

121.25

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP ALKİLİYA SÜBSTİTÜE
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SIVI
KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gökhan ASLIBAY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç.Dr. Ayşe Gül GÜREK

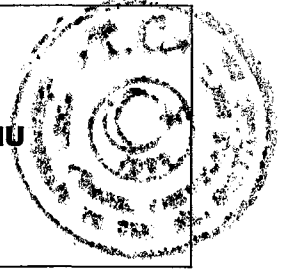
GEBZE

2005



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU



Gökhan ASLIBAY'ın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 09.06.2005 Tarih ve 2005/21 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE

: Prof. Dr. Vefa AHSEN

ÜYE

: Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK

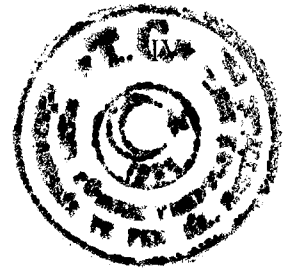
ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...25.07.2005... Tarih ve ...2005/26... sayılı kararı.



İMZA/MÜHÜR

Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇAPDOĞLU
GYTE Mühendislik ve Fen Bil.
Enstitüsü Müdür Yardımcısı



ÖZET

Koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyanınler, günümüz teknolojik ürünleri arasında önemli bir yer tutmaktadır. Metalsiz ve metalli ftalosiyanınler; kimyasal sensör, sıvı kristal, katalizör, non-lineer optik, fotodinamik terapi ve nanotüp gibi geniş uygulama alanları bulunması nedeniyle yıllardan beri bu bileşikler üzerinde çalışılmaktadır.

Metalsiz ve metalli ftalosiyanınlerin en büyük dezavantajı organik çözücülerde ve suda çözünürlüğünün az olmasıdır. Ftalosiyanın halkası üzerine periferel ya da non-periferel olarak çeşitli sübstitüentlerin takılmasıyla çözünürlük artırılabilir.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan ftalosiyanınler (10,11) sıvı kristal özellik göstermektedirler ve bu bileşikler sıvı kristal ve kimyasal sensör teknolojisinde yeni malzemeler üretmek amacıyla tasarlanmıştır.

Bu çalışmada, yeni 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis (13,17-DioksaNonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalosiyanınato Nikel(II) (10) ve 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis (13,17-DioksaNonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalosiyanın(11) bileşikler sentezlendi. Literatürde bulunmayan bu bileşiklerin yapısı; IR, UV-Vıs, ^{13}C , ^1H NMR, DSC, X-ışınları spektroskopisi verileri ile aydınlatılmıştır.



SUMMARY

Phthalocyanines are coordination compounds that are important for application in technological materials. Phthalocyanine and metallophthalocyanines have been investigated for many years in detail because of their wide application fields, including use in chemical sensors, liquid crystals, catalyst, nonlinear optic, photodynamic therapy and nanotube.

A decisive disadvantage of phthalocyanine and metal phthalocyanines is their low solubility in organic solvents or water. The solubility can be increased, however, by introducing some groups into the peripheral and non-peripheral positions of the phthalocyanine framework.

Being synthesized phthalocyanines (10,11) in this study show liquid crystal properties and this compounds will be used for producing new materials to use in liquid crystal and chemical sensor technology

In this study we describe the synthesis of new Oktakis(13,17-Dioxanonacosane-15-Sulfanylmetyl)Phthalocyaninato Nickel (II) and Oktakis(13,17-Dioxanonacosane-15-Sulfanylmetyl)Phthalocyanine. The new compounds have been characterized by IR, UV-Vis, ^{13}C , ^1H NMR, DSC, X-Ray.

TEŞEKKÜR



Tez çalışmalarım esnasında önerileri ile yol gösteren tez yöneticim, değerli hocam Doç.Dr. Ayşe Gül GÜREK'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Vefa AHSEN'e ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Prof. Dr. Adem KILIÇ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki tüm değerli hocalarıma ve arkadaşlarım M.Menaf AYHAN, Ümit İŞÇİ, Belgin ŞAHİN, Seda ERDOĞAN, Yasin SÖNMEZ, İlker ÜN ve diğer tüm dostlarıma çok teşekkür ederim.

Ayrıca benden her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşlerime, çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIII
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XIV
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Ftalosiyeninler	3
2.1.1. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması	6
2.1.2 Ftalosiyeninlerin Sentez Metotları	7
2.1.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyeninler	7
2.1.2.1.1 Metalsiz Ftalosiyeninler	7
2.1.2.1.2 Metalli Ftalosiyeninler	8
2.1.2.1.3. Ftalosiyeninler Sandviç Kompleksler	9
2.1.2.2. Eksenel Sübstitüe Ftalosiyeninler	10
2.1.2.3. Benzo Sübstitüe Ftalosiyeninler	11
2.1.2.3.1. Tetra Sübstitüe Ftalosiyeninler	12
2.1.2.3.2. Okta Sübstitüe Ftalosiyeninler	14
2.1.2.4. Asimetrik Ftalosiyeninler	16
2.1.3. Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizmaları	18
2.1.4.Ftalosiyeninlerin Kimyasal, Fiziksel ve Spektroskopik Özellikleri	20
2.1.4.1. Kimyasal Özellikler	20
2.1.4.2. Fiziksel Özellikler	21

2.1.4.3. Ftalosyaninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri	22
2.1.5. Ftalosiyaninlerin Genel Saflaştırma Yöntemleri	24
3. SIVI KRİSTALLER	26
3.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi	26
3.2. Sıvı Kristal Tanımı Ve Özellikleri	27
3.2.1. Sıvı Kristallerin Kimyasal Yapıları	27
3.2.2. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	31
3.2.2.1. Termotropik Sıvı Kristaller	31
3.2.2.1.1. Kalamitik Sıvı Kristaller	32
3.2.2.1.2. Diskotik Sıvı Kristaller	34
3.2.2.2. Liyotropik Sıvı Kristaller	36
3.2.2.3. Polimer Sıvı Kristaller	36
3.2.3. Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları	37
3.2.4. Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu	41
3.2.4.1. Optik Polarize Mikroskop	41
3.2.4.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC)	42
3.2.4.3. X-Işını Kırınımı	43
4. FOTODİNAMİK TERAPİ	47
4.1 Işığa Duyarlı Madde (Fotosensitizer) Olarak Ftalosiyaninlere Genel Bir Bakış	47
5. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	53
6. DENEYSEL KISIM	55
6.1. Başlangıç Maddelerinin (1-9) ve Yeni Ftalosiyaninlerin (10-11) sentezi	55
6.1.1. 15-Hidroki-13, 17-Dioksa Nonakosan(1)	55
6.1.2. 15-Tosiloksi-13, 17-Dioksa Nonakosan (2)	56
6.1.3. 15-Tiyol-13, 17-Dioksa Nonakosan (3)	57
6.1.4. 1,2-Dibromo-4,5-Dimetil Benzen (4)	58
6.1.5. 4,5- Dimetil Ftalonitril (5)	59
6.1.6. 4,5-Di(bromometil) Ftalonitril (6) ve 4-(bromometil)-5-	60

metil Ftalonitril (7)	
6.1.7. 1,2-Di (13, 17-Diokso Nonakosan-15-Sülfanilmetil)	61
Ftalonitril(8)	
6.1.8. 4-(13, 17-Diokso Nonakosan-15-Sülfanilmetil)-5-Metil	62
Ftalonitril (9)	
6.1.9. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis(13, 17-Diokso Nonakosan-15-	63
Sülfanilmetil) Ftalosiyanimato Nikel(II) (10)	
6.1.10. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis (13, 17-Diokso Nonakosan-	64
15-Sülfanilmetil) Ftalosiyanimato Nikel(II) (11)	
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	66
7.1. 1,2-Di(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil)Ftalonitril	66
(8)	
7.2. 4-(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil)-5-Metil	70
Ftalonitril (9)	
7.3. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis(13, 17-Diokso Nonakosan-15-	74
Sülfanilmetil) Ftalosiyanimato Nikel(II) (10)	
7.4. 2,3;9,10;16,17;23,24- Oktakis(13,17-DioksoNonakosan-15-	77
Sülfanilmetil) Ftalosiyanimato Nikel(II) (11)	
7.5. Ftalosiyanimatların UV-VIS Ölçümleri	80
7.6. Nikel ve Metallsiz Ftalosiyanimatların(10,11) Mezomorfik Davranışı	82
7.6.1. Nikel Ftalosiyanimat (10) Molekülünün Mezomorfik Davranışı	82
7.6.2. Metallsiz Ftalosiyanimat(11) Molekülünün Mezomorfik	87
Davranışı	
7.7. Sonuç	91
KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ	97

SİMGELER VE KISALTMALAR

Pc	Ftalosiyanin
H ₂ Pc	Metalsiz Ftalosiyanin
MPc	Metalli Ftalosiyanin
CuCN	Bakır Siyanür
DMF	Dimetilformamid
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-1-ene
DBN	1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
FT-IR	Fourier Transform Infrared
UV /V _{is}	Morötesi /Görünür
DBN	1 ,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene
HOMO	En Yüksek Dolu Molekül Orbitali (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	En Düşük Boş Molekül Orbitali Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Å	Angstrom
TMS	Tetra-metil silisyum
LC	Sıvı Kristal (Liquid Crystal)
CP	Berraklaşma Noktası (Clearing Point)
TLC	Termotropik Sıvı Kristal (Thermotropic Liquid Crystal)
CLC	Kolesterik Sıvı Kristaller
NLC	Nematik Sıvı Kristal
LCD	Sıvı Kristal Ekran (Liquid Crystal Display)
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi
PDT	Fotodinamik Terapi
<i>t</i> -tb	Tetra-tersiyer bütül
op	Okta periferel
LB	Langmuir Blodgett

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
1.1. Metalsiz Ftalosiyanin(H_2Pc)	2
1.2. Metalli Ftalosiyanin(MPc)	2
2.1. Porfirinler Ve Ftalosiyaninler Arasındaki Yapısal İlişkiler.	3
2.2. Ftalosiyanin Molekülünün Geometrik Yapısı	4
2.3. Subftalosiyanin ve Superftalosiyanin	5
2.4. Naftaloftalosiyanin(Nc), Antrasenftalosiyanin(Anc) ve Fenantroftalosiyaninler(Phc)	5
2.5. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	6
2.6. Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri : Kullanılan Maddeler ve Şartlar.	8
2.7. Metalli Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri	9
2.8. Lutesyum bisftalosiyanin	9
2.9. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc'lerin Sentezi	10
2.10. Kabul Edilmiş Nosyonlar Kullanılarak Pc'nin Sübstitüsyon Yapılabilen Benzen Karbonlarının Numaralandırılması	11
2.11. MPc- <i>t</i> -tb'nin Sentezi	12
2.12. Tetra Sübstitüe Pc'nin (MPc- <i>t</i> -tb) Yapısal İzomerleri	13
2.13. Tetra Sübstitüe Ftalosiyanin Sentezi	13
2.14. Tetra Sübstitüe MPcs Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu	14
2.15. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	15
2.16. Oktasübstitüe Ftalosiyaninler.	16
2.17. Ftalonitril Karışımının Siklotetramerizasyonu ile Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi	17
2.18. Subftalosiyanin Yoluyla Simetrik Olmayan Sübstitüe Bir Ftalosiyanin Sentezi.	17
2.19. Ftalosiyanin Oluşumunda Bir Ara Ürün	18

2.20. Metaloftalosiyanin Eldesinde Bazı Kararlı Ara Ürünler	19
2.21. Ftalonitrilden DBU Varlığında Metalsiz Ftalosiyanin Eldesi	19
2.22. DBU ‘nun Alkollü Ortamdaki Davranışı	20
2.23. Metaloftalosiyaninlerin basitleştirilmiş enerji diyagramı	23
3.1. Sıvı Kristallerin Faz Davranışları	27
3.2. Tipik Bir Sıvı Kristalin Moleküler Yapısı.	28
3.3. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi	28
3.4. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi	29
3.5. Sıvı kristal moleküllerin ışıktta yönlmesi	29
3.6. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi	30
3.7. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi	30
3.8. Sıvı kristal faz geçiş göstergesi	31
3.9. Nematik, Simektik ve Kolesterik Sıvı Kristal Yapıları	33
3.10 Farklı Diskotik Mezogenlerin Yapıları	35
3.11 Polimerik Sıvı Kristal Yapısı	37
3.12. Sıvı Kristal Display Hücresi	38
3.13. Friedrich Reinitzer’in 14/03/1888 tarihli Otto Lehman’a yazdığı mektup	45
3.14. Çeşitli Sıvı Kristal Ftalosiyaninlerin X-Ray Görüntüleri	46
4.1. PDT ‘de reaktif türlerin oluşumu ve reaksiyon tipleri	49
4.2. PDT’ deki Fotokimyasal Prosesler	49
4.3 Fotosensitizer olarak kullanılan ftalosiyaninlere örnekler	51
4.4. Fotosensitizer olarak kullanılan çinko ftalosiyanin örneği	51
4.5. Fotosensitizer olarak kullanılan bir porfirin türevi	52
6.1. Sentezlenen okta-substitüe nikel ftalosiyanin	65
6.2. Sentezlenen okta-substitüe metalsiz ftalosiyanin	65
7.1. Nikel Ftalosiyaninin(10) Fan Texture Görüntüsü	83
7.2. Metalsiz Ftalosiyaninin(11) Fan Texture Görüntüsü	88

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
3.1. R ₈ H ₂ Pc ‘nin Yapı ve Hücre Parametreleri	44
3.2. Kolonlar Arası Boşluklara Zincir Uzunluğunun Etkisi	45
5.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	53
5.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	54
7.1. Sentezlenen Ftalosiyanınların (10,11) UV-Vis Ölçümlerinde Maksimum Absorbsiyon (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları(ϵ)	82
7.2. 10 Numaralı Bileşik İçin Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C) ve Entalpi (ΔH) Değişimleri (kJ/mol)	84
7.3. 10 Numaralı Bileşik için oda sıcaklığında X- ışını kırınımı verileri	86
7.4. 11 Numaralı Bileşik İçin Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C) ve Entalpi (ΔH) Değişimleri (kJ/mol)	89
7.5. 11 Numaralı Bileşik için oda sıcaklığında X- ışını kırınımı verileri	90

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

Spektrum	Sayfa
7.1. 8 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	67
7.2. 8 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	67
7.3. 8 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	68
7.4. 8 Numaralı Bileşiğine Ait ^{13}C Spektrumu	69
7.5. 9 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu	70
7.6. 9 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	71
7.7. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	72
7.8. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C Spektrumu	73
7.9. 10 Numaralı Bileşiğin FT-IR Spektrumu	74
7.10. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	75
7.11. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C Spektrumu	76
7.12. 11 Numaralı Bileşiğin FT-IR Spektrumu	77
7.13. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu	78
7.14. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C Spektrumu	79
7.15. Nikel (5.68×10^{-6} M) ve Free (6.14×10^{-6} M) Ftalosiyanınlerinin (10, 11) Belirtilen Konsantrasyonda Ölçülen UV-Vıs Spektrumları	80
7.16. Nikel Ftalosyaninin Kloroform ve Hekzan ile Ölçülen UV-Vıs ölçümleri	81
7.17. Metalsiz Ftalosiyanınin Kloroform, THF, Etilasetat ,Hekzan ile ölçülen UV-Vıs Spektrumları	81
7.18. 10 Numaralı Bileşiğe Ait DSC Spektrumu	83
7.19. 10 numaralı bileşiğe ait X-ışını Kırınımı Spektrumu	84
7.20. 11 Numaralı Bileşiğe Ait DSC Spektrumu	88
7.21. 11 numaralı bileşiğe ait X-ışını Kırınımı Spektrumu	89

1. GİRİŞ

Ftalosiyanınler(Pc) orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki naphtha ve koyu mavi anlamındaki cyanine kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır ve renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilmektedir.

Ftalosiyanın (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Science and Technology College'de çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metallsiz ve metalli ftalosiyanınler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır[1].

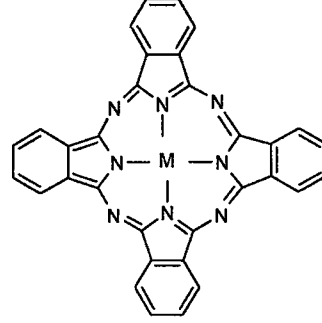
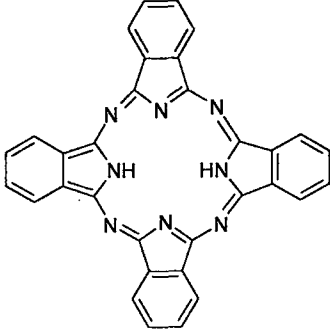
Ftalosiyanınler ilk kez 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından, Londra'da South Metropolitan Gaz Company'de asetik asit ve ftalimit'den orto-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir[2]. Daha sonra ftalosiyanın'in bakır kompleksi (CuPc), 1927 yılında Diesbach ve Von der Weid tarafından bakır siyanür ve o-dibromobenzen'in piridin içerisindeki reaksiyonundan elde edilmiştir[3].

1928 yılında Scottish Dyes Ltd. şirketinin Grangemouth tesislerinde endüstriyel olarak ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken reaksiyon ortamında mavi-yeşil renkli bir safsızlık görülmüştür. İncelemeler sonucu bu safsızlığın reaktörün cam astarındaki bir çatlaktan dış demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı bir ürün olduğu ve çok kararlı, çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı anlaşılmıştır. Bu ürün daha sonra demir ftalosiyanın (FePc) olarak belirlenmiştir.

Robertson'ın [4-6], X-ışınları kırınım analizi çalışmaları sonucunda 1934 yılında Linstead ve arkadaşları [7-10] tarafından metalli ve metallsiz ftalosiyanınlerin (Şekil 1.1 ve 1.2) yapıları aydınlatılmıştır.

Ftalosiyanınler yazıcı mürekkebi, boya, plastik ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde bakır ftalosiyanın kullanımı oldukça önemli yer tutar. Yeşilimsi mavi renk tonuna sahip bakır ftalosiyanın renkli yazıcılar için uygundur. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı

ftalosiyanin renkli yazıcılar için uygundur. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı olduklarından plastiklerde ve yağlı boyalarda mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu türevleri yeşil organik boyar madde olarak çok önemlidir. Ayrıca yüksek kaliteli mürekkeplerin üretiminde (tükenmez kalemelerde, ink jetlerde v.b) ve tekstil boyası olarak kullanılmaktadırlar[11].

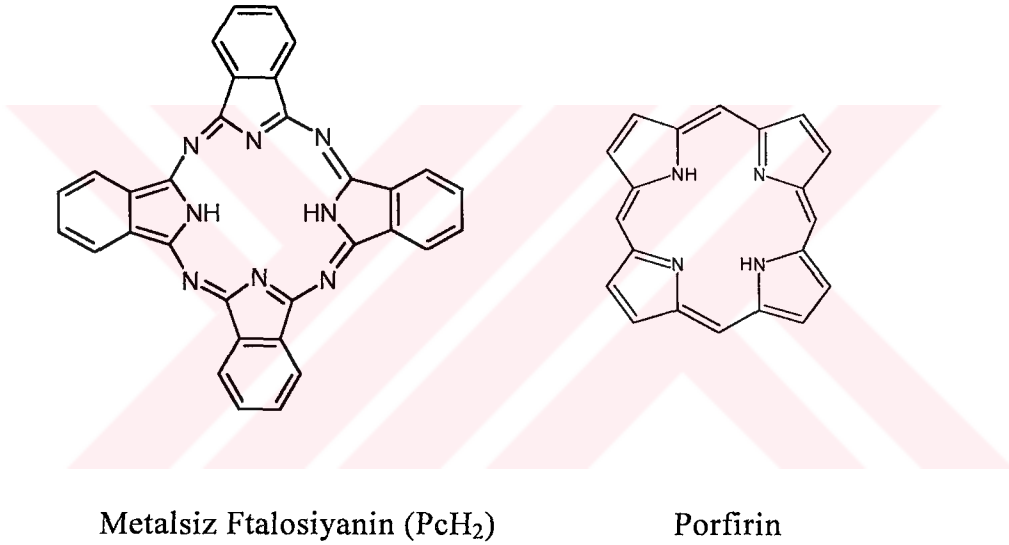


Şekil 1.1. Metalsiz Ftalosiyanin (PcH_2) **Şekil 1.2.** Metalli Ftalosiyanin (MPc)

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin yapısı porfirin sistemine (Şekil 2.1) benzemektedir. Görülen farklar dört benzo ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Ftalosiyanin tetrabenzotetraazaporfirin olarak da anılmaktadır. Porphirin makrohalkası gibi ftalosiyanin de düzlemsel 18 π elektronuyla aromatik davranış göstermektedir[12].



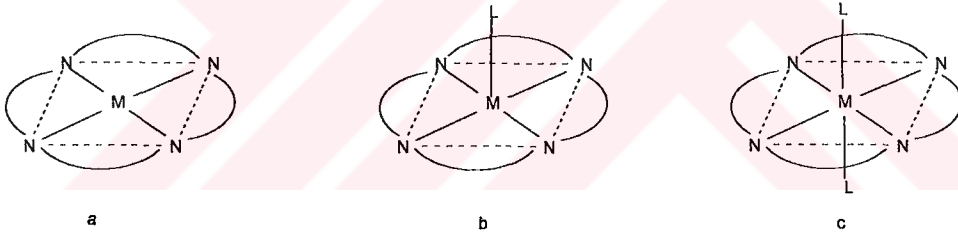
Şekil 2.1. Ftalosiyaninler ve Porphirinler Arasındaki Yapısal İlişkiler

Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil a ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmazlar.

Metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porphirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli

ölçüde küçülmüştür. Bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre 0.026 nm daha küçülmesine neden olmuştur.

Ftalosiyanın molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanın sentezlenmiştir. Dört adet benzen ünitesi üzerinde 16 reaktif nokta bulunması sonucu şaşırtacak kadar çok sayıda bileşik hazırlanmıştır. Bugüne kadar ftalosiyanın merkez atom olarak 70'den fazla farklı element kullanılmıştır. Ftalosiyanın ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Kare düzlem ftalosiyanın halkasının koordinasyon sayısı dördtür. Ftalosiyanın daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, hidroksil ya da piridin gibi ligandlarla eksensel olarak koordine olur(Şekil2.2).

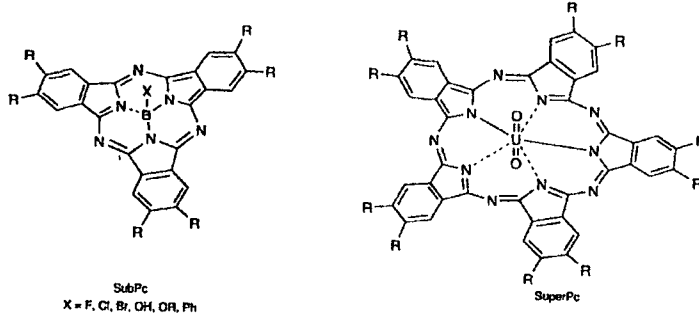


Şekil 2.2. Ftalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısı

- (a) Kare düzlem, dört koordinasyonlu
- (b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- (c) Oktahedral, altı koordinasyonlu

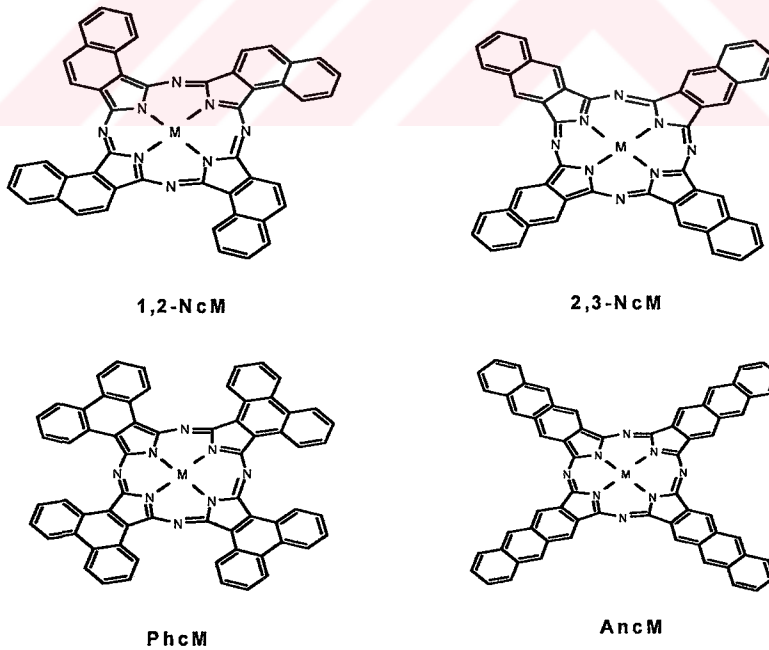
Lantanit ve aktinitlerle beraber iki ftalosiyanın ile sandviç yapı kompleksi ve sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu oluşur[13-15].

Diğer sıra dışı ftalosiyanın halkaları, merkezde bor ile oluşmuş üç izoindolin birimli subftalosiyanınler (SubPc) [16-17] ve merkezde uranyum bulunan beş izoindolin birimli süperftalosiyanıdır (SuperPc)(Şekil2.3) [18-19].



Şekil 2.3. Subftalosiyanin ve Süperftalosiyanin

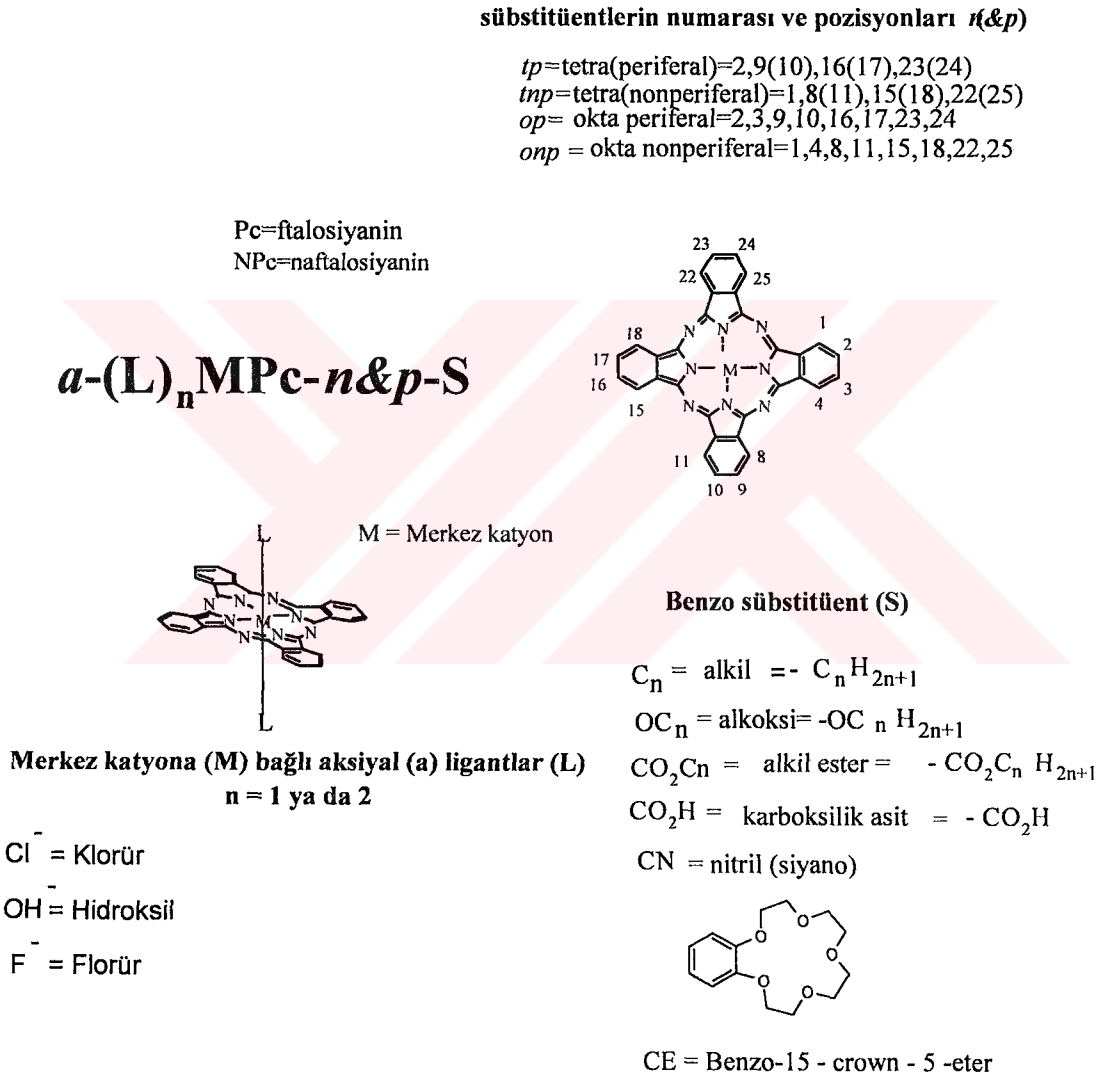
Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı naftalenPc, antrasen (2,3-Anc) ve fenantren(9,10-Phc) Pc türevleri de ftalosiyanin ailesinin önemli üyelerindendir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftolasiyanin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyanin (2,3-Nc) bilinmektedir (Şekil 2.4)



Şekil 2.4. Naftaloftalosiyanin(Nc) , Antrasenftalosiyanin(Anc) ve Fenantroftalosiyaninler(Phc)

2.1.1. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyenin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

2.1.2. Ftalosiyaninlerin Sentez Metotları

2.1.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninler

2.1.2.1.1. Metalsiz Ftalosiyaninler

Bir çok *o*-disüstitüe benzen türevi metalsiz ftalosiyanin eldesinde başlangıç maddelerini oluşturur (Şekil 2.6) fakat birçok laboratuvar sentezinde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır.

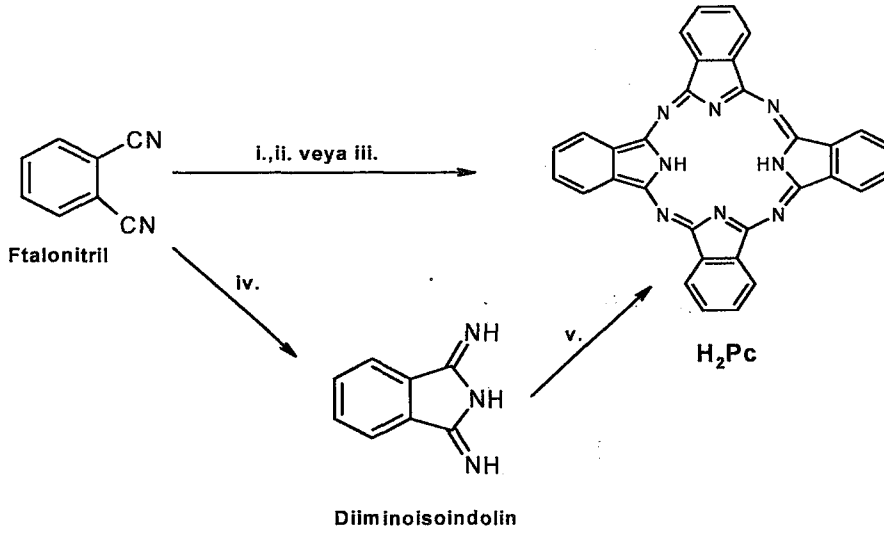
Ftalonitrilin siklotetramerleşmesiyle H_2Pc üretilen birçok yöntem vardır[20]. Bu yöntemlerde önce ftalonitril ile amonyak (NH_3) reaksiyona girerek diiminoizoindolin oluşur. Diiminoizoindolin daha sonra oldukça ılımlı şartlarda H_2Pc verir[21].

Eriyik fazda hidrokinonun indirgen görevi yaptığı ftalonitrilin siklotetramerleşmesiyle H_2Pc sentezlenir. Bu yöntemde üründe MPc safsızlığının kalmasına neden olacak herhangi bir metal iyonu kullanmaya gerek kalmaz[22].

1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) ftalonitrilin eriyik fazda ya da pentanol çözeltisinde siklotetramerleşmesinde etkili bir maddedir[23].

Bir başka yöntemde de Li metalinin pentanoldeki çözeltisinin geri soğutucu altında ısıtılması ile ftalonitrilden Li_2Pc üretilir. Daha sonra seyreltik asitle Li metali uzaklaştırılır[24].

Metalsiz ftalosiyaninleri elde etmek için alkali ve toprak alkali metaller kullanılır. Alkali ve toprak alkali ftalosiyaninler asitlere karşı hassastırlar, asit protonuyla yer değiştirirler. Asitle işleme sokma sonucu metal iyonu koparak yerine protonlar geçer.

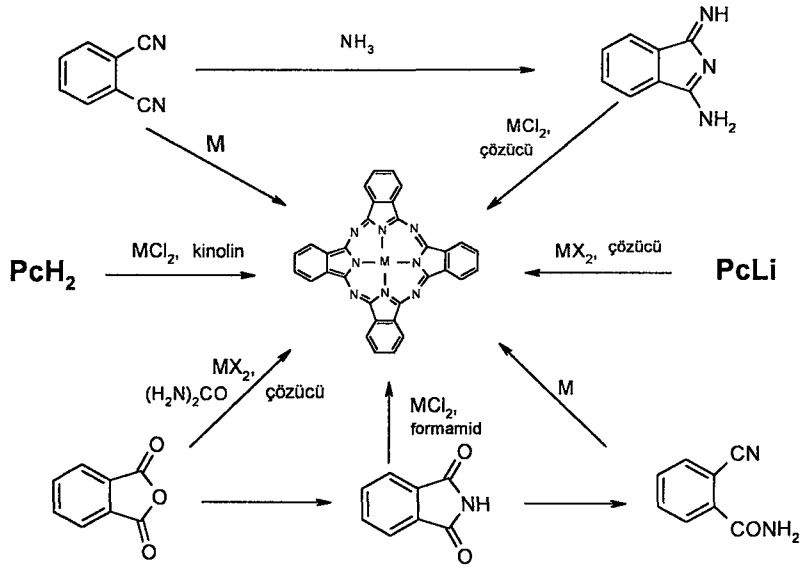


Şekil 2.6. Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri : Kullanılan Maddeler ve Şartlar.i. Lityum (Li), pentanol ile geri soğutucu altında kaynatma, daha sonra sulu fazda hidroliz. ii.Hidrokinonla eritme. iii. DBN ile ısıtma. iv. NH₃, metanol geri akışı, sodyum metoksit. v. Yüksek kaynama noktalı alkol ile geri soğutucu altında kaynatma

2.1.2.1.2. Metalli Ftalosiyaninler (MPc)

Bir çok basit metalli ftalosiyanin, siklotetramerleşme için yönlendirici (template) olarak metal iyonu kullanılarak ftalonitrilden ya da diiminoizoindolinden direk olarak hazırlanır (Şekil 2.7). Geçiş metali kullanıldığında metal, sülfürik asit ile uzaklaştırılmaz. Bakır (II) asetat ya da nikel (II) klorür gibi bir metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı ile birlikte ftalik anhidrit ya da ftalamid de sentezler için başlangıç maddesi olabilir.

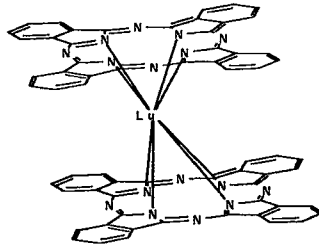
H₂Pc ya da Li₂Pc nin uygun bir metal tuzu ile reaksiyonundan birçok MPc üretilir. Metalsiz ftalosiyaninlerin birçok organik çözücünde çözünmemesi yüzünden metallemenin tamamlanması için kloronaftalen ya da kinolin gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerin kullanılması gerekir. Li₂Pc'nin başlangıç maddesi olarak kullanılması daha uygundur çünkü bu kompleks aseton ve etanolde çözünebilir, buna karşılık ürün (MPc) çözünmez ve metal değişim reaksiyonu tamamlandıktan sonra kolaylıkla ayrılır.



Şekil 2.7. Metalli Ftalosiyanın Sentez Yöntemleri

2.1.2.1.3. Ftalosiyanın Sandviç Kompleksleri (MPc₂)

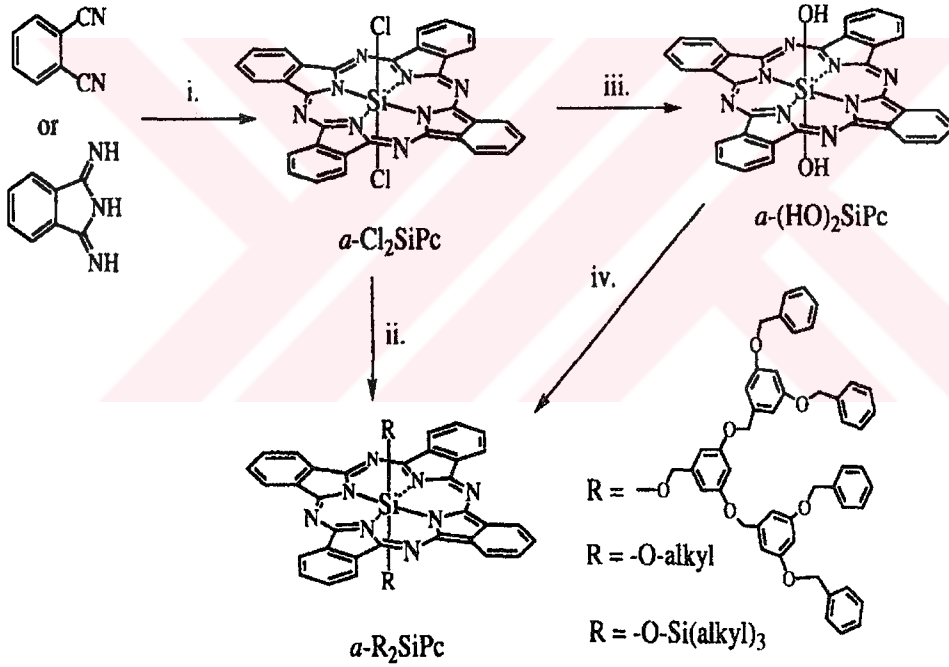
Lutesyum iyonu (Lu³⁺) gibi lantanit (nadir toprak) metal iyonları aynı iyonu iki Pc halkasının bağlanmasıyla kompleks oluştururlar. Bu kompleksler sandviç kompleksler olarak adlandırılır (Şekil 2.8). Sıkı bağlı iki Pc halkası arasındaki elektronik etkileşim ve kararlı nötral radikal durumlarıyla çok ilginç elektronik özellikleri vardır. Sandviç kompleksleri ftalonitril ile uygun lantanityum asetat tuzunun eriyik fazda reaksiyonuyla hazırlanır[26a-b]. Ham ürün karışımında metal tuzu, MPc, H₂Pc bulunur.



Şekil 2.8. Lutesyum bisftalosiyanın

2.1.2.2. Eksenel Sübstitüe Ftalosiyanınlar

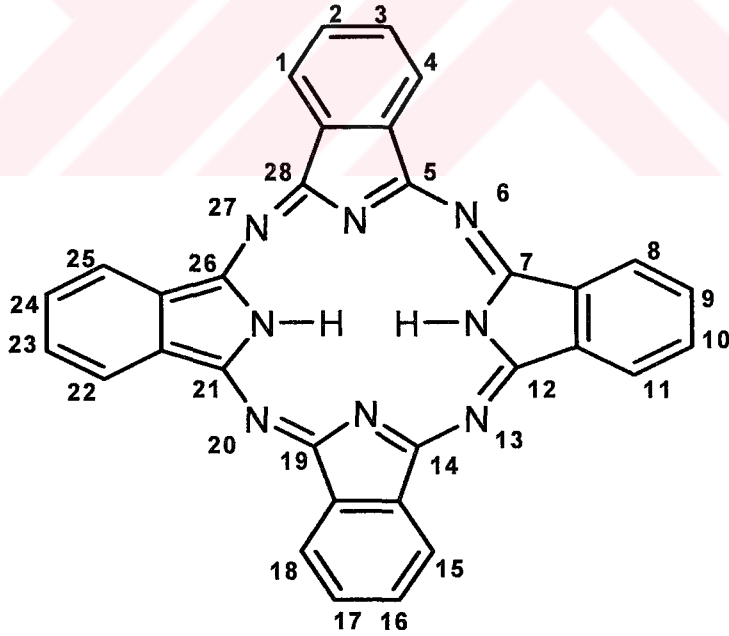
Bir metalli ftalosiyanın merkez iyonuna eksenel ligandlar bağlanabilir (Şekil 2.9). Bu şekilde yapılan eksenel sübstitüsyon çözünürlüğü artırır ve yüz yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özellikleri bulunan malzemeler ortaya çıkar. Merkez metal iyonları +3 ya da +4 değerlikli olursa eksenel ligandlar kovalent bağlarla bağlanır. SiPc, GePc ve SnPc türevleri bu bileşiklere örnektir. Bundan başka, uygun ligandlar birçok merkez metal iyonuyla koordinasyon bağları oluşturur[27]. Böylece metalli ftalosiyanınların piridin ve kinolindeki çözünürlükleri artar.



Şekil 2.9. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş SiPc’lerin Sentezi; başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Silikon tetraklorürle yüksek kaynama noktasına sahip bir solventde (kinolin gibi) ısıtma. ii. katalizör olarak uygun bir baz kullanarak uygun bir alkolle toluen içerisinde 80°C ’da reaksiyon iii. Asidik ve/veya bazik şartlarda hidroliz. iv. uygun alkil veya silil klorürle kuru piridin içerisinde kaynatma.

2.1.2.3. Benzo Süstitüe Ftalosiyaninler

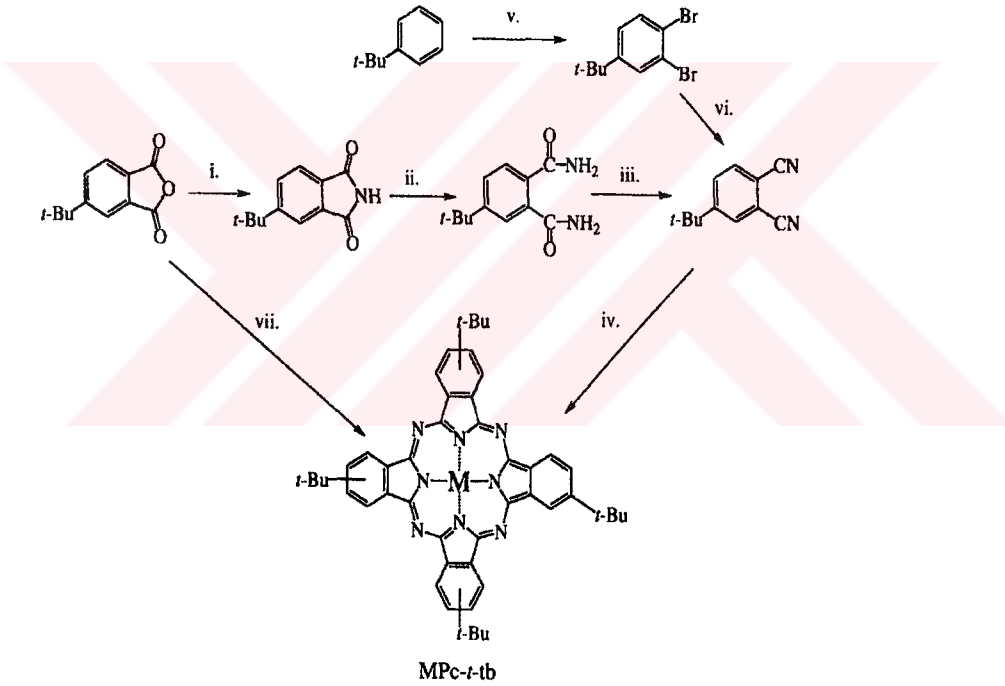
Benzen üzerinde süstitüenti olmayan H_2Pc ve MPc genellikle pek çok organik çözücünde çözünmeyiz (bazı Li_2Pc , $MgPc$ ve aksiyal olarak süstitüe olmuş ftalosiyaninler dışında). Bunlar sadece konsantre sülfirik asit içerisinde protone olmuş halde veya 1-klornaftelen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücünde ısıtılarak çözümler. Ftalosiyaninlerin çözümlülüğü, ftalosiyanin halkasındaki periferel ($p=2,3,9,10,16,17,23,24$) ve periferel olmayan ($np=1,4,8,11,15,18,22,25$) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 2.10) süstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Süstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözümlülüğünü artırır. Halkanın uygun süstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaninin elektronik özellikleri değiştirilebilir. Bir çok durumda, süstitüe ftalosiyaninler istenen süstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir.



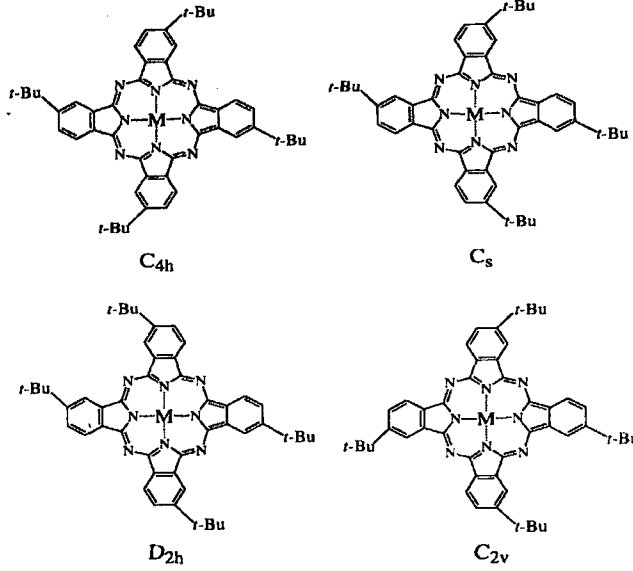
Şekil 2.10. Ftalosiyanin'in Süstitüsyon Yapılabilen Benzen Karbonlarının Numaralandırılması

2.1.2.3.1. Tetra Süstitüe Ftalosiyaninler

Dört adet hacimli tetra-terciyer-butil substitüenti içeren ftalosiyanin türevleri tetra-terciyer-butil substitüenti yüzünden yaygın kullanılan organik çözücülerde iyi çözünür ve bu yüzden de üzerinde çok çalışılan ftalosiyanin türevlerinden biridir. Terciyer-butil gruplarının ftalosiyanin sisteminin görünür absorpsiyon spektrumu ve elektrokimyası gibi moleküler davranışı üzerine minimum etkisi vardır. Şekil 2.11’de sentez yöntemleri [28-31] verilen bu gibi tetra süstitüe ftalosiyaninler üretim sonucu D_{2h} , C_{4v} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde dört izomer karışımı olarak elde edilirler (Şekil 2.12). Bu izomerlerin ayrılması kromatografik yöntemlerle yapılır[32-33].

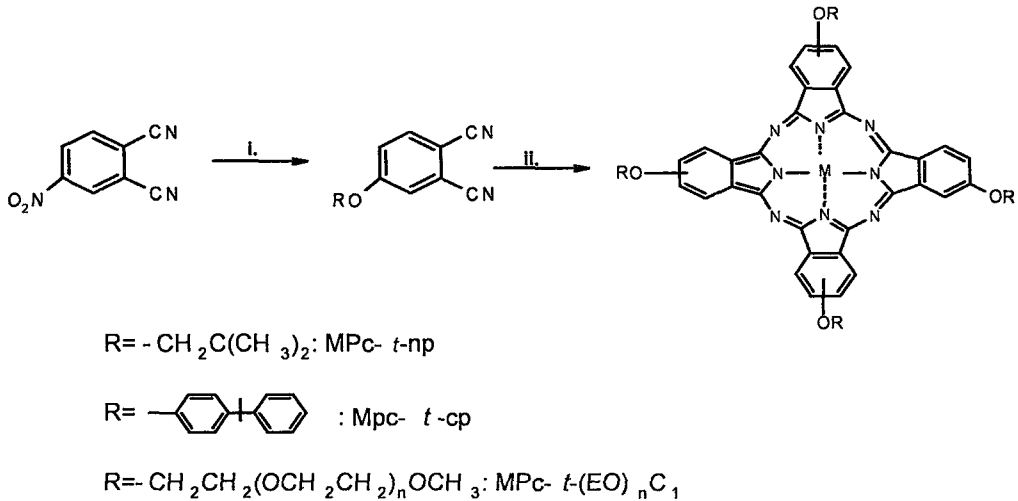


Şekil 2.11. Tetra-*t*- Bütıl Süstitüe MPC’nin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Üre, ısı. ii. Amonyak. iii. Fosfor pentaklorür kullanılarak dehidratasyon iv. Ftalonitril tetramerizasyonu . v. Demir katalizör ve brom kullanılarak bromlama. vi. CuCN, DMF, kaynatma vii. Metal tuzu ve üreyle eritme



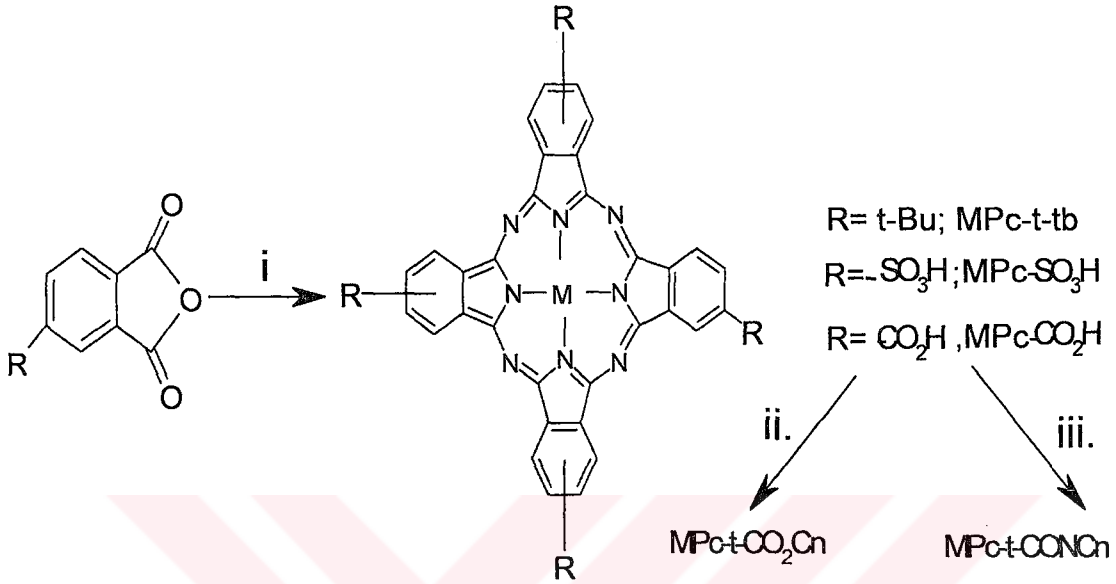
Şekil 2.12. Tetra Süstitüe Pc'nin (MPC-*t*-tb) Yapısal İzomerleri.

4-*tersiyer*-bütil ftalonitrilin siklotetramerizasyonundan oluşan ürünlerin istatiksel oranları $C_{4h} : D_{2h} : C_{2v} : C_s = 1:1:2:4$. Tetra-süstitüe ftalosiyanın eldeinde en çok uygulanan yöntemde ise 4-nitroftalonitril ile bir alkolün aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuyla senteze başlanır (Şekil 2.13)[34].



Şekil 2.13. Tetra Süstitüe Ftalosiyanın Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Alkol, susuz potasyum karbonat, dimetilformamit, 50°C. ii. Ftalonitril siklotetramerizasyonu.

MPc-*t*-SO₃H ve MPc-*t*-CO₂H gibi suda çözünür tetra sübstitüe metalli ftalosiyanınlar için sübstitüe olmuş ftalik anhidritin yönlendirici siklotetramerleşmesi uygulanır (Şekil 2.14) [35-36].

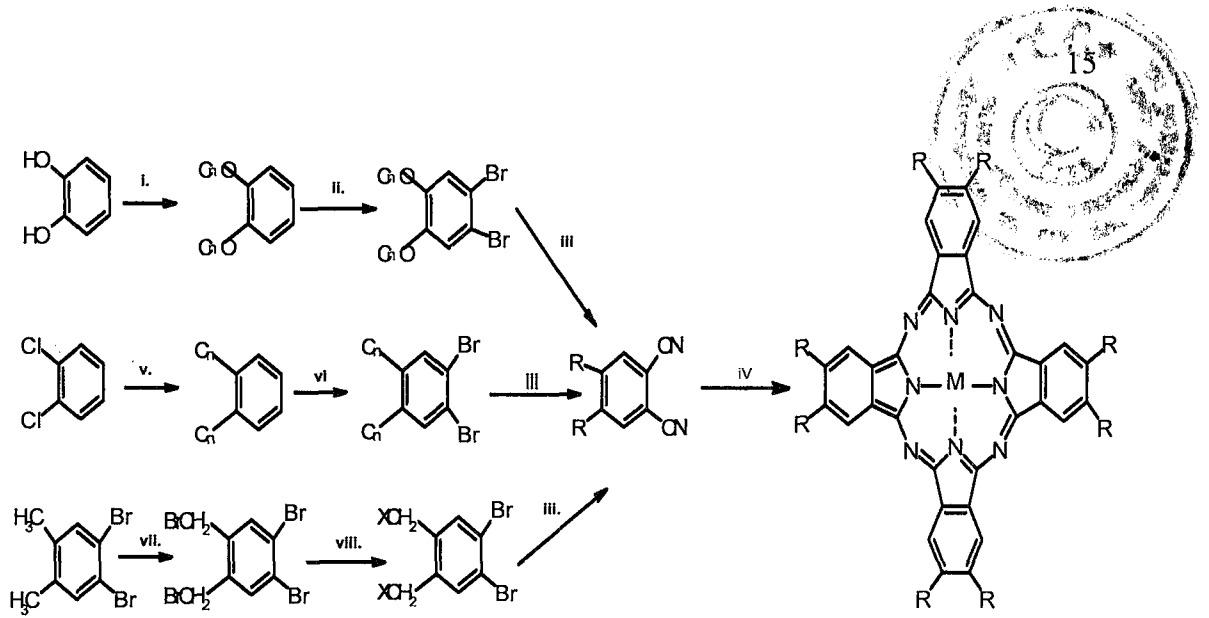


Şekil 2.14. Tetra Sübstitüe MPcs Sentezi İçin Ftalik Anhidrit Yolu; başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Üre ve metal tuzu ile eritme ii. Asit klorür oluşturmak için tiyonil klorür bunu takiben uygun alkol ile reaksiyon. iii.asit klorür yapmak için tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkil aminle reaksiyon

2.1.2.3.2. Okta Sübstitüe Ftalosiyanınlar

Bu tek-izomerli ftalosiyanınlar 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir. Makul uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun, -C₅H₁₁) alkil zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu basit bir kovalent bağ (MPc-*op*-C_n), bir eter bağı (MPc-*op*-C₁OC_n) ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-*op*-OC_n) olabilir.

1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.15)



$R = -OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*- OC_n ,

$R = -C_nH_{2n+1}$; MPc-*op*- C_n ,

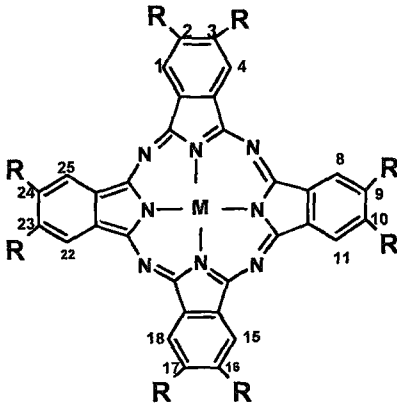
$R = -CH_2OC_nH_{2n+1}$; MPc-*op*- C_1OC_n ,

$R = -O(CH_2CH_2O)_nCH_3$; MPc-*op*-(OE) $_nC_1$

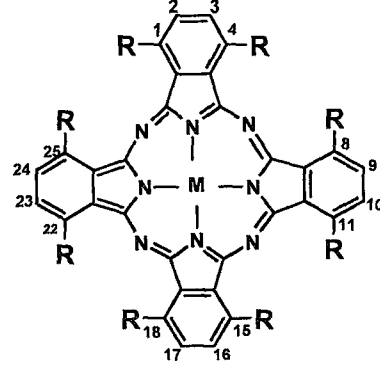
Şekil 2.15. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100°C. ii. Brom, diklormetan, 0°C. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma iv. Ftalonitril siklotetramerizasyonu. v. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietiler, geri soğutucu altında kaynatma, 48 h. vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 h. vii. N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. viii. Uygun alkol, baz katalizör

Genellikle tetra sübstitüe ftalosiyaninler oktasübstitüellerden daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranışın iki sebebi vardır. İlki, tetrasübstitüe ftalosiyaninler dört adet izomer karışımı içerdiklerinden simetrik oktasübstitüe ftalosiyaninler ile karşılaştırıldığında katı halde daha düşük düzenlilik gösterirler. İkincisi, tetrasübstitüe ftalosiyaninler makrosiklik çevresindeki sübstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmeleri sebebiyle yüksek dipol momente sahip oluşlarıdır. Sübstitüe ftalosiyaninlerin yanı sıra sübstitüe naftalosiyaninler[37-38] ve tetra-*tert*-bütil-sübstitüe antrasenosiyeninler [39] de sentezlenir.

Şekil 2.16’da okta-sübstitüe ftalosiyaninlerin genel yapıları görülmektedir.



Oktasübstitüe 2(3)-ftalosiyanin



Oktasübstitüe 1(4)-ftalosiyanin

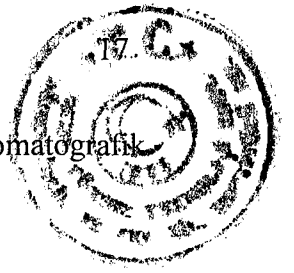
R	M
Alkil	Fe
Alkoksi	Fe, Ru, Co, Pd, Pt
CH ₂ OR	Pd, Ni, Co

R	M
Alkil	Cu, Ni, Zn
Alkoksi	Cu, Ni, Zn
CH ₂ OR	Cu, Zn
2-Et-C ₄ H ₈ O	Fe

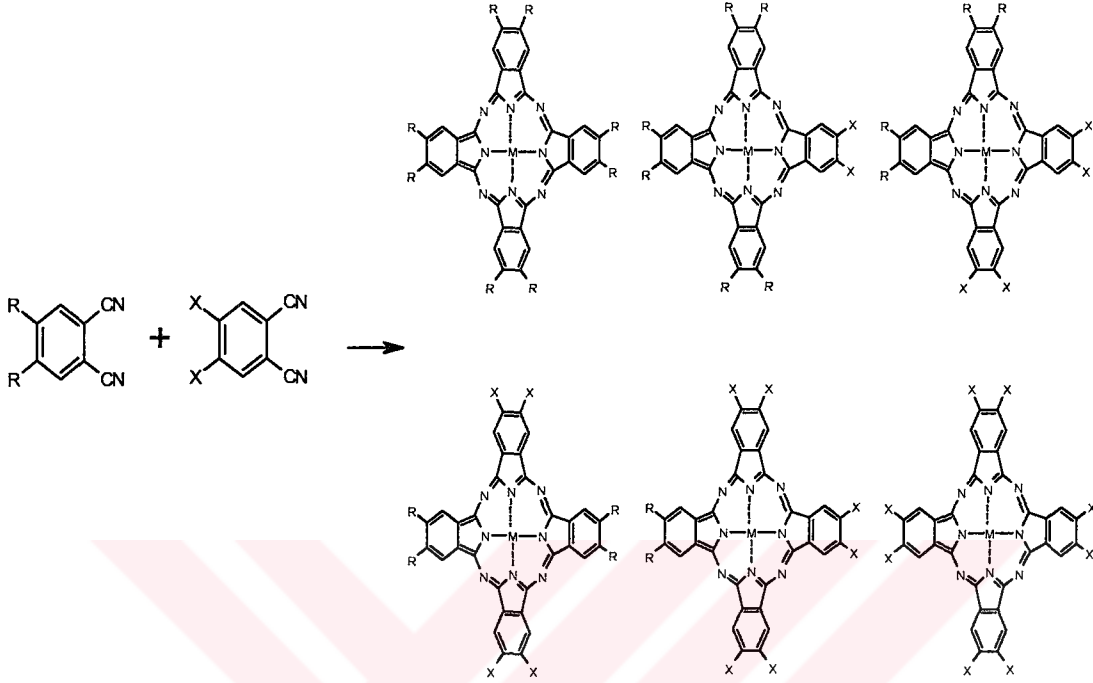
Şekil 2.16. Oktasübstitüe Ftalosiyaninler.

2.1.2.4. Asimetrik Ftalosiyaninler

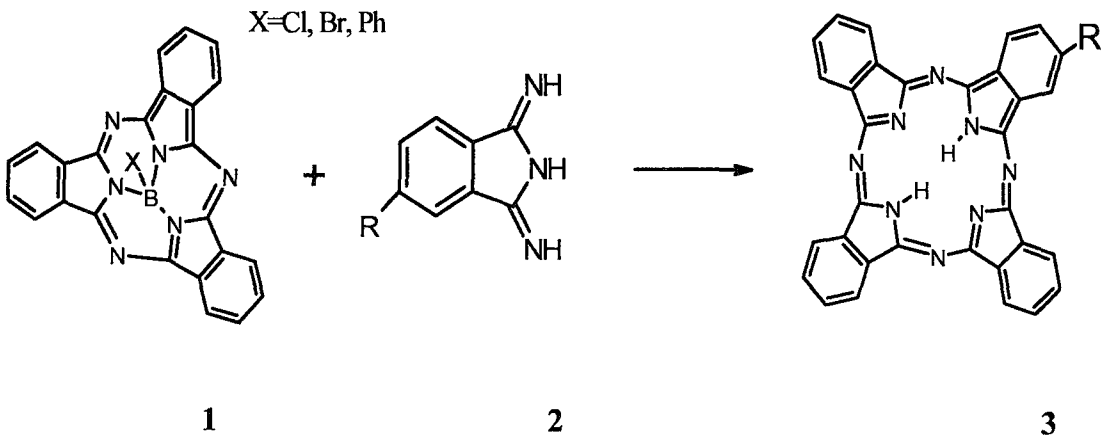
Düzensiz olarak sübstitüe olmuş ftalosiyaninlerin, oligomer ve polimer sentezlerinde ve Langmuir-Blodgett (LB) film eldesinde uygulamaları vardır. Pek çoğu sıvı kristal davranış gösterir. Asimetrik ftalosiyanin sentezinde kullanılan en yaygın yol ftalonitril veya diiminoizindolin karışımının siklotetramerizasyonudur[40]. Teorik olarak iki farklı ftalonitril’den altı farklı ftalosiyanin oluşur (Şekil 2.17)[41]. Başlangıç maddelerinin miktarları kontrol edilerek istenen asimetrik ftalosiyanin verimi artırılabilir. Bununla birlikte pratikte ftalonitril karışımının reaksiyonu önemli miktarlarda en az iki ftalosiyanin verir. İstenen ftalosiyanin bunların arasından kromatografik yöntemle ayrılır. Böylece, iki



farklı tip sübtitüent (X ve R) içeren ftalosiyaninler arasından farklı kromatografik özellik gösteren çözünür ftalosiyaninlerin seçilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.17. Ftalonitril Karışımının Siklotetramerizasyonu ile Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi

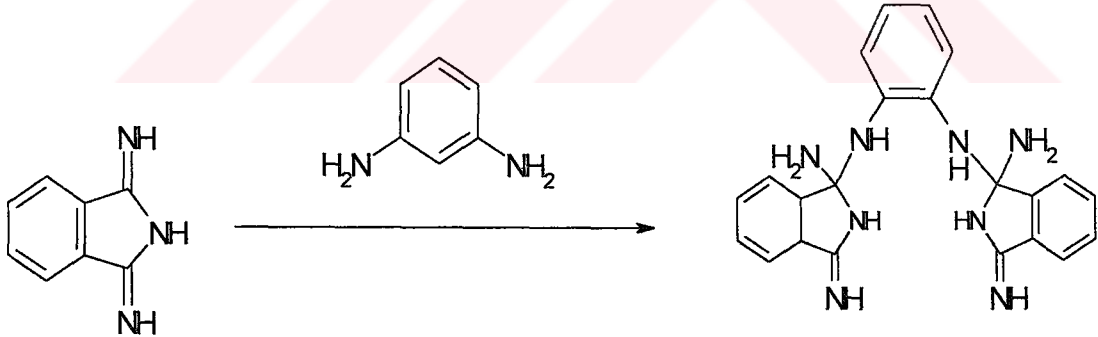


Şekil 2.18. Subftalosiyanin Yoluyla Simetrik Olmayan Sübtitüe Bir Ftalosiyanin Sentezi

Simetrik olmayan süstitüe ftalosiyeninleri oluşumunu gösteren bir diğer yol da Şekil 2.18'de verilmiştir. Bu yolda subftalosiyenin (1), bir monosüstitüe isoindolin (2) ile reaksiyonundan monosüstitüeli bir ftalosiyenin (3) oluşur[42,43,44]. Bu yol değişik simetrik olmayan süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi için uygulanır. Fakat, oluşan monosüstitüe ftalosiyeninlerin verimleri düşüktür ve yan ürünler oluşabilir.

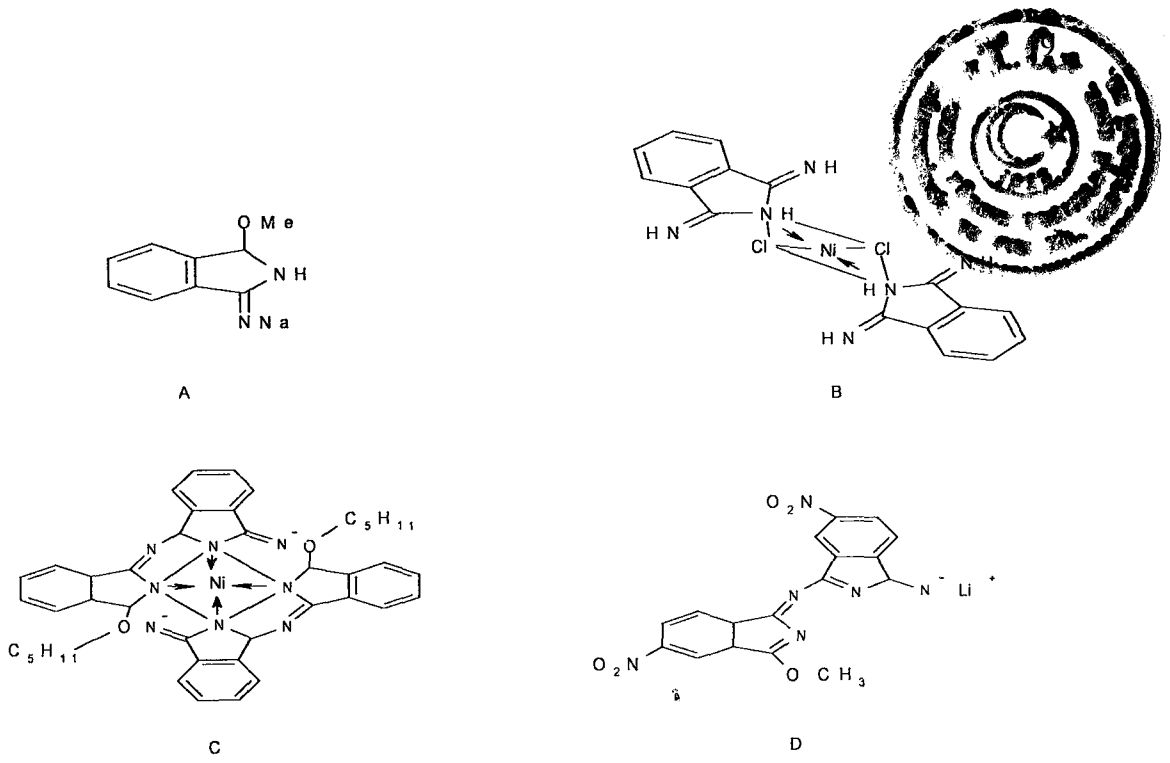
2.1.3. Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizmaları

Ftalosiyeninlerin sentezinde kullanılan yöntemlerden birçoğuna yukarıda değindik. Bu yöntemlerin bazılarında reaksiyon bilinen bir ara ürün üzerinden ilerlediği gibi çoğunda oluşum mekanizmaları kesin olarak bilinmemektedir. Bir diamin bileşiği ile diiminoisoindolin reaksiyonu ve kararlı 2:1 oranındaki bir bileşiğin izolasyonu, mekanizmanın açıklanmasında olası olan imidin-imidin ve aminoimidin kondensasyonlarının yürüyüşü ile ilgili birtakım ispatlar sağlar. Ftalosiyenin oluşumunda model sayılabilecek bir ara ürün 1,3-diiminoisoindolin ile bir di aminin reaksiyonundan elde edilen kararlı bir maddedir (Şekil 2.19)[45].

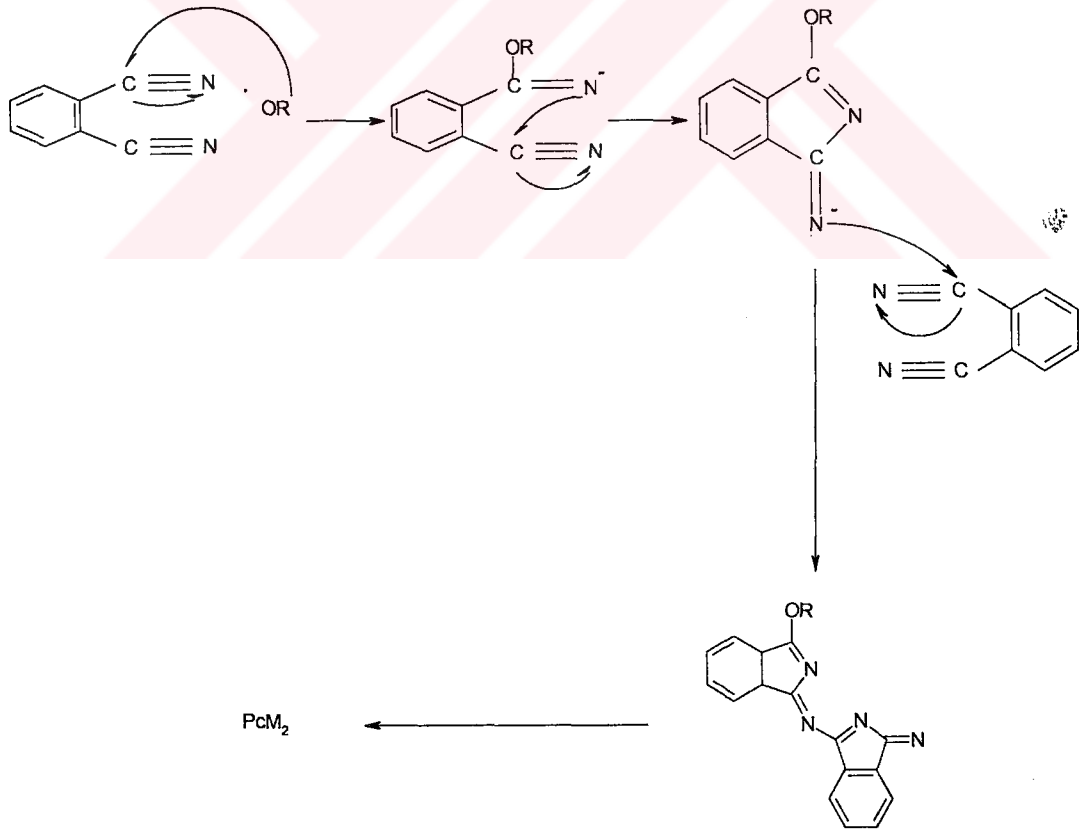


Şekil 2.19. Ftalosiyenin Oluşumunda Bir Ara Ürün

Çeşitli ftalonitril türevlerinin n- pentanol veya diğer alokollerle sodyum veya lityum ile muamelesi dimetal ftalosiyeninini verir. Bu ftalosiyenin elde edilirken bazı kararlı ara ürünler gözlenmektedir (Şekil2.20)[46].



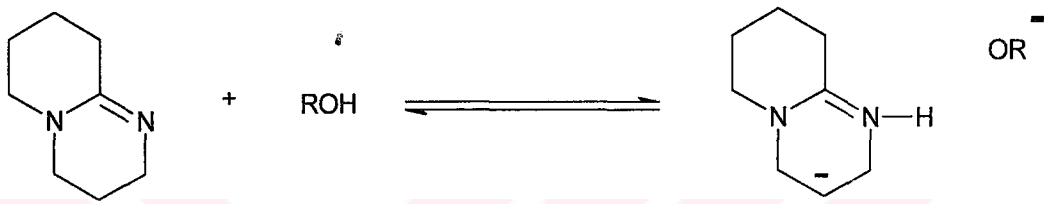
Şekil 2.20. Metaloftalosiyanın Eldesinde Bazı Kararlı Ara Ürünler



Şekil 2.21. Ftalonitrilden DBU Varlığında Metalsiz Ftalosyanin Eldesi

Ftalonitrilden veya türevlerinden alkali metal alkoksit varlığında bazı kuvvetli organik bazlar kullanılarak metalsiz ftalosyanin oluşum mekanizması şekil 2.21’de görülmektedir. Yapılan çalışmalarda kullanılan bazlardan DBN’nin DBU’dan verim açısından iki kat daha etkili olduğu bulunmuştur [45].

1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) veya 1,8 -diazabisiklo[5.4.0] undek-7-ene (DBU) gibi kuvvetli bir bazın, proton akseptörü gibi davrandığı tahmin edilmektedir. Şekil 2. 22’de görüldüğü gibi bir denge mevcuttur.



Şekil 2.22. DBU ‘nun alkollü ortamdaki davranışı

2.1.4. Ftalosiyeninlerin Kimyasal, Fiziksel ve Spektroskopik Özellikleri

2.1.4.1. Kimyasal Özellikler

Ftalosiyeninler, aromatik *o*-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilir. Ancak karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse ftalosiyenin sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca ftalosiyenin sentezi için gerekli olan diğer bir şart da karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır.

Metal içeren ftalosiyeninlerin eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyeninlerin eldesinde ürün verimi metalsiz ftalosiyeninlere kıyasla daha yüksek olmaktadır.

Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metal içeren ftalosiyeninlerin kararlılığı ise, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyenin oyuk çapına uygun olmasıyla gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı olan $1.35 \text{ \AA}$ 'dan önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyenlerden kolayca ayrılabilir.

Makrosiklik halka, 18π elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır.

Kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada $400-500^\circ\text{C}$ ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900°C den önce bozunmazlar [47]. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat, seryum tuzları ve HNO_3) etkisiyle ftalik asit ve ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur.

2.1.4.2. Fiziksel Özellikler

Ftalosiyenler genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Sübstitüe olmamış ftalosiyenlerin ticari yönden önemli olan iki tip kristal yapısı mevcuttur. Bu iki yapı α ve β olarak adlandırılmaktadır. Bu yapılar arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklılıklar vardır. β - formu α - formuna göre daha kararlıdır. Bu yapılar X- ışınları difraksiyonu ile ayrılabilir. Bazı durumlarda α , β , γ , δ , ϵ formları'da gözlenmiştir[48]. Elektron mikroskobu ile yapılan çalışmalarda β kristalleri düzgün yapıda görülürken, α kristallerinin ise düzensiz bir görünümde oldukları tespit edilmiştir [49-51].

Meta stabil α yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içerisinde çözünmüş ftalosiyenin hızla seyreltilmesi ile α yapısının çökmesi bu olaya örnek olarak verilebilir. Daha kararlı olan β yapısı ise sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. Ayrıca α yapısı 200°C ve daha yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse β yapısı elde edilir.

Ftalosyanin bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma 0.3 Å dur. Ftalosyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3.4 Å dur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır.

Ftalosyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakum ve 500°C'nin üzerinde süblimleşir. Bazı ftalosyaninler vakum altında 900°C 'de dahi stabildirler.

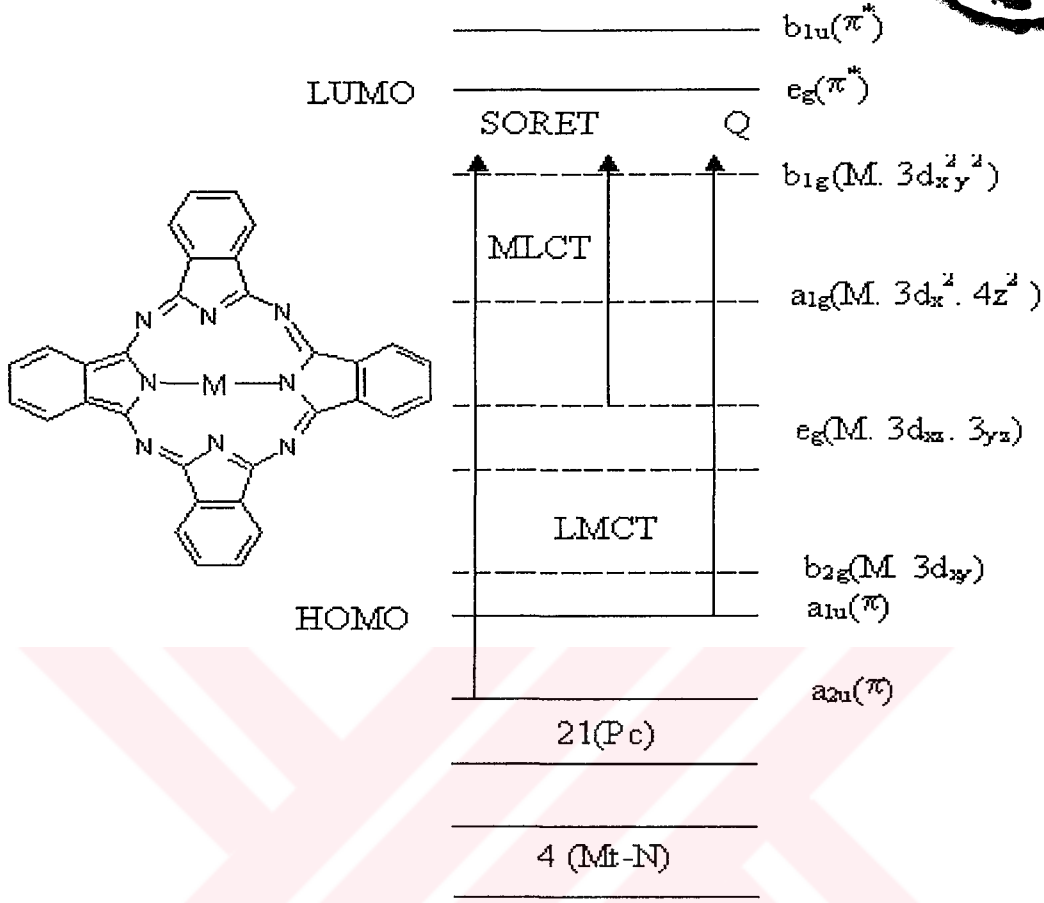
Ftalosyaninler amfoteriktirler. Molekülün ortasındaki hidrojen atomlarını kaybederek, anyonik hale dönüşebilir. Ancak ftalosyanin'in merkezindeki azot atomlarının protastonu molekül üzerinde stereokimyasal dengesizlikler oluşturmaktadırlar.

2.1.4.3. Ftalosyaninlerin Elektronik Yapısı ve Spektral Özellikleri

Metaloftalosyaninler D_{4h} nokta grubuna dahildirler. MPC'nin elektronik yapısı Gouterman ve ekibi tarafından incelenmiştir [52-55]. Ftalosyaninler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosyaninler optik olarak beş tip absorpsiyon spektrumu gösterirler. (Şekil 2.23).

Ftalosyaninlerin, bilinen organik çözücülerde 10^{-4} - 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV/VIS ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık aşağıdaki bantlar görülür. Ftalosyaninlerin π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV/VIS bölgede farklı absorpsiyon pikleri verirler. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir ve şu şekilde sıralanırlar:

- Q bantları 720-500nm
- B veya soiret bantları 420-320nm
- N bantları 330-285nm
- L bantları 270-230 nm'dir.



Şekil 2.23. Metalofthalosiyanın basitleştirilmiş enerji diyagramı

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantları ftalosiyanın metalli veya metallsiz olmaları hakkında bilgi verirler. Metallsiz ftalosiyanınlar eşit çift bant verirlerken metalli ftalosiyanınlar ise tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Metalli ftalosiyanınlardan metallsizlere geçişte simetri azalır (D_{4h} dan D_{2h} geçişi olur) ve LUMO da dejenarasyona neden olur. Bu nedenle de metallsiz ftalosiyanınlarda Q bandında yarıлма gözlenir. Metalli ftalosiyanınlar, 650 – 750 nm’de Q bandı verir ve bu da HOMO→ LUMO geçişine tekabül eder. Q bandındaki pikler, metal iyonu ve çözücüye göre farklılık gösterebilir.

Şekil 2.23 ‘de metal iyonunun 1s, üç adet p ve beş adet d (toplam 9 adet) orbitalleri, merkez azot atomlarının 4s –hibrit orbitali ve makrokalkanın 40 π – orbitali kullanılmaktadır. Metal atomu ile azot atomu arasında 4 kuvvetli bağ yapan

ve bağ yapmayan π -orbitali mevcuttur. Dikkate alınması gereken, metal iyonunun 3d-,4s-, kombinasyonundan oluşan ve enerji seviyesi HOMO seviyesi altında olan 5 orbital mevcuttur.

Ftalosyaninlerin genel olarak polar çözücüler içerisinde alınan UV-VIS spektrumlarında agregasyon nedeni ile bantların şiddetinin oldukça azaldığı görülür. Konsatrasyon artışı agregasyonu arttırdığı için yüksek konsatrasyonlarda spektrumlardaki bantlar sönükleşmektedir.

Çözünebilen ftalosiyanin türevlerinin sentezlenmesiyle $^1\text{H-NMR}$ spektrum ölçümleride yapılabilmektedir. Bu ölçümde en ilginç nokta düzlemsel yapıdaki aromatik 18π - elektron sisteminin ($4n+2$ elektron) etkisiyle ftalosiyaninin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS sinyaline göre daha kuvvetli alana kaymasıdır. [CRPcH₂ 'de $\delta_{\text{NH}} = -4.8$ ppm] [56,57].

Ftalosiyaninlerin sahip oldukları bu özelliklerinden dolayı kullanım alanları giderek artmaktadır. Bu da her biri diğerinden farklı merkez metal atomu veya süstitüentler içeren yeni ftalosiyaninlerin sentezine yol açmaktadır.

Yapılmış olan bazı çalışmalar substituent olarak kükürt içeren grupların oksijen içeren gruplara göre UV-VIS spektrumlarında 30 nm'lik bir kırmızıya kayma olduğunu göstermiştir. Başka bir açıdan da ftalosiyaninlerin düşük polaritedeki ve yüksek polaritedeki solventlerle yapılan UV-VIS ölçümlerinde piklerin yayvan olarak görüldüğü ve bir miktar kırmızıya kaydığı gözlenmiştir. Buna neden olan etkinin ise agregasyon olduğu tahmin edilmiştir[58].

2.1.5. Ftalosiyaninlerin Genel Saflaştırma Yöntemleri

Substitüe olmamış ftalosiyanin ve onların metal türevleri süblimasyon metoduyla veya derişik sülfirik asitte çözüp, süzüp, buzlu suda çöktürme ile saflaştırılabilmektedir. Bu saflaştırma yöntemleri organik maddelerin saflaştırılmasında geniş ölçüde kullanılmaktadır. Ftalosiyaninlerin yüksek sıcaklığa ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olması bu yöntemlerin ftalosiyaninlere de

uygulanmasını sağlar. Sübstitüe ftalosyaninler için substitüe gruplar arasındaki olası dipol-dipol etkileşimi süblimasyon yönteminin uygulanmasını kısıtlayabilmektedir.

Sübstitüe ftalosiyaninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri şöyle sıralanabilir ;

- 1- Derişik H_2SO_4 'de çözdükten sonra, sinterli filtreden süzüp, buzlu suda yeniden çöktürme.
- 2- Amino sübstitüe ftalosiyaninler için derişik HCl 'de çözüp seyreltik bazla çöktürme
- 3- Alümina üzerinden kolon kromatografisi
- 4- Silikajel dolgu maddesi kullanılarak, normal veya flaş kolon ile kolon kromatografisi
- 5- Jel –geçirgenlik kromatografisi (GPC)
- 6- Çözünmeyen ftalosyaninlerin çeşitli çözücüler ile yıkanarak içinde bulunan çözünebilir safsızlıkların giderilmesi

3. SIVI KRİSTALLER

3.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi

Hemen hemen bütün maddeler molekül yapılarına göre farklılıklar göstermektedirler. Bu yapılar katı, sıvı ve gaz hallerdir ve bu haller çeşitli dış etkenlerle değişikliğe uğramaktadırlar (Isı, basınç, kimyasal etkileşim v.b.). Mesela su 100°C gaz haline geçer, 0°C de ise katı duruma gelir, bu iki ısı değeri arasında madde iki farklı haldedir ve iki farklı özellik göstermektedir. Bazı istisnai durumlarda vardır ki, bunları herhangi bir gruba dahil etmek zordur. Yapı olarak katı özellikleri taşırlar fakat görünüş olarak sıvıdır. Yukarda açıklanmış olan karakterdeki materyaller "Sıvı Kristal" olarak adlandırılırlar (LC Liquid Crystal). Sıvı kristaller Avusturyalı botanikçi Rheinitzer tarafından 1888'de keşfedilmiştir. 1963'de bir araştırmacı, Williams, sıvı kristalden geçen ışığın değiştiğini ve bir elektrik gücüne dönüştüğünü keşfeder. Beş yıl sonra, bir başka araştırmacı Heilmeyer birkaç meslektaş ile birlikte bu buluşlardan yararlanarak bir seri çalışma gerçekleştirdiler. Bu prototipin başarısı sıvı kristalli ekranların modern teknolojisi ile yeni bir çıkır (çağ) açmıştır. Başlangıçta sıvı kristaller bir yüzey oluşturulması için gerektiği kadar sabit (durgun) değillerdi, ta ki İngilterede'ki Hull Üniversitesi'nde görevli bir profesör sıvı kristal özellikli bir sabit (durgun) madde keşfedene kadar ("bifenile"). Sıvı kristal oluşumu için belli bir ısı ve sabit ısı aralıklarına ihtiyaç vardır.[59]

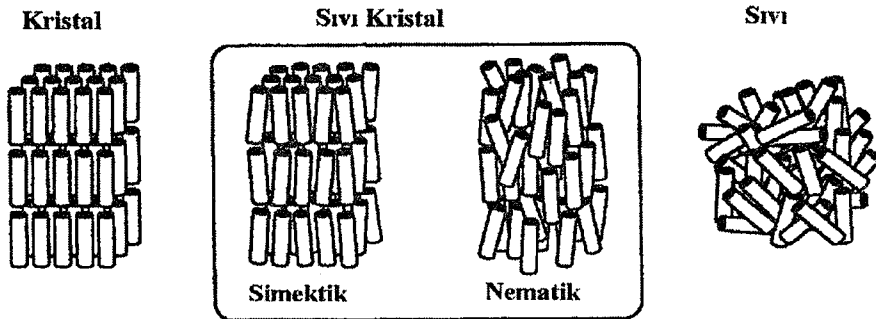
Doğada bazı organik maddeler katı, sıvı ve gaz fazının dışında dördüncü bir faz özelliği gösterirler. Bu faz durumunda bu tip maddeler katı ve sıvı özelliklerinin bir karışımına sahiptir. İlk olarak 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer, kolesteril benzoat adlı organik maddenin atmosferik basınçta ve 145°C'de aniden katı fazdan bulanık bir sıvıya dönüştüğünü ve sıcaklığın artmasıyla bu bulanık sıvının 178°C'de aniden berrak bir sıvıya dönüştüğünü gözlemiştir. İki yıl sonra Gattermann *p* – azoksianisol ve *p* – azoksifenetol adlı maddelerin de aynı davranışı gösterdiğini açıklamıştır. Bir süre sonra Alman fizikçi O.Lehmann, polarize mikroskop altında yaptığı deneylerle türbid (bulanık) fazın optikçe anizotropik özellikte olduğunu gösterdi. Katı ve sıvı arasındaki bu bulanık fazı “sıvı kristal” olarak adlandırmıştır[59].

3.2. Sıvı Kristal Tanımı Ve Özellikleri

Sıvı kristal faz katı kristal ile izotropik sıvı arasında özellik gösteren faz türüdür. Kristal malzemeler üç boyutta uzun erimli periyodik bir düzen sergiler. İzotropik bir sıvıda ise yönelimsel bir düzenlenme yoktur. Sıvı kristal fazda ise moleküller, bir sıvının molekülleri gibi yayılırken bir yandan da bir doğrultu boyunca yönelimsel düzen gösterirler. Bazı durumlarda konumsal düzenlemede görülür.

Sıvı kristaller (organik ve bu tez çalışmasının kapsamında sentezlenen ftalosiyanın bileşiği gibi metal içeren anorganik bileşikler) fiziksel özellikleri hem katı hem de sıvıların özelliklerine benzeyen bileşiklerdir. Bunlar diğer sıvılar gibi akıcı olup bulundukları kabın şeklini almalarına karşılık, katı kristaller gibi polarize ışıkta çift kırılma özelliğine sahiptirler ve girişim renkleri verebilmektedirler. Sıvı kristalin ara fazına “mezomorfik faz” ya da sadece “mezofaz” denilir. Mezofazı oluşturan bu moleküllere de “mezogen” denir. Ara fazda moleküller, dizili olmalarına rağmen hareketlidirler[60].

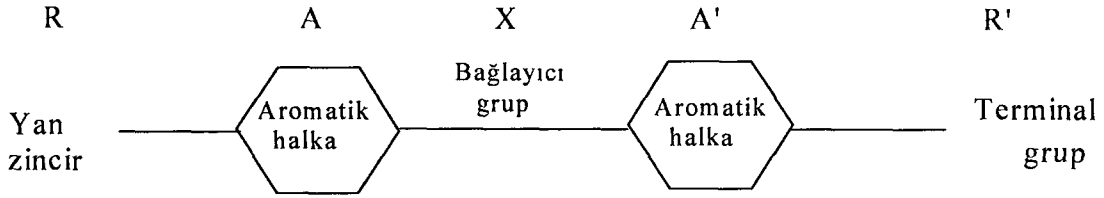
Sıvı kristal halde moleküllerin düzenlenmesi, paralel çubukların [61] farklı düzenlenmelerini içeren simektik ve nematik faz olarak adlandırılan mezofaz özelliklerine bağlı olarak değişir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Sıvı Kristallerin Faz Davranışları

3.2.1. Sıvı Kristallerin Kimyasal Yapıları

Sıvı kristal molekülleri oluşturan en yaygın temel yapı Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Bu sıvı kristal moleküller aromatikler ve benzen türevlerini içerirler.



Şekil 3.2. Tipik Bir Sıvı Kristalin Moleküler Yapısı.

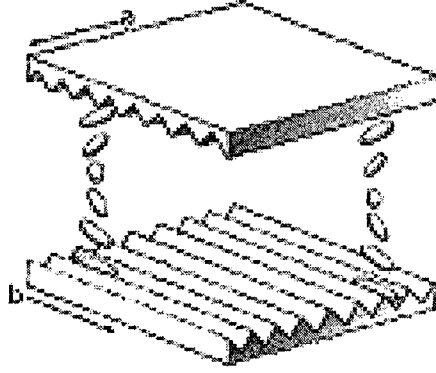
Şekilde gösterildiği gibi aromatik sıvı kristal moleküller bir yan zincir (R), bağlayıcı gruplarla (X) bağlanmış iki veya daha fazla aromatik halka (A ve A') ve bir terminal gruptan (R') oluşur[62]. Yan zincir ve terminal gruplara örnek olarak, alkil (C_nH_{2n+1}), alkoksi ($C_nH_{2n+1}O$), karboksilli ester, nitro ve siyano grupları verilebilir. Bağlayıcı gruplar, stilben ($-CH=CH-$), ester, azoksi ($-N=N-$), shiff bazı ($-CH=N-$), asetilen ve diasetilen gibi gruplardır. Sıvı kristalin isimleri bağlayıcı gruptan sonra söylenir(shiff bazı sıvı kristali gibi). Aromatik halka olarak da doymuş sikloheksan ya da doymamış fenil, bifenil ve terfenil gibi değişik bileşimler de kullanılır.

Sıvı kristal molekülleri uzun ve ince bir şekle sahiptirler. İnce oyuklardan oluşmuş bir yüzeyle karşılaştıkları zaman, bu moleküller oyuklar boyunca sıralanmaya eğilimlidirler (Şekil3.3)[63].



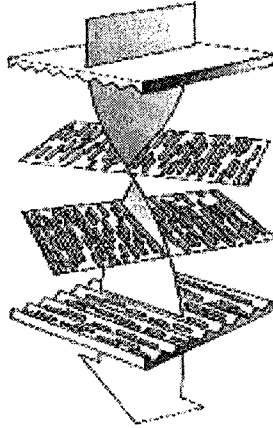
Şekil 3.3. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi

Sıvı kristal birbirine dikey oyuklarda iki yüzey arasına kapatıldığında, bu durumda moleküller her iki yüzeyin oyuklarını göre sıralanabilmek için bükülmelere, kıvrımlara maruz kalırlar (Şekil 3.4).



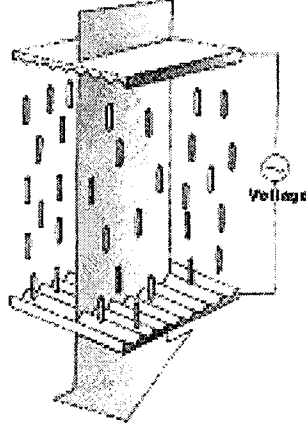
Şekil 3.4. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi

Işık sıvı kristal arasından geçebilir ve moleküllerin sıralanmış olduğu yönü takip eder. Moleküller 90° dönebilme, kıvrılma özelliğine sahiptirler, ışık da sıvı kristal tabakalardan geçtiği için aynı dönüşü maruz kalır (Şekil 3.5).



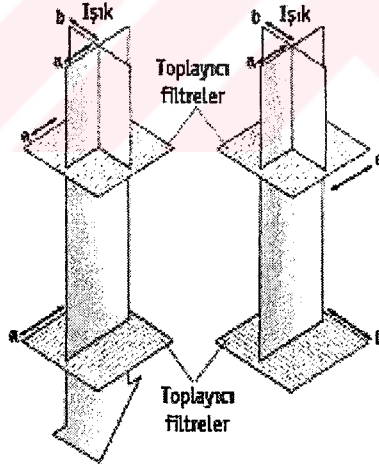
Şekil 3.5. Sıvı kristal moleküllerin ışıktaki yönlenmesi

Sıvı kristallerin molekül düzenlenmeleri elektrik alanlarından etkilenmektedir ve akımın uygulandığı yöne doğru hepsi aynı yönde sıralanmaya meyillidirler. Bu durumda ışık moleküllerin sıralanış şekline göre "düz" olarak geçer (Şekil 3.6).



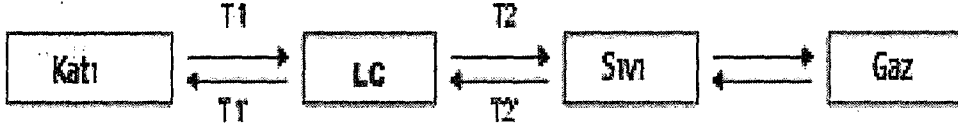
Şekil 3.6. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi

Polarizatör ışığı tek bir yönde hareket eden çizgisel bir dalgaya dönüştürmektedir. Işığın geçmesi için polarizatörler (yönlendiriciler) ile ışığın aynı polarizasyon eksenine sahip olmaları lazımdır. Birbirine dikey polarizasyon eksenlere sahip olduklarında ışık bloke olur (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Sıvı kristal moleküllerin dizilimi

Sıvı kristallerin optik ve fiziksel özelliklerinin hepsi bileşiği oluşturan grupların özellikleriyle ilgilidir. Dielektrik sabiti, elastik sabit, viskozite, absorbsiyon spektrumları, geçiş sıcaklıkları, mezofazların bulunması, anizotropiler ve optik nonlineariteler bu moleküllerin nasıl oluştuğunun göstergesidir.



LC bu ısı aralıklarında elde edilir $T1 \rightarrow T2$ ve $T2' \rightarrow T1'$

Şekil 3.8. Sıvı kristal faz geçiş göstergesi

$T1$ ve $T1'$ değerleri erime noktaları olarak adlandırılırlar (MP = Melting Point), $T2$ ve $T2'$ berraklaşma noktası (CP = Clearing Point). $T1$ ve $T2$ ile belirtilen sıcaklıklar, $T1'$ ve $T2'$ ile belirtilenlerle tam olarak aynı değildir, aradaki fark $0,5^\circ\text{C}$ ile 3°C arasında değişir (Şekil 3.8).

Sıvı kristallerin kimyasal kararlılıkları merkezi bağlayıcı gruba bağlıdır. Schiff bazı sıvı kristaller genellikle kararsızdırlar. Ester, azo ve azoksi bileşikler daha kararlıdırlar, fakat neme, sıcaklık değişimine ve ultraviyole radyasyonuna (UV) da oldukça duyarlıdırlar.

3.2.2. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

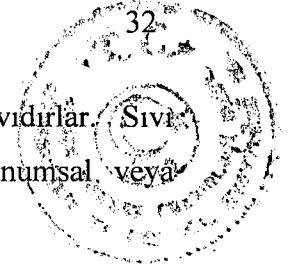
Çok farklı tipte moleküller sıvı kristalik faz oluşturabilmektedir. Hepsinde ortak olan, yapının anizotropik olmasıdır. Bu anizotropi iki şekilde olabilir; ya bir molekül eksenine diğer ikisinden farklı olan moleküller bir yapı söz konusudur yada moleküllerin farklı kısımları farklı çözünme özelliği gösterirler. Her iki durumda da anizotropik moleküller arasında etkileşimler yönelimsel bazen de konumsal düzeni oluştururlar.

Sıvı kristaller genel olarak iki ana gruba ayrılırlar.

3.2.2.1. Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristaller, ortamdaki sıcaklık değişimine bağlı olarak bazı arafazlar gösterirler. Termotropik sıvı kristaller belirli sıcaklık değerleri arasında

kararlı olup bu sıcaklığın altında katı kristal, üstünde ise izotropik sıvıdır. Sıvı kristal bir ortamdaki çubuksu veya disk yapıdaki moleküller, konumsal veya yönelimsel düzenlenmeler sergiler.



Termotrop sıvı kristal moleküllerinin merkezinde veya merkez yakınında çoğu zaman yüksek, kenarlarda ise düşük dipol momentleri vardır. Dipoller arasındaki çekim kuvvetleri moleküllerin birbirlerine yakın ve paralel düzenlenmelerine sebep olur. Söz konusu kuvvetler hidrojen bağları ve dağılım (dispersiyon) kuvvetleriyle beraber sıvı kristal yapının oluşmasını sağlarlar.

Özellikle şerit şeklindeki sıvı kristalin kimyasal yapısı yani renk-sıcaklık tepkimesi TLC(Thermotropic Liquid Crystal) üretimi esnasında düzenleyici tarafından verilen basit TLC formülasyonu ile açıklanabilir. Nicel uygulamalar için, seçilen bu formülasyonlar faydalı olabilir. Örneğin “R35C5W” sık kullanılan bir TLC formülasyonudur. “R35C” nin anlamı kırmızı renk (R=red) olay sıcaklığında yani 35°C 'de başlıyor demektir. “5W” mavinin başlama sıcaklığının, kırmızıdan 5°C yukarıda olduğunu gösterir bu da kullanıcıya şerit aralığını formülasyonlardan kolayca belirlemeyi sağlar. Dar-şeritli TLC formülasyonları 1 ya da 2 °C 'nin altında şerit genişliğine sahip iken, geniş-şerit formülasyonları 5°C ila 25°C arasında şerit genişliğine sahiptir [63].

TLC 'ler ticari olarak piyasada iki türlü bulunur. Bunlardan ilki çeşitli firmalar tarafından geliştirilmiş kendinden yapışkanlı, sayısal göstergeli şeritlerdir. İkincisi ise özel kaplarda saklanan sıvı kristal malzemedir.

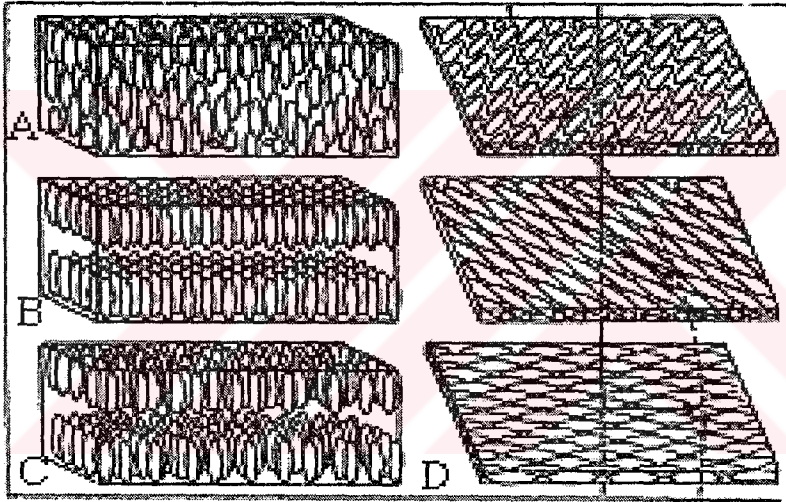
Termotropik sıvı kristaller genel olarak kalamitik ve diskotik olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Termotropik sıvı kristaller hem nematik hem de smektiktir.

3.2.2.1.1. Kalamitik Sıvı Kristaller

Sıvı kristal tipleri içerisinde en yaygın olanı kalamitik sıvı kristallerdir. Bunlar nematik, smektik ve kolesterik olarak üçe ayrılır

“Nematik” adı, bu tür yapıların polarize mikroskop altında gösterdikleri ipliksi görünümünden dolayı ilk kez Friedel tarafından iplik anlamına gelen yunanca bir sözcükten türetilmiştir[64].

Nematik fazda moleküller, uzun moleküler eksen etrafında dönerler. Ortamda bir yönelimsel düzen söz konusudur. Şekil 3.9 A da nematik faz gösterilmektedir. Nematikler, simektikler kadar düzenli bir moleküler yapıya sahip değildir. Şekilde görüldüğü gibi moleküller uzun eksenleri birbirine paralel olacak şekilde dağılmışlarsada tabakalara ayrılmamıştır. Bu yüzden simektiklere nazaran daha akıcıdırlar [65].



Şekil 3.9. Nematik, Simektik ve Kolesterik Sıvı Kristal Yapıları.

Bilinen sıvılara benzer davranışlar gösteren nematik sıvı kristaller, sıvılardan farklı olarak anizotrop özellikler de sergiler. Elektronikte en çok kullanılan sıvı kristaller nematiklerdir. Nematiklerin dinamik kırılım özelliğinden faydalanılarak elektronik saatlerde, cep hesap makinalarında olduğu gibi elektronik olarak çeşitli dijital rakamlar yazılabilir.

“Simektik” sözcüğü bu tür maddelerin sabunlarınkine benzer özellikler göstermesi nedeni ile sabunsu anlamındaki yunanca sözcükten türetilmiştir. Simektik sıvı kristallerde moleküller, tabakalı bir yerleşim düzenine sahiptir (Şekil 3.9 B).



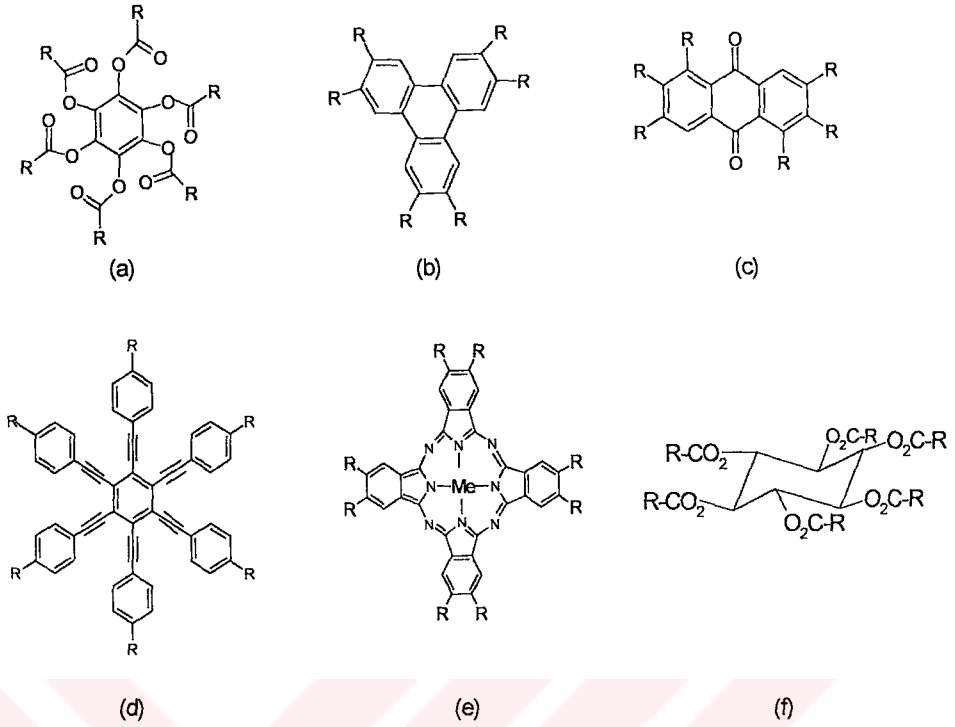
Bunlar farklı tabaka fazları oluşturdıkları için nematiklere göre daha büyük bir düzen sağlamaktadırlar.

Simektik mezofazlar, tamamen viskozdur. Moleküllerin tabaka içindeki yerleşim düzenlenmelerine bağlı olarak farklı tipte simektik sıvı kristaller belirlenmiştir. Tabaka içinde düzenli sıralanış göstermeyen simektik A ve C fazlarının yanında bunların tersine tabaka içinde düzenli faz gösterenler de simektik B, F, G, I, J ve M dir.

“Kolesterik” adı ise bu arafazın genel olarak kolesterol türevlerinde gözlenmesinden ileri gelir. Bunlar kompleks moleküler yapıya sahiptirler. Bunlarda da moleküller, simektiklerdeki gibi tabaka meydana getirirler. Fakat bu tabakalar simektiklere nazaran çok daha incedir. Moleküllerin uzun eksenleri birbirlerine ve içinde bulundukları tabakalara paraleldir. Her tabakada moleküllerin uzun eksenleri bir önceki tabakaya göre yaklaşık 15 dakikalık bir sapma gösterir. Bu sapmalar birbirlerine ilave olarak Şekil 2.26 D de görüldüğü gibi bir helezon meydana getirir[65]. Meydana gelen helis adımı ortamdaki sıcaklık ve basınç değişimlerine, dışarıdan etkiyen elektrik ve manyetik alanlara son derece duyarlı olup, genellikle birkaç angström mertebesinde. Bu uzunluğun görünür bölgedeki ışığın dalgaboyu ile kıyaslanabilir olması nedeni ile kolesterik sıvı kristaller üzerine düşen ışığı yansıtarak bir renk değiştirme özelliği gösterirler. Kolesterik sıvı kristallerin en belirgin özelliği optik çevirme güçlerinin $6000-7000^\circ / \text{mm}$ gibi çok büyük değerlerde olmasıdır. Oysa diğer bilinen organik kristaller için bu değer en fazla $300^\circ / \text{mm}$ kadardır[64].

3.2.2.1.2. Diskotik Sıvı Kristaller

Diskotik sıvı kristallerin keşfi, Chandrasekhar'ın 1977 yılında [66] yayınlamış olduğu benzen hekzaesterleri üzerine yaptığı çalışmayla başlamıştır. Disk şeklindeki bu yapıların merkezinde benzen, trifenil ve ftalosiyenin gibi poliaromatik yapılar yer alır.



Şekil 3.10 Farklı Diskotik Mezogenlerin Yapıları : (a) heksakisasiloksibenzen ;[67a, 67b] (b) trifenilen;[67c, 67d] (c) rufigallol;[67e] (d) hekzaalkinilbenzen;[67f], [67g] (e) ftalosiyanın;[67h, 67i] (f) inositol; [67j]

Diskotik mezofaz oluşturabilen moleküller; farklı uzunluklarda alifatik yan zincirlerle çevrilmiş düz, rijit aromatik moleküllerdir. Alifatik yan zincirler arasındaki van der Waals etkileşimleri gibi çekirdek etkileşimleri diskotik mezofazların durumundan sorumludur.

Mezomorfik porfirinler, tetraazaporfirinler, ftalosiyanınler ve ilgili moleküler sistemler diskotik mezogenlerin sınıfına aittir. Diskotik sıvı kristal mezofazları oluşturan farklı moleküllerden birkaçı Şekil 3.10' de gösterilmiştir[67(a-j)].

Disk şeklindeki moleküllerden oluşan en az düzenli (genellikle yüksek sıcaklıkta) mezofaz, nematik fazdır. Diskotik nematik faz, çubuk şeklindeki moleküllerden oluşan nematik faza benzer ve yönelmelerine göre karakterize edilir.



Kalamitik fazların nematik, simetrik fazlara ayrılması gibi diskotik sıvı kristallere nematik (N_D) ve kolonlar (N_C) faza ayrılır.

Çubuk şeklindeki moleküllerin nematik fazı ile karıştırılmasının diye diskotik nematik fazlar N_D ile gösterilir[68]. Diskotik nematik fazlarda uzun aralıklı konumsal düzenlilik yoktur, moleküller kısa eksenler boyunca yönlenirler. Hem çubuk hem de disk şeklindeki moleküllerdeki nematik fazların simetrisi aynı iken, çubuk şeklindeki moleküllerin nematik fazı diamanyetiktir ve optik olarak pozitif, disk şeklindekileri ise negatiftir.

Diskotik mezogenlerin gösterdiği en yaygın faz, moleküllerin kolonlar halinde üst üste yığılmasıdır. Kolonlar fazlar çeşitli poli mezomorfizm gösterirler ve genellikle kolonda düzenlenme derecesine, kolonlar eksenlere göre disklerin yönlenmelerine ve simetrisiye göre sınıflandırılırlar [69]. Buna göre rektangüler (D_r) ve hegzagonal (D_h) olmak üzere kolonlar fazlar ikiye ayrılır.

3.2.2.2. Liyotropik Sıvı Kristaller

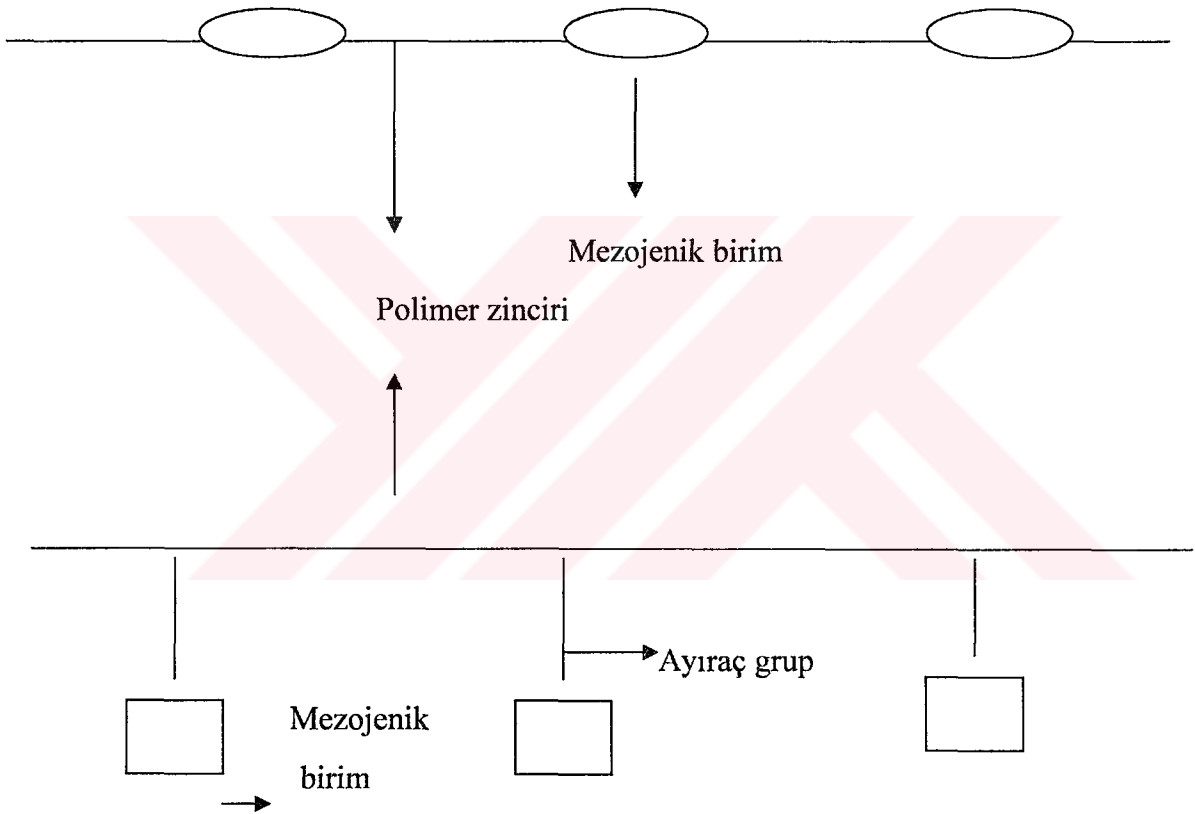
Liyotropik sıvı kristaller, belli konsantrasyonlarda bir maddenin uygun çözücülerde çözünmesiyle oluşan yapılardır [62]. Bu işlem için kullanılan en yaygın sistem sabun, deterjan ve yağlar gibi amfifilik moleküller ve sudan ibarettir. Liyotropik sıvı kristaller, surfactant (yüzey aktif madde), emülsiyon ve biyolojik çalışmalarda oldukça büyük önem taşır. Amfifilik madde/çözücü sistemindeki sıvı kristalik fazlar sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak ortaya çıkar.

3.2.2.3. Polimer Sıvı Kristaller

Polimerler ile sıvı kristallerin özelliklerini bir arada taşırlar. Esnek sıvı kristal özellik gösteren polimerlerin disk veya çubuk şeklindeki mezojenik birimlerin polimer zincirine bağlanmasıyla olur. Mezojenik grupların polimerdeki konumu polimerik sıvı kristalin tipini belirlemektedir. Bunlar ikiye ayrılır[70].



Mezozjenik grubun ana zincirin bir parçası olduğu polimerik sıvı kristallere ana zincir polimerik sıvı kristal adı verilmektedir. Yapı bu şekilde mezozjenik birimler içeren monomerlerin tekrarlanmasıyla polimerik iki yapı oluşur. Mezozjenik grupların bağ kuvvetleri ve bağ uzunluklarına göre polimerik sıvı kristallerin kuvvetleri belirlenir. İkinci tür polimerik sıvı kristal ise dallanmış mezozjenik gruplar içerir. Mezozjenik gruplar uzun gruplarla polimer ana zincirine bağlanmıştır. Bu gruplar metilen, ester, eter grupları olabilmektedir.



Şekil 3.11. Polimerik sıvı kristal yapısı

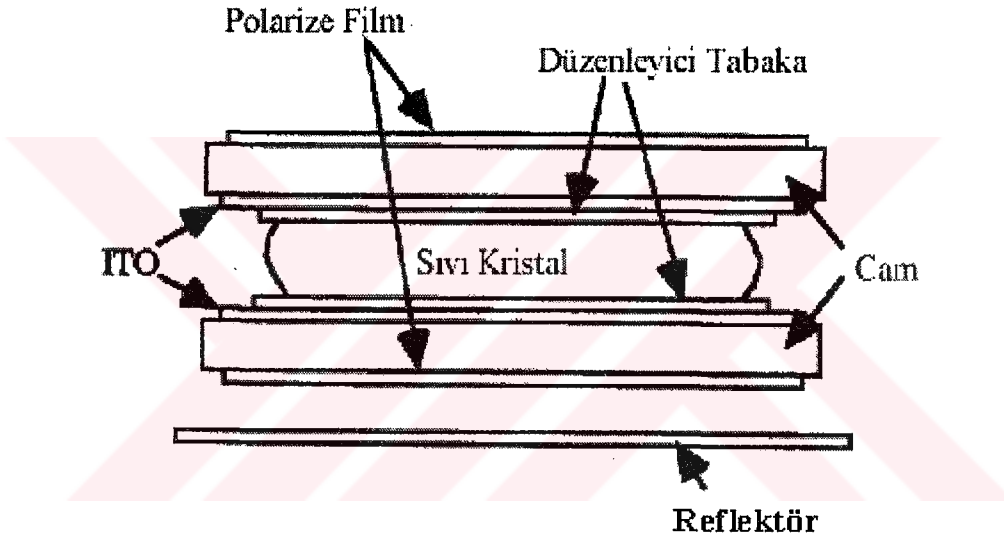
3.2.3. Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları

Sıvı kristaller yaklaşık yüzyıldır biliniyor olmasına karşın, son yirmi beş yılda oldukça büyük ilgi toplamıştır. Bu ilginin artışı birkaç nedene dayanır. İlki, sıvı kristaller display endüstrisinde yeni bir devir açmış olması ve bu yüzden temel



bilimcilerde büyük bir ilgi uyandırmıştır. İkincisi, insan vücudunda bulunan sistemlerde bulunması ve hücre yapısı içindeki biyolojik olayları kontrol etmeyi nedeni ile biyofizik alanındaki araştırmalara yeni bir kapı açmasıdır. Sonuncu ve en önemli olanı ise, sıvı kristallerin fiziksel özelliklerinin son derece ilginç olmasıdır [71].

Bir sıvı kristal display elde etmek için birkaç yöntem vardır. En çok bilineni “büklümlü nematik sıvı kristal” yöntemidir. Bu yöntemde nematik sıvı kristal madde iki cam levha arasına konularak bir nematik sıvı kristal hücre (Şekil.3.12) elde edilir .



Şekil 3.12. Sıvı Kristal Display Hücresi

Sıvı kristal organik bir yapıya sahiptir ve bundan dolayı yüksek ısıya, havadan ya da suyadan elde ettiği oksijenden, ışıktan (UV ışınları) etkilendiği için özelliklerinde değişiklikler meydana gelir. Kimyasal bir değişime neden olur ve kristalin bozulmasını, dağılmasını hızlandırır. Bu nedenden kristal sıvı moleküllerine sahip bir ekran havadan, sudan yüksek ısıdan ve ultraviyole ışınlarından korunulmak üzere tasarlanılmışlardır. Ekran paneli iki cam arasına yerleştirilmiş ve iyice izole edilmiş kristal sıvıdan oluşmaktadır; camların iç kısmında elektronlar vardır, dışında ise iki kat olmak üzere polarizatör bulunmaktadır ve camın üstünde yansıtıcı ya da kaynak aydınlık bulunmaktadır

Camın iç tarafında kalan kısım önce indiyum kalay oksit (ITO) ile daha sonra da bir yüzey aktif madde ile kaplanır[72]. Cam levhalardan biri diğerine göre 90^0 döndürülür. Bu durumda üst levha yakınındaki moleküller levhalara paralel, alt levha yakınındakiler ise dik olarak dizilirler. Nematik sıvı kristal hücrenin kalınlığı (20-100 μ m) optik dalga boylarından çok büyük olduğundan, moleküllerin hücre içinde yönelimsel hareketi sonucu sıvı kristal hücre üzerine düşen polarize ışığın polarizasyon düzleminin 90^0 dönmesine neden olur.

Sıvı kristal displaylerde kullanılan bir diğer yöntem bazı yönleriyle yukarıdaki olaya benzeyen “kolesterik nematik faz geçişi ” olayıdır. Kolesterik bir sıvı kristal hücreye elektrik alanı uygulanır. Uygulanan alanın belirli bir eşik değerini aşması ile kolesterik sıvı kristalin helis adımı değişir ve bu nedenle bir renk değişimi gözlenir[64].

Her kolesterik sıvı kristalin artan ısıya bağlı olarak uğradığı renk değişimi başka başkadır. Bazıları artan ısıyla sırayla kırmızı, sarı, yeşil, mavi, mor olmak üzere belli başlı renkleri alırken bazıları ise sadece sınırlı sayıda bir iki renge dönüşebilir. Ayrıca bu renk değişimine uğradıkları ısılar da, bir kolesterik sıvı kristalden diğerine değişir. Bazıları 40^0 C civarında renk değişimine uğrarken bazıları bu özelliği, belki de 100^0 C civarında gösterirler. Kolesteriklerin ısıya olan hassasiyetleri de değişik değişiktir. Renk değişimini görebilmek için 1^0 C den az ısı artışlarının yettiği kolesterikler olduğu gibi, 50-60 ^{0} C lik ısı artışlarını gerektiren kolesterikler de vardır.

Bugüne kadar yapılan çalışmaların sonucu olarak, değişik hassasiyette, değişik derecelerde renk değişimi gösteren kolesterik sıvı kristaller bulunmuştur. Ayrıca çeşitli kolesterikler karıştırılarak istenen ısı derecelerinde tepki gösterecek ve istenen hassasiyete sahip kolesterik sıvı kristaller de yapılabilir.

Kolesterik sıvı kristallerin bu özelliklerinden çeşitli sahalarda faydalanılmaktadır. Uçak sanayiinde uçağın ek yerlerinin hatalı olup olmadığını anlamak için kolesterik sıvı kristaller (CLC) kullanılmaktadır. Hata aranan yüzey CLC ile kaplanır. Yüzey bir yandan ısıtılırken bir yandan da soğutulur. Bir müddet

sonra yüzeydeki hararet dağılımı dengeye ulaşır. Eğer ekler hatasız yapılmışsa bütün yüzeyin aynı sıcaklıkta olması, dolayısıyla CLC'in bir renk, örneğin, kırmızı olması lazımdır. Fakat bir ek hatası varsa bu nokta ısıyı iyi iletemeyeceğinden dolayı diğer noktalara nazaran daha yüksek bir sıcaklığa erişir. Bunun sonucu olarak CLC'in ek hatası olan yerlerin rengi değişir. Böylelikle, örneğin, bütün yüzey kırmızı iken ek hatası olan yerler maviye dönüşür. Bu suretle hatalı ekler, ortaya çıkarılmış olur.

Kolesterik sıvı kristallerin bu vasıflarından yarı iletkenler endüstrisinde de faydalanılmaktadır. Güç transistörlerindeki ısı dağılışı CLC kullanılarak bulunmaktadır. 50⁰ C civarında renk değiştiren kolesterikler güç transistörlerinin üstüne tatbik edildiğinde transistörlerin yüzeyinde değişik renkleri ihtiva eden bazı şekillerin meydana geldiği görülür. Her değişik renk başka bir sıcaklığı karşı geldiğinden transistörün hangi bölgelerinin daha fazla ısındığı, bu "ısı haritasından" kolaylıkla tespit edilir. Böylelikle transistörün hangi bölgesinden daha fazla akımın geçtiği ve hangi kısımların hataya sebep olduğu ortaya çıkar [65].

Son yıllarda oldukça popüler olan bir diğer yöntem de "dinamik saçılma" olayıdır. Bu yöntemde sıvı kristal hücre hazırlaması oldukça kolaydır. Ancak, sıvı kristal displayin yanıt süresi biraz büyüktür. Negatif dielektrik anizotropiye sahip nematik sıvı kristal (NLC) hücreye voltaj uygulanırsa, moleküller uygulanan alana dik olarak dizilirler. Diğer taraftan elektriksel iletim, bu moleküler dizilimi bozacak biçimde davranır ve bir düzensizlik hareketi ortaya çıkar. Bu durumda, NLC hücre üzerine düşen ışığı kuvvetle saçarak süt beyazı bir renge dönüşür. Amaca uygun şekilde hazırlanan elektrotlar kullanılarak bir LCD elde edilir.

Sıvı kristaller, sıcaklık sensörü olarak da yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Tıpta, hastalıklı dokuların teşhisinde sıvı kristalli sensörler kullanılır. Deri sıcaklığındaki değişimlerini gözleyerek, sinir ve damar yollarının açık olup olmadığı hekim tarafından belirlenebilir. Deri enfeksiyonları ve tümörlerinin sıcaklığı bunları çevreleyen derinin sıcaklığından iki üç derece daha büyüktür. Bu sıcaklık farkı sıvı kristalli sensörle tespit edilebilmektedir[64].

Sıvı kristal displaylerin gelecekteki kullanım alanlarının artacağı ümit edilmektedir. Bunlar temel bilimcilerin olduğu kadar mühendislerin ve tıp araştırmacılarının yoğun ilgisine neden olmaktadır.

3.2.4. Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu

Sıvı kristal fazların bazıları tek bir teknik kullanımıyla oldukça basit bir şekilde belirlenebilir. Fakat sıvı kristal faz tipinin daha kesin olarak belirlenmesinde birkaç farklı teknik kullanılır. Sıvı kristal fazların belirlenmesinde kullanılan en yaygın teknik, optik polarize mikroskoptur. Bu her farklı sıvı kristal fazın farklı optik yapıya sahip olduğunu gösterir.

Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC), optik polarize mikroskobun tamamlayıcısı olarak kullanılır ve faz geçişinde görülen entalpi değişimiyle sıvı kristal faz ve mezofazların varlığını gösterir. Bu teknik sıvı kristal faz tipini belirleyemez, fakat entalpi değişim düzeyi moleküler düzenlenme derecesi hakkında bazı bilgiler verir.

Mezofazların belirlenmesi ve sınıflandırılmasındaki esas teknik X-ışını analizidir. Bir kristalin X-ışını analizi ile mezofaz içindeki moleküllerin pozisyonlarını ayrıntılı olarak belirlemek mümkündür.

Yapı belirlemede kullanılan diğer teknikler, Nötron scattering ve NMR (liyotropik sıvı kristal fazların analizinde kullanılır) çalışmalarını kapsar.

3.2.4.1. Optik Polarize Mikroskop

Optik polarize mikroskopla mezofazların belirlenmesi mikroskop camlarının arasına yerleştirilen mezojenik maddenin ince örneğinin büyütülmüş görünüşünü sağlar. Bu yöntemde örnek madde polarize mikroskoba bağlı ısıtma sistemiyle ısıtılır. Sıcaklık kontrolü yaklaşık olarak -20°C ile 300°C arasında yapılır. Bu aralık ısıtma ünitesinin özelliğine göre değişebilir.

Isıtıcı yardımıyla ısıtılan örnekte katı halden sıvı kristal hale, sıvı kristal halde sıvı hale geçiş olup olmadığı tespit edilir. Faz geçişleri varsa bu geçiş sıcaklıkları operatör tarafından kaydedilir. Mikroskobun fotoğraf çekme ünitesiyle gözlenen teksçirleri görüntülemek mümkündür.

3.2.4.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC)

Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi, mezofazların belirlenmesinde önemli bir araçtır. DSC, her faz geçişinin habercisi olan entalpi değişiminin belirlenmesiyle bir maddede faz geçişlerinin olup olmadığını gösterir. Fazların tam benzerlikleri elde edilemeyebilir, fakat karışık faz geçişlerindeki entalpi değişim seviyesi faz tiplerinin bazı işaretlerini verir. DSC, mezofaz tipinin belirlenmesinde optik polarize mikroskop ile bağlantılı kullanılır.

Madde eridiğinde katıdan sıvıya bir hal değişimi meydana gelir ve bu erime olayı çevreden enerjiye ihtiyaç duyar. Bir örnek ısıtıldığı ya da soğutulduğu zaman DSC cihazı bu örnek tarafından absorblanan ya da yayınlanan enerjiyi ölçer. Katıdan sıvıya geçiş şiddetli bir faz geçişidir ve bunun yüksek enerjiyle sağlandığı gösterilir. DSC, anlaşılması çok zor olan faz geçişlerini belirlemede kullanılır. Sıvı kristal faz geçişlerinde karmaşık yapısal değişiklikler küçük entalpi değişimleriyle gösterilir.

DSC, cihazında iki fırın vardır. Biri araştırılacak örneği, diğeri referans olan (genellikle altın) maddeyi ısıtmak içindir. Kristal bir katıdan S_A fazına bir örnek erirse, örnek ve referans arasındaki sıcaklık dengesizliğini önlemek için enerji sağlanmalıdır. Belirli sıcaklıkta tutmak için gerekli olan bu enerji bir pik olarak cihazla ölçülür ve kaydedilir. Cihaz, geçiş entalpisi bilinen bir örnek ile kalibre edilir. Örnek genellikle 5-10 mg arasında küçük alüminyum panlarda(kefe) tartılır, yerine yerleştirilir ve sıvı azotla soğutulur.

Bir kristal katıdan, sıvı kristal faza ya da izotropik sıvı faza erime geçiş hali 30-50 kJ /mol arasında bir entalpi değişimi meydana getirir. Sıvı kristal – sıvı kristal ve sıvı kristal – izotropik sıvı geçişleri çok küçük entalpi değişimleriyle karakterize edilir[72].

3.2.4.3. X-Işını Kırınımı

Mezofazların tanımlanması ve sınıflandırılması için en son teknik X-ışını kırınımı analizidir. Bir sıvı kristalin X-ışını kırınımı analizi faz içindeki moleküllerin pozisyonlarını ortaya çıkarır. Çeşitli sıvı kristal ftalosiyanınların X-Ray görüntüleri Şekil3.13'de verilmiştir.

X-ışını kırınımı ile yaklaşık olarak $4\text{\AA}$ ile $50\text{\AA}$ arasında ölçüm yapılır. X-ışını spektrumunda çalışılacak olan dalga boyu, X-ışını kaynağı olarak kullanılan tüpe göre değişen bir sabittir. Genelde Cu tüp ve buna ait dalga boyu $\lambda = 1.54\text{\AA}$ kullanılır. Ölçülen 2θ açısından θ açısı hesaplanır. Bulunan θ açısı ve bilinen λ değerleri Bragg bağıntısında, $(\lambda = 2d\sin\theta)$ yerine koyulur. Sonuçta θ açılara karşılık gelen d değerleri hesaplanmış olur. Bu d değerleri düzlemler arası mesafeyi ifade eder. Hekzagonal bir sistemde kolonlar arası mesafe (a), $a = 2d / \sqrt{3}$ bağıntısı kullanılarak hesaplanır. Bulunan d ve a değerleri aşağıdaki formülde yerine koyulur ve Miller indisleri bulunur.

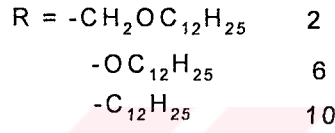
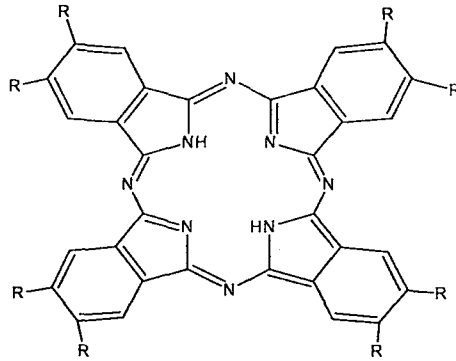
$$d_r = a / \sqrt{4/3(h^2 + k^2 + hk)}$$

Pik pozisyonlarının oranları fazların uzun aralıklı düzenlerini ortaya koyar. Dar açılı piklerin d_{hkl} değerleri oranları; $1^{1/2}, 3^{1/2}, 4^{1/2}, 7^{1/2}, 9^{1/2}, 12^{1/2} \dots$ olduğu durumda molekülün hekzagonal kolonlar fazda düzenlendiği anlaşılır.

Diskotik tetragonal kolonlar faz yapısında d_{hkl} değerleri arasındaki oran; $1^{1/2}, 2^{1/2}, 3^{1/2}, 4^{1/2}, 8^{1/2}, 9^{1/2}$ dur. Diskotik oblique kolonlar faz yapısında d_{hkl} değerleri arasındaki oran ; $1^{1/2}, 2^{1/2}, 2.5^{1/2}, 4^{1/2}, 5^{1/2}, 6^{1/2}, 9^{1/2}$.

Üç farklı sübstitüentli metalsiz ftalosiyanın türevlerinin (Tablo 3.1.) X-ışını örneklerindeki özellikleri belirlenmiştir. Polikristalin katı örnekler ortorombik bir kafes olarak gösterilirler. $(C_{12})_8PcH_2$ [73] için bükümlü aç değişimiyle katı-katı faz geçişi fark edilir. Mezofazda dodesil yan zincirleri için kolonlar arası mesafe ftalosiyanın halkasına bağlanmasına göre $29\text{\AA}$ dan $35\text{\AA}$ a kadar değişir.

Tablo 3.1. R_8PcH_2 'nin Yapı ve Hücre Parametreleri, D : Kolonlar arası mesafe, L : Düzensiz yan zincirlerin uzunluğu, h : Kolonların yığılması



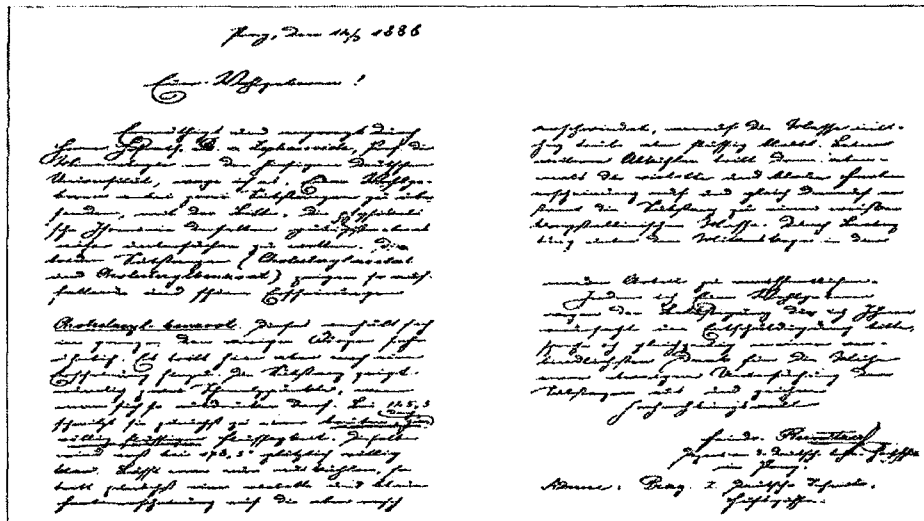
	K_1	K_2	M
	Ortorombik		Hekzagonal
2	$a=24.6$		$D=31$
	$b=19.4$		$L=4.6$
	$c=4.3$		$h=—$
	Ortorombik		Hekzagonal
6	$a=27.8$		$D=35$
	$b=25.8$		$L=4.5$
	$c=4.3$		$h=3.4$
	Ortorombik	Ortorombik (100^0C)	Hekzagonal
	$a=25.1$	$a=23.7$	$D=29$
10	$b=18.8$	$b=20.3$	$L=4.6$
	$c=4.3$	$c=4.3$	$h=—$

Aromatik çekirdeğe bağlanan yan zincirler, zincir konformasyonunun belirlenmesinde önemlidir [74]. $-CH_2OR$ gruplarından ziyade $-OR$ gruplarının

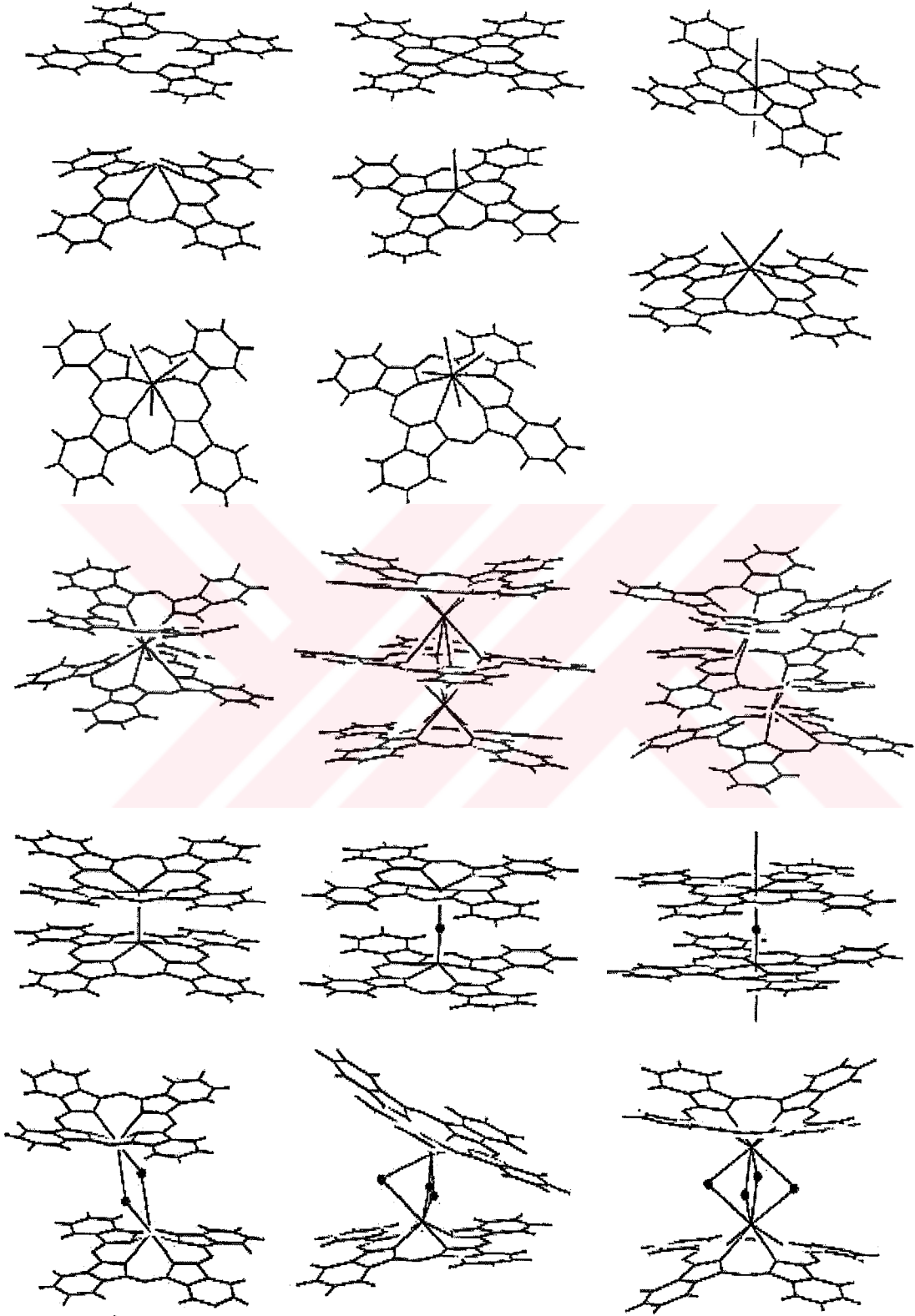
kullanımı ile kolonlar arası mesafe daha fazla olur. Kolonlar arası mesafedeki zincir uzunluğunun etkisi üzerine yapılan çalışma Tablo 3.2. de gösterilmiştir. Mezofazlarda bulunan kolonlar arası mesafeler, moleküler ünitelerin hesaplanan çapından daha küçüktür.

Tablo 3.2. Kolonlar Arası Boşluklara Zincir Uzunluğunun Etkisi, D : Å cinsinden kolonlar arası boşluklar ; L : yan zincirlerin uzunluğu.

$(C_nH_{2n+1}OCH_2)_8$ PcH_2	D	L	D_{cal}	D_{free}
$n=8$	26	45	40-43	35
$n=12$	31	46	45-55	38
$n=18$	36	47	50-70	41



Şekil 3.13. Friedrich Reinitzer'in 14/03/1888 tarihli Otto Lehman'a yazdığı mektup'un içeriğinde kolesterol benzoat'ın özellikleri ile ilgili değerlendirmeler bulunmaktadır.



Şekil 3.14. Tekkristal Analizleri Yapılmış Ftalosiyanınların Görüntüleri

4. FOTODİNAMİK TERAPİ

4.1. Işığa Duyarlı Madde (Fotosensitizer) Olarak Ftalosiyaninlere Genel Bir Bakış

Günümüzde kanser tedavilerinden kabul edilebilir olanı fotodinamik terapi (PDT) olarak göze çarpar. Fotodinamik terapide kullanılan maddeler teker teker göz önüne alınırsa her biri zararlı maddelerdir. Ancak hücrede meydana gelen reaksiyon sonucu reaktif bir oksijen oluştururlar ve bu sayede tümörlü hücrenin ölümünü sağlarlar[75].

Fotodinamik terapi kanser tedavisinde kullanılan görünür ışığın ve fotosensitizer'in etkileşimi ile meydana gelen reaksiyonların tamamına denir.

Fotosensitizer uygun dalga boyunda ışığı absorblayabilen ve absorbladığı bu ışığı kullanışlı bir enerjiye çeviren ve bu enerjiyi de fotodinamik aktivite sırasında gerekli maddelere verimli bir şekilde aktarabilmelidir. Zira enerjisini verimli bir şekilde veremeyen bir maddenin fotosensitizer olarak kullanılması olanaksızdır.

Yukarıda kısaca bahsedilmeye çalışıldığı gibi maddelerin fotosensitizer olarak kullanılabilmesi için çeşitli özelliklere sahip olması gerekliliği aşıkardır. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilmektedirler.

- 1) Kimyasal olarak saf ve bileşimi kesin olarak bilinmeli
- 2) Toksisitesi az ve sadece ışık varlığında sitotoksik olmalıdır
- 3) Hedef dokuya duyarlı olmalı
- 4) Vücuttan kolayca uzaklaştırılabilmeli
- 5) Yüksek fotokimyasal aktiviteye sahip olmalı
- 6) Yüksek triplet hal verimine ve triplet halinin ömrü uzun olmalıdır
- 7) Etkili bir şekilde singlet oksijen ve diğer reaktif oksijen türleri üretebilmeli
- 8) 600-800 nm dalga boyları arasında kuvvetli absorbsiyona sahip olmalıdır.

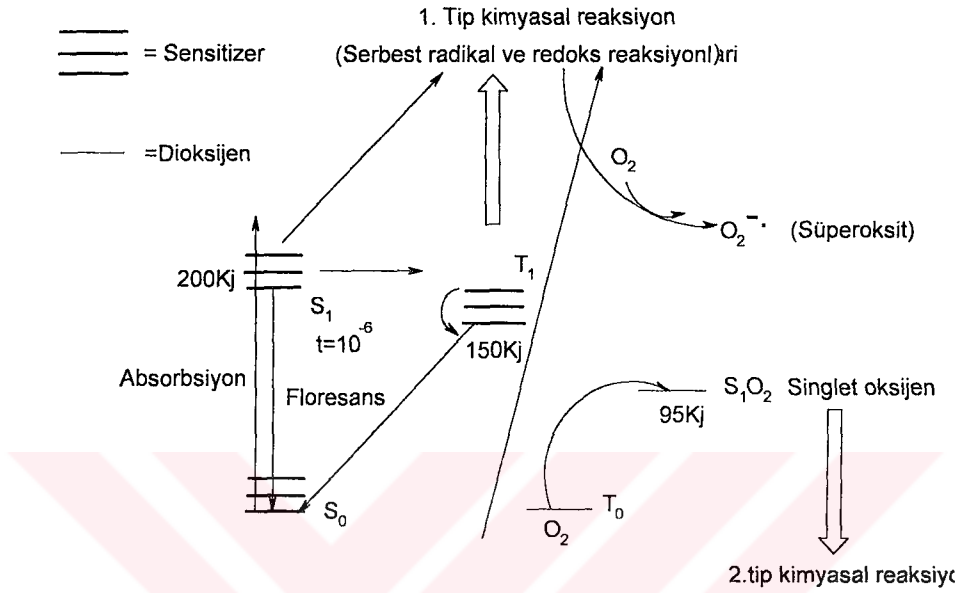
Işığın fotodinamik terapide kullanılması 1900'lü yılların başında RAAB'ın akridin ve ışığın canlı bir organizma olan paramecium'u öldürdüğünü görmüş ve bu şekilde ışık fotodinamik terapide kullanılmaya başlanmıştır[76]. Kemoterapide, sağlıklı hücrelere nazaran kanserli hücrelere biraz daha fazla zarar veren ilaçlar enjekte edilir. Kemoterapinin etkisi dozajın artırılmasına bağlıdır ki tümörlü hücreler tamamen ölsün, ama hasta sadece daha fazla yaşar. Ameliyat maliyetlidir, uzun nekahet dönemleri gerektirir ve başarı oranları değişiktir.

PDT kanser tedavisi için bir seçenek sunmaktadır. Seçici olarak tümörün dokusunu yok eden, fotosensitizer olarak adlandırılan bir ilacın ve ışığın kombinasyonunu kullanır. Işık enerjisini termal bıçak oluşturmak için kullanan lazer ameliyatından farklı olarak ışık tarafından aktive edilen fotosensitizer sitotoksik bir vekil (agent) oluşturan bir kimyasal reaksiyona uğrar[77]. İdeal bir fotosensitizer tümör dokusunun etrafına yerleşir, normal dokuya toksik olmaz, ışıkla aktive edildiğinde hem tümöre hem de tümör içeren normal dokulara yoğun bir şekilde nüfuz eder ve sitotoksik vekil üretiminde fotokimyasal olarak etkindir. Ne ışık ne de fotosensitizer tek başına bir sitotoksik tür oluşturmayaacağı için, hem hastalıklı hem de normal doku birlikte aynı ışık dozuna maruz kalabilir.

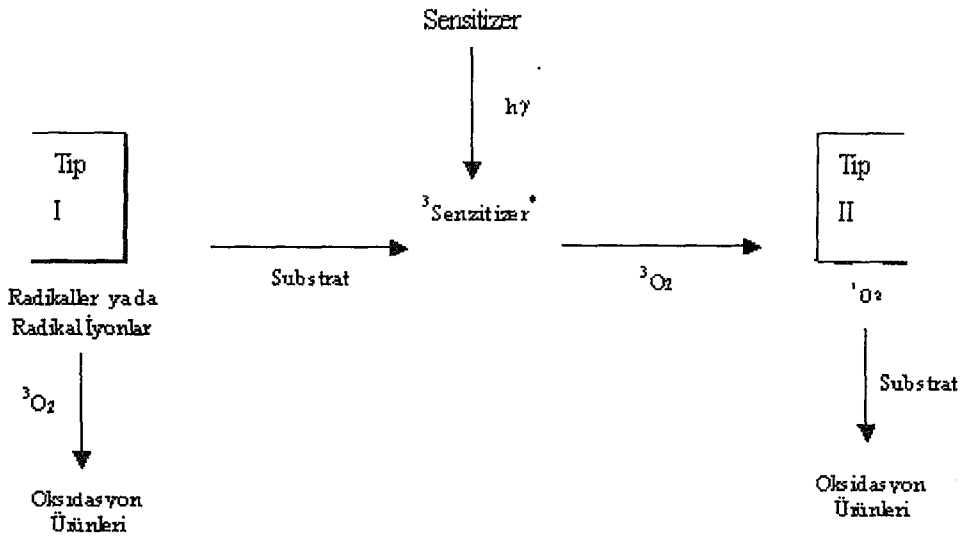
Fotosensitizerin triplet hali iki yol üzerinden reaksiyona girer[78]. Bunlar tip1 ve tip2 olarak adlandırılmaktadır. TİP 1 mekanizmasında sensitizerin uyarılmış hali ile substrat arasında hidrojen ayrılması veya elektron transferi reaksiyonlarını içerir. Reaksiyon sonucu serbest radikaller ve radikal iyonlar meydana gelir. Bu radikal türler genellikle oldukça aktif olup çok hızlı bir şekilde moleküler oksijen ile etkileşerek reaktif oksijen türlerini (süperoksit anyonu veya hidroksil radikali) oluşturarak biyolojik yıkıma öncülük ederler.

Bunun aksine TİP 2 mekanizması uyarılmış triplet haldeki fotosensitizer'in temel haldeki moleküler oksijen arasında meydana gelen enerji transferini içerir ve sonuçta oksijenin uyarılmış hallerinden biri olan singlet oksijen oluşur. Bu zwitter iyonik tür hayli reaktif ve birçok biyolojik substrat ile reaksiyon verebilecek bir türdür. TİP 2 mekanizması bilim çevrelerince PDT sırasında baskın olan mekanizma olarak kabul edilmekle beraber oluşan singlet oksijenin'de biyolojik yıkımdan

sorumlu olan sitotoksik ajanın oluşumuna neden olmaktadır. TİP 1 mekanizması daha çok düşük oksijen konsantrasyonu ve polaritesi fazla olan ortamlarda daha baskın olduğu düşünülmektedir. Ancak tüm bu farklılıklara rağmen TİP 1 ve TİP 2 reaksiyonları sonucu biyolojik olarak aynı türden oksidatif zarara yol açarlar.



Şekil 4.1. PDT 'de reaktif türlerin oluşumu ve reaksiyon tipleri



Şekil 4.2. PDT' deki Fotokimyasal Prosesler

Fotosensitizerler üç gruba ayrılmaktadırlar ; birinci nesil , ikinci nesil ve üçüncü nesil olarak sınıflandırılmaktadırlar[79].

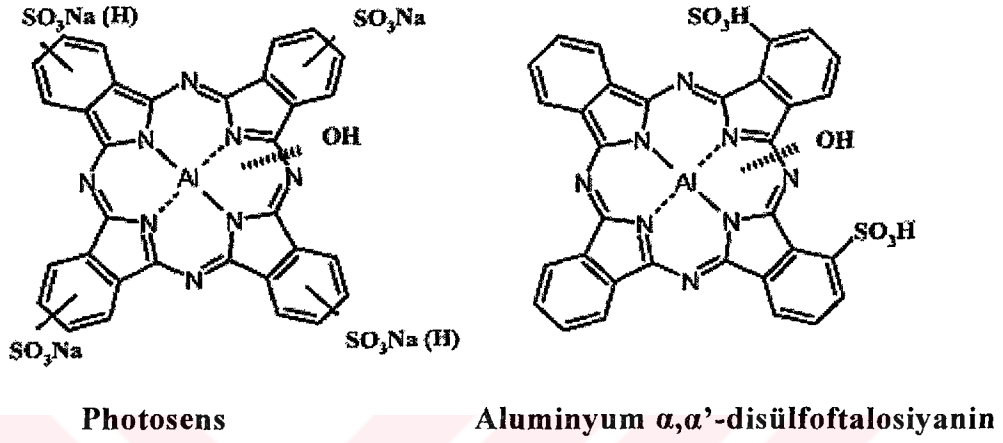
Birinci nesil fotosensitizerler: Hematoporfirin türevleri ve benzerlerinden oluşmaktadırlar. Porphirin yaygın bir şekilde fotosensitizer olarak kullanılır. Bu tür fotosensitizerlerin ışık yokluğunda sağlıklı hücreye hiçbir zararı olmaması en önemli özelliklerindendir. Porphirin ve türevleri birkaç UV- visible bölgede absorbsiyon yaparlar. Soret bandı mavi bölgede, Q bandı ise kırmızı bölgededir. Uzun ömürlü triplet haldeki bir çok porfirin yüksek triplet verim sağlamaktadır. Kuantum verimindeki farklılıklar makro halka üzerindeki substituent, metal iyon ve aksiyal pozisyonlardaki ligandlar sayesinde olmaktadır. Bazı porfirin türevleri singlet oksijen yokluğunda hızla bozunmaya uğramaktadırlar. Üzerine birçok çalışma yapılmış porfirinlerden biri hematoporfirindir. Hematoporfirin 630 nm de absorbsiyon yapmakta ve singlet oksijen kuantum verimi 0.63 tür[79].

Ftalosiyanin bir porfirin türevidir. Renkli bir makrosiklik bileşiktir. Ftalosiyanin porfirinlerden farklı olarak pirrol ünitelerini birbirine bağlayan azot atomlarına sahiptir. Konjugasyonun derecesi ve yapısındaki periferel benzen halkası absorbsiyonun daha yüksek dalga boyuna kaymasına neden olmaktadır. Yüksek triplet ömrü ve kuantum verimi nedeniyle kullanışlı birer fotosensitizer olan metalli ftalosiyaninler diyamanyetik metal iyonu içerirler. Paramanyetik geçiş metalleri varlığında ise daha kısa triplet ömür ve düşük kuantum verimi sağlanmaktadır.

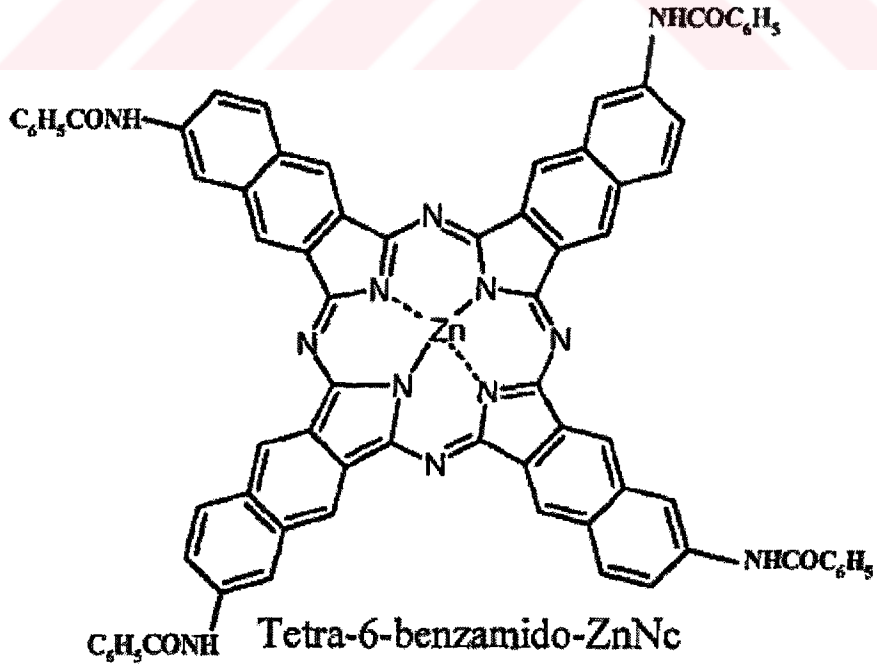
Ftalosiyanin ve porfirinlerde meydana gelen agregasyon triplet hal verimi için uygun bir hal değildir ve suda çözünmeyi engeller. Agregasyon periferel substituent ve aksiyal ligand kullanımıyla engellenebilirler. Naftalosiyaninler, ftalosiyanin halkasının periferel pozisyonuna bir benzen halkası ilavesiyle elde edilen bir makrosikliklerdir. Bu ilave halkanın getirdiği konjugasyon nedeniyle absorbsiyon daha uzun dalga boyuna kayar.

İkinci nesil fotosensitizerler: Uzun dalgaboyunda absorbsiyon yapan yapıları açık olarak bilinen fotosensitizerlerdir.

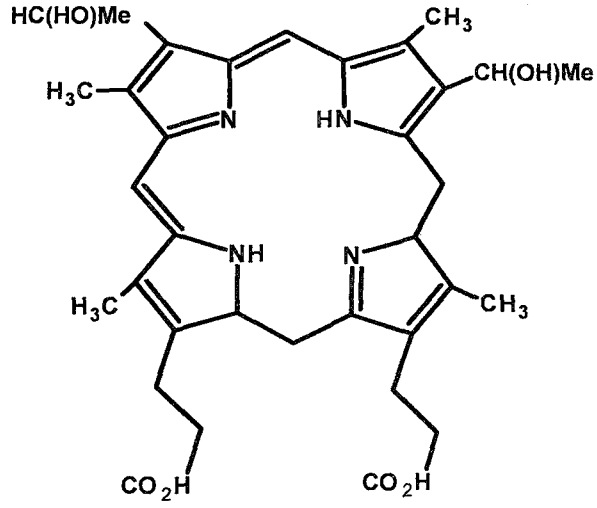
Üçüncü nesil fotosensitizerler: İkinci nesil fotosensitizerlerin çeşitli substitüe gruplar eklenmesiyle tümörlü dokuya daha duyarlı hale getirilmesiyle oluşturulan fotosensitizerlerdir. Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de bazı fotosensitizerler görülmektedir.



Şekil 4.3. Fotosensitizer olarak kullanılan ftalosyaninlere örnekler



Şekil 4.4. Fotosensitizer olarak kullanılan çinko ftalosiyenin örneği



Hematoporfirin

Şekil 4.5. Fotosensitizer olarak kullanılan bir porfirin türevi

5. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

Tablo 5.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Amonyak	Akkimya		Sentez için
Aseton	Teknik		
Bakır siyanür	Merck	841811	Sentez için
Benzoil Peroksit	Merck	801641	Sentez için
Brom	Fluka	16050	Sentez için
N-Brom süksinimit	Merck	801949	Senez için
DBU	Fluka	33481	Saf
Demir	Riedel-de Haën	12310	Sentez için
Diklorometan	Teknik		
Dimetilformamid	Merck	822275	Kuru
1-Dodekanol	Merck	803462	Sentez için
Epiklorhidrin	Fluka	45340	Sentez için
Etanol	Teknik		
Etil asetat	Merck	822277	Sentez için
Fosfor pentaoksit	Merck	822321	Sentez için
n-Hekzan	Teknik		
Hekzanol	Merck	804393	Kuru
Hidroklorik asit	Merck	100319	%32
İyot	Merck	104763	Saf
Karbon tetraklorür	Merck	102222	Kuru
Kloroform	Merck	822265	Kuru
<i>o</i> - Ksilen	Merck	808697	Sentez için
Metanol	Merck	106008	Kuru
Nikel klorür	Merck	806722	Saf

1-Pentanol	Fluka	76930	Kuru
Potasyum hidroksit	Merck	105032	Sentez için
Potasyum karbonat	Riedel-de Haën	12611	Kuru
Pridin	Merck	104763	Kuru
Sodyum bisülfid	Riedel-de Haën	13472	Sentez için
Sodyum hidroksit	Merck	106462	Saf pallet
Sodyum sülfat	Merck	106645	Susuz, Ekstra saf
Tiyoüre	Fluka	88812	Sentez için
4-Toluen Sülfonil klorür	Merck	808326	Sentez için

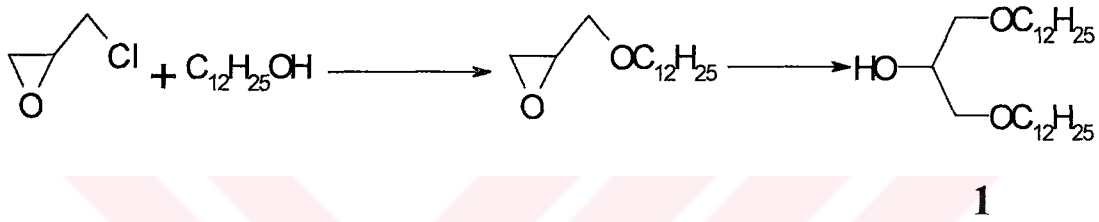
Tablo 5.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü
FT-Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrofotometresi	Bruker 200MHz	TÜBİTAK-MAM
Kütle Spektrometresi	LCQ-ion trap (ThermoFinnigan, San Jose, CA, USA)	Laboratoire de Chimie Inorganique et Biologique Grenoble, France
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc	Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü
Optik Polarize Mikroskop	Leitz Wetzler Orthoplan-pol Isıtma: Linkam TMS 93	Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü
X-Işınları Difraktometresi	Rigaku X-Ray Difraktometresi D _{max} 2200	Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü

6. DENEYSEL KISIM

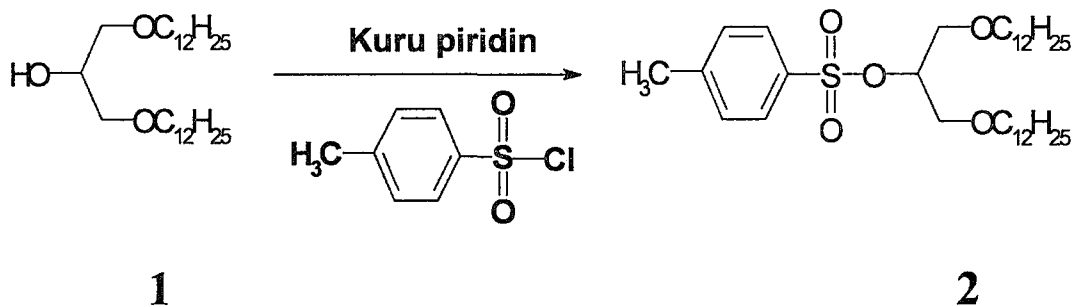
6.1. Başlangıç Maddelerinin (1-9) ve Yeni Ftalosiyanınların (10-11) sentezi

6.1.1. 15-Hidroki-13, 17-Dioksa Nonakosan(1)



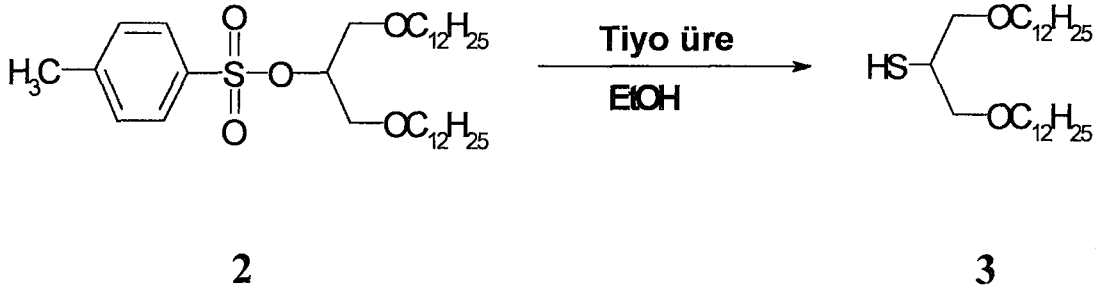
Üç boyunlu 500 ml'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde 150 g (0.805 mol) dodekanol ilave edildi. Dodekanol (98%) 120 °C ye kadar ısıtıldı. Isıtma sürerken 10 g (0.25 mol) ince öğütülmüş NaOH ilave edildi. NaOH'in tamamı çözününceye kadar karışım aynı sıcaklıkta tutuldu. Çözünme tamamlandıktan sonra damlatma hunisi yardımıyla 11.5 g (0.1245 mol, 9.72 ml) epiklorhidrin ilave edildi. Karışım 120 °C sıcaklıkta iki gece geri soğutucu altında kaynatıldı. İki gün sonunda reaksiyon ortamına 100 ml su ilave edildi. Su ilavesi ile birlikte beyaz katımsı maddelerin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı diklorometan ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Diklorometan döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Vakum destilasyonu ile madde temiz olarak elde edildi[80]. Bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{O}_3$, Erime noktası: 42 °C, Kaynama noktası: 180 °C ve verim 38 g (71.32 %) 'dır.

6.1.2. 15-Tosiloksi-13, 17-Dioksa Nonakosan (2)



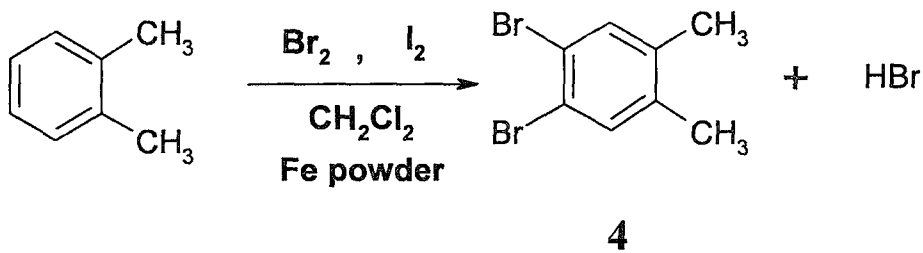
250 ml'lik üç boyunlu bir balona 14 g (32.65 mmol) **1** numaralı madde konuldu. Argon atmosferinde 40 ml piridin ilave edildi. Kristalizuvaya su konularak alkolün çözünmesine yardımcı olması amacıyla bir müddet ısıtıldı. Ayrı bir beherde hazırlanan 7g (36.71 mmol) p-toluensülfoniklörür ve 15ml piridin karışımı damlatma hunisi ile damla damla reaksiyon balonuna (4-5 saat) ilave edildi. Bu sıradaki sıcaklığın 5 °C' yi geçmemesi buz yardımıyla dışardan soğutularak sağlandı. Damlatma tamamlandıktan sonra reaksiyon iki gün karışmaya bırakıldı. İki gün sonunda 400 g buzun üzerine bir miktar HCl ilave edildi ve reaksiyon karışımı yavaş yavaş buz üzerine ilave edildi. Piridin'in kokusu gidinceye kadar HCl ilave edildi. Piridin olabildiğince uzaklaştıktan sonra karışım su-diklorometan sistemi ile ekstrakte edilirdi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Diklorometan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. İnce tabaka kromatografisi tekniği kullanılarak (Silikajel; 1:1; CH_2Cl_2 : n-hekzan) saflığı kontrol edildi. Kolon kromatografisi tekniği kullanılarak (Silikajel; 1:1; CH_2Cl_2 : n-hekzan) saflaştırıldı[81]. Bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{O}_5\text{S}$ ve verim: 15.52 g (81.34 %) ' dır.

6.1.3. 15-Tiyol-13, 17-Dioksa Nonakosan (3)



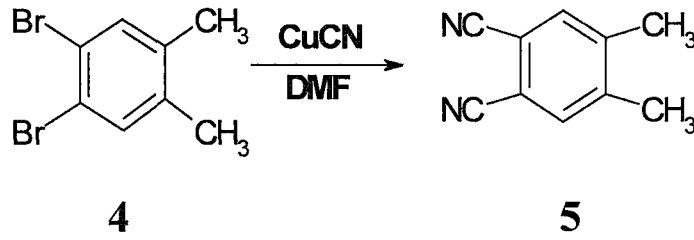
Argon atmosferinde tek boyunlu bir balona alınan 15 g (25.6 mmol) **2** numaralı bileşiğin üzerine 3.57 g (46 mmol) tiyoüre ve 89 ml etanol ilave edildi. 4 gün süreyle madde geri soğutucu altında kaynatıldı. Dördüncü günün sonunda karışım soğutulup etanol'ün yarısı distillendi. Ayrı bir beherde 2.3 g NaOH + 50 ml argon gazı ile degaze edilmiş su çözeltisi reaksiyon karışımına ilave edildi. 4 saat daha kaynama noktasında geri soğutucu altında ısıtıldı. Dört saat sonunda karışım soğutuldu. HCl (10%' luk) ile ortam asitlendirildi. Su fazı dietil eter ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 kurutuldu. Dietileter döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağsı maddenin ince tabaka kromatografisi ile saflığı kontrol edildi. Kolon kromatografisi yöntemi ile kirliliklerden arındırıldı[81](Silikajel; 1/1; CH_2Cl_2 :n-hekzan). Bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{S}$ ve verim: 11.15 g (96 %) dır

6.1.4. 1,2-Dibromo-4,5-Dimetil Benzen (4)



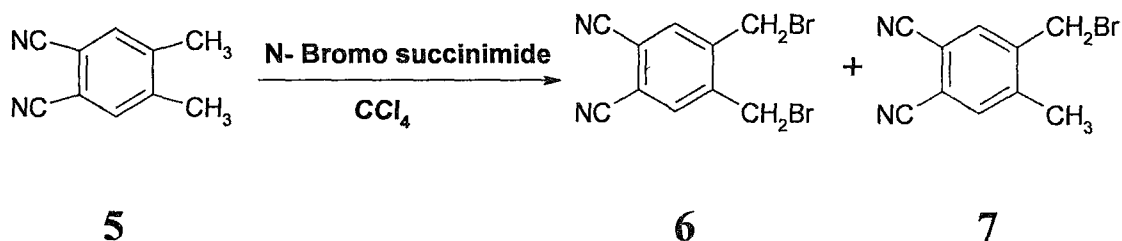
44 g (412 mmol) o-xylene (50 ml) 5-10 °C dereceye soğutulur. İçine birkaç mg demir tozu ve bir iyot kristali katılır. I_2 'un rengi kaybolduğunda bromlama katalizörü hazır demektir. Bu çözeltinin üzerine 132 g (824 mmol; 42,6 ml) brom damla damla ve sıcaklık kontrolü yapılarak çok dikkatli olarak ilave edildi (Önemli miktarda HBr çıkışı oldu ve HBr tuzak yardımıyla suda tutuldu). Bromun yarısı damlatıldığında 40 ml CH_2Cl_2 katılarak reaksiyon ortamı seyreltildi. Kalan brom damlatılarak reaksiyon 10°C'de 48 saat daha karıştırılarak sürdürüldü. 48 saat sonunda 40 ml daha CH_2Cl_2 eklendi ve bromun fazlasının organik faza geçtiği gözlemlendi ve NaHSO_4 çözeltisi ile çalkalanması sonucu brom organik fazdan ayrıldı (Br'dan ileri gelen renk kaybolur). Organik faz suyla ekstrakte edildi. Na_2SO_4 ile kurutuldu. Diklorometan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağsı madde metanol ile kristallendirildi. Beyaz rektli kristaller elde edildi. İnce tabaka kromatografisi ile kristallerin saflığı kontrol edildi (Silikajel; n-hekzan)[80]. Bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$ ve verim: 75 g (68.7 %) 'dır.

6.1.5. 4,5-Dimetil Ftalonitril (5)



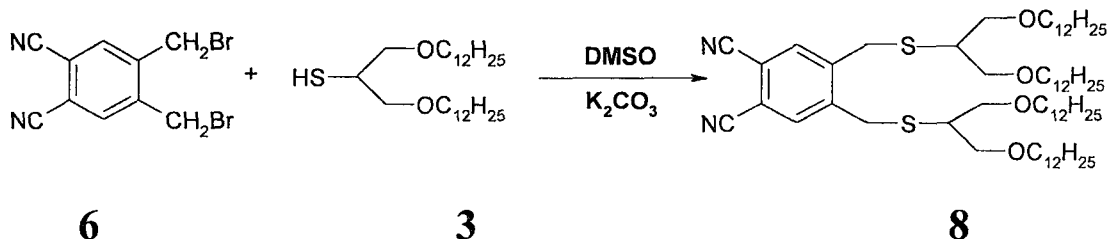
Argon atmosferinde 500ml 'lik balona alınan 20 g (75.7 mmol) **4** numaralı maddenin üzerine 22 g (245 mmol) bakır siyanür ve 300 ml kuru DMF ilave edildi. Argon atmosferinde bir gece 170°C'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Ertesi gün karışım soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra karışımdaki DMF'in yarısı distillendi. DMF distillendikten sonra karışım 1 lt'lik bir mezüre alındı ve içine 300 ml NH₃ ilave edilip bir gece boyunca içinden hava geçirildi. Ertesi gün reaksiyon karışımı süzgeç kağıdından süzüldü. Katı kısım NH₃'dan ileri gelen baziklikten arındırılmak amacıyla bol suyla yıkandı(pH; 7-8 civarına kadar). Alınan katı kısım vakum etüvünde kurutuldu. Etüvden alınan katı madde (koyu yeşil) 500 ml etanolde çözüldü. Çözünen kısım süzülerek etanolden kristallendirildi. Kristaller ince tabaka kromatografisi kullanılarak saflığı kontrol edildi (Silikajel; 5:2; n-hekzan:CH₂Cl₂)[82]. Vakum etüvünde 70°C kurutuldu (3-4 saat). Bileşiğin kapalı formülü: C₁₀H₈N₂, erime noktası:170°C ve verim: 7.4 g (62 %) 'dır.

6.1.6. 4,5-Di(bromometil)Ftalonitril (6) ve 4-(bromometil)-5-metil Ftalonitril (7)



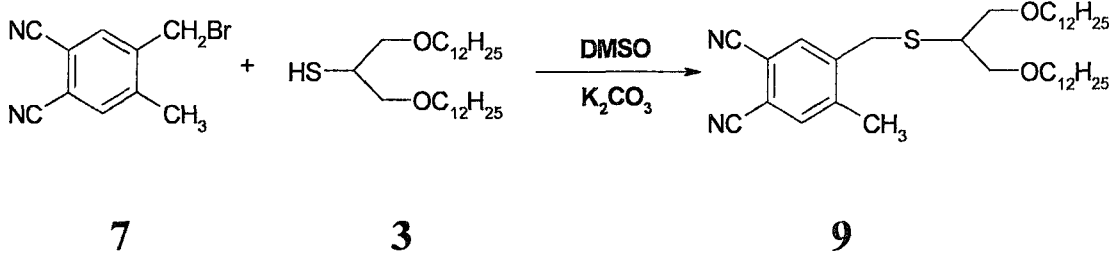
250 ml' lik balona alınan 4.9 g (31 mmol) 5 numaralı madde ve 300 mg (1.23 mmol) benzoil peroksit içeren 50 ml CCl_4 içinde çözüldü. Üzerine 11.2 g (62.97 mmol) N-Brom süksinimit ilave edildi. Reaksiyon mümkünse güneş ışığında değil ise floresan lamba ışığı altında gerçekleştirildi. Karışım 5 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Süzüldü. CCl_4 döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Oluşan katı metanolde çözüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Yapılan kristallendirme işlemlerinden sonra ayrı ayrı üç ürün elde edildi. 6 ve 7 numaralı maddeler saf olarak elde edilirken 1 g karışık ürün elde edildi. İnce tabaka kromatografisi tekniği ile saflıkları kontrol edilirdi (Silikajel; 5:2; CH_2Cl_2 :n-hekzan)[83]. 6 numaralı bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2$, erime noktası: 156°C ve verim: 3.15 g dır. 7 numaralı bileşiğin kapalı formülü: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrN}_2$, erime noktası: 170°C ve verim: 2.10 g dır.

6.1.7. 1,2-Di (13, 17-Dioksa Nonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalonitril
(8)



Tek boyunlu 50 ml' lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde 1.91 g (4.3 mmol) **3** numaralı madde, 450 mg (1.433 mmol) **6** numaralı madde 0.99 g K_2CO_3 (7,165 mmol) ve içinden argon geçirilmiş 5 ml DMF ilave edildi. Reaksiyon ortamından 5 dakika süreyle argon gazı geçirildi. Reaksiyon iki gün su banyosunda 40-50°C'de argon atmosferinde karışıma bırakıldı. İkinci günün sonunda reaksiyon karışımı su-buz(1/3) karışımına ilave edildi. Reaksiyon balonu su ve diklorometan ile iyice yıkandıktan sonra buz çözününceye kadar kuvvetlice karıştırıldı. Buz çözündükten sonra karışım su-diklorometan sistemi ile ekstrakte edildi. Ayrılan organik faz Na_2CO_3 çözeltisi ile ekstrakte edilerek reaksiyona girmeden kalmış olan -SH ortamdan uzaklaştırıldı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Diklorometan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. İnce tabaka kromatografisi ile saflığı kontrol edildi (Silikajel, 4:1; n-hekzan:etilasetat). Kolon kromatografisi yöntemi ile madde temizlendi (Silikajel, 4:1; n-hekzan:etilasetat). Bileşiğin kapalı formülü: $C_{64}H_{116}N_2O_4S_2$, erime noktası: 26°C ve verim 640 mg (38.41%) dır. Bileşiğin yapısı kütle, ^{13}C , ^1H NMR ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

6.1.8. 4-(13,17-DioksaNonakosan-15-Sülfanilmetil)-5-MetilFtalonitril (9)



Argon atmosferinde tek boyunlu 50 ml 'lik reaksiyon balonuna alınan 680 mg (8.36 mmol) **7** numaralı madde üzerine 1.42 g (3.174 mmol) **3** numaralı madde ve 0.74 g (5.3 mmol) K_2CO_3 ilave edildi. Reaksiyon iki gün su banyosunda 40-50 °C'de argon atmosferinde karıştırıldı. İkinci günün sonunda reaksiyon karışımı su-buz(1/3) karışımına ilave edildi. Buz çözününceye kadar kuvvetlice karıştırıldı. Buz çözüldükten sonra karışım su-diklorometan sistemi ile ekstrakte edildi. Ayrılan organik faz Na_2CO_3 çözeltisi ile ekstrakte edilerek reaksiyona girmeden kalmış olan -SH ortamdan uzaklaştırılır. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Diklorometan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. İnce tabaka kromatografisi ile saflığı kontrol edildi (Silikajel, 4:1; n-hekzan:etilasetat). Kolon kromatografisi yöntemi ile madde temizlendi (Silikajel, 4:1; n-hekzan:etilasetat). Bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, erime noktası 28°C ve verim 350 mg (20.23%)'dür. Bileşiğin yapısı kütle, ^{13}C , ^1H NMR ve FT-IR spektroskopi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

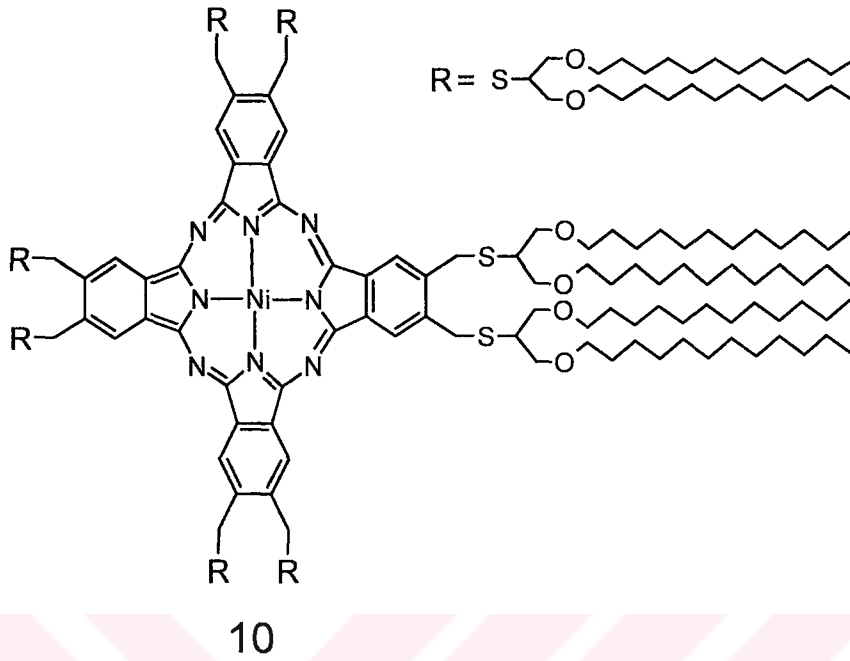
6.1.9. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis(13,17-DioksaNonakosan-15-Sülfanilmetil)FtalosiyanimatoNikel(II) (10)

Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna alınan 0.4 g (0.384 mmol) **8** nolu madde, 0.087 ml (0.53 mmol) DBU, 0.102 g (0.73 mmol) kuru nikel (II) klorür ve 6.8 ml kuru pentanol (KN:138 °C) karışımı magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı (150-170 °C). Bu süre sonunda yeşil renkli olan karışıma 5 ml etanol ilave edildi. Kirlilikler etanol fazına geçti ve ftalosiyanimin çöktü. Çöken kısım sıcak etanol ile birkaç kez yıkanarak santrifüjlendi. Çökelti diklorometan ile çözülerek çözünmeyen kısımlardan santrifüjlenerek ayrıldı. Ayrılan kısım silikajel plakta preparatif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı (Silikajel, İlk olarak 1:1; CH₂Cl₂: n-hekzan ile daha sonra ise 12:1 n-hekzan – etilasetat ile madde tamamen temizlendi). İnce tabaka kromatografisi ile saflığı kontrol edildi (Silikajel;1:1; CH₂Cl₂: n-hekzan). Mavi renkli bu bileşiğin kapalı formülü C₂₅₆H₄₆₄N₈NiO₁₆S₈, verim 68 mg (% 16.76)'dır. Bileşiğin yapısı kütle, ¹³C, ¹H NMR, UV-Vis ve FT-IR spektroskopi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

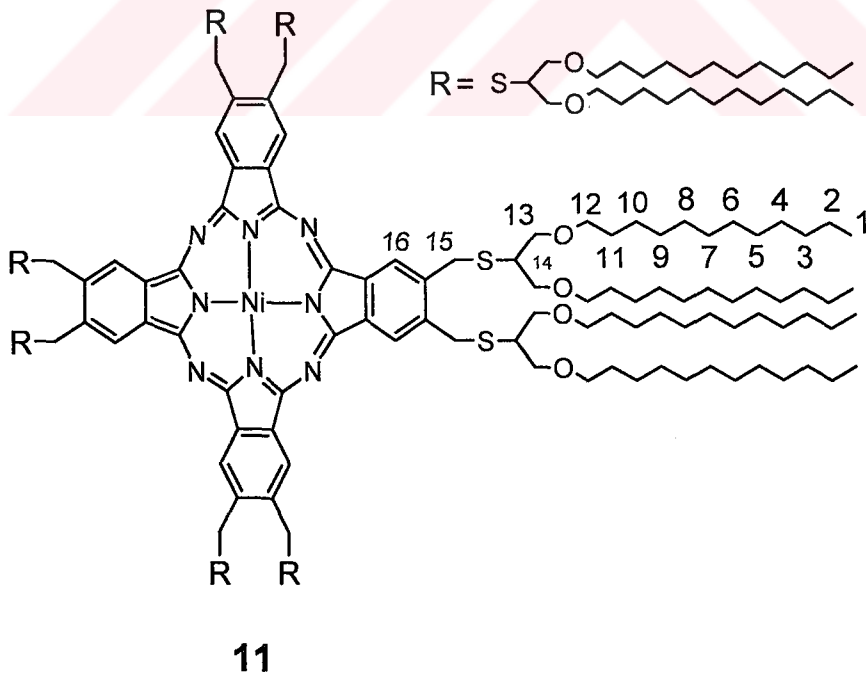
6.1.10. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis(13,17-DioksaNonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalosiyenin] (11)

Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna koyulan 0.40 g (0.384 mmol) **8** nolu madde, 0.09 ml (0.548 mmol) DBU, 4.4 ml 1-hekzanol (KN: 157 °C) karışımı magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı (150-170 °C). Bu süre sonunda reaksiyon karışımına 10 ml etanol ilave edildi. Kirlilikler etanolde kaldı. Ftalosiyenin ise yağsı şekilde çöktü. Santrifüjlenerek yağsı kısımlar alındı. Bu işlemler yaklaşık 10-15 kere yapılarak ftalosiyenin yoğun kirliliklerden arındırıldı. Ftalosiyeninde kalan diğer kirlilikler ise silikajel plakta preparatif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı (İlk olarak silikajel;1:1; CH₂Cl₂ : MeOH ile daha sonra ise 10:1 C₆H₁₂— etilasetat solvent sistemi ile madde tamamen temizlendi). İnce tabaka kromatografisi ile saflığı kontrol edildi (Silikajel; 25:1; CH₂Cl₂:n-hekzan). Yeşil renkli bu bileşiğin kapalı formülü C₂₅₆H₄₆₆N₈O₁₆S₈, verim % 4.19. Bileşiğin yapısı kütle, ¹³C, ¹H NMR, UV-Vis ve FT-IR spektroskopi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

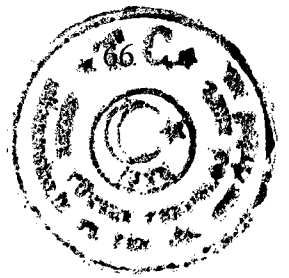
Sentezlenen ftalosiyenin kimyasal formülleri Şekil 6.1 ve 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.1. Okta-substitüe nikel ftalosyanin (10)



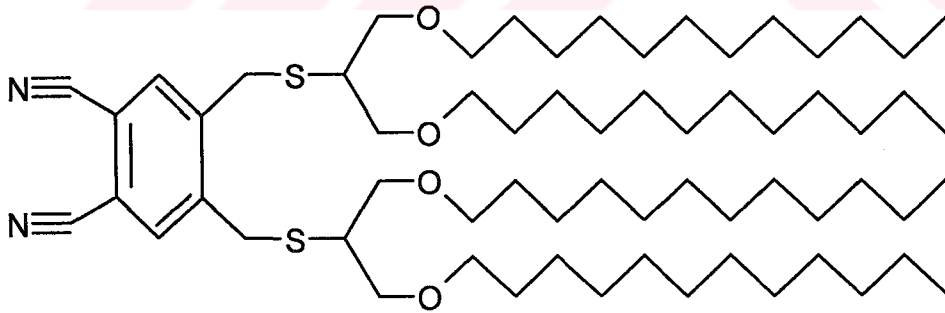
Şekil 6.2. Okta-substitüe metallsiz ftalosyanin (11)



7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

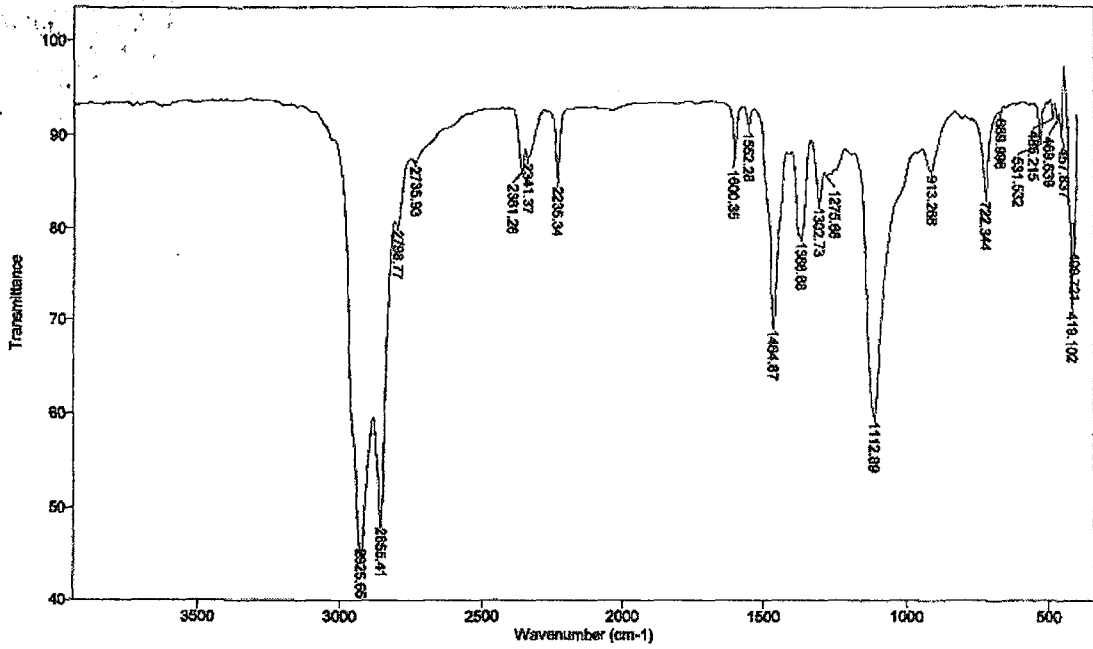
Bu çalışmada alkiltiya zincir içeren 1,2-Di(13, 17-Diokso Nonakosan-15-Sülfanilmetil)Ftalonitril (**8**), 4-(13, 17-Diokso Nonakosan-15-Sülfanilmetil)-5-Metil Ftalonitril (**9**) bileşikleri sentezlendi. **8** ve **9** numaralı bileşiklerin eldesinde değişik reaksiyon şartları denenerek reaksiyon verimi arttırılmaya çalışıldı. Bu işlem sırasında kullanılan çözücülerden DMSO ve DMF'in birbirlerine göre üstünlüğü karşılaştırıldı. **8** numaralı bileşiğin eldesinde DMF yerine DMSO kullanıldığında reaksiyon veriminin iki kat arttığı görüldü. **8** numaralı bileşikten yola çıkarak DBU ile NiCl_2 varlığında hekzanolde ilgili metal ftalosiyanın (**10**) ve DBU ile hekzanolde ilgili metalsiz ftalosiyanın (**11**) elde edildi. Bu bileşiklerin yapıları FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektrometresi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile yapıları aydınlatıldı.

7.1. 1,2-Di (13, 17-Dioksa Nonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalonitril (**8**)



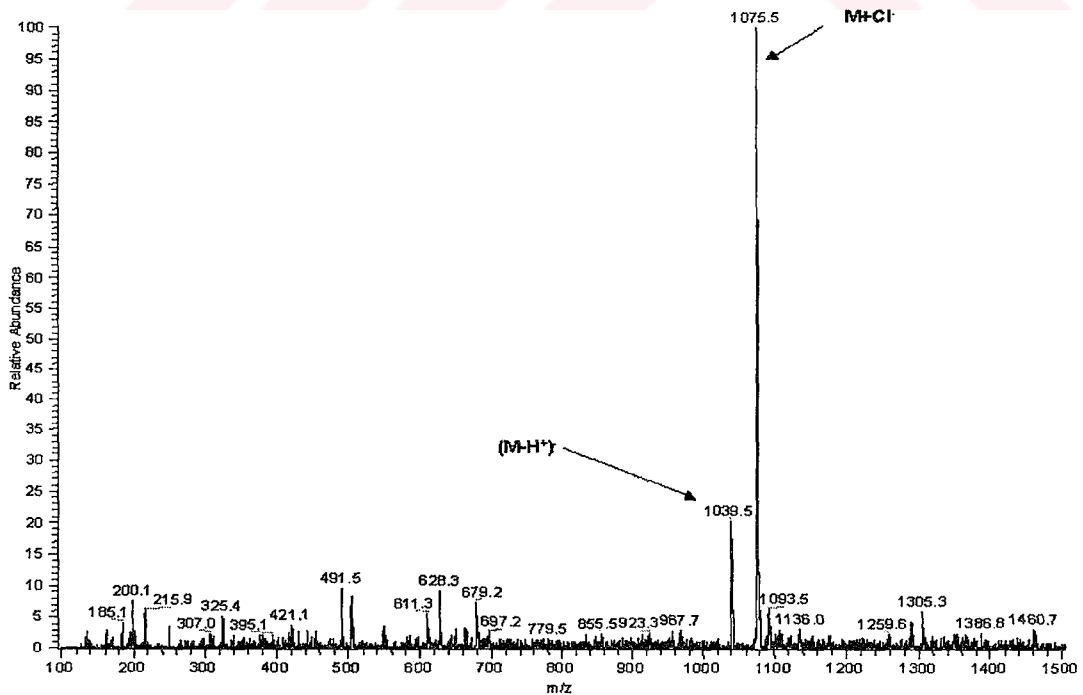
8

8 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

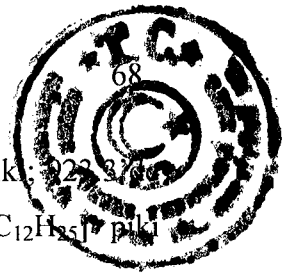


Spektrum 7.1. 8 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

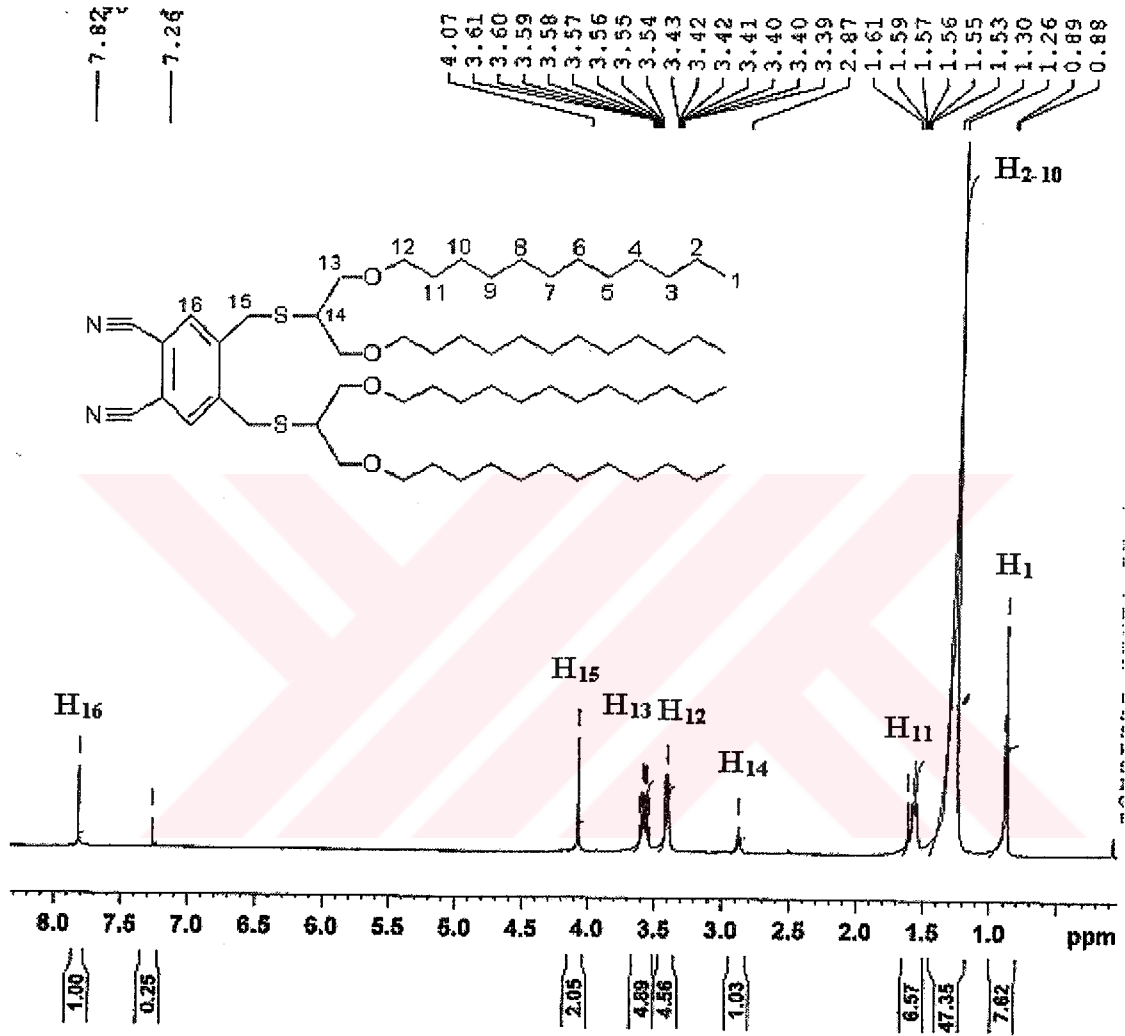
FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet: 2925, 2855 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 2235 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi); 1600, 1464 (Aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi); 1366 (Alifatik düzlem içi eğilmesi); 1112 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 7.1) [84]



Spektrum 7.2 8 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu



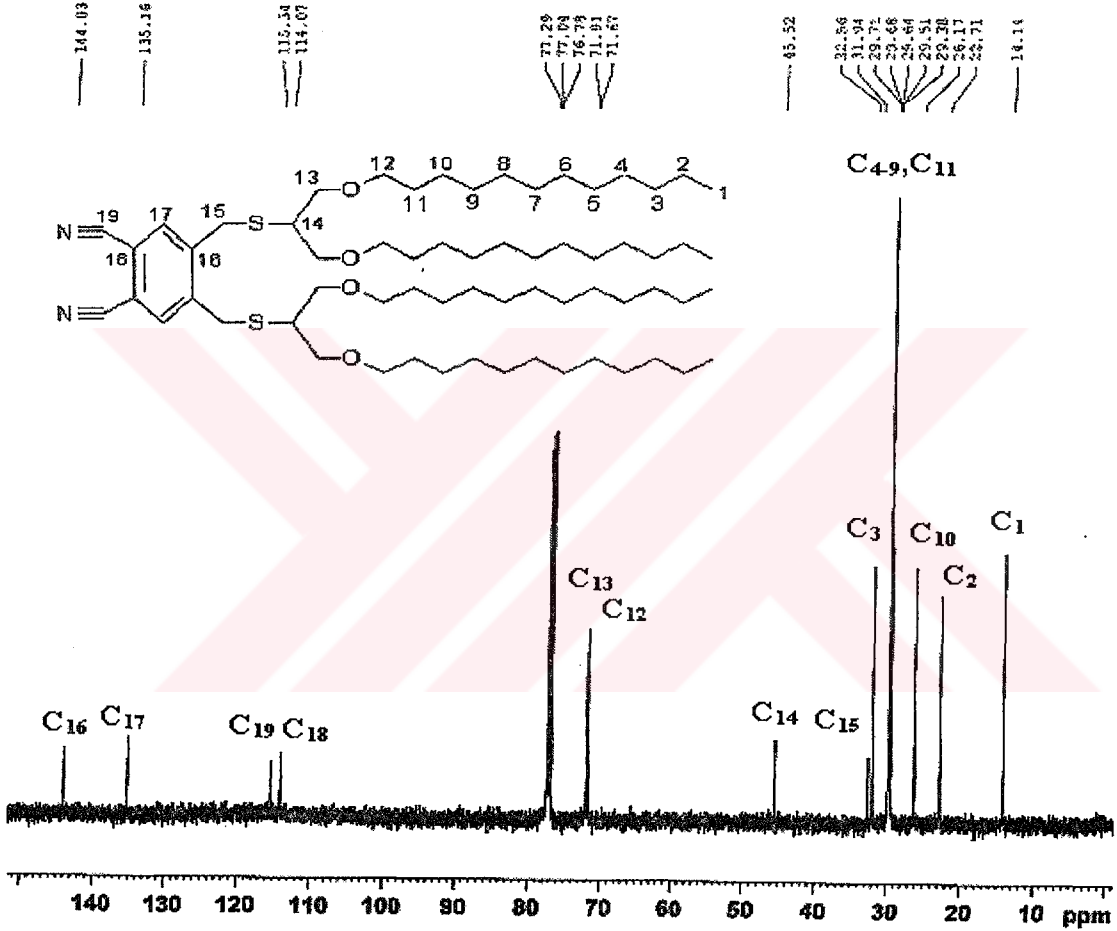
Kütle spektrumu : 1075.5'de $[M+Cl^-]$ piki, 1039.5'de $[M-H^+]$ piki, 223.3'de $[M-(C_2H_5)_4]$ piki, 421.1'de $[M-(C_5H_{11})_4]$ piki, 855.5'de $[M-OC_{12}H_{25}]$ piki gözlenmektedir(Spektrum 7.2).



Spektrum 7.3. 8 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu: δ (ppm), $CDCl_3$: Molekül simetrik olduğu için protonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır(Spektrum 7.3)[81,85]. 0.89 ppm'de CH_3 (H_1) protonlarına ait üçlü bir pik, 1.26-1.30'da alkil zincirindeki (H_2 - H_{10}) CH_2 protonlarına ait çoklu pikler, 1.55-1.61'de CH_2 (H_{11}) protonuna ait beşli pik, 2.87'de CH (H_{14}) protonlarına ait beşli pik, 3.39-3.43'de CH_2 (H_{12}) protonlarına ait çoklu

pik, 3.54-3.61'de CH₂ (H₁₃) protonlarına ait çoklu pik, 4.07'de CH₂ (H₁₅) protonlarına ait tekli pik, 7.82'de aromatik CH (H₁₆) protonlarına ait piklerin bulunması; 4,5-bis(bromometil)ftalonitril (6)'in 3 numaralı bileşik ile substitüe olduğunu göstermektedir. H₂₋₁₀ numaralı metilen gruplarına ait protonlar benzer kimyasal kaymalara sahip olduklarından aynı bölgede çıkmıştır. Protonların sahip olduğu değerler birbirleri ile karşılaştırıldığında sonuçlar tahminimizi doğrulamıştır.



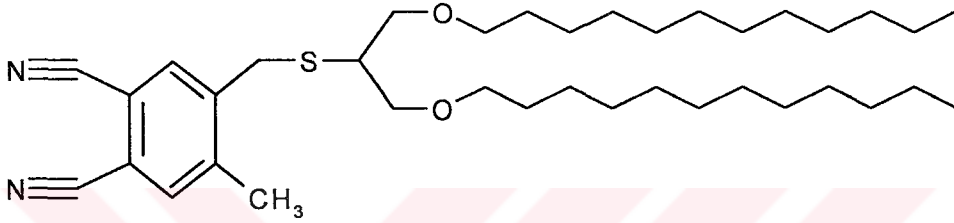
Spektrum 7.4. 8 Numaralı Bileşiğine Ait ¹³C Spektrumu

¹³C-Dec NMR Spektrumu : δ (ppm), CDCl₃ : ¹³C-NMR spektrumunda bütün karbon pikleri spektrumun üst tarafındadır. Bu bileşiğin ¹³C- NMR sprktrumu (Spektrum7.4), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [81,85]dikkate alınarak yorumlanmıştır.14.14 ppm'de CH₃ (C₁) karbonuna ait pik, 22.17 ppm'de CH₂ (C₂) karbonuna ait pik, 26.17 ppm'de CH₂ (C₁₀) karbonuna ait pik, 29.51-29.68 ppm arasında alifatik zincir içindeki CH₂ (C_{11,4-9}) karbonlarına ait pikler, 31.94



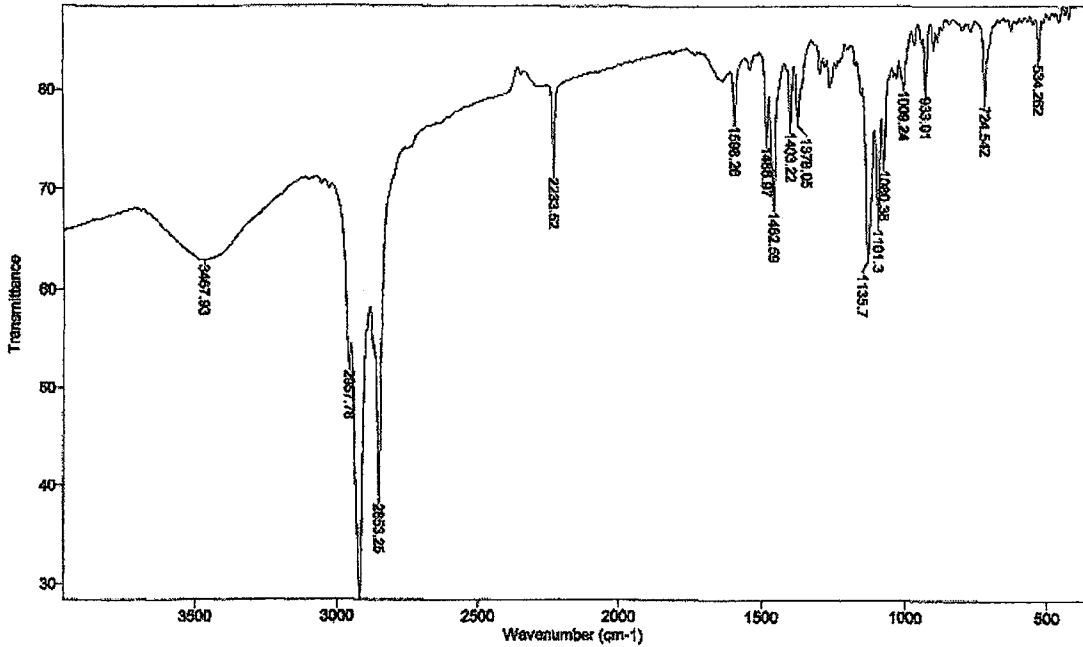
ppm'de CH₂ (C₃) karbonuna ait pik, 30.56 ppm'de CH₂ (C₁₅) karbonuna ait pik, 45.52 ppm'de CH (C₁₄) karbonuna ait pik, 71.67 ppm'de CH₂ (C₁₂) karbonuna ait pik, 71.91 ppm'de CH₂ (C₁₃) karbonuna ait pik, 114.07'de C≡N (C₁₈) karbonuna ait pik, 115.34 ppm'de aromatik kuarternler karbona (C₁₉) ait pik, 135.16 ppm'de aromatik CH (C₁₇) karbonuna ait pik, 144.03 ppm'de aromatik kuarternler karbona (C₁₆) ait pik bulunmaktadır.

7.2 4-(13,17-DioksaNonakosan-15-Sülfanilmetil)-5-MetilFtalonitril (9)



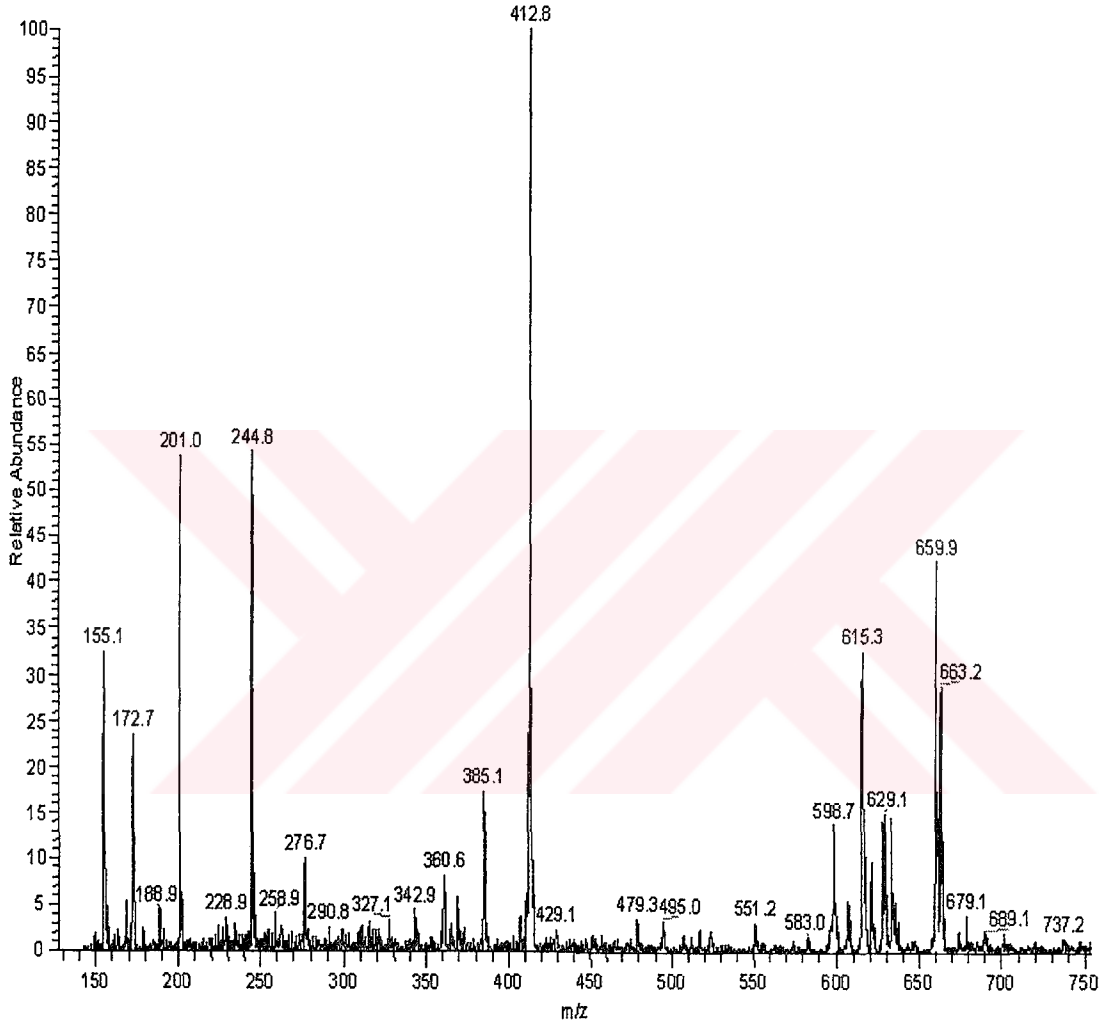
9

9 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ¹H ve ¹³C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



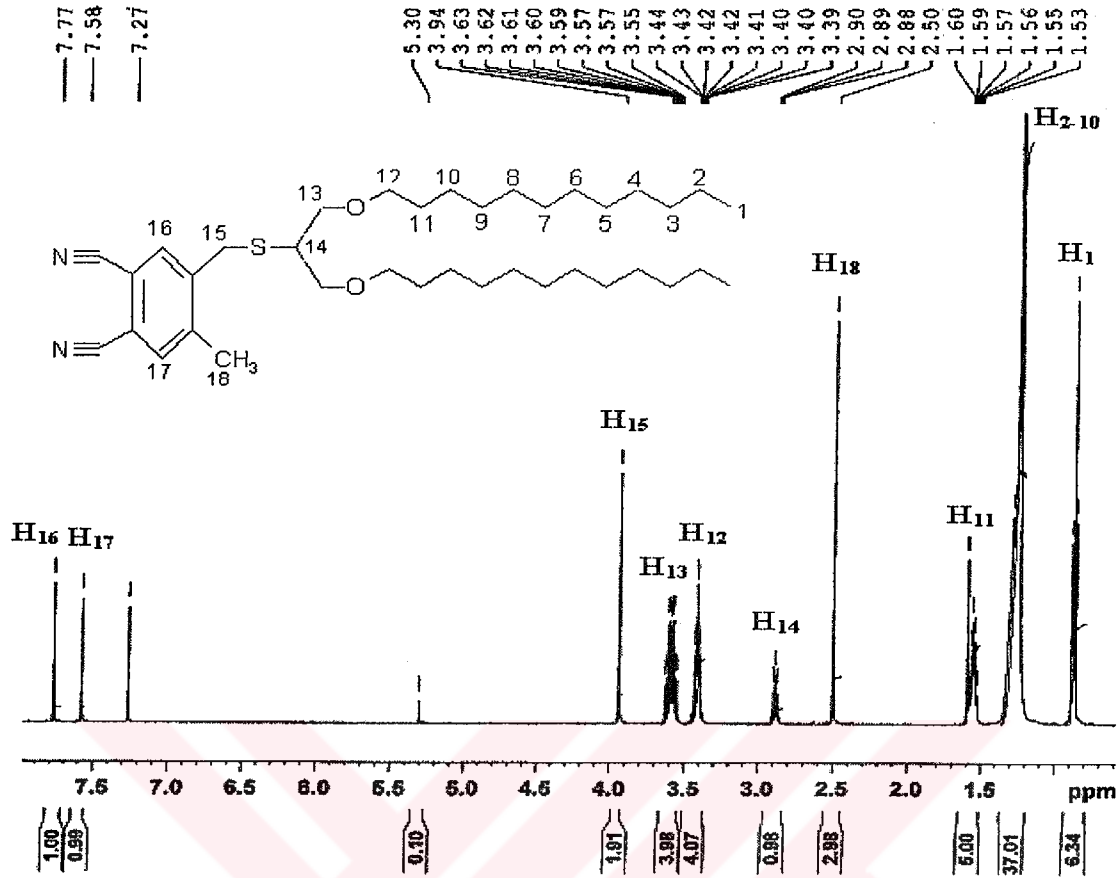
Spektrum 7.5. 9 Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), KBr tablet : 2957, 2921, 2853 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 2233 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi); 1598,1462 (Aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi); 1378 (Alifatik CH_3 düzlem içi eğilmesi); 1080, 1101, 1135.7 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur(Spektrum 7.5)[84].



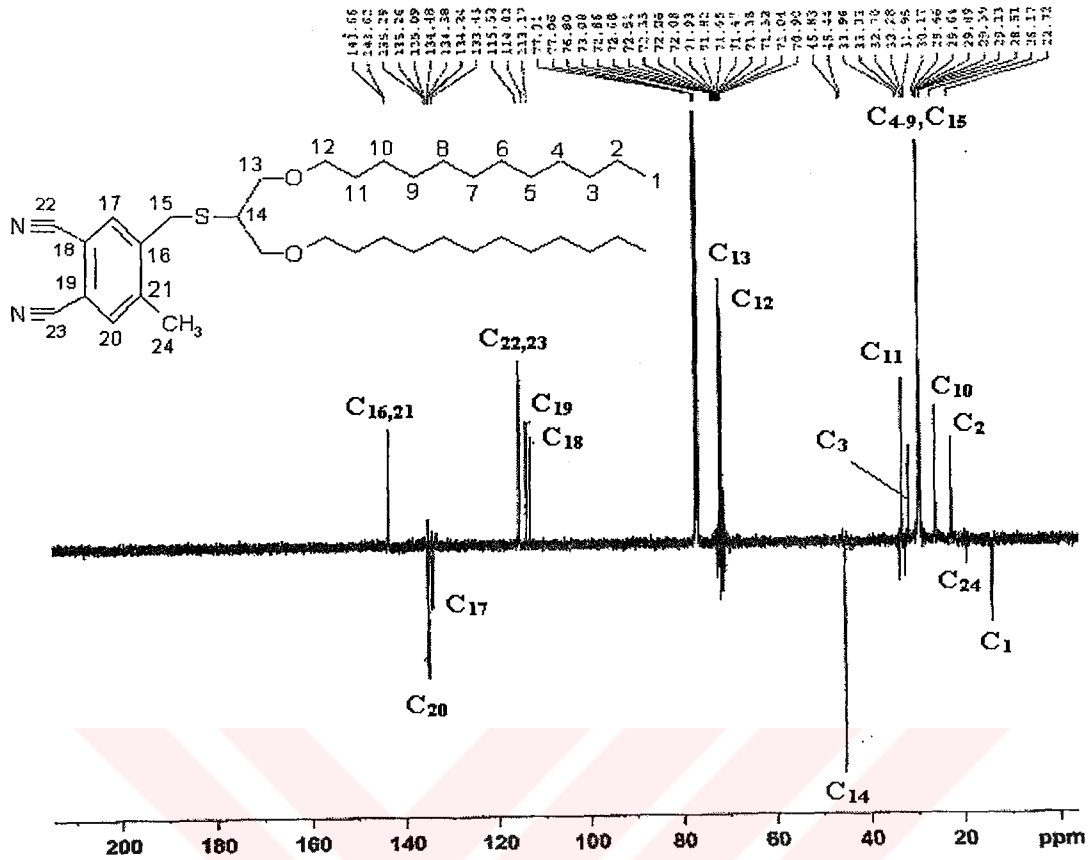
Spektrum 7.6. 9 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle Spektrumu : %14 bağıl bollukta 598.7'de M^+ piki, 583.0'da CH_3 grubunun kopmasıyla oluşan pik, 429.1'de $[\text{M}-(\text{C}_6\text{H}_{13})_2]$ piki, 412.8'de $[\text{M}-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}]$ piki, % 100 bağıl bollukta 412.8'de $[\text{M}-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}]$ piki , 228.9'da $[\text{M}-(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ piki, 201'de $[\text{M}-\text{CHOC}_{12}\text{H}_{25}-\text{H}]$ piki, 155.1'de $[\text{M}-\text{SCH}(\text{CHOC}_{12}\text{H}_{25})]$ piki, gözlenmektedir (Spektrum 7.6).



Spektrum 7.7. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu

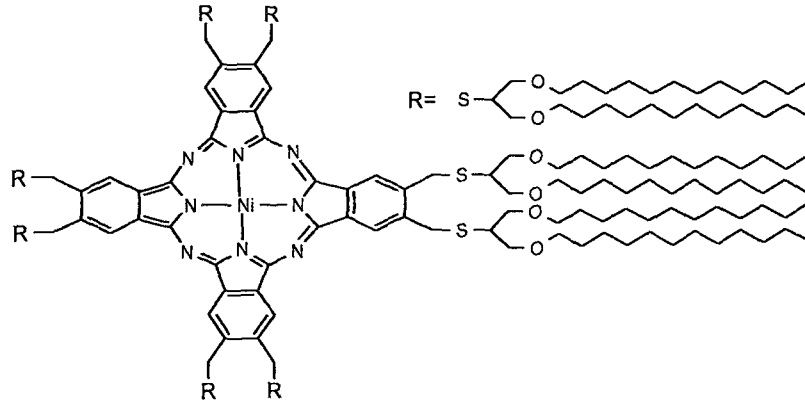
^1H -NMR Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekülde simetrik alkoksi grupları olduğu için protonların numaralandırılması alkoksi grupların simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır[81,85]. 0.88-0.89 ppm'de CH_3 (H_1) protonlarına ait üçlü bir pik, 1.25-1.30 ppm'de alkil zincirindeki CH_2 (H_2 - H_{10}) protonlarına ait pikler, 1.55-1.60 ppm'de CH_2 (H_{11}) protonuna ait çoklu pik, 2.50 ppm'de aromatik halkaya bağlı CH_3 (C_{17}) protonlarına ait tek bir pik, 2.89 ppm'de CH (H_{14}) protonlarına ait beşli bir pik, 3.40-3.44 ppm'de CH_2 (H_{12}) protonlarına ait çoklu pik, 3.55-3.63 ppm'de CH_2 (H_{13}) protonlarına ait çoklu pik, 3.94 ppm'de CH_2 (H_{15}) protonlarına ait tekli pik, 7.58 ppm'de aromatik CH (H_{16}) protonuna ait tek pik, 7.77 ppm'de aromatik CH (H_{17}) protonuna ait tek bir pik gözlenmektedir. 2.50 ppm'de çıkan aromatik halkaya bağlı CH_3 (C_{18}) protonlarına ait pikin gözlenmesi ve aromatik CH piklerinin bulunduğu bölgede iki CH protonunun çıkması bize 9 numaralı bileşiğin yapısının tahmin edildiği gibi olduğunu göstermektedir(Spektrum 7.7.). Protonların integrasyonu birbirleri ile uyumluluk göstermektedir..



Spektrum 7.8. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C Spektrumu

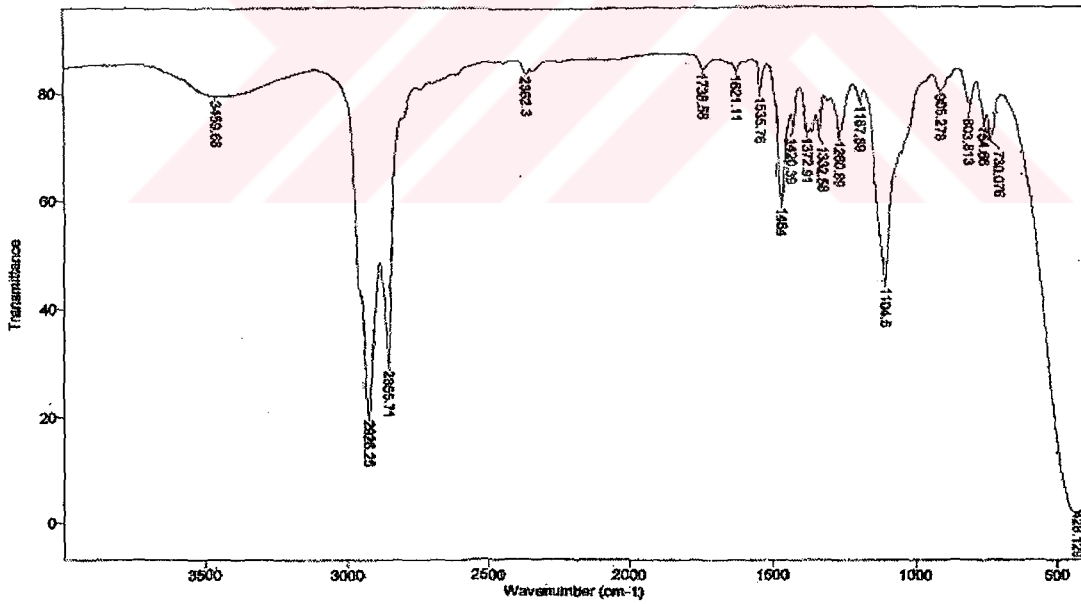
^{13}C -ATP NMR Spektrumu : δ (ppm), CDCl_3 : ^{13}C -ATP NMR spektrumunda CH_3 ve CH karbonlarına ait pikler spektrumun altında, CH_2 ve kuarterner karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında yer almaktadır. Bu bileşiğin ^{13}C - NMR spektrumu (Spektrum 7.8), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [81,85] dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.15, ppm'de CH_3 (C_1) karbonuna ait pik, 19.54 ppm'de CH_3 (C_{24}) karbonuna ait pik, 22.72 ppm'de CH_2 (C_2) karbonuna ait pik, 26.17 ppm'de CH_2 (C_{10}) karbonuna ait pik, 28.51-30.17 ppm'de alifatik zincir içindeki CH_2 ($\text{C}_{15,4-9}$) karbonlarına ait pikler, 31.95 ppm'de CH_2 (C_3) karbonuna ait pik, 33.33 ppm'de CH_2 (C_{11}) karbonuna ait pik, 45.44 ppm'de CH (C_{14}) karbonuna ait pik, 71.82 ppm'de CH_2 (C_{12}) karbonuna ait pik, 72.08 ppm'de CH_2 (C_{13}) karbonuna ait pik, 113.17 ve 114.02 ppm'de sırasıyla C_{18} ve C_{19} numaralı aromatik kuarterner karbonlara ait pikler, 115.52 ppm'de $\text{C}\equiv\text{N}$ ($\text{C}_{22,23}$) karbonlarına ait pik, 134.24 ve 135.09 ppm'de sırasıyla C_{17} ve C_{20} numaralı aromatik CH karbonlarına ait pikler, 143.62 ve 143.66 ppm'de sırasıyla C_{16} ve C_{21} numaralı aromatik kuarterner karbonlara ait pikler bulunmaktadır (Spektrum 7.8.).

7.3. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis(13, 17-Diokso Nonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalosiyanimato Nikel(II) (10)



10

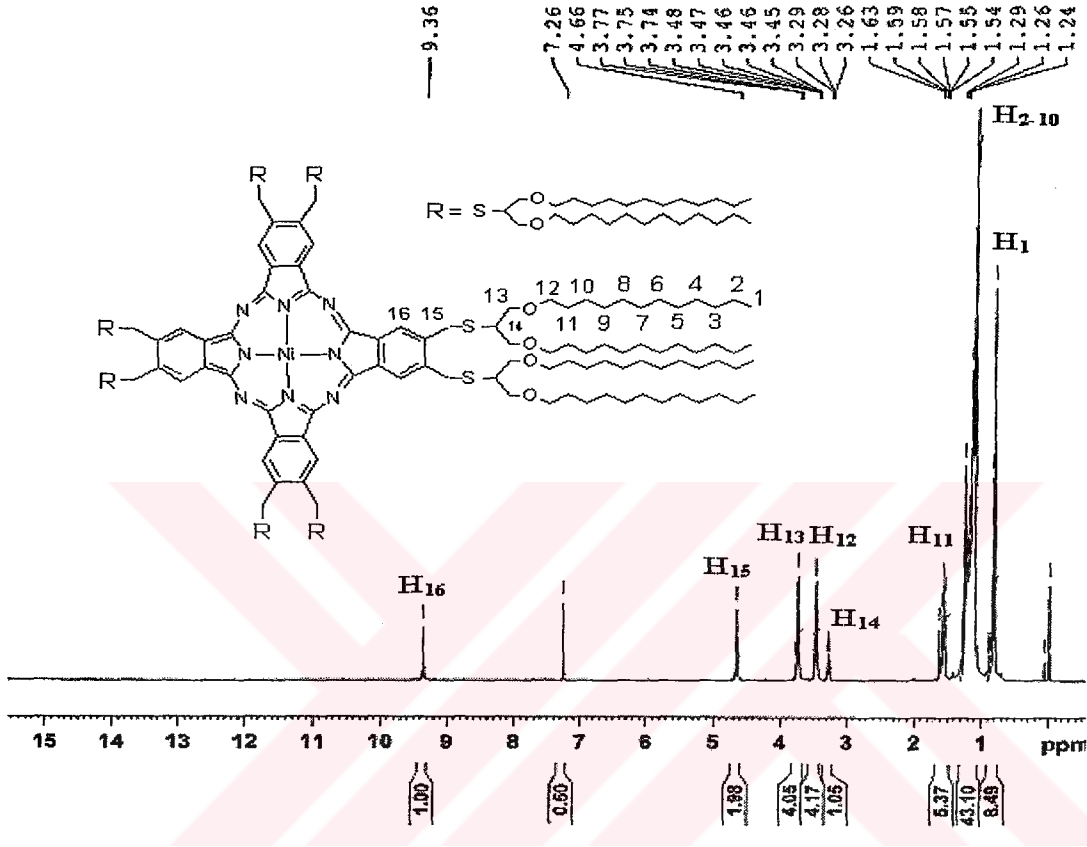
10 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 7.9. 10 Numaralı Bileşiğin FT-IR Spektrumu

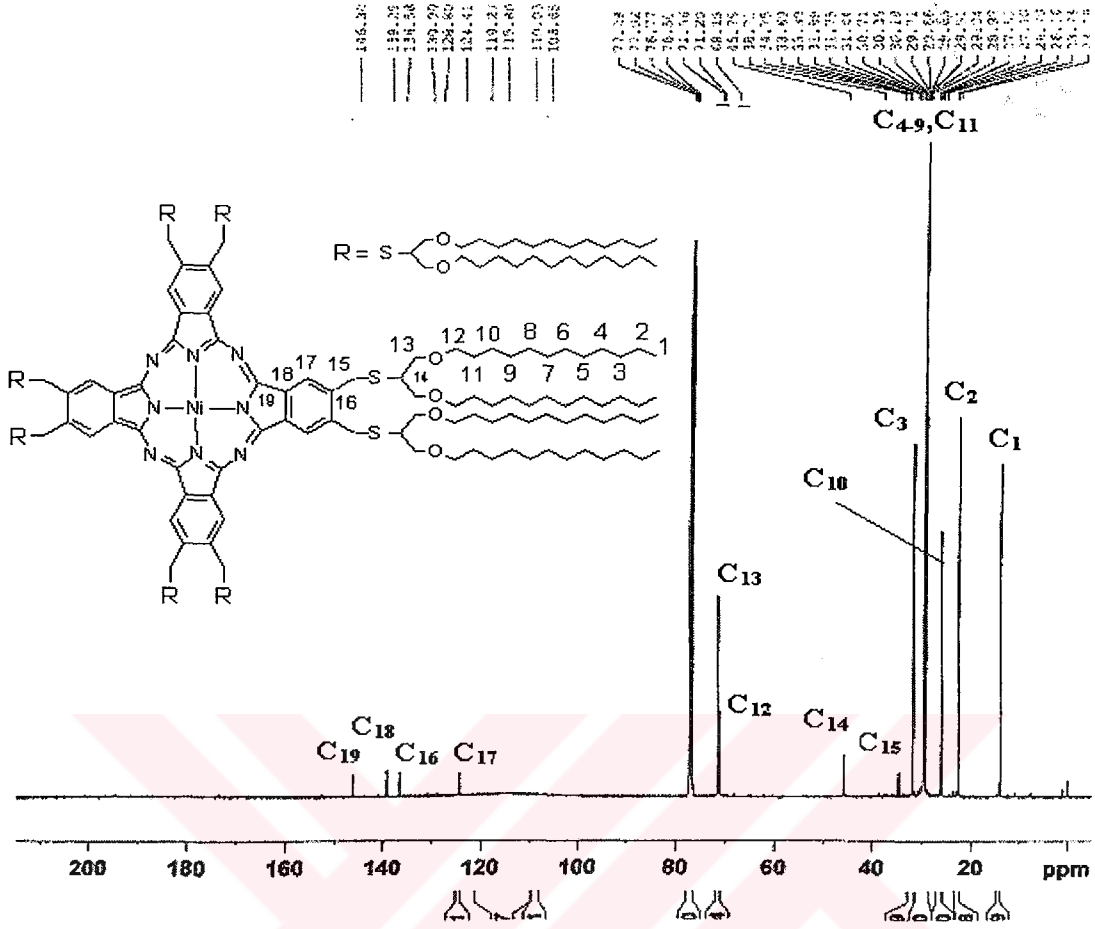
FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), KBr tablet: 2926, 2855 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1621.11 (Aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi), 1464, 1421.5, 1373, 1333 (Alifatik CH_3 düzlem içi eğilmesi), 1261 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi), 1105 ($\text{C}-\text{N}$ gerilmesi), 700-400 arasındaki

diğer titreşimler ise daha önceki yapılmış çalışmalar yardımıyla benzen halkası ile pirrol halkasının etkileşmesiyle oluştuğu anlaşılmıştır. Belirtilen piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Spektrum 7.9)[84].



Spektrum 7.10. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ¹H NMR Spektrumu

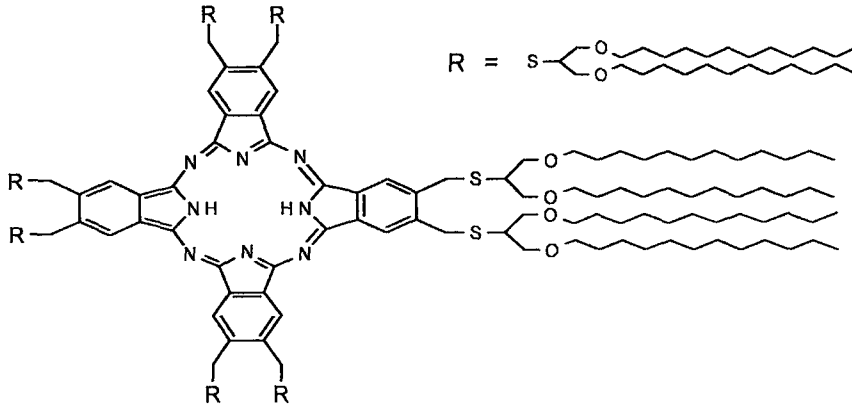
¹H-NMR Spektrumu : δ (ppm), CDCl₃ : Molekül simetrik olduğu için protonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır[81,85]. 0.89 ppm'de CH₃ (H₁) protonlarına ait üçlü bir pik, 1.24-1.29 ppm'de alkil zincirindeki (H₂-H₁₀) CH₂ protonlarına ait çoklu pik, 1.54-1.63 ppm'de CH₂ (H₁₁) protonuna ait çoklu pik, 3.28 ppm'de CH (H₁₄) protonlarına ait beşli bir pik, 3.29-3.48 ppm'de CH₂ (H₁₂) protonlarına ait çoklu pik, 3.75 ppm'de CH₂ (H₁₃) protonlarına ait üçlü pik, 4.66 ppm'de CH₂ (H₁₅) protonlarına ait tekli pik, 9.36 ppm'de aromatik CH (H₁₆) protonlarına ait tek bir pikin bulunması yapının tahmin edilen yapı ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Protonların integrasyonda birbirleri ile uyumluluk göstermektedir.



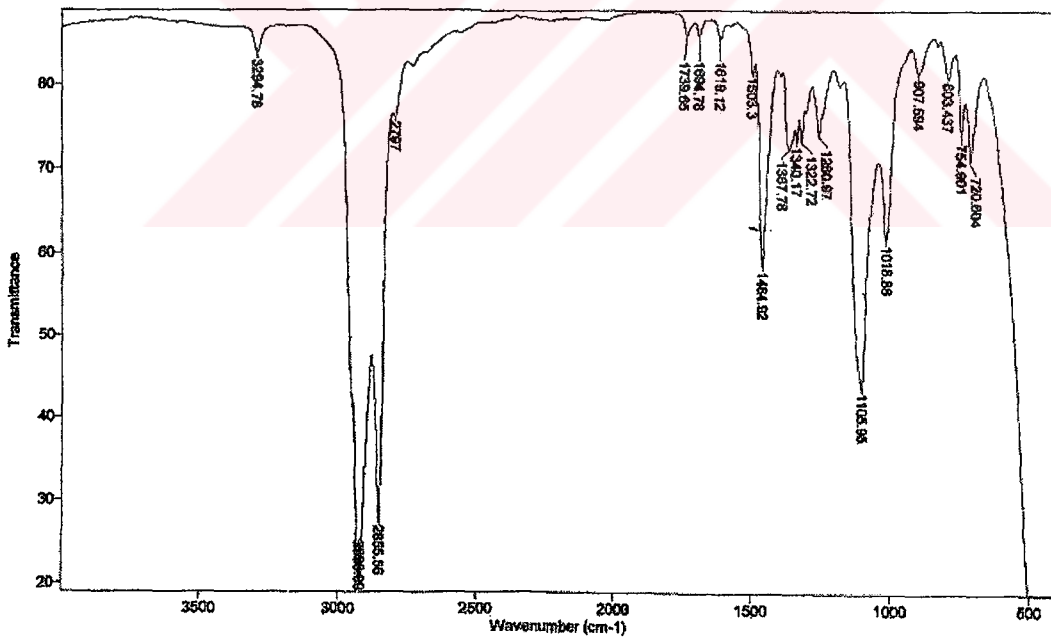
Spektrum 7.11. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C Spektrumu

^{13}C -Dec NMR Spektrumu : δ (ppm), CDCl_3 : ^{13}C -DEC NMR spektrumunda bütün karbon pikleri spektrumun üst tarafındadır. Bu bileşiğin ^{13}C - NMR sprktrumu (Spektrum 6.12), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [81,85]dikkate alınarak yorumlanmıştır. 14.14 ppm'de CH_3 (C_1) karbonuna ait pik, 23.19-ppm'de alifatik CH_2 (C_2) karbonuna ait pik, 27.10 ppm'de CH_2 (C_{10}) karbonuna ait pik, 28.51-31.89 ppm arasında alifatik zincir içindeki CH_2 ($\text{C}_{11,4-9}$) karbonlarına ait pikler, 33.39-33.69 ppm'de CH_2 (C_3) karbonuna ait pik, 38.72 ppm'de CH_2 (C_{15}) karbonuna ait pik, 45.78 ppm'de CH (C_{14}) karbonuna ait pik, 71.20 ppm'de CH_2 (C_{12}) karbonuna ait pik, 71.56 ppm'de CH_2 (C_{13}) karbonuna ait pik, 124.41 ppm'de aromatik CH (C_{17}) karbonuna ait pik, 136.58 ppm'de aromatik kuarternar karbon - CH_2S (C_{16}) ait pik, 139.25 ppm'de aromatik kuarternar karbon (C_{18}) ait pik, 146.30 ppm'de N-C=N (C_{19}) karbonuna ait pik bulunmaktadır.

7.4. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis (13, 17-Diokso Nonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalosiyenin] (11)



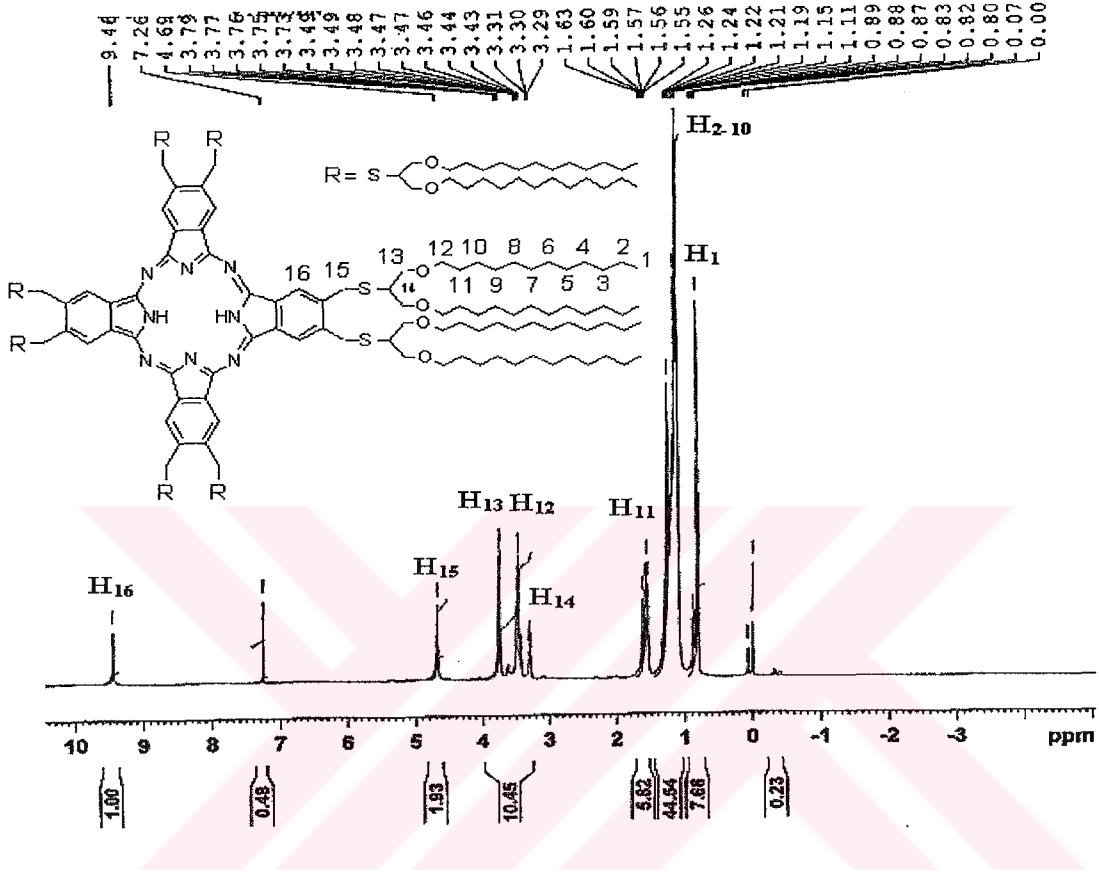
11 numaralı maddenin FT-IR spektrofotometresi, Kütle spektroskopisi, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 7.12. 11 Numaralı Bileşiğin FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu: ν (cm^{-1}), KBr tablet : 3235'de Pc çekirdeğine ait NH, 2926, 2855 (CH_2 , CH_3 gerilmesi); 1619 (Aromatik C=C gerilmesi), 1464, 1368, 1340, 1323(Alifatik CH_3 düzlem içi eğilmesi), 1261 (C-O-C gerilmesi), 1106, 1019 (C-N gerilmesi), 755 (N-H düzlem içi eğilmesi), 700-400 arasındaki diğer titreşimler ise daha önceki yapılmış çalışmalar yardımıyla benzen halkası ile pirrol halkasının

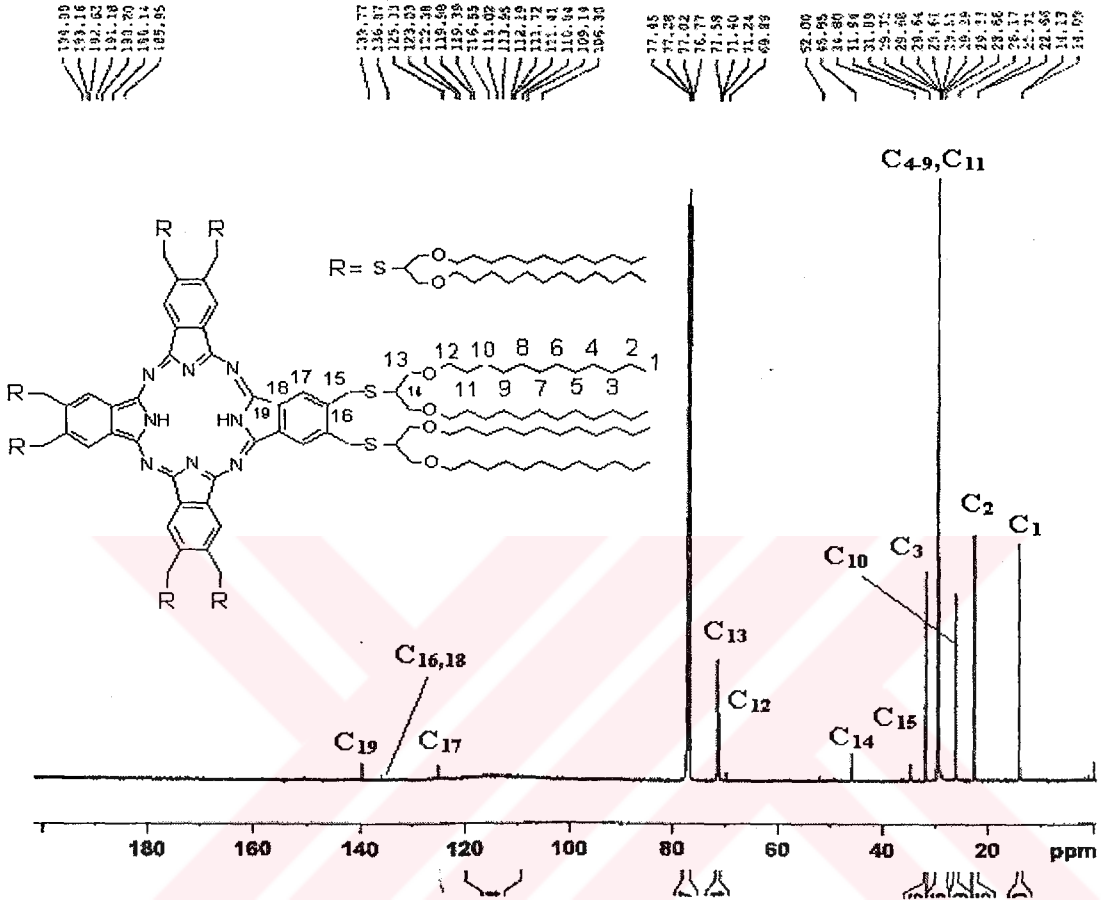
etkileşmesiyle oluştuğu anlaşılmıştır. Belirtilen piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur(Spektrum 7.12)[84].



Spektrum 7.13. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H NMR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumu : $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için protonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır ve bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alınarak yorumlanmıştır (Spektrum 6.13)[81,85]. 0.30 ppm'de $-\text{NH}$ piki, 0.84 ppm'de CH_3 (H_1) protonlarına ait üçlü bir pik, 1.11-1.26 ppm'de alkil zincirindeki (H_2 - H_{10}) CH_2 protonlarına ait çoklu pikler, 1.55-1.63 ppm'de CH_2 (H_{11}) protonuna ait beşli pik, 3.29-3.31 ppm'de CH (H_{14}) protonlarına ait beşli pik, 3.43-3.49 ppm'de CH_2 (H_{12}) protonlarına ait çoklu pik, 3.73-3.79 ppm'de CH_2 (H_{13}) protonlarına ait çoklu pik, 4.69 ppm'de CH_2 (H_{15}) protonlarına ait tekli bir pik, 9.46 ppm'de aromatik CH (H_{16}) protonlarına ait piklerin bulunması yapının tahmin edilen

yapı ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Protonların integrasyonunda birbirleri ile uyumluluk göstermektedir.

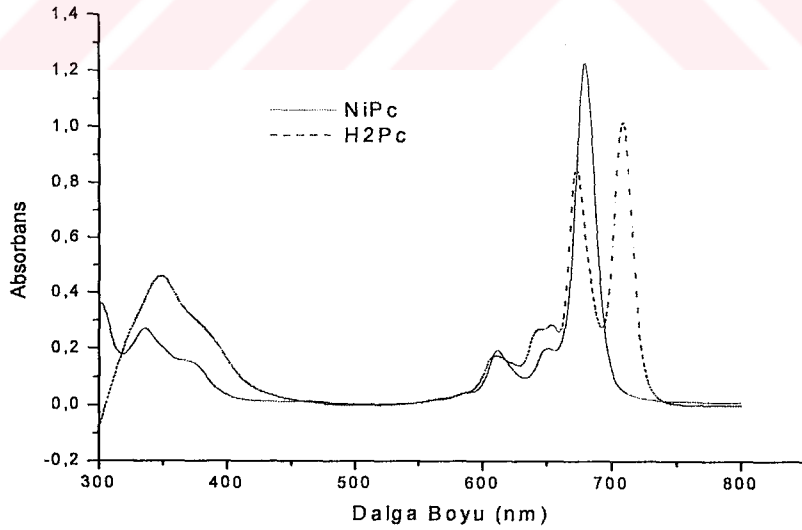


Spektrum 7.14. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C Spektrumu

^{13}C -Dec NMR Spektrumu : δ (ppm), CDCl_3 : ^{13}C -DEC NMR spektrumunda bütün karbon pikleri spektrumun üst tarafındadır. Bu bileşiğin ^{13}C - NMR sprktrumu (Spektrum 6.12), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [81,85]dikkate alınarak yorumlanmıştır.14.09-14.13 ppm'de CH_3 (C_1) karbonuna ait pik, 22.66-22.71 ppm'de CH_2 (C_2) karbonuna ait pik, 28.66 ppm'de CH_2 (C_{10}) karbonuna ait pik, 29.33-29.79 ppm arasında alifatik zincir içindeki CH_2 ($\text{C}_{11,4-9}$) karbonlarına ait pikler, 31.89-31.94 ppm'de CH_2 (C_3) karbonuna ait pik, 34.80 ppm'de CH_2 (C_{15}) karbonuna ait pik, 45.85 ppm'de CH (C_{14}) karbonuna ait pik, 71.24 ppm'de CH_2 (C_{12}) karbonuna ait pik, 71.58 ppm'de CH_2 (C_{13}) karbonuna ait pik, 125.33 ppm'de aromatik CH (C_{17}) karbonuna ait pik, 136.07 ppm'de C_{16} - C_{18} ait pik, 139.77 ppm'de N-C=N (C_{19}) ait pik bulunmaktadır.

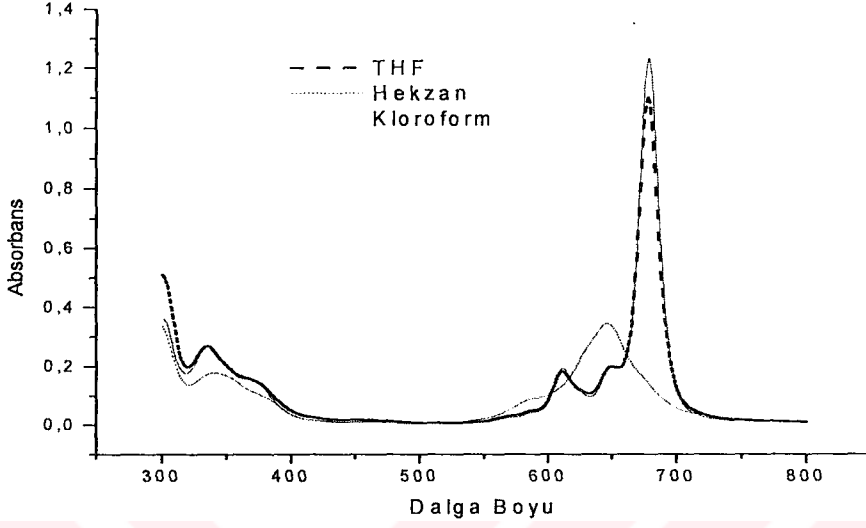
7.5 Ftalosiyaninlerin UV-VIS Ölçümleri

Tablo 7.1.'de verilen değerler incelendiğinde, Ni(II) ftalosiyaninde (10) Q bandı 680 nm'de tek pik olarak, Soret bandı'nda 336 nm'de gözlenmiştir (Spektrum 7.15) ve metalsiz ftalosiyaninde (11) Q bandı 709 nm ve 673nm'de ikiye ayrılmış olarak gözlenmektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyanin molekülleri ayrı olarak birkaç noktada ufak pikler vermişlerdir. Bilindiği gibi metalsiz ftalosiyaninde Q bandının ikiye ayrılmış olması molekülün metalsiz olduğunun kesin kanıtlarından biridir. Daha önce yapılan benzer çalışmalarda UV-VIS spektrumları incelenmiştir ve çok düşük polaritedeki veya tam tersi yüksek polaritedeki solventlerle ölçülen UV-VIS spektrumlarında piklerin ftalosiyaninlerin agregasyonu nedeniyle yayvanlaştığı görülmüştür[58, 86]. 10 numaralı ftalosiyaninin kloroform ile ölçülmüş spektrumu incelendiğinde hekzan ve etilasetat çözücülerinde piklerin yayvanlaştığı hatta 11 numaralı ftalosiyaninin kloroform ile ölçülmüş spektrumundaki Q bandında meydana gelen yarıma hekzan içinde alınmış olan spektrumda tamamen ortadan kalkmakta ve yayvan pik olarak görülmektedir.

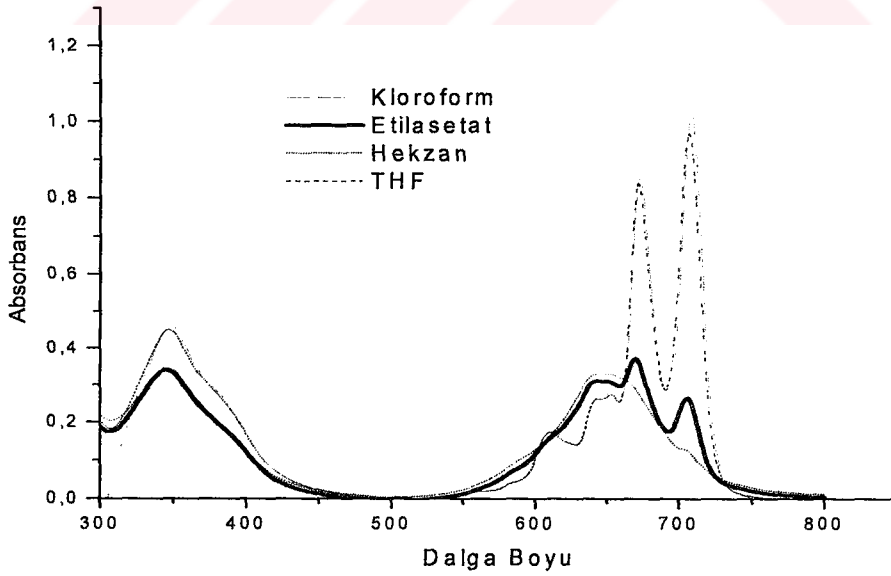


Spektrum 7.15. Nikel (5.68×10^{-6} M) ve Metalsiz (6.14×10^{-6} M) Ftalosiyaninlerinin (10,11) Belirtilen Konsantrasyonda Ölçülen UV-VIS Spektrumları (— NiPc, ----H₂Pc)

10 ve 11 numaralı ftalosiyaninlerin belirtildiği konsantrasyonlarda çeşitli çözücüler ile ölçülen UV-VIS spektrumları spektrum 7.16 ve 7.17 verilmiştir.



Spektrum 7.16. Nikel Ftalosyaninin Kloroform(—), THF(----) ve Hekzan(.....) ile Ölçülen UV-VIS ölçümleri



Spektrum 7.17. Metalsiz Ftalosiyaninin Kloroform(—), THF(----), Etilasetat(———), Hekzan(.....) ile ölçülen UV-VIS Spektrumları

Tablo 7.1. Sentezlenen Ftalosiyaninlerin (10,11) UV-Vıs Ölçümlerinde Maksimum Absorbsiyon ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon Katsayıları(ϵ)

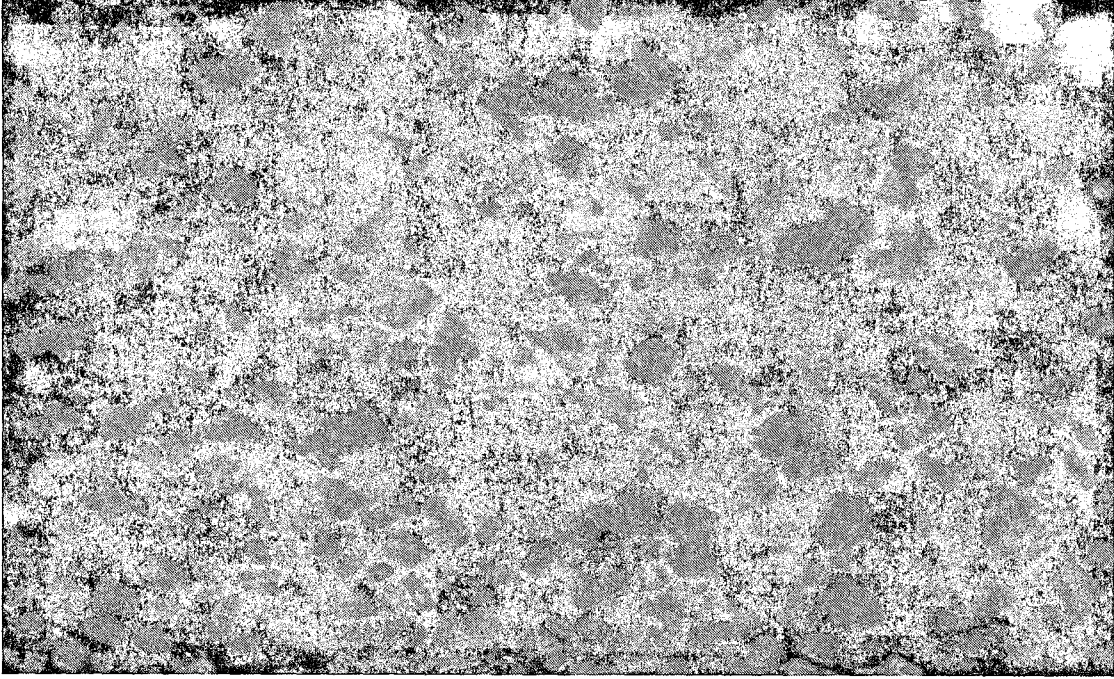
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm) [ϵ (l/mol×cm)×10 ⁻⁴]				
10	679.5 [21.65]	651 [3.54]	611.5 [3.38]	462.5 [0.23]	336 [4.79]
11	708.5 [16.56]	673 [13.84]	653.5 [4.62]	610.5 [2.85]	348.5 [7.49]

7.6 Nikel (10) ve Metalsiz (11) Ftalosiyaninin Mezomorfik Davranışları

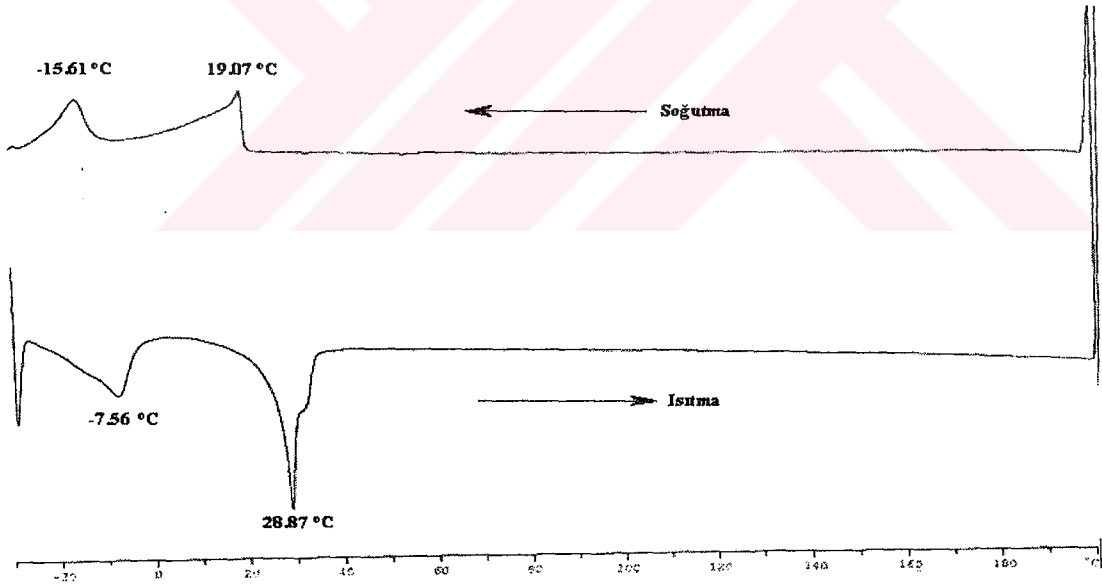
10 ve 11 numaralı bileşiklerin sıvı kristal özellikleri polarize mikroskop, DSC ve X-ışını kırınımı yöntemleri ile incelendi.Yapılan diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçümlerinde Ni ftalosyanini 10°C/dak. hızla, metalsiz ftalosyanin bileşiği ise 10 °C/dak. hızla 160 °C'ye kadar ısıtma işlemi uygulanmıştır.

7.6.1 Ni (10) Ftalosiyanin Molekülünün Mezomorfik Davranışı

Polarize mikroskop ölçümleri: Nikel- ftalosiyanin (10) kompleksi polarize mikroskop altında incelendiğinde kompleksin oda sıcaklığının altında sıvı kristal olarak bulunduğu ve oda sıcaklığının hemen üstündede sıvı hale geçtiği gözlenmiştir. Bileşiğin sıvı kristal görüntüsü polarize mikroskop ile alınmıştır (Şekil 7.1).



Şekil 7.1. Nikel Ftalosiyenin(10) Mozaik Tekstür Görüntüsü



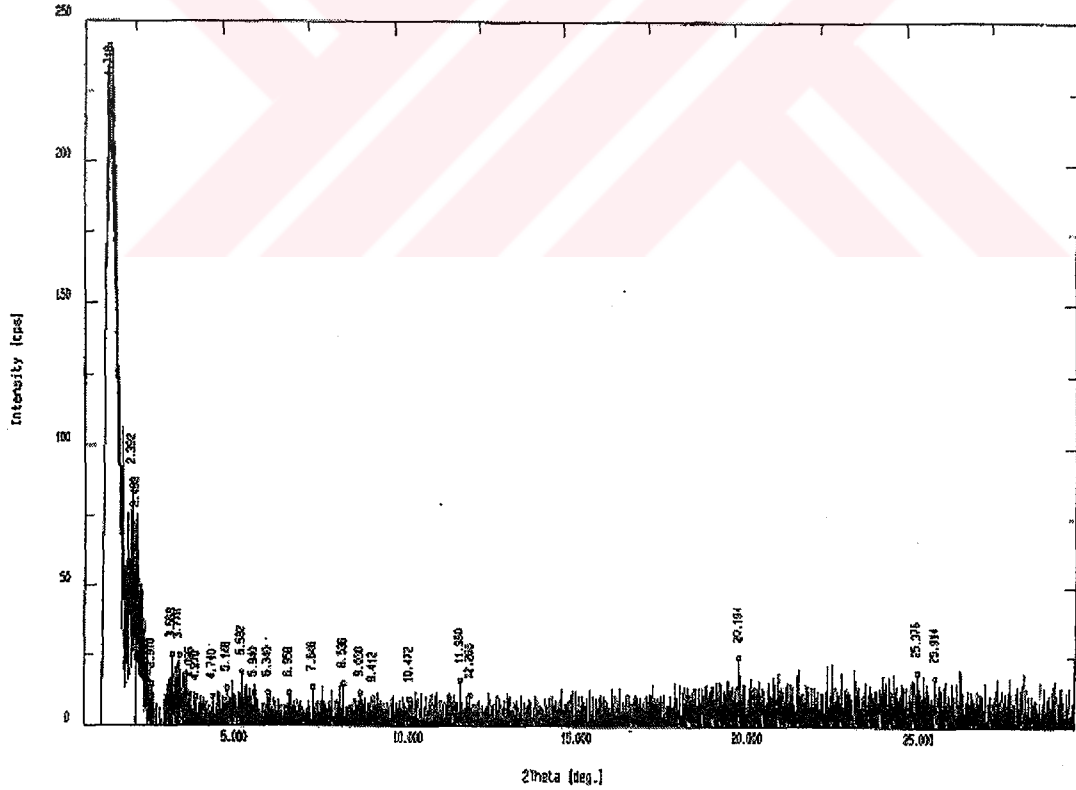
Spektrum 7.18. 10 Numaralı Bileşiğe Ait 3.Defa ısıtma sonucu elde edilen DSC Spektrumu

DSC (Differential Scanning Calorimetry) Spektrumu: 10 numaralı ftalosiyenin bileşiğinin (3.410 mg) 10°C/dak. ısıtma ve soğutma hızı ile elde edilen DSC spektrumu (Spektrum 7.15) incelendiğinde gözlenen sıcaklık geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen entalpi değişim $\Delta H(\text{kJ/mol})$ değerleri Tablo 7.2’de

verilmiştir. Bileşik DSC’ de ısıtıldığında -7.56°C ’de katı halden sıvı kristal hale geçmektedir. Isıtılmaya devam edildiğinde 28.87°C ’de berraklaşarak izotropik sıvı haline geçmektedir. Soğutma sırasında 19.07°C ’de izotrop halden sıvı kristal hale geçerken soğutmaya devam edilidğinde -15.61°C ’de sıvı kristal halden katı hale geçmektedir.

Tablo 7.2. 10 Numaralı Bileşik İçin Faz Geçiş Sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$) ve Entalpi (ΔH) Değişimleri (kJ/mol)

	Katı $\leftarrow$ $\rightarrow$ Sıvı kristal $^{\circ}\text{C}$	ΔH (kJ/mol)	Sıvı kristal $\leftarrow$ $\rightarrow$ Sıvı $^{\circ}\text{C}$	ΔH (kJ/mol)
Isıtma	- 7.56	84.76	28.87	122.50
Soğutma	-15.61	41.45	19.07	74.79



Spektrum 7.19. 10 numaralı bileşiğe ait X-ışını Kırınım Spektrumu

X-ışını Kırınım Spektrumu: 10 bileşiğinin oda sıcaklığında alınan X-ışını kırınım spektrumundan (Spektrum 7.19) elde edilen veriler Tablo 7.3’ de verilmiştir.

X-ışınımı kırınım sonucunda ölçülen 2θ açısından θ açısı hesaplanır. Ölçüm yapılan alette X-ışını kaynağı olarak Cu tüp kullanıldığı için buna ait dalga boyu $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ dur. Ölçüm sonucu bulunan θ açısı ve bilinen λ değerleri Bragg bağıntısında ($\lambda=2d\sin\theta$) yerine koyularak düzlemler arası mesafe bulunmuş olur. Bu işlemler 10 bileşiği için yapıldığında;

$$2\theta = 2.392 \rightarrow \theta = 1.196$$

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

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

$$d_0=1.5418/2\sin 1.196$$

$$d_0 = 36.97 \text{ olarak hesaplanır.}$$

Bu çözümler tablodaki diğer 2θ değerleri için uygulandığında; $2\theta = 4.096$ için $d_1=21.59$, $2\theta = 4.740$ için $d_2= 18.64$, $2\theta = 6.340$ için $d_3=13.94$, $2\theta = 6.958$ için $d_4=12.70$, $2\theta = 8.536$ için $d_5=10.35$ olarak bulunur. Elde edilen bu d değerleri birbirlerine oranlandığında;

$$d_0/ d_0=36.97/36.97 =1$$

$$d_0/ d_1=36.97/21.59 =\sqrt{3}$$

$$d_0/ d_2=36.97/18.64=\sqrt{4}$$

$$d_0/ d_3=36.97/13.94=\sqrt{7}$$

$$d_0/ d_4=36.97/12.70=\sqrt{9}$$

$$d_0/ d_5=36.97/10.35=\sqrt{12}$$

sonuçları elde edilir. Ayrıca X-ışınları kırınımaları tablosunda (Tablo 7.3) verilen düzlemler arası mesafe değerleri (d) birbirlerine oranlandığında $1: 1/\sqrt{3}: 1/\sqrt{4}: 1/\sqrt{7}: 1/\sqrt{9}: 1/\sqrt{12}$ şeklinde olduğu görülmüştür. X-ışınları spektrumundaki piklerin ve tablolardaki verilen değerlerin bu orana uyması moleküllerin hegzagonal kolumnar fazda istiflendiğini göstermektedir. Ayrıca spektrumların $2\theta=25$ civarında gözlenen piklerinin düzenli olması hegzagonal istiflenmenin düzenli bir şekilde olduğunu göstermektedir.

Tablo 7.3. 10 Numaralı Bileşik için oda sıcaklığında X- ışını kırınımı verileri

Bileşik	d_{bulunan}	$d_{\text{hesaplanan}}$	Oran	Miller indisleri
10	36.9039	36.97	1	100
	21.5543	21.59	$\sqrt{3}$	110
	18.6272	18.64	$\sqrt{4}$	200
	13.9295	13.94	$\sqrt{7}$	210
	12.6926	12.70	$\sqrt{9}$	300
	10.3502	10.35	$\sqrt{12}$	200

Hegzagonal bir sistemde kolonlar arası mesafe (a) $a=2d_0/\sqrt{3}$ bağıntısı kullanılarak hesaplanır. **10** bileşiği için bu işlem çözüldüğünde;

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

$$a=2 \times 36.97/1.73$$

$$a= 42.74 \text{ Å olarak bulunur.}$$

Ayrıca; kolonlar arası mesafe Miller İndisleri (h, k, l) kullanılarak aşağıdaki formül yardımıyla da hesaplanır.

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

Yine **10** bileşiği için tabloda verilen d değerleri kullanılarak kolonlar arası mesafe (a) hesaplanacak olursa;

$$d = 36.97, h=1 \text{ ve } k = 0 \text{ için;}$$

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

$$1/(36.97)^2 = 4/3a^2$$

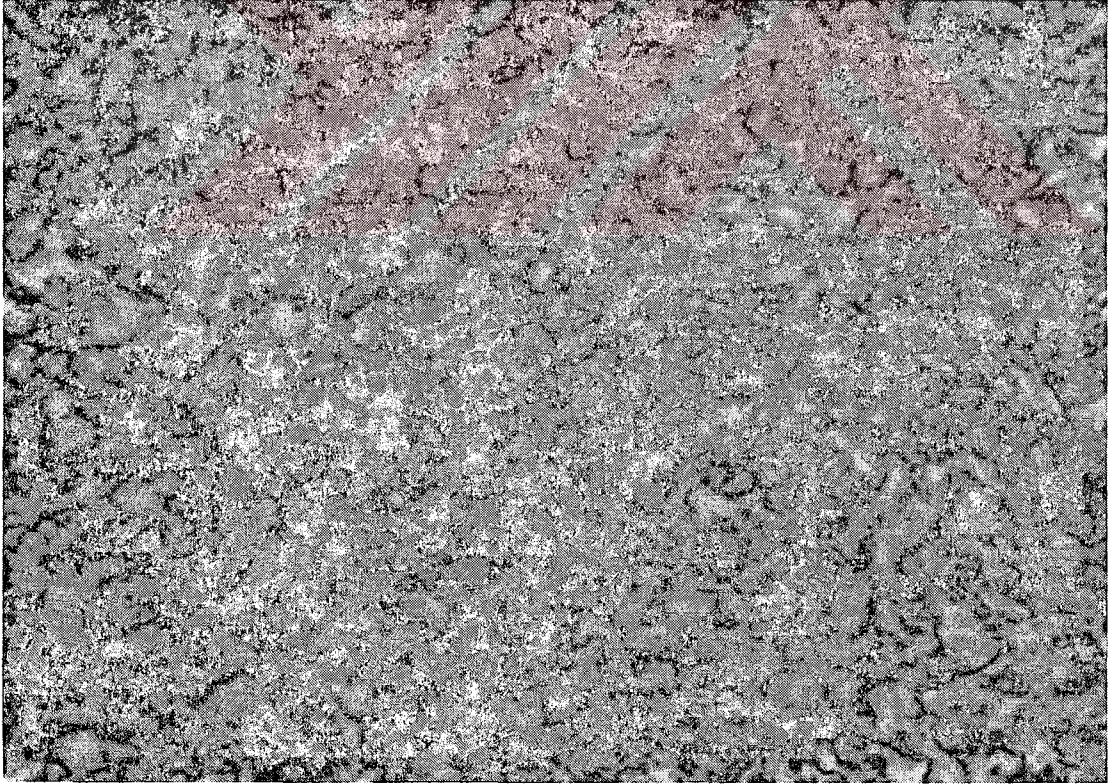
$$a^2 = 1822.37$$

$$a = 42.69 \text{ \AA}$$

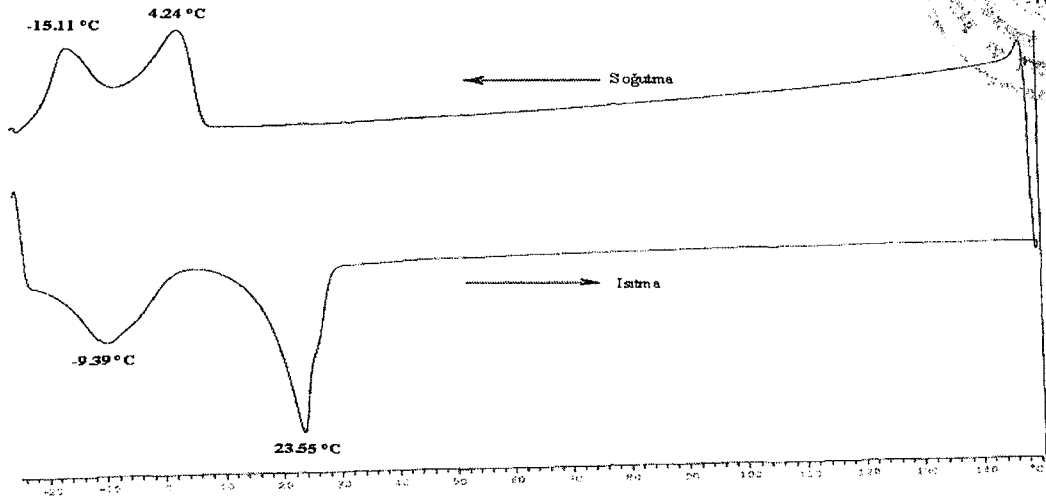
Tabloda verilen diğer d değerleri için de bu formül çözülürse her bir d değeri için yaklaşık olarak 42.7 Å civarında kolonlar arası mesafe (a) bulunur.

7.6.2 Metallsiz (11) Ftalosiyanin Molekülünün Mezomorfik Davranışı

Polarize mikroskop ölçümleri: Metallsiz ftalosiyanin (11) polarize mikroskop altında incelendiğinde bileşiğin oda sıcaklığının altında sıvı kristal olarak bulunduğu ve oda sıcaklığının hemen üstünde de sıvı hale geçtiği gözlenmiştir.



Şekil 7.2 Metallsiz Ftalosiyaninin(11) Mozaik Texture Görüntüsü

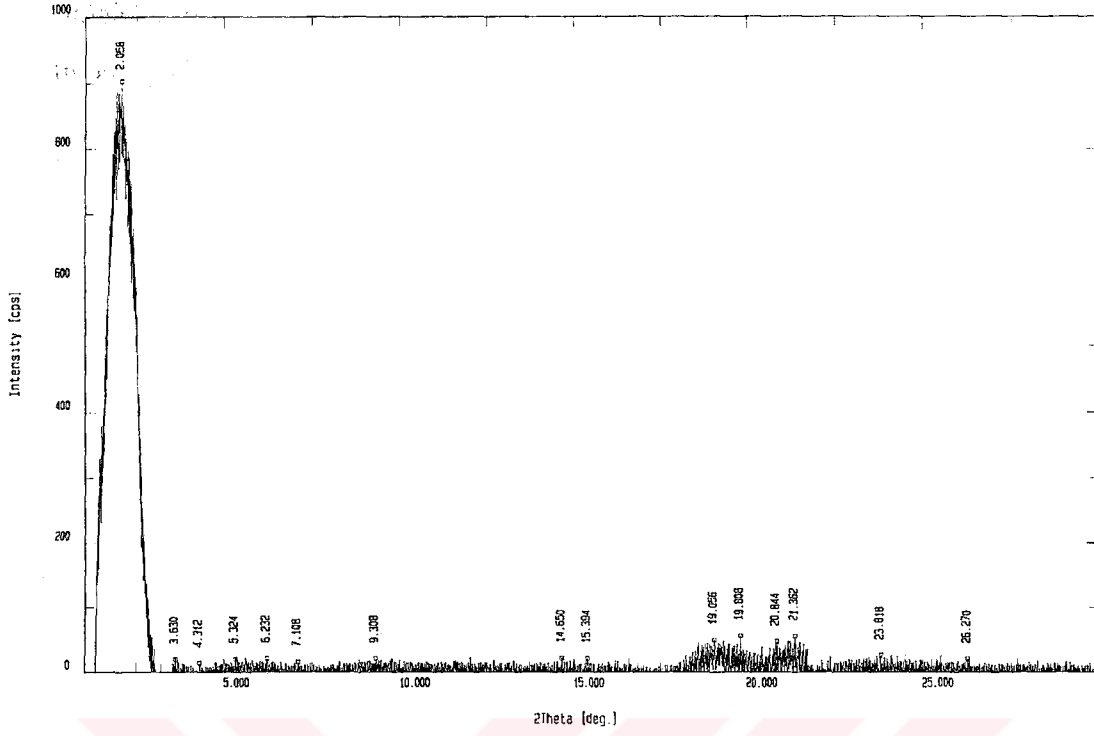


Spektrum 7.20. 11 Numaralı Bileşiğe Ait 3.Defa ısıtma sonucu elde edilen DSC Spektrumu

DSC(Differential Scanning Calorimetry) Spektrumu: 11 numaralı ftalosiyanın bileşiğinin (5.33 mg)10 °C/dak. ısıtma ve soğutma hızı ile elde edilen DSC spektrumu (Spektrum 7.20) incelendiğinde gözlenen sıcaklık geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen entalpi değişim ΔH (kj/mol) değerleri Tablo 7.4’de verilmiştir. Bileşik DSC fırın içerisinde ısıtıldığında -9.39 °C’de katı halden sıvı kristal hale geçmektedir. Isıtılmaya devam edildiğinde 23.55 °C’de berraklaşarak izotropik sıvı haline geçmektedir. Soğutma sırasında 4.24 °C’de izotrop halden sıvı kristal hale geçerken soğutmaya devam edildiğinde -15.11 °C’de sıvı kristal halden katı hale geçmektedir. Bu bileşiğin faz geçişleri oda sıcaklığının çok az üzeri ve sıfırın altı sıcaklıklar olduğu için polarize mikroskop altında termotropik geçiş sıcaklıklarının ölçümü başırlanamamıştır.

Tablo 7.4. 11 Numaralı Bileşik İçin Faz Geçiş Sıcaklıkları (°C) ve Entalpi (ΔH) Değişimleri (kj/mol)

	Katı $\xrightarrow{\quad}$ Sıvı kristal °C	ΔH (kj/mol)	Sıvı kristal $\xrightarrow{\quad}$ Sıvı °C	ΔH (kj/mol)
Isıtma	- 9.39	65.41	23.55	105.10
Soğutma	-15.11	32.81	4.24	54.36



Spektrum 7.21. 11 numaralı bileşiğe ait X-ışını Kırınım Spektrumu

X-ışını Kırınım Spektrumu: 11 bileşiğinin oda sıcaklığında alınan X-ışını kırınım spektrumundan (Spektrum 7.21) elde edilen veriler Tablo 7.5’ de verilmiştir

Tablo 7.5. 11 Numaralı Bileşik için oda sıcaklığında X- ışını verileri

Bileşik	d_{bulunan}	$d_{\text{hesaplanan}}$	Oran	Miller indisleri
11	42.8923	42.8923	1	100
	24.3202	24.7639	$\sqrt{3}$	110
	20.4751	21.4462	$\sqrt{4}$	200
	16.5852	16.2118	$\sqrt{7}$	210
	14.1706	14.2974	$\sqrt{9}$	300
	12.4260	12.3819	$\sqrt{12}$	200



X-ışınımı kırınım sonucunda ölçülen 2θ açısından θ açısı hesaplanır. Ölçüm yapılan alette X-ışını kaynağı olarak Cu tüp kullanıldığı için buna ait dalga boyu $\lambda=1.5418 \text{ Å}$ dur. Ölçüm sonucu bulunan θ açısı ve bilinen λ değerleri Bragg bağıntısında ($\lambda=2d\sin\theta$) yerine koyularak düzlemler arası mesafe bulunmuş olur. Bu işlemler **10** bileşiği için çözüldüğü gibi **11** bileşiği içinde çözülp değerler Tablo 7.5' de verilmiştir.

Elde edilen bu d değerleri birbirlerine oranlandığında;

$$d_0/d_0 = 42.8923/42.8923=1$$

$$d_0/d_1 = 42.8923/24.7639=\sqrt{3}$$

$$d_0/d_2 = 42.8923/21.4462=\sqrt{4}$$

$$d_0/d_3 = 42.8923/16.2118=\sqrt{7}$$

$$d_0/d_4 = 42.8923/14.2974=\sqrt{9}$$

$$d_0/d_5 = 42.8923/12.3819=\sqrt{12}$$

sonuçları elde edilir. Ayrıca X-ışınları kırınımaları tablosunda (Tablo 7.5) verilen düzlemler arası mesafe değerleri (d) birbirlerine oranlandığında $1: 1/\sqrt{3}: 1/\sqrt{4}: 1/\sqrt{7}: 1/\sqrt{9}: 1/\sqrt{12}$ şeklinde olduğu görülmüştür. X-ışınları spektrumundaki piklerin ve tablolaradaki verilen değerlerin bu orana uyması moleküllerin hegzagonal kolumnar fazda istiflendiğini göstermektedir. Ayrıca spektrumların $2\theta=25$ civarında gözlenen piklerinin düzenli olması hegzagonal istiflenmenin düzenli bir şekilde olduğunu göstermektedir. X-ışınları kırınımı ölçümlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde sıvı kristal olan bileşiklerin (**10,11**) düzenlenmiş hegzagonal kolomnar ($C_{60}I_h$) şeklinde sıralandıkları tespit edilmiştir. Hegzagonal bir sistemde kolonlar arası mesafe (a) $a=2d_0/\sqrt{3}$ bağıntısı kullanılarak hesaplandığından **10** numaralı bileşik ile ilgili hesaplamalar yapılırken değinilmişti. Aynı şekilde **10** numaralı bileşik için yapılan hesaplamalar **11** numaralı bileşik içinde tekrarlanırsa tabloda verilen diğer d değerleri için yaklaşık olarak 49.51 Å civarında kolonlar arası mesafe (a) bulunur.

7.7. SONUÇ

Bu çalışmada amaçlanan periferal pozisyonlara daha önceden yapılmış olan çalışmalarda takılmış olan alkil zincirlerinden daha uzun zincirler takılarak ftalosiyanin bileşiklerinin çözünürlüğünün ve sıvı kristalik özelliklerin iyileştirilmesine çalışılmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen ve sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanin bileşiklerinin (10,11) DSC spektrumlarından elde edilen bilgiler değerlendirildiğinde bu bileşiklerin -9 ile -15°C 'den başlayan ve 28°C ' ye kadar sıvı kristal özellik gösteren bileşikler olduğu ve X-ışınları kırınımı ölçümlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde ise sıvı kristal özellik gösteren **10 ve 11** bileşiklerinin düzenli hegzagonal kolomnar (C_{01h}) şeklinde sıralandıkları tespit edilmiştir.

Ayrıca, bu çalışma ile oda sıcaklığında sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyaninlerin senteziyle metalli ve metalsiz mesojen bileşikler sınıfına yenileri eklenmiştir. Oda sıcaklığında sıvı kristal özelliğe sahip bu ftalosiyanin bileşikleri sıvı kristal ve kimyasal sensör alanlarında kullanılabilecek yeni malzemeler olarak değerlendirilebilecektir.



KAYNAKLAR

1. Thomas, A.L., *Phthalocyanine Research and Applications*, Florida, 1990
2. Braun A. ve Tcherniac J. *Ber. Disch. Chem. Ges.*, 1907; 40: 2709
3. De Diesbach H. ve von der Weid E. *Helv. Chim. Acta*, 1927; 10: 886
4. Robertson J.M. *J. Chem. Soc.*, 1935; 615
5. Robertson J.M. *J. Chem. Soc.*, 1936; 1195-1209
6. Robertson J.M. *J. Chem. Soc.*, 1937; 219-230
7. Byrne G.T, Linstead R.P ve Lowe A.R, *J. Chem. Soc.*, 1934; 1017-1022
8. Linstead R.P ve Lowe A.R, *J. Chem. Soc.*, 1934; 1022-1027
9. Dent C,E ve Linstead R.P, *J. Chem. Soc.*, 1934; 1027-1031
10. Dent C,E ve Linstead R.P, *J. Chem. Soc.*, 1934; 1033-1037
11. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.A 20 *Phthalocyanines*, 1992; 213
12. McKeown, N.B; *Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function*, Cambridge 1998,
13. Ahsen V, Gürek A.G, Luneau D, ve Pecaut J, *Inorg.Chem*, 2001; 40:18, 4793
14. Andre J.J, Holczer K, Petit P, Riou M.T, Clarise C., Even R, Fourmigue M, ve Simon J, *J.Chem.Phys.Lett*, 1985; 115: 463
15. Meller A. ve Ossko A, *Monotsh,Chem*, 1972; 103 : 150
16. Kietaibi H, *Monotsh,Chem*, 1974; 105: 405
17. Geyer M, Plenzig F, Rauschnabel J, Hanack M, del Rey B, Sastre A ve Torres T, *Synthesis* 1996, 1139
18. Day V,W, Marks T.J ve Wachter W.A, *J.Am.Chem.Soc*, 1975; 97 : 4519
19. Marks T.J ve Stojakovic D.R, *J.Am.Chem.Soc*, 1978: 100:1695
20. Moser,F.H ve Thomas A,L *The Phthalocyanines, Volume I : Properties* 1983 Florida
21. Leznoff C.C ve Hall T.W, *Tetrahedron Letters*, 1982, 23, 4, 3023-3026
22. Thompson J.A, Murata K, Miller D.C, Stanton J.L, Broderick W.E, Hoffman B.M ve Ibers J.A *Inorg.Chem*, 1993, 32, 3546-3553
23. Wöhrle D, Eskes M, Shigehara K ve Yamada A, *Synthesis*, 1993, 194-196

24. McKeown, N.B, Chambrier I, ve Cook M.J *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* 1990, 1169-1177
25. Diening R, Schmid G, Witke E, Feucht C, Dessen M, Pohmer J, Hanack M *Chem.Ber*, 1995, 128, 589
26. a)De Cian A., Moussavi M., Fischer J., and Weiss R., *Inorg.Chem*, 1985, 24, 3162-3167, b) Gürek A.G., Ahsen V., Luneau D., Pecaut J., *Inorg.Chem* 2001, 40,4793-4797
27. Gariati F., Galizzioli F., and Busetto C., *J.Chem.Soc, Dalton Trans*, 1975, 556-561
28. Mikhalenko S.A., Barknova S.V., Lebedev O.L., and Luk'yanets E.A., *Zhurnal Obshchei Khimii*, 1971, 41, 2735-2739
29. Hanack M., Metz J., and Pawlowski G., *Chem.Ber*, 1982, 115, 2836-2853
30. Kovshev E.I., Solov'eva L.I., Mikhalenko S.A., and Luk'yanets E.A *Zhurnal Vsesoyuznogo Khimiiicheskogo Obshcheilva im D.I.Mandeleeva* 1976, 21, 465-466
31. Metz J.,Schneider D., and Hanack M., ., *Inorg.Chem*, 1984, 23, 1065-1071
32. Hanack M., Meng D.Y., Beck A., Sommerauer M., and Subramanian L. ., *J.Chem.Soc. Commun*, 1993, 58-60
33. Marcuccio S.M., Svirskaya P.I., Greenberg S., Lever A.B.P., Leznoff C.C., and Tomer K.B., *Can.J.Chem*. 1985, 63, 3057-3069
34. Ogava K., Kinoshita S., Yonehara H., Nakahara H., and Fukuda K., *J.Chem.Soc. Chem.Commun*, 1989, 477-479
35. Fujiki M., and Tabie H., *Langmuir*, 1988, 4, 320-328
36. Pawlowski G., and Hanack M., *Synthesis*, 1980, 287-289
37. Cook M.J., Dunn A.J., Howe S.D., Thomson A.J., Harrison K.J *J.Chem.Soc.Perkin Trans I* 1988, 2453
38. Katoyese M., Tai S., Kamijima K., Hagiwara H., Hayshi N.. *J.Chem.Soc.Perkin Trans II* 1992, 403
39. Hanack M., Diening R., Röhrig U., *Chem.Lett* 1993, 399
40. McKeown N.B., Chambrier I., and Cook M.J. *J.Chem.Soc.Perkin Trans I* 1990, 1169-1177
41. Clarkson G.J., Hassan B.M., Maloney D.R.M., and McKeown N.B *Macromolecules*, 1996, 29, 1854-1856



42. Hanack M., Lang M., *Chemtracts-Organic Chemistry* 1995, 8, 131-135.
43. Kabayashi N., Kondo R., Nakajima S., Osa T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 9640
44. Plenzig F., *Diplomarbeit-Universität Tübingen, Germany*, 1994
45. Tomado H. , Saito S. , Ogawa S. , Shiraishi S. , *Chem. Lett.* , pp. 1227-1280, 1990
46. Lenzoff C.C. , Lever A. B. P. , *Phthalocyanines Properties and Application VCH, Weinheim, ch. 1*, pp 1-54 and 133-289, 1989
47. Kabayashi N., Kondo R., Nakajima S., Osa T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 9640
48. Erbil H.Y. , *Türkiye’de Tekstil Boyarmaddeleri ve Organik Pigment Üretim İmkanları, TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Kimya Araştırma Bölümü*, 1985
49. Suito E., Uyeda N. , *J. Phys. Chem.* , 84, pp. 3223, 1980
50. Suito E., Uyeda N. , *Z. U. Z. Polym.* , 193, pp. 7, 1963
51. Sharp H. J. , Lardon, M. , *J. Phys. Chem.* , 72, pp .3230 , 1968
52. Edwards L. And Gouterman M., *J. Mol. Spectrosc.* , 33, pp. 292, 1970
53. Gouterman M., Wagniere G. H and Synder L.C., *J. Mol. Spectrosc.* II , pp, 2 1963
54. Weiss C. , Kobayashi H and Gouterman M., *J. Mol. Spectrosc.* 16, pp. 415 , 1965
55. McHugh A. J. , Gouterman M., Weiss C , *Theor. Chim Acta* , 24 , pp , 346, 1972
56. Ahsen V., Yilmazer E and Bekaroğlu Ö. , *Makromol. Chem.* ., 189 , 99. 2522-2543 1988
57. Ahsen V., Gürek A., Bekaroğlu Ö., *Synthesis and Characterization of Crown-ether- Containing Phthalocyanines With Group IV A Elements.*
58. Lux A., Rozenberg G.G., Petritsch K., Moratti S. C., Holmes A.B., Friend R. H., *Synthetic Metals* 102 , 1527-1528 , 1999
59. *The Early Period: Liquid Crystals or Anisotropic Liquids*, John London
60. Simon J. and Bassoul P., *Phthalocyanine Based Liquid Crystals: Towards Submicronic Devices*
61. (a) Gray G.W. , ‘*Critical Reports on Applied Chemistry 22* ’ , Wiley Chichester , 1987 b) Gray G.W. , Goodby J.W.G.(eds) , ‘*Smectic Liquid Crystals-Textures and Structures* ’ , Leonhard Hill, Glasgow, 1984.



62. Iain Choon Khoo, Liquid Crystals; *Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena* . , New York ,1995.

63. Farina D.J., *Electronics Cooling*, vol.1, No.2, pp.10-15, 1995

64. Gündüz E . , *Bilim ve Teknik* , Eylül 1992, (43,44)

65. Refioğlu İ. H. , *Bilim ve Teknik* , Eylül 1992 (11-15)

66. Chandrasekhar S. ,Sadashiva B. K , Suresh K. A. , *Liquid Crystals of disc-like Molecules* . , Panama 1977 ; 7 ; 471-480

67. Tabushi I . , Yakamura K . , Okada Y . , *J. Org . Chem .* , 1987, 52, 2502; (b) Collard D. M. , Lillya C.P., *J.Am.Chem.Soc.*, 1989, 111, 1829.;(c) Tinh N.H . , Gasparoux H . , Destrade C., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 1981, 68, 101. ;(d) Tinh N.H . , Bernaud M.C., Sigaud G., Destrade C., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 1981, 65, 307. ;(e) Carfanga C., Ianelli P., Roviello A., Sirigu A., *Liq.Cryst.* , 1987, 2, 611. ; (f) Kohne B., Praefcke K., *Chimica* , 1987, 41, 196. ; (g)Ebert M., Jungbauer D.A., Kleppinger R., Wendorff J.H., *Liq.Cryst.*, 1989, 4, 53. ;(h)Cho I., Lim Y., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 1988, 154, 9. ;(i) Ford W. T., Summer L., Zhu W., Chang Y.H., P.-J.Um, Ckoi K.H., Heiney P.A., Maliszewskyj N.C., *New.J.Chem.*, 1994, 18, 495.;(j) Kohne B., Praefcke K., *Chem. Ztg.*,1985, 109, 121.

68. Peter J.Collings and Joy S. Patel , *Handbook of Liquid Crystal Research* New York, 1997.

69. Tschierske C., *Liq.Crystalline Materials With Complex Mesophase Morphologies.Curr. Opin Colloid Interface Sci.*, 7, ;69-80, 2002.

70. Lenzoff C.C. , Lever A. B. P. , *Phthalocyanines Properties and Application VCH, Weinheim*, ch. 1, pp 55-62 , 1989

71. Gündüz E . , Karapınar R. , *Bilim ve Teknik*, Ağustos,17-18, 1992.

72. Peter J.Collings and Michael Hird, *Introduction to Liquid Crystals ; Chemistry and Physics.*, 1997.

73. Ohta J.,Jacquemin L., Sirlin C., Bosio L., Simon J.,*New J.Chem.*, 1988, 12, 751.

74. Van Der Pol J.F., Neeleman E., Zwikker J.W.,Nolte R.J.M.,Drenth W., *Real.Trav.Chim.*, Pays-Bas, 1988, 107, 615

75. Moan J., Peng Q., *An Outline of the history of PDT*

76. Macdonald I.J. and Dougherty T.J., *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2001; 5:105-129

77. Bonnett R., and Martinez G., *Tetrahedron* 57, 9513-9547, 2001.

- 
78. de Paule J.C., *Spectroscopy and Photochemistry ;Literature Section, Chemistry*, 302. 2002
79. Ali H., and E.Van Lier., *Chem.Rev.*, 99, 2379-2450, 1999.
80. Piechocki C. and Simon J., *Nouveau Journal De Chimie*, 1985, Vol.9, No:3, , p: 159,
81. Gürek A.G., Ahsen V., Heinemann F. and Zugenmaier P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* ,1999 Vol. 338, pp.75-97
82. Fischer A., Hendersen G.N., Iyer L.M and Chag C.J., *Can.J.Chem*;1983, 63, 2390
83. Wang C., Bryce M.R., Batsanov A.S., Stanley C.F., Beeby A. and Howard J.A.K., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1997
84. Ahmad A., and Collins R.A., *J. Phys. D: Appl. Phys.*1994, 24, 1894-1897
85. Bergesen K., Haugland L., Cook J.M., Bryant C.G., *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 2000, 4, 665-668
86. Gürek A., Durmuş M., Ahsen V., *New. J. Chem.*, 2004, 28, 693-699,

ÖZGEÇMİŞ

Gökhan ASLIBAY, 1982 Artvin doğumludur. İlk öğretimini Gümüşhane, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamlamıştır. 2002 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olmuştur. 2002 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır.

