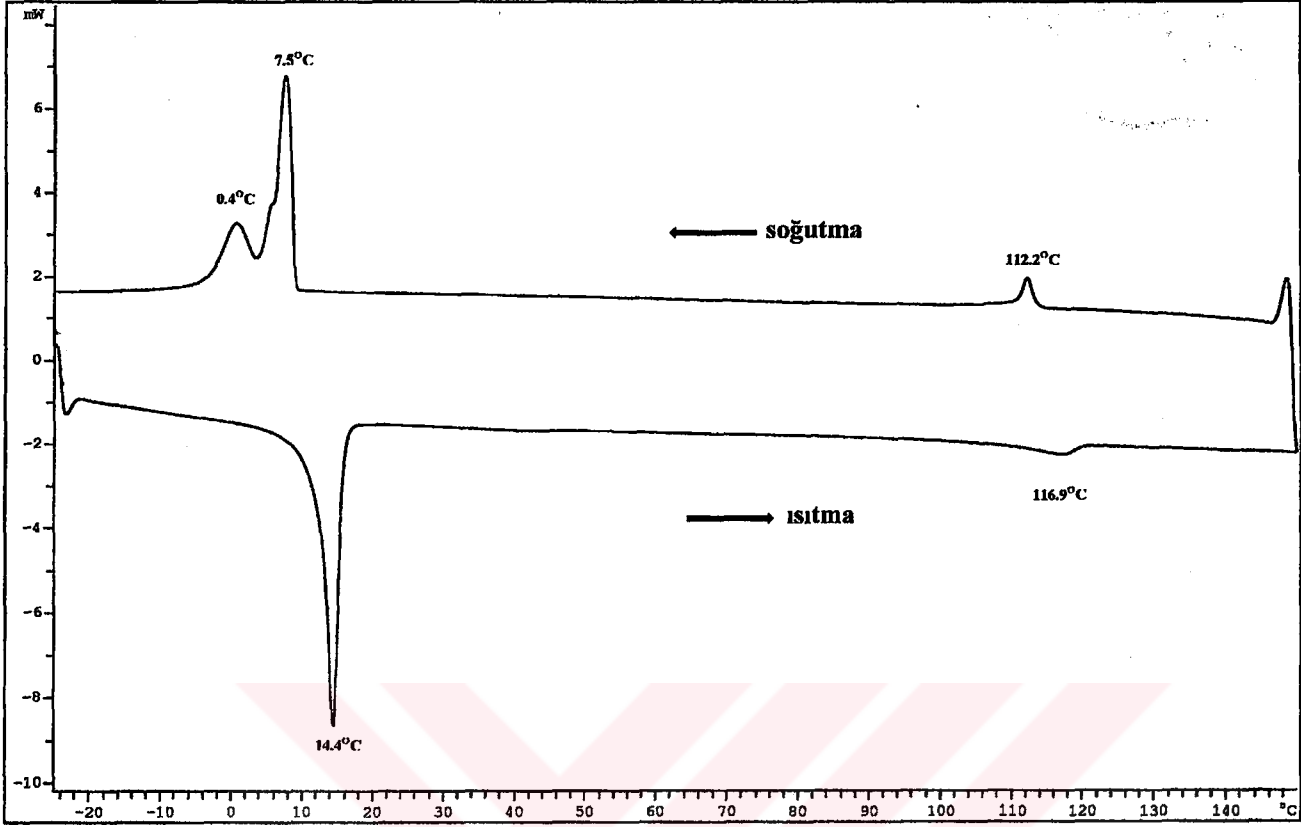
Tablo 6.13. 14 Bileşiği İçin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları(λ_{max}) ve Ekstinksiyon katsayıları(ϵ).

Bileşik	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon [l mol^{-1}cm^{-1}] \times 10^4$
14	675	19.95
	642	3.54
	607	3.73
	382	2.80
	329	4.60

Bu bileşik (14) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.14).

Tablo 6.14. 14 Bileşiği ($C_{140}H_{232}N_8O_{12}Ni$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	73.73	10.18	4.77
Hesaplanan	73.81	10.26	4.92

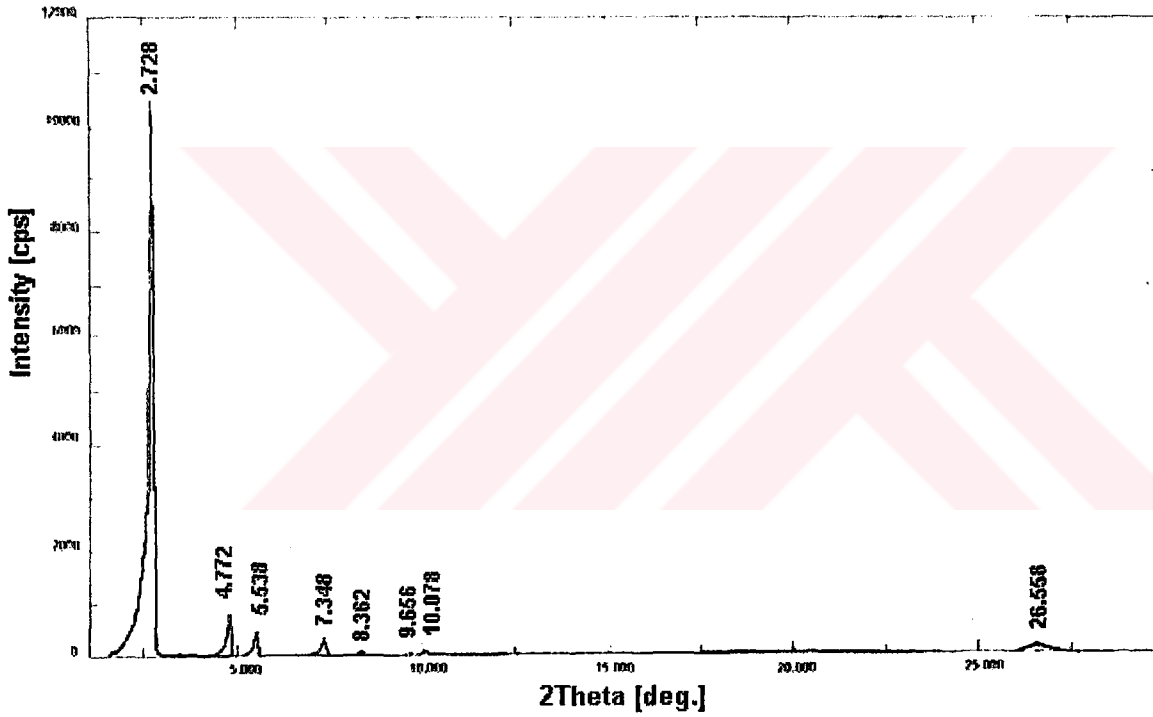


Spektrum 6.36. 14 Bileşiğinin DSC Spektrumu

DSC (Differential Scanning Calorimetry Spektrumu): 14 numaralı ftalosiyanın bileşiğinin 3.30 mg miktarından 10°C/dak. ısıtma ve soğutma hızı ile elde edilen DSC spektrumu(Spektrum 6.36) incelendiğinde gözlenen sıcaklık geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen entalpi değişim $\Delta H(\text{kJ/mol})$ değerleri Tablo 6.15'de verilmiştir. Bileşik DSC fırını içerisinde ısıtıldığında 14.4°C'de katı halden sıvı kristal hale geçmektedir. Isıtılmaya devam edildiğinde 116.9°C'de berraklaşarak izotropik sıvı haline geçmektedir. Soğutma sırasında 112.2°C'de izotrop halden sıvı kristal hale geçerken soğutmaya devam edildiğinde 7.5°C'de sıvı kristal halden katı hale geçmektedir. Bu bileşiğin termotropik geçişleri polarize mikroskop altında incelendiğinde yaklaşık olarak DSC de verilen geçiş sıcaklıklarında faz geçişleri verdiği gözlenmiştir.

Tablo 6.15. 14 Bileşiği İçin Faz Geçiş Sıcaklıkları($^{\circ}\text{C}$) ve Entalpi (ΔH) Değişimleri (kJ/mol).

	Katı \rightleftharpoons Sıvı Kristal $^{\circ}\text{C}$	ΔH (kJ/mol)	Sıvı Kristal \rightleftharpoons Sıvı $^{\circ}\text{C}$	ΔH (kJ/mol)
Isıtma	14.4	91.98	116.9	6.26
Soğutma	7.5	91.89	112.2	6.19



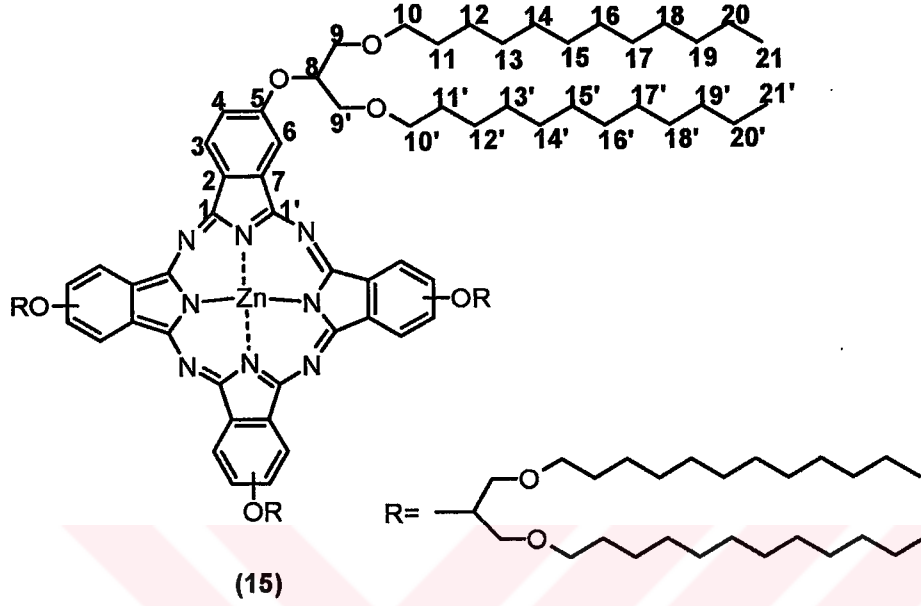
Spektrum 6.37. 14 Bileşiğinin X-ışını Kırınım Spektrumu.

X-ışını Kırınım Spektrumu: 14 bileşiğinin 30°C 'de alınan X-ışınları kırınımı spektrumundan(Spektrum 6.37) elde edilen veriler Tablo 6.16'de verilmiştir.

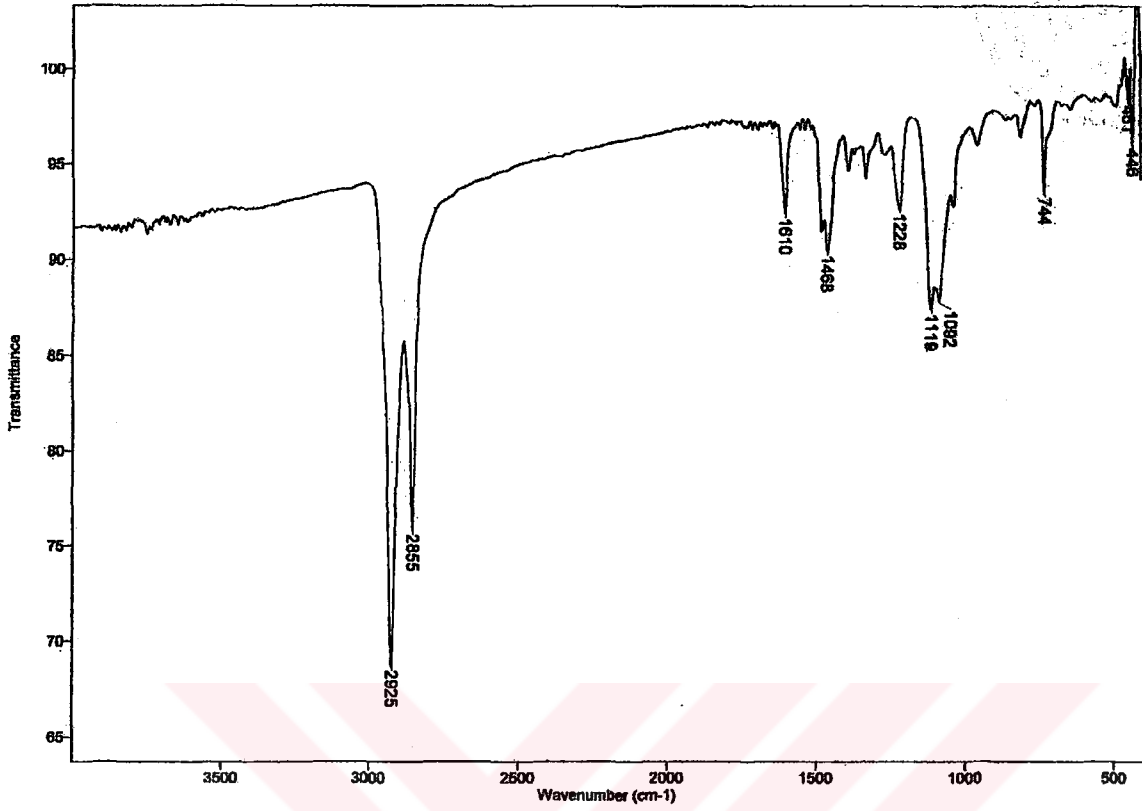
Tablo 6.16. 14 Bileşigi İçin 30°C'deki X-ışını Kırınım Verileri.

Bileşik	Diskler Arası Mesafe(d)		Oran	Miller İndisleri	Kolonlar Arası Mesafe(a)
	$d_{bulunan}$	$d_{hesaplanan}$			
14	32.36	32.36	1	100	$a=37.36 \text{ \AA}$
	18.50	18.68	$\sqrt{3}$	110	
	15.94	16.18	$\sqrt{4}$	200	
	12.02	12.23	$\sqrt{7}$	210	
	10.56	10.78	$\sqrt{9}$	300	
	9.15	9.34	$\sqrt{12}$	220	
	8.77	8.97	$\sqrt{13}$	310	
	4.85				
	3.35				

**6.1.8. 2,9(10),16(17),23(24)-[13,17-Dioksanonakosan-15-oksi]
Ftalosiyaninato Çinko(II) (15)**

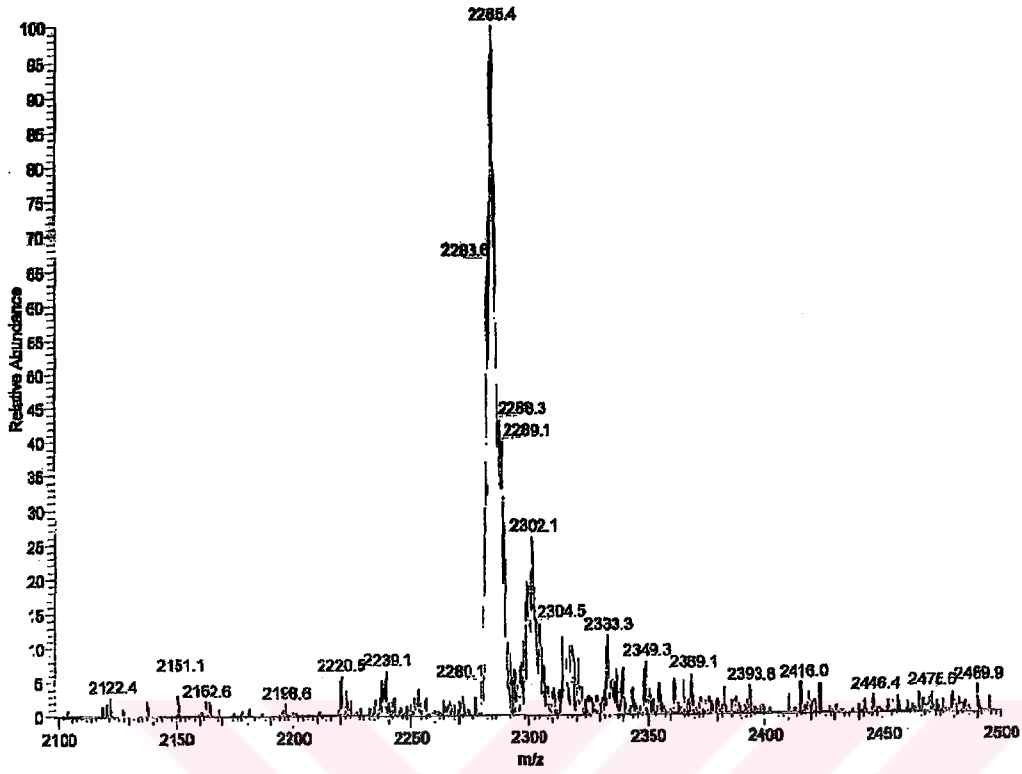


15 bileşğinin FT-IR spektrofotometresi, UV-vis spektrofotometresi, kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H , ^{13}C NMR, DSC ve X-ışınları kırınımı ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



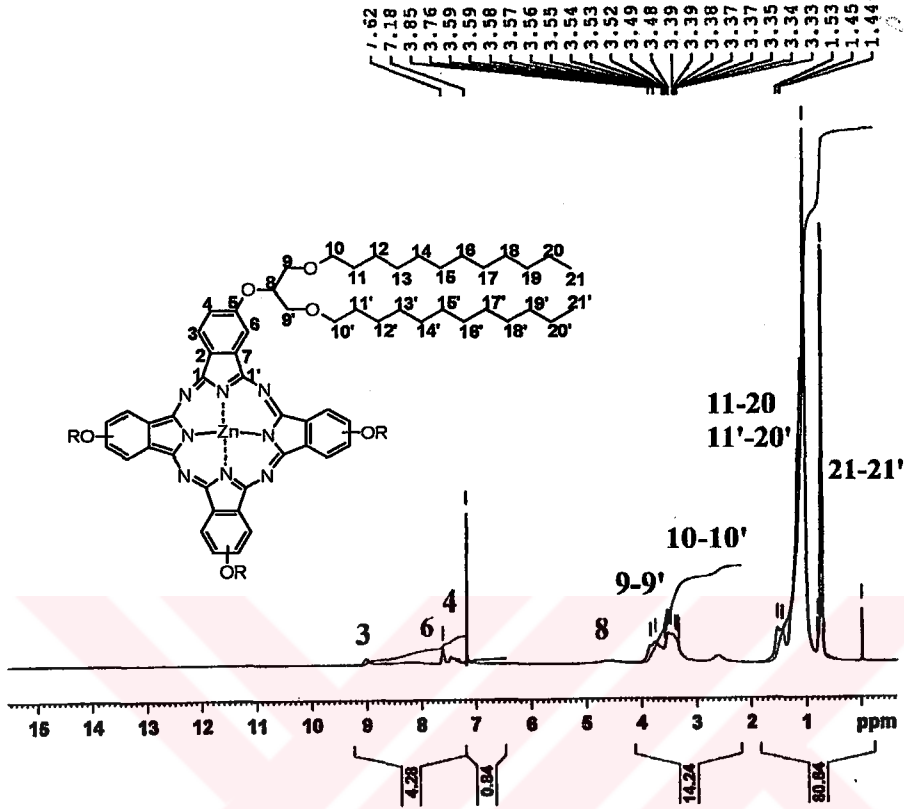
Spektrum 6.38. 15 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr Tablet: 3080 (ArCH gerilmesi); 2925, 2855 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1610 ($\text{C}=\text{C}$ gerilmesi); 1228 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi); 1119 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması, $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapı ile uyumludur(Spektrum 6.38).



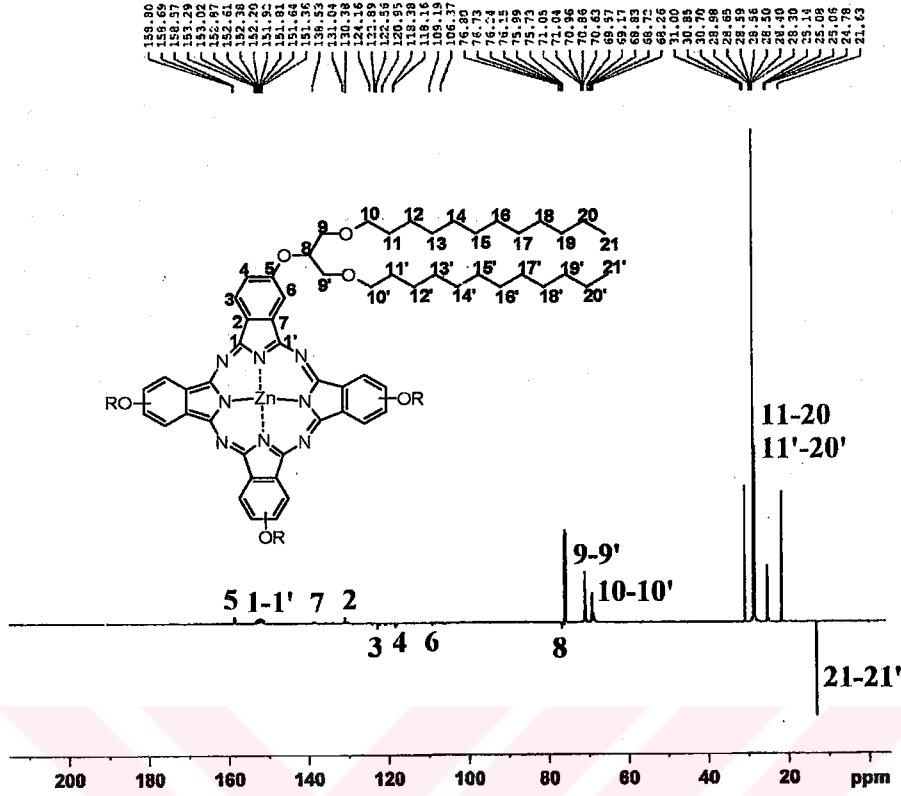
Spektrum 6.39. 15 Bileşğinin KütLe Spektrumu.

KÜTLE Spektrumu(ES): 2285.4'de $[M+H]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. (Spektrum 6.39).



Spektrum 6.40. 15 Bileşğinin ¹H-NMR Spektrumu.

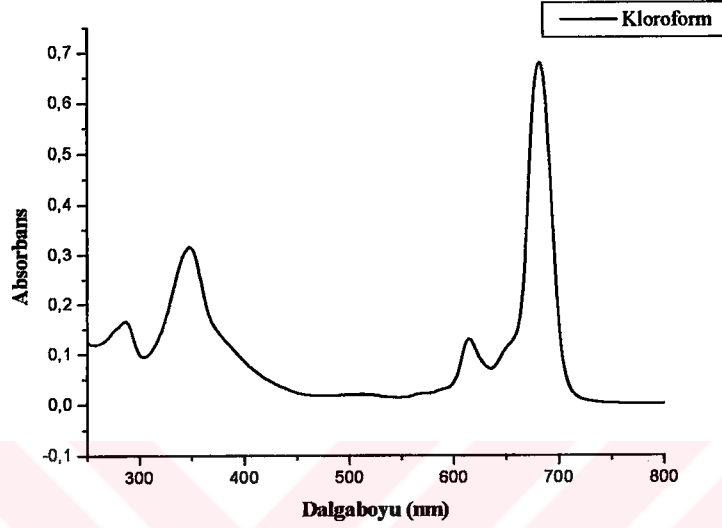
¹H-NMR Spektrumu: (200MHz) δ (ppm), CDCl₃: Bu bileşğinin ¹H-NMR spektrumu (Spektrum 6.40), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerdirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen bu ftalosiyanın bileşğinin (12) izomer karışımı olması ¹H-NMR spektrumundaki piklerin yayvan pikler olarak gözlenmesine neden olmuştur. 0.74 ppm'de 21 ve 21' numaralı CH₃ protonuna ait üçlü bir pik, 1.05-1.53 ppm arasında 11-20 ve 11'-20' numaralı CH₂ protonlarına ait çoklu bir pik, 3.33-3.85 ppm arasında 10-10' numaralı OCH₂ protonlarına ait yayvan bir pik, 3.76-3.85 ppm arasında 9 ve 9' numaralı OCH₂ protonlarına ait yayvan bir pik, 7.18 ppm'de 4 numaralı aromatik protonlara ait yayvan bir pik, 7.62 ppm'de 6 numaralı aromatik protona ait yayvan bir pik, 9.06 ppm'de 3 numaralı aromatik protona ait yayvan bir pik görölmektedir. Elde edilen bu bulgular 15 bileşği için oluşmuş olduğunu göstermektedir.



Spektrum 6.41. 15 Bileşiğinin ^{13}C -APT NMR Spektrumu.

^{13}C -APT NMR Spektrumu: (200MHz) $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : ^{13}C -APT NMR spektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuarterner karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında verilmektedir. Bu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (Spektrum 6.41) teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [70,127,162-167] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 13.54 ppm'de 21 ve 21' numaralı CH_3 karbonuna ve 21.63-30.85 ppm'de 11-20 ve 11'-20' numaralı alkil zincirindeki CH_2 karbonlarına ait pikler, 68.72 ppm'de 10 ve 10' numaralı OCH_2 karbonuna ait pik, 70.96 ppm'de 9 ve 9' numaralı $\text{OCH}_2\text{-CHO}$ karbonuna ait pik, 76.96 ppm'de 8 numaralı CH karbonuna ait pik görülmektedir. Bu spektrumun aromatik bölgesini incelediğimizde; 106.19 ppm'de 6 numaralı karbon atomuna ait pik, 118.38 ppm'de 4 numaralı karbon atomuna ait pik, 122.89 ppm'de 3 numaralı karbon atomuna ait pik, 131.04 ppm'de 2 numaralı karbon atomuna ait pik, 138.53 ppm'de 7 numaralı karbon atomuna ait pik, 152.38 ppm'de ftalosiyenin halkasındaki 1 ve 1' numaralı kuarterner karbon atomlarına ait pik, 158.69 ppm'de ise 5 numaralı karbon atomuna ait pik görülmektedir. Elde edilen bu ^{13}C -APT NMR spektrumu değerleri göz önüne

alındığında; nitril karbon atomlarına ait piklerin kaybolmuş olması reaksiyon sonucu 12 bileşiği için oluştuğunu ispat etmektedir.



Spektrum 6.42. 15 Bileşiğinin UV-vis Spektrumu.

Uv-vis Spektrumu: λ_{\max}/nm : 15 Bileşiği İçin kloroform içerisinde $4.38 \cdot 10^{-6}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin UV-vis spektrumunda (Spektrum 6.42) gözlenen dalga boyu değerleri (λ_{\max}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Tablo 6.17'de verilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde Q bandları 682-614 nm arasında, Soret bandları ise 347 nm civarında gözlenmiştir.

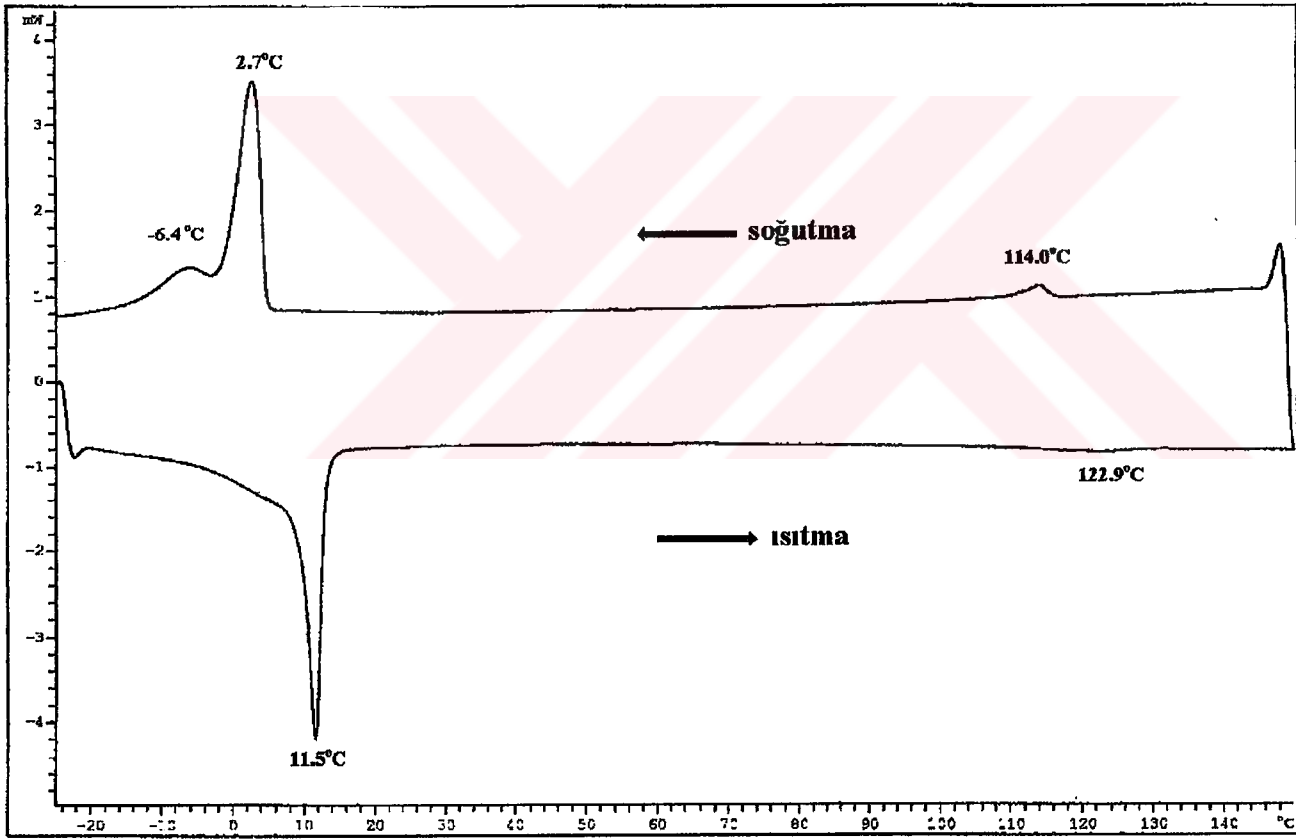
Tablo 6.17. 15 Bileşiği İçin Uv-vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları (λ_{\max}) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ).

Bileşik	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}] \times 10^4$
15	682	15.50
	647	2.33
	614	2.97
	347	7.21

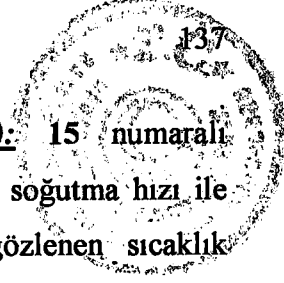
Bu bileşik (15) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur (Tablo 6.18).

Tablo 6.18. 15 Bileşiği ($C_{140}H_{232}N_8O_{12}Zn$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

Element	%C	%H	%N
Bulunan	73.47	10.15	4.74
Hesaplanan	73.60	10.23	4.90



Spektrum 6.43. 15 Bileşiğinin DSC Spektrumu.

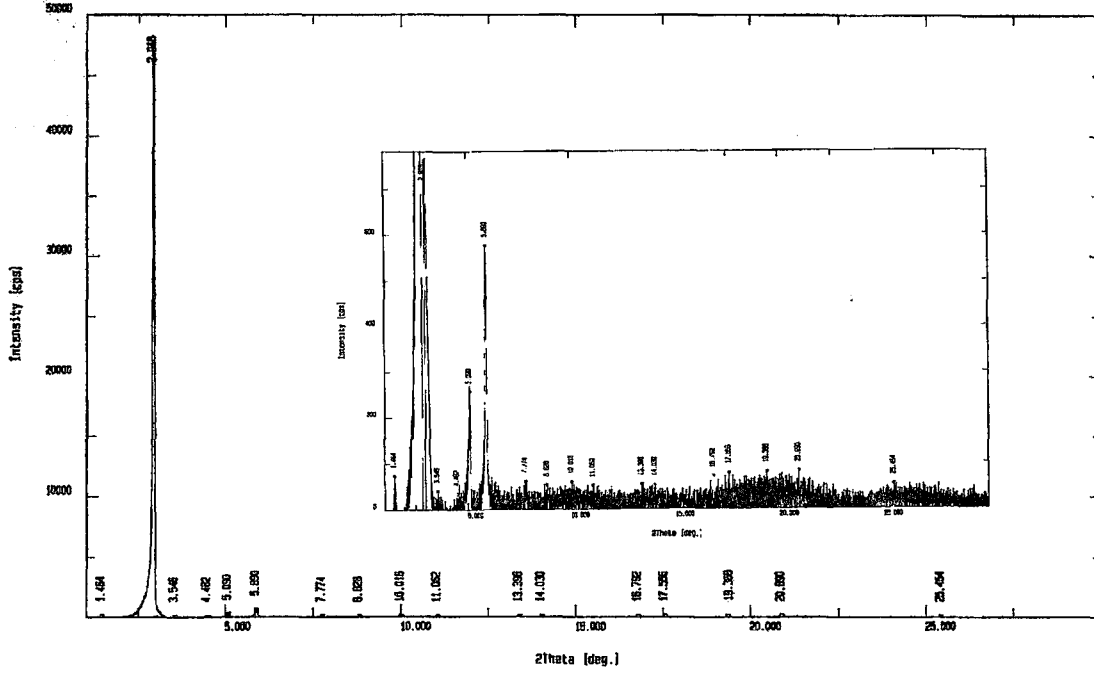


DSC (Differential Scanning Calorimetry Spektrumu): 15 numaralı

ftalosiyanin bileşiminin 2.40 mg miktarından 10°C/dak. ısıtma ve soğutma hızı ile elde edilen DSC spektrumu(Spektrum 6.43) incelendiğinde gözlenen sıcaklık geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen entalpi değişim ΔH (kJ/mol) değerleri Tablo 6.19'de verilmiştir. Bileşik DSC fırını içerisinde ısıtıldığında 11.5°C'de katı halden sıvı kristal hale geçmektedir. Isıtılmaya devam edildiğinde 122.9°C'de berraklaşarak izotropik sıvı haline geçmektedir. Soğutma sırasında 114°C'de izotrop halden sıvı kristal hale geçerken soğutmaya devam edildiğinde 2.7°C'de sıvı kristal halden katı hale geçmektedir. Bu bileşimin termotropik geçişleri polarize mikroskop altında incelendiğinde yaklaşık olarak DSC de verilen geçiş sıcaklıklarında faz geçişleri verdiği gözlenmiştir.

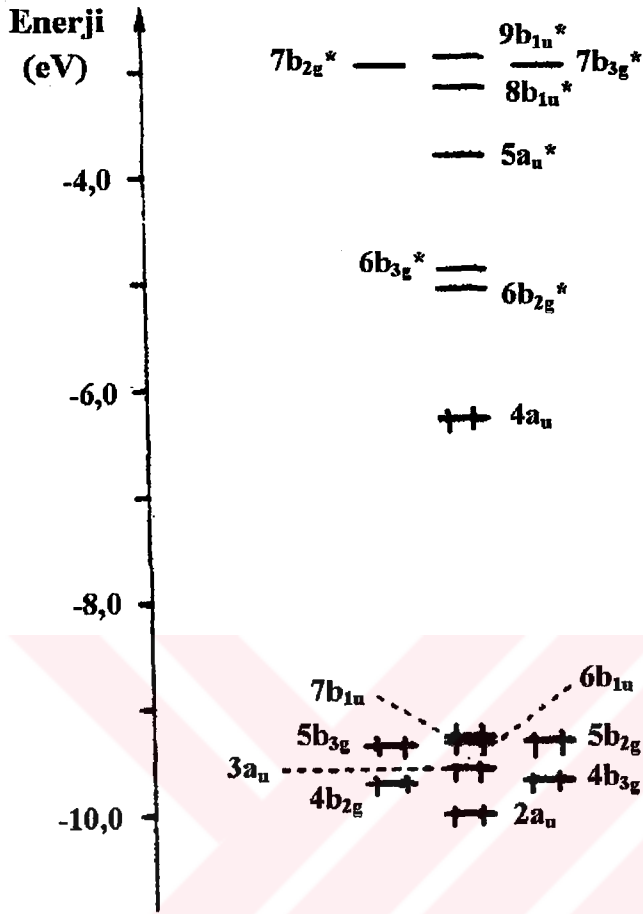
Tablo 6.19. 15 Bileşiği İçin Faz Geçiş Sıcaklıkları(°C) ve Entalpi (ΔH) Değişimleri (kJ/mol).

	Katı $\xrightleftharpoons[\text{°C}]{} \text{Sıvı Kristal}$	ΔH (kJ/mol)	Sıvı Kristal $\xrightleftharpoons[\text{°C}]{} \text{Sıvı}$	ΔH (kJ/mol)
Isıtma	11.5	84.21	122.9	1.82
Soğutma	2.7	83.78	114.0	1.96



Spektrum 6.44. 15 Bileşığının X-ışını Kırınım Spektrumu.

X-ışını Kırınım Spektrumu: 15 bileşığının 30°C'de alınan X-ışınları kırınımı spektrumundan(Spektrum 6.44) elde edilen veriler Tablo 6.20'de verilmiştir.



Şekil 6.2. Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiğinin(H_2Pc) MO Diyagramı.

UV-vis ölçümleri bakımından bu iki farklı konumda süstitüe olmuş ftalosiyenin bileşikleri kıyaslandığında non-periferal süstitüe olmuş bileşikler(10,11,12) periferal süstitüe olmuş bileşiklerden(13,14,15) yaklaşık 20nm daha yüksek dalga boyunda absorbsiyon yaptıkları bulunmuştur(Spektrum 6.46) [85,142, 168,169].

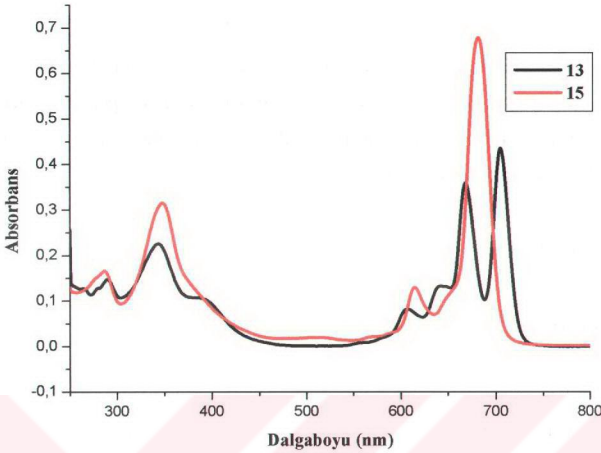
6.2. TARTIŞMA

Yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar incelendiğinde; 15-hidroksi-13,17-dioksa nonakosan (1) bileşiğinin ftalosiyanin halkasına non-periferel(10,11,12) veya periferel (13,14,15) olarak süstitüe edilmesi ile elde edilen bileşiklerin farklı özelliklere sahip oldukları bulunmuştur.

Reaksiyon verimi olarak bir kıyaslama yapıldığında; periferel süstitüsyon reaksiyonunun veriminin non-periferel olan reaksiyonun veriminden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir(Tablo 6.21).

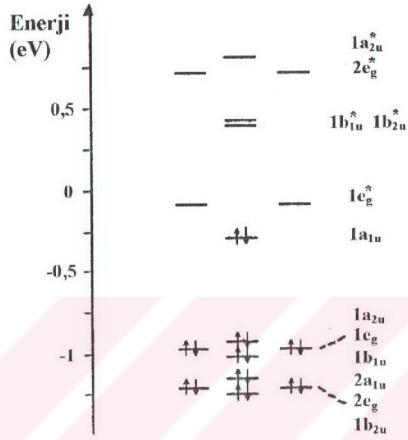
Tablo 6.21. Periferel(p) ve Non-periferel(np) Süstitüsyon Reaksiyonlarının Verimleri.

Bileşik	Verim(%)
10(np)	12
11(np)	17.5
12(np)	15
13(p)	22
14(p)	32
15(p)	25

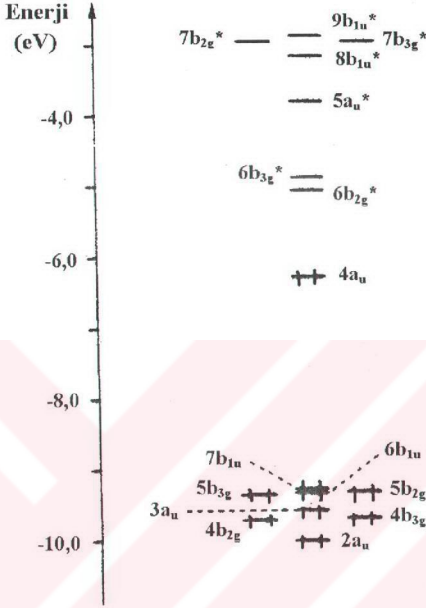


Spektrum 6.45. Metalli (15) ve Metallsız (13) Ftalosiyanın Bileşiklerinin Uv-vis Spektrumu.

Elde edilen bileşiklerin UV-vis spektrumları (Spektrum 6.13, 6.18, 6.23, 6.28, 6.35, 6.42) incelendiğinde metalli ftalosiyanın (11,12,14,15) türevlerinde Q bandında tek bir absorpsiyon piki gözlenirken metallsız ftalosiyanın bileşiklerinde (10,13) iki adet Q bandı absorpsiyon piki olduğu gözlenmektedir (Spektrum 6.45). Metalli ftalosiyanın bileşiklerinde ftalosiyanın halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilmeyen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyanın bileşiklerinde D_{4h} simetrisine sahiptirler ve Uv-vis'de Q bandında $1a_{1u} \longrightarrow 1e_g^*$ geçişlerine (Şekil 6.1) tekabül eden tek bir absorpsiyon piki verirler. Metallsız ftalosiyanınlar ise ftalosiyanın halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişim meydana gelerek molekülün simetrisi D_{2h} olur. Meydana gelen bu simetri değişiminden dolayı molekülün $1e_g^*$ LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve $1a_{1u}$ orbitalinden $1e_g^*$ orbitaline $4a_u \longrightarrow 6b_{2g}^*$ ve $4a_u \longrightarrow 6b_{3g}^*$ geçişlerine (Şekil 6.2) tekabül eden birisinin şiddetinin diğerinkinden biraz az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir.

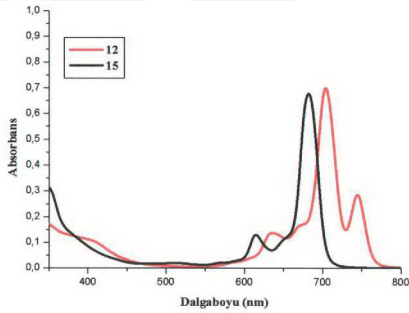
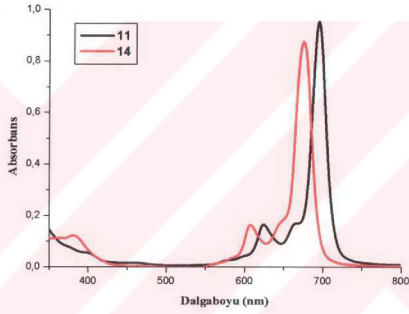
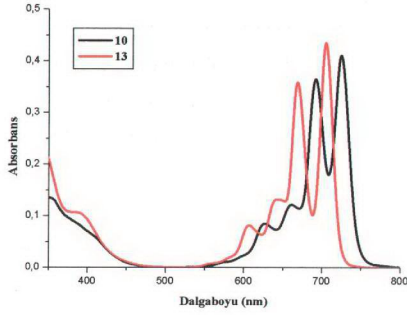


Şekil 6.1. Metalli Ftalosiyanın Bileşiğinin(MPc) MO Diyagramı.



Şekil 6.2. Metalsiz Ftalosiyanın Bileşiğinin(H₂Pc) MO Diyagramı.

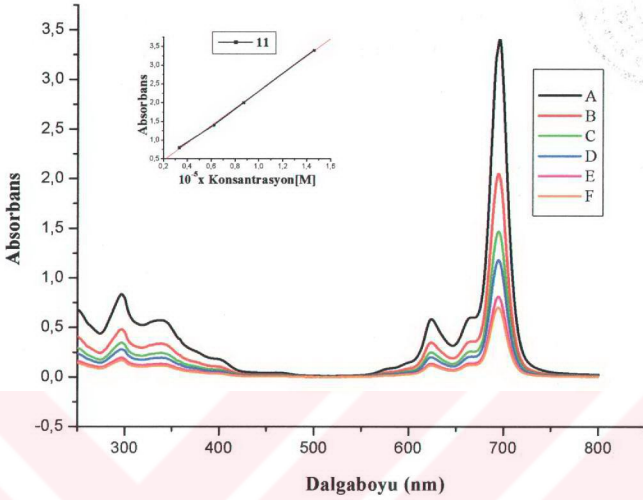
UV-vis ölçümleri bakımından bu iki farklı konumda sübtitüe olmuş ftalosiyanın bileşikleri kıyaslandığında non-periferal sübtitüe olmuş bileşikler(10,11,12) periferal sübtitüe olmuş bileşiklerden(13,14,15) yaklaşık 20nm daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon yaptıkları bulunmuştur(Spektrum 6.46) [85,142, 168,169].



Spektrum 6.46. 10-13, 11-14, 12-15 Bileşiklerinin Kloroform İçerisinde

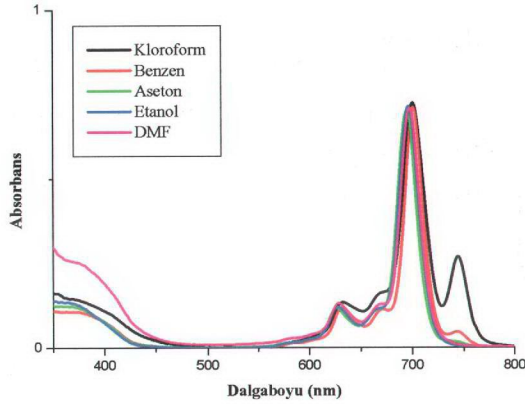
Alınmış Uv-vis Spektrumları

Agregasyon varlığı spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin daha düşük dalga boyuna kayması(hipokromizm) ve absorpsiyon şiddetinin azalması ile gözlenir[6]. Bu çalışmada sentezlenmiş olan ftalosiyanın bileşiklerinin kloroform içerisinde değişik konsantrasyonlardaki (10^{-5} - 10^{-6}) absorpsiyonları ölçülerek agregasyon özellikleri incelendi(Spektrum 6.47). **10,11,13,14** ve **15** Bileşiklerinin kloroform içerisinde 10^{-5} - 10^{-6} konsantrasyon aralığında konsantrasyona bağlı olarak dalga boylarında bir kayma ve konsantrasyon azalması ile absorpsiyonlarda orantısız bir absorpsiyon azalması gözlenmemiştir. Ayrıca dalga boyu en yüksek soğurma noktasında(700 nm) absorbans ile konsantrasyon arasında grafik çizildiğinde konsantrasyon artışı ile absorpsiyon artışının doğrusal olduğu ve Lambert-Beer yasasına uygun olduğu gözlenmiştir(Spektrum 6.47). Bu sonuçlar konuyla ilgili literatürler[170-175] ile karşılaştırıldığında bu çalışmada sentezlenmiş olan ftalosiyanın bileşiklerinin(**10,11,13,14,15**) kloroform içerisinde 10^{-5} - 10^{-6} konsantrasyon aralığında agregasyon yapmadıkları sonucuna varılmıştır.



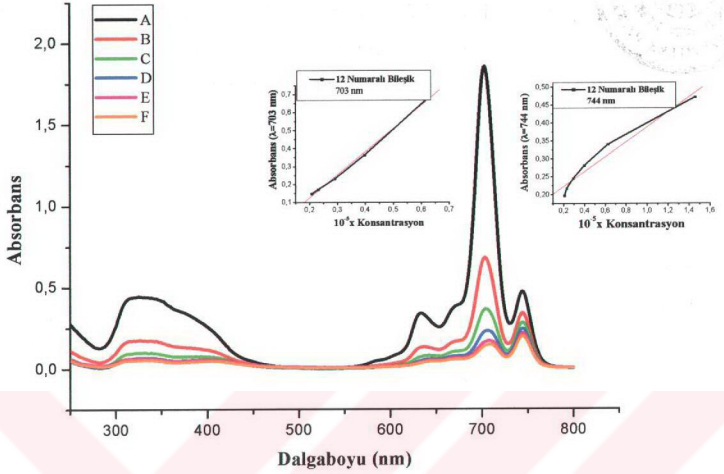
Spektrum 6.47. 11 Bileşiğinin Kloroform İçerisinde Değişik Konsantrasyonlardaki Agregasyon İncelemeleri: 1.46×10^{-3} M (A), 8.77×10^{-6} M (B), 6.27×10^{-6} M (C), 5.48×10^{-6} M (D), 3.37×10^{-6} M (E), 2.92×10^{-6} M (F).

Ancak; 12 Bileşiği olan non-periferel süstitüe olmuş çinko türevinin UV-vis ölçümleri sırasında beklenmedik sonuçlar elde edilmiştir. Bu bileşiğin kloroform içerisinde alınan spektrumunda Q bandında 703 nm'deki absorpsiyonun yanı sıra 744 nm'de yeni bir absorpsiyon pikinin daha bulunduğu gözlenmiştir. Yapılan literatür araştırmaları[164,176-178] sonucunda spektrumda gözlenen bu yeni pikin iki ftalosiyanın molekülü arasında meydana gelen dimerleşme sonucu oluştuğu sonucuna varılmıştır. Bu durum bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumundaki piklerin yayvan olmasının nedenini de açıklamaktadır. Bu dimerleşme olayı kloroform, diklorometan ve kısmen benzen gibi çözücülerde olurken aseton, etanol ve DMF gibi polar çözücülerde oluşmamaktadır(Spektrum 6.48).

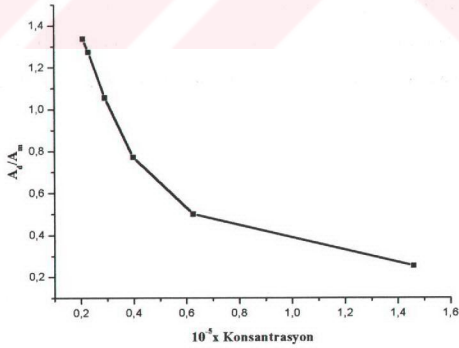


Spektrum 6.48. 12 Bileşiği İçin Değişik özücülerde Alınmış UV-vis Ölçümleri.

12 Bileşiği İçin kloroform içerisinde değişik konsantrasyonlarda alınmış UV-vis ölçümleri(Spektrum 6.49) incelendiğinde 703 nm'deki Q bandı absorpsiyonunun konsantrasyonla doğru orantılı olarak değiştiği ve Lambert-Beer yasası ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ancak; 744 nm'de görülen Q bandı absorpsiyonunun konsantrasyon ile değişiminin doğru orantılı olmadığı ve Lambert-Beer yasasından sapmalar olduğu görülmektedir. Dimer ve monomerin absorpsiyon bandlarının(A_d/A_m) birbirlerine oranlarının konsantrasyon ile değişimi Şekil 6.3'de verilmiştir.



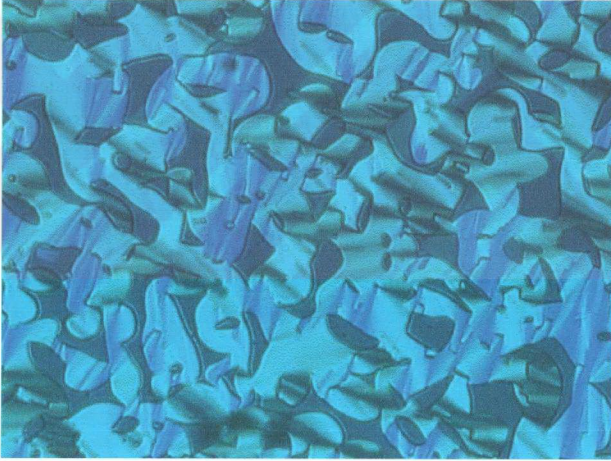
Spektrum 6.49. 12 Bileşiminin Kloroform İçerisinde Değişik Konsantrasyonlardaki UV-vis Ölçümleri: $1.46 \times 10^{-5} \text{M}$ (A), $6.25 \times 10^{-6} \text{M}$ (B), $3.98 \times 10^{-6} \text{M}$ (C), $2.91 \times 10^{-6} \text{M}$ (D), $2.30 \times 10^{-6} \text{M}$ (E), $2.08 \times 10^{-6} \text{M}$ (F).



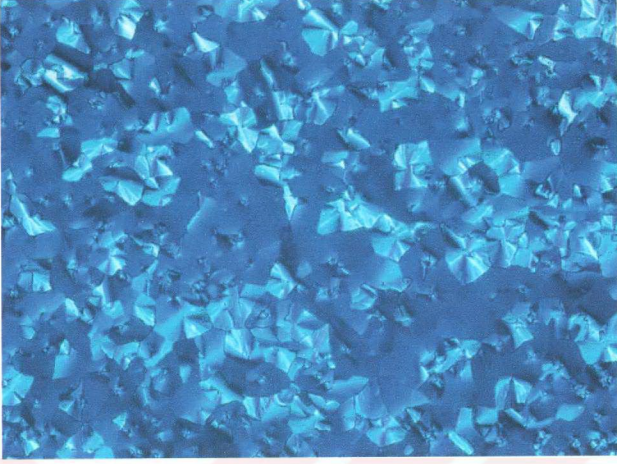
Şekil 6.3. Dimer(744 nm) ve Monomerin(703 nm) Absorbsiyon Bandlarının Şiddetlerinin(A_d/A_m) Birbirlerine Oranlarının Konsantrasyon İle Değişimi.

Bu çalışmada sentezlenmiş olan non-periferel(10,11,12) veya periferel (13,14,15) süstitüe olmuş ftalosiyanın bileşiklerinin fiziksel özelliklerinin de süstitüentin pozisyonuna göre değişiklikler gösterdiği tespit edilmiştir. Non-periferel süstitüe olmuş ftalosiyanın bileşikleri(10,11,12) oda sıcaklığında sıvı iken periferel süstitüe olmuş ftalosiyanın bileşikleri(13,14,15) oda sıcaklığında sıvı kristal özellik göstermektedirler(Spektrum 6.29, 6.36 ve 6.43).

Sıvı kristal özellik gösteren bileşiklerin polarize mikroskop altında göstermiş oldukları sıvı kristal tekstürleri Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6' de görülmektedir. Elde edilen bu sıvı kristal tekstürleri daha önceki çalışmalarda[115,116,127,128,179,180] verilen tekstürler ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 6.4. 13 Bileşiği için 25°C'de Polarize Mikroskop Altındaki Tekstürü
(Büyütme x 25)



Şekil 6.5. 14 Bileşiği İçin 25°C'de Polarize Mikroskop Altındaki Tekstürü
(Büyütme x 25)



Şekil 6.6. 15 Bileşiği İçin 25°C'de Polarize Mikroskop Altındaki Tekstürü
(Büyütme x 25)

X-ışını Kırınım sonucunda(Spektrum 6.30, 6.37, 6.44) ölçülen 2θ açısından θ açısı hesaplanır. Ölçüm yapılan alette X-ışını kaynağı olarak Cu tüp kullanıldığı için buna ait dalga boyu $\lambda=1.5418\text{\AA}$ 'dur. Ölçüm sonucu bulunan θ açısı ve bilinen λ değerleri Bragg bağıntısında ($\lambda=2d\sin\theta$) yerine koyularak düzlemler arası mesafe(d) bulunmuş olur. Bu işlemleri **14** Bileşiği için çözdüğümüzde,

$$2\theta= 2.728 \text{ için,}$$

$$\theta= 1.364$$

$$\lambda=2d_0\sin\theta$$

$$d_0=\lambda/2\sin\theta$$

$$d_0=1.5418/2\sin1.364$$

$$d_0=1.5418/0.0476$$

$$d_0=32.39 \text{ olarak hesaplanır.}$$

Bu çözümler spektrumdaki diğer 2θ değerleri için uygulandığında; $2\theta= 4.772$ için $d_1=18.50$, $2\theta= 5.538$ için $d_2=15.96$, $2\theta= 7.349$ için $d_3=12.03$, $2\theta= 8.362$ için $d_4=10.57$, $2\theta= 9.656$ için $d_5=9.16$ ve $2\theta= 10.078$ için $d_6=8.78$ olarak bulunur. Elde edilen bu d değerlerini birbirlerine oranlandığında;

$$d_0/ d_0 = 32.39/32.39= \mathbf{1}$$

$$d_0/ d_1 = 32.39/18.50 \cong \sqrt{\mathbf{3}}$$

$$d_0/ d_2 = 32.39/15.96 \cong \sqrt{\mathbf{4}}$$

$$d_0/ d_3 = 32.39/12.03 \cong \sqrt{\mathbf{7}}$$

$$d_0/ d_4 = 32.39/10.57 \cong \sqrt{\mathbf{9}}$$

$$d_0/ d_5 = 32.39/9.16 \cong \sqrt{\mathbf{12}}$$

$$d_0/ d_6 = 32.39/8.78 \cong \sqrt{\mathbf{13}}$$

sonuçları elde edilir. Ayrıca X-ışınları kırınımları tablolarında (Tablo 6.12, 6.16, 6.20) verilen düzlemler arası mesafe değerleri(d) birbirlerine oranlandığında **1: $1/\sqrt{3}$: $1/\sqrt{4}$: $1/\sqrt{7}$: $1/\sqrt{9}$: $1/\sqrt{12}$: $1/\sqrt{13}$** şeklinde olduğu görülmüştür. X-ışınları spektrumundaki piklerin ve tablolarda verilen değerlerin bu orana uyması moleküllerin hegzagonal kolonlar fazda istiflendiğini göstermektedir. Ayrıca spektrumların $2\theta=25$ civarında gözlenen piklerin belirgin olmaları hegzagonal

istiflenmenin düzenli bir şekilde olduğunu göstermektedir. Hegzagonal bir sistemde kolonlar arası mesafe(a) $a=2d_0/\sqrt{3}$ bağıntısı kullanılarak hesaplanır. 14 Bileşiği için bu işlem çözüldüğünde;

$$a=2d_0/\sqrt{3}$$

$$a=2 \times 32.36/1.73$$

$$a= 37.36 \text{ \AA} \text{ olarak bulunur.}$$

Ayrıca; kolonlar arası mesafe Miller İndisleri(h,k,l) kullanılarak aşağıdaki formül yardımıyla da hesaplanabilir[131].

$$1/d^2 = 4/3[(h^2+hk+k^2/a^2)]$$

Yine 14 Bileşiği için tabloda verilen d değerleri kullanılarak kolonlar arası mesafe(a) hesaplanacak olursa;

$$d = 32.36, h = 1 \text{ ve } k = 0 \text{ için;}$$

$$1/d^2 = 4/3[(h^2+hk+k^2/a^2)]$$

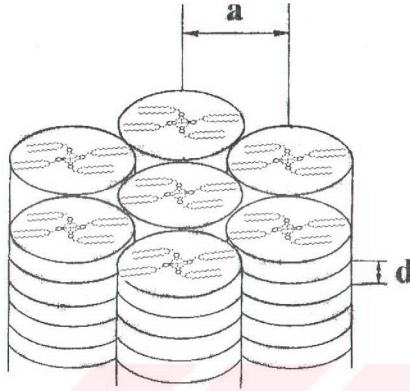
$$1/(32.36)^2 = 4/3[(1^2+1 \times 0+0^2/a^2)]$$

$$1/(32.36)^2 = 4/3a^2$$

$$a^2 = 1396.2$$

$$a = 37.36 \text{ \AA} \text{ olarak bulunur.}$$

Tabloda verilen diğer d değerleri için de bu formül çözülrse her bir d değeri için yaklaşık olarak 37 Å civarında kolonlar arası mesafe bulunur. Kolonlar ve diskler arası mesafe Şekil 6.7'de görülmektedir.



Şekil 6.7. Hegzagonal Kolomnar Mezofazda Oluşan Disklerin İstiflenmesi(a = Kolonlar arası mesafe, d = Düzlemler arası mesafe)

Bu çalışmada sentezlenen ve sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanın bileşiklerinin(13,14,15) DSC spektrumlarından elde edilen bilgiler değerlendirildiğinde bu bileşiklerin oda sıcaklığını da kapsayan geniş bir sıcaklık aralığında sıvı kristal özellik gösterdiği, 30°C 'de alınan X-ışınları kırınımı ölçümlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde de sıvı kristal bu moleküllerin düzenlenmiş diskotik hegzagonal kolomnar(Col_h) şeklinde sıralandıkları tespit edilmiştir.

Oda sıcaklığı ve civarında sıvı kristal oluşturan bu moleküllerden düzenli ince filmler elde edilecek ve bu sayede de oldukça duyarlı birer kimyasal sensör algılayıcı malzemesi olmalarını sağlayacaktır. Ayrıca, oda sıcaklığında az sayıda olan metallomezojen bileşiklerine bu çalışmada sentezlenen bileşikler ile yenileri eklenmiş olmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Moser F.H., Thomas, A.L. *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida, 1983.
2. De Diesbach H. ve von der Weid E. *Helv. Chim. Acta*, 1927; 10: 886.
3. Linstead R.P. *J. Chem. Soc.*, 1934; 1016.
4. Linstead R.P. ve Lowe A.R. *J. Chem. Soc.*, 1934; 1031.
5. Robertson I.M. *J. Chem. Soc.*, 1935; 615.
6. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.A 20 *Phthalocyanines*, 1992; 213.
7. Leznoff C.C. ve Lever, A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York, 1989.
8. Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.2, New York, 1993.
9. Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.3, New York, 1993.
10. Leznoff C.C. ve Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.4, New York, 1996.
11. Hanack M. ve Lang M. *Adv. Mater.*, 1994; 6: 819.
12. Hanack M. ve Lang M. *Chemtracts* 1995; 8: 131.
13. Hanack M., Datz A., Fay R., Keppeler U., Koch J., Metz J., Metzger M., Schneider O. ve Schulce H.-J. *Handbook of Conducting Polymers*, 1989, Skotheim.
14. Schultz H., Lehmann H., Rein M. ve Hanack M. *Structure Bonding*, 1991; 74: 41.
15. Davies J.E.D., MacNicol D.D. ve Vögtle F. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Atwood J.L., Vol.9, Pergamon: Oxford, 1996; 283.
16. Nalwa H.S. ve Shirk J.S. *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., Eds.; VCH: New York, 1996; Vol. 4, 79.
17. Casstevens M.K., Samoc M., Pflieger J. ve Prasad P.N. *J. Chem. Phys.*, 1990; 92: 2019.
18. Simon J., Bassoul P. ve Norvez S. *New J. Chem.*, 1989; 13: 13.

19. van der Pol J.F., Neeleman E., Zwikker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W., Aerts J., Visser R. ve Picken S.J. *Liq. Cryst.*, 1989; 6: 577.
20. Simon J. ve Sirlin C. *Pure Appl. Chem.*, 1989; 61: 1625.
21. Engel M.K., Bassoul P., Bosio L., Lehmann H., Hanack M. ve Simon J. *Liq. Cryst.* 1993; 15: 709.
22. Simon J. ve Andre J. -J. *Molecular Semiconductors*; Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds.; Chapter 3, Springer: Berlin, 1985; 73.
23. Gregory P. *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum: Chapter 7, New York, 1991; 59.
24. Kuder J.E. *J. Imaging Sci.*, 1998; 32: 51.
25. Lever, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A. ve Seymour P. *Pure Appl. Chem.*, 1986; 58: 1467.
26. Schlettwein D., Kaneko M., Yamada A., Wöhrle D. ve Jaeger N.I. *J. Phys. Chem.*, 1991; 95: 1745.
27. Wöhrle D. ve Meissner D. *Adv. Mater.*, 1991; 3: 129.
28. Takano S., Enokida T. ve Kambata A. *Chem. Lett.*, 1984; 2037.
29. Law K.-Y. *Chem. Rev.*, 1993; 93: 449.
30. Battenberg A., Breidt V.F. ve Vahrenkamp H. *Sensors and Actuators B*, 1996; 30: 29.
31. Collins R.A. ve Mohamed K.A. *J. Phys. D*, 1988; 21: 154.
32. Braun A. ve Teherniac J. *Ber. Disch. Chem. Ges.*, 1907; 40: 2709.
33. Linstead R.P. *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.*, 1933; 465.
34. Byrne G.T., Linstead R.P. ve Lowe A.R. *J. Chem. Soc.*, 1934; 1017.
35. Anderson J.S., Bradbrook E.F., Cook A.H. ve Linstead R.P., *J. Chem. Soc.*, 1938; 1151.
36. Linstead R.P. *Ber. Disch. Chem. Ges. A*, 1939; 72: 93.
37. Turek P., Petit P., Simon J., Even R., Boudjema B., Gillaud G. ve Maitrot M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987; 109: 5119.
38. Ahsen V., Gürek A.G., Luneau D. ve Pecaut J. *Inorg. Chem.*, 2001; 40: 18, 4793.
39. Andre J.-J., Holczer K., Petit P., Riou M.T., Clarisse C., Even R., Fourmigue M. ve Simon J., *J. Chem. Phys. Lett.*, 1985; 115: 463.
40. Meller A. ve Ossko A. *Monatsh. Chem.*, 1972; 103: 150.

41. Kietaibl H. *Monatsh. Chem.*, 1974; 105: 405.
42. Geyer M., Plenzig F., Rauschnabel J., Hanack M., del Rey B, Sastre A ve Torres T. *Synthesis*, 1996: 1139
43. Day V.W., Marks T.J. ve Wachter W.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975; 97: 4519.
44. Marks T.J. ve Stojakovic D.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978; 100: 1695.
45. Lever A.B.P. *Adv. Inorg. Radiochem*, 1965; 7.
46. Leznoff C.C. ve Hall T.W. *Tetrahedron Lett.*, 1982; 23: 3023.
47. Thompson J.A., Murata K., Miller D.C., Stanton J.L., Broderick W.E., Hoffman B.M. ve Ibers J.A. *Inorg. Chem.*, 1993; 32: 3546.
48. Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K. ve Yamada A. *Synthesis*, 1993; 194.
49. McKeown N.B., Chambrier I. ve Cook M.J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1990; 1169.
50. de Cian A., Moussavi M., Fischer J. ve Weiss R. *Inorg. Chem.*, 1985; 24: 3162.
51. Cariati F., Galizzioli D., Morazzoni F. ve Busetto C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1975; 556.
52. Ghosez P., Cote R., Gastonguay L., Veilleux G., Denes G. ve Dodelet J.P. *Chem. Mater.*, 1993; 5: 1581.
53. Wynne K.J. *Inorg. Chem.*, 1984; 23: 4658.
54. Lowery M.K., Starshak A.J., Esposito J.N., Krueger P.C. ve Kenney M.E. *Inorg. Chem.*, 1965; 118: 7197.
55. Joyner R.D. ve Kenney M.E. *Inorg. Chem.*, 1962; 1: 236.
56. Krueger C. ve Kenney, M.E. *J. Org. Chem.*, 1963; 28: 3379.
57. Hayashida S. and Hayashi N. *Chem. Mater.*, 1991; 3: 92.
58. Wheeler B.E., Nagasubramanian G., Bard A.J., Schechtman L.A., Dinniny D.R., Kenney M.E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984; 106: 7404.
59. Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisero L., Laberge L. ve Rousell J. *Tetrahedron Lett.*, 1986; 27: 279.
60. Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M. ve Majetich G. *Tetrahedron Lett.*, 1986; 27: 4945.
61. Kingston H.M.(Skip) ve Haswell S.J. *Microwave-Enhanced Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
62. Shaabani A. *J. Chem. Res.(S)*, 1998; 672.

63. Davies D.A., Schnik C., Silver J., Sosa-Sanchez J.L. ve Riby P.G. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2001; 5: 376.
64. Maree M.D. ve Nyokong T. *J. Chem.Res.(S)*, 2001; 68.
65. Liu L.C., Lee C.C. ve Hu A.T. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2001; 5: 806.
66. Villemin D., Hammadi M., Hachemi M. ve Bar N. *Molecules*, 2001; 161: 831.
67. Maeda F., Uno K., Ohta K., Sugibayashi M., Nakamura N., Matsuse T. ve Kimura M. *J.Porphyrins Phthalocyanines*, 2003; 7: 58.
68. Nemykin V.N., Kobayashi N., Mytsyk V.M. ve Volkov S.V. *Chem. Lett.*, 2000; 546.
69. Hanack M., Renz G., Strahle J. ve Schmid S. *Chem. Ber.*, 1988; 121: 1479.
70. Hanack M., Schmid G. ve Sommerauer M. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1993; 32: 1422.
71. Hanack M., Meng D., Beck A., Sommerauer M. ve Subramanian L.R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993; 58.
72. Gaspard S. ve Maillard P.H. *Tetrahedron*, 1987; 43: 1083.
73. Mikhaleenko S.A., Barknova S.V., Lebedev O.L. ve Luk'yanets E.A. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 1971; 41: 2735.
74. Hanack M., Metz J. ve Pawlowski G. *Chem. Ber.*, 1982; 115: 2836.
75. Koshev E.I., Solev'eva L.I., Mikhaleenko S.A. ve Luk'yanets E.A. *Mendeleev Chem. J.*, 1976; 21: 465.
76. Metz J., Schneider O. ve Hanack M. *Inorg. Chem.*, 1984; 23: 1065.
77. Marcuccio S.M., Greenberg S., Lever A.B.P., Leznoff C.C. ve Tomer K.B. *Can. J. Chem.*, 1985; 63: 3057.
78. Yang Y.C., Ward J.R. ve Seiders R.P. *Inorg. Chem.*, 1985; 24: 1765.
79. Pawlowski G. ve Hanack M. *Synthesis*, 1980; 287.
80. Koray A.R., Ahsen V. ve Bekaroğlu Ö. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986; 127: 932.
81. Wöhrle D. ve Hündorf U. *Makromol. Chem.*, 1985; 186: 2127.
82. Wöhrle D. ve Preussner E. *Makromol. Chem.*, 1985; 186: 2189.
83. Dulog L. ve Gittinger A. *Makromol. Chem.* 1993; 194; 394.
84. Cammidge A.N., Cook M.J., Harrison K.J. ve McKeown N.B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1991; 3053.

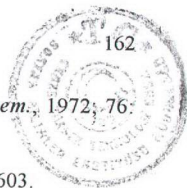


85. Cook M.J., Dunn A.J., Howe S.D., Thomson A.J. ve Harrison K.J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1988; 2453.
86. Koshev E.I., Puchnova V.A. ve Luk'yanets E. A. *Zh. Org. Khim.*, 1971, 7: 369.
87. Kobayashi N., Nakajima S. ve Osa T. *Inorg. Chim. Acta*, 1993; 210: 131.
88. Kobayashi N., Kondo R., Nakajima S. ve Osa T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990; 112: 9640.
89. Piechocki C., Simon J., Andre J., Guillon D., Petit P., Skoulios A. ve Weber P. *Chem. Phys. Lett.*, 1985; 122; 124.
90. Humberstone P.G.J., McKeown N.B. ve Treacher K.E. *J. Mater. Chem.*, 1996; 6: 315.
91. Clarkson G.J., Hassan B.M., Maloney D.R. ve McKeown N.B. *Macromolecules*, 1996; 29: 1854.
92. Cook M.J., Cooke G. ve Jafarifini A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996; 1715.
93. Young J.G. ve Onyebuagu W. *J. Org. Chem.*, 1990; 55: 2155.
94. Idelson E.M., *U.S. Pat.*, 4,961,654, 1967; *Chem. Abstr.* 71(1969)171797m.
95. Thomas A.L., *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton: Florida, 1990.
96. Phillips D. In *Progress in Reaction Kinetics*, Kemp T.J., Donovan R.J. ve Rodgers M.A.J. (Eds), 1997; 22: 175.
97. Moussavi M., De Cian A., Fischer J. ve Weiss R. *Inorg. Chem.*, 1988; 27: 1287.
98. Komatsu T., Ohta K., Fujimoto T., ve Yamamoto I. *J. Mat. Chem.*, 1994; 4: 533.
99. Emmelius M., Pawlowski G. ve Vollmann H.W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1989; 28: 1445.
100. Zhou Z., Josse F., Göpel W., Öztürk Z.Z. ve Bekaroğlu Ö. *Appl. Organomet. Chem.*, 1996; 10 : 557.
101. Serrano J.L.(ed), *Metallomesogen*, VCH: Weinheim. 1996; 160.
102. Piechocki C., Simon J., Skoulios D., Guillon D. ve Weber P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982; 104: 5245.

103. Guillon D., Weber P., Skoulios A., Piechocki C. ve Simon J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985; 130: 223.
104. Friedel M.K., Hoskins B.F., Martin R.L. ve Mason S.A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1970; 400.
105. Ukei K. *Acta Cryst. B* 1973; 29: 2290.
106. Iyechika Y., Yakushi K., Ikemoto I. ve Kuroda H. *Acta Cryst. B* 1982; 38: 766.
107. Piechocki C., Boulou J.C. ve Simon J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1987; 149: 115.
108. Sirlin C., Bosio L. ve Simon J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987; 379.
109. van der Pol J.F., Neeleman E., Zwikker J.W., Nolte R.J.M. ve Drenth W. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1988; 107: 615.
110. Ford W.T., Sumner L., Zhu W., Chang Y.H., Um P.j., Choi K.H., Heiney P.A. ve Maliszewski N.J. *New J. Chem.*, 1994; 196: 13.
111. Cho I. ve Lim Y. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988; 154: 9.
112. Sirlin C., Bosio L., Simon J., Ahsen V., Yılmaz E. ve Bekaroğlu Ö. *Chem. Phys. Lett.*, 1987; 139: 362.
113. Hanack M., Beck A. ve Lehmann H. *Synthesis*, 1987; 703.
114. Dulog L. ve Gittinger A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993; 237: 235.
115. Cook M.J., Daniel M.F., Harrison K.J., McKeown N.B. ve Thomson A.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987; 1086.
116. Cherodian A.S., Davies A.N., Richardson R.M., Cook M.J., McKeown N.B., Thomson A.J., Feijoo J., Ungar G., ve Harrison K.J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991; 196: 103.
117. Cook M.J., Cracknell S.J. ve Harrison K.J. *J. Mater. Chem.* 1991; 1: 703.
118. Cammidge, A.N., Cook M.J., Haslam S.D., Richardson R.M. ve Harrison K.J., *Liq. Cryst.*, 1993; 14: 1847.
119. Bryant G.C., Cook M.J., Halsam S.D., Richardson R.M., Ryan T.G. ve Thorne A.J. *J. Mater. Chem.*, 1994; 4: 209.
120. Ohta K., Watanabe T., Tanaka S., Fujimoto T., Yamamoto I., Bassoul P, Kucharczyk N. ve Simon J. *Liq. Cryst.*, 1991; 10: 357.
121. Komatsu T., Ohta K., Watanabe T., Ikemoto H., Fujimoto T. ve Yamamoto I. *J. Mater. Chem.*, 1994; 4: 537.

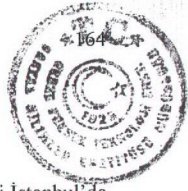
122. Ohta K., Watanabe T., Hasebe H., Morizumi Y., Fujimoto T., Yamamoto I., Levievre D. ve Simon J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991; 196: 13.
123. Levievre D., Petit M.A. ve Simon J. *Liq. Cryst.* 1989; 4: 707.
124. McKeown N.B. ve Painter J. *J. Mater. Chem.*, 1994; 4: 1153.
125. Treacher K.E., Clarkson G.J. ve McKeown N.B. *Liq. Cryst.*, 1995; 19: 887.
126. Brewis M., Clarkson G.J., Holder A.M. ve McKeown N.B. *Chem. Commun.* 1998; 969.
127. Gürek A.G., Ahsen V., Heinemann F. ve Zugenmaier P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000; 338: 75.
128. Dabak S., Ahsen V., Heinemann F. and Zugenmaier P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000; 348: 111-127.
129. Witkiewicz Z. ve Dabrowski R. *Wiadomosci Chem.*, 1973; 27: 385.
130. Witkiewicz Z., Dabrowski R. ve Waclawek W. *Materials Science* 1976; 11/1-2: 39.
131. Simon J. ve Bassoul P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.2; Leznoff C.C., Lever A.B.P., Eds.; VCH Publishers: New York, 1993; 223.
132. Ohta K., Jaquemin L., Sirlin C., Bosio L. ve Simon J. *New J. Chem.*, 1988; 12: 751.
133. Masural D., Sirlin C. ve Simon J. *New J. Chem.*, 1987; 11: 455.
134. Belushkin A.V., Cook M.J., Frezzato D., Haslam S.D., Ferrani A., Martin D., Mamurdo J., Nordia P.L., Richardson R.M., ve Stafford A. *Mol. Phys.*, 1998; 93; 593.
135. Cook M.J. *J. Mater. Sci.:Mater. Electr.*, 1994; 5: 117.
136. Swarts J.C., Langner E.H.G., Krokeide-Hove N., ve Cook M.J. *J. Mater. Chem.*, 2001; 11: 434.
137. Wright J.D., Roisin P., Rigby G.P., Nolte R.J.M., Cook M.J. ve Thorpe S.C. *Sens. Actuators B*, 1993; 13-14: 276.
138. Barker P.S., Petty M.C. Monkman A.P., McMurdo J., Cook M.J. ve Pride R. *Thin Solid Films*, 1996; 284-285: 94.
139. Ometto C., Fabris C., Milanese C., Jori G., Cook M.J. ve Russel D.A. *Br. J. Cancer*, 1996; 74: 1891.
140. Fabris C., Ometto C., Milanese C., Jori G., Cook M.J. ve Russell D.A. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, 1997; 39: 279.

141. Derkacheva V.M. ve Luk'yanets E.A. *J. Gen. Chem. USSR*, 1980; 50: 1874.
142. George R.D. ve Snow A.W. *J. Heterocyclic Chem.*, 1995; 32: 495.
143. Mikhaleiko S.A., Gladyr' S.A. ve Luk'yanets E.A. *J. Org. Chem. USSR*, 1972; 8: 341.
144. Mikhaleiko S.A., Slov'eva L.I., Ivanova T.M. ve Luk'yanets E.A. *J. Gen. Chem. USSR*, 1985; 55: 986.
145. Derkacheva V.M., Iodko S.S., Kaliya O.L. ve Luk'yanets E.A. *J. Gen. Chem. USSR*, 1981; 51: 1998.
146. Oksengendler I.G., Kondratenko N.V. ve Luk'yanets E.A. *J. Org. Chem. USSR*, 1977, 13, 2085.
147. Mikhaleiko S.A. ve Luk'yanets E.A. *J. Gen. Chem. USSR*, 1976; 46: 2075.
148. Mikhaleiko S.A., Derkacheva V.M. ve Luk'yanets E.A. *J. Gen. Chem. USSR*, 1981; 51: 1405.
149. Oksengendler I.G., Kondratenko N.V., Luk'yanets E.A. ve Yagupol'skii L.M., *J. Org. Chem. USSR*, 1978; 14: 976.
150. Schmid G., Witke E., Schlick U., Knecht S. ve Hanack M. *J. Mater. Chem.*, 1995; 5: 855.
151. Mikhaleiko S.A. ve Luk'yanets E.A. *J. Gen. Chem. USSR*, 1969; 39: 2081.
152. Mikhaleiko S.A., Korobkova F.V. ve Luk'yanets E.A. *J. Gen. Chem. USSR*, 1970; 40: 367.
153. Negrimovskii V.M., Derkacheva V.M., Kaliya O.L. ve Luk'yanets E.A. *J. Gen. Chem. USSR*, 1991; 61: 419.
154. Goncharova G.I., Gal'pern M.G. ve Luk'yanets E.A. *J. Gen. Chem. USSR*, 1982; 52: 581.
155. Kovshev E.I. ve Luk'yanets E.A. *J. Gen. Chem. USSR*, 1972; 42: 1584.
156. Leznoff C.C., Hu M., Mc Arthur C.R., Qin Y., ve van Lier J.E. *Can. J. Chem.*, 1994; 72: 1990.
157. Polley R. ve Hanack M. *J. Org. Chem.*, 1995; 60: 8278.
158. Solov'eva L.I. Mikhaleiko S.A., Chernykh E.V. ve Luk'yanets E.A. *J. Gen. Chem. USSR*, 1982; 52: 83.
159. Zickendraht C. *U.S. Patent*, 2 897 207, 1959.



160. Monahan A.R., Brado J.A. ve DeLuca A.F. *J. Phys. Chem.*, 1972; 76: 446.
161. Claessens C.G. ve Torres T. *Eur. J. Org. Chem.*, 2000; 1603.
162. Snow A.W., Shirk J.S. ve Pong R.G.S. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000; 4: 518.
163. Piechocki C. ve Simon J. *Nouv. J. Chem.*, 1985; 9: 159.
164. Kasuga K., Asano K., Lin L., Sugimori T., Handa M., Abe K., Kikkawa T. ve Fujiwara T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997; 70: 1859.
165. Görlach B., Dachtler M., Glaser T., Albert K. ve Hanack M. *Chem. Eur. J.* 2001; 7: 2459.
166. Musluoğlu E., Ahsen V., Gül A. ve Bekaroğlu Ö. *Chem. Ber.*, 1991; 124: 2531.
167. Cabezón B., Quesada E., Esperanza S. ve Torres T. *Eur. J. Org. Chem.*, 2000; 2767.
168. Rihter B.D., Kenney M.E., Ford W.E. ve Rodgers M.A.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1990; 112: 8064.
169. Kobayashi N., Ogata H., Nonaka N. ve Luk'yanets E. *Chem. Eur. J.* 2003; 9: 5123.
170. Tabata K., Fukushima K., Oda K. ve Okura I. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000;4: 278.
171. Snow A.W. ve Jarvis N.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984; 106: 4706.
172. Wiederkehr N.A. *J. Braz. Chem. Soc.*, 1996; 7(1): 7.
173. George R.D., Snow A.W., Shirk J.S. ve Barger W.R. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 1998; 2: 1.
174. De Phillips M., Dei D., Fantetti L. ve Roncucci G. *Tetrahedron Lett.*, 2000; 9143.
175. Dominquez D.D., Snow A.W., Shirk J.S. ve Pong R.G.S. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 2001; 5; 582.
176. Kaneko Y., Arai T., Tokumaru K., Matsunaga D. ve Sakuragi H. *Chem. Lett.* 1996; 345.
177. Yoon M., Cheon Y. ve Kim D. *Photochem. Photobiol.* 1993; 58: 31.
178. Kobuke Y. ve Miyaji H. *J. Am. Chem. Soc.* 1994; 116: 4111.
179. Guillon D., Skoulios A., Piechocki C., Simon J. ve Weber P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1983; 100: 275.

ÖZGEÇMİŞ



Mahmut DURMUŞ 1974 İstanbul doğumludur. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamlamıştır. 1996 yılında Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Bölümünden mezun olmuştur. 1996 Kasım ayında itibaren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak görevini sürdürmektedir. 1999 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisans eğitimini tamamlamıştır. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde doktora öğrenimine başlamıştır.