

84938



**TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU**

**THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY**

103T119

**YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SIVI  
KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Temel Bilimler Araştırma Grubu**

**Basic Sciences Research Grant Group**

**YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SIVI  
KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**PROJE NO: TBAG-2375 (103T119)**

DOÇ.DR. AYŞE GÜL GÜREK  
PROF.DR.VEFA AHSEN  
PROF.DR.Z.ZIYA ÖZTÜRK  
YARD.DOÇ.DR. DEVRİM ATILLA  
YARD.DOÇ.DR. MAHMUT DURMUŞ  
ARŞ.GÖR.DR. FATMA YÜKSEL  
YARD.DOÇ.DR. AHMET ALTINDAL  
YARD.DOÇ.DR. FATİH DUMLUDAĞ  
ARŞ.GÖR. ALİ ŞEMS AHSEN  
ARŞ.GÖR. NECMETTİN KILINÇ  
ARŞ.GÖR. M. MENAF AYHAN  
SEDA ERDOĞAN  
GÖKHAN ASLIBAY  
BELGİN ŞAHİN

**TEMMUZ 2006  
GEBZE**

## Önsöz

Günümüzde hızla gelişmekte olan teknoloji, değişik amaçlar için yeni ve daha iyi özelliklere sahip malzemelerin araştırılmasını ve üretimini zorunlu kılmaktadır.

Ftalosiyanin bileşikleri de endüstride pigment ,boyar madde ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda ise yarıiletken, fotoiletken, ve kimyasal sensör olarak potansiyel kullanımlarıyla ilgi çekmektedir. Bu projede elde edilen yeni ftalosiyanin türevlerinin sıvı kristal özelliklerinin kimyasal sensör açısından katkılarının ne olduğu belirlenmek istenmiştir.

Bu projenin yürütülebilmesi için mali destek sağlayan TÜBİTAK kurumuna teşekkür ederim. Proje önerimizden itibaren her adımda yakın ilgi ve desteklerini gördüğümüz Temel Bilimler Araştırma Grubu Üyelerine, personeline ve raporları değerlendiren bilim adamlarına ayrı ayrı teşekkür ederim.

Doç.Dr. Ayşe Gül GÜREK, Temmuz 2006

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

|                                                                     | <b>SAYFA</b> |
|---------------------------------------------------------------------|--------------|
| Önsöz                                                               | II           |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ                                                  | III          |
| ŞEKİL LİSTESİ                                                       | VII          |
| TABLO LİSTESİ                                                       | IX           |
| ÖZET                                                                | X            |
| SUMMARY                                                             | XI           |
| 1. GİRİŞ                                                            | 1            |
| 2. GENEL BİLGİLER                                                   | 3            |
| 2.1. Ftalosiyeninler                                                | 3            |
| 2.1.1. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması                             | 6            |
| 2.1.2. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metotları                     | 7            |
| 2.1.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyeninlerin Sentezi                | 8            |
| 2.1.2.2. Eksenel Olarak Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyeninlerin Sentezi | 10           |
| 2.1.2.3. Benzo-Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi                  | 12           |
| 2.1.3. Tetra Sübstitüe Ftalosiyeninler                              | 13           |
| 2.1.4. Okta Sübstitüe Ftalosiyeninler                               | 14           |
| 2.1.4.1. Peripheral okta( <i>op</i> )-sübstitüe ftalosiyeninler     | 14           |
| 2.1.5. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma yöntemleri                     | 16           |
| 2.1.6. Ftalosiyeninlerin Özellikleri                                | 17           |
| 2.1.7. Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri ve Agregasyonları           | 21           |
| 2.1.8. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları                          | 21           |
| 2.2. Sıvı Kristaller                                                | 22           |
| 2.2.1. Sıvı Kristallerin Tarihçesi                                  | 22           |
| 2.2.2. Sıvı Kristalin Tanımı                                        | 23           |

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|                                                                                                               | 24 |
| 2.2.3. Sıvı Kristallerin Kimyasal Yapıları                                                                    | 25 |
| 2.2.4. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması                                                                    | 25 |
| 2.2.4.1. Moleküllerin Bileşimlerine Göre Sınıflandırma                                                        | 28 |
| 2.2.4.2. Moleküllerin Yapısına Göre Sınıflandırma                                                             | 30 |
| 2.2.5. Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları                                                                    | 31 |
| 2.2.6. Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu                                                                     | 32 |
| 2.2.7. Sıvı Kristal Ftalosiyanınlar                                                                           | 37 |
| 2.3. Sensörler ve Temel Bileşenleri                                                                           | 39 |
| 2.3.1. Transduser                                                                                             | 43 |
| 2.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı                                                                              | 45 |
| 3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER                                                                                | 47 |
| 4. GEREÇ VE YÖNTEM                                                                                            | 47 |
| 4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi                                                        | 47 |
| 4.1.1. 1,2-dibromo-4,5-dimetilbenzen (2)                                                                      | 47 |
| 4.1.2. 4,5-(dimetil)-ftalonitril (3)                                                                          | 48 |
| 4.1.3. 4,5-di(bromometil)ftalonitril (4a) , 4-bromometil-5-metil ftalonitril (4b)                             | 48 |
| 4.1.4. 4,5-Di(heksilsulfanilmetil)ftalonitril (5)                                                             | 49 |
| 4.1.5. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis-(heksilsülfanilmetil) Ftalosiyanoato Nikel (II) (5a)                      | 50 |
| 4.1.6. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis(heksilsülfanilmetil)dihidro Ftalosiyanın (5b)                             | 51 |
| 4.1.7. 4-heksilsulfanilmetil-5-metilftalonitril (6)                                                           | 52 |
| 4.1.8. 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis{4-heksilsulfanil-metil }- ftalosiyanınatonikel (II )(6a) | 53 |
| 4.1.9. 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis{4-heksilsulfanilmetil }- dihidroftalosiyanın (6b)        | 53 |
| 4.1.10. 15-hidroksi-13,17-dioksa nonakosan sentezi (7)                                                        | 54 |
| 4.1.11. Toluen-4-sülfonik asit-2-dodesiloksi-1-dodesiloksimetiletil ester sentezi (8)                         | 55 |
| 4.1.12. 1,3-Bis- dodesiloksiopropan-2-tiyol sentezi (9)                                                       | 56 |
| 4.1.13. 4,5-Di(2-dodesiloksi-1-dodesiloksimetiletilsulfanilmetil)                                             | 56 |

ftalonitril (10)

4.1.14. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalosiyanimato Nikel(II) (10a) 57

4.1.15. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil)-dihidro Ftalosiyanim (10b) 58

4.1.16. 4-(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil)-5-MetilFtalonitril (11) 59

4.1.17. 4-Dodesiloksibenzoik Asit Sentezi (12) 60

4.1.18. 4-Dodesiloksi-1-benzen karbonil klorür (13) 60

4.1.19. 3,6-Bis(4-dodesiloksi-1-benzen karbonil) ftalonitril sentezi 61

(14)

4.1.20. 4-Hekzadesiloksibenzoik Asit Sentezi (15) 62

4.1.21. 4-Hekzadesiloksi-1-benzen karbonil klorür (16) 62

4.1.22. 3,6-Bis(4-hekzadesiloksi-1-benzen karbonil) ftalonitril sentezi 63

(17)

4.1.23. 2,3-Disiyano-1,4-di[3,4,5-tri(dodesiloksi)fenil-karbonoil-oksi]benzen sentezi (18) 63

4.1.24. 1-Bromo-4,7,10-trioksaundekan (19) 65

4.1.25. 1-merkapt-4,7,10-trioksaundekan (20) 65

4.1.26. 4,5-Di-2-[2-(2-metoksi)etoksi]etilsulfanilmetil)-ftalonitril 66

Sentezi (21)

4.1.27. 2-[2-(2-Metoksietoksi)etoksi]etilsulfanilmetil-5-metilftalonitril 66

(22)

4.1.28. 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis{2-[2-(2-metoksietoksi)etoksi] etilsulfanilmetil}-ftalosiyanimatonikel (II) (22a) 67

4.1.29. 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis{2-[2-(2-metoksietoksi)etoksi] etilsulfanilmetil}-dihidro ftalosiyanim (22b) 68

4.1.30. 1,3-Di[2-(2-etoksi)etoksi]-2-propanol (23) 69

4.1.31. 2-[2-(2-Etoksi)etoksi]-1-[2-(2-etoksi)etoksimetil]etil4-metil-1-benzensülfonat (24) 70

4.1.32. 1,3-Di[2-(2-etoksi)etoksi]-2-propantiyol (25) 70

4.1.33. 4,5-Di(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi)etoksimetil) etil sulfanil) ftalonitril (26) 71

4.1.34. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis[(2-(2-(2-etoksietoksi) etoksi)-1- 72

|                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| (2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etil sulfanil] -ftalosiyanimato nikel(II)<br>Sentezi (26a)                                                                   |     |
| 4.1.35. 4-{2-[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-1-[2-(2-etoksietoksi)etoksimetil] etilsulfanilmetil}-5-metilftalonitril (27)                                          | 73  |
| 4.1.36. 2,9,16,23-Tetrakis [(2-(2-(2-etoksietoksi) etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etilsulfanilmetil) ] tetrametil-ftalosiyanimato nikel(II) (27a) | 74  |
| 4.2. Sentezlenen Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sıvı Kristal Özelliklerinin Karakterizasyonu                                                                     | 75  |
| 4.2.1. Polarize Mikroskop(POM) Ölçümleri                                                                                                                      | 75  |
| 4.2.2. DSC( Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) Ölçümleri                                                                                                      | 75  |
| 4.2.3. X-Işını Kırınımı- Powder, (ısıtmalı/ ısıtmasız) Ölçümleri                                                                                              | 76  |
| 4.3. Kimyasal Sensör Ölçümleri                                                                                                                                | 77  |
| 4.3.1. Algılayıcı Malzeme Kaplama Yöntemleri                                                                                                                  | 77  |
| 4.3.2. Sensör Dizisi                                                                                                                                          | 79  |
| 4.3.3. Ölçüm Düzenegi                                                                                                                                         | 80  |
| 5.BULGULAR VE TARTIŞMA                                                                                                                                        | 83  |
| 5.1. Sıvı Kristal Ölçümlerin Değerlendirilmesi                                                                                                                | 86  |
| 5.2. Gaz Algılama Özellikleri                                                                                                                                 | 95  |
| 6. SONUÇ                                                                                                                                                      | 112 |
| 7. YARARLANILAN KAYNAKLAR                                                                                                                                     | 115 |
| EK-1. Spektrumlar                                                                                                                                             | 121 |
| EK-2. Projeden Kaynaklanan Yayınlar                                                                                                                           | 162 |

## ŞEKİL LİSTESİ

| ŞEKİL                                                                                                           | SAYFA |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1.1. Metalsiz Ftalosiyanin ( $PcH_2$ )                                                                          | 1     |
| 1.2. Metalli Ftalosiyanin ( $PcM$ )                                                                             | 1     |
| 2.1. Porfirinler, Tetrabenzoporfirinler, Porfirazinler ve Ftalosiyaninler Arasındaki Yapısal İlişkiler          | 4     |
| 2.2. Subftalosiyanin ve Süperftalosiyanin.                                                                      | 5     |
| 2.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması                                                                           | 6     |
| 2.4. Dilyumlu Ftalosiyaninden MPc Sentezi                                                                       | 7     |
| 2.5. $H_2Pc$ 'nin Sentez Şeması                                                                                 | 8     |
| 2.6. Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez metodları                                                           | 9     |
| 2.7. Okso titanyum ftalosiyanin                                                                                 | 10    |
| 2.8. Eksenel Olarak Süstitüe Edilmiş SiPc'lerin Sentezi                                                         | 11    |
| 2.9. Kabul Edilmiş Nosyonlar Kullanılarak Pc'nin Süstitüsyon Yapılabilen Benzen Kısımlarının Numaralandırılması | 12    |
| 2.10. Tetra süstitüe ftalosiyaninler                                                                            | 13    |
| 2.11. Tetra süstitüe ftalosiyaninlerin yapısal izomerler                                                        | 13    |
| 2.12. Tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezi                                                                   | 14    |
| 2.13. 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi                                              | 15    |
| 2.14. $H_2Pc$ - <i>op</i> -CN ve Türevlerinin Sentezi                                                           | 16    |
| 2.15. Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı                                                     | 18    |
| 2.16. Katı, sıvı ve sıvı kristal fazda moleküllerin düzenlenmeleri                                              | 24    |
| 2.17. Tipik Bir Sıvı Kristalin Moleküler Yapısı                                                                 | 24    |
| 2.18. Nematik fazdaki düzensiz ve düzenli moleküllerin yapısı                                                   | 26    |
| 2.19. Simektik A ve C'nin yapısı                                                                                | 27    |
| 2.20. Pitch uzunluğu                                                                                            | 28    |
| 2.21. Farklı Diskotik Mezogenlerin Yapıları                                                                     | 29    |
| 2.22. Farklı Süstitüe Ftalosiyaninler İçin Sıvı Kristal Geçiş Sıcaklıkları                                      | 32    |
| 2.23. Farklı Geçiş Metali Süstitüentli Periferel Ftalosiyaninlerin Sıvı Kristal Geçiş Sıcaklıkları              | 33    |



|                                                                                                                                                                             |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 2.24. Değişik Non-Periferal Sübstitüentli Metallo Ftalosiyeninler İçin Sıvı Kristal Geçiş Sıcaklıkları                                                                      | 34      |
| 2.25. Zincir Uzunluğuna Bağlı Olarak LuPc <sub>2</sub> 'nin Berraklaşma Sıcaklığındaki Değişim                                                                              | 34      |
| 2.26. Farklı Lantanit Merkezleri İçeren Periferal Sübstitüe [(C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O) <sub>8</sub> Pc] <sub>2</sub> M İçin Berraklaşma Sıcaklıklarındaki Değişim | 35      |
| 2.27. Kuartz kristal Mikrobalsans rezonatör (QCM)                                                                                                                           | 42      |
| 4.1. Algılayıcı kimyasal madde kaplama yöntemi                                                                                                                              | 78      |
| 4.2. Sensör dizisi                                                                                                                                                          | 80      |
| 4.3. Ölçüm düzeneği                                                                                                                                                         | 81      |
| 5.1. Projede Sentezlenen Dinitril Türevleri                                                                                                                                 | 84      |
| 5.2. Projede Sentezlenen Ftalosiyenin Bileşikleri                                                                                                                           | 85      |
| 5.3. 6a Bileşiğinin 25°C'de Polarize Mikroskop Altındaki Tekstürü (Büyütme x 25)                                                                                            | 88      |
| 5.4. 6b Bileşiğinin 25°C'de Polarize Mikroskop Altındaki Tekstürü (Büyütme x 25)                                                                                            | 88      |
| 5.5. 11a'nın 25°C'deki Polarize Mikroskop Görüntüsü (Büyütme x 25)                                                                                                          | 89      |
| 5.6. Ni(II) ftalosiyenin (22a) oda sıcaklığında kloroformda elde edilen mikroskop(Büyütme x25)                                                                              | 90      |
| 5.7. Metalsiz ftalosiyenin (22b) oda sıcaklığında kloroformda elde edilen mikroskop görüntüsü (Büyütme x25)                                                                 | 90      |
| 5.8. Dallanmış polioksi etilen zincirleri içeren tetra-Ni(II) ftalosiyanine (27a) ait DSC Spektrumu                                                                         | 91      |
| 5.9. 10a numaralı bileşiğe ait X-ışını Kırınım Spektrumu                                                                                                                    | 92      |
| 5.10. 27a numaralı bileşiğe ait X-ışını Kırınım Spektrumu                                                                                                                   | 92      |
| 5.11. Tüm Sensörlerin kaplandıkları haldeki düzensiz (dis) ve ısıtılıp düzenlendikten sonraki (ord) Toluene Karşı Cevapları                                                 | 95-100  |
| 5.12. Tüm sensörlerin ölçülen gazlara karşı cevapları                                                                                                                       | 101-109 |
| 5.13. Sensörlerin ölçülen gazlara karşı duyarlılıkları,(A): CCl <sub>4</sub> , (B): n-heksan,(C): kloroform, (D): metanol, (E): toluen, (F): benzen                         | 111     |

## TABLO LİSTESİ

| TABLO                                                                                                | SAYFA |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 2.1. Süstitüe Gruba Bağlı Olarak Ftalosiyaninlerin Q Bandının Dalga Boyunda Meydana Gelen Değişimler | 19    |
| 2.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(dedesiloksimetil) Ftalosiyaninlerin sıvı kristal özellikleri.      | 36    |
| 2.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktaalkil Ftalosiyaninlerin sıvı kristal özellikleri.                      | 37    |
| 3.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.                   | 45    |
| 3.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.                                             | 46    |
| 4.1. Algılayıcı kimyasal kaplama maddeleri                                                           | 78    |
| 4.2. Örnek analit maddeleri                                                                          | 81    |
| 5.1. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Faz Geçiş Sıcaklıkları(°C)                                          | 87    |
| 5.2. Ftalosiyanin bileşiklerinin(10a, 10b, 11a ve 11b) X-Ray diffraksiyon dataları                   | 93    |

## ÖZET

Metallomesogenler sıvı kristal özellik gösteren metal kompleksleridir. Metallomesogenler içersinde diskotikmezofaz özellik gösteren bileşiklerden en iyi bilinen bir sınıf ftalosiyanin bileşikleridir. Ftalosiyaninler (Pc) endüstride pigment ,boyar madde ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda ise yarıiletken, fotoiletken ve kimyasal sensör olarak potansiyel kullanımları yüzünden ftalosiyanin metal kompleksleri ilgi çekmektedir.Bu ilgi alanlarına, sıvı kristal özelliğinin de katılması sonucu hem mavi ve yeşil tonlarında metallomesogenlerin eldesi mümkün olmuş hem de diğer özellikler açısından olumlu bir gelişmeler gözlenmektedir.

Bu özelliklerden birisi ftalosiyaninlerin kimyasal sensör özelliği olup genellikle Pcler ince filmler halinde elektronik düzeneğin üzerine kaplanmaktadır. Bu düzenekler bir kimyasal hali elektriksel sinyale çeviren aygıtlardır. Son otuz yıl içinde çok sayıda malzeme, kimyasal maddelerin buharlarını veya gazları algılayıcı olarak test edilmiştir. Pcler de üzerlerindeki süstitüe grupların yerleri, türleri ve merkez metal iyonunun türüne bağlı olarak değişik sensör özellikleri sergilemektedir. Son çalışmalarımızda Pclerin bu sensör özelliklerinin oda sıcaklığında sıvı kristal özellik gösteren Pcler takdirinde 2 -8 kat daha hassas olduğunu tesbit etmiş bulunuyoruz.Bu durumun ancak oda sıcaklığında sıvı kristal olan Pclerin çok düzgün bir ince film oluşturmasından kaynaklandığı anlaşılmıştır.

Bu projede, metilen grubuna bağlı kükürt donör atomları üzerinden alkil vepolioksi etilen yan zincirleri içeren yeni okta- ve tetra- süstitüe ftalosiyanin kompleksleri sentezlenerek yapıları IR, NMR UV/Vis ve kütle spektrumları ile karakterize edilmiştir. Bu yeni mesofaz bileşiklerin mesogenik özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), polarize optik mikroskop ve X-ray incelemeleriyle belirlenmiştir.Sentezlenen bu komplekslerden oda sıcaklığında mesogen olanlarının kimyasal sensör özellikleri kuartz kristal mikrobalsans (QCM) tekniği kullanılarak uçucu organik solvent buharlarının deteksiyonu için incelenmiştir.

### Anahtar Sözcükler;

Sıvı kristal, metallomesojen, ftalosiyanin, makrosiklik bileşik, kimyasal sensör, QCM

## SUMMARY

Metallomesogens are metal complexes which show liquid crystalline properties. The phthalocyanine compounds are the best known a class within metallomesogens which exhibit discotic mesophase properties. Phthalocyanines(Pcs) have been utilized as pigments, dyes and catalyst in industry. Recently, the phthalocyaninato metal complexes have attracted attention because of their potential as semiconductor, photoconductor and chemical sensor. Both blue and green coloured metallomesogens had been possible to obtain and the positive developments in the other properties had been observed in consequence of the liquid crystalline properties which is added to this interest area.

One of these properties is the chemical sensor characteristic and generally Pcs are coated on the electronic device as thin films. The chemical sensor devices transform a chemical case into an electrical signal. Many materials have been tested to detect the chemical compound vapours or gases. Pcs show different sensor properties according to the site and types of substituted groups and central metal ions in the pc molecule. In our last work, we determined that the sensor properties of liquid crystalline pcs at room temperature was more sensitive 2-8 times than pcs which have no mesogenic properties. It had been realized that this state only because of very ordered thin film had been formed by liquid crystalline pcs at room temperature.

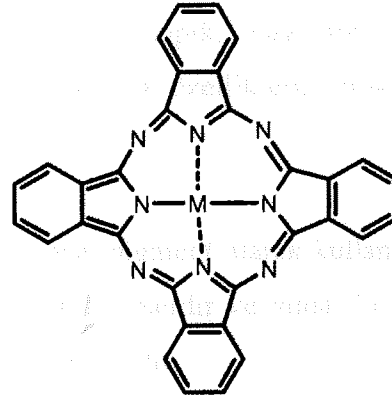
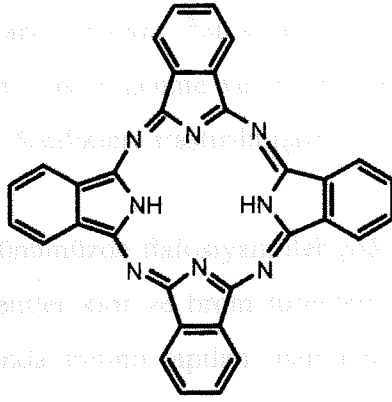
In this project, octa- and tera-substituted phthalocyanine complexes containing with alkyl, poly(oxoethylene) side-chains through methylene groups on S donors have been designed and synthesized and characterised by elemental analyses, IR, NMR, UV/Vis and mass spectra. The mesogenic properties of these new materials have been studied by differential scanning calorimetry(DSC), optical polarizing microscopy and X-ray investigations. The chemical sensor properties of synthesized pcs complexes which could be liquid crystalline at room temperature have been investigated especially for the detection of organic solvent vapors by utilizing quartz crystal microbalance (QCM).

### Keywords

Metallomesogen, phthalocyanine, liquid crystal, macrocyclic compound, chemical sensor, QCM

# 1. GİRİŞ

Ftalosiyenin (Pc) sözcüğü Yunanca'daki mineral yağı anlamındaki *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır ve renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilmektedir Ftalosiyenin terimi ilk olarak 1933 yılında R.P. Linstead tarafından kullanılmıştır. Teknolojik ürünler sınıfına giren metallsiz ve metalli ftalosiyenler (Şekil 1.1 ve 1.2) günümüzde çok önem kazanmıştır.



**Şekil 1.1.** Metallsiz Ftalosiyenin ( $PcH_2$ )    **Şekil 1.2.** Metalli Ftalosiyenin ( $PcM$ )

Ftalosiyenler ilk kez 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından, South Metropolitan Gaz Company (Londra) 'da asetik asit ve ftalimit'den *orto*-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde de Diesbach ve von der Weid 1927'de Fribourg üniversitesinde *orto*-dibromobenzen'nin bakır siyanürle piridin içerisinde  $200^{\circ}C$  de ısıtılması esnasında mavi renkli bir ürün olarak %23 verimle ftalosiyen elde etmiş ancak yapısını aydınlatamamışlardır (MOSER, 1983; DE DIESBACH, 1927). 1929'dan 1933'e kadar, Londra Üniversitesinde Linstead ve grubunun yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ftalosiyenlerin yapısı aydınlatılmıştır. Yine bu grup 1930 ile 1940 yılları arasında çok sayıda metalli ftalosiyenleri sentezlemişlerdir (Linstead, 1934).

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

Linstead'in ftalosiyanınların yapıları üzerine çalışmaları çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle doğrulanmıştır (Linstead, 1934; Robertson, 1935). X-ışını veya elektron mikroskop gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir. 1930 ile 1950 yılları arasında ftalosiyanınların polimorfizm, spektroskopik, magnetik ve katalitik özellikleri, yükseltgenme ve indirgenme, iletkenlik, çözünürlük özellikleri, fotokimyasal ve dielektrik özellikleri araştırılmıştır.

Günümüzde ftalosiyanınlar çoğunlukla mavi ve yeşil pigment olarak kullanılmaktadır. Bu pigmentler klor ve brom türevleri içeren bakır ftalosiyanınlardır ve yılda 70.000-80.000 ton civarında üretimi yapılan önemli endüstriyel ürünlerden biridir.

Metalsiz ve metalli ftalosiyanınların özellikle boyar madde özellikleri yıllardır incelenmektedir (Ulmann, 1992; Leznoff, 1989; Leznoff, 1993; Leznoff, 1996; Hanack, 1994). Son zamanlarda malzeme biliminde de uygulamaları bulunan ftalosiyanınlar (Hanack, 1995; Hanack, 1989; Schultz, 1991; Davies, 1996) örneğin, nonlineer optik malzeme olarak (Nalva, 1996; Casstevens, 1990; Simon, 1989), sıvı kristal olarak (Van der Pol, 1989; Simon, 1989; Engel, 1993), moleküler yarı iletken olarak (Simon, 1985), elektrofotografide (Gregory, 1981), optik veri depolamada (Kuder, 1998), yakıt hücrelerinde (Lever, 1986), fotoelektrokimyasal hücrelerde (Schlettwein, 1991), fotovoltaiik hücrelerde (Wöhrle, 1991; Takano, 1984), gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak (Law, 1993), elektrokromik madde olarak (Battenberg, 1996) ve fotodinamik terapide fotosensitizer olarak (Collins, 1988) ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu bakımdan yeni ftalosiyanın türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler 18  $\pi$  elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşan makrosiklik bileşiklerdir. En az üç hetero atom ve dokuz üyeden oluşan halkalı yapılar makrosiklik bileşik olarak adlandırılır.

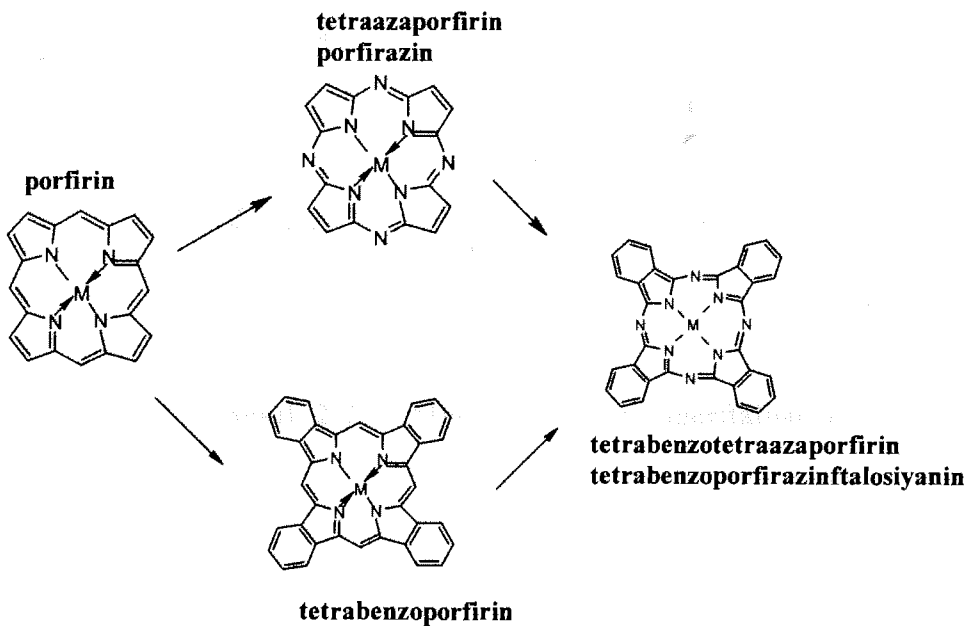
H<sub>2</sub>Pc ilk defa 1907'de 2-siyanobenzamit sentezi esnasında yan ürün olarak elde edildi (BRAUN, 1907). 1927 de piridin varlığında 1,2-dibromobenzenin bakır(I)siyanür ile ısıtılması sonucu %23 verimle bakır ftalosiyanin elde edildi (DE DIESBACH, 1927). Ftalosiyanin terimi ilk olarak 1933 de Linstead tarafından kullanıldı (LINSTEAD, 1933). 1929dan 1933'e kadar Linstead ve arkadaşları ftalosiyaninlerin yapısını aydınlatıldılar ve çeşitli metal ftalosiyaninlerin sentez metotlarını geliştirdiler (BYRNE, 1934; ANDERSON, 1938; LINSTEAD, 1939).

Bakır ftalosiyaninlerin endüstriyel üretimine 1935'de ICI tarafından başlandı, ICI ftalikanhidrid, üre ve metal tuzlarından bakır ftalosiyanin üretimini geliştirdi. Bu üretimi 1936'da I.G. Farbenindustrie ve 1937'de Du Pont takip etti. Ftalosiyaninlerin en önemli bileşiği olan bakır ftalosiyanin şimdi dünyada bütün ülkelerde üretiliyor. Işığa, kimyasallara ve ısıya direnç gibi iyi özelliklerinden dolayı mavi pigment olarak bakır ftalosiyanin endüstriyel olarak boyacılıkta, tekstil ve baskı boyalarında kullanılmaktadır (ULMANN, 1992). 1935 yılında ilk kez büyük ölçüde üretilerek piyasaya verilen ve patenti alınan ftalosiyanin boyası bir ftalosiyanin polisülfanattır (LEVER, 1972).

Ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup dört iminoizindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyaninlerin verimi metal içeren ftalosiyaninlere göre daha düşüktür.

Metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve  $D_{2h}$  simetrisinde olduğunu göstermiştir (MOSER, 1983). Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır, yani mezo –azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları küçülmüştür. Bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre 0,026 nm daha küçülmesine neden olmuştur.

Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlere benzerler fakat doğada bulunmazlar. Ftalosiyaninler tetrabenzotetraazaporfirinlerdir ve dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridirler.

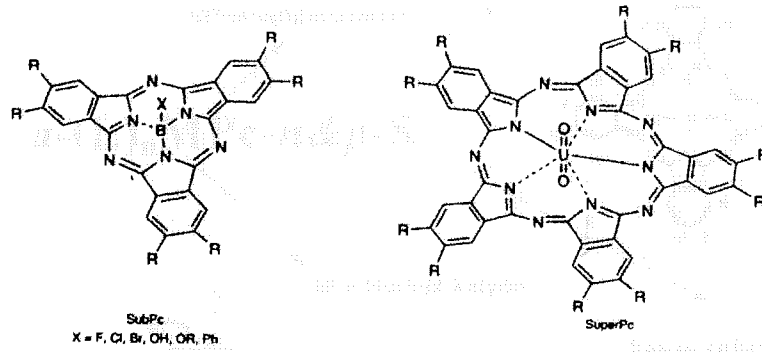


**Şekil 2.1.** Porfirinler, Tetrabenzoporfirinler, Porfirazinler ve Ftalosiyaninler Arasındaki Yapısal İlişkiler.

Bugüne kadar ftalosiyaninlerde merkez atom olarak 70'den fazla farklı element kullanılmıştır. Ftalosiyanin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Kare



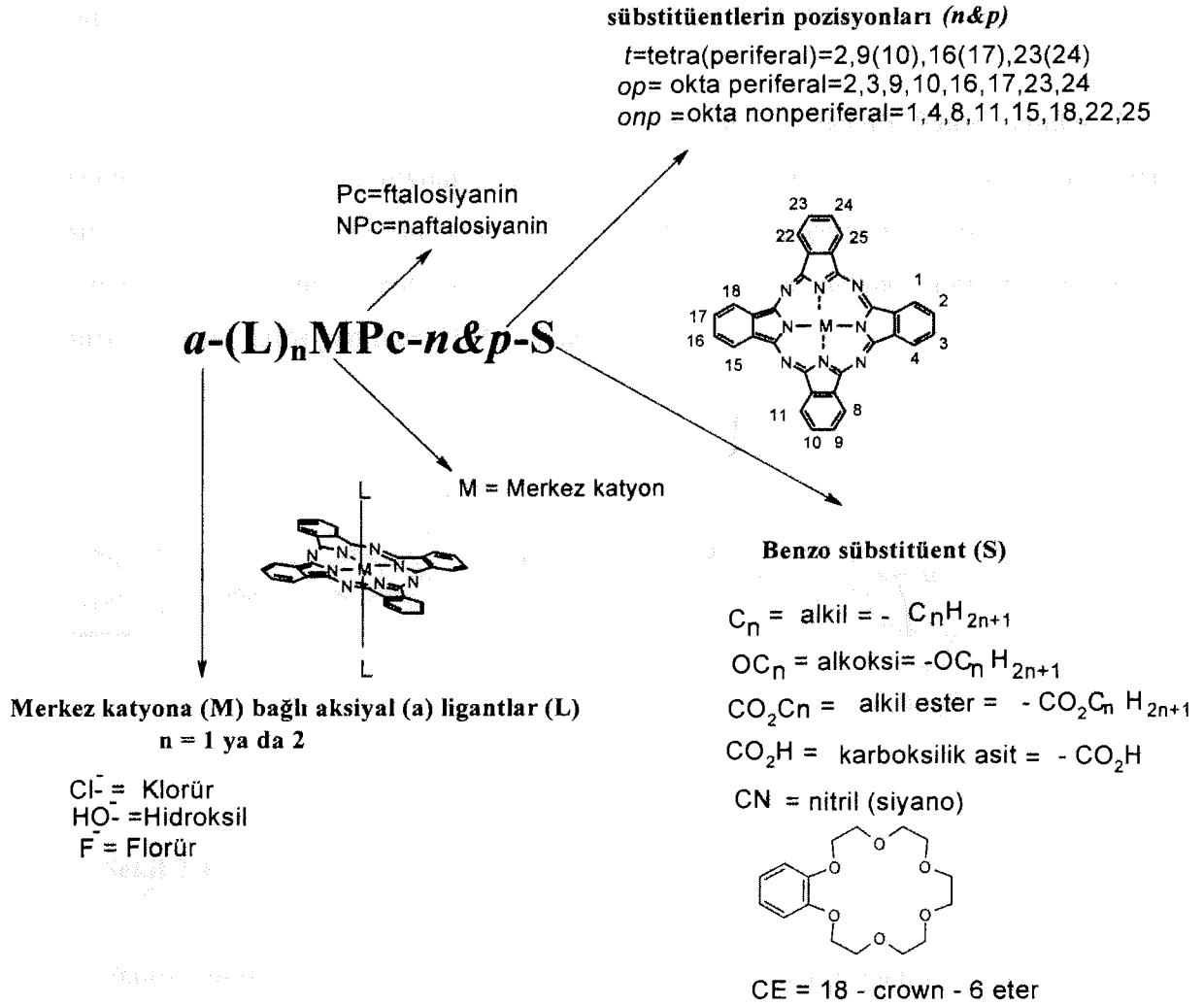
düzlem ftalosiyanin halkasının koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyaninlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, su ya da piridin gibi ligandlarla eksensel olarak koordine olur. Lantanit ve aktinitlerle beraber iki ftalosiyanin ile sandviç yapı kompleksi ve sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu oluşur (TUREK, 1987; AHSEN, 2001; ANDRE, 1985; MELLER, 1972). Diğer sıra dışı ftalosiyanin halkaları, merkezde bor ile oluşmuş üç izoindolin birimli subftalosiyaninler(SubPc) (KIETAIBL, 1974; GEYER, 1996) ve merkezde uranyum bulunan beş izoindolin birimli süperftalosiyanindir (SuperPc) (DAY, 1975; MARKS, 1978) (Şekil. 2.2).



**Şekil. 2.2.** Subftalosiyanin ve Süperftalosiyanin

### 2.1.1. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyenin bileşiklerinin şematik olarak adlandırılması Şekil 2.3'te verilmiştir.

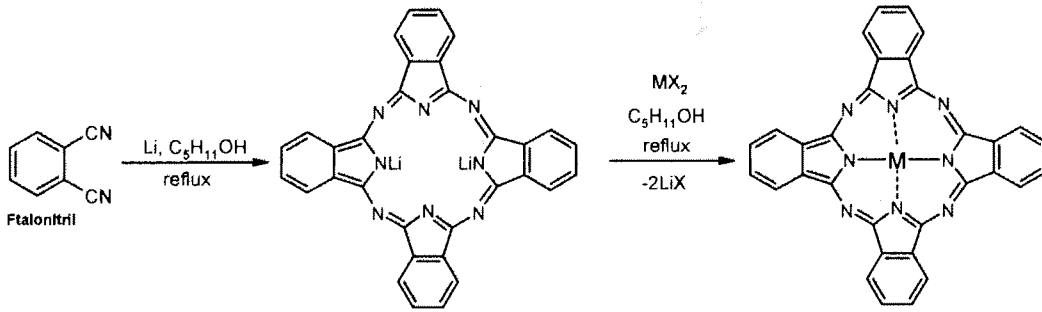


Şekil 2.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

### 2.1.2. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metotları

Ftalosiyaninlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir (LEVER, 1965). Örneğin ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, o-siyanobenzamid, ftalonitril, isoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyanin türevi elde edilir (LEZNOFF, 1989; LEZNOFF, 1993; LEZNOFF, 1996).

Alkali-metal ftalosiyaninlerden de metal değişimiyle metalli ftalosiyaninler (PcM) sentezlenebilir. Örneğin dilyum ftalosiyanin ( $\text{Li}_2\text{Pc}$ ) değişik metal tuzlarıyla metalli ftalosiyanin verir (Şekil 2.4). Bu sentez genellikle bir çözücü içerisinde gerçekleştirilir. Eğer alkali-metal ftalosiyanin çözeltisine hidroklorik asit, su veya metanol gibi proton vericiler eklenirse metalsiz ftalosiyaninler ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) oluşur.



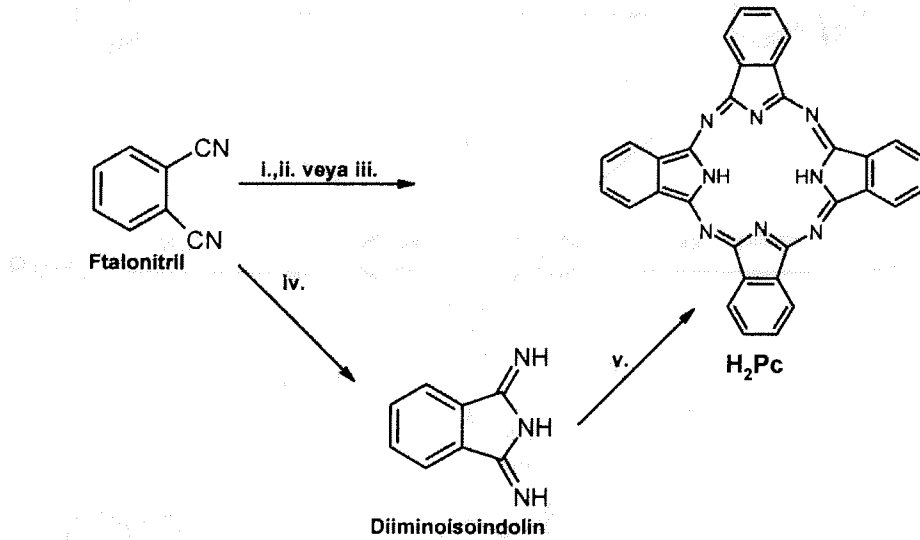
Şekil 2.4. Dilyumlu Ftalosiyaninden MPc Sentezi

Ftalosiyanin sentezinin önemli bir parçası da reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi ve yan ürünleri uzaklaştırmak ve dikkatli bir şekilde temizlemektir. İlave olarak eğer sentez süresince istemeyerek de olsa metal iyonu safsızlıkları da olursa, bu ftalosiyaninin elektronik davranışını etkiler. Çeşitli ftalosiyaninler hazırlamak için uygun metotlar aşağıda verilmiştir.

### 2.1.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

#### 1. Metalsiz Ftalosiyanin ( $H_2Pc$ )

Pek çok laboratuarda ftalonitril'den (1,2-disiyanobenzen) ftalosiyanin sentezi yöntemi kullanılır. Ftalonitrilden  $H_2Pc$  oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (MOSER, 1983) (Şekil 2.5). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu başlar. Diiminoisoindolin  $H_2Pc$ 'yi oluşturur (LEZNOFF, 1982). İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin (ağırlıkça 4:1 oranında) siklotetramerizasyonu ile de  $H_2Pc$  hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur (THOMPSON, 1993). Benzer şekilde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da kullanılabilir. Bu baz ftalonitrilin pentanol çözücüsü içerisinde veya eriterek siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir (WOHRLE, 1993). Diğer bir yöntem de pentanolde çözünen lityum metalinin çözeltisine yani lityumpentanolat çözeltisine ftalonitril katılıp kaynatılmasıdır ve böylece  $Li_2Pc$  hazırlanabilir. Bu  $Li_2Pc$ 'nin sulu asit çözeltisi kullanılarak demetalizasyonu ile  $H_2Pc$  hazırlanabilir (McKEOWN, 1990).

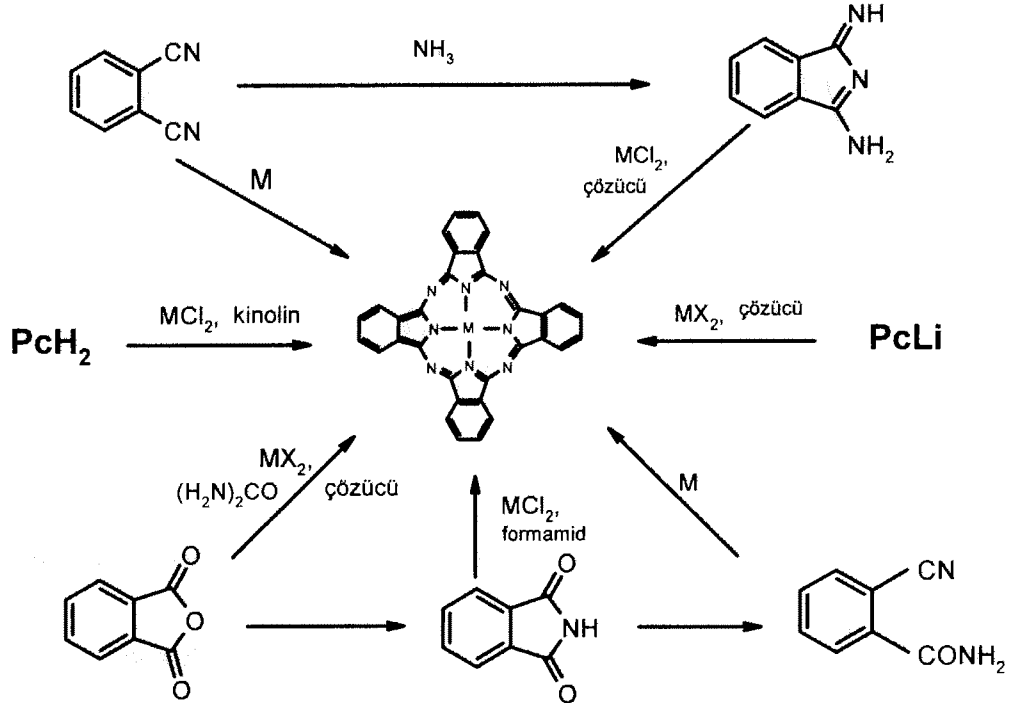


**Şekil 2.5.**  $H_2Pc$ 'nin sentez şeması; başlangıç maddeleri ve şartlar. i. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma, sulu hidroliz. ii. Hidrokinonla eritme. iii. pentanol çözücüsünde veya eriterek 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) ile ısıtma. iv. Amonyak

(NH<sub>3</sub>), sodyum metoksit, metanolde geri soğutucu altında kaynatma. v. Yüksek kaynama noktasına sahip bir alkol içerisinde geri soğutucu altında kaynatma.

## II. Metalofthalosiyenin (MPc)

Çok basit bir şekilde metalli ftalosiyenin, ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 2.6). Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H<sub>2</sub>Pc ya da Li<sub>2</sub>Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da MPc oluşturur. Ancak bu yol, H<sub>2</sub>Pc'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi klornaftelen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir.



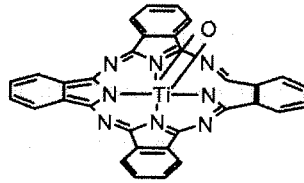
Şekil. 2.6. Metalli ftalosiyeninlerin genel sentez metotları

### 2.1.2.2 Eksenel Olarak Süstitüe Edilmiş Ftalosiyaninlerin Sentezi

Bir MPc'nin merkez metal atomuna eksenel ligand bağlanması mümkündür. Eksenel süstitüsyon çözünürlüğü artırır ve moleküller arası etkileşimleri azaltır. Bu da molekülleri optik ve optoelektronik özellikleri bakımından ilginç yapar. Genellikle, kovalent olarak bağlanmış aksiyal ligandlar +3 ya da +4 oksidasyona sahip olan merkez metal iyonları gerektirir. SiPc, GePc ve SnPc'nin eksenel olarak süstitüe edilmiş pek çok örneği bulunmaktadır. Bunlara ilave olarak, uygun ligandlar (piridin gibi) pek çok merkezi metal atomları ile koordinasyon bağları yapar (CARIATI, 1975). Bu durum MPc'lerin piridin ve kinolin içerisinde çözünürlüğünün artmasının sebebini de açıklar.

#### I. Okso-Titanyum(IV) Pc ve İlgili Bileşikler

Ftalonitril veya diiminoisoindolin ile titanyum klorür arasında olan reaksiyon ile *a*-CITiPc kompleksi hazırlanır ve bunu takiben *a*-CITiPc kompleksinin hidrolizi ve kendiliğinden oksidasyonu ile *oxo*-titanyumPc (*a*-OTiPc) şekil (2.7) sentezlenir. *oxo*-TitanyumPc (*a*-OTiPc) foto iletken olarak ticari öneme sahip ve üzerinde çok çalışılmış olan bir maddedir (GHOSEZ, 1993). Benzer bir metot *a*-OVPC kompleksi için de uygulanır. Üzerinde çok çalışılmış olan *a*-CIAIPc de alüminyum triklorür ve ftalonitril arasındaki benzer reaksiyon ile hazırlanır (WYNNE, 1984). Bu bileşiğin sulu asit veya baz ile hidrolizlenmesi ile *a*-HOAIPc elde edilir.

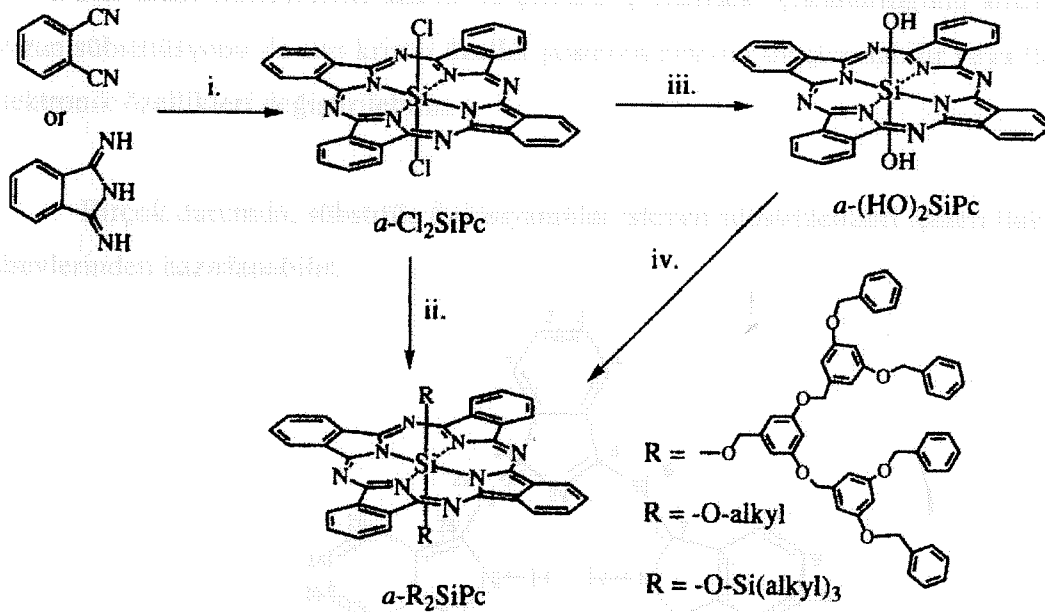


Şekil. 2.7. Okso titanyum ftalosiyanin

1987 yılında PcTiO in fotoiletkenlik özellikleri olduğu belirlendi. 1991 yılından beri fotostatik makinalarda (CGM) charge generation material olarak kullanılmaktadır.

#### II. Eksenel olarak süstitüe edilmiş SiPc, GePc ve SnPc

Silisyum tetraklorür varlığında ftalonitril veya diiminoisoindolinin siklotetramerizasyonu ile  $\alpha\text{-Cl}_2\text{SiPc}$  elde edilir (LOWERY, 1965).  $\alpha\text{-Cl}_2\text{SiPc}$ 'nin sulu sodyum hidroksitle hidrolizi  $\alpha\text{-(OH)}_2\text{SiPc}$ 'yi verir.  $\alpha\text{-(OH)}_2\text{SiPc}$ , Pc-polisiloksan  $[\alpha\text{-OSiPc}]_n$  oluşumu için başlangıç maddesidir.  $\alpha\text{-Cl}_2\text{SiPc}$ 'nin alkol, alkil halojenür ve klorosilanlarla reaksiyonu sonucu ilginç maddeler oluşur ( $\alpha\text{-R}_2\text{SiPc}$ , Şekil 2.8) (JOYNER, 1962; KRUEGER, 1963). Bu kompleksler pek çok organik çözücüde çözünür. Eksenel substitüentleri farklı SiPc'ler de hazırlanabilir.



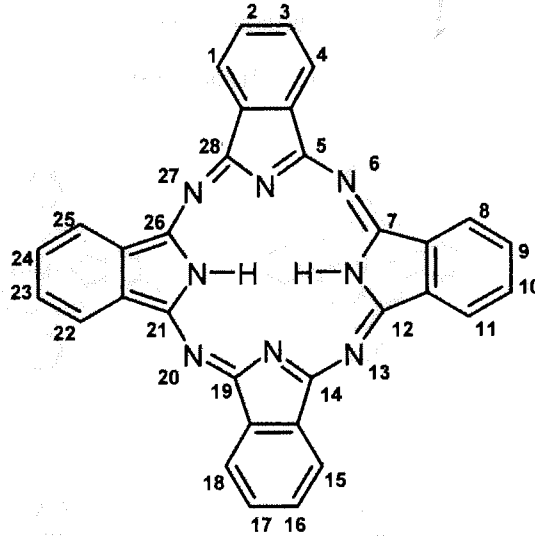
**Şekil 2.8.** Eksenel Olarak Süstitüe Edilmiş SiPc'lerin Sentezi; başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Silikon tetraklorürle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücüde (kinolin gibi) ısıtma. ii. katalizör olarak uygun bir baz kullanarak uygun bir alkolle toluen içerisinde  $80^\circ\text{C}$ 'da reaksiyon iii. Asidik ve/veya bazik şartlarda hidroliz. iv. uygun alkil veya silil klorürle kuru pridin içerisinde kaynatma.

Yukarıda belirtilen sentez teknikleri naftaloftalosiyaniinlere de (NPc) uygulanabilir (HAYASHIDA, 1991). Eksenel olarak süstitüe edilmiş bazı SiPc'ler ve SiNPc'ler ticari olarak da bulunmaktadır. GePc ve SnPc'nin sentezleri de benzer şekilde yapılmaktadır (WHEELER, 1984).

### 2.1.2.3. Benzo-Süstitüe Ftalosiyenin Sentezi

Benzen üzerinde süstitüenti olmayan  $H_2Pc$  ve  $MPc$  genellikle pek çok organik çözücünde çözünmez (bazı  $Li_2Pc$ ,  $MgPc$  ve aksiyal olarak süstitüe olmuş ftalosiyeninler dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya 1-klornaftelen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücünde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyeninlerin çözünürlüğü, ftalosiyenin halkasındaki periferel ( $p=2,3,9,10,16,17,23,24$ ) ve periferel olmayan ( $np=1,4,8,11,15,18,22,25$ ) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 2.9) süstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Süstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü artırır. Halkanın uygun süstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyenin elektronik özellikleri değiştirilebilir.

Birçok durumda, süstitüe ftalosiyeninler istenen süstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir.

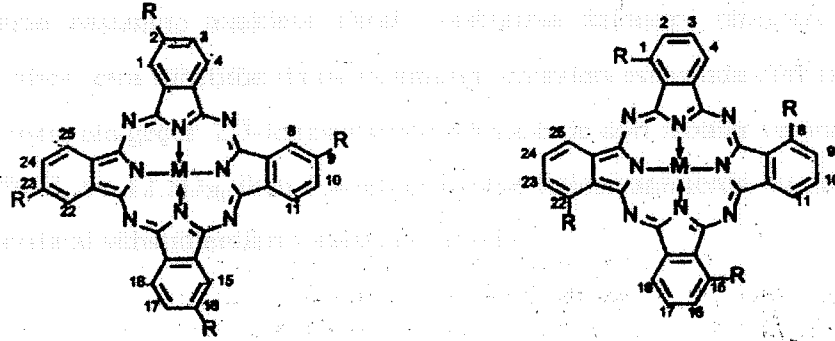


**Şekil 2.9.** Kabul Edilmiş Nosyonlar Kullanılarak  $Pc$ 'nin Süstitüsyon Yapılabilen Benzen Karbonlarının Numaralandırılması.



### 2.1.3. Tetra Sübstitüe Ftalosiyeninler

Tetra sübstitüe ftalosiyeninler sübstitüentlerin makrosiklik halka üzerindeki pozisyonlarına göre genel olarak iki gruba ayrılır( Şekil 2.10 ).

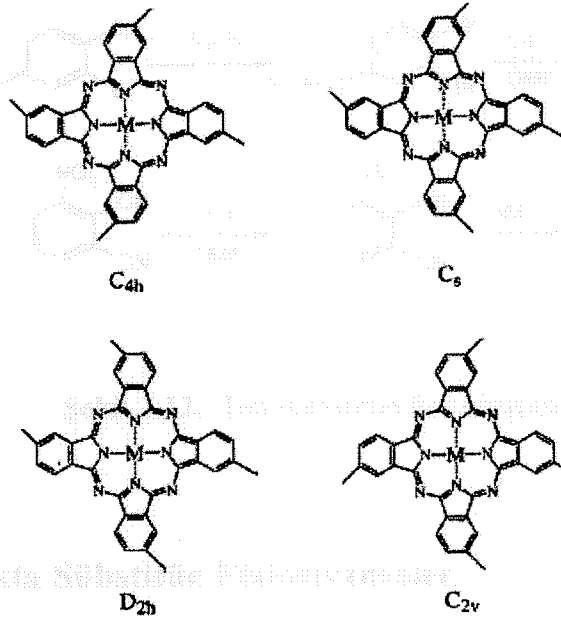


2,(3)-tetrasübstitüe ftalosiyanine  
( İzomer Karışımı)

1,(4)-tetrasübstitüe ftalosiyanine  
( İzomer Karışımı)

Şekil 2.10. Tetra sübstitüe ftalosiyeninler

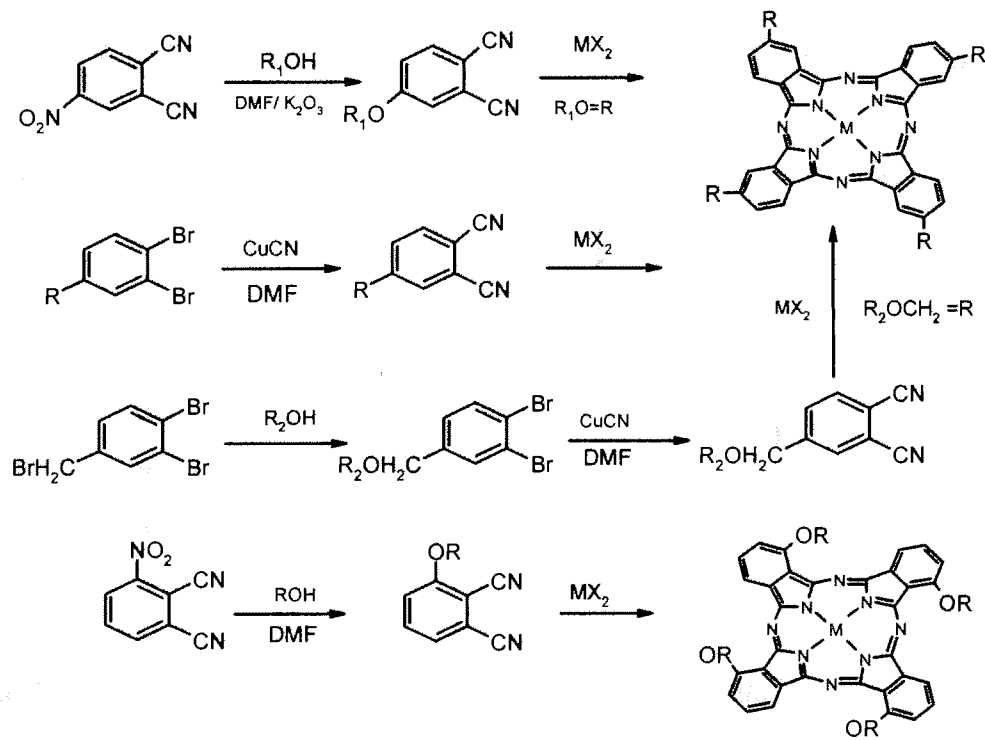
Okta sübstitüe ftalosiyeninlerin aksine tetra sübstitüe ftalosiyeninler dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerler

Tetra sübstitüe ftalosiyeninler makrosiklik halkadaki sübstitüentlerin pozisyonlarına göre değişik fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Elde edilen izomer karışımlarını

birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metod vardır. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması (HANACK, 1988; HANACK, 1993; HANACK, 1993), diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir (GASPARD, 1987). 2,3-tetrasüstitüe ftalosiyeninler 4-süstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken 1,4-tetrasüstitüe ftalosiyeninlerde başlangıç maddesi olarak 3-süstitüe ftalonitril türevleri kullanılır (Şekil 2.12). Bu iki türev tetra süstitüe ftalosiyeninlerin sentezleri esnasında dört yapısal izomeren oluşan bir karışım ele geçer. 2,3-tetrasüstitüe bileşiklerde dört izomer ve oranları 12.5%  $C_{4h}$ , 25%  $C_{2v}$ , 50%  $C_s$  ve 12.5%  $D_{2h}$  iken 1,4-tetrasüstitüe ftalosiyeninlerde bu oran merkez metal iyonuna ve periferel süstitüentlerin yapısına bağlıdır.



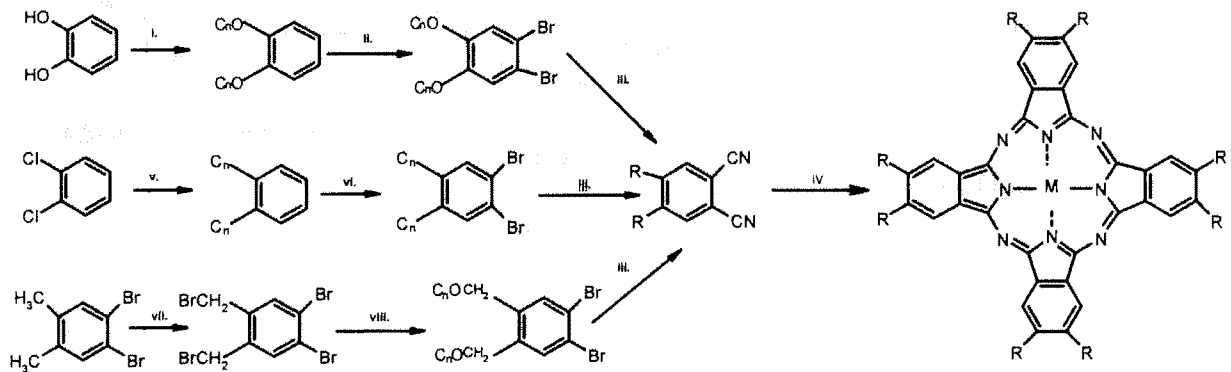
Şekil 2.12. Tetrasüstitüe ftalosiyeninlerin sentezi.

## 2.1.4. Okta Süstitüe Ftalosiyeninler

### 2.1.4.1. Periferel okta(*op*)-süstitüe ftalosiyeninler

Bu tek-izomerli ftalosiyeninler 4,5-disüstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir (PAWLOWSKI, 1980). Makul uzunlukta (genellikle pentilden daha uzun,  $-C_5H_{11}$ )alkil

zincirli türevleri pek çok organik çözücünde çözünür ve kolumnar sıvı kristal özellik gösterir. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (MPc-*op*-C<sub>n</sub>), bir eter bağı (MPc-*op*-C<sub>1</sub>OC<sub>n</sub>) ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-*op*-OC<sub>n</sub>) olabilir. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür (Şekil 2.13).



R= -OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; MPc-*op*-OC<sub>n</sub>,

R= -C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; MPc-*op*-C<sub>n</sub>,

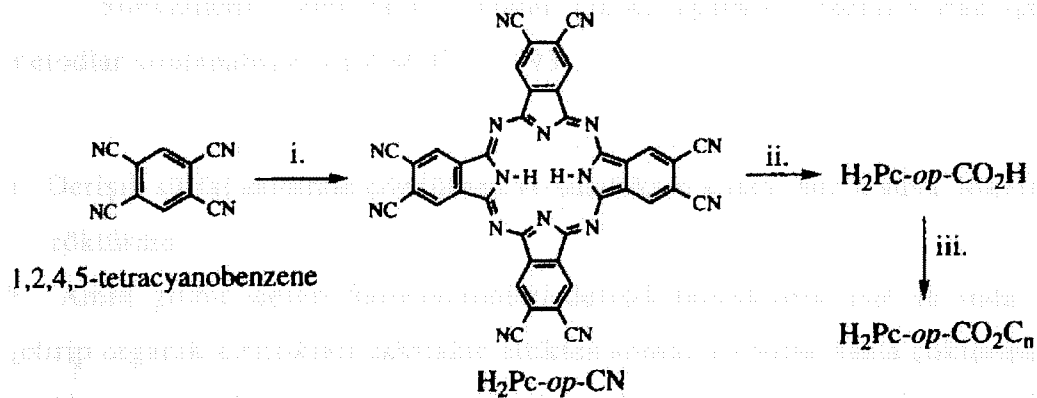
R= -CH<sub>2</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; MPc-*op*-C<sub>1</sub>OC<sub>n</sub>,

R= -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>; MPc-*op*-(OE)<sub>n</sub>C<sub>1</sub>

**Şekil 2.13.** 2,3,9,10,16,17,23,24-Okta-Süstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100°C. ii. Brom, diklormetan, 0°C. iii. Bakır(I)siyanür (CuCN), dimetilformamit, geri soğutucu altında kaynatma (150°C) iv. Ftalonitrilsiklotetramerizasyonu. v. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 h. vi. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 h. vii. N-bromsüksinimid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür. viii. Uygun alkol, baz katalizör

Uygun reaksiyon şartlarında 1,2,4,5-tetrasiyano benzenden oligomerik yan ürünler olmadan okta-siyanoftalosiyenin (H<sub>2</sub>Pc-*op*-CN) hazırlanabilir (Şekil 2.26) (MASURAL,

1987; PIECHOCKI, 1982; SERRANO, 1996).  $H_2Pc-op-CN$ 'nin tam hidrolizi suda çözünen  $H_2Pc-op-CO_2H$ 'ı verir. Bu da basit bir ester-oluşturma reaksiyonunda kullanarak sıvı kristal  $H_2Pc-op-CO_2C_n$  sistemi hazırlanabilir (Şekil 2.14) (DULOG, 1993).



**Şekil 2.14.**  $H_2Pc-op-CN$  ve Türevlerinin Sentezi; Başlangıç maddeleri ve şartlar: i. Lityum, propanol, kaynatma. ii. Sulu baz kullanılarak hidroliz. iii. Tiyonil klorür, bunu takiben uygun alkolle reaksiyon.

### 2.1.5. Ftalosiyanınların Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmayan ftalosiyanınlar süblimasyon (BARRETT, 1936) veya konsantre sülfürik asit içerisinde çözme ve bunu takiben suda çöktürme ile saflaştırılabilir (BYRNE, 1934). Bu klasik metotlar ftalosiyanınların saflaştırılması için uygulanabilir.

Çözünürlüğü arttırılmış süstitüe ftalosiyanınlere diğer organik bileşiklere uygulanan daha yaygın saflaştırma yöntemleri uygulanabilir. Genellikle saflaştırma için alümina veya silikajel'in absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği uygulanabilir (BARRETT, 1936). Kristallendirme ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Bazı durumlarda süstitüe olmamış ftalosiyanınlar için uygulanan asit ve ısıya dayanıklıdır. Su ve organik çözücüler kullanılarak basit yıkama ve ekstraksiyon işlemleri de uygulanabilir. Bazı

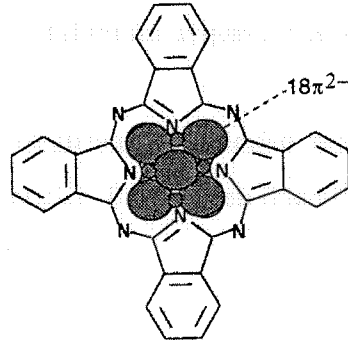
durumlarda sübstitüe olmamış ftalosiyaninler için uygulanan metotlar da uygulanmasına rağmen molekül ağırlığı arttıkça termal kararlılık düşer ve süblimasyon yapmak zorlaşır. Sübstitüe ftalosiyaninlerin aside karşı dayanıklılıkları azaldığı için sülfirik asitle saflaştırma genellikle önerilmez.

Substituent içeren ftalosiyaninler için saflaştırma yöntemi olarak aşağıdaki metodlar sıralanabilir (LEZNOFF, 1993).

- a. Derişik sülfat asidinde çözdükten ve süzdükten sonra, buzlu suya dökerek çöktürme
- b. Amin grubu içeren ftalosiyaninleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme
- c. Aluminyum oksit ya da silikajel kullanarak kolon kromatografisi ile saflaştırma
- d. Gel permeasyon kromatografisi (GPC) ile temizleme
- e. Çözünürlüğü olmayan ftalosiyaninleri, farklı çözücülerle yıkayarak, çözünebilen safsızlıkları uzaklaştırmak
- f. Çözünürlüğü iyi olan ftalosiyaninleri farklı organik çözücülerle muamele ederek, çözünmeyen safsızlıkları süzerek uzaklaştırma
- g. Süblimasyon metodu
- h. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ince tabaka kromatografisi (TLC) ile saflaştırma.

### 2.1.6. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

Sübstituent içermeyen ftalosiyanin moleküllerinin röntgen yapı analizleri,  $\pi$  elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans durumları hakkında bilgi verir. Sübstituent içermeyen ftalosiyaninlerde benzen halkaları benzenoid yapılarını korurlar (Şekil 2.15). Bu makrosiklik halka 16 atomu ve 18  $\pi$  elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrosiklik halkaya iki proton yada bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanmaktadır.



**Şekil 2.15** Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atoma bağlıdır. Metal içeren ftalosiyaninlerin kararlılığı ise metal iyonu çapının, ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olmasıyla gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı olan  $1.35 \text{ Å}$ 'dan önemli derecede büyük yada küçük olduğunda metal atomları ftalosiyaninlerden kolayca ayrılabilir.

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

Kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Havada  $400-500 ^\circ\text{C}$  'ye kadar önemli bir bozulmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı  $900 ^\circ\text{C}$  den önce bozunmazlar (LAWTON, 1958).

Nitrik asit dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun nedeni, metal ile ftalosiyanin arasındaki bağına oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır.

Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesinde metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyaninlerin ürün verimi metaliz ftalosiyaninlere göre daha yüksek olmaktadır.

Ftalosiyaninler kolayca sülfolanabilir, ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar. Bunun nedeni ftalosiyaninlerin kuvvetli oksitleyici reaktifle kolaylıkla

yükseltgenerek ftalimide dönüşmeleridir. Ftalosiyaninlerin nitro türevlerinin eldesinde en iyi yol nitroftalonitril veya nitro ftalimidin uygun çözücü içinde metal tuzu ile ısıtılmasıdır.

Ftalosiyaninlerin  $\pi$  elektronu bakımından zengin olmaları nedeniyle UV/Vis bölgede farklı absorpsiyon pikleri verirler. Bunların en önemlileri  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan Q bandı ve B (soret) bandıdır.

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

$\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri olan Q bantları ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz olmaları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyaninler eşit çift band verirken metalli ftalosiyaninler ise tek ve daha şiddetli bir band verirler. Ftalosiyaninlerde agregasyon olduğu durumlarda Q bandı daha düşük dalga boyuna (maviye) kayar.

Ftalosiyaninin  $\alpha$  benzo pozisyonuna (non-periferal) elektron verici bir grup bağlandığı zaman  $\beta$  süstitüe göre, B ve Q bantları daha yüksek dalga boylarına (kırmızıya) kaymaktadır. Her zaman geçerli olmamakla beraber, ftalosiyaninin  $\beta$  benzo pozisyonuna (periferal) elektron verici bir grup bağlandığı zaman, B ve Q bantları düşük dalga boylarına (maviye) kaymaktadır. Kobayashi 35 farklı Pc üzerine yaptığı çalışmalarla, bu bileşiklerin spektroskopik özellikleri üzerine bir genelleme yapmıştır (KOBAYASHI, 2003). Süstitüent sayısının tetradan oktaya geçilmesi durumunda, aromatik halka üzerinde bulunan süstitüe grupların sayısı artacağından daha yüksek bir dalga boyunda soğurma gözlenir.

Tablo 2.1'de bazı ZnPc'lerin Q bandındaki  $\lambda_{\max}$  değerleri verilmiştir. Güçlü elektron verici grupların (-SR gibi) absorpsiyon katsayılarına daha büyüktür. O, N heteroatomları ve elektronegatifliği güçlü olan halojenürler aromatik halkaya süstitüe oldukları zaman indüktif etkiden dolayı S, P heteroatomları gibi elektronegatifliği daha düşük olan gruplara nazaran daha zayıf elektron verici olarak davranmaktadırlar. Dolayısıyla -SR türü süstitüentlerin absorpsiyon pikleri daha yüksek dalga boylarında çıkmaktadır.

**Tablo.2.1.** Sübstitüe Gruba Bağlı Olarak Ftalosiyanın Q Bandının Dalga Boyunda Meydana Gelen Değişimler

| Ftalosiyanın türü, (THF)                           | Q bandı için $\lambda_{\max}$ / nm |
|----------------------------------------------------|------------------------------------|
| ZnPc                                               | 670                                |
| 4 $\alpha$ (OBu)ZnPc                               | 696                                |
| 4 $\alpha$ (SBu)ZnPc                               | 708                                |
| 4 $\beta$ (SBu)ZnPc                                | 687                                |
| 4 $\beta$ (OBu)ZnPc                                | 674                                |
| 8 $\beta$ (OBu)ZnPc                                | 674                                |
| 8 $\beta$ (SBu)ZnPc                                | 707                                |
| 8 $\alpha$ (SBu)ZnPc                               | 779                                |
| 8 $\alpha$ (OBu)ZnPc                               | 758                                |
| 4 $\alpha$ (NO <sub>2</sub> )ZnPc                  | 669                                |
| 4 $\beta$ (NO <sub>2</sub> )ZnPc                   | 671                                |
| 4 $\alpha$ ,4 $\beta$ (NO <sub>2</sub> )ZnPc       | 674                                |
| 4 $\alpha$ (SO <sub>2</sub> Ph)ZnPc                | 664                                |
| 4 $\beta$ (SO <sub>2</sub> Ph)ZnPc                 | 677                                |
| 4 $\alpha$ (SO <sub>2</sub> Ph)4 $\beta$ (tBu)ZnPc | 668                                |
| 16(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )ZnPc          | 707                                |
| 4 $\alpha$ (SPh)ZnPc                               | 707                                |
| 4 $\beta$ (SPh)ZnPc                                | 684                                |
| 8 $\beta$ (SPh)ZnPc                                | 708                                |
| 4 $\alpha$ (SPh)4 $\beta$ (tBu)ZnPc                | 709                                |

Elektron çekici gruplar (-NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>Ph) sübstitüe olduğunda,  $\beta$  sübstitüe ftalosiyanın Q bandları  $\alpha$ 'ya göre daha yüksek dalga boyuna kaydırmaktadır. Elektron verici gruplarda (-OBu, -Sbu, -SPh, -OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) ise tam tersi bir durum söz konusudur,  $\alpha$  sübstitüe ftalosiyanın Q bandları  $\beta$ 'ya göre daha yüksek dalga boyuna kaymaktadır (KOBAYASHI, 2003).

$\alpha$  sübstitüe Pc'lerin LUMO ve HOMO arasındaki enerji farkları daha düşük olduğundan absorpsiyon katsayıları daha büyüktür. Daha düşük enerjili soğurmalar yüksek dalga boyuna tekabül ettiklerinden dolayı;  $\alpha$  sübstitüe Pc'ler  $\beta$  sübstitüe Pc'lere nazaran daha yüksek bir dalga boyunda soğurma yaparlar (KOBAYASHI, 2003).



### 2.1.7. Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri ve Agregasyonları

Süstitüe olmayan Pc'lerin çözünürlükleri oldukça azdır. Ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferik pozisyonda uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplarla süstitüsyonu veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenmesiyle arttırılabilir ve moleküller arası etkileşimleri azaltır. Tetra süstitüe ftalosiyeninlerin okta süstitüe ftalosiyeninlere göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür. Bu davranışın başlıca nedeni tetra süstitüe ftalosiyeninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak elde edilmeleri (HANACK, 1994) ve simetrik okta süstitüe ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır.

Pc'lerde agregasyon çözücünün türüne konsantrasyona, merkez atomu türüne, fonksiyonel grubun yerine ve türüne bağlı olarak değişmektedir

Sterik olarak daha kalabalık olan  $\alpha$  pozisyonundaki süstitüentler agregasyon üzerine daha belirgin bir etki yaparlar. Non-periferik süstitüentler sterik olarak Pc'nin konformasyonel hareketliliğini sınırladığından agregasyonu engeller.

### 2.1.8. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyeninler parlak mavi, yeşil renklere sahip olmaları, kimyasal kararlılıkları ve ısıya dayanıklı olmalarından dolayı, uygulama alanlarında tercih nedeni olmuşlardır. Ftalosiyeninler endüstride, mürekkeplerde (özellikle tükenmez kalemelerde), plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde, tekstilde kumaşların boyanmasında pigment veya boyar madde olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda fotokopi makinelerinde fotoiletken madde olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca, kimyasal sensörlerde, elektrokromik gösterge cihazlarında, kanser terapisi ve diğer medikal alanlarında fotodinamik reaktif olarak, optik veri depolamada, bazı kükürt reaksiyonlarında katalizör olarak, yakıt hücresi uygulamalarında elektrokatalizör olarak, sıvı kristal renkli gösterge uygulamalarında, yarı iletken polimer olarak uygulama alanı bulmuştur (LEZNOFF, 1989).

Ekolojik problemlerin iyileştirilmesi amacıyla ftalosiyaninlerin katalitik olarak kullanımı son zamanlarda dikkat çeken diğer bir kullanım alanıdır. Otomobil egzozlarında yanma sonucu atılan karbondioksit gazının yada fabrika bacalarında havaya verilen azot ve sülfür oksitlerin zararlı etkilerinin yok edilmesinde (STEINBACH, 1998), petrol ve doğal gazın kükürtten temizlenmesinde (MEYERS, 1986) önemli roller üstlenirler. Teknolojinin önemli problemlerinden biriside hidrokarbonların yavaş yavaş oksitlenmesidir. Bunun için çok kararlı ve uzun süreli katalizörler gereklidir (ENIKOLOPYAN, 1985). Ftalosiyaninlerin olumlu özelliklerinden biride kuvvetli oksitleyiciliğidir. Paketleme malzemelerine plastik filmler ve ftalosiyanin kompleksleri ilave edilerek et, balık, meyve, sebze, kesilmiş çiçek gibi malzemelerin saklama zamanları büyük ölçüde artırılmıştır (TOSHIYUKI, 1987).

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde süstitüe olmuş ftalosiyanin kompleksleri fotoalgılayıcı olarak kullanılır. Fotoalgılayıcı maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder.

## **2.2. Sıvı Kristaller**

### **2.2.1.Sıvı Kristallerin Tarihçesi**

Sıvı kristaller üzerine çalışmalar 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer'in kolesteril benzoat maddesinin 2 farklı erime noktasına sahip olduğunu fark etmesi ile başlamıştır. Yapılan ilk çalışmalar ışığında elde edilen bu maddenin sıcaklık artışına karşı önce bulanık bir sıvı (sisli) haline geldiği ardından sıcaklık artışına karşı sıvının berrak ve ışık geçiren bir hal aldığını gözlemlemiştir. Yapılan bu çalışma ve bulunan bu sonuç itibariyle yeni bir fazın varlığı kabul görmüş ve bu çalışmalardan dolayı Reinitzer sıvı kristal fazı bulan kişi olarak kabul görmüştür (REINITZER, 1989).

Alman fizikçi O.Lehmann, polarize mikroskop altında yaptığı deneylerle bu yapının optikçe anizotropik özellikte olduğunu göstermiş, katı ve sıvı arasındaki bu bulanık fazı sıvı kristal olarak adlandırmıştır (LEHMANN, 1890).

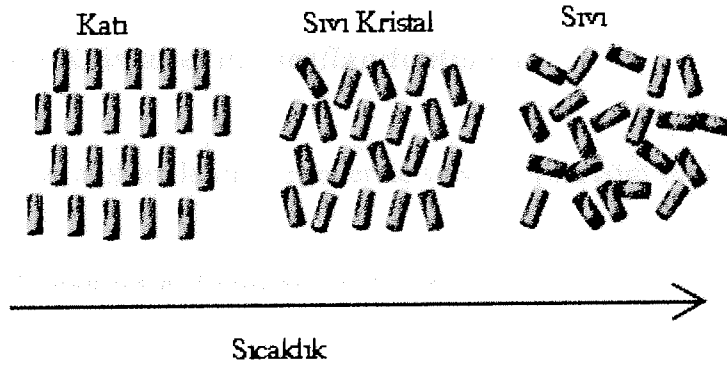
1959 yılına kadar 1400 sıvı kristal faz oluşturan bileşik bulundu. 1992 yılında bu sayı 50.000 sıvı kristal bileşiğe çıkmıştır (STEGEMEYER, 1994).

### 2.2.2. Sıvı Kristalin Tanımı

Sıvı kristaller katı fazdan daha düzensiz, sıvı fazdan daha düzenli olup ve hem katı fazın hem de sıvı fazın özelliklerini gösteren, maddenin dördüncü hali olarak tanımlanırlar. Sıvı kristal, katılara özgü kristal hale sahip olurken aynı zamanda da sıvılara özgü olan viskozite gibi özelliklere sahiptir. Diğer sıvılar gibi akıcı olup bulundukları kabın şeklini almalarına karşılık, katı kristaller gibi polarize ışıktaki çift kırılma özelliğine sahiptirler ve girişim renkleri verebilmektedirler. Bu ara hale yani geçiş haline sahip olması nedeniyle sıvı kristal faza *mezofaz* denildiği gibi *mezomorfizm* (iki faz arası) de denir. Mezofaz oluşturan moleküllere ise *mezogen* denir. Sıvı kristalde faz terimi ise; birçok organik bileşiğin erimeleri ve katılaşmalarında belirli sıcaklık aralığı içinde meydana gelen moleküller arasında uzun mesafeli düzenlenmenin bir sonucu ortaya çıkar.

Koordinasyon küresince metal atomu bulunduran sıvı kristal özellik gösteren bileşikler metallomezogen olarak adlandırılırlar.

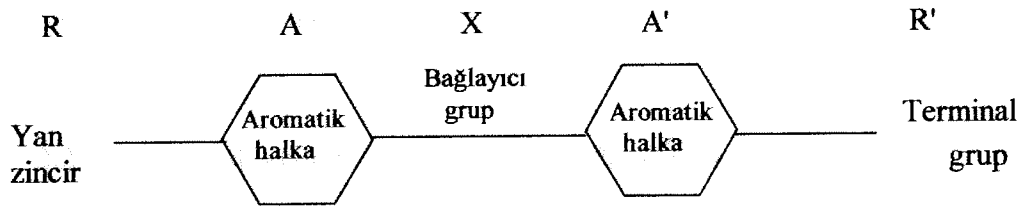
Sıvı kristal halin en önemli özelliği moleküllerin yönlendirici olarak bilinen bir eksen boyunca yönelme eğiliminde olmalarıdır. Katı hal için moleküller oldukça düzenlidir ve az miktar translasyonel serbestliğe sahiptir. Sıvı kristal halin karakteristik translasyonel hali katı ve sıvı fazlar arasında yer alır ve bu sıvı kristal terimiyle aynı anlama gelen mezogenik terimini oluşturur. Aşağıda her bir faz için yönelme gösterilmiştir (Şekil 2.16).



**Şekil 2.16.** Katı, sıvı ve sıvı kristal fazda moleküllerin düzenlenmeleri

### 2.2.3. Sıvı Kristallerin Kimyasal Yapıları

Sıvı kristal moleküllerini oluşturan en yaygın yapı şekil 2.17.'de gösterilmektedir.



**Şekil 2.17.** Tipik Bir Sıvı Kristalin Moleküler Yapısı

Şekil 2.17'de gösterildiği gibi aromatik sıvı kristal molekülleri bir yan zincir (R), iki veya daha fazla aromatik halka ( A ve A' ), bağlayıcı gruplarla ( X ) bağlanmış ve bir terminal grubu ( R' ) kapsar.

Yan zincir ve terminal gruplara örnek olarak alkil, alkoksi, nitro ve siyano grupları verilebilir.

Bağlayıcı gruplar, stilben ( - CH= CH- ), ester, azoksi ( - N=N- ), shiff bazı ( - CH=N - ), asetilen ve diasetilen gibi gruplardır.

Aromatik halka olarak da doymuş sikloheksan ya da doymamış fenil, bifenil ve terfenil gibi yapılar kullanılır.

## 2.2.4. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristaller moleküllerin bileşimlerine ve yapılarına göre sınıflandırılabilir.

### 2.2.4.1. Moleküllerin Bileşimlerine Göre Sınıflandırma

#### 1-Termotropik sıvı kristaller

- a)Nematik sıvı kristaller
- b)Simektik sıvı kristaller

#### 2.Liyotropik sıvı kristaller

- a-) Lameller Liyotropik Sıvı Kristal Faz
- b-) Hegzagonal Liyotropik Sıvı Kristal Faz
- c-) Kübik Liyotropik Sıvı Kristal Faz

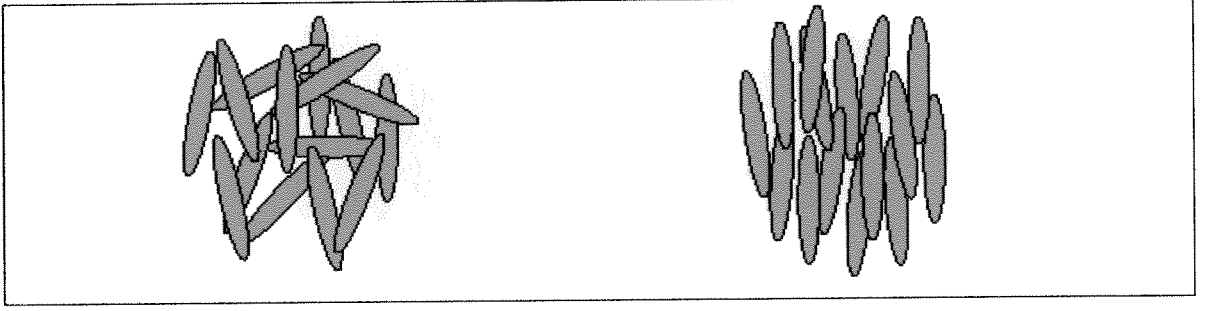
### 2.2.4.2. Moleküllerin Yapısına Göre Sınıflandırma

- 1- Kalamitik Sıvı Kristaller (rod-like moleküller)
- 2- Diskotik Sıvı Kristaller(disc-like moleküller)
- 3- Polimerik Sıvı Kristaller

### 2.2.4.1. Moleküllerin Bileşimlerine Göre Sınıflandırma

**1- Termotropik Sıvı Kristaller :** Belirli bir sıcaklık aralığında mezomorfik davranış gösteren tek bileşenli sistemlerdir. Mikroskop altında çubuk şeklinde görünürler. Termotropik sıvı kristaller, Nematik ve Simektik diye ikiye ayrılır.

**a) Nematik Sıvı Kristaller:** Nematik Yunanca'da iplik anlamındadır ve mikroskop altında incelenen ipliksi yapıları tanımlar. Yaklaşık 20.000 nematik sıvı kristal bileşik mevcuttur. Hiçbir pozisyonel düzene sahip olmayan fakat aynı doğrultu da yönelme eğiliminde olan moleküller olarak tanımlanır. Belli bir yönlendirici varlığında yönelirler.



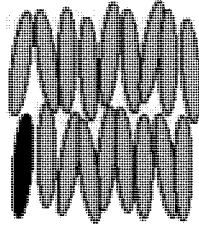
**Şekil 2.18.** Nematik fazdaki düzensiz ve düzenli moleküllerin yapısı

(Şekil 2.18) de düzensiz ve düzenlenmiş nematik fazdaki moleküllerin düzenlenmeleri görülmektedir.

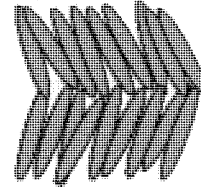
Şekil 2.18’de görüldüğü gibi, nematik fazdaki moleküllerde çubuklar birbirine eksen boyunca gelişigüzel bir şekilde ama paralel olarak sıralanır. Moleküller uzun ve kısa eksenler etrafında dönebilirler ve birçok bileşikte bu moleküller, molekül içi değişimlere olanak sağlar ve özellikle konformasyonel değişimlere izin verirler.

Nematik mezofazların en yararlı özellikleri, manyetik veya elektriksel bir alanda yeniden yönlendirilmeleridir. Bu özellikleri sayesinde nematik sıvı kristaller elektronik gösterge cihazlarında büyük kullanım alanı bulmuştur.

**b) Simektik Sıvı Kristaller:** Simektik kelimesi yunanca yağ ya da yapışkan anlamında olup sabunluğun zamanla altındabiriken kaygan, yumuşak madde simektik sıvı kristal olarak adlandırılmıştır. Simektik hal sıvı kristal maddelerin bir başka mezofazıdır. Bu fazdaki moleküller nematik fazla gözlenmeyen bir derecetranslasyonel düzen gösterirler. Simektik halde moleküllerin nematiklerin genel oryantasyonel düzenini gösterirler. Fakat bunun yanı sıra kendilerini tabakalarda veya düzlemler de dizme eğilimleri de vardır. Hareket bu düzlemler içerisinde sınırlıdır. Moleküller nematik fazdan daha düzenlidir. Simektik A, B, C... şeklinde adlandırılan 20’den fazla türü bulunmuştur (Şekil 2.19)



Simektik A



Simektik C

Şekil 2.19 Simektik A ve C'nin yapısı

## 2-Liyotropik Sıvı Kristaller:

Liyotropik kelimesi Yunanca'dan gelmiştir. Çözelti fazında mezomorfik davranış gösteren ve daima birden fazla bileşenden oluşan sistemlerdir. Liyotropik sıvı kristal fazları solvent içindeki bir maddenin amphiphilic moleküllerinin çözünmesiyle oluşturulur. Solventin içindeki maddenin konsantrasyonu varolan liyotropik sıvı kristal fazını gösterir. Ayrıca herbir konsantrasyonda gösterilen liyotropik fazın tipinin değiştirilmesi sıcaklığın değiştirilmesi ile mümkündür. Liyotropik sıvı kristal fazları oluşturan moleküllerin yapı tipi amphiphilictir. Amphiphilic moleküller aynı molekül içinde polar ve apolar bölgelere sahiptirler. Liyotropik sıvı kristal fazların oluşumunda sıcaklık da etkilidir ve mezomorfik davranışın gözlemlendiği sıcaklık aralığı başlıca çözen miktarı tarafından belirlenir. Liyotropik sıvı kristaller, sürfaktant, emülsiyon ve biyolojik çalışmalarda oldukça büyük önem taşır.

Çözen olarak genelde su kullanılır. Yüzey tutucu maddeler su/hava veya su/yağ arasındaki yüzeylerde bulunmayı tercih eder. Geniş yağ/su yüzey alanlarının oluşumu liyotropik mezomorfizm oluşumunda önemli bir rol oynar

Liyotropik sıvı kristal fazlarının sınıflandırılması :

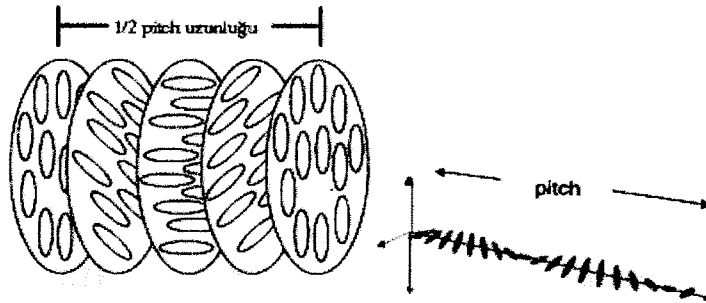
- 1) Lameller Liyotropik Sıvı Kristal Faz
- 2) Hegzagonal Liyotropik Sıvı Kristal Faz
- 3) Kübik Liyotropik Sıvı Kristal Faz

#### 2.2.4.2. Moleküllerin Yapısına Göre Sınıflandırma

**1- Kalamitik Sıvı Kristaller:** Kalamitik sıvı kristaller nematik simetrik ve kolesterik yapıları içerir.

**Kolesterik Fazlar:** Kolesterik sıvı kristal faz, tipik olarak birbirlerine hafif bir açıyla dizilmeyi tercih eden moleküller arası kuvvetleri oluşturan bir kiral merkeze sahip nematik mezogenik moleküllerin karışımıdır. Bu yönlendirici ile her bir tabakanın altındaki ve üstündekine göre çapraz halde duran oldukça kalın 2-D Nematik benzeri tabakaların bir yığını olarak düşünülebilecek bir yapının oluşumuna yol açar. Bu yapıda yönlendiriciler sürekli bir heliksal formda oluşur.

Kolesterik mezofazın önemli bir özelliği pitch'dir. (**Pitch**; yükseklik mesafe vida adımı) Pitch direktörün heliks içerisinde tam bir dönüş yapabilmesi için gereken mesafedir (Şekil 2.20). Kiral nematik fazın heliks yapısının bir avantajı pitch mesafesine eşit dalga boyuna ışınları seçimli olarak yansıtabilmesidir. Bu nedenle pitch görünür bölgede yer alan bir ışının dalga boyuna eşit olduğu zaman bir renk yansıtacaktır. Bu etki tabakalar arasındaki direktörün oryantasyonuna sahip kademeli değişimin sıcaklığa bağımlılığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.20 Pitch uzunluğu

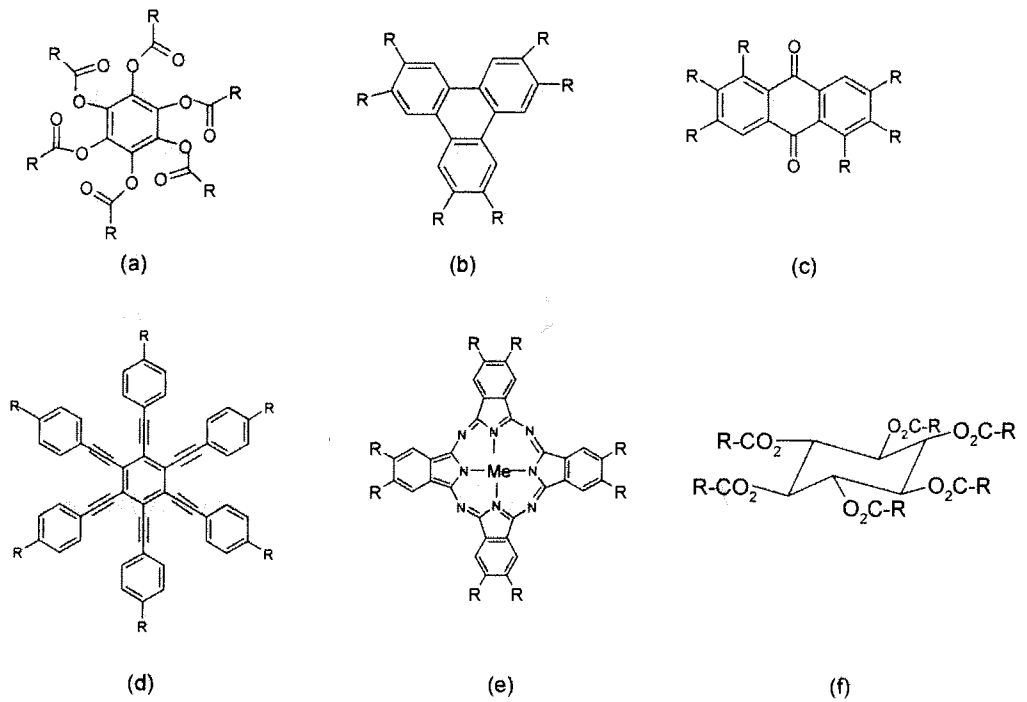
Yönlendiricinin yaptığı açı daha büyük bir değere getirilebilir bu sayede kısaltılan pitch daha fazla termal enerji verir. Benzer şekilde moleküllerin sıcaklıkları düşürülerek de kiral nematik sıvı kristalin pitch uzunluğu artırılır. Bu, renk yansıtmak suretiyle çevresinin



sıcaklığını gösterebilen sıvı kristal termometrelerinin yapılmasını sağlar. Bu sıvı kristallerinin çeşitli türevlerinden meydana getirilen karışımlar geniş aralıklarda ki sıcaklık değişimini algılayabilen sensörler meydana getirir.

### Diskotik Sıvı Kristaller

Diskotik sıvı kristallerin keşfi, Chandrasekhar'ın 1977 yılında (CHANDRASEKHAR, 1977) yayınlamış olduğu benzen hekzaesterleri üzerine yaptığı çalışmayla başlamıştır. Disk şeklindeki bu yapıların merkezinde benzen, trifenil ve ftalosiyanın gibi poliaromatik yapılar yer alır.



**Şekil 2.21.** Farklı Diskotik Mezogenlerin Yapıları : (a) heksakisasiloksibenzen;(TABUSHI, 1987; COLLARD, 1989) (b) trifenilen;(TIHN, 1981) (c) rufigallol;(CARFAGNA, 1987) (d) hekzaalkinilbenzen; (KOHNE, 1987; EBERT, 1989) (e) ftalosiyanın;(CHO, 1988; FORD, 1994) (f) inositol;(KOHNE, 1985)

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

Mezomorfik porfirinler, tetraazaporfirinler, ftalosiyeninler ve ilgili moleküler sistemler diskotik mezogenlerin sınıfına aittir. Diskotik sıvı kristal mezofazları oluşturan farklı moleküllerden birkaçı Şekil 2.21’de gösterilmiştir.

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

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

Diskotik mezogenlerin gösterdiği en yaygın faz, moleküllerin kolonlar halinde üst üste yığılmasıdır. Kolonlar fazlar çeşitli poli mezomorfizm gösterirler ve genellikle kolonda düzenlenme derecesine, kolonlar eksenlere göre disklerin yönelmelerine ve simetrilere göre sınıflandırılırlar (TSCHERSKE, 2002). Buna göre rektangüler ( $D_r$ ) ve hegzagonal ( $D_h$ ) olmak üzere kolonlar fazlar ikiye ayrılır.

#### 2.2.4. Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları

Sıvı kristallerin en önemli uygulama alanı olarak sıvı kristal ekran yapımını söyleyebiliriz. Günümüzde televizyon ve benzeri ekranların yapımında sıvı kristaller malzemeler kullanılmaktadır. Bu ekranlar katot ışını tüplerinin yerini almaktadır. LC cihazlar ayrıca iletişim sistemlerinin optik sistemleri olarak da önemli rol oynamaya başlamıştır. LC’ler 1970’den beri termal sensörlerin üretiminde de kullanılmaktadır. Sıvı kristal maddeler bundan başka basınç ve kimyasal buhar sensörleri, elektrik ve magnetik alan sensörleri üretiminde, anizotropik çözümler ve ayırma ortamı olarak da kullanılır.

Kiral nematik kristallerin seçimli refraksiyonundan; basınç, radyasyon, yapısal yoğunluk gibi yapı aydınlatması yapılmaktadır. Bazı sıvı kristaller ayrıca kimyasal reaksiyonun doğrultusunu belirlemek için çözümler olarak veya molekülleri yeniden

düzenlemek ve kinetik çalışmalar yapmak için bir ortam olarak kromatografik ayırmalarda da kullanılmaktadır.

Nematik sıvı kristaller çözenler de (anizotropik bir ortamda) çözülmüş moleküller, moleküller arası dipol dipol ince yapısını da gösterecek şekilde oldukça iyi ayrılmış NMR spektrumları verirler. Sıvı kristal çözenler içindeki moleküllerin spektrumlarının incelenmesi; kimyasal kaymaların anizotropisi, direkt magnetik dipol-dipol etkileşmeleri, bağ açıları, bağ uzunlukları, moleküler düzen hakkında bilgi verir. Ayrıca, oldukça dirençli polimer sıvı kristaller hafif, kurşun geçirmez yelek ve miğferlerin yapımında kullanılabilirler (GRAY, 1998).

### 2.2.5. Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu

**1-Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC):** Mezofazların belirlenmesinde önemli bir araçtır. Değişik faz geçiş sıcaklıklarını belirler ve geçişte verilen veya alınan ısı miktarını kalori cinsinden verir. DSC, her faz geçişinin habercisi olan entalpi değişiminin belirlenmesiyle bir maddede faz geçişlerinin olup olmadığını gösterir. Fazların tam benzerlikleri elde edilemeyebilir, fakat karışık faz geçişlerindeki entalpi değişim seviyesi faz tiplerinin bazı işaretlerini verir. DSC, mezofaz tipinin belirlenmesinde optik polarize mikroskop ile bağlantılı kullanılır.

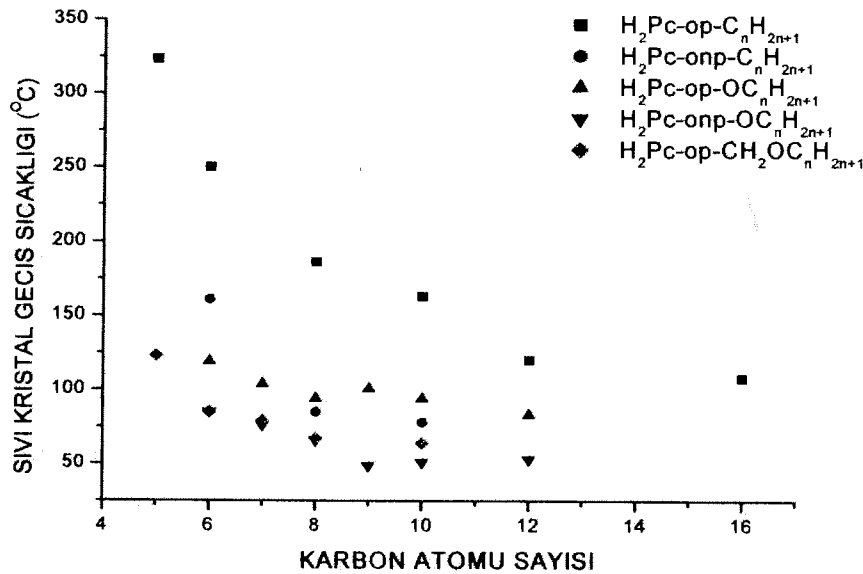
**2-Polarize mikroskop:** Farklı tekstürleri verir. Mikroskop altındaki görünümünden çıkılarak, mezofazların türü hakkında bilgi edinilebilir.

**3-X-Işınlı Kırınımı:** Mezofazların tanımlanması ve sınıflandırılması için en son teknik X-ışını kırınımı analizidir. Bir sıvı kristalin X-ışını kırınımı analizi faz içindeki moleküllerin birbirine olan konumlarını gösterir Bu teknikte elde edilen verilerden çıkılarak, yapının düzensizlik parametresi (S) hesaplanabilmektedir.

### 2.2.6. Sıvı Kristal Ftalosiyaninler

Süstitüent etkisiyle ftalosiyaninlerin çözünürlük, agregasyon ve sıvı kristal geçiş sıcaklığı gibi birçok özelliği üzerinde oynamalar yapılabilmektedir. Süstitüentlere bağlı olarak Pc'ler değişik mezofazlar göstermektedirler. Örneğin alkil (OHTA, 1988), alkoksi (MASURAL, 1987), alkoksimetil (PIECHOCKI, 1982; SERRANO, 1996) veya oligo (etilenoksi) grupları ftalosiyaninleri periferel olarak süstitüe olduğunda termotropik diskotik sıvı kristal özelliğini göstermektedir. Aynı durum okta non-periferel süstitüe alkil veya alkoksimetil Pc için de görülmektedir. Bazı benzo-15-crown-5 süstitüe ftalosiyaninlerde diskotik mezofaz göstermektedir.

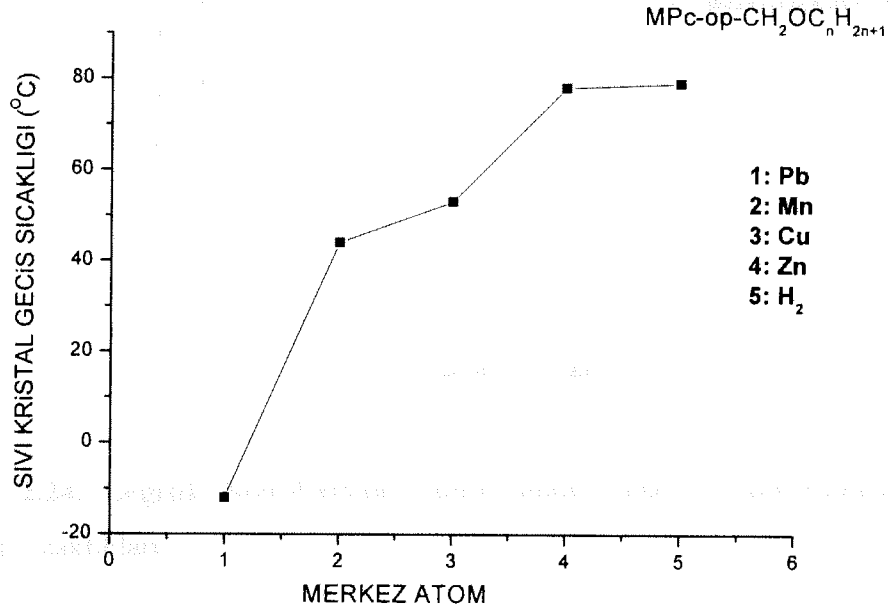
Şekil 2.22'de değişik süstitüe ve merkez atomları için sıvı kristal geçiş sıcaklıkları verilmiştir.



Şekil 2.22. Farklı Süstitüe Ftalosiyaninler İçin Sıvı Kristal Geçiş Sıcaklıkları

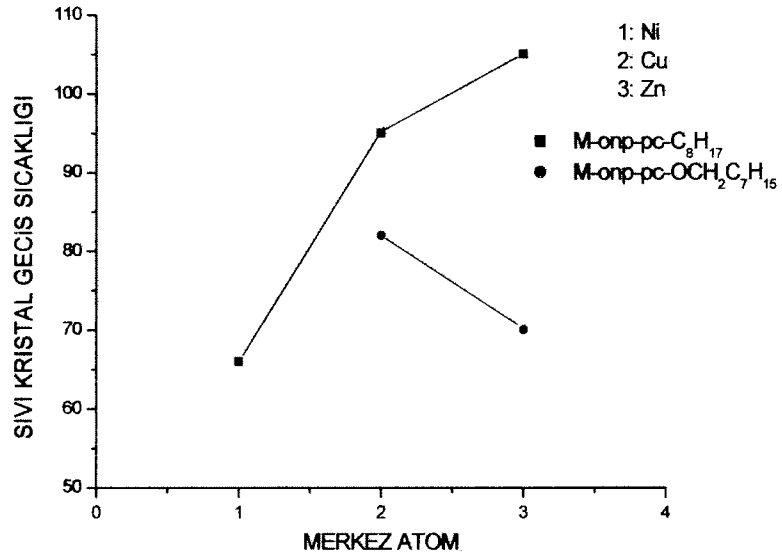
Şekil 2.22 incelendiği zaman; non-periferel süstitüe ftalosiyaninlerin periferel olan süstitüentlere nazaran daha düşük bir sıvı kristal geçiş sıcaklığı gösterdikleri görülmektedir (MCKEOWN, 1998; ED, 1996). Süstitüentteki zincir uzunluğunun artması sıvı kristal geçişsıcaklığını düşürmektedir. Ftalosiyanin ile süstitüent arasındaki bağın zayıflaması sıvı

kristal geçiş sıcaklıklarında düşürmektedir. Alkil zinciri ile Pc arasında C-C türü bağlanma olduğundan sıvı kristal geçiş sıcaklıkları daha yüksektir.



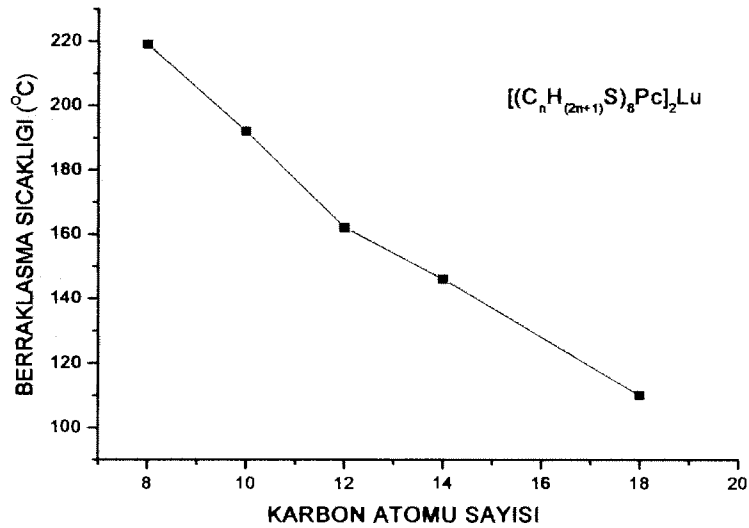
**Şekil 2.23** Farklı Geçiş Metali Sübstitüentli Periferal Ftalosiyaninlerin Sıvı Kristal Geçiş Sıcaklıkları

Şekil 2.23’de görüldüğü gibi geçiş metallerinin çapı azaldıkça merkez atom ile ligand arasındaki etkileşim arttığından oluşturdıkları bileşiğın sıvı kristal geçiş sıcaklıkları artmaktadır (ED, 1996). Periferal alkoksi sübstitüe bileşikler içerisinde metalsiz ftalosiyaninler, metallilere nazaran daha yüksek bir sıvı kristal geçiş sıcaklığı gösterdiği grafikten görülmektedir.



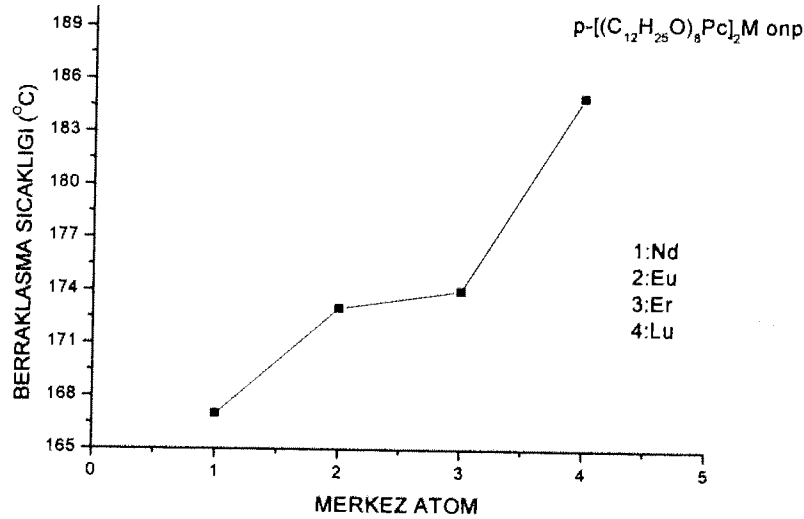
**Şekil 2.24.** Değişik Non-Periferal Sübstitüentli Metallo Ftalosiyanimler İçin Sıvı Kristal Geçiş Sıcaklıkları

Alkil zinciri sübstitüe metalo ftalosiyanimlerde, merkez atomun çapı azaldıkça sıvı kristal geçiş sıcaklığı artmaktadır (Şekil 2.24). Alkoksü sübstitüe metalo ftalosiyanimler için ise tersi bir durum söz konusudur. Bu da sübstitüentin türünün değişmesi ile merkez atom ile Pc arasındaki etkileşimde farklandığını göstermektedir. Alkoksü gruplarındaki oksijenin üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlar elektrostatik etkileşimleri daha da güçlendirmektedir.



**Şekil 2.25.** Zincir Uzunluğuna Bağlı Olarak LuPc<sub>2</sub>'nin Berraklaşma Sıcaklığındaki Değişim

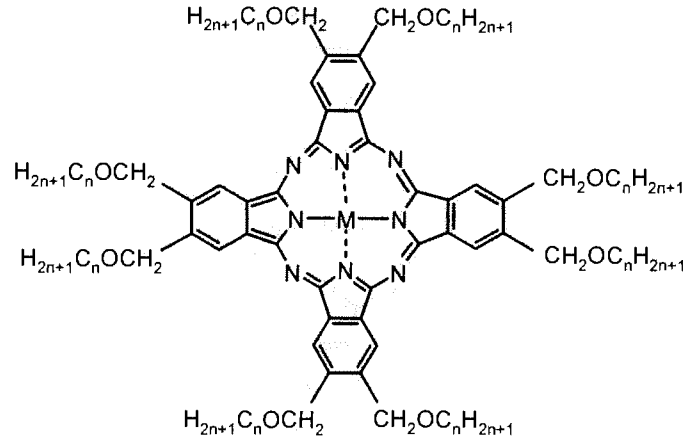
Diğer farklı merkez atomlu ve süstitüeli ftalosiyanınlerde olduğu gibi sandwiç türü bileşik oluşturan  $\text{LuPc}_2$ 'de de zincir uzunluğu arttıkça berraklaşma sıcaklığı belirgin bir şekilde düşmektedir (Şekil 2.25) (BEN, 2001).



**Şekil 2.26.** Farklı Lantanit Merkezleri İçeren Periferel Süstitüe  $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_8\text{Pc}]_2\text{M}$  İçin Berraklaşma Sıcaklıklarındaki Değişim

Merkez atom olarak lantanit türü elementler kullanıldığında; merkez atomunun f orbitallerindeki elektron sayısı arttıkça bu bileşiklerin berraklaşma sıcaklığı da artmaktadır (Şekil 2.26) (SLEVEN, 2001).

Simon alkoks metil süstitüe  $\text{PbPc}$ 'nin oda sıcaklığında hekzagonal kolumnar mezofaz özeliğini gösterdiğini saptamıştır.  $\text{Pb(II)}$  ve  $\text{Sn(II)}$  iyonları ftalosiyanın boşluklarına girmezler ve düzlemsel kompleksler oluştururlar (FRIEDEL, 1970; IYECHIKA, 1982). Bu nedenle kurşun iyonunun varlığı ciddi bir şekilde sıvı kristal ftalosiyanınlerin faz geçiş sıcaklıklarını düşürür (PIECHOCKI, 1983 ve 1987).  $\text{Sn(II)}$  kompleksleri havada kolaylıkla dihidroksikalay (IV) komplekslerine dönüşür. Kalayın  $\text{Pc}$ 'lerle yaptığı kompleksler dikdörtgen kolumnar faz göstermektedir. Fakat yapıda ısı etkisiyle suyun ayrılmasıyla farklı mezofazların oluşması da mümkündür (Tablo 2.2).

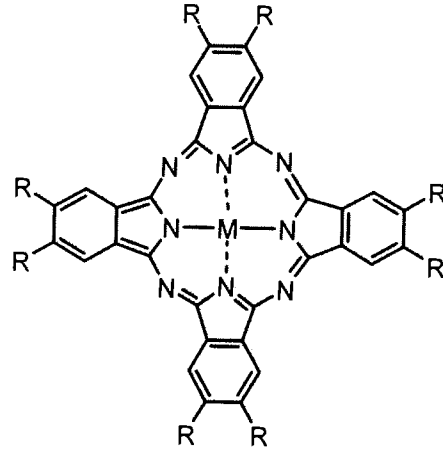


| M                   | n  | Mezomorfik Özellikler( $^{\circ}\text{C}$ )             |
|---------------------|----|---------------------------------------------------------|
| H <sub>2</sub>      | 12 | K 79 D <sub>hd</sub> ~ 260 I                            |
| Cu                  | 12 | K 53 D <sub>hd</sub> > 300 I                            |
| Zn                  | 12 | K 78 D <sub>hd</sub> > 300 I                            |
| Mn                  | 12 | K 44 D <sub>hd</sub> 280 I                              |
| Pb                  | 12 | K -12 D <sub>hd</sub> 125 I                             |
| Sn(OH) <sub>2</sub> | 12 | K 59 D <sub>rd</sub> 95 (su kaybı) 114 (polimerizasyon) |

**Tablo 2.2.** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktakis(dedasiloksimetil) Ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellikleri.

Yan zincirlerin mezomorfik özellikler üzerine etkisini araştırmak için Simon ve arkadaşları alkil grupları ile süstitüe edilmiş bir seri ftalosiyenin türevi hazırladılar (Tablo 2.3) (ENGEL, 1993). Bütün bu bileşikler için sıvı kristal fazları bulundu. Mezofaz yapısının X-ışını verileri ile kolomnar hegzagonal paketler halinde olduğu tespit edildi. Sadece bakır kompleksinin mezofazının n=5 olduğunda rectangular (dikdörtgen)(D<sub>rd</sub>) şeklinde olduğu tespit edildi. Merkeze yakın zincirlerin dallanması mesomorfizmi önlemektedir. Böylece, metalsiz ftalosiyenin ve nikel kompleksi R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CHCH<sub>2</sub> olduğunda sıvı kristal özellik göstermez.





**Tablo 2.3.** 2,3,9,10,16,17,23,24-oktaalkil Ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellikleri.

| M              | R                                                                                 | Mezomorfik Özellikler( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| H <sub>2</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                                                    | K 250 D <sub>hd</sub> 323 I                 |
| H <sub>2</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>                                                    | K 124 D <sub>hd</sub> 186 I                 |
| H <sub>2</sub> | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CHCH <sub>2</sub> | K 267 I                                     |
| Cu             | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                                                    | K 260 D <sub>rd</sub> 342 I                 |
| Cu             | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>                                                    | K 81 D <sub>hd</sub> 180 I                  |
| Ni             | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>                                                    | K 190 D <sub>hd</sub> 373 I                 |
| Ni             | (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CHCH <sub>2</sub> | K 293 I                                     |

### 2.3. Sensörler ve Temel Bileşenleri

Sensörler, fiziksel ya da kimyasal nicelikleri ölçebilen aygıtlar olup, dış ortamdaki fiziksel ya da kimyasal değişimleri elektriksel sinyale çevirebilen aygıtlardır. Bir fiziksel ya da kimyasal uyarım, genellikle canlı organizmalarda duyu organları ile kimyasal prensiplerle ölçülürken; elektriksel olmayan fiziksel ya da kimyasal uyarımın bulunduğu form, geliştirilen sensörler ile diğer bir forma ve genellikle de kolay işlenebilmesi açısından elektriksel işarete dönüştürülerek ölçülmektedir.

Bir sensör sisteminin temel elemanları şunlardır: Uyarıcı, süzgeç, algılayıcı madde, transduser, işaret işleyici, kaydedici/gösterge.

#### **a. Uyarıcı (Stimulus)**

Ölçülmek istenen fiziksel ya da kimyasal niceliklerdir. Elektriksel, manyetik, mekanik, ısı, ışın, kimyasal formlarda olabilirler. Uyarıcılar, sensör çeşitlerine göre değişik isimler alabilmektedir. Örneğin, kimyasal uyarıcıları ve çeşitli niceliklerini algılayan, ölçebilen sensörlerde; kimyasal uyarıcılara genellikle “analit” denilmektedir.

#### **b. Süzgeç (Filter)**

Uyarıcının seçimli olarak algılayıcı maddeye geçmesine izin veren, bunun dışındakileri geçirmeyen, süzen elemandır. Genellikle zar (membrane) şeklindedir. (Süzgeç olarak kullanılan bazı maddeler : Teflon vs.)

#### **c. Algılayıcı Madde (Sensitive Material)**

Uyarıcı ile seçimli bir şekilde fiziksel ya da kimyasal etkileşime giren katı, sıvı veya gaz halindeki maddelerdir. Genellikle bir tabaka halinde olup, bazen çözelti şeklinde de olabilir. Tabaka halinde olması durumunda “şekillendirilebilir” olması; algılayıcı eleman üzerine homojen olarak “kaplanabilir” olması (coatable); (ısı, kimyasal vb.) uyarımlar sonucu bozulmaması yani “kararlı” olması (stable); uyarım kaldırıldığında tekrar ilk durumuna dönebilmesi yani “geri dönüşümlü” olması (reversible); genelde sadece istenilen uyarıma duyarlı bunun dışındakilere az yada hiç duyarlı olmaması yani “seçici” olması (selective) vb. gibi özelliklere sahip olmaları istenilir

Algılayıcı tabaka değişik yöntemlerle algılayıcı eleman üzerine kaplanır veya yerleştirilir. (Kaplama yöntemlerinden bazıları: Jel içinde tutma, polimer matriste tutma, elektrot yüzeyinde biriktirme, boyama, daldırma, damlatma (smearing), püskürtme (airbrush), LB (Langmuir Blodget) kaplama, spin kaplama (spin coating), vakum sublimasyon vs.) (TAŞALTIN, 2000).

#### **d. Dönüştürücü (Transducer)**

Uyarıcıdan etkilenip elektriksel sinyal üreten birim olarak tanımlanabilir.

Dönüştürücüler, dış ortamın algılanmasını sağlayan bir algılayıcı eleman ile beraber gerekli bir elektronik devreden oluşur.

#### **e. İşaret İşleyici (Signal Processor)**

Dönüştürücü çıkışındaki elektrik işareti genellikle ya çok zayıftır ya da istenilmeyen bileşenlere sahiptir. Bu nedenle bu işaret, bir takım işlemlere tabi tutulur veya bir başka forma çevrilir. Sonuç olarak elektrik işareti belirtici, kaydedici, iletici veyahut çeşitli aktuatör sistemlerinde kullanılacak uygun bir forma dönüştürülür.

#### **f. Belirtici/Gösterge (Indicator/Display)**

Genellikle dönüştürücüden gelen elektriksel işaret, insanların duyuları ile algılayabileceği elektriksel olmayan bir forma (görüntü, ses vs.) dönüştürülür. Bazı durumlarda ise işaret, diğer bir sistemin girdisi olabilir ve bu sistemi aktive edebilir. Bu durumda “uygulayıcı” (actuator: aktuatör) terimi kullanılır. Bazen de bu işaret, daha sonra kullanılmak üzere “kaydediciye” depolanabilir ya da başka bir yerde kullanılmak üzere diğer bir yere “iletici” ile iletilebilir.

### **2.3.1. Transducer**

Bu çalışmada transduser olarak Kuartz Kristal Mikrobals Rezonatörler (QCM) kullanılmıştır.

Kimyasal bir algılayıcı tabaka ile kaplanmış kuartz kristal rezonatörlerin kimyasal sensör olarak kullanımı, 1964 yılında King (KING, 1964: 1735-1740) tarafından gaz kromatografisinde dedektör olarak önerilmiştir (GÖPEL, 1994: 1-21).

İlk olarak Sauerbrey (SAUBERY, 1959) tarafından ince metal film kaplamada, film kalınlığını belirlemek amacıyla titreşen bir kuartz kristali kullanılmıştır. Sauerbrey tarafından TSM’de titreşen AT-kesim kuartz kristalin rezonans frekansındaki değişim ( $\Delta f$ ) ile kuartz kristalin yüzeyindeki ilave kütle değişimi ( $\Delta m$ ) arasındaki ilişkiyi veren matematiksel bir ifade (Sauerbrey denklemi) geliştirilmiştir (ALTINDAL, 1999).

Kuartz kristalin rezonans frekansı ( $f_0$ ), yüzeyindeki kütle değişiminden ( $\Delta m$ ) dolayı kayma frekansı ( $\Delta f$ ) kadar değişir. Kuartz kristalin rezonans frekansı ( $f_0$ ), kristalin kalınlığı ( $d$ ) ve dolayısıyla kristalin kütlesi ( $m$ ) ile ters orantılıdır (ÖZTÜRK, 1996)

$$f_0 = N/d \quad (2-1)$$

$f_0$  : Kuartz kristalin rezonans frekansı  
 $N$  : Kuartz kristalin frekans sabiti  
 (Oda sıcaklığında AT-kesim için:  $N_{AT}=0,168$  MHz)  
 $d$  : Kuartz kristalin kalınlığı

$$m = \rho A d \quad (2-2)$$

$m$  : Kuartz kristalin kütlesi  
 $\rho$  : Kuartz kristalin yoğunluğu  
 $A$  : Kuartz kristalin kesit alanı  
 $d$  : Kuartz kristalin kalınlığı

Kristal kütleindeki pozitif yöndeki bir değişim ( $+\Delta m$ ), rezonans frekansında negatif yönde bir değişime ( $-\Delta f$ ) neden olur.

$$\Delta f = -f_0 \cdot (\Delta m/m) \quad (m \gg \Delta m \text{ ise}) \quad (2-3)$$

Kayma frekansı ( $\Delta f$ ) aşağıdaki denklem ile bulunabilir (ÖZTÜRK , 1995):

$$\Delta f = -C_f f_0^2 (\Delta m/A) \quad (2-4)$$

$\Delta f$  : Kuartz kristalin rezonans frekansındaki kayma (Hz)  
 $C_f$  : Sonsuz kalınlıktaki kuartz kristalin Sauerbrey kütle duyarlık sabiti  
 (Hz.cm<sup>2</sup>/g) (AT-kesim kuartz kristal için:  $C_f=-2,3 \times 10^6$ )  
 $f_0$  : Kuartz kristalin rezonans frekansı (Hz)  
 $\Delta m$  : Kuartz kristalin yüzeyindeki ilave kütle değişimi (g)  
 $A$  : Kuartz kristalin yüzeyindeki algılayıcı tabakanın alanı (cm<sup>2</sup>)

Sonsuz kalınlıktaki kuartz kristalin Sauerbrey kütle duyarlık sabiti ( $C_f$ ) (TAŞALTIN, 2000):

$$C_f = f_0^2 / (\rho N) \quad (2-5)$$

$\rho$  : Kuartz kristalin yoğunluğu (2649 kg/m<sup>3</sup>)  
 $N$  : Kuartz kristalin frekans sabiti

AT-kesim kuartz kristalin frekans sabiti ( $N_{AT}$ ), kuartz kristalin kalınlığı doğrultusunda yayılan yatay makaslama dalgalarının hızının ( $v_s$ ) yarısına eşittir. Kalınlığı rezonans dalga boyunun yarısına eşit kuartz kristal için  $N_{AT}$  (TAŞALTIN, 2000):

$$N_{AT} = (v_s/2) = 2h_s f_0 \quad (2-6)$$

$v_s$  : Kuartz kristal içindeki makaslama dalgasının hızı  
 $h_s$  : Kuartz kristalin kalınlığı

Kuartz kristal içindeki makaslama dalgasının hızı ( $v_s$ ) (ALTINDAL, 1999):

$$v_s = (\mu/\rho)^{1/2} \quad (2-7)$$

$\mu$  : Kuartz kristalin makaslama kalınlığı  
 $\rho$  : Kuartz kristalin kütle yoğunluğu

Bölüşüm katsayısı (partition coefficient) (K) algılayıcı tabaka yüzeyindeki analit moleküllerinin hacimsel konsantrasyonunun ( $C_L$ ), kendi gaz fazındaki konsantrasyonuna ( $C_G$ ) oranıdır (Basova vd., 2003: 70-75):

$$K = C_L/C_G \quad (2-8)$$

$C_L$  : Algılayıcı tabaka yüzeyindeki analit moleküllerinin hacimsel konsantrasyonu  
 $C_G$  : Analit moleküllerinin kendi gaz fazındaki konsantrasyonu

$C_L$  değeri, kuartz kristal yüzeyine gazların ad/absorbe olması nedeniyle gerçekleşen rezonans frekansındaki kaymadan ( $\Delta f_G$ ) ve kuartz kristal yüzeyine algılayıcı tabakanın kaplanması nedeniyle gerçekleşen rezonans frekansındaki kaymadan ( $\Delta f_L$ ) yararlanılarak hesaplanabilir (BASOVA, 2003).

$$C_L = (\Delta f_G / \Delta f_L) \cdot \rho_L \quad (2-9)$$

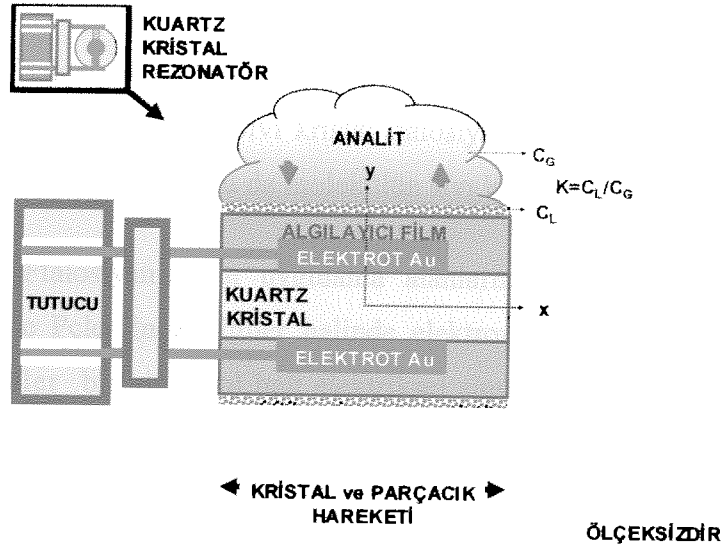
$\Delta f_G$  : Kuartz kristal yüzeyine gazların ad/absorbe olması nedeniyle gerçekleşen rezonans frekansındaki kayma  
 $\Delta f_L$  : Kuartz kristal yüzeyine algılayıcı tabakanın kaplanması nedeniyle gerçekleşen rezonans frekansındaki kayma  
 $\rho_L$  : Algılayıcı tabakanın yoğunluğu

Bir analitin algılanabilmesi maksadıyla, bir piezoelektrik kuartz kristalin yüzeyi genellikle ilgili analite karşı duyarlı, seçici uygun bir kimyasal algılayıcı tabaka ile ince bir film halinde kaplanır. Analit moleküllerinin kuartz kristal yüzeyindeki bu kimyasal algılayıcı

tabaka tarafından ad/absorplanması sonucu kuartz kristalin kütlesindeki değişim, yukarıda da bahsedildiği üzere rezonans frekansında bir değişime neden olur. Kısaca analitin kütlesine/konsantrasyonuna bağlı olarak rezonans frekansı değişir. Kuartz kristal yüzeyinde biriken kütle miktarı çok küçük olduğu için, bu metoda “mikro-gravimetrik” veya “mikro-balans” teknik de denilmektedir (TAŞALTIN, TEMURTAŞ, 1999; TAŞALTIN, GÜREK , 2002). Bu metod özellikle hidrokarbonlar, alkoller ve aromalar gibi nispeten büyük moleküllerin dedeksiyonuna elverişlidir.

QCM sensörlerin rezonans frekansları, ortamdaki analit moleküllerinin çeşit ve konsantrasyonuna bağlı olduğu kadar; kullanılan kaplama malzemesinin moleküler yapısına, kalınlığına, elektriksel özelliklerine ve ayrıca kristalin mekanik bağlantısına ve sıcaklık vb. gibi faktörlere de bağlıdır.

Kullanılan kuartz kristallerin rezonans frekansları, üretildikleri çalışma frekansından  $[\pm 4\text{Hz}]$  değişebilmektedir. Kullanılan QCM’ler Şekil 2.27 de gösterilmiştir.



Şekil 2.27. Kuartz kristal Mikrobalsans rezonatör (QCM)

## 2.4.Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

1893 yılında Alfred Werner tarafından temeli atılan koordinasyon kimyası anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalıdır. Koordinasyon bileşiklerinden olan ftalosiyaninler üzerine uzun yıllardır ayrıntılı bir şekilde araştırmalar ve incelemeler yapılmaktadır. Boyar madde ve pigment olarak kullanılan ftalosiyanin ve türevlerinin yeni ve değişik özellikleri günümüzde ftalosiyanin kimyasının öneminin artmasına neden olmuştur. Ftalosiyaninlerin sıvı kristal, kimyasal sensör, katalizör, fotodinamik terapide fotosensitizör olarak kullanılmaları, bu maddelere olan ilgiyi daha da arttırmıştır.

Geniş bir uygulama alanında güncelliğini koruyan ftalosiyaninlerin sentezindeki önemli bir hedef yeni tip çözünür ürünler elde etmektir. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin çözünmeleri çok zordur. Bu tür ftalosiyaninlerde çözünürlük, ya sülfolama ile ya da metal iyonuna ekstenel olarak bağlanan gruplar vasıtasıyla sağlanmaktadır. Periferel pozisyona sübstitüent katılması şeklindeki çözünürlüğü arttırma çalışmaları ise son yıllarda oldukça hız kazanmıştır. Sıvı kristal özelliğinin de katılması sonucu hem mavi ve yeşil tonlarında metallomesogenlerin eldesi mümkün olmuş hem de diğer özellikler açısından olumlu bir gelişmeler gözlenmektedir.

Ftalosiyaninlerin sıvı kristal özellik gösterebilmesi sübstitüentın sayısına, pozisyonuna ve karakterine bağlıdır. Sıvı kristal ftalosiyanin moleküllerin çoğu alkil zinciri içermektedir. Alkil zincirinin uzunluğu da molekülün sıvı kristal geçiş sıcaklığını etkileyecektir.

Ftalosiyaninlerin uygulama alanlarından birisi de kimyasal sensör özelliği olup genellikle Pcler ince filmler halinde elektronik bir düzeneğin üzerine kaplanmaktadır. Bu düzenekler bir kimyasal hali elektriksel sinyale çeviren aygıtlardır. Son otuz yıl içinde çok sayıda malzeme, kimyasal maddelerin buharlarını veya gazları algılayıcı olarak test edilmiştir. Pcler de üzerlerindeki sübstitüe grupların yerleri, türleri ve merkez metal iyonunun türüne bağlı olarak değişik sensör özellikleri sergilemektedir. Son çalışmalarımızda Pclerin bu sensör özelliklerinin oda sıcaklığında sıvı kristal özellik gösteren Pcler takdirinde 2 –8 kat daha hassas olduğunu tesbit etmiş bulunuyoruz. Bu durumun ancak oda sıcaklığında sıvı kristal olan Pclerin çok düzgün bir ince film oluşturmamasından kaynaklandığı anlaşılmıştır (BASOVA, 2003).

Bu proje kapsamında literatürde bulunmayan, metilen grubu üzerinden benzene bağlı alkiltiya ( $SC_6H_{13}$ ,  $SC_8H_{17}$ ,  $SC_{10}H_{21}$ ,  $SC_{12}H_{25}$ ,  $SC_{16}H_{33}$ ), dallanmış alkiltiya ve polioksietilen zincirleri içeren tetra- ve okta- süstitüe metalsiz ve metalli ftalosiyeninler sentezlenmiştir. Uzun zincirler çözünürlüğü arttırmak ve moleküllere oda sıcaklığında sıvı kristal özellik kazandırmak amacı ile seçilmiştir.

Sentezlenen orijinal başlangıç maddelerinin ve ftalosiyeninlerin yapıları, IR, UV-vis, NMR ve Kütle spektrumları verileri yardımı ile tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin sıvı kristal özellikleri de diferansiyel taramalı kalorimetri(DSC), polarize mikroskop (PM) ve X-ışınları kırınımı ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyeninlerin kuarzt kristaller üzerinde oluşturulan filmlerinin çeşitli uçucu organik buharlarına(VOC) karşı kimyasal sensör özellikleri, (i) kaplandıkları halleriyle(**düzensiz**, (**d**)) (ii) ısıtılıp sıvı kristal faza geçirildikten sonra elde edilen **düzenli** (**o**) filmlerle incelenmiştir. Seçilen zincirlerin cinsine (alkil tiya ve polioksietilen) bağlı olarak sıvı kristal özelliğe sahip ftalosiyeninlerin, faz geçiş sıcaklıklarına bağlı olarak çeşitli uçucu organik buharlarına(VOC) karşı kimyasal sensörlük özellikleri belirlenmeğe çalışılmıştır.



### 3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

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

| Adı                                          | Üretici Firma | Katalog No | Özelliği          |
|----------------------------------------------|---------------|------------|-------------------|
| Brom                                         | Fluka         | 16050      | Sentez için       |
| Iyot                                         | Merck         | 104763     | Saf               |
| Demir                                        | Riedel        | 12310      |                   |
| Diklorometan                                 | Teknik        |            |                   |
| Metanol                                      | Teknik        |            |                   |
| n-hekzan                                     | Teknik        |            |                   |
| Bakır siyanür                                | Merck         | 841811     | Sentez için       |
| Dimetilformamid                              | Merck         | 1.03053    | Saf               |
| n-brom süksünimid                            | Merck         | 8.01949    |                   |
| Fosfor pentaoksit                            | Merck         | 8.22321    | Sentez için       |
| Benzoil peroksit                             | Merck         | 8.01641    | Sentez için       |
| Sodyum bisülfat                              | Riedel        | 13472      | Sentez için       |
| Amonyak                                      | Ak kimya      |            | Sentez için       |
| Sodyum hidrojen karbonat                     | Fluka         | 71630      | Saf               |
| Sodyum sülfat                                | Merck         | 1.06645    | Susuz, Ekstra saf |
| Potasyum karbonat                            | Riedel        | 12611      | Kuru              |
| n-hegzanol                                   | Merck         | 8.04393    | Sentez için       |
| NiCl <sub>2</sub>                            | Fluka         | 72247      | Saf               |
| 1,8-diazabicyclo[5,4,0]<br>]undec-7-ene(DBU) | Fluka         | 33481      | Saf               |
| Etanol                                       | Teknik        |            |                   |
| Kloroform                                    | Merck         | 822265     | Kuru              |

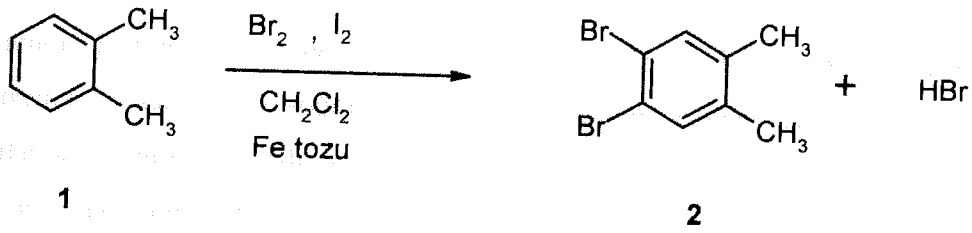
**Tablo 3.2** Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

| Adı                            | Modeli                                                                                  | Bulunduğu Yer                                                    |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Erime Noktası Tayin Cihazı     | Büchi 535                                                                               | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü                                 |
| FT-Infrared Spektrofotometresi | Bio-Rad FTS 175C                                                                        | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü                                 |
| NMR Spektrofotometresi         | Bruker 500 MHz                                                                          | TÜBİTAK-MAM                                                      |
| NMR Spektrofotometresi         | Varian 500 MHz                                                                          | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü                                 |
| Kütle Spektrometresi           | LCQ-ion trap<br>(ThermoFinnigan, San Jose, CA,USA)                                      | Laboratoire de Chimie Inorganique et Biologique Grenoble, France |
| UV-Visible Spektrofotometresi  | Schimidzu 2001<br>UVPc                                                                  | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü                                 |
| DSC                            | Mettler Toledo Stare Thermal Analysis System/DSC 822e                                   | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü                                 |
| Polarize Mikroskop             | Leitz Wetzler<br>Orthoplan-pol Isıtma Ünites: Linkam TMS 93 Soğutma Ünitesi: Linkam LNP | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü                                 |
| X-Işınları Difraktometresi     | RigakuX-Ray Difraktometresi<br>D <sub>max</sub> 2200                                    | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü                                 |
| X-Işınları Difraktometresi     | RigakuX-Ray Difraktometresi, Powder, Isıtmalı                                           | İstanbul Üniversitesi, İAL                                       |

## 4. GEREÇ VE YÖNTEM

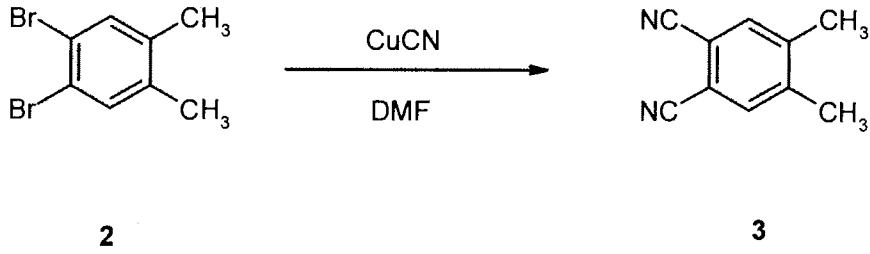
### 4.1. Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

#### 4.1.1. 1,2-Dibromo-4,5-ortoksilen (2)



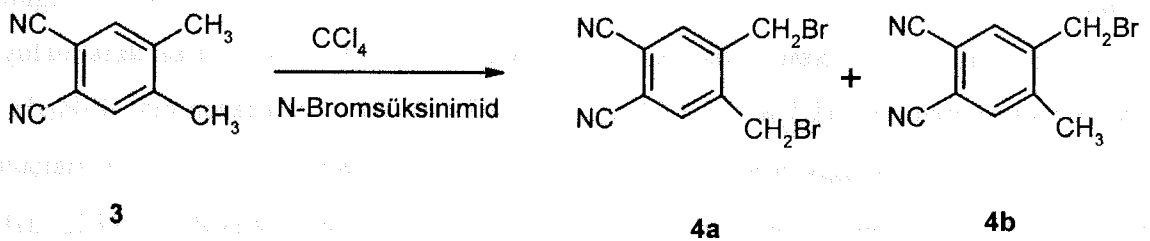
500 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna 44 g (0.412 mol) (50 ml) o-ksilen konuldu. İçerisine birkaç mg demir tozu ve küçük bir kristal iyot ilave edildi. İyotun rengi kayboluncaya kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon balonu buz banyosunun üzerine yerleştirilerek 5-10 °C'ye soğutuldu. Bu karışımının üzerine 132 g (0.824 mol 42.6 ml) brom damla damla ilave edildi. Bromun yarısı damlatıldığında karışıma 40 ml diklormetan katılarak reaksiyon ortamı seyreltildi. Kalan brom damlatıldı ve reaksiyon 5-10 °C 'de 48 saat daha sürdürüldü. 48 saat sonunda 40 ml diklormetan daha eklendi. Bromun fazlası organik fazın seyreltik sodyumsülfat çözeltisi ile ekstrakte edildi. Diklormetan fazı saf suyla ekstrakte edildi, sodyum sülfat ile kurutuldu ve diklormetan döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan karışımdan ürün metanolde kristallendirilerek elde edildi. Oluşan beyaz renkli kristaller süzüldü ve kurutuldu. Saflığı ince tabaka kromatografisi tekniği uygulanarak (silikajel; n-hekzan) sisteminde kontrol edildi (PIECHOCKI, 1985). 2 numaralı bileşiğin kapalı formülü: C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub> verim: 48.7 g (%53) ve erime noktası: 86 °C'dir.

#### 4.1.2. 4,5-(dimetil)-ftalonitril (3)



**3** numaralı bileşik literatürde (FISHER, 1985) verilen sentez yöntemine göre sentezlendi. **2** numaralı madde, CuCN ve kuru DMF reaksiyon balonuna alınarak argon atmosferinde 8 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. 8 saat sonunda reaksiyon karışımı soğutularak bir mezüre alındı ve üzerine %25 lik 150 ml amonyum hidroksit çözeltisi ilave edildi ve 5 saat süreyle bu karışımdan hava geçirildi. 5 saat sonunda oluşan koyu yeşil renkli katılar süzüldü (ham ürün), distile su ile yıkandı ve katılar vakum etüvünde kurutuldu. Saflaştırma tekniği olarak kolon kromatografisi tekniği(Silica gel/diklormetan) uygulanılarak beyaz kristaller halinde 4,5-(dimetil)ftalonitril saf olarak elde edildi. Erime Noktası: 172 °C.

#### 4.1.3. 4,5-di(bromometil)ftalonitril (4a) , 4-bromometil-5-metilftalonitril (4b)

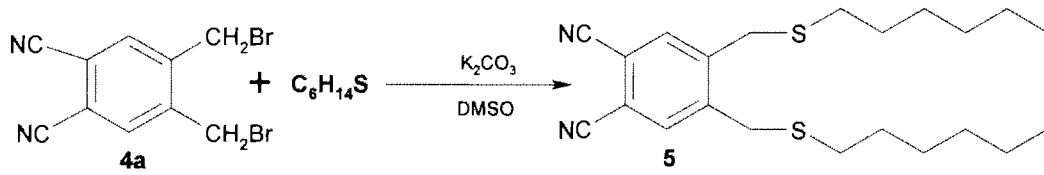


**4a** ve **4b** numaralı bileşikler literatürde (WANG, 1997) verilen sentez yöntemine göre sentezlendi. Reaksiyon balonuna **3** numaralı madde, N-bromsüksinimid, benzoilperoksit ve karbonditetraklorür ilave edilerek, karışım 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka kromatografisi ile takip edildi ve 3 saat sonunda ortamda başlangıç maddesi kalmadığı görüldü. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, süzüldü, katılar karboneteraklorürle yıkandı, süzüntünün solventi kuruluğa kadar çekildi, sarı renkli yağı

madde elde edildi. Geriye kalan katı kısım metanolde kristallendirildi. Oluşan tekli ve ikili ürün tekrar tekrar kristallendirilerek birbirinden ayrılmaya çalışıldı.

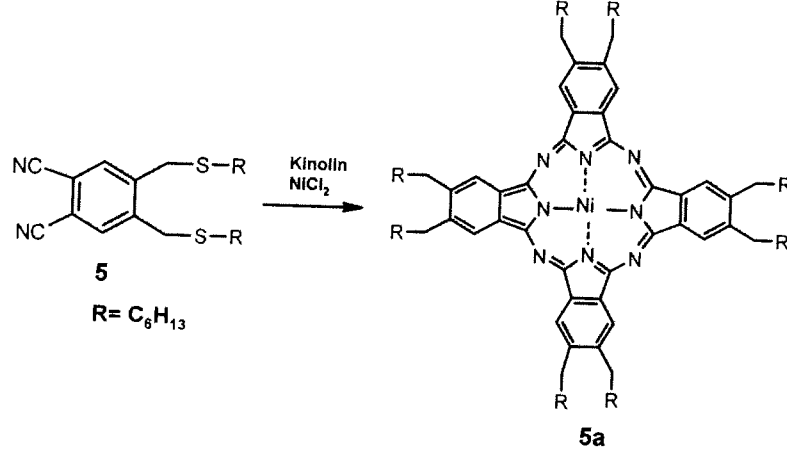
Bileşik **4a**'nın kapalı formülü:  $C_{10}H_6Br_2N_2$ , erime noktası: 170 °C, Bileşik **4b**'nin kapalı formülü:  $C_{10}H_7BrN_2$ , erime noktası: 140 °C.

#### 4.1.4 4,5-Di(heksilsulfanilmetil)ftalonitril (**5**)



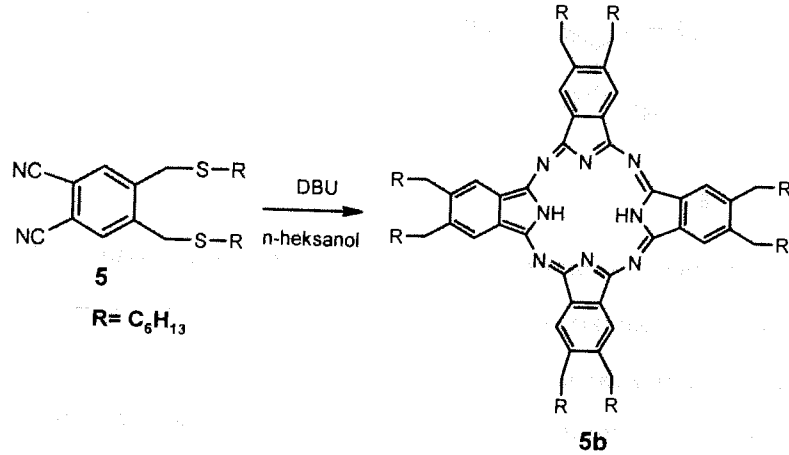
**5** numaralı bileşik literatürde [4] verilen sentez yöntemine göre sentezlendi. Reaksiyon balonuna argon atmosferinde **4** numaralı madde, kuru dimetilsülfoksit (DMSO) ve hekziltiyol koyuldu ve bu karışıma 2 saat süreyle porsiyonlar halinde yavaş yavaş kuru K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edilerek 24 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı. 24 saatin sonunda reaksiyon karışımı distile su içerisine döküldü ve üzerine ortam bazik olana kadar Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edildi. Su fazı iki kez CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi, toplanan CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı ise bir kez distile su ile ekstrakte edildi. Organik faz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu, süzüldü ve döner buharlaştırıcı ile solventi uzaklaştırıldı, geriye kahve rengi yağsı bir madde kaldı. Saflaştırma tekniği olarak kolon kromatografisi tekniği (Silica gel; 6/1 n-heksan: etilasetat) uygulanılarak sarı renkli katı **5** numaralı ürünümüz saf olarak elde edildi. EN: 48 °C. C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> için hesaplanan: C, % 67.99; H, % 8.30; N, % 7.21, bulunan elemental analiz sonuçları: C, %67.81; H, %8.32; N, %7.25. IR (KBr Tablet):  $\nu_{max}$  (cm<sup>-1</sup>) 2954-2857 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 2233 (C≡N)(Ek. Spek.1). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0.89 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.37(m, 4H CH<sub>2</sub>), 1.6(m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.5(t, 4H, SCH<sub>2</sub>), 3.88 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>), 7.72 (s, 2H, CH<sub>ar</sub>) (Ek. Spek.2). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, APT):  $\delta$  14.02 (CH<sub>3</sub>), 22.25 (CH<sub>2</sub>), 28.21 (CH<sub>2</sub>), 28.46 (CH<sub>2</sub>), 29.15 (CH<sub>2</sub>), 31.22 (CH<sub>2</sub>), 32.41(S-CH<sub>2</sub>) 33.13 (CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>), 114.16(CN-C<sub>ar</sub>), 115.29(C≡N), 134.79 (C<sub>ar</sub>H), 143.74 (C<sub>ar</sub>-CH<sub>2</sub>) (Ek. Spek.3) Kütle spekturumu(ES/MS);Kapalı formülü C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> olan molekülün molekül ağırlığı 388,628 dir. ES'ye göre alınan kütle spekturumunda %100 doğal bollukta 411.38'de görülen pik [M+Na] pikidir.(Ek. Spek.4) (ERDOĞAN, 2005).

4.1.5. 2,3;9,10;16,17;23,24-Otakis[heksilsülfanylmetil]-Ftalosiyanimato nikel (II)  
(5a)



Argon atmosferinde, tek boyunlu bir balona 200 mg (0.42 mmol) **5** numaralı madde, kuru kinolin ve kuru  $\text{NiCl}_2$  koyulup karışım 24 saat riflak edildi. 24 saat sonunda reaksiyon karışımına etanol ilave edilerek koyu yeşil renkli ham ürün çöktürüldü ve süzüldü. Ham yeşil renkli ftalosiyanın bileşiği preparatif ince tabaka kromatografisi (Silica gel; 1/1 n-heksan:diklormetan) yöntemiyle saflaştırılarak **6** numaralı Ni(II) ftalosiyanın elde edildi.  $\text{C}_{88}\text{H}_{128}\text{N}_8\text{NiS}_8$  için hesapalan: C, %55.14; H, %7.24; N, % 5.20, bulunan elemental analiz sonuçları: C, %55.06; H, %7.23; N, %5.23. IR (KBr Tablet):  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2926-2854( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1621( $\text{C}=\text{N}$ ) (Ek. Spek.5).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.85 (t, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ), 2.85 (t, 16H, S- $\text{CH}_2$ ), 4.4 (s, 16H,  $\text{CH}_2\text{-C}_{\text{ar}}$ ), 8.3 (s, 8H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ) (Ek. Spek.6).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , APT):  $\delta$  13.09 ( $\text{CH}_3$ ), 28( $\text{CH}_2$ ), 28.5 ( $\text{CH}_2$ ), 30.71 ( $\text{CH}_2$ ), 32.27 (S- $\text{CH}_2$ ), 34.10 ( $\text{CH}_2\text{-C}_{\text{ar}}$ ), 122.46 ( $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 134.0( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 137.27 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 142.90( $\text{C}=\text{N}$ ) (Ek. Spek.7). Kütle Spektrumu (ES-MS) : Kapalı formülü  $\text{C}_{88}\text{H}_{128}\text{N}_8\text{NiS}_8$  olan molekülün molekül ağırlığı 1612'dir.1613'de  $[\text{M}+\text{H}]^+$  molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. (Ek Spek. 8).UV-Vis (Kloroformda):  $\lambda=679$  nm'de Q bandı,  $\lambda=336$  nm'de B bandı)(Ek. Spek.9) (ERDOĞAN, 2005).

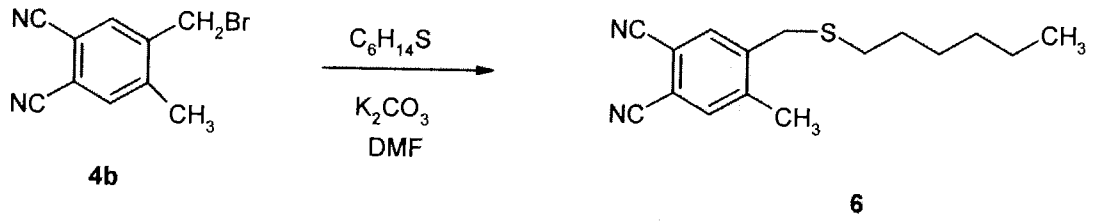
#### 4.1.6. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis(heksilsülfanilmetil)dihidro Ftalosiyenin (5b)



10 ml'lik tek boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan, 200 mg (0.51 mmol) **5** numaralı kuru madde, 0.12 ml (0.77 mmol) DBU, 5 ml kuru n-heksanol karışımı argon atmosferinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 19 saat kaynatıldı. Yeşil renkli reaksiyon karışımı kaynayan etanolün içine pastör pipetle yavaş yavaş damlatıldı. Geriye kalan katı madde diklormetanda çözülerek yine sıcak etanole damlatıldı ve santrifüjlendi. Ham ürün preparatif ince tabaka kromatografisi yöntemiyle( silikajel; 5 : 4; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-heksan) saflaştırıldı. Yeşil renkli bu bileşiğin kapalı formülü: C<sub>88</sub>H<sub>130</sub>N<sub>8</sub>S<sub>8</sub> verim : 69 mg (%8.6)'dır. Hesapalan: C, %55.14; H, %7.24; N, % 5.20, bulunan elemental analiz sonuçları: C, %55.06; H, %7.23; N, %5.23. IR ( KBr Tablet):  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>) 2926-2854(CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1621(C=N) (Ek. Spek.10). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -4 (br,s,2H, NH) 0.69 (m, 24H, CH<sub>3</sub>), 1.06-1.23 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 1.43 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.76 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 2.82 (t, 16H, SCH<sub>2</sub>) 4.35 (s, 16H, CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>), 8.41 (s, 8H, CH<sub>ar</sub>) (Ek. Spek.11). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, APT):  $\delta$  14.22 (CH<sub>3</sub>), 22.70(CH<sub>2</sub>), 29.03 (CH<sub>2</sub>), 30.15 (CH<sub>2</sub>), 31.72 (CH<sub>2</sub>), 32.30 (S-CH<sub>2</sub>), 35.28 (CH<sub>2</sub>-C<sub>ar</sub>), 124.54 (C<sub>ar</sub>H), 134.64(C<sub>ar</sub>), 138.99 (C<sub>ar</sub>), 143.14(C=N) (Ek. Spek.12). Kütle Spektrumu (ES-MS) : Kapalı formülü C<sub>88</sub>H<sub>130</sub>N<sub>8</sub>S<sub>8</sub> olan molekülün molekül ağırlığı 1555'dir. 1556'da [M+H]<sup>+</sup> molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir. (Ek Spek. 138). UV-Vis (Kloroformda):  $\lambda$ =679 nm'de Q bandı,  $\lambda$ =336 nm'de B bandı)(Ek. Spek.14) (ERDOĞAN, 2005).

#### 4.1.7. 4-Heksilsulfanilmetil-5-metil-ftalonitrile Sentezi (6)

Reaksiyon şeması (6)



Reaksiyon balonuna argon atmosferinde 4-bromometil-5-metilftalonitril (**4b**), kuru dimetilsülfoksit (DMSO) ve heksiltiyol koyuldu ve bu karışıma 2 saat süreyle porsiyonlar halinde kuru  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ilave edilerek 24 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı distile su (100 ml) içerisine döküldü ve su fazı iki kez  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (75 ml x 2) ile ekstrakte edildi, toplanan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fazı ise bir kez distile su ile ekstrakte edildi. Organik faz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu, süzüldü ve döner buharlaştırıcı ile solventi uzaklaştırıldı, geriye kahve rengi yağsı bir madde kaldı. Saflaştırma tekniği olarak kolon kromatografisi tekniği (Silica gel; 6/1 n-heksan: etilasetat) uygulanılarak beyaz renkli katı **8** numaralı ürünümüz saf olarak elde edildi. EN: 58  $^0\text{C} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$ ,  $M_w = 272$  g/mol. IR (KBr Tablet):  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2956-2858 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 2231 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) (Ek. Spek.15).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.89 (t, 3H,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 1.29-1.31 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37-1.40 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.57 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.46 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ -S), 2.51 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ - $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 3.71 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.6 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.65 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ) (Ek. Spek.16).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , APT):  $\delta$  14.01 ( $\text{CH}_3$ ), 20.05 ( $\text{CH}_2$ ), 28.90 ( $\text{CH}_2$ ), 29.15 ( $\text{CH}_2$ ), 31.20 ( $\text{CH}_2$ ), 32.22 (S- $\text{CH}_2$ ), 33.50 (S- $\text{CH}_2$ - $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 33.95 ( $\text{CH}_3$ - $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 114.16 (CN- $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 115.29 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 115.49 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 133.88 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 135.32 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 143.74 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2$ ), 143.70 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_3$ ) (Ek. Spek.17). Kütle Spektrumu (ES)  $m/z$ : 273  $[\text{M}+1]^+$ , 295  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (Ek. Spek.18) (ERDOĞAN, 2005).

4.1.8. 4-(10,17,24-Etriyol-2,2,2-trimetilheptil)-5-metil-2,3-ftalonitril Sentezi (8)

Reaksiyon şeması (8)

10,17,24-Etriyol-2,2,2-trimetilheptil

4-bromometil-5-metil-2,3-ftalonitril

4-(10,17,24-Etriyol-2,2,2-trimetilheptil)-5-metil-2,3-ftalonitril

4-bromometil-5-metil-2,3-ftalonitril

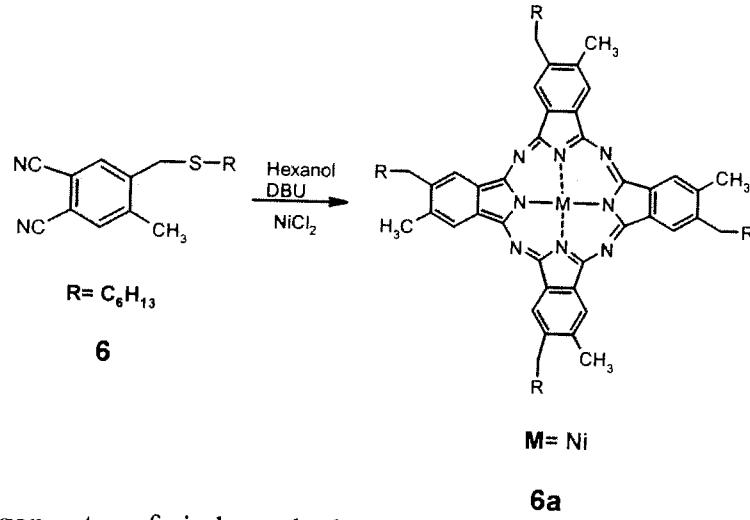
4-(10,17,24-Etriyol-2,2,2-trimetilheptil)-5-metil-2,3-ftalonitril

4-bromometil-5-metil-2,3-ftalonitril

4-(10,17,24-Etriyol-2,2,2-trimetilheptil)-5-metil-2,3-ftalonitril



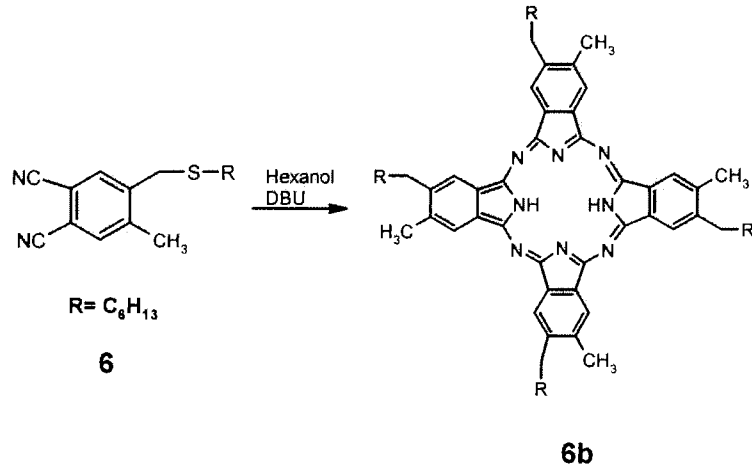
**4.1.8. 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis{4-heksilsulfanilmetil }-ftalosiyanonik (II )(6a)**



Argon atmosferinde, tek boyunlu bir balona 270 mg (1 mmol) 12 numaralı dinitril bileşiği, 3 ml kuru n-hegzanol, 52 mg (0.5 mmol) kuru  $NiCl_2$  ve 0.15 ml DBU konulup 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. 24 saat sonunda reaksiyon karışımından vakumda n-hegzanol distillendi. Ham ürün 25 ml diklorometan ile çözülüp süzüldü ve diklorometan miktarı yaklaşık 5 ml kalıncaya kadar distillendi ve karışım kaynayan EtOH (100 ml) damlatılarak çöktürüldü. Bu işlem üç kez tekrarlandı ve sonra bu ham üründen; dolgu maddesi olarak silikajel ve yürütme solventi olarak da 5/2  $CH_2Cl_2$ /n-hekzan kullanılarak kolon kromatografisi ile mavi renkli nikel ftalosiyanonik bileşiği (**6a**) saflaştırıldı. Verim: 75 mg ( % 26 ).  $C_{64}H_{80}N_8NiS_4$ ,  $M_w = 1145$  g/ mol. IR ( KBr Tablet):  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) 225-2855( $CH_2$ ,  $CH_3$ ), 1621( $C=N$ ), 1535, 1463, 1104, ( $C-O-C$ ). 1042.( $^+$ (Ek. Spek.19). **6a** nın  $^1H$ -,  $^{13}C$ -NMR, Kütle ve UV-Vis spektrumları Ekde sırasıyla Spek.20, 21,22 ve 23 de verilmiştir(ERDOĞAN, 2005).

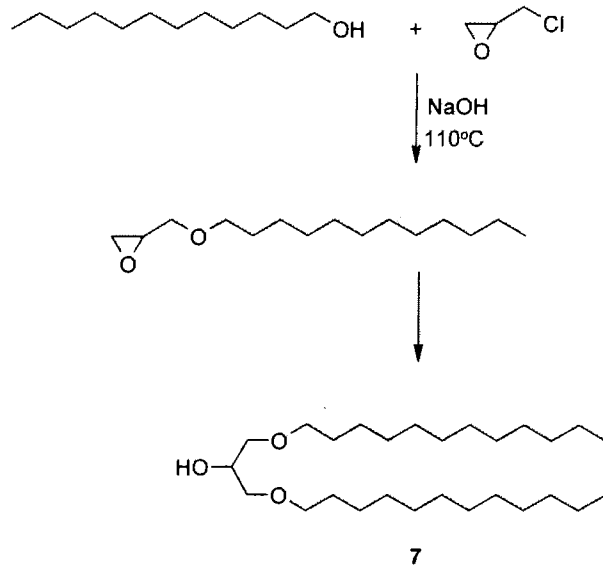
**4.1.9. 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis{4-heksilsulfanilmetil }- dihidro ftalosiyanonik (6b)**

10 ml'lik tek boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan, 250 mg (0.92 mmol) 6 numaralı kuru madde 0.2 ml (1.35 mmol) DBU ve 5 ml kuru n-hekzanol karışımı argon atmosferinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı.Yeşil renkli reaksiyon karışımı kaynayan etanolün içine pastör pipetle yavaş yavaş damlatıldı. Geriye kalan katı madde diklorometanda çözülerek yine sıcak etanole damlatıldı ve santrifüjlendi. Ham ürün preparatif ince tabaka kromatografisi yöntemiyle (silikajel; 5 : 2;  $CH_2Cl_2$ /n-hekzan) saflaştırıldı. Yeşil renkli bu bileşiğin kapalı formülü:  $C_{64}H_{82}N_8S_4$ , verim : 37 mg (%3.7)'dir.



IR ( KBr Tablet):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3043 (ArCH gerilmesi); 2924,2854 ( $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$ 'e ait C-H gerilmesi); 1619 ( $\text{C}=\text{C}$  gerilmesi) piklerinin bulunması, başlangıç maddesi **6**' ya ait  $2231 \text{ cm}^{-1}$ 'deki ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) gerilmesine ait pikin kaybolmuş olması beklenen yapı ile uyumlu olduğunu göstermektedir. (Spek 24).  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR, Kütle ve UV-Vis spektrumları Ekde sırasıyla Spek.25, 26, 27 ve 28 de verilmiştir. Kütle Spektrumu (ES-MS) : Kapalı formülü  $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{NiS}_4$  olan molekülün molekül ağırlığı 1146'dır. 1146.4'de  $[\text{M}+\text{H}]^+$  molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir(ERDOĞAN, 2005).

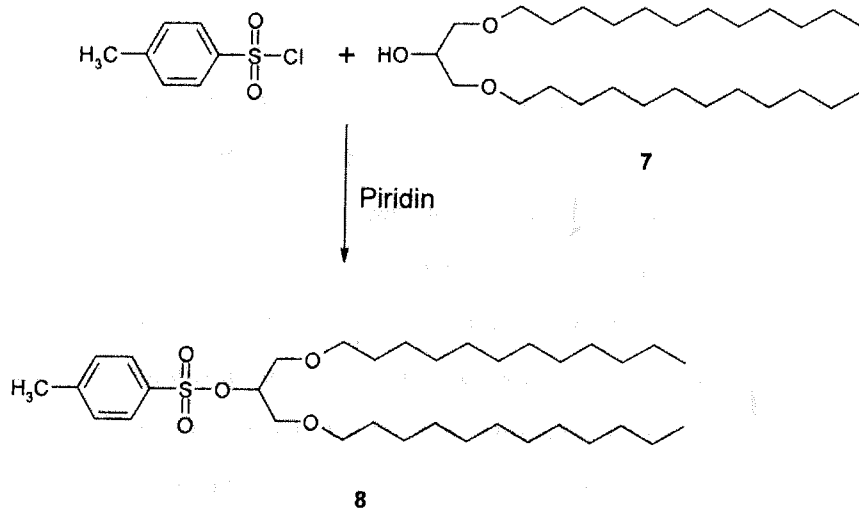
#### 4.1.10. 15-hidroksi-13,17-dioksa nonakosan sentezi (7)



1 lt' lik üç boyunlu balona argon atmosferi altında 300g (1.6 mol) dodekanol konuldu. Balon yağ banyosuna yerleştirildi, yağ banyosunun sıcaklığı  $110^\circ\text{C}$ ' de sabit tutuldu. Bu sıcaklıkta dodekanol üzerine 20g NaOH ilave edildi ve tamamen çözününceye kadar bu sıcaklıkta

kariştırıldı. 23g (0.25 mol) epiklorohidrin karişım üzerine damlatıldı. Epiklorohidrin ilavesiyle beyaz katılar oluşmaya başladı. Sıcaklık 110°C' de sabit tutularak iki gın kariştırıldı. Reaksiyon karişımı oda sıcaklığına soğutuldu ve üzerine 200ml saf su ilave edildi. Diklorometan ile ekstraksiyon yapıldı(üç kez). Diklorometan fazı ayrılarak Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulup, filtreden süzöldü ve döner buharlaştırıcıda çekildi. Kalan açık sarı renkli yağımsı madde içerisindeki dodekanol, vakum distilasyonu ile ayrıldı. Kalan madde n-heptana damlatılarak kristallendirildi.. Oluşan kristaller süzöldü, oda sıcaklığında kurutuldu. Kapalı formölü C<sub>27</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub> olan bileşiğin e.n. 41-43°C olup erişilebilen verim %78 dir. Erime noktası literatürde verilen değere uymaktadır( GÜREK,2000).

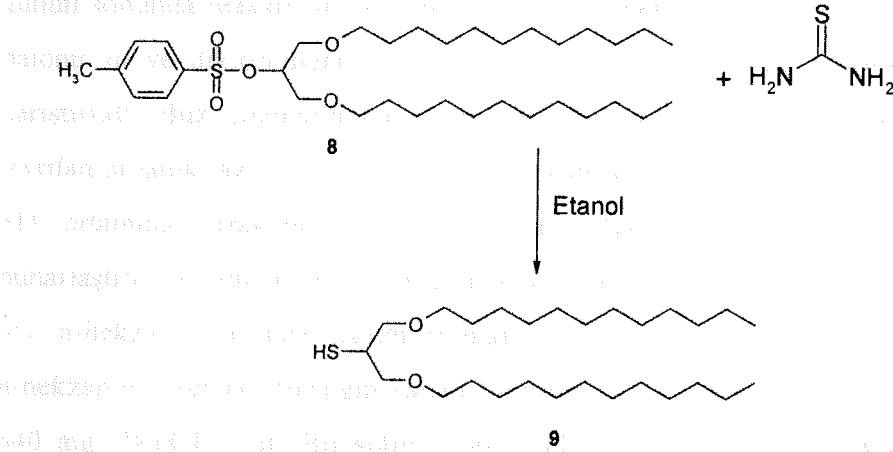
#### 4.1.11. Toluen-4-sülfonik asit-2-dodesiloksi-1-dodesiloksimetiletil ester sentezi (8)



250 ml'lik reaksiyon balonuna aktarılan 45 g(0.104 mol) 1,3-bis-dodesiloksipropan-2-ol, argon atmosferi altında ve ılık su banyosunda, 120 ml kuru piridin içerisinde çözüldü. Çözünme sonrası ılık su banyosu kaldırılır. 22.215 g(0.116 mol) p-toluensülfonil klorür argon atmosferinde 45 ml kuru piridin içerisinde çözüldü ve reaksiyon balonuna damla damla ilave edilir. Karişım oda sıcaklığında üç gın boyunca kariştırılır. Daha sonra karişım 600 ml su+soğuk HCl'e dökülür, piridin kokusu gidene kadar HCl ilave edilir. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edilir. Organik faz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulur, çözücü döner buharlaştırıcıda çekilir. Kalan yağımsı madde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hekzan (5/2) çözücü sisteminde TLC ile izlenir ve maddenin kirli olduğu göröldü. Hekzan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5/1) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silika jel dolgulu (70-230 mesh) sistemle kolon kromatografisi yapılarak madde temiz olarak elde

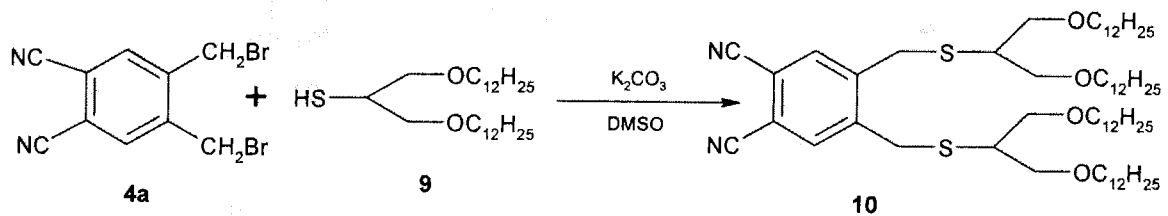
edilir. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü:  $C_{34}H_{62}SO_5$ . Reaksiyondan 47 g sıvı ürün elde edilmiş olup verim %76'dır (GÜREK,2000).

#### 4.1.12. 1,3-Bis- dodesiloksipropan-2-tiyol sentezi (9)



Argon atmosferinde, tek boyunlu balona 14 g(23.98 mmol) tolüen-4-sülfonik asit-2-dodesiloksi-1-dodesiloksimetiletil ester, 3.29g (43.22 mmol) tiyoüre ve 82.5 ml kuru etanol ilave edilir. Bu karışım 4 gün süreyle geri soğutucu altında karıştırılır. 1.89 g NaOH, 50 ml suya ilave edilerek seyreltik NaOH çözeltisi (0.945 M) hazırlanır. Bu çözelti, argon gazı yardımıyla degaze edilir ve reaksiyon karışımına aktarılır. Reaksiyon karışımı 4 saat daha karıştırılır. Karışım soğutulur, seyreltik HCl ile asitlendirilir (pH:2). Dietileter ile ekstrakte edilir, organik faz  $Na_2SO_4$  ile kurutulur. Adi damıtma düzeneği ile dietileter çekilir. Geri kalan yağsı madde, n-hekzan/ $CH_2Cl_2$  (5/2) silikajel sisteminde TLC ile izlenir. Madde kirli olduğundan, yürütücü çözelti olarak hekzanın kullanıldığı, silikajel dolgulu (70-230 mesh) sistem ile kolon kromatografisi yapılır ve madde temiz olarak elde edilir. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü:  $C_{27}H_{56}SO_2$ 'dir. Reaksiyondan 6.3 g sıvı ürün elde edilmiştir, verim %59'dur (GÜREK,2000).

#### 4.1.13. 4,5-Di(2-dodesiloksi-1-dodesiloksimetiletilsulfanilmetil)ftalonitril (10)

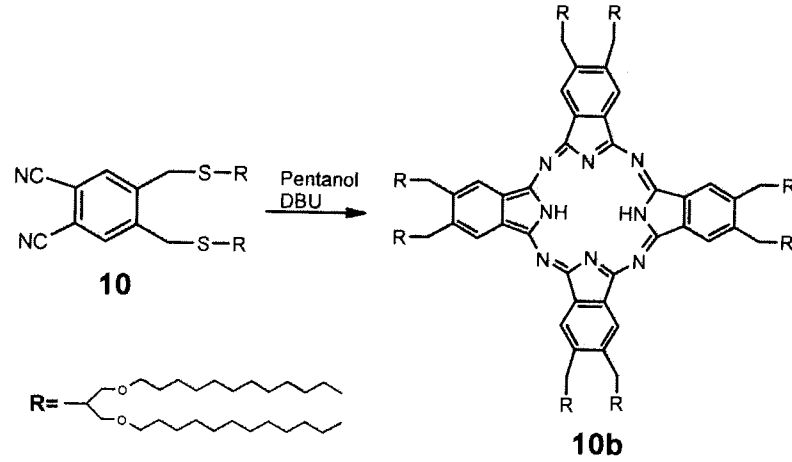




Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna alınan 0.4 g(0.384 mmol) **10** nolu madde, 0.087 ml (0.53 mmol) DBU, 0.102 g (0.73 mmol) kuru nikel (II) klorür ve 6.8 ml kuru pentanol karışımı magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı (150-170 °C). Bu süre sonunda yeşil renkli olan karışıma 5 ml etanol ilave edildi. Kirlilikler etanol fazına geçti ve ftalosiyanın çöktü. Çöken kısım sıcak etanol ile birkaç kez yıkanarak santrifüjlendi. Çöken kısım diklorometan ile çözülerek çözünmeyen kısımlardan santrifüjlenerek ayrıldı. Ayrılan kısım silikajel plakta preparatif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı (Silikajel, İlk olarak 1:1; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: n-hekzan ile daha sonra ise 12:1 n-hekzan – etilasetat ile madde tamamen temizlendi). İnce tabaka kromatografisi ile saflığı kontrol edildi (Silikajel;1:1/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:n-hekzan). Mavi renkli bu bileşiğin kapalı formülü C<sub>256</sub>H<sub>464</sub>N<sub>8</sub>NiO<sub>16</sub>S<sub>8</sub>, verim 68 mg (% 17 )'dır. Bileşiğin yapısı kütle, FT-IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- NMR, ve Uv-Vis spektroskopi ölçümlerinden(sırasıyla Ek-1 de, Spektrum 33,34,35 ve 36 da verilmiştir) elde edilen veriler ile aydınlatıldı. FT-IR Spektrumu:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), KBr tablet: 2926, 2855 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> gerilmesi); 1621.11 (Aromatik C=C gerilmesi), 1464, 1421.5, 1373, 1333 (Alifatik CH<sub>3</sub> düzlem içi eğilmesi), 1261 (C-O-C gerilmesi), 1105 (C-N gerilmesi), 700-400 arasındaki diğer titreşimler ise daha önceki yapılmış çalışmalar yardımıyla benzen halkası ile pirrol halkasının etkileşmesiyle oluştuğu anlaşılmıştır. Belirtilen piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur (Ek-1, Spek. 33) (ASLIBAY, 2005).

#### **4.1.15. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil)-dihidro Ftalosiyanın (10b)**

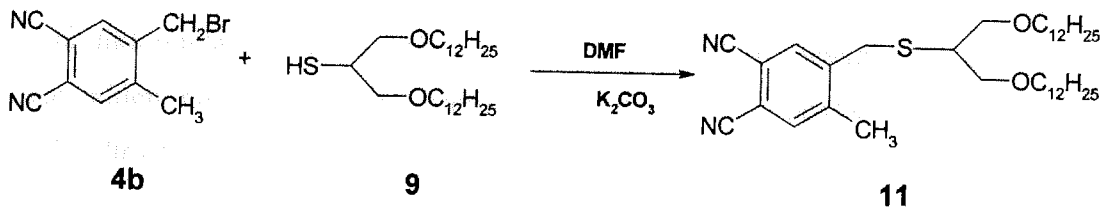
Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna alınan 0.4 g(0.384 mmol) **10** nolu madde, 0.087 ml (0.53 mmol) DBU ve 5 ml kuru pentanol karışımı magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 14 saat kaynatıldı (150-170 °C). Bu süre sonunda yeşil renkli olan karışıma 5 ml etanol ilave edildi. Kirlilikler etanol fazına geçti ve ftalosiyanın çöktü. Çöken kısım sıcak etanol ile birkaç kez yıkanarak santrifüjlendi. Çöken kısım diklorometan ile çözülerek çözünmeyen kısımlardan santrifüjlenerek ayrıldı. Ayrılan kısım silikajel plakta preparatif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı (Silikajel).İlk olarak 1:1; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ n-hekzan ile daha sonra ise 12:1 n-hekzan – etilasetat ile madde tamamen temizlendi). İnce tabaka kromatografisi ile saflığı kontrol edildi (Silikajel;1:1; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: n-hekzan ). Mavi renkli bu bileşiğin kapalı formülü C<sub>256</sub>H<sub>466</sub>N<sub>8</sub>O<sub>16</sub>S<sub>8</sub>, verim 65 mg (% 16 )'dır.



Bileşiğin yapısı FT-IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - NMR, ve Uv-Vis spektroskopi ölçümlerinden(sırasıyla Ekde, Spektrum 37,38,39 ve 36 de verilmiştir) elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), KBr tablet : 2926, 2855 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  gerilmesi); 1619 (Aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilmesi), 1464, 1368, 1340, 1323(Alifatik  $\text{CH}_3$  düzlem içi eğilmesi), 1261 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  gerilmesi ), 1106, 1019 (  $\text{C}-\text{N}$  gerilmesi ), 755 ( $\text{N}-\text{H}$  düzlem içi eğilmesi), 700-400 arasındaki diğer titreşimler ise daha önceki yapılmış çalışmalar yardımıyla benzen halkası ile pirol halkasının etkileşmesiyle oluştuğu anlaşılmıştır. Belirtilen piklerin bulunması beklenen yapı ile uyumludur(Ek. Spekt. 37) (ASLIBAY, 2005).

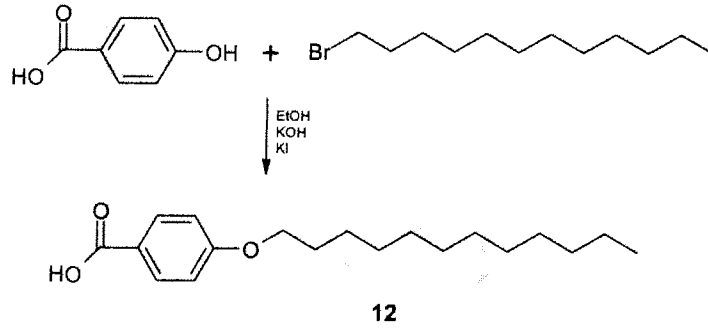
#### 4.1.16. 4-(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil)-5-MetilFtalonitril (11)



Argon atmosferinde tek boyunlu 50 ml 'lık reaksiyon balonuna alınan 0.88g ( 3.76 mmol) **4b**, 1.77 g (4.00 mmol) tiyol türevi (**9**) ve 1.96 g (14.20 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  konularak, **10** nolu bileşiğin sentez yönetimine benzer şekilde madde elde edilmiştir. Verim :450 mg (20%). mp. 29 °C. ( Bulunan C 74.25,H 10.40, N 4.50.  $\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (598) teorik C 74.19, H 10.43, N 4.68%); FT-IR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (KBr pellet): 3040 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 2957-2853, ( $\text{CH}_2$ ), 2233( $\text{C}\equiv\text{N}$ ),

1598, 1462 ( $C_{ar}=C_{ar}$ ), 1378, 1200, 1120-1135 (C-O-C), 1101, 1080 (Ek.1-Spek.40)  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.89 (t, 6 H,  $CH_3$ ), 1.25-1.30 (m, 36H,  $CH_2$ ), 1.58(m, 4H,  $OCCH_2$ ), 2.5(s, 3 H,  $C_{ar}CH_3$ ), 2.89 (m, H, CH), 3.40-3.44 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.55-3.63 (m, 4H,  $CH_2O$ ), 3.94 (s, 2H,  $CH_2S$ ), 7.58 (s, H,  $CH_{ar}$ ), 7.77 (s, H,  $CH_{ar}$ ) (Ek.1-Spek.41).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , APT):  $\delta$  14.15 ( $CH_3$ ), 19.54 ( $C_{ar}CH_3$ ), 22.72 ( $CH_2$ ), 26.17 ( $CH_2$ ), 28.51-30.17 ( $CH_2$ ), 31.95 ( $CH_2$ ), 33.33 ( $CH_2$ ), 45.44 (CH), 71.82 ( $OCH_2$ ), 72.08 ( $CH_2O$ ), 113.17 ( $C_{ar}$ ), 114.02 ( $C_{ar}$ ) 115.34 ( $C\equiv N$ ), 133.48( $C_{ar}$ ), 134.24 ( $C_{ar}H$ ), 135.26 ( $C_{ar}H$ ), 143.62 ( $C_{ar}$ ) (Ek.1-Spek.42). MS (EI) m/z (%): 598,70 (20)  $[M]^+$ , 412.80 (100)  $[M-OC_{12}H_{25}]^+$  (Ek.1-Spek.43) (ASLIBAY 2005).

#### 4.1.17. 4-Dodesiloksibenzoik Asit Sentezi (12)

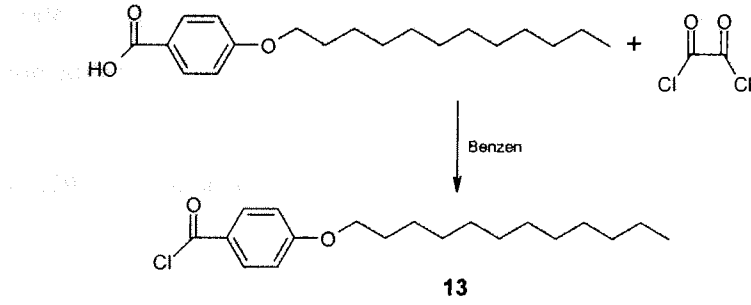


Üç boyunlu bir reaksiyon balonu içerisinde 15 g (0.109 mol) 4-hidroksibenzoik Asit 80 ml etanolde çözüldükten sonra 15 g (0.268 mol) potasyum hidroksit ilave edildi. Potasyum hidroksitler çözüldükten sonra 10 ml damıtılmış suda çözülen bir iki kristal potasyum iyodür ve 28.7 ml (0.120 mol) 1-bromododekan ilave edilerek karışım iki gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan beyaz katılar süzüldü. Katılar %5'lik asetik asitle yıkandıktan sonra ürün önce %100'lük asetik asitte sıcakta kristallendirilerek daha sonra diklormetan ile tekrar kristallendirilerek izole edildi. Beyaz renkli kristaller kurutuldu. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü:  $C_{19}H_{30}O_3$ , erime noktası:  $91^\circ C$  ve verim: 24 g (%75)'dir (ATILLA 2002, ATILLA 2004).

#### 4.1.18. 4-Dodesiloksi-1-benzen karbonil klorür (13)

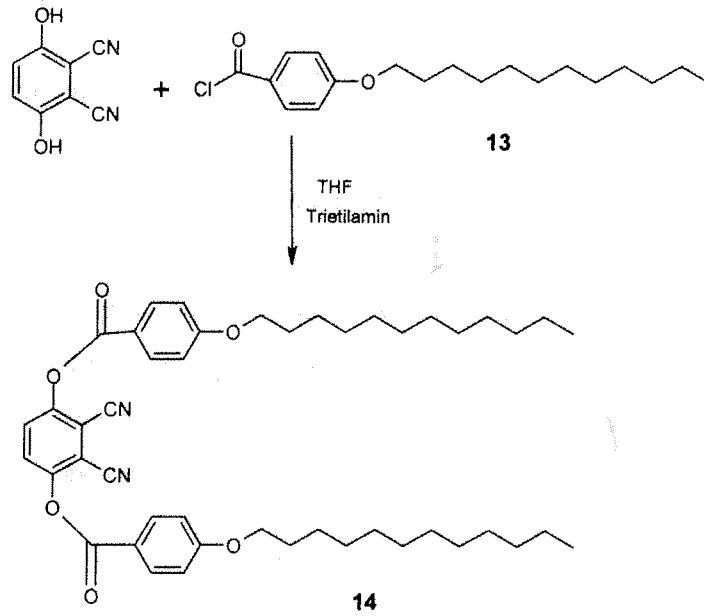
10 g (0.0326 mol) 4-Dodesiloksibenzoik (12) asit ve 40 ml kuru benzen tek boyunlu bir balona konularak karışıma argon atmosferinde 5,7 ml (0.066 mol) okzalil klorür ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Benzen ve okzalilklorür fazlası su trompu ile kısmen





vakum uygulanarak 30-40 °C'de distillendi. Yağımsı madde ele geçti. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>ClO<sub>2</sub>, verim: 9.6 g (%96)'dır (ATİLLA 2002, ATİLLA 2004).

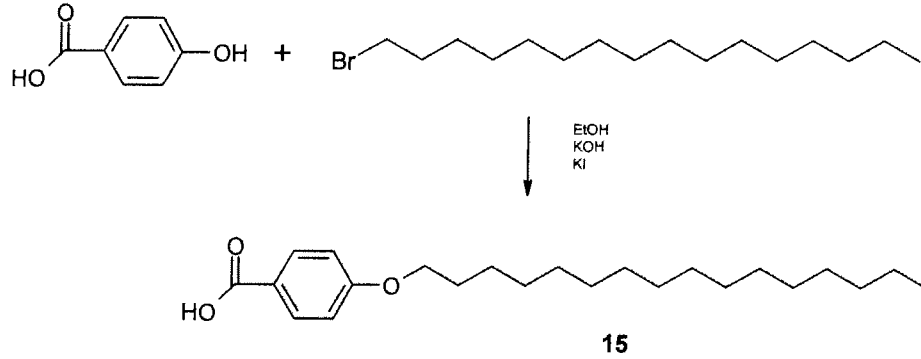
#### 4.1.19 3,6-Bis(4-dodesiloksi-1-benzen karbonil) ftalonitril sentezi (14)



3.18g (9.78mmol) 4-dodesiloksi-1-benzen karbonil klorür (**13**) üzerine 15 ml kuru THF ilave edilerek üzerine 2.48g (17.8mmol) trietilamin ilave edildi ve karıştırılmaya başlandı. Karışım üzerine 20ml kuru THF'de çözünmüş olan 0.711g (4.44mmol) 3,6-dihidroksiftalonitril bileşiği damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında bir gece karıştırıldıktan sonra oluşan katılar süzüldü. THF fazı kuruluğa kadar çekildi. Kalan katı madde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile çözüldü ve saf su ile ekstrakte edildi(3 kez). CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve süzüldü. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltisi kuruluğa kadar çekildi. Kalan madde kloroform/hekzan ile kristallendirildi. Beyaz katı madde ele geçti. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, erime noktası: 141 °C ve verim: 2.48 g (%75)'dir (ATİLLA 2002, ATİLLA 2004). Bileşiğin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-

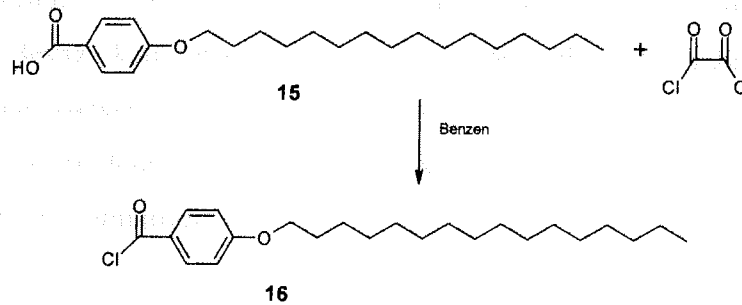
NMR spektroskopisi ölçümlerinden(sırasıyla Ek.1 de, Spektrum 44,45 ve 46 da verilmiştir) elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

#### 4.1.20. 4-Hekzadesiloksibenzoik Asit Sentezi (15)



Üç boyunlu bir reaksiyon balonunda 10 g (0.0724 mol) 4-hidroksibenzoik asit 60 ml etanolde çözüldükten sonra 10 g (0.178 mol) potasyum hidroksit ilave edildi. Potasyum hidroksitler eridikten sonra 10 ml damıtılmış suda çözülen bir iki kristal potasyum iyodür ve 24 ml (0.0785 mol) 1-bromohekzadekan ilave edilerek karışım iki gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan beyaz katılar süzüldü. Katılar %5'lik asetik asitle yıkandıktan sonra ürün önce %100'lük asetik asitle ve daha sonra diklormetandan tekrar kristallendirilerek izole edildi. Beyaz renkli kristaller kurutuldu. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü:  $C_{24}H_{36}O_3$ , erime noktası: 94-95 °C ve verim: 17 g (%65)'dir (ATİLLA 2002, ATİLLA 2004).

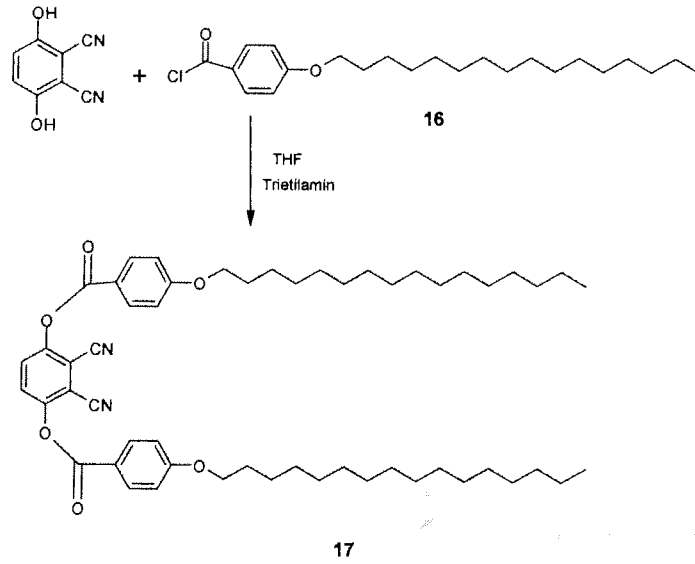
#### 4.1.21. 4-Hekzadesiloksi-1-benzen karbonil klorür (16)



10 g (0.0275 mol) 4-hekzadesiloksibenzoik asit ( 15) ve 35 ml kuru benzen tek boyunlu bir balona koyularak karışıma argon atmosferinde 5,3 ml (0.061 mol) okzalil klorür ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Benzen ve okzalil klorür fazlası su trompu ile kısmi

vakum uygulanarak 30-40 °C'de 4 mmHg basınç altında distillendi, yağimsı madde ele geçti. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>ClO<sub>2</sub>, madde katı ve verim: 9.7 g ( %92)'dir (ATİLLA 2002, ATİLLA 2004).

#### 4 .1.22. 3,6-Bis(4-hegzadesiloksi-1-benzen karbonil) ftalonitril sentezi (17)

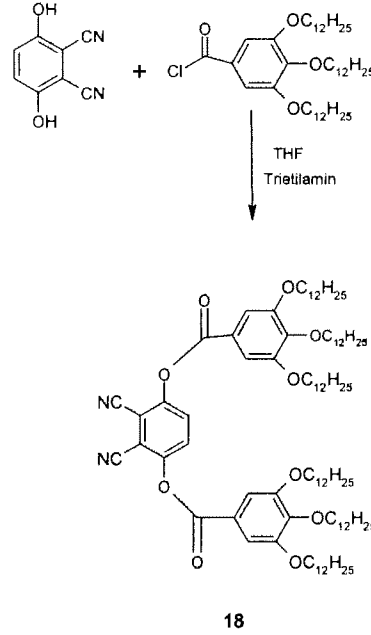


3.14g (8.26mmol) 4-hegzadesiloksi-1-benzen karbonil klorür (16) üzerine 15 ml kuru THF ilave edilerek üzerine 1.67g (16.5mmol) trietilamin ilave edildi ve karıştırılmaya başlandı. Karışım üzerine 20ml kuru THF'de çözülmüş olan 0.661g (4.13mmol) 3,6-dihidroksiftalonitril bileşiği damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında bir gece karıştırıldıktan sonra oluşan katılar süzüldü. THF fazı kuruluğa kadar çekildi. Kalan katı madde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile çözüldü ve saf su ile ekstrakte edildi(3 kez). CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve süzüldü. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltisi kuruluğa kadar çekildi. Kalan madde aseton ile kristallendirildi. Beyaz katı madde ele geçti. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü: C<sub>54</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, erime noktası: 155 °C ve verim: 2.06 g ( %59)'dır. Bileşiğin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- NMR spektroskopi ölçümlerinden(sırasıyla Ek.1 de, Spektrum 47,48 ve 49 da verilmiştir) elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

#### 4 .1.23. 2,3-Disiyano-1,4-di[3,4,5-tri(dodesiloksi)fenil-karbonoil-oksi]benzen sentezi (18)

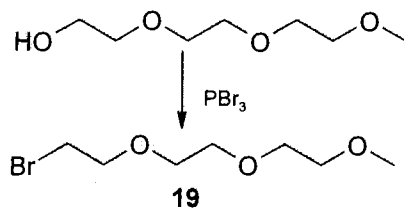
2.98 g (4.3mmol) 3,4,5- tri(dodesiloksi)-1-benzen karbonil klorür üzerine 10 ml kuru THF ilave edilerek üzerine 1.74 g (17 mmol) trietilamin ilave edildi ve karıştırılmaya başlandı.

Karışım üzerine 10ml kuru THF'de çözünmüş olan 0.31g (2.15mmol) 3,6-dihidroksifitalonitril bileşiği damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında bir gece



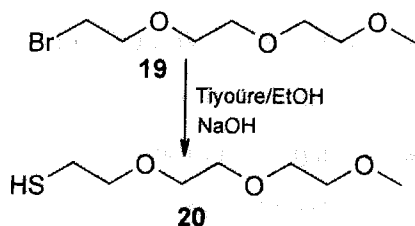
karıştırıldıktan sonra oluşan katılar süzüldü. THF fazı kuruluğa kadar çekildi. Kalan katı madde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile çözüldü ve saf su ile ekstrakte edildi(3 kez).  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fazı  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu ve süzüldü.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  çözeltisi kuruluğa kadar çekildi. Kalan madde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /n-heptan (1:10) karışımından kristallendirildi. Beyaz katı madde ele geçti. Elde edilen bileşiğin erime noktası:  $74^\circ\text{C}$  ve verim: 1.92 g ( % 67)'dir. Bileşiğin yapısı FT-IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - NMR spektroskopi ölçümlerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı. IR:  $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$  (KBr pellet); 3124 (Ar CH), 2924 and 2854 ( $\text{CH}_2$ ), 2230 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1743 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1592 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1464, 1339, 1247, 1181 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 742 ( $\text{N}-\text{O}$ ).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0.89 (t, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (m, 84H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 (m, 12H,  $\text{OC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 1.77 (m, 12H  $\text{OC}-\text{CH}_2$ ), 4.07 (t, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.44 (d, 4H, Ar H), 7.85 (d, 4H, Ar H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14.13 ( $\text{CH}_3$ ), 22.70 ( $\text{CH}_2$ ), 26.08 ( $\text{CH}_2$ ), 29.26–30.35 ( $\text{CH}_2$ ), 31.95 ( $\text{CH}_2$ ), 69.32 ( $\text{OCH}_2$ ), 73.71 ( $\text{OCH}_2-\text{CHO}$ ), 108.92 (Ar CH), 110.66 (Ar C), 111.70 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 121.45 (Ar C), 128.63 (Ar CH), 144.10 (Ar C), 150.74 (Ar C), 153.17 (Ar C), 163.20 (Ar CO). MS (ES-MS),  $m/z$  (%): 1474  $[\text{M} + \text{H}]^+$ (KÖYSAL 2007).

#### 4.1.24. 1-Bromo-4,7,10-trioksaundekan (19)



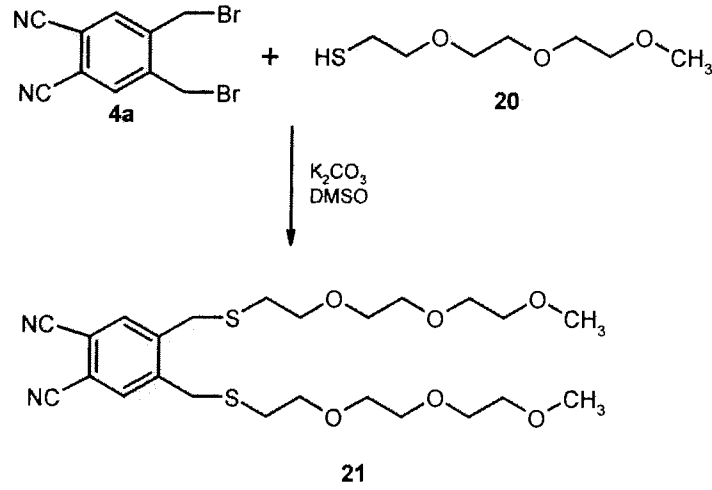
19 numaralı bileşik literatürde (DABAK 2000) verilen sentez yöntemine göre sentezlendi. Üç boyunlu bir reaksiyon balonuna trietilenglikolmonometileter koyuldu ve tuz buz banyosunda  $0^{\circ}C$ 'ye soğutulduktan sonra üzerine fosfortribromür 2 saat içerisinde yavaş yavaş ilave edildi ve 24h oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu reaksiyon karışımına vakum distilasyonu uygulandı ve ürün 3 mbar basınçta  $65^{\circ}C$ 'de distillenerek, 1-Bromo-4,7,10-trioksaundekan renksiz sıvı olarak elde edildi.

#### 4.1.25. 1-merkapt-4,7,10-trioksaundekan (20)



8 numaralı bileşik literatürde (DABAK 2000) verilen sentez yöntemine göre sentezlendi. Argon atmosferinde reaksiyon balonuna tiyoüre, kuru etil alkol ve 7 numaralı madde ilave edildi. Bu karışım 8 saat daha reflaks edildi. 8 saat sonunda etil alkolün 3/2'si distillendi. Geriye kalan karışıma argon ile degaze edilmiş  $NaOH$  çözeltisi ilave edildi ve karışım 1 saat daha reflaks edidi. Karışım soğutuldu, ve 6 N  $HCl$  asit ile karışımın pH'ı 7'ye ayarlandı. Karışım dietileter ile ekstrakte edildi. Eter fazı sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve solventi döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı geriye sarı renkli sıvı ham ürün kaldı. Geriye kalan sıvı maddeye vakum destilasyonu uygulandı ve ürün 5 mbar basınçta  $70-72^{\circ}C$ 'de distillenerek 1-merkapt-4,7,10-trioksaundekan renksiz sıvı olarak elde edildi.

#### 4.1.26. 4,5-Di-2-[2-(2-metoksi)etoksietilsulfanilmetil]ftalonitril Sentezi (21)

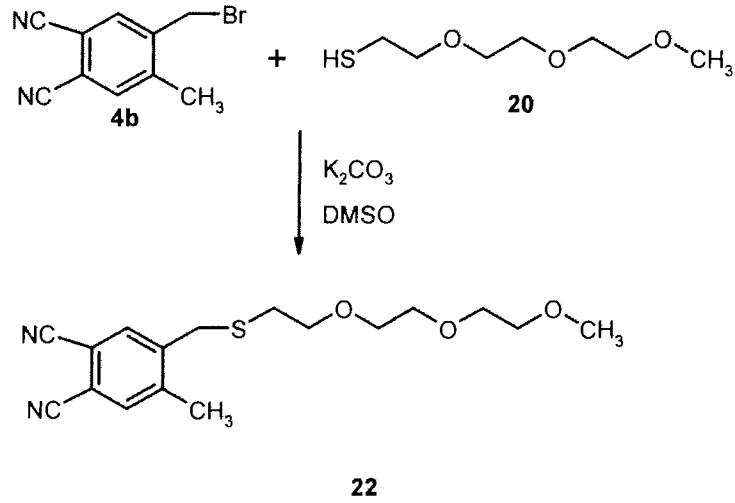


**21** numaralı bileşik literatürde (DABAK 2000) verilen sentez yöntemine göre sentezlendi. Reaksiyon balonuna argon atmosferinde **4a** numaralı madde, kuru dimetilsülfoksit (DMSO) çözüldü ve **20** numaralı madde koyuldu. Bu karışıma 2 saat süreyle porsiyonlar halinde yavaş yavaş kurutulmuş  $K_2CO_3$  ilave edilerek 24 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı. 24 saatin sonunda reaksiyon karışımı distile su içerisine döküldü ve üzerine ortam bazik olana kadar  $Na_2CO_3$  ilave edildi. Su fazı iki kez  $CH_2Cl_2$  ile ekstrakte edildi, toplanan  $CH_2Cl_2$  fazı ise bir kez distile su ile ekstrakte edildi. Organik faz  $Na_2SO_4$  ile kurutuldu, süzüldü ve döner buharlaştırıcı ile solventi uzaklaştırıldı, geriye kahve rengi yağsı bir madde kaldı. Saflaştırma tekniği olarak kolon kromatografisi tekniği uygulanılarak (Silica gel; 100/1 diklormetan:metanol) sarı renkli katı **21** numaralı ürün saf olarak elde edildi.  $C_{24}H_{36}N_2O_6S_2$  için hesapalan: C, %56.23; H, %7.08; N, %5.46, bulunan elemental analiz sonuçları: C, %56.18; H, %7.10; N, %5.55. IR (sıvı):  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) 3055, 2926-2854( $CH_2$ ,  $CH_3$ ), 2234 ( $C\equiv N$ ), 1294(C-O-C). 430 (10), 231 (20), 212(30), 186(40), 185(100), 155 (95), 143 (55), 141 (50), 103 (50) (Ek.1-Spek.50).MS (EI), m/z (%): 514 (5)  $[M]^+$  (ŞAHİN, 2005).

#### 4.1.27. 2-[2-(2-Metoksietoksi)etoksi]etilsulfanilmetil-5-metilftalonitril (22)

Tek boyunlu bir reaksiyon balonuna argon atmosferinde 500 mg (2.13 mmol) **4b** numaralı madde koyularak 8 ml kuru dimetilsülfoksit de (DMSO) çözüldü ve üzerine 853 mg (4.55 mmol) **20** numaralı madde ve 1.4 g (10.1 mmol) öğütülmüş ve kurutulmuş olan  $K_2CO_3$  ilave edilerek 48 saat süreyle  $40^\circ C$ 'de karıştırıldı. 48 saatin sonunda reaksiyon karışımı 100 ml distile su içerisine döküldü ve üzerine ortam bazik olana kadar  $Na_2CO_3$  ilave edildi. Su fazı iki kez 200 ml  $CH_2Cl_2$  ile ekstrakte edildi, toplanan  $CH_2Cl_2$  fazı ise bir kez 100 ml distile su

ile ekstrakte edildi. Organik faz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu, süzüldü ve döner buharlaştırıcı ile solventi uzaklaştırıldı, geriye kahve rengi yağsı bir madde kaldı.

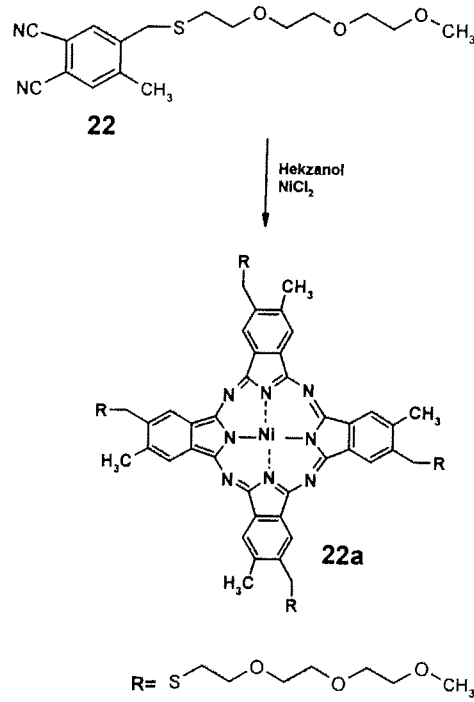


Bu ham ürün içerisinde ürünümüz; çözücü sistemi olarak 100/1  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Metanol ve dolgu maddesi olarak silikajelin kullanıldığı kolon kromatografisi yöntemiyle izole edildi. Verim 200 mg (%20). Madde açık sarı renkli katı, erime noktası:  $35^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$   $M_w = 334$  g/mol. Bileşiğin yapısı FT-IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - NMR, kütle ve UV-Vis spektroskopi ölçümlerinden (sırasıyla Ek1de, Spektrum 51,52 ve 53 de verilmiştir) elde edilen veriler ile aydınlatıldı IR (sıvı):  $\nu_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3035, 2926-2854 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 2233 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1295 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ). MS (EI),  $m/z$  (%): 335 (5)  $[\text{M}]^+$ , 214 (20), 186 (15), 185 (40), 155 (100), 185 (100), 128 (25), 121 (15).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.5 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.6 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.35 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.55 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.65 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3.75 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.85 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.6 (s, H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.8 (s, H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , APT):  $\delta$  20 ( $\text{CH}_3$ ), 30 ( $\text{CH}_2$ ), 34 ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta$  58 ( $\text{O}-\text{CH}_3$ ), 70-72 ( $5\text{CH}_2$ ), 111 ( $\text{CN}-\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 112 ( $\text{CN}-\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 114 (CN), 137 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 138 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 143 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 144 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ) (ŞAHİN 2005).

#### 4.1.28 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis{2-[2-(2-metoksietoksi)etoksi]etilsulfanilmetil}-ftalosiyanimatonikel (II) (22a)

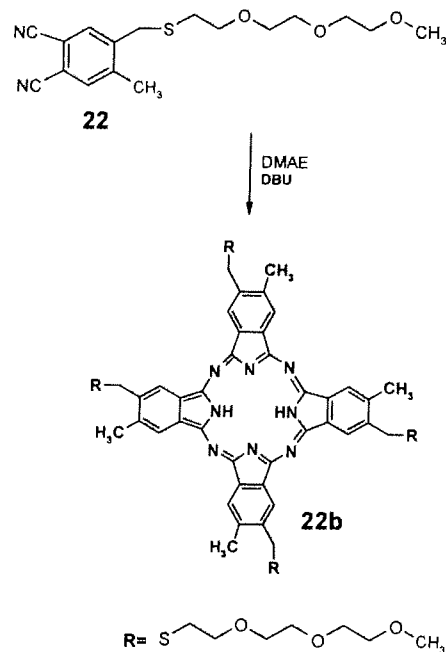
Argon atmosferinde, tek boyunlu bir balona 200 mg (0.6 mmol) **22** numaralı madde, 5 ml kuru n-hegzanol 30mg (0.31 mmol) kuru  $\text{NiCl}_2$  ve 0.1 ml DBU konulup 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. 24 saat sonunda reaksiyon karışımına hegzan ilave edilerek ham ürün çöktürüldü ve süzüldü. Katılar etil asetat'ta çözülüp sıcak hegzana damla damla ilave edilerek tekrar çöktürüldü. Bu işlem üç kez tekrarlandı ve işlemden sonra bu ham üründen; dolgu maddesi olarak silikajel ve yürütme solventi olarak da 25/1  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Metanol ile kolon

kromatografisi yapılarak mavi renkli nikel ftalosiyenin bileşiğimiz (**22a**) saflaştırıldı. Verim: 20 mg ( %3 ).  $C_{68}H_{88}NiN_8O_{12}S_4$  ;  $M_w = 1394$  g/ mol.



Bileşiğin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- NMR, kütle ve UV-Vis spektroskopi ölçümlerinden(sırasıyla Ekde, Spektrum 54,55,56,57 ve 58 de verilmiştir) elde edilen veriler ile aydınlatıldı (ŞAHİN 2005).

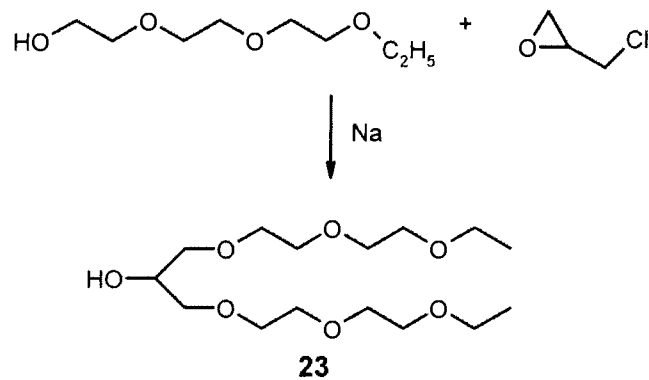
#### 4.1.29. 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis{2-[2-(2-metoksietoksi)etoksi] etilsulfanilmetil}-dihidro ftalosiyenin (**22b**)





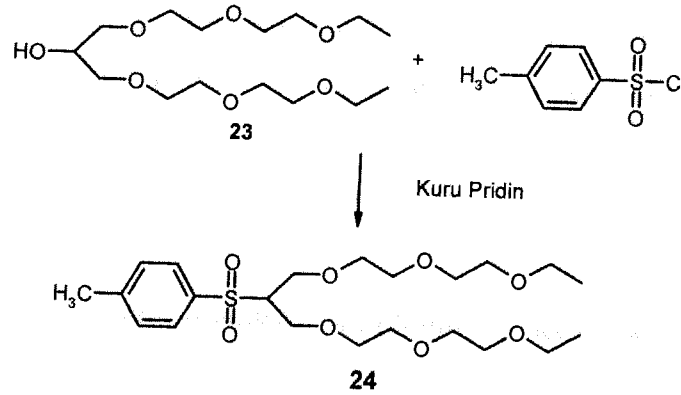
10 ml'lik bir balona çok kuru şartlar altında ve argon atmosferinde dinitril (**22**) (100 mg 0.3 mmol) konulur ve DMAE (1.0 ml) ilave edilir. Daha sonra DBU (0.1 ml) ilave edildi ve reaksiyon 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı (argon atmosferinde). Reaksiyon kaynatılmaya başlandıktan yaklaşık sekiz saat sonra reaksiyonun rengi açık sarıdan maviye döndü. 48 saat sonunda reaksiyon balonu soğutuldu ve içerisine n-hegzan ilave edilerek oluşan ürün çöktürüldü. Çökelek santrifüjlendi ve katılar  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'de çözüldü.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'de çözülmeyen safsızlıkları ortamdan uzaklaştırmak için tekrar santrifüjlendi.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kısmı sıcak hegzana dökülerek sentezlenen ftalosiyanın çöktürüldü. Çökelti santrifüjlenerek alındı. Çökelti etil asetatda çözülüp tekrar sıcak hegzanda çöktürüldü. Daha sonra çöktürülen kısım  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile çözüldü ve preparatif ince tabaka kromatografisi (slikajel) tekniği (10/1  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  solvent sistemli) ile temizlendi. Bileşiğin kapalı formülü:  $\text{C}_{68}\text{H}_{90}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_4$ ;  $M_w = 1338$  g/ mol. ve verim: %2 (8.01 mg). Bileşiğin yapısı FT-IR,  $^1\text{H}$ - NMR, kütle ve UV-Vis spektroskopi ölçümlerinden(sırasıyla Ek.1 de, Spektrum 59,60,61 ve 62 de verilmiştir) elde edilen veriler ile aydınlatıldı (ŞAHİN 2005).

#### 4.1.30. 1,3-Di[2-(2-etoksi)etoksi]-2-propanol (**23**)



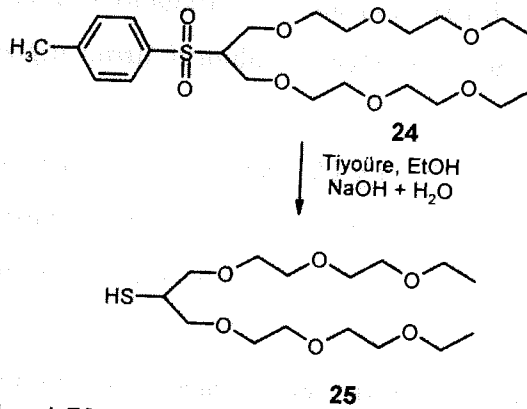
Üç boyunlu 100 ml'lik üç boyunlu bir balona argon atmosferinde 68.35g (0.52mol) dietilenglikolmonometil eter koyuldu üzerine 7 g(0.31 mol) metalik sodyum ilave edildi ve karışım  $100^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldı sodyumlar tamamen eriyince 8.7 ml(0.11 mol) epiklorhidrin damla damla ilave edildi. Karışım  $60^\circ\text{C}$ 'ye soğutularak bu sıcaklıkta 2 gün boyunca karıştırıldı. Diklormetan ile (4x100 ml) ekstrakte edildi, diklormetan fazı sodyumsülfat ile kurutuldu süzülde, solventi rotada uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağsı madde içindeki dietilenglikolmonometil eter fazlası  $65^\circ\text{C}$ 'de 10mmHg da distillendi. Ürün ise  $0.4$  mmHg'da  $140^\circ\text{C}$ 'de distillendi. Verim: 21 g (%58) (GÜREK 2004).

#### 4.1.31. 2-[2-(2-Etoksi)etoksi]-1-[2-(2-etoksi)etoksimetil]etil4-metil-1-benzensülfonat (24)



Alkol bileşiği(23) argon atmosferinde 65 ml kuru pridin içerisinde çözüldü ve  $-5^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu, bu karışıma 25 ml kuru pridin içinde çözülmüş olan p-toluensülfonil klorür damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 24 h karıştırıldı. Reaksiyon karışımı buzlu suya döküldü ve ortamdaki pridin fazlasını uzaklaştırmak için reaksiyon karışımına 70 ml %15'lik HCl ilave edildi. Daha sonra bu karışım diklormetan ile ekstrakte edildi, organik faz sodyumsülfat ile kurutuldu süzüldü, diklormetan rotada uzaklaştırıldı, geriye kalan yağsı madde, solvent sistemi olarak 5/2 diklormetan-hexan'ın ve dolgu maddesi olarak da silikagelin kullanıldığı kolondan geçirildi ve ürünümüz temiz olarak izole edildi. Verim 27g (%95) (GÜREK 2004).

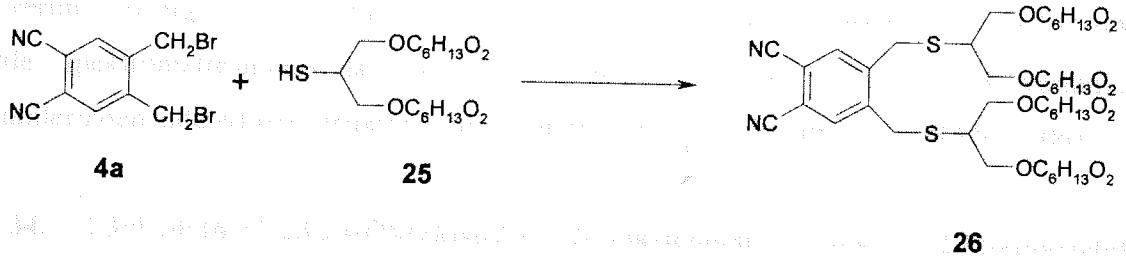
#### 4.1.32. 1,3-Di[2-(2-etoksi)etoksi]-2-propantiyol (25)



Argon atmosferinde, 4.79g (0.01 mol) 24 numaralı madde ve 0.95g (0.012 mol) tiyoüre, 37 ml kuru etanol içerisinde çözüldü ve karışım 2 gün süreyle reflaks edildi. Argon

atmosferinde rekasiyon karışımındaki etilalkolün 20 ml'si distillenerek ortam konsantre hale getirildi ve argon atmosferinde degaze edilmiş 18 ml distile suda çözünmüş 0.805 g NaOH çözeltisi ilave edildi ve karışım 2 h daha reflaks edildi. Karışım soğutuldu, %15'lik HCl ile asitlendirildi ve dietileter ile ekstrakte edildi, organik faz sodyumsülfat ile kurutuldu, süzüldü, dietileter rotada uzaklaştırıldı. Geriye kalan yağsı madde, solvent sistemi olarak 5/2 hexan- diklormetan karışımı ve dolgu maddesi olarak da silikajel kullanılarak kolon kromatografisi ile ürün temiz olarak izole edildi. Verim 1 g (%29) (GÜREK 2004).

#### 4.1.33. 4,5-Di(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi)etoksimetil) etil sulfanil) ftalonitril (26)



Bu bileşik sentezinde üç farklı sentez yöntemi denenmiştir;

**I.Yöntem:** 50 ml'lik bir reaksiyon balonuna argon atmosferinde 3.24 g (9.5 mmol) tiyol bileşiği (**25**), 1 g (3.2 mol) başlangıç dinitrili (**4a**) 2.2 g (160 mmol)  $K_2CO_3$  ve 11,5 ml DMSO ilave edildi. ve Reaksiyon ortamından bolca argon geçirildi. Reaksiyon 2 gün boyunca 50 °C de karıştırıldı. 2 gün sonunda reaksiyon karışımına 20 ml etanol ilave ederek santrifüjlendi ve anorganik katılar kısmen uzaklaştırıldı. Daha sonra etanol uzaklaştırılıp, reaksiyon ürünü ince tabaka kromatografisi ile (silicajel: 50/1/5;  $CH_2Cl_2$ /metanol/etil asetat) ayrılarak saflaştırıldı. Bileşiğin kapalı formülü  $C_{38}H_{64}N_2O_{12}S_2$  ve verim 100 mg ( 7 % ) dır

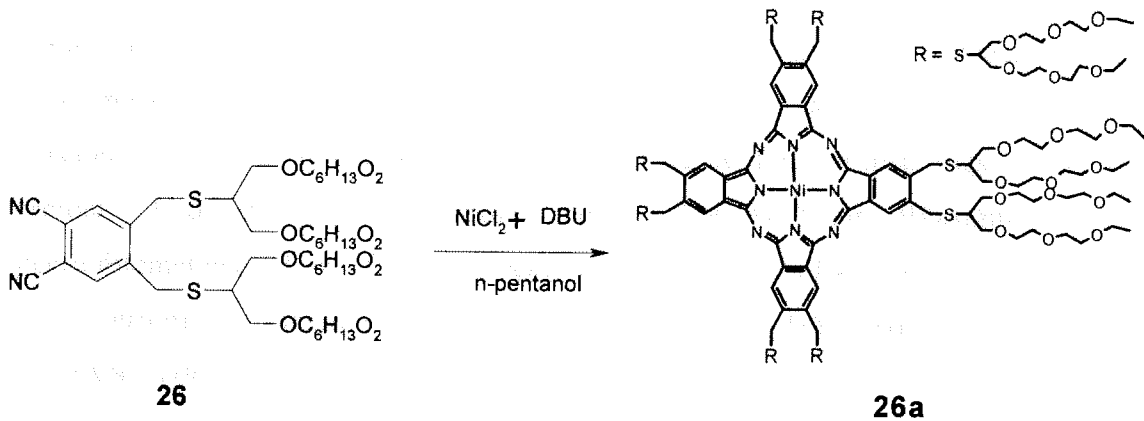
**II.Yöntem:** 50 ml'lik bir reaksiyon balonuna 1.20 g ( 3.52 mmol) tiyol bileşiği (**25**) argon atmosferinde ve buz banyosunda iken ilave edildi. Ve üzerine 5 ml kuru DMF eklendi. 0.15 g ( 3.5 mmol) NaH n-hekzan ile yıkandıktan sonra 10 °C olan reaksiyon karışımına ilave edilip, 10 dakika argon geçirildi. Daha sonra 0.50 g ( 1.6 mmol) **4a** bileşiği porsiyonlar halinde reaksiyon balonuna ilave edildi. İlk ilaveden sonra reaksiyon karışımı koyu kahverengi renge dönüştü. Reaksiyon 2 saat oda sıcaklığında sürdürüldü. Daha sonra  $CH_2Cl_2$  ( 30 ml) ilave edildi ve kısa bir  $Al_2O_3$  kolondan (15 cm lik) süzüldü.  $CH_2Cl_2$  uzaklaştırıldıktan sonra

reaksiyon ürünü ince tabaka kromatografisi (silikajel: 50/1/5: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/metanol/etil asetat ) ayrılarak saflaştırıldı. Ürünün kapalı formülü C<sub>38</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub> ve verimi 50 mg ( 3.5 % ) dir.

**III.Yöntem:**50 mL'lik üç boyunlu bir reaksiyon balonuna argon altında ve buz banyosunda 3 g (8.8 mmol ) tiyol bileşiği (25) ilave edildi, ve argon atmosferinde sistemin soğuması beklendi. Bu karışım üzerine 10 ml kuru THF ilave edildi. Ardından 7.86 ml n-BuLi (2 M) argon atmosferinde yavaşça ilave eklendi. 0.800 g (2.5 mol ) 4a bileşiği THF (6 ml) de çözülüp damla damla reaksiyon balonuna ilave edildi. İlk damla ile reaksiyon karışımı koyu kırmızı bir renk aldı. Reaksiyon buz banyosunda 2 saat tutuldu. Daha sonra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

(30 ml) ilave edildi ve kısa bir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kolondan (15 cm lik) süzülde. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> uzaklaştırıldıktan sonra reaksiyon ürünü ince tabaka kromatografisi (silikajel: 50/1/5: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/metanol/etil asetat ) ayrılarak saflaştırıldı.. Bileşiğin kapalı formülü C<sub>38</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub> ve verim 200 mg (14 % ). Bu bileşiğin yapısı FT-IR spektrofotometresi, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR, Kütle spektrometresi(sırasıyla Ek.1 de, Spektrum 63,64,65 ve 66 da verilmiştir), ölçümlerinden elde edilen verilerinin değerlendirilmesi ile aydınlatıldı (AYHAN, 2006).

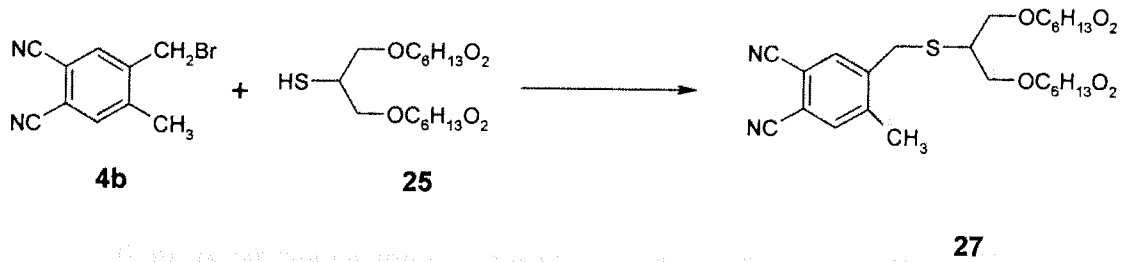
**4.1.34. 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis[(2-(2-(2-etoksietoksi) etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etil sulfanil] -ftalosiyanimato nikel(II) Sentezi (26a)**



25 ml'lik bir reaksiyon balonuna argon atmosferinde 250 mg (0.3 mmol) dinitril bileşiği (26), 58 mg ( mmol) NiCl<sub>2</sub> , 4 ml n-pentanol ve 0.1 ml DBU ilave edildi. Sıcaklık 150 C 'ye çıkarıldı. Reaksiyon karışımının rengi 2 saat sonra yeşil rengini aldı. Reaksiyon toplam 6 saat kaynama sıcaklığında sürdürüldü. Daha sonra ortamda bulunan n-pentanol

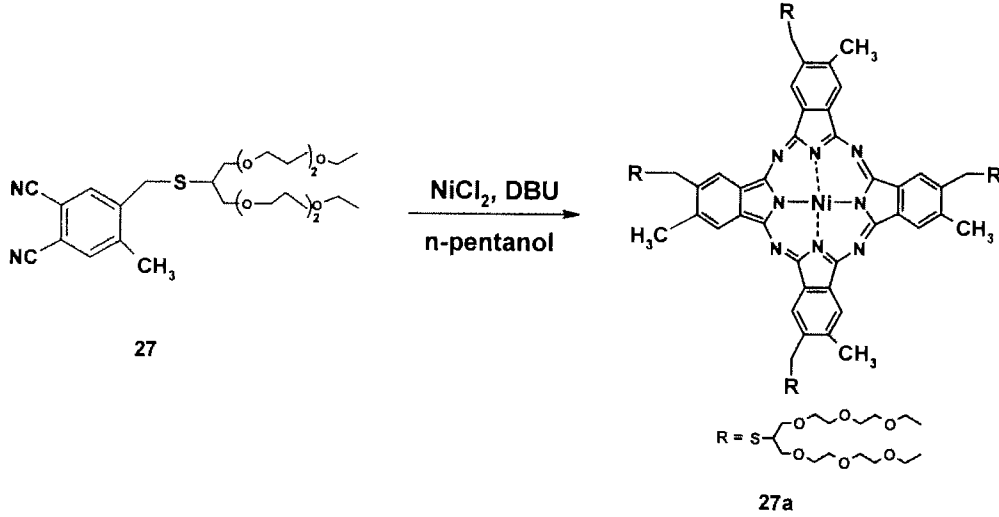
vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına etanol (5 ml) ilave edildi ve santrifüjlendi, çöken kirlilikler uzaklaştırıldı. Etanol uzaklaştırıldıktan sonra reaksiyon ürünü preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel: ile temizlendi. Bileşiğin kapalı formülü  $C_{160}H_{272}N_8NiO_{48}S_8$  ve verim 9 mg (%3) dır (AYHAN, 2006). Bileşiğin yapısı FT-IR spektrofotometresi,  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR, Kütle spektrometresi ve UV-Vis spektrofotometresi (sırasıyla Ek.1 de, Spektrum 67,68,69,70 ve 71 de verilmiştir), ölçümlerinden elde edilen verilerinin değerlendirilmesi ile aydınlatıldı (AYHAN, 2006).

#### 4.1.35. 4-{2-[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-1-[2-(2-etoksietoksi)etoksimetil] etilsulfanilmetil}-5-metilftalonitril (27)



50 ml'lik üç boyunlu bir reaksiyon balonuna konulan 3g (8.8 mmol) tiyol bileşiği (25) argon altında buz banyosunda soğutuldu, üzerine cam şırınga ile 10 ml kuru THF ilave edildi. Ardından 7.86 ml n-BuLi (2M, sikloheksan içinde) argon atmosferinde yavaşça eklendi. Daha sonra 800 mg (2,5 mmol) 4b kuru THF'de çözülüp damla damla reaksiyon balonuna ilave edildi. İlk damla ile reaksiyon karışımı koyu kırmızı bir renk aldı. Reaksiyon buz banyosunda 2 saat tutuldu. Ardından reaksiyon karışımı  $Al_2O_3$  kolondan diklorometan ile süzüldü. Diklorometan uzaklaştırıldıktan sonra reaksiyon ürünü preparatif ince tabaka kromatografisi (silikajel; 50/1/5-diklorometan/metanol/etilasetat) ile ayrıldı. Sarımsı, yağsı bileşiğin kapalı formülü  $C_{38}H_{64}N_2O_{12}S_2$  ve verim 200 mg (14 %) dır. Bileşiğin yapısı FT-IR spektrofotometresi,  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR spektrometresi (sırasıyla Ek.1 de, Spektrum 72,73,74 ve 75 de verilmiştir), ölçümlerinden elde edilen verilerinin değerlendirilmesi ile aydınlatıldı (AYHAN, 2006).

**4.1.36. 2,9,16,23-Tetrakis [(2-(2-(2-etoksietoksi) etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etilsulfanilmetil) ] tetrametil-ftalosiyanimato nikel(II) (27a)**



10 ml'lik bir balona argon atmosferi altında 130 mg (0.263 mmol) **27** nolu dinitril, 33 mg (0.263 mmol)  $\text{NiCl}_2$ , 3 ml n-pentanol ve 3 damla DBU(1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-1-ene) ilave edildi. Sıcaklık  $150^\circ\text{C}$  'ye çıkarıldı. Reaksiyon karışımı 3 saatin sonunda yeşermeye başladı. Reaksiyon 7 saat devam etti. Daha sonra geriye kalan n-pentanol vakum distilasyonu ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı n-hexanda çözüldü ve santrifuj edilerek çöken kirlilikler uzaklaştırıldı. n-Hexan distilasyonla uzaklaştırıldıktan sonra reaksiyon ürünü preperatif ince tabaka kromatografisiyle (silikajel;25/1/5-diklormetan/metanol/etilasetat) temizlendi. Bileşiğin kapalı formulu  $\text{C}_{96}\text{H}_{148}\text{N}_8\text{NiO}_{24}\text{S}_4$  ve verim 8 mg 'dır. Bileşiğin yapısı FT-IR spektrofotometresi,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrometresi ve UV-Vis spektrofotometresi (sırasıyla Ek.1 de, Spektrum 76,77,78 ve 79 da verilmiştir), ölçümlerinden elde edilen verilerinin değerlendirilmesi ile aydınlatıldı (AYHAN, 2006).

## 4.2. Sentezlenen Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sıvı Kristal Özelliklerinin Karakterizasyonu

Ftalosiyanın bileşiklerinin mesomorfik özellikleri belirlemek amacıyla üç farklı ölçüm tekniğinden yararlanılmıştır.

1. Polarize mikroskop ölçümleri
- 2- DSC( Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) ölçümleri
- 3- X-Işını Kırınımı- Powder, (ısıtmalı/ ısıtmasız) ölçümleri

### 4.2.1. Polarize Mikroskop(POM) Ölçümleri

Bölümümüzde mevcut olan Soğutma (Linkam TMS 93) ve Isıtma (Linkam LNP) ünitelerine sahip, Leitz Wetzler Is Orthoplan-polarize mikroskop ile numuneler iki lam ( 0.5 mm çaplı dairesel lamlar) arasına yerleştirilerek ( 1 mg) POM ölçümleri yapılmıştır. Genelde ısıtma ve soğumalar 10 °C / dak hızıyla yapılmıştır. Üçer defa ısıtma ve soğutma işlemleri tekrarlanmış. Elde edilen sıvı kristal faza ait tekstür görüntüleri digital fotoğraf makinesi ile tespit edilmiştir.

### 4.2.2. DSC( Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) Ölçümleri

DSC, mezofaz tipinin belirlenmesinde optik polarize mikroskop ile bağlantılı kullanılır. Mezofazların belirlenmesinde önemli bir araçtır. Değişik faz geçiş sıcaklıklarını belirler ve geçişte verilen veya alınan ısı miktarını kalori cinsinden verir. DSC, her faz geçişinin habercisi olan entalpi değişiminin belirlenmesiyle bir maddede faz geçişlerinin olup olmadığını gösterir.

Elde edilen ftalosiyanın bileşikleri 10 °C/ dak. lık ısıtma ve soğutma hızları ölçümler alınmış. DSC ölçümlerinde, ısıtma -25 veya -30 °C' den maddelerin polarize mikroskopla belirlenmiş bozunma sıcaklıklarının altındaki sıcaklıklara (genelde 200-250 °C) kadar ısıtıp tekrar soğutulması işlemleri uygulanmıştır. Bu ısıtma ve soğutma döngüsü her madde için en az üç defa tekrarlanmıştır. DSC spektrumlarından katı-katı, katı- sıvı kristal faz, sıvı kristal faz- isotrop geçişlerine ait maddelerin karakteristik entalpi değerleri hesaplanmıştır.

#### 4.2.3. X-Işını Kırınımı- Powder, (ısıtmalı/ ısıtmasız) Ölçümleri

Sıvı kristal fazın cinsinin belirlenmesinde kullanılan en kesin yöntemlerden biridir. Mezofazların tanımlanması ve sınıflandırılması için en son teknik X-ışını kırınımı analizidir. Bir sıvı kristalin X-ışını kırınımı analizi faz içindeki moleküllerin birbirine olan konumlarını gösterir. Bu teknikle elde edilen verilerden çıkılarak, yapının düzensizlik parametresi (S) hesaplanabilmektedir.

Ölçümler sentezlenen maddelerin sıvı kristal faz geçiş sıcaklıklarına bağlı olarak ısıtmadan (GYTE deki X-Ray Cihazında) veya ısıtarak (İst. Üniv. İAL.deki X-Ray Cihazında) alınmıştır. X-ışını kırınım sonucunda ölçülen  $2\theta$  açısından  $\theta$  açısı hesaplanır. Ölçüm yapılan aletlerde X-ışını kaynağı olarak Cu tüp kullanıldığı için buna ait dalga boyu  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$  dur. Ölçüm sonucu bulunan  $\theta$  açısı ve bilinen  $\lambda$  değerleri Bragg bağıntısında ( $\lambda=2d\sin\theta$ ) yerine koyularak düzlemler arası mesafe bulunmuş olur. Bu değerlere bağlı olarak da fazın cinsi belirlenmiştir.



### 4.3. Kimyasal Sensör Ölçümleri

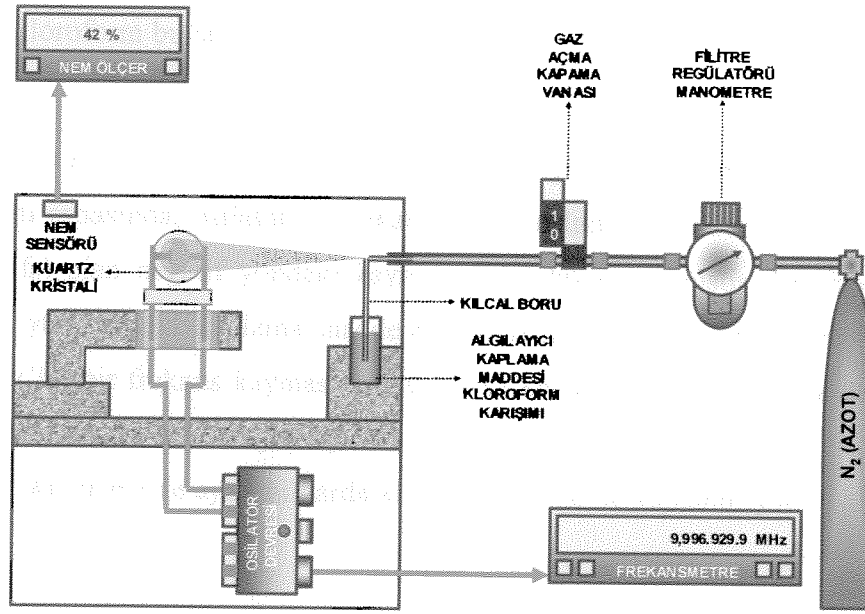
#### 4.3.1. Algılayıcı Malzeme Kaplama Yöntemleri

“Damlatma” (smearing) yönteminde, kaplama yapılan ortamdan çok fazla etkilenilir. Kaplama çözeltisinin hızla buharlaşması nedeni ile homojen bir filmi tekrarlı olarak elde etmek gayet güçtür. Bundan dolayı bu yöntemde kaplamalar düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir (TAŞALTIN, 2000).

“Jet püskürtme” (jetspray) yönteminde, kaplanılacak olan kimyasal algılayıcı madde önce uçucu bir çözücü içinde çözülür. Bu kaplama çözeltisi, kuartz kristalinin yüzeyine basınç denetimli olarak, belli bir taşıyıcı gaz (azot  $N_2$ ) yardımıyla püskürtülerek; kaplanan madde miktarı ve kalınlığının yol açtığı frekans kayması ( $\Delta f$ ), kullanılan bir frekansmetre ile ölçülerek izlenir. Bu yöntem sayesinde kaplanan madde miktarı, kalınlığı kolaylıkla denetlenmekte ve oldukça kaliteli homojen filmler tekrarlı olarak elde edilebilmektedir. Damlatma yönteminin aksine, bu yöntemde elde edilen algılayıcı tabakalar daha duyarlıdır (TAŞALTIN, 2000; TAŞALTIN, 2002; TAŞALTIN, 1999).

QCM sensörlerde algılayıcı tabaka kaplama kalınlığı artırıldıkça sensör duyarlılığı ve cevabındaki artış belli bir noktaya kadar devam eder, optimum tabaka kalınlığından sonra ise sensör cevabında azalış veya düzensizlikler görülebilmektedir (TAŞALTIN, 2000).

Algılayıcı kimyasal madde kaplama yöntemi olarak “jetsprey” metodu kullanılmıştır. Bu metod algılayıcı eleman üzerine kimyasal maddelerin kontrollü bir biçimde homojen olarak kaplanmasına; tekrarlı olarak aynı kalitede kaplamaların yapılabilmesine imkan tanımaktadır. Kullanılan kaplama yöntemi Şekil 4.1.’de; algılayıcı kimyasal kaplama maddeleri Tablo 4.1’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.1.** Algılayıcı kimyasal madde kaplama yöntemi

|                | Projede Sentezlenen Pc Kodu ve cinsi                                     |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------|
| S <sub>1</sub> | 10a; Nikel(II) ftalosiyani                                               |
| S <sub>2</sub> | 10b; Metalsiz ftalosiyani                                                |
| S <sub>3</sub> | 11a; Nikel(II) ftalosiyani                                               |
| S <sub>4</sub> | 5a ; Nikel(II) ftalosiyani                                               |
| S <sub>5</sub> | 5b; Metalsiz ftalosiyani                                                 |
| S <sub>6</sub> | 6b; Metalsiz ftalosiyani                                                 |
| S <sub>7</sub> | 5a nın R= C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> türevi; Nikel (II) ftalosiyani |
| S <sub>8</sub> | 5a nın R= C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> türevi; Nikel (II) ftalosiyani |
| S <sub>9</sub> | 5b nın R= C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> türevi; Metalsiz ftalosiyani   |

**Tablo 4.1.** Algılayıcı kimyasal kaplama maddeleri

Kaplama işlemine başlanmadan önce algılayıcı kimyasal kaplama maddeleri, iyi bir çözücü ve uçucu olan “kloroform” içerisinde karıştırılarak çözülmüştür. Kaplama maddesi ve kloroform karışımı, cam bir hazneye bir pipetle konularak, karışımın içine çok ince bir kılcal boru Şekil 4.1’deki gibi daldırılmıştır. Kaplama karışımının kuartz kristal yüzeyine püskürtülmesinde azot (N<sub>2</sub>) gazı kullanılmıştır. Azot gazının kullanılmasının nedeni, oksijen gibi oksitlenmelere sebep olmamasıdır. Kaplama karışımının içinde bulunan kılcal borunun yukarıdaki ağzının üzerinden azot gazının püskürtülmesi ile karışımdan kılcal boru yardımıyla yukarı doğru çekilen kaplama maddesi, azot gazı ile beraber kuartz kristali yüzeyine taşınarak

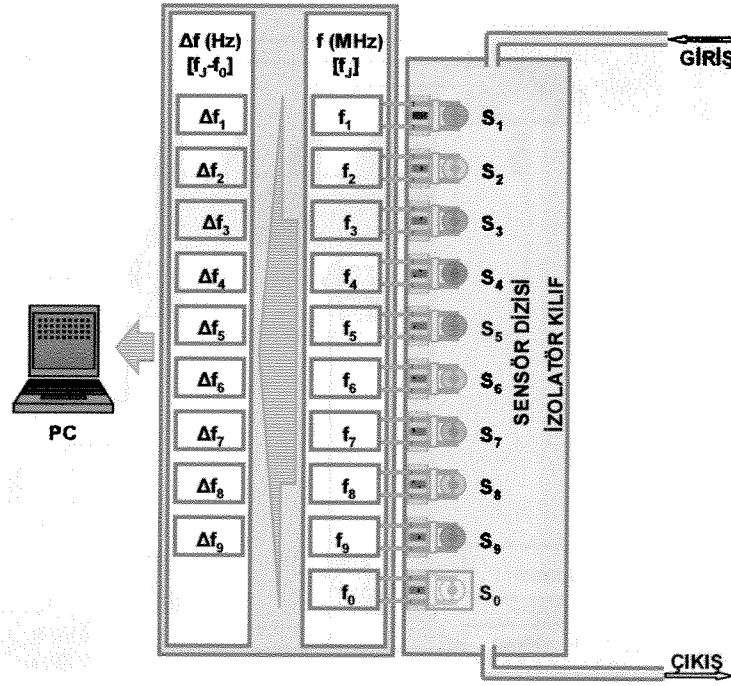
kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama işleminden sonra kuartz kristali yüzeyine taşınmış olan kloroform buharlaşmaktadır.

Kuartz kristalinin yüzeyi bir madde ile kaplandığı için çalışma frekansı kaymaktadır. Kaplama işlemi esnasında, osilatör ve frekansmetre yardımı ile kuartz kristalinin ilk çalışma frekansından ( $f_0$ ) olan negatif yöndeki kayması ( $-\Delta f$ ) takip edilmiştir. Bu frekans kayması, kuartz kristali yüzeyindeki kaplama maddesi miktarı ile bağlantılıdır. Kuartz kristalinin ön yüzeyi 11 KHz'lik bir frekans kayması sağlayıncaya kadar kaplama işlemine devam edilmiş; ön yüzey kaplandıktan sonra aynı işlem arka yüzeye de uygulanmıştır. Böylece kuartz kristallerin her iki yüzeyi de aynı miktarda kimyasal madde ile kaplanmıştır.

#### 4.3.2 Sensör Dizisi

Sensör dizisinde referans olarak kullanılan kuartz kristali, ortamdaki algılanmak istenen analit ile etkileşmesinin önlenmesi maksadıyla kendi metal kılıfına konmuştur. Diğer sensörlerin ölçüm sonuçları, referans sensörünün ölçüm değeri baz alınarak; yani onun değerinden çıkarılarak hesaplanır. Böylece bir bakıma sensörlerde gerilim, frekans, sıcaklık vb. gibi değişim nedenleriyle oluşabilecek hatalar kısmen telafi edilmiş olur.

Bu çalışmada “akış enjeksiyon” (flow injection) örnekleme metodu kullanılmıştır. Bu maksatla algılayıcı kimyasal maddeler ile kaplanan kuartz kristallerinden oluşan 9 adet sensör ve referans sensörü Şekil 4.2. de gösterilen, dış ortamdan iyi bir şekilde izole edilmiş kapalı bir muhafaza içerisine yerleştirilmiş ve muhafazanın herhangi bir yerinden gaz kaçağı olmamasına özen gösterilmiştir.

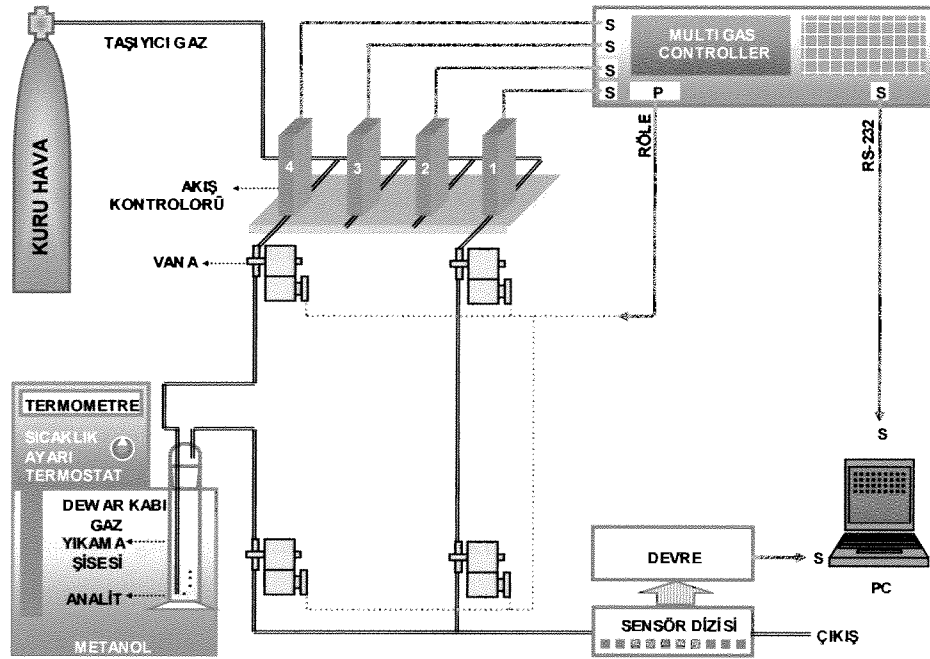


Şekil 4.2. Sensör dizisi

#### 4.3.3. Ölçüm Düzeneği

Oluşturulan sensör dizisindeki QCM'ler, temel rezonans frekanslarında salınmalarını sağlayan ve her 6 s'de bir frekans farklarından ( $\Delta f$ ) oluşan veri setlerini seri port üzerinden bilgisayar ortamına aktaran devreye bağlanarak Şekil 4.3'teki ölçüm düzeneği hazırlanmıştır.

Bu çalışmada örnek analit olarak uçucu klorlu organik bileşiklerden kloroform, karbontetraklorür, trikloretilen; aromatiklerden benzen ve toluen; alifatiklerden heksan ve heptan; ketonlardan aseton seçilmiştir. Seçilen örnek analitlerin listesi Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Ölçüm düzeneği

| I UÇUCU KLORLU ORGANİK BİLEŞİKLER |                                         |      |
|-----------------------------------|-----------------------------------------|------|
| 1                                 | Kloroform (Chloroform)                  | CF   |
| 2                                 | Karbontetraklorür (Carbontetrachloride) | CTC  |
| II AROMATİKLER                    |                                         |      |
| 4                                 | Benzen (Benzene)                        | BEN  |
| 5                                 | Toluen (Toluene)                        | TOL  |
| III ALİFATİKLER                   |                                         |      |
| 6                                 | n-Hekzan (n-Hexane)                     | HEX  |
| 7                                 | Metanol (Methanol)                      | MeOH |
| IV KETONLAR                       |                                         |      |
| 8                                 | Aseton (Acetone)                        | ACE  |

Tablo 4.2. Örnek analit maddeleri

Sensör dizisi, geri dönüşümün sağlanması için 10 dk süresince sadece kuru hava; ardından 10 dk süresince kuru havayla taşınan her bir analitin zamanla artırılan belli [250, 500, 1.000, 2.000, 4.000, 6.000, 8.000, 10.000, 12.000 ppm] konsantrasyon seviyelerine dönüşümlü bir şekilde maruz bırakılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bütün bu ölçümler süresince ortamın sıcaklığı [ $t=23-26^{\circ}\text{C}$ ] ve nem oranı [% 25-36] kayıt edilmiştir.

[0-600s] zaman diliminde MGC (Multi Gas Controller) kontrolünde, “1 nolu” akış kontrol kanalından sadece kuru hava akışı (200sccm) sensör dizisine uygulanmıştır. Böylece sensör dizisindeki QCM’ler yüzeyinde daha önce birikmiş olan analit molekülleri uzaklaştırılmıştır. Genellikle bu süreç esnasında bilgisayar ekranında, her bir sensör için görülen değişen frekans farklarının, zamanla kararsız durumdan kararlı duruma geçerek belli sabit değerler civarında kaldıkları görülmüştür.

[600-1200s] zaman diliminde MGC (Multi Gas Controller) kontrolünde, ölçülen analitin 250 ppm konsantrasyon seviyesi için hesaplanan değerlere göre, “1 nolu” akış kontrol kanalından sadece kuru hava akışı, direkt olarak; “4 nolu” akış kontrol kanalından analit akışı, analitin bulunduğu gaz yıkama şişesinden kuru hava akışı geçirilmek suretiyle analit molekülleri sensör dizisine taşınarak uygulanmıştır. Böylece sensör dizisi ölçülmek istenen analite maruz bırakılmıştır. Genellikle bu süreç esnasında bilgisayar ekranındaki her bir sensör için sadece kuru hava uygulama esnasında görülen belli sabit değerler civarındaki frekans farklarının, zamanla kararlı durumdan kararsız duruma geçerek değişen değerler aldıkları; bununla birlikte daha sonra doyuma ulaşılarak tekrar belli sabit değerler civarında kararlı duruma geçtikleri görülmüştür.

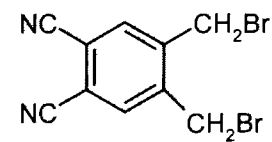
MGC kontrolünde sensör dizisine uygulanan örnek analit akışı, cihaza girilen değerden [+0,8sccm]; kuru hava akışı, cihaza girilen değerden [ $\pm 1$ sccm] sapabildiği görülmüştür. Örnek analitlerin uygulanan akış miktarlarına göre, hesaplanan konsantrasyon değerleri ise [-22 ve +11ppm] arasında değişmiştir.

Farklı analitlerin ve konsantrasyonlarının, dizideki kuartz kristalleri yüzeyindeki farklı algılayıcı kimyasal tabakalar tarafından değişik oranlarda ad/absorplanmasına bağlı olarak, QCM’lerin rezonans frekans değerleri değişik oranlarda kaymaktadır. Kuartz kristallerin kayan frekansları, referans sensörünün ölçülen frekansından çıkarılmak suretiyle, dizideki her bir sensörün frekans farkları ( $\Delta f$ ) bulunarak veri setleri elde edilmiştir. Bu suretle belli bir analit, sensör dizisinde meydana getirdiği frekans değişimlerinden oluşan veri setleriyle sayısal olarak tanımlanmıştır.

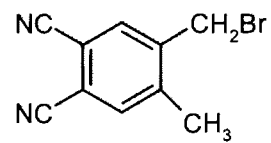
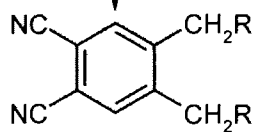
## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Projemizin konusunu oluşturan kükürt donör atomları üzerinden alkil ve yan zincirleri içeren yeni okta sübstitüe periferale ftalosiyanın komplekslerini elde edebilmek için; öncelikle; 1,2-Dibromo-4,5-ortoksilen (2), 4,5-(dimetil)ftalonitril (3), 4,5-di(bromometil)ftalonitril, 4-di(bromometil)ftalonitril (4a), 4-bromometil-5-metilftalonitril (4b) başlangıç dinitril türevleri olarak sentezlenmiştir. Bu dinitril türevlerinden alkil tiya, polioksietilen ve dallanmış alkil ve polioksi-etilen zincirleri içeren ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi için ilgili dinitril türevlerinin sentezi yapılmıştır. Bu bileşikler; 4,5-di(heksilsulfanilmetil)ftalonitril (5), 4-heksilsulfanilmetil-5-metil-ftalonitril (6), 4,5-Di(2-dodesiloksi-1-dodesiloksimetiletilsulfanilmetil)ftalonitril (10), 4-(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil)-5-MetilFtalonitril (11), 3,6-Bis(4-dodesiloksi-1-benzen karbonil) ftalonitril (14), 3,6-bis(4-hekzadesiloksi-1-benzen karbonil) ftalonitril (17), 2,3-disiyano-1,4-di[3,4,5-tri(dodesiloksi)fenil-karbonil-oksi]benzen (18), 4,5-Di-2-[2-(2-metoksi)etoksi] etilsulfanilmetil)ftalonitril (21), 2-[2-(2-Metoksietoksi)etoksi]etilsulfanilmetil-5-metilftalonitril (22), 4,5-Di(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi)etoksimetil) etil sulfanil) ftalonitril (26), 4-{2-[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-1-[2-(2-etoksietoksi)etoksimetil] etilsulfanilmetil}-5-metilftalonitril (27). Bu dinitril türevleri tamamen orijinal bileşiklerdir (Şekil 5.1).

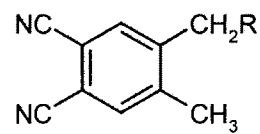
5, 6, 10, 11, 21, 22, 26, 27 nolu dinitril türevlerinden Ni(II) ve metalsiz ftalosiyanın türevleri (5a, 5b, 6a, 6b, 10a, 10b, 22a, 22b, 26a, 27a) elde edilmiştir (Şekil 5.2).



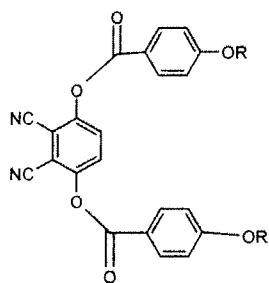
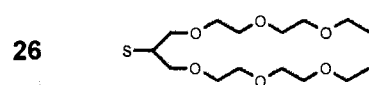
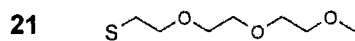
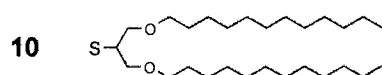
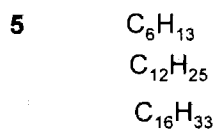
4a



4b



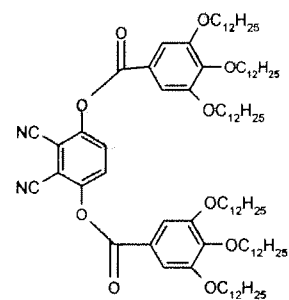
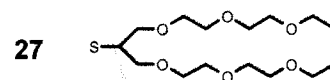
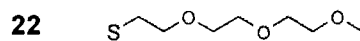
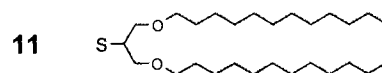
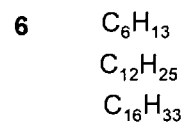
R



R



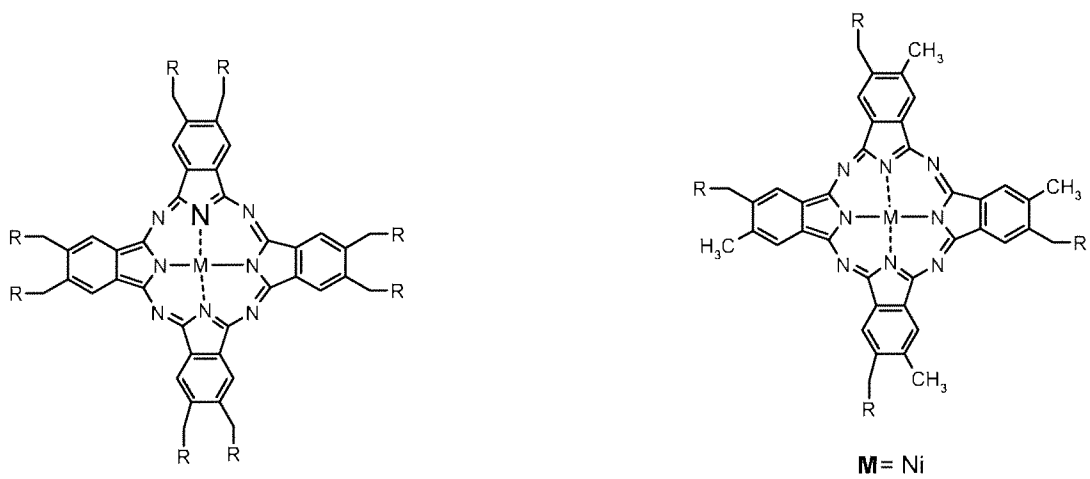
R



**18**

Şekil 5.1 Projede Sentezlenen Dinitril Türevleri





|            | <u><b>R</b></u>                 | <u><b>M</b></u> |
|------------|---------------------------------|-----------------|
| <b>5a</b>  | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>  | Ni              |
| <b>5b</b>  | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>  | 2H              |
|            | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | Ni              |
|            | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | 2H              |
|            | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> | Ni              |
|            | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> | 2H              |
| <b>10a</b> |                                 | Ni              |
| <b>10b</b> |                                 | 2H              |
| <b>21a</b> |                                 | Ni              |
| <b>21b</b> |                                 | 2H              |
| <b>26a</b> |                                 | Ni              |

|            | <u><b>R</b></u>                 | <u><b>M</b></u> |
|------------|---------------------------------|-----------------|
| <b>6a</b>  | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>  | Ni              |
| <b>6b</b>  | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>  | 2H              |
|            | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | Ni              |
|            | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | 2H              |
|            | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> | Ni              |
|            | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> | 2H              |
| <b>11a</b> |                                 | Ni              |
| <b>11b</b> |                                 | 2H              |
| <b>22a</b> |                                 | Ni              |
| <b>22b</b> |                                 | 2H              |
| <b>27a</b> |                                 | Ni              |

**Şekil 5.2** Projede Sentezlenen Ftalosiyanın Bileşikleri

Ayrıca benzen halkası üzerinde 1, 4 pozisyonlarında farklı uzunlukta alkil ester zincirleri içeren yeni dinitril türevlerinin **14, 17, 18** sentezleri yapılmıştır. Bu dinitril türevlerinden ftalosiyenin sentezleri denenmiş, fakat istenilen ürünler elde edilememiştir.

Bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında IR,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR, kütle ve UV-Vis (ftalosiyenin bileşikleri) spektroskopisi ölçümlerinden yararlanılmıştır. Elde edilen spektroskopik sonuçlar EK-1 'de yer almaktadır ve önerilen yapılarla uyumludur.

### 5.1. Sıvı Kristal Ölçümlerin Değerlendirilmesi

Önceki çalışmalarımızdan(BASOVA 2003) elde ettiğimiz sonuçlara göre algılayıcı olarak kullanılacak ftalosiyenin bileşiklerinin, özellikle oda sıcaklığında sıvı kristal özelliğe sahip olmaları, kimyasal sensör uygulamaları açısından düzenli filmlerin oluşturulmasında oldukça önem arz etmektedir. Bu projenin en önemli amaçlarından birisi de oda sıcaklığında sıvı kristal özellik gösterecek ftalosiyenin bileşiklerinin senteziydi. Ftalosiyenin halkası, sıvı kristal özellik kazandırıcı alkil tiya, polioksi etilen ve dallanmış alkil tiya ile polioksi etilen zincirleri ile süstitüe edilmiştir. Sentezlenmiş ftalosiyenin bileşiklerinin uygulama açısından mesofaz özellikleri polarize mikroskop, DSC ve X-ışını kırınımı yöntemleri ile incelenmiştir.

DSC ölçümleri ve polarize mikroskop incel emesine göre ftalosiyenin bileşiklerine ait mesofaz geçiş sıcaklıkları hem ısıtma hem de soğutma adımları için tablo halinde (Tablo5. 1) verilmiştir.

**Tablo5.1. Ftalosiyenin Bileşiklerinin Faz Geçiş Sıcaklıkları(°C)**

| Bileşik | Isıtma<br>$C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow Col_h \rightarrow I$                              | Soğutma<br>$I \rightarrow Col_h \rightarrow C_2 \rightarrow C_1$    |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 5a      | 70.78 125.74 madde bozunuyor, I<br>görülemedi<br>125 °C nin üstünde madde sıvı kristal fazda | I gözlenmedi 96.43 46.05<br>97 °C ye kadar madde sıvı kristal fazda |
| 5b      | 73.82 122.14 madde bozunuyor, I<br>görülemedi<br>122 °C nin üstünde madde sıvı kristal fazda | gözlenmedi 88.71 56.68<br>89 °C ye kadar madde sıvı kristal fazda   |

$C_1, C_2$  : kristal fazlar( iki farklı kristal geçişi var),  $Col_h$ : Diskotik kolumnar faz, I: Isotrop faz (erime)

| Bileşik                                                   | Isıtma<br>$C \rightarrow Col_h \rightarrow I$                                         | Soğutma<br>$I \rightarrow Col_h \rightarrow C$                            |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 6b                                                        | 99.43 madde bozunuyor, I<br>görülemedi<br>100 °C nin üstünde madde sıvı kristal fazda | gözlenmedi 92.39<br>92 °C ye kadar madde sıvı kristal fazda               |
| 5a nin $R= C_{12}H_{25}$ türevi;<br>Ni(II) ftalosiyenin   | 66.96 madde bozunuyor, I<br>görülemedi<br>67 °C nin üstünde madde sıvı kristal fazda  | gözlenmedi 48.87<br>49 °C ye kadar madde sıvı kristal fazda               |
| 5a nin $R= C_{16}H_{33}$ türevi;<br>Ni(II) ftalosiyenin   | 93.08 madde bozunuyor, I<br>görülemedi<br>93 °C nin üstünde madde sıvı kristal fazda  | gözlenmedi 69.95<br>70 °C ye kadar madde sıvı kristal fazda               |
| 5b nin $R= C_{16}H_{33}$ türevi;<br>Metalsiz ftalosiyenin | 90.16 214.58<br>90- 214 °C nin arasında madde sıvı kristal fazda                      | 203.52 67.69<br>203.53<br>203-68 °C nin arasında madde sıvı kristal fazda |

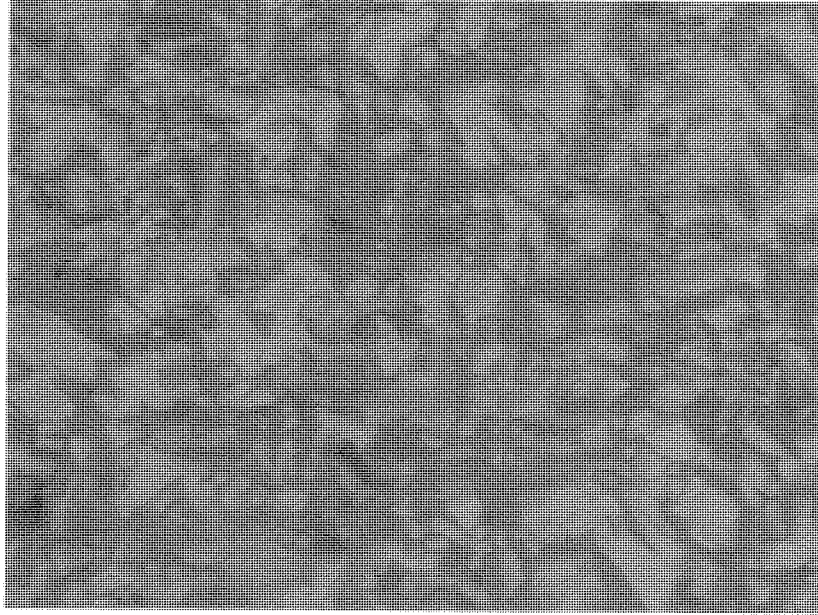
C kristal faz,  $Col_h$ : Diskotik kolumnar faz, I: Isotrop faz (erime)

| Bileşik | Isıtma<br>$C \rightarrow Col_h \rightarrow I$                     | Soğutma<br>$I \rightarrow Col_h \rightarrow C$                     |
|---------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 10a     | -7.56 28.87<br>bu sıcaklık aralıklarında madde sıvı kristal fazda | 19.07 -15.61<br>bu sıcaklık aralıklarında madde sıvı kristal fazda |
| 10b     | -9.39 23.55<br>bu sıcaklık aralıklarında madde sıvı kristal halde | 4.24 -15.11<br>bu sıcaklık aralıklarında madde sıvı kristal fazda  |
| 11a     | 5.02 180.00<br>bu sıcaklık aralıklarında madde sıvı kristal fazda | 179.00 -3.11<br>bu sıcaklık aralıklarında madde sıvı kristal fazda |

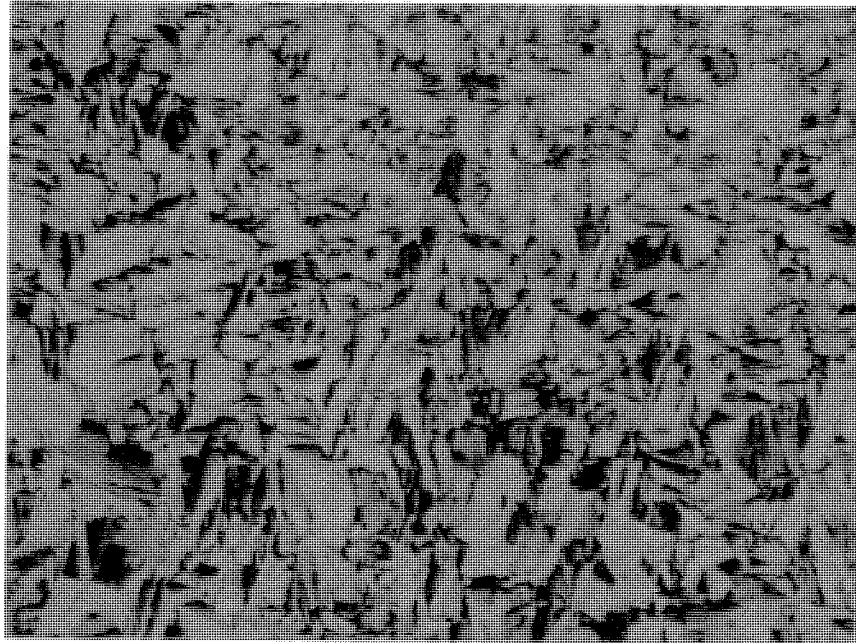
C: kristal faz,  $Col_h$ : Diskotik kolumnar faz, I: Isotrop faz (erime)

**Not:** Isıtma işlemlerinde maksimum 240 °C ye kadar çıkıldı. I olarak tabloda belirtilen sıcaklıklar 240 °C dir.

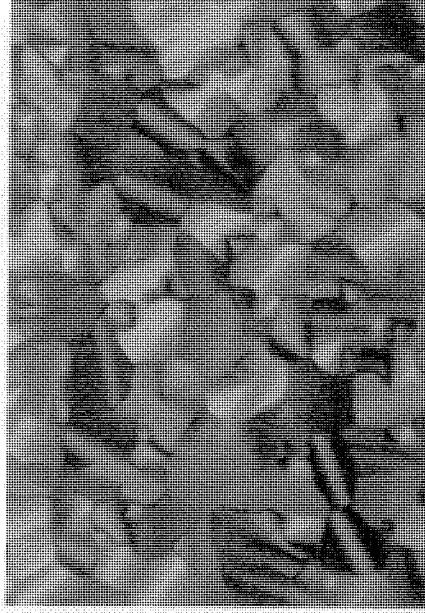
Düz alkil tiya ( $\text{SC}_6\text{H}_{13}$ )(**6a**, **6b**) ve dallanmış alkil tiya (**11a**) zincirleri ile substitute olmuş ftalosiyaniinlere ait Polarize mikroskopta elde edilmiş tekstür görüntüleri Şekil 5.3, 5.4 ve 5.5 de verilmiştir.



Şekil 5.3. **6a** Bileşiğinin 25°C’de Polarize Mikroskop Altındaki Tekstürü (Büyütme x 25)



Şekil 5.4. **6b** Bileşiğinin 25°C’de Polarize Mikroskop Altındaki Tekstürü (Büyütme x 25)



**Şekil.5.5.** 11a nın 25<sup>0</sup>C deki Polarize Mikroskop Görüntüsü (Büyütme x 25)

Sentezlenen ftalosiyanın komplekslerinden **22a** ve **22b** nin polarize mikroskopta 10 °C/dak hızla, 25 °C' den 180 °C' ye ısıtma işlemi yapılarak incelendiğinde **22a** numaralı bileşik için 25 °C' de bileşiğe ait sıvı kristal mikroskop görüntüsü Şekil 5.6.'de ve **22b** numaralı bileşik için 25 °C' de bileşiğe ait sıvı kristal mikroskop görüntüsü Şekil 5.7.'de görülmektedir. Her iki bileşik için 180 °C' ye kadar yapılan ısıtma ve 180 °C' den oda sıcaklığına kadar yapılan soğutma sırasında elde edilen mikroskop görüntüleri aynı kalmıştır. Bu da moleküllerimizin oda sıcaklığında sıvı kristal olduğunu göstermektedir. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerine yapılan TGA sonucunda bileşiklerin 200 °C' de bozunmaya başladığı için mikroskopta yapılan çalışma sırasında 200 °C' nin üzerine çıkılamadı. Dolayısıyla moleküllerimizin mikroskop altındaki incelemesinde sıvı kristal halden izotrop (sıvı) hale geçişi gözlenememiştir.



**Şekil 5.6.** Ni(II) ftalosiyenin (**22a**) oda sıcaklığında kloroformda elde edilen mikroskop (Büyütme x25)

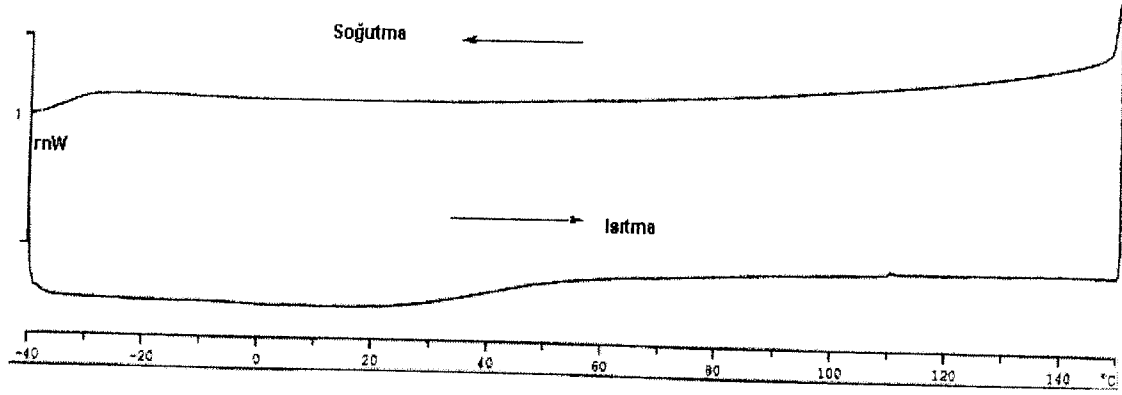


**Şekil.5.7.**Metalsiz ftalosiyenin (**22b**) oda sıcaklığında kloroformda elde edilen mikroskop görüntüsü (Büyütme x25)

**22a** ve **22b** numaralı ftalosiyenin bileşikleri 10 °C/ dak. ısıtma ve soğutma hızı ile -25 °C' den 180 °C' ye ısıtma ve 180 °C' den -25 °C ' ye soğutma işleminin üç kez tekrarlanmasıyla DSC ölçümü yapılmıştır. Spektrum incelendiğinde ne ısıtma işleminde ne de soğutma işleminde herhangi bir entalpi değişimi gözlenmemiştir.

Benzer şekilde **27a** numaralı ftalosiyenin bileşiğinin (1.35 mg)10 °C/dak. ısıtma ve soğutma hızı ile elde edilen DSC spektrumu sıcaklık geçişleri oldukça geniş ve yayvan görülmektedir(Şekil 5.8).Bu yayvan geçişler yapıdaki polioksietilen zincirlerinden kaynaklanmaktadır. Polioksietilen zincirleri içeren Pc türevlerine ait DSC spektrumlarında faz

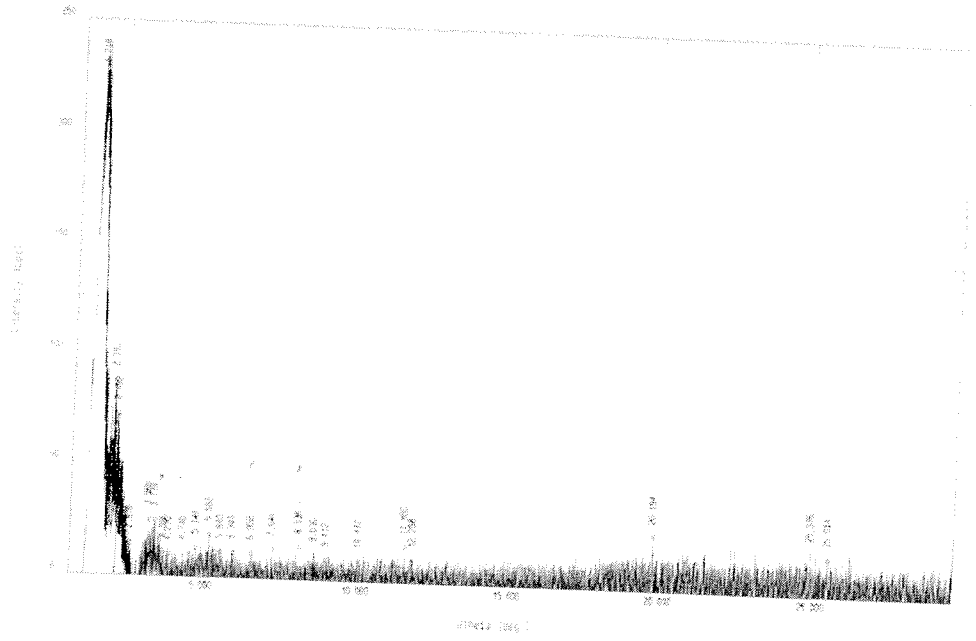
geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinin oldukça zor olduğu daha önce yapılmış olan çalışmalarla da belirlenmiştir (DABAK, 2000; GÜREK, 2004).



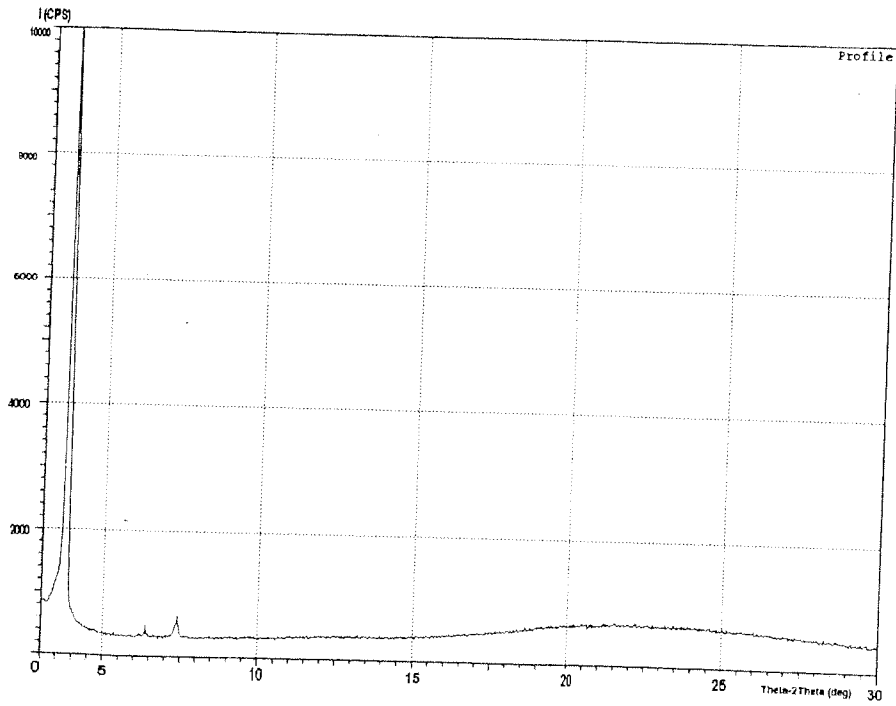
**Şekil 5.8.** Dallanmış polioksi etilen zincirleri içeren tetra-Ni(II) ftalosiyanine (**27a**) ait DSC Spektrumu

Sıvı kristal özellik gösteren bileşiklerin polarize mikroskop altında göstermiş oldukları sıvı kristal tekstürleri (Şekil 5.3, Şekil 5.4, Şekil 5.5, Şekil 5.6, ve Şekil 5.7') daha önceki çalışmalarda (DABAK 2000; GÜREK, 2000; GÜREK, 2004; COOK, 1987; GUILLON, 1983; CLARKSON, 1995) verilen diskotik hegzagonal ( $Col_h$ ) sıvı kristal tekstürleri ile benzerlik göstermektedir.

Sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanın bileşiklerinin mezo fazlarının tanımlanması ve sınıflandırılması için en son teknik X-ışını kırınımı analizleri de yapılmıştır. Bu analiz sonucunda kesin olarak sıvı kristal faz içindeki moleküllerin birbirine olan konumlarını ve faz yapılarını belirlemek mümkün olmuştur. Şekil 5.9 ve 5.10 da sırasıyla **10a** ve **27a** nolu Ni(II) ftalosiyaninlere ait oda sıcaklığında alınmış X-ışınları Kırınımı spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.9. 10a numaralı bileşiğe ait X-ışını Kırınım Spektrumu



Şekil 5.10. 27a numaralı bileşiğe ait X-ışını Kırınım Spektrumu



**Table 5.2.** Ftalosiyenin bileşiklerinin(10a, 10b, 11a ve 11b) X-Ray diffraksiyon dataları

| Bileşik    | Gözlenen<br>Spacings /<br>A° | Teorik<br>spacings<br>/ A° | Lattice<br>constant/A° | Oran        | Miller<br>indisleri |
|------------|------------------------------|----------------------------|------------------------|-------------|---------------------|
| <b>10a</b> |                              |                            |                        |             |                     |
|            | 36.90                        | 36.94                      |                        | 1           | (100)               |
|            | 21.55                        | 21.58                      | a=42.61                | $\sqrt{3}$  | (110)               |
|            | 18.63                        | 18.66                      | Col <sub>hd</sub> at   | $\sqrt{4}$  | (200)               |
|            | 13.93                        | 13.96                      | 20°C                   | $\sqrt{7}$  | (210)               |
|            | 12.69                        | 12.72                      |                        | $\sqrt{9}$  | (300)               |
|            | 10.35                        | 10.38                      |                        | $\sqrt{12}$ | (311)               |
|            | 7.38                         | -                          |                        |             |                     |
|            | 4.39                         | -                          |                        |             |                     |
|            | 3.51                         | -                          |                        |             |                     |
| <b>10b</b> |                              |                            |                        |             |                     |
|            | 33.95                        | 33.99                      |                        | 1           | (100)               |
|            | 19.70                        | 19.80                      |                        | $\sqrt{3}$  | (110)               |
|            | 17.10                        | 17.15                      | a=39.20                | $\sqrt{4}$  | (200)               |
|            | 12.75                        | 12.80                      | Col <sub>hd</sub> at   | $\sqrt{7}$  | (210)               |
|            | 11.40                        | 11.42                      | 20°C                   | $\sqrt{9}$  | (300)               |
|            | 4.30                         | -                          |                        |             | (311)               |
|            | 3.57                         | -                          |                        |             |                     |
|            |                              | -                          |                        |             |                     |
| <b>11a</b> |                              |                            |                        |             |                     |
|            | 27.39                        | 27.45                      |                        | 1           | (100)               |
|            | 16.06                        | 16.08                      | a=31.63                | $\sqrt{3}$  | (110)               |
|            | 13.96                        | 13.98                      | Col <sub>ho</sub> at   | $\sqrt{4}$  | (200)               |
|            | 10.52                        | 10.55                      | 20°C                   | $\sqrt{7}$  | (210)               |
|            | 9.30                         | 9.34                       |                        | $\sqrt{9}$  | (300)               |
|            | 7.91                         | 7.93                       |                        | $\sqrt{12}$ | (311)               |
|            | 4.53                         | 4.60                       |                        |             |                     |
| <b>11b</b> |                              |                            |                        |             |                     |
|            | 27.06                        | 27.11                      |                        | 1           | (100)               |
|            | 15.91                        | 15.94                      |                        | $\sqrt{3}$  | (110)               |
|            | 13.80                        | 13.83                      |                        | $\sqrt{4}$  | (200)               |
|            | 10.52                        | 10.55                      | a=31.23                | $\sqrt{7}$  | (210)               |
|            | 9.16                         | 9.20                       | Col <sub>ho</sub> at   | $\sqrt{9}$  | (300)               |
|            | 7.81                         | 7.87                       | 20°C                   | $\sqrt{12}$ | (311)               |
|            | 4.51                         | 4.58                       |                        |             |                     |

**Tablo 5.3.** 27a Numaralı Bileşik için oda sıcaklığında X- ışınımı verileri

| Bileşik    | $d_{\text{bulunan}}$ | $d_{\text{hesaplanan}}$ | Oran        | Miller indisleri |
|------------|----------------------|-------------------------|-------------|------------------|
|            | 23.324               | 23.324                  | 1           | 100              |
|            | 13.799               | 13.466                  | $\sqrt{3}$  | 110              |
|            | 11.472               | 11.662                  | $\sqrt{4}$  | 200              |
| <b>27a</b> | 7.689                | 7.775                   | $\sqrt{9}$  | 300              |
|            | 6.652                | 6.733                   | $\sqrt{12}$ | 310              |

Hegzagonal bir sistemde kolonlar arası mesafe (a)  $a=2d_0/\sqrt{3}$  bağıntısı kullanılarak hesaplanır. 27a bileşiği için bu işlem çözüldüğünde;

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

$$a=2 \times 23.324/1.73$$

$$a= 26.635 \text{ Å olarak bulunur.}$$

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

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

Yine 27a bileşiği için tablo 5.3 de verilen d değerleri kullanılarak kolonlar arası mesafe (a) hesaplanacak olursa;

$$d = 23.324, h=1, k=0 \text{ ve } l=0 \text{ için;}$$

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

$$1/(23.324)^2 = 4/3a^2$$

$$a^2 = 725.3$$

$$a = 26.932 \text{ \AA}$$

Tabloda verilen her bir d değeri için Miller indis (h,k,l) değerleri, deneme yanılma yöntemiyle, kolonlar arası mesafe değeri 26.9 Å için hesaplanır.

Yapılan X-Işını Kırınımı ölçümlerinden bu proje kapsamında sentezlenen ve sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanın bileşiklerinin Diskotik Hegzagonal kolonlar yapıda düzenlendikleri belirlenmiştir.

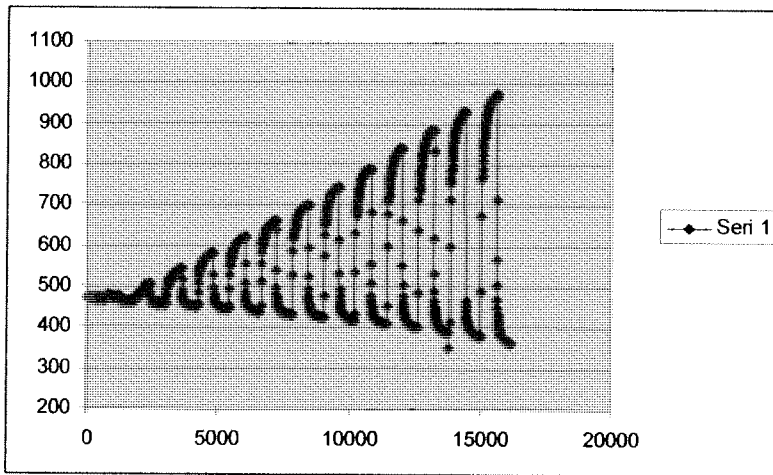
## 5.2. Gaz Algılama Özellikleri

Proje kapsamında sentezlenmiş olan ftalosiyanın bileşiklerinin kimyasal sensör özellikleri, Prof. Dr. Z.Ziya ÖZTÜRK'ün danışmanlığında projede yer alan GYTE ve Marmara Üniversitesinde görevli fizikçiler tarafından incelenmiş ve yorumlar yapılmıştır.

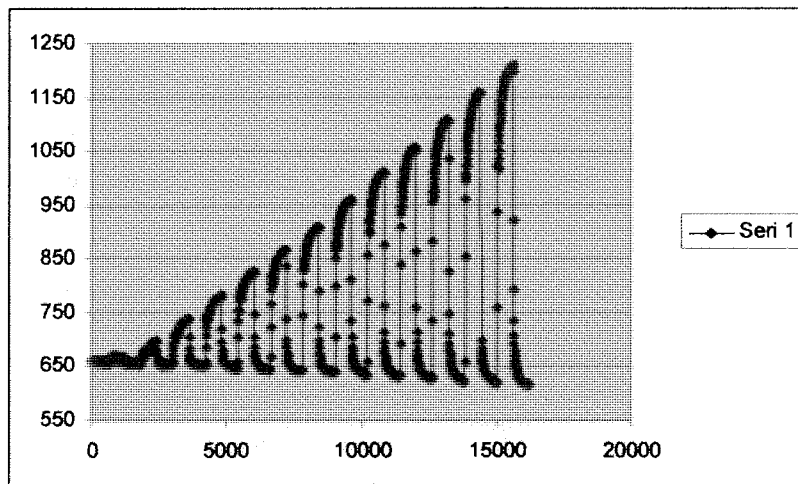
Tipik sensör cevabı olarak tüm maddelerin kaplandığı gibi(as coated) ve düzenlenmiş (ordered) halleri için toluene verdiği tepkiler verilmiştir. Tüm sensörler geri dönüşlü (reversible) cevap vermektedir (Şekil 5.11) Grafiklerde x eksenı zaman (s) ve y eksenı sensör cevabı (Hz) olarak tanımlanmıştır.

toluen

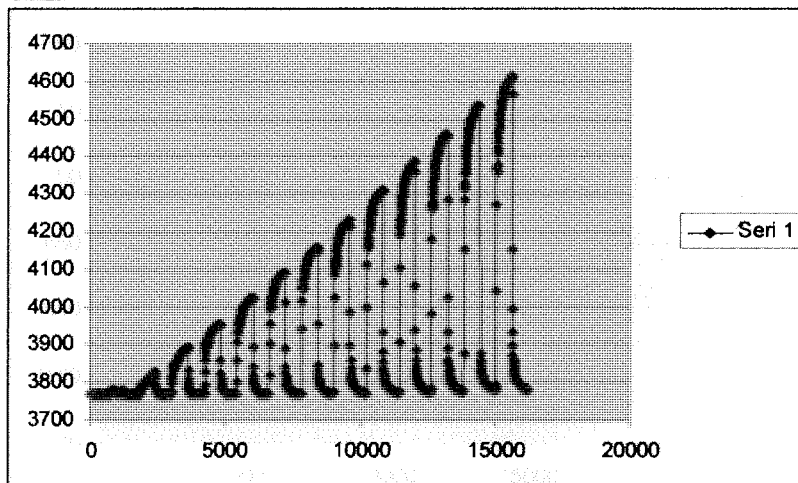
**10a;** (404-142) dis



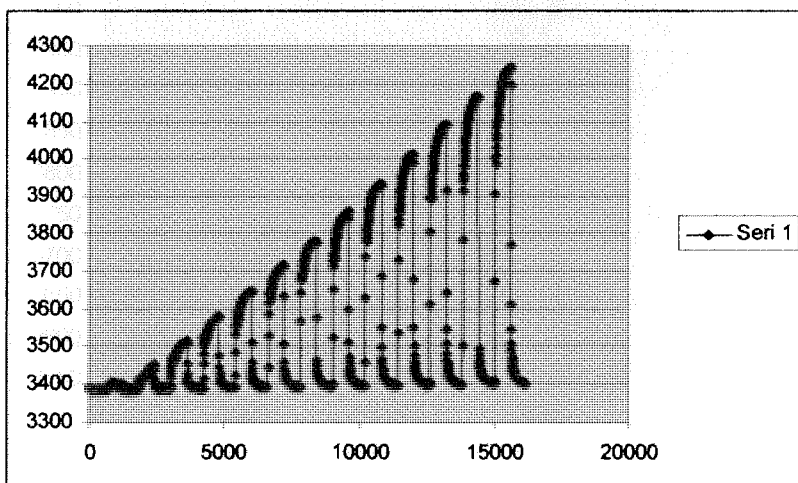
**10a;** (404-142)ord



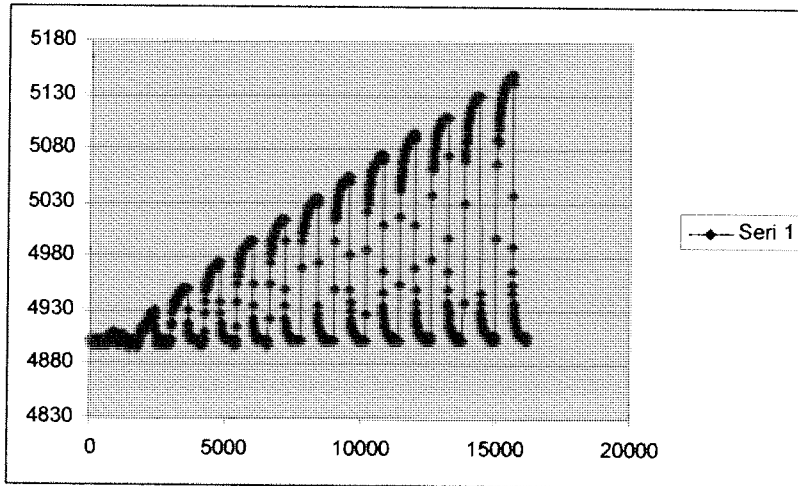
**11a;** (404-144)dis



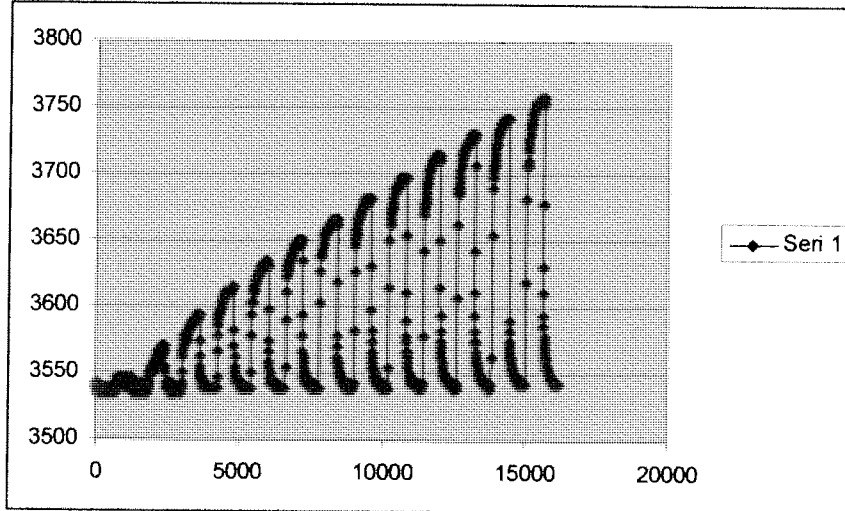
**11a;** ( 404-144)ord



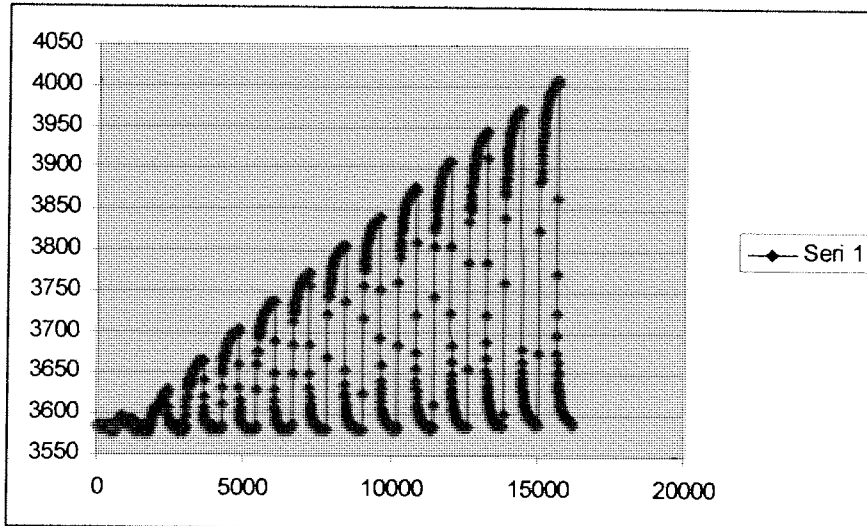
**5a;** (404-102) dis



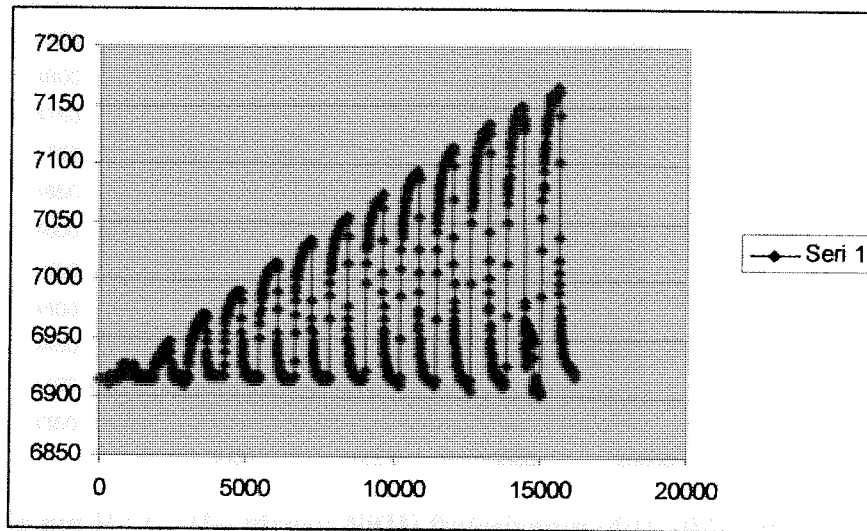
**5a;** (404-102) ord



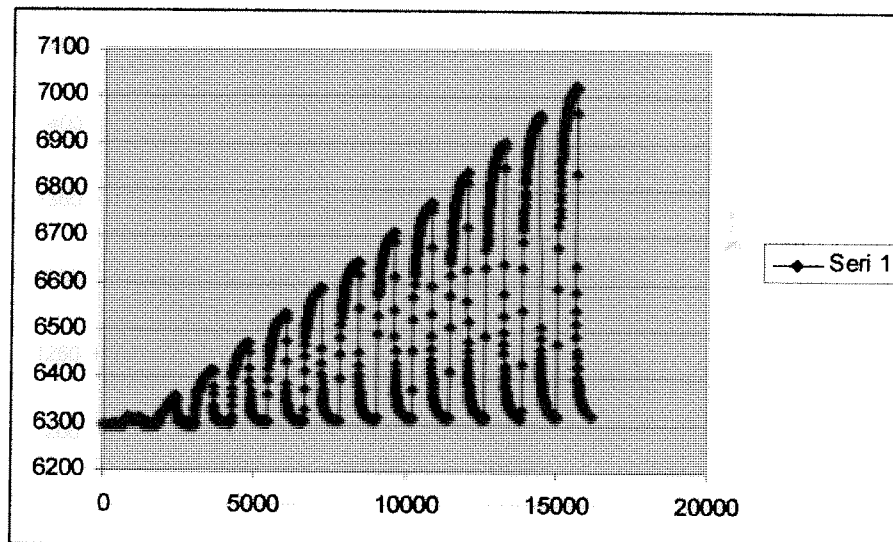
**5b;** (404-103) dis



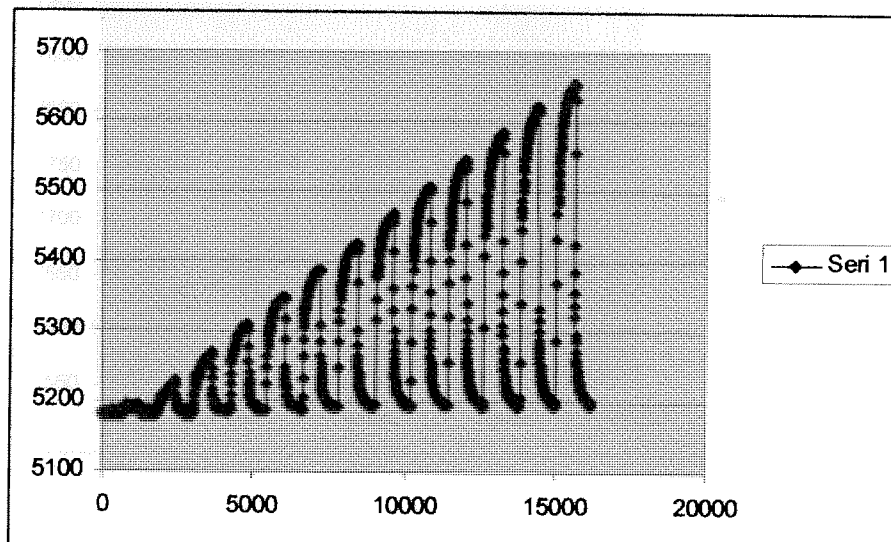
**5b<sub>i</sub>**: (404-103) ord



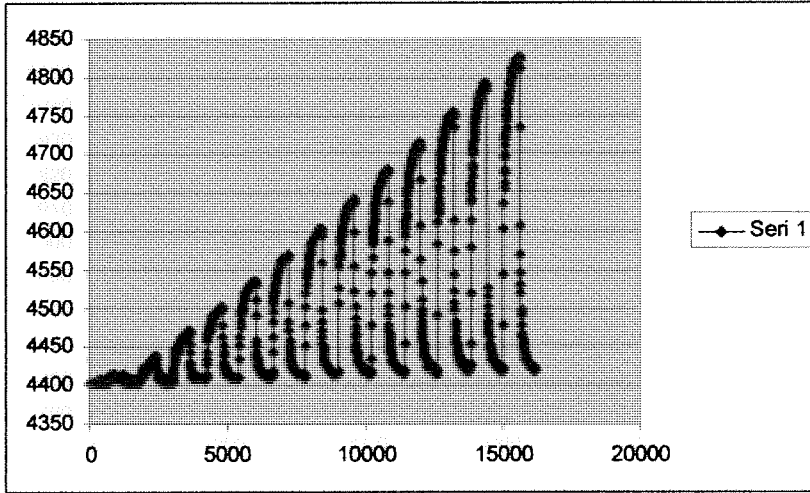
**6b<sub>i</sub>**: (404-105) dis



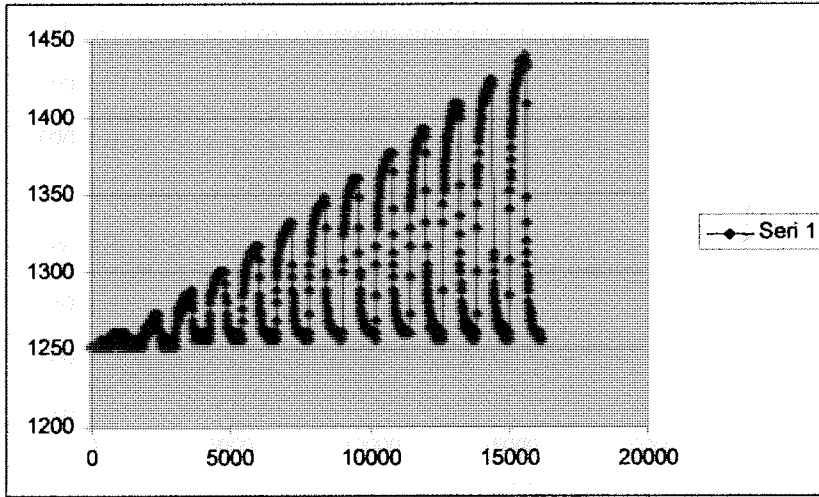
**6b<sub>i</sub>**: (404-105) ord



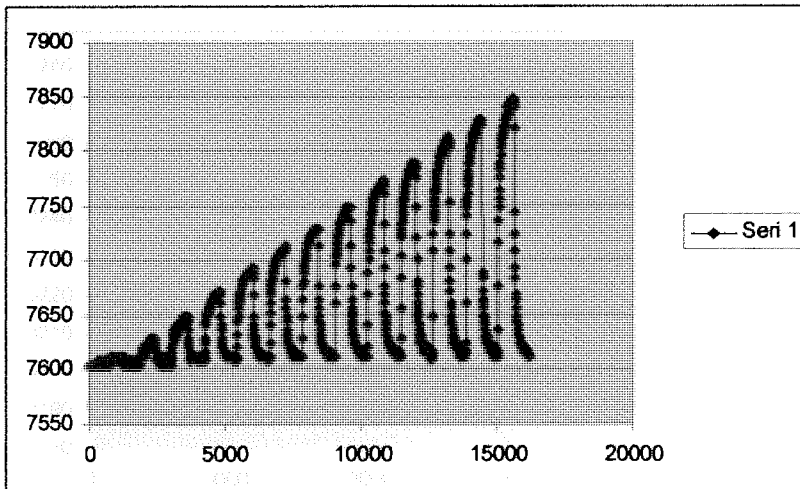
**5a nın  $R = C_{12}H_{25}$  türevi; Ni(II) ftalosiyanın (404-107) dis**



**5a nın  $R = C_{12}H_{25}$  türevi; Ni(II) ftalosiyanın (404-107) ord**

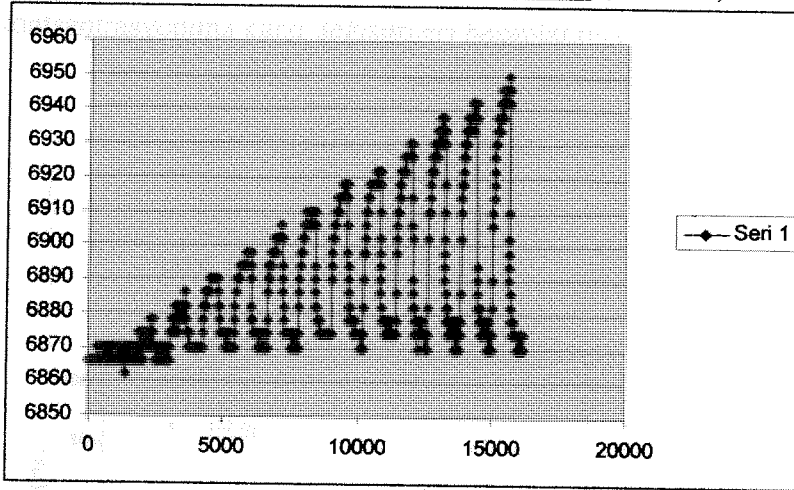


**5a nın  $R = C_{16}H_{33}$  türevi; Ni(II) ftalosiyanın (404-110) dis**

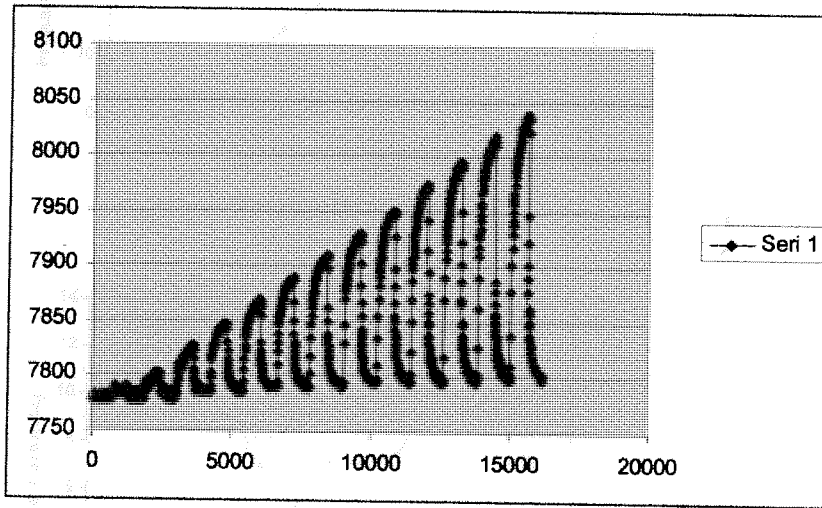




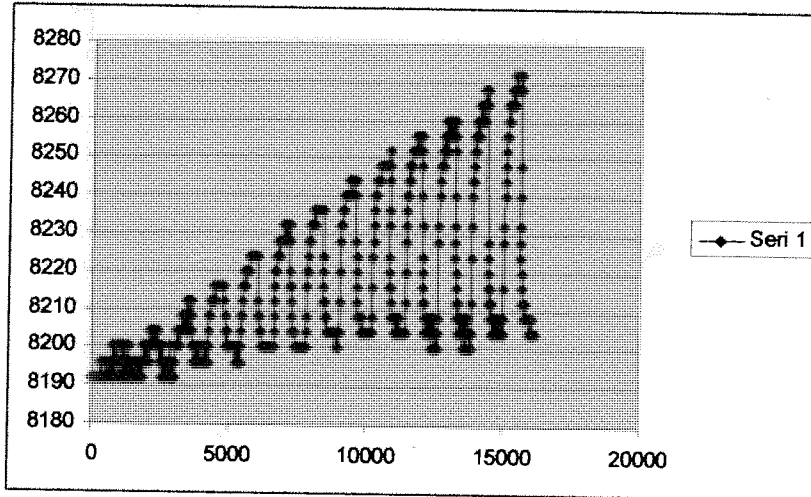
**5a nın  $R = C_{16}H_{33}$  türevi; Ni(II) ftalosiyanın (404-110) ord**



**5b nin  $R = C_{16}H_{33}$  türevi; Metalsiz ftalosiyanın (404-111)dis**



**5b nin  $R = C_{16}H_{33}$  türevi; Metalsiz ftalosiyanın (404-111) ord**

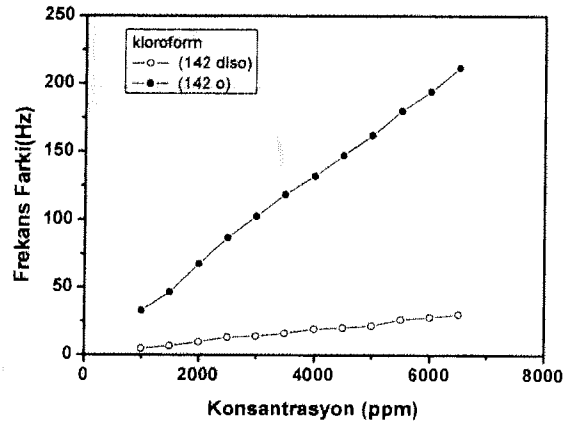
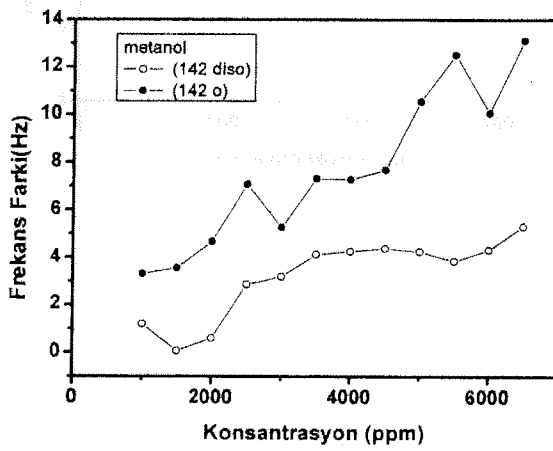
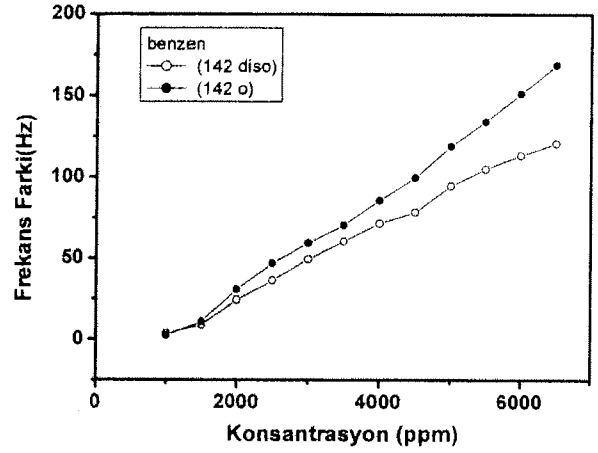
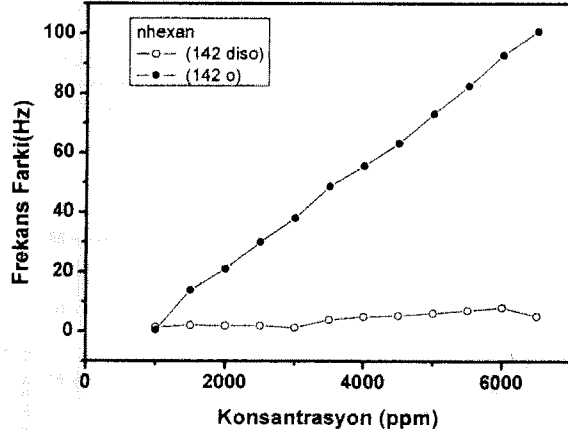


**Şekil 5.11.** Tüm Sensörlerin kaplandıkları haldeki düzensiz (dis) ve ıstılıp düzenlendikten sonraki (ord) Toluene Karşı Cevapları



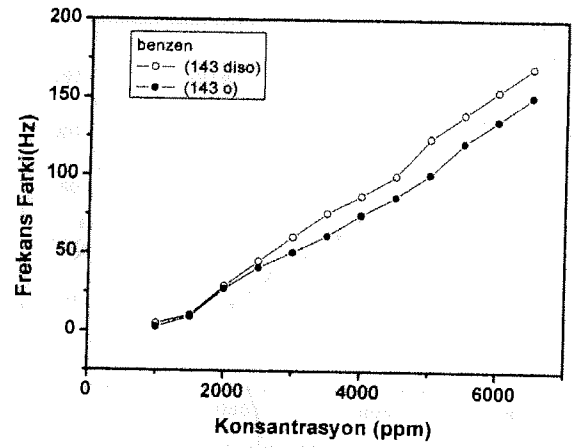
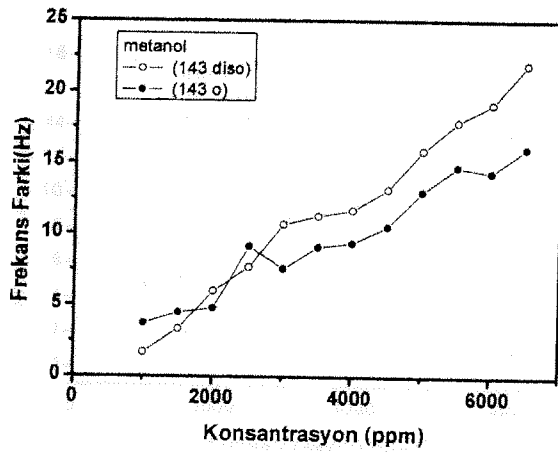
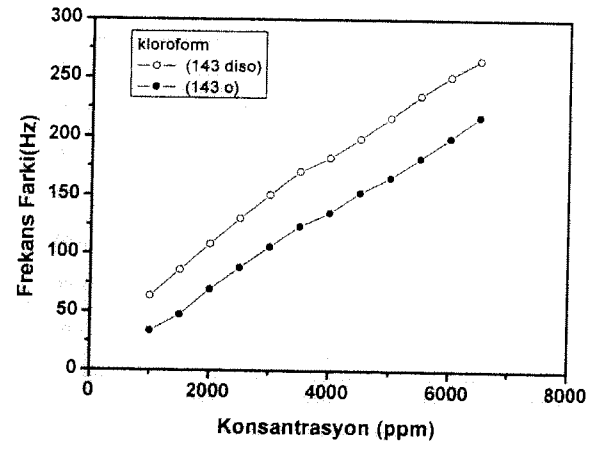
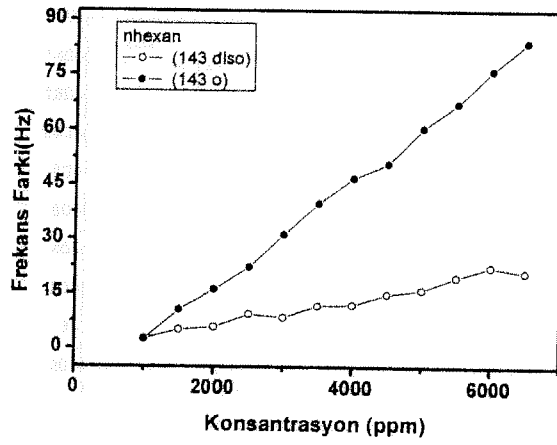
Ayrıca sensörlerin gaz konsantrasyonuna cevaplarından, sensör cevabının analit konsantrasyonuna karşı değişimleri hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 5.12 de gösterilmiştir.

### 10a (404-142)



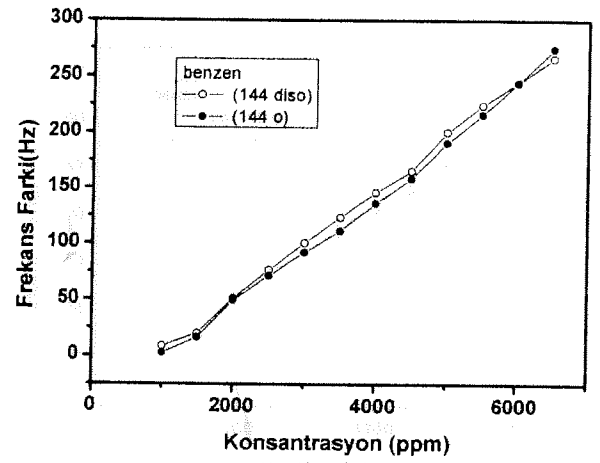
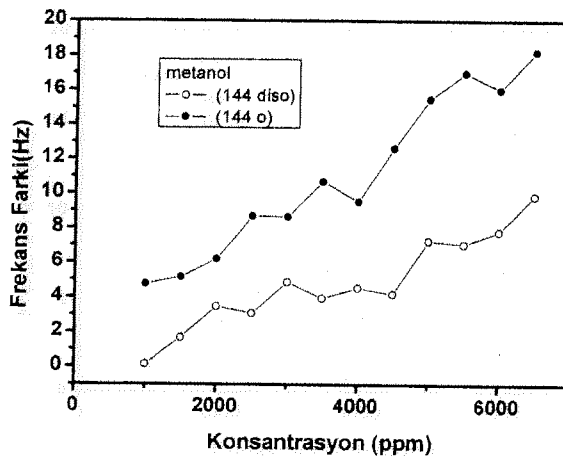
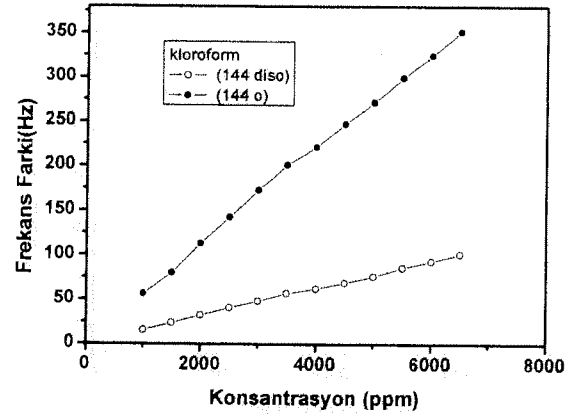
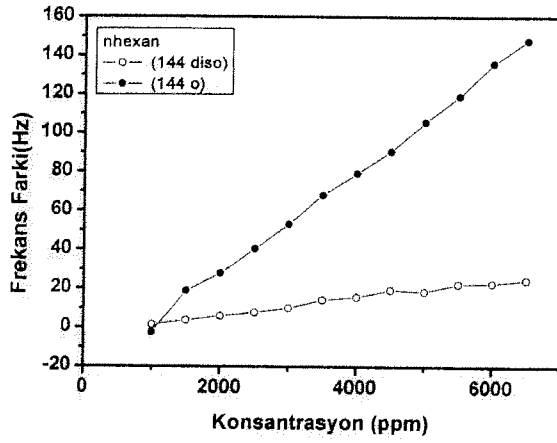
(A)

## 10b (404-143)



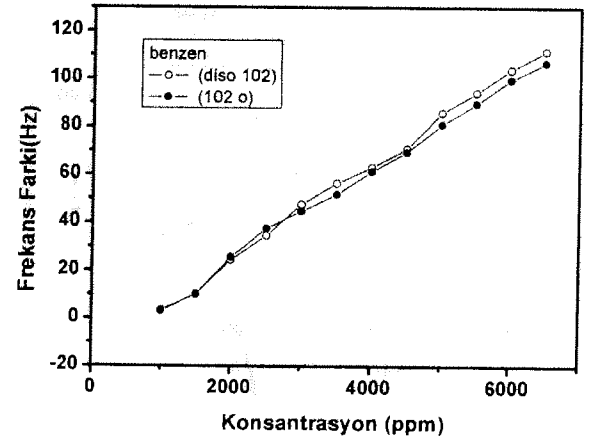
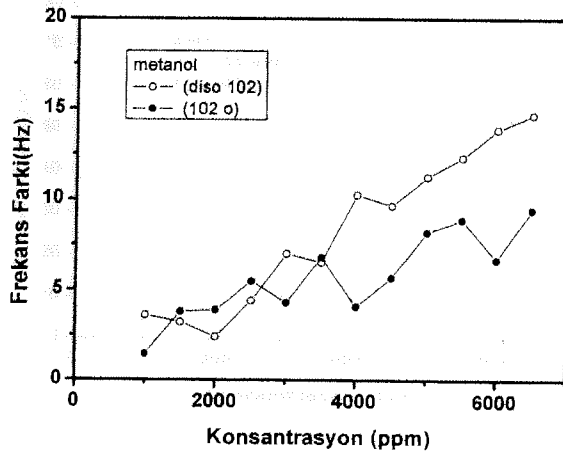
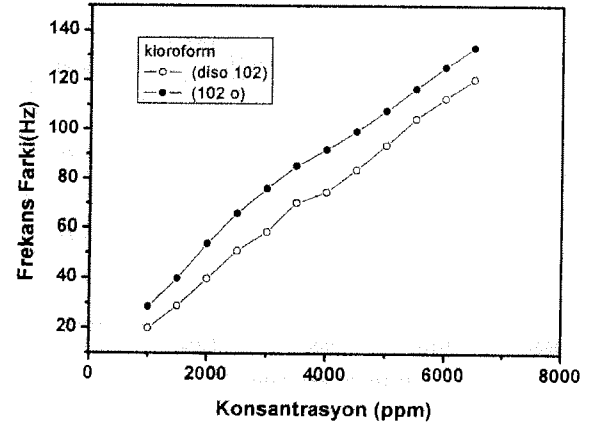
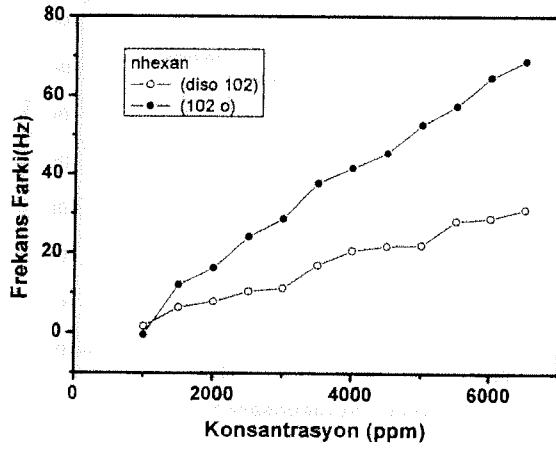
(B)

# 11a (404-144)



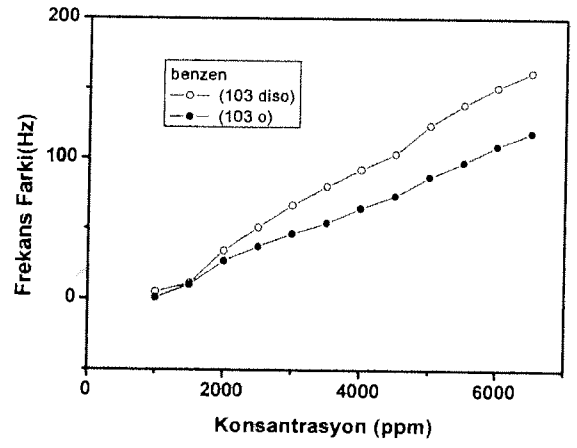
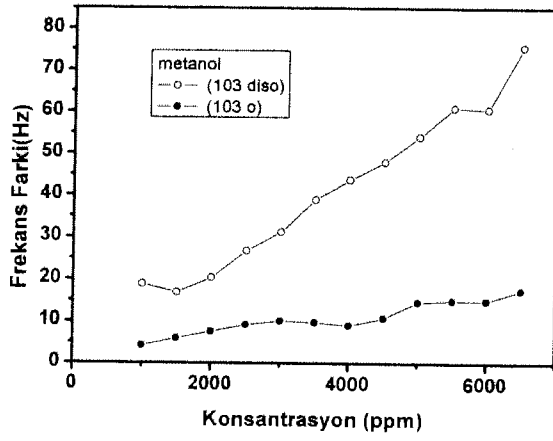
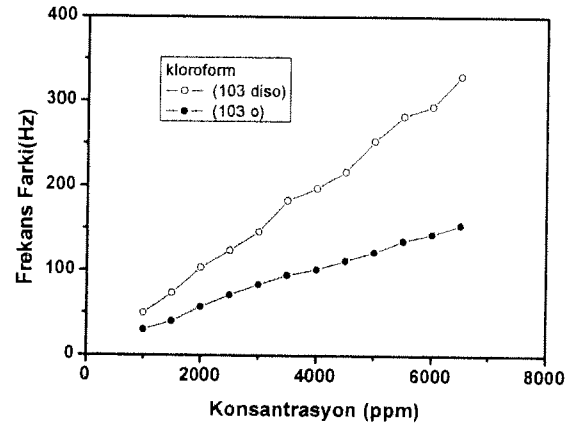
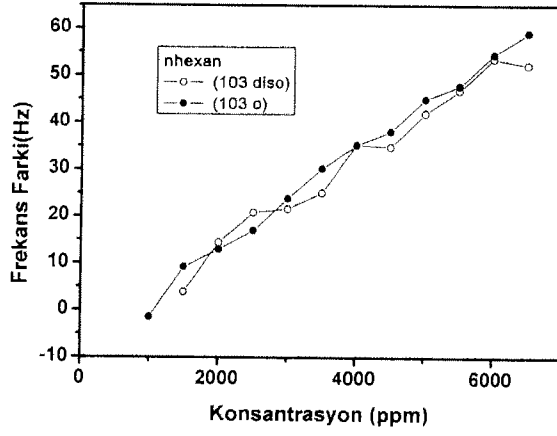
(C)

# 5a (404-102)



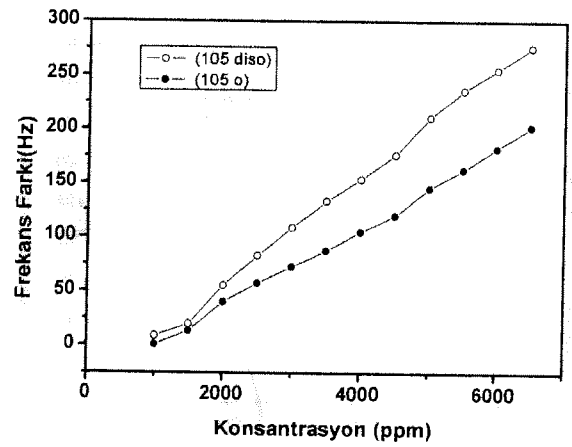
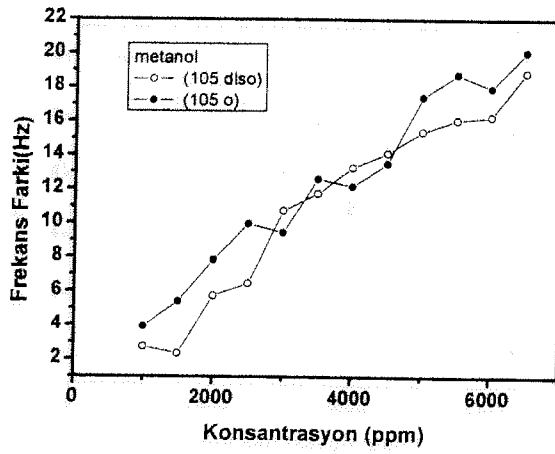
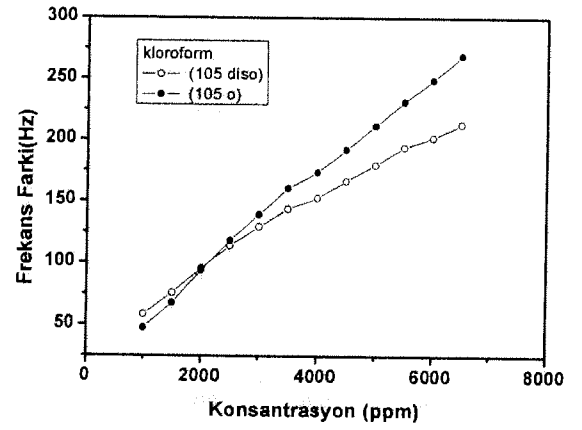
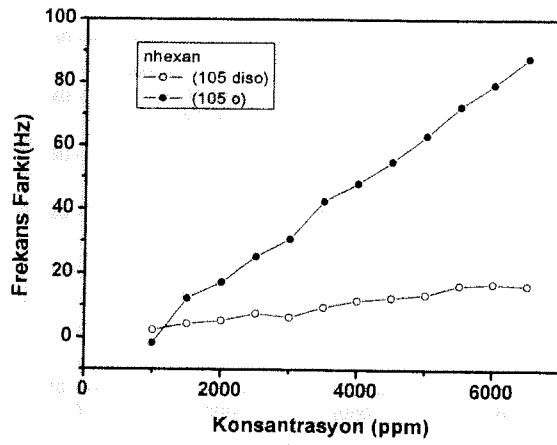
(D)

## 5b (404-103)



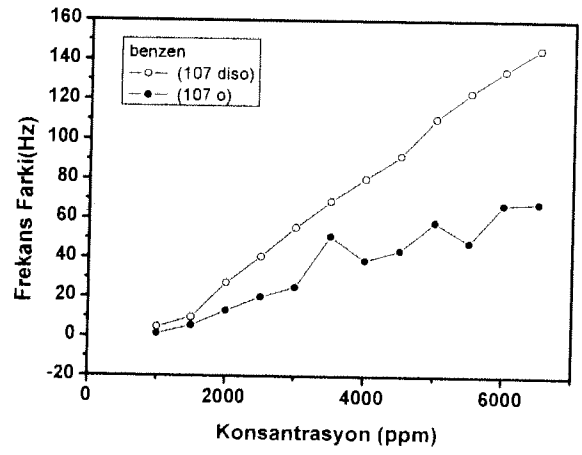
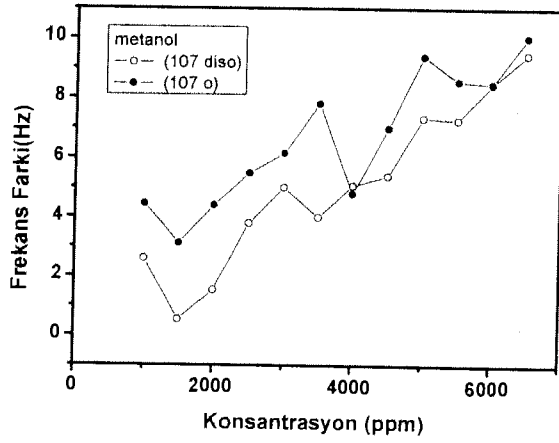
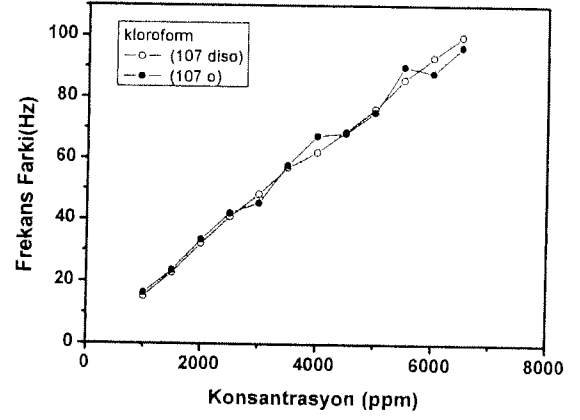
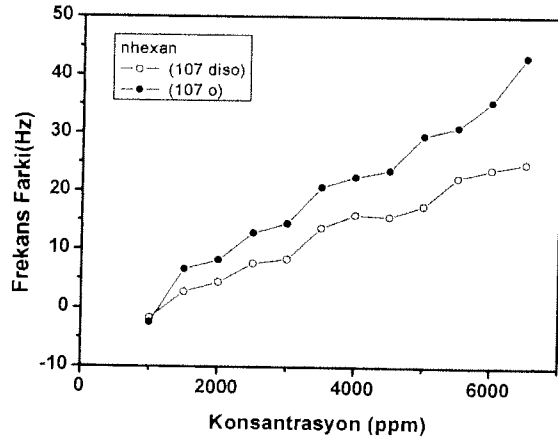
(E)

## 6b(404-105)



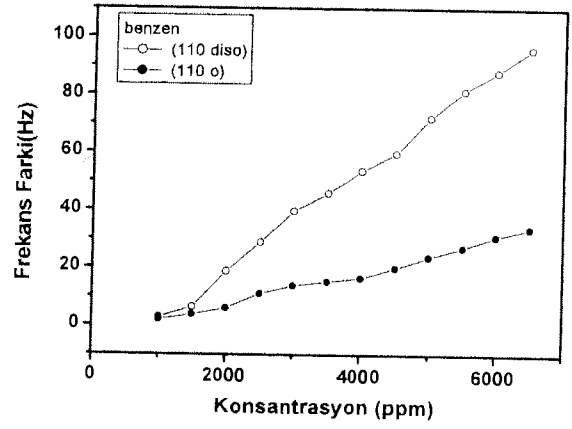
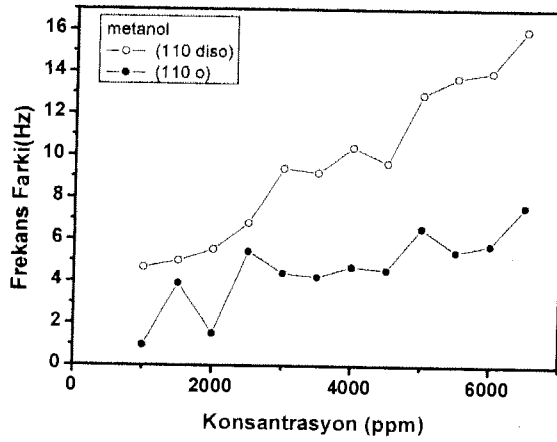
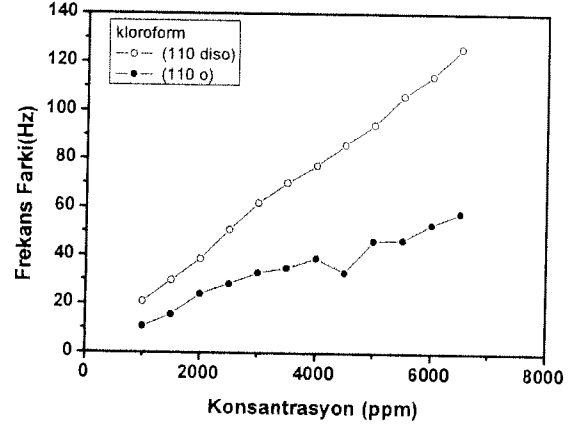
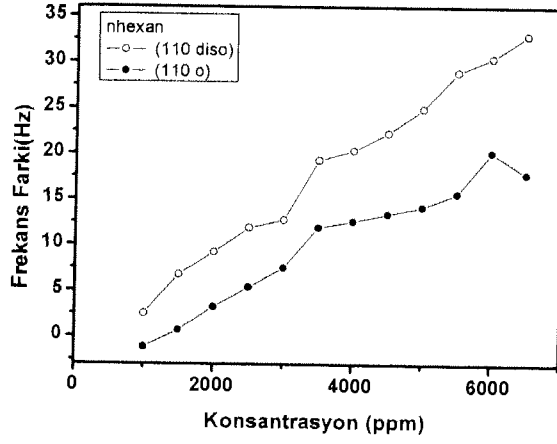
(F)

5a nın  $R = C_{12}H_{25}$  türevi; Ni(II) ftalosiyanın (404-107)



(G)

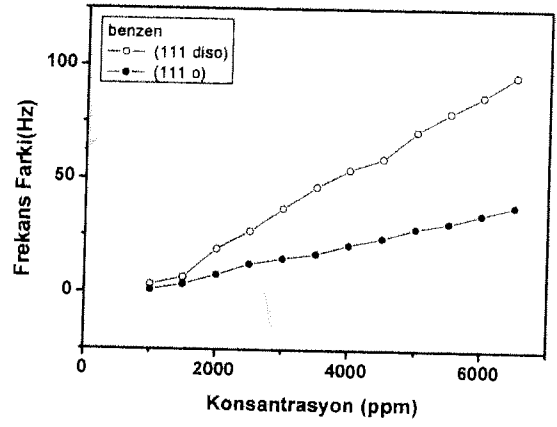
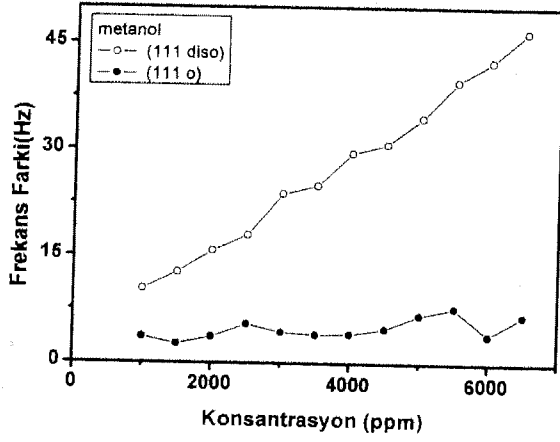
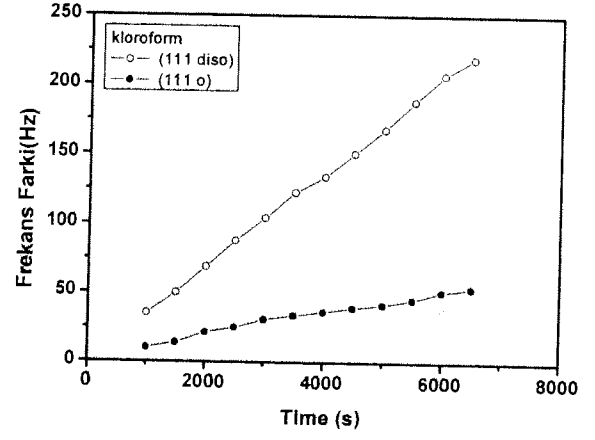
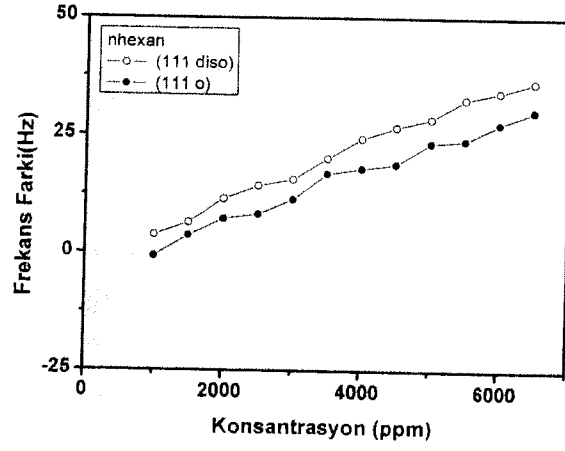
5a nın  $R = C_{16}H_{33}$  türevi; Ni(II) ftalosiyanın (404-110)



(H)



5b nın  $R = C_{16}H_{33}$  türevi; Metalsiz ftalosiyanın (404-111)



(I)

Şekil 5.12 Tüm sensörlerin ölçülen gazlara karşı cevapları

Sensör cevaplarından 5.1 nolu eşitlik kullanılarak sensör duyarlıkları (sensitivity) hesaplanmıştır.

$$\bar{S}_g = \frac{1}{\Delta f_L} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta f_{gi}}{p_{gi}} (Pa^{-1}) \quad (5.1)$$

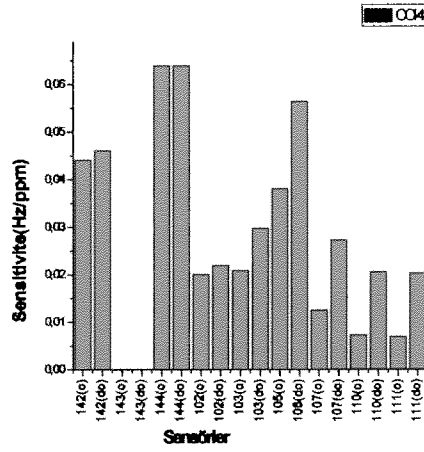
 $\bar{S}_g$  ; ortalama sensör sensitivitesi (duyarlık) $\Delta f_L$  ; algılayıcı katmandan kaynaklanan frekans değişimi
$$\Delta f_{gi}$$
 ; maruz kalınan gaza sensör tepkisi olarak kararlı durum frekans farkı

$p_{gi}$  ; maruz kalınan uçucu organik bileşiğin kısmi basıncı

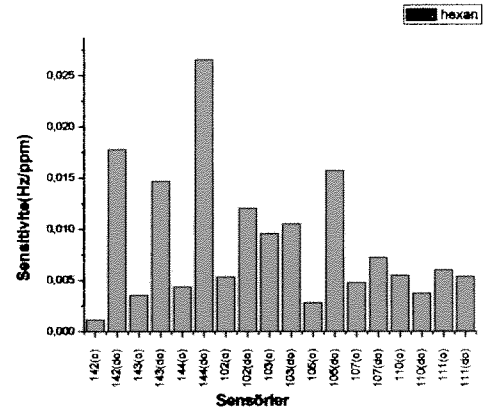
$(Pa^{-1})$  ; (Pa: Paskal, basınç birimi) eşitliğin birimini göstermektedir.

Bu sonuçlar bar diyagram olarak Şekil 5.13 (A-F) da verilmiştir.

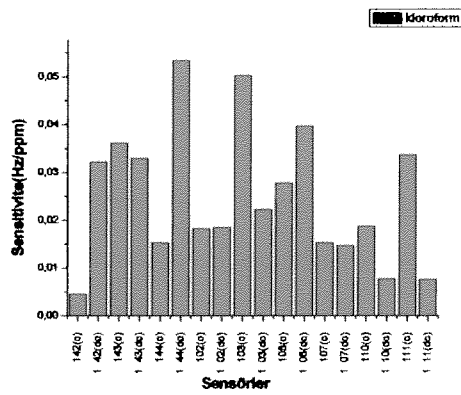
(A)



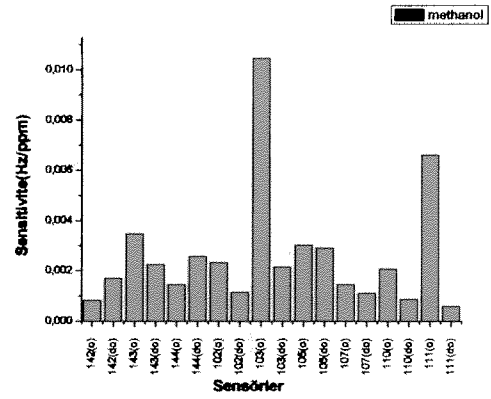
(B)



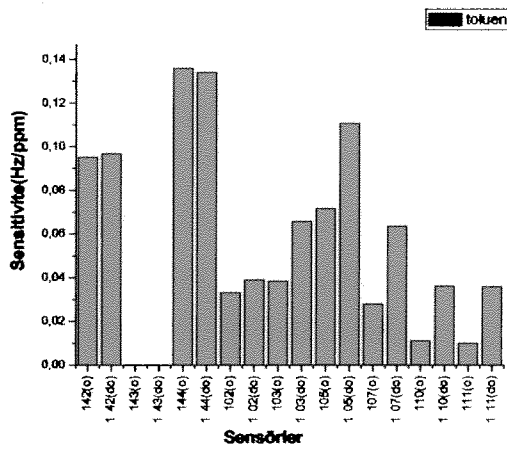
(C)



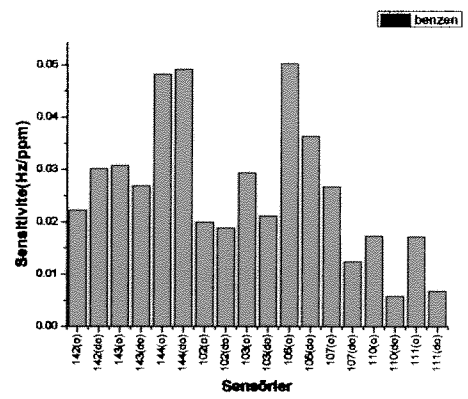
(D)



(E)



(F)



Şekil. 5.13. Sensörlerin ölçülen gazlara karşı duyarlılıkları,(A): CCl<sub>4</sub>, (B): n-heksan,(C): kloroform, (D): metanol, (E): toluen, (F): benzen

## 6. SONUÇ

Bu projenin amacı yeni süstitüe ftalosiyaninlerin tasarlanarak yapılabirliklerinin araştırılması ve ele geçen ürünlerin açık yapılarının belirlenmesi ve bu ftalosiyanin bileşiklerinin, sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi ve sentezlenen orijinal bileşiklerin oda sıcaklığında sıvı kristal olanlarının, mevcut imkanlar dahilinde sensör özelliklerinin incelenerek mesojenik özelliğin sensitiviteye katkısının ne boyutlarda olduğu incelemektir .

Bu amaç doğrultusunda ftalosiyanin türevlerinin sentezi için gerekli farklı süstitüe gruplar(alkil tiya; SC<sub>6</sub>, SC<sub>12</sub>, SC<sub>16</sub>, polioksietilen, dallamış alkiltiya ve dallanmış polioksietilen) içeren 15 adet (Şekil 5.1) dinitril bileşiğı ve bu bileşiklerden de yaklaşık 20 adet (Şekil 5.2) okta- ve tetra-süstitüe ftalosiyanin sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının çeşitli spektroskopik yöntemlerle( IR, UV/Vis, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR, MS ve elemental analiz) aydınlatılmıştır. Ayrıca benzen halkası üzerinde 1, 4 pozisyonlarında farklı uzunlukta alkil ester zincirleri içeren yeni dinitril türevlerinden (**14**, **17**, **18**) bilinen klasik ftalosiyanin sentez yöntemleriyle, farklı şartlarda denemeler yapılmış ancak istenilen ftalosiyanin kompleksleri elde edilememiştir. Proje bitiminden sonra bu dinitril türevlerinden ftalosiyanin sentezlerine mikro dalga enerjisi kullanarak yapılacak yeni denemelerle devam edilecektir.

Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi

- Polarize mikroskop ölçümleri
- DSC ölçümleri
- X-ray ölçümleri ile yapılmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen ve sıvı kristal özellik gösteren tüm ftalosiyanin bileşiklerinin DSC spektrumları ve polarize mikroskopincelemelerinden elde edilen bilgiler değerlendirildiğinde bu bileşiklerin (SC<sub>6</sub>H<sub>13</sub> zincirleri içerenler hariç) oda sıcaklığını da kapsayan geniş bir sıcaklık aralığında sıvı kristal özellik gösterdiği, 30<sup>0</sup>C’de alınan X-ışınları kırınımı ölçümlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde de sıvı kristal bu moleküllerin diskotik hegzagonal kolomnar(Col<sub>h</sub>) şeklinde sıralandıkları tespit edilmiştir.

Proje kapsamında sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin sensör özellikleri çeşitli uçucu organik bileşiklere karşı projede yer alan Fizikçi arkadaşlar tarafından ölçülerek değerlendirilmiştir.

Sensörlerin duyarlılıkları iki bakımdan incelenmiştir;

(i)Sentezlenen maddelerin kaplandığı gibi(dis) (ii) mesofaz geçişinden sonraki düzenlenmiş haldeki (ord) tepkileri ile her bir maddenin birbirlerine göre duyarlılıklar karşılaştırılmıştır. Örneğin **10a** (404-142) maddesi -7,56 ile 28,87 °C sıcaklık aralığında mesofazdadır. Faz geçiş işlemi yapıldıktan sonra sensör duyarlılığı kaplandığı gibi (do) ölçülen sensöre göre hemen hemen bütün ölçülen gazlar için azalmaktadır. **10b** (404-143) maddesi de -9,39 ile 23,55 °C sıcaklık aralığında sıvı kristal fazda olup, ısıtınca isotrop faza geçmektedir. Bu sensör bazı hallerde sıvı faza geçtiğinden tepki vermemiştir. **11a** (404-144) maddesi ise 5,02 ile 180 °C arasında sıvı kristal fazdadır. Bazı gazlarda do ve o farkı hemen hemen yoktur. Hexan ve kloroform için (diso) sensör daha duyarlıklı görülmektedir. Mesofaz geçiş aralığı ölçüm sıcaklığının üstünde olan sensörler için ısıtılarak düzenlenmiş haldeki (ord) sensörlerin ısıtmaya tabi tutulmamış düzensiz (dis) sensörlerden daha duyarlı oldukları görülmektedir. **11a** (404-144) maddesi hemen hemen bütün ölçülen gazlara diğer sensörlerden daha yüksek duyarlık gösterdiği belirlenmiştir.

Bu ölçüm sonuçlarından oda sıcaklığı ve civarında sıvı kristal faz sahip bu moleküllerden daha düzenli ince filmler elde edilerek, bu sayede oldukça duyarlı birer kimyasal sensör algılayıcı malzemesi olmalarını sağlanmıştır. Ayrıca oda sıcaklığında az sayıda olan metallomezojen bileşiklere bu proje kapsamında sentezlenenler ile yenileri eklenmiştir.

Geçen iki yıllık süre içerisinde TÜBİTAK tarafından uygun görülen 32.000 YTL( 32 Milyar TL) kullanılmıştır.

Proje kapsamında dört adet Yüksek Lisans öğrencisinin tezi tamamlanmıştır(EK-2).

Projeden Kaynaklanan Yayınlar:

1. ERDOĞAN, S.,” Yeni Tip Alkiltiya Süstitüe Ftalosiyeninler” (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), GYTE, Gebze, 2005.

2. ASLIBAY G., "Yeni Tip Alkiltiya Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi" (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), GYTE, Gebze, 2005.
3. ŞAHİN, B., "Yeni Tetra-poliokso Sülfonil Sübstitüe Maetal Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu" (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), GYTE, Gebze, 2005.
4. AYHAN, M.M., "Yeni Tip Dallanmış Polioksietilen Zincirleri İçeren Falosiyaninler (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), GYTE, Gebze, 2006.
5. KÖYSAL O., Okutan M., San, S.E., Durmuş, M., Ecevit, F.N., Ahsen, V., *Dyes and Pigments*, 2007; 73: 98 (EK-2).
6. AYHAN MM., GÜREK AG., AHSEN V., "Polioksietilen Zincirleri İçeren Yeni Tip Ftalosiyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi" *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, 4-8 Eylül 2006, Erciyes, TÜRKİYE, ANP 166.
7. ATILLA D., ASLIBAY G., GÜREK A. G., CAN H., AHSEN V. "Synthesis and characterization of liquid crystalline tetra and octa substituted novel phthalocyanines" *Polyhedron* (baskıda)

Proje ile ilgili bir iki tane daha yayın hazırlanmaktadır. En kısa sürede saygın uluslar arası dergilerde yayınlanmak üzere gönderilecektir.

## 7. YARARLANILAN KAYNAKLAR

6. MOSER F.H., Thomas, A.L. *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida, (1983).
7. DE DIESBACH H., von der Weid E. *Helv. Chim. Acta*, 10: 886, (1927).
8. LINSTED R.P. *J. Chem. Soc.*, 1016, (1934).
9. LINSTED R.P., Lowe A.R. *J. Chem. Soc.*, 1031, (1934).
10. ROBERTSON I.M., *J. Chem. Soc.*, 615, (1935).
11. ULMANN F., *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol.A 20 *Phthalocyanines*, 213, (1992).
12. LEZNOFF C.C., Lever, A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York, (1989).
13. LEZNOFF C.C., Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.2, New York, (1993).
14. LEZNOFF C.C., Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.3, New York, (1993).
15. LEZNOFF C.C., Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.4, New York, (1996).
16. HANACK M., Lang M. *Adv. Mater.*, 6: 819, (1994).
17. HANACK M., Lang M. *Chemtracts*, 8: 131, (1995).
18. HANACK M., Datz A., Fay R., Keppeler U., Koch J., Metz J., Metzger M., Schneider O., Schulce H.-J. *Handbook of Conducting Polymers*, Skotheim, (1989).
19. SCHULTZ H., Lehmann H., Rein M., Hanack M., *Structure Bonding*, 74: 41, (1991).
20. DAVIES J.E.D., MacNicol D.D., Vögtle F., *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Atwood J.L., Vol.9, Pergamon: Oxford, 283, (1996).
21. NALWA H.S., Shirk J.S. *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P., Eds.; VCH: New York, Vol. 4, 79, (1996).
22. CASSTEVENS M.K., Samoc M., Pflieger J., Prasad P.N. *J. Chem. Phys.*, 92: 2019, (1990).
23. SIMON J., Bassoul P., Norvez S. *New J. Chem.*, 13: 13, (1989).
24. VAN DER POL J.F., Neeleman E., Zwikker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W., Aerts J., Visser R., Picken S.J., *Liq. Cryst.*, 6: 577, (1989).

25. SIMON J. ve Sirlin C. *Pure Appl. Chem.*, 61: 1625, (1989).
26. ENGEL M.K., Bassoul P., Bosio L., Lehmann H., Hanack M., Simon J., *Liq. Cryst.*, 15: 709, (1993).
27. SIMON J., Andre J. -J. *Molecular Semiconductors*; Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds.; Chapter 3, Springer: Berlin, 73, (1985).
28. GREGORY P. *High Technology Applications of Organic Colorants*; Plenum: Chapter 7, New York, 59, (1991).
29. KUDER J.E. *J. Imaging Sci.*, 32: 51, (1998).
30. LEVER, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A., Seymour P. *Pure Appl. Chem.*, 58: 1467, (1986).
31. SCHLETTWEIN D., Kaneko M., Yamada A., Wöhrle D., Jaeger N.I., *J. Phys. Chem.*, 95: 1745, (1991).
32. WÖHRLE D., Meissner D., *Adv. Mater.*, 3: 129, (1991).
33. TAKANO S., Enokida T., Kambata A., *Chem. Lett.*, 2037, (1984).
34. LAW K.-Y., *Chem. Rev.*, 93: 449, (1993).
35. BATTENBERG A., Breidt V.F., Vahrenkamp H., *Sensors and Actuators B*, 30: 29, (1996).
36. COLLINS R.A., Mohamed K.A., *J. Phys. D*, 21: 154, (1988).
37. BRAUN A., Tcherniac J., *Ber. Disch. Chem. Ges.*, 40: 2709, (1907).
38. LINSTED R.P., *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.*, 465, (1933).
39. BYRNE G.T., Linstead R.P., Lowe A.R., *J. Chem. Soc.*, 1017, (1934).
40. ANDERSON J.S., Bradbrook E.F., Cook A.H., Linstead R.P., *J. Chem. Soc.*, 1151, (1938).
41. LINSTED R.P. *Ber. Disch. Chem. Ges. A*, 72: 93, (1939).
42. LEVER, A.B.D., *Adv. Inorg. Chem. Radio Chem*, 11, 1578; (1972).
43. TUREK P., Petit P., Simon J., Even R., Boudjema B., Gillaud G., Maitrot M. *J. Am. Chem. Soc.*, 109: 5119, (1987).
44. AHSEN V., Gürek A.G., Luneau D., Pecaut J., *Inorg. Chem.*, 40: 18, 4793, (2001).
45. ANDRE J.-J., Holczer K., Petit P., Riou M.T., Clarisse C., Even R., Fourmigue M., Simon J., *J. Chem. Phys. Lett.*, 115: 463, (1985).
46. MELLER A., Ossko A. *Monatsh. Chem.*, 103: 150, (1972).
47. KIETAIBL H., *Monatsh. Chem.*, 105: 405, (1974).



48. GEYER M., Plenzig F., Rauschnabel J., Hanack M., del Rey B, Sastre A., Torres T., *Synthesis*, 1139, (1996).
49. DAY V.W., Marks T.J., Wachter W.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 97: 4519, (1975).
50. MARKS T.J., Stojakovic D.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 100: 1695, (1978).
51. LEVER A.B.P., *Adv. Inorg. Radiochem*, 7, (1965).
52. LEZNOFF C.C., Hall T.W., *Tetrahedron Lett.*, 23: 3023, (1982).
53. THOMPSON J.A., Murata K., Miller D.C., Stanton J.L., Broderick W.E., Hoffman B.M., Ibers J.A., *Inorg. Chem.*, 32: 3546, (1993).
54. WOHRLE D., Eskes M., Shigehara K., Yamada A., *Synthesis*, 194, (1993).
55. MCKEOWN N.B., Chambrier I., Cook M.J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1169, (1990).
56. CARIATI F., Galizzioli D., Morazzoni F., Busetto C., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 556, (1975).
57. GHOSEZ P., Cote R., Gastonguay L., Veilleux G., Denes G., Dodelet J.P., *Chem. Mater.*, 5: 1581, (1993).
58. WYNNE K.J., *Inorg. Chem.*, 23: 4658, (1984).
59. LOWERY M.K., Starshak A.J., Esposito J.N., Krueger P.C., Kenney M.E., *Inorg. Chem.*, 118: 7197, (1965).
60. JOYNER R.D., Kenney M.E., *Inorg. Chem.*, 1: 236, (1962).
61. KRUEGER C., Kenney, M.E., *J. Org. Chem.*, 28: 3379, (1963).
62. HAYASHIDA S., Hayashi N., *Chem. Mater.*, 3: 92, (1991).
63. WHEELER B.E., Nagasubramanian G., Bard A.J., Schecthtman L.A., Dinniny D.R., Kenney M.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 106: 7404, (1984).
64. HANACK M., Renz G., Strahle J., Schmid S., *Chem. Ber.*, 121: 1479, (1988).
65. HANACK M., Schmid G., Sommerauer M., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 32: 1422, (1993).
66. HANACK M., Meng D., Beck A., Sommerauer M., Subramanian L.R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 58, (1993).
67. GASPARD S., Maillard P.H., *Tetrahedron*, 43: 1083, (1987).
68. PAWLOWSKI G., Hanack M., *Synthesis*, 287, (1980).
69. DULOG L., Gittinger A., *Makromol. Chem.*, 194, 394, (1993).
70. BARRETT P.A., Dent E.C., Linstead R.P., *J. Chem. Soc.*, 1719, (1936).
71. BYRNE G.T., Linstead R.P., Lowe A.R., *J. Chem. Soc.*, 1017, (1934).

72. LAWTON E.A., *J.Phys.Chem.*, 62, 3849, (1958).
73. KOBAYASHI N., Ogata H., Nonaka N., Luk'yanets E.A., *Chem. Eur. J.*, 9, 5123-5134, (2003).
74. STEINBACH, F., Muller, H., *Chem.-Ing.-Tech.*, Vol. 60, 901, (1998).
75. MEYERS, R.A. (Ed), *Handbook of Petroleum Processes.*, McGraw-Hill, N.Y., (1986).
76. ENIKOLOPYAN, N.S., Bogdanova, K.A., Karmilova, L.V., Askarov, K.A. *Usp. Khim.*, Col.54, pp.369, (1985).
77. TOSHIYUKI, O. Phthalocyanines for food preservation *Jap.* 62. 146. 177, (1987), *Chem. Abstr.*, Vol. 107, 153159m, (1987).
78. REINITZER F., *Monatsh. Chem.*, 1888: 9; 421. An English translation was published in *Liq. Cryst.*, 5, 7, (1989).
79. LEHMANN O., *Zs.Phys.Chem.*, 5, 427, (1890).
80. STEGEMEYER H., *Liquid Crystals.*, Steinkopff Darmstadt, Springer, New York, (1994).
81. CHANDRASEKHAR S., Sadashiva BK., Suresh KA., *Liquid Crystals of disc-like molecules.*, *Pramana* ; 7 ; 471-480, (1977).
82. TABUSHI I., Yamamura K., Okada Y., *J. Org.Chem.*, 52, 2502, (1987).
83. COLLARD D.M., Lillya C.P., *J.Am.Chem.Soc.*, 111, 1829, (1989).
84. TINH N.H., Gasparoux H., Destrade C., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 68, 101, (1981).
85. CARFAGNA C., Iannelli P., Roviello A., Sirigu A., *Liq. Cryst.*, 2, 611, (1987).
86. KOHNE B., Praefcke K., *Chimica*, 41, 196, (1987).
87. EBERT M., Jungbauer D.A., Kleppinger R., Wendorff J.H., *Liq. Cryst.*, 4, 53, (1989).
88. CHO I., Lim Y., *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 154, 9, (1988).
89. FORD W.T., Sumner L., Zhu W., Chang Y.H., P.-J.Um, Choi K.H., Heiney P.A., Maliszewskyj N.C., *New J.Chem.*, 18, 495, (1994).
90. KOHNE B., Praefcke K., *Chem. Ztg.*, 109, 121, (1985).
91. TSCHIERKE C., *Curr.Opin Colloid Interface Sci.*, 7 ; 69-80, (2002).
92. GRAY G.W., Spiess H.-W., Vill V., *Handbook of Liquid Crystals Low Molecular Weight Liquid Crystals II*, vol.2B., Wiley-VCH New York, (1998).
93. OHTA K., Jaquemin L., Sirlin C., Bosio L. ve Simon J. *New J. Chem.*, 12: 751, (1988).
94. MASURAL D., Sirlin C. ve Simon J. *New J. Chem.*, 11: 455, (1987).

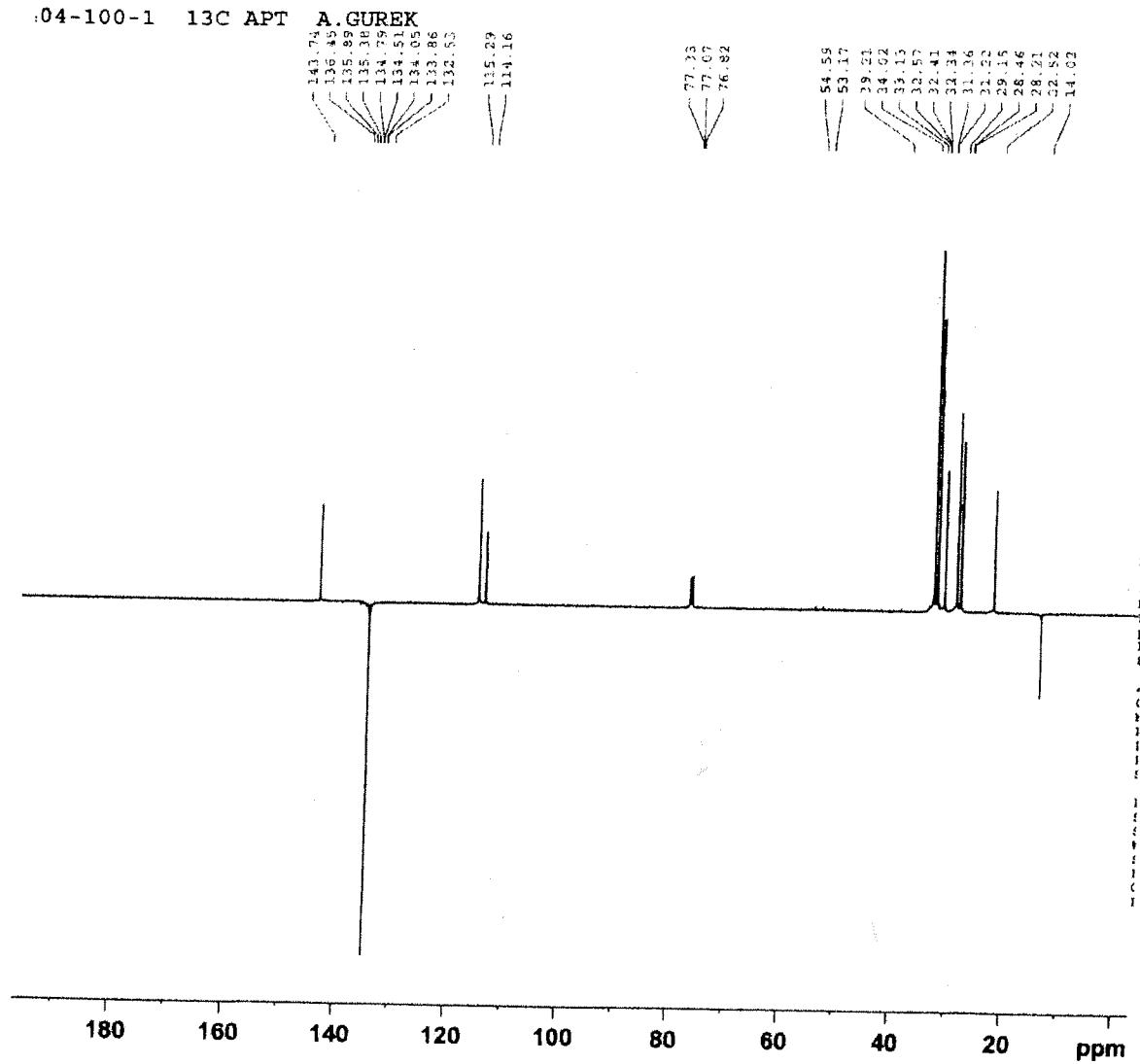
95. PIECHOCKI C., Simon J., Skoulios D., Guillon D. ve Weber P. *J. Am. Chem. Soc.*, 104: 5245, (1982).
96. SERRANO J.L.(ed), *Metallomesogen*, VCH: Weinheim. 160, (1996).
97. MCKEOWN N.B., *Pthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function*, Cambridge Univ.Press, New York, (1998).
98. ED. J.L., Serrano *Metallomesogens*; VCH; p. 161, (1996).
99. BEN K., Nishizawa K., Ohta K., van de Craats A., Warman J.M., Yamamoto I., Shiria H. *J. Mater. Chem.*, 11, 321, (2001).
100. SLEVEN J., Binnemars K., Görrler-Walrand C., *Mater. Sci. Eng. C*, 18; 229, (2001).
101. FRIEDEL M.K., Hoskins B.F., Martin R.L., Mason S.A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 400, (1970).
102. IYECHIKA Y., Yakushi K., Ikemoto I., Kuroda H. *Acta Cryst. B*, 38: 766, (1982).
103. PIECHOCKI C., Boulou J.C., Simon J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 149: 115, (1987).
104. TAŞALTIN, C. "Quartz Kristal Mikrobalans (QCM) ve Interdigital Transduser (IDT)'lerde Arayüzey Film Preparasyon Parametrelerinin Gaz Algılama Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi" (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), M.Ü. İstanbul, 2000.
105. KING, Jr. W.H. *Anal. Chemistry*, 1964; 36: 1735.
106. GÖPEL, W. *Sensors and Actuators B*, 1994;18-19: 1.
107. SAUERBREY, G. *Z. Physics*, 1959; 155: 206.
108. ALTINDAL, A. "Organik Yarıiletken Filmlerin Karakterizasyonu ve Gaz Sensörü Olarak Uygulanması" (Yayımlanmamış Doktora Tezi), M.Ü. İstanbul, 1999.
109. ÖZTÜRK, Z.Z., Zhou,R., Ahsen, V., Bekaroğlu,Ö., Göpel, W. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1996;35-36: 404.
110. ÖZTÜRK, Z. Z., Zhou, R. Weimar, U., Ahsen, V., Bekaroğlu, Ö., Göpel W., *Sensors and Actuators B*, 1995; 26-27: 208.
111. BASOVA T.V., Taşaltin C. , Gürek A.G., Ebeoğlu M. A., Öztürk Z.Z., Ahsen V., *Sensor& Actuators B*, 2003; 96, :70.
112. TAŞALTIN, C., Temurtaş, F., Gürol, İ., Ebeoğlu, M. A., Öztürk, Z. Z., Ahsen, V., "Quartz Kristal Rezonatör Gaz Sensörlerinde Algılayıcı Film Kaplama Parametrelerinin Gaz Algılama Özelliklerine Etkisi", *TFD-18 Fizik Kongresi*, Ç.Ü. Adana, 25-28 Ekim 1999, 207-212.

113. TAŞALTIN, C., Gürek, A., Ebeoğlu, M. A., Öztürk, Z. Z., Ahsen, V., "Uçucu Organik Bileşiklerin QCM ile Algılanması", *TFD-21 Fizik Kongresi*, S.D.Ü. Isparta, 11-14 Eylül 2002, YMF-S61, 317.
114. PIECHOCKI C., Simon J., *Nouveau Journal de Chimie*, 1985; 9:159.
115. FISCHER, A., Henderson, G.N., Iyer, L.M., Chag, C.J., *Can. J. Chem.*, 1985; 63: 2390.
116. WANG C., Bryce M.R. ve Batsanov A.S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1997; 9: 1671.
117. ERDOĞAN, S., "Yeni Tip Alkiltiya Sübstitüe Ftalosiyeninler" (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), GYTE, Gebze, 2005.
118. GÜREK A.G., Ahsen V., Heinemann F. ve Zugenmaier P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000; 338: 75.
119. ASLIBAY G., "Yeni Tip Alkiltiya Sübstitüe Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi" (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), GYTE, Gebze, 2005.
120. ATILLA, D., Ahsen, V., *J.Porphyrins Phthalocyanines*, 2002; 6: 609.
121. ATILLA ,D., Ahsen, V., *Polyhedron*, 2004; 23/11: 1931.
122. KÖYSAL O., Okutan M., San, S.E., Durmuş, M., Ecevit, F.N., Ahsen, V., *Dyes and Pigments*, 2007; 73: 98.
123. DABAK S., Ahsen V., Heinemann F. and Zugenmaier P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000; 348: 111.
124. ŞAHİN, B., "Yeni Tetra-poliokso Sülfonil Sübstitüe Maetal Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu" (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), GYTE, Gebze, 2005.
125. GÜREK, A.G., Durmuş M., Ahsen V., *New. J.Chem.*, 2004; 28: 693.
126. AYHAN, M.M., "Yeni Tip Dallanmış Polioksietilen Zincirleri İçeren Falosiyeninler (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), GYTE, Gebze, 2006.
127. COOK M.J., Daniel M.F., Harrison K.J., McKeown N.B. ve Thomson A.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987; 1086.
128. GUILLON D., Skoulios A., Piechocki C., Simon J. ve Weber P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1983; 100: 275.
129. CLARKSON G.J., McKeown N.B. ve Treacher K.E. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1995; 1817.

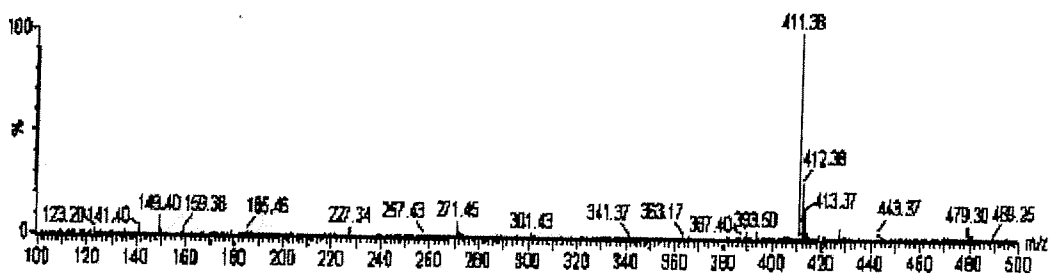
## **EK-1 Spektrumlar**



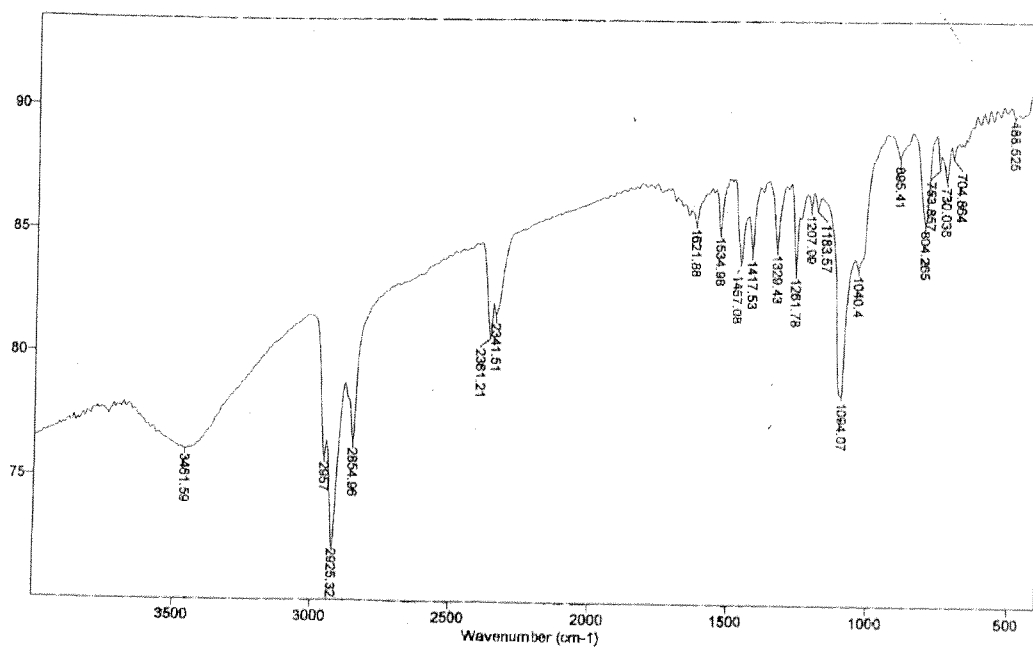
**Spektrum 3.** 4,5-Di(heksilsülfanil metil) ftalonitril (5)  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



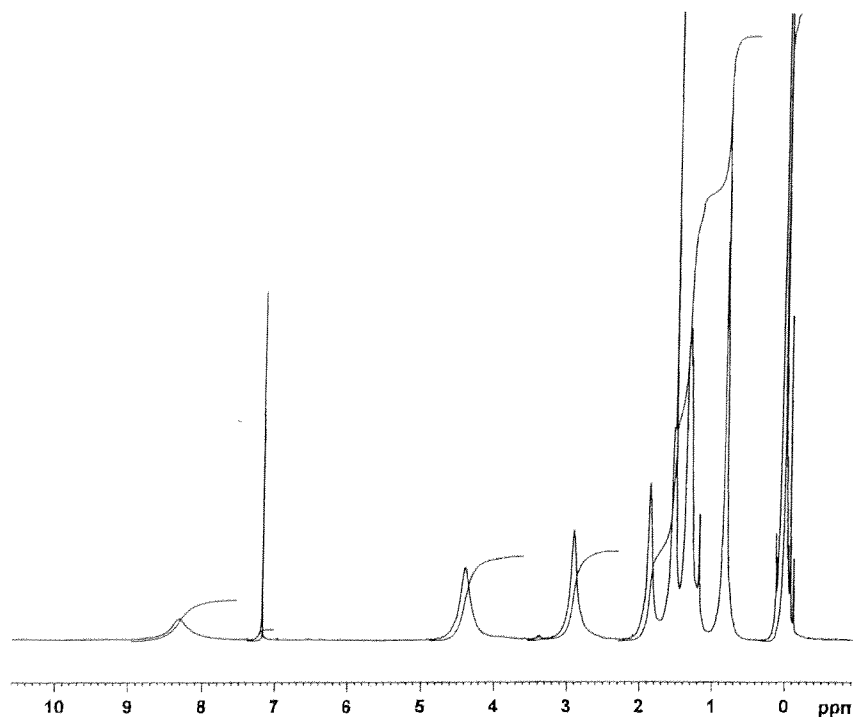
**Spektrum 4.** 4,5-Di(heksilsülfanil metil) ftalonitril (5)in Kütile Spektrumu



**Spektrum 5.** 2,3; 9,10; 16,17; 23,24- Octakis[heksilsülfanilmetil]- ftalosiyanimatonikel (II) (5a)'nın FT-IR Spektrumu

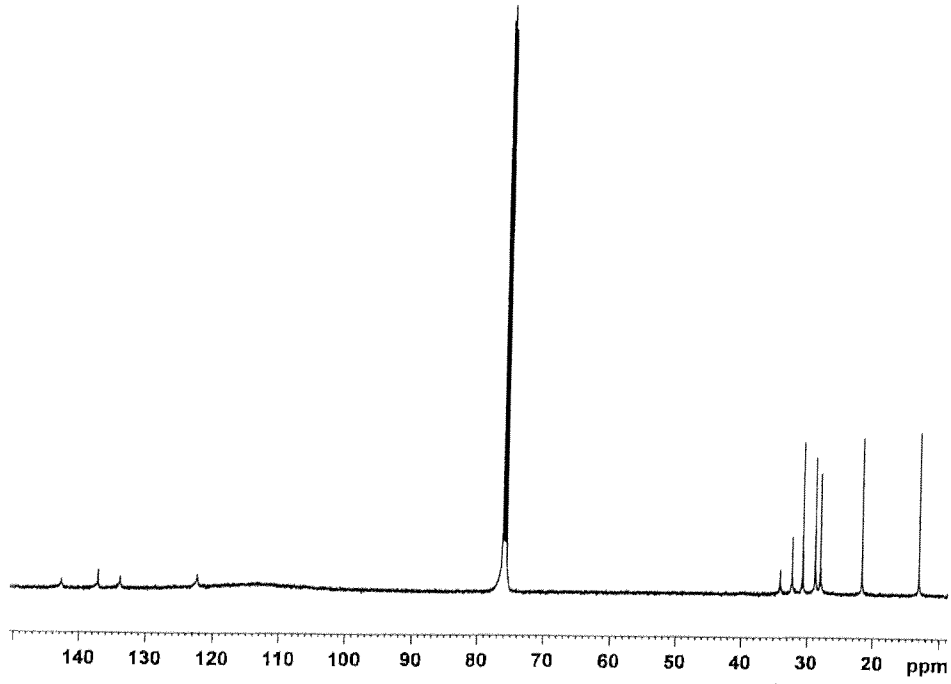


**Spektrum 6.** 2,3; 9,10; 16,17; 23,24- Octakis[heksilsülfanilmetil]- ftalosiyanimatonikel (II) (5a)'nın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

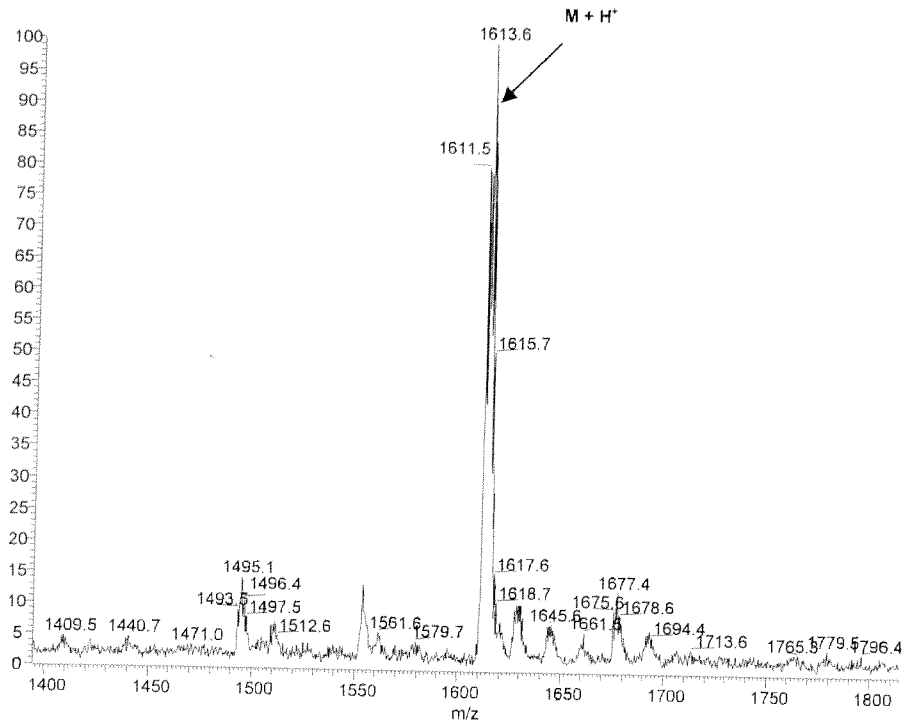




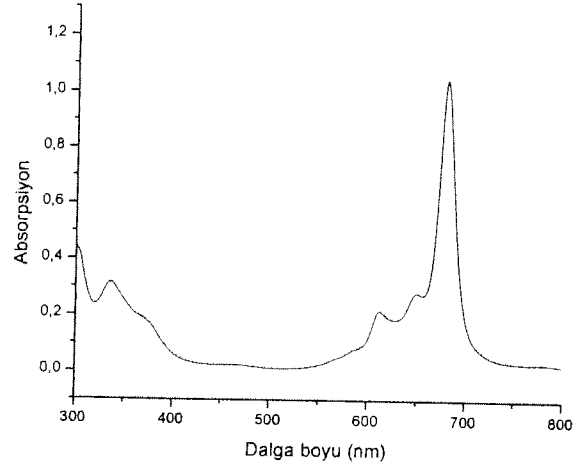
**Spektrum 7.** 2,3; 9,10; 16,17; 23,24- Octakis[heksilsülfanilmetil]- ftalosiyanimatonikel (II) (**5a**)'nın  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



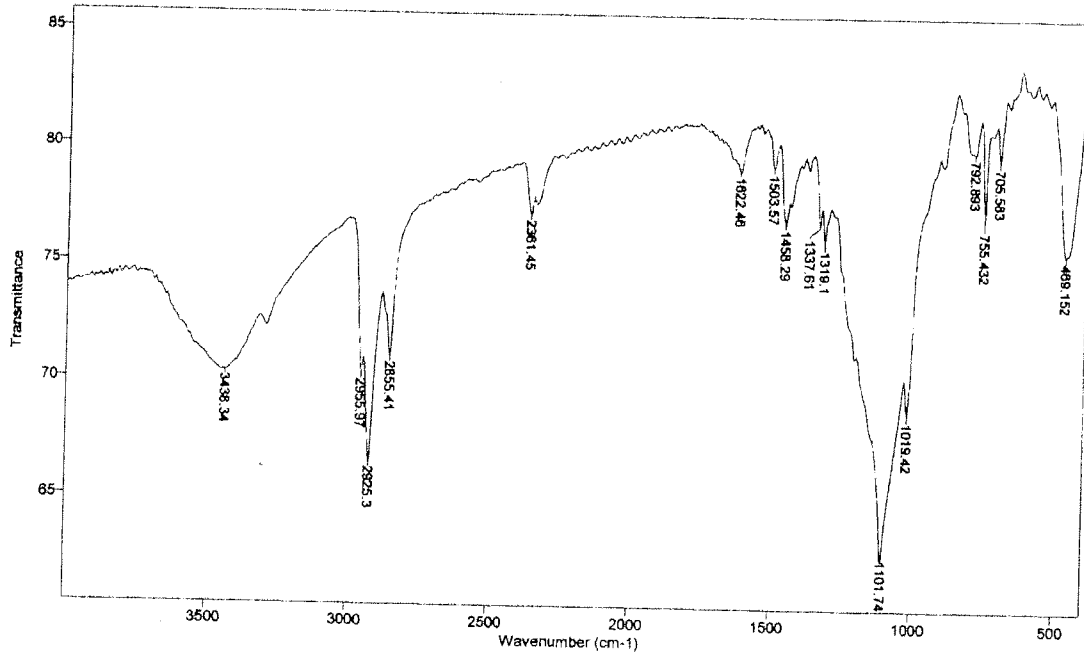
**Spektrum 8.** 2,3; 9,10; 16,17; 23,24- Octakis[heksilsülfanilmetil]- ftalosiyanimatonikel (II) (**5a**)'nın Kütle Spektrumu



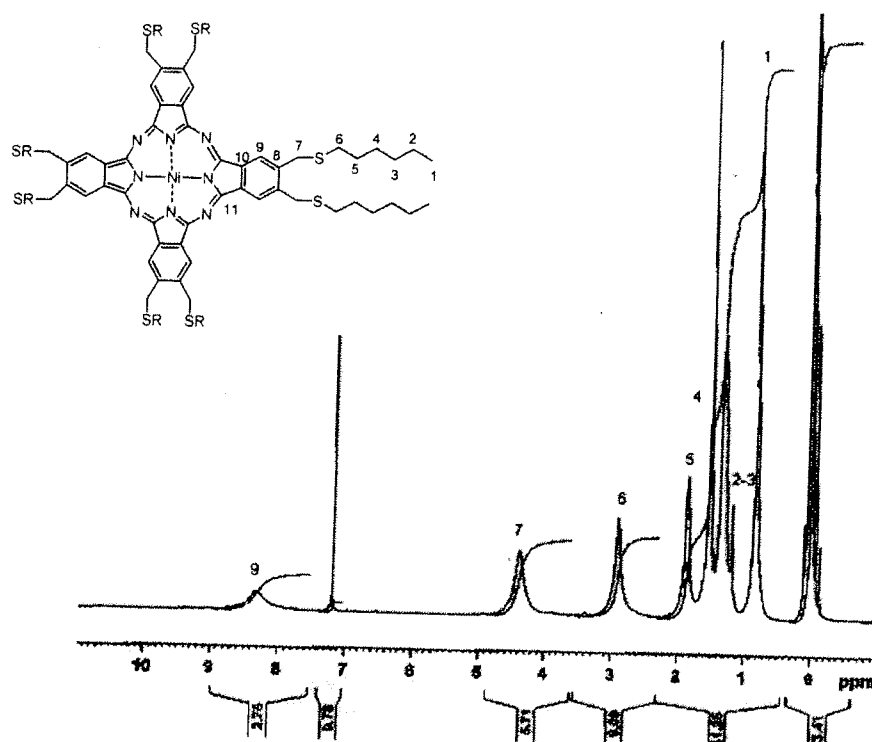
**Spektrum 9.** 2,3; 9,10; 16,17; 23,24- Octakis[heksilsülfanilmetil]- ftalosiyanimatonikel (II) (5a) nın UV-Vis Spektrumu (kloroformda)



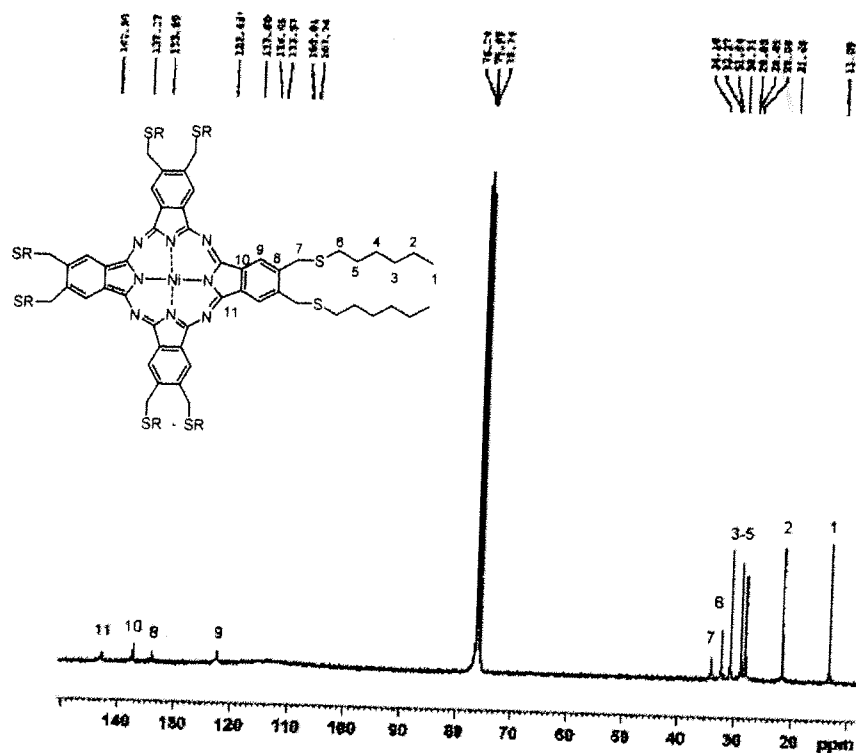
**Spektrum 10.** 2,3; 9,10; 16,17; 23,24- Octakis[heksilsulfanilmetil]-dihidro ftalosiyinin (5b) nın FT-IR Spektrumu



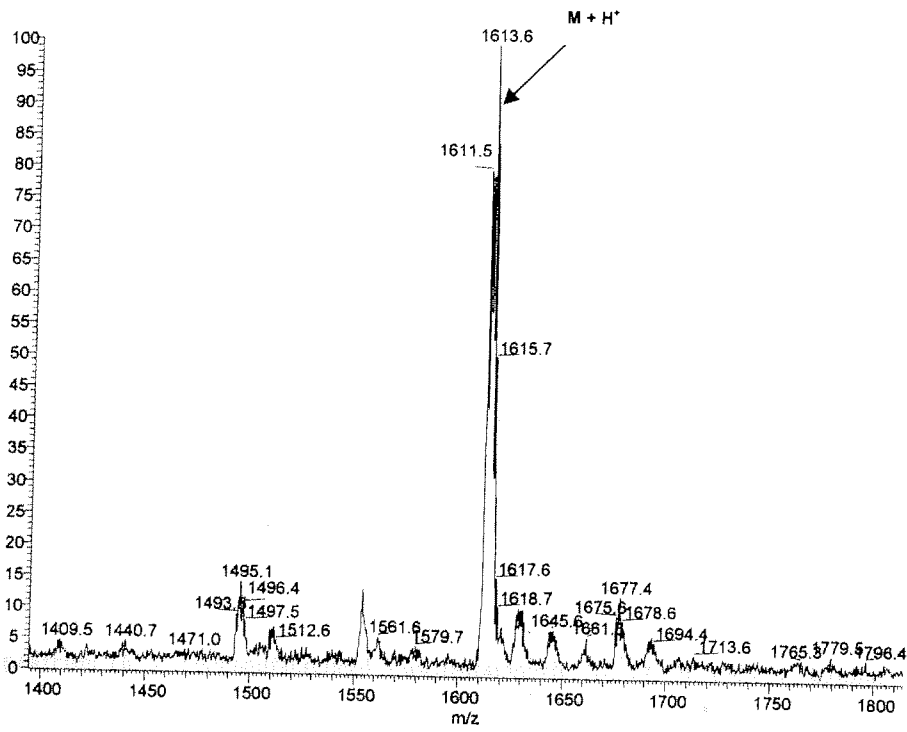
**Spektrum 11.** 2,3; 9,10; 16,17; 23,24- Octakis[heksilsulfanilmetil]-dihidro ftalosiyenin (5b)  ${}^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



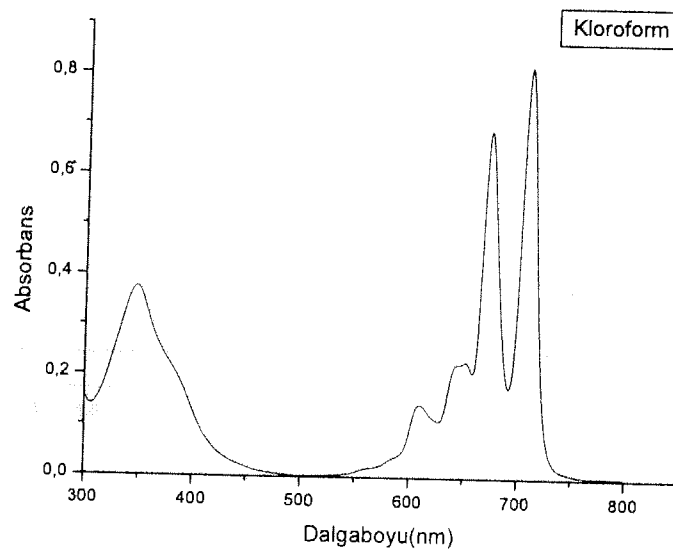
**Spektrum 12.** 2,3; 9,10; 16,17; 23,24- Octakis[heksilsulfanilmetil]-dihidro ftalosiyenin (5b)  ${}^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



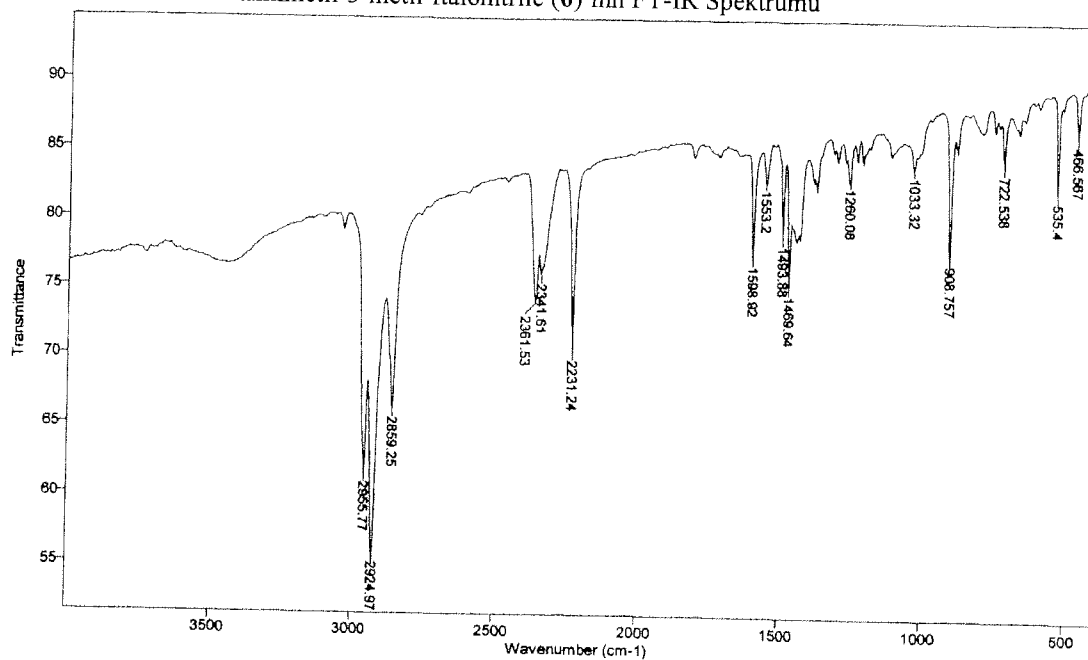
**Spektrum 13.** 2,3; 9,10; 16,17; 23,24- Octakis[heksilsulfanilmetil]-dihidro ftalosiyenin (**5b**) nın Kütlev Spektrumu



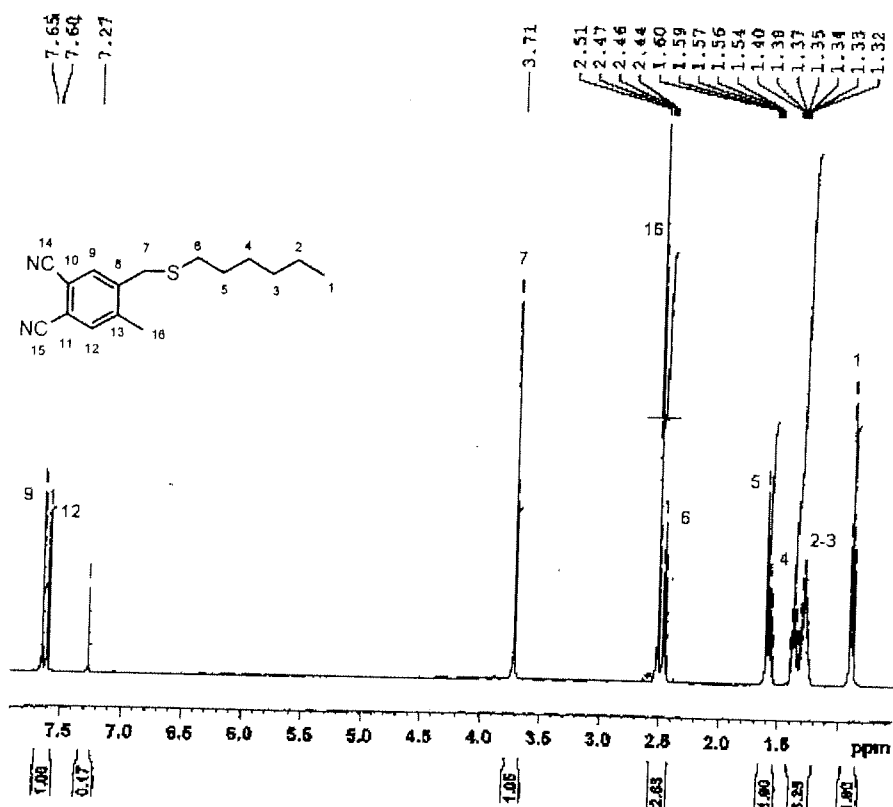
**Spektrum 14.** 2,3; 9,10; 16,17; 23,24- Octakis[heksilsulfanilmetil]-dihidro ftalosiyenin (**5b**) nın UV-Vis Spektrumu (kloroformda)



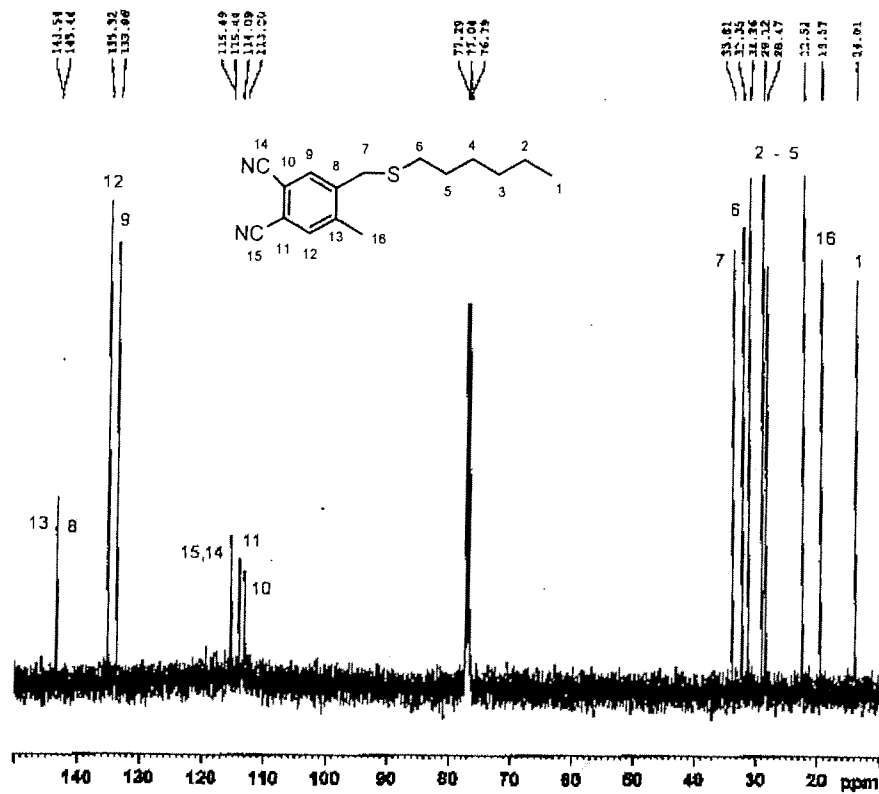
Spektrum 15. 4-Heksilsulfanilmetil-5-metil-ftalonitrile (6)'nın FT-IR Spektrumu



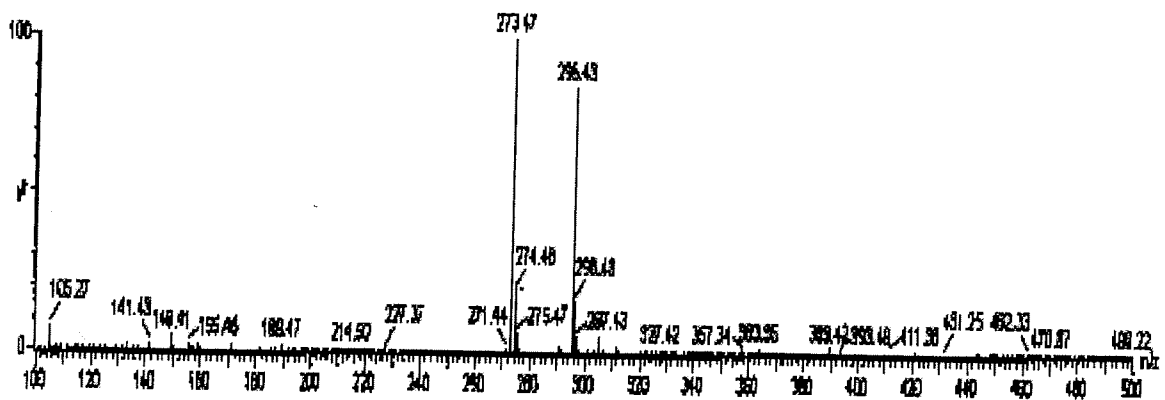
Spektrum 16. 4-Heksilsulfanilmetil-5-metil-ftalonitrile (6)'nın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



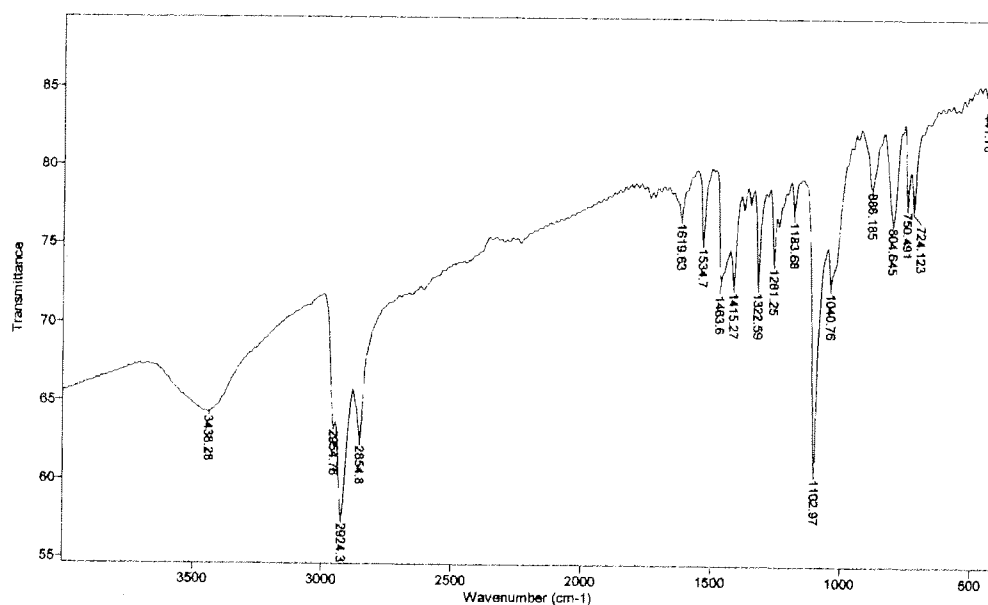
Spektrum 17. 4-Heksilsulfanilmetil-5-metil-ftalonitrile (6)'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



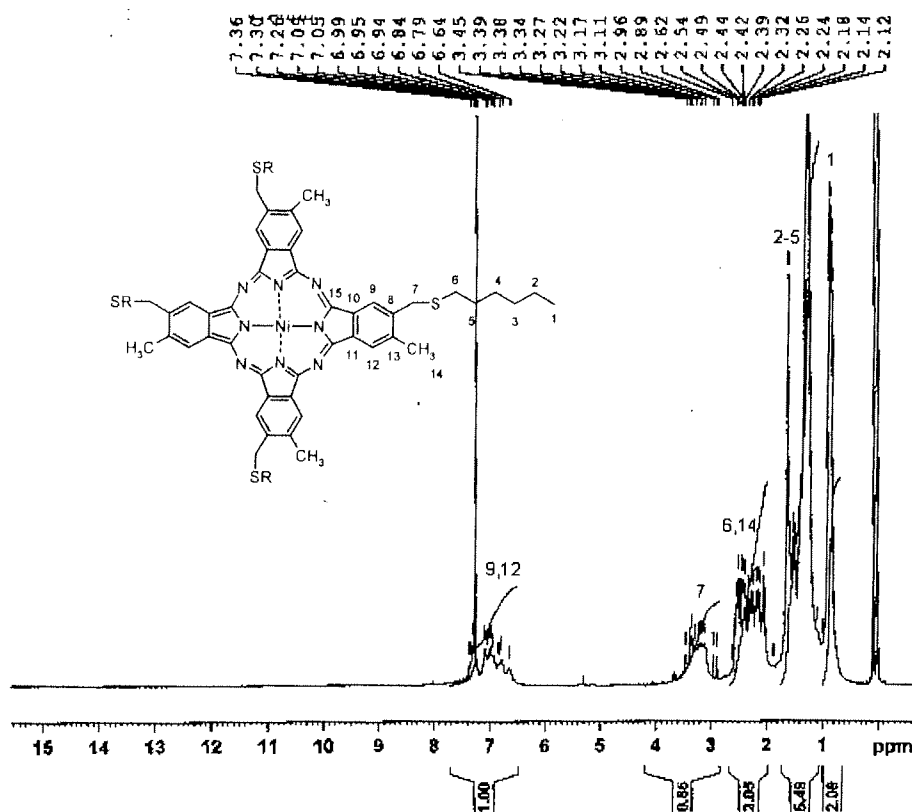
Spektrum 18. 4-Heksilsulfanilmetil-5-metil-ftalonitrile (6)'nin Kütile Spektrumu



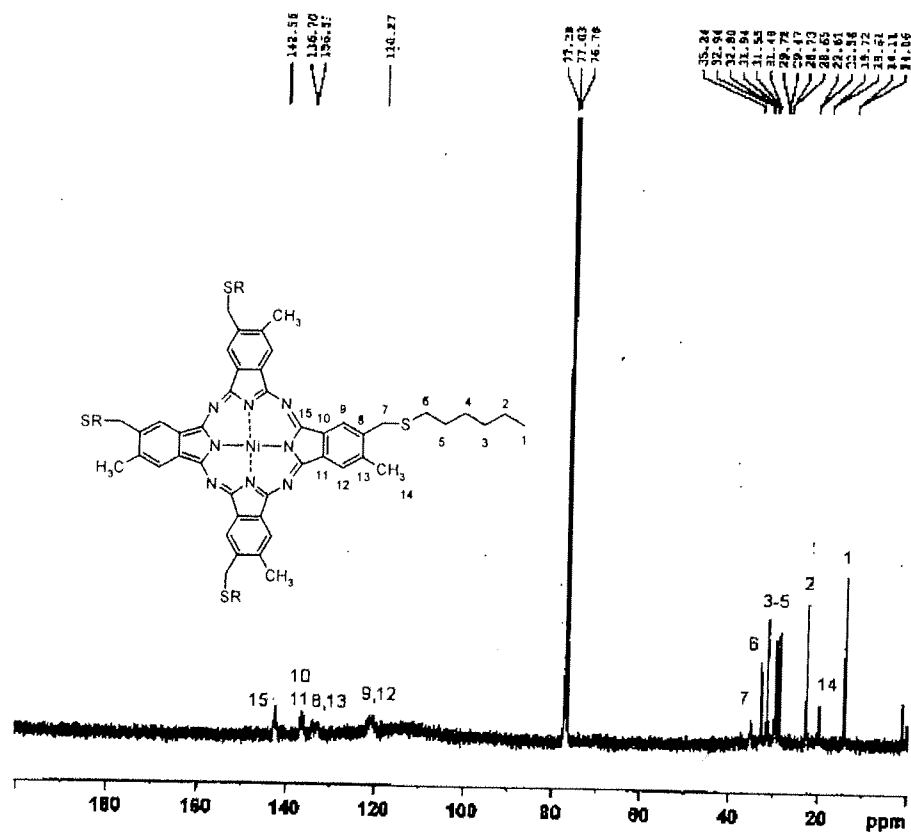
**Spektrum 19.** 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16;23-tetrakis{2-[2-(2-metoksietoksi)etoksi] etilsulfanilmetil} ftalosiyanimatonikel (II) (**6a**) FT-IR Spektrumu



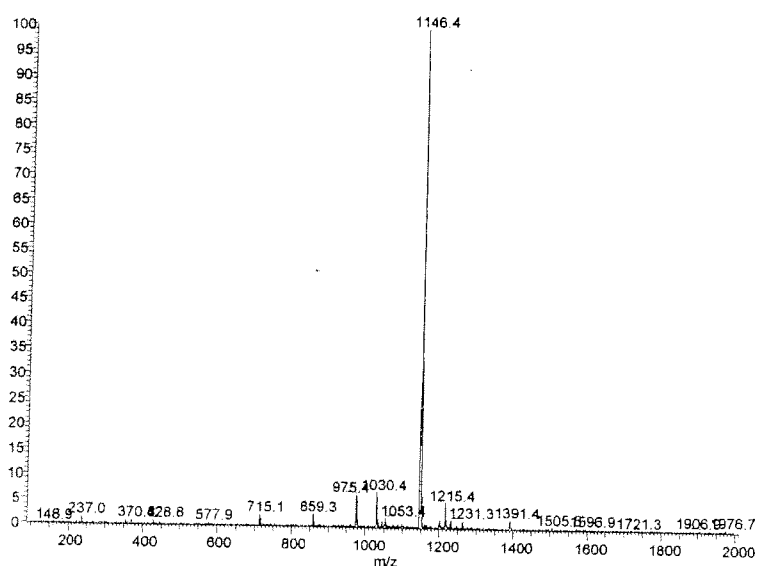
**Spektrum 20.** 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16;23-tetrakis{2-[2-(2-metoksietoksi)etoksi] etilsulfanilmetil} ftalosiyanimatonikel (II) (**6a**) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



**Spektrum 21.** 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16;23-tetrakis{2-[2-(2-metoksietoksi)etoksi] etilsulfanilmetil} ftalosiyanimatonikel (II) (6a)  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

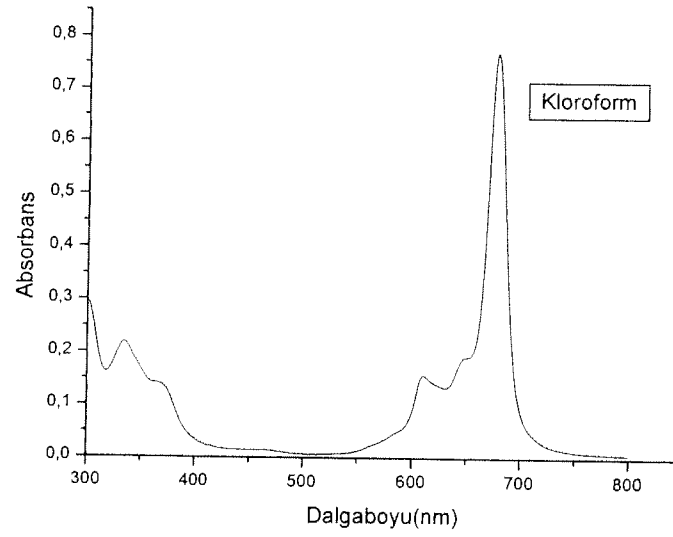


**Spektrum 22.** 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16;23-tetrakis{2-[2-(2-metoksietoksi)etoksi] etilsulfanilmetil} ftalosiyanimatonikel (II) (6a) Kütüle Spektrumu

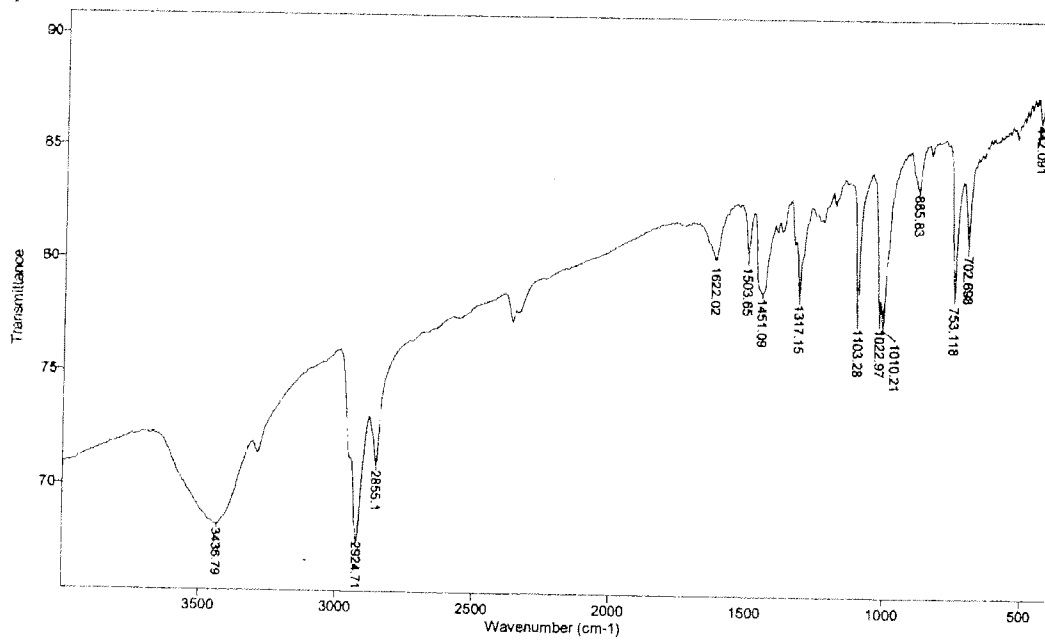




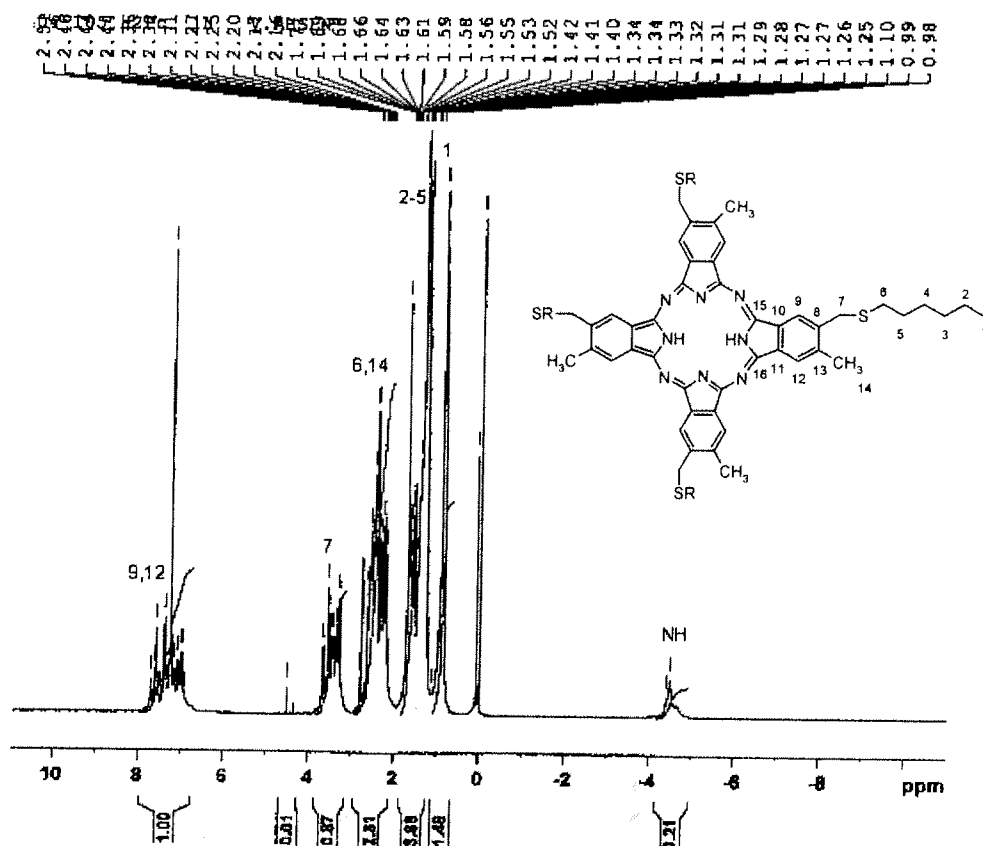
**Spektrum 23.** 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16;23-tetrakis{2-[2-(2-metoksietoksi)etoksi] etilsulfanilmetil} ftalosiyanimatonikel (II) (6a) UV-Vis Spektrumu (kloroformda)



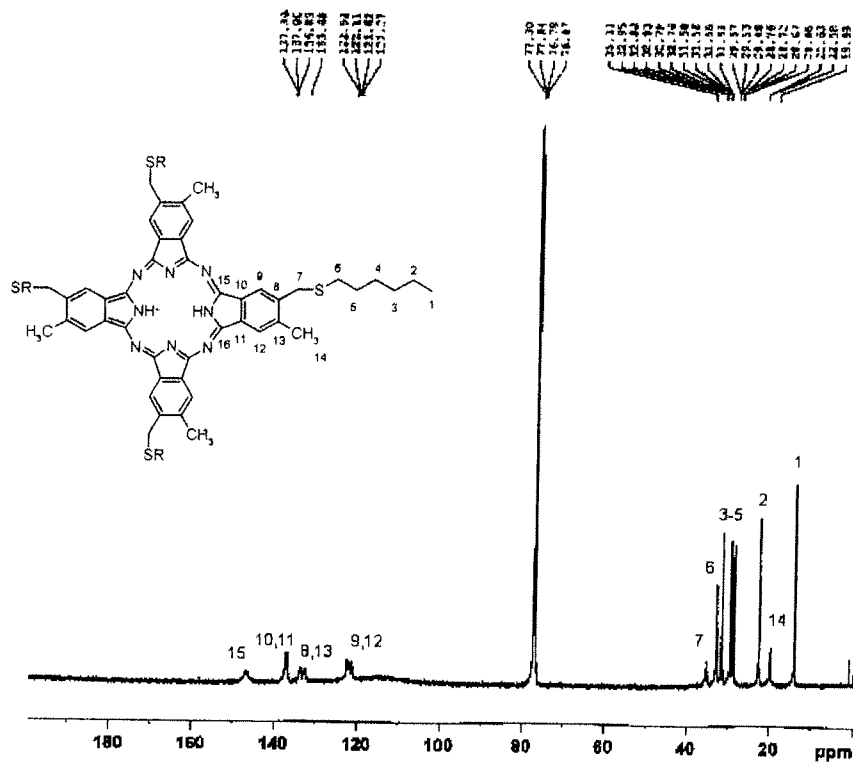
**Spektrum 24.** 2,9,16,23-Tetra [heksil sülfanil metil]-3,10,17,24 tetra metil dihidro ftalosiyanim (6b) FT-IR Spektrumu



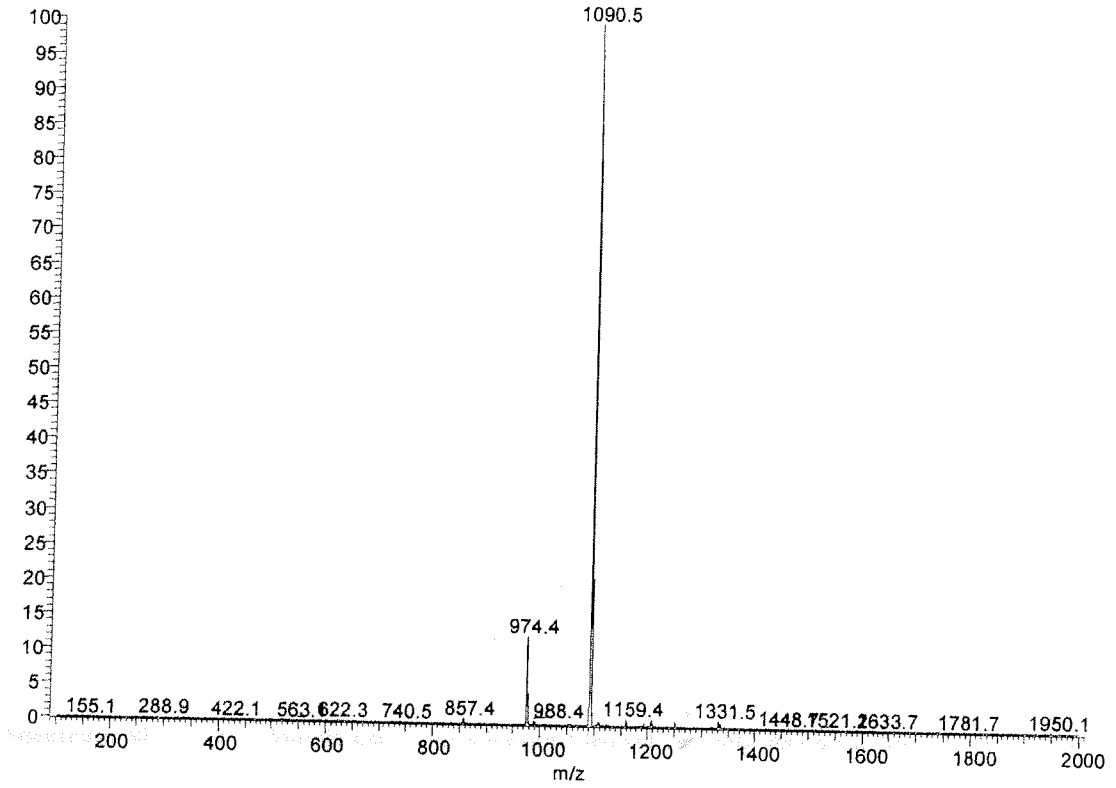
**Spektrum 25.** 2,9,16,23-Tetra [hekzil sülfanil metil]-3,10,17,24 tetra metil dihidro ftalosiyenin (6b)  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



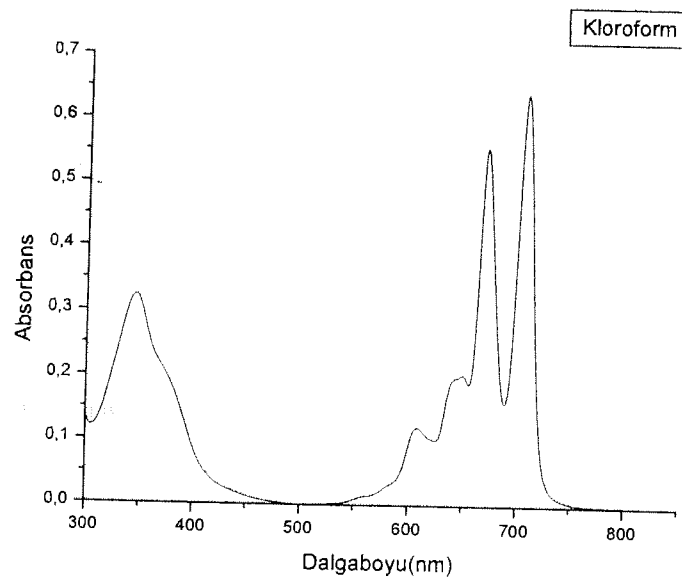
**Spektrum 26.** 2,9,16,23-Tetra [hekzil sülfanil metil]-3,10,17,24 tetra metil dihidro ftalosiyenin (6b)  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



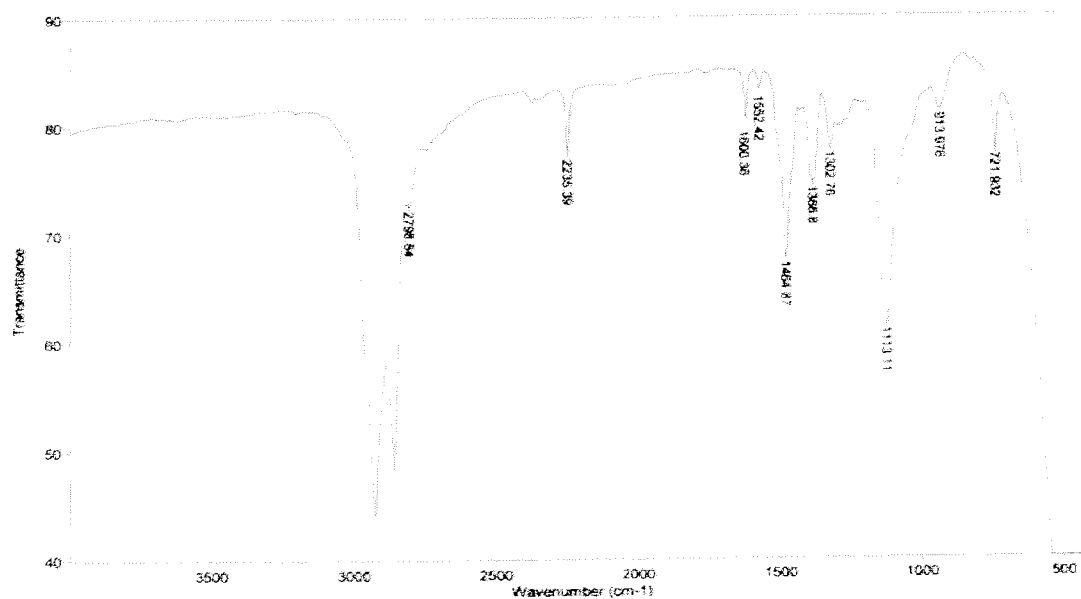
**Spektrum 27.** 2,9,16,23-Tetra [hekzil sülfanil metil]-3,10,17,24 tetra metil dihidro ftalosiyenin (6b) Kütle Spektrumu



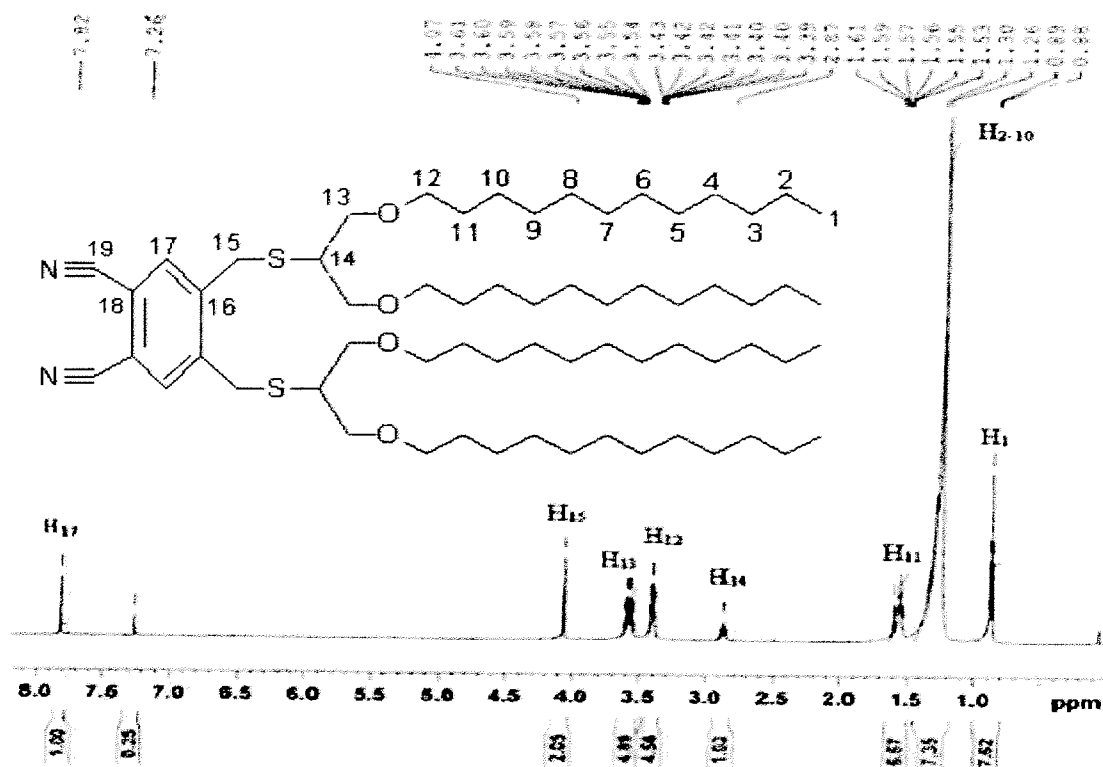
**Spektrum 28.** 2,9,16,23-Tetra [hekzil sülfanil metil]-3,10,17,24 tetra metil dihidro ftalosiyenin (6b) UV-Vis Spektrumu (kloroformda)



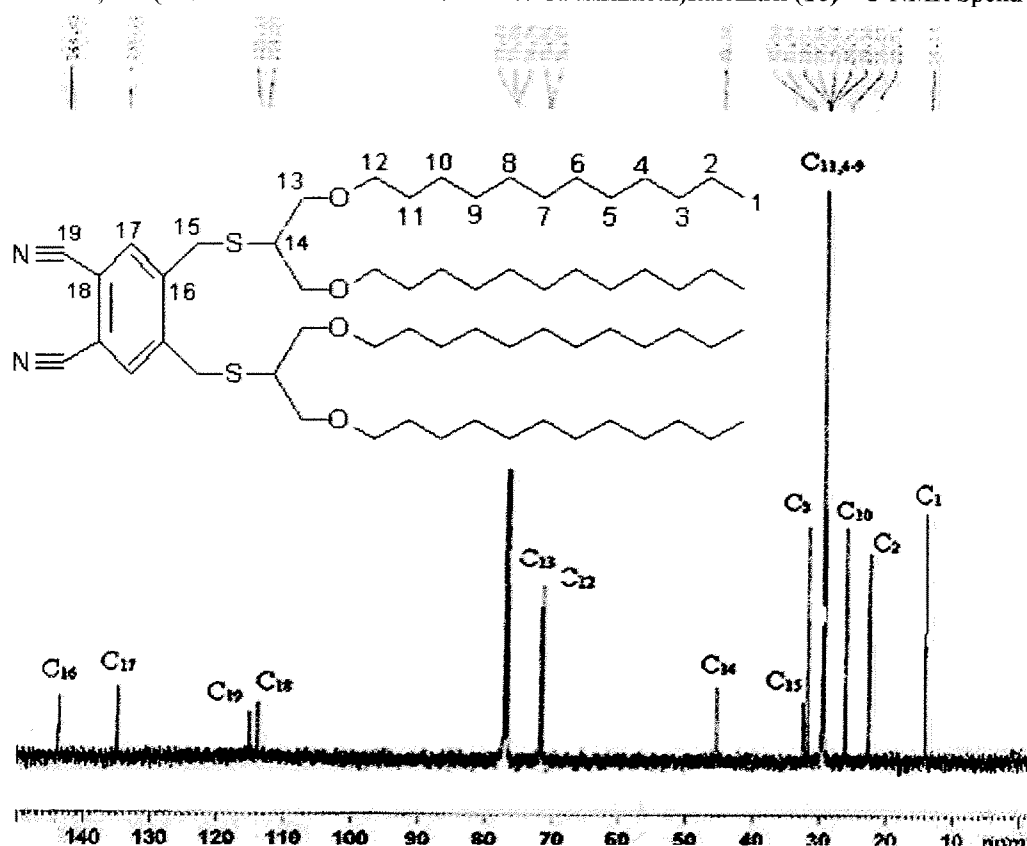
**Spektrum 29.** 4,5-Di(2-dodesiloksi-1-dodesiloksimetiletilsulfanilmetil)ftalonitril (**10**) IR Spektrumu



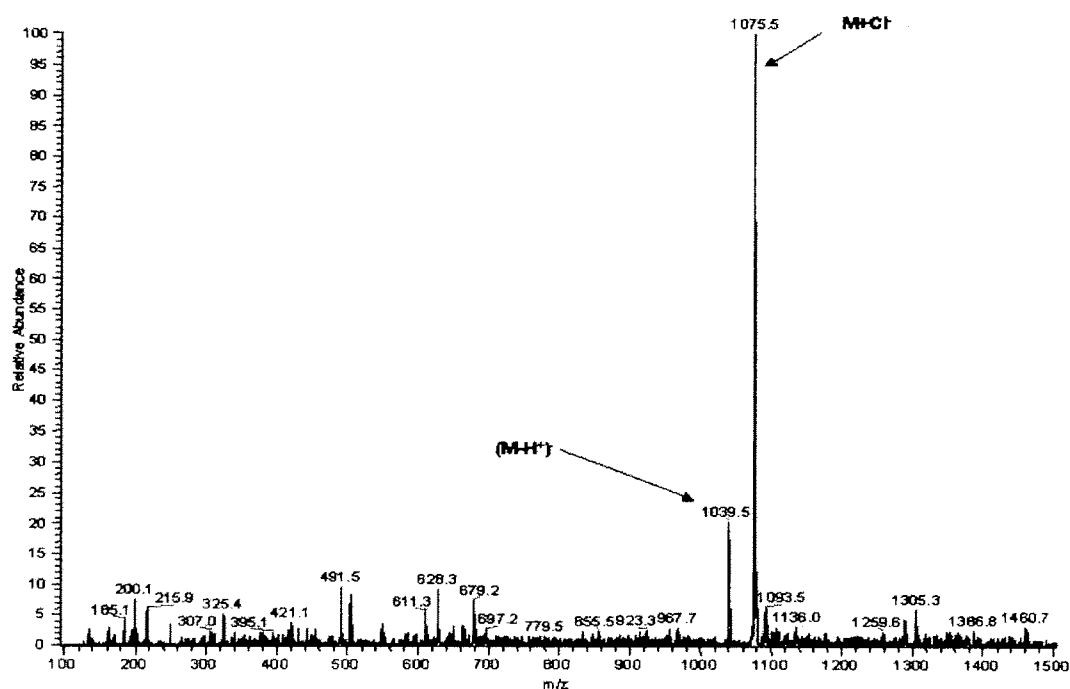
**Spektrum 30.** 4,5-Di(2-dodesiloksi-1-dodesiloksimetiletilsulfanilmetil)ftalonitril (**10**) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



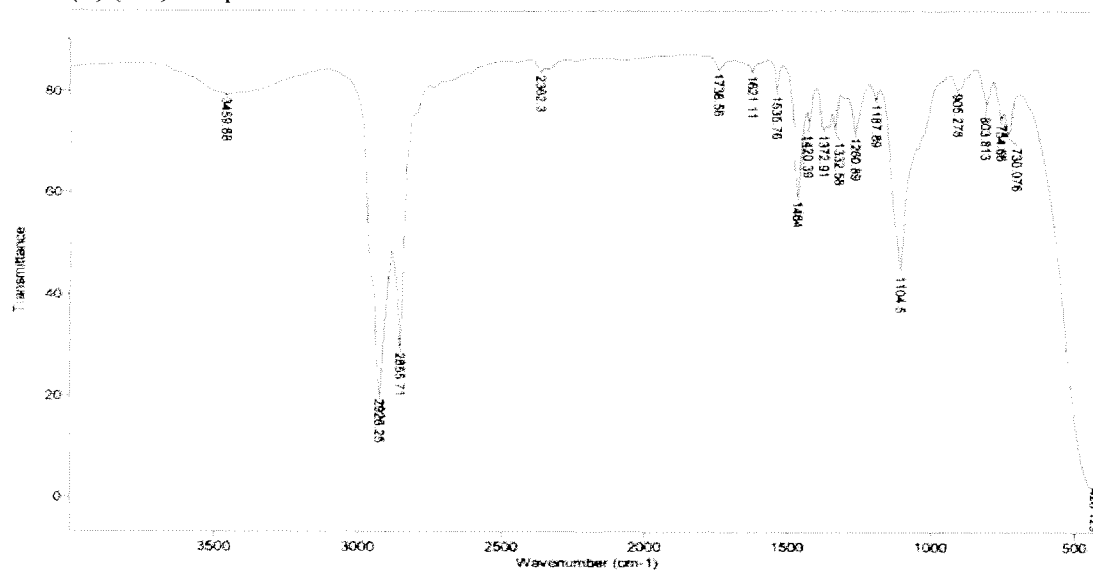
Spektrum 31. 4,5-Di(2-dodesiloksi-1-dodesiloksimetiletilsulfanilmetil)ftalonitril (10)  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



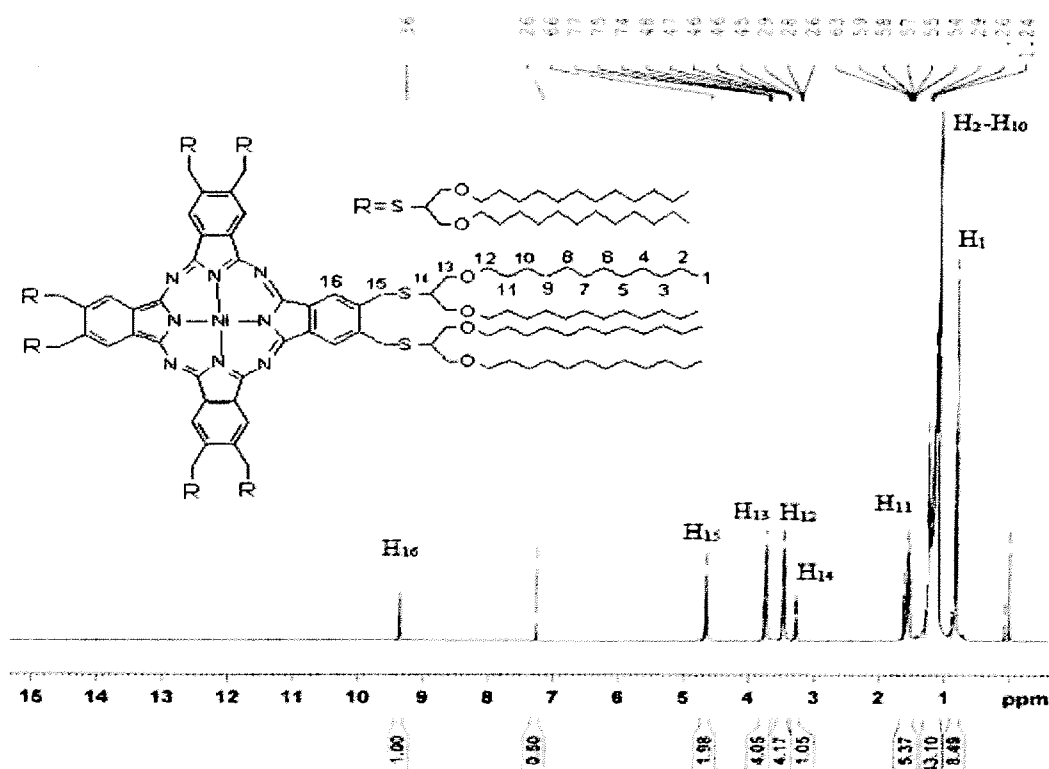
Spektrum 32. 4,5-Di(2-dodesiloksi-1-dodesiloksimetiletilsulfanilmetil)ftalonitril (10) Kütile Spektrumu



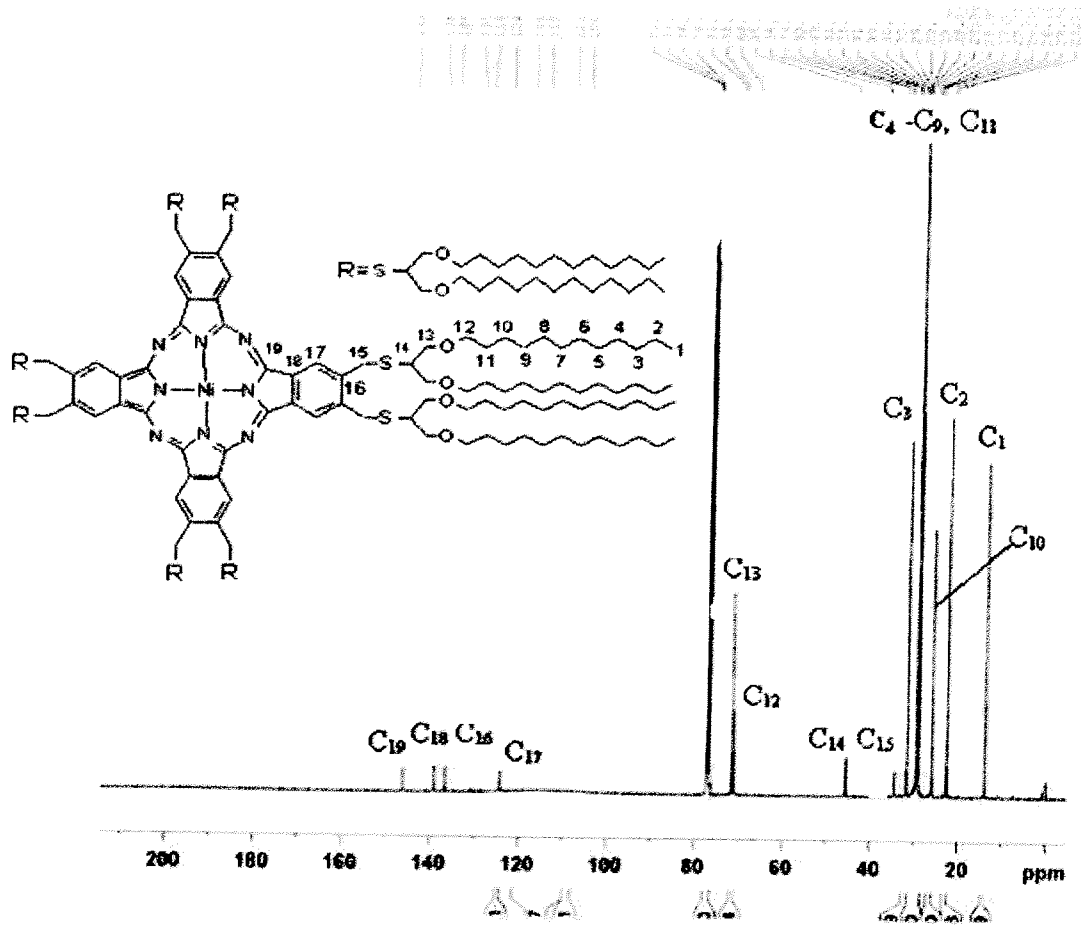
**Spektrum 33.** 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalosiyanimato  
Nikel(II) (**10a**) IR Spektrumu



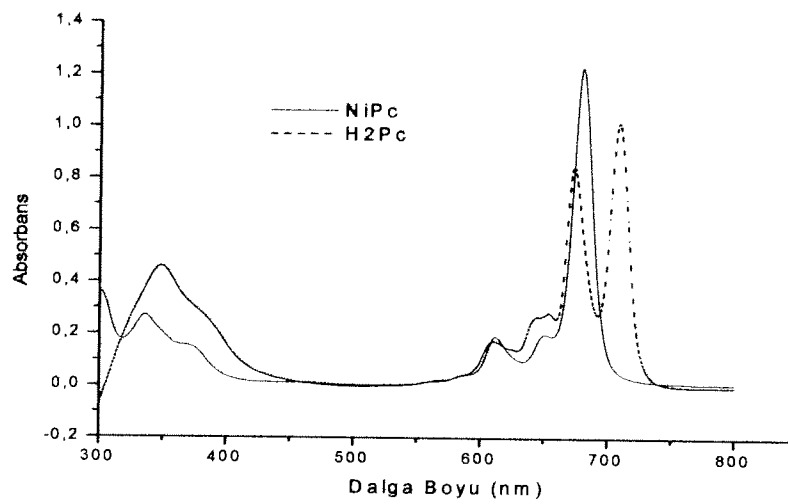
**Spektrum 34.** 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalosiyaninato  
Nikel(II) (**10a**) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



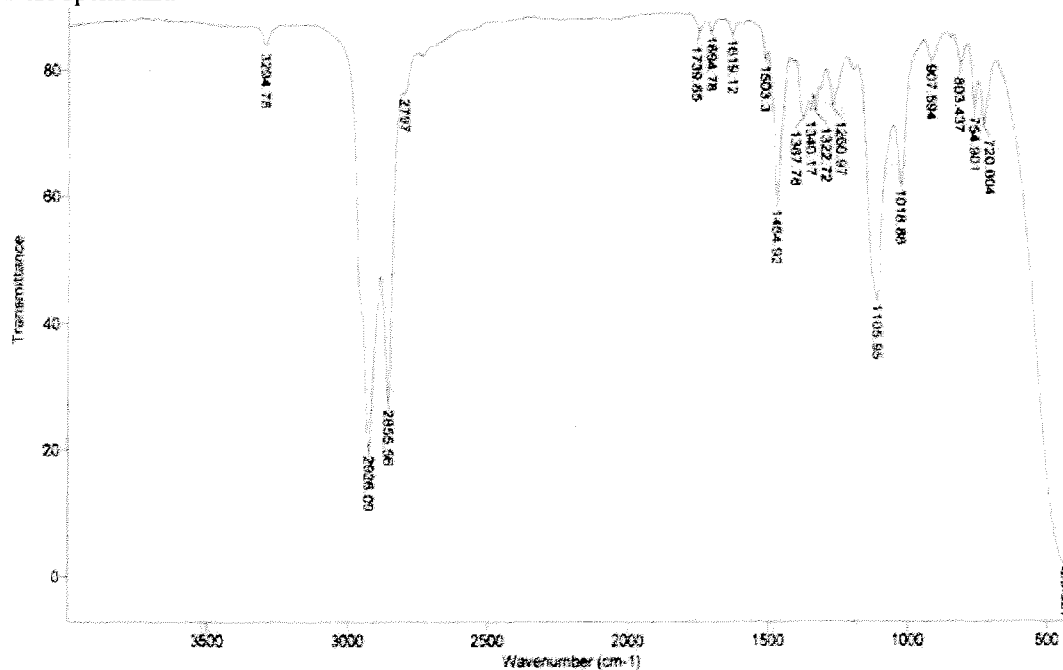
**Spektrum 35.** 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalosiyanimato Nikel(II) (**10a**)  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



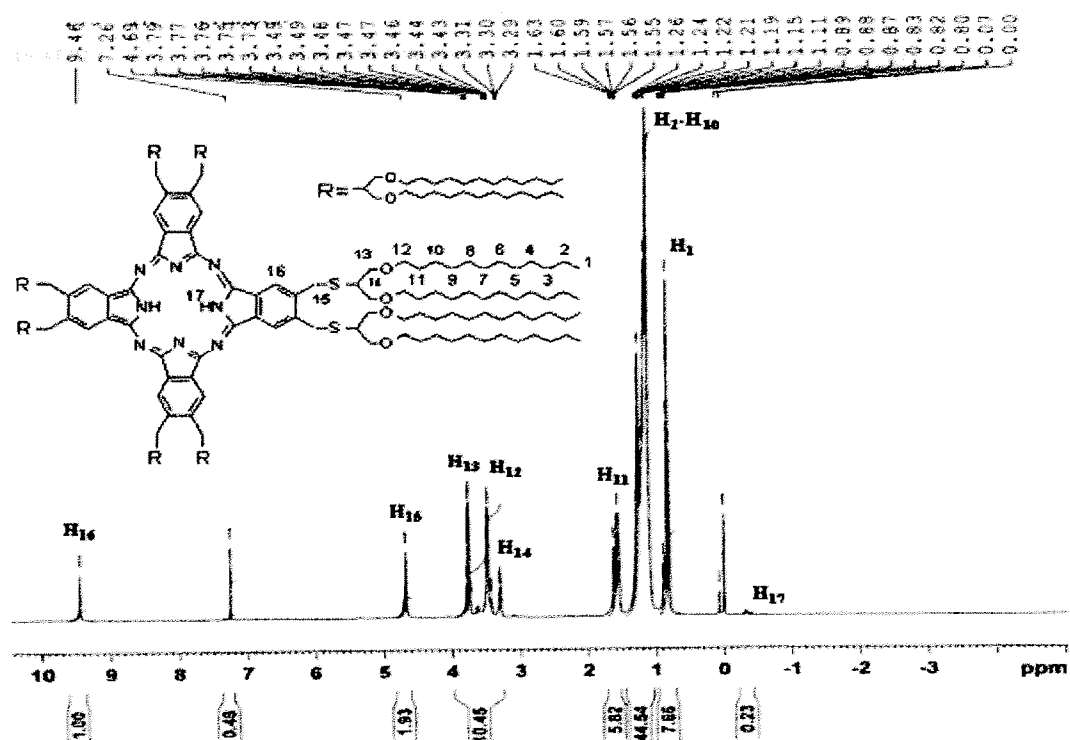
**Spektrum 36.** 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalosiyanimato Nikel(II) (**10a**;NiPc) ve 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis (13, 17-Diokso Nonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalosiyanimato (**10b**;H<sub>2</sub>Pc) UV-Vis Spektrumları (kloroformda)



**Spektrum 37.** 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis (13, 17-Diokso Nonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalosiyenin (10b) FT-IR Spektrumu

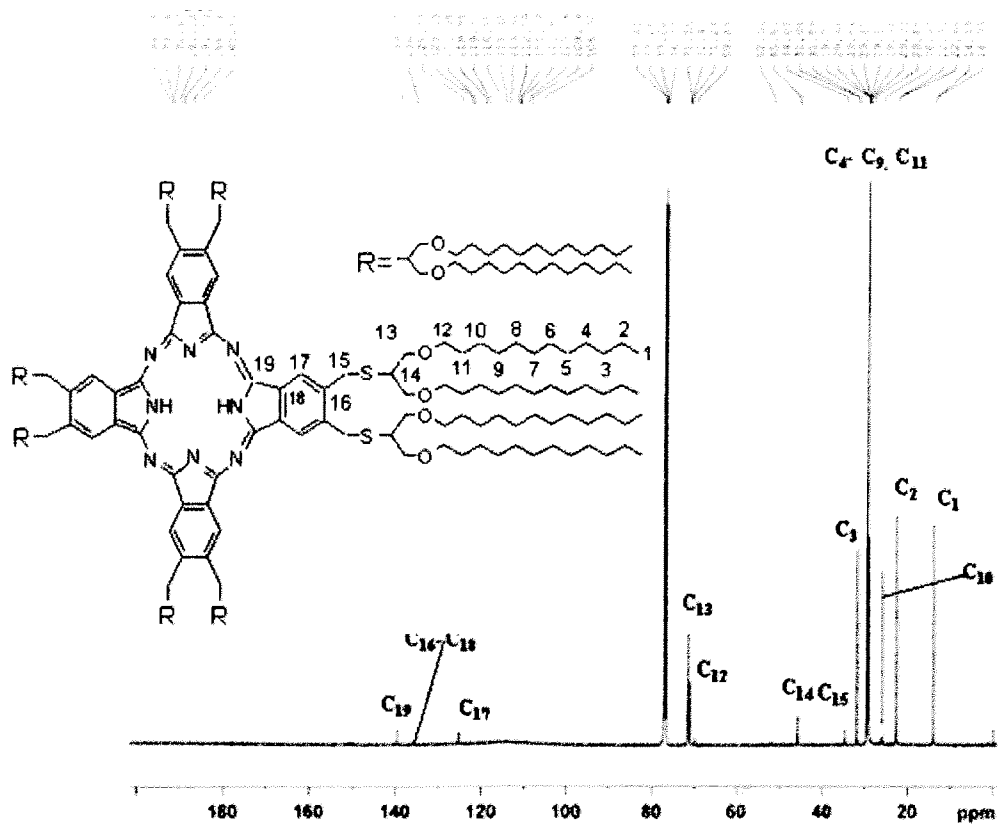


**Spektrum 38.** 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis (13, 17-Diokso Nonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalosiyenin (10b) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

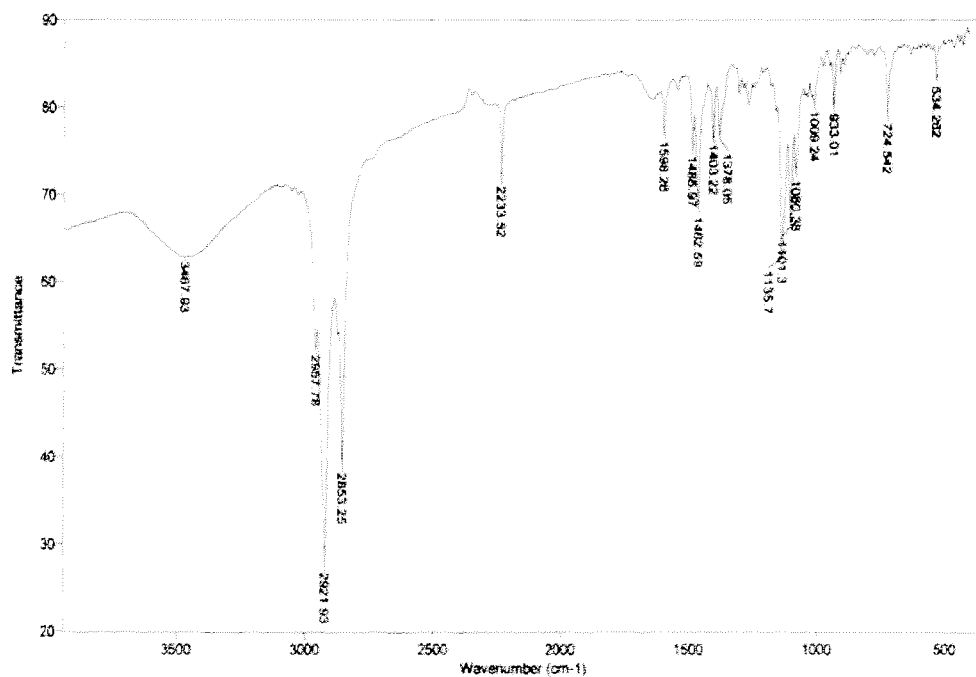




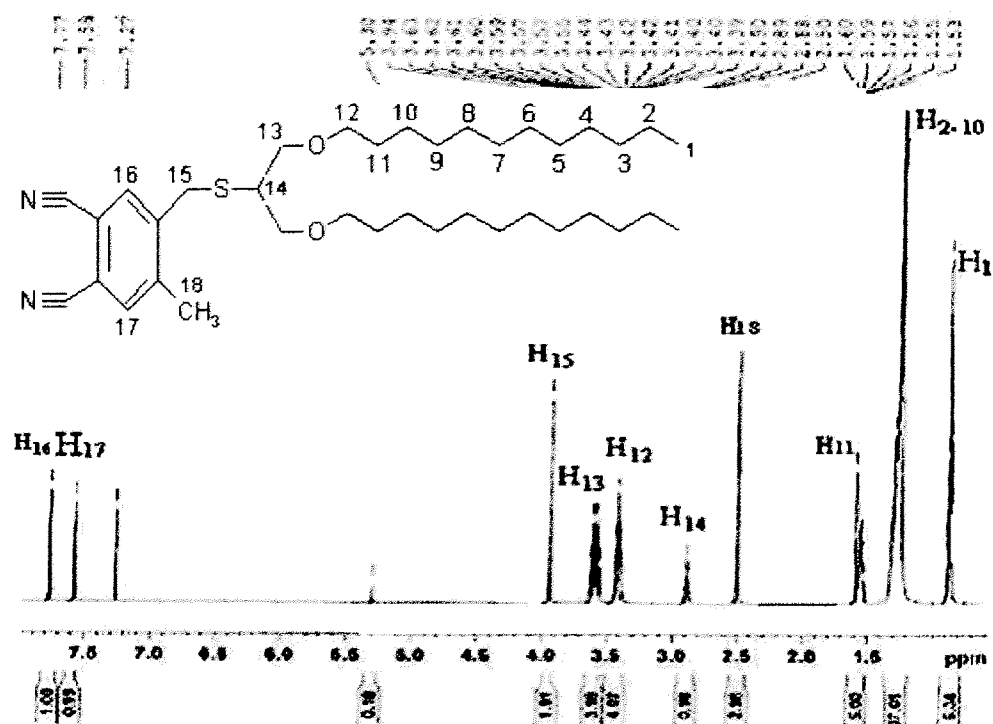
**Spektrum 39.** 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis (13, 17-Diokso Nonakosan-15-Sülfanilmetil) Ftalosiyenin (**10b**)  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



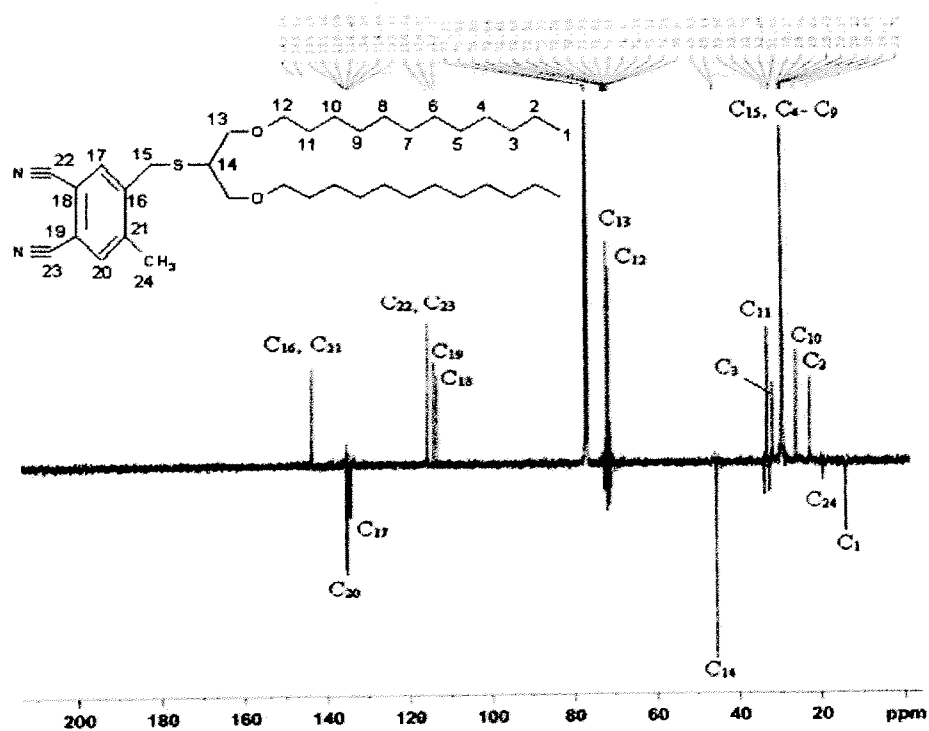
**Spektrum 40.** 4-(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil)-5-MetilFtalonitril (**11**) FT-IR Spektrumu



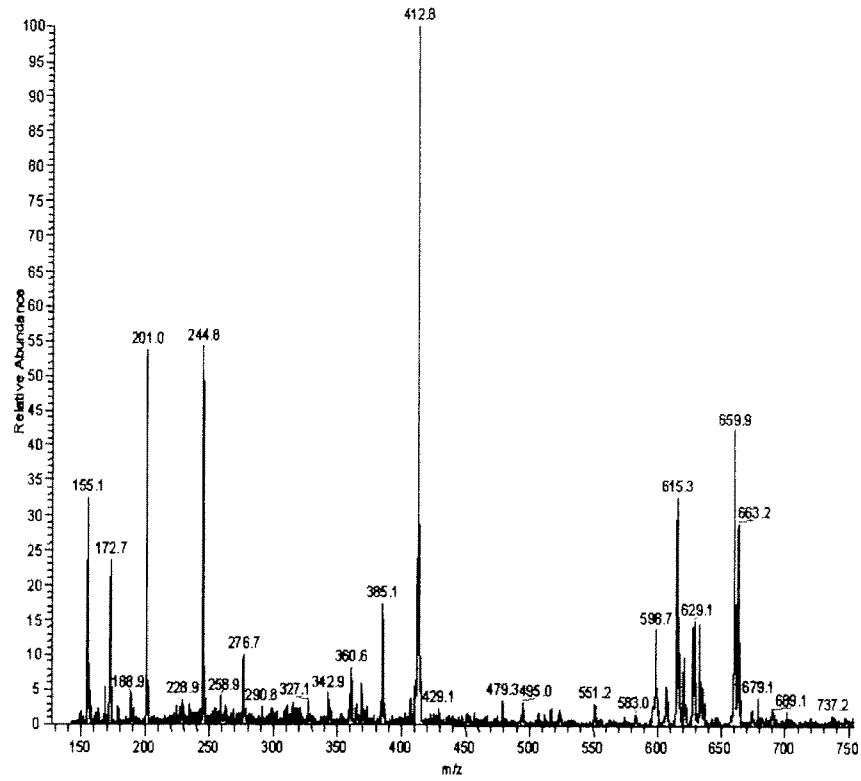
**Spektrum 41.** 4-(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil)-5-MetilFtalonitril (11)  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



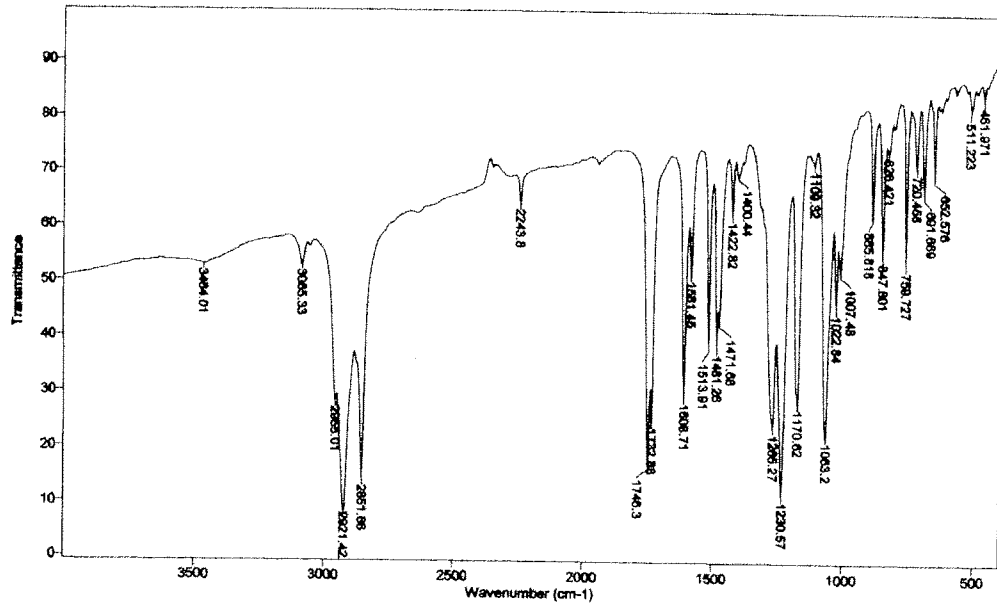
**Spektrum 42.** 4-(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil)-5-MetilFtalonitril (11)  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



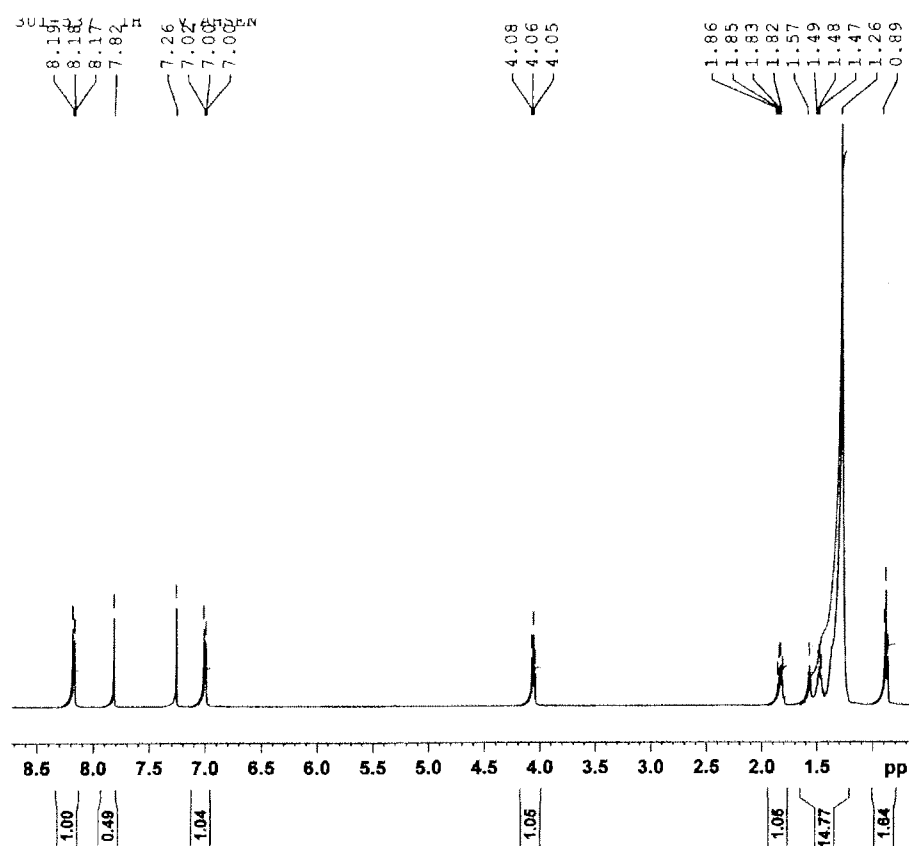
**Spektrum 43.** 4-(13,17-DioksoNonakosan-15-Sülfanilmetil)-5-Metilftalonitril (11) Kütüle Spektrumu



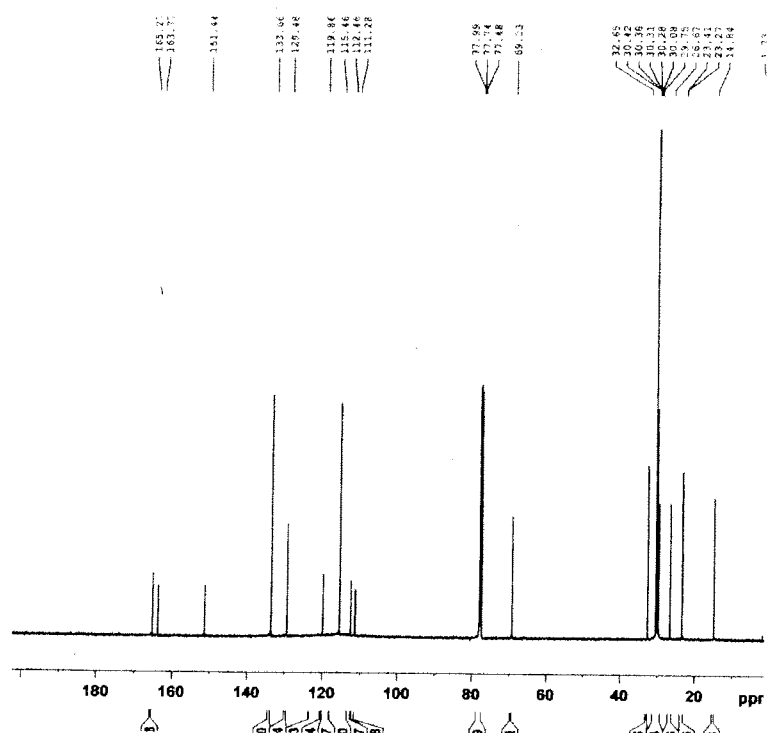
**Spektrum 44.** 3,6-Bis(4-dodesiloksi-1-benzen karbonil) ftalonitril (14) IR Spektrumu



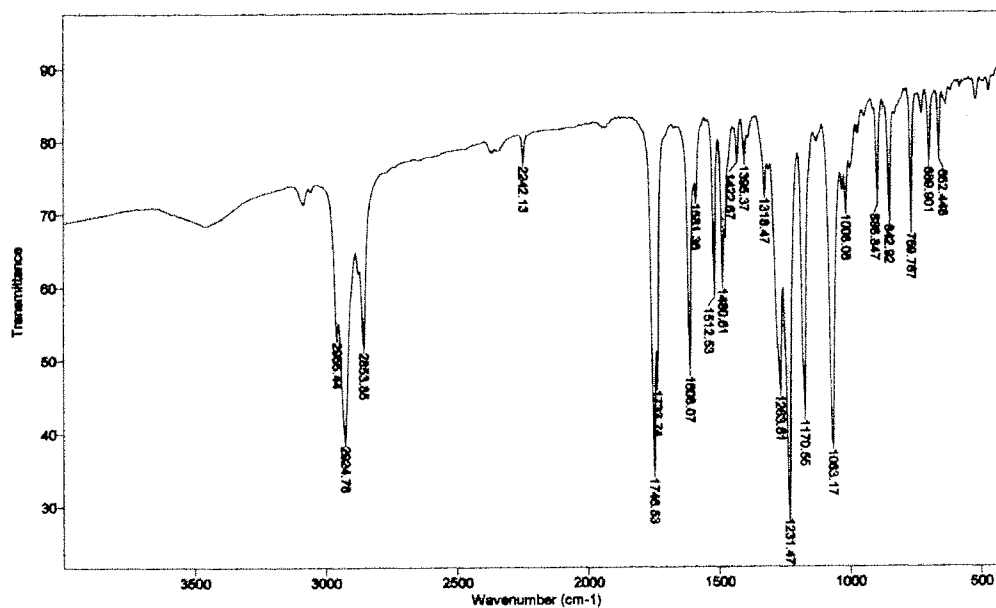
**Spektrum 45.** 3,6-Bis(4-dodesiloksi-1-benzen karbonil) ftalonitril (14)  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



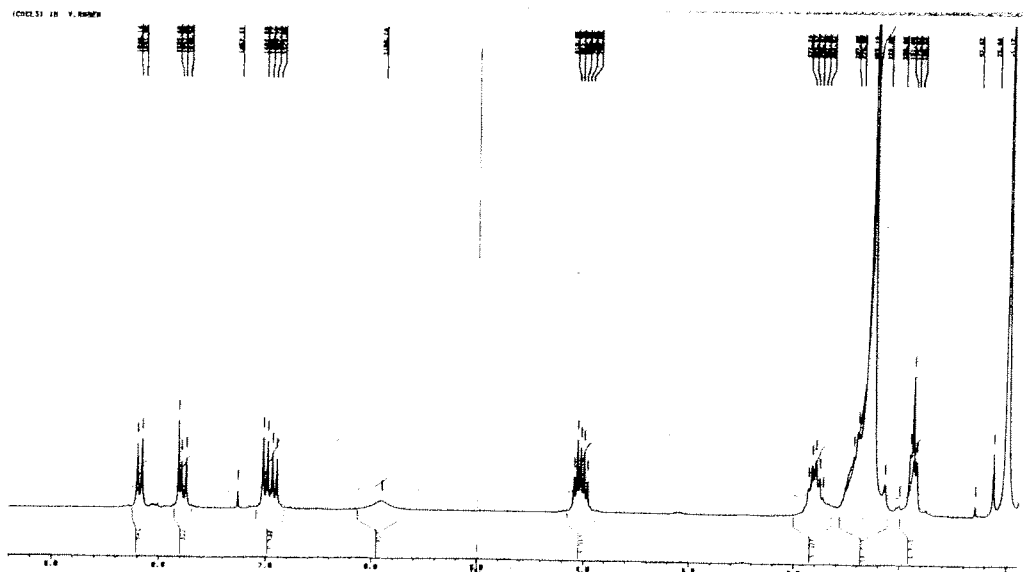
**Spektrum 46.** 3,6-Bis(4-dodesiloksi-1-benzen karbonil) ftalonitril (14)  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



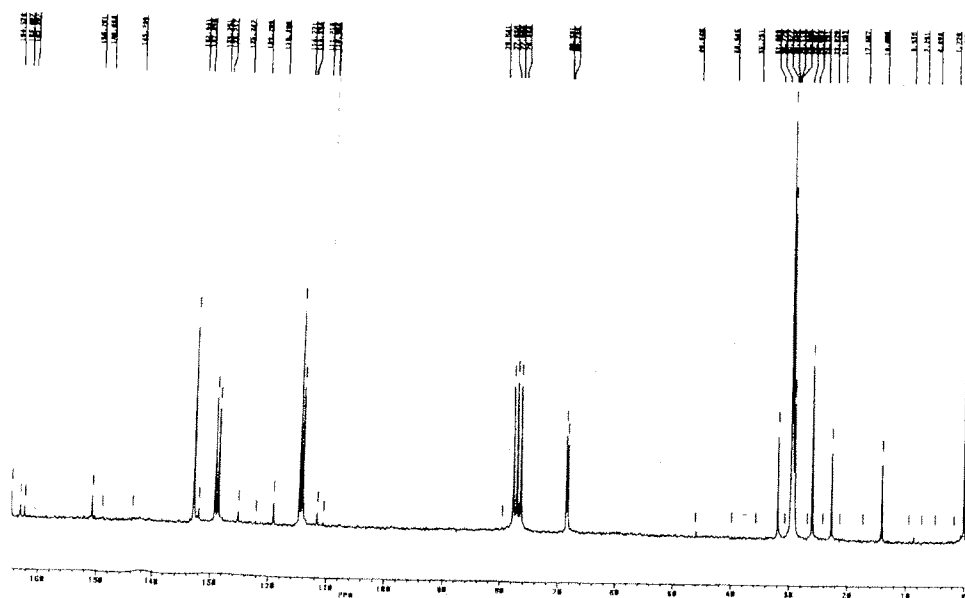
**Spektrum 47.** 3,6-Bis(4-hekzadesiloksi-1-benzen karbonil) ftalonitril sentezi (17) IR Spektrumu



**Spektrum 48.** 3,6-Bis(4-hekzadesiloksi-1-benzen karbonil) ftalonitril (17) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

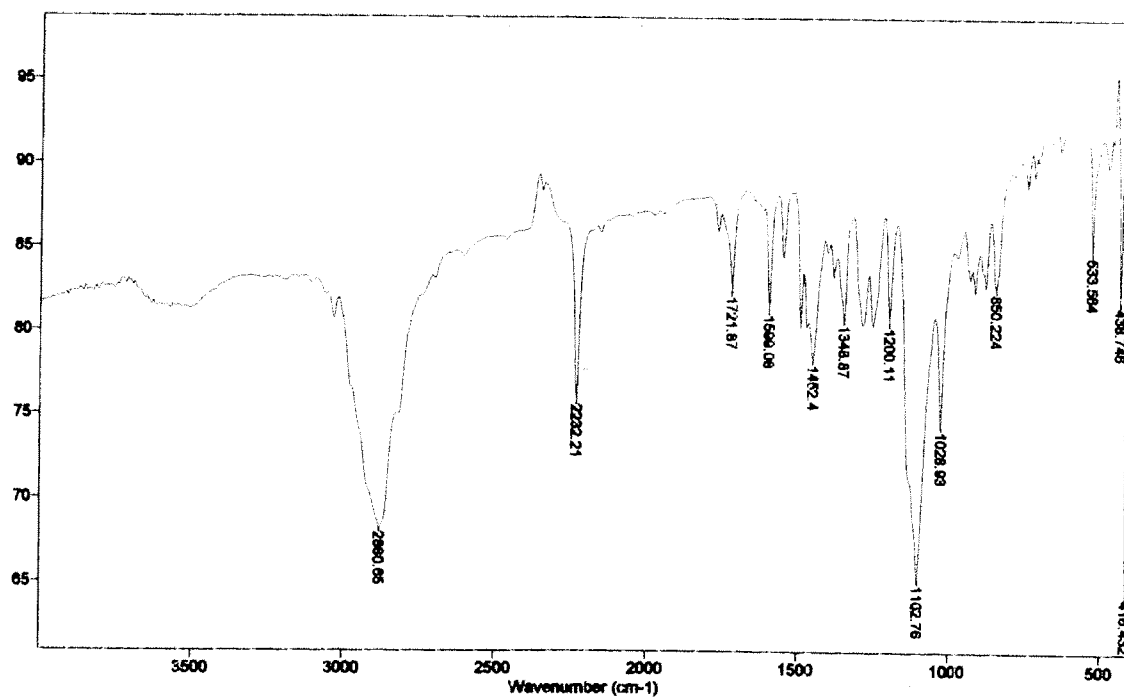


Spektrum 49. 3,6-Bis(4-hekzadesiloksi-1-benzen karbonil) ftalonitril (17)  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

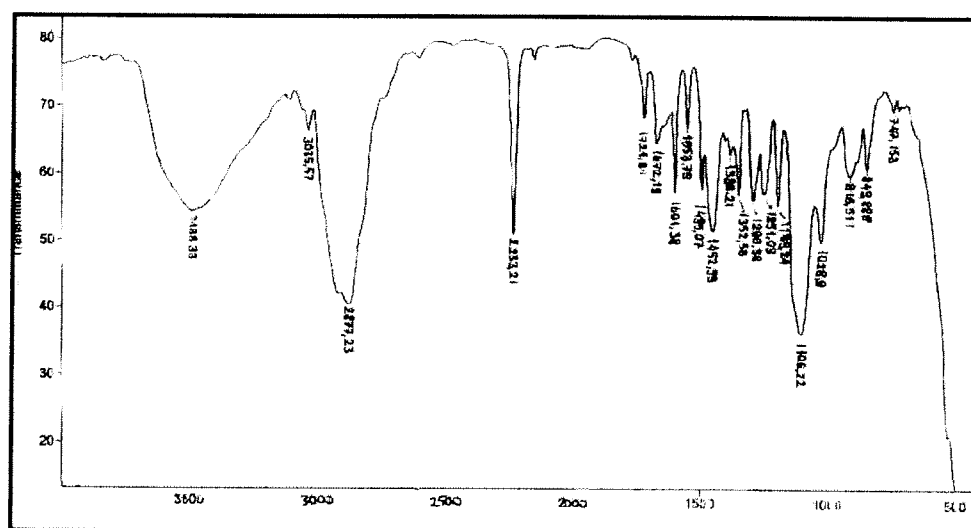


Spektrum 50. 4,5-Di-2-[2-(2-metoksi)etoksi]etilsulfanilmetil)ftalonitril (21) IR Spektrumu

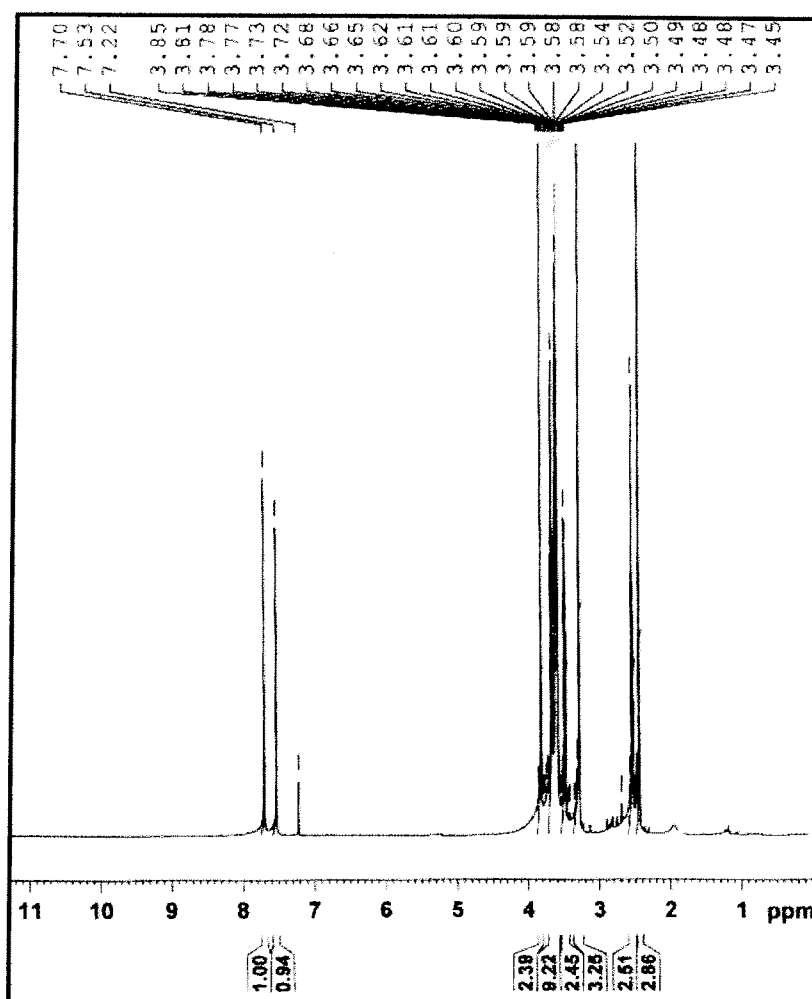
1 WIN-IR



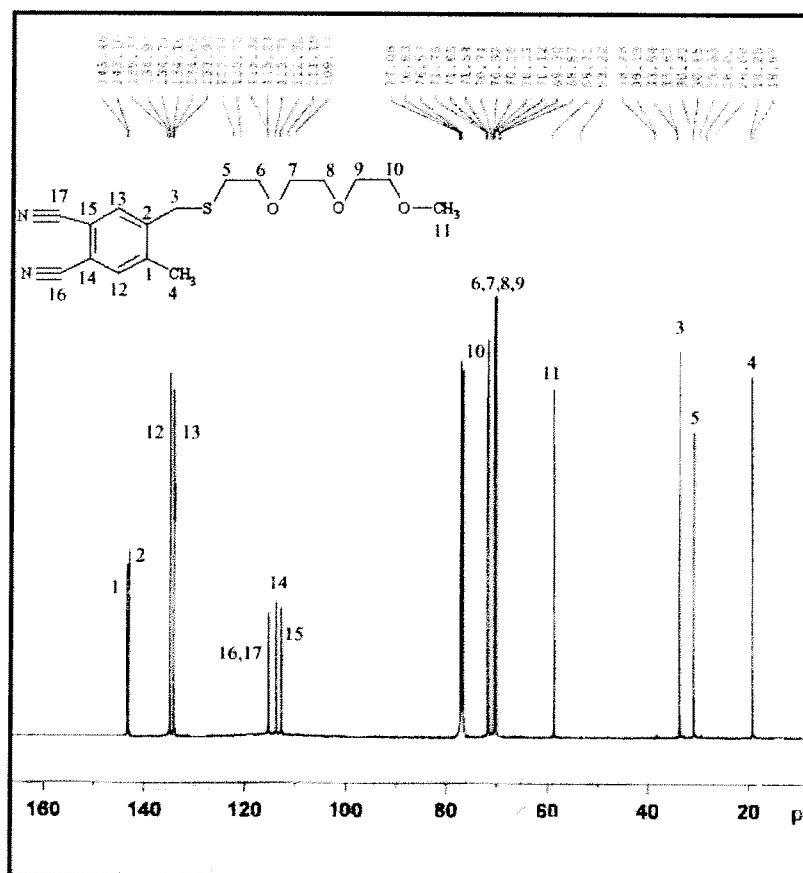
**Spektrum 51.** 2-[2-(2-Metoksietoksi)etoksi]etilsulfanilmetil-5-metilftalonitril (22) FT-IR Spektrumu



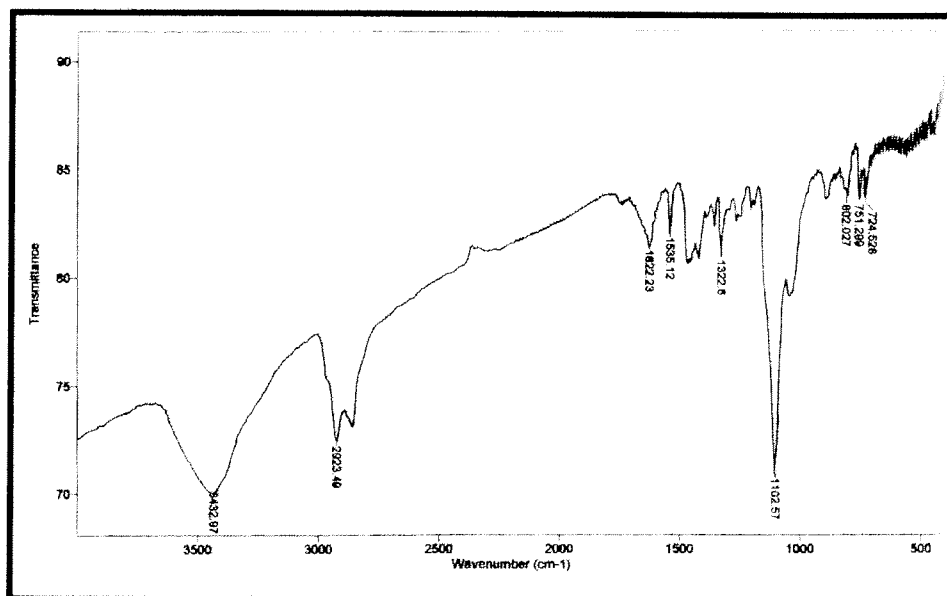
**Spektrum 52.** 2-[2-(2-Metoksietoksi)etoksi]etilsulfanilmetil-5-metilftalonitril (22) <sup>1</sup>H-NMR



**Spektrum 53.** 2-[2-(2-Metoksietoksi)etoksi]etilulfanilmetil-5-metilftalonitril (**22**)  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

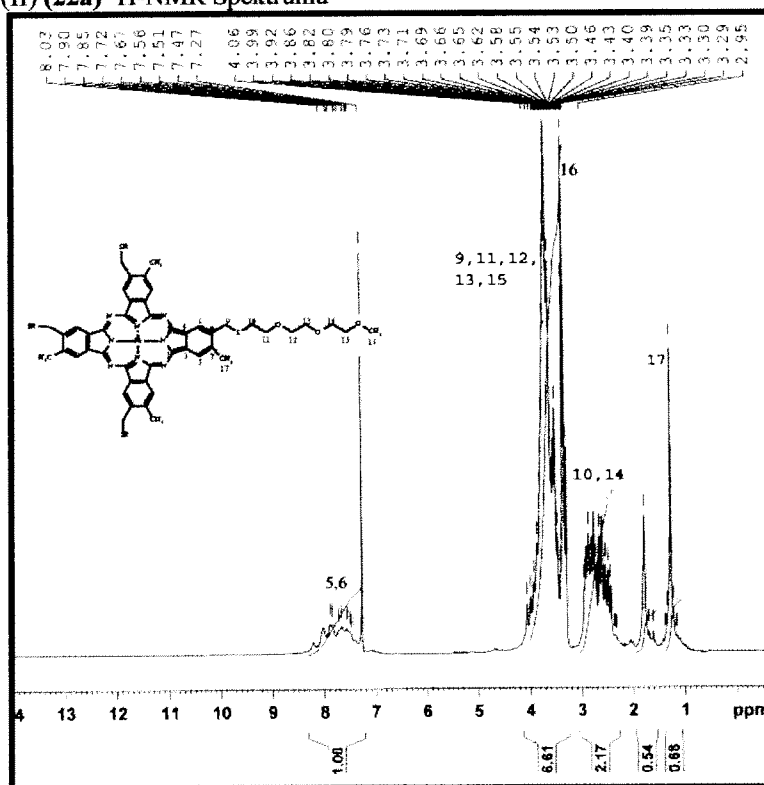


**Spektrum 54.** 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis{2-[2-(2-metoksietoksi)etoksi] etil-sulfanilmetil} - ftalosiyanimatonikel (II) (**22a**) FT-IR Spektrumu

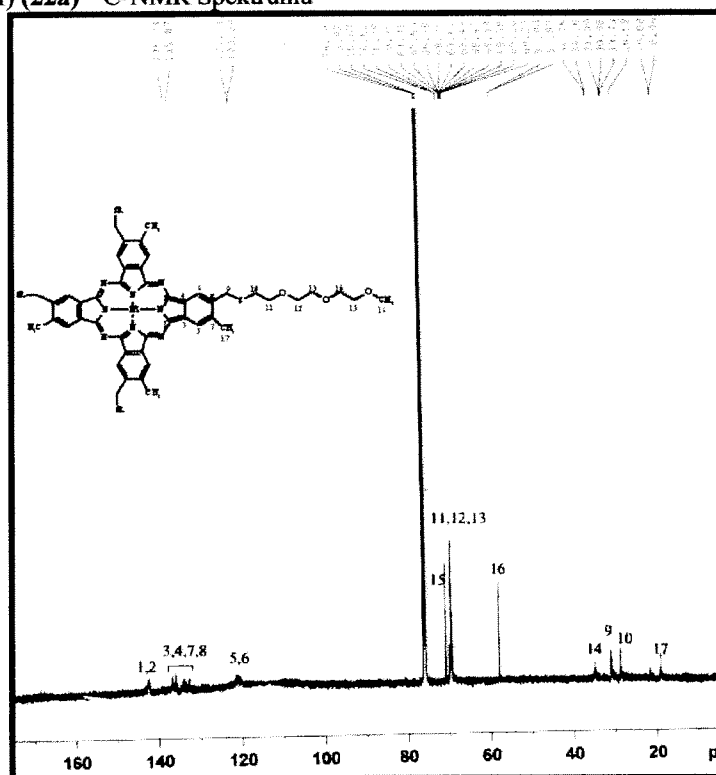


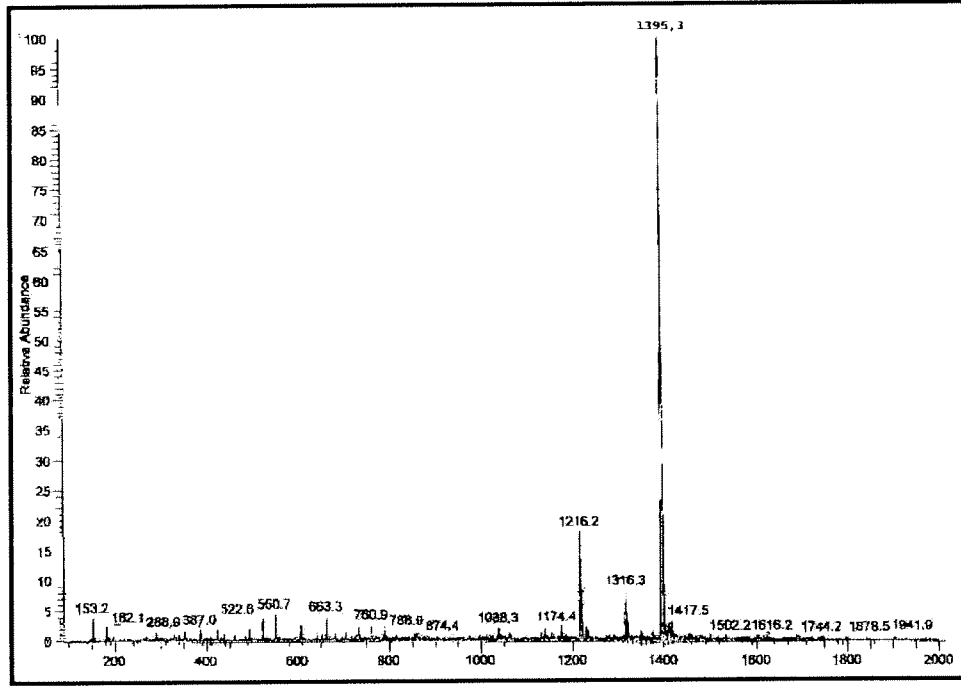


**Spektrum 55.** 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis{2-[2-(2-metoksietoksi)etoksi] etil-sulfanilmetil} - ftalosiyaninatoni (II) (**22a**)  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

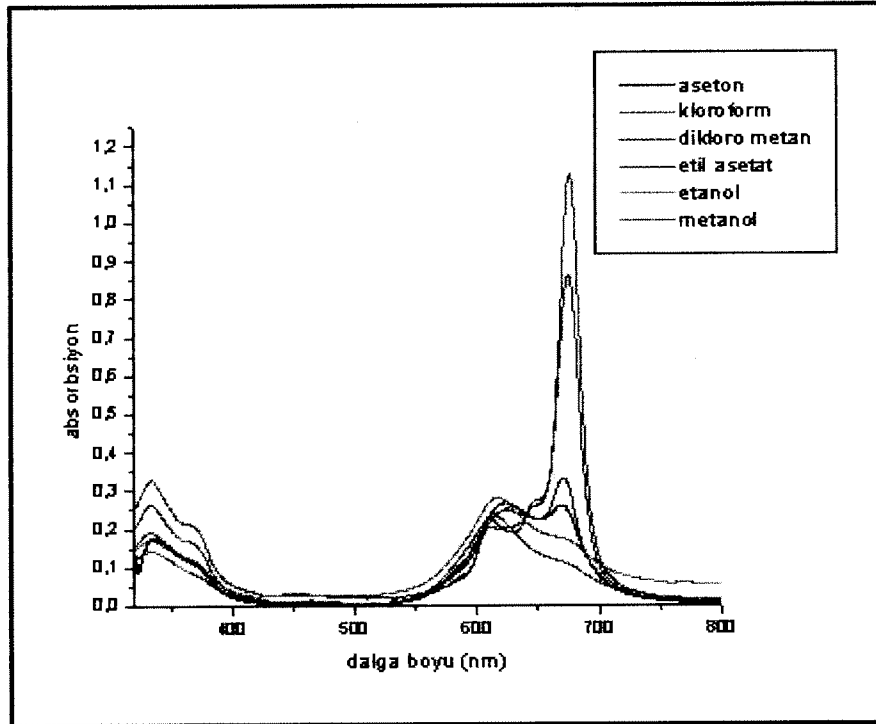


**Spektrum 56.** 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis{2-[2-(2-metoksietoksi)etoksi] etil-sulfanilmetil} - ftalosiyaninatoni (II) (**22a**)  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu

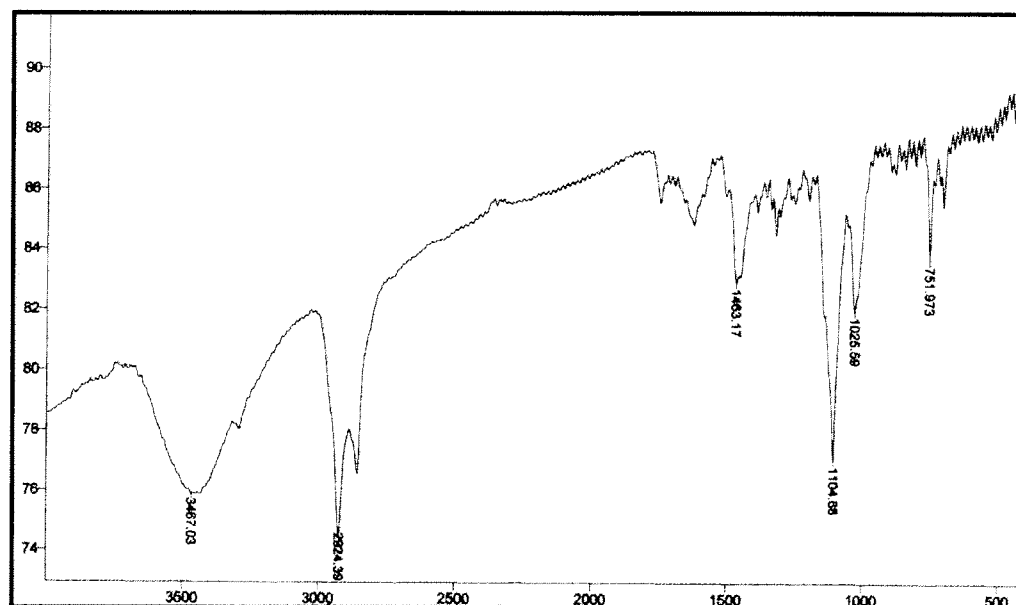




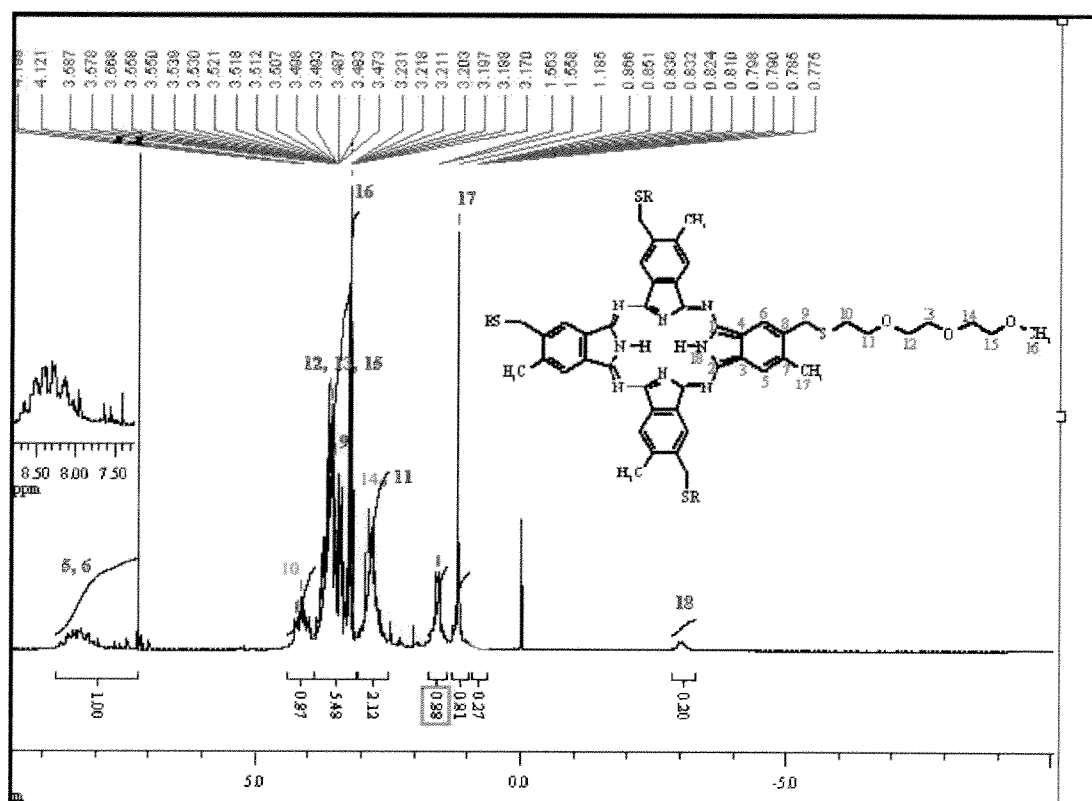
**Spektrum 58.** 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis{2-[2-(2-metoksietoksi)etoksi] etil-sulfanilmetil} - ftalosiyaniatonikel (II) (**22a**) çeşitli solventlerde alınan UV-Vis spektrumu



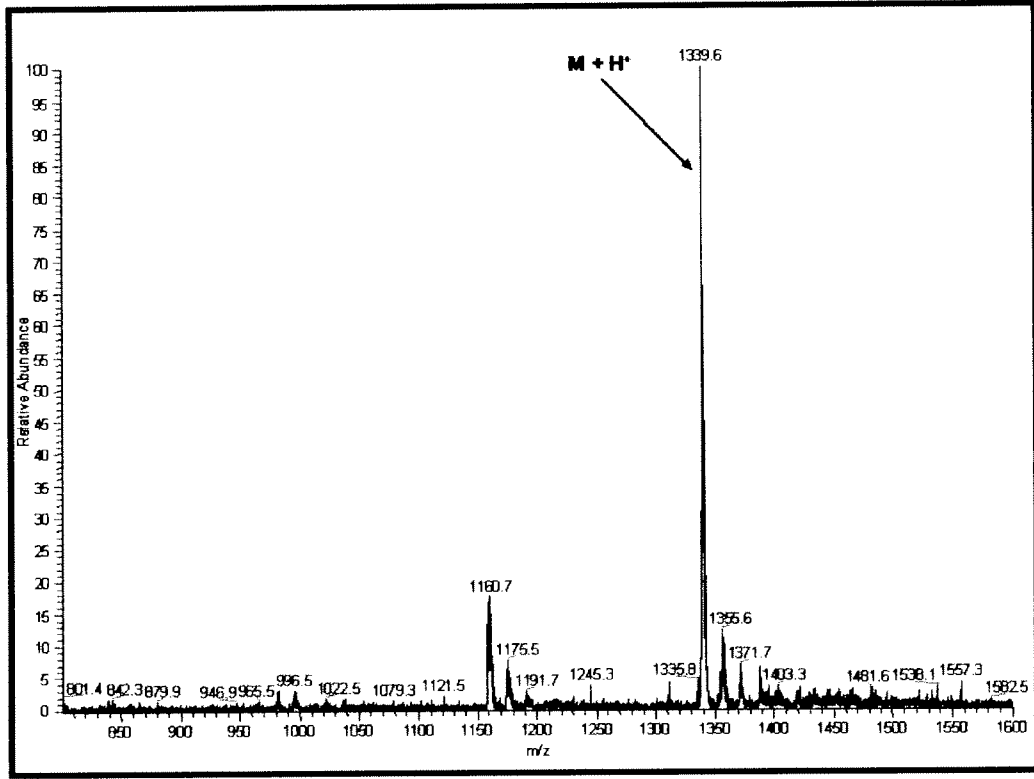
**Spektrum 59.** 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis {2-[2-(2-metoksietoksi) etoksi] etilsulfanilmetil}-dihidro ftalosiyenin (22b) FT-IR Spektrumu



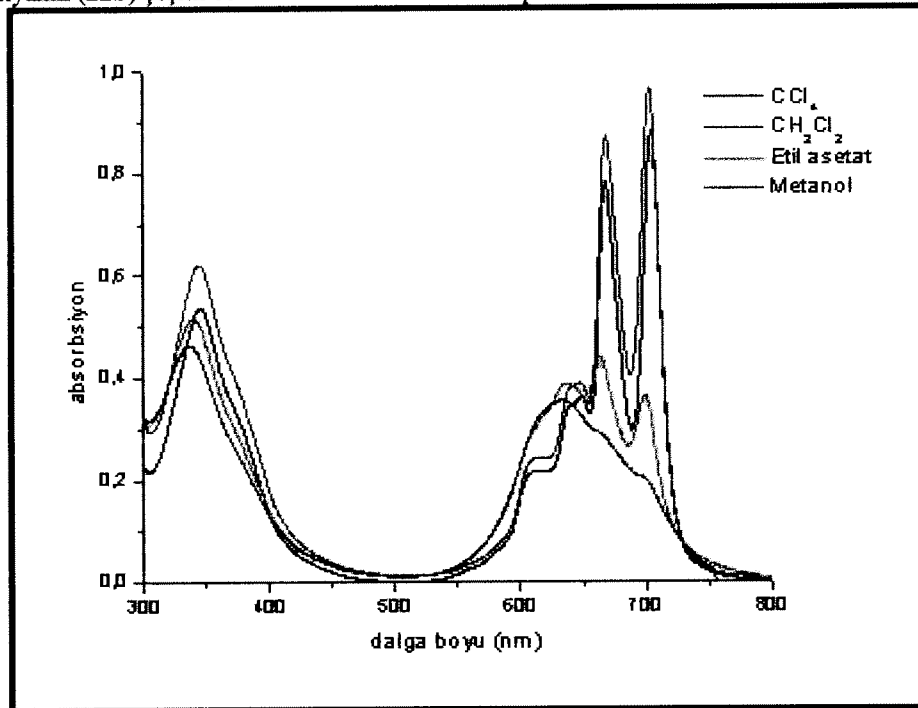
**Spektrum 60.** 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis {2-[2-(2-metoksietoksi) etoksi] etilsulfanilmetil}-dihidro ftalosiyenin (22b) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



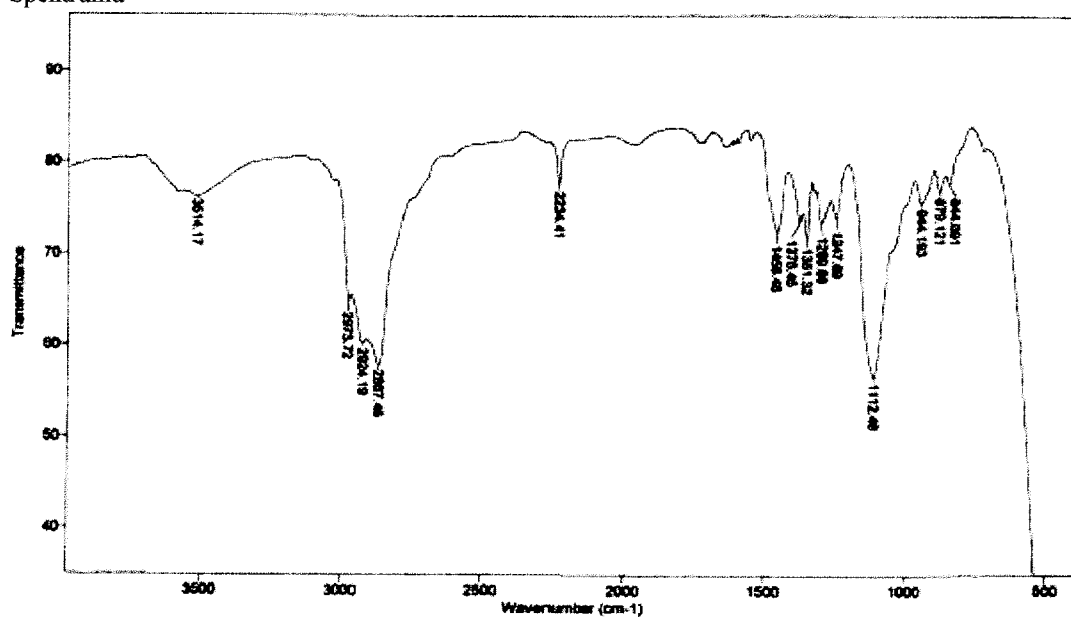
**Spektrum 61.** 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis {2-[2-(2-metoksietoksi) etoksi] etilsulfanilmetil}-dihidro ftalosiyenin (22b) Kütle Spektrumu



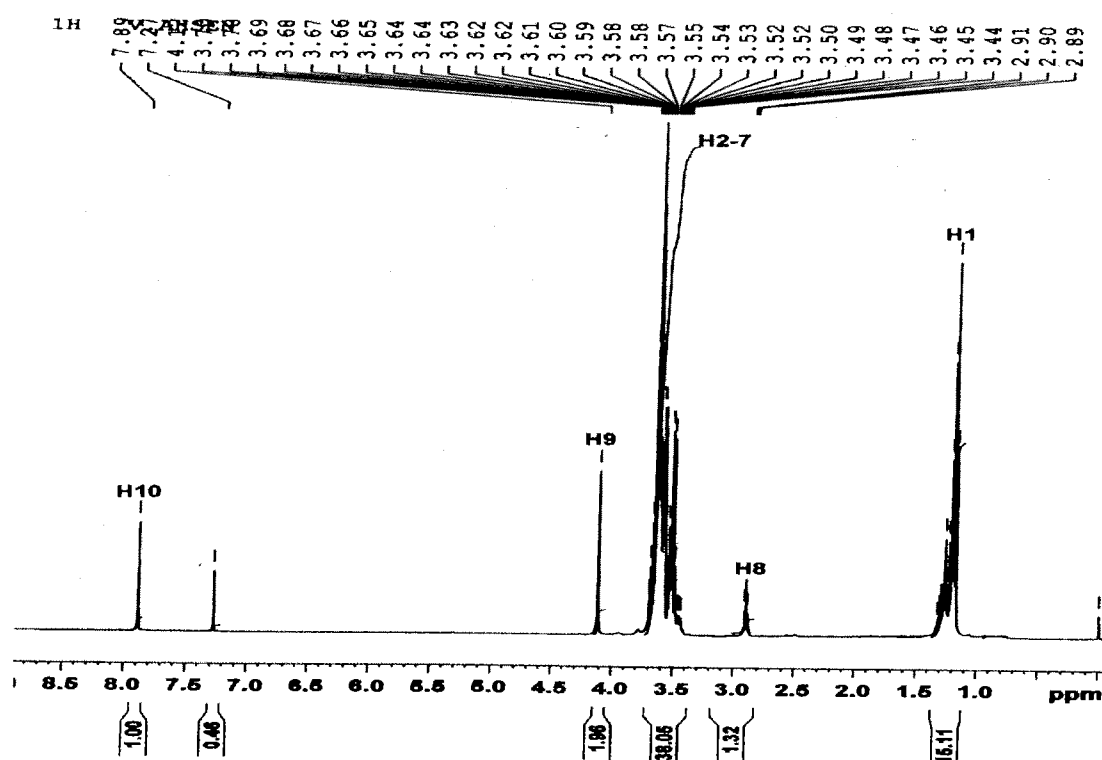
**Spektrum 62.** 3;10;17;24-Tetrakis-metil;2;9;16; 23-tetrakis {2-[2-(2-metoksietoksi) etoksi] etilsulfanilmetil}-dihidro ftalosiyenin (22b) çeşitli solventlerde alınan UV-Vis spektrumu



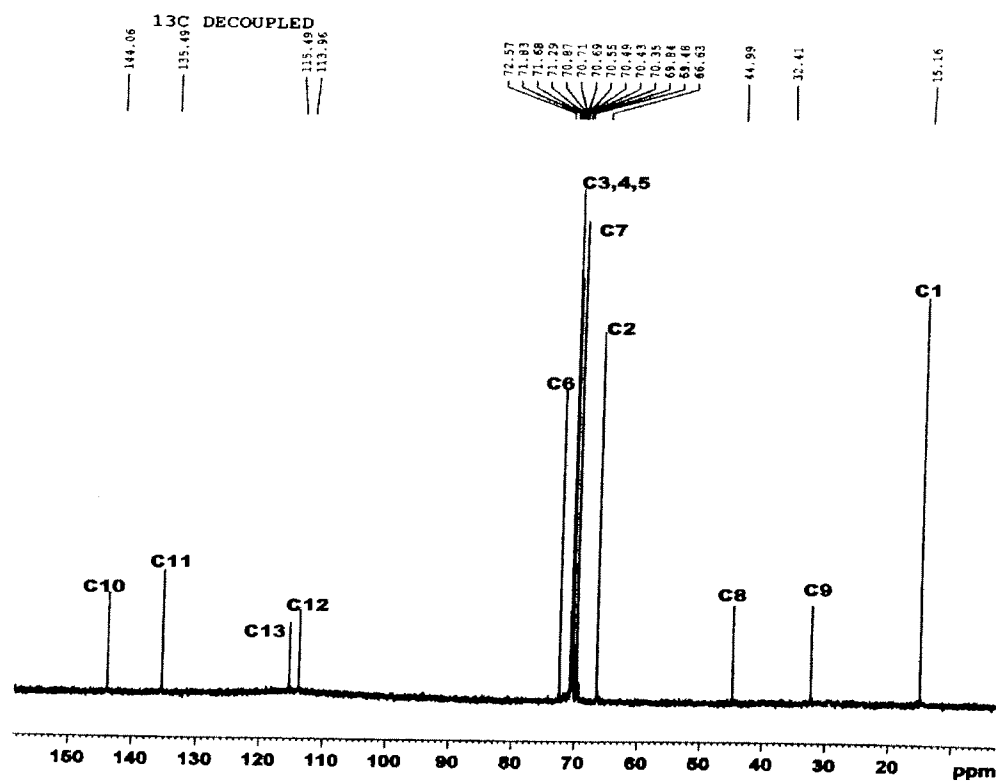
**Spektrum 63.** 4,5-Di(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etilsulfanilmetil) (26) FT-IR Spektrumu



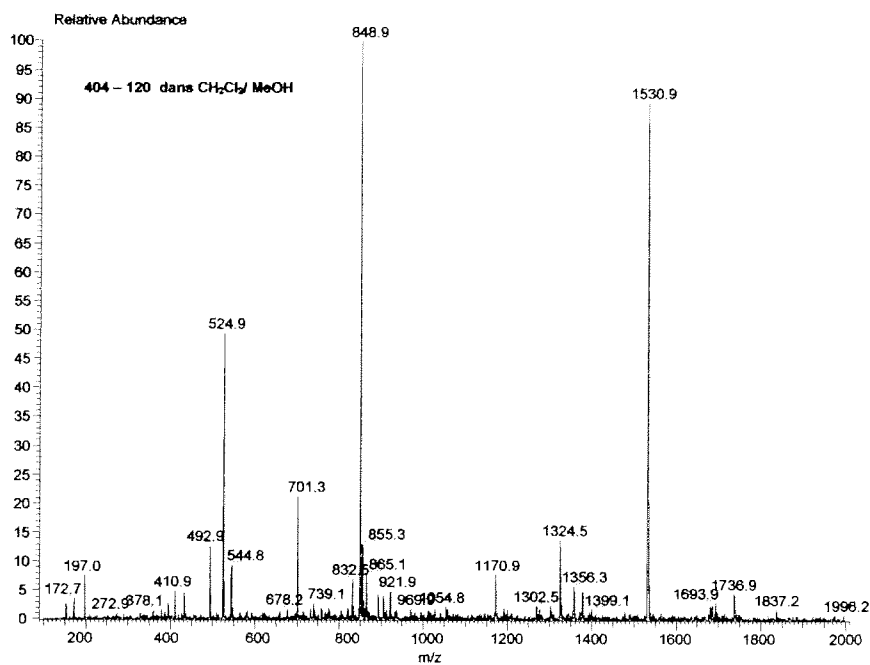
**Spektrum 64.** 4,5-Di(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etilsulfanilmetil) (26) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



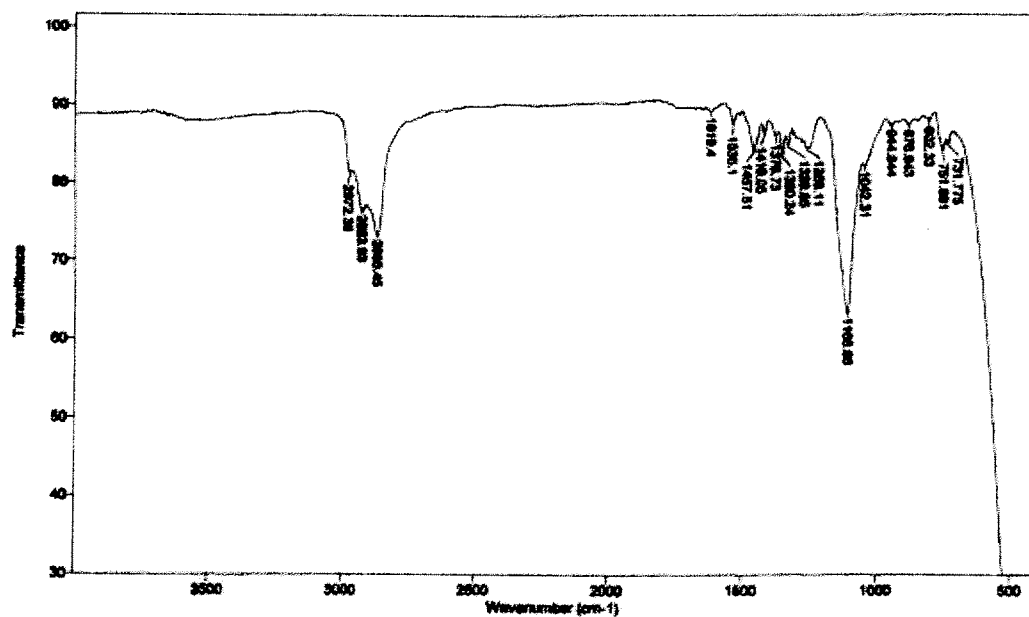
**Spektrum 65.** 4,5-Di(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etilsulfanilmetil) (26)  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



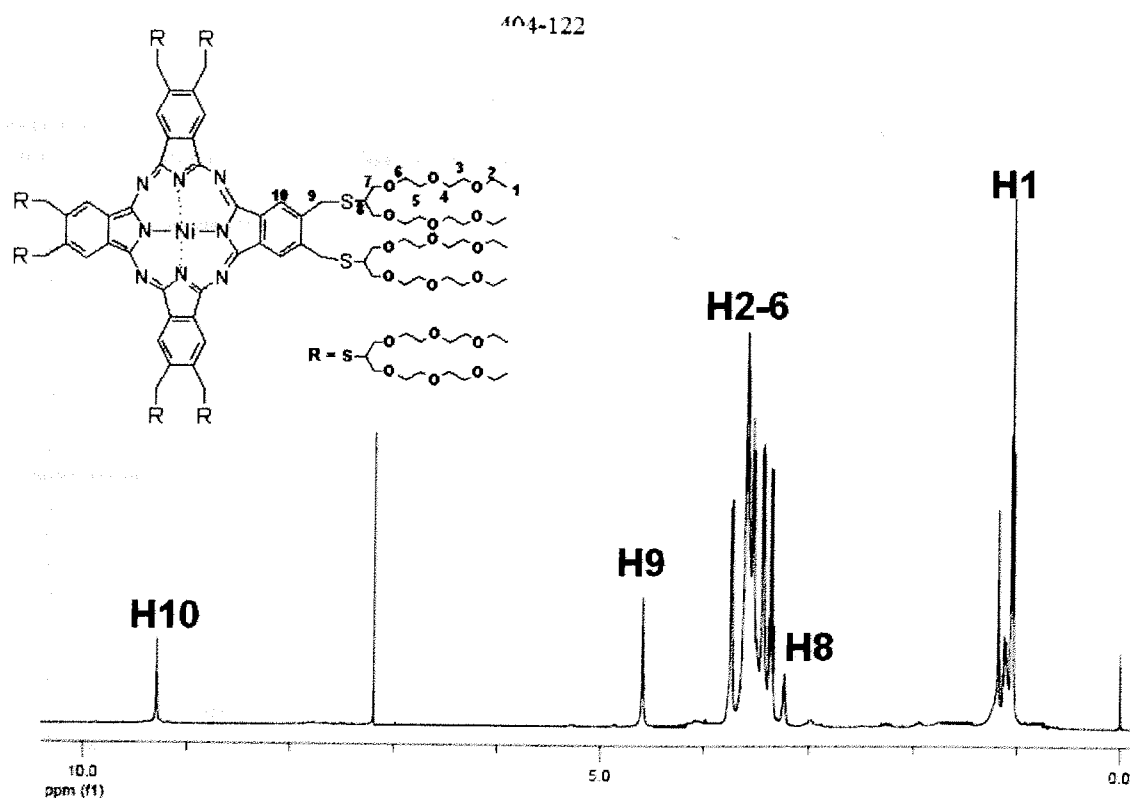
**Spektrum 66.** 4,5-Di(2-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etilsulfanilmetil) (26) Kütle Spektrumu



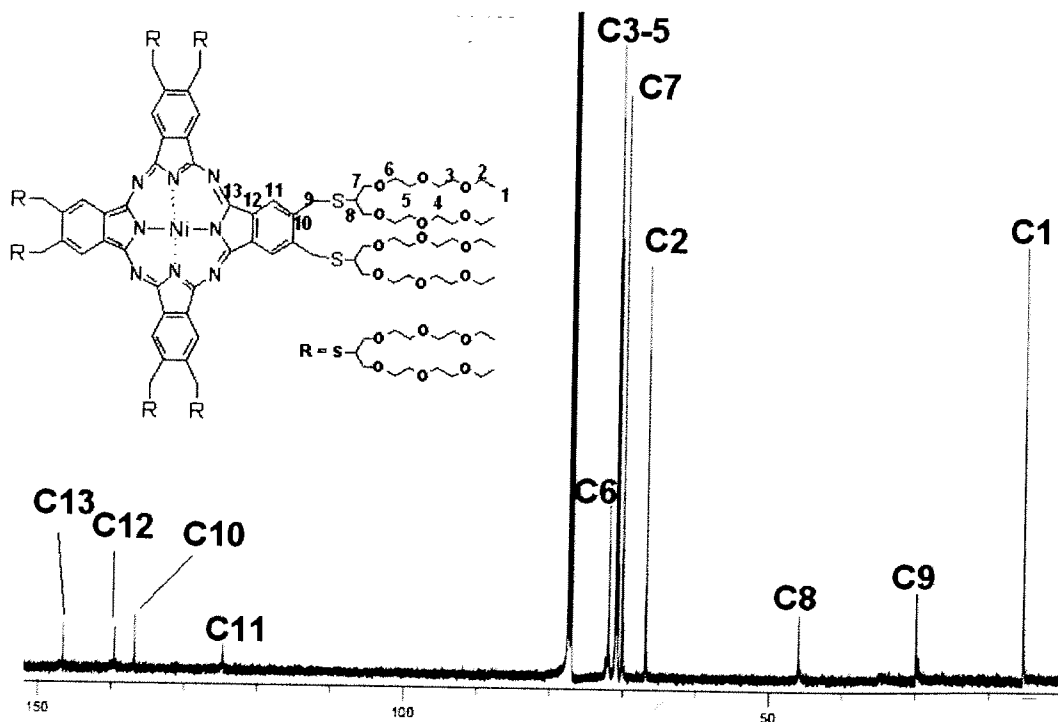
**Spektrum 67.** 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis[(2-(2-(2-etoksietoksi) etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etil sulfanil] -ftalosiyanimato nikel(II) (**26a**) FT-IR Spektrumu



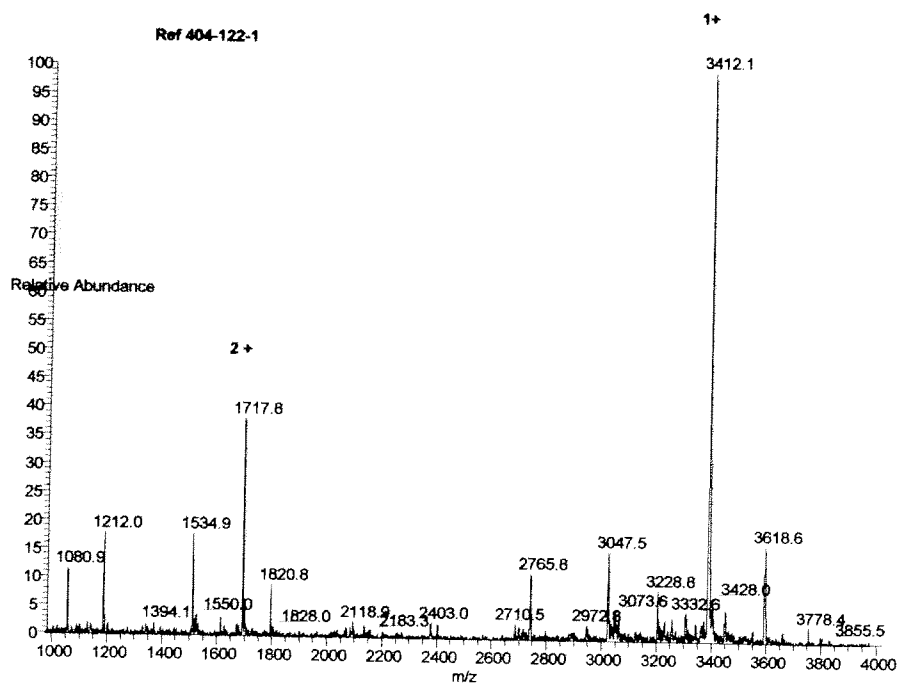
**Spektrum 68.** 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis[(2-(2-(2-etoksietoksi) etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etil sulfanil] -ftalosiyanimato nikel(II) (**26a**)  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



**Spektrum 69.** 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis[(2-(2-(2-etoksietoksi) etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etil sulfanil] -ftalosiyaninato nikel(II) (**26a**)  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

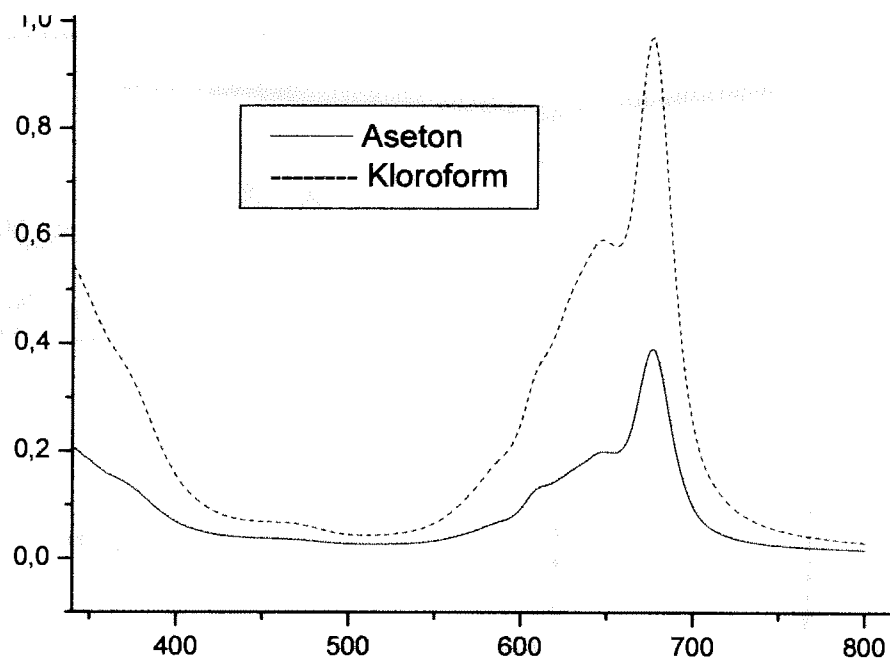


**Spektrum 70.** 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis[(2-(2-(2-etoksietoksi) etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etil sulfanil] -ftalosiyaninato nikel(II) (**26a**) Kütüle Spektrumu

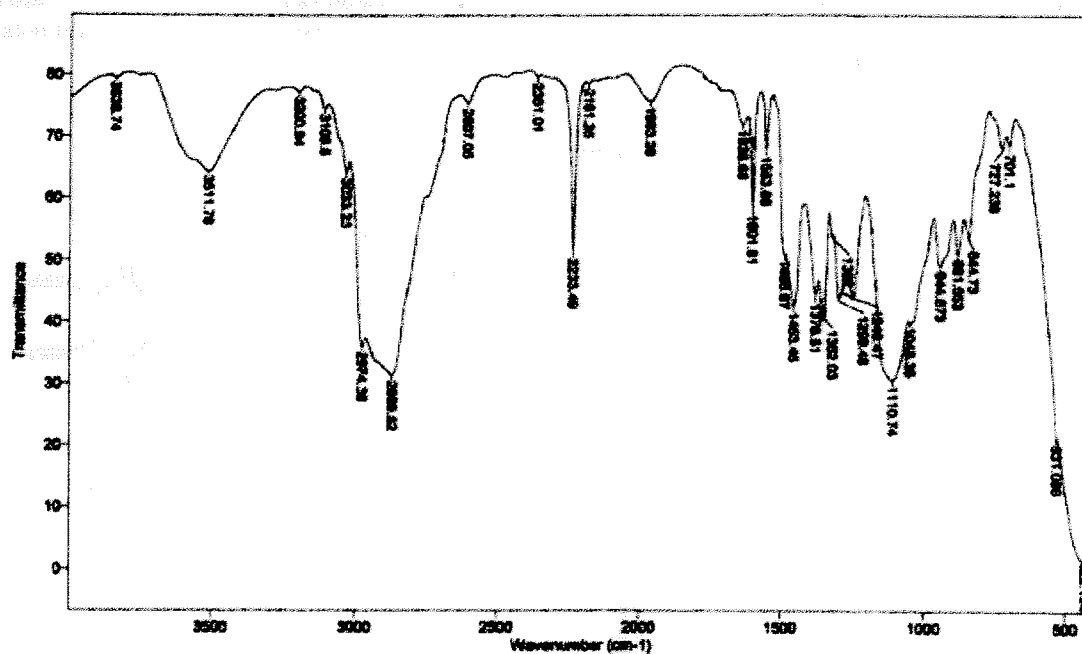




**Spektrum 71.** 2,3;9,10;16,17;23,24-Oktakis[2-(2-(2-etoksietoksi) etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etil sulfanil] -ftalosiyaninato nikel(II) (**26a**) UV-Vis Spektrumu

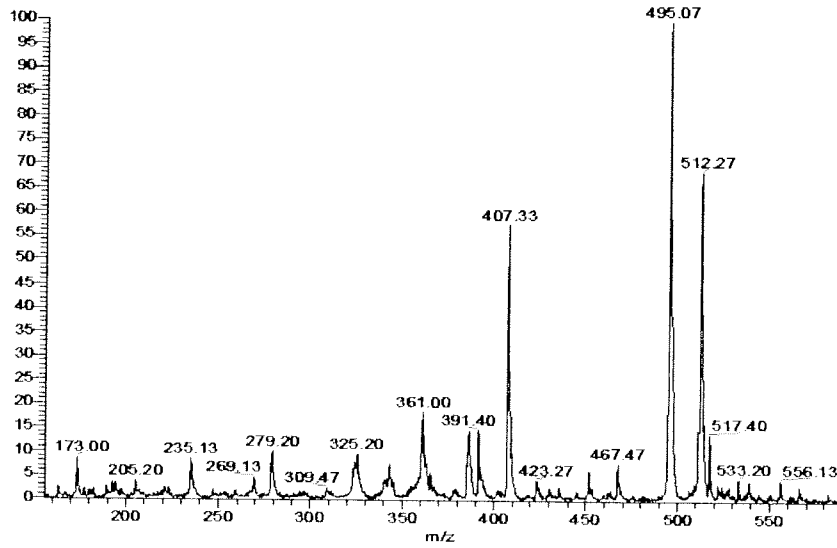


**Spektrum 72.** 4-{2-[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-1-[2-(2-etoksietoksi) etoksimetil] etilsulfanilmetil} -5-metilftalonitril (**27**) FT-IR Spektrumu

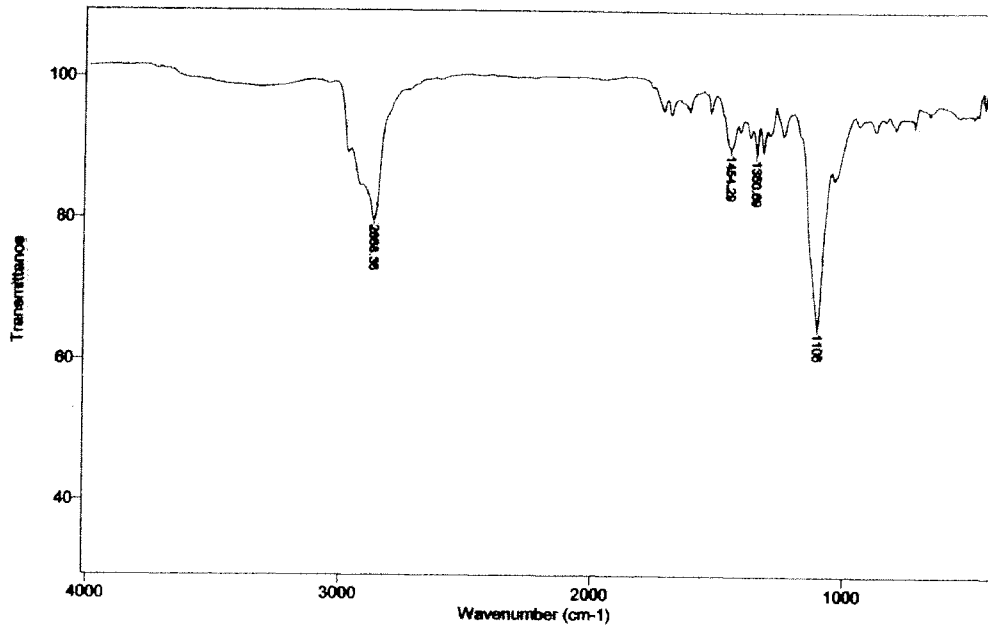


[illegible]

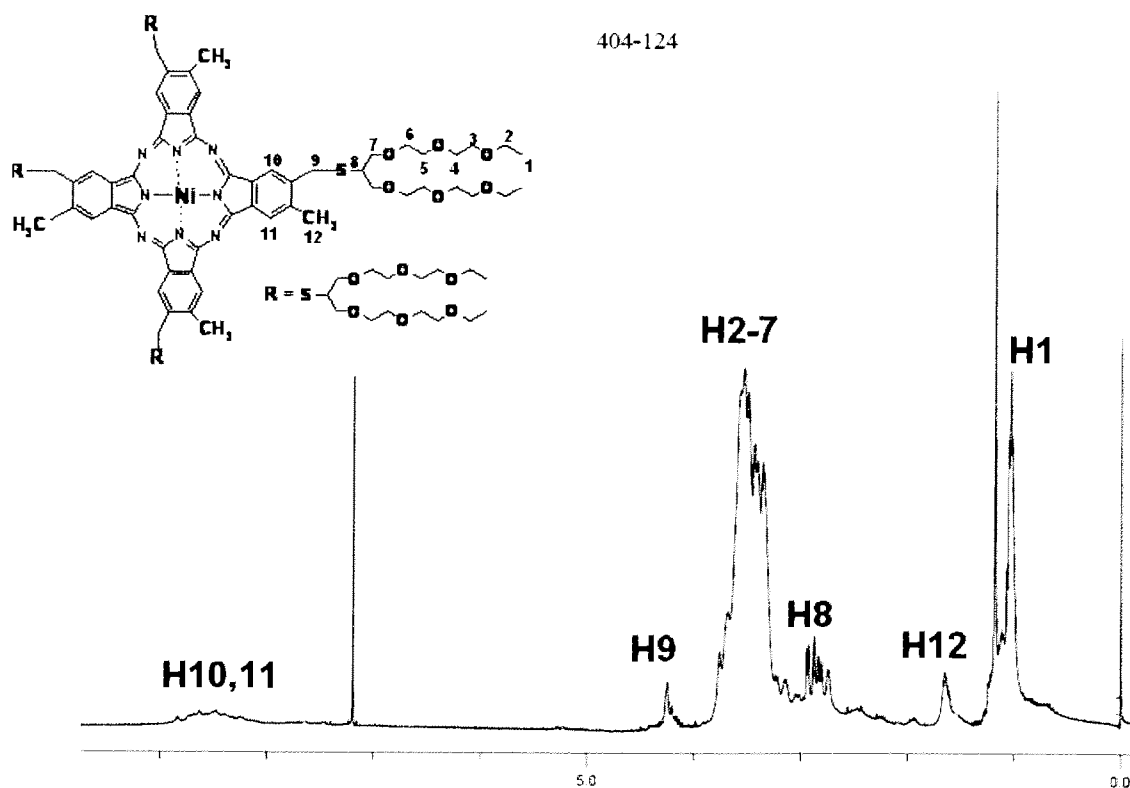
**Spektrum 75.** 4-{2-[2-(2-etoksietoksi)etoksi]-1-[2-(2-etoksietoksi) etoksimetil] etilsulfanilmetil} -5-metilftalonitril (27) Kütüle Spektrumu



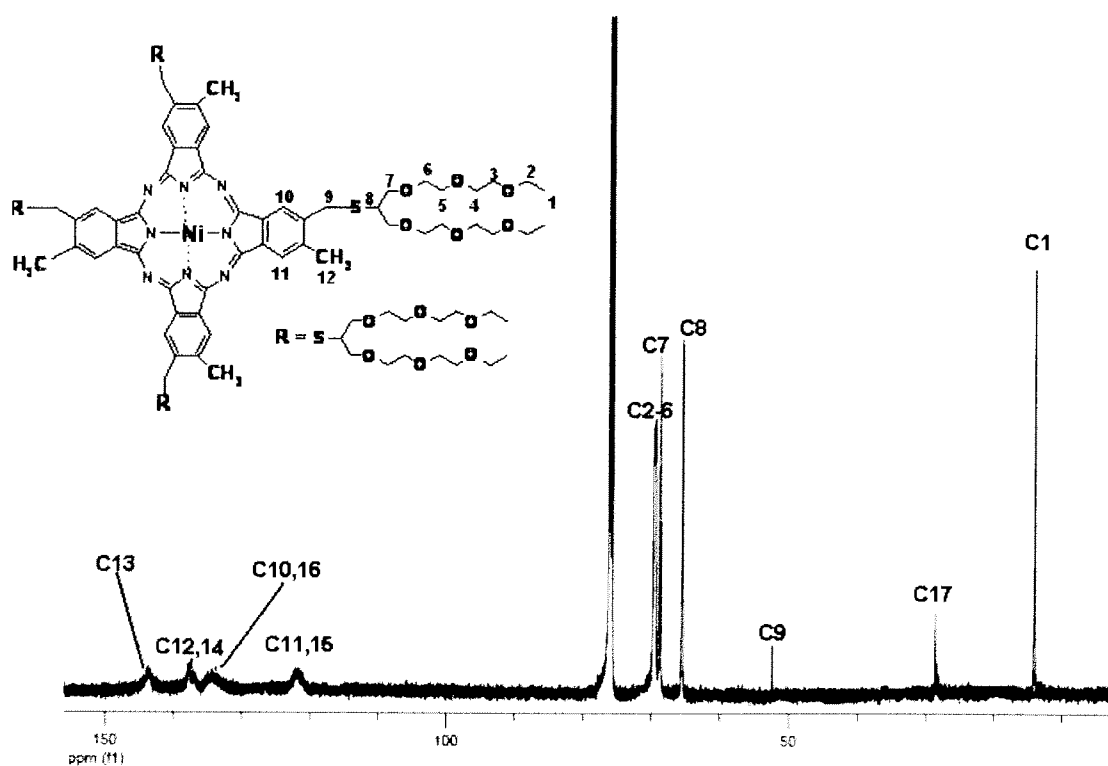
**Spektrum 76.** 2,9,16,23-Tetrakis [(2-(2-(2-etoksietoksi) etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etilsulfanilmetil) ] tetrametil-ftalosiyanimato nikel(II) (27a) FT-IR Spektrumu



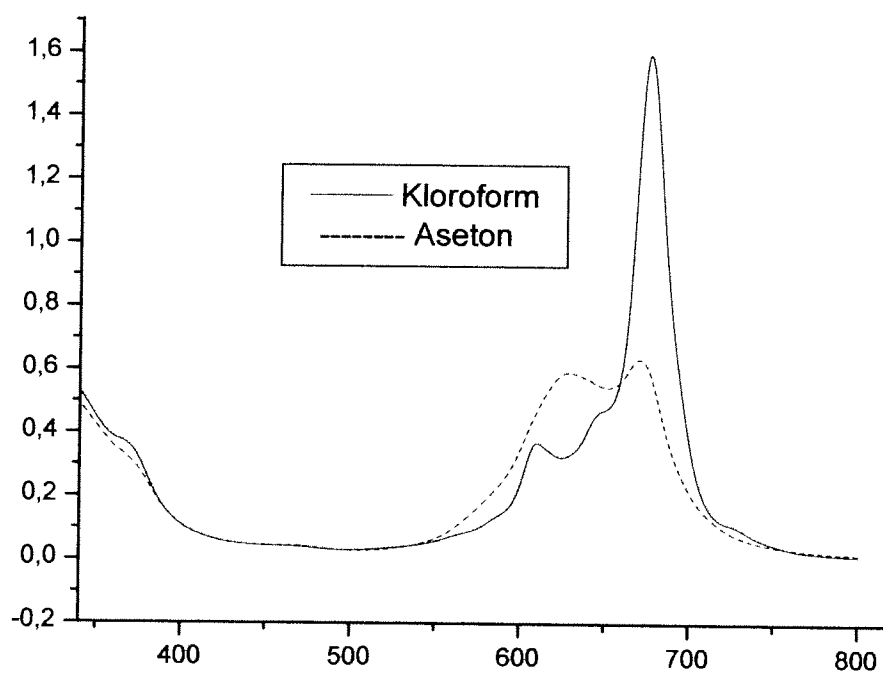
**Spektrum 77.** 2,9,16,23-Tetrakis [(2-(2-(2-etoksietoksi) etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etilsulfanilmetil)] tetrametil-ftalosiyanimato nikel(II) (27a)  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



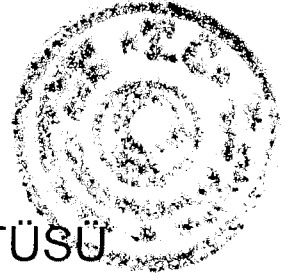
**Spektrum 78.** 2,9,16,23-Tetrakis [(2-(2-(2-etoksietoksi) etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etilsulfanilmetil)] tetrametil-ftalosiyanimato nikel(II) (27a)  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



**Spektrum 79.** 2,9,16,23-Tetrakis [(2-(2-(2-etoksietoksi) etoksi)-1-(2-(2-etoksietoksi) etoksimetil) etilsulfanilmetil) ] tetrametil-ftalosiyanimato nikel(II) (**27a**) UV-Vis Spektrumu



## **EK-2. Projeden Kaynaklanan Yayınlar**



T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TIP ALKİLTİYA SÜBSTİTÜE  
FTALOSİYANİNLER

B.Seda ERDOĞAN  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI  
Doç.Dr.Ayşe Gül Gürek

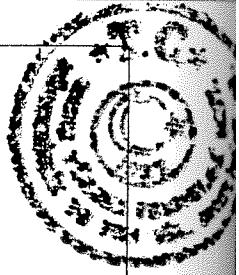
GEBZE

2005



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ  
ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**



Buket Seda ERDOĞAN'ın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.06.2005 Tarih ve 2005/22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

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

ÜYE

: Prof.Dr.Vefa AHSEN

ÜYE

: Prof.Dr.Zafer Ziya ÖZTÜRK

**ONAY**

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





Vefa Akın

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP ALKİLİYER SÜBSTİTÜE  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE SIVI  
KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gökhan ASLIBAY  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI  
Doç.Dr. Ayşe Gül GÜREK

GEBZE

2005



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ  
ENSTİTÜSÜ**

## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

Belgin ŞAHİN' in tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25.07.2005 Tarih ve 2005/26 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Anorganik Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Devrim ATILLA

ÜYE

: Prof. Dr. Vefa AHSEN

ÜYE

: Doç. Dr. Ayşe Gül GÜREK

### ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

T.C.

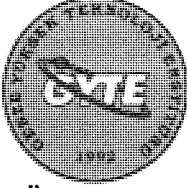
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP DALLANMIŞ POLİOKSİETİLEN  
ZİNCİRLERİ İÇEREN FTALOSİYANİNLER

Mehmet Menaf AYHAN  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI  
Doç.Dr. Ayşe Gül GÜREK

GEBZE  
2006



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ  
ENSTİTÜSÜ**

## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

Mehmet Menaf AYHAN ' nın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17/ 01/ 2006 Tarih ve 2006/2 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

: Prof.Dr. Vefa AHSEN

ÜYE

: Doç.Dr. Sait Eren SAN

### ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
16.02.2006 Tarih ve 2006/17 sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## Diffraction efficiency enhancement caused by employing liquid crystal phthalonitrile derivative in nematic liquid crystals

O. Köysal<sup>a,\*</sup>, M. Okutan<sup>a</sup>, S.E. San<sup>a</sup>, M. Durmuş<sup>b</sup>, F.N. Ecevit<sup>a</sup>, V. Ahsen<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Gebze Institute of Technology, P.O. Box 141, Gebze 41400, Kocaeli, Turkey

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, P.O. Box 141, Gebze 41400, Kocaeli, Turkey

Received 30 June 2005; received in revised form 16 July 2005; accepted 20 October 2005

Available online 5 January 2006

### Abstract

The change of refractive index, originated by photoinduced molecular reorientation, brings about a significant diffraction capability in E7 coded nematic liquid crystal system doped by 2,3-dicyano-1,4-di[3,4,5-tri(dodecyloxy)phenylcarbonyloxy]benzene (DCDPB) which is called as liquid crystal phthalonitrile derivative. Results of a grating diffraction experiment are reported for the constructed sample. The accessible diffraction efficiency,  $\eta$ , is roughly of the order of 10% under the optimum conditions and analysed results propose this novel system to be appropriate and promising for the excitation wavelength of a 632.8 nm He–Ne laser.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Nematic liquid crystal; Phthalonitrile derivative; Grating diffraction

### 1. Introduction

Intensive research continues in the development of holographic and diffractive optical devices for integrated optics, displays and optical data storage. Holography is a promising candidate for storage of high density information as well as recording of three dimensional objects. Recently, numerous reports have concentrated on the development of materials with high diffraction efficiency, resolution and sensitivity [1–4]. Due to their large and broadband birefringence, liquid crystals (LCs) are excellent materials for use in these optical devices. The difference in refractive indices, for fields polarized along, and perpendicular to, the director axis brings about a large birefringence property, which is an advantage for various applications [5]. Director axis reorientation based effects causing a change of refractive index and showing several interesting dynamic and storage wave-mixing effects have been extensively studied

[5–11]. Compared with others, LC based systems require lower characteristic voltages to be applied for the realization of molecular gratings and relatively lower light power for efficient modulation of refractive index. It is experimentally proven that doping a small amount of agent decreases the required threshold of molecular reorientation further in LC materials [12–14]. This phenomenon has potential applications such as holographic data storage. Because of the large broadband birefringence of nematic liquid crystals, it is obvious that these highly sensitive films could be applied in a variety of image processing systems operating with low optical power.

Phthalonitrile derivatives are known precursors to phthalocyanines, an important class of molecules with various application possibilities in sensors, catalysis, non-linear optics, optical data storage, photodynamic cancer therapy and nanotechnology [15,16]. On the other hand, liquid crystalline phthalonitrile derivatives, having a large negative dielectric anisotropy value, are being used for liquid crystal displays [17–20]. Phthalonitrile polymers also demonstrate potential as high-temperature polymers for use in a wide variety of

\* Corresponding author. Tel.: +90 262 6538497; fax: +90 262 6538490.  
E-mail address: [oguzkoysal@gyte.edu.tr](mailto:oguzkoysal@gyte.edu.tr) (O. Köysal).

the applications such as composite matrices, adhesives and electrical conductors [21–25].

In this work, we have investigated the optical behaviour of 2,3-dicyano-1,4-di[3,4,5-tri(dodecyloxy)phenylcarbonyloxy] benzene (DCDPB) in E7 nematic liquid crystal as well as their contribution to reorientation efficiency. We have performed the two-wave-mixing experiment where the diffraction efficiency was measured as a function of applied DC voltage. Accessible diffraction efficiency  $\eta$  is found to be  $\sim 10\%$  by using He–Ne lasers for nematic–discotic mixture while it is only 3% for pure nematic LC.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

3,4,5-Tri(dodecyloxy)-1-benzenecarbonyl chloride (1) was prepared according to literature procedure [26]. 2,3-Dicyanohydroquinone and all other reagents and solvents were reagent-grade quality and were obtained from commercial suppliers and were dried as described in Perrin and Armarego before use [27]. Elemental analyses were obtained from Carlo Erba 1106 instrument. Infrared spectra in KBr pellets were recorded on a Bio-Rad FTS 175C FT-IR spectrophotometer. The mass spectra were acquired on an LCQ-ion trap (Thermo-finnigan, San Jose, CA, USA), equipped with an electrospray source. Electrospray full scan spectra, in the range of  $m/z$  50–2000 amu or  $m/z$  2000–3000 amu, were obtained by infusion through fused silica tubing at  $2\text{--}10\ \mu\text{L min}^{-1}$ . The solutions were analysed in positive mode. The LCQ calibration ( $m/z$  50–2000 amu) was achieved according to the standard calibration procedure from the manufacturer (mixture of caffeine, MRFA and Ultramark 1621). An ES-Tuning Mix solution (Agilent) was used to calibrate the spectrometer between 2000 and 3000 amu. The temperature of the heated capillary of the LCQ was set to the range of  $180\text{--}200\ ^\circ\text{C}$ , the ion spray voltage was in the range of  $1\text{--}7\ \text{kV}$  with an injection time of  $5\text{--}200\ \text{ms}$ .  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were

recorded in  $\text{CDCl}_3$  solutions on a Bruker 500 MHz spectrometer using TMS as an internal reference.

### 2.2. Synthesis of 2,3-dicyano-1,4-di[3,4,5-tri(dodecyloxy)phenylcarbonyloxy]benzene

Steps of phthalonitrile derivative synthesis are sketched in Fig. 1. To a stirring mixture of 3,4,5-tri(dodecyloxy)-1-benzenecarbonyl chloride (1) (2.98 g, 4.3 mmol) in 10 ml of dry THF and triethylamine (1.74 g, 17 mmol) was added dropwise a solution of 2,3-dicyanohydroquinone in 10 ml of dry THF. This mixture was stirred at room temperature for 12 h. The THF was completely evaporated under reduced pressure. The white solid residue was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml) and the residue was removed by filtration.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution was extracted with water, dried with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and filtered.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was removed. The crude white product was recrystallized from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -heptane (1:10). The crystals were filtered, washed with  $n$ -heptane and dried. Yield: 1.92 g (67%). M.p.:  $74\ ^\circ\text{C}$ . IR:  $\nu_{\text{max}}\ \text{cm}^{-1}$  (KBr pellet); 3124 (Ar CH), 2924 and 2854 ( $\text{CH}_2$ ), 2230 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1743 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1592 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1464, 1339, 1247, 1181 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 742 (N–O).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0.89 (t, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (m, 84H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 (m, 12H,  $\text{OC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 1.77 (m, 12H  $\text{OC}-\text{CH}_2$ ), 4.07 (t, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.44 (d, 4H, Ar H), 7.85 (d, 4H, Ar H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 14.13 ( $\text{CH}_3$ ), 22.70 ( $\text{CH}_2$ ), 26.08 ( $\text{CH}_2$ ), 29.26–30.35 ( $\text{CH}_2$ ), 31.95 ( $\text{CH}_2$ ), 69.32 ( $\text{OCH}_2$ ), 73.71 ( $\text{OCH}_2-\text{CHO}$ ), 108.92 (Ar CH), 110.66 (Ar C), 111.70 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 121.45 (Ar C), 128.63 (Ar CH), 144.10 (Ar C), 150.74 (Ar C), 153.17 (Ar C), 163.20 (Ar CO). MS (ES-MS),  $m/z$  (%): 1474 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ .

### 2.3. Sample preparation and experiment

Before the construction of the cells, indium tin oxide (ITO) covered glass substrates were spin coated with polyamide layers ( $\sim 100\ \text{nm}$ ) and then unidirectional rubbing was performed with a soft cloth in order to obtain alignment of LC molecules. The ultimate form of the constructed cell is

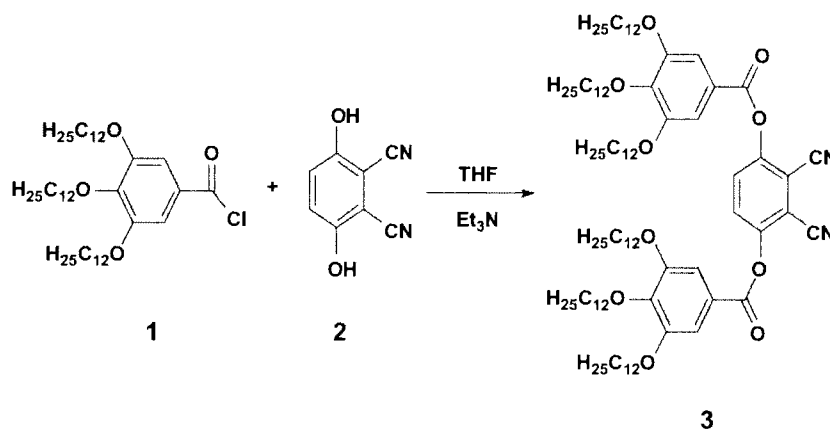


Fig. 1. Synthesis of phthalonitrile derivative.

planar with roughly  $\sim 2^\circ$  rubbing tilt. Measurement cells were made up of two glass slides separated by Mylar sheets having  $\sim 6.2 \mu\text{m}$  thickness. These cells were filled in capillary action with the samples mixed in ultrasonic water bath for 30 min and chemical formulas of used E7 nematic host and dopant DCDPB are depicted in Fig. 2a and b, respectively. Two samples were prepared; one of them contains pure E7 which was purchased from Merck, the other one was filled with E7 + DCDPB 1% (w/w). The optical texture image of DCDPB (Fig. 3a) and E7 + DCDPB mixture (Fig. 3b) is obtained by using a polarized microscope at room temperature. The optical texture image of pure DCDPB reveals that it is discotic phase whereas the E7 + DCDPB mixture is nematic phase under the same conditions. Therefore, this mixture can be regarded as nematic LC. As the absorbance spectra of pure and mixture samples show the same characteristic, only absorbance spectra of the mixture is given in Fig. 3c. The experimental set up for grating diffraction study is shown in Fig. 4. It consists of a pumping source He–Ne laser (632.8 nm), which is divided into two components having approximately equal power by a beam splitter. Polarization of laser is arranged to be parallel to preliminary orientation of LC molecules. The intersection angle of two beams  $2\theta \sim 3^\circ$  is used with corresponding grating

constant  $\Lambda \sim 24 \mu\text{m}$  for He–Ne. Since  $\Lambda^2 \gg \lambda d$ , diffraction can be considered in the Raman–Nath regime.

### 3. Results and conclusion

In this work, low power He–Ne laser induced dynamic phase grating formation has been studied on 1% DCDPB doped in nematic liquid crystal E7 under applied DC voltage. The speciality of the examined LC system is mainly the doping a discotic LC agent in nematic LC. This approach is used in this application for the first time as far as author's knowledge.

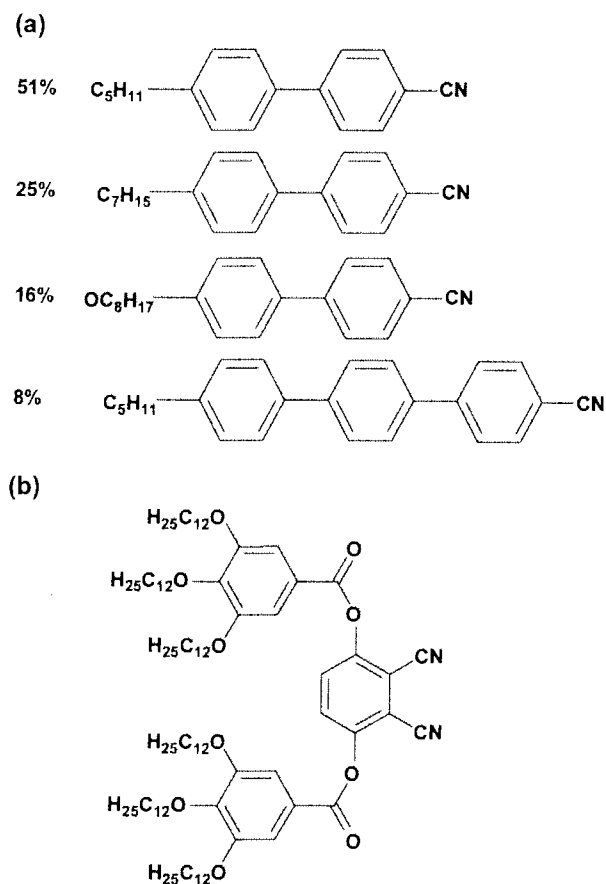


Fig. 2. Chemical formulas of: (a) nematic host, E7; (b) liquid crystal phthalonitrile derivative (DCDPB).

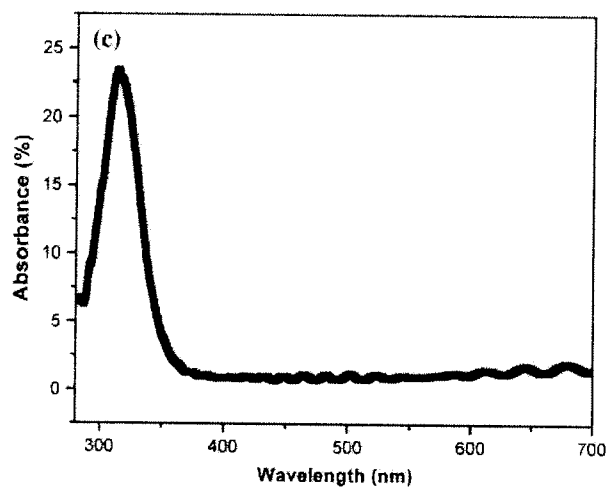
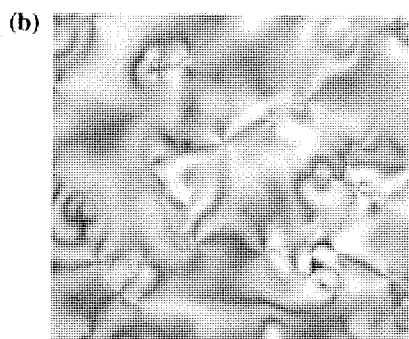
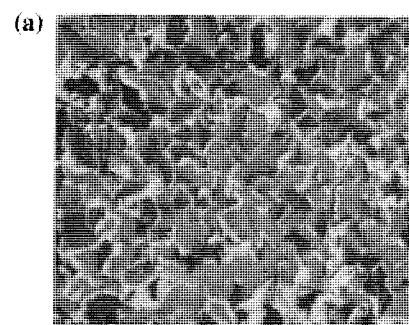


Fig. 3. Optical texture, using polarizing microscope at room temperature, of (a) pure liquid crystal phthalonitrile derivative (DCDPB) and (b) phthalonitrile derivative (DCDPB) 1% (w/w) doped in host E7 mixed sample. (c) Absorbance spectra of the mixed sample (E7 + DCDPB).

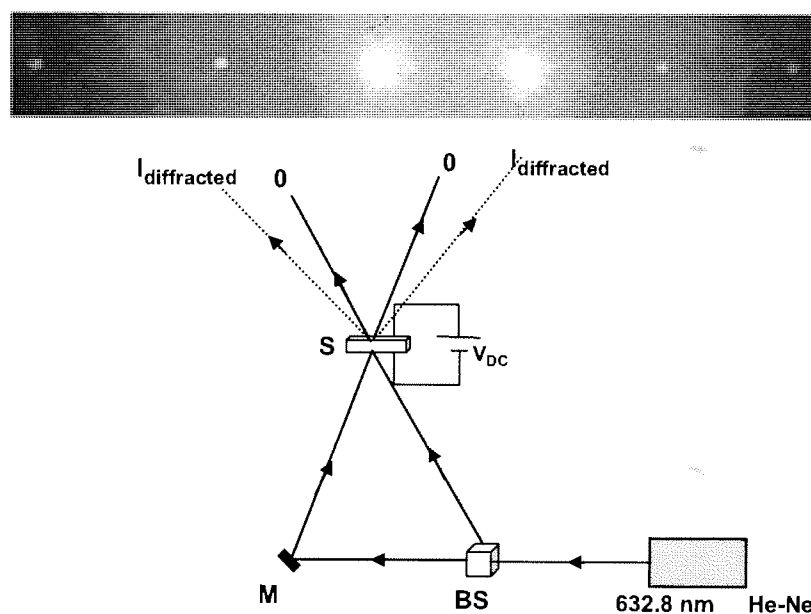


Fig. 4. Schematic diagram for two-wave-mixing set up (inset: photographs of self-diffraction spots). BS: beam splitter, M: mirror, S: sample.

Grating diffraction experiments are the basis for performance evaluation of holographic applications. Therefore, the character of the systems was investigated in terms of the diffraction signals depending on applied DC voltage. The origin of diffraction is the molecular reorientation taking place in bright regions and grating is formed with bright–dark periodicity reinforced by interference pattern. Self-diffraction spots were considered in experiments and diffraction efficiency  $\eta$  was calculated as the intensity ratio of the first-order diffraction beam to the incident beam in the absence of one side of the two beams. For the constructed system, diffraction efficiency is  $\sim 10\%$  ( $\pm 1\%$ ) under optimum circumstances when the intersection angle of beams  $2\theta = 3^\circ$ ,  $V_{DC} = 4.5$  V for beam power  $\sim 10$  mW ( $\pm 0.1$  mW). Fig. 5 demonstrates the dependency of diffraction signals on the applied DC voltage. As it can be seen, diffraction efficiency is significantly enhanced in the DCDPB doped sample. Since the diffraction efficiency depends on optical anisotropy in Raman–Nath regime, the high diffraction efficiency occurred in mixed sample.

Possible reorientation mechanisms are not considered in detail in the scope of this work, while the change of optical anisotropy that is one of the most obvious properties of LCs is considered as the dominant factor of reorientation enhancement according to our experimental observation and from the absorbance spectra of the mixture. Addition of DCDPB increased effectively the absolute value of optical anisotropy. In this system, phthalonitrile derivatives DCDPB play important role in evaluating the holographic grating and the diffraction efficiency  $\eta$  enhancement as various dye doped LCs did in previous works [8,12].

The obtained results and the performance evaluation of the system reveal the promising and compatible character of this doping in similar applications.

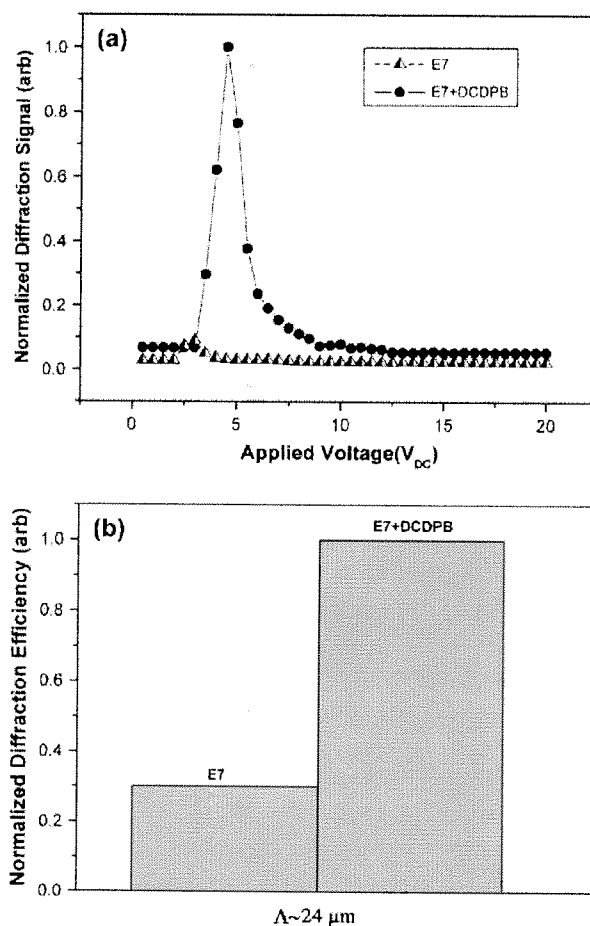


Fig. 5. (a) Normalized diffraction signals versus applied DC voltage with He–Ne laser. Experimental conditions:  $2\theta \sim 3^\circ$ , pumping beams,  $I_0 \approx 10$  mW/s (b) relative values of obtained diffraction efficiencies.



## Acknowledgment

This work was financed by TUBITAK (Project Number: TBAG 2375 (103T119)).

## References

- [1] Cipparone G, Mazzulla A, Simoni F. *Opt Lett* 1998;23:1505.
- [2] Anderle R, Wendorff JH. *Mol Cryst Liq Cryst* 1994;243:51.
- [3] Kohler B, Bernet S, Renn A, Wild UP. *Opt Lett* 1993;18:2144.
- [4] Ono H, Kawatsuki N. *Appl Phys Lett* 1971;71:1162.
- [5] Khoo IC, Shih M, Wood MV, Guenther BD, Chen PH, Simoni F, et al. *Proc IEEE* 1999;87(11):1897.
- [6] Bartkiewicz S, Januszko A, Miniewicz A, Parka J. *Pure Appl Opt* 1996;5:799.
- [7] Galstyan TV, Saad B, Denariez-Roberge MM. *J Chem Phys* 1997;107(22):9319.
- [8] San SE, Köysal O, Ecevit FN. *Opt Commun* 2002;212(4–6):405.
- [9] Wang YJ, Carlisle GO. *J Mater Sci Mater El* 2002;13:173.
- [10] Miniewicz A, Bartkiewicz S, Parka J. *Opt Commun* 1998;149:89.
- [11] San SE, Köysal O, Ecevit FN, Özder S, Dvornikov D. *Synthetic Met* 2004;142:283.
- [12] San SE, Köysal O, Okutan M. *Dyes Pigments* 2004;63:239.
- [13] San SE, Köysal O. *Displays* 2003;24:209.
- [14] Okutan M, San SE, Köysal O. *Dyes Pigments* 2005;65:169–74.
- [15] Leznoff CC, Lever ABP, editors. *Phthalocyanines: properties and applications*, vols. 1–4. New York: VCH; 1989.
- [16] Kadish KM, Smith KM, Guillard R. In: *The porphyrin handbook*, vols. 15–20. California: Academic Press; 2003.
- [17] Takashi I, Hiromichi I, Kenji F, Hideo S, Shigeru S. Japan Patent JP5066556; 1980.
- [18] Takashi I, Hiromichi I, Kenji F, Hideo S, Shigeru S. Japan Patent JP55072156; 1980.
- [19] Sadao K, Motoyuki T, Yoshitake S. Japan Patent JP57098249; 1982.
- [20] Sadao K, Motoyuki T, Yoshitake S. Japan Patent JP57098248; 1982.
- [21] Sastri SB, Keller TM. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1999;37:2105.
- [22] Keller TM, Roland CM. U.S. Patent 5,242,755; 1993.
- [23] Keller TM. *CHEMTECH* 1988;18:635.
- [24] Keller TM. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1988;26:3199.
- [25] Guilani JF, Keller TM. *Sensor Mater* 1989;1:2247.
- [26] Yılmaz F, Atilla D, Ahsen V. *Polyhedron* 2004;23:1931.
- [27] Perrin DD, Armarego WLF. *Purification of laboratory chemicals*. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press; 1989.

# POLİOKSİETİLEN ZİNCİRLERİ İÇEREN YENİ TİP FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SIVI KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

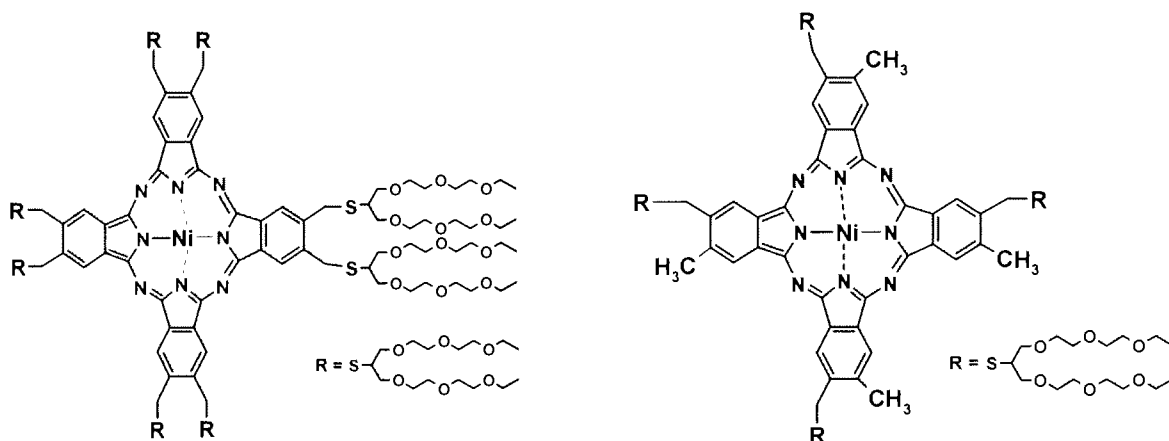
*Mehmet Menaf AYHAN<sup>a</sup>, Ayşe Gül GÜREK<sup>a</sup>, Vefa AHSEN<sup>a,b</sup>*

<sup>a</sup>Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, P.K.141, 41400 Gebze-KOCAELİ

<sup>b</sup>TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Enstitüsü, P.K.21, 41470 Gebze-KOCAELİ

Ftalosiyanimler, aromatik *o*-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden sentezlenmektedir<sup>1</sup>. Günümüz teknolojik ürünleri arasında önemli bir yer tutan ftalosiyanimler, yapısındaki farklı metal ve süstitüe gruplara bağlı olarak kimyasal sensör<sup>2</sup>, sıvı kristal<sup>3</sup>, non-lineer optik, fotodinamik terapi, katalizör gibi uygulama alanlarında kullanılabilmektedir .

Bu çalışmada sıvı kristal özellik gösteren, okta ve tetra periferel pozisyonlarda polioksietilen grupları ile süstitüe Ni(II) ftalosiyanimler sentezlenerek yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle (IR, UV/Vis, NMR, MS) aydınlatıldı.Bu bileşiklerin sıvı kristal özellikleri polarize mikroskop, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve X-ışınları difraksiyon teknikleriyle incelenmiştir.



## Kaynaklar

<sup>1</sup> C.C.Leznoff, A.B.P.Lever, (Eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH, Weinheim, 1989, 1993, 1996; Vol.1-4.

<sup>2</sup> T. Basova, C. Taştaltın, A.G. Gürek, M.A. Ebeoğlu, Z.Z. Öztürk, V. Ahsen, *Sensor and Actuators: B*. 2003: 96, 70.

<sup>3</sup> A.G. Gürek, M. Durmuş V. Ahsen, *New. J. Chem.*, 2004: 28, 693.

**Vefa AHSEN**

---

**Kimden:** <poly-chemie@unibas.ch>  
**Kime:** <ahsen@gyte.edu.tr>  
**Bilgi:** <dorn@netparagon.co.uk>  
**Gönderme tarihi:** 28 Eylül 2006 Perşembe 14:40  
**Konu:** Your Submission to Polyhedron

Ms. Ref. No.: POLY-D-06-00474R1

Title: Synthesis and characterization of liquid crystalline tetra and octa substituted novel phthalocyanines  
Polyhedron

Dear Dr Ahsen,

I am pleased to confirm that your paper "Synthesis and characterization of liquid crystalline tetra ..." has been accepted for publication in Polyhedron.

Thank you for submitting your work to this journal.

Yours sincerely,

Catherine E. Housecroft  
Editor  
Polyhedron

## PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Proje Kodu:</b> TBAG-2375 (103T119)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Proje Başlığı:</b><br>Yeni Tip Ftalosiyanınların Sentezi ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar:</b> Doç.Dr. Ayşe Gül Gürek<br>Prof.Dr.Vefa Ahsen, Prof.Dr.Z.Ziya Öztürk, Yard.Doç.Dr. Devrim Atilla, Yard.Doç.Dr. Mahmut Durmuş, Arş.Gör.Dr. Fatma Yüksel, Yard.Doç.Dr. Ahmet Altındal, Yard.Doç.Dr. Fatih Dumludağ, Arş.Gör. Ali Şems Ahsen, Arş.Gör. Necmettin Kılınc, Arş.Gör. M. Menaf Ayhan, Seda Erdoğan(YL Öğrencisi), Gökhan Aslibay(YL Öğrencisi), Belgin Şahin(YL Öğrencisi)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b><br><br>Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:-</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> 01 Nisan 2004- 01 Nisan 2006                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>Öz (en çok 70 kelime)</b><br><br>Bu projede, metilen grubuna bağlı kükürt donör atomları üzerinden alkil ve polioksi etilen yan zincirleri içeren yeni okta- ve tetra- sübstitüe ftalosiyanın kompleksleri sentezlenerek yapıları IR, NMR UV/Vis ve kütle spektrumları ile karakterize edilmiştir. Bu yeni mesofaz bileşiklerin mesogenik özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), polarize optik mikroskop ve X-ray incelemeleriyle belirlenmiştir. Sentezlenen bu komplekslerden oda sıcaklığında mesogen olanlarının kimyasal sensör özellikleri kuartz kristal mikrobals (QCM) tekniği kullanılarak uçucu organik solvent buharlarının tespiti için incelenmiştir.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Anahtar Kelimeler:</b><br><br>Sıvı kristal, metallomesojen, ftalosiyanın, makrosiklik bileşik, kimyasal sensör, QCM                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Projeden Kaynaklanan Yayınlar:</b><br><br>1. ERDOĞAN, S., "Yeni Tip Alkiltiya Sübstitüe Ftalosiyanınlar" (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), GYTE, Gebze, 2005.<br>2. ASLIBAY G., "Yeni Tip Alkiltiya Sübstitüe Ftalosiyanınların Sentezi ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi" (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), GYTE, Gebze, 2005.<br>3. ŞAHİN, B., "Yeni Tetra-poliokso Sülfonil Sübstitüe Maetal Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu" (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), GYTE, Gebze, 2005.<br>4. AYHAN, M.M., "Yeni Tip Dallanmış Polioksietilen Zincirleri İçeren Ftalosiyanınlar (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), GYTE, Gebze, 2006.<br>5. KÖYSAL O., Okutan M., San, S.E., Durmuş, M., Ecevit, F.N., Ahsen, V., "Diffraction efficiency enhancement caused by employing liquid crystal phthalonitrile derivative in nematic liquid crystals "Dyes and Pigments, 2007; 73: 98.<br>6. AYHAN MM., GÜREK AG., AHSEN V., "Polioksietilen Zincirleri İçeren Yeni Tip Ftalosiyanınların Sentezi, Karakterizasyonu Ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi" XIX. Ulusal Kimya Kongresi, 4-8 Eylül 2006, Erciyes, TÜRKİYE, ANP 166.<br>7. ATILLA D., ASLIBAY G., GÜREK A. G., CAN H., AHSEN V. "Synthesis and characterization of liquid crystalline tetra and octa substituted novel phthalocyanines" <i>Polyhedron</i> (baskıda) |
| <b>Bilim Dalı:</b> Kimya                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Doçentlik B. Dalı Kodu:</b> 201                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |

Ayşe Gül

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TETRA POLİOKSO SÜLFONİL  
SÜBSTİTÜE METAL FTALOSİYANİNLERİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Belgin ŞAHİN  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI  
Yrd.Doç.Dr. Devrim ATİLLA

GEBZE

2005



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ  
ENSTİTÜSÜ**

## **YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

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

### **JÜRİ**

ÜYE

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

ÜYE

: Prof. Dr. Vefa AHSEN

ÜYE

: Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK

### **ONAY**

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

**İMZA/MÜHÜR**