

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AABB VE A₂B₆ TİPİ ELEKTRON VERİCİ / ÇEKİCİ
FTALOSİYANİNLERİN TASARIMI VE SENTEZİ

GÜLÇİN EKİNEKER
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AABB VE A₂B₆ TİPİ ELEKTRON VERİCİ /
ÇEKİCİ FTALOSİYANİNLERİN TASARIMI
VE SENTEZİ

GÜLÇİN EKİNEKER
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. VEFA AHSEN
II. DANIŞMANI
YRD. DOÇ. DR. FABIENNE DUMOULIN

GEBZE

2017

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

**DESIGN AND SYNTHESIS OF PUSH/PULL
TYPE AABB AND A₂B₆
PHTHALOCYANINES**

GÜLÇİN EKİNEKER
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. VEFA AHSEN
II. THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. DR. FABIENNE DUMOULIN

GEBZE
2017

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18/01/2017 tarih ve 2017/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/02/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gülçin EKİNEKER'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Vefa AHSEN

ÜYE

: Prof. Dr. Ahmet GÜL

ÜYE

: Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE

: Prof. Dr. Devrim ATILLA

ÜYE

: Doç. Dr. Nilgün KABAY

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Elektron çekici / verici kromofor gruplar, hem ışık toplayıcı olarak ve hem de pekçok alanda kullanılmaları nedeniyle bilim insanları tarafından ilgi kaynağı olmuşlardır. Literatürde üstün özelliklere (spektroskopik, elektronik vb.) sahip elektron çekici / verici kromofor gruplara sahip A_3B tipi ftalosiyanınlar ve bunların türevleri bulunmaktadır. Kullanılan bileşikler geliştirmek adına, bu tez kapsamında tamamen farklı elektron çekici / verici türevler tasarlanarak sentez ve analizleri tamamlandı.

İlk olarak, farklı ara bağlayıcı (elektron çekici grup SO_2 , elektron verici grup O yada S) ve farklı esnekliklere (alkil yada aromatik) sahip dimerik B_3A-AB_3 (A_2B_6) tipi ftalosiyanınlar tanımlandı. Dimerik ftalonitrillerin tüm karakterizasyonlarını gerçekleştirmek için özel çabalar sarf edildi.

İkinci olarak, elektron çekici / verici grupların yer aldığı AABB tipi asimetrik ftalosiyanınlar, dimerik ve monomerik ftalonitril karışımların istatistiksel siklotetramerizasyonuna dayanan köprü yöntemi kullanılarak hazırlandılar. Reaksiyon şartlarını optimize etmek için çok büyük çabalar sarf edildi. 5 atomlu ara bağlayıcı kullanılması ile hedeflenen AABB ftalosiyanınların elde edilemediğini buna karşın 8 ve daha fazla bağlayıcı atom ilavesinin istenen moleküllerin elde edilmesini sağladığı görüldü. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla, simetrik (tamamen elektron çekici veya elektron verici gruplar ile süstitüe edilmiş) ftalosiyanınlar referans bileşik olması için ayrıca hazırlandı.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, Asimetrik Ftalosiyanın, Elektron Çekici, Elektron Verici, AABB, A_2B_6 , Dimerik, elektron çekici/verici.

SUMMARY

Push-pull chromophores raise increasing interest as they found application in numerous fields and more especially for light harvesting purposes. Phthalocyanines are chromophores with outstanding properties (spectroscopic, electronic, etc.) and several push-pull derivatives of A_3B type have been reported. To extend the range of available compounds, entirely novel type of push-pull derivatives have been designed, prepared and characterized in the framework of the PhD.

First, dimeric phthalocyanines of B_3A-AB_3 (A_2B_6) type are described, with spacers of different nature (electron withdrawing with SO_2 grafting, electron donating with O or S grafting), and different flexibility (alkyl or aromatic). Special efforts have been done to achieve complete characterization of the precursor dimeric phthalonitriles.

In a second part, asymmetrically substituted phthalocyanines with the adjacent AABB push-pull substitution patterns have been prepared by the bridge method based on cyclotetramerisation of statistical mixtures of a dimeric and a monomeric phthalonitriles. Substantial efforts on the optimization of the reaction conditions have been done. It has been demonstrated that using spacer of 5 atoms does not allow obtaining the targeted AABB phthalocyanines, whereas addition of 8 more atoms led to the desired molecules. For each series and for rigorous comparison purposes, reference compounds (entirely substituted with electron-donating or electron-withdrawing substituents) have been prepared as well.

Key Words: Phthalocyanine, Asymmetric Phthalocyanine, Electron-withdrawing, Electron-donating, AABB, A_2B_6 , Dimeric, push-pull.

TEŞEKKÜR

Başta, doktora eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanlarım Prof. Dr. Vefa AHSEN ve Yrd. Doç. Dr. Fabienne DUMOULİN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen Gebze Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı ve aynı zamanda tez izleme jürimde yer alan Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e teşekkür ederim.

Tez izleme jürimde yer alan ve değerli görüşlerini aldığım sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL, ve GTÜ Kimya Bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve uzmanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarında deneyim ve düşüncelerini paylaşmaktan kaçınmayan başta Muzaffer KÖÇ, Ufuk KUMRU, Songül YAŞAR, Deniz KUTLU TARAKÇI, Zeynel ŞAHİN, Ömer GÖLER, Serkan ALPUGAN ve Elif ÇENGELKÖY'E çok teşekkür ederim.

Akademik kariyerimin her aşamasında maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan sevgili eşim Kenan EKİNEKER'e ve çocuklarım Mehmet Sarp EKİNEKER ve Ulaş EKİNEKER'e, annem Nurten KARA, kardeşim Burçin KARA ve babama en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında beni destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ	1
2. FTALOSİYANİNLER İLE İLGİLİ KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Asimetrik Ftalosiyanınler	3
2.1.1. İstatistiksel Kondenzasyon Metodu	4
2.1.2. Polimer Destek Metodu (AB_3)	6
2.1.3. Subftalosiyanın Halka Genişleme Metodu (AB_3)	8
2.2. ABAB Tipi Asimetrik Ftalosiyanınlerin Sentezi	9
2.2.1. Köprü Metodu	10
2.2.2. Leznoff Metodu	12
2.3. Dimerik Ftalosiyanınler(A_3B-BA_3)	14
2.3.1. Pens (Clamshell) Tipi Dimerik Ftalosiyanınler	14
2.3.2. Düzlemsel (Planar) Dimerik Ftalosiyanınler	16
2.3.3. Top (Ball) Tipi Dimerik Ftalosiyanınler	19
3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	20
3.1. Güneş Pilleri	20
3.1.1. Boya İle Duyarlaştırılmış Güneş Pilleri (DSSC)	21
3.1.2. Hetero Birleşimli Güneş Pilleri (Hetero Bulk Junction Solar Cells)	22
3.1.3. Güneş Pili Uygulamalarında Elektron Çekici/Verici Grupları Bulunduran Ftalosiyanınler	23
3.2. Nonlineer Optik	29
3.3. Diğer Uygulamalarda Eelektron Çekici / Verici Grupları Bulunduran Ftalosiyanınler	31
4. TEZ ÇALIŞMASININ KONUSU ve AMACI	35
4.1. Hedeflenen Moleküller	35
4.2. Tasarım	35
4.2.1. Monomerik Ftalonitriller (A)	36

4.2.2. Bisftalonitriller (B)	37
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	38
5.1. 5 Atomlu Ara Bağlayıcı Seri (5AAB)	38
5.1.1. Bisftalonitriller (5AAB)	38
5.1.2. A ₃ B-BA ₃ (5AAB) Tipi Ftalosiyeninler	45
5.1.3. AABB (5AAB) Tipi Ftalosiyeninler	53
5.2. 8 Atomlu Ara Bağlayıcı Seri (8AAB)	57
5.2.1. Bisftalonitriller (8AAB)	57
5.2.2. AABB (8AAB) Tipi Ftalosiyeninler	63
6. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN CİHAZ VE MADDELER	69
7. DENEYSEL KISIM VE SPEKTRUMLAR	71
7.1. Tez Kapsamında Tasarlanan Bileşiklerin Numaralandırılması	71
7.2. Sentez ve Spektrumlar	76
7.2.1. 1 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	76
7.2.2. 2 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	77
7.2.3. 3 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	78
7.2.4. 4 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	79
7.2.5. 5 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	80
7.2.6. 6 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	81
7.2.7. 7 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	82
7.2.8. 8 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	83
7.2.9. 9 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	87
7.2.10. 10 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	91
7.2.11. 11 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	95
7.2.12. 12 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	100
7.2.13. 13 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	105
7.2.14. 14 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	110
7.2.15. 15 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	114
7.2.16. 16 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	117
7.2.17. 17 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	120
7.2.18. 18 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	123
7.2.19. 19 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	125
7.2.20. 20 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	127
7.2.21. 21 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	133
7.2.22. 22 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	139
7.2.23. 23 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	145
7.2.24. 24 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları	149

7.2.25. 25 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	151
7.2.26. 26 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	153
7.2.27. 27 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	155
7.2.28. 28 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	157
7.2.29. 29 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	159
7.2.30. 30 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	161
7.2.31. 31 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	163
7.2.32. 32 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	165
7.2.33. 33 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	169
7.2.34. 34 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	172
7.2.35. 35 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	175
7.2.36. 36 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	177
7.2.37. 37 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	179
7.2.38. 38 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	185
7.2.39. 39 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları	191
8. SONUÇLAR	197
KAYNAKLAR	198
ÖZGEÇMİŞ	207
EKLER	208

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
Hz	: Hertz
MHz	: Megahertz
R	: Güvenirlik Katsayısı
R_w	: Ağırlıklı Güvenirlik Katsayısı
λ	: Dalga Boyu
a, b, c, β	: Birim Hücre Parametreleri
F(000)	: Birim Hücre İçindeki Elektron Sayısı
Z	: Birim Hücre İçindeki Molekül Sayısı
ρ	: Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu
5AAB	: 5 Atomlu Ara Bağlayıcı
8AB	: 8 Atomlu Ara Bağlayıcı
BET	: Geri Elektron Transfer
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene(1,5,5)
DCM	: Diklorometan
DFWM	: Dejenere Dört Dalga Karıştırma
DHB	: 2,5-dihidroksibenzoik asit
DIT	: 1,8,9-antrasentriol
DMAE	: <i>N,N</i> -dimetilaminoetanol
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSSC	: Boya ile Duyarlılaştırılmış Güneş Pili
EFISH	: Elektrik Alanla İndüklenen İkinci Harmonik Üretimi
EI	: Electron Injection
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
HRS	: Hiper-Rayleigh Saçılımı
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NLO	: Nonlinear Optik
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
OKG	: Optik Kerr Kapısı
OPVs	: Organik Fotovoltaikler

Pc	: Ftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik Terapi
SHG	: Second Harmonic Generation
Sub-BPc	: Subftalosiyenin
TAS	: Transient Absorpsiyon Spektroskopisi
THF	: Tetrahidrofur
THG	: Üçüncü Harmonik Üretimi
THP	: Triazolehemiporfirazinat
TLC	: Thin Layer Chromatography
UV-vis	: Ultraviyole-Visible

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Ftalosiyanınların 18 π Elektronunun Gösterimi.	2
2.2: Asimetrik Ftalosiyanınların Tipleri ve Gösterimleri.	3
2.3: Ftalonitril Karışımının Siklotetramerizasyonu ile Asimetrik Ftalosiyanınların Sentezi.	4
2.4: Sterik Engel Yönlendirmesi Etkisi ile Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi.	6
2.5: AB ₃ Tipi Ftalosiyanınların Polimer Destek Yaklaşımı ile Hazırlanmasının Şematik Gösterimi.	7
2.6: Polimer Destek Yaklaşımıyla A ₃ B Tipi Ftalosiyanınların Hazırlanması.	8
2.7: Subftalosiyanınların Genişlemesi Yöntemi ile Metalsız AB ₃ Tipi Ftalosiyanın Sentezi.	8
2.8: ABAB Tipi Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi.	9
2.9: Asimetrik ABAB Tipi Ftalosiyanın Sentezi.	10
2.10: ABAC Tipi Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi.	10
2.11: Köprü Metodu Kullanılarak AABB Tipi Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi.	11
2.12: Bisftalonitril ve Monomerik Ftalonitrilden AABB Tipi Ftalosiyanın Sentezi.	11
2.13: Köprü Metodu Kullanılarak AABB Tipi Makromolekül Sentezi.	12
2.14: “Yarı-Pc” Oluşumu ile Asimetrik AABB Tipi Ftalosiyanın Sentezi.	13
2.15: Asimetrik AABB Tipi Ftalosiyanınların “Yarı-Pc” ile Sentezi.	13
2.16: Dimerik Ftalosiyanınların Sentezi.	14
2.17: Asimetrik Ftalosiyanınlarından Clamshell Tipi Dimerik Ftalosiyanın Sentezi.	16
2.18: Sülfö Süstitüe Dimerik Kobalt Ftalosiyanın.	16
2.19: Asimetrik Ftalosiyanınlarından Düzlemsel (Planar) Dimerik Ftalosiyanın Sentezi.	17
2.20: Düzlemsel Dimerik Ftalosiyanınların.	17
2.21: Heteronükleer Komplekslerin Sentezi.	19
2.22: Top (Ball) Tipi Dimerik Ftalosiyanın Sentezi.	19

3.1:	Boya ile Duyarlılaştırılmış Güneş Pillerinin Şematik Gösterimi.	21
3.2:	Hetero Birleşimli Güneş Pillerinin Şematik Gösterimi.	23
3.3:	PCH001, PCH003 ve PCH008 Molekül Yapıları.	24
3.4:	TT1 ve TT9 Molekül Yapıları.	25
3.5:	TT1, TT6, TT7 ve TT15 Molekül Yapıları.	26
3.6:	1 ve 2 Moleküller Yapıları.	27
3.7:	TT-1, TT-30 ve TT-32 Molekül Yapıları.	28
3.8:	Elektron çekici / verici Gruplu Asimetrik Ftalosiyanin.	30
3.9:	Asimetrik Ftalosiyaninlerin Molekül Yapıları.	31
3.10:	Asimetrik Ftalosiyaninlerin Molekül Yapıları.	32
3.11:	Asimetrik Ftalosiyaninlerin Molekül Yapıları.	33
3.12:	Elektron Verici/Çekici Homodimetallik Pc-THP (triazolehemiporphyrinate) Molekül Yapısı.	34
4.1:	AABB ve A ₃ B-BA ₃ Tipi Ftalosiyaninlerin Gösterimi.	35
4.2:	Monomerik Ftalonitrillerin (A) Şematik Gösterimi.	37
4.3:	Bisftalonitrillerin (B) Şematik Gösterimi.	37
5.1:	Bisftalonitrillerin (5AAB) Gösterimi.	38
5.2:	Bisftalonitrillerin (5AAB) (11, 12, 13 ve 14) Üst Üste Konulmuş FT-IR Spektrumları.	40
5.3:	Bisftalonitrillerin (5AAB) X-Işınımı Tek Kristal Analizi ile Bulunan Bileşik Yapıları.	42
5.4:	Bisftalonitrillerin (5AAB) (11, 12, 13 ve 14) DMSO- <i>d</i> ₆ Alt Alta ¹ H-NMR Spektrumları.	43
5.5:	Bisftalonitrillerin (5AAB) (11, 12, 13 ve 14) DMSO- <i>d</i> ₆ Alt Alta ¹³ C-NMR Spektrumları.	44
5.6:	Hedeflenen A ₃ B-BA ₃ (5AAB) Dimerik Ftalosiyaninlerin Şematik Gösterimi.	45
5.7:	17, 20, 21 ve 22 Numaralı Bileşiklerin Farklı Çözücüler ve Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	51
5.8:	17, 20, 21, 22 ve 23 Numaralı Bileşiklerin THF İçerisinde Gözlenen UV-vis Spektrumları.	52
5.9:	Hedeflenen AABB tipi Ftalosiyaninin Şematik Gösterimi.	53
5.10:	27, 29 Numaralı Bileşiklerinin İnce Tabaka Kromatografisi İle Yapılan Çalışma.	55

5.11:	28, 30 ve 31 Numaralı Bileşiklerinin İnce Tabaka Kromatografisi İle Yapılan Çalışma.	55
5.12:	Bisftalonitriller (8AAB).	57
5.13:	Bisftalonitrillerin (8AAB) (32, 33 ve 34) Alt Alta Konulmuş FT-IR Spektrumları.	60
5.14:	Bisftalonitrillerin (8AAB) (32 ve 33) Alt Alta ^1H -NMR Spektrumları.	61
5.15:	Bisftalonitrillerin (8AAB) (32 ve 34) Alt Alta ^{13}C -NMR Spektrumları.	62
5.16:	Hedeflenen AABB (8AAB) Asimetrik Ftalosiyeninlerin Şematik Gösterimi.	63
5.17:	37, 38 ve 39 Numaralı Bileşiklerin Farklı Çözücüler ve Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	67
5.18:	37, 38 ve 39 Numaralı Bileşiklerin THF İçerisinde Gözlenen UV-vis Spektrumları.	68
7.1:	Tez Kapsamında Tasarlanan Monomerik Ftalonitriller, Bisftalonitriller ve Simetrik Ftalosiyeninlerin Numaralandırılması.	71
7.2:	Tez Kapsamında Tasarlanan Dimerik Ftalosiyeninlerin (5AAB) Numaralandırılması.	72
7.3:	Tez Kapsamında Tasarlanan AABB (5AAB) Tipi Ftalosiyeninler ve Bisftalonitrillerin (8AAB) Numaralandırılması.	74
7.4:	Tez Kapsamında Tasarlanan AABB (8AAB) Tipi Ftalosiyeninlerin Numaralandırılması.	75
7.5:	1 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	76
7.6:	2 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	77
7.7:	3 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	78
7.8:	4 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	79
7.9:	5 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	80
7.10:	6 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	81
7.11:	7 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	82
7.12:	8 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	83
7.13:	8 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	84
7.14:	8 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	84
7.15:	8 Bileşiğinin CDCl_3 İçinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu.	85

7.16:	8 Bileşiğinin CDCl_3 İçinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu.	85
7.17:	9 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	87
7.18:	9 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	88
7.19:	9 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	88
7.20:	9 Bileşiğinin CDCl_3 İçinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu.	89
7.21:	9 Bileşiğinin CDCl_3 İçinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu.	89
7.22:	10 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	91
7.23:	10 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	92
7.24:	10 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB)	92
7.25:	10 Bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ İçinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu	93
7.26:	10 Bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ İçinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu	93
7.27:	11 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	95
7.28:	11 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	96
7.29:	11 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	96
7.30:	11 Bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ İçinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu.	97
7.31:	11 Bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ İçinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu.	97
7.32:	11 Numaralı Bileşiğin X-Işınımı Tek Kristal Analizi ile Bulunan Bileşik Yapısı.	98
7.33:	12 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	100
7.34:	12 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	101
7.35:	12 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	101
7.36:	12 Bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ İçinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu.	102
7.37:	12 Numaralı Bileşiğin X-Işınımı Tek Kristal Analizi ile Bulunan Bileşik Yapısı.	103
7.38:	13 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	105
7.39:	13 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	106
7.40:	13 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	106
7.41:	13 Bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ İçinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu.	107
7.42:	13 Bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ İçinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu.	107
7.43:	13 Numaralı Bileşiğin X-Işınımı Tek Kristal Analizi ile Bulunan Bileşik Yapısı.	108
7.44:	14 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	110
7.45:	14 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	111
7.46:	14 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	111

7.47:	14 Bileşiğinin CDCl ₃ İçinde Alınan ¹ H-NMR Spektrumu.	112
7.48:	14 Bileşiğinin CDCl ₃ İçinde Alınan ¹³ C-NMR Spektrumu.	112
7.49:	15 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	114
7.50:	15 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	115
7.51:	15 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	115
7.52:	15 Bileşiğinin (4×10 ⁻⁶ M)Toluen İçindeki UV-vis Spektrumu.	116
7.53:	16 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	117
7.54:	16 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	118
7.55:	16 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	118
7.56:	16 Bileşiğinin (8×10 ⁻⁶ M)Toluen İçindeki UV-vis Spektrumu.	119
7.57:	17 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	120
7.58:	17 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	121
7.59:	17 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	121
7.60:	17 Bileşiğinin (4×10 ⁻⁶ M)Toluen İçindeki UV-vis Spektrumu.	122
7.61:	18 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	123
7.62:	18 Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	124
7.63:	19 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	125
7.64:	19 Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	126
7.65:	20 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	127
7.66:	20 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	128
7.67:	20 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	129
7.68:	20 Bileşiğinin (6×10 ⁻⁶ M) THF İçindeki UV-vis Spektrumu.	129
7.69:	20 Bileşiğinin (6×10 ⁻⁶ M) CHCl ₃ İçindeki UV-vis Spektrumu.	130
7.70:	20 Numaralı Bileşiğin THF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	131
7.71:	20 Numaralı Bileşiğin Toluen İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	131
7.72:	20 Numaralı Bileşiğin CHCl ₃ İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	132
7.73:	20 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları	132
7.74:	21 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	133

7.75:	21 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	134
7.76:	21 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	135
7.77:	21 Bileşiğinin (6×10^{-6} M) THF İçindeki UV-vis Spektrumu.	135
7.78:	21 Bileşiğinin (6×10^{-6} M) CHCl_3 İçindeki UV-vis Spektrumu.	136
7.79:	21 Numaralı Bileşiğin THF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	137
7.80:	21 Numaralı Bileşiğin Toluen İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	137
7.81:	21 Numaralı Bileşiğin CHCl_3 İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	138
7.82:	21 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	138
7.83:	22 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	139
7.84:	22 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	140
7.85:	22 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	141
7.86:	22 Bileşiğinin (6×10^{-6} M) THF İçindeki UV-vis Spektrumu.	141
7.87:	22 Bileşiğinin (6×10^{-6} M) CHCl_3 İçindeki UV-vis Spektrumu.	142
7.88:	22 Numaralı Bileşiğin THF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	143
7.89:	22 Numaralı Bileşiğin Toluen İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	143
7.90:	22 Numaralı Bileşiğin CHCl_3 İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	144
7.91:	22 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	144
7.92:	23 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	145
7.93:	23 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	146
7.94:	23 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	147
7.95:	23 Bileşiğinin (6×10^{-6} M) THF İçindeki UV-vis Spektrumu.	147
7.96:	23 Numaralı Bileşiğin THF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	148
7.97:	24 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	149
7.98:	24 Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	150

7.99: 25 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	151
7.100: 25 Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	152
7.101: 26 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	153
7.102: 26 Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	154
7.103: 27 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	155
7.104: 27 Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	156
7.105: 28 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	157
7.106: 28 Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	158
7.107: 29 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	159
7.108: 29 Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	160
7.109: 30 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	161
7.110: 30 Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	162
7.111: 31 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	163
7.112: 31 Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	164
7.113: 32 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	165
7.114: 32 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	166
7.115: 32 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: CHCA).	166
7.116: 32 Bileşiğinin DMSO- d_6 İçinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu.	167
7.117: 32 Bileşiğinin DMSO- d_6 İçinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu.	167
7.118: 33 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	169
7.119: 33 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	170
7.120: 33 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	170
7.121: 33 Bileşiğinin CDCl_3 İçinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu.	171
7.122: 34 Numaralı Bileşiğin Sentezi.	172
7.123: 34 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	173
7.124: 34 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	173
7.125: 34 Bileşiğinin DMSO- d_6 İçinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu.	174

7.126: 35 Numaralı Bileşiğın Sentezi.	175
7.127: 35 Bileşiğının Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	176
7.128: 36 Numaralı Bileşiğın Sentezi.	177
7.129: 36 Bileşiğının Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	178
7.130: 37 Numaralı Bileşiğın Sentezi.	179
7.131: 37 Bileşiğının FT-IR Spektrumu.	180
7.132: 37 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	181
7.133: 37 Bileşiğının (1.2×10^{-5} M) CHCl_3 İçindeki UV-vis Spektrumu.	181
7.134: 37 Bileşiğının (1.2×10^{-5} M) DMSO İçindeki UV-vis Spektrumu.	182
7.135: 37 Numaralı Bileşiğın THF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	183
7.136: 37 Numaralı Bileşiğın Toluen İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	183
7.137: 37 Numaralı Bileşiğın CHCl_3 İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	184
7.138: 37 Numaralı Bileşiğın DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	184
7.139: 38 Numaralı Bileşiğın Sentezi.	185
7.140: 38 Bileşiğının FT-IR Spektrumu.	186
7.141: 38 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).	187
7.142: 38 Bileşiğının (6×10^{-6} M) CHCl_3 İçindeki UV-vis Spektrumu.	187
7.143: 38 Bileşiğının (8×10^{-6} M) THF İçindeki UV-vis Spektrumu.	188
7.144: 38 Numaralı Bileşiğın THF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	189
7.145: 38 Numaralı Bileşiğın Toluen İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	189
7.146: 38 Numaralı Bileşiğın CHCl_3 İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	190
7.147: 38 Numaralı Bileşiğın DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	190
7.148: 39 Numaralı Bileşiğın Sentezi.	191
7.149: 39 Bileşiğının FT-IR Spektrumu.	192

7.150: 39 Bileşğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).	193
7.151: 39 Bileşğinin (1.2×10^{-5} M) CHCl_3 İçindeki UV-vis Spektrumu.	193
7.152: 39 Bileşğinin (1.2×10^{-5} M) DMSO İçindeki UV-vis Spektrumu.	194
7.153: 39 Numaralı Bileşğın THF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	195
7.154: 39 Numaralı Bileşğın Toluen İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	195
7.155: 39 Numaralı Bileşğın CHCl_3 İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	196
7.156: 39 Numaralı Bileşğın DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.	196

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Dimerik Ftalosiyeninlerin Verimleri.	15
2.2: Farklı Kovalent Köprülü Düzlemsel Dimerik Ftalosiyeninler.	18
3.1: PCH001 , PCH003 ve PCH008 ’ e Ait Fotovoltaik Performans Ölçümleri.	24
3.2: TT1 ve TT9 Hassaslaştırılmış Güneş Pillerinin J/V Özelliklerindeki Değişim.	26
3.3: Ftalosiyeninlerin Elektrolit Üstündeki Etkileri.	27
5.1: 5AAB Tipi Bisftalonitrillerin Elde Edilen Verimleri.	39
5.2: Bisftalonitrillerin (5AAB) Erime Noktaları.	41
5.3: Bisftalonitrillerin (5AAB) Kütle Spektrumu Değerleri.	41
5.4: Hedeflenen A ₃ B-BA ₃ Dimerik Ftalosiyeninlerin (5AAB) Gösterimi.	47
5.5: Dimerik Ftalosiyeninlerin (5AAB) Kütle Spektrumu Değerleri.	49
5.6: Hedeflenen AABB (Yarisimetrik) 5AAB Tipi Ftalosiyeninlerin Gösterimi.	54
5.7: AABB (5AAB) Tipi Ftalosiyeninlerin Sentez Karışımlarının Kütle Spektrumu Değerleri.	56
5.8: Elde Edilen Bisftalonitrillerin (8AAB) Verimleri.	58
5.9: Bisftalonitrillerin (8AAB) Erime Noktaları.	58
5.10: Bisftalonitriller (8AAB) Kütle Spektrumu Değerleri.	59
5.11: Hedeflenen AABB (8AAB) Tipi Ftalosiyeninlerin Gösterimi.	64
5.12: AABB (8AAB) Tipi Ftalosiyeninlerin Sentez Karışımlarının Kütle Spektrumu Değerleri.	66
6.1: Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşiklerin Yapısının İncelenmesi İçin Kullanılan Cihazlar.	69
6.2: Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşiklerin Sentezlenmesi İçin Kullanılan Maddeler.	70
7.1: 8 Bileşiğine Ait ¹ H ve ¹³ C-NMR Verileri.	86
7.2: 9 Bileşiğine Ait ¹ H ve ¹³ C-NMR Verileri.	90
7.3: 10 Bileşiğine Ait ¹ H ve ¹³ C-NMR Verileri.	94
7.4: 11 Bileşiğine Ait ¹ H ve ¹³ C-NMR Verileri.	98

7.5: 11 Numaralı Bileşiğe Ait Kristal Yapı Parametreleri.	99
7.6: 12 Numaralı Bileşik ($C_{19}H_{12}N_4S_2$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.	102
7.7: 12 Bileşiğine Ait ^1H ve ^{13}C -NMR Verileri.	103
7.8: 12 Numaralı Bileşiğe Ait Kristal Yapı Parametreleri.	104
7.9: 13 Bileşiğine Ait ^1H ve ^{13}C -NMR Verileri.	108
7.10: 13 Numaralı Bileşiğe Ait Kristal Yapı Parametreleri.	109
7.11: 14 Bileşiğine Ait ^1H ve ^{13}C -NMR Verileri.	113
7.12: 15 Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (Toluen) Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).	116
7.13: 16 Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (Toluen) Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).	119
7.14: 17 Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (Toluen) Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).	122
7.15: 20 Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (THF) Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).	130
7.16: 20 Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde ($CHCl_3$) Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).	130
7.17: 21 Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (THF) Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).	136
7.18: 21 Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde ($CHCl_3$) Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).	136
7.19: 22 Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (THF) Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).	142
7.20: 22 Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde ($CHCl_3$) Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).	142
7.21: 23 Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (THF) Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).	148
7.22: 32 Bileşiğine Ait ^1H ve ^{13}C -NMR Verileri.	168
7.23: 33 Bileşiğine Ait ^1H -NMR Verileri.	171
7.24: 34 Bileşiğine Ait ^{13}C -NMR Verileri.	174
7.25: 37 Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde ($CHCl_3$) Ekstinksiyon katsayıları (ϵ) ve Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}).	182

7.26: 37 Numaralı Bileşğin UV-vis Ölçümlerinde (DMSO) Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).	182
7.27: 38 Numaralı Bileşğin UV-vis Ölçümlerinde (CHCl_3) Ekstinksiyon katsayıları (ϵ) ve Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}).	188
7.28: 38 Numaralı Bileşğin UV-vis Ölçümlerinde (THF) Ekstinksiyon katsayıları (ϵ) ve Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}).	188
7.29: 39 Numaralı Bileşğin UV-vis Ölçümlerinde (CHCl_3) Ekstinksiyon katsayıları (ϵ) ve Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}).	194
7.30: 39 Numaralı Bileşğin UV-vis Ölçümlerinde (DMSO) Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).	194

1. GİRİŞ

Ftalosiyaninler ve porfirinler 18π elektron delokalizasyonu yapan makrosiklik bileşiklerdir ve eşsiz optik özelliklere sahiptirler [1-2]. Son yıllarda, metalli ftalosiyeninler çok çeşitli alanlardaki potansiyel uygulanabilirliği ile artan bir ilgi kaynağı olmuşlardır [3]. Ftalosiyaninler gelecek vaat eden elektrokimyasal, fotokimyasal ve termal özelliklerinin yanı sıra Q bandında (yaklaşık 700 nm) şiddetli absorpsiyona sahiptirler. Bu sebeple pek çok uygulama alanında kullanılabilirliği araştırılmaktadır.

Endüstriyel kataliz [4-5], fotodinamik terapi (PDT) uygulamalarında fotosensitizer [6-7], biyolojik görüntülemeye [8], antibakteriyel kompozitlerde [9], mürekkep püskürtmeli yazıcılarda [10], kimyasal sensörler [11], yarı iletken malzeme [12], sıvı kristal [13-14], nonlinear optik özellikleri [15-16], nano teknoloji [17-18] ve boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilleri (DSSC) için NIR fotosensitizörler [3, 19] olarak araştırılmaktadır.

Simetrik süstitüe ftalosiyeninler üçüncü derece doğrusal olmayan optik (Nonlinear optics) uygulamaları için önemli bir adayken [20], elektron verici/çekici gruplara sahip asimetrik süstitüe ftalosiyeninler hem nonlinear optik özellikler ve hem de güneş pilleri için adaydırlar.

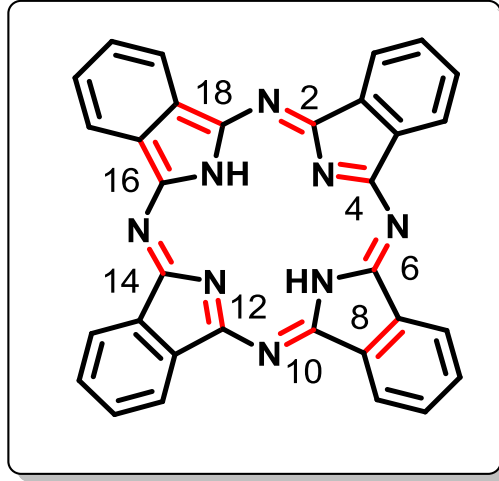
Dipolar veya “elektron verici/çekici” kromoforlar, elektron çekici ve elektron verici grupların konjuge köprülü çiftlerinden meydana gelirler [2, 21-24]. π elektron sayısı fazla olarak tasarlanmış kromoforlar çok fazla moleküler hiperpolarizebilite sergileyebilirler. Bu kromofor gruplar HOMO-LUMO bant aralığını azaltırken uyarılmış ve temel elektronik durumlarının elektrik dipol momentlerindeki farklılıkları arttırmayı başarmışlardır

Elektron verici/çekici gruplarla süstitüe edilmiş asimetrik Zn ftalosiyeninler TiO_2 yüzeye bağlanma gücünün artırılması, yüzeydeki agregasyonun azaltılması ve yüzeydeki uyarılma seviyelerinin ayarlanması için kullanılabilecek uygun moleküllerdir. Asimetrik Zn ftalosiyeninlerin bu özelliklerinin sonucu olarak boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde (DSSC) %6.4’e kadar enerji dönüşüm verimliliğine (power conversion efficiency) ulaşılmıştır [25].

2. FTALOSİYANİNLER İLE İLGİLİ KURAMSAL TEMELLER

Ftalosiyanimler 1930’larda Linstead ve arkadaşlarının keşfetmesinden sonra boya ve pigment olarak kullanılmışlardır. Bu kompleksler kimyasal, fotokimyasal ve termal kararlılıkları nedeniyle araştırma kaynağı olmuşlardır.

- 18 π elektron sistemine sahip [26] (Şekil 2.1)
- Metalli ve metalsiz
- Renkleri kırmızıdan-maviye kadar değişebilen, büyük halkalı yapılardır.

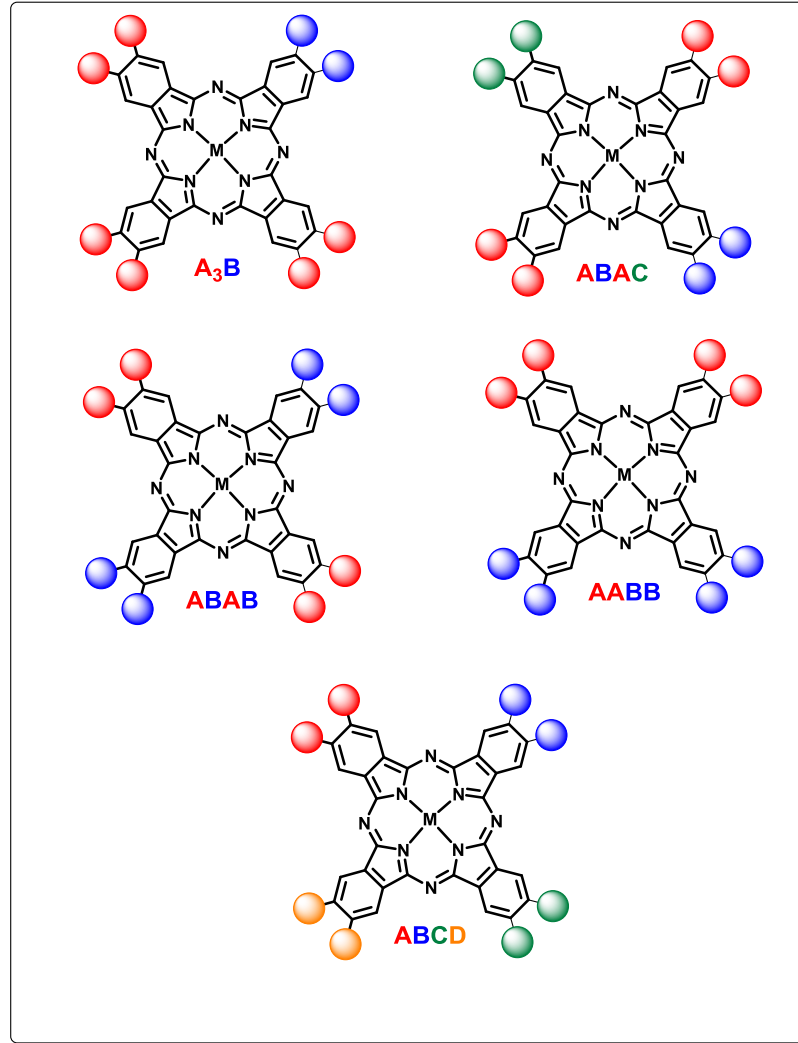


Şekil 2.1: Ftalosiyanimlerin 18 π Elektronunun Gösterimi.

2.1. Asimetrik Ftalosiyeninler

Asimetrik ftalosiyeninlerin [27] (Şekil.2.2) gelişimi genelde yavaş olmasına karşın, son 15 yılda hızla gelişmiştir. Asimetrik ftalosiyeninlerle ilgili ilk çalışma Linstead ve arkadaşları tarafından 1955’de yapılmış [28] 1979 yılında ise Luk’yanets ve arkadaşları çalışmışlardır. Bu iki çalışmadan sonra asimetrik ftalosiyeninler ve analogları 1982’den sonra her geçen gün daha da artmıştır.

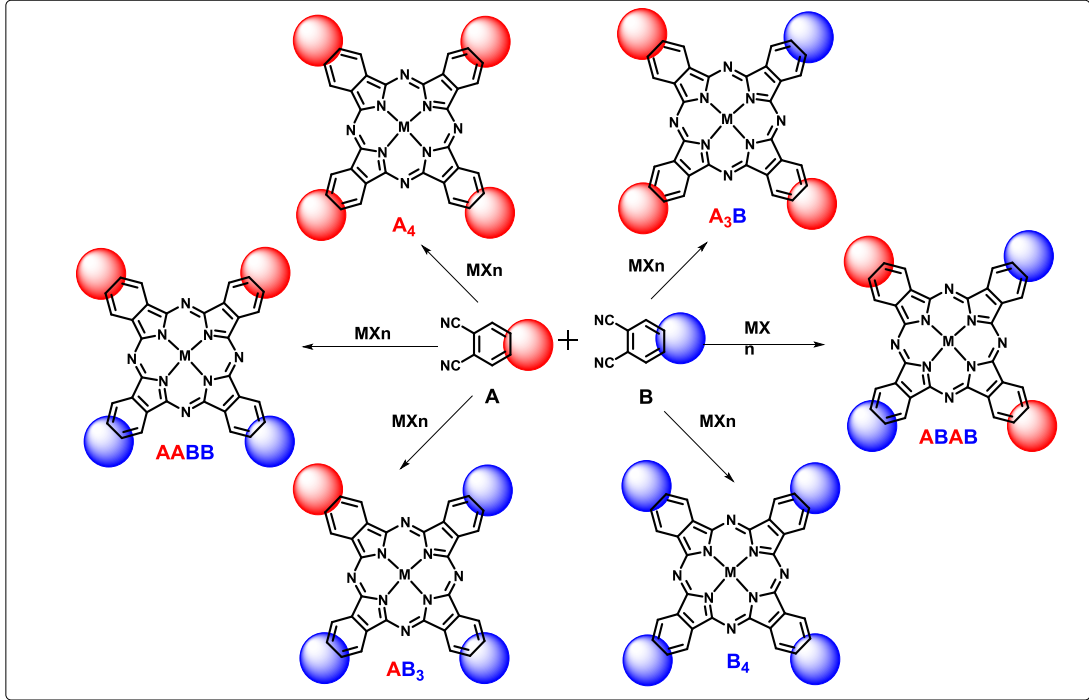
Bir A_3B asimetrik ftalosiyenin bileşiği hedeflendiğinde, başlangıç maddelerinin (ftalonitril veya 1,3-diiminoizindolin) stokiometrisinin ve reaktivitesinin dikkate alınması gerekir.



Şekil 2.2: Asimetrik Ftalosiyeninlerin Tipleri ve Gösterimleri.

2.1.1. İstatistiksel Kondenzasyon Metodu

Asimetrik ftalosiyanin elde edilmesinde en çok kullanılan yol diiminoizindolin veya ftalonitril karışımının siklotetramerizasyonudur [29]. Teorik olarak iki farklı ftalonitril bileşiğinden altı farklı ftalosiyanin bileşiği oluşabilmektedir. Bunlar simetrik (A_4 veya B_4), asimetrik (A_3B , B_3A) ve asimetrik ($AABB$, $ABAB$) oluşur (Şekil 2.3) [30]. Başlangıç maddelerinin oranları değiştirilerek elde edilmek istenen asimetrik ftalosiyanin verimleri arttırılabilir. Pratikte bu ftalonitril karışımının reaksiyonu sonucu en az iki ftalosiyanin bileşiği oluşur. Elde edilmek istenen ftalosiyanin bileşiği bu karışımın arasından uygun kromatografik yöntemlerle ayrılır. Bu nedenle, asimetrik ftalosiyanin sentezinde elde edilen ftalosiyaninler arasında kromatografik özelliklerinin farklı olması gerekir.



Şekil 2.3: Ftalonitril Karışımının Siklotetramerizasyonu ile Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi.

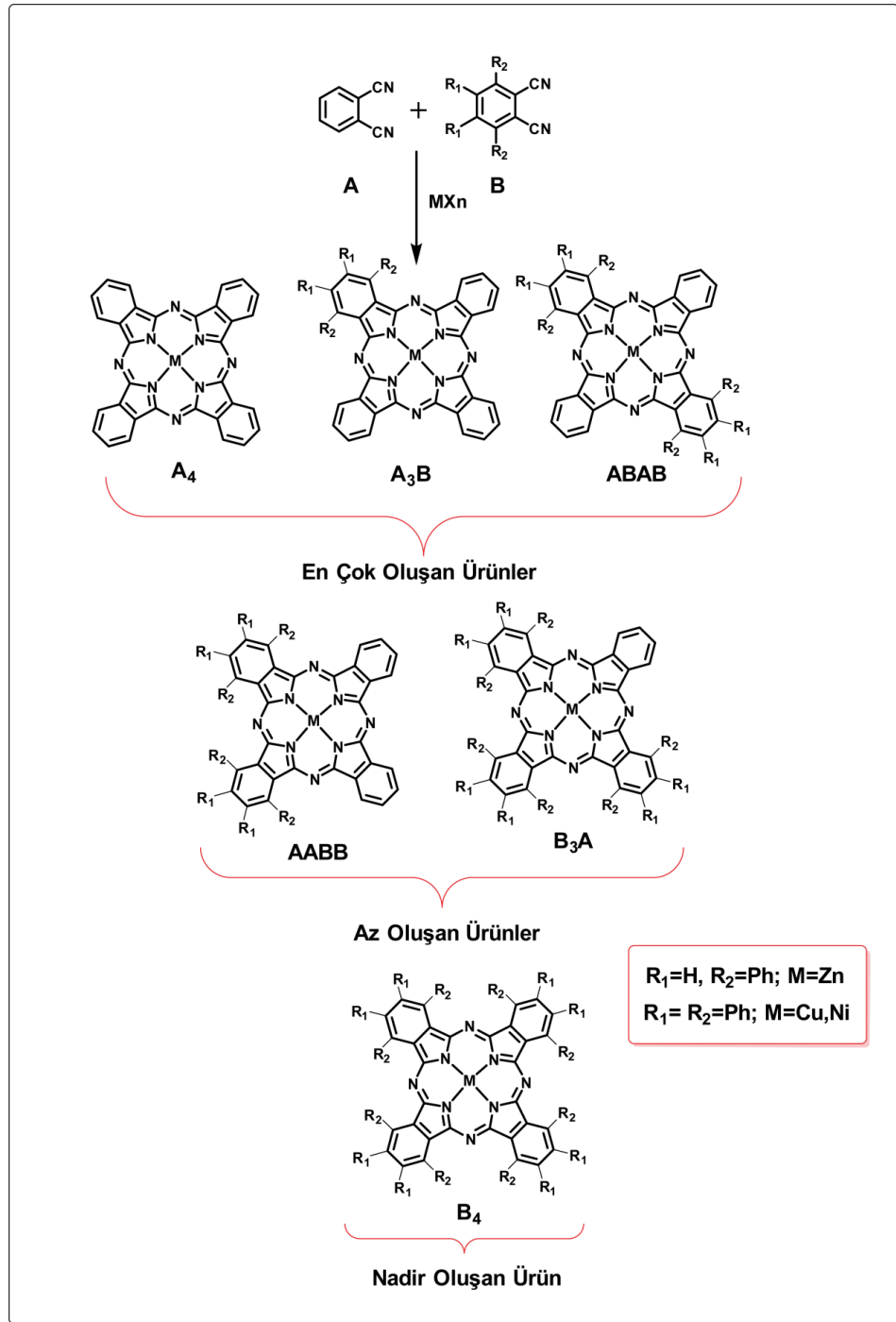
İstatistiksel yönteminin geliştirilmesiyle oluşturulan sterik engel yönlendirmesi etkisi ile farklı çalışmalarda 1990-2000 yılları arasında çeşitli araştırma grupları tarafından uygulanmıştır. Buna göre, iki farklı ftalonitril veya 1,3-diiminoizindolinden (örneğin **B**) bir tanesinin 3,6-pozisyonlarına rijit özelliği olan bir sübstitüent takılmalıdır. Bu durumda, **A** ve **B**'yi 1:1 oranında reaksiyona konulduğunda 3, 6 pozisyonlardaki (**B**) rijit sübstitüentlerin sterik engeli nedeniyle

B₄, AB₃ ve AABB bileşiklerinin oluşumu azalırken, A₄, A₃B ve ABAB bileşiklerinin oluşumu artar (Şekil 2.4).

Şimdiye kadar, bu yöntemde, rijit süstitüent olarak fenil ve *tert*-bütil grupları kullanılmıştır. Bu kullanılan ftalonitrillerin hazırlanması nispeten kolaydır. Örneğin, 3,4,5,6-tetrafenilftalonitril, piyasada bulunan 2,3,4,5-tetrafenilsiklopentadion ve klorofumaronitrilden kolaylıkla hazırlanabilir [31].

Bu yöntemin önemli avantajı, 3 ve 6 pozisyonlarındaki hacimli rijit süstitüentli hedef bileşiklerinin basit kromatografik yöntemlerle kolayca saflaştırılabiliyor olmasıdır.

Eğer 3, 6 pozisyonları için süstitüent olarak n-alkil grupları kullanılırsa, bu gruplar AB₃, B₄ ve AABB tipi ftalosiyanimlerin oluşumunu engelleyecek gruplar değildir.



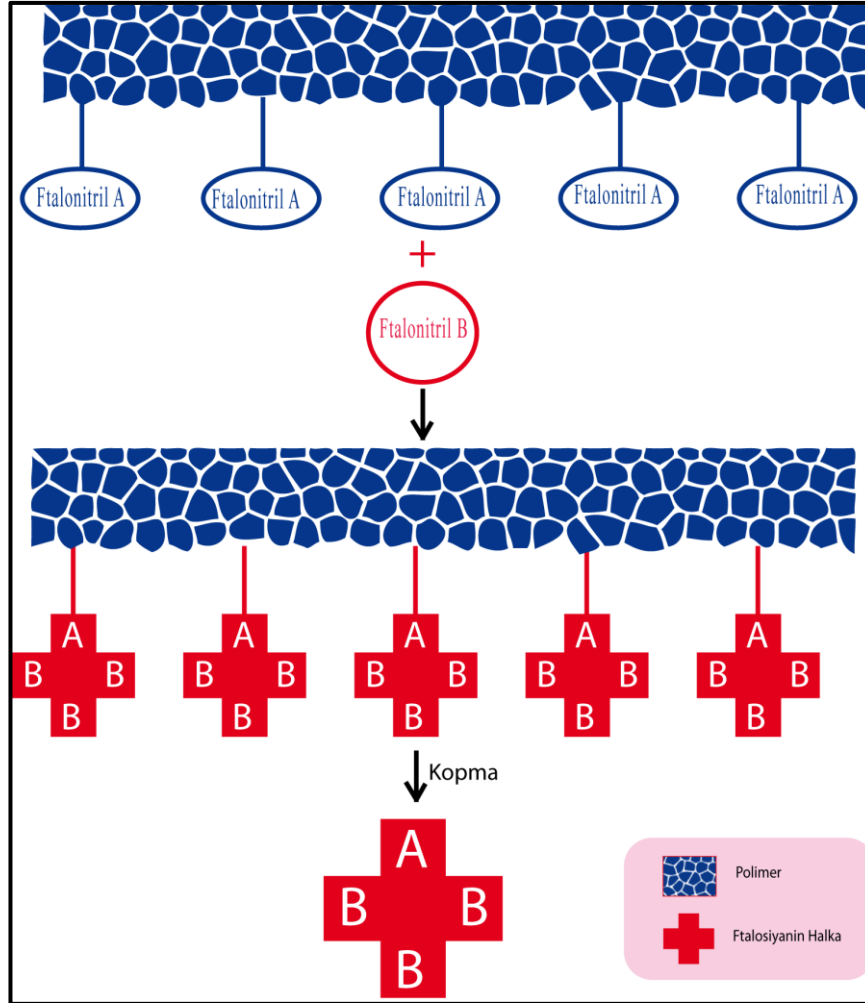
Şekil 2.4: Sterik Engel Yönlendirmesi Etkisi ile Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi.

2.1.2. Polimer Destek Metodu (AB_3)

Asimetrik ftalosiyanınların hazırlanması için polimer destekli bu yaklaşım, 1982'de Leznoff ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [32-33]. Bu yöntem sadece A_3B tipi ftalosiyanınların hazırlanması için kullanılmıştır (Şekil 2.5).

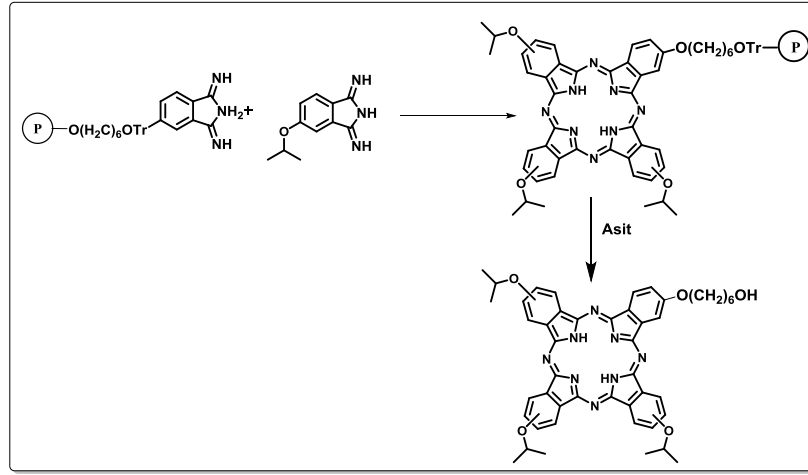
Bu yaklaşımda, bir 4-süstitüe ftalonitril veya 1,3-diiminoizindolin (**A**), önce, uygun fonksiyonelleştirilmiş bir polimerle eter bağ oluşumunu kullanarak

birleştirilir. Polimer ile süstitüe edilmiş ftalonitril veya 1,3-diiminoizindolin ve ikinci ftalonitril veya 1,3-diiminoizindolinden (**B**) uygun çözücünde fazlası alınır. Bu çözücünde **B** iyi çözünürken, Polimer ile süstitüe edilmiş ftalonitril veya 1,3-diiminoizindolin çözünmez (Şekil 2.5) [32].



Şekil 2.5: AB₃ Tipi Ftalosiyeninlerin Polimer Destek Yaklaşımı ile Hazırlanmasının Şematik Gösterimi.

Bu reaksiyon sonucu iki ana ürün oluşur (A_4 ve A_3B). Reaksiyon karışımı organik çözücülerle yıkandığında simetrik (A_4) tipi ftalosiyenin çözünürken, çözünmeden kalan kısım asimetrik (A_3B)'nin bağlı olduğu polimerdir (Şekil 2.6). Bu polimer üzerine süstitüe edilmiş A_3B tipi asimetrik ftalosiyenin asit ile reaksiyona sokulduğunda polimerik kısım kopar ve A_3B çözünürken çözünmeden kalan kısım polimerik kısımdır. Bu yöntemle elde edilen A_3B tipi asimetrik ftalosiyenin %20 verimle elde edilmiştir.

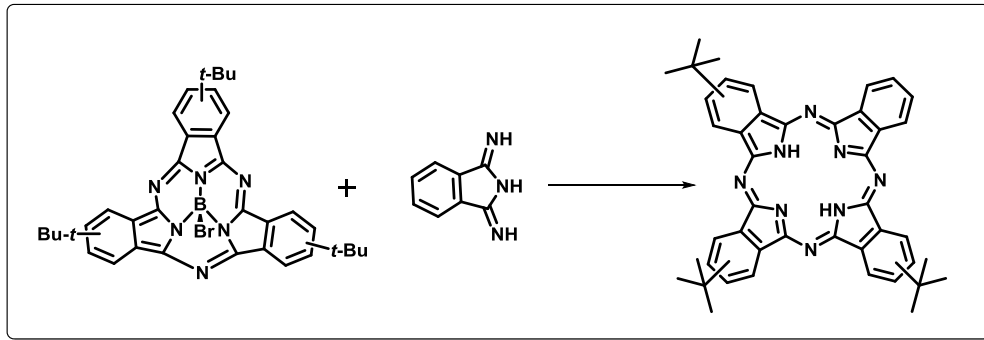


Şekil 2.6: Polimer Destek Yaklaşımıyla A₃B Tipi Ftalosiyanın Hazırlanması.

Polimer destekli yöntemin en önemli avantajı, hedef molekülün saflaştırılması için zor kromatografik adımların gerekliliğinin ortadan kaldırılmasıdır.

2.1.3. Subftalosiyanın Halka Genişleme Metodu (AB₃)

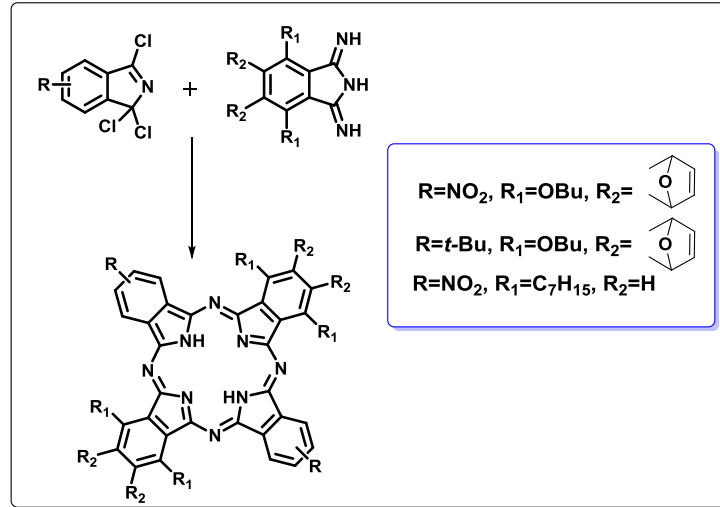
En küçük ftalosiyanın analogları subftalosiyaninlerdir. Subftalosiyaninler merkez atomu olarak bor ve üç tane izoindolin biriminden oluşmaktadır [34]. Subftalosiyaninler C_{3v} simetrisine sahiptirler. Süstitüe (-OR grupları hariç), süstitüe olmayan ftalonitriller ve BX₃ (X: F, Cl, Br) arasındaki reaksiyonlarla kolaylıkla hazırlanırlar [27]. Asimetrik ftalosiyaninler (A₃B) sub-BPc'nin halka genişlemesi reaksiyonu ile hazırlanabilirler (Şekil 2.7) [35-36].



Şekil 2.7: Subftalosiyanın Genişlemesi Yöntemi ile Metalsız AB₃ Tipi Ftalosiyanın Sentezi.

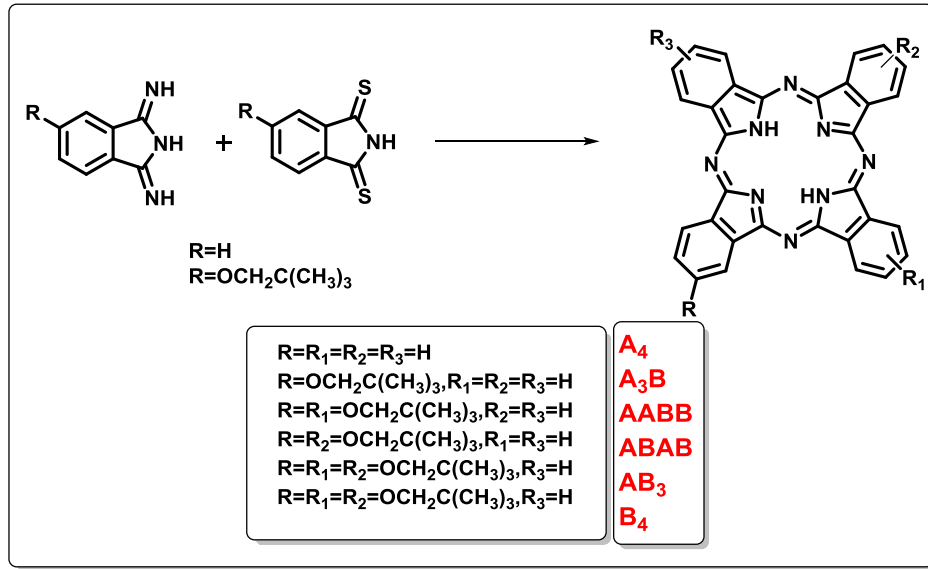
2.2. ABAB Tipi Asimetrik Ftalosiyaninlerin Sentezi

Teorik olarak, 1,3-diiminoizoidindolin (**A**) türevleri ile 1,1,3-trikloro-1H-izoidindol (**B**) türevleri arasındaki 1:1 çapraz reaksiyonu ile **ABAB** asimetrik ftalosiyaninler sentezlenebilirler. Bu yöntem ilk olarak 1977 daha sonra da 1990 [37] yılında kullanılmıştır. D_{2h} simetrisine sahip **ABAB** tipi asimetrik ftalosiyaninin organik baz ve indirgen ajan varlığında **A** ve **B'** yi 1:1 oranında ilave edildiğinde %50 ye yakın bir verimle ürün elde edilebilmiştir. Fakat daha sonra bu yöntemi kullanan araştırma grupları bu oluşan ABAB tipi asimetrik ftalosiyaninlerin yanında A_3B tipi asimetrik ftalosiyaninlerin de oluştuğunu, verimin %50 değil, %15-25 olarak elde edildiğini göstermişlerdir. Buna göre bu yöntem 1,1,3-trikloro-1H-izoidindolün yanı sıra 1,3-diiminoizoidindolin türevine göre daha düşük hassasiyete sahiptir (Şekil 2.8).



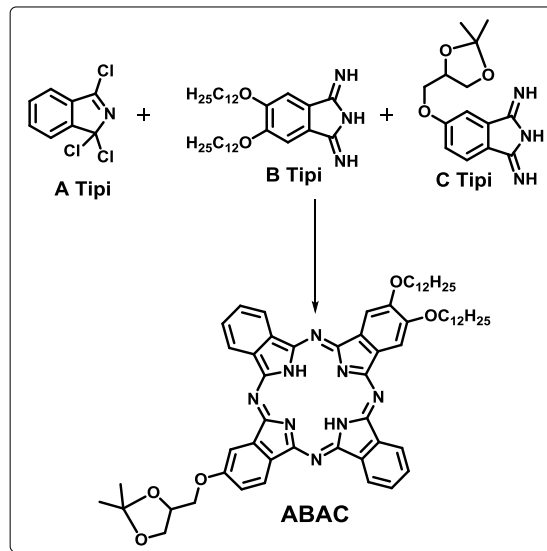
Şekil 2.8: ABAB Tipi Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi.

Benzer bir stratejide, Leznoff ve arkadaşları bir 1,3-diiminoizoidindolin türevi ile bir izoidindolin-1,3-ditiyon arasındaki çapraz bağlanma kullanılarak hedef olarak karışık bir ABAB ftalosiyanin oluşmaktadır [38] (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: Asimetrik ABAB Tipi Ftalosiyenin Sentezi.

1,1,3-trikloro-1H-izindol (**A**), iki farklı 4,5- (**B**) ve 4-sübstütie (**C**) 1,3-diiminozindolinin çapraz kondenzasyonu kullanılmıştır. **A**, **B**, **C** sırasıyla 6:1:2 oranları ile reaksiyona konulduğunda **ABAC** (Şekil 2.10) ve **ACAC** ürünleri oluşmuştur. Reaksiyon sonunda saflaştırma için kolon kromatografisi kullanılarak kolaylıkla %9 verimle **ABAC** ürünü elde edilmiştir [39].

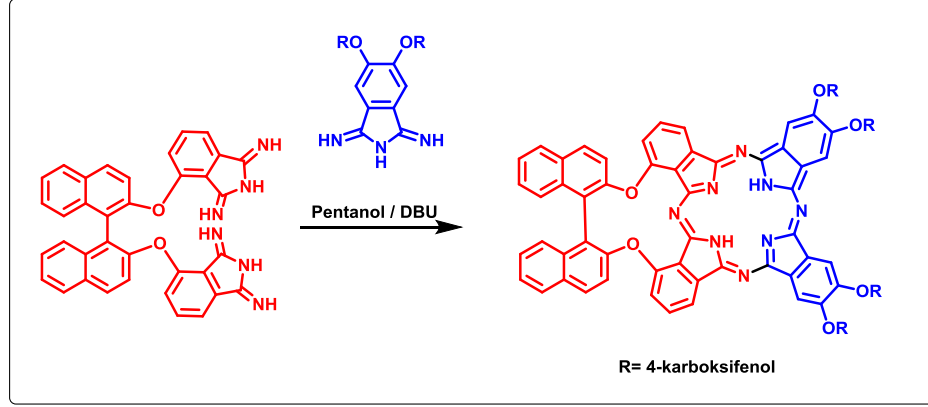


Şekil 2.10: ABAC Tipi Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi.

2.2.1. Köprü Metodu

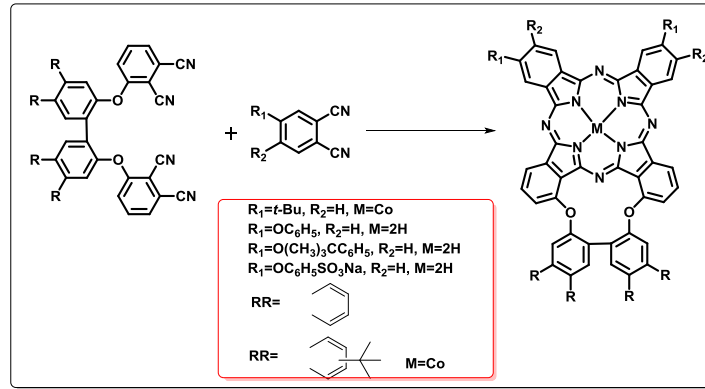
Bu tez kapsamında yapılacak olan yeni elektron verici/çekici asimetrik (AABB) ftalosiyeninlerin köprü metodu yöntemi [40] ile sentezlenmesi düşünüldü

(Şekil 2.11). Köprü metodu kullanılarak dimerik ftalonitriller ile monomerik ftalonitriller (1:2 oranı) pentanol ve DBU ile kaynatılarak asimetrik (AABB) ftalosiyanın elde edilmiştir.



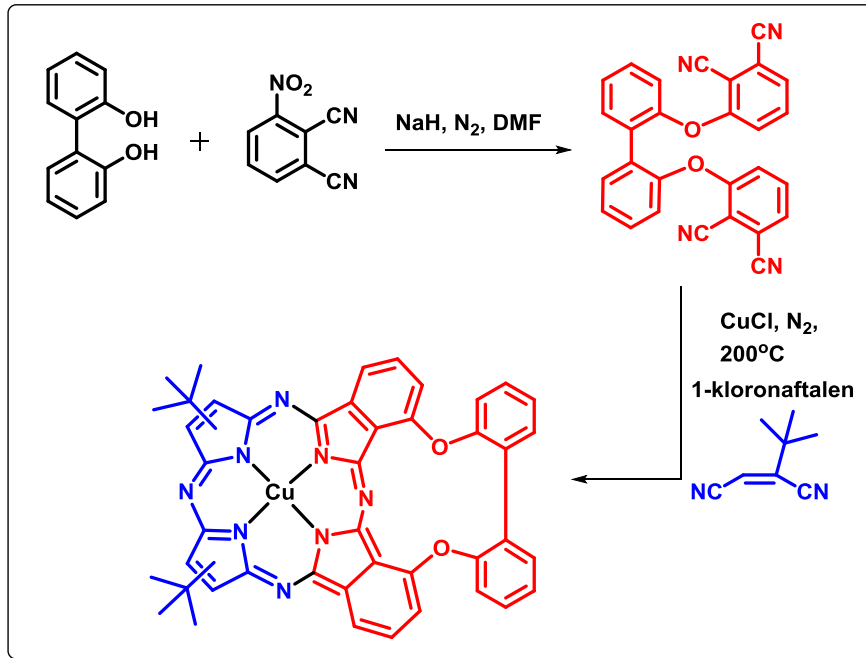
Şekil 2.11: Köprü Metodu Kullanılarak AABB Tipi Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi.

Kobayashi ve arkadaşları AABB tipi asimetrik ftalosiyanın sentezlemişlerdir [41]. Kiral ve kiral olmayan 3,3-bis(ftalonitril) ve ftalonitril ile gerçekleşen reaksiyon sonunda A₄ tipi simetrik ftalosiyanın ile AABB tipi asimetrik ftalosiyanın (%1.5-3.3) oluşmuştur (Şekil 2.12).



Şekil 2.12: Bisftalonitril ve Monomerik Ftalonitrilden AABB Tipi Ftalosiyanın Sentezi.

Kobayashi ve arkadaşları da 2,2'-bis(2,3-disiyanofenokso)bifenil bileşiği ile 1,2-disiyan-3,3-dimetil-1-büten bileşiği sırasıyla 1:2 oranlarında almışlardır (Şekil 2.13) [42].

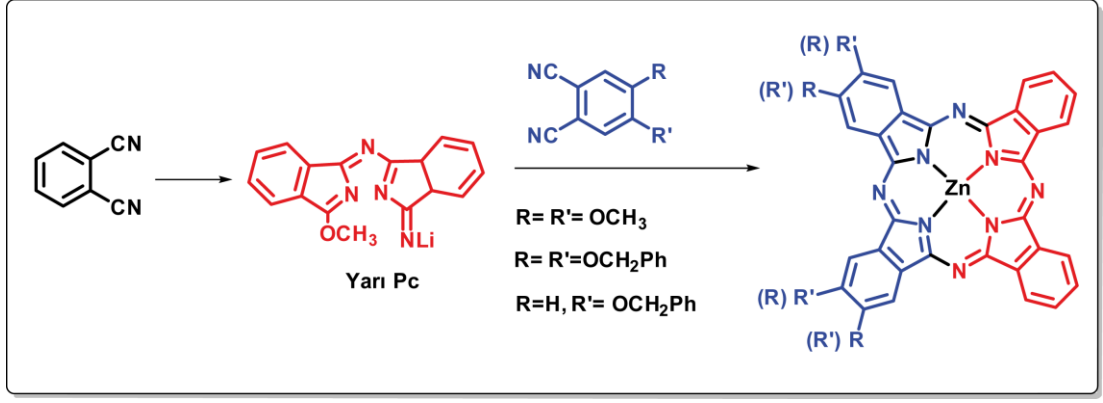


Şekil 2.13: Köprü Metodu Kullanılarak AABB Tipi Makromolekül Sentezi.

2.2.2. Leznoff Metodu

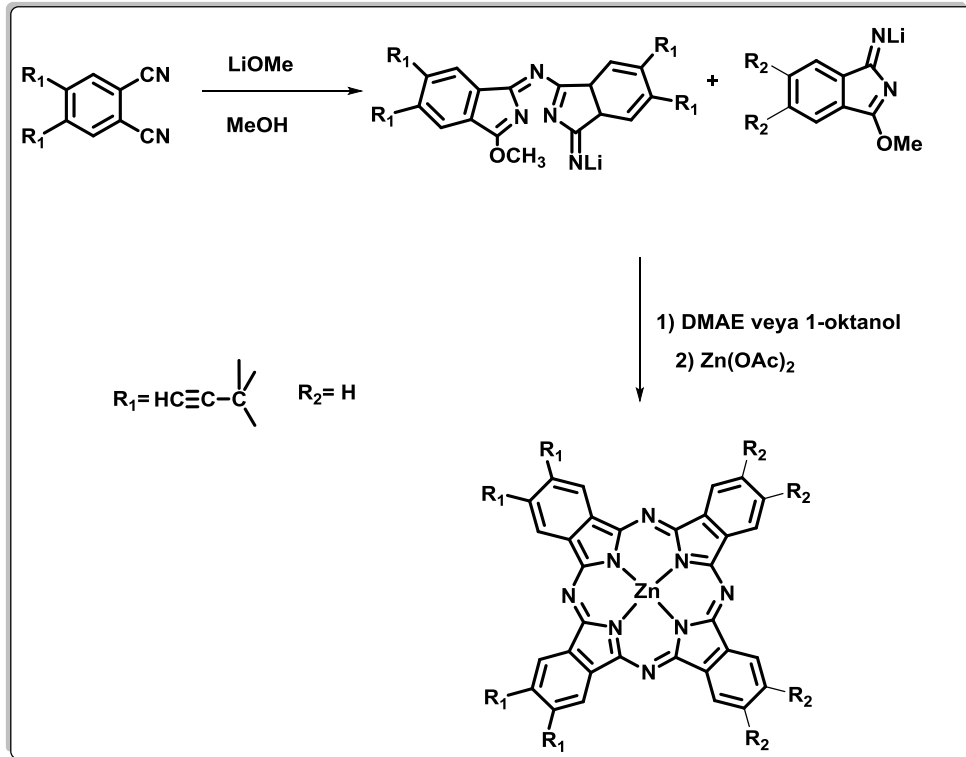
Bu yöntemde asimetrik AABB tipi ftalosiyanınların sentezlenmesi için **AA** tipi “Yarı-Pc (Half-Pc)” kullanılmaktadır. Ancak uygulanabilirliği zor olan bir yöntemdir. Bu yöntem non-lineer optik özellikler için umut vaat edicidir. Bu tür ara ürünlerin “Yarı-Pc” oluşumu, 1980'lerin sonunda Oliver ve Smith tarafından geliştirildi [43]. Oliver ve Smith **AA** tipi “Yarı-Pc” oluşumunda sadece elektron çekici grupları olan ftalonitrillerden oluşabileceğini önermişlerdi. Fakat birkaç yıl sonra Leznoff ve arkadaşları 4,5-bis- (3,3-dimetil-1-butenil) ftalonitrilden “Yarı-Pc” oluşturmuşlardır [44].

Leznoff ve arkadaşlarının bu çalışmasında öncelikli olarak ftalonitril bileşiği metanol çözeltisi içinde lityum metoksit ile muamele edilmiş ve yarı-Pc bileşiği elde edilmiştir [45]. Daha sonra bu yarı-Pc ile monomerik ftalonitril bileşikleri sırasıyla 12:1 oranında 1-bütanol ve DBU çözeltisi içinde 100 derecede bir saat karıştırıldıktan sonra çinko asetat ilave edilmiş ve bütün gece 100-110 derecede karıştırılmıştır. Uygun saflaştırma işlemlerinden sonra karakterizasyonları yapılmıştır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14: “Yarı-Pc” Oluşumu ile Asimetrik AABB Tipi Ftalosiyanin Sentezi.

Bu çalışmada da yarı-Pc oluşturmak için monomerik ftalonitril bileşiği metanol içinde lityum metoksit ile muamele edilmiş ve istenilen bileşik elde edilmiştir [44]. Asimetrik (AABB) ftalosiyanin bileşiği elde etmek için yarı-Pc bileşiği çok fazla alınmış ve DMAE içinde çinko asetat ilavesi ile elde edilmiştir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15: Asimetrik AABB Tipi Ftalosiyaninin “Yarı-Pc” ile Sentezi.

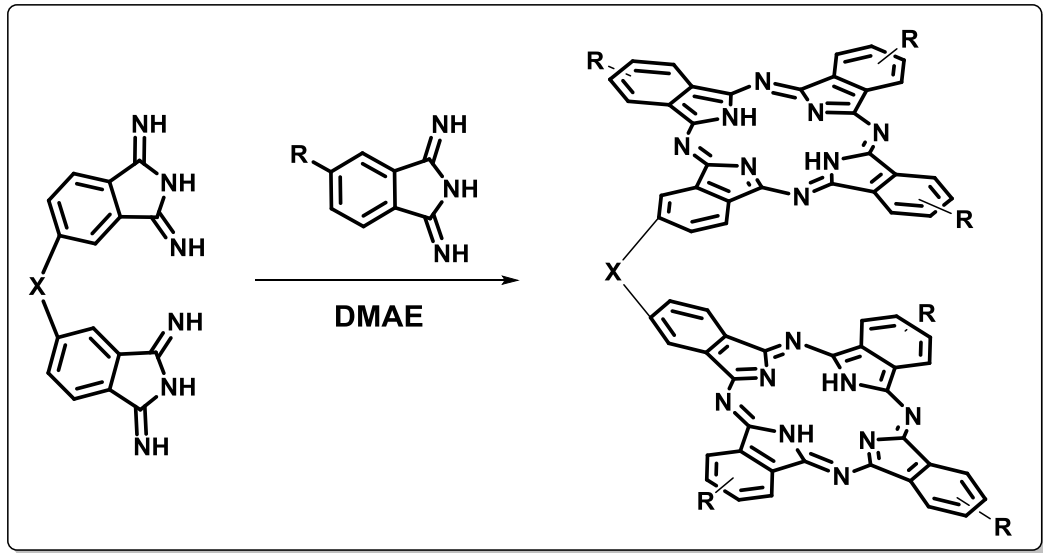
2.3. Dimerik Ftalosiyeninler(A₃B-BA₃)

2.3.1. Pens (Clamshell) Tipi Dimerik Ftalosiyeninler

Dimerik ftalosiyeninler 1980'lerin ortalarında kovalent bağ ile sentezlendi [46-47]. Bu tür bileşiklere pens (clamshell) adı verildi. Periferal pozisyonda altı tane neopentiloksi ile süstitüe edilmiş dimerik pens (clamshell) ftalosiyeninler pek çok organik çözücünde iyi bir şekilde çözölmektedir.

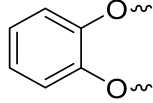
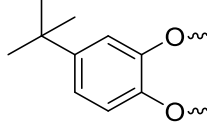
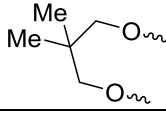
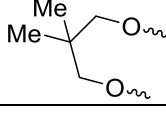
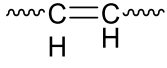
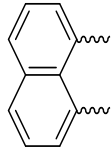
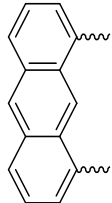
Dimerik pens (clamshell) ftalosiyeninlerin sentezi geleneksel yaklaşıma göre süstitüe edilmiş 1, 3-diiminoizöindolinin fazlası ve bis(1,3-diiminoizöindolin) argon atmosferinde N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) varlığında 48-60 saat aralığında kaynatılması ile oluşmaktadır.

Bu reaksiyonların sonunda dimerik ftalosiyeninlerin (Şekil 2.16) yanında çok büyük miktarda monomerik ftalosiyenin oluşmaktadır. Oluşan dimerik ftalosiyeninlerin verimlerinin büyük bir çoğunluğu %15'i (Tablo 2.1) geçmemektedir. En yüksek verime sahip dimerik ftalosiyenin benzen halkaları arasında sadece C-C bağı ile bağlanmışır. Reaksiyon bis(1,3-diiminoizöindolin) ile 5-neopentaloksi-1,3-diiminoizöindolinin DMAE çözücüsü içerisinde yapılan reaksiyonu sonucu %33 verimle elde edilmiştir. Dimerik ftalosiyeninler farklı metallerle (Zn, Cu, Co, Ni) metalli dimerik ftalosiyeninleri kolaylıkla oluşturmaktadırlar.

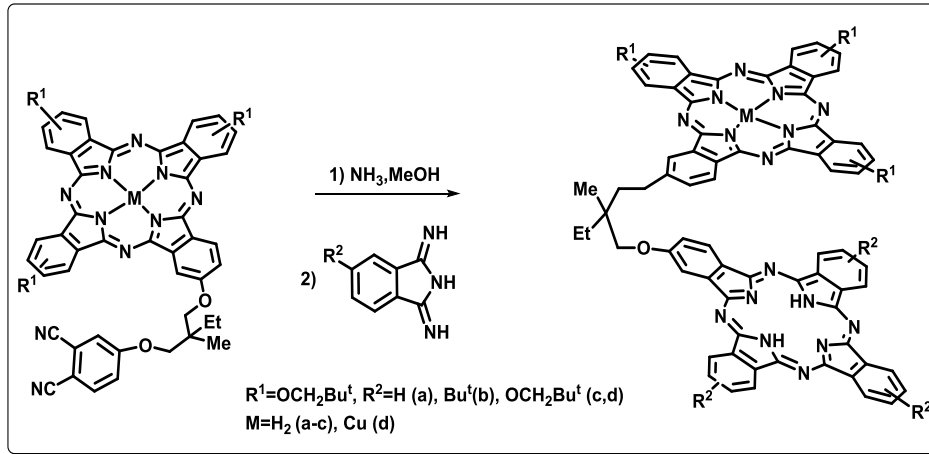


Şekil 2.16: Dimerik Ftalosiyeninlerin Sentezi.

Tablo 2.1: Dimerik Ftalosiyaninlerin Verimleri.

X	R	Verim (%)	Referans
	-OCH ₂ - <i>tert</i> -bütil	10	[46]
	-OCH ₂ - <i>tert</i> -bütil	13	[46]
~(CH ₂) ₂ ~	-OCH ₂ - <i>tert</i> -bütil	10	[46]
~(CH ₂) ₂ ~	-(CH ₂) ₂ - <i>tert</i> -bütil	8	[46]
~(CH ₂) ₂ ~	Me ₃ Si(CH ₂) ₂	7	[46]
~(CH ₂) ₄ ~	-OCH ₂ - <i>tert</i> -bütil	1.4	[46]
	-OCH ₂ - <i>tert</i> -bütil	17	[48]
	-OCH ₂ - <i>tert</i> -bütil	10	[46,48]
~C≡C~	-OCH ₂ - <i>tert</i> -bütil	7.4	[49]
 (cis, trans)	-OCH ₂ - <i>tert</i> -bütil	28	[49]
	-OCH ₂ - <i>tert</i> -bütil	8.7	[50]
	-OCH ₂ - <i>tert</i> -bütil	12	[50]
-	-OCH ₂ - <i>tert</i> -bütil	33	[50]
~O~	-OCH ₂ - <i>tert</i> -bütil	11	[51]

Leznoff ve arkadaşlarının önerdiği yaklaşımda ise metalli veya metallsiz ftalosiyanin ve farklı süstitüentlerin bir arada olduğu dimerik clamshell ftalosiyanini sentezlemişlerdir [52] (Şekil 2.17). Burada başlangıç maddesi bir süstitüenti ftalonitril olan metalli AB₃ tipi ftalosiyanin sentezlemişlerdir.

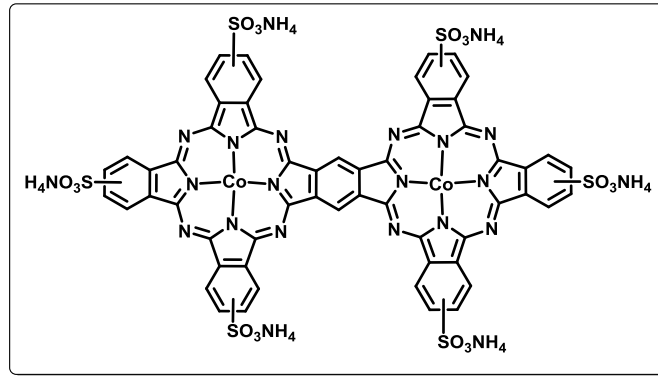


Şekil 2.17: Asimetrik Ftalosiyaninden Clamshell Tipi Dimerik Ftalosiyanın Sentezi.

2.3.2. Düzlemsel (Planar) Dimerik Ftalosiyaninler

Kanadalı araştırmacılar tarafından ilk defa benzen halkası ile düzlemsel dimerik ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Şimdiye kadar, benzen veya naftalin çekirdeği yoluyla bağlanmış çok sayıda düzlemsel dimerik ftalosiyanin sentezlendi. Clamshell dimerik ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan mono ve bis(diiminoizoidolin) ile düzlemsel dimerik ftalosiyaninlerde de kullanılmıştır.

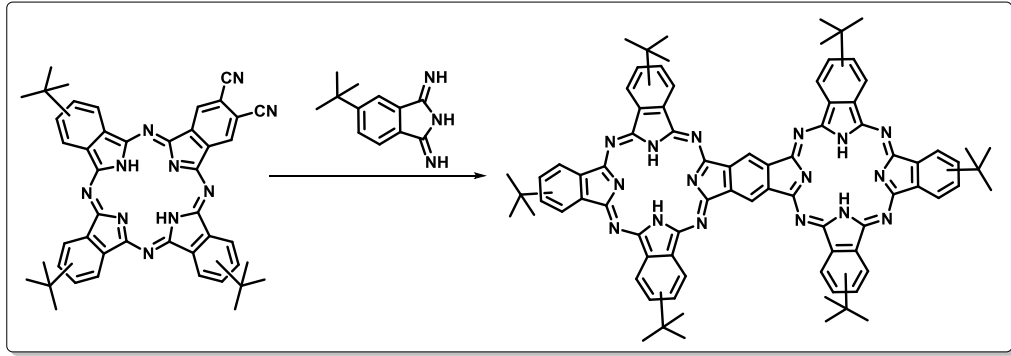
Düzlemsel (planar) dimerik ftalosiyaninlerin sentezinde kullanılan farklı yaklaşımlar vardır. Örnek olarak sülfü süstitüe dimerik kobalt ftalosiyanin (Şekil 2.18), piromellitik anhidrit, amonyum sülfid, üreyi ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eritme yöntemi kullanarak sentezlenmiştir [53].



Şekil 2.18: Sülfü Süstitüe Dimerik Kobalt Ftalosiyanin.

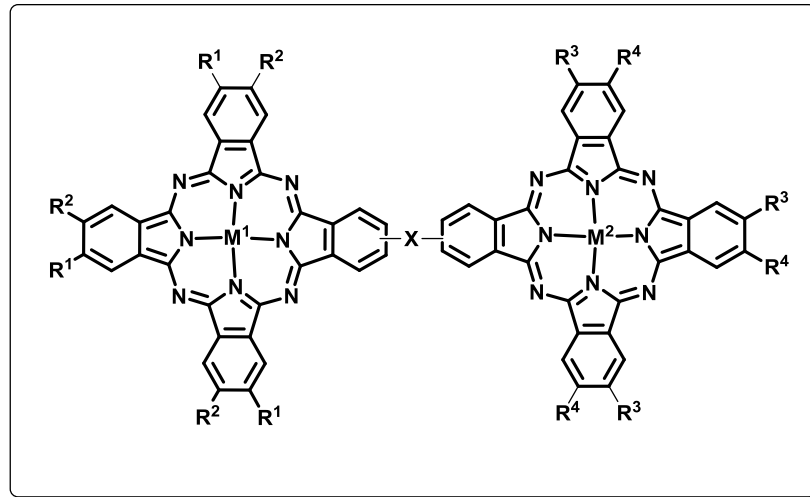
Bir başka yöntemde bir ucunda nitril grupları olan AB_3 tipi asimetrik ftalosiyanin sentezlenerek [54] 2-tert-bütil-5,7-diimino-6H-pirol[3,4-b]-pirazin

argon atmosferinde 230-250 °C’de kaynatılmıştır. Oluşan ürünler (Şekil 2.19) alümina (CH_2Cl_2) ve Bio-beads (THF) kolonları yardımıyla saflaştırılmıştır.



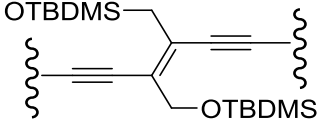
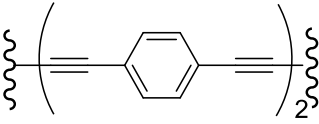
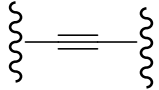
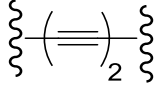
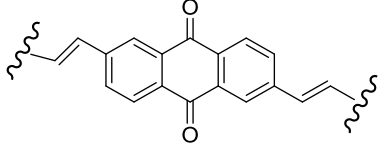
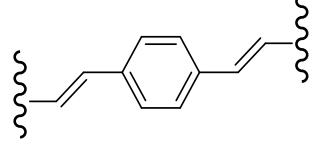
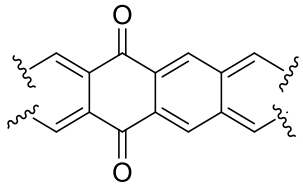
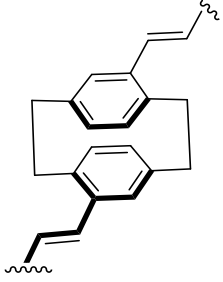
Şekil 2.19: Asimetrik Ftalosiyanın Düzlemsel (Planar) Dimerik Ftalosiyanın Sentezi.

1997 yılından bu yana, farklı ara halkalar ile bağlanmış düzlemsel ftalosiyanınların sentezi ve özellikleri üzerine geniş çaplı araştırmalar gerçekleştirildi. Bu sentezlenen düzlemsel (planar) dimerik ftalosiyanınların (Şekil 2.20) konjuge elektronik sistemlere sahip olması elektron transferi için cazip olmalarına neden olmuştur. Şimdiye kadar, bu tip komplekslerin çok çeşitli sentezleri yapılmıştır. Onların sentezine temel yaklaşım şu şekildedir (Tablo 2.2).

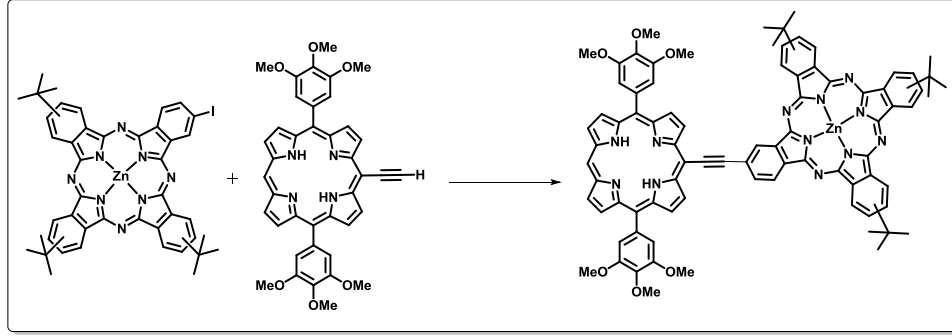


Şekil 2.20: Düzlemsel Dimerik Ftalosiyanınlar.

Tablo 2.2: Farklı Kovalent Köprülü Düzlemsel Dimerik Ftalosiyaninler.

R^1-R^4	X	M^1, M^2	Referans
$R^1=R^3=Bu^t$ $R^2=R^4=H$	 TBDMS= SiMe ₂ But	$M^1 = M^2 = Co$ $M^1 = M^2 = Zn$ $M^1 = Zn,$ $M^2 = Co$	[55]
$R^1=R^3=Bu^t$ $R^2=R^4= Bu^t$		$M^1 = M^2 = Zn$	[56]
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4$ $= Bu^t$		$M^1 = M^2 = Zn$ $M^1 = Zn,$ $M^2 = Ni$	[57]
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4$ $= Bu^t$		$M^1 = M^2 = Zn$ $M^1 = M^2 = Ni$	[57]
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4$ $= Bu^t$		$M^1 = M^2 = Zn$	[58]
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4$ $= OCH_2CH(Et)Bu^n$		$M^1 = M^2 = Ni$	[57]
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4$ $= OC_8H_{17-n}$		$M^1 = M^2 = Ni$	[59]
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4$ $= OBu^n$		$M^1 = Zn,$ $M^2 = Ni$	[60]

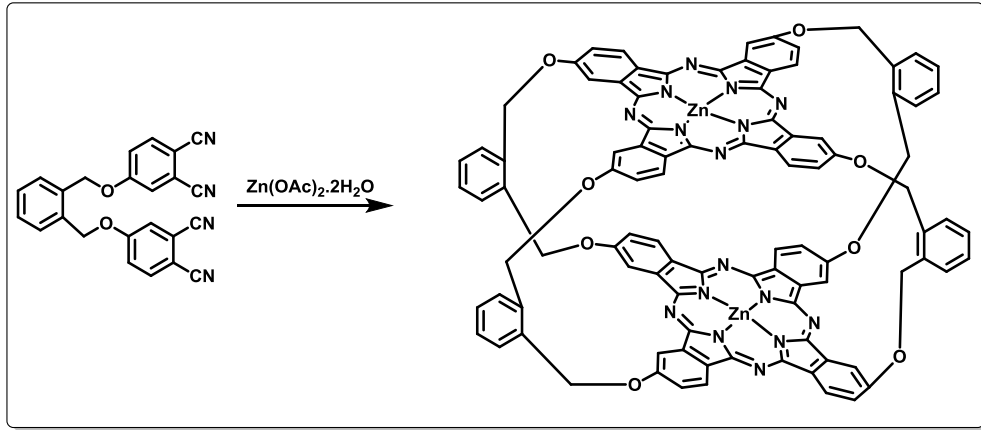
Çapraz bağlanma reaksiyonu, çeşitli heteronükleer komplekslerin (ftalosiyanın-porfirin kompleksler) (Şekil 2.21) hazırlanması için kullanılmıştır [61].



Şekil 2.21: Heteronükleer Komplekslerin Sentezi.

2.3.3. Top (Ball) Tipi Dimerik Ftalosiyanınlar

Top (ball) tipi dimerik ftalosiyanınlar ilk kez 2002 yılında sentezlendi [62] (Şekil 2.22). Bu tip dimerik ftalosiyanınlar dört tane 1, 2-bis (oksimetil) benzenin kovalent bağ ile bağlanması ile oluşmaktadır. Dimerik ftalosiyanın ise 1,2-bis (3,4-disiyanofenoksimetil)benzen çinko asetat varlığında gerçekleştirilmiş ve %33 verimle elde edilmiştir.



Şekil 2.22: Top (Ball) Tipi Dimerik Ftalosiyanın Sentezi.

3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Elektron çekici / verici grupların bulunduğu ftalosiyanimler için literatür taraması yaptığımızda yaklaşık otuz makale karşımıza çıkmıştır. Bunların bir kısmı için elektrokimyasal özellikleri incelenirken, geri kalan kısmının da güneş pili (solar cell) uygulamaları için uygun olup olmadıkları konusunda araştırmalar yapılmıştır.

3.1. Güneş Pilleri

Güneş enerjisi, yenilenebilir ve yeni enerji kaynağı olmasının yanı sıra, insanoğlu için elzem bir sorun olan çevreyi kirletici atıklarının bulunmaması, teknolojisinin çok karmaşık olmaması ve uygulanabilirliğinin kolay olması gibi üstünlükleri sebebiyle üzerinde son yıllarda fazla çalışmalar yapılan bir alandır. Güneş enerjisi, tüm evrendeki hayatın yapı taşını oluşturur, her daim bulunan ve temiz bir kaynaktır.

Güneş pilleri güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürür. Güneş pillerinin çalışma prensibi, fotovoltaiik ilkeye dayanır. Levhaların üzerine ışık düştüğü zaman, uçları arasında elektrik gerilimi oluşur. Pilin verdiği elektrik enerjisinin kaynağı, yüzeyine gelen güneş enerjisidir. Çok sayıda güneş pilini birbirine paralel ya da seri bağlayarak güç çıkışını artırmak mümkündür. Bu sistem, pilleri bir yüzey üzerine monte ederek gerçekleştirebilir [63]. Bu yapıya güneş pili modülü ya da fotovoltaiik modül adı verilir. Güç talebine bağlı olarak, modüler birbirlerine seri ya da paralel bağlanarak; birkaç Watt' tan megaWatt' lara ulaşabilen sistemler oluşturulabilir.

Güneş Pilleri Tarihsel Gelişim Sırasına Göre,

- Birinci Nesil Fotovoltaiik Piller: Monokristal Silisyum Piller
- İkinci Nesil Fotovoltaiik Piller: Polikristal Silisyum Piller, Amorf Silisyum Piller, Kadmiyum Tellür Piller, Bakır İndiyum Selenoid Piller, Galyum Arsenik Piller
- Üçüncü Nesil Fotovoltaiik Piller: Çok Eklemlili Piller, Organik Piller (OPV), Boya İle Duyarlaştırılmış Piller (DSSC), Plastik Piller, Nanokristalinik Yapılar

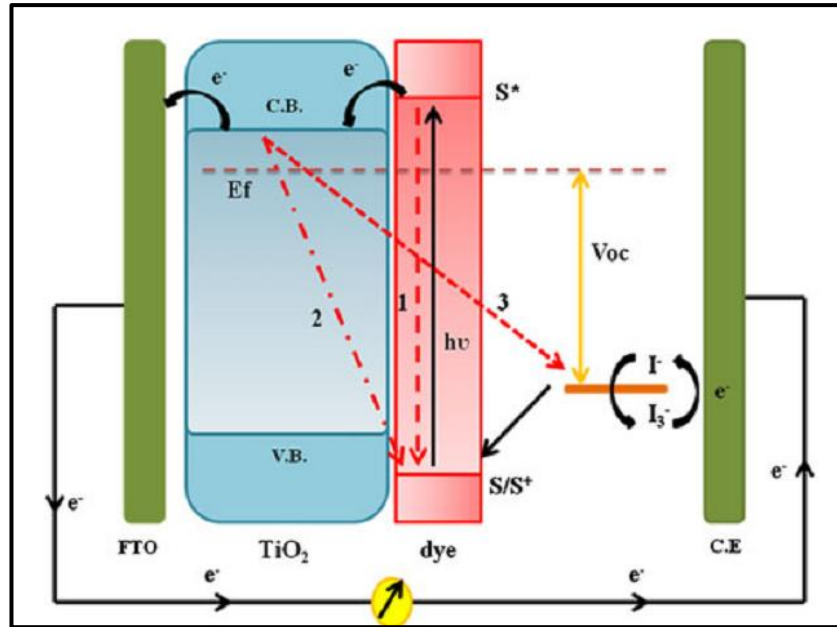
Kullanılan Maddenin Cinsine Göre,

Güneş pillerinin üretimlerinde kullanılan kristalin cinsine bağlı olarak yapılan sınıflandırmada, güneş pilleri üç ana grup altında incelenebilir [64].

- p-n Homo Eklemlili Güneş Pilleri,
- p-n Hetero Eklemlili Güneş Pilleri,
- Amorf Silisyum (a:Si) Güneş Pilleri' dir.

3.1.1. Boya İle Duyarlaştırılmış Güneş Pilleri (DSSC)

Boya ile duyarlaştırılmış güneş pilleri (DSSC) üçüncü nesil güneş pilleri ailesine aittir. (Şekil 3.1). DSSC teknolojisi 1991 yılında İsviçre'de bulunan Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)'de halen çalışmalarını yürütmekte olan Prof. Michael Grätzel tarafından keşfedilmiştir [65].



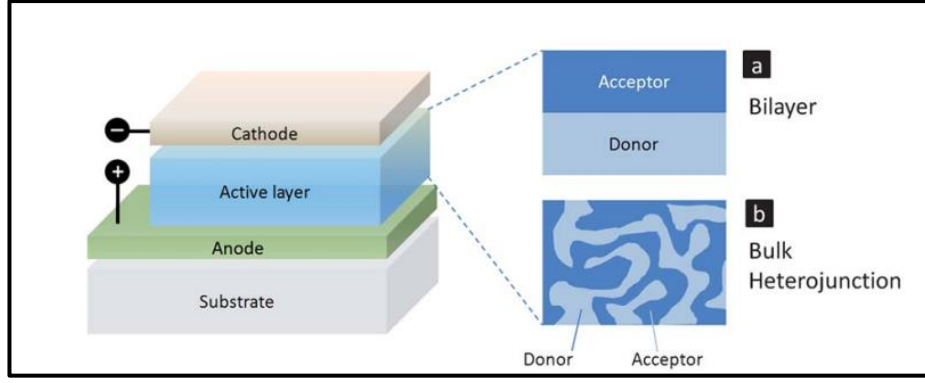
Şekil 3.1: Boya ile Duyarlılaştırılmış Güneş Pillerinin Şematik Gösterimi.

DSSC'lerde ışığın soğurulması ve yükün taşınması fonksiyonları ayrı olduğundan çalışma prensibi bilinen yarıiletken teknolojilerden farklıdır. Güneşten gelen fotonlar boya molekülleri tarafından soğurulur ve TiO_2 ' in iletken bandına elektron göç ettirilir. Daha sonra boya molekülü, kaybettiği elektronu elektrolitten (I^-) alır ve elektrolitin (I_3^-) de Pt elektrotta indirgenmesiyle devre tamamlanır.

Porfirinlere benzer şekilde ftalosiyanın elektronik absorpsiyon spektrumları Q bandı ve soiret bandı (B bandı) olmak üzere iki ana band içerirler. Q bandında $\pi-\pi^*$ HOMO-LUMO geçişlerinin maksimum dalga boyu genellikle 620-700 nm bölgesinde gözlemlenir ve ftalosiyanın rengi maviden sarımsı yeşile kadar değişebilmektedir [66]. Fakat porfirinler yakın IR absorpsiyon eksikliği nedeniyle siyah boya duyarlılaştırıcıları veya rutenyum kompleksi ile rekabet edemez. Ftalosiyanın ise bu bölgede şiddetli absorpsiyon piki verirler. Bununla birlikte TiO_2 iletim bandına elektron aktarmak için çok düşük olan LUMO enerji seviyesinin uygun olmayan pozisyonu ve agregasyon problemlerine sahiptirler [67]. Ayrıca ftalosiyanınler “fotovoltaik hücre” kullanma imkânı sağlanması ile görünür spektrumun büyük bir bölgesinde saydamdırılar. Fakat hücre performansı, uyarılmış haldeki yönelim eksikliği ve agregasyon nedeniyle zayıftır. Elektron verici/çekici gruplarla duyarlılaştırılmış yeni asimetrik Zn ftalosiyanınlerle TiO_2 yüzey ftalosiyanın çekirdeği arasındaki elektronik bağlanmalarını güçlendirmek, uyarılmış hallerin seviyelerini ayarlamak ve TiO_2 yüzeydeki agregasyonu azaltmak olasıdır. Asimetrik Zn ftalosiyanınlerin bu özelliklerinin sonucu olarak boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde (DSSC) %6.4’e kadar enerji dönüşüm verimliliğine ulaşılmıştır [25].

3.1.2. Hetero Birleşimli Güneş Pilleri (Hetero Bulk Junction Solar Cells)

Organik fotovoltaikler (OPVs), aktif ışık absorplayan tabakada en az bir organik madde içeren pek çok fotovoltaik cihazların yapımında kullanılmaktadır. Bu cihazlar, boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilleri, anorganik nano yapıları veya nanopartikül kalıpları içeren hibrit güneş pilleri ve tüm organik katı hal donör-akseptöre dayanan heterobirleşimli güneş pillerini içerirler (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Hetero Birleşimli Güneş Pillerinin Şematik Gösterimi.

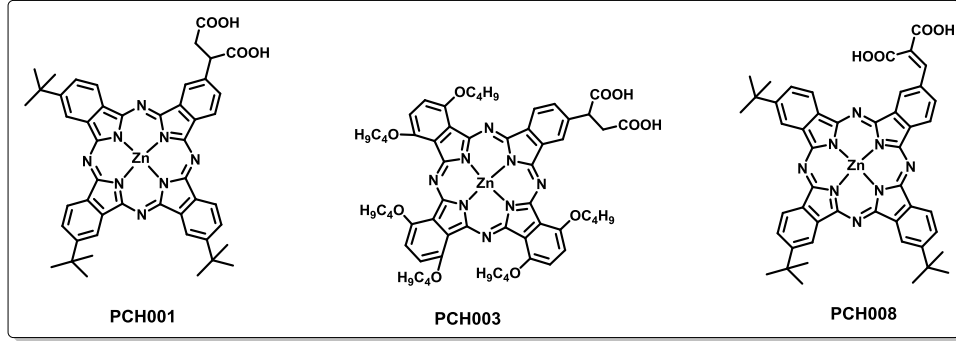
Organik hetero birleşimli güneş pilleri, nispeten düşük çalışma fonksiyonlu metal katot ile genellikle yüksek çalışma fonksiyonlu saydam indiyum kalay oksit (ITO) anot arasında sıkışmış ince aktif organik tabakadan oluşmaktadır. Bu aktif tabaka en az bir ışık absorplayan organik yarı iletkenlerden oluşur. Bu organik yarı iletkenler push (elektron verici, donör) ve pull (elektron alıcı, akseptör) özellik göstermelidir. Bu yarı iletkenler anot ve katot tabakası arasındaki aktif tabakaya karıştırılmışlardır [68].

3.1.3. Güneş Pili Uygulamalarında Elektron Çekici/Verici Grupları Bulunduran Ftalosiyaninler

Grätzel ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada **PCH001** (Şekil.3.3) [69] sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Asimetrik çinko ftalosiyaninde *tert*-bütil grubu, elektron verici (push) grup iken, karboksilik asit grubu elektron çekici gruplar (pull) olarak karşımıza çıkmaktadır. Burada karboksilik asit grubu boyar madde olan asimetrik ftalosiyaninde yarı iletken (TiO_2) yüzey üzerine tutunması için seçilmiştir. Bununla beraber *tert*-bütil grubunun kullanılması çözünürlüğü artırmak, agregasyonu azaltmak ve ftalosiyaninin LUMO değerini ayarlayabilmek için kullanılmıştır. DSSC ölçümleri yapılmış ve enerji dönüşüm verimliliği (η) %3.05 olarak bulunmuştur.

Diğer bir çalışmada **PCH003** (Şekil.3.3) [70] sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Asimetrik çinko ftalosiyaninde alkoksi grupları elektron verici (push) gruplar iken karboksilik asit grupları ise elektron çekici (pull) grupları içermektedir. Bu sentezlenen **PCH003** DSSC için ölçümleri yapılmış ve iki molekülün (**PCH001** ve **PCH003**) geri dönüşüm verimlilikleri (η) karşılaştırılmıştır. **PCH003**'ün enerji

dönüşüm verimliliği **PCH001**'e göre daha düşük bulunmuştur. Bunun sebebi ise zayıf elektron enjeksiyon oranı olabileceği ifade edilmiştir. Bununla beraber geri dönüşüm verimliliğini artırmak için farklı sübstitüentler araştırılmakta olduğu ifade edilmiştir.



Şekil 3.3: **PCH001**, **PCH003** ve **PCH008** Molekül Yapıları.

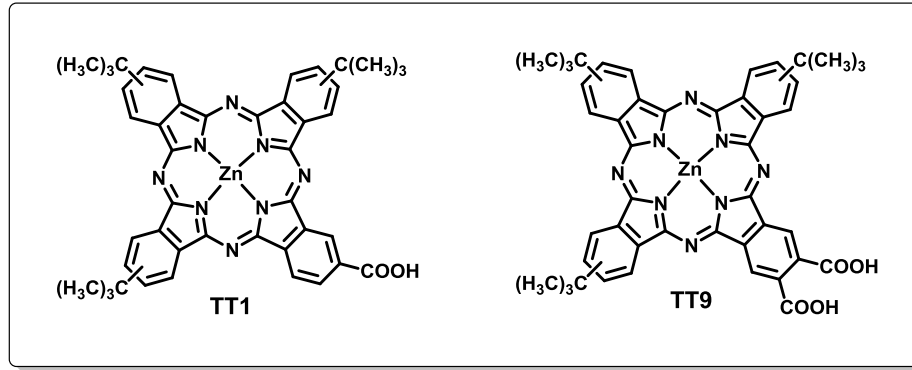
Başka bir çalışmada **PCH008** [71] sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. **PCH001**, **PCH003** ve **PCH008** (Şekil.3.3) DSSC ölçümleri yapılmış (Tablo 3.1) ve üç molekülün geri dönüşüm verimlilikleri (η) karşılaştırılmıştır. Elektrolit olarak yeni A7117 ve M1 elektrolitler kullanılmış ve A7117 **PCH008** molekülü için en yüksek enerji dönüşüm verimliliği (η) (%2.22) elde edilmiştir. Fakat **PCH001** in enerji dönüşüm verimliliği (η) en yüksek (%2.86) olarak bulunmuştur. Termal kararlılık çalışmasında 150°C de kararlı olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 3.1: **PCH001**, **PCH003** ve **PCH008**' e Ait Fotovoltaik Performans Ölçümleri.

Boya	Elektrolit	Kapalı Devre Fotoakım Yoğunluğu (J_{SC}^e)(mA/cm ²)	Açık Devre Voltajı (V_{OC})(V)	Fill Factor (ff)	Enerji Dönüşüm Verimliliği (η)(%)
PCH008	A7117	5.63	0.557	0.75	2.35
PCH003	A7117	1.94	0.517	0.77	0.77
PCH001	A7117	6.2	0.620	0.73	2.80
PCH008	M1	5.31	0.562	0.74	2.22
PCH003	M1	1.33	0.510	0.77	0.52
PCH001	M1	6.25	0.633	0.74	2.86

Torres ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada iki tane asimetrik (AB_3) tipi ftalosiyanın (**TT1**, **TT9**) (Şekil.3.4) sentezlenmiş [72] ve karakterizasyonu yapılmıştır. Her iki asimetrik ftalosiyaninde (**TT1** ve **TT9**) süstitüent olarak *tert*-bütil grupları ve karboksilik asit grupları seçilmiştir. Farklı olarak **TT1**'de bir tane karboksili grup varken **TT9** ise iki tane karboksilli grubu vardır. Her iki molekül içinde DSSC ölçümleri yapılmış ve enerji dönüşüm verimliliği (η) karşılaştırılmıştır.

TT9 daki iki tane karboksilik asit ($COOH$) grubu TiO_2 'e daha iyi tutunuyor. DSSC ölçümleri için $60^\circ C$ 'de uçucu olmayan elektrolit ile 1000 saat boyunca kontrol edilmiştir. **TT9**'un kararlılığı **TT1**'e göre fazladır. (Tablo 3.2) **TT1** ile yapılmış güneş pili hücresinin kısa devre akımı başlangıç değerinin yarısına inerken, **TT9** ile yapılmış güneş pili kısa devre akımı aynı kalmıştır. Bu moleküllerin DSSC güneş pilleri için uygun moleküller olabileceği düşünülmüştür.

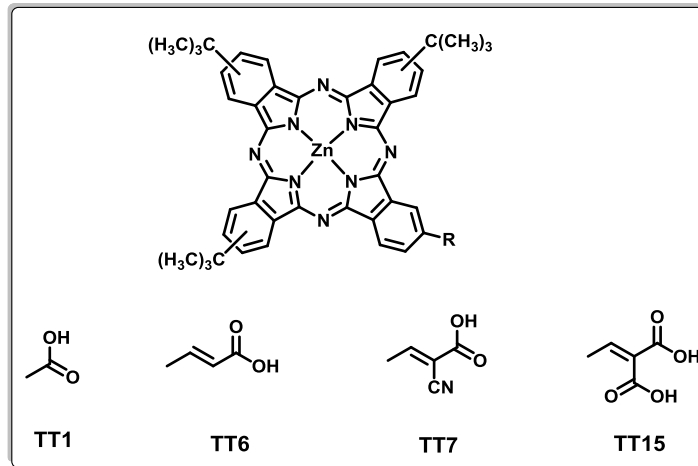


Şekil 3.4: **TT1** ve **TT9** Molekül Yapıları.

Tablo 3.2: **TT1** ve **TT9** Hassaslaştırılmış Güneş Pillerinin J/V Özelliklerindeki Değişim.

Boya	Zaman	Kapalı Devre Fotoakım Yoğunluğu (J_{sc}) (mA/cm ²)	Açık Devre Voltajı (V_{oc}) (mV)	Fill Factor (ff)	Enerji Dönüşüm Verimliliği (η) (%)
TT1		7.55	617	0.750	3.55
TT9		9.37	605	0.725	4.10
TT1	0	5.90	662	0.760	2.95
	500	5.98	511	0.730	2.56
	1000	4.48	455	0.710	1.48
TT9	0	7.00	631	0.750	3.20
	500	8.67	542	0.700	3.33
	1000	7.45	490	0.700	2.56

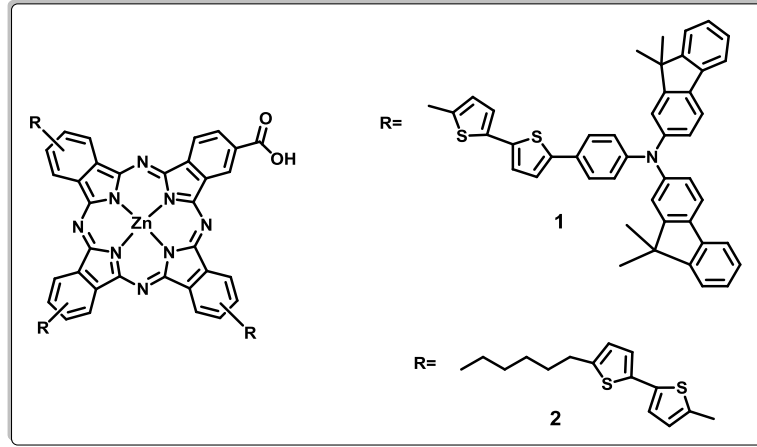
Bu çalışmada dört asimetrik ftalosiyanın (**TT1**, **TT6**, **TT7**, **TT15**) (Şekil.3.5) sentezlenmiştir [73]. Transient absorpsiyon spektroskopisi (TAS) TiO_2 'e tutunan ligand'ın çok kısa zaman aralıklarında gerçekleşen BET (geri elektron transferi) ve EI (elektron enjeksiyonu) geçişlerindeki etkileri incelenmiştir. Ligand olarak iki karboksilli grubu içeren **TT15** (%3.96) en hızlı EI (electron injection) geçiş zamanını sağlarken BET (geri elektron transfer) geçiş zamanı en yavaş olan sonucu vermiştir. Bu çalışmada EI/BET oranının optimizasyonu ve ftalosiyanın esaslı DSSC'nin etkinliğinin önemi araştırılmıştır.



Şekil 3.5: **TT1**, **TT6**, **TT7** ve **TT15** Molekül Yapıları.

Diğer bir çalışmada asimetrik (AB_3) tipi ftalosiyanın (**1**, **2**) (Şekil.3.6) sentezlenmiş [74] ve karakterizasyonu yapılmıştır. Moleküllerin fotovoltaiik

ölçümleri ve DSSC ölçümleri yapılmış ve enerji dönüşüm verimliliği (η) %3'e yaklaşmıştır.



Şekil 3.6: 1 ve 2 Moleküller Yapıları.

Elektrolit olarak M1 ve A6986 kullanılmış iki molekülde (1 ve 2) de A6986 elektrolitinde geri dönüşüm verimlilikleri (η) en yüksek (1, %2.49, 2, %2.45) bulunmuştur (Tablo 3.3).

Tablo 3.3: Ftalosiyanınların Elektrolit Üstündeki Etkileri.

Boya	Elektrolit	Kapalı Devre Fotoakım Yoğunluğu (J_{sc}^e)(mA/cm ²)	Açık Devre Voltajı (V_{oc})(mV)	Fill Factor (ff)	Enerji Dönüşüm Verimliliği (η)(%)
1	M1	5.25	541	0.73	2.07
	A6986	7.35	483	0.70	2.49
2	M1	4.96	543	0.74	1.98
	A6986	7.05	498	0.70	2.45

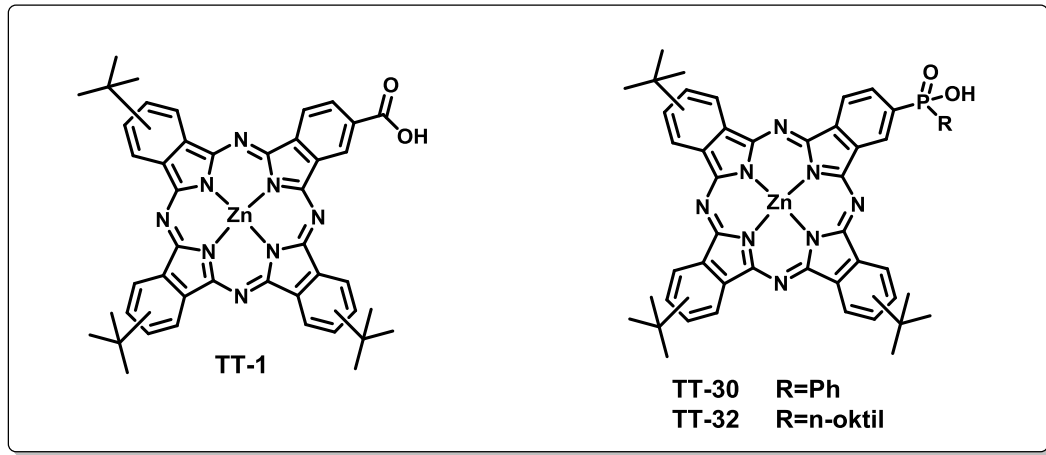
1 ve 2 ile kaplanmış pilin enerji dönüşüm verimliliği sırasıyla %2.65 ve %2.70'dir. IPCE'ler önemli, yüksek enerjili, foton emme katkılarını göstermektedir. Bu, çözeltideki absorpsiyon spektrumuyla uyumludur.

Diğer bir çalışma kapsamında boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilleri (DSSC) için metalleri asimetrik ftalosiyanın sentezlenmiş [75] ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Bu asimetrik metalleri ftalosiyanınlarında elektron verici grup olarak *tert*-bütil grupları kullanılmış, elektron çekici grup olarak fosfonik asit grupları kullanarak, iki farklı ftalosiyanın sentezlenmiş (TT-30, TT-32) (Şekil 3.7) ve karakterizasyonu

yapılmıştır. Daha önceki çalışmada sentezlenen asimetrik metalli ftalosiyanın için elektron verici grup olarak *tert*-bütil grupları ve elektron çekici grup olarak da karboksilik asit grubu içeren ftalosiyanın sentezlenmişti (**TT-1**) [76].

Bu çalışmada fosfonik asit grubu içeren ftalosiyanınlar ile karboksilik asit grubu içeren ftalosiyanınların yarı iletken (TiO_2) yüzeye tutunması ve kararlılıkları ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. Sonuç olarak fosfonik asit grubu içeren ftalosiyanınin karboksilik asit grubu içeren ftalosiyanine göre yarı iletken (TiO_2) yüzey üzerine bağlanma gücünün daha fazla olduğu gözlenmiştir. Buna bağlı olarak da karboksilik asit grubu içeren ftalosiyanınin fosfonik asit grubu içeren ftalosiyaninden enerji dönüşüm verimliliği (η) daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.7: **TT-1**, **TT-30** ve **TT-32** Molekül Yapıları.

3.2. Nonlinear Optik

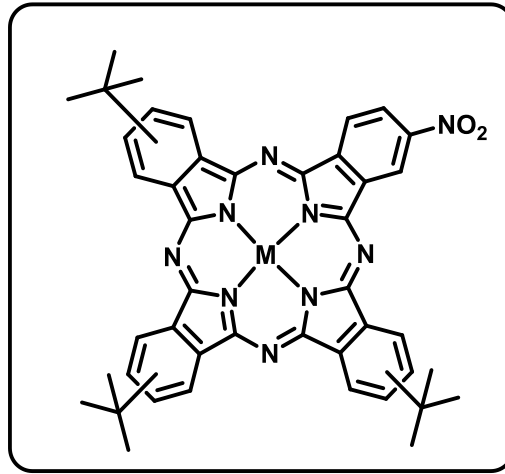
Nonlinear optik, lazer teknolojisi ile geliştirilen konvansiyonel (doğrusal) optiklerin devrim niteliğindeki bir uzantısıdır. Bu alan, ağırlıklı olarak, çok fazla radyasyonun madde ile etkileşimlerinden kaynaklanan çeşitli yeni optik efektlerle ilgilidir [77]. Tipik olarak, nonlinearlık sadece lazerlerin verdiği gibi çok yüksek ışık yoğunluklarında gözlemlenir.

Çok genel bir ifadeyle, bir ortamın optik özellikleri, kırılma indisi ve dielektrik sabiti ile ilgili optik yatkınlık χ ile tanımlanır. Karşılaştırmalı analizler yapılabilmesi için madde miktarlarını artırmak gerekir. Bu maddeler için uygulanan bir elektrik alanındaki bir molekül veya makroskopik bir malzemenin polarizasyonu, uygulanan alanda bir güç serisi olarak genişletilir.

İkinci ve üçüncü derece nonlinear optik özelliğinin belirlenmesi için çeşitli teknikler mevcuttur. En yaygın teknikler şunlardır: Elektrik alanla indüklenen ikinci harmonik üretimi (EFISH), Hiper-Rayleigh saçılımı (HRS), üçüncü harmonik üretimi (THG), dejenere dört dalga karıştırma (DFWM), optik Kerr kapısı (OKG) ve Z-tarama tekniği [78]. Organik moleküller için, hiperpolarizabilitelerin belirlenmesinde kullanılan teknikler EFISH ve HRS'dir ve bu teknikler genellikle çözeltide uygulanırlar [79]. Üçüncü derece nonlinear optikler çoğunlukla THG, EFISH, DFWM ve Z-tarama teknikleri ile belirlenirler.

Ftalosiyanimler aromatik orto-dikarboksilik asit türevleri, ftalik asitler, ftalonitriller, ftalik anhidritler, ftalimidler, diiminozindolinler ve o-siyanobenzamidlerden hazırlanabilir. Başlangıç maddesi olarak en yaygın olarak ftalonitriller kullanılır. Ayrıca, ftalosiyanimler, halka boşluğuna 70'den fazla farklı metalik ve metalik olmayan katyon katabilirler [80]. Üstelik ftalosiyanim çekirdeğinin etrafına çeşitli periferik süstitüentleri kullanılır ve aynı zamanda, dört izoindolin birimlerinin bazılarını diğer heterosiklik parçalarla değiştirerek, farklı ftalosiyanim analoglarını ortaya çıkarmak da mümkündür. Ftalosiyanimlerde π - π^* geçişlerine denk gelen iki şiddetli bant vardır. Bunlar Q (yaklaşık 670 nm) ve B (yaklaşık 340 nm'de) bandıdır. Birçok Pc'nin (push pull ftalosiyanimler, metaloftalosiyanimler, bisftalosiyanimler, oligo- ve poliftalosiyanimler) NLO özellikleri araştırılmaktadır. Gerçekte, NLO özellikli porfirinlere benzer olan tetrapirollerin NLO davranışlarının incelenmesi başlangıçta Pc ile gerçekleştirilmiştir.

Son zamanlardaki çalışmalarda, elektron çekici (pull) ve elektron verici (push) ftalosiyaniinlere özel ilgi gösterilmiştir. Lineer sistemlerdeki elektron verici ve elektron alıcı gruplar arasındaki çift ya da üçlü bağ sayısındaki artışı ikinci dereceden NLO özelliğini artırdığını geliştirilmesiyle sonuçlandığı iyi bilinmektedir. Liu ve arkadaşlarının [81] yapmış olduğu bir çalışmada elektron verici grup olarak *tert*-bütil grubu, elektron çekici grup olarak nitro grubu ile süstitüe asimetrik ftalosiyaniin sentezlemişlerdir (Şekil 3.8). Langmuir-Blodgett filmleri hazırladılar ve SHG ölçümleri yüksek bir SHG sinyal yoğunluğu göstermiştir. Bu çalışmayla bu tür filmlerin kararlılığı ile birlikte elektron çekici / verici ftalosiyaniinlerin gelecek vaat eden bir materyal olduğu gösterilmiştir.



Şekil 3.8: Elektron çekici / verici Gruplu Asimetrik Ftalosiyaniin.

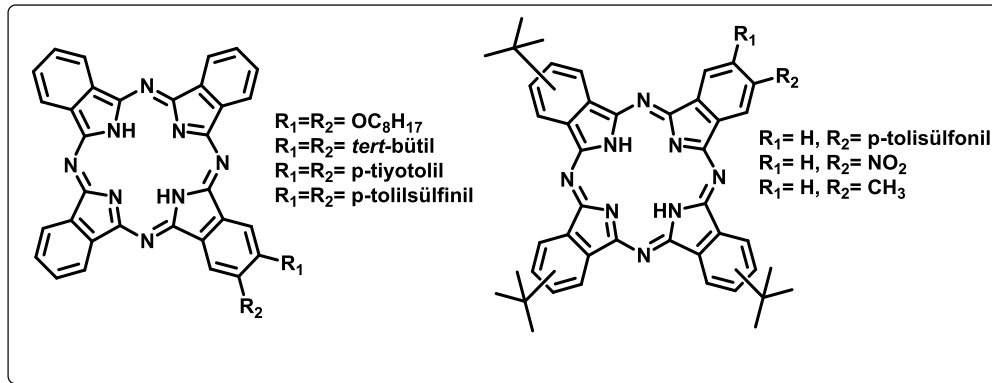
NLO için tasarlanan elektron çekici / verici (push pull) moleküllerle pek çok çalışmaları olan Tomas Torres ve arkadaşlarının yapmış olduğu makale [82] ve review [83] çalışmalarında AABB Pc'ler ikinci dereceden doğrusal olmayan davranışı incelemek için tercih edilen hedefler “AABB derivatives were initially predicted as high performance second-harmonic generators” [83] olduğu ve AABB tipi (push pull) ftalosiyaniinlerin literatürde olmadığı söylenmiştir. Bunun sebebi olarak da AABB tipi Pc'leri sentez yöntemlerinin az olması gösterilmiştir. AABB tipi (push pull) ftalosiyaniinlerin ikinci dereceden NLO boyalar olduğu ve bu ftalosiyaniinlerin hazırlanması için seçici yöntemler kullanılmalıdır. Bu seçici yöntemlerin kullanılmasıyla elde edilen Pc'ler teorik olarak ikinci derece doğrusal olmayan optik sağlamak için çok umut verici adaylar olarak önerilmiştir [82]. Sentezlenmesindeki seçicilikten dolayı A₃B tipi Pc'ler çok fazla çalışılmaktadır. Üç

elektron verici ve bir elektron çekici grupları olan A₃B tipi Pc'ler, AABB türevleri ile karşılaştırıldığında ikinci harmonik NLO performanslarının başlangıçta yüksek olacağı öngörülmüştür.

3.3. Diğer Uygulamalarda Eelektron Çekici / Verici Grupları Bulunduran Ftalosiyanınlar

Torres ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada yedi asimetrik ftalosiyanın (Şekil.3.9) sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır [84]. Elektron çekici grup olarak dialkoksi, *tert*-bütil, metil, p-toliltiyo grupları kullanılırken, elektron verici grup olarak, p-tolilsülfinil, nitro, p-tolilsülfonil grupları kullanılmıştır.

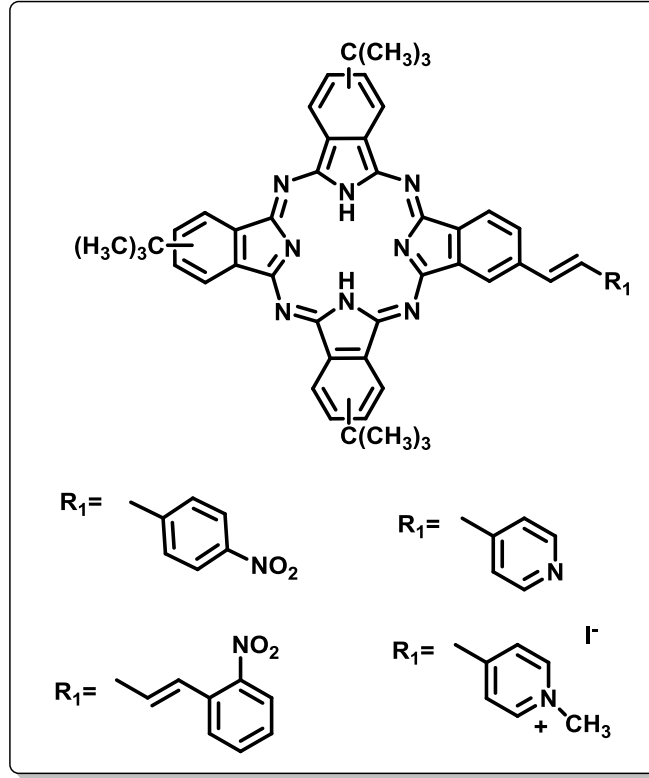
Diğer bir çalışmada bir önce bahsedilen çalışmada sentezlenen bileşiklerin nonlineer optik özellikleri incelenmiştir [85]. Nonlineer optik özelliklerin EFISH üretimi ve THG denemeleri sırasıyla 1.064 ve 1.34 µm deki çözeltilerinde ölçümleri yapılmıştır. NLO özellikleri farklı süstitüentler için araştırılmıştır. Kuadratik hiperpolarizabilite (β) katkıları deneysel olarak değil, ftalosiyanınların verici (donör)-alıcı (akseptör) karakterleri ve THG Hiperpolarizabiliteleri arasındaki ilişkisinden bulunmuştur. THG Hiperpolarizabilitelerine ICT katkısı kuvvetli iki foton rezonans artışı ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 3.9: Asimetrik Ftalosiyanınların Molekül Yapıları.

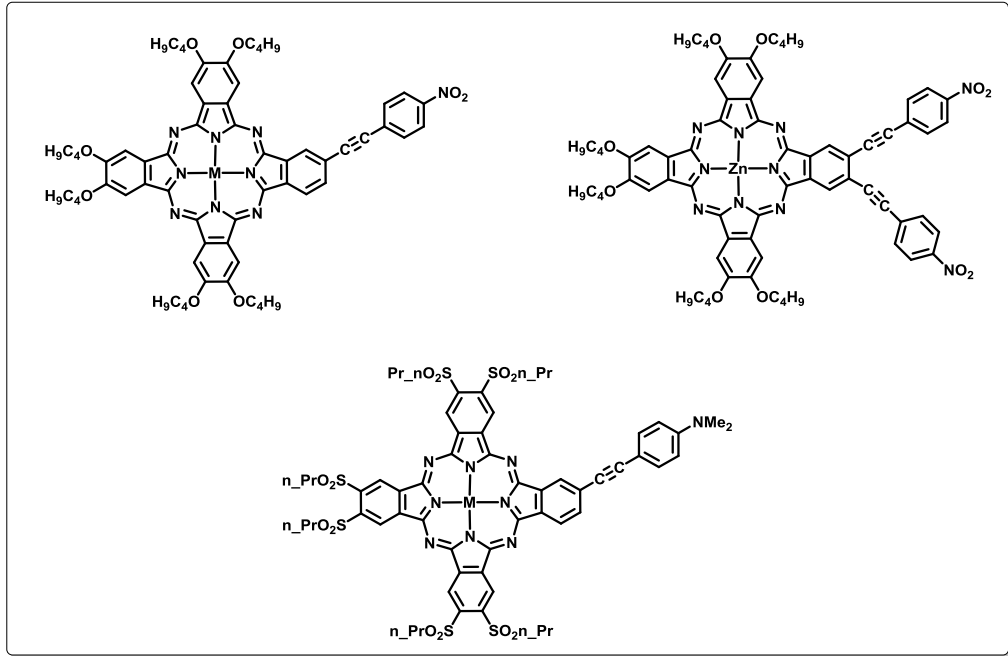
Diğer bir çalışmada dört tane (Şekil.3.10) metalsiz π delokalizasyonu fazla olan süstitüentlerle yüksek düzeyde konjügasyona sahip elektron çekici ve verici grupların bulunduğu asimetrik ftalosiyanınlar iki farklı diiminozindolinin istatistiksel kondenzasyonu ile sentezlenmiş [86] ve bu moleküllerin karakterizasyonu

yapılmıştır. Bu moleküller, ikinci dereceden nonlinear optik özellikleri olabileceğini düşünülerek tasarlanmışlardır.



Şekil 3.10: Asimetrik Ftalosiyeninlerin Molekül Yapıları.

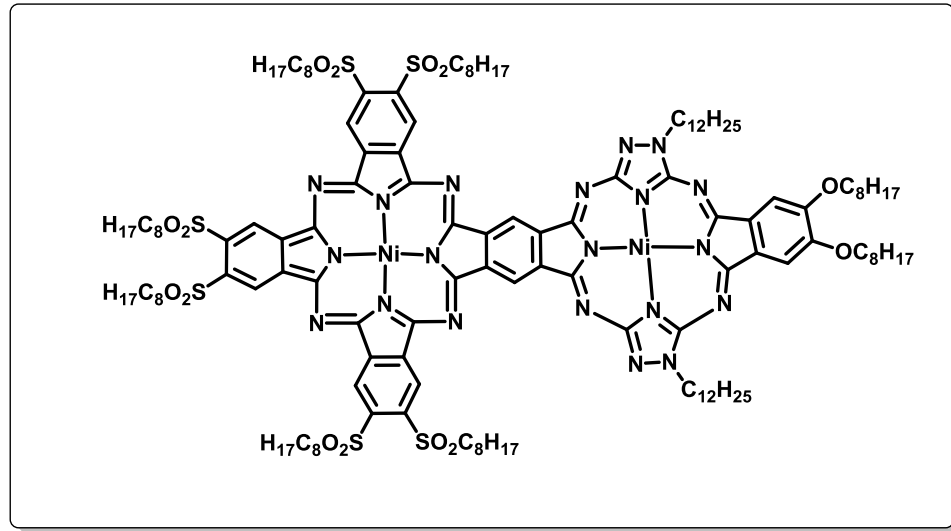
Farklı bir çalışmada asimetrik eelektron çekici / verici grupları olan ftalosiyeninler (Şekil 3.11) sentezlenmiş [87] ve bu moleküllerin karakterizasyonu yapılmıştır. A₃B tipi iki ftalosiyaninde elektron çekici grup olarak alkoksi grubu kullanılmış, elektron verici grup olarak bir ftalosiyaninde 1 tane 4-nitrofenilethinil türevi diğer Pc'de 2 tane elektron verici grup sentezlenmiştir. Metal olarak da nikel ve çinko kullanılmıştır. Üçüncü A₃B tipi Pc'de ise elektron çekici grup olarak alkil sülfonil, elektron verici grup olarak da 4-(dimetilamin)feniletinil türevi kullanılmıştır. Bu bileşikler ikinci dereceden nonlinear optik özellikleri göstermişlerdir.



Şekil 3.11: Asimetrik Ftalosiyeninlerin Molekül Yapıları.

Bu çalışmada ise bu sentezlenen bileşiklerin (Şekil 3.11) SHG (second harmonic generation) hiperpolariteleri arasındaki ilişkiler incelenmiştir [88]. Elektron çekici/verici grupların süstitüentlerin bulunduğu ftalosiyeninler düzlemsel yapılarını korumuşlardır. Bu da π konjüge sisteminin artışı ile açıklanmıştır. Burada periferel süstitüsyon, Zn ftalosiyaninin moleküler D_{4h} simetrisinin bozulmasına neden olmasının yanında Q elektronik geçişlerinin bölünmesini ve simetriyi belirlediği de görülmüştür.

Torres ve arkadaşlarının elektron verici/çekici homodimetallik Pc-THP (triazolehemiporphyrinate) bileşiğini sentezlemişlerdir [89]. Burada elektron verici grup olarak OC_8H_{17} , elektron çekici grup olarak da $SO_2C_8H_{17}$ kullanılmıştır (Şekil 3.12). Bu bileşik karakterize edildi. Bileşiğin kloroformdaki UV-vis spektrumunda, molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerini gösteren Q bandının yarılmaları ve genişlemesi gözlemlenmiştir. Diğer taraftan okta süstitüe ftalosiyenin ile bu sentezlenen bileşiğin UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında sentezlenen elektron verici/çekici bileşiğinin daha kırmızıya kaydığı (25-50 nm) gözlenmiştir.



Şekil 3.12: Elektron Verici/Çekici Homodimetalik Pc-THP (triazolehemiporphyrinate) Molekül Yapısı.

4. TEZ ÇALIŞMASININ KONUSU ve AMACI

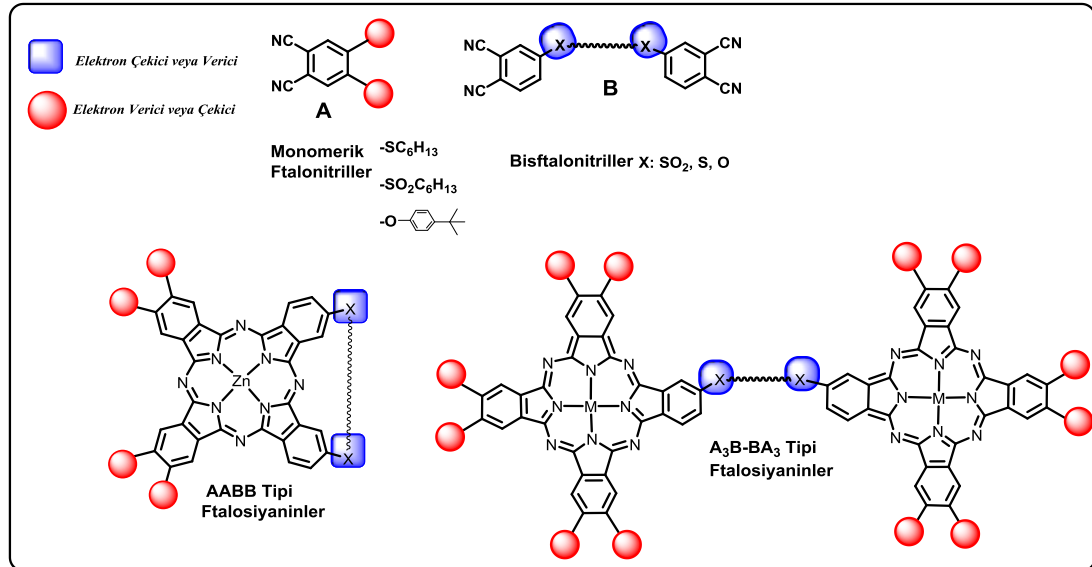
4.1. Hedeflenen Moleküller

Bu tez çalışmasında amaç, yeni elektron verici/çekici asimetrik (**AABB**) ve dimerik (**A₃B-BA₃**) tipi metalli ftalosiyanınlar tasarlanarak yapılabirliklerinin araştırılması, sentezleri, FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR, kütle ve elementel analiz ölçümleri ile karakterizasyonlarıdır. Bu yapılar iki özellik temel alınarak seçilmiştir.

- İzomerik saflık
- Elektron verici ve elektron alıcı gruplarla fonksiyonellik sağlamak

4.2. Tasarım

Bu tez konusu kapsamında elektron çekici (pull) / verici (push) grupları olan asimetrik (**AABB** tipi) ve dimerik (**A₃B-BA₃** tipi) ftalosiyanınlar tasarlanmıştır (Şekil 4.1). Bu bileşiklerin saflaştırma işlemlerinde referans olması için de monomerik ftalonitriller kullanılarak simetrik (**A₄** tipi) ftalosiyanınlar sentezlenmiştir.



Şekil 4.1: AABB ve A₃B-BA₃ Tipi Ftalosiyanınların Gösterimi.

Bu kapsamda öncelikle A₃B-BA₃ (dimerik) ftalosiyeninlerin sentezlenmesi çalışmalarında elde edilen reaksiyon karışımlarına uygun saflaştırma işlemleri uygulanarak istenilen ürünler saf bir şekilde elde edilebilmiştir.

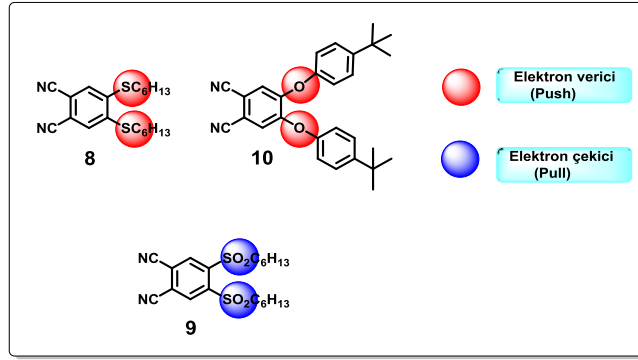
Elektron çekici (pull) / verici (push) asimetrik AABB tipi (5AAB) ftalosiyeninlerin sentezlenmesi için köprü metodu kullanılmıştır. Bu amaçla üç monomerik ftalonitril ve dört de bisftalonitril sentezlenmiş karakterizasyonları yapılmıştır. Asimetrik AABB tipi (5AAB) ftalosiyeninlerin sentezinde ilk olarak argon atmosferinde monomerik ftalonitril (yaklaşık 0.3 mmol), bisftalonitril (yaklaşık 0.6 mmol) 4 mL çözelti ile reaksiyona konulmuş ancak reaksiyonlar gerçekleşmeyince daha seyreltik (10 mL) ortamda reaksiyonlar konulmuştur. Ancak ürünler ne ince tabaka kromatografisinde ne de kütle spektrumunda gözlenmemiştir.

Elde edilemeyen elektron çekici (pull) /verici (push) asimetrik AABB tipi ftalosiyeninler için bisftalonitrillerin (5AAB) köprü zincirlerinin kısa olabileceği düşünülmüş ve 3 karbonlu alkil zinciri ve rijit yapılı rezorsinol köprüsü yerine daha uzun zincir boyuna sahip 6 karbon içeren alkil grupları seçilmiş ve bunların sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Saflaştırma işlemi tamamlanan bisftalonitril (8AAB) ile monomerik ftalonitriller argon atmosferinde reaksiyona konulmuştur. Elde edilen ürünler hem ince tabaka kromatografisi ile hem de kütle spektroskopisi ile kontrol edilmiştir. İstenilen ürünlerden bazıları reaksiyon karışımı içerisinde gözlenmiş ve bu gözlenen ürünlerin oluşturduğu karışımlara uygun saflaştırma işlemleri uygulanarak ürünler saf bir şekilde elde edilebilmiştir.

AABB tipi ftalosiyeninleri sentezlemek için elektron verici (push) ve elektron çekici (pull) gruplar seçilmiştir. Elektron verici (push) süstitüent olarak OR (R: *tert*-bütülfenol) ve SR (R: C₆H₁₃) grupları seçilirken, elektron çekici (pull) grup olarak SO₂R (R: C₆H₁₃) grubu seçilmiştir.

4.2.1. Monomerik Ftalonitriller (A)

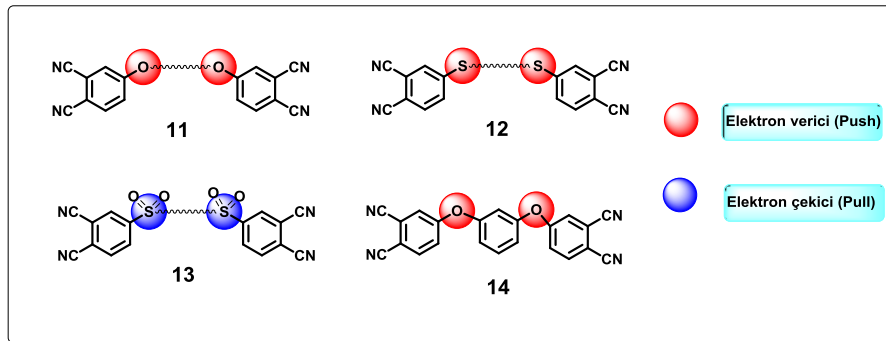
Bu tez kapsamında üç tane farklı monomerik ftalonitril (A) sentezlenmiştir (Şekil 4.2). Bunlardan iki tanesi elektron verici (push) gruplar içerirken diğeri elektron çekici (pull) grup olarak seçilmiştir. Bu üç monomerik ftalonitrilden referans olarak kullanılacak simetrik ftalosiyeninler sentezlenmiştir.



Şekil 4.2: Monomerik Ftalonitrillerin (A) Şematik Gösterimi.

4.2.2. Bisftalonitriller (B)

Bu tez kapsamında dört tane farklı bisftalonitriller (B) sentezlenmiştir (Şekil 4.3). Bunlardan üç tanesi elektron verici (push) gruplar içerirken dördüncüsü elektron çekici (pull) grup içeren olarak seçilmiştir.



Şekil 4.3: Bisftalonitrillerin (B) Şematik Gösterimi.

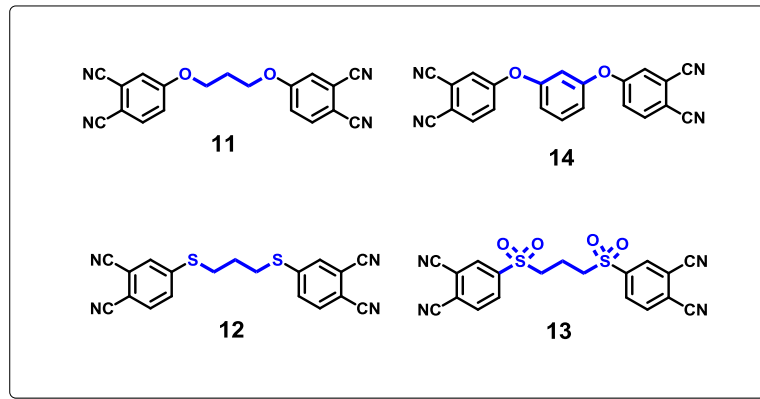
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. 5 Atomlu Ara Bağlayıcı Seri (5AAB)

Bu tez kapsamında dört bisftalonitril (5AAB), dokuz A_3B-BA_3 (5AAB) tipi ftalosiyanın ve beş AABB (5AAB) tipi ftalosiyanın tasarlanmıştır. Bu bileşiklerin saflaştırılması ve yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır.

5.1.1. Bisftalonitriller (5AAB)

5 atomlu ara bağlayıcı bisftalonitriller (5AAB) (**11**, **12**, **14**) (Şekil 5.1) 4-nitroftalonitrilin fazlası sırasıyla 1,3-propandiol, 1,3-propantiyol ve rezorsinol kullanarak sentezlenmişlerdir. **13** numaralı bileşik (Şekil 5.1) ise **12** numaralı bileşiğin H_2O_2/CH_3COOH karışımının oksidasyonu ile elde edilmiştir. Bütün bu bisftalonitriller (5AAB) kolon kromatografi ile uygun çözücü sistemleri kullanılarak saflaştırılmıştır. Bu saf maddelerin yapıları erime noktası, kütle spektroskopisi, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR, FT-IR, X-ışınları tek kristal analizi ile aydınlatılmıştır.



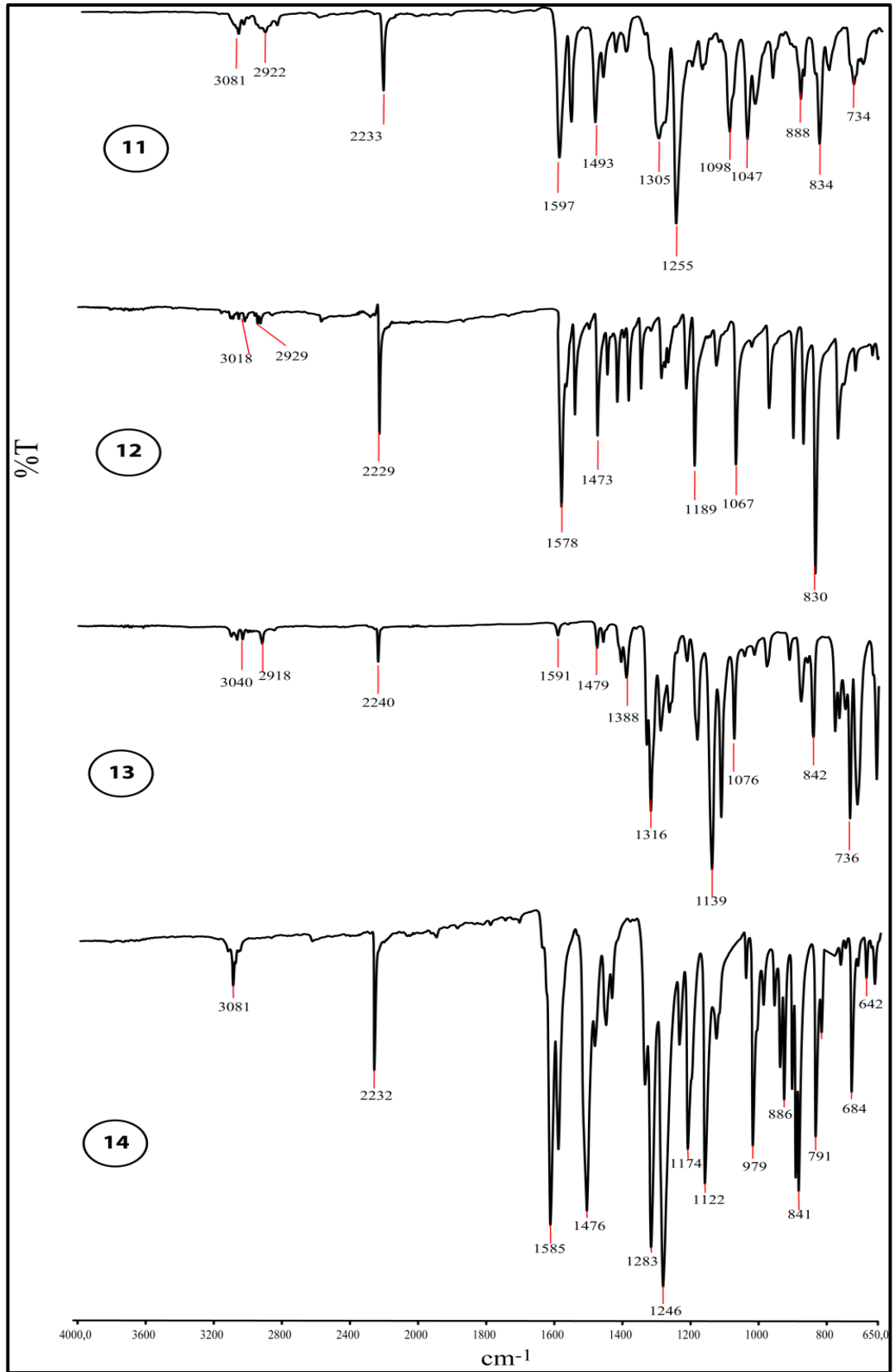
Şekil 5.1: Bisftalonitrillerin (5AAB) Gösterimi.

Bisftalonitrillerin (5AAB) verimleri Tablo 5.1 de verilmiştir. Buna göre fenoller, alkoller ve tiyoller karşılaştırıldığında nükleofilik gücü fazla olan fenoller (**14**) en yüksek verimle (%70) elde edilirken nükleofilik gücü alkollerden daha fazla olan tiyoller (**12**) (%60) verimle ikinci sırada elde edilmiştir. Nükleofilik gücü en az olan alkollerde (**11**) beklendiği gibi en düşük verimle (%42) elde edilmiştir. **13** numaralı bileşik ise %90 verimle elde edilmiştir.

Tablo 5.1: 5AAB Tipi Bisftalonitrillerin Elde Edilen Verimleri.

5AAB Tipi Bisftalonitriller	Verim
11 Numaralı Bileşik	%42
12 Numaralı Bileşik	%60
14 Numaralı Bileşik	%70

Bu bisftalonitrillerin (5AAB) IR spektrumlarına bakıldığında **11**, **12**, **13** ve **14** numaralı bileşikler için sırasıyla 2233 cm^{-1} , 2229 cm^{-1} , 2240 cm^{-1} ve 2232 cm^{-1} de gözlenen pikler $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait piklerdir. Bu $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin yeri kullanılan sübstitüentlere göre çok büyük farklılıklar göstermemişlerdir (Şekil 5.2). **11**, **12** ve **13** numaralı bileşiklerin alifatik CH 'lara ait pikleri yaklaşık 2920 cm^{-1} 'lerde gözlenmiş fakat **14** numaralı bileşikte alifatik CH 'lar olmadığından bu bölgede herhangi bir pik gözlenmemiştir. Tüm 5AAB tipi ftalonitrillerde aromatik CH 'lara ait yaklaşık 3050 cm^{-1} 'lerde gözlenen pik, dimerik ftalonitrillerin (**11**, **12**, **13** ve **14**) tamamında da gözlenmiştir. **13** numaralı dimerik ftalonitrilde 1316 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik SO_2 asimetrik gerilmeye karşılık gelen pik iken, 1139 cm^{-1} 'deki keskin pik ise SO_2 simetrik gerilmeye karşılık gelen pikdir.



Şekil 5.2: Bisfalconitrillerin (5AAB) (11, 12, 13 ve 14) Üst Üste Konulmuş FT-IR Spektrumları.

Sentezlenen bisftalonitrillerin (5AAB) erime noktaları **11**<**12**<**14**<**13** sırasıyla 151°C, 181°C, 184°C ve 211°C (Tablo 5.2) olarak gözlenmiştir. Burada erime noktasının en yüksek olan **13** numaralı bileşik iken, en düşük erime noktasına sahip olan **11** numaralı bileşiktir. **13** numaralı bileşiğin en yüksek erime noktasına sahip olmasını moleküller arası hidrojen bağı ile açıklanabileceği düşünülmüştür.

Tablo 5.2: Bisftalonitrillerin (5AAB) Erime Noktaları.

5AAB Tipi Bisftalonitriller	Erime Noktası
11 Numaralı Bileşik	150-151 °C
12 Numaralı Bileşik	180-181 °C
13 Numaralı Bileşik	210-211 °C
14 Numaralı Bileşik	183-184 °C

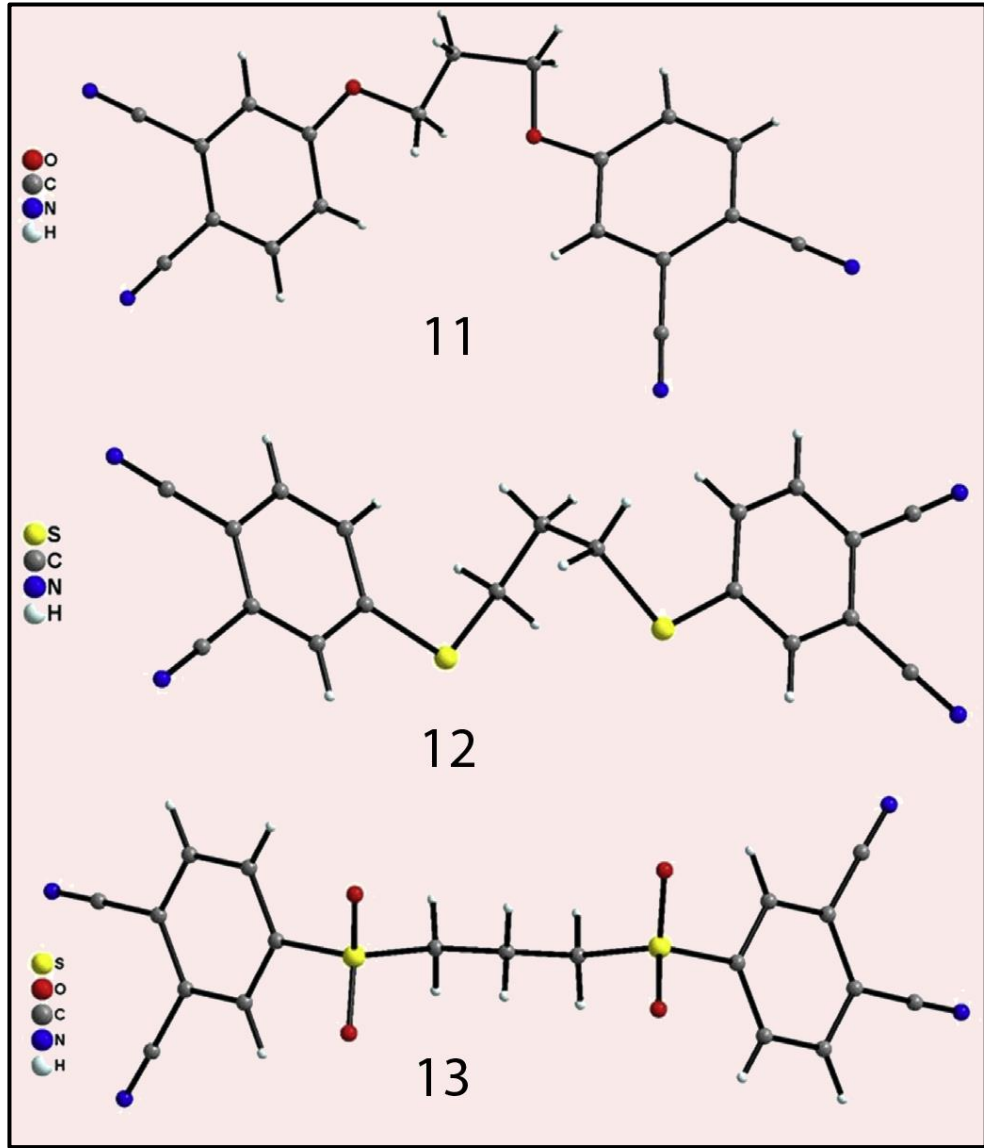
Bisftalonitrillerin (5AAB) kütle spektrumu ile karakterize edilmiştir ve Tablo 5.3’ de kütle spektrumu değerleri verilmiştir. Tablodan da görülebileceği gibi **11** numaralı bileşikte 328.41’ de $[M]^+$ piki, **12** numaralı bileşikte 382.53’de $[M+Na]^+$ piki, **13** numaralı bileşikte 447.46’da $[M+Na]^+$, 486.25’de $[M+Na+K]^+$ pikleri ve **14** numaralı bileşikte ise 385.66’da $[M+Na]^+$, 401.77’de $[M+K]^+$ pikleri gözlenmiştir.

Tablo 5.3: Bisftalonitrillerin (5AAB) Kütle Spektrumu Değerleri.

Molekül	Molekül Formülü	Hesaplanan Değer (g/ mol)	Analiz Sonucu (m/z)
11	$C_{19}H_{12}N_4O_2$	328.32	328.40 $[M]^+$ (Şekil 7.29).
12	$C_{19}H_{12}N_4S_2$	360.46	382. 53 $[M+Na]^+$ (Şekil 7.35).
13	$C_{19}H_{12}N_4O_4S_2$	424.45	447. 46 $[M+Na]^+$, 486. 25 $[M+Na+K]^+$ (Şekil 7.40).
14	$C_{22}H_{10}N_4O_2$	362.34	385.66 $[M+Na]^+$, 401.77 $[M+K]^+$ (Şekil 7.46).

Bu bisftalonitrillerden (5AAB) literatürde daha önce yer almamış ftalonitriller (**11**, **12** ve **13**) kristallendirilmiş ve X-ışınımı tek kristal analizi ile kristal yapıları incelenmiştir (Şekil 5.3). Bu ftalonitriller (**11**, **12** ve **13**) kristal yapı parametreleri

sırasıyla Tablo 7.5, Tablo 7.8 ve Tablo 7.10’da verilmiştir. **14** numaralı bileşiğin ise daha önce literatürde yer aldığı görülmüştür. [90].

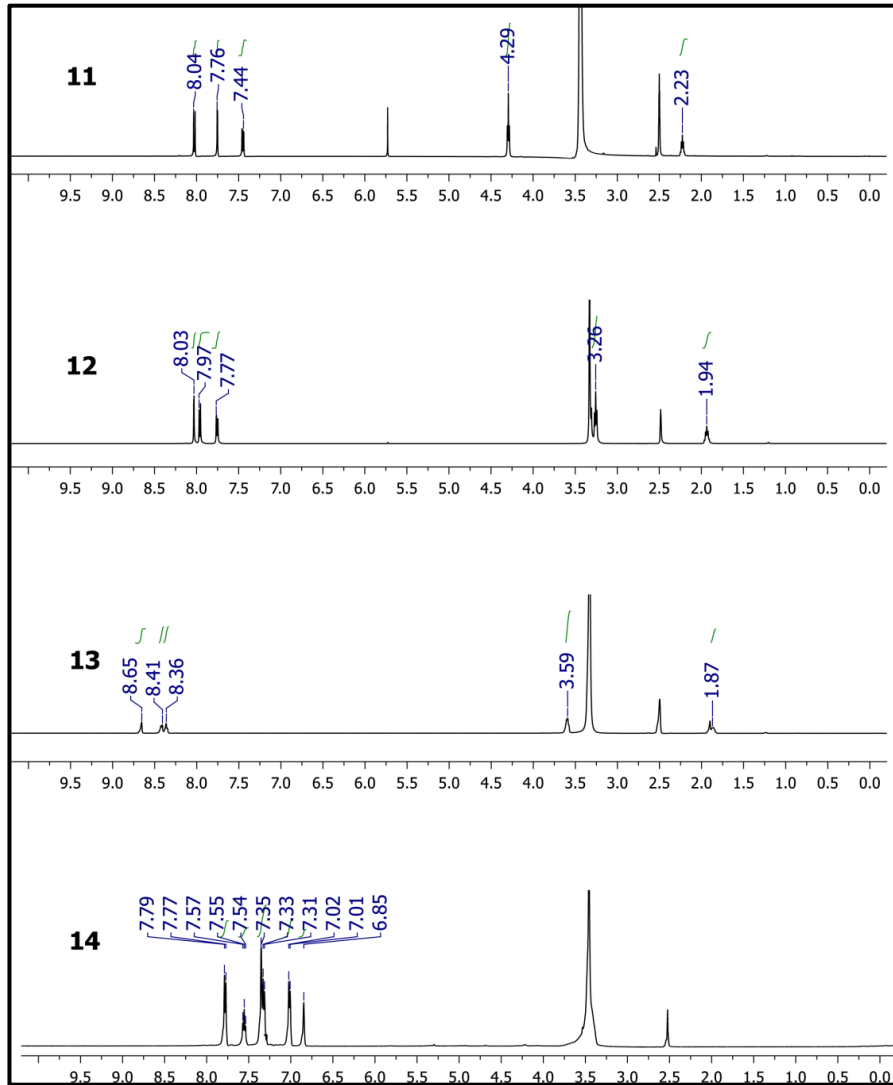


Şekil 5.3: Bisftalonitrillerin (5AAB) X-Işınımı Tek Kristal Analizi ile Bulunan Bileşik Yapıları.

Bisftalonitrillerin (5AAB) ^1H -NMR’ları (Şekil 5.4) ve ^{13}C -NMR (Şekil 5.5) spektrumları alt alta konularak karşılaştırılmaları gösterilmiştir.

Bu dört bisftalonitrillerin çözünürlüklerinin az olması nedeniyle tüm ftalonitrillerin NMR spektrumları DMSO- d_6 çözücüsünde alınmıştır. Tüm proton ve karbonların kimyasal kaymaları **11**, **12**, **13** ve **14** numaralı bileşiklere uygun olarak çıkmıştır. Buna göre **11**, **12** ve **13** numaralı bileşiklerinde hem aromatik bölgede hem de alifatik bölgede pikler gözlenmiştir. **14** numaralı bileşikte ise sadece aromatik

bölgede pikler gözlenmiştir. Bu bisftalonitrillerin (**11**, **12** ve **13**) alifatik bölgedeki pikleri sırasıyla 4.29 ppm, 3.26 ppm ve 3.59 ppm de gözlenmiştir. Nükleofilik gücü en fazla olan grup OR grubudur ve ^1H -NMR spektrumunda da bu açıkça görülmüştür (4.29 ppm). Burada **13** numaralı bileşiğin **12** numaralı bileşiğe göre aromatik bölgeden daha çok etkilendiği söylenebilirken diğer alifatik pikler ise beklenen bölgede çıkmışlardır. Bu bisftalonitriller (**11**, **12** ve **13**) için alifatik bölgedeki pikleri sırasıyla 2.23 ppm, 1.94 ppm, 1.87 ppm dir. Bu piklerin kimyasal kaymalarının da nükleofilik güçlerine uygun olduğu görülmüştür.

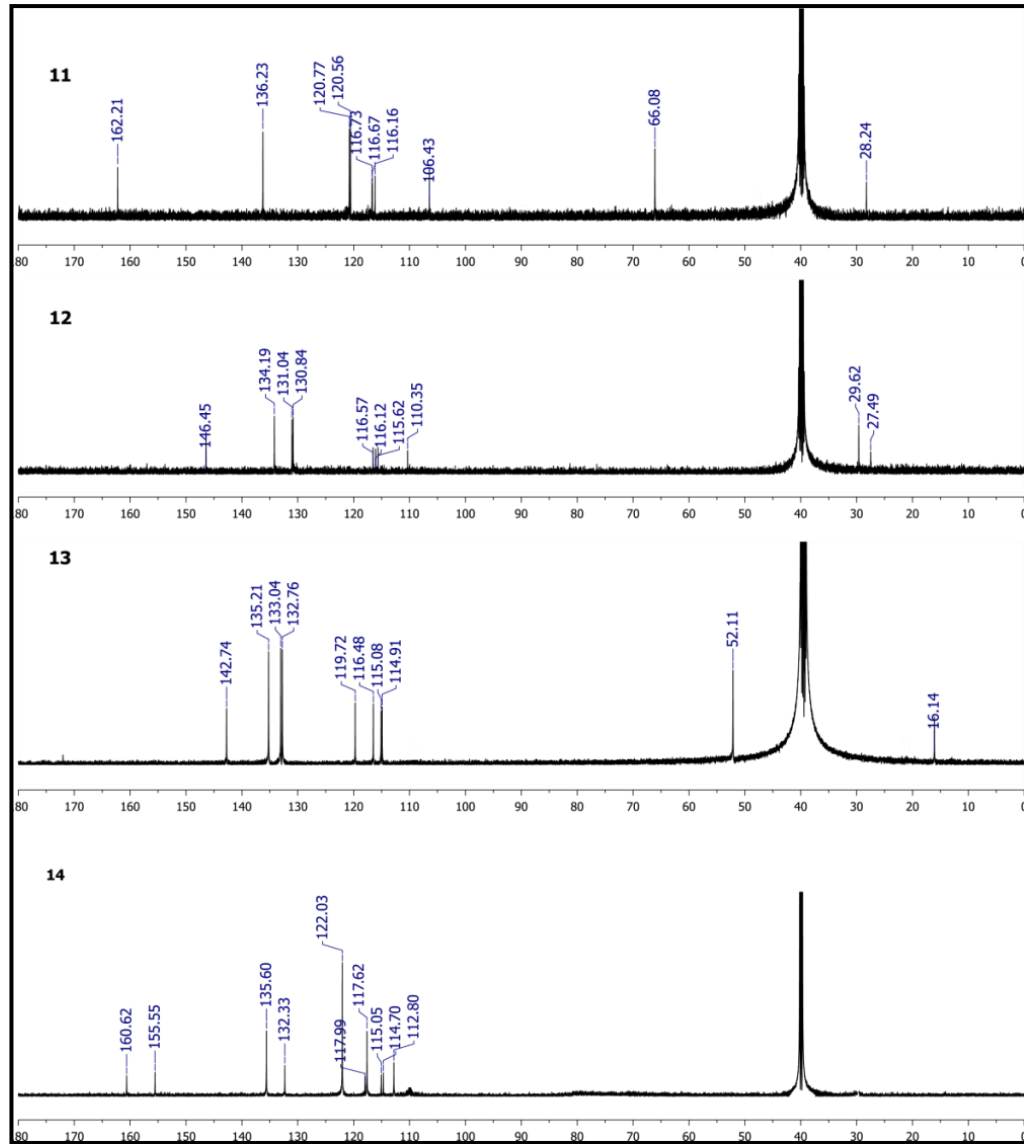


Şekil 5.4: Bisftalonitrillerin (5AAB) (**11**, **12**, **13** ve **14**) DMSO- d_6 Alt Alta ^1H -NMR Spektrumları.

11, **12** ve **13** numaralı bileşikler simetrik olduğu için ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5.5) toplam 10 farklı karbon piki gözlenmiştir. Bu piklerin sayısının bisftalonitrillerin (**11**, **12** ve **13**) yapısındaki piklerle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bu

piklerin iki tanesi alifatik bölgede iken geri kalan sekizi aromatik bölgede yer almıştır. **14** numaralı bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda ise bileşik ile uyumlu olarak toplamda 11 farklı karbon piki gözlenmesiyle beraber bütün bu pikler aromatik bölgede yer almıştır.

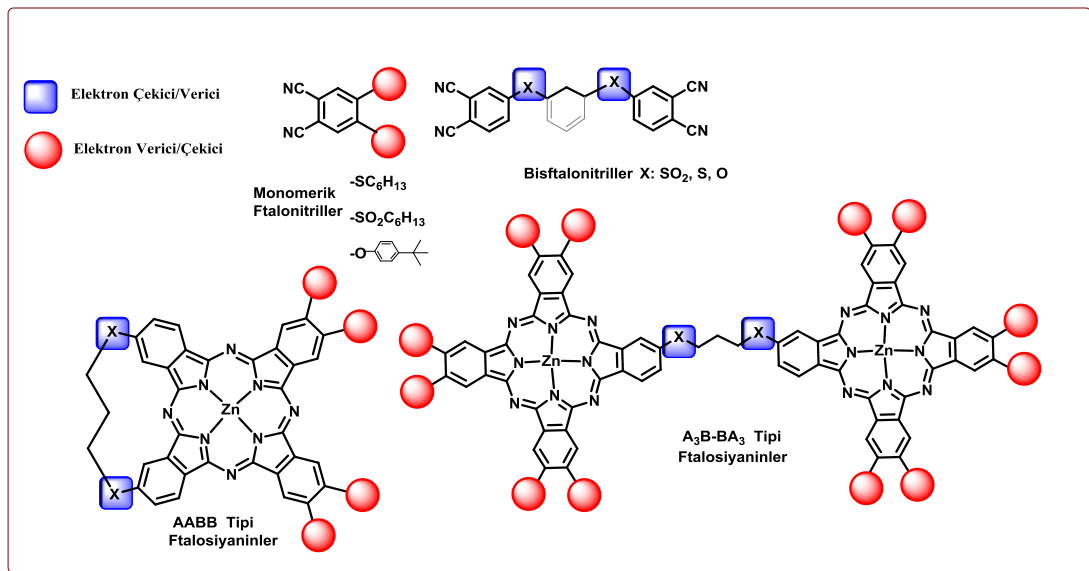
11 numaralı bileşiğin aromatik karbonlarının rezonansı 162.2-106.4 arasındaki geniş bir aralıkta gözlenirken **12** ve **13** numaralı bileşiklerinin aromatik karbonlarının rezonansı sırasıyla 146.5-110.3, 142.7-114.9 gibi dar aralıklarda gözlenmiştir. Rezonas aralıklarındaki bu farklılıkların **11**, **12** ve **14** numaralı bileşiklerin elektron verici (push) gruba **13** numaralı bileşiğin ise elektron çekici (pull) gruba sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.5: Bisftalonitrillerin (5AAB) (**11**, **12**, **13** ve **14**) DMSO- d_6 Alt Alta ^{13}C -NMR Spektrumları.

5.1.2. A_3B - BA_3 (5AAB) Tipi Ftalosiyeninler

Bu tez kapsamında toplamda dokuz tane A_3B-BA_3 (5AAB) tipi ftalosiyanın (Şekil 5.6) tasarlanmıştır (Tablo 5.4). Elde edilen monomerik ve bisftalonitriller sırasıyla 16:1 [91] oranında uygun çözücüler (10 mL) ile reaksiyona konulmuştur. Nükleofilik özelliği fazla olan çözücüde sülfonil grup üzerinde gerçekleşebilecek yan reaksiyonları önlemek için çözücü olarak o-diklorobenzen (7.5 mL, 3eq)/DMF (2.5 mL, 1eq) karışımı kullanılmıştır [87]. Diğer nitriller için pentanol (10 mL) kullanılmıştır. Pentanol çözeltisi kullanılan sentezlerde DBU (0.5 mL) ilave edilmiş ve tüm reaksiyonlar argon gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.6: Hedeflenen A_3B-BA_3 (5AAB) Dimerik Ftalosiyanın Şematik Gösterimi.

Bu dimerik ftalosiyeninlerin (5AAB) iki tanesinde (**18** ve **26**) istenilen ürün gözlenmemişken, üç tanesinde (**19**, **24** ve **25**) monomerik ftalonitril olarak **8** numaralı bileşik ve bisftaloniril olarak da **11**, **12** ve **14** numaralı bileşikler kullanılmış ve iki istenilen ana ürün (simetrik ve dimerik ftalosiyenin) ürün gözlenmiştir. Ancak yapılan saflaştırma işlemleri sonucunda simetrik ftalosiyeninler ve dimerik ftalosiyeninler ayrıştırılamamıştır.

Saflaştırma işlemi için ilk olarak DCM kolonu kurulmuş ve sistem yavaş yavaş etanol çözücüsü ile polarlaştırılarak 5:1 DCM/etanol sistemine kadar inilmiş ancak ürünler karışım halinde elde edilmiştir. Bu karışımı ayırma işlemi için silika kolonda etilasetat/hekzan çözücü sistemi kullanılmış fakat bu işlem sonucunda da ürünler saf

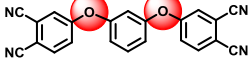
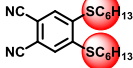
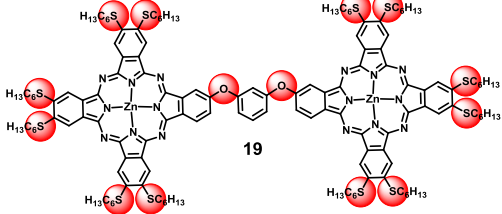
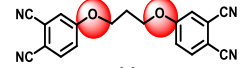
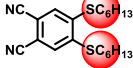
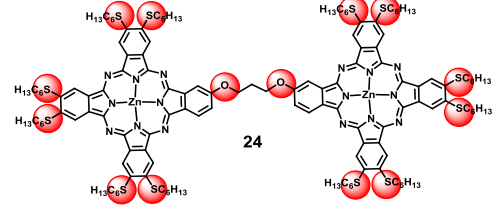
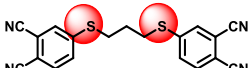
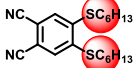
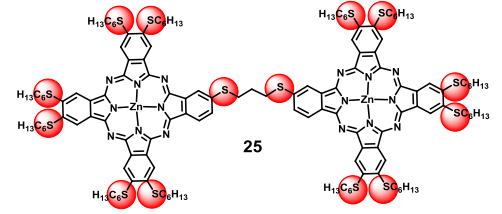
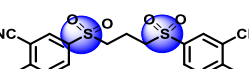
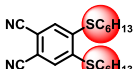
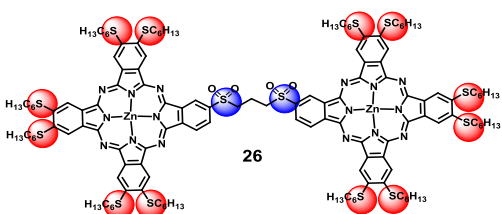
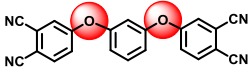
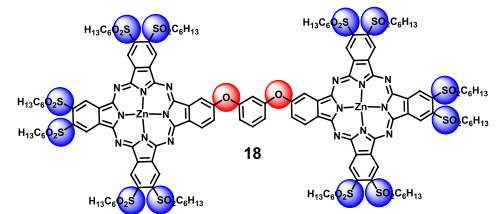
bir şekilde elde edilememiştir. Ayırma işlemi için ikinci yöntem olarak alümina kolon içerisinde DCM/etanol çözücü sistemi kullanılmış ama maalesef bu işlem sonucunda da ürünler saf bir şekilde elde edilememiştir.

Bu saflaştırma denemelerinden sonra molekül kütleleri arasındaki farkın büyük olması durumundan yola çıkarak farklı bir yöntem denemeye karar verilmiştir. Biobead kolon kullanılan bu yöntemde küçük miktarlarda (10 mg) karışıma çözücü olarak ilk denemede DCM ikinci denemede ise THF eklenerek saflaştırma işlemi denenmiş ancak ürünler birbirinden yine de ayıramamıştır. Bütün bu saflaştırma işlemleri sonucunda istenilen dimerik ftalosiyeninler (**19**, **24** ve **25**) saf olarak elde edilememiştir.

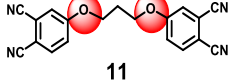
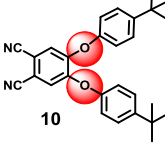
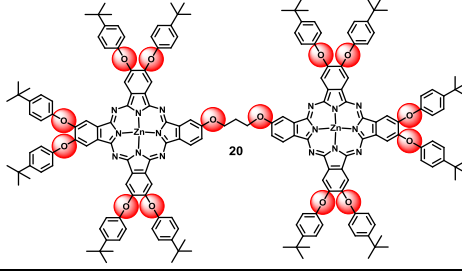
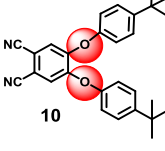
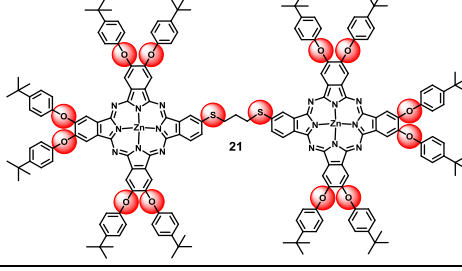
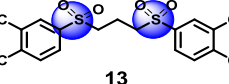
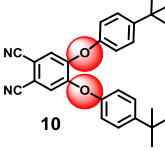
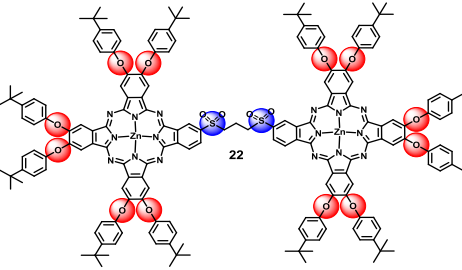
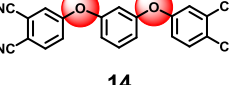
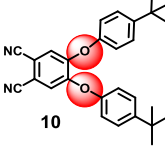
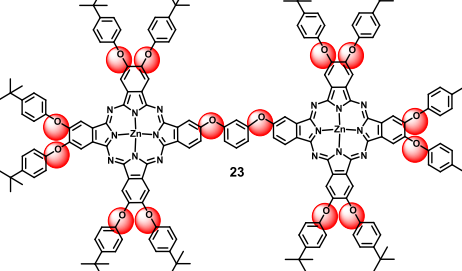
Geriye kalan diğer dört dimerik ftalosiyenin (**20**, **21**, **22** ve **23**) ise saflaştırma işlemleri sonucunda saf bir şekilde elde edilmiş ve karakterisasyon işlemleri yapılmıştır.

Silika kolon kullanılan saflaştırma işleminde reaksiyon karışımına öncelikle çözücü olarak diklorometan eklenerek başlanmış ve polarlığı yavaş yavaş artırılarak 5:1 diklorometan/etanol sistemine kadar devam edilmiştir. Kolon kromatografisi sonucunda elde edilen fraksiyonlar için TLC (25:1 DCM/etanol) bakılmış ve uygun bulunan fraksiyonlara ince tabaka kromatografisi (50:1 DCM/etanol) kullanılarak saflaştırma işlemi yapılmıştır. Bu saflaştırma işlemlerinin sonucunda istenilen dimerik ftalosiyeninler (**20**, **21**, **22** ve **23**) saf bir şekilde elde edilmiş ve bileşiklerin karakterizasyonları FT-IR, kütle spektroskopisi, UV-vis ile yapılmıştır.

Tablo 5.4: Hedeflenen A_3B-BA_3 Dimerik Ftalosiyeninlerin (5AAB) Gösterimi.

Bisftalonitriller	Monomerik Ftalonitriller	Hedeflenen A_3B-BA_3 (5AAB) Tipi Ftalosiyeninler	Sonuç
 14	 8	 19	İstenilen Ürün Elde Edilmiştir. Safaştırma işlemi gerçekleşmiş ancak ürün saf olarak elde edilememiştir.
 11	 8	 24	
 12	 8	 25	
 13	 8	 26	İstenilen Ürün Elde Edilememiştir.
 14	 9	 18	

Tablo 5.4: Devam.

Bisftalonitriller	Monomerik Ftalonitriller	Hedeflenen A ₃ B-BA ₃ (5AAB) Tipi Ftalosiyeninler	Sonuç
 11	 10	 20	İstenilen ürün saf bir şekilde elde edilmiştir.
 12	 10	 21	
 13	 10	 22	
 14	 10	 23	

Dimerik ftalosiyeninlerin (5AAB) kütle spektrumu ile karakterize edilerek kütle spektrumu değerleri Tablo 5.5' de verilmiştir. **18** ve **26** numaralı bileşiklerde ürüne ait pik gözlenmemiştir. **19**, **24** ve **25** numaralı bileşikler her üçünde de 1507.81 [M]⁺ simetrik ftalosiyanine ait pik ve sırasıyla 2657.25'de [M+H]⁺, 2622.31'de [M]⁺ ve 2655.36'de [M+H]⁺ ürünlerine ait pikler gözlenmiştir.

22 ve **23** numaralı bileşiklerde molekül iyon piki [M]⁺ ve *tert*-bütil gruplarının kopmasına denk gelen pikler gözlenmiştir. **20** numaralı bileşikte ise molekül iyon piki [M]⁺ gözlenmemişken, *tert*-bütil gruplarının kopmasına denk gelen pikler

gözlenmiştir. **21** numaralı bileşikte ise molekül iyon $[M+Na]^+$ piki ve *tert*bütil gruplarının kopmasına denk gelen pikler gözlenmesinin yanında çoklu yük iyon pikinin gözlenmiştir. Sonuç olarak bu kütle spektrumları, **20**, **21**, **22** ve **23** numaralı bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir.

Tablo 5.5: Dimerik Ftalosiyanınların (5AAB) Kütle Spektrumu Değerleri.

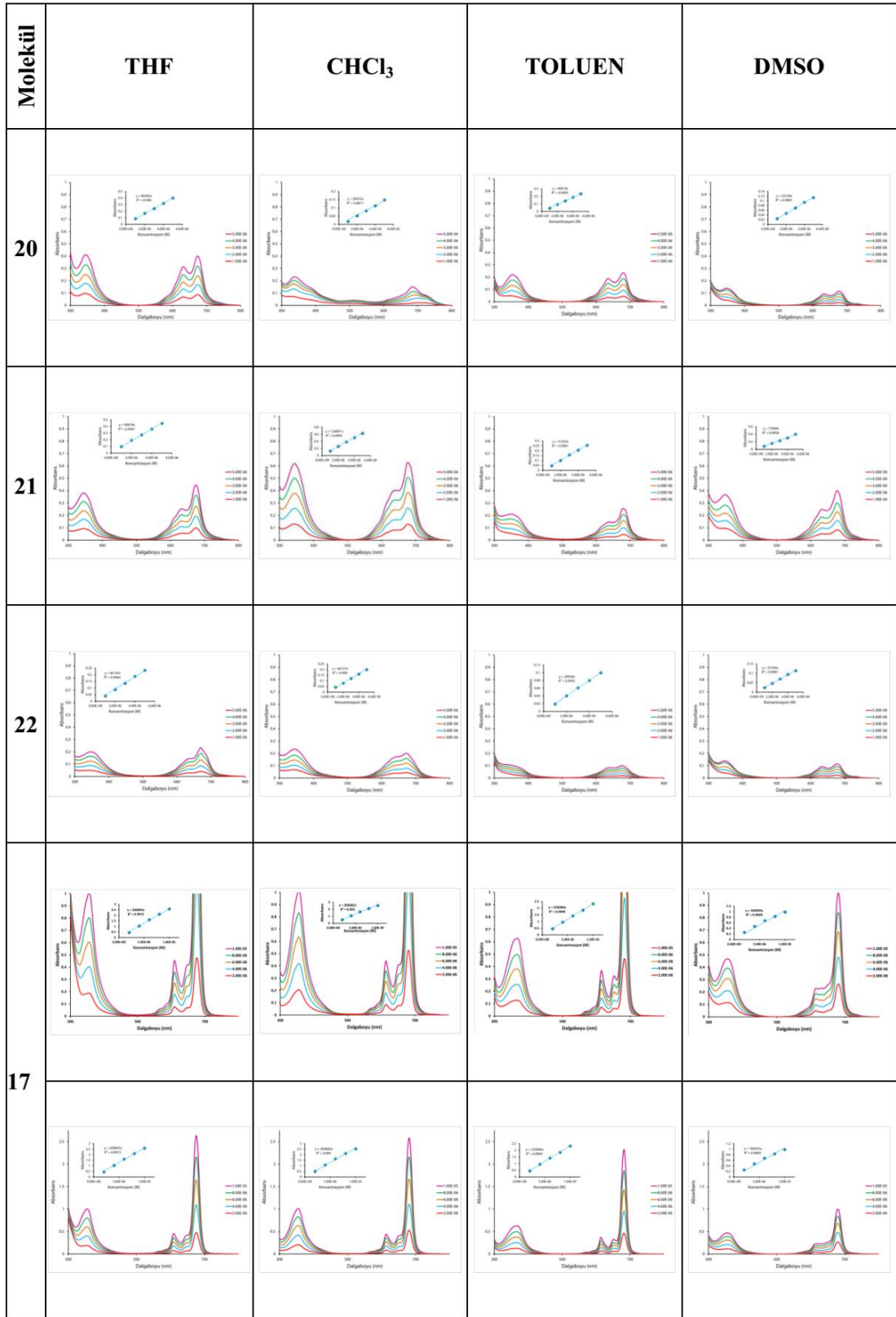
Molekül	Molekül Formülü	Hesaplanan Değer (g/mol)	Analiz Sonucu (m/z)	Sonuç
18	$C_{142}H_{178}N_{16}O_{26}S_{12}Zn_2$	3040.50	1761.40 $[M+H]^+$ Simetrik Ftalosiyanın, 1721.53, 2055.13 (Şekil 7.62).	Ürün Oluşmadı.
26	$C_{139}H_{180}N_{16}O_2S_{14}Zn_2$	2718.68	1507.64 $[M]^+$ Simetrik Ftalosiyanın, 1388.15, 1436.19 (Şekil 7.102).	
19	$C_{142}H_{178}N_{16}S_{12}O_2Zn_2$	2656.60	1507.81 $[M]^+$ Simetrik Ftalosiyanın, 2657.25 $[M+H]^+$ Dimerik Ftalosiyanın (Şekil 7.64).	Ürün Elde Edilmiştir. Fakat Saflaştırılamadı.
24	$C_{139}H_{180}N_{16}O_2S_{12}Zn_2$	2622.56	1507.13 $[M]^+$ Simetrik Ftalosiyanın, 2622.31 $[M]^+$ Dimerik Ftalosiyanın (Şekil 7.98).	
25	$C_{139}H_{180}N_{16}S_{14}Zn_2$	2654.68	1507.50 $[M]^+$ Simetrik Ftalosiyanın, 2655.36 $[M+H]^+$ Dimerik Ftalosiyanın (Şekil 7.100).	
20	$C_{187}H_{180}N_{16}O_{14}Zn_2$	3001.24	2889.88 $[M-2 \text{ tert-bütil}]^+$, 2776.51 $[M-4 \text{ tert-bütil}]^+$, 2664.67 $[M-6 \text{ tert-bütil}]^+$, 2552.35 $[M-8 \text{ tert-bütil}]^+$, 2440.22 $[M-10 \text{ tert-bütil}]^+$, 2328.56 $[M-12 \text{ tert-bütil}]^+$ (Şekil 7.67).	Ürün Saf Bir Şekilde Elde Edilmiştir.
21	$C_{187}H_{180}N_{16}O_{12}S_2Zn_2$	3038.48	3061.89 $[M+Na]^+$, 2949.60 $[(M-2 \text{ tert-bütil})+Na]^+$, 2837.07 $[(M-4 \text{ tert-bütil})+Na]^+$, 2724.76 $[(M-6 \text{ tert-bütil})+Na]^+$, 2612.08 $[(M-8 \text{ tert-bütil})+Na]^+$, 2500.53 $[(M-10 \text{ tert-bütil})+Na]^+$, 1519.97 $[M/2]^+$, 1407.89 $[(M/2)-2 \text{ tert-bütil}]^+$, 1295.00 $[(M/2)-4 \text{ tert-bütil}]^+$ (Şekil 7.76).	

Tablo 5.5: Devam.

Molekül	Molekül Formülü	Hesaplanan Değer (g/mol)	Analiz Sonucu (m/z)	Sonuç
22	$C_{187}H_{180}N_{16}O_{16}S_2Zn_2$	3102.44	3102.58 $[M]^+$, 2990.34 $[M-2tert-bütil]^+$, 2878.37 $[M-4tert-bütil]^+$, 2765.42 $[M-6tert-bütil]^+$, 2653.68 $[M-8tert-bütil]^+$, 2541.39 $[M-10tert-bütil]^+$ (Şekil 7.85).	Ürün Saf Bir Şekilde Elde Edilmiştir.
23	$C_{190}H_{178}N_{16}O_{14}Zn_2$	3040.37	3040.36 $[M]^+$, 2928.22 $[M-2tert-bütil]^+$, 2815.94 $[M-4tert-bütil]^+$, 2703.82 $[M-6tert-bütil]^+$, 2591.27 $[M-8tert-bütil]^+$, 2479.30 $[M-10tert-bütil]^+$ (Şekil 7.94).	

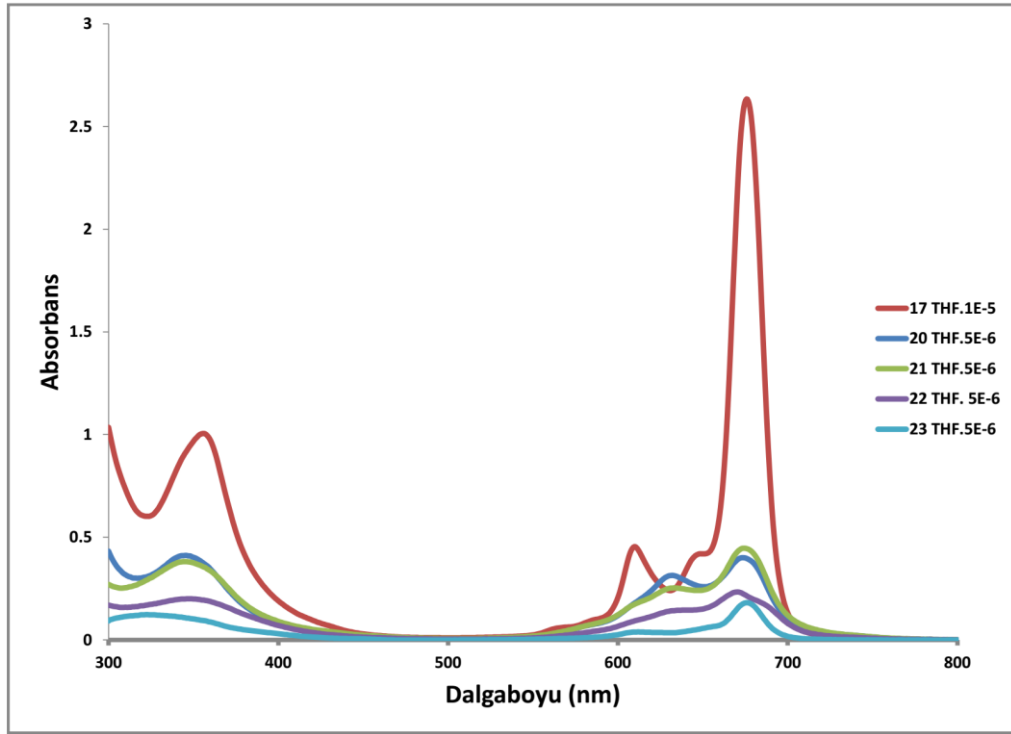
Bu tez kapsamında sentezlenen dimerik ftalosiyanın (**20**, **21**, **22**) ve simetrik ftalosiyanların (**17**) farklı çözücüler (THF, toluen, kloroform ve DMSO) ve farklı konsantrasyonlarda (dimerik ftalosiyaninler $[(5, 4, 3, 2, 1) \times 10^{-6} \text{ M}]$, simetrik ftalosiyanın için $[(10, 8, 6, 4, 2) \times 10^{-6} \text{ M}]$ absorpsiyonları ölçümleri yapılmıştır ve spektrumları Şekil 5.7’de gösterilmiştir. Dimerik ftalosiyaninlerde iki tane ftalosiyanın çekirdeği varken simetrik ftalosiyaninlerde tek ftalosiyanın çekirdeği vardır. Bu yüzden simetrik ftalosiyanınin molar konsantrasyonu dimerik ftalosiyaninlerin molar konsantrasyonların iki katı olarak alınmıştır. Farklı çözücülerde konsantrasyon ve absorpsiyon artışı olmuştur. Bütün bu spektroskopik ölçümler neticesinde tüm maddelerde (**17**, **20**, **21** ve **22**) farklı konsantrasyonlardaki maksimum absorbans değerleri kullanılarak konsantrasyon-absorpsiyon grafiği çıkarılmış ve doğrusal bir grafik olduğu görülmüş ve Lambert-Beer yasasına uygun olduğu da gözlenmiştir. Tüm maddeler için farklı çözücülerde regresyon eğrisinin düz olması nedeniyle agregasyon gözlenmemiştir. Ekstinksiyon katsayısı (ϵ) en fazla olduğu çözücü THF, en az olduğu çözücü ise DMSO olduğu gözlenmiştir.

THF ve DMSO çözücülerini karşılaştırıldığında, aynı konsantrasyonlarda THF çözücüsünde absorbansın daha fazla olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.7: 17, 20, 21 ve 22 Numaralı Bileşiklerin Farklı Çözücüler ve Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.

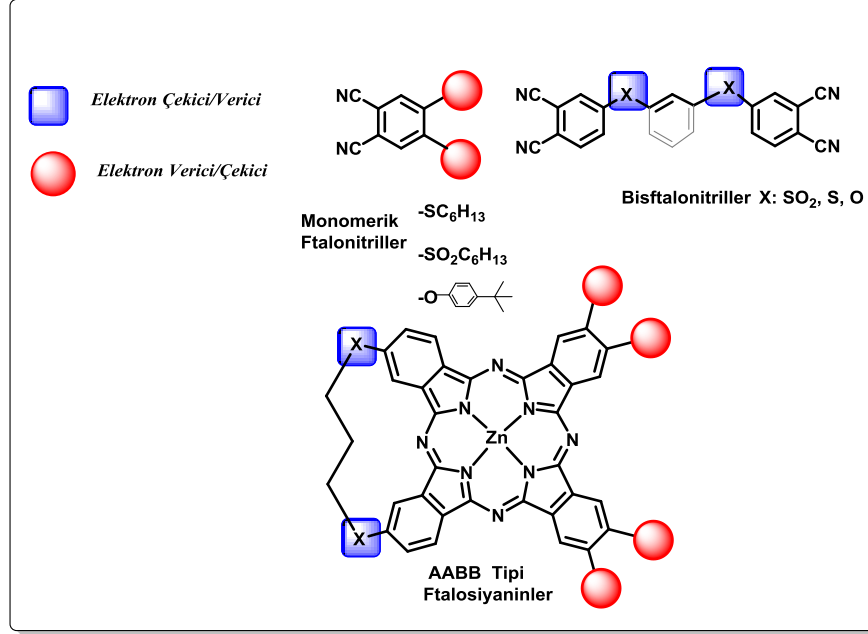
17 numaralı simetrik ftalosiyanin (1×10^{-5} M) ile **20**, **21**, **22** ve **23** numaralı dimerik ftalosiyaninlerin (5×10^{-6} M) THF ile hazırlanan çözeltinin UV-vis spektrumu Şekil 5.8’de gösterilmiştir. **17**, **20**, **21**, **22** ve **23** numaralı bileşikler için Q bandı değerleri sırasıyla 676 nm, 674 nm, 675 nm, 671 nm ve 676 nm’dir. Dimerik ftalosiyaninlerde (**20**, **21**, **22** ve **23**) Q bandının agregasyon sonucu absorbandsının düştüğü ve bandın genişlediği gözlenmiştir. Bu durum da dimer oluşumunu göstermektedir [92].



Şekil 5.8: **17**, **20**, **21**, **22** ve **23** Numaralı Bileşiklerin THF İçerisinde Gözlenen UV-vis Spektrumları.

5.1.3. AABB (5AAB) Tipi Ftalosiyanimler

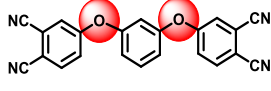
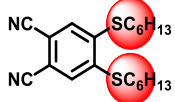
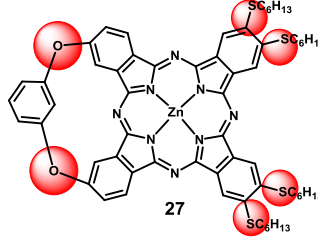
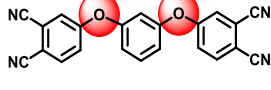
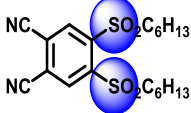
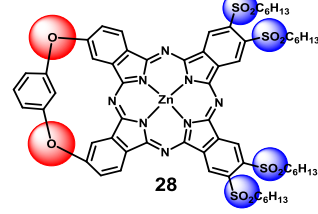
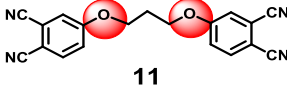
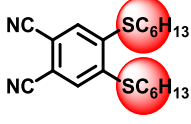
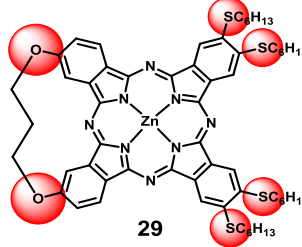
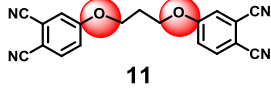
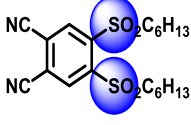
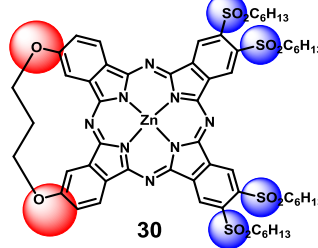
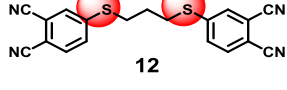
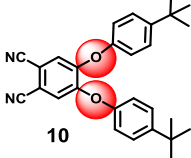
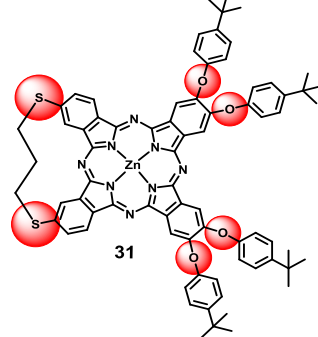
Bu tez kapsamında toplamda beş tane AABB (5AAB) tipi ftalosiyanın (Tablo 5.6) (Şekil 5.9) tasarlanmıştır. Bunlardan ikisi hem elektron çekici (pull) hem de elektron verici (push) grupların bulunduğu AABB tipi ftalosiyanimler iken kalan üçü ise sadece elektron verici grupların olduğu AABB tipi ftalosiyanimlerden oluşmuştur.



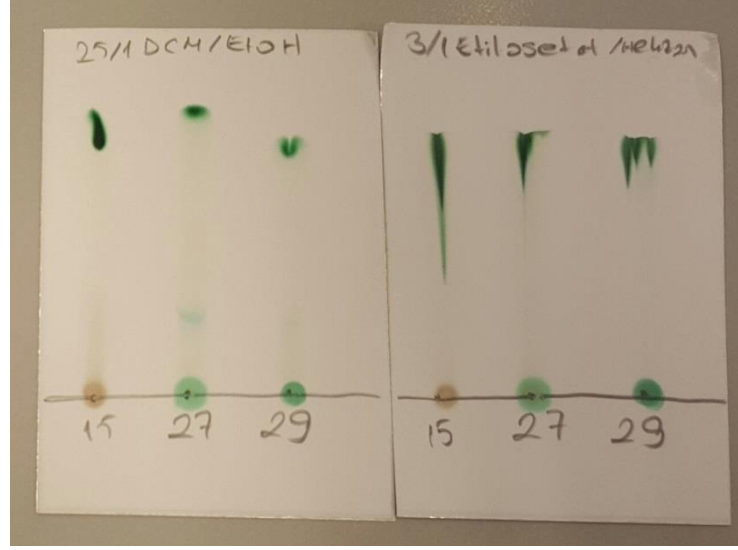
Şekil 5.9: Hedeflenen AABB tipi Ftalosiyanın Şematik Gösterimi.

Elde edilen monomerik ve bisftalonitriller sırasıyla 2:1 oranında köprü metodunu kullanarak uygun çözücüler ile reaksiyona konulmuştur. Tüm reaksiyonlar argon atmosferinde monomerik ftalonitril (yaklaşık 0.3 mmol), bisftalonitril (yaklaşık 0.6 mmol) ve 4 mL çözücü ile konulmuş ancak reaksiyon karışımının ince tabaka kromatografisi (Şekil 5.10, Şekil 5.11) ve kütle spektroskopisi incelendiğinde istenilen AABB tipi asimetrik ftalosiyanimlerin elde edilemediği görülmüştür. Daha seyreltik bir ortamda çalışmak amacıyla çözücü miktarı 10 mL'ye çıkarılarak reaksiyon tekrarlanmış ancak ince tabaka kromatografisi ve kütle spektroskopisi (Tablo 5.7) ile incelendiğinde AABB tipi ftalosiyanimlerin tamamında istenilen ürünün elde edilemediği görülmüştür.

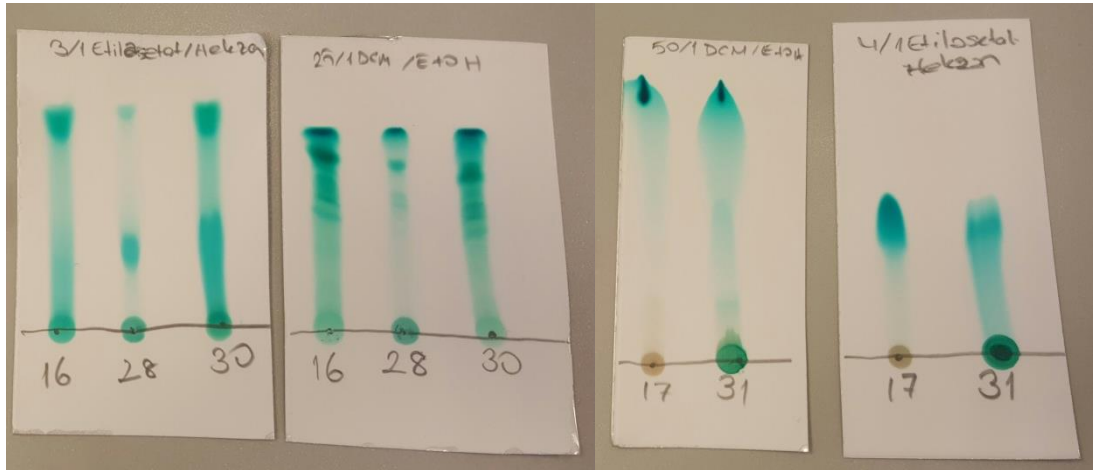
Tablo 5.6: Hedeflenen AABB (Yarisimetrik) 5AAB Tipi Ftalosiyeninlerin Gösterimi.

Bisftalonitriller	Monomerik Ftalonitriller	Hedeflenen AABB (5AAB) Tipi Ftalosiyeninler	Sonuç
 14	 8	 27	İstenilen Ürün Elde Edilemedi.
 14	 9	 28	
 11	 8	 29	
 11	 9	 30	
 12	 10	 31	

5AAB tipi AABF ftalosiyeninlerin kütle spektrumu ile karakterize edilerek kütle spektrumu değerleri Tablo 5.7' de verilmiştir. 27, 28, 29, 30 ve 31 numaralı bileşiklerde ürüne ait pik gözlenmemiştir. Bu da bileşiklerin oluşmadığını göstermiştir.



Şekil 5.10: 27, 29 Numaralı Bileşiklerinin İnce Tabaka Kromatografisi İle Yapılan Çalışma.



Şekil 5.11: 28, 30 ve 31 Numaralı Bileşiklerinin İnce Tabaka Kromatografisi İle Yapılan Çalışma.

Tablo 5.7: AABB (5AAB) Tipi Ftalosiyaninlerin Sentez Karışımlarının Kütle Spektrumu Değerleri.

Molekül	Molekül Formülü	Hesaplanan Değer (g/ mol)	Analiz Sonucu (m/z)	Sonuç
27	$C_{62}H_{66}N_8O_2S_4Zn$	1148.88	1508.09 [M+H] ⁺ Simetrik Ftalosiyanin, 1527.24 [M+K] ⁺ Simetrik Ftalosiyanin (Şekil 7.104).	İstenilen Ürün Elde Edilemedi.
28	$C_{62}H_{66}N_8O_{10}S_4Zn$	1276,89	1779.19 [M+K] ⁺ Simetrik Ftalosiyanin (Şekil 7.106).	
29	$C_{59}H_{68}N_8O_2S_4Zn$,	1114.87	1508.89 [M+H] ⁺ Simetrik Ftalosiyanin, 1443.42, 1373.63, 410.29 (Şekil 7.108).	
30	$C_{59}H_{88}N_8O_{10}S_4Zn$	1242.86	1783.39 [M+Na] ⁺ Simetrik Ftalosiyanin, 1745.42, 929.42, 758.35, 664.06 (Şekil 7.110).	
31	$C_{75}H_{68}N_8O_4S_2Zn$	1274.92	1507.50 [M] ⁺ Simetrik Ftalosiyanin, Ftalosiyanin (Şekil 7.112).	

Sonuç olarak istenilen yeni AABB tipi elektron çekici (pull) ve elektron verici (push) grupların bulunduğu ftalosiyaninlerin hiçbiri sentezlenememiştir. Bunun sebebi olarak da bisftalonitrillerin bağ uzunlukları olduğu düşünülmüştür. Bu sebeple zincir uzunluğu daha fazla olan bisftalonitriller (8AAB) tasarlanmıştır.

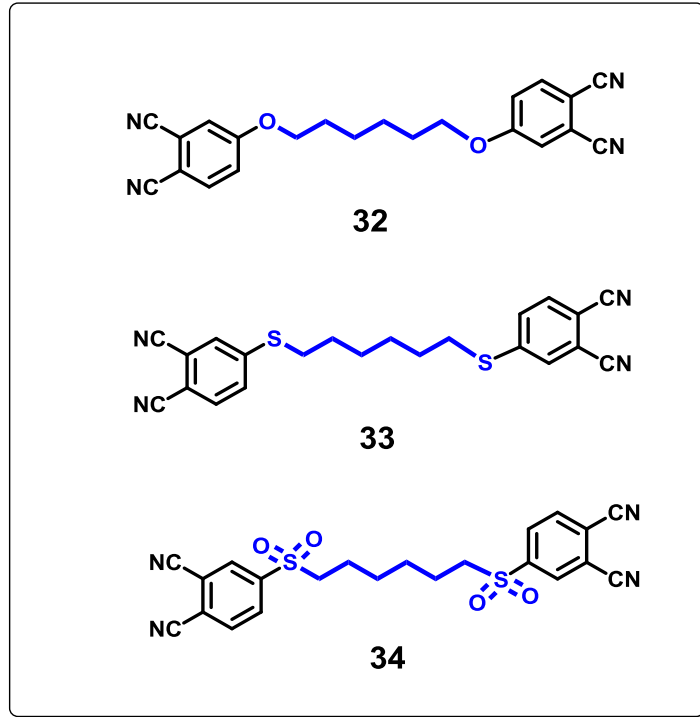
5.2. 8 Atomlu Ara Bağlayıcı Seri (8AAB)

Bu tez kapsamında sentezlenmesini istediğimiz AABB tipi asimetrik ftalosiyaniini spesifik olarak elde edebilmek için bisftalonitriller (5AAB) tasarlanmış ancak asimetrik AABB (5AAB) tipi ftalosiyaniinler sentezlenememiştir.

Asimetrik AABB tipi ftalosiyaniini (8AAB) elde edebilmek için daha uzun zincirli bisftalonitriller (8AAB) sentezlenmesi amaçlanmıştır.

5.2.1. Bisftalonitriller (8AAB)

Bisftalonitriller (8AAB) (**32** ve **33**) (Şekil 5.12) 4-nitroftalonitrilin fazlası alınarak **32** numaralı bileşik için 1,6-hekzandiol ve **33** numaralı bileşik için ise 1,6-hekzantiyol kullanarak sentezlenmiştir. **34** numaralı bileşik (Şekil 5.12) ise **33** numaralı bileşiğin H_2O_2/CH_3COOH karışımının oksidasyonu ile sentezlenmiştir. Bütün bu dimerik 8AAB tipi bisftalonitriller uygun çözücü ile kolon kromatografi sistemleri kullanılarak saflaştırılmıştır. Bu saf maddelerin yapıları, erime noktası, kütle spektroskopisi, FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ile aydınlatılmıştır.



Şekil 5.12: Bisftalonitriller (8AAB).

Bu bisftalonitrillerin (8AAB) verimleri Tablo 5.8 de verilmiştir. Buna göre alkoller ile tiyoller karşılaştırıldığında nükleofilik gücü fazla olan tiyollerden elde edilen bisftalonitril (8AAB) (**33**) daha fazla verimle elde edilmiştir. Bu nedenle **32** numaralı bileşik en düşük verimle elde edilmiştir.

5AAB tipi (Tablo 5.1) ve 8AAB tipi (Tablo 5.8) bisftalonitrillerin verimleri karşılaştırıldığında **11** ve **32** numaralı bileşikler, **12** ve **33** numaralı bileşikler benzer özellikler göstermişlerdir. Buradan da zincir uzunlukları ile verimlerin değişmediği sadece nükleofilik güç ile değiştiği gözlenmiştir.

Tablo 5.8: Elde Edilen Bisftalonitrillerin (8AAB) Verimleri.

8AAB Tipi Bisftalonitriller	Verim
32 Numaralı Bileşik	%42
33 Numaralı Bileşik	%60

Bu bisftalonitrillerin (8AAB) erime noktaları **32<33<34** sırasıyla 175°C, 190°C ve 250°C'den fazla (Tablo 5.9) olarak gözlenmiştir. Burada erime noktası en yüksek olan **34** numaralı bileşik iken, en düşük olan **32** numaralı bileşiktir. Bunun sebebi **34** numaralı bileşiğin moleküller arası hidrojen bağı oluşturması ile açıklanabileceği düşünülmüştür.

5AAB tipi (Tablo 5.2) ve 8AAB tipi (Tablo 5.9) bisftalonitrillerin erime noktaları karşılaştırıldığında bisftalonitrillerin (5AAB) erime noktalarının daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak zincir uzunluğunun daha fazla olması düşünülmüştür.

Tablo 5.9: Bisftalonitrillerin (8AAB) Erime Noktaları.

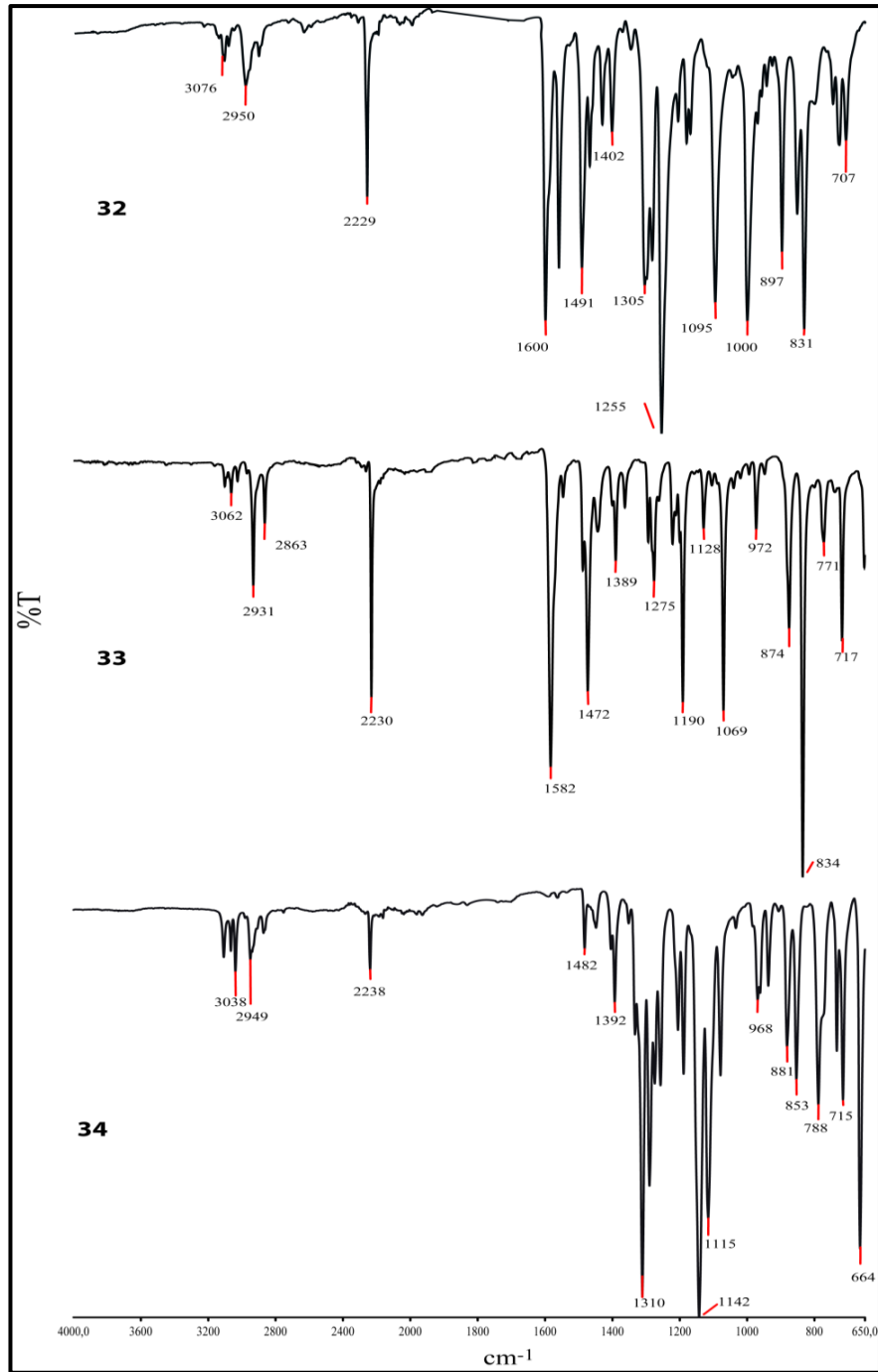
Bisftalonitriller (8AAB)	Erime Noktası
32 Numaralı Bileşik	175-176 °C
33 Numaralı Bileşik	190-191 °C
34 Numaralı Bileşik	>250 °C

Bisftalonitriller (8AAB) kütle spektrumu ile karakterize edilerek kütle spektrumu değerleri Tablo 5.10’da verilmiştir. **32** numaralı bileşikte 370.33’de $[M]^+$ piki, 392.27’de $[M+Na]^+$ piki, **33** numaralı bileşikte 425.34’ de $[M+Na]^+$ piki ve **34** numaralı bileşikte 491.02’ de $[M+Na]^+$ piki gözlenmiştir.

Tablo 5.10: Bisftalonitriller (8AAB) Kütle Spektrumu Değerleri.

Molekül	Molekül Formülü	Hesaplanan Değer (g/ mol)	Analiz Sonucu (m/z)
32	$C_{22}H_{18}N_4O_2$	370. 40	392.27 $[M+Na]^+$, 370.33 $[M]^+$ (Şekil 8.102).
33	$C_{22}H_{18}N_4S_2$	402. 54	425.34 $[M+Na]^+$ (Şekil 8.107).
34	$C_{22}H_{18}N_4O_4S_2$	466. 53	491.02 $[M+Na]^+$ (Şekil 8.111).

Bisftalonitrillerin (8AAB) (**32**, **33** ve **34**) IR spektrumları (Şekil 5.13) incelendiğinde sırasıyla 2229 cm^{-1} , 2230 cm^{-1} ve 2238 cm^{-1} de gözlenen pikler nitrillerde gözlenen $-C\equiv N$ ’e ait piklerdir. Bu $-C\equiv N$ piklerin kullanılan sübstitüentlere göre çok büyük farklılıklara neden olmadığı gözlenmiştir (Şekil 5.13). **32**, **33** ve **34** numaralı bileşiklerin alifatik $-CH$ ’lara ait pikleri yaklaşık $2930\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Tüm 8AAB tipi ftalonitrillerde aromatik $-CH$ ’lara ait pikleri yaklaşık $3038\text{--}3076\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. **34** numaralı bisftalonitril de gözlemlenen 1310 cm^{-1} ’deki pik SO_2 asimetrik gerilmeye karşılık gelen pik iken, 1142 cm^{-1} ’deki keskin pik ise SO_2 simetrik gerilmeye karşılık gelen pikdir.



Şekil 5.13: Bisftalonitrillerin (8AAB) (**32**, **33** ve **34**) Alt Alta Konulmuş FT-IR Spektrumları.

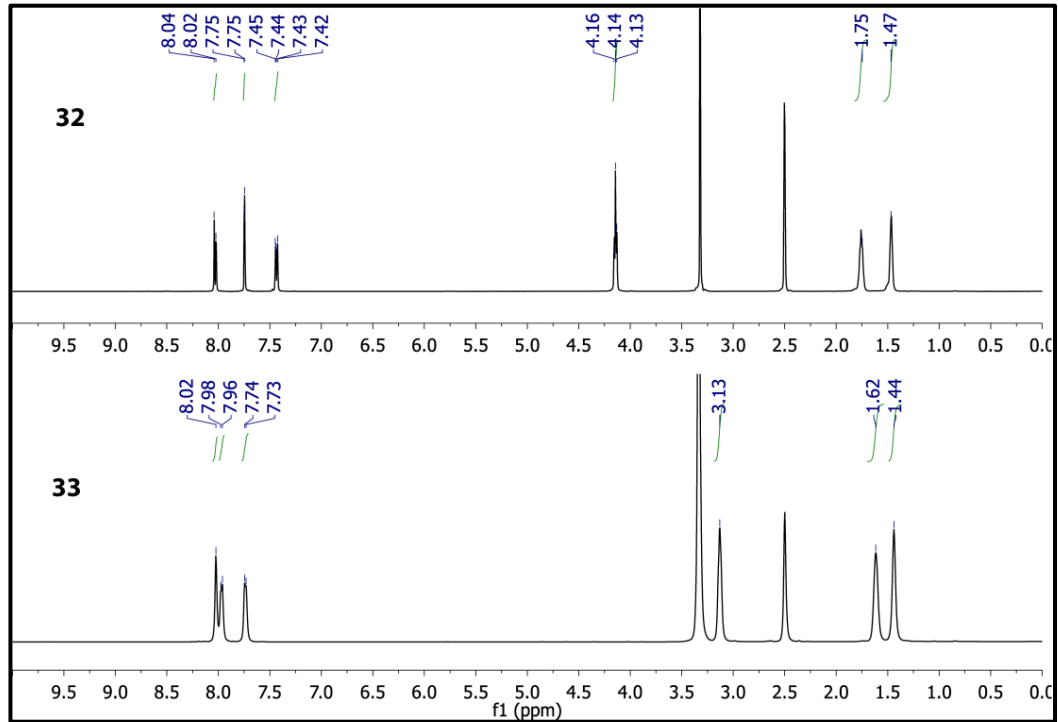
Bu bisftalonitrillerin (8AAB) ^1H -NMR'ları (Şekil 5.14) ve ^{13}C -NMR (Şekil 5.15) spektrumları alt alta konularak karşılaştırılmaları gösterilmiştir.

Bu üç bisftalonitrillerin (**32**, **33** ve **34**) kloroformdaki çözünürlüklerinin az olması nedeniyle tüm ftalonitrillerin NMR spektrumları DMSO- d_6 çözücüsü ile alınmıştır. **32** ve **33** numaralı bisftalonitrillerin ^1H NMR spektrumunda tüm protonların kimyasal kaymaları uygun olarak çıkmıştır. Fakat **34** numaralı bileşiğe ait

$^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $-\text{SO}_2\text{CH}_2$ 'e ait pik $\text{DMSO}-d_6$ 'a ait 3.3 ppm'de çıkan su pikinin kimyasal kaymasının olduğu yerde çıktığı için burada beklenen pik gözlenememiştir. **34** numaralı bileşiğin çözünürlüğünün kötü olması nedeniyle, farklı dötoro solventlerle $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi incelenememiştir. Bu yüzden sadece $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunu incelenmiştir.

32 ve **33** numaralı bileşiklerde hem aromatik bölgede hem de alifatik bölgede pikler gözlemlenmiştir. **32** numaralı bileşiğin alifatik bölgesinde 4.14 ppm'de $-\text{OCH}_2$ 'e ait pik, **33** numaralı bileşiğin alifatik bölgesinde 3.13 ppm'de $-\text{SCH}_2$ 'e ait pik gözlenmiştir. Nükleofilik gücü en fazla olan grup OR grubudur ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda da bu açıkça görülmüştür (4.14 ppm). Diğer alifatik pikler ise beklenen bölgede, yani **32** ve **33** numaralı bileşikler için sırasıyla 1.75 ppm, 1.47 ppm ve 1.62 ppm, 1.44 ppm'de nükleofilik güçlerine göre uygun olarak gözlemlendiği görülmüştür. Hem alifatik hem de aromatik bölgedeki piklerin integrasyon değerleri bisftalonitriller (**32** ve **33**) ile uyumludur.

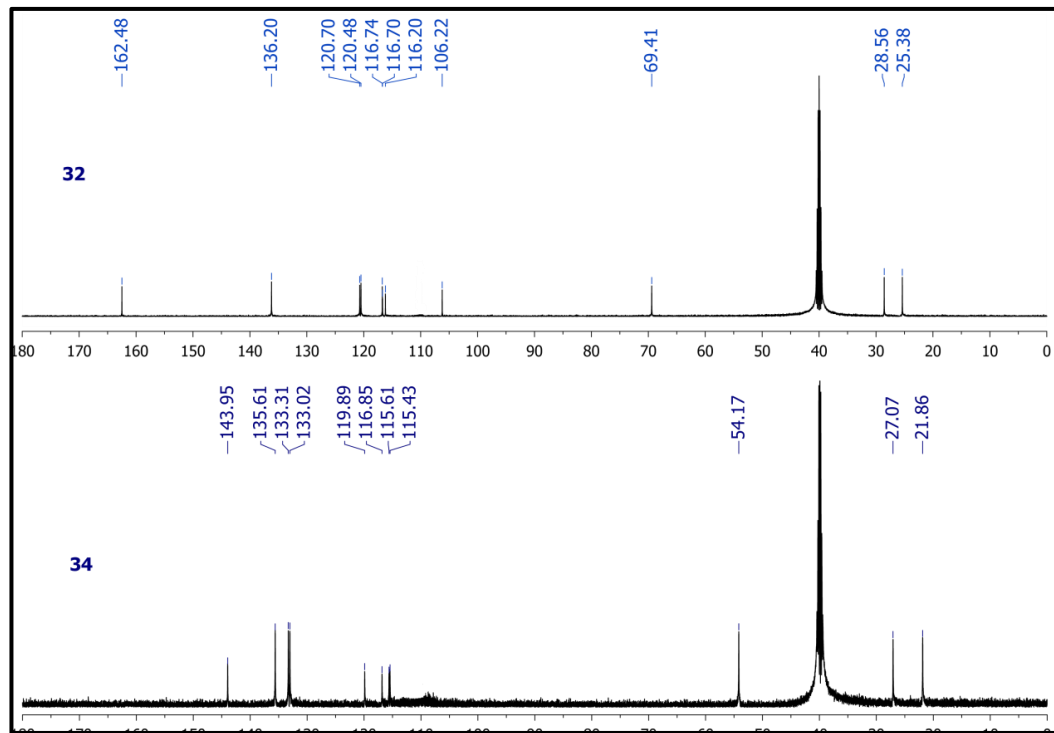
5AAB tipi bisftalonitrillerin (**11** ve **12**) ve 8AAB tipi bisftalonitrillerin (**32** ve **33**) $^1\text{H-NMR}$ 'ları karşılaştırdığımızda **32** ve **33** numaralı bileşiklerin, **11** ve **12** numaralı bileşiklere göre alifatik bölgede bir piklerinin fazla olduğu gözlenmiştir. Aromatik bölgelerde ise kimyasal kaymaların benzer olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.14: Bisftalonitrillerin (8AAB) (**32** ve **33**) Alt Alta $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları.

32 ve **34** numaralı bileşikler simetrik olduğu için ^{13}C -NMR spektrumunda toplam 11 farklı karbon piki gözlenmiştir. Bu piklerin sayısı bisftalonitrillerin (**32** ve **34**) yapısındaki piklerle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bu onbir pikin üç tanesi alifatik bölgede iken geri kalan sekizi aromatik bölgede yer almıştır.

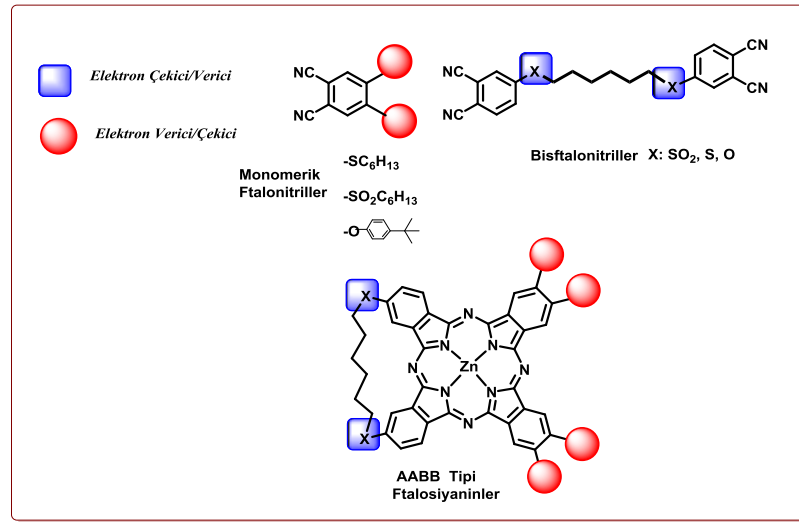
32 numaralı bileşiğin aromatik karbonlarının rezonansı 162.5-106.2 arasındaki geniş bir aralıkta gözlenirken **34** numaralı bileşiğin aromatik karbonlarının rezonansı 144.0-115.4 gibi dar bir aralıkta gözlenmiştir. Rezonas aralıklarındaki bu farklılığın **32** numaralı bileşiğin elektron verici (push) gruba, **34** numaralı bileşiğin ise elektron çekici (pull) gruba sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.15: Bisftalonitrillerin (8AAB) (**32** ve **34**) Alt Alta ^{13}C -NMR Spektrumları.

5.2.2. AABB (8AAB) Tipi Ftalosiyanimler

Tez kapsamında tasarlanan ancak sentezlenemeyen AABB (5AAB) tipi ftalosiyanimlerin yerine daha uzun zincirli olan bisftalonitriller (8AAB) sentezlenmiştir (32, 33 ve 34). Bu bisftalonitril (8AAB) ile monomerik ftalonitriller (8, 9 ve 10) reaksiyona sokularak AABB (8AAB) tipi ftalosiyanimlerin (Tablo 5.11) (Şekil 5.16) sentezlenmesi tasarlanmıştır (35, 36, 37, 38 ve 39). 36 ve 37 numaralı tasarımlarda hem elektron çekici (pull) hem de elektron verici (push) gruplar bulunurken 35 ve 39 numaralı tasarımlarda sadece elektron verici (push) gruplar bulunmaktadır. Geriye kalan 38 numaralı tasarımda ise sadece elektron çekici (pull) gruplar bulunmaktadır.



Şekil 5.16: Hedeflenen AABB (8AAB) Asimetrik Ftalosiyanimlerin Şematik Gösterimi.

Elde edilen monomerik ve bisftalonitriller sırasıyla 1:1 oranında köprü metodunu kullanarak uygun çözücüler (10 mL) ile reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

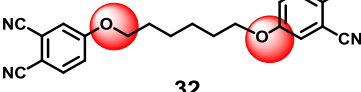
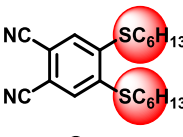
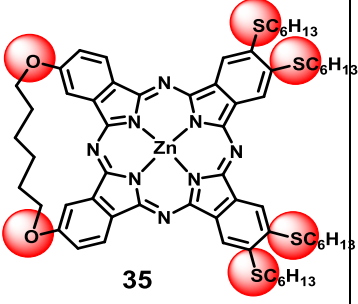
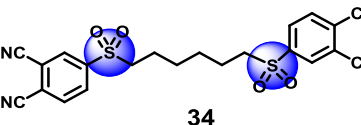
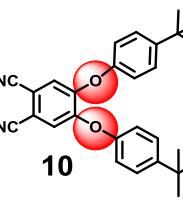
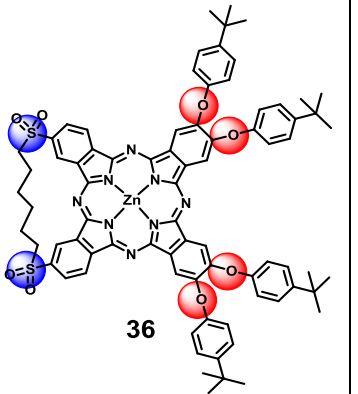
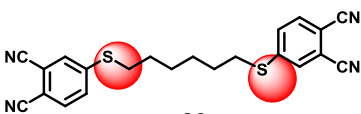
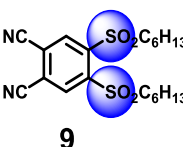
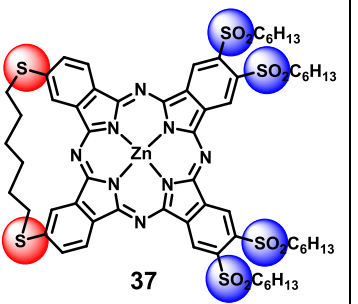
AABB (8AAB) ftalosiyanimin tasarımlarının ikisinde (35 ve 36) istenilen ürün gözlenmemişken, geri kalan üçünde (37, 38 ve 39) ise istenilen ürün gözlenmiştir.

37, 38 ve 39 numaralı bileşiklerin saflaştırma işlemi için ilk olarak DCM kolonu kurulmuş ve sistem yavaş yavaş etanol çözücüsü ile polarlaştırılarak 5:1 DCM/etanol sistemine kadar inilmiştir. 37 ve 38 numaralı bileşikler için uygulanan kolon kromatogrası sonucunda elde edilen fraksiyonlar için TLC (25:1 DCM/etanol), 39 numaralı bileşik için uygulanan kolon kromatogrası sonucunda elde edilen

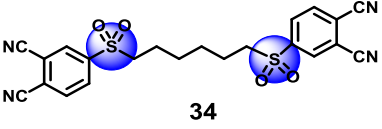
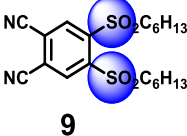
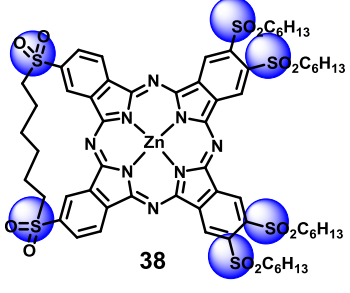
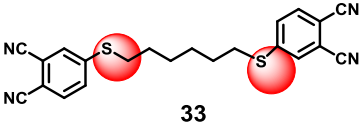
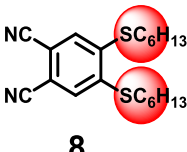
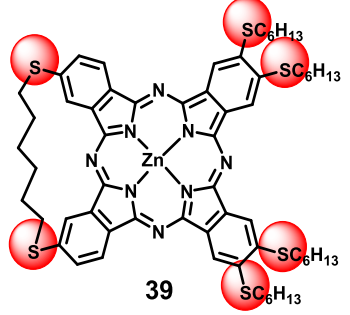
fraksiyonlar için ise TLC (50:1 DCM/etanol) bakılmış ve uygun bulunan fraksiyonlara ince tabaka kromatografisi kullanılarak saflaştırma işlemi yapılmıştır.

Bu saflaştırma işlemlerinin sonucunda istenilen AABB (37, 38 ve 39) saf bir şekilde elde edilmiş ve bileşiklerin karakterizasyonları FT-IR, kütle spektroskopisi, UV-vis ile yapılmıştır.

Tablo 5.11: Hedeflenen AABB (8AAB) Tipi Ftalosiyanınların Gösterimi.

Bisftalonitriller	Monomerik Ftalonitriller	Hedeflenen AABB (8AAB) Tipi Ftalosiyanınlar	Sonuç
 32	 8	 35	İstenilen Ürün Elde Edilemedi.
 34	 10	 36	
 33	 9	 37	İstenilen Ürünler Saf Şekilde Elde Edilmiştir.

Tablo 5.13: Devam.

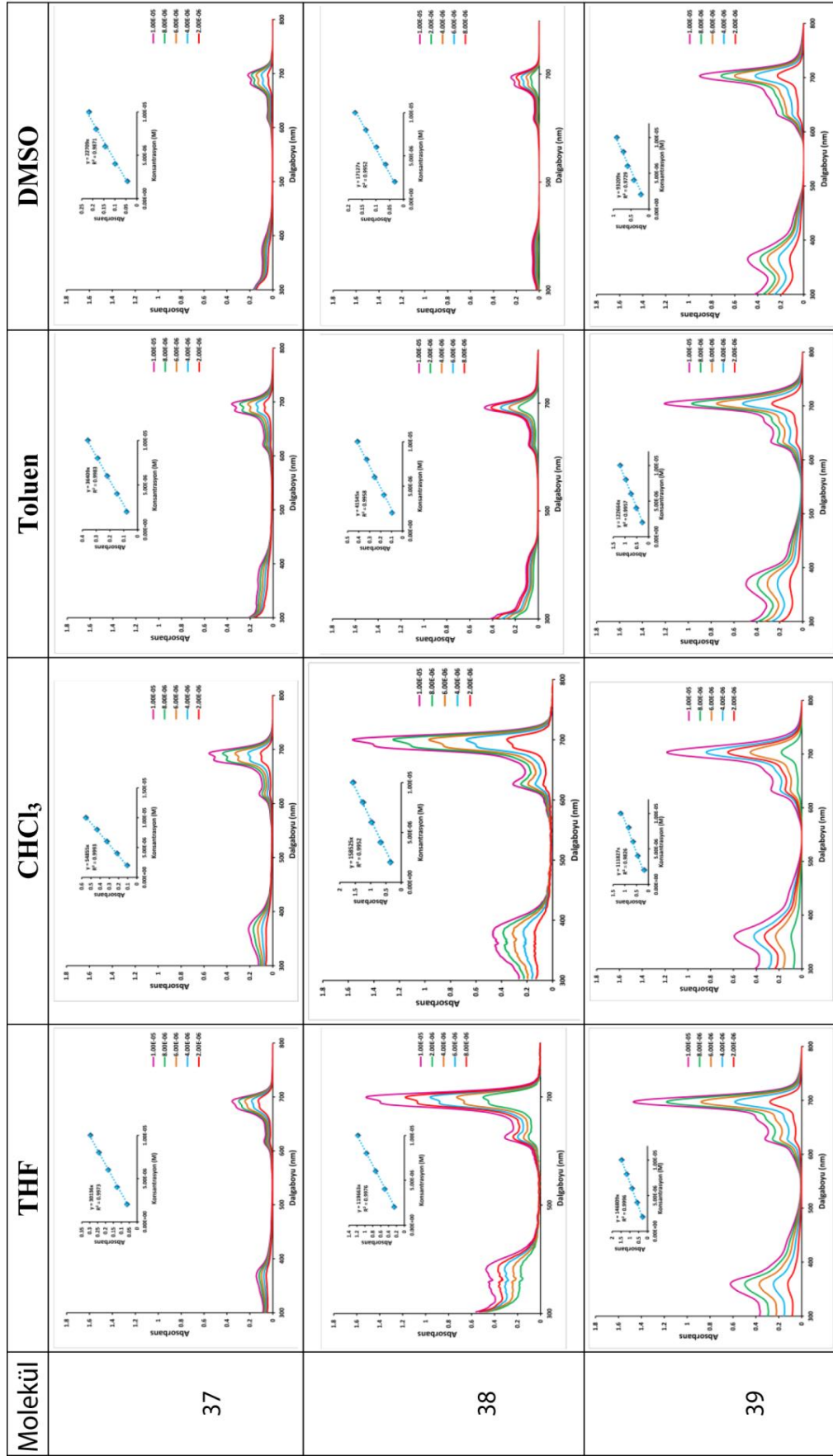
Bisftalonitriller	Monomerik Ftalonitriller	Hedeflenen AABB (8AAB) Tipi Ftalosiyanimler	Sonuç
 34	 9	 38	İstenilen Ürünler Saf Şekilde Elde Edilmiştir.
 33	 8	 39	

AABB (8AAB) ftalosiyanimlerin kütle spektrumu ile karakterize edilerek kütle spektrumu değerleri Tablo 5.12’ de verilmiştir. 35 ve 36 numaralı bileşiklerde ürüne ait pik gözlenmemiştir. 37, 38 ve 39 numaralı bileşiklerin her üçünde de molekül iyon piki $[M]^+$ sırasıyla 1317.79’de, 1381.64’de ve 1189.53’de gözlenmiştir. 37 ve 39 numaralı bileşiklerde $[2M]^+$ sırasıyla 2634.43’de ve 2378.17’de gözlenmiştir. Sonuç olarak bu kütle spektrumları, 37, 38 ve 39 numaralı bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir.

Tablo 5.12: AABB (8AAB) Tipi Ftalosiyeninlerin Sentez Karışımlarının Kütle Spektrumu Değerleri.

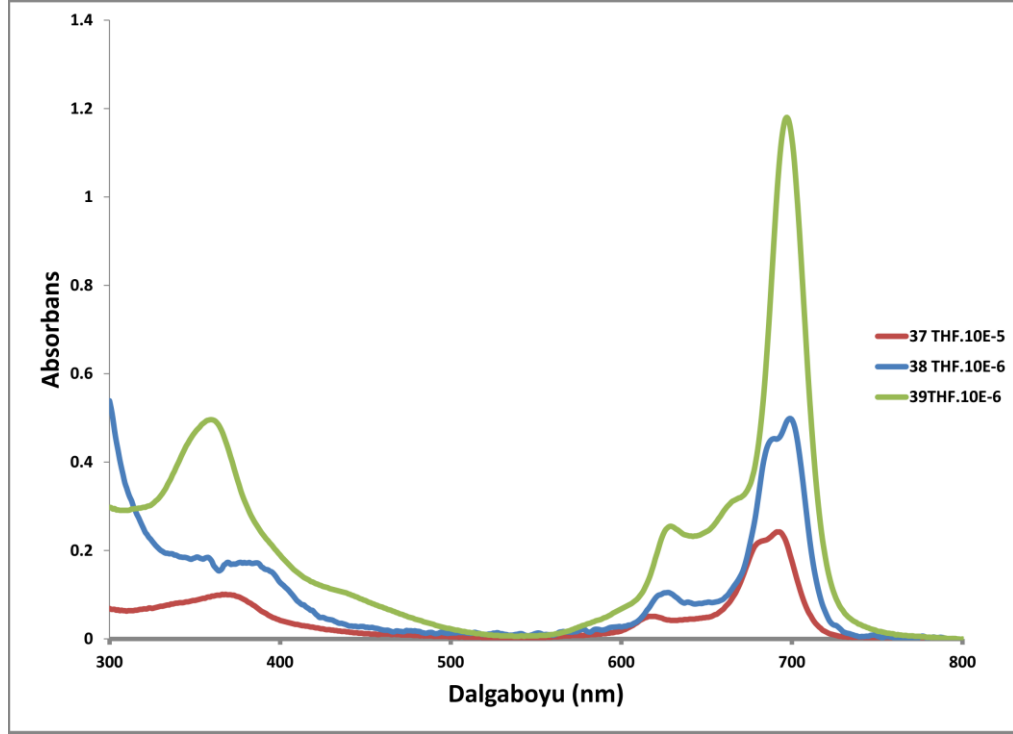
Molekül	Molekül Formülü	Hesaplanan Değer (g/ mol)	Analiz Sonucu (m/z)
35	$C_{62}H_{74}N_8O_2S_4Zn$	1156.95	1507.68 $[M]^+$ Simetrik Ftalosiyenin, 3076.37 $[2M+K+Na]^+$ Simetrik Ftalosiyenin, 1530.42, 1438.45, 1368.35, 1113.70, 977.05, 887.77, 702.81 (Şekil 7.127).
36	$C_{78}H_{74}N_8O_8S_2Zn$	1381.00	1759.59, 1830.65, 2223.97, 2314.50, 2424.19, 2544. 91, 1715.48, 1600.35, 1488.96, 1157.06, 620.61, 442.94 (Şekil 7.129).
37	$C_{62}H_{74}N_8O_8S_6Zn$	1317.06	1317.79 $[M]^+$, 2634.43 $[2M]^+$ (Şekil 7.132).
38	$C_{62}H_{74}N_8O_{12}S_6Zn$	1381.06	1381.64 $[M]^+$, 1420.21 $[M+K]^+$ (Şekil 7.141).
39	$C_{62}H_{74}N_8S_6Zn$	1189.08	1189.53 $[M]^+$, 2378.17 $[2M]^+$ (Şekil 7.150).

Bu tez kapsamında sentezlenen AABB (8AAB) asimetrik ftalosiyeninler (37, 38 ve 39) farklı çözücüler (THF, toluen, kloroform ve DMSO) ve farklı konsantrasyonlarda $[(10, 8, 6, 4, 2) \times 10^{-6} \text{ M}]$ absorpsiyon ölçümleri yapılmış ve spektrumları Şekil 5.17’de gösterilmiştir. Bu çözücülerde konsantrasyon ve absorpsiyon artışı olmuştur. Bütün bu spektroskopik ölçümler neticesinde farklı konsantrasyonlardaki maksimum absorbans değerleri kullanılarak konsantrasyon-absorpsiyon grafiği çıkarılmış ve doğrusal bir grafik olduğu görülmüş ve Lambert-Beer yasasına da uygun olduğu gözlenmiştir. Tüm maddeler için farklı çözücülerde regresyon eğrisinin düz olması nedeniyle agregasyon gözlenmemiştir. Ekstinksiyon katsayısı (ϵ) en fazla olduğu çözücü THF ve $CHCl_3$, en az olduğu çözücü ise DMSO olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.17: 37, 38 ve 39 Numaralı Bileşiklerin Farklı Çözücüler ve Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.

37, **38** ve **39** numaralı AAB (8AAB) (8×10^{-6} M) tipi ftalosiyanın THF ile hazırlanan çözeltisinin UV-vis spektrumu Şekil 5.18’de gösterilmiştir. Sadece elektron çekiçi grubu olan AAB ftalosiyanın (**38**) en yüksek Q bandı değeri 699 nm’de iken, sadece elektron verici grubu olan AAB ftalosiyanın (**39**) Q bandı değeri 697 nm gözlenmiştir. Bununla beraber elektron çekici ve verici gruplu AAB ftalosiyanın (**37**) en düşük Q bandı değeri 693 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 5.18: **37**, **38** ve **39** Numaralı Bileşiklerin THF İçerisinde Gözlenen UV-vis Spektrumları.

6. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN CİHAZ VE MADDELER

Bu tez çalışmasında sentezlenen moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar Tablo 6.1’de ve tasarlanan moleküllerin sentezlenmesi için gerekli olan kimyasal maddeler Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.1: Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşiklerin Yapısının İncelenmesi İçin Kullanılan Cihazlar.

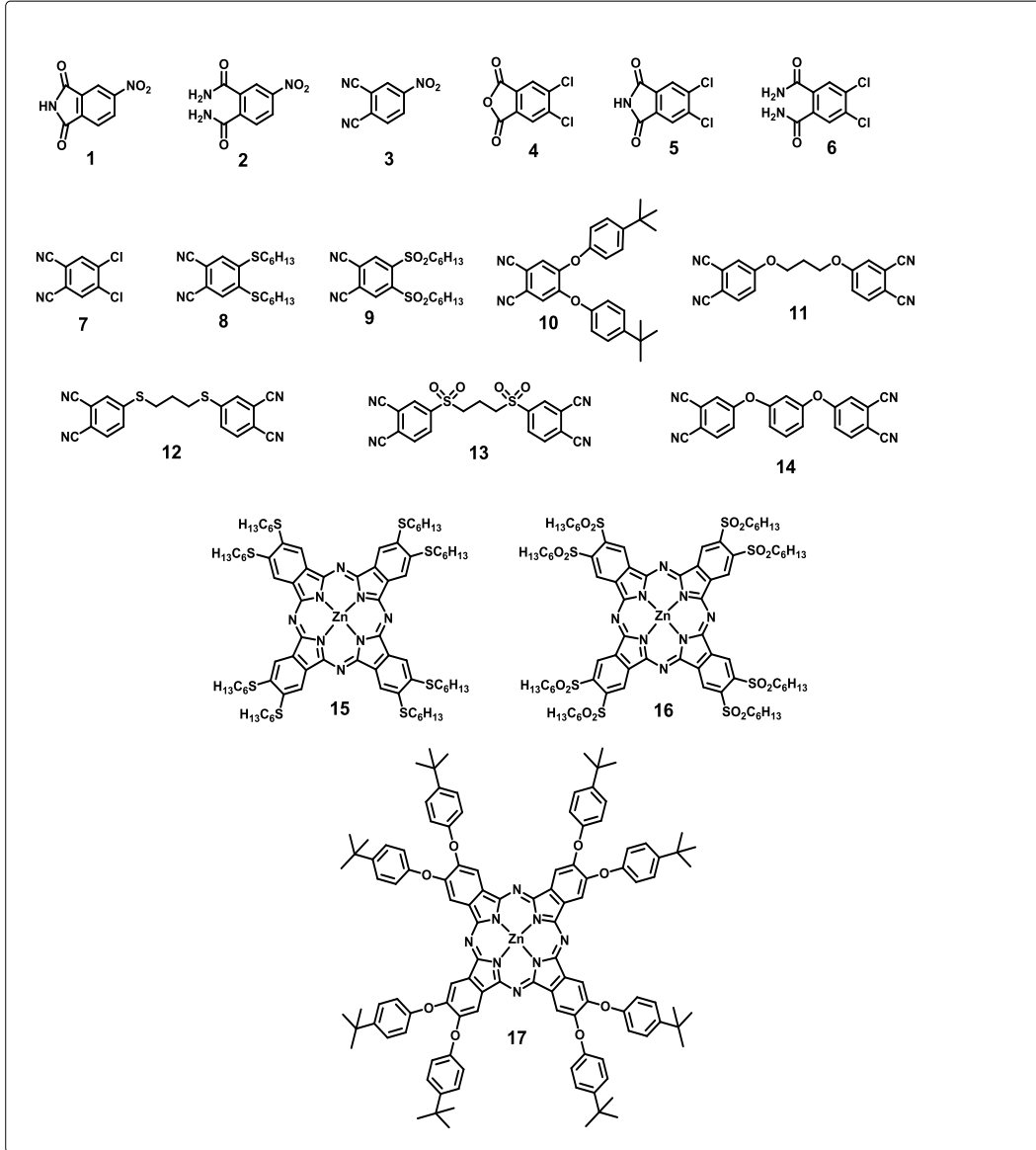
Cihaz Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Teknik Üniversitesi
FT-IR Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spektrum 100	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrometresi	Varian 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	Gebze Teknik Üniversitesi
UV-vis Spektrofotometresi	Schimadzu 2600	Gebze Teknik Üniversitesi
Tek Kristal X-Ray Difraktometresi	Bruker APEX II QUAZAR	Gebze Teknik Üniversitesi

Tablo 6.2: Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşiklerin Sentezlenmesi İçin Kullanılan Maddeler.

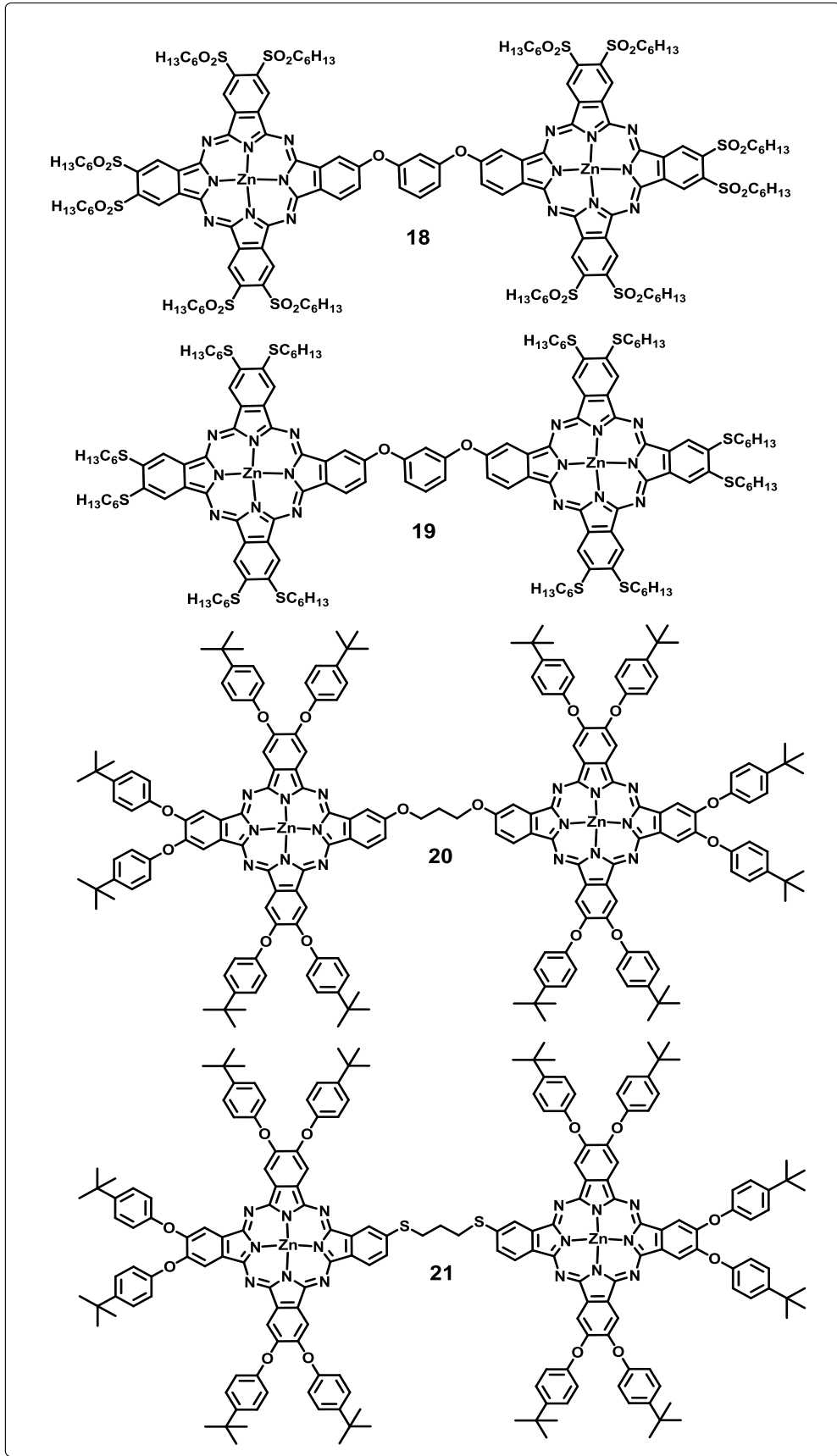
Adı	Üretici Firma	Cas Numarası
Diklorometan	Teknik	75-09-2
Etilasetat	Teknik	141-8-6
Etanol	Teknik	64-17-5
Aseton	Teknik	8.04393
<i>n</i> -Hekzan	Teknik	110-54-3
<i>n</i> -Pentanol	Fluka	76930
Rezorsinol	Sigma-Aldrich	108-46-3
K ₂ CO ₃	Merck	1.04928
Çinko Asetat	Sigma-Aldrich	5970-45-6
DBU	Sigma-Aldrich	6674-22-2
Asetik Asit	Sigma-Aldrich	64-19-7
Hidrojen Peroksit	Sigma-Aldrich	7722-84-1
Silikajel 60	Merck	1.07734
Formamid	Sigma-Aldrich	75-12-7
Tiyonil Klorür	Sigma-Aldrich	7719-09-7
1,3-propandiol	Sigma-Aldrich	504-63-2
1,3-propanditiyol	Sigma-Aldrich	109-80-8
4- <i>tert</i> -bütilfenol	Merck	98-54-4
1,2-diklorobenzen	Merck	95-50-1
1,6-hekzandiol	Sigma-Aldrich	629-11-8
1,6-hekzanditiyol	Sigma-Aldrich	29-11-8
Sodyum Sülfat	Sigma-Aldrich	7757-82-6
Asetik anhidrit	Merck	108-24-7.
4,5-dikloroftalik asit	Sigma-Aldrich	56962-08-4
DMF	Merck	68-12-2
%28 Amonyum Hidroksit	Sigma-Aldrich	1336-21-6
%69 Nitrik Asit	Merck	7697-37-2
Ftalimid	Merck	85-41-6
%98 Sülfürik asit	Sigma-Aldrich	7664-93-9

7. DENEYSEL KISIM VE SPEKTRUMLAR

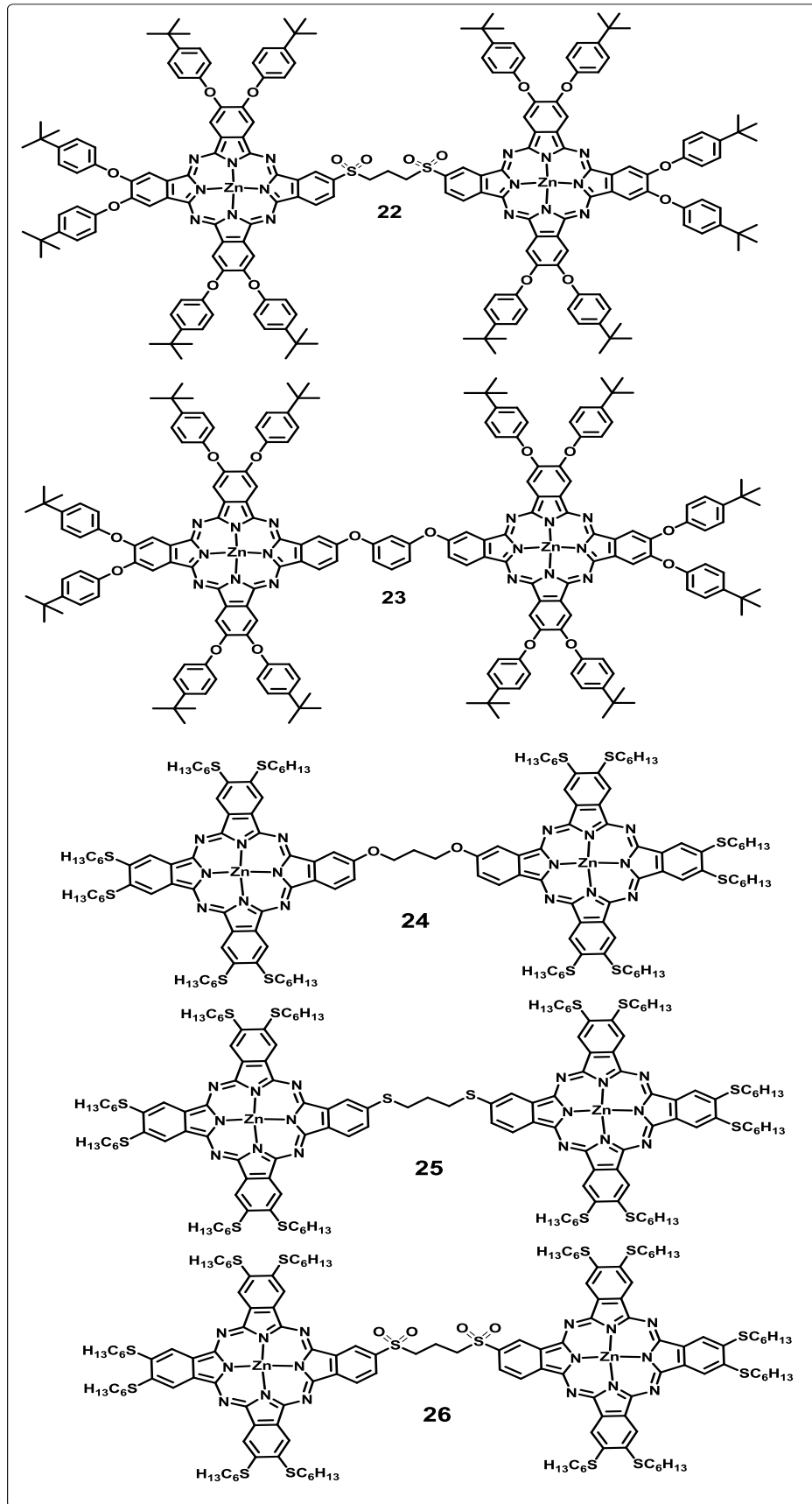
7.1. Tez Kapsamında Tasarlanan Bileşiklerin Numaralandırılması



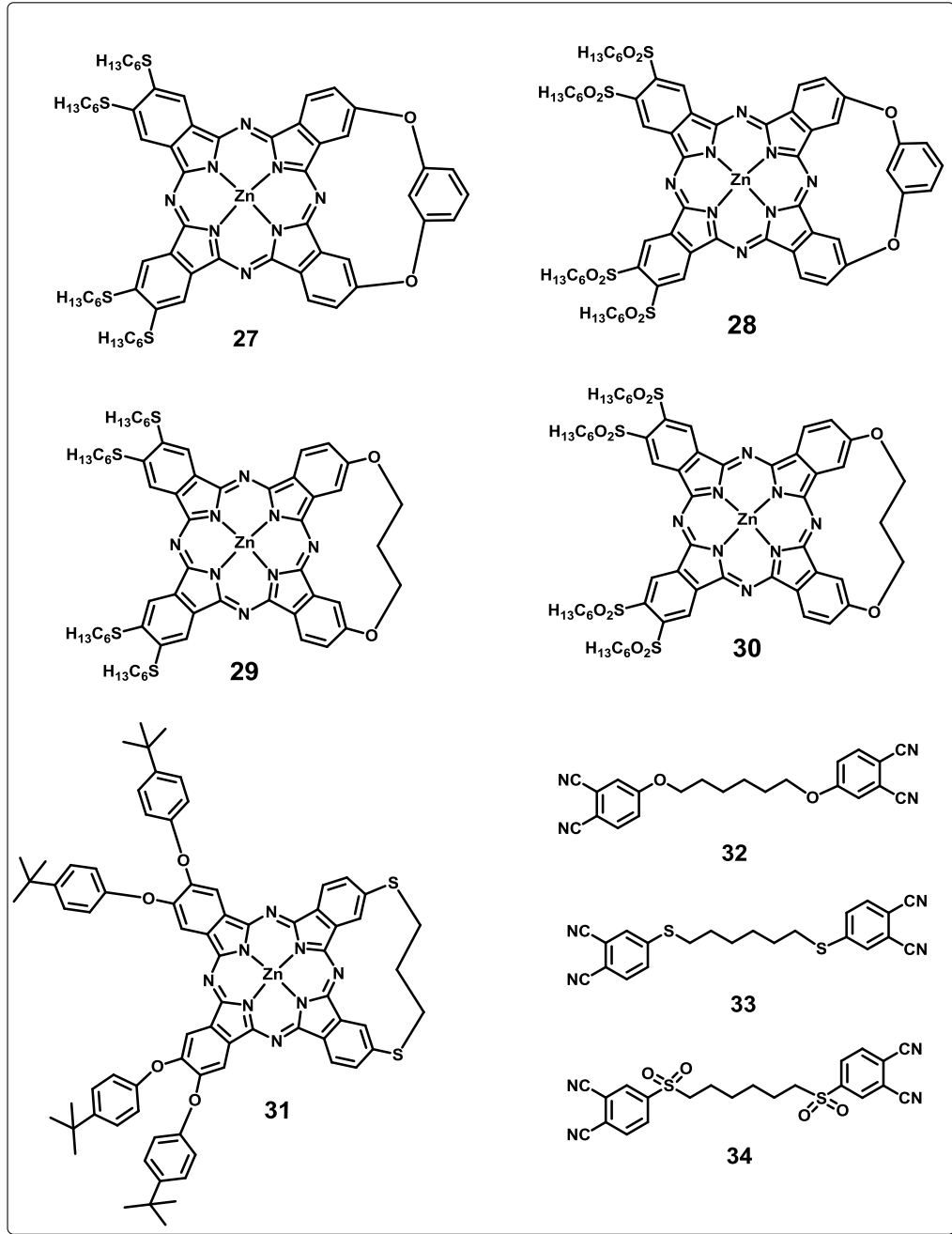
Şekil 7.1: Tez Kapsamında Tasarlanan Monomerik Ftalonitriller, Bisftalonitriller ve Simetrik Ftalosiyanınların Numaralandırılması.



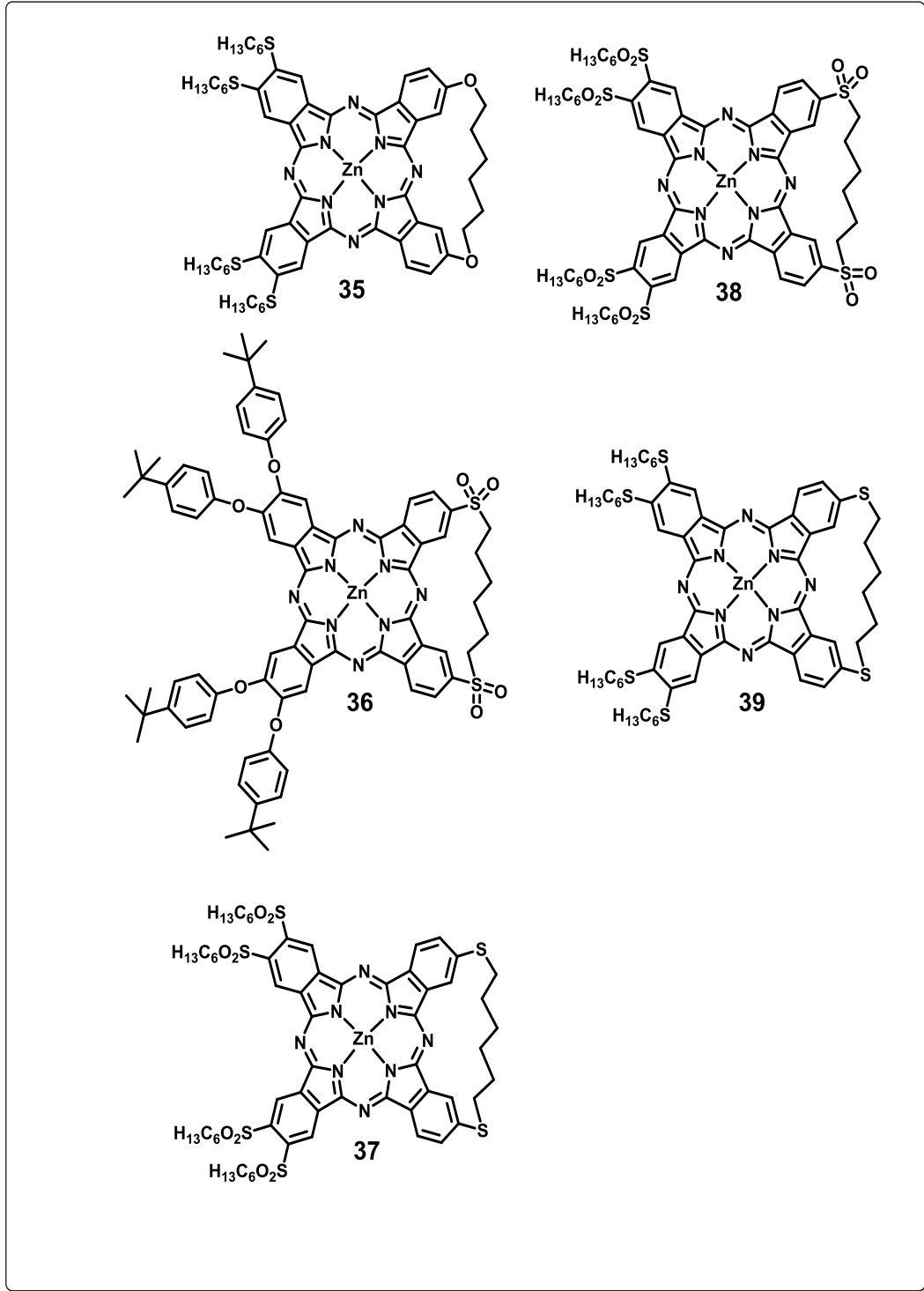
Şekil 7.2: Tez Kapsamında Tasarlanan Dimerik Ftalosiyanınların (5AAB) Numaralandırılması.



Şekil 7.2: Devam.



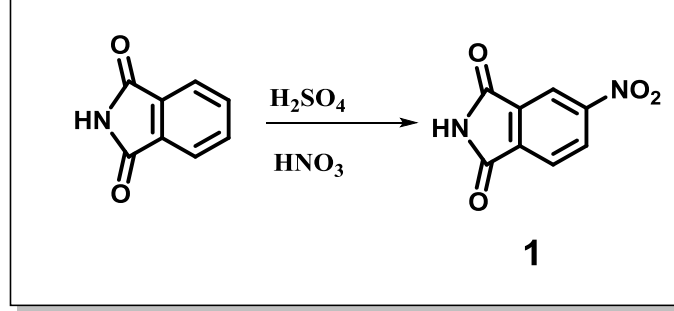
Şekil 7.3: Tez Kapsamında Tasarlanan AAB (5AAB) Tipi Ftalosiyanınlar ve Bisftalonitrillerin (8AAB) Numaralandırılması.



Şekil 7.4: Tez Kapsamında Tasarlanan AAB (8AAB) Tipi Ftalosiyeninlerin Numaralandırılması.

7.2. Sentez ve Spektrumlar

7.2.1. 1 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları

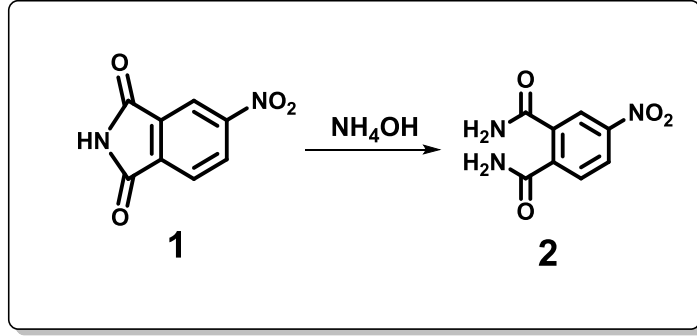


Şekil 7.5: 1 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

H_2SO_4 (250 mL) reaksiyon balonu içerisine konuldu ve üzerine %65'lik HNO_3 (50 mL) yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışım 15°C 'ye soğutulduktan sonra ftalimid (40 g, 0.272 mol) küçük porsiyonlar halinde ilave edildi. Karışım 35°C 'de bir saat karıştırıldıktan sonra 0°C 'ye soğutuldu. Daha sonra karışım buzun üzerine sıcaklık 15°C 'nin üzerine çıkmayacak şekilde yavaş yavaş ilave edildi. Oluşan çökelti G3 filtreden süzüldü ve soğuk saf suyla yıkandı. Ele geçen katı madde etanol ile kristallendirildi. Elde edilen beyaz renkli katı madde kurutuldu [37].

- $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$, MA: 192.02 g/mol
- Verim:%61 (32 g)
- Erime noktası:195–196°C (Literatür değeri [37]: 194- 195°C)

7.2.2. 2 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları

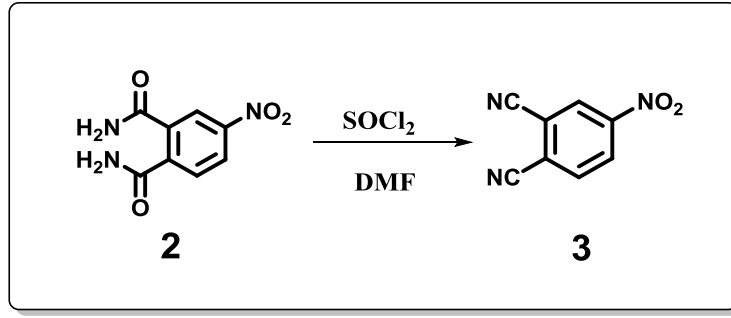


Şekil 7.6: 2 Numaralı Bileşğin Sentezi.

4-Nitroftalimid (5 g, 0.026 mol) %32'lik NH₄OH (35 mL) çözeltisine ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G3 filtreden süzüldü ve soğuk saf suyla yıkandı. Alınan beyaz çökelti THF (150 mL) ile karıştırıldı ve G3 filtreden süzüldü. Elde edilen beyaz renkli katı madde kurutuldu [37].

- C₈H₇O₄N₃, MA: 209.02 g/mol
- Verim:%89 (4.8 g)
- Erime noktası:196-197°C (Literatür değeri [37]: 197 °C)

7.2.3. 3 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları

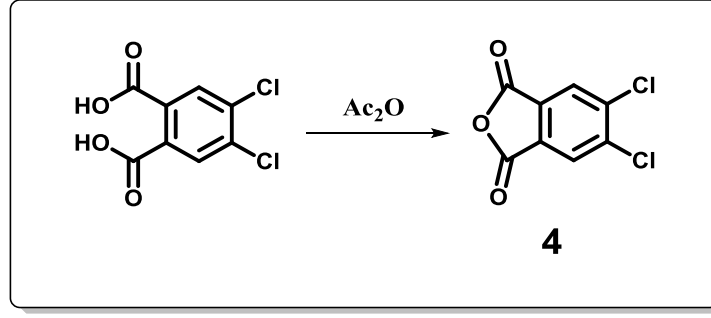


Şekil 7.7: 3 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

DMF (140 mL) reaksiyon balonu içerisine argon gazı altında konuldu. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C ye soğutuldu. Reaksiyon karışımı üzerine tiyonil klorür (14,2 mL) sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışım üzerine 4-Nitroftalamid (16.9 g; 0.093 mol) sıcaklık 5°C yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra bir miktar buz üzerine yavaş yavaş döküldü. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G₃ filtreden süzüldü. Ele geçen katı madde önce %5' lik NaHCO₃ çözeltisiyle daha sonra bol soğuk su ile yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde kurutuldu [37].

- C₈H₃O₂N₃, MA: 173.02 g/mol
- Verim: %95 (13.9 g)
- Erime noktası: 140-141°C (Literatür değeri [37]: 141°C)

7.2.4. 4 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları

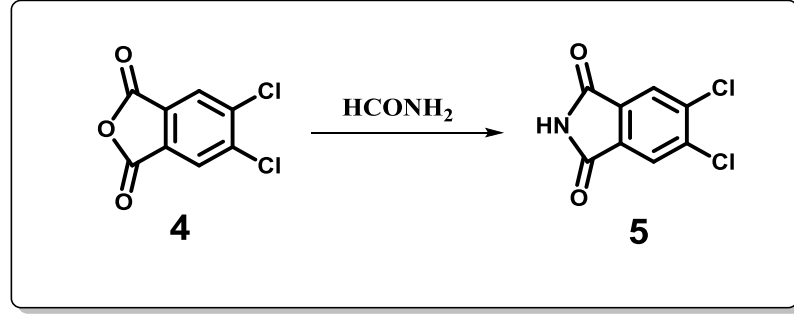


Şekil 7.8: 4 Numaralı Bileşğin Sentezi.

4,5-diklorftalik asit (30 g, 127 mmol) ve asetikanhidrit (50 mL) reaksiyon balonuna tartıldı ve geri soğutucu altında beş saat boyunca kaynatıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile (2:1 CH_2Cl_2 / EtOH silikajel sistemi) izlendi. Oluşan asetik asit yatay soğutucu düzeneğinde damıtıldı. Geriye kalan gri-beyaz ürün süzöldükten sonra, sıcak hekzan ile birkaç defa yıkandı ve kurutuldu [93].

- $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_3$, MA: 215.94 g/mol
- Verim: %96 (26.6 g)
- Erime noktası: 182-184°C (Literatür değeri [93]: 184-186°C)

7.2.5. 5 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları

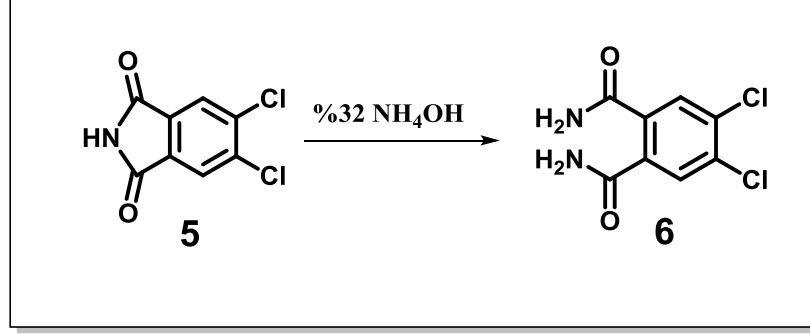


Şekil 7.9: 5 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

4 numaralı (26.56 g, 122 mol) bileşik ve formamid (38 mL) bir balona aktarıldı ve geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Üç saatin sonunda reaksiyon karışımında başlangıç maddesinin kalmadığı ince tabaka kromatografisi ile (2:1 CH₂Cl₂ / EtOH silikajel sistemi) görüldü. Karışım soğutuldu ve su ilave edildi. Suda çöken katılar süzüldü ve katılar saf su ile yıkandıktan sonra elde edilen beyaz renkli madde kurutuldu [93].

- C₈H₃Cl₂NO₂, MA: 214.95 g/mol
- Verim: %99 (26. 1 g)
- Erime noktası: 192-194°C (Literatür değeri [93]: 193-195°C)

7.2.6. 6 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları

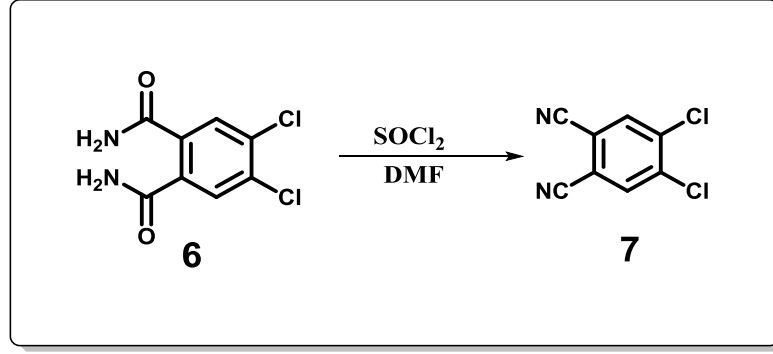


Şekil 7.10: 6 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

5 numaralı bileşik (40 g, 0.186 mol), %32' lik amonyum hidroksit (450 mL) çözültisi bir balona alındı ve oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Karışım üç gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımında başlangıç maddesinin kalmadığı ince tabaka kromatografisi ile (50:1 CH_2Cl_2 / EtOH silikajel sistemi) görüldü. Karışım süzüldü ve saf su ile yıkanarak artan amonyum hidroksit tamamen uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz renkli katılar kurutuldu [93].

- $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$, MA: 231.98 g/mol
- Verim: %85. 7 (37 g)
- Erime noktası: 245-246°C (Literatür değeri [93]: 245-247°C)

7.2.7. 7 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları

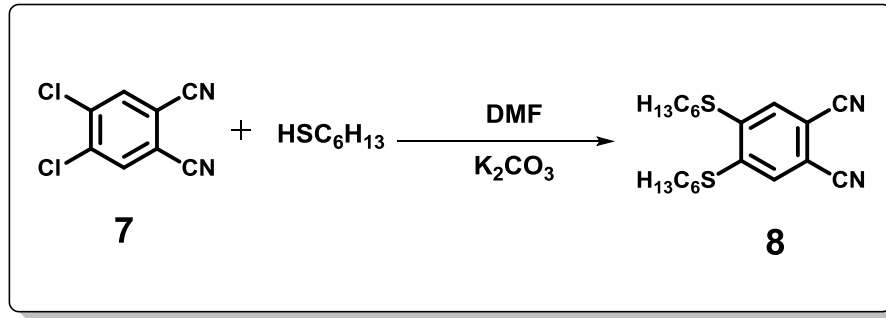


Şekil 7.11: 7 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

Kuru dimetilformamid (114 mL) argon gazı atmosferinde bir balona konuldu. Buz banyosu ile sıcaklık 0 °C ye düşürüldü. SOCl₂ (80 mL) damla damla ilave edildi. Sıcaklık 0-5 °C arasında tutularak 6 numaralı bileşik (22.76 g, 98 mmol) küçük porsiyonlar halinde ilave edildi. Karışım 4 saat buz banyosunda ve bir gece de oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım su – buz karışımı (700 mL) üzerine yavaşça dökülerek 20 dakika daha karıştırıldı ve süzüldü. Elde edilen katılar etanol ile kristallendirildi ve kurutuldu [93].

- C₈H₂Cl₂N₂, MA: 195.96 g/mol
- Verim: %68 (13. 1 g)
- Erime noktası: 182-183°C (Literatür değeri [93]: 182-184°C)

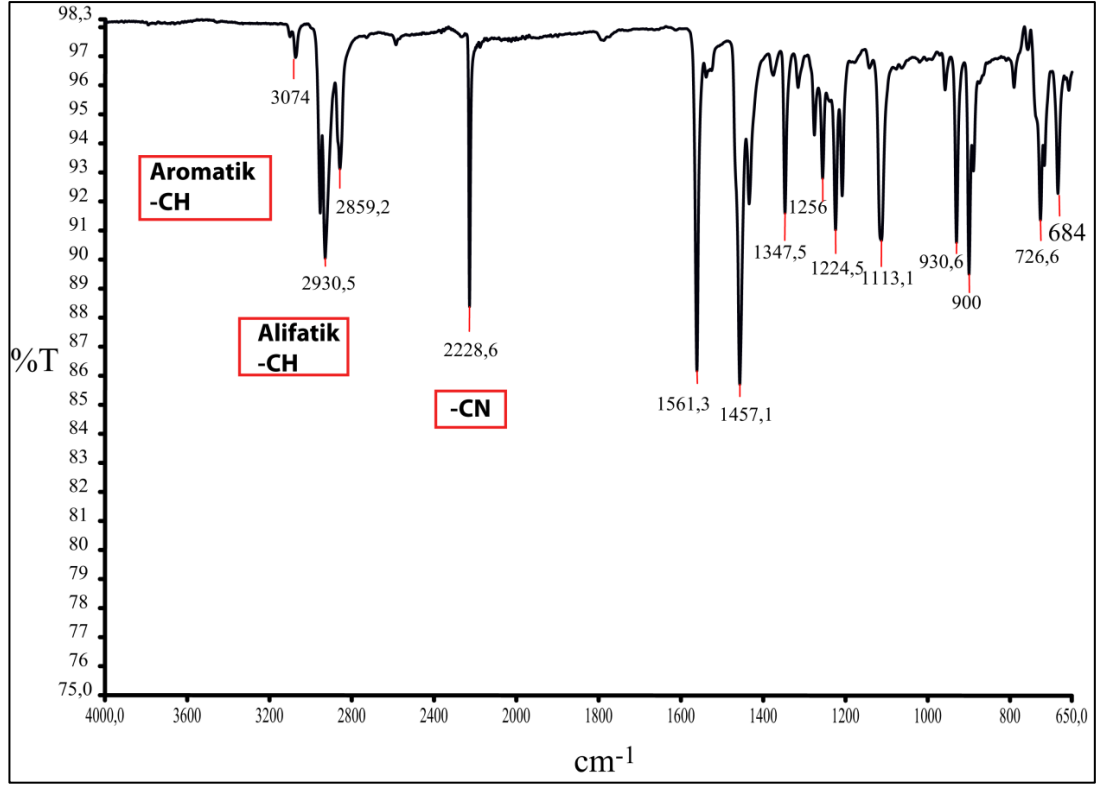
7.2.8. 8 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



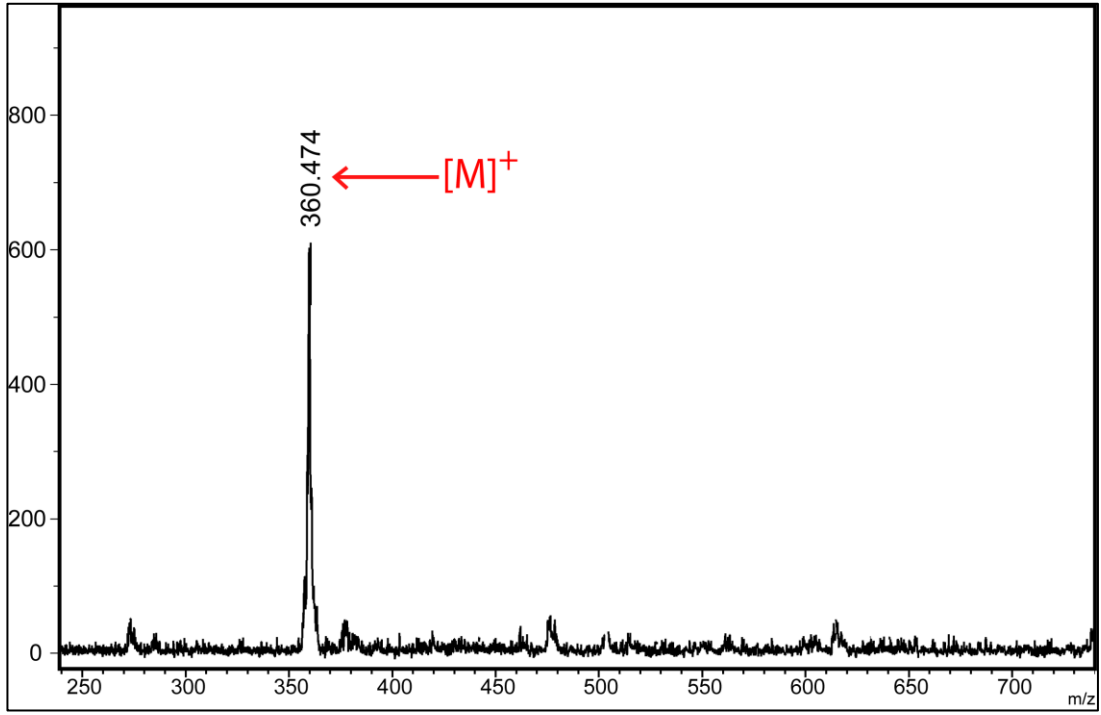
Şekil 7.12: 8 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

Dimetilformamid (80 mL), kuru K₂CO₃ (25 g, 0.19 mol, 20 eq) ve 4,5-dikloroftalonitril (**7**) (18.76 g, 0.095 mol, 1eq) argon atmosferinde ve oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Reaksiyon karışımına hekzantiyol (40.35 mL, 3 eq) yavaş yavaş ilave edildi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına su (250 mL) ilave edildi ve karışımda çöken katılar adi süzgeç kağıdı ile süzüldü. Elde edilen katılar etanolde kristallendirildi [94].

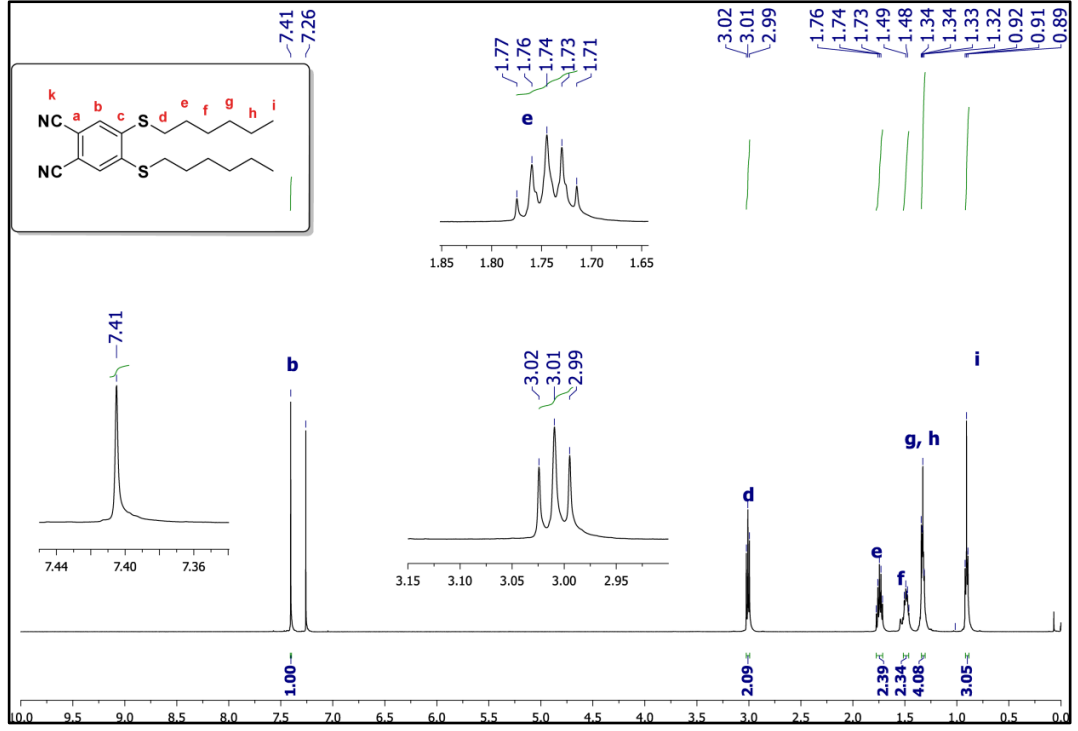
- C₂₀H₂₈N₂S₂, MA:360.17 g/mol
- Verim: %65 (13 g)
- Erime noktası: 70-71°C (Literatür değeri [94]: 71°C)
- IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3074, 2954, 2930, 2859, 2228, 1561, 1457, 1434, 1376, 1347, 1316, 1276, 1256, 1224, 1208, 1113, 959, 930, 900, 890, 791, 726, 717, 684.
- MS (MALDI-TOF) (DHB): m/z : 360.8 [M]⁺
- ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ ppm: 7.4 (s, 2H), 3 (m, 4H), 1.7 (dt, 4H), 1.5 (m, 4H), 1.3 (m, 8H), 0.9 (m, 6H).
- ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃); δ ppm: 144.2, 128.2, 115.7, 111.0, 32.7, 31.2, 28.6, 28.0, 22.4, 13.9.



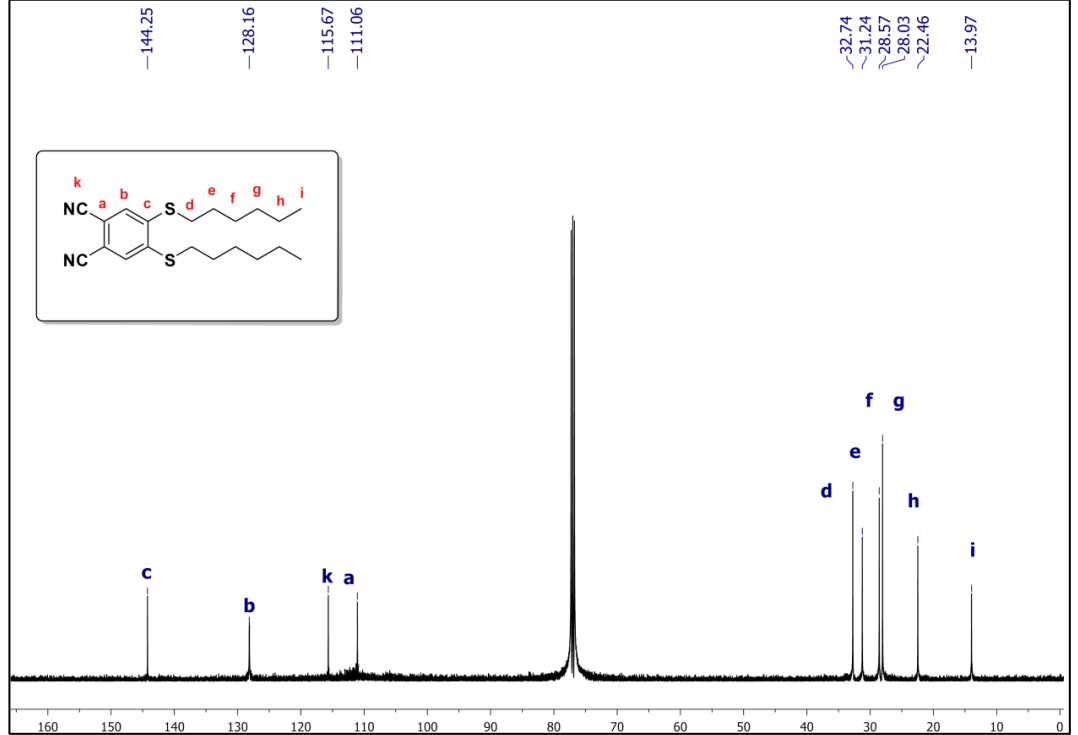
Şekil 7.13: **8** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 7.14: **8** Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).



Şekil 7.15: **8** Bileşiğinin CDCl₃ İçinde Alınan ¹H-NMR Spektrumu.

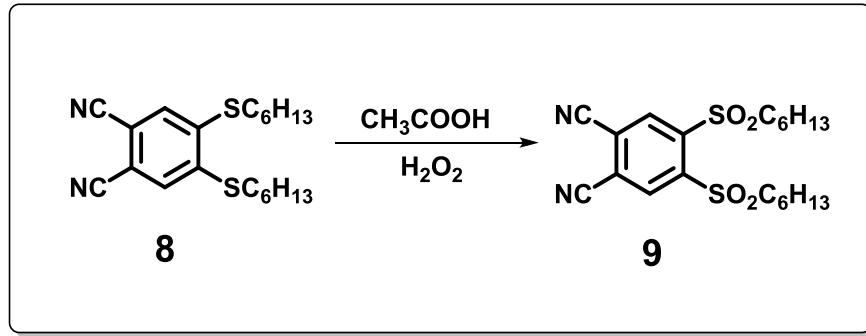


Şekil 7.16: **8** Bileşiğinin CDCl₃ İçinde Alınan ¹³C-NMR Spektrumu.

Tablo 7.1: **8** Bileşiğine Ait ^1H ve ^{13}C -NMR Verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
b	7.4 (s, 2H)	128.2	-
d	3.0 (m, 4H)	32.7	-
e	1.7 (dt, 4H)	31.2	14.9, 7.5
f	1.5 (m, 4H)	28.6	-
g, h	1.3 (m, 8H)	28, 22.4	-
i	0.9 (m, 6H)	13.9	-
c	-	144.2	-
k	-	115.7	-
a	-	111.0	-

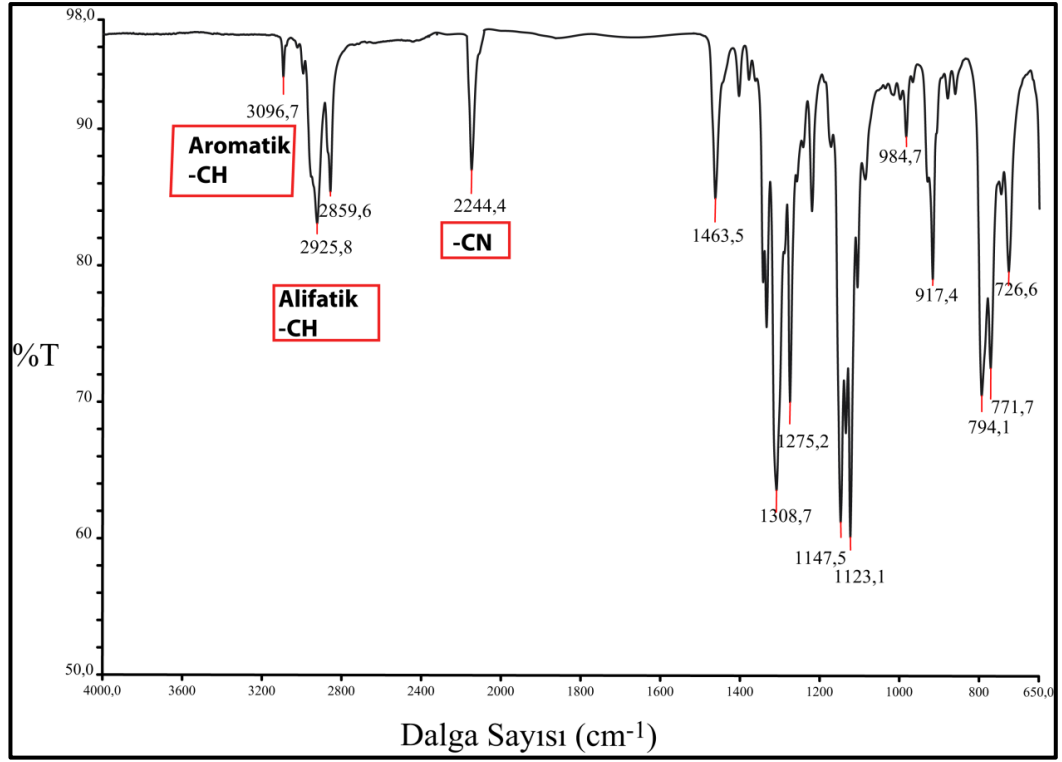
7.2.9. 9 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



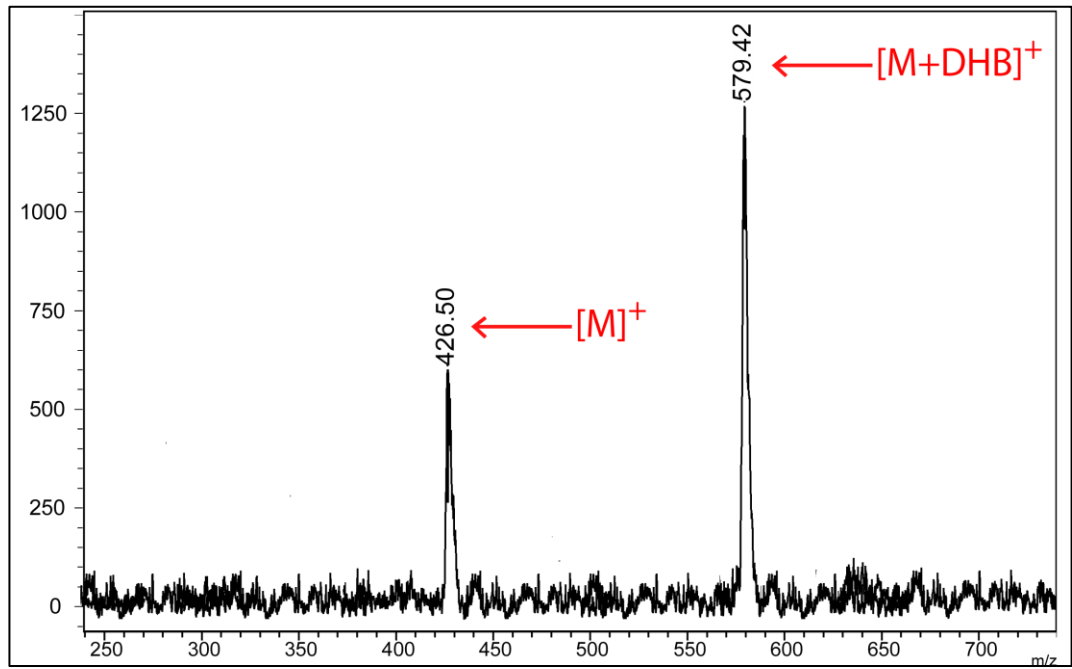
Şekil 7.17: 9 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

8 numaralı bileşiğe (1.5 g, 4.2 mmol) asetik asit (50 mL) ilave edildi ve kaynama sıcaklığına getirildi. Sonra H₂O₂ (23 mL) 4 saatlik süre içinde her yarım saatte bir 3 mL ilave edilerek eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra reaksiyon 5 saat boyunca kaynatıldı. Reaksiyon sıcaklığı kapatıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Çöken katılar G3 filtre ile süzüldü ve su ile birkaç defa yıkandı. Katılar diklorometan ile çözüldü. Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücüsü çekildi. Elde edilen katılar etanolde kristallendirildi [87].

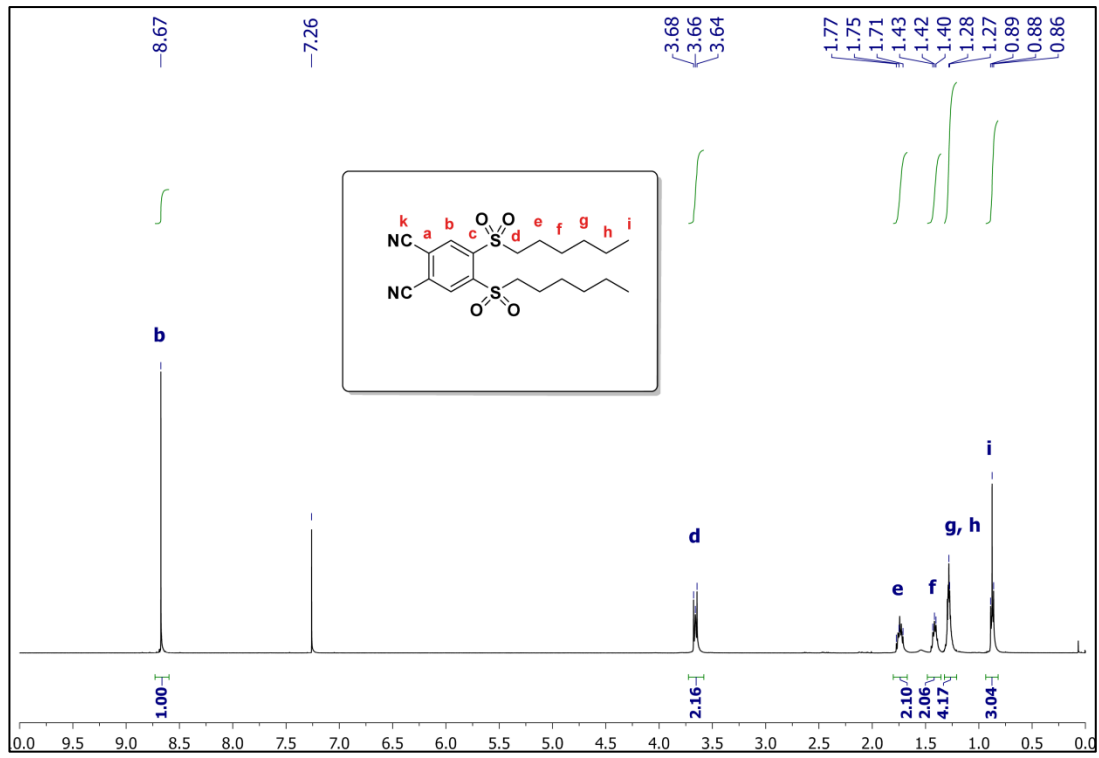
- C₂₀H₂₈N₂O₄S₂, MA: 424.15 g/mol
- Verim: %56.8 (1 g)
- Erime noktası: 188-189°C (Literatür değeri [85]: 189-190°C)
- IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3096, 2925, 2859, 2244, 1463, 1404, 1343, 1334, 1308, 1275, 1220, 1147, 1135, 1123, 1106, 984, 917, 794, 771, 726.
- MS (MALDI-TOF) (DHB): m/z: 426.5 [M]⁺, 579.4 [M+DHB]⁺
- ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ ppm: 8,7 (s, 2H), 3.6 (m, 4H), 1.7 (t, 4H), 1.4 (m, 4H), 1.2 (d, 8H), 0.8 (t, 6H).
- ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃); δ ppm: 144.4, 137.5, 121.1, 113.0, 57.1, 31.0, 27.8, 22.3, 22.2, 13.8.



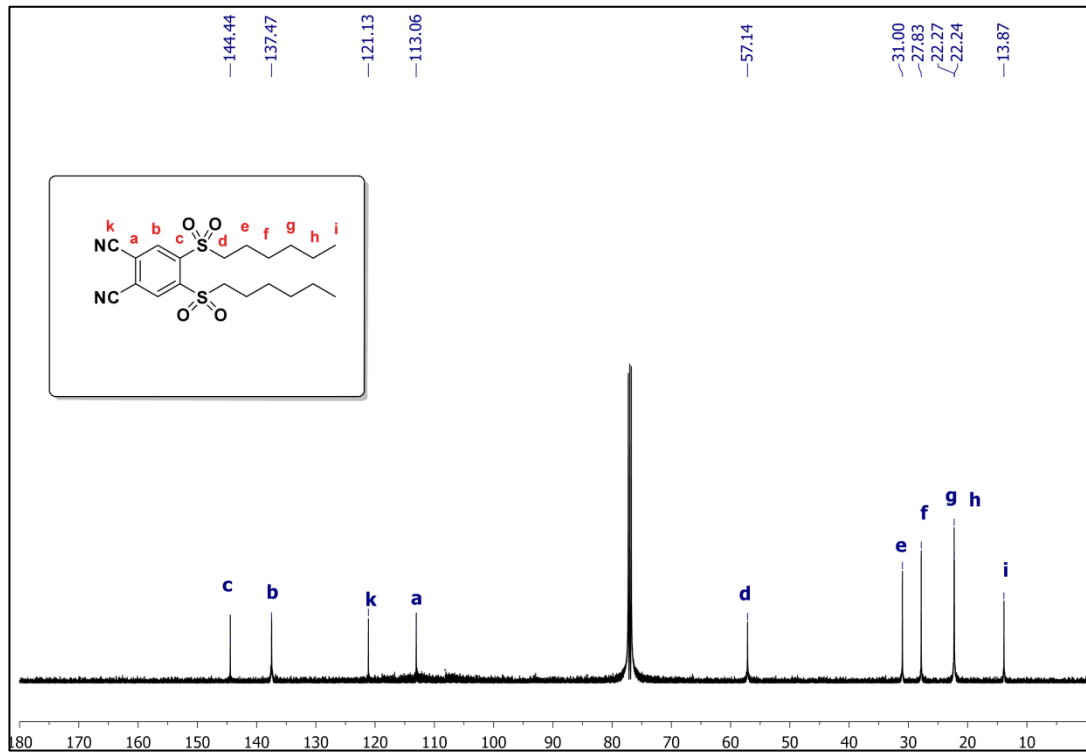
Şekil 7.18: 9 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 7.19: 9 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).



Şekil 7.20: **9** Bileşiğinin CDCl₃ İçinde Alınan ¹H-NMR Spektrumu.

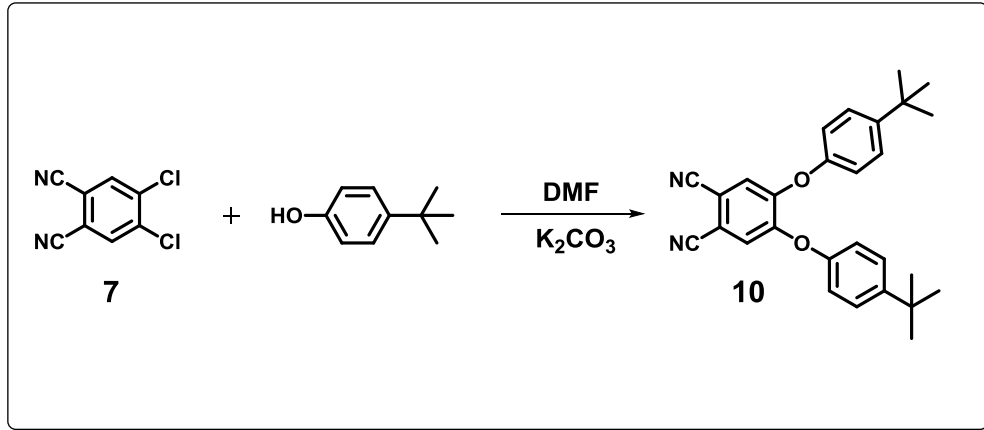


Şekil 7.21: **9** Bileşiğinin CDCl₃ İçinde Alınan ¹³C-NMR Spektrumu.

Tablo 7.2: **9** Bileşiğine Ait ^1H ve ^{13}C -NMR Verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
b	8.7 (s, 2H)	137.5	-
d	3.6 (m, 4H)	57.1	-
e	1.7 (t, 4H)	31.0	15.6
f	1.4 (m, 4H)	27.8	-
g, h	1.3 (d, 8H)	22.3, 22.2	3.8
i	0.9 (t, 6H)	13.8	7.0
c	-	144.4	-
k	-	121.1	-
a	-	113.1	-

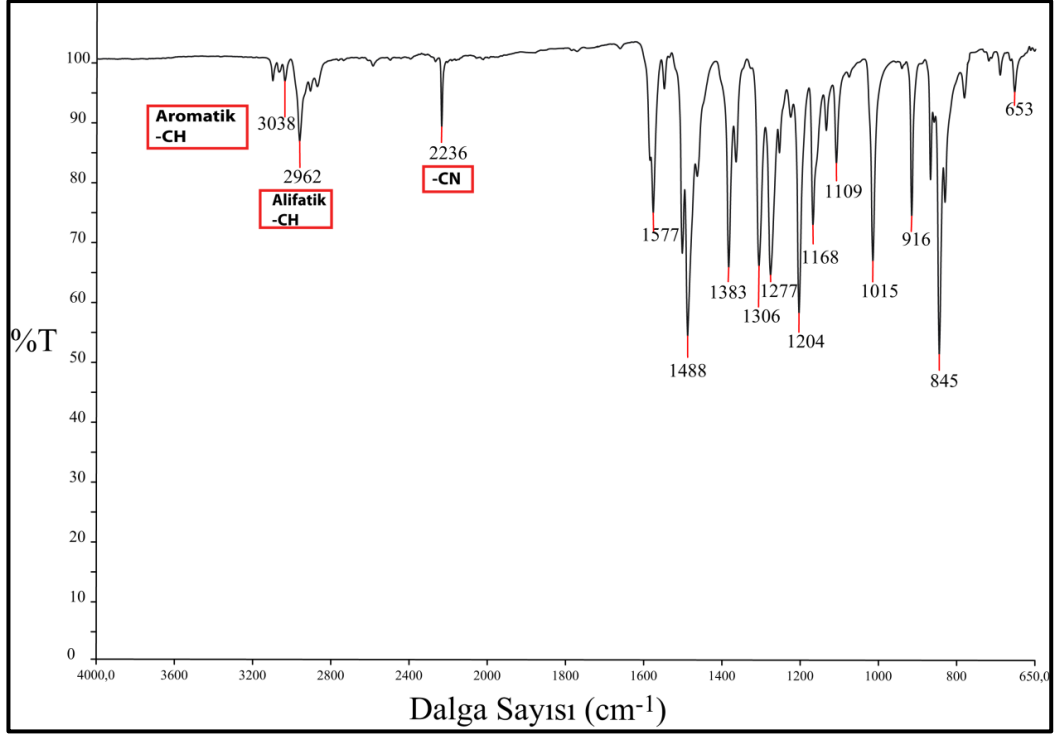
7.2.10. 10 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



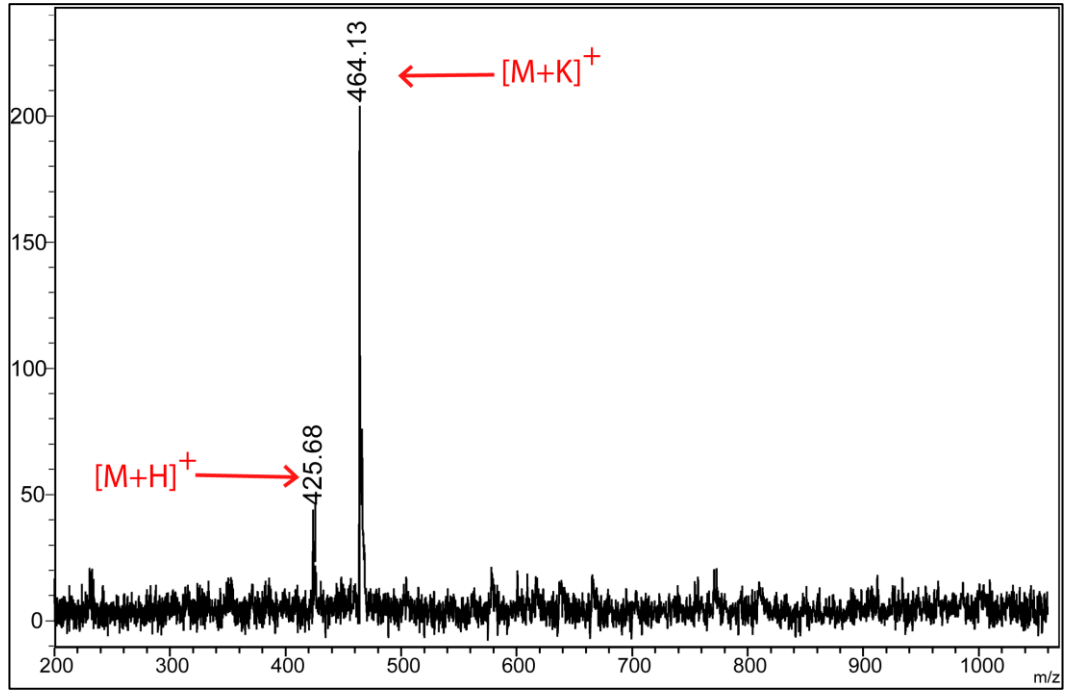
Şekil 7.22: 10 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

4,5-dikloroftalonitril bileşiği (7) (10 g, 0,051 mol, 1eq) ve kuru K₂CO₃ (70 g, 0,51 mol, 10 eq) bir reaksiyon balonuna ilave edildi. Üzerine dimetilformamid (100 mL) konuldu ve homojen bir karışım oluşuncaya kadar karıştırıldı. Homojen karışım elde edildikten sonra üzerine 4-*tert*-bütilfenol (22.84 g, 0.152 mol, 3eq ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımının üzerine su ilave edildi ve ürün çöktürüldü ve adi süzgeç kağıdı ile süzüldü. Elde edilen katılar diklorometan/hekzan (1:1) sistemi ile kolon kromatografi kullanılarak saflaştırıldı [95].

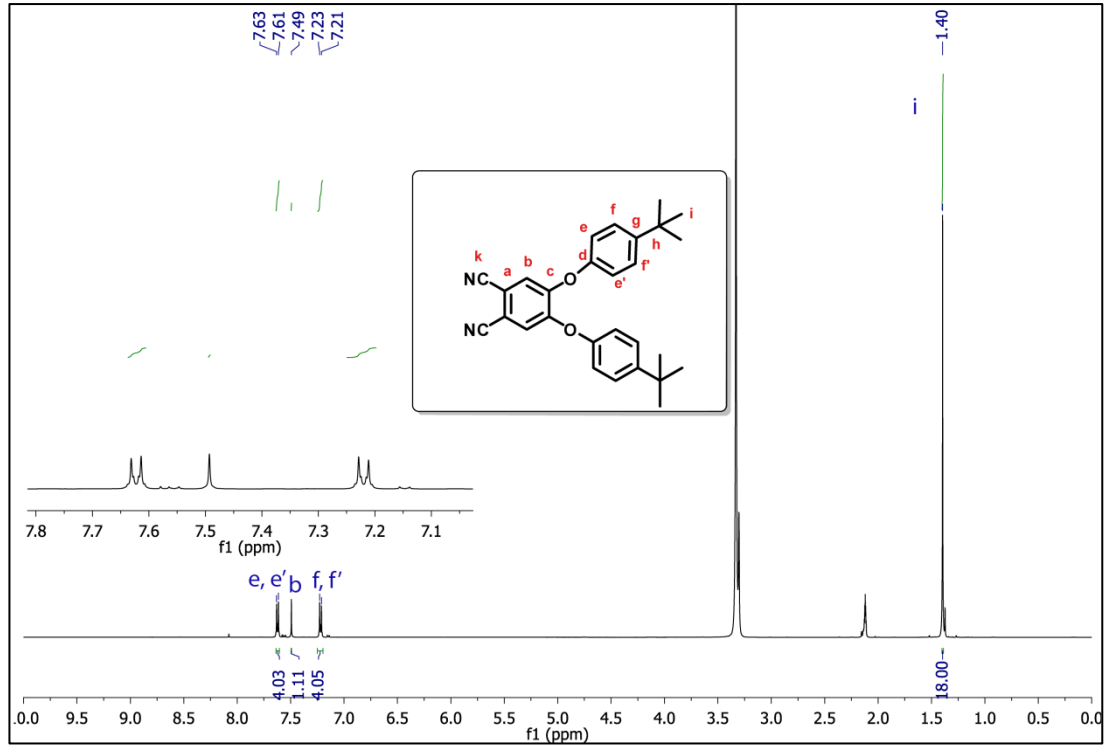
- C₂₈H₂₈N₂O₂, MA: 424.22 g/mol
- Verim: %95 (20.5 g)
- Erime noktası: 166-167°C (Literatür değeri [95]:167°C)
- IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3100, 3038, 2962, 2872, 2236, 1585, 1577, 1549, 1503, 1488, 1485, 1383, 1366, 1306, 1277, 1255, 1204, 1168, 1135, 1109, 1015, , 916, 868, 845, 831, 782, 653.
- MS (MALDI-TOF) (DHB): m/z: 425.6 [M+H]⁺, 464.1 [M+K]⁺
- ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆); δ ppm: 7.6 (d, 4H), 7.5 (s, 1H), 7.2 (d, 4H), 1.4 (s, 18H).
- ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆); δ ppm: 151.6, 149.0, 135.8, 127.4, 121.5, 119.5, 114.6, 109.7, 34.2, 30.7.



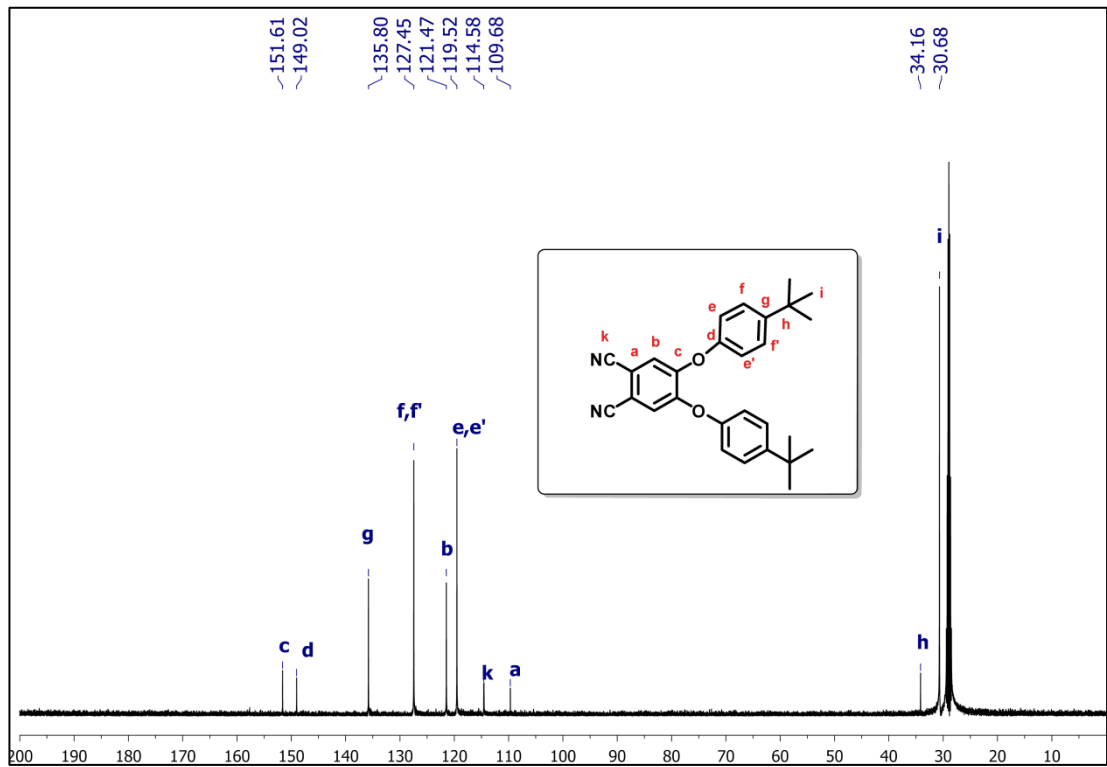
Şekil 7.23: **10** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 7.24: **10** Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB)



Şekil 7.25: **10** Bileşiğinin DMSO- d_6 İçinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu

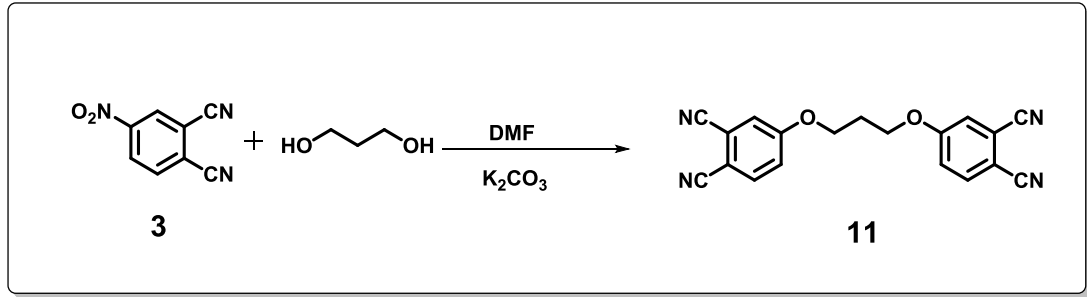


Şekil 7.26: **10** Bileşiğinin DMSO- d_6 İçinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu

Tablo 7.3: **10** Bileşigine Ait ^1H ve ^{13}C -NMR Verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
e, e'	7.6 (d, 4H)	119.5	8.8
b	7.5 (s, 1H)	121.5	-
f, f'	7.2 (d, 4H)	127.4.0	8.8
i	1.4 (s, 18H)	30.7	-
c	-	151.6	-
d	-	149.0	-
g	-	135.8	-
k	-	114.6	-
a	-	109.7	-
h		34.2	

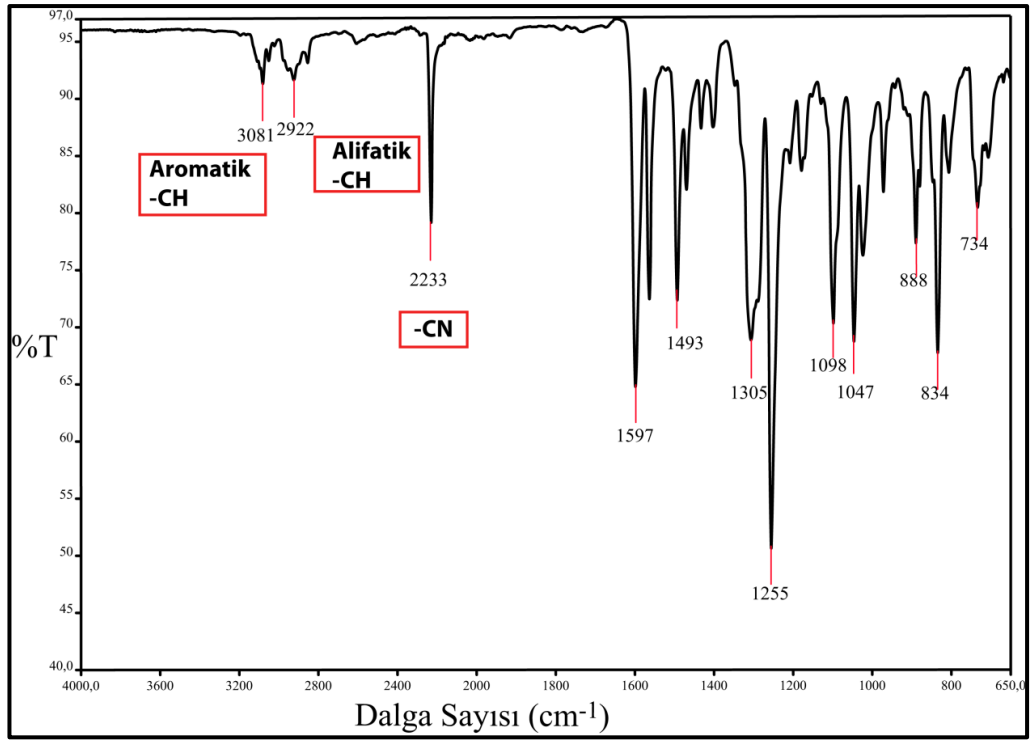
7.2.11. 11 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



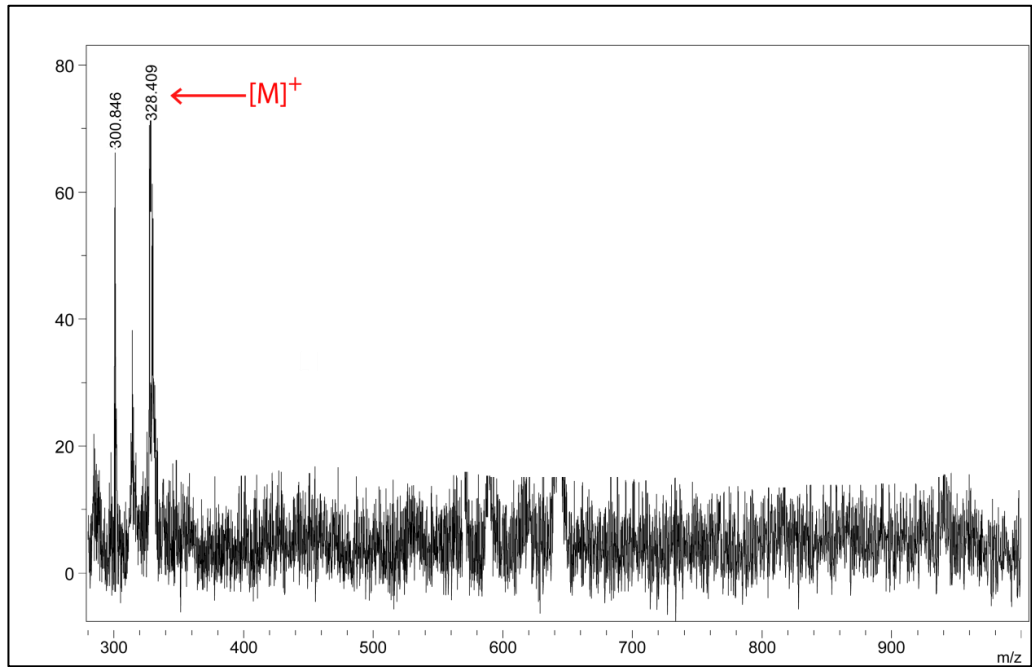
Şekil 7.27: 11 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

4-Nitroftalonitril (**3**) (10 g, 58 mmol, 4 eq) ve kuru K₂CO₃ (20.04 g, 145 mmol, 10 eq) DMF (50 mL) ilave edildi homojen bir karışım olduktan sonra 1,3-propandiol (1.09 g, 1.06 mL 14.5 mmol, 1 eq) ilave edildi ve oda sıcaklığında 72 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına su (250 mL) ilave edildi ve karışımında çöken katılar G3 filtre ile süzüldü. Elde edilen katılar diklorometan sistemi ile kolon kromatografi kullanılarak saflaştırıldı. Krem renkli madde elde edildi [96].

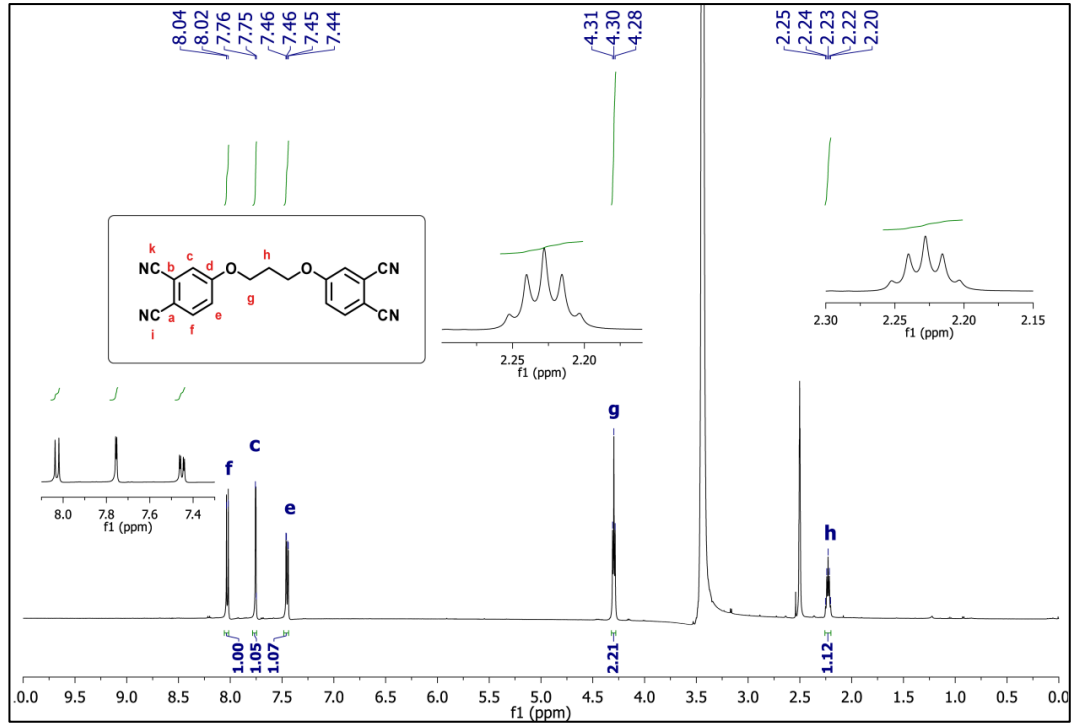
- C₁₉H₁₂N₄O₂, MA:328.32 g/mol
- Verim: %42 (2 g)
- Erime noktası:150 - 151°C
- IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3106, 3077, 3051, 2949, 2891, 2228, 1596, 1561, 1492, 1467, 1432, 1403, 1328, 1313, 1289, 1255, 1173, 1097, 1090, 1046, 1025, 971, 919, 909, 882, 845, 837, 803, 735, 718, 707.
- MS (MALDI-TOF) (DIT): m/z: 328.41 [M]⁺
- ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆); δ ppm: 8.0 (d, 2H), 7.7 (d, 2H), 7.4 (dd, 2H), 4.3 (t, 4H), 2.2 (p, 2H).
- ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆); δ ppm: 162.2, 136.2, 120.8, 120.6, 116.7, 116.6, 116.2, 106.4, 66.1, 28.2.



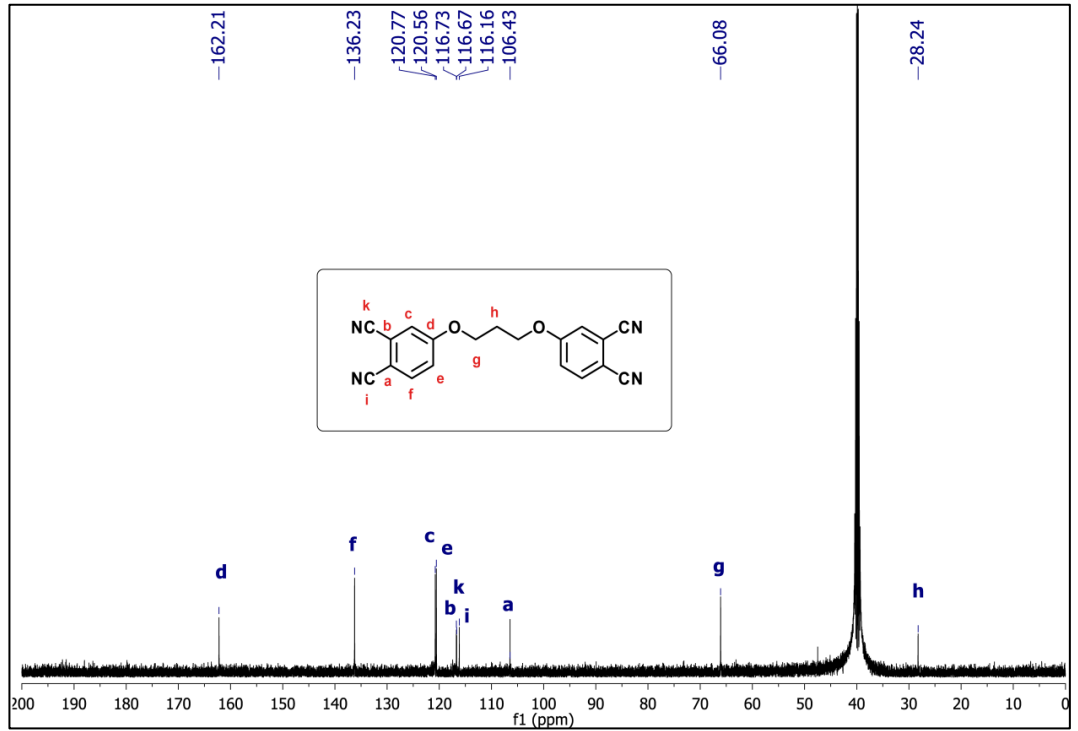
Şekil 7.28: **11** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 7.29: **11** Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).



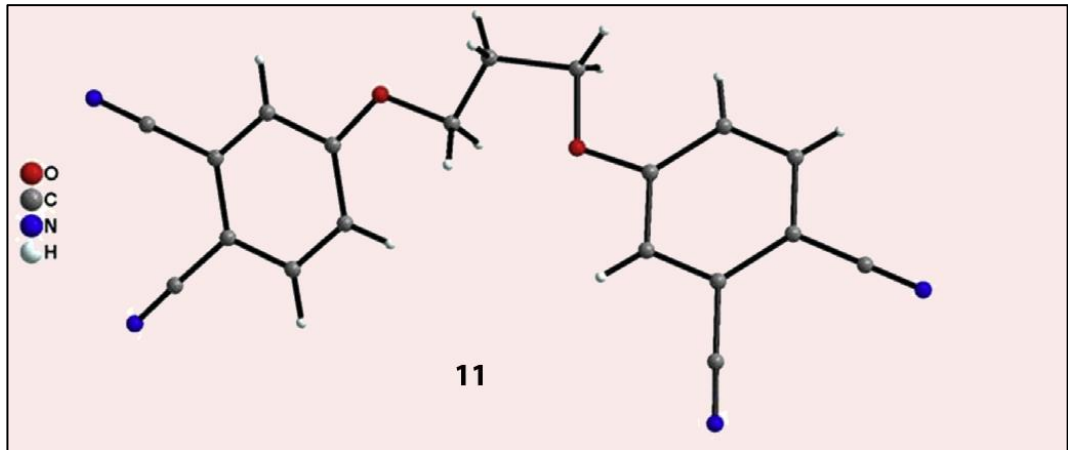
Şekil 7.30: **11** Bileşiğinin DMSO- d_6 İçinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu.



Şekil 7.31: **11** Bileşiğinin DMSO- d_6 İçinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu.

Tablo 7.4: **11** Bileşiğine Ait ^1H ve ^{13}C -NMR Verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
f	8.0 (d, 2H)	136.2	8.8
c	7.7 (d, 2H)	120.8	5.1
e	7.4 (dd, 2H)	120.6	8.8, 2.6
g	4.3 (t, 4H)	66.1	6.1
h	2.2 (p, 2H)	28.2	6.1
d	-	162.2	-
b	-	116.7	-
k	-	116.6	-
i	-	116.2	-
a	-	106.4	-

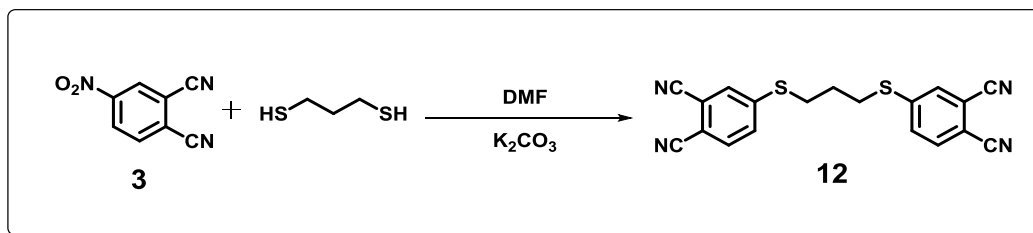


Şekil 7.32: **11** Numaralı Bileşiğin X-Işınımı Tek Kristal Analizi ile Bulunan Bileşik Yapısı.

Tablo 7.5: **11** Numaralı Bileşiğe Ait Kristal Yapı Parametreleri.

Kapalı Formül	C ₁₉ H ₁₂ N ₄ O ₂
Molekül Kütlesi	328.33
Sıcaklık (K)	173
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
a (Å)	3.9186(4)
b (Å)	12.525(1)
c (Å)	19.088(2)
β (°)	90.601(6)
Hacim (Å ³)	909.4(2)
Z	2
λ (Mo Kα) (Å)	0.71073
Kristal Şekli	İğne
Kristal Rengi	Renksiz
Kristal Büyüklüğü (mm ³)	0.259 × 0.270 × 0.442
ρ (calc, g/cm ³)	1.199
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.081
F(000)	340.0
Ölçülen Toplam Yansıma Sayısı	4144
Ölçülen Bağımsız Yansıma Sayısı	4144
R _{int}	0.071
Soğurma Düzeltmesi	Çoklu Tarama
Data/Sınarlama/Parametreler	2434/9/227
R/R _w (F>3σF)	0.0901/0.1297
Uyuşum Faktörü	1.09
Δρ _{min} / Δρ _{max} (e ⁻ Å ⁻³)	-0.42/+0.56
CCDC sayısı	1462870

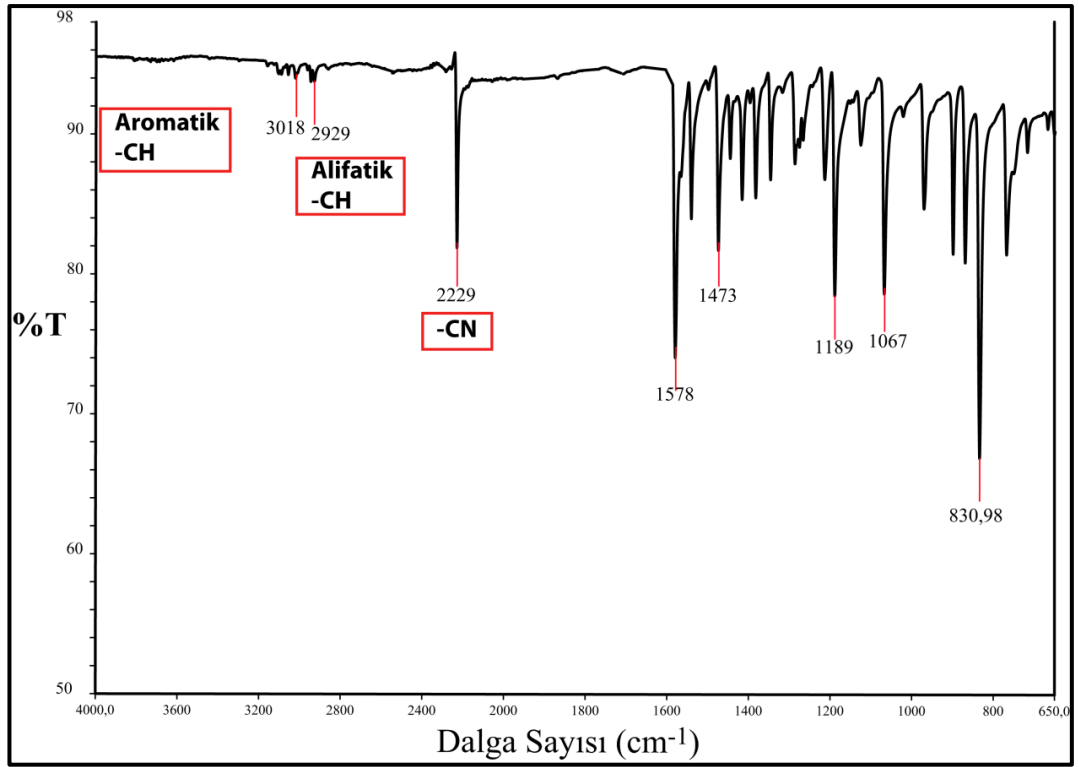
7.2.12. 12 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



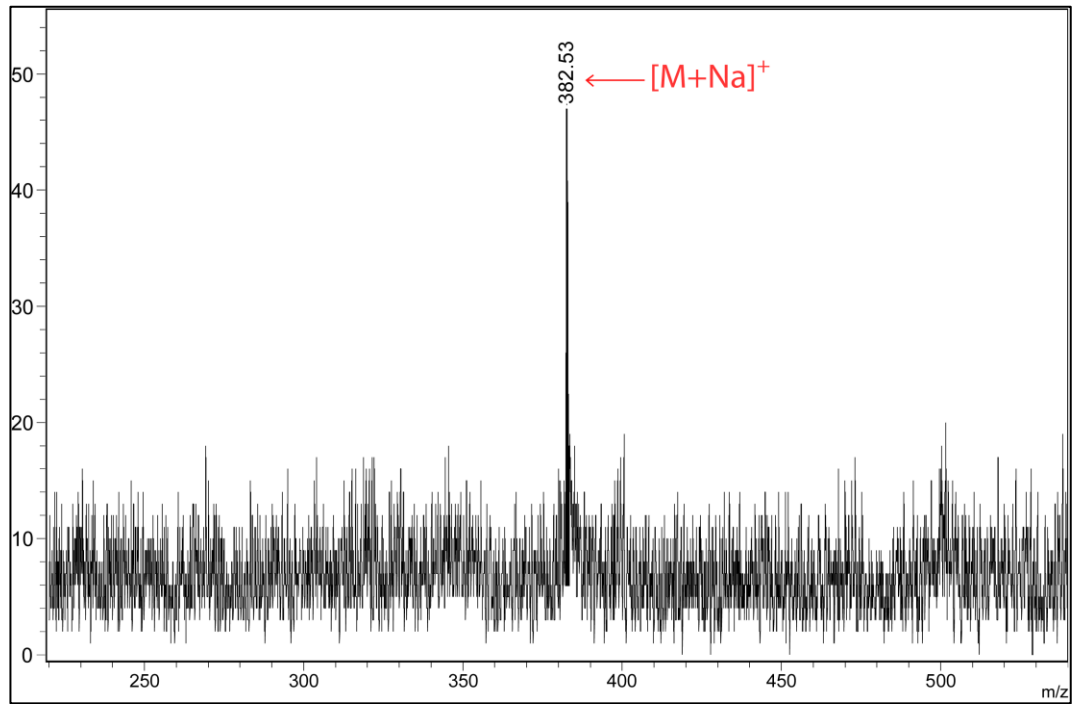
Şekil 7.33: 12 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

4-Nitroftalonitril (**3**) (10 g, 58 mmol, 2.5 eq), ve kuru K₂CO₃ (25 g, 184 mmol, 8 eq) DMF (50 mL) ilave edildi homojen bir karışım olduktan sonra 1,3-propanditiyol (2.5 g, 2.3 mL 23 mmol, 1 eq) de ilave edildi ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına su (250 mL) ilave edildi ve karışımında çöken katılar G3 filtre ile süzüldü. Elde edilen katılar diklorometan ile kolon kromatografi kullanılarak saflaştırıldı. Krem renkli madde elde edildi [96].

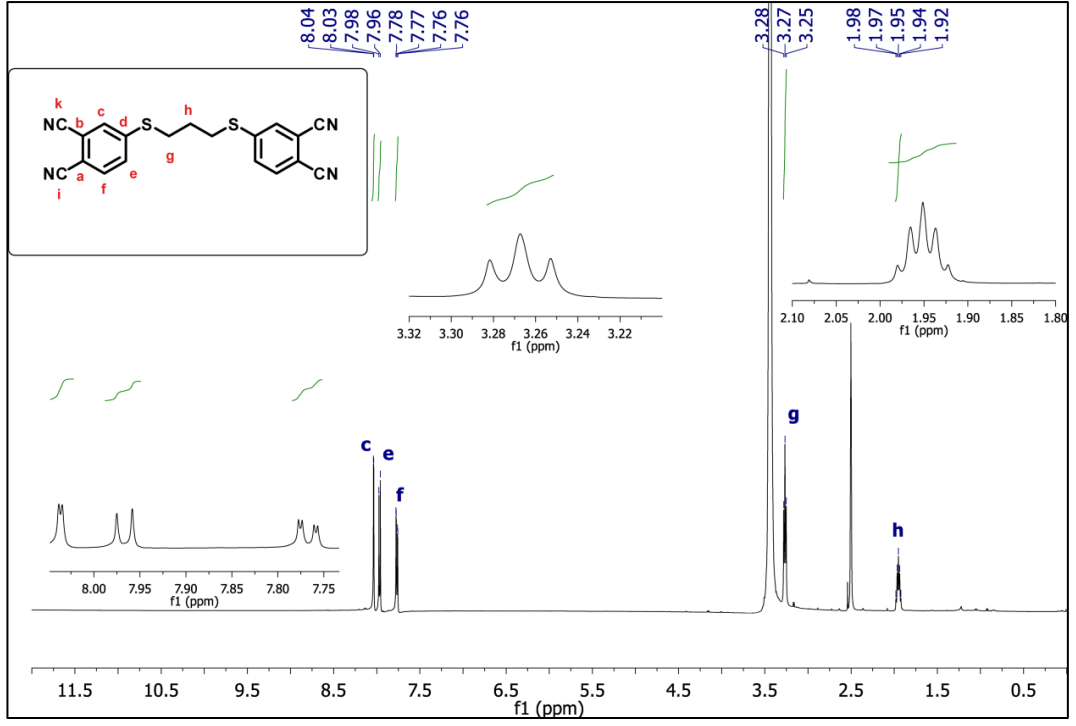
- C₁₉H₁₂N₄S₂, MA: 360.46 g/mol
- Verim: %60 (5 g)
- Erime noktası: 180 - 181°C
- IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3059, 3023, 2948, 2931, 2231, 1580, 1541, 1475, 1446, 1417, 1384, 1347, 1288, 1215, 1190, 1120, 1068, 971, 900, 870, 834, 769, 718, 652, 638, 606.
- MS (MALDI-TOF) (DHB): m/z: 382. 5 [M+Na]⁺.
- ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆); δ ppm: 8 (d, 2H), 7.9 (d, 2H), 7.7 (dd, 2H), 3.2 (t, 4H), 1.9 (p, 2H).
- ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆); δ ppm: 146.4, 134.2, 131.0, 130.8, 116.5, 116.1, 115.7, 110.4, 29.6, 27.5.



Şekil 7.34: 12 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 7.35: 12 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).



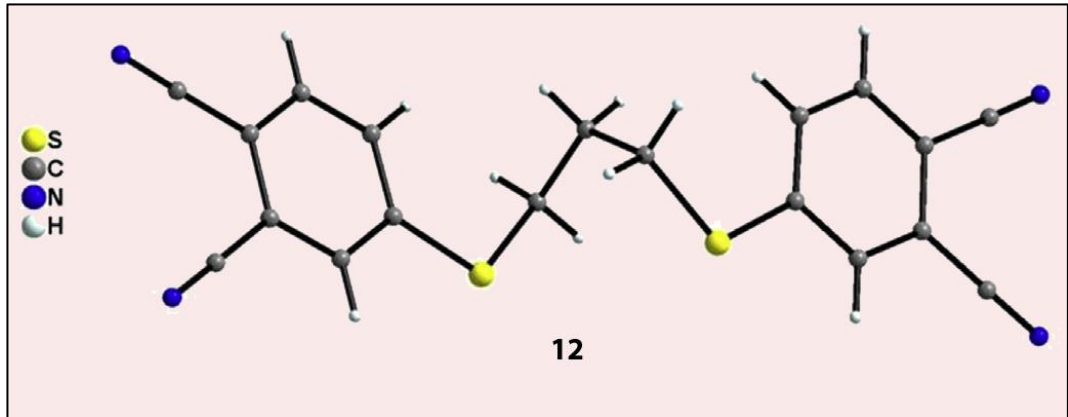
Şekil 7.36: 12 Bileşiğinin DMSO- d_6 İçinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu.

Tablo 7.6: 12 Numaralı Bileşik ($\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$) için Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri.

Element	%C	%H	%N
Bulunan	63.31	3.36	15.54
Hesaplanan	63.52	3.31	15.48

Tablo 7.7: **12** Bileşiğine Ait ^1H ve ^{13}C -NMR Verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
c	8.0 (d, 2H)	130.8	1.8
e	7.9 (d, 2H)	131.0	8.4
f	7.7 (dd, 2H)	134.2	8.4, 1.9
g	3.2 (t, 4H)	29.6	7.2
h	1.9 (p, 2H)	27.5	7.2
d	-	146.4	-
b	-	116.5	-
k	-	116.1	-
i		115.7	
a	-	110.4	-

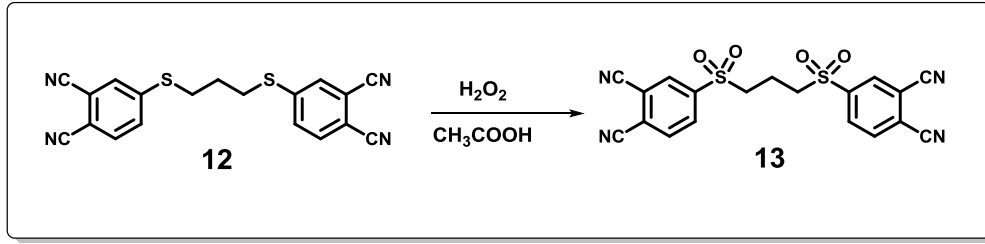


Şekil 7.37: **12** Numaralı Bileşiğin X-Işınımı Tek Kristal Analizi ile Bulunan Bileşik Yapısı.

Tablo 7.8: **12** Numaralı Bileşiğe Ait Kristal Yapı Parametreleri.

Kapalı Formül	$C_{19}H_{12}N_4S_2$
Molekül Kütlesi	360.46
Sıcaklık (K)	173
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	C 2/c
a (Å)	10.366(2)
b (Å)	12.546(3)
c (Å)	14.007(4)
β (°)	109.69(1)
Hacim (Å ³)	1715.2(7)
Z	4
λ (Mo K α) (Å)	0.71073
Kristal Şekli	Blok
Kristal Rengi	Renksiz
Kristal Büyüklüğü (mm ³)	0.108 × 0.178 × 0.247
ρ (calc, g/cm ³)	1.396
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.319
F(000)	744.0
Ölçülen Toplam Yansıma Sayısı	13770
Ölçülen Bağımsız Yansıma Sayısı	1900
R _{int}	0.101
Soğurma Düzeltmesi	Çoklu Tarama
Data/Sınrlamalar/Parametreler	1101/0/114
R/R _w (F>3 σ F)	0.0468/0.0550
Uyuşum Faktörü	1.12
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ (e ⁻ Å ⁻³)	-0.37/+0.64
CCDC sayısı	1457997

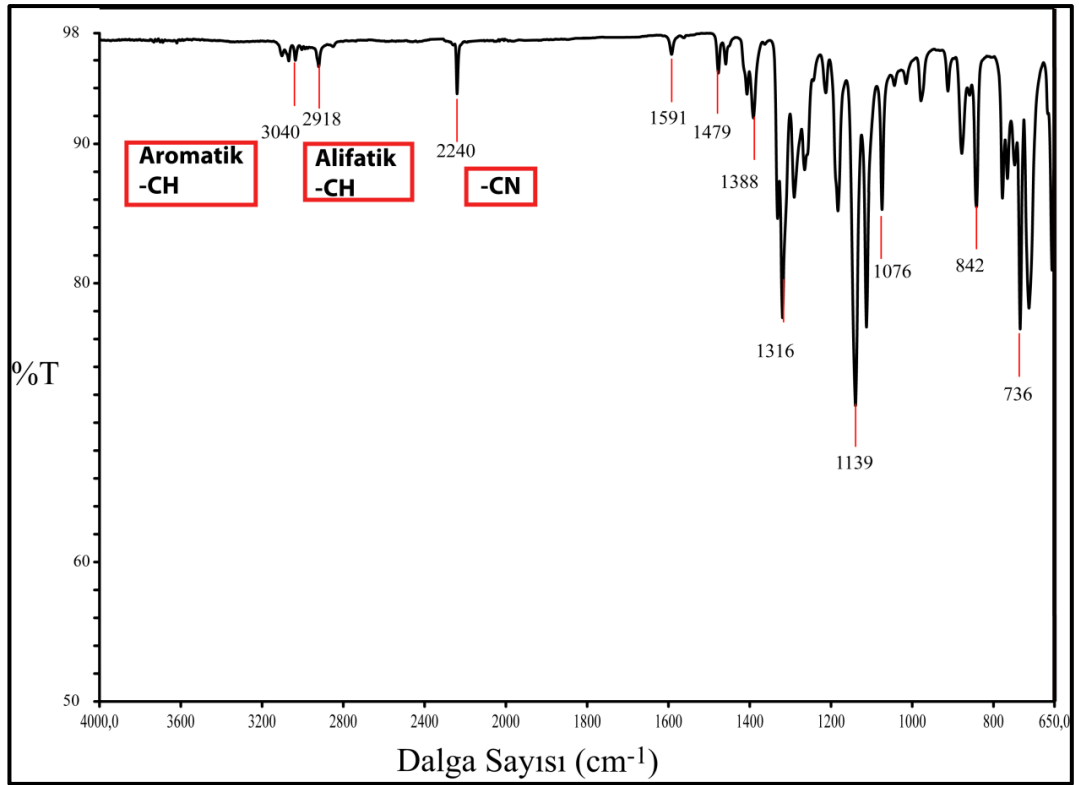
7.2.13. 13 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



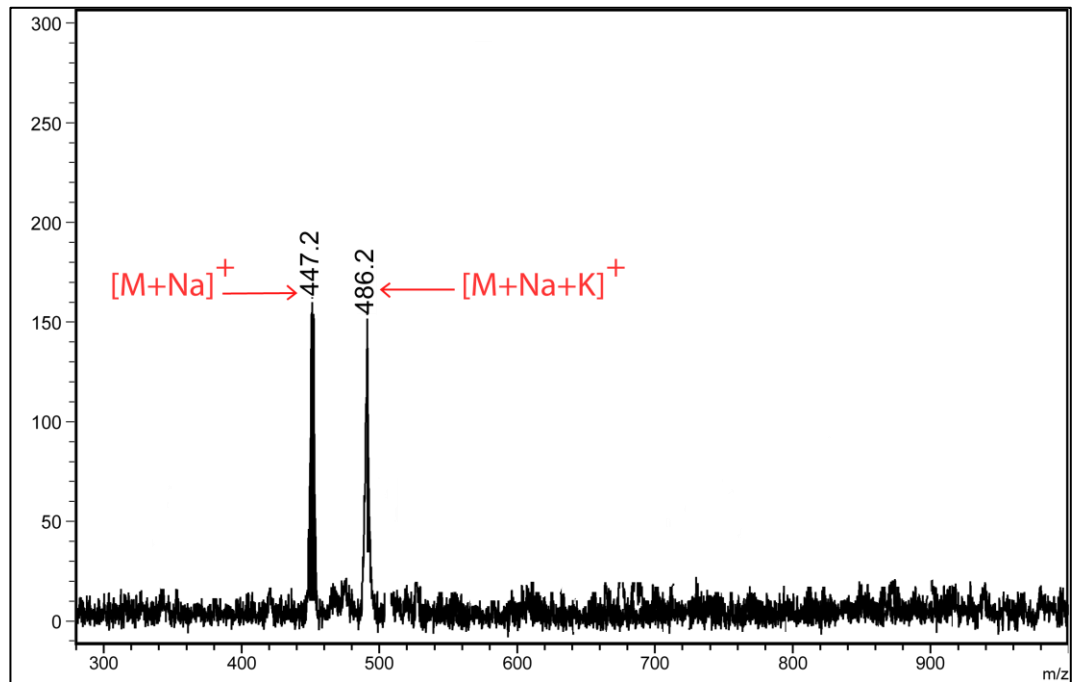
Şekil 7.38: 13 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

12 numaralı bileşiğe (1 g, 2.8 mmol) asetik asit (34 mL) ilave edildi ve kaynama sıcaklığına getirildi. Sonra H₂O₂ (15 mL) 4 saatlik süre içinde her yarım saatte bir 1.9 mL ilave edilerek eklendi. 5 saat boyunca kaynatıldı ve sonra reaksiyonun çökmesi için oda sıcaklığına soğutuldu. Çöken katılar G3 filtre ile süzüldü ve su ile birkaç defa yıkandı. Katılar diklorometan ile çözüldü. Bütün organik fazlar Na₂SO₄ ile kurutuldu ve solventi çekildi. Elde edilen katı ürün etanolle kristallendirildi ve beyaz renkli madde elde edildi [96].

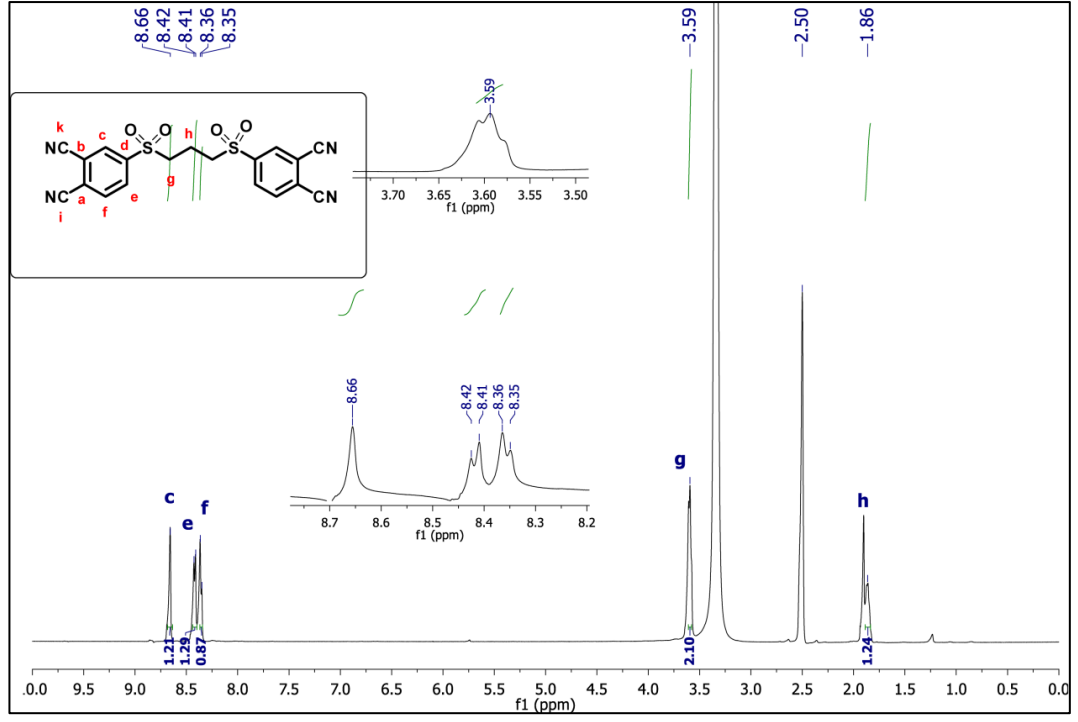
- C₁₉H₁₂N₄O₄S₂, MA: 424.45 g/mol
- Verim: %90 (1 g)
- Erime noktası: 210 -211°C
- IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3104, 3070, 3040, 2918, 2853, 2240, 1591, 1479, 1388, 1316, 1291, 1265, 1139, 1113, 1076, 979, 912, 878, 846, 778, 736, 713, 656.
- MS (MALDI-TOF) (DIT): m/z : 447. 4 [M+Na]⁺, 486. 2 [M+Na+K]⁺.
- ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆); δ ppm: 8.6 (d, 2H), 8.4 (d, 2H), 8.3 (dd, 2H), 3.6 (t, 4H), 1.9 (p, 2H).
- ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆); δ ppm: 142.7, 135.2, 133.0, 132.8, 119.7, 116.5, 115.1, 114.9, 52.1, 16.1.



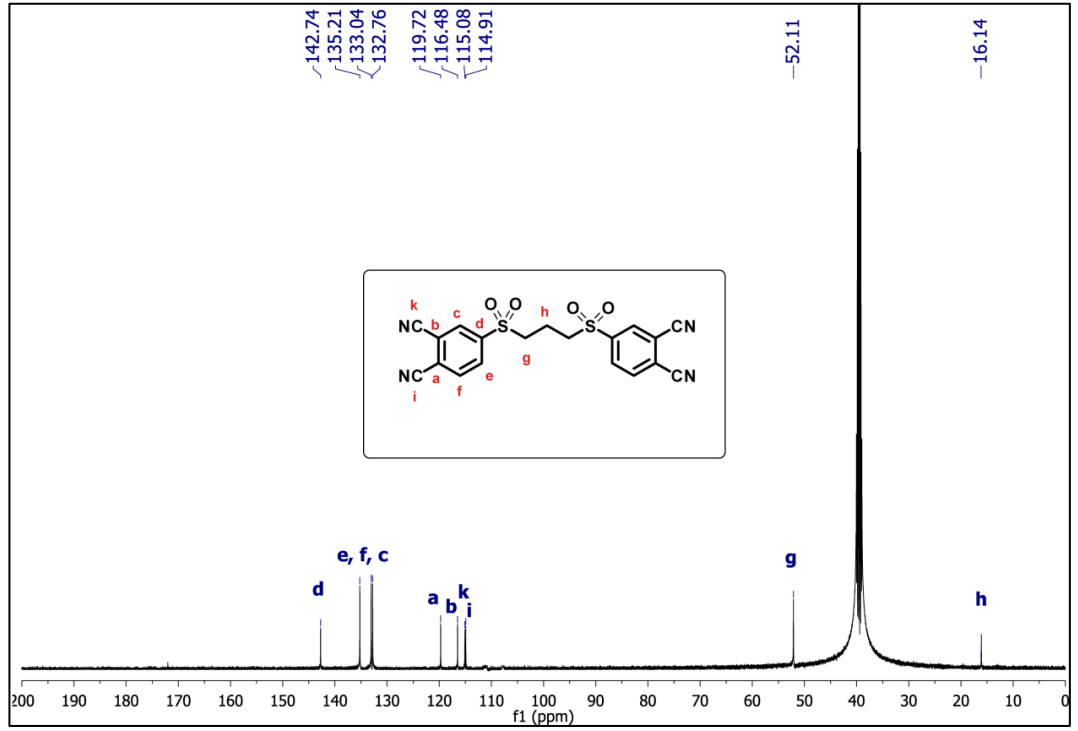
Şekil 7.39: 13 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 7.40: 13 Bileşğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).



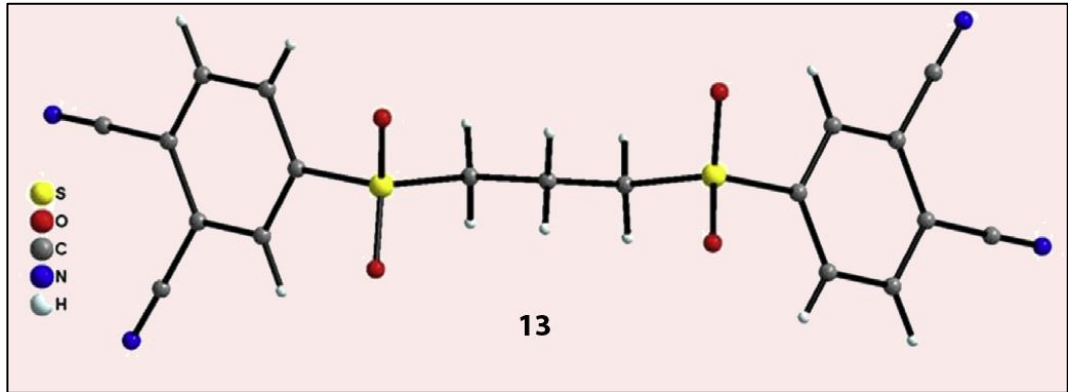
Şekil 7.41: 13 Bileşiğinin DMSO-*d*₆ İçinde Alınan ¹H-NMR Spektrumu.



Şekil 7.42: 13 Bileşiğinin DMSO-*d*₆ İçinde Alınan ¹³C-NMR Spektrumu.

Tablo 7.9: **13** Bileşiğine Ait ^1H ve ^{13}C -NMR Verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
c	8.0 (s, 2H)	132.8	-
e	7.7 (d, 2H)	135.2	7.8
f	7.4 (d, 2H)	133.0	7.8
g	3.6 (s, 2H)	52.1	-
h	1.9 (s, 2H)	16.1	-
d	-	142.7	-
b	-	116.5	-
k	-	115.1	-
a	-	119.7	-
i		114.9	

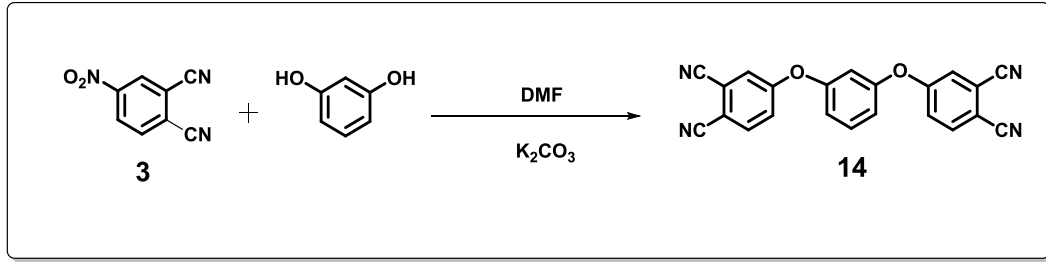


Şekil 7.43: **13** Numaralı Bileşiğin X-Işınımı Tek Kristal Analizi ile Bulunan Bileşik Yapısı.

Tablo 7.10: **13** Numaralı Bileşiğe Ait Kristal Yapı Parametreleri.

Kapalı Formül	$C_{19}H_{12}N_4O_4S_2$
Molekül Kütlesi	424.46
Sıcaklık (K)	173
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	C 2/c
a (Å)	32.08(1)
b (Å)	4.835(2)
c (Å)	18.075(8)
β (°)	120.74(1)
Hacim (Å ³)	2410(2)
Z	4
λ (Mo K α) (Å)	0.71073
Kristal Şekli	İğne
Kristal Rengi	Renksiz
Kristal Büyüklüğü (mm ³)	0.071 $\times$ 0.110 $\times$ 0.670
ρ (calc, g/cm ³)	1.170
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	0.249
F(000)	872.0
Ölçülen Toplam Yansıma Sayısı	9876
Ölçülen Bağımsız Yansıma Sayısı	2443
R _{int}	0.081
Soğurma Düzeltmesi	Çoklu Tarama
Data/Sınırlamalar/Parametreler	1246/0/132
R/R _w (F > 3 σ F)	0.0517/0.0637
Uyuşum Faktörü	1.06
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ (e ⁻ Å ⁻³)	-0.50/+0.34
CCDC sayısı	1457998

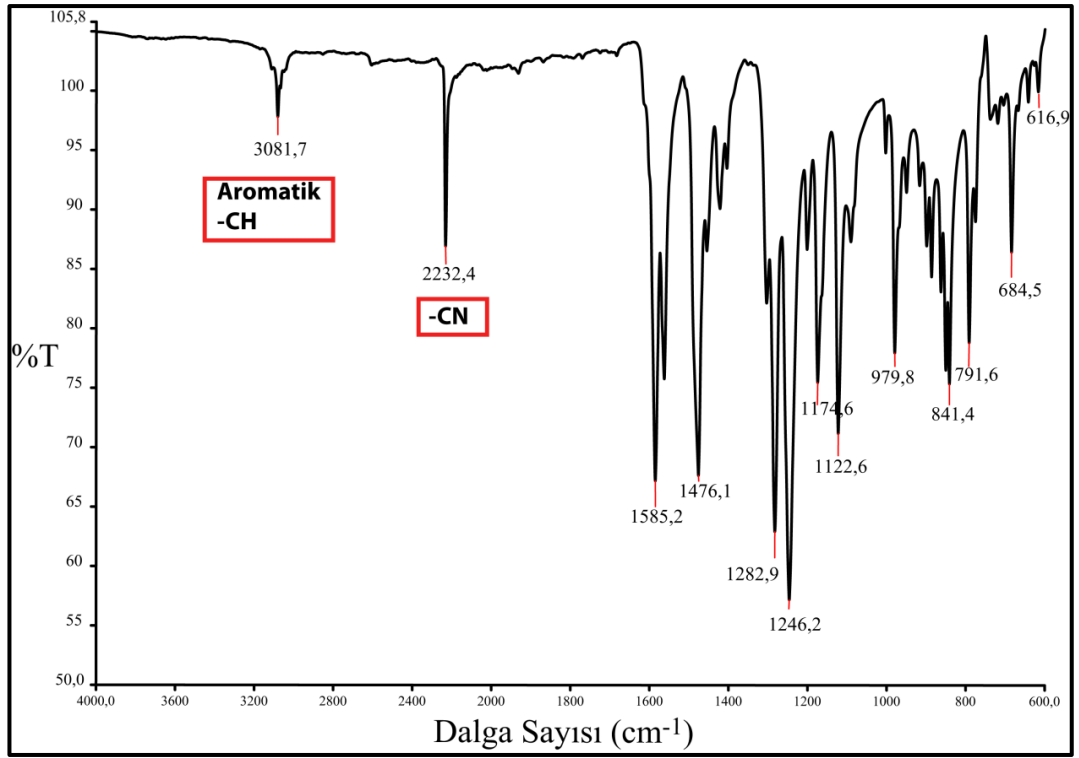
7.2.14. 14 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



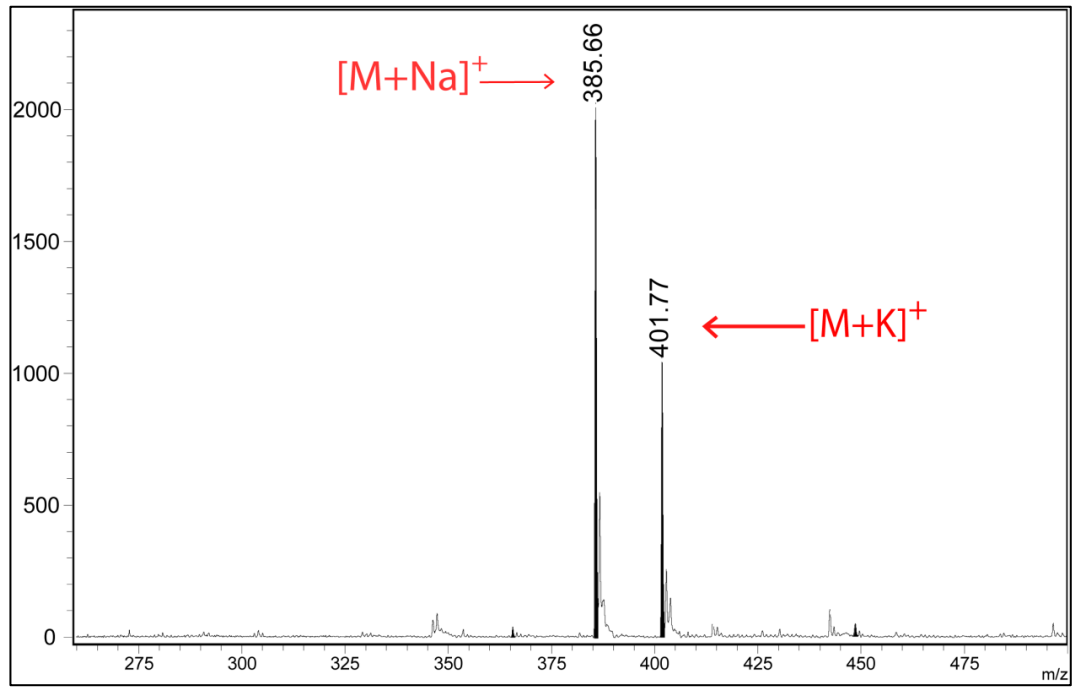
Şekil 7.44: 14 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

4-Nitroftalonitril (**3**) (4 g, 23 mmol, 3.5 eq), rezorsinol (726 mg, 6.6 mmol, 1 eq) ve kuru K₂CO₃ (9.1 g, 66 mmol, 10 eq) DMF (40 mL) bir balona ilave edildi ve oda sıcaklığında 72 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına su (250 mL) ilave edildi ve karışımda çöken katılar adi süzgeç kağıdı ile süzüldü. Elde edilen katılar diklorometan sistemi ile kolon kromatografi kullanılarak saflaştırıldı. Açık sarı madde elde edildi [90].

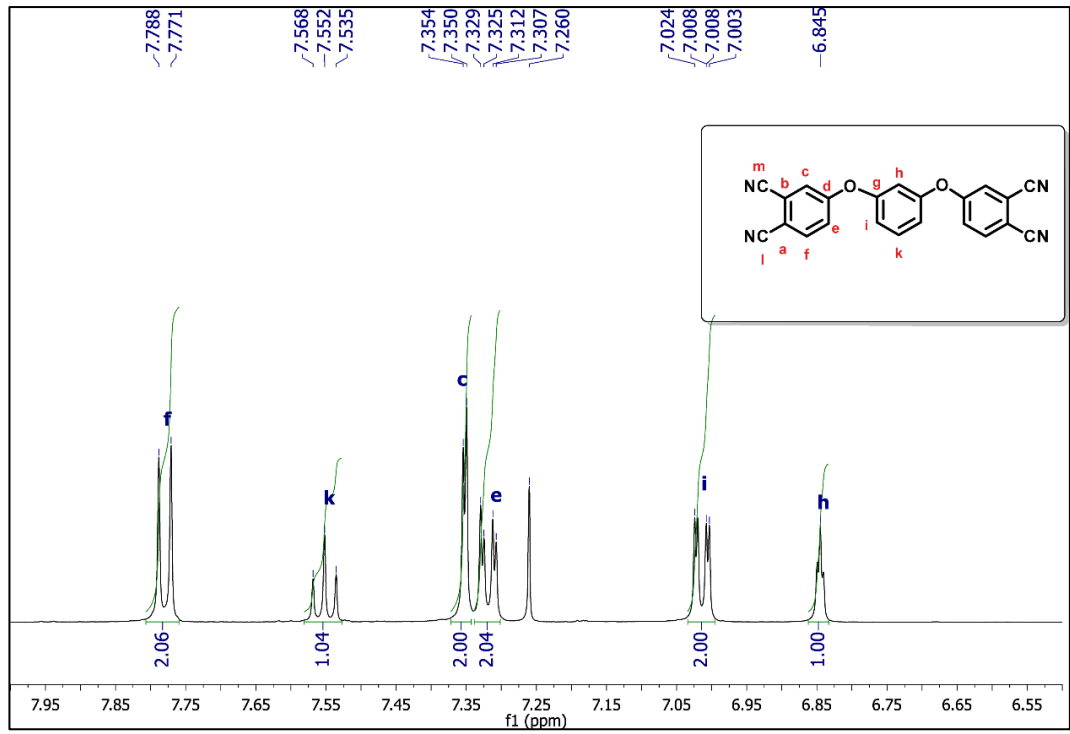
- C₂₂H₁₀N₄O₂, MA: 362.34 g/mol
- Verim: %70 (1.6 g)
- Erime noktası: 183 -184°C
- IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹)]: 3081, 2232, 1585, 1563, 1476, 1455, 1422, 1404, 1304, 1283, 1246, 1202, 1174, 1122, 1091, 1003, 979, 950, 917, 886, 850, 840, 791, 776, 719, 684, 650, 616.
- MS (MALDI-TOF) (DHB): m/z : 385.66 [M+Na]⁺, 401.77 [M+K]⁺.
- ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃); δ ppm: 7.8 (d, 2H), 7.6 (t, 1H), 7.4 (d, 2H), 7.3 (m, 2H), 7.0 (dd, 2H), 6.8 (t, 1H).
- ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃); δ ppm: 160.6, 155.5, 135.6, 132.3, 122.0, 118.0, 117.6, 115.0, 114.7, 112.8, 110.0.



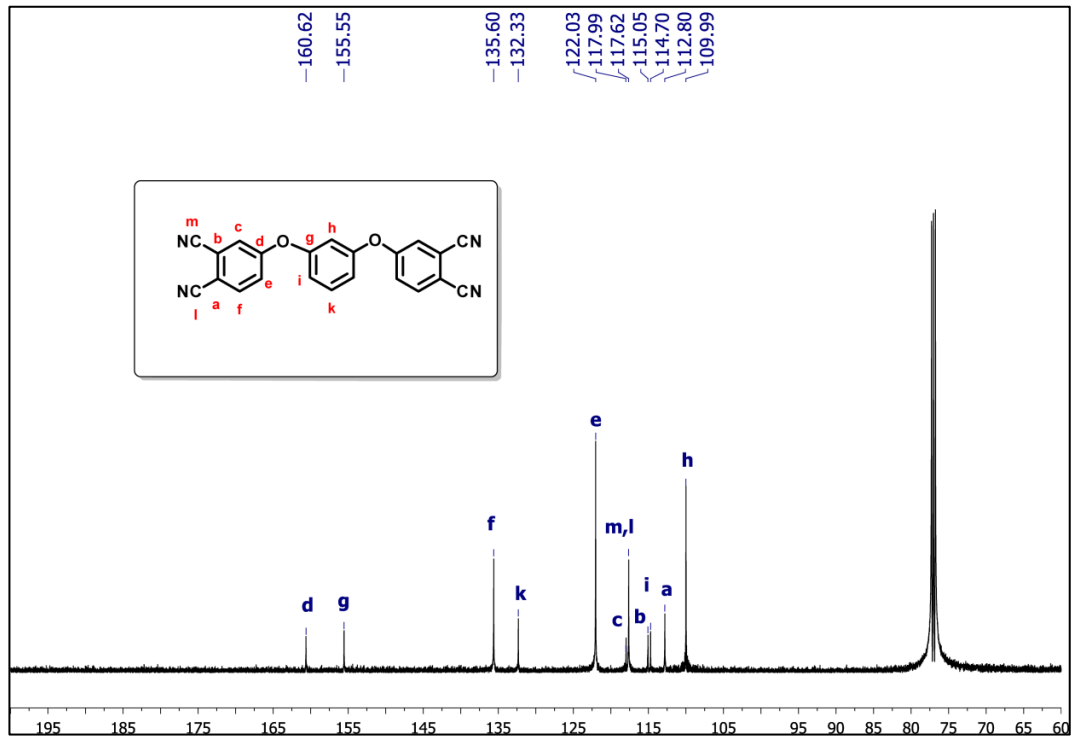
Şekil 7.45: 14 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 7.46: 14 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).



Şekil 7.47: **14** Bileşiğinin CDCl₃ İçinde Alınan ¹H-NMR Spektrumu.

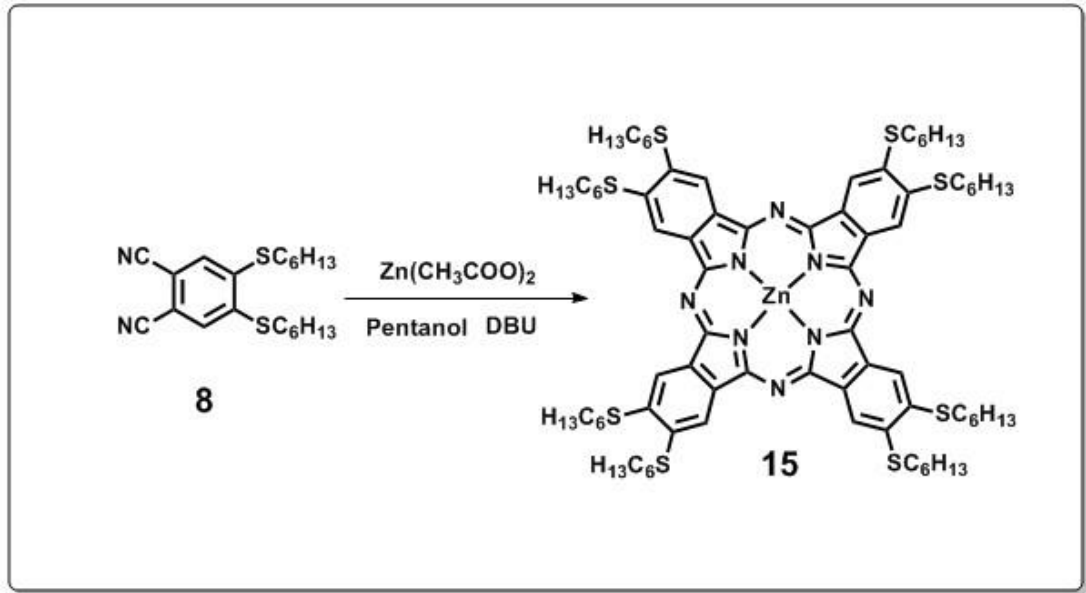


Şekil 7.48: **14** Bileşiğinin CDCl₃ İçinde Alınan ¹³C-NMR Spektrumu.

Tablo 7.11: **14** Bileşigine Ait ^1H ve ^{13}C -NMR Verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
f	7.8 (d, 2H)	135.6	8.6
k	7.6 (t, 1H)	132.3	8.2
c	7.4 (d, 2H)	118.0	2.4
e	7.3 (m, 2H)	122.0	-
i	7.0 (dd, 2H)	114.7	8.2, 2.2
h	6.8 (t, 1H)	110.0	2.1
d	-	160.6	-
g	-	155.5	-
m, l	-	117.6	-
b		115.0	
a		112.8	

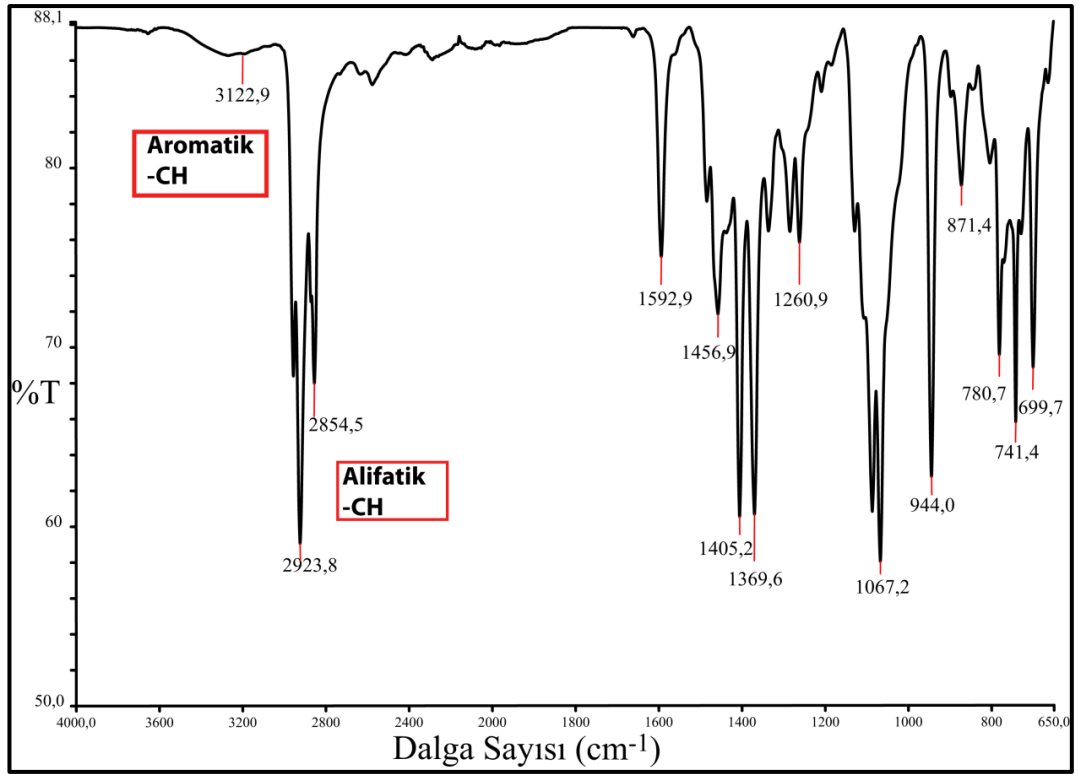
7.2.15. 15 Numaralı Bileşğin Sentezi ve Spektrumları



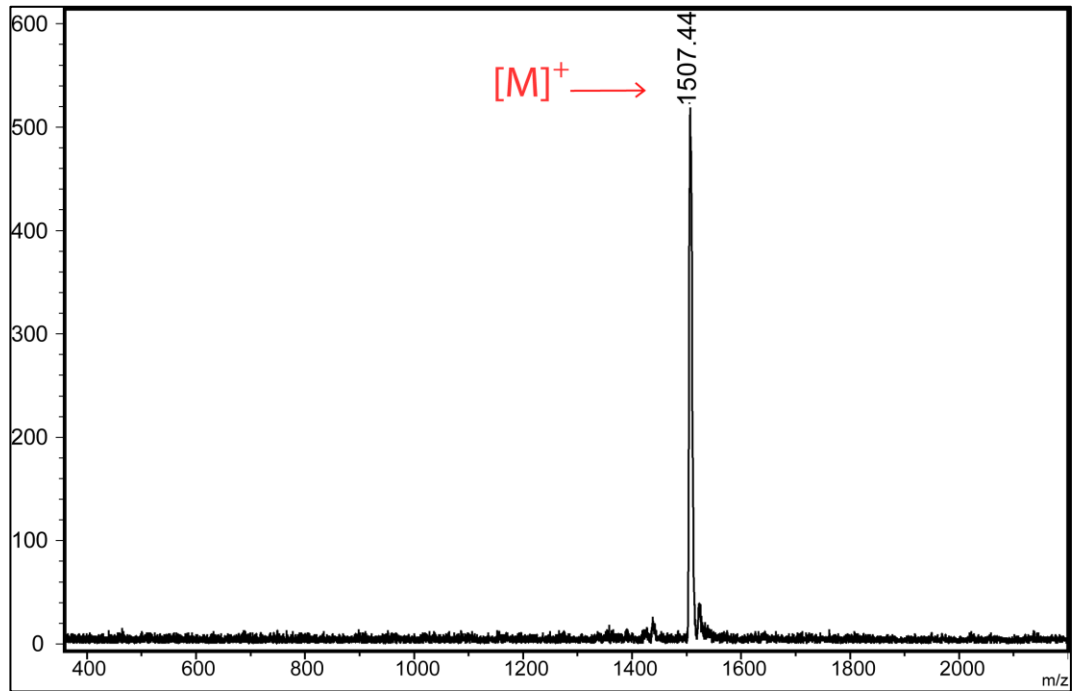
Şekil 7.49: 15 Numaralı Bileşğin Sentezi.

Reaksiyon balonuna kuru **8** numaralı bileşik (0.5 g, 1.4 mmol, 2 eq) ve kuru çinkoasetat [Zn(CH₃COO)₂] (0.128 g, 0.7 mmol, 1eq) konuldu. Üzerine kuru *n*-pentanol (5mL) ilave edildi ve argon atmosferinde karışım üzerine 0.2 mL DBU ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımı önce hekzan ile daha sonrada etil alkol ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen katılar dikloromethan /etanol sistemi ile kolon kromatografi kullanılarak saflaştırıldı. Koyu yeşil renkli ürün elde edildi [94].

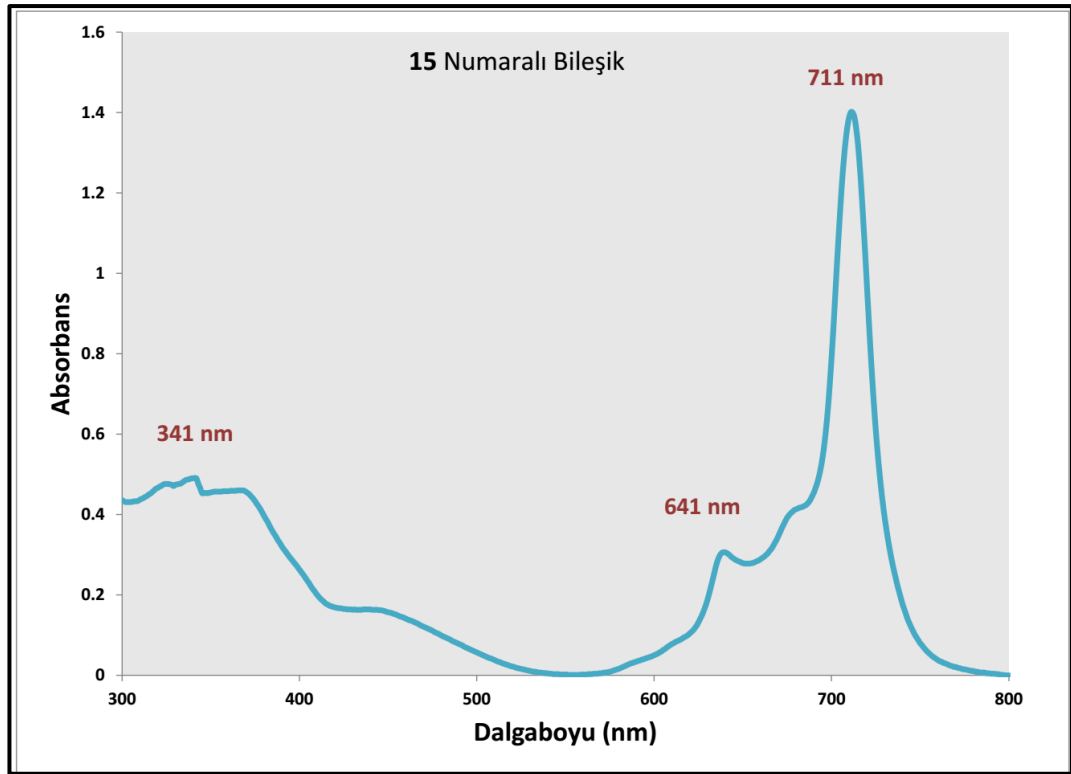
- C₈₀H₁₁₂N₈ZnS₈, MA: 1507.70 g/mol
- Verim: %24.8 (0.52 g)
- Erime noktası: >250 °C
- IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3122, 2955, 2924, 2855, 1592, 1483, 1457, 1405, 1369, 1335, 1277, 1260, 1180, 1130, 1085, 1066, 944, 897, 870, 780, 764, 750, 741, 700.
- MS (MALDI-TOF) (DHB): m/z : 1507.44 [M]⁺.
- UV-vis: Toluen, 4x10⁻⁶ M, $\lambda_{\max}$ /nm (log ϵ): 711 (5.37), 641 (4.70), 341 (4.86).



Şekil 7.50: 15 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 7.51: 15 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).

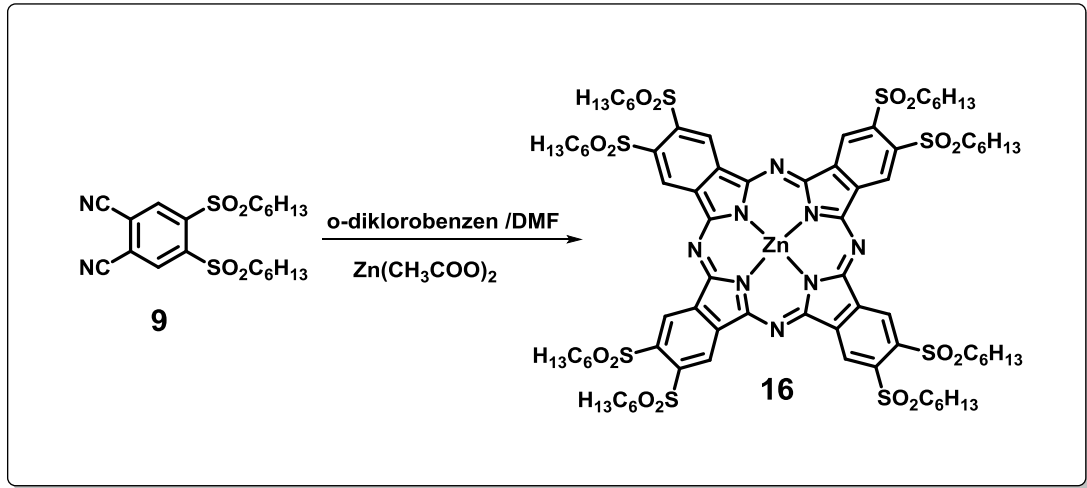


Şekil 7.52: **15** Bileşiğinin (4×10^{-6} M) Toluen İçindeki UV-vis Spektrumu.

Tablo 7.12: **15** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (Toluen) Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).

Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
15	711	5.37
	641	4.70
	341	4.86

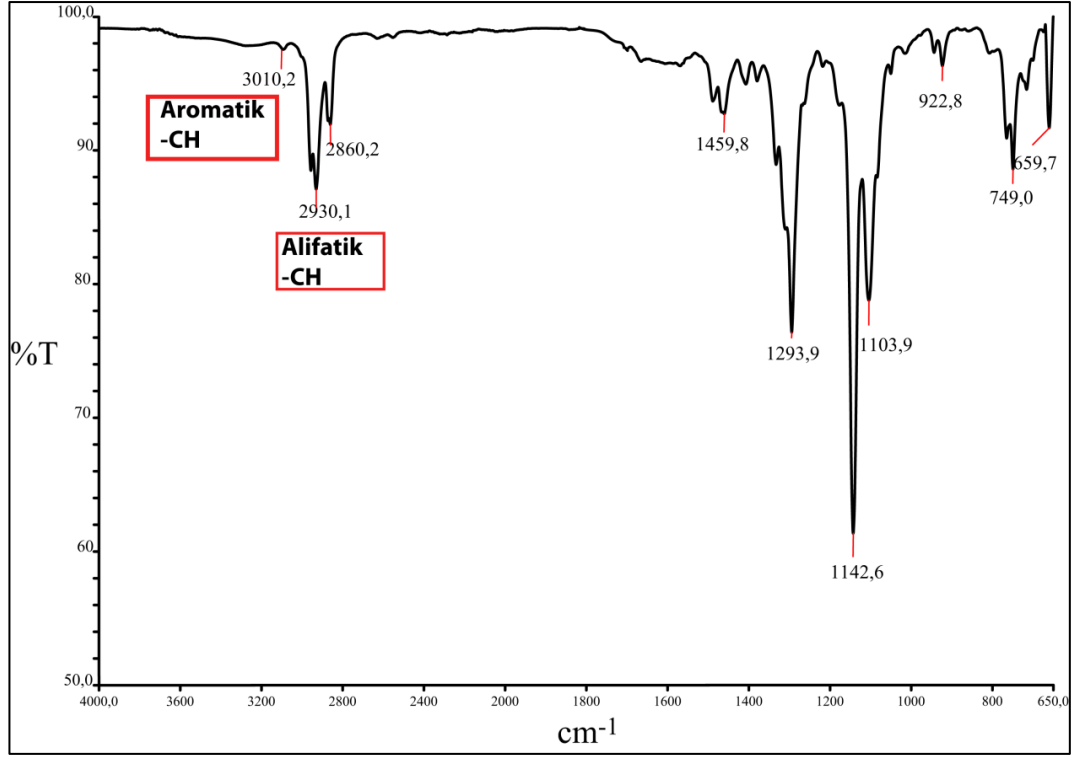
7.2.16. 16 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



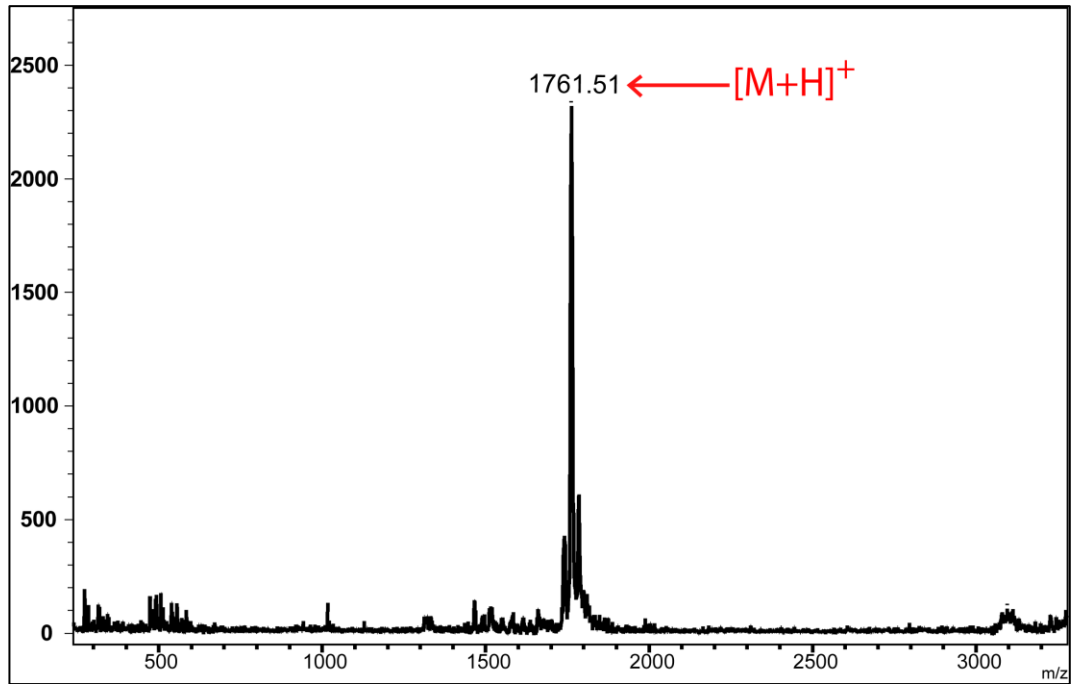
Şekil 7.53: 16 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

9 numaralı bileşik (0.5 g, 1.18 mmol, 2eq) ve kuru çinkoasetat [Zn(CH₃COO)₂] (0.11 g, 0.6 mmol, 1eq) reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine kuru DMF (1.5 mL, 1 eq) ve 1,2-diklorobenzen (4.5 mL, 3 eq) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyonun çözücüsü vakum altında damıtıldı. Daha sonra hekzan ve etil alkol ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen katılar dikloromethan / etanol sistemi ile kolon kromatografi kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil mavi renkli ürün elde edildi [87].

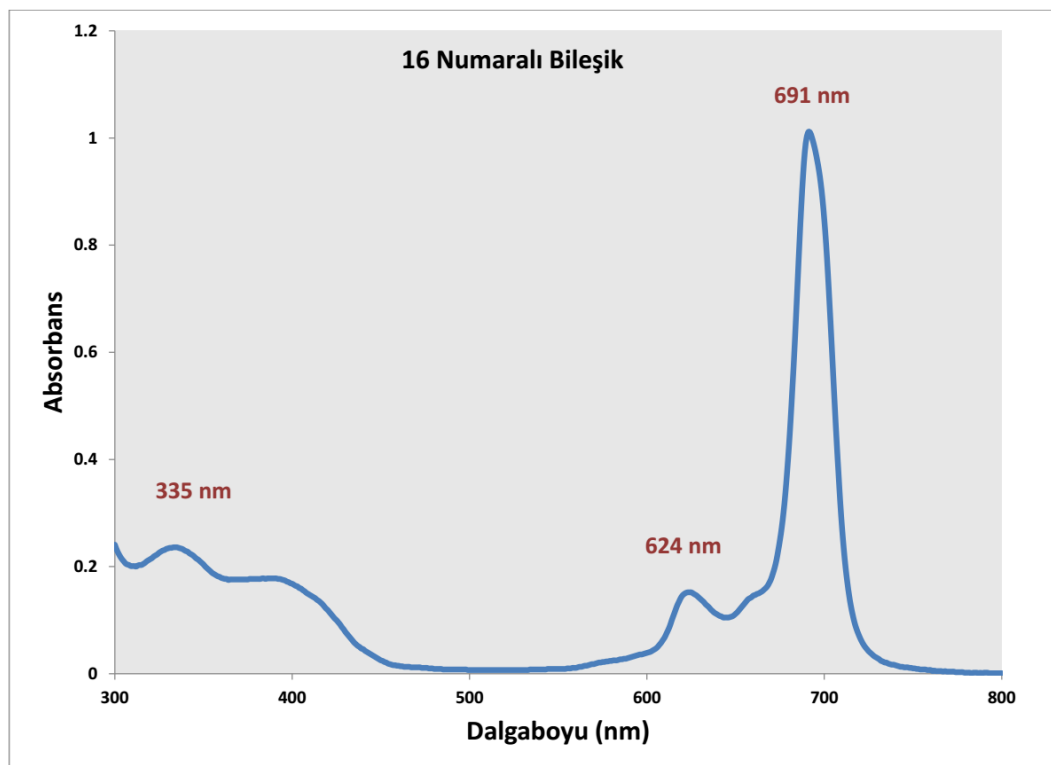
- C₈₀H₁₁₂N₈ZnS₈O₁₆, MA: 1760.70 g/mol
- Verim: %14.2 (0.29 g)
- Erime noktası: >250 °C
- IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3040, 2954, 2924, 2854, 1592, 1457, 1405, 1369, 1334, 1276, 1260, 1180, 1085, 1066, 944, 897, 870, 780, 764, 741, 700.
- MS (MALDI-TOF) (DIT): m/z : 1761.51 [M+H]⁺.
- UV-vis: Toluen, 8x10⁻⁶ M, $\lambda_{\max}$ /nm (log ϵ): 691 (5.23), 624 (4.40), 335 (4.59).



Şekil 7.54: **16** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 7.55: **16** Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).

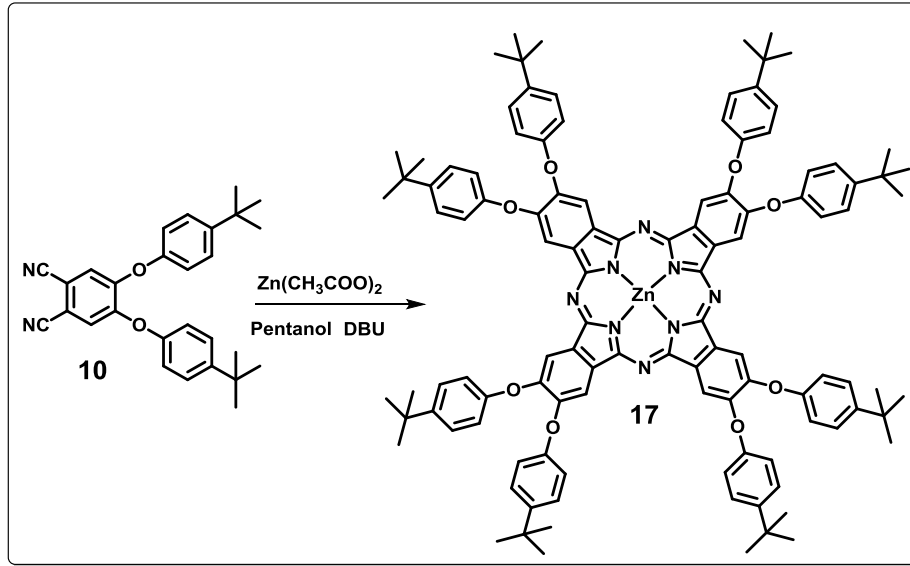


Şekil 7.56: **16** Bileşiğinin (8×10^{-6} M) Toluen İçindeki UV-vis Spektrumu.

Tablo 7.13: **16** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (Toluen) Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).

Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
15	691	5.23
	624	4.40
	335	4.59

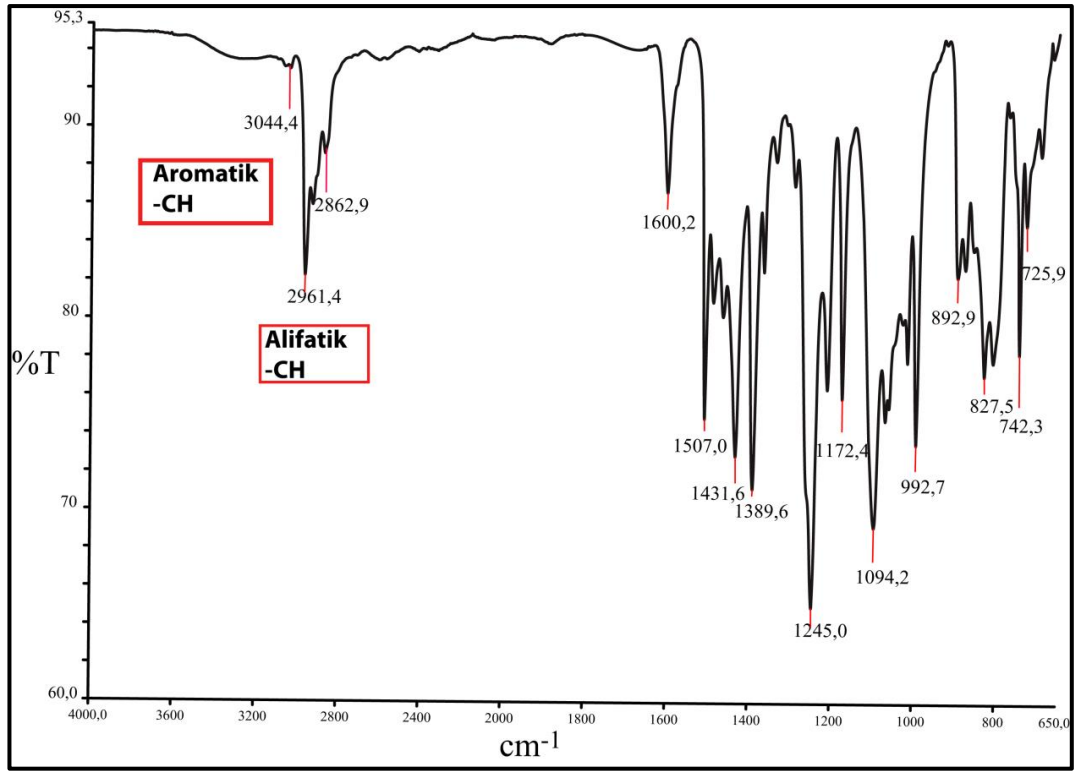
7.2.17. 17 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



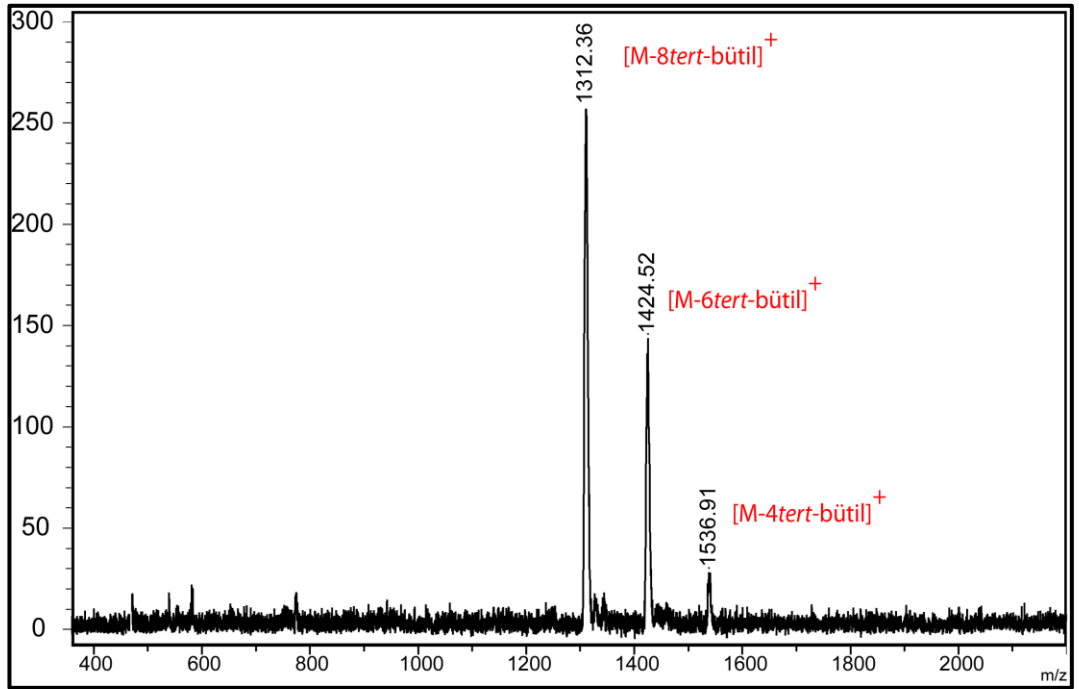
Şekil 7.57: 17 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

10 numaralı bileşik (0.5 g, 1.18 mmol, 2 eq) ve kuru çinkoasetat [Zn(CH₃COO)₂] (0.107 g, 0.59 mmol, 1eq) reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine kuru *n*-pentanol (5 mL) argon atmosferinde ilave edildi. Daha sonra karışım üzerine 0.2 mL DBU ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve hekzan ve etil alkol gibi çözücülerle birkaç kez yıkandı. Elde edilen katılara diklorometan sistemi ile silika kolonu kuruldu ve diklorometan/etanol sistemi yavaş yavaş polarlaştırılarak saflaştırıldı. Mavi yeşil renkli ürün elde edildi [95].

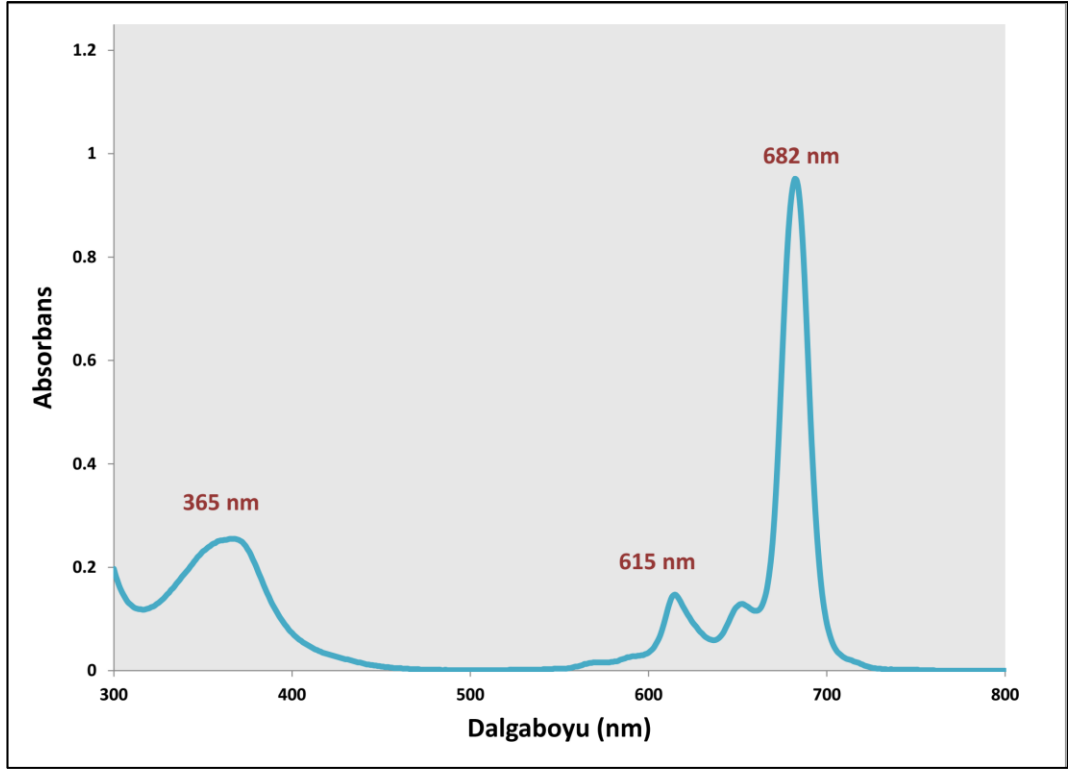
- C₁₁₂H₁₁₂N₈ZnO₈, MA: 1763.53 g/mol
- Verim: %17.8 (0.37 g)
- Erime noktası: >250 °C
- IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹)]: 3044, 2961, 2924, 2862, 1600, 1507, 1488, 1431, 1389, 1363, 1259, 1245, 1208, 1172, 1094, 1067, 1058, 992, 892, 873, 827, 804, 765, 742, 725, 692.
- MS (MALDI-TOF) (DIT): m/z : 1536.91 [M-4*tert*-bütil]⁺, 1424.52 [M-6*tert*-bütil]⁺, 1312.36 [M-8*tert*-bütil]⁺.
- UV-vis: Toluene, 4x10⁻⁶ M, $\lambda_{\max}$ /nm (log ϵ): 682 (5.14), 615 (4.56), 365 (4.8).



Şekil 7.58: 17 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 7.59: 17 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).

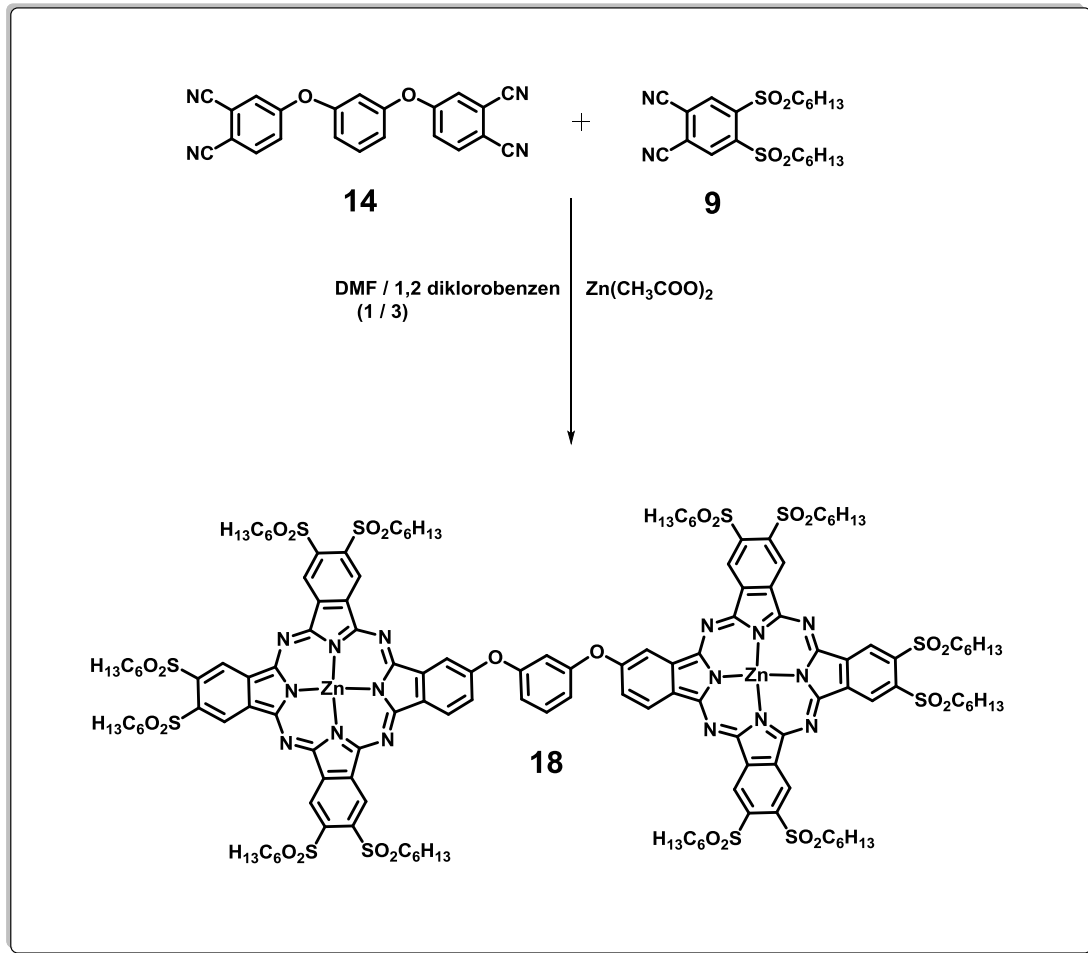


Şekil 7.60: **17** Bileşiğinin (4×10^{-6} M) Toluen İçindeki UV-vis Spektrumu.

Tablo 7.14: **17** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (Toluen) Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).

Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
17	682	5.14
	615	4.56
	365	4.80

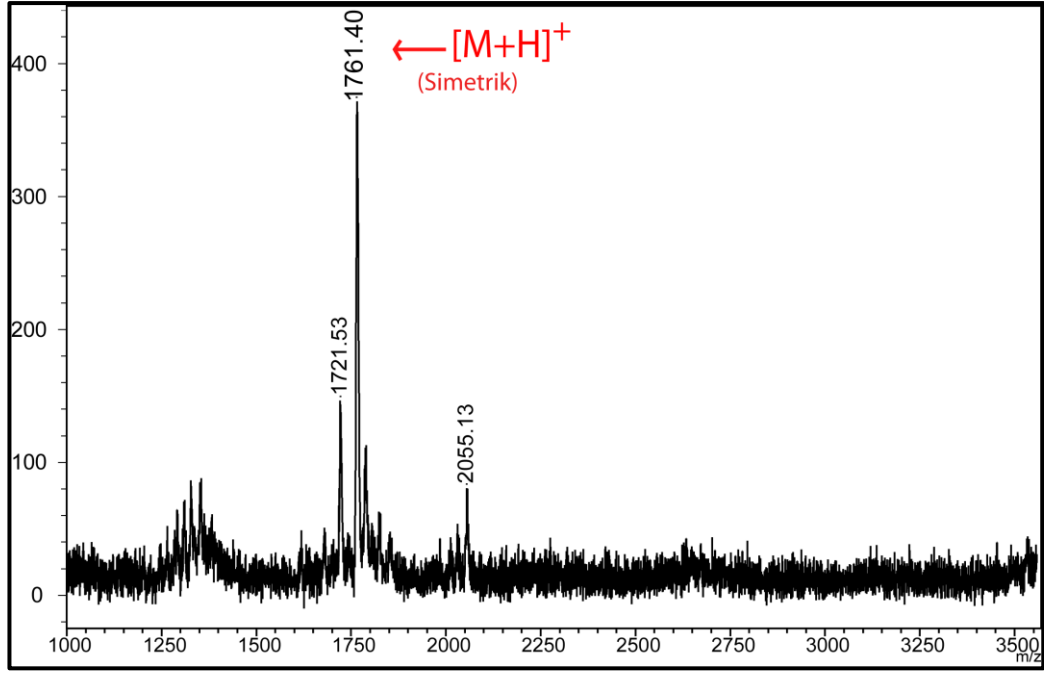
7.2.18. 18 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



Şekil 7.61: **18** Numaralı Bileşiğin Sentezi.

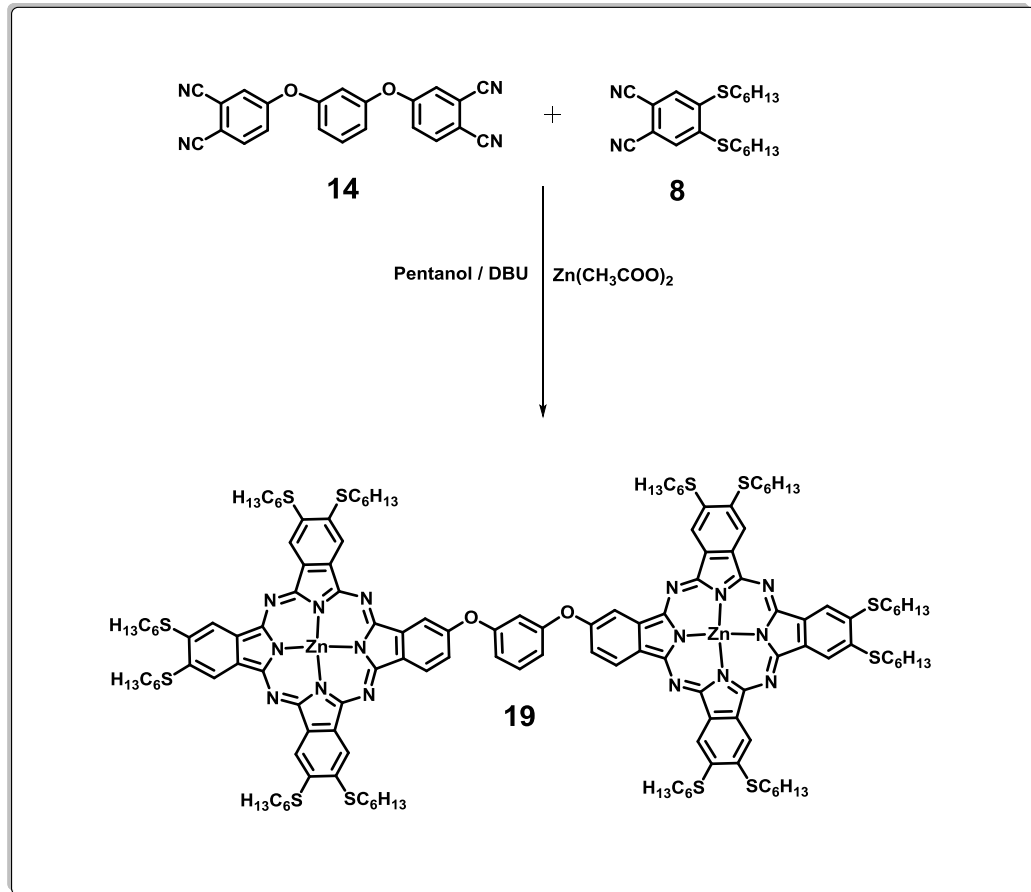
14 numaralı bileşik (0.05 g, 0.14 mmol, 1 eq), (4,5-bis(hekzilsülfonil)ftalonitril (**9**) (0.93 g, 2.2 mmol, 16 eq) ve kuru $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.22 g, 1.2 mmol, 8.5 eq) bileşikleri reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine kuru DMF (2.5 mL, 1 eq) ve 1,2-diklorobenzen (7.5 mL, 3 eq) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyonun çözücüsü vakum altında damıtıldı. Reaksiyon karışımı etil alkol ve hekzan ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen koyu yeşil renkli katı maddede istenilen ürün gözlenmedi.

- $\text{C}_{142}\text{H}_{178}\text{N}_{16}\text{Zn}_2\text{O}_{26}\text{S}_{12}$, MA: 3040.50 g/mol
- MS (MALDI-TOF) (DHB): m/z : 1761.40 $[\text{M}+\text{H}]^+$ Simetrik Ftalosiyenin (**16**), 1721.53, 2055.13.



Şekil 7.62: **18** Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).

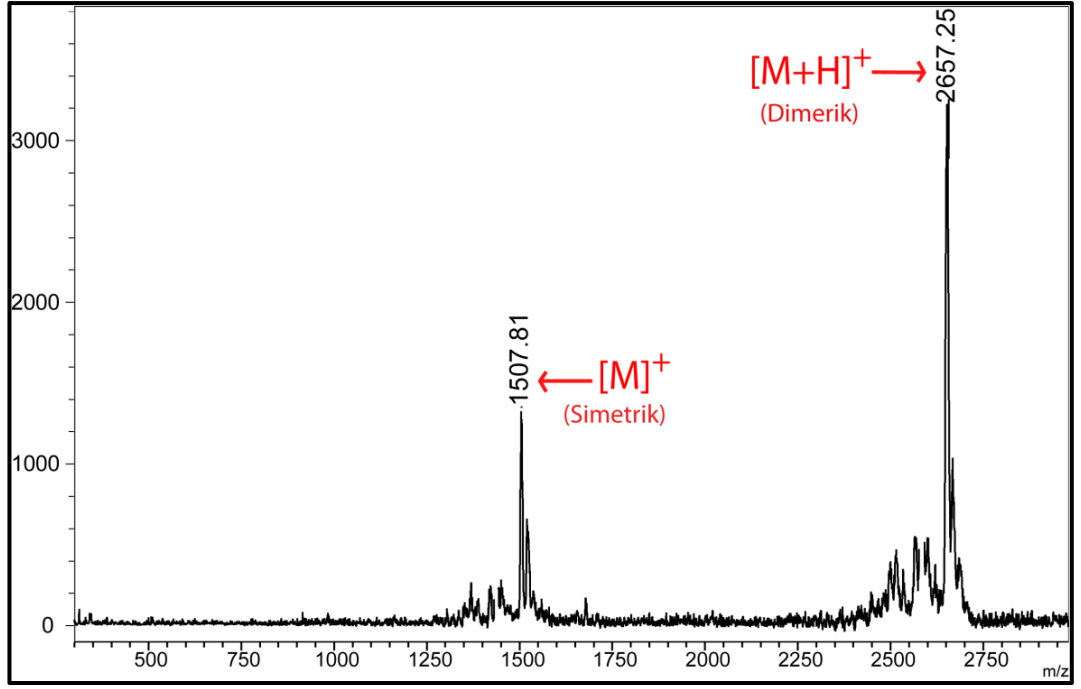
7.2.19. 19 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



Şekil 7.63: 19 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

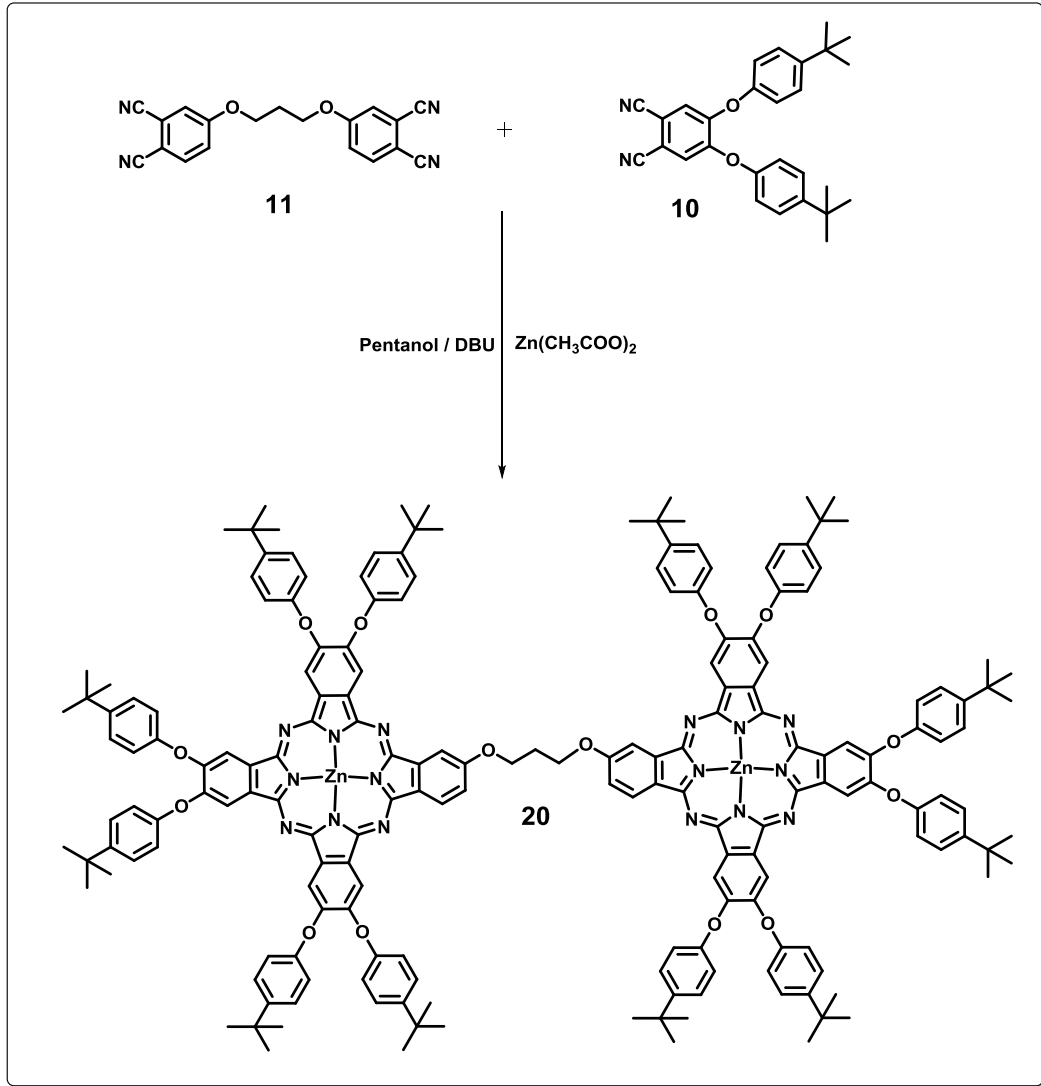
14 numaralı bileşik (0.05 g, 0.14 mmol, 1 eq), 4,5-bis(hekzilsülfonil)ftalonitril (8) bileşiği (0.8 g, 2.2 mmol, 16 eq) ve kuru $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.22 g, 1.2 mmol, 8.5 eq) bileşikleri reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine argon atmosferinde kuru *n*-pentanol (10 mL) ve 0.5 mL DBU ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon çözücüsü yatay soğutucu ile vakum altında çekildi. Geriye kalan kısım etil alkol ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen katılara pek çok saflaştırma işlemi yapıldı. Ancak istenilen dimerik ftalosiyenin simetrik ftalosiyaninden ayıramadı ve saf ürün elde edilemedi.

- $\text{C}_{142}\text{H}_{178}\text{N}_{16}\text{Zn}_2\text{S}_{12}\text{O}_2$, MA:2656.60 g/mol
- MS (MALDI-TOF) (DHB): m/z : 1507.81 $[\text{M}]^+$ Simetrik Ftalosiyenin(15), 2657.25 $[\text{M}+\text{H}]^+$ Dimerik Ftalosiyenin.



Şekil 7.64: **19** Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).

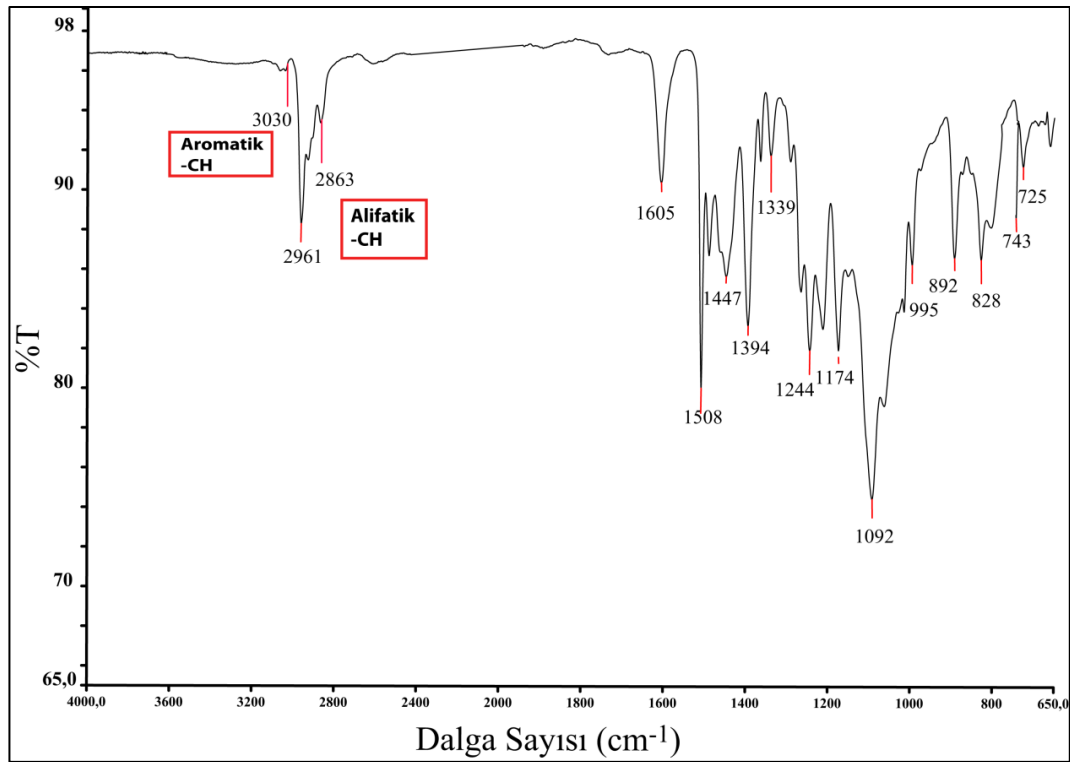
7.2.20. 20 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



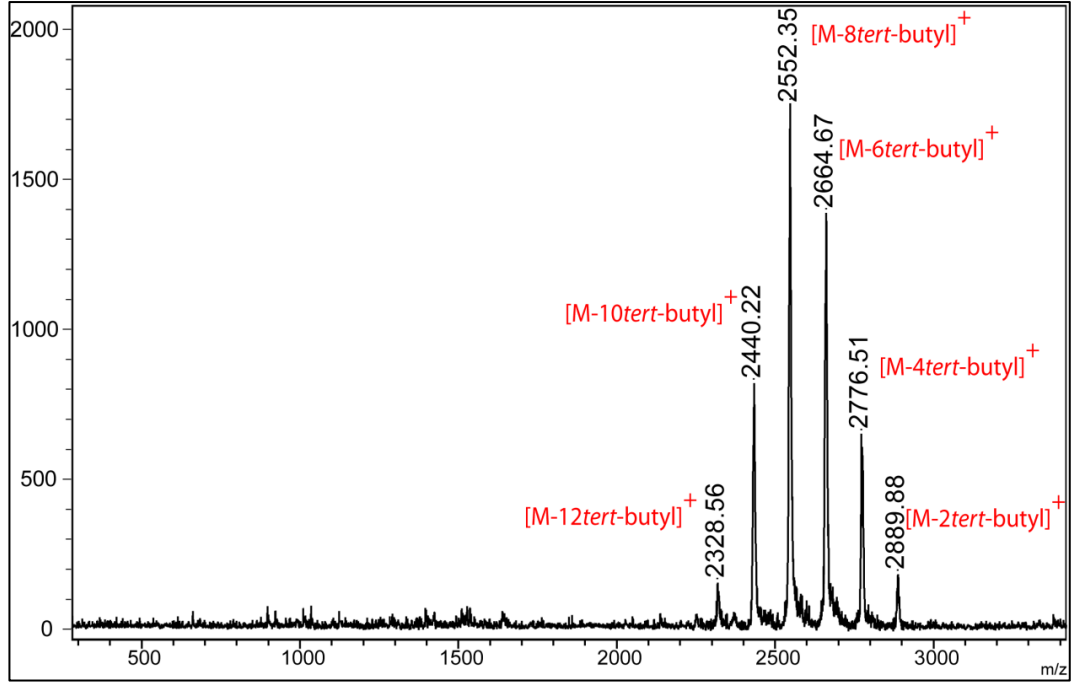
Şekil 7.65: 20 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

11 numaralı bileşik (0.05 g, 0.15 mmol, 1 eq), 4,5-bis(4-(*tert*-bütül)fenoksi) ftalonitril (**10**) bileşiği (1.02 g, 2.4 mmol, 16 eq) ve kuru çinkoasetat [Zn(CH₃COO)₂] (0.23 g, 1.3 mmol, 8.5 eq) bileşikleri reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine argon atmosferinde kuru *n*-pentanol (10 mL) ilave edildi ve karışım üzerine 0.5 mL DBU ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon çözücüsü yatay soğutucu ile vakumda çekildi. Daha sonra etil alkol ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen katılar diklorometan/etanol sistemi ile kolon kromatografi, ince tabaka kromatografisi (50:1 diklorometan/etanol) ve biobest (DCM) kullanılarak saflaştırıldı. Mavi yeşil renkli ürün elde edildi.

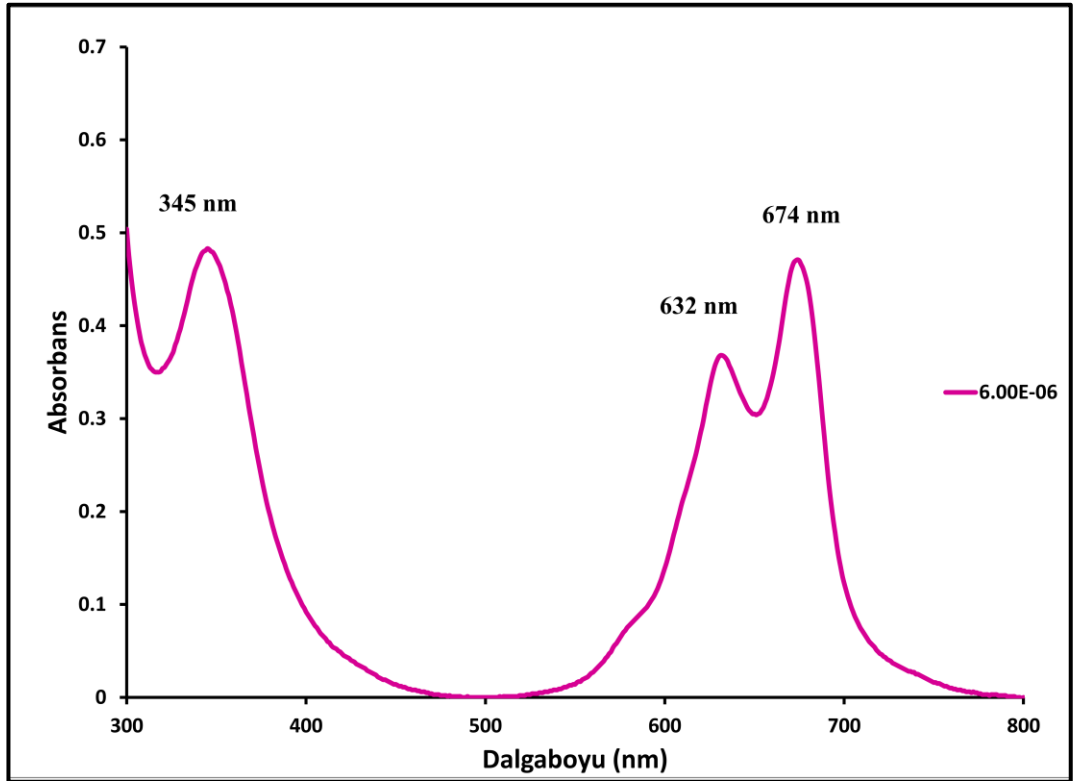
- $C_{187}H_{180}N_{16}O_{14}Zn_2$, MA: 3001.24 g/mol
- Verim: %3, (0.015 g)
- Erime noktası: >250 °C
- IR [$\nu_{\max}$ (cm^{-1})]: 3070, 3030, 2961, 2863, 1605, 1508, 1489, 1447, 1394, 1364, 1339, 1244, 1212, 1174, 1092, 995, 892, 828, 743, 725.
- MS (MALDI-TOF) (DIT): m/z 2889.88 [M-2*tert*-bütıl]⁺, 2776.51 [M-4*tert*-bütıl]⁺, 2664.67 [M-6*tert*-bütıl]⁺, 2552.35 [M-8*tert*-bütıl]⁺, 2440.22 [M-10*tert*-bütıl]⁺, 2328.56 [M-12*tert*-bütıl]⁺.
- UV-vis: CHCl₃, 6×10^{-6} M, $\lambda_{\max}$ /nm (log ϵ): 685 (4.55), 342 (4.62).
- UV-vis: THF, 6×10^{-6} M, $\lambda_{\max}$ /nm (log ϵ): 674 (4.89), 632 (4.79), 345 (4.91).



Şekil 7.66: **20** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



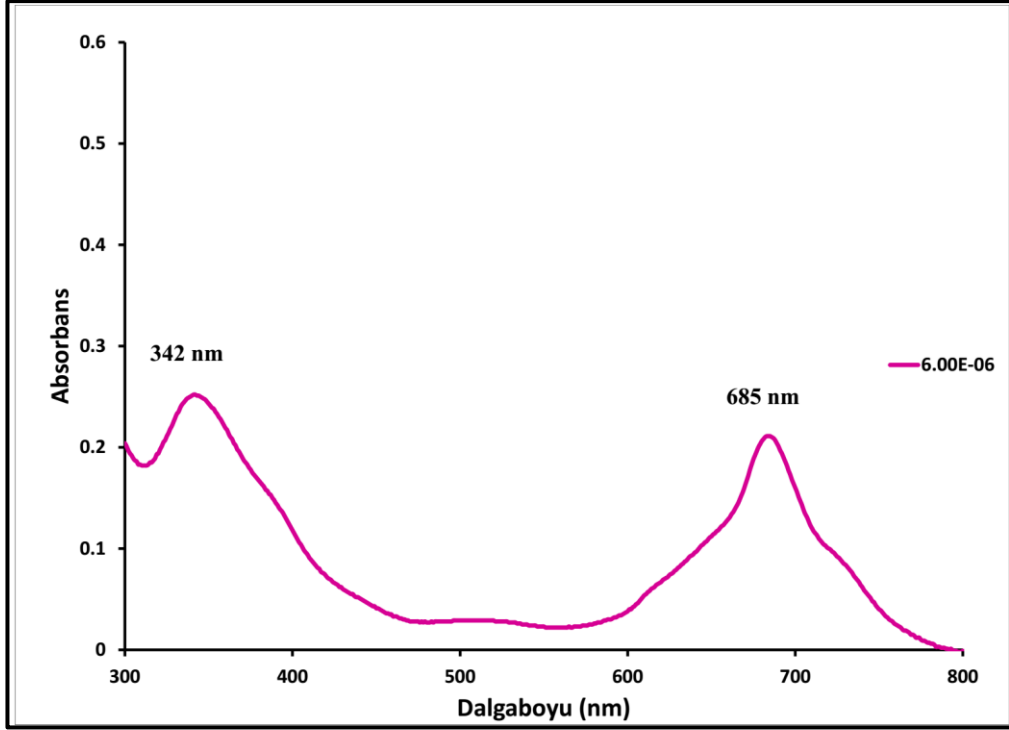
Şekil 7.67: **20** Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).



Şekil 7.68: **20** Bileşiğinin (6×10^{-6} M) THF İçindeki UV-vis Spektrumu.

Tablo 7.15: **20** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (THF) Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).

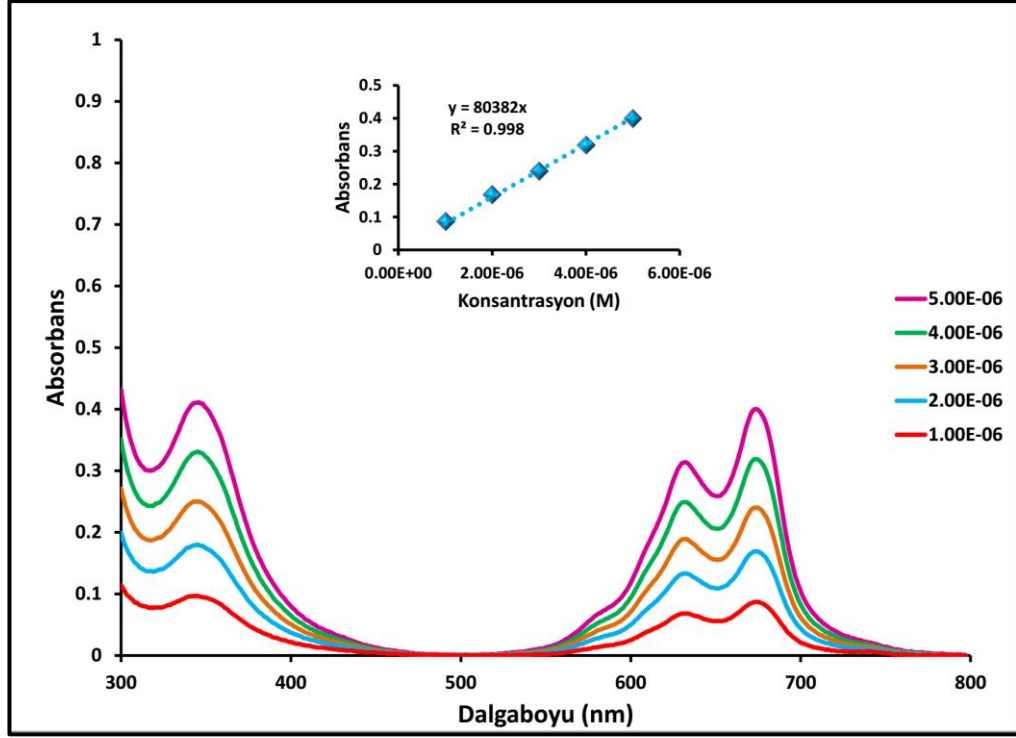
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
20	674	4.89
	632	4.79
	345	4.91



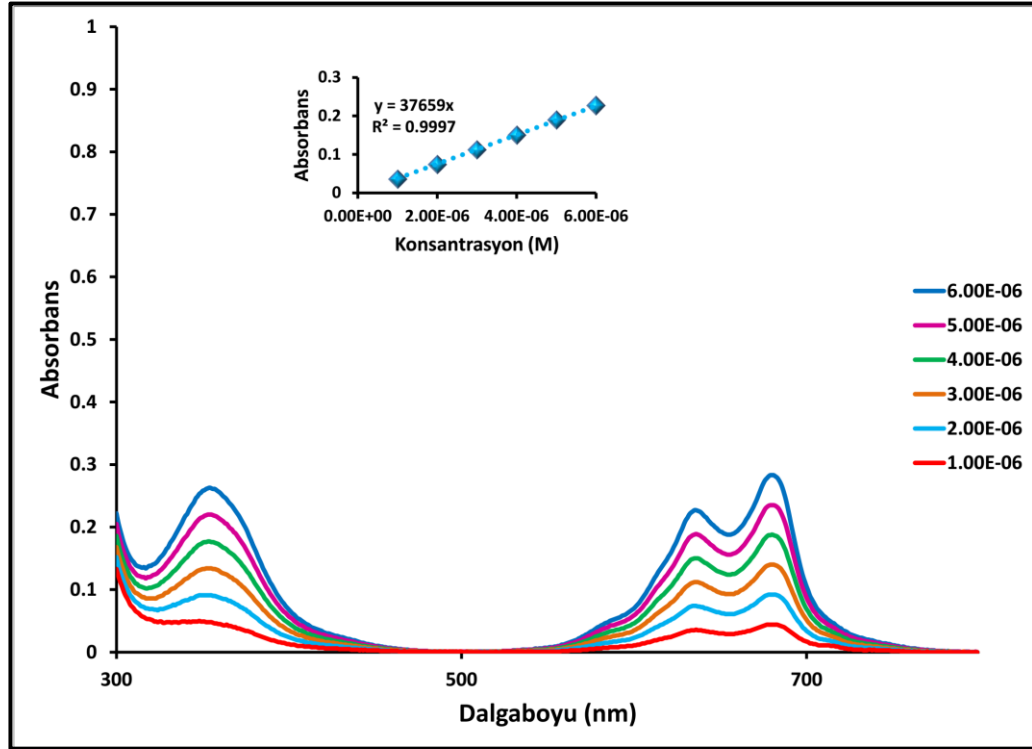
Şekil 7.69: **20** Bileşiğinin (6×10^{-6} M) CHCl_3 İçindeki UV-vis Spektrumu.

Tablo 7.16: **20** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (CHCl_3) Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).

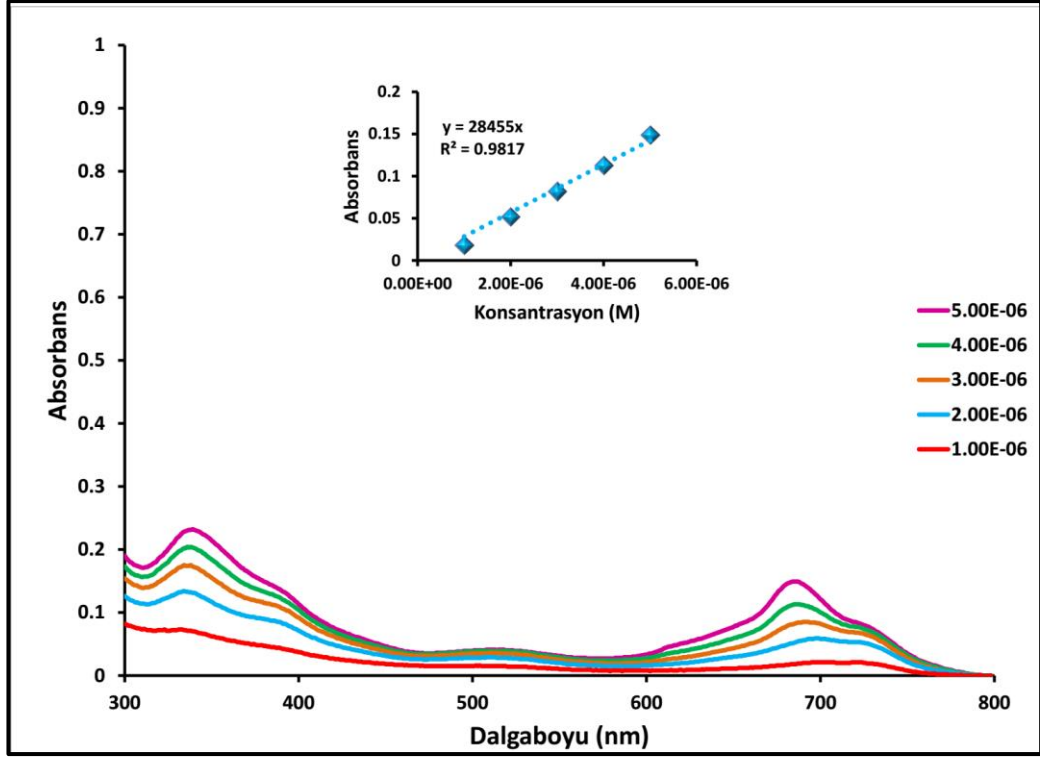
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
20	685	4.55
	342	4.62



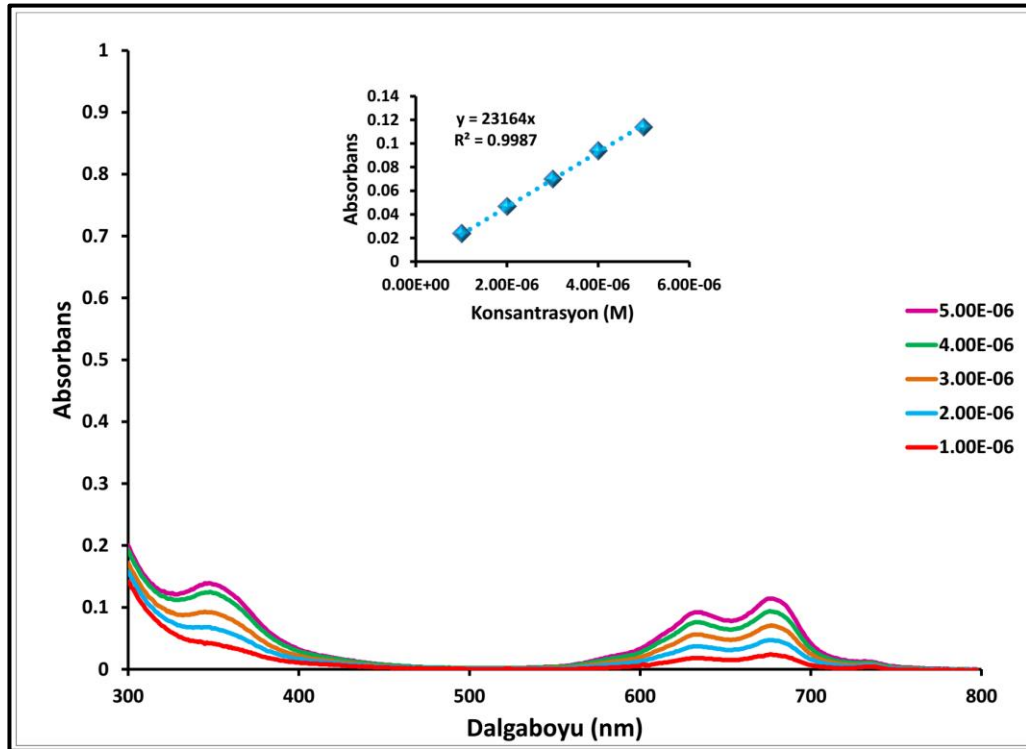
Şekil 7.70: **20** Numaralı Bileşiğin THF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.



Şekil 7.71: **20** Numaralı Bileşiğin Toluen İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.

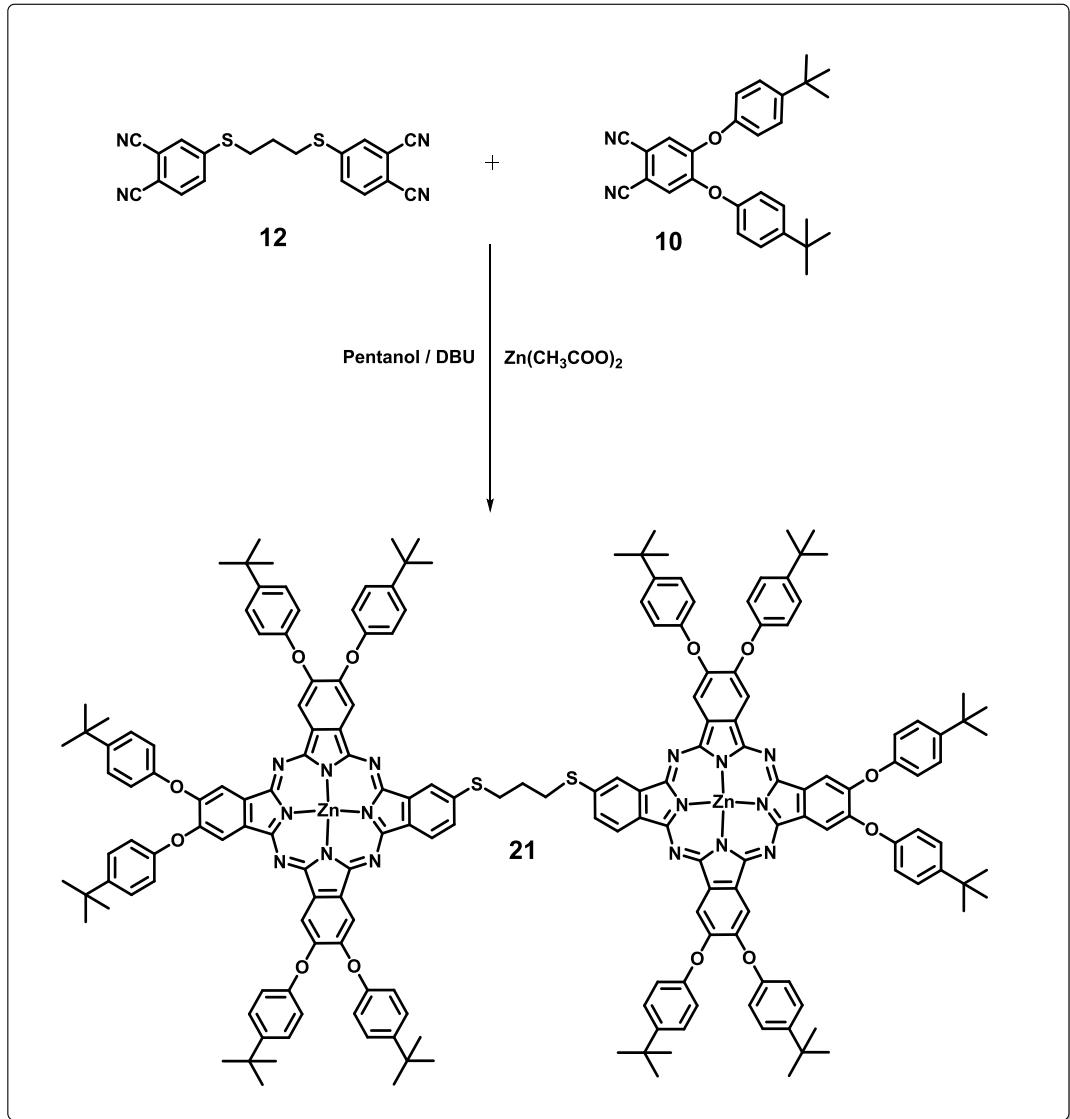


Şekil 7.72: **20** Numaralı Bileşiğin CHCl_3 İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.



Şekil 7.73: **20** Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları

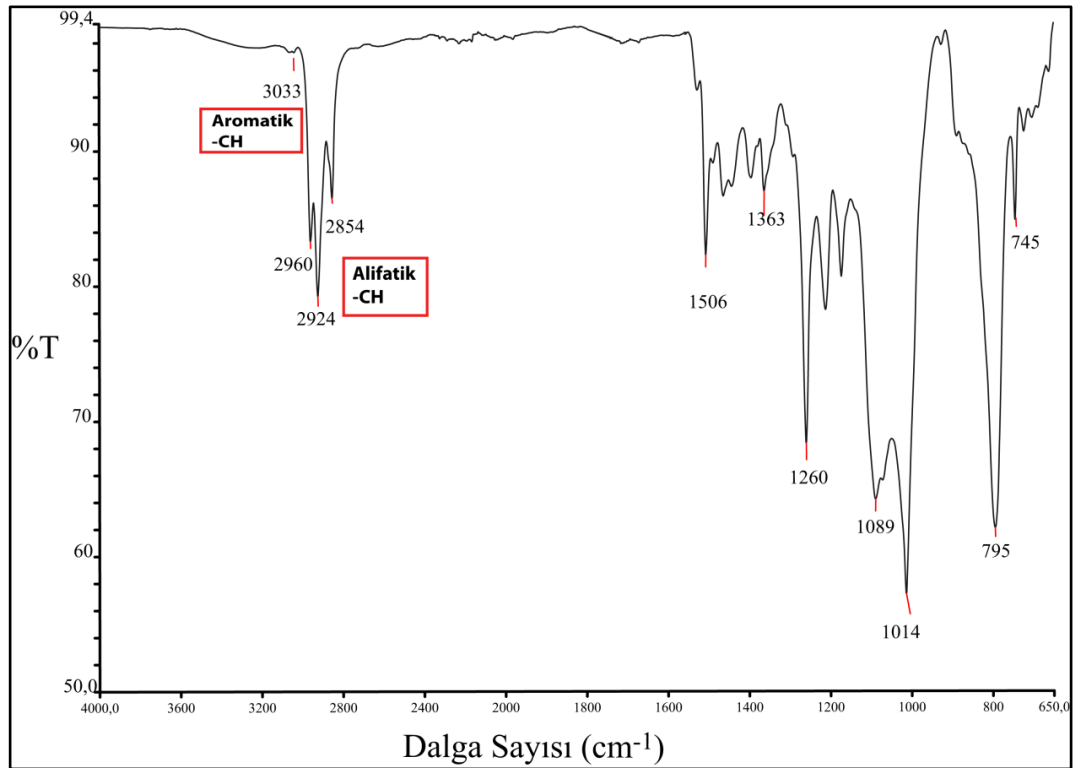
7.2.21. 21 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



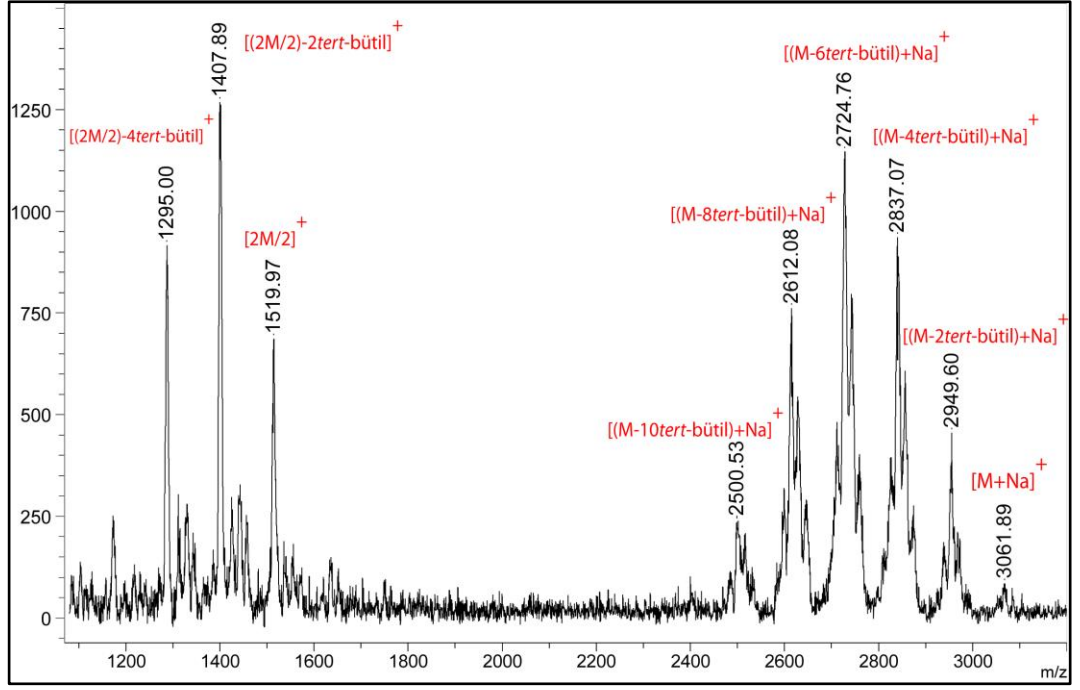
Şekil 7.74: **21** Numaralı Bileşiğin Sentezi.

12 numaralı bileşik (0.05 g, 0.14 mmol, 1 eq), 4,5-bis(4-(*tert*-bütül)fenoksi) ftalonitril (**10**) bileşiği (0.95 g, 2.24 mmol, 16 eq) ve kuru çinkoasetat [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] (0.22 g, 1.2 mmol, 8.5 eq) bileşikleri reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine argon atmosferinde kuru *n*-pentanol (10 mL) ilave edildi ve karışım üzerine 0.5 mL DBU ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon çözücüsü yatay soğutucu ile vakumda çekildi. Daha sonra etil alkol ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen katılar diklorometan/etanol sistemi ile kolon kromatografi ve ince tabaka kromatografisi (50:1 diklorometan/etanol) kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil mavi renkli ürün elde edildi.

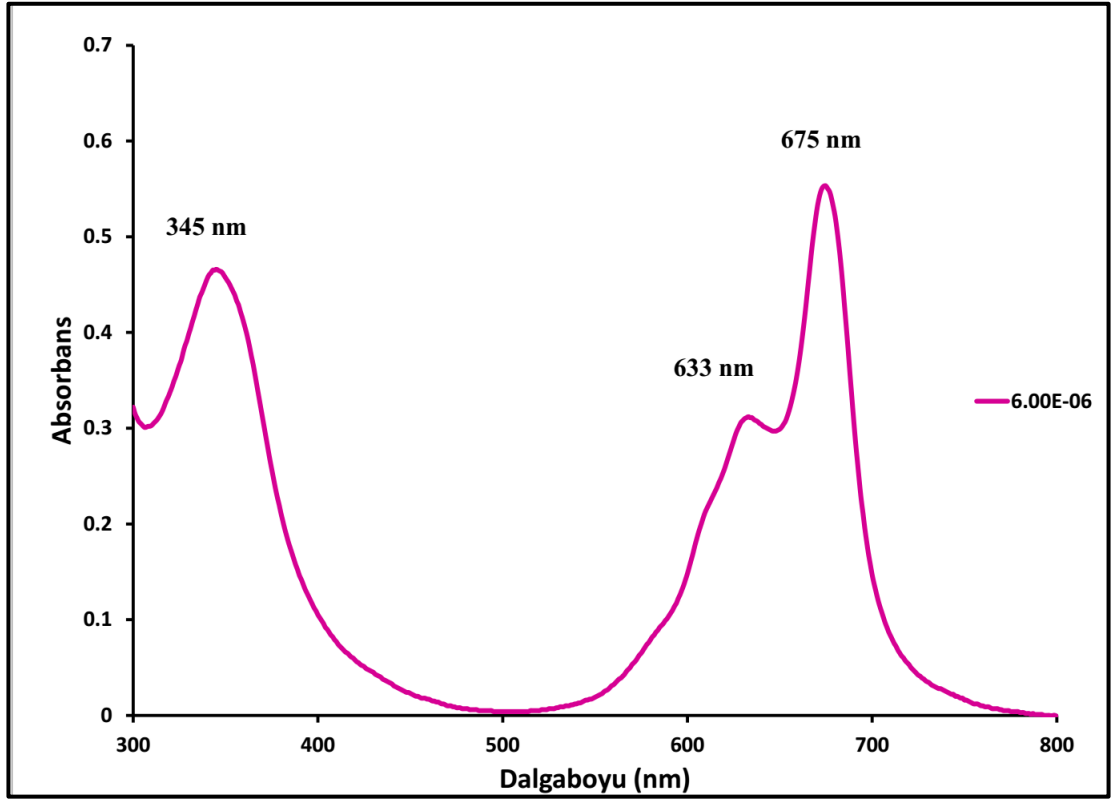
- $C_{187}H_{180}N_{16}O_{12}S_2Zn_2$, MA: 3038.48 g/mol
- Verim: %2.5, (0.01 g)
- Erime noktası: >250 °C
- IR [$\nu_{\max}$ (cm^{-1})]: 3070, 3033, 2960, 2924, 2854, 1506, 1463, 1395, 1363, 1260, 1212, 1173, 1089, 1014, 795, 745.
- MS (MALDI-TOF) (DIT): m/z 3061.89 $[M+Na]^+$, 2949.60 $[(M-2tert-b\ddot{u}til)+Na]^+$, 2837.07 $[(M-4tert-b\ddot{u}til)+Na]^+$, 2724.76 $[(M-6tert-b\ddot{u}til)+Na]^+$, 2612.08 $[(M-8tert-b\ddot{u}til)+Na]^+$, 2500.53 $[(M-10tert-b\ddot{u}til)+Na]^+$, 1519.97 $[2M/2]^+$, 1407.89 $[2M/2-2tert-b\ddot{u}til]^+$, 1295.00 $[(2M/2)-4tert-b\ddot{u}til]^+$.
- UV-vis: $CHCl_3$, 6×10^{-6} M, $\lambda_{\max}$ /nm (log ϵ): 677 (5.08), 641 (4.89), 345 (5.07).
- UV-vis: THF, 6×10^{-6} M, $\lambda_{\max}$ /nm (log ϵ): 675 (4.96), 633 (4.72), 345 (4.89).



Şekil 7.75: **21** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



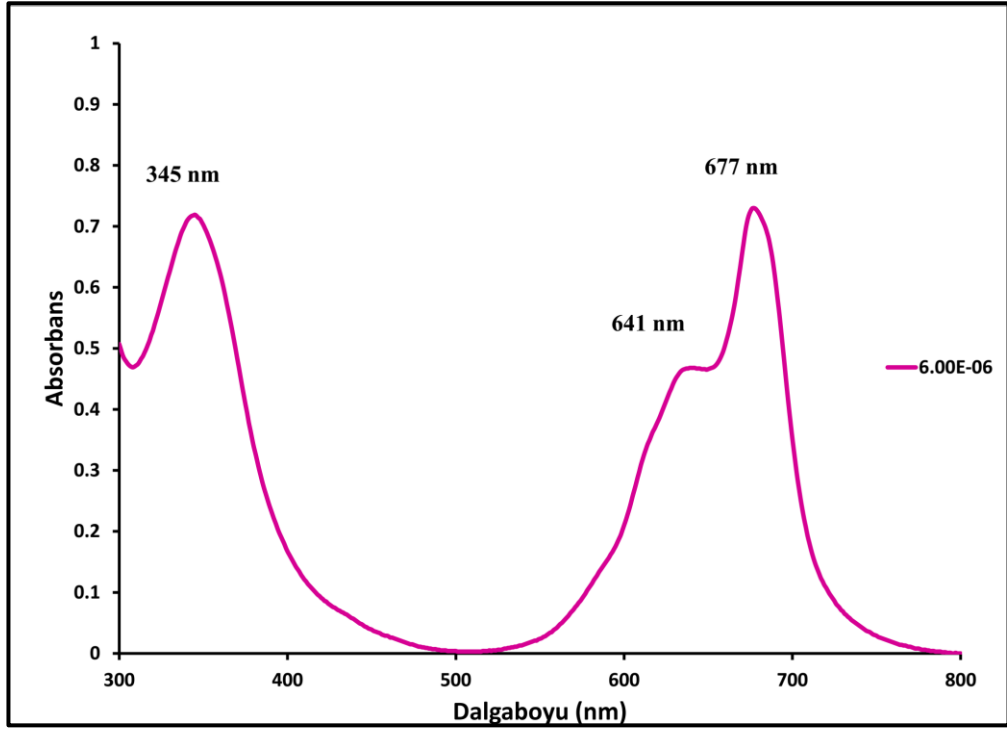
Şekil 7.76: **21** Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).



Şekil 7.77: **21** Bileşiğinin (6×10^{-6} M) THF İçindeki UV-vis Spektrumu.

Tablo 7.17: **21** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (THF) Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).

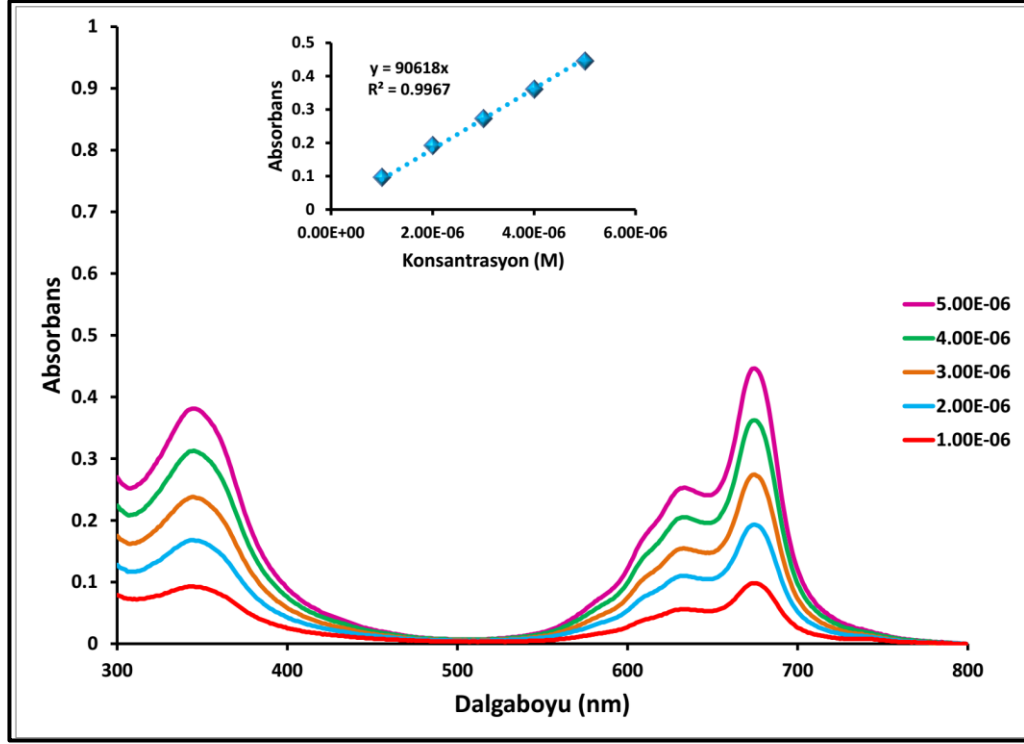
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
21	675	4.96
	633	4.72
	345	4.89



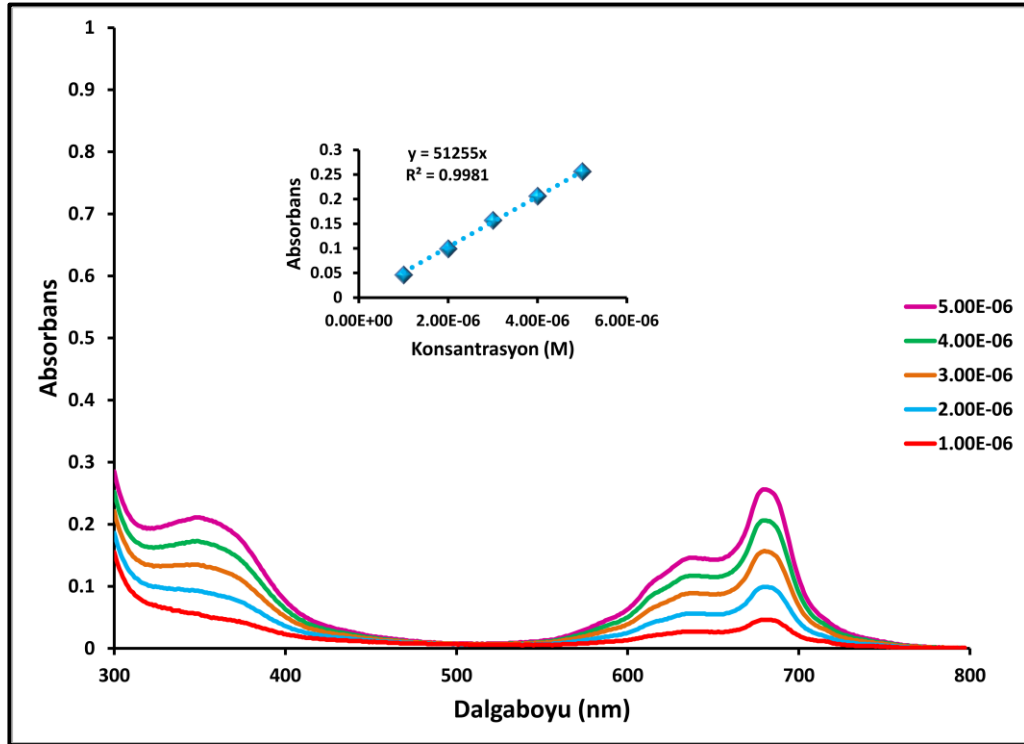
Şekil 7.78: **21** Bileşiğinin (6×10^{-6} M) CHCl_3 İçindeki UV-vis Spektrumu.

Tablo 7.18: **21** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (CHCl_3) Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).

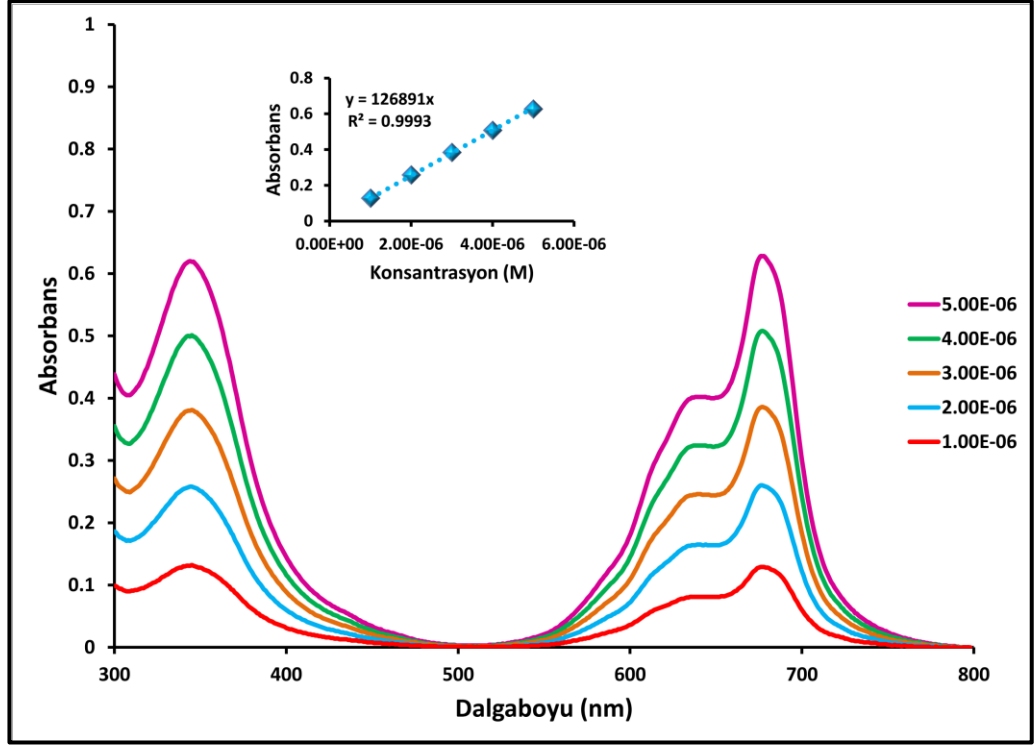
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
21	677	5.08
	641	4.89
	345	5.07



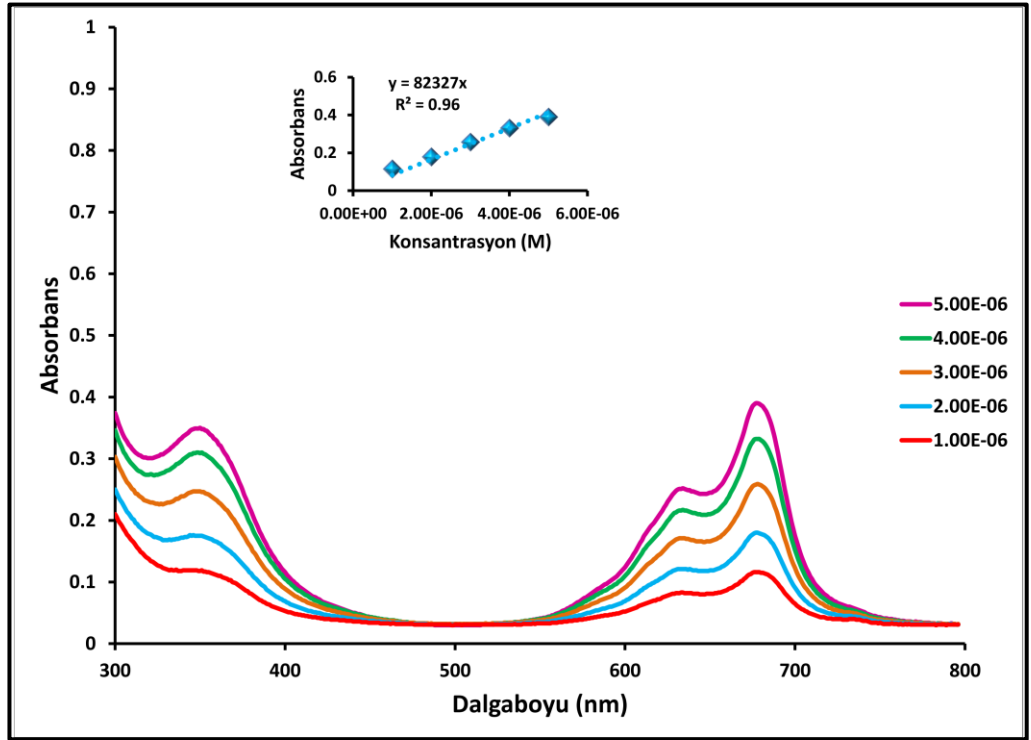
Şekil 7.79: **21** Numaralı Bileşiğin THF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.



Şekil 7.80: **21** Numaralı Bileşiğin Toluen İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.

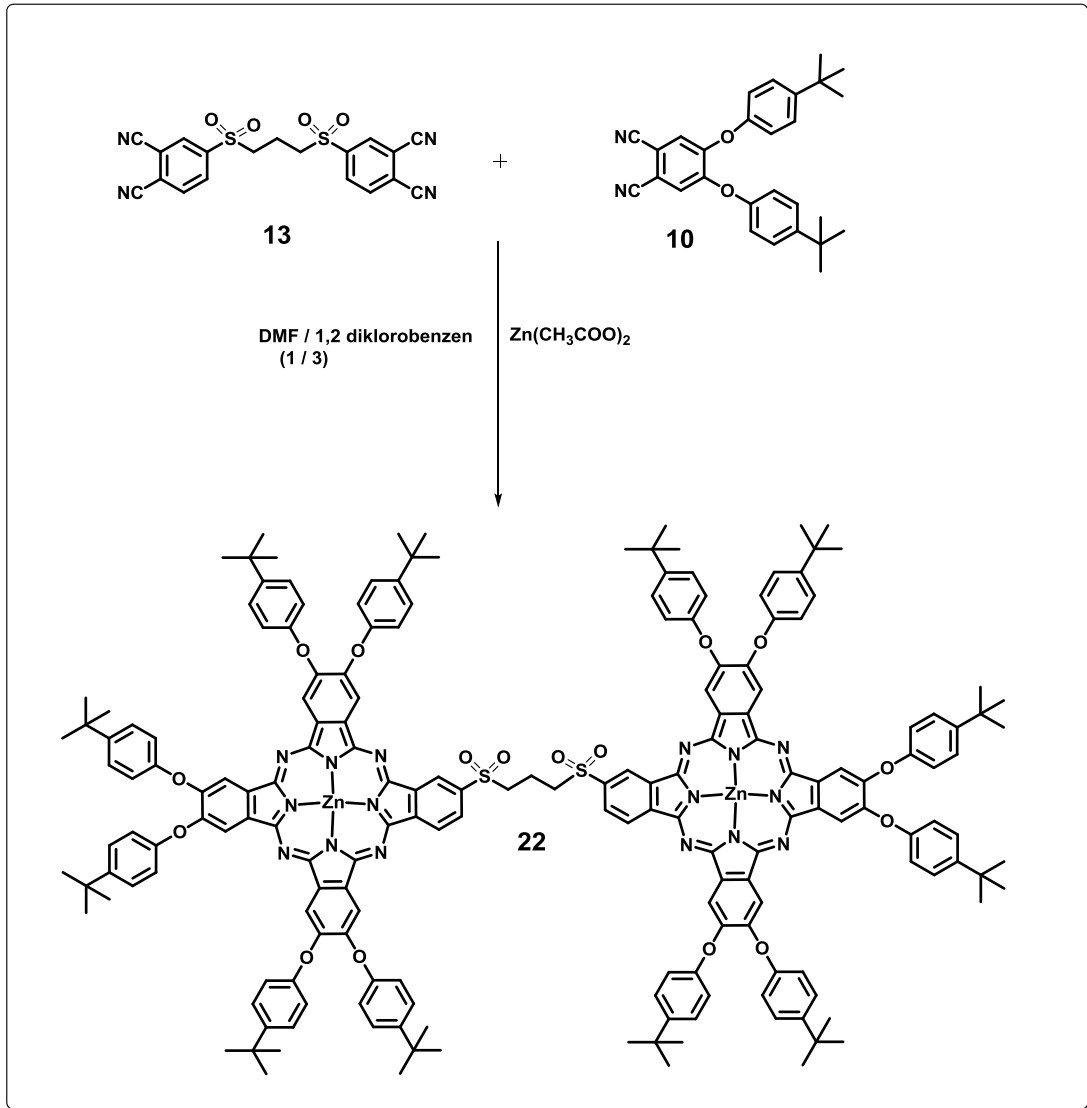


Şekil 7.81: **21** Numaralı Bileşiğin CHCl_3 İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.



Şekil 7.82: **21** Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.

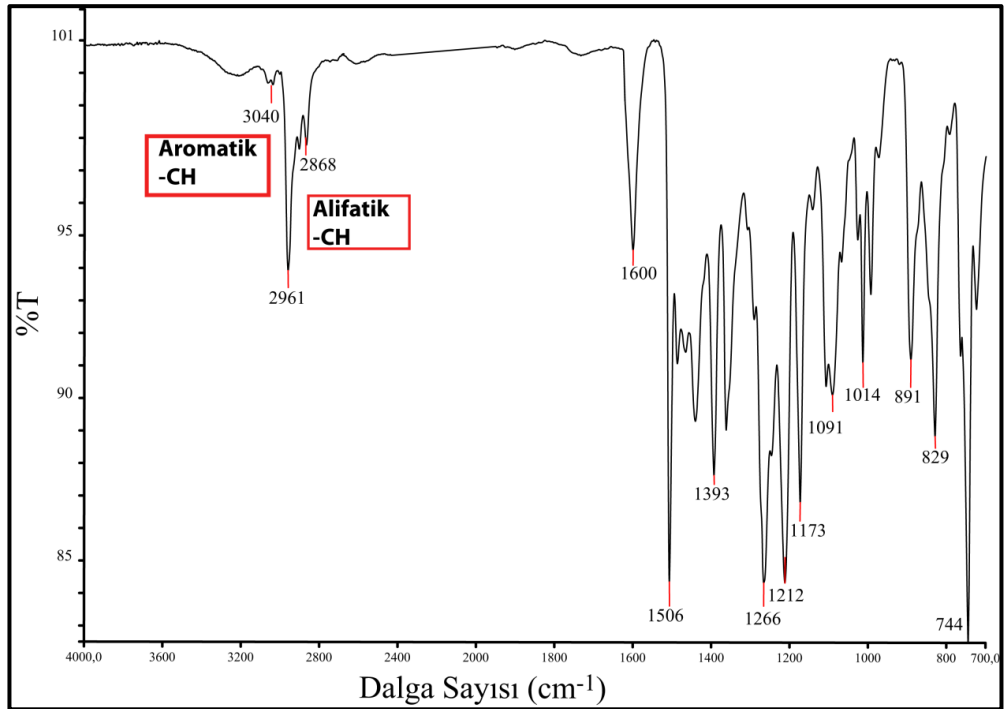
7.2.22. 22 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



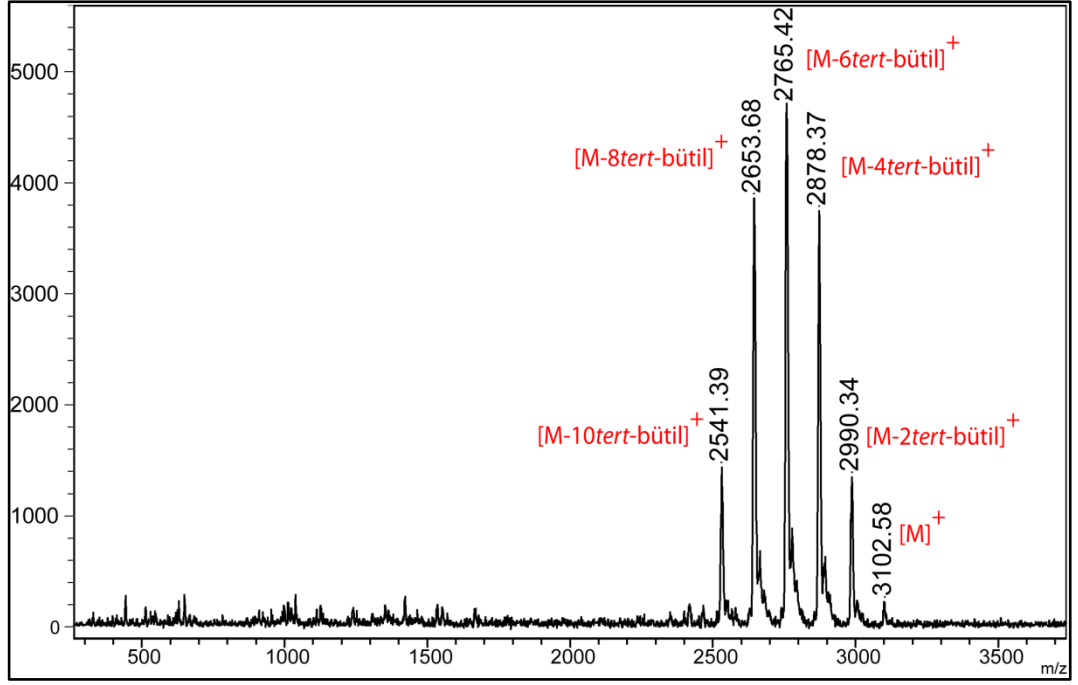
Şekil 7.83: 22 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

12 numaralı bileşik (0.05 g, 0.12 mmol, 1 eq), 4,5-bis(4-(*tert*-bütül)fenoksi) ftalonitril (**10**) bileşiği (0.8 g, 1.9 mmol 16 eq) ve kuru çinkoasetat [$Zn(CH_3COO)_2$] (0.17 g, 0.95 mmol 8.5 eq) bileşikleri reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine argon atmosferinde kuru DMF (2.5 mL, 1 eq) ve 1,2-diklorobenzen (7.5 mL, 3 eq) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyonun çözücüsü vakum altında damıtıldı. Reaksiyon etil alkol ve hekzan ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen katılar diklorometan/etanol sistemi ile kolon kromatografi ve ince tabaka kromatografisi (50:1 diklorometan/etanol) kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil mavi renkli ürün elde edildi.

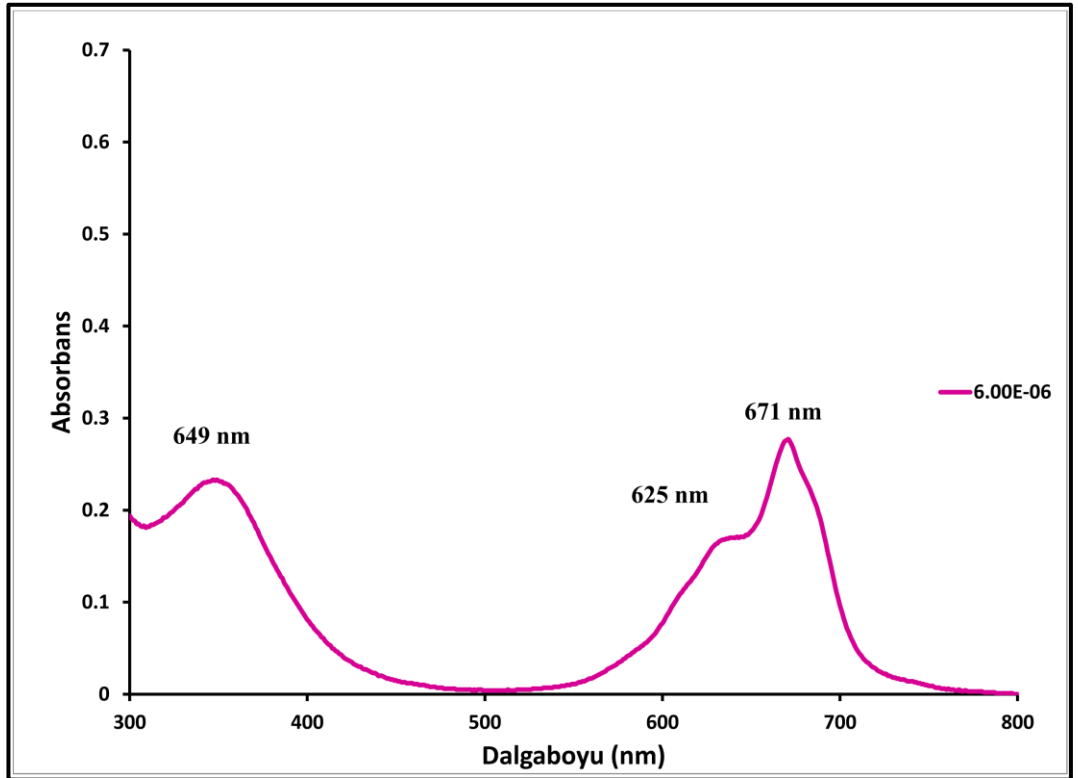
- $C_{187}H_{180}N_{16}O_{16}S_2Zn_2$, MA: 3102.44 g/mol
- Verim: %2.6, (0.011 g)
- Erime noktası: >250 °C
- IR [$\nu_{\max}$ (cm^{-1})]: 3065, 3040, 2961, 2905, 2868, 1600, 1506, 1487, 1441, 1393, 1362, 1291, 1266, 1246, 1212, 1173, 1107, 1091, 1068, 1014, 993, 891, 829, 764, 744 724.
- MS (MALDI-TOF) (DIT): m/z 3102.58 $[M]^+$, 2990.34 $[M-2tert-b\ddot{u}til]^+$, 2878.37 $[M-4tert-b\ddot{u}til]^+$, 2765.42 $[M-6tert-b\ddot{u}til]^+$, 2653.68 $[M-8tert-b\ddot{u}til]^+$, 2541.39 $[M-10tert-b\ddot{u}til]^+$.
- UV-vis: $CHCl_3$, 6×10^{-6} M, $\lambda_{\max}$ /nm (log ϵ): 674 (4.59), 346 (4.63).
- UV-vis: THF, 6×10^{-6} M, $\lambda_{\max}$ /nm (log ϵ): 671 (5.66), 625 (4.39), 349 (4.59).



Şekil 7.84: 22 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



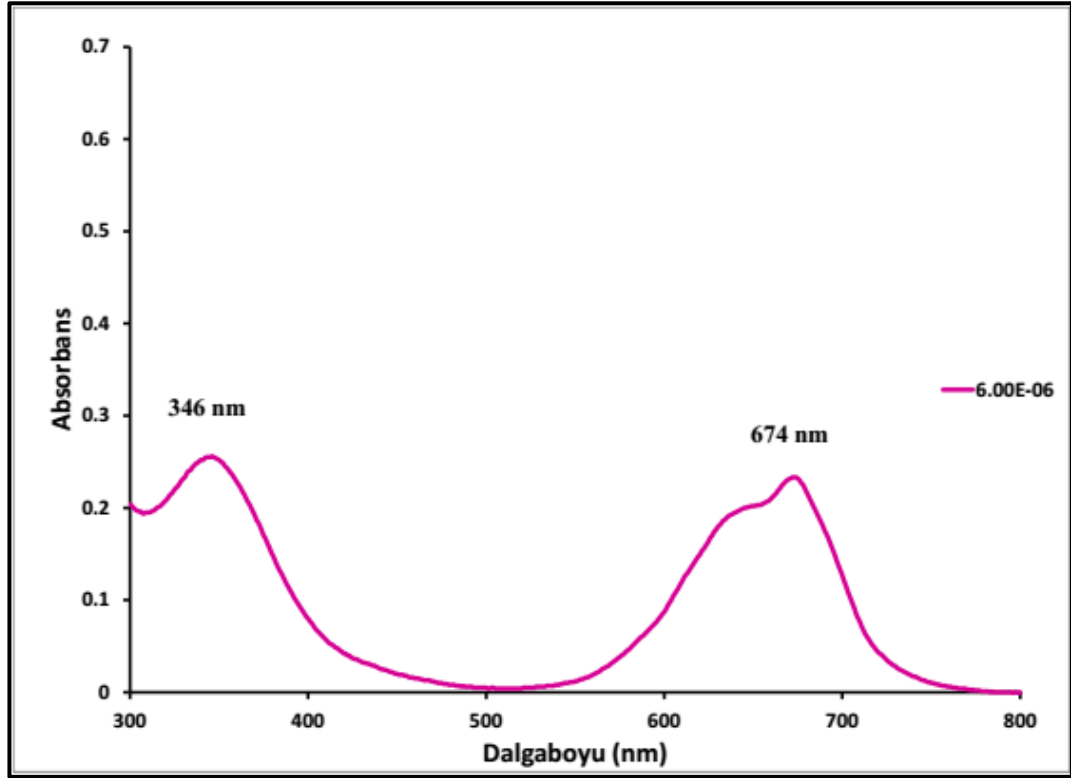
Şekil 7.85: 22 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).



Şekil 7.86: 22 Bileşiğinin (6×10^{-6} M) THF İçindeki UV-vis Spektrumu.

Tablo 7.19: **22** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (THF) Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).

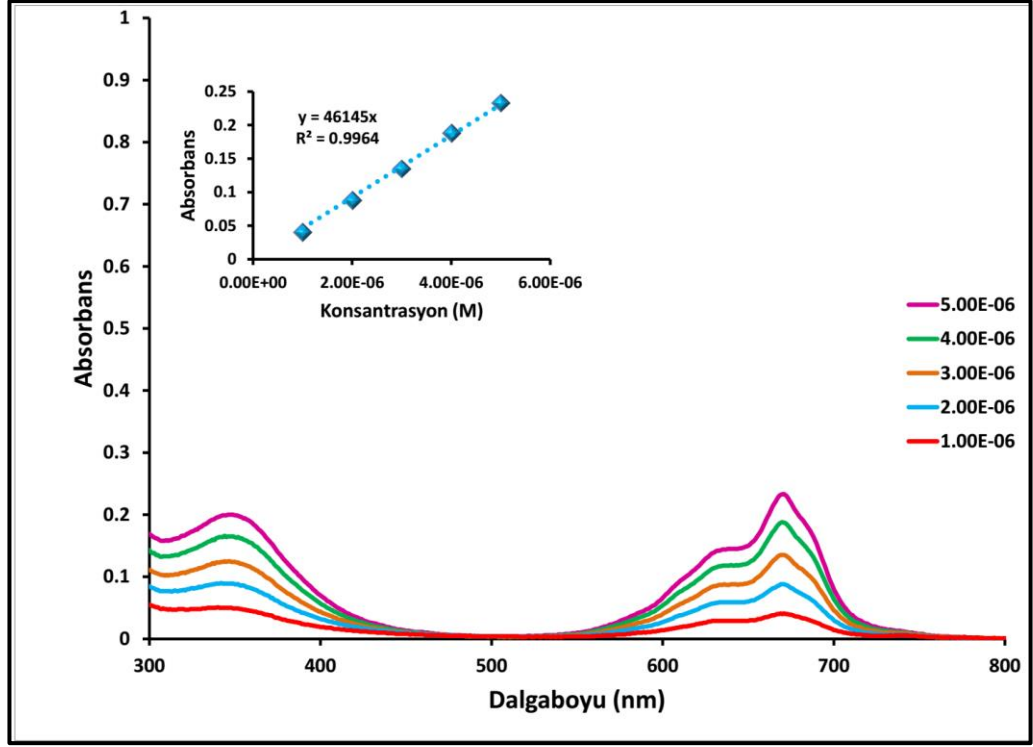
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
22	671	5.66
	625	4.39
	349	4.59



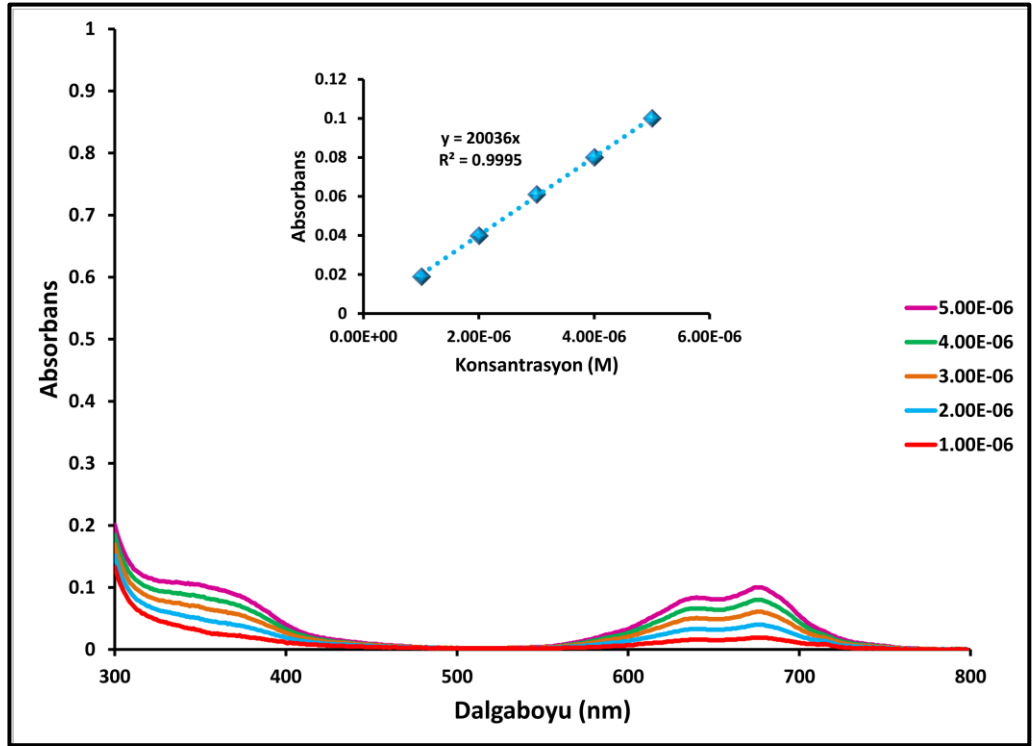
Şekil 7.87: **22** Bileşiğinin (6×10^{-6} M) CHCl_3 İçindeki UV-vis Spektrumu.

Tablo 7.20: **22** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (CHCl_3) Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).

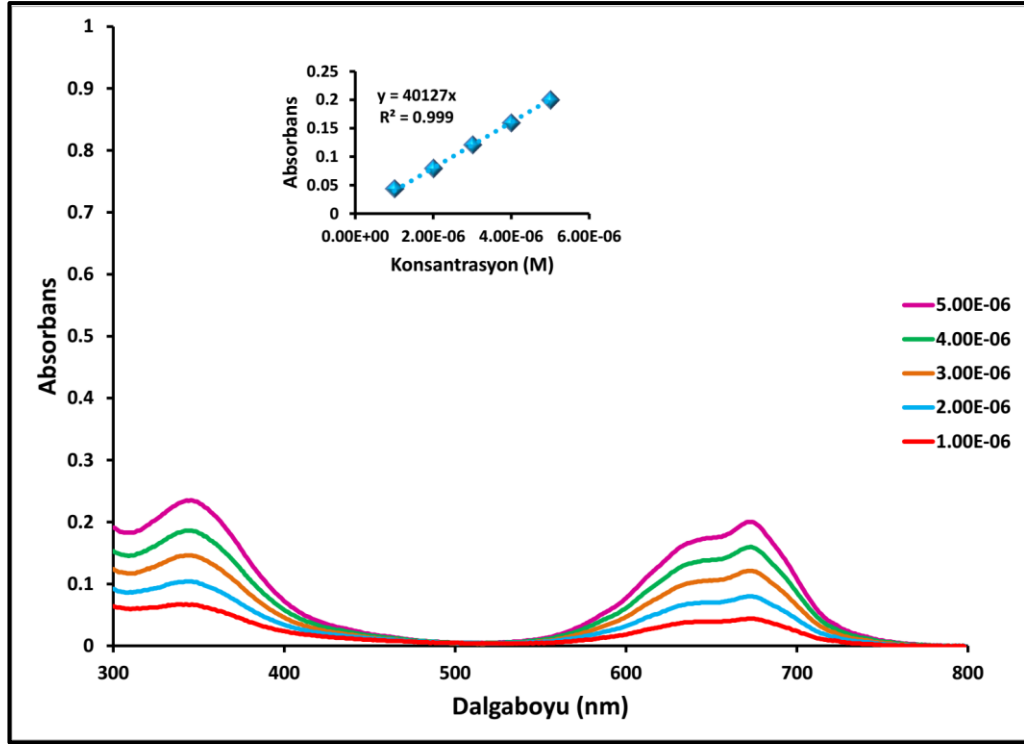
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
22	674	4.59
	346	4.63



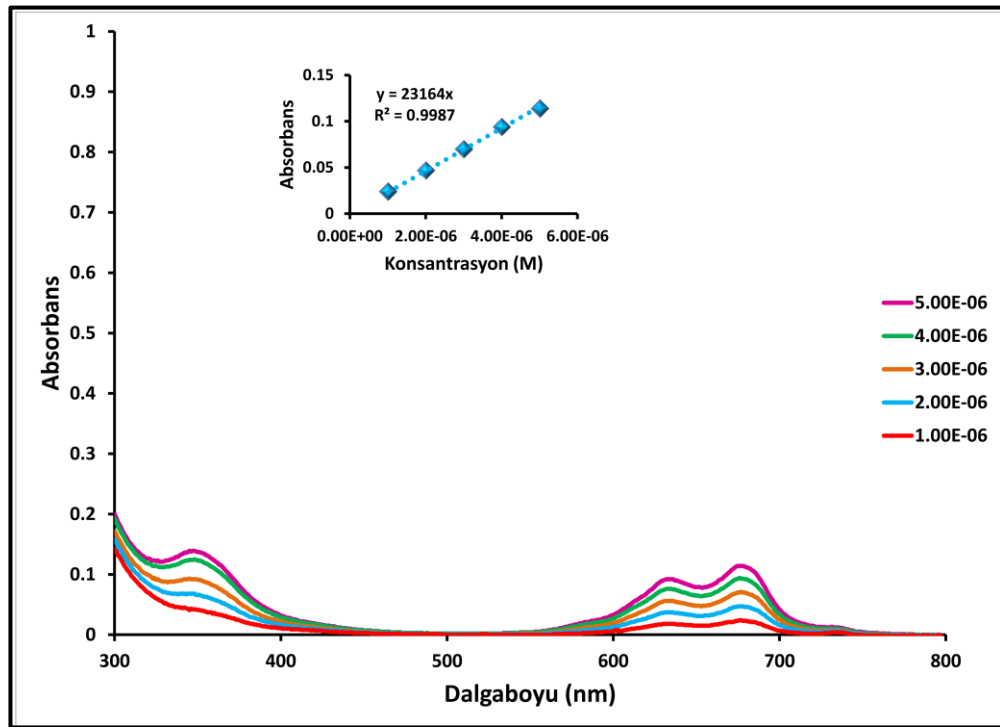
Şekil 7.88: 22 Numaralı Bileşiğin THF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.



Şekil 7.89: 22 Numaralı Bileşiğin Toluen İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.

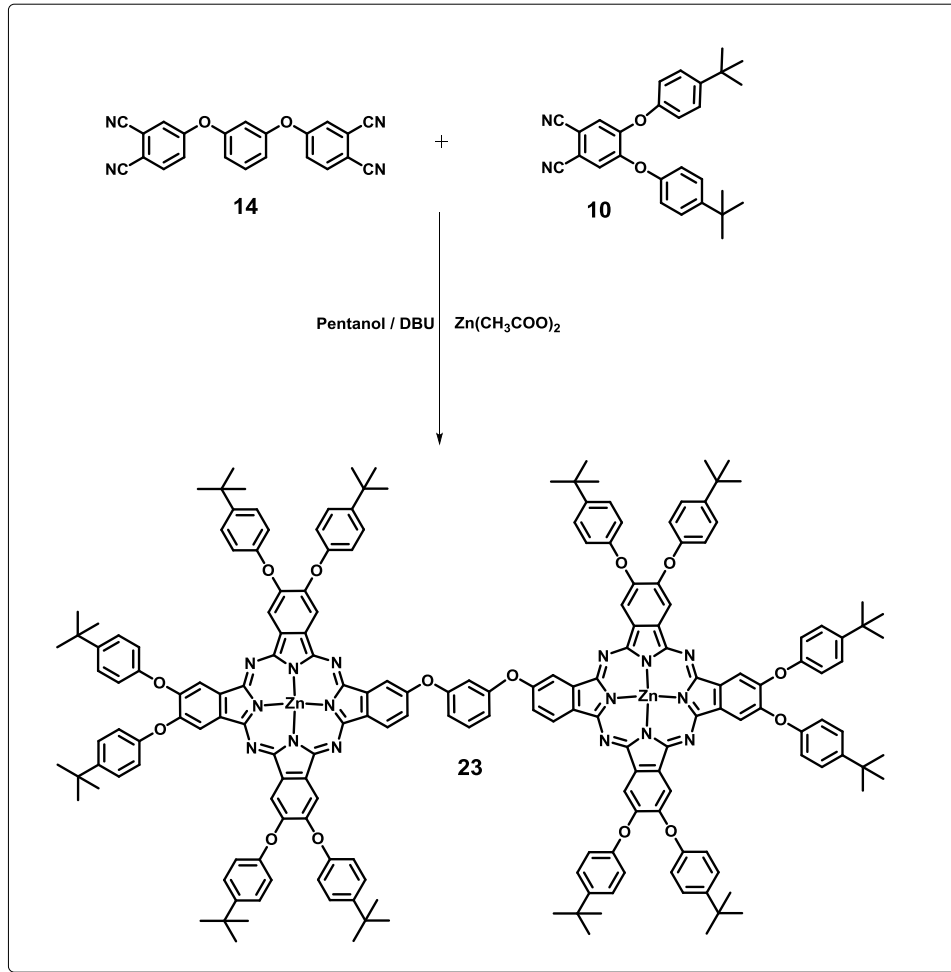


Şekil 7.90: 22 Numaralı Bileşiğin CHCl_3 İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.



Şekil 7.91: 22 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.

7.2.23. 23 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları

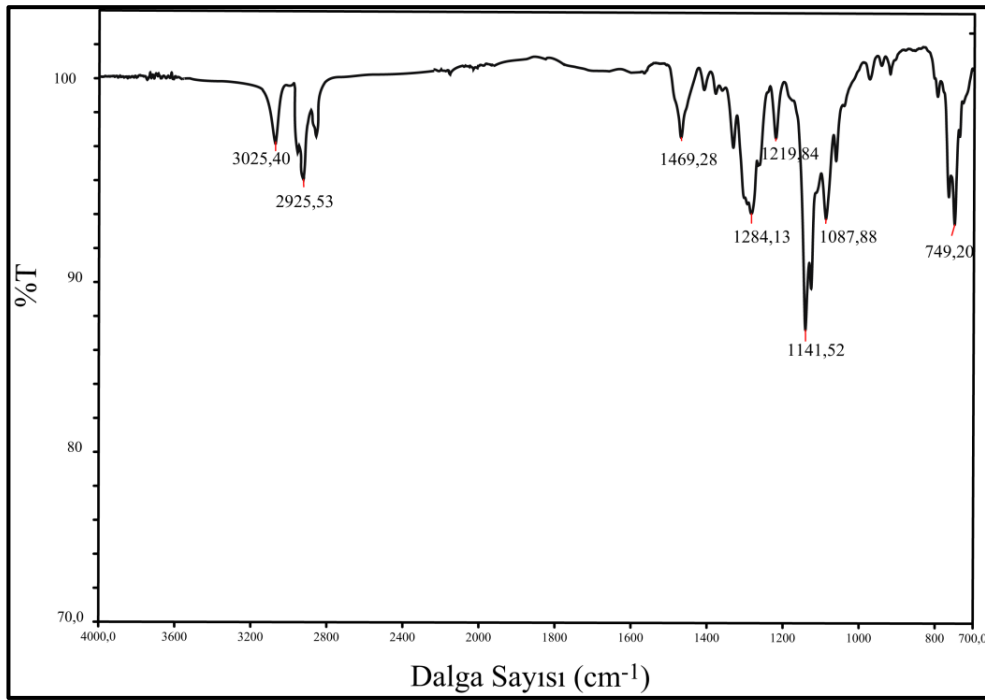


Şekil 7.92: 23 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

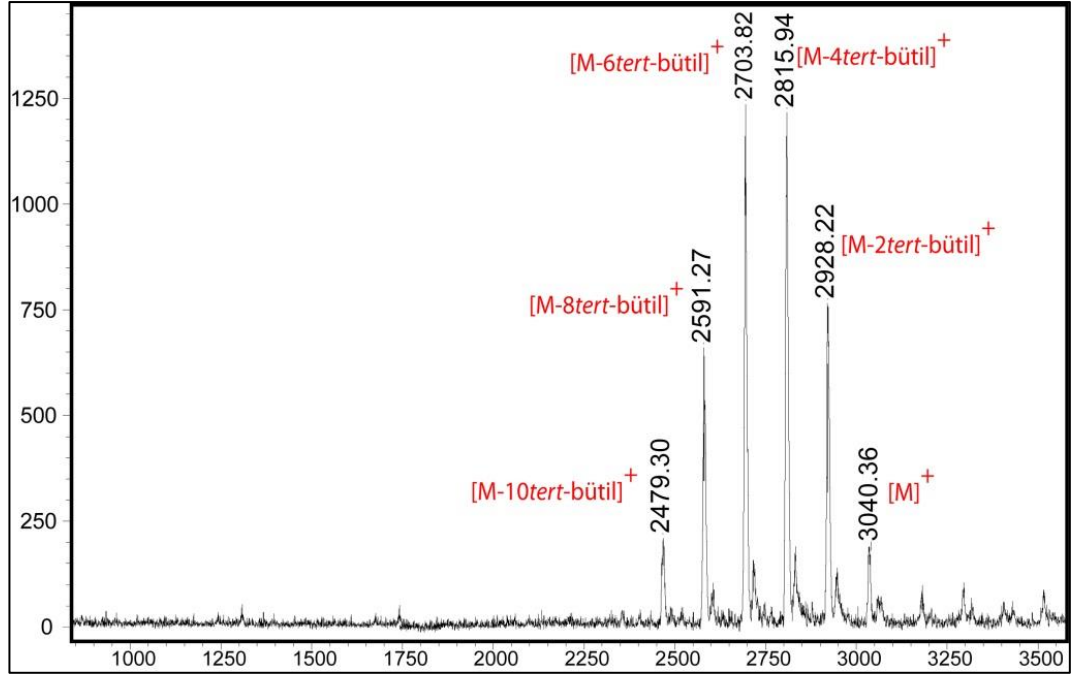
14 numaralı bileşik (0.05 g, 0.13 mmol, 1 eq), 4,5-bis(4-(*tert*-bütül)fenoksi) ftalonitril (**10**) bileşiği (0.94 g, 2.2 mmol, 16 eq) ve kuru çinkoasetat [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] (0,22 g, 1.2 mmol, 8.5 eq) bileşikleri reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine argon atmosferinde kuru *n*-pentanol (10 mL) ilave edildi ve karışım üzerine 0.5 mL DBU ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon çözücüsü yatay soğutucu ile vakumda çekildi. Daha sonra etil alkol ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen katılar diklorometan/etanol sistemi ile kolon kromatografi ve ince tabaka kromatografisi (50:1 diklorometan/etanol) kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil mavi renkli ürün elde edildi.

- $\text{C}_{190}\text{H}_{178}\text{N}_{16}\text{O}_{14} \text{Zn}_2$, MA: 3040.37 g/mol
- Verim: %2.0, (0.0098 g)

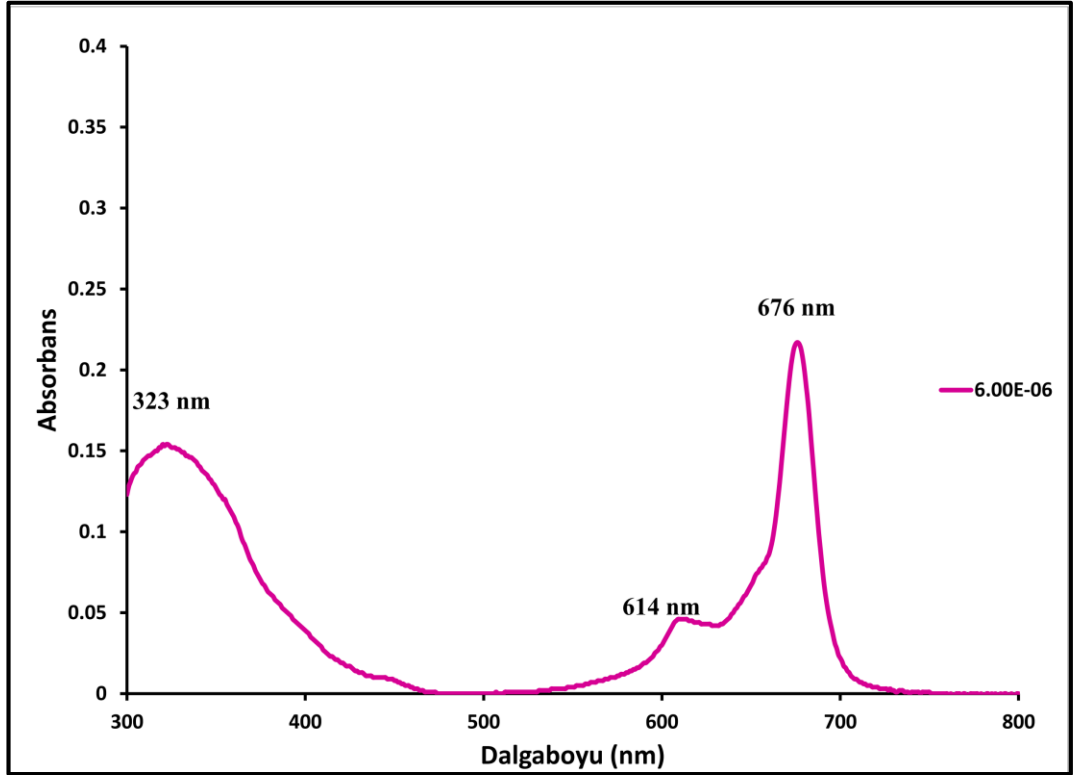
- Erime noktası: >250 °C
- IR [$\nu_{\max}$ (cm⁻¹)]: 3067, 3025, 2956, 2925, 2858, 1596, 1469, 1409, 1378, 1332, 1284, 1219, 1141, 1126, 1087, 1061, 973, 919, 794, 765, 749 736.
- MS (MALDI-TOF) (DIT): m/z 3040.36 [M]⁺, 2928.22 [M-2*tert*-bütıl]⁺, 2815.94 [M-4*tert*-bütıl]⁺, 2703.82 [M-6*tert*-bütıl]⁺, 2591.27 [M-8*tert*-bütıl]⁺, 2479.30 [M-10*tert*-bütıl]⁺.
- UV-vis: THF, 6x10⁻⁶ M, $\lambda_{\max}$ /nm (log ϵ): 676 (4.25), 614 (3.56), 323 (4.02).



Şekil 7.93: 23 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



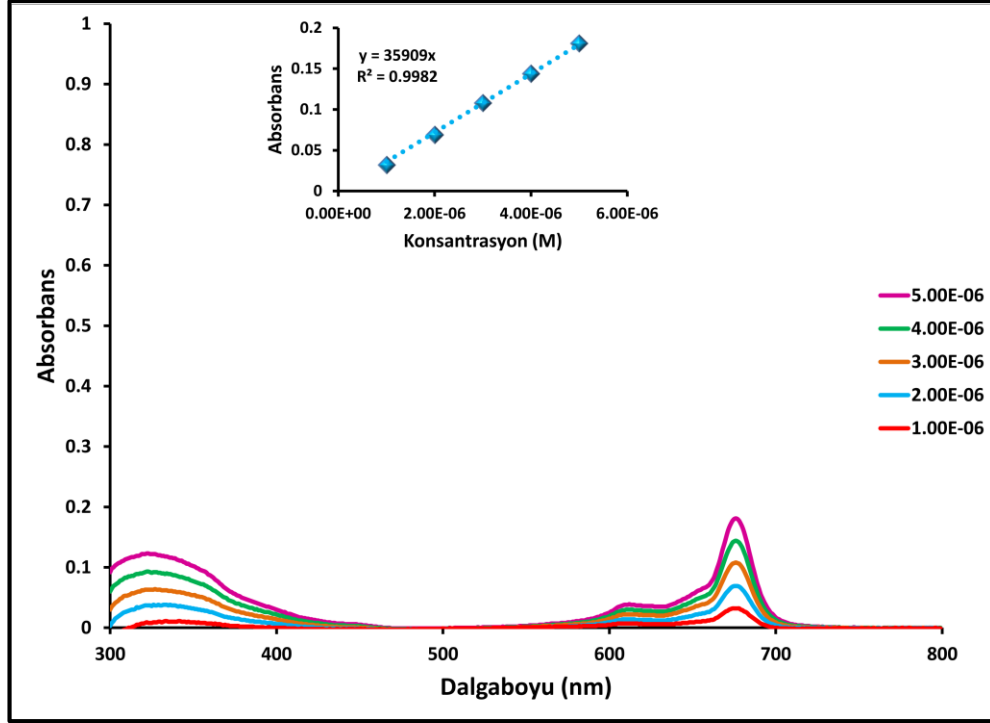
Şekil 7.94: 23 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).



Şekil 7.95: 23 Bileşiğinin (6×10^{-6} M) THF İçindeki UV-vis Spektrumu.

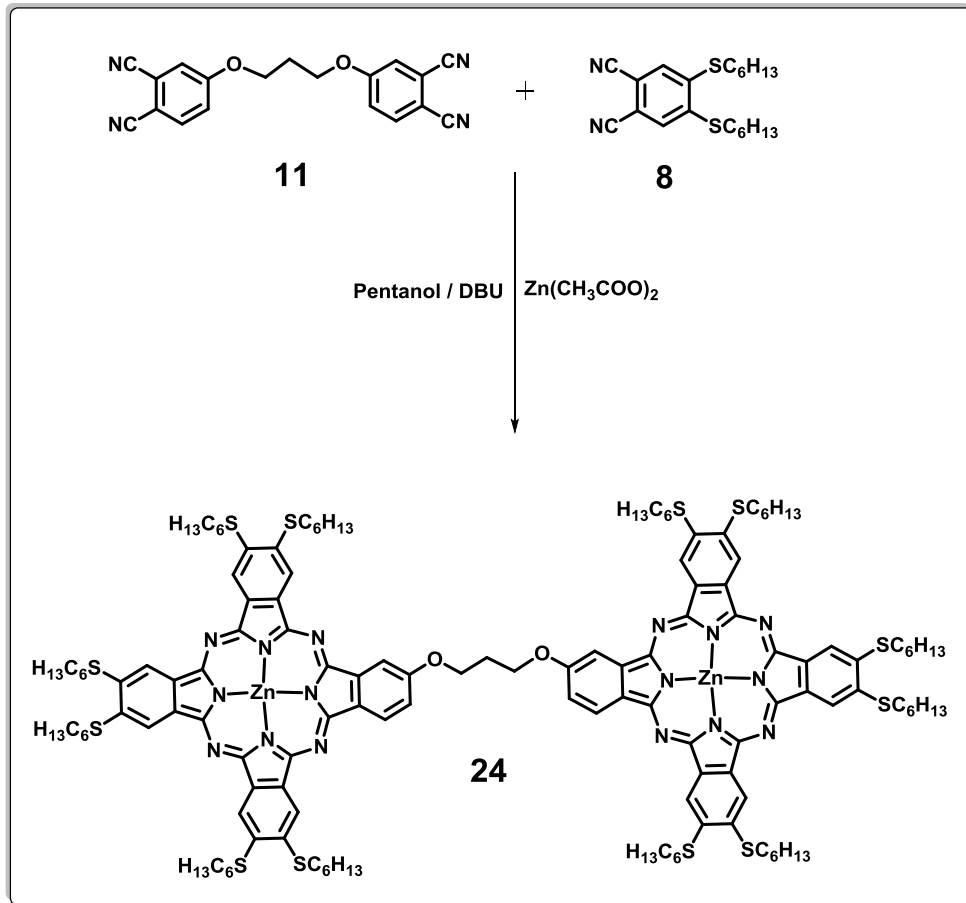
Tablo 7.21: **23** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (THF) Gözlenen Dalga Boyları (λ_{max}) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).

Bileşik	λ_{max} (nm)	Log ϵ
23	676	4.25
	614	3.56
	323	4.02



Şekil 7.96: **23** Numaralı Bileşiğin THF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.

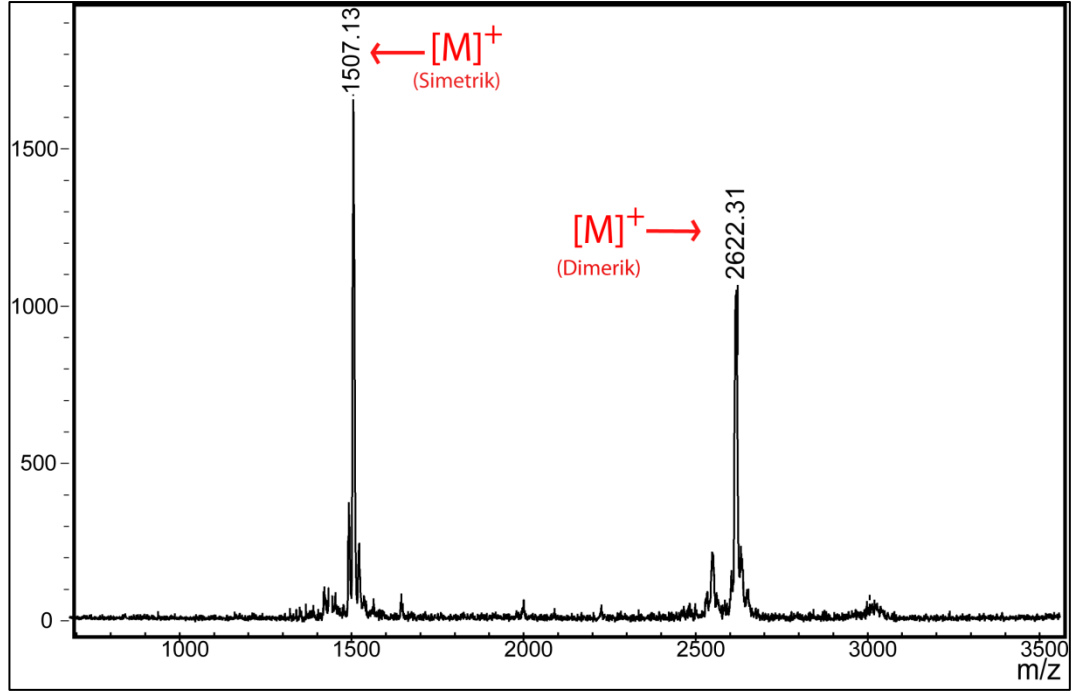
7.2.24. 24 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



Şekil 7.97: **24** Numaralı Bileşiğin Sentezi.

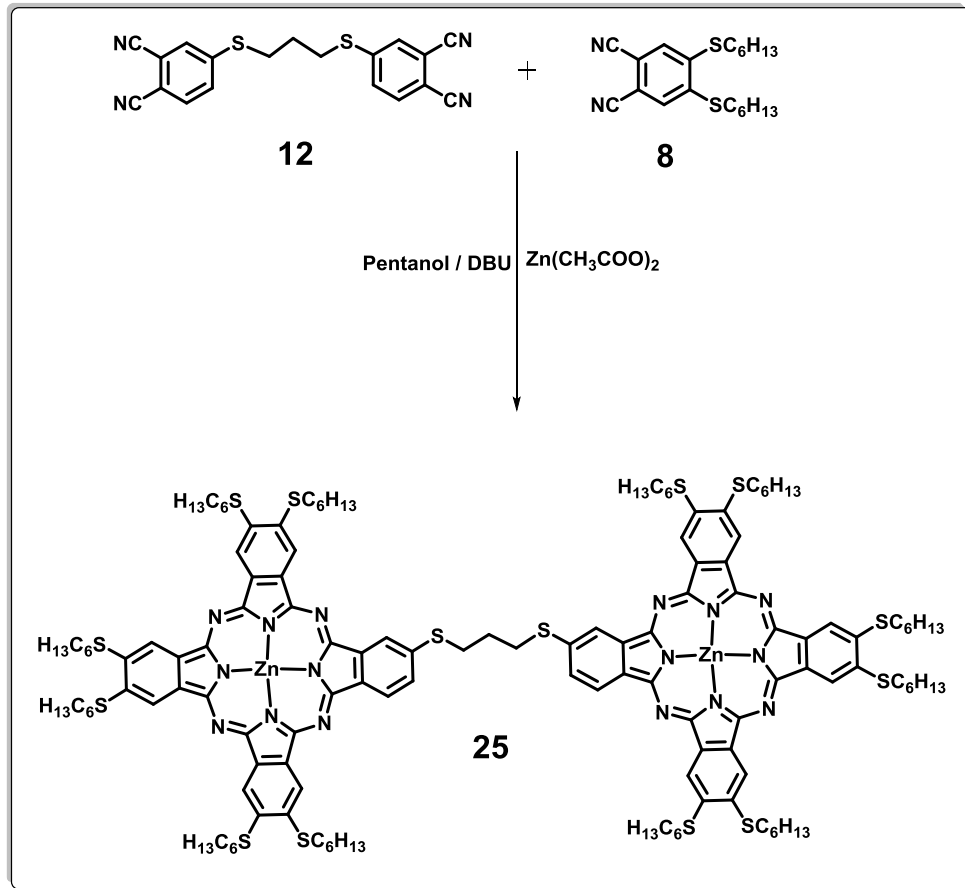
11 numaralı bileşik (0.05 g, 0.15 mmol, 1 eq), 4,5-bis(heksilsülfonil)ftalonitril (**8**) bileşiği (0.86 g, 2.4 mmol, 16 eq) ve kuru çinkoasetat [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] (0.22 g, 1.2 mmol, 8.5 eq) bileşikleri reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine argon atmosferinde kuru *n*-pentanol (10 mL) ilave edildi ve karışım üzerine 0.5 mL DBU ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon çözücüsü yatay soğutucu ile vakumda çekildi. Daha sonra etil alkol ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen katılara pek çok saflaştırma işlemi yapıldı. Ancak istenilen dimerik ftalosiyanın simetrik ftalosiyaninden ayrılamadı ve saf ürün elde edilemedi.

- $\text{C}_{139}\text{H}_{180}\text{N}_{16}\text{O}_2 \text{ S}_{12}\text{Zn}_2$, MA: 2622.56 g/mol
- MS (MALDI-TOF) (DIT): m/z : 1507.13 $[\text{M}]^+$ Simetrik Ftalosiyanın (**15**), 2622.31 $[\text{M}]^+$ Dimerik Ftalosiyanın.



Şekil 7.98: **24** Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).

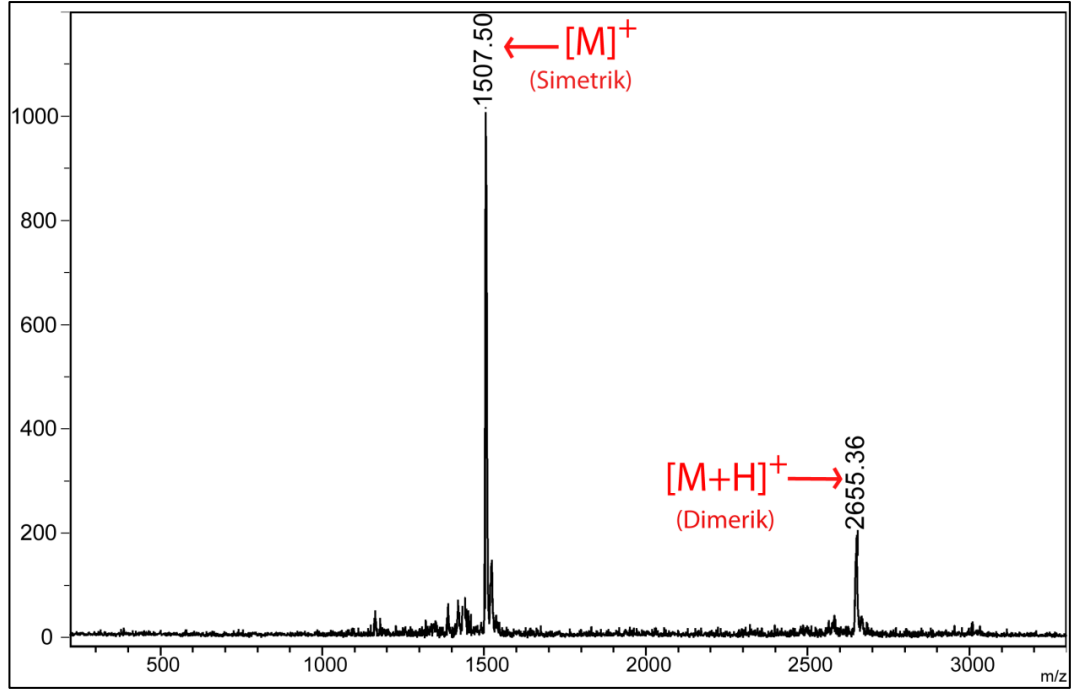
7.2.25. 25 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



Şekil 7.99: 25 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

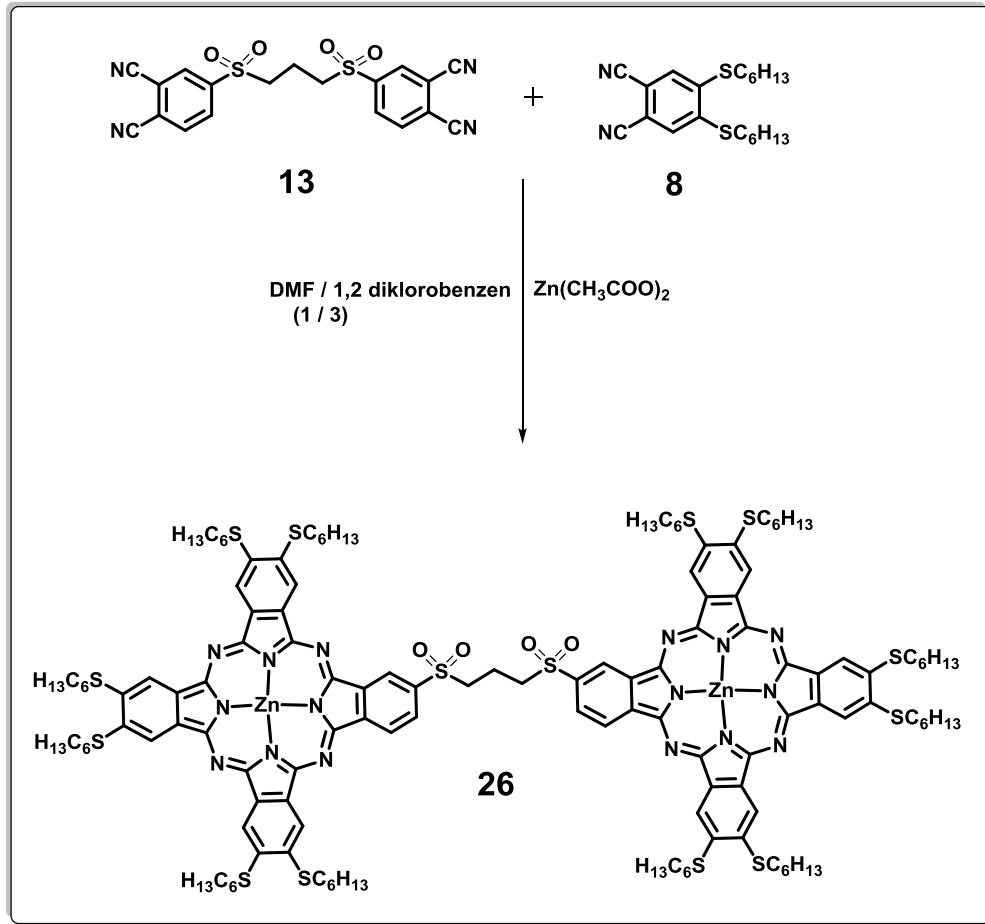
12 numaralı bileşik (0.05 g, 0.14 mmol, 1 eq), 4,5-bis(hekzilsülfonil)ftalonitril (8) bileşiği (0.8 g, 2.24 mmol, 16 eq) ve kuru çinkoasetat [$Zn(CH_3COO)_2$] (0.23 g, 1.27 mmol, 8.5 eq) bileşiklerini reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine argon atmosferinde kuru *n*-pentanol (10 mL) ilave edildi ve karışım üzerine 0.5 mL DBU ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon çözücüsü yatay soğutucu ile vakumda çekildi. Daha sonra etil alkol ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen katılara pek çok saflaştırma işlemi yapıldı. Ancak istenilen dimerik ftalosiyanın simetrik ftalosiyaninden ayıramadı ve saf ürün elde edilemedi.

- $C_{139}H_{180}N_{16}S_{14}Zn_2$, MA: 2654.68 g/mol
- MS (MALDI-TOF) (DIT): m/z : 1507.50 $[M]^+$ Simetrik Ftalosiyanın (15), 2655.36 $[M+H]^+$ Dimerik Ftalosiyanın.



Şekil 7.100: 25 Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).

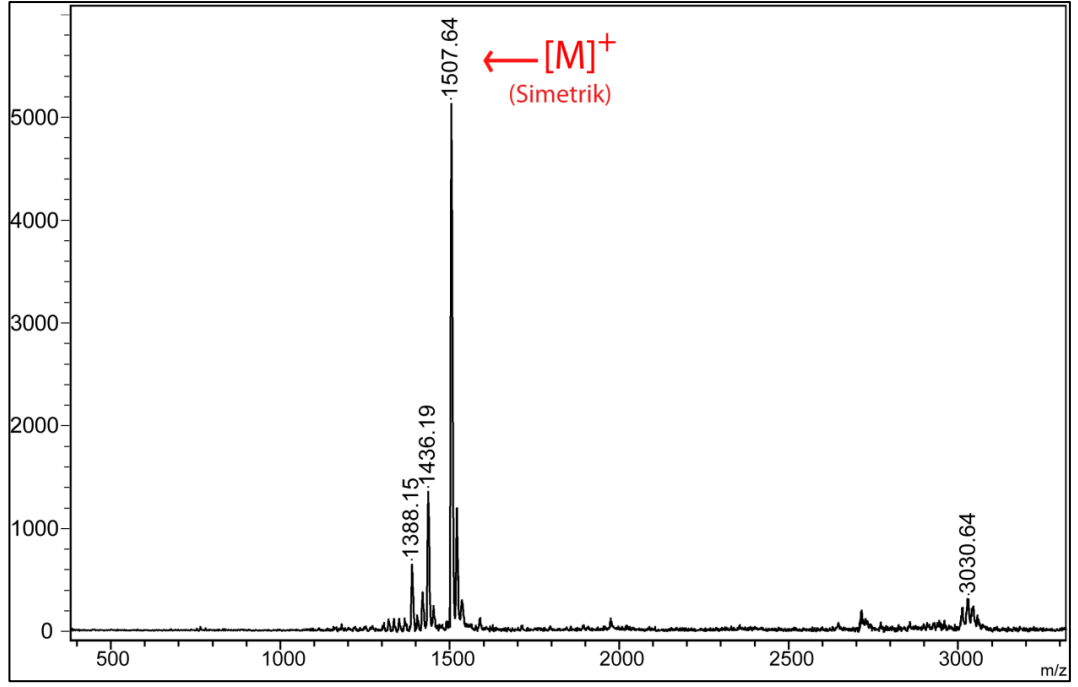
7.2.26. 26 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



Şekil 7.101: **26** Numaralı Bileşiğin Sentezi.

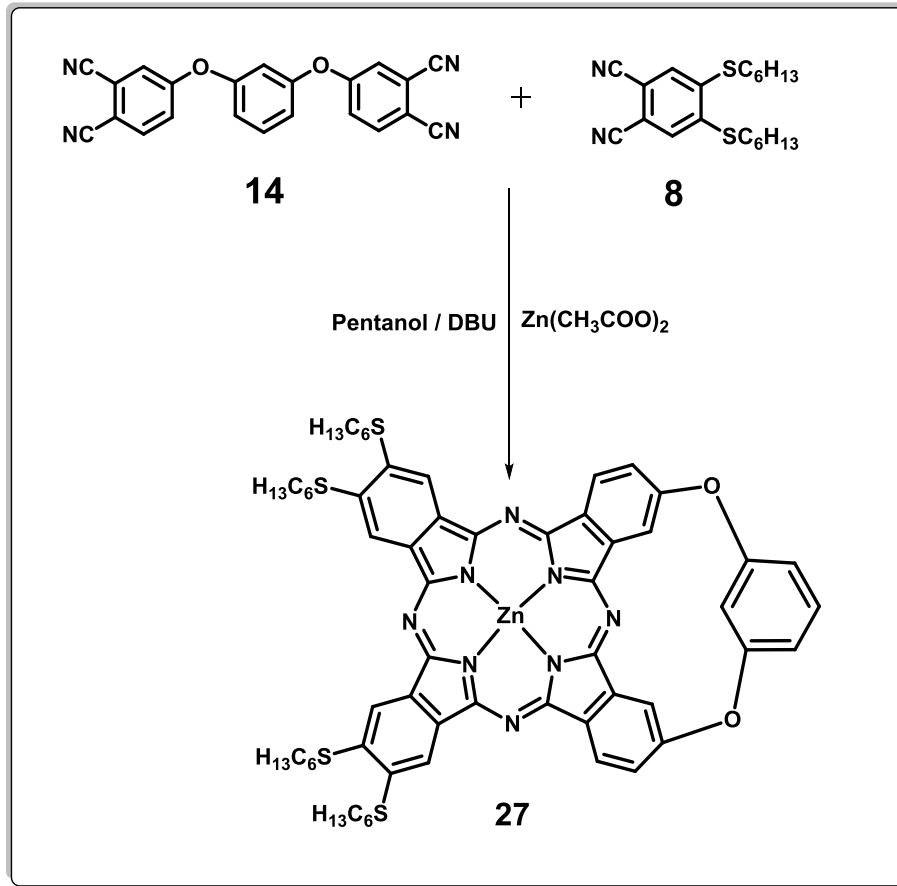
13 numaralı bileşik (0.05 g, 0.18 mmol, 1 eq), 4,5-bis(4-(*tert*-bütül)fenoksi)ftalonitril (**10**) bileşiği (0.68 g, 1.9 mmol 16 eq) ve kuru çinkoasetat [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] (0.17 g, 0.95 mmol 8.5 eq) bileşiklerini reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine argon atmosferinde kuru DMF (2.5 mL) ve 1,2-diklorobenzen (7.5 mL) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyonun çözücüsü vakum altında damıtıldı. Reaksiyon etil alkol ve hekzan ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen koyu yeşil renkli katı maddede istenilen ürün gözlenmedi.

- $\text{C}_{139}\text{H}_{180}\text{N}_{16}\text{O}_2\text{S}_{14}\text{Zn}_2$, MA: 2718.68 g/mol
- MS (MALDI-TOF) (DIT): m/z : 1507.64 $[\text{M}]^+$ Simetrik Ftalosiyenin (**15**), 1388.15, 1436.19.



Şekil 7.102: **26** Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).

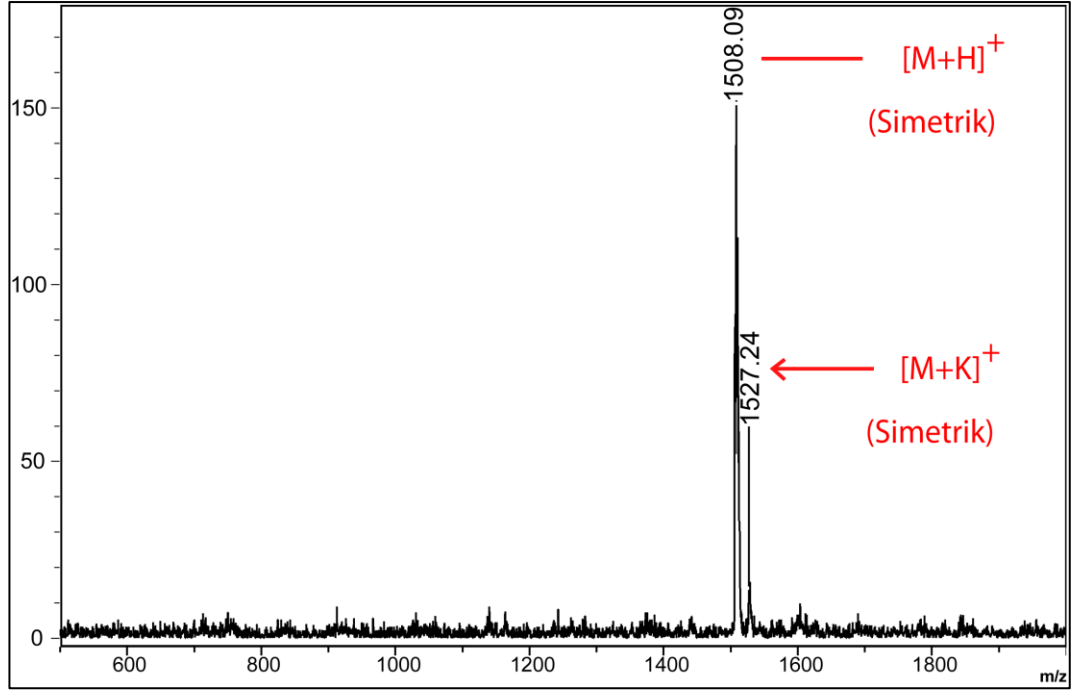
7.2.27. 27 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



Şekil 7.103: 27 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

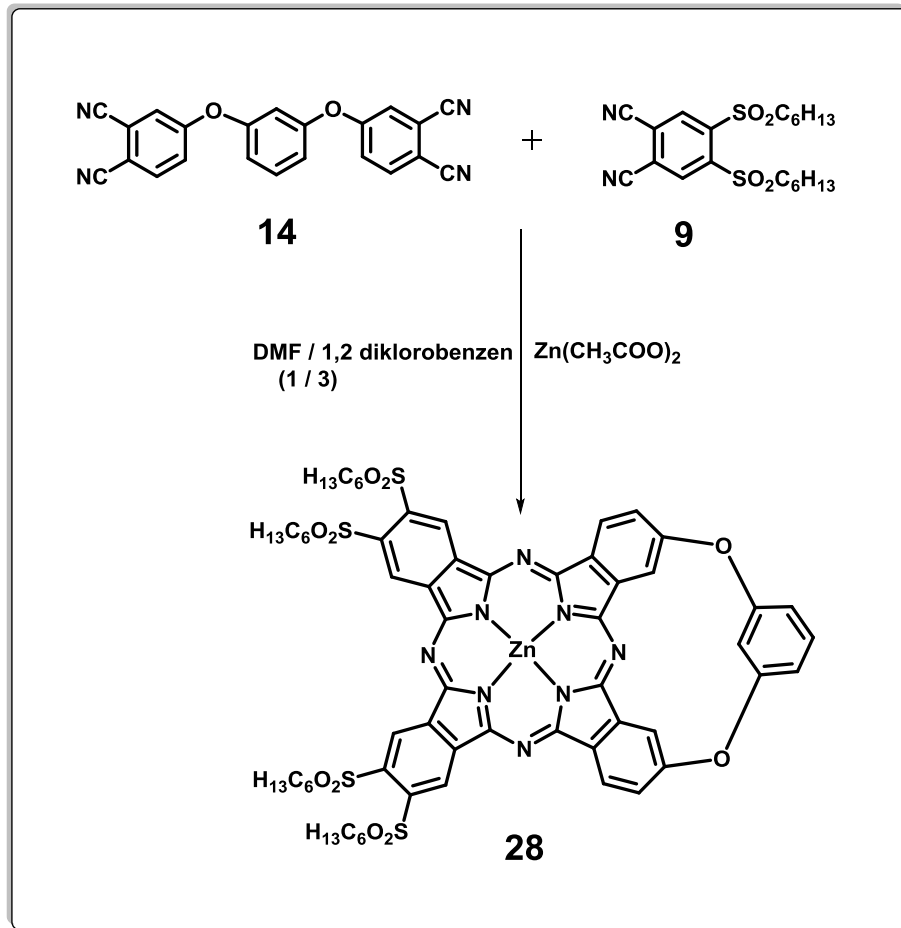
14 numaralı bileşik (0.1 g, 0.27 mmol, 1eq) ve 4,5-bis(hekzilsülfonil)ftalonitril (**8**) bileşiği (0.19 g, 0.54 mmol, 2eq) ve kuru çinkoasetat [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] (0.05 g, 0.27 mmol, 1eq) bileşikleri reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine argon atmosferinde kuru *n*-pentanol (10 mL) ilave edildi ve karışım üzerine 0.5 mL DBU ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon çözücüsü yatay soğutucu ile vakumda çekildi. Daha sonra etil alkol ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen koyu yeşil renkli katı maddede istenilen ürün gözlenmedi.

- $\text{C}_{62}\text{H}_{66}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_4\text{Zn}$, MA: 1148.88 g/mol
- MS (MALDI-TOF) (DHB): m/z : 1508.09 $[\text{M}+\text{H}]^+$ Simetrik Ftalosiyenin (**15**), 1527.24 $[\text{M}+\text{K}]^+$ Simetrik Ftalosiyenin.



Şekil 7.104: 27 Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).

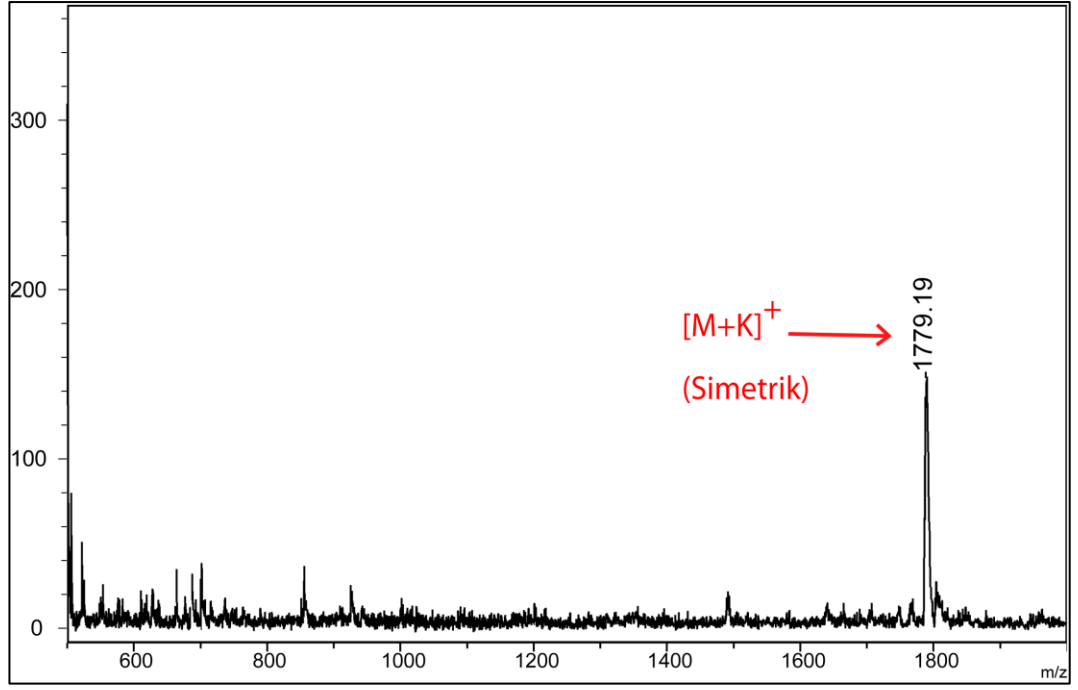
7.2.28. 28 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



Şekil 7.105: **28** Numaralı Bileşiğin Sentezi.

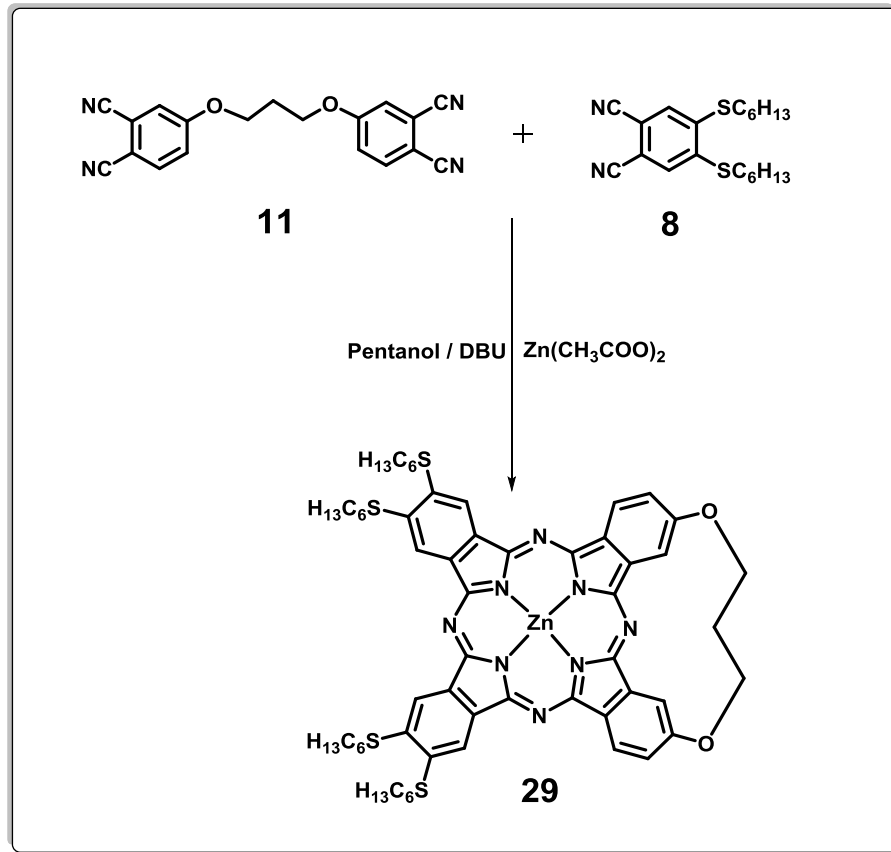
14 numaralı bileşik (0.1 g, 0.27 mmol, 1eq) ve **9** numaralı bileşik (0.23g, 0.54 mmol, 2eq) ve kuru çinkoasetat [Zn(CH₃COO)₂] (0.05 g, 0.27 mmol, 1eq) bileşikleri reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine kuru DMF (2.5 mL) ve 1,2-diklorobenzen (7.5 mL) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyonun çözücüsü vakum altında damıtıldı. Reaksiyon etil alkol ve hekzan ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen koyu yeşil renkli katı maddede istenilen ürün gözlenmedi.

- C₆₂H₆₆N₈O₁₀S₄Zn, MA: 1276,89g/mol
- MS (MALDI-TOF) (DHB); *m/z*: 1779.19 [M+K]⁺ Simetrik Ftalosiyenin (**16**).



Şekil 7.106: **28** Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).

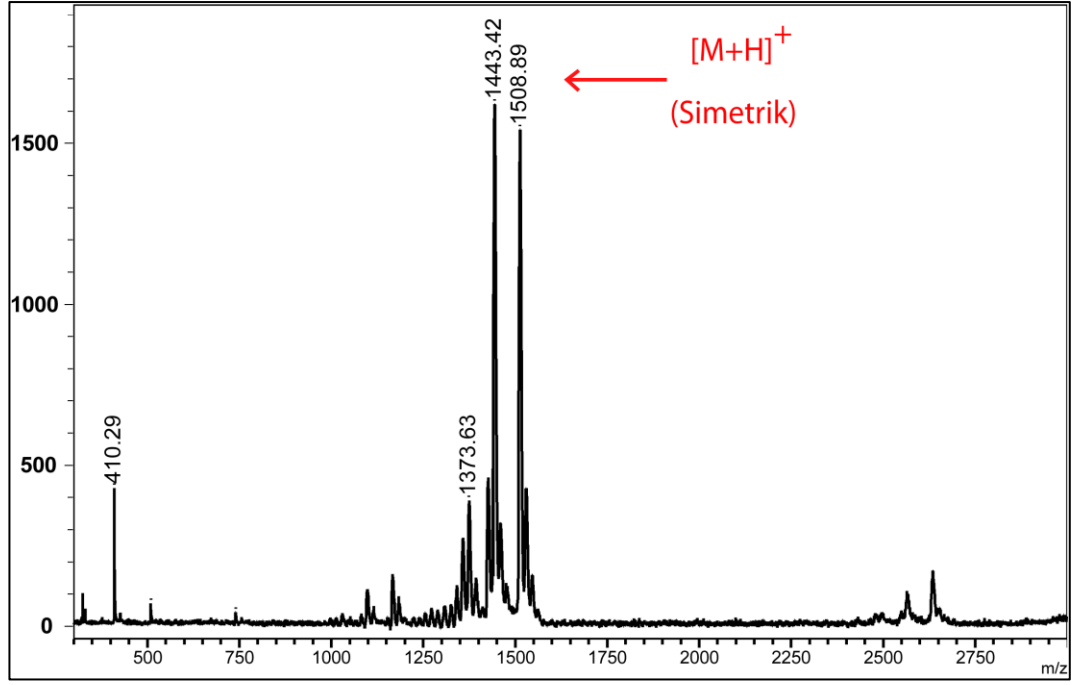
7.2.29. 29 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



Şekil 7.107: **29** Numaralı Bileşiğin Sentezi.

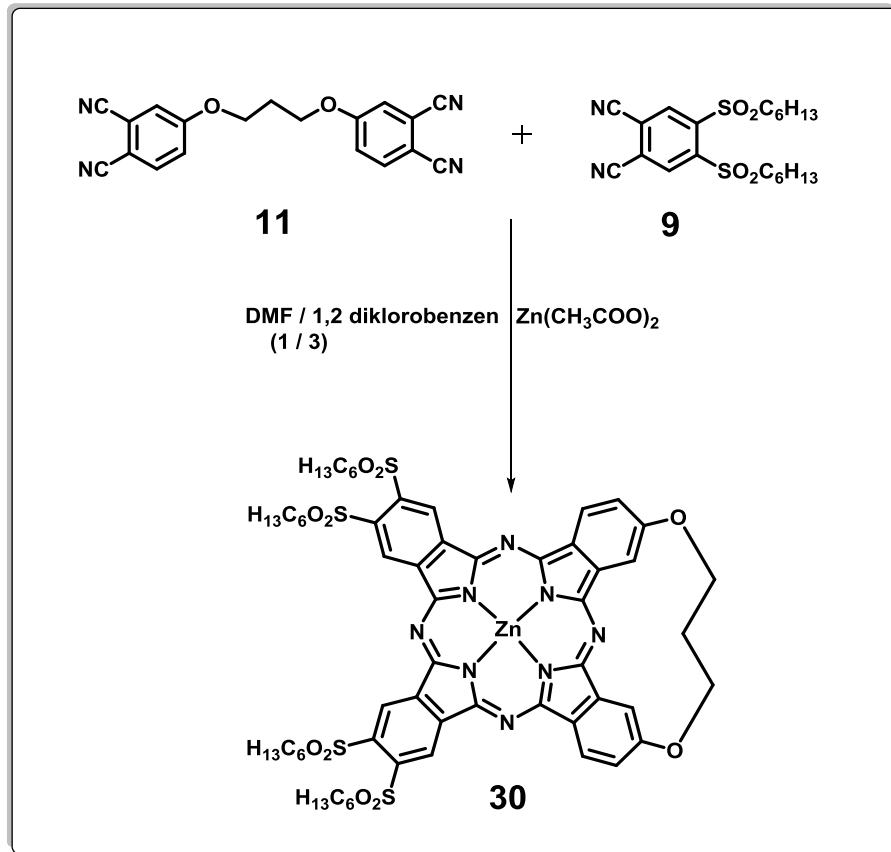
11 numaralı bileşik (0.1 g, 0.3 mmol, 1 eq) ve 4,5-bis(hekzilsülfonil)ftalonitril (**8**) bileşiği (0.22 g, 0.6 mmol, 2 eq) ve kuru çinkoasetat [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] (0.055 g, 0.3 mmol, 1eq) bileşikleri reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine argon atmosferinde kuru *n*-pentanol (10 mL) ilave edildi ve karışım üzerine 0.5 mL DBU ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon çözücüsü yatay soğutucu ile vakumda çekildi. Daha sonra etil alkol ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen koyu yeşil renkli katı maddede istenilen ürün gözlenmedi.

- $\text{C}_{59}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_4\text{Zn}$, MA: 1114.87 g/mol
- MS (MALDI-TOF) (DHB): m/z : 1508.89 $[\text{M}+\text{H}]^+$ Simetrik Ftalosiyenin (**15**), 1443.42, 1373.63, 410.29.



Şekil 7.108: **29** Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).

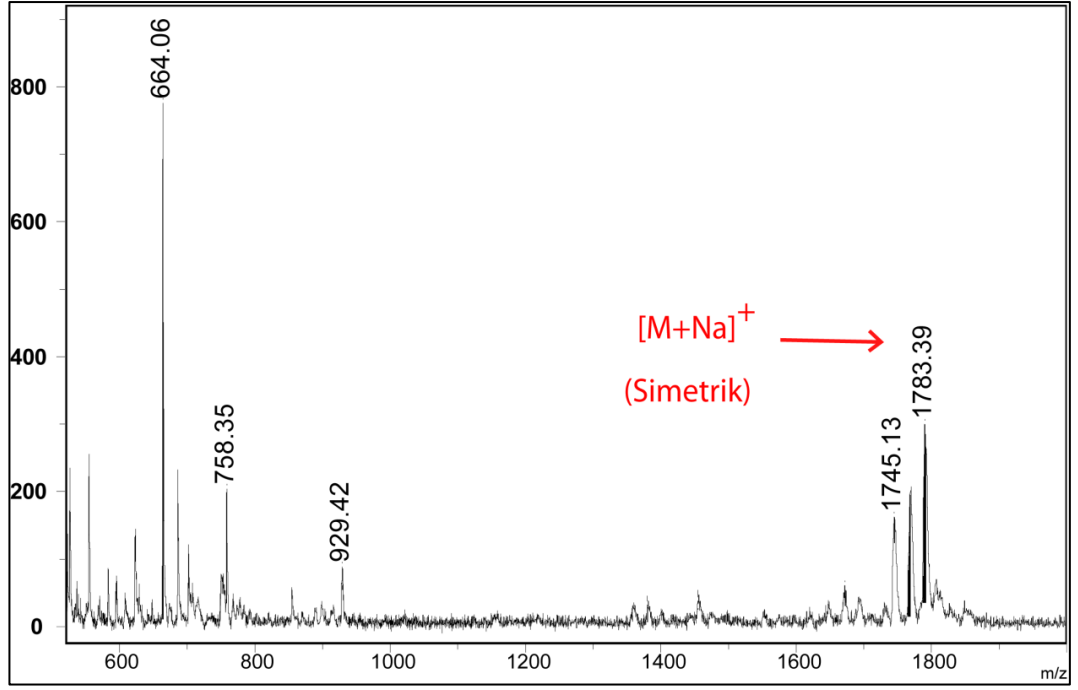
7.2.30. 30 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



Şekil 7.109: **30** Numaralı Bileşiğin Sentezi.

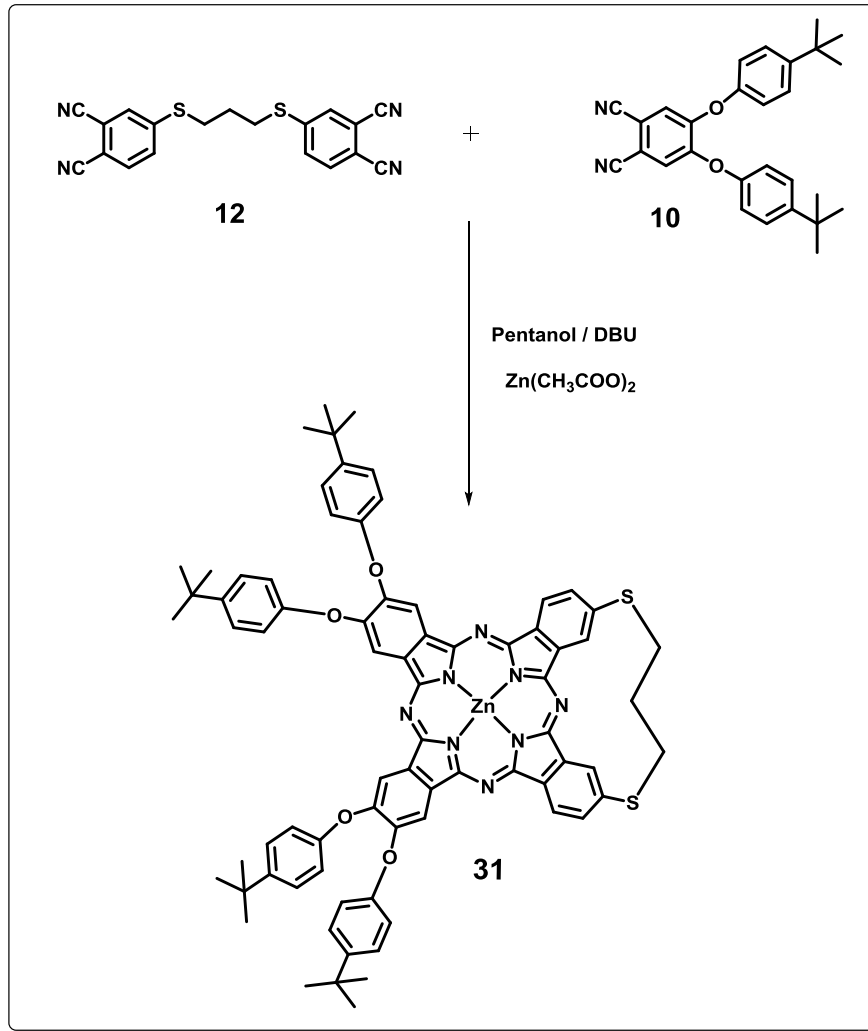
11 numaralı bileşik (0.1 g, 0.3 mmol, 1 eq), **9** numaralı bileşik (0.26 g, 0.6 mmol, 2 eq) ve taze kurutulmuş $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.055 g, 0.3 mmol, 1eq) bileşikleri kurutularak 25 mL'lik reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine kuru DMF (2.5 mL) ve 1,2-diklorobenzen (7.5 mL) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyonun çözücüsü vakum altında damıtıldı. Reaksiyon etil alkol ve hekzan ile birkaç kez yıkandı Elde edilen koyu yeşil renkli katı maddede istenilen ürün gözlenmedi.

- C₅₉H₈₈N₈O₁₀S₄Zn, MA: 1242.86 g/mol
- MS (MALDI-TOF) (DHB): *m/z*: 1783.39 [M+Na]⁺ Simetrik Ftalosiyenin (**16**), 1745.42, 929.42, 758.35, 664.06.



Şekil 7.110: **30** Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).

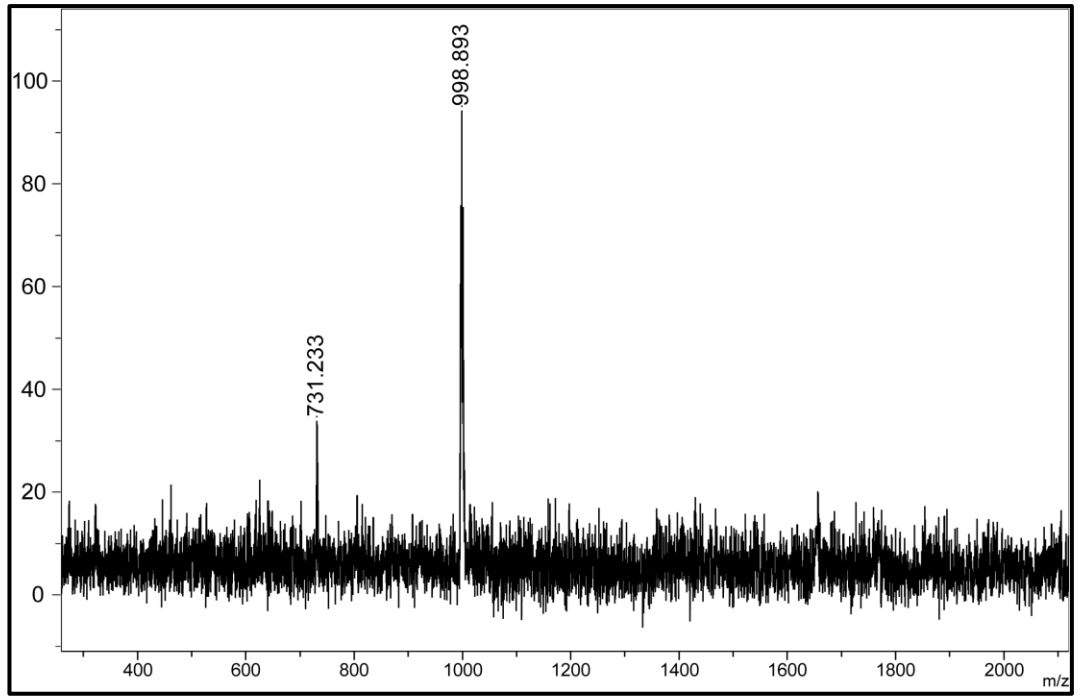
7.2.31. 31 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



Şekil 7.111: **31** Numaralı Bileşiğin Sentezi.

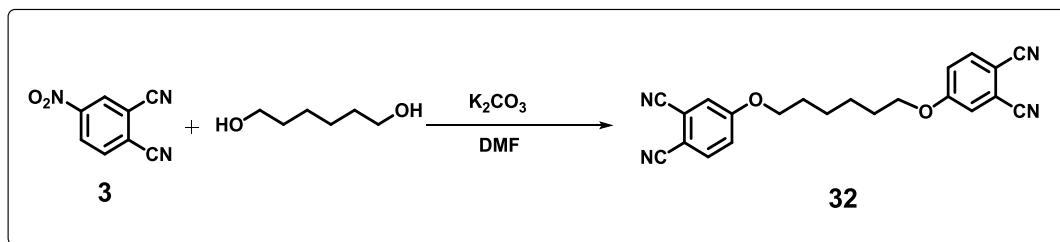
12 numaralı bileşik (0.1 g, 0.27 mmol 1 eq), **10** numaralı bileşik (0.24 g, 0.54 mmol, 2 eq) ve kuru çinkoasetat [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] (0.077 g, 0.42 mmol, 1.5 eq) bileşikleri reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine argon atmosferinde kuru *n*-pentanol (10 mL) ilave edildi ve karışım üzerine 0.5 mL DBU ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon çözücüsü yatay soğutucu ile vakumda çekildi. Daha sonra etil alkol ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen koyu yeşil renkli katı maddede istenilen ürün gözlenmedi.

- $\text{C}_{75}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_2\text{Zn}$, MA: 1274.92 g/mol
- MS (MALDI-TOF) (DHB): m/z : 998.89, 731.22.



Şekil 7.112: **31** Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).

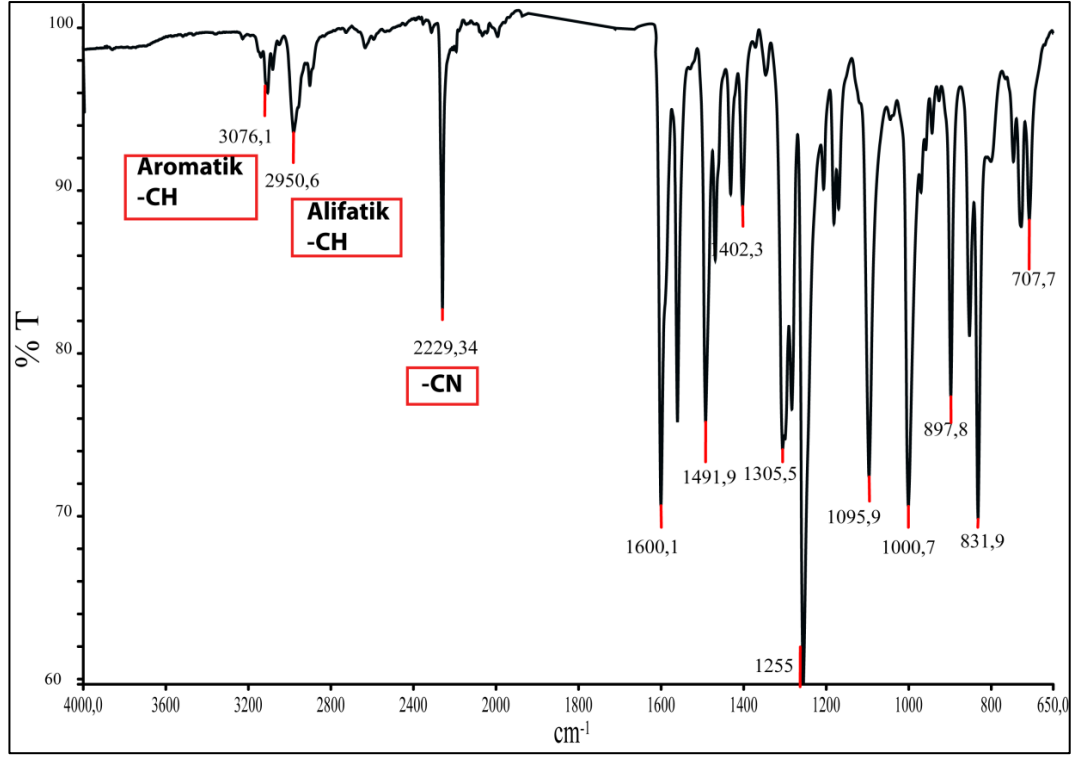
7.2.32. 32 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



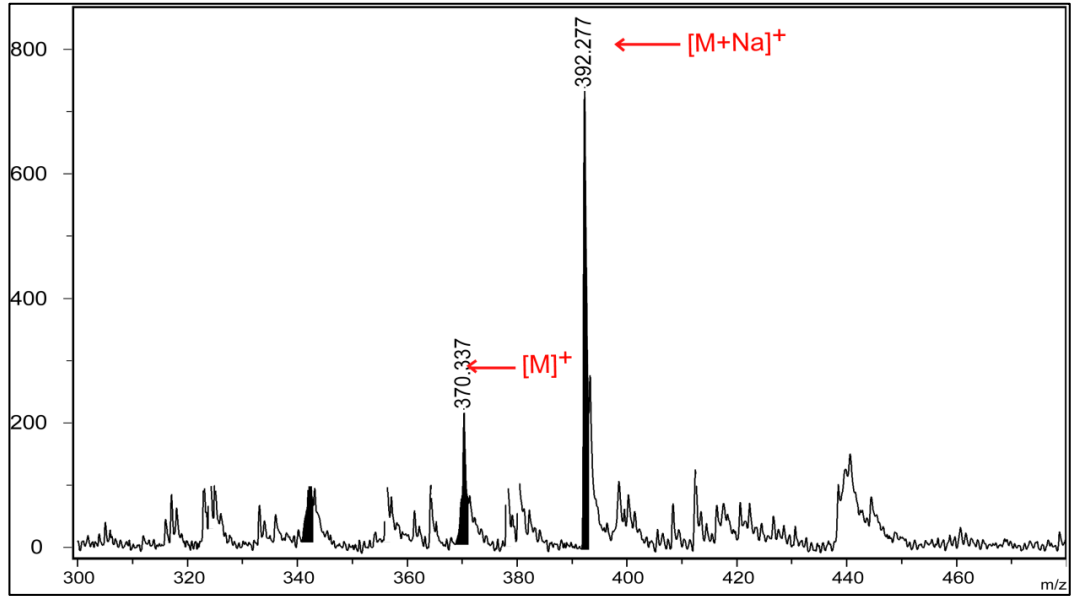
Şekil 7.113: 32 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

4-Nitroftalonitril (**3**) (20 g, 112 mmol, 4 eq) ve kuru K_2CO_3 (38 g, 280 mmol, 10 eq) DMF (100 mL) içerisine ilave edildi. Homojen bir karışım olduktan sonra bu karışıma 1,6- heksandiol (3.3 g, 28 mmol, 1 eq) ilave edildi ve oda sıcaklığında 72 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına su (250 mL) ilave edildi ve çöken katılar adi süzgeç kağıdı ile süzüldü. Elde edilen katılar diklorometan/hekzan (1:3) sistemi ile kolon kromatografi (silikajel, DCM/hekzan) kullanılarak saflaştırıldı. Krem renkli madde elde edildi [96].

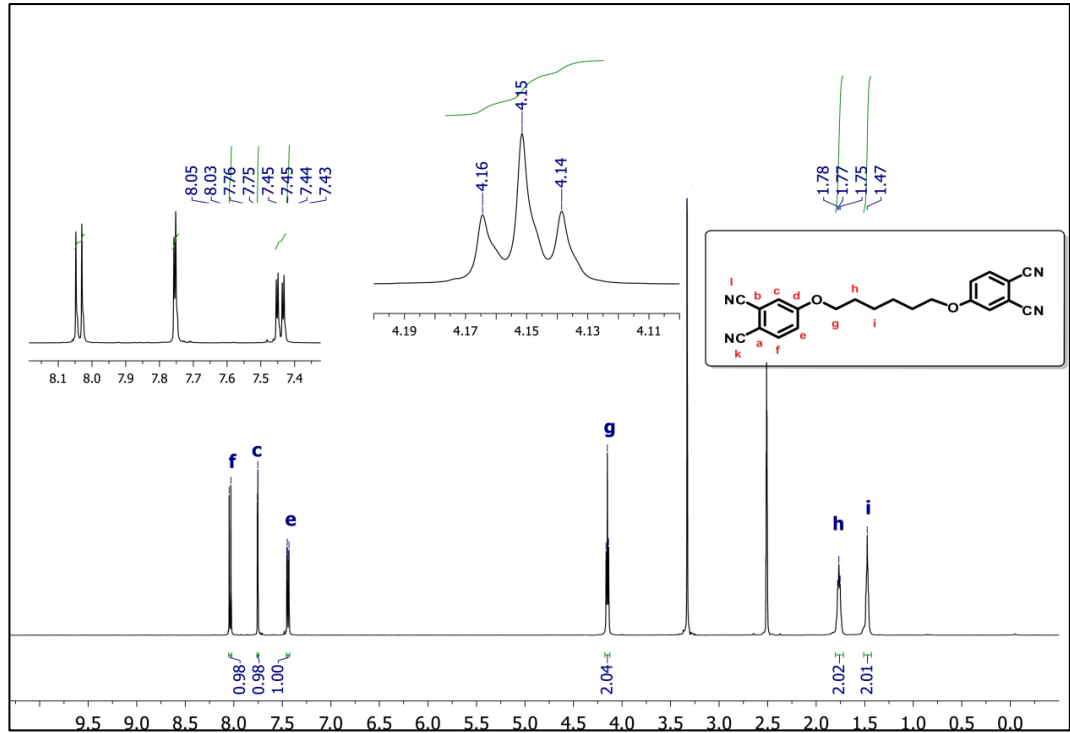
- $C_{22}H_{18}N_4O_2$, MA: 370.40 g/mol
- Verim: %42 (4.2 g)
- Erime noktası: 175 - 176 °C
- IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 3076, 3051, 2950, 2871, 2229, 1600, 1560, 1491, 1468, 1431, 1402, 1305, 1282, 1255, 1206, 1180, 1169, 1095, 1000, 897, 852, 831, 746, 727, 707.
- MS (MALDI-TOF) (CHCA): m/z : 392.27 $[M+Na]^+$, 370.33 $[M]^+$
- ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6); δ ppm: 8.0 (d, 2H), 7.7 (d, 2H), 7.4 (dd, 2H), 4.1 (t, 4H), 1.7, (m, 4H), 1.5 (s, 4H)
- ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6); δ ppm: 162.5, 136.2, 120.7, 120.5, 116.8, 116.7, 116.2, 106.2, 69.4, 28.6, 25.4.



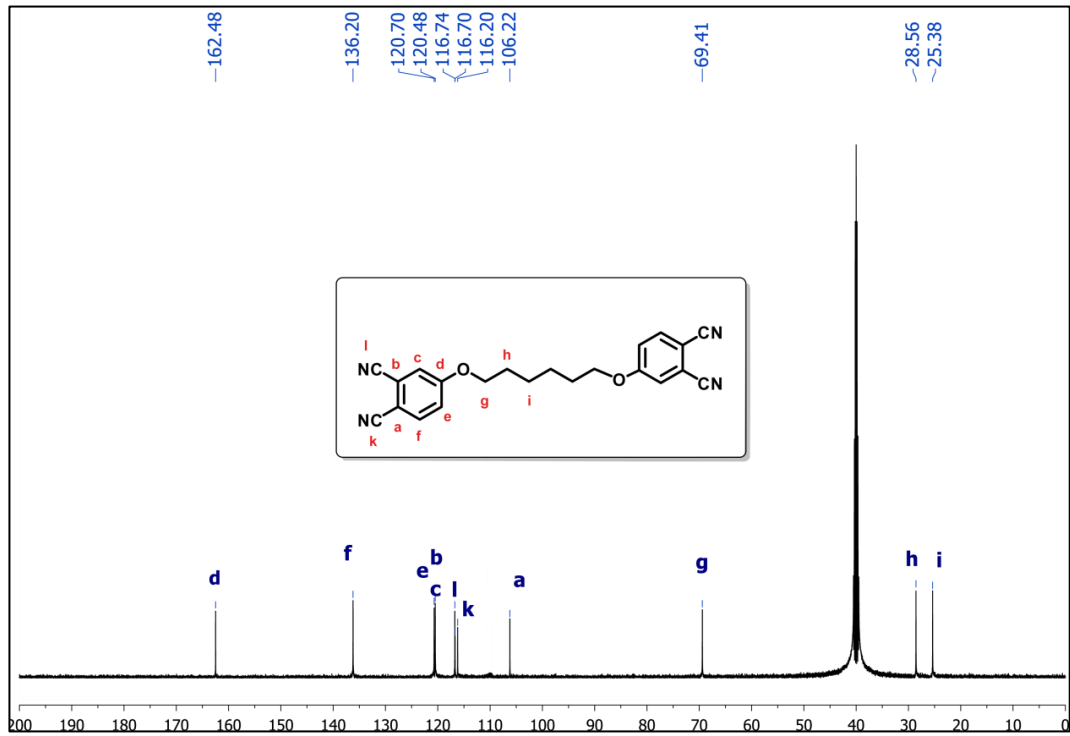
Şekil 7.114: 32 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 7.115: 32 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: CHCA).



Şekil 7.116: **32** Bileşiğinin DMSO-*d*₆ İçinde Alınan ¹H-NMR Spektrumu.

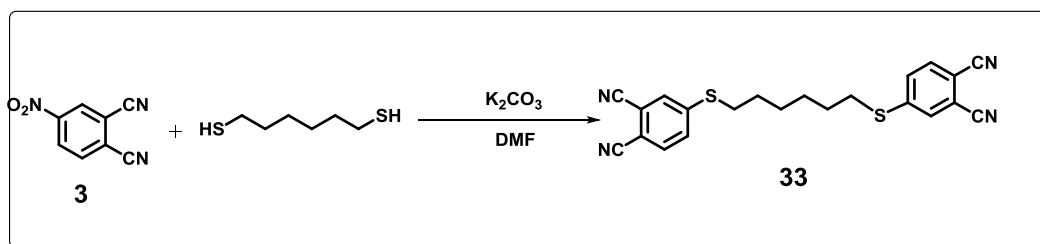


Şekil 7.117: **32** Bileşiğinin DMSO-*d*₆ İçinde Alınan ¹³C-NMR Spektrumu.

Tablo 7.22: **32** Bileşğine Ait ^1H ve ^{13}C -NMR Verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
f	8.0 (d, 2H)	136.2	8.8
c	7.7 (d, 2H)	116.8	2.6
e	7.4 (dd, 2H)	120.7	8.8, 2.6
g	4.1 (t, 4H)	69.4	6.5
h	1.7 (m, 4H)	28.6	-
i	1.5 (s, 4H)	25.4	-
d	-	162.5	-
b	-	120.5	-
l	-	116.7	-
k		116.2	
a		106.2	

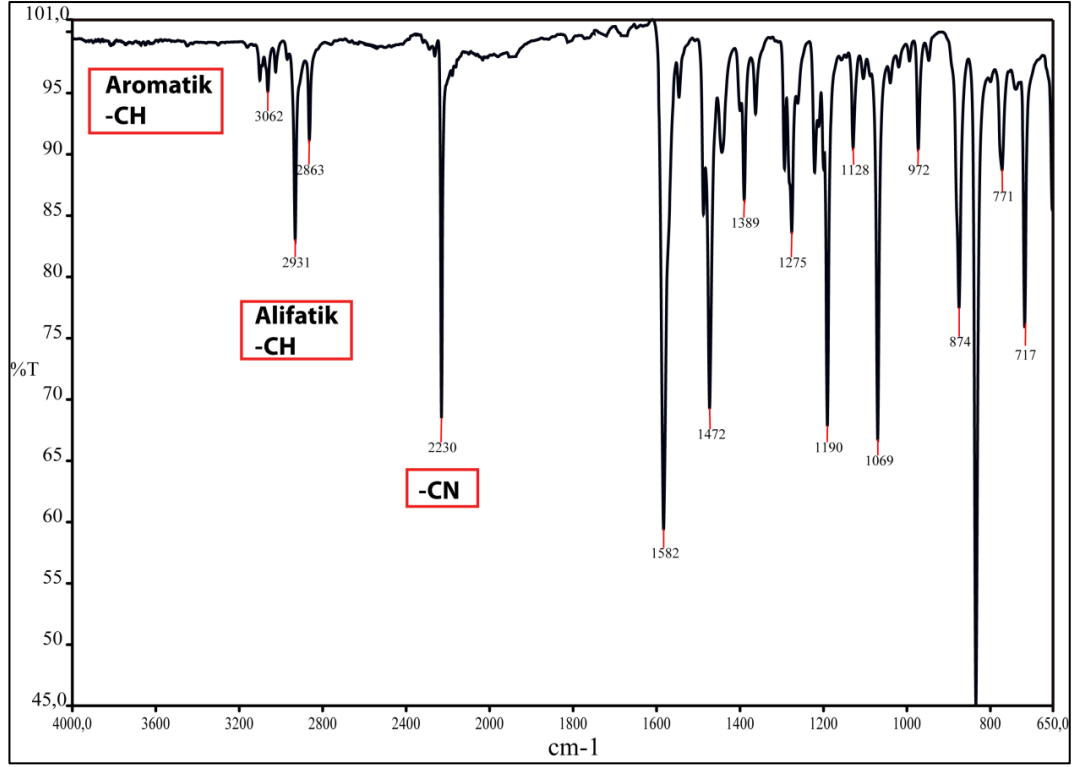
7.2.33. 33 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



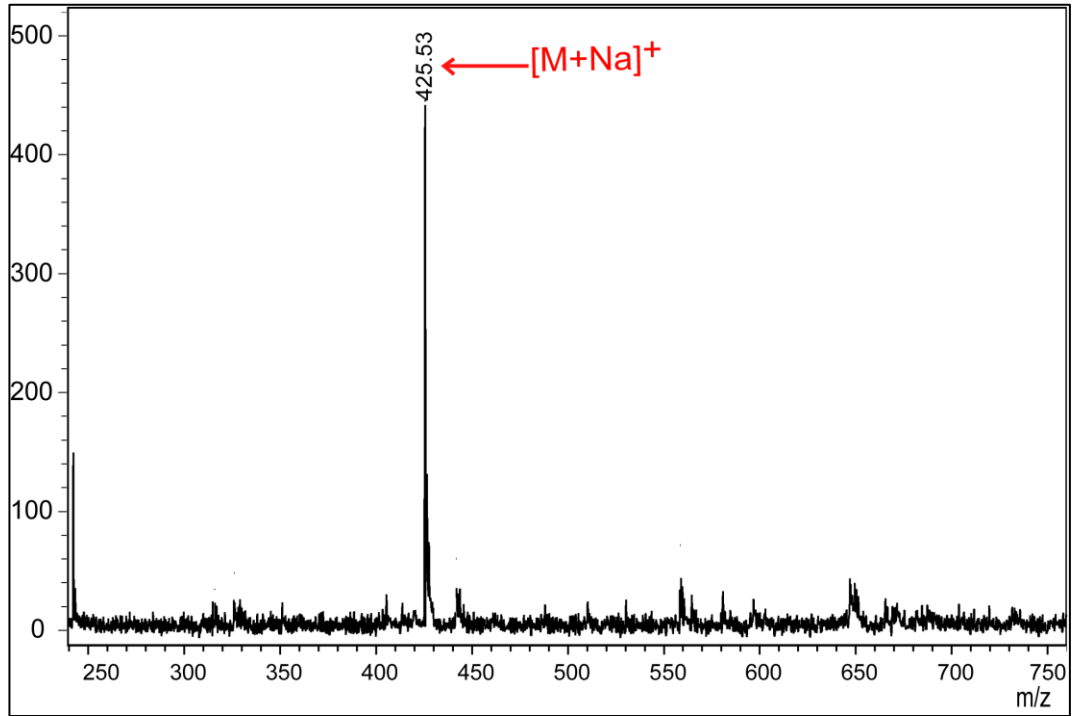
Şekil 7.118: 33 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

4-Nitroftalonitril (3) (16.4 g, 95 mmol, 2.5 eq) ve kuru K_2CO_3 (42 g, 304 mmol, 8eq) DMF (100 mL) ilave edildi homojen bir karışım olduktan sonra 1,6- heksanditiyol (5.7 g, 6 mL, 38 mmol, 1 eq) de ilave edildi ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına su (250 mL) ilave edildi ve karışımda çöken katılar adi süzgeç kağıdı ile süzüldü. Elde edilen katılar diklorometan/etanol sistemi ile kolon kromatografi (silikajel, DCM/etanol) kullanılarak saflaştırıldı. Krem renkli madde elde edildi [97].

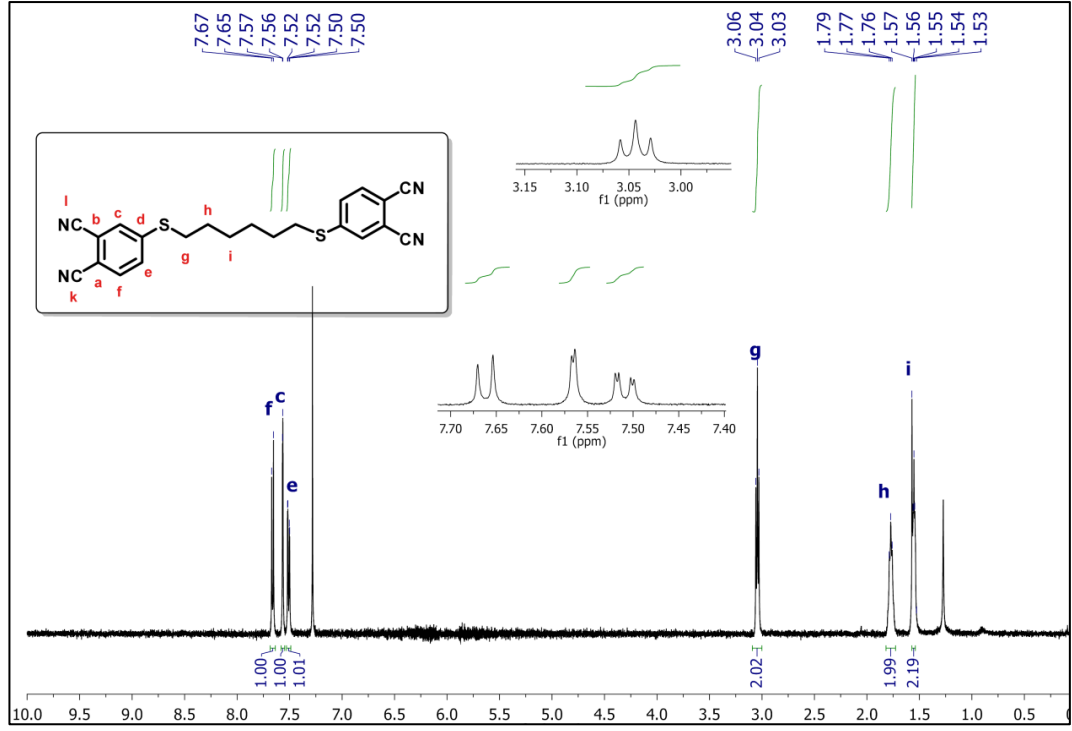
- $C_{22}H_{18}N_4S_2$, MA: 402.54 g/mol
- Verim: %60 (9.1 g)
- Erime noktası: 190 - 191 °C
- IR [ν_{max} (cm^{-1}): 3062, 2931, 2863, 2230, 1583, 1545, 1487, 1472, 1443, 1389, 1362, 1293, 1275, 1220, 1190, 1128, 1069, 972, 874, 835, 771, 717.
- MS (MALDI-TOF) (DIT): m/z : 425.34 $[M+Na]^+$
- ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$); δ ppm: . 7.7 (d, 2H), 7.6 (d, 2H), 7.5 (dd, 2H), 3.0 (t, 4H), 1.8 (m, 4H), 1.6 (m, 4H).



Şekil 7.119: 33 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 7.120: 33 Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).

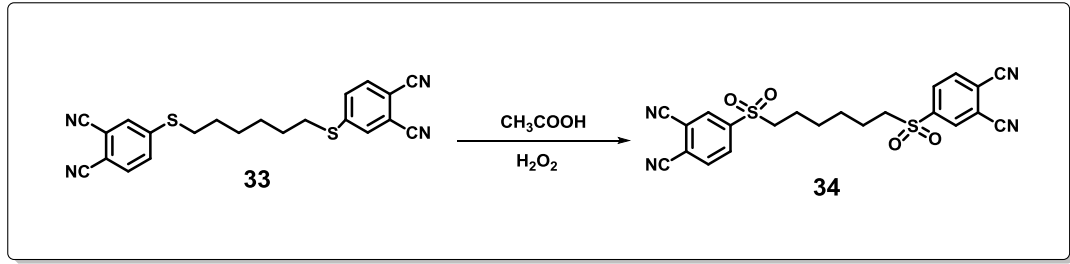


Şekil 7.121: **33** Bileşiğinin CDCl_3 İçinde Alınan ^1H -NMR Spektrumu.

Tablo 7.23: **33** Bileşiğine Ait ^1H -NMR Verileri.

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)
f	7.7 (d, 2H)	8.3
c	7.6 (d, 2H)	1.7
e	7.5 (dd, 2H)	8.4, 1.9
g	3.0 (t, 4H)	7.3
h	1.8 (m, 4H)	-
i	1.6 (m, 4H)	-

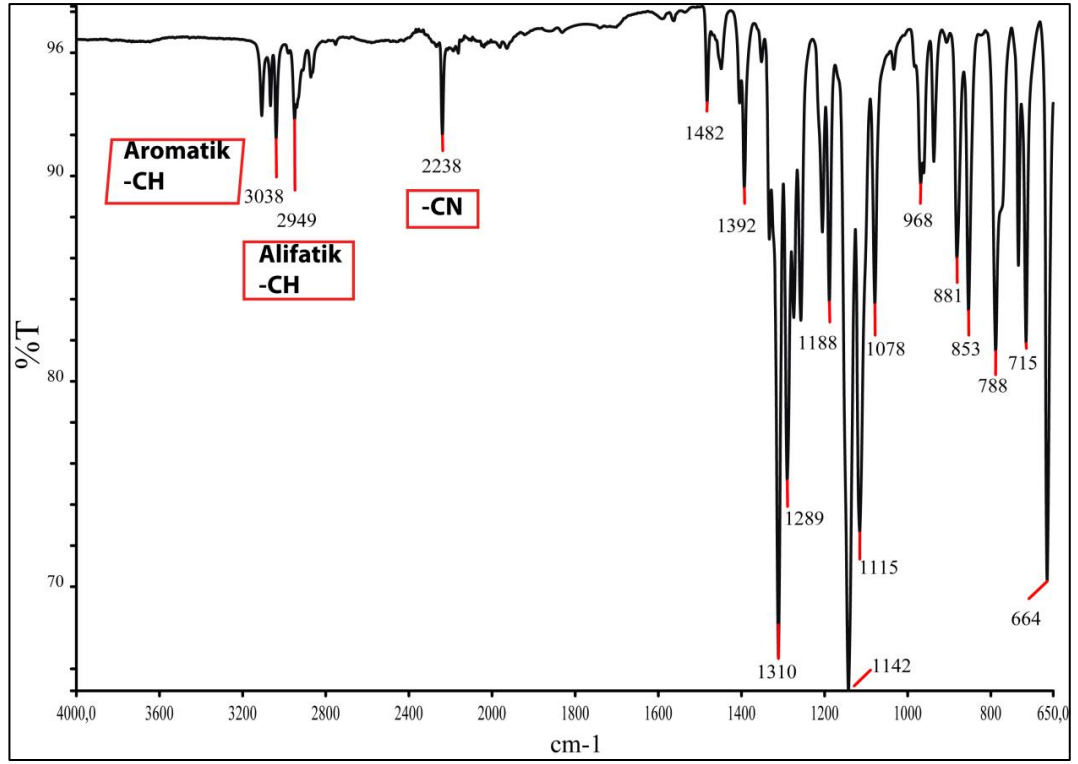
7.2.34. 34 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



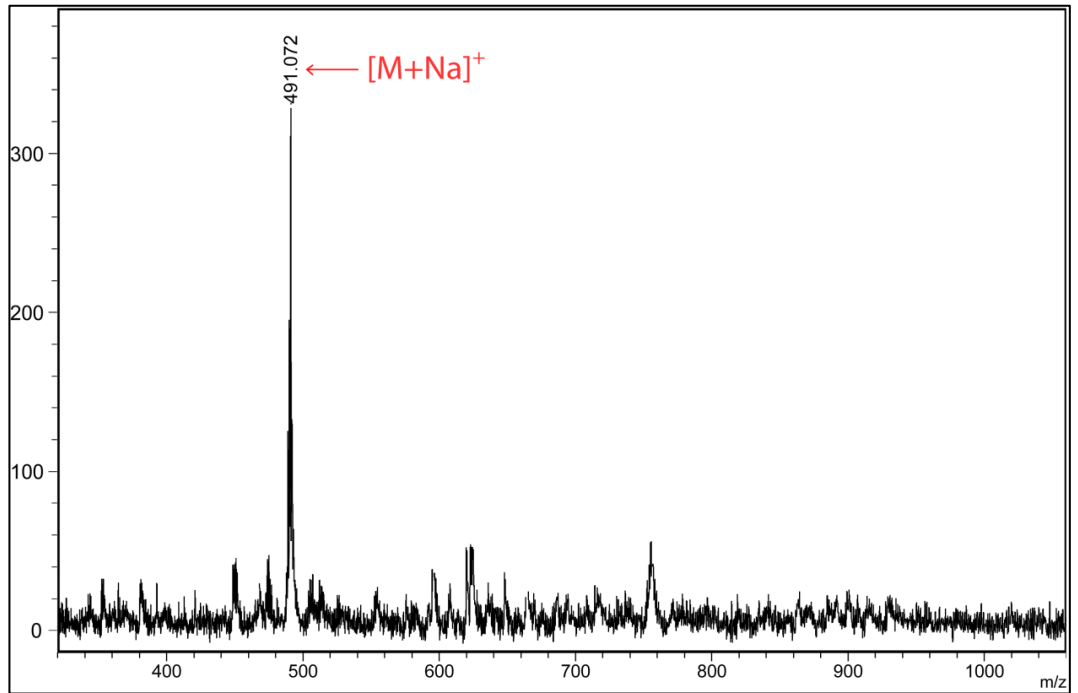
Şekil 7.122: **34** Numaralı Bileşiğin Sentezi.

33 numaralı bileşiğe (1 g, 2.8 mmol) asetik asit (34 mL) ilave edildi ve kaynama sıcaklığına getirildi. Sonra H_2O_2 (15 mL) 4 saatlik süre içinde her yarım saatte bir 1.9 mL olacak şekilde ilave edildi. 5 saat boyunca kaynatıldı ve sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Çöken katılar G3 filtre ile süzüldü ve su ile birkaç defa yıkandı. Elde edilen katı krem renkli madde kurutuldu [96].

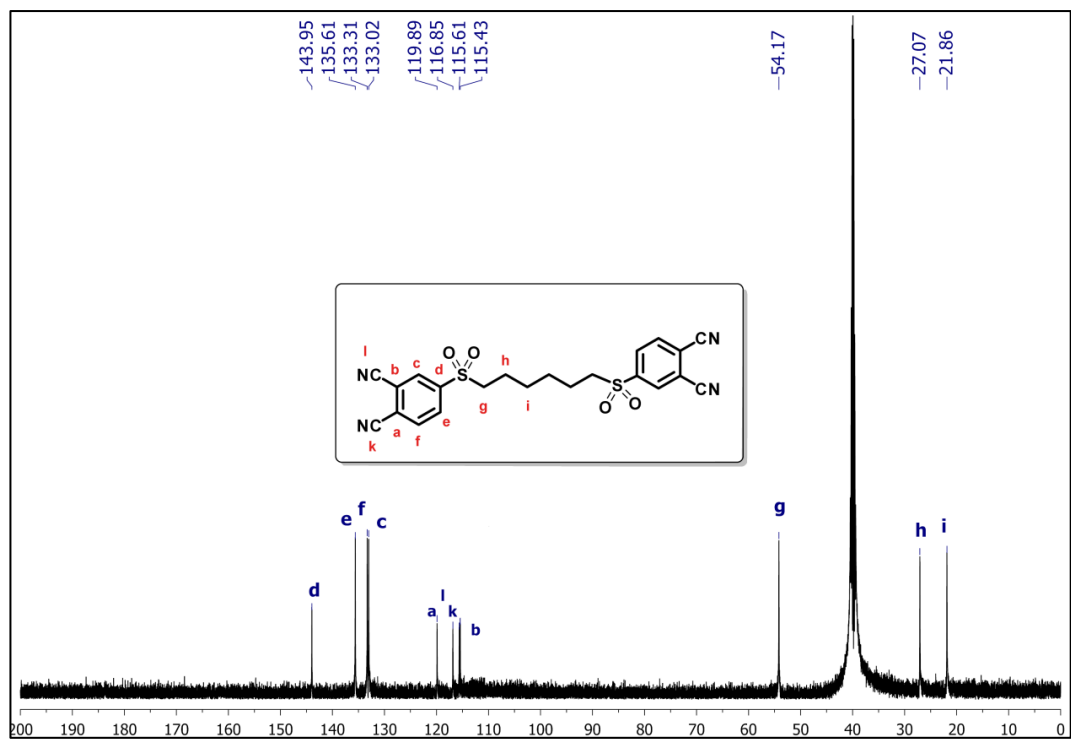
- $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$, MA: 466.53 g/mol.
- Verim: %90 (1 g).
- Erime noktası: $> 250^\circ\text{C}$
- IR [ν_{max} (cm^{-1}): 3108, 3066, 3039, 2950, 2872, 2239, 1592, 1482, 1448, 1404, 1393, 1352, 1331, 1311, 1290, 1274, 1257, 1188, 1115, 1079, 969, 961, 881, 854, 788, 733, 715, 664.
- MS (MALDI-TOF) (DIT): m/z : 491.02 $[\text{M}+\text{Na}]^+$
- ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO-d_6); δ ppm: 143.9, 135.6, 133.3, 133.0, 119.8, 116.8, 115.6, 115.4, 54.2, 27.1, 21.9.



Şekil 7.123: **34** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 7.124: **34** Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).

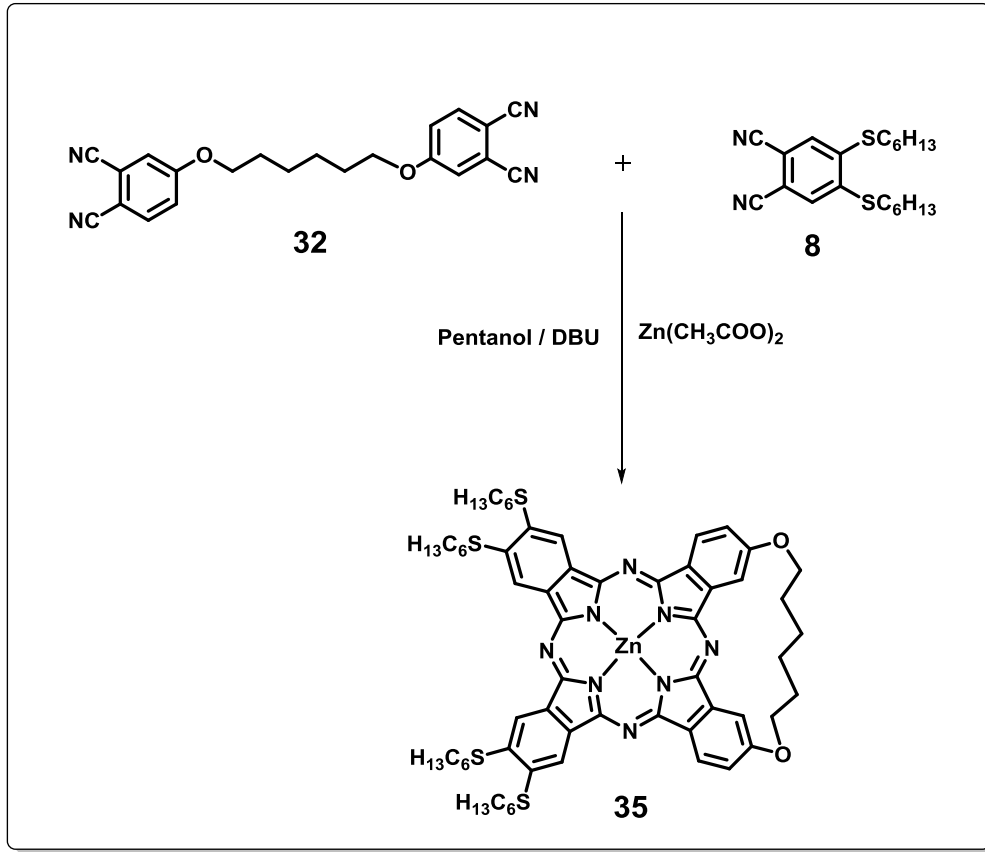


Şekil 7.125: **34** Bileşiğinin DMSO- d_6 İçinde Alınan ^{13}C -NMR Spektrumu.

Tablo 7.24: **34** Bileşiğine Ait ^{13}C -NMR Verileri.

Konum	^{13}C NMR (δ ppm)
d	143.9
e	135.6
f	133.3
c	133.0
a	119.8
l	116.8
k	115.6
b	115.4
g	54.2
h	27.1
i	21.9

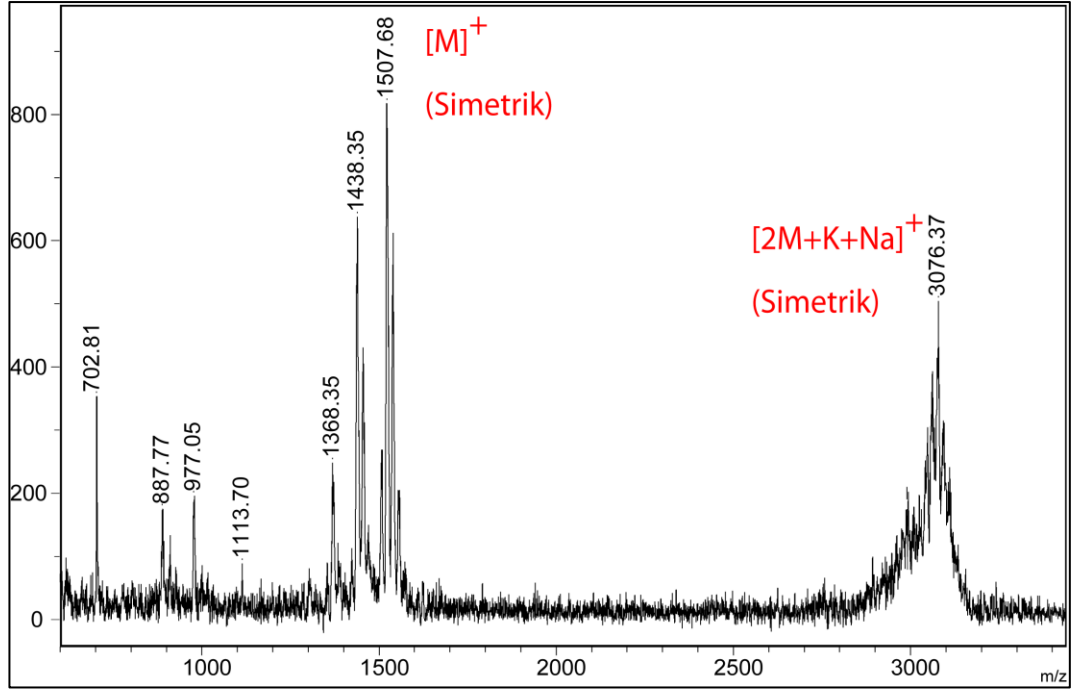
7.2.35. 35 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



Şekil 7.126: 35 Numaralı Bileşiğin Sentezi.

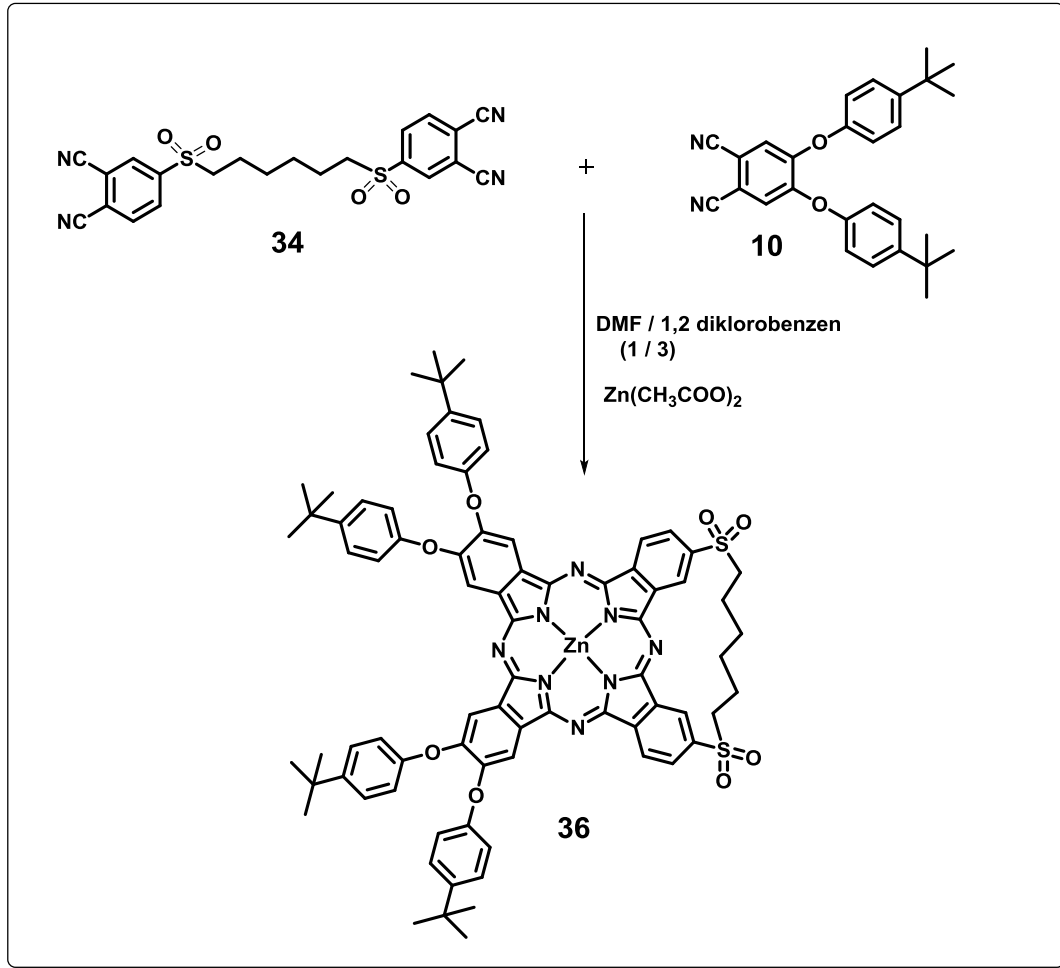
32 numaralı bileşik (0.11 g, 0.3 mmol, 1eq), 4,5-bis(hekzilsülfonil)ftalonitril (8) bileşiği (0.22 g, 0.6 mmol, 2 eq) ve kuru çinkoasetat [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] (0.08 g, 0.42 mmol, 1.5 eq) reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine argon atmosferinde kuru *n*-pentanol (10 mL) ilave edildi ve karışım üzerine 0.5 mL DBU ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon çözücüsü yatay soğutucu ile vakumda çekildi. Daha sonra etil alkol ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen koyu yeşil renkli katı maddede istenilen ürün gözlenmedi.

- $\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_4\text{Zn}$, MA: 1156.95 g/mol
- MS (MALDI-TOF) (DHB): m/z : 1507.68 $[\text{M}]^+$ Simetrik Ftalosiyenin (15), 3076.37 $[2\text{M}+\text{K}+\text{Na}]^+$ Simetrik Ftalosiyenin, 1530.42, 1438.45, 1368.35, 1113.70, 977.05, 887.77, 702.81



Şekil 7.127: 35 Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).

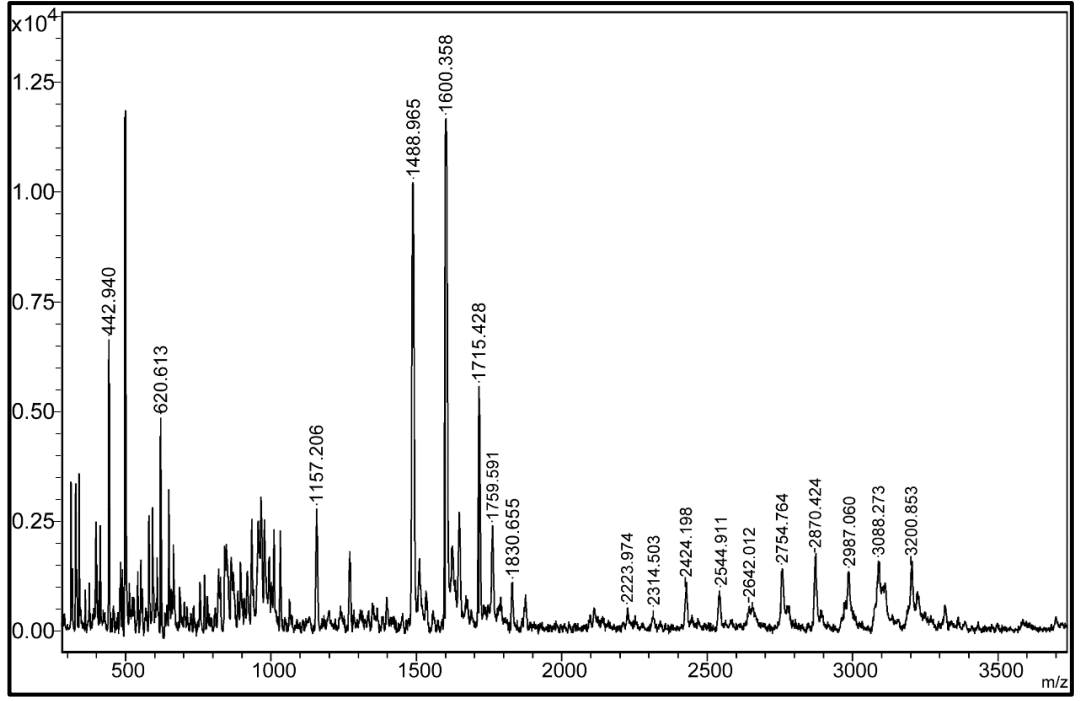
7.2.36. 36 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları



Şekil 7.128: **36** Numaralı Bileşiğin Sentezi.

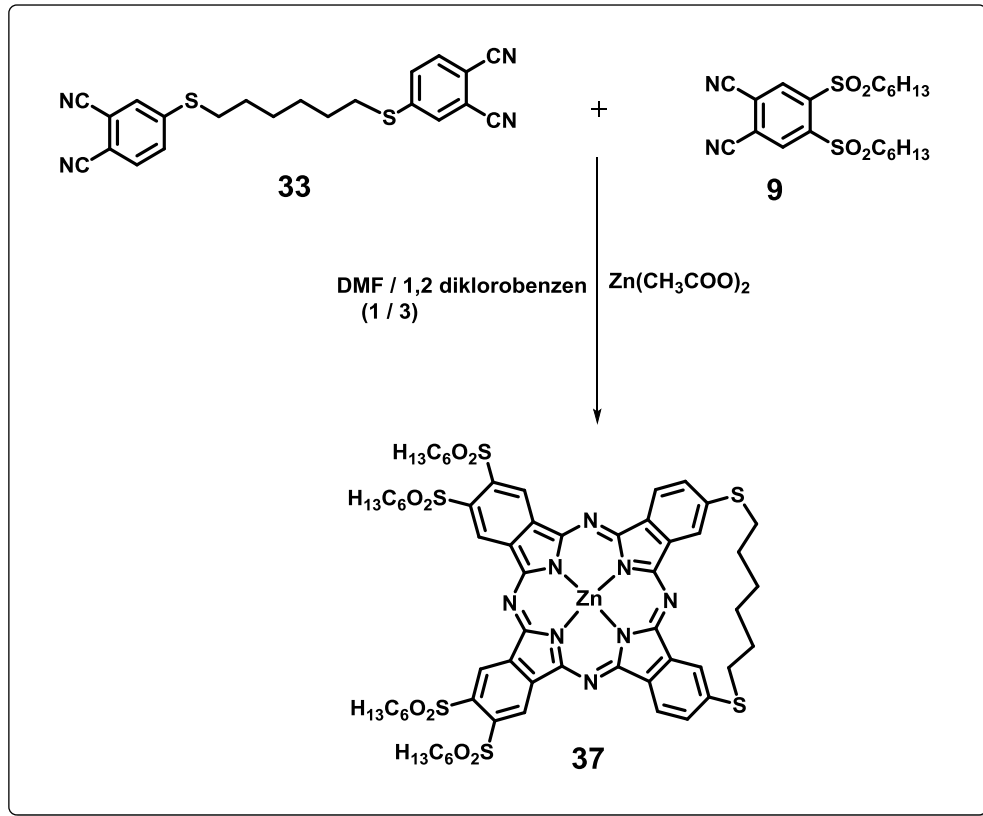
34 numaralı bileşik (0.28 g, 0.6 mmol, 1eq), **10** numaralı bileşiği (0.36 g, 1.2 mmol, 2 eq) ve kuru çinkoasetat $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.16 g, 0.9 mmol, 1.5 eq) bileşiklerini kurutularak 25 mL'lik reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine kuru DMF (2.5 mL) ve 1,2-diklorobenzen (7.5 mL) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyonun çözücüsü vakum altında damıtıldı. Reaksiyon etil alkol ve hekzan ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen koyu yeşil mavi renkli katı maddede istenilen ürün gözlenmedi.

- $\text{C}_{78}\text{H}_{74}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_2\text{Zn}$, MA: 1381.00 g/mol
- MS (MALDI-TOF) (DHB): m/z : 1759.59, 1830.65, 2223.97, 2314.50, 2424.19, 2544.91, 1715.48, 1600.35, 1488.96, 1157.06, 620.61, 442.94.



Şekil 7.129: **36** Bileşiğinin Reaksiyon Karışımına Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).

7.2.37. 37 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları

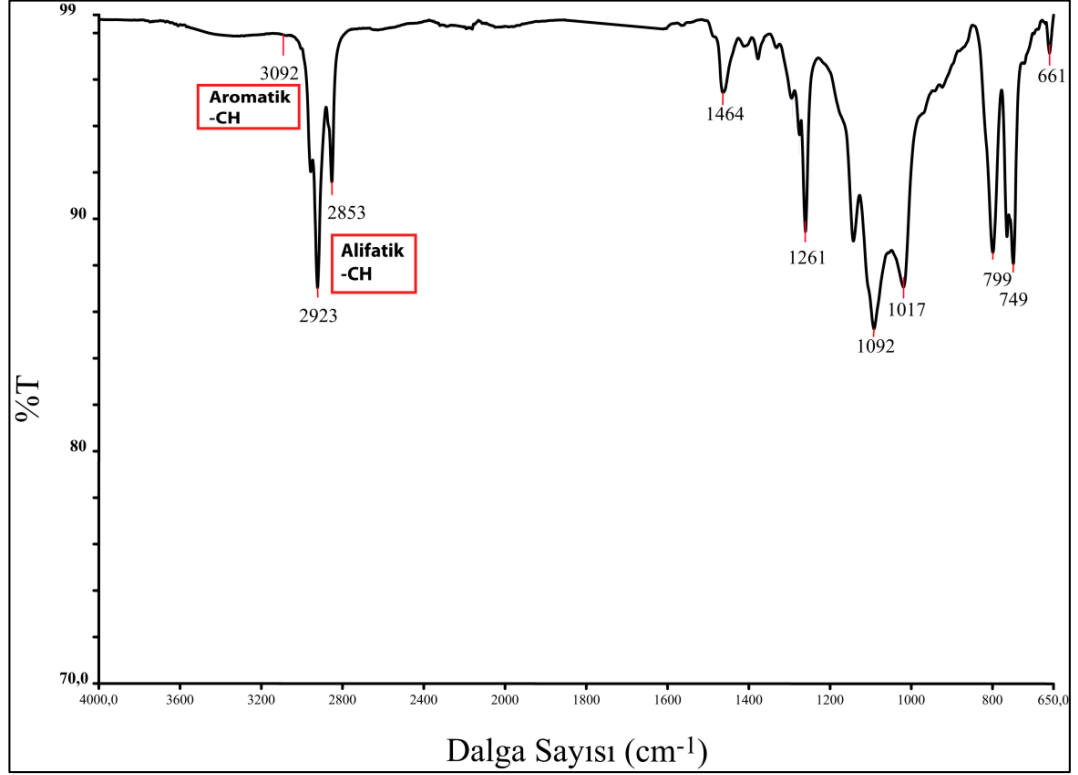


Şekil 7.130: **37** Numaralı Bileşiğin Sentezi.

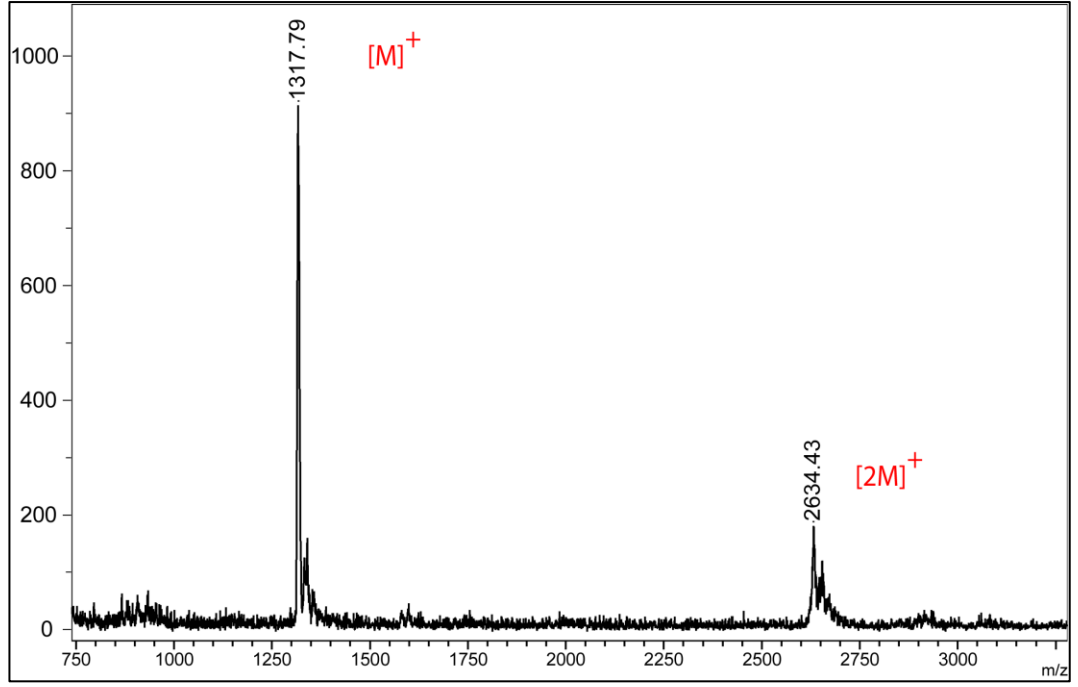
33 numaralı bileşik (0.48 g, 1.2 mmol, 1 eq), **9** numaralı bileşiği (0.5 g, 1.2 mmol, 1 eq) ve kuru çinkoasetat [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] (0.22 g, 1.2 mmol, 1 eq) bileşiklerini kurutularak reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine kuru DMF (2.5 mL, 1 eq) ve 1,2-diklorobenzen (7.5 mL, 3 eq) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyonun çözücüsü vakum altında damıtıldı. Reaksiyon su, etil alkol ve hekzan ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen katılar diklorometan/etanol sistemi ile kolon kromatografisi ve ince tabaka kromatografisi (100:1 diklorometan/etanol) kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil mavi renkli ürün elde edildi.

- $\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_6\text{Zn}$, MA: 1317.06 g/mol
- Verim: %3 (0.01 g)
- Erime noktası: >250 °C
- IR [ν_{max} (cm^{-1})]: 3092, 2959, 2923, 2853, 1464, 1413, 1376, 1293, 1276, 1261, 1139, 1092, 1017, 799, 749, 661.

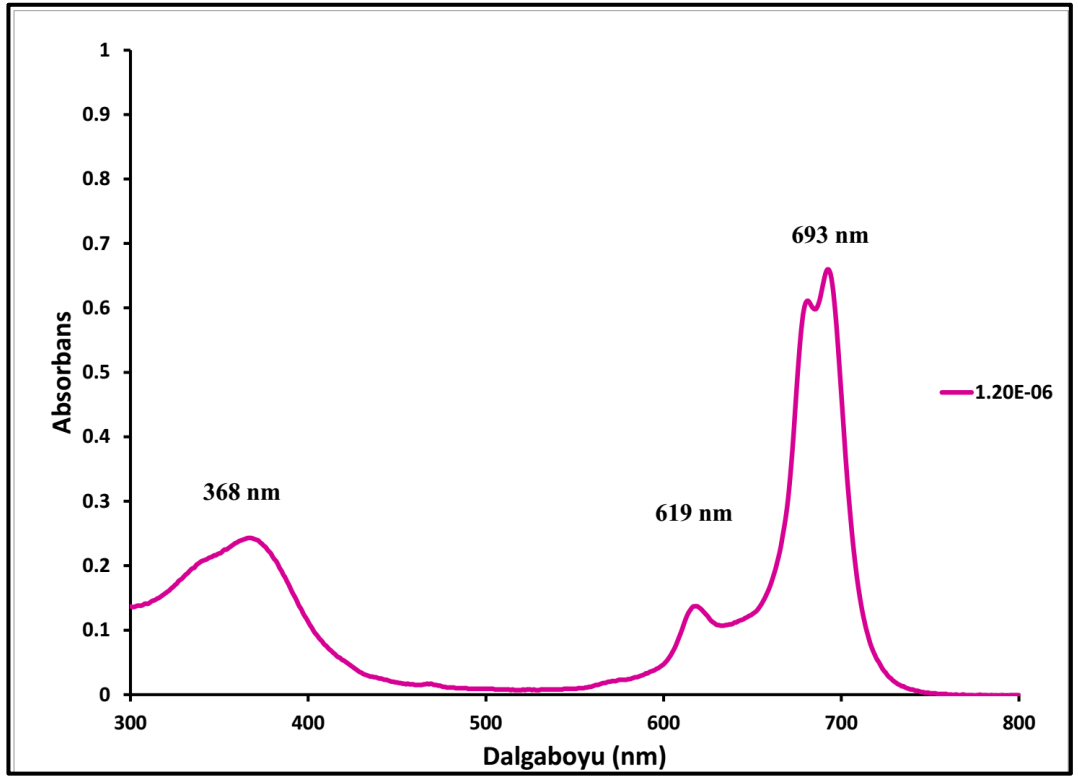
- MS (MALDI-TOF) (DIT): m/z : 1317.79 $[M]^+$, 2634.43 $[2M]^+$
- UV-vis: $CHCl_3$, 1.2×10^{-5} M, λ_{max} /nm (log ϵ): 697 (4.37), 622 (3.71), 366 (3.96)
- UV-vis: DMSO, 1.2×10^{-5} M, λ_{max} /nm (log ϵ): 699 (5.08), 626 (4.39), 350 (4.59)



Şekil 7.131: 37 Bileşğinin FT-IR Spektrumu.



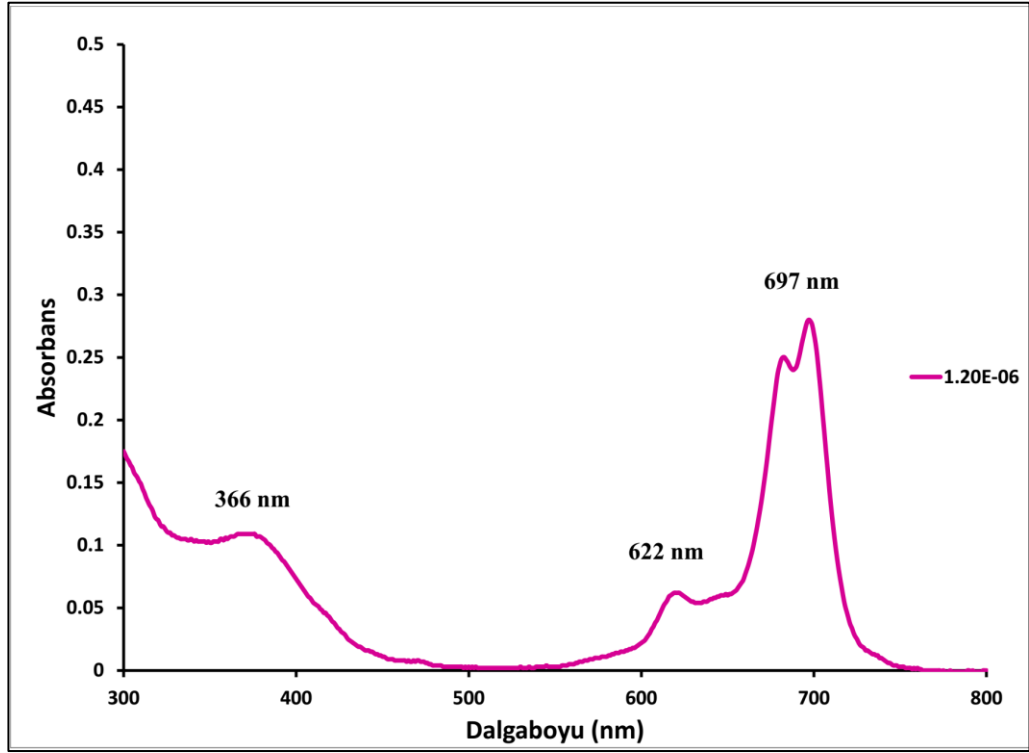
Şekil 7.132: **37** Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).



Şekil 7.133: **37** Bileşiğinin (1.2×10^{-5} M) CHCl₃ İçindeki UV-vis Spektrumu.

Tablo 7.25: **37** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (CHCl₃) Ekstinksiyon katsayıları (ϵ) ve Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$).

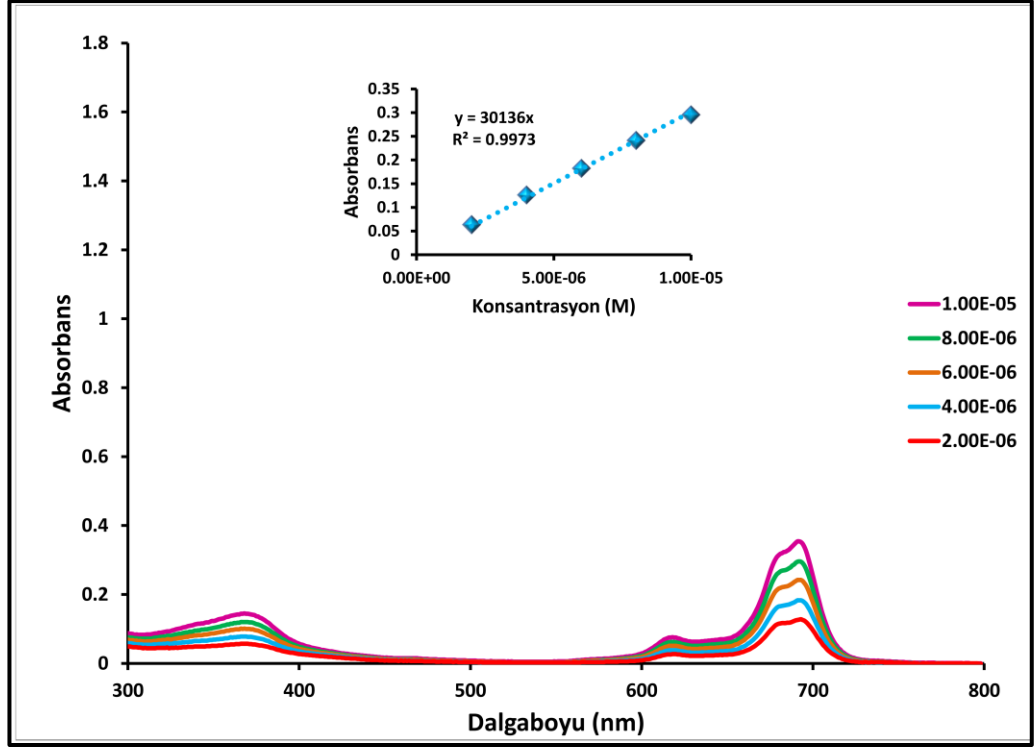
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
37	693	4.74
	619	4.06
	368	4.31



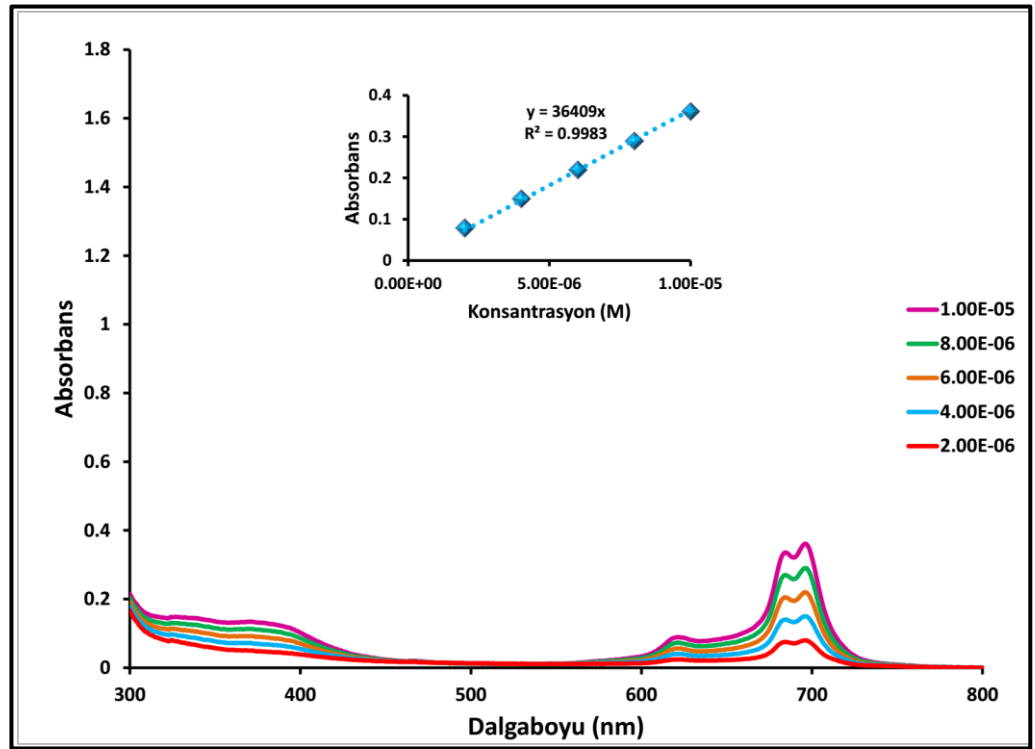
Şekil 7.134: **37** Bileşiğinin (1.2×10^{-5} M) DMSO İçindeki UV-vis Spektrumu.

Tablo 7.26: **37** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (DMSO) Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).

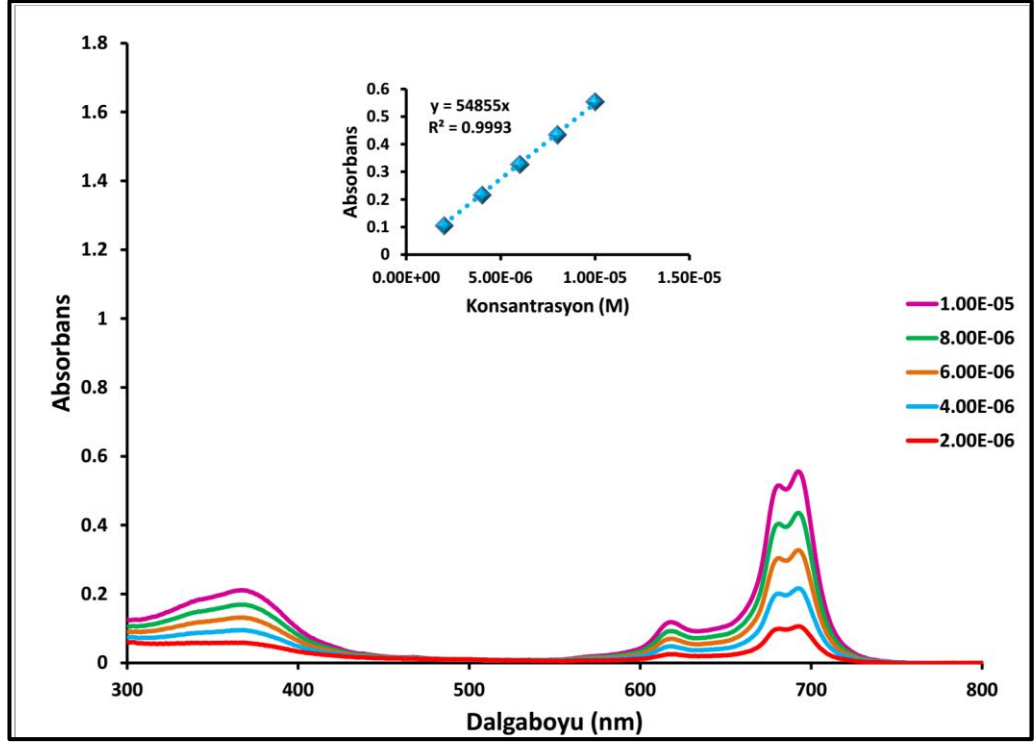
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
37	697	4.37
	622	3.71
	366	3.96



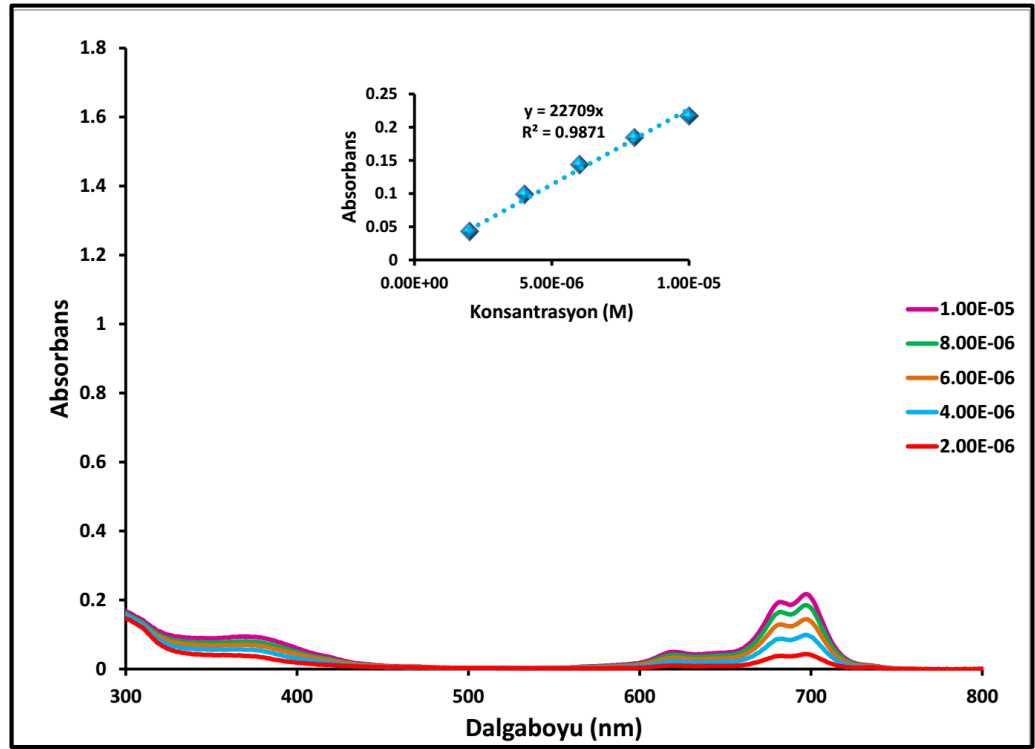
Şekil 7.135: 37 Numaralı Bileşiğin THF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.



Şekil 7.136: 37 Numaralı Bileşiğin Toluene İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.

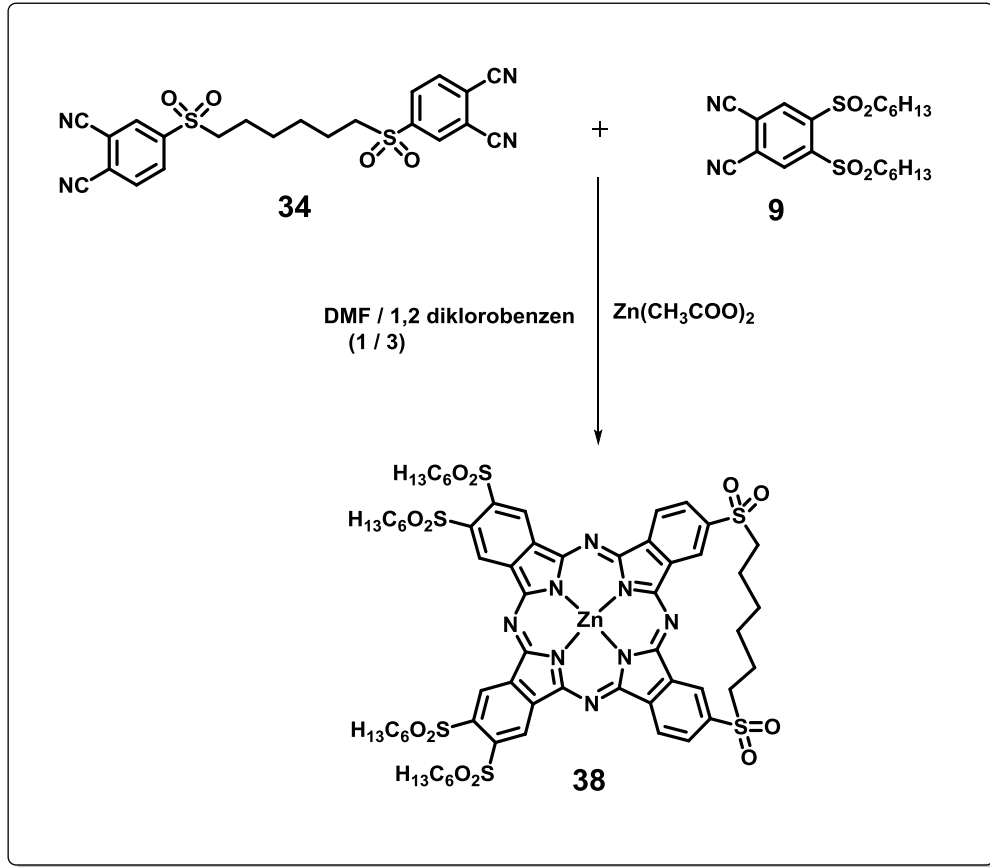


Şekil 7.137: 37 Numaralı Bileşiğin CHCl_3 İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.



Şekil 7.138: 37 Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.

7.2.38. 38 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları

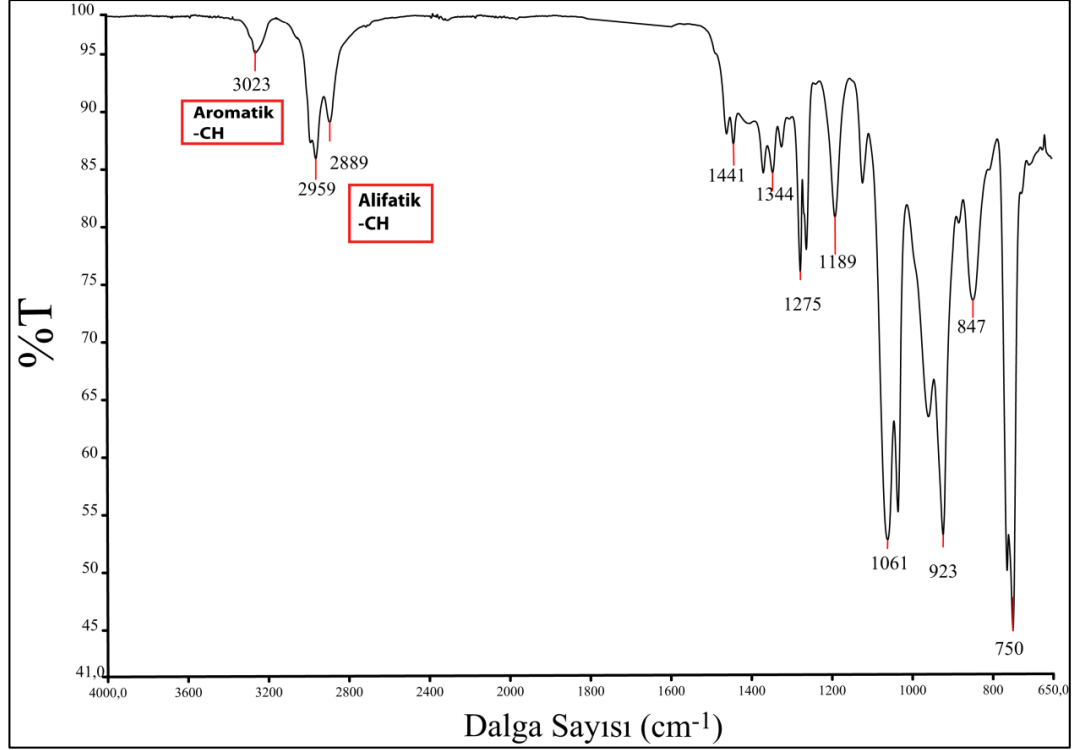


Şekil 7.139: **38** Numaralı Bileşiğin Sentezi.

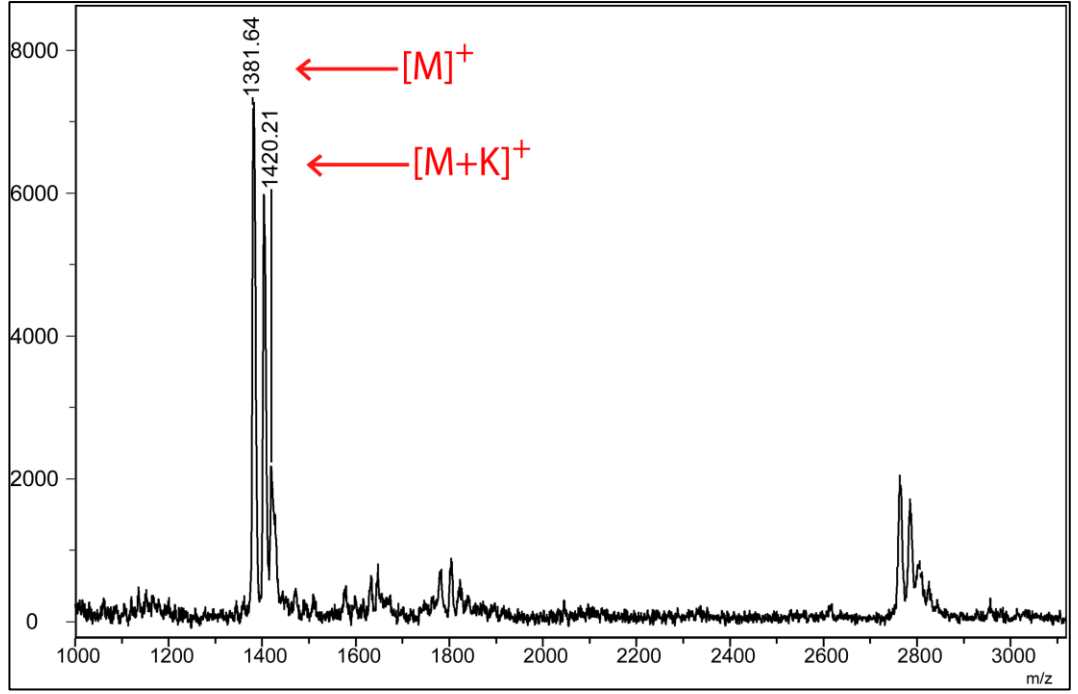
34 numaralı bileşik (0.56 g, 1.2 mmol, 1eq), **9** numaralı bileşik (0.51 g, 1.2 mmol, 1 eq) ve kuru çinkoasetat [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] (0.22 g, 1.2 mmol, 1 eq) bileşikleri kurutularak 25 mL’lik reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine kuru DMF (2.5 mL) ve 1,2-diklorobenzen (7.5 mL) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyonun çözücüsü vakum altında damıtıldı. Reaksiyon etil alkol ve hekzan ile birkaç kez yıkandı. Yeşil mavi renkli ürün elde edildi. Elde edilen katılar diklorometan/etanol sistemi ile kolon kromatografisi ve ince tabaka kromatografisi (50:1 diklorometan/etanol) kullanılarak saflaştırıldı. Yeşil mavi renkli ürün elde edildi.

- $\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_6\text{Zn}$, MA: 1381.06 g/mol
- Verim: %4 (0.013 g)
- Erime noktası: >250 °C

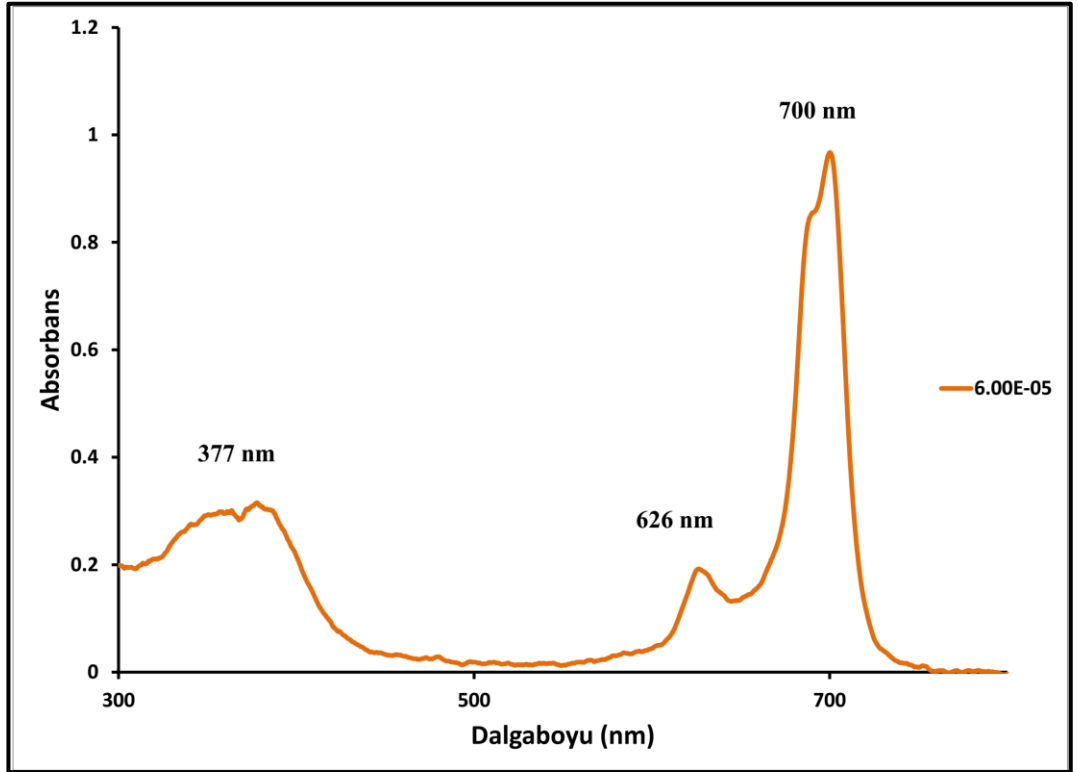
- IR [$\nu_{\max}$ (cm^{-1})]: 3023, 2959, 2889, 1457, 1441, 1367, 1344, 1275, 1260, 1189, 1120, 1061, 1035, 959, 923, 847, 764, 750, 741.
- MS (MALDI-TOF) (DIT): m/z : 1381.64 $[\text{M}]^+$, 1420.21 $[\text{M}+\text{K}]^+$
- UV-vis: CHCl_3 , 6×10^{-6} M, $\lambda_{\max}$ /nm ($\log \epsilon$): 700 (5.21), 626 (4.50), 377 (4.72).
- UV-vis: DMSO, 1.2×10^{-5} M, $\lambda_{\max}$ /nm ($\log \epsilon$): 699 (5.08), 626 (4.39), 350 (4.59).



Şekil 7.140: **38** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



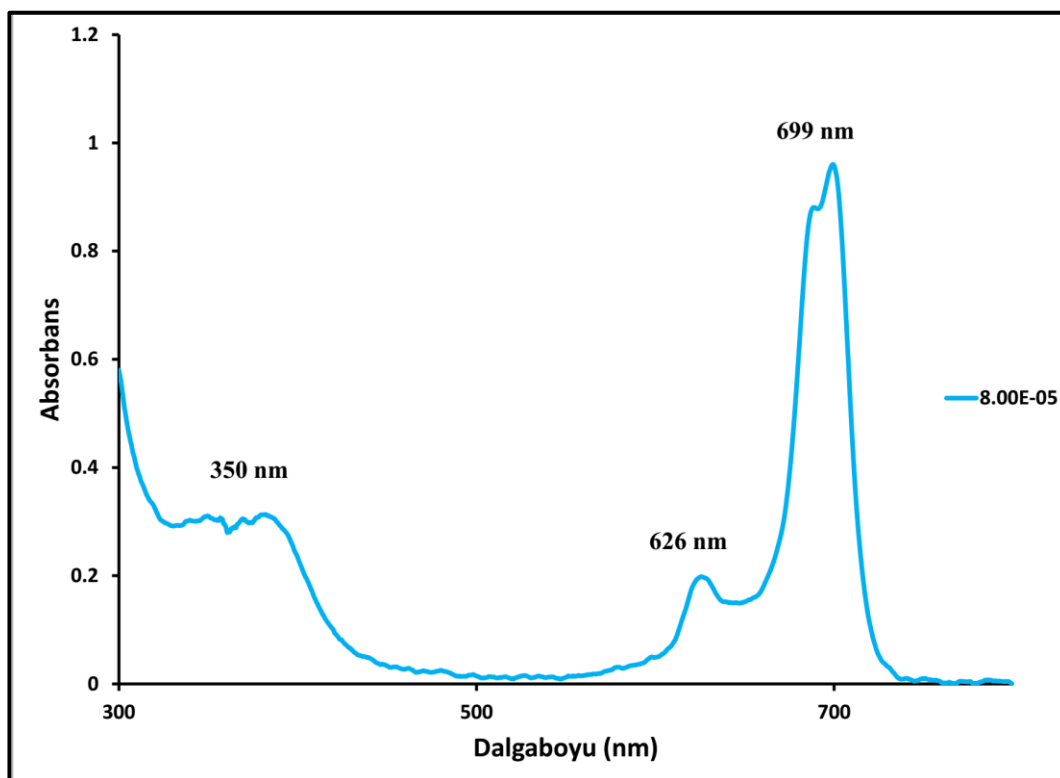
Şekil 7.141: **38** Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DIT).



Şekil 7.142: **38** Bileşiğinin (6×10^{-6} M) CHCl_3 İçindeki UV-vis Spektrumu.

Tablo 7.27: **38** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (CHCl₃) Ekstinksiyon katsayıları (ϵ) ve Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$).

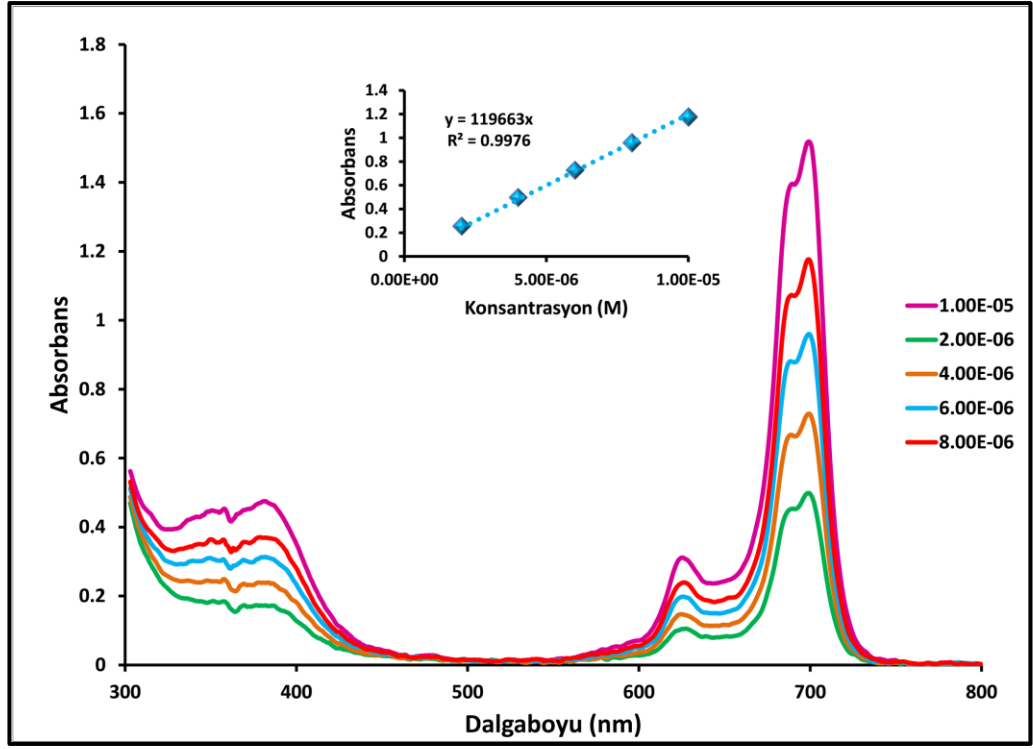
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
38	700	5.21
	626	4.50
	377	4.72



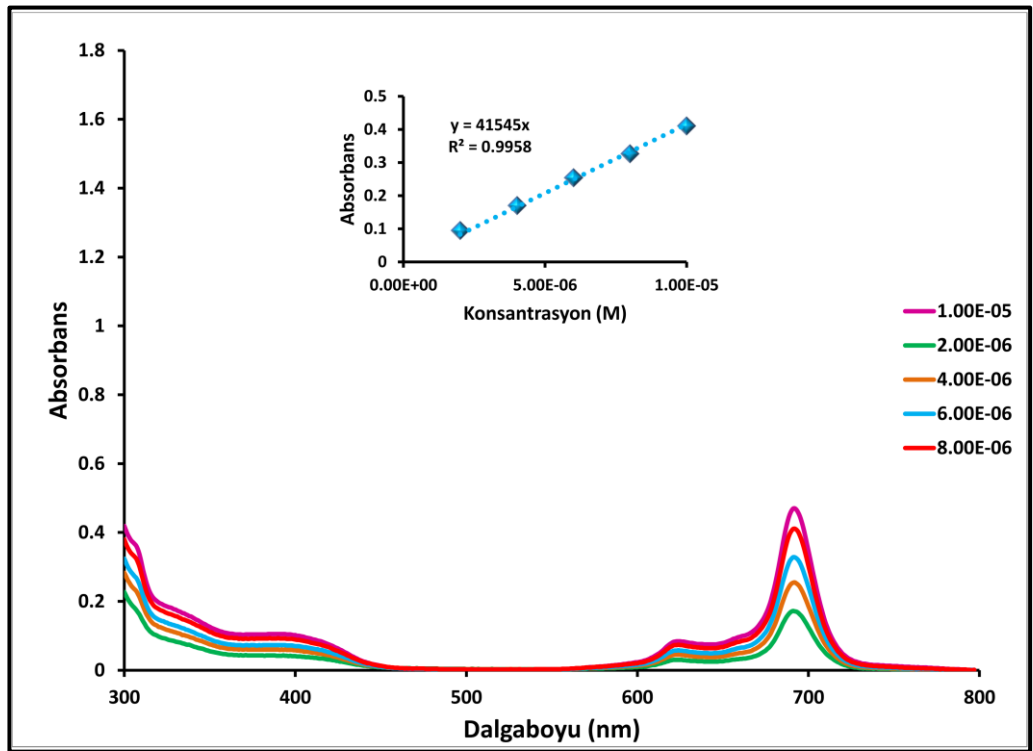
Şekil 7.143: **38** Bileşiğinin (8×10^{-6} M) THF İçindeki UV-vis Spektrumu.

Tablo 7.28: **38** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (THF) Ekstinksiyon katsayıları (ϵ) ve Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$).

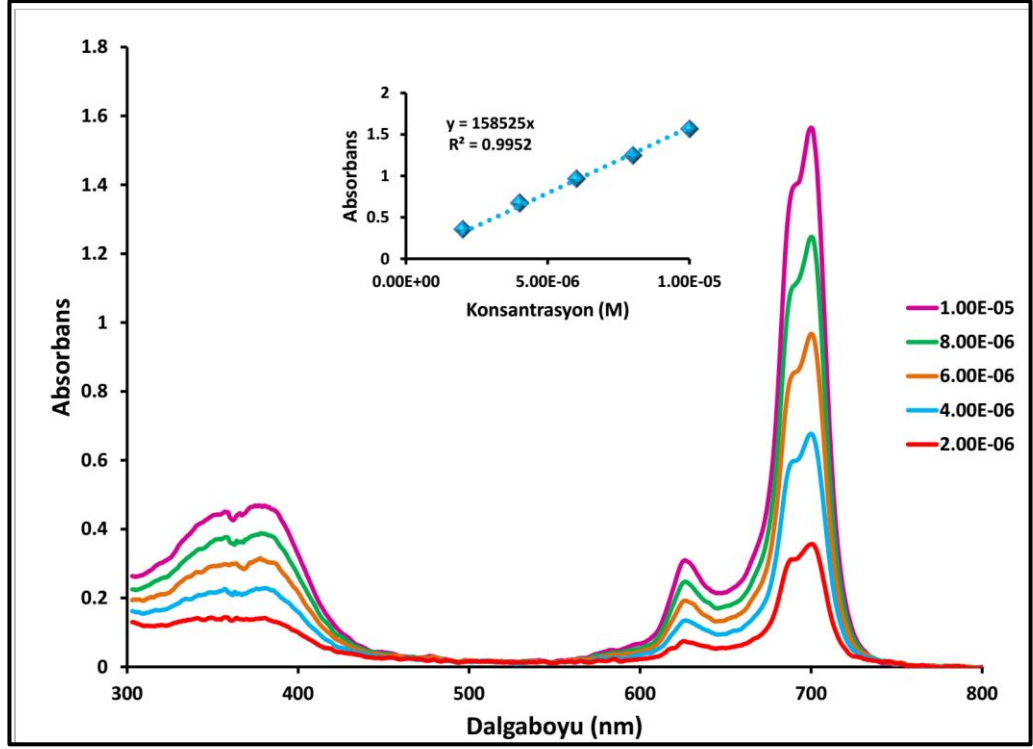
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
38	699	5.08
	626	4.39
	350	4.59



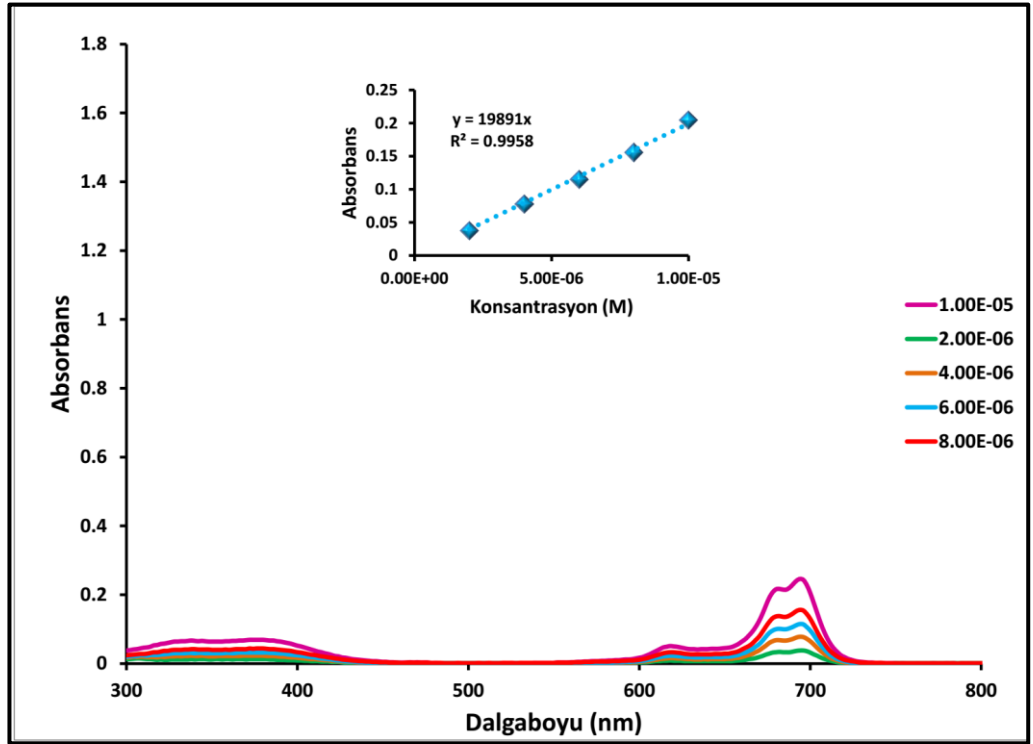
Şekil 7.144: **38** Numaralı Bileşiğin THF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.



Şekil 7.145: **38** Numaralı Bileşiğin Toluen İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.

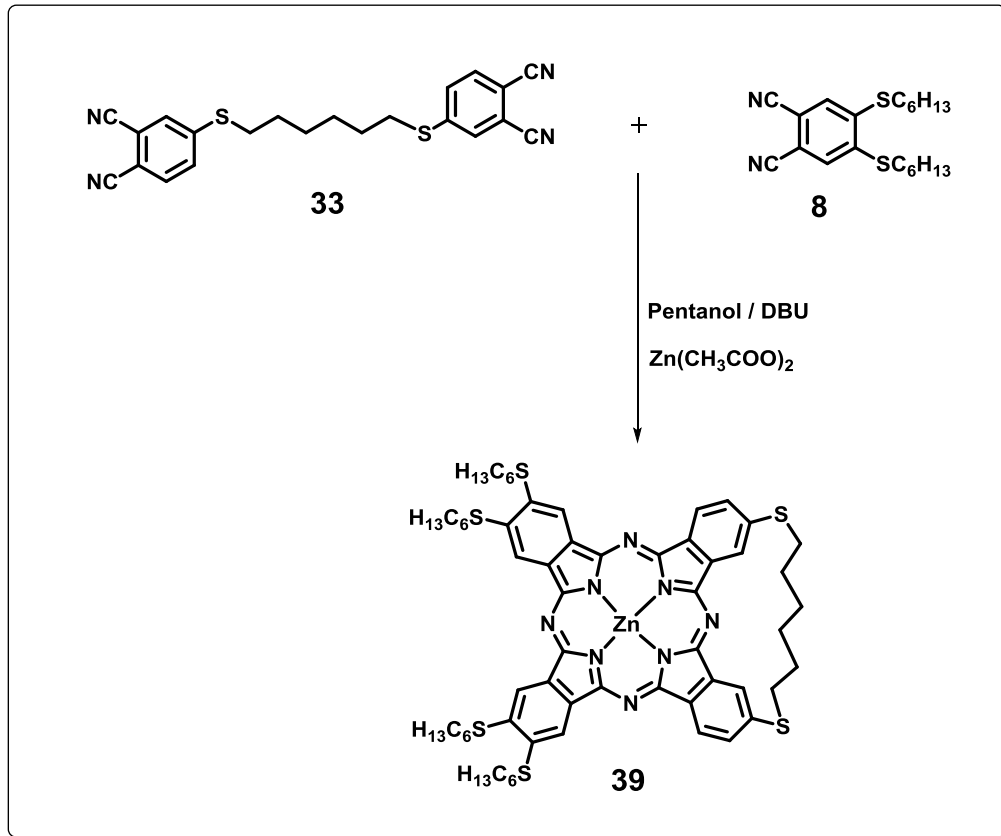


Şekil 7.146: **38** Numaralı Bileşiğin CHCl_3 İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.



Şekil 7.147: **38** Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.

7.2.39. 39 Numaralı Bileşiğin Sentezi ve Spektrumları

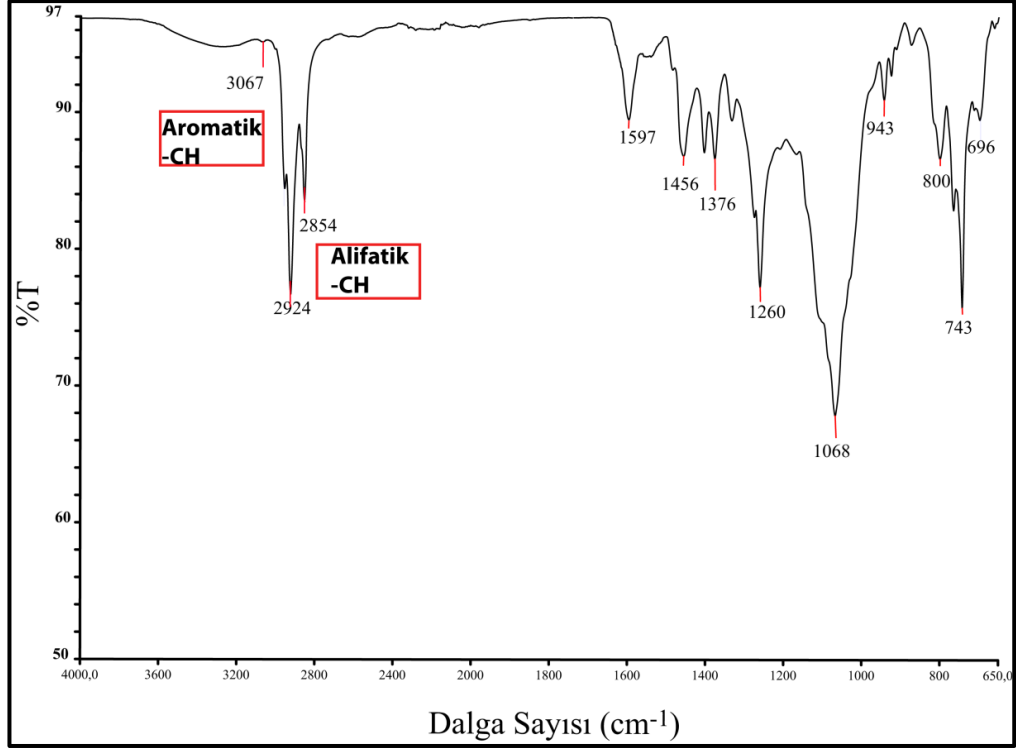


Şekil 7.148: **39** Numaralı Bileşiğin Sentezi.

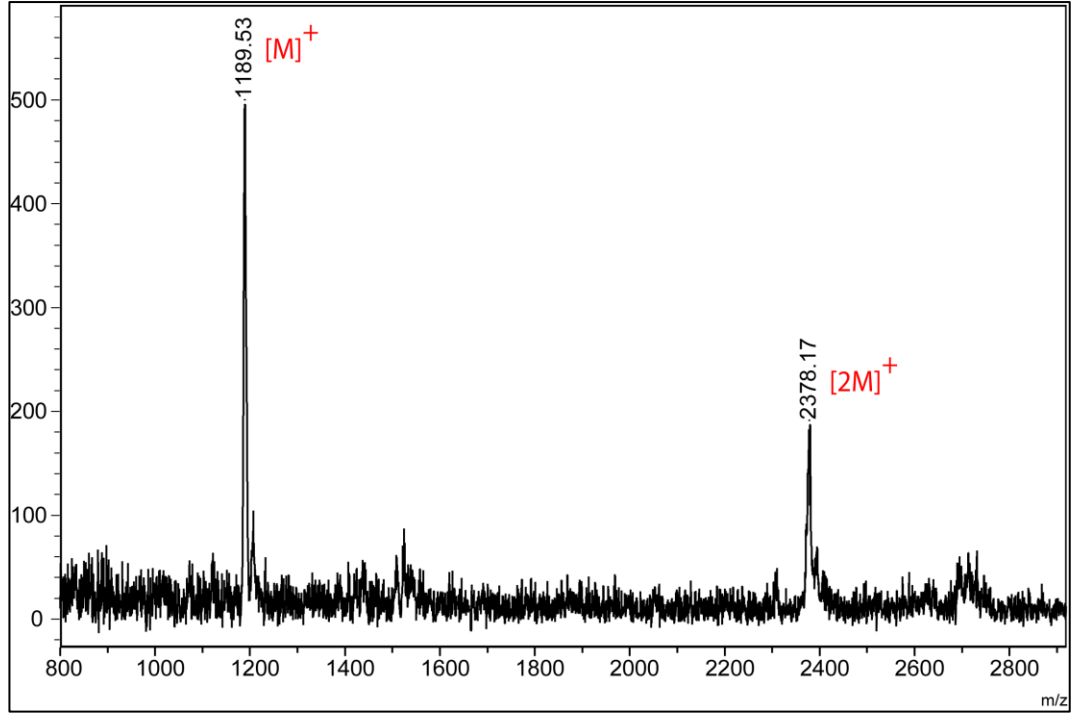
33 numaralı bileşik (0.48 g, 1.2 mmol, 1eq), **8** numaralı bileşik (0.43 g, 1.2 mmol, 1 eq) ve kuru çinkoasetat [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] (0.22 g, 1.2 mmol, 1 eq) reaksiyon balonuna konuldu. Üzerine kuru *n*-pentanol (10 mL) ilave edildi ve karışım üzerine 0.5 mL DBU ilave edilerek geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra etil alkol ve su ile birkaç kez yıkandı. Koyu yeşil renkli ürün elde edildi. Elde edilen katılar diklorometan/etanol sistemi ile kolon kromatografi ve ince tabaka kromatografisi (100:1 diklorometan/etanol) kullanılarak saflaştırıldı. Koyu yeşil renkli ürün elde edildi.

- $\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{N}_8\text{S}_6\text{Zn}$, MA: 1189.08 g/mol
- Verim: %7 (0.02 g)
- Erime noktası: >250 °C

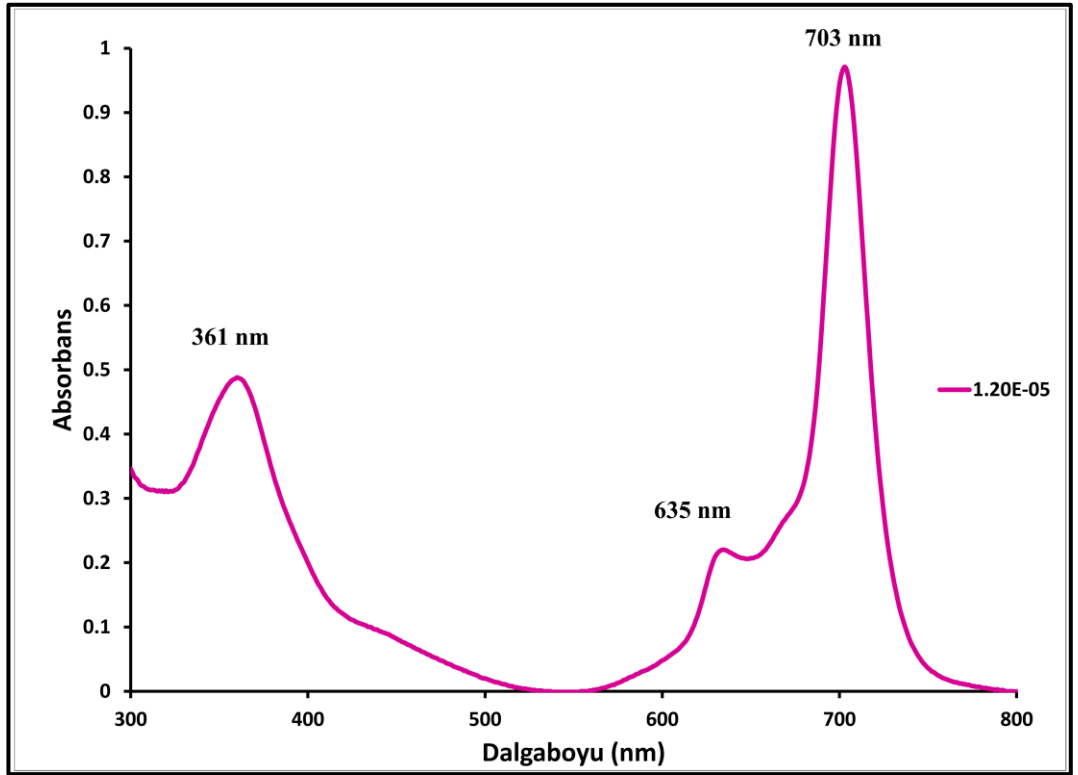
- IR [$\nu_{\max}$ (cm^{-1})]: 3067, 2959, 2924, 2854, 1597, 1456, 1403, 1376, 1333, 1260, 1168, 943, 923, 870, 800, 763, 743, 696.
- MS (MALDI-TOF) (DHB): m/z : 1189.53 $[\text{M}]^+$, 2378.17 $[2\text{M}]^+$
- UV-vis: CHCl_3 , 1.2×10^{-5} M, $\lambda_{\max}$ /nm ($\log \epsilon$): 703 (4.99), 635 (4.35), 361 (4.69)
- UV-vis: DMSO, 1.2×10^{-5} M, $\lambda_{\max}$ /nm ($\log \epsilon$): 703 (4.93), 365 (4.67).



Şekil 7.149: **39** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.



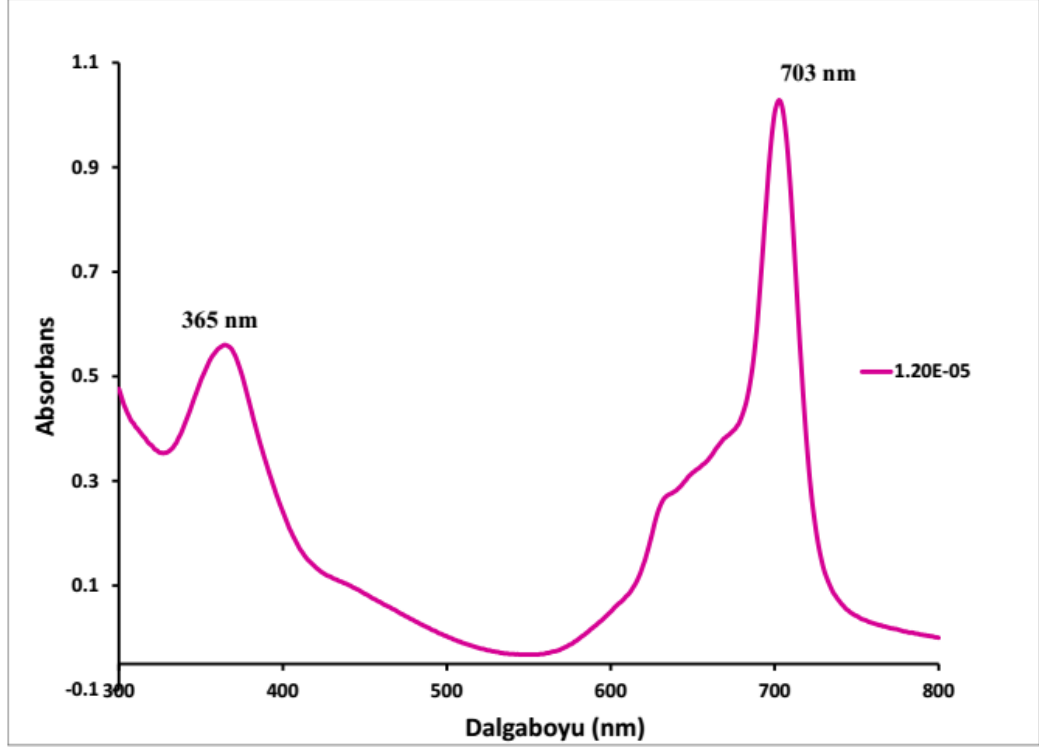
Şekil 7.150: **39** Bileşiğine Ait Kütle Spektrumu (Matriks: DHB).



Şekil 7.151: **39** Bileşiğinin (1.2×10^{-5} M) CHCl_3 İçindeki UV-vis Spektrumu.

Tablo 7.29: **39** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (CHCl₃) Ekstinksiyon katsayıları (ϵ) ve Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$).

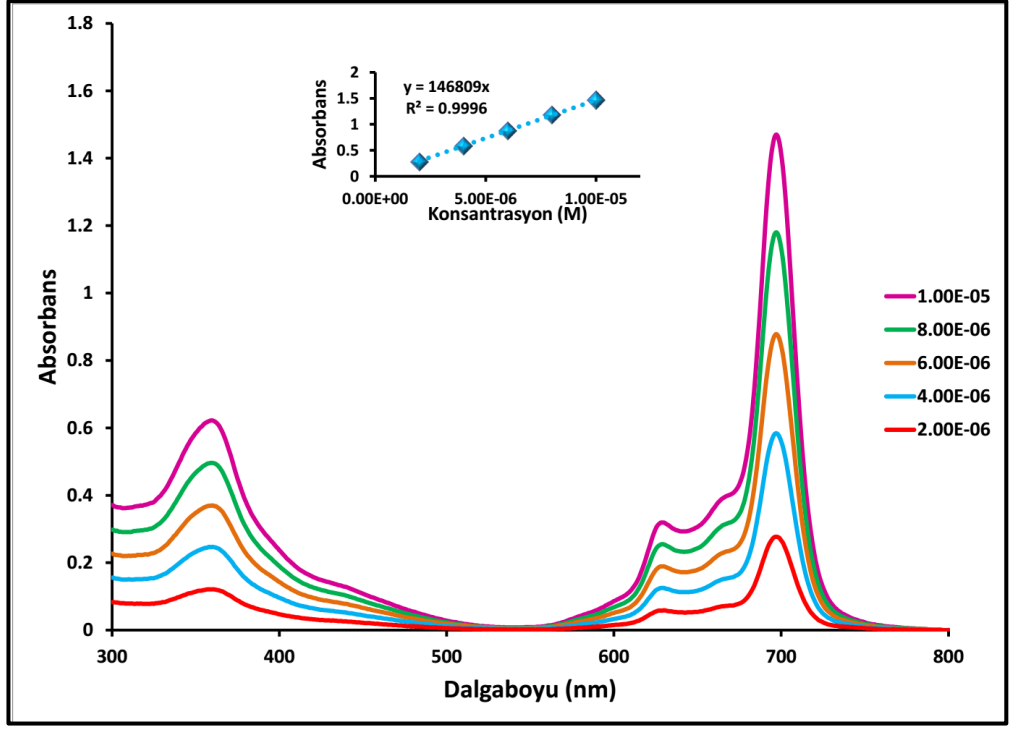
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
39	703	4.99
	635	4.35
	361	4.69



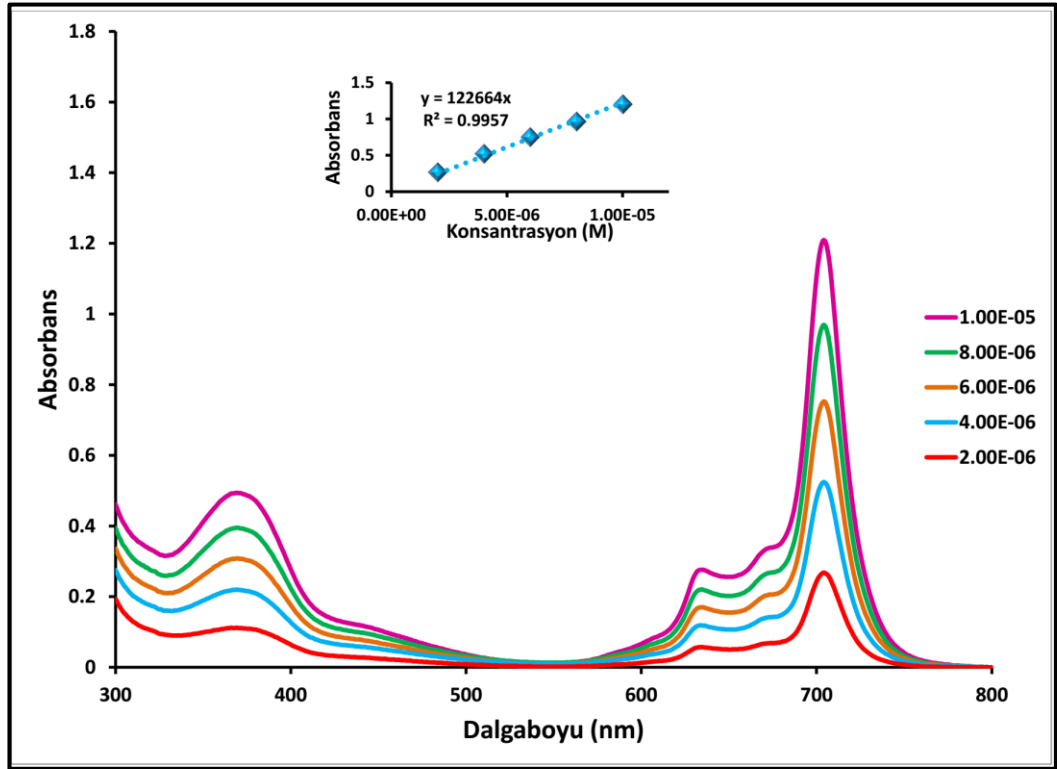
Şekil 7.152: **39** Bileşiğinin (1.2×10^{-5} M) DMSO İçindeki UV-vis Spektrumu.

Tablo 7.30: **39** Numaralı Bileşiğin UV-vis Ölçümlerinde (DMSO) Gözlenen Dalga Boyları ($\lambda_{\max}$) ve Ekstinksiyon Katsayıları (ϵ).

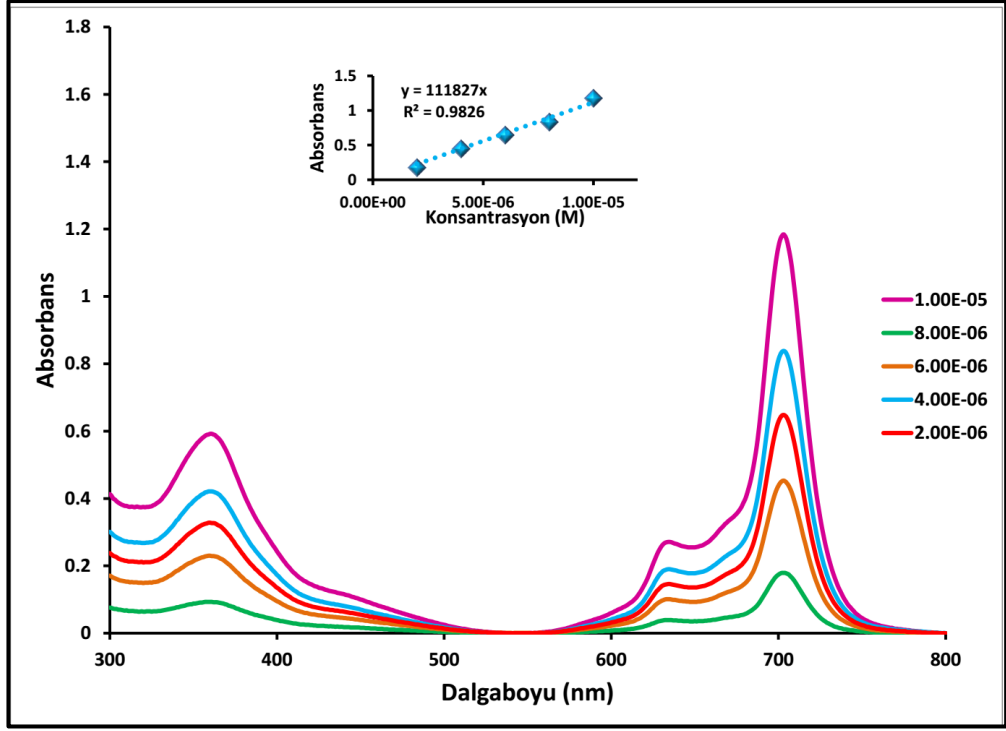
Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	Log ϵ
39	703	4.93
	365	4.67



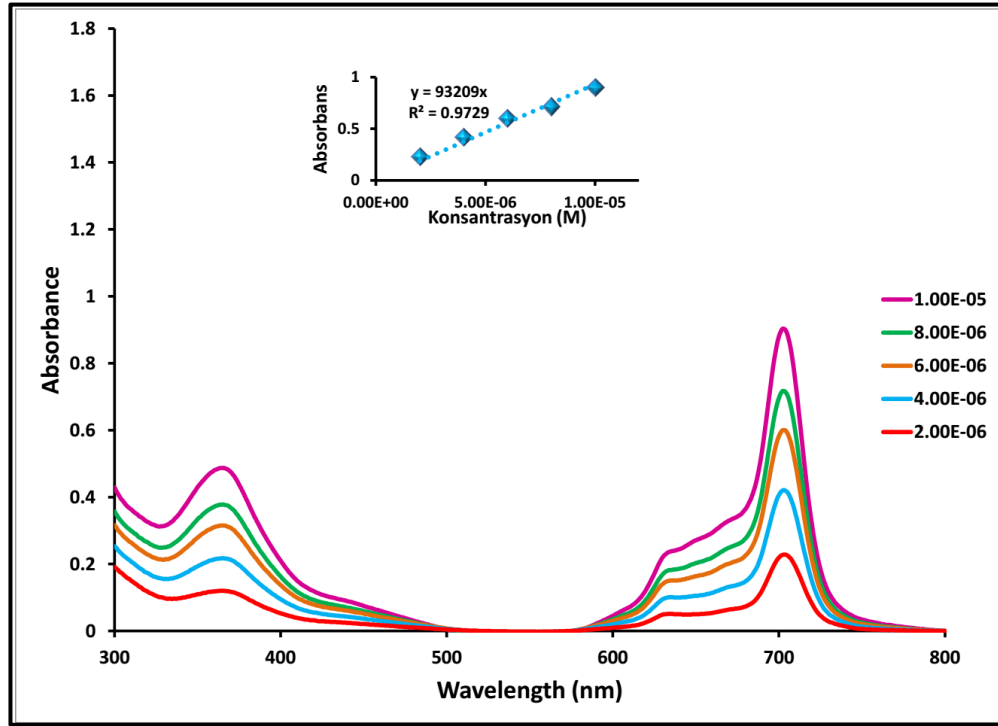
Şekil 7.153: **39** Numaralı Bileşiğin THF İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.



Şekil 7.154: **39** Numaralı Bileşiğin Toluen İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.



Şekil 7.155: **39** Numaralı Bileşiğin CHCl_3 İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.



Şekil 7.156: **39** Numaralı Bileşiğin DMSO İçerisinde Farklı Konsantrasyonlarda Gözlenen UV-vis Spektrumları.

8. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında NLO özellikleri ve hetero birleşimli güneş pilleri için potansiyeli olabileceği düşünülen elektron çekici / verici (push pull) özelliklere sahip süstitüe AABB ve A_3B-BA_3 tipi Pc'lerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla bu ftalosiyanınların başlangıç maddeleri olarak monomerik ftalonitriller (**8**, **9** ve **10**) ve 5 atomlu ara bağlayıcı (5AAB) bisftalonitriller (**11**, **12**, **13** ve **14**) başarı ile sentezlendi ve karakterize edildi.

İlk olarak 5AAB çalışıldı. Bu ftalonitrillerden sentezlenmesi hedeflenen dimerik ftalosiyanınlardan *tert*-bütilfenol ile reaksiyonları gerçekleştirilen A_3B-BA_3 tipi dimerik ftalosiyanınlar (**20**, **21**, **22** ve **23**) başarı ile sentezlendi ve FT-IR, kütle, UV-vis ile karakterize edildi. Dimerik ftalosiyanınların (**20**, **21**, **22** ve **23**) absorpsiyonları, simetrik ftalosiyanıninkinden (**17**) daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Hedeflenen AABB (5AAB) tipi ftalosiyanınların elde reaksiyonlarından istenilen ürünler gözlenmemiştir. AABB (5AAB) tipi ftalosiyanınlar için farklı reaksiyon şartları (çözücü miktarı, başlangıçta kullanılan ftalonitrillerin oranları) değiştirilerek sentez çalışmaları tekrarlandı. Fakat istenilen AABB (5AAB) tipi ftalosiyanınlar elde edilememiştir. Bunun sebebi olarak da 5 atomlu ara bağlayıcı (5AAB) bisftalonitrillerin ara bağlayıcılarının kısa olabileceği düşünülmüştür. Bu nedenle 8 atomlu ara bağlayıcı (8AAB) bisftalonitriller tasarlandı.

Bu bisftalonitriller (8AAB) başarı ile sentezlendi ve karakterize edildi. Bu ftalonitrillerden elektron çekici / verici AABB (8AAB) tipi asimetrik ftalosiyanınlar (**37**, **38**, ve **39**) başarı ile sentezlendi ve FT-IR, Kütle, UV-vis ile karakterize edildi. UV-vis spektrumunda elektron çekiçi grubu olan AABB ftalosiyanınin (**38**) en yüksek Q bandı değeri 699 nm'de iken, sadece elektron verici grubu olan AABB ftalosiyanınin (**39**) Q bandı değeri 697 nm'de gözlenmiştir. Bununla beraber elektron çekici ve verici gruplu AABB ftalosiyanın (**37**) en düşük Q bandı değeri 693 nm'de gözlenmiştir.

Bu elde edilen AABB tipi Pc'ler NLO ve hetero birleşimli güneş pilleri için potansiyeli olabileceği düşünülmüştür. Bu sebeple ilgili ölçümler yapılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Campbell W. M., Jolley K. W., Wagner P., Wagner K., Walsh P. J., Gordon K. C., Schmidt-Mende L., Nazeeruddin M. K., Wang Q., Grätzel M., Officer D. L., (2007), "Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells", *The Journal of Physical Chemistry*, 111, 11760-11762.
- [2] Dalton O'Regan B. C., Lopez-Duarte I., Martinez-Diaz M. V., Forneli A., Albero J., Morandeira A., Palomares E., Torres T., Durrant J. R., (2008), "Catalysis of Recombination and Its Limitation on Open Circuit Voltage for Dye Sensitized Photovoltaic Cells Using Phthalocyanine Dyes", *Journal of The American Chemical Society*, 130, 2906-2907.
- [3] Kaliya O. L., Lukyanets E. A., Vorozhtsov G. N., (1999), "Catalysis and Photocatalysis by Phthalocyanines for Technology, Ecology and Medicine", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3, 592-610.
- [4] De la Torre G., Claessens C. G., Torres T., (2007), "Phthalocyanines: Old Dyes, New Materials. Putting Color in Nanotechnology", *Chemical Communications*, 2007, 2000-2015.
- [5] Sorokin A. B., (2013), "Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis", *Chemical Reviews*, 113, 8152-8191.
- [6] Lukyanets E. A., (1999), "Phthalocyanines as Photosensitizers in The Photodynamic Therapy of Cancer", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3, 424-432.
- [7] Rosenthal I., (1996), "Phthalocyanines: properties and applications", Leznoff C. C., Lever A. B.P. Eds., Vol. 4, 4nd Edition, VCH Publ. Inc., New York.
- [8] Costa S. M. B., Andrade S. M., Togashi D. M., Paulo P. M. R., Laia C. A. T., Isabel Viseu M., Goncalves da Silva A. M., (2009), "Optical spectroscopy and porphyrins and phtalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13, 509-517.
- [9] Maisch T., (2009), "A New Strategy to Destroy Antibiotic Resistant Microorganisms: Antimicrobial Photodynamic Treatment.", *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 9(8), 974-983.
- [10] Gregory P., (2000), "Industrial Applications of Phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4(4), 432-437.
- [11] Öztürk Z. Z., Kılınç N., Atilla D., Gürek A. G., Ahsen V., (2009), "Recent Studies Chemical Sensors Based on Phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13, 1179.

- [12] Li L., Tang Q., Li H., Hu W., Yang X., Shuai Z., Liu Y., Zhu D., (2008), "Organic Thin-Film Transistors of Phthalocyanines", *Pure and Applied Chemistry*, 80(11), 2231-2240.
- [13] Ohta K., Hatsusaka K., Sugibayashi M., Ariyoshi M., Ban K., Maeda F., Naito R., Nishizawa K., Van de Craats A. M., Warman J. M., (2003), "Discotic Liquid Crystalline Semiconductors", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 397(1), 25-45.
- [14] Simon J., Bassoul P., (1993), "In Phthalocyanines: Properties and Applications", Leznoff C. C., Lever A. B. P., Eds., 2nd Edition, 223, VCH Publ. Inc.: New York.
- [15] Ayhan M. M., Singh A., Hirel C., Gürek A.G., Ahsen V., Jeanneau E., Ledoux-Rak I., Zyss J., Andraud C., Bretonnière Y., (2012), "ABAB Homoleptic Bis (phthalocyaninato)lutetium (III) Complex: Toward the Real Octupolar Cube and Giant Quadratic Journal of The American Chemical Society, 134, 3655-3658.
- [16] Hanack M., Dini D., Barthel M., Vagin S., (2002), "Conjugated Macrocycles as Active Materials in Nonlinear Optical Processes: Optical Limiting Effect with Phthalocyanines and Related Compounds", *The Chemical Record*, 2(3), 129-148.
- [17] Bottari G., de la Torre G., Guldi D. M., Torres, T., (2010), "Covalent and Noncovalent Phthalocyanine-Carbon Nanostructure Systems: Synthesis, Photoinduced Electron Transfer and Application to Molecular Photovoltaics", *Chemical Reviews*, 110(11), 6768-6816.
- [18] Elemans J. A. A. W., Van Hameren R., Nolte R. J. M., Rowan A. E., (2006), "Molecular Materials by Self-Assembly of Porphyrins, Phthalocyanines and Perylenes", *Advanced Materials*, 18, 1251-1266.
- [19] Eu S., Katoh T., Umeyama T., Matano Y., Imahori H., (2008), "Synthesis of Sterically Hindered Phthalocyanines and Their Applications to Dye-Sensitized Solar Cells", *Dalton Transactions*, 2008, 5476-5483.
- [20] Dalton L. R., Steier W. H., Robinson B. H., Zhang C., Ren A., Garner S., Chen A., Londergan T., Irwin L., Carlson B., Fifield L., Phelan G., Kincaid C., Amend J., Jen A., (1999), "From Molecules to Opto-Chips: Organic Electro-Optic Materials", *Journal of Materials Chemistry*, 9, 1905-1920.
- [21] Risser S. M., Beratan D. N., Mardar S. R., (1993), "Structure-Function Relationships for β , The First Molecular Hyperpolarizability Journal of The American Chemical Society, 115, 7719-7728.

- [22] Prasad P. N., Williams D. J., (1991), "Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers", Wiley-Interscience Publication John Wiley & SONS, Inc. New York
- [23] Verbiest T., Houbrechts S., Kauranen M., Clays K., Persoons A., (1997), "Second-Order Nonlinear Optical Materials: Recent Advances in Chromophore Design", *Journal of Materials Chemistry*, 7, 2175–2189.
- [24] Wolff J. J., Wortmann R., (1999), "Organic Materials for Second-Order Nonlinearoptics", *Advances in Physical Organic Chemistry*, 32, 121–217.
- [25] Ikeuchi T., Nomoto H., Masaki N., Griffith M. J., Mori S., Kimura M., (2014), "Molecular engineering of zinc phthalocyanine sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells", *Chemical Communications*, 50, 1941-1943.
- [26] Furuyama T., Sato T., Kobayashi N., (2015), "A Bottom-up Synthesis of Antiaromatic Expanded Phthalocyanines: Pentabenzotriazasmaragdyrins, i.e. Norcorroles of Superphthalocyanines", *Journal of American Chemical Society*, 137, 13788-13791.
- [27] Nemykin V. N., Dudkin S. V., Dumoulin F., Hirel C., Gürek A. G., Ahsen V., (2014), "Synthetic Approaches to Asymmetric Phthalocyanines and Their Analogues", *Arkivoc*, 2014 (1), 142-204.
- [28] De la Torre G., Martínez-Díaz M. V., Ashton P.R., Torres T., (1998), "Novel Homo- and Hetero dimetallic Heterobinuclear Phthalocyaninato -Triazolehemiporphyrizinate Complexes", *The Journal of Organic Chemistry*, 63, 8888-8893.
- [29] Elvidge J. A., Linstead R. P., (1955), "The Formation of Tetrazaporphins from Imidines Tribenzotetrazaporphin", *Journal of The Chemical Society*, 1955, 3536-3544.
- [30] Dulog L., Gittinger A., (1993), "Synthesis And Characterization Of Poly[2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(Dodecyloxycarbonyl) Phthalocyaninato germoxane]", *Macromolecular Chemistry*, 194(2), 394-396.
- [31] Pawlowski G. ve Hannack M., (1980), "A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines", *Synthesis*, 4, 287-289.
- [32] Mikhalenko, S. A.; Luk'yanets, E. A. (1970), Phthalocyanines And Related Compounds .5. Substituted Phthalic Acid Dinitriles", *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 6(1), 171.
- [33] Leznoff C. C., Hall T. W., (1982), "The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support", *Tetrahedron Letters*, 23(30), 3023-3026.

- [34] Claessens C. G., Gonzalez-Rodriguez D., Torres T., (2002), "Subphthalocyanines: Singular Nonplanar Aromatic Compounds Synthesis, Reactivity, and Physical Properties", *Chemical Reviews*, 102, 835-854.
- [35] Erdem S. S., Nesterova I. V., Soper S. A., Hammer R. P., (2008), "Solid-Phase Synthesis of Asymmetrically Substituted "AB₃-Type" Phthalocyanines", *The Journal of Organic Chemistry*, 73, 5003-5007.
- [36] Kobayashi N., Kondo R., Nakajima S.-I., Osa T., (1990), "New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogues by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines", *Journal of American Chemical Society*, 112, 9640-9641.
- [37] Young J.G., Onyebuagu W., (1990), "Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines", *The Journal of Organic Chemistry*, 55, 2155-2159.
- [38] Leznoff C. C., Greenberg S., Khouw B., Lever A. B. P., (1987), "The syntheses of mono- and disubstituted phthalocyanines using a dithioimide" *Canadian Journal of Chemistry*, 65, 1705-1713.
- [39] Dumoulin F., Zorlu Y., Ayhan M. M., Hirel C., Isci U., Ahsen V., (2009), "A First ABAC Phthalocyanine" *Journal of. Porphyrins and Phthalocyanines*, 13, 161-165.
- [40] Nyokong T., Seotsanyana-Mokhosi I., (2005), "Photophysical properties of a water-soluble adjacently substituted bisnaphthalophthalocyanine", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 9, 476-483.
- [41] Miwa H., Kobayashi N., (1999), "A Novel Naphthalocyanine Isomer: A Dinaphthophthalocyanine with C_{2v} Symmetry", *Chemistry Letters*, 12 (28), 1303-1304.
- [42] Kobayashi N., Miwa H., Isago H., Tatsuya Tomura T., (1999), "An Adjacent Dibenzotetraazaporphyrin: A Structural Intermediate between Tetraazaporphyrin and Phthalocyanine" *Inorganic Chemistry*, 38, 479-485.
- [43] Oliver S. W., Smith T. D., (1987), "Oligomeric Cyclization of Dinitriles in The Synthesis of Phthalocyanines and Related Compounds: The Role of The Alkoxideanion" *Journal of The Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1987, 1579-1582.
- [44] Nolan K. J. M., Hu M., Leznoff C. C., (1997), "'Adjacent" Substituted Phthalocyanines", *Synlett Letters*, 1997(5), 593-594.
- [45] Hu M., Brasseur N., Yildiz S. Z., Lier J. E. V., Leznoff C. C., (1998), "Hydroxy Phthalocyanines as Potential Photodynamic Agents for Cancer Therapy", *Journal of Medicinal Chemistry*, 41, 1789-1802.

- [46] Marcucio S. M., Svirskaya P. I., Greenberg S., Lever A. B. P., Leznoff C., Tomer K. B., (1985), "Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked Through Two- and Four-Atom Bridges", *Canadian Journal of Chemistry*, 63(11), 3057-3069.
- [47] Tolbin A. Y., Tomilova L. G., Zefirov N. S., (2008), "Bi- and polynuclear phthalocyanines: synthesis and study of physicochemical properties", 77(5), 435-449.
- [48] Leznoff C., Marcucio S. M., Greenberg S., Lever A. B. P., Tomer K. B., (1985), "Metallo Phthalocyanine Dimers Incorporating Five-Atom Covalent Bridges", *Canadian Journal of Chemistry*, 63(3), 623-631.
- [49] Vigh S., Lam H., Janda P., Lever A. B. P., Leznoff C., Cerny R. L., (1991), "Synthesis and Electro Chemistry of Linear and Cofacial Conjugated Binuclear Phthalocyanines Covalently Linked by Alkyne and Alkene Bridges", *Canadian Journal of Chemistr*, 69 (9), 1457-1461.
- [50] Lam H., Marcucio S. M., Svirskaya P. I., Greenberg S., Lever A. B. P., Leznoff C., Cerny R. L., (1989), "Binuclear Phthalocyanines with Aromatic Bridges", *Canadian Journal of Chemistry*, 67(6), 1087-1097.
- [51] Greenberg S., Marcucio S. M., Leznoff C., (1986), "Selective Synthesis of Binuclear and Trinuclear Phthalocyanines Covalently Linked by a One Atom Oxygen Bridge", *Synthesis*, 5, 406-409.
- [52] Leznoff C. C., Svirskaya P. I., Khouw B., Cerny R. L., Seymour P., Lever A. B. P., (1991), "Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods", *The Journal of Organic Chemistry*, 56(1), 82-90.
- [53] Zhang Y. J., Li L. S., Jin J., Jiang S., Zhao Y., Li T. J., (1999), "Organized Langmuir-Blodgett Monolayers and Multilayers Based on Semiamphiphilic Binuclear Phthalocyanine: Structural and Photovoltaic Characteristics", *Langmuir*, 15, 2183-2187.
- [54] Kobayashi N., Higashi Y., Osa T., (1994), "Planar Phthalocyanine-Pyrazinoporphyrazine heterodinucleates", *Chemical Communications*, 15, 1785-1786.
- [55] Maya E. M., Vázquez P., Torres T., Gobbi L., Diederich F., Pyo S., Echegoyen L., (2000), "Synthesis and Electrochemical Properties of Homo- and Heterodimetallic Diethynylethene Bisphthalocyaninato Complexes", 65(3), 823-830.

- [56] González-Cabello A., Vázquez P., Torres T., (2001), "A New Phthalocyanine–Ferrocene conjugated Dyad", *Journal of Organometallic Chemistry*, 637, 751-756.
- [57] Schweikart K. H., Hanack M., (2000), "Synthesis of Nickel Phthalocyanines with One Aldehyde Group and Preparation of a Bisvinylene-Phenylene-Bridged Bisphthalocyanine", *European Journal of Organic Chemistry*, 2000 (14), 2551-2556.
- [58] Gouloumis A., Liu S.-G., Vázquez P., Echegoyen L., Torres T., (2001), "Strong intramolecular electronic interactions in an anthraquinone bridged bis-ethynylphthalocyaninatozinc(II) triad", *Chemical Communications*, 5, 399-400.
- [59] Hauschel B., Jung R., Hanack M., (1999), "Synthesis and Diels–Alder Reactions of Some New (Phthalocyanine) Nickel Complexes", *European Journal of Organic Chemistry*, 1999 (4), 693-703.
- [60] de la Escosura A., Martínez-Díaz M. V., Thordarson P., Rowan A. E., Nolte R. J. M., Torres T., (2003), "Donor-Acceptor Phthalocyanine Nanoaggregates", *Journal of American Chemical Society*, 125 (40), 12300-12308.
- [61] Sutton J. M., Ross W. Boyle R. W., (2001), "First Synthesis of Porphyrin–Phthalocyanine Heterodimers with a Direct Ethynyl Linkage", *Chemical Communications*, 2001, 2014-2015.
- [62] Tolbin A. Y., Ivanov A. V., Tomilova L. G., Zefirov N. S., (2002), "Preparation of 1,2-Bis(3,4-Dicyanophenoxymethyl)Benzene and The Binuclear Zinc Phthalocyanine Derived from It", *Mendeleev Communications*, 12(3), 96-97.
- [63] Çetinkaya H. B., (2001), "Güneş Enerjisinden Elektrik Enerjisi Elde Edilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi.
- [64] Küpeli A.Ö., (2005), "Güneş Pilleri ve Verimleri", Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi.
- [65] Grätzel M., O'Regan B., (1991), "A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films", *Nature*, 353, 737-740.
- [66] Martínez-Díaz M. V., Ince M., (2011), "Phthalocyanines: Colorful Macroheterocyclic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells", *An International Journal of Chemistry*, 142(7), 699–707.
- [67] Grätzel M., (2003), "Dye-Sensitized Solar Cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4, 145–153.

- [68] Sonar P., Lim J. P. F., Chan K. L., (2011), "Organic non-Fullerene Acceptors for Organic Photovoltaics", *Energy & Environmental Science*, 4, 1558-1574.
- [69] Reddy P. Y., Giribabu L., Lyness C., Snaith H. J., Vijaykumar C., Chandrasekharam M., Lakshmikantam M., Yum J.-H., Kalyanasundaram K., Grätzel M., Nazeeruddin M. K., (2007), "Efficient Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by a Near-IR Absorbing Unsymmetrical Zinc Phthalocyanine", *Angewandte Chemie*, 46, 373-376.
- [70] Giribabu L., Kumar Ch. V., Reddy V. G., Reddy P. Y., Rao Ch. S., Jang S. R., Yum J. H., Nazeeruddin Md. K., Grätzel M., (2007), "Unsymmetrical Alkoxy Zinc Phthalocyanine for Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 1611-1617.
- [71] Giribabu L., Kumar Ch. V., Reddy P. Y., Yum J. H., Grätzel M., Nazeeruddin Md. K., (2009), "Unsymmetrical Extended π -Conjugated Zinc Phthalocyanine for Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films", *Journal of Chemical Sciences*, 121(1), 75-82.
- [72] García-Iglesias M., Yum J. H., Humphry-Baker R., Zakeeruddin S. M., Péchy P., Vázquez P., Palomares E., Grätzel M., Nazeeruddin M. K., Torres T., (2011), "Effect of Anchoring Groups in Zinc Phthalocyanine on The Dye-Sensitized Solar Cell Performance and Stability", *Chemical Science*, 2, 1145-1150.
- [73] Sharma D., Steen G., Korterik J. P., García-Iglesias M., Vázquez P., Torres T., Herek J. L., Huijser A., (2013), "Impact of The Anchoring Ligand on Electron Injection and Recombination Dynamics at The Interface of Novel Asymmetric Push-Pull Zinc Phthalocyanines and TiO₂", *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (48), 25397-25404.
- [74] Ince M., Cardinali F., Yum J. H., Martínez-Díaz M. V., Nazeeruddin M. K., Grätzel M., Torres T., (2012), "Convergent Synthesis of Near-Infrared Absorbing "Push-Pull", Bisthiophene-Substituted, Zinc(II) Phthalocyanines and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells", *Chemistry A European Journal*, 18, 6343-6348.
- [75] Ismael Lopez-Duarte I., Wang M., Humphry-Baker R., Ince M., Martinez-Diaz M. V., Nazeeruddin M. K., Torres T., Grätzel M., (2012), "Molecular Engineering of Zinc Phthalocyanines with Phosphinic Acid Anchoring Groups", *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 1895 –1898.
- [76] Cid J. J., Yum J. H., Jang S.R., Nazeeruddin M. K., Martínez-Ferrero E., Palomares E., Ko J., Grätzel M., Torres T., (2007), "Molecular Cosensitization for Efficient Panchromatic Dye-Sensitized Solar Cells.", *Angewandte Chemie*, 46(44), 8305-8519.

- [77] Bloembergen N., (1996), "Nonlinear Optics", World Scientific, 4nd Edition London, UK.
- [78] Sutherland R. L., (2003), "Handbook of Nonlinear Optics", Marcel Dekker, Second edition, New York, USA .
- [79] Verbiest T., Houbrechts S., Kauranen M., Clays K, Persoons A., (1997), "Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design", Journal of. Material Chemistry, 7, 2175-2189.
- [80] de la Torre G., Vázquez P. Agulló-López F., T. Torres T., (1998), "Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications", Journal of. Material Chemistry, 8(8), 1671-1683.
- [81] Liu Y., Xu Y., Zhu D., Wada T., Sasabe H., Zhao X., Xie X., (1995), "Optical Second-Harmonic Generation from Langmuir-Blodgett Films of an Asymmetrically Substituted Phthalocyanine", The Journal of Physical Chemistry, 99(18), 6957-6960.
- [82] de la Torre G., Torres T., (2002), "Synthetic Advances in Phthalocyanine Chemistry", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 6, 274-284.
- [83] de la Torre G., Vázquez P., Agulló-López F.,, Torres T. (2004), "Role of Structural Factors in the Nonlinear Optical Properties of Phthalocyanines and Related Compounds", Chemical Reviews, 104, 3723-3750.
- [84] Sastre Á., del Rey B., Torres T., (1996), "Synthesis of Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines", The Journal of Organic Chemistry, 61(24), 8591-8597.
- [85] Sastre A., Díaz-García M. A., del Rey B., Dhenaut C., Zyss J., Ledoux I., Agulló-López F., Torres T., (1997), "Push-Pull Phthalocyanines: A Hammett Correlation Between the Cubic Hyperpolarizability and The Donor-Acceptor Character of The Substituents", The Journal of Physical Chemistry A, 101, 9773-9777.
- [86] de la Torre G., Torres T., (1997), "Synthesis and Characterization of Highly Conjugated Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 1, 221-226.
- [87] Maya E. M., García C., García-Frutos E. M., Vázquez P., Torres T., (2000), "Synthesis of Novel Push-Pull Unsymmetrically Substituted Alkynyl Phthalocyanines", The Journal of Organic Chemistry, 65, 2733-2739.
- [88] Maya E. M., García-Frutos E. M., Vázquez P., Torres T., Martín G., Rojo G., Fernando Agulló-López F., González-Jonte R. H., Ferro V. R., de la Vega J. M. G., Ledoux I., Zyss J., (2003), "Novel Push-Pull Phthalocyanines as Targets

for Second-Order Nonlinear Applications”, The Journal of Physical Chemistry A., 107, 2110-2117.

- [89] Hall T. W., Greenberg S., Mc Arthur C. R., Khouw B., Leznoff C. C., (1982), “The Solid-Phase Synthesis Of Unsymmetrical Phthalocyanines”, New Journal of Chemistry, 6(12), 653.
- [90] Köç M., Zorlu Y., İsci Ü., Berber S., Ahsen V., Dumoulin F., (2016), “A Library of Dimeric and Trimeric Phthalonitriles Linked by a Single Aromatic Ring: Comparative Structural and DFT Investigations”, CrystEngComm, 18, 1416-1426.
- [91] Quartarolo A. D., Pérusse D., Dumoulin F., Russo N., Sicilia E., (2013), “Hydrophilic annulated dinuclear zinc(II) phthalocyanine as Type II photosensitizers for PDT: a combined experimental and (TD)-DFT investigation”, Journal Porphyrins and Phthalocyanines, 17, 980-988.
- [92] Kadish M. K., Smith M. K., Guillard R., (2000), “The Porphyrin Handbook”, Vol.17, 130-173, Academic Press, Amsterdam.
- [93] Eskes M., Shigehara K., Wöhrle D., Yamada A., (1993), “A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octa Substituted Phthalocyanines”, Synthesis, 2, 194-196.
- [94] Gurek A.G., Bekaroglu Ö., (1994), “Octakis(Alkylthio) Substituted Phthalocyanines and Their Interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions”, Dalton Transactions, 1994, 1419-1423.
- [95] Maree S. E., Nyokong T., (2001), “Syntheses and Photochemical Properties of Octasubstituted Phthalocyaninato Zinc Complexes”, Journal Porphyrins and Phthalocyanines, 5, 782-792.
- [96] Eastmond G. C., Paprotny J., (2002), “Polyimides with main-chain ethylene oxide units: synthesis and properties”, Polymer, 43, 3455-3468.
- [97] Ahsen V., Ozdemir M., Ozturk Z. S., Gul A., Bekaroglu O., (1995), “Synthesis and electrical properties of alkanediyl-disulfanyl-bridged polymeric phthalocyanines”, Journal of Chemical Research, Synopses 9, 348-349.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Afyon’da doğan Gülçin EKİNEKER, ilk, orta ve lise eğitimini Kocaeli’de tamamlamıştır. 2007 yılında Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olmuştur. 2008 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamış, 2008-2010 yılları arasında 2210 TÜBİTAK Yurtiçi Yüksek Lisans Bursu tarafından desteklendi ve 2010 yılında başarıyla mezun olmuştur. 2010 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora programına başlamış 2211 TÜBİTAK Yurtiçi Doktora Bursu tarafından desteklenmiştir.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Ekineker G., Pilet G., Berber S., Ahsen V., Dumoulin F., Onal E., (2016), “Spectroscopic and Structural Properties of Bisphthalonitriles with O/S/SO₂ Grafting: Comparative Theoretical and Experimental studies”, Journal of Molecular Structure, 1123, 261-270.