

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BENZO MONOAZAETERLİ
FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ,KARAKTERİZASYONU
VE SIVI KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fatma YILMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2003

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BENZO MONOAZAETERLİ
FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ,KARAKTERİZASYONU
VE SIVI KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fatma YILMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof.Dr. Vefa AHSEN

GEBZE
2003

KABUL VE ONAY ÖRNEĞİ

Fatma YILMAZ'ın tez çalışması G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve.....sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

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

ÜYE :

ÜYE :

ONAY

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

İmza / Mühür

ÖZET

Koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyaninler ve metal kompleksleri, günümüz teknolojik ürünleri arasında önemli bir yer tutmaktadır. Ftalosiyaninlere, farklı sübstitüe grupların eklenmesi, kimyasal sensör, sıvı kristal, non-lineer optik ve fotodinamik terapi gibi uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzemeler ve hatta nano malzeme üretimini sağlamaktadır

Sübstitüe gruplar genellikle ftalosiyaninlerin benzen halkasının çevresel pozisyonunda bulunurlar. Bunların en ilginç olanları makrohalkalardır. Bunlardan taç eter gruplarıyla sübstitüe edilmiş ftalosiyaninler diskotik mezofaz özellik gösterirler ve alkali metal katyonlarının bazılarının geçebileceği iyon kanalları oluştururlar. Aynı zamanda sübstitüsyonun bir sonucu olarak ftalosiyanin molekülü çeşitli organik çözücülerde çözünür. Diğer bir ilginç makrosiklik halka ise monoaza taç eterlerdir. Bunlarda taç eterlere ek olarak bir amin grubu mevcuttur. Bu reaktif grup sayesinde makrohalkaya değişik amaçlar için çeşitli gruplar takılabilmektedir. Böylece örneğin monoaza taç eterli ftalosiyaninler daha geniş sıcaklık aralıklarında sıvı kristal özellik kazanabilmektedir.

Bu çalışmada 4',5'-dibromomonoaza-15-crown-5'in amin grubuyla alkil sübstitüe benzenin asit klorür türevi etkileştirilerek benzoaza eterli sübstitüe Zn(II) ve Ni(II) ftalosiyanin kompleksleri sentezlenmiştir. Literatürde bulunmayan bu bileşiklerin yapıları; elementel analiz, IR, UV-Vis, NMR ve Kütle spektrumları verileri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca Polarize mikroskop ve X-Işını Kırınımı kullanılarak bu bileşiklerin sıvı kristal özellikleri incelenmiştir.

SUMMARY

Phthalocyanines are coordination compounds and their metal complexes that are important for application in technological materials. New and nano materials manufacturing is exhibited by attaching various substituent to phthalocyanine molecules. However, this materials are preferred as chemical sensor, liquid crystal, in nonlinear optic and in photodynamic therapy area.

Phthalocyanines substituted with crown ether groups have been shown to form discotic mesophases and ion channels for alkali metal cations. At the same time, these compounds have become soluble in common organic solvents as a result of this substitution. Monoaza crown ethers have been investigated extensively for their capability of forming brached macrocycles through nitrogen pivot atoms. Monoaza crown ether is another macrocyclic compound which have an amine group in addition to crown ethers. Various groups can be added with this reactive group. Thus the phthalocyanines with crown ethers show liquid crystal properties at wide range of temperature range.

In this study, the substitution of 4',5'-dibromomonoaza-15-crown-5 through aza group with the acid chlorides and synthesis of new tetra benzomonoaza crown ether substituted Zn(II) and Ni(II) phthalocyanine complexes are described. The new compounds have been characterized by elemental analysis, IR, ^1H and ^{13}C NMR, UV-Visible and Mass spectra. Furthermore liquid crystal properties of the phthalocyanine compounds have been studied by polarisation microscop and X-Ray Diffractometer.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım esnasında önerileri ile yol gösteren tez yöneticim, değerli hocam Prof. Dr. Vefa AHSEN'e teşekkür ederim.

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

Tez çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki başta Yrd. Doç. Dr. Devrim ATILLA olmak üzere tüm değerli hocalarıma, arkadaşlarıma ve TÜBİTAK-MAM Kimya Bölümü, Anorganik Kimya grubu çalışanlarına;

Ayrıca benden her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ağabeyime, anneme ve babama 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	5
2.1.2 Ftalosiyeninlerin Sentez Metotları	6
2.1.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyeninler	6
2.1.2.2. Sübstitüe Ftalosiyeninler	7
2.1.3. Ftalosiyeninlerin Özellikleri	14
2.1.4. Makrosiklik İçeren Ftalosiyeninler	15
2.2. Makrosiklik Bileşikler	18
2.2.1. Taç Eter Özellikleri	18
2.2.2. Aza-Taç Eterlerin Özel Sentez Metotları	19
2.2.2.1. Monoaza-Taç Eterler	19
2.2.2.2. Benzoaza-Taç Eterler	20
2.3. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları	22
2.4. Sıvı Kristaller	24
2.4.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi	24
2.4.2. Sıvı Kristalin Tanımı	24
2.4.3. Sıvı Kristallerin Kimyasal Yapıları	26
2.4.4. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	27
2.4.5. Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları	31

2.4.6. Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu	34
2.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	39
3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	41
4. DENEYSEL KISIM	43
4.1. Başlangıç Maddelerinin(1-9) ve Yeni Ftalosiyanınların (10-11) Sentezi	43
4.1.1. 1,2-Bis(3'-hidroksi-1'-okzapropil)benzen (1)	43
4.1.2. 1,2-Bis(3'-tosiloksi-1'-okzapropil)benzen (2)	44
4.1.3. Monoazabenzo-15-crown-5 (3)	45
4.1.4. (4,5-Dibromobenzo)monoaza-15-crown-5 (4)	46
4.1.5. Etil-3,4,5-tri(desiloksi)benzoat (5)	47
4.1.6. 3,4,5-tri(desiloksi)benzoik asit (6)	48
4.1.7. 3,4,5-tri(desiloksi)-1-benzen karbonil klorür (7)	49
4.1.8. 1,2-(7-(3,4,5-tri(desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoksatridekametilen)-4,5-dibromo-benzen (8)	50
4.1.9. 1,2-(7-(3,4,5-tri(desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoksatridekametilen)-4,5-disiyano-benzen (9)	51
4.1.10. 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[1,4,10,13-tetraoksatridekametilen-7-aza-(3,4,5 - tri-desiloksifenil-1-karbonil) Ftalosiyaninato] Nikel(II) (10)	52
4.1.11. 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[1,4,10,13-tetraoksatridekametilen-7-aza-(3,4,5 - tri-desiloksifenil-1-karbonil) Ftalosiyaninato] Çinko(II) (11)	53
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
5.1. 4,5-dibromo-1,2-[7-(3,4,5-tri(desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13- tetraoksatridekametilen]-benzen (8)	56
5.2. 4,5-disiyano-1,2-[7-(3,4,5-tri(desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13- tetraoksatridekametilen]-benzen (9)	61

5.3. 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[1,4,10,13-tetraoksatridekametilen-7-aza-(3,4,5 - tri-desiloksifenil-1-karbonil) Ftalosiyanimato] Nikel(II) (10)	66
5.4. 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[1,4,10,13-tetraoksatridekametilen-7-aza-(3,4,5 - tri-desiloksifenil-1-karbonil) Ftalosiyanimato] Çinko(II) (11)	71
5.5. Ftalosiyanimlerin UV-Vis Ölçümleri	76
5.6. Nikel(10) ve Çinko(11) Ftalosiyanimlerin Mezomorfik Davranışı	77
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	87

SİMGELER VE KISALTMALAR

Pc	Ftalosiyanin
PcH ₂	Metalsiz Ftalosiyanin
MPc	Metalli Ftalosiyanin
CuPc	Bakır Ftalosiyanin
CuCN	Bakır Siyanür
LB	Langmuir – Blodgett
DBU	1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-1-ene
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared
DMSO	Dimetil Sülfoksit
CLC	Kolesterik Sıvı Kristal
NLC	Nematik Sıvı Kristal
LCD	Sıvı Kristal Display
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi
UV /Vis	Ultra Morötesi /Görünür
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Å	Angstrom
ES	Electron Spray
LSIMS	Liquid Secondary Ion Mass Spectrometer
APT	Attach Proton Test
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
MPLC	Medium Pressure Liquid Chromatography

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
1.1. Metalsiz Ftalosiyenin(PcH_2)	1
1.2. Metalli Ftalosiyenin(PcM)	1
2.1. Porfirinler, Tetrabenzoporfirinler, Porfirazinler Ve Ftalosiyeninler Arasındaki Yapısal İlişkiler.	3
2.2. Makrosiklikler	4
2.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması	5
2.4. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metotları	6
2.5. Tetrasüstitüe Ftalosiyeninler	8
2.6. Oktasüstitüe Ftalosiyeninler	8
2.7. Tetrasüstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi	9
2.8. 1,4-Tetrasüstitüe Ftalosiyeninlerin İzomerleri	10
2.9. Kondenzasyon Reaksiyonu Sonucu Mümkün Olan Ürünler	12
2.10. Simetrik Olmayan Ftalosiyeninlerin UV-Visible Spektrumları	13
2.11. Subftalosiyenin Yoluyla Bir Simetrik Olmayan Süstitüe Ftalosiyenin Sentezi	13
2.12. Taç Eterli Ftalosiyenin	15
2.13. Benzo-15-Crown-5 İçeren Metalli Ve Metalsiz Ftalosiyeninlerin Sentezi	16
2.14. Monoazabeno-15-Crown-5 İçeren Ftalosiyeninler	17
2.15. Lütesyum Ftalosiyenin	17
2.16. Taç Eterlere Örnekler	18
2.17. Monoaza Taç Eter Sentezi	19
2.18. Süstitüe Olmamış Aza Eter Sentezi	20
2.19. Fonksiyonel Grup İçeren Aza- Taç Eter Sentezi	20
2.20. Hem Monoaza Hem De Diaza Taç Eter Sentezi	21
2.21. Högberg ve Cram'ın Benzoaza Taç Eter Sentezi 1.	21
2.22. Högberg ve Cram'ın Diğer Bir Benzoaza Taç Eter Sentezi 2.	21
2.23. Bakır Ftalosiyenin Sülfolanması	22
2.24. Sıvı Kristallerin Faz Davranışları	25
2.25. Tipik Bir Sıvı Kristalin Moleküler Yapısı	26

2.26. Nematik, Simektik Ve Kolesterolik Sıvı Kristal Yapıları	28
2.27. Farklı Diskotik Mezogenlerin Yapıları	30
2.28. Sıvı Kristal Display Hücresi	32
4.1. Sentezlenen Ftalosiyanınlar	54
5.1. Ni Ftalosiyanınin Fan Texture Görüntüsü	78
5.2. Zn Ftalosiyanınin Fan Texture Görüntüsü	78

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
2.1. R_8PcH_2 'nin Yapı ve Hücre Parametreleri	38
2.2. Kolonlar Arası Boşluklara Zincir Uzunluğunun Etkisi	39
3.1. Sentezlerde, Ayırma Ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	41
3.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	42
4.1. Ftalosiyanınların Numaralandırılması	54
5.1. 8 Bileşiği ($C_{51}H_{83}Br_2NO_8$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	58
5.2. 9 Bileşiği ($C_{53}H_{83}N_3O_8$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	63
5.3. 10 Bileşiği ($C_{212}H_{332}N_{12}Ni_1O_{32}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	68
5.4. 11 Bileşiği ($C_{212}H_{332}N_{12}ZnO_{32}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri	74
5.5. Sentezlenen Ftalosiyanınların (10,11) Uv-Vis Ölçümlerindeki Maksimum Absorpsiyon (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları(C)	77
5.6. 11 Numaralı Bileşiğinin Oda Sıcaklığında X-ışınları Kırınımı Verileri	80
5.7. 10 Numaralı Bileşiğinin Oda Sıcaklığında X-ışınları Kırınımı Verileri	81

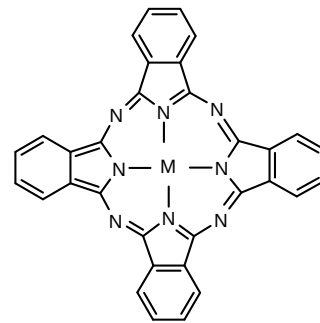
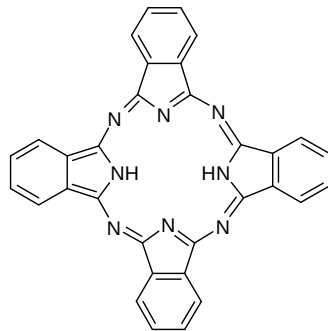
SPEKTRUMLAR DİZİNİ

Spektrum	Sayfa
5.1. 8 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	56
5.2. 8 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	57
5.3. 8 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H –NMR Spektrumu	59
5.4. 8 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C –APT NMR Spektrumu	60
5.5. 9 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	61
5.6. 9 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	62
5.7. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H –NMR Spektrumu	64
5.8. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C –APT NMR Spektrumu	65
5.9. 10 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	66
5.10. 10 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	67
5.11. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H –NMR Spektrumu	69
5.12. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C –APT NMR Spektrumu	70
5.13. 11 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu	72
5.14. 11 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu	73
5.15. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H –NMR Spektrumu	74
5.16. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C –APT NMR Spektrumu	75
5.17. Nikel ve Çinko Ftalosiyanınlerinin(10,11) $1.4 \times 10^{-6}\text{M}$ konsantrasyonda Kloroformda Ölçülen UV-Vis Spektrumları	76
5.18 11 bileşiğinin X-ışınları Kırınımı spektrumu	79

1. GİRİŞ

Ftalosiyanın (Pc) adı, Yunancadaki mineral yağı anlamına gelen naphtha ve koyu mavi anlamına gelen cyanine kelimelerinden türetilmiştir. Bu mavi pigment, ilk olarak 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından asetik anhidrit ve ftalamitten o-siyanobenzamid'in hazırlanması sırasında elde edilmiştir [1]. Daha sonra ftalosiyanın'ın bakır kompleksi (CuPc), 1927 yılında Diesbach ve Von der Weid tarafından bakır siyanür ve o-dibromobenzen'in piridin içerisindeki reaksiyonundan elde edilmiştir [2].

Robertson'ın [7-9], X-ışınları difraksiyon analizleriyle çalışmalarından sonra 1934 yılında Linstead ve arkadaşları [3-6] tarafından metalli ve metalsiz ftalosiyanınların (Şekil 1.1 ve 1.2) yapıları açıklanmıştır. O zamandan beri periyodik tablodaki hemen hemen bütün metal iyonları ile pek çok sayıda metalli ftalosiyanınler hazırlanmaktadır.



Şekil 1.1. Metalsiz Ftalosiyanın (PcH₂) **Şekil 1.2.** Metalli Ftalosiyanın (PcM)

Ftalosiyanınler, mavi ve yeşil renkli boyar madde olarak tekstilde, mürekkeplerde, plastik ve metal yüzeylerini renklendirmede kullanılan ve yılda 50.000 tonun üzerinde üretilen önemli bir ticari üründür.

Son zamanlarda ftalosiyanınler, fotokopi makinalarında [10-11] foto iletken madde olarak, kimyasal sensörlerde, fotodinamik kanser tedavisinde ve diğer tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

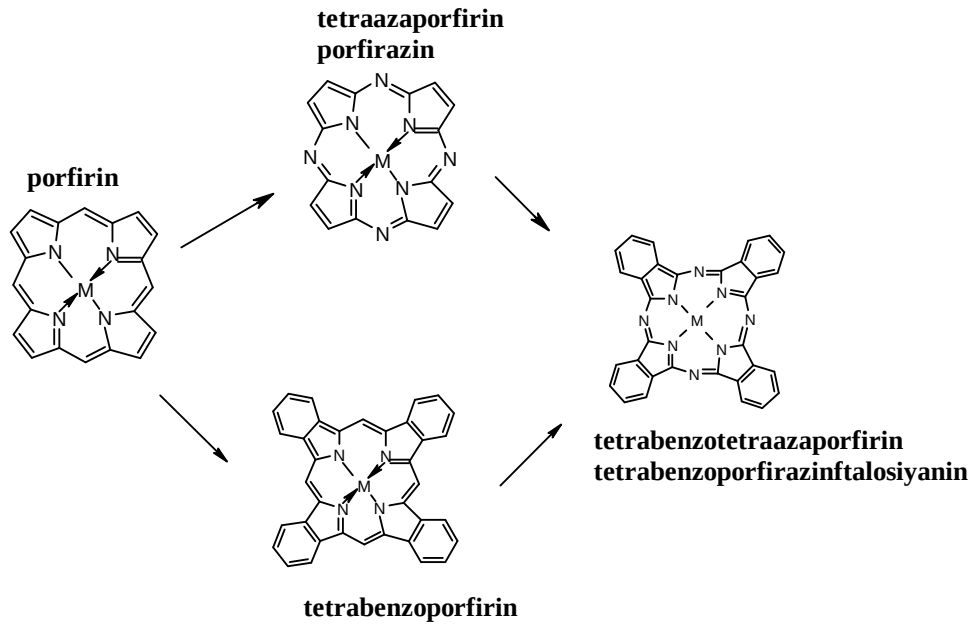
Başlangıç maddelerine bağlı olarak ftalosiyanin hazırlamanın birçok metodu vardır [10,12,13]. Ftalosiyanin ve metalli türevleri, süblimasyon veya konsantre sülfirik asitte çözme ve takibinde buzda çöktürme ile saflaştırılır. Çoğu ftalosiyaninlerin çözünememesinden dolayı, kristallenme, ekstraksiyon ve kromatografik metotlar uygun değildir. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, benzen halkalarına değişik grupların takılmasıyla ya da disodyum ve dipotasyum ftalosiyaninlerinin makrosiklik polieterler ile kompleks oluşturmasıyla arttırılabilir [14,15].

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler, PcM (M=H₂ ya da metal) olarak kısaltılırlar. Linstead ve arkadaşları bu komplekslerin yüksek termal ve kimyasal kararlılıklarından etkilenmişlerdir. Bu grup 500°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda düşük basınç süblimasyonu ile ilk single kristalleri yapmıştır[7].

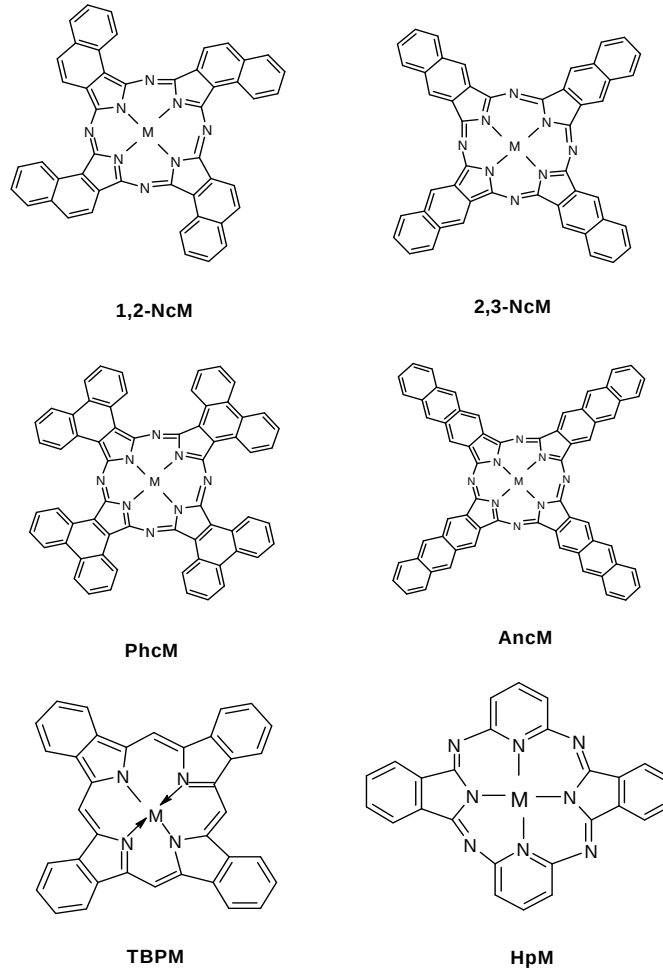
Ftalosiyaninler , porfirinlerle yapısal olarak benzerdir. Yapısal ilişkileri şekil 2 . 1 de verilmiştir.



Şekil 2.1. Porphirinler, Tetrabenzoporphirinler, Porfirazinler ve Ftalosiyaninler Arasındaki Yapısal İlişkiler.

Ftalosiyaninler doğal olarak bulunan klorofil, hemoglobin gibi porfirin içeren yapılara benzeyen bir sentetik makrosiklidir. Bu makrosikliklerin yaygın özelliği, metin veya azametinin köprüleriyle bağlı olan dört pirol ünitelerini içeren temel bir yapıdır. Makrosikliklerin merkezindeki oyuğa metaller (K, Ti, Fe...), yarı metaller

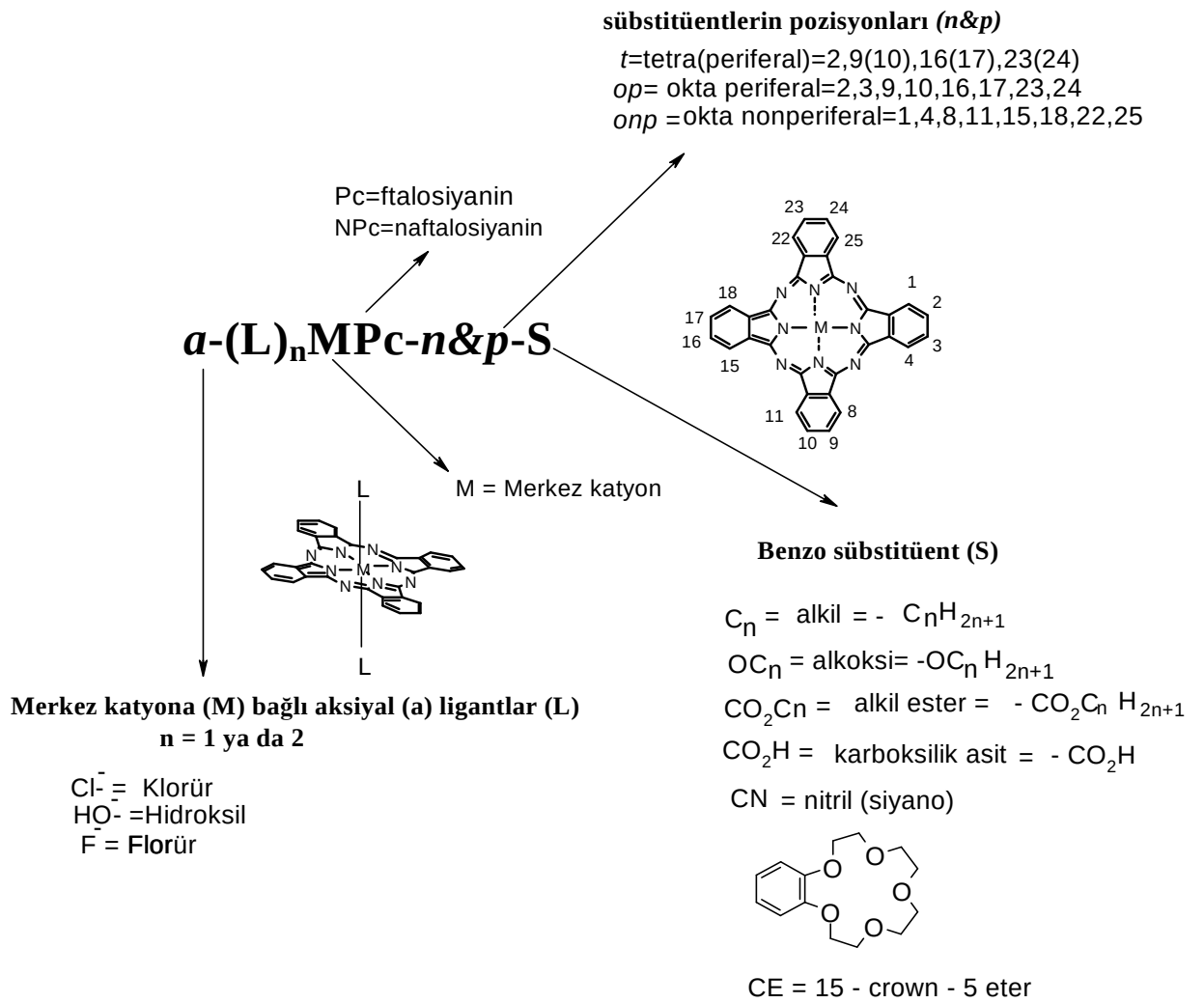
(Si,Sb...) ya da hidrojenler yerleştirilebilir. Ftalosiyaninler ve yapısal olarak ilgili bileşikler, nonlineer optikler, sıvı kristaller, Langmuir-Blodgett (LB) filmler, optik veri depolama, gaz sensörler ile ilgili alanlarda kullanılır. Şekil 2.2 de genişletilmiş π sistemlerini içeren ftalosiyanin türevlerinin bazıları gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Makrosiklikler: 1,2-NcM, 1,2-metallinaftaloftalosiyanin; 2,3-NcM, 2,3-metallinaftaloftalosiyanin; PhcM, metallifenantreoosiyanin; AncM, metalliantrasenosiyenin; TBPM, metallitetrabenzoporfirin; ve HpM, metallihemiporfirazin.

2.1.1. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Ftalosiyanin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması Şekil 2.3'te verilmiştir.

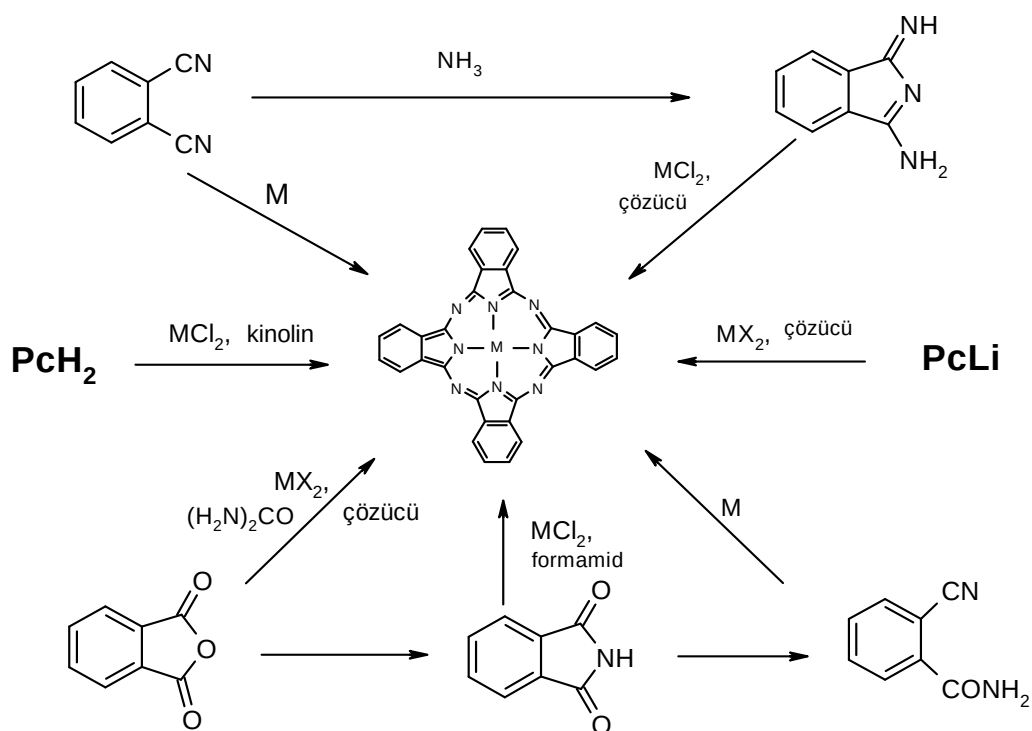


2.1.2. Ftalosiyaninlerin Sentez Metotları

2.1.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninler

Yaklaşık 70 farklı element, ftalosiyaninde, naftaloftalosiyaninde ve Şekil 2.2 de görülen benzer makrosikliklerde merkezi atom olarak kullanılır. Genellikle sübstitüe olmamış ftalosiyaninler suda ya da organik çözücülerde çözünmezler.

Metalli bir ftalosiyanin sentez metotları Şekil 2.4'te[16,17,18] verilmiştir. Çoğu metalli ftalosiyaninler, ftalonitril türevlerinden ve 1-kloronaftalen ya da kinolin gibi yüksek kaynama noktalı çözücülerde uygun metaller ya da metal tuzları ile hazırlanabilir.



Şekil 2.4. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metotları.

1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-1-ene 'nin (DBU) varlığında [19] 1-pentanol gibi bir alkolde metal tuzları ile ftalonitrilin ısıtılmasıyla yüksek verimde metalli ftalosiyanin kompleksleri elde edilir.

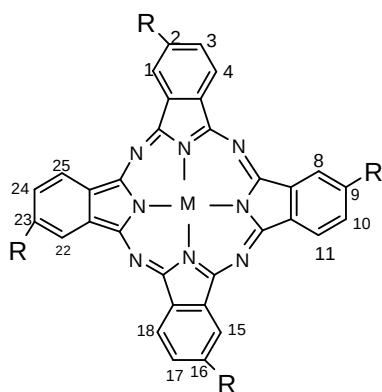
Metalli ftalosiyanin komplekslerini elde etmek Şekil 2.4.'de gösterildiği kadar kolay değildir. Örneğin ftalosiyaninato rutenyum (PcRu) aksiyal olarak koordine olmuş bis (izokinolin) kompleks $\text{PcRu}(\text{iqnl})_2$ yolu ile sentezlenmiştir. Bu kompleks izokinolinde[20,21] ftalonitrilden ve $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan oluşmuştur. $\text{PcRu}(\text{iqnl})_2$ kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Bu kompleksin 250°C de vakumda termal bozulması saf PcRu'yu verir. Şu ana kadar rutenyum ftalosiyaninin yapısı detaylı olarak bilinmemektedir. UV-visible spektroskopisi ve magnetik ölçümlerden dolayı rutenyum ftalosiyaninin Ru-Ru çift bağı içeren bir dimerik[22] yapıda olduğu belirlenmiştir.

Metalli ftalosiyanin bileşiklerinin kararlılığı merkezi metal atomuna bağlıdır. Birçok PcM (M=H₂, Ni, Cu, Zn)çok kararlı bileşiklerdir. Fakat örneğin demir ftalosiyanin(PcFe), oksijen varlığında kararsızdır. PcFe sentezlerken oksijen tamamen engellenemez ve bu nedenle μ -oxo-dimeri $(\text{PcFe})_2\text{O}$ oluşur. Periferal olarak süstitüe olmamış μ -oxo-dimerleri bilinen çözücülerde çözünmezler. Öte yandan çözünebilir süstitüe μ -oxo-dimerleri, süstitüe ftalonitrillerden [23] başlanarak da sentezlenebilir.

2.1.2.2. Süstitüe Ftalosiyaninler

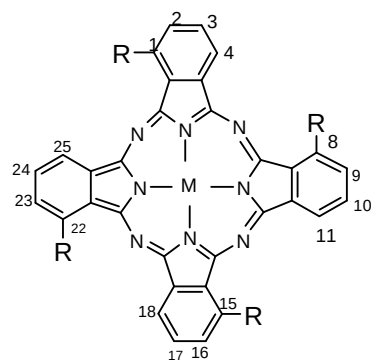
-Simetrik Süstitüe Ftalosiyaninler

Makrosiklik halka etrafında uygun süstitüentlerin bulunması ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü artırır. Bu gibi süstitüentler istiflenmiş ftalosiyaninler arasında geniş mesafeler kalmasını sağlar ve onların çözünmelerine imkan verir. *tert*-bütil [24] gibi hacimli gruplar, organik çözücülerde çözünür ftalosiyaninleri elde etmedeki bir ilk yaklaşımdır. En iyi incelenmiş süstitüe ftalosiyaninler, tetra- ve oktasüstitüe ftalosiyaninlerdir. Bu tetra- ve oktasüstitüe metalli ftalosiyaninlerin bazı örnekleri Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da sırasıyla verilmektedir.



Tetrasüstitüe 2(3)-ftalosiyenin

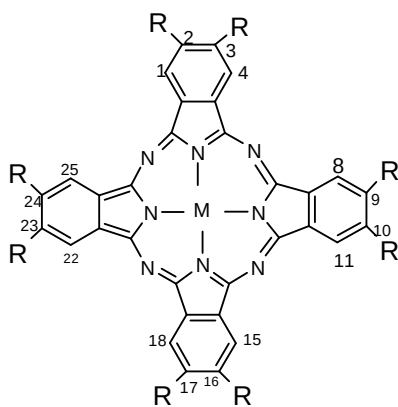
R	M
Alkil	Fe, Ru
Alkoksi	Fe, Ru
2-Et-C ₆ H ₁₂ O	Fe
SO ₃ Na	Mn, Fe, Co, Ni, Cu
COOH, COCl	Fe, Co



Tetrasüstitüe 1(4)-ftalosiyenin

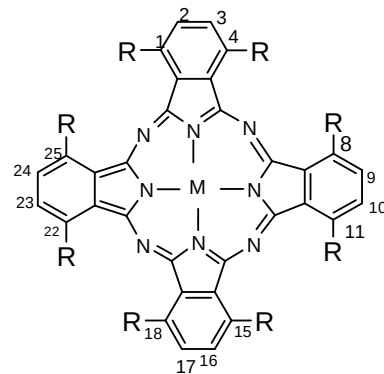
R	M
2-Et-C ₆ H ₁₂ O	Fe, Ni
OCH ₃	Zn
OPh	Co, Cu, Zn

Şekil 2.5. Tetrasüstitüe Ftalosiyeninler.



Oktasüstitüe 2(3)-ftalosiyenin

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



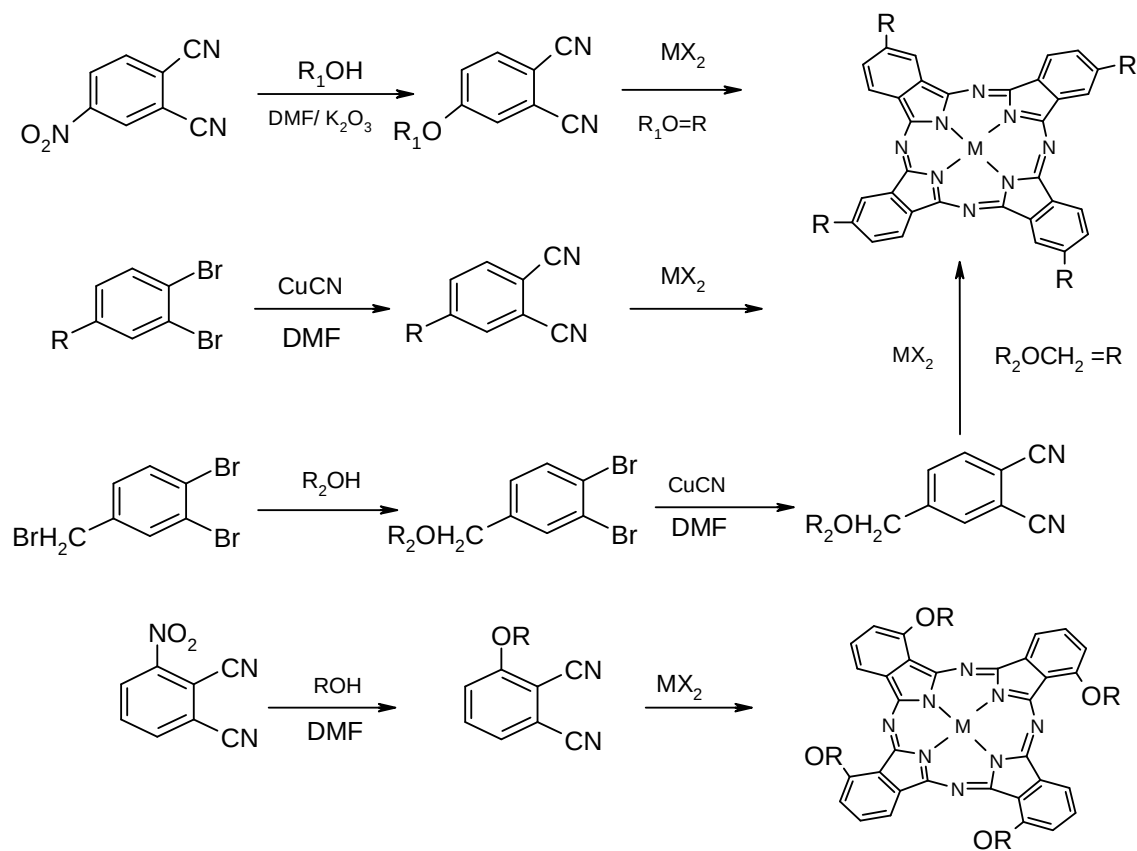
Oktasüstitüe 1(4)-ftalosiyenin

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

Şekil 2.6. Oktasüstitüe Ftalosiyeninler.

2,3,9,10,16,17,23,24 ya da 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarındaki süstituentlerin yerlerinden dolayı Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da gösterilen tetra- ve oktasüstitüe metalli ftalosiyaninler sırasıyla 2,3 ve 1,4-süstitüe ftalosiyaninler olarak adlandırılır.

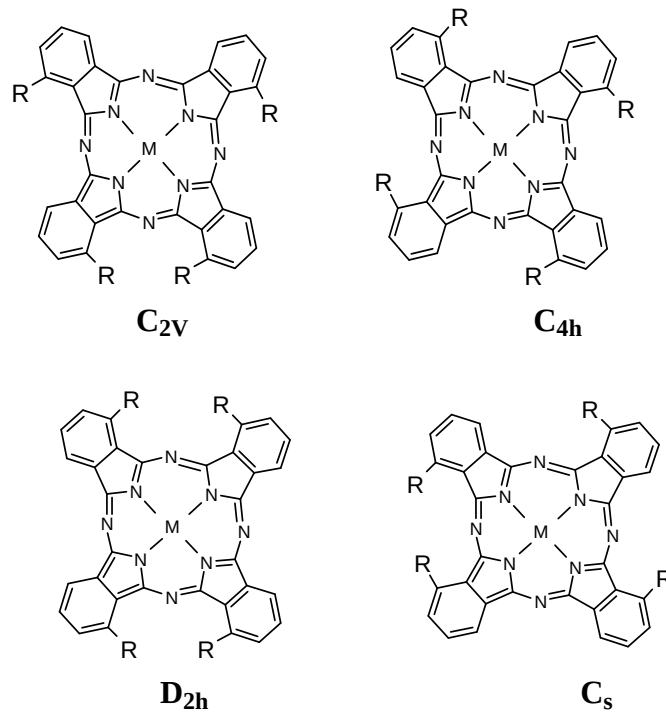
Tetrasüstitüe 2,3-ftalosiyaninler 4-süstitüe ftalonitrillerden sentezlenebilir ve Şekil 2.7'de gösterildiği gibi tetrasüstitüe 1,4-ftalosiyaninler de 3-süstitüe ftalonitrillerden elde edilir.



Şekil 2.7. Tetrasüstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi.

Monosüstitüe ftalonitriller daima tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin dört yapısal izomer karışımını verir. Bu izomerler, 1,4-süstitüe sistemleri için Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Benzer izomerler 2,3-süstitüe ftalosiyaninler içinde elde edilir. Bu dört izomeri [25,26,27] ayırmak için birçok denemeler yapılmıştır. İlk deneme tetra-*tert*-bütil nikel ftalosiyaninin dört izomerini ayırmak için MPLC ve HPLC [27] metotları kullanılarak yapılmıştır. Bu dört izomeri izole etmek mümkün olmamış

fakat C_{2v} izomeri ve C_s izomeri sırasıyla % 84 ve % 93'e kadar HPLC ile arttırılmıştır. Son zamanlarda MPLC ve HPLC metotlarını kullanarak 1,4-süstitüe tetrakis-(2-etil heksiloksi)-nikelftalosiyininin (Şekil 2.8; $R = OC_8H_{17}$) izomerleri başarıyla ayrılmıştır. 1,4-tetra süstitüe ftalosiyininleri ayırmak 2,3-tetra süstitüe ftalosiyininleri ayırmaktan daha kolaydır. Alkoksü süstitüentler (R =etil-heksiloksi-) ftalosiyinin halka düzleminde değildirler. Biri düzlem üzerinde diğeri makrosiklinin altında [28] yer alır. Rasemik süstitüentli ftalosiyininlerde en yüksek simetrikli (C_{4h}) izomer, az miktarda oluşurken optikçe aktif bir süstitüent kullanıldığında ana ürün olur.



Şekil 2.8. 1,4-Tetrasüstitüe Ftalosiyininlerin İzomerleri.

2,3,9,10,16,17,23,24- okta alkil-süstitüe [29] ve 1,4,8,11,15,18,22,25-okta alkil- süstitüe ftalosiyininler, 4,5 ya da 3,6-disüstitüe ftalonitrillerden başlanarak tetra süstitüe analoglarına benzer şekilde sentezlenirler.

Genellikle tetra süstitüe ftalosiyininler (Şekil 2.5) oktasüstitüellerden (Şekil 2.6) daha yüksek çözünürlük gösterirler. Bu davranışın iki sebebi vardır. İlki, dört tetrasüstitüe ftalosiyininlerin izomer karışımı simetrik oktasüstitüe ftalosiyininler

ile karşılaştırıldığında katı halde daha düşük düzenlilik gösterirler. İkincisi, tetrasüstitüe ftalosiyaninler makrosiklik çevresindeki süstitüentlerin simetrik olmayan düzenlenmeleri sebebiyle yüksek dipol momente sahiptirler. Süstitüe ftalosiyaninlerin yanı sıra süstitüe naftalosiyaninler[30,31] ve tetra-*tert*-bütill-süstitüe antrasenosiyaniinler [32] de sentezlenir.

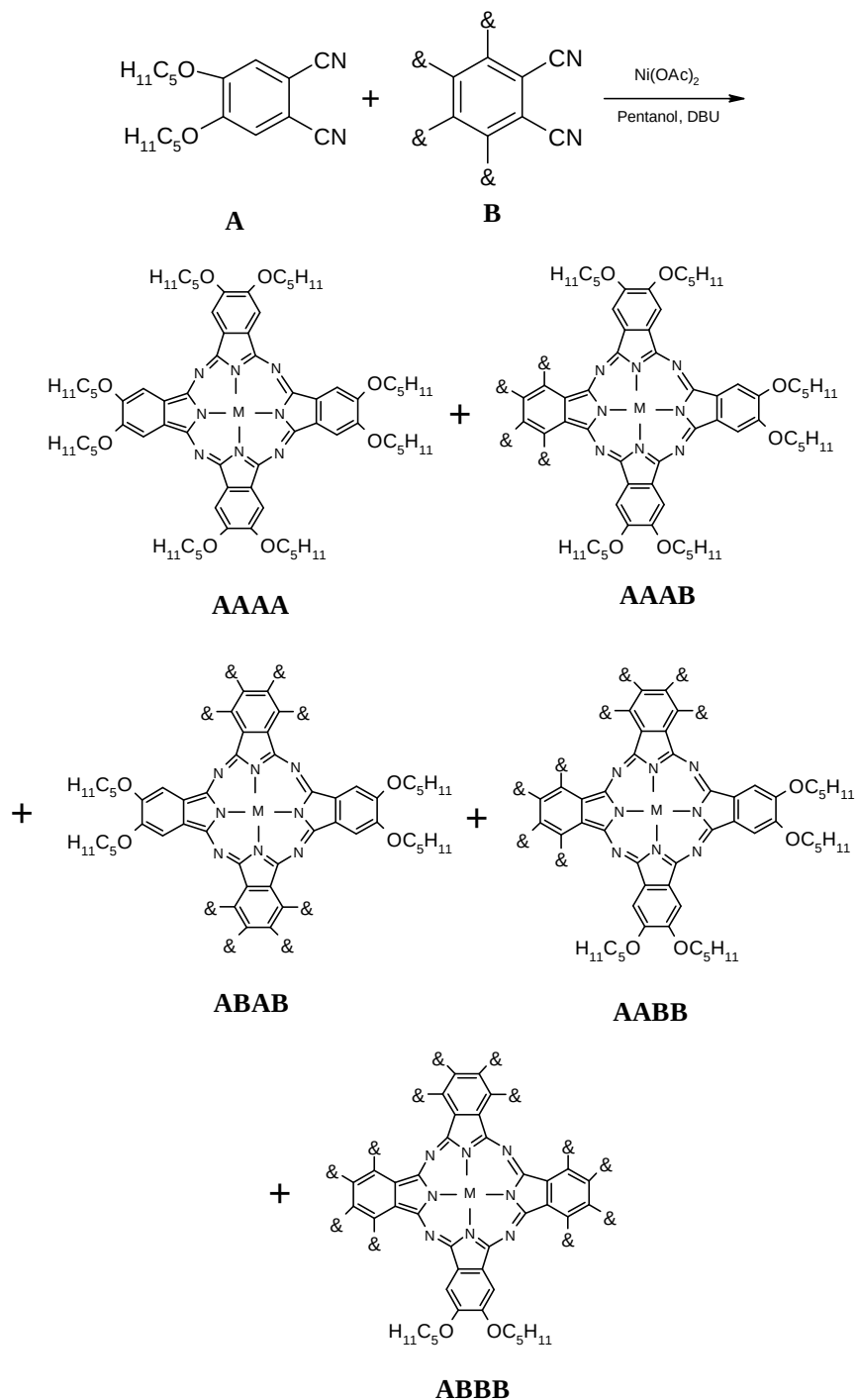
- Simetrik Olmayan Süstitüe Ftalosiyaninler

Simetrik olmayan ftalosiyaninleri hazırlamak için istatistiksel kondenzasyon, polimer destekli ve subftalosiyaninler gibi çeşitli yollar izlenebilir.

İki farklı ftalonitril'in (A ve B) reaksiyonuna dayanan stareteji ile altı çeşit ftalosiyanin (Şekil 2.9) elde edilebilir.

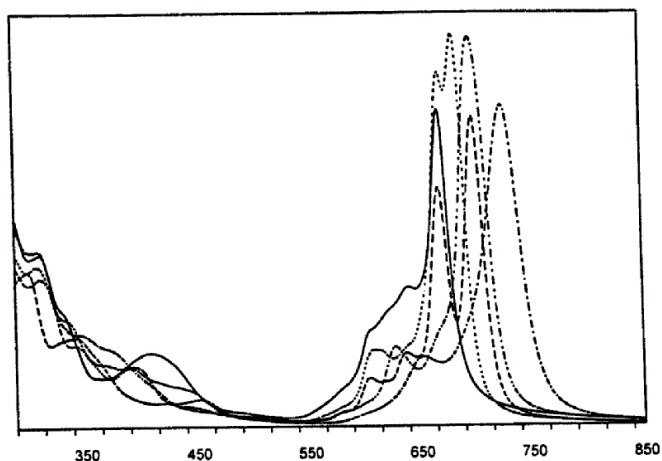
- Dört aynı ünite içeren ftalosiyaninler (AAAA ya da BBBB)
- Üç aynı bir farklı ünite içeren ftalosiyaninler (AAAB ya da BBBA)
- İki farklı ünite içeren ftalosiyaninler (iki izomer; AABB, ABAB)

Ürünlerin sayısı, 3,6-pozisyonlarında hacimli grup örneğın fenil gruplarını içeren (BBBB bileşıği gözlenmez.) durumda bir ftalonitril kullanılmasıyla azaltılabilir. Bu yol, 24 saatte [33] 140° C de DBU ve n- pentanol ortamında nikel asetat ile 3,4,5,6-tetra fenil ftalonitril ve 4,5- dipentoksi ftalonitrillerin eşmolar olarak alınmasıyla yapılan reaksiyonla gerçekleştirilir. Reaksiyon ürünleri Şekil 2.9'da gösterilir.



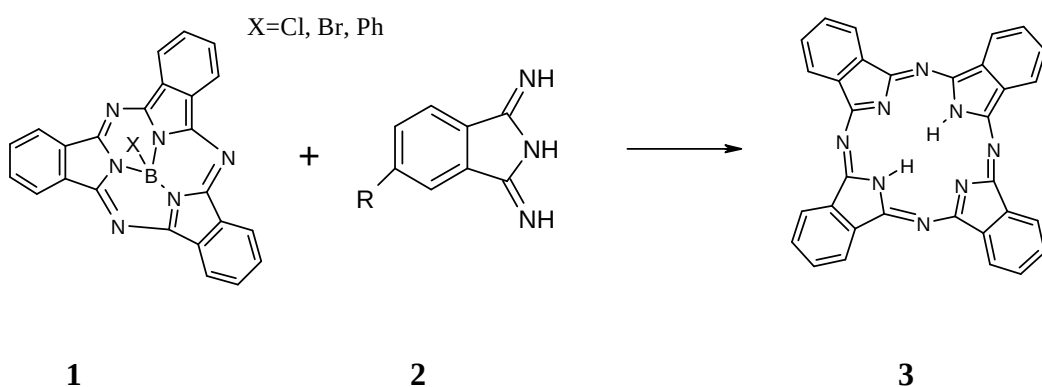
Şekil 2.9. Kondenzasyon Reaksiyonu Sonucu Mümkün Olan Ürünler.

Bütün reaksiyon ürünleri kolon kromatografisiyle[33]izole edilir. Farklı simetrilerinden dolayı bu ftalosiyeninler, farklı UV-Visible spektrumları gösterir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Simetrik Olmayan Ftalosiyaninlerin UV-Visible Spektrumları. AAAA,—; AAAB, ... ; BABA, ----- ; AABB, -.-.-.- ; AB BB, -.-.-.-

Simetrik olmayan süstitüe ftalosiyaninlerin oluşumunu gösteren bir diğer yol da Şekil 2.11’de verilmiştir. Bu yolda subftalosiyanin **1**, bir monosüstitüe isoindolin **2** ile reaksiyonundan monosüstitüeli bir ftalosiyanin **3** oluşur[21,34,35]. Bu yol değişik simetrik olmayan süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi için uygulanır. Fakat, oluşan monosüstitüe ftalosiyaninlerin verimleri düşüktür ve yan ürünler oluşabilir.



Şekil 2.11. Subftalosiyanin Yoluyla Bir Simetrik Olmayan Süstitüe Ftalosiyanin Sentezi.

Simetrik olmayan süstitüe suda çözünen ftalosiyaninler ve naftalosiyaninler, suda çözünen tetra süstitüe ftalosiyaninler gibi (R_4PcM , $R=COOH$, SO_3H ; $M=Zn, Al$) fotodinamik terapide kullanılırlar[36].

2.1.3. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

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

Bileşiklerin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma 0.3 Å dur. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3.4 Å dur. Molekül simetrisi, D_{4h} simetrisine uymaktadır.

Kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500 °C ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C den önce bozunmazlar [37]. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat ve seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit ve ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur.

Ftalosiyaninlerin π elektronu bakımından zengin olmaları nedeniyle UV/Vis. bölgede faklı absorbsiyon pikleri verirler. Bunlar, $n \rightarrow \pi^*$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir ve,

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

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantları ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz olmaları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyaninler eşit çift bant veririrken metalli ftalosiyaninler ise tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Metalli ftalosiyaninlerden metalsizlere geçişte simetri azalır (D_{4h} dan D_{2h} geçişi olur) ve LUMO da dejenarasyona neden olur. Bu nedenle de metalsiz ftalosiyaninlerde Q bandında

yarılma gözlenir. Metalli ftalosiyeninler, 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.

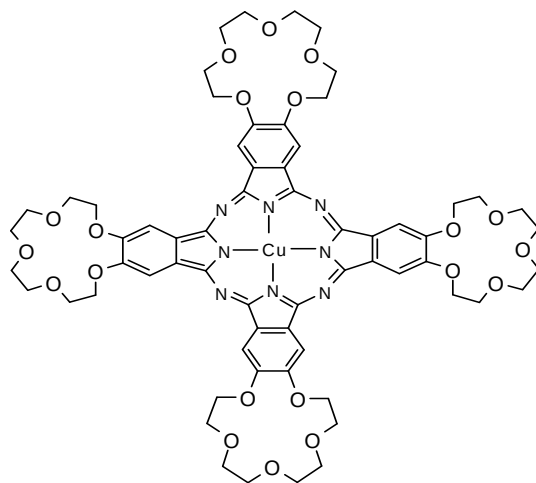
Makrosiklik yapı üzerine çeşitli süstitüentler ekleyerek ftalosiyeninlerin özelliklerini değıştirmek mümkündür.

Ftalosiyeninlerin sahip oldukları bu özelliklerinden dolayı kullanım alanları giderek artmaktadır. Bu da her biri diğlerinden farklı merkez metal atomu veya dış yüzeydeki süstitüentler içeren yeni ftalosiyeninlerin sentezine yol açmaktadır.

2.1.4. Makrosiklik İçeren Ftalosiyeninler

a.) Taç Eterli (O_n) Ftalosiyeninler

15- crown- 5 ünitesini içeren bakır ftalosiyanini (CuCN) kısa bir süre içinde [38,39,40] birbirinden bağımsız olarak üç grup tarafından hazırlanmıştır. Dört tane benzo – 15 – crown –5 içeren bu bakır ftalosiyanini, çözünen ftalosiyeninlerin ilk örneğini teşkil eder (Şekil 2.12).

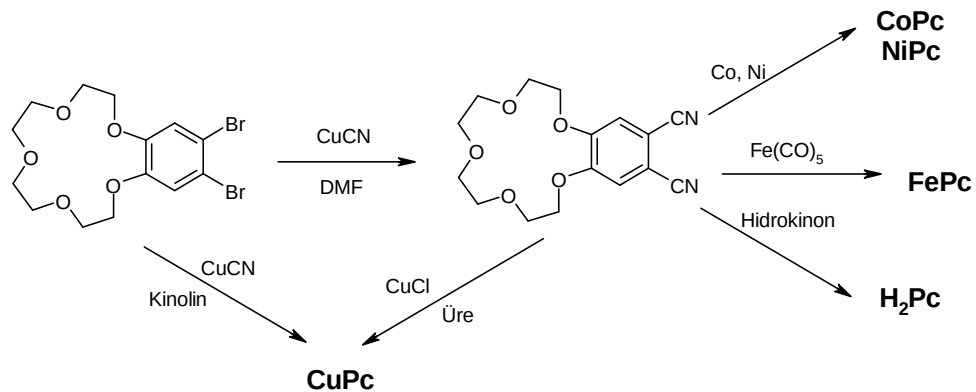


Şekil 2.12. Taç Eterli Ftalosiyenin

Bileşik, 4,5 – dibromobenzo – 15 – crown – 5 ve CuCN’nin kinolin içinde 8 saat kaynatılmasıyla hazırlanmıştır. Diklorometan, kloroform, aseton, etanol, metanol,

piridin, dimetil sülfoksit ve dimetil formamid ile çözünür. Literatürde [41] verilen prosedüre göre metanol içinde NaSCN ile Şekil 2.12 deki bileşiğin karıştırılmasıyla bir sodyum kompleksi gözlenmiştir.

Taç eter içeren metallsiz ftalosiyanın, hidrokinon ile disiyanobenzo - 15 - crown - 5 karışımının ısıtılmasıyla (Şekil 2.13) sentezlenir [42].



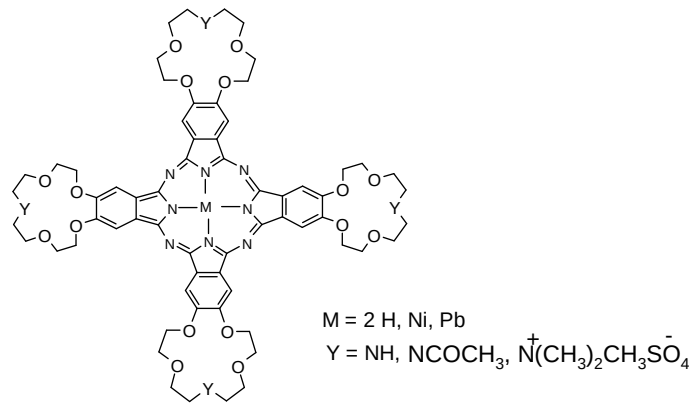
Şekil 2.13. Benzo - 15 - Crown - 5 İçeren Metalli Ve Metallsiz Ftalosiyanın Sentezi.

Taç eter içeren geçiş metal komplekli ftalosiyanınlar da disiyanobileşiklerinden metal tuzu ve yüksek kaynama noktalı bir çözücüde hazırlanır. Metalli (Cu, Mn, Co, Ni..) ve metallsiz ftalosiyanınların IR spektrumları çok benzerdir. Aralarındaki fark, metallsiz molekülün spektrumlarında δ (NH) ve ν (NH) titreşimleri gözlenir. Bu bantlar metalli ftalosiyanınların spektrumlarında yoktur. Taç eter gruplarından dolayı absorpsiyonlarda küçük değişiklik vardır.

Metallsiz ftalosiyanının ¹H - NMR spektrumunda aromatik protonlar (δ 8.3 ppm) ve içteki NH protonları (δ - 4.8 ppm) gibi alifatik eter protonları (δ 3.9 - 3.2 ppm) gözükür. NH protonlarının yüksek alana kayması ftalosiyanın halkasının 18 π elektron sistemine sahip olmasının bir sonucudur. NH protonlarının aksine aromatik protonlar ise düşük alana kayarlar.

b.) Aza Taç Eterli (O_nN_n) Ftalosiyaninler

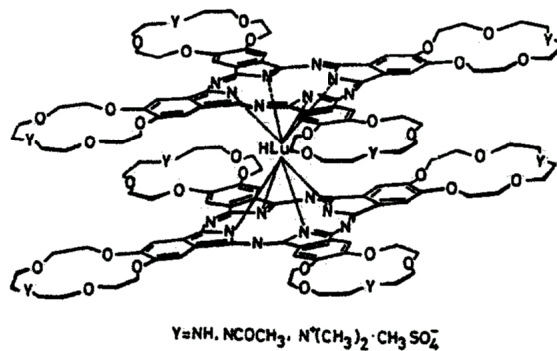
Monoazabenzo – 15 – crown – 5 (acpc) ‘li bir ftalosiyanin piridin içerisinde 205 – 210 ° C de CuCN ve dibromo bileşiğinden sentezlenmiştir (Şekil 2.14) .



Şekil 2.14 . Monoazabenz-15-Crown-5 İçeren Ftalosiyaninler.

Dimetil sülfat ile Şekil 2.14’te görülen bileşiklerin metillenmesi sonucu kuarterner olmuş bakır ftalosiyanin [43] ele geçer. Bu ftalosiyaninin özelliği DMSO’da ve suda çok iyi çözünür olmasıdır. Bu bakır ftalosiyaninin en ilginç özelliği, düşük sıcaklık ve basınçlarda doymuş ve doymamış hidrokarbonların oksidasyonunda etkin bir katalizör olmasıdır.

İlk suda çözünen lütesyum ftalosiyanini de aynı liganttan çıkılarak (Şekil 2.15) sentezlenmiştir [44].

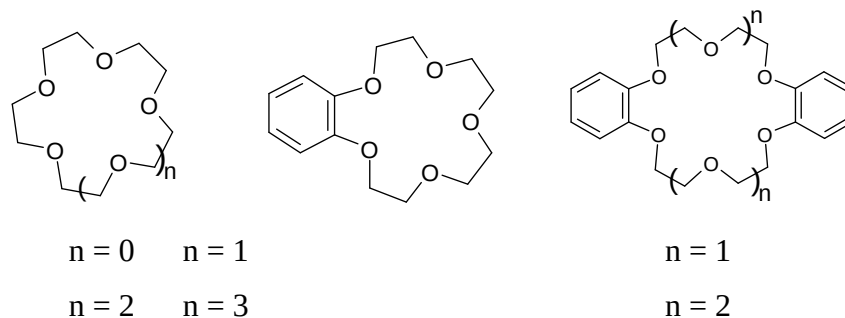


Şekil 2.15. Lütesyum Ftalosiyanin

Elektrokimyasal bakımdan $\text{Lu}(\text{pc})_2$, bilinen bir moleküler yarı iletken [45,46] dir. $\text{Lu}(\text{pc})_2$ nötralken yeşil, katyon durumunda turuncu, anyon durumunda ise mavidir. $\text{Lu}(\text{acpc})_2$ komplekslerinin kloroform ve sudaki çözeltilerinin rengi de yeşildir.

2.2. Makrosiklik Bileşikler

En az dokuz üyeli ve en az üç heteroatomu olan halkalı bileşiklere makrosiklik bileşikler (Şekil 2.16) denilir. Heteroatom olarak aynı cins ya da değişik cinsler (O, P, N, S gibi) aynı makrosiklik bileşik üzerinde olabilirler. Porfirinler ve benzer yapıdaki ftalosiyanin pigmentleride ilk sentez edilen ve yapısı aydınlatılan makrosiklik bileşiklerdendir. Aza grubu içeren makrosiklik halka 1936’ da, siklam ve türevleri de 1960 ‘larda sentezlendi.



Şekil 2.16. Taç Eterlere Örnekler.

Oksijen heteroatomları içeren bu bileşikler oyuklarına alkali ve toprak alkali metaller bağlayarak değişik tipte kompleksler vermektedir.

2.2.1. Taç Eterlerin Özellikleri

Etilen oksidin oligomerleşmesi ile oluşan taç eterler renksiz, kokusuz, viskoz sıvılar veya erime noktası çok düşük olan katılardır. Taç eterler oldukça higroskopiktirler. Suda ve organik çözücülerin çoğunda çözünür. Bazı taç eterler

alkali veya toprak alkali kanyonlarla kompleks verdikten sonra çözünürlükleri artabilir.

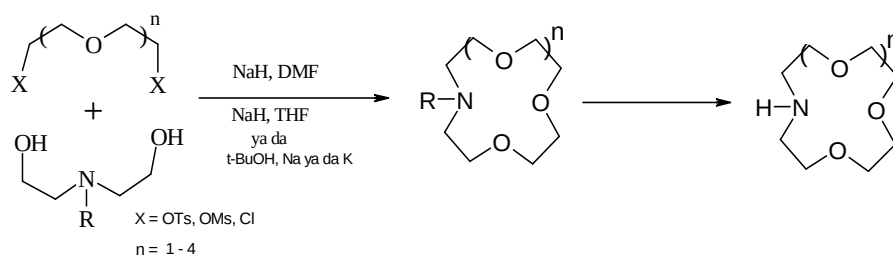
Kükürt veya azot gibi heteroatom içeren taç eter türevleri klasik taç eterlerden daha reaktiftirler. Aza türevleri kuvvetli bazdırlar ve asitlerle reaksiyona girip tuz oluştururlar [47].

2.2.2. Aza- Taç Eterlerin Özel Sentez Yolları

Greene, bir potasyum kasyonu kullanıldığı zaman *tert* - bütoksit tuzlarının [48] artırılması durumunda bir ditosilat ve diolden 18 – crown – 6 ‘nın oluşumunu gözledi. Bu template etki, alkali ya da toprak alkali metal kanyonları kullanılarak poli taç eter bileşiklerinin sentezi için etkilidir. Yumuşak N – donör atomları alkali metal kanyonları ile [49] zayıf kompleksler oluşturduğu için bu etkinin daha az görülmesine rağmen, template etkiler aza –taç eterlerin hazırlanmasında da gözlenir.

2.2.2.1. Monoaza – Taç Eterler

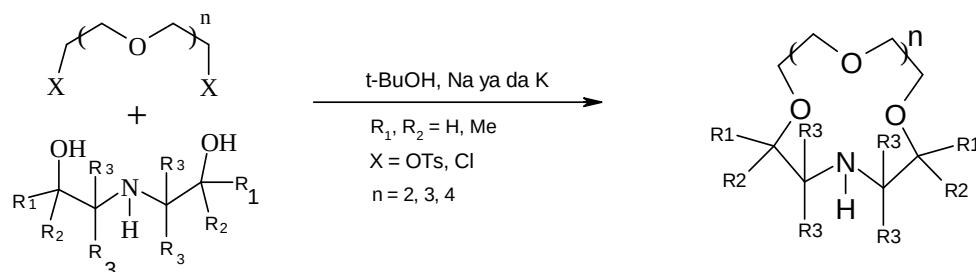
İlk monoaza – taç eter bileşikleri, bir oligoetilenglikol ditosilat, dimesilat ya da dihalojenin [48,50-52] dietanolaminle olan reaksiyonuyla (Şekil 2.17) hazırlanmıştır.



Şekil 2.17. Monoaza Taç Eter Sentezi.

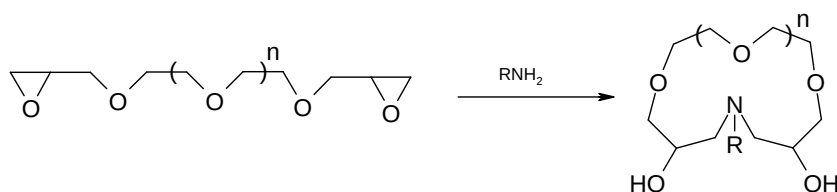
Bu metot iki başlangıç maddesi bulunduğu için uygundur. Sübstitüe olmamış aza – taç eter, R grubu benzil, tritil ya da tosil olduğunda da hazırlanabilir.

Okahara ve arkadaşları sübstitüe olmamış aza – taç eterlerin hazırlanmasında benzer bir reaksiyon (Şekil 2.18) buldular [53].



Şekil 2.18. Sübstitüe Olmamış Aza Eter Sentezi.

Fonksiyonel grup içeren aza – taç eterlerden dihidroksiaza – taç eterler, su ya da metanol gibi protik çözücülerde bir oligoetilenglikoldiglisidil eterin bir primer aminle olan reaksiyonuyla (Şekil 2.19) hazırlanırlar [54].

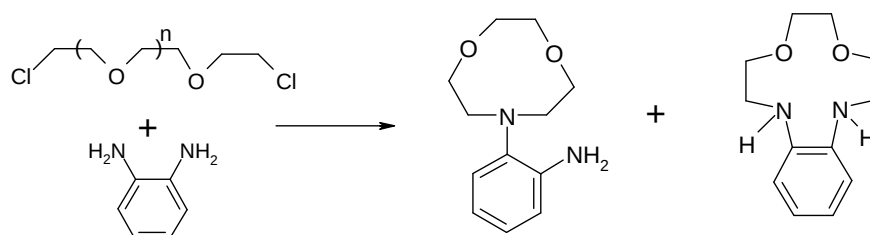


Şekil 2.19. Fonksiyonel Grup İçeren Aza – Taç Eter Sentezi.

2.2.2.2. Benzoaza – Taç Eterler

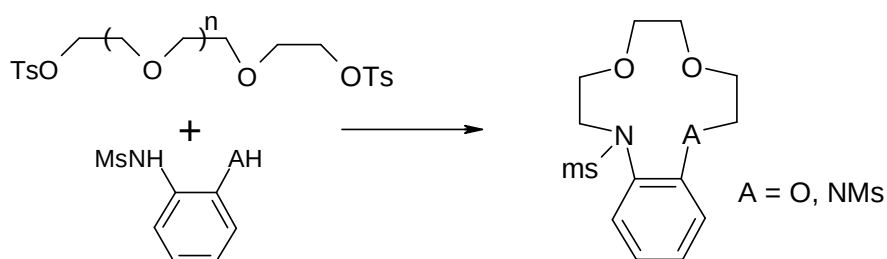
Halkada bir nitrojen atomu içeren benzoaza – taç eterler ilk olarak 1973 yılında [55] Lockhart ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır.

Lockhart ve arkadaşları, 1, 2 – diaminobenzenden hem bir monoaza – hem de diaza –taç eter (Şekil 2.20) elde ettiler [55,56].

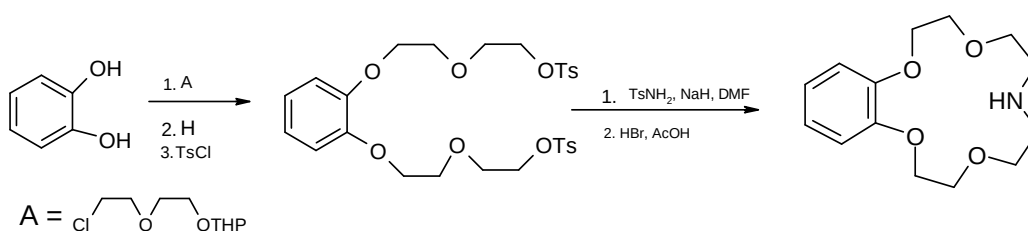


Şekil 2.20. Monoaza ve Diaza Taç Eter Sentezi.

Högberg ve Cram, 1, 2 – diaminobenzen ya da 2 – hidroksianilinin metan sülfonamit türevinden benzoaza – ve benzodiaza – taç eterlerin bir serisini (Şekil 2.21 ve Şekil 2.22) sentezlediler[57].



Şekil 2.21. Högberg Ve Cram'ın Benzoaza Taç Eter Sentezi 1.



Şekil 2.22. Högberg Ve Cram'ın Diğer Bir Benzoaza Taç Eter Sentezi 2.

2.3. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

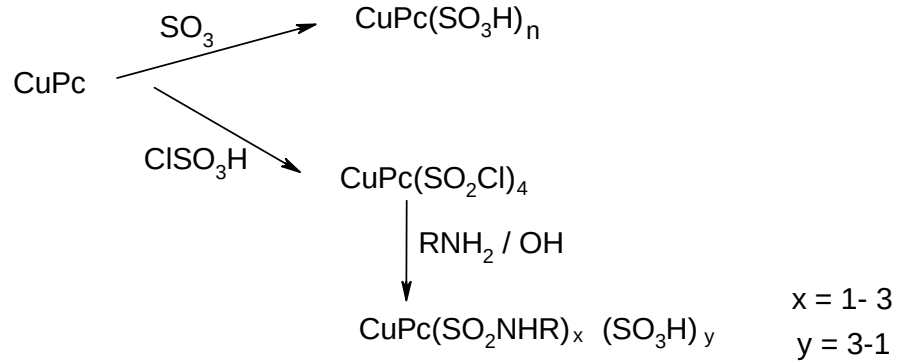
Endüstride ftalosiyeninler, iki yolla sentezlenirler.

- (a) Ftalik anhidrit / Üre
- (b) Ftalonitril

Birinci yolda ftalik anhidrit, üre, bakır tuzu ve katalizör olarak alınan amonyum molibdate ile bakır ftalosiyanini oluşturmak için ısıtılır. Bu metot otomobillerde mavi ve yeşil pigment, tekstilde mavi boyar madde olarak, düşük maliyetli uygulamalar için ftalosiyenin üretmede kullanılır.

İkinci ve daha pahalı olan yolda ise ftalonitril bir baz ile muamele edilir. Bu yöntem, elektrofotografiden şarj üretim maddeleri gibi yüksek kalitede ve saflıkta ftalosiyenin elde etmede kullanılır.

Bakır ftalosiyanın, bir pigmenttir. Şekil 2.23'te görülen sülfolanmayla suda çözünen sülfonik asit türevleri üretilir. Di-, tri- ve tetra- sülfonik asit türevleri ticari olarak en önemlileridir ve boyar madde olarak kullanılırlar.



Şekil 2.23. Bakır Ftalosiyaninin Sülfolanması.

Klorosülfonasyon ile sülfon kloritler üretilir. Klorlanmış bakır ftalosiyaninler yeşil pigmentler verir. Bazen çok az miktarda bromlamayla sarımsı yeşil rengini de verir. Halojenlenmiş ftalosiyaninler, uygun nükleofilli halojenlerin nükleofilik yer değiştirmesiyle oluşan bir çok infrared absorblayıcı için kaynak oluştururlar.

Ftalosiyaninlerin ticari alandaki büyük etkisi üç faktöre dayanır. Birincisi, güzel ve parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları; ikincisi, olağanüstü kimyasal kararlılıklarıdır. Bakır ftalosiyanin 580⁰C de değişmeden süblimleşir ve konsantre sülfirik asitte bozunmadan çözünür. Ayrıca bu teknik ile saflaştırma da yapılır. Üçüncü faktör ise, ışığa karşı oldukça dayanıklı olmalarıdır.

Çok sayıda bakır ftalosiyanin pigmentleri polimorfizm gösterirler. Bakır ftalosiyaninin α – formu ve daha karalı olan β – formu olarak iki polimorf yapısı vardır.

CuPc için bütün üretim metotları, bir pigment olarak kullanılması uygun olmayan β – formunun kaba kristallerini verir. Bu β – formu değişik metotlarla (sülfirik asitte çöktürerek ya da sodyum klorür ile ezerek) bir pigment olarak kullanılması uygun olan α – formuna dönüştürülebilir. α – formunun oluşumunu engelleyen yağsı aminlerin ilavesi ile β polimorfunu pigment olarak kullanılabilir duruma getirmekte mümkündür.

Bakır ftalosiyaninin yeşilimsi β formu baskı mürekkeplerinde bulunur. Ayrıca bu halen kullanılan en ucuz baskı mürekkeplerinden biridir.

Sülfür / Nitrojen ve sülfür sübstitüentli ftalosiyaninler, enerji dönüşümlerinde ve optik uygulamalarda iyi performans gösterirler. Optik veri depolamada kullanılan sülfür sübstitüentli ftalosiyaninlerin absorpsiyonu 780 nm civarındadır. Oksijen sübstitüentli metalsiz, çinko, magnezyum ve alüminyum ftalosiyaninler, farklı alanlarda özellik gösterirler[58]. Çinko ftalosiyaninler, mükemmel singlet oksijen sensitizörleridir ve kanser tedavi edici olarak [59] fotodinamik terapi uygulamalarında kullanımları mevcuttur. Metalsiz ftalosiyaninler ise, nonlineer etkileri oluşturur.

Son zamanlarda malzeme biliminde de uygulamaları bulunan ftalosiyeninler, sıvı kristal olarak[60-62], moleküler yarı iletken olarak[63], yakıt hücrelerinde[64], fotoelektrokimyasal hücrelerde[65], fotovolttaik hücrelerde[66,67], gaz sensör cihazlarında algılayıcı olarak[68], elektrokromik madde olarak[69] ve fotosensitizör olarak[70] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu bakımdan yeni ftalosiyenin türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

2.4. Sıvı Kristaller

2.4.1.Sıvı Kristallerin Tarihçesi

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 145⁰C sıcaklıkta aniden katı fazdan bulanık bir sıvıya dönüştüğünü ve sıcaklığın artmasıyla bu bulanık sıvının 178⁰C sıcaklıkta 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.

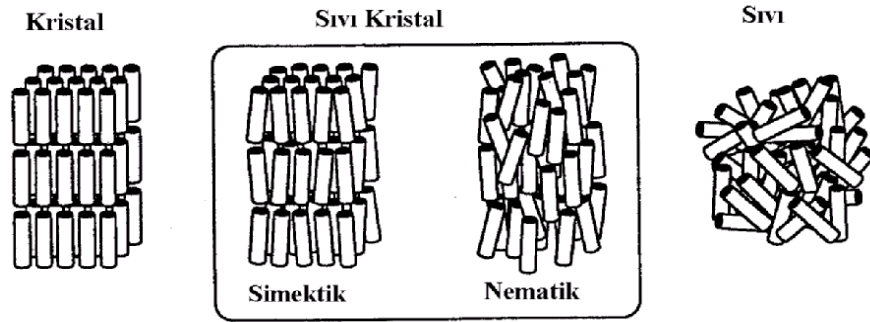
2.4.2.Sıvı Kristalin Tanımı

Sıvı kristaller organik ve az sayıda metal kompleksi olarak bulunan ve 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 ışıktaki çift kırılma özelliğine sahiptirler ve

girişim renkleri verebilmektedirler. Sıvı kristalin ara fazına “mezomorfik faz” ya da sadece “mezofaz”denilir. Bu ara faz belli organik bileşikler için karakterize edilir. Mezofazı oluşturan bu moleküllelere de “mezogen” denir. Ara fazda moleküller, dizili olmalarına rağmen hareketlidirler.

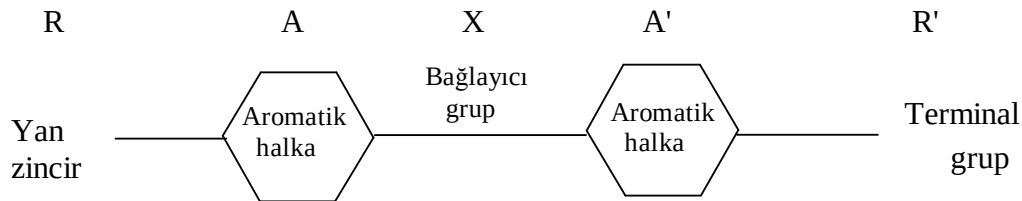
Sıvı kristal halde moleküllerin düzenlenmesi, paralel çubukların[71] farklı düzenlenmelerini içeren simektik ve nematik faz olarak adlandırılan mezofaz özelliklerine bağlı olarak değişir (Şekil 2.24).



Şekil 2.24. Sıvı Kristallerin Faz Davranışları.

2.4.3. Sıvı Kristallerin Kimyasal Yapıları

Sıvı kristal molekülleri oluşturan en yaygın temel yapı Şekil 2.25'te gösterilmektedir. Bu sıvı kristal moleküller aromatikler ve benzen türevlerini içerirler.



Şekil 2.25. 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 [72].

Yan zincir ve terminal gruplara örnek olarak, alkil (C_nH_{2n+1}), alkoksi ($C_nH_{2n+1}O$), alkil karbonat, alkoksi karbonil, 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 kristallerin optik ve fiziksel özelliklerinin hepsi bileşiği oluşturan grupların özellikleriyle ilgilidir. Dielektrik sabitler, elastik sabitler, viskoziteler, absorpsiyon spektrumları, geçiş sıcaklıkları, mezofazların bulunması, anizotropiler ve optik nonlineariteler bu moleküllerin nasıl oluştuğunun göstergesidir.

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

2.4.4. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristaller genel olarak iki ana gruba ayrılırlar.

- a. Termotropik Sıvı Kristaller :** Termotropik sıvı kristaller, ortamdaki sıcaklık değişimine bağlı olarak bazı arafazlar gösterirler. Sıvı kristal bir ortamdaki çubuksu yapıdaki moleküller, konumsal veya yönelimsel düzenlenmeler sergiler.
- b. Liyotropik Sıvı Kristaller :** Liyotropik sıvı kristaller, belli konsantrasyonlarda bir maddenin uygun çözücülerde çözünmesiyle oluşan yapılardır [72]. 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.

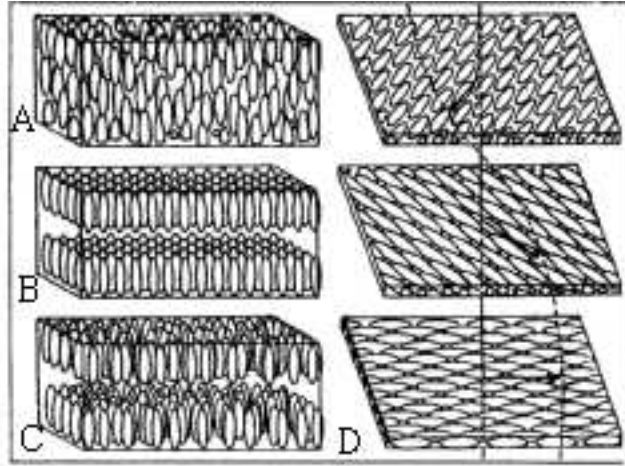
Molekül yapılarına göre de sıvı kristalleri iki gruba ayırmak mümkündür.

1. Kalamitik Sıvı Kristaller

Sıvı kristal tipleri içerisinde en yaygın olanı kalamitik sıvı kristallerdir. Bunlar nematik, simektik 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[73].

Nematik fazda moleküller, uzun moleküler eksen etrafında dönerler. Ortamda bir yönelimsel düzen söz konusudur. Şekil 2.26 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[74].



Şekil 2.26. 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.

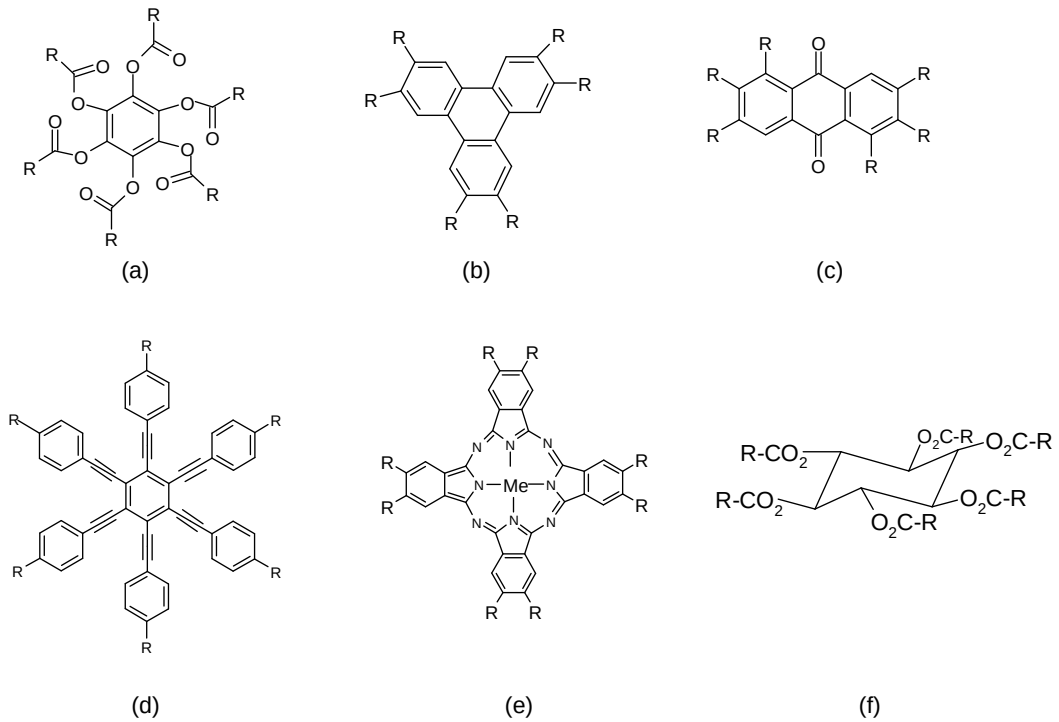
“Simektik” sözcüğü bu tür maddelerin sabunlarınkine benzer özellikler göstermesi nedeni ile sabunsu anlamındaki yunanca sözcükten türetilmiştir. Simektik sıvı kristallerde moleküller, tabakalı bir yerleşim düzenine sahiptir (Şekil 2.26 B). Bunlar farklı tabaka fazları oluşturdıkları için nematiklere 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 simetik 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, simetiklerdeki gibi tabaka meydana getirirler. Fakat bu tabakalar simetiklere 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[74]. Meydana gelen helis adımı ortamdaki sıcaklık ve basınç değişimlerine, dışarıdan etkiyen elektrik ve manyetik alanlara son derece duyarlı olup, genellikle birkaç angström mertebesinde dir. 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[73].

2. Diskotik Sıvı Kristaller

Diskotik sıvı kristallerin keşfi, Chandrasekhar’ın 1977 yılında [75] yayınlamış olduğu benzen hekzaesterleri üzerine yaptığı çalışmayla başlamıştır. Disk şeklindeki bu yapıların merkezinde benzen, trifenil ve ftalosiyanın gibi poliaromatik yapılar yer alır.



Şekil 2.27. Farklı Diskotik Mezogenlerin Yapıları : (a) heksakisasiloksibenzen;^{76a, 76b} (b) trifenilen;^{76c, 76d} (c) rufigallol;^{76e} (d) hekzaalkinilbenzen;^{76f, 76g} (e) ftalosiyenin;^{76h, 76i} (f) inositol;^{76j}

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, ftalosiyeninler ve ilgili moleküler sistemler diskotik mezogenlerin sınıfına aittir. Diskotik sıvı kristal mezofazları oluşturan farklı moleküllerden birkaçı Şekil 2.27’ de gösterilmiştir[76].

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

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 .

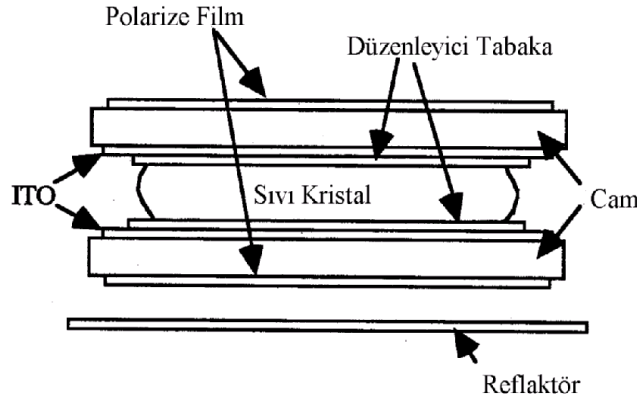
Çubuk şeklindeki moleküllerin nematik fazı ile karıştırılmasının diye diskotik nematik fazlar N_D ile gösterilir [77]. Diskotik nematik fazlarda uzun aralıklı konumsal düzenlilik yoktur, moleküller kısa eksenler boyunca yönlenirler. Hem çubuk hem de disk şeklindeki moleküllerdeki nematik fazların simetrisi aynı iken, çubuk şeklindeki moleküllerin nematik fazı diamanyetik 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 simetrisine göre sınıflandırılırlar [78]. Buna göre rektangüler (D_r) ve hekzagonal (D_h) olmak üzere kolonlar fazlar ikiye ayrılır.

2.4.5. 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 uyandırmasıdır. İkincisi, insan vücudu gibi canlı sistemlerde bulunması ve hücre yapısı içindeki biyolojik olayları kontrol işlevleri nedeni ile biyofizik alanındaki araştırmalara yeni bir kapı açmasıdır. Sonuncu ve en önemli olanı ise, sıvı kristallerin fiziksel özelliklerinin son derece ilginç olmasıdır[79].

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.2.28) elde edilir .



Şekil 2.28. Sıvı Kristal Display Hücresi

Camın iç tarafında kalan kısım önce indiyum tin oksit (ITO) ile daha sonra da bir yüzey aktif madde ile kaplanır[80]. 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[73].

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°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[74].

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[73].

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

2.4.6. 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.

Yapı ve Görünüş

Sıvı kristal örnekler, düzenlenmemiş örnekteki dalgalanma yönünden dolayı donuk görünürler. Akışkanlık derecesiyle birleştirilen bu donuk görünüm saf örnekte sıvı kristal fazın varlığını belirtir. Isıtarak ve soğutarak sıvı kristal fazlar arasındaki farklılıkları görmek mümkündür. Nematik (N) faz çok akışkandır, viskoz olmayan sıvı kristal faz ise hafif donuktur. Simektik fazlar aşırı viskoz ve nematik fazdan daha az parlak görünürler. Bu nedenle aynı bileşikte simektik ve nematik fazın varlığını belirlemek kolay olacaktır. Oldukça düzenli olan kristal simektik mezofazlar, bal mumu katılar gibi görünürler ve bu nedenle gerçek simektik sıvı kristal fazlardan ayırt edilirler.

Kiral nematik sıvı kristal fazlar, renkli görünüşlerinden dolayı düşük sıcaklıklarda kırmızı, yüksek sıcaklıklarda mavi ışığı yansıtırlar.

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 halden sıvı hale geçiş olup olmadığı tespit edilir. Faz geçişleri varsa bu geçiş sıcaklıkları operatör tarafından kaydedilir. Mikroskobun fotoğraf çekme ünitesiyle gözlenen teksçirleri görüntülemek de mümkündür.

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, diğride 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[80].

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.

X-ışını kırınımı ile yaklaşık olarak 4Å ile 50 Å 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 $\lambda = 1.54 \text{ Å}$ kullanılır. Ölçülen 2θ açısından θ açısı hesaplanır. Bulunan θ açısı ve bilinen λ değerleri Bragg bağıntısında, ($\lambda = 2d \sin \theta$) yerine koyulur. Sonuçta θ açılarına 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.

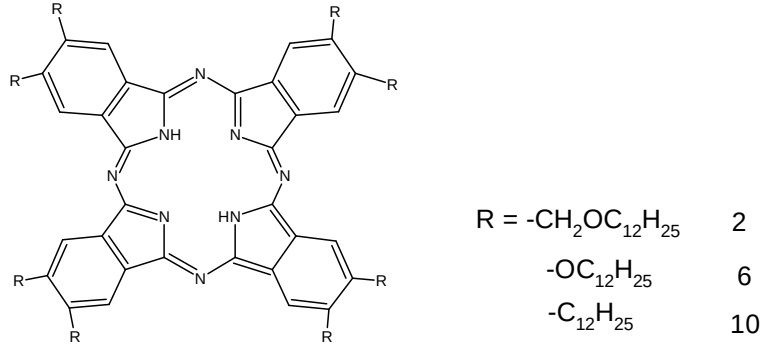
$$d_r = a / \sqrt{4/3(h^2 + k^2 + hk)}$$

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 ftalosiyenin türevlerinin (Tablo 2.1.) X-ışını örneklerindeki özellikleri belirlenmiştir. Polikristalin katı örnekler ortorombik bir kafes olarak gösterilirler. $(C_{12})_8PcH_2$ [81] için bükümlü açılı değişimiyle katı-katı faz geçişi fark edilir. Mezofazda dodesil yan zincirleri için kolonlar arası mesafe ftalosiyenin halkasına bağlanmasına göre 29 Å dan 35 Å a kadar değişir.

Tablo 2.1. 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
2	Ortorombik a= 24.6 b=19.4 c=4.3		Hekzagonal D=31 L=4.6 h=—
6	Ortorombik a= 27.8 b=25.8 c=4.3		Hekzagonal D=35 L=4.5 h=3.4
	Ortorombik	Ortorombik (100°C)	Hekzagonal
10	a= 25.1 b=18.8 c=4.3	a=23.7 b=20.3 c=4.3	D=29 L=4.6 h=—

Aromatik çekirdeğe bağlanan yan zincirler, zincir konformasyonunun belirlenmesinde önemlidir [82]. $-CH_2OR$ gruplarından ziyade $-OR$ gruplarının kullanımı ile kolonlar arası mesafe daha fazla olur.

Kolonlar arası mesafedeki zincir uzunluğunun etkisi üzerine yapılan çalışma Tablo 2.2. de gösterilmiştir. Mezofazlarda bulunan kolonlar arası mesafeler, moleküler ünitelerin hesaplanan çapından daha küçüktür.

Tablo 2.2. Kolonlar Arası Boşluklara Zincir Uzunluğunun Etkisi, D : Å cinsinden kolonlar arası boşluklar ; L : yan zincirlerin uzunluğu.

$(C_nH_{2n+1}OCH_2)_8PcH_2$	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

2.5. Çalışmanın Amacı Ve Kapsamı

Koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyeninler ve metal kompleksleri, günümüzün teknolojik ürünleri arasında önemli bir yer tutmaktadır. Ftalosiyeninlerin sıvı kristal, kimyasal sensör, katalizör, fotodinamik terapide fotosensitizör olarak kullanılması, bu maddelere olan ilgiyi daha da arttırmıştır.

Süstitüe olmamış ftalosiyeninlerin çözünmeleri çok zordur. Bu nedenle çevresel veya çevresel olmayan pozisyonlara süstitüent katılması ile çözünürlüğü artırma çalışmalarına başlanmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda çeşitli fonksiyonel gruplar ile makro halkalar içeren ftalosiyeninler ve metal komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu ürünlerin bir kısmının fiziksel incelemesinde sıvı kristal özellik gösterdikleri belirlenmiştir.

Sıvı kristaller display endüstrisinde yeni bir devir açmış ve bu yüzden temel bilimcilerde büyük bir ilgi uyandırmıştır ve biyofizik alanındaki araştırmalara yeni bir kapı açmıştır. Ayrıca sıvı kristallerin fiziksel özellikleri de son derece ilginçtir.

Son zamanlarda sıvı kristal özellik gösteren pek çok ftalosiyenin molekülü sentezlenmiştir. Ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellik gösterebilmesi süstitüentın sayısına, pozisyonuna ve karakterine bağlıdır. Sıvı kristal ftalosiyenin moleküllerinin çoğu alkil zinciri içermektedir.

Son zamanlarda grubumuzun çalışmaları gaz sensör ve sıvı kristal özellik gösteren yeni ftalosiyanınların sentezi üzerine yoğunlaşmıştır. Ftalosiyanın filmler fotokondüktör ve gaz sensör olarak kullanılmaktadır ve düzenlenmiş ftalosiyanın filmleri düzenlenmemiş olanlara göre gaz sensör olarak çok daha hassastır.

Bu çalışmada 4,5 – dibromomonoaza – 15-crown-5'in amin grubuna üç adet alkil zinciri içeren bir aromatik asit klorür takılarak literatürde bulunmayan yeni benzoaza eterli süstitüe Zn(II) ve Ni(II) ftalosiyanınların sentezlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca uzun alkil zincirleri de çözünürlüğü artırma ve moleküle sıvı kristal özelliği kazandırmak amacıyla seçilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanınların polarize mikroskop ve X-Işını Difraktometresi kullanılarak sıvı kristal özelliği incelenmiştir.

Sentezlenen başlangıç maddelerinin ve ftalosiyanınların yapıları, elementel analiz, IR, UV-Vis., NMR ve Kütle spektrumları verileri yardımı ile tespit edilmiştir.

3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

Tablo 3.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Katekol	Merck	822261	Sentez için
Sodyum hidroksit	Merck	106462	Saf
2-Kloretanol	Fluka	23010	Sentez için
Etanol	Merck	100990	Kuru
n-Hekzan	Merck	104368	Kuru
Kloroform	Merck	822265	Kuru
Sodyum sülfat	Merck	106645	Ekstra saf
4-Toluensülfonil klorür	Merck	808326	Sentez için
Pridin	Merck	107463	Kuru
2-Propanol	Merck	818766	Sentez için
Dietanolamin	Merck	803116	Sentez için
Metalik sodyum	Merck	822284	Sentez için
t-Bütanol	Merck	822264	Sentez için, kuru
1,4-Dioksan	Merck	103115	Ekstra saf, kuru
n-Heptan	Merck	822332	Sentez için
Hidroklorik asit	Merck	100319	%32
Diklormetan	Merck	106049	Ekstra saf, kuru
Metanol	Merck	106008	Kuru
Asetik asit	Merck	100056	Ekstra saf, %100
Sodyum hidrojen karbonat	Merck	106323	Ekstra saf
Aseton	Merck	100013	Kuru
Benzen	Merck	101782	Ekstra saf
Brom	Fluka	16050	Sentez için

1-Bromdekan	Merck	801676	Sentez için
Potasyum hidroksit	Merck	105032	Sentez için
Potasyum iyodür	Merck	105040	Sentez için
Okzalilklorür	Merck	807066	Sentez için
Trietilamin	Fluka	90342	Sentez için
Dimetilformamid	Merck	822275	Kuru
Bakır siyanür	Merck	841811	Sentez için
Fosfor pentaoksit	Merck	159381	Kuru
DBU	Fluka	33481	Sentez için
Nikel Klorür	Merck	806722	Sentez için
Çinko Asetat	Merck	108800	Ekstra saf, kuru
Hekzanol	Merck	804393	Kuru
Etilgallate	Merck	820597	Sentez için

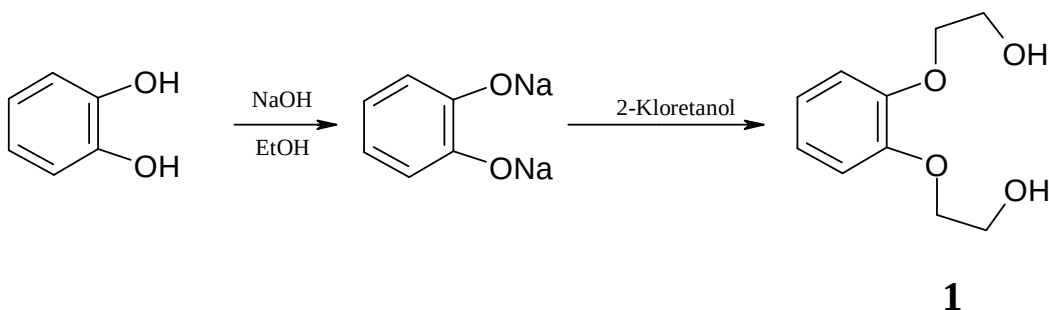
Tablo 3.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

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 200 MHz	TÜBİTAK-MAM
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Optik Polarize Mikroskop	Leitz Wetzler Orthoplan-pol Isıtma:LinkamTMS 93	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
X-Ray	Rigaku X-ray Diffractometer Sesi D _{max} 2200	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

4. DENEYSEL KISIM

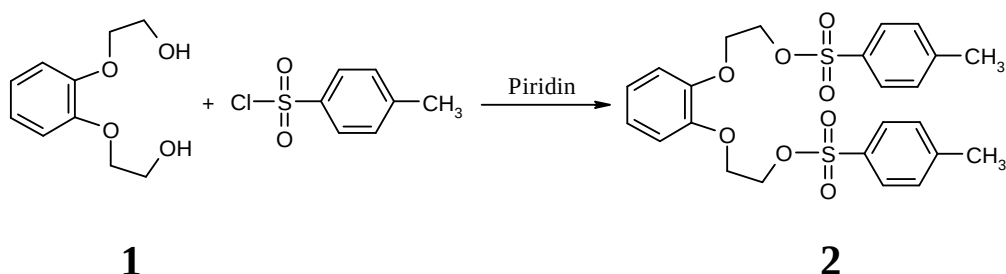
4.1. Başlangıç Maddelerinin (1-9) ve Yeni Ftalosiyaninlerin (10-11) Sentezi

4.1.1. 1,2-Bis(3'-hidroksi-1'-okzapropil)benzen (1)



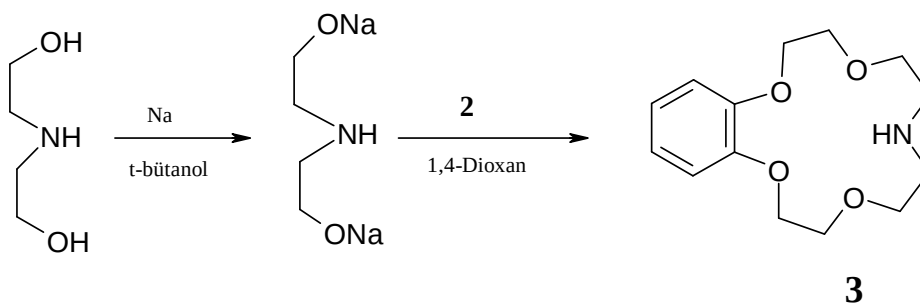
55 g (0.5 mol) katekol ve 600 ml susuz etanol karışımı argon atmosferinde 40°C ye ısıtıldı. Katekol tamamen çözündükten sonra 50.5 g (1.26 mol) sodyum hidroksit 40 dakika süre içerisinde yavaş yavaş ilave edildi. Sodyum hidroksitler tamamen çözündükten sonra 100 ml (1.495 mol) 2-kloretanol damla damla ilave edildi. 2-kloretanol ilavesinden sonra reaksiyon karışımı bir gün süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzülde, süzde, süzde içindeki etanol döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı ve geriye kalan ham ürüne 500 ml kloroform ilave edilerek bir kez 300 ml %5'lik NaOH çözeltisi ve iki kez 300 ml damıtılmış su ile ekstrakte edildi. Kloroform fazı sodyum sülfat ile kurutuldu ve kloroform döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan karışımdan ürün sıcakta hekzan ile kristallendirilerek alındı. Beyaz renkli kristaller hekzan ile yıkandı, kurutuldu ve saflığı ince tabaka kromatografisi tekniği kullanılarak (silikajel; 8:2; Kloroform:Aseton) kontrol edildi [83]. Bileşiğin kapalı formülü: C₁₀H₁₄O₄ , erime noktası: 81°C ve verim: 44 g (% 44)'dır.

4.1.2. 1,2-Bis(3'-tosiloksi-1'-okzapropil)benzen (2)



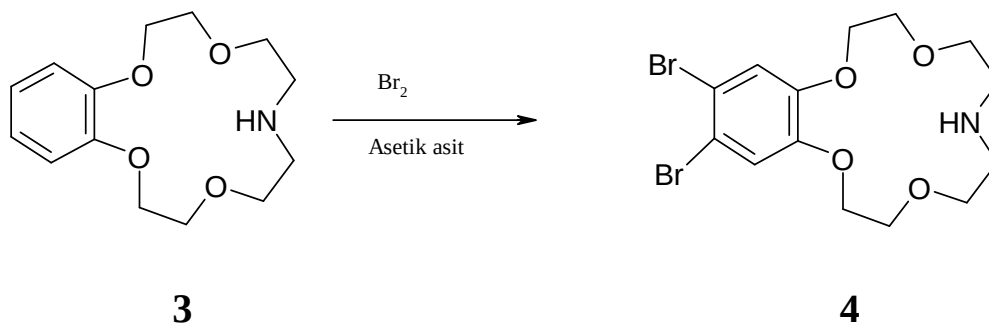
Üç boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan 30 g (0.15 mol) **1** numaralı madde ve 90 ml piridin karışımı daldırmalı soğutucu ile soğutularak sıcaklığı -15°C'ye getirildi ve bu sıcaklıkta 120 ml piridin içerisinde çözülen 69 g (0.36 mol) p-toluensülfoniklorür 90 dakika içinde yavaş yavaş damlatıldı. Damlatma bittikten sonra karışım 30 dakika -15°C'de, iki saat 30 dakika da oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı buz içerisine döküldü ve 250 ml 6M hidroklorik asit ile nötrleştirildi. Katılar oluştu, oluşan bu katılar filtre edildi ve damıtılmış su ile yıkandı. Katılar kurutma maksadıyla içinde fosfor pentaoksit bulunan desikatöre koyularak vakumda bir gün bekletildi. Katı içerisinde bulunan ürün 2-propanolde sıcakta kristallendirilerek izole edildi. Beyaz renkli kristaller 2-propanol ile yıkandı, kurutuldu ve saflığı ince tabaka kromatografisi tekniği kullanılarak (silikajel; 100:1; CH₂Cl₂ : MeOH) kontrol edildi [83]. Bileşiğin kapalı formülü: C₂₄H₂₆O₈S₂, erime noktası: 92°C ve verim: 46 g (%60)'dır.

4.1.3. Monoazabenz-15-crown-5 (3)



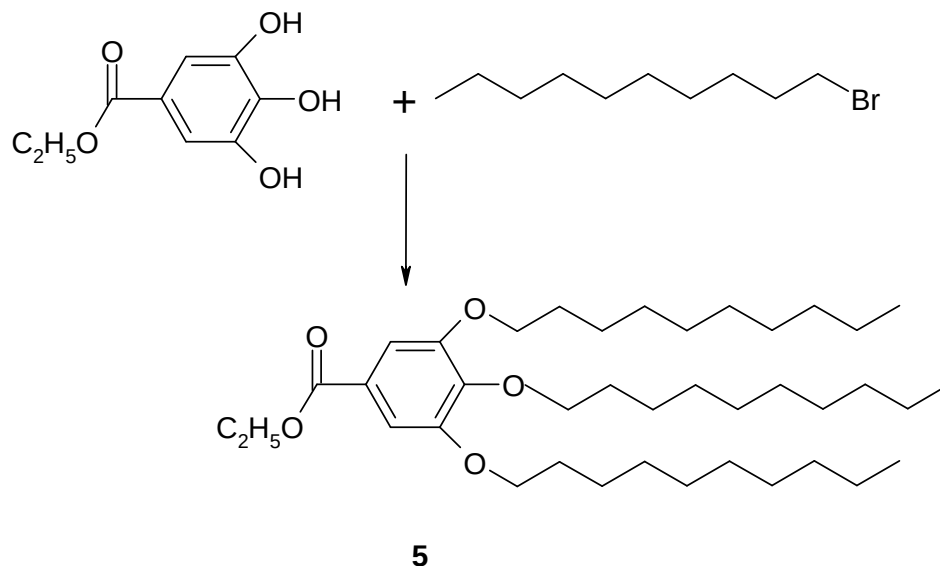
Üç boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan 3.113 g (0.0296 mol) kuru diethanolamin ve 480 ml kuru t-bütanol karışımına 1.67 g (0.073 mol) metalik sodyum, 30 dakika içerisinde yavaş yavaş ilave edildi ve karışım 40°C ye ısıtıldı. Sodyumlar tamamen çözüldükten sonra 200 ml 1,4-dioksan'da çözülen 15 g (0.0296 mol) 2 numaralı madde 4 saat içinde yavaş yavaş damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra karışım 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığında soğuyan karışım süzüldü. Süzüntünün içerisinde bulunan t-bütanol-dioksan karışımı döner buharlaştırıcıda su trompu ile kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı maddeden ürün n-heptan ile sıcakta kristallendirilerek izole edildi. Beyaz renkli kristaller n-heptan ile yıkandı, kurutuldu ve saflığı ince tabaka kromatografisi tekniği kullanılarak (silikajel; 90:1 ; CH₂Cl₂ : MeOH) kontrol edildi [83]. Bileşiğin kapalı formülü: C₁₄H₂₁NO₄ , erime noktası: 142°C ve verim: 3.5 g (% 44)'dır.

4.1.4. (4,5-Dibromobenzo)monoaza-15-crown-5 (4)



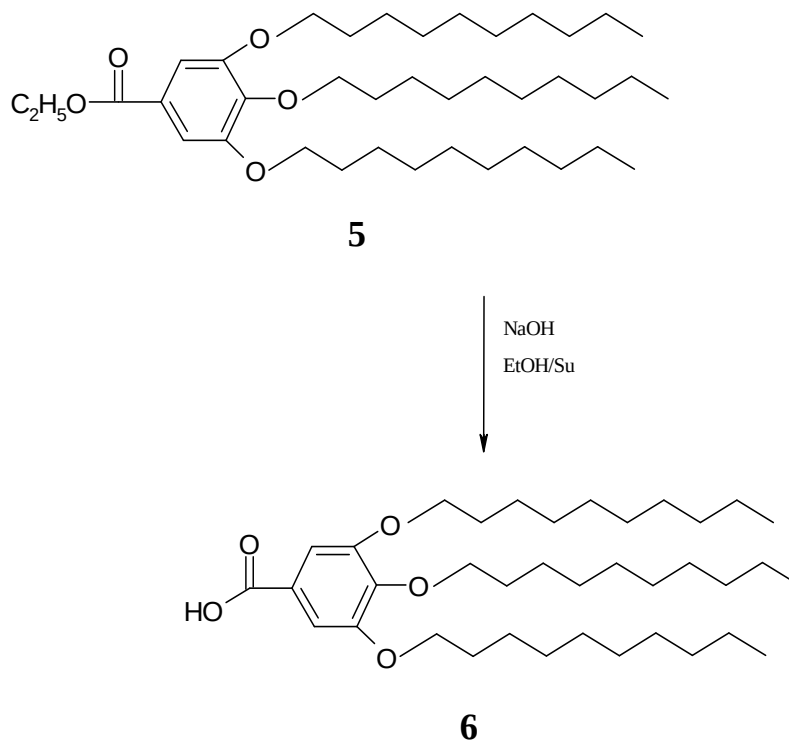
İki boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan 5 g (0.0187 mol) **3** numaralı madde ve 3 g (0.0365 mol) sodyum asetat , 15 ml asetik asit içinde çözüldükten sonra 2 ml brom (0.039 mol) ve 10 ml asetik asit karışımı yavaş yavaş damlatıldı. Damlatma bittikten sonra 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı üzerine su ve diklorometan ilave edilerek bir behere alındı, üzerine %25’lik sodyum bikarbonat çözeltisi ilave edilerek nötralleştirme yapıldı. Nötralleştirme bittikten sonra su ve diklormetan ile ekstrakte edildi. Diklorometan fazı sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra diklorometan döner buharlaştırıcıda su trompu ile kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı maddeden ürün aseton ile sıcakta kristallendirilerek izole edildi. Kristaller, ince tabaka kromatografisi tekniği kullanılarak (silikajel; 80:1; CH₂Cl₂ : MeOH) saflığı kontrol edildi [84]. Bileşiğin kapalı formülü : C₁₄H₁₉Br₂NO₄, verim: 2.5 g (%31) ve erime noktası:143°C’dir.

4.1.5. Etil-3,4,5-tri(desiloksi)benzoat (5)



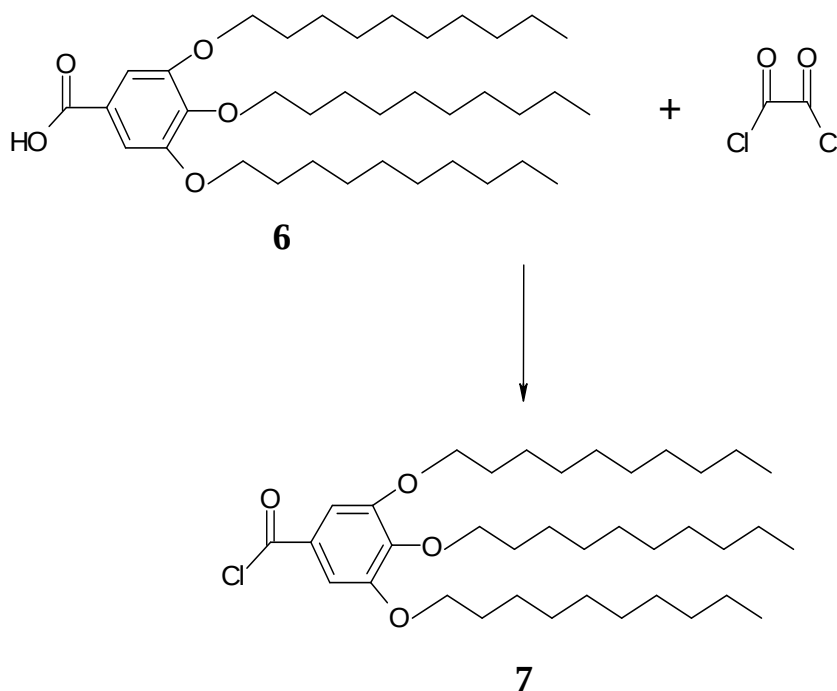
Üç boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan 5 g (0.0252 mol) etilgalat , 25.247 g (0.08332 mol) 1-bromodekan, 24.426g (0.1767 mol) potasyum karbonat, bir iki kristal potasyum iyodür, 20 ml sikloheksanon karışımı üç gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu ve katılar süzüldü. Süzüntünün solventi vakumda damıtıldı. Geriye kalan yağsı maddeden ürün diklormetanın yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (70-230 mesh) kolon kromatografisi tekniği ile ayrıldı ve beyaz renkli madde elde edildi[85]. Elde edilen bileşiğin erime noktası: 35 °C ve verim: 3 g (%19)'dır.

4.1.6. 3,4,5-tri(desiloksi)benzoik asit (6)



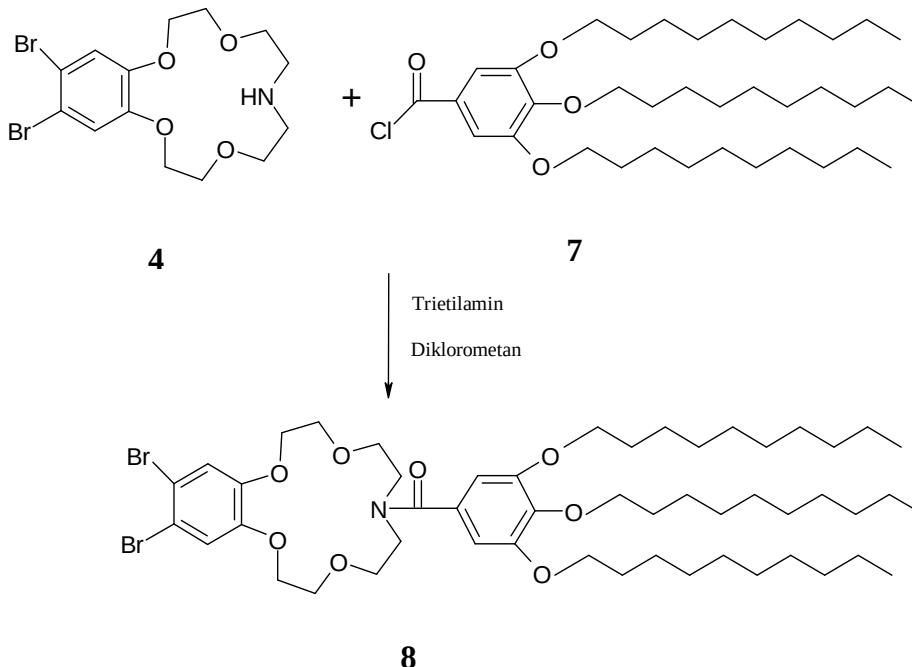
Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan 5 g (0.008 mol) 5 numaralı madde ve 0.64 g (0.016 mol) tablet sodyum hidroksit karışımına 36 ml etanol ve 9 ml su ilave edildi. 18 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Konsantre hidroklorik asit ile asitlendirildi, katılar süzüldü. Katılar seyreltik hidroklorik asit ile yıkandı ve etanol içinde kristallendirildi. Vakum etüvünde kurutuldu. Ürünün saflığı, ince tabaka kromatografisi tekniği uygulanarak (silikajel; 50:1; CH₂Cl₂ : MeOH) kontrol edildi [85]. Erime noktası: 40°C ve verim : 3.5 g (%74)'dır.

4.1.7. 3,4,5-tri(desiloksi)-1-benzen karbonil klorür (7)



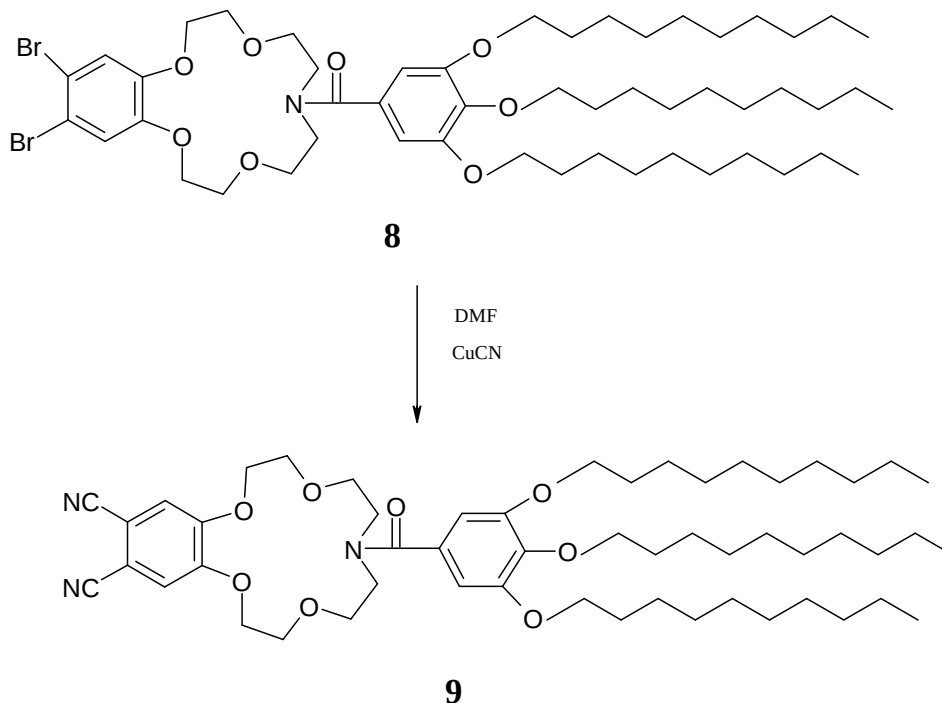
Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan 7g (0.012 mol) **6** numaralı madde ve 16 ml kuru benzen karışımına, argon atmosferinde 2 ml (0.024 mol) okzalil klorür ilave edildi. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Benzen ve okzalil klorür fazlası su trompu ile kısmen vakum uygulanarak distillendi. Geriye saf ürün kaldı [86]. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü : C₃₇H₆₅ClO₄, verim : 7.3 g (%99).

4.1.8. 1,2-(7-(3,4,5-tri(desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoksatridekametilen)-4,5-dibromo-benzen (8)



Argon atmosferi altında tek boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan 4.6 g (0.0109 mol) **4** numaralı madde 80 ml susuz diklorometanda çözüldü. Üzerine 7.3 g (0.012 mol) **7** numaralı madde ve 2.3 g (0.023 mol) trietilamin ilave edilerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım üzerine 250ml diklorometan ilave edildi diklorometan fazı bir kez % 1'lik sodyum klorür çözeltisi ve iki kez de distile su ile ekstrakte edildi. Diklorometan fazı sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve daha sonra çözücü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Madde, ürün karışımından diklorometanın yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (230-400 mesh) kolon kromatografisi tekniği ile ayrıldı ve beyaz renkli mumsu bir madde elde edildi. İnce tabaka kromatografisi tekniği uygulanarak (silikajel; 50 : 1; CH₂Cl₂ : MeOH) ürünün saflığı kontrol edildi [87]. Bileşiğin kapalı formülü : C₅₁H₈₃Br₂NO₈, verim : 10.7g (%92) ve erime noktası : 53⁰C dir. Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ¹³C , ¹H NMR, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

4.1.9. 1,2-(7-(3,4,5-tri(desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoksatridekametilen)-4,5-disiyano-benzen (9)



Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna 3.37 g (0.003 mol) **8** numaralı madde, 1 g (0.0091 mol) bakır siyanür ve 23 ml kuru DMF koyuldu. Argon atmosferi altında 160°C de 18 saat geri soğutucu ile kaynatıldı. DMF'nin yarısı su trompu ile vakumda distillendi. Geri kalan ürün bir mezüre alındı ve üzerine yaklaşık 35 ml amonyum hidroksit ilave edilerek 24 saat hava geçirildi. Madde süzülüp saf su ile iyice yıkandıktan sonra diklorometan ile ekstrakte edildi. Diklorometan fazı sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Diklorometan döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün karışımına diklorometanın yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (230-400 mesh) kolon kromatografisi tekniği uygulanarak, beyaz renkli ürün izole edildi. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: $C_{53}H_{83}N_3O_8$, erime noktası: 84°C ve verim: 1.5 g (%56). Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ^{13}C , ^1H NMR, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

4.1.10. 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[1,4,10,13-tetraoksatridekametilen-7-aza-(3,4,5 - tri-desiloksifenil-1-karbonil) Ftalosiyanimato] Nikel(II) (10)

Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna koyulan, 500mg (0.56 mmol) **9** nolu madde, 0.13 ml (0.83 mmol) DBU , 0.15 g (1.14 mmol) kuru nikel (II) klorür ve 9.86 ml kuru hekzanol karışımı magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Yeşil renkli reaksiyon karışımına vakum distilasyonu uygulanarak hekzanol ortamdan uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı madde diklorometanda çözüldükten sonra sıcak etanole damlatıldı, kirlilikler etanol fazına geçti ve ftalosiyanimin çöktü. Çöken kısım süzülüp sıcak etanol ile yıkandı. Bu temizleme işleminden sonra ham ürün silika jel plakta ince tabaka kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. İnce tabaka kartta (silika jel ; 25 : 1; CH₂Cl₂ : MeOH) saflığı kontrol edildi. Yeşil renkli bu bileşiğin kapalı formülü C₂₁₂H₃₃₂N₁₂NiO₃₂, verim 71mg (%14)' dır. Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ¹³C , ¹H NMR, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

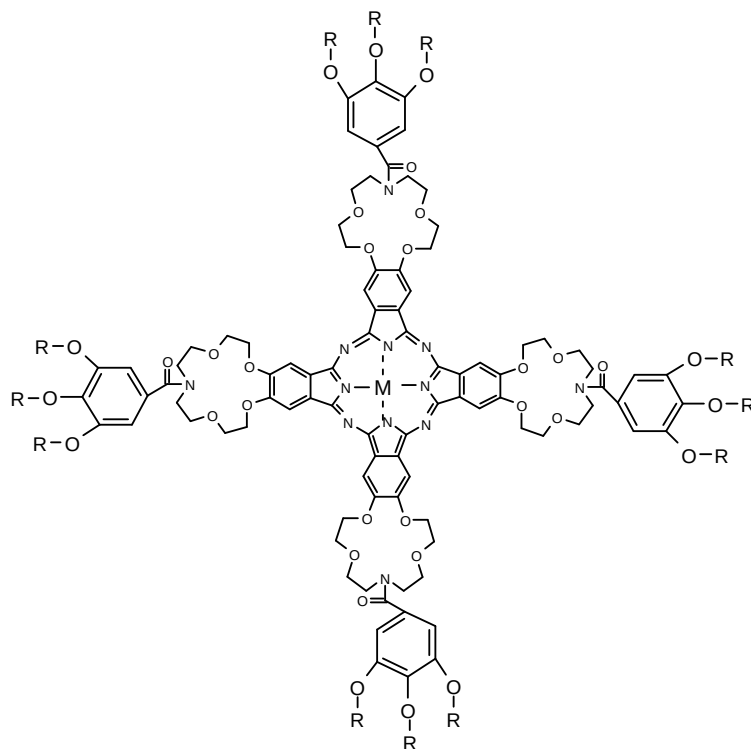
4.1.11. 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[1,4,10,13-tetraoksatridekametilen-7-aza-(3,4,5 - tri-desiloksifenil-1-karbonil) Ftalosiyanimato] Çinko(II) (11)

Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna koyulan, 500mg (0.56 mmol) **9** nolu madde, 0.13 ml (0.83 mmol) DBU , 0.2 g (1.14 mmol) kuru çinko asetat ve 9.86 ml kuru hekzanol karışımı magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Yeşil renkli reaksiyon karışımına vakum distilasyonu uygulanarak hekzanol ortamdan uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı madde diklorometanda çözüldükten sonra sıcak etanole damlatıldı, kirlilikler etanol fazına geçti ve madde çöktü. Çöken kısım süzülüp sıcak etanol ile yıkandı. Bu temizleme işleminden sonra ham ürün silikajel plakta ince tabaka kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. İnce tabaka kartta (silika jel ; 25 : 1; CH₂Cl₂ : MeOH) saflığı kontrol edildi. Yeşil renkli bu bileşiğin kapalı formülü C₂₁₂H₃₃₂N₁₂ZnO₃₂, verim 81mg (%16)'dır. Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ¹³C , ¹H NMR, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

Sentezlenen ftalosiyenin kimyasal formülleri Şekil 4.1 ve numaralandırılması Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Ftalosiyenin Numaralandırılması.

Madde No	M	R
10	Ni	C ₁₀ H ₂₁
11	Zn	C ₁₀ H ₂₁

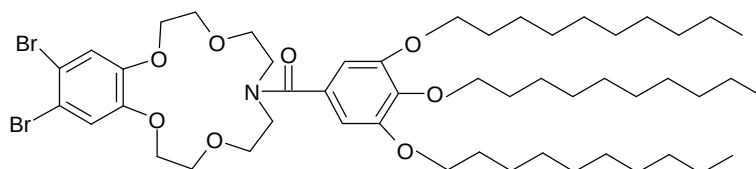


Şekil 4.1. Sentezlenen Ftalosiyeninler

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

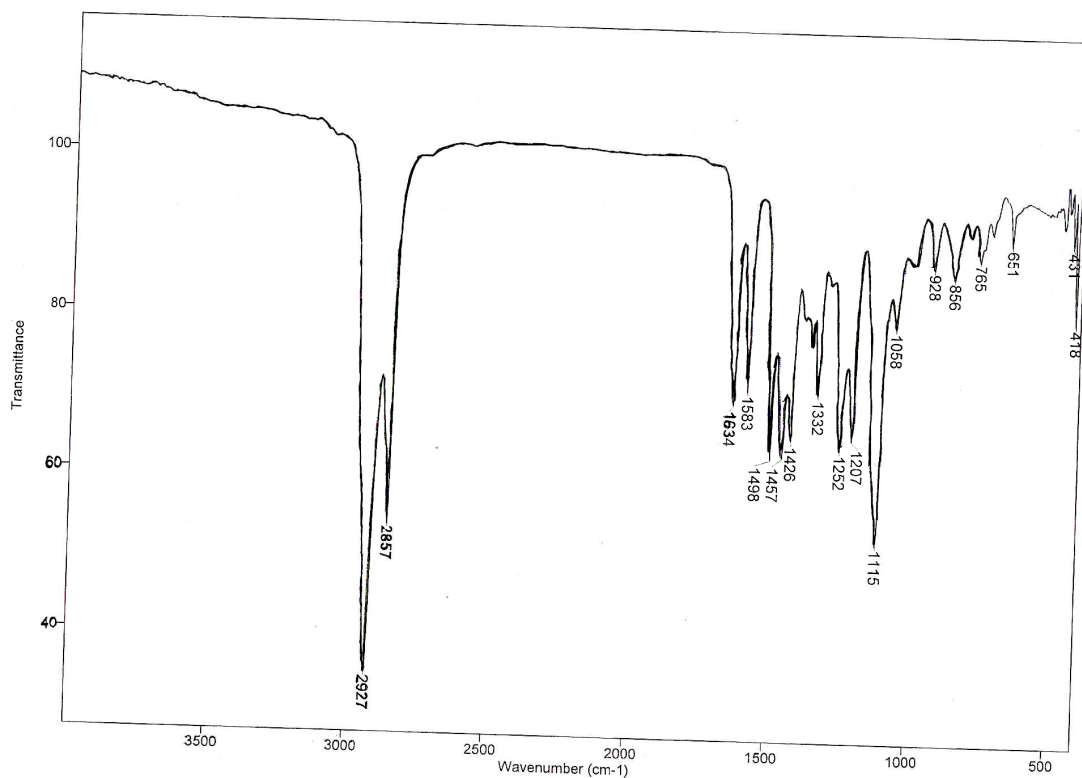
Bu çalışmada, benzomonoaza taç eter halkası içeren 4,5-dibromo- 1,2-[7-(3,4,5-tri(desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoksatridekametilen)]-benzen **(8)**, 4,5-disiyano-1,2-[7-(3,4,5-tri(desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoksatridekametilen)]-benzen **(9)** bileşikleri sentezlendi ve bu bileşiklerden yola çıkarak DBU ile NiCl_2 ve $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$ metal tuzları varlığında, hekzanolde ilgili metal ftalosiyanınlar **(10,11)** elde edildi. Bu bileşiklerin yapıları Elementel Analiz, Kütle Spektrometresi, ^{13}C ve ^1H NMR, UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. ^{13}C ve ^1H NMR spektrumlarının değerlendirilmesi yapılırken, teorik hesaplamalardan ve literatürdeki değerlendirmelerden[44,87,85,88,89] yararlanılarak yorumlanmıştır.

5.1. 4,5-dibromo-1,2-[7-(3,4,5-tri(desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoksatridekametilen]-benzen (8)



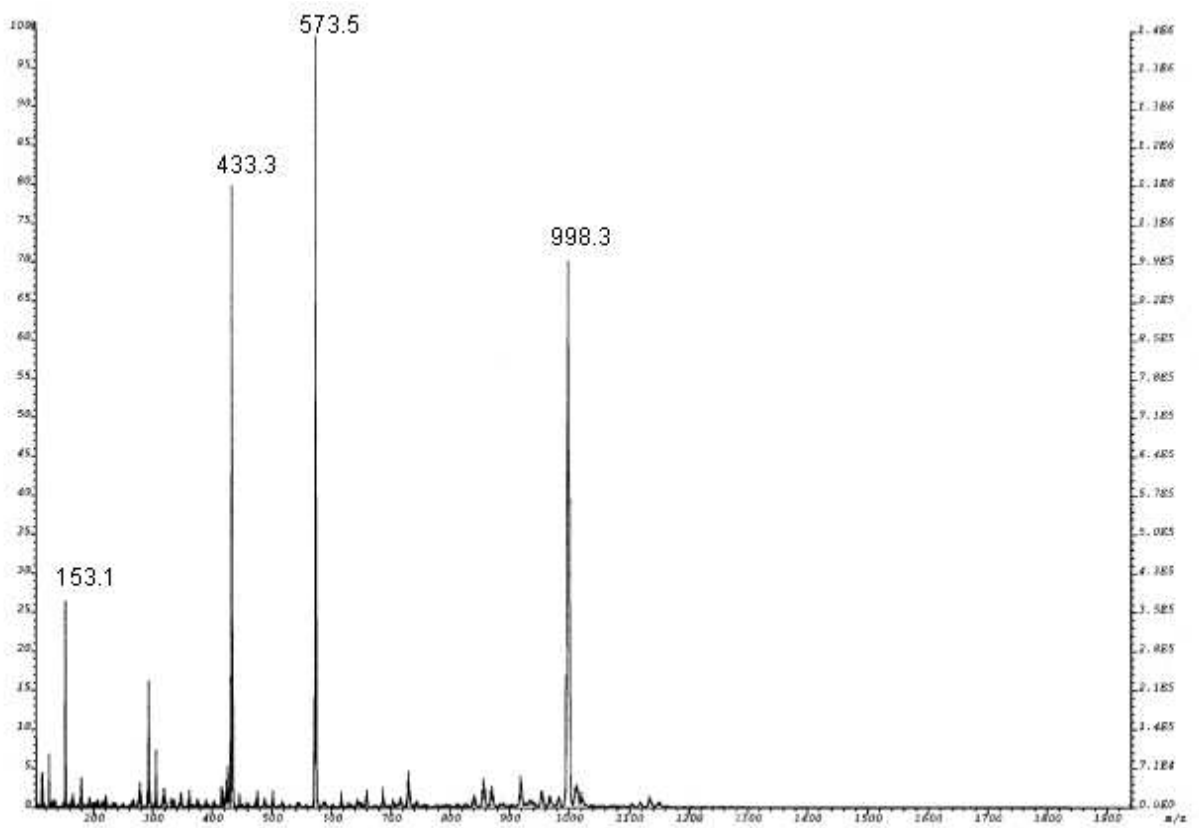
8

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



Spektrum 5.1. 8 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet : 2927, 2857 (CH_2 , CH_3 gerilmesi) ; 1634 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi) ; 1252 ($\text{C}_{\text{ar}} - \text{O} - \text{C}$ gerilmesi) ; 1115 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması ve monoazadaki N-H gerilmesine ait 3300 civarında pik bulunmayışı beklenen yapı ile uyumludur(Spektrum 5.1)



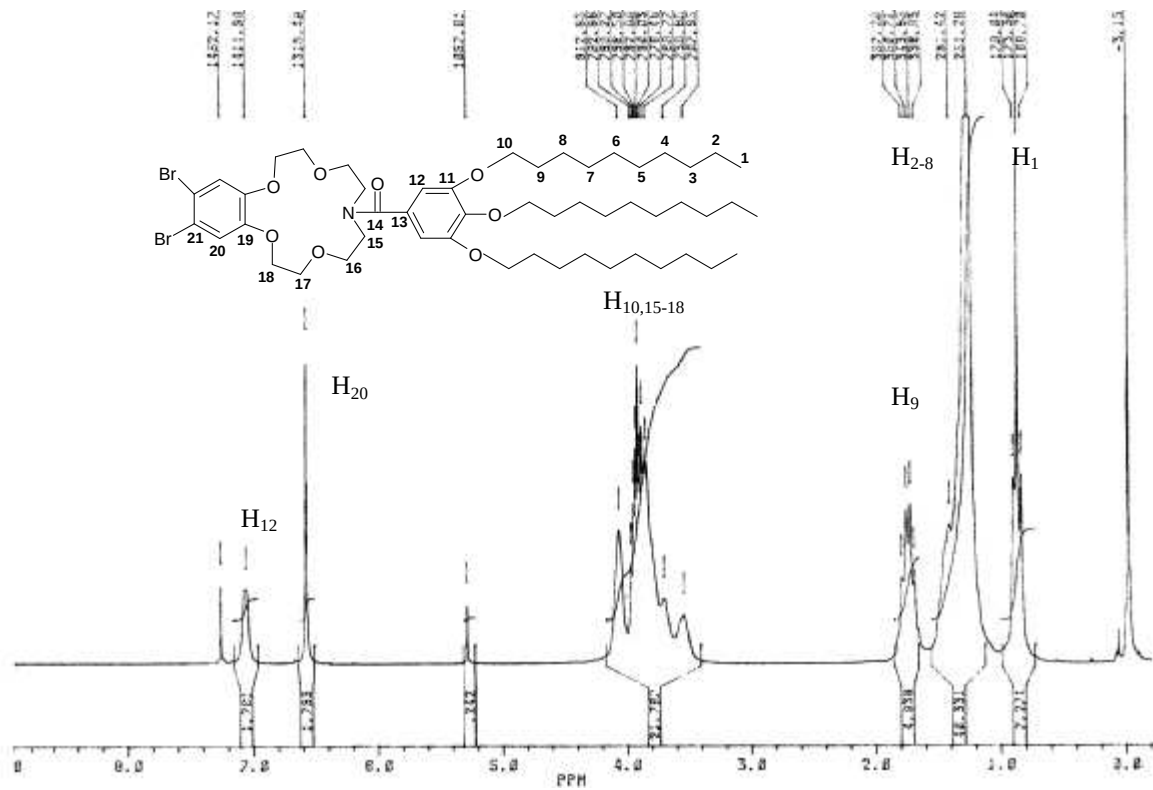
Spektrum 5.2. 8 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle Spektrumu(LSIMS) : 998.3'de molekül iyon piki $[\text{M}+1]^+$, 573.5'de benzene bağlı alkil zincirlerinin kopmasıyla,yani $3 \times (\text{C}_{10}\text{H}_{21})$ grubunun ayrılması ile oluşan pik, 433.3'de alkil zincirleriyle birlikte iki bromun kopması ile oluşan bir pik gözlenmektedir(Spektrum 5.2).

Bu bileşik (**8**) için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur(Tablo 5.1.).

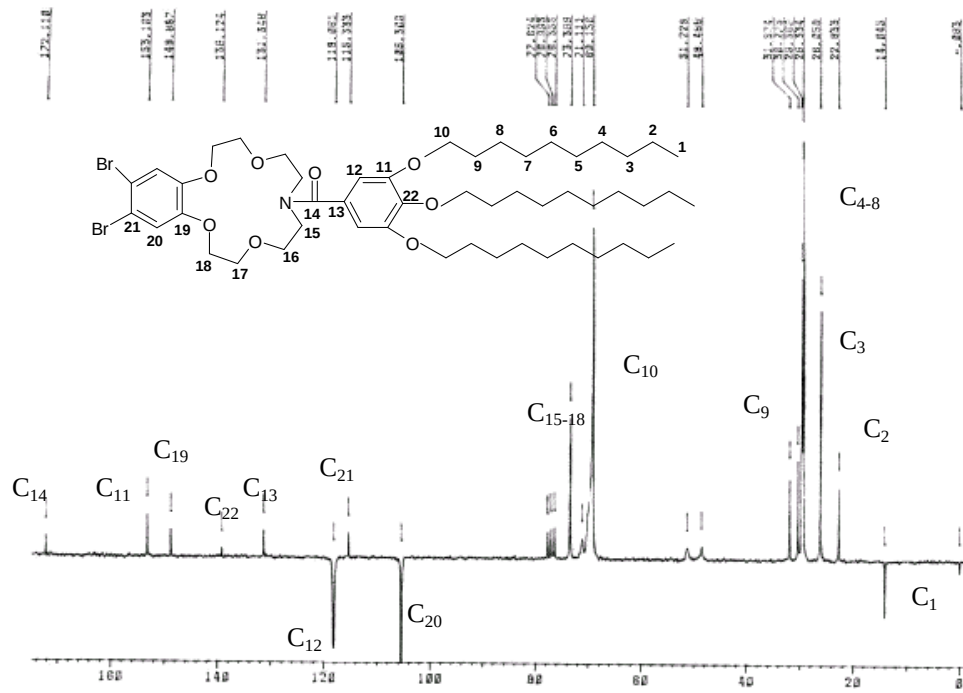
Tablo 5.1 8 Bileşiği (C₅₁H₈₃Br₂NO₈) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	61.38	8.38	1.40
Hesaplanan	61.41	8.36	1.41



Spektrum 5.3. 8 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H -NMR Spektrumu

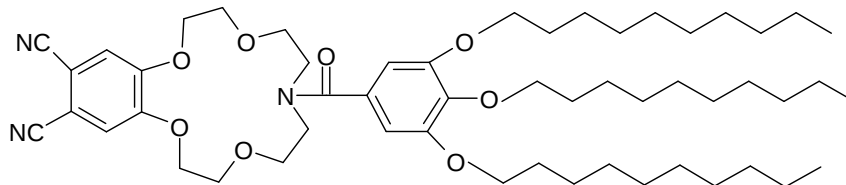
^1H -NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır. ^1H -NMR spektrumunun değerlendirmesi, spektrum üzerinde protonların yerleri işaretlenerek yapılmıştır. 7.05 ppmde de ArCH protonlarına ait piklerin bulunması; dibromomonoaza taç eterin amininin 7 numaralı bileşik ile süstitüe olduğunu göstermektedir.



Spektrum 5.4. 8 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C –APT NMR Spektrumu

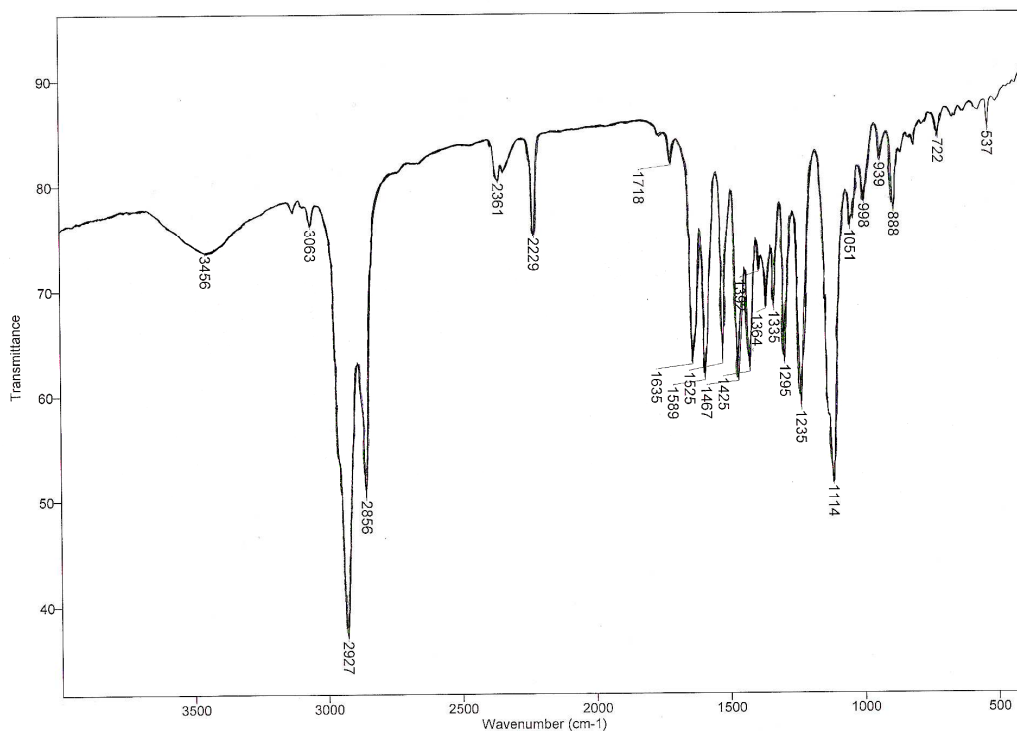
^{13}C –APT NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : ^{13}C -APT NMR spektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuarternen karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında verilmektedir. Bu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunu değerlendirilmesi, spektrum üzerinde karbonların yerleri işaretlenerek yapılmıştır.

5.2. 4,5-disiyano-1,2-[7-(3,4,5-tri(desiloksifenil-1-karbonil)-7-aza-1,4,10,13-tetraoksatridekametilen]-benzen (9)



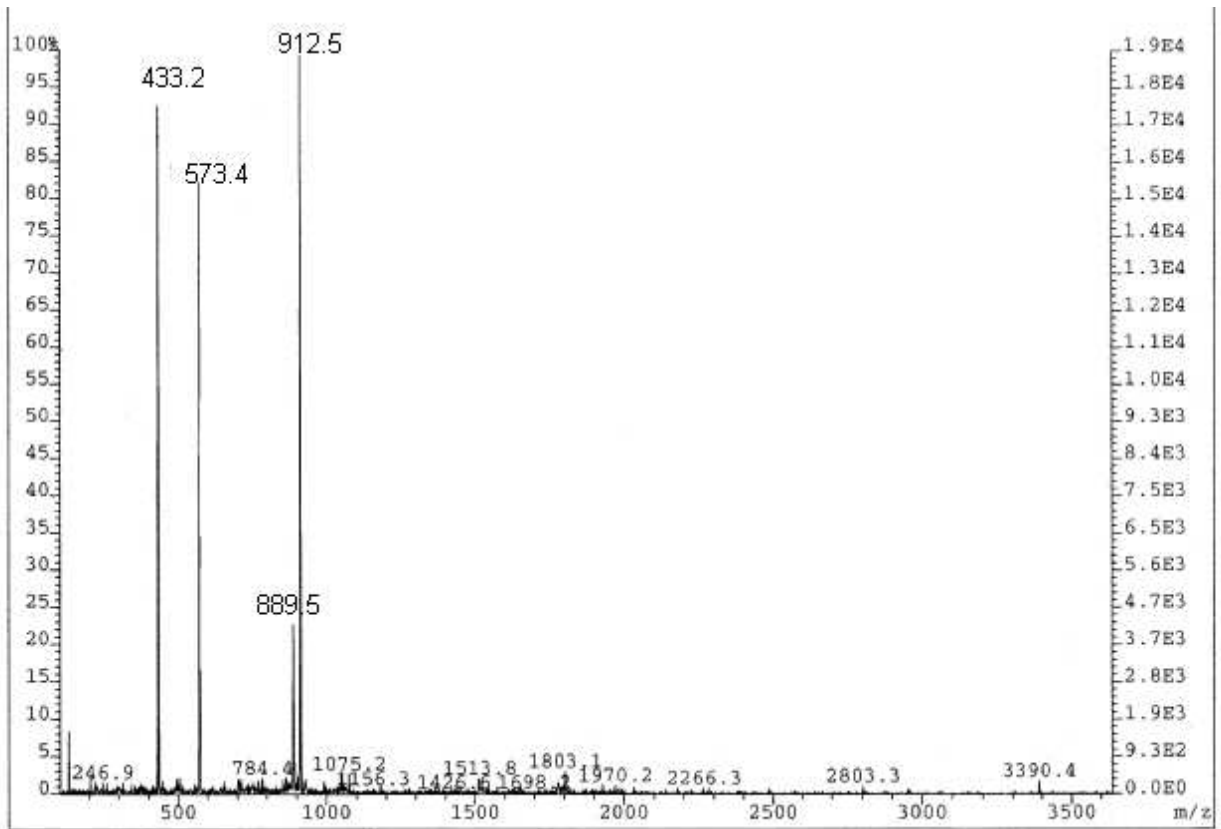
9

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



Spektrum 5.5. 9 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet : 3063 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ gerilmesi); 2927, 2856 (CH_2 , CH_3 gerilmesi) ; 2229 ($\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi) ; 1635 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi) ; 1295 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}$ gerilmesi); 1114 (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumludur(Spektrum 5.5).



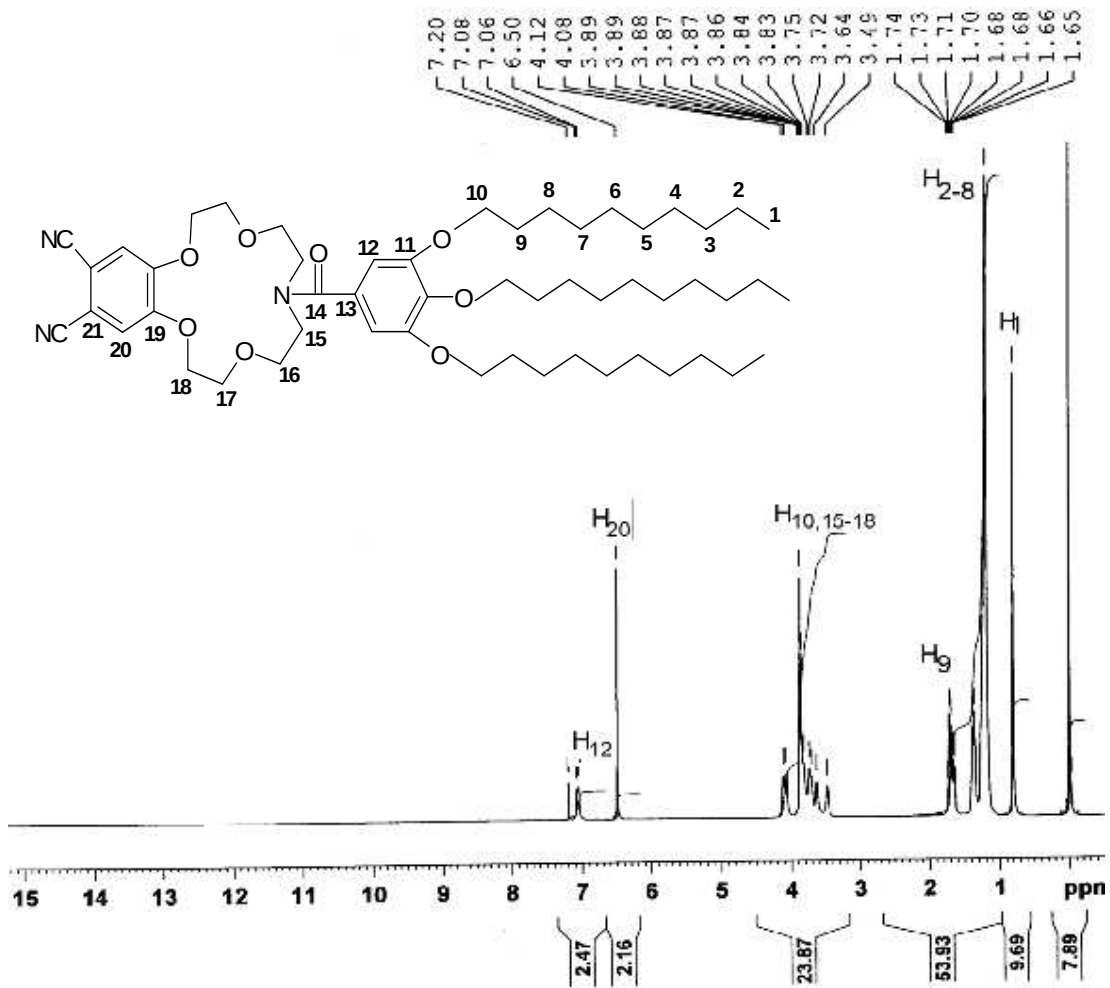
Spektrum 5.6. 9 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle Spektrumu(LSIMS): % 100 bağıl bollukta 912.5 te $[\text{M}+1+\text{Na}]^+$ pikinin, % 23 bağıl bollukta 889.5 te $[\text{M}+1]^+$ piki, 573'de benzendeki alkil zincirlerinin $[\text{3x}(\text{C}_6\text{H}_{13})]$ ve iki nitrilin kopmasıyla oluşan pik, 433.2'de iki nitrilin ve alkil gruplarının $[\text{3x}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})]$ grubunun ayrılması ile oluşan bir pik gözlenmektedir(Spektrum5.6.)

Bu bileşik **(9)** için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur(Tablo 5.2.).

Tablo 5.2 9 Bileşiği (C₅₃H₈₃N₃O₈) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

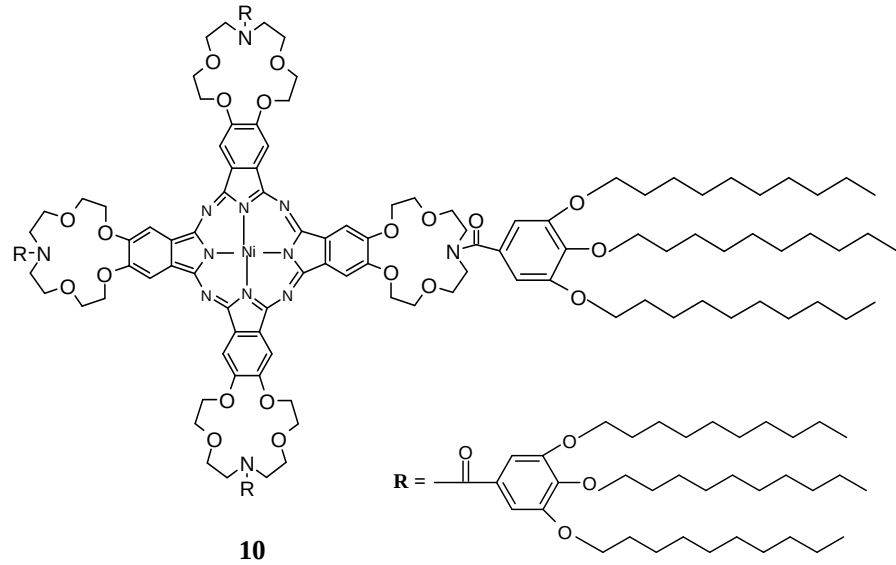
Element	%C	%H	%N
Bulunan	71.50	9.40	4.72
Hesaplanan	71.46	9.32	4.73



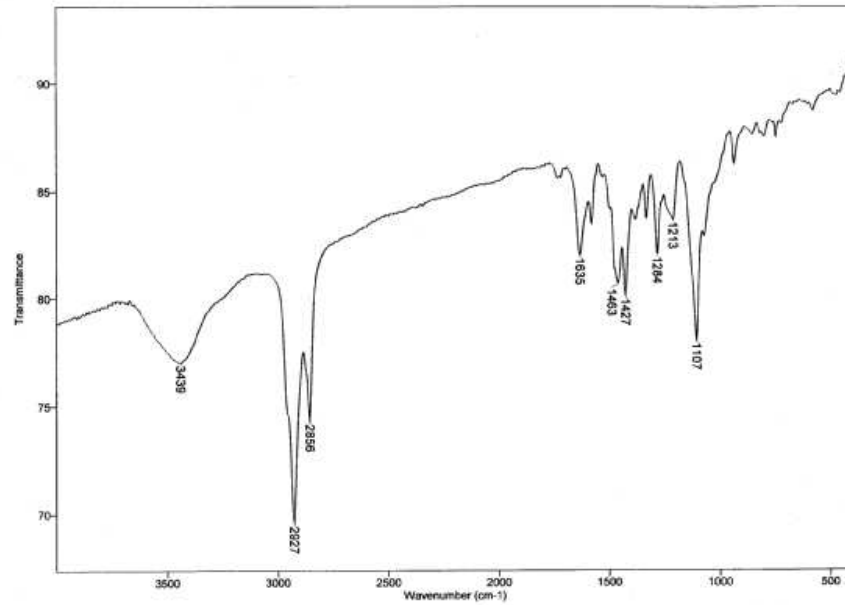
Spektrum 5.7. 9 Numaralı Bileşiğe Ait ¹H –NMR Spektrumu

¹H –NMR Spektrumu: δ(ppm), CDCl₃ : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır. 8 numaralı bileşiğin H-NMR spektrumunda 6.57 ppm’de çıkan 20 numaralı proton bu bileşikte nitrilden dolayı daha yüksek alana kayarak 0.07 ppm farkla 6.5 ppmde çıkmıştır.

5.3. 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[1,4,10,13-tetraoksatridekametilen-7-aza-(3,4,5 - tri-desiloksifenil-1-karbonil) Ftalosiyanimato] Nikel(II) (10)

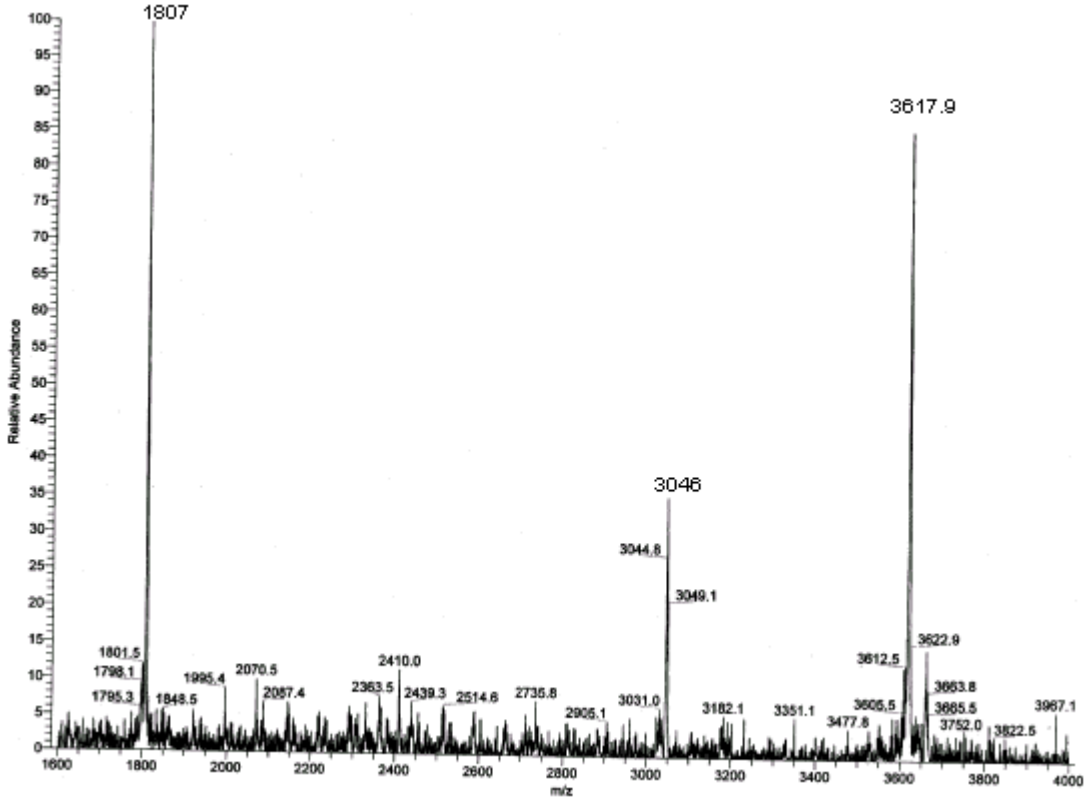


10 numaralı maddenin FT-IR Spektrofotometresi, Kütle Spektrometresi, Elementel Analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 5.9. 10 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : ν (cm^{-1}), KBr tablet : 2927, 2856(CH_2 , CH_3 gerilmesi) ; 1635 ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi); 1582($\text{C}=\text{N}$ gerilmesi); 1284($\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi); 1107($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gerilmesi) piklerinin bulunması yapı ile uyumludur(Spektrum 5.9).



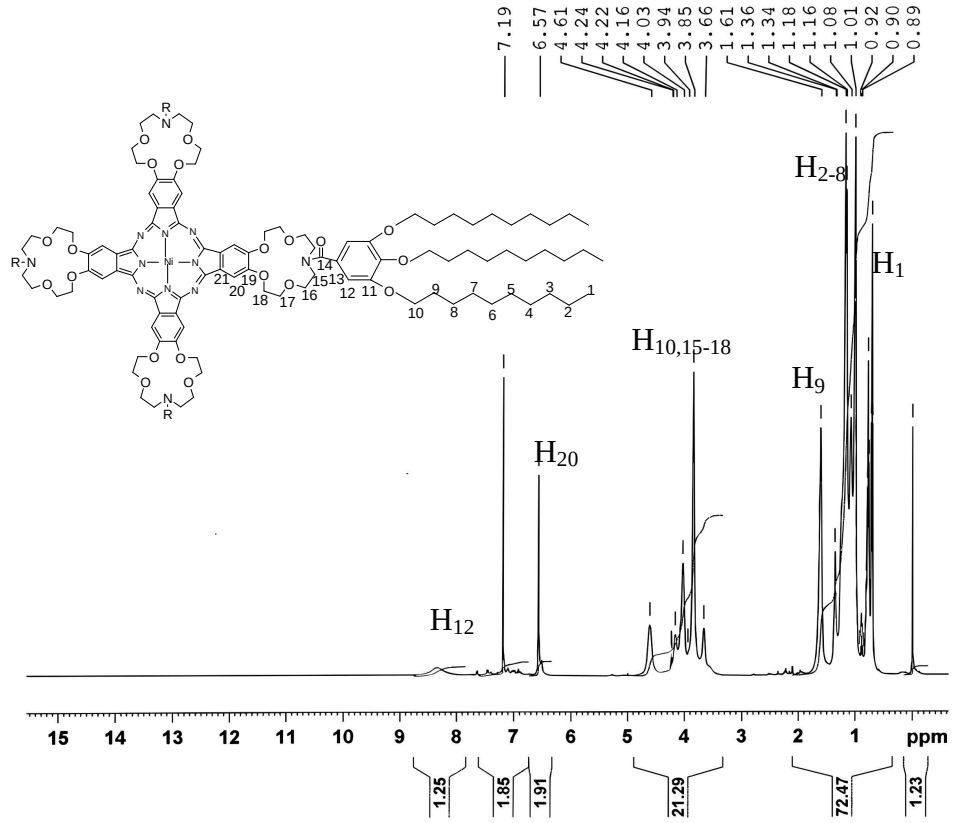
Spektrum 5.10. 10 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle Spektrumu (ES) : 3617.9 da $[\text{M}+1]^+$ piki, 3046 da mono aza taç eterin aminine bağlı $-\text{OCC}_6\text{H}_2(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})_3$ grubunun ayrılması ile oluşan bir pik bulunmaktadır(Spektrum 5.10).

Bu bileşik **(10)** için bulunan elementel analiz değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur(Tablo 5.3.).

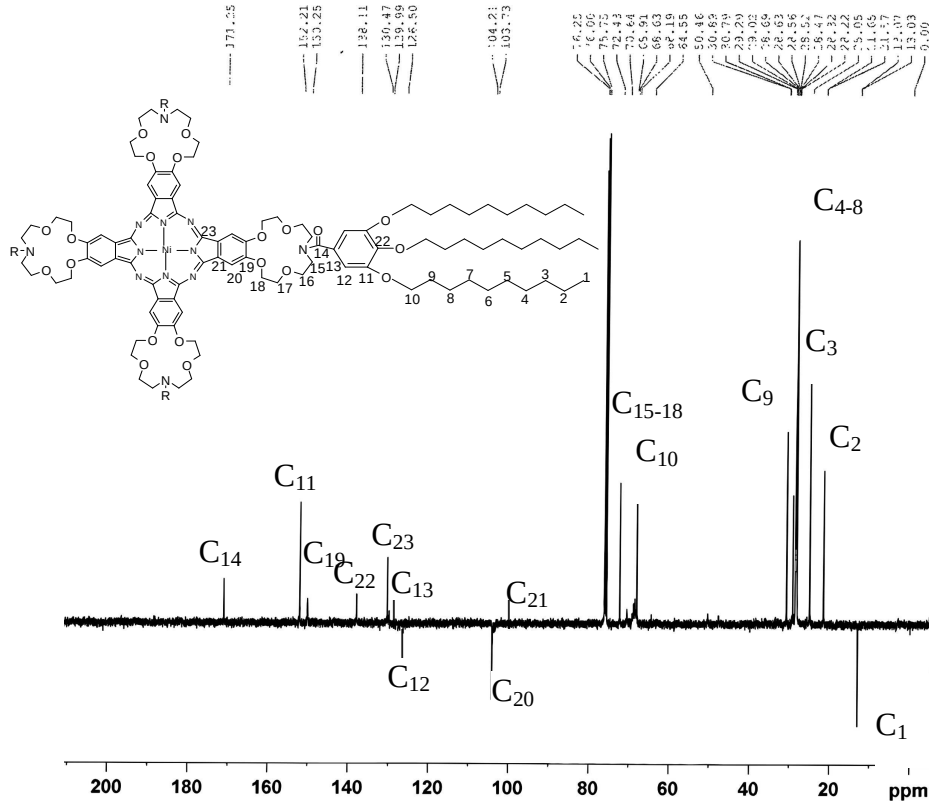
Tablo 5.3. 10 Bileşiği ($C_{212}H_{332}N_{12}Ni_1O_{32}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	70.35	9.24	4.64
Hesaplanan	70.33	9.18	4.61



Spektrum 5.11. 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H –NMR Spektrumu

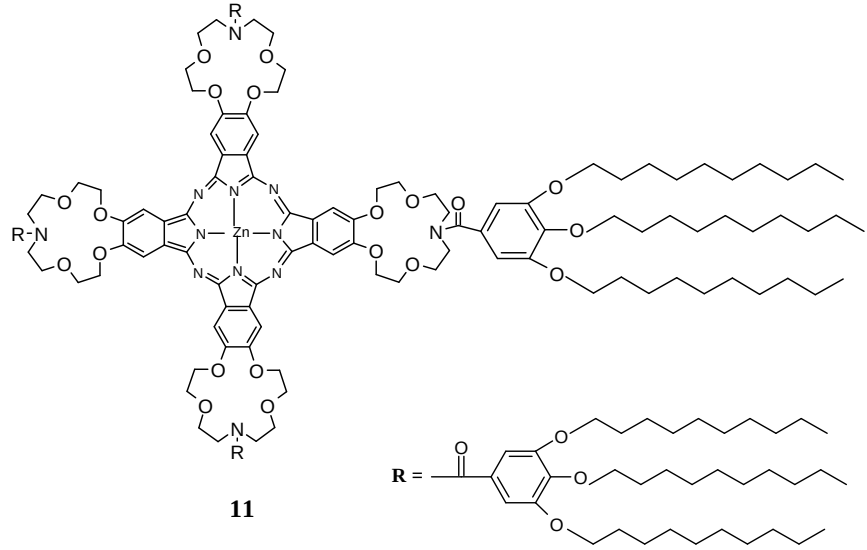
^1H –NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır. ^1H –NMR spektrumunun değerlendirmesi, spektrum üzerinde protonların yerleri işaretlenerek yapılmıştır.



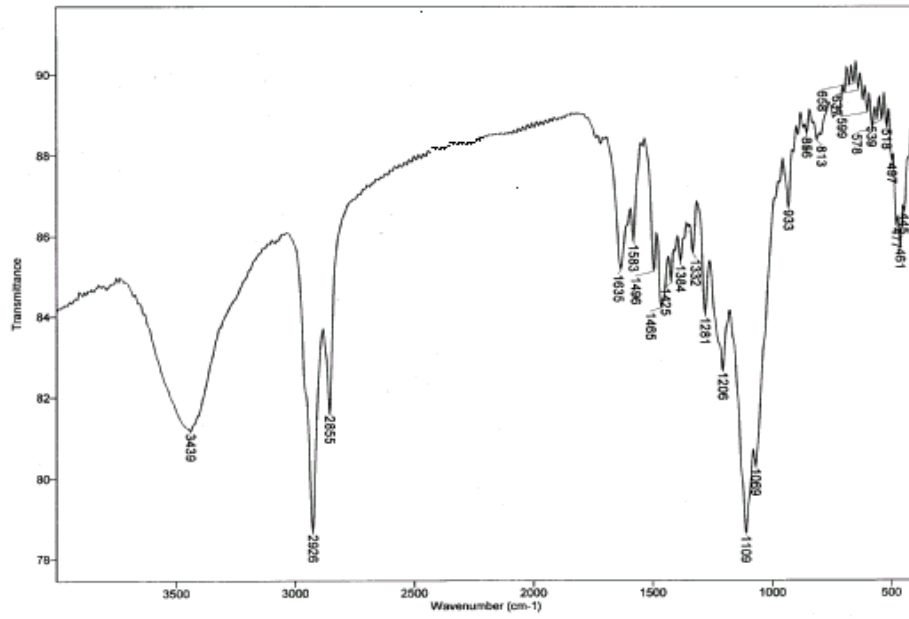
Spektrum 5. 12 10 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C –APT NMR Spektrumu

^{13}C –APT NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : ^{13}C -APT NMR spektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuarterner karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında verilmektedir. Bu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunu değerlendirilmesi, spektrum üzerinde karbonların yerleri işaretlenerek yapılmıştır.

5.4. 2,3;9,10;16,17;23,24-Tetrakis-[1,4,10,13-tetraoksatridekametilen-7-aza-(3,4,5 - tri-desiloksifenil-1-karbonil) Ftalosiyanimato] Çinko(II) (11)

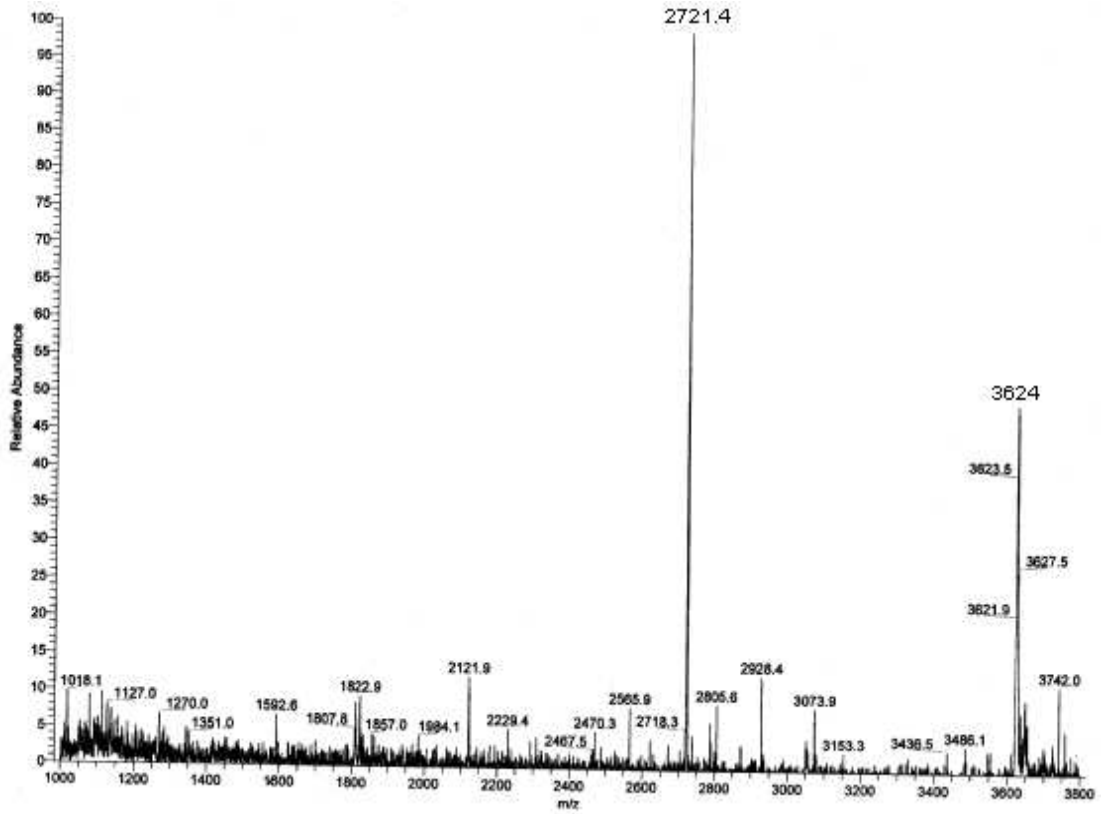


11 numaralı maddenin FT-IR Spektrofotometresi, Kütle Spektrometresi, Elementel Analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.



Spektrum 5.13. 11 Numaralı Bileşiğe Ait FT-IR Spektrumu

FT-IR Spektrumu : ν (cm⁻¹), KBr tablet : 2926,2854 (CH₂, CH₃ gerilmesi) ; 1635 (C=O gerilmesi); 1582 (C≡N gerilmesi); 1281(C_{ar}-O-C gerilmesi); 1109,1069 (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması yapı ile uyumludur(Spektrum 5.13).

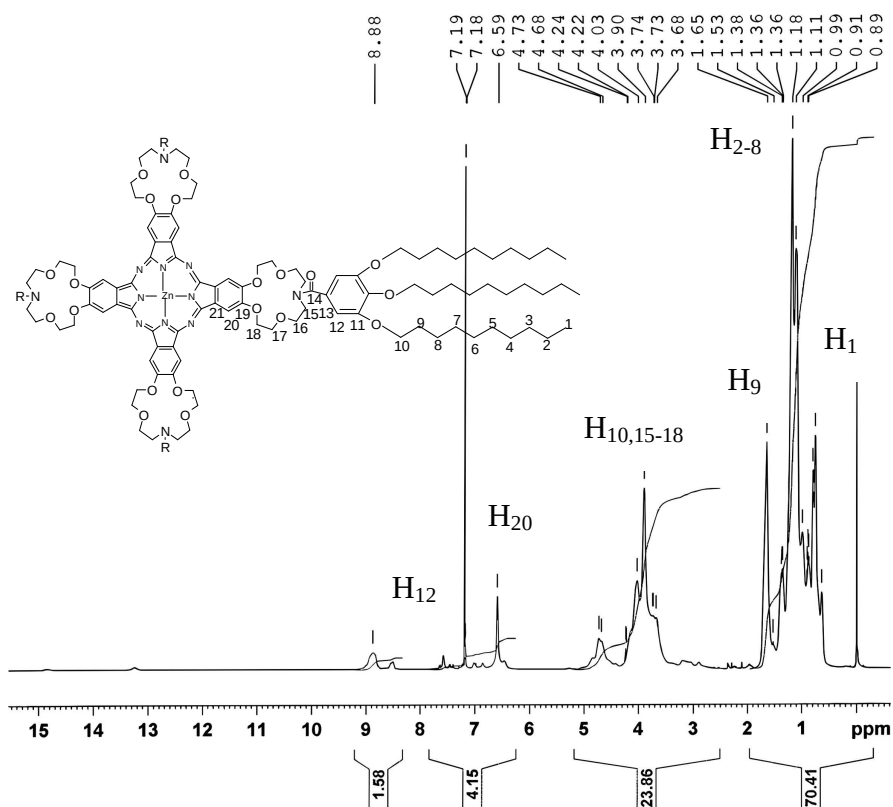


Spektrum 5.14. 11 Numaralı Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

Kütle Spektrumu : 3624'de $[M+1]^+$ piki, 2721'de moleküldeki alkil zincirlerinin $6 \times C_{10}H_{21}$ kopmasıyla oluşan pikler bulunmaktadır(Spektrum 5.14).

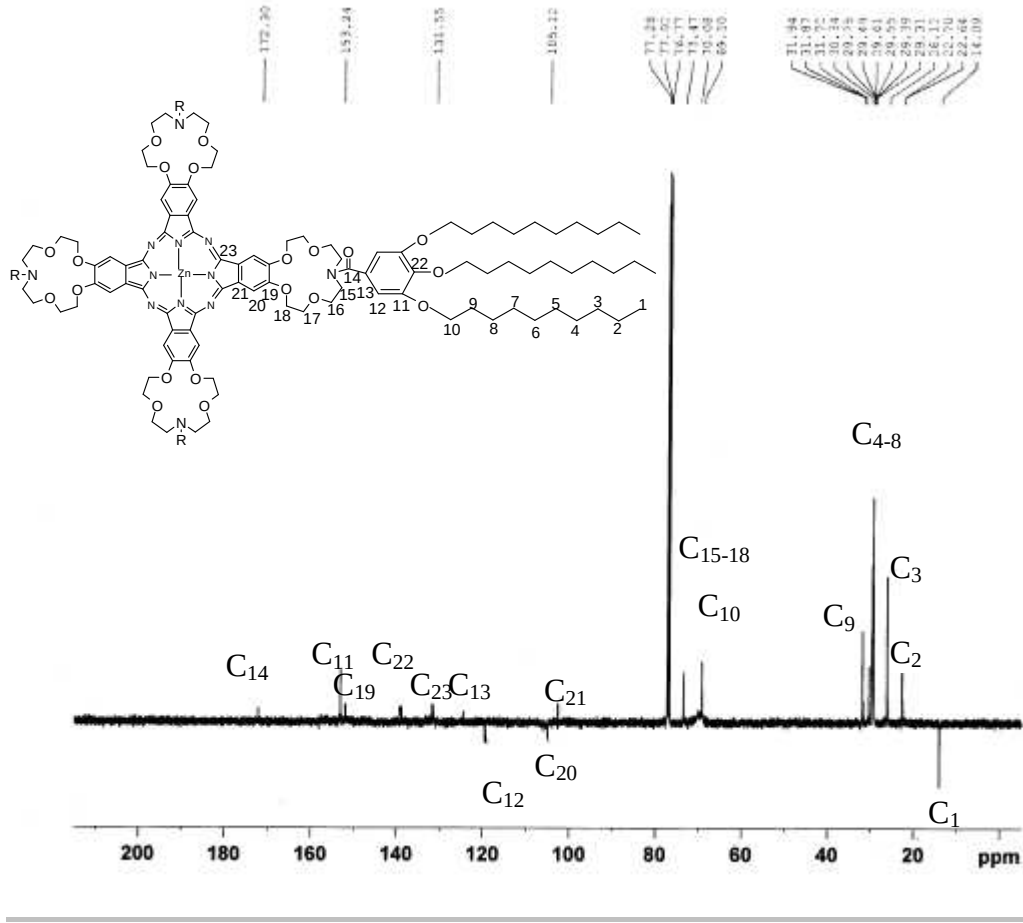
Tablo 5.4. 11 Bileşiği ($C_{212}H_{332}N_{12}ZnO_{32}$) İçin Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri

Element	%C	%H	%N
Bulunan	70.22	9.23	4.63
Hesaplanan	70.19	9.16	4.65



Spektrum 5.15. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^1H –NMR Spektrumu

^1H –NMR Spektrumu: δ (ppm), $CDCl_3$: Molekül simetrik olduğu için proton ve karbonların numaralandırılması molekülün simetrisine göre yapılmıştır. ^1H –NMR spektrumunun değerlendirmesi, spektrum üzerinde protonların yerleri işaretlenerek yapılmıştır.

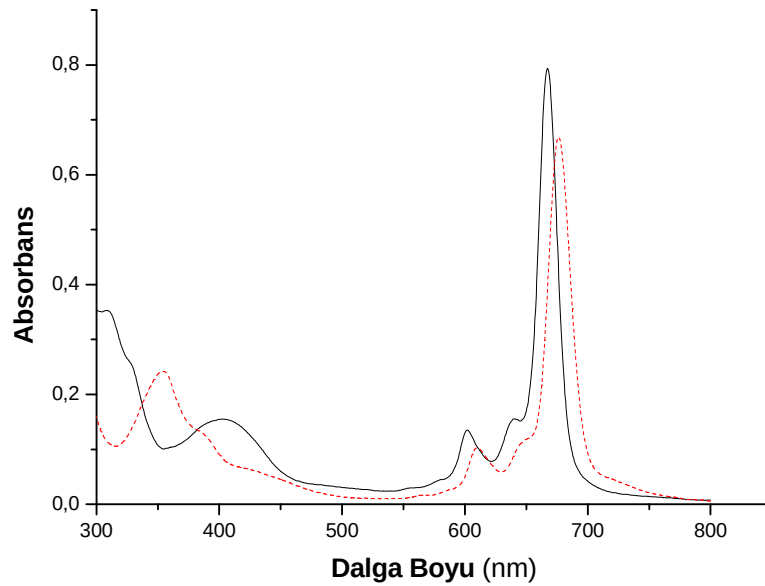


Spektrum 5. 16. 11 Numaralı Bileşiğe Ait ^{13}C –APT NMR Spektrumu

^{13}C –APT NMR Spektrumu: $\delta(\text{ppm})$, CDCl_3 : ^{13}C -APT NMR spektrumunda CH_3 , CH karbonlarına ait pikler aşağıda, CH_2 ve kuarternen karbonlara ait pikler ise spektrumun üst kısmında verilmektedir. Bu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (Spektrum 5.16), teorik hesaplamalar ve literatürdeki değerlendirmeler [44,87,85,88,89] dikkate alınarak yorumlanmıştır.

5.5. Ftalosiyeninlerin UV-Vis Ölçümleri

Tablo 5.5’de verilen değerler incelendiğinde, Ni(II) ftalosiyanininde Q bandı 667 nm de tek pik olarak, soret bandı da 402 nm de gözlenmiştir (Spektrum 5.17) ve Zn(II) ftalosiyanininde Q bandı 677 nm de, soret bandı 354 nm de gözlenmiştir . Ni ftalosiyanın kompleksi 647 ve 600 nm’lerde, Zn kompleksi de 650 ve 602 nm’lerde birer omuz vermiştir(Spektrum 5.17). Benzomonoaza eterli ftalosiyaninlerde Q bandı 688- 665 nm’lerde, soret bandı 400-310 nm’lerde gözlenmiştir[87,90]. Daha önce sentezlenmiş benzer yapıdaki ftalosiyaninlerle [91], bu çalışmada elde edilen ftalosiyaninlerin (10,11) Q ve B bandı karşılaştırıldığında aynı dalga boylarında absorpsiyon yaptıkları görülmektedir.



Spektrum 5.17. Nikel ve Çinko Ftalosiyaninlerinin(10,11) $1.4 \times 10^{-6} \text{M}$ konsantrasyonda Kloroformda Ölçülen UV-Vis Spektrumları (—NiPc, ---- ZnPc)

Tablo 5.5. Sentezlenen Ftalosiyeninlerin (**10,11**) UV-Vis Ölçümlerindeki Maksimum Absorpsiyon (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları(ϵ)

Bileşik	$\lambda_{max}(nm) [\epsilon (l\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}) \times 10^{-4}]$			
10	667 [19.3]	647 [4.5]	600 [4.1]	402 [4.3]
11	677 [16.1]	650 [2.8]	602 [2.5]	354 [5.7]

5.6. Nikel(10) ve Çinko(11) Ftalosiyeninlerin Mezomorfik Davranışı

10 ve **11** numaralı komplekslerin sıvı kristal özellikleri polarize mikroskop, DSC ve X-ışınları ile incelendi. Yapılan diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçümlerinde hem Ni hem de Zn ftalosiyenin bileşikleri $10^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ hızla 300°C 'ye kadar yapılan ısıtmada isotrop hale geçememektedir.

Polarize Mikroskop Ölçümleri

Maddelerin polarize mikroskop incelenmesinde maddeler 180°C de sıvı kristal hal gösterdiler. Mikroskop incelemesi sonucunda Ni ve Zn ftalosiyenin moleküllerinin sıvı kristal texturelerinin Fan-Texture yapısında olduğu gözlemlendi (**Şekil 5.1** Ni ftalosiyenin Fan Texture Görüntüsü ve **Şekil 5.2** Zn Ftalosiyenin Fan Texture Görüntüsü).



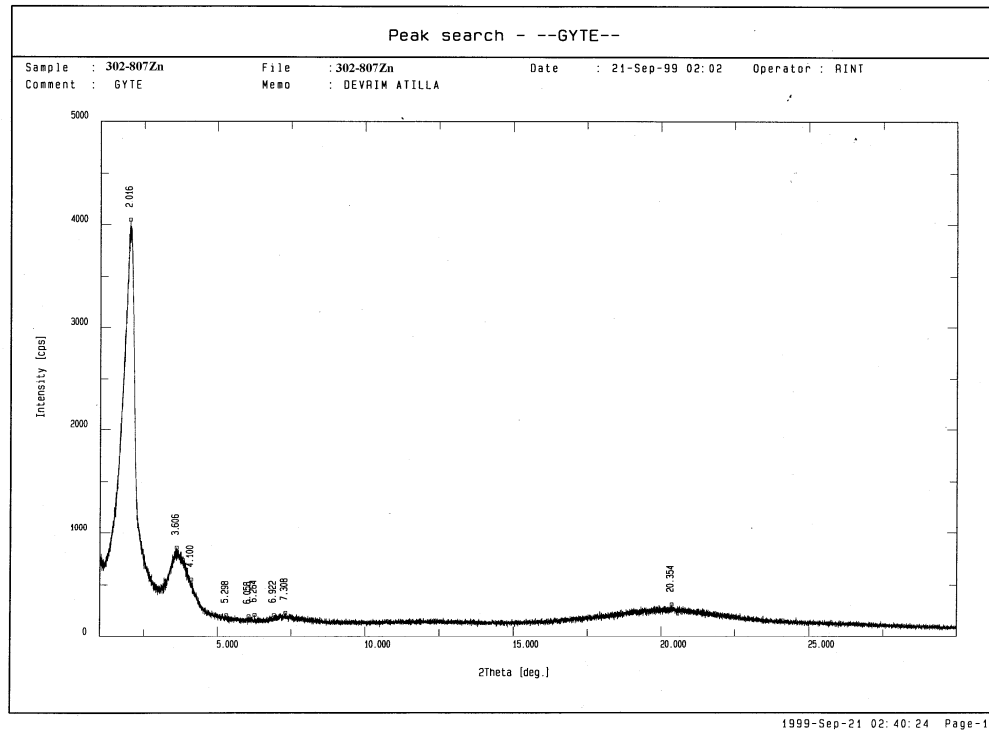
Şekil 5.1 Ni ftalosiyenin Fan Texture Görüntüsü



Şekil 5.2 Zn Ftalosiyenin Fan Texture Görüntüsü).

X-Işınları ile Ölçümler

10 ve **11** numaralı bileşiklerin dar açılı X-ışını ile incelenmesi oda sıcaklığında bileşikler tetrakloretanda çözülüp X-ışını holder'ına ince bir film şeklinde tatbik edilerek Rigaku X-ışını Difraktometresi D_{max} 2200 ile yapılmıştır.



Spektrum 5.18 11 bileşiğinin X-ışınımı spektrumu

Tablo 5.6. 11 Numaralı Bileşiğinin Oda Sıcaklığında X-ışınımı Verileri

$d_{hkl} [A^{\circ}]$ Gözlenen	(Diskler arası mesafe) Hesaplanan	Oran	hkl	Kolonlar arası mesafe(a)
34.8637	34.8637	1	100	
20.0476	20.1286	$\sqrt{3}$	110	
17.0131	17.4318	$\sqrt{4}$	200	
13.1897	13.1771	$\sqrt{7}$	210	a=40.02
11.1201	11.6221	$\sqrt{9}$	300	
10.1114	10.0643	$\sqrt{12}$	220	
7.3544	-	-	-	
4.4604	-	-	-	

11 numaralı bileşiğin dar açılı piklerinin d_{hkl} değerleri oranları ; $\sqrt{1}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \sqrt{9}, \sqrt{12}, \sqrt{13}$ olduğu görülmüştür. Pikler arasındaki bu oran moleküllerin hekzagonal kolonlar fazda düzenlendiğini göstermektedir [88,92].

X-ışını kırınımı ölçümleri sonucu ölçülen 2θ açısından θ açısı hesaplanır. Bulunan θ açısı ve bilinen λ değerleri Bragg bağıntısında, ($\lambda = 2d \sin \theta$) yerine koyulur. Sonuçta θ açılarına 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.

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

10 bileşiğinin X-ışınımı verileri Tablo 5.7. de verilmiştir.

Tablo 5.7. 10 Numaralı Bileşiğinin Oda Sıcaklığında X-ışınımı Verileri

$d_{hkl} [A^{\circ}]$ Gözlenen	(Diskler arası mesafe) Hesaplanan	Oran	hkl	Kolonlar arası mesafe(a)
37.9509	37.9509	1	100	
22.0054	21.9109	$\sqrt{3}$	110	
18.9549	18.9754	$\sqrt{4}$	200	
14.3687	14.3441	$\sqrt{7}$	210	a=44Å
12.6067	12.6503	$\sqrt{9}$	300	
10.9985	10.9555	$\sqrt{12}$	220	
10.4975	10.5257	$\sqrt{13}$	310	
8.7819	-	-	-	
5.9170	-	-	-	
4.5731	-	-	-	

10 numaralı bileşiğin dar açılı piklerinin d_{hkl} değerleri oranları ; $\sqrt{1}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \sqrt{9}, \sqrt{12}, \sqrt{13}$ olduğu görülmüştür. Pikler arasındaki bu oran moleküllerin hekzagonal kolomnar fazda düzenlendiğini göstermektedir [88,92].

KAYNAKLAR

1. Braun A. and Tcherniac J., *J.Ber.Dtsch.Chem.Ges.*, 1907, 40, 2709.
2. De Diesbach H. and von der Weid E., *Helvetica Chimica Acta*, 1927, 10, 886.
3. Byrne G.T., Linstead R.P. and Lowe A.R., *J.Chem.Soc.*, 1934, 1017.
4. Linstead R.P. and Lowe A.R., *J.Chem.Soc.*, 1934, 1022.
5. Dent C.E. and Linstead R.P., *J.Chem.Soc.*, 1934, 1027.
6. Dent C.E., Linstead R.P. and Lowe A.R., *J.Chem.Soc.*, 1934, 1033.
7. Robertson J.M., *J.Chem.Soc.*, 1935, 615.
8. Robertson J.M., *J.Chem.Soc.*, 1936, 1195.
9. Robertson J.M. and Woodward T., *J.Chem.Soc.*, 1937, 219.
10. Leznoff C.C. and Lever A.B.P., *Phthalocyanines : Properties and Applications*, Vol.1., VCH, Weinheim, 1989.
11. Gregory P., *High Technology Applications of Organic Colorants*, Plenum Press, New York, 1991.
12. Moser H. and Thomas A.L., *The Phthalocyanines*, Vols 1 ve 2, CRC, Boca Raton, Florida, 1983.
13. Leznoff C.C. and Lever A.B.P., *Phthalocyanines : Properties and Applications*, Vol.2, VCH, Weinheim, 1993.
14. Ziolo R.F., Extine M., *Inorg Chem.*, 1981, 20, 2079.
15. Ziolo R.F., Gunther W.H.H., Troup J.M., *J.Am.Chem.Soc.*, 1981, 103, 4629.
16. Leznoff C.C. and Lever A.B.P., eds. *Phthalocyanines : Properties and Applications*, Vol.1-3., VCH, New York, 1989-1993.
17. Schultz H., Lehmann H., Rein M., Hanack M., *Struct.Bonding*, 1991, 74, 41.
18. Wöhrle D., Meyer G., *Kontakte*, 1985, 3, 38.
19. (a) Tomoda H., Saito S., Shiraishi S., *Chem Lett.*, 1983, 313 ; (b) Tomoda H., Saito S., Ogawa S., Shiraishi S., *Chem Lett.*, 1980, 1277.
20. Hanack M., Osio-Barcina J., Witke E., Pohmer J., *Synthesis* 1992, 211.
21. Hanack M., Lang M., *Chemtracts- Organic Chemistry*, 1995, 8, 131-165.
22. Capobianchi A., Paoletti A.M., Pennesi G., Rossi G., Caminiti R., Ercolani C., *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 4635.

23. Dienes R., Schmid G., Witke E., Feucht C., Dreesen M., Pohmer J., Hanack M., *Chem. Ber.*, 1995, 128, 589.
24. Mikhalenko S.A., Barkanova S.U., Lebedev O.L., Luk'yanets E.A., *J.Gen.Chem.*, USSR, 1971, 41, 2770.
25. Hanack M., Schmid G., Sommerauer M., *Angew.Chem.*, 1993, 105, 1540.
26. Hanack M., Thies R., *Chem. Ber.*, 1988, 121, 1225.
27. Hanack M., Meng D., Beck A., Sommerauer M., Subramanian L.R., *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1993, 58.
28. Cook M.J., McMurdo J., Powell A.K., *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1993, 903.
29. (a) Kumada M., Tamao K., Sunitani K., *Org. Synth.*, 1978, 58, 127 ; (b) Cuellar E.A., Marks T.J., *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 3766 ; (c) Otha K., Kaquemin L., Sirlin C., Bosio L., Simon J., *New J.Chem.*, 1988, 12, 751.
30. Cook M.J., Dunn A.J., Howe S.D., Thomson A.J., Harrison K.J., *J.Chem.Soc., Perkin Trans 1*, 1988, 2453.
31. (a) Kovsky E.I., Puchnova V.A., Luk'yanets E.A., *Zh.Org.Khim.*, 1971, 1, 369 ; (b) Katayose M., Tai S., Kamijima K., Hagiwara H., Hayshi N., *J.Chem.Soc., Perkin Trans 2*, 1992, 403 ; (c) Polley R., Hanack M., *J.Org.Chem.*, 1995, in press.
32. Hanack M., Dienes R., Röhrig U., *Chem. Lett.*, 1993, 399.
33. Linssen T.G., Hanack M., *Chem. Ber.*, 1994, 127, 2051.
34. (a) Kobayashi N., Kondo R., Nakajima S., Osa T., *J.Am.Chem.Soc.*, 1990, 112, 9640 ; (b) Musluoğlu E., Gürek A., Ahsen V., Gül A., Bekaroğlu Ö., *Chem. Ber.*, 1992, 125, 2337 ; (c) Kasuga K., Idehara T., Handa M., Isa K., *Inorg.Chim.Acta*, 1992, 196, 127.
35. Plenzig F., Diplomarbeit-Universität Tübingen, Germany, 1994.
36. (a) Spikes J., *Photochem.Photobiol.*, 1986, 43, 691 ; (b) Van Lier J., et al. *In Photosensitization, Molecular, Cellular and Medical Aspects*, Moreno G., Pottier R., Truscott G., eds. NATO ASI Series, Vol.H15, Springer Verlag : Berlin 1988.
37. Lawton E.A., *J.Phys.Chem.*, 1958, 62, 384.
38. Koray A.R., Ahsen V., Bekaroğlu Ö., *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1986, 1986.
39. Kobayashi N., Nishiyama Y., *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1986, 1462.

40. Hedriks R., Sielcken D.E., Drenth W., Nolte R.J.M., *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1464, 1986.
41. Pederson C.J., *J.Am.Chem.Soc.*, 92, 386, 1979.
42. Ahsen V., Yilmazer E., Ertas M., Bekaroğlu Ö., *J.Chem.Soc., Dalton Trans*, 401, 1988.
43. Ahsen V., Gürek A., Musluoğlu E., Bekaroğlu Ö., *Chem. Ber.*, 122, 1073, 1989.
44. Musluoğlu E., Ahsen V., Gül A., Bekaroğlu Ö., *Chem. Ber.*, 124, 2531, 1991.
45. Chang A.T., Marchon J.U., *Inorg.Chim.Acta*, 53, L241, 1981.
46. Delian A., Moussavi M., Fischer J., Weiss R., *Inorg.Chem.*, 24, 3162, 1985.
47. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A8, Crown Ethers, 1992, 93.
48. Greene R.N., *Tetrahedron Lett.*, 1972, 1793.
49. Frensdorff H.K., *J.Am.Chem.Soc.*, 1971, 93, 600.
50. Gokel G.W., Garcia B.J., *Tetrahedron Lett.*, 1977, 317.
51. Johnson M.R., Sutherland I.O., Newton R.F., *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1988, 156.
52. Johnson M.R., Jones N.F., Sutherland I.O., *J.Chem.Soc., Perkin Trans 1.*, 1985, 1637.
53. Maeda H., Furuyoshi S., Nakatsuji Y., Okahara M., *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 1983, 56, 212.
54. Kikui T., Maeda H., Nakatsuji Y., Okahara M., *Synthesis*, 1984, 74.
55. Lockhart J.C., Robson A.C., Thompson M.E., Furtados D., Kaura C.K., Allan A.R., *J.Chem.Soc., Perkin Trans 1.*, 1973, 577.
56. Lockhart J.C., Thompson M.E., *J.Chem.Soc., Perkin Trans 1.*, 1977, 202.
57. Högberg S.A.G., Cram D.J., *J.Org.Chem.*, 1975, 40, 151.
58. United States Patent 5486274, Zeneca, 1994.
59. Cruse-Sawyer J.E., Griffiths J., Dixon B., Brown S.B., In Colour Science 98 Vol.1 : Dye and Pigment Chemistry. University of Leeds, Colour Chemistry Department, 1999, 309.
60. Van der Pol J.F., Neeleman E., Zwiwwiker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W., Aerts J., Visser R., Picken S.J., *Liquid Crystals*, 1989, 6, 577.,

61. Simon J., Sirlin C., *Pure Applied Chemistry*, 1989, 61, 1625.
62. Engel M.K., Bassoul P., Bosio L., Lehmann H., Hanack M., Simon J., *Liquid Crystals*, 1993, 15, 709.
63. Simon J., Andre J., *J.Molecular Semiconductors*; Lehn J.M., Rees C.W., Eds.; Chapter 3, Springer, Berlin, 1985, 73.
64. Lever A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A., Seymour P., *Pure Applied Chemistry*, 1986, 58, 1467.
65. Schlettwein D., Kaneko M., Yamada A., Wöhrle D., Jaeger N.I., *J.Phys.Chem.*, 1991, 95, 1745.
66. Wöhrle D., Meissner D., *Advanced Materials*, 1991, 3, 129.
67. Takano S., Enokida T., Kambata A., *Chem. Lett.*, 1984, 2037.
68. Law K.,-Y. *Chemical Reviews*, 1993, 93, 449.
69. Battenberg A., Breidt V.F., Vahrenkamp H., *Sensors and Actuators B*, 1996, 30, 29.
70. Collins R.A., Mohamed K.A., *J.Phys.D.*, 1998, 21, 154.
71. (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.
72. Iam-Choon Khoo, *Liquid Crystals; Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena.*, New York, 1995.
73. Gündüz E., *Bilim ve Teknik*, Eylül 1992, 43, 44.
74. Refioğlu İ.H., *Bilim ve Teknik*, 11-15.
75. Chandrasekhar S., Sadashiva B.K., Suresh K.A., *Liquid Crystals of disc-like molecules.*, *Pramana* 1977; 7; 471-480.
76. (a) Tabushi I., Yamamura 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) Carfagna C., Iannelli 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., Sumner L., Zhu W., Chang Y.H., P.-J.Um, Choi K.H.,

- Heiney P.A., Maliszewskyj N.C., *New J.Chem.*, 1994, 18, 495. , (j) Kohne B., Praefcke K., *Chem. Ztg.*, 1985, 109, 121.
77. Collings Peter J. and Patel Joy S., *Handbook of Liquid Crystal Research*, New York-Oxford, 1997.
78. Tschierske C., Liq.crystalline materials with complex mesophase morphologies.*Curr.Opin Colloid Interface Sci.*,2002, 7 ; 69-80.
79. Gündüz E., Karapınar R., *Bilim Ve Teknik*, Ağustos1992, (17,18).
80. Collings Peter J. and Hird Michael, *Introduction to Liquid Crystals ; Chemistry and Physics.*, 1997.
81. Ohta J., Jacquemin L., Sirlin C., Bosio L., Simon J., *New J.Chem.*,1988, 12, 751.
82. van der Pol J.F., Neeleman E., Zwikker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W., *Recl.Trav.Chim., Pays-Bas*, 1988, 107,615.
83. Didier Pernin, These De Doctorat De L'Universite Pierre Et Marie Curie (Paris 6), 30 May, 1998.
84. Cheeseman G.W.H., *J.Chem.Soc.*, 1962 ; 1170.
85. Mertesdorf C., Ringsdorf H., *Liq. Cryst.*, 1989, Vol.5, No.6, 1757-1772.
86. Landini D., Montanari F., Rolla F., *Synthesis*, 1978 :223.
87. Cabezón B., Quesada E., Esperanza S., Torres T., *European Journal Organic Chemistry*, 2000 : 2767-2775.
88. Gürek A.G., Ahsen V., Heinemann F., Zugenmaier P., *Molecular Crystal and Liquid Crystals*, 2000 : 338 ; 75.
89. Ford W.T., Tatarsky D., Banerjee K., *Chemistry of Materials*, Vol.2, No.2, 1990.
90. Bekaroğlu Ö., Kandaz M., *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1999 : 3 ; 339.
91. Atilla D. ve Ahsen V., *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2002 ; 6 ;609.
92. Dabak S., Ahsen V., Heinemann F. and Zugenmaier P., *Molecular Crystal and Liquid Crystals*, 2000 : Vol.348 ; 111-127.

ÖZGEÇMİŞ

Fatma YILMAZ, 1977 İzmit doğumludur. İlk, orta ve lise eğitimini İzmit'in ilçesi olan Körfezde tamamlamıştır. 2000 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olmuştur. 2001 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır.