

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MSDI ALT TABAKASI İÇİN SUDA ÇÖZÜNÜR
FTALOSİYANİNLER

YILDIZ EK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MSDI ALT TABAKASI İÇİN SUDA
ÇÖZÜNÜR FTALOSİYANİNLER

YILDIZ EK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. ÜMİT İŞÇİ

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

WATER SOLUBLE PHTHALOCYANINES
FOR MSDI SUB-LAYER

YILDIZ EK
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. ÜMİT İŞÇİ

GEBZE

2019



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/06/2019 tarih ve 2019/29 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 30/09/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Yıldız EK'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Ümit İŞÇİ

ÜYE

: Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE

: Doç. Dr. Derya TOPKAYA TAŞKIRAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Klasik pasif devre elemanlarının (resistörlerin) yanı sıra, bünyesinde moleküler materyal bulunduran iletkenlik dönüştürücüleri olarak kullanılan transistörler ve diyotlar olarak adlandırılan cihazlar literatürde mevcuttur. Bu elektronik aletlerden yola çıkarak iki tür moleküler malzemeden oluşan Moleküler Yarı iletken Katkılı Yalıtkan (MSDI) heteroeklemi tanımlandı. MSDI üst tabaka ve alt tabaka olmak üzere iki tabakadan oluşur.

Bu MSDI sensörlerin çalışma prensipleri ve amonyak sensörü hazırlamak için kullanılan moleküler malzemeler bu tez çalışması kapsamında sentezlendi. Bu tez çalışmasında hedeflenen moleküller MSDI alt tabakası içindir. Üst tabakadaki moleküller sadece organik çözücüler ile çözündüğü için suda çözünen moleküller alt tabakaya yüklenmelidir. Bu sayede MSDI oluşturulurken moleküller üst tabakaya yüklendiğinde alt tabakadaki moleküller çözünmeyecektir. Bunlardan yola çıkarak bu tez çalışmasının amacı düzenlenebilen elektronik özelliklere sahip suda çözünür ftalosiyanimler kullanılarak ayarlanabilen arayüzeyler ve modifiye elektrotlar ile MSDI alt tabakasının optimizasyonun çalışılmasıdır.

Suda çözünür ftalosiyanimler tetrasüstitüe non-periferal pozisyonda gliserol, trietilenglikolmonometoksieter ve tetraetilenglikol olarak tasarlandı. Ni(II) ftalosiyanine yarı iletken özellik kazandırmak için metal olarak seçildi. Sentezlenen ftalosiyanimler IR, UV-Vis, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve Kütle spektrometresi ile karakterize edildi. Ardından MSDI filmleri UV-Vis ve Raman spektroskopisi ile karakterize edildi. MSDI filmlerinin elektriksel ölçümleri ve amonyak sensörü olarak kullanılmasına yönelik ön denemeleri yapıldı.

TÜBİTAK-PIA Bosphorus ikili işbirliği 117Z623 numaralı proje tarafından finanse edilen bu çalışmalar Bourgogne Üniversitesi-Fransa'dan Prof. Dr. Marcel BOUVET'in işbirliği ile yapıldı.

Anahtar Kelimeler: MSDI, Ftalosiyanim, Sensör, Amonyak.

SUMMARY

Conductimetric transducers with molecular materials which include transistors and diodes are also available in the literature in addition to classical resistors. On the basis of these electronic devices, Molecular Semiconductor Doped Insulator (MSDI), heterojunctions made from two types of molecular materials was identified. As molecular materials, MSDIs consist of two parts called top and sub layers.

In the present thesis, the molecular materials are synthesized in order to prepare ammonia sensors. The synthesized materials are aimed for the sub layer of MSDIs. As molecules in top layer are soluble only in organic solvents, water soluble molecules can be deposited on the sub layer. In this way, the molecules will not dissolve in the sub layer when the molecules deposit into the top layer when forming MSDI. The aim of this thesis is to prepare tunable interfaces using water-soluble phthalocyanines for the sub layers and their optimization operations using the modified electrodes.

Water soluble phthalocyanines tetrasubstituted in non-peripheral position by glycerol, triethyleneglycolmonomethoxyether and tetraethyleneglycol have been designed. Ni(II) was chosen as the metal in order that these phthalocyanines have semiconductor properties. The synthesized phthalocyanines characterized using with IR, UV-Vis, ^1H NMR, ^{13}C NMR and Mass spectrometry analysis methods. Films were prepared and UV-Vis and Raman spectroscopy were to characterized the prepared MSDI films. Furthermore, preliminary experiments were carried out to test electrical properties of MSDI films and their usability as ammonia sensor.

The works have been done in collaboration with Prof. Dr. Marcel BOUVET,- at the Bourgogne University-France, and have been funded by the TUBITAK-PIA Bosphorus bilateral project number 117Z623.

Key Words: MSDI, Phthalocyanine, Sensor, Ammonia.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Doç. Dr. Ümit İŞCİ'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü bilgi ve tecrübesinden faydalandığım tezimin oluşmasında çok büyük katkısı bulunan Doç. Dr. Fabienne DUMOULIN'e çok teşekkür ederim.

Fransa'da alınan ölçümler dolayısıyla tezime çok büyük katkısı bulunan Marcel BOUVET'e teşekkürlerimi borç bilirim.

GTÜ Kimya Bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve uzmanlarına teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince tecrübe ve düşüncelerinden faydalandığım Tuğba KÜÇÜK, Çiğdem YÜCEEL, Haifa Ben AZİZA, Zeynel ŞAHİN, Aymen YASEEN, Serkan ALPUGAN'a teşekkür ederim.

Bu süreçte maddi ve manevi olarak desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen biricik annem Ülviye EK, babam Yılmaz EK ve kardeşim Sebahattin EK'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Her an yanımda olan, en değerli günlerimi paylaştığım, zorlu anlarda, vermem gereken kararlarda yanı başımdaki destekçim Yiğit Ender AVCI'ya tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 117Z623 numaralı TÜBİTAK-PIA Bosphorus ikili işbirliği projesi tarafından desteklenmektedir. TÜBİTAK'a maddi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	2
2.1. Amonyak Sensörleri İle İlgili Literatür	2
2.1.1. Amonyak Kaynakları	2
2.1.2. Amonyak Algılama Prensipleri	3
2.1.2.1. Metal Oksit Gaz Sensörleri	3
2.1.2.2. Katalitik Amonyak Sensörleri	4
2.1.2.3. İletken Polimer Gaz Sensörleri	4
2.1.2.4. Optik Gaz Sensörleri	5
2.1.2.5. Spektrofotometrik Amonyak Tespiti	5
2.1.2.6. Optik Absorpsiyon Amonyak Tespiti	5
2.1.2.7. Seçici Olmayan Detektör Kullanan Dolaylı Gaz Analizörleri	6
2.1.2.8. Suyun Etkisini Hesaba Katan Amonyak Sensörleri	6
2.1.3. Amonyak Sensörlerinin Uygulama Alanları	7
2.2. MSDI Olarak Kullanılan Ftalosiyaninler İle İlgili Literatür	7
2.2.1. MSDI Alt Tabakası Olarak Kullanılan Ftalosiyaninler	8
2.2.2. MSDI Üst Tabakası Olarak Kullanılan Ftalosiyaninler	10
2.3. Suda Çözünen Ftalosiyaninler İle İlgili Literatür	11
2.3.1. İyonik Suda Çözünür Ftalosiyaninler	12
2.3.1.1. Anyonik Suda Çözünür Ftalosiyaninler	12
2.3.1.2. Katyonik Suda Çözünür Ftalosiyaninler	13
2.3.1.3. Zwitteriyonik Ftalosiyaninler	14

2.3.2. İyonik Olmayan Suda Çözünür Ftalosiyeninler	14
2.3.2.1. Polietilen Glikol Sübstitüe Ftalosiyeninler	14
2.3.2.2. Karbonhidrat Sübstitüe Ftalosiyeninler	18
2.3.2.3. Polihidroksi ve İlişkili Bileşikler	18
2.3.2.3.1. Polihidroksi	18
2.3.2.3.2. Aminler	20
3. TEZ ÇALIŞMASININ KONUSU VE AMACI	21
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	22
4.1. Sentez ve Karakterizasyon	22
4.1.1. Gliserol Sübstitüe Ftalosiyenin	22
4.1.1.1. Solketal Sübstitüe Ftalonitril	22
4.1.1.2. Solketal Sübstitüe Nikel Ftalosiyenin	25
4.1.1.3. Gliserol Sübstitüe Nikel Ftalosiyenin	29
4.1.2. Trietilenglikolmetoksi Sübstitüe Ftalosiyenin	34
4.1.2.1. Trietilenglikolmetoksi Sübstitüe Ftalonitril	34
4.1.2.2. Trietilenglikolmetoksi Nikel Ftalosiyenin	37
4.1.3. Tetraetilenglikol Sübstitüe Ftalosiyenin	42
4.1.3.1. Tetraetilenglikol Sübstitüe Ftalonitril	42
4.1.3.2. Tetraetilenglikol Nikel Ftalosiyenin	45
4.1.4. Sentezlenen Ftalosiyeninlerin Suda Çözünürlükleri	52
4.2. Sentezlenen Ftalosiyeninlerin Alt Tabaka Ön Denemeleri	53
4.2.1. Kullanılan Cihazlar	53
4.2.2. Gliserol Nikel Ftalosiyenin İçin Ön Denemeler	54
4.2.3. Trietilenglikolmetoksi Nikel Ftalosiyenin İçin Ön Denemeler	62
5. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN CİHAZ VE MADDELER	71
6. DENEYSEL KISIM VE SPEKTRUMLAR	73
6.1. Tez Kapsamında Sözü Edilen Bileşiklerin Numaralandırılması	73
6.2. Sentez ve Spektrumlar	74
6.2.1. 3 Bileşiğinin Sentezi ve Spektrumları	74
6.2.2. 4 Bileşiğinin Sentezi ve Spektrumları	77
6.2.3. 5 Bileşiğinin Sentezi ve Spektrumları	81
6.2.4. 7 Numaralı Bileşiğin Sentez ve Spektrumları	84
6.2.5. 8 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	87
6.2.6. 10 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	91

6.2.7. 11 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	94
6.2.8. 14 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	96
KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ	106

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
Pc	: Ftalosiyenin
DMAE	: <i>N,N</i> -dimetilaminoetanol
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
FT-IR	: Fouirer Transform Infrared
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
TLC	: İnce Tabaka Kromotografi
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
UV-Vis	: Ultraviyole Visible
MSDI	: Moleküler Yarıiletken-Katkılı Yalıtkan
MS	: Moleküler Yarıiletken
DI	: Katkılı Yalıtkan

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: MSDI'n Şematik Gösterimi.	8
2.2.: MSDI Alt Tabakası Olarak Perfloro Bakır Ftalosiyanin (CuF_{16}Pc).	8
2.3: MSDI Alt Tabakası Olarak Tiyofen Süstitüe Çinko Ftalosiyanin.	9
2.4: MSDI Alt Tabakası Olarak Kullanılan Süstitüe İçermeyen CuPc (Solda) ve CuTTBPc (Sağda).	9
2.5: MSDI Üst Tabakasında Kullanılan LuPc_2 .	10
2.6: MSDI Üst Tabakası Olarak Kullanılan $\text{Eu}_2[\text{Pc}(\text{15C}_5)_4]_2[\text{Pc}(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})_8]$.	11
2.7: Ftalosiyaninlerin Konumları.	12
2.8: Karboksilik Asit ve Sülfirik Asit Süstitüe Ftalosiyanin Örneği.	13
2.9: Kuaternize Aminler ile Süstitüe Edilmiş Kumarin İçeren Bir Ftalosiyanin Örneği.	13
2.10: Zwitteriyonik Bir Ftalosiyanin Örneği.	14
2.11: Dodeka PEG Süstitüe Ftalosiyanin Örneği.	15
2.12: Düz zincirli PEG İçeren Okta Süstitüe Bir Ftalosiyanin Örneği.	16
2.13: Dibromokatekolden Başlayarak Elde Edilen Bir Ftalosiyanin Örneği.	16
2.14: PEG Birimi İçeren Okta Süstitüe ve Tetra Süstitüe Ftalosiyanin Örneği.	17
2.15: Etilen Glikol Süstitüe Ftalosiyanin Örneği.	18
2.16: İlk Karbonhidrat Süstitüe Ftalosiyanin Örneği.	20
2.17: Gliserol Süstitüe Okta-Periferal, Tetra-Periferal, Tetra-Nonperiferal ve Okta-Nonperiferal Ftalosiyaninler.	20
2.18: Amino Süstitüe Ftalosiyaninlere Birkaç Örnek.	20
3.1: Hedef Non-periferal Nikel Ftalosiyaninlerin Yapıları.	21
4.1: Solketal Süstitüe Ftalonitril (3) Sentezi.	22
4.2: Solketal Süstitüe Ftalonitrilin (3) FT-IR Spektrumu.	23
4.3: Solketal Süstitüe Ftalonitrilin (3) ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).	24
4.4: Solketal Süstitüe Ftalonitrilin (3) ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).	24
4.5: Solketal Süstitüe Ni(II) Ftalosiyanin (4) Sentezi.	25
4.6: Solketal Süstitüe Ni(II) Ftalosiyanin (4) Bileşiğinin FT-IR	26

	Spektrumu.	
4.7:	Solketal Süstitüe Ftalosiyenin (4) ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).	27
4.8:	Solketal Süstitüe Ftalosiyenin (4) ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).	28
4.9:	4 Nolu Bileşğin UV-Vis Spektrumu (CHCl_3 , $2\cdot 10^{-6}$).	29
4.10:	Gliserol Süstitüe Ni(II) Ftalosiyenin (5) Sentezi.	30
4.11:	Gliserol Süstitüe Ni(II) Ftalosiyenin (5) Bileşğinin FT-IR Spektrumu.	30
4.12:	Gliserol Süstitüe Ftalosiyenin (5) ^1H NMR Spektrumu ($\text{DMSO}-d_6$).	31
4.13:	Gliserol Süstitüe Ftalosiyenin (5) ^1H NMR Spektrumu ($\text{DMSO}-d_6 + \text{D}_2\text{O}$).	32
4.14:	5 Nolu Bileşğin UV-Vis Spektrumu (DMSO , $2\cdot 10^{-6}$).	33
4.15:	5 Nolu Bileşğin UV-Vis Spektrumu (H_2O , $1\cdot 10\cdot 7\text{E}-6$).	33
4.16:	Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ftalonitril (7) Sentezi.	34
4.17:	Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ftalonitril (7) FT-IR Spektrumu.	35
4.18:	Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ftalonitrilin (7) ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).	36
4.19:	Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ftalonitrilin (7) ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).	36
4.20:	Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ni(II) Ftalosiyenin (8) Sentezi.	37
4.21:	Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ftalosiyenin (8) FT-IR Spektrumu.	38
4.22:	Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ftalosiyenin (8) ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).	39
4.23:	Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ftalosiyenin (8) ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).	39
4.24:	8 Nolu Bileşğin UV-Vis Spektrumu (CHCl_3 , $2\cdot 10^{-6}$).	41
4.25:	8 Nolu Bileşğin UV-Vis Spektrumu (H_2O , $2\cdot 50\text{E}-6$).	41
4.26:	Tetraetilenglikol Süstitüe Ftalonitril (10) Sentezi.	42
4.27:	Tetraetilenglikol Süstitüe Ftalonitrilin (10) FT-IR Spektrumu.	43
4.28:	Tetraetilenglikol Süstitüe Ftalonitrilin (10) ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).	44
4.29:	Tetraetilenglikol Süstitüe Ftalonitrilin (10) ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).	44
4.30:	Tetraetilenglikol Süstitüe Ni(II) Ftalosiyenin (11) Sentezi.	45

4.31:	Tetraetilenglikol Sübstütü Zn(II) Ftalosiyanin (12) ve Tetraetilenglikol Sübstütü Metalsiz Ftalosiyanin (13) Sentezi.	46
4.3:	13 Nolu Reaksiyon Karışımının UV-Vis Spektrumu (CHCl ₃).	47
4.33:	Tetraetilenglikol Sübstütü Ni(II) Ftalosiyaninin Silillenme (14) Reaksiyonu.	48
4.34:	14 Numaralı Ftalosiyaninin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).	49
4.35:	Tetraetilenglikol Sübstütü Ni(II) Ftalosiyanin (11) Sentezi.	49
4.36:	11 Nolu Bileşiğin UV-Vis Spektrumu (CHCl ₃ , 2-10E-6).	51
4.37:	11 Nolu Bileşiğin UV-Vis Spektrumu (H ₂ O, 2-10E-6).	51
4.38:	5, 8 ve 11 Nolu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları (H ₂ O ve DMSO, 6 µM).	52
4.39:	Vakum Desikatörü.	53
4.40:	6517B Keithley Elektrometresi.	53
4.41:	UNIVEX 250 Termal Evaporatör.	54
4.42:	5 Nolu Bileşiğin Akım-Gerilim Grafiği (Amonyak Yok).	55
4.43:	5 Nolu Bileşiğin Akım-Gerilim Grafiği (Amonyak Var).	55
4.44:	5 Nolu Bileşiğin Cam Üzerindeki UV-Vis Spektrumu.	56
4.45:	MSDI-1 IDE Filminin UV-Vis Spektrumu.	57
4.46:	5 Nolu Bileşiğin Cam Filmi, LuPc2'nin Cam Filmi ve MSDI-1'in UV-Vis Spektrumlarının Üst Üste Çakıştırılması.	57
4.47:	MSDI-1 Akım-Gerilim Grafiği (Amonyak Yok).	58
4.48:	MSDI-1 Akım-Gerilim Grafiği (Amonyak Var).	58
4.49:	LuPc ₂ Toz Hali, 5 Nolu Bileşiğin Toz Hali ve MSDI-1 Filmi Raman Spekturumu.	59
4.50:	5 Nolu Bileşiğinin IDE Cam Üzerindeki Amonyak Etkisi.	60
4.51:	MSDI-1'e Amonyak Etkisi.	60
4.52:	Amonyak Konsantrasyonunun MSDI-1'e Etkisi (10-90 ppm).	61
4.53:	Nemin MSDI-1'e Etkisi.	61
4.54:	8 Nolu Bileşiğin CHCl ₃ ve H ₂ O Çözeltilerinin Cam Üzerine Kaplanması.	62
4.55:	8 Nolu Bileşiğin Akım-Gerilim Grafiği.	63
4.56:	8 Nolu Bileşiğin Cam Üzerindeki UV-Vis Spektrumu.	63
4.57:	Non-Sübstütü LuPc ₂ Cam Filmi UV-Vis Grafiği.	64
4.58:	MSDI-2'nin Kaplanması.	65

4.59:	MSDI-2 Akım-Gerilim Grafiği (Amonyak Yok).	65
4.60:	MSDI-2 IDE Filminin UV-Vis Spektrumu.	66
4.61:	8 Nolu Bileşiğin Cam Filmi, LuPc ₂ 'nin Cam Filmi ve MSDI-2'nin UV-Vis Spektrumlarının Çakıştırılması.	66
4.62:	LuPc ₂ 'nin Toz, Kristal ve Film Halinin Raman Spektrumu.	67
4.63:	LuPc ₂ Toz Hali, 8 Nolu Bileşiğin Toz Hali ve MSDI-2 Filmi Raman Spekturumu.	67
4.64:	MSDI-2'ye Amonyak Etkisi.	68
4.65:	Amonyak Konsantrasyonunun MSDI-2'ye Etkisi (10-90 ppm).	69
4.66:	Nemin MSDI-2'ye Etkisi.	69
6.1:	Tez Kapsamında Tasarlanan Ftalonitriller ve Ftalosiyanınlerin Numaralandırılması.	73
6.2:	3 Nolu Bileşiğin Sentezi.	74
6.3:	3 Nolu Bileşiğin FT- IR Spektrumu.	75
6.4:	3 Nolu Bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).	75
6.5:	3 Nolu Bileşiğin ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).	76
6.6:	4 Nolu Bileşiğin Sentezi.	77
6.7:	4 Nolu Bileşiğin FT-IR Spektrumu.	78
6.8:	4 Nolu Bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).	79
6.9:	4 Nolu Bileşiğinin ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).	79
6.10:	4 Nolu Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu (MALDI, DIT).	80
6.11:	5 Nolu Bileşiğin Sentezi.	81
6.12:	5 Nolu Bileşiğin FT-IR Spektrumu.	82
6.13:	5 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu (MALDI, DIT).	82
6.14:	5 Nolu Bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (DMSO- <i>d</i> ₆).	83
6.15:	5 Nolu Bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (DMSO- <i>d</i> ₆ + D ₂ O).	83
6.16:	7 Nolu Bileşiğin Sentezi.	84
6.17:	7 Nolu Bileşiğin FT-IR Spektrumu.	85
6.18:	7 Nolu Bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).	85
6.19:	7 Nolu Bileşiğin ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).	86
6.20:	8 Nolu Bileşiğin Sentezi.	87
6.21:	8 Nolu Bileşiğin FT-IR Spektrumu.	88
6.22:	8 Nolu Bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).	89
6.23:	8 Nolu Bileşiğinin ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).	89

6.24:	8 Nolu Bileşğin Kütle Spektrumu (MALDI, DHB).	90
6.25:	10 Nolu Bileşğin Sentezi.	91
6.26:	10 Nolu Bileşğin FT-IR Spektrumu.	92
6.27:	10 Nolu Bileşğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).	93
6.28:	10 Nolu Bileşğin ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).	93
6.29:	11 Nolu Bileşğin Sentezi.	94
6.30:	11 Nolu Bileşğin Kütle Spektrumu (MALDI, DIT).	95
6.31:	14 Nolu Bileşğin Sentezi.	96
6.32:	14 Nolu Bileşğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).	97
6.33:	14 Nolu Bileşğin Kütle Spektrumu (MALDI, DIT).	97

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.1: Solketal Sübstitüe Ni(II) Ftalosiyanin (4) Hesaplanan ve Bulunan Molekül Ağırlığı Değerleri.	26
4.2: 4 Nolu Solketal Sübstitüe Ni(II) Ftalosiyanin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon (ϵ) Katsayıları.	28
4.3: Gliserol Sübstitüe Ni(II) Ftalosiyaninin (5) Hesaplanan ve Bulunan Molekül Ağırlığı Değerleri.	31
4.4: 5 Nolu Gliserol Sübstitüe Ni(II) Ftalosiyaninin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon (ϵ) Katsayıları.	32
4.5: Trietilenglikolmetoksi Sübstitüe Ni(II) Ftalosiyaninin (8) Hesaplanan ve Bulunan Molekül Ağırlığı Değerleri.	38
4.6: 8 Nolu Trietilenglikolmetoksi Sübstitüe Ni(II) Ftalosiyaninin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon (ϵ) Katsayıları.	40
4.7: 14 Numaralı Ftalosiyaninin Hesaplanan ve Bulunan Molekül Ağırlığı Değerleri.	48
4.8: Tetraetilenglikol Sübstitüe Ni(II) Ftalosiyaninin (11) Hesaplanan ve Bulunan Molekül Ağırlığı Değerleri.	50
4.9: 11 Nolu Tetraetilenglikol Sübstitüe Ni(II) Ftalosiyaninin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon (ϵ) Katsayıları.	50
5.1: Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması İçin Kullanılan Cihazlar.	71
5.2: Tez Kapsamında Tasarlanan Bileşiklerin Sentezlenmesi İçin Kullanılan Maddeler.	72

1. GİRİŞ

Sensörler, fiziksel bir ortam ile elektrik/elektronik cihazları arasında köprü görevi gören aletlerdir [1]. Kimyasal sensörler son yirmi yılda ilgi çekici bir alan haline gelmiştir. Kimyasal sensör kavramı genellikle “analitik analiz” veya “algılama sistemi” olarak adlandırılan analitik bir işlemi ifade etmek için kullanılan bir terimdir. Kimyasal sensörlerin içeriğine bakıldığında gaz sensörleri alanında çok fazla çalışma yapılmıştır [2]. Küresel ısınma, hava kirliliği ve iklim değişikliği [3] gibi olaylar amonyak gazının tespiti ve kontrolünün önemini arttırmıştır. Havada nem oranı oldukça yüksek olduğundan dolayı bu durumdan etkilenmeyecek şekilde çalışacak bir amonyak sensörüne ihtiyaç duyulmaktadır.

Amonyakın algılamasında su girişini önlemenin en etkili yollarından biri MSDI (Molecular Semiconductor-Doped Insulator) tabanlı sensörleri kullanmaktır. Bu sensörleri hazırlamak için farklı moleküler malzemeler kullanılmaktadır. Bu moleküler malzemelerin başında 18π elektron delokalizasyonu yapan son derece kararlı ftalosiyanın bileşikleri gelir. Metalli ftalosiyanınlar (MPc) ve metal içermeyen ftalosiyanınlar (H_2Pc) ince film sensörleri ve dönüştürücülerin gelişimi için de oldukça ilginç adaylardır. Ftalosiyanınlar ilk başlarda boya olarak kullanılmış yapılan araştırmaların ışığında bu bileşiklerin optik özelliklerinin yanında çok zengin elektronik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca ftalosiyanınlara merkezi metal veya periferel sübstituentlerin bağlanması onları ya yarı iletken yada katkılı yalıtkan olarak davranmasına yol açmaktadır (n veya p tipi katkılı yarıiletkenler) [4]. Yalıtkan katkılı moleküler yarıiletken (MSDI) heteroeklemleri, bir moleküler yarı iletken (MS: Molecular Semiconductor) ve bir katkılı yalıtkan (DI: Doped-Insulator) arasındaki bir heteroeklem etrafında oluşturulmuştur. MSDI’da MS üst tabaka, DI ise alt tabaka olarak kullanılır. MSDI alt tabakası olarak literatürde p tipi bir moleküler malzeme olan bakır ftalosiyanın ($CuPc$) ve n tipi bir moleküler malzeme olan $CuPcF_{16}$ yüksek performans ve kararlılık gösteren birkaç yarı iletkenlerden birisidir. $LuPc_2$, oda sıcaklığında yüksek elektronik iletkenlik gösteren ilk moleküler yarı iletkenidir [5], [6]. Şartlara bağlı olarak $LuPc_2$ n tipi veya p tipi davranışlar gösterebilir. $LuPc_2$ MSDI üst tabakası olarak kullanılır.

2. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu tez kapsamında yapılan literatür araştırması üç ana başlık altında ele alınacaktır. Bunlar, amonyak sensörleri, MSDI (Moleküler Yarı İletken-Katkılı Yalıtkan) olarak kullanılan ftalosiyanınlar ve suda çözünen ftalosiyanınlardır.

2.1. Amonyak Sensörleri İle İlgili Literatür

2.1.1. Amonyak Kaynakları

Amonyak atmosfer içerisinde yer alan doğal bir gazdır. Düşük ppb seviyelerinin düşük konsantrasyonları bile [7], geçmişte amonyak seviyesinin belirgin şekilde yüksek olduğu tespit edilmiştir. Günümüzde amonyağın çoğu insan faaliyetleri tarafından doğrudan veya dolaylı olarak atmosfere yayılmaktadır.

Literatürde, üç ana amonyak kaynağı tanımlanmıştır [7]. Dünya atmosferinin yaklaşık %80'inin azot olmasına rağmen, azotun çoğu bitkiler ve bitki tüketicileri tarafından kullanılamaz. Atmosferik nitrojenin ekosisteme girmesi için nitrifikasyon adı verilen iki doğal yol mevcuttur. İlk yol, atmosferik birikimdir, bu yolla partiküllerin toprağa yağmur suyunda çözünmüş toz veya partikül formunda eklenmesiyle doğrudan amonyum ve nitrat tuzlarının biriktirilmesi. Bu, tarım sektöründe, gübre şeklinde ekili tarım alanlarına çok miktarda amonyum eklenmesiyle geliştirilmiştir. Aynı zamanda, toprağa çok fazla amonyum eklendiğinde bu asitlenmeye, ötrofikasyona, bitki örtüsünde [8] ve atmosferik amonyak konsantrasyonunda artışa [9] neden olur. Nitrifikasyonun ikinci yolu bakteriyel azot fiksasyonudur. Bazı bakteri türleri azotu bağlayabilir. Bu bakteri türleri çevreye fazla miktarda amonyak salmaktadırlar. Toprak az miktarda da olsa asidik olduğundan amonyağın çoğu amonyum iyonlarına dönüşür [10].

Azot döngüsündeki daha büyük bir kaynak, tarımsal ve yabani hayvanlardan veya yapraklardan gelen gübre gibi organik azotu parçalayan bir dizi metabolik faaliyet olan amonifikasyondur [11]. Bu bakteri ve mantarlar tarafından yapılır. Salınan amonyum iyonları ve amonyak gazı tekrar bakteriler tarafından nitrit ve nitrat haline dönüştürülür [12].

Üçüncü bir amonyak kaynağı, hem kimyasal tesislerden hem de motorlu taşıtlardan gelen yanmadır. Amonyak, kimya endüstrisi tarafından gübre üretimi ve soğutma sistemlerinde kullanılmak üzere üretilmektedir [7].

2.1.2. Amonyak Algılama Prensipleri

Amonyakın tespiti ile ilgili literatürde birçok prensip mevcuttur. Bu bölümde yaygın olarak kullanılan amonyak gazı algılama sensörlerinden bahsedilecektir.

2.1.2.1. Metal Oksit Gaz Sensörleri

En fazla miktarlarda üretilen amonyak sensörleri, SnO_2 sensörlerine dayanan metal oksit gaz sensörleridir [13]. Bu sensörler sağlam ve ucuzdur. Bu nedenle gaz sensörleri geliştirmek için umut vaad edicidir. Gaz sensörleri, gaz moleküllerinin algılama katmanına kimyasal olarak emilmesinden dolayı iletkenlik prensibini baz alarak çalışır.

Metal oksit filmleri sınırlarına temas eden çok sayıda tanecikten oluşur [14]. Elektriksel davranış, komşu taneciklerin arayüzünde yük kesilmesinden kaynaklanan çift Schottky potansiyel bariyerlerin oluşumu ile kontrol edilir. Bu engelin yüksekliği iletkenliği belirler. Amonyak gibi indirgenmiş bir gaza maruz kaldığında gaz ve oksijen arasındaki adsorpsiyon ve karşılıklı etkileşim gazın yüzeyde oksidasyonu ile sonuçlanır. Tanecik yüzeyinden oksijenin uzaklaştırılması bariyer yüksekliğinde bir azalmaya neden olur [15].

Metal oksit sensörleri belirli bir gaz için seçici değildir. Bu sensör tipi için büyük bir dezavantajdır. Belirli gazların kimyasal olarak emilimini artıran metaller veya katkı maddeleri kullanarak seçici metal oksit gazı sensörleri yapılabileceği önerilmiştir. WO_3 bazlı sensör materyalinin NH_3 ve NO 'ya yanıt verdiği gösterilmiştir [16], [17]. SnO_2 bazlı amonyak sensörlerinin amonyak hassasiyetini yükseltmek için bilinen katkı maddeleri Pd, Bi ve AlSiO_3 [18] veya Pt ve SiO_2 'dir [19].

Literatürde bulunan en düşük amonyak algılama limiti, Au ve MoO_3 katkı maddeleri içeren bir WO_3 amonyak sensörü kullanan 1 ppm'dir. Sensör, 400 °C'den yüksek bir sıcaklıkta çalışır [17]. Çoğu sensör daha yüksek algılama sınırlarına

sahiptir. Bu sensörlerin normal algılama limitleri 1-1000 ppm arasında değişmektedir [17], [20]. Bu sensörler ticari olarak temin edilebilir ve esas olarak yanma gazı dedektörlerinde [21] veya gaz alarm sistemlerinde güvenilir amonyak kaçak tespiti için kullanılır.

2.1.2.2. Katalitik Amonyak Sensörleri

Katalitik metal içindeki yük taşıyıcının konsantrasyonu, uygulanan gazının konsantrasyonundaki farklılık ile değişmektedir. Yük taşıyıcılardaki bu değişim, bir kondansatör veya bir transistör gibi bir alan etki cihazı kullanılarak ölçülebilir [22], [23]. Bu sensörlerin seçiciliği, kullanılan katalitik metal, metal katmanın morfolojisi ve çalışma sıcaklığı gibi parametrelere bağlıdır. Amonyak alan etkisi transistörleri, bir paladyum geçit malzemesi kullanılarak oluşturulmuştur, bu da 1 ppm'lik bir tespit limitine neden olur.

Metal bir katmanın amonyak gazı ile katalitik reaksiyonu gazla çalışan bir pil oluşturmak için katı hal iyon iletken bir materyal ile birleştirilmesi halinde kullanılabilir. Bu gaz algılama sistemleri kimyasal hücreler olarak bilinir. Literatürde bulunan amonyak için kimyasal hücre bir Cu elektrodu ve bir Ag/AgCl anyon değiştirme zarına dayanır [24]. Elektrot ile bir karşı elektrot arasında iletken tabaka üzerinde ortaya çıkan potansiyel fark, gaz konsantrasyonunu ölçmek için kullanılır.

2.1.2.3. İletken Polimer Gaz Sensörleri

Amonyak tespiti yapmak için polimerlerden faydalanabilir. Polipirol [25] ve polianilin [10], [26] gibi farklı malzemeler amonyak tespiti için kullanılabilir. Polipirol filmlerinin algılama mekanizması iki katlıdır: ilk kat, amonyak ve polimer arasında geri dönüşümsüz bir reaksiyonu içerir ve ikinci kat, amonyak okside olmuş polipirolün formunu tersine çevirerek azaltabilir [27]. Polimer filmin indirgenmesi, malzemenin iletkenliğinde bir değişikliğe neden olur ve buda polimer materyali resistometrik [28] veya amperometrik amonyak saptaması için uygun bir materyal yapar [25]. Amonyakla geri dönüşümsüz reaksiyon, polimer filmin kütlesinde artış ile sonuçlanır. Amonyaka duyarlı polimer ile kaplanmış bir rezonatörün (rezonans üretme veya yükseltme cihazı) frekansındaki değişikliği kullanarak amonyağı tespit

eden sensörler literatürde önerilmiştir [29]. Fakat bu sensör tipi reaksiyonun geri dönüşümsüz yapısından kaynaklanan amonyağa maruz kaldığında zamanla sensör duyarlılığı azalabilir [29]. Bu durum bu sensörlerin dezavantajıdır. Polianilin polipirole göre çok daha kararlı iletken bir malzeme olduğu bildirilmiştir. Polimerin iletkenliğindeki değişime neden olan durumun amonyak ile etkisiz hale getirilmektedir [30]. Açıklanan iki polimere dayanan gaz sensörlerinin alt algılama sınırı yaklaşık 1 ppm'dir [26], [30].

2.1.2.4. Optik Gaz Sensörleri

Amonyakın tespiti için iki ana optik prensibi mevcuttur. Birincisi, amonyak bir reaktif ile reaksiyona girdiğinde renkteki değişim ile amonyak tespit edilebilir. İkinci prensip ise, optik absorpsiyon tespiti, gazları algılamak için bir yöntem olarak uygulanır [31].

2.1.2.5. Spektrofotometrik Amonyak Tespiti

Spektrofotometri, spesifik bir reaksiyonda bir analitin renklenmesine dayanan bir tekniktir. En iyi bilinen örneği pH kağıdıdır. Çözünmüş amonyağın kullanımında farklı renklendirme reaksiyonları vardır. En iyi bilinen renklendirme reaksiyonu Nessler tepkisidir [32]. Bu amonyak tespit metodu sudaki toplam amonyak konsantrasyonunu belirlemek için yaygın olarak kullanılır. Çok yüksek amonyak seviyelerinin balıkların ölmesine neden olabileceği akvaryumlarda bu yöntem kullanılabilir.

Sulu çözeltilerdeki amonyak konsantrasyonlarını ölçen ikinci bir renklendirme yöntemi Berthelot reaksiyonudur. Amonyak, fenol ve hipokloritin birleşimi renklenme ile sonuçlanır [33], [34]. Suda 5 μ M amonyağın tespit sınırı 90 ppb'dir.

2.1.2.6. Optik Absorpsiyon Amonyak Tespiti

Optik adsorpsiyon spektroskopisi, ortamdaki amonyak tespiti için en hassas ve seçici dedektör olarak kullanılır. Tespit sınırı 1 ppb olan, 1 saniyede tam bir ölçüm yapan sistemler bildirilmiştir. Bu sistemlerde bir lazer ve bir

spektrograf kullanır. Işık, hava [35] veya amonyağa duyarlı bir tabaka [36], [37] üzerinden geçer. Dedektöre ulaşan ışığın spektrumu, gaz bileşiminin bir fonksiyonu olarak gaz bileşimi veya malzeme özelliklerinden etkilenir. Bu sistemler farklı uygulama alanlarında her türlü gaz tespitinde kullanılır. Çoklu gazları ölçen optik absorbans tespit cihazları piyasada bulunmaktadır ancak çok pahalıya mal olmaktadır.

2.1.2.7. Seçici Olmayan Detektör Kullanan Dolaylı Gaz Analizörleri

Mevcut olan amonyak tespit prensiplerinin en büyük dezavantajı, diğer gazlara kıyasla amonyağa karşı zayıf seçicilikte olmalarıdır. pH ölçümü veya elektrolit iletkenlik tespiti gibi özel olmayan bir algılama prensibi kullanmak mümkündür. Amonyak sensörü sistemlerinde gaz örneği kullanmanın büyük bir avantajı, bu sistemlerin, amonyum iyonlarının olduğu çok daha küçük bir sıvı hacmine örnekleme yaparak, daha büyük miktarda bir sıvı analit gazını örnekleyerek amonyağı önceden yoğunlaştırmasıdır [38].

Günümüzde yaşadığımız yerlerde ve açık havada, hava kalitesi hakkında bilgi gereksinimi, gerçek dünya şartlarında çalışabilen gaz sensörleri talebinin hızla artmasına neden olmuştur. Geniş nemlilik değişimlerine bağlı olan atmosfere maruz kaldıkları için, genellikle bu sensörlerin performansları üzerinde güçlü kısıtlamalar bulunmaktadır. Literatürde bulunan çalışmalar gaz algılama cevabı üzerindeki nemin etkisini pek fazla göz önüne almamaktadır.

2.1.2.8. Suyun Etkisini Hesaba Katan Amonyak Sensörleri

Amonyak emisyonları da iklim değişikliği gibi çeşitli çevresel sorunlarla bağlantılı olduğu için çeşitli seviyelerde kontrol edilmelidir [39]. Bu nedenle geniş bir bağıl nem aralığında çalışabilen NH_3 sensörlerine ihtiyaç vardır. Ancak H_2O 'nun etkisini hesaba katan NH_3 sensörler ile ilgili literatürde sadece birkaç örnek var. Bunlardan birisi polianilin (PANI) direnç cevabı ile ilgilidir, ancak çalışma sadece bir derişimde NH_3 (100 ppm) için ve sadece çok uzun maruz kalma süreleri (4 saat) ile gerçekleştirilmiştir [40]. PEDOT/PSS (*PEDOT: poli(3,4-etilendioksitiyofen)/PSS: polistiren sülfonat*) dirençleri %7 rh ve %55 rh'de fakat sadece çok yüksek NH_3

derişiminde (10,000 ppm) ve ayrıca 0,7 ppm'de çalışıldı. Her durumda deney parametreleri gerçek dünya koşullarından çok uzaktı. Nem ve de amonyak aralıkları sensörün gerçek performansını değerlendirmek için yeterince geniş değildi [41].

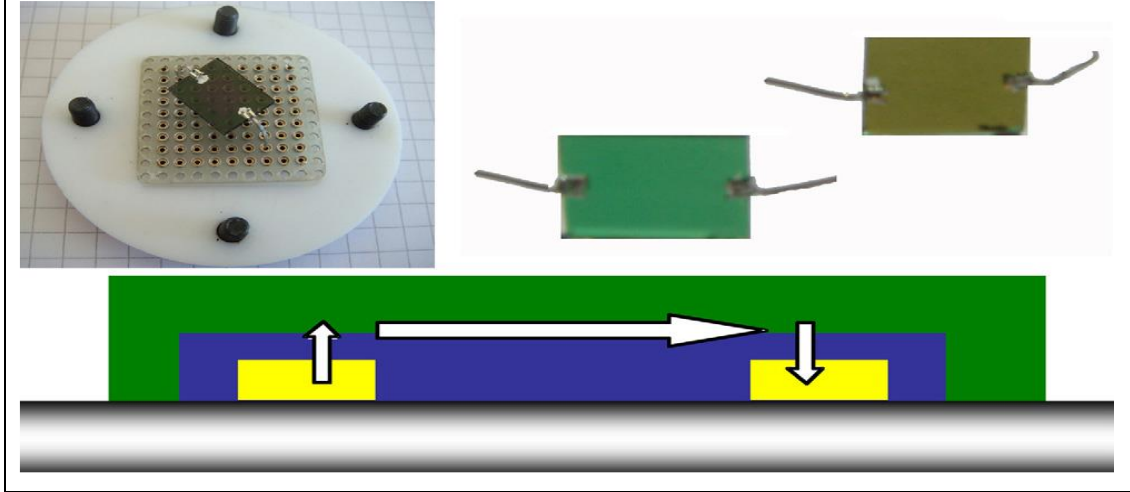
2.1.3. Amonyak Sensörlerinin Uygulama Alanları

Amonyacı tespit etmenin birçok yolu vardır. Amonyak gazının etkili bir kokusu olduğu için yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmesi kolaydır. Fakat daha düşük konsantrasyonlardaki amonyak miktarını belirlemek için insan burnu başarısız olur. Çevre kirliliği bakımından hava kalitesinin değeriendirilmesi için amonyak takip edilmesi gereken bir gazdır. Bu nedenle havadaki ekstra düşük seviyelerde örneğin milyarda kısımdan (ppb) [39] düşük konsantrasyonlardaki amonyak miktarının belirlenmesi çok önemlidir. Çevresel gaz analizi, otomotiv endüstri, kimyasal endüstri ve amonyak sensörleri için tıbbi uygulamalar amonyak konsantrasyonunun tespitinin neden önemli olduğunu açıklar.

2.2. MSDI Olarak Kullanılan Ftalosiyanınler İle İlgili Literatür

Bu tez çalışmasında MSDI sensörlerin çalışma prensipleri ve amonyak sensörü hazırlamak için kullanılan moleküler malzemeler araştırılmaktadır. MSDI moleküler materyalleri bünyesinde barındıran bir sensördür. Bu sensör üst tabakadaki bir moleküler yarı iletken (Molecular Semiconductor - MS) ve alt tabakadaki bir katkılı yalıtkan (Doped Insulator - DI) arasındaki bir heteroeklem etrafında oluşturulmuştur. Heteroeklemin avantajından faydalanmak için MS, alt tabakadan daha iletken olmalıdır. Şimdiye kadar sandviç türü lutesyum ftalosiyanın (LuPc₂) MS olarak kullanılır. DI ise florlu ftalosiyanın (CuPcF₁₆) gibi bir n tipi (elektronca fakir) malzeme ya da sübstitüent içermeyen ftalosiyanın veya oligotiyofen gibi bir p tipi (elektronca zengin) malzeme olabilir [42]. Alt tabaka olarak literatürde bulunan CuPcF₁₆'ya alternatif olarak suda çözünen ftalosiyanınler önerilmiştir [43]. Bu şekilde çözünürlük ve elektronik özelliklerinin etkileri araştırılabilecektir. MSDI'ın şematik gösterimi Şekil 2.1'de gösterilmektedir.

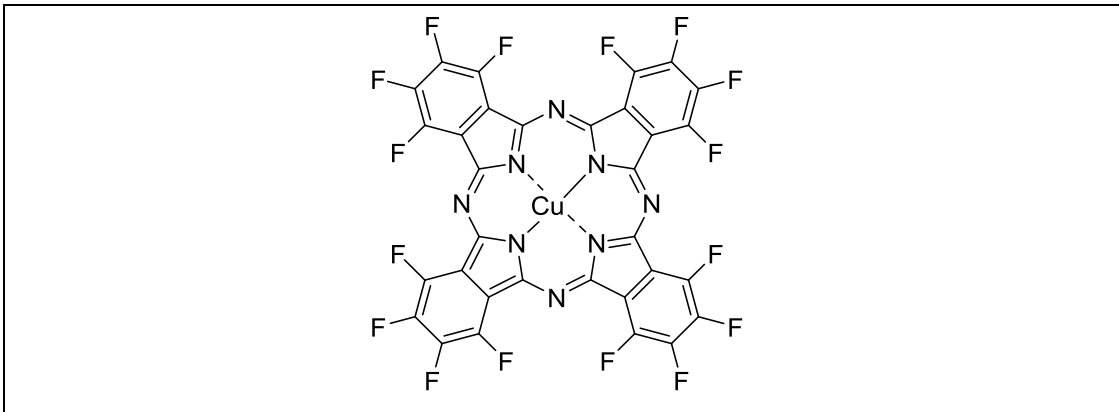
MSDI'lar alt tabakada yer alan molekülün yarı iletken özelliklerine göre n-MSDI veya p-MSDI olarak isimlendirilirler. Bu konu kapsamında MSDI alt tabakasında ve üst tabakasında kullanılmış olan ftalosiyanimlere örnekler verilmiştir.



Şekil 2.1: MSDI'nın Şematik Gösterimi.

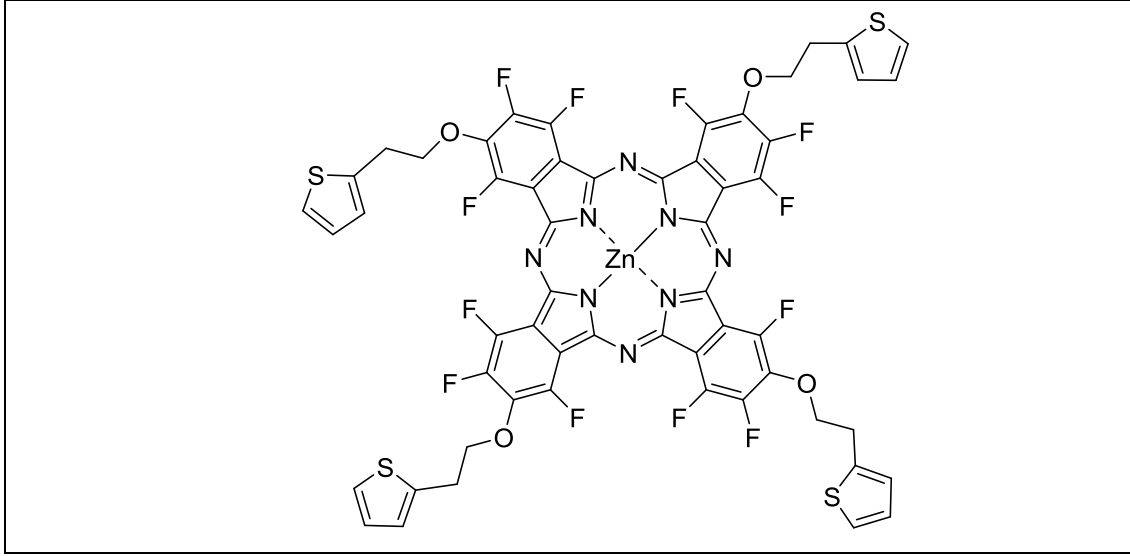
2.2.1. MSDI Alt Tabakası Olarak Kullanılan Ftalosiyanimler

Bouvet ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [44] MSDI alt tabakası olarak perfloro bakır ftalosiyanim (CuF_{16}Pc) kullanılmıştır (Şekil 2.2). Çalışmada elde edilen MSDI'ların farklı elektronik özelliklerinden dolayı belirli ppm aralığında amonyak gazına ve geniş bir bağıl nem aralığında neme karşı sensör özellikleri çalışılmıştır. CuF_{16}Pc 'nin havada n tipi yarı iletkenlik yüksek kararlılık ve verim gösteren az sayıdaki organik yarı iletkenlerden biri olduğu tespit edilmiştir.



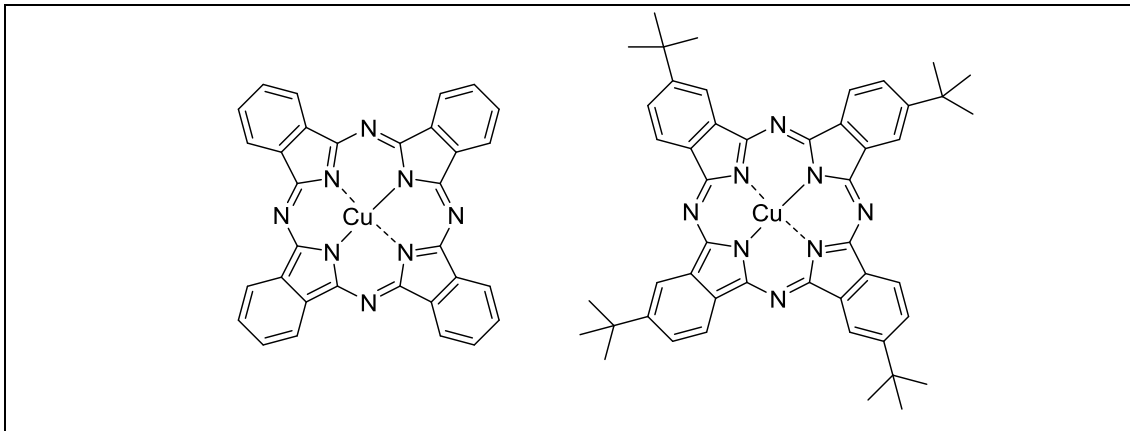
Şekil 2.2: MSDI Alt Tabakası Olarak Perfloro Bakır Ftalosiyanim (CuF_{16}Pc).

Bouvet ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada [45] MSDI alt tabakası olarak tiyofen süstitüe çinko ftalosiyanin kullanılmıştır (Şekil 2.3). Hazırlanan elektronik cihaz alt tabakasında bulunan ftalosiyaninin özelliğinden kaynaklanan p-tipi MSDI olarak amonyağa karşı kimyasal sensör davranışı incelenmiştir.



Şekil 2.3: MSDI Alt Tabakası Olarak Tiyofen Süstitüe Çinko Ftalosiyanin.

MSDI alt tabakası olarak kullanılan bir diğer ftalosiyanin ise hazırlanan film yapısı bakımından ele alınmış ve gaz sensörü performansı arasındaki ilişki araştırılmıştır [46]. Bu çalışmada kullanılan MSDI alt tabakası için kullanılan ftalosiyaninler CuPc vakumlu filmi, CuPc döküm filmi ve bakır tetra-*tert*-bütülfталosiyenin (CuTTBPc) quasi-Langmuir-Shafer (QLS) filmidir (Şekil 2.4).



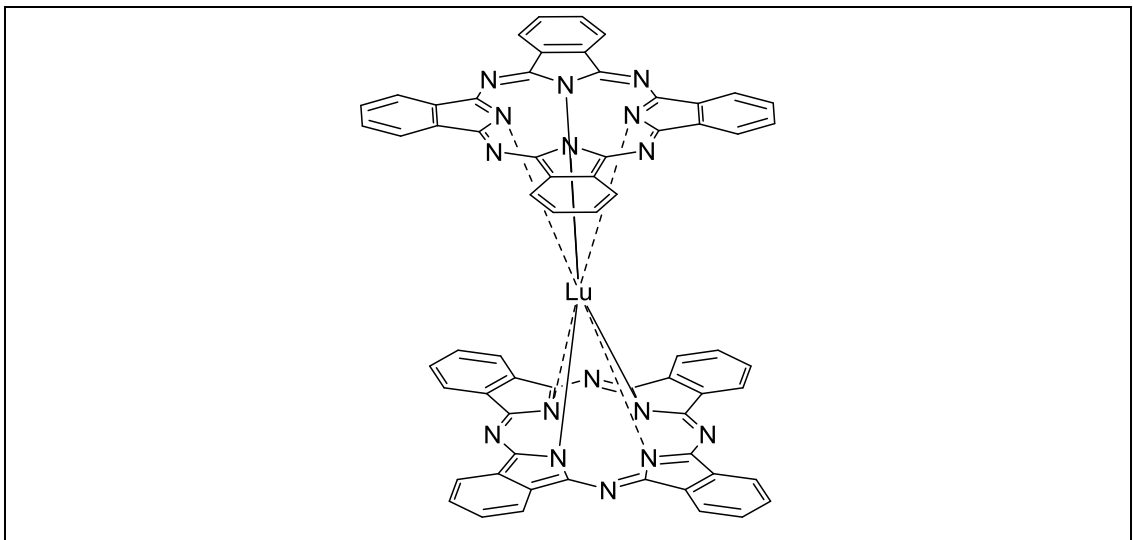
Şekil 2.4: MSDI Alt Tabakası Olarak Kullanılan Süstitüe İçermeyen CuPc (Solda) ve CuTTBPc (Sağda).

Hazırlanan film türlerinden bahsedilecek olursa vakum ile kaplanan CuPc filmi termal buharlaştırıcı içerisinde 10^{-6} mbar'a kadar düşen basınçta kaplanmıştır. Döküm filmi için izlenen yöntem ise CuPc'nin kloroform çözeltisini hazırlanıp bir mikro pipet yardımıyla cam IDE (interdigitated electrode) üzerine dökülmüş ve havada kurumaya bırakılmıştır. Quasi-Langmuir–Shafer (QLS) filmi hazırlama tekniğinde ise CuTTBPc ve üst tabakanın kloroform çözeltisi hazırlanıp sırasıyla silindirik cam bir kabın içerisine konulur. Sonra çözeltinin yüzeyine bir miktar su ilave edilir. Kloroformun buharlaşması sırasında organik moleküller yavaş yavaş kloroform/ su ara yüzünde bazı nanoyapılar oluşturmak üzere birleştirilir. Kloroform tamamen buharlaştıktan sonra, yoğun şekilde paketlenmiş film su yüzeyinde kalır. Sonrasında su ortamdan argon yardımıyla uzaklaştırılır [46].

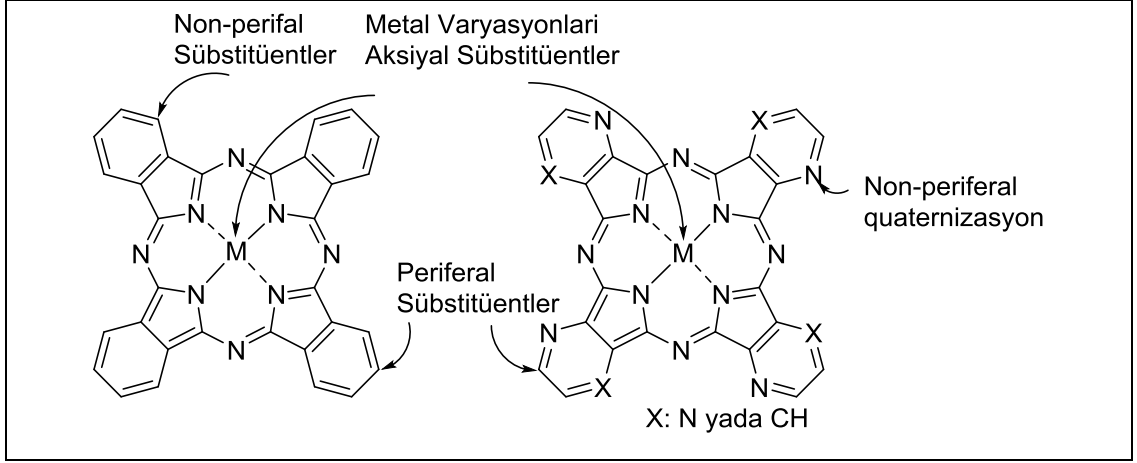
Bu çalışmada alt tabaka olarak kullanılan CuPc ve CuTTBPc p tipi yarı iletkenlik özellik göstermektedir.

2.2.2. MSDI Üst Tabakası Olarak Kullanılan Ftalosiyaninler

Bouvet ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [44], [45] MSDI üst tabakası olarak radikal ftalosiyanin olan lutesyum bisftalosiyanin (LuPc_2) kullanılmıştır (Şekil 2.5). Çalışmada elde edilen MSDI'ların farklı elektronik özelliklerinden dolayı belirli ppm aralığında amonyak gazına ve geniş bir bağıl nem aralığında neme karşı sensör özellikleri çalışılmıştır.



Şekil 2.5: MSDI Üst Tabakasında Kullanılan LuPc_2 .



Şekil 2.7: Ftalosiyaninlerin Konumları.

Bu yapıyı suda çözünür hale getirmek iki temel yönteme dayanır: Makrohalkaya iyonik süstitüentler ya da non-ionic kuvvetli hidrofilik gruplar eklenerek gerçekleştirilir [43]. Suda çözünen ftalosiyaninler sulu çözeltilerde kullanılırlar. Suda çözünmeyen bazı ftalosiyaninler birtakım polimerlerle suda çözünür hale getirilebilirler. Ftalosiyanin makrohalkasına hidrofilik grupların eklenmesiyle yapı amfifilik hale gelecektir. Ftalosiyaninin suda çözünmesi amfifilik dengenin yanında diğer değişkenlere de bağlıdır. Örneğin, agregasyon, sulu ortamın pH'ı, iyonik kuvvet, çözücünün varlığı vd.

2.3.1. İyonik Suda Çözünür Ftalosiyaninler

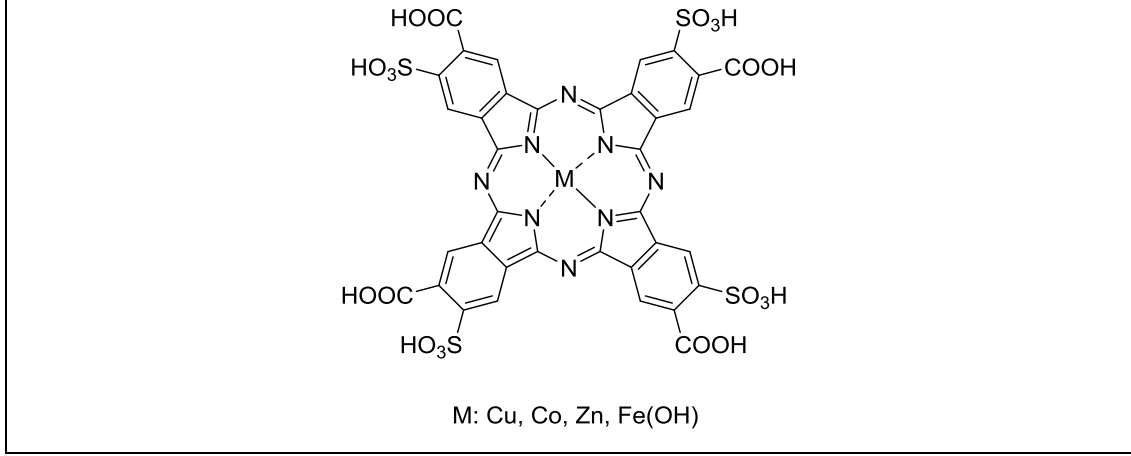
2.3.1.1. Anyonik Suda Çözünür Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninleri suda çözünür hale getirebilmek için sülfonat, karboksilat ve fosfor bazlı anyonik süstitüentler ftalosiyanin makrohalkasına doğrudan yada çeşitli ara bağlayıcılar ile bağlanır.

Ftalosiyaninlerin suda çözünürlüğü pH'a bağlıdır. Bu grupların konjuge asit formlarının suda çözünmesine gerek yoktur. Ftalosiyaninler genellikle sülfonat, karboksilat ve fosfor içeren süstitüentlerden sadece bir tanesi taşır. En yaygın olarak kullanılan sülfonik ve karboksilik asit süstitüentini aynı anda içeren ftalosiyanin örneği istisnai bir durumdur (Şekil 2.8) [47].

Bazı metalli sübsitüent içermeyen ftalosiyaninler siyanür iyonları ile aksiyal olarak kompleks oluşturabilir [48], [49]. Bu sübsitüent içermeyen metalli

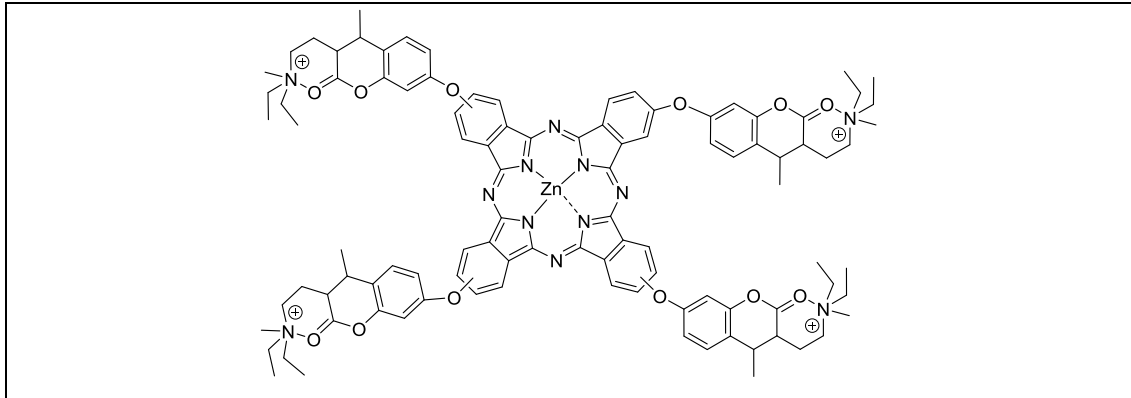
ftalosiyaninlerin (M= Fe, Ru, Os) KCN ve NaCN'nin sulu çözeltilerinde aksiyal konumda siyanür içeren suda çözünür komplekslerinin oluşumuyla molekül suda çözünür hale gelir [50]–[52].



Şekil 2.8: Karboksilik Asit ve Sülfirik Asit Süstitüe Ftalosiyanin Örneği.

2.3.1.2. Katyonik Suda Çözünür Ftalosiyaninler

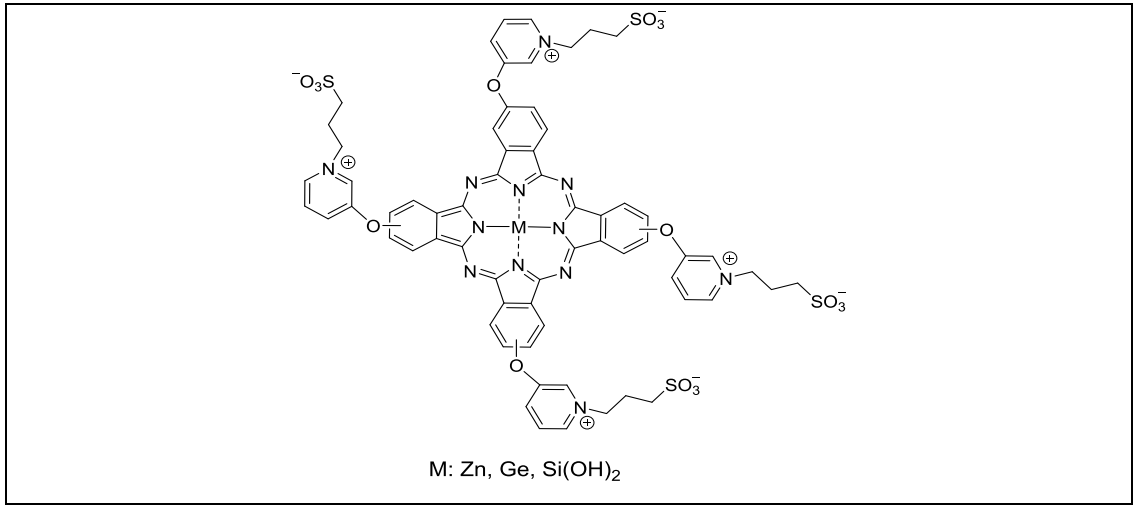
Katyonik gruplar, alifatik veya aromatik azot atomunun kuaternizasyonu yoluyla elde edilirler. Kuaternizasyon kimyasal sentezin sonucunda oluşan ftalosiyaninin üzerinde meydana gelir. Ftalosiyanin oluşumu sırasında, bir amin veya piridin türevi şeklinde yada makrohalkanın kendi bünyesinde kuaternize edilecek azot atomu mevcuttur. Şekil 2.9’da kuaternize aminler ile süstitüe edilmiş kumarin içeren bir ftalosiyanin örneği verilmiştir [53].



Şekil 2.9: Kuaternize Aminler ile Süstitüe Edilmiş Kumarin İçeren Bir Ftalosiyanin Örneği.

2.3.1.3. Zwitteriyonik Ftalosiyaninler

Üzerinde aynı anda pozitif ve negatif yükler barındıran molekül veya iyonlar zwitteriyon olarak bilinir. Zwitteriyonik ftalosiyaninler genellikle azot süstituentinin propansülton tarafından kuaternizasyonu sonucu elde edilirler. Bu propansülton reaktifi kuaternizasyon sırasında makrohalkanın açılmasından sonra ortaya çıkan gizli bir sülfonat grubu taşır. Tetrapiridino Zn(II) [54], Ge [55] ve Si(OH)₂ [56] türevi içeren ftalosiyaninler propansülton tarafından kuaternize edildiğinde, üç molekülde de piridindeki azot atomları üzerinde toplam dört adet pozitif yük ve sülfonatlar üzerinde toplam dört adet negatif yük bulunur (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Zwitteriyonik Bir Ftalosiyanin Örneği.

2.3.2. İyonik Olmayan Suda Çözünür Ftalosiyaninler

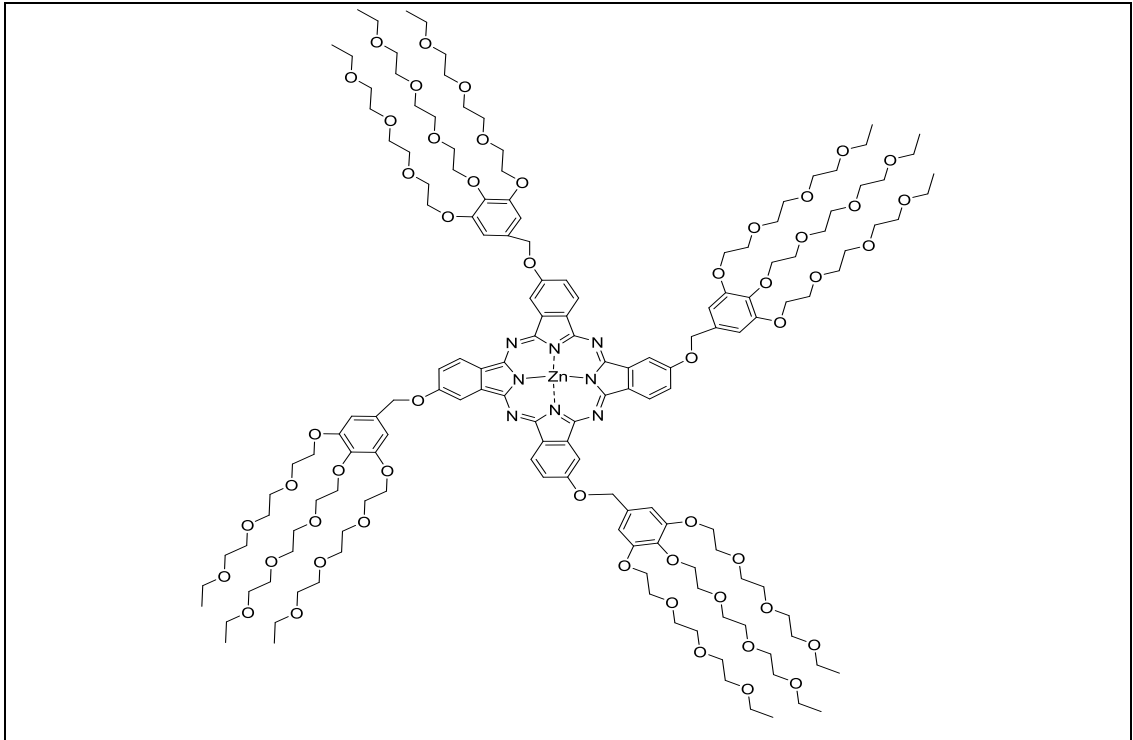
İyonik olmayan süstituentlerin çeşitli türleride ftalosiyaninleri suda çözünür hale getirebilir. Bu ftalosiyaninler üç ana gruba ayrılabilir: polietilenglikol, karbonhidrat süstitüe ftalosiyaninler ve diğer polihidroksi süstitüenti içeren ftalosiyaninlerdir.

2.3.2.1. Polietilen Glikol Süstitüe Ftalosiyaninler

Moleküler maddeleri suda çözünür hale getirmek için polietilen glikol (PEG) süstitüenti eklemek yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [57], [58].

PEG zinciri taşıyan pek çok ftalosiyaninde, zincir sayısındaki ve/veya çeşitli etilenglikol birimlerinde birçok farklılık mevcuttur.

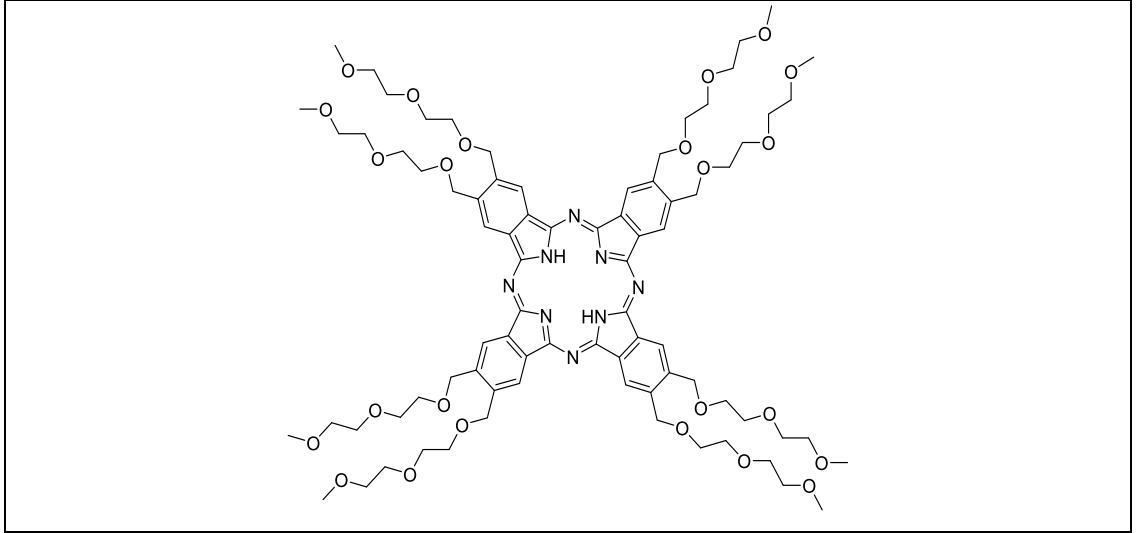
PEG zincirinin sayısı ve uzunluğunun artırılması suda çözünür birkaç ftalosiyanin için yapısında meydana gelebilecek değişiklikler ve suda aggrege olması gibi problemlerin çözülmesine yardımcı olabilir [59], [60]. Fakat yine de 12 tane etillenmiş PEG zinciri uzun bir PEG zinciri olmasına rağmen suda çözünürlüğü sağlamamıştır, yani bu kural her zaman geçerli değildir. Şekil 2.11'deki çinko ftalosiyanin bu istisnai duruma örnek verilebilir [61].



Şekil 2.11: Dodeka PEG Sübstitüe Ftalosiyanin Örneği.

PEG zinciri içeren ilk yapılar başlangıçta doğrudan izoindol alt ünitesinde bir veya iki tane PEG zinciri içeren yapılardı, zamanla bunların sayıları sekiz veya on altı zincire kadar arttırılmıştır.

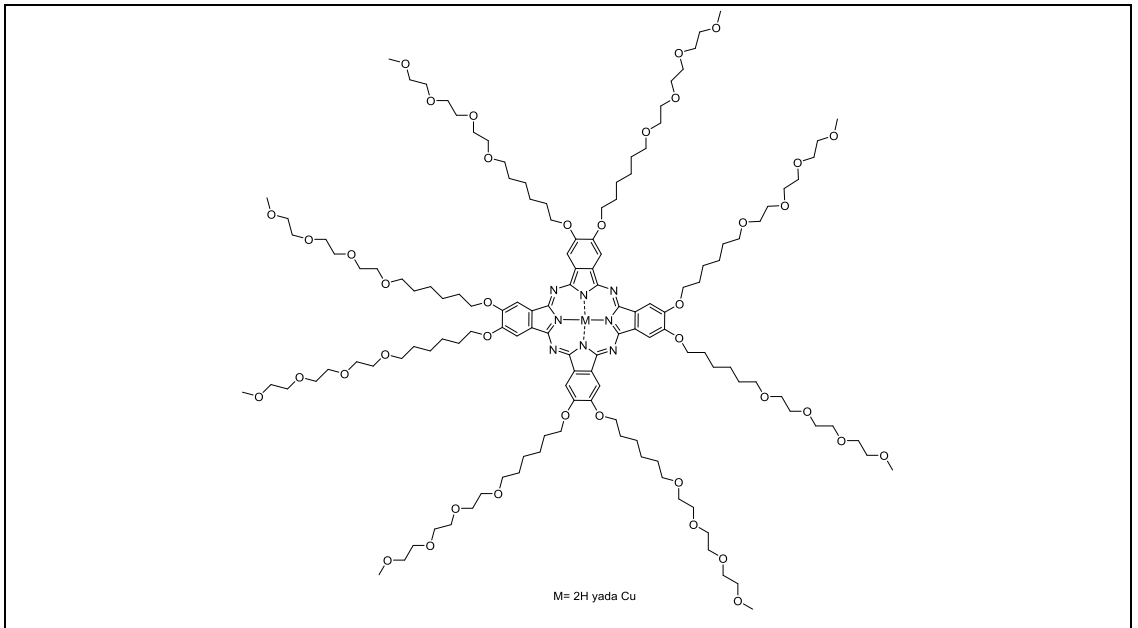
Düz zincirli sübstitüent içeren PEG'in ilk örneği olarak PEG zinciri taşıyan okta sübstitüe metalsiz ftalosiyanin Şekil 2.12'deki gibidir [62].



Şekil 2.12: Düz zincirli PEG İçeren Okta Sübstitüe Bir Ftalosiyanin Örneği.

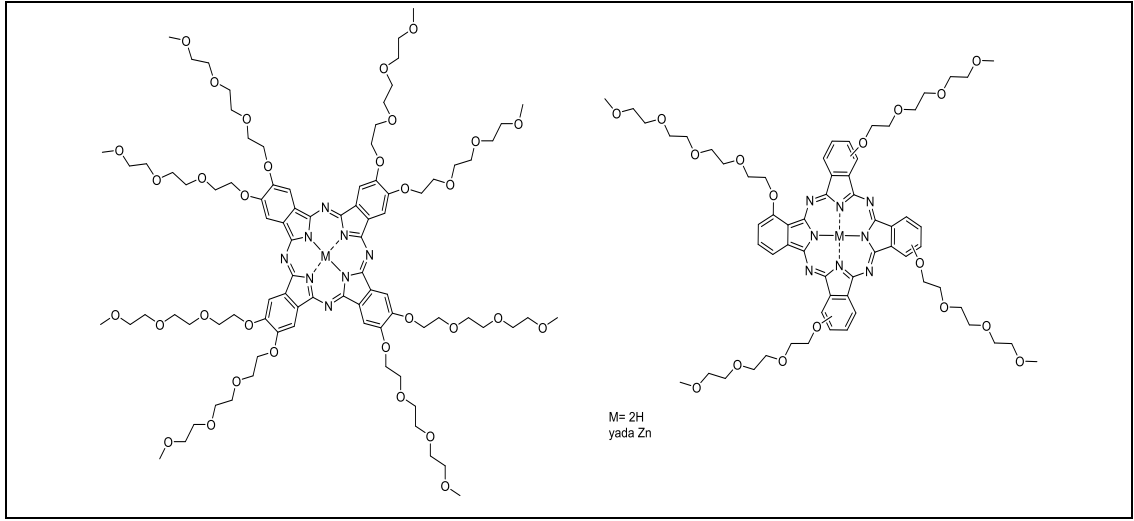
Daha sonra yapılmış olan çalışmalarda aynı sübstituent grubu içeren fakat metalli ftalosiyaninlerde literatüre kazandırılmıştır. Bu oktasübstitüe PEG sübstitüenti içeren ftalosiyaninlerin agrege olmasına karşın suda çözünürlükleri oldukça iyidir [63].

Ftalosiyanin çekirdeği ve PEG sübstitüeti arasına alkil grubu eklenmiştir [64]. PEG zinciri makrohalkaya bir eter bağı ile bağlanır. Şekil 2.13'te elde edilen ftalosiyaninler çok daha amfifilik ve suda çözünürdür.



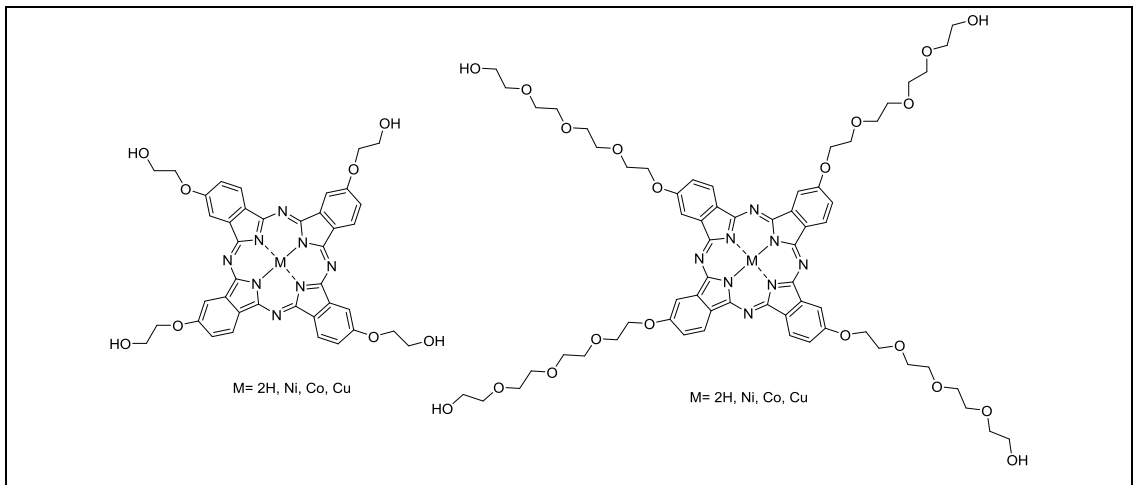
Şekil 2.13: Dibromokatekolden Başlayarak Elde Edilen Bir Ftalosiyanin Örneği.

Ftalosiyenin makrohalkasına doğrudan bağlı PEG birimi taşıyan okta sübstitüe ftalosiyenin [65] ve tetrasübstitüe ftalosiyenin [65], [66] Şekil 2.14’te gösterilmiştir.



Şekil 2.14: PEG Birimi İçeren Okta Sübstitüe ve Tetra Sübstitüe Ftalosiyenin Örneği.

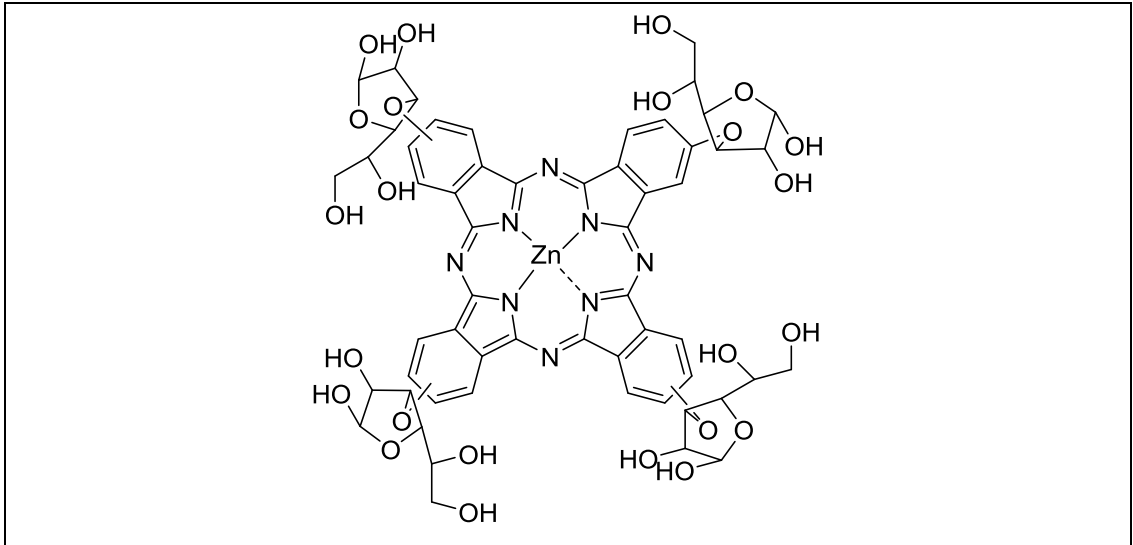
PEG birimleri içeren ftalosiyenlere bir diğer örnek olarak tetraetilen glikol sübstitüe ftalosiyenler verilebilir. Alkil zincirinin sonunda bulunan –OH grubunun varlığı suda çözünürlüğü önemli derecede artırır. Bunun yanında sübstitüentlerin konumlarında suda çözünürlüğü etkiler. Şekil 2.15’te verilen şekilde çözücü içermeyen koşullarda hidrokinon varlığında metalsiz ftalosiyenin türevleri elde edildi. Kinolin içerisinde farklı metal tuzları kullanılarak metalli ftalosiyenin türevleri hazırlanabilir [67], [68].



Şekil 2.15: Etilen Glikol Sübstitüe Ftalosiyenin Örneği.

2.3.2.2. Karbonhidrat Süstitüe Ftalosiyaninler

1989 yılında ilk karbonhidrat süstitüe ftalosiyanin önerilmiştir (Şekil 2.16) [69]. Karbonhidrat süstitüe Zn(II) ve Si(IV) ftalosiyaninlerin gelişimi 2005'ten itibaren önemli derecede artmıştır. Bu moleküllerin fotodinamik terapi (PDT) için tasarlandığı düşünülmektedir. Karbonhidrat süstitüe ftalosiyaninlerin birçoğu simetrik ve tetra süstitüe ftalosiyaninlerdir. Asimetrik olanları az sayıda mevcuttur. Karbonhidrat birimleri, ftalosiyanine bir glikosidik bağ veya diğer fonksiyonel gruplarından biri ile bağlanabilir. Bu olası izomer sayısını (tetra süstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin izomerik karışımlarına ek olarak) artırır ve karışımın karakterizasyonunu oldukça zorlaştırır [70].



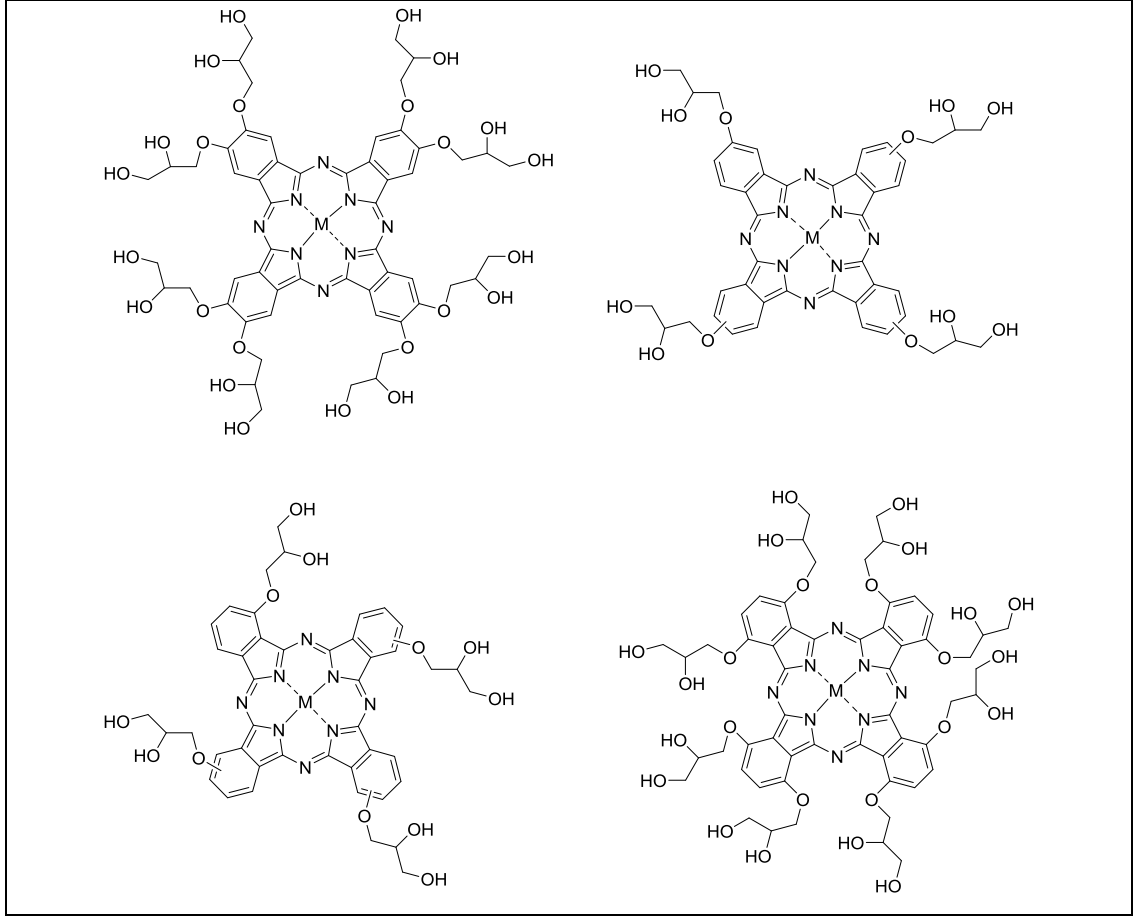
Şekil 2.16: İlk Karbonhidrat Süstitüe Ftalosiyanin Örneği.

2.3.2.3. Polihidroksi ve İlişkili Bileşikler

2.3.2.3.1. Polihidroksi

Polihidroksilleme, molekülleri suda çözünür hale getirmek için yaygın olarak kullanılır. Ftalosiyanin molekülü üzerindeki çeşitli hidroksil gruplarının varlığı onun suda çözünürlüğünü artırır [71]–[73]. Buna karşın, hidroksil gruplarının varlığı suda çözünürlük için her zaman tek başına yeterli değildir. Dumoulin ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada [74] ve Kobayashi'nin yaptığı çalışmalar [75]

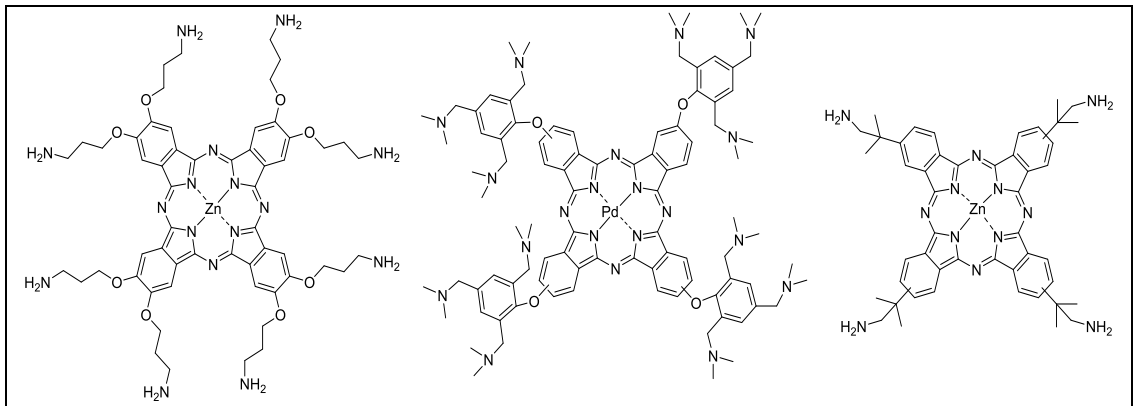
karşılaştırıldığında gliserol süstitüe ftalosiyaninler için süstitüentlerin pozisyonunun toplam hidroksil grubu sayısından çok daha önemli olduğunu ortaya konulmaktadır. Gliserol, korunmuş formu solketal olarak bulunan, ucuz ve çok yönlü bir maddedir. Gliserol süstitüe birkaç ftalosiyanin bildirilmiştir. Bu tür ftalosiyaninlerin sentezi, solketal süstitüe ftalonitrillerin (veya gerekirse platin ftalosiyanin türevlerinde [76] olduğu gibi, diiminoizoindolinlerden [77]) siklotetramerizasyonu ile hazırlanan solketal süstitüe edilmiş ftalosiyaninlerin asidik hidrolizi sonucu oluşurlar. Solketal 3- veya 4-nitroftalonitril ile reaksiyona girer. Elde edilen ftalonitriller doğrudan siklotetramerizasyonu sağlanabilir veya daha önce aktifleştirilmiş diiminoizoindolinlere dönüştürülebilir. Simetrik gliserol süstitüe ftalosiyaninlerin suda çözünürlüğü süstitüent grubunun bağlı olduğu konuma göre kıyaslanacak olursa: okta-non-periferal gliserol süstitüe ftalosiyanin [43] ve tetra-non-periferal gliserol süstitüe ftalosiyanin [74] mükemmel derecede suda çözünürlüğe sahiptirler. Oktaperiferal gliserol süstitüe ftalosiyanin [76] suda çözünürlüğü tetra periferal gliserol süstitüe ftalosiyaninden [77] daha düşüktür. Hatta oktaperiferal gliserol süstitüe ftalosiyanin suda tamamen çözünmez. Suda Çözünürlük: okta-non-periferal > tetra-non-periferal > tetrapriferal > oktaperiferal (Şekil 2.17).



Şekil 2.17: Gliserol Süstitüe Okta-Periferal, Tetra-Periferal, Tetra-Nonperiferal ve Okta-Nonperiferal Ftalosiyanimler.

2.3.2.3.2. Aminler

Amino süstitüe ftalosiyanimler (Şekil 2.18) suda az çözüdür [78]–[80] fakat sulu asidik ortamda daha fazla suda çözüdür olmaları öngörülmektedir.



Şekil 2.18: Amino Süstitüe Ftalosiyanimlere Birkaç Örnek.

3. TEZ ÇALIŞMASININ KONUSU VE AMACI

Bu tez çalışmasının amacı düzenlenebilen elektronik özelliklere sahip suda çözünür ftalosiyanimler kullanılarak ayarlanabilen ara yüzeyler ve modifiye elektrotlar ile MSDI alt tabakasına optimizasyonunun çalışılmasıdır.

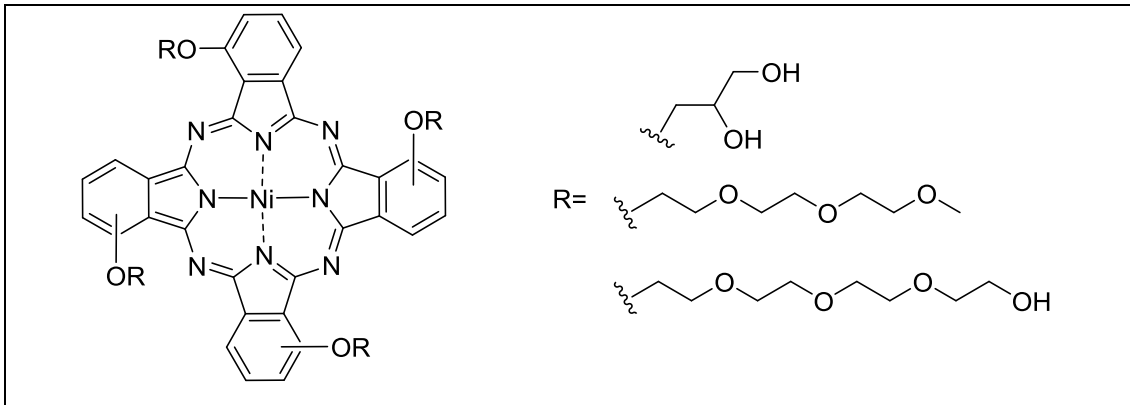
MSDI üst tabakasında yer alan moleküller sadece organik çözücüler ile çözünmektedir, alt tabakada yer alan moleküller ise suda çözünmektedir. Bu sayede MSDI oluşturulurken moleküller üst tabakaya yüklendiğinde alt tabakadaki moleküller çözünmeyecektir.

Bu tez çalışmasına ait moleküllerin tasarımı yapıldığında, hem suda çözünür hem de yarı iletken özelliğe sahip olması gerekmektedir.

Molekülün yarı iletken olması için: Ni(II) ftalosiyanimler hazırlamaya karar verildi.

Molekülün suda çözünür olması için: literatürde yer alan gliserol süstitüe Zn(II) ftalosiyanim [74], trietilenglikolmetoksi süstitüe Zn(II) ftalosiyanim [65] ve tetraetilenglikol Zn(II) ftalosiyanim [68] bileşiklerinin nikel metali ile de uyumlu olmasından dolayı aynı süstitüe grupları içeren suda çözünen nikel ftalosiyanimler bu tez kapsamında sentezlemeye karar verildi.

Bu tez konusu kapsamında iletken özelliklere sahip suda çözünür ftalosiyanimler tasarlandı. Suda çözünürlüğün daha yüksek olmasından dolayı non-periferal pozisyonda nikel ftalosiyanimler hazırlamaya karar verildi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: Hedef Non-periferal Nikel Ftalosiyanimlerin Yapıları.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

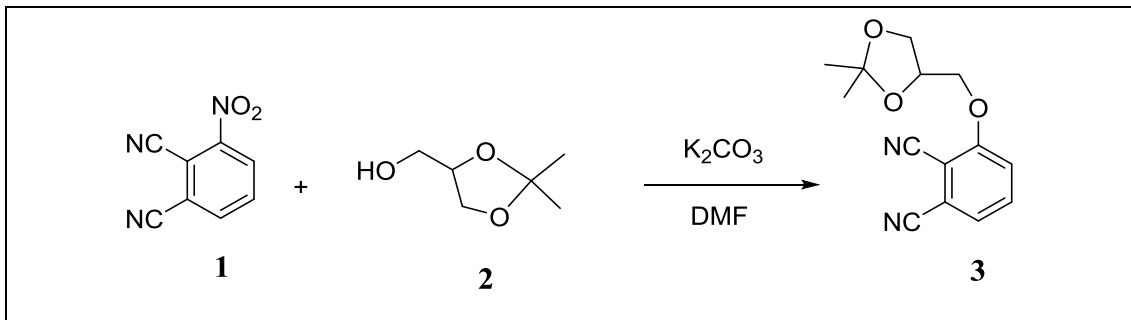
4.1. Sentez ve Karakterizasyon

Suda çözünen nikel ftalosiyanınleri sentezlemek için bir takım ftalonitrillerin sentezlenmesi amaçlandı. Saflaştırma işlemi tamamlanan ftalonitrillerin argon atmosferinde kuru NiCl_2 tuzu ile reaksiyonları gerçekleştirildi. Elde edilen ürünler hem ince tabaka kromatografisi (TLC) ile hem de kütle spektroskopisi (MS) ile kontrol edildi. İstenilen ürün reaksiyon karışımı içerisinde gözlemlendi. Reaksiyon karışımları uygun saflaştırma işlemleri uygulanarak saf bir şekilde elde edildi.

4.1.1. Gliserol Sübstitüe Ftalosiyanın

4.1.1.1. Solketal Sübstitüe Ftalonitril

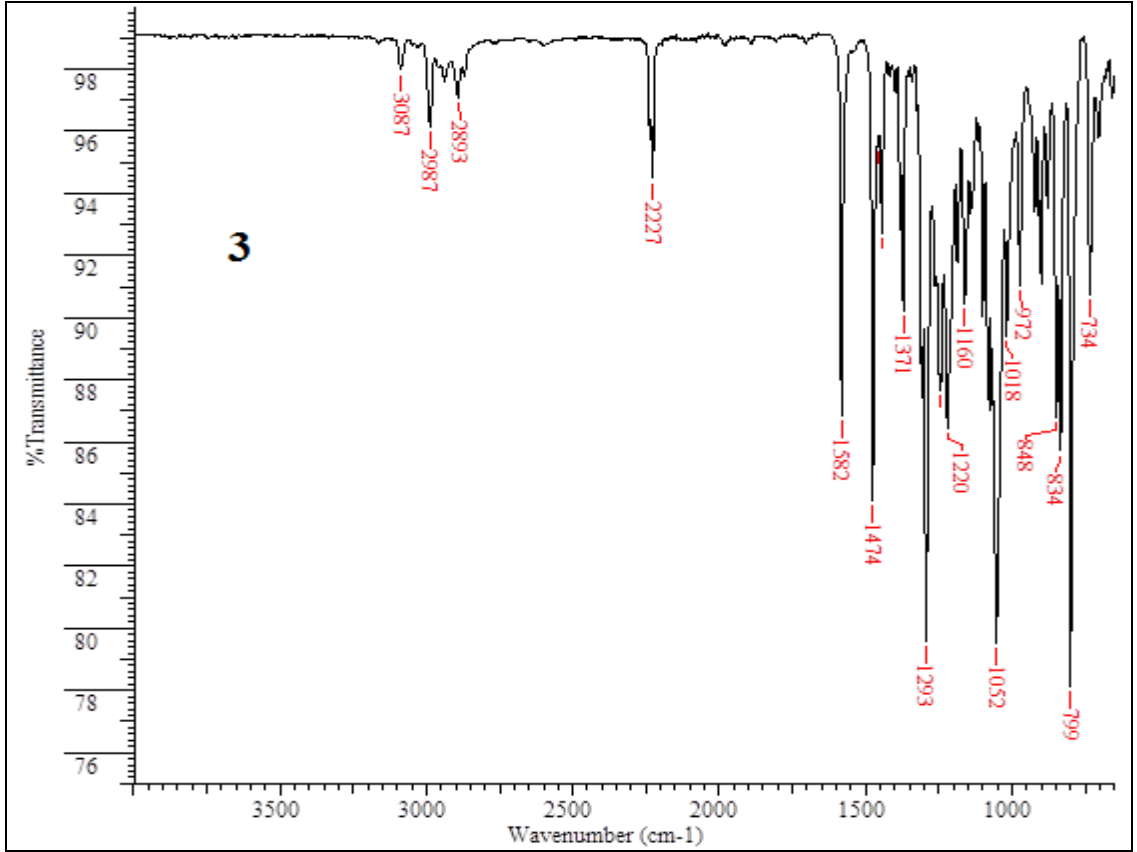
Solketal sübstitüe ftalonitril (**3**), 3-nitroftalonitrilin (**1**) solketal (**2**) ile 1:1 oranında potasyum karbonat (K_2CO_3) bazı varlığında dimetilformamit (DMF) solventinde gerçekleşen reaksiyonu sonucunda 3-(2,2-dimetil-[1,3]dioksolan-4-ylmetoksi)ftalonitril (**3**) elde edildi (Şekil 4.1). Solketalde bir adet $-\text{OH}$ grubu olduğu için 1:1 oranda reaksiyon konuldu. Elde edilen bu ftalonitril kolon kromatografisi ile diklorometan çözücüsü kullanılarak saflaştırıldı. Bu saf maddenin yapısı erime noktası, ^1H NMR ve ^{13}C NMR, FT-IR ile aydınlatıldı.



Şekil 4.1: Solketal Sübstitüe Ftalonitril (**3**) Sentezi.

Solketal süstitüe ftalonitrilin verimi %67'dir. Bu bileşik literatürde %62 verimle elde edilmiştir [74].

Bu ftalonitrilin IR spektrumuna bakıldığında 2227 cm^{-1} de gözlenen pik nitrillerde gözlenen $\text{-C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait piktir. Alifatik -C-H gerilmesine ait pikler yaklaşık $2987\text{-}2893\text{ cm}^{-1}$ de, aromatik -C-H gerilmesine ait pikler yaklaşık 3087 cm^{-1} de, -C=C- gerilmesine ait pikler 1582 cm^{-1} de gözlenmiştir (Şekil 4.2). Gözlenen bu pikler 3 numaralı bileşik ve literatür ile uyumludur.

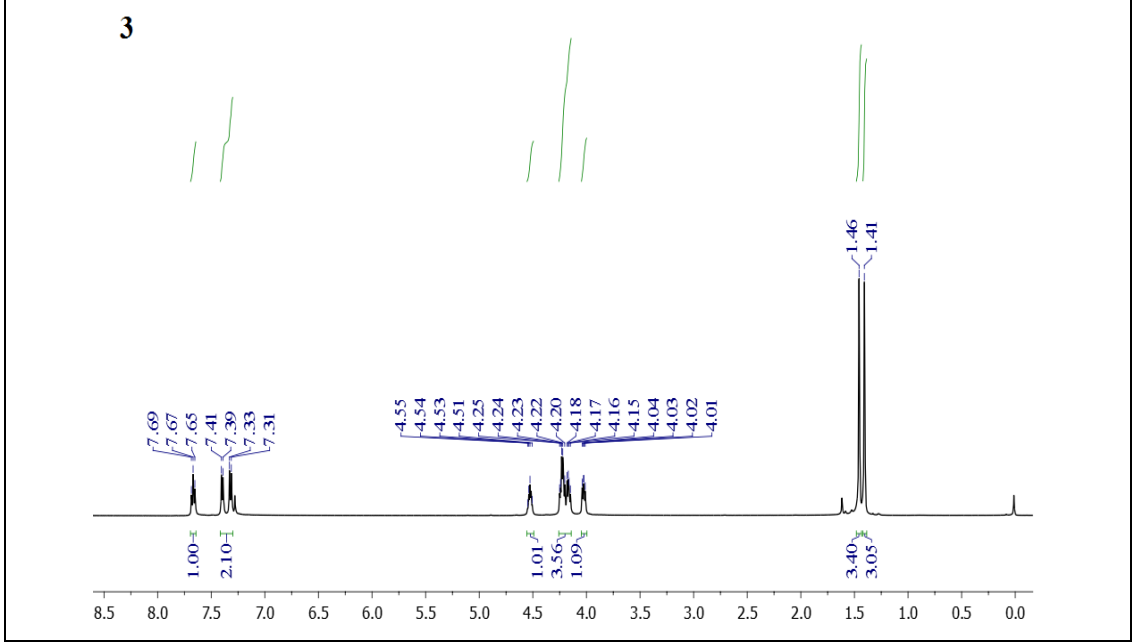


Şekil 4.2: Solketal Süstitüe Ftalonitrilin (3) FT-IR Spektrumu.

Sentezlenen solketal süstitüe ftalonitrilin erime noktası $119\text{-}122^{\circ}\text{C}$ olarak gözlemlendi.

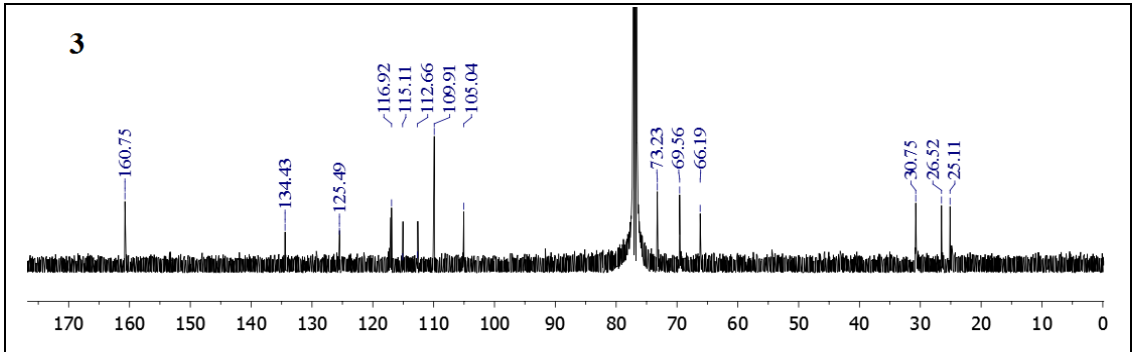
Solketal süstitüe ftalonitrilin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları CDCl_3 çözücüsü ile alındı. Tüm proton ve karbonların kimyasal kaymaları 3 numaralı bileşiğe uygun olarak çıkmıştır. Buna göre 3 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumuna bakıldığında hem aromatik hem de alifatik bölgesinde pikler gözlenmiştir. Bu ftalonitrilin alifatik bölgesinde -CH_3 gruplarına ait pikler 1.41 ve 1.46 ppm de çıkarken $\text{-CH}_2\text{CHCH}_2\text{-}$ grubuna ait pikler 4.53, 4.15-4.25 ve 4.02 ppm

de gözlenmiştir. Bu bileşiğin aromatik bölgesindeki pikler 7.67, 7.41, 7.33 ppm de gözlenmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3: Solketal Süstitüe Ftalonitrilin (3) ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

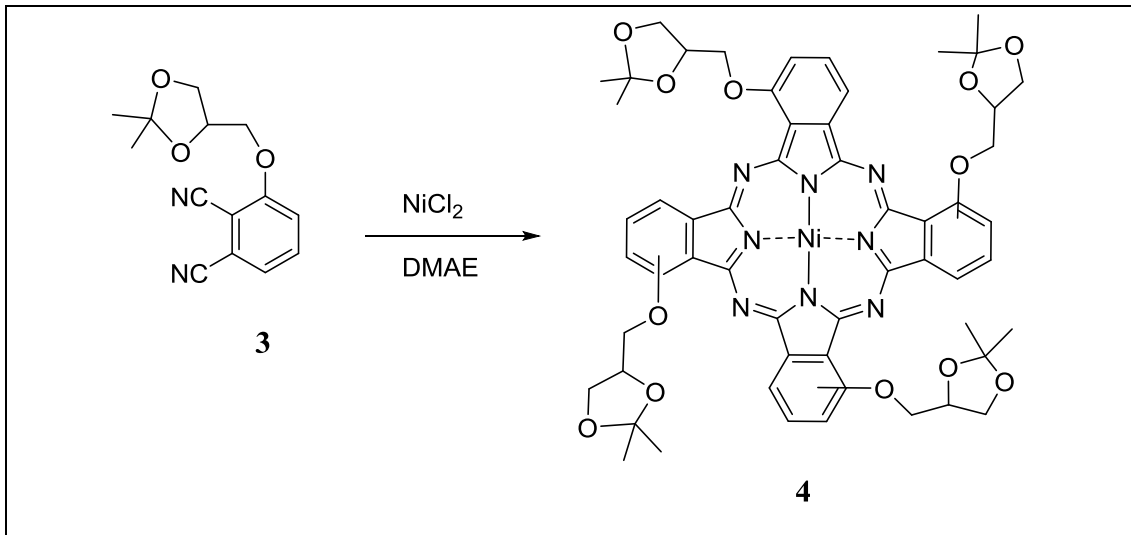
Solketal süstitüe ftalonitrilin ^{13}C NMR spektrumunda toplam 14 tane farklı karbon piki gözlemlendi. Bu piklerin sayısı 3 numaralı ftalonitril ile uyumludur. Bu piklerin altı tanesi alifatik bölgede, sekiz tanesi aromatik bölgede yer almaktadır. Aromatik bölgedeki karbonların pikleri 160.75-105.04 ppm arasındaki geniş bir aralıkta gözlemlendi. Alifatik bölgedeki karbonların pikleri 73.23, 69.56, 66.19, 30.75, 26.52, 25.11 ppm de gözlemlendi (Şekil 4.4).



Şekil 4.4: Solketal Süstitüe Ftalonitrilin (3) ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

4.1.1.2. Solketal Süstitüe Nikel Ftalosiyanin

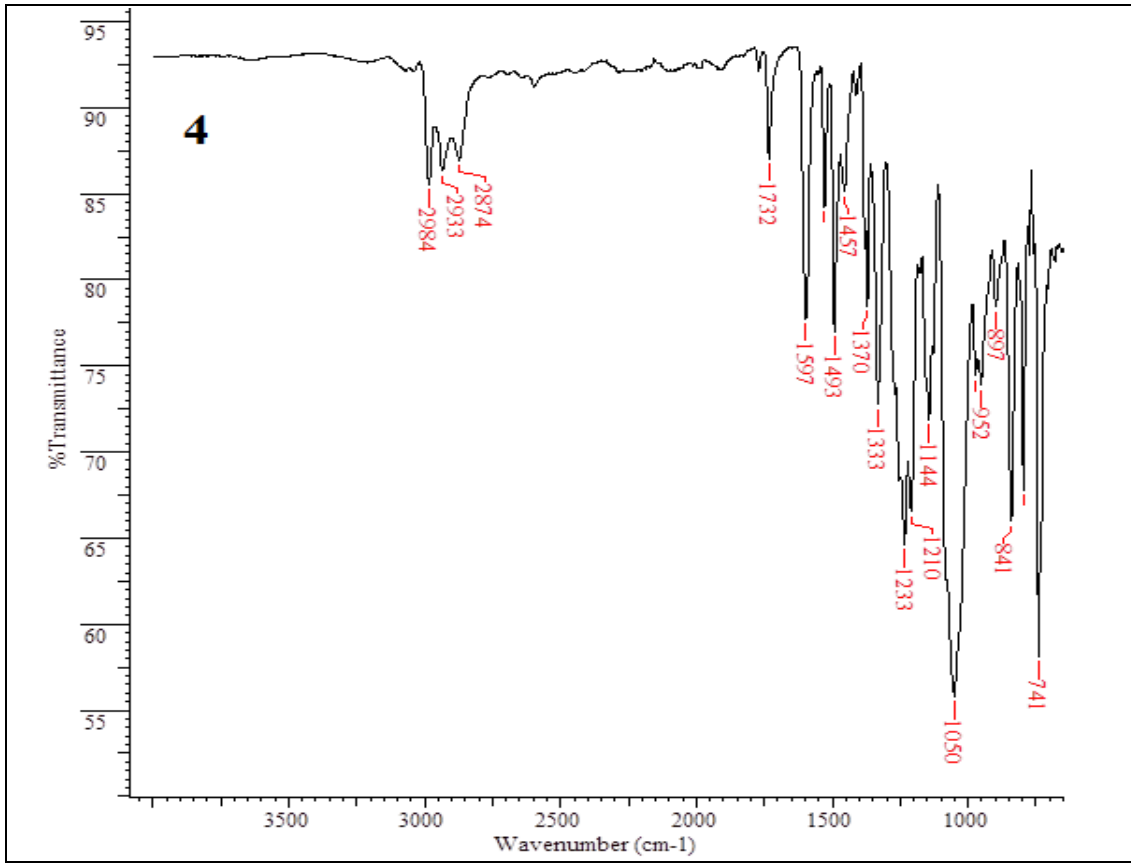
Elde edilen solketal süstitüe ftalonitrilin (**3**) argon atmosferi altında NiCl_2 tuzu ve *N,N*-dimetilaminoetanol (DMAE) solventinin kaynama noktasında gerçekleşen reaksiyonu sonucu tetrasolketal süstitüe Ni(II) ftalosiyanin bileşiği **4** numaralı bileşik elde edilmiştir (Şekil 4.5). Bu çalışmada hem solvent hem baz olarak DMAE kullanıldı. Bu ftalosiyanin kolon kromatografisi ile 10/1 (diklorometan/etanol) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Bu saf maddenin yapısı erime noktası, kütle spektroskopisi, UV-Vis, ^1H NMR ve ^{13}C NMR, FT-IR ile aydınlatıldı. Tetrasolketal süstitüe Ni(II) ftalosiyanin (**4**) DCM, DMF, DMSO, CHCl_3 , THF, EtOH, MeOH gibi yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde iyi çözünmektedir.



Şekil 4.5: Solketal Süstitüe Ni(II) Ftalosiyanin (**4**) Sentezi.

Solketal süstitüe nikel ftalosiyaninin verimi %26'dır. **4** numaralı bileşiğin literatürde $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{DMAE}$ varlığındaki reaksiyonu sonucu %30 verim ile elde edilmiştir. Verim literatür ile kıyaslandığında pek bir fark olmadığı açıkça görülmektedir [74].

4 numaralı nikel ftalosiyanin IR spektrumuna bakıldığında bu maddenin başlangıç maddesi olan ftalonitrile (**3** numaralı bileşik) ait 2227 cm^{-1} 'de gözlenen nitrile ait pikin kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6: Solketal Süstitüe Ni(II) Ftalosiyanın (**4**) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

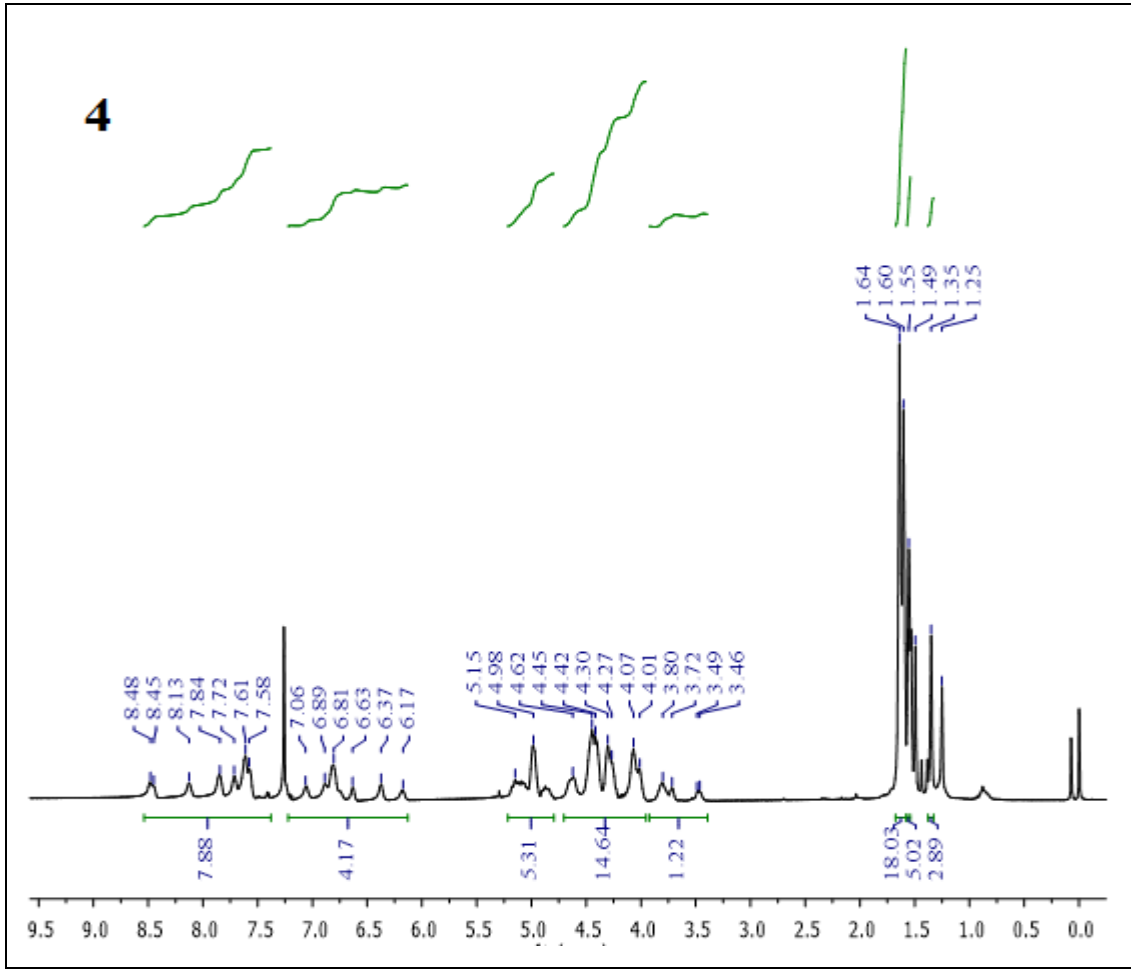
Sentezlenen solketal süstitüe ftalosiyanın erime noktası $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak gözlemlendi.

4 numaralı solketal süstitüe nikel ftalosiyanın bileşiğinin MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiklere ait hesaplanan ve bulunan değerler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Solketal Süstitüe Ni(II) Ftalosiyanın (**4**) Hesaplanan ve Bulunan Molekül Ağırlığı Değerleri.

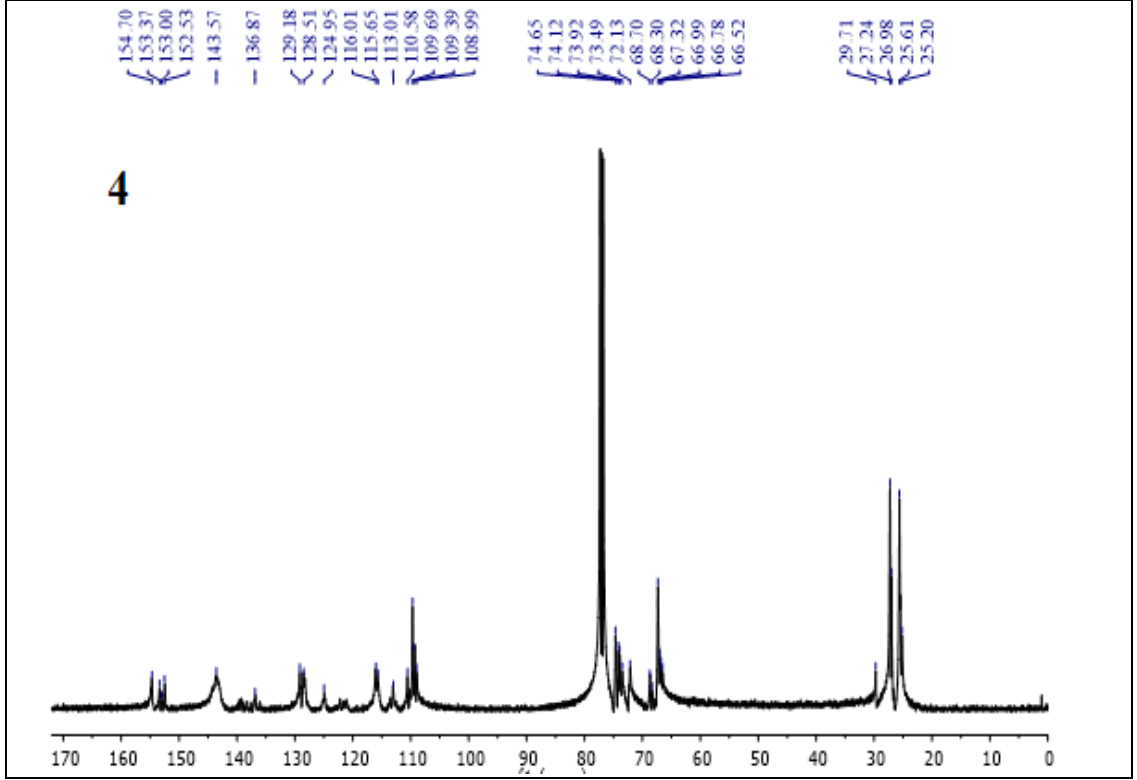
Molekül Formülü	Hesaplanan $[M]^+$	Bulunan
$\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Ni}$	1091.80	1091.625 $[M]^+$

4 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda 8.45-6.17 ppm arasında gözlenen pikler benzen halkasındaki aromatik 12 adet protona aittir. 5.15-3.46 ppm deki çoklu pikler solketalde bulunan 20 adet alifatik gliserol iskeleti ($-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$) protonlarına, 1.64-1.25 ppm arasında gözlenen 24 adet proton alifatik $-\text{CH}_3$ ’lere aittir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7: Solketal Süstitüe Ftalosiyenin (**4**) ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

Solketal süstitüe ftalosiyenin CDCl_3 içinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda örtüşen sinyaller gözlemlendi. Tetra süstitüe ftalosiyeninler, dört yapı izomeri (C_{4h} , C_{2v} , C_s ve D_{2h}) karışımı olarak izole edilmeleri nedeniyle üst üste gelen birçok pik çokluğu nedeniyle ^{13}C NMR spektrumunun yorumlanabilmesini güçleştirmektedir. Bu spektrumda gözlemlenen pikler 154.70-152.53, 143.57, 136.87, 129.18-124.95, 116.01-108.99, 74.65-66.52, 29.71-25.20. (Şekil 4.8).



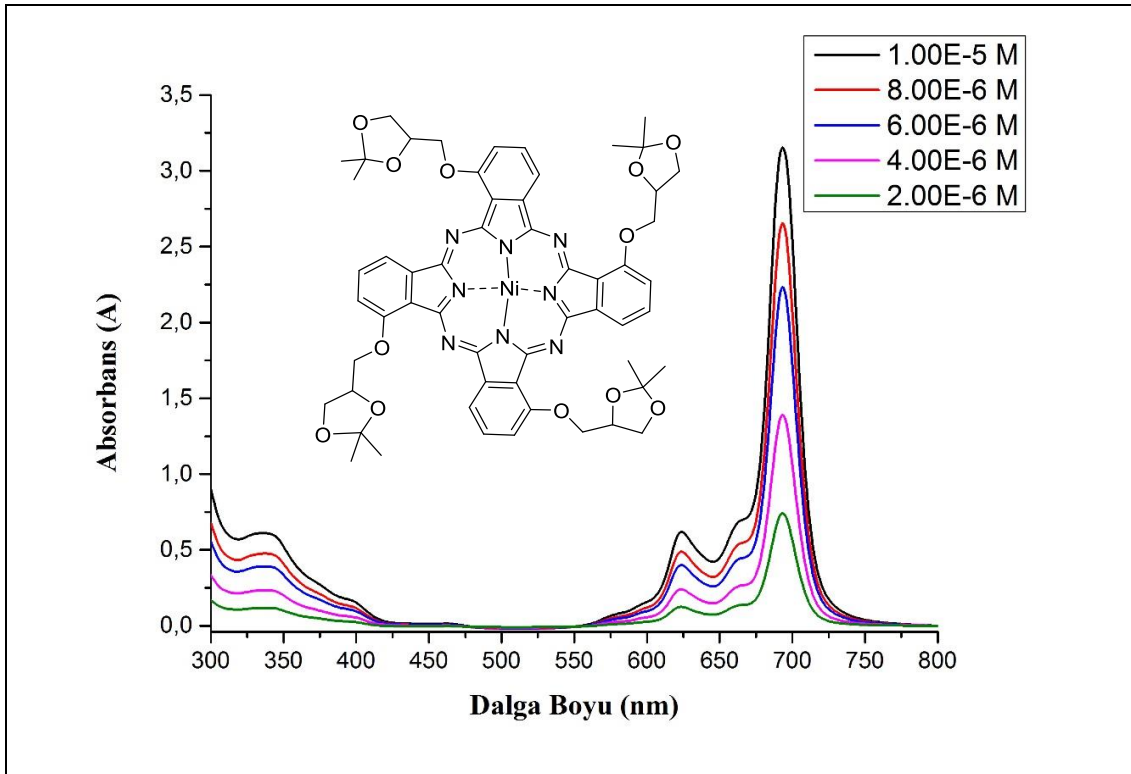
Şekil 4.8: Solketal Süstitüe Ftalosiyenin (**4**) ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

Non-periferal solketal süstitüe Ni(II) ftalosiyenin bileşiğinin (**4**) çeşitli konsantrasyonlar da kloroform içerisindeki UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları (λ_{max} , nm) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: **4** Nolu Solketal Süstitüe Ni(II) Ftalosiyenin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon (ϵ) Katsayıları.

λ_{max} (nm)	Log ϵ
693	5.5
337	4.8

4 numaralı bileşiğin CHCl_3 ’teki UV-Vis spektrumunda 693 nm’de karakteristik Q bandı ve 337 nm’de ise Soret bantları gözlemlendi. **4** numaralı ftalosiyenin bileşiğinin CHCl_3 içinde agregasyona uğramadığı spektroskopik olarak gözlenmiştir (Şekil 4.9).



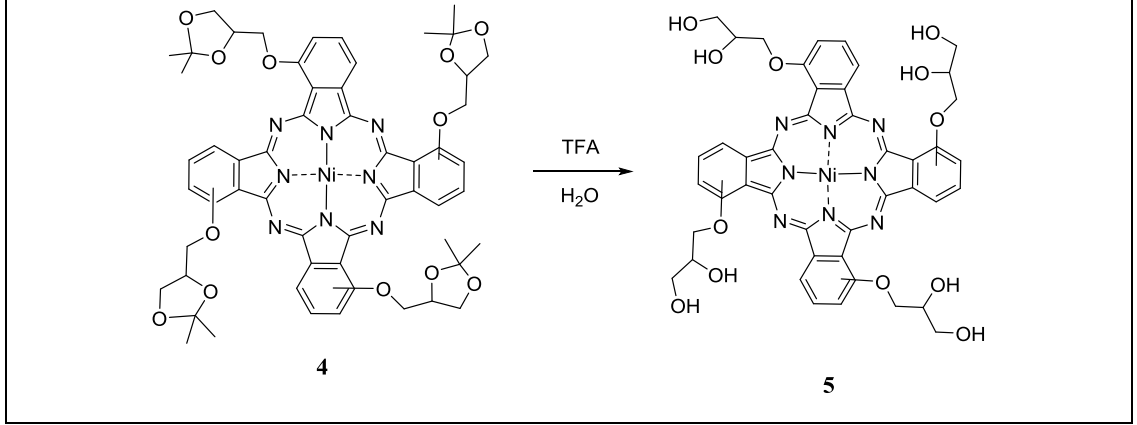
Şekil 4.9: 4 Nolu Bileşiğin UV-Vis Spektrumu (CHCl₃, 2-10E-6).

4.1.1.3. Gliserol Süstitüe Nikel Ftalosiyenin

Literatüre bakıldığında solketal hidroliz işlemi için genellikle sulu asetik asit (CH₃COOH) kullanılmaktadır. Solketal süstitüe Zn(II) ftalosiyaninin hidroliz işleminde sulu CH₃COOH kullanılmıştır [74]. Buradan yola çıkarak bu tez çalışmasında solketal süstitüe Ni(II) ftalosiyaninin hidroliz işlemindede CH₃COOH kullanıldı fakat başarılı olunamadı. Madde kısmen hidroliz olmasına rağmen tamamen hidroliz işlemi gerçekleşmedi. MALDI-TOF'ta moleküle ait iyon pikinde parçalanmalar görüldü. Ardından daha kuvvetli bir asit olan trifloroasetik asit (TFA) bu işlem için kullanılmaya karar verildi [81].

Literatürdeki şartlarda 9:1 oranında TFA:su kullanıldığında madde bozuldu [81]. Bu nedenle minimum TFA miktarı kullanılmaya karar verildi. 1:9 oranında TFA:su oda sıcaklığında reaksiyona konulmuş ve 4 numaralı madde çözünmemiştir. O nedenle asit miktarı MALDI-TOF tekniği ile kontrol edilerek yavaş yavaş arttırıldı ve reaksiyon 100°C'de ısıtıldı. En son 7:9 oranında TFA:su reaksiyon MALDI-TOF'ta moleküle ait tek iyon piki görünce sonlandırıldı. Böylece gliserol süstitüe Ni(II) ftalosiyenin (5) elde edildi (Şekil 4.10). Ardından 5 bileşiği etil asetat, hekzan,

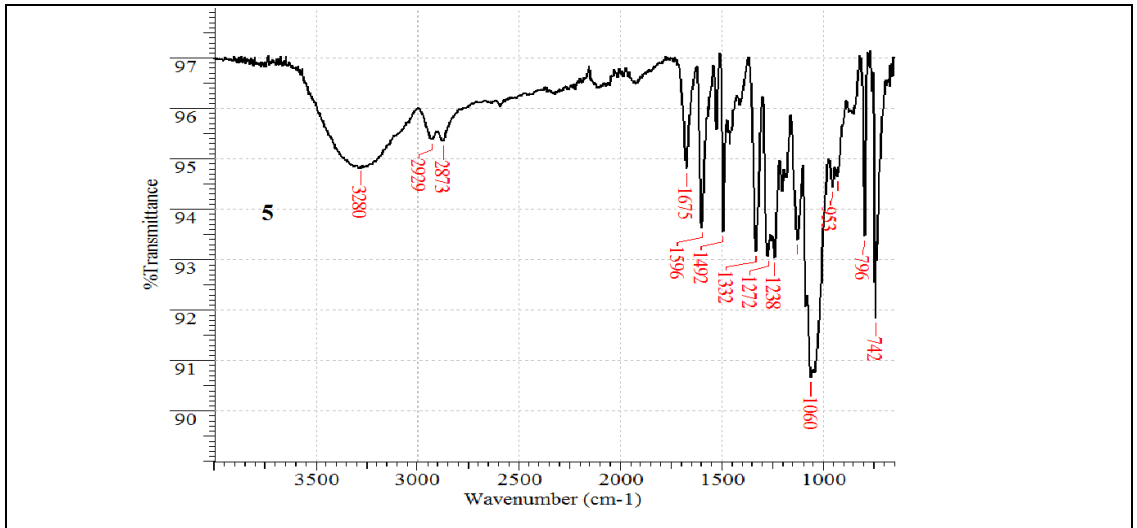
diklorometan, dietileter, aseton, etanol gibi organik solventlerle yıkandı. Bu maddenin yapısı erime noktası, kütle spektroskopisi, UV-Vis, ^1H NMR ve FT-IR ile aydınlatıldı. 5 bileşiği kloroformda çözünmez.



Şekil 4.10: Gliserol Süstitüe Ni(II) Ftalosiyanın (5) Sentezi.

Gliserol süstitüe nikel ftalosiyanınin verimi %87'dir. 5 numaralı bileşiğin literatürde solketal süstitüe Zn(II) ftalosiyanınin %80 CH_3COOH çözeltisi varlığındaki reaksiyonu sonucu %91 verim ile elde edilmiştir. Verim literatür ile kıyaslandığında pek bir fark olmadığı açıkça görülmektedir [74].

5 numaralı gliserol süstitüe nikel ftalosiyanın IR spektrumuna bakıldığında bu bileşiğe ait $-\text{OH}$ piki 3280 cm^{-1} 'de ortaya çıktığı gözlenmiştir. (Şekil 4.11)



Şekil 4.11: Gliserol Süstitüe Ni(II) Ftalosiyanın (5) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

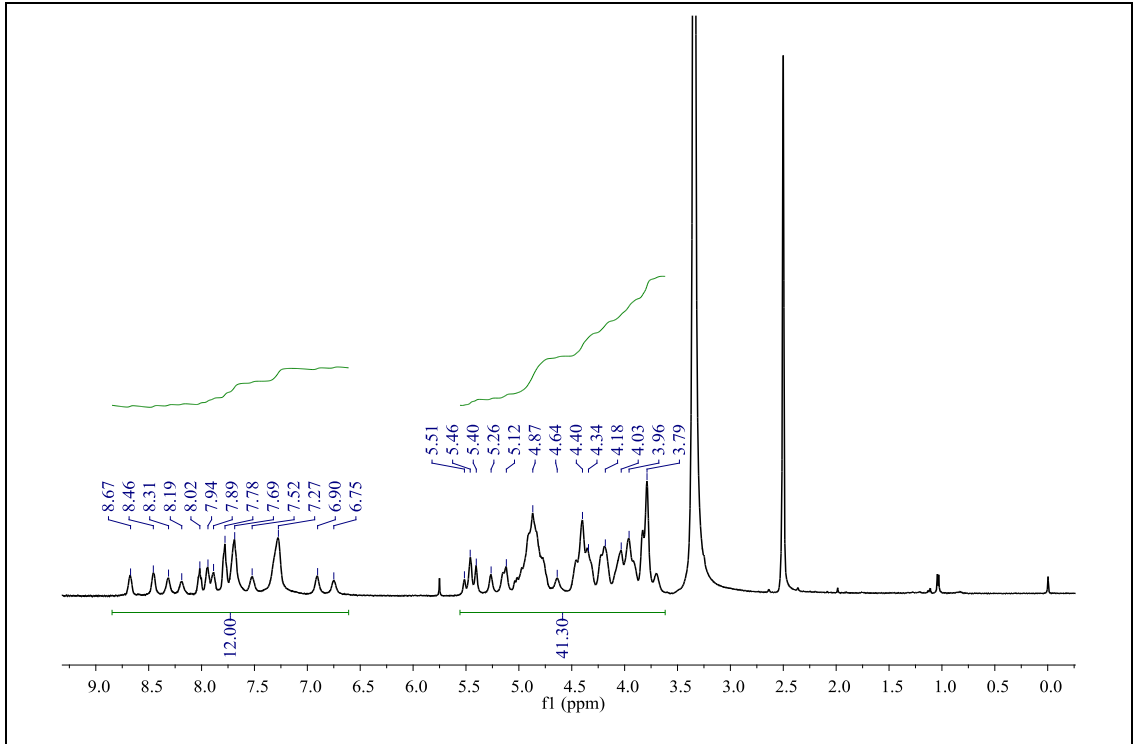
Sentezlenen gliserol süstitüe ftalosiyenin erime noktası $>211^{\circ}\text{C}$ olarak gözlemlendi.

5 numaralı gliserol süstitüe nikel ftalosiyenin bileşiğinin MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiklere ait hesaplanan ve bulunan değerler Tablo 4.3’de verilmiştir.

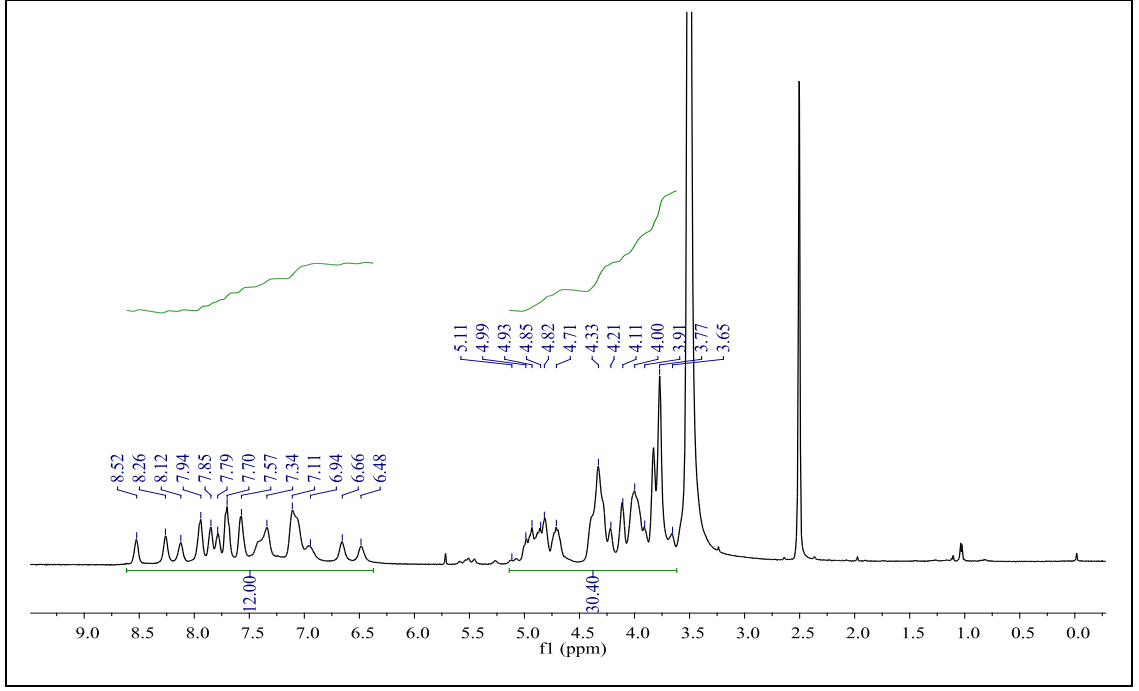
Tablo 4.3: Gliserol Süstitüe Ni(II) Ftalosiyenin (5) Hesaplanan ve Bulunan Molekül Ağırlığı Değerleri.

Molekül Formülü	Hesaplanan $[\text{M}]^+$	Bulunan
$\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Ni}$	931.54	931.423 $[\text{M}]^+$

5 bileşiğinin $\text{DMSO-}d_6$ ve D_2O içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda tetra süstitüe ftalosiyenler dört farklı yapı izomerinin karışımı halinde bulunduğundan ^1H NMR’da pikler üst üste çakışmış olarak gözlemlendi. 4 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumunda 1.25-1.64 ppm aralığında solketal grubunda bulunan $-\text{CMe}_2$ piklerinin, asit hidroliz reaksiyonundan sonra elde edilen gliserol süstitüe Ni(II) bileşiğinin (5) ^1H NMR spektrumunda gözlenmedi (Şekil 4.12 ve Şekil 4.13).



Şekil 4.12: Gliserol Süstitüe Ftalosiyenin (5) ^1H NMR Spektrumu ($\text{DMSO-}d_6$).



Şekil 4.13: Gliserol Sübstitüe Ftalosiyanın (5) ^1H NMR Spektrumu ($\text{DMSO-}d_6 + \text{D}_2\text{O}$).

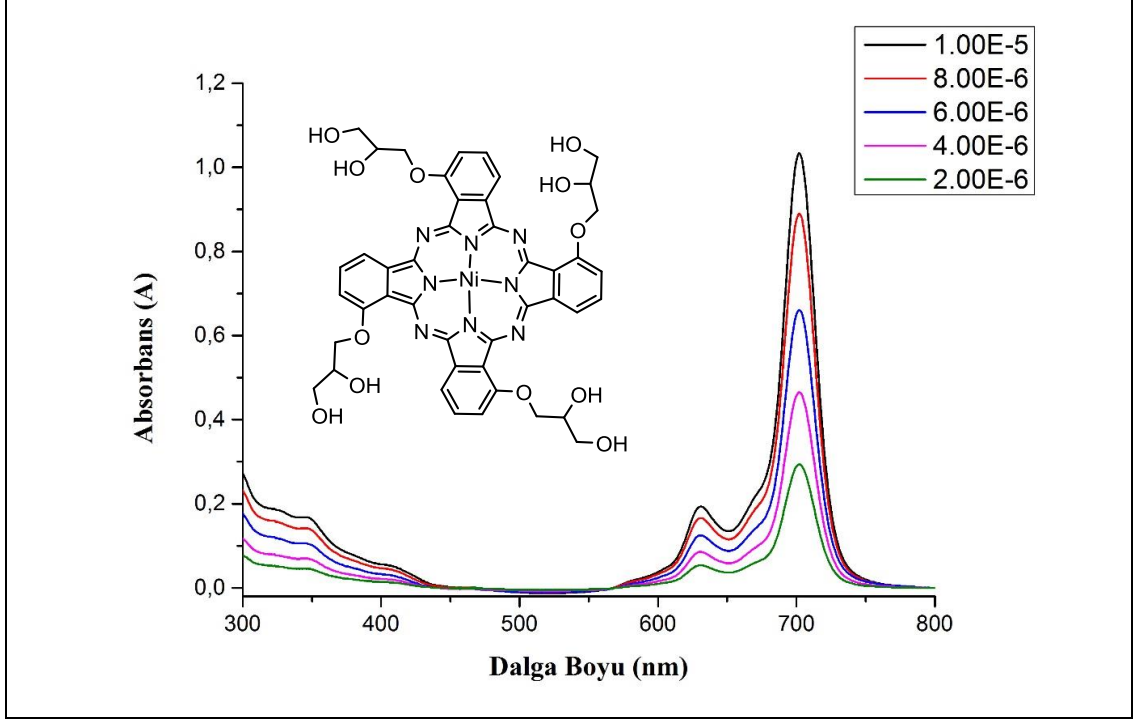
Non-periferal solketal sübstitüe Ni(II) ftalosiyanın bileşiğinin (5) çeşitli konsantrasyonlarda dimetilsülfoksit (DMSO) ve su içerisindeki UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları (λ_{max} , nm) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4: 5 Nolu Gliserol Sübstitüe Ni(II) Ftalosiyanın UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon (ϵ) Katsayıları.

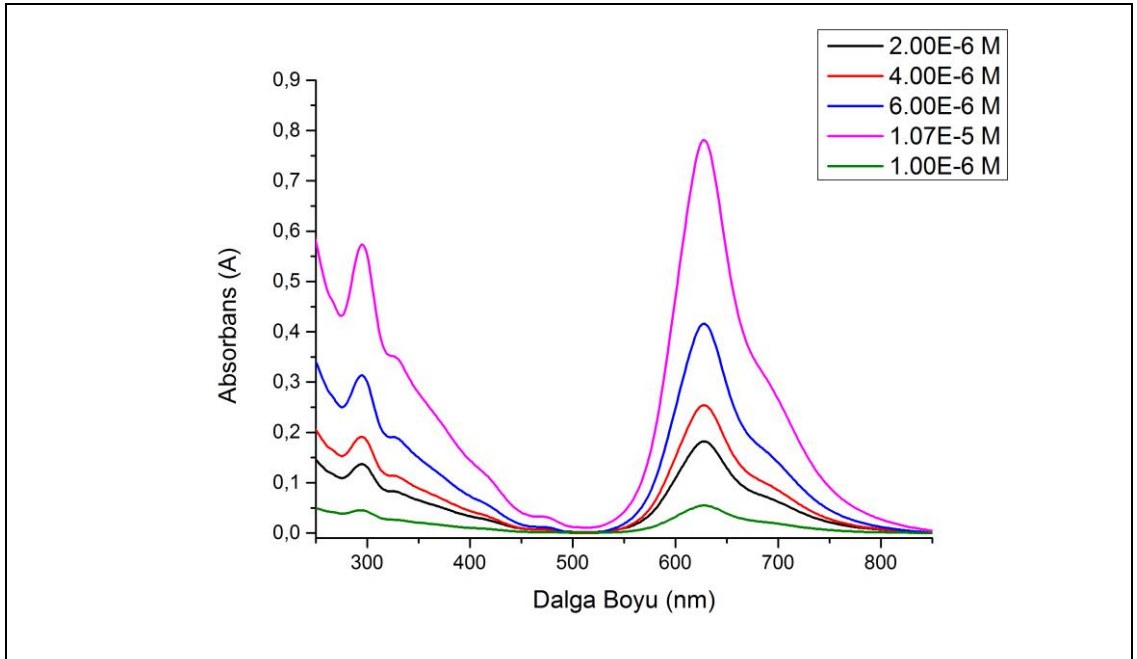
	λ_{max} (nm)	Log ϵ
DMSO	702	5.0
	345	4.2
H_2O	627	4.9
	295	4.7

5 numaralı bileşiğin DMSO’daki UV-Vis spektrumunda 702 nm’de karakteristik Q bandı ve 345 nm’de ise Soret bantları gözlemlendi. 5 numaralı ftalosiyanın bileşiğinin DMSO içinde agregasyona uğramadığı spektroskopik olarak gözlenmiştir (Şekil 4.14). Gliserol sübstitüe Ni(II) ftalosiyanın bileşiğinin su içerisinde alınmış UV-Vis spektrumundaki Q bandı, DMSO’da alınmış spektrumdaki Q bandına göre daha az

absorbans değerine sahip olduğu bulundu (Şekil 4.15). 5 numaralı bileşğin su içinde Q ve B bantlarının daha kısa dalga boyuna (maviye kayma) kayarak agregasyona uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 4.14: 5 Nolu Bileşğin UV-Vis Spektrumu (DMSO, 2-10E-6).

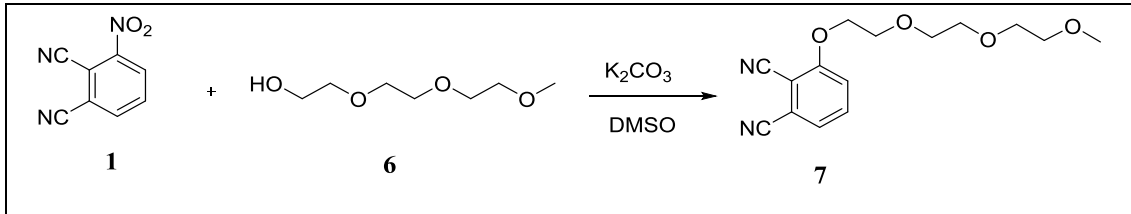


Şekil 4.15: 5 Nolu Bileşğin UV-Vis Spektrumu (H₂O, 1-10.7E-6).

4.1.2. Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ftalosiyanın

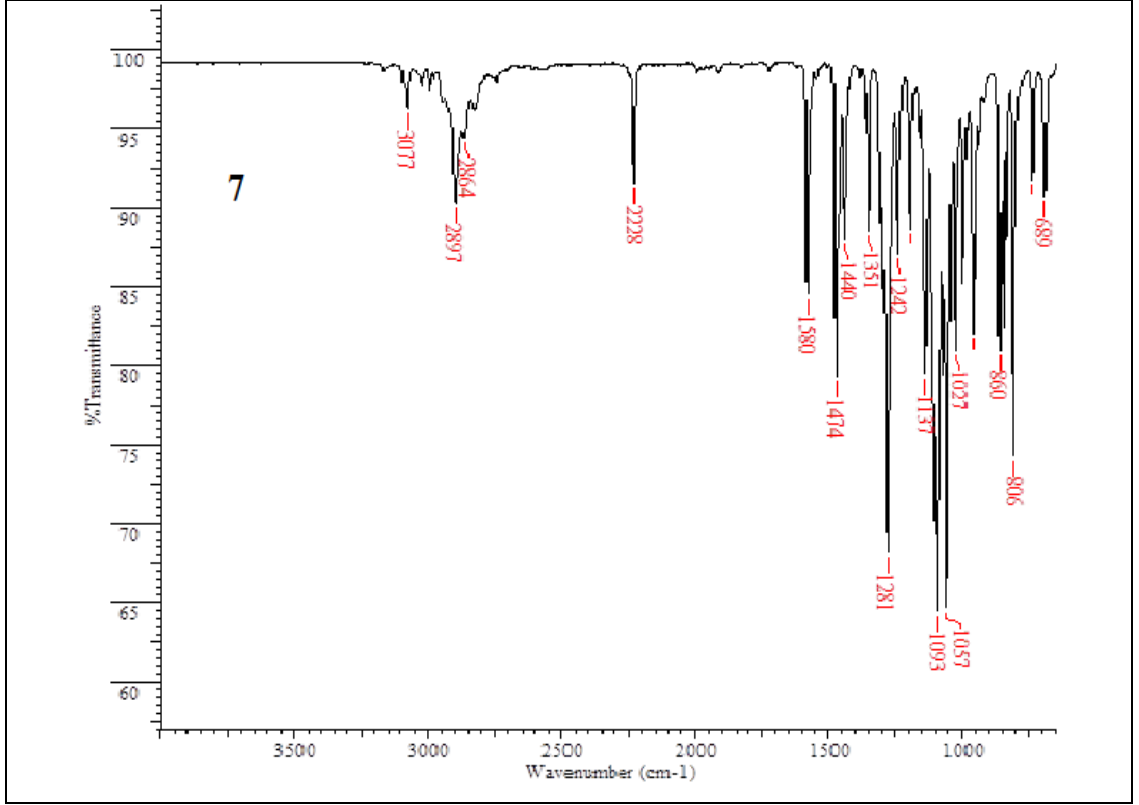
4.1.2.1. Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ftalonitril

Trietilenglikolmetoksi süstitüe ftalonitrilin (5) sentezi için laboratuvarında bulunan ham fraksiyonun saflaştırma ve analiz işlemleri gerçekleştirildi. Bu işlemlerin ardından 3-(2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)etoksi)ftalonitril (7) elde edildi (Şekil 4.16). Bu ftalonitril kolon kromatografisi ile 50/1 (diklorometan/etanol) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Bu saf maddenin yapısı erime noktası, ^1H NMR ve ^{13}C NMR, FT-IR ile aydınlatıldı.



Şekil 4.16: Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ftalonitril (7) Sentezi.

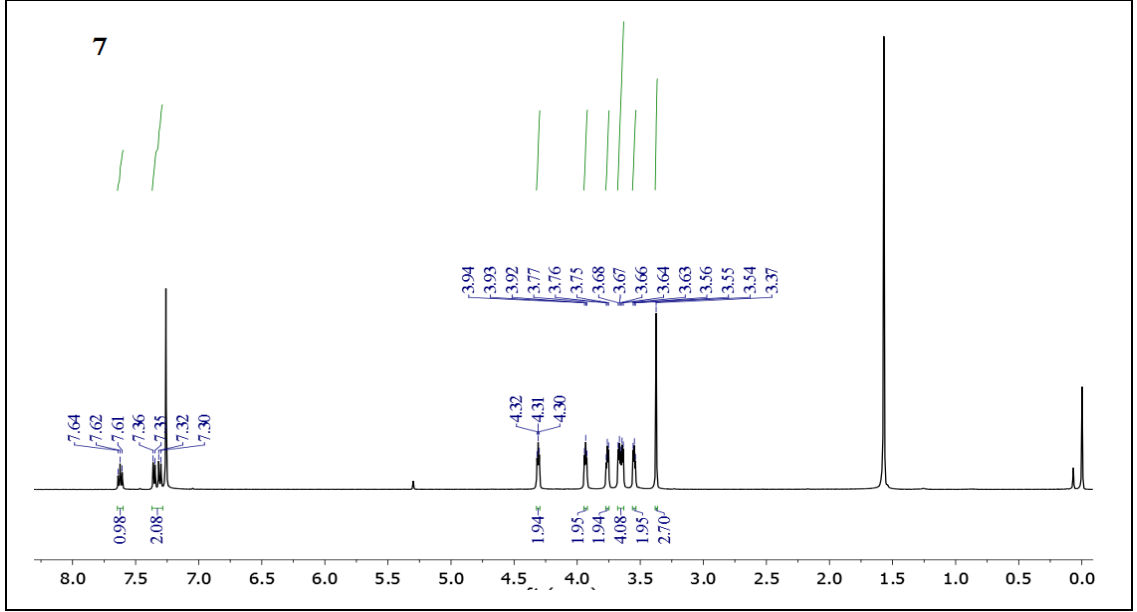
Bu ftalonitrilin IR spektrumuna bakıldığında 2228 cm^{-1} 'de gözlenen pik nitrillerde gözlenen $-\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesine ait piktir. Alifatik $-\text{C}-\text{H}$ gerilmesine ait pikler yaklaşık $2897\text{-}2864\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik $-\text{C}-\text{H}$ gerilmesine ait pikler yaklaşık 3077 cm^{-1} 'de, $-\text{C}=\text{C}-$ gerilmesine ait pikler 1580 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Şekil 4.17). Gözlenen bu pikler 7 numaralı bileşik ve literatür ile uyumludur.



Şekil 4.17: Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ftalonitril (7) FT-IR Spektrumu.

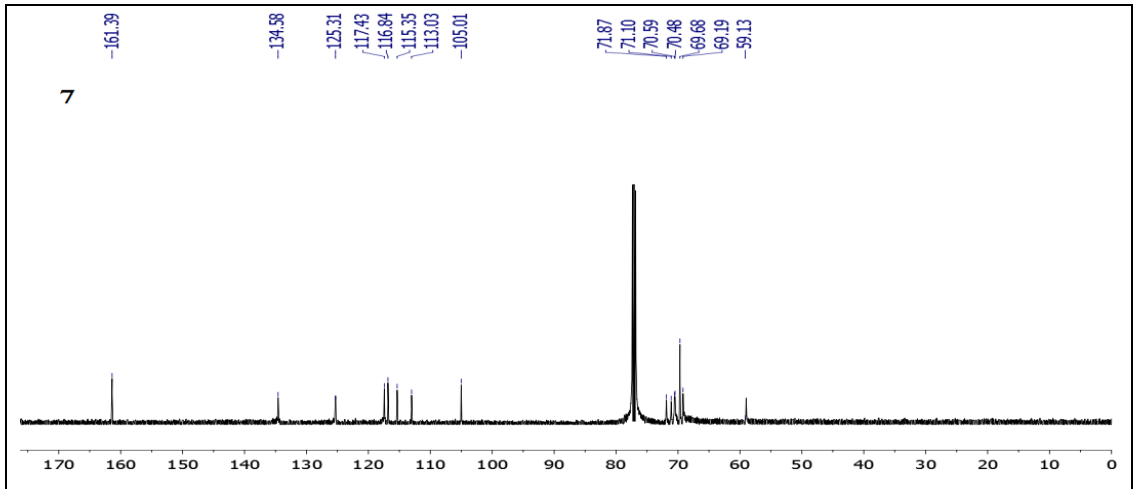
Sentezlenen trietilenglikolmetoksi süstitüe ftalonitrilin erime noktası 78-83°C olarak gözlemlendi. Bu değer literatürde rapor edilen değerden şaşırtıcı bir şekilde daha yüksektir [65]. 7 numaralı bileşiğin diğer tüm analizleri bileşiğimizin saflığını onayladığı için erime noktasındaki bu farklılığın farklı cihazlarda yapılan bir ölçümden veya literatürdeki bileşiğin safsızlığından kaynaklandığını varsayabiliriz.

Trietilenglikolmetoksi süstitüe ftalonitrilin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları CDCl_3 çözücüsü ile alındı. Tüm proton ve karbonların kimyasal kaymaları 7 numaralı bileşiğe uygun olarak çıkmıştır. Buna göre 7 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumuna bakıldığında hem aromatik hem de alifatik bölgesinde pikler gözlemlenmiştir. Bu ftalonitrilin alifatik bölgesinde $-\text{CH}_3$ grubuna ait tek pik 3.37 ppm de çıkarken $-\text{CH}_2-$ grubuna ait pikler 4.31, 3.93, 3.76, 3.66, 3.55 ppm de gözlemlenmiştir. Bu bileşiğin aromatik bölgesindeki pikler 7.62, 7.36 ve 7.32 ppm de gözlemlenmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18: Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ftalonitrilin (7) ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

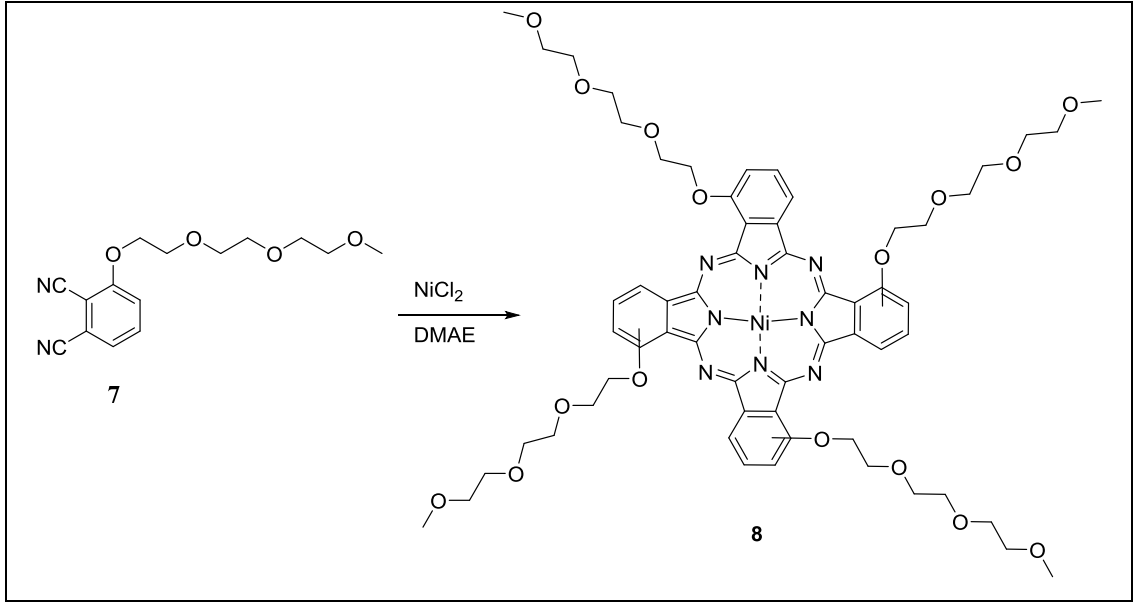
Trietilenglikolmetoksi süstitüe ftalonitrilin ^{13}C NMR spektrumunda toplam 15 tane farklı karbon piki gözlemlendi. Bu piklerin sayısı 7 numaralı ftalonitril ile uyumludur. Bu piklerin yedi tanesi alifatik bölgede, sekiz tanesi aromatik bölgede yer almaktadır. Aromatik bölgedeki karbonların pikleri 161.39, 134.58, 125.31, 117.43, 116.84, 115.35, 105.01 ppm de gözlemlendi. Alifatik bölgedeki karbonların pikleri 71.87, 71.10, 70.59, 70.48, 69.68, 69.19, 59.13 ppm de gözlemlendi (Şekil 4.19).



Şekil 4.19: Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ftalonitrilin (7) ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

4.1.2.2. Trietilenglikolmetoksi Nikel Ftalosiyanin

Elde edilen trietilenglikolmetoksi süstitüe ftalonitrilin (7) argon atmosferi altında NiCl_2 tuzu ve *N,N*-dimetilaminoetanol (DMAE) solventinin kaynama noktasında gerçekleşen reaksiyonu sonucu tetratrietilenglikolmetoksi süstitüe Ni(II) ftalosiyanin bileşiği **8** numaralı bileşik elde edilmiştir (Şekil 4.20). Bu çalışmada hem solvent hem baz olarak DMAE kullanıldı. Bu ftalosiyanin kolon kromatografisi ile 10/1 (diklorometan/etanol) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Bu saf maddenin yapısı erime noktası, kütle spektroskopisi, UV-Vis, ^1H NMR ve ^{13}C NMR, FT-IR ile aydınlatıldı.

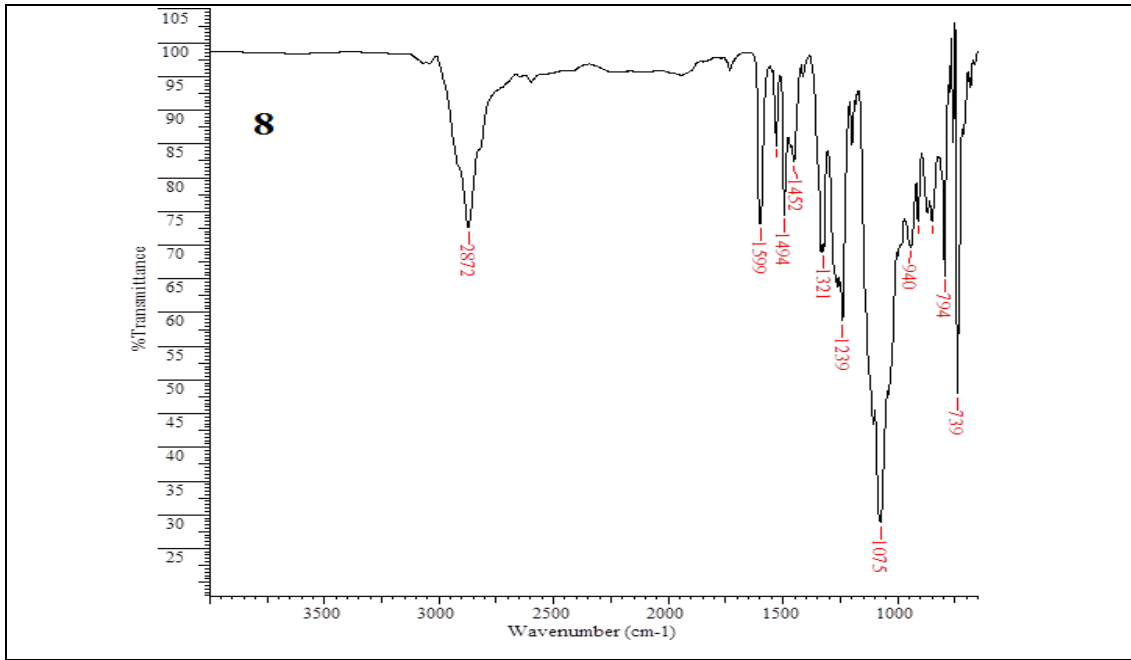


Şekil 4.20: Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ni(II) Ftalosiyanin (**8**) Sentezi.

Trietilenglikolmetoksi süstitüe nikel ftalosiyaninin verimi %35'tir.

8 numaralı bileşiğinin solketal süstitüe nikel ftalosiyanin (**4**) ile verimi kıyaslandığında aralarında pek bir fark olmadığı görülmektedir.

Bu **8** numaralı nikel ftalosiyanin IR spektrumuna bakıldığında bu maddenin başlangıç maddesi olan ftalonitrile (**7** numaralı bileşik) ait 2229 cm^{-1} de gözlenen nitrile ait pikin kaybolduğu görülmektedir. (Şekil 4.21).



Şekil 4.21: Trietilenglikolmetoksi Sübstitüe Ftalosiyininin (**8**) FT-IR Spektrumu.

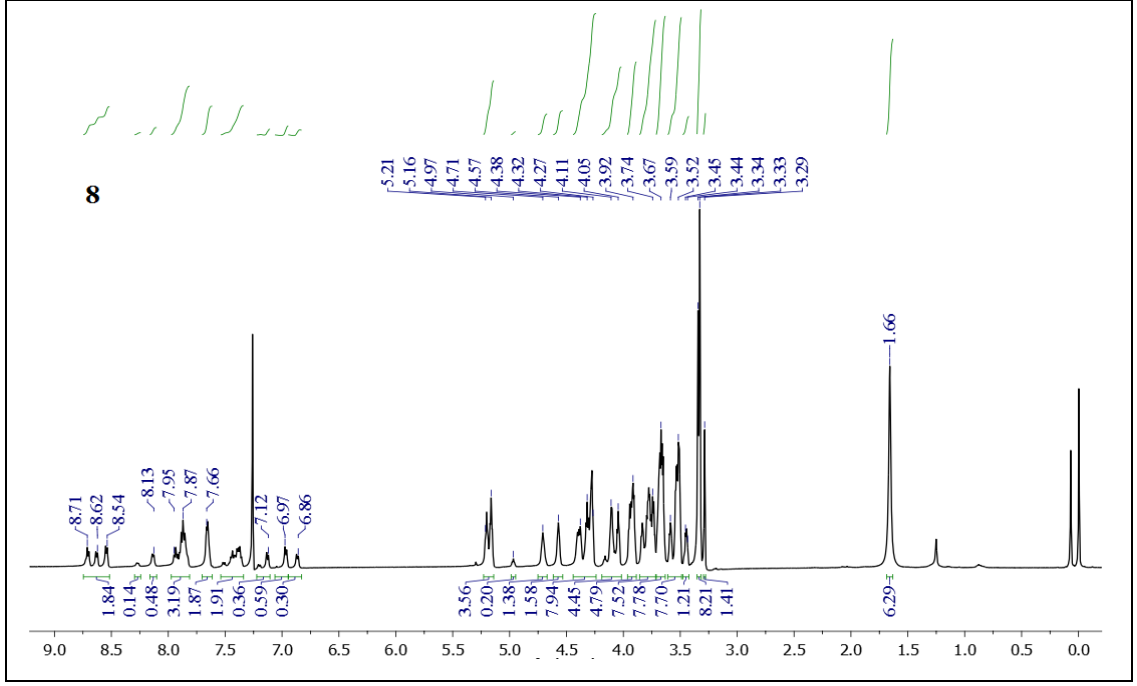
Sentezlenen trietilenglikolmetoksi sübstitüe ftalosiyininin erime noktası 107-109°C olarak gözlemlendi.

8 numaralı trietilenglikolmetoksi sübstitüe nikel ftalosiyininin bileşiğinin MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda bileşiklere ait hesaplanan ve bulunan değerler Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5: Trietilenglikolmetoksi Sübstitüe Ni(II) Ftalosiyininin (**8**) Hesaplanan ve Bulunan Molekül Ağırlığı Değerleri.

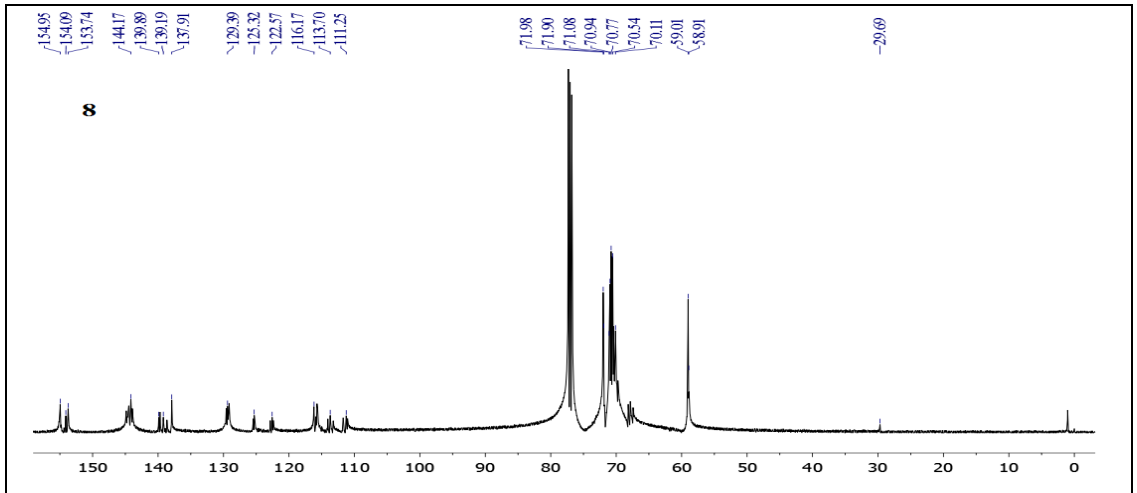
Molekül Formülü	Hesaplanan [M] ⁺	Bulunan
C ₆₀ H ₇₂ N ₈ NiO ₁₆	1219.95	1219.698 [M] ⁺
C ₆₀ H ₇₂ N ₈ NiO ₁₆	1219.95	1242.156 [M+Na] ⁺

8 bileşiğinin CDCl₃ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumunda 8.71-6.86 ppm arasında gözlenen pikler benzen halkasındaki aromatik 12 adet protona aittir. 5.21-3.29 ppm deki çoklu pikler trietilenglikolmetoksidede bulunan 48 adet alifatik -CH₂ protonuna aittir. 1.66 ppm de yer alan 12 adet alifatik -CH₃ protonuna aittir. (Şekil 4.22).



Şekil 4.22: Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ftalosiyanin (**8**) ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

Trietilenglikolmetoksi süstitüe ftalosiyanin CDCl_3 içinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda örtüşen sinyaller gözlemlendi. Tetra süstitüe ftalosiyaninler, dört yapı izomeri (C_{4h} , C_{2v} , C_s ve D_{2h}) karışımı olarak izole edilmeleri nedeniyle üst üste gelen birçok pik çokluğu nedeniyle ^{13}C NMR spektrumunun yorumlanabilmesini güçleştirmektedir. Bu spektrumda gözlemlenen pikler 154.95-153.74, 144.17-137.91, 129.39-122.57, 116.17-111.25, 71.98, 70.11, 59.01, 58.91, 29.69 (Şekil 4.23).



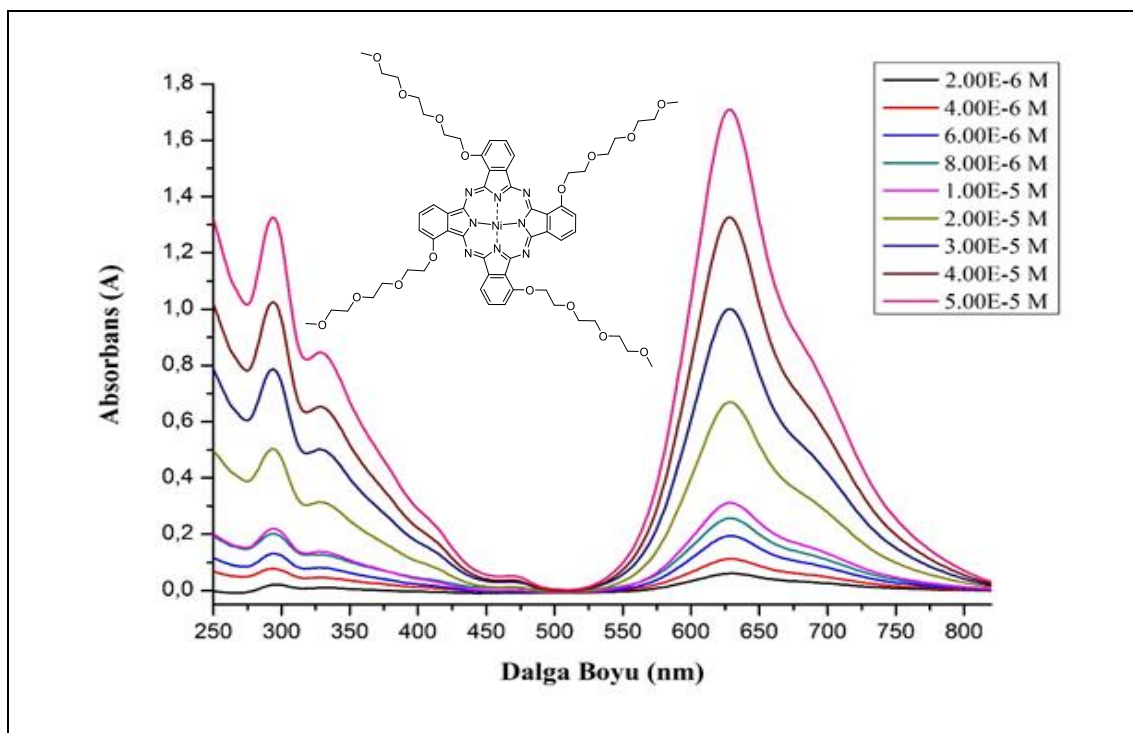
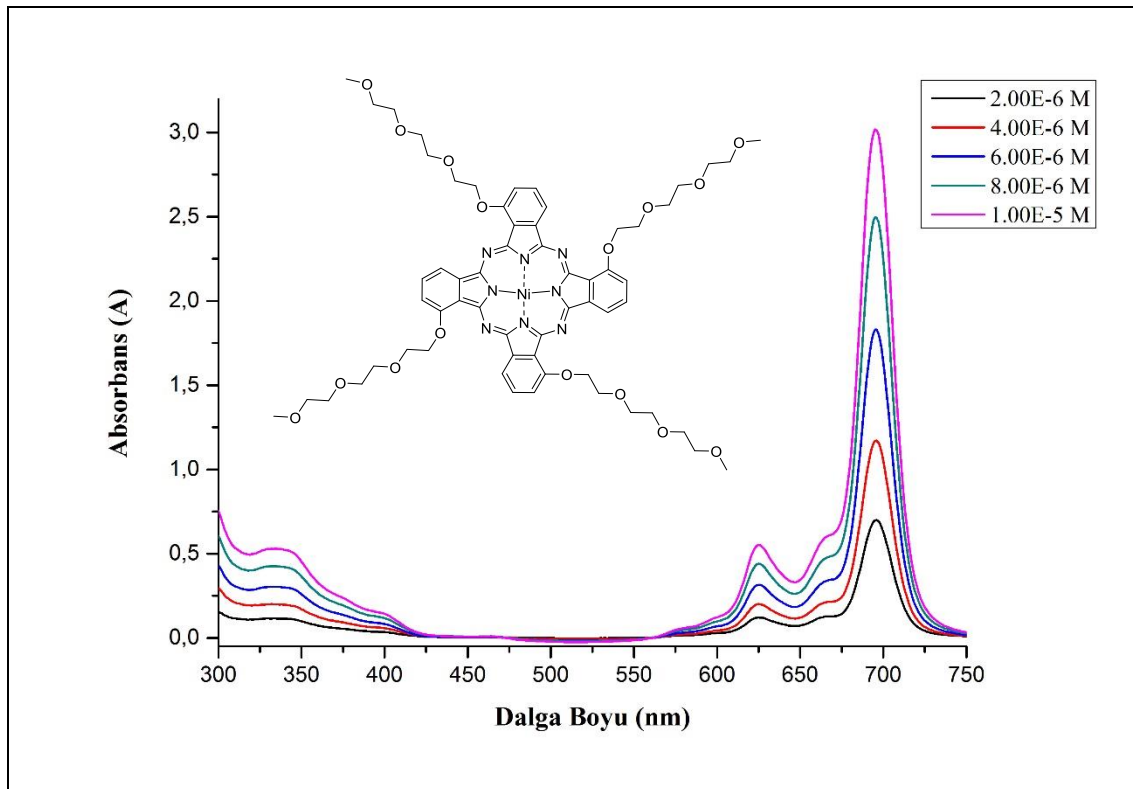
Şekil 4.23: Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ftalosiyanin (**8**) ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

Non- periferel trietilenglikolmetoksi süstitüe Ni(II) ftalosiyenin bileşğinin (**8**) çeşitli konsantrasyonlarda kloroform ve su içerisindeki UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları (λ_{max} , nm) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6: **8** Nolu Trietilenglikolmetoksi Süstitüe Ni(II) Ftalosiyenin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon (ϵ) Katsayıları.

	λ_{max} (nm)	Log ϵ
CHCl ₃	696	5.5
	334	4.7
H ₂ O	628	4.5
	293	4.4

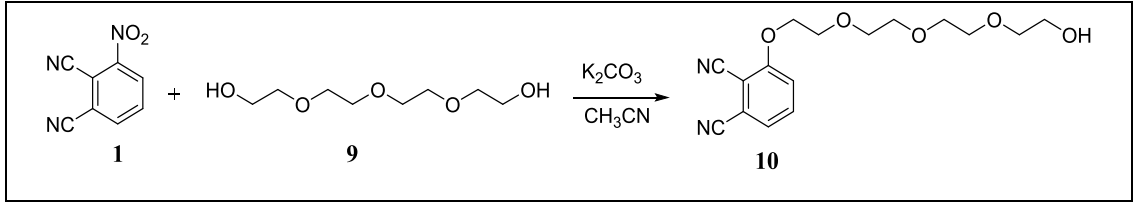
8 numaralı bileşğın CHCl₃ içindeki UV-Vis spektrumunda 696 nm’de karakteristik Q bandı ve 334 nm’de ise Soret bantları gözlendi. **8** numaralı ftalosiyenin bileşğinin CHCl₃ içinde agregasyona uğramadığı spektroskopik olarak gözlenmiştir (Şekil 4.24). Trietilenglikolmetoksi süstitüe Ni(II) ftalosiyenin bileşğinin su içerisinde alınmış UV-Vis spektrumundaki Q bandı, CHCl₃’de alınmış spektrumdaki Q bandına göre daha az absorbans değerine sahip olduğu bulundu (Şekil 4.25). **8** numaralı bileşğın su içinde Q ve B bantlarının daha kısa dalga boyuna (maviye kayma) kayarak agregasyona uğradığı gözlenmiştir.



4.1.3. Tetraetilenglikol Sübstitüe Ftalosiyanin

4.1.3.1. Tetraetilenglikol Sübstitüe Ftalonitril

Tetraetilenglikol sübstitüe ftalonitril (**10**), 3-nitroftalonitrilin (**1**) tetraetilenglikol (**9**) ile 1:3.4 oranında potasyum karbonat (K_2CO_3) bazı varlığında asetonitril (CH_3CN) solventinde gerçekleşen reaksiyonu sonucunda 3-(2-{2-[2-(2-hidroksietoksi)etoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (**10**) elde edildi (Şekil 4.26). Tetraetilenglikolde iki adet $-OH$ grubu yer almaktadır. Ftalonitrilde $-OH$ grubu tek bir tarafa bağlamak istenildiği için tetraetilenglikol miktarının aşırısı kullanıldı. Bu ftalonitril kolon kromatografisi ile 20/1 (diklorometan/etanol) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Bu saf maddenin yapısı erime noktası, ^1H NMR ve ^{13}C NMR, FT-IR ile aydınlatıldı.

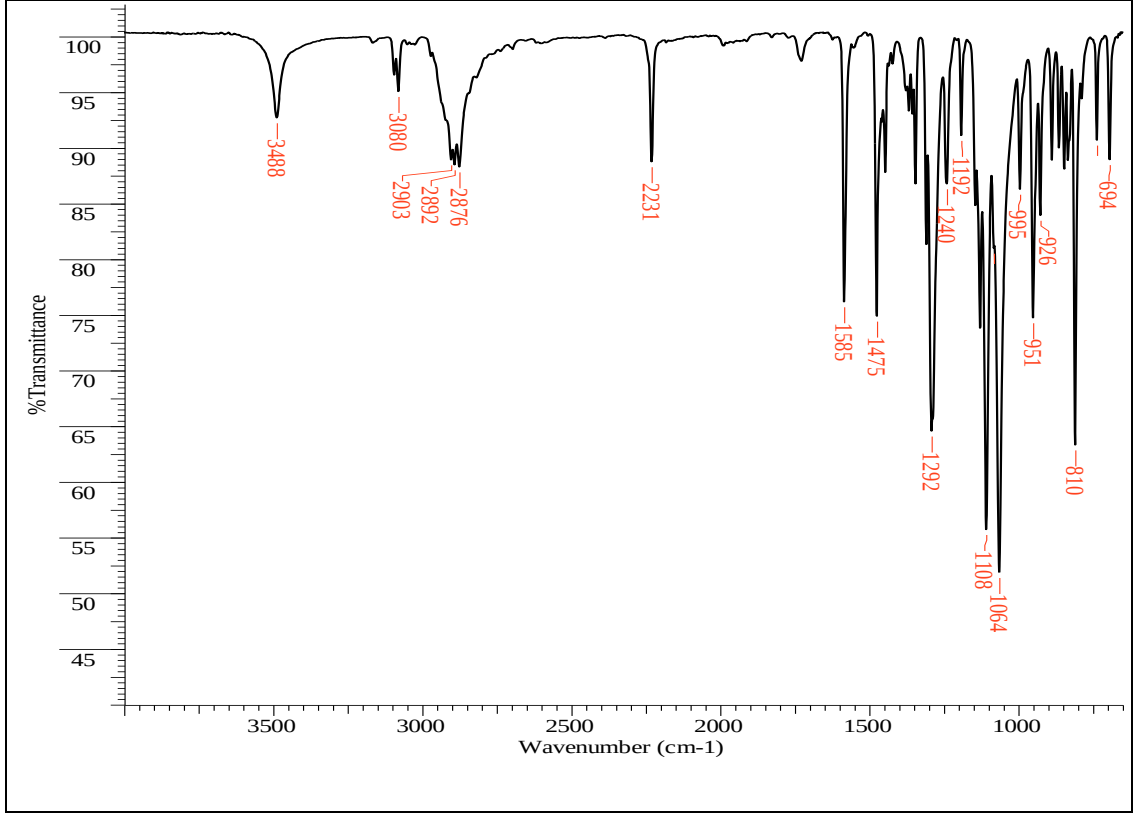


Şekil 4.26: Tetraetilenglikol Sübstitüe Ftalonitril (**10**) Sentezi.

Tetraetilenglikol sübstitüe ftalonitrilin verimi %22'dir. Bu bileşiğin literatürde kuru DMF ile reaksiyonu sonucu %48 verimle elde edilmiştir [67]. Literatürde verilen verime göre biraz düşüktür.

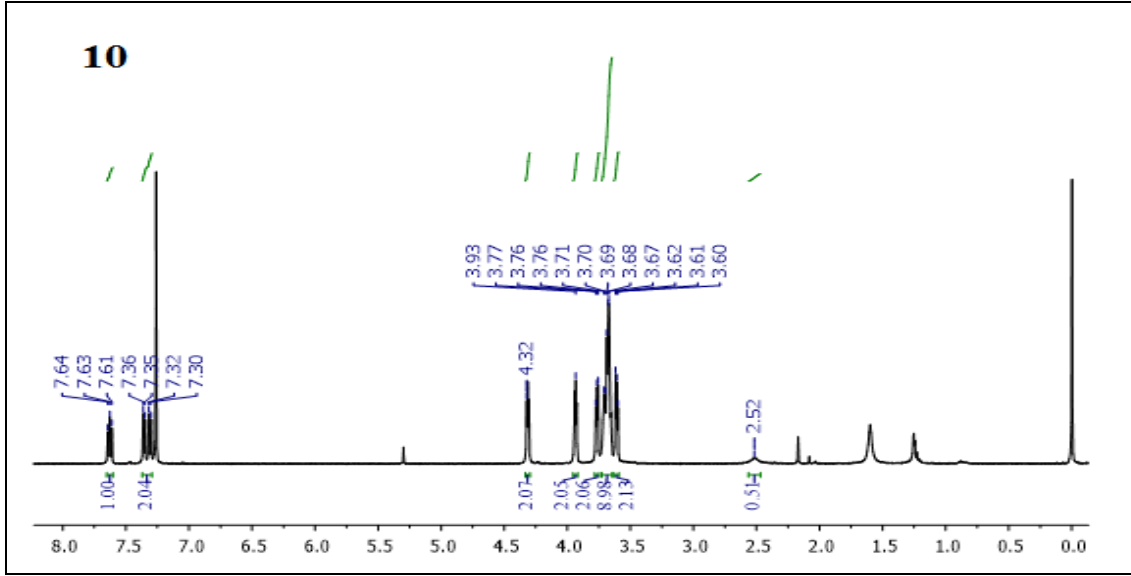
Sentezlenen tetraetilenglikol sübstitüe ftalonitrilin erime noktası $^{\circ}C$ olarak gözlemlendi.

Bu ftalonitrilin (**10**) IR spektrumuna bakıldığında 2231 cm^{-1} de gözlenen pik nitrillerde gözlenen $-C\equiv N$ gerilmesine ait piktir. Alifatik $-C-H$ gerilmesine ait pikler 2892 cm^{-1} de, aromatik $-C-H$ gerilmesine ait pikler yaklaşık 3080 cm^{-1} de, $-C=C-$ gerilmesine ait pikler 1585 cm^{-1} , $-OH$ gerilmesine ait pikler 3488 cm^{-1} de gözlenmiştir (Şekil 4.27).



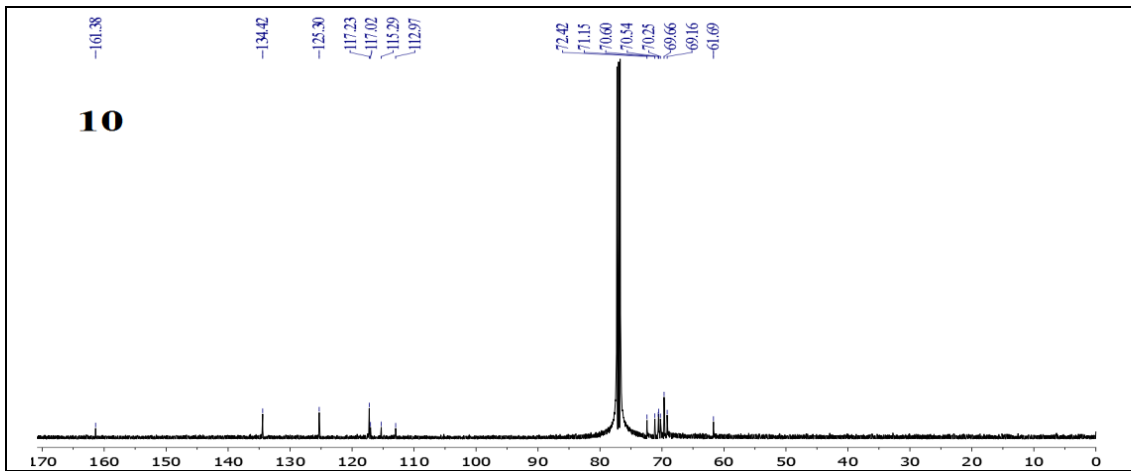
Şekil 4.27: Tetraetilenglikol Süstitüe Ftalonitrilin (**10**) FT-IR Spektrumu.

Tetraetilenglikol süstitüe ftalonitrilin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları CDCl_3 çözücüsü ile alındı. Tüm proton ve karbonların kimyasal kaymaları **10** numaralı bileşiğe uygun olarak çıkmıştır. Buna göre **10** numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumuna bakıldığında hem aromatik hem de alifatik bölgesinde pikler gözlenmiştir. Bu ftalonitrilin alifatik bölgesinde $-\text{CH}_2-$ grubuna ait pikler 4.32, 3.93, 3.77-3.60 ppm de gözlenmiştir. Bu bileşiğin aromatik bölgesindeki pikler 7.63, 7.32 ppm de, $-\text{OH}$ grubuna ait pik 2.52 ppm de gözlenmiştir (Şekil 4.28).



Şekil 4.28: Tetraetilenglikol Sübstütü Ftalonitrilin (**10**) ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

Tetraetilenglikol sübstütü fthalonitrilin ^{13}C NMR spektrumunda toplam 15 tane farklı karbon piki gözlemlendi. Olması gereken karbon piki sayısı 16'dır. Bunlardan bir tanesinin quaterner karbon olduğu düşünülmektedir ve şiddeti düşük olduğu için gözlenememiştir. Bu piklerin sekiz tanesi alifatik bölgede, yedi tanesi aromatik bölgede yer almaktadır. Aromatik bölgedeki karbonların pikleri 161.38, 134.42, 125.30, 117.23, 117.02, 115.29, 112.97 ppm de gözlemlendi. Alifatik bölgedeki karbonların pikleri 72.42, 71.15, 70.60, 70.54, 70.25, 69.66, 69.16, 61.69 ppm de gözlemlendi (Şekil 4.29).

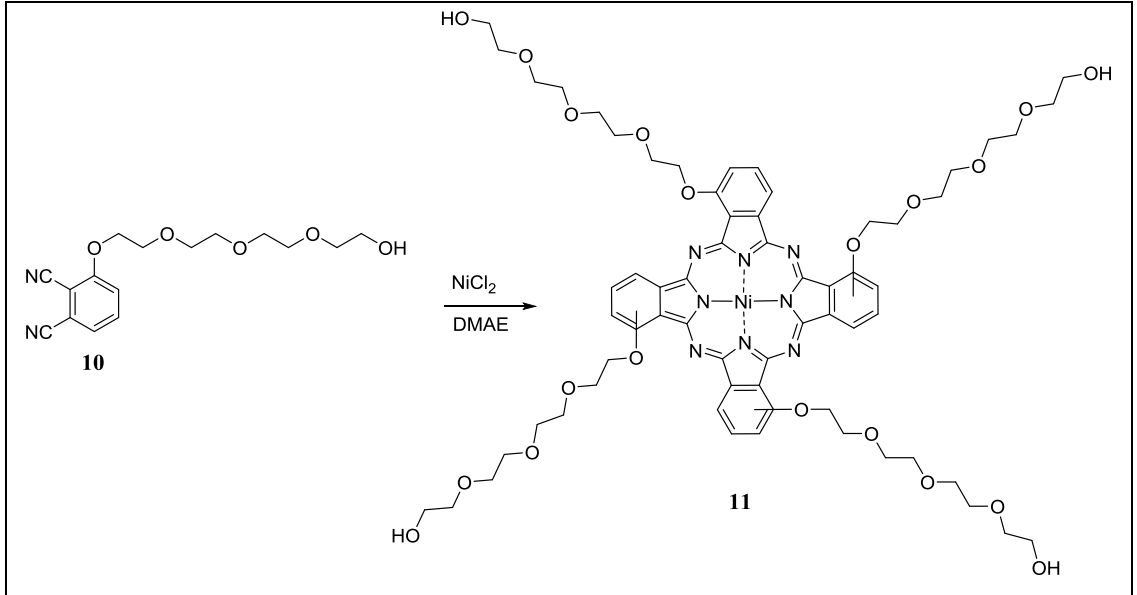


Şekil 4.29: Tetraetilenglikol Sübstütü Ftalonitrilin (**10**) ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

4.1.3.2. Tetraetilenglikol Nikel Ftalosiyenin

Elde edilen tetraetilenglikol sübstitüe ftalonitrilin (**10**) argon atmosferi altında NiCl_2 tuzu ve *N,N*-dimetilaminoetanol (DMAE) solventinin kaynama noktasında gerçekleşen reaksiyonu sonucu tetraetilenglikol sübstitüe Ni(II) ftalosiyenin bileşiği **11** numaralı bileşik oluşturuldu (Şekil 4.30). **11** numaralı ftalosiyenin çeşitli çözücülerle ön saflaştırma işlemi yapıldı ve MALDI-TOF tekniği ile alınan ölçümde maddenin oluştuğu görüldü. Sonrasında normal silika jel kolon kromatografisi ile literatürdeki tetraetilenglikol Zn(II) ftalosiyenin [68] saflaştırılması için kullanılan 10/1 (diklorometan/etanol) çözücü sistemi ile saflaştırılmaya çalışıldı ancak madde kolondan alınamadı. Madde silikaya yapışıyor ve çok polar solvent sistemeleri (diklorometan/etanol 4/1, etil asetat/etanol karışımı gibi) kullanılmasına rağmen madde silikada kaldı. Ayrıca kolon boşaltılıp silikadan alınmaya (ekstrakte etmeye) çalışıldığında alınamadı.

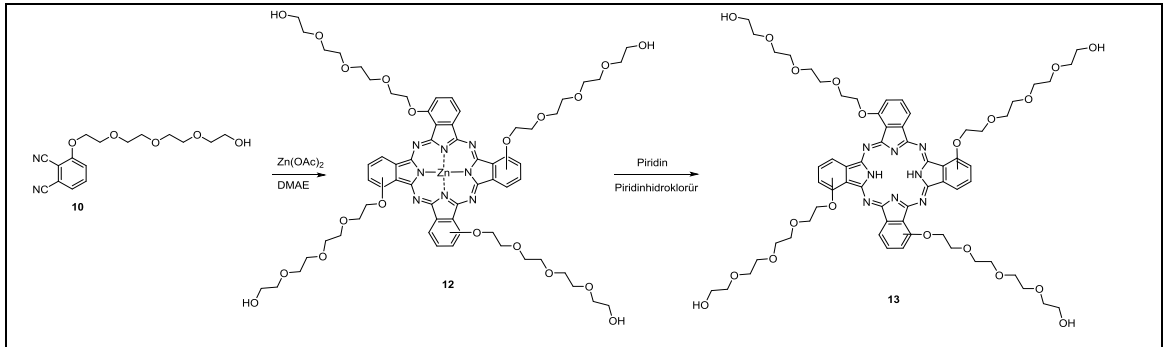
Alternatif saflaştırma metodu olarak büyük molekül ağırlığına sahip moleküllerin saflaştırılmasını esas alan kromatografi yöntemi (Exclusion-Diffusion Kromatografi) ile Biobeads^(R) kolonu hazırlayıp maddeyi temizlemek denendi ve bu yöntemde maddeyi temizlemek için uygun olmadı.



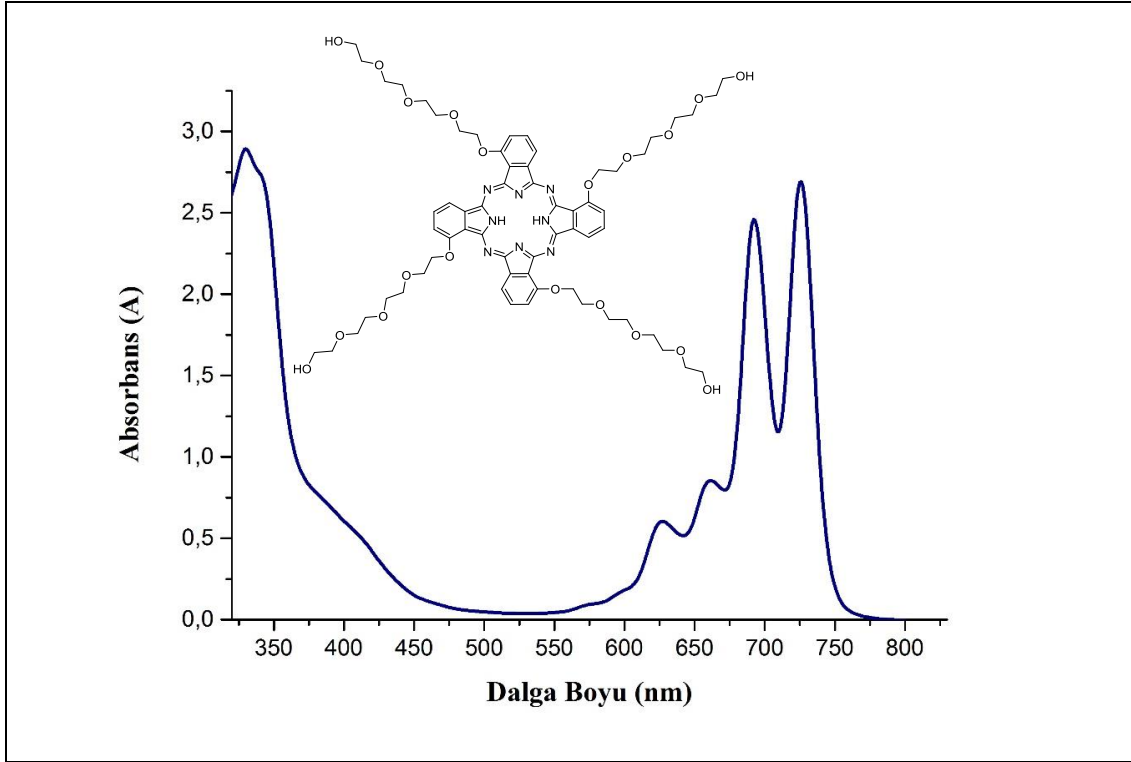
Şekil 4.30: Tetraetilenglikol Sübstitüe Ni(II) Ftalosiyenin (**11**) Sentezi.

Literatürde yer alan farklı bir yöntem denenmeye karar verildi [82]. Literatürde yer alan yöntem, bir tetraetilenglikol Zn(II) türevi hazırlamak, metalini çıkarmak ve

madde temiz iken onu metalleme ve böylece kolon ile maddenin temizlenmesine gerek kalmayacağı ümidi ile bu işlem yapılmaya karar verildi. Tetraetilenglikol ftalonitrilin (**10**) argon atmosferi altında çinko asetat tuzu ve *N,N*-dimetilaminoetanol (DMAE) solventinin kaynama noktasında gerçekleşen reaksiyonu sonucu tetraetilenglikol süstitüe Zn(II) ftalosiyenin bileşiği **12** elde edilmeye çalışıldı (Şekil 4.31). MALDI-TOF tekniği ile moleküle ait iyon piki görüldü. **12** bileşiği 10/1 (diklorometan/etanol) ile kolondan alındıktan sonra madde literatürde yer alan yöntemle metal çıkarmak için reaksiyon konuldu (Şekil 4.31) [82]. Reaksiyon UV-Vis spektrumunda metallsiz ftalosiyenlere özgü olan Q bandında iki yarıma görülerek sonlandırıldı ve tetraetilenglikol süstitüe metallsiz ftalosiyenin **13** bileşiği elde edildi (Şekil 4.32). Reaksiyon sonlandırmak için etil asetata döküldü ve iyice çökmesi için az miktarda hekzan eklendi ve süzöldü. Renksiz süzöntü atıldı. Ham madde etanol ve diklorometan ile çözüldü, ancak çözücüler dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırılırken beklenilmeyen bir şekilde ftalosiyenin rengi kayboldu. Bu maddenin bozulduğunu göstermektedir.



Şekil 4.31: Tetraetilenglikol Süstitüe Zn(II) Ftalosiyenin (**12**) ve Tetraetilenglikol Süstitüe Metallsiz Ftalosiyenin (**13**) Sentezi.



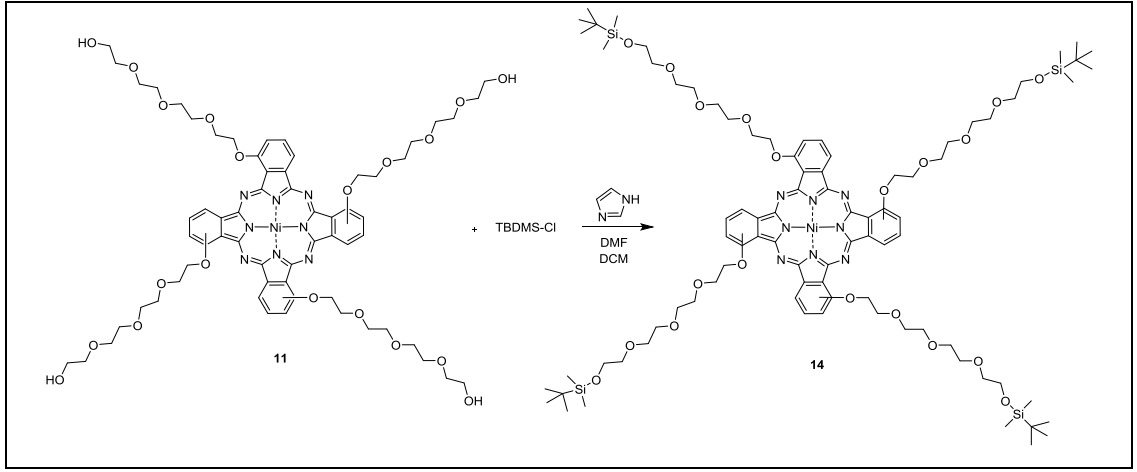
Şekil 4.32: **13** Nolu Reaksiyon Karışımının UV-Vis Spektrumu (CHCl₃).

Bu aşamada saflaştırma işleminde yaşanan zorlukların maddenin fazla polar olmasından kaynaklandığı anlaşıldığı için, **11** numaralı bileşikte bulunan hidroksilleri uygun bir koruma grubu ile daha apolar hale getirip saflaştırmaya karar verildi ve ondan sonra koruma grubu kaldırıp sadece yıkama işlemi ile maddeyi almak alternatif bir strateji olarak düşünüldü.

Onun için **11** numaralı ham ftalosiyanın bileşiği, tert-bütildimetilsilil klorür (TBDMS-Cl) grubu ile silillenmeye karar verildi. İlk önce TBDMS-Cl ve imidazolün aşırısı ile DMF varlığında reaksiyona sokuldu (Şekil 4.33). TLC ile tepkime ilerlenmediği fark edilerek daha fazla TBDMS-Cl ve imidazol eklendi. TLC’de bir ilerleme olmadığı görüldü. Bu nedenle tekrar daha fazla TBDMS-Cl ve imidazol, ve diklorometan eklendi. TLC ile tekrar kontrol edildiğinde tepkime ilerlediğini görüp yeni bir bileşiğin oluştuğu anlaşıldı. Su ekleyip reaksiyon sonlandırıldı. Diklorometan uçuruldu ve böylece madde kalan suda çökmüştü ve süzülürdü. Katı madde etanol ile çözündürüldü ve sodyum sülfat ile kurutuldu. Dönerli buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı.

MALDI-TOF tekniği ile tek pik olarak moleküle ait iyon piki gözlemlendi (Tablo 4.7) ve **14** numaralı ftalosiyanın bileşiğinin böylece oluştuğu ispat edildi.

50/1 (DCM/EtOH) çözücü sistemi ile **14** numaralı bileşik silika jel yüklü kolonda saflaştırıldı.

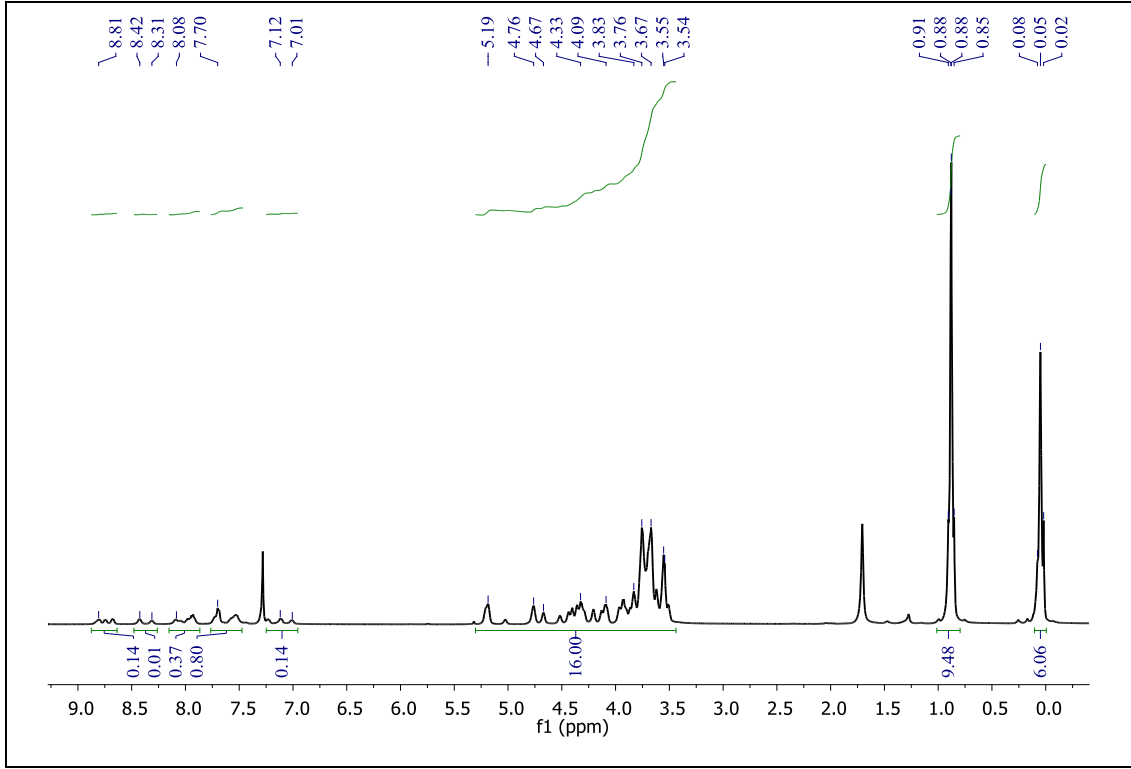


Şekil 4.33: Tetraetilenglikol Süstitüe Ni(II) Ftalosiyanınin Silillenme (**14**) Reaksiyonu.

Tablo 4.7: **14** Numaralı Ftalosiyanınin Hesaplanan ve Bulunan Molekül Ağırlığı Değerleri.

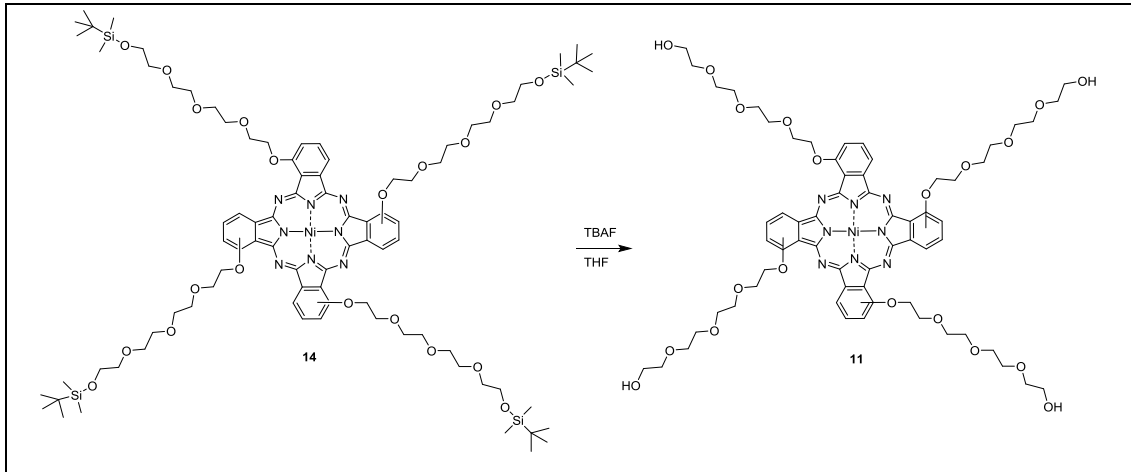
Molekül Formülü	Hesaplanan [M] ⁺	Bulunan
C ₈₈ H ₁₃₆ N ₈ NiO ₂₀ Si	1797.13	1797.313 [M] ⁺

14 bileşiğinin CDCl₃ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumunda 8.81-7.01 ppm arasında gözlenen pikler 12 adet aromatik protona aittir. 5.19-3.54 ppmdeki pikler OCH₂CH₂'de bulunan 64 adet alifatik protona, 0.91-0.85 ppm aralığında gözlenen pikler 4C(CH₃)₃'teki 36 adet protona, 0.08-0.02 arasında gözlenen pikler 4Si(CH₃)₂'deki 24 adet protona aittir (Şekil 4.34). Bu piklerin varlığıda yapımızı desteklemektedir.



Şekil 4.34: **14** Numaralı Ftalosiyanınin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

TBDMS koruma grupları kaldırmak amacıyla **14** numaralı ftalosiyanın bileşiğinin tetra-*n*-bütilamonyumflorür (TBAF) ve THF varlığındaki reaksiyonu sonucu koyu mavi renkli tetraetilenglikol nikel ftalosiyanınin (**11**) bileşiği %80 verimle elde edildi (Şekil 4.35).



Şekil 4.35: Tetraetilenglikol Süstüte Ni(II) Ftalosiyanınin (**11**) Sentezi.

11 numaralı ftalosiyaninin bileşiğinin MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumunda bileşiklere ait hesaplanan ve bulunan değerler Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8: Tetraetilenglikol Sübstütü Ni(II) Ftalosiyaninin (**11**) Hesaplanan ve Bulunan Molekül Ağırlığı Değerleri.

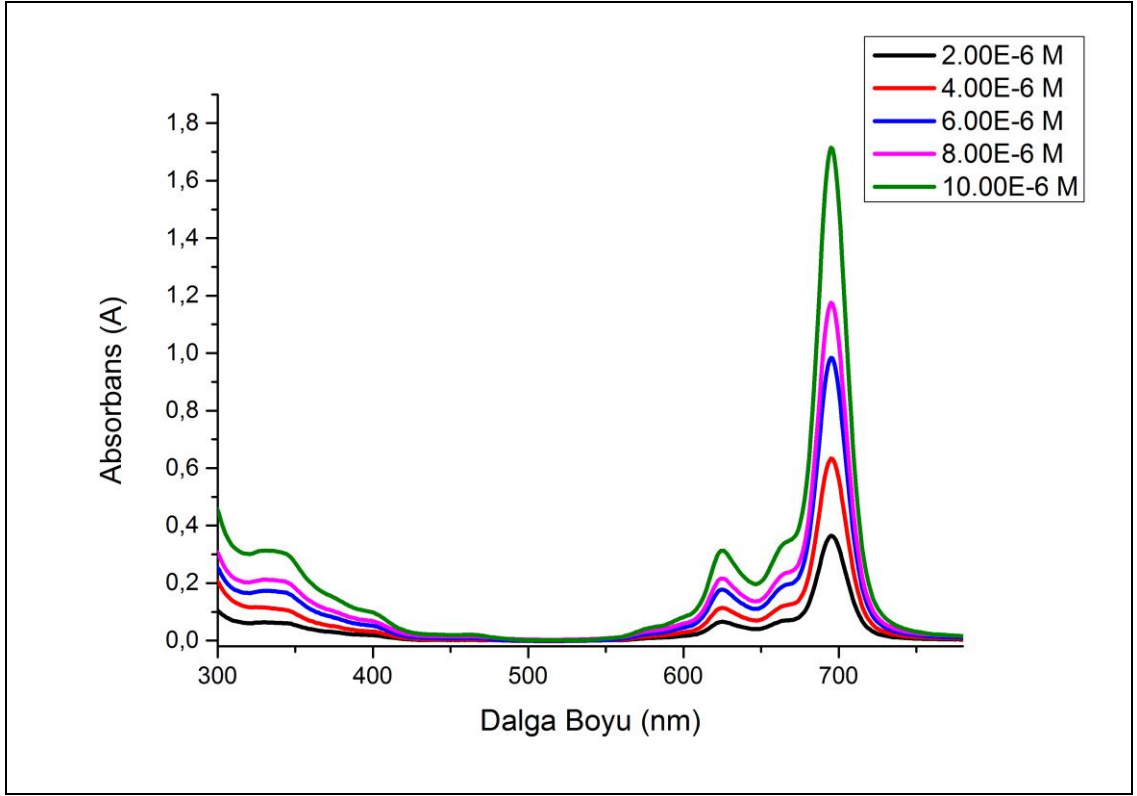
Molekül Formülü	Hesaplanan [M] ⁺	Bulunan
C ₆₄ H ₈₀ N ₈ NiO ₂₀	1340.07	1340.568 [M] ⁺

Non-periferal tetraetilenglikol sübstütü Ni(II) ftalosiyanin bileşiğinin (**11**) çeşitli konsantrasyonlarda kloroform ve su içerisindeki UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları ($\lambda_{\max}$, nm) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Tablo 4.9’da verilmiştir.

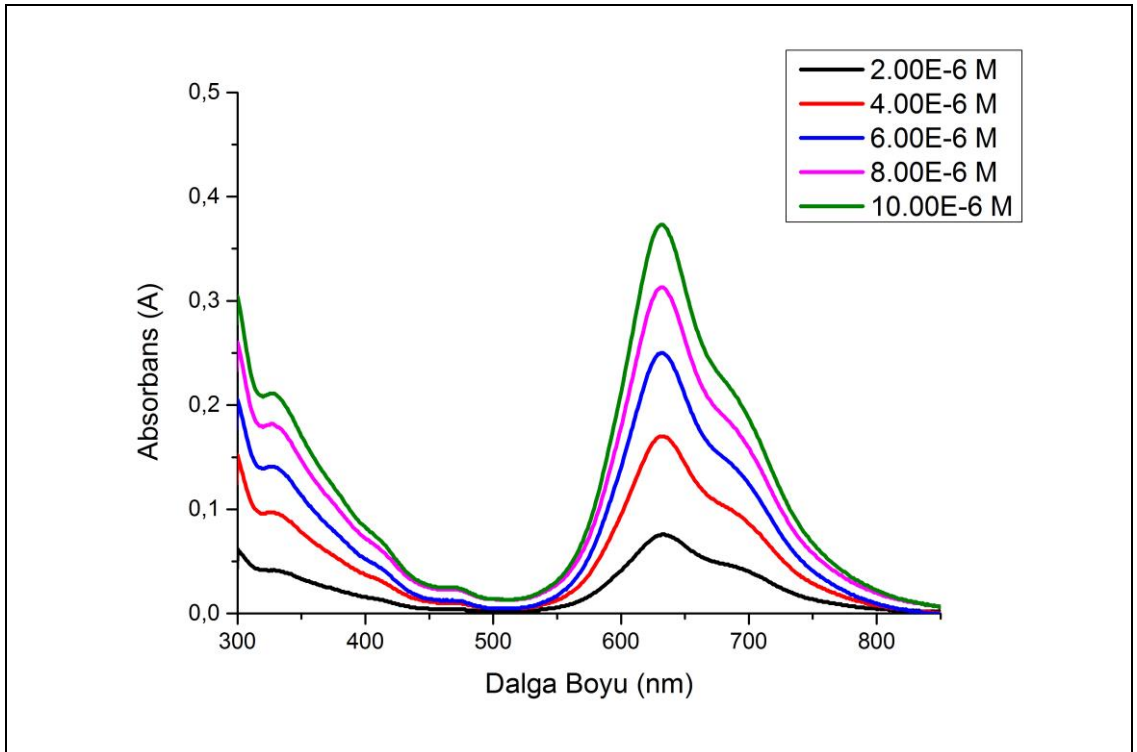
Tablo 4.9: **11** Nolu Tetraetilenglikol Sübstütü Ni(II) Ftalosiyaninin UV-Vis Ölçümlerinde Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon (ϵ) Katsayıları.

	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
CHCl ₃	695	5.2
	329	4.5
H ₂ O	632	4.6
	300	4.5

11 numaralı bileşiğin CHCl₃ içinde alınan UV-Vis spektrumunda 695 nm’de karakteristik Q bandı ve 329 nm’de ise Soret bantları gözlemlendi. **11** numaralı ftalosiyanin bileşiğinin CHCl₃ içinde agregasyona uğramadığı spektroskopik olarak gözlenmiştir (Şekil 4.36). Tetraetilenglikol sübstütü Ni(II) ftalosiyanin bileşiğinin su içerisinde alınmış UV-Vis spektrumundaki Q bandı, CHCl₃’de alınmış spektrumdaki Q bandına göre daha az absorbans değerine sahip olduğu bulundu (Şekil 4.37). **11** numaralı bileşiğin su içinde Q ve B bantlarının daha kısa dalga boyuna (maviye kayma) kayarak agregasyona uğradığı gözlenmiştir.



Şekil 4.36: **11** Nolu Bileşiğin UV-Vis Spektrumu (CHCl_3 , $2 \cdot 10^{-6}$).



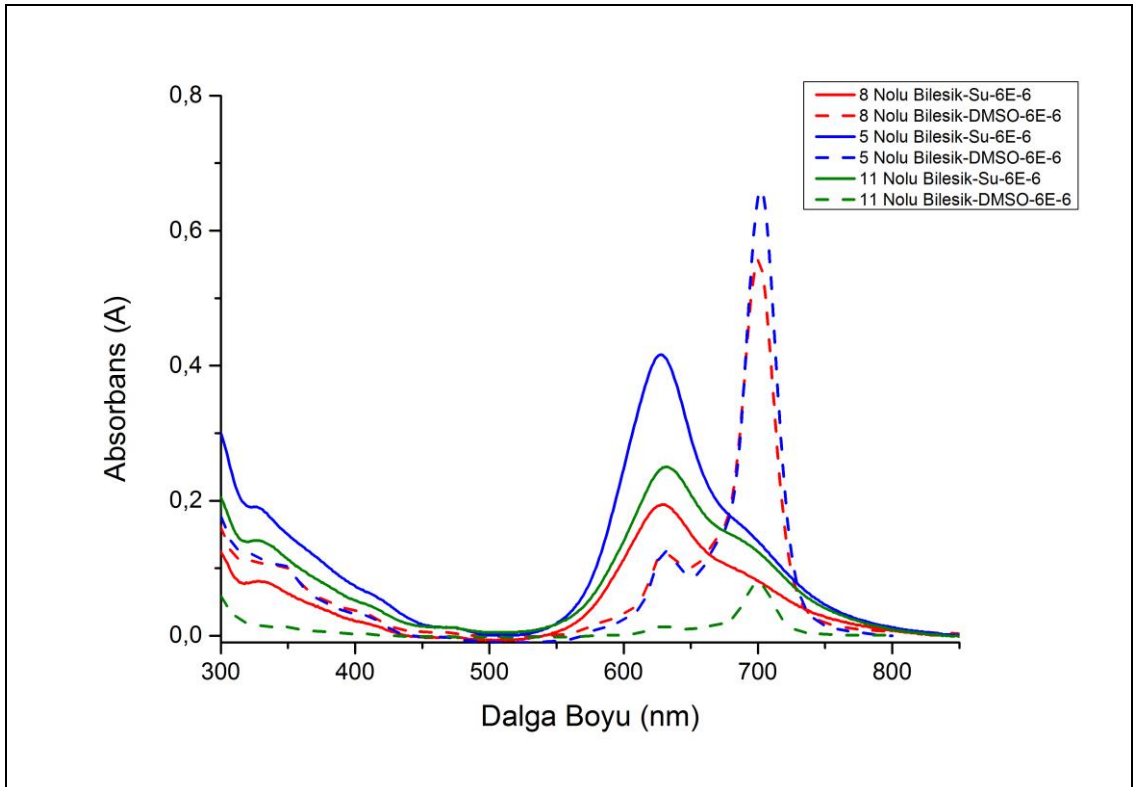
Şekil 4.37: **11** Nolu Bileşiğin UV-Vis Spektrumu (H_2O , $2 \cdot 10^{-6}$).

4.1.4. Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Suda Çözünürlükleri

Bu tez çalışması kapsamında suda çözünür non-periferale pozisyonda gliserol (5), trietilenglikolmetoksi (8) ve tetraetilenglikol (11) tetrasubstitüe Ni(II) ftalosiyaninler hazırlandı. Bu üç adet ftalosiyanin yenidir.

Sentezlenen 5, 8 ve 11 numaralı ftalosiyaninlerin suda çözünürlükleri kıyaslamak için çözeltileri hazırlandığında, en iyi suda çözünen 11 numaralı ftalosiyanin olduğu, sonra 8 numaralı ftalosiyanin ve en zor suda çözünen 5 numaralı ftalosiyanin olduğunu fark edildi.

UV-Vis spektrumları kıyaslandığında, 5, 8 ve 11 numaralı ftalosiyaninlerin suda ve DMSO'da 6 µM derişimde ölçülmüş UV-Vis spektrumları üst üste konulmuştur (Şekil 4.38). 5, 8 ve 11 numaralı bileşiklerin suda DMSO'ya göre Q ve B bantlarının daha kısa dalga boyuna (maviye kayma) kayarak agregasyona uğradığı bulunmuştur.



Şekil 4.38: 5, 8 ve 11 Nolu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları (H₂O ve DMSO, 6 µM).

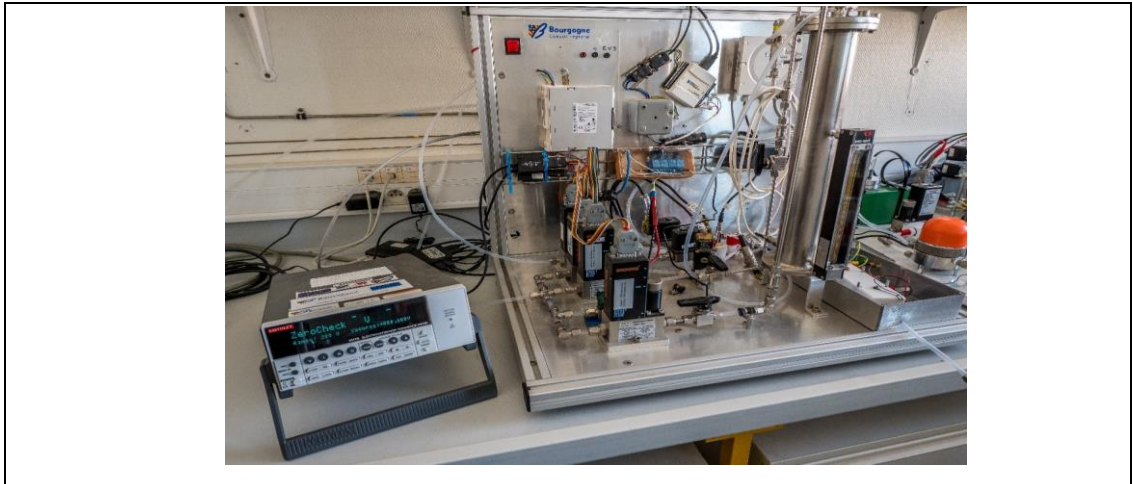
4.2. Sentezlenen Ftalosiyaninlerin Alt Tabaka Olarak Kullanılması Ön Denemeleri

Bu tez çalışması ve 117Z623 numaralı TÜBİTAK-PIA Bosphorus ikili işbirliği projesi kapsamında gliserol sübstitüe Ni(II) ftalosiyanin (**5**) ve trietilenglikolmetoksi sübstitüe Ni(II) ftalosiyanin (**8**) bileşikleri için Bourgogne Üniversitesi'nde Prof. Dr. Marcel Bouvet'in araştırma laboratuvarında (Fransa) bir takım deneyler gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Kullanılan Cihazlar



Şekil 4.39: Vakum Desikatörü.



Şekil 4.40: 6517B Keithley Elektrometresi.

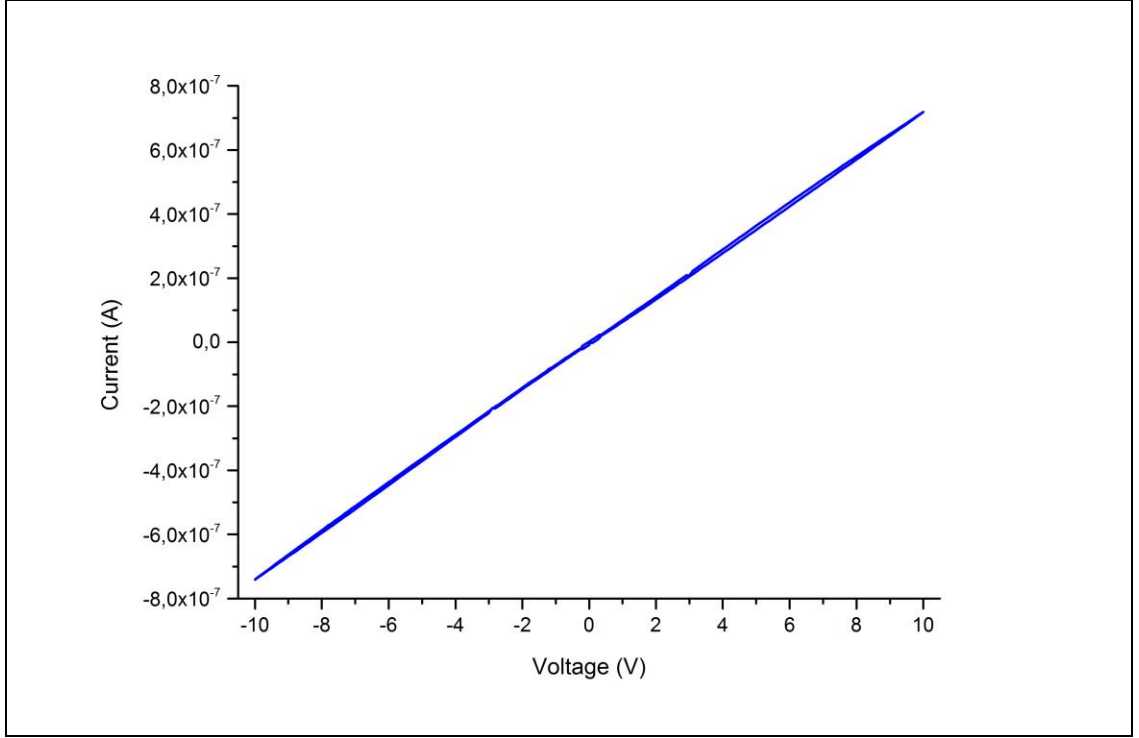


Şekil 4.41: UNIVEX 250 Termal Evaporatör.

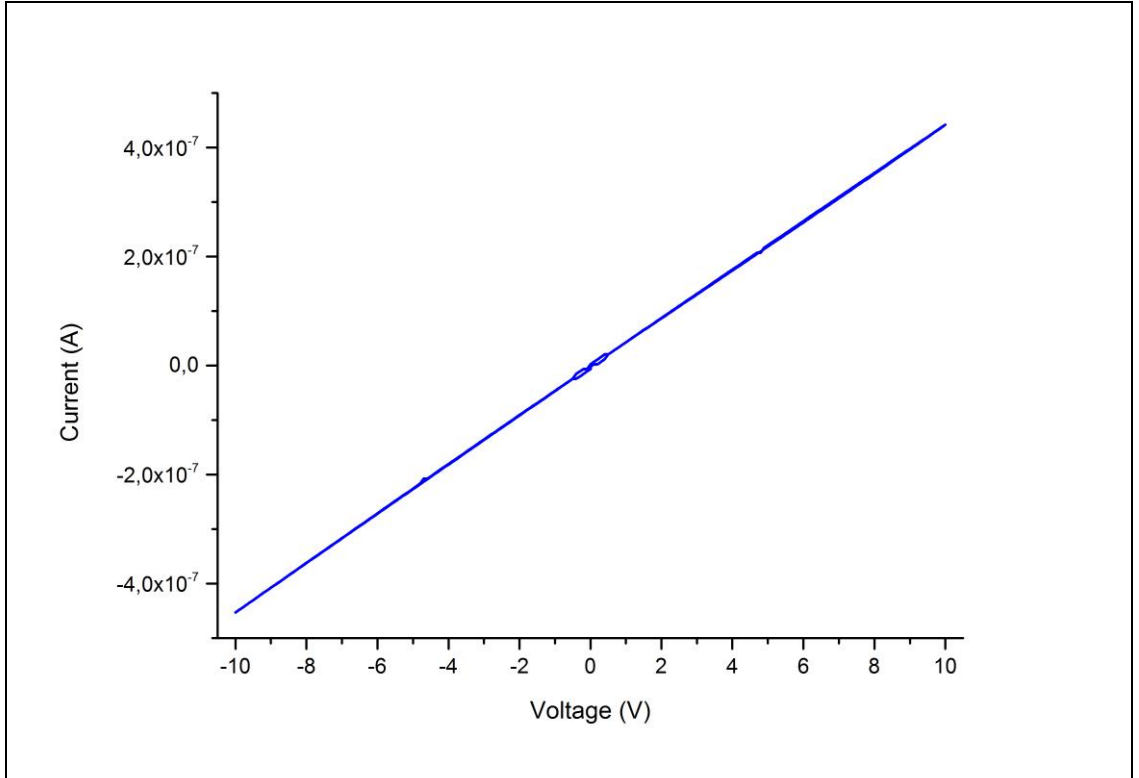
4.2.2. Gliserol Nikel Ftalosiyenin İçin Ön Denemeler

5 numaralı bileşiğinin DMSO ile çözeltisi hazırlanıp ardından interdigitated electrodes (IDE) filmi hazırlandı. Bu işlem için 62 μL DMSO çözeltisi cam üzerine damlatıldı 45°C’de 6 saat vakumsuz bekletildi. DMSO buharlaştıktan sonra 3 saat 60°C’de vakum desikatöründe bekletildi (Şekil 4.39).

Kaplanan IDE camı Prof. Dr. Marcel Bouvet’in patentini aldığı cihaz olan (Patent Numarası: US8450725B2, 2013) 6517B Keithley Elektrometresi (Şekik 4.40) üzerinde amonyağa maruz kalmadan elektriksel ölçümü yapıldı. Amonyak olmadan 10 V için akım 0.8 μA (Şekil 4.42). Amonyak varlığında ise akım 0.4 μA buradan akımın düştüğü açıkta görülmektedir (Şekil 4.43).

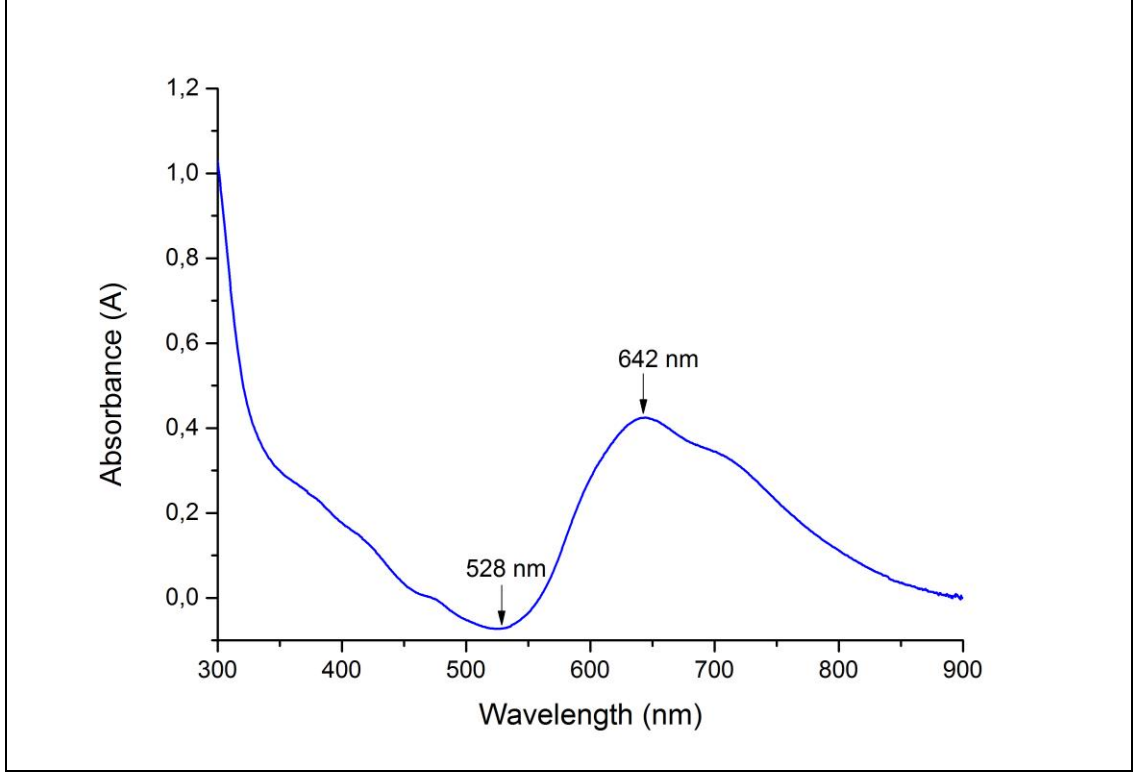


Şekil 4.42: 5 Nolu Bileşiğin Akım-Gerilim Grafiği (Amonyak Yok).



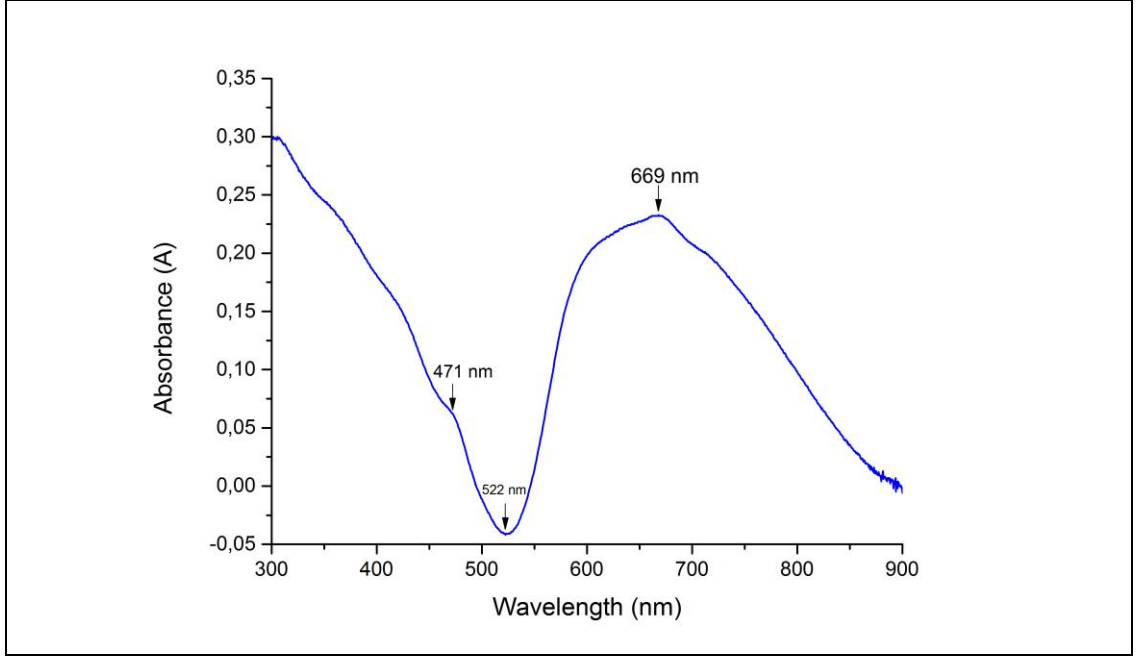
Şekil 4.43: 5 Nolu Bileşiğin Akım-Gerilim Grafiği (Amonyak Var).

5 numaralı bileşğin cam üzerindeki UV-Vis spektrumu Şekil 4.38’de verilmiştir. Gözlemlenen yayvan spektrum camın üzerinde 5 numaralı bileşğinin varlığını kanıtlamıştır (Şekil 4.44).



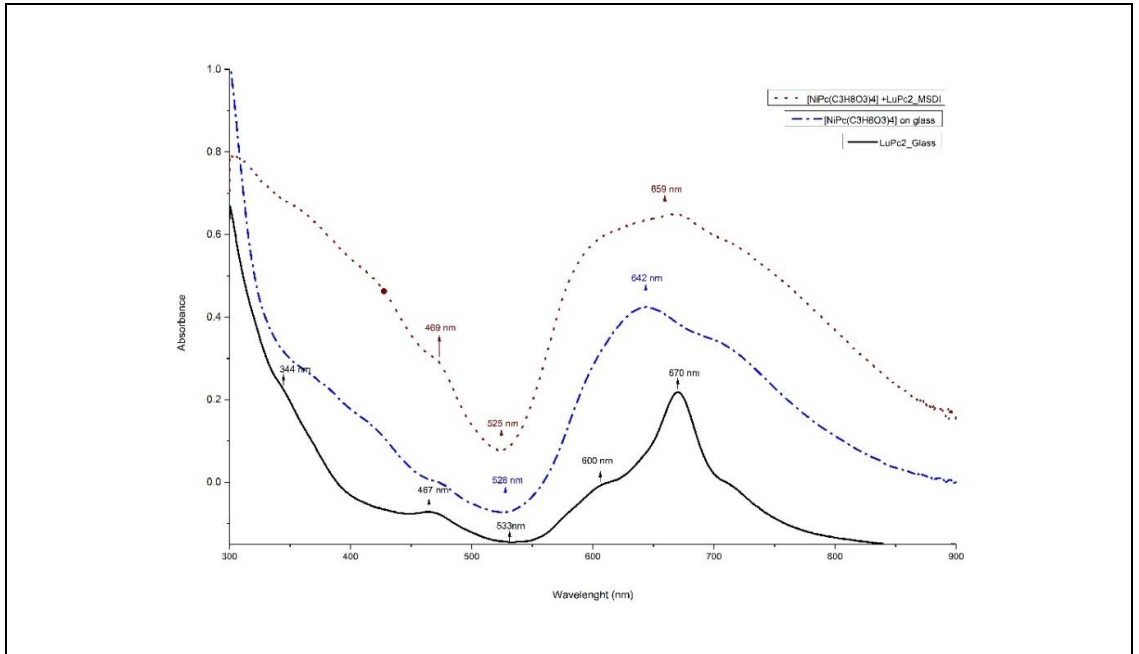
Şekil 4.44: 5 Nolu Bileşğın Cam Üzerindeki UV-Vis Spektrumu.

Termal evaporatör içerisinde IDE üzerine kaplı olan 5 numaralı bileşğın üzerine Marcel Bouvet’ in ticari olarak temin ettiğı non-sübstitüe LuPc₂ ile kaplandı bu şekilde MSDI heteroeklemi elde edilmiş oldu. Üst tabakanın LuPc₂ alt tabakanın 5 numaralı bileşik olan heteroeklemiden MSDI-1 olarak bahsedilecektir. Bu IDE’nin UV-Vis spektrumu incelendi (Şekil 4.45).



Şekil 4.45: MSDI-1 IDE Filminin UV-Vis Spektrumu.

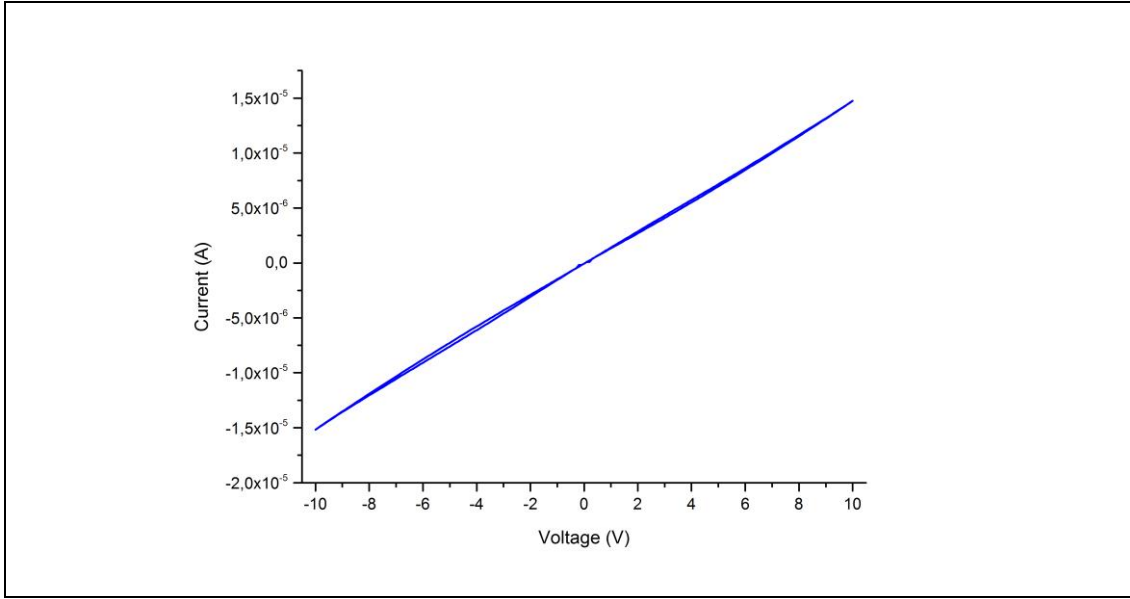
5 numaralı bileşiğin cam üzerindeki, ticari LuPc_2 'nin cam üzerindeki ve MSDI-1 heteroekleminin UV-Vis spektrumlarının üst üste konulmuş hali Şekil 4.46'da verilmiştir.



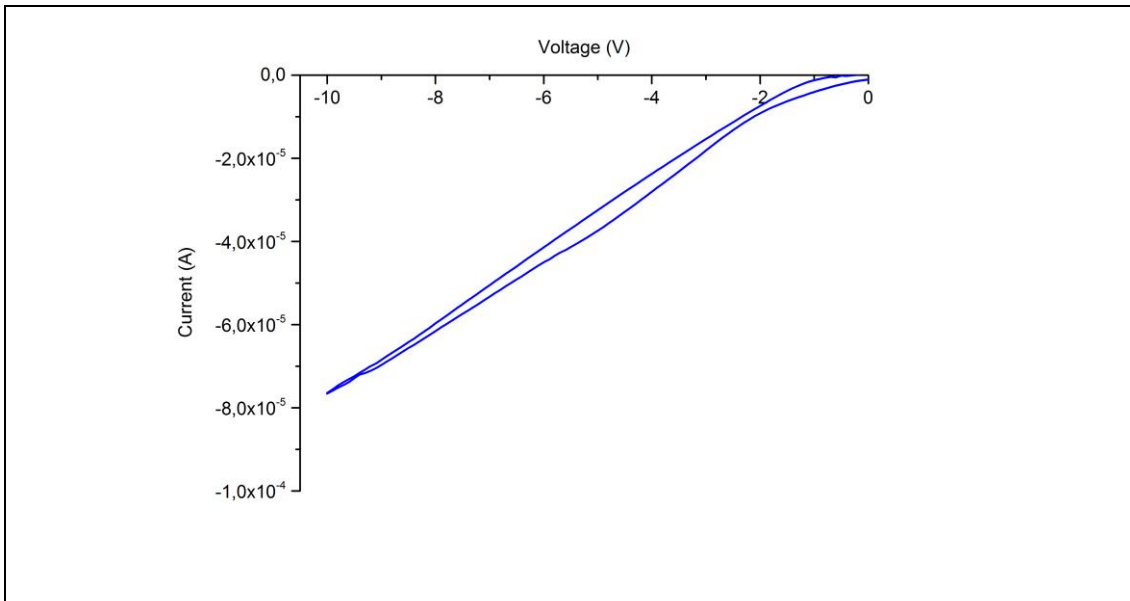
Şekil 4.46: 5 Nolu Bileşiğin Cam Filmi, LuPc_2 'nin Cam Filmi ve MSDI-1'in UV-Vis Spektrumlarının Üst Üste Çakıştırılması.

Elde edilen MSDI-1'in 6517B Keithley Elektrometresi üzerinde amonyaka maruz kalmadan elektriksel ölçümü yapıldı. MSDI-1'in 10V'ta akım değeri 15 μA olduğu bulundu ve lineer bir grafik elde edildi (Şekil 4.47).

MSDI-1'in 6517B Keithley Elektrometresi üzerinde amonyak varlığında alınan ölçümü sonucu nonlineer bir grafik elde edildi. Bu şekil karakteristik bir MSDI davranışı gösterir. Enerji bariyeri alt tabaka ve elektronlar arasında oluşur (Şekil 4.48).

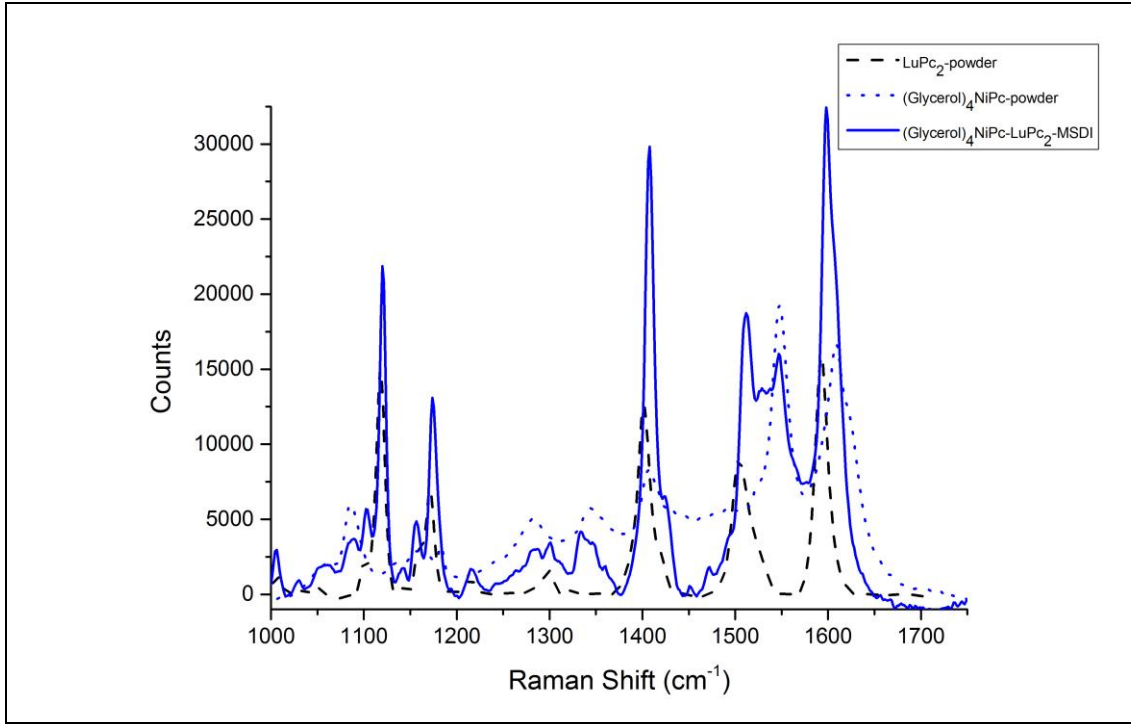


Şekil 4.47: MSDI-1 Akım-Gerilim Grafiği (Amonyak Yok).



Şekil 4.48: MSDI-1 Akım-Gerilim Grafiği (Amonyak Var).

LuPc₂ toz hali, 5 numaralı bileşiğin toz hali, 5 numaralı bileşiğin toz hali ve MSDI-1 filmi raman spektrumlarının üst üste konulmuş hali Şekil 4.49'daki gibidir. Raman spektrumu 5 numaralı bileşiğin IDE üzerindeki varlığını doğrular. 5 numaralı bileşiğin toz hali ve filmi aynıdır. 680 ve 1120 cm⁻¹'de yer alan pikler LuPc₂'ye aittir. 1400 cm⁻¹'de yer alan pikler tümü için ortaktır.



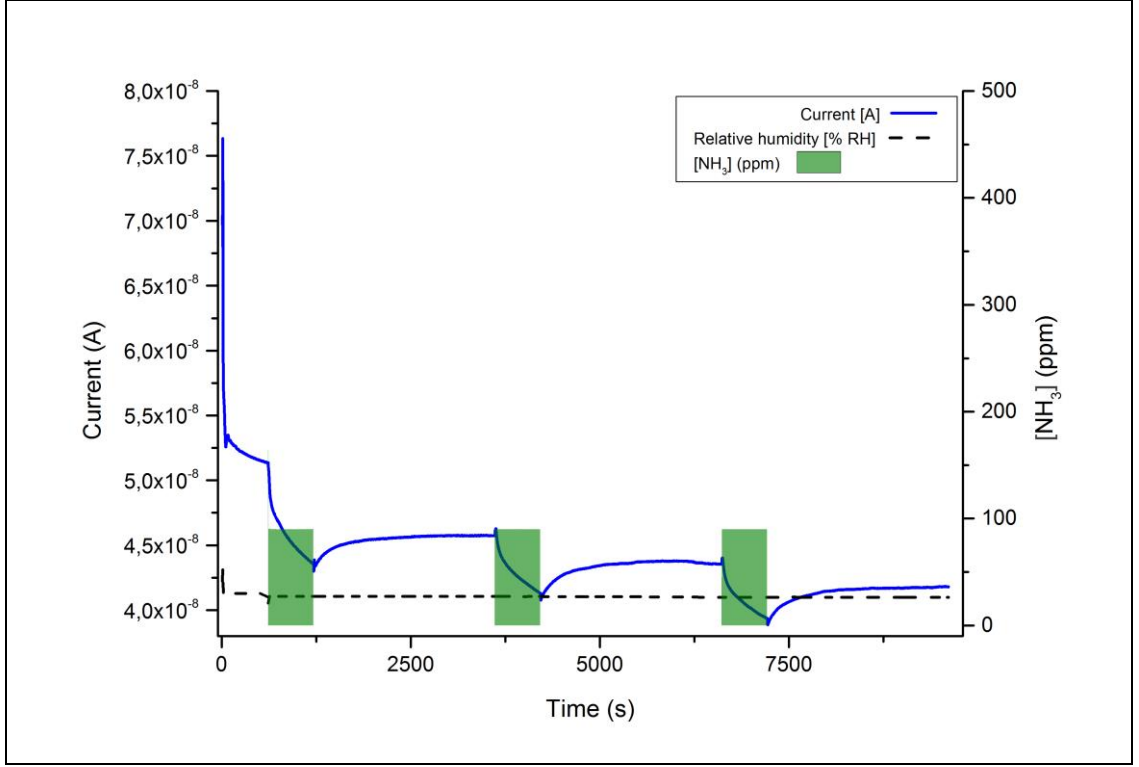
Şekil 4.49: LuPc₂ Toz Hali, 5 Nolu Bileşiğin Toz Hali ve MSDI-1 Filmi Raman Spekturumu.

5 numaralı bileşiğin IDE cam üzerindeki ve MSDI-1 için amonyağın etkisine bakıldığında sensörün tersinirlik özelliğinin iyi olmadığı güçlü kaymalara sahip olduğu bulundu (Şekil 4.50 ve Şekil 51).

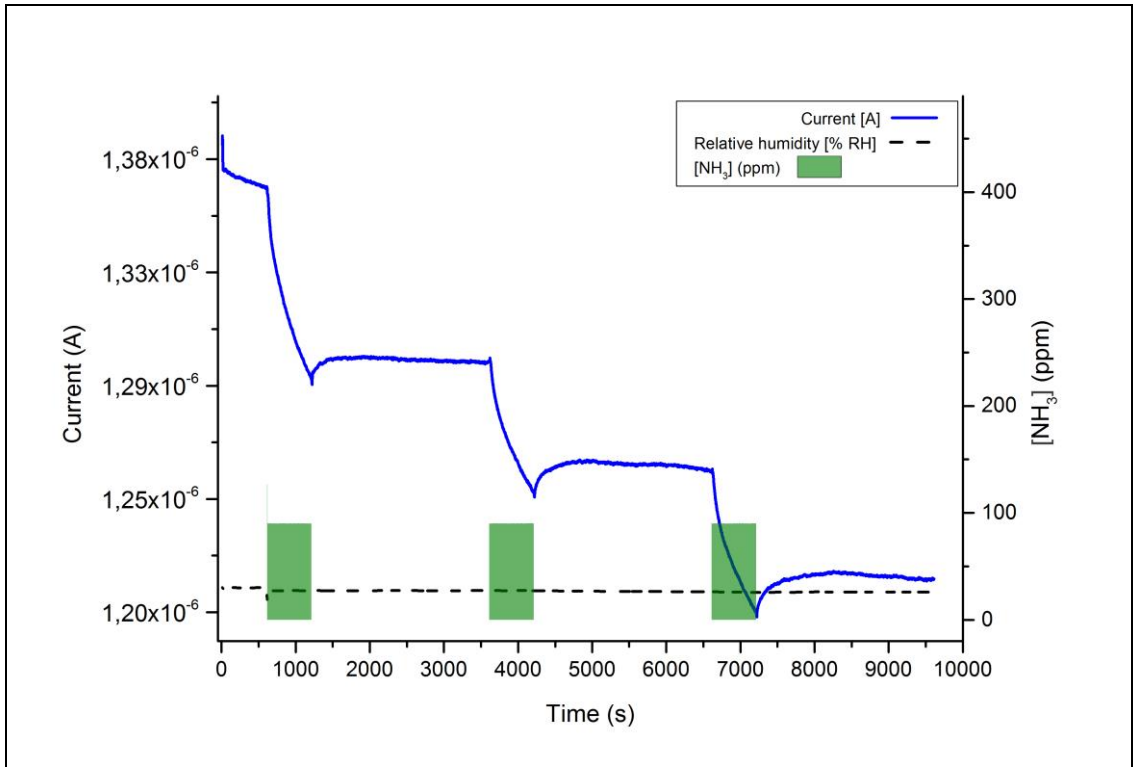
MSDI-1 için amonyak konsantrasyonunun etkisine bakıldığında sensörün amonyağa hala duyarlı olduğu, akımın azaldığı bu nedenle p tipi MSDI davranışı gösterdiği tespit edildi (Şekil 52).

MSDI-1 için değişen nem aralıklarında sensörün hassas olduğu ve görünür bir yanıt olmadığı bulunmuştur (Şekil 53).

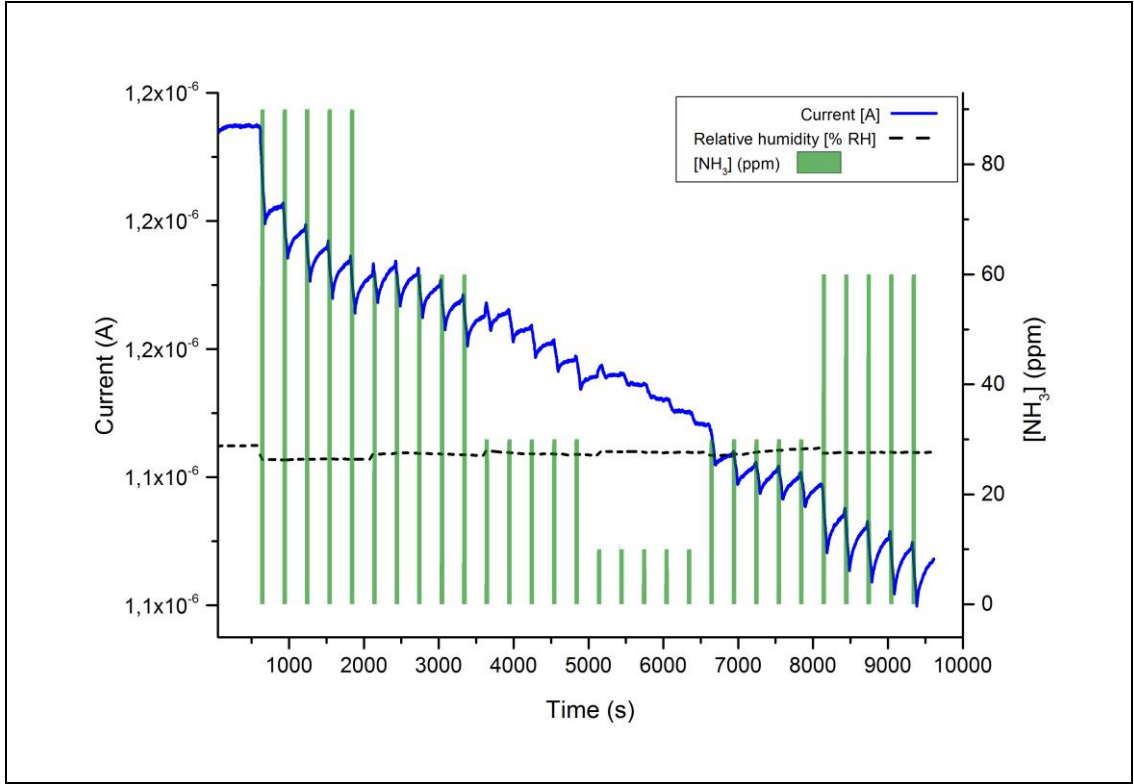
RR(%)= -2 bulundu.



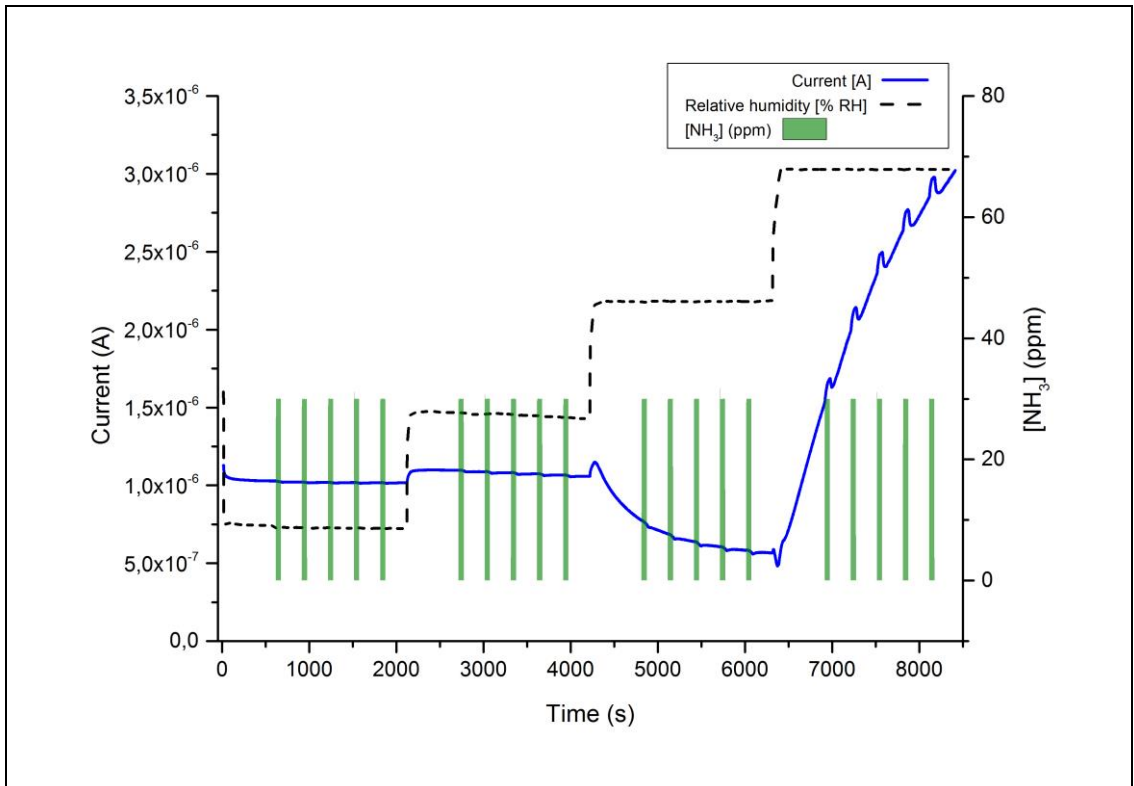
Şekil 4.50: 5 Nolu Bileşiminin IDE Cam Üzerindeki Amonyak Etkisi.



Şekil 4.51: MSDI-1'e Amonyak Etkisi.



Şekil 4.52: Amonyak Konsantrasyonunun MSDI-1'e Etkisi (10-90 ppm).

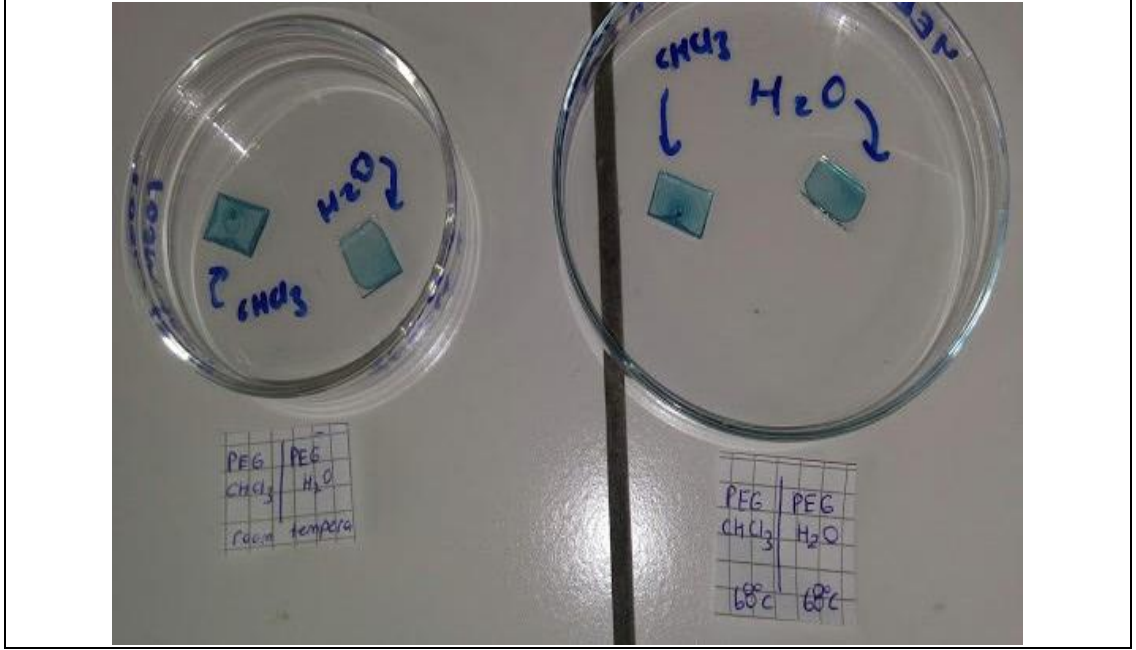


Şekil 4.53: Nemin MSDI-1'e Etkisi.

4.2.3. Trietilenglikolmetoksi Nikel Ftalosiyenin İçin Ön Denemeler

8 numaralı bileşiğin CHCl_3 ve H_2O çözeltileri hazırlandı.

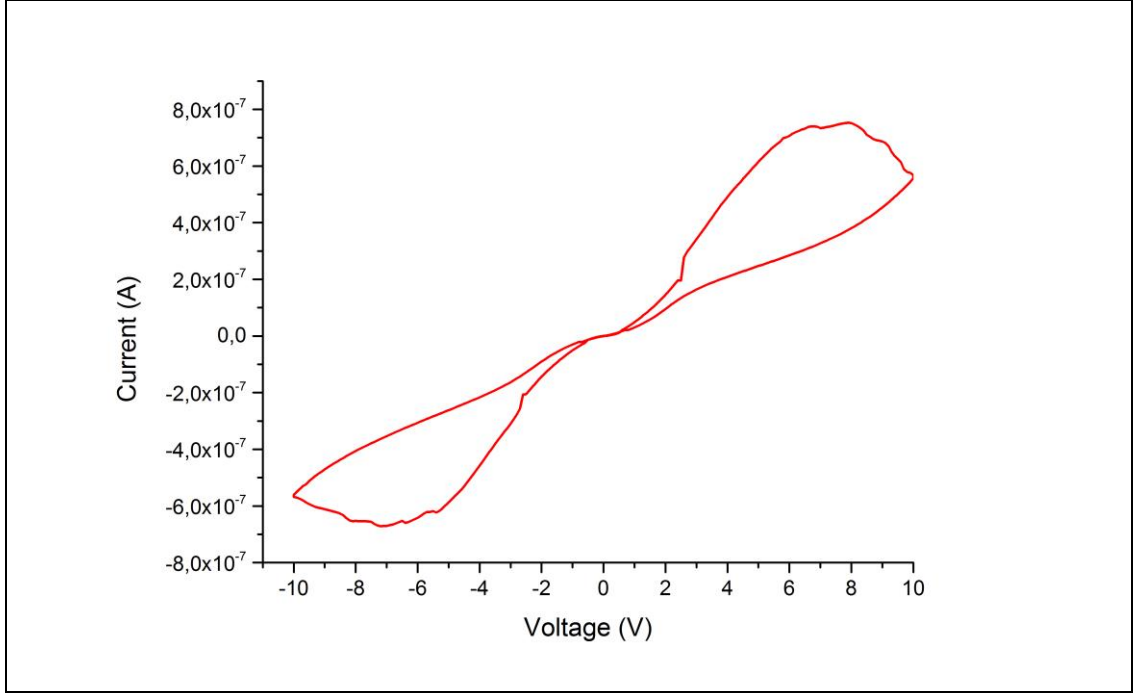
Cam üzerine CHCl_3 ve H_2O çözeltisi kaplandı. CHCl_3 çözeltisi konulan camda halka görüldü. Bu istenmeyen bir durumdu. H_2O çözeltisi olan cam ise ısıtma işleminden sonra daha iyi kaplandı (Şekil 4.54).



Şekil 4.54: **8** Nolu Bileşiğin CHCl_3 ve H_2O Çözeltilerinin Cam Üzerine Kaplanması.

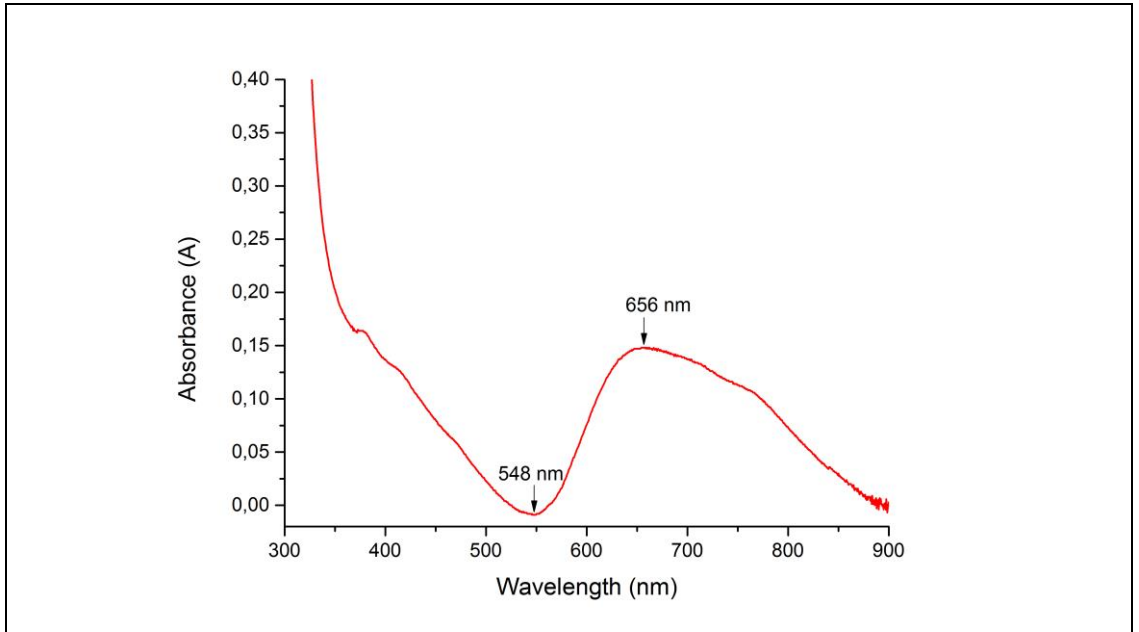
8 numaralı bileşiğin H_2O çözeltisi mikro pipet yardımıyla IDE (Interdigitated Electrode) üzerine vakum desikatörü içerisinde 64°C de kaplandı (Şekil 4.39).

Kaplanan IDE camı Marcel Bouvet'in patentini aldığı cihaz üzerinde elektriksel ölçümü yapıldı (Şekil 4.40). Kaplanan **8** numaralı bileşiğin iletken olup olmadığına karar verildi. **8** numaralı bileşiğin akım-gerilim grafiği için I_{IDE} 10V için yaklaşık 0.5 μA . Bu değer mono ftalosiyeninler için oldukça yüksektir. Akım-gerilim şekli karakteristik olarak iletimin sadece elektronlar ile değil bu iletimin protonlar ile de sağlanabildiğini göstermektedir (Şekil 4.55).



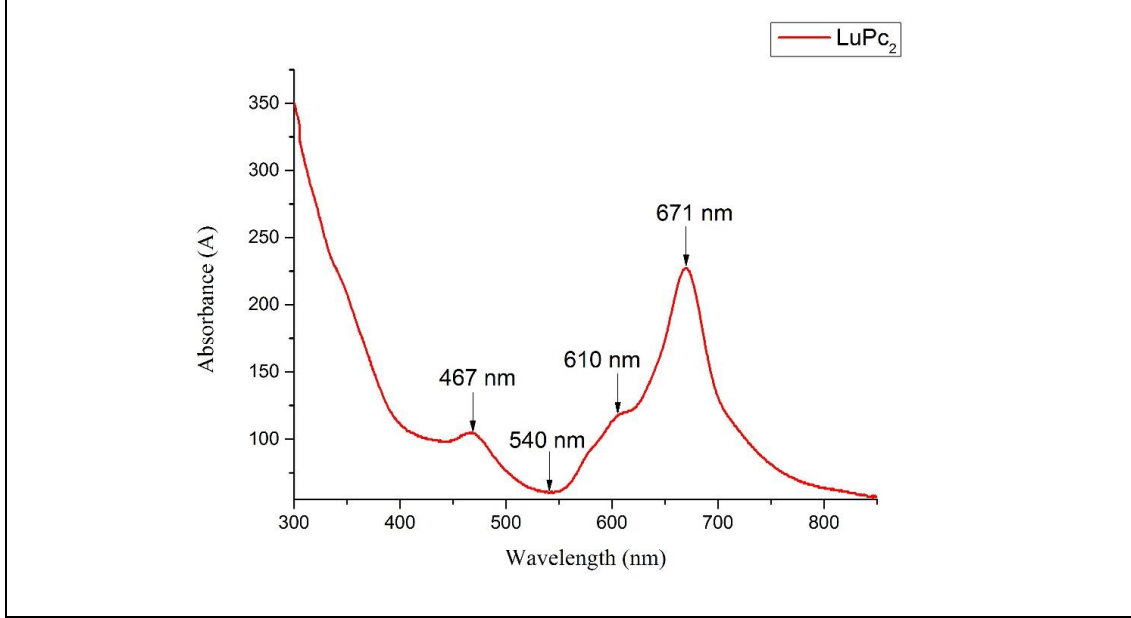
Şekil 4.55: **8** Nolu Bileşiğin Akım-Gerilim Grafiği.

8 numaralı bileşiğin H₂O ile çözeltisi vakum desikatörü içerisinde 68°C de camın üzerine damla damla 62 µL eklenerek kaplandı ve camın UV-Vis spektrumu incelendi (Şekil 4.56). 800 nm'ye kadar olan broad omuz katı halde güçlü moleküller arası etkileşimin olduğunu gösterir.



Şekil 4.56: **8** Nolu Bileşiğin Cam Üzerindeki UV-Vis Spektrumu.

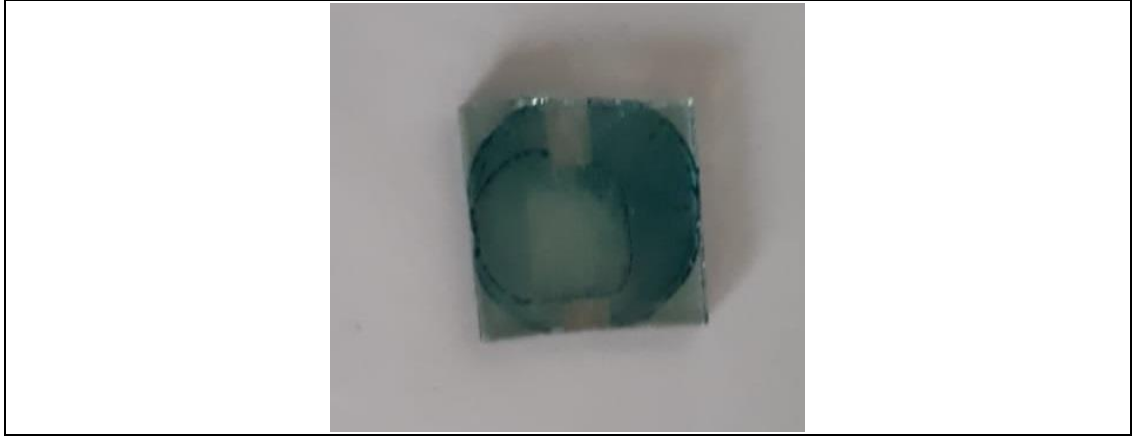
Termal evaporatörde **8** numaralı bileşiğin kaplı olduğu cam üzerine Marcel Bouvet'in ticari olarak temin ettiği non-süstitüe LuPc₂ kaplandı. LuPc₂ kaplı camın UV-Vis spektrumu incelendi (Şekil 4.57).



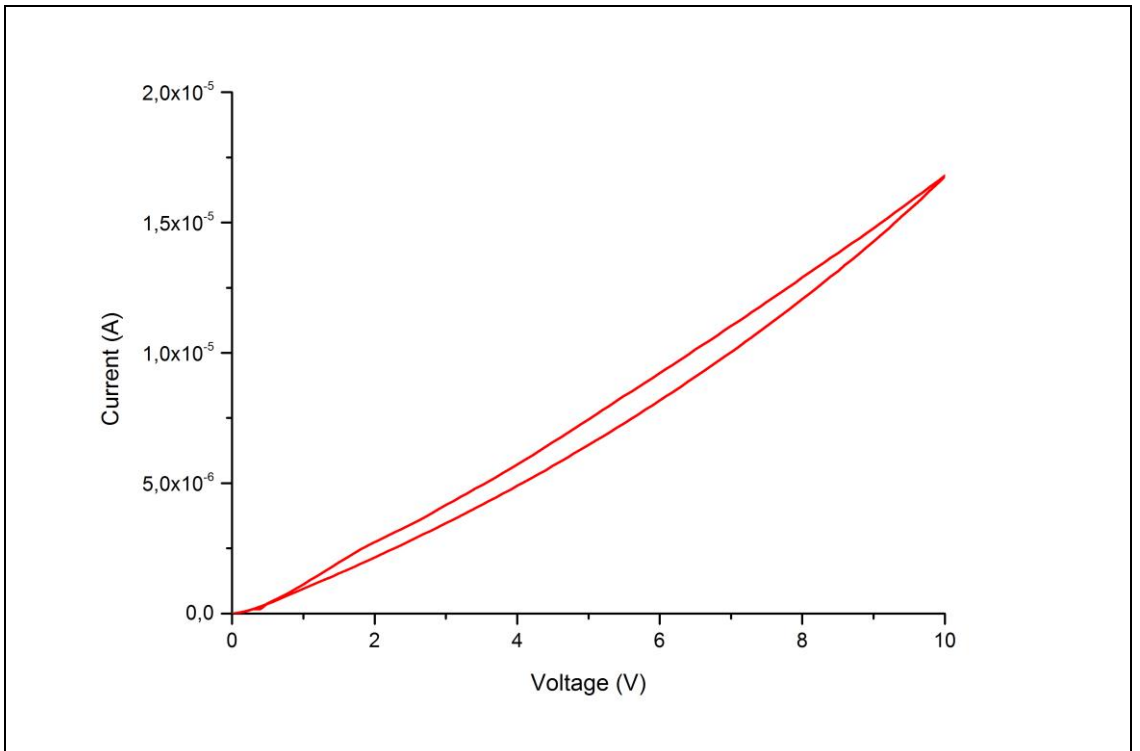
Şekil 4.57: Non-Süstitüe LuPc₂ Cam Filmi UV-Vis Grafiği.

Termal evaporatör içerisinde IDE üzerine kaplı olan **8** numaralı bileşiğin üzerine Marcel Bouvet'in ticari olarak temin ettiği non-süstitüe LuPc₂ ile kaplandı bu şekilde MSDI (Molecular Semiconductor - Doped Insulator) heteroeklemi elde edilmiş oldu (Şekil 4.58). Üst tabakanın LuPc₂, alt tabakanın 8 numaralı bileşik olan heteroeklemiden MSDI-2 olarak bahsedilecektir.

Elde edilen MSDI-2'nin 6517B Keithley Elektrometresi üzerinde amonyağa maruz kalmadan elektriksel ölçümü yapıldı. MSDI-2'nin 10V'ta akım-gerilim grafiği non-simetrik olarak gözlemlendi. Bu şekil karakteristik bir MSDI davranışı gösterdiğine işarettir. MSDI-2 için akım değeri sadece resistör ile karşılaştırıldığında yaklaşık 30 kat büyük olduğu bulundu (Şekil 4.59).

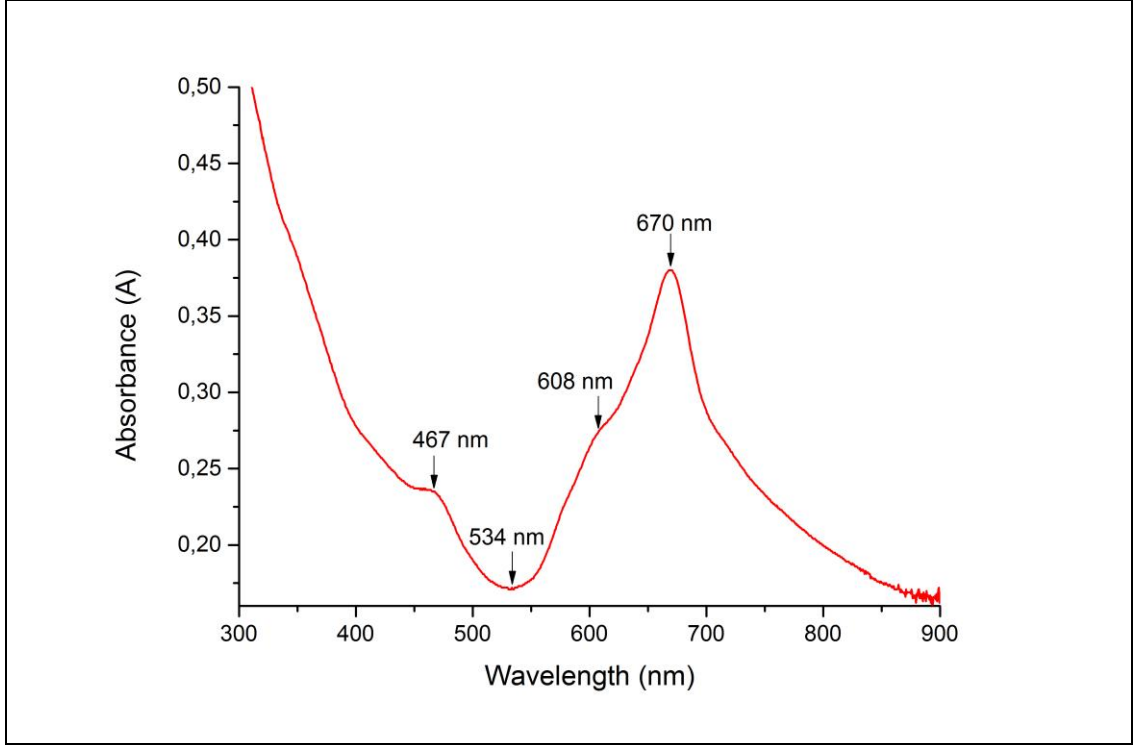


Şekil 4.58: MSDI-2'nin Kaplanması.

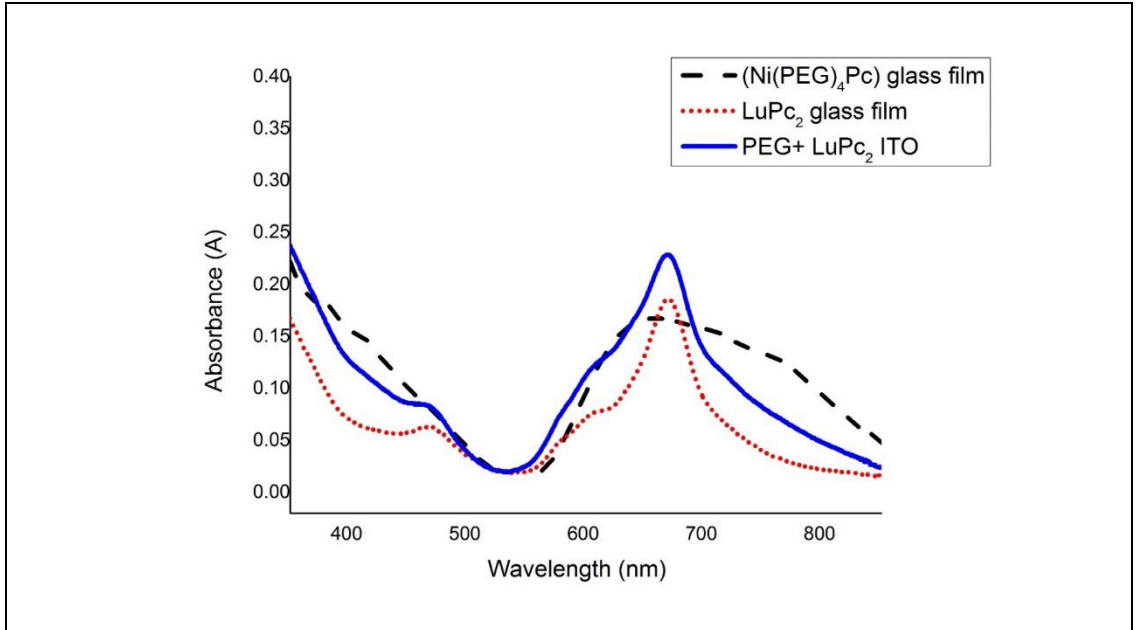


Şekil 4.59: MSDI-2 Akım-Gerilim Grafiği (Amonyak Yok).

MSDI-2 IDE filminin UV-Vis spektrumu incelendiğinde, spektrumun yayvanlığı alt tabakadan, 670 nm ise LuPc₂'nin varlığını kanıtlanır (Şekil 4.60).



Şekil 4.60: MSDI-2 IDE Filminin UV-Vis Spektrumu.

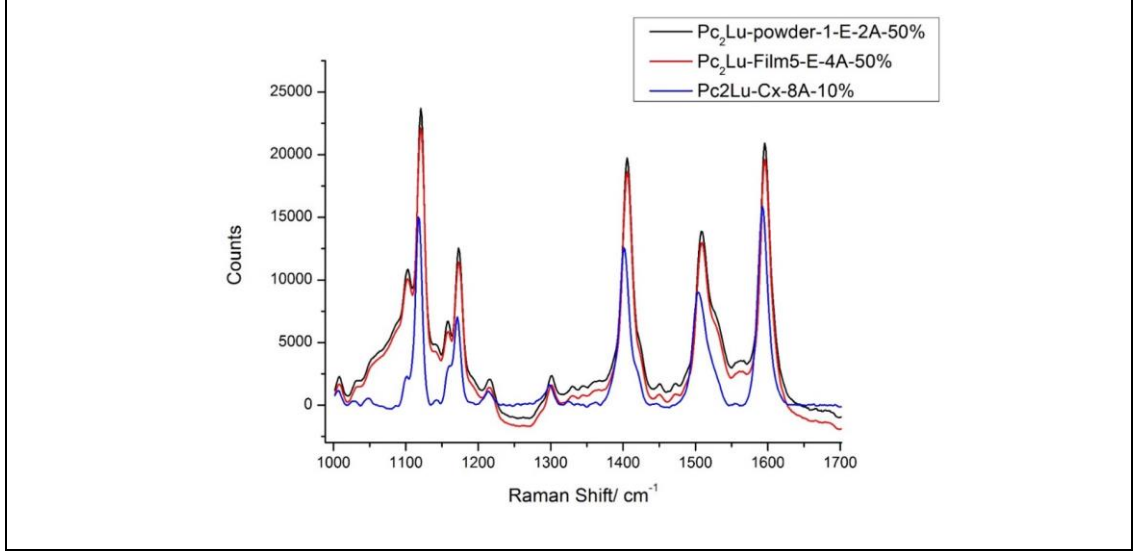


Şekil 4.61: 8 Nolu Bileşiğin Cam Filmi, LuPc₂'nin Cam Filmi ve MSDI-2'nin UV-Vis Spektrumlarının Çakıştırılması.

8 numaralı bileşiğin cam veya IDE üzerine kaplandığını karakterize etmek amacıyla Raman Spektroskopisi kullanılmıştır.

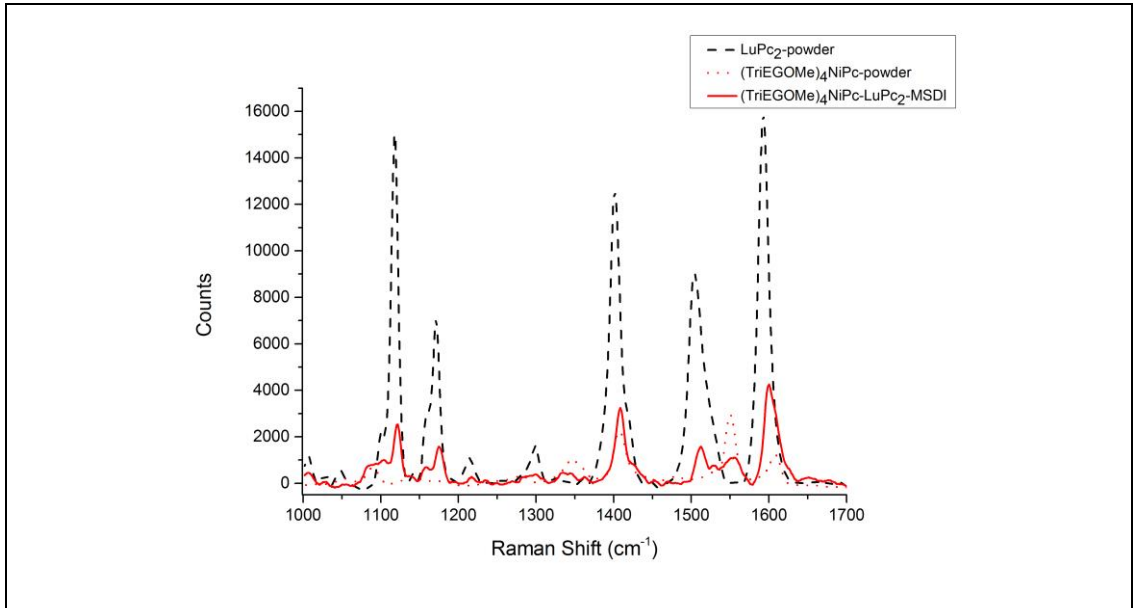
Non-süstitüe LuPc₂'nin toz, film ve kristalinin raman spektrumlarının üst üste konulmuş hali Şekil 4.62'deki gibidir. Raman spektrumu LuPc₂'nin cam

üzerindeki varlığını doğrular. 1100-1600 cm^{-1} arasında uzanan bölgedeki tepe noktaları doğrudan LuPc_2 'ye aittir. Bu sonuç Marcel Bouvet ve arkadaşları tarafından 2019' da yapılan çalışma [80] ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 4.62: LuPc_2 'nin Toz, Kristal ve Film Halinin Raman Spektrumu.

8 numaralı bileşiğin toz, cam ve MSDI-2 IDE filminin Raman spektrumlarının üst üste konulmuş hali Şekil 4.63'deki gibidir. Raman spektrumu **8** bileşiğinin IDE üzerindeki varlığını doğrular.



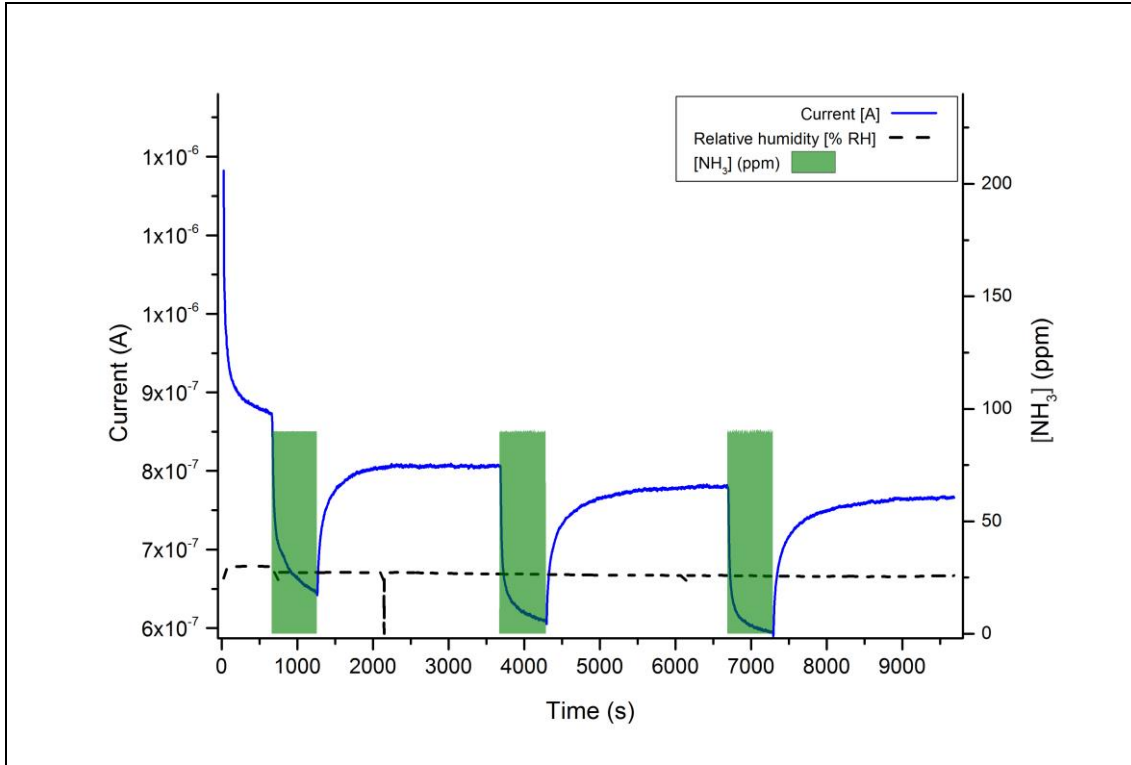
Şekil 4.63: LuPc_2 Toz Hali, **8** Nolu Bileşiğin Toz Hali ve MSDI-2 Filmi Raman Spektrumu.

MSDI-2 için amonyakın etkisine bakıldığında amonyak altında akım azalmış, bu p tipi MSDI davranışına işarettir. Böylelikle pozitif yük taşıyıcılarında azalma olduğu görüldü (Şekil 4.64).

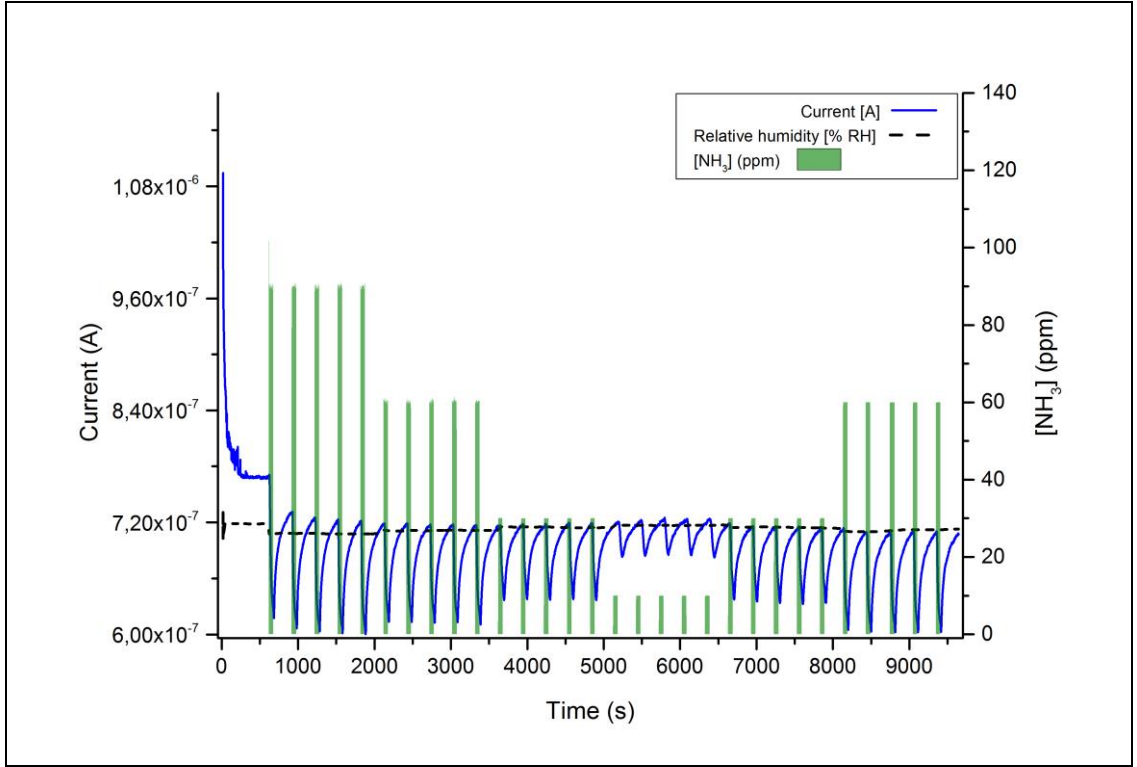
MSDI-2 için amonyak konsantrasyonunun etkisine bakıldığında sensörün amonyağa duyarlı olduğu, her bir amonyak konsantrasyonu değişiminde sensörün verdiği yanıtın sabit olduğu bulundu (Şekil 4.65).

MSDI-2 için değişen nem aralıklarında sensör bir yanıt oluşturur fakat gürültülüdür. Bunun sebepleri molekülün yüksek hidrofilik karakterinden veya ölçüm esnasında gerçekleşen birtakım hatalardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Şekil 4.66).

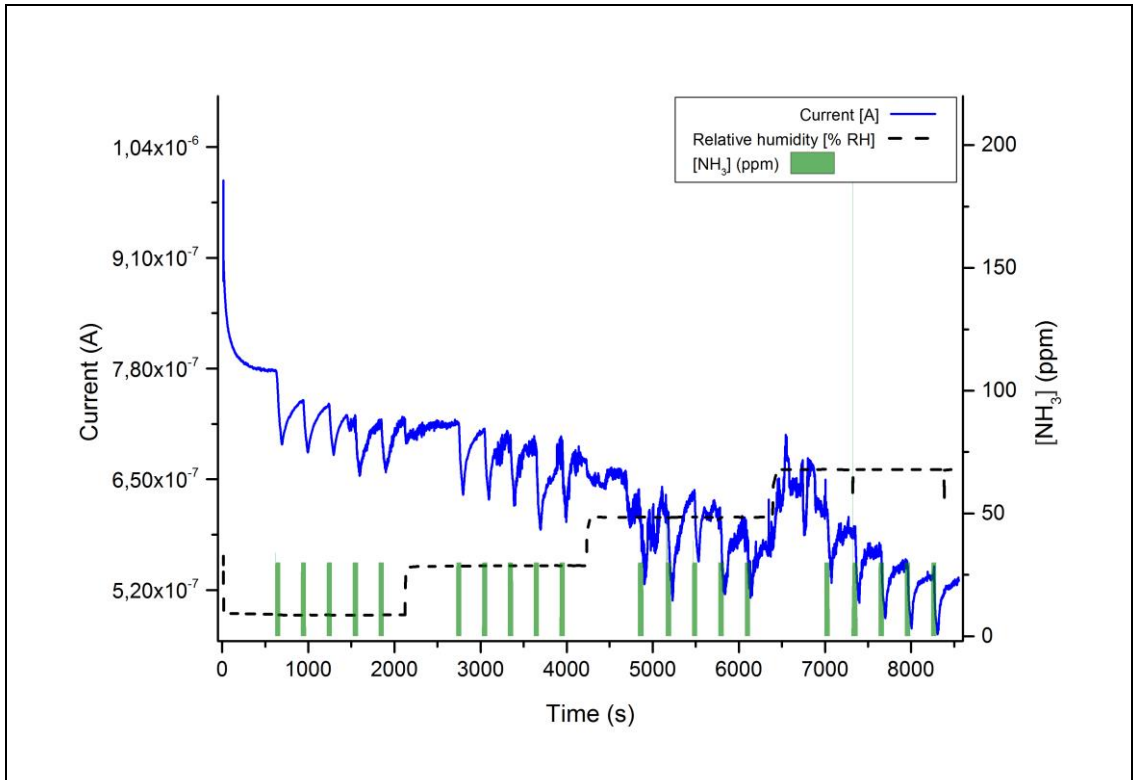
RR(%)= -4 bulundu.



Şekil 4.64: MSDI-2'ye Amonyak Etkisi.



Şekil 4.65: Amonyak Konsantrasyonunun MSDI-2'ye Etkisi (10-90 ppm).



Şekil 4.66: Nemin MSDI-2'ye Etkisi.

Sonuç olarak, 5 nolu bileşik bağıl nem değişimine karşı daha hassastır ve 8 nolu bileşiğin amonyak için belirgin ve kararlı bir geri dönüşüm tepkisi göstermektedir.

5. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN CİHAZ VE MADDELER

Bu tez çalışmasında tasarlanan moleküllerin sentezlenmesi için ihtiyaç duyulan kimyasal maddeler Tablo 5.1’de sentezlenen moleküllerin yapılarının analizinde kullanılan cihazlar Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.1: Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması İçin Kullanılan Cihazlar.

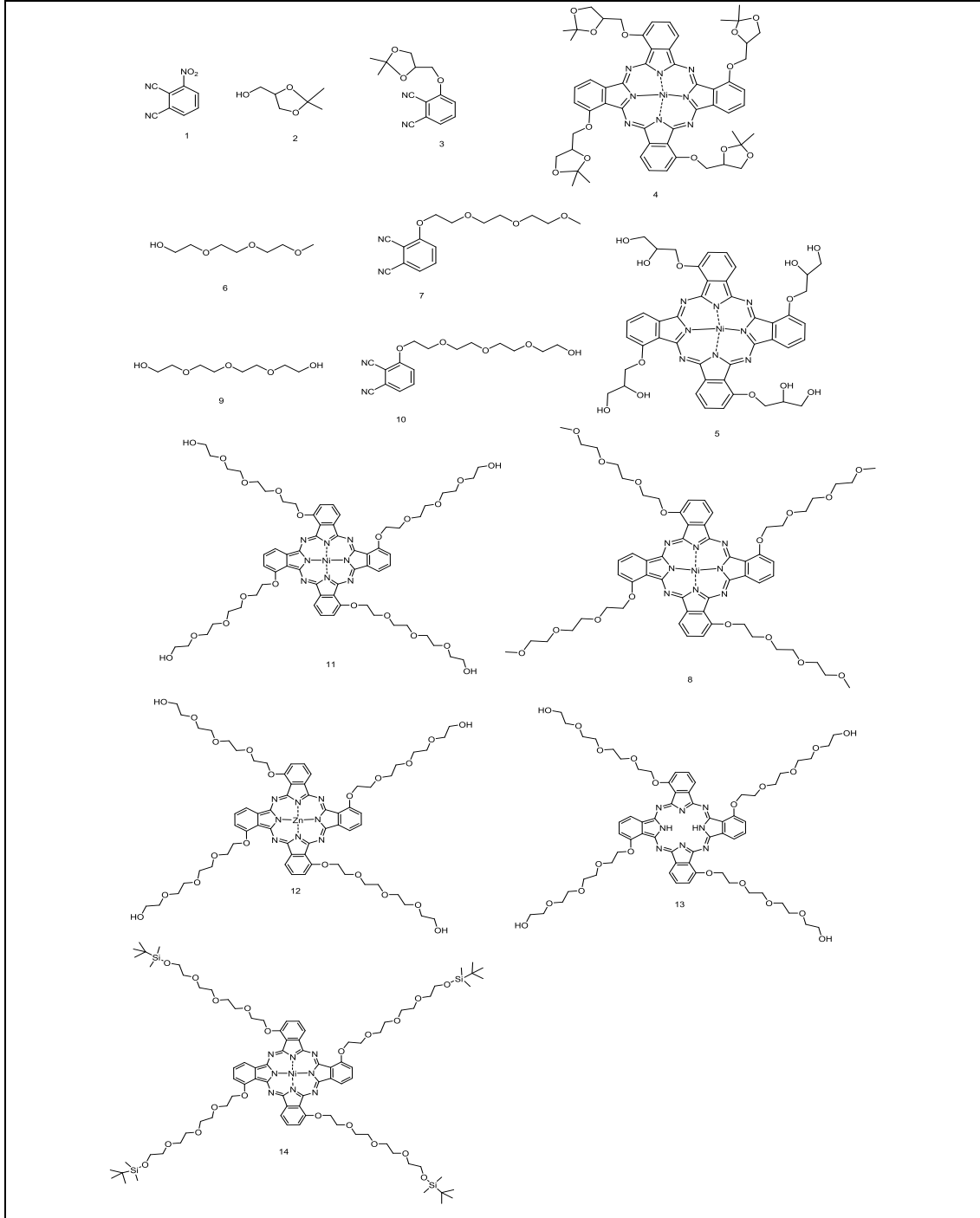
Cihaz Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	The Stuart SMP10	Gebze Teknik Üniversitesi
FT- IR Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spektrum 100	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	Gebze Teknik Üniversitesi
Uv-Vis Spektrofotometresi	Schimadzu 2600	Gebze Teknik Üniversitesi ve Bourgogne Üniversitesi
Raman Spektroskopisi	Renishaw InVia Raman Microscope	Bourgogne Üniversitesi
Keithley Elektrometresi	6517B	Bourgogne Üniversitesi
Oerlikon Leybold Vacuum	UNIVEX 250	Bourgogne Üniversitesi

Tablo 5.2: Tez Kapsamında Tasarlanan Bileşiklerin Sentezlenmesi İçin Kullanılan Maddeler.

Adı	Üretici Firma	CAS Numarası
Diklorometan	Teknik	75-09-2
Etanol	Teknik	64-17-5
Etil asetat	Teknik	141-8-6
<i>n</i> -hekzan	Teknik	110-54-3
Aseton	Teknik	67-64-1
Nikel klorür	Sigma-Aldrich	7718-54-9
K ₂ CO ₃	Merck	1.04928
<i>N,N</i> -Dimetilaminoetanol	Sigma-Aldrich	108-01-0
Asetik asit	Sigma-Aldrich	64-19-7
Trifloroasetik asit	Sigma-Aldrich	76-05-1
Asetonitril	Sigma-Aldrich	75-05-8
Solketal	Sigma-Aldrich	100-79-8
Tetraetilenglikol	Sigma-Aldrich	112-60-7
Dimetilformamit	Merck	68-12-2
Sodyum Sülfat	Sigma-Aldrich	7757-82-6
Silikajel 60	Merck	1.07734
Çinko asetat	Sigma-Aldrich	5970-45-6
Piridin	Sigma-Aldrich	110-86-1
Piridin hidroklorür	Sigma-Aldrich	628-13-7
Tert-bütildimetilsilanklorür	Sigma-Aldrich	18162-48-6
İmidazol	Sigma-Aldrich	288-32-4
Tetra- <i>n</i> -bütilyumyumflorür hidrat	Sigma-Aldrich	22206-57-1

6. DENEYSEL KISIM VE SPEKTRUMLAR

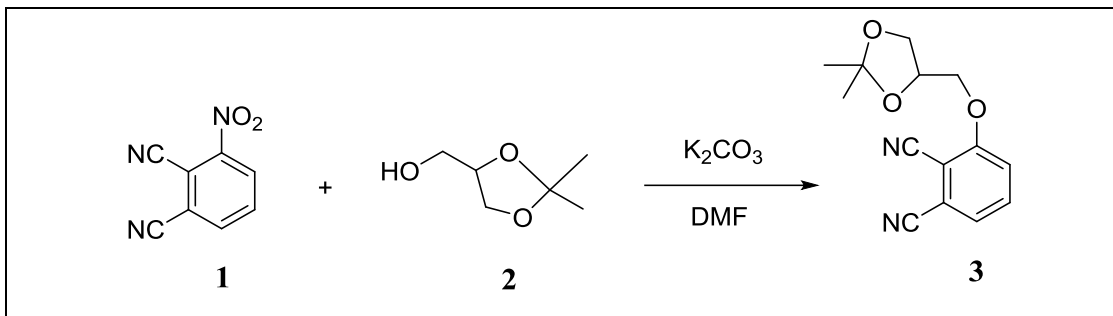
6.1. Tez Kapsamında Sözü Edilen Bileşiklerin Numaralandırılması



Şekil 6.1: Tez Kapsamında Tasarlanan Ftalonitriller ve Ftalosiyeninlerin Numaralandırılması.

6.2. Sentez ve Spektrumlar

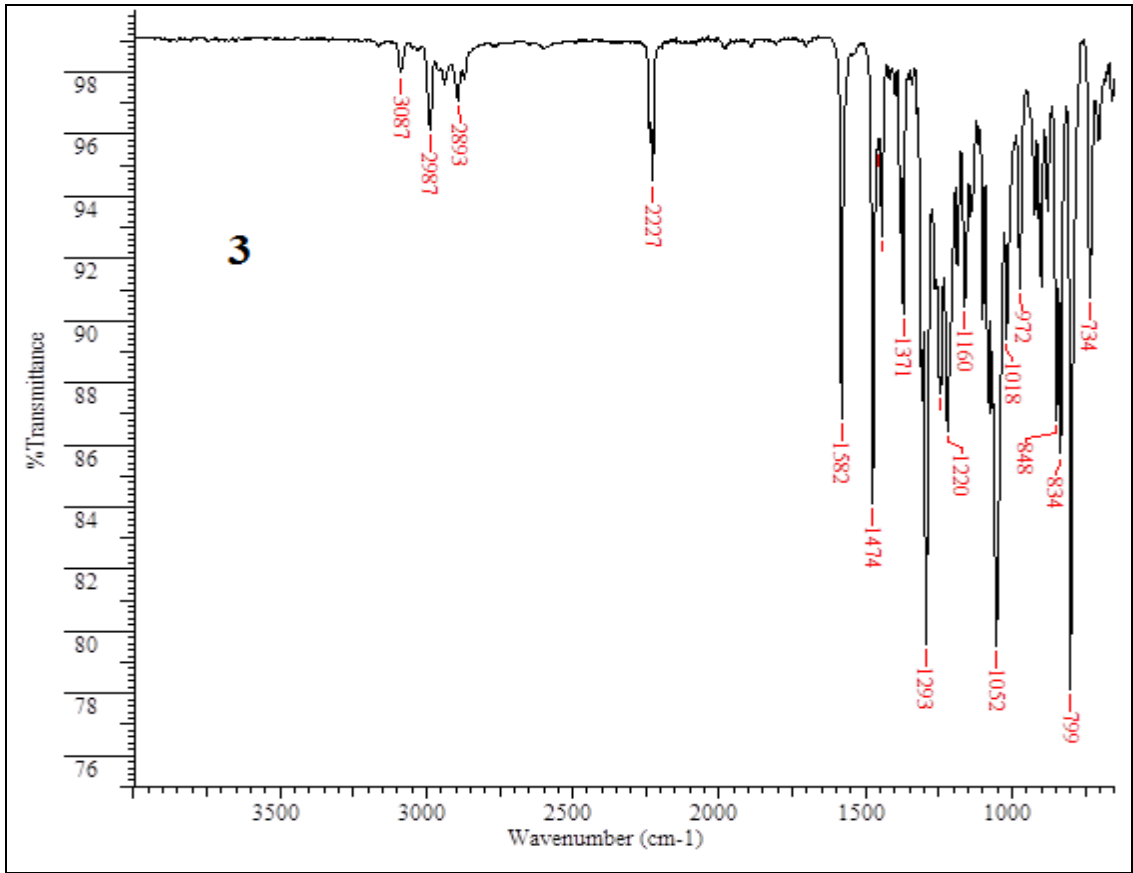
6.2.1. 3-(2,2-Dimetil-[1,3]dioksolan-4-ylmetoksi)ftalonitril (3) Bileşiminin Sentezi ve Spektrumları



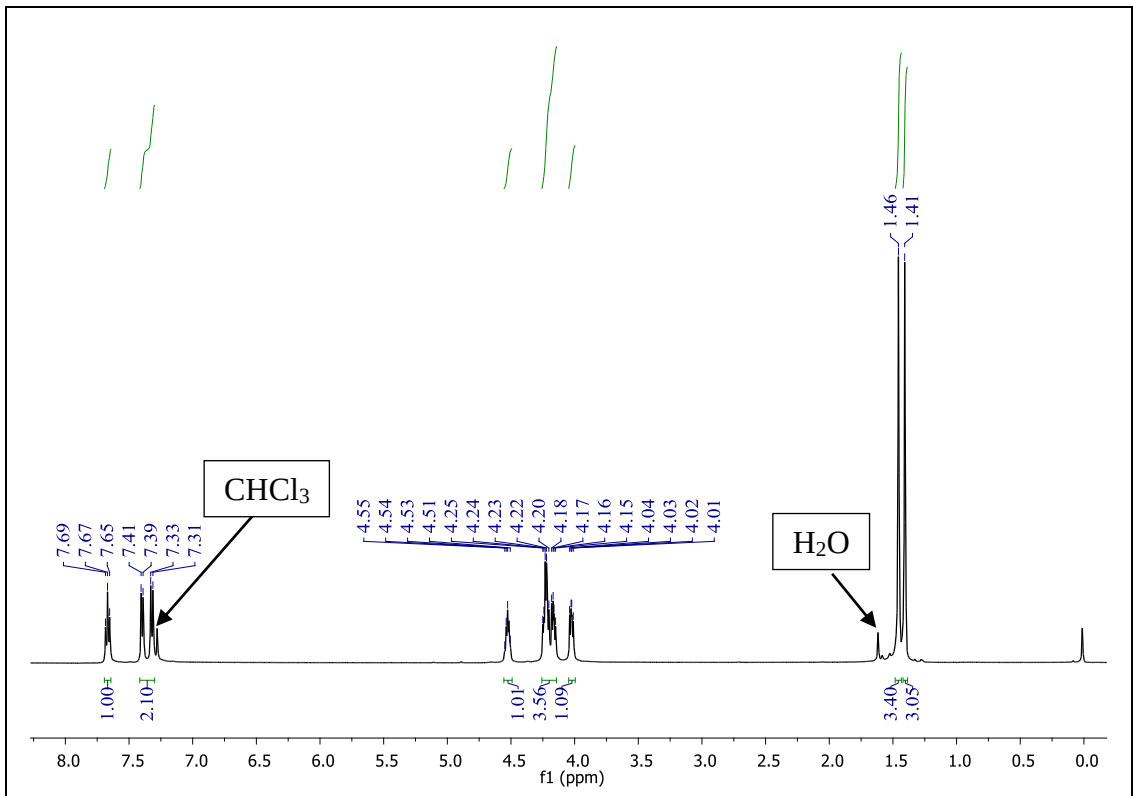
Şekil 6.2: 3 Nolu Bileşimin Sentezi.

100 mL'lik reaksiyon balonu içerisine solketal (2) (2.85 g, 10 mmol), 3-nitroftalonitril (1) (2.040 g, 10 mmol), kuru K₂CO₃ (5.11 g) ve kuru DMF (20 ml) konuldu. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek 2 gün 60 °C de manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı suda çöktürüldü ve oluşan katı, filtre ile ayrıldı. Katılar diklorometan (DCM) ile çözüldü. Organik faz susuz sodyum sülfat ile kurutuldu, filtre kağıdı ile süzüldü ve süzüntünün çözücüsü (DCM) döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından DCM çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla silika jel dolgu kolonda (3) bileşiği elde edildi. Beyaz katı görünümünde olan ürün %67 (1.36 g) verimle elde edildi.

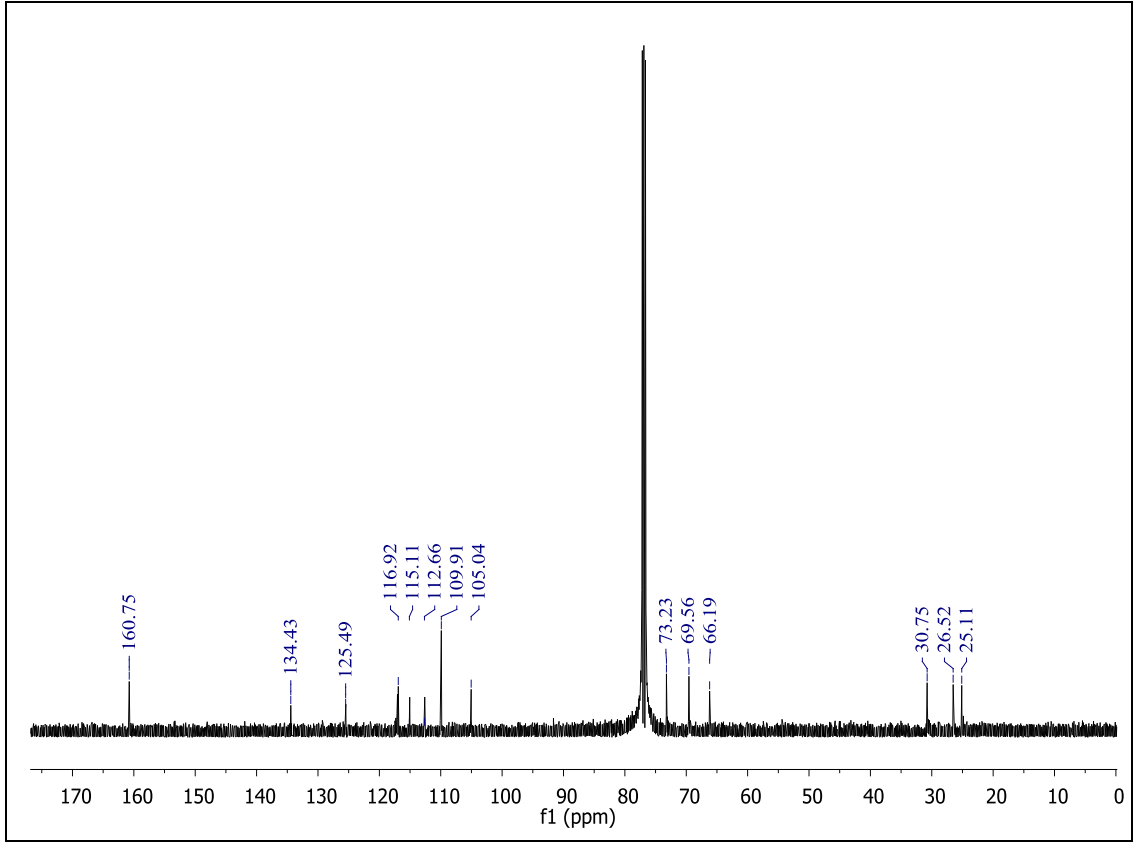
- C₁₄H₁₄N₂O₃, MA: 258.27 g/mol.
- Erime Noktası: 119-122 °C.
- FT- IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3087, 2987, 2893, 2227, 1582, 1474, 1371, 1293, 1220, 1160, 1052, 1018, 972, 848, 834, 799, 734.
- ¹H NMR: (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.65 (t, 1H, Ar), 7.38 (d, 1H, Ar), 7.31 (d, 1H, Ar), 4.53 (m, 1H), 4.15-4.25 (m, 3H), 4.02 (m, 1H), 1.44 (s, 3H), 1.39 (s, 3H).
- ¹³C NMR: (125 MHz, CDCl₃, δ ppm): 160.88, 134.48, 125.61, 117.13, 117.11, 115.15, 112.69, 110.05, 105.27, 73.35, 69.71, 66.37, 26.67, 25.2.



Şekil 6.3: 3 Nolu Bileşiğin FT- IR Spektrumu.

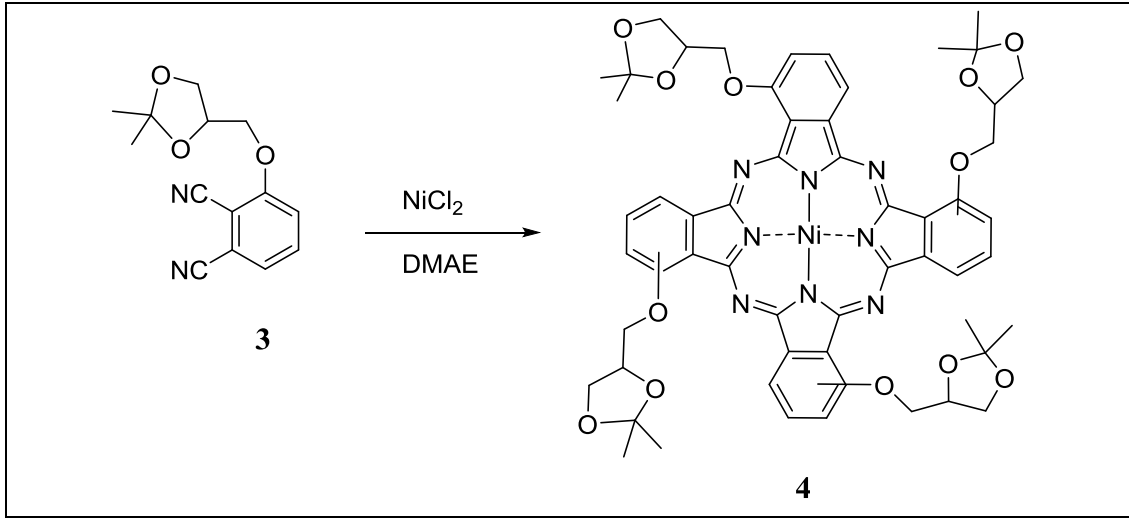


Şekil 6.4: 3 Nolu Bileşiğin ¹H NMR Spektrumu (CDCl₃).



Şekil 6.5: 3 Nolu Bileşiğin ¹³C NMR Spektrumu (CDCl₃).

6.2.2. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra((2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4-il)metoksi)ftalosiyanimato Nikel(II) (4) Bileşiğinin Sentezi ve Spektrumları

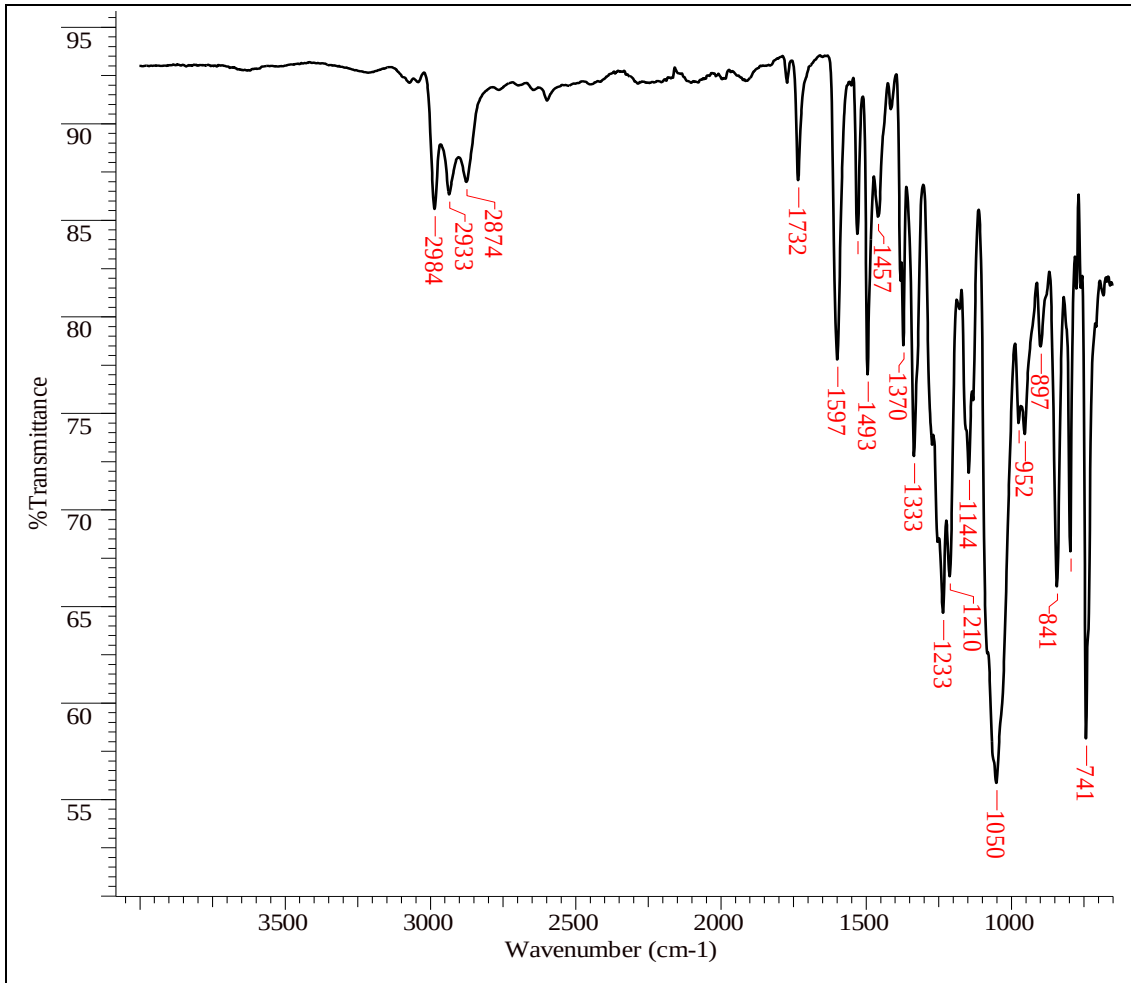


Şekil 6.6: 4 Nolu Bileşiğin Sentezi.

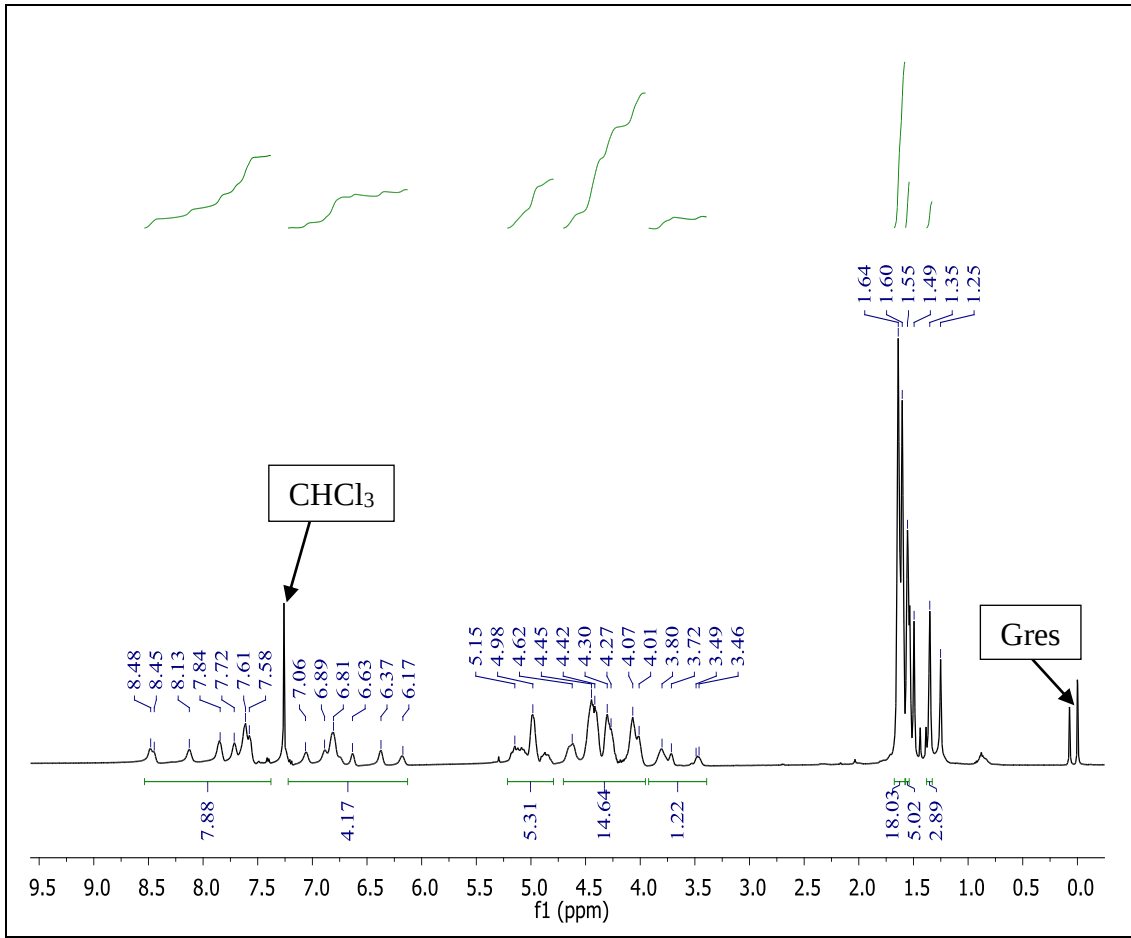
50 mL'lik reaksiyon balonuna (3) bileşiği (1.01 g, 3.91 mmol), kuru NiCl_2 (0.25 g, 1.93 mmol) ve kuru DMAE (5 mL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek argon atmosferi altında 200°C de 8 saat reflux edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirildi ve suya dökülerek çöktürüldü ve oluşan katı süzüldü. Katılar DCM ile çözüldü. Organik faz susuz sodyum sülfat ile kurutuldu, filtre kağıdı ile süzüldü ve süzüntünün çözücüsü (DCM) döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından silika jel dolgulu kolonda DCM çözücü sistemi kullanarak önce safsızlıklar alındı (solvent) ve sonra solvent sistemi polarlaştırıldı ve madde 10/1 (DCM/EtOH) ile alındı. Kullanılan solvent sistemleri: DCM, 200/1 (DCM/EtOH), 100/1 (DCM/EtOH). Ardından ikinci bir DCM çözücü sistemli kolon kurularak safsızlıklar alındı ve sistem polarlaştırıldı. Kullanılan çözücü sistemleri: DCM, 200/1 (DCM/EtOH), 100/1 (DCM/EtOH), 50/1 (DCM/EtOH), 25/1 (DCM/EtOH), 10/1 (DCM/EtOH). Böylelikle (4) bileşiği elde edildi. Koyu mavi renkli görünümündeki ürün %26 verimle (284 mg) elde edildi.

- $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Ni}$, MA: 1091.80 g/mol.
- Erime Noktası: $>200^\circ\text{C}$.
- FT- IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 2984, 2933, 2874, 1770, 1732, 1597, 1528, 1493, 1457, 1413, 1370, 1333, 1233, 1210, 1144, 1050, 952, 898, 841, 795, 773, 740.

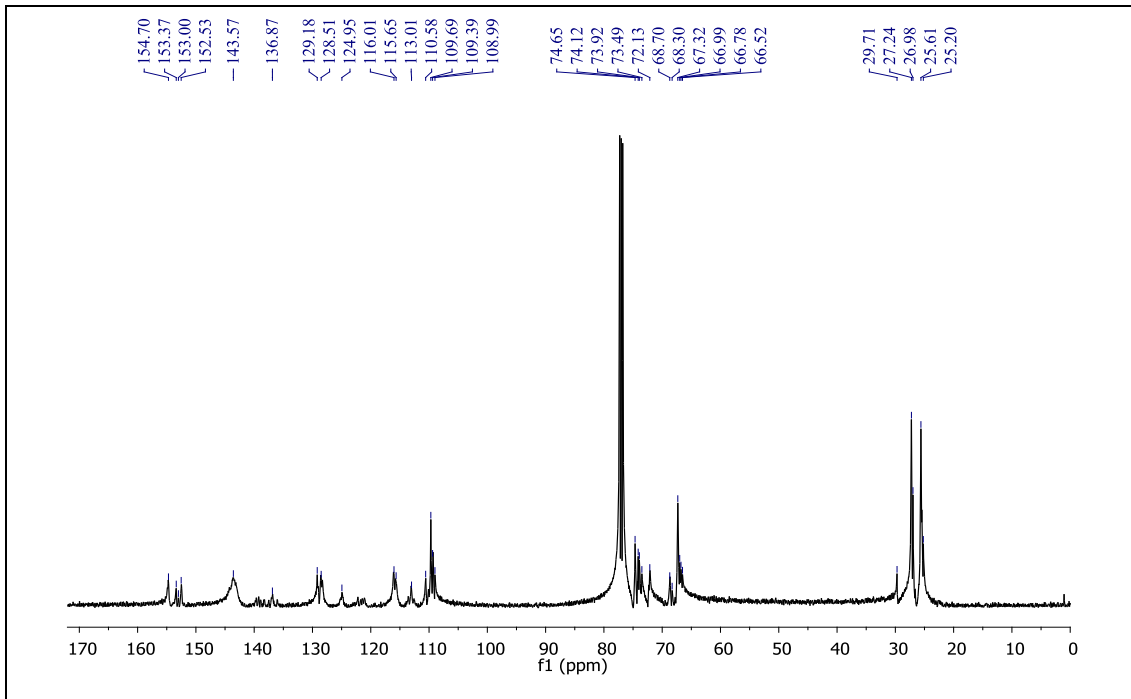
- MALDI-TOF-MS (DIT): Hesaplanan ($C_{56}H_{56}N_8O_{12}Ni$) 1091.80 m/z , Bulunan 1091.625 m/z .
- ^1H NMR: (500 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 6.17–8.48 (3 m, 12 H, Ar), 3.46–5.15 (4 m, 20 H, $4CH_2CHCH_2$), 1.64-1.25 (bm, 24 H, $8CH_3$).
- ^{13}C NMR: (125 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 154.70-152.53, 143.57, 136.87, 129.18-124.95, 116.01-108.99, 74.65-66.52, 29.71-25.20.



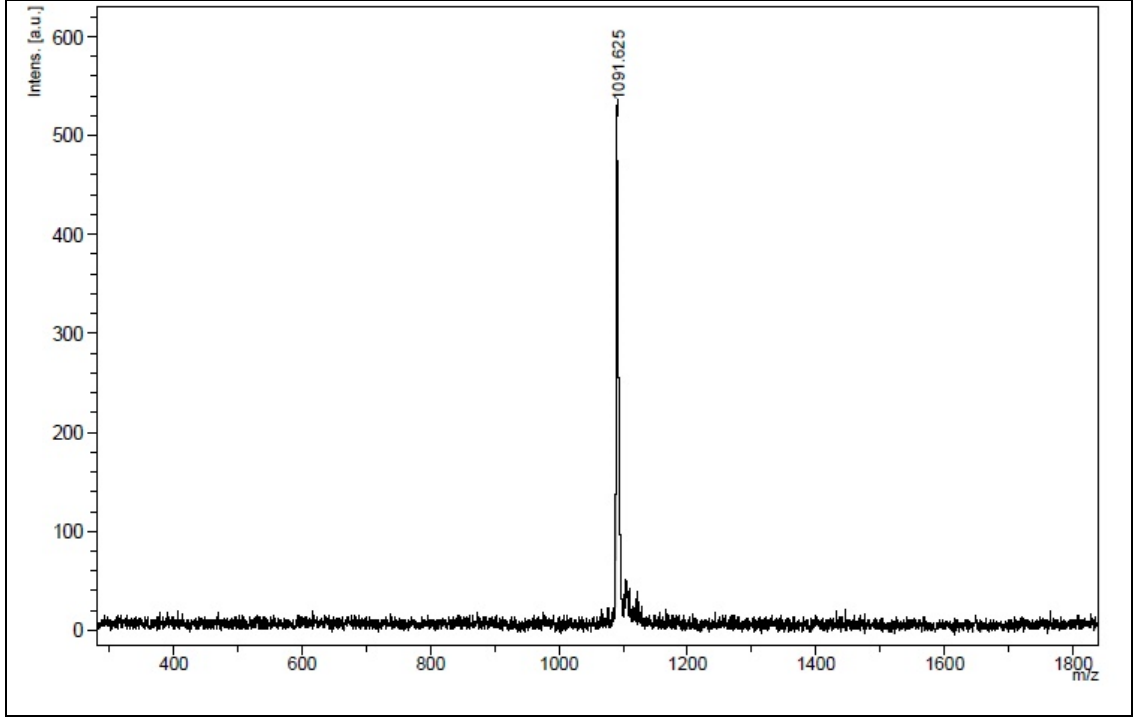
Şekil 6.7: 4 Nolu Bileşiğin FT-IR Spektrumu.



Şekil 6.8: 4 Nolu Bileşiğin ¹H NMR Spektrumu (CDCl₃).

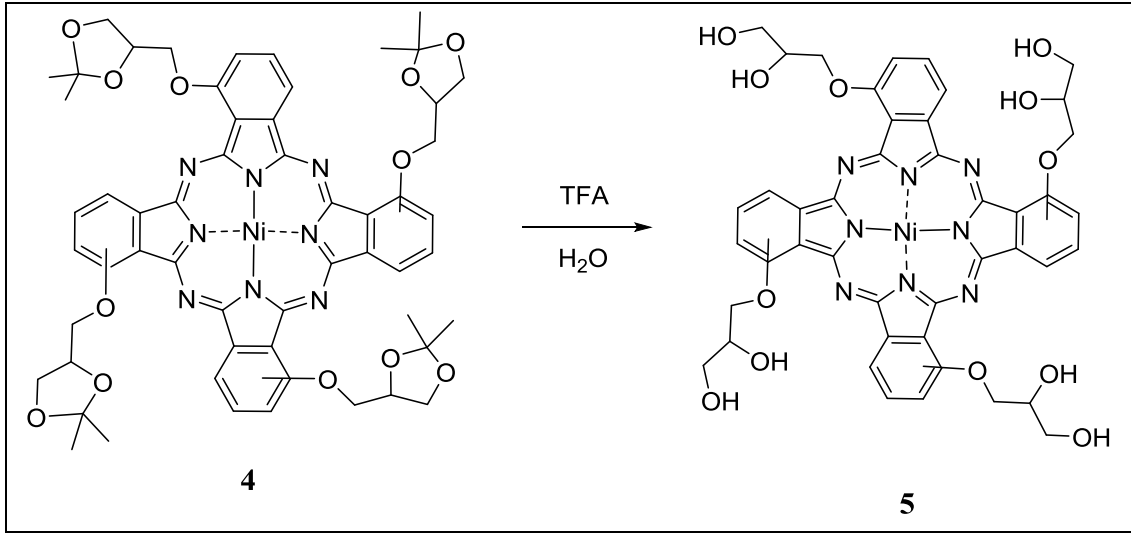


Şekil 6.9: 4 Nolu Bileşiğinin ¹³C NMR Spektrumu (CDCl₃).



Şekil 6.10: 4 Nolu Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu (MALDI, DIT).

6.2.3. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetra(2,3-dihidroksi-1,3-propoksi)ftalosiyanimato Nikel(II) (5) Bileşiminin Sentezi ve Spektrumları

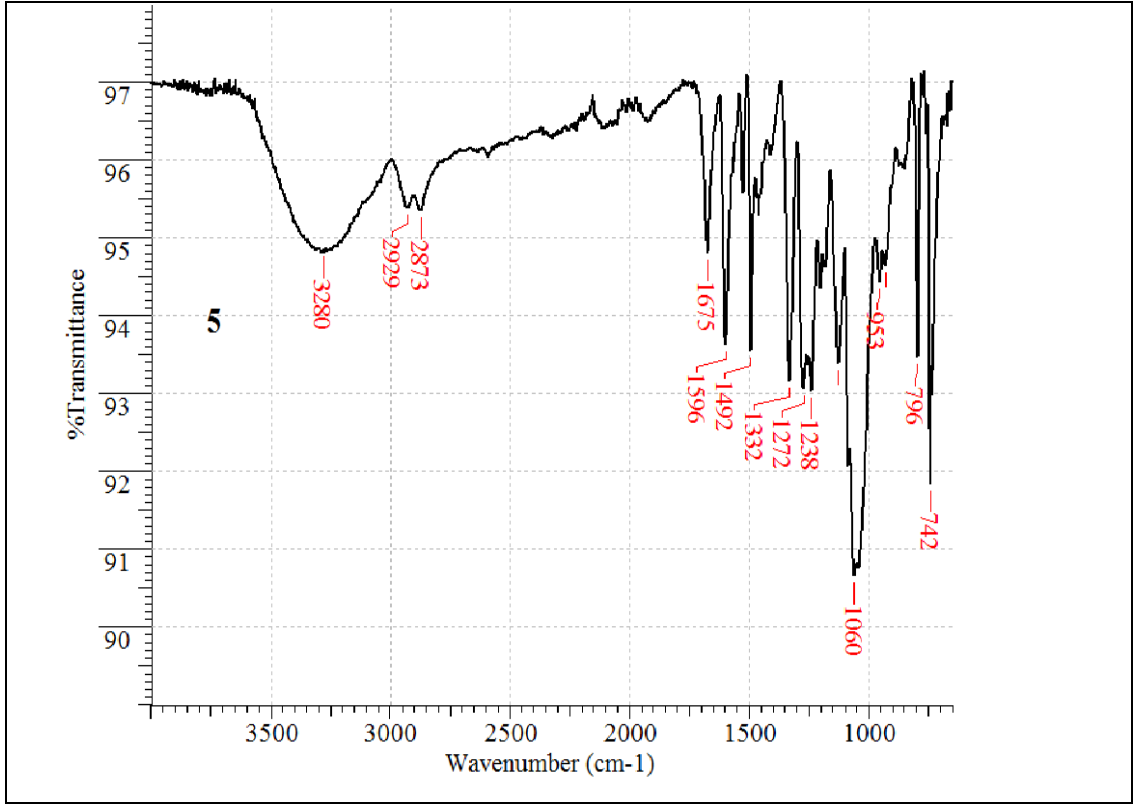


Şekil 6.11: 5 Nolu Bileşimin Sentezi.

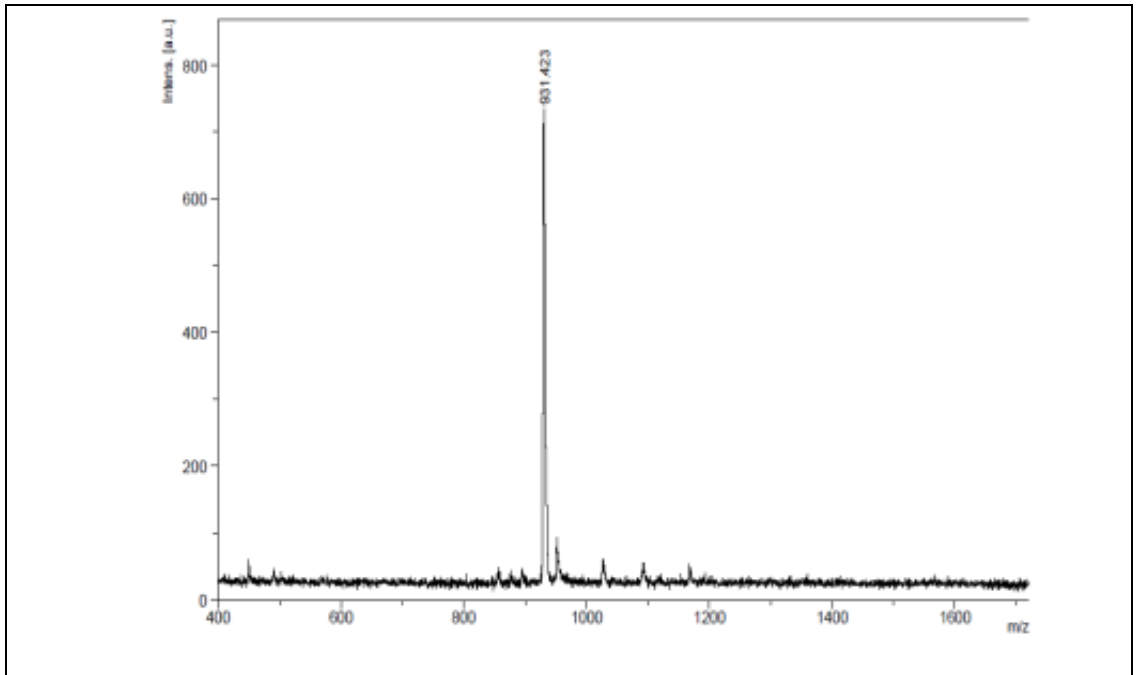
250 mL'lik reaksiyon balonu içerisinde bulunan 4 numaralı ftalosiyanimat (0.2 g, 0.183 mmol) üzerine 90 mL su ve 10 mL trifloroasetik asit (TFA) karışımı 9:1 oranda ilave edildi. Reaksiyon MALDI ile kontrol edilerek TFA miktarı artırıldı veya reaksiyon yaklaşık 100 °C de ısıtıldı. En son 9:7 (H₂O: TFA) oranında sonlandırıldı. Madde ince filtre içerisine alınarak organik solventler ile yıkandı. Kullanılan solventler: 100 mL etil asetat, 100 mL hekzan, 100 mL diklorometan, 100 mL dietileter, 100 mL aseton, 200 mL etanol. Madde havada kurutuldu. Böylelikle (5) bileşiği elde edildi. Koyu mavi renkli görünümündeki ürün %87 verimle (149 mg) elde edildi.

- C₄₄H₄₀N₈O₁₂Ni, MA: 931.54 g/mol.
- Erime Noktası: >211 °C.
- FT- IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3280, 2929, 2873, 1675, 1596, 1492, 1332, 1272, 1238, 1060, 953, 796, 742.
- MALDI-TOF-MS (DIT): Hesaplanan (C₄₄H₄₀N₈O₁₂Ni) 931.54 *m/z*, Bulunan 931.423 *m/z*.
- ¹H NMR: (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 8.67-8.02, 7.94-7.52, 7.27-6.75 (3 m, 12 H, Ar), 5.51-3.70 (6 m, 28 H, gliserol kısmı).

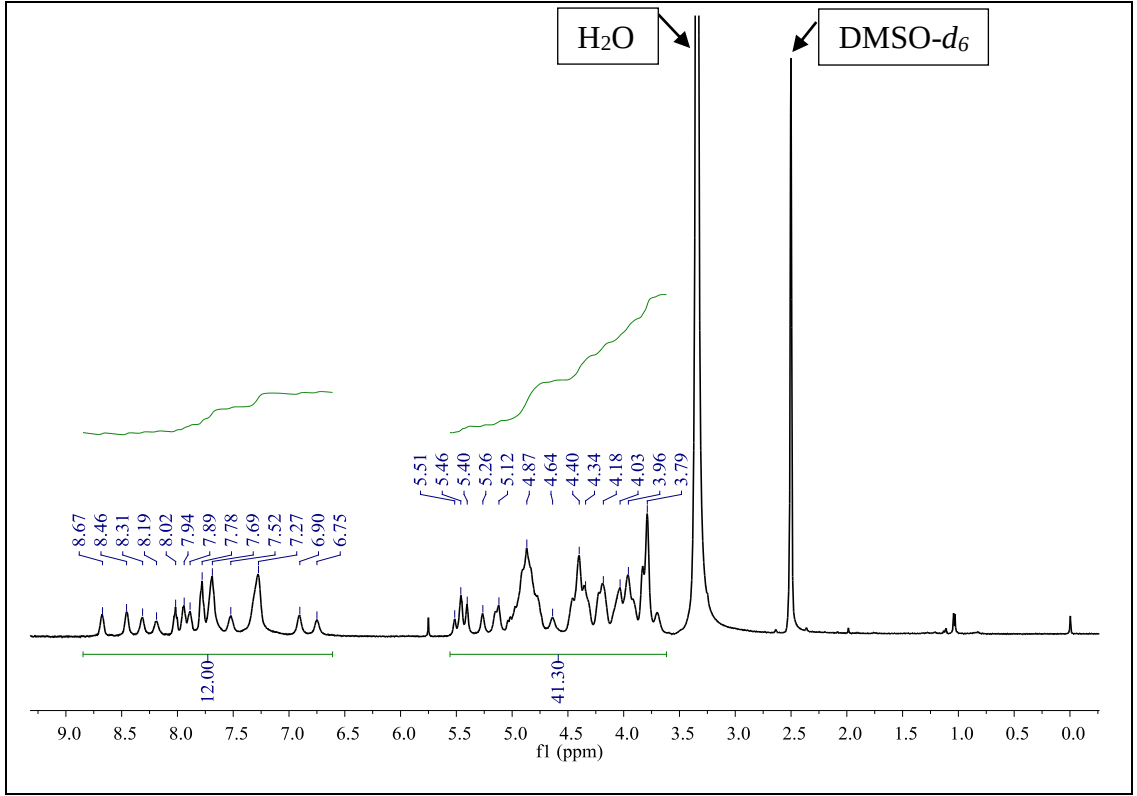
- ^1H NMR: (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6 + \text{D}_2\text{O}$, δ ppm): 8.52-7.94, 7.85-7.57, 7.34-7.11, 6.94-6.48 (3 m, 12 H, Ar), 5.11-3.65 (6 m, 30 H, gliserol kısmı).



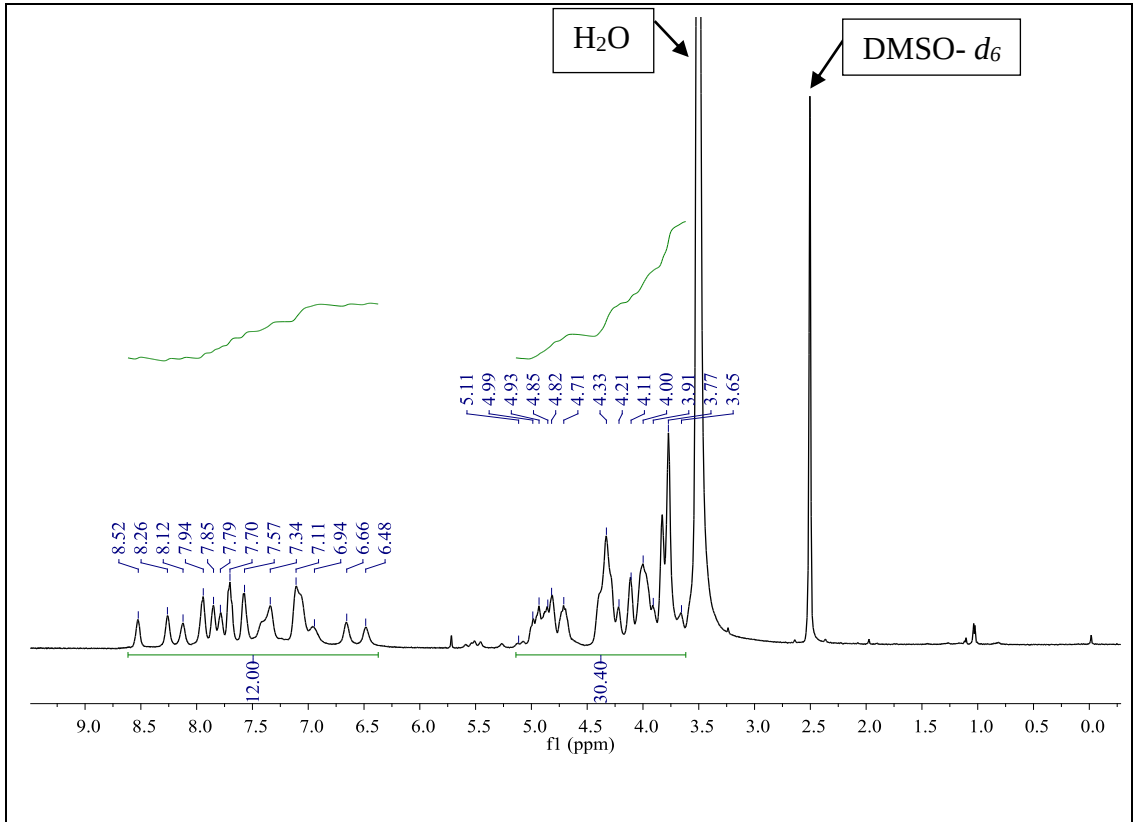
Şekil 6.12: 5 Nolu Bileşiğin FT-IR Spektrumu.



Şekil 6.13: 5 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu (MALDI, DIT).

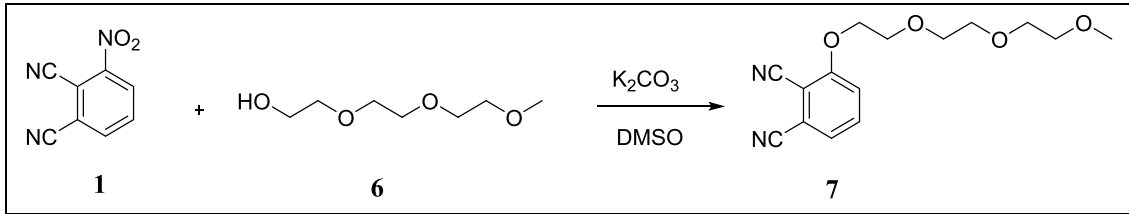


Şekil 6.14: 5 Nolu Bileşiğin ^1H NMR Spektrumu ($\text{DMSO-}d_6$).



Şekil 6.15: 5 Nolu Bileşiğin ^1H NMR Spektrumu ($\text{DMSO-}d_6 + \text{D}_2\text{O}$).

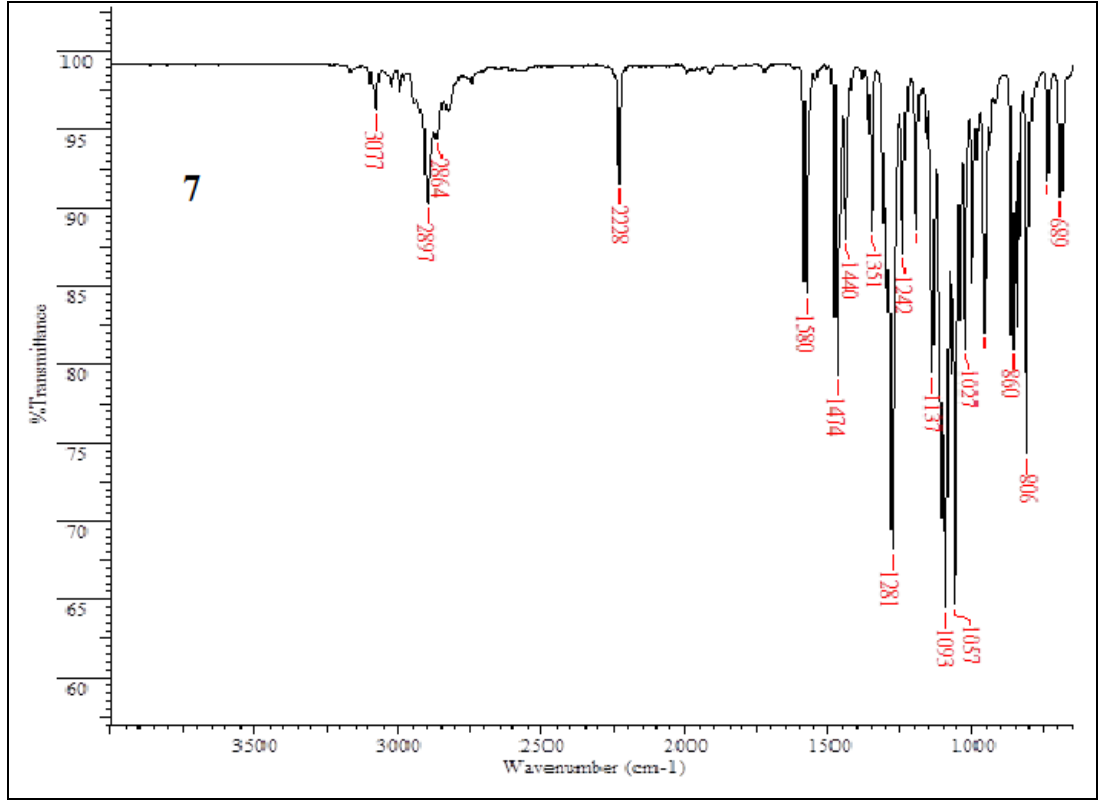
6.2.4. 3-(1,4,7,10-Tetraoksaundesil)ftalonitril (7) Numaralı Bileşiğin Sentez ve Spektrumları



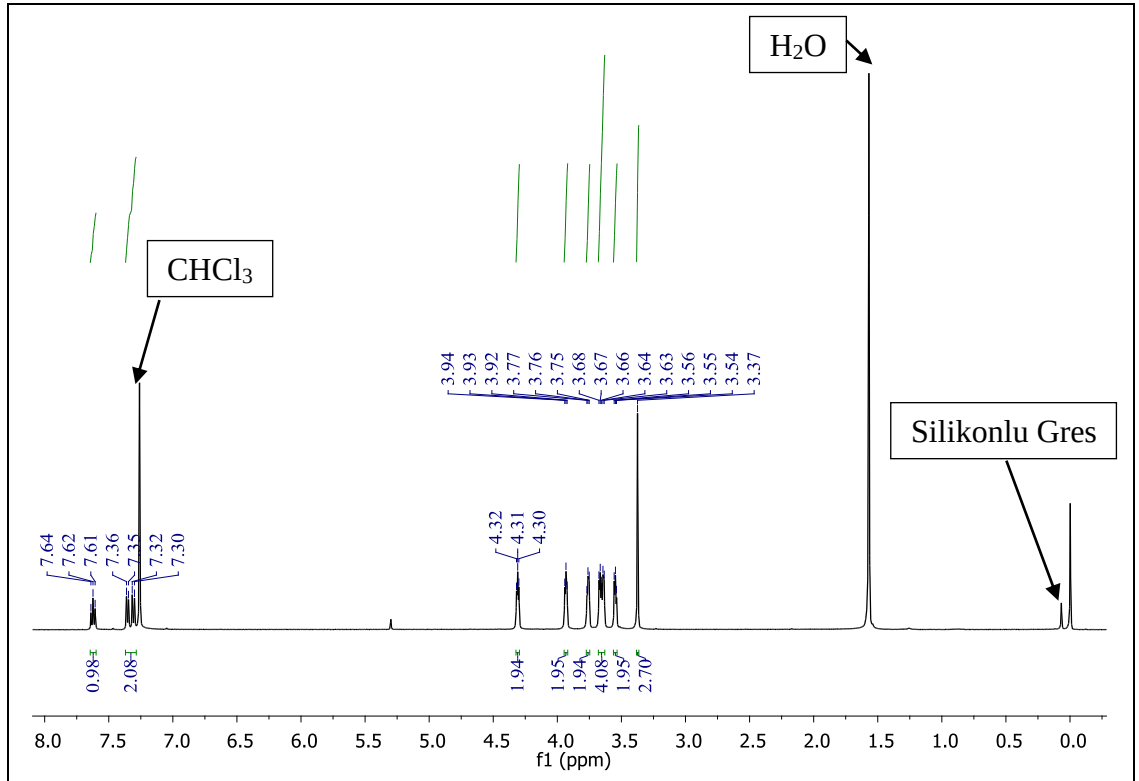
Şekil 6.16: 7 Nolu Bileşiğin Sentezi.

7 numaralı bileşiğin sentezi için laboratuvarında bulunan ham fraksiyonun saflaştırma ve analiz işlemleri gerçekleştirildi. Saflaştırma işlemi için silika jel dolgulu hekzan kolonu kuruldu ardından çözücü sistemi polarlaştırıldı. Madde 50/1 (DCM/EtOH) ile alındı. Kullanılan çözücü sistemleri: Hekzan, DCM, 50/1 (DCM/EtOH), 25/1 (DCM/EtOH), 10/1 (DCM/EtOH).

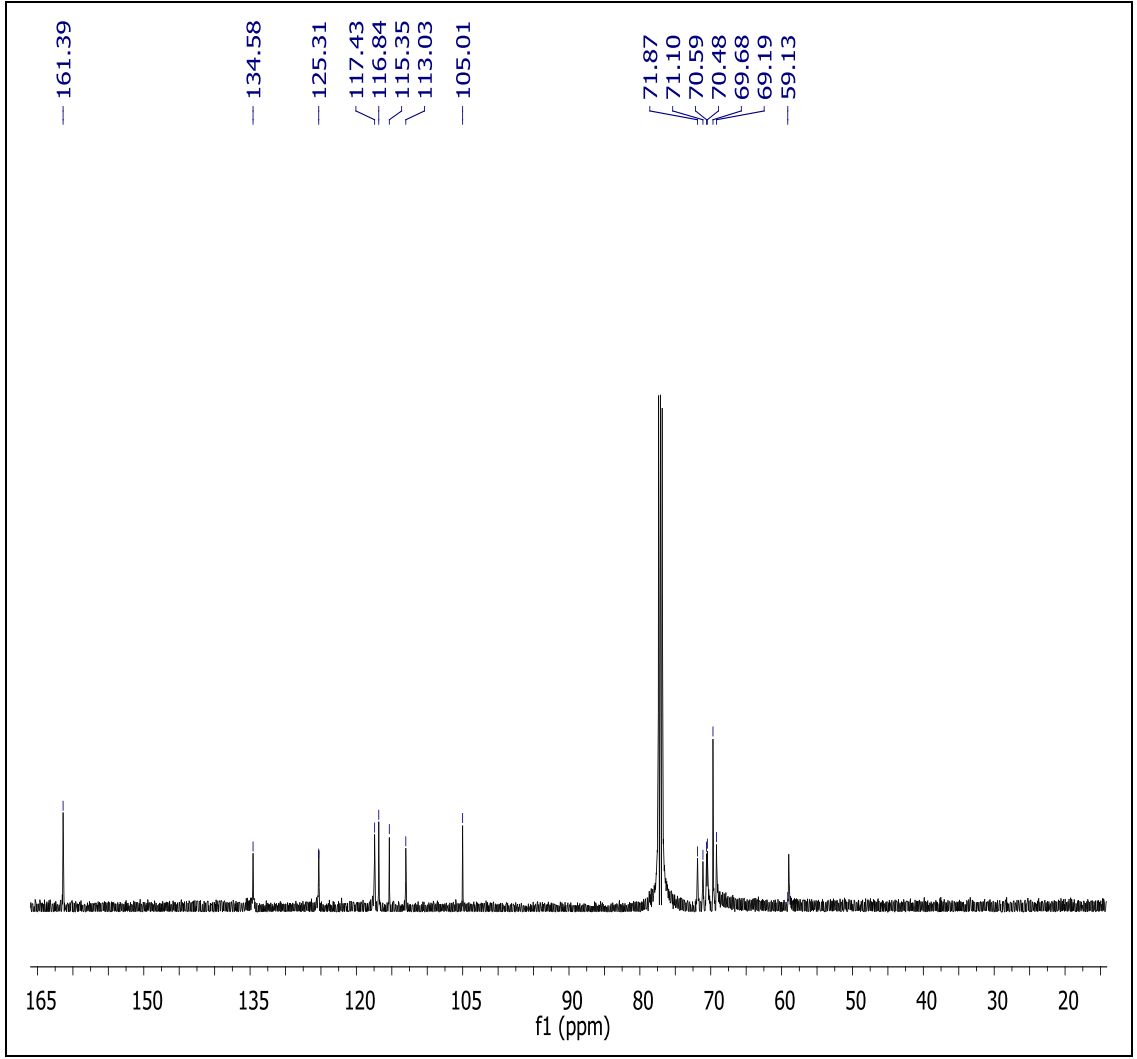
- $C_{15}H_{18}N_2O_4$, MA: 290.31 g/mol.
- Erime Noktası: 78-83°C.
- FT- IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 3077, 2897, 2864, 2228, 1580, 1474, 1440, 1351, 1281, 1242, 1137, 1093, 1057, 1027, 860, 806, 689.
- ^1H NMR: (500 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 7.30-7.64 (m, 3H, Ar), 3.37-3.54 (m, 12H), 3.37 (s, 3H).
- ^{13}C NMR: (125 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 161.39, 134.58, 125.31, 117.43, 116.84, 115.35, 113.03, 105.01, 71.87, 71.10, 70.59, 70.48, 69.68, 69.19, 59.13.



Şekil 6.17: 7 Nolu Bileşiğin FT-IR Spektrumu.

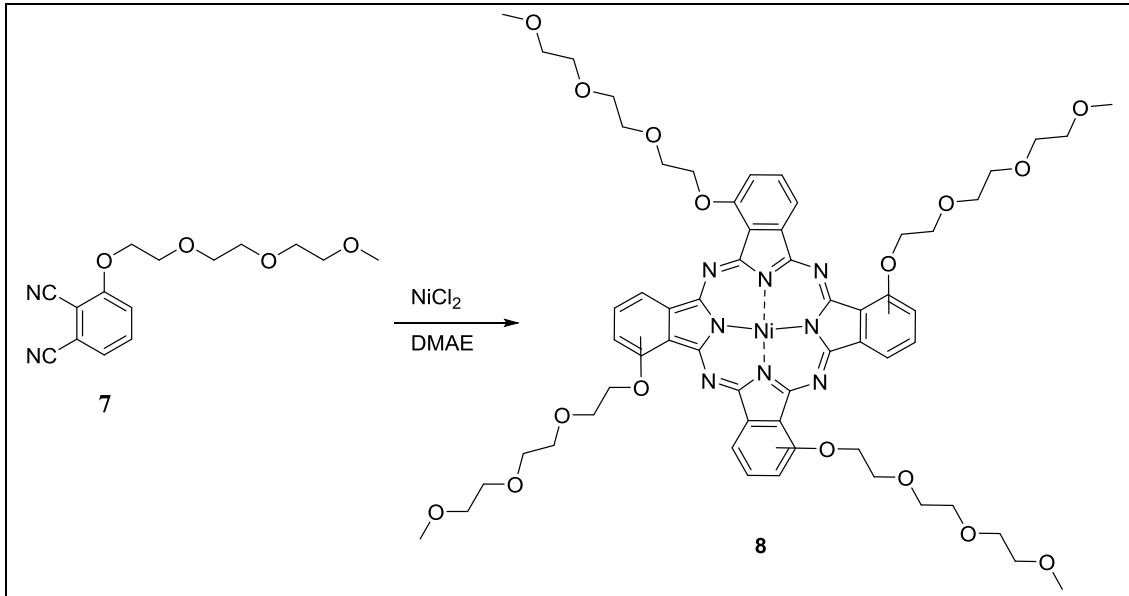


Şekil 6.18: 7 Nolu Bileşiğin ¹H NMR Spektrumu (CDCl₃).



Şekil 6.19: 7 Nolu Bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

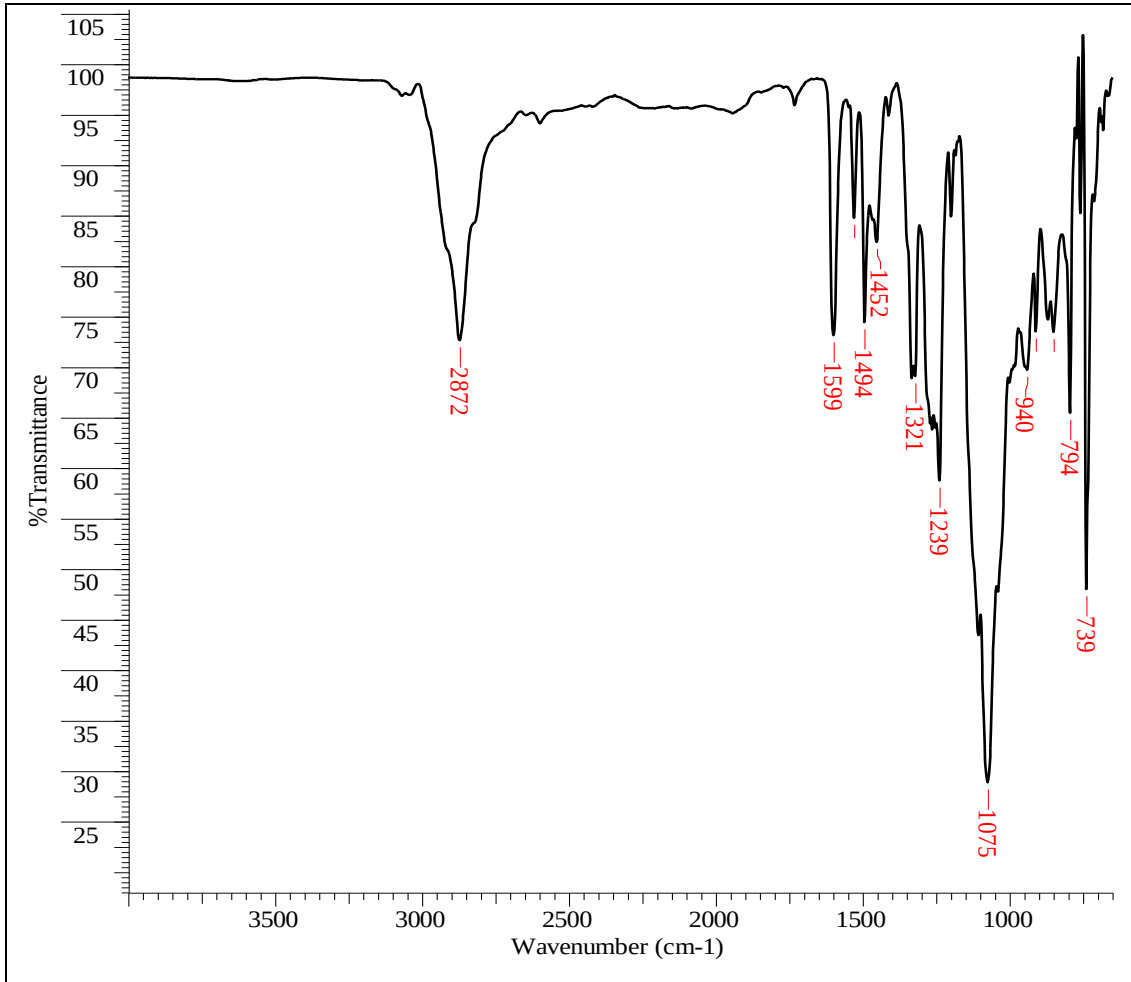
6.2.5. 1,8,15,22-Tetrakis(1,4,7,10-tetraoksaundesil) ftalosiyanınanto Nikel(II) (8) Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



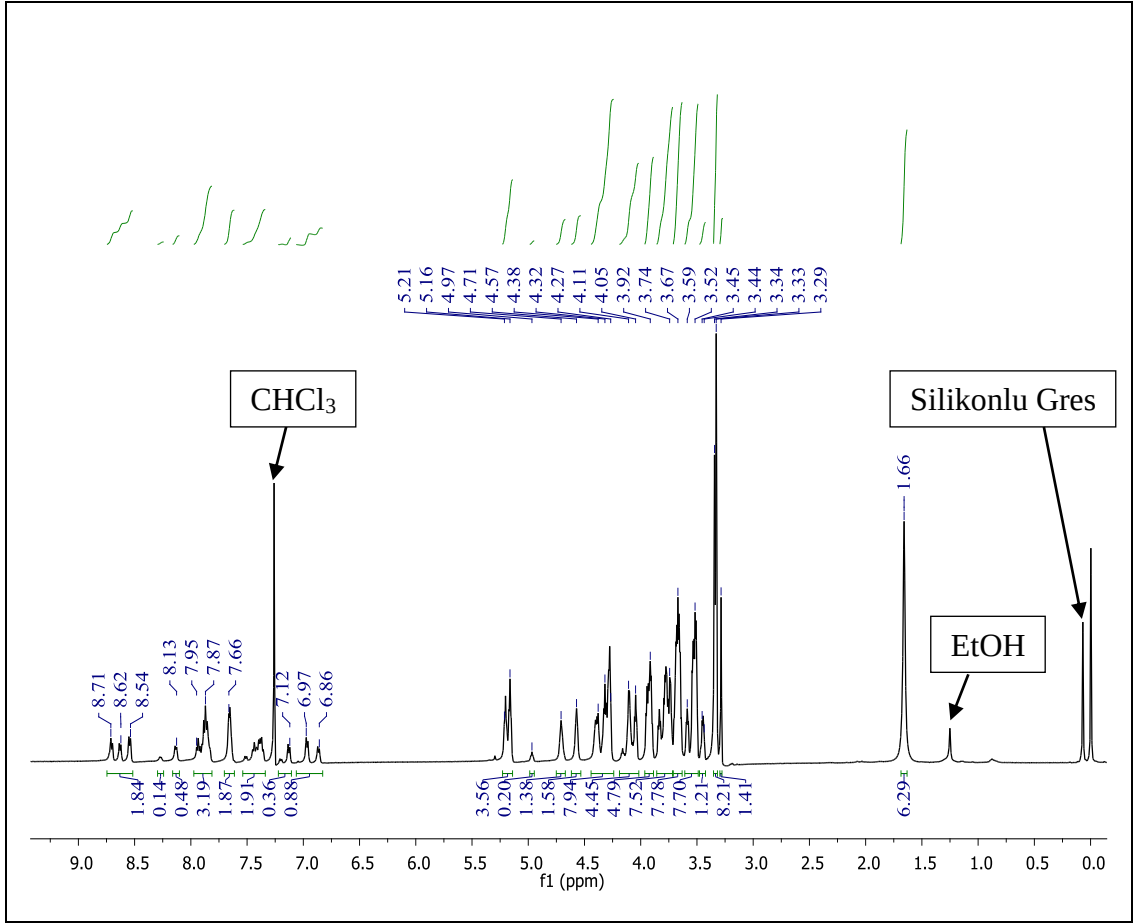
Şekil 6.20: 8 Nolu Bileşiğin Sentezi.

50 mL'lik reaksiyon balonuna (7) bileşiği (1.01 g, 3.91 mmol), kuru NiCl_2 (0.25 g, 1.93 mmol) ve kuru DMAE (5 mL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek argon atmosferi altında 200°C de 8 saat reflux edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirildi ve suya dökülerek çöktürüldü ve oluşan katı filtre ile ayrıldı. Katılar DCM ile çözüldü. Organik faz susuz sodyum sülfat ile kurutuldu, filtre kağıdı ile süzüldü ve süzüntünün çözücüsü (DCM) döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından silikajel dolgulu kolonda DCM çözücü sistemi kullanarak önce safsızlıklar alındı ve sonra solvent sistemi polarlaştırıldı. Kullanılan solvent sistemleri: DCM, 200/1 (DCM/EtOH), 100/1 (DCM/EtOH). Ardından ikinci bir etil asetat (EA) çözücü sistemli kolon kurularak safsızlıklar alındı ve sistem polarlaştırıldı. Kullanılan çözücü sistemleri: EA, 50/1 (EA/EtOH), 25/1 (EA/EtOH), 10/1 (EA/EtOH), 500 mL hekzan, 1/1 (Hekzan/DCM), DCM, 200/1 (DCM/EtOH), 100/1 (DCM/EtOH), 50/1 (DCM/EtOH), 25/1 (DCM/EtOH), 10/1 (DCM/EtOH). Böylelikle 10/1 (DCM/EtOH) çözücü sistemi kullanılarak (8) bileşiği elde edildi. Koyu mavi renkli görünümündeki ürün %35 verimle (377 mg) elde edildi.

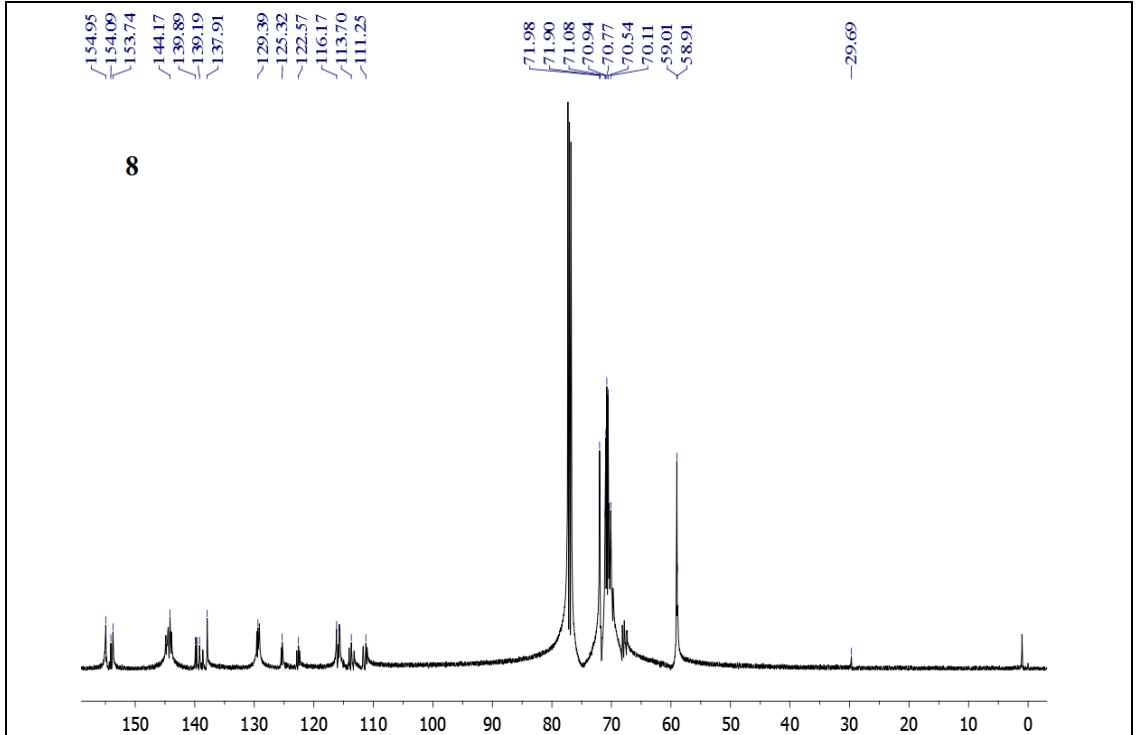
- $C_{60}H_{72}N_8NiO_{16}$, MA: 1219.95 g/mol.
- Erime Noktası: 107-109 °C.
- FT- IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 2872, 1599, 1494, 1452, 1321, 1239, 1075, 940, 794, 739.
- MALDI-TOF-MS (DHB): Hesaplanan ($C_{60}H_{72}N_8O_{16}Ni$) 1219.95 m/z , Bulunan 1219.70 m/z .
- ^1H NMR: (500 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 6.86–8.71 (3 m, 12 H, ArH), 3.29–5.21 (4 m, 48 H, $4CH_2$), 1.66 (bm, 12 H, $4CH_3$).
- ^{13}C NMR: (125 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 154.95-153.74, 144.17-137.91, 129.39-122.57, 116.17- 111.25, 71.98, 70.11, 59.01, 58.91, 29.69.



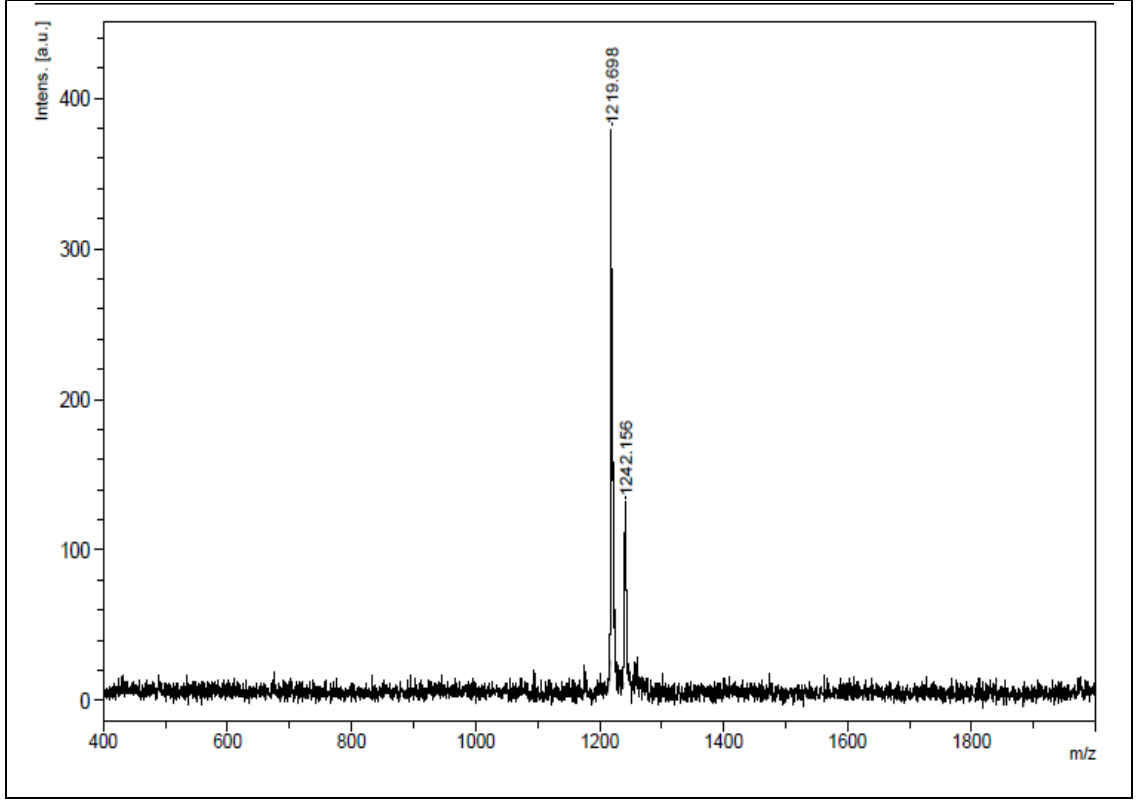
Şekil 6.21: **8** Nolu Bileşiğin FT-IR Spektrumu.



Şekil 6.22: **8** Nolu Bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

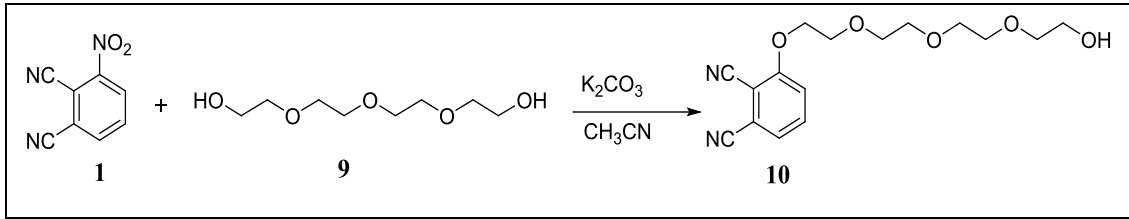


Şekil 6.23: **8** Nolu Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).



Şekil 6.24: **8** Nolu Bileşiğın Kütle Spektrumu (MALDI, DHB).

6.2.6. 3-(2-{2-[2-(2-hidroksietoksi)etoksi]etoksi}etoksi)ftalonitril (10) Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları

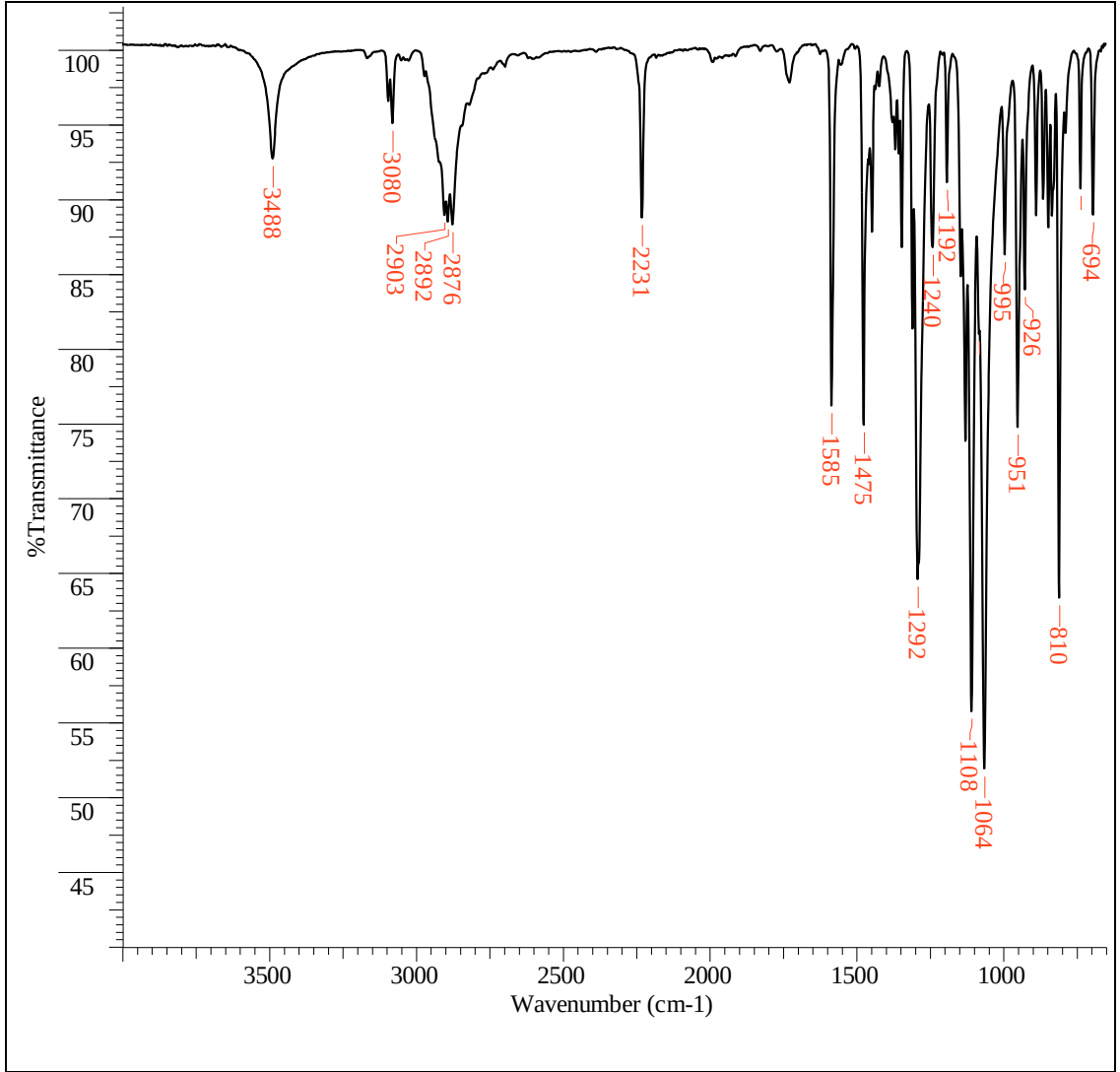


Şekil 6.25: **10** Nolu Bileşiğin Sentezi.

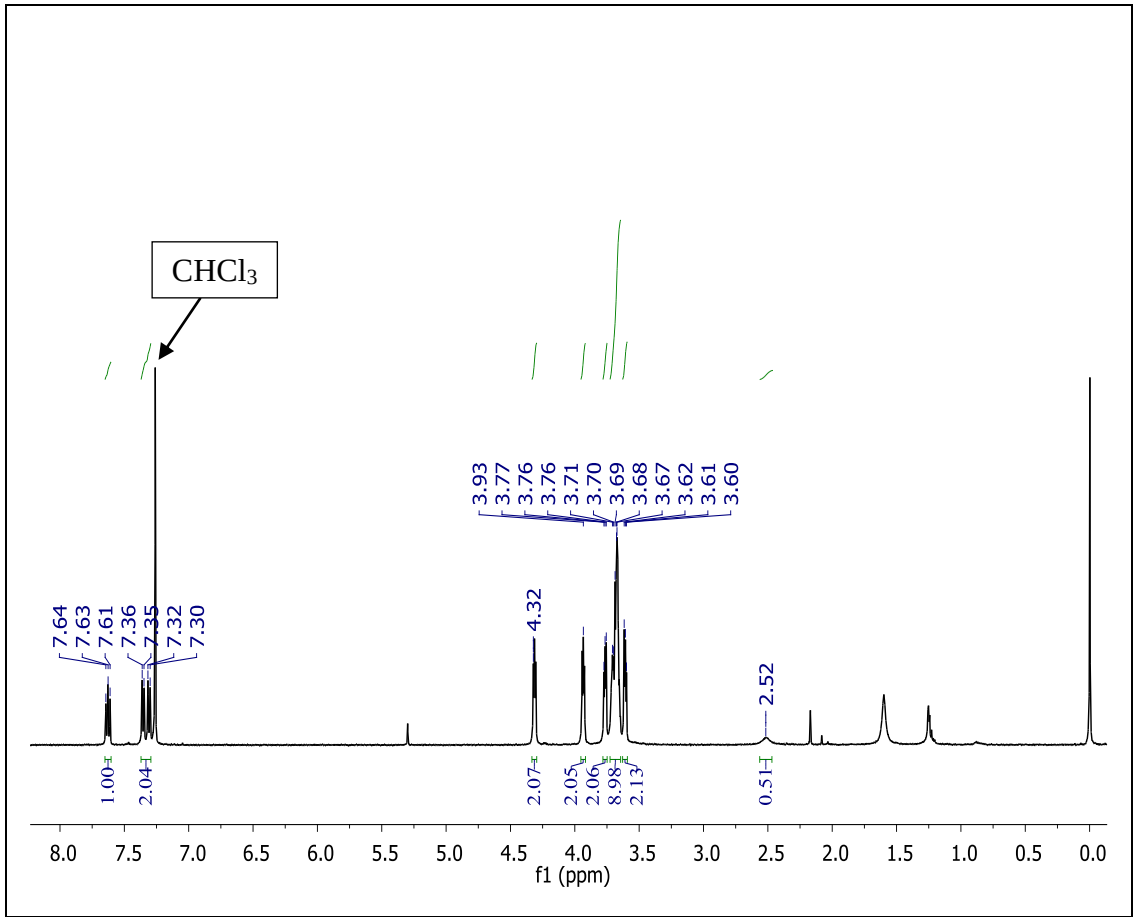
100 mL' lik reaksiyon balonu içerisine tatraetilenglikol (9) (3.99 g, 20.54 mmol), 3-Nitroftalonitril (1) (1.036 g, 5.98 mmol), kuru K₂CO₃ (7.32 g, 53.04 mmol) ve asetonitril (CH₃CN) (8 mL) konuldu. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek 1 gece oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı filtre ile ayrıldı. Balonun içerisinde kalan madde CH₃CN ile alındı. Süzgeç kağıdında kalan madde ise aseton ile çözüldü. Aseton ve CH₃CN fazları birleştirilip döner buharlaştırıcıda uzaklaştırdı. Kalan reaksiyon karışımından silikajel dolgulu kolonda DCM çözücü sistemi kullanarak önce safsızlıklar alındı ve çözücü sistemi polarlaştırıldı. Kullanılan çözücü sistemleri: DCM, 500/1 (DCM/EtOH), 250/1 (DCM/EtOH), 200/1 (DCM/EtOH), 100/1 (DCM/EtOH), 80/1 (DCM/EtOH), 60/1 (DCM/EtOH), 40/1 (DCM/EtOH), 20/1 (DCM/EtOH), 10/1 (DCM/EtOH), 4/1 (DCM/EtOH). Ardından ikinci bir DCM çözücü sistemli kolon kurularak önce safsızlıklar alındı ardından çözücü sistemi polarlaştırıldı. Kullanılan çözücü sistemleri: DCM, 100/1 (DCM/EtOH), 90/1 (DCM/EtOH), 80/1 (DCM/EtOH), 70/1 (DCM/EtOH), 50/1 (DCM/EtOH), 25/1 (DCM/EtOH), 4/1 (DCM/EtOH). Sonunda beyaz katı görünümünde (**10**) bileşiği %22 (422 mg) verimle elde edildi.

- C₁₆H₂₀N₂O₅, MA: 320.35 g/mol.
- FT- IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3488, 3080, 2903, 2892, 2876, 2231, 1585, 1475, 1292, 1240, 1192, 1108, 1064, 951, 926, 810, 694.
- ¹H NMR: (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.64 (m, 1 H, Ar), 7.36 (m, 2 H, Ar), 4.32 (m, 2 H, CH₂), 3.93 (m, 2 H, CH₂), 3.77–3.60 (m, 12 H, CH₂), 2.52 (s, 1 H, O–H).

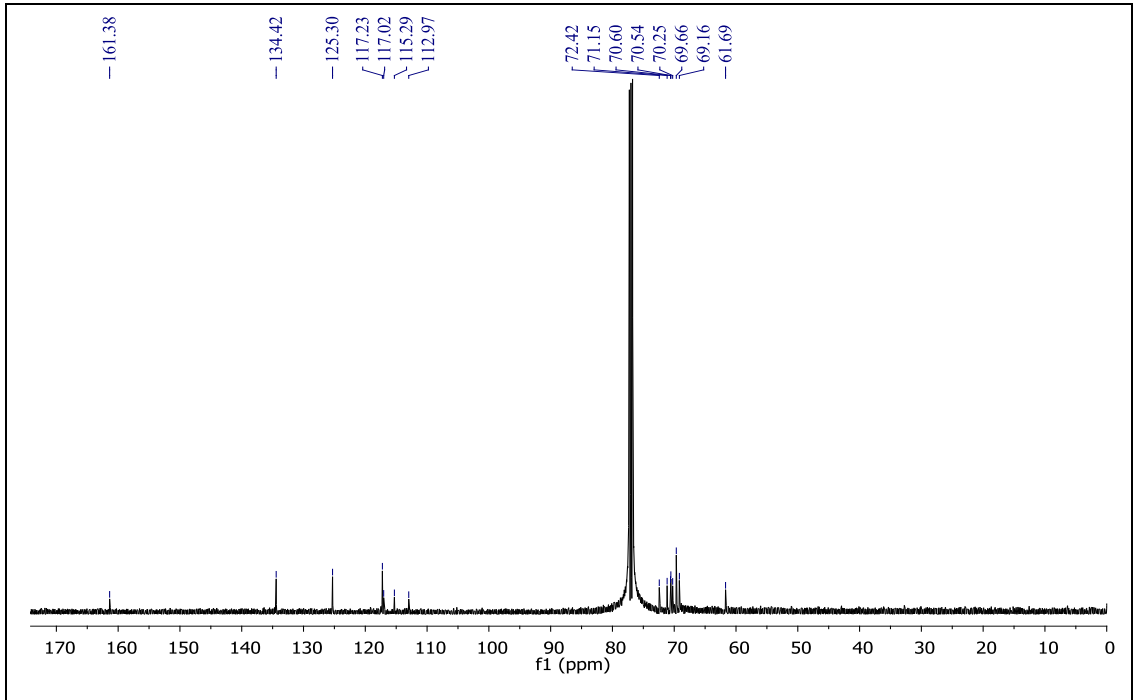
- ^{13}C NMR: (125 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 161.38, 134.42, 125.30, 117.23, 117.02, 115.29, 112.97, 72.42, 71.15, 70.60, 70.54, 70.25, 69.66, 69.16, 61.69.



Şekil 6.26: **10** Nolu Bileşiğin FT-IR Spektrumu.

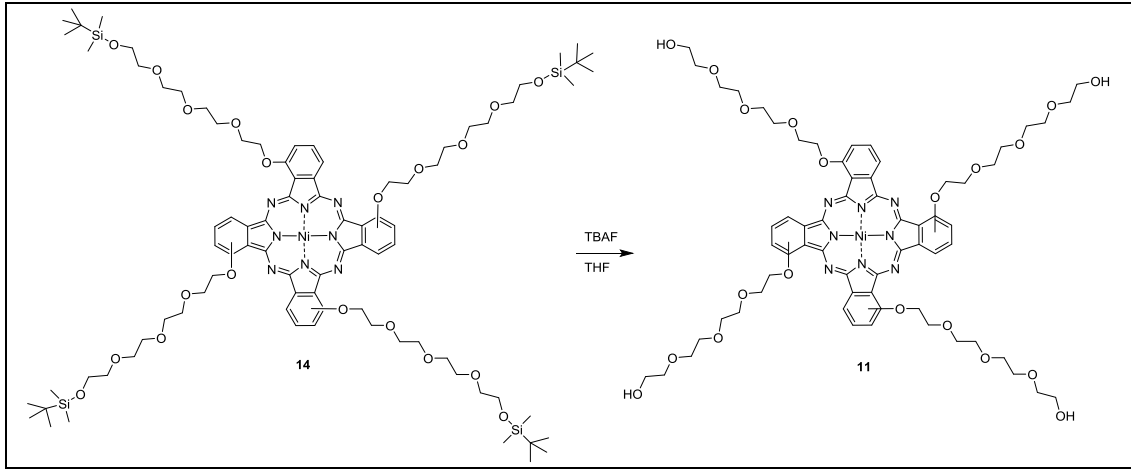


Şekil 6.27: **10** Nolu Bileşiğin ¹H NMR Spektrumu (CDCl₃).



Şekil 6.28: **10** Nolu Bileşiğin ¹³C NMR Spektrumu (CDCl₃).

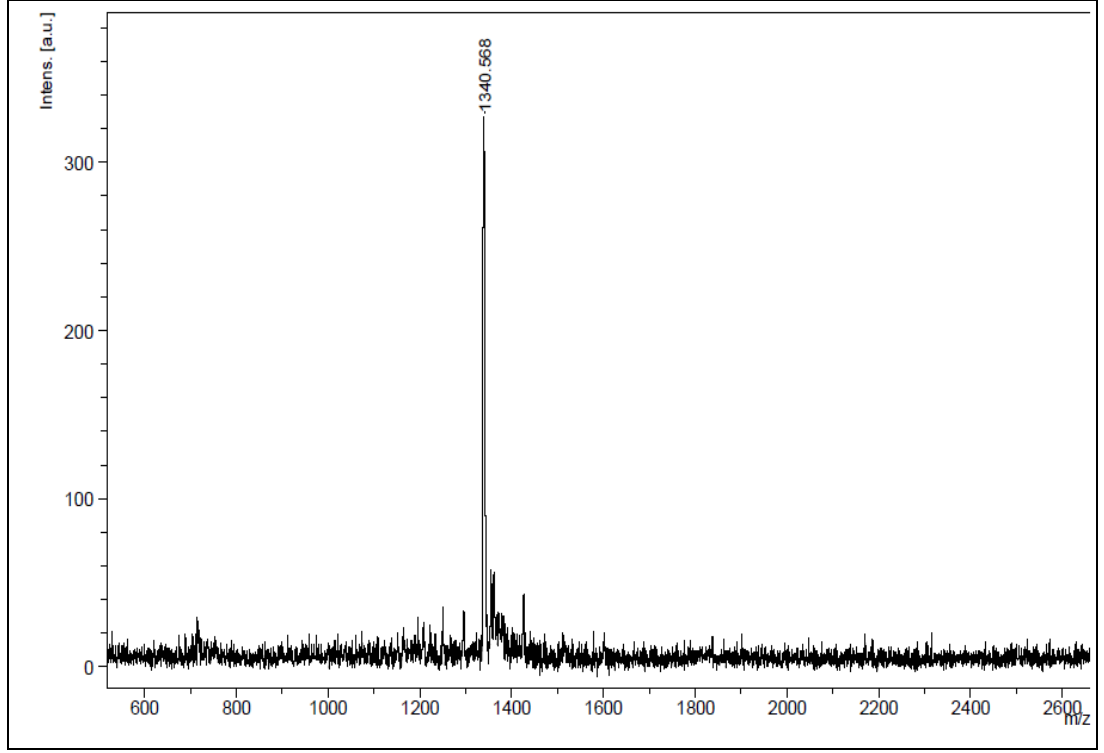
6.2.7. 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(3-(2-{2-[2-(2-hidroksietoksi)-etoksi]etoksi}ftalosiyanimato Nikel(II) (11) Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



Şekil 6.29: **11** Nolu Bileşiğin Sentezi.

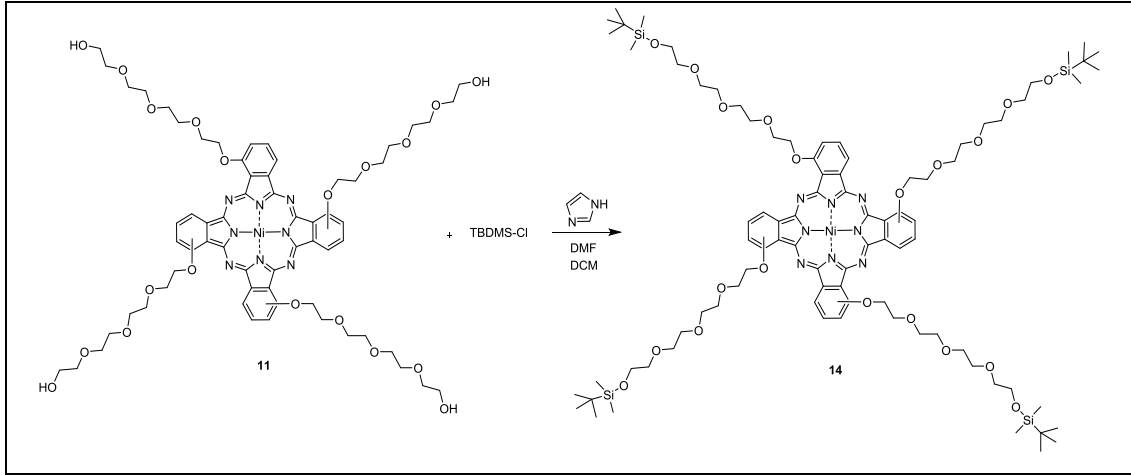
10 mL'lik reaksiyon balonuna (**14**) bileşiği (5 mg, 2.78 μmol) üzerine tetra-*n*-bütillamonyumflorür (TBAF) (8 mg, 33 μmol) ve THF (5 mL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. TLC ile kontrol edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Dönerli buharlaştırıcıda reaksiyon balonu içerisindeki çözücüler vakum altında uzaklaştırıldı. Ardından az miktar DCM ile madde çözülüp ayırma hunisi içerisine alınıp su ile üç kez yıkandı ve sodyum sülfat ile kurutuldu. Son olarak dönerli buharlaştırıcıda çözücüler vakum altında uzaklaştırıldı ve koyu mavi renkteki **11** numaralı tetraetilenglikol nikel ftalosiyanimato bileşiği %81 verimle (3 mg) elde edildi.

- $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{NiO}_{20}$, MA: 1340.07 g/mol.
- MALDI-TOF-MS (DIT): Hesaplanan ($\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{NiO}_{20}$) 1340.07 m/z , Bulunan 1340.568 m/z .



Şekil 6.30: **11** Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu (MALDI, DIT).

6.2.8. 14 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları

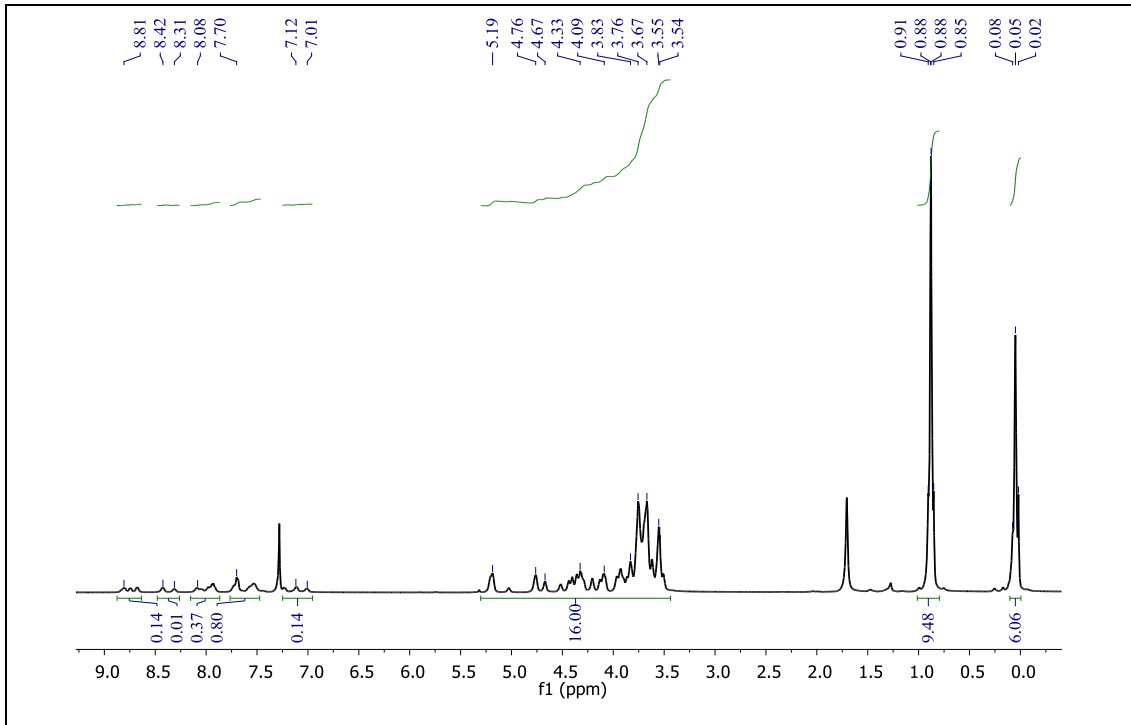


Şekil 6.31: **14** Nolu Bileşiğin Sentezi.

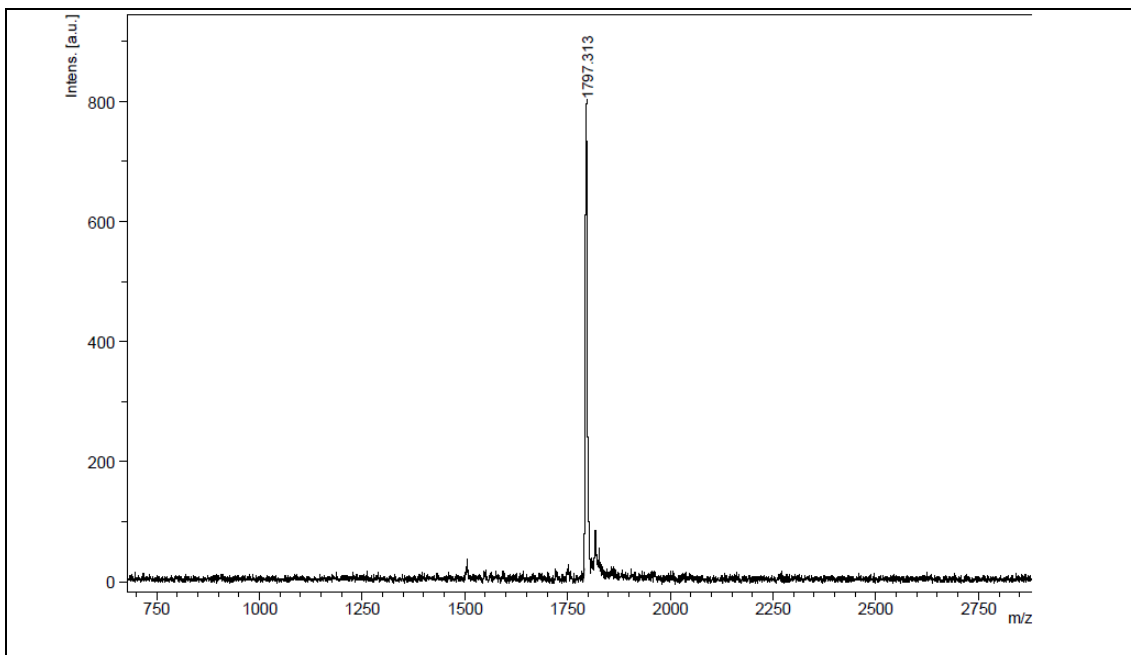
250 mL'lik reaksiyon balonu içerisinde bulunan **11** numaralı ham ftalosiyanın bileşiği (196 mg, 0.146 mmol) üzerine aşırısı olacak şekilde imidazol (227 mg, 3.33 mmol) ve tert-bütildimetilsilil klorür (TBDMS-Cl) (196 mg, 1.3 mmol) tartılarak konuldu. Üzerine 50 mL DMF eklendi. Oda sıcaklığında TLC ile kontrol edilerek iki gün karıştırıldı. Reaksiyon sonlanmadığı için imidazol (569 mg, 8.36 mmol) ve TBDMS-Cl (550 mg, 3.65 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edildiğinde yine sonlanmadığı görüldü ve tekrar imidazol (1 g, 14.69 mmol) ve TBDMS-Cl (1 g, 6.63 mmol) ve 30 mL DCM eklendi. Oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. TLC ile kontrol edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon ortamına su eklendi. Diklorometan uçturuldu ve böylece madde suda çökmüştü ve süzüldü. Katı madde etanol ile çözdürüldü ve sodyum sülfat ile kurutuldu. Dönerli buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından silikajel dolgulu kolonda hekzan çözücü sistemi kullanarak önce safsızlıklar alındı ve sonra solvent sistemi polarlaştırıldı. **14** numaralı ftalosiyanın bileşiği 50/1 (DCM/EtOH) sistemi ile alındı. Kullanılan solvent sistemleri: 50 mL hex + 50 mL DCM, 9/1 (DCM/Hex), 500/1 (DCM/EtOH), 200/1 (DCM/EtOH), 100/1 (DCM/EtOH), 50/1 (DCM/EtOH), 25/1 (DCM/EtOH), 10/1 (DCM/EtOH). Koyu mavi renkli görünümündeki ürün %2 verimle (5 mg) elde edildi.

- $C_{88}H_{136}N_8NiO_{20}Si_4$, MA: 1797.13 g/mol.

- MALDI-TOF-MS (DIT): Hesaplanan ($C_{88}H_{136}N_8NiO_{20}Si$) 1797.13 m/z , Bulunan 1797.31 m/z .
- ^1H NMR: (500 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 8.81-7.01 (12 H, aromatik), 5.19-3.54 (64 H, OCH_2CH_2), 0.91-0.85 (36 H, $4C(CH_3)_3$), 0.08-0.02 (24 H, $4Si(CH_3)_2$).



Şekil 6.32: **14** Nolu Bileşiğin ^1H NMR Spektrumu ($CDCl_3$).



Şekil 6.33: **14** Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu (MALDI, DIT).

KAYNAKLAR

- [1] Stetter J. R., Penrose W. R., (2002), "Understanding Chemical Sensors and Chemical Sensor Arrays (Electronic Noses): Past, Present, and Future", *Sensors Update*, 10 (1), 189–229.
- [2] Wang W., (2016), "Introductory Chapter: What is Chemical Sensor?", 1st Edition, Intech.
- [3] Erisman B. E., Allen L. G., Claisse J. T., Pondella D. J., Miller E. F., Murray J. H., (2011) "The illusion of plenty: hyperstability masks collapses in two recreational fisheries that target fish spawning aggregations", *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 68 (10), 1705–1716.
- [4] Bouvet M., Parra V., Suisse J. M., (2011), "Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions as new transducers for chemical sensors", *The European Physical Journal Applied Physics*, 56 (3), 34103.
- [5] Andre J. J., Holczer K., Petit P., Riou M. T., Clarisse C., Even R., Fourmigue M., Simon J., (1985), "Electrical and magnetic properties of thin films and single crystals of bis(phthalocyaninato)lutetium", *Chemical Physics Letters*, 115 (4-5), 463–466.
- [6] Bouvet M., Simon J., (1990), "Electrical properties of rare earth bisphthalocyanine and bisnaphthalocyanine complexes", *Chemical Physics Letters*, 172 (3-4), 299–302.
- [7] McCulloch R. B., Few G. S., Murray G. C., Aneja V. P., (1998), "Analysis of ammonia, ammonium aerosols and acid gases in the atmosphere at a commercial hog farm in eastern North Carolina, USA", *Nitrogen The Conference*, 263–268.
- [8] Krupa S. V., (2003), "Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: A review", *Environmental Pollution*, 124 (2), 179–221.
- [9] Oudendag D. A., Luesink, H. H., (1998), "The Manure Model: manure, minerals (N, P and K), ammonia emission, heavy metals and the use of fertiliser in Dutch agriculture", *Environmental Pollution*, 102 (1), 241–246.
- [10] Nicolas-Debarnot D., Poncin-Epaillard F., (2003), "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors", *Analytica Chimica Acta*, 475 (1-2), 1-15.
- [11] Simon J., (2002), "Enzymology and bioenergetics of respiratory nitrite ammonification", *FEMS Microbiology Reviews*, 26 (3), 285-309.
- [12] Kowalchuk G. A., Stephen J. R., (2001), "Ammonia-Oxidizing Bacteria: A Model for Molecular Microbial Ecology", *Annual Review of Microbiology*, 55 (1), 485–529.

- [13] Zakrzewska K., (2001), "Mixed oxides as gas sensors", *Thin Solid Films*, 391 (2), 229–238.
- [14] Srivastava R. K., Lal P., Dwivedi R., Srivastava S. K., (1994), "Sensing mechanism in tin oxide-based thick-film gas sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 21(3), 213-218.
- [15] Hübner H. P., Drost S., (1991), "Tin oxide gas sensors: An analytical comparison of gas-sensitive and non-gas-sensitive thin films", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 4 (3-4), 463–466.
- [16] Wang X., Miura N., Yamazoe N., (2000), "Study of WO₃ -based sensing materials for NH₃ and NO detection", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 66 (1-3), 74–76.
- [17] Xu C. N., Miura N., Ishida Y., Matsuda K., Yamazoe N., (2000), "Selective detection of NH₃ over NO in combustion exhausts by using Au and MoO₃ doubly promoted WO₃ element", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 65 (1-3), 163–165.
- [18] Göpel W., Schierbaum K. D., (1995), "SnO₂ sensors: current status and future prospects", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 26 (1-3), 1–12.
- [19] Wang Y. De., Wu X. H., Su Q., Li Y. F., Zhou Z. L., (2001), "Ammonia-sensing characteristics of Pt and SiO₂ doped SnO₂ materials", *Solid State Electronics*, 45 (2), 347–350.
- [20] Aslam M., Chaudhary V. A., Mulla I.S., Sainkar S. R., Mandale A. B., Belhekar A. A., Vijayamohanan K., (2002), "A highly selective ammonia gas sensor using surface-ruthenated zinc oxide", *Sensors and Actuators A: Physical*, 75 (2), 162–167.
- [21] Tomchenko A. A., Harmer G. P., Marquis B. T., Allen J. W., (2003), "Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93 (1-3), 126–134.
- [22] Winqvist F., Spetz A., Lundström I., Danielsson B., (1984), "Determination of ammonia in air and aqueous samples with a gas-sensitive semiconductor capacitor", *Analytica Chimica Acta*, 164, 127–138.
- [23] Lundström I., Spetz A., Winqvist F., Ackelid U., Sundgren H., (1990), "Catalytic metals and field-effect devices-a useful combination", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1 (1-6), 15–20.
- [24] Mayo N., Harth R., Mor U., Marouani D., Hayon J., Bettelheim A., (1995), "Electrochemical response to H₂, O₂, CO₂ and NH₃ of a solid-state cell based on a cation- or anion-exchange membrane serving as a solid polymer electrolyte", *Analytica Chimica Acta*, 310 (1), 139–144.

- [25] Lahdesmaki I., Andrzej L., Ivaska A., (1996), "A polypyrrole-based amperometric ammonia sensor", *Talanta*, 43 (1), 125-134.
- [26] Kukla A. L., Shirshov Y. M., Piletsky S. A., (1996), "Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 37 (3), 135-140.
- [27] Lähdesmäki I., Kubiak W. W., Lewenstam A., Ivaska A., (2000), "Interferences in a polypyrrole-based amperometric ammonia sensor", *Talanta*, 52 (2), 269-275.
- [28] Palmqvist E., Berggren Kriz C., Svanberg K., Khayyami M., Kriz D., (1995) "DC-resistometric urea sensitive device utilizing a conducting polymer film for the gas-phase detection of ammonia", *Biosensors and Bioelectronics*, 10 (3-4), 283-287.
- [29] Cai Q. Y., Jain M. K., Grimes C. A., (2001), "A wireless, remote query ammonia sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77 (3), 614-619.
- [30] Chabukswar V. V., Pethkar S., Athawale A. A., (2001), "Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77 (3), 657-663.
- [31] Timmer B., Olthuis W., Van Den Berg A., (2005), "Ammonia sensors and their applications - A review", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107 (2), 666-677.
- [32] Jeong H., Park J., Kim H., (2013), "Determination of NH_4^+ in Environmental Water with Interfering Substances Using the Modified Nessler Method", *Journal Chemistry*, 2013, 1-9.
- [33] Searle P. L., (1984), "The Berthelot or Indophenol Reaction and Its Use in the Analytical Chemistry of Nitrogen", *The Analyst*, 109 (5), 549-568.
- [34] O'donovan D. J., (1971), "Inhibition of the indophenol reaction in the spectrophotometric determination of ammonia", *Clinica Chimica Acta*, 32 (1), 59-61.
- [35] Mount G. H., Rumburg B., Havig J., Lamb B., Westberg H., Yonge D., Johnson K., Kincaid R., (2002), "Measurement of atmospheric ammonia at a dairy using differential optical absorption spectroscopy in the mid-ultraviolet", *Atmospheric Environment*, 36 (11), 1799-1810.
- [36] Jin Z., Su Y., Duan Y., (2001), "Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 72 (1), 75-79.
- [37] Lee Y. S., Joo B. S., Choi N. J., Lim J. O., Huh J. S., Lee D. D., (2003), "Visible optical sensing of ammonia based on polyaniline film", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93 (1-3), 148-152.

- [38] Boring C. B., Al-Horr R., Genfa Z., Dasgupta P. K., (2002), "Field Measurement of Acid Gases and Soluble Anions in Atmospheric Particulate Matter Using a Parallel Plate Wet Denuder and An Alternating Filter-Based Automated Analysis System", *Analytical Chemistry*, 74 (6), 1256–1268.
- [39] Erisman J. W., Otjes R., Hensen A., Jongejan P., Bulk P. V. D., Khlystov A., Möls H., Slanina S., (2001), "Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia", *Atmospheric Environment*, 35 (11), 1913–1922.
- [40] Matsuguchi M., Okamoto A., Sakai Y., (2003), "Effect of humidity on NH₃ gas sensitivity of polyaniline blend films", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 94 (1), 46–52.
- [41] Pacher P., Lex A., Eder S., Trimmel G., Slugovc C., List E. J. W., Zojer E., (2010), "A novel concept for humidity compensated sub-ppm ammonia detection", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145 (1), 181–184.
- [42] Bouvet M., Xiong H., Parra V., (2010), "Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions: oligothiophene/bisphthalocyanine (LuPc₂) and perylene/bisphthalocyanine as new structures for gas sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145 (1), 501-506.
- [43] Dumoulin F., Durmuş M., Ahsen V., Nyokong T., (2010), "Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs", *Coordination Chemistry Reviews*, 254 (23-24), 2792–2847.
- [44] Bouvet M., Gaudillat P., Kumar A., Sauerwald T., Schüler M., Schütze A., Suisse J. M., (2015), "Revisiting the electronic properties of Molecular Semiconductor - Doped Insulator (MSDI) heterojunctions through impedance and chemosensing studies", *Organic Electronics*, 26, 345–354.
- [45] Wannebroucq A., Meunier-Prest R., Chambron J. C., Brachais C. H., Suisse J. M., Bouvet M., (2017), "Synthesis and characterization of fluorophthalocyanines bearing four 2-(2-thienyl)ethoxy moieties: From the optimization of the fluorine substitution to chemosensing", *RSC Advances*, 7 (65), 41272–41281.
- [46] Chen Y., Bouvet M., Sizun T., Barochi G., Rossignol J., Lesniewska E., (2011), "Enhanced chemosensing of ammonia based on the novel molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155 (1), 165–173.
- [47] Lutsenko O. G., Kulinich V. P., Shaposhnikov G. P., Lyubomtsev A. V., (2004), "Synthesis and Study of Carboxysulfo Derivatives of Phthalic Acid and Octasubstituted Metal Phthalocyanines Based Thereon", *Russian Journal of General Chemistry*, 74 (2), 286-291.

- [48] Nemykin V. N., Tret'yakova I. N., Volkov S. V., Li V. D., Mekhryakova N. G., Kaliya O. L., Luk'yanets E. A., (2000), "Synthesis, structure and properties of coordination compounds of iron phthalocyanines and their analogues", *Russian Chemical Reviews*, 69 (4), 325–346.
- [49] Ough E. A., Stillman M. J., (1995), "Analysis of the Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectra of Low Spin ($S=1/2$) Iron(III) Phthalocyanine", *Inorganic Chemistry*, 34 (17), 4317–4325.
- [50] Sekota M., Nyokong T., (1996), "Cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry of osmium phthalocyanines in aqueous and non-aqueous solvents", *Polyhedron*, 15 (17), 2901–2908.
- [51] Nyokong T., (1993), "The nature of the oxidation products of dicyanoruthenium phthalocyanine in aqueous and non-aqueous solvents", *Polyhedron*, 12 (4), 375–381.
- [52] Nyokong T., Guthrie-Strachan J., (1993), "Kinetics of the reaction of cyanide with ruthenium phthalocyanine complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 208 (2), 239–242.
- [53] Çakıcı H., Esenpinar A. A., Bulut M., (2008), "Synthesis and characterization of novel phthalocyanines bearing quaternizable coumarin", *Polyhedron*, 27 (18), 3625–3630.
- [54] Schneider G., Wöhrle D., Spiller W., Stark J., Schulz-Ekloff G., (1994), "Photooxidation of 2-Mercaptoethanol by Various Water-Soluble Phthalocyanines in Aqueous Alkaline Solution Under Irradiation with Visible Light", *Photochemistry and Photobiology*, 60 (4), 333–342.
- [55] Lapok L., Schnurpfeil G., Gerdes R., Gorun S. M., Suvorova O., Kudryavtseva G. S., Wöhrle D., (2009), "Synthesis of charged triazatetrabenzcorroles, phthalocyanines and tetrapyridylporphyrin, and their activities in the co-sensitized photooxidation of 2-mercaptoethanol", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13 (03), 346–357.
- [56] Kaneko M., Ueno H., Masuda S., Suzuki K., Okimi H., Hoshino M., Lapok L., Wöhrle D., (2009), "Quenching of singlet photoexcited state of water soluble phthalocyanines and porphyrins by viologens interacting electrostatically", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 09 (09), 667–680.
- [57] Safavy A., Raisch K. P., Mantena S., Sanford L. L., Sham S. W., Krishna N. R., Bonner J. A., (2007), "Design and development of water-soluble curcumin conjugates as potential anticancer agents", *Journal of Medicinal Chemistry*, 50 (24), 6284–6288.
- [58] Ghadiali J. E., Stevens M. M., (2008), "Enzyme-responsive nanoparticle systems", *Advanced Materials*, 20 (22), 4359–4363.

- [59] Atilla D., Saydan N., Durmuş M., Gürek A. G., Khan T., Rück A., Walt H., Nyokong T., Ahsen V., (2007), "Synthesis and photodynamic potential of tetra- and octa-triethylenesulfonated zinc phthalocyanines", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186 (2-3), 298–307.
- [60] Simon J., Vacus J., (1995), "Luminescence and anti-aggregative properties of polyoxyethylene-substituted phthalocyanine complexes", *Advanced Materials*, 7 (9), 797-800.
- [61] Gürol I., Durmuş M., Ahsen V., Nyokong T., (2007), "Synthesis, photophysical and photochemical properties of substituted zinc phthalocyanines", *Dalton Transactions*, (34), 3782.
- [62] Piechocki C., Simon J., (1985), "ChemInform Abstract: Annelides. XI. Elaboration of Molecular Materials. Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanine Derivates Forming Discotic Mesophases", *Chemischer Informationsdienst*, 16 (35).
- [63] Guillon D., Weber P., Skoulios A., Piechocki C., Simon J., (1985), "Columnar Mesophases From Metal and Metal-Free Derivatives of Phthalocyanine", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 130 (3-4), 223–229.
- [64] Kroon J. M., Koehorst R. B. M., Van Dijk M., Sanders G. M., Sudhölter E. J. R., (1997), "Self-assembling properties of non-ionic tetraphenylporphyrins and discotic phthalocyanines carrying oligo(ethylene oxide) alkyl or alkoxy units", *Journal of Material Chemistry*, 7 (4), 615–624.
- [65] Kobayashi N., Higashi R., Ishii K., Hatsusaka K., Ohta K., (1999), "Aggregation, Complexation with Guest Molecules, and Mesomorphism of Amphiphilic Phthalocyanines Having Four- or Eight Tri(ethylene oxide) Chains", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 72 (6), 1263–1271.
- [66] Clarkson G. J., McKeown N. B., Treacher K. E., (1995), "Synthesis and characterisation of some novel phthalocyanines containing both oligo(ethyleneoxy) and alkyl or alkoxy side-chains: novel unsymmetrical discotic mesogens", *Journal of Chemistry Society Perkin Transactions 1*, 14, 1817-1823.
- [67] Karabörk M., Serin S. (2002), "Synthesis and Characterization of Phthalocyanines with Non-Ionic Solubilizing Groups", *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 32 (9), 1635-1647.
- [68] Tuncel S., Dumoulin F., Gailer J., Sooriyaarachchi M., Atilla D., Durmuş M., Bouchu D., Savoie H., Boyle R. W., Ahsen A., (2011), "A set of highly water-soluble tetraethyleneglycol-substituted Zn(II) phthalocyanines: Synthesis, photochemical and photophysical properties, interaction with plasma proteins and in vitro phototoxicity", *Journal of Chemistry Society Dalton Transactions*, 40 (16), 4067–4079.

- [69] Maillard P., Guerquin-Kern J. L., Momenteau M., Gaspard S., (1989), "Glycoconjugated Tetrapyrrolic Macrocycles", *Journal of American Chemical Society*, 111 (25), 9125–9127.
- [70] Choi C. F., Huang J. D., Lo P. C., Fong W. P., Ng D. K. P., (2008), "Glycosylated zinc(II) phthalocyanines as efficient photosensitisers for photodynamic therapy. Synthesis, photophysical properties and in vitro photodynamic activity", *Organic and Biomolecular Chemistry*, 6 (12), 2173–2183.
- [71] Cubbon R. C., (1964), "The Effect of Substituents on the Polymerisation of Lactams", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 80 (1), 44–53.
- [72] Boyle R. W., Leznoff C. C., (1993), "Vitro and in Vivo Photodynamic Activities", *British Journal of Cancer*, 67 (6), 1177–1181.
- [73] Hu M., Brasseur N., Zeki Yildiz S., Van Lier J. E., Leznoff C. C., (1998), "Hydroxyphthalocyanines as Potential Photodynamic Agents for Cancer Therapy", *Journal of Medicinal Chemistry*, 41 (11), 1789–1802.
- [74] Zorlu Y., Ermeýdan E. A., Dumoulin F., Ahsen V., Savoie H., Boyle R. W., (2009), "Glycerol and galactose substituted zinc phthalocyanines. Synthesis and photodynamic activity", *Photochemical and Photobiological Sciences*, 8 (3), 312–318.
- [75] Kimura M., Muto T., Takimoto H., Wada K., Ohta K., Hanabusa K., Shirai H., Kobayshi N., (2000), "Fibrous Assemblies Made of Amphiphilic Metallophthalocyanines", *Langmuir*, 16 (5), 2078–2082.
- [76] Zorlu Y., Un I., Dumoulin F., (2009), "Octasolketal-substituted phthalocyanines: synthesis and systematic study of metal effect and substitution pattern on ¹³C NMR", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13 (06), 760–768.
- [77] Zorlu Y., Dumoulin F., Durmuş M., Ahsen V., (2010), "Comparative studies of photophysical and photochemical properties of solketal substituted platinum(II) and zinc(II) phthalocyanine sets", *Tetrahedron*, 66 (17), 3248–3258.
- [78] Sesalan B. Ş., Koca A., Gül A., (2008), "Water soluble novel phthalocyanines containing dodeca-amino groups", *Dyes and Pigments*, 79 (3), 259–264.
- [79] Strassert C. A., Rodriguez M. E., Dixelio L. E., Awruch J., (2009), "A synthetic approach towards novel octa-substituted zinc(II) phthalocyanines with different solubility and photophysical properties", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 09 805, 361–367.

- [80] Fernandez D. A., Dixelio L. E., Awruch J., (1995), "Synthesis and Properties of Two New *N*-Alkyl Substituted Phthalocyanines", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 32 (2), 519-522.
- [81] Ribeiro A. O., Tome J. P. C., Neves M. G. P. M. S., Tome A. C., Cavaleiro J. A. S., Iamamoto Y., Torres T., (2006), "[1,2,3,4-Tetrakis(α/β -D-galactopyranos-6-yl)phthalocyaninato] zinc(II): a water-soluble phthalocyanine", *Tetrahedron Letters*, 47 (52), 9177–9180.
- [82] Koç V., Topal S. Z., Aydın Tektaş D., Ateş Ö. D., Önal E., Dumoulin F., Gürek A. G., Ahsen V., (2017), "Assessment of the relevance of GaPc substituted with azido-polyethylene glycol chains for photodynamic therapy. Design, synthetic strategy, fluorescence, singlet oxygen generation, and pH-dependent spectroscopic behaviour", *New Journal of Chemistry*, 41 (18), 10027–10036.
- [83] Bouvet M., Mateos M., Wannebroucq A., Navarrete E., Llobet E., (2019) "Tungsten oxide – lutetium bisphthalocyanine n-p-n heterojunction: From nanomaterials to a new transducer for chemosensing", *Journal of Material Chemistry C*, 7, 6448-6455.

ÖZGEÇMİŞ

Yıldız EK 1994 yılında Bursa’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bursa’da tamamladı. 2012 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümünü 2016 yılında başarıyla tamamladı. 2018 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başladı. Bu süre içerisinde 117Z623 numaralı TÜBİTAK-PIA Bosphorus ikili işbirliği projesinde bursiyer olarak çalışmıştır.