

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMİNAL GRUP OLARAK SİMETRİK OLMAYAN KOBALT
FTALOSİYANİN İÇEREN POLİSTİREN VE POLİMETİL METAKRİLAT
POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sinem TEMİZEL

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Yüksek Lisans Programı

ARALIK 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMİNAL GRUP OLARAK SİMETRİK OLMAYAN KOBALT
FTALOSİYANİN İÇEREN POLİSTİREN VE POLİMETİL METAKRİLAT
POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Sinem TEMİZEL
(509181295)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Yüksek Lisans Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Altuğ Mert Sevim

ARALIK 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi Adı SOYADI, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "TEZ BAŞLIĞI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Adı SOYADI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Prof.Dr. Adı SOYADI**
(Varsa) Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Adı SOYADI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
..... Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
..... Üniversitesi

(Varsa) **Prof. Dr. Adı SOYADI**
..... Üniversitesi

(Varsa) **Prof. Dr. Adı SOYADI**
..... Üniversitesi





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince bilgi ve birikimleri ile her anlamda bana destek olan değerli tez danışmanım Doç. Dr. Altuğ Mert SEVİM'e ve bu süreçte tecrübe ve önerilerini hiçbir zaman benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ahmet GÜL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Akademik anlamda bana destek olan değerli Öğr. Gör. Dr. Barbaros AKKURT'a yardımları için ayrıca teşekkür ederim.

Son olarak, bu süre zarfında gösterdikleri özveri, sabır, maddi ve manevi destekten ötürü sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Aralık 2019

Sinem Temizel



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Ftalosiyanimler	3
2.1.1 Ftalosiyanimler ve türevlerinin tarihçesi.....	4
2.1.2 Ftalosiyanimlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
2.1.3 Ftalosiyanimlerin spektral özellikleri ve karakterizasyonu.....	6
2.1.3.1 UV görünür bölge spektroskopisi	6
2.1.3.2 FT-IR spektroskopisi.....	8
2.1.3.3 ¹ H-NMR spektroskopisi	8
2.1.3.4 Kütle spektroskopisi.....	9
2.1.4 Ftalosiyanimlerin sentez yöntemleri.....	9
2.1.4.1 Metallsiz ftalosiyanimlerin (H ₂ Pc) sentezi.....	10
2.1.4.2 Metalli ftalosiyanimlerin (MPc) sentezi.....	10
2.1.4.3 Süstitüe edilmiş ftalosiyanimlerin sentezi.....	12
2.1.5 Sandwich ftalosiyanimler.....	14
2.1.6 Simetrik olmayan ftalosiyanimlerin sentezi.....	14
2.1.6.1 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi	15
2.1.6.2 Polimer destekli sentez yöntemi	15
2.1.6.3 Subftalosiyanimin yöntemi.....	16
2.1.7 Ftalosiyanimin sentezine yeni bir yaklaşım	17
2.2 Ftalosiyanimlerin Saflaştırılma Yöntemleri.....	18
2.3 Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları	18
2.3.1 Boyar madde	19
2.3.2 Katalizör.....	19
2.3.3 Güneş pilleri	20
2.3.4 Fotodinamik terapi.....	20
2.4 Ftalosiyanimler ile İlgili Son Gelişmeler	20
2.5 Kompozitler.....	21
2.5.1 Kompozitlerin sınıflandırılması	22
2.5.1.1 Polimer matrisli kompozitler	22
2.5.1.2 Polistirenin özellikleri ve uygulamaları	23
2.5.1.3 Polimetil metakrilatın özellikleri ve uygulamaları	24

2.5.2 Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) reaksiyonları.....	25
2.6 Klık Kimyası.....	26
2.7 Bazı Ftalosiyanın – Polimer Kompozit Çalışmaları.....	28
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	33
3.1 Cihazlar ve Kimyasallar	33
3.2 Polimerlerin Hazırlanması	34
3.2.1 3,5-bis[(pentaflorobenzil)oksibenzil alkol sentezi	34
3.2.2 3,5-bis(perflorobenziloksi)benzil 2-bromopropanat sentezi.....	35
3.2.3 Br uçlu kısmen florlu PS ve PMMA polimerlerinin sentezi.....	35
3.2.4 PS-N ₃ ve PMMA-N ₃ sentezi.....	37
3.3 Kobalt Ftalosiyanınin Hazırlanması.....	38
3.3.1 4-nitroftalimit sentezi	38
3.3.2 4-nitroftalamit sentezi.....	39
3.3.3 4-nitroftalonitril sentezi	39
3.3.4 4-(4-ter-bütülfenoksi)ftalonitril sentezi	40
3.3.5 4-hekzi-5-iniloksi-ftalonitril sentezi	40
3.3.6 9(10),16(17),23(24)-Tris-(t-bütülfenoksi)-2-{4-hekzi-5-iniloksi} ftalosiyaniminatokobalt(II) (1) sentezi	41
3.4 Klık Reaksiyonu ile PS-CoPc (2) Sentezi	42
3.5 Klık Reaksiyonu ile PMMA-CoPc (3) Sentezi.....	43
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1 Sentez	45
4.2 Karakterizasyon	46
4.2.1 1 bileşiminin karakterizasyonu	46
4.2.2 2 ve 3 bileşiklerinin karakterizasyonu	47
KAYNAKLAR.....	55
EKLER	61
ÖZGEÇMİŞ.....	64

KISALTMALAR

Pc	: Ftalosiyenin
PS	: Polistiren
PMMA	: Polimetil Metakrilat
PS-Br	: Brom uçlu polistiren
PMMA-Br	: Brom uçlu polimetil metakrilat
PS-N₃	: Azitlenmiş polistiren
PMMA-N₃	: Azitlenmiş polimetil metakrilat
CoPc	: Kobalt ftalosiyenin
PS-CoPc	: Polistiren-kobalt ftalosiyenin kompoziti
PMMA-CoPc	: Polimetil metakrilat-kobalt ftalosiyenin kompoziti
MPc	: Metalli ftalosiyenin
H₂Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
Li₂Pc	: Lityum ftalosiyenin



SEMBOLLER

α	: Alfa
β	: Beta
k	: Hız sabiti
ppm	: Parts per million
$^{\circ}\text{C}$: Celsius
M_n	: Sayıca ortalama moleköl ağırlığı
M_w	: Ağırlıkça ortalama moleköl ağırlığı
M_w/M_n	: Moleköl ağırlığı dağılımı
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared
$^1\text{H NMR}$: Proton nükleer manyetik rezonans
UV-Vis	: Ultraviyole görünür bölge
PDT	: Fotodinamik terapi



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1. Kısmen florlu polistiren ve polimetil metakrilatın polimerizasyon özellikleri.	37
Çizelge 4.1. Elde edilen polimerlerin TGA sonuçları.	51
Çizelge 4.2. Spin kaplı polimer filmlerin yüzey özellikleri.	54





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. H ₂ Pc ve MPc kimyasal yapıları.	3
Şekil 2.2. o-siyanobenzamitin ısıtılması ile elde edilen H ₂ Pc.....	4
Şekil 2.3. MPc enerji diyagramı.	7
Şekil 2.4. H ₂ Pc ve MPc UV görünür bölge spektrumu.	8
Şekil 2.5. Ftalosiyanın sentezinde kullanılan başlangıç bileşikleri.	9
Şekil 2.6. H ₂ Pc sentez şeması.....	10
Şekil 2.7. MPc sentez şeması.	11
Şekil 2.8. Tetra süstitüe ftalosiyanın yapı izomerleri.	12
Şekil 2.9. Periferol olmayan okta süstitüe ftalosiyanınların sentez şeması.....	13
Şekil 2.10. MPc, MPc ₂ (double-decker) ve MPc ₃ (triple-decker) kompleksleri.	14
Şekil 2.11. İstatistiksel kondenzasyon sonucu oluşan 6 farklı ürün karışımı.	15
Şekil 2.12. Polimer destekli sentez yöntemi ile MPc sentezi şeması.	16
Şekil 2.13. Sübftalosiyanın yöntemi asimetrik Pc sentezi.....	17
Şekil 2.14. Mikrodalga enerjisi ile Pc sentezi.	17
Şekil 2.15. Matris fazın türüne göre polimer türleri.	22
Şekil 2.16. Polistirenin kimyasal yapısı.	23
Şekil 2.17. Polimetil metakrilatın kimyasal yapısı.	25
Şekil 2.18. ATRP reaksiyonu genel mekanizması.	26
Şekil 2.19. Azit ve alkin grupları arasındaki 1,3-dipolar siklokatalıma reaksiyonu [54].	27
Şekil 2.20. SiPc[OSi(C _n H _{2n+1}) ₃] ₂ (SiPc _n , n = 2, 3, 4, 6) and SiPc[OSi(iBu) ₂ C ₁₈ H ₃₇] ₂ (SiPcB ₁₈) sentez şeması.	28
Şekil 2.21. Asimetrik ZnPc sentez şeması.	29
Şekil 2.22. Düşük simetrik süstitüentli ftalosiyanın komplekslerinin yapıları. MCPc = monokarboksi ftalosiyanın (kompleks 1-3), TPCPc = tetrafenilkarboksiftalosiyanın (6) ve ZnPc.	30
Şekil 2.23. Karboksilik asit uçlu CuPc oligomer yapısı.	31
Şekil 2.24. İki ve üç fazlı nano kompozitlerin ATRP ile eldesi.	31
Şekil 2.25. TMPc-Br ATRP başlatıcısının kimyasal yapısı.	32
Şekil 3.1. FOH sentez şeması.	35
Şekil 3.2. FBr sentez şeması.	35
Şekil 3.3. Br uçlu F-PS ve F-PMMA polimerlerinin sentez şeması.	36
Şekil 3.4. PS-N ₃ ve PMMA-N ₃ sentez şeması.	38
Şekil 3.5. 4-nitroftalimit sentez şeması.	38
Şekil 3.6. 4-nitroftalamit sentez şeması.	39
Şekil 3.7. 4-nitroftalonitril sentez şeması.	39
Şekil 3.8. 4-(4-ter-bütülfenoksi)ftalonitril sentez şeması.	40
Şekil 3.9. 4-hekzi-5-iniloksi-ftalonitril sentez şeması.	41
Şekil 3.10. Yeni kobalt ftalosiyanın sentez şeması.	42
Şekil 3.11. PS – CoPc yapısı.	43

Şekil 3.12. PMMA – CoPc yapısı.	44
Şekil 4.1. FT-IR spektrumları; (a) alkinil ftalonitril ligandı, (b) CoPc, (c) PMMA-CoPc, (d) PS-CoPc.....	48
Şekil 4.2. FT-IR spektrumları; (a) PS-Br, (b) PS-N ₃ , (c) PS-CoPc.	48
Şekil 4.3. FT-IR spektrumları; (a) PMMA-Br, (b) PMMA-N ₃ , (c) PMMA-CoPc.	49
Şekil 4.4. 1, 2 ve 3 bileşiklerinin UV görünür bölge spektrumları.	49
Şekil 4.5. 1 ve 2 bileşiklerinin termogram eğrileri.....	51
Şekil 4.6. 1 ve 3 bileşiklerinin TGA termogram eğrileri.....	52
Şekil 4.7. Ftalosiyanın içeren polistiren film üzerindeki su damlalarının fotoğrafı. .	53
Şekil A. 1. 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	61
Şekil A. 2. 1 bileşiğinin UV görünür bölge spektrumu.	62
Şekil A. 3. 1 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.	63



TERMİNAL GRUP OLARAK SİMETRİK OLMAYAN KOBALT FTALOSİYANİN İÇEREN POLİSTİREN VE POLİMETİL METAKRİLAT POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Ftalosiyanimler 18 π konjuge elektron sistemine sahip düzlemsel makrosiklik bileşiklerdir. Ftalosiyanim komplekslerinin ve bunların farklı metaller içeren türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri anorganik kimyanın içerisinde pratik ve teorik olarak uzun yıllardır incelenmektedir. Ana iskeleti karbon ve azot elementlerinden oluşan isoindol üniteleri oluşturmaktadır. Başka bir deyişle ftalosiyanimler pirol kısımları benzen halkaları ile uzatılan ve azotlar ile köprülenen sentetik porfirinlerdir. Sahip oldukları π konfigürasyon sistemi ve yüksek termal ve kimyasal kararlılık gibi özellikleri sayesinde bu bileşikler çok sayıda uygulama alanı bulmaktadırlar. Sentetik olarak elde edilen ftalosiyanim halkasına periferel veya periferel olmayan konumlardan çeşitli süstitüentler bağlanabilmektedir. Bu sayede yapılar farklı fonksiyonel gruplara sahip olmakta ve dolayısıyla yeni fonksiyonel özellikler kazanmaktadır. Ftalosiyanimlerin sentezi günümüzde çoğunlukla dinitril türevlerinden istatistiksel kondenzasyon yöntemi ile sağlanmaktadır. İstatistiksel kondenzasyon sonucu elde edilen karışımdan hedeflenen ürünün saflaştırılması için kolon kromatografisi başta olmak üzere çeşitli kromatografik yöntemler kullanılmaktadır. Nihai ürünün karakterizasyonunun sağlanmasında FT-IR, UV/Vis ve NMR spektroskopik teknikleri uygulanabilir. Ancak yüksek molekül ağırlıklarına sahip ftalosiyanim makrohalkaları için en net ve kesin sonuç veren teknik kütle spektroskopisidir.

Petrolde elde edilen polistiren, yenilenebilirlik açısından uygun olmayan, doğada yok olma süresi uzun ve dolayısıyla çevre dostu olmayan bir polimerdir. Ayrıca çok sert, parlak ve kırılımandır. Bu çalışma kapsamında kısmen flor uçlu polistiren polimeri ATRP reaksiyonu ile Br halojen uçlu olarak sentezlenmiştir. Daha sonra uç konumdaki Br azitlendirilerek klik reaksiyonu için uygun hale getirilmiştir. Günümüzde polistirenden plastik materyalinin kullanımına uygun olan birçok alanda yararlanılmaktadır.

Metil metakrilat monomerinin polimerizasyonu ile elde edilebilen polimetil metakrilat termoplastik bir malzemedir. Saydamlık, darbelere karşı dayanıklılık ve çeşitli elektrooptik özelliklere sahiptir. Saydamlığı sayesinde cama, yüksek UV direnci sayesinde de polikarbonata bir alternatif oluşturmaktadır. Bu çalışmanın perspektifinde kısmen flor uçlu polimetil metakrilat polimeri ATRP reaksiyonu ile elde edilmiştir. Uç grup olarak Br halojenini barındıran bu malzeme azitlendirilerek ftalosiyanim – polimer kompoziti elde etmek amacıyla klik reaksiyonuna uygun hale getirilmiştir.

Çeşitli sektörlerde kullanılan ve yeni özellikler elde etmek amacıyla tasarlanan kompozit malzemeler farklı reaktiflerin birleştirilmesi ile elde edilir. Matris ya da destek fazı ve takviye fazdan meydana gelmektedirler. Matris fazın ve takviye fazın

cinsine göre kategorize edilebilirler. Günümüzde kompozit malzemelere duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır. Esas hedef gelişen teknoloji ile daha güvenilir, dayanıklı, korozyona, ısıya ve darbelere dirençli, hafif ve ucuz elde edilebilen malzemeler elde etmektir. Bu yüksek lisans tez çalışmasında bir çeşit simetrik olmayan metalli ftalosiyanın bileşeni ile iki farklı çeşit polimerden elde edilen kompozitler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

Çalışma kapsamında hazırlanan bir yeni simetrik olmayan kobalt ftalosiyanın karakterizasyonu FT-IR, UV görünür bölge ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi ile sağlanmıştır ve sonuçlar hedef ürünün oluştuğunu doğrulamıştır. Elde edilen bu monoalkinil süstitüentli kobalt ftalosiyanın ile kısmen flor uçlu polistiren ve polimetil metakrilat polimerleri klik reaksiyonuna tabi tutulmuş ve sonucunda iki çeşit yeni kompozit elde edilmiştir. Kompozitler FT-IR ve UV görünür bölge spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. FT-IR spektrumunda gerekli piklerin oluşması ve kaybolması klik reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Hazırlanan simetrik olmayan kobalt ftalosiyanın – polistiren ve kobalt ftalosiyanın – polimetil metakrilat kompozitleri uzmanlarınca daha ileri araştırmalarda kullanılmayı hak etmektedir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NON-SYMMETRICAL COBALT PHTHALOCYANINE AS TERMINAL GROUP - POLYSTYRENE AND POLYMETHYL METHACRYLATE POLYMERS

SUMMARY

Phthalocyanines are planar macrocyclic compounds which have conjugated 18- π electron system. The chemical and physical properties of phthalocyanines complexes and their derivatives containing different metals have been studied in inorganic chemistry for many years. The main skeleton of phthalocyanines consist of isoindole units consisting of carbon and nitrogen elements. In other words, phthalocyanines are synthetic porphyrins whose pyrrole moieties are extended by benzene rings and bridged by nitrogens. These macrocyclic compounds are used in many applications thanks to their π configuration system, high thermal and chemical stability. Various substituents can be attached to the peripheral or non-peripheral positions of phthalocyanine ring that is synthetically obtained. Thus, the structures have different functional groups and new functional properties. The synthesis of phthalocyanines is generally achieved by the using of statistical condensation from dinitrile derivatives. Some chromatographic methods, as mainly column chromatography, are used to purify the target product from the result mixture that is obtained with statistical condensation. FT-IR, UV/Vis and NMR spectroscopic techniques can be used to characterize the final pure product. However, the most precise and effective technique for phthalocyanine macro rings with high molecular weight is mass spectroscopy.

Polystyrene obtained from petroleum has a long degradation time, so it is not environmentally friendly. It is also very rigid, bright and fragile. In this study, partially fluorinated polystyrene polymer with Br end group was synthesized by ATRP reaction and then Br halogen was azidated to be suitable for click reaction. Today, polystyrene is used in many fields especially plastic materials.

Polymethyl methacrylate is type of a thermoplastic materials which can be obtained by polymerization of methyl methacrylate monomer. This material has transparency, high impact resistance and various electrooptical properties. It is an alternative material for both polycarbonate and glass due to its high UV resistance and transparency respectively. In the perspective of this study, partially fluorinated polymethyl methacrylate polymer was obtained by ATRP reaction. The polymer containing Br halogen at the end of the chain was azidated to be suitable for the click reaction in order to obtain phthalocyanine – polymer composite.

Composite materials that are synthesized by combining different reagents, are used in various industries and designed to obtain new properties. They consist of a matrix or support phase and a dispersed or reinforcing phase. Composites can be categorized by type of matrix phase and reinforcing phase. Today the requirement for composite materials is increasing. Therefore, the main objective is to obtain materials that are more reliable, durable, resistant for corrosion, thermally stable and cheaper with the developing technology. In this MSc thesis, a kind of asymmetrical

metallophthalocyanine component and two different kinds of composites were synthesized and characterized.

Characterization of a novel asymmetric cobalt phthalocyanine was achieved by FT-IR, UV/Vis and MALDI-TOF mass spectroscopy and the results confirmed the formation of the target pure product. This monoalkynyl substituted cobalt phthalocyanine and partially fluorinated polystyrene and polymethyl methacrylate polymers were subjected to click reaction to give two novel composites. The composites were characterized by FT-IR and UV/Vis spectroscopy. In particular, the formation and disappearance of necessary peaks in the FT-IR spectrums proves that click reaction has been successful.

Finally, the non-symmetrical cobalt phthalocyanine – polystyrene and cobalt phthalocyanine polymethyl methacrylate composites that were synthesized deserve to be used for new researches by experts.



1. GİRİŞ

Köken olarak ftalosiyanın kelimesi yunanca nafta (kaya yağı) ve siyanin (koyu mavi) terimlerinden türemiştir ve ilk olarak Massachusetts'de Imperial Chemical Industry Company tarafından o-siyano-benzamid sentezi esnasında tesadüfen sentezlenmiştir. 1929 ile 1934 yılları arasında Imperial College of Science and Technology'den Profesör Linstead ve iş arkadaşlarının çalışmaları sonucu ftalosiyanın terimi organik bir bileşik olarak literatüre geçti. Geçmişte ve günümüzde birçok farklı uygulama alanına sahip makrosiklik yapıdaki ftalosiyanın bileşikleri azot köprüleri bulunan sentetik porfirinlerdir. π konfigürasyon sistemine sahip olmaları ve elektron transfer edebilme özellikleri bu organik bileşiklerin çeşitli uygulamalar için tercih edilmesinin temel sebepleridir. Ftalosiyaninler iyi bilinen 18- π elektronlu aromatik moleküller olur farklı bilim ve teknoloji alanlarında kullanılmak üzere benzersiz fizikokimyasal özelliklere sahip ilginç yapıtaşları olarak görülmektedir.

Petrolden elde edilen ve plastik endüstrisinde çokça kullanılan polistiren, stiren monomerinin polimerizasyon reaksiyonu ile sentezlenir. Biyolojik olarak parçalanamayan polistirenin doğada tamamen yok olması yüzlerce yıl sürebilmektedir. Günümüzde elektronik aletlerin ve otomobillerin plastik parçalarında, soğutma kulelerinde ve panellerde PS kullanımı yaygındır.

Polimetil metakrilat ise metil metakrilatın polimerizasyonu ile elde edilen çok verimli optik özellikleri ile bilinen şeffaf ve termoplastik bir polimerdir. Uzun ömürlü olması ve yüksek ışık geçirgenliğini diğer polimerlere göre PMMA polimerini avantajlı yapan özellikleridir.

Yeni araştırmalar ile bilimin ilerlemesi sonucunda spesifik kullanım alanlarına göre uygun özellikleri içeren yeni sentetik kompozitler elde edilmeye devam etmektedir. Kompozit malzemeler iki ya da daha fazla bileşikten çeşitli reaksiyonlar sonucunda elde edilen, bileşenlerin ayrı ayrı özelliklerinden farklı özelliklere sahip yeni bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Son zamanlarda, iyi tanımlanmış polimerler ile birleştirilmiş

ftalosiyeninler büyük ilgi toplamaktadır ve bunun sebebi de kompozitin Pc makrohalkasından türeyen benzersiz elektronik ve optik özellikleridir.

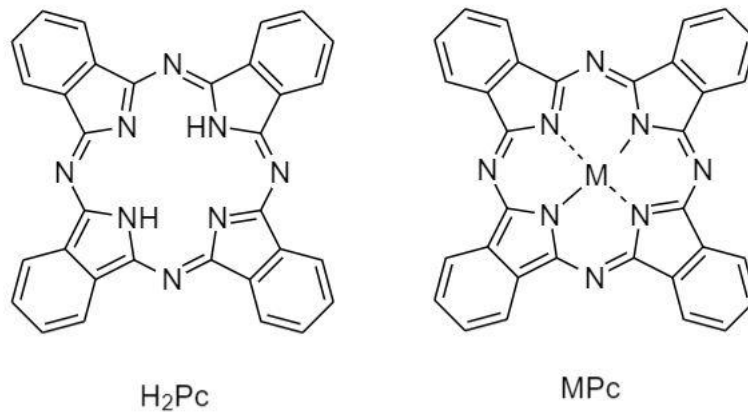
Bu yüksek lisans tez çalışmasında simetrik olmayan kobalt ftalosiyenin hazırlanması, PS ve PMMA olmak üzere sentezlenen iki ayrı polimerin CoPc e tutturulması çalışmaları yapıldı. Öncelikle atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemi ile polimerler sentezlendi ve daha sonra brom uçlarından sodyum azit kullanılarak azitlendirildiler. Azitlendirilmiş polimerler ile istatistiksel kondenzasyon ile sentezlenen asimetrik kobalt ftalosiyenin klik reaksiyonu sonucunda kompozitler elde edildi. Hazırlanan polistiren-asimetrik kobalt ftalosiyenin ve polimetil metakrilat-kobalt ftalosiyenin kompozitleri ¹H-NMR, FTIR, ve UV-Vis spektroskopi yöntemleri ile karakterize edildi. FTIR sonuçları bize Huisgen 1,3-dipolar siklokatalması ile ftalosiyenin, azitleme ile PS ve PMMA azitlerinin ve klik ile polimer-ftalosiyenin kompozitlerinin başarı ile sentezlendiğini gösterdi. Ayrıca UV-Vis spektroskopisi ile de önce CoPc takibi ve devamında elde edilen kompozitlerin spektrum karşılaştırılması yapıldı.

2. TEORİK KISIM

2.1 Ftalosiyanimler

Porfirin benzeri bir yapıya sahip ftalosiyanimin türevleri çeşitli alanlarda kullanılan önemli fonksiyonel makrosiklik bileşiklerdir ve klorofil gibi doğal olarak bulunmadıklarından sentetik olarak elde edilirler [1]. En temel tanımıyla ftalosiyanimler her bir pirol çekirdeği ile bir aromatik grubun birleşmesi ile oluşan tetraazaporfinlerdir ve periferik konumlar ve periferik olmayan konumlar olmak üzere iki ayrı aktif uca sahiptirler [2]. Heterohalkada iki boyutlu 18- π elektron konjugasyonu vardır ve heterohalkanın periferik bölgelerine yan gruplar eklenerek ya da merkeze 70'ten fazla metal atomu yerleştirilerek makrohalkada çok sayıda modifikasyon yapılabilir.

Metal içeren ftalosiyanimin kompleksleri günümüzde çoğunlukla metal varlığında ftalonitrillerin kondenzasyonu ile sentezlenirler. Sentezlenen metal Pc kompleksleri D_{4h} simetrisine sahipken orta kavitede metal içermeyen ftalosiyanimler (H_2Pc) $H_2C_{32}N_8H_{16}$ kimyasal formülü ile gösterilir ve D_{2h} simetrisine sahiptirler [3].



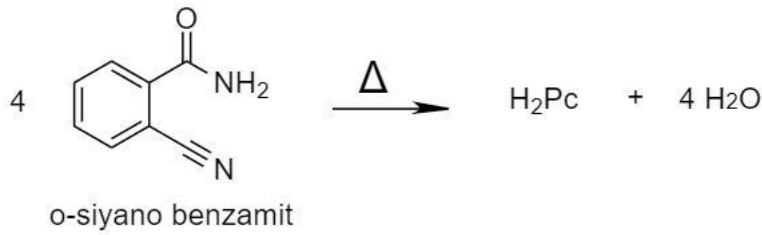
Şekil 2.1. H_2Pc ve MPc kimyasal yapıları.

Ftalosiyanın sıvı kristaller, kimyasal ve gaz sensörleri, elektrokromik ve elektrolüminesans göstergeler, yarı iletkenler, fotovoltaikler ve çeşitli elektronik cihazlar olmak üzere birçok teknolojik uygulaması mevcuttur (Leznoff ve Lever, 1989). Bunların yanı sıra günümüzde özellikle nanoteknolojide, fotodinamik terapide kanser tedavisi için ışığa duyarlı maddeler olarak ve güneş pillerinde kullanımı giderek önem kazanan uygulamalarıdır.

Ftalosiyanın uygulamaları için sınırlayıcı bir faktör olarak dimer ya da daha yüksek oligomerik türleri oluşturma yönüne giderek agrage olma eğilimleri verilebilir. Bu özellikleri Pc lerin çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğünü azaltmaktadır [4].

2.1.1 Ftalosiyanın ve türevlerinin tarihçesi

Metalsiz ftalosiyanın ilk kez 1907 yılında Londra’da bulunan South Metropolitan Gas Company’de Braun ve Tcherniac tarafından ftalamid ve asetik anhidrit reaksiyonu sonucu sentezledikleri o-siyano benzamidi ısıtma, soğutma, alkolde çözme ve süzme işlemlerinden sonra az miktarda mavi bir madde bulmaları ile elde edildi.



Şekil 2.2. o-siyanobenzamitin ısıtılması ile elde edilen H₂Pc.

Bu tesadüfi keşiften yirmi yıl sonra Diesbach ve çalışma arkadaşları 1,2-dibrombenzenden bakır ftalosiyanın sentezlemeyi başardılar ancak yapısını aydınlatamadılar. Daha sonra 1933 yılında Imperial College of Science and Technology de Profesör Linstead bir organik sınıfı bileşiği olarak ftalosiyanın terimini kullandı. Ftalosiyanın yapılarının karakterize edilmesindeki bir diğer önemli gelişme ise Robertson tarafından gerçekleştirilen X-ışını difraksiyon analizleridir [5].

Tüm bu çalışmalar ve araştırmaların devamında ftalosiyanın yapısının tam olarak anlaşılmasına yol açan gelişmeler Scottish Dyes Ltd. şirketinde ftalik anhidritten ftalimidin endüstriyel olarak hazırlanması ile başlamıştır. Yeni keşfedilen ftalosiyanın o dönemlerde yalnızca boyar madde olarak kullanılmıştır ve pigment

olarak Pc ler çok kısa sürede büyük ilgi görek birçok patent almıştır. 1935 yılından sonar da artık birden fazla fabrika endüstriyel üretimine başlamıştır.

2.1.2 Ftalosiyenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Ftalosiyeninler ve türevlerinin sahip oldukları farklı fiziksel özellikler malzeme bilimindeki uygulamalarda önünü açmıştır. Lazer boyalar, fotovoltailer, optik veri depolama elemanları, sıvı kristaller ve fotodinamik terapi için ışığa duyarlaştırıcı maddeler bu fiziksel özelliklerin en önemli uygulamalarıdır. Ayrıca polikristal filmler, sıvı kristaller ve Langmuir-Blodgett filmleri gibi yoğunlaşmalı fazlar örnek olarak verilebilir Yarı iletken ve iletken özellikleri ya da doğrusal ve doğrusal olmayan optik tepkiler gösteren bu makrosiklik bileşikler elektronik ve fotoelektronik cihazların tasarımı için önemli yapıtaşlarıdır. Özellikle MPc ler ve bunların analogları bu uygulamalar için bilim insanları tarafından çokça önerilmektedir. Üretilcek malzemenin türüne göre ftalosiyenin kristal yapısı incelenmektedir. Termodinamik olarak kararlı olan yapılar sık istiflenmiş α -form ve oktahedral yapıya sahip β -form kristalleridir. Bu kristal yapı ftalosiyenin heterohalkasının merkezi simetriye sahip olduğunu göstermektedir. Pc kalınlığı yaklaşık 3,4 Å ve düzlemden sapması da 0,3 Å olarak belirlenmiştir [6,7].

Hückel'in π elektron prensibine göre makrosiklik yapıdaki ftalosiyeninler 16 atom ve 18- π konjugasyonuna sahip aromatic bileşiklerdir. İki hidrojen ya da bir metal atomunun heterohalkaya bağlanması ile nötrallik sağlanmış olur [2].

Çözünürlük koordinasyon bileşiklerinde fiziksel ve kimyasal özellikleri etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Ftalosiyeninlerin çözünürlükleri periferik konumlara bağlı olan süstitüelere göre değişiklik göstermektedir ve süstitüe olmamış ftalosiyeninler molekül içi etkileşimleri sebebiyle organik çözücülerde çok iyi çözünmezler. Periferik uçlara tutturulan süstitüel yapılarının 18- π sistemlerinin uzaklıklarını arttırarak agrege olma eğilimlerini azaltıp böylece çözünürlüklerini arttırmaktadır. Çözünme özellikleri bir ftalosiyenin uygulamasının olabilmesi için gereken en önemli şartlardan biridir. Bu sebeple de komplekslerin periferik konumlarına uzun zincirlerin veya hacimli grupların tutturulması sıklıkla rastlanan sentezlerdir. Tetra-süstitüe ftalosiyeninlerin organik solventlerdeki çözünürlükleri çoğunlukla okta-süstitüelere göre yüksektir. Bu çözünürlük farkının nedeni süstitüelilerin simetrik olmayan yerleşimlerinden kaynaklanan yüksek dipol

momentleridir. Ftalosiyeninlerindeki çözünürlükleri ise genellikle heterohalkanın aktif uçlarına yüklü ve karboksilik grupların eklenmesiyle sağlanabilmektedir [8,9].

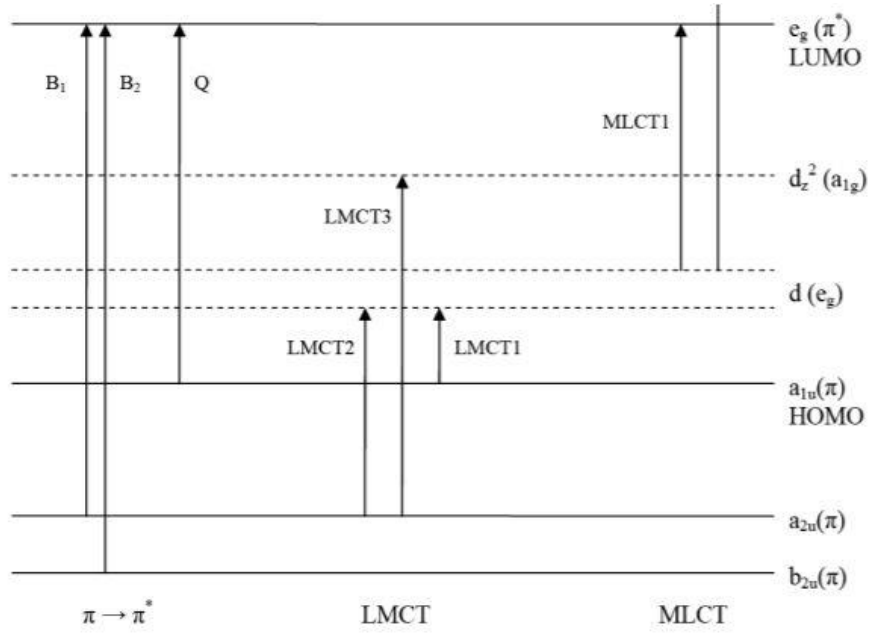
Daha önce de bahsedildiği gibi ftalosiyenin yapıları merkezi bir boşluğa sahiptir ve böylece çeşitli metallerle kompleks oluştururlar. Bir ftalosiyenin kavitesinde sahip olduğu metal atomu o Pc nin kimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Kararlı bir kompleks oluşabilmesi için metal atomunu yarıçapı ile heterohalkanın boşluk çapı birbirine uygun olmalıdır. Ayrıca metal içermeyen ftalosiyenin sentezlerinin verimi metalli komplekslere göre düşüktür ki bu durum metal atomunun template etkisi ile açıklanmaktadır.

2.1.3 Ftalosiyeninler spektral özellikleri ve karakterizasyonu

Birçok organik bileşiğin karakterizasyonunda kullanılan UV-Vis spektroskopisi, π elektron konjugasyon sistemleri sayesinde ftalosiyenlere de rahatlıkla uygulanabilmektedir. Görünür bölgede B bandı ve Q bandı olarak adlandırılan absorpsiyon bölgelerinde tipik spektrumlar gösterirler. Q bandı absorpsiyon pikleri π - π^* geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve bu geçişleri yapıdaki metal iyonu da etkilemektedir [10].

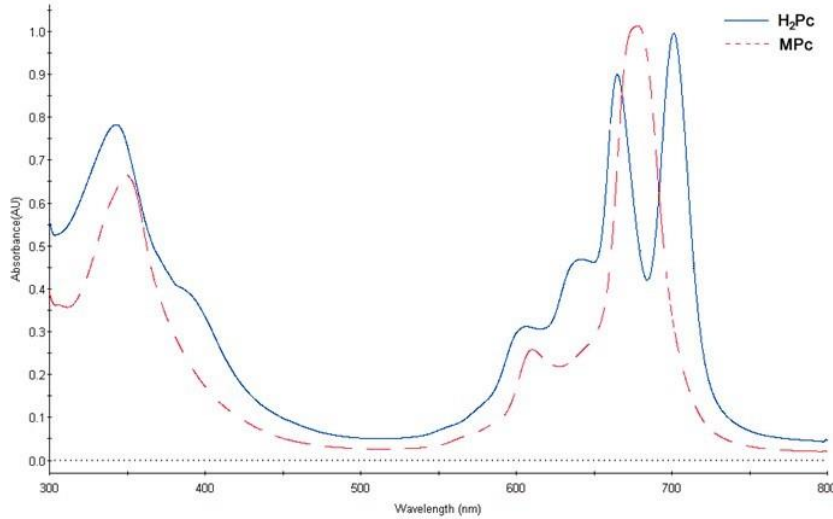
2.1.3.1 UV görünür bölge spektroskopisi

16 üyeden oluşan ftalosiyenin heterohalkası $18-\pi$ elektron sistemi sayesinde çeşitli kimyasal ve elektronik özelliklere sahiptir. UV görünür bölgede B (SORET) bandı ve Q bandı olarak isimlendirilen şiddetli karakteristik pikler vermektedirler. B bandı absorpsiyon piki 240-345 nm değerleri arasında a_{2u} veya b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişlerden kaynaklanan genellikle Q bandına göre daha düşük şiddete sahip piklerdir. Ftalosiyenler Q bandında ise temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasında gerçekleşen π - π^* geçişlerinden kaynaklanan ve 650-720 nm değerleri arasında görülen şiddetli karakteristik pikler verirler. Ayrıca Metal-Ligand Yük Transfer (MLCT) ve Ligand-Metal Yük Transfer (LMCT) geçişlerinden ya da dimerik komplekslerin π etkileşimlerinden kaynaklı pikler de spektrumda gözlemlenmektedir [11,12].



Şekil 2.3. MPC enerji diyagramı.

Şekildeki UV görünür bölge spektrumunda da görüldüğü gibi metallsiz ftalosiyanınler Q bandında yarılmış iki pike sahipken, metal içeren ftalosiyanın bileşikleri bu bölgede güçlü tek bir bant oluşturmaktadır. Q bandının şiddeti ve gözlemlendiği dalga boyu değeri konsantrasyona, kullanılan çözücünün özelliklerine, periferel uçlarda olmayan süstitüentlere, merkezdeki metal iyonuna ve halka geometrisine bağlı olarak değişmektedir. Yüksek konsantrasyon agregasyonu arttıracığından bu maddelerin UV ölçümlerinde Q bandının solunda bir omuz meydana gelebilir ve bu da pik şiddetini azalmasına sebep olur. Aynı şekilde çözme işleminde daha polar çözücüler kullanılması Q bandının şiddetini azaltıcı etki göstermektedir. Periferel olmayan konumlarda bulunan elektron verici gruplar Q bandında batokromik kaymaya (kırmızıya kayma) neden olur. Halka geometrisinin Q bandı şiddetine etkisi de yine maddenin agregasyonu ile ilişkilidir. Dörtlü kompleksler agregasyon olasılığı daha fazla iken altılı yapılarında sterik engeller dolayısı ile agregasyon ihtimali daha düşüktür [13].



Şekil 2.4. H₂Pc ve MPc UV görünür bölge spektrumu.

2.1.3.2 FT-IR spektroskopisi

Hem metalli hem metal içermeyen ftalosiyeninler de aromatik heterohalkadaki C-H gerilmelerinden kaynaklanan bant 3000-3050 cm⁻¹ değerlerinde, C-C gerilme titreşimleri 1450-1600 cm⁻¹ civarında ve C-H bükülme bantları 750-800 cm⁻¹ değerleri arasında gözlenmektedir. Metal içeren ve içermeyen ftalosiyeninlerin kızılötesi spektrumları arasındaki temel fark spektrumda 3298 cm⁻¹ de gözlenen N-H gerilme titreşimleridir [14].

2.1.3.3 ¹H-NMR spektroskopisi

Manyetik alan etkisi sayesinde ftalosiyeninler gibi yapılarında ¹H protonları bulunan organik bileşiklerin karakterizasyonu ¹H-NMR spektroskopisi ile sağlanabilmektedir. Pc lerin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde sübstitüe edilmemiş ftalosiyeninlerde periferel ve periferel olmayan uçlardaki protonlar tamamen eşit şiddete sahip pikler verdikleri rahatlıkla söylenebilir. Oktasübstitüeli Pc ler bilindiği üzere tek bir izomerden meydana gelirken, tetrasübstitüeli ftalosiyeninler izomer karışımı halinde bulunurlar bu sebeple tetrasübstitüe yapıların spektrumları daha geniştir. Halkaya aksiyel pozisyonlarda eklenen sübstitüenler ve ligandlar sayesinde ¹H-NMR spektrumları çok daha karmaşık hale gelmektedir. Manyetik alan sinyalleri bu sübstitüenlerin özelliklerine ve halkadaki konumuna göre yüksek alana ya da düşük alana doğru kayabilir. Elektron verici gruplar genellikle proton sinyallerini düşük alana kaydırırken, elektron çekici gruplar tam tersi bir etki yaratırlar. Bunlara ek olarak periferel olmayan konumlarında elektron verici gruplara sahip ftalosiyeninlerin

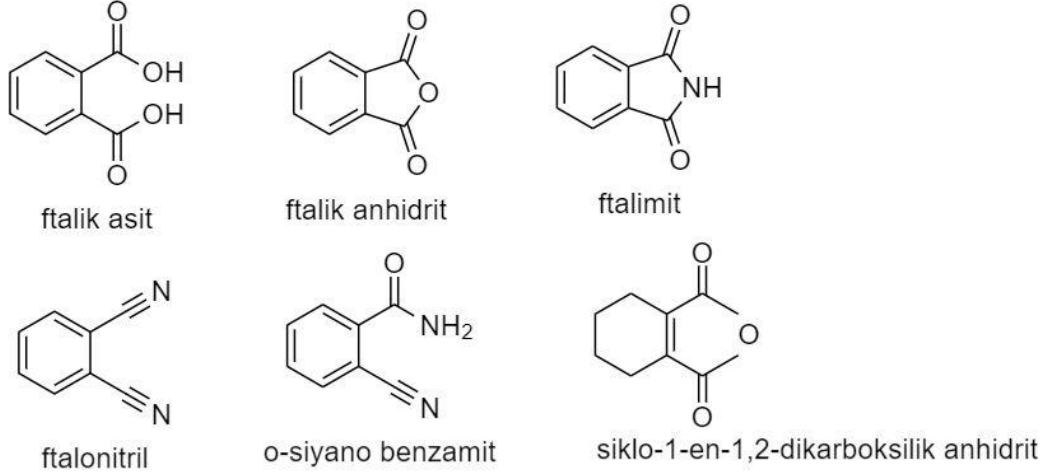
manyetik alan sinyalleri, periferel uçlarda elektron verici gruplar taşıyanlara göre daha düşük alanda bulunurlar [15].

2.1.3.4 Kütle spektroskopisi

Kütle spektroskopisi ftalosiyanınların karakterizasyonu için en kesin bilgiyi veren yöntemlerin başında gelmektedir. Özellikle lazer desorpsiyonu ile iyonizasyonun sağlandığı matris destekli MALDI ve hızlı atom bombardımanı avantajı sağlayan FAB sentez karakterizasyonlarına büyük fayda sağlamaktadır.

2.1.4 Ftalosiyanınların sentez yöntemleri

Çeşitli özellikte ftalosiyanınların sentezleri için birçok farklı yol ve yola çıkılacak farklı başlangıç bileşikleri bulunmaktadır. Sentez yolları ortam koşullarına, başlangıç bileşiklerinin maliyetine ve oluşan ürünlerin yüzde verimlerine bağlı olarak değişebilir. Ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoizindolin ve o-siyano benzamit gibi başlangıç bileşikleri arasında bir dinitril türevi olan ftalonitriller en yüksek verimi sağlayan ve günümüzde en çok kullanılan başlangıç bileşikleridir.

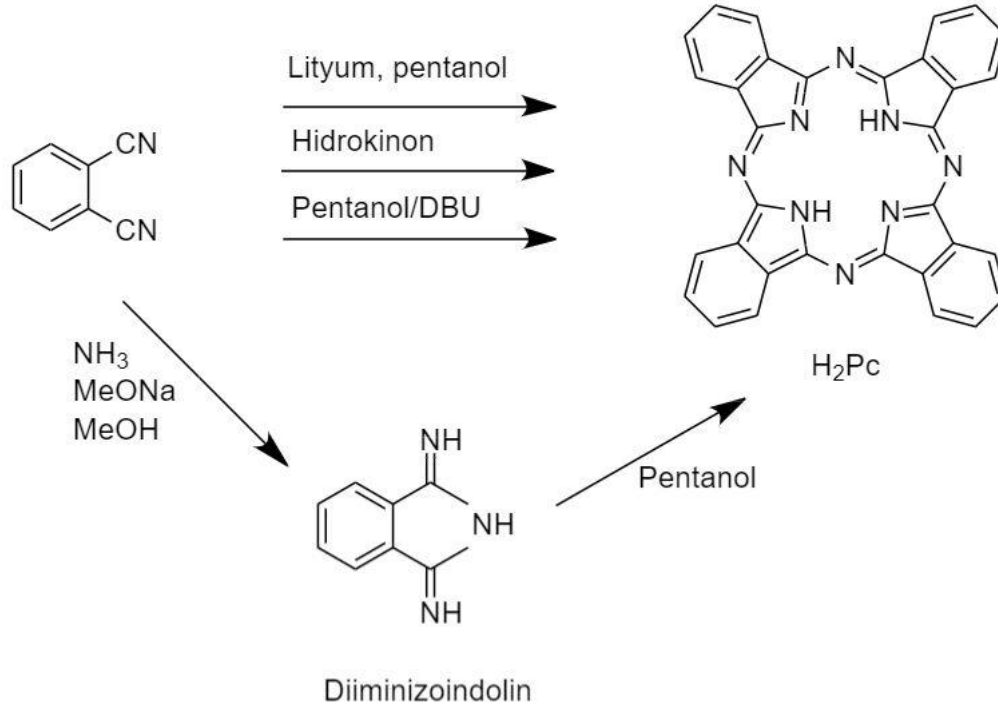


Şekil 2.5. Ftalosiyanın sentezinde kullanılan başlangıç bileşikleri.

Ftalik asit bileşiği maliyet açısından çok uygun bir reaktif gibi görünse de sentez için üre gibi bir azot kaynağına ve amonyum molibdat gibi bir katalizöre ihtiyaç duyması ayrıca bunlara ek olarak reaksiyon veriminin çok yüksek olmaması nedeniyle tercih edilmemektedir.

2.1.4.1 Metalsiz ftalosiyeninlerin (H₂Pc) sentezi

Metal içermeyen ftalosiyenin sentezi çeşitli yöntemler, reaktifler ve şartlarda gerçekleştirilebilir.

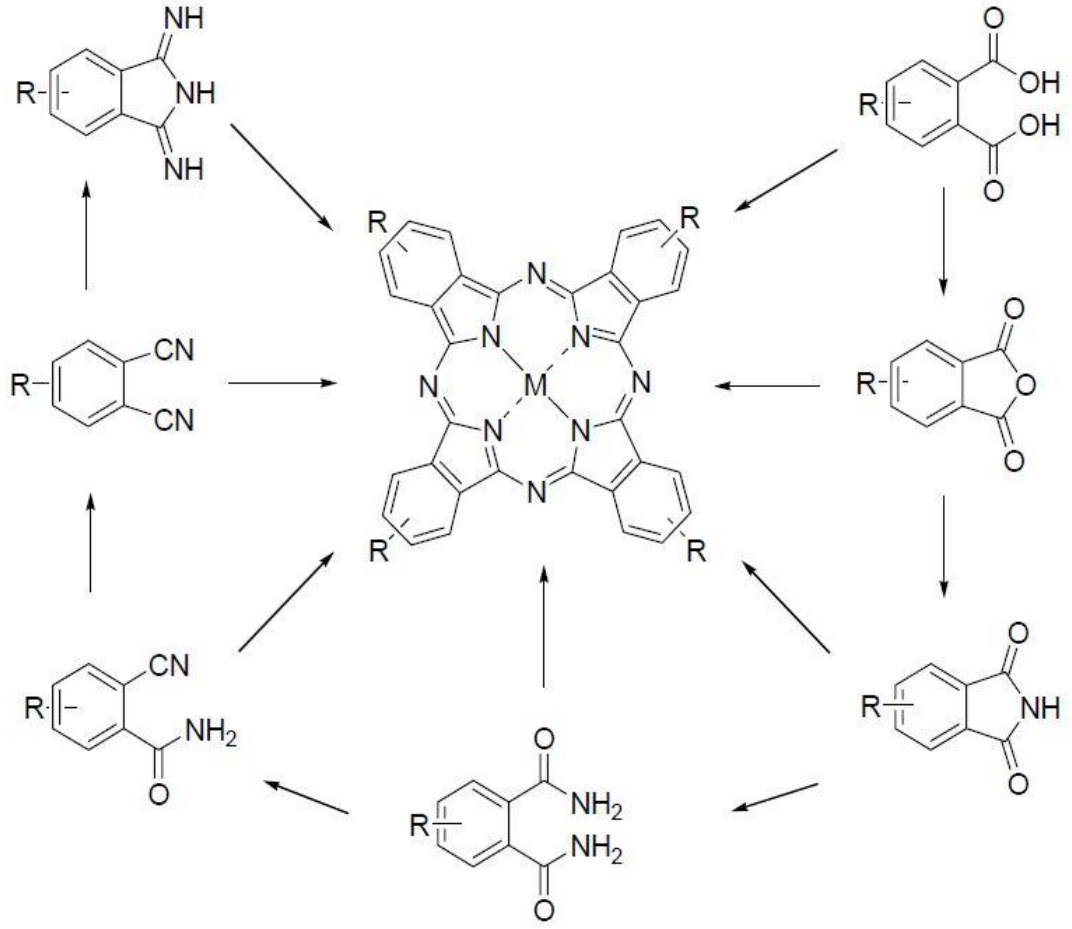


Şekil 2.6. H₂Pc sentez şeması.

Şekilde görüldüğü gibi ftalonitril ile lityumun pentanolde kaynatılması ve reflux altında hidrolizi metalsiz ftalosiyenin sentezlenebilir. Bir diğer yöntem de hidrokinonun erimesi ile ftalonitrilin siklotetramerizasyonudur. Benzer şartlarda n-pentanol çözücüsünde 1,8 diazobisiklo [5.4.0] undek-7-en (DBU) ile ftalonitrilin siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucunda da H₂Pc elde edilir. Yine ftalonitrilin reflux altında amonyak ile kaynatılması ile elde edilen diiminoizoindolinin metanol ve sodyum metoksit ile kaynatılarak metalsiz ftalosiyenin sentezlenmesi de bilinen bir yöntemdir.

2.1.4.2 Metalli ftalosiyeninlerin (MPc) sentezi

Daha önce de bahsedildiği gibi ftalosiyenin bileşikleri çok çeşitli metallerle kompleks oluşturabilirler. MPc sentezi için çeşitli başlangıç reaktifleri ile metal formlarının kullanıldığı reaksiyonlar literatürde mevcuttur.



Şekil 2.7. MPc sentez şeması.

Ftalonitrilden MPc Sentezi: Bu sentez yolu ftalonitril reaktanlarının yüksek sıcaklıklarda kaynayan 2-N,N-dimetilaminoetanol, n-pentanol veya dimetilformamid gibi çözücülerde çözülerek, amonyak ya da azot gazı geçirilerek, elemental halde bulunan metaller, metal halojenürler (MX_2) veya metal oksitler ($M(OR)_2$) ile reaksiyonlarından meydana gelir. Verimleri özellikle simetrik ftalosiyanimler için oldukça yüksektir.

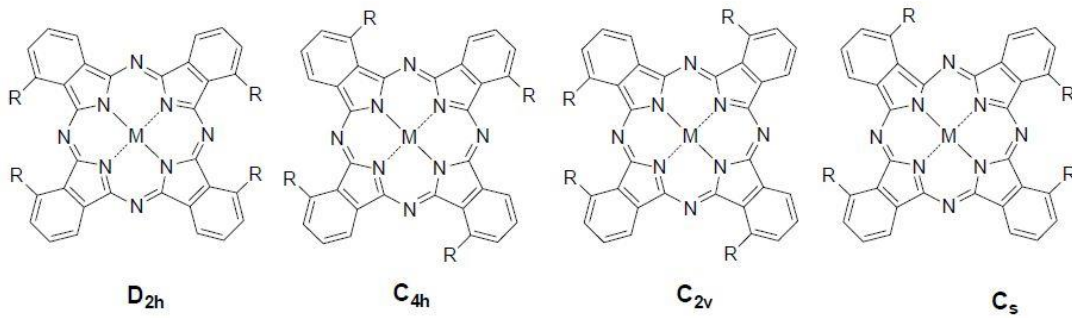
1,3-Diaminoizindolinden MPc Sentezi: Başlangıç bileşiği 1,3-diaminoizindolinin yüksek sıcaklıkta formamid gibi uygun bir çözücüde metal tuzu varlığında reaksiyonu sonucunda metalli ftalosiyanimler sentezlenebilmektedir.

Ftalik asit, ftalik anhidrit ve Ftalimidden MPc Sentezi: Yüksek sıcaklıklarda ftalik asit, -anhidrit ya da ftalimid reaktanlarından birinin üre ve metal tuzları varlığında nitrobenzen gibi uygun bir çözücüdeki reaksiyonu sonucunda da metalli ftalosiyanim elde edilebilmektedir.

2.1.4.3 Sübstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin sentezi

Sübstitüe edilmiş ftalosiyaninler dinitril türevlerinin diğeri bir deyişle ftalonitril ligandlarının halka ile sübstitüsyonu sonucunda ile sentezlenir. Sübstitüsyon reaksiyonları sonucun tetra ya da okta sübstitüe ftalosiyaninler elde edilir.

Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninler: Günümüzde üzerinde daha çok araştırma yapılan ve birçok uygulama alanı bulan ftalosiyaninler tetra sübstitüe olanlardır. Ftalosiyaninlerin uygulanabilir olabilmesi için organik çözücülerdeki çözünürlüğü ile orantılıdır ve tetra sübstitüe Pc ler organik çözücülerde yüksek çözünürlük özelliklerine sahiptir. Bu tür yapılar makrosiklik halkadaki sübstitüelerin konumlarına göre periferel ve periferel olmayan ftalosiyaninler olmak üzere iki gruba ayrılır. Her iki grup da ftalonitril türevlerinden sentezlenmektedir ancak periferel ftalosiyaninler dörtlü sübstitüent içeren ftalonitrillerden elde edilirken periferel olmayan uçlarda konumlanmış sübstitüentler içeren ftalosiyaninlerin sentezi için başlangıç bileşikleri üçlü sübstitüe edilmiş ftalonitrillerdir. Şekilde olabilecek farklı türlerdeki tetra sübstitüentli ftalosiyanin yapıları ve simetrisi gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Tetra sübstitüe ftalosiyanin yapı izomerleri.

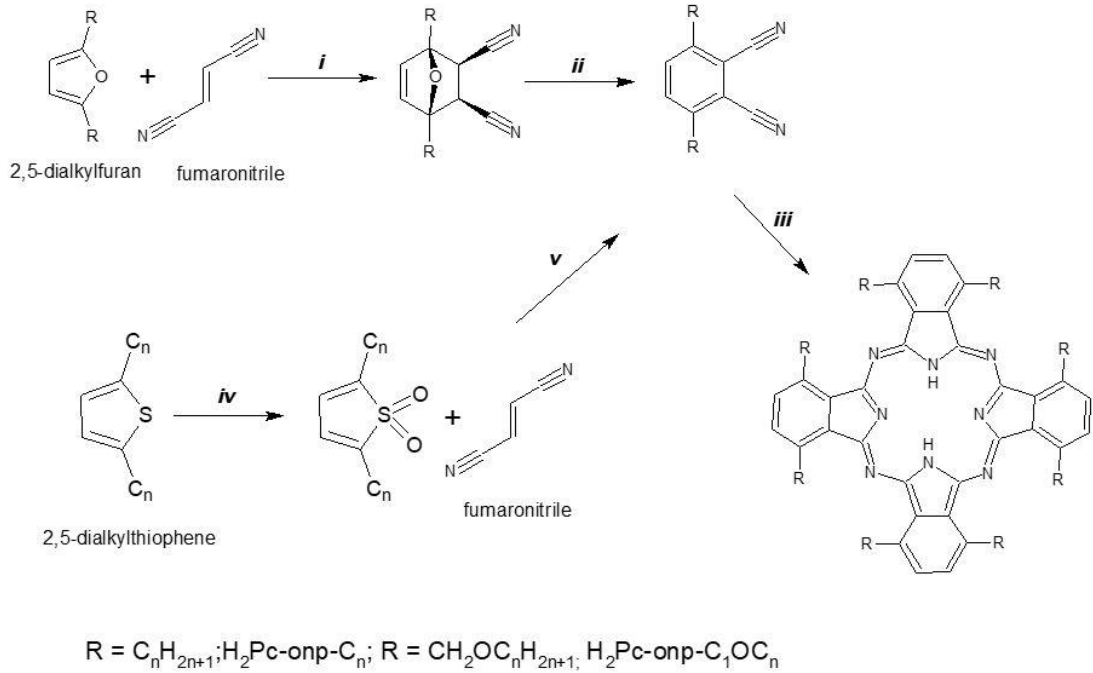
Bu sentezlerin sonucunda ürün olarak dört yapı izomerinden oluşan bir karışım elde edilmektedir. Monosübstitü bir başlangıç bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucunda D_{2h}, C_{4h}, C_{2v} ve C_s simetrisinde dört farklı izomer elde edilir ve konformasyonel izomerlerin istatistiksel olarak 4:2:2:1 oranında bulunur.

Periferel uçlarda konumlanmış tetra sübstitüentli ftalosiyaninlerin sentezinde en çok kullanılan yöntem ftalimitten hazırlanan ve üç aşamada sentezlenen 4-nitroftalonitril başlangıç bileşiklerinin sübstitüsyon reaksiyonlarıdır. 4-nitroftalonitril DMF ya da DMSO gibi güçlü polar çözücüler içinde çeşitli nükleofillerle reaksiyon vermektedir [14]. Nükleofillerdeki asidik protonlar potasyum karbonat (K₂CO₃) ya da sodyum

karbonat (Na_2CO_3) gibi bir baz ile etkileşir. Nükleofiller halkaya saldırır ve nitro grubu nitrit formunda koparak ayrılır [16,17].

Okta Sübstitüe Ftalosiyanimler: Sentezleri sonucunda tek bir izomer elde edilen periferal okta sübstitüentli ftalosiyanimler 4,5-disübstitüentli ftalonitrillerden elde edilirler. Çoğunlukla pentil (C_5H_{11}) gibi uzun zincirli alkil grupları organik çözücülerdeki çözünürlüğü arttırmaları ve sıvı kristal özellik sergilerler. Periferal konumlarda sekiz sübstitüente sahip ftalosiyanimler iki yöntemle sentezlenirler. Bunlardan ilkinde o-ksilen bileşiği, 4,5-dibrom-o-ksilen ürününü verecek şekilde N-bromsüksinimit ile bromlanır ve devamında 1,2-brommetil-4,5-dibrombenzen elde edilir. Birincil alkil grupları uygun nükleofiller ile reaksiyona sokulur ve daha sonra benzen halkalarına bağlı bromlar Rosenmund-Von Braun sentezi ile nitro gruplarına dönüştürülür.

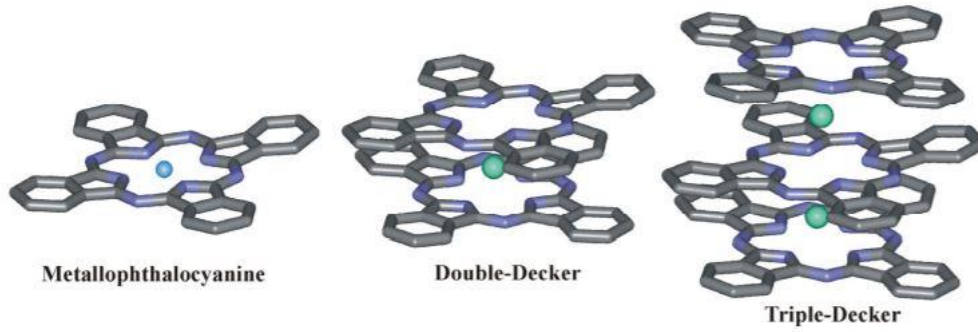
Ayrıca Cook ve takım arkadaşları sıvı kristal özelliğe sahip periferal olmayan okta alkil sübstitüentli ftalosiyanimlerin (MPc-onp-C_n) sentezi için iki yöntem geliştirmiştir. Bu sentez için gerekli olan 3,6-dialkil ftalonitril uygun 2,5-dialkil furan bileşiğinden ya da tiyofenden sentezlenmektedir. Uygun nitril türevleri Diels-Alder ile fumaronitril ve beş heterohalka arasındaki halka ekleme reaksiyonunun sonucunda elde edilmektedir. [18].



Şekil 2.9. Periferal olmayan okta sübstitüe ftalosiyanimlerin sentez şeması.

2.1.5 Sandwich ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler bilindiği üzere izoindol ünitelerindeki azot atomları aracılığıyla çeşitli metaller ile kompleks oluştururlar. Metal atomunun boyutuna ve oksidasyon derecesine bağlı olarak bu metal Pc halkasının merkezi boşluğunu doldurur. Yüksek koordinasyon sayısı yapmayı tercih eden bir veya iki aksiyel ligand, piramidal, tetrahedral ya da oktahedral geometrilere sahip makrosiklik yapıları oluşturmak üzere metalleri koordine ederler. Ancak büyük Van Der Waals yarıçaplarına sahip lantanit ve aktinit metalleri basit 1:1 metal:Pc kompleksi yerine 1:2 ya da 1:3 metal:Pc kompleksi yapma eğilimindedirler [19]. Örneğin Lutesyum (Lu^{+3}), Seryum (Ce^{+3}) ve İterbiyum (Yb^{+3}) gibi lantanit grubu metal iyonları iki ftalosiyenin halkası ile kompleks oluştururlar. Double-decker sandwich kompleksleri olarak adlandırılan bu yapılar iki paralel ligand ve onların merkezi boşluğunda bulunan üç değerlikli lantanit metal iyonundan elde edilir. Bu şekilde sentezlenen bis-ftalosiyeninlerin moleküler yapısı komplekslere mono-ftalosiyenlere göre farklı ek özellikler kazandırır. İki ftalosiyenin halkası arasındaki güçlü elektronik geçişler, Sandwich ftalosiyeninlerin önemli elektronik ve spektral fonksiyonlara sahip olmasını sağlar [20,21].



Şekil 2.10. MPC, MPC₂ (double-decker) ve MPC₃ (triple-decker) kompleksleri.

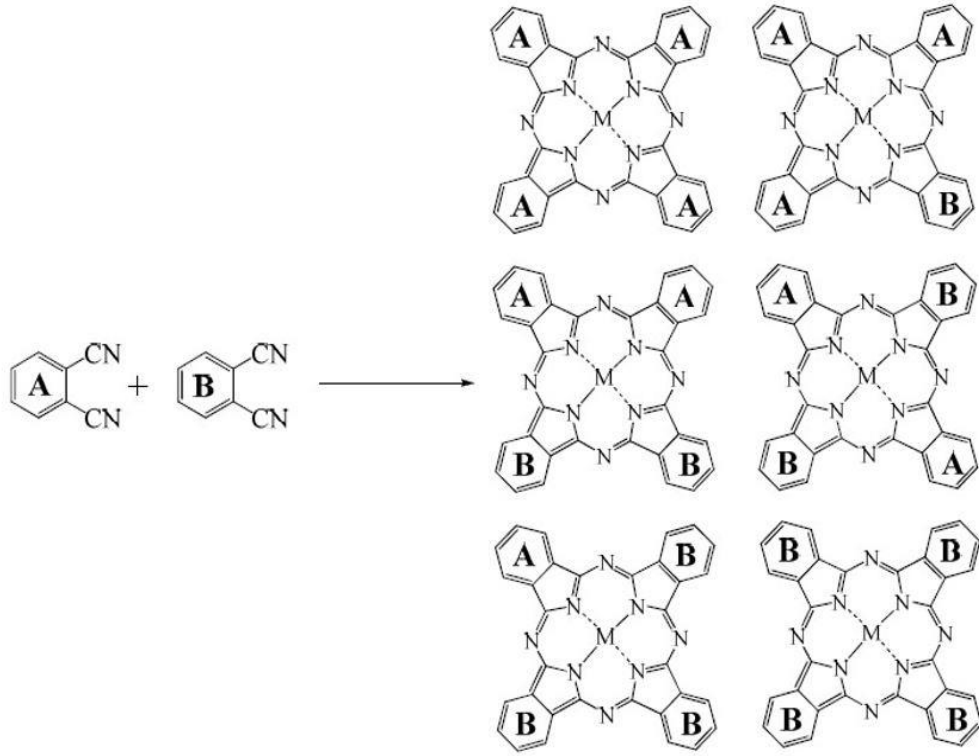
2.1.6 Simetrik olmayan ftalosiyeninlerin sentezi

Asimetrik ftalosiyeninler olarak da adlandırılan bu tür Pc ler periferel uçlardaki süstitüe gruplarının farklı olmaları sebebiyle bu şekilde isimlendirilmişlerdir. Bu Pc ler iki ya da daha fazla farklı ftalonitril türevinin reaksiyonu sonucunda bir izomer karışımı olarak elde edilir ve bu durum hedef ürünün saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Genel olarak üç yöntem kullanılmaktadır ve bunlar istatistiksel

kondenzasyon yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve sübftalosiyanın yöntemidir.

2.1.6.1 İstatistiksel kondenzasyon yöntemi

İki farklı sübstitüent grubu içeren ftalonitril ligandının ya da diiminizindolin reaktifinin uygun oranlarda karıştırılarak reaksiyona sokulduğu bu yöntem asimetrik A₃B tipi Pc sentezi için en yaygın kullanılan yöntemdir. Şekilde gösterildiği üzere iki farklı ftalonitril bileşiğinden yola çıkıldığında sonuç olarak altı farklı ürün elde edilebilir. Bu sentez yönteminde reaktanlar 3:1 stokiyometrik oranında kontrollü şekilde reaksiyona sokulur. Stokiyometrik mol oranı asimetrik ftalosiyanın sentezi için hayati rol oynar ve sübstitüentlerin özelliklerine göre bu oran değişse de genellikle 3:1 dir. Herhangi bir başlangıç bileşiğinin uygun mol oranından sapması fazla miktarda simetrik ftalosiyanın elde edilmesine sebep olabilir [22].

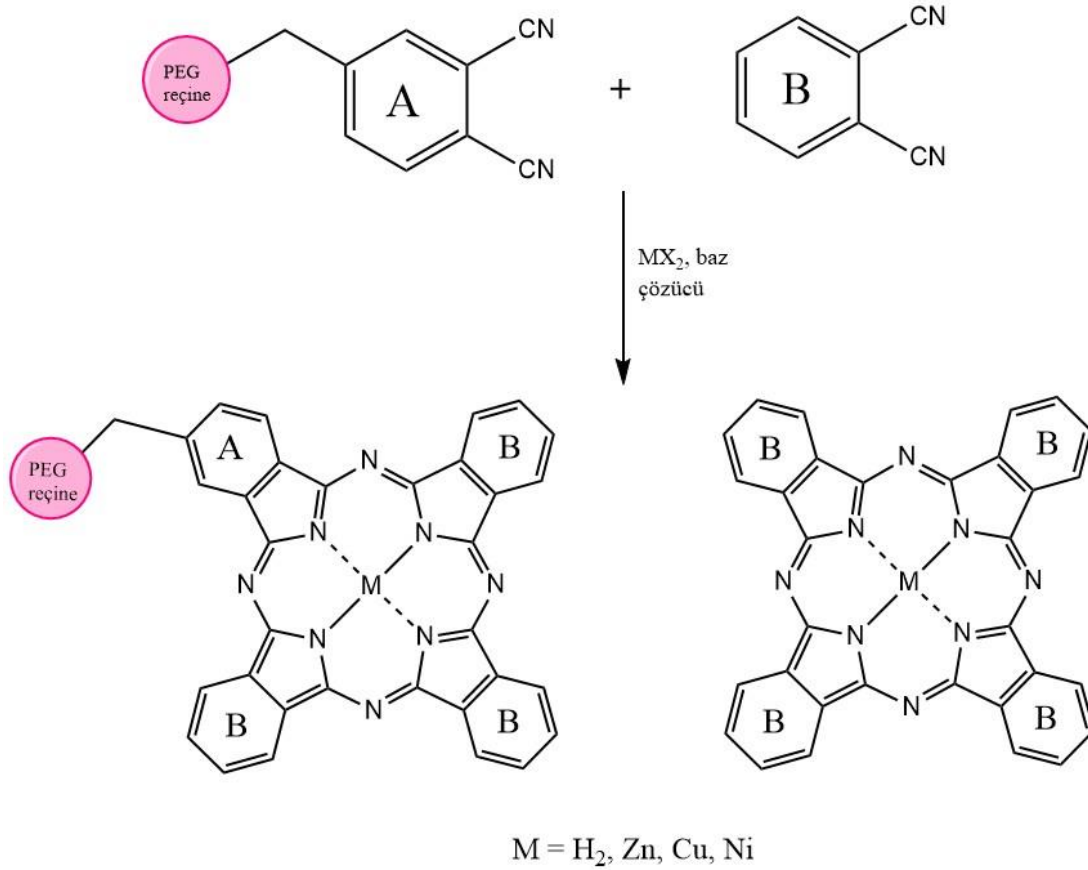


Şekil 2.11. İstatistiksel kondenzasyon sonucu oluşan 6 farklı ürün karışımı.

2.1.6.2 Polimer destekli sentez yöntemi

Bir fonksiyonel grup içeren ftalonitril bileşiği ile bundan farklı bir fonksiyonel grup içeren bir polimer zincirine bağlı ftalonitril bileşiğinin kondenzasyonu ile simetrik olmayan ftalosiyanın sentezlenmesi yoludur. Elde edilen ftalosiyanın halkaları destek

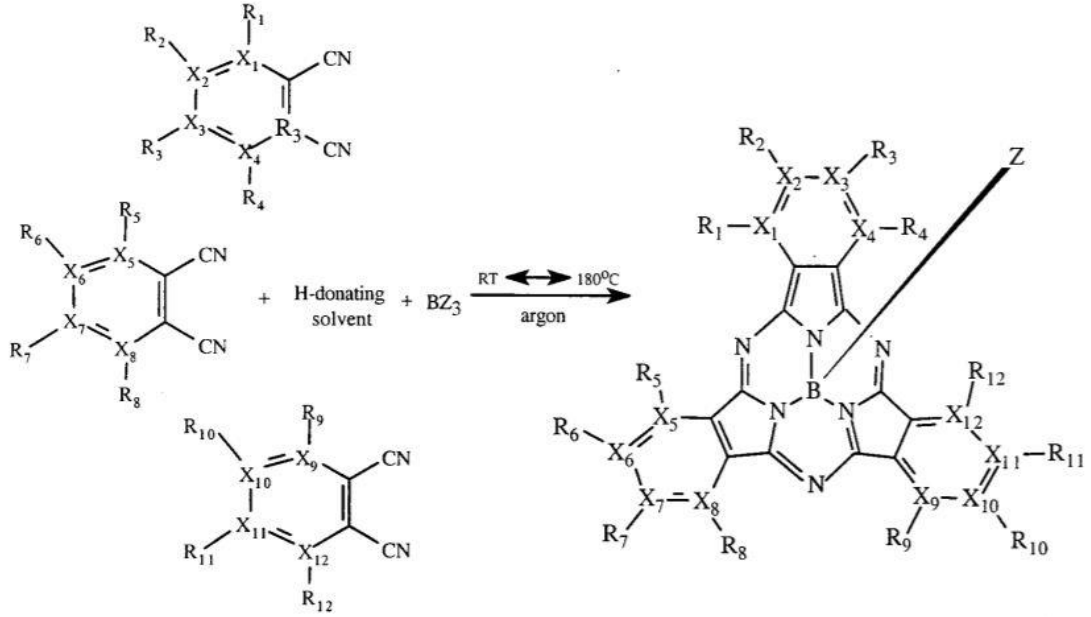
polimerine bağı şekilde kalabildiği gibi çeşitli reaksiyonlar ile aradaki bağ kırılarak destekten kopartılabilmektedir. Bağı kırılması durumunda çok tercih edilmeyen bir yöntemdir ancak farklı özelliklere sahip polimerlere bağı ftalosiyanın kompozitleri günümüzde yeni araştırmalar için umut verici durumdadır [23].



Şekil 2.12. Polimer destekli sentez yöntemi ile MPc sentezi şeması.

2.1.6.3 Subftalosiyanın yöntemi

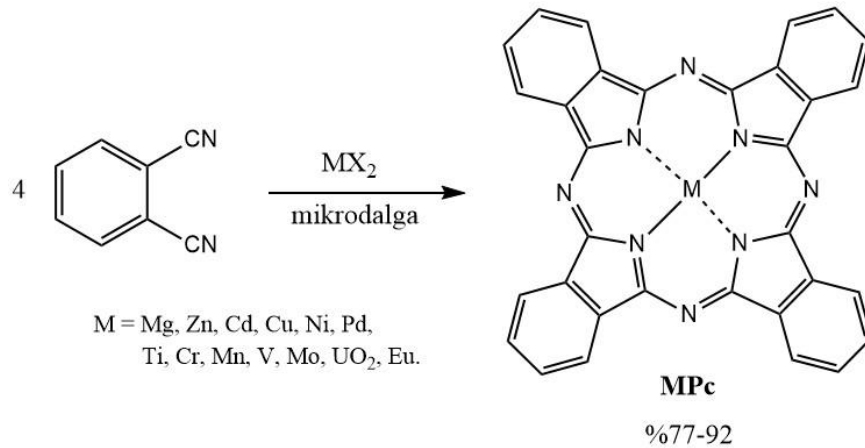
Ftalonitrillerin bor halojenürleri ile kondenzasyon reaksiyonu yöntemidir. Bor atomu üç ftalonitril bileşiği ile subftalosiyanın adı verilen bir heterohalka oluşturur [24]. Bu reaksiyon sonucunda merkezi metal bordur. Subftalosiyanın halkası geometrik olarak gergindir ve yapının çekirdeği diiminoizoindolin ya da süksinimid bileşiklerinin varlığında halka açılmasına uğrar ve A₃B tipi ftalosiyanın yapısını oluşturmak üzere halka genişlemesi reaksiyonu verir. Subftalosiyanın bileşikleri ışığa dayanıklılık özelliğine sahip olmakla beraber geçmişte mürekkeplerde renklendirici olarak kullanılmışlardır [25].



Şekil 2.13. Sübftalosiyenin yöntemi asimetric Pc sentezi [26].

2.1.7 Ftalosiyenin sentezine yeni bir yaklaşım

Son dönemde ftalosiyenin sentezlerinin verimlerini arttırmaya ve sentezi iyileştirmeye yönelik araştırmalar giderek artmaktadır. Amaç literatürdeki gelişmiş bu yöntemleri kullanarak daha yüksek verimli, daha hızlı gerçekleşen, kolay ve maliyet açısından daha uygun reaksiyonlar yaratmaktır. Bu amaçla yapılan çalışmaların en dikkat çekeni mikrodalga enerjisi kullanılarak ftalosiyenin sentezlemektir.



Şekil 2.14. Mikrodalga enerjisi ile Pc sentezi.

Ticari mikrodalga fırınlarda birçok ftalosiyenin sentezi yapılmış olmasına rağmen bu tip fırınlar kesin ve tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için yetersizdir. Endüstriyel

rezonans boşluğu veya modifiye edilmiş çok modlu çalışma özelliği olan fırınların kullanımı ftalosiyanın sentezi için önerilmektedir [27].

2.2 Ftalosiyanın Saflaştırılma Yöntemleri

Ftalosiyanın neredeyse periyodik tablodaki tüm metallerle kompleksleri sentezlenmiştir. Metalsiz ftalosiyanınler (H_2Pc) genellikle ftalik asit, -anhidrit, ftalimit ve ftalonitril türevlerinden tek veya çok adımlı füzyon reaksiyonlarıyla ya da α -kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücüde kaynatılarak elde edilmektedir. Bu reaksiyonlar bir metal tuzu varlığında gerçekleştirildiğinde ise metal içeren ftalosiyanınler (MPc) oluşmaktadır. Kolay çözünmeyen süstitüe edilmemiş ftalosiyanınler derişik asitlerde çözölüp ardından suda çöktürölerek ya da organik çözücüler ile ekstrakte edilerek 400 °C gibi yüksek sıcaklıklarda vakum altında süblimleştirilerek saflaştırılabilir [28]. Çözünebilir süstitüe gruplara sahip ftalosiyanınlerin ise organik çözücülerde kristallendirilerek ya da silika jel ve alüminyum oksit sabit fazları üzerinde kromatografik yöntemler ile saflaştırılması daha uygundur [29].

Yüzde yüz saf bir ürün elde etmek günümüzde hala önemli bir problem teşkil etmektedir. Çeşitli asitlerle çöktürüp süzme, ekstrakte etme ve farklı organik çözücülerle yıkama gibi saflaştırma yöntemleri saflaştırma amacıyla kullanılsa da özellikle simetrik olmayan ftalosiyanınler için kromatografik metotların kullanılması şarttır. En çok tercih edilen yöntem kolon kromatografisi olmakla beraber jel permeasyon kromatografisi, ince tabaka sıvı kromatografisi ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi kullanılan diğere saflaştırma metotlarıdır [30].

2.3 Ftalosiyanınlerin Uygulama Alanları

Bilindiği üzere konjuge makrosiklik bir yapıya sahip olan ftalosiyanınler yüksek termal ve kimyasal stabilite özellikleri sayesinde çeşitli alanlarda kullanılmak üzere tercih edilmiştir. Bununla birlikte yapının düzlemselliği nedeniyle özellikle polar ortamlarda yüksek oranda agrege olma eğilimi göstermeleri kullanımlarını sınırlandıran bir faktördür [31]. Ayrıca ftalosiyanın makrohalkalarının uygulanabilirlik açısından en önemli problemi çözünürlükleridir. Organik çözücülerde nispeten düşük çözünürlüklere sahip ftalosiyanın iskeletleri, alkil, alkiltiyo ve alkoksi

gibi hacimli grupları ve yan zincirlerinin, aksiyel periferel uçlara bağlanması ile çözünür hale getirilebilmektedir. Bunların yanı sıra karboksi veya amin grupları da yapıya suda çözünme özelliği kazandırmaktadır [32]. Ftalosiyanimler yapılarının aydınlatıldığı ilk yıllarda yoğun yeşil ve mavi renkleri, termal ve kimyasal kararlılıkları, çeşitli organik çözücülerdeki yüksek çözünürlükleri ve iyi boyama kabiliyetleri sayesinde boyar madde ve pigment olarak özellikle tekstil endüstrisinde çokça kullanılmıştır. Yapılan araştırmalarla birlikte son yıllarda çeşitli gruplar ile süstitüe edilerek yeni özellikler kazandırılmış ftalosiyanimler kimyasal sensör, sıvı kristal, katalizör, fotodinamik terapi, IR radyasyon absorplayıcı, optik veri depolama ve güneş pili gibi birçok alanla kullanılmaktadır.

2.3.1 Boyar madde

Boya endüstrisinde en çok kullanılan ftalosiyanimler bakır kompleksleridir. Yüksek molar absorpsiyon katsayıları nedeniyle geçmişten günümüze boyar madde olarak kullanılmışlardır.

2.3.2 Katalizör

Katalizör olarak ftalosiyanimlerin özellikleri kompleks oluşturdukları metalin cinsine ve özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Özellikle redoks tepkimelerinde aktif olan metaller ile bağ yapan ftalosiyanim bileşikleri çeşitli reaksiyonları katalizlemektedir. Pc kompleksleri sayısız oksidasyon reaksiyonunda katalizör olarak görev yapmaktadır. Bu tür reaksiyonların akla gelen ilk örneği petrol ürünlerindeki istenmeyen maddelerin zararsız gazlara dönüştürülerek uzaklaştırılmasındaki oksidasyon tepkimelerinde ftalosiyanimlerin demir ve kobalt komplekslerinin katalizör olarak kullanımınıdır. Ayrıca heterojen katalizde zeolit içerisine konumlandırılmış ftalosiyanimlerin katalitik etkisi de incelenmiştir. Bu tür bir katalizörde metali bir ftalosiyanim halkası zeolitin içine hapsedilerek reaksiyon sırasında kensininin oksitlenmesi engellenmiştir. Özellikle zeolit içerisindeki bir FePc kompleksi alkan bileşiklerinin oksidasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır [33]. Bunların yanı sıra bir polimer üzerine tutturulmuş ftalosiyanim komplekslerinin varlığında yüksek verim ve seçicilik ile heterojen kataliz tepkimeleri ile günümüzde yürütülen araştırmalar arasındadır. Bu tür tepkimelerde katalizörün reaksiyon ortamından kolaylıkla geri kazanılması da avantaj sağlamaktadır [34].

2.3.3 Güneş pilleri

Organik boyaya duyarlı güneş pillerinde (DSSC) ftalosiyanimler gibi çeşitli yüksek absorplama özelliğine sahip organik bileşikler kullanılmaktadır. DSSC leri yüksek foton verimi, kolay üretimi ve nispeten düşük üretim maliyeti gibi nedenlerle ilgi görmektedirler. TiO₂ ile desteklenmiş güneş panellerinin rutenyumpolipiridil komplekslerinin güneş ışığı altında % 11,4 e varan verimlere ulaştığı yapılan araştırmalarla belirlenmiştir [35]. Boya duyaralı güneş pillerinde kullanılacak ftalosiyanim komplekslerinin belirli dalga boyundaki ışığı absorplayarak güneş enerjisini yüksek verimlerle elektrik enerjisine dönüştürebilmek esastır. Son yıllarda yüksek verim elde etmek amacıyla çok sayıda asimetric ftalosiyanim sentezi gerçekleştirildi. Bu simetric olmayan ftalosiyanimlerin Q bandı absorpsiyonunu daha uzun dalga boyuna kaydırmak için π elektron konjugasyon sistemi çeşitli sübstitüentlerin kullanılması ile sağlanmaktadır [36].

2.3.4 Fotodinamik terapi

Fotodinamik terapide (PTD) ışığa duyarlı bir ilaç damar yolu ile hastaya enjekte edilir ve bu ilaç tümörlü dokuda birikir. Belirli dalga boylarındaki ışık ile uyarılan ilaç biriktiği bu tümörlü hücreyi yok eder. Ftalosiyanim kompleksleri yüksek dalga boylarında absorpsiyon yapma özelliğine sahip oldukları için kanser tedavisi araştırmaları için dikkat çekici olmuştur. Buna ek olarak ışığa dayanıklılıkları, görünür bölgede spektrumunda kırmızı alanda yüksek molar absorpsiyon yapmaları ve uyarılmış triplet hal ömürlerinin uzun olması bu alanda uygulanabilir olmalarının diğer sebepleridir [37].

2.4 Ftalosiyanimler ile ilgili son gelişmeler

Kimyasal sentezlerde seçicilik terimi bir reaktifin farklı reaktifler ya da fonksiyonel gruplar ile reaksiyona sokulduğunda reaktifin gösterdiği seçiciliği ifade eder. Biyolojik ve sentetik sistemler kimyasal sentezlerde seçicilikleri konusunda farklı davranış gösterirler. Sitokrom ve porfirinler gibi doğada bulunan biyolojik katalizörler yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde ve yaşamın neredeyse tüm proseslerinin bağlı olduğu elektron transfer reaksiyonlarını katalizlerler. Bu doğal enzimler yüksek seviyede stereo-, regio- ve kemo seçicilik gösterirler ancak yüksek miktarda bulunabilirlik ve devamlılık gibi dezavantajlar ile sınırlanmaktadır [38].

Ftalosiyanimler bilindiği gibi porfirinlerle ciddi yapısal benzerlik gösteren, çok sayıda metal ile kompleks oluşturabilen ve yapıya yüksek bir esneklik özelliği kazandıran π konjugasyon sistemine sahip makrosiklik bileşiklerdir. Porfirinler ile kıyaslandığında daha kararlı olan metalli ftalosiyanimler yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları ve elektron transfer tepkimeleri de dahil olmak üzere çeşitli seçici organik sentezler için katalizör olarak uygulanmaya uygun görülmüştür [39].

İlerleyen bilimsel araştırmalar ile çok sayıda sentetik metod geliştirilmiş olsa da reaksiyon seçiciliğinin kontrolü günümüzde hala organik sentezlerdeki en önemli problemlerden biridir. Bu anlamda yüksek seçicilik gerektiren organik sentezleri katalizleme de MPC lerin gelecek vaadettiği bir gerçektir. Günümüzde görünür ışığı absorplayan fotokatalizörler, organik bileşiklerin sentisizasyonunda elektron/enerji potansiyellerinin kullanıldığı sentetik organik reaksiyonlarda kullanılan çok güçlü ajanlar olduğu ortaya konmuştur. Özellikle simetrik olmayan metalli ftalosiyanimler görünür bölgede kuvvetli absorpsiyon yapmaları ve uzun uyarılmış triplet ömrüne sahip olmaları sebebiyle fotokatalitik reaksiyonlarda fotokatalizör olarak kullanılmak üzere önerilmektedirler [40].

2.5 Kompozitler

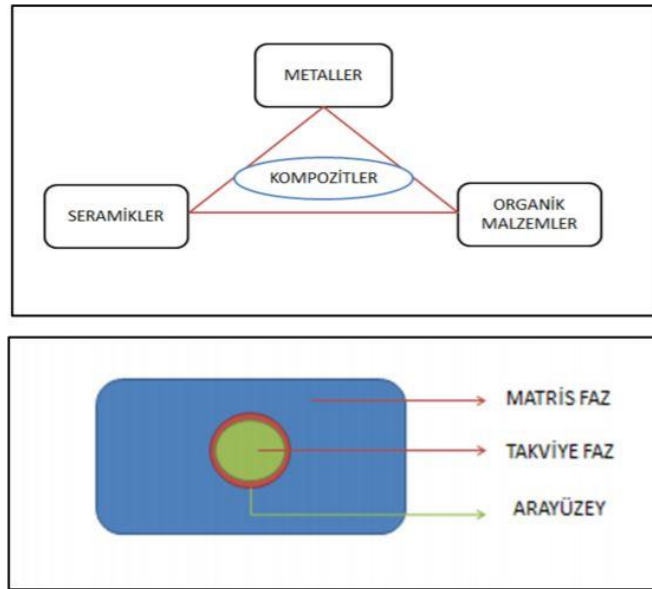
İki veya daha fazla bileşenin bir araya getirilmesi sonucu elde edilen ve bu bileşenlerin yapısal özelliklerinden farklı özelliklere sahip yeni malzemeler kompozitler olarak adlandırılmaktadır. Çoğu kompozit bir matris ve onu çevreleyen katmanlardan oluşur. Matris fazı zincirleme olarak kensintisiz devam eden birincil fazıdır. Genellikle esnek, biçimlendirilebilir ve diğer faza göre daha yumuşak olan fazdır. Matris tarafından tutulan ikincil faz ise dağınık ve süreksiz bir formdadır. Bu dağınık faz genellikle matristen daha güçlüdür ve bu nedenle takviye faz olarak da adlandırılabilir [41].

Kompozit malzemelerin üretilmesinin amacı çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere, termal kararlılık, ışığa dayanıklılık ve esneklik gibi birçok özelliğe sahip yeni malzemeler elde etmektir. Farklı türdeki kompozitler çeşitli özelliklere sahiptir. Uygun bileşenlerden elde edilmiş kompozitler mühendislikte parça entegrasyonu için güç sağlamaktadır [42]. Başka kompozit malzemeler sabit sensörlerin yardımıyla çevrimiçi proses izlemede kullanılmaktadır. Yüksek sertlik ve mukavemete sahiptirler. Belirli süreçlerde malzemelerin kırılmadan dayanabileceği en yüksek gerilmeye yorulma dayanımı denir. Kompozit malzemelerin yorulma dayanımları oldukça

yüksektir [43]. Belirli aşındırıcı ortamlara uygun olabilmesi için üstün korozyon direncine sahip kompozitler tasarlanabilmektedir. Esneklik kompozit malzemelere kazandırılacak bir diğer önemli özelliktir. Darbelere karşı dayanıklılık katsayıları artırılabilir. Ayrıca gürültü ve titreşim özellikleri metallere oranla daha kullanışlıdır [44].

2.5.1 Kompozitlerin sınıflandırılması

Kompozit malzemeleri sınıflandırmanın çeşitli yolları mevcuttur. Takviye faza göre difüzyon destekli, partikül destekli ve lif takviyeli kompozitler şeklinde bir sınıflandırma yapılabilir. Bunun yanında kompozitleri matris fazın türüne göre metal matrisli, polimer matrisli ve seramik matrisli kompozitler olarak ayırabiliriz.



Şekil 2.15. Matris fazın türüne göre polimer türleri [45].

Farklı uygulama ihtiyaçlarına göre yapısal ve fonksiyonel kompozit malzemeler tasarlanmaktadır. Bunlar işlevlerine göre elektriksel, termal, optik fonksiyonlu kompozit malzemeler olarak gruplandırılabilir. Ayrıca yapılarına göre lamine, sarmal, pultrüzyon ve tekstil yapısal kompozit malzemeler mevcuttur.

2.5.1.1 Polimer matrisli kompozitler

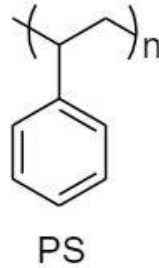
Matris fazın türüne göre polimer destekli kompozitler en yaygın kullanıma sahip malzemelerden biridir. Bu polimerik malzemeler korozyona dirençli, kolay şekillendirilebilen esnek yapıda, yük kapasiteleri yüksek ve uzun süreli kullanımlara müsait kompozitlerdir. Polimer matrisli bu kompozit türleri termoplastik ve termoset

destekli kompozitler olmak üzere iki gruba ayrılır. Termoplastik matrisler malzemeye sertlik kazandıran amorf ya da yarı kristalin yapılardır. Bu tür kompozitlerin en büyük avantajı ısı ile eritilip tekrar katılaştırılabilmeleridir. En çok kullanılan türleri epoksiler ve polyester reçineleri olan termoset matrisli kompozitler ise termal kapasitesi en yüksek polimerlerdir.

Bu tez çalışmasında da iki farklı polimer grubunun asimetrik sübstitüe kobalt ftalosiyanın bileşiği ile organik reaksiyonundan iki çeşit polimerik kompozit tasarımı ve bu iki malzemenin özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2.5.1.2 Polistirenin özellikleri ve uygulamaları

Bir petrol türevi olan stiren monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen polistiren karbon ve hidrojen atomlarından oluşan bir termoplastik polimerdir. Ticari ismi kristal polimer olan polistiren homopolimeri renksiz, saydam ve amorf yapıdadır ancak çevre dostu değildir. Yenilenemez, sürdürülebilir olmayan, ağır kirletici bir polimerdir. Polistiren üretiminin çevreye etkileri enerji tüketimi, sera gazı etkisi ve tüm çevresel zararlar kategorilerinde alüminyumdan sonra en yüksek orandadır.



Şekil 2.16. Polistirenin kimyasal yapısı.

Batmazlık ve suda yüzebilme kabiliyeti polistirenin önemli fiziksel özellikleridir. Diğer tüm Newtonian olmayan akışkanlar gibi polistirenin viskozitesi de kayma hızına bağlıdır. Polistirenin tüm fiziksel özellikleri polimer zincirleri arasındaki zayıf Van Der Waals kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Bileşik ısıtıldığında Van Der Waals kuvvetleri daha da zayıflar ve zincirler birbiri içine geçer. Bu durum polistirenin cam geçiş sıcaklığının üzerinde ısıtıldığında yumuşamasının ve oldukça elastik olmasının nedenidir.

Bir polimerin mekanik özellikleri mukavemetini, uzama katsayısını, sertliğini, termal kararlılığını ve darbe dayanımını içerir. Polistirenin kristal formları düşük darbe

dayanımına sahiptir. Foto oksidasyon nedeniyle güneş ışığına maruz kaldıklarında bozunabilirler.

Genel amaçlı polistirenler şeffaftır ancak polimerizasyonu sırasında kauçuk eklenmesi sonucu elde edilen bir kopolimer olan yüksek etkili polistirenler opaktır. Yüksek etkili polistirenler yüzeyinden yansıyan ışığın yüzdesiyle ölçülebilen bir parlaklığa sahiptir.

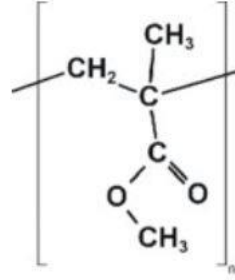
Termal özellikler maddenin ısıya maruz kaldığında sergilediği, ısıl bozunma sıcaklığı, cam geçiş sıcaklığı ve termal iletkenlik gibi özelliklerdir. Polistiren normal sıcaklıkta katı ya da camsı halde bulunan sert ve şeffaf bir termoplastiktir. Ancak cam geçiş sıcaklığının üzerinde ısıtıldığında sıvı forma dönüşür ve soğuduğunda tekrar katılaşır. Bu özelliği sayesinde polimer kalıplara dökülerek kullanılabilir [46]. Polistiren kimyasal olarak inerttir ve çoğu bileşikle reaksiyona girmez. Aseton gibi bazı organik çözücülerde çözünmektedir. Stiren yapısındaki karbon-karbon çift bağlarının daha az reaktif olan tek bağlara dönüşümü polimerin sahip olduğu kimyasal kararlılığının temel sebebidir. Diğer aromatik hidrokarbonlar gibi yanıcıdır ve yüzde yüz oksidasyonu sonucu sadece CO₂ ve su buharı oluşur.

Yaygın olarak strafor adıyla bilinen polistiren köpük petrol bazlı bir plastik malzeme olan polistirene bir şişirme ajanı eklenmesiyle oluşur. Bu polistiren köpük hafiflik ve ideal yalıtım özelliği sayesinde içecekleri sıcak ya da soğuk tutan bardaklarda ve nakliye sırasında eşyaları koruyan malzemelerde sıklıkla kullanılmaktadır. Genişlemiş polistiren (EPS) ve sıkılmış polistiren (XPS) olmak üzere iki tip köpük yaygın olarak kullanılmaktadır. Her ikisi de polistirenden elde edilir ancak üretim prosesleri farklıdır. Bunların yanı sıra CD kapakları ve plastik içecek kapları da polistirenden yapılmaktadır [47]. Bu şeffaf plastik malzeme serbest radikal polimerizasyon ile sentezlenmektedir. Monomerin serbest radikal polimerizasyonunu başlatmak için benzoil peroksit gibi bir başlatıcı kullanılır. Bu radikal başlatıcı stirenin polimerizasyonunu başlattığında polimer zincirinin oluştuğu ilerleme aşaması başlar. Zincir istenen uzunluğa ya da molekül ağırlığına ulaştığında reaksiyon sonlandırılır. Saflaştırılıp karakterize edilen polimerler malzemelerde kullanılmak üzere hazır hale getirilir [48].

2.5.1.3 Polimetil metakrilatın özellikleri ve uygulamaları

Akrilik olarak da bilinen polimetil metakrilat (PMMA), en yaygın şekilde cam için kırılmaz bir malzeme olarak kullanılan şeffaf ve sert bir termoplastiktir. Metil

metakrilat monomerinin polimerizasyonu ile üretilir. PMMA çok sayıdaki avantajlı özelliği sebebiyle çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu özelliklerin en önemlisi iyi ışık transmisyonudur. Tipik bir PMMA malzemesi ışığın %92 oranla camdan ya da diğer plastik malzemelerden daha fazla geçmesine izin verir. Bu özellik PMMA a optik uygulamalarda ideal kullanım sağlar [49].



PMMA

Şekil 2.17. Polimetil metakrilatın kimyasal yapısı.

Yapısı gereği UV ışığına karşı dayanıklı olduğu için PMMA birçok dış mekan uygulamasında kullanılmaktadır. Güneş ışığı altında doğal rengini koruduğu için bu tür uygulamalar için uzun ömürlü bir malzemedir [50].

Ayrıca çizilmeye karşı direnci çok yüksektir ve oldukça serttir. Bu özellikleri sayesinde de mobilyalarda, mutfak ve banyo duvarlarında ve kabin cephelerinde sıklıkla tercih edilmektedir.

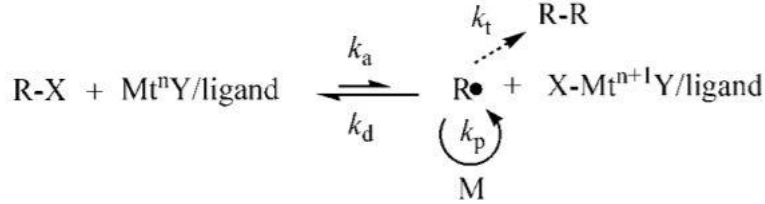
PMMA polimerine farklı katkı maddeleri ilave edilerek yeni özellikler kazandırılması mümkündür. Bu modifikasyonlar genellikle spesifik bir uygulamaya yönelik elde edilmek istenen kompozitin özelliklerini geliştirmek için tasarlanır. Örnek olarak yeni bir bileşik ilavesi ile PMMA malzemesine daha ideal kimyasal direnç, UV ışık filtreleme ve optik özellikler kazandırılabilir.

Bu çalışma kapsamında elde edilmiş olan asimetric kobalt ftalosiyanın – polimer kompozitleri de yeni kazandığı özelliklerinin incelenmesi adına uzmanlar tarafından ileri araştırmaları hak etmektedir.

2.5.2 Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) reaksiyonları

ATRP, bir geçiş metali kompleksi aracılığı ile, alkil halojenür ya da halojen uçlu bir polimer zinciri ile radikal arasında dinamik bir denge kurulması mekanizmasına

dayanmaktadır. Reaksiyon sırasında hedeflenen polimer zincirinin kontrolünün sağlanması için denge sabit türe doğru kaydırılması gerekir ve bu kontrol eser miktarlarda deaktivatör eklenmesi ile sağlanabilir. ATRP reaksiyonlarında polimer zincirinin tersinir uçları halojenlerden oluşur. Bu nedenle polimerizasyon tamamlandığında zincirin ucunda bir halojen atomu olması gerekmektedir [51].

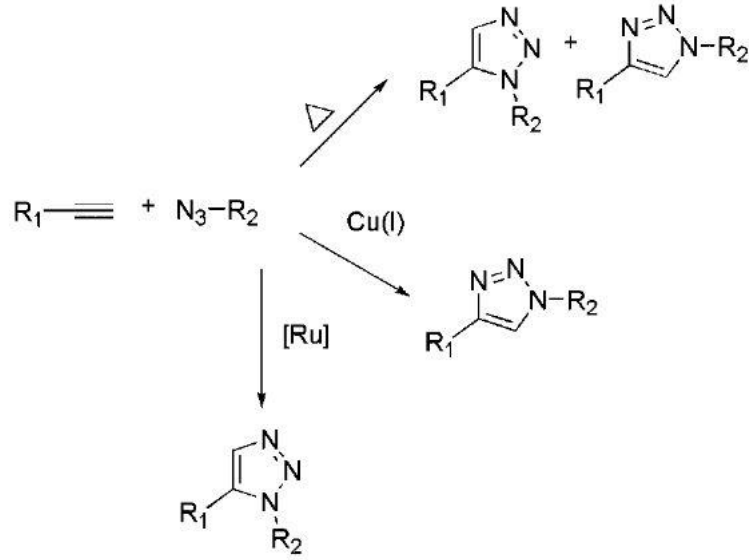


Şekil 2.18. ATRP reaksiyonu genel mekanizması [51].

2.6 Klık Kimyası

Klık kimyası birbirleriyle hızlı ve seçici şekilde reaksiyona giren fonksiyonel grup bileşiklerini kapsar. İlaç sektöründe, biyolojide ve malzeme bilimlerinde yaygın olarak kullanılan klık reaksiyonları iki bileşiğin kolayca birbirine kenetlenmesini sağlayan reaksiyonlardır [52]. Yüksek verimli, saflaştırma gerektirmeyen ya da minimum saflaştırma yöntemlerinin yeterli olduğu, fonksiyonel grupların korunmasına gerek olmayan ve kolayca gerçekleştirilen klık reaksiyonları yapıların birleştirilmesinde organik kimya sentezleri için önemli bir yere sahiptir. Klık kimyası dört temel klık reaksiyonu ile sınıflandırılabilir [53].

Siklokatalıma Reaksiyonları: Bu tür klık tepkimeleri 1,3-dipolar siklokatalımlar ve hetero Diels-Alder siklokatalımlarını içerir. Klık kimyası içinde en popüler reaksiyon olan 1,3-dipolar siklokatalımları, başka bir deyişle Huisgen siklokatalımları, bir azit grubu ile bir terminal alkin grubunun triazol meydana getirdiği tepkimelerdir. Alkin ve azit gruplarının çok çeşitli sübstitüsyonları olabildiği için geniş bir potansiyele sahip reaksiyonlardır.



Şekil 2.19. Azit ve alkin grupları arasındaki 1,3-dipolar siklokatalım reaksiyonu [54].

Nükleofilik Halka Açılma Reaksiyonları: Epoksitler (homokarbonil), siklik sülfatlar ve aziridin iyonları (homoimin) gibi heterosiklik elektrofilik grupların halka açılma tepkimeleridir [55].

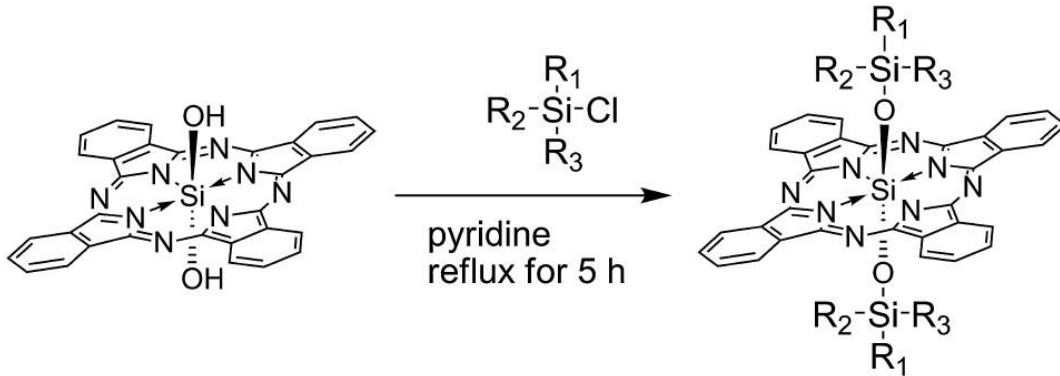
Aldol Olmayan Türde Karbonil Kimyası: Üre, tiyoüre, amitler ve aromatik heterosiklik gibi bileşiklerin oluşumlarını kapsamaktadır ancak düşük termodinamik kuvvetleri sebebiyle uzun süren reaksiyonları ve istenmeyen yan ürün oluşturmaları tercih edilmeme nedenleridir.

Karbon-Karbon Çoklu Bağ Katılmaları: Bu tür reaksiyonlara epoksidasyonlar, dihidroksilasyonlar, halojen katılmaları ve bazı Michael katılmaları örnek olarak verilebilir [56,57].

İdeal organik sentezler için yüksek verimlilik, çok yönlülük ve seçicilik kriterlerine uygun hızlı reaksiyonlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu özelliklere sahip reaksiyonlar modern biyolojik tarama çalışmalarında, tıbbi ilaç araştırmalarında ve çeşitli malzemelerin tasarlanmasında kullanılmaktadır. Bu araştırmalar doğrultusunda, bu tez çalışmasında, azit grubu taşıyan polimerler ile homo alkinil bir ftalosiyanın heterohalkasının Huisgen klik reaksiyonu ile birbirine tutturulma çalışması yapılmıştır.

2.7 Bazı Ftalosiyanın – Polimer Kompozit Çalışmaları

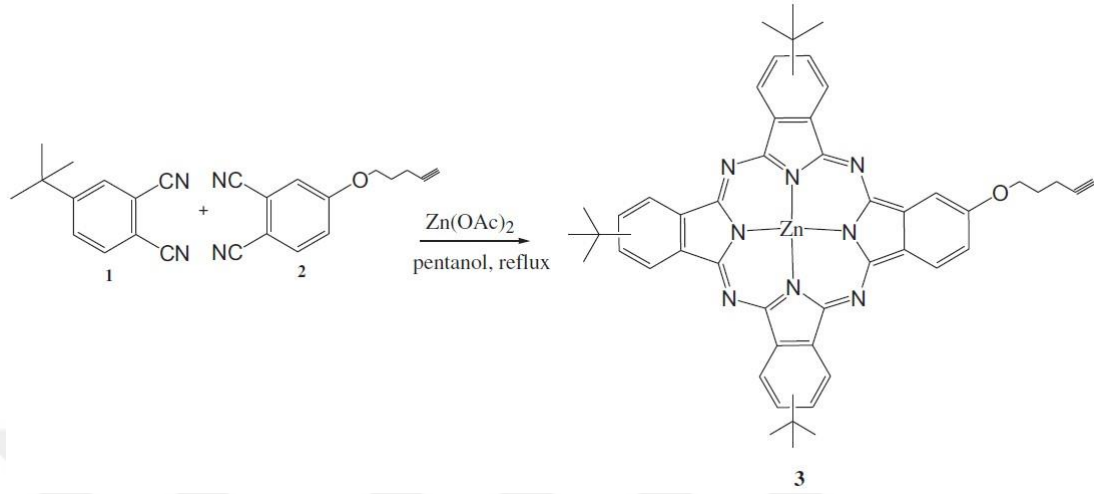
Xu ve grubu [58], yakın IR de etkileşim gösteren boya tabanlı bileşikler olan hacimli aksiyel gruplara sahip silikon ftalosiyanın türevlerini (SiPc) geliştirmiş ve P3HT:PCBM güneş panellerine uygulanması sonucu verim ve etkinliğini incelemiştir. Aksiyel grupların P3HT:PCBM güneş pillerindeki boya hassasiyeti üzerindeki etkisini incelemek için farklı aksiyel gruplara sahip beş ayrı SiPc bileşiği sentezlemişlerdir; SiPc[OSi(C_nH_{2n+1})₃]₂ (SiPc_n, n = 2, 3, 4, 6) and SiPc[OSi(iBu)₂C₁₈H₃₇]₂ (SiPcB₁₈). Enerji dönüşüm verimi (PCE) n = 2 ve 4 mertebesinde artmış, n = 4 ve 6 civarında maksimuma ulaşmış ve devamında en uzun aksiyel gruplarla beraber düşmeye başlamıştır. Sonuç olarak yüzde enerji dönüşüm verimi, boya tabanlı bileşikler içermeyen P3HT:PCBM güneş pillerine oranla % 10'luk bir artış göstererek % 4,2'ye yükseldiği belirlendi. Böylece araştırmacılar, P3HT:PCBM güneş pillerinde boya duyarlılığı için, süstitüe grup olarak butil veya heksil zincirlerinin ideal olduğu sonucuna varmıştır.



Şekil 2.20. SiPc[OSi(C_nH_{2n+1})₃]₂ (SiPc_n, n = 2, 3, 4, 6) and SiPc[OSi(iBu)₂C₁₈H₃₇]₂ (SiPcB₁₈) sentez şeması.

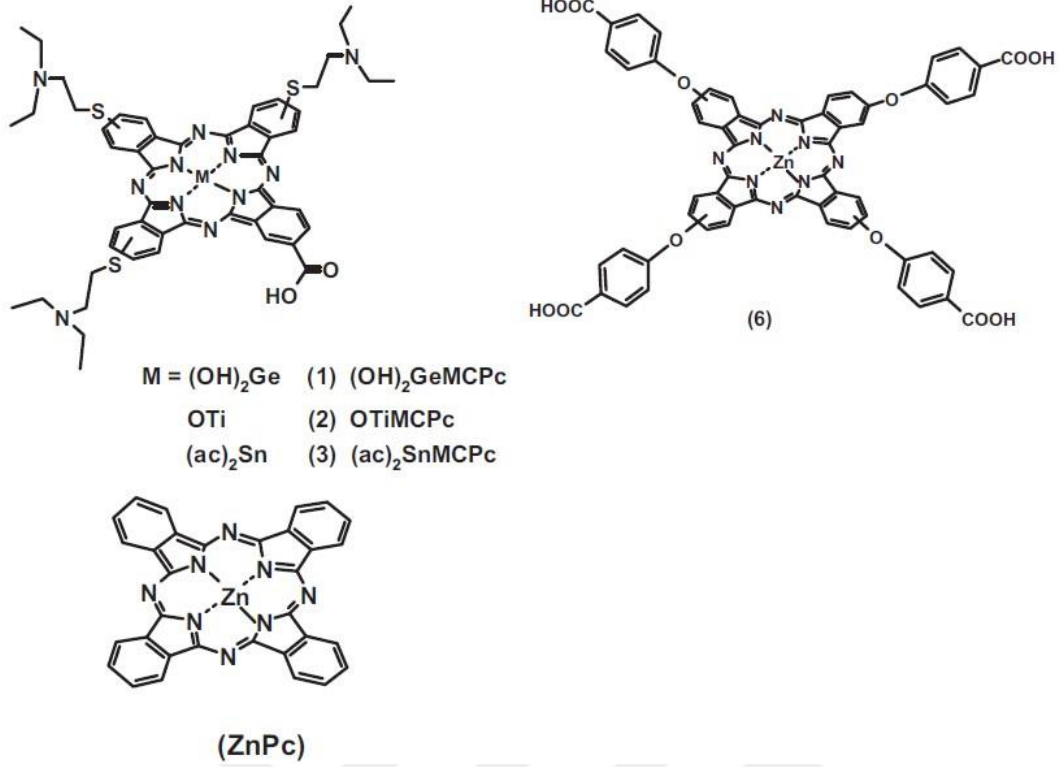
Mert ve arkadaşları [59], 4-nitro ftalonitrilden istatistiksel kondenzasyon yöntemi ile terminal grup olarak alkinil süstitüentli asimetrik çinko ftalosiyanın sentezlemiştir. Elde ettiği bu homoalkinil saf çinko ftalosiyanini, klik kimyası adı altında Cu(I) ile katalizlenmiş azit ve alkin 1,3-dipolar siklokatılması reaksiyonu için kullanmıştır. ATRP reaksiyonu ile elde edilmiş azit uçlu fonksiyonel polimerler ile ZnPc arasında klik reaksiyonu uygulamış ve başarılı olmuştur. Klik reaksiyonu sonucu ZnPc ile politerbütil akrilat (PtBA) ve polistiren (PS) kompozitlerinin oluşum verimleri sırası ile % 75 ve % 93 olarak belirlenmiştir. ZnPc nin PS ile daha fonksiyonel hale getirilmesi ile kompleksin kimyasal stabilitesi daha da artmış ancak redoks tepkimeleri

esnasındaki elektrokimyasal tersinirliği azalmıştır. Komplekslerin in situ elektrokolorimetrik ölçümleri her bir elektrojenik anyonik ve katyonik redoks türünün koordinatlarını belirlemiştir.



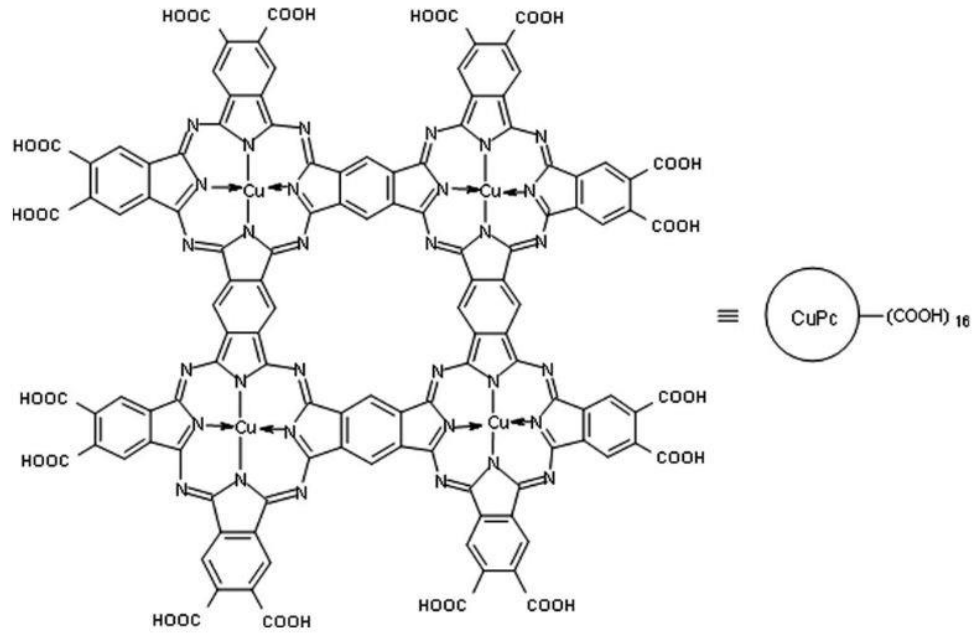
şekil 2.21. Asimetrik ZnPc sentez şeması.

Nyokong ve arkadaşları [60], çözelti ve bir fiber matris içinde hazırlanmış bir dizi simetrik ftalosiyanın kompleksinin antimikrobiyal foto-aktiviteleri üzerinde bir çalışma yapmışlardır. Ftalosiyanın kompleksi polistirene elektro eğirme yöntemi ile başarılı bir şekilde tutturulmuştur. Fiber çapı ortalama 240 nm ile 390 nm aralığında değişmiştir. Daha fonksiyonel hale getirilmiş bu kompozit lifi, monokarboksi sübtitüe Ge ftalosiyanın kompleksi sayesinde başarılı singlet oksijen oluşumu göstermiş ve agregasyonun azalması sonucu 0,46 ile en yüksek singlet oksijen kuantum verimini vermiştir. Tüm simetrik olmayan sübtitüentli kompleksler görünür ışık altında *S. Aereus* bakterisine karşı antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Simetrik ZnPc ve ZnTPCPc kompleksleri düşük singlet oksijen üretimi sebebiyle fiber matrisinde ışık ile muamele sonucu herhangi bir etkileşim göstermemiştir.



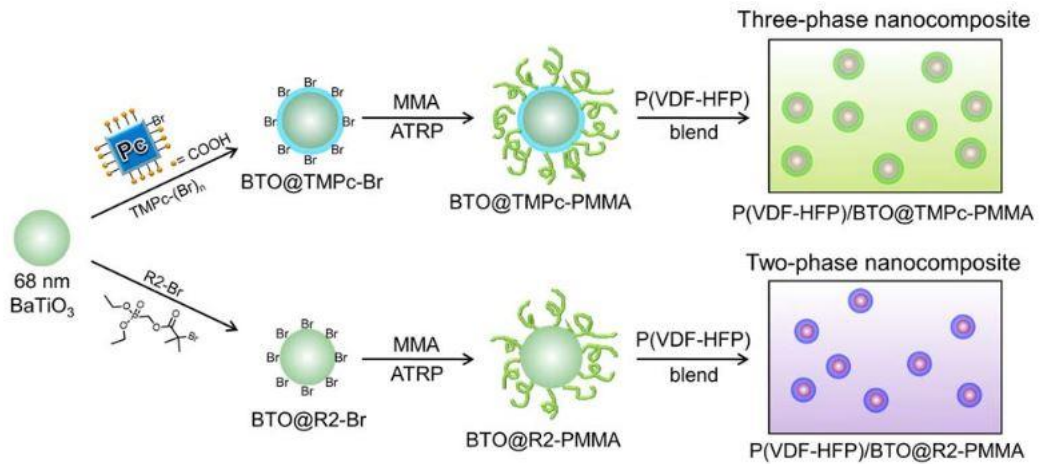
Şekil 2.22. Düşük simetrik sübstitüentli ftalosiyenin komplekslerinin yapıları. MCPc = monokarboksi ftalosiyenin (kompleks 1-3), TPCPc = tetrafenilkarboksiftalosiyenin (6) ve ZnPc.

Mandal ve araştırma grubu [61], karboksilik asit uçlu oligomerik bakır ftalosiyenin türevleri sentezlemiş ve tri(tilen glikol) monometil eter ile esterleştirmiştir. Daha sonra elde ettiği bu yapıların DMF içerisindeki çözünürlüğü sayesinde polimer matrisi görevi gören poli(viniliden florür – trifloroetilen) ile dielektrik çalışmaları yapmıştır. Kompozit filmlerin dielektrik sabitleri, oda sıcaklığında Solartron 1296 dielektrik arayüzü kullanılarak ölçülmüştür ve sonuç olarak filmlerin oda sıcaklığındaki frekanslarına göre dielektrik sabitlerinin, 1 Hz – 1 MHz frekans aralığında, 100 mV AC seviyesinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.23. Karboksilik asit uçlu CuPc oligomer yapısı.

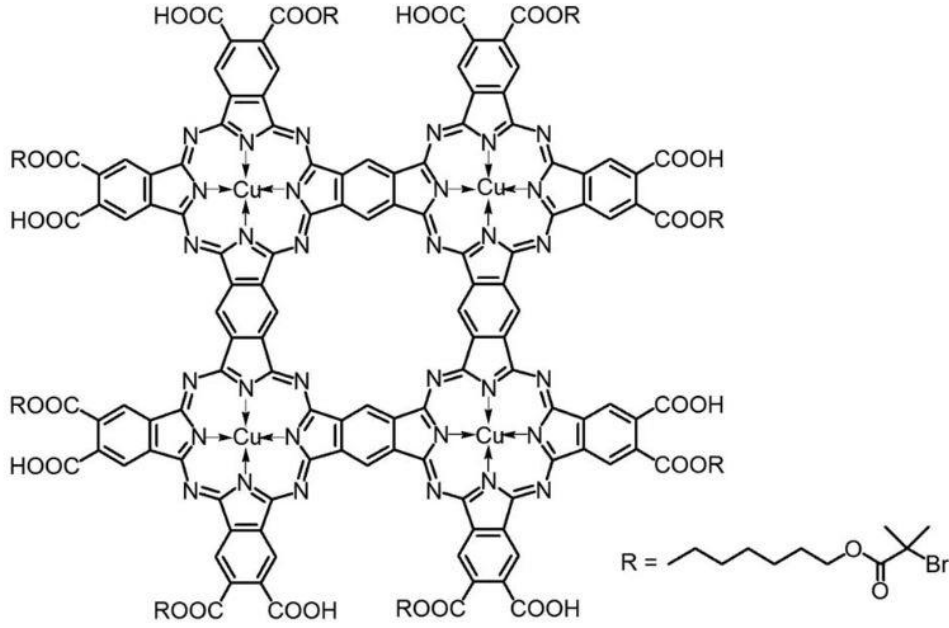
Zhu ve grubu [62], yüksek polarizasyona sahip bir tetramerik metalli ftalosiyanın (TMPc) başlatıcının poliviniliden florür polimeri P(VDF) ile kapsüllemesi çalışmasını gerçekleştirmiştir. 68 nm boyutundaki BaTiO₃ nano parçacıklarının düzgün bir şekilde dağılması amacıyla polimetil metakrilat (PMMA) polimeri ATRP ile aşılacaktır ve sonuçların karşılaştırılması için TMPc fazı içermeyen P(VDF-HFP) / BaTiO₃ kompozitleri hazırlanmıştır.



Şekil 2.24. İki ve üç fazlı nano kompozitlerin ATRP ile eldesi.

TMPc fazının yüksek polarize edilebilirlik özelliği nedeniyle üç fazlı kompozit filmlerin, TMPc içermeyen iki fazlı kompozit filmlere oranla daha yüksek dielektrik

sabitine sahip olduğunu ve dolayısıyla daha yüksek enerji yoğunluğu sergilediğini belirlemişlerdir.



Şekil 2.25. TMPc-Br ATRP başlatıcısının kimyasal yapısı.

Sonuç olarak üç fazlı TMPc – PMMA – P(VDF-HFP) nano kompozitleri başarıyla sentezlemişler ve çeşitli uygulamalar için dielektrik uygunlukları, BDS (geniş bant dielektrik spektroskopisi), XRD (X-ray difraksiyonu) ve D-E ölçümlerini kaydetmişlerdir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Cihazlar ve Kimyasallar

Kullanılan Cihazlar: Infrared Spektroskopisi: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR Spektrometresi, Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi: Scinco UV/Vis Spektrofotometresi, ¹H-NMR Spektroskopisi: Bruker-Spectrospin 500 MHz, Inova 500 Spec. Kütle Spektroskopisi: Bruker Daltonics MALDI-TOF kütle spektrometresi, Jel Permeasyon Kromatografisi: Agilent pompa ve Agilent Zorbax PSM kolon, Termogravimetrik Analiz: TA TGA Q50, Temas Açısı Gonyometresi: KSV Attension Theta Lite.

Kullanılan Kimyasallar: Cu(I)Br: Bakır (I) bromür

C₉H₂₃N₃: N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin (PMDETA)

CHCl₃: Kloroform

C₃H₆O: Aseton

C₆F₅CH₂Br: Pentaflorobenzil bromür

(OH)₂C₆H₃CH₂OH: 3,5-dihidroksibenzil alkol

C₁₂H₂₄O₆: 18-crown-6

MgSO₄: Magnezyum sülfat

CH₃CHBrCOBr: 2-bromopropiyonil bromür

C₈H₈: Stiren

CH₃OH: Metanol

C₄H₈O: Tetrahidrofuran (THF)

C₃H₇NO: N,N-dimetilformamit (DMF)

NaN₃: Sodyum azit

Na₂SO₄: Sodyum sülfat

CH₂Cl₂: Diklorometan

K_2CO_3 : Potasyum karbonat

C_2H_6O : Etanol

$C_5H_{12}O$: n-Pentanol

C_6H_{14} : n-Hekzan

$C_9H_{16}N_2$: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)

C_8H_9Br : 1-fenilsetil bromür

$(CH_3)_3CC_6H_4OH$: 4-ter-bütülfenol

$C_6H_{10}O$: 5-hekzin-1-ol

$CoCl_2$: Kobalt klorür

HNO_3 : Nitrik asit

$C_4H_{11}NO$: Dimetilaminoetanol (DMAE)

$CaCl_2$: Kalsiyum klorür

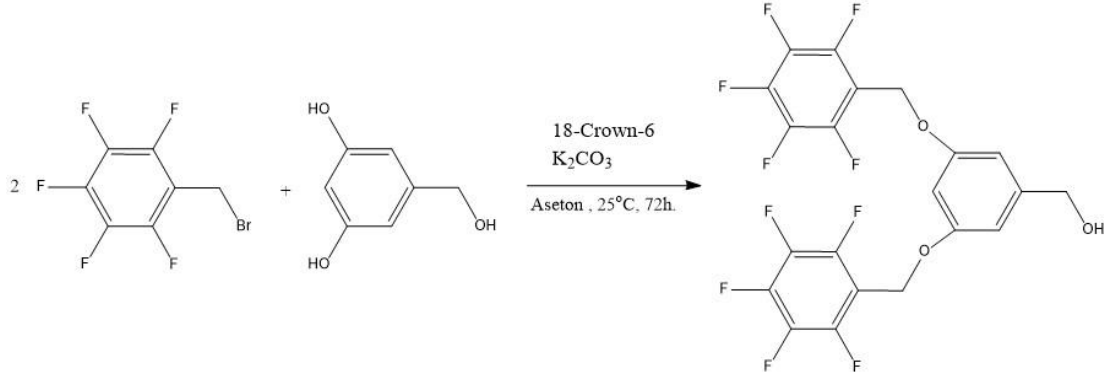
$NaHCO_3$: Sodyum bikarbonat

NH_4OH : Amonyum hidroksit

3.2 Polimerlerin Hazırlanması

3.2.1 3,5-bis[(pentaflorobenzil)oksibenzil]alkol sentezi [64]

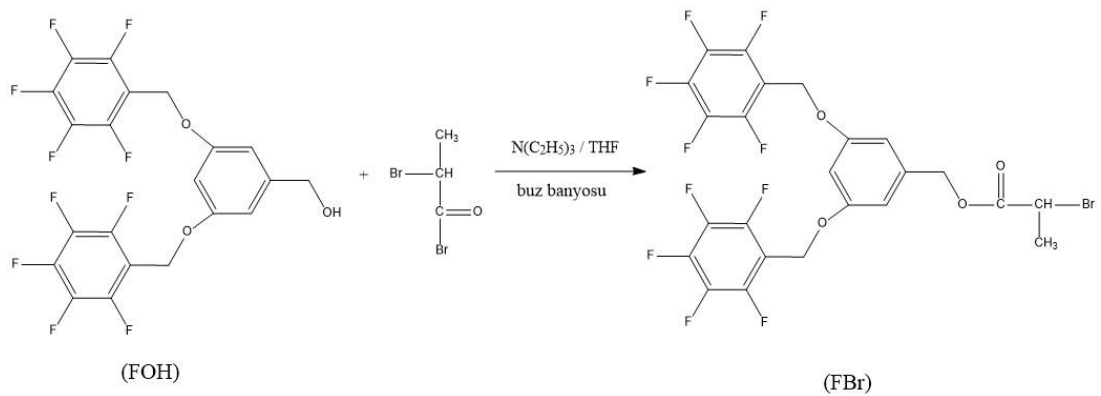
Pentaflorobenzil bromür (6,62 g, 25,3 mmol) ve 3,5-dihidroksibenzil alkol (1,71 g, 12,2 mmol) bileşenleri oda sıcaklığında ve azot atmosferi altında, 100 mL aseton çözücüsü içerisinde karıştırılır. Karışıma 18-crown-6 (0,32 g, 1,21 mmol) ve K_2CO_3 (3,52 g, 25,4 mmol) ilave edilir ve reaksiyon 72 saat boyunca devam eder. Belirtilen sürenin sonunda çözücü vakum ile uzaklaştırılır ve kalan katı 20 mL su ve 20 mL DCM ile yıkanır. Su fazı DCM (3 x 200 mL) ile ekstrakte edilir ve DCM ekstresi $MgSO_4$ ile kurutulduktan sonra çözücü vakum ile uzaklaştırılır. Elde edilen 3,5-bis[(pentaflorobenzil)oksi]-benzil alkol (FOH) ürünü 1:1 hekzan:DCM çözücü karışımı ile kristallendirilir. Verim: %61. FTIR ν (cm^{-1}): 3294, 2897, 1659, 1597, 1525, 1453, 1376, 1280, 1125, 930, 826, 769, 688; 1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 2,16 (t, 1H), 4,66 (d, 2H), 5,10 (s, 4H), 6,47 (t, 1H), 6,64 (d, 2H) ppm; ^{19}F -NMR ($CDCl_3$) δ = -145,2 (m, 4F, orto-F), -155,4 (m, 2F, para-F), -164,5 (m, 4F, meta-F) ppm.



Şekil 3.1. FOH sentez şeması.

3.2.2 3,5-bis(perflorobenziloksi)benzil 2-bromopropanat sentezi [64]

Elde edilen 3,5-bis[(perflorobenzil)oksi]-benzil alkol (FOH) (2,12 g, 4,12 mmol) ve trietilamin (0,72 mL, 5,13 mmol) 10 ml THF çözücüsü içerisinde buz banyosunda karıştırılır. Karışıma 1 saat boyunca 2-bromopropionil bromür (0,55 mL, 5,25 mmol) damla damla ilave edilir. Asit bromür ilavesi tamamlandıktan sonra reaksiyon oda sıcaklığında 72 saat boyunca karıştırılır. Belirtilen sürenin sonunda karışım su (3 x 30 mL) ile yıkanır ve MgSO₄ ile kurutulur. Süzme ve çözücüyü uçurma işlemlerinden sonra elde edilen yağimsı beyaz ürün vakum altında kurutulur ve etanol ile kristallendirilir. Verim: %59. FTIR ν (cm⁻¹): 2918, 1737, 1653, 1597, 1322, 1161, 930, 847, 716; ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 6,6 (m, 2H), 6,5 (m, 1H), 5,2 (m, 2H), 5,1 (m, 4H), 4,5 (q, 1H), 1,7-1,9 (d, 3H) ppm; ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ = -145,1 (m, 4F), -155,3 (m, 2F), -164,4 (m, 4F) ppm.

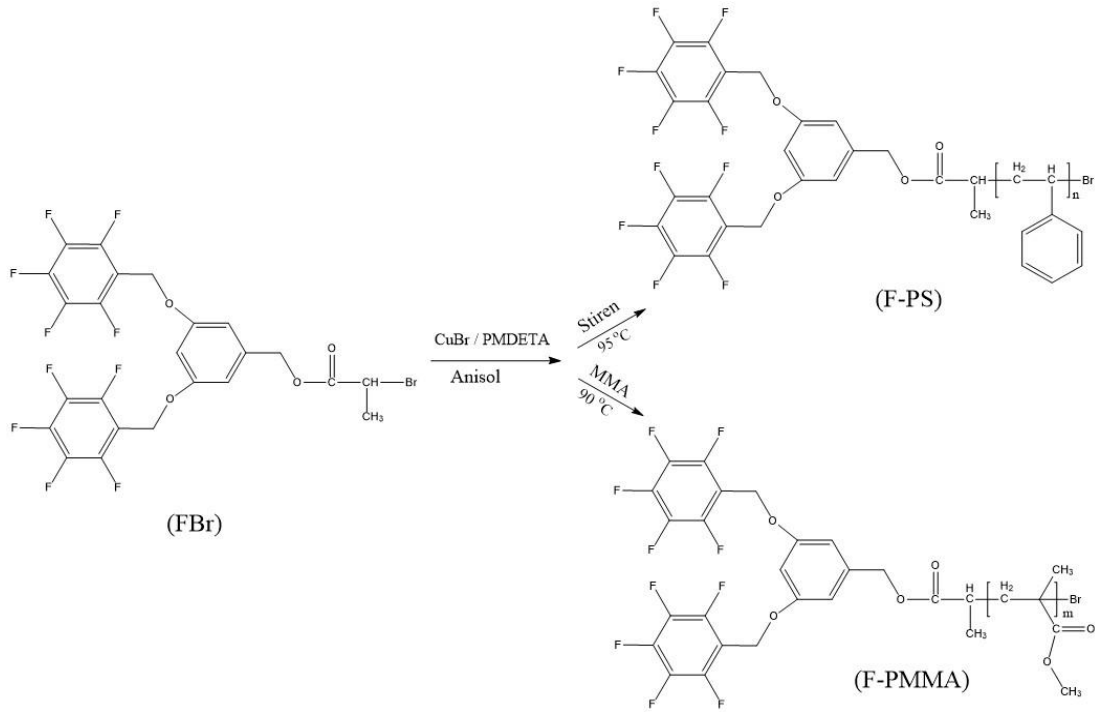


Şekil 3.2. FBr sentez şeması.

3.2.3 Br Uçlu Kısmen Florlu PS ve PMMA Polimerlerinin sentezi [64]

Manyetik karıştırıcı konulmuş bir Schlenk tüpüne 3 defa vakum ve azot gazı uygulanır ve ardından sırası ile belirtilen miktarlarda stiren ya da metil metakrilat monomerleri,

anisol, CuBr, PMDETA ve FBr başlatıcısı ilave edilir. Reaksiyon karışımı, ortamdaki gazdan kurtulmak için azot ile kabarcıklandırılır ve daha sonra tüp yağ banyosuna daldırılarak 90-95 °C de karıştırılır. Her bir aralıkta polimerizasyonu takip etmek amacıyla gazdan arındırılmış bir şırınga yardımıyla tüpten 1,0 mL lik bir örnek alınır. Polimerizasyon belirlenen süre içinde gerçekleşir. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur ve THF çözücünün aşırısında çözülür. Çözelti oluşan bakır kompleksden kurtulmak amacıyla kısa bir nötr alümina kolondan geçirilir ve THF rotary ile uçurulur. Elde edilen polimer metanolün aşırısı ile çöktürülür, nuçe erleninde süzülür ve oda sıcaklığında vakum altında kurutulur.



Şekil 3.3. Br uçlu F-PS ve F-PMMA polimerlerinin sentez şeması.

Çizelge 3.1. Kısmen florlu polistiren ve polimetil metakrilatın polimerizasyon özellikleri.

	Zaman (h)	$[M_0]/[I_0]$	Conv. (%) ^b	$M_{n, th}$ ^c	$M_{n, exp}$ ^d	M_w/M_n ^d
F-pSt0	6	200	0	–	–	–
F-pSt1	12	200	25.6	5325	8740	1.18
F-pSt2	24	200	64.4	13,395	28,800	1.09
F-pSt3	36	200	71.4	14,851	54,200	1.07
F-pSt4	48	200	83.2	17,306	67,300	1.07
F-pMMA1	3	80	63.7	5096	20,800	1.40
F-pMMA2	6	80	66.7	5336	23,000	1.35
F-pMMA3	12	80	78.7	6296	33,700	1.25
F-pMMA4	24	80	78.1	6248	35,800	1.25
F-pMMA5	36	80	81.0	6480	38,100	1.24

^a PS için, $[I]_0 : [CuBr]_0 : [PMDETA]_0 : [Monomer]_0 = 1 : 1 : 2 : 200$ anisol, 95 °C; PMMA için, $[I]_0 : [CuBr]_0 : [PMDETA]_0 : [Monomer]_0 = 1 : 1 : 2 : 80$ anisol, 90 °C.

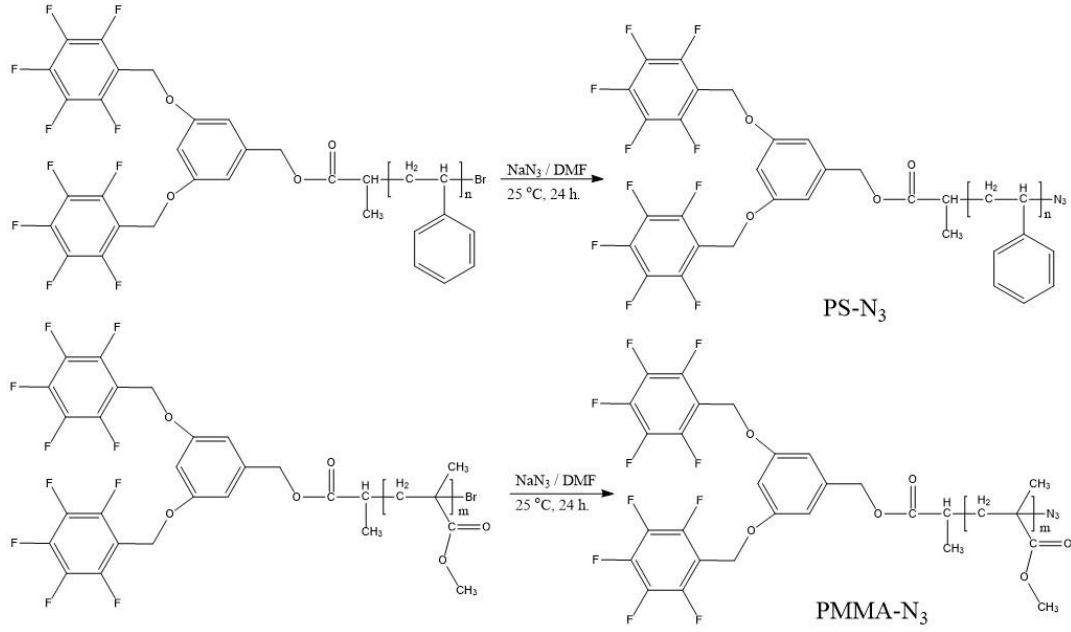
^b Gravimetrik olarak belirlenmesi.

^c $M_{n, th} = ([M_0]/[I_0] \times (\text{yüzde dönüşüm}) \times M_{monomer}$ hesaplanması.

^d PS standartlarına göre kalibre edilmiş GPC belirlenmesi.

3.2.4 PS-N₃ ve PMMA-N₃ sentezi [64]

PS-Br (2,88 g, 0,10 mmol) ya da PMMA-Br (1,17 g, 0,10 mmol) polimerleri 15 mL DMF içerisinde çözülür ve üzerine NaN₃ (0,52 g, 8,00 mmol) ilave edilir. 24 saat boyunca oda sıcaklığında karışan reaksiyona 100 mL CH₂Cl₂ ilave edilir ve su ile 3 defa ekstrakte edilerek yıkanır. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutulur ve solvent rotary ile uçurulur. Elde edilen beyaz renkli PS-N₃ ve PMMA-N₃ ürünleri metanol ile kristallendirilir ve vakum etüvünde 40 °C de kurutulur. Verim: %92. FTIR ν (cm⁻¹): 3025 ve 2994 (Ar-H), 2950 ve 2922 (CH, alifatik), 2115 ve 2125 (-N₃). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6,41 -7,25 (m, Ar-H, 5H), 3,41 (Br, 1H, CH(Ph)-N₃), 1,25-1,80 (m, -CH₂-CH(Ph)- 2H) ppm.

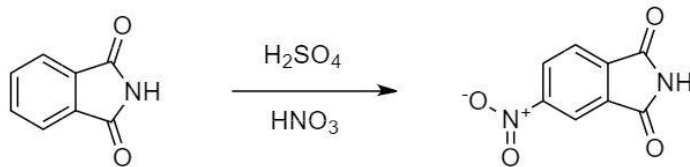


Şekil 3.4. PS-N₃ ve PMMA-N₃ sentez şeması.

3.3 Kobalt Ftalosiyanınin Hazırlanması

3.3.1 4-nitroftalimit sentezi [65]

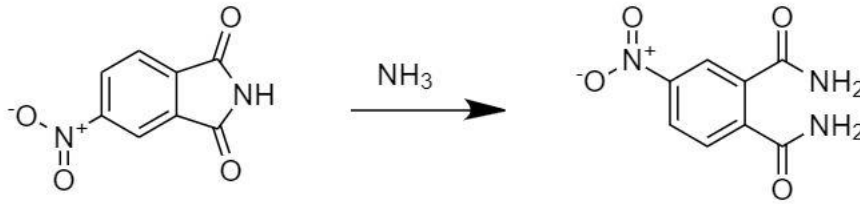
40 g ftalimit porsiyonlar halinde buz banyosunda önceden soğutulan 50 mL dumanlı nitrik asit ve 200 mL sülfürik asit karışımına eklenir ve reaksiyon ısı 10-15°C de sabitlenerek 1-1,5 saat karıştırılır. Karışım buz banyosunda 30 dakika karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35°C ye yükseltilir. Bu sırada sarı çökelti oluşur. Bir saat boyunca karışım bu sıcaklıkta karıştırılır, daha sonra 0°C ye soğutulur ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülür. Sarı renkte 4-nitro ftalimit (5-nitro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion) çöktürülür ve vakum altında süzülür. Süzme işleminde, çözelti asitliğininin ortadan kaldırılıp nötr hale getirilene kadar distile su ile yıkanır ve 900 mL etanol ile kristalize edilir. Parlak sarı kristaller süzülür, soğuk etanol ile yıkanır ve son olarak 80-90°C de vakum etüvünde kurutulur. Verim: 31 g (% 77). E.N.: 195°C.



Şekil 3.5. 4-nitroftalimit sentez şeması.

3.3.2 4-nitroftalamit sentezi [65]

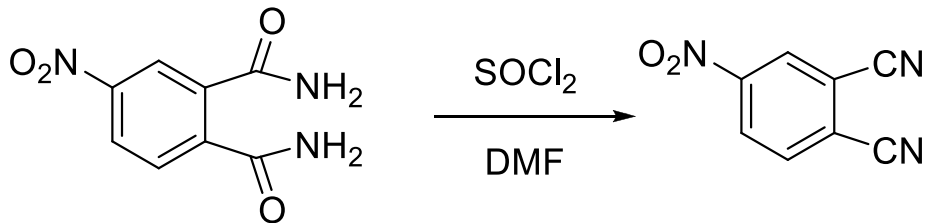
30 g 4-nitro ftalimid, oda sıcaklığında 168 mL %32 lik amonyak çözeltisinde karıştırılır. Daha sonra çözelti süzülür sırasıyla soğuk su ve THF ile yıkanır. Reaksiyon sırasında sarı renkte olan 4-nitro ftalimid, 4-nitrobenzen-1,2-dikarboksimid oluşumu ile beyaza dönüşür. Bu renk değişimi reaksiyonun tamamlandığını gösterir. Verim: 24 g (73 %), E.N. 197°C, C₈H₇N₃O₄.



Şekil 3.6. 4-nitroftalamit sentez şeması.

3.3.3 4-nitroftalonitril sentezi [65]

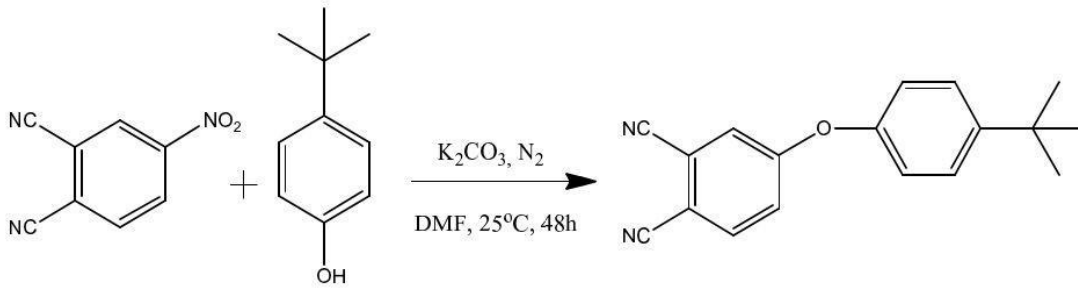
70 mL dimetil formamid (DMF), buz banyosu ile azot gazı altında üç boyunlu balonda 0°C ye soğutulur. Balona 7,3 mL tiyonil klorür yavaş yavaş eklenir ve iç sıcaklık 5 °C de tutulur (Figür 5.3). Daha sonra azot gazı kesilir ve kalsiyum klorür (CaCl₂) tüpü balonun başlığına takılır. Renk gittikçe sarıya dönüşür. 10 g (0,048 mol) 4-nitroftalimid 0-5°C de reaksiyon balonuna porsiyonlar halinde ilave edilir ve iki saat boyunca karıştırılır. İki saatlik karıştırmanın sonunda reaksiyon yaklaşık 500 g buzlu suya dökülür. Buzlu su içerisinde çöken beyaz ürün süzülür, önce distile su ile sonra 250 mL %5 lik sodyum bikarbonat (NaHCO₃) ile ve en son tekrar su ile yıkanır. Son olarak yıkanan ürün kuruması için sıcaklığı 110-120 °C ye ayarlanmış vakum etüvüne alınır. Verim: 7,4 g (90 %), E.N. 141°C, C₈H₃N₃O₂.



Şekil 3.7. 4-nitroftalonitril sentez şeması.

3.3.4 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril sentezi [66]

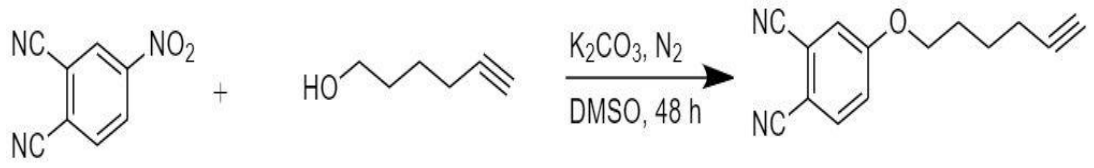
4-ter-bütilfenol (1,72 g, 11,48 mmol) ve 4-nitroftalonitril (1,00 g, 5,74 mmol) başlangıç bileşikleri 10 mL kuru DMF çözücü içerisinde çözülür ve karışıma bir saat boyunca susuz K_2CO_3 (1,59 g, 11,48 mmol) porsiyonlar halinde ilave edilir. Reaksiyon argon atmosferi altında, oda sıcaklığında, 48 saat boyunca karıştırılır. 48 saatin sonunda ortamda çözünmeyen tuz süzülür, karışıma 200 mL soğuk su ilave edilir ve hızlıca karıştırılır. İşlemler sonunda oluşan çökelti nuçe erleninde vakum ile süzülür ve su ile yıkanır. Elde edilen katının etanol ile kristalize edilmesi sonucu beyaz kristal ürün elde edilir. Verim: % 47. E.N.: 114-116°C. FTIR ν , cm^{-1} : 3080, 3059, 2959, 2229, 1587, 1500, 1480, 1313, 1279, 241, 109, 1179, 1109, 1088, 1019, 949, and 840; 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 6,97-7,71 (Ar-H, 7H), 1,35 (s, 9H), and $C_{18}H_{16}N_2O$; MW: 276,34 g/mol.



Şekil 3.8. 4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril sentez şeması.

3.3.5 4-hekzi-5-iniloksi-ftalonitril sentezi [67]

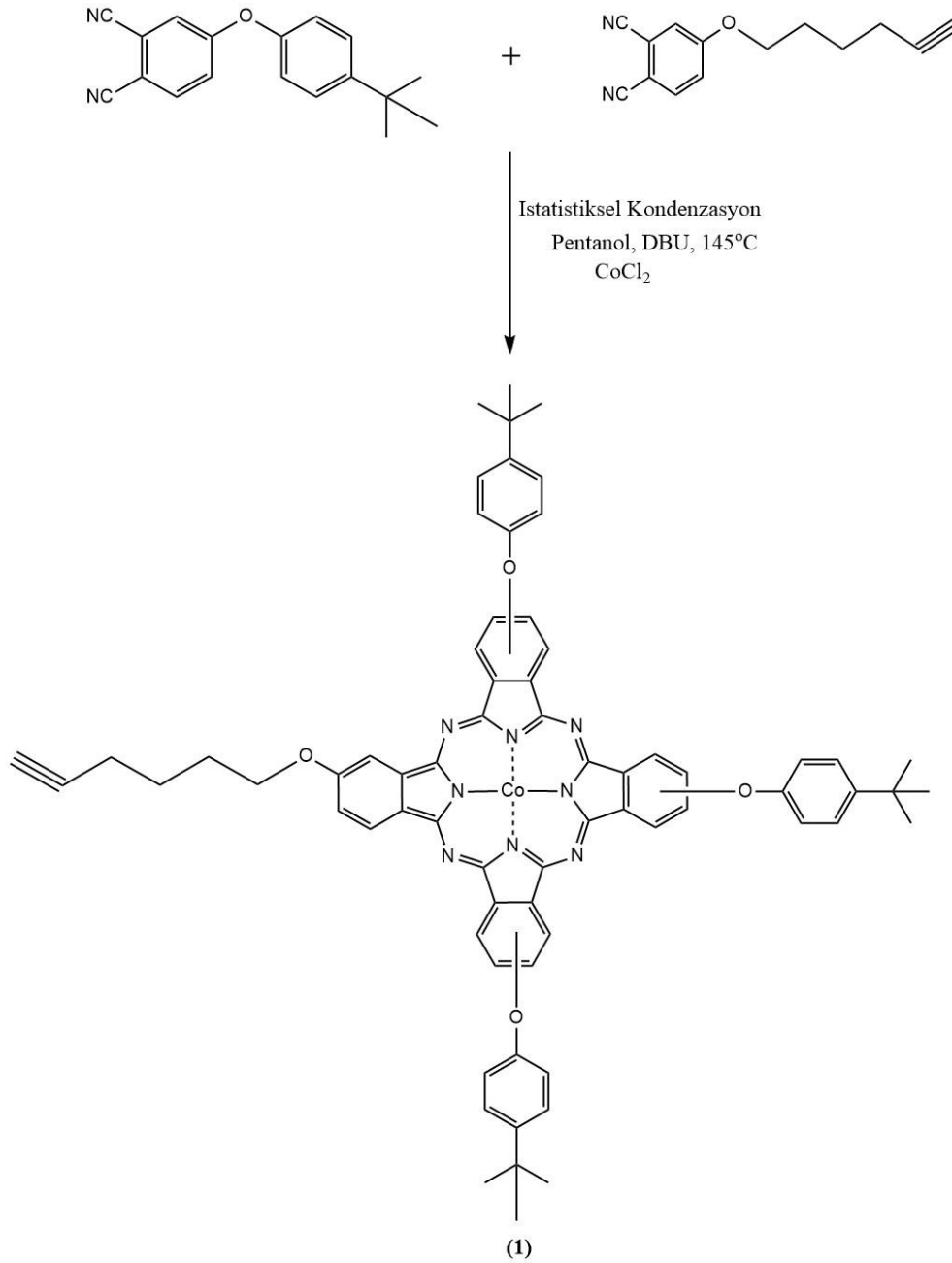
4-nitroftalonitril (2,00 g, 11,5 mmol) ve 5-hekzin-1-ol (1,69 g, 11,5 mmol) 20 ml kuru DMSO çözücüsü içerisinde çözülür ve karışıma kuru, katı toz halindeki K_2CO_3 (2,16 g, 15,6 mmol) 2 saat boyunca porsiyonlar halinde ilave edilir. Ekleme bittikten sonra reaksiyon ısı 40 °C ye getirilir ve azot atmosferi altında 48 saat boyunca karıştırılır. Belirtilen sürenin sonunda karışım 400 mL buzlu suya dökülür ve çöktürülür. Çöken katı vakum ile süzülür ve nötralleşinceye kadar su ile yıkanır. Filtrat hekzan ve metanol ile kristalize edilir, yeşil saf ürün elde edilir. Verim: % 63. IR (KBr) ν , cm^{-1} : 3283 ($-C\equiv C-H$); 2229 ($C\equiv N$); 2114 ($C\equiv C$); 1288 (Ar-O-C fenil); 1251 (C-O-C); 1309, 1251, 1003, 840, 660. Anal. Hesap. $C_{14}H_{12}N_2O$: C, 74,98; H, 5,39; N, 12,49. C, 74,56; H, 5,23; N, % 12,36. 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ , ppm: 8,02 (Ar-H, s, 1H), 7,75 (Ar-H, d, 1H), 7,43 (Ar-H, d, 1H), 4,15 (CH_2-O- , t, 2H), 2,77 ($C\equiv C-H$, s, 1H), 2,22 (CH_2 , t, 2H), 1,81 (CH_2 , m, 2H), 1,58 (CH_2 , m, 2H).



Şekil 3.9. 4-hekzi-5-iniloksi-ftalonitril sentez şeması.

3.3.6 9(10),16(17),23(24)-Tris-(t-bütilfenoksi)-2-{4-hekzi-5-iniloksi} ftalosiyanatokobalt(II) (1) sentezi

4-(4-ter-bütilfenoksi)ftalonitril (165 mg, 0,6 mmol), 4-hekzi-5-iniloksi-ftalonitril (45 mg, 0,2 mmol) ve 35 mg CoCl_2 tuzu, DBU (0,5 mL) pentanol (3 mL) çözücü içerisinde çözülür. Karışım azot atmosferi altında, 145 °C reaksiyon ısısında, bir gün boyunca devam eder. 24 saatin sonunda reaksiyon oda koşullarına soğutulur, metanol:su (1:3) karışımında çöktürülür ve santrifüjlenir. Çöken katı ürün karışımı metanol ve devamında etanol ile yıkanır, etüvde kurutulur. Elde edilen koyu mavi renkteki ürün karışımı kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak dioksan:hekzan (1:3) çözücü karışımı ile silika kolonda saflaştırılır ve mavi renkli saf ürün **1** elde edilir. Verim: % 12. FTIR ν , cm^{-1} 3294 ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 3073 (Ar-H), 2959–2865 (alkil C-H), 2117 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1226 (C–O–C).

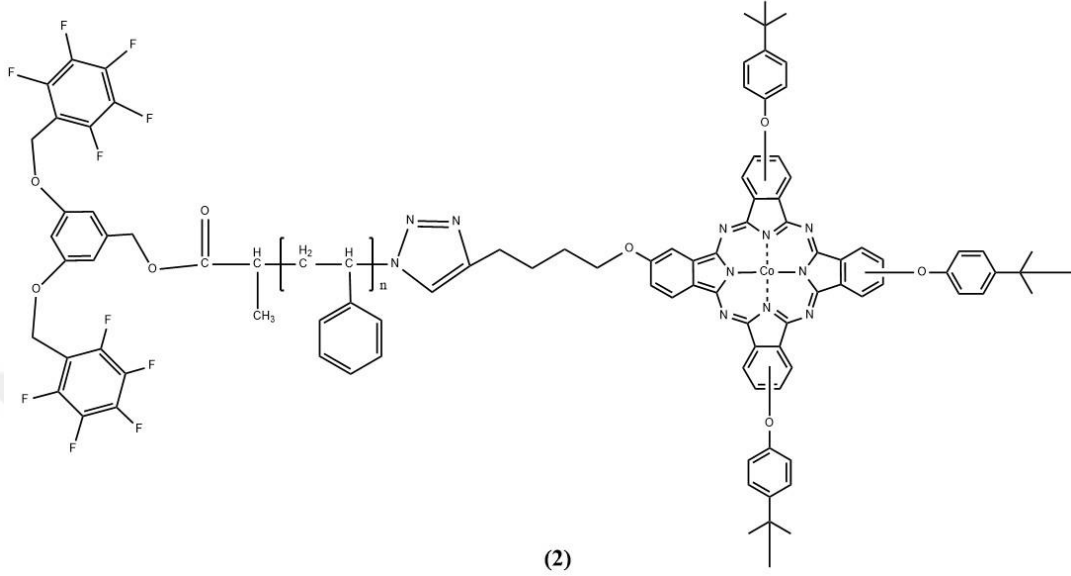


Şekil 3.10. Yeni kobalt ftalosiyanın sentez şeması.

3.4 Klık Reaksiyonu ile PS-CoPc (2) Sentezi

Kobalt ftalosiyanın (0,10 g, 0,0885 mmol) Schlenk tüpüne alınır ve homojenize olana kadar DMF çözücüsü içerisinde çözülür. Homojen çözeltiye polistiren (0,60 g, 0,0221 mmol), PMDETA (27,7 mL, 0,1326 mmol) ve CuBr (0,0190 g, 0,1326 mmol) ilave edilir. Reaksiyon karışımı azot atmosferi altında, 45 °Cde, 48 saat boyunca karıştırılır. Belirtilen sürenin sonunda polimer, az miktarda THF çözücünde tamamen çözüldükten sonra ortamdaki metal tuzunu uzaklaştırmak için alumina kolondan

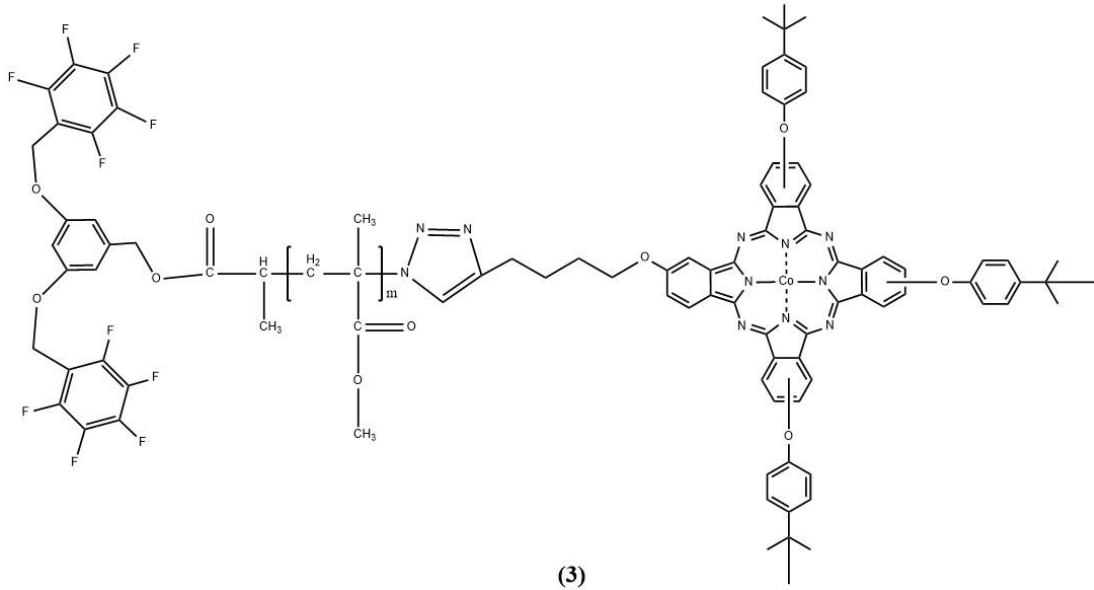
geçirilir. Tetrahidrofuranın fazlası vakum altında uçurulur. Elde edilen ürün THF de çözülür ve 10 kat fazla miktarda dietil eterde çöktürülür. Bu işlem iki defa tekrarlanır ve sonucunda saf ürün vakum etüvünde kurutulur. Verim: %88. FTIR ν , cm^{-1} : 3060-3026 (Ar-H), 2922 (alkil CH), 1235 (C-O-C).



Şekil 3.11 . PS – CoPc yapısı.

3.5 Klık Reaksiyonu ile PMMA-CoPc (3) Sentezi

Kobalt ftalosiyanın (0,10 g, 0,0885 mmol) Schlenk tüpüne alınır, tamamen çözünene kadar DMF içerisinde karıştırılır ve daha sonra üzerine polimetil metakrilat (0,25 g, 0,0221 mmol), PMDETA (27,7 mL, 0,1326 mmol) ve CuBr (0,0190g, 0,1326 mmol) ilave edilir. Reaksiyon azot atmosferi altında, 45 °Cde, 48 saat boyunca devam eder. İki günün sonunda polimer, az miktardaki THF çözücünde tamamen çözüldükte sonra ortamdaki metal tuzunu uzaklaştırmak için alumina kolondan geçirilir. Çözücü fazlası rotary ile uçurulduktan sonra elde edilen ürün THF de çözülür ve 10 kat fazla miktarda dietil eterde çöktürülür. Bu işlem iki defa tekrarlanır. Elde edilen saf ürün vakum etüvünde kurutulur. Verim: %85. FTIR ν , cm^{-1} : 3000 (Ar-H), 2951 (alkyl CH), 1260 (C-O-C).



Şekil 3.12. PMMA – CoPc yapısı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu yüksek lisans tez çalışmasında A₃B tipi simetrik olmayan kobalt ftalosiyanın ile iki farklı polimerin klik reaksiyonu ile birbirine tutturulması sonucu ftalosiyanın-polimer yapılarının sentezlenmesi ve bunların karakterize edilmesi amaçlanmıştır.

Sonuç olarak, bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında, PS – CoPc ve PMMA – CoPc polimerik yapıları heterojen katalizör olarak kullanılmak üzere sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Çalışmanın asıl hedefi yüksek verime sahip, geri kazanılıp tekrar tekrar kullanılabilen ve yeşil kimya prensibine uygun fotokatalizörler elde etmek olup bu amaçla uygulama çalışmalarımız devam etmektedir.

4.1 Sentez

Organik sentezler için çok önemli bir parametre olan seçicilik kavramı, bir reaktifin farklı iki bileşik ya da fonksiyonel grupla reaksiyonu sırasında gösterdiği seçiciliği ifade eder. Çok seçici reaksiyonlarda fonksiyonel grupların korunması gerekebilmektedir ve bu koruma prosesleri çeşitli katalizörler varlığında gerçekleştirilebilmektedir. Metal ftalosiyanın kompleksleri (MPc) porfirinlerden daha stabil bir yapıya sahip olmaları nedeniyle, indirgenme-yükseltgenme ve elektron transfer reaksiyonları da dahil olmak üzere bazı seçici organik dönüşümlerde katalizör olarak kullanılabilir [68].

Bu çalışma kapsamında deneysel çalışmada belirtilen yöntem ile **1** numaralı bileşik ilk kez sentezlendi. Ligandların 3:1 stokiometrik oranı ile istatistiksel kondenzasyonu sonucunda 6 ürün oluştu. Hedeflenen AAAB ürünü bu karışımın içinden kolon kromatografisinde ikinci fraksiyon olarak gelmesi sonucu saflaştırıldı. Kolon kromatografisi için hareketli faz olarak dioksan:hekzan (1:3) çözücü sistemi kullanıldı. Saf olarak alınan hedef ürün soğuk metanol ile yıkanıp vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen CoPc nin içerdiği mono sübstitüent terminal alkin grubu, yapının klik kimyasında kullanılabilmesini sağlamaktadır. Hazırlanan A₃B tipi asimetric ürün - C≡C-H fonksiyonel grubu içermektedir ve bu grup çalışmanın amacı ve geleceği için önemli bir noktadır. Ayrıca Pc, içerdiği sübstitüentler sayesinde tetrahidrofur, n

kloroform, diklorometan ve dimetilformamid gibi çok sayıda çözücü içerisinde çözünmektedir.

Diğer bir yandan brom uçlu fonksiyonel polistiren ve polimetil metakrilat polimerleri atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemi ile sentezlendi. Hazırlanan bu brom uçlu polimerler sodyum azit ile reaksiyona sokularak azitlendirildi. Azitleme reaksiyonlarından sonra PS-N₃ ile PMMA-N₃, DCM ile ekstraksiyon ve metanol ile kristallendirme sonucunda katı halde elde edildi ve 40 °C de vakum altında kurutuldu.

Sentezin son aşaması, alkinil uçlu asimetrik kobalt ftalosiyanın kompleksi ile PS ve PMMA polimerleri arasında gerçekleştirilen klik reaksiyonları olmuştur. PS-N₃ ve PMMA-N₃ polimer zincirleri DMF çözücüsünde, PMDETA ve CuBr varlığında, kobalt ftalosiyanın ile reaksiyona sokuldu. Gerçekleşen klik reaksiyonları sonucunda PS-CoPc ve PMMA-CoPc kompozitleri elde edildi. Sentezlenen iki kompozit için karakterizasyon çalışmaları yapıldı.

4.2 Karakterizasyon

4.2.1 1 bileşiğinin karakterizasyonu

Elde edilen simetrik olmayan kobalt ftalosiyanın kompleksi FT-IR, UV/Vis, ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi ile karakterize edildi.

Infrared spektrumu incelendiğinde, 3294 cm⁻¹ ve 2117 cm⁻¹ dalga boylarında terminal alkil grubunun iki karakteristik bandı, 3073 cm⁻¹ de aromatik hidrojenlerin titreşimleri, 2900 cm⁻¹ civarında alkil C-H titreşimleri ile 1250 cm⁻¹ de yapıdaki eterik Ar-O-Pc grubunun titreşim bantları gözlemlenmektedir. 1 bileşiğinin IR spektrumu eklerde Şekil A.1 ile verilmiştir.

Ftalosiyanın kompleksleri, elektron açısından oldukça zengindirler ve görünür UV bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Bu sebeple UV spektroskopisi Pc karakterizasyonu için kullanılan önemli bir yöntemdir. THF çözücüsünde ölçülen 1 bileşiğinin ayarlı UV görünür bölge spektrumu Şekil A.2 ile verilmiştir. Ftalosiyanın yapısı gereği $\pi-\pi^*$ elektron geçişleri kaynaklı oluşan karakteristik B ve Q bantları sırasıyla 330 nm ve 665 nm de görülmektedir. Ftalosiyanın agregasyonu sayısız çalışmanın konusu olmuştur. Ftalosiyanın konjuge aromatik yapısı çekici $\pi-\pi^*$ istiflenmesine yol açar ve böylece çeşitli monomer, dimer gibi yapılara kadar agrege olurlar. Genel olarak moleküllerin dipol geçişleri arasındaki

etkileşimleri nedeniyle agregasyon sonucu hipokromik kayma gösterirler. Bu durum Q bandının genişlemesine ve şiddetinin azalmasına yol açar. Sübstitüentler, solventlerin özellikleri, orta kavitede bulunan metal iyonu, konsantrasyon ve sıcaklık agregasyonu etkileyen faktörlerdir. Agregasyon ürünleri foto-inaktif ürünler olduğu için ftalosiyanimlerde agregasyon istenen bir durum değildir. Örneğin su gibi polar ortamlarda, su kendi kendine birleşme ve hidrofobik π sistemini itme eğilimi gösterdiğinden agregasyon önemli bir sorun oluşturur. Bu çalışmada metalli ftalosiyanimlerin agregasyon davranışları tetrahidrofurandaki absorpsiyonları farklı konsantrasyonlarda kaydedilmiş ve incelenmiştir. THF'in çözücü olarak seçilmesinin nedeni kompleksin bu çözücüdeki yüksek çözünürlüğüdür. Spektrumda güçlü Q bandında 610-630 nm'lerde pikler gözlenmiştir. Bir dizi konsantrasyon için absorpsiyon değerlerinin incelenmesi sistemin agregasyon gösterip göstermediğini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada çeşitli konsantrasyonlarda ($1,0 \times 10^{-6}$ M – $1,4 \times 10^{-5}$ M) çalışılmıştır ve Q bandı absorpsiyon değerleri artan konsantrasyona bağlı olarak Lambert-Beer kuralına göre doğrusal bir değişim göstermiştir. Böylece incelenen konsantrasyon aralığında hedef bileşiğimizin (1) herhangi bir agregasyon eğilimi göstermediği sonucuna varabiliriz.

Kütle spektroskopisi, asimetrik ftalosiyanimlerde diğer analiz yöntemlerinin yetersiz kaldığı durumlarda en net ve kesin karakterizasyonu sağlayan metottur. Bu çalışma kapsamında sentezlenen 1 numaralı asimetrik CoPc kompleksi MALDI-TOF (matris destekli, kütle spektrometresinin lazer desorpsiyon-iyonizasyon-zaman birimli spektrometresi) kütle spektrometresi ile karakterize edilmiştir. Eklerde Şekil A.3 ile verilen spektruma bakıldığında yapının 1112,388 [M]⁺ kütle değerine sahip olduğu görülmektedir ve bu durum hedeflenen bileşiğin oluştuğunun en önemli kanıtıdır.

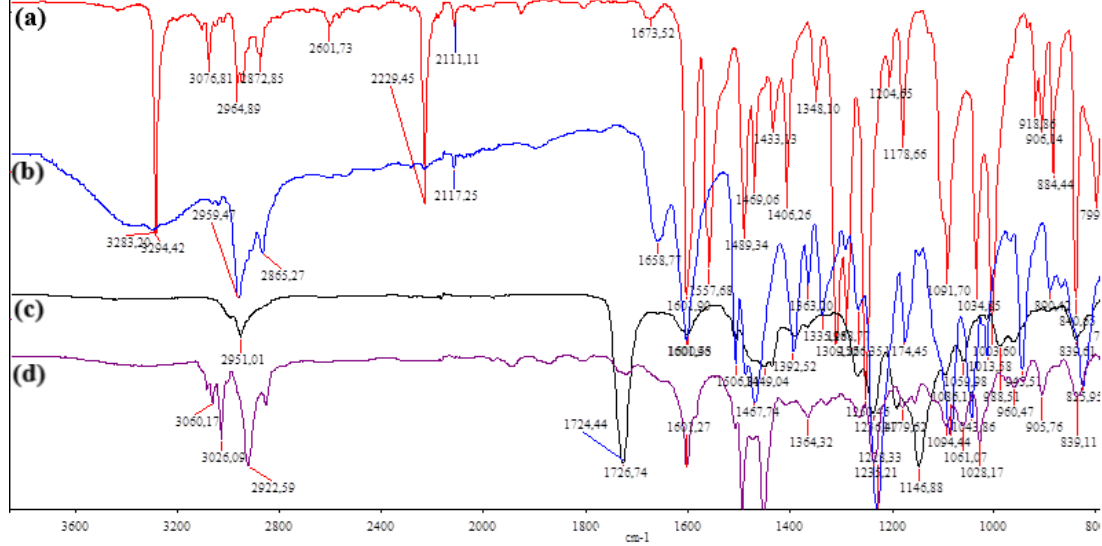
Kobalt ftalosiyanimin ¹H-NMR spektrumu kobalt iyonunun paramanyetik yapısı nedeniyle kaydedilememiştir.

4.2.2 2 ve 3 bileşiklerinin karakterizasyonu

Elde edilen 2 ve 3 yapılarının karakterizasyonu FT-IR ve UV görünür bölge spektroskopisi ile yapılmıştır. Ayrıca sentezlenen bu yeni kompozitlerin incelenmesi GPC VE TGA analizleri ile desteklenmiştir.

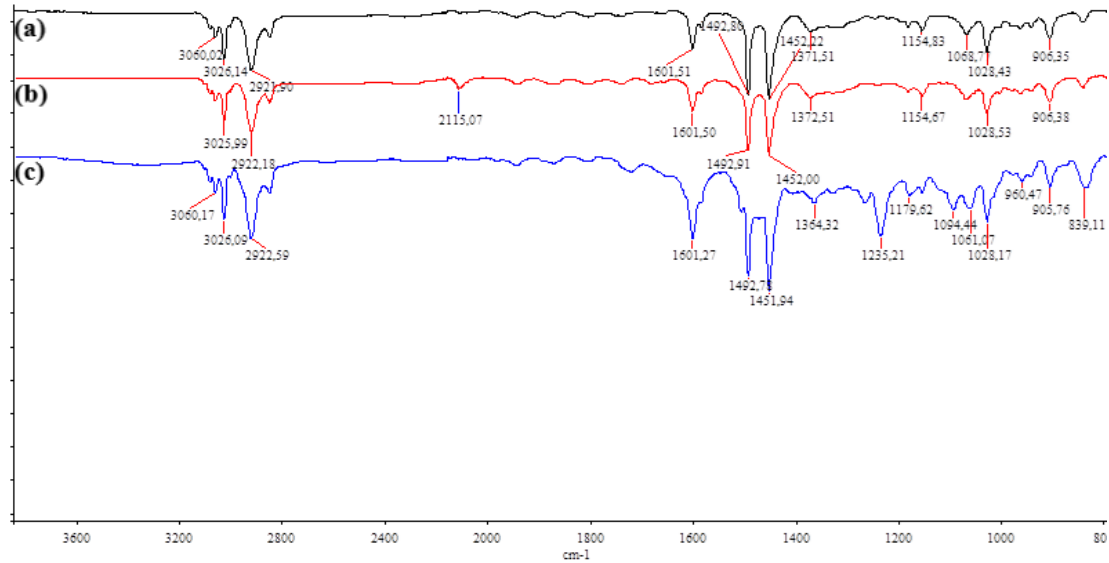
Şekil 4.1 de verilen IR spektrumu ile alkinil ligandından; kobalt ftalosiyanim ve polimer kompozitlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Alkinil ligandı ve kobalt

ftalosiyanin yapısındaki $C\equiv C$ grubunun 2117 cm^{-1} de gözlenen gerilme titreşim bandının PS-CoPc (**2**) ve PMMA-CoPc (**3**) oluşması ile kaybolması hedef ürünlerinin oluştuğunun en önemli kanıtıdır.

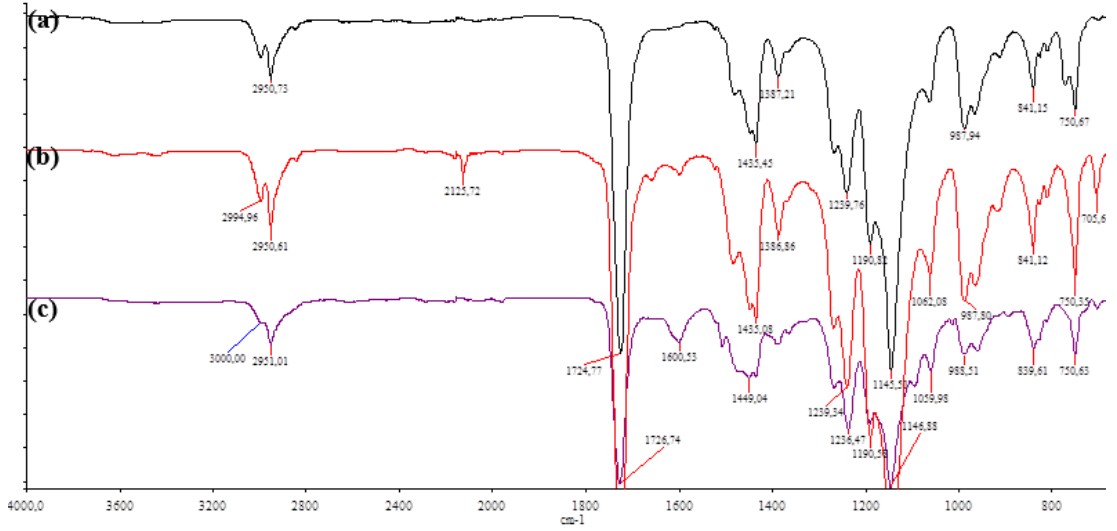


Şekil 4.1. FT-IR spektrumları; (a) alkinil ftalonitril ligandı, (b) CoPc, (c) PMMA-CoPc, (d) PS-CoPc.

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 ile verilen FT-IR spektrumları incelendiğinde brom uçlu polistiren ve polimetil metakrilat polimerlerinin azitlendirilmesi ile 2115 cm^{-1} ve 2125 cm^{-1} de N_3 gerilme titreşim bantları gözlenmiştir. Daha sonra PS-CoPc ve PMMA-CoPc kompozitlerinin oluşması ile bu pikin kaybolması hedeflenen **2** ve **3** bileşiklerinin oluştuğunun bir diğer kanıtlarıdır.

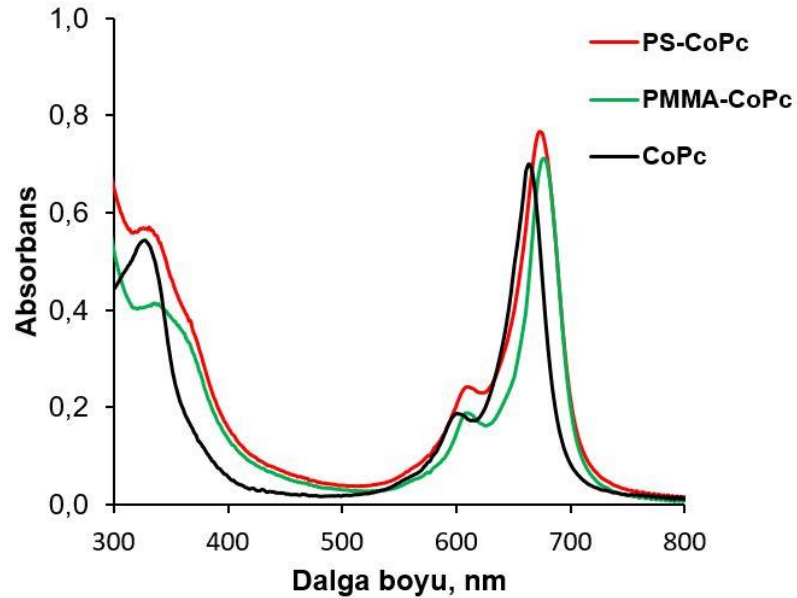


Şekil 4.2. FT-IR spektrumları; (a) PS-Br, (b) PS- N_3 , (c) PS-CoPc.



Şekil 4.3. FT-IR spektrumları; (a) PMMA-Br, (b) PMMA-N₃, (c) PMMA-CoPc.

Ayrıca UV görünür bölge spektroskopisi ile **1**, **2** ve **3** bileşikler kıyaslanmıştır. UV spektrumları ftalosiyanın kompleksi ve iki farklı klik ürünü arasında ayırım yapmada yararlı bir yöntemdir. Kobalt ftalosiyanın kompleksinin Q ve B bantları sırası ile 665 nm ve 330 nm dalga boylarında gözlenmiştir. Klik sonucu elde edilen PS-CoPc ve PMMA-CoPc ürünlerinin Q bantlarının ise sırası ile 675 nm ve 678 nm dalga boylarında çıktığı belirlenmiştir. Polimer kompozitlerinin oluşması ile Q bandının hipsokromik kayma yaptığı görülmüştür.



Şekil 4.4. 1, 2 ve 3 bileşiklerinin UV görünür bölge spektrumları.

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), Agilent pompa, refraktif indeks dedektörü ve üç adet Agilent Zorbax PSM kolonu ile gerçekleştirilmiştir. Elüent olarak THF 30 °C de 0,5 mL/dk akış hızında uygulanmıştır. PS ve PMMA standartlarının yardımıyla polimerlerin molekül ağırlıkları hesaplanmıştır.

Sentezlenen polimerlerin GPC eğrilerinin tek tepeli olmaları, herhangi bir omuz içermemeleri ve moleküler ağırlık dağılımının genişlemesi gibi nedenler, klik reaksiyonları sonucunda bir çapraz bağlanma ya da zincir kırılması olmadığını kanıtlamaktadır. Atom transferi radikal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen PS-Br ve PMMA-Br için GPC analizleri sırasıyla 25372 g/mol ve 23389 g/mol molekül ağırlıklarını göstermiştir. Daha sonra klik reaksiyonu ile elde edilen ftalosiyanın içeren polistiren kompozitinin molekül ağırlığının 33130 g/mol olduğu belirlenmiştir. PS-Br ve CoPc-PS arasındaki moleküler ağırlık farkı her zincir için 1074 gramdır. Elde edilen PS polimeri için bu fark GPC analizinden 7758 g/mol olarak kaydedilmiştir. Bu durumda PS-CoPc kompozitinin içerdiği ftalosiyanın grubu sayısı 7.2 olarak hesaplanmıştır.

Aynı şekilde klik reaksiyonu sonucunda PMMA içeren ftalosiyanın kompozitinin molekül ağırlığı da 32466 g/mol olarak ölçülmüştür. PMMA-Br ve PMMA-CoPc arasındaki moleküler ağırlık farkı her bir zincir için yine 1074 gramdır. Elde edilen PMMA polimeri için bu fark GPC analizi ile 9077 g/mol olarak kaydedilmiştir. Bunun sonucunda da PMMA-CoPc polimerik yapısının içerdiği ftalosiyanın grubu sayısı 8,4 olarak hesaplanmıştır.

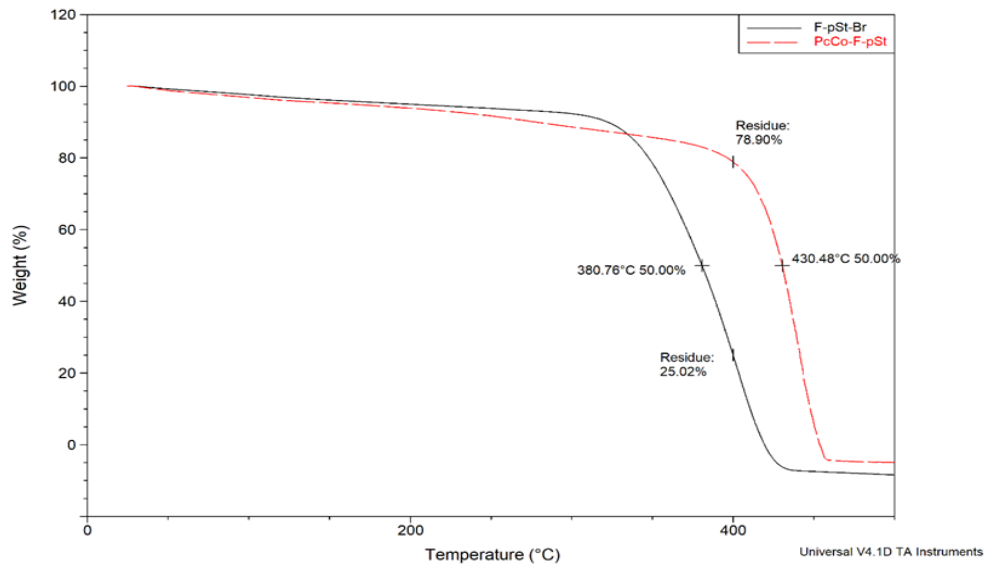
Kompozitlerin termogravimetrik analizleri ise 30-850 °C aralığında, azot atmosferi altında, 20°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin ağırlıkları her durumda 10-13 mg'dır.

Sentezlenen polimerlerin ısıl bozunma davranışları TGA yöntemi ile araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1 ile gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Elde edilen polimerlerin TGA sonuçları.

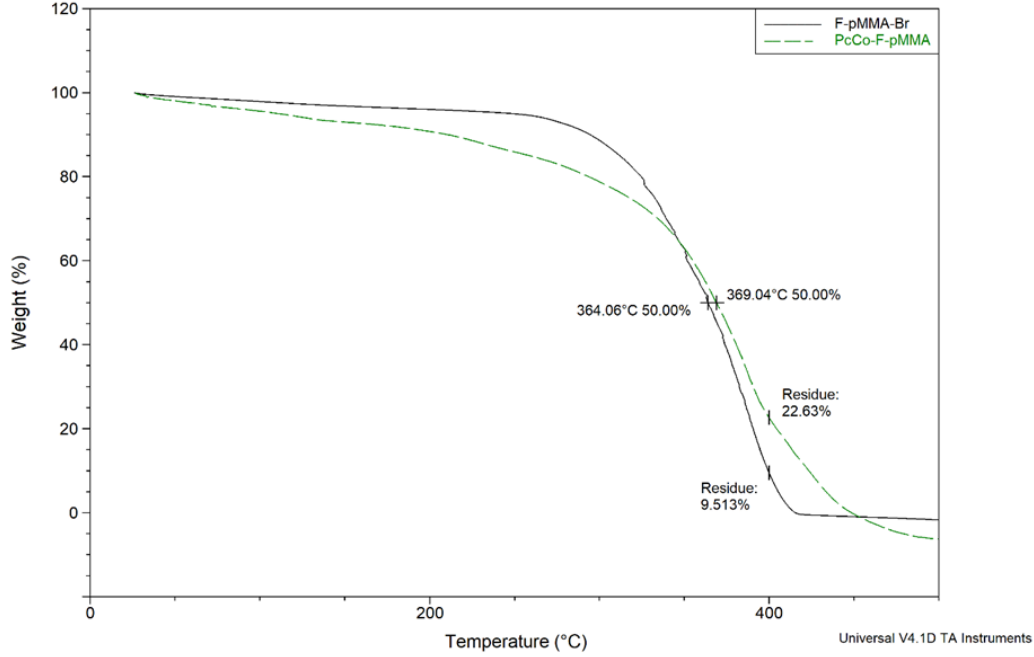
Polimerler	50 % Kilo kaybı sıcaklığı (°C)	400 °C deki kalıntı (%)
PS-Br	380,7	25,0
CoPc-PS	430,5	78,9
PMMA-Br	364,1	9,5
CoPc-PMMA	369,0	22,6

Polimerlerin termal bozunma eğrileri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 da görüldüğü üzere çeşitli bozunma aşamaları göstermiştir. %50 ağırlık kaybı ve 400 °C deki kalıntı değerleri Çizelge 4.1 de sunulmaktadır. 400 °C deki kalıntı değeri PS-Br için % 25,0 iken klik reaksiyonundan sonra yapıya ftalosiyanın bağlanması ile bu değer % 78,9 a şiddetli bir biçimde yükselmiştir. Bozunmanın büyük bir kısmı 390 °C de polistirenin aromatik halkasının dekompoze olması ile başlamıştır.



Şekil 4.5. 1 ve 2 bileşiklerinin termogram eğrileri.

PMMA-Br için ise 400 °C deki kalıntı değeri % 9,5 iken klik reaksiyonundan sonra ftalosiyanın grubu varlığında PMMA-CoPc polimerik yapısı için bu değer % 22,6 ya yükselmiştir.



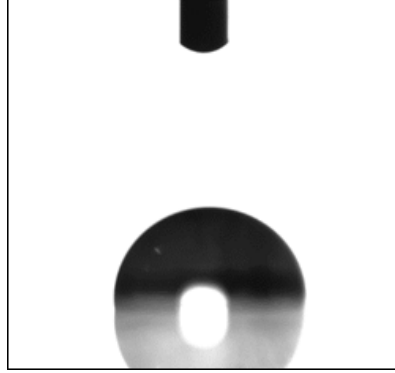
Şekil 4.6. 1 ve 3 bileşiklerinin TGA termogram eğrileri.

Ftalosiyaninler yüksek termal stabiliteye sahip bileşikler olarak bilinmektedir. TGA sonuçları da PS-Br ve PMMA-Br polimerlerinin termal kararlılıklarını, ftalosiyanın grubunun yüksek termal kararlılığına bağlı olarak arttığını kanıtlar niteliktedir.

Temas açısı ölçümleri ise oda sıcaklığında kameralı bir gonyometre ile yapılmıştır. Her örnek için en az üç ölçüm yapılmıştır ve ortalamaları alınmıştır. Ölçüm sıvısı olarak distile su kullanılmıştır ve testler kaplanmış pleksi cam substrat üzerinde uygulanmıştır.

Dahil edilen ftalosiyanın grubunun elde edilen flor uçlu PS ve PMMA polimerlerinin yüzey özelliklerinin üzerine etkisi araştırmak için ıslatma ajanı olarak kullanılan distile su ve etilen glikol ile temas açısı ölçümleri yapılmıştır. PS-CoPc ve PMMA-CoPc filmleri, camın üzerine kaplanarak oluşturulmuştur. Daha sonra film yüzeylerinin kısmi ıslanabilirliklerini belirlemek için distile su ve etilen glikolün temas açıları ölçülmüştür. Ayrıca filmlerin yüzey serbest enerjileri ortalama temas açılarından

hesaplanmıştır. Şekil 4.7 ftalosiyanın içeren polistiren kompozitinin üzerindeki 6 µL lik su damlalarının fotoğrafını gösterirken Çizelge 4.2 sonuçları özetlemektedir.



Şekil 4.7. Ftalosiyanın içeren polistiren film üzerindeki su damlalarının fotoğrafı.

PS-CoPc ve PMMA-CoPc filmlerinin yüzeylerinin temas açısı ölçümleri PS-Br ve PMMA-Br filmleri ile karşılaştırıldığında, daha fazla hidrofobik karaktere sahip olduğu anlaşılmaktadır. Belirli bir konsantrasyonda THF ile hazırlanan PS, PMMA ve ftalosiyanın içeren filmlerin temas açısı ölçümleri Çizelge 4.2 de gösterilmiştir. PS-Br nin spin kaplı filmi su için 96,2 ve etilen glikol için 61,3 temas açısı değeri gösterirken, PS-CoPc (1) filmi su için 98,3 ve etilen glikol için 64,9 temas açısı değeri göstermiştir. Ayrıca PS-CoPc filminin yüzey enerjisi ftalosiyanın içermeyen PS-Br filminin yüzey enerjisinden daha düşük olarak belirlenmiştir. PMMA-Br filmi ise su için 85,1 ve etilen glikol için 68,2 temas açısı değeri gösterirken, PMMA-CoPc (2) filmi su için 91,3 ve etilen glikol için 70,8 temas açısı değeri göstermiştir. Yine PMMA-CoPc filminin yüzey enerjisi ftalosiyanın içermeyen PMMA-Br filminin yüzey enerjisinden daha düşük olarak belirlenmiştir. Böylece kompozitlerin oluşmasıyla hidrofobik karakterin arttığı anlaşılmıştır.

Çizelge 4.2. Spin kaplı polimer filmlerin yüzey özellikleri.

	Yüzey Serbest Enerji (mN/m)			Temas Açısı θ (°)	
	γ_s^p *	γ_s^d *	γ_s *	Saf su	Etilen Glikol
Saf PS	6,6	14,4	21,1	90,4	71,3
PS-Br	3,8	17,3	19,8	96,2	61,3
PS-CoPc	2,7	15,8	17,4	98,3	64,9
Saf PMMA	16,5	14,2	30,8	73,6	54,2
PMMA-Br	10,8	12,5	22,7	85,1	68,2
PMMA-CoPc	8,3	11,8	20,6	91,3	70,8

* γ_s^d : dağılım bileşeni, γ_s^p : dağılmayan polar bileşen, γ_s : yüzey enerjisi

KAYNAKLAR

- [1] **Brewis, M., Clarkson, G. J., Helliwell, M., and McKeown, B.** (2000). The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines. *Chem. Eur. J.* 6.
- [2] **Bidermane, I.** (2014). Structure and electronic properties of phthalocyanine films on metal and semiconductor substrates, *Université Pierre et Marie Curie, NNT* : 2014PA066036.
- [3] **Berthold, H.** (2008). Synthesis of a phthalocyanine scaffold as a core of highly glycosylated dendritic structures and a novel fluorenyl spiro-annelated phthalocyanine, Doctoral dissertation for the granting of the degree 'doctor rerum naturalium' at the Department of Chemistry Faculty of Mathematics, Informatics and Natural Sciences University of Hamburg.
- [4] **Kobak, R.Z.U. , Öztürk, E.S. , Koca, A. , and Gül, A.** (2010). The Synthesis and Cyclotetramerisation Reactions of aryloxy-, aryl-alkyloxy-Substituted Pyrazine-2,3-dicarbonitriles and Spectroelectrochemical Properties of Octakis(hexyloxy)-pyrazinoporphyrazine. *Dyes and Pigments*, 86(2), pp.115-122.
- [5] **Hanack, M.; Heckmann, H.; Polley, R.** Meth. Org. Chem.(houben-Weyl), Phthalocyanines and Related Compounds, 1998, E9d, 717–846.
- [6] **Calvin, M., Fischer, M.S., Templeton, DH. and Zalkin, A.** (1971). Structure and chemistry of the porphyrins. The crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex, *J. Am.Chem. Soc.*, **93(11)**, 2622-2628.
- [7] **McKeown, N. B.** (1998). Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function. Cambridge, Cambridge University Press.
- [8] **Nalwa, H. S.** (2001). Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials, Elsevier Science.
- [9] **Al-Sohaimi, B. R., et al.** (2016). "Enhancing photophysical and photochemical properties of zinc(II) phthalocyanine dyes by substitution of triptycene moieties." *Journal of Luminescence* 173: 82-88.
- [10] **Arslanoğlu, Y., Sevim, A.M., Hamuryudan E., and Gül, A.** (2006). Near – IR Absorbing Phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 68(2-3), pp.129-132.
- [11] **Huang, T.H., Reickhoff K.E. and Voight, E.M.** (1982). Shpol'skii Effect and Vibronic Spectra of the Phthalocyanines, *J. Chem. Phys.*, 77, 3424).

- [12] **Sevim, A.M., Arıkan, S., Koca, A., and Gül, A.** (2012). Synthesis and Spectroelectrochemistry of New Phthalocyanines with Ester Functionalities. *Dyes and Pigments*, 92(3), pp.1114-1121.
- [13] **Hanack, M., Gül, A., Hirsch, A., et al.** (1990). Synthesis and Characterization of Soluble Phthalocyanines: Structure – Property Relationship. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 187(1), pp. 365-382.
- [14] **Karasek, F.W.** (1952). The Infrared Absorption of Phthalocyanine and Related Compound (PhD Thesis). Oregon State College.
- [15] **Massey, L.** (2007). The Effects of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers. Norwich, NY. *William Andrew Pub.*
- [16] **Kahl, S. B., Li, J.** (1996). Synthesis and Characterization of a Boronated Metallophthalocyanine for Boron Neutron Capture Therapy, *Inorg. Chem.*, 35, 3878-3880.
- [17] **Filippis, M. P., Dei, D., Roncucci G.** (2000). Synthesis of a new water-soluble octa cationic phthalocyanine derivative for PDT, *Tetrahedron Letters*, 41, 9143-9144.
- [18] **Weiss, R., Fischer, J.** (2003). *The Porphyrin Handbook*, 15, pp. 19-26.
- [19] **Agullo, N.G.** (2016). Synthesis of Tetra-azaporphyrins, Phthalocyanines and Lanthanide Double-Decker Sandwich Complexes (PhD Thesis). Universitat Rovira I Virgili. Tarragona.
- [20] **Matlaba, P.M.**, 2002. Synthesis of zinc phthalocyanine derivatives for possible use in photodynamic therapy, *Master Thesis Rhodes University*.
- [21] **Galanin, N.E., Shaposhnikov, G.P. and Yakubov, L.A.**, 2007. Synthesis and spectral properties of sandwich meso-tetramethyltetra-benzoporphyrin-phthalocyanine complexes with lutetium, erbium yttrium and lanthanum, *Russian Journ. Of Org. Chem.*, 44, 921-926.
- [22] **Nemykin, V.N., Dudkin, S.V., Dumoulin, F., et al.** (2014). Synthetic Approaches to Asymmetric Phthalocyanines and Their Analogues. *Arkivoc*, pp. 142-204. doi: 10.3998/ark.5550190.p008.412.
- [23] **Filippis, M. P., Dei, D., Roncucci G.** (2000). Synthesis of a new water-soluble octa cationic phthalocyanine derivative for PDT, *Tetrahedron Letters*, 41, 9143-9147.
- [24] **Erdem, S.S., Nesterova, I.V., Soper, S.A., & Hammer, R.P.** (2008). Solid-Phase Synthesis of Asymmetrically Substituted “AB₃-Type” Phthalocyanines. *The Journal of Organic Chemistry*, 73,13, 5003-5007. doi: 10.1021/jo800536v.
- [25] **Jones A.J.** (2005). An investigation into the Ring-Enlargement Reactions of Boron Subphthalocyanines, *Eastern Michigan University*.

- [26] **Meller, A., Ossko, A.** (1972). Phthalocyaninaartige Bor-Komplexe, *Monatsh. Chem.* 103, pp.150-155.
- [27] **Nohr, R.S., and Macdonald, J.G.** (1998). Synthesis and Nonlinear Optical, Photophysical and Electrochemical Properties of Subphthalocyanines. *Journal of The American Chemical Society*, vol.120, 12808-12817. XP002144997.
- [28] **Villemin, D., Hammadi, M., Hachemi, M., & Bar, N.** (2001). Applications of Microwave in Organic Synthesis: An Improved One-step Synthesis of Metallophthalocyanines and a New Modified Microwave Oven for Dry Reactions. *Molecules*, 6, 831-844. Retrieved from: <http://www.mdpi.org>
- [29] **Hanack, M. And Heckmann, H., Polley, R.** Chapter II. (Aromatic and Hetero aromatic Large Rings), P 718-833, in (Methods in Organic Chemistry) Houben Weyl, Volume E9d, 4th edition, 1998. Thieme Medical Publishers. New York.
- [30] **Katritzky, A., & Rees, C.** (1984). Comprehensive Heterocyclic Chemistry: The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds. *Oxfordshire New York: Pergamon Press.*
- [31] **Wagner, H. J., Loutfy, Rafik O., Hsiao, Cheng Kuo, J.** (1982). Purification and Characterization of Phthalocyanines. *Mat. Sci.* 17, 2781- 2791.
- [32] **Yıldırım, Ö., Sevim, A.M., and Gül, A.** (2012). Novel Water-Soluble Metallophthalocyanines Supported on Cotton Fabric. *Coloration Technology*, c. 128, pp.236-43. doi:10.1111/j.1478-4408.2012.00368.x.
- [33] **Ramos, A.A. et al.** (2015). Photochemical and Photophysical Properties of Phthalocyanines Modified with Optically Active Alcohols. *Molecules*, 20, 13575-13590. doi:10.3390/molecules200813575.
- [34] **Thomas, A.L.** (1990). *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC, Boca Raton Florida.
- [35] **Singhal, S., Jain, S.L., & Sain, B.** (2010). Heterogeneously Catalyzed Oxidative Cyanation of Tertiary Amine with Sodium Cyanide/Hydrogen Peroxide using Polymer-Supported Iron(II) Phthalocyanines as Catalyst. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 352(8), 1338-1344. doi:10.1002/adsc.201000007.
- [36] **Abbotto A, Sauvage F, Barolo C, De Angelis F, Fantacci F, Gratzel M, et al.** Panchromatic ruthenium sensitizer based on electron-rich heteroarylvinylene p-conjugated quaterpyridine for dye-sensitized solar cells. *Dalton Trans* 2011;40(1):234e42.
- [37] **Liu, J.-Y.; Wang, C.; Zhu, C.; Zhang, Z.; Xue, J.** Preparation and in vitro photodynamic activity of glucosylated zinc(II) phthalocyanines as underlying targeting photosensitizers. *Molecules* 2017, 22, 845.
- [38] **Cogal, S., Erten-Ela, S., Ocakoglu, K., & Oksuz, A.U.** (2014). Asymmetric Phthalocyanines Derivatives Containing 4-Carboxyphenyl Substituents for Dye-

Sensitized Solar Cells. *Dyes and Pigments*, 113(2015), 474-480. doi:10.1016/j.dyepig.2014.09.018

[39] **Kumar N.** (2012). Metal Phthalocyanines Catalyzed Selective Organic Transformations: Recent Developments and Promising Future. *Organic Chem Curr Res* 1:109

[40] **Kumari P, Poonam, Chauhan SMS.** (2009). Efficient cobalt(II) phthalocyanine catalyzed reduction of flavones with sodium borohydride. *Chem Commun (Camb)* 14: 6397-6399.

[41] **Sharma U, Kumar P, Kumar N, Kumar V, Singh B.** (2010). Highly chemo- and regioselective reduction of aromatic nitro compounds catalyzed by recyclable copper (II) as well as cobalt (II) phthalocyanines. *Adv Synth Catal* 352: 1834- 1840

[42] **Thomas, S., Kuruvilla, J., Malhotra, S. K., Goda, K. and Sreekala, M. S.** (2012). In *Polymer Composites, Volume 1, Macro- and Microcomposites*; Wiley-Vch.

[43] **Wang, R., Zheng, S., & Zheng, Y.** (2011). Introduction to Polymer Matrix Composites. *Polymer Matrix Composites and Technology*, 1(25), 547-548. doi:10.1533/9780857092229.1

[44] **Bobic, I., Ninkovic, R., & Babic, M.** (2004). Structural and Mechanical Characteristics of Composites With Base Matrix of Rar27 Alloy Reinforced With Al₂O₃ and Sic Particles. *Tribology in Industry*, 26(3,4), 27-29. Retrieved from: <http://www.tribology.rs>

[45] **Mazumdar, S.** (2001). *Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering*, CRC Press.

[46] **Kaya, A.İ.** (2015). Atık Kağıtlardan Geri Kazanılmış Liflerden Kompozit Malzeme Üretim Olanaklarının Araştırılması (Doktora Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye.

[47] **Sastri, V.R.** (2014). Commodity Thermoplastics: Polyvinyl Chloride, Polyolefins, and Polystyrene. *Plastics in Medical Devices*, 2, 73-120. doi:10.1016/B978-1-4557-2.00006-9

[48] **McKeen, L.W.** (2014). Plastics Used in Medical Devices. *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*, 21-23. doi:10.1016/B978-0-323-22805-3.00003-7.

[49] **Wünsch, J. R.** (2000). *Polystyrene: Synthesis, Production and Applications*, Rapra Technology Limited.

[50] **Açıklan, E.** (2006). Preparation and Characterization of Poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposites (MSc. Thesis). Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey.

[51] **Bergenudd, H.** (2011). *Understanding the mechanisms behind atom transfer radical polymerization exploring the limit of control*. Stockholm: Chemical Science and Engineering, KTH Royal Institute of Technology.

[52] **Chand, N., & Vashishtha, S.R.** (2000). Development, Structure and Strength Properties of PP/PMMA/FA Blends. *Bulletin Of Materials Science*, 23(2), 103-107. Retrieved from: <http://link.springer.com>.

[53] **Sletten et al.** (2009) Bioorthogonal Chemistry: Fishing for Selectivity in a Sea of Functionality. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48:6998.

[54] **Hein, C.D., Liu, X., & Wang, D.** (2008). Click Chemistry, a Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences. *Health of National Institutes*, 25(10), 2216-2230. doi:10.1007/s11095-008-9616-1.

[55] **Tron, G.C. et al.** (2007). Click Chemistry Reactions in Medicinal Chemistry: Applications of the 1,3-dipolar Cycloaddition Between Azides and Alkynes. *Medicinal Research Reviews*, 28(2), 278-308. doi:10.1002/med.20107.

[56] **Kolb, H.C., Finn, M.G., & Sharpless, K.B.** (2001). Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *German Chemical Society*, 40, 2004-2021. 1433-7851/01/4011-2005.

[57] **Kolb HC, Finn MG, Sharpless KB.** Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions. *Angew. Chem., Int. Ed., Engl* 2001;40:2004–2021. PubMed: 11433435.

[58] **Xu, H., et al.** (2013). "Dye sensitization of polymer/fullerene solar cells incorporating bulky phthalocyanines." *Electrochimica Acta* **100**: 214-219.

[59] **Şen, B. N., et al.** (2014). "Synthesis and characterization of terminalalkynyl-substituted unsymmetrical zinc phthalocyanine conjugated with well-defined polymers." *Dyes and Pigments* **100**: 1-10.

[60] **Masilela, N., et al.** (2013). "Photodynamic inactivation of Staphylococcus aureus using low symmetrically substituted phthalocyanines supported on a polystyrene polymer fiber." *Dyes and Pigments* **96**(2): 500-508.

[61] **Mandal, B.K., Saha, R.** (2009). New Copper Phthalocyanine Oligomers for High Dielectric Constant Polymer Films. *Journal of Applied Polymer Science*, 117, pp. 122-128 (2010). doi: 10.1002/app.31749.

[62] **Wang, J.,vd.** (2014). Achieving High Electric Energy Storage in a Polymer Nanocomposite at Low Filling Ratios Using a Highly Polarizable Phthalocyanine Interphase. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, c. 52, pp. 1669-80. doi: 10.1002/polb.23554.

[63] **Masilela, N., et al.** (2013). "Photodynamic inactivation of Staphylococcus aureus using low symmetrically substituted phthalocyanines supported on a polystyrene polymer fiber." *Dyes and Pigments* **96**(2): 500-508.

[64] Çanak, T., Selçukoğlu, M., Hamuryudan, E., and Serhath, İ.E. (2011). Atom Transfer Radical Polymerization of Methylmethacrylate and Styrene Initiated by 3,5-bis(perfluorobenzyloxy)benzyl 2-Bromoproponate. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 124, 1683-1694 (2012). doi:10.1002/app.35199.

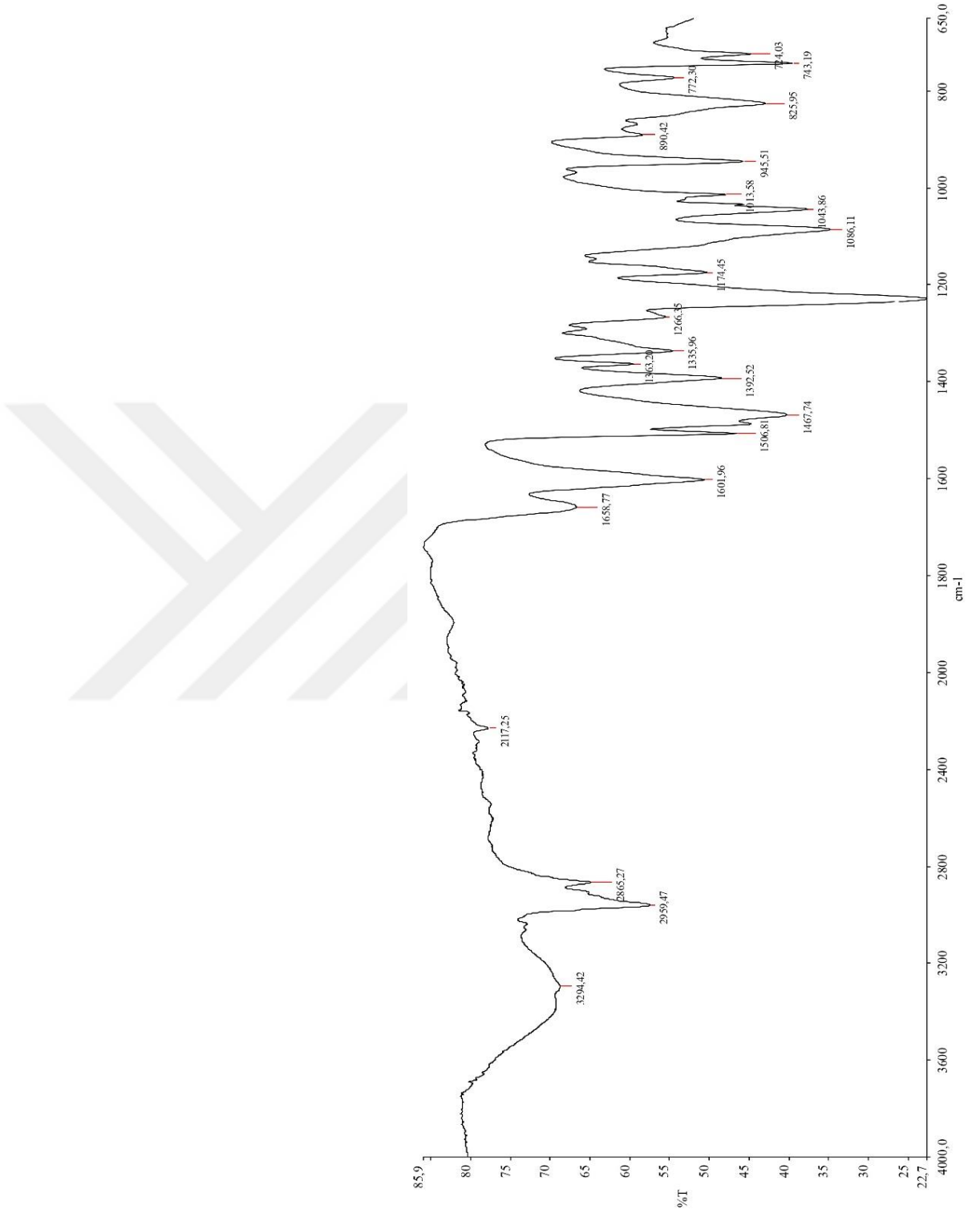
[65] Young, J., Onyebuagu, W., 1990. Synthesis and Characterization of Disubstituted Phthalocyanines, *J. Org. Chem.*,**55**, 2155-2159.

[66] Altintas, O., Yankul B., Hizal G., and Tunca U. A(3)-type star polymers via click chemistry. *J Polym Sci Part A Polym Chem* (2006),**44**: 6458-65.

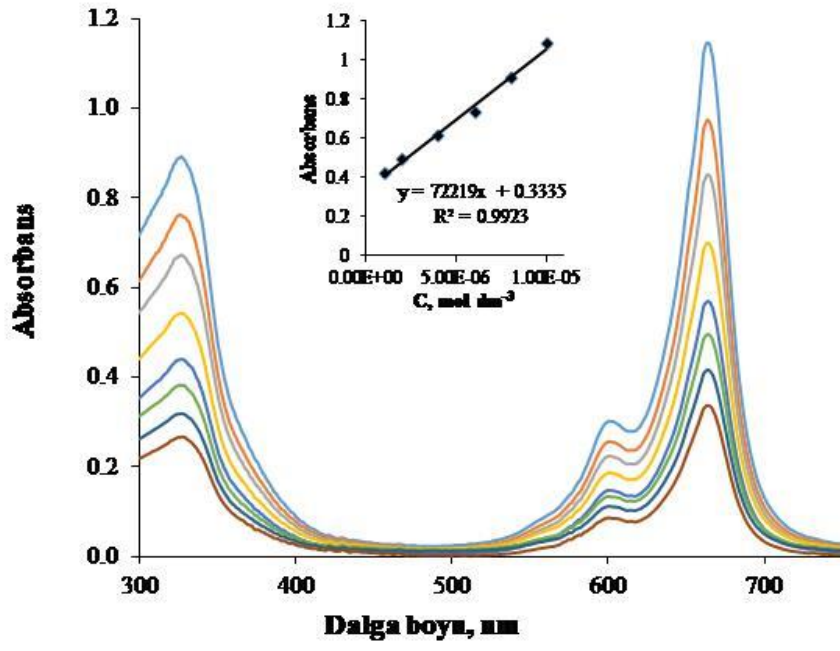
[67] Bankole, O.M., Britton J., and Nyokong T. (2014). Photophysical and Non-Linear Optical Behavior of Novel Tetra Alkynyl Terminated Indium Phthalocyanines: Effects of the Carbon Chain Length. *Polyhedron*. doi:10.1016/j.poly.2014.12.020.

[68] Ward, R.S. (1999). *Selectivity in Organic Synthesis*. Retrieved from <https://www.wiley.com>.

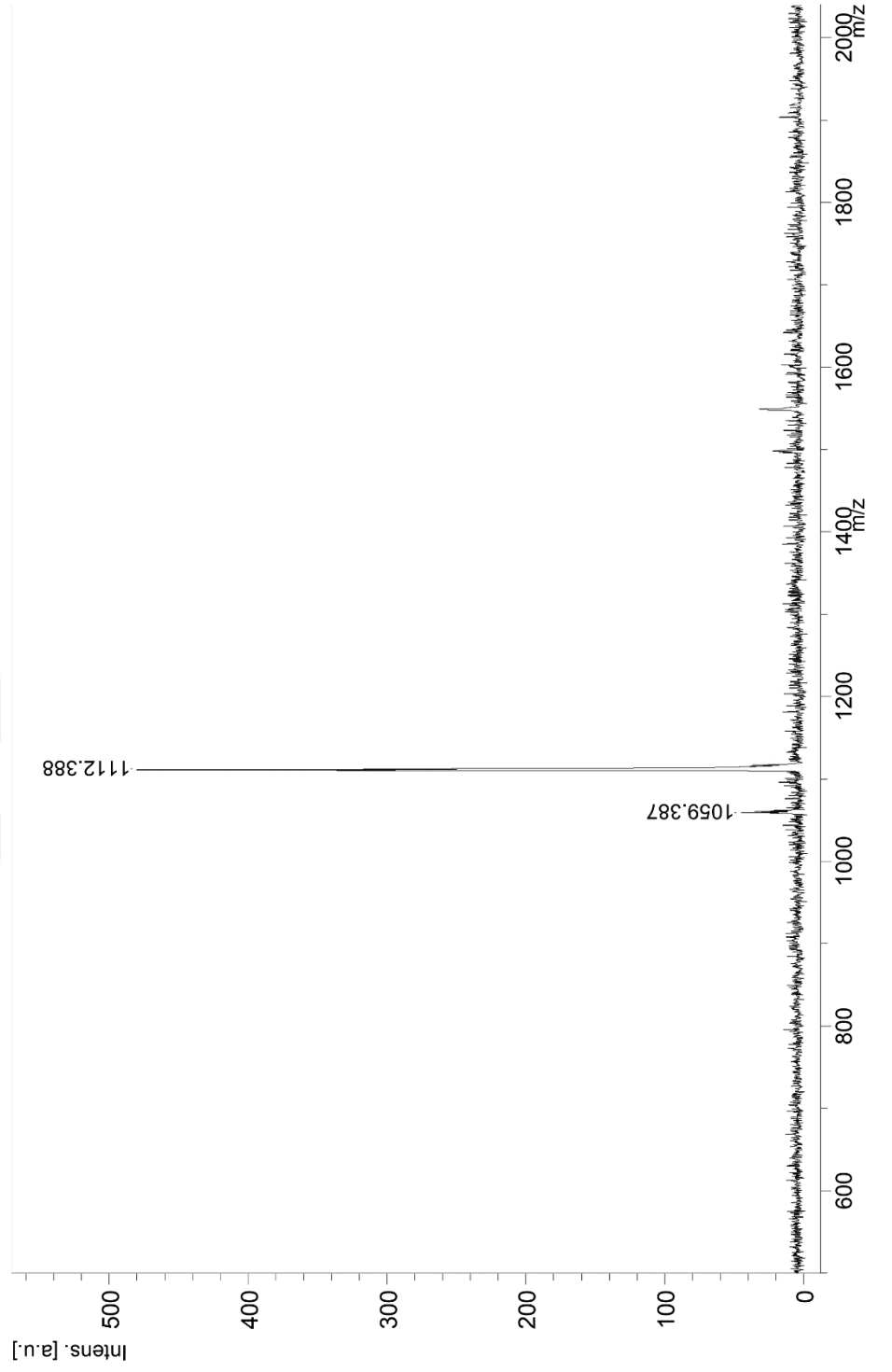
EKLER



Şekil A. 1. 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil A. 2. 1 bileşiminin UV görünür bölge spektrumu.



Şekil A. 3. 1 bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Sinem TEMİZEL
Doğum Tarihi ve Yeri : İstanbul – 20/10/1993
E-posta : temizels@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen – Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Yükseklisans** : 2020, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR:

Sevim, A.M., Temizel, S., & Gül, A. (2019). *Terminal Grup Olarak Simetrik Olmayan Kobalt Ftalosiyanın İçeren Polimer Sentezi ve Karakterizasyonu*. P.2-022. 31. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul. ISBN: 978-605-69702-1-4.